

厚肉球状黒鉛鑄鉄の材質に及ぼす
Mn と溶湯処理の影響

2014

岩手大学大学院工学研究科
フロンティア物質機能工学専攻

藤本亮輔

目次

第1章 序論	1
1.1 鑄鉄	1
1.2 鑄鉄の組織分類	5
1.3 球状黒鉛鑄鉄の機械的性質	10
1.4 従来の球状黒鉛鑄鉄に及ぼす諸元素の影響に関する研究	15
1.5 鑄鉄の鉄原料変化に対する無害化研究	19
1.6 従来の球状黒鉛鑄鉄に及ぼす肉厚の影響に関する研究	23
1.7 本研究の目的	25
1.8 本論文の構成	25
参考文献	26
第2章 厚肉球状黒鉛鑄鉄の組織と機械的性質に及ぼす Mn の影響	29
2.1 緒言	29
2.2 実験方法	30
2.3 実験結果及び考察	34
2.3.1 組織に及ぼす肉厚の影響	34
2.3.2 機械的性質に及ぼす組織の影響	40
2.3.3 熱処理による組織変化が機械的性質に及ぼす影響	50
2.4 結言	56
参考文献	57

第3章 厚肉球状黒鉛鑄鉄の組織と機械的性質に及ぼす Mn と後期接種の影響
-----58

3.1 緒言	-----58
3.2 実験方法	-----58
3.3 実験結果及び考察	-----60
3.3.1 組織に及ぼす後期接種と Mn の影響	-----60
3.3.2 機械的性質に及ぼす後期接種と Mn の影響	-----71
3.4 結言	-----75
参考文献	-----76

第4章 厚肉球状黒鉛鑄鉄の組織と機械的性質に及ぼす Mn と RE の影響---78

4.1 緒言	-----78
4.2 実験方法	-----79
4.3 実験結果及び考察	-----81
4.3.1 組織に及ぼす RE と Mn の影響	-----81
4.3.2 機械的性質に及ぼす RE と Mn の影響	-----92
4.4 結言	-----96
参考文献	-----101

第 5 章 厚肉球状黒鉛鑄鉄鑄造品の Mn 増加と RE 低減対策	103
5.1 緒言	98
5.2 実験方法	99
5.3 実験結果及び考察	102
5.3.1 厚肉球状黒鉛鑄鉄鑄造品の組織	102
5.3.2 厚肉球状黒鉛鑄鉄鑄造品の機械的性質	108
5.4 結言	110
参考文献	116
第 6 章 総括	117
謝辞	122

第 1 章 序論

1.1 鑄鉄

図 1-1 に示す Fe (鉄) -C (炭素) の 2 元系平衡状態図¹⁾においてオーステナイトの最大 C 固容量 2.0mass% (以降 mass は省略) 以上含有する鉄合金を鑄鉄, 2.0%以下を鋼として分類している²⁾. 鑄鉄は Fe-C 合金を基本としているが, 黒鉛化のために 1~3%の Si が合金化されているのが一般的で³⁾, 更に Mn (マンガン), P (りん), S (硫黄) が鉄鋼 5 元素として含まれる多元系合金である. 表 1-1 には Fe-C 系状態図の各点の温度及び成分を示す. 図からもわかるように, C は 2.0%以上で γ (オーステナイト) 相中で固溶限となる. すなわち, 鑄鉄は鋼の基地組織に黒鉛組織が晶出した複合組織を呈する材料である. ただし, 例外として黒鉛組織を晶出しない白鑄鉄がある. この 2 元系平衡状態図中の破線は黒鉛共晶を表す安定系共晶 (1425K), 実線はセメンタイト共晶を表す準安定系共晶 (1418K) を示している. 安定系共晶は 1425K で C \prime 組成 (4.26%C) の融液から E \prime 組成 (2.01%C) のオーステナイトと黒鉛が同時に晶出する反応である⁴⁾. 一方, 準安定系共晶は 1418K で C 組成 (4.30%C) の融液から E 組成 (2.03%C) のオーステナイトと F 組成 (6.68%C) のセメンタイトを晶出する反応である⁴⁾. この安定系共晶と準安定系共晶の温度差はわずか 7K で, 冷却速度が大きい場合にはセメンタイト共晶となりセメンタイトを晶出する.

共晶温度からさらに温度が低下するとオーステナイト中の黒鉛あるいはセメンタイトを析出しながら C 量を減じて共析変態で P 組成 (0.025%C) のフェライトと K 組成 (6.68%C) のセメンタイトが層状に析出し, この組織はパーライトと呼ばれる.

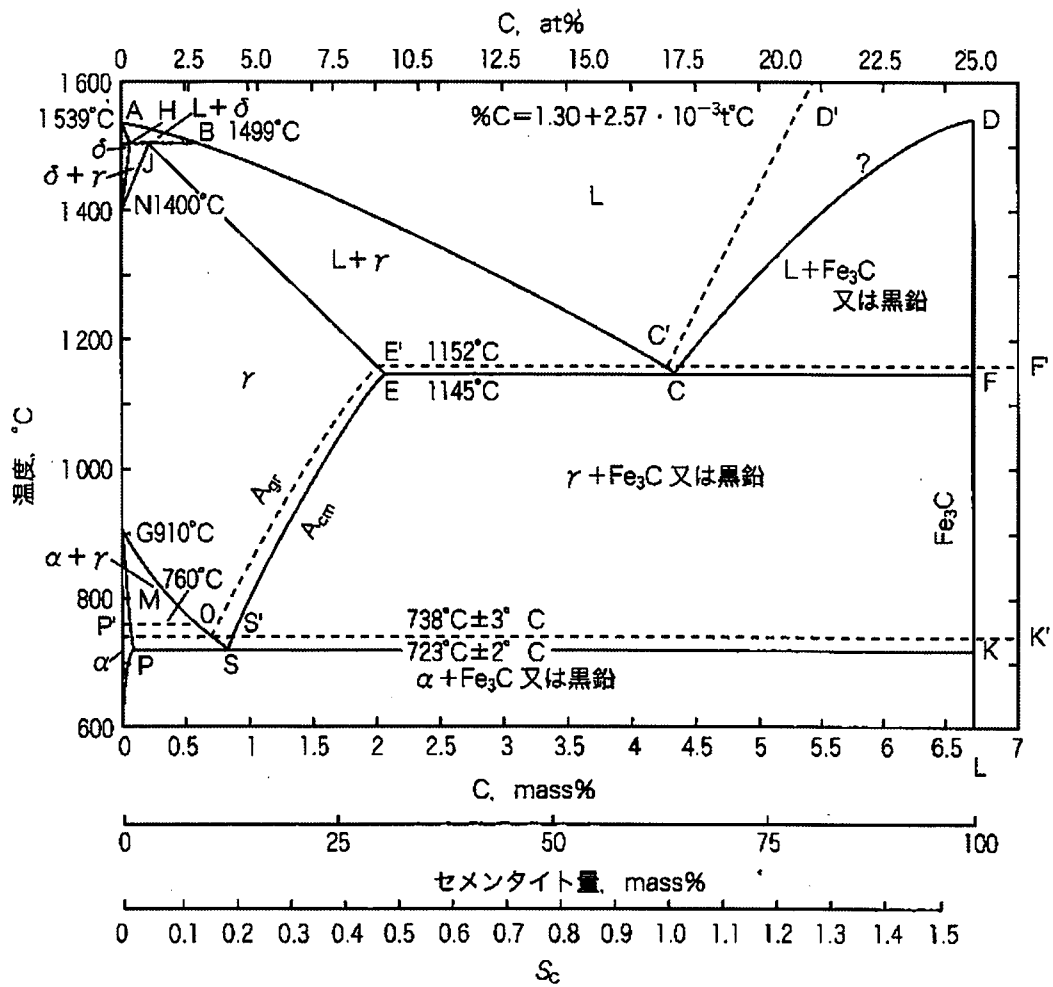


図 1-1 Fe-C 系状態図¹⁾

表 1-1 Fe-C 系状態図の各点の温度及び成分

点	温度 (°C)	炭素量(%)		点	温度 (°C)	炭素量(%)	
		mass %	at %			mass %	at %
A	1539			J	1499	0.16	0.739
B	1499	0.53	2.418	K	723	6.687	25.000
C	1145	4.30	17.286	K'	738	100.0	100.0
C'	1152	4.26	17.139	L	0.0	6.687	25.000
D	(1545)	6.687	25.000	M	760	0.0	0.0
D'	?	?	?	N	1400	0.0	0.0
E	1145	2.03	8.790	O	760	0.512	2.337
E'	1152	2.01	8.709	P	723	0.025	0.116
F	1145	6.687	25.000	P'	738	0.023	0.106
F'	1152	100.0	100.0	Q	0.0	0.0	0.0
G	910	0.0	0.0	S	723	0.80	3.615
H	1499	0.08	0.371	S'	738	0.68	3.086

[M. Hansen and K. Anderko : Constitution of Binary Alloys, 2nd ed., McGraw-Hill (1958) 354]

凝固時の冷却速度が大きい場合，このパーライト組織とセメンタイト共晶（レデブライト共晶）により晶出したセメンタイトからなるレデブライト組織となり，一般的にチル化，白銑化と呼ばれる。チル化した鑄鉄は硬くて脆いため機械的性質，加工性を低下させる。

また，鑄鉄は黒鉛組織の形状や，基地組織によって分類される。図 1-2 に鑄鉄の分類例を示す。鑄鉄には白鑄鉄と片状黒鉛鑄鉄（ねずみ鑄鉄）と白鑄鉄と片状黒鉛鑄鉄の中間的な性質を示す斑鑄鉄の 3 種類に大別される。更に片状黒鉛鑄鉄の強度改善のため黒鉛組織の形状を芋虫状にした CV 黒鉛鑄鉄や，球状にした球状黒鉛鑄鉄に分類される。また，白鑄鉄に熱処理し黒鉛を晶出させた可鍛鑄鉄や，Cr, Mo, V 等を添加して Fe のカーバイド (Fe_3C :840-1100HV) よりも硬い Cr, Mo, V のカーバイド ($(\text{Fe, Cr})_7\text{C}_3$:1200-1600HV, Mo_2C :1500HV, VC:2800HV) を分散させて耐摩耗性を向上させた合金鑄鉄⁵⁾ に分類される。更に片状黒鉛鑄鉄，球状黒鉛鑄鉄に合金元素を添加した合金鑄鉄には Al を添加した Al 鑄鉄や Si を添加した Si 鑄鉄，Ni, Mn, Si, Cr 等を添加したオーステナイト鑄鉄がある。この他に，熱処理による球状黒鉛鑄鉄に対して塩浴による熱処理（オーステンパ処理）を行って基地組織をベイナイト（オースフェライト）と残留オーステナイトの複合組織として引張強さを改善したオーステンパ球状黒鉛鑄鉄（ADI）がある。このように鑄鉄は合金化，熱処理によって用途に応じた様々な改質が行われ，その分類は多岐にわたる。

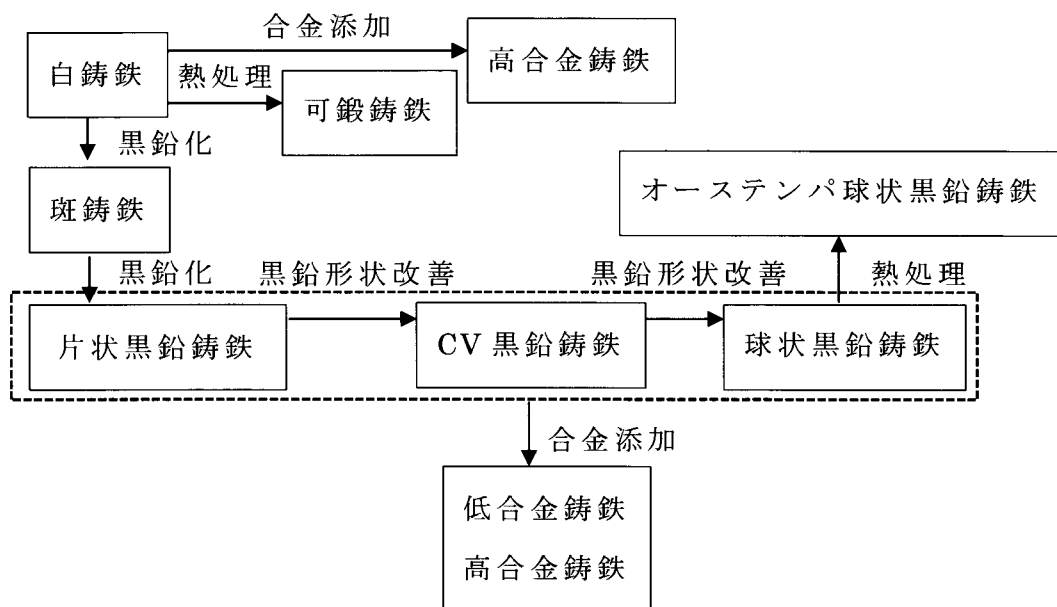


図 1-2 鑄鉄の分類

日本の鑄造品生産量において大半を占めるのは片状黒鉛鑄鉄，球状黒鉛鑄鉄（含，鑄鉄管）である．鑄鉄が多く用いられる理由としては次の項目があげられる．鑄物の用途としては自動車などの輸送機器部品や射出成形機，ダイカストマシン，工作機械などの産業機械がある．

- 1) 鑄鉄に用いる主な原料がスクラップ鋼で比較的安価．
- 2) リターン材を用いることができリサイクル性が高い．
- 3) 目的形状に比較的容易に成形できる鑄造性．
- 4) 黒鉛組織を含有し切削性が良好である．
- 5) 構造用材料として適度な強度を有し，コントロールできる．
- 6) 片状黒鉛鑄鉄においては振動減衰性が高い．

1.2 鑄鉄の組織分類

鑄鉄の組織は基地組織と黒鉛組織で構成されており，それぞれの形態によって機械的性質，物理的性質，化学的性質が変化する．表 1-2 に鑄鉄に含まれる各組織の特性^{6,7)}を示す．黒鉛組織の引張強さは他の基地組織に対して非常に小さく，わずか 20MPa であることからほぼ空隙と等しい．フェライト組織は他の組織と比較して硬さが低く，高い伸びを示す．一方セメンタイト組織は硬さが高く伸びない．これらのフェライトとセメンタイトが層状に構成されたパーライト組織は一般的な鑄放し鑄鉄の組織で適度な強度と伸びが得られる．

表 1-2 鑄鉄に含まれる各組織の特性^{6,7)}

組織	比重	硬さ (HB)	硬さ (HV)	引張強さ (MPa)	伸び (%)
黒鉛	2.3	—	—	20	—
フェライト	7.9	90-150	70-200	200-400	40
セメンタイト	7.7	550	800-1100	360	0
パーライト	7.8	200-240	250-400	800-900	15
オーステナイト	7.8	110-250	170-600	500-800	11
ベイナイト	—	240-280	300-450	1000-1500	10-40
マルテンサイト	7.6	280-420	500-1100	1000-2000	—
ステダイト	7.3	—	760-870 420-560	—	—

図 1-4 に JIS 規格で定める鑄鉄の黒鉛粒の形状分類⁸⁾を示す。形状 I は片状黒鉛で、球状黒鉛鑄鉄は片状黒鉛鑄鉄となる化学組成の元湯に対して Mg を添加することで黒鉛が球状化するが、黒鉛の球状化メカニズムについては諸説あり定説は未だにない。球状黒鉛鑄鉄は 1948 年 AFS で報告された後、日本に 1951 年に特許が公開された。それ以来、球状黒鉛鑄鉄に関する多くの研究が行われた。一般的に Mg, RE (Ce, La 等) を含む Fe-Si を主とした球状化剤により球状化処理を行う。球状黒鉛は形態 V, 形態 VI が理想的な形状となる。黒鉛組織の指標となる黒鉛球状化率はこの形態 V と形態 VI の黒鉛粒が全黒鉛粒の形態に占める割合である。黒鉛球状化率が大きくなると機械的性質が増加する。この時、球状化処理によって全て球状化するのではなく、C, Si 量や RE 量, Mg 量を調整し、意図的に球状化が不十分な形態 III にしたのが CV 黒鉛鑄鉄である。この CV 黒鉛鑄鉄は片状黒鉛鑄鉄と球状黒鉛鑄鉄の中間的な性質を示す。

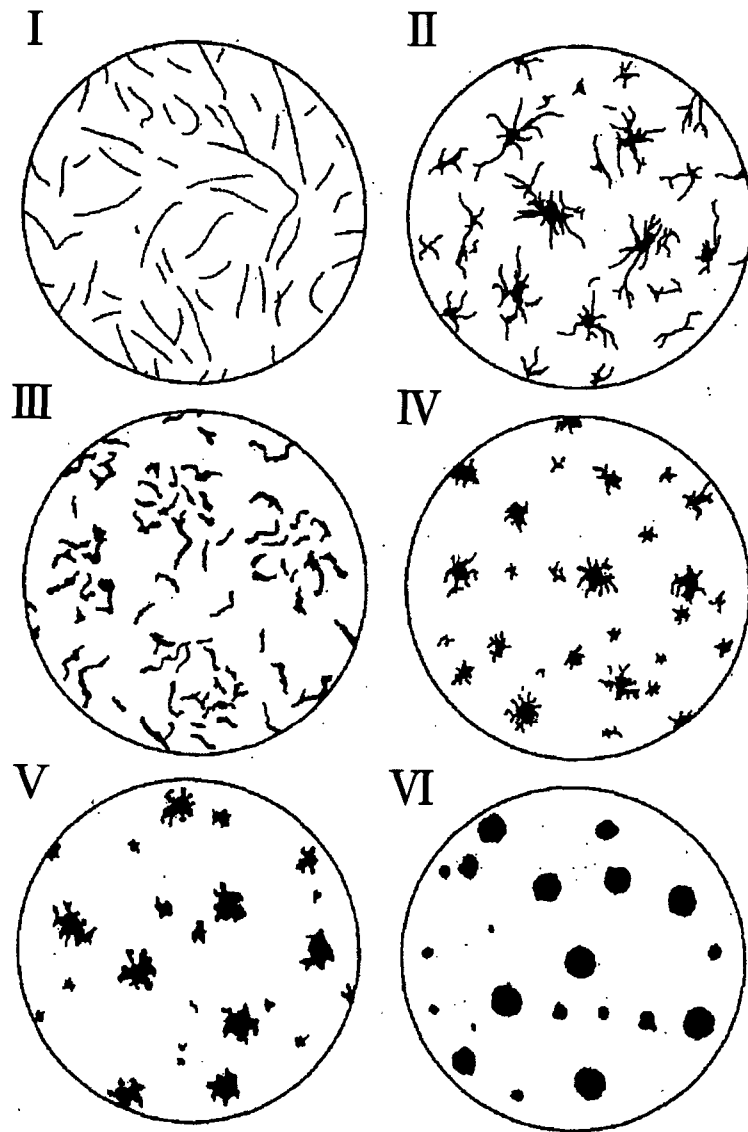


図 1-4 黒鉛粒の形状分類⁸⁾

図 1-4 の形状 I に示す片状黒鉛は更に図 1-5 に示す形状で A 型, B 型, C 型, D 型, E 型に分類⁹⁾される. これらの黒鉛形状は凝固速度や含有元素の影響を受けてそれぞれの形態に変化する.

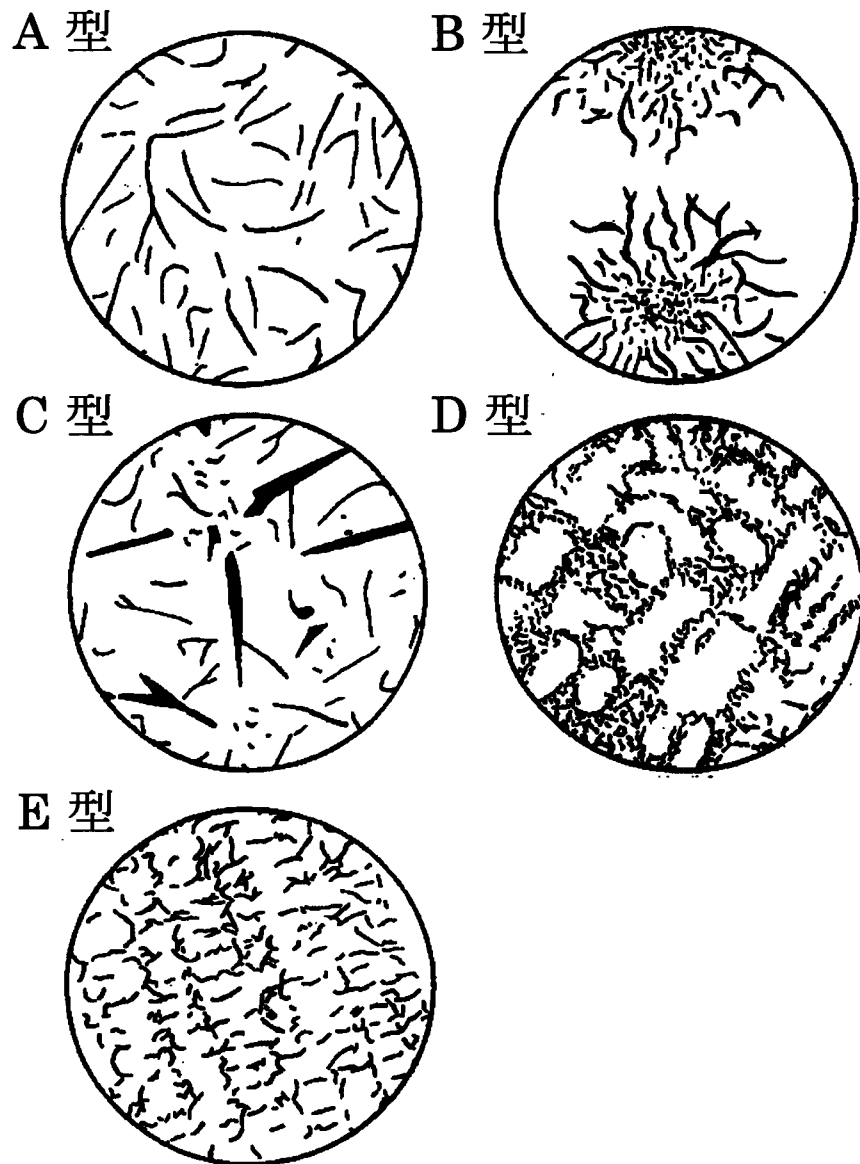


図 1-5 片状黒鉛の分類 (ASTMA247)⁹⁾

A型黒鉛は理想的な黒鉛形状とされ，一定の配向を示さず均一に分布しており良好な機械的性質を示す．2次元的に観察した場合に片状に見えるが，球状に成長する共晶セル中に3次元で成長しており図1-6に示すような連続した組織でキャベツが開いたような構造中にオーステナイトが入った形¹⁰⁾と表現される．B型黒鉛は中心部が微細な黒鉛で共晶セル成長後期にA型となった組織でバラ状と呼ばれる．C型黒鉛は過共晶成分の組織に主に見られ，キッシュ黒鉛と呼ばれる．D型黒鉛は初晶オーステナイトデンドライトが明確に確認でき，急冷組織に認められる．E型黒鉛はD型黒鉛よりもやや黒鉛が大きくなった組織である．表1-3にJISに規定される片状黒鉛鋳鉄（別鑄込み供試材）の機械的性質¹¹⁾を示す．種類の記号は引張強さの下限値を示し，引張強さは100～350MPaが規定されている．



図1-6 共晶セル中の片状黒鉛立体構造¹⁰⁾

表1-3 片状黒鉛鋳鉄の機械的性質（別鑄込み供試材）¹¹⁾

種類の記号	引張強さ (N/mm ²)	硬さ (HB)
FC100	100 以上	201 以下
FC150	150 以上	212 以下
FC200	200 以上	223 以下
FC250	250 以上	241 以下
FC300	300 以上	262 以下
FC350	350 以上	277 以下

1.3 球状黒鉛鑄鉄の機械的性質

球状黒鉛鑄鉄の機械的性質¹²⁾を表1-4に示す。種類の記号はJIS規格で引張強さ350~800MPa, 伸び2~22%を表す。

鑄放しの球状黒鉛鑄鉄の機械的性質は基地組織のフェライトとパーライトの比率が影響する。球状黒鉛鑄鉄の基地組織がフェライトを主とした場合, 引張強さが低下し, 伸びが増加する。基地組織がパーライトを主とした場合, 引張強さが増加し, 伸びが低下する。図1-6にパーライト組織と引張性質の関係¹³⁾を示す。引張強さはパーライト面積率の増加と共に増加している。図中の複合則は以下式(1)で表され, フェライトとパーライト強度および, それぞれの基地組織の面積率によって算出された数値でShneidewind, 中村らの実験値と概ね一致している。

$$\sigma_B = \sigma_F \times (1 - f_p) + \sigma_P \times f_p \quad (1)$$

σ_F : フェライト基地の引張強さ $1-f_p$: フェライト面積率

σ_P : パーライト基地の引張強さ f_p : パーライト面積率

伸びはパーライト面積率が低い領域で急激に低下し, その後は緩やかに低下している。

表 1-4 球状黒鉛鑄鉄の機械的性質¹²⁾

種類の記号	耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (%)	ヤング率 (GPa)	圧縮強さ (MPa)	硬さ (HB)	疲労強度 (MPa) R=-1
FCD350-22	≧ 220	≧ 350	≧ 22	170	—	130-150	185
FCD400-18	≧ 250	≧ 400	≧ 18	175	—	130-180	200
FCD400-15	≧ 250	≧ 400	≧ 15	—	1700-1850	130-180	—
FCD450-10	≧ 280	≧ 450	≧ 10	—	—	140-210	—
FCD500-7	≧ 320	≧ 500	≧ 7	—	—	150-230	—
FCD600-3	≧ 370	≧ 600	≧ 3	—	—	170-270	—
FCD700-2	≧ 420	≧ 700	≧ 2	—	1800-2200	180-300	—
FCD800-2	≧ 480	≧ 800	≧ 2	180	—	—	220-290

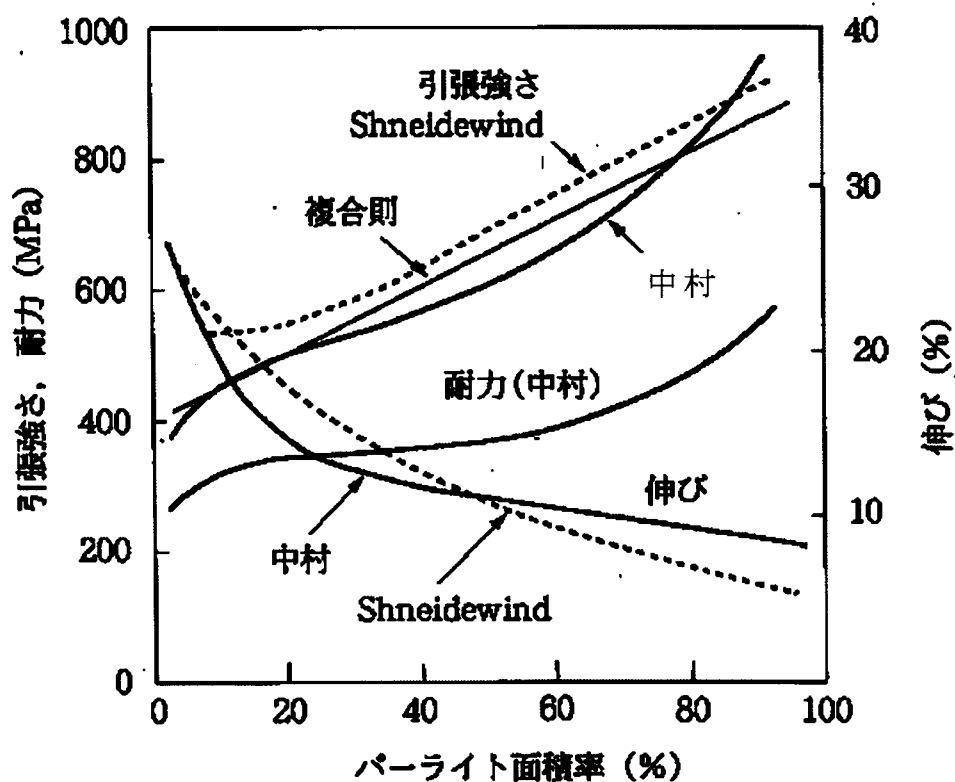


図 1-6 パーライト量と機械的性質の関係¹³⁾

JIS G 5503-1995 に定められるに定めるオーステナイト球状黒鉛鑄鉄の種類を表 1-5¹⁴⁾ に示す。球状黒鉛鑄鉄を熱処理によって基地組織をベイナイト組織にすることで鑄放し球状黒鉛鑄鉄の引張強さを超える 900~1400MPa が得られる。

表 1-5 オーステナイト球状黒鉛鑄鉄の JIS 規格 (JIS G 5503-1995) ¹⁴⁾

種類の記号	耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (%)	硬さ (HB)
FCAD900-4	≥ 600	≥ 900	≥ 4	—
FCAD900-8	≥ 600	≥ 900	≥ 8	—
FCAD1000-5	≥ 700	≥ 1000	≥ 5	—
FCAD1200-2	≥ 900	≥ 1200	≥ 2	≥ 341
FCAD1400-1	≥ 1100	≥ 1400	≥ 1	≥ 401

球状黒鉛鑄鉄の機械的性質には黒鉛形状も影響する。図 1-7 に黒鉛球状化率と引張強さ、伸びとの関係¹⁵⁾ を示す。引張強さは黒鉛球状化率に比例し、伸びは黒鉛球状化率が 80%以上で急激に増加する。

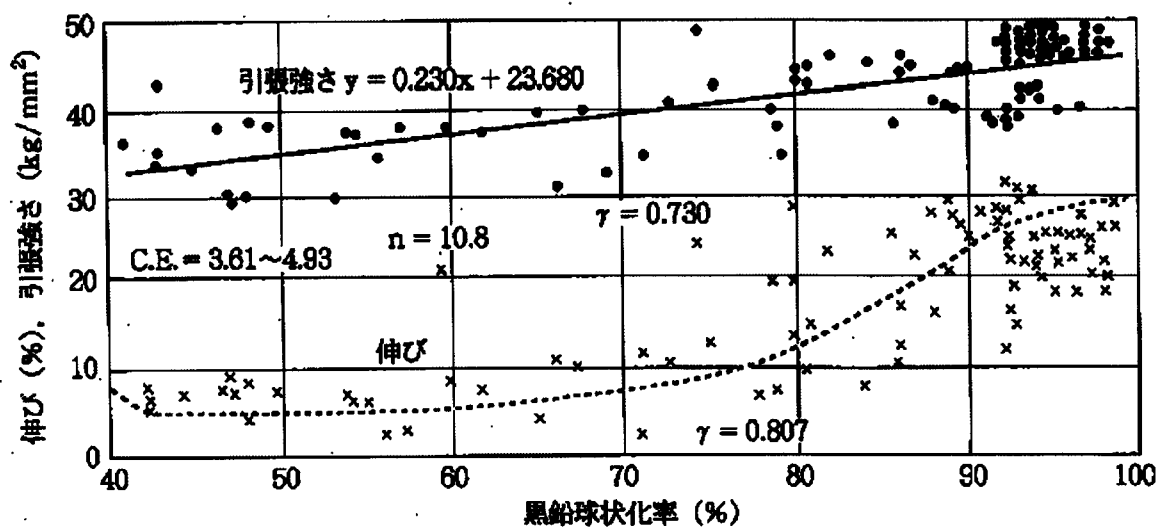


図 1-7 黒鉛球状化率と引張強さ、伸びとの関係¹⁵⁾

硬さは加工性や耐摩耗性を制御する上で重要な性質である。球状黒鉛鑄鉄のブリネル硬さはほぼ基地組織によって決まり、黒鉛球状化率には影響されない¹⁶⁾。図 1-8 に引張強さと硬さの関係¹⁷⁾を示す。図中にも示されているが鑄放しの試料の引張強さは硬さの 3 倍となる関係が概ね成り立つとされる。

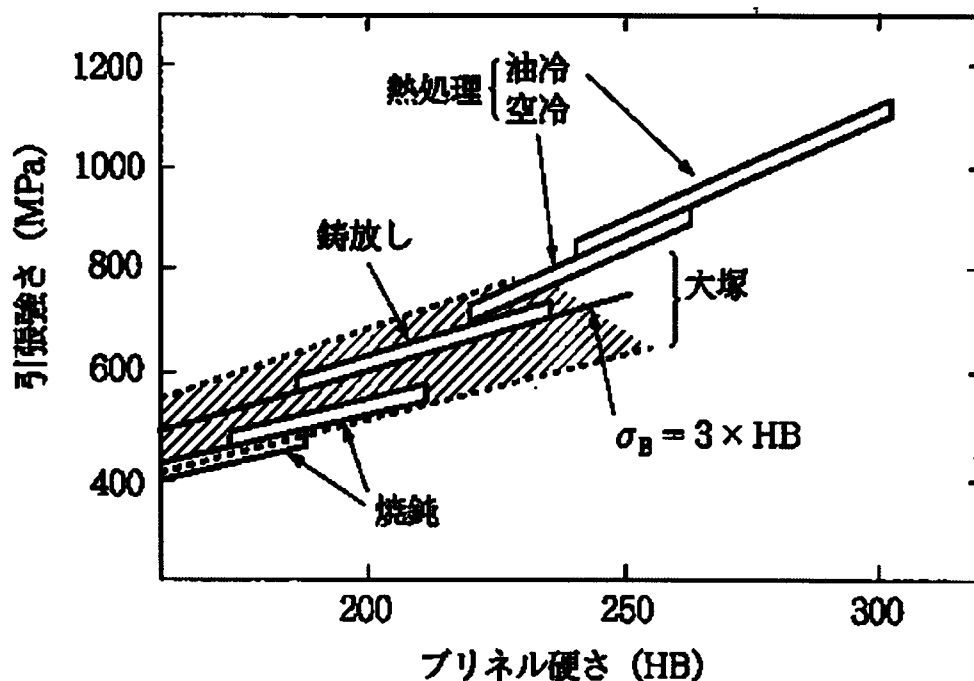


図 1-8 引張強さとブリネル硬さの関係¹⁷⁾

球状黒鉛鑄鉄のシャルピー衝撃値は基地組織、黒鉛組織及び温度環境の影響を受ける。温度低下により脆化し、急激に衝撃値が低下する温度があり、これをエネルギー遷移温度と呼ぶ。基地組織はパーライトが増加すると衝撃値は低下し、遷移温度が上がる。基地組織のフェライトが増加すると衝撃値は上昇し、遷移温度は下がる。高衝撃値を得るには基地をフェライトとし、80%以上の球状化率とする¹⁸⁾ことが有効である。

また、球状黒鉛鑄鉄は自動車や産業機械の部材として用いられる。これら部材には塑性変形を生じる荷重が付加されることは設計上なく、繰返し弾性域荷重を受ける疲労特性が非常に重要となる。疲労

強度は同じ応力レベルに対して疲労寿命 N_f がきわめて広い範囲にばらつく¹⁹⁾が、静的強度と同様に基地組織、黒鉛球状化率が影響する。パーライト組織が増加すると疲労強度は上昇し、フェライト組織が増加すると疲労強度が低下する。黒鉛形態については黒鉛粒が細かいほど疲労強度が高くなり²⁰⁾、球状化率が低いと短寿命となる。粗大な球状黒鉛は疲労亀裂発生源となり²¹⁾、黒鉛の最大寸法 $\sqrt{area_{max}}$ によって決まると推測される²²⁾。

1.4 従来の球状黒鉛鑄鉄に及ぼす諸元素の影響に関する研究

球状黒鉛鑄鉄の機械的性質に影響する基地組織と黒鉛組織は添加元素によって変化する。球状黒鉛鑄鉄には C, Si, Mn, S, P の他に Fe-Si を主成分とした黒鉛の球状化に必要な Mg と補助的に RE, Ca, Al 等を含有した球状化剤が添加される。更に接種剤中にも球状化剤と同様に黒鉛核 MgS, CaS, (Mg, Ca)S, RES, (Mg, Si, Al) N^{23, 24, 25)} を構成する元素が含有されている。さらに一般工業用鑄鉄にはコスト面から鉄原料としてスクラップ鋼が用いられる。このスクラップ鋼は様々な用途で使用された鋼板の残材が主となり様々な元素を含む表 1-6 に共晶温度に及ぼす合金元素の影響²⁶⁾を示す。液相と共晶オーステナイト相において黒鉛共晶のオーステナイト相中への溶解量が多い元素は、黒鉛共晶温度を上げる。液相中に濃化する元素は黒鉛共晶温度を下げる。セメンタイト共晶中に濃化する元素はセメンタイト共晶温度を上げる。表中の共晶温度の上昇、下降傾向から黒鉛共晶温度とセメンタイト共晶温度の温度差がどのように変化するので各元素のチル化への影響を概ね判断できる。ただし、黒鉛共晶温度、セメンタイト共晶温度が共に上昇、共に下降する場合は共晶温度の差は判断できない。

表 1-6 共晶温度に及ぼす合金元素の影響²⁶⁾

元素	各平衡温度の傾向 ↗ : 共晶温度上昇 ↘ : 共晶温度下降		炭素の活量 + : 活量の増加 - : 活量の低下	黒鉛化に 対する効果 G : 黒鉛化促進 A : 黒鉛化阻害 N : 中性
	黒鉛 共晶温度	セメンタイト 共晶温度		
Al	↗	↗	+	G
Si	↗	↘	+	G
P	↘	↘	+	N
Ti	↘	↗	-	A
V	↘	↗	-	A
Cr	↘	↗	-	A
Mn	↘	↘	-	A
Fe				
Co	↗	↘	+	G
Ni	↗	↘	+	G
Cu	↗	↘	+	G
Nb			-	A
Mo	↘	↘	-	A
Sn	↘	↘	+	N
Sb	↘	↘	+	A
W	↘	↘	-	A

井ノ山ら²⁷⁾は主に白鑄鉄の鑄造，焼鈍で各元素の黒鉛化，パーライト安定化への挙動を調査している．Mn, N, Sn, Sb, S, P, Cuのパーライト安定化特性について調査している．Mn, Nは共析セメンタイト中により一層濃化しパーライト安定化効果は著しい．Sn, Sb, Sは共析セメンタイト界面に濃化し，パーライトを安定化させ，偏析傾向が強い元素ほどパーライト安定化効果は著しい．Pは黒鉛を取り巻く γ 殻界面に偏析し，パーライトを安定化する．Cuはそれ自体黒鉛化を促進しパーライト安定化元素ではないがMnと共存するとMnを共析セメンタイト中に濃化させてパーライトを安定化させると報告している．

川野ら²⁸⁾は鑄放しフェライト系球状化黒鉛鑄鉄への32元素の影響を調査している．その中でC, Si, Mn, P, S, RE (Ce, La)に関して次の様に報告している．IV_b族のCは増加すると共（初）晶セメンタイトが減少し2.3~3.6%の範囲でフェライト量は著しく増加する．Siは1~3%の範囲でSi量が増加すると共（初）晶セメンタイトは著しく減少する．VII_a族のMnについては共（初）晶セメンタイトを晶出し，Mn量0.14%まででSとの比Mn/Sが15以下でフェライト化，15以上でフェライト化を抑制することを報告している．V_b族のPは0.2%まではP量の増加で共（初）晶セメンタイト，共（初）析セメンタイトはあまり変化せず，フェライト化にほとんど影響しない．III_a族Laはわずかにフェライト化し，黒鉛が雪状黒鉛になる．これに対してCeは共（初）析セメンタイトが著しく減少し，フェライト量を著しく増加し，Mn/S比が4~7付近でフェライト化促進作用が認められる．Mn, Ca, La, CeはMn/S比に依存してフェライト基地生成を促進したり抑制したりするとしている．

堀江²⁹⁾は球状化阻害元素の分類を表1-7のようにまとめている．

表 1-7 球状化阻害元素の分類²⁹⁾

番号	阻害型	阻害作用	黒鉛形態	元素
I	Mg 消費型	黒鉛の球状化に必要な Mg を消費することにより阻害する	擬片状黒鉛, 共晶状黒鉛, 片状黒鉛	O, S, Se, Te
II	粒界偏析型	黒鉛球状化に必要な Mg には影響を与えないが, オーステナイト粒界に偏析し, 不規則形状黒鉛を晶出して阻害する	不規則形状黒鉛 (糸くず状, 粒状, 擬球状, 擬片状, 凝集状など)	Sb, Sn, AS, B, Al, Ti, Cu
III	混合型	黒鉛の球状化に必要な Mg を消費し, また, オーステナイト粒界に偏析し, 不規則形状黒鉛を晶出することにより阻害する	不規則形状黒鉛, 擬片状黒鉛, 共晶状黒鉛, 片状黒鉛	Pb, Bi

Mn は熱処理特性にも影響し, パーライトの核となるセメンタイト析出を促進し, Mn の増加によって焼入性を大きくする³⁰⁾. 菅野ら³¹⁾は Mn が S と共存する場合, 共晶温度は溶存 S 量と溶存 Mn 量によって決まり, RE が共存する場合溶存 S 量によって決まると報告している. また, Mn と Cu の影響について晴山ら³²⁾は S に対して化学量論的な RE 量を添加することでチル化傾向を低減させるとチルを発生することなく Mn, Cu を多量に添加できることを報告している. S は Mg 処理では MgS, Ca 処理で CaS, 希土類元素処理では RES を形成し, いずれも直径 1 μm 程度の硫化物から球状黒鉛が晶出し, S が黒鉛晶出に重要な役割を担っている³³⁾. このように各元素が複雑に相互作用して球状黒鉛鑄鉄組織を決定する.

1.5 鑄鉄の鉄原料変化に対する無害化研究

鑄鉄原料に用いられるスクラップ鋼には様々な元素を含んだ多種多様な鋼種が用いられている。使用鋼種に含まれる元素により鑄鉄の組織、機械的性質に影響を及ぼすことが報告されている³⁴⁾。近年、自動車の軽量化を目的とした高張力鋼の使用率が増加している。鑄鉄の鉄原料となるスクラップ鋼の約70%は自動車関連である³⁵⁾。そのため鑄鉄中の高張力鋼の量も増加している。鑄鉄の鉄原料としては上記のスクラップ鋼、銑鉄、リターン材、ドライ粉（切削屑）などが用いられ、鑄造製品の価格低減のためスクラップ鋼の比率が半数近くを占める。高張力鋼は高強度化のために普通鋼に比べてMnを多く含み、各社の高張力鋼に含まれるMn量は1~2%程度を上限としている。フェライト系球状黒鉛鑄鉄のMn量は0.3~0.4%程度であり、Mnを多く含む高張力鋼がスクラップ鋼中に多く含まれると鉄原料中のMn量が増加し、フェライト系球状黒鉛鑄鉄の材質に様々な影響を及ぼすことが予測される。

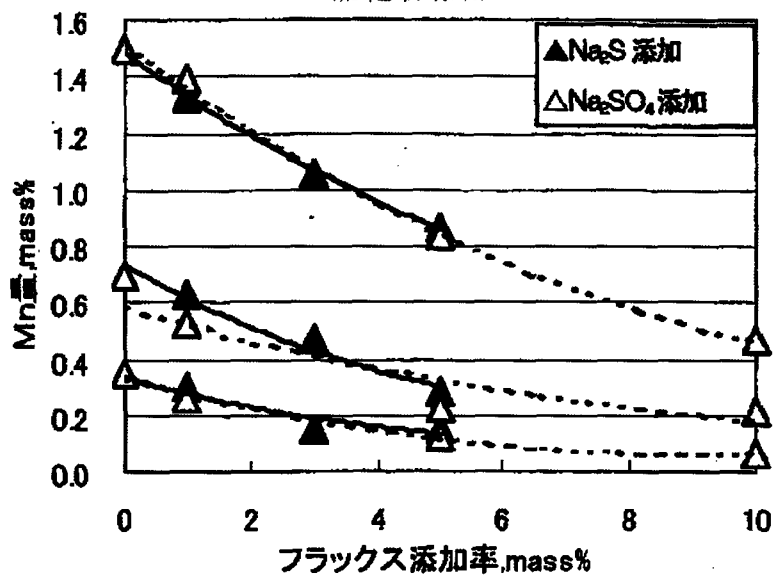
Mnはパーライト安定化元素として基地組織に作用するため、延性を必要とするフェライト系球状黒鉛鑄鉄においては伸びの低下や加工性の低下が懸念される。そのため、近年になりMn無害化に関する様々な研究が行われている。硫化物(K_2S , Na_2SO_4 , Na_2S)を含むフラックスを用いて溶湯中でMnSを形成させて除去する方法^{36,37)}や、酸化物(Fe_2O_3 , Fe_3O_4)粉末を用いてMnOを形成させて除去する方法³⁸⁾など添加物によるMn除去方法が報告されている。図1-9に硫化物、酸化物添加によるMn量の変化を示す。また添加物を使わず空気バブリング³⁹⁾によりMnOとしてMnを除去する技術や、Sに対して最適なRE添加量で球状化剤添加の前にREを添加することで黒鉛粒数が増加し、フェライト量も増加させて伸びを改善させる研究結果⁴⁰⁾が報告されている。しかしながら、硫化物添加、酸化物添加、空気バブリングによるMn除去対策はそれぞれ課題を持っている。

硫化物添加によるMn除去においては、SがMnよりもMgと優先的に化合物を形成し、黒鉛核となり、最適なMg/S=0.76(MgSの化学量

論組成) よりも高比側で良好な球状黒鉛が得られる⁴¹⁾。過剰に添加された S は溶湯中に残留し黒鉛球状化を阻害して片状黒鉛が形成される⁴²⁾。また、元湯中の Si も同時に消費してしまう。環境面では過剰に添加すると激しく反応し、作業時には硫化水素と思われる臭気が発生すると報告されている⁴³⁾。

酸化物の添加においては Mn 除去処理によって溶湯中に O が増加し、球状化処理を行わないと過剰な O が残る³⁸⁾。酸化鉄添加によって球状化阻害元素である O が溶湯に残留すると球状化処理時に Mg を消費して黒鉛球状化が低下する。そのため、酸化鉄を添加しない通常処理よりも Mg を多く添加する必要があると推測する。また、C, Si も酸化されて同時に消費するため、加炭、加珪前に Mn 除去処理を行う必要がある。著者らはこの酸化物添加による Mn 除去を実施した。10t 低周波炉にて Mn 量を 0.9%とした元湯を溶解し、この溶湯 10,000 kg に対して、酸化鉄(ミルスケール)を 1~2%添加した。その結果 0.3~0.4%の Mn 除去効果とスクラップ鋼から混入したと考えられる Ni, Ti, Cr, Al の除去効果を確認している。しかし、1回の溶解に 100~200Kg と大量のミルスケール微粉末が必要である。更に、このミルスケール微粉末は水分を含有しているため直接溶湯に添加できない。そのため大量のミルスケール微粉末を脱水、供給するための設備が必要となる。また、添加から除滓までの溶解時間延長による電気消費や、大量に発生するスラグの処理に関わるコストアップが明らかになった。

硫化物添加



酸化物添加

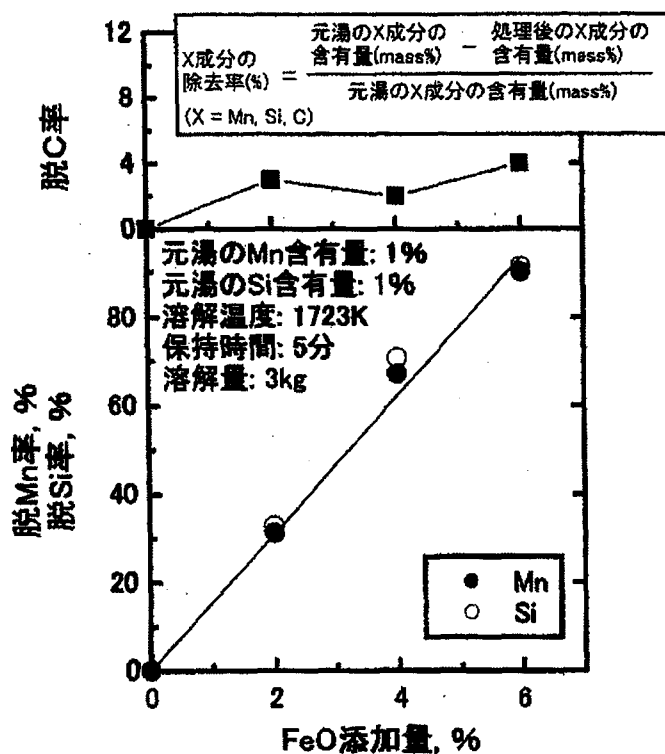


図 1-9 硫化物添加³⁷⁾，酸化物添加⁴³⁾による Mn 量の変化

空気バブリングについては言うまでもなく溶解設備を必要とし、溶解に関わる電気代、メンテナンスなど維持費用が発生する。また、酸化鉄添加と同様に溶湯中の残留酸素濃度も増加すると推測する。

上記した理由により、Mn 除去技術は実用化に至らず多くの鑄鉄鑄物メーカーは銑鉄などで Mn 濃度を希釈している⁴¹⁾のが現状である。

そこで、化学組成の調整によって Mn を無害化する方法に着目する。例えば上記した S に対して最適な RE を添加量にする Mn 無害化対策は、従来添加されている RE と S を最適に調整する方法で、調整量は ppm オーダーで微小である。そのため対策によるコストアップは上記 Mn 除去法に比べて少ない。また、Mn 量増加によるパーライト化を抑制するため、黒鉛化促進元素である Si 量の最適化も有効であると推測される。しかしながら、Mn を多く含有した厚肉球状黒鉛鑄鉄に対してフェライト化させるための元素添加や溶湯処理の最適化に関する実施例は殆どない。

1.6 従来の球状黒鉛鑄鉄に及ぼす肉厚の影響に関する研究

一般に金属材料の強度は結晶粒径に依存しており，結晶粒径の1/2乗に反比例するHall-Petchの関係式(2)がよく知られている。

$$\sigma = \sigma_0 + k d_f^{-1/2} \quad (2) \quad \sigma_0 : \text{摩擦応力} \quad d_f : \text{結晶粒径}$$

この式にもあるように結晶粒が細かくなると強度は向上する。球状黒鉛鑄鉄においても鑄物肉厚が増加すると冷却速度が小さくなり結晶粒や黒鉛粒径が増加することが経験的に知られている。球状黒鉛鑄鉄の機械的性質と鑄物の肉厚依存性を図1-10⁴⁴⁾に示すように調査されている。

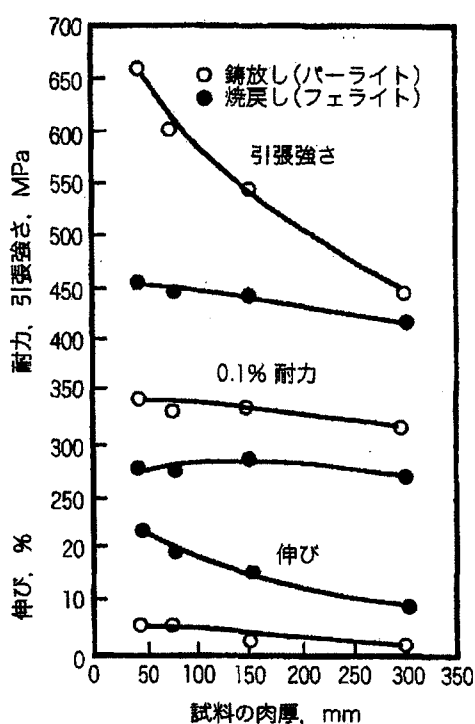


図 1-10 鑄鉄の機械的性質と肉厚依存性⁴⁴⁾

鑄物の肉厚が増加すると機械的性質が変化しており，この肉厚依存性を一般的に肉厚感度あるいは肉厚感受性と呼んでいる⁴⁵⁾。フェライト組織試料よりもパーライト組織試料の肉厚感受性が高く，肉厚増加によってフェライトの増加や黒鉛粒径の増加が影響している

と推測される。このときフェライト組織においても引張強さ，伸びに緩やかな肉厚感受性が認められる。

柳沢ら⁴⁶⁾はフェライト系球状黒鉛鑄鉄のフェライト粒径と黒鉛体積の関係式(3)を導き，結晶粒径の影響を著しく受けるが，黒鉛粒径の影響を受けないと報告している。しかし，この実験においては最大でも80×80×120mmの試験片で球状化率については触れられていない。

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma = k_3 (1 - k_1 V_g) (\sigma_0 + k_2 d_f^{-1/2}) \quad (3) \\ k_1, k_2, k_3, \sigma_0 : \text{定数} \quad d_f : \text{フェライト粒径} \quad V_g : \text{黒鉛体積率} \end{array} \right.$$

フェライト基地球状黒鉛鑄鉄については使用済み原子力燃料輸送用容器(CASK)やガスタービン部品，射出成形機部品など高い信頼性が求められる部材に用いられる，肉厚500mm以上の肉厚製品で高い衝撃値と引張強さ，伸びの均一性が求められ研究されている^{47, 48, 49)}。この肉厚球状黒鉛においては機械的性質を低下させるチャンキー黒鉛が共晶凝固最終期に発生し，共晶セル内，共晶セル間またはγデンドライト間の最終凝固部に認められる。このチャンキー黒鉛の晶出はCe, Si, Ca, Ni, Cu, Alなどの元素を過剰に含有する場合に助長され，Pb, Sb, As, Bi, Sn, B, Cuはチャンキー黒鉛晶出を抑制することがこれまでに多くの研究者によって報告されている⁵⁰⁾。また，チャンキー黒鉛を生成しないように凝固時間を短くし，黒鉛球状化率を増加させるため金型による強制冷却とインモールド接種をおこなった報告⁵¹⁾もある。しかし，これも実際の製造現場においては不向きと言える。厚肉球状黒鉛鑄鉄においては上記した強度やチャンキー黒鉛に関する様々な研究がおこなわれているが，厚肉球状黒鉛鑄鉄へのMn量の影響や，Mn無害化対策に関する文献はほとんど見当たらない。

1.7 本研究の目的

今後、鑄鉄原料中のパーライト安定化元素である Mn が増加することが予測される。プラスチック射出成形機やダイカストマシンの厚肉重要部材にはフェライト系球状黒鉛鑄鉄が用いられ、Mn 増加による材質への影響を把握する必要がある。本研究では厚肉球状黒鉛鑄鉄の組織と機械的性質に及ぼす Mn の影響を調査し、Mn が増加した組成に対して厚肉球状黒鉛鑄鉄の組織改善に有効とされる後期接種や RE 量について検証することを目的とした。本研究で得られた知見は、今後の Mn 増加に対する機械部材鑄造の対策方法を検討する上で重要な基礎データとなる。

1.8 本論文の構成

第 1 章は鑄鉄の黒鉛組織、基地組織と分類および球状黒鉛鑄鉄の機械的性質に及ぼす諸元素と肉厚の影響に関する従来研究と従来研究内容を踏まえた本研究の目的と意義を述べた。

第 2 章には数年後に予測される鑄鉄中 Mn 量を考慮して現状の Mn 量から 1.5%まで増加させ、試験片の厚肉は実際の機械部材の肉厚構成をもとに変化させた。本章では Mn 量と肉厚（冷却速度）を変化させた厚肉球状黒鉛鑄鉄の組織と機械的性質の変化を系統的に調査した。さらに、熱処理による組織変化から機械的性質変化の要因について考察を加えた。

第 3 章には第 2 章で得られた結果から組織、機械的性質に大きな影響を与える最小限の Mn 量 0.9%で肉厚を変化させ、組織、機械的性質に及ぼす後期接種量の影響について調査した。

第 4 章は Mn 量、肉厚を変化させた厚肉球状黒鉛鑄鉄に及ぼす RE 量の影響について調査した。

第 5 章では Mn を増加させた組成で第 3 章、第 4 章の結果をもとに後期接種と最適な RE 量に調整し、実機を模擬した厚肉球状黒鉛鑄鉄鑄造品の組織と機械的性質を評価した。

第 6 章は各章の総括である。

参考文献

- 1) 社団法人日本鑄造工学会編：鑄造工学便覧（丸善）（2002） 224
- 2) 社団法人日本鑄造工学会編：鑄物技術者と機械設計技術者のための新版鑄鉄の材質（2012） 6
- 3) 社団法人日本鑄造工学会編：鑄物技術者と機械設計技術者のための新版鑄鉄の材質（2012） 11
- 4) 社団法人日本鑄造工学会編：鑄造工学便覧（丸善）（2002） 225
- 5) 橋本健二：鑄造品のエンジニアリング・データブック（Ⅲ）（1980（総合鑄物センター） 11-17
- 6) 堤信久，今村正人：素形材の組織（アグネ技術センター）（1988） 15
- 7) W.Fairhurst & K.Rohring:Foundry Trade,136(1974)686
- 8) JISG5502-1995（日本工業規格） 1886
- 9) ASTM247
- 10) H.Morrogh and W.Oldfield:Iron & Steel,32(1959)431 - 439
- 11) JISG5501-1995（日本工業規格） 1876
- 12) 社団法人日本鑄造工学会編：鑄造工学便覧（丸善）（2002） 263
- 13) 原田昭治，小林俊郎：球状黒鉛鑄鉄の強度評価（アグネ技術センター）（1999） 61
- 14) JISG5503-1995（日本工業規格） 1894
- 15) 森田志郎，尾崎良平：鑄物 40(1968)296
- 16) 社団法人日本鑄造工学会編：鑄造工学便覧（丸善）（2002） 270
- 17) 原田昭治，小林俊郎：球状黒鉛鑄鉄の強度評価（アグネ技術センター）（1999） 64
- 18) 社団法人日本鑄造工学会編：鑄造工学便覧（丸善）（2002） 272
- 19) 社団法人日本鑄造工学会編：鑄造工学便覧（丸善）（2002） 276
- 20) 新美格，大橋正昭，小松康彦，日比野義博：鑄物 43(1970)101
- 21) 来次浩之，高橋亜久里：山形県産業技術短期大学校紀要 15(2009) 73

- 22) 遠藤正浩：材料 38(1988)1139
- 23) 堀江皓，小綿利憲，阿部喜佐男，千田昭夫：鑄物 57(1985)778
- 24) 五十嵐芳夫，岡田千里：鑄造工学 70(1998)329
- 25) 中江秀雄：鑄造工学 82(2010)590
- 26) J. C. Margerie: Foundry 259(1967)333
- 27) 井ノ山直哉，川瀬欣也，山本悟，川野豊：鑄物 62(1990)510
- 28) 川野豊，倉井和彦，山本悟，井ノ山直哉：鑄物 47(1975)541
- 29) 堀江皓：鑄物 49(1977)393
- 30) 深澤郷平，山崎大生，中田毅，春日井孝昌，加藤弘之：鑄造工学 79(2007)513
- 31) 菅野利猛，姜一求，水木徹，中江秀雄：鑄造工学 73(2001)441
- 32) 晴山巧，小綿利憲，堀江皓，雷豊軍，平塚貞人，山田享：鑄造工学 75(2003)331
- 33) 五十嵐芳夫，中江秀雄：鑄造工学 74(2002)30
- 34) 社団法人日本鑄造工学会，鑄鉄鑄溶解部会：鉄溶湯の性状及び材質に及ぼす微量元素の影響 76(1997)208
- 35) 社団法人日本鉄源協会：鉄源年報 22(2011)17
- 36) 堀江皓，小綿利憲，福井克彦，石川桂樹：鑄物 62(1990)643
- 37) 柿崎みな子，鈴木克実：旭テクニカルレビュー5(2004)25
- 38) 高川貫仁，勝負澤善行，池浩之，佐藤一広，高橋直之，田中宏憲：鑄造工学 82(2010)9
- 39) 菅野利猛：素形材 51(2010)6
- 40) 小綿利憲，堀江皓，平塚貞人：鑄造工学 79(2007)481
- 41) 五十嵐芳夫，岡田千里：鑄造工学 70(1998)329
- 42) 経済産業省東北経済産業局：3Rシステム化可能性調査事業報告書(2009)
- 43) 高川貫仁，池浩之，勝負澤善行，佐藤一広，高橋直之，田中宏憲：第158回日本鑄造工学会全国講演大会概要(2011)45
- 44) Cast iron, ASM Speciality Handbook, ed. by J. R. Davis, ASM International(1996)70

- 45) 社団法人日本鑄造工学会編：鑄造工学便覧（丸善）（2002）260
- 46) 柳沢平，呂傳盛：鑄物 57(1985)156
- 47) 中村史郎，坂本信弘，井上勝哉，大城桂作，松田公扶：鑄物 59(1987)664
- 48) 岩淵義孝，成田英記，一宮義昭：鑄物 59(1987)153
- 49) 津村治，一宮義昭，成田英記，宮本剛汎，竹之内朋夫：鑄造工学 68(1996)54
- 50) 糸藤春喜，榎谷歩：鑄造工学 76(2004)98
- 51) 津村治：鑄造工学 76(2004)125

第 2 章 厚肉球状黒鉛鑄鉄の組織と機械的性質に及ぼす Mn の影響

2.1 緒言

近年、自動車の軽量化を目的とした高張力鋼の使用率が増加しており、鑄鉄の鉄原料となるスクラップ鋼中の高張力鋼の量も増加している。高張力鋼は普通鋼に比べて Mn を多く含むため鑄鉄中の Mn 量増加により、フェライト系球状黒鉛鑄鉄の材質に様々な影響を及ぼすことが予測される。Mn はパーライト安定化元素として基地組織に作用するため、延性を必要とするフェライト系球状黒鉛鑄鉄においては伸びの低下や加工性の低下が懸念される。そのため、近年になり硫化物¹⁾、酸化物²⁾の添加、空気バブリング³⁾による Mn 除去技術や、希土類元素添加⁴⁾による Mn 無害化の研究が行われている。

フェライト系球状黒鉛鑄鉄である FCD450-10 は大物厚肉鑄造品にも多用され、前述した鉄原料変化の影響を受ける。そのため、厚肉球状黒鉛鑄鉄の材質に及ぼす Mn の影響を明らかにすると共に対策を検討する必要がある。しかし、厚肉球状黒鉛鑄鉄の機械的性質、組織に及ぼす Mn の影響に関する報告は少ない。

そこで、本研究では、FCD450-10 を対象として、Mn 量と肉厚を変化させた厚肉球状黒鉛鑄鉄の機械的性質に及ぼす基地組織、黒鉛組織形態の影響を調査することを目的とした。

2.2 実験方法

銑鉄, Mn 含有量既知のスクラップ鋼, フェロシリコン(Fe-75%Si), フェロマンガン(Fe-75%Mn), 加炭材(98%C)を配合し, 10 t 低周波誘導炉で元湯を溶解した. 表 2-1 にスクラップ鋼(サンプル数: 9)に含有される各元素の最大値を示す. Mn 量が最も少ないサンプルは 0.1%であったが, Mn 量が 2%以上の高いスクラップ鋼が混在している. また, その他に Ni, Cr, V, Cu, Ti, Al も含有されている. 実験に用いる溶湯の Mn 量は 0.3mass% (以下 mass を省略) を開始時の組成として, 0.6%, 0.9%, 1.5%となるように前条件の出湯完了後の元湯に Fe-Mn を追加投入した. Mn 量を変化させた元湯を取鍋でカバー剤(Fe-50%Si)と Fe-50%Si-5%Mg-1%RE 系球状化剤を用いたサンドイッチ法による球状化処理を行い 1 条件につき 1,500kg の溶湯とした. 表 2-2 に目標とする最終化学組成を示す.

表 2-1 スクラップ鋼含有元素の最大値 (mass%)

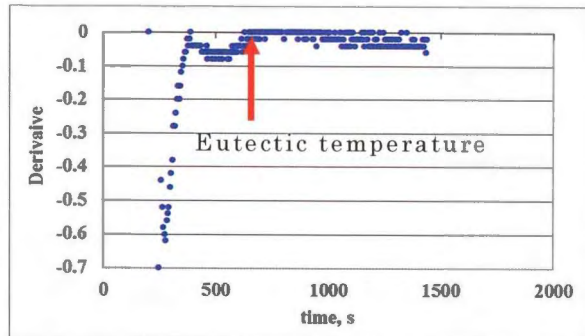
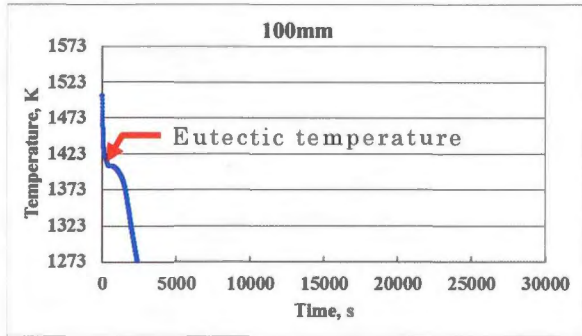
C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Cu	Ti	Al
0.08	0.51	2.34	0.021	0.006	0.02	0.04	0.14	0.01	0.02	0.03	0.06

表 2-2 試験片の目標最終化学組成 (mass%)

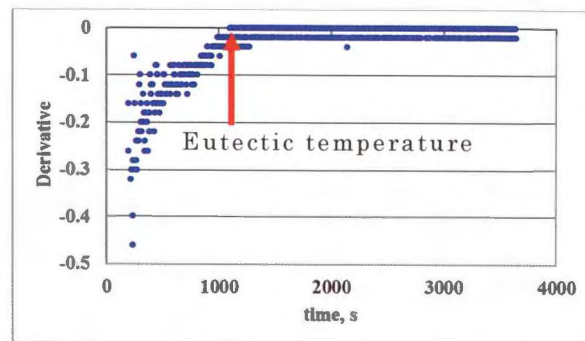
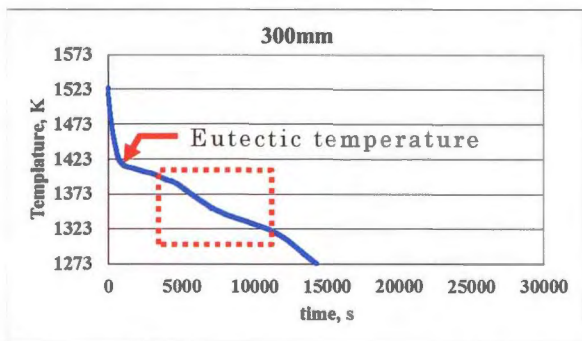
Sample	C	Si	Mn	P	S	Mg	RE	Fe
Mn0.3%	3.5	2.6	0.3	≤ 0.03	≤ 0.01	≥ 0.04	0.02	Bal.
Mn0.6%			0.6					
Mn0.9%			0.9					
Mn1.5%			1.5					

取鍋で球状化処理した後、ノックオフ型（Kb 形）と、厚肉ブロック型に 1623K で注湯し、 $\phi 25 \times 250\text{mm}$ の丸棒試験片と実製品の肉厚をもとにした $100 \times 100 \times 500\text{mm}$ 、 $300 \times 300 \times 500\text{mm}$ 、 $500 \times 500 \times 500\text{mm}$ の厚肉ブロック試験片を鑄造した。実際の鑄造品は様々な肉厚部が組み合わされた複雑なものである。本試験の評価を一般化するためには、別鑄込み試験片と各ブロックの冷却速度をパラメータとして用いるのが適当と考えた。温度の測定位置は各ブロックの中心部を K 熱電対にて測定し、測定開始温度約 1523K から共晶温度までの時間を測定し冷却速度とした。別鑄込み試験片の冷却速度は論文報告⁵⁾の結果を用いた。

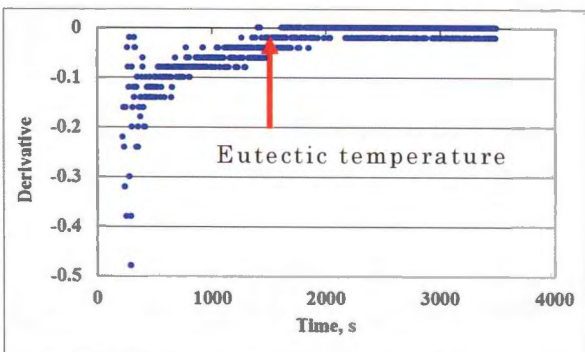
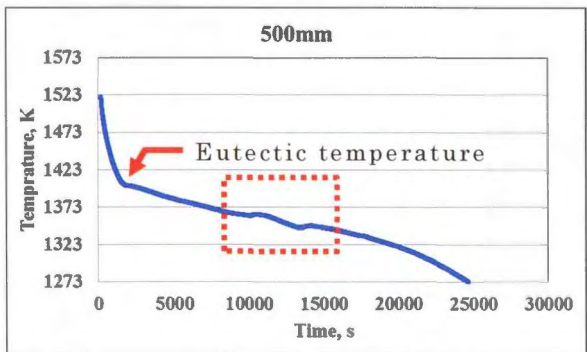
ブロックが厚肉になるほど共晶反応が緩やかになるため、冷却曲線から正確な共晶温度を特定するのが難しい。そこで、共晶温度付近で冷却曲線を微分したときにゼロとなる時間の温度を共晶温度とした。図 2-1 に 1523~1273K までの冷却曲線と共晶温度付近の冷却曲線を 1 階微分した結果を示す。共晶温度は 1403~1413K (1130~1140°C) であった。この結果から冷却速度は $\phi 25 \times 250\text{mm}$ の丸棒試験片では 1.90K/s、 $100 \times 100 \times 500\text{mm}$ 試験片では 0.22K/s、 $300 \times 300 \times 500\text{mm}$ 試験片では 0.12K/s、 $500 \times 500 \times 500\text{mm}$ 試験片では 0.08K/s であった。共晶反応時、図中点線部の冷却曲線に変動がある。ここでの温度変動は凝固潜熱と冷却のバランスが総計として表れる。こうした冷却曲線は厚肉試験片特有の挙動で後述する黒鉛晶出状態や、共晶セメンタイト形成などが影響しているのではないかと考える。



Cooling rate of specimen with wall thickness of 100mm



Cooling rate of specimen with wall thickness of 300mm



Cooling rate of specimen with wall thickness of 500mm

図 2-1 各肉厚試験片の冷却曲線と微分曲線

得られた丸棒試験片と厚肉ブロック試験片から4号試験片（JIS Z 2201）に加工し，引張強さ，伸びを測定した．また，引張試験片採取位置近傍のマイクロ組織観察及びブリネル硬さ測定を行った．組織観察では光学顕微鏡にてそれぞれ50倍，100倍で5視野観察し，黒鉛粒径，黒鉛粒数，黒鉛球状化率，パーライト面積率について調査した．

Mn量を0.9%となるように添加した各肉厚試料については，EPMAによる面分析と線分析を行い，含有元素の分布とMnの定量評価を行った．また，EPMAの分析と同位置についてマイクロX線回折による形成相の同定を行った．

また，基地組織及び黒鉛組織が機械的性質に及ぼす影響を熱処理により基地組織を調整した試料を用いて検証を行った．熱処理試料にはMn量を0.3%，0.9%とした500×500×500mmの厚肉ブロック試験片を用いた．この厚肉ブロック試験片からφ25×220mmの丸棒を切り出し，電気炉で熱処理を行った．試料の基地組織は1173Kで2時間保持した後，1173Kから1023Kまで5時間で徐冷し，同Mn量の鑄放し丸棒試験片と同じパーライト面積率になるように変化させた．なお，熱処理試料の黒鉛組織は熱処理前と大きな変化はなかった．熱処理後の試料は上記方法と同様に4号試験片（JIS Z 2201）に加工し引張強さ，伸びの測定を行い，試験片近傍のブリネル硬さの測定とマイクロ組織観察を行った．黒鉛組織形態の影響を調べるためにパーライト面積率の同じ鑄放しの丸棒試験片と熱処理試料を比較した．基地組織の影響を調べるために，同じ厚肉ブロック試験片から切出したパーライト面積率が異なる鑄放しの試料と熱処理試料を比較した．

2.3 実験結果及び考察

2.3.1 組織に及ぼす肉厚の影響

図 2-2 に冷却速度と Mn 量を変化させた試験片の金属組織を示す。肉厚が増して冷却速度が小さくなると基地組織のパーライト量が減少し、黒鉛粒径が大きくなり、黒鉛粒数が減少した。Mn 量が増加すると各肉厚試料のパーライト量が増加した。冷却速度が 0.12K/s 以下の厚肉ブロック試験片の結晶粒界部において、Mn 量が 0.3%、0.6%ではパーライト組織が観察されるが、Mn 量が 0.9%、1.5%では硬さが 700～1200HV を示す硬く粗大な異相が形成した。

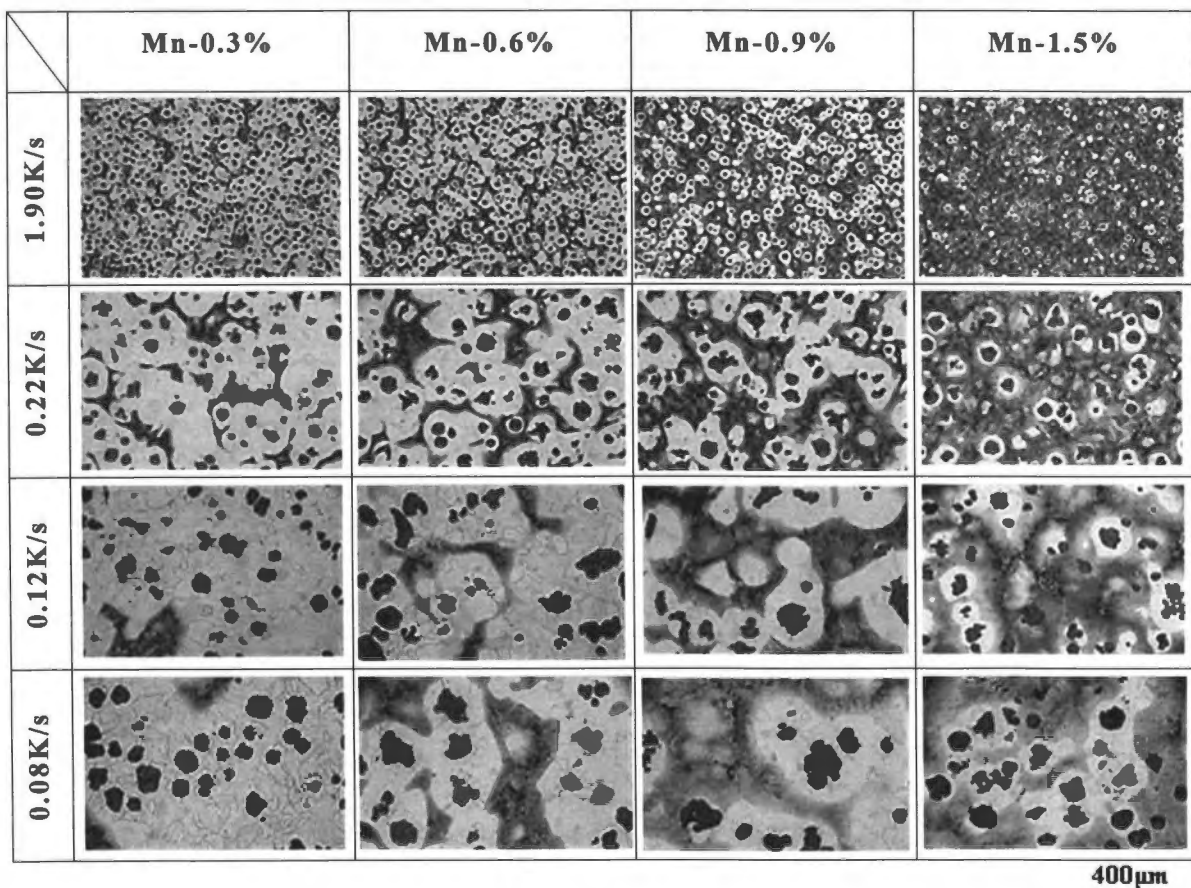


図 2-2 冷却速度と Mn 量を変化させた試験片の金属組織

この異相について微小領域の X 線回折を行った結果，粗大な異相の主たる形成相はセメンタイトであることを確認した．図 2-3 にこの粗大なセメンタイトの SEM 像及び EPMA による特性 X 線像を示す．

粗大なセメンタイト中には Mn 及び Cr が偏析し，セメンタイトの安定化に寄与していると考えられる．厚肉 casting 品における結晶粒界への炭化物の析出については Cr, Mn, Mo, V が最終凝固部に偏析することで形成⁶⁾⁷⁾し, Mn と Cr は結晶粒界での炭化物形成の原因となる⁷⁾との報告がある．本試験においても，肉厚が増して冷却速度が遅くなることで最終凝固部に Mn, Cr が濃縮されセメンタイトが形成したと考えられる．Mn 量が増加し 0.9% で粗大なセメンタイトが確認されたことから，粗大なセメンタイト形成には主に Mn の濃化が影響していると考えられる．また，この粗大なセメンタイト付近には Fe-Mn-P 系化合物や Cr, Ti, V の炭化物も形成している．この Cr, Ti, V はスクラップ鋼から混入したと考えられる．

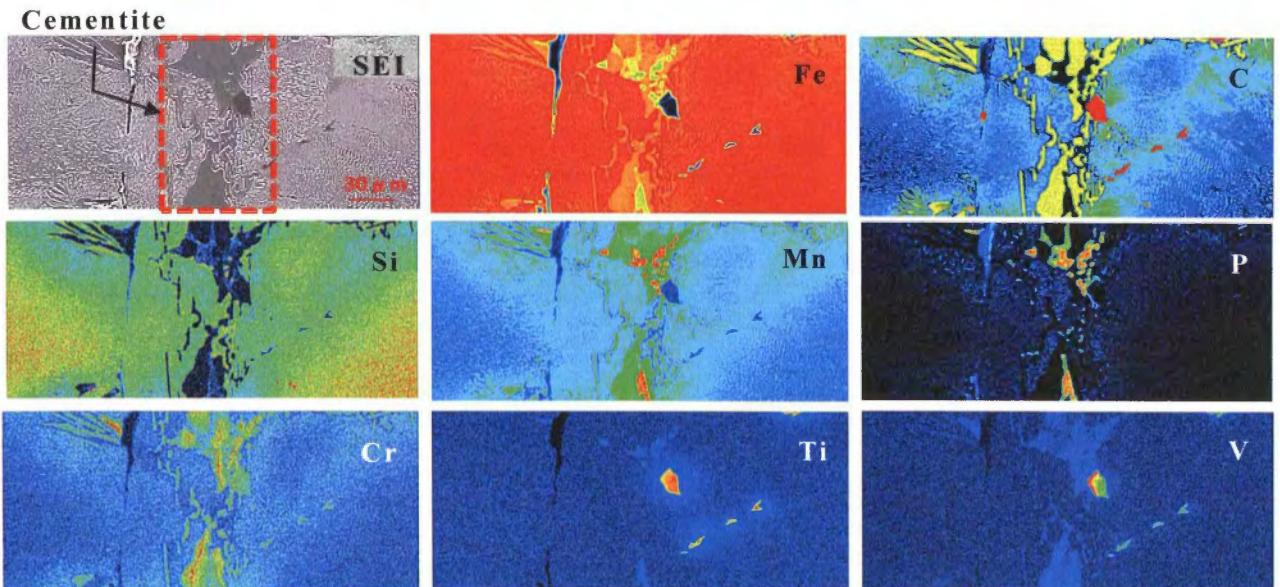
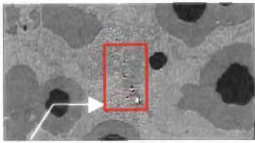
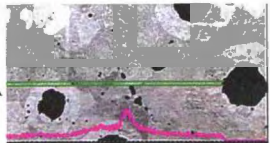



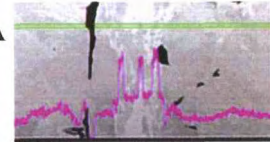

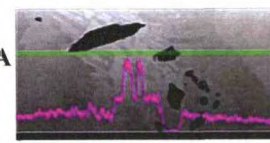


図 2-3 粗大セメンタイトの SEM 像および特性 X 線像

表 2-3 に Mn を 0.9% 添加した各肉厚試料のパーライト部と結晶粒界部における Mn の線分析結果を示す。冷却速度が 1.90K/s の丸棒試験片では Mn 濃度がパーライト部で 0.4~1.2%, 結晶粒界部では 1.2~4.6% であった。これに対して, 冷却速度が 0.12K/s の厚肉ブロック試験片では, パーライト部で 1.6~4.8%, 結晶粒界部で 4.8~6.8% と Mn 濃度が高くなった。冷却速度が 0.08K/s の厚肉ブロック試験片では, 各部の Mn 濃度は冷却速度 0.12K/s の厚肉ブロック試験片と同等であった。丸棒試験片, 厚肉ブロック試験片共にパーライト部と結晶粒界部の Mn 濃度に差異が認められ, 結晶粒界への Mn の濃化が認められた。冷却速度が 0.12K/s 以下の厚肉ブロック試験片は結晶粒界への Mn の濃化が大きく, 冷却速度が 1.90K/s の丸棒試験片に比べるとパーライト部で 4 倍, 結晶粒界のセメントイト部で 2 倍の Mn 濃度になった。また, 冷却速度が 0.22K/s 以下となる厚肉ブロック試験片の結晶粒界における最終凝固部に形成した Fe-Mn-P 系化合物の Mn 濃度は 10~13% と更に高濃度となっていた。

表 2-3 EPMA による結晶粒界部とパーライト部の Mn 線分析結果

	SEM image	Line analysis	Mn concentration	
			Pearlite area	Cell boundary
1.90K/s	 Cell boundary		0.4-1.2%	1.2-4.6%
0.22K/s	 Cell boundary		0.4-2.4%	2.4-4.0%
0.12K/s	 Cell boundary		1.6-4.8%	4.8-6.8%
0.08K/s	 Cell boundary		1.2-4.4%	4.4-6.4%

A-A' : 線分析位置

冷却速度とパーライト面積率，黒鉛粒径，黒鉛粒数，黒鉛球状化率の関係を図 2-4 に示す．パーライト面積率は，Mn 量の増加と共に増加し，一般的な相関⁹⁾と同じ傾向を示す．また，冷却速度低下に伴って基地のフェライト化が進み，パーライト面積率は低下している．冷却速度の影響は Mn 量によって異なり，Mn 量が多くなるほど冷却速度の影響が小さくなっている．黒鉛形態は冷却速度の影響を受け，Mn 量に関係なく厚肉化で冷却速度が小さくなると黒鉛粒径が大きくなり，黒鉛粒数が少なくなり，黒鉛球状化率が低下する傾向を示している．冷却速度が 0.22K/s 以下では黒鉛粒径が 30 μ m 以上で，黒鉛粒数が約 50 個/mm² 以下になると黒鉛球状化率は 80% 以下となる．黒鉛球状化率の低下は，冷却速度が小さくなることで黒鉛が粗大化し，球状を維持できなくなったためと考えられる．なお，冷却速度が低下することで黒鉛面積率は増加傾向にあるが，6~9% の範囲内でその影響は小さいと考えられる．このことから，基地組織には冷却速度と Mn 量が影響し，黒鉛粒径，黒鉛粒数，黒鉛球状化率には冷却速度が影響していることが明らかになった．

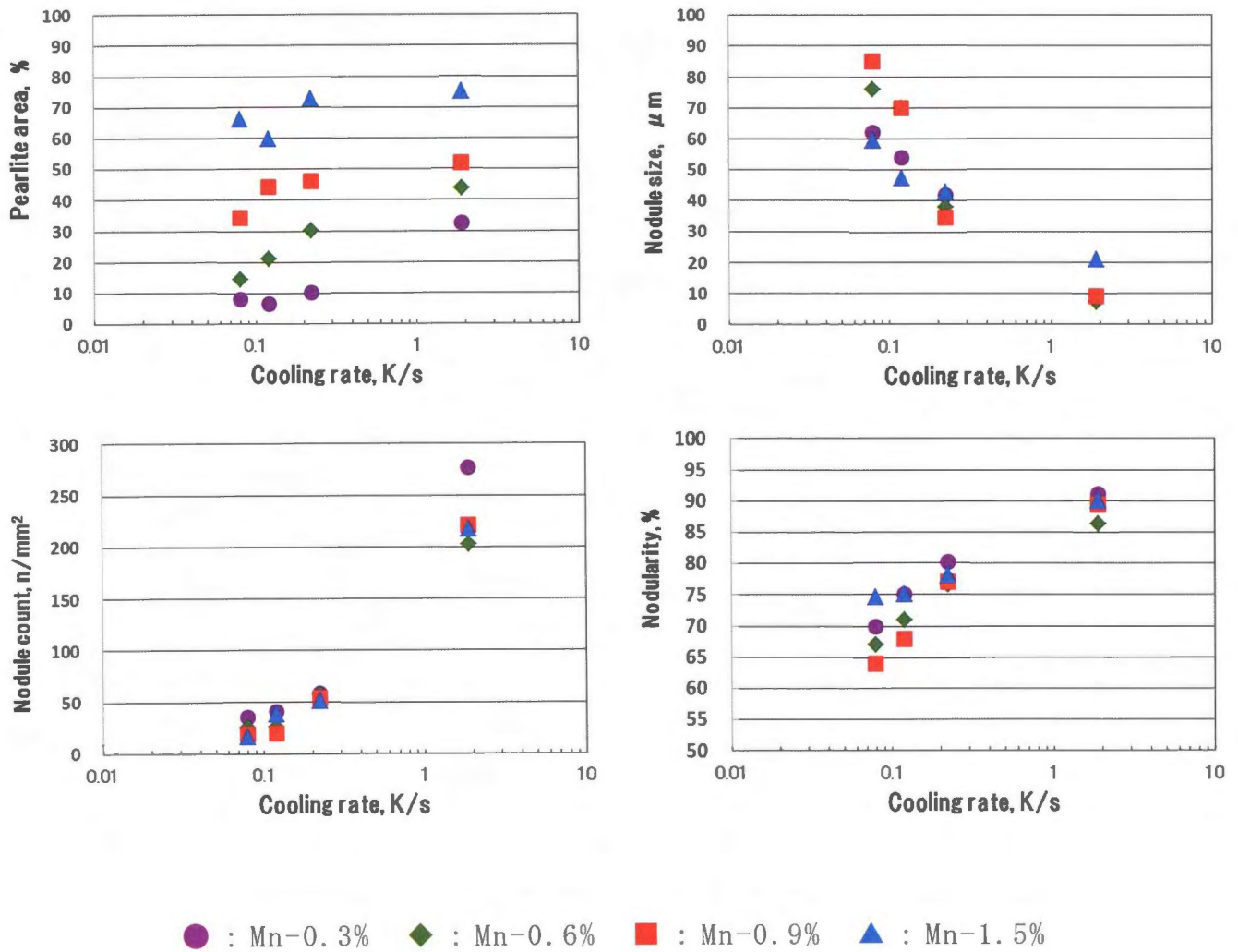


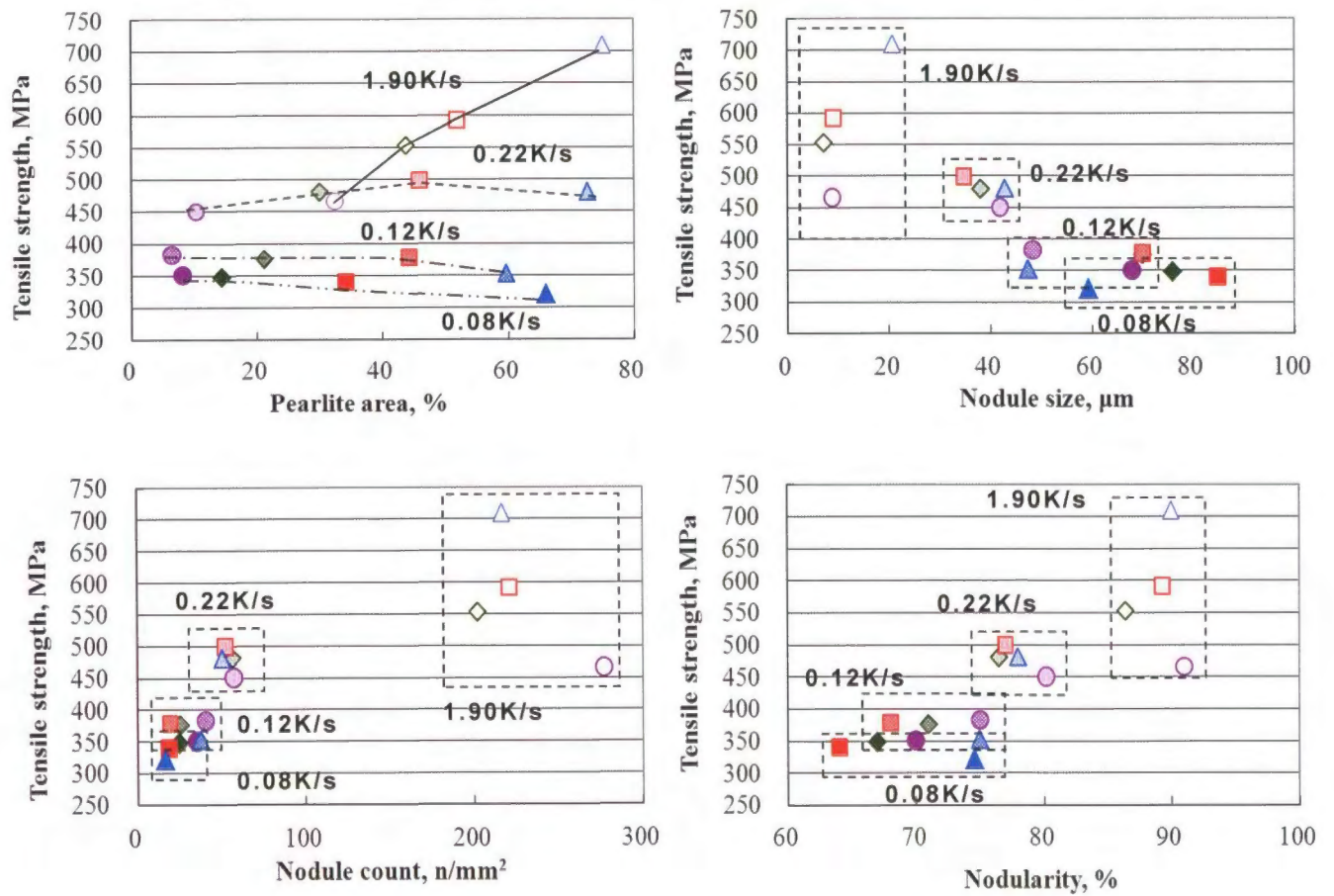
図 2-4 冷却速度とパーライト面積率，黒鉛粒径，黒鉛粒数，黒鉛球状化率の関係

2.3.2 機械的性質に及ぼす組織の影響

図 2-5 には引張強さとパーライト面積率，黒鉛粒径，黒鉛粒数，黒鉛球状化率の関係を示す．パーライト面積率と引張強さの関係においては，冷却速度が 1.90K/s の丸棒試験片ではパーライト面積率の増加に伴って引張強さは増加する¹⁰⁾一般的な傾向を示す．しかし，冷却速度が 0.22K/s になるとパーライト面積率の影響が小さくなり，更に 0.12K/s，0.08K/s になるとパーライト面積率に関わらず引張強さは 350MPa 程度の一定な値を示す．

一方，黒鉛粒径，黒鉛粒数，黒鉛球状化率と引張強さの関係においては，冷却速度が 1.90K/s の丸棒試験片は黒鉛組織の黒鉛粒径，黒鉛粒数，黒鉛球状化率を受けず，冷却速度が 0.22K/s 以下の厚肉ブロック試験片は黒鉛粒径，黒鉛粒数，黒鉛球状化率の影響を受けている．冷却速度が小さくなり 0.22K/s 以下になると，黒鉛粒径が大きくなり，黒鉛粒数が少なくなり引張強さが低下傾向を示す．更に冷却速度が 0.12K/s 以下となった試料は，350MPa 程度まで引張強さが低下している．冷却速度が 0.22K/s 以下では，黒鉛の粗大化に伴い黒鉛球状化率も低下している．引張強さは黒鉛球状化率に比例する¹¹⁾とされ，引張強さへの影響因子の一つであると考えられる．

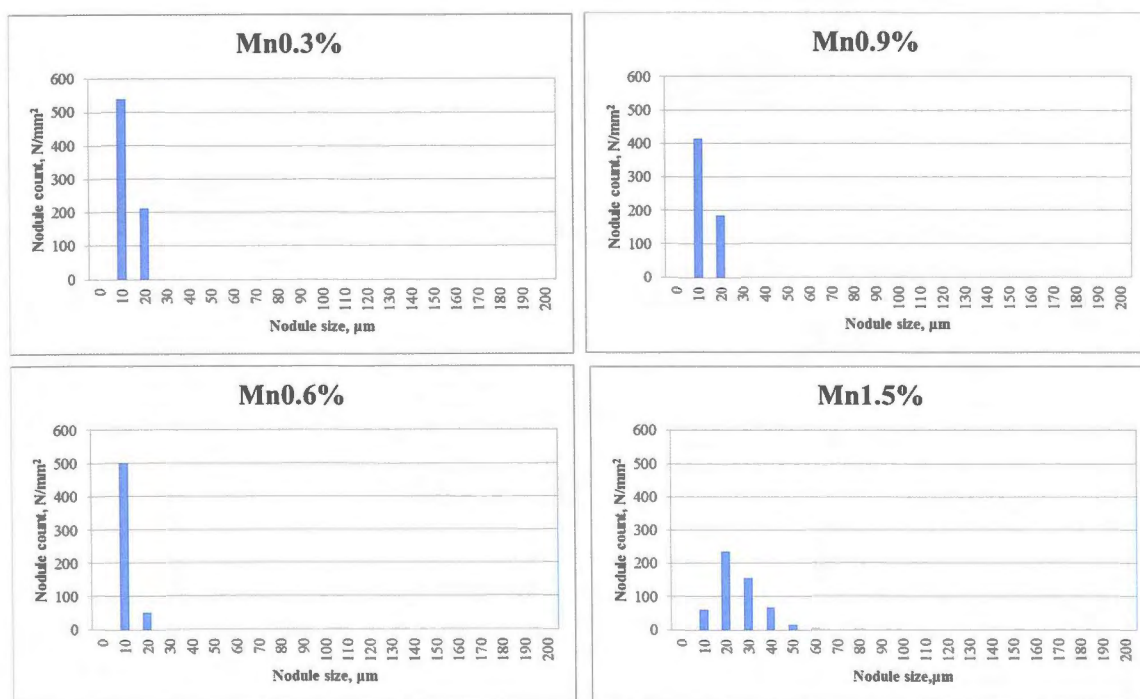
このことから薄肉で冷却速度が大きいと Mn 量の変化によるパーライト面積率が影響するが，厚肉化で冷却速度が 0.22K/s 以下になると黒鉛粒径，黒鉛粒数，黒鉛球状化率が影響して引張強さが低下すると考えられる．ただし，Mn 量が少なくパーライト面積率が低い場合は引張強さへの黒鉛粒径，黒鉛粒数，黒鉛球状化率の影響は小さい．また，黒鉛粒径，黒鉛粒数，黒鉛球状化率の他にも冷却速度が遅くなることによる結晶粒の粗大化や，最終凝固部に微細なひけ巣が発生する¹²⁾ことも引張強さに影響していると考えられる．



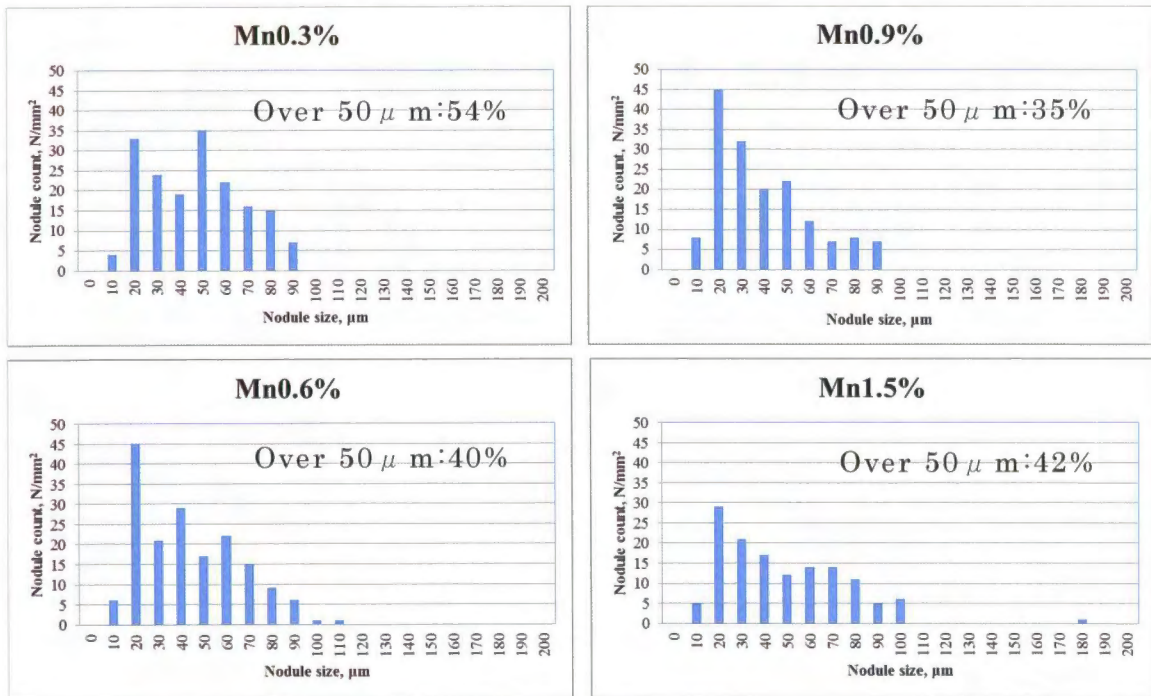
	Mn0.3%	Mn0.6%	Mn0.9%	Mn1.5%
1.90 K/s	○	◇	□	△
0.22 K/s	⊙	◆	▣	▴
0.12 K/s	⊗	◇	▣	▴
0.08 K/s	●	◆	■	▲

図 2-5 引張強さとパーライト面積率，黒鉛粒径，黒鉛粒数，黒鉛球状化率の関係

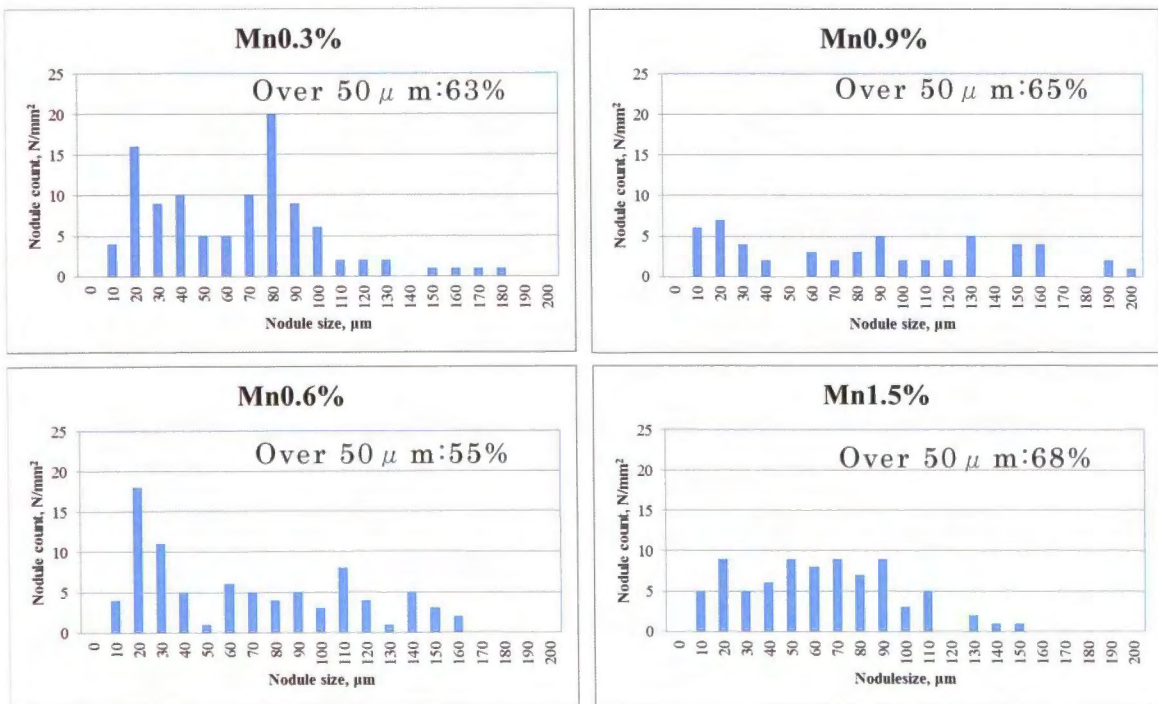
さらに引張強さへの黒鉛粒径の影響について詳細を調査した。各冷却速度の黒鉛粒径分布を図 2-6(a)～(d)に示す。更にパーライト面積率の影響が大きい冷却速度 1.90K/s の試料は全ての Mn 量で黒鉛粒径がほぼ 50 μm 以下である。パーライト面積率の影響が小さくなる冷却速度 0.22K/s 以下では黒鉛粒径、黒鉛粒数、黒鉛球状化率の影響が大きくなる。そこで、冷却速度 0.22K/s 以下の試料において 50 μm 以上の黒鉛粒径を含む割合（以降この割合を粗大黒鉛率と称する）についても調査した。冷却速度が 0.22K/s の試料の粗大黒鉛率は、Mn 量が 0.3%で 54%，0.6%で 40%，0.9%で 35%，1.5%で 42%と大きく増加した。冷却速度が 0.12K/s，0.08K/s の試料では、更に粗大黒鉛率が増加し、黒鉛粒径の分布が大径側に広がった。



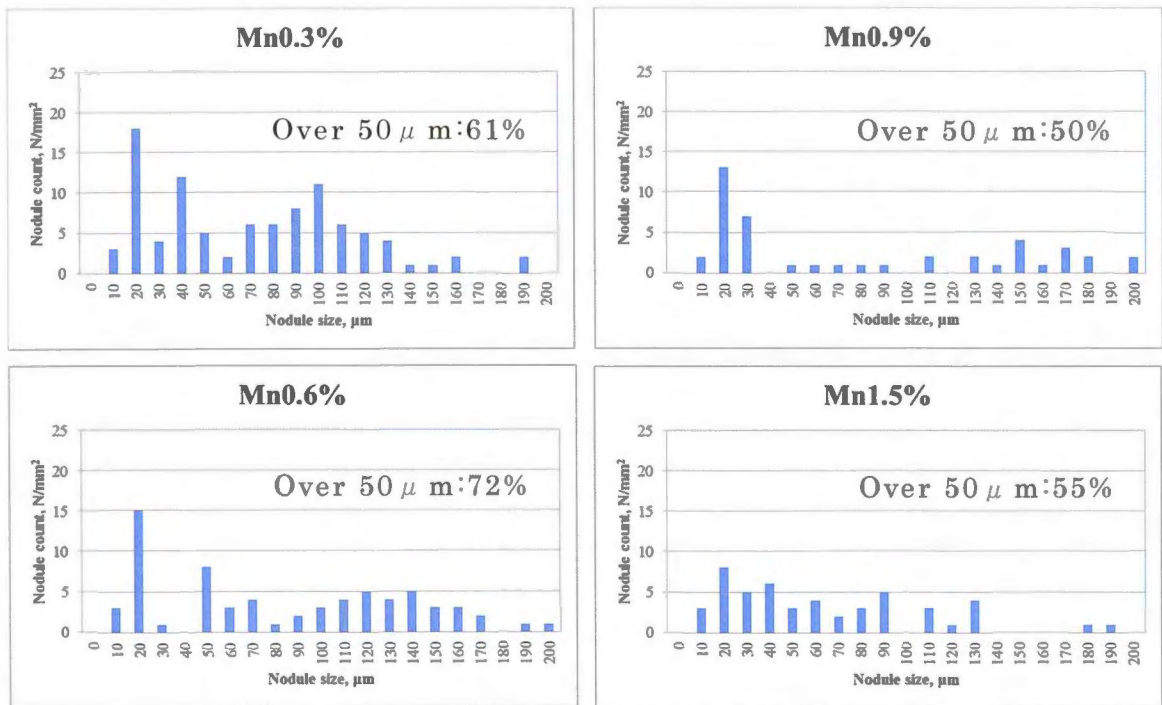
a) 黒鉛粒径の分布 冷却速度：1.90K/s



b) 黒鉛粒径の分布 冷却速度：0.22K/s



c) 黒鉛粒径の分布 冷却速度：0.12K/s



d) 黒鉛粒径の分布 冷却速度：0.08K/s

図 2-6 冷却速度と黒鉛粒径の分布

a) 1.90K/s b) 0.22K/s c) 0.12K/s d) 0.08K/s

図 2-7 には粗大黒鉛率と引張強さの関係を示す。粗大黒鉛率の増加に伴い、引張強さが図中直線に沿って低下している。直線から外れたのは Mn 量 0.9%, 1.5% で冷却速度が 0.08K/s の粗大なセメンタイト組織を形成する試料である。これらを除くと直線の相関係数は 88% と高い値を示す。黒鉛粒径、黒鉛粒数、黒鉛球状化率の影響が大きくなる冷却速度 0.12K/s 以下では粗大黒鉛率の増加によって引張強さが低下し、Mn 量 0.9%, 1.5% においては粗大黒鉛と粗大セメンタイトも影響したと考えられる。

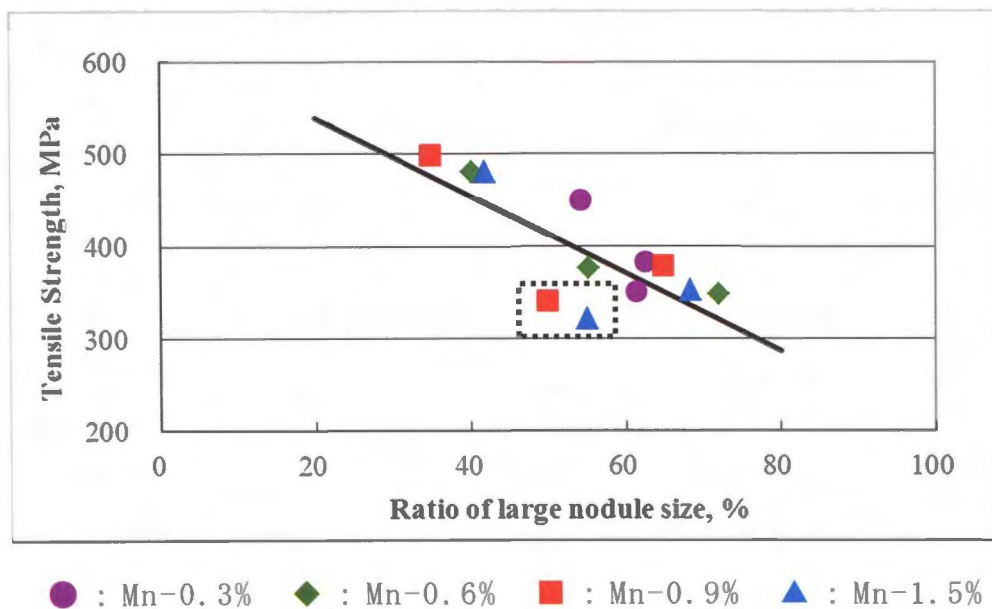
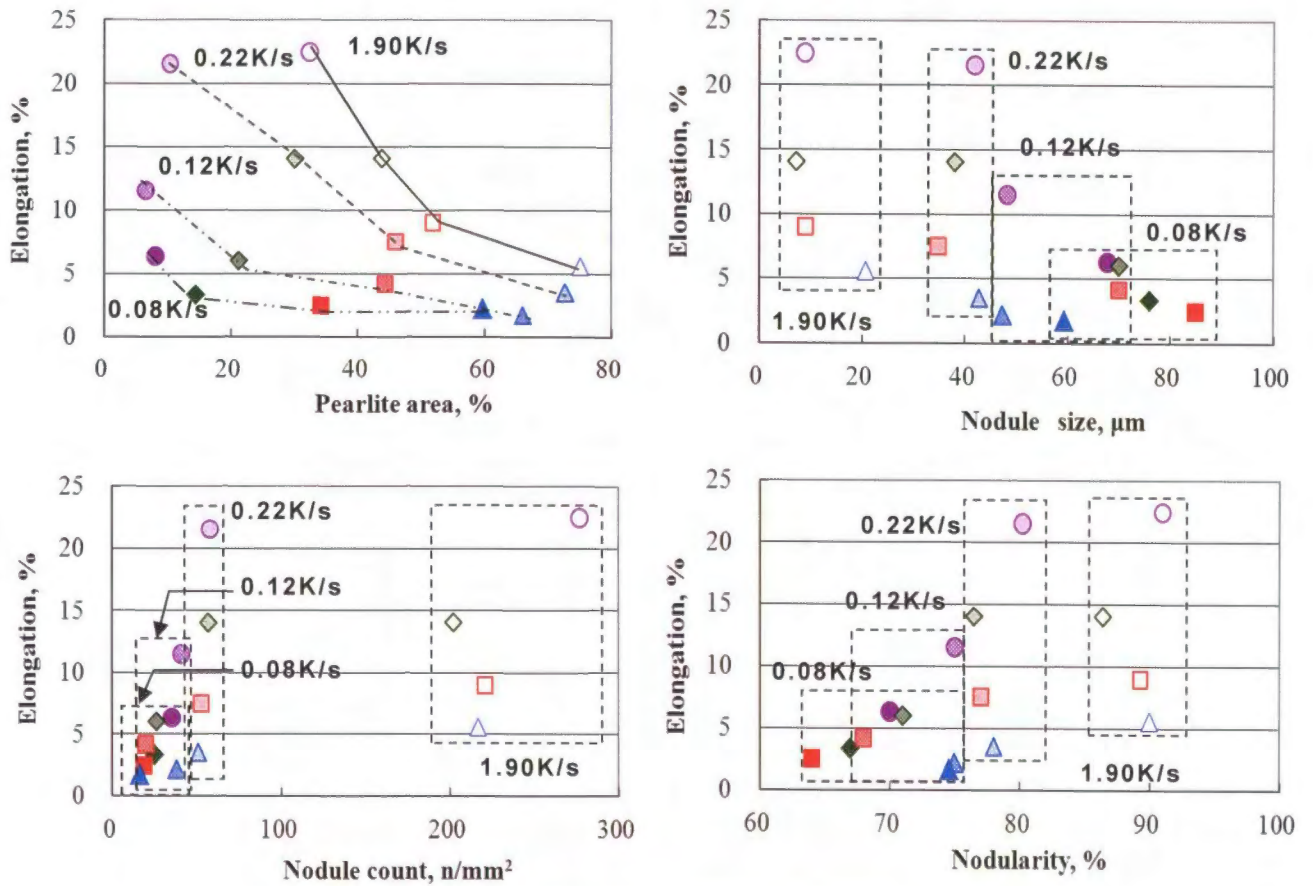


図 2-7 粗大黒鉛率と引張強さの関係

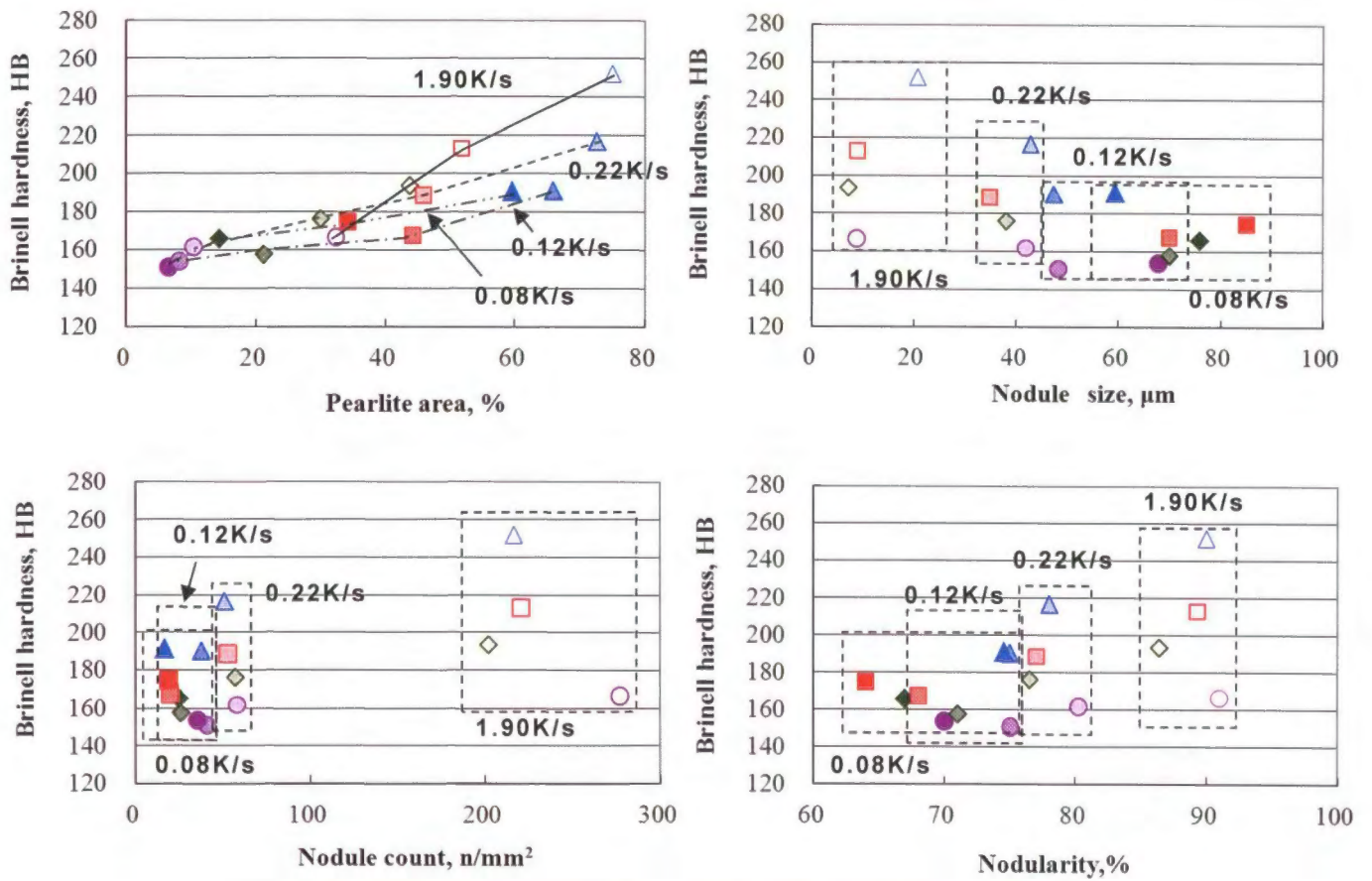
図 2-8 に伸びとパーライト面積率，黒鉛粒径，黒鉛粒数，黒鉛球状化率との関係を示す．球状黒鉛鑄鉄の伸びには基地組織¹⁰⁾，黒鉛球状化率¹¹⁾が影響し，パーライト面積率の低下や黒鉛球状化率が 80% 以上になることで向上することが知られている．パーライト面積率と伸びについては，冷却速度が 0.22K/s 以上で Mn 量の増加によりパーライト面積率が多くなり，伸びが著しく低下する．しかし，厚肉化で冷却速度が 0.12K/s 以下になると，パーライト面積率の影響は小さくなり，Mn 量が少なくパーライト面積率が低い場合でも低い伸び率を示している．Mn 量別に見てみると冷却速度が小さくパーライト面積率が低い試料の伸びが低くなっており既知の傾向とは異なりパーライト面積率だけではこの相関は説明できない．また，Mn 量増加によりパーライト面積率が増加すると冷却速度の影響は小さくなる．黒鉛組織と伸びの関係からは，黒鉛粒径が大きくなり黒鉛球状化率が低下し，黒鉛粒数が少なくなるほど伸びが低い値を示している．Mn 量が 0.3%，0.6%では冷却速度が 0.12K 以下で，黒鉛粒径が大きくなり，黒鉛球状化率が 80%程度から伸びが低下している．つまり Mn 量が少なくパーライト面積率が低い場合の伸び低下は黒鉛組織が影響していると考えられる．これに対して Mn 量が 0.9%以上での伸びの低下は黒鉛組織の影響は小さく，パーライト面積率が影響すると考えられる．伸びについては，黒鉛粒径，黒鉛粒数，黒鉛球状化率，パーライト面積率が複合的に影響している．加えて先に述べた結晶粒の粗大化，最終凝固部の微細なひけ巣や，粒界炭化物の存在も複合的に作用していると考えられる．



	Mn0.3%	Mn0.6%	Mn0.9%	Mn1.5%
1.90K/s				
0.22K/s				
0.12K/s				
0.08K/s				

図2-8伸びとパーライト面積率，黒鉛粒径，黒鉛粒数，黒鉛球状化率の関係

図 2-9 に硬さとパーライト面積率，黒鉛粒径，黒鉛粒数，黒鉛球状化率との関係を示す．硬さとパーライト面積率においては Mn 量，パーライト面積率の影響を受け，明確な比例関係が認められる．Mn 量別に見てみると厚肉化によりパーライト面積率が低下することで硬さも低下している．冷却速度が 1.90K/s から 0.08K/s になると硬さの変化量は Mn 量 0.3% で 167～150HB (Δ 17HB)，Mn 量 0.6% で 194～165HB (Δ 29HB)，Mn 量 0.9% で 213～175HB (Δ 38HB)，Mn 量 1.5% で 252～191HB (Δ 61HB) である．Mn 量が多い方が冷却速度による変化量が多い．硬さにおいては Mn 量，パーライト面積率が大きく影響している．黒鉛粒径，黒鉛粒数，黒鉛球状化率と硬さの関係においては厚肉化による黒鉛粒径，黒鉛粒数の変化で若干の低下傾向は認められる．



	Mn0.3%	Mn0.6%	Mn0.9%	Mn1.5%
1.90K/s	○	◇	□	△
0.22K/s	⊙	⊠	▣	▴
0.12K/s	⊗	⊡	▤	▵
0.08K/s	●	◆	■	▲

図 2-8 硬さとパーライト面積率，黒鉛粒径，黒鉛粒数，黒鉛球状化率の関係

2.3.3 熱処理による組織変化が機械的性質に及ぼす影響

表 2-4 に熱処理前後の引張強さ，伸び，硬さの測定結果及び組織写真とパーライト面積率，黒鉛球状化率，黒鉛面積率を示す。

基地組織の影響を調査するためパーライト面積率を同等とした試料を比較した。熱処理により黒鉛球状化率が変化しても黒鉛面積率が変化していないので硬さに違いはなく，黒鉛粒径，黒鉛粒数，黒鉛球状化率が硬さに及ぼす影響は小さいことを確認した。しかしながら同じ硬さでも引張強さ，伸び共に熱処理試料が低くなっている。図 2-9 に示すように硬さと引張強さには良い相関関係があり，関係式(3)が成り立つと報告されている。

$$\sigma_B = (2.5 \sim 3.4) \times HB^{13)} \quad (3)$$

σ_B ：引張強さ(MPa)，HB：ブリネル硬さ

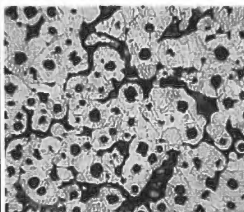
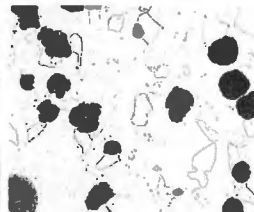
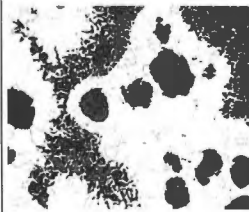
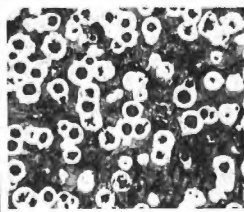
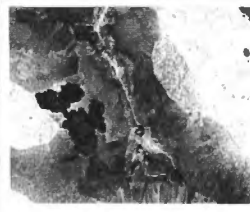
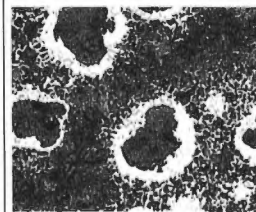
Mn 量 0.3%の場合には黒鉛粒径，黒鉛球状化率が変化しても，この式の範囲内に収まっている。しかし，Mn 量 0.9%の場合には黒鉛粒径が大きくなり黒鉛球状化率が低下すると式の範囲を下回る。このことから黒鉛粒径，黒鉛球状化率は Mn 量が多い場合に引張強さに影響すると考えられる。また，図 2-10 に示すように伸びと硬さの間にも良い直線関係が認められ¹⁴⁾，硬さ 166~167HB では伸びが 20%付近で，硬さ 213~225HB では伸びが 7%付近であるとしている。黒鉛粒径が小さく，黒鉛球状化率が高い場合には Mn 量 0.3%，0.9%共に伸びと硬さの関係に沿った値を示している。しかし，黒鉛粒径が大きく，黒鉛球状化率が低くなると，この関係よりも下回る伸びを示す。特に Mn 量 0.3%の場合に大きく伸びが低下している。このことから，黒鉛粒径，黒鉛球状化率は伸びに影響し，Mn 量の少ない場合にその影響が大きくなると考えられる。

次に基地組織の影響を調査するため黒鉛面積率を同等とした鋳放し試料と熱処理試料を比較した。熱処理試料はパーライト面積率が増加して硬さは向上し，伸びは同程度のままで，引張強さは向上し

た．2.3.2項で示したように厚肉ブロック試験片は Mn 量変化により
鑄放しでパーライト面積率が変化した場合には引張強さの変化は少
なかったが，熱処理によりパーライト面積率を変化させた場合には
引張強さが明らかに向上している．このことから鑄放し試料と熱処
理試料で基地組織が異なり機械的性質に影響したと考えられる．

そこで，組織観察にて鑄放しの組織と熱処理組織を比較すると，
熱処理試料の基地組織は細かいパーライト粒が集合した組織で鑄放
し試料の基地組織とは異なる組織であった．

表 2-4 熱処理前後の引張強さ，伸び，硬さ及び金属組織と
 パーライト面積率，黒鉛球状化率，黒鉛面積率

Mn content(Target)	Mn:0.3%		
Heat treatment	As cast	As cast	Annealing
Cross section of castings (mm)	φ 25	500 × 500	500 × 500
Tensile strength(MPa)	466	351	446
Elongation(%)	22	6	10
Brinell hardness(HB)	167	151	166
Pearlite area(%)	20	8	20
Nodularity(%)	90	74	74
Graphite area(%)	7	8	8
Microstructure			
Mn content(Target)	Mn:0.9%		
Heat treatment	As cast	As cast	Annealing
Cross section of casting(mm)	φ 25	500 × 500	500 × 500
Tensile strength(MPa)	592	340	505
Elongation(%)	9	3	3
Brinell hardness(HB)	213	175	225
Pearlite area(%)	52	42	52
Nodularity(%)	89	77	71
Graphite area(%)	6	8	8
Microstructure			

200μm

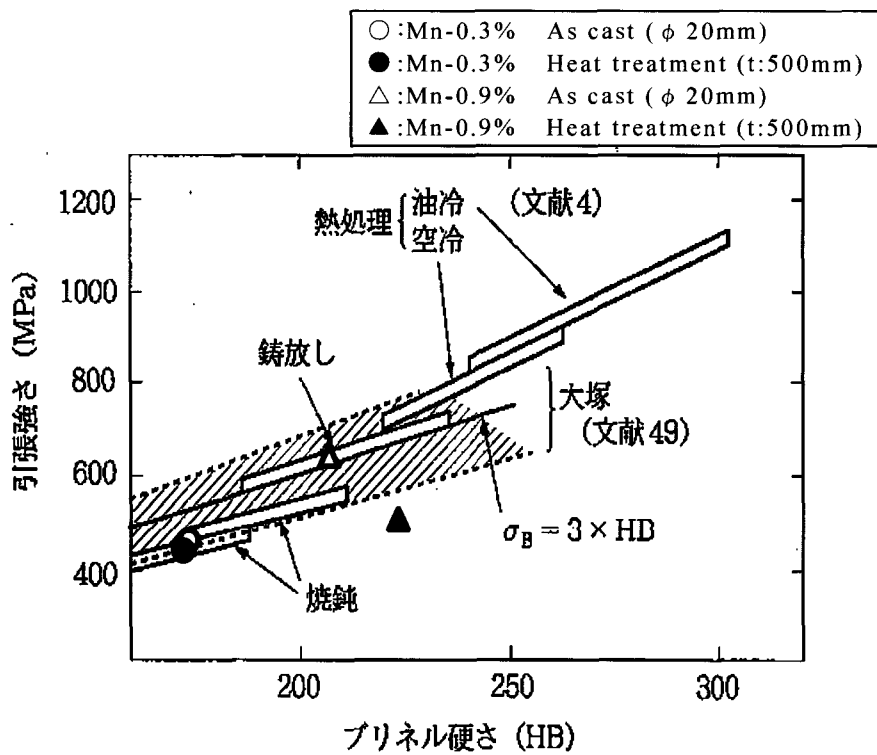


図 2-9 ブリネル硬さと引張強さの関係¹³⁾

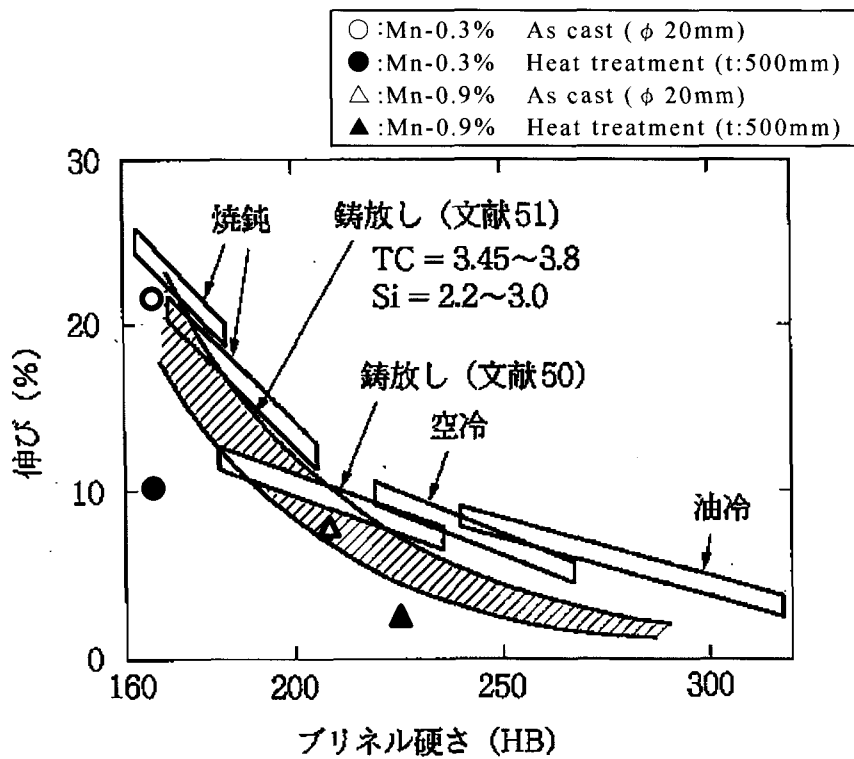


図 2-10 ブリネル硬さと伸びの関係¹⁴⁾

また、図 2-11 に示すように Mn 量 0.9%に見られた粗大なセメンタイトが分解されていることを確認した。この粗大なセメンタイトは Mn 量 0.3%の試料には見られなかったが、Mn 量 0.3%、Mn 量 0.9%の試料は共に機械的性能が改善されている。

熱処理によってフェライト、パーライトの微細混合組織とした球状黒鉛鑄鉄において、微細な結晶粒ほど隣接粒子への応力集中を弱める効果が強く強度向上に寄与する¹⁵⁾との報告がある。本研究においても黒鉛粒径、黒鉛球状化率が同等の場合には結晶粒の微細化により引張強さが向上したと考えられる。伸びに関しては、延性のあるフェライト組織が塑性変形することで向上する。熱処理によって変形能の小さいパーライトが増加しているが、伸びは同等であることから同パーライト面積率では伸びも向上すると推測される。Mn 量 0.3%で熱処理によってパーライト面積率が 6%から 10%に若干増加している。粗大セメンタイトは Mn 量 0.3%の試料には見られなかったが、最終凝固部のパーライト中に Cr, Ti, V などを含む炭化物を形成している。この炭化物においても同様に分解され伸びが増加したと考えられる。結晶粒の変化はパーライト面積率には反映されないため 2.3.2 項では明らかにならなかったが、基地組織においては、結晶粒の大きさが引張強さ、伸びに影響すると考えられる。

厚肉球状黒鉛鑄鉄は Mn 量増加による引張強さ、伸びの低下に注意を払う必要がある。Mn 偏析による粗大なセメンタイトの形成や黒鉛組織の粗大化に伴う黒鉛球状化率の低下、基地組織の結晶粒の粗大化を抑制することが機械的性質の改善に必要である。

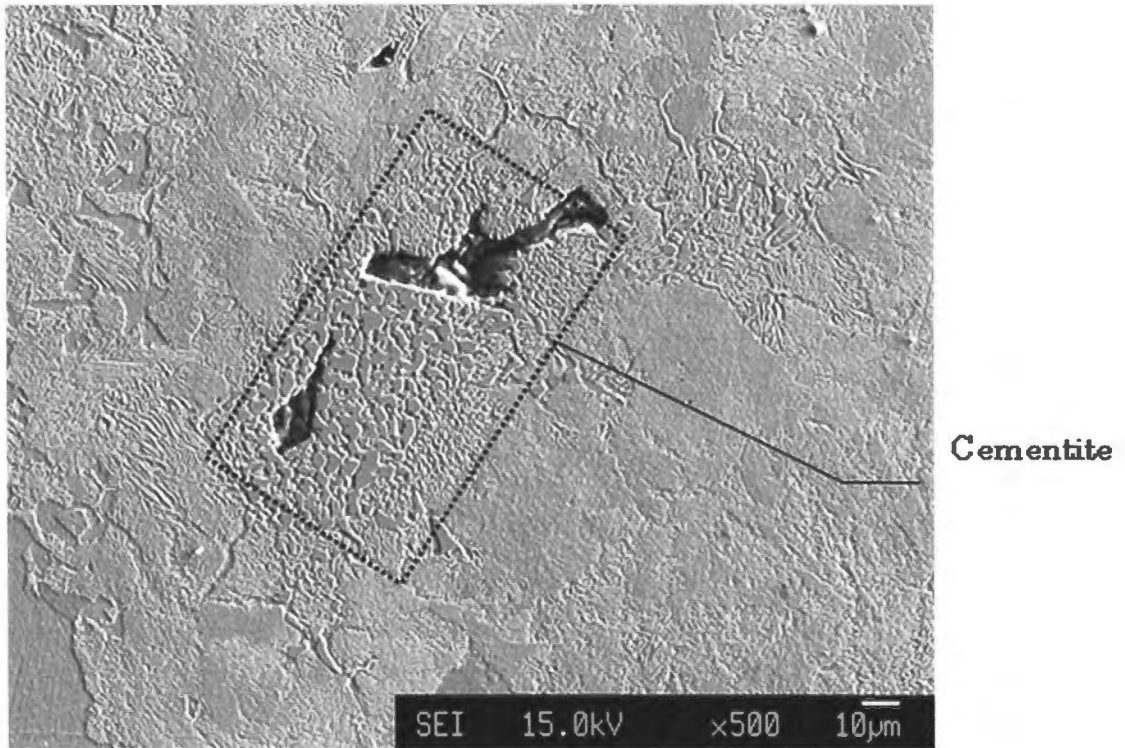


図 2-11 熱処理後の粗大セメンタイト組織

2.4 結言

Mn と肉厚を変えた厚肉球状黒鉛鑄鉄の組織と機械的性質を調べた結果、以下の結論を得た。

- 1) 冷却速度 0.12K/s 以下の厚肉ブロック試験片は、Mn 添加量 0.9% 以上で最終凝固部に Mn が濃化し粗大なセメンタイトが形成する。
- 2) 黒鉛粒径、黒鉛粒数、黒鉛球状化率は冷却速度の影響を受け、パーライト面積率は Mn 量と冷却速度の影響を受ける。
- 3) 引張強さは厚肉化によって冷却速度が 0.22K/s 以下になると黒鉛組織の粗大化に伴う黒鉛球状化率の低下と結晶粒の粗大化により低下すると考えられる。特に高 Mn 量になるほどその影響が大きくなり、冷却速度が 0.12K/s 以下では最終凝固部の粗大なセメンタイトの存在も影響し引張強さを低下させると考えられる。
- 4) 伸びは厚肉化によって冷却速度が 0.12K/s 以下になると黒鉛組織の粗大化に伴う黒鉛球状化率の低下、結晶粒の粗大化で低 Mn 量でも伸びが低下する。高 Mn 量では黒鉛組織と結晶粒の影響に加え Mn 量増加によるパーライト面積率の増加と最終凝固部の粗大なセメンタイトの存在が複合的に影響して低下すると考えられる。
- 5) 硬さへの黒鉛組織の影響は小さく、Mn 量、肉厚化で変化するパーライト面積率が影響する。

参考文献

- 1)堀江皓，小綿利憲，福井克彦，石川桂樹：鑄物 62 (1990) 643
- 2)高川貫仁，勝負澤善行，池浩之，佐藤一広，高橋直之，田中宏憲：鑄造工学 82 (2010) 9
- 3)菅野利猛：素形材 51 (2010) 6
- 4)小綿利憲，堀江皓，平塚貞人：鑄造工学 79 (2007) 481
- 5)堀江皓：鑄物，56 (1984) 8
- 6)P. C. Liu, C. R. Loper, Jr.:AFS Transactions, 89(1981)131
- 7)K. L. Hayrynen, D. J. Moore, K. B. Rundman:AFS Transactions , 96(1988)619
- 8)M. Gagn'e:AFS Transactions, 92(1984)387
- 9)五十嵐芳夫，中江秀雄：鑄造工学 74 (2002) 30
- 10)中村幸吉，炭本治喜：鑄物 39 (1967) 480
- 11)藤田忠雄：鑄物 40 (1968) 300
- 12)日本鑄造工学会編：鑄造工学便覧(丸善)(2002)260
- 13)原田昭治，小林俊郎編：球状黒鉛鑄鉄の強度評価，株式会社アグネ技術センター (1999) 64
- 14) 原田昭治，小林俊郎編：球状黒鉛鑄鉄の強度評価，株式会社アグネ技術センター (1999) 65
- 15)田中雄一，井川克也：鑄物 48 (1976) 10

第3章 厚肉球状黒鉛鑄鉄の組織と機械的性質に及ぼす Mn と後期接種の影響

3.1 緒言

近年、自動車の軽量化を目的とした高張力鋼の使用率が増加しており、鑄鉄の鉄原料となるスクラップ鋼中の高張力鋼の量も増加している。高張力鋼は普通鋼に比べて Mn を多く含むため鑄鉄中の Mn 量増加により、フェライト系球状黒鉛鑄鉄の材質に様々な影響を及ぼすことが予測される。Mn はパーライト安定化元素として基地組織に作用するため、フェライト系球状黒鉛鑄鉄の伸びの低下や加工性の低下が懸念される。第2章では厚肉球状黒鉛鑄鉄の組織と機械的性質に及ぼす Mn の影響について調査した。その結果、肉厚が増加し、Mn が 0.9mass% (以下 mass を省略) 以上になると黒鉛粒径が大きくなり、結晶粒も粗大化し、最終凝固部に粗大なセメント組織が形成して引張強さ、伸びが低下する¹⁾ことが明らかになった。Mn 量 0.9% 以上の高 Mn 球状黒鉛鑄鉄においても黒鉛粒数と結晶粒数が機械的性質に影響を及ぼすと考えられる。本研究では Mn 量と後期接種によって黒鉛粒数、結晶粒数を変化させた厚肉球状黒鉛鑄鉄の組織と機械的性質を調査することを目的とした。

3.2 実験方法

銑鉄、Mn 含有量既知のスクラップ鋼、フェロシリコン (Fe-75%Si)、加炭材 (98%C) を配合し、10 t 低周波誘導炉で元湯を溶解した。Mn 量は 0.9% となるように元湯にフェロマンガン (Fe-75%Mn) を投入した。この元湯を取鍋で Fe-50%Si 及び球状化剤 (Fe-50%Si-5%Mg-1%RE) を用いたサンドイッチ法にて球状化处理し、1 条件につき 1,500kg の溶湯とした。この時、球状化剤中の RE は溶湯に対して 200ppm となるよう添加した。表 3-1 に目標化学組成を示す。取鍋にて球状化处理し、接種処理した後、厚肉ブロック型 (自硬性砂型) 上部に設置した掛堰にて後期接種を行った。後期接種は Fe-Si-Ca-Al-Ba 系接

種剤を溶湯に対して 0.1%, 0.3% 添加した。注湯温度は 1623K で 100×100×500mm, 300×300×500mm, 500×500×500mm の厚肉ブロック試験片を鑄造した。このとき 3 種類の厚肉ブロック試験片肉厚中央部の温度を K 熱電対にて測定し, 1523K から共晶温度に到達するまでの温度勾配をもって冷却速度とした。冷却速度は 100×100×500mm 試験片では 0.22K/s, 300×300×500mm 試験片では 0.12K/s, 500×500×500mm 試験片では 0.08K/s であった。

肉厚 100mm の試験片は肉厚中央部, 肉厚 300mm の試験片は肉厚中央部と上下 100mm の 3 か所, 肉厚 500mm の試験片は肉厚中央部と上下 100mm 間隔で 5 か所から 4 号試験片 (JIS Z 2201) に加工した。得られた 4 号試験片で引張強さ, 伸びを測定し, 試験片近傍のナイタールエッチングしたマクロ組織及びミクロ組織観察とブリネル硬さの測定を行った。ミクロ組織観察では各試料について 5 視野観察し, 黒鉛粒数, 黒鉛球状化率, 結晶粒数, パーライト面積率について調査した。結晶粒数は 1mm² あたりのフェライト粒とパーライト粒の総数で, 顕微鏡写真からナイタールの強腐食にて現れる結晶粒界によって判断した。Mn 量を 0.9% とした各肉厚試料については, EPMA による面分析を行い, 後期接種の有無, 後期接種量による含有元素の分布の変化を調査した。

表 3-1 試験片の目標最終化学組成 (mass%)

Sample	C	Si	Mn	P	S	Mg	RE	Fe
Mn0.9%	3.5	2.6	0.9	≤ 0.03	≤ 0.01	≥ 0.04	0.02	Bal.

3.3 実験結果及び考察

3.3.1 組織に及ぼす冷却速度と後期接種の影響

図 3-1 に Mn 量を 0.9%とし, 冷却速度を 0.08K/s, 0.12K/s, 0.22K/s と変化させた後期接種無しの試料と後期接種量 0.1%と 0.3%とした試料のマクロ組織を示す. 図中に白く見えるのがパーライト組織である. すべての試料で冷却速度が小さくなると基地組織のパーライト量は減少し, 冷却速度が 0.12K/s から 0.08K/s になるとパーライト組織一つ一つの塊は大きくなる. 後期接種によってパーライト量が全ての冷却速度の試料において 24~34%減少し, 後期接種量 0.1%から 0.3%に増加すると冷却速度 0.12K/s, 0.08K/s で若干パーライト量が減少している. 冷却速度 0.12K/s と 0.08K/s で比較すると, 冷却速度が小さくなることでパーライト組織の塊が大きくなった.

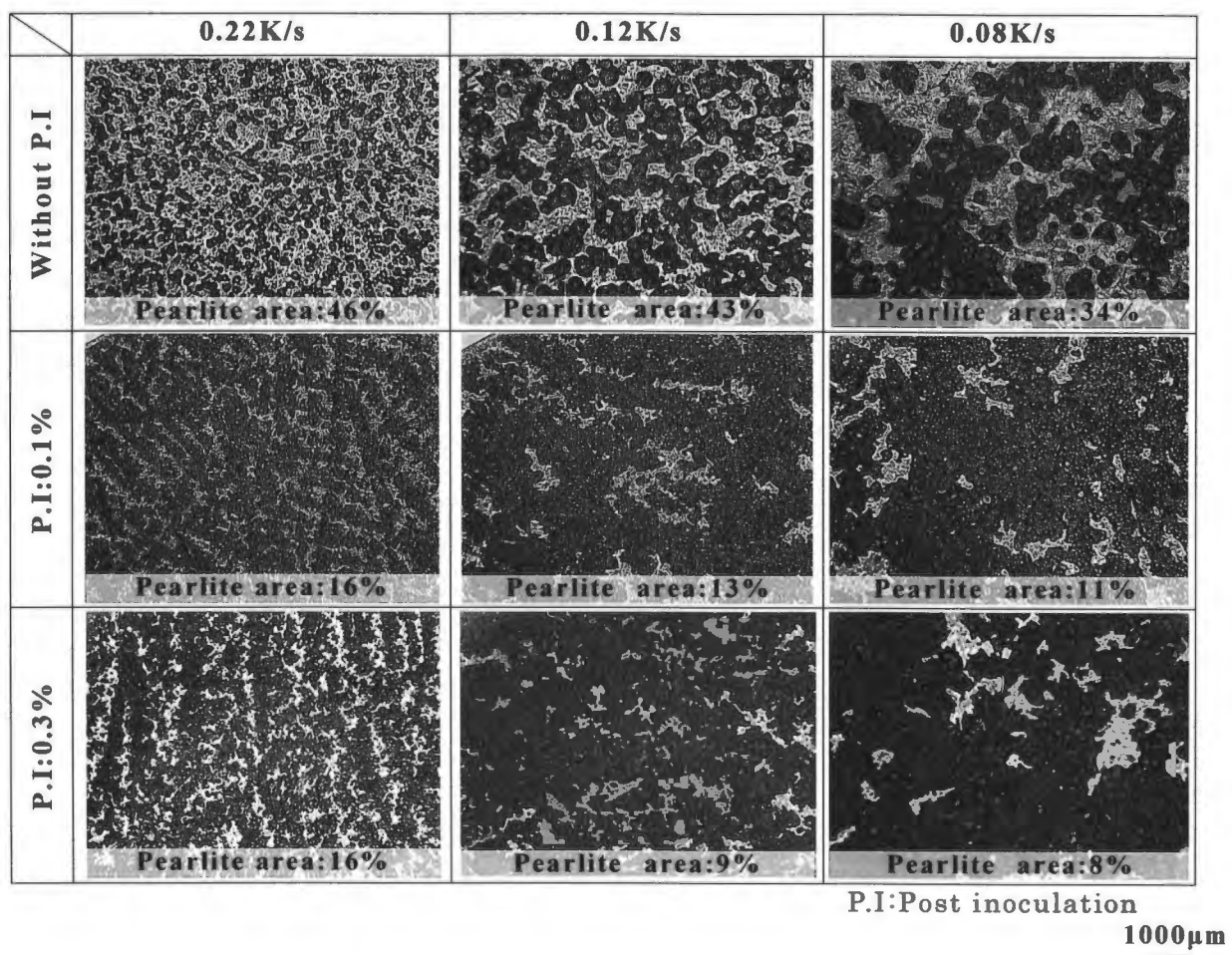


図 3-1 後期接種量と肉厚を変化させたマクロ組織 (Mn-0.9%)

図 3-2 に Mn 量を 0.9%とし、冷却速度を 0.08K/s, 0.12K/s, 0.22K/s と変化させた後期接種無しの試料と後期接種量 0.1%, 0.3%とした試料のマイクロ組織を示す。後期接種無しの試料は冷却速度が小さくなると、黒鉛粒数が減少し、黒鉛粒径が大きくなっている。基地組織については、冷却速度が 0.12K/s 以下になると結晶粒界部に粗大な異相が形成された。これはセメンタイトを主とした Mn を含む Fe-P 化合物からなる粗大な組織を形成することをこれまでの研究¹⁾で確認している。後期接種量を 0.1%, 0.3%とした試料は、いずれの冷却速度でもパーライト面積率が減少している。後期接種の添加量が多くなるほどフェライト量が増加し、黒鉛粒数が増加する²⁾が、本研究においても後期接種量 0.1%と 0.3%では若干パーライト面積率が減少し、フェライト量が増加している。

冷却速度が 0.22K/s では後期接種によって黒鉛粒数が増加し、黒鉛粒径が小さくなっている。冷却速度が 0.12K/s, 0.08K/s の試料においては後期接種によって粗大なセメンタイト組織はほとんど確認できなかったが、チャンキー黒鉛が晶出した。チャンキー黒鉛晶出については過剰な接種³⁾や Ca, Al の存在が影響するとの報告がある^{4,5)}。本実験に用いた接種剤中にも Ca, Al を 1%程度含有している。

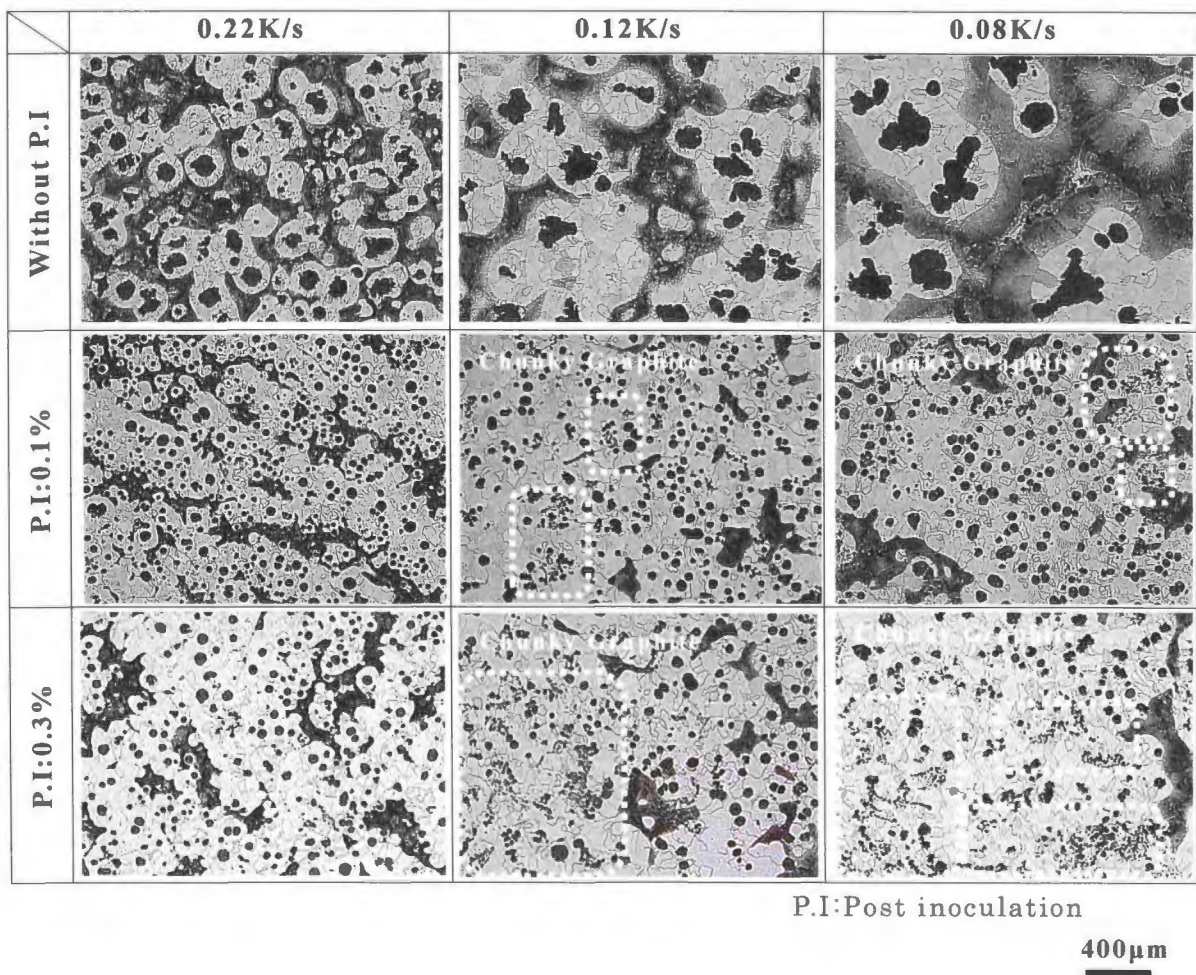


図 3-2 後期接種量と肉厚を変化させたマイクロ組織 (Mn-0.9%)

図 3-3 に後期接種無しの試料と後期接種量 0.1%とした試料の冷却曲線を示す。冷却速度 0.22K/s の試料については後期接種の有無で差が認められないが、冷却速度 0.12K/s, 0.08K/s の試料においては後期接種の有無で共晶開始から完了までの温度勾配が異なっている。温度勾配は後期接種無しの試料に対して、後期接種した試料が小さくなっている。亜共晶から共晶成分にかけては共晶凝固時の黒鉛晶出量の増加によって黒鉛晶出に伴う発熱量が多くなる⁶⁾ため温度低下が小さくなったと考える。チャンキー黒鉛の晶出は共晶凝固後の保持時間が長くなるにつれて、また冷却速度が小さくなるにつれて発生量が増加⁷⁾することから後期接種によってチャンキー黒鉛が晶出し易くなっている。

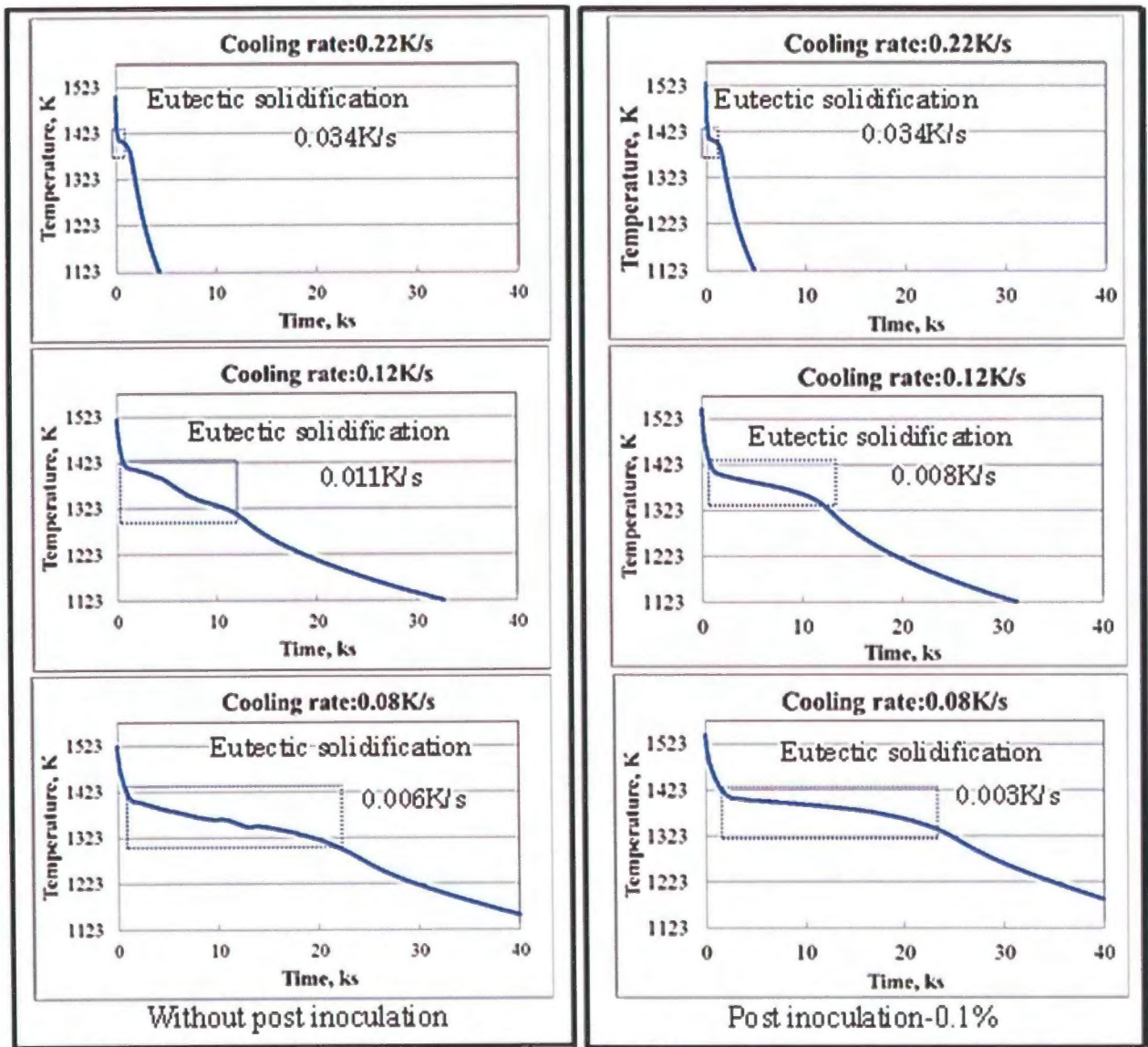


図 3-3 後期接種の有無による各肉厚試験片の冷却曲線

図 3-4 に各試験片の冷却速度とパーライト面積率, 黒鉛球状化率, 結晶粒数, 黒鉛粒数との関係を示す.

パーライト面積率と冷却速度の関係から後期接種の有無と接種剤添加量及び冷却速度変化によってパーライト面積率は変化した. 後期接種をしていない試料は冷却速度が小さくなることでパーライト面積率が 46%から 35%まで 11%低下している. これに対して後期接種を行った試料のパーライト面積率は接種量 0.1%で 16%から 11%に 5%低下し, 接種量 0.3%では 16%から 8%に 8%低下している. 後期接種の接種量を 0.1%, 0.3%にすることでパーライト面積率が 20%以上低下し, 後期接種した試料は冷却速度によるパーライト量の変化が小さくなって, 肉厚感受性が小さくなった.

黒鉛球状化率と冷却速度の関係から, 後期接種の有無と接種量及び冷却速度変化による黒鉛球状化率の変化した. 後期接種無しの試料に比べて接種量 0.1%の試料は冷却速度 0.22K/s, 0.12K/s では黒鉛球状化率の増加が認められるが, 0.08K/s では黒鉛球状化率の増加しなかった. これはチャンキー黒鉛の晶出により黒鉛球状化率が低下したためである. なお冷却速度 0.12K/s では後期接種で黒鉛粒径が小さくなり球状化率が増加し, 部分的にチャンキー黒鉛が晶出しているがその晶出量が少ないため黒鉛球状化率は低下していない. 接種量 0.3%では冷却速度 0.22K/s で黒鉛球状化率の増加が認められるが, 冷却速度 0.12K/s 以下では黒鉛球状化率が低下している. この黒鉛球状化率の低下もチャンキー黒鉛の晶出による影響である. 後期接種の接種量増加によって冷却速度 0.12K/s 以下の厚肉鑄造製品の黒鉛球状化率が 70%以下に低下する. 冷却速度 0.08~0.22K/s の厚肉球状黒鉛鑄鉄においては後期接種による高 Si と RE が過剰⁸⁾となるためと考えられる.

後期接種によるチャンキー黒鉛の晶出は糸藤らの報告⁹⁾と一致する. また, 木口らは Ce 含有量 20ppm で冷却速度が変化してもチャンキー黒鉛は全く発生しない¹⁰⁾としている. この RE 量に対して本実験の RE 量は 200ppm (Ce: 130ppm) と多い. ここでの黒鉛球状化率の評

価においてチャンキー黒鉛は球状黒鉛やCV黒鉛のように独立した黒鉛組織ではなく、立体的には連続した組織である^{5,11)}。そのため一般的な球状化率の評価とは異なるが、本研究では便宜上区別せずに黒鉛球状化率とした。黒鉛球状化率の参考値としてチャンキー黒鉛が観察領域全面にある場合、黒鉛球状化率は38%であった。

結晶粒数と冷却速度の関係から、後期接種の有無と接種量及び冷却速度変化により結晶粒の変化した。後期接種無しの試料に比べて接種量0.1%の試料は冷却速度0.22K/sでは結晶粒数が約200個/mm²と増加し、冷却速度0.12K/s, 0.08K/sでは結晶粒数が約350個/mm²と増加している。肉厚が増加し冷却速度が小さい方が結晶粒数の増加量が多い。接種量0.3%の試料は接種量0.1%よりも結晶粒数がやや多くなる。肉厚増加により冷却速度が0.22K/sから0.08K/sまで小さくなると、後期接種をしていない試料は結晶粒数が約200個/mm²に低下するが、後期接種した試料は結晶粒数が約100個/mm²に低下しており冷却速度による変化量は少なくなる。この結果から後期接種によって結晶粒数における肉厚感受性も鈍化することを確認した

黒鉛粒数は後期接種量0.1%では冷却速度0.08~0.22K/sで増加している。後期接種量0.3%においては冷却速度0.22K/sで黒鉛粒数が増加しているが、冷却速度0.12K/s, 0.08K/sでは組織中にチャンキー黒鉛が多く含まれるため測定していない。後期接種によるパーライト面積率低下は、黒鉛粒数増加による効果であると考えられる。

以上の結果より、後期接種量が0.1%の後期接種を行うことにより、肉厚感受性が鈍化し、パーライト面積率、結晶粒数を均一化する効果が得られると考えられる。

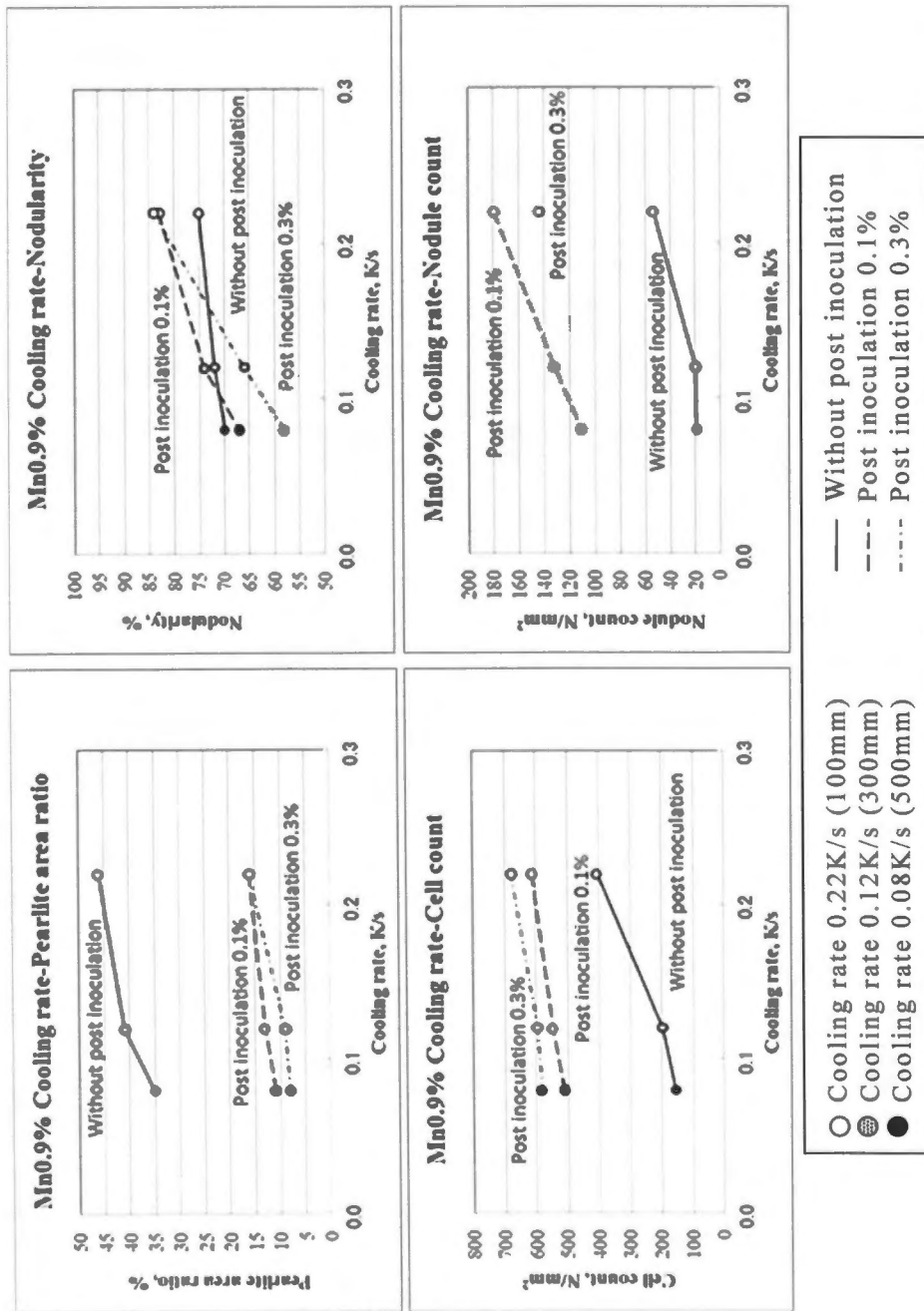


図 3-4 冷却速度とパーライト面積率，黒鉛球状化率，結晶粒数，黒鉛粒数の関係

図 3-5 に Mn 量が 0.9% で冷却速度 0.12K/s の後期接種していない試験片と後期接種の接種量 0.3% とした試験片の SEM 像と Mn の特性 X 線像を示す。

Mn は最終凝固部に偏析し結晶粒界の炭化物形成の原因になる^{12, 13, 14)}。後期接種をしていない試料は、最終凝固部にあたる粗大なセメンタイト部に Mn の濃化が認められる。肉厚の増加による凝固速度の低下で大きく成長したオーステナイト結晶粒界に押し出された Mn が濃縮され共晶最終段階に粗大なセメンタイトを形成し、Mn 濃度の高いその周囲にパーライト組織を形成したと考えられる。一方、後期接種した試料については後期接種により結晶粒が微細化され、粗大なセメンタイトはほとんど認められず、Mn はパーライト中に多く分布している。本実験の冷却速度よりも十分に大きい場合、Mn は共晶セメンタイトよりも共析セメンタイト中に濃化する^{15) 16)}。後期接種による結晶粒の微細化で共晶時に Mn が高濃度に濃縮されず均一に分散し、共析セメンタイト中の Mn 濃度が高くなったと考えられる。

低倍率視野での Mn の分析結果から、後期接種の有無によるパーライト中の Mn の分布に差が認められた。後期接種をしていない試料はパーライト組織中心部に Mn の分布が集中し、粒界周辺の濃度が低い。これに対して後期接種した試料はパーライト組織全域に Mn が分布し、パーライト組織形状と Mn の分布形状がほぼ一致する。パーライト面積率は後期接種していない試料が 43% で後期接種した試料が 9% と大きく異なるが、Mn が分布している領域を比較すると分布範囲はほぼ同等である。

また、黒鉛核としての Mn の消費については片状黒鉛鋳鉄においては RE, Mn と S の複合化合物が黒鉛の核になり、時間が経過すると MnS になり黒鉛の核にならない¹⁷⁾と報告がある。本実験では黒鉛核として Mn が消費されているのかを確認したが、確認できた黒鉛核は Ca, Al, Mg, O, S からなる複合化合物であった。Mn 量を 1.5% 添加した薄肉球状黒鉛鋳鉄の黒鉛核を調査した研究結果¹⁸⁾においても黒鉛核に Mn は存在せず (RE, Mg) S の複合硫化物が認められている。また、

後期接種の接種剤に含まれる Ca は、Mn よりも優先的に S と反応し Ca が Mn の代用をする¹⁹⁾。Al については O, N との複合化合物が黒鉛核となることが報告²⁰⁾ されている。Ca, Mg は S との親和性が Mn よりも高く Mn 量が増加した厚肉鑄造品においても Mn は黒鉛核を形成せず、黒鉛核として Mn は消費されなかったと考えられる。

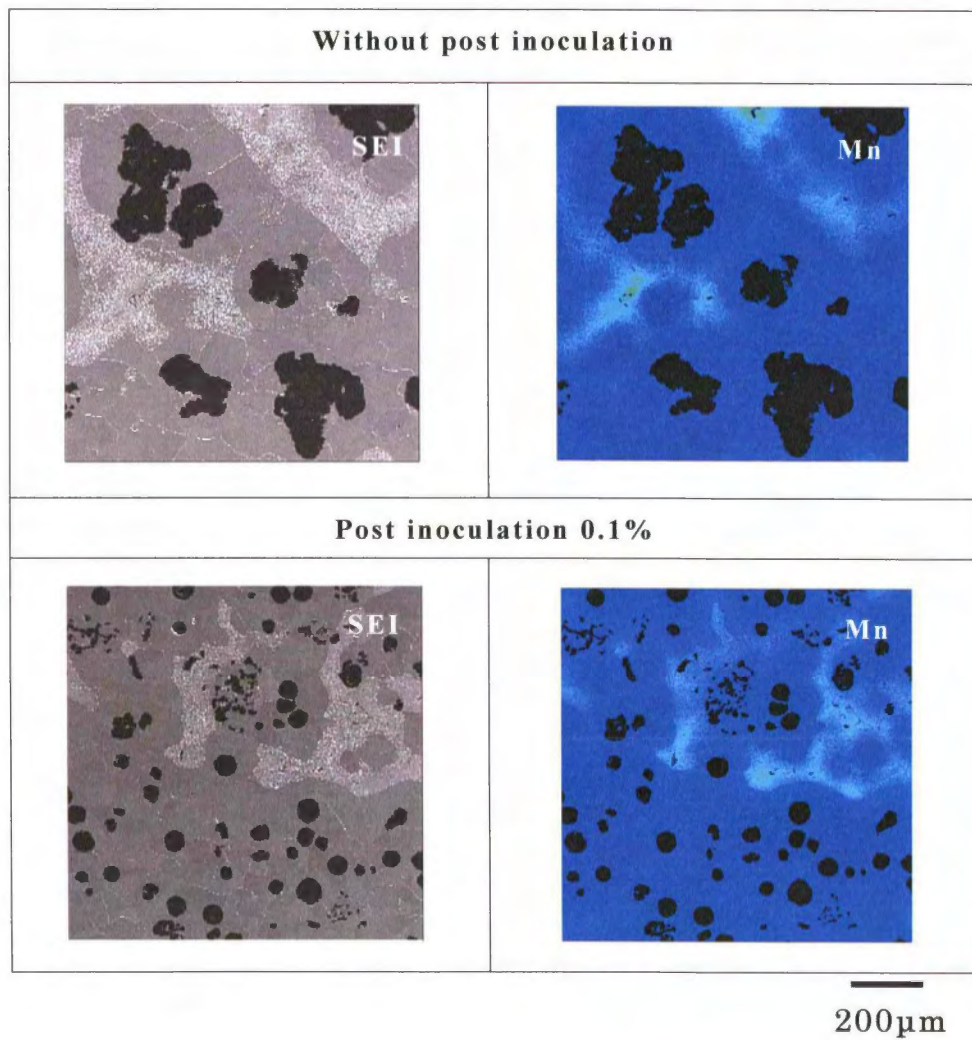


図 3-5 後期接種の有無による各肉厚試験片の冷却曲線

3.3.2 機械的性質に及ぼす組織の影響

図 3-6 には引張強さとパーライト面積率，黒鉛球状化率，結晶粒数の関係を示す．パーライト面積率と引張強さの関係から，冷却速度が 0.22K/s では後期接種によってパーライト面積率が 30% 低下することで引張強さが 35MPa 程度低下した．冷却速度が 0.12K/s，0.08K/s でも後期接種によってパーライト面積率が 20% 以上低下しているが引張強さに大きな変化がない．一般的にパーライト面積率の増加に伴って引張強さは増加する²¹⁾が，パーライト面積率に関わらず冷却速度 0.12K/s では 370MPa 程度，0.08K/s では 350MPa 程度の一定の値を示している．

黒鉛球状化率と引張強さの関係においては，冷却速度が 0.22K/s で後期接種によって黒鉛球状化率が増加しているが，引張強さは低下している．これは基地組織のフェライト量の増加が原因と考えられる．引張強さは黒鉛球状化率に比例する²²⁾が，冷却速度が 0.12K/s，0.08K/s では，後期接種によりチャンキー黒鉛が晶出して黒鉛球状化率が 75% 以下で引張強さは一定の値を示している．ADI における黒鉛球状化率と引張強さの関係において引張強さは球状化率が 75% を超えると上昇すると報告がある²³⁾．本実験においてもチャンキー黒鉛晶出による黒鉛球状化率の低下により引張強さがあまり変化しなかったのではないかと考える．後期接種有りの試料は後期接種無しの試料に比べて冷却速度による黒鉛球状化率の変化量が大きくなるが，引張強さの変化は小さくなった．

結晶粒数と引張強さの関係においては，一般的に Hall-Petch の関係に従い引張強さが増加する．しかし，後期接種によって結晶粒数は大きく増加しても後期接種によるパーライト面積率，黒鉛球状化率の低下により相殺され引張強さに変化が認められなかったと考えられる．

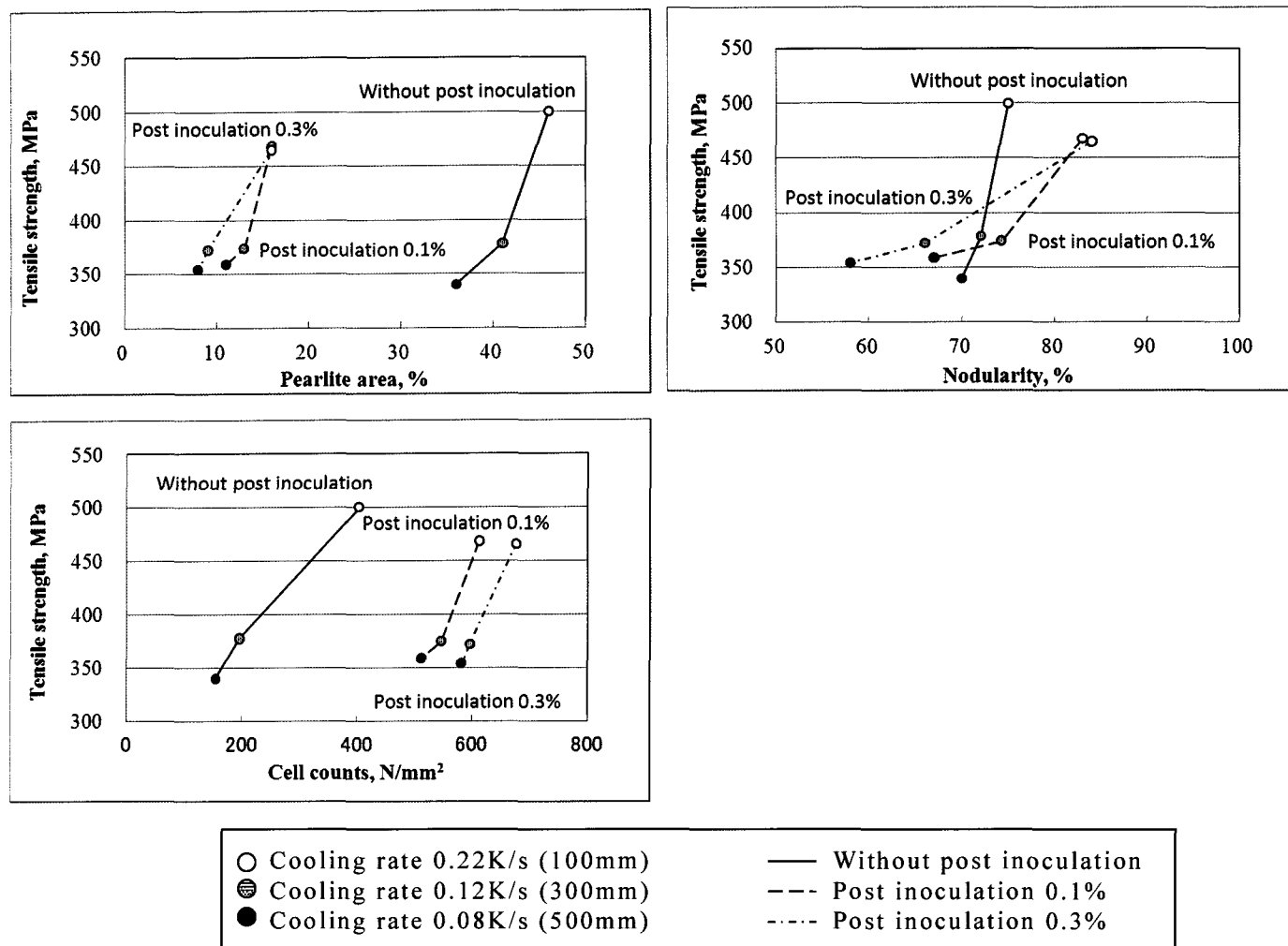


図 3-6 引張強さとパーライト面積率，黒鉛球状化率，結晶粒数の関係

図 3-7 に伸びとパーライト面積率，黒鉛球状化率，結晶粒数との関係を示す．パーライト面積率と伸びについては，後期接種によって全ての肉厚を変えて冷却速度を変化した試料のパーライト面積率が低下し，冷却速度 0.22K/s では伸びが明らかに増加しているが，冷却速度が 0.08K/s では伸びの増加は小さい．球状黒鉛鑄鉄の伸びは冷却速度 0.22K/s の試料に見られるように基地組織が影響し，パーライト面積率が影響することが知られている．しかし，冷却速度が小さくなるとパーライト面積率の伸びへの影響は小さくなる．後期接種によってパーライト面積率は冷却速度が変化しても後期接種量 0.1% で 11~16% を示し，後期接種量 0.3% では 8~16% と変化量が少なくなるが伸びは 10% 以上低下している．

黒鉛球状化率と伸びの関係からは，冷却速度が 0.22K/s の試料は後期接種によって黒鉛球状化率が増加し，伸びが増加している．黒鉛球状化率が 80% 以上になることで伸びが向上する²²⁾ ことは良く知られているが，本研究においても同様の結果が得られた．また，後期接種した試料は冷却速度によって黒鉛球状化率が大きく変化して伸びに影響している．

結晶粒数と伸びの関係においては，後期接種によって冷却速度 0.22~0.08K/s で結晶粒数が大きく増加し，伸びも増加している．冷却速度 0.22K/s では伸びが 10% 程度増加し，冷却速度が 0.12K/s，0.08K/s の試料については伸びが 1~3% の微増である．一般的に結晶粒数の増加で伸びは低下するが，結晶粒数と同時に増加した黒鉛球状化率の影響が大きく作用したと考える．

以上の結果から後期接種により伸びは増加するが，冷却速度の小さい試料はチャンキー黒鉛を抑制することで，更に高い伸びが得られると推測される．

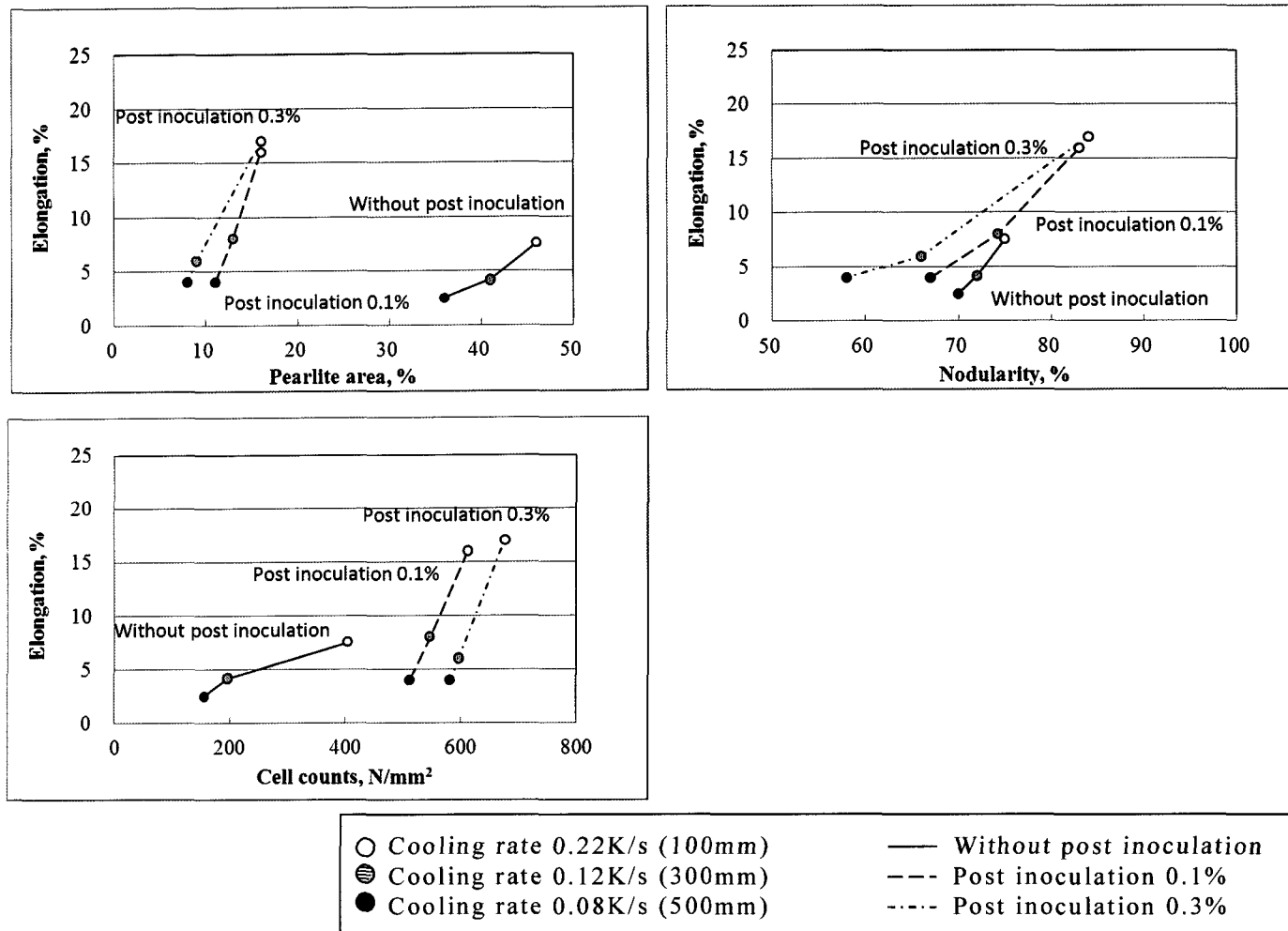


図 3-7 伸びとパーライト面積率，黒鉛球状化率，結晶粒数の関係

3.4 結言

Mn 量と後期接種によって黒鉛粒数，結晶粒を変化させた厚肉球状黒鉛鑄鉄の組織と機械的性質を調査した結果，以下の結論を得た．

- 1) マクロ組織観察から肉厚が増加し冷却速度が小さくなるとパーライト組織が粗大化する．後期接種を行うことでパーライト組織は減少するが，冷却速度が小さくなるとパーライト組織が粗大化する．
- 2) Mn 量 0.9% で冷却速度 0.12K/s 以下の試料において，最終凝固部の粗大なセメントイトは，後期接種によってほぼ無くなる．しかし，後期接種によってチャンキー黒鉛が晶出する．
- 3) 後期接種によって Mn の偏析が無くなり，パーライト面積率は低減するが，Mn は主にパーライト中に存在する．
- 4) 後期接種によって，結晶粒数は 200 個/mm² 以上に増加するが，黒鉛球状化率は冷却速度 0.12K/s 以下でチャンキー黒鉛の晶出により低下する．
- 5) 引張強さは，後期接種によって冷却速度 0.22K/s では向上する．冷却速度 0.12K/s 以下ではパーライト面積率，黒鉛球状化率，結晶粒数が変化するが引張強さは大きく変化しない．
- 6) 伸びは，後期接種によって冷却速度 0.22K/s では向上する．冷却速度 0.12K/s 以下ではパーライト面積率が低下，結晶粒が増加するが，チャンキー黒鉛晶出の影響で大きな増加は認められなかった．

参考文献

- 1) 藤本亮輔, 平塚貞人, 堀江皓, 晴山巧, 本間周平: 鑄造工学62(2013) 651
- 2) 安藤正, 岡田和彦, 佐藤和則, 山田聡: 鑄造工学84(2012)702
- 3) S. I. Karsay: AFS Trans. 78(1970)85
- 4) N. L. Church: AFS Trans. 78(1970)5
- 5) 岩淵義孝, 成田英記, 村田政司, 清水節夫, 津村治: 鑄物60(1988) 167
- 6) 菅野利猛, 姜一求, 福田葉椰, 水木徹, 木口昭二: 鑄造工学77(2005) 9
- 7) 木口昭二: 鑄造工学76(2004)114
- 8) 糸藤春喜: 鑄造工学84(2012) 152
- 9) 糸藤春喜, 榊谷歩: 鑄造工学76(2004) 98
- 10) 木口昭二, 新谷昌之, 炭本治喜, 中村幸吉: 鑄造工学72(2000) 311
- 11) 中江秀雄: 鑄造工学76(2004)112
- 12) P. C. Liu, C. R. Loper, Jr.: AFS Trans. 89(1981)131
- 13) K. L. Hayrynen, D. J. Moore, K. B. Rundman: AFS Trans. 96(1988)619
- 14) M. Gagn'e: AFS Trans. 92(1984)387
- 15) 井ノ山直哉, 川瀬欣也, 山本悟, 川野豊: 鑄物 62(1990)510
- 16) 三宅秀和, 土屋詔一, 照元弘行, 岡田明: 鑄物 62(1990)804
- 17) 平塚貞人, 李尚学, 堀江皓, 小綿利憲, 崔昌鈺: 鑄造工学 74(2002)584
- 18) 晴山巧, 小綿利憲, 堀江皓, 雷富軍, 平塚貞人, 山田享: 鑄造工学 75(2003) 331
- 19) 倉井和彦, 川野豊, 山本悟: 鑄物 47(1974)32
- 20) 中江秀雄: 鑄造工学 82(2010)590
- 21) 原田昭治, 小林俊郎編: 球状黒鉛鑄鉄の強度評価(アグネ技術センター)(1999)61
- 22) 藤田忠雄: 鑄物 40(1968)300

23) 社団法人日本鑄造工学会編：鑄物技術者と機械設計技術者のための
の新版鑄鉄の材質(2012)41

第4章 厚肉球状黒鉛鑄鉄の組織と機械的性質に及ぼす Mn と RE の影響

4.1 緒言

近年，自動車の軽量化を目的とした高張力鋼の使用率が増加しており，鑄鉄の鉄原料となるスクラップ鋼中の高張力鋼の量も増加している．高張力鋼は普通鋼に比べて Mn を多く含むため鑄鉄中の Mn 量増加により，フェライト系球状黒鉛鑄鉄の材質に様々な影響を及ぼすことが予測される．

第2章ではフェライト系球状黒鉛鑄鉄の黒鉛形態，基地組織，引張強さ，伸び，硬さに及ぼす Mn と肉厚について調査した．その結果，肉厚が増加し冷却速度 0.12K/s 以下で，Mn が 0.9mass%（以降 mass を省略）以上になると黒鉛粒径が大きくなり，結晶粒も粗大化し，最終凝固部に粗大なセメンタイト組織が形成して引張強さ，伸びが低下することが明らかになった．そこで第3章では Mn 量 0.9% の球状黒鉛鑄鉄に対して Fe-50%Si-Ca-Al-Ba 系接種剤にて後期接種を行い，黒鉛粒数と結晶粒数を細かくし，粗大セメンタイトの形成を防止することで引張強さと伸びの増加を試みた．粗大なセメンタイトを形成しない冷却速度 0.22K/s の試料は黒鉛粒数，黒鉛球状化率，結晶粒数が増加し，引張強さ，伸びが増加した．一方，冷却速度が小さい 0.12K/s, 0.08K/s の試料においては後期接種による結晶粒数の微細化によって粗大なセメンタイトは形成しなくなったが，後期接種によりチャンキー黒鉛が晶出し引張強さ，伸び共に大きく増加しなかった．

過剰接種はチャンキー黒鉛の要因になるという報告¹⁾があるが，粗大なセメンタイト形成を抑制し，黒鉛粒数，結晶粒数増加には後期接種は必要である．一方でチャンキー黒鉛は厚肉球状黒鉛鑄鉄において，RE が必要以上に含有されると発生することが指摘²⁾されており，本研究では RE の低減をチャンキー黒鉛抑制方法として着目した．

また、社会的背景としてレアアース（以降 RE と記述）は 2010 年に中国が RE 輸出货量枠を大幅削減した時期に RE の価格は 10 倍前後の水準に上昇した³⁾。この RE 価格上昇に伴い RE を含む球状黒鉛鋳鉄の添加剤の価格も高騰した。これを機に低 RE 化への関心が高まり、低 RE 化に関する多くの研究が行われた^{4, 5)}。現在、RE の価格は安定しているが、鋳鉄の原料価格変動への感度低減や、低コスト化の観点から RE 低減への要求は高い。

そこで、本研究では厚肉球状黒鉛鋳鉄の黒鉛粒数、黒鉛球状化率、パーライト面積率と引張強さ、伸びに及ぼす RE の影響について調べた。

4.2 実験方法

銑鉄、Mn 含有量既知の鋼スクラップ、フェロシリコン(Fe-75%Si)、加炭材(98%C)を配合し、10 t 低周波誘導炉で元湯を溶解した。Mn 量は 0.3%、0.6%、0.9%となるように元湯にフェロマンガン(Fe-75%Mn)を投入した。Mn 量を変化させた元湯を取鍋でカバー剤(Fe-50%Si)と球状化剤(Fe-50%Si-5%Mg-RE)を用いてサンドイッチ法にて球状化処理を行い 1 条件につき 1,500kg の溶湯とした。この時、球状化剤中の RE(Ce+La)量は溶湯に対して 20ppm、200ppm となるよう RE 含有量の異なる 2 種類の球状化剤を用いた。表 4-1 に目標化学組成を示す。溶湯温度は 1623K で 100×100×500mm、300×300×500mm、500×500×500mm の厚肉ブロック試験片型(自硬性砂型)に注湯した。このとき 3 種類の厚肉ブロック試験片肉厚中央部の温度を K 熱電対にて測定し、1523K から共晶温度に到達するまでの温度勾配をもって冷却速度とした。冷却速度は 100×100×500mm 試験片では 0.22K/s、300×300×500mm 試験片では 0.12K/s、500×500×500mm 試験片では 0.08K/s であった。

肉厚 100mm の試験片は肉厚中央部、肉厚 300mm の試験片は肉厚中央部と上下 100mm の 3 か所、肉厚 500mm の試験片は肉厚中央部と上下 100mm 間隔で 5 か所から 4 号試験片(JIS Z 2201)に加工した。

得られた4号試験片で引張強さ，伸びを測定し，試験片近傍のナイターエッチングしたマクロ組織及びミクロ組織観察とブリネル硬さの測定を行った．ミクロ組織観察では各試料について5視野観察し，黒鉛粒数，黒鉛球状化率，パーライト面積率について調査した．

Mn量を0.9%とした冷却速度0.08K/sの試料については，EPMAによる面分析を行い，RE添加量による含有元素の分布の変化を調査した．

表 4-1 試験片の目標最終化学組成 (mass%)

Sample	C	Si	Mn	P	S	Mg	RE	Fe
Mn0.3%	3.5	2.4	0.3	≤ 0.03	≤ 0.01	≥ 0.04	0.002	Bal.
Mn0.6%			0.6				0.02	
Mn0.9%			0.9				0.02	

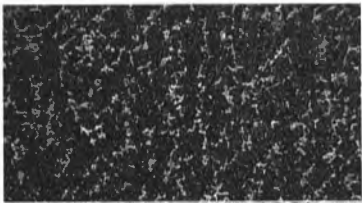

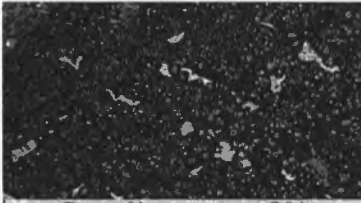
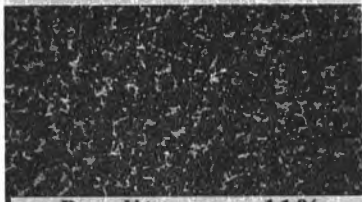
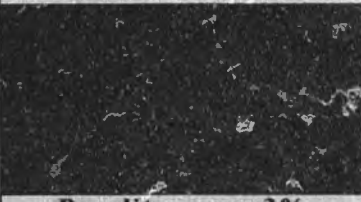
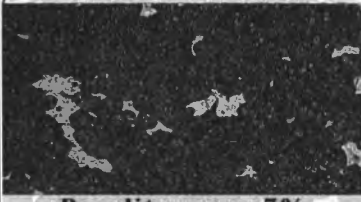

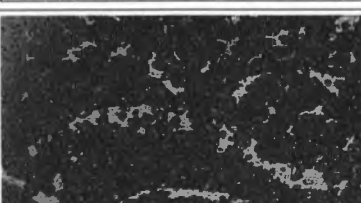
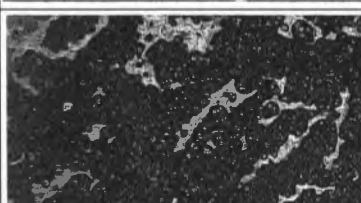
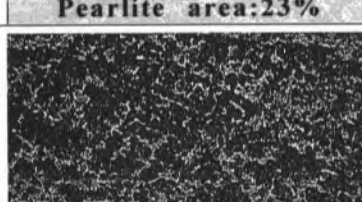






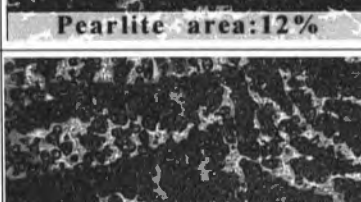

4.3 実験結果及び考察

4.3.1 組織に及ぼすMn量およびRE量の影響

図 4-1 に Mn 量を 0.3%, 0.6%, 0.9%, RE 量を 20ppm, 200ppm に変化させた各肉厚試料のマクロ組織とパーライト面積率を示す。図中に白く見えるのがパーライト組織である。パーライト組織は Mn, RE 量, 冷却速度で変化した。

Mn 量が増加すると各冷却速度, RE 量でパーライト面積率が増加している。更に RE 量が 20ppm から 200ppm に増加すると Mn 量によって異なる変化を示した。Mn 量 0.3%ではパーライト面積率はあまり変化していないが, Mn 量 0.6%では冷却速度 0.08K/s で増加し, Mn 量 0.9%では各冷却速度でパーライト組織が増加している。

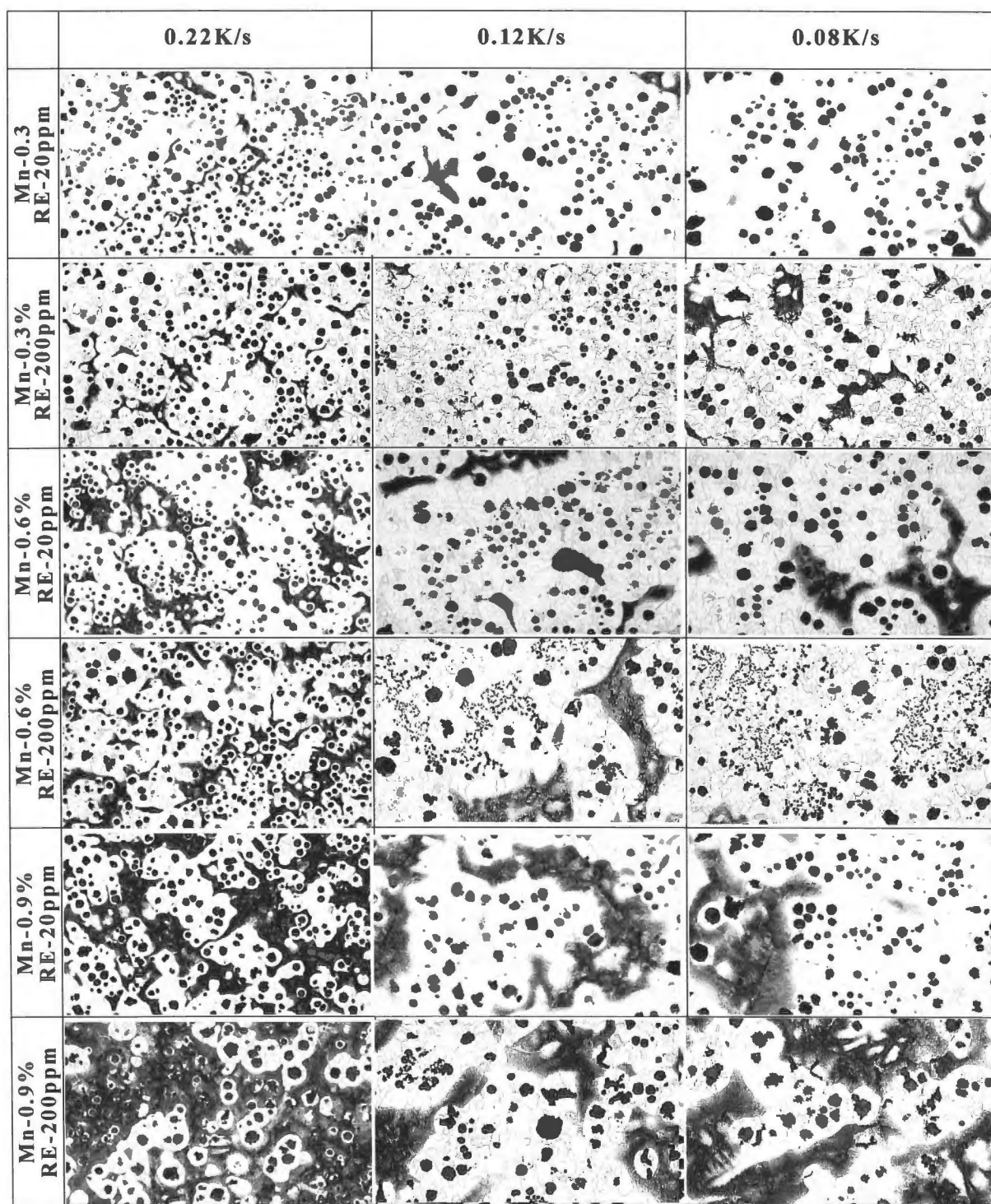
肉厚が増加して冷却速度が 0.22K/s から 0.12K/s に小さくなると, いずれの試料も基地組織のパーライト量は減少する。冷却速度が 0.12K/s から 0.08K/s に小さくなるとパーライト組織の塊は大きくなり, Mn 量が増加すると更にフェライト中のパーライトの塊は大きくなった。

	0.22K/s	0.12K/s	0.08K/s
Mn-0.3 RE-20ppm	 Pearlite area:10%	 Pearlite area:8%	 Pearlite area:5%
Mn-0.3% RE-200ppm	 Pearlite area:11%	 Pearlite area:3%	 Pearlite area:7%
Mn-0.6% RE-20ppm	 Pearlite area:23%	 Pearlite area:7%	 Pearlite area:7%
Mn-0.6% RE-200ppm	 Pearlite area:21%	 Pearlite area:7%	 Pearlite area:15%
Mn-0.9% RE-20ppm	 Pearlite area:34%	 Pearlite area:12%	 Pearlite area:11%
Mn-0.9% RE-200ppm	 Pearlite area:51%	 Pearlite area:22%	 Pearlite area:29%

1000μm

図4-1 各肉厚試験片のマクロ組織

図4-2a)にはMn量を0.3%, 0.6%, 0.9%, RE量を20ppm, 200ppmに変化させた各肉厚試料のマイクロ組織を示す。パーライト面積率については前述の通りMn量, RE量, 冷却速度で変化している。また, Mn量0.6%, 冷却速度0.12K/s, 0.08K/sの試料では広域にチャンキー黒鉛が形成しており, Mn量0.3%, 0.9%, 冷却速度0.12K/s, 0.08K/sの試料にも球状が崩れた黒鉛粒が確認できる。図4-2b)にはMn量0.9%, RE量200ppmで冷却速度0.12K, 0.08K/sの試料最終凝固部に見られるマイクロ組織を示す。Mn量増加の影響でパーライト中に粗大なセメンタイトが形成し, その付近には球状化していない異常黒鉛が認められる。この異常黒鉛は同冷却速度のMn量0.3%, 0.6%の試料にも確認された。



400μm

図4-2a) 各肉厚試料のマイクロ組織

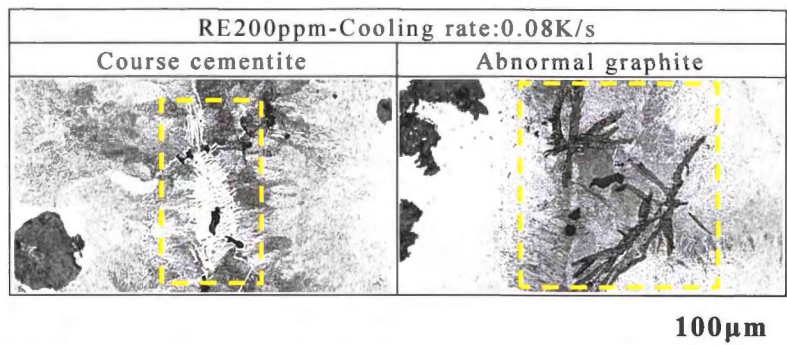
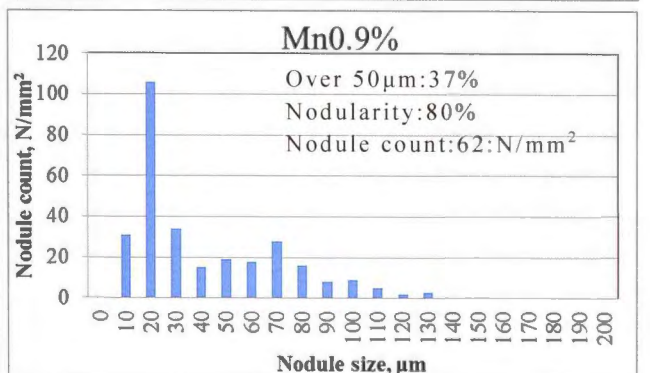
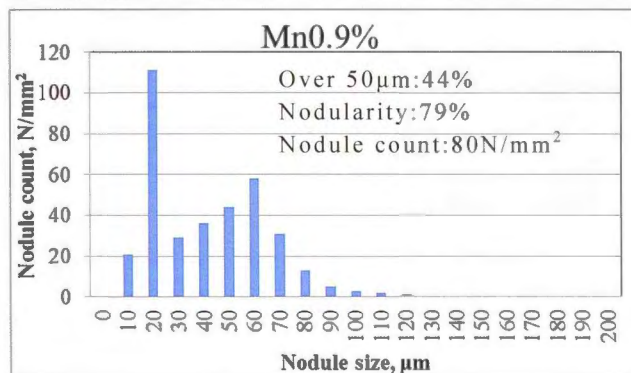
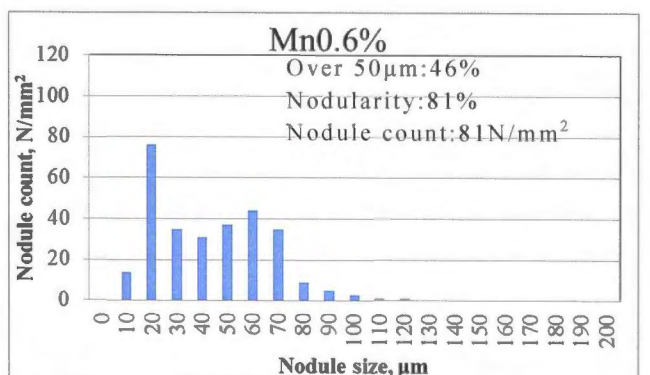
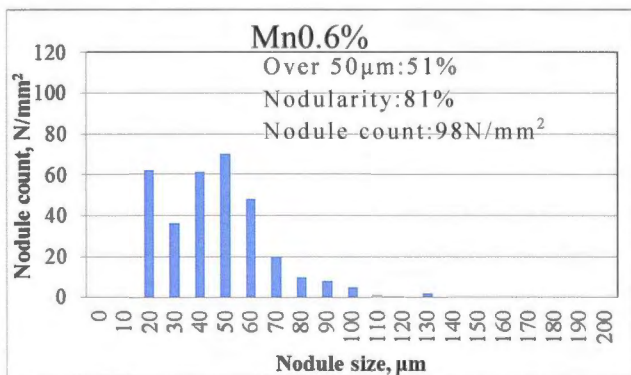
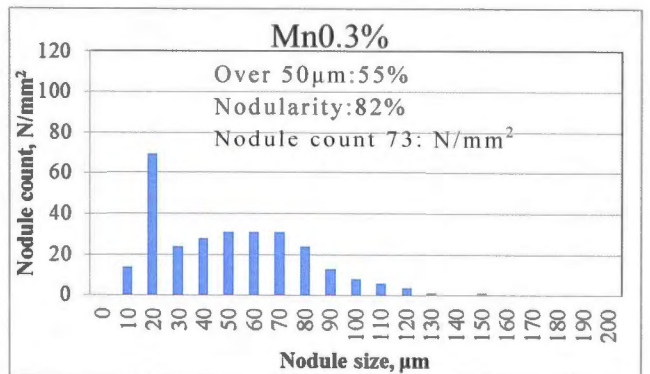
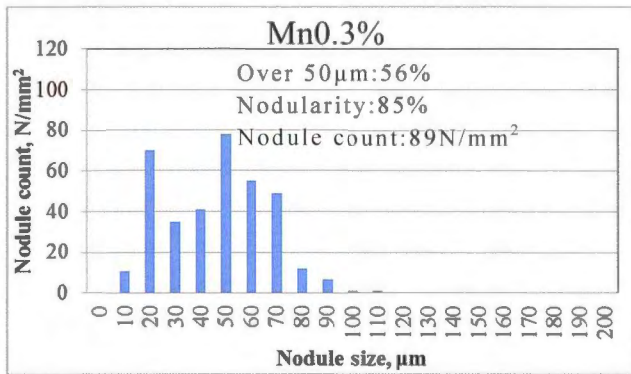


図4-2b) 厚肉試料のマイクロ組織

図 4-3 に各冷却速度の 5 視野の黒鉛粒径分布を示す．図中には黒鉛粒径 $50\mu\text{m}$ 以上となる黒鉛粒数の割合と黒鉛球状化率，黒鉛粒数を示す．

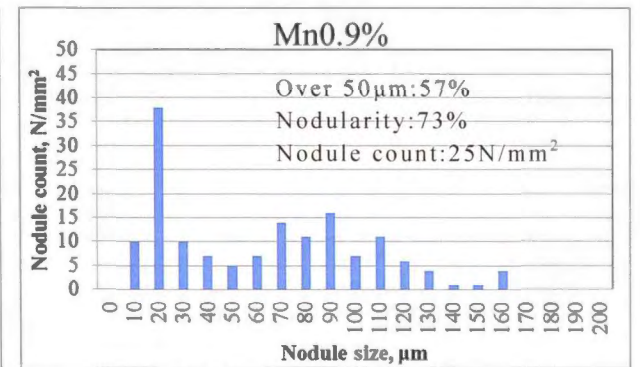
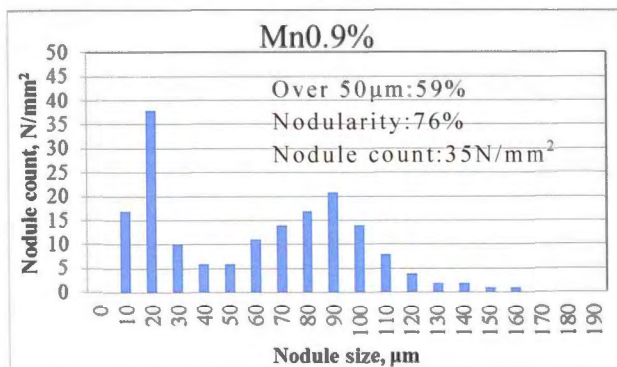
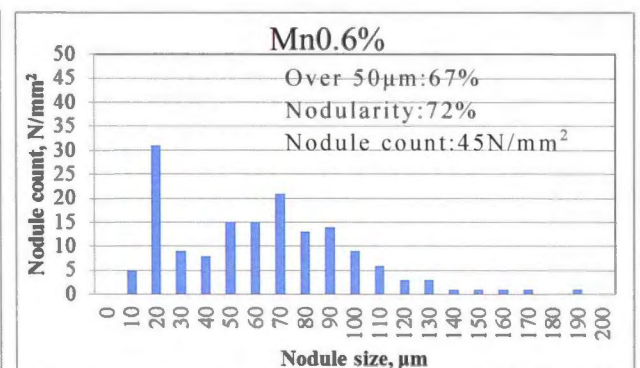
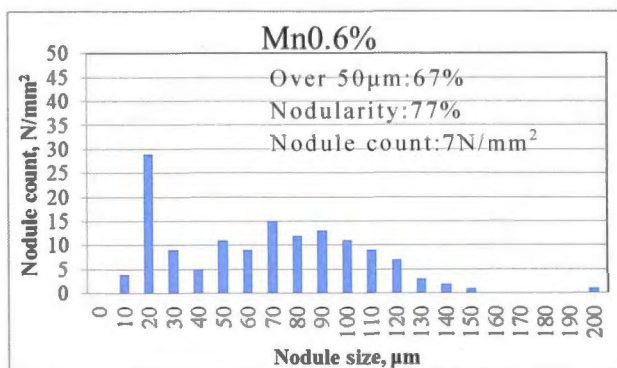
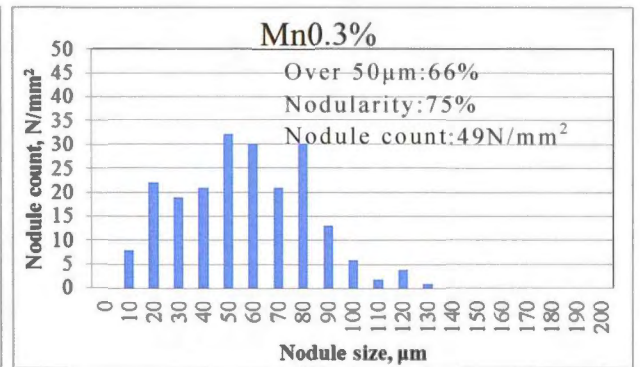
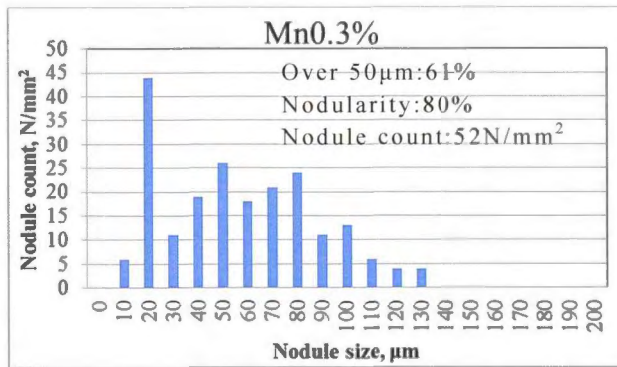
冷却速度 0.22K/s では Mn 量, RE 量によって黒鉛球状化率に大きな差は無いが, RE 量が 20ppm から 200ppm に増加すると黒鉛粒数が減少し, Mn 量増加に伴って黒鉛粒径 $50\mu\text{m}$ 以上の割合が少なくなる傾向がある．冷却速度 0.12K/s では RE 量が 200ppm になると黒鉛球状化率, 黒鉛粒数は低下しているが $50\mu\text{m}$ 以上の黒鉛粒径の割合は大きく変化していない．冷却速度 0.08K/s では RE 量が 200ppm になると黒鉛粒数が低下し, $50\mu\text{m}$ 以上の黒鉛粒径の割合は大きくなった．



RE20ppm

RE200ppm

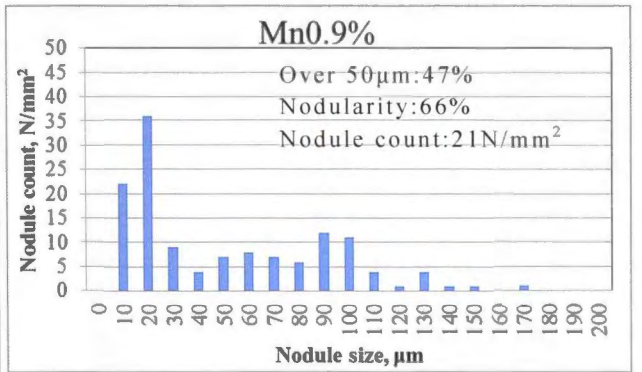
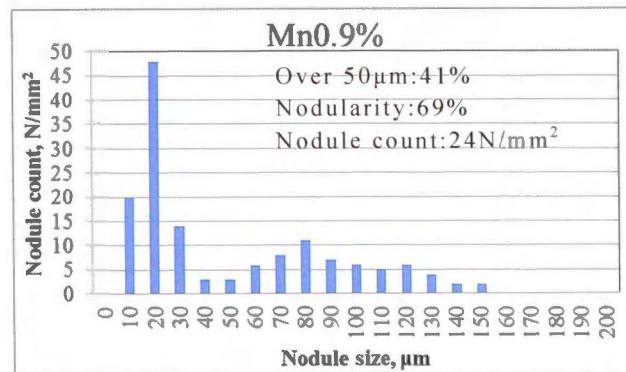
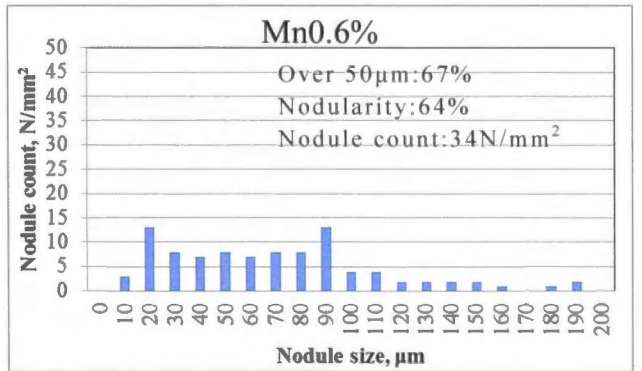
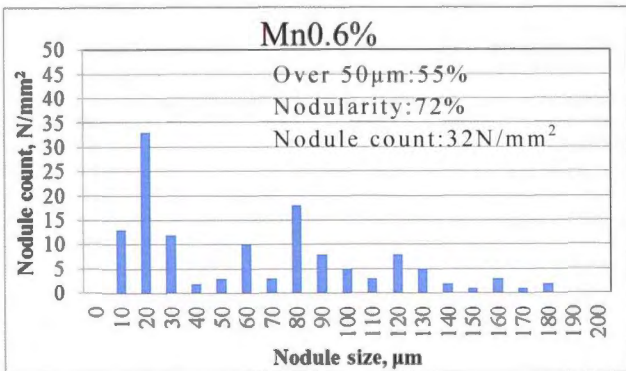
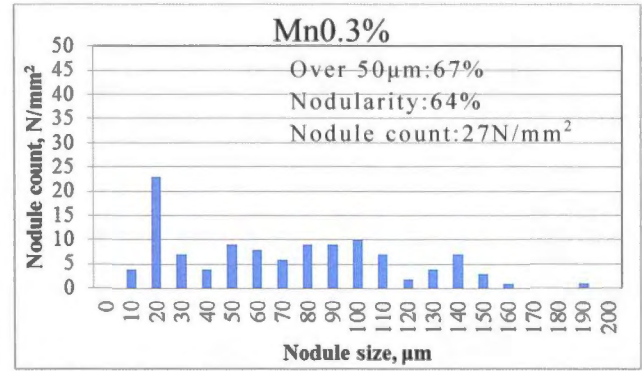
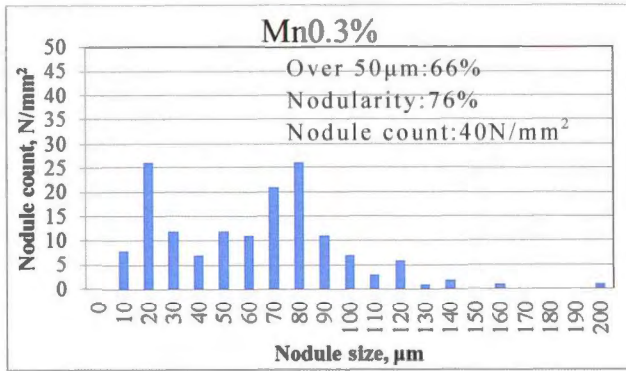
a) 黒鉛粒径の分布 (冷却速度: 0.22K/s)



RE20ppm

RE200ppm

b) 黒鉛粒径の分布 (冷却速度: 0.12K/s)



RE20ppm

RE200ppm

c) 黒鉛粒径の分布 (冷却速度: 0.08K/s)

図 4-3 冷却速度と黒鉛粒径の分布

a) 0.22K/s b) 0.12K/s c) 0.08K/s

図 4-4 に Mn 量 0.9%, RE 量を 20ppm, 200ppm に変化させた各肉厚試料の冷却速度とパーライト面積率, 黒鉛粒数, 黒鉛球状化率の関係を示す. パーライト面積率は RE 量に関わらず冷却速度の低下で減少し, 一般的な増加傾向⁶⁾を示している. しかし, RE 量によってパーライト面積率に差が認められ, 各冷却速度の試料で RE 量 200ppm に比べて RE 量 20ppm のパーライト面積率が 10%以上低下している.

Mn 量 0.3% から 0.9% に増加すると同 RE 量, 同冷却速度の試料を比較すると黒鉛粒数が減少し, 黒鉛球状化率が低下している. 更に RE 量低減によっても黒鉛粒数, 黒鉛球状化率が低下しており, Mn 量 0.9% と RE 量 200ppm は最も黒鉛粒数, 黒鉛球状化率が低下する条件となった. 黒鉛粒数は Mn 量増加, 冷却速度の低下, RE 量の増加によって減少している. Mn 量増加による黒鉛粒数減少は共晶凝固時に黒鉛化阻害元素である Mn が黒鉛晶出を阻害するように作用したためだと考えられる. 冷却速度 0.08K/s の試料 (肉厚 500mm) の各位置の C 量を測定した結果, RE 量 20ppm の試料では表面から 50mm, 250 mm の位置で 3.32% と変化しないが, RE 量 200ppm は表面から 50mm で 3.48%, 表面から 250mm で 3.26% と上部の黒鉛量が多くなった. このことから冷却速度の低下による黒鉛粒数の減少については黒鉛粒径の増大や, 黒鉛の核となる RE 化合物粒子の凝集したクラスター, あるいはその RE 化合物に黒鉛が晶出した状態で式 (4) に示す Navier-Stokes の法則に従い浮上したことが要因として考えられる.

$$U=2r^2g(\rho_0-\rho)/9\eta \quad (4)$$

U: 浮上速度 r: 異相半径 g: 重力加速度 ρ_0 , ρ : 溶湯密度, 異相密度 η : 溶湯粘度

RE 量増加による黒鉛粒数の低下については, RE 量 200ppm よりも RE 量 20ppm の黒鉛粒数が多くなった. RE は (RE, Mg) S を形成し球状黒鉛核となるが, RE 量が多くなり溶存 S 量が十分に消費されると共晶温度は急激に低下し⁷⁾, S と化合しない遊離 RE の持つチル化促進傾向が促進して, 黒鉛粒数が減少⁸⁾したと考えられる. 本実験で

最も冷却速度が大きい 0.22K/s の共晶温度を比較すると, RE 量 20ppm が 1427K, RE 量 200ppm は 1415K で共晶温度は 12K 低下している. また, RES は黒鉛の核となり, S 量, RE 量は化学量論的な割合として RE/S で表現される. 小綿らは薄肉球状黒鉛鑄鉄において S の値 0.015% に対して RE 量は 0.02~0.03% で大きく黒鉛粒数が増加し, RE 量 0.03% 以上で黒鉛粒数の増加量が減少すると報告⁴⁾している. この報告において RE/S の値は 1.3~2.0 で黒鉛粒数が最も増加する. 本研究の厚肉球状黒鉛鑄鉄においては S 量が 0.006~0.010% である. 黒鉛粒数が少ない RE 量 200ppm では RE/S は 2.0~3.3 で薄肉球状黒鉛鑄鉄の黒鉛粒数が最も増加する RE 量と同等である. 一方, 黒鉛粒数が多くなる RE 量 20ppm では RE/S は 0.2~0.3 で, 厚肉球状黒鉛鑄鉄は薄肉球状黒鉛鑄鉄よりも少ない RE 量で黒鉛粒数増加のピークを持つことが推測できる. 水木らは大物鑄物においては元湯 S が 0.012% の時 RE 量を 20ppm 程度まで下げることが可能と報告¹⁰⁾し, この場合 RE/S 比は 0.2 程度で, 本実験の RE/S 比に近い.

また, Mn の影響について考察すると片状黒鉛鑄鉄においては黒鉛核となる (RE, Mn) S は時間経過により RE 硫化物の外側に黒鉛の核とはなりにくい MnS が形成した化合物になる¹¹⁾. 球状黒鉛鑄鉄においては, (RE, Mn) S が球状化处理により S との親和力の大きい Mg と RE に置換され (RE, Mg) S が核となる報告¹²⁾がある. 本実験においても (RE, Mn) S, MnS は黒鉛の核として確認できなかったことから, ほとんどの Mn 化合物は Mg と置換されて Mn は黒鉛核として消費されず, 平衡分配係数が 0.85 の Mn は黒鉛共晶時の結晶化を阻害¹³⁾するように作用したと考える.

黒鉛球状化率は冷却速度が小さくなると低下する傾向が認められる. RE 量が 20ppm から 200ppm に増加すると冷却速度 0.22K/s では 80% 程度の値を示しているが, 冷却速度 0.12K/s, 0.08K/s では RE 量が 20ppm よりも 200ppm の黒鉛球状化率が低い. 黒鉛球状化率の低下の原因として前述した黒鉛粒数低下に伴う黒鉛粒径の粗大化と RE 量 200ppm の組織に形成する異常黒鉛の影響が考えられる.

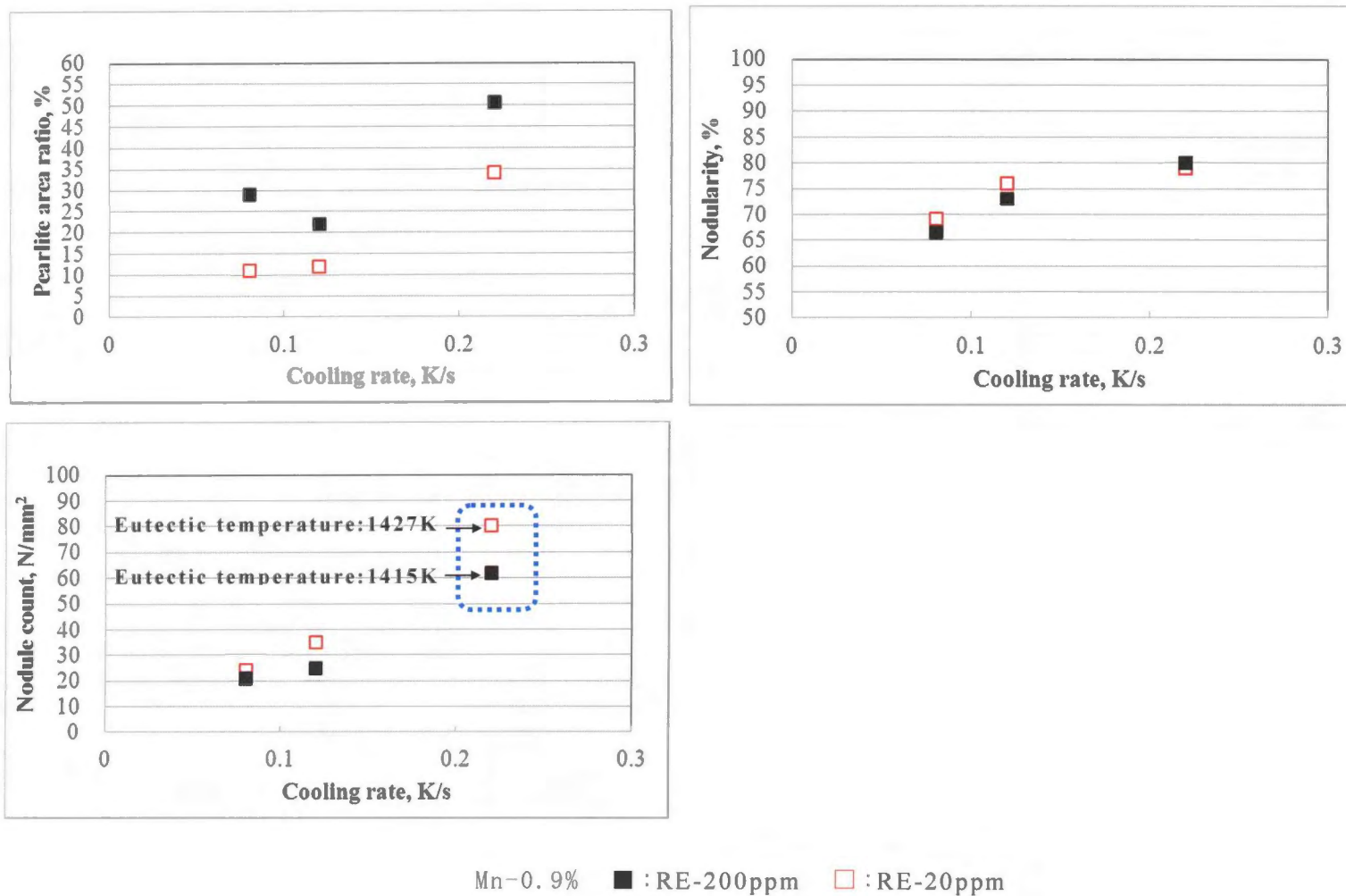
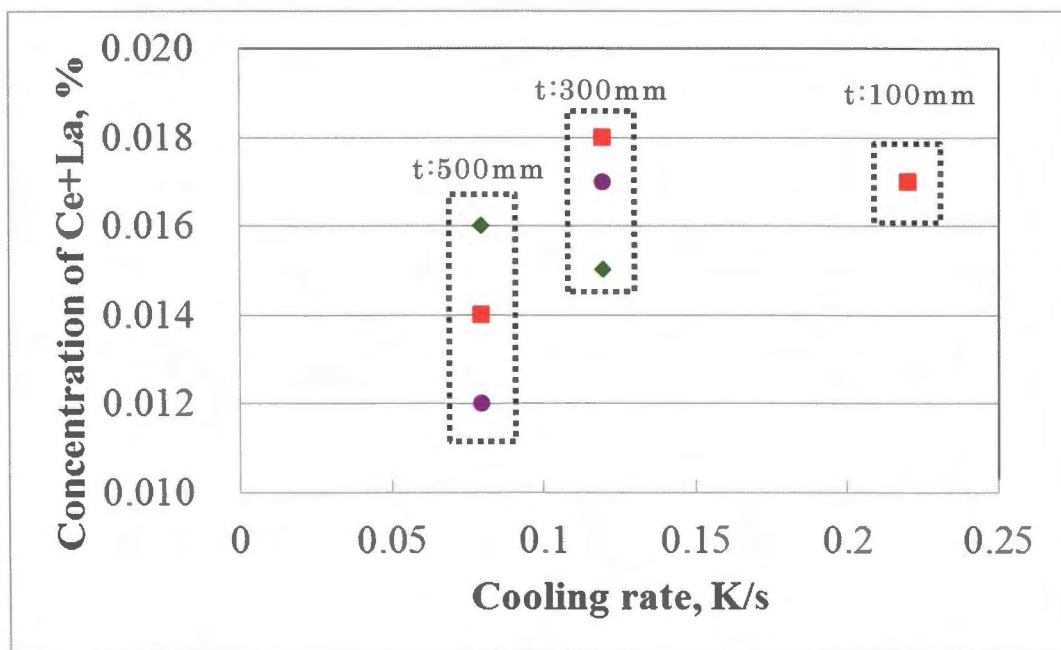


図4-4 冷却速度とパーライト面積率，黒鉛球状化率，黒鉛粒数の関係

図4-5にRE量200ppmの試料の冷却速度，溶湯中の残留RE量の関係をMn量の異なる試料ごとに示す．RE量の歩留りは冷却速度0.22K/sではMn量に関係なく85%で，冷却速度0.08K/sではMn量によってばらつくが60～80%に低下する．この時，Mn量とRE量の減少量に一定の傾向は認められなかった．冷却速度の低下によるRE量の減少は，凝集したRE化合物粒子やそのRE化合物に黒鉛が晶出した状態でNavier-Stokesの法則に従い浮上したためと考える．



● : Mn0.3% ◆ : Mn0.6% ■ : Mn0.9%

図4-5 冷却速度と残留RE量（添加RE量200ppm）

図4-6及び図4-7にMn量0.9%で，冷却速度が0.08K/s，RE量20ppmと200ppmの試料の最終凝固部結晶粒界をEPMAによりマッピングを行った結果を示す．ミクロ的な最終凝固部においてRE量20ppmではREの検出量は少なく，REはP，Mg，Oと化合物を形成している．同観察視野からSbが検出されたが，Mg，Oと化合物を形成しており，ここにREは関与していなかった．

当然ながら200ppmの試料のRE量が最終凝固部に多く残存し，P，Mg，O，Sbと化合物を形成している．REの主成分であるCeの平衡分配係数は0.03と非常に小さい²⁾ためREは液相中に排出され，共晶凝固時間が長くなるとチャンキー黒鉛が晶出に共晶セル境界のCeの濃縮，偏析が影響する⁶⁾ことが可能性として考えられる．そのため引け巣や黒鉛球状化に影響がない範囲でREは少ない方が好ましい．

RE200ppmの試料において結晶粒界付近には球状化していない異常黒鉛が確認できる．Sbは粒界に偏析するとその部分の融点を下げるので，C原子が成長しやすくなる¹⁴⁾．RE中のCeの分配係数は0.03と非常に小さいため凝固時に液相中に排出され，異常黒鉛周囲に分布している．RE量が200ppmの試料は共晶凝固後半で熔融状態の最終凝固部付近に黒鉛核となる化合物を形成し異常黒鉛が晶出したのではないかと推測する．また，Si濃度がRE量によって異なっていることも影響しているのではないかと考えられる．

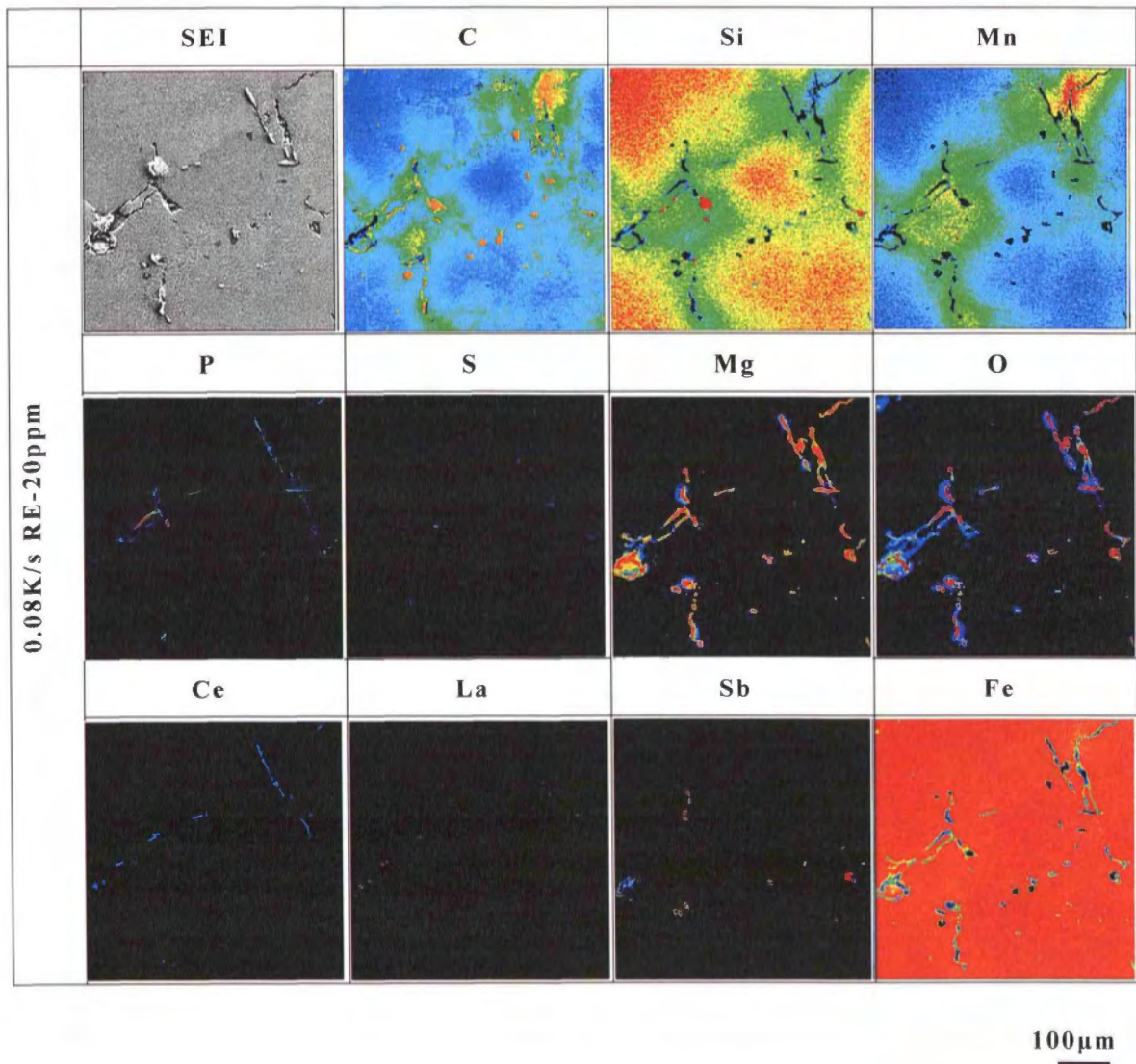
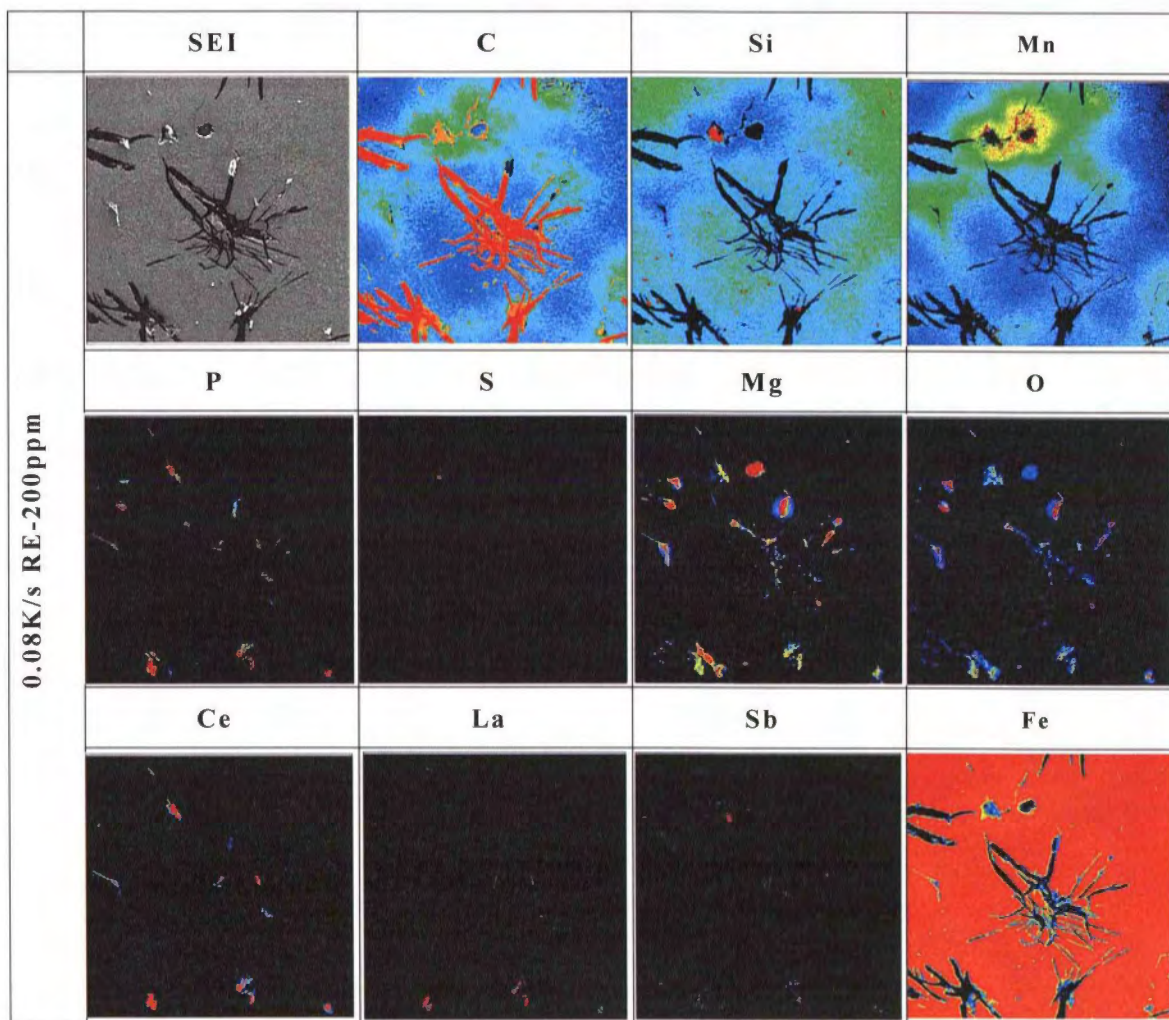


図4-6 Mn量0.9%-冷却速度0.08K/s-RE量20ppmのSEM像と面分析



100μm

図4-7 Mn量0.9%-冷却速度0.08K/s-RE量200ppmのSEM像と面分析

4.3.2 機械的性質に及ぼすMnとREの影響

RE量の影響が大きいMn量0.9%で、RE量を20ppm、200ppmに変化させた各肉厚試料の引張強さとパーライト面積率、黒鉛粒数、黒鉛球状化率の関係を図4-8に示す。

パーライト面積率と引張強さの関係において、却速度が0.22K/sではRE量が20ppmから200ppmになるとパーライト面積率の増加に伴って引張り強さが増加する一般的な増加傾向を示している。しかし、冷却速度0.12K/s、0.08K/sではRE量20ppmから200ppmになりパーライト面積率が増加しても引張強さは増加せず、低下している。このことから引張強さにはパーライト面積率の他に大きく影響する因子があると考えられる。

黒鉛粒数と引張強さの関係において、RE量20ppm、200ppm共に黒鉛粒数増加によって引張り強さが増加しているがRE量による傾向は若干異なる。各冷却速度でRE量200ppmよりもRE量20ppmの黒鉛粒数が多くなり、引張強さが増加している。

黒鉛球状化率と引張強さの関係からはRE20ppm、RE200ppm共に黒鉛球状化率の増加に伴い引張強さが増加している。冷却速度0.22K/sでは共に黒鉛球状化率が80%付近で500MPa以上の引張強さを示している。冷却速度0.12K/s、0.08K/sではRE量200ppmより20ppmの黒鉛球状化率が高く、黒鉛球状化率の変化に伴い引張強さも増加して400MPa以上を示している。

RE量が200ppmでパーライト面積率が増加しても引張強さが得られないのは組織観察でも見られた異常黒鉛晶出による黒鉛球状化率の低下が影響していると考えられる。

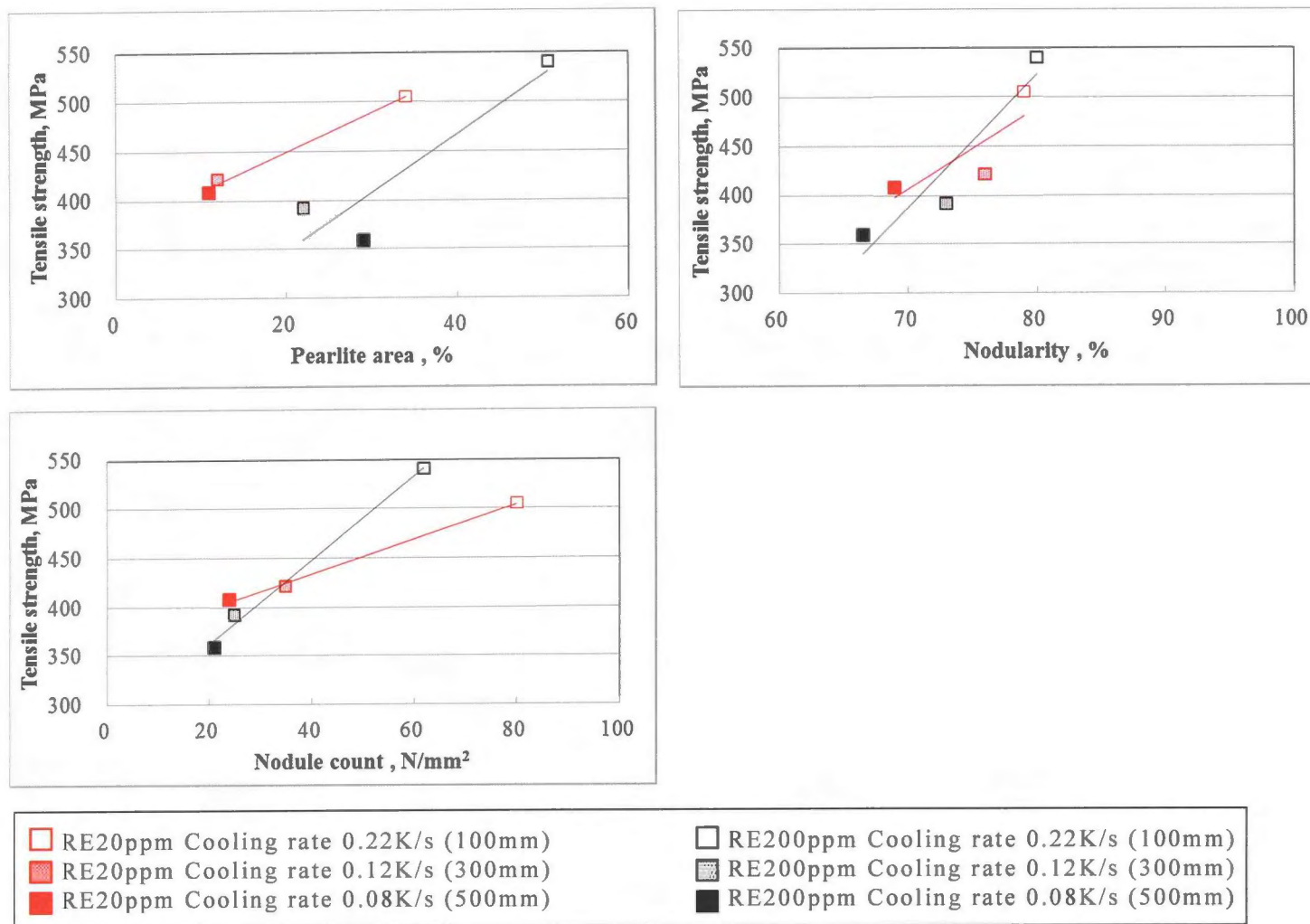


図4-8 引張強さとパーライト面積率，黒鉛球状化率，黒鉛粒数の関係

図 4-9 に粗大黒鉛率（50 μ m 以上の黒鉛粒径）と引張強さの関係を示す。粗大黒鉛率の増加に伴い、引張強さが図中直線に沿って低下している。直線から外れたのは Mn 量 0.9% で冷却速度が 0.08K/s の粗大なセメンタイト組織を形成する試料である。これらを除くと直線の相関係数は -0.88% と高い値を示す。黒鉛粒径、黒鉛粒数、黒鉛球状化率の影響が大きくなる冷却速度 0.12K/s 以下では粗大黒鉛率の増加によって引張強さが低下し、Mn 量 0.9% においては粗大黒鉛と粗大セメンタイトも影響したと考えられる。

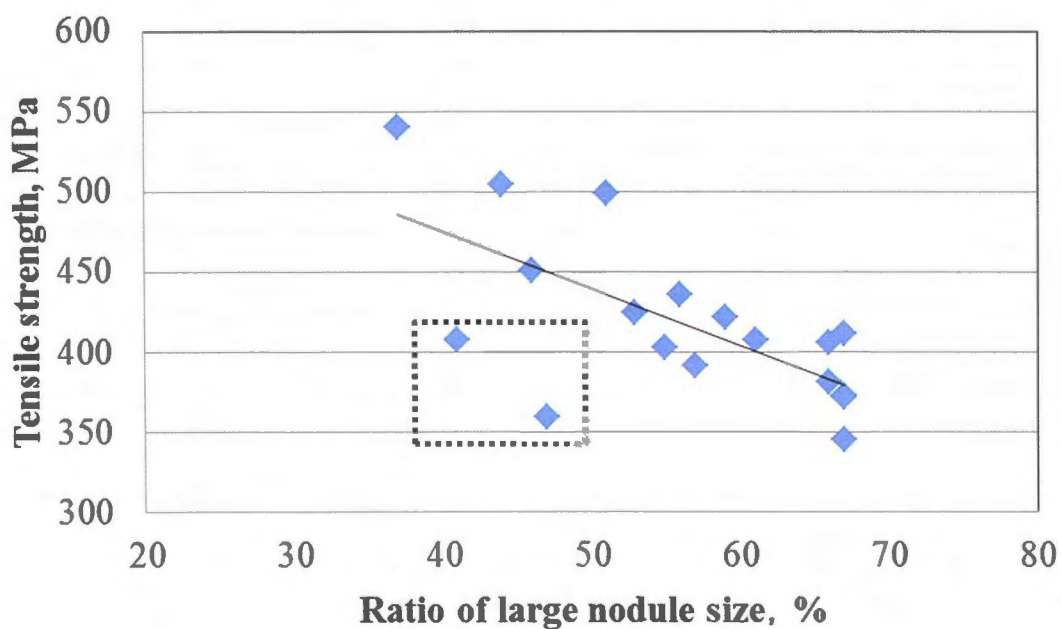


図 4-9 粗大黒鉛率と引張強さの関係

図 4-10 に伸びとパーライト面積率，黒鉛球状化率，黒鉛粒数の関係を示す．伸びは基地組織¹⁵⁾，黒鉛球状化率¹⁶⁾が影響し，パーライト面積率が低下して，黒鉛球状化率が 80%以上になることで伸びが増加することが知られている．

パーライト面積率と伸びの関係から，冷却速度 0.22K/s では RE 量 20ppm から 200ppm に増加するとパーライト面積率が増加して伸びが低下した．冷却速度 0.12K/s, 0.08K/s では RE 量が 20ppm から 200ppm に増加するとパーライト面積率が増加するが，冷却速度 0.12K/s では若干低下し，冷却速度 0.08K/s では同等の伸びを示した．

黒鉛粒数と伸びの関係において，冷却速度が大きくなると RE 量 20ppm, 200ppm 共に黒鉛粒数が増加して伸びが増加した．冷却速度 0.22K/s では RE 量 20ppm から 200ppm に増加すると黒鉛粒数が減少して伸びが低下している．冷却速度 0.12K/s, 0.08K/s では RE 量が 20ppm から 200ppm に増加すると伸びも増加しているが，その増加量 0~1% と小さい．

黒鉛球状化率と伸びの関係においては，冷却速度が大きくなると黒鉛球状化率が増加し，黒鉛球状化率の増加に伴い伸びが増加する傾向が認められる．冷却速度 0.22K/s では RE 量が 20ppm から 200ppm に増加しても黒鉛球状化率が 80%付近で変化していないが，RE 量 20ppm の伸びが高くなっている．これはパーライト面積率の影響であると考えられる．冷却速度が 0.12K/s, 0.08K/s では RE 量が 20ppm から 200ppm に増加すると黒鉛球状化率が低下し，これに伴い伸びも低下している．

RE 量 20ppm にすることでパーライト面積率が減少，黒鉛球状化率が増加して伸びが増加した．特に冷却速度 0.22K/s においては RE 量低減によるパーライト量の減少量が多く伸びの増加が大きい．

しかし，球状化率が 80%に満たない場合，パーライト面積率が影響せず伸びは変化しなかった．

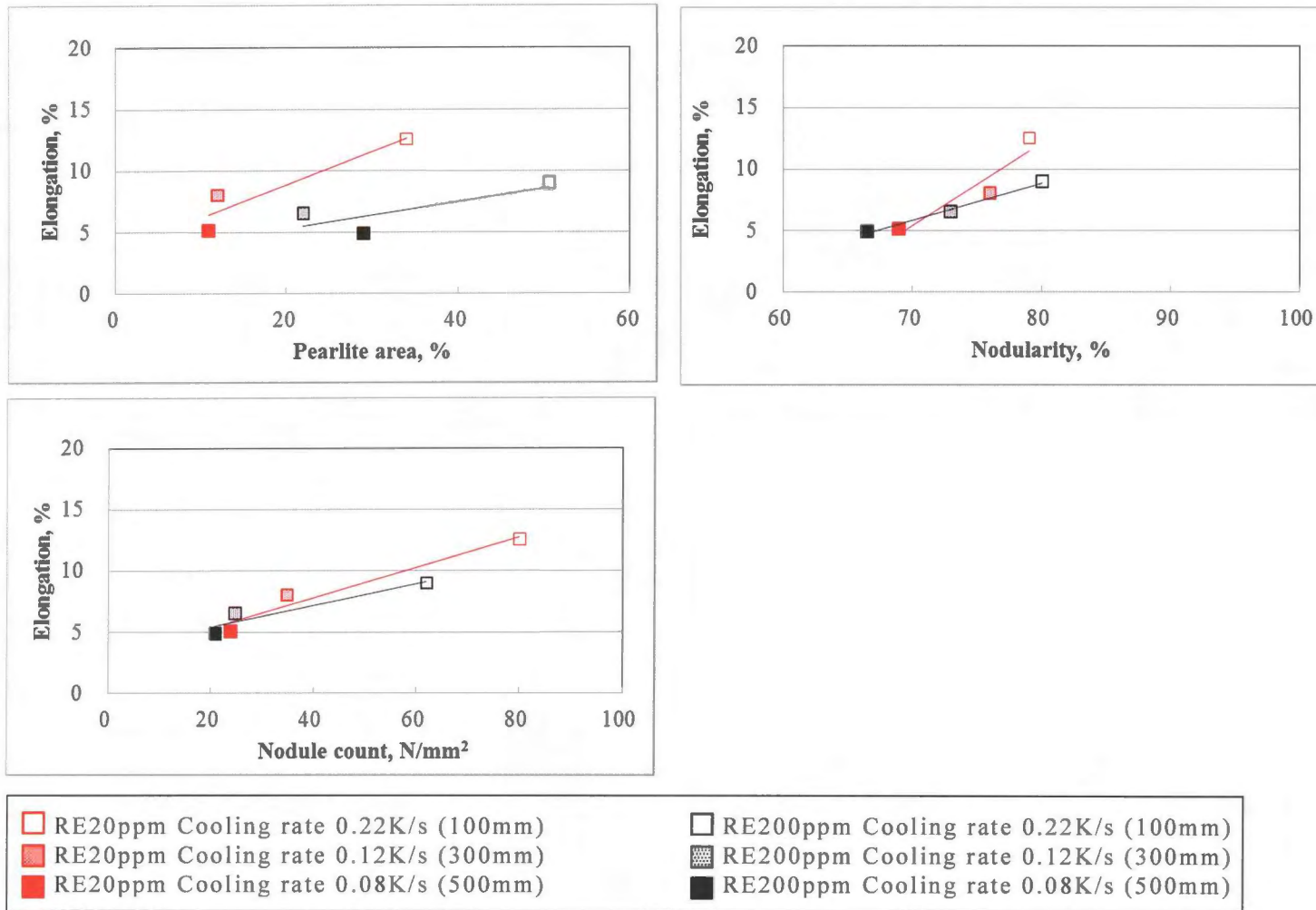


図4-10 伸びとパーライト面積率，黒鉛球状化率，黒鉛粒数の関係

4.4 結言

Mn量とRE量及び冷却速度を変えた厚肉球状黒鉛鑄鉄の組織と機械的性質を調査した結果、以下の結論を得た。

- 1) Mn量0.3%ではRE量20ppmと200ppmでパーライト面積率に変化はないが、Mn量が0.9%ではRE量が20ppmから200ppmに増加すると全ての冷却速度でパーライト面積率が高くなり、Mn量0.9%はRE量変化によるパーライト面積率への影響が大きい。
- 2) 黒鉛粒数は冷却速度の低下、Mn量の増加、RE量の増加で黒鉛粒数が減少し、RE量200ppmで黒鉛粒数が減少する理由として厚肉球状黒鉛鑄鉄における最適RE/S比、共晶温度低下によるものと考察した。
- 3) 黒鉛球状化率は冷却速度0.12K/s、0.08K/sでRE量20ppmから200ppmに増加すると黒鉛粒が粗大化し、異常黒鉛が晶出することで黒鉛球状化率が低下した。
- 4) RE量200から20ppmに低減することでパーライト面積率低下に伴い冷却速度が0.22K/sでは引張強さは低下した。冷却速度が0.12K/s以下では黒鉛粒数、黒鉛球状化率が増加して引張強さが400MPa以上に増加した。これは黒鉛粒の粗大化と異常黒鉛晶出が抑制されたことによる黒鉛球状化率の増加が影響していると考えられる。
- 5) RE量200ppmから20ppmに低減することでパーライト面積率が低下、黒鉛球状化率が増加して冷却速度0.22K/s、0.12K/sで伸びが増加した。冷却速度0.22K/sにおいてはRE量を20ppmにすることでパーライト量の減少量が多く伸びの増加が大きい、冷却速度が小さく黒鉛球状化率が80%に満たない場合はあまり増加しなかった。

参考文献

- 1) 糸藤春喜：鑄造工学84(2012)152
- 2) 木口昭二：鑄造工学76(2004)114
- 3) 福田一徳：日本と中国のレアアース対策(2013)，(有)木鐸社27
- 4) 小綿利憲，平塚貞人，横山瑛紀，勝負沢善行，鹿毛秀彦：鑄造工学85(2013)771
- 5) 小綿利憲，平塚貞人，勝負沢善行，鹿毛秀彦，藤島晋平：鑄造工学85(2013)782
- 6) 五十嵐芳夫，中江秀雄：鑄造工学74(2002)30
- 7) 菅野利猛，姜一求，水木徹，中江秀雄：鑄造工学 73(2001)441
- 8) 小綿利憲，堀江皓，平塚貞人，稲葉三男，藤木友好：鑄造工学71(1999)233
- 9) H. Horie, T. Kowata, A. Chida: CAST METALS 1(1988)2
- 10) 水木徹，姜一求，菅野利猛：鑄造工学 84(2012)720
- 11) 平塚貞人，李尚学，堀江皓，小綿利憲，崔昌鈺：鑄造工学74(2002)584
- 12) 小綿利憲，堀江皓，平塚貞人：鑄造工学 79(2007)481
- 13) 中村幸吉他：鑄鉄の科学（社団法人日本鑄物工業会）（2005）96
- 14) 片岡義博：職業訓練大学校紀要 17(1988)57
- 15) 中村幸吉，炭本治喜：鑄物 39(1967)480
- 16) 藤田忠雄：鑄物 40(1968)300

第5章 厚肉球状黒鉛鑄鉄鑄造品の Mn 増加と RE 低減対策

5.1 諸言

近年，自動車の軽量化を目的とした高張力鋼の使用率が増加しており，鑄鉄の鉄原料となるスクラップ鋼の大半（約70%）が自動車関連であることから高張力鋼の量も増加している．そのため鑄鉄中の Mn 量も増加しており，フェライト系球状黒鉛鑄鉄の材質に様々な影響を及ぼすことが予測される．Mn はパーライト安定化元素として作用し，延性を必要とされるフェライト系球状黒鉛鑄鉄の伸び低下や基地組織の硬化による加工性低下が懸念される．

第2章に記載したように Mn 増加と肉厚の増加で球状黒鉛鑄鉄は黒鉛，結晶粒径の粗大化，パーライト組織中の最終凝固部に形成する粗大なセメンタイトが影響して機械的性能が低下することが明らかになった¹⁾．第3章及び第4章の結果から Mn 量増加への対策として効果的な対策は，後期接種によるパーライト量の低減と粗大セメンタイトの消失，RE 量を200ppm から20ppm に低減することでパーライト量が低減して良好な黒鉛形態が得られることである．

本研究では厚肉製品を模擬した形状（約6,500kg）の鑄造を行い，酸化鉄添加，後期接種，RE 量の最適化の組み合わせ効果を組織，機械的性質の観点から検証することを目的としている．

5.2 実験方法

実験は3つの条件で行った。Mn量を0.3%とした標準的なFCD450-10の化学組成で後期接種無しの条件1を基本条件とした。高川ら²⁾は溶湯中のMnを酸化鉄添加により除去する実験を行っており、本実験では実機レベルの溶解量で酸化鉄添加の効果を調べた。この酸化鉄添加によるMn除去と後期接種を組み合わせ、これを条件2とした。条件3として第2章から4章の結果を踏まえてRE量を20ppmとし後期接種を組み合わせた。各条件の目標化学組成を表5-1に示す。

10t低周波溶解炉にて銑鉄、スクラップ鋼、戻し材の鉄原料と加炭剤、フェロマンガンを添加して元湯を溶解した。

条件1はMn量を0.3%とした球状黒鉛鋳鉄の元湯を加炭剤(98%C)、フェロシリコン(Fe-75%Si)でC、Si成分を調整し、取鍋にてカバー剤(Fe-50%Si)と球状化剤(Fe-50%Si-5%Mg-RE)でサンドイッチ法にて球状化处理し6,500kgの溶湯とした。この時、溶湯に対して200ppmとなるRE量を含む球状化剤を使用した。

条件2はMn量を0.9%とした球状黒鉛鋳鉄の元湯に対して、充分乾燥させた酸化鉄粉末(FeO , Fe_3O_4)を炉中に全溶解量約10,000kgの1.5%を添加してMnを除去した。Mnは0.9%から0.4%まで低減することができた。その後、条件1と同様に加炭剤、フェロシリコンを添加して元湯のC、Si成分を調整し、取鍋にてカバー剤(Fe-50%Si)と、球状化剤(Fe-50Si-5Mg-RE)を用いてサンドイッチ法にて球状化处理し6,500kgの溶湯とした。RE量は200ppmとなる球状化剤を使用した。後期接種は接種剤(Fe-50%Si-Ca-Al-Ba)を注湯量に対して0.1%を掛堰で接種した。

条件3はMn量を0.6%とした球状黒鉛鋳鉄の元湯を条件1、条件2と同様に加炭剤、フェロシリコンでC、Si成分を調整し、取鍋にてカバー剤(Fe-50%Si)と、球状化剤(Fe-50Si-5Mg-RE)でサンドイッチ法にて球状化处理し6,500kgの溶湯とした。この時、条件1、条件2とは異なる溶湯に対して20ppmとなるRE量を含む球状化剤を使用した。後期接種は条件2と同様にFe-Si-Ca-Al-Ba系接種剤を注湯量

に対して 0.1%を掛堰で接種した。なお，球状化剤中の RE は Ce と La を 2:1 で含有している。球状化処理した溶湯を 1573~1623K で型（フラン自硬性砂型）に注湯し，厚肉実機製品を模擬した厚肉試験片（製品重量 6,500 kg）を鑄造した。

厚肉試験片の厚肉部（肉厚 400mm），薄肉部（肉厚 100mm）から 50×50×300mm の試験片素材を切り出した。厚肉試験片の形状と試験片素材の切出し位置名称を図 5-1 に示す。試験片素材 A は肉厚 400mm の表面から 20mm より採取した。試験片素材 B は肉厚 100mm の表面から 20mm の位置より切り出した。この時，熱電対にて A 部，A 部直下の中心部（表面から 175mm），C 部の溶湯温度を測定し，溶湯の冷却速度を測定した。得られた試験片素材から 4 号試験片（JIS Z2201）を加工し，引張強さ，伸びを測定し，4 号試験片近傍のブリネル硬さ測定と，ナイタールエッチングした組織の観察を行った。

表 5-1 試験片の目標化学組成 (mass%)

Element	C	Si	Mn	P	S	Mg	Fe
Condition 1	3.2	2.6	0.3	≤ 0.03	≤ 0.01	≥ 0.04	Bal.
Condition 2	3.2	2.6	0.9→0.4*				
Condition 3	3.2	2.4	0.6				

※ Manganese content is decreased by Fe-oxide

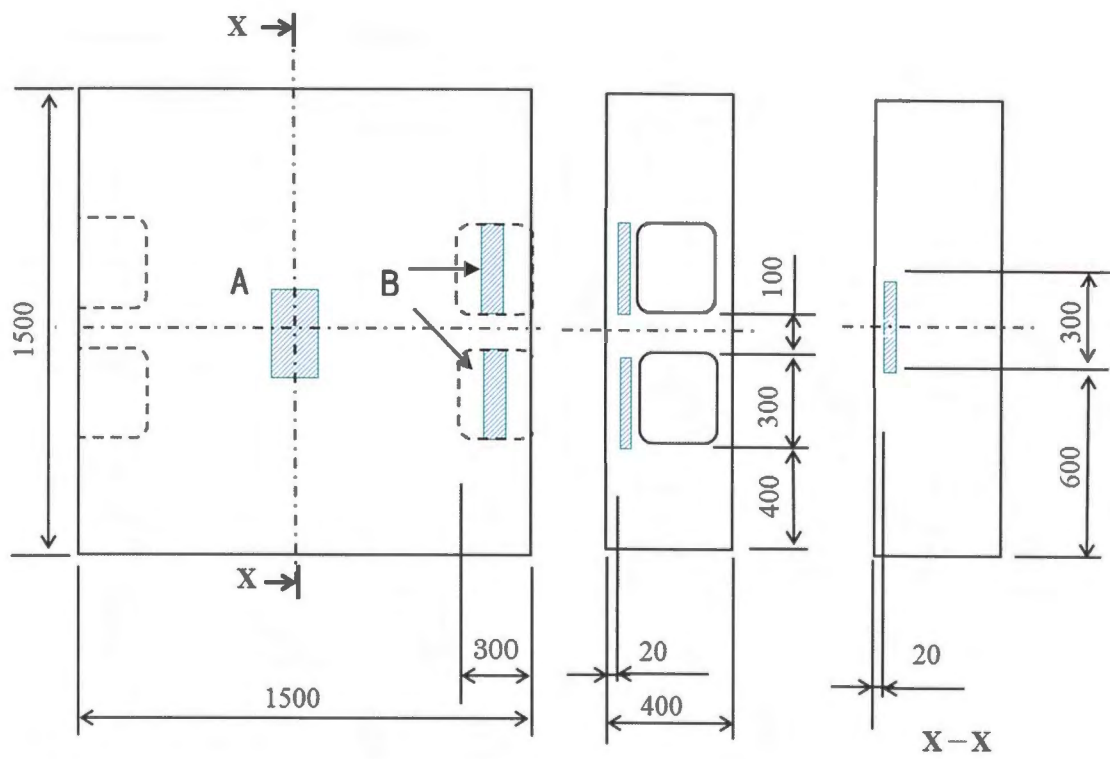


図 5-1 厚肉試験片形状と試験片素材の採取位置

5.3 実験結果および考察

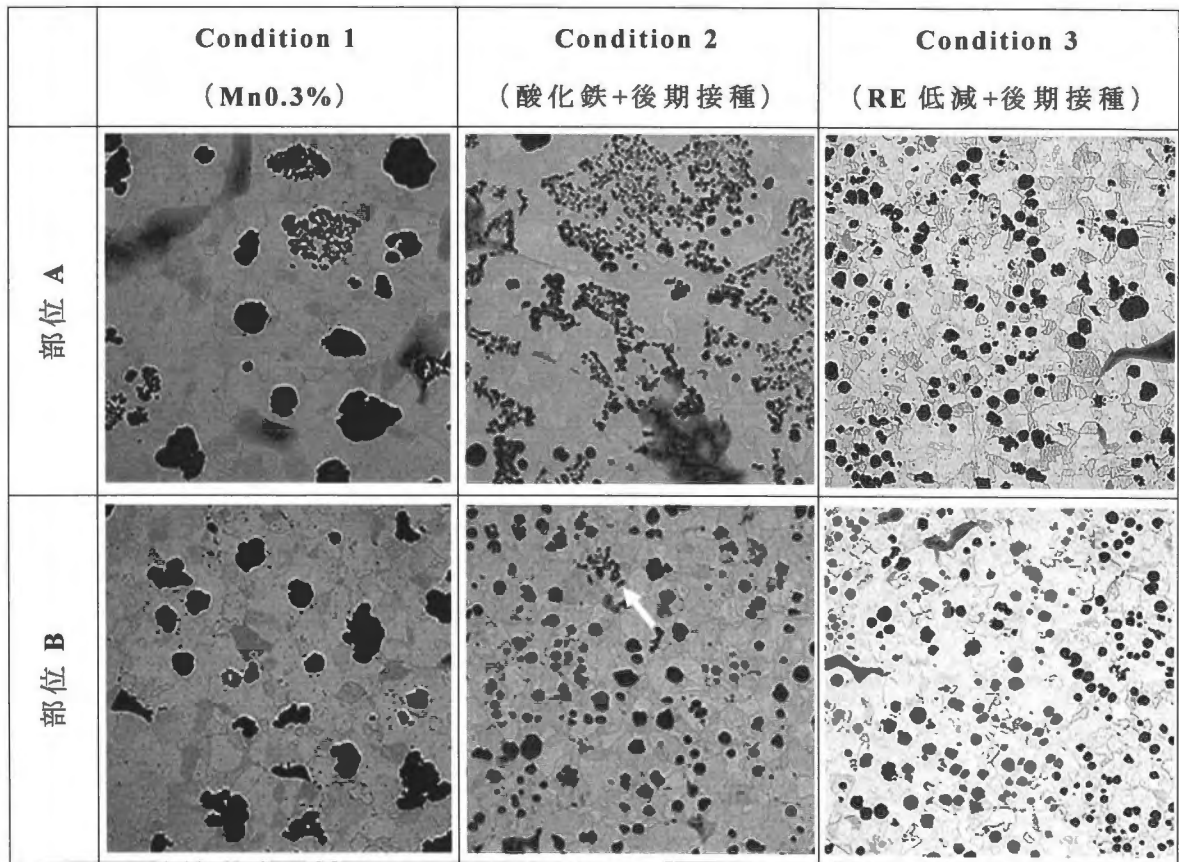
5.3.1 厚肉球状黒鉛鑄鉄鑄造品の組織

チャンキー黒鉛晶出部の機械的性質は健全な組織に比べて劣るため、チャンキー黒鉛を晶出させないことが望ましい。図 5-2 に条件 1 (Mn0.3%-後期接種無し)、条件 2 (酸化鉄添加と後期接種有り)、条件 3 (RE 量低減と後期接種有り) の組織を示す。

条件 1 の A 部にはチャンキー黒鉛が確認できる。薄肉部 B 部には明らかなチャンキー黒鉛は認められないが、矢印で示す位置のセル粒界に細かい異常黒鉛が確認でき、チャンキー黒鉛が晶出し始めていると考えられる。条件 2 においては A 部にチャンキー黒鉛が多く確認できる。第 2 章での実験では肉厚 300mm, 500mm でチャンキー黒鉛の晶出が確認できなかったが、RE が 200ppm と多く、さらに体積が増して冷却速度が小さく³⁾なったためチャンキー黒鉛が晶出したと考えられる。

条件 2 は条件 1 と比較して各部で後期接種による黒鉛粒数の増加が認められる。しかし、A 部は条件 1 の同位置よりもチャンキー黒鉛が多く確認される。薄肉部の B 部においては条件 1 と同様に明らかなチャンキー黒鉛は認められないが、矢印で示す部分に微小なチャンキー黒鉛が確認できる。後期接種量 0.1%とした第 3 章での実験では肉厚 300mm, 500mm で若干のチャンキー黒鉛の晶出が確認されたが、さらに体積が増した本実験の鑄造品においてはチャンキー黒鉛が晶出しやすいと考えられる。過度な接種によりチャンキー黒鉛の晶出が多くなる報告や接種量は 0.2%が最適とする報告⁴⁾がある。本実験では接種量 0.1%でもチャンキー黒鉛が晶出しており、RE 量低減の効果を検証した第 4 章の結果を踏まえて RE 量が過剰であると考えられる。

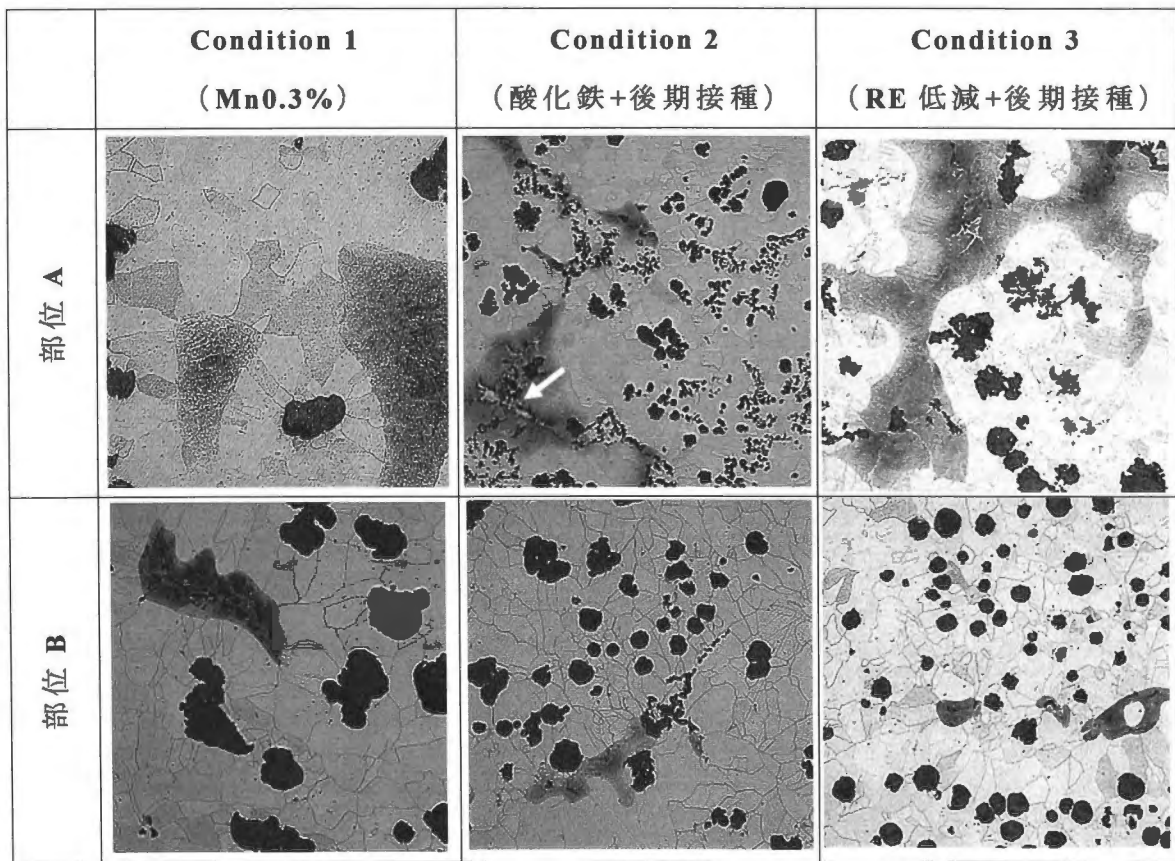
条件 3 は条件 1 と比較すると各部で後期接種によって黒鉛粒数が増加し、明確なチャンキー黒鉛は確認できず良好な黒鉛形態である。



500 μ m

図 5-2 厚肉試験片各部の組織

図5-3に条件1，条件2，条件3のパーライト組織（最終凝固部）の組織を示す．Mn量0.3%の条件1は後期接種を行っていないが，最終凝固部に粗大なセメンタイトは形成していない．第3章で報告した通り，Mn量0.9%で肉厚300mm，500mmの厚肉試験片では後期接種によって粗大なセメンタイトはほとんど認められなくなった．しかし，条件2のパーライト中の最終凝固部には粗大なセメンタイトが確認される．RE量を20ppmに低減した条件3においては，条件2のMn量0.4%に対してMn量0.6%と高いが，最終凝固部に粗大なセメンタイトは確認できない．



500 μ m

図 5-3 厚肉試験片各部の組織（パーライト組織 最終凝固部付近）

表 5-2 に各試験条件におけるパーライト面積率，黒鉛粒数，黒鉛球状化率を示す．チャンキー黒鉛が晶出している組織について黒鉛粒数は測定しなかった．黒鉛球状化率についてはチャンキー黒鉛を含む組織についても測定したが，黒鉛形態が異なるため参考値とする．パーライト面積率については各部で条件 1 よりも条件 2，3 の方が高く，条件 2 は Mn 量 0.4%，条件 3 は Mn 量 0.6% と条件 1 の Mn 量 0.3% よりも高くなったことが原因として考えられる．ただし，いずれも Mn 量が高いにもかかわらず後期接種の効果によって 10% 以下の値を示している．B 部においては対策品の後期接種の効果が確認でき，黒鉛粒数，黒鉛球状化率は条件 1 が 10 個/mm²，71% であるのに対して条件 2 で 47 個/mm²，82% で，条件 3 で 42 個/mm²，86% と接種効果が明確に表れている．各部において RE 量を 20ppm にして後期接種を行った条件 3 は黒鉛球状化率が安定して得られる条件である．

表 5-2 各試験条件におけるパーライト面積率，黒鉛粒数，黒鉛球状化率

	Condition1			Condition2			Condition3		
	P.A	N.C	N	P.A	N.C	N	P.A	N.C	N
A	3	8	73	8	-	(53)	6	22	76
B	1	10	71	2	47	82	5	42	86

P.A: Pearlite area (%) N.C: Nodule count (N/mm²) N: Nodularity (%)

これまでに研究報告されたチャンキー黒鉛の晶出抑制方法⁵⁾⁶⁾⁷⁾と実験条件 1, 2, 3 を表 5-3 にまとめた。RE 量は 20ppm 以下が適しているという報告に対して条件 1, 2 は 200ppm で 10 倍以上多いが、条件 3 は 20ppm でその上限値に相当する。チャンキー黒鉛抑制効果があるとされる Sb 添加量 0.005~0.010% に対して、本実験での Sb 添加量は 0.003% で、すべての条件で報告されている量よりも少ない。Sb/RE 値は 0.7 以上がチャンキー黒鉛抑制に有効とされるのに対して条件 1, 2 の Sb/RE 値は 0.15 で、Sb/RE 値 0.7 以上には及ばないが、条件 3 では Sb/RE 値 1.5 で満たしている。ただし Sb は黒鉛の球状化を阻害する元素で引けの原因にもなる。そのため添加量を増加させるには注意が必要である。また、Sb の代替として Sn を使用した場合の最適値であるが、Sn は引けに対して少量で影響し、Sb よりも引け傾向が高いことを経験的に確認している。Si 量については Mn 増加に対するフェライト化効果を期待して高い化学組成の目標値を設定したが、チャンキー黒鉛抑制に対して推奨される Si 量は 2.2% ですべての条件で高い設定になっている。また、CE 値についてはすべての条件が最適とされる CE 値の下限以下の値である。このことから、CE 値よりも Si の影響が大きいことが推測される。

これまでに報告された条件と多く一致する条件 3 でチャンキー黒鉛がほぼ抑制された。チャンキー黒鉛抑制には Si 量低減、CE 値低減や Sb, Sn 添加などのパーライト化を促進する方向の対策となり、Mn 量増加によるパーライト化抑制と相反する対策となる。

表 5-3 チャンキー黒鉛抑制対策と実験条件

No.	Countermeasure	Condition1	Condition2	Condition3
1	RE < 20ppm	RE:200ppm	RE:200ppm	RE:20ppm
2	Sb:0.005~0.010% Sb / RE > 0.7	Sb:0.003% Sb / RE=0.15	Sb:0.003% Sb / RE=0.15	Sb:0.003% Sb / RE=1.5
3	Sn:0.025~0.050%	Sn ≤ 0.010%	Sn ≤ 0.010%	Sn ≤ 0.010%
4	Si ≤ 2.2%	Si:2.6%	Si:2.6%	Si:2.4%
5	CE:4.2~4.3%	CE:4.1%	CE:4.1%	CE:4.0%

5.3.2 厚肉球状黒鉛鑄鉄鑄造品の機械的性質

表 5-4 に条件 1, 条件 2, 条件 3 の機械的性質 (引張強さ, 伸び, 硬さ) を示す. 表中の網掛け部はチャンキー黒鉛を内包する試料の機械的性質である. Mn 量 0.3% の条件 1 に対して脱 Mn と後期接種を行った条件 2 では A 部の引張強さ, 伸びは低い値を示す. これはチャンキー黒鉛晶出, 粗大なセメンタイトの影響だと考えられる. B 部の引張強さは増加しているが, 伸びは低下している. 硬さが増加していることから Mn 量増加による変化であると考えられる. 条件 3 では条件 1 に比べ A 部の引張強さ, 伸び共に高い値を示し, B 部の引張強さは増加し, 伸びは若干低い値を示した.

引張強さと伸びはトレードオフの関係にあり図 5-4 の引張強さと伸びの相関図⁸⁾ のような関係を示す. A 部の引張強さ, 伸びは条件 3 が引張強さ, 伸び共に 3 つの条件で最も高い. B 部の引張強さ, 伸びにおいては条件 1, 条件 2 条件 3 共に図中の

$$\delta = 4.2 \times 10^6 \times (\sigma_B)^{-2.0}$$

に沿った機械的性質が得られた.

条件 2 では Mn 増加による伸び低下を改善する効果は得られなかったが, RE 量を低減し後期接種を行った条件 3 は Mn 量が 0.6% であるが各所で Mn 量 0.3% の条件 1 の引張強さ, 伸びと同等の値が得られた. この結果から条件 3 によって Mn 増加による伸びの低下が抑制できると考えられる.

表 5-3 各試験条件における機械的性質

	Condition1			Condition2			Condition3		
	T.S (MPa)	E (%)	H (HB)	T.S (MPa)	E (%)	H (HB)	T.S (MPa)	E (%)	H (HB)
A	360	9	144	331	4	150	380	12	142
B	386	26	141	404	22	148	401	24	144

T.S:Tensile strength E:Elongation H:Hardness

■ : Specimens containing large amount of Chunky graphite

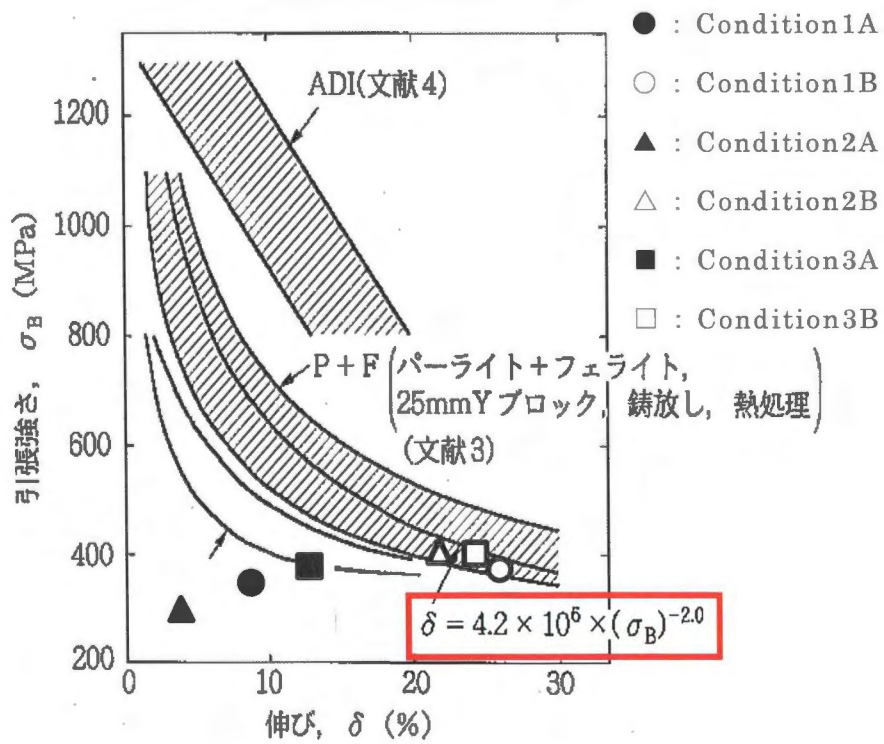


図 5-4 伸びと引張強さの関係

5.4 結言

Mn 量を 0.3%として後期接種無しの条件と酸化鉄添加によって Mn 量を 0.9%から 0.4%に低減した後期接種有りの条件及び RE 量を 20ppm に低減した後期接種有りの条件で実機相当品を鑄造した。この厚肉球状黒鉛鑄鉄鑄造品の組織と機械的性質を評価し以下の結論を得た。

1)酸化鉄添加により Mn 量は 0.9%から 0.4%まで低下させることができたが、RE 量が 200ppm と多いため、鑄造品厚肉部にチャンキー黒鉛を晶出した。また、最終凝固部には粗大なセメントイトも確認された。鑄造品薄肉部においては後期接種による黒鉛粒数の増加、球状化率の改善が確認された。

2)RE 量を 20ppm に低減し後期接種 0.1%を行った結果、Mn 量 0.6%であってもパーライト面積率が 10%以下で、良好な黒鉛球状化率が得られた。

3)酸化鉄添加と後期接種を組み合わせた条件では鑄造品厚肉部において Mn 量 0.3%（後期接種無し）の機械的性質を下回った。これは組織中にチャンキー黒鉛の晶出と粗大なセメントイトが影響したためと考えられる。

4)RE 量低減と後期接種を行った条件では Mn 量 0.6%にも関わらず、全ての部位で Mn 量 0.3%（後期接種無し）の機械的性質と同等の機械的性質が得られた。

5)Mn 増加によるパーライト化抑制とチャンキー黒鉛晶出抑制とは反する対策となるが、本実験で効果が確認された RE 量を低減し後期接種によってチャンキー黒鉛抑制と Mn 増加による引張強さ、伸び低下抑制を同時に実現できると考えられる。

参考文献

- 1) 藤本亮輔, 平塚貞人, 堀江皓, 晴山巧, 本間周平: 鑄造工学 85(2013) 651
- 2) 高川貫仁, 勝負澤善行, 池浩之, 佐藤一広, 高橋直之, 田中宏憲
鑄造工学 82(2010)9
- 3) 木口昭二: 鑄造工学76(2004)114
- 4) 糸藤春喜: 鑄造工学 84(2012)152
- 5) 糸藤春喜, 榊谷歩: 鑄造工学 76(2004)2
- 6) 中江秀雄: 鑄造工学 76(2004)2
- 7) 糸藤春喜: 鑄造工学 84(2012)3
- 8) 原田昭二他: 球状黒鉛鑄鉄の強度評価(アグネ技術センター)
(1999)51

第 6 章 総括

本論文ではスクラップ鋼中の高張力鋼増加に伴う厚肉球状黒鉛鑄鉄の Mn 増加による組織と機械的性質に及ぼす影響を調査し, Mn が増加した組成に対して厚肉球状黒鉛鑄鉄の組織改善に有効とされる後期接種や RE 量について検証することを目的としている. 本研究は鑄鉄製品製造に関わる社会的ニーズを受けた開発であり, 特に産業機器の大型厚肉鑄鉄部材に多く用いられるフェライト系球状黒鉛鑄鉄の Mn 増加対策方法を検討する上で重要な成果を得た. 以下に本論文の各章で得られた研究成果を総括する.

第 1 章は鑄鉄の性質, 球状黒鉛鑄鉄の主要な機械的性質と諸元素の影響についてこれまで研究報告を記述した. 次に本研究の社会的背景となる鑄鉄の鉄原料変化に対する無害化研究の動向と肉厚の影響に関する従来の研究について触れ, 本研究の構成, 目的を述べた.

第 2 章の「厚肉球状黒鉛鑄鉄の組織と機械的性質に及ぼす Mn の影響」では本研究の基礎となる Mn 量と肉厚について組織と機械的性質を系統的に調査した. Mn 量を 0.3% から 1.5% まで増加し, 試験片の厚肉は実際の機械部材の肉厚構成をもとに変化させた. また各肉厚の冷却速度によって整理し, データに汎用性を持たせた. 実験に用いた試験片の冷却速度は $100 \times 100 \times 500\text{mm}$ が 0.22K/s , $300 \times 300 \times 500\text{mm}$ が 0.12K/s , $500 \times 500 \times 500\text{mm}$ が 0.08K/s である. さらに, 熱処理による機械的性質への要因の考察を加えた. 研究の結果, 以下の結論を得た.

- 1) 冷却速度 0.12K/s 以下の厚肉ブロック試験片は, Mn 添加量 0.9% 以上で最終凝固部に Mn が濃化し粗大なセメンタイトが形成する.
- 2) 黒鉛粒径, 黒鉛粒数, 黒鉛球状化率は冷却速度の影響を受け, パーライト面積率は Mn 量と冷却速度の影響を受ける.
- 3) 引張強さは厚肉化によって冷却速度が 0.22K/s 以下になると黒鉛

組織の粗大化に伴う黒鉛球状化率の低下と結晶粒の粗大化により低下すると考えられる。特に高 Mn 量になるほどその影響が大きくなり、冷却速度が 0.12K/s 以下では最終凝固部の粗大なセメンタイトの存在も影響し引張強さを低下させると考えられる。

4) 伸びは厚肉化によって冷却速度が 0.12K/s 以下になると黒鉛組織の粗大化に伴う黒鉛球状化率の低下、結晶粒の粗大化で低 Mn 量でも伸びが低下する。高 Mn 量では黒鉛組織と結晶粒の影響に加え Mn 量増加によるパーライト面積率の増加と最終凝固部の粗大なセメンタイトの存在が複合的に影響して低下すると考えられる。

5) 硬さへの黒鉛組織の影響は小さく、Mn 量、肉厚化で変化するパーライト面積率が影響する。

第 3 章の「厚肉球状黒鉛鋳鉄の組織と機械的性質に及ぼす Mn と後期接種の影響」では第 2 章で得られた結果から組織、機械的性質に大きな影響を与える Mn 量 0.9% で冷却速度（肉厚）を変化させ、組織、機械的性質に及ぼす後期接種量の影響について調査した。Mn 量と後期接種によって黒鉛粒数、結晶粒を変化させた厚肉球状黒鉛鋳鉄の組織と機械的性質を調査した結果、以下の結論を得た。

1) マクロ組織観察から肉厚が増加し冷却速度が小さくなるとパーライト組織が粗大化する。後期接種を行うことでパーライト組織は減少するが、冷却速度が小さくなるとパーライト組織が粗大化する。

2) Mn 量 0.9% で冷却速度 0.12K/s 以下の試料において、最終凝固部の粗大なセメンタイトは、後期接種によってほぼ無くなる。しかし、後期接種によってチャンキー黒鉛が晶出する。

3) 後期接種によって Mn の偏析が無くなり、パーライト面積率は低減するが、Mn は主にパーライト中に存在する。

4) 後期接種によって、結晶粒数は 200 個/mm² 以上に増加するが、黒鉛球状化率は冷却速度 0.12K/s 以下でチャンキー黒鉛の晶出により低下する。

5) 引張強さは、後期接種によって冷却速度 0.22K/s では向上する。

冷却速度 0.12K/s 以下ではパーライト面積率，黒鉛球状化率，結晶粒数が増加するが引張強さは大きく変化しない。

6) 伸びは，後期接種によって冷却速度 0.22K/s では向上する。冷却速度 0.12K/s 以下ではパーライト面積率が低下，結晶粒が増加するが，チャンキー黒鉛晶出の影響で大きな増加は認められなかった。

第4章の「厚肉球状黒鉛鑄鉄の組織と機械的性質に及ぼす Mn と RE の影響」では第3章で後期接種を行っても冷却速度が小さくなるとチャンキー黒鉛晶出により機械的性質が改善しなかったため，チャンキー黒鉛晶出に大きな影響を及ぼす RE 量に着目し，Mn 量，RE 量を変化させた厚肉球状黒鉛鑄鉄の組織と機械的性質を調査し以下の結論を得た。

1) Mn 量 0.3% では RE 量 20ppm と 200ppm でパーライト面積率に変化はない。Mn 量が 0.9% では RE 量が 20ppm から 200ppm に増加すると全ての冷却速度でパーライト面積率が高くなり，RE 量変化によるパーライト面積率への影響が大きい。

2) 黒鉛粒数は冷却速度の低下，Mn 量の増加，RE 量の増加で黒鉛粒数が減少し，RE 量 200ppm で黒鉛粒数が減少する理由として厚肉球状黒鉛鑄鉄における最適 RE/S 比，共晶温度低下によるものと考察した。

3) 黒鉛球状化率は冷却速度 0.12K/s，0.08K/s で RE 量 20ppm から 200ppm に増加すると黒鉛粒が粗大化し，異常黒鉛が晶出することで黒鉛球状化率が低下した。

4) 引張強さは冷却速度が 0.22K/s では RE 量 20 から 200ppm に増加することでパーライト面積率増加に伴い増加する。冷却速度が 0.12K/s 以下では RE 量 20ppm から 200ppm に増加すると黒鉛粒数，黒鉛球状化率が低下して引張強さが 400MPa 以下に低下した。これは黒鉛粒の粗大化と異常黒鉛晶出による黒鉛球状化率の低下が影響していると考えられる。

5) RE 量 200ppm から 20ppm にすることでパーライト面積率が減少，黒鉛球状化率が増加して冷却速度 0.22K/s，0.12K/s で伸びが増加した。

特に冷却速度0.22K/sにおいてはRE量を20ppmにすることでパーライト量の減少が多く伸びの増加が大きい。

第5章の「厚肉球状黒鉛鉄鋳造品のMn増加とRE低減対策」ではMnを増加させた組成で従来研究報告でもMn除去に有効とされる酸化鉄添加と後期接種を組み合わせた条件と第3章，第4章の結果をもとに後期接種とRE量を低減した条件で，実機を模擬した1500×1500×400mm（6500kg）鋳造品の組織と機械的性質を評価し以下の結論を得た。

1)酸化鉄添加によりMn量は0.9%から0.4%まで低下させることができたが，RE量が200ppmと多いため，鋳造品厚肉部にチャンキー黒鉛を晶出した。また，最終凝固部には粗大なセメンタイトも確認された。鋳造品薄肉部においては後期接種による黒鉛粒数の増加，球状化率の改善が確認された。

2)RE量を20ppmに低減し後期接種0.1%を行った結果，Mn量0.6%であってもパーライト面積率が10%以下で，良好な黒鉛球状化率が得られた。

3)酸化鉄添加と後期接種を組み合わせた条件では鋳造品厚肉部においてMn量0.3%（後期接種無し）の機械的性質を下回った。これは組織中にチャンキー黒鉛の晶出と粗大なセメンタイトが影響したためと考えられる。

4)RE量低減と後期接種を行った条件ではMn量0.6%にも関わらず，全ての部位でMn量0.3%（後期接種無し）の機械的性質と同等の機械的性質が得られた。

5)Mn量増加によるパーライト化抑制とチャンキー黒鉛晶出抑制とは反する対策となるが，本実験で効果が確認されたRE量を低減し後期接種によってチャンキー黒鉛抑制とMn増加による引張強さ，伸び低下抑制を同時に実現できると考えられる。

本研究で厚肉球状黒鉛鑄鉄における Mn 量増加による機械的性質（引張強さ，伸び）低下の組織的要因を粗大セメンタイト形成と結晶粒の粗大化，黒鉛粒の粗大化による黒鉛球状化率低下と特定した。

機械的性質低下を抑制するには後期接種（0.1%添加）により結晶粒を微細化して粗大セメンタイト抑制する効果を確認した。しかし，後期接種によりチャンキー黒鉛が晶出し易くなり後期接種をやめることなくチャンキー黒鉛を抑制する方法として RE 量に着目した。RE 量を 200ppm から 20ppm に低減することで冷却速度が 0.12K/s 以下の試料においてチャンキー黒鉛及び異常黒鉛の晶出を抑制して黒鉛粒数，黒鉛球状化率を増加し，パーライト面積率を低下させる効果を確認した。この結果をもとに，実機相当の厚肉球状黒鉛鑄鉄で後期接種と RE 低減効果を検証した。Mn 量 0.6% に対して後期接種と RE 低減を行った結果，大型実機鑄造品相当の厚肉球状黒鉛鑄鉄においても粗大なセメンタイトは形成せず，黒鉛球状化率を低下させない組織となり，Mn 量増加前（Mn 量 0.3%）の機械的性質と同等の値を得ることができた。

謝辞

本研究を遂行するにあたり，終始ご教授，ご鞭撻を賜りました岩手大学工学部教授 平塚貞人博士に謹んで感謝の意を表します。

また，本論文作成に対しには有益かつ専門的なご指摘を頂くと同時に，的確，具体的なご指導を賜りました岩手大学工学部特任教授 堀江皓博士，同准教授 晴山巧博士，同技術部小綿利憲博士，同教授 中村満博士，同教授 山口勉功博士，北海道大学名誉教授 野口徹博士，並びに入学当初より様々なご協力，ご助言頂いた木村鋳造所 水木徹博士に心から感謝いたします。

社会人学生として博士後期課程に入学する機会，本論文を取りまとめる環境など様々な配慮を頂きました当時，東芝機械株式会社技術統括部 鈴木賢一郎部長（現 同グローバル生産統括 副本部長），同 技術品質本部 佐々木稔副本部長，同技術開発部 福山聡部長，同技術開発部 第一開発 本間周平課長には深く御礼申し上げます。

本論文取り纏めのため，実験，解析において東芝機械株式会社 技術開発部 第一開発担当，同材料加工事業部 鋳造部鋳造課および鋳造技術担当，東芝機械セムテック株式会社の皆様には終始ご協力頂き，研究と業務を両立することができましたことを心から感謝申し上げます。

今後も日本の技術力維持向上に貢献できる技術者になれるよう，努力を惜しまず謙虚かつ冷静な研究，開発に尽力する所存です。

最後に本論文の完成まで暖かく見守り，応援して頂いた家族，友人に深く感謝致します。