

第4章 ホーロー処理した片状黒鉛鑄鉄の表面組織制御と泡欠陥との関係

4.1 緒言

第2章及び第3章の実験結果から、ホーロー処理を施した鑄鉄では、鑄鉄の中心部組織より表面組織が重要で、表面に黒鉛の存在しない、または極微量の黒鉛しか存在しない状態が泡欠陥の少ないことが明らかとなった。

本章では表面組織形態と泡欠陥との関係を調べるために、C2.8~3.8mass% (以下 mass を省略)、Si1.0~4.5%とC、Si量を変化した12試料の片状黒鉛鑄鉄を溶製して表面組織を調べ、さらにD型黒鉛の生成に効果があるTiを添加した試料、接種なし試料も溶製して泡欠陥との関係について検討することを目的とした。また焼鈍の効果を図るために熱処理を施したり、ショットブラストの効果についても検討した。

4.2 実験方法

4.2.1 試料の作製方法

高周波誘導炉により、1回の溶解量を6kgとし、高純度銑鉄(4.38% C、2.05% Si)、Fe-75.5%Si、電解鉄、加炭材を溶解材料とし、目標組成はCを2.3~4.5%の範囲で3段階に変化させ、それぞれにSiを1.0~5.0%の範囲で含有量を4種類に変化させた12種類の溶湯を作り、1723KでFeSiを0.3%添加する接種を行った後、1623Kで生型に注湯した試料、及び同じC、Siの成分範囲でTiを0.3%添加後、接種あり、無しの計3系統の試料を作った。さらに南部鉄器の一般的なC:3.7%、Si:2.3%に固定し、Tiを0.1%、0.3%、0.5%添加し無接種の試料も鑄造した。

生型の鑄造方案を図4-1に示す。湯口は湯道の中心部に付けて4枚の試験片が同じ条件で鑄造されるようにした。1枚の供試材の寸法は100x100x4mmとなっている。また熱処理

については加熱による酸化被膜の形成を抑えるため切り粉をカバー材として供試材を覆い 100K/h で昇温を行い 1643K で5時間炉内保持を行った後、炉内にて室温まで徐冷を行った。

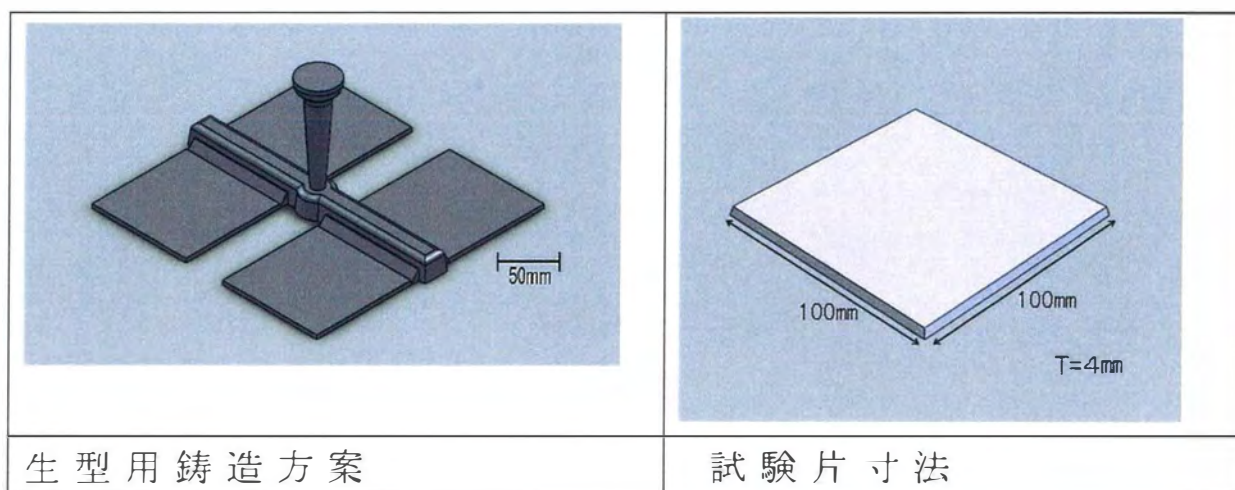


図 4-1 生型用鑄造方案と供試材寸法

4.2.1 実験材料

実験に用いた各種鑄鉄の成分調整材化学の組成を表 4-1 に、ホーロー釉薬の化学組成を表 4-2 に示す。

表 4-1 供試材の化学組成 (mass%)

項目	品名	C	Si	Mn	P	S	Ti	Fe
主原料	銑鉄	4.380	2.050	0.230	0.070	0.070		
溶湯 処理剤	接種剤		71.24					Bal
成分 調整	加炭剤	90.0						
	Fe-Si	0.10	75.40					Bal
	Fe-Ti	0.40					72.30	Bal
主原料	電解鉄							100

表 4-2 ホーロー釉薬の化学組成

珪石	SiO ₂	40.0～45.0%	耐火性原料
二酸化チタン	TiO ₂	6.0～9.0%	着色原料
アルミナ	Al ₂ O ₃	0.0～3.0%	耐火性原料
酸化鉄(弁柄)	Fe ₂ O ₃	0.0～1.0%	着色原料
酸化アンチモン	Sb ₂ O ₃	0.0～3.0%	乳白原料
酸化ほう素	B ₂ O ₃	15～20%	
マグネシア (酸化マグネシウム)	MgO	0.0～1.0%	弱火性原料
酸化カルシウム (生石灰)	CaO	3.0～6.0%	
酸化バリウム	BaO	3～6%	
酸化リチウム	Li ₂ O	0.0～3.0%	
長石	Na ₂ O	10～15%	耐火性原料
酸化カリウム	K ₂ O	0.0～3.0	
フッ素	F	0.0～3.0%	
酸化モリブデン	MoO ₃	0.0～1.0%	乳白原料

ホーロー釉薬の組成(下釉薬) 日本フリット㈱

4.2.2 ホーロー処理及び泡欠陥評価方法

鑄造後の各試験片を砂落した後、表 4-2 に示すホーロー釉薬(日本フリット㈱製)を比重 1.7 になるように水で希釈して試験片の片面にスプレーで塗布し、378K で 10 分間乾燥した後、993K で 20 分間大気雰囲気中の電気炉中で焼成した。

各試験片のホーロー処理の状況を目視観察し、泡欠陥評価のため図 4-2 に示す評価点を設定した。評価点 1 (顕著な凹凸を持った泡欠陥が試料全体にみられる)、評価点 2 (小さな凹凸を持った泡欠陥が試料全体

にみられる)、評価点3(小さな凹凸の泡欠陥が部分的に集中してみられる)、評価点4(微小な泡欠陥がある)、評価点5(泡欠陥無し)の5段階である。評価点が大きいかほど泡欠陥が少なく、評価点5は健全なホーロー処理品である。

次に供試材の表層(黒皮面直下)の顕微鏡組織観察結果を第3章より、黒皮面直下40~60mm層に黒鉛が存在しない無黒鉛試料(●)、開口した微細黒鉛が僅かに存在する微細黒鉛試料(■)、微細黒鉛が黒皮面に開口した微細黒鉛開口試料(▲)そして大きな黒鉛が開口している黒鉛開口試料(×)に分類した(図4-3)。

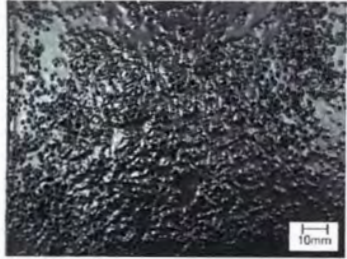
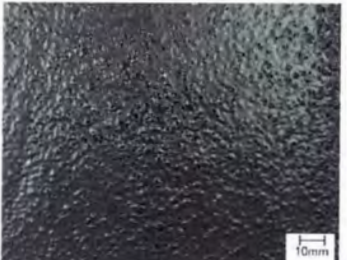



評価点	表面の状態	写真例
1	試料全体に激しい発泡が見られる	
2	くぼみを伴い部分的な激しい発泡が見られる	
3	発泡が広範囲に見られる	
4	滑らかだが微小な発泡（ピンホール）が見られる	
5	泡欠陥が無く、全体が滑らかで良好である	

図 4-2 試験片の評価点と表面状態





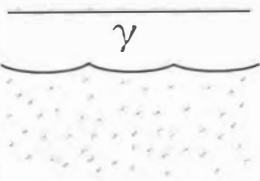
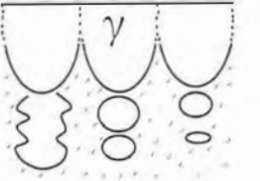
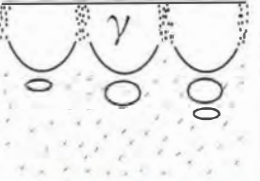





形態	表面に黒鉛の存在しない形態	微笑黒鉛が表面にわずかに開口した形態	微笑黒鉛が表面に開口した形態	A型黒鉛が表面に開口した形態
記号				
模式図				
光学顕微鏡写真				

図 4-3 試料の表面組織形態と記号、模式図および光学顕微鏡写真

4.3 実験結果及び考察

4.3.1 Ti 添加した片状黒鉛鋳鉄の組織と泡欠陥との関係

Ti を 0.3% 添加・接種試料での結果を図 4-4 に示す。Ti 無添加の試料と同様に高 C、低 Si 成分領域に泡欠陥評価 2 と 3 が、低 C、高 Si 領域に評価 4、5 が存在し、その傾向は Ti 添加なしの結果 (図 2-6) に比べ明瞭になっている。表層顕微鏡組織との関係では X がなく、▲、■、● であるが、● の表層顕微鏡組織は評価 5、▲ の表層組織の泡欠陥評価は、2~5 まで存在し、■ は 2、3、4 の評価となっている。

また、泡欠陥の少ない評価 4 と泡欠陥の全くない評価 5 を示す記号の分布が図 2-6 の結果に比べて高 C、低 Si の領域に拡大している。

Ti を 0.3% 添加・無接種の試料での実験結果を図 4-5 に示す。12 試料のうち 8 つが評価 5 と泡欠陥のない試料が急激に増加しているのが分かる。C と Si の関係は他系列と同様で健全なホーロー面、すなわち泡欠陥評価 5 が低 C、高 Si 域にあり、その領域 (点線実線で囲まれた領域) は、広がっている。

表層組織との関係は、評価 5 は黒皮に僅かな微細黒鉛が開口している▲と無黒鉛の●組織となっている。X がなく▲が多く、次いで■、●となっている。

以上の結果から泡欠陥のない健全なホーロー処理に適した C と Si 含有量は、低 C、高 Si 含有組成がよく、Ti を添加することでこの領域を拡大することが分かった。接種については、しない方が良いという結果となっている。

表層顕微鏡組織との関係は、表層に黒鉛があっても黒皮への開口が少ない、あるいは片状黒鉛が存在しない試料が適していると考えられる。Ti 添加は、このような表層組織を得られやすくし、接種は逆効果を及ぼしている。

これらの実験結果から南部鉄器の一般的組成 C:3.7%、

Si:2.3%は、泡欠陥が出やすい領域に存在している(図 2-6、図 4-4~5)のが分かる。そこで Ti を 0.1、0.3、0.5%添加してその効果を検証した結果を図 4-6 に示す。

図 4-6 より、0.1%Ti 添加では評価 3 と低いのが 0.3、0.5%添加では評価 5、表層組織 ● になっていることが分かる。

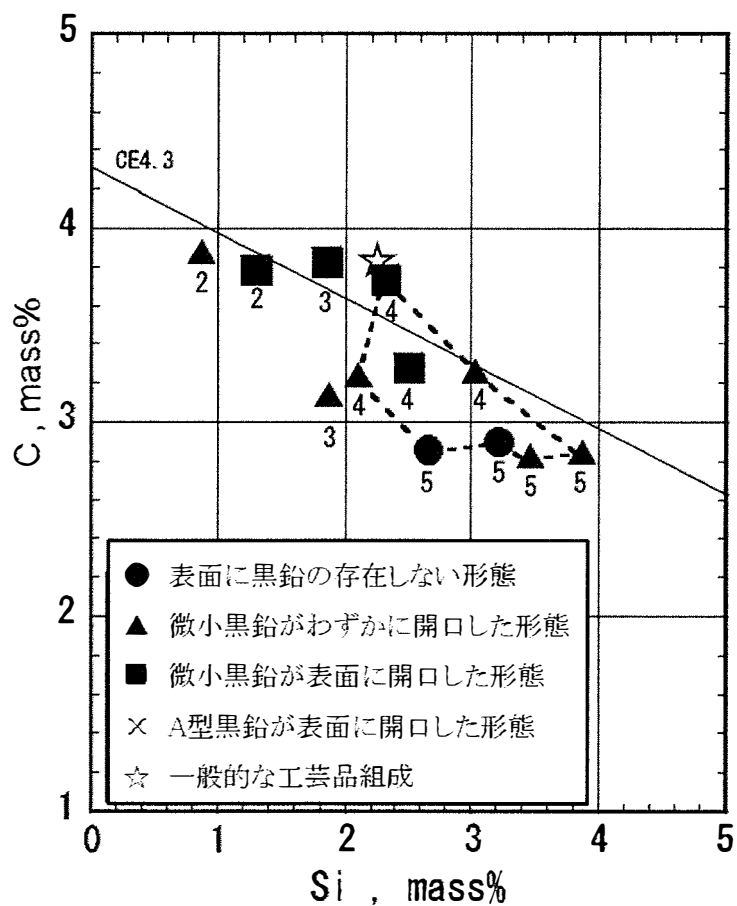


図 4-4 Ti 添加し、接種試料の黒鉛組織と泡欠陥との関係

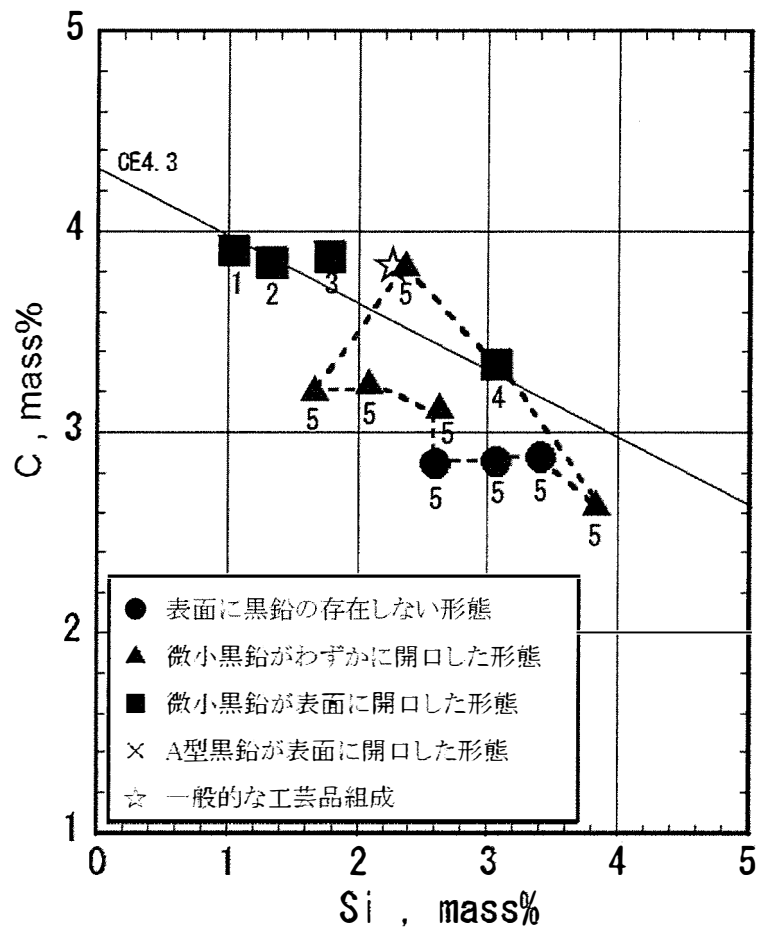


図 4-5 Ti 添加し、無接種試料の黒鉛組織と泡欠陥との関係

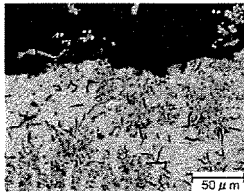
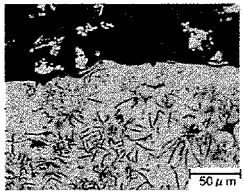
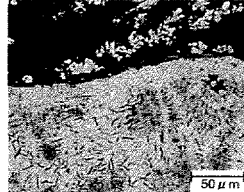
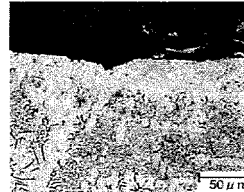
Ti 添加量	0%	0.1%	0.3%	0.5%
泡欠陥評価点	1	3	5	5
表層組織評価	×	■	●	●
顕微鏡組織				

図 4-6 Ti 添加の影響に表面組織の変化と泡欠陥評価

4.3.2 表面組織の生成機構

図 4-6 で示した表面組織の無黒鉛表層～黒鉛開口表層（記号●～記号×）の生成機構について図 4-7 の模式図を用いて考察する。模式図中の Fe-C 系平衡状態図の①の組成、すなわち亜共晶度の大きい鋳鉄では溶湯が液相線に至って初晶として平滑なオーステナイト(γ)を晶出する。状態図での「てこの原理」からも明らかのように融液量に比べて初晶 γ 量が多いので、鋳型に接した試料の表面で初晶 γ 殻が形成される。この γ 殻には黒鉛が存在しないので、試料の表面組織として無黒鉛表層（記号●）を形成する。その後、残融液が共晶凝固に至り γ の表面殻から共晶が開始されるが、亜共晶度が大きく、C、Si 含有量が少ないため、溶湯は過冷されて中心部組織として D 型黒鉛組織が形成される。

共晶に近い亜共晶域にある②の組成の鋳鉄では溶湯が液相線に至って初晶として γ を晶出するが、①の場合より亜共晶度は小さく、鋳型に接した試料の表面でセル状に初晶 γ 殻が生成され、続いて残融液が共晶凝固に至るとセル状 γ 界面に D 型黒鉛が生成し、一部は表面に開口してこれが微細黒鉛存在表層（記号▲）の表面組織を形成する。

大出ら²⁾は、過共晶組成の鋳鉄に Ti 添加すると片状黒鉛が微細共晶状黒鉛組織に変化することを報告している。本研究においても、過共晶組成においても Ti 添加による黒鉛微細化が生じたと考えられる。図 4-8 に過共晶組成の中心部組織の写真を示す。③の過共晶組成の鋳鉄では、溶湯が液相線に至ると鋳型表面で初晶として黒鉛を晶出し、その後、残融液が共晶凝固を開始すると A 型黒鉛が大きく開口した黒鉛開口表層（記号×）の表面組織が形成される。

以上のように、鋳鉄の共晶度に応じて表面組織と中心部組織が形成され、図 4-6 に示すように黒鉛が開口した微細黒鉛開口表層（記号■）あるいは黒鉛が大きく開口した黒

鉛開口表層（記号×）の表面組織を持つ鋳鉄では泡欠陥が多く、無黒鉛表層（記号●）あるいは微細黒鉛存在表層（記号▲）を持つ鋳鉄では泡欠陥が少なくなるものと考えられる。

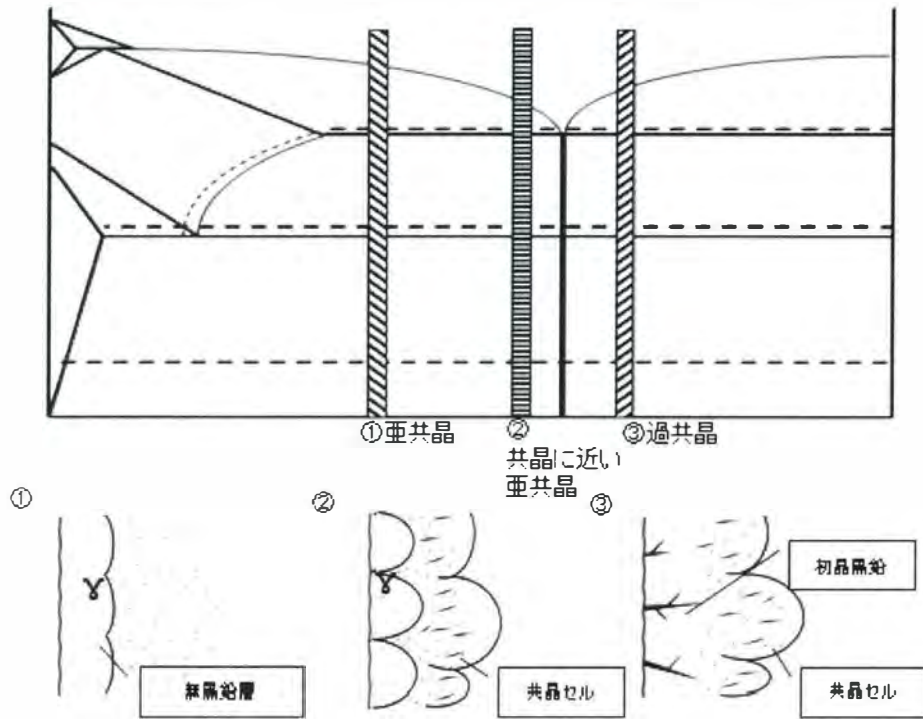


図 4-7 共晶度の違いによる表面組織形成模式図

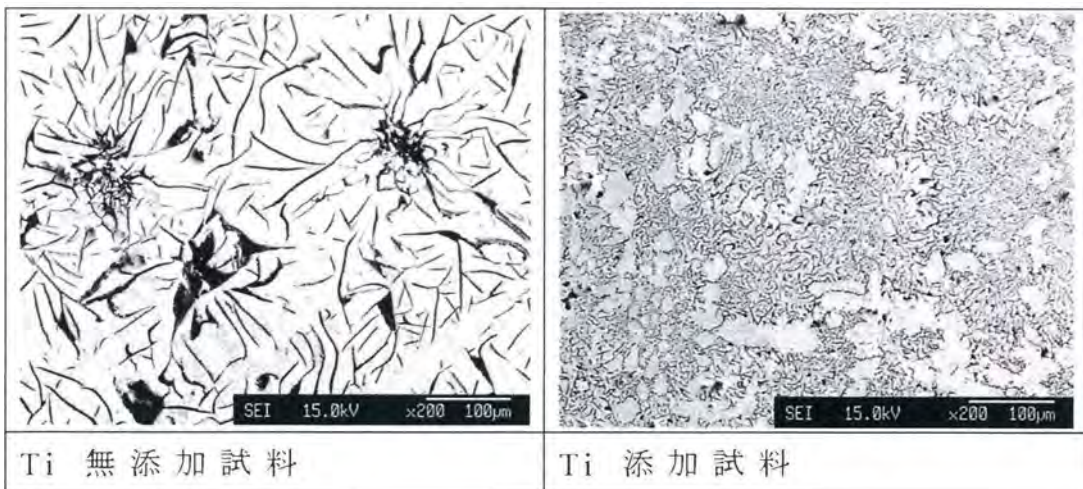


図 4-8 過共晶組成ので Ti 添加による黒鉛形状の変化

次に、C、Si組成及びTi添加効果について検討すると、(A) Ti 無添加 + Fe-Si 接種の健全な範囲は、 $2.6\% \leq C \leq 3.4\%$ 、 $2.6\% \leq Si\%$ 、(B) 0.3% Ti 添加 + 接種では、 $2.8\% \leq C \leq 3.85\%$ 、 $2.2\% \leq Si\%$ 、(C) 0.3% Ti 添加無接種では、 $2.6\% \leq C \leq 3.8\%$ 、 $1.6\% \leq Si\%$ となっている。Ti 添加により泡欠陥のほとんどないホーロー処理鑄鉄を得ることのできるC 及びSiの含有範囲が拡大している。また、それらの試料の表層組織は、無黒鉛層となっていることから、より低C であることは、亜共晶組成においては、鑄型との界面(表層)は初晶オーステナイトである。C が低いほどこの層がより内部までできることになる。

Ti 添加効果については、溶湯のC 溶解度に関して注目すると、黒鉛化阻害元素であるCr、Mn、Mo、V、Ti などを挙げるができる。この中で最も強いのがTi であることが分かっている³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾。同じ凝固速度で高C 含有量でも界面での凝固層により多くの初晶オーステナイトが初晶として形成されていると考えられる。

さらに、Ti 添加した溶湯は過冷却することが知られている。本研究でも亜共晶組成(C3.0%、Si2.0%)の鑄鉄溶湯 50g をシリコニット炉中の石英ルツボで溶解し、Ti を0~0.7%まで添加して20K/minの冷却速度で冷却曲線を測定した結果を図4-9に示すが、Ti 添加量を増加するほど冷却曲線は過冷を示し、Ti 添加量と過冷度との間には相関(図4-10)があることがわかる。

井川も電解鉄に電極黒鉛を加炭して溶製した亜共晶純Fe-C(3.2%)合金にTiを0~2.95%まで添加して冷却曲線を測定した結果、Ti添加量が少ない試料では、溶湯は1423K付近で再輝現象を示した後、凝固を完了するが、Ti0.3%添加試料から溶湯は過冷して凝固し、Ti添加量を増加するほど過冷の度合いが大きくなることを報告⁷⁾している。

中江⁸⁾は片状黒鉛鑄鉄で冷却速度が増大すると、過冷

度の増大で黒鉛形態は A 型から D 型へと遷移して D 型黒鉛組織が得られることを示している。本研究の場合でも、Ti 添加試料では溶湯の過冷度が大きくなり、無黒鉛表層と D 型黒鉛の生成が一層助長されたものと考えられる。

また、鑄鉄溶湯が過冷却すると、Fe-C 系平衡状態図は平衡位置から低温、高炭素組成側に移行する。このため溶湯が液相線に至って初晶オーステナイト(γ)の晶出量が増大し、このことにより無黒鉛層の生成が一層促進されるものと考えられる。

また、過共晶では初晶に黒鉛が晶出するが近藤⁹⁾¹⁰⁾によると通常の砂型鑄造と比較すると金型鑄造では溶湯の過冷却が大きく、鑄鉄を金型鑄造した場合、黒鉛は D 型黒鉛になり易いが実用的な組成である共晶、あるいは過共晶の組成であっても、黒鉛を含まない初晶オーステナイト・デントライトの晶出が観察され、金型に接する表面部では初晶デントライトが成長し、初晶黒鉛が炭素飽和度(S_c)約 1.05 以下では観測されず、初晶としてオーステナイト・デントライトだけとなると報告している。

共晶および過共晶組成鑄鉄がオーステナイト・デントライトを初晶出することについては Heine¹¹⁾¹²⁾および Lakeland¹³⁾によっても報告されている。Lakeland¹³⁾らはカップルド・ゾーン(Coupled Zone)の理論¹⁴⁾¹⁵⁾を Fe-C 共晶および Fe-C-Si 共晶合金に応用している。

溶湯の過冷度が大きければ、その結果、黒鉛よりも成長速度の大きいオーステナイトがデントライト状に晶出し、成長する。その間、融液組成はカップルド・ゾーンに押しやられ、高炭素側にずれるが、融液組成が飽和限界となるまでの範囲は、過冷却の増加によって広くなり、飽和限界はさらに高炭素側に移行する。したがって金型鑄造鑄鉄において初晶オーステナイト・デントライトは密に分散し、長く成長すると考えられ、本研究による Ti 添加による過共晶組成での過冷却によ

る初晶オーステナイトの生成も同様と考えられる。

以上のことから、本研究で示した従来の工芸品の C、Si 組成は、(A)の条件では泡評価で1～3と悪い範囲に存在している(図 2-6)が、(B)及び(C)の Ti 添加条件では、評価 4、5の良好なホーロー処理範囲に存在していることが分かる。また、FeSi 接種については、溶湯の黒鉛化を促進して過冷を抑制し、同じ炭素含有量においては初晶温度をさげることになり、初晶オーステナイト層の生成を抑制する。したがって、泡欠陥を促進するために、FeSi 接種はホーロー処理した铸铁材料の鑄造には適さないと考えられる。

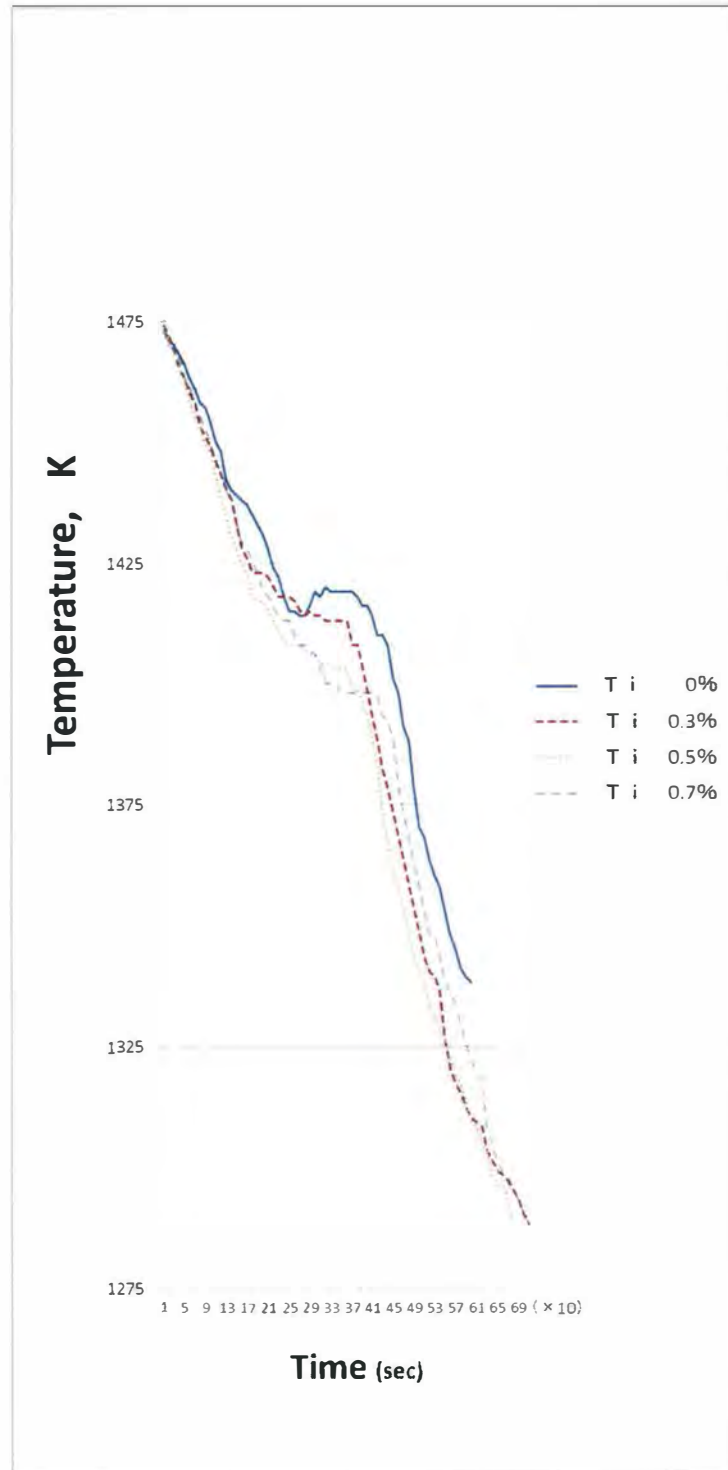


図 4-9 Ti 添加による冷却曲線の変化

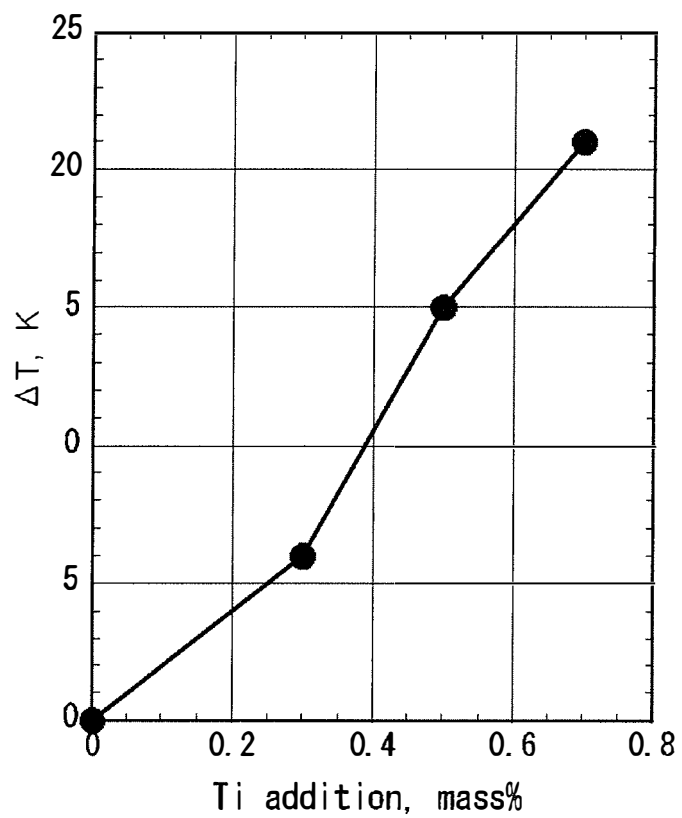


図 4-10 Ti 添加量による過冷度の変化

4.3.3 泡欠陥生成に及ぼすショットブラスト処理の影響

泡欠陥の発生が多く、表面組織中に黒鉛が開口している試験片 (C2.3%、Si4.0%) に 0 分、5 分、10 分、15 分、20 分、30 分、60 分、80 分と投射時間を変えてショットブラスト処理を行い、泡欠陥の発生状況を調べた結果を図 4-11 に示す。

ショットブラスト処理 0 分の試料に比べて処理時間を増加した試料では泡欠陥が少なくなっている。図 4.5 にショットブラスト投射 0 分と 80 分の試料の表面組織を示す。

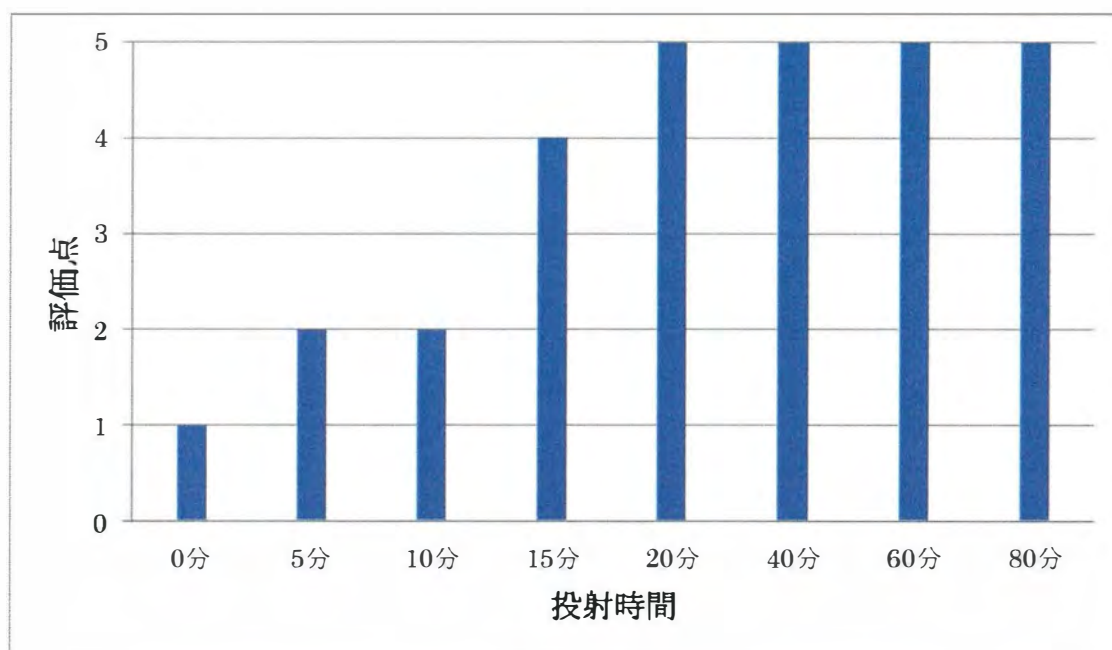
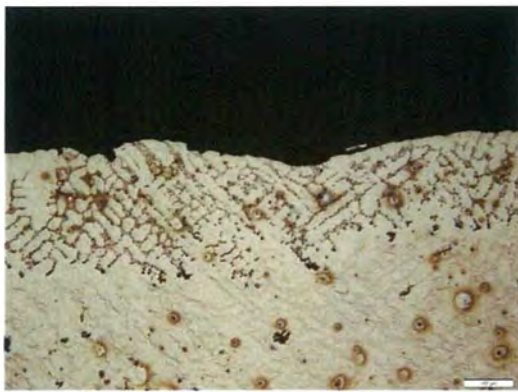


図 4-11 C2.3% Si4.0%の投射時間と評価点の推移

投射 0 分の試料では黒鉛が表面に開口しているが、投射 80 分の試料では最表面組織が塑性流動を受け、黒鉛の開口部分が押し潰されている様子が認められる。したがって、ホーロー処理前のショットブラスト処理は発泡の原因の一つである黒鉛開口部の閉塞に効果があるものと考えられる。ただし、

ホーロー用鉄器は肉厚 4 mm 程度の薄肉鋳鉄であるので、長時間のショットブラスト処理を行うとソリの発生や残留応力、割れ発生が問題となるので今後の課題である。

投射前



× 200



× 500

投射
80分



× 200



× 500

図 4-12 C2.3%、Si4.0%試験片のショット投射前後の組織

4.3.4 片状黒鉛鑄鉄への焼鈍による表面層への影響

図 4-13～図 4-15 に I 型の片状黒鉛鑄鉄 (A 型黒鉛組織、C 型黒鉛組織および D 型黒鉛組織)、合計 3 試料についてのホーロー処理前の焼鈍前後の顕微鏡組織を示す。なお、各試料について中心部組織と直接ホーロー処理が施される表面組織を示す。以下に各試料の焼鈍前後の中心部と表面部における黒鉛組織と基地組織の要点を記述し、表 4-3 と図 4-16 にこれらの結果をまとめて示した。なお焼鈍には表面の酸化被膜の生成を防ぐため切り粉による酸化防止を行い 100K/h で 1193K まで昇温し 5 時間保持してから炉内で徐冷を行った。

(I 型の片状黒鉛鑄鉄)

・A 型黒鉛組織 : (焼鈍前) ・ (図 4-13)

中心部組織 : 黒鉛組織は A + B 型、基地組織はパーライト (P)

表面組織 : 微細黒鉛が表面に開 ■ し、基地組織は P

・A 型黒鉛組織 : (焼鈍後) ・ (図 4-13)

中心部組織 : 黒鉛組織は A + B 型、基地組織はフェライト (F)

表面組織 : 微細黒鉛は消失、基地組織は F

・C 型黒鉛組織 : (焼鈍前) ・ (図 4-14)

中心部組織 : 黒鉛組織は A + C 型、基地組織は P + F

表面組織 : A 型黒鉛が表面に大きく開 ■ し、基地組織は P

・C 型黒鉛組織 : (焼鈍後) ・ (図 4-14)

中心部組織 : 黒鉛組織は A + C 型、基地組織は F

表面組織 : A 型黒鉛が表面に大きく開 ■ し、基地組織は F

・D型黒鉛組織:(焼鈍前)・(図 4-15)

中心部組織:黒鉛組織はD+A型、基地組織はF+P

表面組織:黒鉛の無い層(無黒鉛層)が生成、基地組織はP

・D型黒鉛組織:(焼鈍後)・(図 4-15)

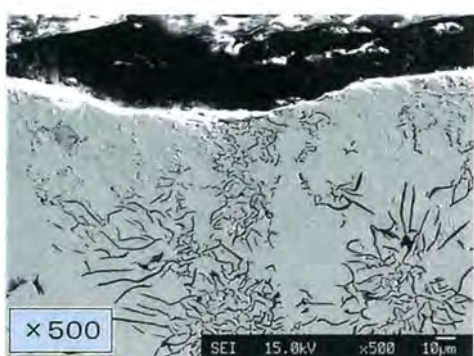
中心部組織:黒鉛組織はD+A型、基地組織はF

表面組織:黒鉛の無い層(無黒鉛層)が生成、基地組織はF

各試料の組織変化の結果をホーロー処理の泡欠陥との関係でまとめて以下に記述した。

片状黒鉛鑄鉄の場合はD型黒鉛組織で、表面組織に黒鉛が無く、いわゆる無黒鉛層が生成し、フェライト基地の試料が最も泡欠陥が少なくなっており、熱処理は表面層の黒鉛を脱炭させることにより泡欠陥に効果があることが分かった。

焼鈍前



焼鈍後

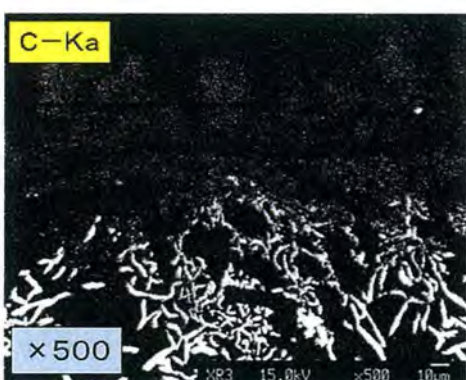
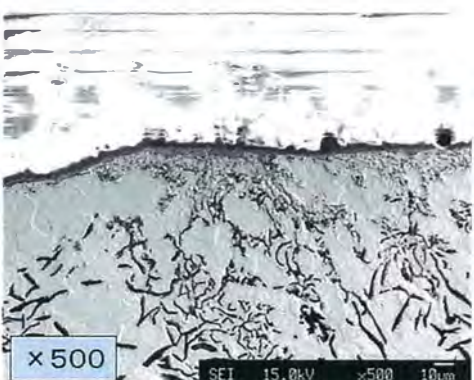
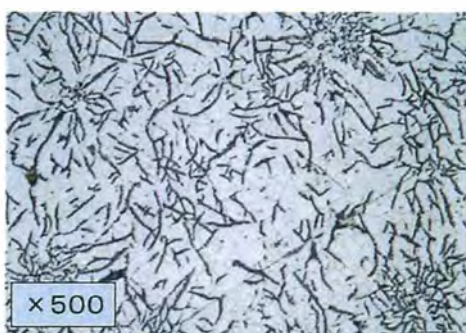
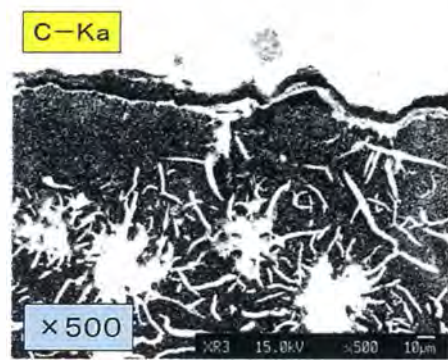
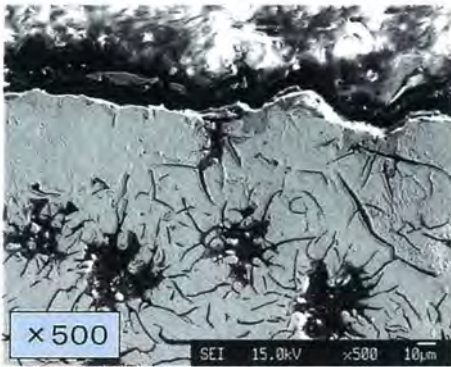
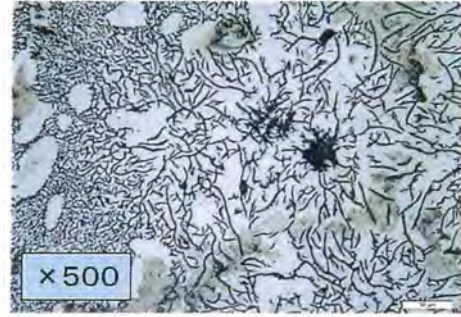


図 4-13 A 型黒鉛組織鑄鉄の焼鈍前後の組織

焼鈍前



焼鈍後

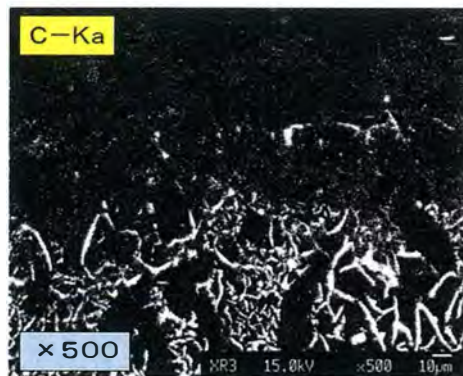
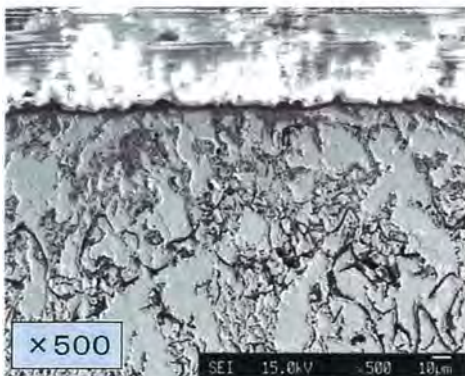
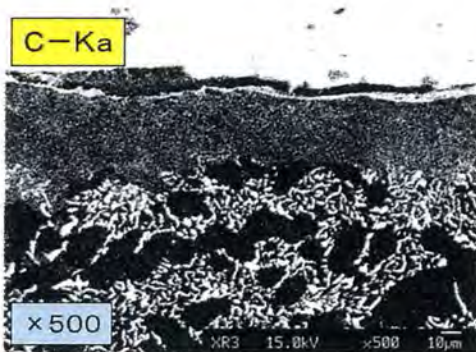
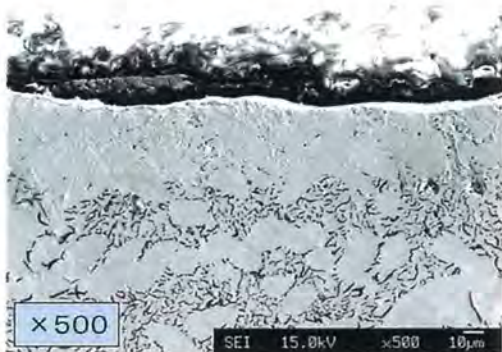
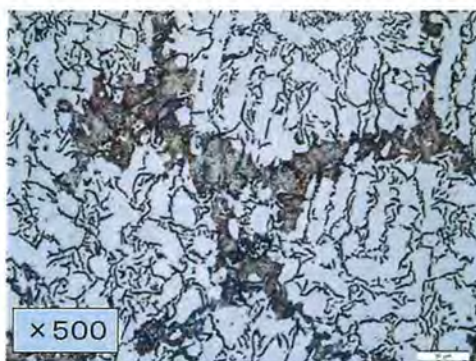
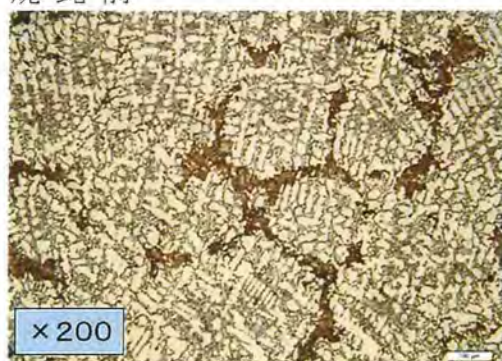


図 4-14 C 型黒鉛組織鑄鉄の焼鈍前後の組織

焼鈍前



焼鈍後

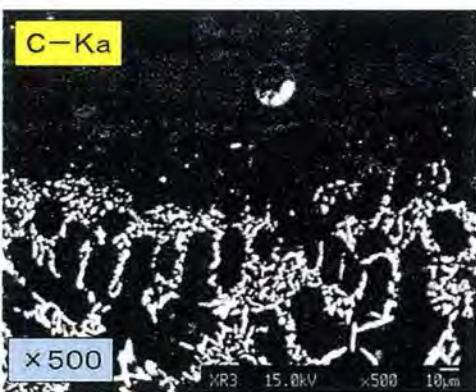
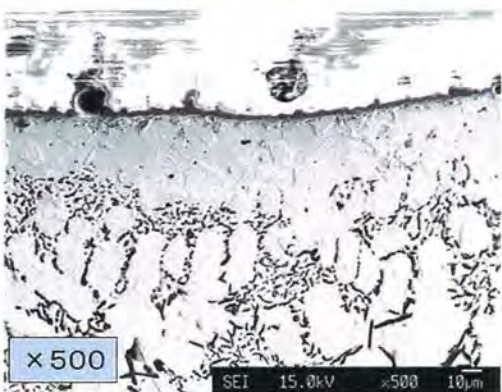
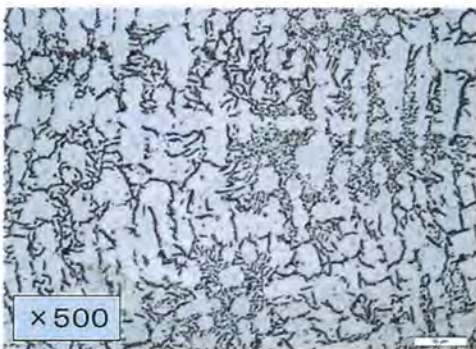
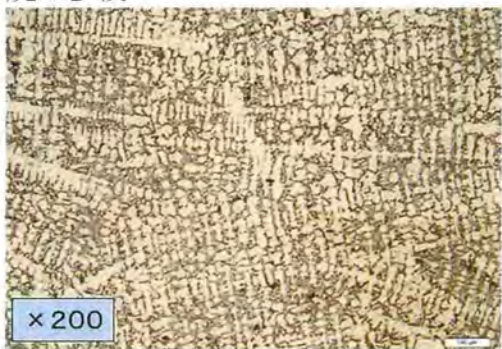


図 4-15 D型黒鉛組織鑄鉄の焼鈍前後の組織

表 4-3 各 鋳 鉄 の 中 心 部 と 表 面 部 の 黒 鉛 組 織 と 基 地 組 織
 および 焼 鈍 前 後 の 泡 欠 陥 評 価

試料		試料表面部				評価	
№	名称	黒鉛組織		基地組織		焼鈍	
	黒鉛および 基地組織	黒鉛の 有無	黒鉛 形態	焼鈍		前	後
				前	後		
1	片状黒鉛 A型	有	小片状	P	F	3	4
2	同上 C型	有	片状	P	F	3	2
3	同上 D型	無	—	P	F	4	5

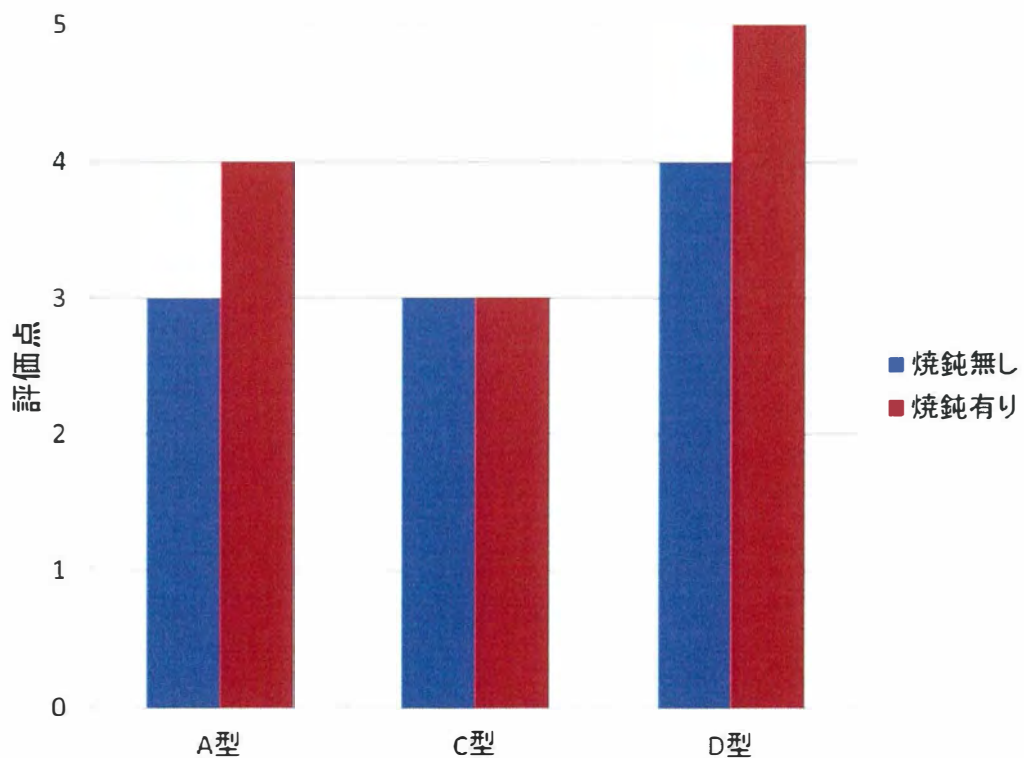


図 4-16 焼鈍前後のホーロー評価の変化

4.4 結 言

無黒鉛層の生成条件を調べるために亜共晶、共晶及び過共晶と炭素当量を変化させた片状黒鉛鑄鉄とこれに Ti を添加した片状黒鉛鑄鉄を溶製して生型に鑄造した鑄放し試料の表面組織を観察し、無黒鉛層の生成条件を調べ、以下の結果を得た。

1) 片状黒鉛鑄鉄では亜共晶、共晶及び過共晶と炭素当量を変化させるにつれて (A 型 + D 型) 黒鉛組織から (C 型 + A 型) 黒鉛組織へと移行し、過共晶組成の試料では試料表面に開口した初晶 C 型黒鉛が認められた。基地組織はパーライトから (パーライト + フェライト) へと移行した。

2) 亜共晶組成の試料では試料表面に無黒鉛層が生成するが、共晶及び過共晶組成の試料では無黒鉛層は認められなかった。

3) Ti 添加した片状黒鉛鑄鉄では亜共晶、共晶及び過共晶と炭素当量を変化させるにつれて (A 型 + D 型) 黒鉛組織から (D 型 + A 型) 黒鉛組織へと移行し、基地組織は (パーライト + フェライト) から (フェライト + パーライト) へと移行した。

4) Ti 添加した片状黒鉛鑄鉄では亜共晶、共晶及び過共晶のすべての試料で無黒鉛層の生成が認められた。

5) 片状黒鉛鑄鉄及び Ti 添加した片状黒鉛鑄鉄で無黒鉛層の生成した試料では泡欠陥が極めて少なくなった。

6) ショットブラストの効果としては最表面組織が塑性流動を受け、黒鉛の開口部分が押し潰されている様子が認められる。したがって、ホーロー処理前のショットブラスト処理は発泡の原因の一つである黒鉛開口部の閉塞に効果がある。

7) 熱処理は表面層の黒鉛を脱炭させることにより泡欠陥に効果がある。

参考文献

- 1) 接種効果延長化に関する研究報告:(財)総合鋳物センター(1978)
- 2) 大出卓:鋳物 54(1982)619
- 3) 鋳造工学便覧:(2002)223
- 4) 香川明男,岡本平:第104回全国講演大会 61
- 5) 香川明男,岡本平:鋳物 57(1985)113
- 6) 菅野利猛,葉椰ほか:鋳物 70(1998)465
- 7) 井川克也:東北大学学位論文(鋳鉄の凝固過程に関する研究)(1962)
- 8) 中江秀雄:鋳造工学 82(2010)507
- 9) 近藤靖彦、磯谷三男、上田倣完:45 鋳物 20
- 10) 近藤靖彦、安江和夫、磯谷三男:鋳物(1973)、6、517
- 11) Heine,Olen:Cast metal research journal,4(1968).1.28
- 12) Heine,Loper:AFS Transactions,77(1969)
- 13) Lakeland,Hozan:“The Solidification of Metals”(The Iron and Steel Institute,London),(1976),213
- 14) K.D.Lakeland、L,M.Horgan:The Solidification of Metals,I,S,I.,110(1967),213
- 15) B.Lux,w.Kurz:A.F.S.Cast metals Res.J.,(1972),8,49

第 5 章 泡欠陥対策を施したホーロー処理南部鉄器の実用化

5.1 緒言

第 2 章、第 3 章では実験結果から、ホーロー処理を施した鑄鉄では、鑄鉄の中心部組織より表面組織が重要で、表面に黒鉛の存在しない、いわゆる無黒鉛層が生成した鑄鉄ほど泡欠陥が少ないことが明らかとなった。また第 4 章では片状黒鉛鑄鉄の泡欠陥への対策として、Ti を添加することにより表面組織に晶出する黒鉛の抑制と熱処理による表面層の脱炭の効果、またショットブラストの表面に開口した黒鉛を塑性流動により閉塞することにより泡欠陥の対策とした。

本章ではこれらの対策を活用した試作品を作製し、片状黒鉛鑄鉄では生型造型により両手鍋鑄型に注湯を行い、球状黒鉛鑄鉄ではシェル型によりフライパン鑄型に注湯を行った。

5.2 実験方法

5.2.1 片状黒鉛鑄鉄、生型での実用化実験

片状黒鉛鑄鉄、生型での試作は高周波誘導炉 (3kHz、12kW) により、1 回の溶解量を 6 kg とし、高純度銑鉄 (4.38% C, 2.05% Si)、Fe-75.5%Si、電解鉄、加炭材を溶解材料とし、生型での片状黒鉛鑄鉄では目標化学組成を工業鉄器に用いられている高 C、低 Si 組成の鑄鉄として C3.7%、Si2.3% とした。予備実験として鑄鉄に Ti を 0.1~0.5% 添加し、接種を行わない試料について泡欠陥の発生状態を調べた結果を表 5-1~2、図 5-1 に示す。

Ti を添加しない試料の表面黒鉛組織は形態④で、泡欠陥の評価は 2 であるが、接種を行わず、Ti 添加量を増加するにしたがって表面黒鉛組織は形態②となり、泡欠陥も少なくなっており、Ti の含入量が 0.3% 程度から効果があることがわ

かった。

したがって、現在ホーロー用工芸鉄器に用いられている組成の鑄鉄に対して Ti の添加は泡欠陥の減少に有効に働くものと考えられる。片状黒鉛鑄鉄、生型での試作は C3.7%、Si2.3%、Ti 添加量 0.3%、接種無しで行うこととした。

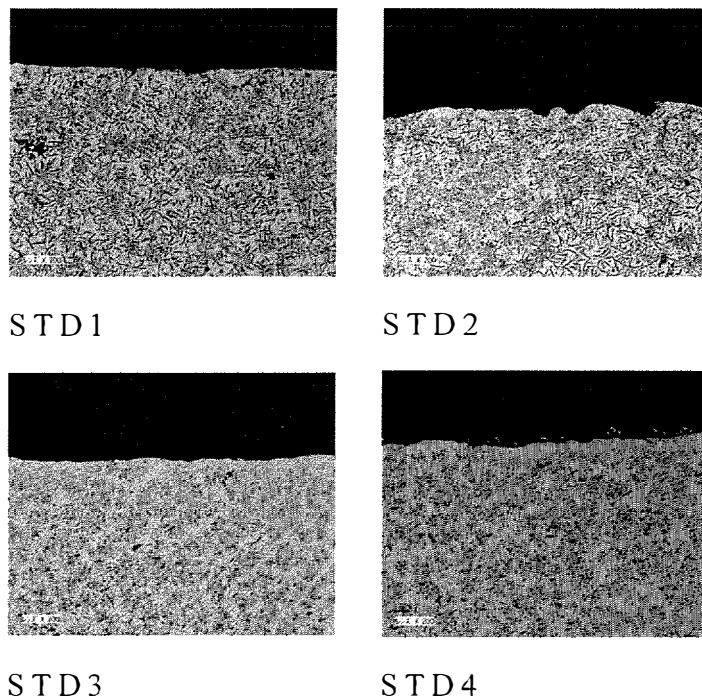


図 5-1 各試料の光学顕微鏡写真

表 5-1 工芸鉄器組成鑄鉄の Ti 添加による黒鉛組織と泡欠陥の変化

№	化学組成 (%)				接種	表面		中心部	評価点
	測定値					組織		組織	
	C	Si	CE	Ti		有 無	黒鉛 形態	黒鉛組 織	
STD1	3.62	2.28	4.38	0.04	有	有	④	A+B	2
STD2	3.69	2.35	4.47	0.13	無	有	③	A+D	3
STD3	3.74	2.23	4.48	0.29	無	無	②	D+A	5
STD4	3.78	2.21	4.52	0.49	無	無	②	D+A	5

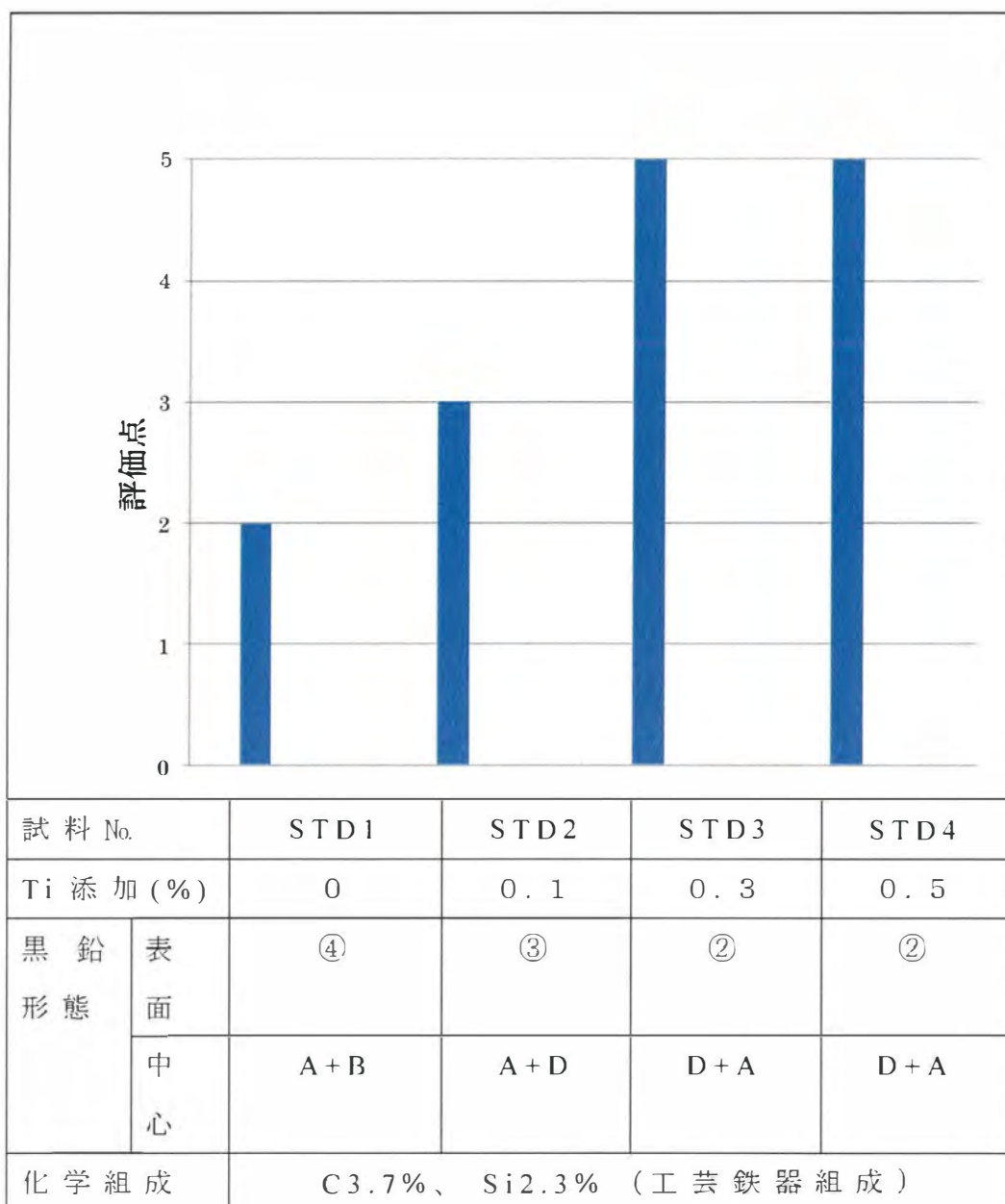
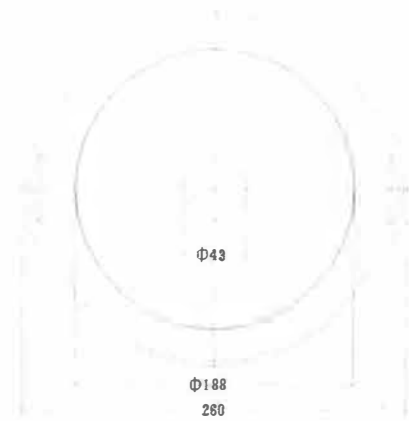


図 5-2 工業鉄器組成鑄鉄の Ti 添加量による泡欠陥の変化

生型造型に使用したプレート型を図 5-2 に示す。一般的に鍋では煮込みなどに使用するため熱保持の観点から肉厚 4 mmとした。造型は F-1 造型機により枠寸法 350×350 のものを使用し、上下枠の高さは各 100 mm のもので造型した。尚、プレート型の見切り面は鍋底部が高いので 20 mm 下型にオフセットしている。



両手鍋図面



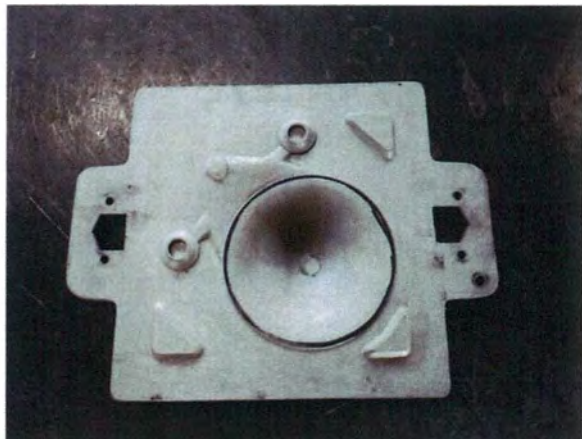
鍋本体プレート型（上型）



鍋本体プレート型（下型）



蓋プレート型（上型）



蓋プレート型（下型）

図 5-2 試作用両手深鍋用図面及びプレート型

図 5-3 に試作品の組織写真を、表 5-2 に分析値を示す。

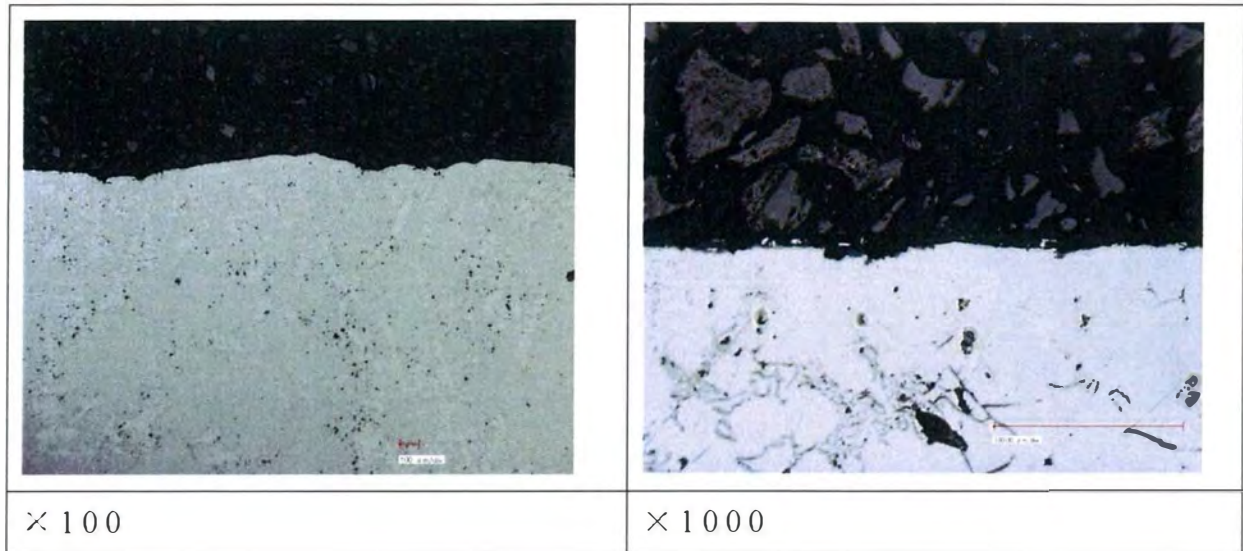


図 5-3 鑄造後の組織写真

表 5-2 試作品の化学組成分析値 (mass%)

項目	C	Si	Mn	P	S	Ti
	3.67	2.22	0.146	0.065	0.006	0.31

5.2.2 球状黒鉛鑄鉄、シェル型での実用化実験

球状黒鉛鑄鉄、シェル型での試作としてフライパン鍋の試作を行った。フライパンでは調理の際に振るうことが多いため薄肉軽量であることを目的に肉厚は可能な限り薄肉を目標に肉厚試験を行った。

フライパンでは取り扱いの観点から極力薄肉軽量であることが求められるので1、2、3、4、5mmのシェル型試験鑄型(図5-3)での組織観察を行い、適正肉厚を検証してから試作を行った。またシェル型では塗型をすることもあるので、塗型剤の効果についても同様に行った。肉厚を1、2、3、4、5mmと段階的に変化させたシェル型に各種塗型材を塗布し、同一の球状黒鉛鑄鉄溶湯を注湯し、表面層の黒鉛の球状化及びホーローの焼成結果について検証した。塗型剤については塗

型無、黒鉛系、ジルコン系、アルミナ系、ベンガラ系を使用し
て行った。

高周波電気炉(3kHz、12kW)により、1回の溶解量を7kg
とし、表5-3に示す供試材を使用し高純度銑鉄を主成分と
し球状化率80%以上を目標とし球状黒鉛鑄鉄を溶製した。
最高溶解温度は1753Kとし、サンドイッチ法により球状化処
理を施し接種温度1723KでFe-Si(71.24%Si)0.3%接種し
た後、図5-4に示す試験片用シェル型に注湯温度1683~
1693Kで注湯した。シェル型及び生型用のホーロー試験片
と発光分光分析及びCS分析用の試料を採取した。

表 5-3 供試材の化学組成 (mass%)

項目	品名	C	Si	Mn	P	S	Mg	Fe
主原料	銑鉄	4.380	2.050	0.230	0.070	0.070		
溶湯 処理剤	接種剤		71.24					Bal
	球状化剤	1.25	44.74				4.59	Bal
成分 調整	加炭剤	90.0						
	Fe-Si	0.10	75.40					Bal
主原料	電解鉄							100

図5-5に試作品製作用に作製した薄肉フライパン用シェ
ル型を示す。

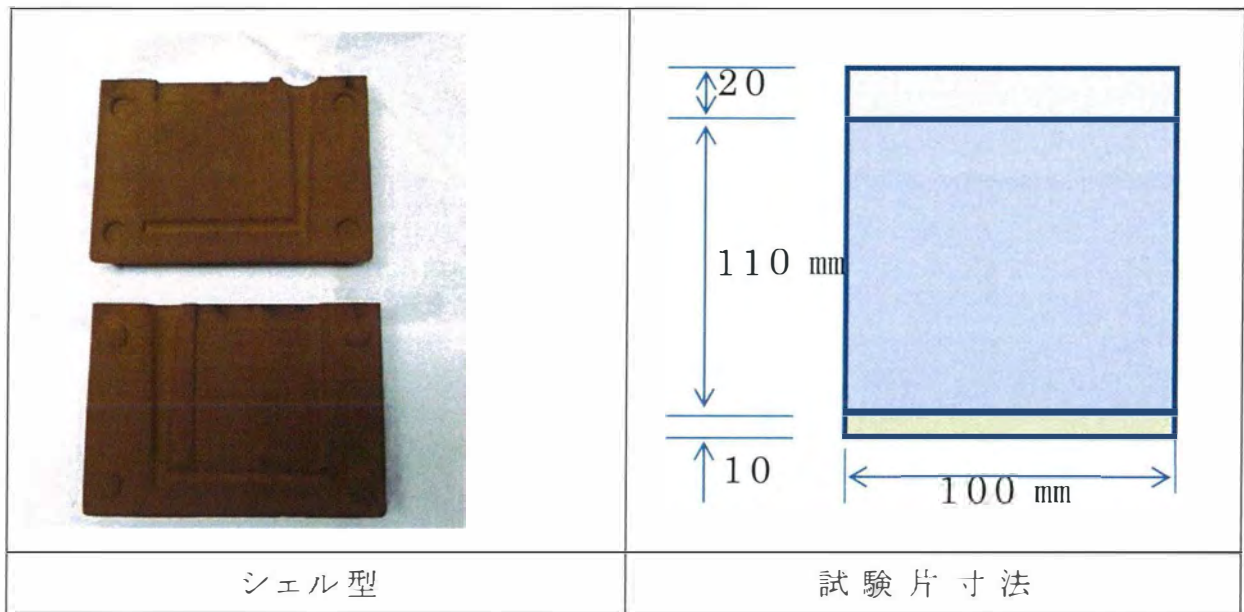


図 5-4 試験片用シェル型 (試料肉厚 1、2、3、4、5 mm)

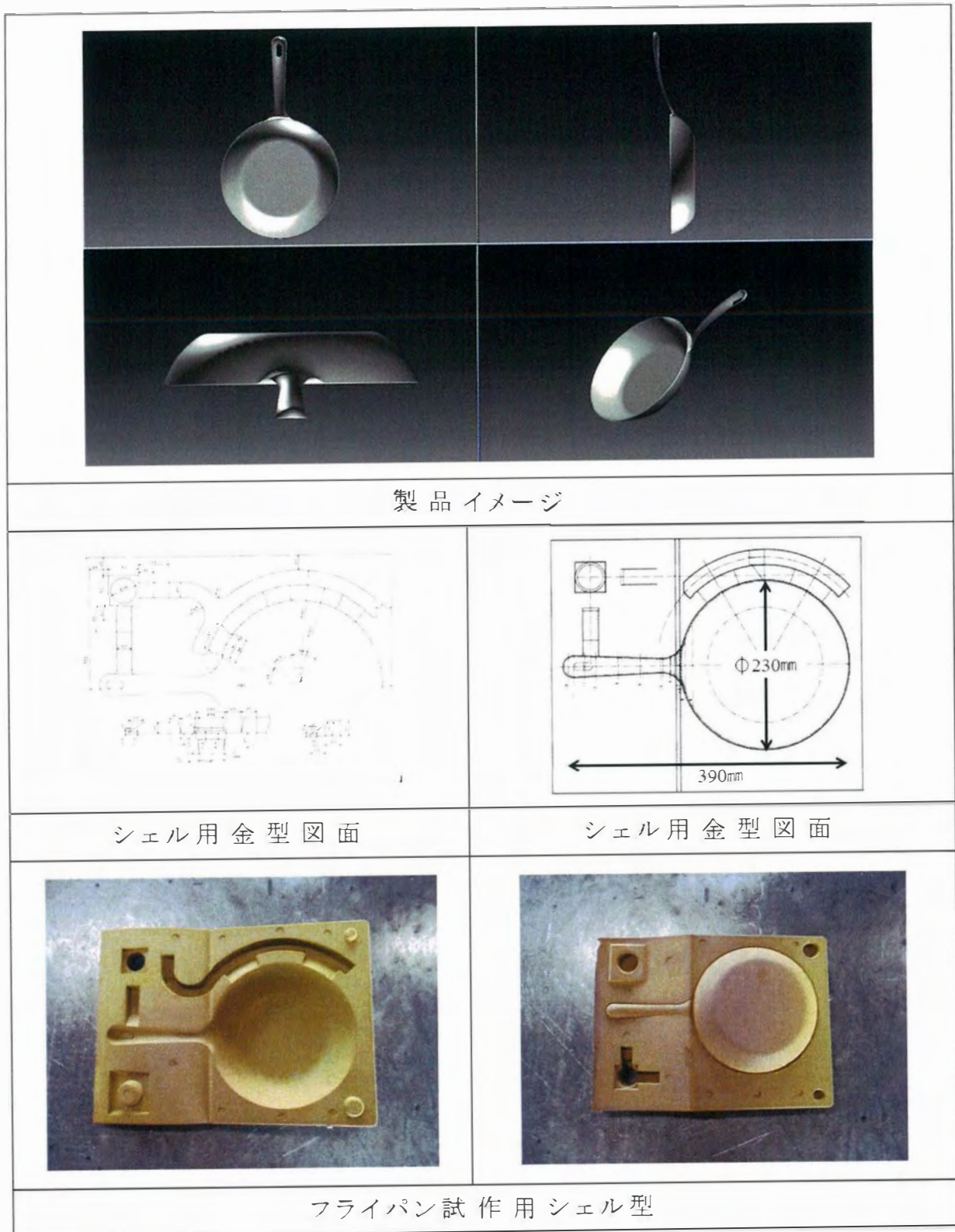


図 5-5 球状黒鉛鑄鉄薄肉フライパン用シェル型及び図面

5.3 実験結果と考察

5.3.1 球状黒鉛鑄鉄の材質

球状黒鉛鑄鉄の球状化率 80%以上を目標に溶製した同一取鍋から各鑄型に注湯を行う。表 5-4、表 5-5 に使用した鑄鉄の化学組成と機械的性質を示す。

表 5-4 試作品用球状黒鉛鑄鉄の化学組成の分析値 (mass%)

項目	C	Si	Mn	P	S	Ti	Cr	Cu	Mg
	3.70	2.70	0.20	0.03	0.009	0.01	0.25	0.25	0.03

表 5-5 球状黒鉛鑄鉄の機械特性

球状化率	83.3%
引張強さ	452MPa
伸び	24.2%
ブリネル硬さ	146HB

5.3.2 球状黒鉛鑄鉄試作品の組織

図 5-6 に塗型をしない試料の組織を示す。肉厚が大きくなると黒鉛が少しずつ大きくなり、基地組織もパーライトからフェライトに推移している。図 5-7 に黒鉛系の塗型剤をした試料の組織を示す。肉厚になるとフェライトが表面域に達している。基地組織もパーライトからフェライトに推移している。図 5-8 にジルコン系の塗型剤の試料の組織を示す。表面部は肉厚になるほど異常黒鉛が晶出している。基地組織はフェライトからパーライトに推移している。

図 5-9 にアルミナ系の塗型剤の組織を示す。肉厚の表面層では異常黒鉛が晶出している。基地組織はパーライトからフェライトへ推移している。図 5-10 にベンガラ系の塗型剤の試料を示す。表面部は肉厚になるほどフェライトが表面に晶出している。基地組織がパーライトからフェライトに推移してい

る。

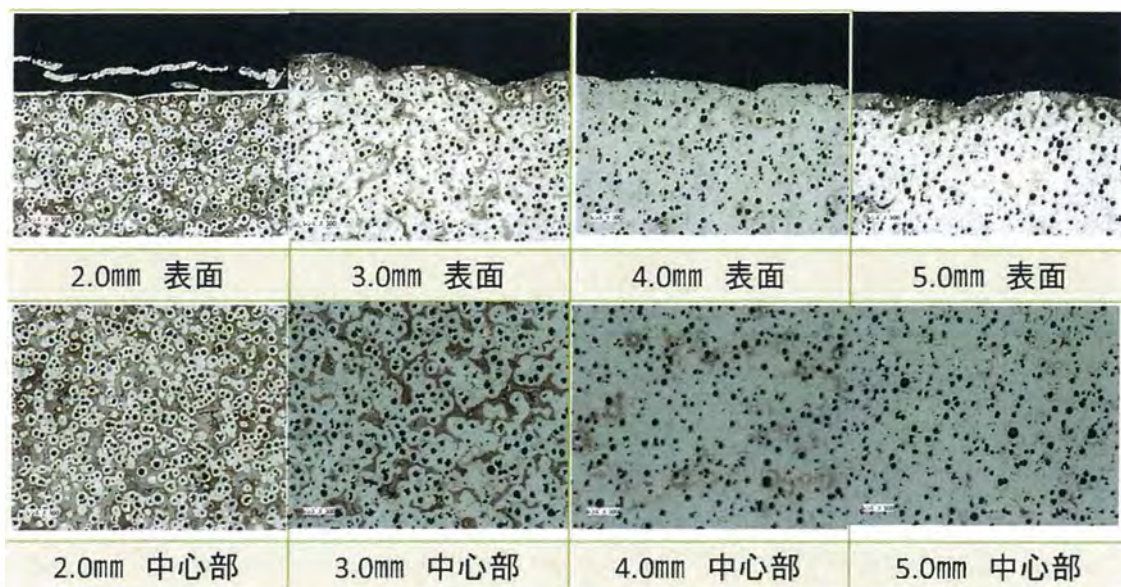


図 5-6 肉厚別塗型無試料の表面と中心部の組織

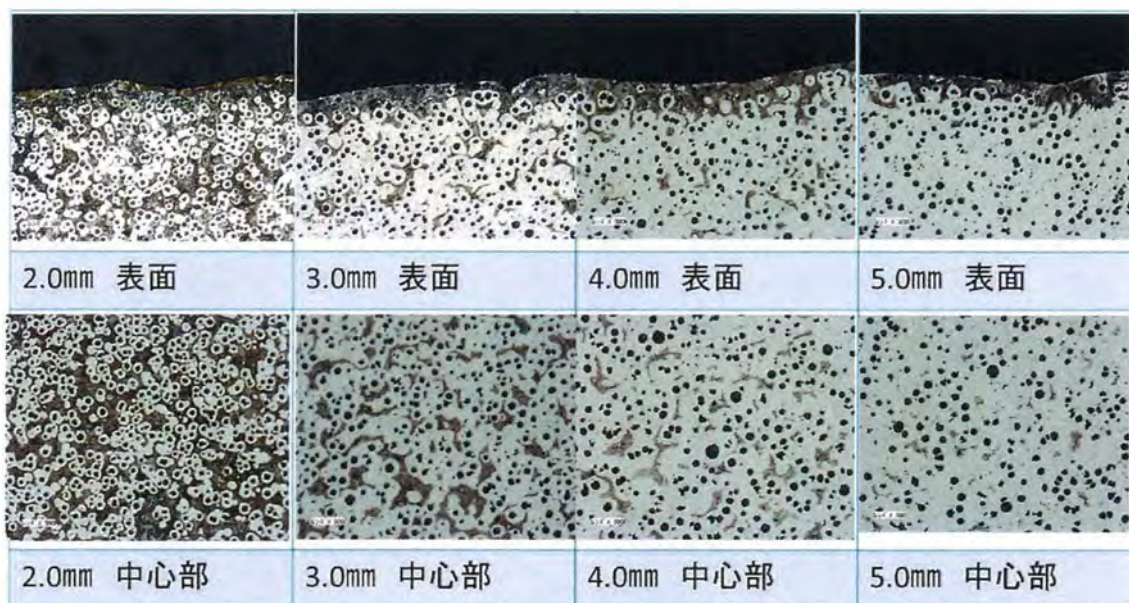


図 5-7 肉厚別黒鉛系塗型剤試料の表面と中心部の組織

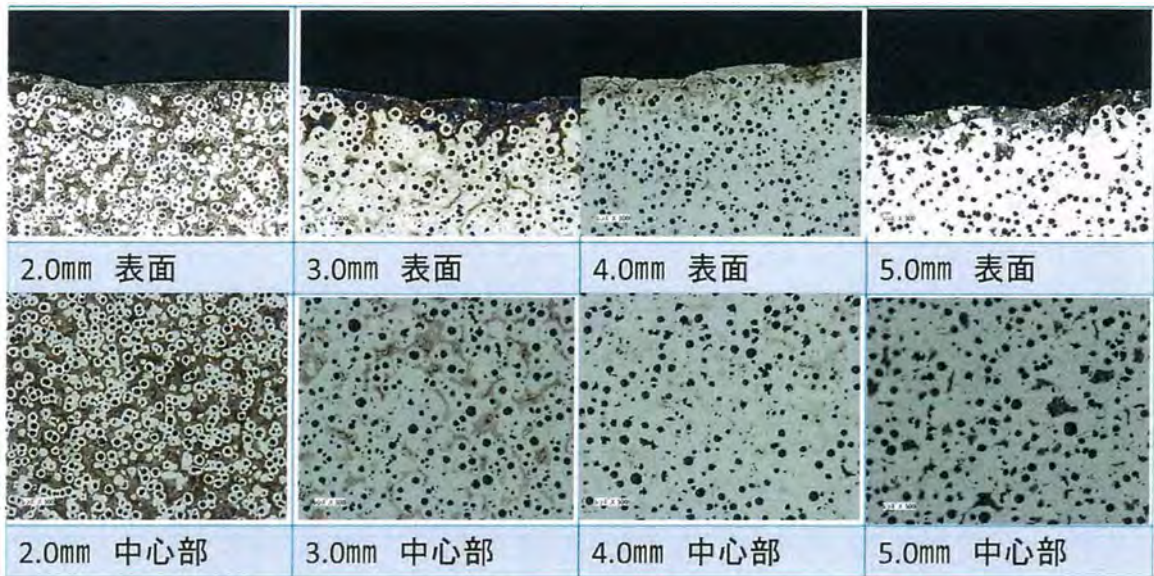


図 5-8 肉厚別ジルコン系塗型剤試料の表面と中心部の組織

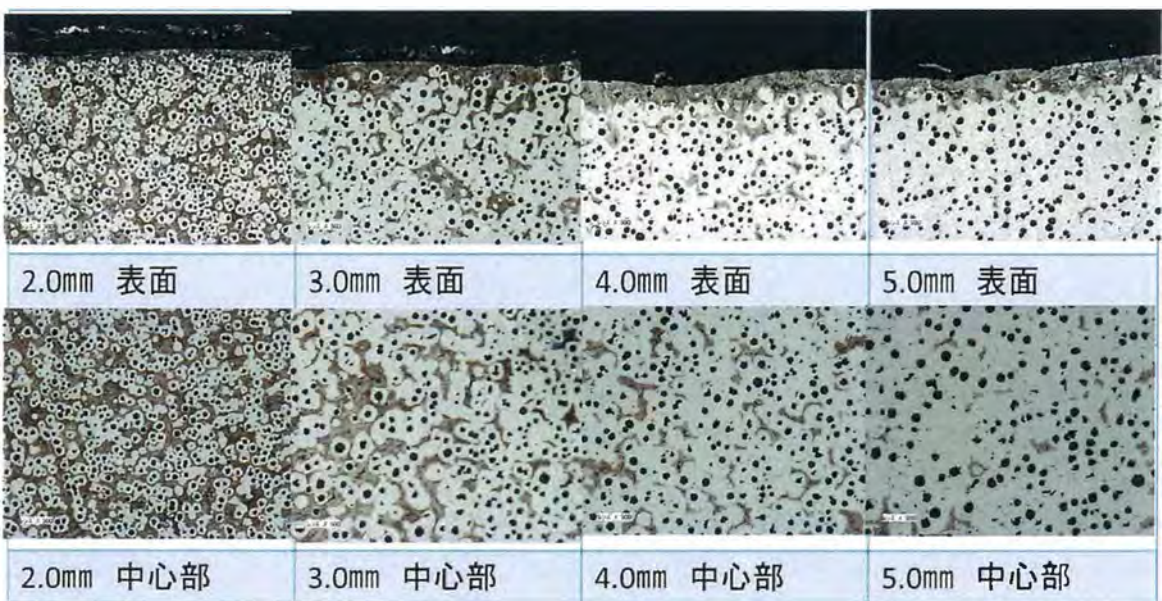


図 5-9 肉厚別アルミナ系塗型剤試料の表面と中心部の組織

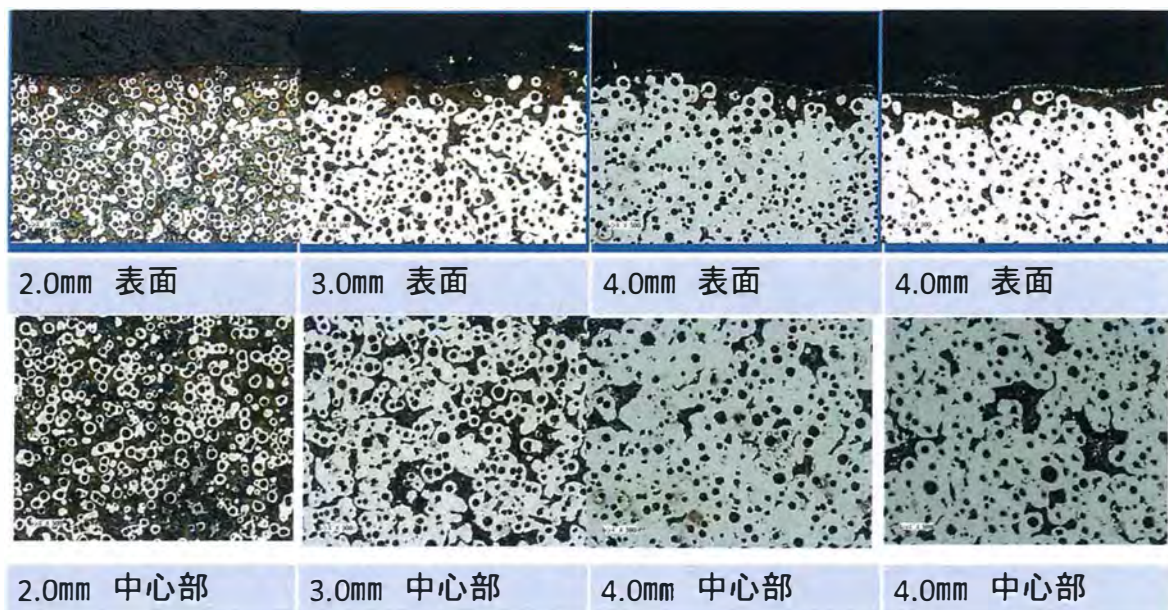


図 5-10 肉厚別 ベンガラ系 塗型剤 試料の表面と中心部の組織

また各試料に熱処理をしてホーロー処理を施した泡欠陥の評価を表 5-6 に示す。

表 5-6 各種塗型剤及び肉厚と焼鈍前と焼鈍後のホーロー評価

塗型 \ 肉厚	焼鈍	1 mm	2 mm	3 mm	4 mm	5 mm
塗型無し	前	注湯不可	4	3	3	3
	後		5	5	4	4
黒鉛系	前	注湯不可	4	3	2	1
	後		5	4	3	3
ジルコン系	前	注湯不可	3	4	1	1
	後		4	4	4	4
アルミナ系	前	注湯不可	3	3	1	1
	後		4	4	3	4
ベンガラ系	前	注湯不可	3	2	2	3
	後		3	4	4	4

焼鈍：昇温 920℃ 5h、保持 920℃ 5h（上：焼鈍前、下：焼鈍後）

1 mm では注湯が困難で健全な鑄込みが出来なかった。2 mm 以上では試験片の採取が可能でホーロー処理も可能であった。また肉厚が薄い試験片の方が厚いものよりホーロー評価は良かった。焼鈍を行った場合、処理前より処理後でのホーロー評価は良くなった。塗型無し、黒鉛系、ベンガラ系では表面層でも黒鉛が球状に見られた。

ジルコン系、アルミナ系では異常黒鉛が見られた。以上のことから試作品肉厚は 2 mm とし塗型剤は使用しないこととした。

第 3 章で示したように球状黒鉛鑄鉄では生型及びシェル型鑄込み試料とも無黒鉛層が生成しており、無黒鉛層厚さは亜共晶成分から共晶、過共晶成分に移行するにつれて小さくなり、基地組織もパーライトからフェライトへと移行していた。第 3 章で行った化学組成の変化による表面組織の変化と、今回、実験で行った肉厚の変化による表面層の変化は過冷度の変化による表面組織の凝固作用が同様に働いたものと考えられる。

図 5-11 に試作品の組織写真を、表 5-7 に分析値を示す。

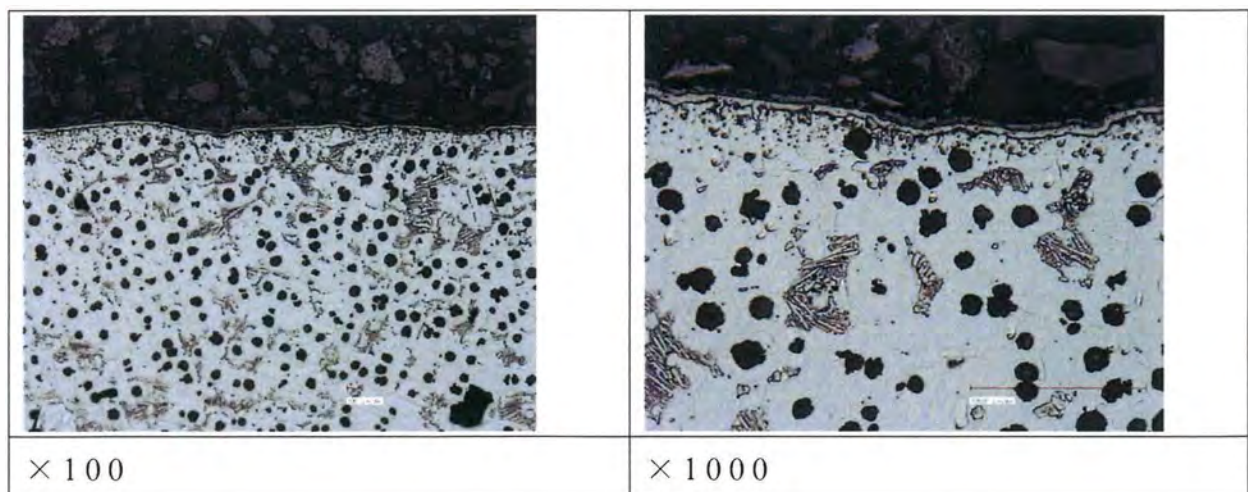


図 5-11 鑄造後の組織写真(球状化率 85%)

表 5-7 試作品の化学組成分析値 (mass%)

項目	C	Si	Mn	P	S	Mg
	3.59	2.50	0.242	0.018	0.006	0.037

5.3 本研究成果による試作品

図 5-12～14 に今回実験での成果によるホーロー処理を施した試作品を示す。



図 5-12 試作品（両手鍋：片状黒鉛鋳鉄、フライパン：球状黒鉛鋳鉄）



図 5-13 試作品 片状黒鉛鋳鉄（生型：C3.67%、Si2.22%）



図 5-14 試作品 球状黒鉛鑄鉄 (シェル型 : C3.59%、Si2.50%)

5.4 結言

ホーロー処理した南部鉄器の試作として、片状黒鉛鑄鉄では生型造型による両手鍋鑄物、球状黒鉛鑄鉄ではシェル型によるフライパンを製作した結果、以下の結論を得た。

1) 片状黒鉛鑄鉄での試作において、南部鉄器に用いられている過共晶組成 (C3.7%、Si2.3%) に Ti の添加率を変化させて鑄込み試験を行った結果、Ti 添加量は 0.3% 以上で泡欠陥のない鑄物ができた。

2) 球状黒鉛鑄鉄での試作においては、焼鈍を行い表面に無黒鉛層が生成したもので、泡欠陥のない鑄物ができた。

第 6 章 総括

本論文では岩手県の代表的な伝統的工芸品である南部鉄器の新しい商品構成となるホーロー鉄器の開発を目標とした。鑄鉄ホーローでは素地に鑄鉄を使用した際に発生する泡欠陥という特有の不良があり、その抑制を検討するため鑄鉄の表面組織がどのように影響するかを検討した。

以下に各章の総括を示す。

第 1 章は序論で、鑄鉄及び各基地組織の特徴、ホーロー釉薬の性質、鑄鉄とホーロー釉薬の密着の関係と従来の研究について述べ、これらを考慮し研究の目的を述べた。

第 2 章では亜共晶、共晶及び過共晶と炭素当量を変化させた片状黒鉛鑄鉄を溶製して生型に鑄造した鑄放し試料の組織と泡欠陥の発生を観察した結果、低 C、高 S_i の亜共晶域で泡欠陥の発生が低くなる傾向がわかった。泡欠陥の発生が増える高 C、低 S_i の化学組成では初晶黒鉛が表面に現れてきており泡欠陥との関係があるものとわかった。同程度の C E 値であっても高 C 低 S_i と低 C 高 S_i では泡欠陥の評価は変わるものであった。表面組織と中心部組織では黒鉛形状及び基地組織に違いがあることがわかった。

第 3 章では亜共晶、共晶及び過共晶と炭素当量を変化させた球状黒鉛鑄鉄を溶製して生型及びシェル型に鑄造した鑄放し試料及び焼鈍試料の組織を観察し、泡欠陥との関係及び表面組織における無黒鉛層の生成を調べた。生型及びシェル型鑄込み試料とも無黒鉛層が生成しており、各試料の無黒鉛層厚さは亜共晶成分から共晶、

過共晶成分に移行するにつれて小さくなった。生型試料の無黒鉛層中には異常黒鉛が生成したが、シェル型試料では異常黒鉛の生成が認められなかった。亜共晶試料はチル組織にもかかわらず泡欠陥は少なかった。泡欠陥はシェル型試料に比べて生型試料が多く、亜共晶成分の試料に比べて共晶、過共晶成分の試料で多くなった。

第4章では無黒鉛層の生成条件を調べるために亜共晶、共晶及び過共晶と炭素当量を変化させた片状黒鉛鑄鉄とこれにTiを添加した片状黒鉛鑄鉄を溶製して生型に鑄造した鑄放し試料の表面組織を観察し、無黒鉛層の生成条件を調べた。片状黒鉛鑄鉄では亜共晶、共晶及び過共晶と炭素当量を変化させるにつれて(A型+D型)黒鉛組織から(C型+A型)黒鉛組織へと移行し、過共晶組成の試料では試料表面に開口した初晶C型黒鉛が認められた。基地組織はパーライトから(パーライト+フェライト)へと移行した。亜共晶組成の試料では試料表面に無黒鉛層が生成するが、共晶及び過共晶組成の試料では無黒鉛層は認められなかった。Ti添加した片状黒鉛鑄鉄では亜共晶、共晶及び過共晶と炭素当量を変化させるにつれて(A型+D型)黒鉛組織から(D型+A型)黒鉛組織へと移行し、基地組織は(パーライト+フェライト)から(フェライト+パーライト)へと移行した。Ti添加した片状黒鉛鑄鉄では亜共晶、共晶及び過共晶のすべての試料で無黒鉛層の生成が認められた。片状黒鉛鑄鉄及びTi添加した片状黒鉛鑄鉄で無黒鉛層の生成した試料では泡欠陥が極めて少なくなった。ショットブラストの効果として最表面組織が塑性流動を受け、黒鉛の開口部分が押し潰されている様子が認められ黒鉛開口部の閉塞に効果があるものとわかった。熱処理は表面層の黒鉛

を脱炭させることにより泡欠陥の抑制に効果があることがわかった。

第5章では本研究で得られた知見を元に実用化試験を行った。片状黒鉛鑄鉄での試作においては生型を使用し南部鉄器に用いられている過共晶組成（C3.7%、Si2.3%）にTiの添加率を変化させて鑄込み試験を行った結果、Ti添加量は0.3%以上が適切であるとわかった。球状黒鉛鑄鉄での試作においてはシェル型を使用し球状化率80%以上で試験片の肉厚を1～5mmと変化させて鑄込み試験を行い、肉厚が薄くなるほど無黒鉛層の厚さが増加し不良率も下がることがわかった。

第7章は総括であり、本研究の成果を要約して示した。ホーロー鑄鉄を製作する際、鑄鉄に含有する黒鉛が鑄肌表面に現れると泡欠陥の原因となり、表面組織の制御が必要である。その抑制には片状黒鉛の場合、Tiを0.3%以上添加して過冷却することにより表面に無黒鉛層を晶出させることで効果があった。球状黒鉛鑄鉄では亜共晶組成で薄肉になるほど無黒鉛層の生成が促進されることがわかった。ショットブラスト処理では表面に開口している黒鉛が閉塞され泡欠陥の抑制に効果があることが分かった。熱処理では表面層の脱炭により泡欠陥の抑制に効果があることがわかった。片状黒鉛鑄鉄及び球状黒鉛鑄鉄でホーロー鉄器の開発が可能となって、南部鉄器の商品構成に幅が広がることによって多様化するユーザー意識に対応できるようになった。地域の産業振興に寄与できるものとなった。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、終始懇切なるご指導とご教授を賜りました岩手大学理工学部教授 平塚貞人博士に謹んで感謝の意を表します。

本論文に対し、有益なご指導とご助言を賜りました岩手大学客員教授 堀江皓博士、岩手大学理工学部准教授 晴山巧博士、岩手大学特任教授小綿利憲博士、岩手大学名誉教授 中村満博士、岩手大学理工学部准教授 水本将之博士、同教授 山口勉功博士、並びに入学当初より様々なご協力、ご助言頂いた奥州市鋳物技術交流センター 米倉勇雄副所長、元岩手大学工学部附属鋳造技術研究センター 阿部峻技術補佐員に深くお礼申し上げます。

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奥州市小沢昌記市長、奥州市鋳物技術交流センターの皆様、いわて鋳造研究会アドバイザーの皆様、同会員の皆様には深くお礼申し上げます。

本論文取り纏めのため、実験、解析において有限会社及春鋳造所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。学位取得後、これに満足せず、岩手県の工業技術の発展に貢献すべく、これまで以上に自己研鑽に励む所存です。

この他、紙面には書き尽くせない多くの方々のご指導とご鞭撻により本研究が遂行できましたことにお礼申し上げます。

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。