

V. 結 論

Fe-O-C 平衡図における magnetite 領域の組成のガスすなわち、 $\text{CO}/\text{CO}+\text{CO}_2=5\%$ のガス気流中での magnetite の結合、 SiO_2 の影響および fayalite 生成をシャッター強度、X線回折および顕微鏡観察によつて調べた。magnetite 単味の場合には 1200°C 以上で高い strength index を示し、顕微鏡組織においても、この強度の増加に対応して magnetite 粒子の生成が認められる。 SiO_2 を添加した試料では 800°C から相当高い強度が得られる。X線回折および顕微鏡組織観察によると 1100°C 以上で fayalite の生成が確認され、熱力学的考察からは 1000°C 以下においても Fe_3O_4 と SiO_2 の固相反応による fayalite 生成の可能性がある。

(28) 黒鉛球状化におよぼすセレンウムの影響

(球状黒鉛鑄鉄の基礎的研究—XXX)

京都大学、冶金学教室

森田志郎・○倉井和彦・辻 幹男・大森志道
Influence of Selenium on Formation of Spheroidal Graphite.

(Fundamental studies on spheroidal graphite cast iron—XXX)

Shirō Morita, Kazuhiko Kurai,
Mikio Tuji and Shido Ōmori.

I. 結 言

Mg 処理による鑄鉄の黒鉛球状化におよぼす Se の影響については従来発表された研究はほとんど見当たらないが、五十嵐、大平、井川¹⁾は電解鉄に電極黒鉛を加炭して熔製した Fe-C-Si 合金を還元性雰囲気中で熔解し、これに金属 Se を添加した場合、黒鉛は片状黒鉛から共晶状黒鉛を経て白鉄となり、共晶状黒鉛から白鉄に移る付近で小さい球状黒鉛を少量生ずると述べている。Se は沸点 688°C で気化しやすい元素であるので、本研究においてはまず、不純物含有量の少ない鑄鉄浴に Se を添加して Se 添加後熔湯を保持する場合保持時間の経過

に伴う Se 含有量の変化を調べ、同時に Se 自体が鑄鉄の黒鉛および基地組織におよぼす影響を検討した後、純 Mg で不純物含有量の少ない鑄鉄浴を処理して黒鉛の完全球状化に要する残留 Mg の最低臨界量を求め、この最低臨界量の熔鉄中 Se 含有量による変化を調べ、同時にそれらの基地組織の Se 含有量による変化を検討した。熔鉄中 Se 含有量の分析は、ことに微量 Se 含有量の分析については従来の研究文献がきわめて少ないので、著者らは K. L. Cheng^{2,3)}が提出した 3・3'-ジアミノベンジンをを用いる吸光光度定量法を採用し、団塚、上野⁴⁾の行なつた比色法、北里、佐伯⁵⁾の方法を参考にして試料鑄鉄中 Se の分析定量を行い、Se の含有量を決定した。

II. 実 験 材 料

原料鉄には Table 1 に示すごとく不純物元素含有量がきわめて少ないスウェーデン鉄を用い、Se は金属 Se 粉末 (99.9%以上) を、Si の調整および接種には 76.3% Si (Al=7.04%) 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 地金を用いた。

III. 実 験 方 法

1) Se 添加後熔湯を保持する場合

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 1kg を装入し、熔湯温度が約 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 後約 1400°C で金属 Se を薄紙に包み黒鉛製ホスホライザーにて熔湯中に浸漬して添加した。Se 添加量は 0.5%, 1.0% の 2 種である。各実験ともに Se 添加直後、0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4, 6mn 後に黒鉛製杓を用いて熔鉄約 65g を汲出し約 1380°C にて $20\text{mm}\phi\times 35\text{mm}$ の常温乾燥砂型に試料を鑄造するとともに同時に石英管を熔湯中に浸漬吸上げて石英管とともに水中急冷し $5\text{mm}\phi\times 100\text{mm}$ の分析用試料を採取した。この分析用試料によつて熔湯の保持時間の経過に伴う Se 量の変化を調べ、上記の砂型鑄造試料の底部より約 20mm の破断面について顕微鏡組織を調べた。

2) 熔湯に Se を添加した後 Mg 処理を行なつた場合
原料鉄約 450g を装入し Se 添加までは上記の Se の

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

	C	Si	Mn	P	S	V	Cr	Al
Swedish pig iron	4.13	0.73	0.43	0.035	0.013	0.017	0.007	Tr
	Ti	Mo	Cu	Sn	Co	Ni	Zn	Se
Swedish pig iron	0.004	0.002	0.005	0.003	0.001	0.012	Nil	Nil

み添加した場合と同じ操作であるが、Se 添加後約 5mn 後に熔湯温度約 1400°C で金属 Mg 0.7~0.9% を容れた黒鉛製ホスホライザーにて Mg 処理を行ない約 2mn 保持後 Si 量として 0.4% のフェロシリコンで接種し、約 1mn 保持後約 1350°C で約 500°C 加熱砂型に鑄造して 20mm ϕ $\times$ 70mm の試料を作成し、同時に厚さ約 2mm の分析試料および 5mm ϕ の Mg 分光分析試料をいずれも金型に鑄造した。Mg 残留量の異なる試料を熔製する場合には上述の Mg 添加処理を 2 回または 3 回逐次相ついで行なつた。上記の砂型鑄造試料の底部より約 20mm の破断面について顕微鏡組織を調べた。

IV. 実験結果

1) Se 添加後熔湯を保持した場合の Se 含有量および組織の変化

Se 0.5% を添加した熔鉄の Se 含有量は添加後保持時間 0mn, 1mn, 2mn, 4mn, 6mn, においてそれぞれ 0.175%, 0.198%, 0.184%, 0.192% であり、2mn 後で Se 量はやや増加しているが各時間でほぼ一定の含有量を示し、経過時間による Se 量の減少は殆んど認められなかつた。1% Se 添加熔鉄では Se 添加直後 Se 量は 0.190% であり、1mn 後に 0.266% にやや増加しているが、保持時間 2mn, 4mn, 6mn 後において Se 量はおのこの 0.236%, 0.240%, 0.262% であり、熔鉄保持時間による Se 量の変化は殆んど認められなかつた。

いずれの試料もその顕微鏡組織は大差なく、片状黒鉛に少量の共晶黒鉛を混じ、基地はパーライトであるが、周辺部に少量のチル部を認めた。これらの共晶黒鉛およびチル部の量はいずれの Se 添加量においても、熔湯の保持時間との関係は認められないが、Se 0.1% 添加の方が Se 0.5% 添加に比して共晶黒鉛およびチル量がやや増加していることが認められた。なお熔製試料の Se 含有量の範囲すなわち Se 0.153%~0.266% では球状黒鉛は認められなかつた。

以上の結果より Se を熔湯に約 1400°C で添加し、約 1380°C に 6mn 保持しても Se 量は殆んど減少しないと考えられる。

1) Se 添加後、Mg 処理した場合の黒鉛形状および基地組織の変化。

原料鉄にフェロシリコンのみを添加した C 約 4%, Si 約 1.8% の熔鉄を Mg 処理した場合、残留 Mg 量 0.031% 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 0.040% 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 Se お

よび Mg 添加量をいろいろ変えた試料の黒鉛球状化の程度を残留 Se 量および残留 Mg 量とに関して述べるとつぎのごとくである。上述の Se を添加しない熔湯で完全に黒鉛を球状化させるに必要な最低残留 Mg 量 0.040% 付近の試料において、すなわち残留 Mg 量 0.038%, 残留 Se 量 0.003% でほとんど完全球状黒鉛組織がえられるが、きわめてわずかではあるが倍率 100 で擬片状ないし塊状黒鉛の存在が認められ、残留 Mg 量 0.035%, 残留 Se 量 0.014% では多くの片状黒鉛を混在し黒鉛球状化は不完全である。さらに残留 Se 量 0.022%, 残留 Mg 0.060% では擬片状ないし塊状黒鉛はその数をまし、黒鉛球状化がいちじるしく阻害される。しかし残留 Mg 量 0.050%, 残留 Se 量 0.008% および残留 Mg 量 0.076%, 残留 Se 量 0.019% ではいずれも黒鉛は完全に球状化した。黒鉛球状化の程度を残留 Se 量—残留 Mg 量の軸上にプロットすれば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。この臨界線は Mg 処理後の残留 Se 量に対して黒鉛を完全に球状化させるに必要な残留 Mg 量を示すもので、残留 Mg 量約 0.040% で完全に黒鉛が球状化する熔鉄に Se を添加した場合 Se 量が増すと黒鉛球状化が阻害されるが残留 Mg 量が増せば黒鉛球状化が完全に行なわれることが認められた。

以上の結果より Se の黒鉛球状化阻害作用は約 0.004% 付近よりわずかに現われ残留 Se 量約 0.02% でいちじるしく黒鉛球状化を阻害するが、残留 Mg 量を約 0.08% にすれば黒鉛は完全に球状化することが認められた。

また基地組織は、本実験においては Se 含有量約 0.02% 付近までいずれもパーライト地にフェライト層が相当厚い牛眼組織が分布したものであつて、Se 含有量増加によりほとんど変化が認められなかつた。

文 献

- 1) 五十嵐, 大平, 井川: 鑄物 27 (1955) No.12 p. 813
- 2) K. L. Cheng: Anal. Chem., 28 (1956) 1738
- 3) K. L. Cheng: Chemist. Analyst., 45 (1956) 67
- 4) 団塚, 上野: Anal. Chem., 30 (1958) 1370
- 5) 北里, 佐伯: 分析化学 8 (1959) 422