

ことがオーステナイトのマルテンサイト化を容易ならしめることを意味するものである。

一方、低温側にもわずかではあるが硬度硬化範囲が認められ、250°C で 15 h および 20 h 保持した場合においては鑄放硬度を凌駕している。この範囲は熱膨脹線図における異常膨脹の顕著な場合に該当し二次ペーナイト変態の影響によるものである。

### (3) 組織の変化

全試料について初めに Zephilan chrolide による light etching が、引続いて picral による dark etching が試みられた。前者は二次マルテンサイトを腐蝕せず、ペーナイトおよび焼戻マルテンサイトをよく検出せしめる方法で as-cast または light etch せるものと比較することによつて二次マルテンサイトの存在を知る

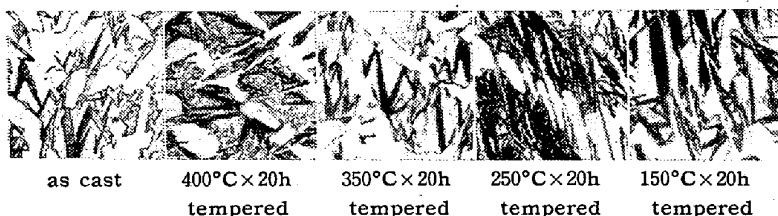


Photo. 1 Typical microstructures (picral etched)  $\times 100$  (2/5)

ことができる。その結果によれば、250°C および 300°C の 5 h 以上保持せる場合においてはあきらかにペーナイトの生成が認められ、一方、400°C 5 h 以上のマルテンサイト変態を示した試料のことごとくは生地中に微細な針状マルテンサイトが認められた。Photo. 1 に代表的な組織の変化を示す。

### IV. 結 言

Ni, Cr, Mo を含有せる白鑄鉄が低温焼鈍されるときの残留オーステナイトが加熱温度および保持時間に関係していかなる変化を示すものかが基本的に明確にされた。実際のロール胴冷硬部においては、オーステナイトの残留量もはるかに少なく、生地組織構成は複雑である。したがってロール実体の硬度変化は相当違つた結果をもたらすであろうが組織上の変化には本質的なかわりがないと考える。

## (21) 黒鉛球状化におよぼすジルコニウムの影響

(球状黒鉛鑄鉄の基礎的研究—第 27 報)

京都大学, 冶金学教室

工博 森田志郎・工〇倉井和彦・辻 幹男

### Influence of Zirconium on Formation of Spheroidal Graphite.

(Fundamental studies on spheroidal graphite cast iron.—Rep. 27)

Shirō Morita, Kazuhiko Kurai, Mikio Tsuji.

#### I. 緒 言

Mg 処理により球状黒鉛鑄鉄を製造する場合、Zr の黒鉛球状化におよぼす影響について従来発表された研究結果は比較的少ないが、例えば C. K. Donoho<sup>1)</sup> は Zr は黒鉛球状化を妨げると述べ、W. C. Jeffery<sup>2)</sup> は黒鉛球状化を阻害しないと述べている。C. H. Offenhauer & Collins<sup>3)</sup> は Si-Zr-Mg 合金のブリケットで Mg 処理を行ない Zr 0.03%, Mg 0.034% および Zr 0.15%, Mg 0.16% でいずれも片状黒鉛を混在し黒鉛球状化は不完全であり、Si-Zr-Mg 合金処理と Si-Mn-Zr 合金の接種を同時に行なつた場合、Zr 0.17%, Mg 0.079% で黒鉛は球状化すると述べている。これらの研究結果は必ずしも一致していないのみならず黒鉛の完全球状化と鑄鉄中に残留する Zr 量と Mg 量との相互関係を十分に明らかにしていない。本研究は純 Mg で不純物含有量の少ない鑄鉄浴を処理し黒鉛の完全球状化に要する残留 Mg の臨界量を求め、Zr 含有量によるその臨界量の変化を明らかにするとともに、Zr 含有にともなう基地組織の変化を明らかにする目的で行つた。

#### II. 実験材料

原料鉄は Table 1 に示すごとく不純物元素含有量の少ないスエーデン鉄を用い、Zr は Table 2 に示すごとく金属 Zr スポンジ (原子炉級, 99.5%以上) を、Si 量の調整および接種には 78.7% Si 含有のフェロシリコンを、Mg 処理には他元素の混入をさけるため金属 Mg を用いた。

#### III. 実験方法

試料熔製はあらかじめ約 1450°C に加熱されているクリプトル電気炉内の No. 3 黒鉛坩堝に原料鉄約 450 g を装入熔解し、熔銑温度が約 1450°C に達した時フェロシリコンを加えて Si 量を約 1.8% に調整し、約 12mn 後に約 1450°C で金属 Zr をそのままの形かまたはこれ

Table 1. Chemical composition of Swedish pig iron (%)

|                    | C     | Si    | Mn    | P     | S     | V     | Cr    | Al    | Ti    |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Swedish pig iron E | 4.35  | 1.33  | 0.63  | 0.021 | 0.016 | 0.006 | 0.004 | 0.004 | 0.022 |
| Swedish pig iron B | 4.21  | 1.05  | 0.549 | 0.026 | 0.014 | 0.004 | 0.005 | 0.008 | 0.009 |
|                    | Mo    | Cu    | As    | Sn    | W     | Co    | B     | Zr    |       |
| Swedish pig iron E | 0.006 | Nil   | 0.006 | 0.027 | 0.007 | Nil   | Nil   | Nil   |       |
| Swedish pig iron B | 0.010 | 0.017 | 0.039 | 0.005 | —     | —     | —     | Nil   |       |

Table 2. Chemical composition of zirconium sponge (p. p. m)

| C | Si | Mn | V   | Cr  | Al | Ti  | Co | B   | Fe  | Ni  | Pb  | Mg | Hf | O   | N  | Cl  |
|---|----|----|-----|-----|----|-----|----|-----|-----|-----|-----|----|----|-----|----|-----|
| — | 40 | 27 | <30 | 187 | 60 | <30 | <5 | 0.4 | 938 | <30 | <30 | —  | 88 | 950 | 21 | 365 |

を還元鉄粉と混じてプレスしたブリケットの形で黒鉛製ホスホライザーに入れて熔湯中に浸漬し、Zr を添加熔解し、約 5 mn 後約 1400°C で金属 Mg 0.5~0.9% を容れた黒鉛製ホスホライザーで 1~2 回 Mg 処理を行ない、約 2 mn 保持後 0.4% Si に相当する -28~+35 メッシュのフェロシリコンで接種し、約 1 mn 保持後約 1350°C で約 500°C 加熱砂型に鑄造して 2 cmφ×7 cm の試料を作成し、同時に厚さ約 2 mm の分析試料および 5 mmφ の Mg 分光分析試料をいずれも金型に鑄造した。上記の砂型鑄造試料は底部より約 2 cm の破断面について顕微鏡検査を行なった。熔製試料の Zr 含有量は nil ~0.552% 範囲のものである。

#### IV. 実験結果

スエーデン鉄 E にフェロシリコンのみを添加した約 1.8% Si の熔鉄を Mg 処理した場合、残留 Mg 量 0.027% で片状黒鉛が混在して黒鉛球状化は不完全であるが残留 Mg 量 0.036% 以上で黒鉛は完全に球状化し、スエーデン鉄 B では残留 Mg 量 0.043% 以上では黒鉛は完全に球状化することが認められた。これらの原料鉄を用いて Zr および Mg 添加量を種々変えた試料の黒鉛球状化の程度を、残留 Zr 量および残留 Mg 量とに関して示すと Fig. 1 のごとくである。残留 Zr 量 0.0164% および 0.0233% ではそれぞれ残留 Mg 量 0.054% および 0.090% で黒鉛は完全球状であつて、残留 Zr 量 0.0256% では残留 Mg 量 0.078% でほとんど完全球状黒鉛組織が得られるが、きわめてわずかではあるが擬片状ないし塊状黒鉛の存在が認められる。Zr 量 0.044%, Mg 量 0.062% では輪廓がややくずれた球状黒鉛の中に倍率 100 で認められる程度の擬片状または塊状黒鉛が混在し黒鉛球状化は不完全となり、Zr 量 0.044~0.248%, Mg 量 0.050

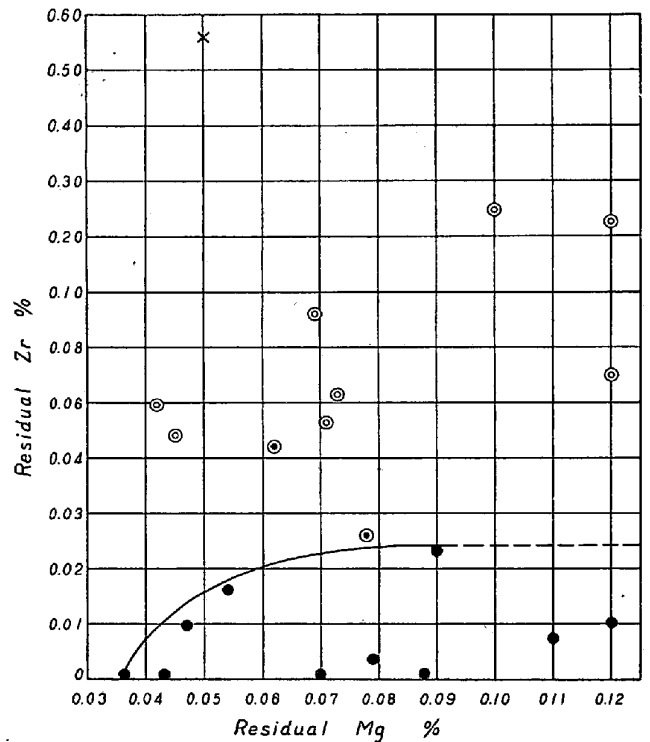


Fig. 1. The influence of residual contents of zirconium and magnesium on the graphite form in cast irons treated with pure magnesium.

● All graphite nodules are perfectly spheroidal; ⊙ nearly all graphite nodules are spheroidal and a little quasi-flake graphite is mixed; ⊗ spheroidal graphite + quasi-flake graphite; × flaky graphite.

%~0.12% の範囲では Zr 量の増すに伴ない倍率 100 で認められる擬片状ないし塊状黒鉛はその数を漸増し球状黒鉛も漸次型がくずれて行く傾向を示し、残留 Zr 量 0.063%, Mg 量 0.073% の試料でもほとんど大部分は

球状黒鉛であるが、残留 Zr 量 0.092%, 残留 Mg 量 0.069% では黒鉛球状化程度が相当不良となり、残留 Zr 0.248%, 残留 Mg 量 0.10% でも球状黒鉛の数が著減して大部分が擬片状または片状黒鉛となる。残留 Zr 0.552%, 残留 Mg 0.050% では黒鉛のほとんど大部分が比較的短い片状黒鉛となり黒鉛球状化がいちじるしく阻害されることが認められた。これらの結果より Fig. 1 に示すごとく完全球状黒鉛の分野と不完全球状黒鉛の分野との間に臨界線がえられたが、この臨界線は Mg 処理後の残留 Zr 量に対して黒鉛を完全球状化させるに必要な残留 Mg 量を示すものと考えられる。なおこの場合ほとんど完全球状黒鉛組織であるが、倍率 100 程度で組織を調べて、わずかに擬片状ないし塊状黒鉛の存在するものはいずれも不完全球状黒鉛として取扱った。すなわち Zr の黒鉛球状化阻害作用は約 0.025% 含有付近であろうと推定され、残留 Mg 量が増加しても黒鉛完全球状化に対する Zr 臨界量は増加しないであろうと推定される。

基地組織：本実験試料の成分では Zr 含有量 0.063% で牛眼組織のフェライト環はやや増大し、Zr 含有量 0.248% までは Zr 含有量増加にともないフェライト環は漸次増大するが、Zr 含有量 0.552% では片状黒鉛の周囲のフェライト部はかなり増大していることが認められた。これより Zr 量約 0.06% 付近よりきわめてわずかなではあるが Zr の黒鉛化促進作用が認められた。

#### 文 献

- 1) C. K. Donoho: *Am. Foundryman*, **16** (1949) No. 2 p. 30; 飯高一郎, 球状黒鉛鑄鉄の研究 (1952) p. 51 参照
- 2) W. C. Jeffery: *Am. Foundryman*, **16** (1949) No. 6 p. 68; 飯高一郎, 球状黒鉛鑄鉄の研究 (1952) p. 51 参照
- 3) C. M. Offenhauer & Collins: *Trans. Can. Inst. Min. Met.* **52** (1949) 155; "Boron, Calcium, Columbium & Zirconium in Iron Steel" (1957) John Wiley & Sons, Inc. p. 486 参照

## (22) 鑄鉄の硫化腐蝕について

早稲田大学 塩沢正一・○中井 弘

東京発動機 竹内康夫

### On the Sulphurization of Cast Iron.

Masakazu Shiozawa, Hiroshi Nakai.

Yasuo Takeuchi.

#### I. 緒 言

硫黄化合物を含有する高温ガスによる腐蝕は化学工業では無視できない問題である。とくに二硫化炭素製造あるいは硫黄蒸留などの濃厚高温の硫黄ガスを使用する工業においては、その使用金属は消耗品とみなされている。したがって高級な金属は使用せられず、普通の場合鑄鉄あるいはこれに合金元素を少量添加せられたものが使用せられる。そこで本実験では普通鑄鉄の高温硫黄ガスによる腐蝕をとりあげて基礎的な研究を行なった。

#### II. 試料および実験方法

試料はキュボラまたは高周波電気炉熔解により乾燥砂型に鑄込んだ鑄鉄を使用した。その化学組成をつぎに示す。

硫化試験には 10×10×10mm の立方体の試料を作製し、表面をエメリー紙 1-0 番まで研磨して使用した。硫化試験は試料を H<sub>2</sub>S ガス気流中で一定温度において一定時間腐蝕せしめ、その腐蝕増量を硫化量として行なった。H<sub>2</sub>S ガス流量は 5~6l/10h である。

#### III. 硫化温度の影響

硫化温度を 100~1000°C の範囲内で変化せしめ試験時間 10h 一定で試験を行なった。その結果は Fig. 1 のごとくである。そこで硫化速度恒数 K を算出し、これと温度との関係を見ると指数曲線で、恒数の対数と温度の逆数との関係を図示して直線が得られた。すなわち指数的法則  $K = A \cdot e^{-Q/RT}$  が成立する。図より各恒数を算出すると次式が得られた。  $K = 2 \cdot 1 \cdot e^{-33500/RT}$

#### IV. 硫化時間の影響

加熱時間を 0~16h の範囲内で変化せしめ試験温度

Table 1. Composition of cast iron.

| Experiment                     |    | C%        | Si%       | Mn%       | P%    | S%    |
|--------------------------------|----|-----------|-----------|-----------|-------|-------|
| Effect of temperature and time |    | 3.38      | 1.94      | 0.37      | 0.26  | 0.09  |
| Effect of structure            |    | 3.06      | 1.65      | 0.89      | 0.28  | 0.11  |
| Effect of composition          | C  | 2.53~4.07 | 0.24      | 0.50      | 0.019 | 0.028 |
|                                | Si | 3.21      | 0.60~2.63 | 0.49      | —     | —     |
|                                | Mn | 3.41      | 1.28      | 0.52~1.49 | —     | —     |