

において Ti がおそらく未だ平衡状態に達したものととは考えられない。

(2) 実験-2

本実験結果によると金型急冷試片が含有する TiC の形態で存在する Ti が  $\Sigma$ Ti に対してしめる割合は最高約 58%~最低約 49%、平均約 54% である。この割合は実験-1 におけるそれとほとんど近似している。しかるに同一の S-H 鑄鉄浴を乾燥砂型に同じ鑄込温度で鑄造した試片では TiC の形態で存在する Ti が  $\Sigma$ Ti に対してしめる割合は約 91~95% であつて、砂型鑄造試片が含む TiC 型の Ti は金型急冷試片のそれよりも約 40% 増加していた。

これから、従来取扱つてきた乾燥砂型に鑄造して常温まで凝固冷却せしめた S-H 鑄鉄試片が含有する TiC 型の Ti 量は、浴中において生成された TiC の Ti と鑄造後浴中に生成された TiC の Ti との含量であつたことが推定された。

鑄鉄浴を鑄込んだ後に生成される TiC がどのようにして、また如何なる段階で生成されたものであるかは、本実験の範囲では現在のところ不明であつてさらに将来の研究を要する。

なお、上記の砂型鑄造試片はいずれも完全な共晶黒鉛組織を有し、また急冷試片の顕微鏡組織は白鉄組織を呈しており両試片ともに TiC 結晶が散在していることを認めた。

IV. 総 括

以上の実験-1 および実験-2 の実験範囲の結果から、第 VII 報に S-H 鑄鉄浴中の Ti に関して熱力学的に考察したように、最高加熱温度 1450°C に保たれた S-H 鑄鉄浴中には Tofaute-Büttinghaus (Arch. Eisenhüttenw., 12 (1938) 33) の Fe-C-Ti 3 元素平衡状態図から推察される結果に反して固態の TiC が生じている事実が確かめられた。

(77) Mg 処理鑄鉄の黒鉛球状化によぼす諸元素の影響について

Influence of Various Elements on the Formation of Spheroidal Graphite in Cast Iron Treated with Magnesium

R. Ozaki, et alius.

京都大学工学部 工博 森 田 志 郎

〃 工〇尾 崎 良 平

不純物含有量のきわめて少ない木炭鉄を原料として金属 Mg を添加したる場合の鑄鉄の黒鉛球状化におよぼす不純物元素の影響については、すでに著者等が系統的に研究を行つて発展したが、それらの諸研究は Mg 処理後の鑄鉄中に残留するそれらの不純物含有量と Mg 含有量との関係、すなわち鑄鉄中黒鉛の完全球状化に要する残留 Mg の臨界量および不純物元素含有量によつて、その臨界量が如何に変化するかを明らかにしたものである。

Fig. 1 はあらかじめ残留 Mg 量約 0.04% にて完全に球状黒鉛鑄鉄となることを確めた不純物含有量のきわめて少い木炭鉄浴に諸種の元素をそれぞれ単独に添加して Mg 処理を施し、砂型に鑄造した場合のこれらの元素の含有量および残留 Mg 含有量との関係を示すもので、各曲線は完全球状黒鉛の生成する臨界線を示し、これらの線の右側が完全球状黒鉛の得られる範囲である。

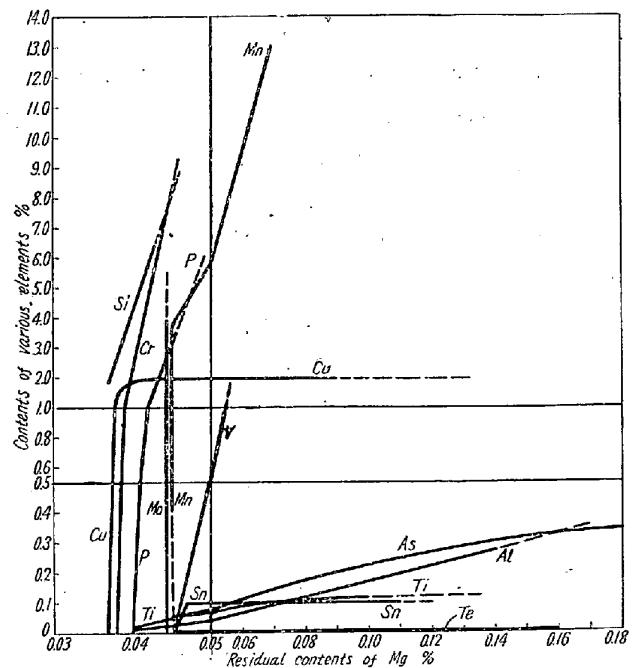


Fig. 1. Relations between critical contents of various elements and residual contents of Mg in perfect spheroidal graphite cast iron treated with metallic Mg.

Fig. 1 において、残留 Mg 量の軸に垂直な臨界線は原料鉄単味の場合にその黒鉛を完全に球状化するために必要な最低残留 Mg 量約 0.04% にてその元素含有量が増しても完全に黒鉛が球状化することを示し、その元素が黒鉛球状化に全く悪影響がなく、臨界線が垂直より右に傾くものはその元素含有量が増せば原料鉄単味の場合にその黒鉛に完全に球状化するために必要な最低残留 Mg 量約 0.04% では完全に黒鉛が球状化しないが、残留 Mg 量

が増せば黒鉛球状化が完全に行われることを示し、この垂直よりの傾きの大きいもの程球状化に対する悪影響が大きく、臨界線が残留 Mg 量の軸に平行となる場合は、その元素含有量以上では残留 Mg 量が多くとも全く黒鉛は完全には球状化しないことを示すものである。

Fig. 1 に S についての臨界線が示されていないのは元素 S 含有量の少いスエーデン鉄を用いると鑄鉄中の S は Mg の添加により著減するために、その他の諸元素に対する如き臨界線を実験的に決定し難いためである。したがって、S の影響を調べるために、S 0.020% のスエーデン鉄を単味で熔解し、フェロシリコンを添加して約 1.8% Si に調整した後、硫化鉄を添加して S を種々の割合に含有させた鑄鉄浴に、S を添加しない場合に黒鉛を完全に球状化させるに十分な Mg 量を添加して（黒鉛製ホスホライザーを用いて 0.8% Mg 添加）鑄造した場合およびさらに Mg 添加量を増した場合の結果は Table 1 に示すごとくである。これより黒鉛を完全に球状化するために必要な最低残留 Mg 量約 0.04% 以上に Mg が残留する場合は残留 S 量はいずれも約 0.015% 以下となり残留 Mg 量約 0.04% 以下においては残留 S 量が多くなることが認められる。Fig. 1 より Te, Ti, Sn, Al, As および Cu は黒鉛球状化を阻害する元素であり、Si, Mn, P, V, Cr および Mo は黒鉛球状化にほとんど影響しない元素であることが認められる。一方残留 Mg 量約 0.04% で完全球状黒鉛組織の得られる鑄鉄浴にこれらの球状化を阻害する諸元素の含有量を増して行き、それと全く同一の Mg の添加によつて次第に球状化の阻害される過程を顕微鏡組織的に考察すると大別して次のごとく元素により 2 種の過程を示すことが認められる。

(1) その添加量の増加にともない、析出する黒鉛粒が全体的にその形状が球状化不完全となり、次第に片状に変化する過程をとる黒鉛化阻害元素。

(2) その添加量の増加にともない、析出する黒鉛粒

が大部分は完全に球状化しているが、その間に不完全球状のものまたは片状のものが介在する状態となり、漸次球状黒鉛が減じて不完全球状黒鉛または片状黒鉛が増加する過程をとる黒鉛球状化阻害元素。

(1) の現象を示す元素は Ti であり、この元素の黒鉛球状化阻害作用は Mg 処理熔銑の凝固の初期より始まるのが考えられる。Ti を含有する国産の木炭銑浴および Ti 含有の少いスエーデン鉄に金属 Ti を添加させた浴に Mg 処理を行つた場合に、いずれも処理前の Ti 含有量が大なる程 Mg 処理後の Ti の減少が大であつて、Ti の減少が大なる程 C 量の減少が増す傾向がある。Mg と Ti とはほとんど結合しないと考えられることおよび含 Ti 鑄鉄浴における Ti は主として TiC の状態で存在していると考えられることから、Mg 処理による Ti の減少は熔銑中に残存懸濁する極微細な Ti-C 化合物が Mg の添加により凝集して浴面に分離することによるものであらうと考えられる。すなわちこの Ti-C 化合物の凝集過程において、ある程度の大いさになつたものが多数に浴中に懸濁して凝固時に鑄鉄浴の過冷をさまたげ、黒鉛球状化を阻害する。

(2) の現象を示す元素は Ti 以外の Te, Sn, Al, As および Cu であり、これら元素はそれぞれその含有量の少いときは凝固時の初期においては球状黒鉛の生成には影響を与えず、最後に凝固する部分すなわち結晶粒界近傍にてそれらの元素が偏析して濃度を大にした残液の凝固に際して、球状化の悪い黒鉛が析出し、その含有量の増加と共にその程度が大となり、球状化の悪い黒鉛量が増すものと考えられる。殊に凝固過程において黒鉛球状化阻害元素を多数含む液相が分離すると考えられるごとき元素においては、とくにこの現象がいちじるしく現われるものと考えられる。たとえば Cu については、その黒鉛球状化に影響を与える臨界量約 2% 以上では、凝固時に冷却過程では過冷のために微細な Cu が主成分と考えられる黄色の異相が析出しており、Cu 含有量

Table 1.

Sample No.	Before Mg addition S (%)	Mg addition (%)	After Mg addition and 0.4% Si-inoculation		Form of graphite obtained
			S (%)	Mg (%)	
7-10	(0.020)*	0.75	0.013	0.072	Spheroidal
7-11	(0.020)*	0.75	0.012	0.067	Spheroidal
7-30	0.049	0.8	0.016	0.029	Flaky, with spheroidal in the greater part
7-31	0.078	0.8	0.062	0.026	Flaky, with spheroidal, of no small
7-32	0.149	0.8	0.048	tr	Flaky
7-33	0.178	0.8	0.064	tr	Flaky
7-34	0.085	0.8&0.7	0.015	0.067	Spheroidal
7-35	0.090	0.8, 0.7&0.7	0.008	0.122	Spheroidal

Remarks: \* ( ) No addition of iron sulphide.

の増加にともなつてこの異相が増加して行き、凝固時に相当量この異相が存在する場合には熔銑の過冷が阻まれることが推察される。これらのことから凝固の進行にともなつて球状黒鉛は生成するが、最後の凝固部分に Cu が偏析してその部分の黒鉛球状化が悪くなり、さらに Cu 含有量の増加にともない上述の Cu が富む異相の析出により過冷が阻まれ凝固初期の黒鉛球状化も悪くなるに至るものであろうと推察される。なお Cu 約 2% 以上では Mg の歩留が良好となるが、これは Mg が Cu に富む液相に溶解するためでないかと考えられる。Sn についても同様の機構によつて球状化阻害作用を示すのであろうと推察される。

ほかの元素についても同様にこれらの微量含有では凝固の進行にともなつて球状黒鉛を生成し、最後の凝固部分に偏析濃縮し、球状化が悪くなるのであろう。

Fig. 1 に示すごとくこれらの黒鉛球状化に悪影響を与える元素の含有量が多いと残留 Mg 量が増せば球状化が良くなる現象は凝固の終期におけるこれらの偏析不純物の球状化阻害作用をより多量の Mg が中和するがごとく作用を与えるのではないかと推察される。

文 献

- 1) 沢村, 盛, 津田: 鉄と鋼, 42 (1956) 234
- 2) W. B. Sallitt: Foundry Tr. J. 57 (1937) 354

(78) 各種外国銑の化学成分と黒鉛球状化能について

Chemical Composition and Graphite Spheroidization of Imported Pig Irons

I. Aoki, et alius.

富士製鉄, 釜石製鉄所

理博○青木猪三雄・工 鳥取友治郎

I. 緒 言

熔鋳炉で吹製される銑鉄は使用原料銑石から種々な微量の特殊元素を随伴してくるが、これら特殊の微量元素は最近球状黒鉛銑鉄の発達やいわゆる銑鉄の遺伝性に関連して重要視されて来た。著者等もこの点から原料銑中の特殊元素含量の程度およびその影響等について種々研究を行つて来ている。

ここでは昨年来国内銑鉄の不足から各種の外国銑が輸入されて来た際に入手することの出来た各種の銑鉄について特殊元素含量の程度および Mg による黒鉛球状化能について比較検討したのでその結果を報告する。

II. 分析成分

各種銑鉄の分析成分は Table 1 に示すごとくである。

Table 1 からみられるごとく C 含量は特に低いブラジル銑と米国銑の 1 種を除いて、その他は 4% 前後の値を示す。Si はスウェーデン銑以外は比較的高い値のものが多く、Mn は米国銑の一部に高いものもあるがいずれも 1.0% 以下であつた。P はスウェーデン銑のごとく 0.03% 程度のものから米国銑の一部やブラジル銑のごとく 0.4% 程度含まれるものまであり、S は特に高いブラジル銑の 0.07% のもの以外はいずれも 0.045% 以下でありタイ銑のごとく 0.008% 程度のものもある。

次に 5 元素以外の特殊元素についてみるに 0.1% 以上含有される元素としては Ti, V, Cr, Cu, Ni であつて、このうち Ti は最も含有され易い元素であることがこの表からも推察される。V はチリー銑の 0.244% 以外のものは 0.1% 以下であり、Cr も米国銑の 2, 3 のものを除けば比較的少ない。Cu はタイ銑のものが特に含量大であつた。Ni は米国銑 A-2 の 0.146% を始め米国銑のものには高いものが多かつた。

0.01~0.1% 含有され得る元素としては As, Sn, Al

Table 1. Chemical composition of pig irons.

Source of pig irons	C	Si	Mn	P	S	Ti	V	Cr	Cu	As	Sn	Sb	Bi	Al	Pb	Ni
Kamaishi (Ductile)	4.18	1.54	0.30	0.090	0.022	0.072	0.004	0.007	0.041	0.010	0.013	tr	nil	0.010	0.002	0.006
Kamaishi (Foundry)	4.10	1.76	0.41	0.096	0.033	0.112	0.040	0.032	0.137	0.014	0.024	tr	"	0.020	0.003	0.010
Australian	4.00	1.66	0.65	0.031	0.018	0.022	0.005	tr	tr	0.026	tr	0.001	"	0.010	0.001 <sub>2</sub>	tr
Thai (Charcoal) No. 1	3.79	1.78	0.30	0.118	0.008	0.054	0.017	"	0.340	0.004	"	nil	"	"	0.001 <sub>0</sub>	"
" " No. 2	3.96	1.45	0.28	0.110	0.013	0.066	0.010	"	0.373	0.016	"	"	"	"	tr	"
USA A-1	3.85	1.69	0.26	0.365	0.035	0.068	0.007	0.068	0.09	0.013	0.006	"	"	0.044	nil	0.050
" A-2	3.90	2.23	0.13	0.443	0.008	0.143	0.077	0.225	0.15	0.010	0.009	tr	"	0.070	"	0.146
" A-3	4.05	1.75	0.99	0.119	0.029	0.230	0.082	0.071	0.17	0.005	0.007	nil	"	0.063	"	0.037
" A-4	4.00	1.82	0.85	0.149	0.034	0.058	0.011	0.013	0.10	0.008	0.006	tr	"	0.021	"	0.012
" A-5	3.85	1.38	0.99	0.405	0.042	0.085	0.013	0.015	0.06	0.007	0.006	nil	"	0.040	"	0.011
Chilean	3.90	1.51	0.40	0.243	0.034	0.062	0.244	0.013	0.04	0.010	0.012	tr	"	0.050	"	0.018
Swedish	4.09	0.93	0.37	0.028	0.014	0.006	0.020	0.003	0.04	0.008	0.007	"	"	0.010	tr	0.001
USA B-1	4.00	1.41	0.80	0.108	0.045	0.072	0.042	0.127	0.07	0.005	0.007	"	"	0.042	nil	0.045
" B-2	3.86	2.09	0.86	0.105	0.045	0.066	0.039	0.152	0.07	0.005	0.002	"	"	0.039	"	0.048
" B-3	3.95	1.88	1.00	0.100	0.038	0.097	0.050	0.071	0.08	0.008	0.002	"	"	0.050	"	0.045
" B-4	3.45	2.32	0.84	0.100	0.040	0.097	0.033	0.106	0.07	0.007	0.002	"	"	0.033	"	0.045
Brazilian	3.44	1.48	0.27	0.386	0.070	0.109	0.048	0.005	0.03	0.005	0.002	"	"	0.048	"	0.002