

# 黒心可鍛鑄鉄の高温特性および耐蝕特性について

藤 井 恒 彌\*

## The High Temperature and Corrosion Resisting Properties of Blackheart Malleable Cast Iron

By Tsuneya Fujii  
Fukagawa Works, Hitachi, Ltd.

### Abstract

It is generally known that the blackheart malleable cast iron subjected to repeated heating at above 700°C expands much less than ordinary grey cast iron and that the resistance to thermal shock encountered in quick heating and cooling process is greater than the other high temperature resisting alloy cast iron.

In this paper, the high temperature properties and the characteristics shown against of high temperature oxidation and bending of this iron are dealt with, in comparison with ordinary grey cast iron and steel cast iron. It is ascertained by the writer's experiment that the consumption of malleable cast iron by high temperature oxidation is smaller than other iron, and the high temperature bending proceeds slower than grey cast iron, permitting this cast iron to be fairly compapable with cast steels. The corrosion resisting properties of malleable cast iron, however, are yet to be known except in a few cases where some kinds of high concentrated acid and alkaline solutions are applied. Still it is assured that this cast iron used in underground applications as piping bolts, nuts, etc. can show higher corrosion resistivity than products of steel.

This paper also describes the results of corrosion tests carried out on several types of iron in 1/10 mol NaCl solution, soil water, brine, and some dilute acid solutions, which ended to show the superior corrosion resisting property of this malleable cast iron.

### 〔I〕 緒 言

耐熱鑄鉄としての第一条件は、高温度繰返し加熱による成長現象の小さいことで、このため高温における  $\text{Fe}_3\text{C}$  の黒鉛化を阻止する元素を加えた種々の合金鑄鉄がこの目的で作られているが、これら鑄鉄は肉厚不同の製品形状において急熱急冷の熱衝撃に対して、その靱性の面でやゝ難点が見られる。この点黒心可鍛鑄鉄はその金属組織からあきらかなごとく、成長現象が小さいとともに、靱性の面でも他鑄鉄に比して著しく強いことは、すでに一般に知られていることであり、そのため火格子などの高温用途に供されているが、今回これら高温用途における黒心可鍛鑄鉄の特性をさらに探究するため上記以外の、高温における特性試験として、高温酸化試験および

\* 日立製作所深川工場

高温撓み試験を行い、黒心可鍛鑄鉄と普通鑄鉄、鑄鋼との比較を行った。

つぎに黒心可鍛鑄鉄の耐蝕性については、実用面で、たとえば地中配管用各種ボルトおよびナットとして軟鋼製鍛造ボルトよりも耐蝕性がすぐれ、この方面で広く実用に供されつゝあるが、腐蝕試験データとしては従来一部酸、アルカリなどの薬品試験結果のみで、黒心可鍛鑄鉄は鋼に比し酸にはやゝ弱く、アルカリには強いとされているに過ぎぬので、より実情に近い溶液に対する腐蝕試験を行つて、両ボルト材の耐蝕性を比較した。

### 〔II〕 高温酸化(消耗)試験

黒心可鍛鑄鉄の高温酸化性に関する他材質との比較試験は、すでに 2, 3 の報告があるが、これらの結果はその試験に際し、多数試料を全く同一条件で長時間高温酸

化させるという点で、その試験装置、方法に種々難点が考えられ、他材質との差異を未だ明確にしていなと考えられるので、ここに従来の方法に見られた難点を除いた装置を考案し試験を行ったものである。

(1) 試験方法

試験温度は実際に酸化量が問題になる 500°C 以上の温度で 800°C まで行った。試験内容は、黒心可鍛鉄、普通鉄、鋳鋼の酸化消耗速度の比較という観点から、(A) として 600°C、700°C にそれぞれ 15 時間酸化後水冷の繰返し試験を行った。この水冷処理は各材質により形成されるスケールの剥離の難易が繰返し使用の際に酸化消耗速度に大きな影響をもつと見られるので、試験後その温度から急冷し、剥離しやすいスケールを完全に剥離せしめるために行ったもので、その処理後の秤量により比較を行った。しかし剥離し難いスケール層もある厚さ以上になると急冷の際不安定となつてくるので、(B) として各温度におけるスケールの生成速度の比較を行った。この試験方法は、水冷後なお残留しているスケール層を完全に剥離し、生成された全スケール量を試料の減量から測定した。

(2) 試験装置

第1図に示す。本装置は緒言で述べたごとく、多数試料を同時に同一高温、同一雰囲気中に長時間保持するため、全試験時間を通じ、炉中で一定速度の回転を行わせるがごとき装置としたものである。

(3) 試料

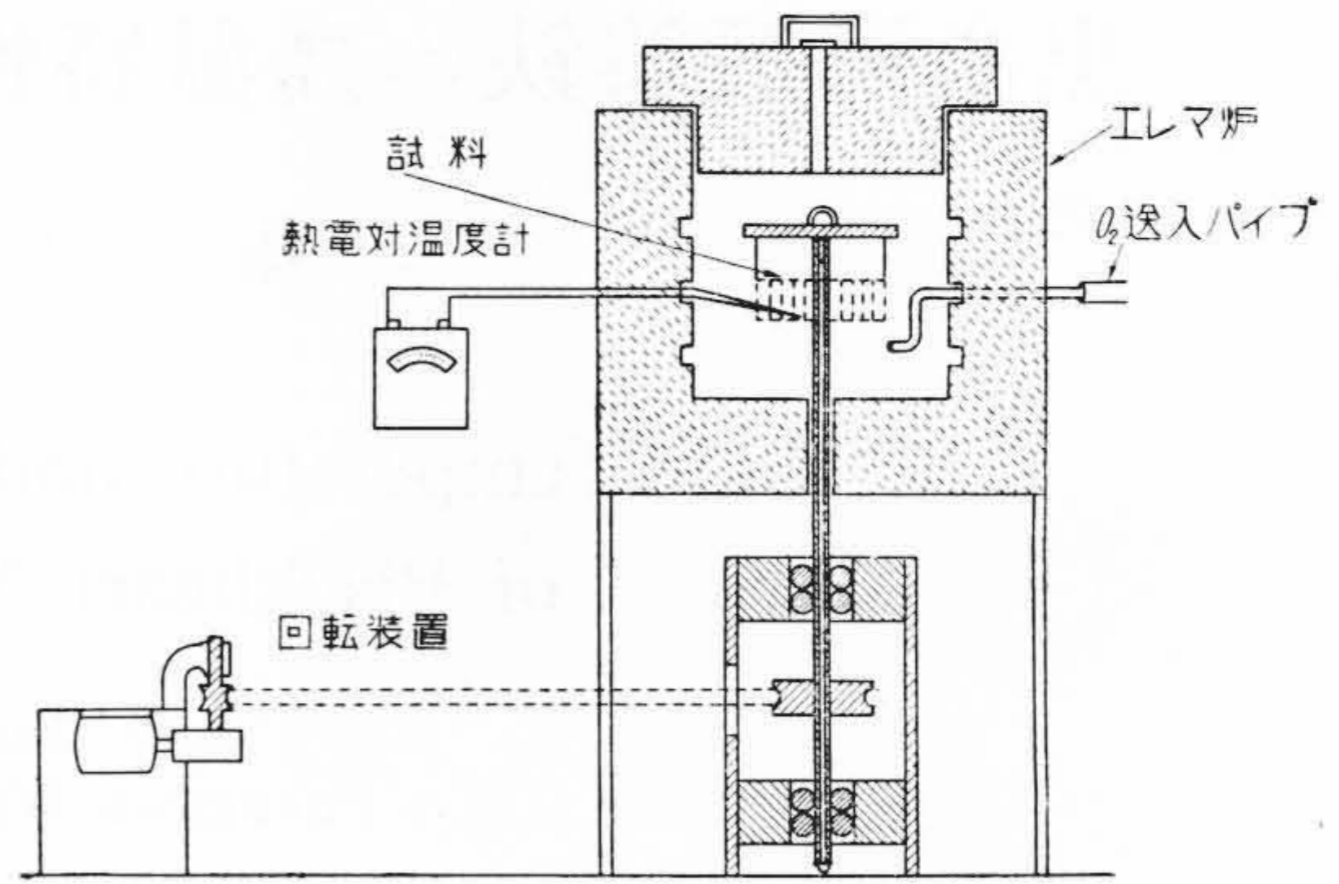
試料の化学成分を第1表に示す。

試料寸法は各粗材より 30×15×6 (mm) の大きさに切り出し表面をエメリー 01 仕上後 1/100 mm の精度で寸法を測定し各試片の表面積を算定した。試料数は各試験とも各材質につき 2 箇づゝ用いた。

(4) 試験結果

(A) 繰返し高温酸化消耗試験

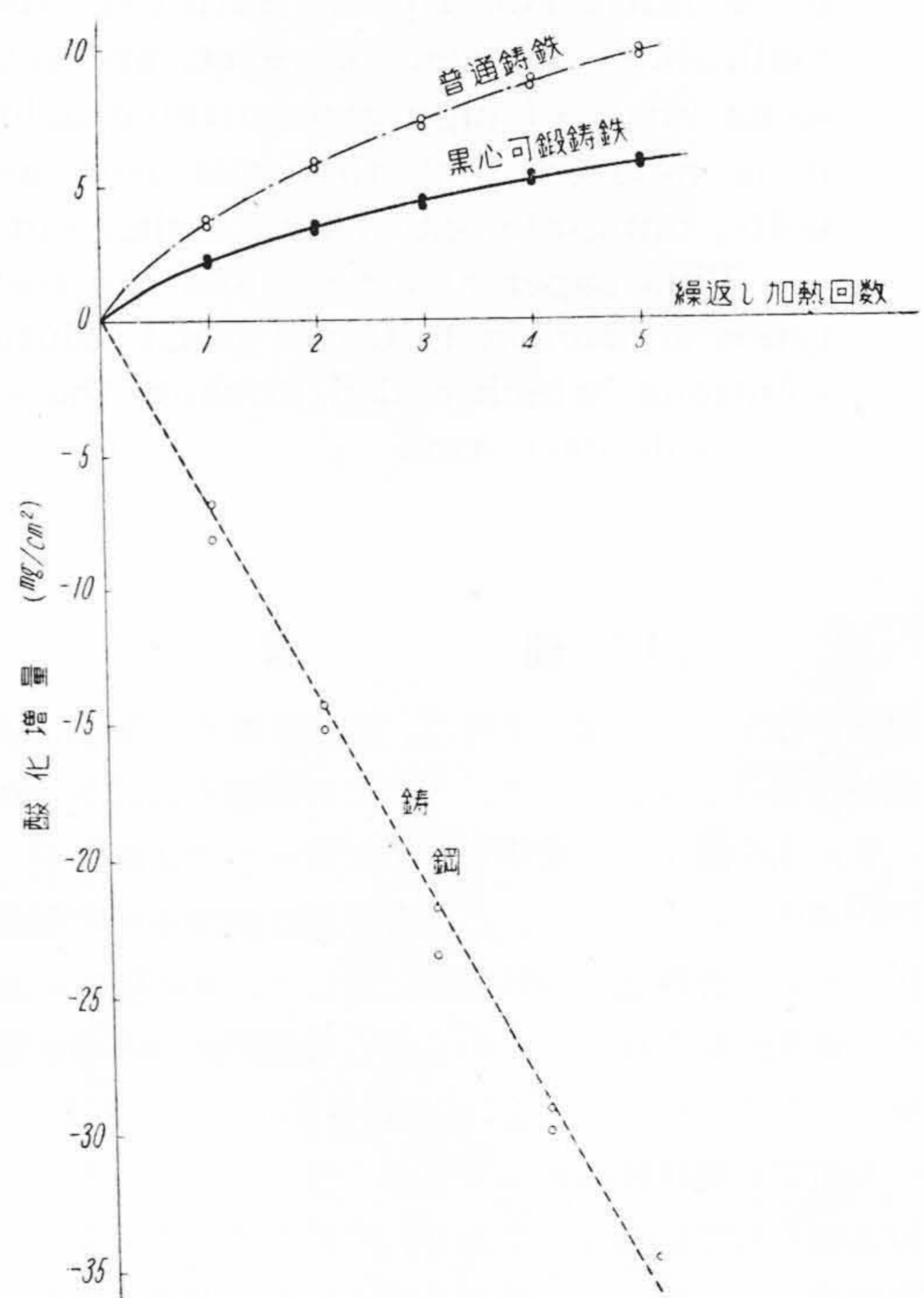
600°C、700°C でおのおの 15 時間酸化後水冷の操作を繰返し、その酸化消耗速度の比較を行った結果を第2図および第3図に示す。なお 700°C の試験では普通鉄、黒心可鍛鉄のそれぞれ 2 箇の試片の結果をプロットした。この図からわかるごとく、600°C の場合で鋳鋼が急冷処理により毎回一定量の減量を示すのに対し、普通鉄、黒心可鍛鉄は繰返し回数とともに対数曲線的に酸化増量を示し、剥離し難いスケール層が漸次厚くなることを示している。700°C では 600°C の場合に比し鋳鋼では 1 回当たり約 4 倍の一定減量を示している。これに対し普通鉄、黒心可鍛鉄は一定傾向にならず毎回の変動が大きい。これは両者の残留スケール層もある程度厚くなると急冷処理に対し不安定になることを示してお



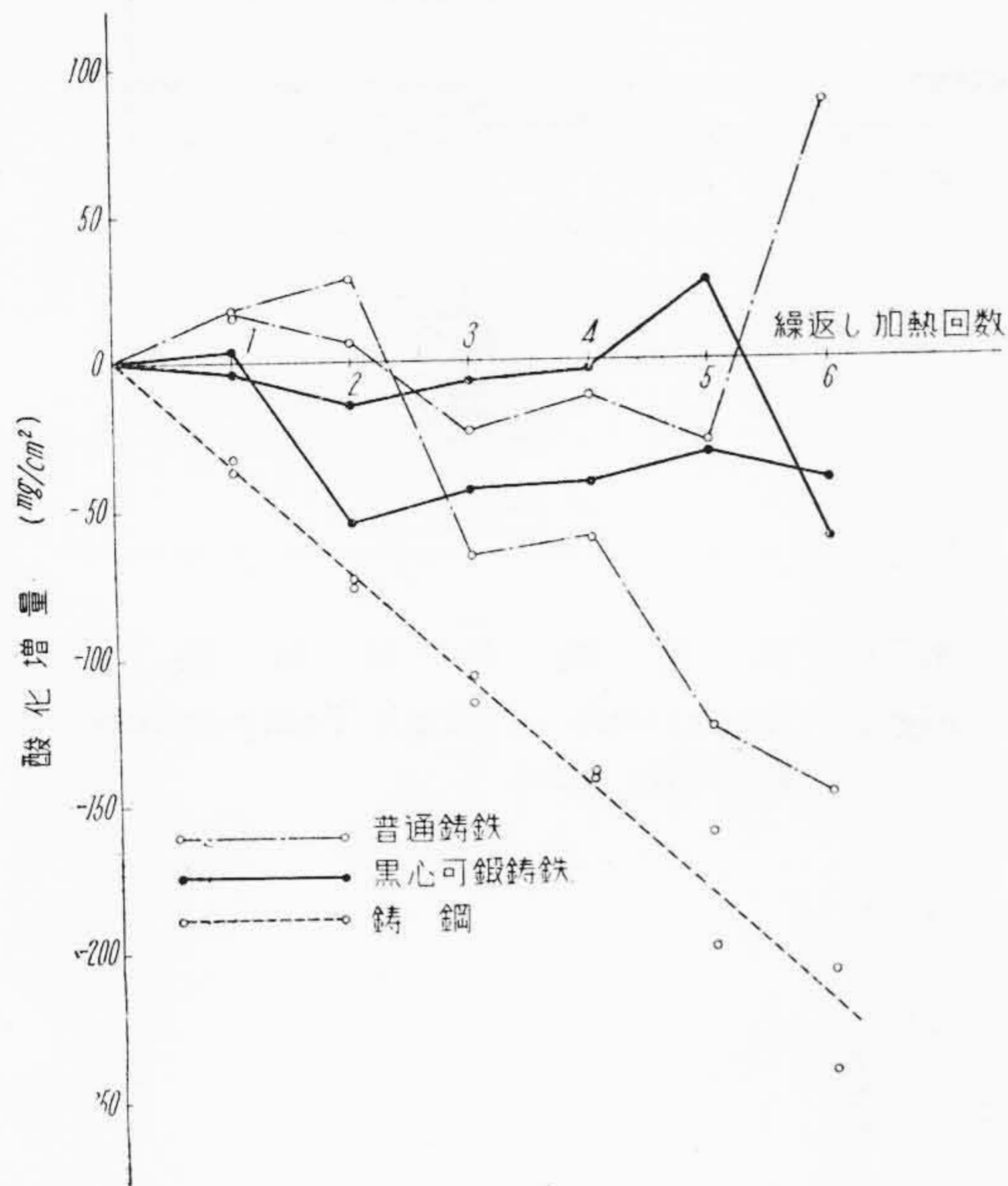
第1図 高温酸化試験装置  
Fig.1. Apparatus of High Temperature Oxidation Test

第1表 試料の化学成分  
Table 1. Chemical Composition of Specimens

	C	Si	Mn	S	Cr
黒心可鍛鉄	2.60	1.10	0.33	0.080	0.03
普通鉄	3.46	1.65	0.34	0.125	0.04
鋳鋼	0.32	0.37	0.83	—	—



第2図 600°C×15h 繰返し酸化試験  
Fig.2. Repeated Oxidation Test at 600°C×15 h



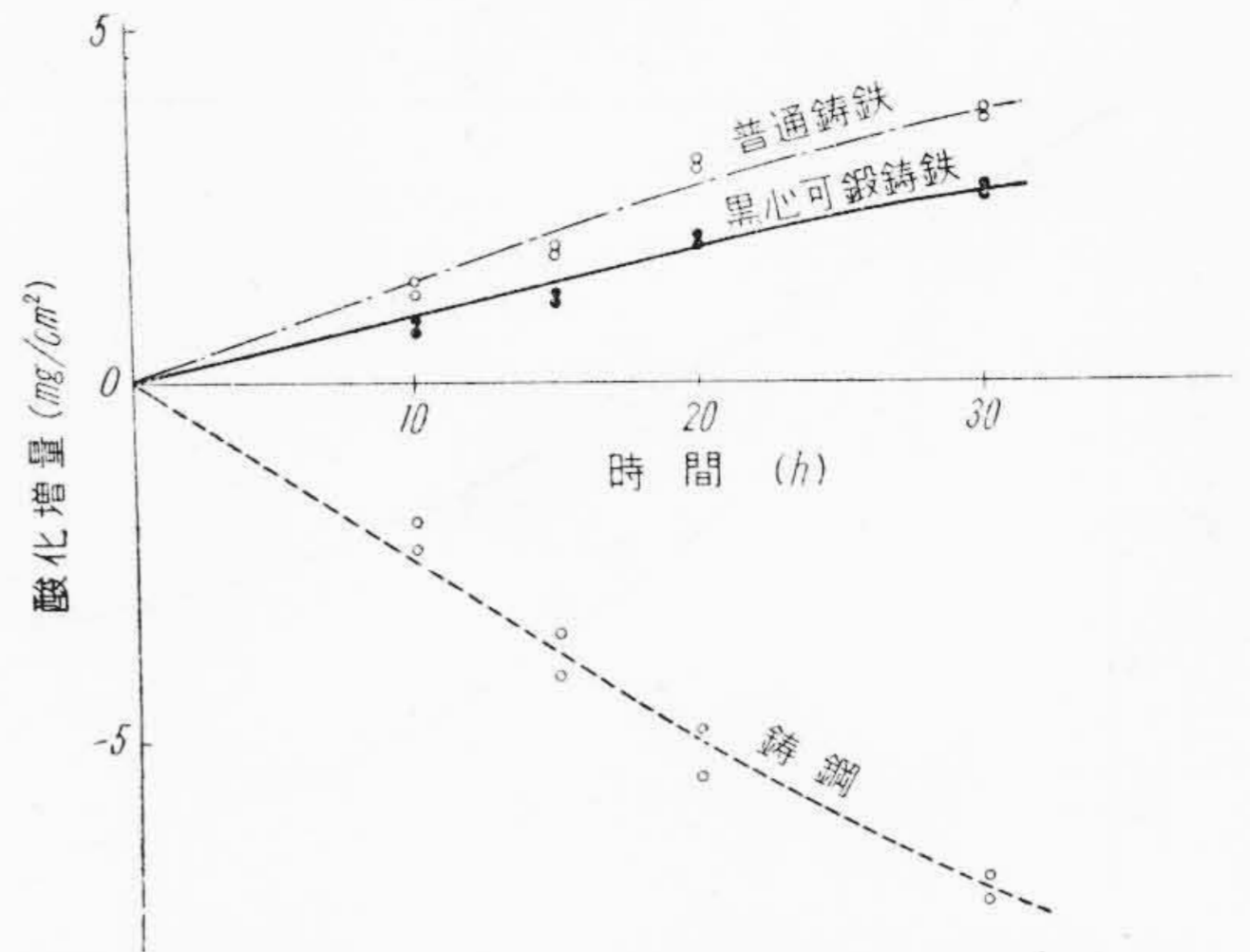
第3図 700°C×15h 繰返し酸化試験  
Fig.3. Repeated Oxidation Test at 700°C×15h

第2表 700°C 繰返し加熱6回後の試験結果  
Table 2. Results on Six Times Repeated Test at 700°C

材 質	原 重 量 (g)	試験後水冷処理後重量 (g)	同左試料スケール完全剝離後重量 (g)	同左単位面積当り減量 (mg/cm <sup>2</sup> )
普通鑄鉄	21.4587	21.5701	18.8705	207
黒心可鍛鑄鉄	20.4994	19.9281	17.9225	187
鑄 鋼	23.4811	20.2640	19.6695	285

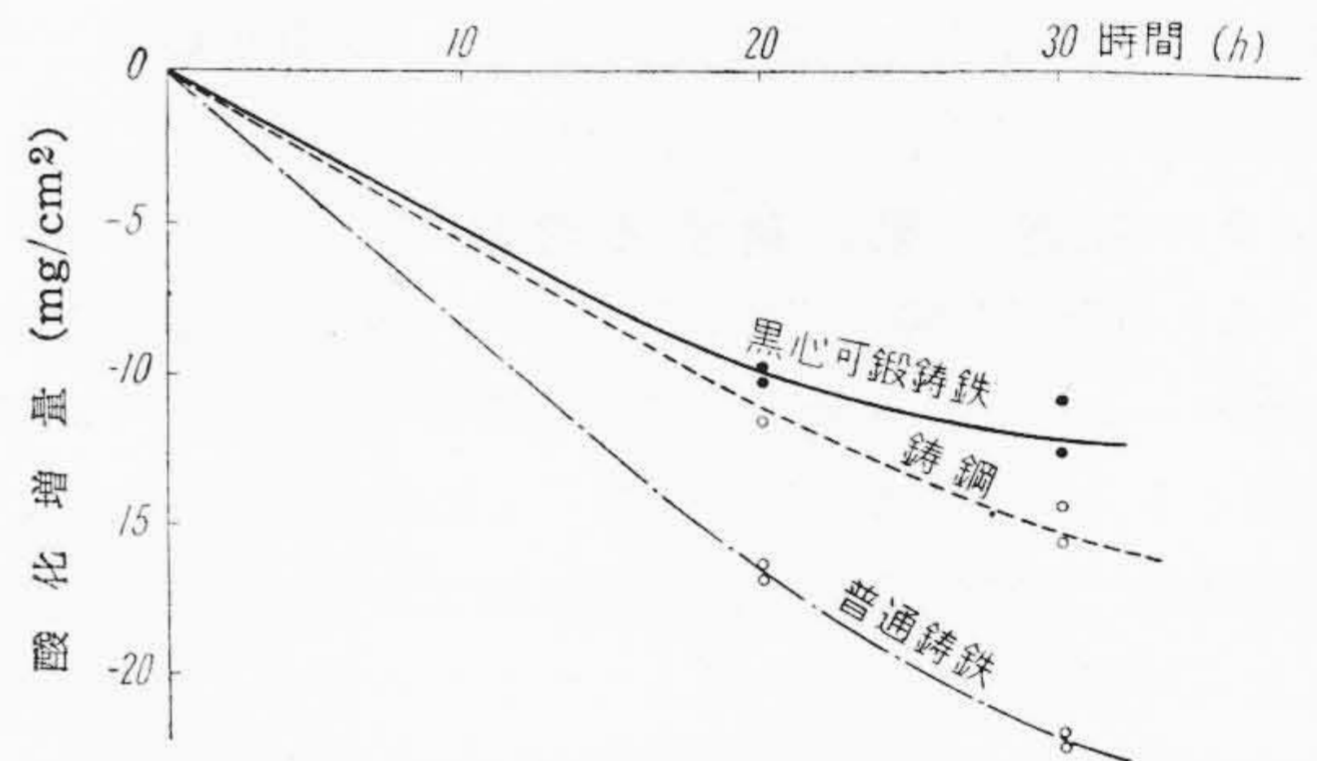
第3表 500~800°C 各30時間酸化試験結果  
Table 3. Results of 30h Oxidation Test at Each 500~800°C

試験温度	試 料	酸化減量 (mg/cm <sup>2</sup> )
500°C	普通鑄鉄	2.0
	黒心可鍛鑄鉄	3.1
	鑄 鋼	2.4
600°C	普通鑄鉄	16.5
	黒心可鍛鑄鉄	10.0
	鑄 鋼	11.0
700°C	普通鑄鉄	28.1
	黒心可鍛鑄鉄	28.4
	鑄 鋼	43.5
800°C	普通鑄鉄	208.0
	黒心可鍛鑄鉄	167.0
	鑄 鋼	175.0



第4図 600°Cにおける酸化量と時間の関係(1)  
(水冷処理のみの場合)

Fig.4. Relation of Oxidation and Time at 600°C (1)  
(By Water Cooling Treatment Only)



第5図 600°Cにおける酸化量と時間の関係(2)  
(スケール完全剝離の場合)

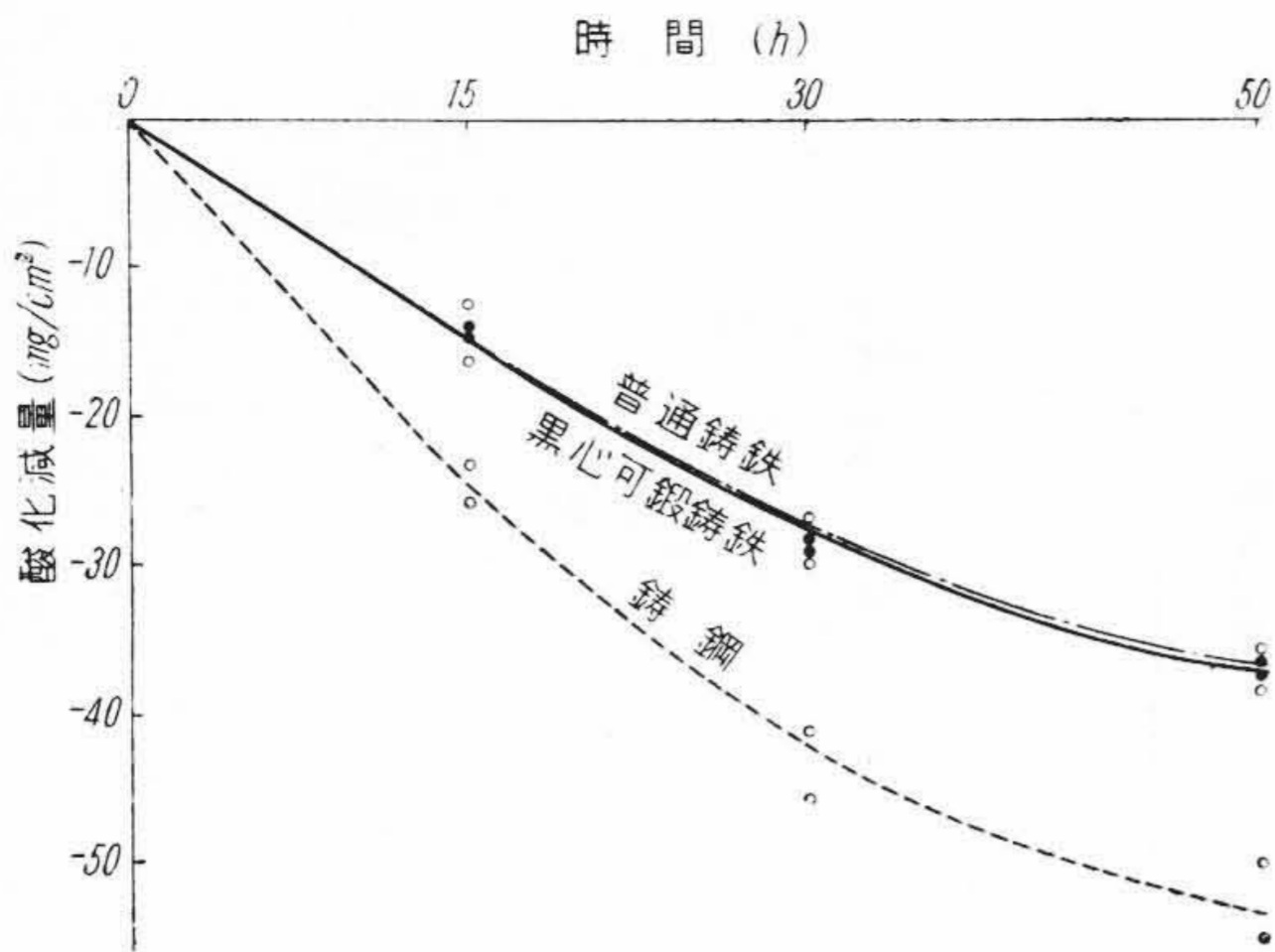
Fig.5. Relation of Oxidation and Time at 600°C (2)  
(By Scale off Perfectly)

り、600°Cで残留スケール量の多い普通鑄鉄の方が黒心可鍛鑄鉄よりも変動が大きい。この点これら材質の実際使用面における高温酸化消耗性は、そのスケールの急冷の際の剝離の難易とともに、これらの温度における時間に伴うスケールの成長速度をも併せて比較する必要があると認められる。つぎに700°Cにおける本試験の繰返し酸化6回後の各試片につき、スケールの完全剝離処理を行った結果を第2表に示す。

(B) 高温酸化量と時間の関係

試験方法は(A)と同様で、それぞれの温度に所定時間保持酸化後、水冷処理を行いさらに残留スケールを完全剝離してそれぞれの材質の比較を行った結果を第4図~第6図(次頁参照)に示す。また500°C, 600°C, 700°C, 800°Cに各30時間保持後の結果を第3表に示す。

この結果は500°C以下では三者とも酸化量少く大差



第6図 700°Cにおける酸化量と時間の関係  
Fig.6. Relation of Oxidation and Time at 700°C

はないが 500°C 以上で急激に増加し、特に 700°C 以上ではその傾向が著しい。各材質間の差異は、600°C で普通鑄鉄、鑄鋼、黒心可鍛鑄鉄の順で多く、700°C 以上では鑄鋼、普通鑄鉄、黒心可鍛鑄鉄の順である。

(5) 試験結果に対する考察

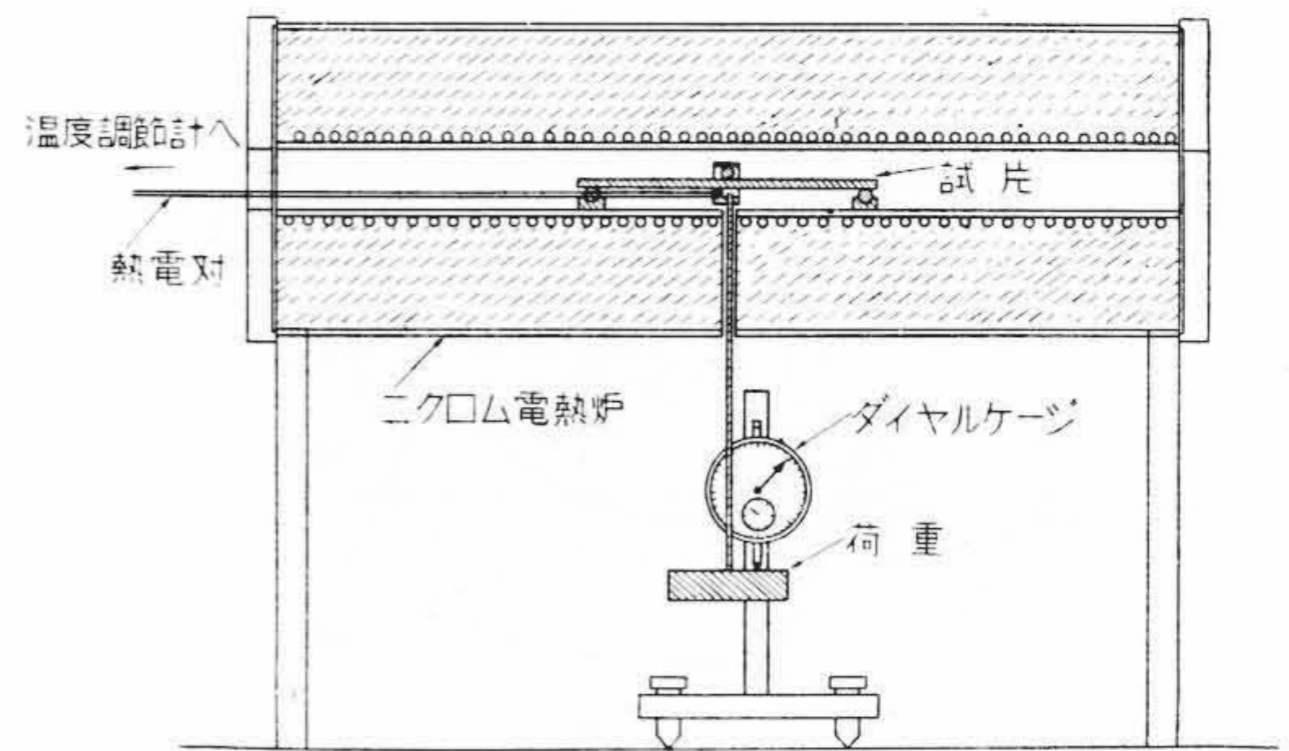
(A) の繰返し酸化消耗試験および (B) の高温におけるスケールの成長速度の結果を総括して考察すると、三者のうち、急冷処理の際のスケールの剥離の困難さは、普通鑄鉄、黒心可鍛鑄鉄、鑄鋼の順であるが、この残留スケール層も一定の厚さ以上になると不安定となり剥離しやすくなる。普通鑄鉄の 500°C 以上におけるスケールの成長速度は黒心可鍛鑄鉄のそれよりも大きく、この点黒心可鍛鑄鉄は三者のうち、これらの高温における酸化消耗量は最も少いと見なされる。この理由は、第一に形成されるスケールが鑄鋼では粗く剥離しやすいが、黒心可鍛鑄鉄、普通鑄鉄の場合は、スケール中にシリケートを含み組織が緻密となり剥離し難い性質をもつためと考えられ、第二に普通鑄鉄は他の二者に比し片状黒鉛に沿い酸化表面積が大きくなることが考えられる。

〔III〕 高温撓み試験

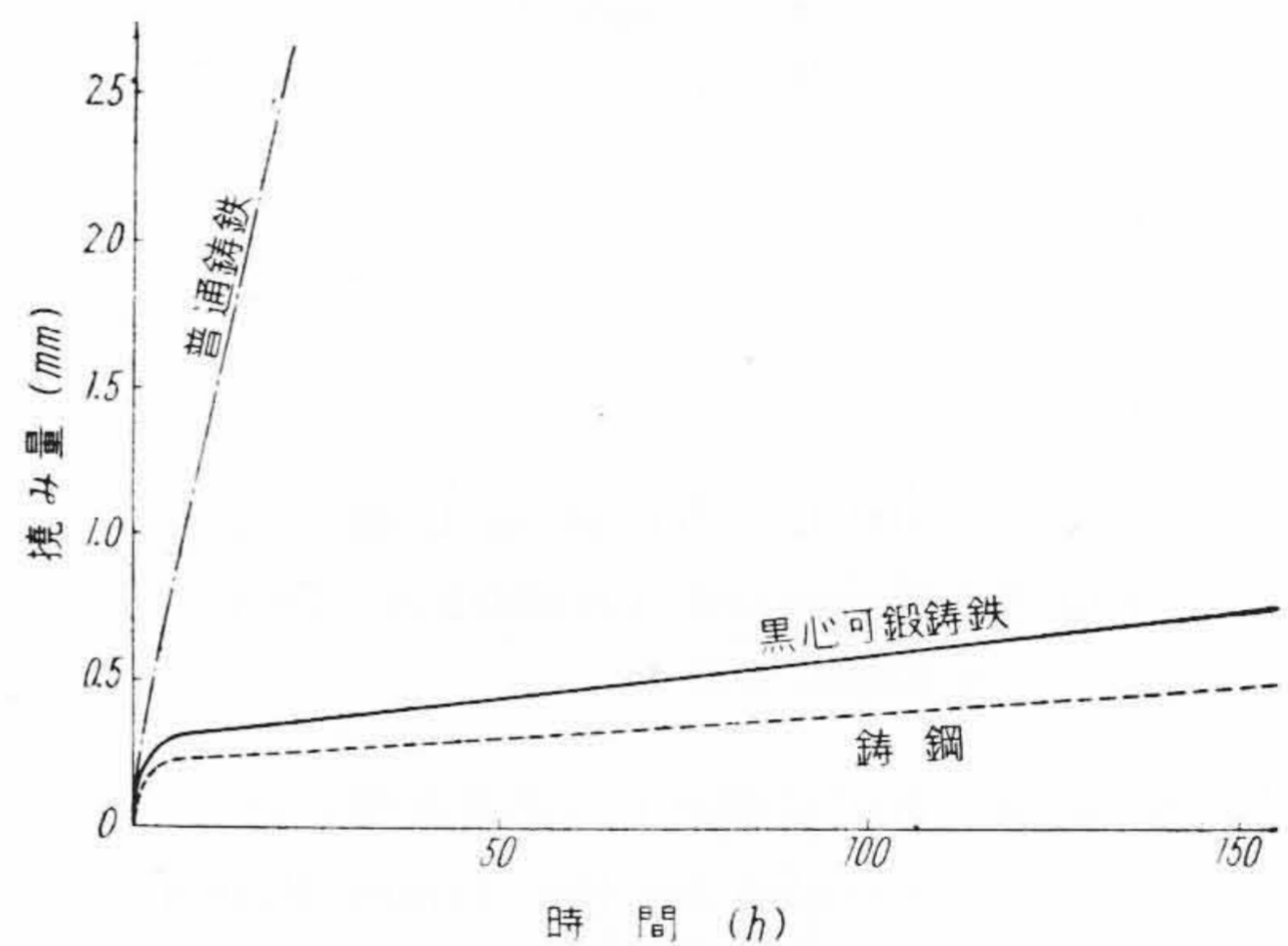
火格子などの実用面で、高温度における撓みによる変形もその程度によつては廃却の一因となるので、こゝに高温特性試験の一つとして黒心可鍛鑄鉄と普通鑄鉄、鑄鋼との高温撓み性の比較を行った。

(1) 試験装置および方法

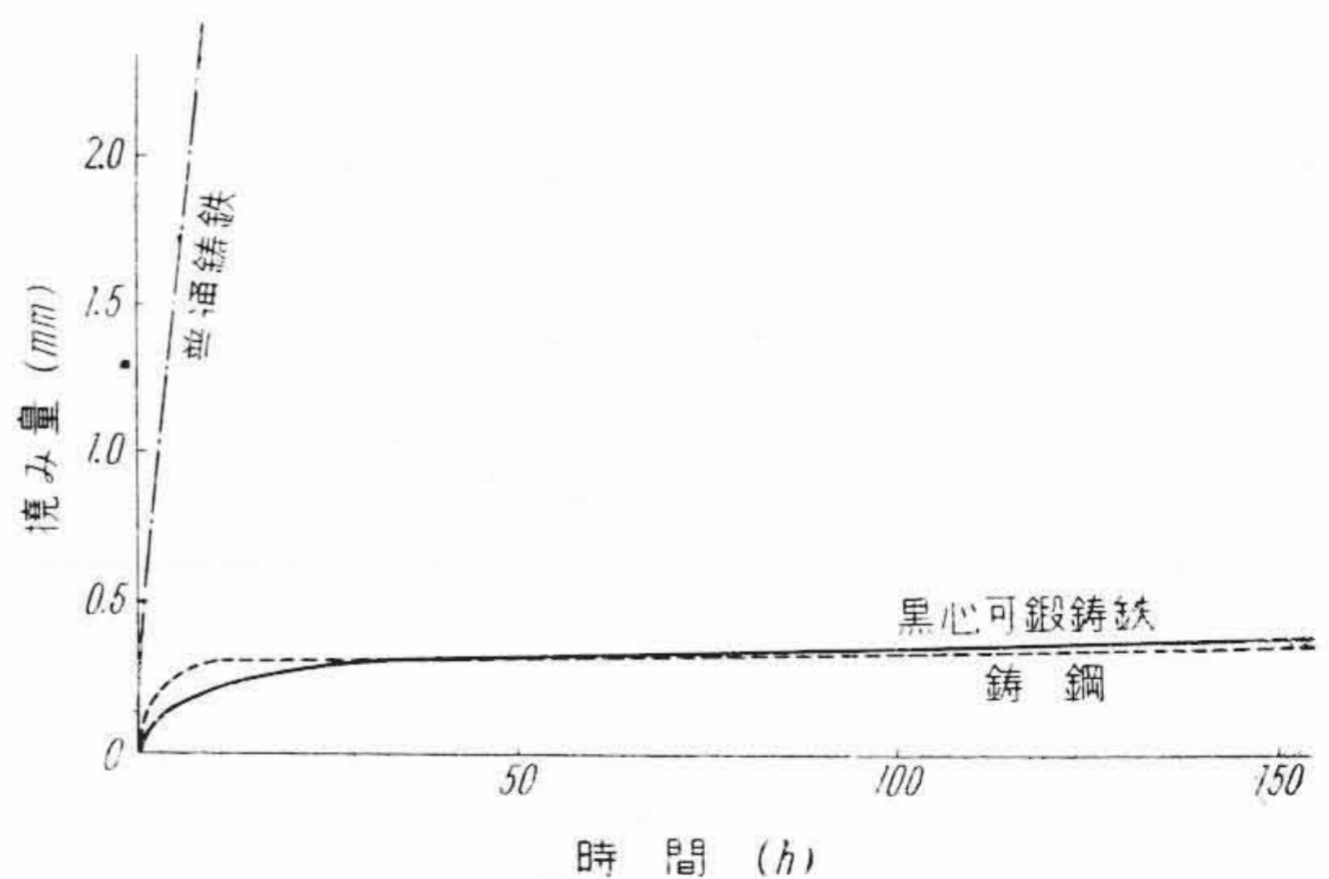
試験温度に加熱した割型管状電熱炉の均熱部で試験片の両端を支持し、その中央部に一定荷重を加えて撓み量を炉外で 1/100mm ダイヤルゲージで測定し、時間一撓み量曲線によりそれぞれの材質の比較を行った。この試験装置を第7図に示す。



第7図 高温撓み試験装置  
Fig.7. Apparatus of High Temperature Bending Test



第8図 600°Cにおける撓み試験  
Fig.8. Bending Test at 600°C



第9図 650°Cにおける撓み試験  
Fig.9. Bending Test at 650°C

支点間距離  $l = 180 \text{ mm}$

試験荷重  $W = w_1 + w_2 + P$

$w_1$ : 重錘の重さ

$w_2$ : 重錘掛け部の重さ (一定)

$P$ : ダイヤルゲージの測定圧

(100g ± 5g)

試験片の中央部における曲げモーメント  $M_{max}$  はつぎのごとくである。

$$W_{max} = -\frac{W \cdot l}{4} = -4.5 \times W \text{ (cm-kg)}$$

(2) 試料

黒心可鍛鑄鉄，普通鑄鉄，鑄鋼の3種で，化学成分は〔II〕の酸化試験と同じ。

試料の大きさ 5×10×200 (mm)

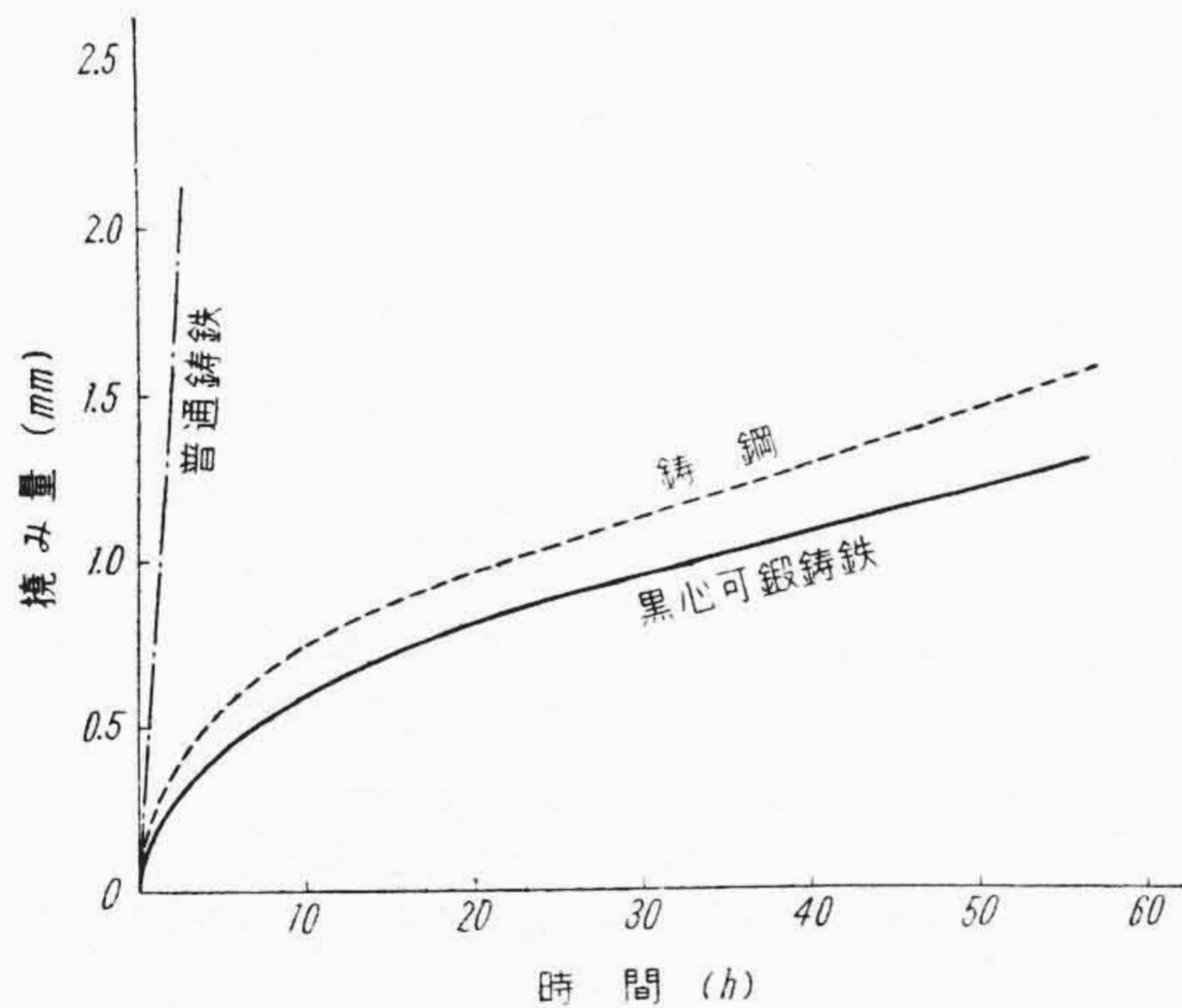
(3) 試験結果

600°C，650°C，700°C における試験結果を第8図～第10図に示す。なおこの際の試験荷重および曲げモーメントは第4表のごとくである。

試験荷重は温度の上昇に伴って減らし，ダイヤルゲージの測定圧が大きく変化しない範囲の撓み量 2~3mm での比較を行った。この結果，三者のうち普通鑄鉄は他の二者に比して著しく撓み速度が早い。黒心可鍛鑄鉄と鑄鋼の比較では 600°C，650°C ではやゝ前者が劣るが，700°C では黒心可鍛鑄鉄がやゝ鑄鋼にまさっている。

(4) 試験結果に対する考察

普通鑄鉄が他の二者に比し各温度で著しく撓みやすい結果を示している理由は，高温強度が黒心可鍛鑄鉄，鑄鋼に比して著しく低いとともに，600~700°C という共折セメントタイトの黒鉛化温度で試験を行ったため，この



第10図 700°C における撓み試験  
Fig. 10. Bending Test at 700°C

第4表 試験荷重および曲げモーメント  
Table 4. Testing Load and Bending Moment

試験温度	試験荷重	曲げモーメント
600°C	511 g	2.30 cm-kg
650°C	326 g	1.47 cm-kg
700°C	211 g	0.95 cm-kg

黒鉛化による組織変化によりこの傾向が促進されたものと考えられる。また黒心可鍛鑄鉄が鑄鋼と大差ない傾向を示す理由は常温で見られる強度差が 600°C 以上の高温では少くなることとともに，鑄鋼においてはこれらの温度における加熱により鑄造応力が減少する過程の歪の発生しやすい状態にあるため，高温強度では黒心可鍛鑄鉄よりすぐれていても高温撓みにおいては大差がなくなり，700°C では逆に黒心可鍛鑄鉄よりも劣る傾向を示すものと見なしうる。

〔IV〕耐蝕試験

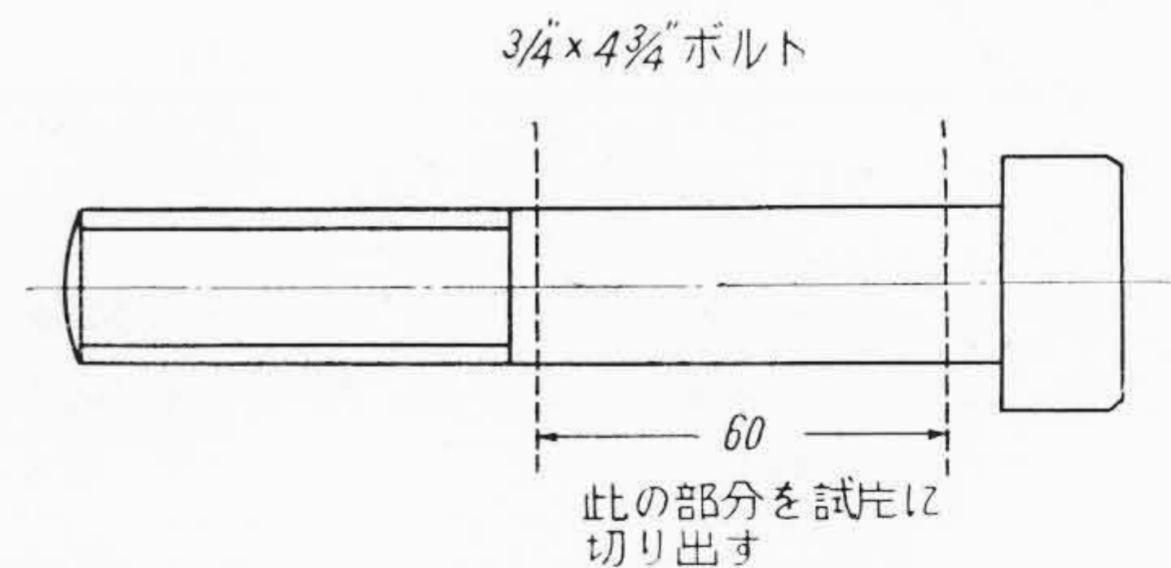
緒言で述べたごとく黒心可鍛鑄鉄製ボルトおよびナットは各種地中配管用として，鍛造の軟鋼製ボルトよりも耐蝕性が良好であり，広く実用に供されつゝあるが，このような黒心可鍛鑄鉄の耐蝕性については，従来の腐蝕試験のデータでは明確でないので，こゝに食塩水，土壤水，海水および種々の濃度の酸について，実際のボルト材を用い，黒心可鍛鑄鉄と軟鋼との比較を行ったものである。

(1) 試験方法

各種塩溶液中の鉄の腐蝕は液中の酸素による酸化が大きな影響をもつので，食塩水，土壤水 (PH 8)，海水については，溶液の温度の上昇に伴う腐蝕反応の促進の度合と，液中酸素濃度の減少という相反せる二条件を勘案し，最も溶液の腐蝕速度が大きい 70°C 加熱試験により，短時間の腐蝕試験を行った。また酸溶液に対しては沸騰試験を行った。

(2) 試料

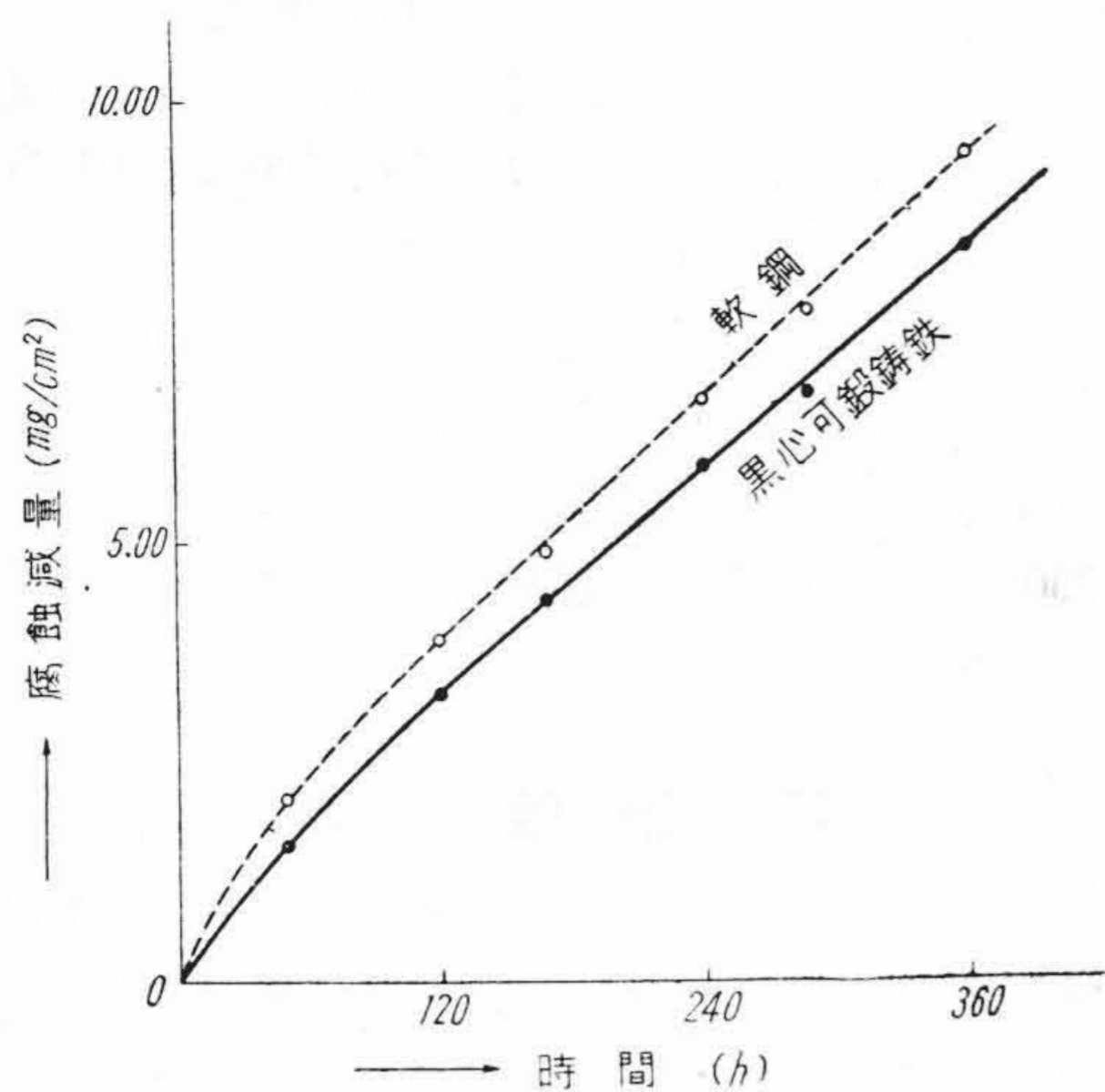
同寸法のそれぞれのボルトより第11図に示すごとく試



第11図 試験に用いたボルト  
Fig. 11. Bolt for Corrosion Test

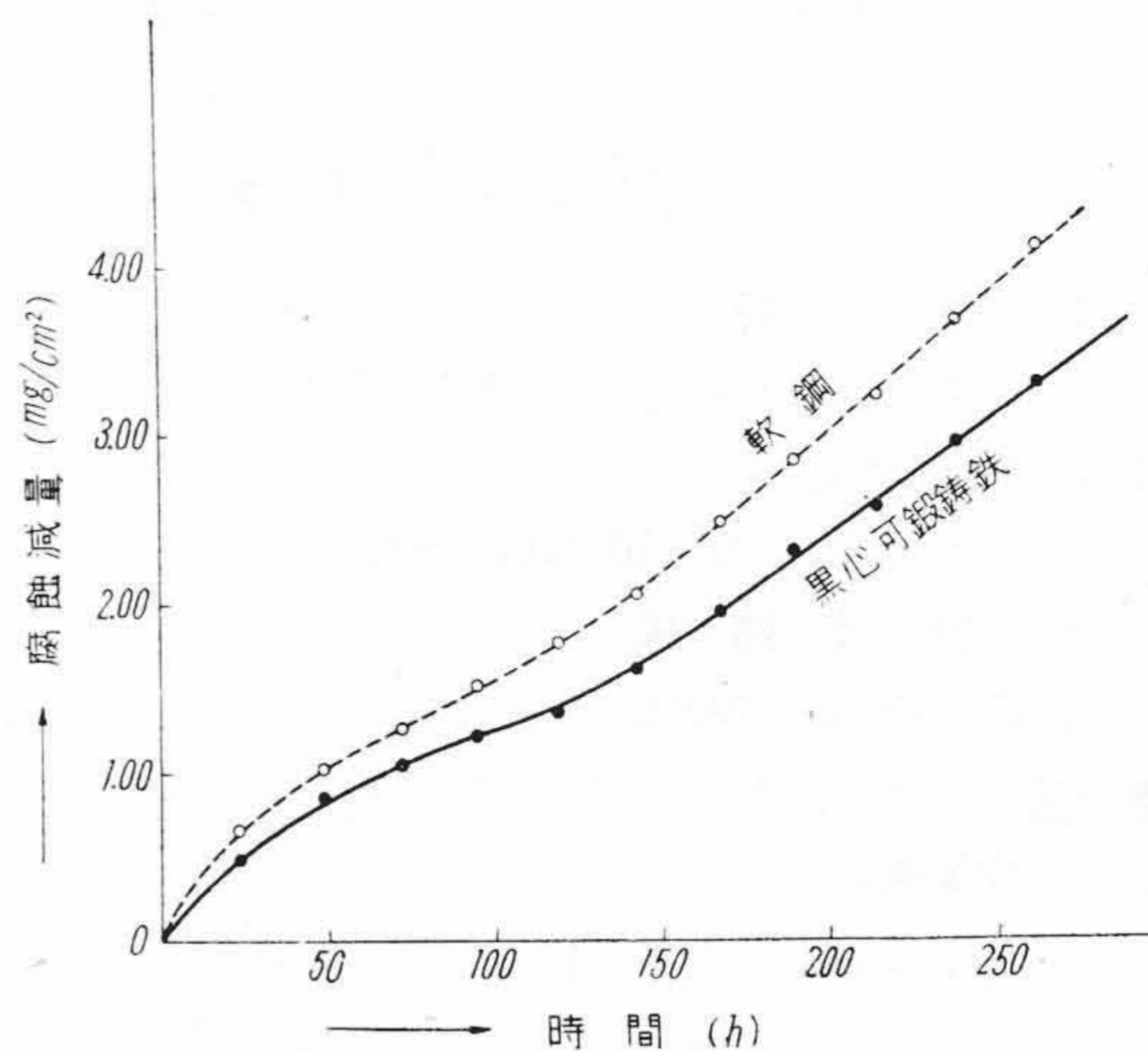
第5表 試料の化学成分  
Table 5. Chemical Compositions of Specimens

	C	Si	Mn	S	Cr
黒心可鍛鑄鉄	2.60	1.10	0.32	0.08	0.02
軟鋼	0.13	0.135	0.36	—	—



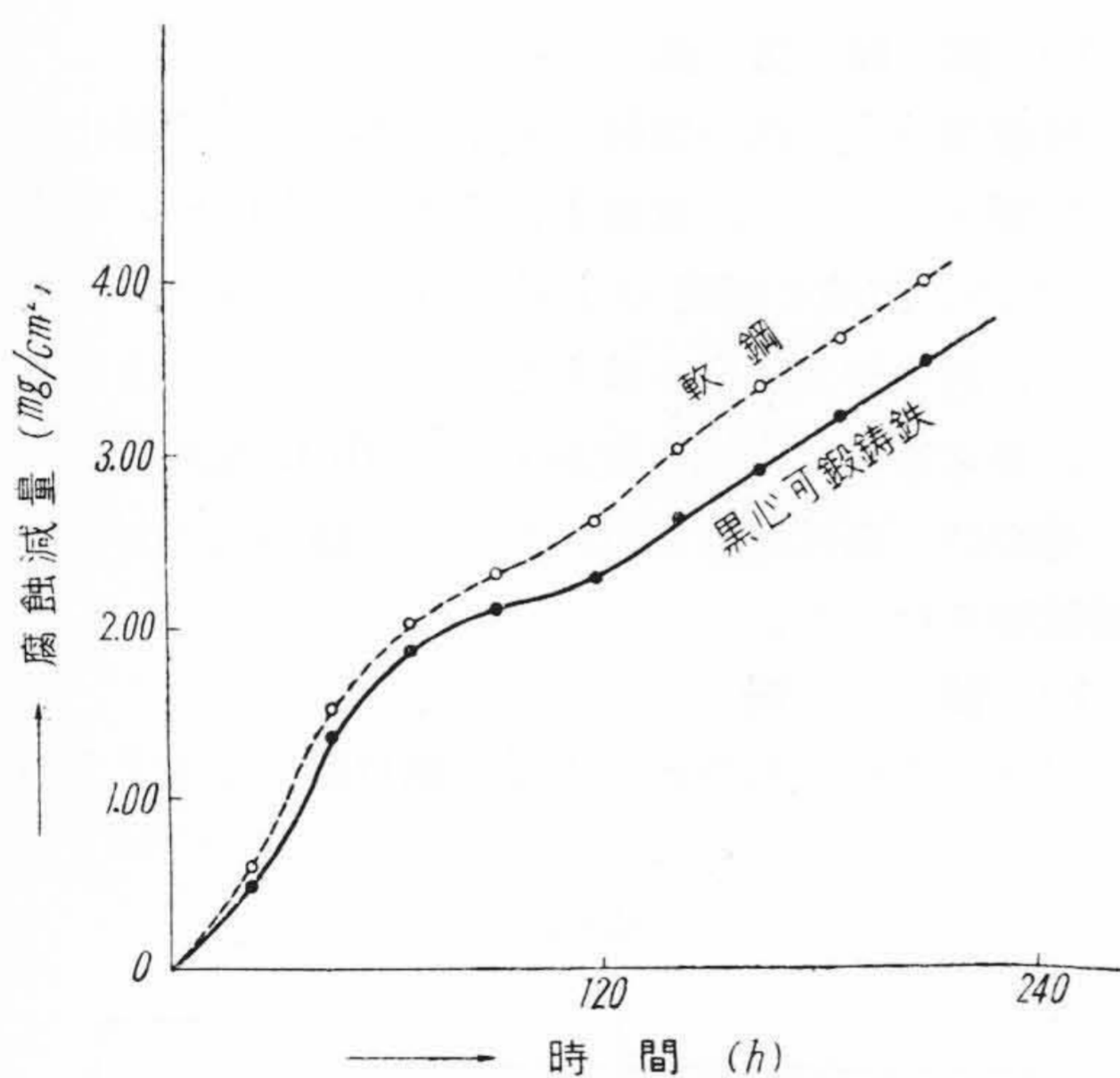
第12図 1/10 モル食塩水による 70°C 加熱腐蝕試験

Fig.12. Corrosion Test at 70°C by 1/10 mol NaCl



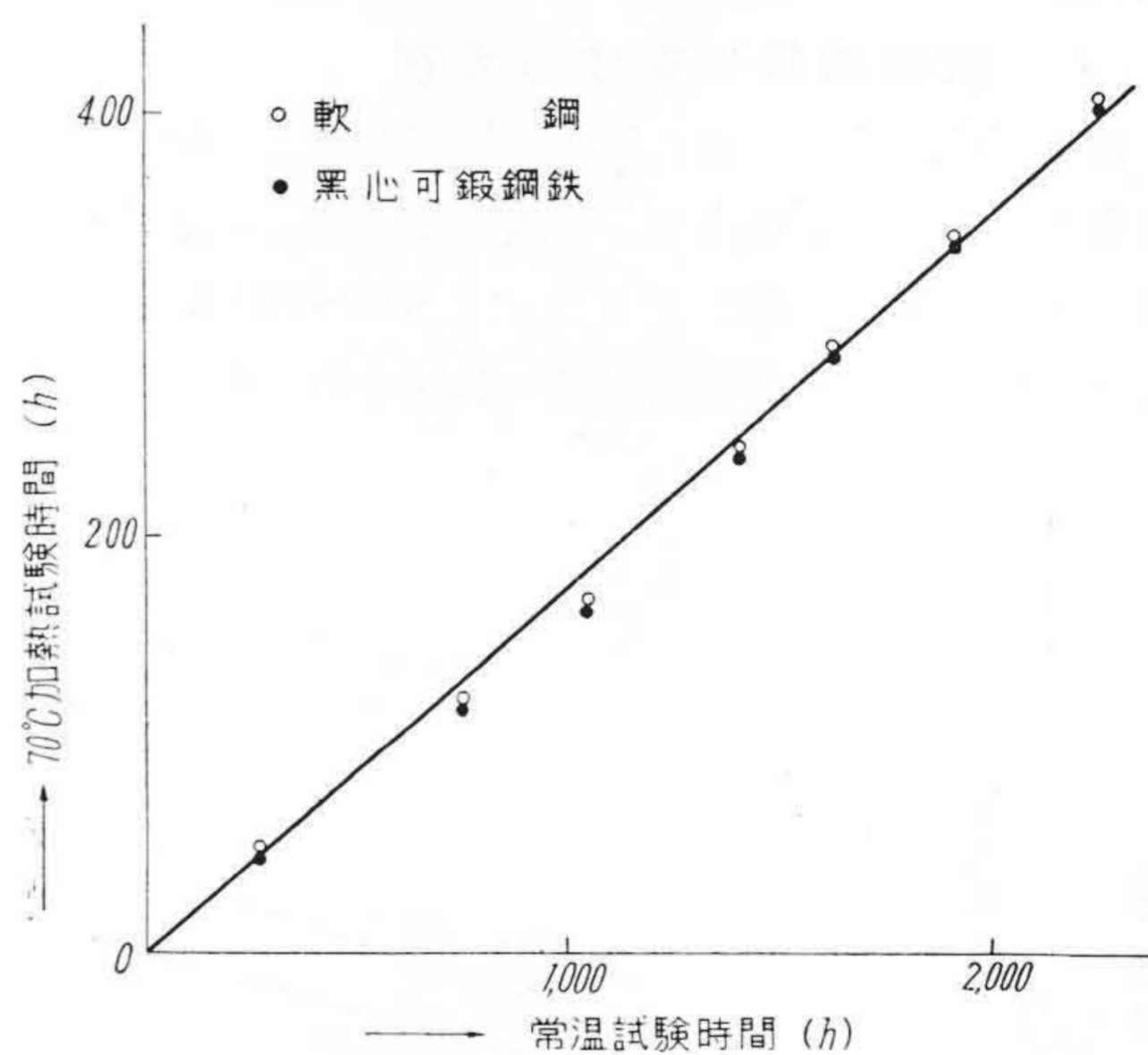
第14図 海水による 70°C 加熱腐蝕試験

Fig.14. Corrosion Test at 70°C by Sea Water



第13図 土壌水による 70°C 加熱腐蝕試験

Fig.13. Corrosion Test at 70°C by Soil Water



第15図 1/10 モル食塩水における 70°C 加熱腐蝕試験時間と常温試験時間との関係

Fig.15. Relation between Corrosion Time at 70°C Test and at Room Temperature Test by 1/10 mol NaCl

片を切り出し表面は黒皮のまま用いた。試料の化学成分を第5表(前頁参照)に示す。

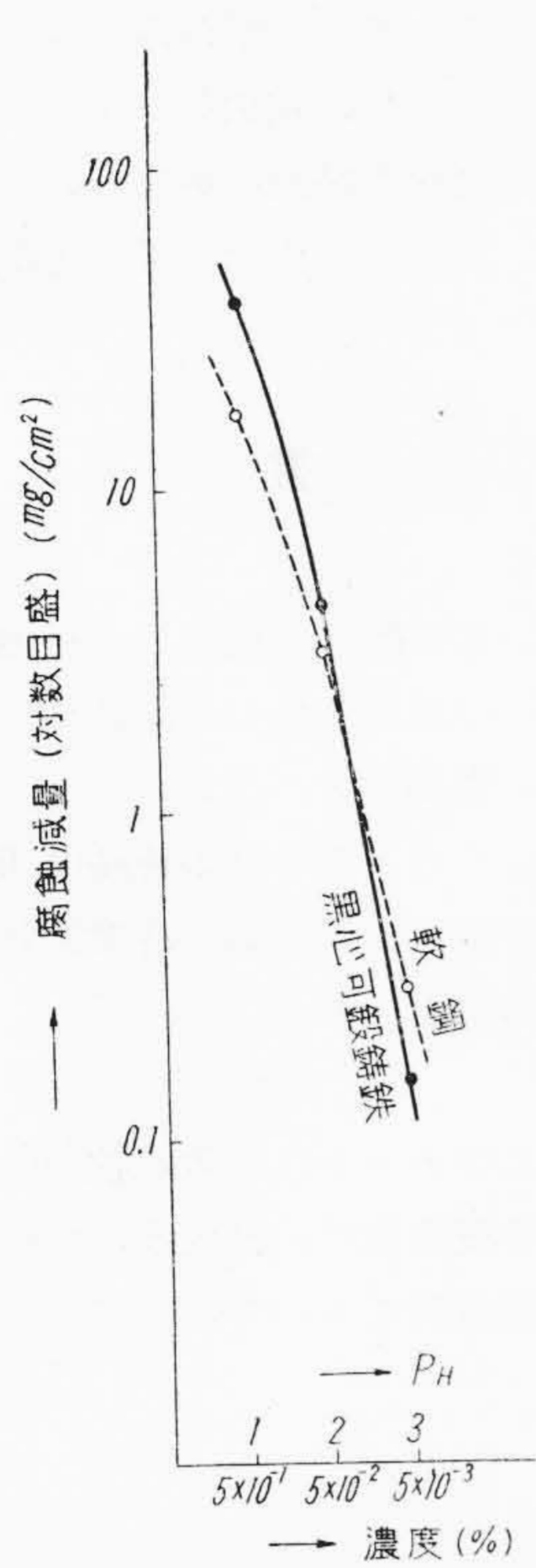
(3) 試験結果

1/10 モル食塩水, 土壌水(工場前ガス配管工事現場より採取), 海水(東京港東雲海岸)の 70°C 加熱試験における時間に伴う, それぞれ試料の単位表面積当りの腐蝕減量を第12図~第14図に示す。また 1/10 モル食塩水における 70°C 加熱腐蝕試験と常温腐蝕試験との腐蝕速度の関係を第15図に示す。なおそれぞれの液は 24 時間ごとに取替え, 試料はその都度減量を測定した。

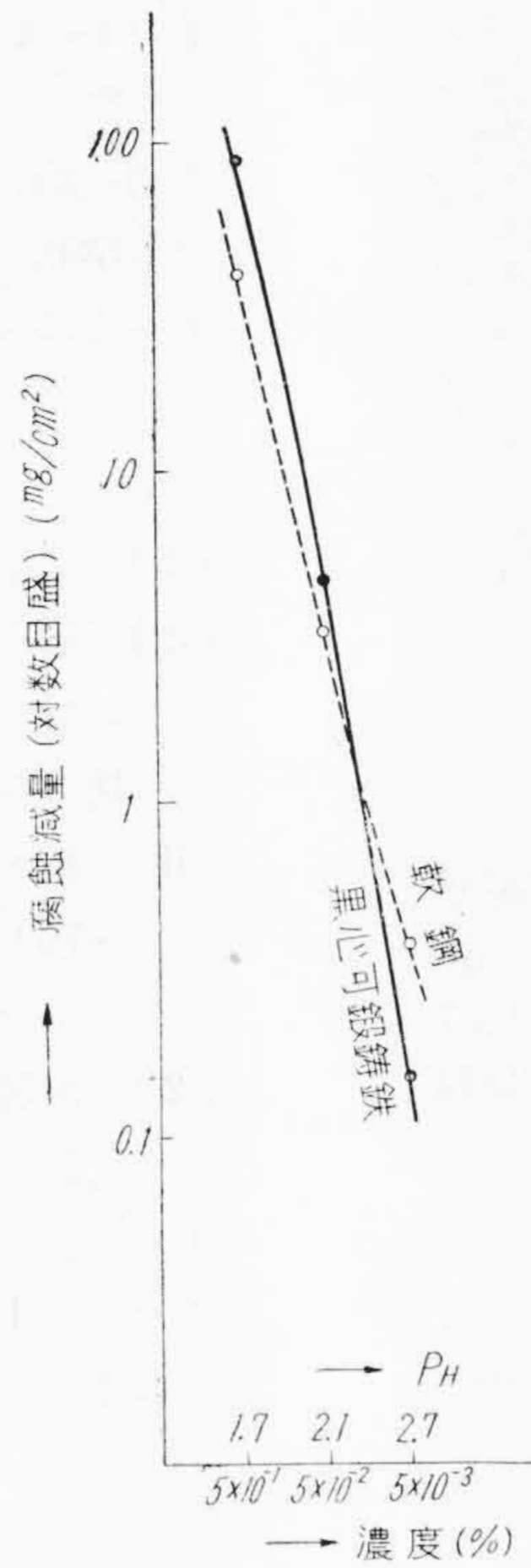
この結果はいずれも黒心可鍛鉄の方が鍛造軟鋼材に比して腐蝕量が少く, この比率は軟鋼の腐蝕量 100 に対し黒心可鍛鉄の腐蝕量は 80~90 で 10~20% 耐蝕性が良好であることを示している。

つぎに塩酸, 硫酸, 硝酸の各種濃度の溶液に対し沸騰試験を行った結果を第6表, 第7表および第16図~第18図に示す。

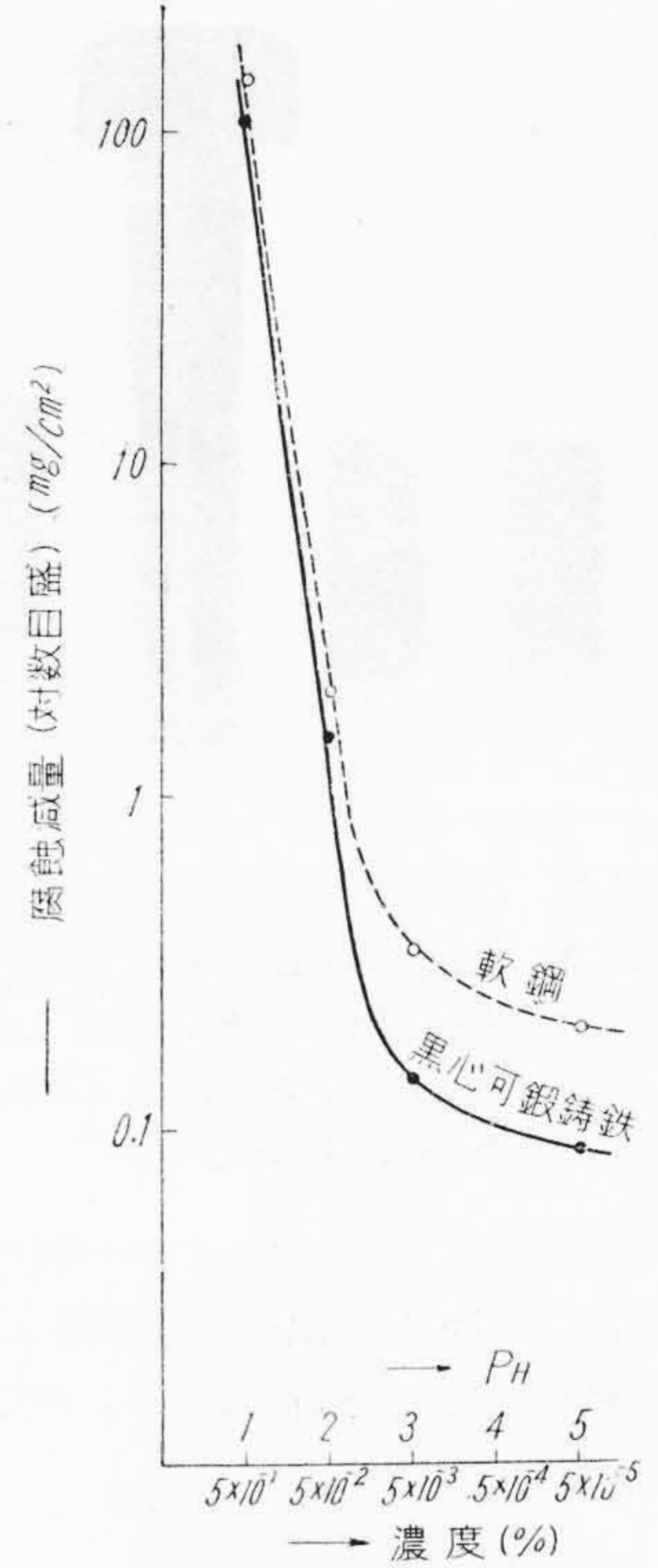
この結果は従来黒心可鍛鉄は軟鋼に比し酸に対しては耐蝕性が劣るとされていたが本試験では強酸域では劣るが,  $P_H 2\sim 3$  以下の稀薄酸液ではむしろ黒心可鍛鉄



第16図 塩酸による腐蝕  
Fig. 16. Corrosion by HCl



第17図 硫酸による腐蝕  
Fig. 17. Corrosion by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



第18図 硝酸による腐蝕  
Fig. 18. Corrosion by HNO<sub>3</sub>

第6表 各種濃度HClにおける沸騰腐蝕試験結果  
Table 6. Results of Boiling Corrosion Test by Different Concentration of HCl Solutions

液濃度 (時間)	軟鋼腐蝕量 (mg/cm <sup>2</sup> )	黒心可鍛鑄鉄腐蝕量 (mg/cm <sup>2</sup> )
2% HCl (20h)	121.0	189.5
2% HCl (40h)	261.2	363.0
1% HCl (20h)	51.2	108.0
1% HCl (40h)	122.1	194.0
0.5% HCl (20h)	25.3	54.0
0.5% HCl (40h)	56.5	98.3
0.05% HCl (20h)	4.0	5.2
0.005% HCl (20h)	0.28	0.17

(注) 0.5% HCl は P<sub>H</sub>1, 0.05% は P<sub>H</sub>2, 0.005% は P<sub>H</sub>3

の方がすぐれていることを示している。

(4) 試験結果の考察

食塩水、土壌水、海水および稀薄酸中において黒心可鍛鑄鉄が軟鋼に比し耐蝕性がすぐれている理由として考えられることは、第一にフェライトマトリックスはパーライトのそれよりも錆びにくいことが挙げられ、第二として両材質表面の黒皮の差異、すなわちより高温の熱処理により生じた黒心可鍛鑄鉄の黒皮は軟鋼のそれよりも、より緻密なマグネタイテックなスケールであり、こ

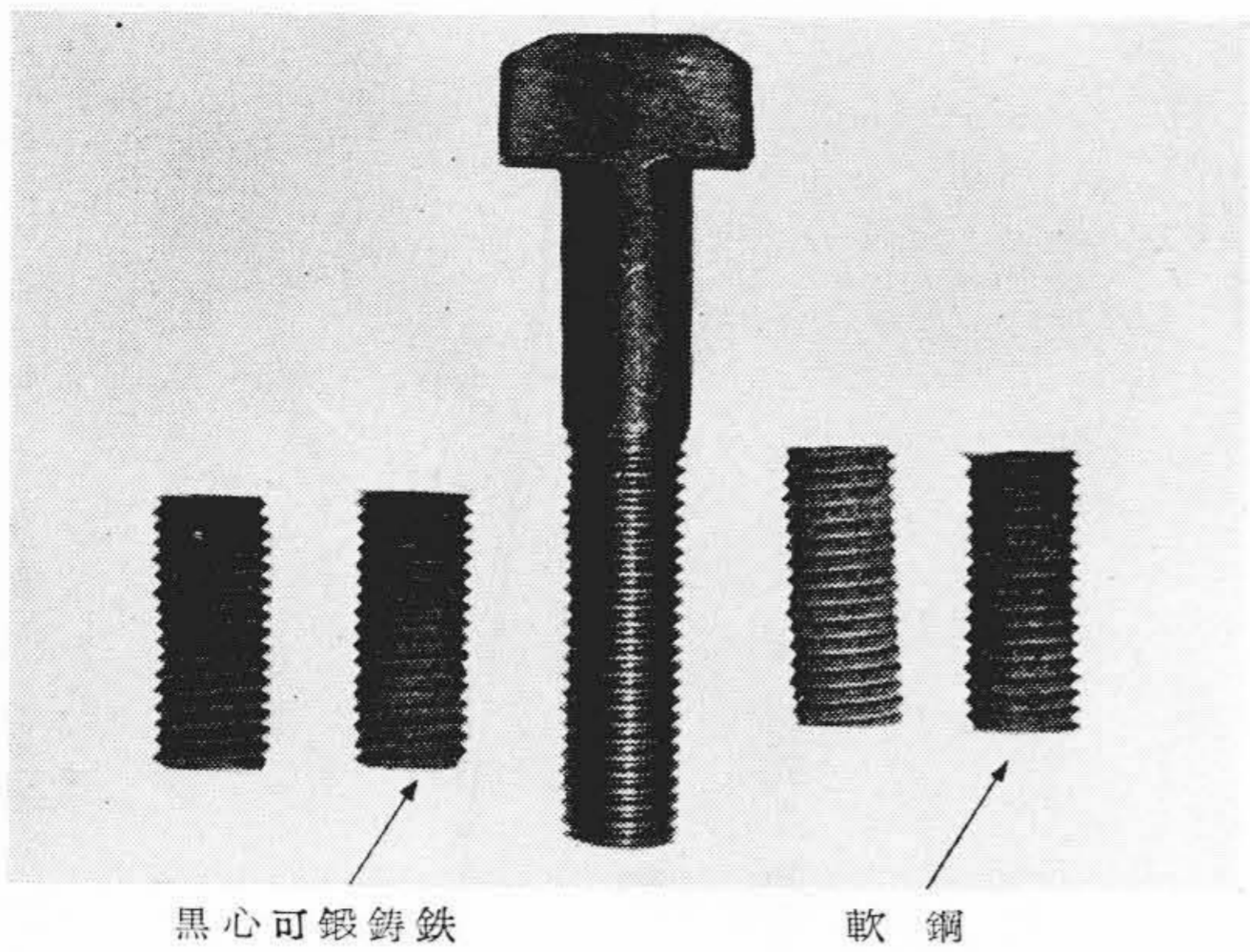
第7表 各種濃度 HNO<sub>3</sub> における沸騰腐蝕試験結果

Table 7. Results of Boiling Corrosion Test by Different Concentration of HNO<sub>3</sub> Solutions

液濃度 (時間)	軟鋼腐蝕量 (mg/cm <sup>2</sup> )	黒心可鍛鑄鉄腐蝕量 (mg/cm <sup>2</sup> )
5% HNO <sub>3</sub> (1.5h)	350.0	413.0
2% HNO <sub>3</sub> (1.5h)	215.0	245.0
0.5% HNO <sub>3</sub> (1.5h)	32.2	47.5
0.5% HNO <sub>3</sub> (24h)	151.8	111.5
0.05% HNO <sub>3</sub> (24h)	2.40	1.96
0.005% HNO <sub>3</sub> (24h)	0.409	0.161
0.00005% HNO <sub>3</sub> (24h)	0.261	0.0956

(注) 0.5% HNO<sub>3</sub> は P<sub>H</sub>1, 0.05% は P<sub>H</sub>2, 0.005% は P<sub>H</sub>3, 0.00005% は P<sub>H</sub>5 である。

れが腐蝕初期の耐蝕効果となる。第三に腐蝕途中の酸化による皮膜がメタル中の Si の含有量の差異により、黒心可鍛鑄鉄の方が耐蝕効果を示す。また第四として、軟鋼製のボルトは鍛圧時の残留応力が結晶粒界腐蝕を著しく促進する原因となるのに対し、黒心可鍛鑄鉄は長時間の焼鈍により残留応力が結晶粒界に全く残っていないことなどが、鋼製ボルト材に比し黒心可鍛鑄鉄が上記試験液に対し耐蝕性でまさるものと考えられる。つぎにこの



第19図 2%強酸によるボルトのネジ部の腐蝕試験  
Fig.19. Corrosion Test of Screw Part of Bolt by 2% HCl (at Left Side: Black Heart Malleable Cast Iron, on Right Side: Steel)

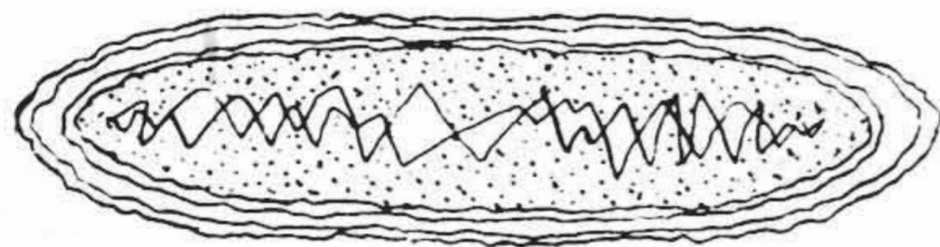
第四の現象を示すものとして両材質のボルトのネジ部について、2% HCl で腐蝕した結果を第19図に示す。2% HCl(強酸)に対し全腐蝕減量は、黒心可鍛鑄鉄が軟鋼よ

り多いが、腐蝕の進み方として、黒心可鍛鑄鉄では全表面にわたり一様に進行するのに対し、軟鋼製ボルトは鍛造方向に沿い繊維状に局部的な粒界腐蝕に集中し、これがため腐蝕全量は少くとも、ネジ山の機能は黒心可鍛鑄鉄より先に失われている。

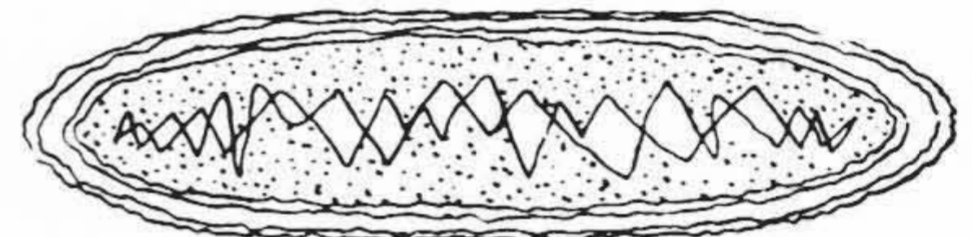
〔V〕 結 言

- (1) 高温特性試験として
  - (i) 耐高温酸化性については酸化消耗という見地から見て、500~800°C の試験で黒心可鍛鑄鉄は普通鑄鉄、鑄鋼に比し一番消耗量が少い。
  - (ii) 耐高温撓み性については、黒心可鍛鑄鉄は 600~700°C の試験で、普通鑄鉄は勿論、鑄鋼に対しても優るとも劣らぬ特性を示す。
- (2) 耐蝕試験として

黒心可鍛鑄鉄製ボルトおよびナットは市販の軟鋼製ボルトおよびナットに比して黒皮状態で、食塩水、土壤水、海水および  $P_H$  2~3 以下の稀薄酸において、いずれも耐蝕性がまさっている。



特許の紹介



特許第208016号

宇津 巖・森本 功

鑄造機械化設備

この発明は鑄造の鑄型の運搬および処理を機械化しわづかの人員をもつて操作しうるようにしたものである。2本のレール上に載置した鑄型台車を爪を有する無端ベルトで進行せしめ、鑄造場所で停止したときに鑄型に押蓋をかけ、同時に注湯床板を下げて注湯する。鑄込後押蓋を上げるとこれと連動して注湯床板は上がり、また切換レールが上つてレールに接続する。鑄込済の鑄型を台車もるとも押出装置で押出すと台車は切換レール上を走降し、台車がストッパーに突き当たると鑄型は鑄型処理コンベヤの上に転落する。この後鑄型はシェーカーコンベヤに移され、鑄物と砂を分離され、鑄物は鑄物処理台

に、砂は鉄屑を除去されて一旦タンクに入れられた後逐次取出されて混合攪拌などの諸操作を経て再生され、ほかのタンクに貯えられる。一方鑄込場所ではつぎの鑄型台車が停止すると前と同様にして押蓋がかけられ、これと連動して注湯床板が下がつて鑄込準備をすると同時に切換レールが下降して台車は傾斜した帰還レール上を自走し、その先端部で鑄型を載置し、持上装置によつて再び上方のレール上に持ち上げられる。この発明によればこのようにして自由な速度で迅速に作業を行い、少数の人員をもつて高能率を挙げることができる。(高野)

