

No. 4 ではパーライトと θ ($(\text{CrFe})_3\text{C}$) で No. 1 No. 2 の組織に似ているが、さらに微細な η ($(\text{CrFe})_7\text{C}_3$) なる炭化物が見られる。ところが No. 5, No. 6 では初晶として巨大な η 炭化物が出ている。クロム増加と共に耐磨耗性が向上したのは、前報における炭素の影響と同様ミクロ的硬度の高い η 炭化物が現れているためである。

(ロ) Table 1 のテストの結果、 η 炭化物の初晶としての現出が、耐磨耗性上好影響をもたらしたことがわかったので、Table 2 では η を初晶として出す最小クロム量 (12~15%) についての C および Si の影響を調べた。

A (C2.4%) グループにおいては、Si 量の変化は磨耗にほとんど影響をおよぼさない。B (C3.2%) グループにおいては Si 量の増加によつて耐磨耗性はやゝ劣ってくる。さらに C (C4.0%) グループにおいては珪素の増加と共に耐磨耗性はいちじるしく劣る。次に珪素 0.2, 0.5, 0.9% 各一定における磨耗におよぼす炭素の影響についてみると、Si 0.2% では炭素の増加と共に耐磨耗性はいちじるしくよくなる。Si 0.5, 0.9% でもやゝその傾向が見られるが、Si 0.2% の場合における程の影響は認められない。

(ハ) Table 2 の Cr 15% においては、C が高い程、

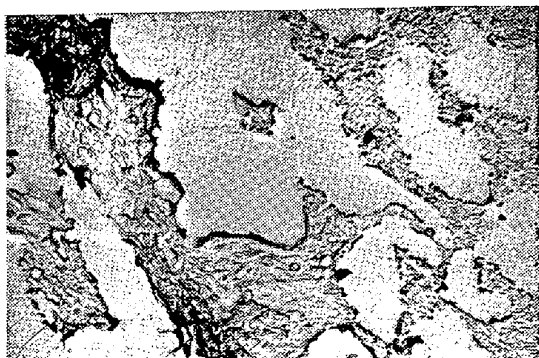


Fig. 2. Electron microscopic structure of No. 5 specimen. $\times 3600(1/2)$



Fig. 3. Electron microscopic structure of No. 5 specimen. $\times 3600(1/2)$

また Si が低い程、耐磨耗性は向上した。これはやはり Fe, Cr 炭化物の影響で、顕微鏡組織によると、C 2.5% では初晶はオーステナイトであるが、C4% では初晶は η 炭化物である。すなわち磨耗に強くなるのであるが、この反面 Si が高くなると η 炭化物は初晶として出なく α 地を増加せしめる傾向にある。さらに三元共(包)晶の微細組織を検討するため、電子顕微鏡観察を行った。Fig. 2, Fig. 3 はその一例で試料は Table 1 No. 5 である。

(21) カルシウムによる球状黒鉛鑄鉄の製造研究

Study on Production of Spheroidal Graphite Cast Iron by Calcium Treatment

Y. Horiuchi, et alii.

久保田鉄工, 鑄物研究部

工 本田順太郎・工〇堀内康雄・大東洋一

I. 緒 言

球状黒鉛鑄鉄の製造には現在、主として Mg または Mg 合金が使用されているが、最近 Ca または Ca 合金による製造方法が研究されてきた。草川、足立氏らが既に相当の成果を収めておられるが、Mg によつて、現在、球状黒鉛鑄鉄を多量に製造している当社としては、Ca による場合、実際に、現在使用している Mg と同様な簡便安価な方法で、実用的に有利であるかどうかを比較検討する必要があるので、各種 Ca 合金を使用し研究を行った。

II. 実験方法並びに結果

実験に使用した Ca および Ca 合金はカルシウムシリサイド、カルシウムカーバイド、金属カルシウムおよびカルシウム銅合金の 4 種類である。

原料鉄はスウェーデン木炭鉄を使用し、これを黒鉛坩堝で熔解し、フェロシリコンを加えて Si 量を 2.0~2.5% に調整した。熔解量 50 kg, 熔解温度 1500°C 以上、また処理温度 1500°C に一定した。

(1) カルシウムシリサイド処理

使用したカルシウムシリサイドは S 化学製 JIS 1 号品で、その化学組成を Table 1 に示す。

Table 1. Chemical analysis of CaSi.

| Ca% | Si% | Fe% | Mn% | Al% | C% | Ti% | Mg% |
|-------|-------|------|------|------|------|------|-------|
| 31.00 | 61.05 | 6.84 | 0.55 | 0.20 | 0.04 | 0.12 | 0.022 |

これを-14~+35 メツシュに粉碎して熔銑面に添加攪拌した。Table 2 に添加処理後の化学組成および機械的性質の変化を示す。機械的性質は 1"Y ブロック鑄造試料から採取した JIS 4号引張試験片についての結果である。

結果、Table 3 のような化学組成を有している。

これを 20~30mm 角 (厚さ 5~15mm) の大きさに破碎してホスホライザーで添加した。金属カルシウム添加後、フェロシリコン0.6% 接種した。Table 4 に添加後の化学組成と機械的性質を示す。

Table 2. Results treated with CaSi.

| No. of sample | CaSi added (Ca) % | Chemical composition % | | | | | Mechanical properties | |
|---------------|-------------------|------------------------|------|------|-------|-------|-------------------------------------|--------------|
| | | C | Si | Mn | P | S | Tensile strength kg/mm ² | Hardness BHN |
| H361 | — | 4.24 | 2.13 | 0.49 | 0.033 | 0.016 | — | — |
| H362 | 1 (0.3) | 3.83 | 2.32 | 0.48 | 0.036 | 0.013 | — | — |
| H363 | 3.5 (1.1) | 3.15 | 3.44 | 0.45 | 0.035 | 0.003 | — | — |
| H364 | 6.5 (2.0) | 2.70 | 5.10 | 0.44 | 0.037 | 0.006 | 18.9 | 186 |
| H365 | 10 (3.1) | 1.50 | 6.94 | 0.45 | 0.035 | 0.005 | 24.4 | 285 |

Table 3. Chemical analysis of metallic Ca.

| Ca% | Si% | Fe% | Mn% | Al% | Mg% | Ig.loss% |
|-------|-------|-------|------|-------|-------|----------|
| 86.20 | 0.243 | 0.315 | 0.06 | 0.069 | 1.262 | 11.70 |

金属カルシウムの添加によつて黒鉛が微細化し、抗張力の上昇が認められる。しかし 4%添加では全然球状黒鉛は認められない。

(3) カルシウムカーバイド処理

Table 4. Results treated with metallic Ca.

| No. of sample | Metallic Ca added (Ca) % | Chemical composition % | | | | | Mechanical properties | |
|---------------|--------------------------|------------------------|------|------|-------|-------|-------------------------------------|--------------|
| | | C | Si | Mn | P | S | Tensile strength kg/mm ² | Hardness BHN |
| H381 | — | 3.98 | 2.73 | 0.61 | 0.028 | 0.017 | — | — |
| H382 | 1 (0.85) | — | 3.15 | — | — | 0.008 | 12.2 | 121 |
| H383 | 2 (1.7) | — | 3.04 | — | — | 0.006 | 13.4 | 114 |
| H384 | 3 (2.55) | — | 2.97 | — | — | 0.002 | 18.2 | 144 |
| H385 | 4 (3.4) | — | 2.93 | — | — | 0.003 | 22.7 | 165 |

顕微鏡組織は 37mmφ×350mm 乾燥砂型試料の中央部中心部について検査した。CaSi 3~6% の添加で共晶黒鉛が増加し、6.5% 添加のものはその中に球状黒鉛が少量混在する。10% 添加したものは球状黒鉛または点状あるいは粒状黒鉛のみで、片状黒鉛はほとんど認められない。基地は CaSi 中の Si のために添加量の増加と共にフェライト量が増加し、6.5% で完全なフェライト地になる。

(2) 金属カルシウム処理

使用したカルシウムは F グマネシウム工業製で、分析の

S 電工製カルシウムカーバイドを使用した。その分析値を Table 5 に示す。

Table 5. Chemical analysis of CaC₂.

| CaC ₂ % | CaO% | MgO% | Fe ₂ O ₃ % | Al ₂ O ₃ % | SiO ₂ % |
|--------------------|------|------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------|
| 81.4 | 12.0 | 0.47 | 0.8 | 2.07 | 1.94 |

使用したカルシウムカーバイドは 100~150 メツシュの粉末で、これを窒素ガスによつて熔銑中に噴射添加した。その結果を Table 6 に示す。

Table 6. Results treated with CaC_2 .

| No. of sample | CaC_2 added (Ca) % | Chemical composition % | | | | | Mechanical properties | |
|---------------|-----------------------------|------------------------|------|------|-------|-------|-----------------------------------|--------------|
| | | C | Si | Mn | P | S | Tensile strength kg/mm^2 | Hardness BHN |
| H401 | — | 4.13 | 2.07 | 0.53 | 0.023 | 0.014 | 5.8 | 80 |
| H402 | 1 (0.5) | 4.18 | 2.06 | 0.54 | 0.031 | 0.004 | 12.0 | 114 |
| H403 | 2 (1.0) | 4.21 | 2.08 | 0.53 | 0.033 | 0.004 | 13.1 | 112 |
| H404 | 3 (1.5) | 4.29 | 2.02 | 0.54 | 0.031 | 0.005 | 12.0 | 107 |
| H405 | 4.5 (2.3) | 4.27 | 2.05 | 0.54 | 0.032 | 0.004 | 16.3 | 118 |

カルシウムカーバイドの添加によつて黒鉛形状は次第に細くなり、共晶状になる。これら共晶黒鉛中に塊状黒鉛が混在するが、 CaC_2 4.5% までの添加では球状黒鉛は認められない。基地は CaC_2 添加によりフェライトを増加する。

Table 7. Chemical analysis of Ca-Cu alloy (a)

| Ca% | Cu% |
|-------|-------|
| 18.86 | 74.60 |

(4) カルシウム銅合金処理

金属カルシウムと銅線を熔剤を使用して、黒鉛坩堝で熔解し、カルシウム銅合金を製造した。含有 Ca 量を変えた合金 2 種類を作製して実験に使用した。

(a) 20% Ca 合金の場合

使用したカルシウム銅合金の化学組成を Table 7 に示す。

これをホスホライザーで添加し、フェロシリコン 0.6% 接種を行つた結果を Table 8 に示す。

Table 8. Results treated with Ca-Cu alloy (a)

| No. of sample | Ca-Cu added (Ca) % | Chemical composition % | | | | | | Mechanical properties | |
|---------------|--------------------|------------------------|------|------|-------|-------|-------|-----------------------------------|--------------|
| | | C | Si | Mn | P | S | Cu | Tensile strength kg/mm^2 | Hardness BHN |
| H441 | — | 4.07 | 3.15 | 0.90 | 0.035 | 0.010 | 0.011 | 7.4 | 68 |
| H442 | 1 (0.18) | 3.92 | 3.00 | 0.87 | 0.029 | 0.007 | 0.585 | 11.7 | 116 |
| H443 | 2 (0.36) | 3.82 | 3.00 | 0.85 | 0.031 | 0.007 | 1.190 | 14.0 | 128 |
| H444 | 3 (0.54) | 3.73 | 3.00 | 0.87 | 0.037 | 0.007 | 1.734 | 15.0 | 134 |
| H445 | 4 (0.72) | 3.58 | 2.92 | 0.79 | 0.033 | 0.007 | 2.460 | 14.4 | 146 |

Table 9. Chemical analysis of Ca-Cu alloy (b)

| Ca% | Cu% |
|-------|-------|
| 32.55 | 42.44 |

組織は黒鉛形状にあまり変化なく、球状黒鉛は認められない。基地はパーライト地になる。

(b) 30% Ca 合金の場合

添加したカルシウム銅合金は Table 9 のような化学

Table 10. Results treated with Ca-Cu alloy (b)

| No. of sample | Ca-Cu added (Ca) % | Chemical composition % | | | | | | Mechanical properties | |
|---------------|--------------------|------------------------|------|------|-------|-------|-------|-----------------------------------|--------------|
| | | C | Si | Mn | P | S | Cu | Tensile strength kg/mm^2 | Hardness BHN |
| H45 | 3 (1.0) | 3.56 | 2.98 | 0.62 | 0.036 | 0.007 | 1.023 | 16.4 | — |

Table 11. Comparison of amount of spheroidal graphite. (%) (I)

| Kinds of Ca or Ca alloys | Ca or Ca alloys added % | | | | | | | | | |
|------------------------------|-------------------------|---|------|-----|---|-----|---|---|------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 3.5 | 4 | 4.5 | 5 | 6 | 6.5 | 10 |
| Metallic Ca | 0 | 0 | 0 | — | 0 | — | — | — | — | — |
| CaSi | 0 | — | — | 0 | — | — | — | — | 5~10 | 90~100 |
| CaC ₂ | 0 | 0 | 0 | — | — | 0 | — | — | — | — |
| Ca-Cu ^(a) (20%Ca) | 0 | 0 | 0 | — | 0 | — | — | — | — | — |
| Ca-Cu ^(b) (30%Ca) | — | — | 5~10 | — | — | — | — | — | — | — |

Table 12. Comparison of amount of spheroidal graphite (%) (II)

| Kinds of Ca or Ca alloys | Calculated Ca % | | | | | | |
|--------------------------|-----------------|-----|-----|-----|------|------|--------|
| | 0.2 | 0.4 | 0.6 | 0.8 | 1.0 | 2.0 | 3.0 |
| Metallic Ca | — | — | — | 0 | — | 0 | 0 |
| CaSi | — | 0 | — | — | 0 | 5~10 | 90~100 |
| CaC ₂ | — | — | 0 | — | 0 | 0 | — |
| Ca-Cu | 0 | 0 | 0 | 0 | 5~10 | — | — |

組成を示す。

これをホスホライザーで熔銑に対し 3%添加後、フェロシリコン 0.6% 接種したところ、Table 10 に示すような結果を得た。

顕微鏡組織では小球状黒鉛が約 5~10% 程度析出しているのが認められる。基地はパーライトである。

III. 総 括

実験結果の 37 mm φ × 350 mm 乾燥砂型鑄造試料の黒鉛球状化率をまとめて Table 11 に示す。この表をさらに見易くするため、添加量をすべて Ca 量に換算して示すと Table 12 のようになる。

Table 12 からわかるように Ca-Cu と Ca-Si が金属 Ca や CaC₂ と比較して有効なようである。しかしこれらの合金でも Ca の歩留りがきわめて低く、Ca として 3% 程度添加せねば球状黒鉛鑄鉄がえられない。もしも金属 Mg を使用するならば、本研究と同一条件では 0.2~0.4% 程度の添加で完全球状化が可能である。但し、本研究でも処理熔銑を相当速い冷却速度で鑄造した場合、例えば 40 mm φ × 200 mm チルテスト片に鑄造したものは CaC₂ 1% (Ca として 0.5%) 添加で球状黒鉛が相当析出し、また Ca-Cu 3% (Ca として 1.0%) 添加で完全球状黒鉛組織がえられた。

IV. 結 言

Ca および Ca 合金による球状黒鉛鑄鉄の製造法を金属 Mg および Mg 合金添加による方法と比較するため後者と同様な方法で Ca および Ca 合金を添加したところ、Ca として約 3% 程度添加せねば完全な球状黒鉛鑄鉄をうる事が出来なかつた。他に Ca 添加による

方法の有利な点も考慮されようが、経済的見地から現在のところ、球状黒鉛鑄鉄の製造には Mg による製造法にはおよばないと考えられた。

文 献

- 1) O. Smally: Engg 114 (1922) p. 277
- 2) H. Morrogh: J. of the Iron and Steel Inst. 155 (1947) p. 352
- 3) M. Albert De Sy: Fondrie, Jan. (1949) p. 37, Metal Progress Sep. (1950) p. 397 Foundry Trade Journal, Dec. 14 (1950) p. 495
- 4) 草川隆次: 球状黒鉛鑄鉄の研究 (第2集) (日刊工業新聞社) p. 185
- 5) 草川隆次: 鉄と鋼, 38 (1952) p. 16
- 6) 草川・鶴岡: 鉄と鋼, 39 (1953) p. 358
- 7) C. L. Mantell, Charles Hardy: Calcium (1945) p. 57
- 8) 草川隆次: 鉄と鋼, 41 (1955) p. 296
- 9) 草川・小林: 鉄と鋼, 42 (1956) p. 48
- 10) 草川・葛西: 日本鉄鋼協会第51回 (1956) 講演大会発表
- 11) E. Piwowarsky, E. Günter. Giesserei, 15 (1955) 21 Juli
- 12) R. Collette, A. De Sy: Revue de Métallurgie 48 (1951) 4 p. 283
- 13) 足立・久保: 鑄物 29 (1957) p. 21
- 14) 丸山・渡辺: 日本鑄物協会第52回 (1957) 講演大会発表