

鑄鉄に及ぼすカルシウム・ハイドライド添加の影響*

草川 隆次**・小林 淳浩**

THE EFFECTS OF CALUCIUM HYDRIDE ADDITION TO GREY CAST IRON

Takaji Kusakawa and Atsuhiko Kobayashi

Synopsis:

The authors studied the effects of calcium hydride addition to grey cast iron and the following results were obtained:

1) Spheroidal graphite cast iron could be obtained by addition of calcium hydride (CaH_2) in excess of 4% to a suitable molten iron (Swedish charcoal pig iron) covered with the flux of fluorspar.

2) When CaH_2 and fluorspar were added without any other additions, it was difficult to give all spheroidal graphite structure, and always quasi-flake graphite was distributed in it.

3) More spongy blow holes occurred with higher addition of CaH_2 and fluorspar, but when the spheroidal graphite structures occurred, most of the blow holes disappeared.

4) For suitable iron (Swedish charcoal pig iron), the addition of both 2% CaH_2 and Mg-alloy was not so effective to decrease the amount of Mg which was necessary to make spheroidal graphite.

5) For the pig iron seemed to be oxidized, when blow holes appeared by addition of CaH_2 , spheroidalization of graphite might occur by the same amount of additional Mg as to Swedish charcoal pig iron.

6) The effect of desulphurization was observed by addition of the CaH_2 spread over the molten iron.

I. 緒 言

鼠鑄鉄に金属カルシウム又はカルシウム・シリサイドを約 1~10% 程度添加することによる組織その他の性質に及ぼす影響は前回報告¹⁾²⁾した。本論文においては、上記添加金属よりも更に還元力の強く、かつ合金元素を含まないカルシウム・ハイドライド (CaH_2) 添加の影響として、その添加方法の検討及び黒鉛組織、Mg 合金との併用効果、脱硫効果などの影響についてその概要を把握するために実験を行った。

II. カルシウム・ハイドライド (CaH_2) の性質

カルシウム・ハイドライド (CaH_2) は金属カルシウムに、 400°C で、水素を反応させて造られる白色の固体である。Table 1 はその物理的性質を示す。

Table 1. Physical properties of calcium hydride³⁾

Chemical formula	Molecular weight	Specific gravity	Melting point
CaH_2	42.09	1.7	816.15°C

これは金属カルシウムよりも重く、かつ熔融点も高い。また容易に粒状や粉状にすることも出来る。一方高温ではカルシウムと水素とに分解されるがこの水素は発生期であるから、カルシウムと共に強力な還元力を示す。

II. カルシウム・ハイドライドの添加方法 添加量、顕微鏡組織および破面の気泡 巣の発生状況の関係

(1) 実験方法

使用した地金はスウェーデン木炭銑をジローガで再溶解したもので、Table 2 に示すような化学組成を有している。

Table 2. Chemical composition of Swedish charcoal pig-iron. (remelted.)

C	Si	Mn	P	S
3.50	1.17	0.52	0.049	0.018

* 昭昭 30 和 4 年月本会講演大会にて発表

** 早大鑄物研究所, 工

これに Si=1% を添加して試料とした。

実験に使用した溶解炉はクリプトル炉で、2番の黒鉛坩堝により1回 200g 溶解した。地金は 1500°C 以上に加熱溶解し、螢石を 4~11% 添加し熔湯をこれで被覆した上に、2mm 以下の粒状又は粉末状の CaH₂ を添加攪拌し、反応し終れば直ちに鑄込む方法を主として採用した。生砂型に鑄込み 20mmφ, 90mm 高さの試料を得て検鏡に供した。

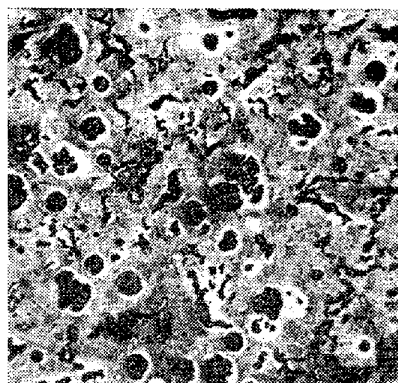
粒状または粉末状の CaH₂ の添加方法として、これを高温の熔湯にそのまま添加すれば、直ちに CaC₂ を含む塊状物質になるから熔湯に対し反応が充分効果があるとは思えない。それで前回報告のカルシウム・シリサイドの多量添加の際に適用したように、螢石を熔湯の表面に熔融被覆し、その上に CaH₂ を添加することにより CaC₂ を含む塊状物質の生成を防ぎ、熔湯に充分に反応させることができた。その結果本実験中これを採用した。

(2) 螢石添加量 5%, CaH₂ 添加量 2~5% の場合の実験

Table 3 はその実験結果を纏めたものである。CaH₂ 添加量 2~3% の場合は片状黒鉛および共晶黒鉛の混在組織を示し、球状黒鉛は認められない。CaH₂ 添加量 4% 以上の場合は球状黒鉛が相当量析出する。

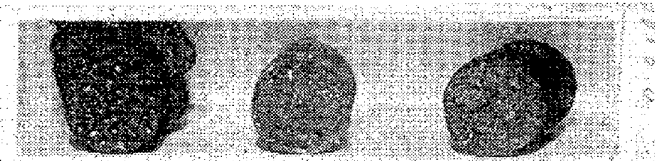
Photo 1 は CH-11 の顕微鏡組織を示す。この写真の示すように、相当量の準片状黒鉛の存在が認められる。

球状黒鉛も比較的大きく、カルシウムによる球状黒鉛の特徴として、異状黒鉛(内部が割れている)が認められる。当然 CaH₂ の添加によつて、CaH₂ は分解して



CH-11 ×100 (2/3)

Photo. 1 Fluorspar 5% and CaH₂ 4% addition.



CH-4 CH-9 CH-11
Fluorspar 5% 5% 5%
CaH₂ 2% 3% 4%

Photo 2. Blow holes at fracture.

発生期の水素が発生し、これが如何に影響されるかが問題になる。Table 3 の実験結果からも判るように CaH₂ の 2~3% の添加においては相当量のブローホールが見られる。Photo 2 はその状況を示している。特に CH-4 は全く海绵状に、巣だらけになつている。CH-11, 12のように、CaH₂ を4% 以上添加し、球状黒鉛が析出しているものに対しては、殆どブローホール発生が認められない。すなわち CaH₂ の添加量が増加しているにも拘らず、ブローホールの発生が少い。CH-14, 15 は

Table 3. Effects of fluorspar 5% and CaH₂ 2~5% addition.

Experimental No.	Fluorspar addition (%)	CaH ₂ addition (%)	Microstructure (Form of graphite)	Fracture	Adding method
CH-4	5	2	F.G	Spongy form blow holes	Surface-adding method
CH-9	5	3	F.G+E.G	A few blow holes	"
CH-11	5	4	S.G+Q.F.G.	One blow hole	"
CH-12	5	4	Q.F.G.+S.G	No blow hole	"
CH-13	3	5	E.G+S.G	"	"
CH-14	5	2	E.G.+F.G.+Q.F.G.	"	Bottom-adding method
CH-15	5	4	F.G.+Q.F.G.+S.G.	"	"

Note: F.G.=Flake graphite
S.G.=Spheroidal graphite
Q.F.G.=Quasi-flake graphite
E.G.=Eutectic graphite

Table 4. Effects of CaH_2 3~6% and fluorspar 7~11% addition.

Experimental No.	Fluorspar addition (%)	CaH_2 addition (%)	Microstructure (Form of graphite)	Fracture	Adding-method
CH-19	7	3	F.G	Spongy form blow hole	Surface-adding method
CH-20	9	3	"	"	"
CH-21	11	3	"	"	"
CH-18	7	4	S.G+Q.F.G	No blow hole	"
CH-16	8	4	S.G+Q.F.G + F.G	"	"
CH-17	11	4	"	"	"
CH-42	8	6	Q.F.G+S.G	The fewest of blow hole	"
CH-43	9	6	"	"	"
CH-44	10	6	S.G+Q.F.G	"	"

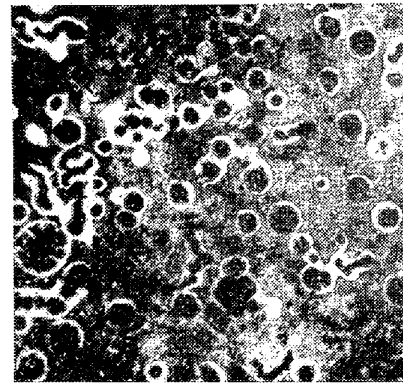
CaH_2 の添加法を変えて、予熱した坩堝の底部に螢石と CaH_2 を Table 3 に示すような割合に混合し、その上部より熔金を注いで攪拌する方法をとつたが、 CaH_2 が充分反応したとは思われなかつた。この方法に対しては熱容量その他に若干の問題が残されているように思う。

(3) CaH_2 3, 4 および 6% 添加量変化に対し螢石 7~11% に変化した場合

Table 4 はその実験結果をまとめたものである。 CaH_2 を 3%, 4%, 6% 添加する際に用いる螢石を 7, 9, 11% 又は 8, 9, 10% と変化した。螢石を増加しても、 CaH_2 3% 添加の場合は組織に球状黒鉛の析出は見られず、著しくブローホールが生成して、あたかも海綿の如き破面を有している。

CaH_2 4%, 6% 添加した場合は、いずれも球状黒鉛が析出している。その内でも螢石 7%, CaH_2 4% の添加の場合 (CH-18), 比較的良好な球状黒鉛組織が得られた。Photo 3 は CH-18 の組織を示す。

この実験の場合も、前述のように、球状黒鉛が析出すれば、ブローホールの発生は少いか、又はほとんど見ら



CH-18 ×100 (2/3)

Photo. 3. Fluorspar 7% and CaH_2 4% addition.

れない。この原因に関しては、別の機会に論じたい。

(4) 螢石添加量 7% とし CaH_2 添加量を更に増し 7~10% にした場合

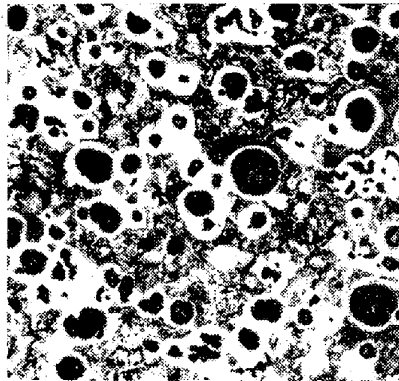
Table 5 はその実験結果を示す。この結果はすべて球状黒鉛は相当量析出しているが、一方相当量の準片状黒鉛の析出を見る。そのためか若干のブローホールが存在している。

Table 5. Effects of fluorspar 7% and CaH_2 7~10% addition.

Experimental No.	Fluorspar addition (%)	CaH_2 addition (%)	Microstructure (Form of graphite)	Fracture	Adding-method
CH-45	7	7	S.G+Q.F.G	A few blow holes	Surface-adding method
CH-46	7	8	Q.F.G+S.G	The blow hole in the circumference	"
CH-48	7	9	S.G+Q.F.G	A few blow holes	"
CH-49	7	10	S.G+Q.F.G	No blow hole	"

Photo 4 は CH-49 の顕微鏡組織を示す。これは比較的球状黒鉛組織が整っている場合で、その結果のためかブローホールもほとんど認められない。

カルシウム・ハイドライドを増加しても、著しく組織が改善されるとは思えない。また CaH_2 添加量増加に比例して変化せず、甚だ不安定の感がある。これはこのような添加法に対し、問題点が残されているように思われる。



CH-49 ×100 (2/3)

Photo. 4. Fluorspar 7% and CaH_2 10% addition.

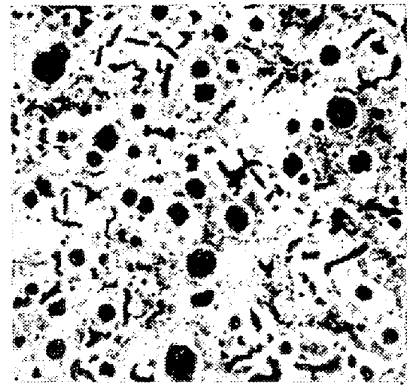
IV. シリコンの接種の影響

以上の実験結果より見ても判るように、Ca による球状黒鉛組織は、試料の隅々まで完全に球状黒鉛組織のみになつていと云うことは少い。普通は非常に多くの準片状黒鉛組織が残つたり、たま球状黒鉛自体も、その形状が不整である。接種によつてこれらの黒鉛形状が幾分でも整うかどうかを検討した。

Table 6 はその実験結果で Photo. 5, 6 は CH-38 の接種前後の顕微鏡組織を示す。

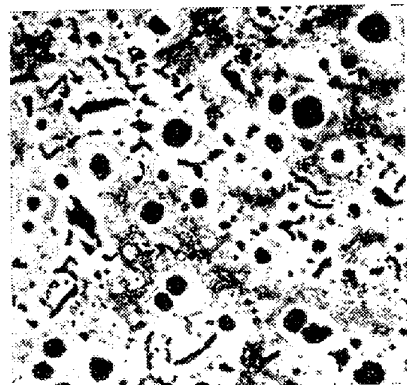
この結果より、この程度の不整形の黒鉛組織は接種によつては余り改良されないと云える。

V. CaH_2 添加と Mg 合金添加とを併用した場合の影響



CH-38-(1) ×100 (2/3)

Photo. 5. Before silicon inoculation.



CH-38-(2) ×100 (2/3)

Photo. 6. After silicon inoculation.

(1) スエーデン木炭銑を使用した場合
この実験結果は Table 7 に示す。

螢石 7% 添加後、 CaH_2 を 2% 添加し、更に Fe-Si-Mg 合金 (Mg=20%) 及び Cu-Mg 合金 (80:20) を Mg% にして、0.1, 0.2, 0.3, 0.4% 添加し、組織の変化を検討した。すなわち CaH_2 を前処理として使用すれば、Mg 添加量は減少するかどうかを検討した。結果としては Mg% にして、いずれの合金においても 0.4% 添加しない限りは、球状黒鉛組織が得られなかつた。この地金では Fe-Si-Mg 合金を用いて、Mg=0.4% で球状黒鉛組織が得られるので、この地金に対しては

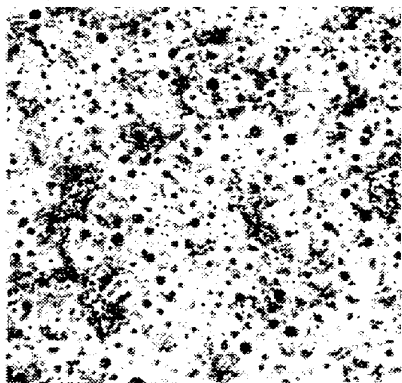
Table 6. Effects of silicon inoculation.

Experimental No.	Fluorspar addition (%)	CaH_2 addition (%)	Metallic Si addition for inoculation (%)	Microstructure (Form of graphite)	Note
CH-32-(2)	7	4.5	0.3	Q.F.G+S.G	After inoculation
CH-37-(1)	7	4.5		Q.F.G+S.G	Before inoculation
CH-37-(2)	7	4.5	0.5	〃	After inoculation
CH-38-(1)	7	4.5		〃	Before inoculation
CH-38-(2)	7	4.5	0.7	〃	After inoculation

Table 7. Effects of CaH₂ and Mg-alloy addition (Swedish charcoal pig iron)

Experimental No.	Fluorspar addition (%)	CaH ₂ addition (%)	Mg-alloy addition (Mg%)	Microstructure (Form of graphite)	Fracture
CH-22	7	2	Fe-Si-Mg alloy 0.1	F.G	Before Mg treatment has spongy blow holes, but has no blow hole after the Mg treatment
CH-23	7	2	" 0.2	F.G	
CH-24	7	2	" 0.3	F.G+S.G	
CH-25	7	2	" 0.4	S.G+Q.F.G	
CH-26	7	2	Cu-Mg alloy 0.1	F.G	
CH-27	7	2	" 0.2	F.G+Q.F.G	
CH-28	7	2	" 0.3	F.G+Q.F.G +S.G	
CH-29	7	2	" 0.4	S.G	

CaH₂ 2% の添加による Mg 合金添加の節約は考えられなかつた。Photo. 7, 8 は CH-25, CH-29 の組織を示す。



CH-25 ×100 (2/3)

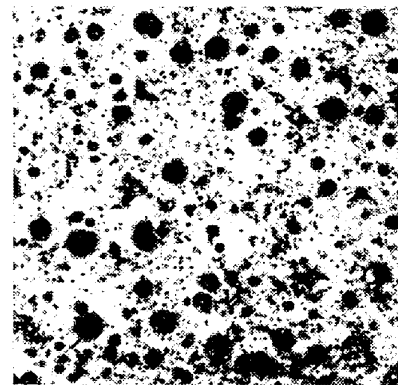
Photo. 7. Fluorspar 7%, CaH₂ 2% and Fe-Si-Mg alloy 0.4% (Mg%) addition

(2) キュポラ流し銕を使用した場合

この場合に使用したキュポラ流し銕の化学組成は Table 8 に示す通りである。又実験結果は Table 9 に示す。

Table 8. The chemical composition of cast iron melted by cupola.

C	Si	Mn	P	S
3.69	1.92	0.35	0.240	0.071



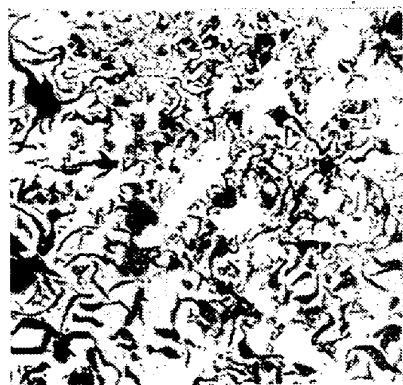
CH-29 ×100 (2/3)

Photo. 8. Fluorspar 7%, CaH₂ 2% and Cu-Mg alloy 0.4% (Mg %) addition.

Table 8 に示す地金は前記 Fe-Si-Mg 合金 (Mg=20%) を Mg % にして 0.8% まで添加しても、黒鉛球状化は見られないものである。この地金に螢石 7%、CaH₂ 4% 添加すれば、ブローホールを発生する状態になり、これに Mg 合金を Mg にして 0.4% 添加すれば、球状黒鉛組織が得られる。Photo. 9 は、Table 8 に示す地金の顕微鏡組織で、余り良い組織ではない。Photo. 10 はその地金に Fe-Si-Mg 合金 (Mg=20%) を 0.4% Mg 添加した場合の組織で、完全に片状黒鉛のみである。一方 Photo 11 はこの地金に螢石 7% 添加後、Fe-Si-Mg 合金を Mg % にして 0.4% 添加し

Table 9. Effects of CaH₂ and Mg-alloy addition. (Cast iron melted by cupola)

Experimental No.	Fluorspar addition (%)	CaH ₂ addition (%)	Mg-alloy addition (%)	Microstructure (Form of graphite)	Fracture
CHM-1	7	4	Fe-Si-Mg, alloy 0.2	F.G	No blow hole
CHM-2	7	4	" 0.4	S.G	"



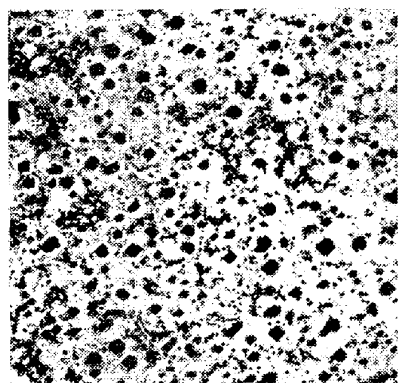
×100(2/3)

Photo. 9. Cast iron of Table 8



×100(2/3)

Photo.10. Fe-Si-Mg alloy 0.4% (Mg%) addition to Photo.9



×100(2/3)

Photo. 11. Fluorspar 7% and CaH₂ 4% addition to Photo.9.

CHM-2 中に Table 8 に示す地金を 200g とりクリプトルで約 1500°C に溶解し、螢石を 7% 添加し、CaH₂ 添加量を 1~6% まで変化した。その場合の脱硫効果は Fig. 1 に示す。

この結果からは、それ程顕著な脱硫効果は見られないが、添加量を多くさえすれば相当量の脱硫が見られる。これは表面添加という添加法の関係によるものと考えられる。

CaH₂ 4% 位の処から急にブローホールが増加している。前記 Mg による球状化処理の実験と合せ考え、こ

た時の組織である。

相当よく黒鉛が球状化している。もちろん、Mg 合金を添加しないものは、ブローホールが著しく発生しているが、Mg 添加後は巢は少い。

以上から流し鉄のように酸化し、硫黄の多い地金に対しては当然、CaH₂ の添加により、充分脱酸脱硫する効果はあるようで、その結果 Mg 処理前にブローホールが発生するような状況では、Mg 合金を普通添加すれば黒鉛が球状化されることがわかった。

VI. 脱硫効果

CaH₂ は Ca にし、水素にしる共に酸素族のものとの親和力が大であるため当然 CaH₂ による脱硫効果が考えられる。

本実験はそのブランクテストであつて前述と同様にルツボ中に Table 8 に示す地金を 200g とり

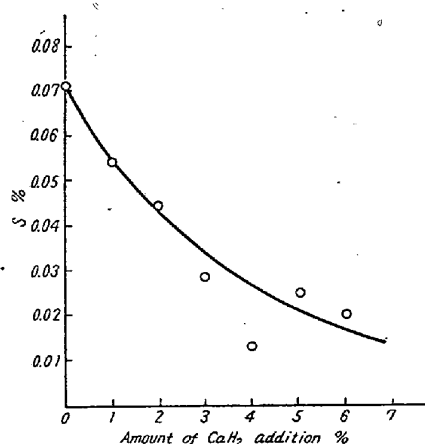


Fig. 1. The desulfurizing effect by CaH₂ addition.

の地金としては、CHS-5 の処から、相当還元されていることがわかる。

VII. 結論

1. CaH₂ で球状黒鉛鑄鉄を得るためには、良好な鉄鉄に対し螢石をフラックスとして地金の 5~7% 添加熔融したものに、CaH₂ を 4% 以上添加すれば球状黒鉛組織が得られる。
2. CaH₂ 及び螢石添加のみでは、完全にすべてを球状黒鉛組織にすることは困難で、準片状黒鉛組織を含むことが多い。
3. 螢石フラックスの上に、CaH₂ の適当量を添加すれば、著しく海綿状にまでブローホールを発生するが、CaH₂ の添加量を更に増加して、球状黒鉛が析出すればブローホールは著しく減少する。
4. 良好な地金 (スエーデン木炭鉄) に対しては、CaH₂ の 2% と Mg 合金とを併用添加しても、球状黒鉛を得るための Mg 量は減少しない。
5. 酸化していると見られる地金も、CaH₂ の添加によつて、ブローホールが出る程度になれば、スエーデン鉄の添加量と同程度の Mg 添加量で黒鉛が球状化する。
6. 表面添加法のみでも脱硫効果は認められる。

(昭和 30 年 8 月寄稿)

文献

- 1) 草川隆次: 鉄と鋼, 38 (1952) No.6 p. 16
- 2) 草川隆次, 鶴岡広幸: 鉄と鋼, 39 (1953) No.3 p. 358
- 3) C.L. Mantell and Charles Hardy: Calcium, 1945. p. 57