

Table 3. Effect of structure.

Temperature (°C)	Marks	Sulphidation rate (g/dm <sup>2</sup> )
900	White Gray	12.70 12.34
500	White Gray	2.20 2.04

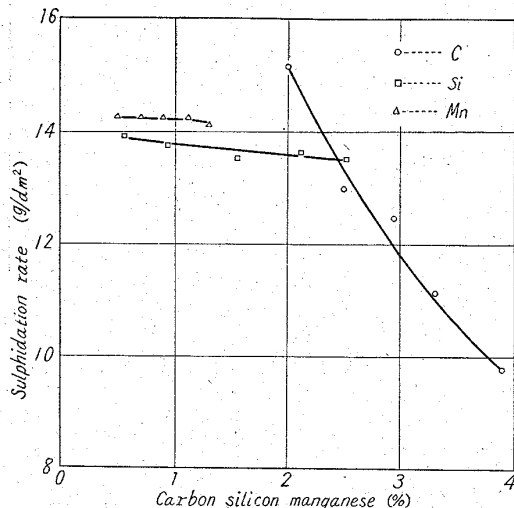


Fig. 3. Relation between cast iron components and sulphidation rate.

が認められなかった。

腐食後の試料の組織は、500°Cにおいてはともに試験の組織と変化なく、900°Cにおいて試験したものはいずれも黒鉛化がすすんでいた。すなわち鑄鉄の腐食量は組織の影響をあまりうけないようである。

#### VII. 成分の影響

炭素——鋼に加炭してC 2.0~4.0%の試料 C-4 を作製した。900°C、10hの腐食試験の結果は、C量につれて鑄鉄の腐食量が減少し、他のS系ガスと異なつた結果を示した。

珪素——鋼に加炭し、純Siを加えてSi 0.5~2.5%の試料 C-5 を作製した。試験の結果では腐食量はSi量によつてわずかに減少しているが、この程度の量のSiはほとんど腐食量に影響を与えないようである。

マンガン——鋼にC、SiおよびFe-Mnを添加してMn 0.5~1.5%の試料 C-6 を作製したが、腐食試験の結果はMnが腐食量に影響しないことを示した。

#### VIII. 結 言

鑄鉄の高温度におけるCS<sub>2</sub>蒸気による腐食について実験し、つぎのごとき結論をえた。

(1) 腐食生成物はpyrrhotite Fe<sub>1-x</sub>Sで外層部にはMn以外の成分元素はほとんど拡散していない。

(2) 腐食時間と腐食量との間には拋物線法則が成立する。

(3) 腐食温度と腐食量との間には指數的法則が成立する。

(4) 鑄鉄の組織は腐食量にはほとんど影響を与えない。

(5) 鑄鉄成分中Cは腐食量を減少し、Si、Mnはほとんど影響を与えない。

669,13:669,296:669,7825/296  
(56) 鑄鉄におよぼすZrの影響

日立製作所笠戸工場 62236

小材 英敏・○山本啓太郎

#### Effect of Zr Addition on Cast Iron.

Hidetoshi KOZAI and Keitaroo YAMAMOTO.

#### I. 緒 言 1/3/10~13/12

鉄鋼に発生する気泡、ヒケ巣および材質の劣化が溶湯に含まれるガスおよび介在物に起因することはすでに知られているところである。この防止策として最近真空溶解、真空鑄造あるいは強制脱酸剤の添加による脱ガス処理が採用されつつあるが、前二者は真空設備などの経費などの点で問題があるので、一方においてTiあるいはZrなどの強力脱酸剤の添加による溶湯処理が試みられている。特にZrは鉄鋼に対する強力な脱酸、脱窒および脱硫剤として注目されており炭素鋼に添加して良好な結果を得た報告は多数みられる。しかし一般にZr合金の溶融点が高いため鑄鉄に応用した例は比較的少なく、また研究者によつてもその結果はかならずしも一致していない。筆者らは鑄鉄の品質改善の一手段としてキユボラ溶湯にSi-Zr母合金を0.6%まで添加した場合の材質ならびに脱ガス効果について調査した。

#### II. 試料採取ならびに実験方法

##### 1. 試料採取

3t酸性キユボラで溶解し、出湯後取鍋鎮静を行なつた4チャージの各溶湯を、あらかじめ用意した容量15kgの小杓子にそれぞれ分取し、その中へZrの計算量が0.05%、0.1%、0.3%および0.6%になるごとくSi-Zr粉末(Zr=44.44%、Si=47.14%、Fe=4.75%、その他=3.27)をホスホライザーで挿入し、しかる後用意してある各種鑄型に注湯して試験片を採取した。すなわち引張および抗折用鑄型としては、試料寸法が30φ×200mm、30φ×450mmの乾燥砂型を使用し、ガス分析試料用鑄型は5φ×60mmの金型を用いた。Table 1に各溶湯の化学成分を示す。

##### 2. 実験方法

引張試験および抗折試験は前述の乾燥砂型に鑄込んだ丸棒からJIS 8 C号引張試験片およびC号抗折試験片を作製し、100tアムスラー試験機によつて抗張力、抗折力および撓みを測定した。またブリネル硬度を測定すると同時に金属組織の変化についても観察した。

Table 1. Chemical composition of of cast iron.

Charge No.	Composition (%)				
	T. C	Si	Mn	P	S
1	3.00	1.47	0.74	0.102	0.082
2	3.17	1.60	0.87	0.065	0.097
3	3.60	1.99	0.49	0.173	0.070
4	3.37	2.16	0.62	0.226	0.131

ガス分析は 5φ×60 の白銑試料から約 1g の試験片を採取し、エメリーペーパーで 05 番まで仕上げ、しかる後真空抽出法により 1550°C で 10mn 間ガスを抽出し、酸素、窒素および水素量を求めた。

その他渦巻方式によつて 1400°C における流動試験を行ない、また化学分析により塊硫効果も調査した。

III. 実験結果および考察

1. 金属組織におよぼす Zr の影響

前記の Table 1 に示す各素材および Zr を 0.05~0.6% 添加した場合の各試料について金属顕微鏡で組織を観察した。その結果 Zr を 0.05~0.1% 添加したものは素材の片状黒鉛が幾分共晶型へと変化しており、かつ微細化されているが、Zr を 0.3~0.6% 添加したものは黒鉛はふたたび粗大化して棒状となり、基地のフェライト量も増加していることが認められた。本実験では Zr 合金として Si-Zr 合金を使用しているため組織変化を Zr 単独のものとして取扱うことは許されず当然共存する Si も併せ考えなければならぬが、Zr 0.05~0.1% 添加による黒鉛の微細化は Si の作用では説明できずこの場合は Zr による影響と思われる。

2. 機械的性質におよぼす Zr の影響

抗張力、抗折力は何れの鑄鉄の場合も Zr 添加量が 0.05% 付近で最高値を示すが、その増加率は約 7~10% にすぎない、0.1% Zr 添加では若干低下するがなお Zr 無添加の鑄鉄に比較すればやや高い値を示している。Zr の添加量をさらに増加し 0.3~0.6% とすれば逆に無添加のものより 6~9% 低い値を示した。

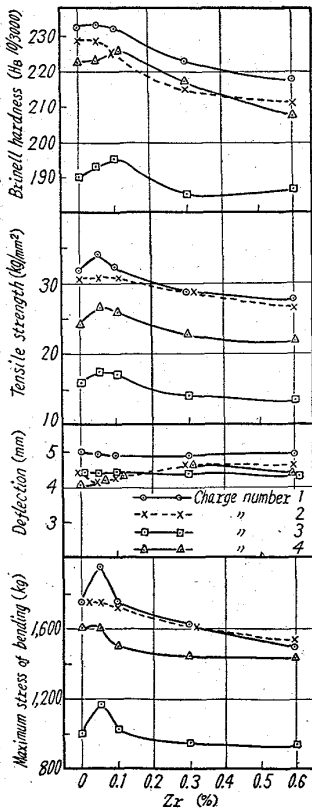


Fig. 1. Effect of Zr on mechanical properties of the cast iron.

撓み、硬度は Zr 量が 0.1% まではほとんど変化しないが 0.3~0.6% で撓みはやや増加し、硬度は急激な減少を来した。Fig. 1 に各種機械試験の結果を一括して示す

Zr 添加による機械的性質の変化は、前述の黒鉛形状の変遷と全く同一経過をたどり、微細な黒鉛を析出する 0.05% Zr 添加の鑄鉄が強度および靱性とも最も良好な結果を示し、Zr の効果が明瞭に表われている。それに反し 0.3~0.6% Zr 添加による強度の低下は Zr 合金に共存する Si 歩留の増大による影響と考えられる。

3. 脱ガスにおよぼす Zr の影響

真空抽出法によつてガス分析を行なつた結果では Zr 添加量が 0.05~0.1% までは脱酸、脱窒効果は何れも明瞭でないが

0.3~0.6% Zr を添加した場合には脱窒作用は若干認められるが、脱酸効果は期待した程ではなかつた。CHIPMAN は Fe-O-Zr および Fe-N-Zr 両系の自由エネルギーをそれぞれ

$$\Delta F^{\circ}_{ZrO_2} = -189,000 + 55 \cdot 2T \dots\dots\dots (1)$$

$$\Delta F^{\circ}_{ZrN} = -77,280 + 29 \cdot 18T \dots\dots\dots (2)$$

で与えている。今本実験における Zr の添加量を (1), (2) 式によつて誘導される平衡式に代入し、1400°C における計算値と実測値を比較すれば Fig. 2 のごとくなる。

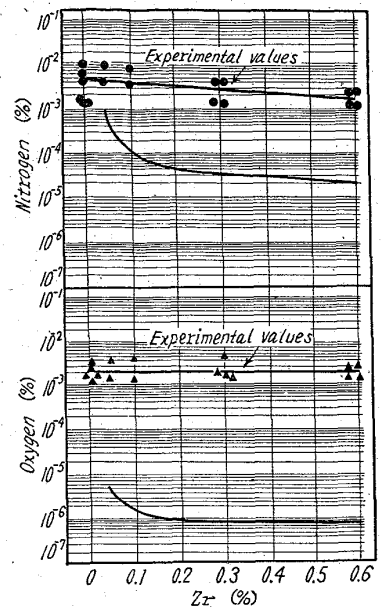


Fig. 2. Difference between experimental values and Chipman's equilibrium value.

とくなる。鑄鉄のごとく、C, Si 濃度の高い溶湯では純鉄の場合と異なつて酸素、窒素の実測値は平衡曲線よりいちじるしく偏位し、とくに酸素においてはそれがはなはだしい。鑄鉄中では酸素は FeO のごとく遊離状態のものはきわめて少く大部分が特殊な cluster を形成しているといわれており、これらの脱酸は Zr のごとき強力脱酸剤を用いてもなおかつ困難なことが推定される。これは Zr の添加方法の功拙にもよるが、鑄鉄ではその中に存在する C, Si などの量によつて酸素の活量がいちじるしく低下しているためと考えられる。しかしながら前述のごとく黒鉛の微細化あるいは流動性の向上など良好な結果が得られたことから考えて Zr 添力の効果はあるものと思われる。

次に鑄鉄中の窒素も炭素鋼とは異なつた活量を示し特殊な cluster を作ると思われるが Zr による脱窒効果の比較的良好なことから考えて、窒素の cluster の結合力は酸素程強固なものではないと思われる。

4. 流動性におよぼす Zr の影響

溶番 No. 1 および No. 2 の両鑄鉄について渦巻法に 1400°C における流動試験を行なつた。その結果を Fig. 3 に示す。

両鑄鉄とも Zr 量が 0.1% 付近で流動性はいちじるしく向上し無添加のものより約 30~50% 流長を増加した。Zr 量がさら

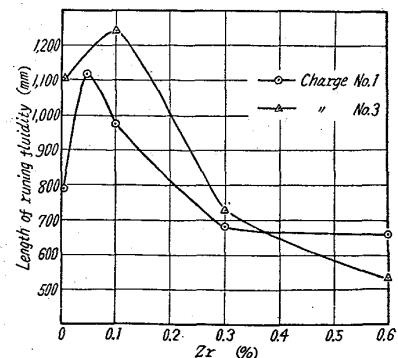


Fig. 3. Influence of Zr addition on the fluidity.

に増加し 0.3~0.6% になると流動性は逆に低下した。流動性が溶湯中のガスおよび介在物と密接な関係があり、このことから考えて Zr 0.1% 附近ではガス分析には明瞭にあらわれなかつたがガス量の減少を来したものである。Zr 量が多い場合には生成した介在物が多く、溶湯からの離脱が困難なため流動性を阻害したものとおもわれる。

IV. 結 言

以上取鍋溶湯に Zr を 0.6% まで添加し諸実験を行なつた結果を要約すると次のようである。

- (1) 抗張力、抗折力は Zr 添加量が 0.05% で最高値を示し、Zr 無添加の鑄鉄より約 7~10% 高い値を得た。しかしながら Zr 量が 0.3% 以上では抗張力、抗折力いずれも低下した。
- (2) Zr 添加による脱窒効果は若干認められるが、脱酸作用は期待した程の効果は得られなかつたが、Zr 0.05~0.1% 添加によつて黒鉛の微細化、流動性の向上などから考えて脱酸効果も若干あるものと推定される。
- (3) 黒鉛の微細化現象と流動性の向上は Zr 0.05~0.1% 添加で明らかに認められた。

変形の状態は鑄型の重直断面では、長辺側が内側に突出して“つづみ状”を呈し、水平断面では“ひょうたん状”である弊社で3トン級の扁平鑄型に何等の対策を施さないうでダクタイル化し、その変形状態を測定した結果を示すと Fig. 1 のごとくである。使用回数31回で型入となつたもので変形量の最大は、底部から700mm 高さの長辺に起こり、その位置で、短径は17mm 小さく長径は逆に3mm 大きく変形している。鋼塊は鑄型の内面形状によく似た“つづみ状”鋼塊となつて、冷却収縮した後においてもなお型抜が出来ない場合が起こる。この程度は鑄型の扁平度、鋼塊の高さ、鋼種や、型抜の時間、鑄型の材質によつても相当変化するが、一般に扁平度が大きい程、型抜時間が長い程、使用頻度の大きなる程、材質が強靱である程度形量は大きい。含有炭素量が低くかつ基地のフェリチックな材質は、その応力-歪曲線が、鑄鋼のそれとよく似ているので、変形もいちじるしいことがわかつた。

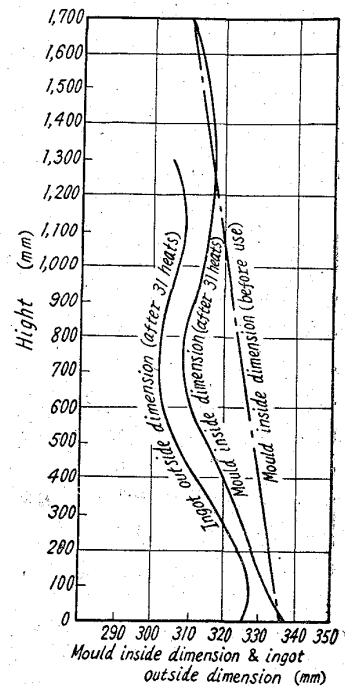


Fig. 1. Deformation of a 3t slab mould of ductile cast iron after 31 heats service.

III. 変形のマカニズム  
ダクタイル鑄鉄の変形のマカニズムは、ダクタイルの伸びが普通鑄鉄の伸びの数倍以上もあることや、高温における機械的性質から説明できる。基地のフェリチックなもの程変形量が大きいこと、および変形量の20~50mm に対し、成長量は 0.2~0.3% (1~2mm) 迄であることからの変形のマカニズムを、成長で説明することは

Fig. 2. Tensile strength-temperature diagrams with various materials. The graph plots Tensile strength (kg/mm<sup>2</sup>) on the y-axis (0 to 60) against Temperature (°C) on the x-axis (0 to 700). Four curves are shown: 'Wild steel' (highest strength), 'Cast steel' (second highest), 'Ductile cast iron for ingot moulds' (third highest), and 'Cast iron for ingot moulds' (lowest strength). The ductile cast iron curve shows a peak around 300°C and then a gradual decline.

Fig. 2. Tensile strength-temperature diagrams with various materials.

669,131,7:621,746,393:620,192,5:539,37

(57) ダクタイル鑄鉄製鑄型の変形

防止法

久保田鉄工

工博 山下 章・尼木 敏雄  
常田 修・長崎 克海

Prevention against Deformation of Ingot Moulds of Ductile Cast Iron.

Dr. Akira YAMASHITA, Toshio AMAKI, Osamu TSUNEDA and Katsumi NAGASAKI.

I. 結 言

ダクタイル鑄鉄は、機械的性質においては鑄鋼にも匹敵する強靱性を有し、耐熱性や耐成長性においても普通鑄鉄より相当優れている材質である。故に急熱急冷にもよく耐え、鋼塊用鑄型材質としてもきわめて優れていることが次第に明らかになつてきた。

二本立鑄型や角型、丸型および菊型鑄型においては、従来からの普通鑄鉄製のものより、ダクタイル鑄鉄製の鑄型の方が、鑄型の使用回数が高く、約 1.4~2.2 位の性能を示しつつあることも、次第にみとめられてきている。しかしながら、扁平型鑄型に対して、ダクタイル鑄鉄を実用化した事例は、数が少なく、ほとんどが鑄型の変形によつて使用に耐えなくなつてきている。諸外国でも、現在なお変形のいちじるしいために実用化の遅れている現状である。弊社では、全国鑄型需要の半分以上を占める扁平鑄型のダクタイル化の研究に着手し、実用上差し支えない程度に変形を抑制し得る方法を見出したので以下にその概要をのべる。

II. 変形量の実測例

形状や材質に特別の考慮を払わないで鑄造したダクタイル鑄鉄製鑄型は、低い使用回数で変形し、型抜き不能となるが、これは鑄鋼製鑄型が変形したのと同様である。