

鑄鉄の黒鉛組織におよぼす酸素の影響について

田 中 義 勝 *

The Effect of Oxygen on the Graphite-Structure of Cast Iron

YOSHIKATSU TANAKA

要 旨

鑄鉄が溶融状態にあるときに含有されている酸素が凝固してからの黒鉛組織や素地組織におよぼす影響を普通成分鑄鉄を用いて実験した。酸素富化には Fe_2O_3 を添加して処理し、これを添加しないものと比較して酸素含有量との関係を定量的に検討した。

Synopsis

The effect of oxygen contained in the molten cast iron on the solidified graphite and the matrix structure was examined.

The normal cast iron was melted with Fe_2O_3 at various ratios in a Kryptol-furnace, and the structure of each product was compared quantitatively with the melt no Fe_2O_3 added to.

I 結 言

鑄鉄中に含有される酸素が黒鉛組織や素地組織におよぼす影響については従来いろいろの研究報告が出されている^{1, 2, 3, 4)}。また鑄造工学の面からも鑄巣^{5, 6)}や流動性⁷⁾についてその影響が研究されている。しかし酸素分析試料採取方法などの僅かな相違によって分析値が大きく異なること、正確な酸素分析が容易でないことなどのために、鑄鉄中の酸素量とこれら諸性質との関係について定量的な一致した見解が得られるまでには至っておらず、またどのような理由により黒鉛組織が酸素の影響を受けるのかという点についても定説がない。最近では溶鋼中の酸素分析において信頼性

のある試料採取法・分析法が研究され実用の域に達している。この方法は溶鉄に対しても準用出来ることから、酸素と鑄鉄の諸性質との定量的な検討も可能となってきた。本実験は普通成分鑄鉄を用い Fe_2O_3 添加により酸素量を、非酸化・弱酸化・強酸化の三段階に変化させて、酸素量と黒鉛組織・素地組織・チル化傾向との関係について検討を行なったものである。

II 実験方法

1 溶解母材

主材料として普通鑄物用鑄鉄、C・Si調節用として軟鋼を用いた。その化学成分を第1表に示す。

第1表 溶解母材の化学成分(%)

母 材 No.	C	Si	Mn	P	S
I	4.02	1.51	0.35	0.225	0.077
II	3.75	2.12	0.42	0.153	0.048
III	0.44	0.58	0.60	0.018	0.009

2 溶解および鑄造

溶解炉として木炭粒を抵抗体としたクリプトル電気炉を使用し、内径 75mm、高さ 150mm のアルミナ製ルッポを用いて溶解した。溶解重量は 1.5kg である。

温度測定は石英保護管を用いた白金—白金ロジウム熱電対を使用して行なった。

溶解条件を、非酸化・弱酸化・強酸化の三種類に変化させ、いずれも 3.80% C・1.80% Si ($\text{Sc} \approx 1.0$) の

目標成分となるように母材Ⅰ，母材Ⅱを配合して行なった。これを各々Ａ・Ｂ・Ｃシリーズと呼ぶことにする。

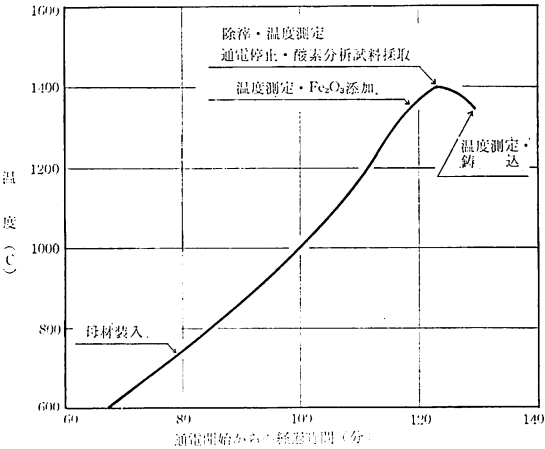
すなわちＡシリーズは酸化処理を行わず，Ｂシリーズは Fe_2O_3 を溶解重量の3.5%添加し，Ｃシリーズは Fe_2O_3 を8%添加した。

最高溶解温度は1400℃を目標とし，目標温度より約50℃低い時に Fe_2O_3 を添加し，酸素富化が完了する時に最高温度になるように供給電力を調節した。 Fe_2O_3 を添加してから5～7分後に酸素富化が完了したものと見なし，除滓・温度測定・酸素分析試料採取を行ない，ルツボを炉から抜き出し，所定温度になるのを待って鑄込んだ。この溶解法の概要を第1図に示す。

鑄込温度は1350℃とし，巾30mm・厚さ10mm・長さ300mmで中程から先端へ向って厚さを薄くしたクサビ型のチル試験片用生砂型に鑄込んだ。その湯口部(20mmφ)の同一部分を各々組織観察試料とした。鑄物砂の水分は12%(±1%)とした。

Ａシリーズの場合も Fe_2O_3 を添加しない点を除けば他はＢ・Ｃシリーズと全く同様な条件になるように注意した。

また酸素富化処理によりＣ・Siが共に目標成分より



第1図 溶解法の概要

減少するのでこれとの比較のために母材Ⅰ・母材Ⅲを配合してＣ・SiがＢ・Ｃ各シリーズの鑄込成分と各々一致するような非酸化溶解も行なった。これを各々SB・SCシリーズと呼ぶことにする。この場合も母材配合を変えた点以外はＡ・Ｂ・Ｃシリーズと全く同様である。いずれの溶解においても接種の影響を考えてFe-Si添加は行なわなかった。

各試料の溶解条件を第2表に示す。

第2表 溶解条件

試料シリーズ名		Aシリーズ	Bシリーズ	SBシリーズ	Cシリーズ	SCシリーズ
母材配合量(kg)		I；0.7 II；0.8	I；0.7 II；0.8	I；1.1 II；0.3 III；0.1	I；0.7 II；0.8	I；1.3 III；0.2
Fe ₂ O ₃ 添加量(%)		0	3.5	0	8	0
溶解温度(℃)		1405±45	1405±55	1455±5	1410±60	1460±10
铸込温度(℃)		1330±10	1335±5	1370±0	1340±30	1385±5
配合計算値	C (%)	3.86	3.86	3.73	3.86	3.54
	Si (%)	1.82	1.82	1.57	1.82	1.38
	C+Si (%)	5.68	5.68	5.30	5.68	4.92
溶解回数		2	3	2	3	2

3 酸素富化法

酸素富化は Fe_2O_3 の熱分解による拡散性酸素による方法を用いた。すなわち Fe_2O_3 粉末に粘結剤としてコーンスターチを10%加え，約1gの球形にして自然乾燥後400～500℃で30分間焼結したものを溶湯に添加

した。球形に成形したのは予備実験において Fe_2O_3 を粉末のまま添加すれば飛散損失が見られたのでこの点を考慮したためである。

酸素を溶湯に吹き込む方法も行なってみたが富化の程度が不確実で一致した結果が得られなかった。

4 分析試料採取法および分析法

酸素分析試料は医療用注射器にゴム管で内径3～4mmの石英管を接続し、石英管の先端を溶湯内へ入れ湯面から10～20mm内部の溶湯を5～10g吸い上げ、凝固後直ちに水銀中で急冷する方法により採取した。これによりすべて白鉄試料が得られた。鋳鉄は灰鉄試料である場合には信頼性のある分析値は得難いが白鉄試料からは信頼性のある分析値が得られるとされている^{8, 9, 10)}。また真空採取法により採取するときの放出酸素は殆ど認められないとされているので^{8, 9, 10)}、この吸い上げ急冷法で完全な酸素分析試料が得られると考える。分析法はアルゴン送気溶融電導度式酸素分析装置により行なった。この方法は操作が容易であり、かつ真空溶融法に劣らない精度を有するとされて

いる¹¹⁾。

C・Si分析は湯口部より採取した試料により行なった。

Mn・P・Sは溶解条件から考えて変化がないものとして分析しなかった。

Ⅲ 実験結果および考察

1 チル試験結果について

各々の溶解試料についてチル試験片を小さく破断しその断面を肉眼観察して白鉄部・斑鉄部・灰鉄部の境界を調べ、その結果を試験片実物大図面に写し取った図より白鉄部面積・斑鉄部面積・灰鉄部面積の試験片全平面積に対する百分率を求めた。これを化学成分分析値とともに第3表に示す。

第 3 表 各 試 料 の 溶 解 結 果

試料シリーズ名		Aシリーズ	Bシリーズ	SBシリーズ	Cシリーズ	SCシリーズ
分 析 値	C (%)	3.70±0.01	3.58 ^{+0.15} _{-0.12}	3.54±0.04	3.59 ^{+0.08} _{-0.06}	3.29±0.02
	Si (%)	1.85±0.03	1.54 ^{+0.17} _{-0.15}	1.60±0.04	0.97 ^{+0.16} _{-0.27}	1.42±0.06
	C+Si (%)	5.55±0.04	5.13±0.04	5.14±0.08	4.57 ^{+0.23} _{-0.34}	4.71±0.04
	O ₂ (PPM)	8 ± 0	53 ⁺ ₂₄ 23	6 ± 1	84 ⁺ ₃₃ 56	18 ± 8
チ ル 試 験 結 果	白鉄部 (%)	0	14 ⁺ ₁₆ 10	3 ± 1	65 ⁺ ₂₅ 31	9 ± 6
	斑鉄部 (%)	2 ± 2	29 ⁺ ₄₁ 22	5 ± 0	27 ⁺ ₁₃ 17	14 ± 6
	灰鉄部 (%)	98 ± 2	57 ⁺ ₃₂ 57	92 ± 1	8 ⁺ ₉ 0	77 ± 13

この結果からわかることは

1) Fe₂O₃添加により溶湯中の酸素は増加すること。しかしその値は一定した値を示さず、酸素富化の程度が強くなるにつれてその偏差も大きくなること。

2) 母材配合を同じにしてもFe₂O₃添加によりC・Si%が減少してバラツキが出てくること。特に酸素富化の程度が強くなるにつれて減少が著しくなり、平均との偏差も大きくなること。

3) Fe₂O₃添加により白鉄化しやすくなること。

2)については当然予想出来ることでFe₂O₃を溶湯に添加した場合Fe₂O₃は溶湯の高温のために熔融スラグ状となり熱分解を起こして解離酸素を生じ、これが濃度勾配によって溶湯中へ拡散することにより酸素富化されと考えられるのであるが、その際溶湯中のC・Siと反応しその生成物は大気中またはスラグ中へ移行

するためにC・Siは減少するのである。このことは1)のことに密接な関係にあり、Fe₂O₃添加によって溶湯が酸素富化されるということは、SiO₂・CO・FeOなどの酸化生成物、遊離状O、およびルッポに由来するAl₂O₃などが浮上しきらずに存在することである。特に本実験の場合のようにFe₂O₃で強制的に酸素富化した状態ではこれらはいずれも平衡状態からずれた過飽和な状態にあると考えられる。

Fe₂O₃を添加して同じ条件で溶解した試料の中に酸素分析値にかなり大きな差があり、特に酸素富化の程度が強くなるほど偏差が著しいのは、その時の炉の状況の僅かな相違によって溶湯中に富化される酸素量に差が出ること、最高温度での除滓後溶湯が過飽和な状態から平衡状態に近づこうとしているために分析試料採取時期の僅かな相違が主な原因をなしていると考えられる。このことについては次の論文であらためて述

べる。

さて鑄鉄の凝固組織に影響する最も重要な因子として、C・Siの量、および冷却速度が考えられ、次にMn・P・Sなどの諸元素が考えられる。従って Fe_2O_3 添加により白鈍化しやすくなる原因を単に酸素量が多くなったからであると断定することは出来ない。しかし本実験では鑄込条件は同じであるから冷却速度の影響はなく、またMn・P・Sの量も殆ど同じであるからこれによる影響はないものと考えられる。また溶解温度が高い場合に黒鉛組織は微細化すると一般に云われているが予備実験において $1550\sim 1350^\circ\text{C}$ の範囲内で数回溶解した結果、鑄込温度が同じであれば黒鉛組織の明らかな相違は認められなかった。従って本実験における溶解温度差の範囲内ではその影響もないものと考えられる。

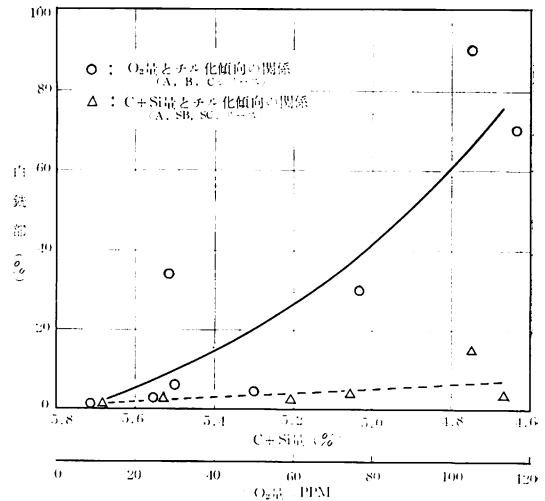
そこで第3表の白鈍部%に注目すると、A・B・Cを比較した場合酸素量が $8.53\sim 84\text{ PPM}$ と増加するにつれて、白鈍部は $0.14\sim 65\%$ と増加する。但しこの場合にはC+Si量が、Bでは 0.42% 、Cでは 0.98% それぞれAより減少しているので単純に酸素の影響で白鈍化が進んだということは出来ない。しかしBとSBを比較するとC+Si量は殆ど同じであるが Fe_2O_3 を添加したBの方がSBより約 11% 白鈍部分が増加している。すなわちC+Siが 5.14% の時には Fe_2O_3 を添加した鑄鉄は約 45 PPM の酸素増加により白鈍部が約 11% 増加する。

同様にCとSCを比較すればC+Si約 4.6% において約 76 PPM の酸素増加により約 56% 増加することがわかり強酸化処理の影響が顕著である。

このことは、A・SCを比較した場合C+Si量が 0.84% 減少した場合に白鈍部が僅か 9% 増加するのに比べて酸素の影響が相当強いものであることがわかる。

この関係を酸素量・C+Si量を各々横軸に取り、白鈍部%を縦軸に取って図示すると第2図のようになりその差がよりはっきりわかる。

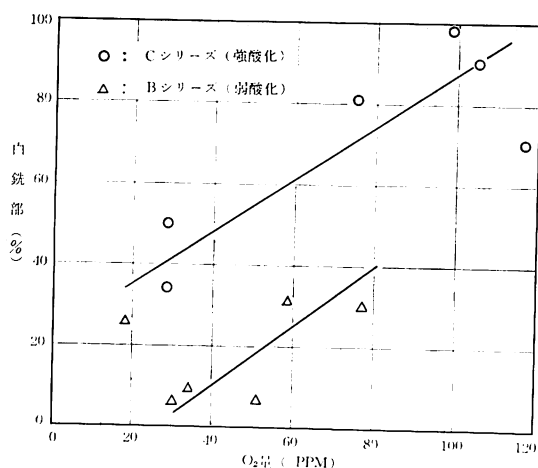
第2図において△印は酸素富化処理を行なわないA・SB・SCの試料のC+Si量の変化のみによる白鈍部%の変化を示し、○印は酸素量とC+Si量の変化による白鈍部%の変化を示している。しかし△印でわかるようにこの範囲内のC+Si量の変化によるチル化傾向の相違は少ないので○印は殆ど酸素量による影響を示していると考えられる。また縦軸方向が一致する点



第2図 O_2 量・C+Si量とチル化傾向の関係

は各々C+Si量がほぼ等しい試料であるから、実線と点線との差すなわち2本の線の間隔は同一C+Si量における酸素量の真の影響を示していると考えられる。例えば 5.0% C+Siの試料は非酸化の場合は約 8% 白鈍化するが酸化処理した場合には約 45% 白鈍化する。この両方の差すなわち 37% が 5.0% C+Siの時の酸素による真の影響を示していると考えられる。なお第2図において酸素富化処理した試料にバラツキが多いのは弱酸化試料と強酸化試料を同一視している点に一つの原因がある。強酸化処理の場合には目標温度に達した時酸化性スラグで溶湯面が覆われているが、弱酸化処理の場合には溶湯面が露出しているという違いがある。従って強酸化処理の場合は弱酸化処理の場合より遙かに酸素富化が進行していると考えられるが、先にも述べたように酸素分析試料採取時期の僅かな遅れのために強酸化処理しても低い分析値を示すものがありかつこのものは白鈍化の傾向が著しいからである。このことは第3図のように強酸化処理したCと、弱酸化処理したBとを分けて図示すれば良くわかる。

なお第3図には追加実験により得た結果も示した。追加実験では溶解温度・鑄込温度を変化させたものもあるのでその影響も僅かに含まれているかも知れないが次のようなことが云える。すなわち酸素分析値が同じでも強酸化処理したものは弱酸化処理したものよりも白鈍化が著しい。このことはさらに検討を要することと考えられる。



第3図 O₂量とチル化傾向の関係

2 黒鉛組織について

20 mmφ の試料面は試料の内外面で冷却速度が違うために必ずしも一様な組織を呈してはいない。そこでその影響を避けるため組織が安定していると見なされ

る周辺から5 mm ほど中心寄りの部分を重点的に観察した。Aの場合は A. S. T. M. の分類法によればA型サイズ6に相当する片状黒鉛が試料面全体にわたって見られるが、BになるとA型ではあるがサイズ5に相当する小型になりD型に相当する黒鉛も所々に見られるようになる。さらにCになると全体的な黒鉛の分布はなくなりD型またはE型に相当する黒鉛が小集団をなして部分的に分布しているのが見られ他には点状の黒鉛が僅かにあるだけで片状黒鉛は見られない。

この場合にも勿論C・Siの減少が影響していることを考えなければならないのではほぼ等しいC・Si量であるBとSBを比較すると、SBは非酸化のAと同じような組織であり弱酸化のBとはかなり異っている。

同様にCとSCを比較すると、SCはAと同じような組織でありCとは全く異っているのがわかる。これら各試料の代表的黒鉛組織の顕微鏡写真を写真1に示す。

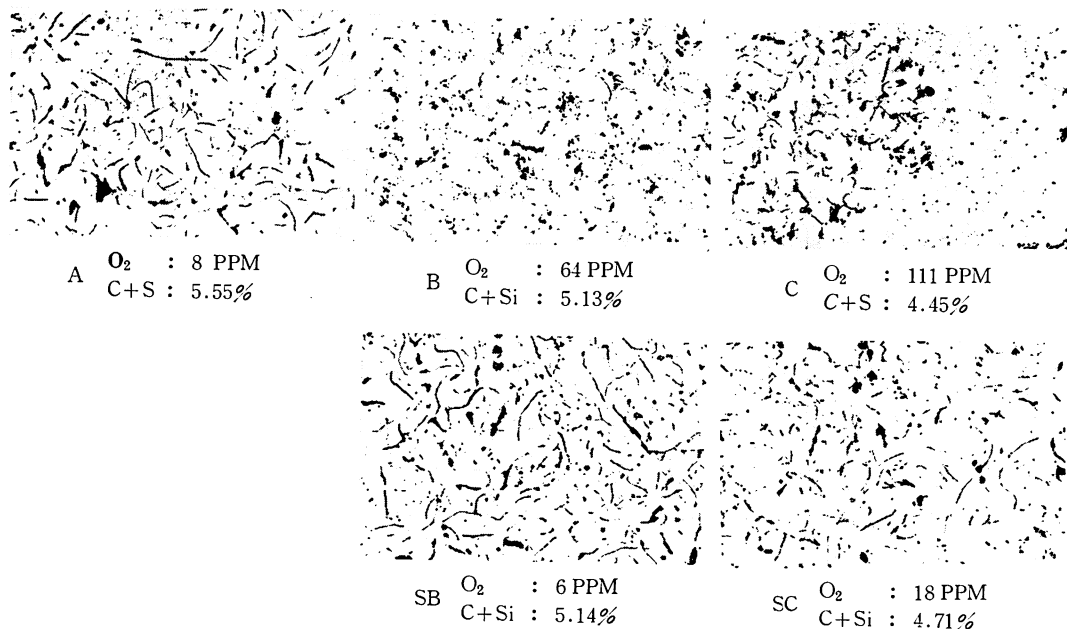


写真1 酸素量による黒鉛組織の相違 (×100)

次に素地組織を見ると黒鉛組織の場合よりも酸素の影響がはっきりする。A・SB・SCではC+Si量が5.55%から4.71%と減少しているにもかかわらずいずれもパーライトの均一組織であるのに対し、酸素富化したBでは大部分がパーライトではあるがセメンタイ

トやレデブライトも見られる。さらにCになるとほぼ試料面全体がセメンタイト・レデブライト・パーライトから成る組織を呈するようになる。これら各試料の代表的顕微鏡組織写真を写真2に示す。

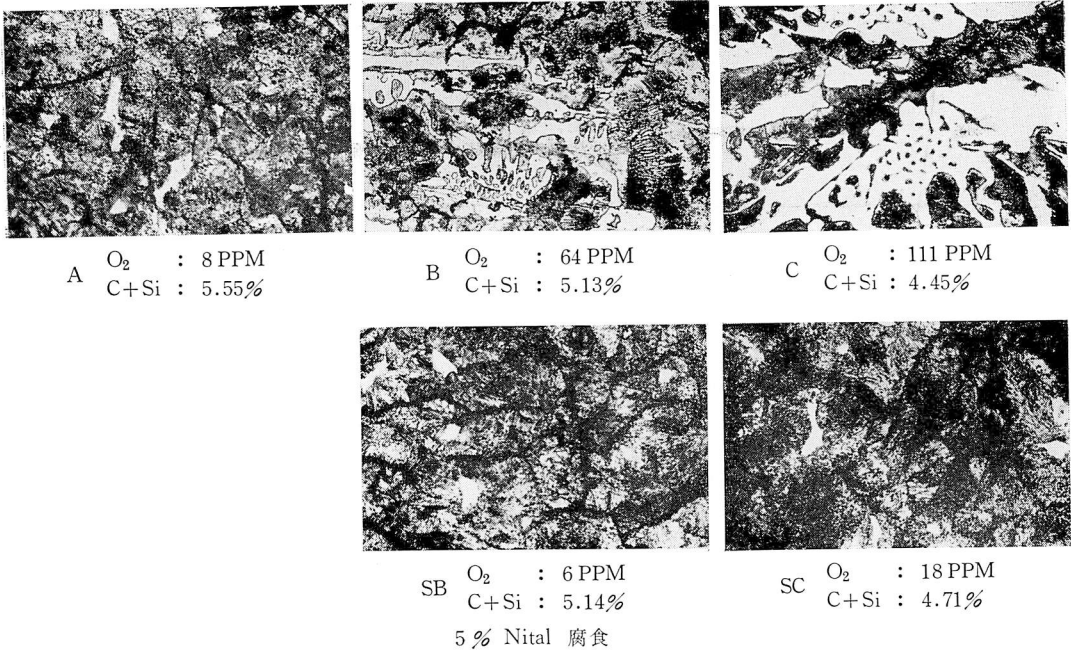


写真2 酸素量による素地組織の相違 (×400)

このように酸素量が多くなると黒鉛組織の発達には著しく妨害されることが明瞭に認められた。この結果から3.6~3.3% C・1.8~1.0% Siの範囲内ならばC・Siの減少による影響を考慮しても酸素量の増加に伴い黒鉛組織は

A型→微細なA型→D型→E型と変化する。そしてD型への変化が明らかに認められるようになるのは約50 PPM以上であると言える。

このように含有酸素量が増加することによって黒鉛組織の発達が妨げられることの原因は何によるものであるか。次にこれについて考察してみる。

先ず黒鉛の析出が妨害されるのか、析出はするが成長が妨害されるのかあるいはまたこの両方なのかという点について考えなければならないが、従来発表されているいくつかの説でも一致した見解は得られていない。

本間氏ら¹¹⁾は溶湯中にFe-C-O-Feクラスターの存在を仮定しそのために遊離状のCが減少すること、Fe-C-O-Feクラスターは結合力が強くかつクラスターの中のCは黒鉛として析出するよりはオーステナイトとして晶出する傾向にあるために黒鉛組織は発達することが出来ないと述べている。

このことは酸素量が多くなるにつれて初晶の樹枝状

晶が良く発達し黒鉛がその間隙に圧迫されたような状態で見られることと関係があるようにも考えられる。

また真殿氏²⁾は黒鉛の成長を妨害するのは遊離状Oであると述べている。すなわち黒鉛は他の物質を吸着する性質が強く、Oは黒鉛表面に吸着されCOまたはCO₂となるがあまり活性化されないCOまたはCO₂は離脱することなく黒鉛表面に吸着する。この付着により黒鉛表面が覆われて成長が妨害される。また黒鉛の吸着性は活性な部分すなわち結晶の周辺・稜角をなす部分で強力であり、ようするに結果的にはこのような部分がOの影響を受けて成長出来なくなると述べている。

また約1400℃以下の比較的低温溶解の場合には黒鉛は完全には溶けきらず、C₆という完全な黒鉛リングおよびC₅・C₄・C₃・C₂などの炭素分子も存在し得るであろうという考えが熔融铸铁の粘性に関する研究その他から述べられている¹²⁾。もしこれらの存在が事実とすればこれらにOが付着して不活性化するために成長が妨害されるためであるとも考えられる。またこれら炭素分子が酸素富化されることにより消失しやすくなるために黒鉛析出が起こりにくくなるためであるとも考えることが出来る。

これは相当の高温度で溶解した铸铁は黒鉛があまり

成長しないと云われているが高温溶解することによって低温溶解では残存する黒鉛微粒子の溶解が進行するという考え方に類似するものである。

また酸素量 50 PPM 以上になると逆チルに似た現象も認められたが吸着説によれば凝固につれて遊離状 O が中心部に濃化すること、および周辺部は冷却速度がかなり速いために O があまり吸着されず黒鉛が適当に成長して灰鉄となるが内部は冷却速度が遅いために酸素の吸着量が増し黒鉛の成長が妨害されるために白鉄になると考えることが出来る。勿論冷却速度が非常に速い部分には正常のチル化が起るがこれは酸素とは関係のないことである。

これらの考え方のいずれがより真实性を有しているかを云々するためにはさらに多くのいろいろの実験結果を待たねばならない。

IV 結 言

鑄鉄中に含有される酸素によって黒鉛組織・素地組織・チル化傾向がどのような影響を受けるかについて実験し次のような結果を得た。

1) 普通溶解の鑄鉄中に含有される酸素は 8 PPM 前後であるが酸素富化処理で酸素量 50 PPM 程度に増加すると黒鉛は片状ではあるがかなり微細になり、さらに 100 PPM 前後になると均一な黒鉛分布は見られなくなり D 型または E 型黒鉛が部分的に小集団をなしで見られるのみとなる。

2) 酸素量 50 PPM 以下では素地組織に変化が認められずほぼ均一なパーライト組織であるがそれ以上になると僅かにセメンタイト・レデブライトが見られるようになり、さらに 100 PPM 前後ではパーライト・セメンタイト・レデブライトがほぼ同じ割合で均一に

分布した組織になる。

3) チル化傾向は酸素量が増加するにつれてほぼ直線的に増加する。

以上のように 50 PPM 附近及び 100 PPM 附近の酸素量について黒鉛組織等におよぼす影響を調べたが、さらにこれらの中間の酸素量及び 100 PPM 以上の酸素量の試料等について溶解温度やその他の条件を変化させて実験し黒鉛組織等の変化の原因を究明したいと考える。

最後に本実験を行なうにあたっていろいろと御指導下さいました室蘭工業大学金属工学科金森祥一教授ならびに酸素分析その他に御協力下さいました日本製鋼所室蘭製作所研究所の皆様へ深く感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 本間, 岩瀬: 金属学会誌 16 (1952) 260, 265, 486, 547, 607
- 2) 真殿: 鉄と鋼 27 (1941) 832
- 3) 井川: 金属学会誌 22 (1958) 600
- 4) 加山, 村井: 鑄物 38 (1966) 449
- 5) 音谷: 鑄物の巣の原因とその対策 (1945)
- 6) 加山: 鑄物 22 (1950) 11. P. 1 24 (1952) 8. P. 7
- 7) Baruch and Rengstorff: Modern Casting 44 (1963) 5. p. 595
- 8) 前川, 中川, 鈴木: 鑄物 36 (1964) 254
- 9) 前川, 中川, 鈴木, 福本: 鑄物 36 (1964) 886
- 10) 前川, 中川, 鈴木, 福本: 鑄物 38 (1966) 77
- 11) 後藤, 池田, 大沼, 嶋貫: 金属学会誌 27 (1963) 558
- 12) 中川, 鈴木, 百瀬: 金属学会誌 31 (1967) 723

昭和42年12月18日受理