鑄鉄の接種処理に関する研究 (第 2 報) Mg 処理熔鉄中の接種剤の挙動について*

岡 本 正 三** 依 田 連 平**

Masazō Okamoto and Renpei Yoda: Research on Inoculation Against Molten Iron (2nd Report). On the Behaviour of Inoculants in Mg-Treated Molten Iron. The effect of inoculants in Mg-treated iron was clarified by means of microstructure-test on the boundary zone between inoculants and molten iron. The action of inoculants only or that of inoculants plus Mg alloy, each of them being set at the bottom of shell-mould, was also investigated in both conditions of bottom-pour and lip-pour. The results obtained were as follows: (1) The local concentration gradient of Si is set up due to the incomplete solution and diffusion in process of the reaction of Si with molten iron, thereby producing nuclei of graphite and SiC from super-saturated molten iron. The nuclei of SiC decompose easily as the decrease of the concentration gradient of Si in iron proceeds. (2) The effect of inoculants or inoculants plus Mg alloy in lip-pour of molten iron is superior to that in bottom-pour. The effect of the size is found to be best in moderate size of both the inoculants and the Mg alloy. (3) The inoculating effect of Si in Mg alloy containing Si is inferior to that of Si mechanically placed together with Mg-alloy. In the former case of the addition of Mg alloy containing Si, the rate of local concentration gradient of Si in molten iron decreases, and the inoculation becomes less effective.

(Received October 11, 1956)

I. 緒 言

前報で酸化度や窒化度の比較的高い一般の低 C 低 Si 熔鉄にみられる接種作用は、主として接種剤が脱酸に作用することと、これらが酸素や窒素を介在物として固定して生ずる微粒子が黒鉛晶出の起点として作用することとに原因することを述べたが、Mg 処理によつて予め十分に脱酸されている熔鉄に対して接種剤が如何なる挙動を示すかは、前報では殆んど触れていない。ここではこの問題を明らかにしたい。

接種剤にはその作用に対して最も適当な粒度や添加方法があるが、これらの相違は接種剤の挙動にも影響する。粒度についていえば、Fe-Si の接種剤は一般に径 10 mm あるいはそれ以上の大きさで使用しているが、適当な大きさは主に熔鉄の温度、量、熔鉄に接種剤を接触させる方法によつて左右されるものである。また添加方法には予め取鍋の底に接種剤を入れておき、これに熔鉄を注入する取鍋添加法、接種剤を入れたフォスフォライザーを熔鉄中に押込む方法、熔解炉より流出する熔鉄上に一定速度で接種剤の粉末を添加する方法などがある。これらの種々の添加法により接種剤が熔鉄中で如何なる挙動をもつかを詳細にしらべた文献をみない。そこで著者らは次のような特殊な実験方法によつて Mg 処理熔鉄の接種を検討した。

II. 実験方法

使用した原料鑄鉄は前報で述べた No. 4 (3.80% C, 1.50% Si, 0.016% Mn, 0.005% P, 0.007% S; Sc=1.00) である。

** 東京工業大学金属工学教室

* 1955 年 10 月本会金沢大会に発表

まず取鍋添加に類似した添加方法として、800° に予熱した径 20 mm のタンマン管中に径約 8 mm の Si 粒を 1 箇 0.5% に相当するだけ入れ、80%Ni-20%Mg 合金で 0.5% Mg 処理した直後に 130 g なる一定量の No. 4 の熔鉄を 1400° で一定速度で注ぎ込み、熔鉄表面に浮上して来た接種剤の未溶解部分附近の凝固組織を検鏡した。次の実験は 20 mmφ×70 mm の Shell 型中の一方には径約 8 mm の 0.5%Si 粒 1 箇を、他方にはこれを 50~65 mesh の粉末で入れておき、この型を十分充たすだけの Mg 処理した 450 g の No. 4 の熔鉄を 1450° で上注および下注して得られた試料の組織の検鏡と、その試料の縦断面の中心から 5 mm 離れた部分を上下にわたつて硬度の測定を行つた。第三の実験では、実際には Mg 処理をして後に接種をするのであるが、この二つの処理を同時に行つた場合の接種の挙動をしらべる目的で、前記の Shell 型の底に、0.5%Mg と 0.5% Si とが熔鉄に加わるように 80% Ni-20% Mg 合金と単体 Si の組合せで、あるいは 66.6% Ni-16.7% Mg-16.7% Si 合金を単独で予め入れておき、これに No. 4 の熔鉄 450 g を 1450° で上注あるいは下注した場合に、各粒度の組合せによつて Mg 添加合金と接種剤の相互作用が如何に変化するかを求めた。この場合の底に置く添加剤の粒度は粗粒と細粒の 2 種類とし、粗粒の場合は Ni-Mg 合金では径約 10 mm, Si では径約 8 mm, Ni-Mg-Si 合金では径約 11 mm であり、細粒はいずれも径約 1.5 mm とした。そして Ni-Mg 合金と Si を用いる場合は各々粗粒、粗粒と細粒、各々細粒などの粒度の組合せで、また Ni-Mg-Si 合金のみを用いる場合は粗粒および細粒の二つの場合について実験した。

III. 実験結果とその考察

1. 取鍋添加に類似した添加方法の場合

一般に接種剤は熔鉄中に溶解しながら比重の差で熔鉄表面に浮上して来て **Photo. 1** に示す如く未溶解部分を残

Photo. 1 The segregation of inoculant at the top of Mg-treated iron.

したまま凝固し易い。接種剤の径の大きい場合にはこの傾向が強いが、タンマン管の径を 15 mm の細いものとすると接種剤が浮上して来る距離が増すので未溶解部分はわずかなになる。粉末の接種剤ではこのような未溶解部は生じないが試料全長にわたって硬度にむらが多くなる。ブルスアイ組織を示す試料は接種剤の未溶解部分に近づくると全くフェライト化するが、この部分には球状、芋状、環状などの無数の黒鉛微粒子が密集するようになる。しかも接種剤の未溶解部分の境界付近では **Photo. 2** に示す如く六角板状

Photo. 2 Fine-graphite and Si-carbide precipitated on the boundary zone between Si and molten iron.

で鼠色の SiC が黒鉛微粒子と共存している。Si と C とは 1340° のあるいは $1400\sim 1500^{\circ}$ (2) で直接反応するといわれるが、**Photo. 2** に示した如き SiC の生成に関しては最近 J. C. Fulton and J. Chipman (3) により、19 % Si 以上の high Si 濃度の熔鉄の急冷した組織中にこれが認められている。また F. Hurum (4) も同様な組織を示している。カーボランダムが良い黒鉛化接種剤であることはよく知られた事実

である (5) (6)。

さきの結果から、Si が熔鉄中に溶解し拡散して行く途中で局部的に Si に富む融液から過飽和な C が黒鉛微粒子として晶出するが、極めて Si 濃度の高い部分では SiC の生成が認められ、このものは融液の Si 濃度の低下とともに

速やかに分解して黒鉛微粒子を生ずることが推測されるのである。脱酸された熔鉄に対して Si が著しい接種作用をもつことは高温の熔鉄中に生じたこの黒鉛微粒子に基づいているのである。一方、Mg 処理した熔鉄に対して径約 10 mm の 0.7% (Ca-Si) 粒の反応は Si 粒の反応より緩慢で、試料上部に未溶解のまま多量偏析する (**Photo. 1**) が、この偏析部分と試料との境界層は空気中の湿気によって容易に分解するのでこの未溶解部分は鑄鉄から脱離し易い。この境界層からの放出ガス中にアセチレンが検出されることから、ここに CaC_2 が生成されていることを知る。

このように接種剤の重要な作用の一つは熔鉄との接触初期の拡散の途中において接種効果を生ずることである。

2. Shell 型の底に粒状および粉末状の Si 接種剤を置きこれに Mg 処理した熔鉄を上注あるいは下注した場合

Photo. 3 に示す Shell 型に Mg 処理した No.4 の熔鉄を上注および下注して得られた試料の組織は **Photos. 4 a, b** に示す如くで、その試料の硬度を測定した結果は **Fig. 1** に示す如くなる。すなわち、接種効果はこのような添加方法を用いても、前報で述べた表面添加の場合と同様に、

Photo. 3 Shell-mould in which Si is set at the bottom. Right: One piece of Si 0.5%. Left: Powder of Si 0.5%.

粉末の方が遙かに劣る。また下注は上注より接種効果が劣る。また、粉末では接種作用が極めて不均一で試料の中央部附近では多少の効果がみられるが、上下両端部に近づくに従って残留セメントaitを増す。この原因は、粒状の場合は接種剤が熔鉄と反応しながら上部まで急速に浮上するのでその作用が溶

a-Added one piece of Si. b-Added fine powder of Si.

Photo. 4 Inoculating effect of 0.5 % Si set at the bottom of shell-mould in the condition of bottom-pour. ($\times 100$)

鉄全体に行きわたるが、粉末では表面積が広くて酸化し易く、同時に浮上し難く、その熔鉄との反応は上部まで及ばないから上下にわたって不均一度が大きくなるためである。また、接種剤の粒が小さすぎると接種元素濃度の局部

- (1) G. Tammann, Z. anorg. allg. Chem., **115**(1921), 141.
- (2) E. Friederich & L. Sittig, Z. anorg. allg. Chem., **144**(1925), 185.
- (3) J. C. Fulton & J. Chipman, J. Metals, **6**(1954), No. 3, 356.
- (4) F. Hurum, Trans. Amer. Foundry Soc., **60**(1952), 834.
- (5) J. E. Rehder, Trans. Amer. Foundry Soc., **60**(1952), 847.
- (6) J. Keverian, C. M. Adams & H. F. Taylor, Trans. Amer. Foundry Soc., **60**(1952), 849.

的に高いところを生じにくくなるので、これによる接種効果の減退もある。上注と下注とで接種効果に著しい差がみられるが、これは接種剤に対する熔鉄の接触の相違に基づくもので、上注では接種剤が熔鉄中に捲込まれ攪拌されながら十分に反応するが、下注では湯の表面に接種剤が浮上する傾向をもつて熔鉄が上昇し、その間空気によって酸化消耗する率が大きいことによる。

Fig. 1 Hardness distribution of Mg-treated No. 4-irons inoculated in shell-mould.

以上のように熔鉄と接種剤の接触の仕方やその間の接種剤の酸化なども接種作用の大小を決定する因子となるのである。

3. Mg 添加合金と Si 接種剤とを種々の粒度で組合せた混合物を入れてある Shell 型中に熔鉄を上注あるいは下注した場合

各鑄塊の位置による組織の変化は Fig. 2 に示す如く、(I) (II) (III) の様式をとる。すなわち、上注の場合は (I)

Fig. 2 Micro-structure of bottom-poured or top-poured irons made by using addition-materials of various sizes.

G_s : Spherulitic graphite, G_1 : Lump graphite, G_e : Eutectic graphite, G_r : Flaky graphite, P: Pearlite, F: Ferrite, θ : Cementite, M: Martensite.

となり如何なる粒度の組合せでも、試料の上下両端部に少量の遊離セメントイトが存在する以外は均一なブルスアイ組織を得るが、下注では添加剤中に粗粒の Mg 添加合金を含む場合に限って (III) の組織変化を示し、常に試料上部が広範囲に

Photo. 5 にみられるようにマルテンサイト組織となる。しかもこの部分には球状黒鉛に混つて擬片状黒鉛が存在している。ところで $[\text{Ni-Mg}]_g$ と $[\text{Si}]_g$ とを併用する添加剤*を用いて下注で得た試料の上部と下部の化学分析値を求めると、Table 1 に示す如く、Ni と Mg の両濃度に大きな相違がみられ、上部は下部よりも Ni 濃度が高く Mg 濃度が低い。この結果から上部組織のマルテンサイト化は Ni の

Table 1 Chemical analyses of bottom-poured iron made by using coarse grain of both Ni-Mg alloy and Si.

Elements (%)	C	Si	Mn	P	S	Ni	Mg
Portion							
Upper portion	3.73	1.86	0.018	0.011	0.013	1.284	0.077
Lower portion	3.62	1.72	0.020	0.011	0.010	0.753	0.162

($\times 100$)

($\times 50$)

Photo. 5 Micro-structure of upper portion of bottom-poured iron made by using Si mixed with coarse granular Mg alloy.

Photo. 6 Micro-structure of lower portion of bottom-poured iron made by using Si mixed with fine granular Mg alloy.

偏析によるもので、上部の Mg 濃度が減じるのは、熔鉄が Shell 型中を上昇する際に粗粒の Mg 合金は熔解が遅れて浮び上り、その際に空気にふれて熔鉄中の Mg が選択的に酸化されて滓化する度合いが大きいためである。このために上部には擬片状黒鉛が混在するようになる。Fig. 2 で試料の全長 70 mm に対して上部の偏析部分の長さ m を % で示すと、(III) の組織分布を生ずる添加剤は $[\text{Ni-Mg}]_g + [\text{Si}]_g$ で 32.8% $[\text{Ni-Mg}]_g + [\text{Si}]_r$ で 24.3%, $[\text{Ni-Mg-Si}]_g$ で 18.5% となり後のものほどマルテンサイトの部分を減じた。このことは併用する接種剤が粗粒より細粒である方が、Ni-Mg 合金の粗粒を用いた場合の試料の偏析部分の発生を少なくすることを示している。また、Ni-Mg 合金中に Si を予め合金化させておいた方が反応性が高いということになる。しかしこの場合は Si の接種作用が著しく減退する。これは Si の合金化されている Mg 合金を使うときには Si の作用は単体 Si の場合とは違って局所的な濃度の異状を来すような接種の作用が弱いためと考えられる。下注の場合でも添加剤中の Mg 合金を細粒にすれば接種剤が粗粒であつても殆んど上注の場合と同様な (II) の組織分布をとる。このことから熔鉄に対する接種剤と Mg 添加合金の相互反応は Mg 合金の粒度の相違によつても左

* 以下粗粒を $[\]_g$, 細粒を $[\]_r$ で示す。

右されることが知られる。下注では常に試料下端部の原料熔銑の流入口と Mg 処理が行われた熔銑との境界部は、Fig. 2 および Photo. 6 に示す如く、共晶状黒鉛とフェライトよりなる組織となる。Photo. 6 において上部は球状黒鉛、擬片状黒鉛、パーライトおよびセメントイトよりなる組織で、下部は片状黒鉛とパーライトよりなる組織である。上注の場合は Mg 処理された熔銑が上部に拡散していくから、原料熔銑の流入口においてこのような境界部はみられない。上注、下注のいずれの場合でも試料の上下両端部に遊離セメントイトが残存するが、これは Si が熔銑中をある程度浮上した時に Si と熔銑とが急激に反応するので、その接種作用が試料の

Fig. 3 Zone of bull's eye structure of bottom-poured or top-poured irons made by using addition-materials of various sizes.

この範囲は Mg 合金と Si とがいずれも細粒の場合に最も広く、次に粗粒と細粒との場合、その次にいずれも粗粒の場合の順に低下し、粗粒の Ni-Mg-Si 合金の場合が最も狭い。

これらの結果から接種剤、Mg 添加合金のいずれにおいても熔銑中に均一に分布した後急速に反応するような添加方法と適当な粒度が必要で、粒が粗大のために熔銑面に浮上して燃焼したり、粒が細かすぎたり量が少なくて一局部で反応してしまうような添加方法では均一な組織をもつ鋳物を

得難いことがわかった。また、Mg 添加合金中に予め Si を合金化させておいた場合の Si の接種作用は単体 Si と Ni-Mg 合金とを混合して使用した場合の Si の接種作用に比べて劣ることは注目すべき事実であつて、Si を合金として使用するときは単体 Si として使用した場合よりも熔銑中に生ずる一時的な超共晶化の度合が少くなることになるのである。

IV. 総 括

Mg 処理によつて予め十分に脱酸されている熔銑に対して接種剤が如何なる挙動をもつて作用するかを知るために、Mg 処理した熔銑と接種剤とを種々の方法で接触させてその接触部分の組織を鏡し、また接種剤の粒度や添加方法の相違が接種剤の挙動に如何に影響するかをしらべ、次の諸点を明らかにした。

(1) Mg 処理した熔銑に Si が溶解し拡散して行く途上において生ずる局部的な Si に富む融液から過飽和な C が黒鉛の微粒子として晶出するが、同時に SiC の生成も認められ、このものは融液の Si 濃度の低下と共に速かに黒鉛の微粒子に分解する。また、Ca-Si を接種剤として用いた場合は CaC_2 が生ずる。

(2) 添加物を入れた Shell 型中に一定量の熔銑を上注あるいは下注して得られた試料の組織および硬度の均一性を比較すると、上注の方が下注より遙かにすぐれ、また添加物の粒の大きさは Si, Mg 添加合金ともに粒の過大、過小は均一度を低下させる。その理由は、上注では添加物が常に熔銑中に捲込まれて十分に反応し、また適当な粒度のときに熔銑に対する添加物の作用が最も均一に熔銑全体に行きわたるからである。このことから、接種効果を高めるためには適当な大きさの、粒の揃つた接種剤を、熔銑全体に均一に作用するような添加方法で接種することが必要である。

(3) Mg 添加合金中に予め Si を合金化しておいた場合の Si の接種作用は単体 Si を Mg 添加合金と混合して使用した場合の Si の接種作用に比べて劣るが、これは Si を合金として使用するときは単体 Si として使用する場合よりも熔銑中に生ずる一時的な超共晶化の度合が少くなるからである。