分光分析用鑄鉄試料の白銑化について*

鹿 島 次 郎**・久 保 田 正 明**

(昭和44年1月13日受理)

White Solidification of Cast Iron Sample for Spectrographic Analysis

Jiro KASHIMA and Masaaki KUBOTA

Casting Research Laboratory, Waseda University
(500, Tozuka 1-chome, Shinjuku-ku, Tokyo, Japan)

A study is made on the addition of elements to promote the white solidification of cast iron for the purpose of spectrographic analysis.

The results obtained are summarized as follows:

- (1) Even if a thin plate sample is made by casting the melt in a copper mold, it is impossible to restrain the graphitization for samples having the saturation degree of carbon above 1.1.
- (2) Little effect is observed when 1 to 5 per cent of tin is added to increase the chilling tendency and hence to improve the analytical precision.
- (3) Addition of 1 per cent of chromium or tellurium ensures the white solidification of almost all samples whose saturation degrees are less than 1.3, and besides analytical precision and accuracy are improved for silicon and manganese by using these auxiliary elements.

1. 緒 言

C, Si の高い鑄鉄では黒鉛化しやすいために、分光分析の試料採取法の検討が必要となる。通常、カントメータやカントバックで処理される鉄鋼試料としては製鋼用銑の占める割合が非常に多いため問題は少ないが、近年、鑄物用銑や鑄物工場での溶湯分析にカントバックが使用されるようになって、添加元素を用いた白銑化が試みられるようになった。比較的古い報告として、Bi と Te を添加して水冷銅板上へ鑄込む方法¹⁾と、Te を添加して銅鑄型へ鑄込む方法²⁾とがあり、その後になつて、Te または Ce 添加と各種鑄型の比較³⁾およびダクティル鑄鉄に対する Te, Ce, Bi 添加と鑄鉄鑄型鑄込み⁴⁾が報告されている。

著者らは冶金履歴の不明な鑄鉄試料の処理方法として高周波再溶解法⁵⁻⁷⁾を提案しているが、その際に添加元素として使用できると思われるほとんどすべての元素を検討し、Sn, Cr, Te を好ましい元素に挙げている。今回はこれらの元素の添加を現場における金型鑄込みに応用し、従来の報告に欠けていると思われる点に主眼をおいて実験を行なつた。すなわち、添加元素を用いることにより、定量可能となる試料の組成範囲を炭素飽和度の値で明らかにしたのでその結果を報告する。

なお、黒鉛化しやすい鑄物用銑鉄としては

JIS 1種1号D (普通用)

C>3.30, Si 2.61~3.50, Mn 0.30~0.90,
P<0.450, S<0.050%

2種丙2号 (可鍛鑄鉄用)

C<3.50, Si>4.51, Mn<1.10, P<0.200,
S<0.045, Cr<0.035%

3種2号 (球状黒鉛鑄鉄用)

C>3.40, Si<3.50, Mn<0.50, P<0.150,
S<0.045, Cr<0.035%

* 第4回応田スペクトロメトリー東京討論会 (1968年11月) にて発表。講演要旨集 p. 35.

** 早稲田大学鑄物研究所, 東京都新宿区戸塚1丁目500番地。

1) E.L. Both and G. Antonic: *Foundry*, **3**, 149 (1961).

2) 真鍋・金原: 鉄と鋼, **47**, 1503 (1961).

3) 鹿島・久保田: 分光研究, **13**, 83 (1965).

4) 塚本・玉理・奥山: 同上, **16**, 7 (1967).

5) 鹿島・久保田: 分光研究, **16**, 119 (1967).

6) 同上 : 同上, **16**, 207 (1968).

7) 鹿島・久保田・川崎: 同上, **17**, 215 (1969).

などが挙げられる。

2. 装置と分析条件

Si, Mn の定量に使用した装置と分析条件を Table 1 に示す。

Table 1. Apparatus and analytical conditions

Excitation: Castings Research Laboratory type Universal Source Unit
$L=50\ \mu\text{H}$, $C=10\ \mu\text{F}$, $R=5\ \Omega$, $V=800\ \text{volt}$
Analytical gap=2 mm, Auxiliary gap=10 mm
Upper electrode=Hitachi spectroscopic graphite $6\phi\ 120^\circ\ \text{cone}$
Spectrograph: Shimadzu grating spectrograph, GE-340
Pre-spark time=30 sec, Exposure time=40 sec
Slit width=20 μ , Slit height=2 mm
Photographing: Spectroscopic Fuji plate Process type 10.1 $\times$ 25.2 cm
Development=5 min. $20^\circ\pm 0.5^\circ\text{C}$, Fixing=15 min.
Wash=15 min.
Photometry: Shimadzu microphotometer PD-20

3. 実験方法と実験結果

3.1 添加元素と顕微鏡組織

キュポラ溶解または高周波溶解した溶湯を 100~200 gr. とり、鑄込温度 1200~1350°C の範囲で常温に保持した金型に鑄込む。添加元素としては Sn, Cr, Te を使用し、添加量は前報⁵⁻⁷⁾の結果に基づいて Sn 5%, Cr 1% としたが、このような空気中での添加では多量の Sn がドロスとなるため、Sn 1% 添加もあわせて試み、Sn, Cr と比較する目的で Te も同量とした。添加元素

の歩留まりは平均して Sn 71.4%, Cr 89.0%, Te 41.3% であった。金型としては、Fig. 1 に示すような銅鑄型を用い、厚さ 4 mm の板状試料と直径 6 mm の棒状試料を採取して断面の顕微鏡組織を確認した。

成分組成が C 3.04, Si 4.31, Mn 0.42, P 0.010, S 0.008% の試料の顕微鏡組織 ($\times 150$) を Photo. 1 に示す。この試料の炭素飽和度は $S_c = \frac{T.C.}{4.23 - \text{Si}/3.2} = 1.06$ に相当する。同様に $S_c=1.2$ (C 3.92, Si 3.01, Mn 0.04, P 0.009, S 0.008%) の試料の組織を Photo. 2 に、 $S_c=1.3$ (C 4.68, Si 2.05, Mn 0.60, P 0.011, S 0.009%) の試料の組織を Photo. 3 に示す。Fig. 2 はこれらの試料すべてに関して光電測光法により Fe II 2926 スペクトル線の強度-時間曲線を求めた結果である。図中の記号で W は白鈍、 M は斑鈍、 G はネズミ鈍組織であることを示している。 W と M の試料では光電子増倍管への印加電圧 750 volt で測定しているが、 G の試料では W や M より高い強度が出ることを考慮して印加電圧を 650 volt に下げている。したがって相対強度の比較は写真測光法で求めて図中に数字で示してある。この数字は露光時間 40 秒間の Fe II 2926 スペクトル線の強度であり、 $S_c=1.06$ 添加元素なしの試料を 1 とした時の値に換算されている。一般に S_c が大きくなるほど強度も上昇する傾向が認められる。

$S_c=1.06$ の試料では添加元素の有無に関係なく白鈍化し、Fe スペクトル線強度は放電時間の経過と共に次第に上昇する傾向を持つている。 $S_c=1.2$ の試料になると、添加元素のない試料と Cr または Te を添加した試料は白鈍化しているが、Sn 添加試料ではいずれも微細な片状黒鉛と塊状のキッシュ黒鉛が認められ素地にはレデブライイトとパーライトが混在している。このような試料では放電開始後 30 秒前後で最大強度に到達し、相対的な強度としても白鈍試料よりはるかに高値を示している。今回の結果は、再溶解した試料に関して写真測光法で強度-時間曲線を求めた結果⁶⁾と非常によく一致している。

$S_c=1.3$ になると、Cr や Te を添加しても完全な白鈍化は困難であるが、強度-時間曲線の形の上からは白鈍とみなしうる。添加しない試料や Sn 添加試料はネズミ鈍であり、レデブライイト素地に特に大きなキッシュ黒鉛の存在する試料では、強度-時間曲線も中間的な傾向を持つているのがわかる。

以上のことから次のようなことがいえる。すなわち、 S_c の高い試料で黒鉛が晶出したとしても、その大きさが微細でありマトリックスがレデブライイトと初晶セメントタイトより成る試料では白鈍として分析試料に加えても

Fig. 1. Copper mold for sampling.

Fig. 2. FeII 2926 spectral line intensity-time curves for various samples
W: White cast iron. M: Mottled iron. G: Grey cast iron.

よいものと思われる。

なお、ネズミ鉄試料のスペクトル線強度に見られる放電開始直後の立ち上がり現象の原因を調べるため、クレータの生成過程を撮った写真が Photo. 4 に示されている。これは、放電休止期間を長くかつた間けつ放電により、スパーク回数 1~30 の間で白鉄とネズミ鉄のクレータを比較した結果である。これによると片状黒鉛の存在が、スパークによる試料面の破壊とクレータの拡大を促進しているように思われる。

3.2 白鉄化の範囲

縦軸に C%, 横軸に Si% をとつて組織図を描き、白鉄化する範囲を示すことにする。図中の記号としては、

- △ ○ 白鉄組織
- ▣ ▤ 斑鉄組織
- ▲ ● ネズミ鉄組織

を使用した。Fig. 3 は添加元素を用いない場合の金型鑄込み試料の組織である。

図中の下の実線は Maurer の鉄組織図における白鉄領域と斑鉄との境界線、上の実線は同じく普通鉄とフェライト鉄との境界線である。したがって標準的な冷却速度の場合に比らべてはるかに白鉄領域は広がっていることがわかり、 $S_e > 1.1$ が黒鉛を生ずる範囲になっている。ただし、一般には Fig. 1 に示した金型でえら

れる試料より厚さあるいは直径の大きな試料を採取している場合も多いので、そのような場合には $S_e = 1.1$ の試料ですでに添加元素を用いるべき範囲に入っているものと考えるべきであろう。

Fig. 4 は Sn 5% を添加して金型へ鑄込んだ試料の組織図であり、Fig. 5 は Sn 1%, Fig. 6 は Cr 1%, Fig. 7 は Te 1% の場合の組織図を示している。

Sn は溶鉄への C の溶解度を減少させる元素であるから、キッシュ黒鉛はむしろ出やすくするわけであるが、凝固後のセメントの分解を妨げて黒鉛の粗大化を防ぐ効果はある。ただし $S_e = 1.2$ で完全に黒鉛化する。Cr は C の溶解度を増すばかりでなく、いわゆるレデブライต์凝固を助長する元素であるために、 $S_e = 1.3$ に近い範囲まで白鉄化が可能であり、このことはほとんどすべての鑄物用鉄および鉄を白鉄化しうることを意味している。Te の添加は Cr と同程度の効果が期待できる。

すでに指摘したように、レデブライต์素地であるならば微細な黒鉛が多少晶出しても Si や Mn の分析は可能と思われるが、C 分析に対してはやはり問題になると考えねばならない。キッシュ黒鉛の晶出は高温溶解により防ぎうるが、分析試料採取の際にはその量は少量であり、しかも添加元素を加えてかくはんするなどの操作を行えば、鑄込温度は液相線 すれすれになる場合が多

Photo. 1. Microstructure of samples whose saturation degree corresponds to 1.06.

Chemical composition C 3.92 Si 3.01 Mn 0.04 P 0.009 S 0.008 %

Sn 5 % addition	Sn 1 % addition

Cr 1 % addition	Te 1 % addition

Photo. 2. Microstructure of samples whose saturation degree corresponds to 1.20.

Photo. 3. Microstructure of samples whose saturation degree corresponds to 1.30.

Fig. 3. Structure diagram of cast iron samples.

Fig. 4. Structure diagram of cast irons sampled with additions of 5% tin.

Fig. 5. Structure diagram of cast irons sampled with additions of 1% tin.

Fig. 6. Structure diagram of cast irons sampled with additions of 1% chromium.

Fig. 7. Structure diagram of cast irons sampled with additions of 1% tellurium.

多い。塚本ら⁴⁾は、鑄込温度が 1250~1170°C の間では分析結果に対して有意差のないことを報告しているが、やはりキッシュ黒鉛晶出を防ぐ意味より高温鑄込みをすすめている。

F. Neumann ら⁸⁾によると溶鉄への C の溶解度は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \%C &= 1.30 + 2.57 \times 10^{-3} t(^{\circ}\text{C}) + \Delta\%C(\text{Si}) \\ &+ \Delta\%C(\text{Mn}) + \Delta\%C(\text{S}) + \Delta\%C(\text{P}) + \dots \end{aligned}$$

ここで $\Delta\%C(X)$ は、Fe-C-X 系合金の炭素溶解度と Fe-C 系合金の炭素溶解との差を意味しており、各 Δ 函数は

$$\begin{aligned} \Delta\%C(\text{Si}) &= -0.31 \times \% \text{Si}, \Delta\%C(\text{Mn}) = 0.027 \times \% \text{Mn}, \\ \Delta\%C(\text{S}) &= -0.40 \times \% \text{S}, \Delta\%C(\text{P}) = -0.33 \times \% \text{P} \end{aligned}$$

である。これらの式を用いてたとえば Photo. 3 の試料の成分 % より温度を求めると $t=1556^{\circ}\text{C}$ となる。すなわち、溶湯の温度が 1556°C 以下になれば、4.68% 含まれている C の一部が黒鉛として液相中に晶出してくることになる。Cr の Δ 函数は $\Delta\%C(\text{Cr})=0.063 \times \% \text{Cr}$ であるから、1% の Cr を添加しても晶出温度が 24°C 下がって 1532°C になるにすぎない。

ところで 100 gr あるいは 200 gr という少量の溶湯の取鍋中での冷却曲線を調べてみると Fig. 8 のごとくである。過共晶鑄鉄の溶湯では、液相線温度が不明瞭であるが、冷却速度は組成によらずほぼ同一であるから、この図から、初晶晶出までの間の冷却速度を求めると、100 gr では約 $180^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、200 gr では約 $120^{\circ}\text{C}/\text{min}$ であることがわかる。したがって仮に 200 gr の溶湯を 1500°C で取鍋にとつたとしても 1 分後には 1380°C まで下がることになる。この温度はちょうど Photo. 2 の

Fig. 8. Cooling curves of melts for analytical samples.

- 8) F. Neumann, H. Schenck und W. Patterson: *Giesserei*, 47, 25 (1960).

試料の黒鉛晶出温度に相当するので、 $S_c=1.2\%$ の溶湯では 1 分以内に金型へ鑄込まなければ、キッシュ黒鉛が必ず晶出することになる。黒鉛晶出温度が 1500°C を越える $S_c=1.3$ の試料では完全な白鉄化は不可能と考えられる。

3.3 分析値の精度と正確度

分析値の精度および正確度に与える添加元素の効果を調べるため、Si, Mn の定量を行なった。検量線を作るために使用した標準試料の冶金履歴と化学分析値を Table 2 に示す。

Table 2. Standard samples for analysis of silicon and manganese

Sample number	Melting furnace	Addition element, %	Value of chemical analysis, %		
			Si	Mn	C
S	1	Kryptol	None	0.62	0.36
	2	"	"	0.65	0.20
	3	"	"	1.27	0.50
	4	"	"	1.44	0.63
	5	"	"	1.85	0.71
	6	"	"	3.29	1.42
	7	"	"	3.81	1.02
8	HFI	Sn 5	0.60	0.20	2.80
9	"	"	1.00	0.25	3.00
10	"	"	1.04	0.38	2.24
11	"	"	1.68	0.60	3.94
12	Cupola	"	2.00	0.64	
13	HFI	"	2.02	0.91	3.16
14	"	"	3.01	0.40	3.13
15	"	"	4.31	0.42	3.04
16	HFI	Sn 1	0.39	0.15	2.16
17	"	"	0.87	0.31	2.82
18	"	"	1.62	0.49	2.84
19	"	"	2.35	0.72	2.35
20	"	"	4.38	1.10	2.88
21	HFI	Cr 1	0.60	0.20	2.80
22	"	"	1.00	0.03	3.00
23	"	"	1.20	0.95	2.50
24	"	"	1.30	0.37	2.29
25	"	"	1.68	0.50	2.88
26	"	"	2.02	0.91	3.16
27	Cupola	"	2.06	0.65	
28	HFI	"	2.95	0.80	3.00
29	"	"	4.08	0.55	2.85
30	HFI	Te 1	0.39	0.15	2.16
31	"	"	0.87	0.31	2.82
32	"	"	1.62	0.49	2.84
33	"	"	2.35	0.72	2.35
34	"	"	4.38	1.10	2.88

HFI: High Frequency Induction Furnace.

Table 1 の定量条件を用いて作成した Si の検量線を Fig. 9 に、Mn の検量線を Fig. 10 に示す。Si や Mn の含有量は、添加元素を加える前の溶湯の化学分析値で

Fig. 9. Working curves for silicon.

Fig. 10. Working curves for manganese.

Fig. 11. Precision and accuracy of silicon analysis.

Fig. 12. Precision and accuracy of manganese analysis.

あるから添加量の差による影響があり、また、Sn が Si スペクトル線の強度を高める等の効果が現われて、各検量線にはかなりのずれが認められる。

標準試料と同様の冶金履歴をもつ未知試料をこれらの検量線で各試料 10 回ずつ定量して、変動係数と標準偏差率を算出した。その結果を Fig. 11 および Fig. 12 に図示する。

精度、正確度共に試料によりかなり値がばらつくが、これは C 含有量の差によるところがあるものと思われる。特にその傾向は、Sn 添加試料や添加元素なしの試料において著しい。Cr 添加試料や Te 添加試料では比較的安定しており、その値も低くなっている。たとえば Si の平均の変動係数は添加元素なしの場合 5.42% と最も大きく、Cr 添加の場合 3.53% と最も小さい。Mn では Sn 5% 添加試料の変動係数が最も大きく平均 4.47% であるのに対し、Te 添加試料のそれは 2.88% と最小の値を示している。標準偏差率は、Si, Mn 共に Cr を添加した場合に平均して最も小さな値が得られている。

一般に Si の含有量が多くなるほど正確度は低くなり、逆に Mn ではその含有量が増加するほど正確度が向上する傾向が認められるが、これは前者が黒鉛化促進元素であり、後者が白鉄化促進元素であることに関係するものと思われる。Si や Mn それ自体の含有量によるこのような影響を少なくするために、常に Cr あるいは Te を添加することが望ましい。Cr と Te とではその効果に大差はないといえるが、高温における Te の高い蒸気圧

とその毒性を考慮すると、Cr を含む低合金鑄鉄以外の鑄鉄あるいは銑鉄に対して Cr の添加が最良と考えられる。Sn 添加の効果が期待できなかった理由は、Sn がキッシュ黒鉛の晶出を助長することと酸化してドロスを生ずることによるものであろう。

4. 結 言

炭素飽和度の高い鑄鉄銑鉄を分光分析用試料として金型採取する際に、添加元素として有効な元素について検討し、次のような結果を得た。

- 1) 冷却速度の大きい銅鑄型で厚さ 4 mm の板状試料を得る場合でも、添加元素がなければ $S_e > 1.1$ で黒鉛化する。

- 2) Sn の添加はキッシュ黒鉛を出やすくするが、Cr あるいは Te の添加は白鈍化を著しく促進し、 $S_e = 1.3$ に近い範囲の溶湯にまで適用できる。
- 3) 分析試料用の少量の溶湯では高温鑄込みが不可能なため、 $S_e = 1.3$ では添加元素を用いても必ず黒鉛が晶出する。
- 4) Cr あるいは Te の添加により、Si や Mn の分析精度および正確度は向上する。Sn 添加の効果はあまり認められない。

ところで、実際の現場分析試料の内で S_e が 1.3 を越える試料はほとんどないといえるので、1% の Cr を添加して銅鑄型に鑄込むことにより常に精度の安定した分析結果が得られるものと思われる。

Chemical Abstract に採録： 分光研究に発表された化学系統の論文はすべて Chemical Abstract に採録されておりますから奮って御投稿下さい。