

# 鑄鉄溶湯からの脱Al

村川 悟\*, 藤川 貴朗\*

## Dealuminization of Molten Cast Iron

by Satoru MURAKAWA and Takao FUJIKAWA

### [要 旨]

SiO<sub>2</sub>系の脱Al剤を調製して、鑄鉄溶湯中のAlを酸化する方法により脱Alする方法について検討した。その結果、脱Al剤の粒度、CaF<sub>2</sub>の量は脱Alの効果に影響しないが、純度は影響を与えること、けい砂にほたる石 (CaF<sub>2</sub>が主成分) を加えた脱Al剤により、Alを0.01mass%以下まで下げることが可能であることを明らかにした。

### 1. はじめに

スチール缶は、キャップ部にAl-Mg合金が利用されている。そのため、スチール缶のスクラップにはAlが混入している。さらに、機械材料分野におけるAlの利用の増大によって、スチールスクラップ全体の中で、Alが混入したものが増加している。

一方、鑄鉄の溶解材料として、スチールスクラップが使用されている。しかし、鑄鉄溶湯中のAlは、鑄鉄製品の欠陥 (ピンホール) の発生原因となるため、溶湯中のAl含有量は0.01mass%以下に抑制する必要があるとされている<sup>1)</sup>。

そのため、鑄鉄の溶解材料として、スチール缶のスクラップなどのAlが混入している可能性があるスチールスクラップは、ほとんど利用されていない。

このAlを含んだスクラップを利用するためには、鑄鉄溶湯の脱Al処理をする必要がある。具体的には、溶湯中のAlを他の物質と反応させて酸化物、塩化物、窒化物にする方法があり、種々の物質で実験および熱力学的な検討<sup>2) 3) 4) 5) 6)</sup>が行われた。その結果、脱Al剤として(1)Alレベルを

0.01mass%以下にする、(2)鑄鉄の主要成分含有量 (C, Si, Mn) を減少させない、(3)低コスト、(4)環境問題がない、(5)操作が容易であるという条件を満たす物質としてSiO<sub>2</sub>が有望であることが示された<sup>6)</sup>。さらに、SiO<sub>2</sub>にCaF<sub>2</sub>を添加することで脱Alの効果が高まることも示された<sup>7)</sup>。

そこで、このSiO<sub>2</sub>系の脱Al剤として、市販のけい砂にほたる石 (CaF<sub>2</sub>) を加えた脱Al剤を調製して、けい砂の粒度、純度 (SiO<sub>2</sub>分)、CaF<sub>2</sub>量などを変化させて実験を行い、最適な脱Al剤の調製条件を検討した。さらに、実際に、スチール缶のスクラップを材料として溶解を行い、その効果を検証した。

## 2 実験方法

### 2. 1 溶解方法

容量50kgの高周波溶解炉を溶解に用い、黒鉛るつぽを炉の中に入れて、このるつぽ内で鑄鉄の溶解を行った。

表1 溶解材料の化学成分 (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Al
銑鉄	4.14	0.37	0.14	0.02	0.006	—
鋼	0.038	0.028	0.12	0.02	0.003	—
フェロシリコン	0.14	75.1	—	0.02	0.009	—
フェロマンガ	6.52	0.20	73.22	0.09	0.003	—
フェロアルミニウム	—	—	—	—	—	50.66

\* 金属センター研究グループ

表2 溶解材料の配合 (kg)

	銑鉄	鋼	スチール缶	フェロシリコン	フェロシリコン	フェロアルミニウム
フェロアルミニウムで成分調整溶解	9.9	0.78	0	0.25	0.05	0.035
スチール缶溶解	9.9	0.78	1.0	0.25	0.05	0

溶解重量は、約10kgとした。表1に、使用した溶解材料の化学成分を示す。銑鉄は高純度銑鉄、鋼は厚さ6mmの鋼板、スチール缶はチップ状の破碎したもののプレス品(単重1kg、以下スチール缶と記す)を使用した。フェロシリコンはサイズ1~3mm、フェロマンガンは高炭素フェロマンガン、サイズ3mm以下を、フェロアルミニウムはサイズ2~5mmを使用した。

溶解実験は、①フェロアルミニウムの添加によりAl含有率を0.1mass%に調整した溶解実験、②スチール缶の溶解実験の2種類行った。表2にそれぞれの溶解の配合を示す。

図1に溶解プログラムを示す。銑鉄、鋼で溶解を開始し、スチール缶溶解の場合には、溶け落ちた時点でスチール缶を投入した。1673Kで成分調整用の合金鉄を添加した。フェロアルミニウムによる成分調整溶解は、1773Kに温度が達した時点で、フェロアルミニウムを添加した。温度を1773Kに保持しながら、脱Al処理を行い、5minごとに分析試料を採取した。

2. 2 脱Al処理法

脱Al剤に使用したけい砂は100gで、処理時間は10分間とした。反応を促進するために、処理中は、黒鉛棒で攪拌を行った。

表3に脱Alの調整用に使用したけい砂の粒度指数、化学成分を、表4に調整した脱Al剤の種類および脱Al時の攪拌の有無を示す。脱Al剤は、粒度を3水準、純度を2水準、CaF<sub>2</sub>量を3水準に変えたものを調整した。さらに、反応促進のための攪拌の効果を確認するために、攪拌なしでの脱Al処理も行った。

表3 けい砂の粒度指数および化学成分 (mass%)

	粒度指数	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
藤井2号	3.7	97.6	0.64	0.42
藤井3号	8.36	97.6	0.64	0.42
フラタリー	62.1	99.8	0.04	0.01
遠州	52.7	81.2	11.2	1.7

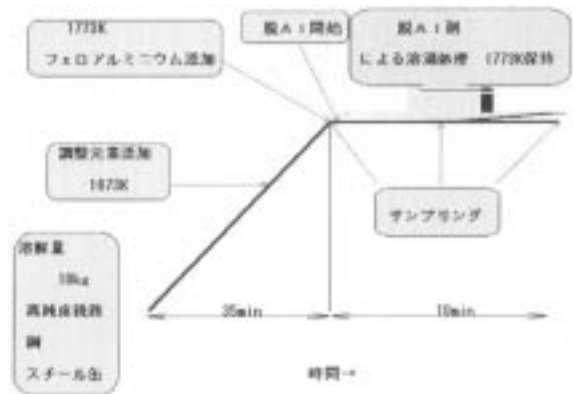


図1 溶解プログラム

3 実験結果および考察

3. 1 フェロアルミニウムの添加による成分調整溶解

表5に、脱Alの結果を、表6に脱Alに処理前後の溶湯の化学成分(C, Si, Mn)を示す。脱Al処理により、Al含有量は、0.01~0.08mass%に低下し、脱Al率は0.08~0.57となった。利用した脱Al剤の中では、CaF<sub>2</sub>がない場合、純度が低い場合、さらには、攪拌がない場合に脱Alの効果は低かった。CaF<sub>2</sub>の量の多少、粒度については、今回の実験の範囲では、明確な差は認められなかった。なお、表6からわかるように、鑄鉄の主要成分(C, Si, Mn)は減耗しなかった。

表7は、No.2, No.5, No.6, すなわちCaF<sub>2</sub>量を変化させたときの、脱Al処理後の脱Al剤の化学成分である。CaF<sub>2</sub>が0g (No.6) に比べ、10g (No.2), 40g (No.5) は、3倍程度のAlが検出された。さらに、No.6およびNo.2の脱Al処理後

表4 調整した脱Al剤の種類および攪拌の有無

No.	脱Al剤の種類				攪拌
	利用したけい砂	けい砂の粒度	けい砂の純度	CaF <sub>2</sub> 量	
1	なし			0	なし
2	藤井2号	大	高い	10	あり
3	藤井3号	中	高い	10	あり
4	フラタリー	細	高い	10	あり
5	藤井2号	大	高い	40	あり
6	藤井2号	大	高い	0	あり
7	藤井2号	大	高い	10	なし
8	遠州	細	低い	10	あり

表5 脱Al処理によるAl含有量の減少

No.	脱Al剤の種類、攪拌	処理時間 (min)				
		0		5		10
		Al (mass%) ①	Al (mass%) ②	Al (mass%) ①/②	Al (mass%) ③	Al (mass%) ①/②
1	ブランク	0.12	0.11	0.92	0.11	0.92
2	粒度大、純度高	0.12	0.05	0.42	0.02	0.17
3	粒度中、純度高	0.13	0.06	0.46	0.02	0.15
4	粒度細、純度高	0.12	0.05	0.42	0.03	0.25
5	粒度大、純度高、CaF <sub>2</sub> 増量	0.13	0.04	0.31	0.01	0.08
6	粒度大、純度高、CaF <sub>2</sub> なし	0.14	0.11	0.79	0.08	0.57
7	粒度大、純度高、攪拌なし	0.13	0.09	0.69	0.06	0.46
8	粒度細、純度高	0.14	0.06	0.64		

表 6 脱Al処理前後の溶湯の化学成分 (mass%)

No.	脱Al剤の種類	処理前			処理後		
		C	Si	Mn	C	Si	Mn
1	ブランク	3.58	2.14	0.37	3.60	2.10	0.37
2	粒度大、純度高	3.54	2.15	0.38	3.57	2.22	0.39
3	粒度中、純度高	3.52	2.18	0.35	3.56	2.17	0.35
4	粒度細、純度高	3.64	2.13	0.37	3.66	2.17	0.37
5	粒度大、純度高、CaF <sub>2</sub> 増量	3.54	2.15	0.38	3.57	2.22	0.39
6	粒度大、純度高、CaF <sub>2</sub> なし	3.51	2.16	0.36	3.53	2.13	0.31
7	粒度大、純度高、攪拌なし	3.51	2.18	0.34	3.47	2.20	0.32
8	粒度細、純度高	3.50	2.15	0.31	3.49	2.15	0.32

\*No. 8 のみ処理時間は 5 min

の脱Al剤の表面のEPMAによるAl分析の結果、CaF<sub>2</sub>が40g (No. 5) のとき、Alが検出されるのに対して、0g (No. 6) のとき、Alはほとんど検出されなかった。これらの結果から、脱Alの高い効果が認められた脱Al剤は、処理材中に高い濃度のAlを取り込んだことがわかる。CaF<sub>2</sub>は、SiO<sub>2</sub>と反応して、SiO<sub>2</sub>の融点を下げる。これにより、脱Al剤の表面をウェットな状態にして、SiO<sub>2</sub>が溶湯中のAlと反応するのを促進していると考えられる。一方、CaF<sub>2</sub>がない場合、処理後の脱Al剤は茶色の付着物が表面を覆っていた。CaF<sub>2</sub>を加えた場合の処理剤の表面は白色であった。CaF<sub>2</sub>がない場合、表面に反応を妨げるものが付着していると判断される。

図 2 は、脱Al処理後の脱Al剤の外観である。純度の低い脱Al剤 (No. 8) においては、脱Al剤が大きな固まりとなった。このため、溶湯と脱Al剤

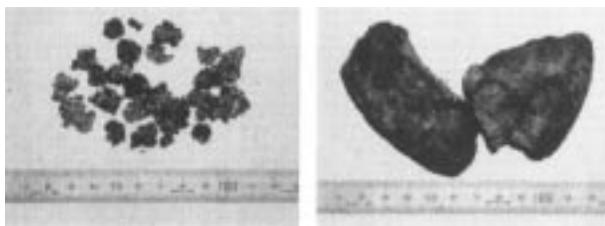


図 2 脱Al後の処理剤の外観

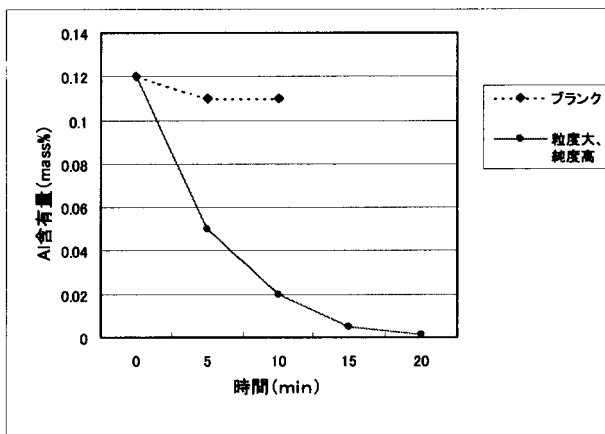


図 3 脱Alの結果

表 7 脱Al剤の化学成分 (mass%)

No.	脱Al剤の種類	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO
3	粒度中、純度高	94.3	2.6	2.8	0.6	0.05
6	粒度大、純度高、CaF <sub>2</sub> なし	87.1	7.1	1.2	0.6	5.5
7	粒度大、純度高、攪拌なし	87.9	7.5	2.3	0.6	1.4

の接触面積が減り、脱Alの効果が低くなったと考えられる。けい砂の純度が低くなると耐火度が低下するため、固まりとなったと考えられ、脱Al剤としてけい砂を利用する場合、純度はある程度高い必要があると考えられる。

図 3 は、No. 3 の条件で、脱Al処理時間について検討した結果である。15minで0.005mass%、20minで0.001mass%となり、低濃度になっても、脱Alの効果は持続した。よって、時間を調整することにより、鋳鉄中のAl含有量を目標の0.01mass%以下に下げることが容易であると判断される。

図 4 は、固体電解質酸素センサーで測定したEMF (起電力) と鋳鉄溶湯中のAl濃度の関係である。EMFは温度が一定の時、溶存酸素濃度と相関関係がある。よって、図4は、溶存酸素濃度とAl濃度の関係を示していると読み替える。条件によっては、鋳鉄中の溶存酸素量とAlの濃度が相関関係を持つことが知られている<sup>8)</sup>。今回の実験においても、この関係が成立していると考えられる。実際の溶解現場で脱Alを考えた場合、溶解中にAl濃度をリアルタイムに測定し、効果を監視することが望まれるが、脱Al剤の効果は、溶解中にEMFを測定することにより判断できると考えられる。

さらに、溶解中に溶湯中のAlが、溶湯表面で空气中のO<sub>2</sub>と反応して生成する酸化被膜も、Al含有

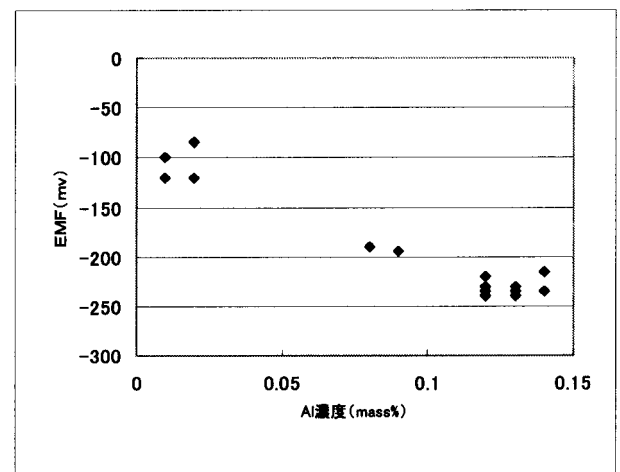


図 4 Al濃度とEMF

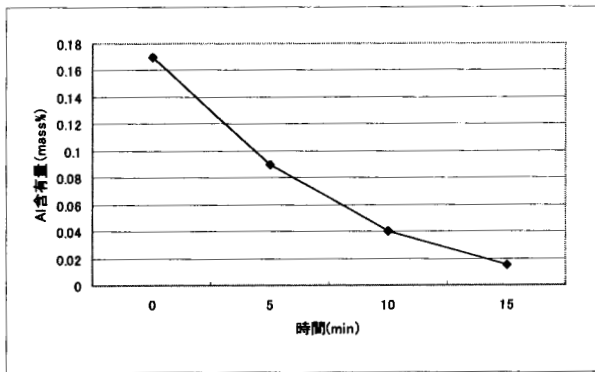


図5 脱Alの結果

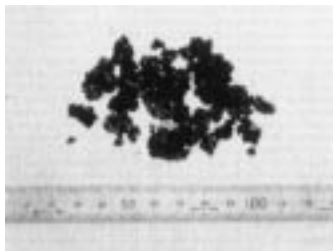


図6 脱Al後の処理の外観

量が0.02mass%程度で消失するのが観察された。酸化被膜も、溶解条件により必ずしも同じAl含有量で消失するとは限らないが、同じ溶解条件であれば、同じAl含有量での消失するので、脱Alの効果を判断するひとつの目安として利用が可能であると思われる。

### 3. 2 スチール缶溶解

図5に、スチール缶を溶解材料として使用した場合の脱Alの結果を示す。Al含有量は、0.17mass%から0.015mass%まで減少した。スチール缶溶解時には、フェロアルミニウムの添加による成分調整溶解と異なり、スチール缶が原因と考えられるスラグが発生した。このスラグが脱Alの効果を下げる可能性も考えられたが、そのような悪影響は認められなかった。以上の結果から、今回調整した脱Al剤を利用することにより、スチール缶を利用した鋳鉄の製造が可能であると考えられる。

図6は、脱Al処理後の脱Al剤の外観である。図2のNo.2に比べると表面の色が、黒みがかっている。これは、スチール缶から発生したスラグを巻き込んでいるためと考えられる。

## 4 まとめ

SiO<sub>2</sub>系の脱Al剤として、けい砂にほたる石を加えた脱Al剤を、粒度、純度などを変化させて調製し、鋳鉄溶湯からの脱Alについて検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 脱Al剤のけい砂の粒度は、脱Alの効果に影響しないが、CaF<sub>2</sub>の添加の有無、けい砂の純度は影響を与える。
- (2) けい砂にほたる石を加えた脱Al剤は、溶湯中のAl含有量を0.01mass%以下まで下げることが可能である。
- (3) 脱Al時の溶湯中のAl濃度は、酸素センサーによりリアルタイムで測定できる可能性がある。

## 5 参考文献

- 1) J.F.Wallace, P.F.Wieser; "Pinholes in Cray Cast Iron: A Literature Review" AFS (1965)
- 2) M.Svilar, J.F.Wallace; "AFS Trans.", Vol86, p421 (1978)
- 3) R.B.Coates, H.J.Leyshon; "BCIRA Journal", Vol11. No.4, p451 (1963)
- 4) R.N.Andrews, J.B.Andrews, C.A.Andrews; "AFS Trans.", Vol85, p257 (1977)
- 5) B.L.Tiwari, S.Katz; "AFS Trans.", Vol101, p383 (1993)
- 6) S.Katz, B.L.Tiwar; "AFS Trans.", Vol101, p393 (1993)
- 7) B.L.Tiwari, S.Katz, C.F.Lndefeld; "AFS Trans.", Vol102, p333 (1994)
- 8) S.Katz, D.E.McInnis, D.L.Brink, G.A.Wilkinson; "AFS Trans.", Vol88, p835 (1980)