

(11) 鑄込温度高き時介在物は輕減される。

(12) 本報告では主として鋼浴内で生成される酸化介在物のみを取扱つたが、此の外、外部より混入する介在物を極力防止しなければならぬ事は言を俟たない。爐床を堅固に構築すると共に取鍋の裏付材料、造塊作業に使用する耐火材料等に注意を拂う事が大切である。

V. 結 言

本報告は酸性平爐操業が鋼中の非金属介在物に如何なる影響を及ぼすかを述べ、併せて清淨鋼を得る爲の精鍊方法に就て述べたのであつて、非金属介在物の測定には從來あまり利用されて居らない顯微鏡的方法に依つた。本試験は低炭素から高炭素に亘る低 Cr 合金鋼に就て行つたものであるが、C 量の如何に拘らず本試験結果を適用し得る事は勿論である。又普通鋼の熔解に對しても適用し得るものであつて、介在物の輕減法に一指針を與える結果になるものと思ひ報告した次第である。

終りに臨み本研究の發表を許可され且御指導を賜つた日本製鋼所常務取締役小林佐三郎博士に深厚なる謝意を表すると共に、種々有益なる御教示を頂いた熱管理課

長越谷和藏氏並に終始御鞭撻と助力を與えられた研究部長代理下田秀夫博士に深く感謝の意を表する次第である。(昭 26. 10 月寄稿)

文 獻

- 9) 筆者:「熔鋼中の非金属介在物に及ぼすクロムの作用に就て」(第 2 報), 鐵と鋼, 第 37 年第 3 號 19
- 10) 筆者: 同上 (第 3 報), 鐵と鋼, 第 38 年第 3 號 33
- 11) 筆者: 同上 (第 4 報), 鐵と鋼, 第 38 年第 4 號 8
- 12) H. Schenck: *Physikalische Chemie der Eisenbüthenprozesse*, Bd II (1934), 218
- 13) Körber u. Oelsen: *Stahl und Eisen*, 54 (16 34), S 535
- 14) C. H. Herty & Fitterer: *U. S. Bureau of Mines Invest.* (1930), No 3054 (1931), No. 3081
- 15) 田崎正浩: 鑄研報告, 1 號, 昭和 16 年, 12 月, 112
- 16) 福島政治: 金屬の研究, 12 卷(昭和 16 年)89

鑄鐵に及ぼす Ca の影響に就いて (I)

(昭和 26 年 4 月本會講演大會に發表)

草 川 隆 次*

EFFECTS OF CALCIUM SILICIDE ON CAST IRON (I)

Takaji Kusakawa

Synopsis;

The following studies were made to ascertain the effects of calcium silicide on the microstructure and chemical properties of nickel cast iron (Ni 5-50%, C 3.57%, Si 1.15%, Mn trace, P 0.035%, S 0.013%) and hypereutectic cast iron. Through the result of these studies, the following facts were found:

1) In the case of nickel cast iron containing more than 25% of Ni, the spheroidal graphite was made by adding 3% of calcium silicide.

But those with more than 10 per cent of Ni change into the spheroidal graphite by adding 5% of calcium silicide.

2) In the case of hypereutectic cast iron with no Ni, the spheroidal graphite cast iron was formed by addition of 5 to 10% of calcium silicide. The spheroidal graphite cast iron having the following chemical composition and mechanical properties was made when 9% of calcium

* 早稻田大學鑄物研究所, 助教授

silicide was added to the Swedish charcoal pig iron of Table 4.

C 4.14% Si 3.73% P 0.05% Mn 0.4% S 0.01% T.S. 62kg/mm Elg. 14% Rockwel-B 78.6.

3) The inner shrinkage cavity of the spheroidal graphite cast iron made by calcium silicide addition was smaller than in the case of Mg addition and the running property of this iron was extremely good.

4) There often appeared snow-flake graphite in this cast iron.

I. 緒 言

鑄鐵に及ぼす Ca の影響に就いては、1922 年 O. Smalley に依つて研究され殆んど影響を及ぼさないと いわれていた。一方、丁度同年頃、米國の Meehanite Co. に於て、白銑にカルシウム・シリサイドを加え、稍々黒鉛化を進め、微細な片狀黒鉛を析出させて、非常に強力な所謂メーハナイト鑄鐵が發明された。其後カルシウム・シリサイドに Ni, Te 等を加え、更に強力なメーハナイト鑄鐵も得られている又 1947 年 H. Morrogh (英國) は Ni-C 系の合金にカルシウム・シリサイドを加えることにより、析出黒鉛が球狀に変化することを認めている。併し普通鑄鐵にカルシウム・シリサイドを加えても、球狀黒鉛鑄鐵は得られないといっている。この基礎研究によつて、普通鑄鐵に Ce を加えて球狀黒鉛鑄鐵が發明され、又同様に 1948 年 Mg に依てもこれが出来ることが、米國の International Nickel Co. に於て發表された。

これらの研究に促進されて、他の元素に依つても鑄鐵の黒鉛を球狀化するものはないだろうかと考え、これに關して各所で研究が行われた。

ベルギーの Gehent 大學の M. Albert De Sy²⁾ は 1948 年 10 月の發表に鑄鐵にカルシウム・シリサイドを加えた實驗を行つている。これは約 C=3.2% 約 Si=1.2% 約 Mn=0.45% 程度の化學成分の地金で、黒鉛は稍々塊狀化しているのが認められた。當然誰しも Ca で球狀黒鉛は得られないだろうかと思ひ易いものである。私も Mg による球狀黒鉛鑄鐵の文献が輸入されて、この實驗を行うと同時に、Ca が黒鉛球狀化に及ぼす影響をも調べたのである。結果 Ca は黒鉛化促進剤となり球狀黒鉛は得られなかつた。その後米國の Donoho は Mg によつて球狀黒鉛を得る場合に、Ca は黒鉛球狀化に害を及ぼすという實驗結果を發表した。私は尙これに疑問を持ち、1949 年秋 Mg-Ca-Si 合金で完全な球狀黒鉛鑄鐵を得たのである³⁾。Ca は黒鉛球狀化に害を及ぼさないということは明かになつた。

著者は Mg による黒鉛球狀化の理論を研究する目的

として、併せて他の元素による球狀黒鉛に就て實驗を行い、その共通性より黒鉛化理論の解明に努めたいと考えた。そのため Fe-Ni-C-Si 系の合金に於て、カルシウム・シリサイド添加によつて得られる球狀黒鉛に就いて實驗を行つた。

H. Morrogh は Ni 50% 以上を有する Fe-Ni-C 系合金に對し、實驗を行い、これにカルシウム・シリサイド 0.8% を添加して黒鉛を球狀化した。これには Ni 50% 近邊に球狀黒鉛が得られる限界があるといっている。

私はこの H. Morrogh の實驗に疑問を持ち、Ni 50% 以下の Fe-Ni-C-Si 系合金にカルシウム・シリサイドを著しく大量添加することにより Ni が少量でも球狀黒鉛が得られ遂に Ni を用いなくても、即ち普通鑄鐵でも得られることがわかつた。

一方ベルギーの M. A. De Sy³⁾ が Metal Progress と Foundry Trade Journal に Ca 合金と Ca hydrite によつて球狀黒鉛が得られたことを報告している。

今回は普通鑄鐵にカルシウム・シリサイドを添加して得られる球狀黒鉛組織の可能範圍及びその組織の特性、一部機械的性質に就いて述べることにする。

II. Fe-Ni-C-Si系合金に及ぼすカルシウムシリサイドの影響

小型ジロー爐を用いて、電解鐵に黒鉛粉を以つて加炭し第 1 表の如き化學成分を有する地金をつくつた。

第 1 表

C%	Si%	Mn%	P%	S%
3.57	1.15	trace	0.035	0.013

この地金に Ni を加え熔解量 70g となるようにして、これを 25mmφ のタンマン管に入れ、高周波爐にて熔解した。この Ni 分を 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50% と變化させ、1450~1550°C の溫度範圍に於てカルシウム・シリサイド 1~10% を添加した。充分攪拌の後反應が終るや直ちに 18mmφ × 約 50mm の生砂型に鑄込み、その中央部の組織を檢鏡した。

本実験に使用したカルシウム・シリサイドの化学成分は第2表の如きものである。

第2表

	Ca%	Si	Fe	Al	Mg	Mn	C
No.1	28.71	56.35	8.66	3.71	0.46	0.71	0.23
No.2	28.84	55.86	8.66	3.40	0.35	2.29	0.27

実験結果は第3表の如きもので、これより次の結論が得られる。

第3表

Ca% シリサイド	0	1	3	5	7	8	9	10
0					●	●	●	●
5	□	□	■	●	●			
10	□	□	■	●	●			
15	□	□	■	●	●			
20	□	□	■	●	●			
25	□	□	○		○			
30	□	□	○	○				
35	□	□	○					
40	□	□	○					
45	□	□	○					
50	□	■	○					

○ 球状黒鉛 ■ 球状黒鉛+片状黒鉛
 ● 球状黒鉛+準片状黒鉛 □ 片状黒鉛

(1) Fe-Ni-C-Si 系合金にカルシウム・シリサイドを添加することにより、球状黒鉛を得ることが出来る。Ni 25% 以上含有する場合には、カルシウム・シリサイド 3% 以上添加することにより球状黒鉛が得られる。Ni 25% 以下の場合には球状黒鉛に片状黒鉛の混在組織が得られる。

5% カルシウム・シリサイドの添加を行えば Ni 10% 以上のものでは、球状黒鉛が存在し、Ni 5% のものでも球状黒鉛と準片状黒鉛との混在組織が得られる。

(2) 7% 以上のカルシウム・シリサイドを添加すれば全く Ni を含有しない鑄鐵に於ても片状黒鉛は現れず、準片状黒鉛と球状黒鉛との組織が得られる。

III. 普通鑄鐵に及ぼすカルシウム・シリサイドの影響(顯微鏡組織に就いて)

A. スウェーデン木炭銼を用いた場合

これも前の実験と同じく、一熔解量を 70g とし、タンマン管にて、高周波爐を用いて熔解した。尙使用スウェーデン木炭銼の化学成分は第4表の如くである。

第4表 使用スウェーデン木炭銼の化学成分

C	Si	Mn	P	S
4.14	1.17	0.40	0.027	0.01

処理方法は通電中カルシウム・シリサイドを一時に全部添加し、鐵棒にて攪拌の後、一應反應が終れば直ちに 18 mmφ×約 50mm の生砂型に鑄込む。使用カルシウム・シリサイドは No.1 を用いた。

実験結果を第5表及び寫眞 1, 2 に示す。

この結果を見れば、カルシウム・シリサイド 3% 添加によつて、部分的に球状黒鉛が存在し、他に完全な片状黒鉛が存在することが判る。この組織は明かに添加合金の反應性が弱く、極く小部分は確實に球状化することが判つた。この合金を用いて、球状黒鉛を得る爲には、當然添加時の熔湯の温度を高くし、添加量を増加し、且つ攪拌を充分行い反應面積を増加するようにすればよいことが想像される。

第5表

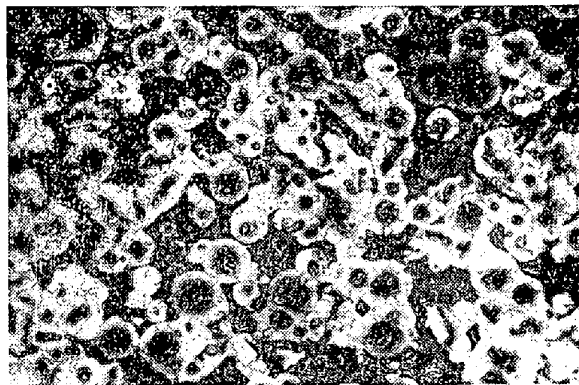
實驗番号	カルシウムシリサイド添加量%	顯微鏡組織	備考
SCA-3	3	FG+NG F+P(僅少)	通電中にカルシウム・シリサイド處理不完全熔入、處理温度 1500°C
-5	5	NG+QFG F+P	
-7	7	NG+QFG F+P	
-8	8	NG+QFG F+P	
-9	9	NG+QFG F+P	
-10	10	NG+QFG F+P	

又カルシウム・シリサイドを 5% 添加すれば、殆んど球状化されている。それ以上添加した場合も同様である。10% 添加によれば形状のくずれた球状黒鉛が存在しているのが見られる。往々にしてカルシウムの場合にはこのような組織が得られ易い。

結局スウェーデン木炭銼を使用した場合には、5% 以上カルシウム・シリサイドを添加すれば球状黒鉛鑄鐵が得られることが判つた。



写真第1
SCA-3 ×100
5%硝酸アルコール腐蝕(以下同じ)



SCA-5 ×100
写真第2

B. 鋼屑に加炭せる合成鉄を用いた場合

原料鉄の内、エール爐にて、鋼屑に加炭して得た第6表のような高炭素低珪素の材料を用いた。

第6表 使用地金化学成分

C	Si	Mn	P	S	備 考
4.30	1.16	0.65	0.113	0.007	エール電氣爐にて鋼屑に加炭する

第7表

實驗番號	カルシウムシリサイド添加量%	組 織	備 考
SBT-1	5	FG+NG P	通電中處理 不完全熔入 處理溫度 1500°C 添加
-2	5	NG+EG P+F	完全熔入 添加
-3	9	NG+QFG P+F	不完全熔入 添加
-4	9	NG+QFG P+F	完全熔入 添加

カルシウム・シリサイド 5% 及び 9% を第7表に示す如く、通電中完全熔入添加法、不完全熔入添加法(後に詳述する)を行い生砂型に鑄込んだ後組織を調べた。その結果は第7表にもあるように、スエーデン木炭鉄の場合と大差のない結果が得られた。故にこの地金も充分用いられることが判つた。

C. キュボラにて熔解した地金を用いた場合

第8表

實驗番號	カルシウムシリサイド添加量%	組織	備 考
CCA-0	0	FG P	不完全熔入添加 添加溫度 1500°C
CCA-1	1	"	" "
CCA-3	3	"	" "
CCA-5	5	"	凝固後表面に熔金を吐出す (黒鉛化著しい)
CCA-7	7	"	"
CCA-9	9	"	"

キュボラにて古鉄を熔解した地金を、前回同様 70g とり、これを高周波爐にて再熔解してスエーデン木炭鉄の場合と同様に處理を行つた。マグネシウム處理の場合に於ても、此の地金を用うれば電氣爐で木炭鉄を熔解した地金の場合に比較して、約2倍以上の添加合金量を必要とすることが解つている。カルシウム・シリサイドの場合も矢張り同様らしい結果が得られ、9% 處理を行つた場合でも、唯カルシウム・シリサイドによる脱酸が行われるのみで、却つて黒鉛化が促進される結果となる。

地金は矢張り電氣爐鉄とか又は木炭鉄とかの如き地金ならば、添加量が少くても良く出来るが、酸性キュボラにて熔解したものは、よい結果が得られないで結局 Mg の場合と同様の結果が得られた。

IV. 添加方法と機械的性質

カルシウム・シリサイド添加により球状黒鉛鑄鐵を得るためには、相當多量にこれを添加しなければならないため添加方法に技術を必要とするようである。

球状黒鉛鑄鐵を得るための添加合金及びその添加方法に就いては次の事項を考慮しなければならない。

1. 添加時の熔湯の溫度

カルシウム・シリサイドは、熔湯との反應性が極めて弱く、全然爆發現象を伴わない。此の反應性を増加するためには、合金添加時の熔湯の溫度は高くなければならない。概ね 1500°C 以上の高溫度を必要とする。

2. 合金の充分な反應面積

反應性の弱い合金は一般に非常に狭い範囲を確實に球状化する性質がある。そのため、このような合金に対しては當然充分な反應面積が必要である。これには高周波爐に通電し乍ら添加合金を反應させれば、熔湯の攪拌現象により或る程度條件を満すことが出来る。

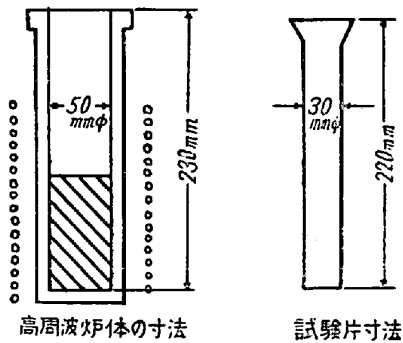
3. 合金の酸化消耗を少くする

反應性が少く且つ熱傳導率が悪いので、酸化消耗は割合少いと考えられる。しかし添加量が多くなれば、合金容積が大となり、酸化消耗を少くすることは中々困難である。

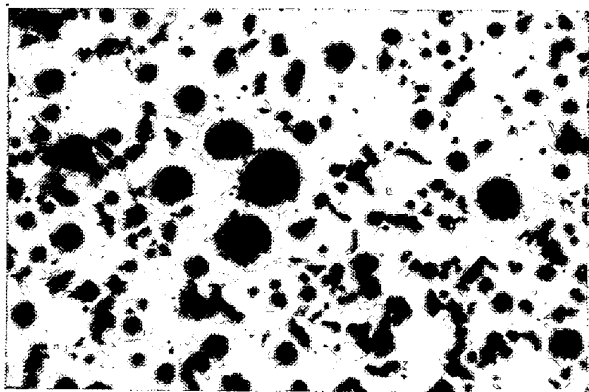
4. 珪素の多量熔込を防ぐ

添加合金は Si が高いため、地金中に Si が入る公算が大である。これを出来るだけ少く止めるように心掛ける。これには今後添加合金の改良を充分考えねばならない。

以上の事柄を考慮に入れ、35 KVA の高周波爐(第1圖)にて1~2kgの熔湯を熔解し、次に示すような添加方法によつて得られた材料の機械的性質及び組織等に就いて検討を加えた。使用地金は第4表の如きスエーデン木炭鉄である。

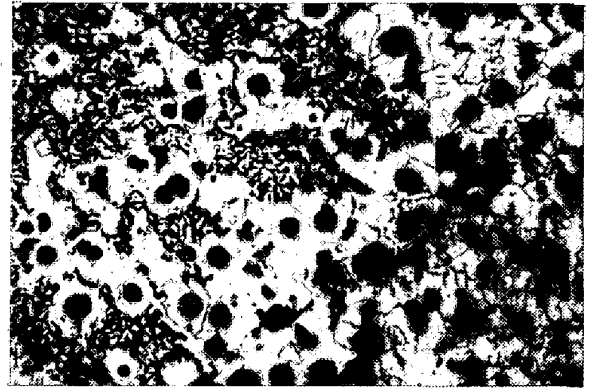


第 1 圖

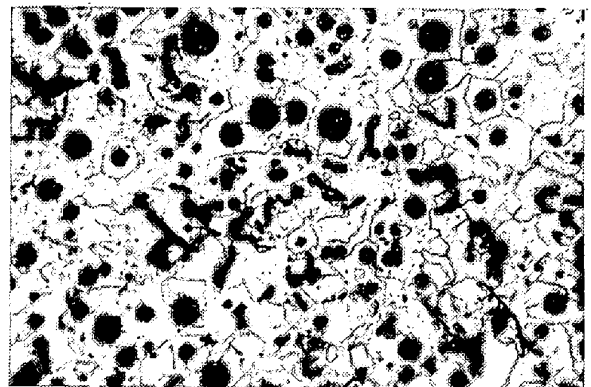


TSCA—8 ×100
寫眞第3

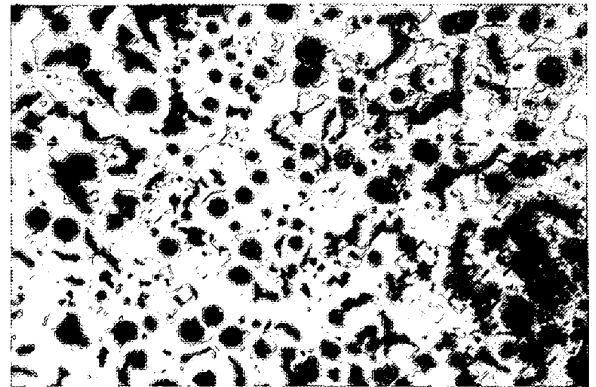
完全熔入添加法を行つた時、即ち白色光の反應が終つた後も充分攪拌してカルシウム・シリサイドが残らない



TSCA—8 ×100
寫眞第4



TSCA—9 ×100
寫眞第5



TSCA—10 ×100
寫眞第6

ようにした場合、當然 Si が著しく高くなる。併し相當抗張力は出ている。伸は殆んど出ていないが、旋盤の削屑はカールしたものが得られた。組織は相當準片狀黒鉛が折出している状態である。

不完全熔入添加法の場合は何れにしても、球狀黒鉛がよく出来ており、且つ準片狀黒鉛が割合に少い。不完全熔入添加法というのは、所要の添加量の1/2を添加し一應攪拌して白色光の反應が終つた時に湯を取鍋に注ぎ残りの半分の合金を湯に上面添加するか又は取鍋の底部に

第 9 表

実験番号	添加量 %	添加方法	顕微鏡組織	破面	硬度 R_B	抗張力 kg/mm^2	伸%	備考
C-4	7	完全熔入添加法一回5%處理充分熔入せる後残りを二回目に處理する。全て通電中處理。	QFG+NG (細長) F	珪素鋼狀	90.9	37.8		Si=4.48 若干ひけ巢あり 1kg 熔解 No.2 のカルシウムシリサイドを使用
-3	8		QFG+NG (細長) F	"	82.2	52.5		Si=4.49 ひけなし " "
-2	9		QFG+NG (太短) F	"	98.2	32.8	2.2	Si=5.30 若干ひけ巢あり " "
-1	10		QFG+NG (太短) F	"	100 以上	36.7		Si=5.84 " "
TSCA-8	8	不完全熔入添加法。添加量の1/2を爐中にて通電中處理残りの1/2を取鍋にて表面添加處理。	NG+FG F+P(僅少)	軟鋼狀 (一部可鍛鑄鐵狀を含む)	80.4	45	2	Si=3.29 2kg 熔解 No.1 のカルシウムシリサイド使用
-9	9		NG+QFG F+P(僅少)	"	78.6	62	14	Si=3.73 "
-10	10		NG+QFG F+P(僅少)	"	86.7			Si=3.83 "
C-11	8	不完全熔入添加法。添加量の1/2を爐中にて通電中處理残り1/2は取鍋の底に置き上部より熔湯を入れて處理	QFG+NG F+P(僅少)	軟鋼狀 (一部可鍛鑄鐵狀を含む)	89.6	43.6	3.5	1kg 熔解
-12	9		QFG+NG F+P(僅少)	"	93.6	47.5	3.04	"
-13	10		QFG+NG F+P(僅少)	"	93.1	49.7	5.38	"

置いてその上より湯を注ぎ、之を攪拌し、矢張り同様白色光の反應が終つた時に直ちに生砂型に注入するのである。添加合金も若干残つている状態に見られる。抗張力が各場合に著しく異つてゐるのは、一應組織に不均一性がある爲である。例えば TSCA-8 (寫眞4) の場合は完全な球狀黒鉛のある組織に、部分的に共晶狀の黒鉛が入つてゐるため、抗張力及び伸びが、共に低下してゐるものと思われる。それに比較して TSCA-9 (寫眞5) は殆んど球狀黒鉛のみの組織が見られ、且つ地は全てフェライトで抗張力及び伸び共に優秀な結果が見られた。

不完全熔入法の二種に對しては、何れがよいかこれだけでは判斷がつき兼ねる状態である。今少し實驗を必要とする。

完全熔入添加法と不完全熔入添加法の差異は、その用途によつて異つて考えられる。普通の構造用として用ゐる場合には、Si の含有量の少い不完全熔入添加法による方が組織も良好且つ機械的性質も一般に優秀である。

此の添加方法に對しては、今後充分検討を加える必要

がある。當然これは添加合金と相俟つて行わねばならぬことである。

何れにしてもカルシウム・シリサイドによつて得た球狀黒鉛鑄鐵は、一應機械的性質はよく、延性のあるものが得易い。硬度の點は全般に Si が高い割合には低い。C-1 は比較的硬いが、切削は極めて容易である。此の點カルシウム・シリサイドを用いたものでは Si を高めてもそれ程硬度は高くならないと豫想することが出来る。此の方面に對して大いに研究する餘地がある。

使用カルシウム・シリサイドに若干のマグネシウムが存在するため、これによつて球狀黒鉛が出来たのでないかとの疑問を持つたが、分光分析によつて、マグネシウムは殆んど痕跡に近い程度のことと解つた。未だ定量的な分析値は出ておらず次回に報告する。

V. 特 性

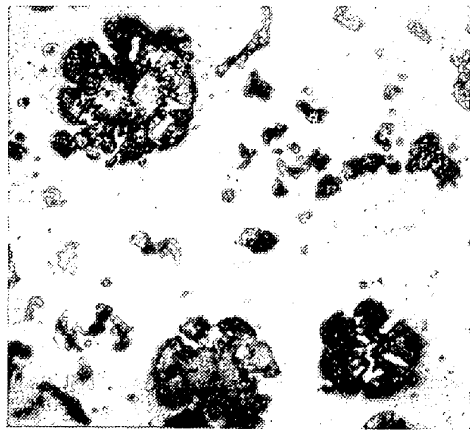
此の特性に就いては、カルシウム・シリサイドで造られた球狀黒鉛鑄鐵と、マグネシウムで造られた球狀黒鉛鑄

鐵とを比較して、異なる點に就いて實驗中觀察された現象を取り纏めて述べることにした。

1. 組織

黒鉛の形狀に就いては、カルシウム・シリサイドで造られたものの方が、大きな黒鉛が多い。又たとえ珪素が高くなつても黒鉛は餘り小さくならず、數も増加しない。マグネシウムで處理した場合は、珪素が高くなると(4%以上)、黒鉛の形狀は小さく、且つ數が増加する。

又カルシウム・シリサイドで造られたものには寫眞7の如き不完全な球狀黒鉛(雪狀黒鉛)が見られることがある。これはセリウムの場合にもよく見られるものゝようである。又マグネシウムの場合には殆んど見られない。これは球狀黒鉛の成因の一端を示すものと思われるが、これに對する考察は次回に發表したい。これより黒鉛の析出状態を充分觀察することが出来る。



雪狀黒鉛
寫眞第7
×220

その他の組織として地の問題がある。これは當然珪素が高くなる關係から黒鉛化し易く、セメンタイトの出現も少い。且つフェライト型のものが極めて得易い。そのため肉薄のものに對して有効であると考えられる。

2. 鑄造性

この内でも“ひけ集”が少ないことが特徴と思われる。マグネシウムで造つた場合は、外ひけは勿論、内ひけも極めて大きく存在する。本鑄鐵はこれが少く、外ひけは若干見られるが、内ひけは殆んど見られない。前に示し

た引張試験片も Mg の場合はキールブロック・テストピースとか、又は上部に相當の押湯を必要としたものであるが、これにはその必要がない。湯流れはマグネシウムの場合と同様極めて良い。カルシウム・シリサイド添加によつて生ずるスラッグは、マグネシウム合金の添加によつて生ずるものより稍々捲込みは少い様である。これは比較的大きく固つているためと思われる。

VI. 結 語

以上の實驗は全てブランク・テストで、一應各部に於て結論的に述べてきたため、改めて述べることを避けるが、普通鑄鐵に於ても、カルシウム・シリサイド5%以上添加すれば、球狀黒鉛鑄鐵が得られ、ニッケルを入れれば更に確實に、且つカルシウム・シリサイドの添加量が少くて済むことが解る。これの現在に於ける利點缺點を考えれば次の如くである。

利點

- 1) 延性ある鑄鐵が得られる。
- 2) 爆發の危險性は皆無。

缺點

- 1) 添加量が多いため添加方法が困難。
- 2) 高温熔解を絶対必要とする。(そのため高周波爐が最適である)。

今後は添加合金の研究により、添加量が少くて済む方法、又確實なる再現性を得るための方法等を考えなければならぬ。最後に當り以上の實驗に關して大箭隆司君の御援助を感謝致します。(昭和26年11月寄稿)

文 献

- 1) O. Smalley: Engg 114 1922 277
- 2) M. Albert De Sy: Fondrie: Jan. 1949, 37
- 3) 草川隆次: 日本鑄物協會講習會 1949年11月發表
- 4) H. Morregh: Journal of the Iron and Steel Institute, 155, 1947, 352
- 5) M. Albert De Sy: Metal Progress Sep. 1950 357. Foundry Trade Journal: Dec. 14, 1950, 495~498