

Bi 添加に依る鑄鐵黒鉛の球狀化

(昭和 26 年 4 月本會講演大會にて講演)

山木正義*・須關昭二*

SPHERODIZATION OF GRAPHITE IN THE CAST IRON
TREATED WITH BISMUTH

Masayoshi Yamaki and Shōji Suseki

Synopsis:

A research was made to determine the necessary conditions of the mother pig iron for the spherodization of the graphite in cast iron through the introduction of bismuth. This was carried out by studying the microstructure of the cast iron made in steel or sand moulds. Metallic bismuth was introduced directly into the molten pig iron.

It was found that a reasonable amount of graphite was spherodized when cast iron with a saturation degree (Sc) of close to 1 and containing comparatively large amount of Mn was quickly solidified.

I. 緒 言

Mg 或は Ce を熔銑に添加することに依つて鑄鐵中の黒鉛を球狀化し、鑄鐵の機械的性質を飛躍的に向上せしめることは、既に周知の事實であつて、球狀黒鉛鑄鐵の研究は今や之が實用化の方向に向つて着々進められている。ところで、單に鑄鐵中の黒鉛を球狀化する爲のみならず必ずしも Mg や Ce を用いないでもよいのであつて、Ca, Li, Sr, Ba, Na 等の金屬類や夫等の鹽類を添加したり、又は、條件が適當であれば單に凝固速度を速めただけでも黒鉛を球狀化し得ることがあると報ぜられている¹⁾²⁾。

著者等は、たまたま、Bi 添加に依つても鑄鐵中の黒鉛を球狀化し、或は完全に球狀化とまでは行かぬとしても相當程度に球狀化し得ることがあることを見出したので、その實用性云々はともかくとして、先づ黒鉛球狀化の機構を探究する上に於て何等かの手掛りになるのではないかとの考えから、本研究に着手した。尙、鑄鐵に Bi を加える研究で約 20 年前に發表されたものがあるが³⁾、黒鉛の球狀化には勿論何等ふれていない。

II. 實 験 方 法

母材としては第 1 表の如き成分を有する白銑(木炭銑)を用い、必要に応じて、之に高炭素のヌーデン銑、電解鐵、75% フェロシリコン、金屬マンガン、60% フェロクロム、硫化鐵、磷鐵及び其他の金屬或はフェロアロイ類を適當量配合し、黒鉛ルツボを使用してクリプトル

爐にて熔解した。

第 1 表 母 材 成 分

T.C.	Si	Mn	P	S
3.20	0.13	trace	0.17	0.015

各チャージは 500~1,200 瓦で、原則として、徑 23mm の砂型に鑄込み、その破面、顯微鏡組織を検し、その一部に就ては試験片を削り出して抗張試験を行つた。

Bi は、メタリックのものを用い、之をルツボ内の熔銑に直接投入攪拌してから鑄込んだ、後述する如く、Bi は熔湯に直接加えても、Mg と異り、爆発性もなく、著しく酸化消耗することもないので、合金にする必要はない。

III. 實 験 結 果

先づ豫備實驗として、上述の母材を用いて Mg 添加による黒鉛の球狀化を行つて見た。即ち、上記の母材を黒鉛ルツボにてクリプトル爐で熔解し、之に豫め用意した第 2 表の如き成分を有する Fe-Si-Mg 合金として Mg を 0.7% 添加し、更にフェロシリコンにて接種し (Si=0.3%)、砂型に鑄込んだ。その顯微鏡組織は寫真 1 の如くであつて、黒鉛は完全に球狀化して居り、又、破面は所謂鋼狀 (Steely) である。このものゝ分析結果は第 3 表の如くであつた。

* 東都製鋼株式會社

第2表 Mg 合金の成分

Si	Mg	Fe
48.59	15.53	残り



寫眞1. Mg 處理せるもの
× 125 (2/3 縮寫)

第3表 Mg 處理せる球狀黒鉛鑄鐵の成分

T.C.	Si	Mn	P	S
3.23	2.26	0.05	0.277	0.035

同様にして、約 4kg の熔湯を Keel Block に鑄込んで抗張試験片を作り試験した結果は、抗張力 = 65kgmm² 伸 = 4% (鑄放し) であつた。その分析結果は第4表の如くである。

第4表 Mg 處理せる球狀黒鉛鑄鐵の成分

T.C.	Si	Mn	P	S
3.26	1.38	0.02	0.168	0.019

之等の豫備實驗に依つて、この母材は Mg 添加に依る球狀黒鉛鑄鐵の製造には適したものであることが判つた。

[A] 黒鉛の球狀化に及ぼす成分元素の影響

Bi の適當な添加量、母材の C, Si, Mn, P, S の量及び添加元素としての Cr, Mo, Sn, Pb, Ti, Al 等の球狀化に及ぼす影響を知るために、多數の試料を熔解して夫等の球狀化の程度を檢鏡した結果は次の如くである。但し之等の場合には Bi の添加温度は 1,400~1,350 °C に成るべく一定した。

a) Bi の適當な添加量

先づ Bi の適當な添加量を決定する爲に、その添加量

を 0.3~5% まで變化させて見たが、0.5% 以下ではその効果は殆どなく、又、1% 以上に増してもその効果が增大することは殆どなかつた。尙、この場合に各試料は既述の母材に、Si が 2.0~3.0% になる様にフェロシリコンを配合したものであつて、其他の成分元素の組成は略々一定である、この結果に基づき、以後の實驗に於ては、原則として Bi の添加量を 1% とした。又、Bi の添加量を次第に増すと、明らかに白銹化を促す傾向のあることも判つた。

b) C の影響

C% を 2.0~3.7 に變えた實驗範圍内では、C% は多い方が良好である。C% の低いものでは、特に試料の中心部に片狀黒鉛乃至は塊狀黒鉛が相當に現われる。即ち C% は 3% 以上か、少くとも 2.5% 以上が良い様である。

c) Si の影響

Si = 0.5~4.0% にわたつて實驗した。適當な Si% は C% により左右されるのであるが、C = 3.2% 程度ならば、Si も 2.5~2.8% 位が良い。之は接種用 Si の量も含まれた値であつて、母材の Si 量が多い時には必ずしも接種の必要はない。要するに、C% と Si% とは相互に關聯するものであつて、所謂共晶度が 1 に近い方がよい (例へば、0.90 前後) ということになる。又、1 より餘り大きくてもよくない様である。併し、C = 2.5%, Si = 2.5% 従つて共晶度が 0.72 位のもので試料の周邊部は、寫眞2の如く、よく球狀化していることがある。

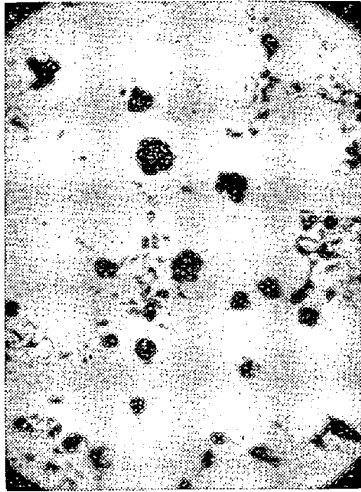


寫眞2. Bi 處理せるもの
× 480 (2/3 縮寫)

d) Mn の影響

Mn = trace~4% にわたつて實驗したが、Mn < 0.6% の場合には、試料の周邊部には球狀黒鉛が出るが、中心部には片狀、塊狀、共晶等の黒鉛が多くなり、球狀黒鉛

は少ない。Mn>1% になると、逆に中心部が球狀黒鉛となり、外周部には共晶黒鉛が現われ易くなる。従つて、適當なる Mn% としては先づ 1~2% である。寫眞3は、C=3.20, Si=2.80, Mn=1.30 のものゝ組織である。



寫眞3. Bi 處理せるもの
× 280 (2/3 縮寫)

e) Pの影響

P=0.2~0.7% の範囲内では、球狀化に對するPの影響は殆ど認められない。勿論、脆性という點から考えればPの少ないに越したことはない。

f) Sの影響

S=0.02~0.08% の範囲内では、球狀化に及ぼす著しい影響は認められない。只、Sが増すと、共晶黒鉛の發生量を増す傾向がある。寫眞4は、C=3.18, Si=2.71, Mn=1.05, P=0.194, S=0.066 のものゝ組織である。



寫眞4. Bi 處理せるもの
× 300 (2/3 縮寫)

g) 其他の添加元素の影響

Cr は 0.1~0.5% 位添加すると相當に有効である。



寫眞5. Bi 處理せるもの
(Cr 添加) × 450 (2/3 縮寫)

寫眞5は C=3.35, Si=2.75, Mn=1.16, Cr=0.32 のものゝ組織である。少量の Sn, Sb, B, Zr 等は幾分球狀化に好結果を與えることがあるのが認められた。之に反して、Ni, Co, Mo, Ti, V 等(何れも3%以下)は殆ど効果はなく、更に Pb に至つてはむしろ有害である様に認められた。

之を要するに、Bi 添加に依る黒鉛の球狀化に適當な母材成分は、高炭素、高珪素で共晶度が1に近く、且つ高 Mn であつて、P, S に就ては普通に鑄鐵中に含まれている程度ならば差支えないことになる。尙、夫以外の元素としては、少量の Cr の添加はやゝ有効であるが其他の上述せる元素は球狀化に殆ど影響がないか、むしろ有害である。

又、Bi 添加に依て得られる球狀黒鉛の大きさは、Mg に依るものに比して小さく、1/2~1/4 位である。且つ、破面は緻密であるが、Mg に依るもの程鋼狀(Steely)ではない。

[B] 黒鉛の球狀化に及ぼす Bi 添加温度の影響

Mg の沸點は約 1,100°C であるから、之を熔銑に投入すれば直ちに氣化して Mg の蒸氣になる。従つて、鑄鐵中の黒鉛が球狀化されるのにはこの Mg 蒸氣が重大な役割を果すのであろうことは先づ考えられることである。Bi の沸點は約 1560°C であるが、その蒸氣壓曲線を見ると著しく彎曲して、1,300~1,400°C でも相當に蒸氣壓が高いことが判る。即ち、普通の鑄鐵の熔解温度範囲でも、Bi は相當氣化し易いのである。併し乍ら、Mg の場合に於て考えられるのと同様に、Bi の場合にもその蒸氣が黒鉛の球狀化に重大な役割を果すものであるとすれば、Bi の添加温度は或るべく高い方がよいことになる。事實、添加温度を 1,250~1,550°C に

わたつて實驗したが、温度の高い方が Bi の効果は大であることが明かに認められた。1500°C 以上になると、Bi を投入した時に少し飛沫を生じ、やゝ發煙するが危険性は全くない。

[C] Bi 添加後鑄込迄の時間の影響

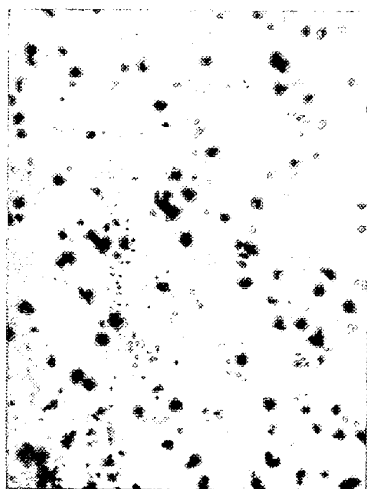
Mg と異り、Bi は燃焼性もなく、酸化等により急激に消失し難いから、Bi 添加後鑄込迄の時間には特に制限はない。

[D] 接種の影響

前述の如く、母材中の Si% が比較的少ない時には接種 (Si=0.3~0.5%位) を行つた方がよいが、多い場合には強いて接種の必要はない。

[E] 冷却速度の影響

以上述べた他に、黒鉛の球狀化を支配する重大なる因子として、冷却速度、特に凝固温度範囲に於ける冷却速度がある。球狀化の起り易いのは、相當に冷却速度の速かな場合であつて、多數の實驗結果を綜合して見ると、共晶度の高い (1 に近い) 鑄鐵を自鈍化する一步手前位の速さで凝固温度附近を通過させた時に球狀化し易いと考えられる。このことは、一般に砂型に鑄込んだ試料のごく周邊部や、大きな直径の金型に鑄込んだ試料の中心部に球狀黒鉛がよく發達している事實に依つても裏書きされる。尙、前述した如く Mn が比較的多い時に良成績を得るといふことも、この凝固速度と密接な關係があると思われるのであつて、凝固速度の大なる金型を用いた時には Mn が非常に少くてもよく球狀化する。例えば、寫眞 6 は、C=3.32, Si=2.85, Mn=tr, P=0.17, S=0.015 のものを徑 30mm の金型に鑄込んだ試料の中心部の組織である。



寫眞 6. Bi 處理せるもの
× 250 (2/3 縮寫)

[F] 抗張力試驗

以上の實驗に使用した多數の試料の中から一部のものを抽出して JES 4 號試験片を作り、引張試験を行つた。(Mg 處理したものと異り、引け巢を生じないので丸棒に鑄込んだものから試験片を削り出した)。その數例を第 5 表に示す。(何れも鑄造のままの値) 最高 38kg/mm² であつて Mg 處理した球狀黒鉛鑄鐵には遠く及ばないが普通鑄鐵に比すれば相當強力である。組織上からいつて、共晶黒鉛が相當發生することが抗張力の低い主要原因であらうと思われる。勿論、球狀化そのものも、Mg 處理に依る場合程完全ではないことも原因している。

第 5 表 Bi 添加による球狀黒鉛鑄鐵の抗張力

Charge No.	C%	Si%	Mn%	抗張力 (kg/mm ²)
225	3.15	2.51	1.61	26.2
252	3.15	2.50	1.03	27.0
255	3.14	3.02	1.35	38.4
256	3.19	2.41	1.07	38.4
260	3.06	2.53	0.98	27.0
262	3.05	2.97	1.01	28.0
267	3.20	2.60	1.10	34.0
268	3.40	3.60	1.50	26.1

IV. 結 言

Bi を添加することに依つて鑄鐵中の黒鉛を球狀化することに就て研究を行い、次の結果を得た。

(1) 母材たる鑄鐵の成分としては、高炭素、高珪素 (共晶度が 1 に近いこと)、高マンガンであること、P, S の量は普通に鑄鐵中に含まれている程度は差支えない。

(2) 少量の Cr 添加は有効であるが、他の Ni, Co, Mo, Ti, V, Sn, Sb, B, Zr, Pb 等は殆ど有効でないか、むしろ害になる。

(3) Bi の添加温度は高い方がよい。

(4) 凝固温度範囲の冷却速度は、球狀化に重大な影響を興える。一般に、冷却速度は相當に大なる方がよい。

(5) 抗張力としては、最高 38kg/mm² 程度のものが得られた。

終りに臨み有益なる示唆を賜つた東大田中清治教授に感謝の意を表す。(昭和 27 年 2 月寄稿)

文 献

- 1) Metal Progress's Special Representative: Metal Progress, 1950 11, 729
- 2) A. L. de sy: Metal Progress, 1951, 6
- 3) W. C. Smith: Metal Progress, 1932, 5, 61~64