

高耐熱特性を有するフェライト系鋳鉄の研究

2019年3月

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

那須 秀策

# 目次

## 第1章 序論

1.1 研究の背景	- 1 -
1.2 現状の問題点と課題	- 4 -
1.3 研究の目的・方針	- 4 -
参考文献	- 7 -

## 第2章 従来の研究

2.1 鑄鉄の歴史, 定義, 分類, 用途	- 8 -
2.2 排気系部品用材料に求められる特性の整理と近年の鑄鉄材料開発の動向	- 10 -
2.2.1 使用環境	- 10 -
2.2.2 要求特性	- 11 -
2.3 排気系部品用材料に関する従来の研究	- 13 -
2.3.1 変態点に関して	- 13 -
2.3.2 酸化性に関して	- 13 -
2.3.3 高温強度, 耐熱疲労性に関して	- 14 -
2.3.4 熱膨張に関して	- 15 -
2.4 本研究の課題とアプローチ方法	- 16 -
参考文献	- 17 -

## 第3章 鑄鉄の高温特性に及ぼす黒鉛形態の影響

3.1 緒言	- 19 -
3.2 実験方法	- 19 -
3.2.1 試料作製	- 20 -
3.2.2 金属組織	- 21 -
3.2.3 室温での引張試験, 硬さ試験	- 21 -
3.2.4 フェライト/オーステナイト( $\alpha/\gamma$ )変態点測定	- 21 -
3.2.5 高温引張試験	- 22 -
3.2.6 高温圧縮試験	- 23 -
3.2.7 酸化試験	- 23 -
3.2.8 線膨張係数測定	- 24 -
3.2.9 熱疲労試験	- 24 -
3.3 実験結果及び考察	- 25 -
3.3.1 各種素材の冷却曲線	- 25 -
3.3.2 金属組織	- 26 -
3.3.3 室温での引張試験, 硬さ試験	- 27 -
3.3.4 フェライト/オーステナイト( $\alpha/\gamma$ )変態点測定	- 29 -
3.3.5 高温引張試験	- 29 -
3.3.6 高温圧縮試験	- 29 -
3.3.7 酸化試験	- 31 -
3.3.8 線膨張係数	- 33 -
3.3.9 熱疲労試験	- 34 -
3.4 高温特性の関連性について	- 35 -
3.4.1 熱疲労試験での破壊過程	- 35 -
3.4.2 高温強度の影響	- 37 -
3.4.3 冷却時の伸びの影響	- 37 -
3.4.4 酸化性の影響	- 38 -
3.5 結言	- 40 -
参考文献	- 41 -

## 第4章 球状黒鉛鑄鉄の高温特性に及ぼす含有元素の影響

4.1 緒言	- 42 -
4.2 実験方法	- 42 -
4.2.1 試料作製	- 43 -
4.2.2 金属組織	- 44 -
4.2.3 フェライト/オーステナイト( $\alpha/\gamma$ )変態点測定	- 45 -
4.2.4 引張試験, 硬さ試験	- 46 -
4.2.5 高温圧縮試験	- 46 -
4.2.6 酸化減量試験	- 47 -
4.2.7 線膨張係数測定	- 47 -
4.2.8 熱疲労試験	- 47 -
4.3 実験結果及び考察(Si量による影響)	- 48 -
4.3.1 金属組織	- 48 -
4.3.2 $\alpha/\gamma$ 変態点測定	- 50 -
4.3.3 引張試験, 硬さ試験	- 50 -
4.3.4 高温圧縮試験	- 55 -
4.3.5 酸化減量試験	- 56 -
4.3.6 線膨張係数測定	- 58 -
4.3.7 熱疲労試験	- 58 -
4.3.8 小括(高温特性に及ぼすSiの影響)	- 62 -
4.4 実験結果及び考察(Cr量の影響)	- 62 -
4.4.1 金属組織	- 62 -
4.4.2 $\alpha/\gamma$ 変態点測定	- 65 -
4.4.3 引張試験, 硬さ試験	- 66 -
4.4.4 高温圧縮試験	- 69 -
4.4.5 酸化減量試験	- 69 -
4.4.6 線膨張係数	- 70 -
4.4.7 熱疲労試験	- 70 -
4.4.8 小括(高温特性に及ぼすCrの影響)	- 72 -
4.5 実験結果及び考察(Mo量の影響)	- 72 -
4.5.1 金属組織	- 72 -
4.5.2 $\alpha/\gamma$ 変態点測定	- 75 -
4.5.3 引張試験, 硬さ試験	- 75 -
4.5.4 高温圧縮試験	- 78 -
4.5.5 酸化減量試験	- 79 -
4.5.6 線膨張係数	- 81 -
4.5.7 熱疲労試験	- 81 -
4.5.8 小括(高温特性に及ぼすMoの影響)	- 84 -
4.6 実験結果及び考察(V量の影響)	- 85 -
4.6.1 金属組織	- 85 -
4.6.2 $\alpha/\gamma$ 変態点測定	- 88 -
4.6.3 引張試験, 硬さ試験	- 89 -
4.6.4 高温圧縮試験	- 92 -
4.6.5 酸化減量試験	- 92 -
4.6.6 線膨張係数	- 93 -
4.6.7 熱疲労試験	- 93 -
4.6.8 小括(高温特性に及ぼすVの影響)	- 97 -
4.7 実験及び考察(P量の影響)	- 98 -
4.7.1 金属組織	- 98 -
4.7.2 $\alpha/\gamma$ 変態点測定	- 100 -
4.7.3 引張試験, 硬さ試験	- 101 -
4.7.4 高温圧縮試験	- 104 -
4.7.5 酸化減量試験	- 104 -
4.7.6 線膨張係数	- 105 -
4.7.7 熱疲労試験	- 105 -
4.7.8 小括(高温特性に及ぼすPの影響)	- 106 -

4.8 高温特性に影響を及ぼす因子の検討	- 107 -
4.8.1 熱疲労試験中の破壊過程	- 107 -
4.8.2 変態点の影響	- 107 -
4.8.3 高温強度の影響	- 108 -
4.8.4 酸化性の影響	- 109 -
4.8.5 冷却時の伸びの影響	- 110 -
4.9 結言	- 111 -
参考文献	- 112 -

## 第5章 鋳鉄の高温特性に及ぼす含有元素複合の影響

5.1 緒言	- 113 -
5.2 実験方法	- 113 -
5.2.1 試料作製	- 114 -
5.2.2 金属組織	- 115 -
5.2.3 $\alpha/\gamma$ 変態点測定	- 115 -
5.2.4 引張試験, 硬さ試験	- 116 -
5.2.5 酸化減量試験	- 116 -
5.2.6 線膨張係数測定	- 116 -
5.2.7 熱疲労試験	- 117 -
5.3 試験結果及び考察	- 117 -
5.3.1 金属組織	- 117 -
5.3.2 $\alpha/\gamma$ 変態点測定	- 118 -
5.3.3 引張試験, 硬さ試験	- 119 -
5.3.4 酸化減量試験	- 121 -
5.3.5 線膨張係数	- 121 -
5.3.6 熱疲労試験	- 121 -
5.3.7 高温特性のバランス	- 122 -
5.4 製品形状での耐久性評価	- 122 -
5.4.1 試料作製	- 122 -
5.4.2 耐久試験条件	- 123 -
5.5 製品形状での耐久性評価結果	- 123 -
5.6 結論	- 124 -

## 第6章 高温特性改善材の鋳造性, 被削性

6.1 緒言	- 125 -
6.2 試験方法	- 126 -
6.2.1 試料作製	- 126 -
6.2.2 鋳造性評価試験	- 126 -
6.2.3 被削性評価試験	- 127 -
6.2.3.1 切削条件	- 127 -
6.2.3.2 チップの摩耗量測定	- 128 -
6.2.3.3 表面粗さ測定	- 128 -
6.2.3.4 ブリネル硬さ試験	- 129 -
6.3 試験結果及び考察	- 129 -
6.3.1 鋳造性	- 129 -
6.3.2 被削性	- 130 -
6.3.2.1 切削チップ摩耗量	- 130 -
6.3.2.2 表面粗さ	- 132 -
6.3.2.3 ブリネル硬さ	- 132 -
6.3.2.4 被削性に影響する要因	- 133 -
6.4 結言	- 134 -

第7章 鋳鉄の疲労強度に及ぼす鋳肌性状の影響	
7.1 緒言	- 135 -
7.2 実験方法	- 136 -
7.2.1 平面曲げ疲労試験の概要	- 136 -
7.2.2 試料作製	- 136 -
7.2.3 試験片加工	- 137 -
7.2.4 ショットブラスト	- 137 -
7.2.5 熱処理	- 138 -
7.2.6 残留応力測定	- 138 -
7.2.7 基地硬さ測定	- 138 -
7.2.8 表面粗さ測定	- 138 -
7.2.9 金属組織観察	- 138 -
7.2.10 引張試験	- 139 -
7.2.11 平面曲げ疲労試験	- 139 -
7.3 実験結果及び考察	- 139 -
7.3.1 片状黒鉛鋳鉄の疲労強度に及ぼす共晶セル径及び表面粗さの影響	- 139 -
7.3.1.1 表面粗さ	- 139 -
7.3.1.2 金属組織	- 140 -
7.3.1.3 引張強さ	- 142 -
7.3.1.4 平面曲げ疲労強度	- 142 -
7.3.1.5 考察	- 142 -
7.3.1.6 小括	- 143 -
7.3.2 片状黒鉛鋳鉄の疲労強度に及ぼすショットブラスト及び熱履歴の影響	- 143 -
7.3.2.1 表面粗さ	- 143 -
7.3.2.2 金属組織	- 143 -
7.3.2.3 基地硬さ	- 144 -
7.3.2.4 引張強さ	- 145 -
7.3.2.5 平面曲げ疲労強度	- 146 -
7.3.2.6 考察	- 146 -
7.3.2.7 小括	- 146 -
7.3.3 球状黒鉛鋳鉄の疲労強度に及ぼす黒鉛粒径及び表面粗さの影響	- 146 -
7.3.3.1 表面粗さ	- 147 -
7.3.3.2 金属組織	- 147 -
7.3.3.3 引張強さ	- 148 -
7.3.3.4 平面曲げ疲労強度	- 149 -
7.3.3.5 考察	- 149 -
7.3.3.6 小括	- 150 -
7.3.4 球状黒鉛鋳鉄の疲労強度に及ぼすショットブラスト及び熱履歴の影響	- 150 -
7.3.4.1 表面粗さ	- 150 -
7.3.4.2 金属組織	- 151 -
7.3.4.3 引張強さ	- 151 -
7.3.4.4 表層の応力	- 151 -
7.3.4.5 基地硬さ	- 153 -
7.3.4.6 平面曲げ疲労強度	- 154 -
7.3.4.7 考察	- 154 -
7.3.4.8 小括	- 154 -
7.4 結言	- 156 -
参考文献	- 156 -
第8章 総括	- 157 -
謝辞	- 160 -

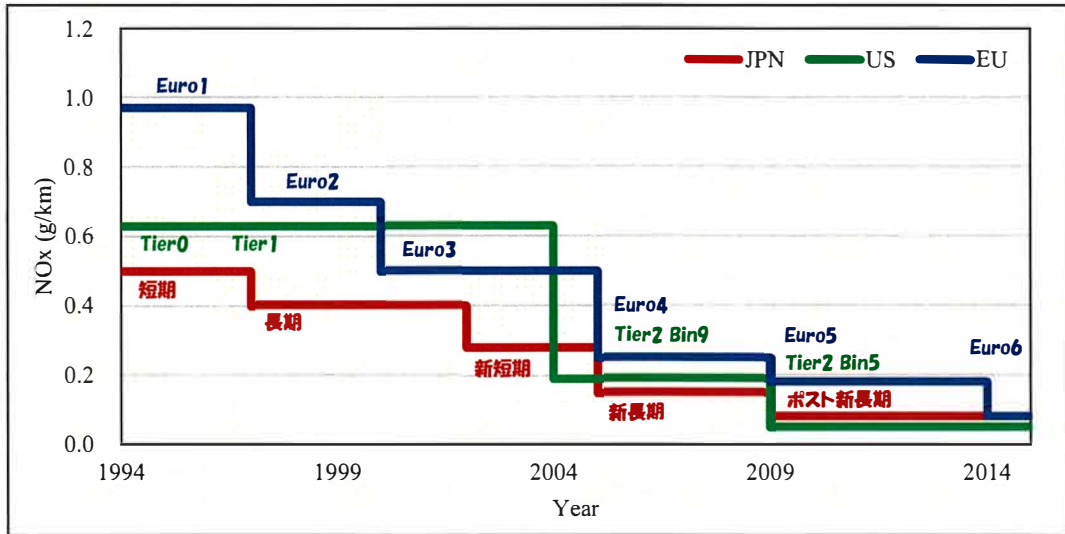
## 第1章 序論

### 1.1 研究の背景

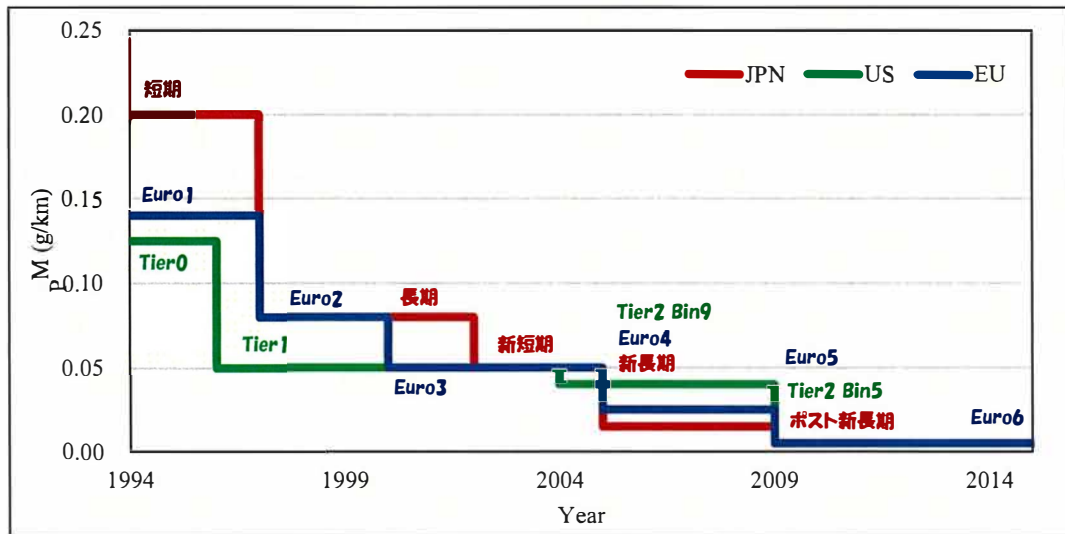
1980年代より地球規模の環境問題がクローズアップされている。世界の人口は2030年までに86億人、2050年には98億人に達すると予測され<sup>1)</sup>、エネルギー需要の増加、温暖化ガスの増加、オゾン層や森林の破壊、水資源の危機などへの対応が急がれている。また、2035年のエネルギー需要は効率化や代替エネルギーを活用したとしても更に約35%増加するとの試算もあり<sup>2)</sup>、CO<sub>2</sub>や排出ガスの総量も増加していくため、環境問題とエネルギー危機の解決に向けた対策をとる必要がある。

世界の自動車業界もそれらの大問題を解決すべく40年以上前から大幅な効率向上や排出ガス削減を実現してきた。排出ガス削減のための自動車燃費規制は、1970年代のオイルショック期に端を発する。米国では1975年にエネルギー政策・保存法(Energy Policy and Conservation Act)の下で乗用車と小型トラック(SUV、ピックアップトラックなど)に対して1985年を最終目標年度として企業別の平均燃費の改善目標が設定された<sup>3)</sup>。日本では1966年より自動車の排気ガス排出規制が開始され、段階的に規制が強化されてきた。1979年に「エネルギーの使用合理化に関する法律」(いわゆる省エネ法)に基づいてガソリン乗用車の燃費基準が策定された。1999年には改正省エネ法の下で、乗用車と小型貨物車にいわゆるトップランナー基準が導入され、その時の最高の性能を持つ車両をベンチマークとする燃費向上目標が設定・更新されて現在に至っている。最近では、ガソリン車については、平成12年、13年、14年規制(新短期規制)としてCO、HC、NO<sub>x</sub>の排出基準の強化、車載式故障診断(OBD)システムの装備義務付け等を実施している。ディーゼル車についても、平成14年、15年、16年規制(新短期規制)として、NO<sub>x</sub>(窒素酸化物)、PM(微粒子状物質)等の規制強化等を実施した。平成17年にはガソリン車、ディーゼル車とも排出ガス試験法を見直し、平成17年規制(新長期規制)を実施し、平成20年には平成21年規制(ポスト新長期規制)を実施した。また、平成27年には、ディーゼル重量車及び二輪車の排出基準の強化を実施し、自動車の排出ガスのさらなる低減を図っている<sup>4)</sup>。

この間の1997年には新たな流れが加わる。気候変動枠組条約に関する京都議定書が採択され、各国が温暖化ガスの排出削減目標を設定した。これを受けて、欧州では1998年にEUとACEA(欧州自動車工業会)の間で、自動車からのCO<sub>2</sub>排出量に関する自主規制の合意が行われ、2008年までに欧州で販売される乗用車からの平均CO<sub>2</sub>排出量を140g/kmにまで削減する目標が設定された<sup>3)</sup>。ところが実際には、2008年の平均CO<sub>2</sub>排出量が153.7g/kmと目標に達してはいない。これを受けて同年からEU委員会では2015年までに会社別の平均を130g/km(ガソリン燃費換算17.8km/L、42.0mpg(マイル/ガロン))以下とする規制導入を行った。Fig. 1-1は排出ガス規制の中でNO<sub>x</sub>、PMの排出量を年代及び規制ごとの数値を記載したものであり、年々規制が厳しくなっている事を示している。



(a)NOx



(b)PM

Fig.1-1 Trends in emissions regulations in each region<sup>5)</sup>.

自動車メーカー各社は、排出ガス規制に適合させるとともに、エンジンの信頼性、耐久性、燃費などの実用性を高いレベルで満足させることを目標に技術開発を進めている。対応策として、既存の排出ガス低減装置の改善や新しい装置の追加装着とともに、燃料噴射系、エンジン燃焼室、排気系、それらを統括する電子制御システム系などエンジン全体の技術改善で排出ガスの低減を実現している。古い規制に対応しているエンジンのNOxとPMを低減するためには、車種によっても対応は異なるが基本的にはすべての技術を追加採用することが必要となっている。Table1-1に現在の規制対応として採用されている主な技術を示す。

Table1-1 Main technologies adopted in current regulatory compliance<sup>6)</sup>.

採用技術	NOx 低減	PM 低減
EGR 及び装置の装着に伴う、吸気・排気系の変更	○	○
高圧噴射(コモンレール、高圧噴射ポンプ、可変噴射ポンプ及び装置搭載に伴うシリンダーブロック、シリンダーヘッド、フライホイールハウジング、歯車機構の強化などの変更)	○	○
多弁化(2弁→4弁)、OHVをOHC化(シリンダーブロック、シリンダーヘッド、駆動ギアの配置変更、フライホイールハウジングなどの変更)	○	○
電子制御化(ECU、センサ、アクチュエーター、ハーネス)	○	○
排気量アップ(シリンダーブロック、シリンダーヘッド、ライナー、ピストン、ピストンリングなどの変更)		○
新型燃焼室(シリンダーヘッド、ピストンなど)	○	○
酸化触媒		○

前述のように排出ガス規制に対応する手段は自動車メーカーを筆頭に浄化システムや燃料などで対策を図っているが、規制引き上げにより排気系部品はより過酷な環境での使用になってくる。直近で施行予定の排気ガス規制として、欧州の Euro6 (Character-D)では 2020 年より排出ガス測定方法が変わり、エンジン始動直後の比較的低温で排出される排気ガスも測定に含まれる事で有害物質が多く計測される。排気ガスが低温の場合には触媒機能が最大限に発揮されないため、早期に触媒を活性化させる必要があり、排気流路に熱を奪われないような断熱・保温対策を取る方策もある。その場合、排気系部品自体の温度は高温化するため、材料自体の特性改善も必要になってくるだろう。また、燃焼効率向上や高出力化に対する研究開発は引き続き行われるため、排気系部品はこれまで以上の温度に晒される事も考えられる。

世界的な傾向から見ると、軽油を燃料とするディーゼルエンジンに代わり、液化天然ガス(Liquefied natural gas :LNG)や圧縮天然ガス(Compressed natural gas :CNG)の普及が進んでいる。EU では、天然ガス自動車普及のために 4 兆円規模の投資を決め、その中のブルーコリドーというプロジェクトでは、域内幹線道路において、CNG スタンドは 150km ごと、LNG スタンドは 400km ごとに設置を義務付け、2017 年にほぼ目標を達成している。これにより北欧地域から、スペイン、ポルトガルまで天然ガス車での走行が可能になっている。日本では、天然ガス車に対する注目はまだ高くないが、大型トラック・バスなどディーゼルエンジンの市場に、さらなる環境性能の法規制や社会的ニーズが高まれば、大型車両、長距離輸送の分野でも代替燃料や代替エンジンを考える必要が出



てくると考えられる。EV や燃料電池の活用も期待されているが、航続距離とインフラ整備の問題が立ちはだかり、どちらも重い荷物を遠くまで陸送するというニーズには不十分であり、今のところ現実的ではない。

天然ガスの主成分はメタン( $\text{CH}_4$ )であり、黒煙が発生しないというのも特徴であるが、人体に有害な物質の PM や  $\text{NO}_x$  も大幅に低減され、環境性能が高いのがメリットである<sup>7,8)</sup>。また、大規模災害の際など、価格変動に影響を及ぼす出来事に対して、CNG 燃料は比較的緩やかな変動で急な価格高騰などのリスクがディーゼルやガソリンと比べると少ないのも特徴の一つである。一方、材料側への負荷を考えた場合、ディーゼルから天然ガスエンジンへの切り替えによって排気ガス温度は 1173K 程度までの上昇が見込まれる。

以上のように、エンジンは使用する燃料の種類でいくつかに分類できるが、ディーゼルの使用においても、天然ガスへの切り替えを行ったとしても排気ガス温度は上昇する傾向にある。そのため、排気系部品にかかる負荷は、今後より過酷な状況になる事が予測され、それらに対応するための高温特性を向上させた材料が要求されてくる。

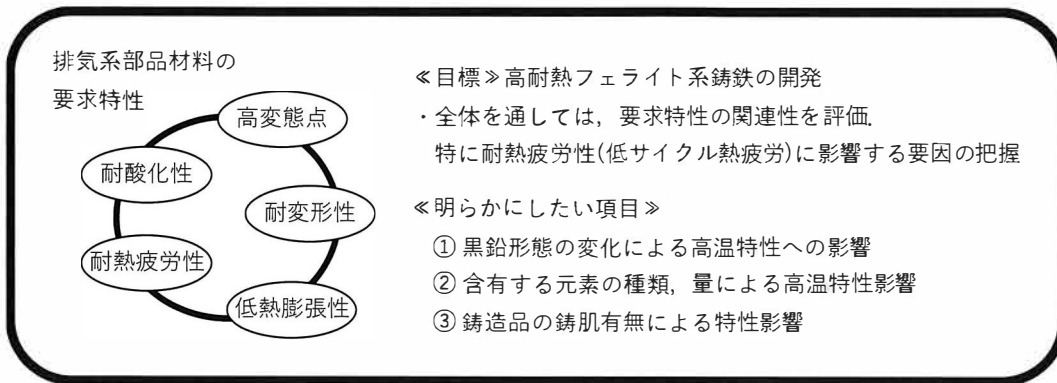
## 1.2 現状の問題点と課題

排出ガス規制の強化によりエンジンは高出力、高効率化する傾向にあるため、排気系部品に使用される材料自体も高温特性の向上が求められる。また、触媒を有効に機能させるために排気ガス温度を低下させない措置をとるようになる。エンジン用排気系耐熱材料は、比較的排気ガス温度が高いガソリンエンジンではフェライト系及びオーステナイト系の鉄鋼材料(鋳鋼、ステンレス管)の採用が多く、それよりも温度が低いディーゼルエンジンではフェライト系鋳鉄の採用が多い。鋳鉄は鋳鋼に比べ铸造性が良好でありコスト面では有利であるが、耐熱性では鋳鋼に劣るのが現状である。また、天然ガスエンジンはガソリンとディーゼルの中間程度の排気ガス温度であり、現状はフェライト系鋳鉄、オーステナイト系鋳鉄、フェライト系ステンレス材料が採用されている。

ディーゼルエンジン用の排気系部品について、現状はフェライト系鋳鉄で対応してきたが、今後の排出ガス規制に対応して高温・高性能化が求められれば現状の材料では対応できない可能性がある。また、ディーゼルエンジンの代替として天然ガスエンジンの普及が進めば、必然的に高温化する。そのため、既存フェライト系鋳鉄よりも優れる材料での対応が急がれる。その中で、高温特性に優れるフェライト系鋳鉄材料があればオーステナイト系鋳鉄や鋳鋼に比べコスト面で有利になる。

## 1.3 研究の目的・方針

本研究は、以下の方針によりフェライト系鋳鉄材料の高温特性向上を行う。Fig.1-2 に本論文の具体的な構成を示すとともに、以下に概略を説明する。



◯「評価の流れ及び構成」

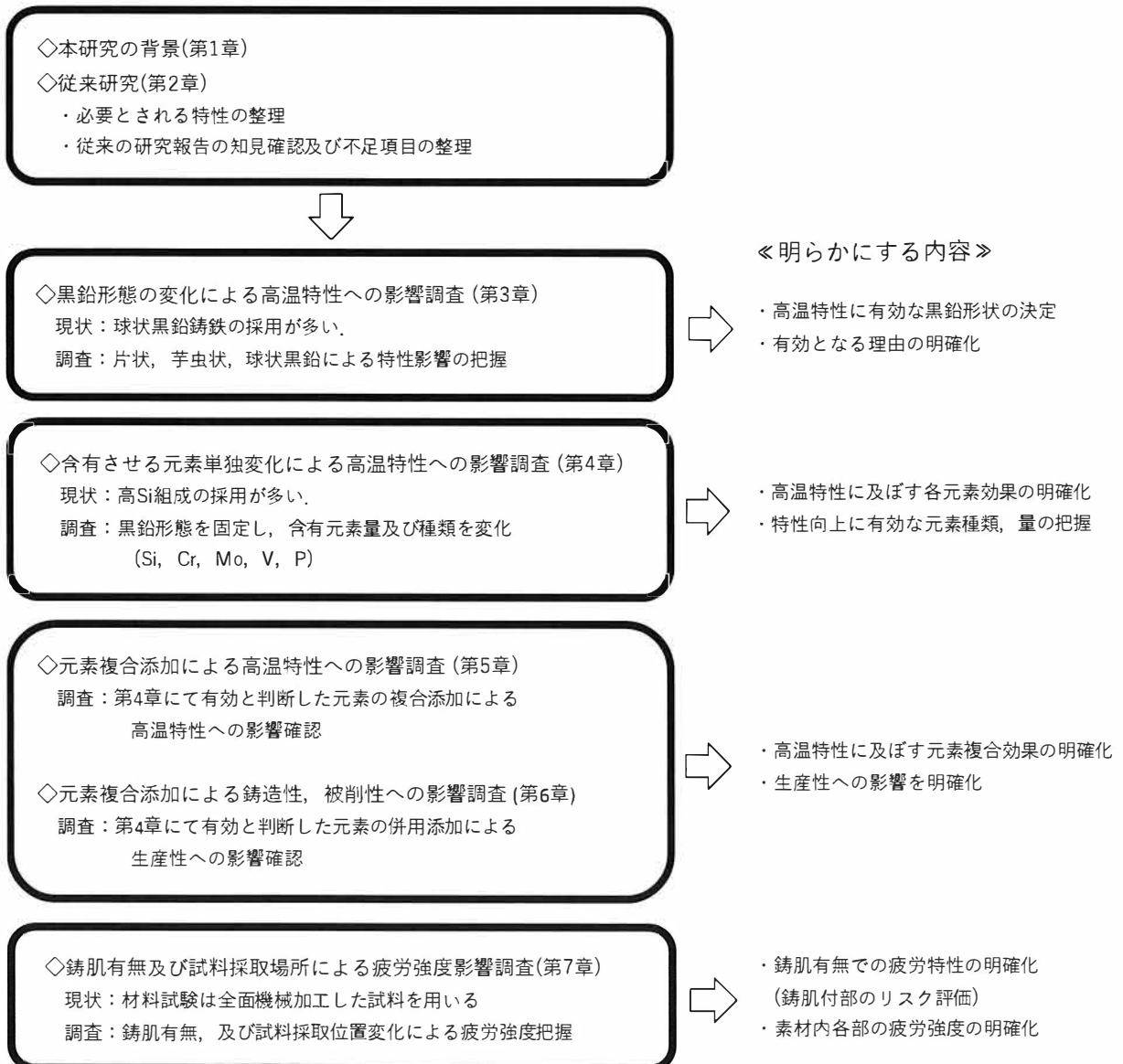


Fig.1-2 Specific composition of the paper.

第1章「緒言」では、本研究の背景として、地球規模の環境問題を解決するために施行されている排気ガス規制の変遷から、自動車メーカー各社の取り組み状況及び排気系部品の高温特性向上のニーズを記述する。次に、排出ガス規制に対応する方策としての世界的な流れから、本研究の目的と意義を記述する。また、本研究の概略と方針について述べる。

第2章「従来の研究」では本研究に関わる従来の研究について、鑄鉄材料の特徴及び基本的な特性を理解するために、鑄鉄の全般について記述する。歴史や定義及び分類、特性、用途など鑄鉄全般について触れておく。次に、排気系耐熱部品の要求特性を整理し、過去の研究報告及び最近の開発動向について述べる。その中から現状で技術的な理解が不足している項目を整理し、本研究で取り組むべき項目を明確にする。

第3章「鑄鉄の高温特性に及ぼす黒鉛形態の影響」では黒鉛形態を片状黒鉛、芋虫状黒鉛、球状黒鉛に変化させ、高温特性を評価する。現状、鑄鉄材を用いた排気系部品においては球状黒鉛鑄鉄の採用が多いのだが、黒鉛形態による高温特性を評価した研究例は少なく、且つ排気系部品の使用温度域(~1073K程度)での報告はないため、黒鉛形状の違いによる高温特性の変化及びその機構を明らかにする。

第4章「球状黒鉛鑄鉄の高温特性に及ぼす含有元素の影響」では第3章にて高温の使用に有利な黒鉛形態は球状黒鉛鑄鉄と判断したため、黒鉛形態を球状黒鉛に固定し Si, Cr, Mo, V, P 量をそれぞれ単独で変化させ高温特性を評価する。含有する元素には個別的作用があり、含有量によっても特性を変化させる効果があるため、元素ごとの作用を明らかにする。

第5章「鑄鉄の高温特性に及ぼす含有元素複合の影響」では、第4章にて把握した元素単体の効果から、耐熱疲労性の向上に有効な元素は Si 及び Cr と判断したため、それら元素の併用効果を明らかにする。また、試験片ベースでの材料試験で良好な成績であった材質を選定し、エキゾーストマニホールドを作製し、実機リグ試験にて耐久性評価を実施する。試験片での評価結果との関係及び高温特性改善材料について実製品使用時の向上性を述べる。

第6章「高温特性改善材の鑄造性、被削性」では、耐熱疲労性や耐酸化性等が有利であると判断した材料に対して、鑄造性評価としてφ80mm 球状引け試験片を使った引け性評価、被削性評価として正面フライスを使った切削試験を実施する。高温特性の改善は材料を強化する事が必要であるが、強化型の元素が多く含有するため、鑄造性、被削性にとっては不利になると予測される。高温特性が向上しても生産に繋がらない材料は選択すべきではないため、量産を想定した評価項目にて材料の特性を明らかにする。

第7章「鑄鉄の疲労強度に及ぼす表面状態の影響」では、鑄肌付き試料及び凝固時の冷却速度の異なる試料を用いて平面曲げ疲労試験を実施する。通常、材料試験では全面機械加工した試験片を用いるのが一般的であるが、鑄鉄製品は他部品との締結や機能として必要な部分以外は非加工の箇所がある。そのため、材料試験での優位性や特性が鑄肌付きの製品となった場合にそのまま反映できるの

か検討する必要がある。また、実製品は肉厚が一定ではない事に加え、表層と内部側でも冷却速度が異なり、それに伴う金属組織の変化も起きる事が予測され、試料採取位置の違いによる疲労強度影響も把握する必要がある。本試験では片状黒鉛鋳鉄及び球状黒鉛鋳鉄を溶製し、種々の鋳肌状態及び素材の試験片採取位置を変化させた場合の疲労強度影響を明らかにする。

第8章「総括」では、本研究を総括し、各章で明らかにした研究成果をまとめて示し、その有用性及び実際の成果について述べる。

#### 参考文献

- 1) 世界人口予測・2017年改訂版：United Nations (2017). World Population Prospects: The 2017 Revision.
- 2) IEA : World Energy Outlook 2012 Presentation to Press.
- 3) 西野浩介 : 株式会社三井物産戦略研究所レポート (2015)
- 4) 国土交通省 : Web site [http://www.mlit.go.jp/jidosha/jidosha\\_tk10\\_000001.html](http://www.mlit.go.jp/jidosha/jidosha_tk10_000001.html)
- 5) 経済産業省国土交通省環境省, 北海道, 日本自動車工業会石油連盟 : クリーンディーゼル普及推進方策(クリーンディーゼル普及推進戦略詳細版)概要 (2008)
- 6) 一般社団法人自動車工業会 : Web site [http://www.jama.or.jp/eco/diesel/q\\_and\\_a02.html](http://www.jama.or.jp/eco/diesel/q_and_a02.html)
- 7) 一般財団法人 日本エネルギー経済研究所 : 平成 26 年度石油産業体制等調査研究 昨今の国際情勢等を踏まえた天然ガス利用拡大に関する調査 (2014)
- 8) 一般社団法人 日本ガス協会 : 天然ガス自動車の普及に向けて (2017)

## 第2章 従来の研究

### 2.1 鑄鉄の歴史、定義、分類、用途

鑄鉄は歴史的に見れば極めて古くから存在する金属材料である。鉄は紀元前 3500 年頃に発見されて以来、紀元前 2800 年には古代アッシリヤ人が砂鉄を原料とし、木炭を燃料とする方法で鉄製の小刀や鋸を製作する技法を開発した。その後ヨーロッパ本土に伝わり、ギリシャでも大規模に行われていた。紀元前 200 年頃、秦の始皇帝の頃の中国で最初に鑄鉄鑄物が竈やストーブに用いられるようになった。しかし、鑄鉄鑄物が工業的に、主として機械部品に多く使われるようになったのは、鉄を作る目的で高炉のようなものが出現した 14 世紀以降である。これは 1311 年にドイツのライン地方にできた炉が最も古く、この技術はヨーロッパ中に広まった<sup>1,2)</sup>。日本においても鑄物の歴史は極めて古く、鑄鉄鑄物については河内鑄物、佐野鑄物、山形鑄物、川口鑄物などがあるが、明確な記録はあまり残されていない。工業用鑄物として見るべきものが起こったのは明治の後半以降とってよいであろう。

鑄鉄は、鋼と同様に鉄(Fe)と炭素(C)との合金であり、Fig.2-1 の Fe-C 系複平衡状態図上で、オーステナイトの最大炭素固溶限 2.0mass%(以下、単に%で記す)以上の炭素を含有するものを鑄鉄、2.0%以下を鋼として分類している。鑄鉄は C 以外に、C の黒鉛化を促進する珪素(Si)のような合金元素や、マンガン(Mn)、りん(P)、硫黄(S)などの合金元素も含まれており、複雑な多元系合金であるが、基本的には Fe-C-Si 系合金として取り扱われる。

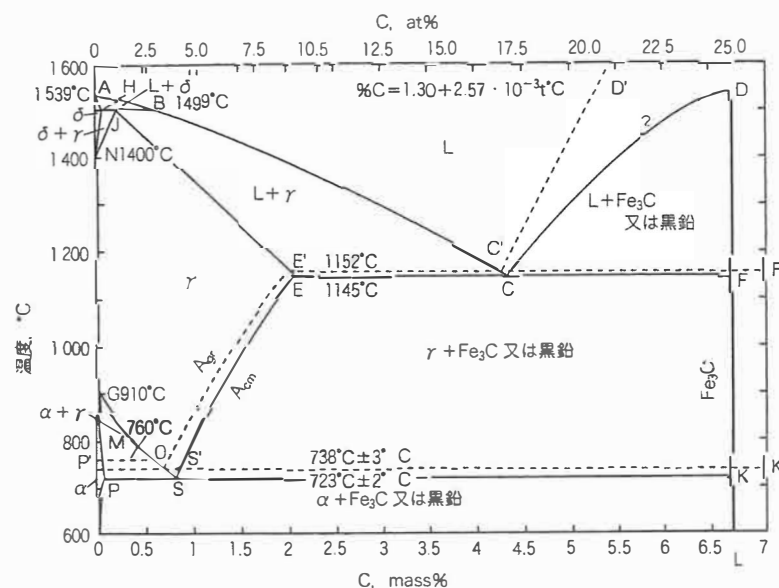


Fig.2-1 Fe-C phase diagram.

鑄鉄の分類<sup>3)</sup>は上記の鋼に対して広義的な場合の鑄鉄という分類のほか、狭い意味で鑄鉄と呼ぶ場合は、可鍛鑄鉄や球状黒鉛鑄鉄に対して単にねずみ鑄鉄(片状黒鉛鑄鉄)を指すことが多い。詳細は

Table2-1 に示すように、鑄鉄の名称は多種多様であって、同じ名称を人によって異なって使用することがある。鑄鉄の黒鉛形状は現在では Fig.2-2 のように分類されており、形態 I が片状、形態 VI が球状黒鉛に相当する。

Table2-1 Classification and name of cast iron.

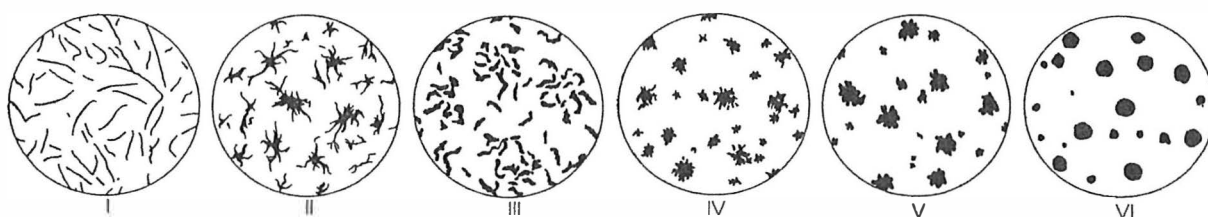
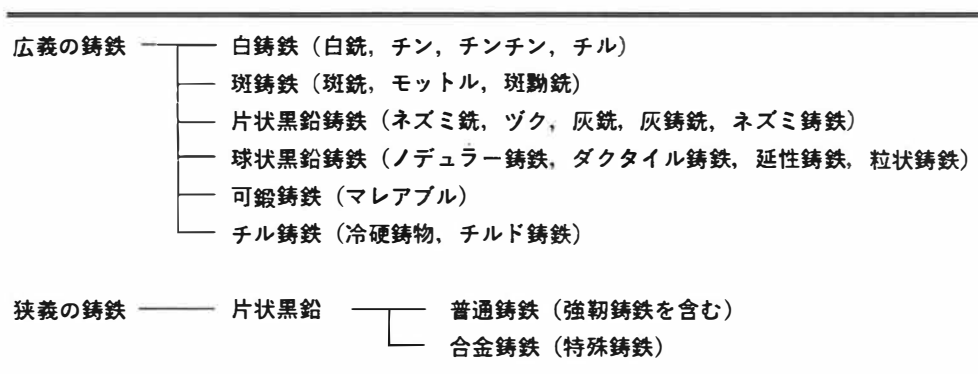


Fig.2-2 Classification diagram of graphite grain. (JIS G5502-1995)

球状黒鉛鑄鉄<sup>4,5)</sup>とは、鑄鉄溶湯に適当な処理を行い、黒鉛を球状化させた鑄鉄を指す。基本的には、ねずみ鑄鉄となるべき溶湯に Mg, Ca, Ce などの球状化元素、またはこれらを含む合金を添加し、フェロシリコンやカルシウムシリコンなどで接種を行い、鑄放しで球状黒鉛を晶出させた鑄鉄である。球状黒鉛鑄鉄(Spheroidal graphite cast iron)は、ダクタイル鑄鉄(Ductile cast iron)、または、ノデューラー鑄鉄(Nodular cast iron)と呼ばれることもある。

球状黒鉛鑄鉄は 1948 年 5 月、米国鑄造協会(AFS)の大会において英国の H.Morrogh<sup>6)</sup>、また、米国の A.P.Gagnebin と K.D.Millis<sup>7)</sup>により発表された 2 論文により実用材料として公表された。当時の日本では、鑄鉄の引張強さは 350MPa 程度(勿論伸びはほぼ 0%)が最高であった。これに対して、上記公表された球状黒鉛鑄鉄材料は数%以上の伸びと 400MPa 以上引張強さのある鑄鉄が得られたという発表は全く革新的であった。Mg 添加による球状黒鉛鑄鉄の製法特許が 1951 年(昭和 26 年)に日本に公開になった。出願人は Canadian Product Ltd.で、特許公報 昭 26-6706 である。日本ではこの特許権の 10 管理が International Nickel 社にて行われ、限られた会社のみ製造が許された。その後、Mg を使用しない球状黒鉛鑄鉄の製法を求めて日本でも研究が進められた。それらの詳細は技術図書<sup>4,5)</sup>に記述されている。当社も、この球状黒鉛鑄鉄発見の直後から、その材料の優秀性に着目し、

1949年から導入実験を開始し、1955年 International Nickel 社(INCO 社)との技術提携を経て、1959年、日本における先駆者として本格生産に入った。

日本の鋳物の最近の生産量<sup>8)</sup>は2015年を例にとると、合計540万トンである。材質別に内訳を示すと、鋳鉄鋳物(片状黒鉛鋳鉄、球状黒鉛鋳鉄及び可鍛鋳鉄の合計)が333万トンで全体の62%を占め、次いでダイキャストが97.6万トン(18%)、鋳鋼15.7万トン(3%)、アルミニウム合金鋳物41.9万トン(8%)となっている。鋳鉄鋳物が圧倒的な比率を占めているのは、この材料が比較的低価格、高強度であることに加え、他の金属にない良い鋳造性を有することにある。また、その主原料は鋼スクラップであり、優れたリサイクル性を持つ金属材料である。鋳鉄鋳物の用途は、70%が輸送機器用(うち自動車が93%・その他用が7%)、26%が産業機械器具や金属工作・加工機械用であり、その他が4%となっている。従って、自動車関連が鋳鉄用途の半分以上を占めている。自動車ではエンジン部品、シャシー部品に多用されており、自動車の主要部位を構成している。

鋳鉄の組織は黒鉛組織と基地組織に大別され、鋳鉄の物理的性質・化学的性質・機械的性質はこの両組織の組合せによるところが大きい。片状黒鉛鋳鉄の黒鉛組織は化学成分、溶解履歴及び凝固時の冷却速度などの影響を受け、Fig.2-3に示す形状の黒鉛がA~E型の五つの形態に分類されている。一方、基地組織は、凝固後の冷却速度や合金元素含有量、熱処理によってフェライト、パーライト、オーステナイト、マルテンサイト、ベイナイトなどの種々がある。特殊な合金元素を添加せず、熱処理を施さない限り、通常はフェライト、パーライトあるいはこれらの混在組織となる。

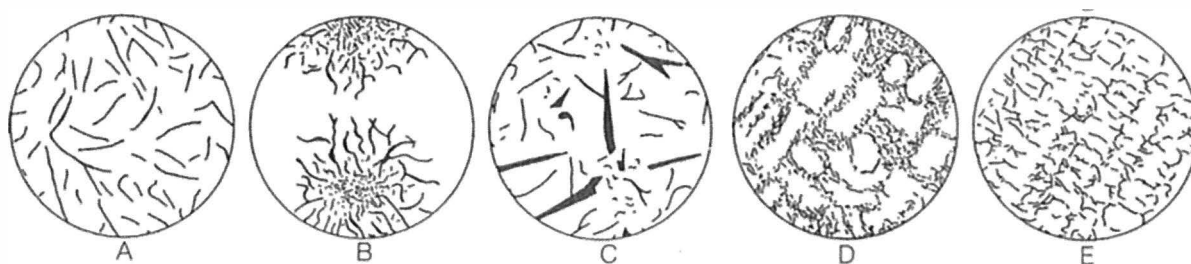


Fig.2-3 Classification of flake graphite. [ASTM A 247]

球状黒鉛鋳鉄は片状黒鉛鋳鉄が機械的性質に劣る弱点を補い、高強度と高延性を併せ持つ以外にも、切削性、鋳造性、耐摩耗性などに優れる長所を持つことが広く知られている。その用途は、主として自動車の足回りやクランクシャフト、サスペンション部品などの自動車部品や鋳鉄管、建設機械など各種産業機械部品などに幅広く利用されている<sup>9,10)</sup>。

## 2.2 排気系部品用材料に求められる特性の整理と近年の鋳鉄材料開発の動向

### 2.2.1 使用環境

エンジン用排気系部品であるエキゾーストマニホールドは、内燃機関における排気管のうち複数

の排気流路を1つにまとめる多岐管(Manifold)である。エンジンは空気を吸って(吸気)燃料を混ぜて混合気にし、混合気を爆発させて出力を得ている。爆発して生じた燃焼ガスは吐き出す(排気)必要があるため、その最初の通り道となるのがエキゾーストマニホールドという部品である。

自動車エンジンの排気温度はアイドリング時における 473~573K から全負荷運転時における 973~1273K と非常に幅広い<sup>11-13)</sup>。また、エンジン停止時は外気と同様の温度となるため、地域にもよるが氷点下になる場合もある。温度振幅を持っている事に加え、シリンダーヘッドやEGRパイプ、ターボチャージャー等の他部品と締結されることで低サイクルの熱疲労環境となり、且つ振動による高サイクル疲労も複合している。また、大気雰囲気で使用され、ポート内は燃焼後の窒素酸化物(NOx)、一酸化炭素(CO)などの有害物質が通る環境である。

## 2.2.2 要求特性

使用環境から想定される材料としての要求特性は高変態点、耐酸化性、耐熱変形性、耐熱疲労性、低熱膨張性が挙げられる。それら特性が要求される要因について下記に挙げる。

### (1)高変態点

フェライト、オーステナイトの変態に関して、フェライト系鋳鉄は昇温によってフェライト単独またはフェライト+パーライトの基地組織がオーステナイト相に変態する共析変態を起こす。この共析変態をA<sub>1</sub>変態といい、昇温時に変態を起こす温度をA<sub>c1</sub>変態点という。フェライトとオーステナイトは結晶格子が異なり、フェライトは体心立方格子(body-centered cubic, bcc)で充填率 0.68、オーステナイトは面心立方格子(face-centered cubic, fcc)で充填率 0.74 であり<sup>14)</sup>、充填密度はオーステナイトの方が高い。昇温時の共析変態の過程では、フェライト系鋳鉄の体積は一旦収縮し、変態が完了するとオーステナイト特有の大きな膨張を引き起こす。加熱と冷却が繰り返される環境下で相変態が繰り返されると、大きな変態ひずみが発生し、熱疲労が問題となる。排気系部品の耐熱疲労性を高めるためには、フェライト系鋳鉄のA<sub>1</sub>変態点を上昇させ、実使用温度外に高めることが有効である。また、変態点以上に加熱された後に冷却されると、冷却速度によって基地組織が変化する事が予想される。元々の基地組織がフェライトである場合にも、冷却が速い場合にはパーライトまたはマルテンサイト、残留オーステナイトを析出する可能性もあり、材料特性が変化する。

### (2)耐酸化性

大気雰囲気下で使用され、部品内部には排気ガスが流れる環境であるため酸化しにくい事が求められる。酸化による影響として、エキゾーストマニホールド表面の酸化膜に生じる微細な亀裂が貫通亀裂の起点となる。また、酸化膜片が剥離すると後部品であるターボチャージャーの損傷や触媒の目詰まりを引き起こす懸念がある。



表面亀裂の発生及び進行する流れとしては、まず、エキゾーストマニホールド表面に酸化膜が生成し、母材と酸化膜の熱膨張率の違いにより延性が小さな酸化膜上に微細な亀裂が多数生じる。次に、そのうちの一つに熱ひずみが集中し、亀裂が進展を始めると新しい面が露出し、その面が酸化される。最終的には露出した面の酸化と、亀裂進展が交互に進み、最終的に貫通亀裂に至る。また、亀裂内に生じた酸化膜は酸素と結合して体積膨張を引き起こし、「くさび」となって亀裂面を開口させることにより酸化の進行を速める。エキゾーストマニホールドに生じる亀裂の大部分は、この表面の酸化膜に生じた亀裂が起点である。

また、酸化膜が剥離した場合、剥離片の飛散による触媒の目詰まりやタービンブレードの損傷といった不具合が懸念される。更に、酸化膜の剥離が進行すると設計上必要な強度に対し、強度を持った有効肉厚が減少するため寿命短縮の原因にもなると考えられる。このように、酸化膜と基地との密着性の確保も合金設計における重要な課題である。

### (3)耐熱変形性

エキゾーストマニホールドの変形は主に冷熱サイクル中に発生する塑性変形である。塑性変形の発生機構は、エキゾーストマニホールド集合管部の熱膨張によるひずみの一部が、締結ボルトの締付力やガスケットの摩擦力等により押さえられると、高温で低強度になった箇所や集合管部に圧縮ひずみが発生及び蓄積するためである。その収縮にフランジ部が追随する間は、収縮変形によりエキゾーストマニホールドに生じるひずみが開放された状態である。しかし、フランジ部が締結ボルトにより拘束またはフランジとボルトが完全に接触すると収縮変形は困難になり、エキゾーストマニホールドは両端が反りあがる反り変形を起こす。それと同時に過大な塑性ひずみが発生する。したがって、仮に高温で生じる圧縮ひずみに対して、集合管部が十分に抵抗できる耐力やクリープ強度といった材料強度を確保できるならば、高温における塑性変形量は小さくなり熱変形は抑制される。

### (4)耐熱疲労性

エキゾーストマニホールドの形状や肉厚に依存するケースが多いのだが、加熱、冷却によってひずみが発生する。これは拘束された状態である事が発生要因であり、拘束は他部品または製品自体の形状によって部分的に生じるものである。加熱によって熱膨張が起きる際に拘束された状態にあると自由に膨張できない箇所があり、この箇所にはひずみが発生し、繰返しの冷熱挙動によって熱疲労破壊に繋がる。これまでの経験上、エキゾーストマニホールドの破壊は熱疲労によると思われるケースが多い。前述の塑性変形が生じ、エキゾーストマニホールドが収縮してフランジとボルトが接触した際も、何サイクルかは熱疲労と呼べる挙動になると考えられるが、接触後は過大なひずみが生じるため、かなり高い拘束力が発生し破壊に繋がると思われる。

## (5)低熱膨張性

金属は熱膨張する特性を持っていて、その特性は線膨張係数で現される。線膨張が大きい材料では、拘束された状態での加熱により、自身の熱膨張で拘束率を増加させ発生するひずみも大きくなる。そのため、線膨張が小さい材料ほど高温での膨張時に発生ひずみが小さくなり有利である。

## 2.3 排気系部品用材料に関する従来の研究

2.2 項の要求特性に対し、過去に研究された報告を整理する。

### 2.3.1 変態点に関して

変態点に変化を及ぼすのは含有する元素であり、フェライトと同じ体心立方構造(bcc)の元素はフェライト領域を安定にするため、変態点は上昇する。一方、オーステナイトと同じ面心立方構造(fcc)の元素はオーステナイト領域を安定にするため変態点を低下させる。Fig.2-4 に各元素の含有量と変態点の変化を示す。bcc 構造を有する元素は Si, Cr, Mo, W 等で、fcc 構造を有する元素は Ni, Mn 等である。

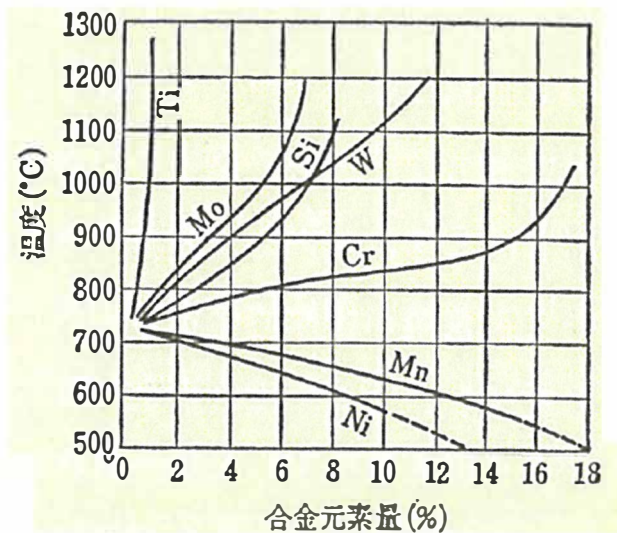


Fig.2- 4 Relationship between alloying element quantity and transformation point<sup>15)</sup>.

### 2.3.2 酸化性に関して

耐酸化性を向上させる方法としては合金元素の添加、表面の耐食性被覆、腐食環境の改善が挙げられる。今回の検討においては材料自体の特性向上を目標とするため、合金元素の添加による向上方法についての過去研究例を整理する。

田中の報告<sup>16)</sup>によると、素鋼の耐酸化限界温度は約 773K で、それ以上の高温では合金添加による改善が必要となる。鋼の場合は Cr 含有量の増加、また Si を添加することによって耐酸化性が改善さ

れる。一般に鋼の耐酸化性を改善する目的の添加元素としては、Cr や Si のほか、Al や希土類元素も利用されるが、中でも Cr が最も広く用いられる。Cr は酸化性環境のもとで優先酸化して、格子欠陥の少ない Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> あるいはスピネル型の NiO・Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を生じて安定な保護皮膜を構成する。しかし、鋳鉄の場合は炭素量が多いため、多量の Cr を添加する事で炭化物を晶出してしまうため、ある程度の量までと制限されてしまう。

小松ら<sup>17)</sup>は、球状黒鉛鋳鉄に Si, Al, Cr, Ni を単独または併用添加して酸化性を調査している。耐酸化性を向上させる効果は Si>Cr>Al の順であり、Ni は劣化させる傾向を示した。また、Si4%以上の含有で Si を多く含む酸化物相及び Fe<sub>2</sub>Si<sub>4</sub> を形成し、酸化進行を遅らせている。Al 単独 1%では無添加と同等の耐酸化性、Cr 単独 1%では若干の向上が見られるが、遊離セメントタイトの晶出が見られる。Cr, Al の両方を含有することで耐酸化性は高 Si 材料に匹敵するが、鋳造性や加工性の悪化から生産性に問題があるようである。

### 2.3.3 高温強度、耐熱疲労性に関して

排気系部品に採用されている鋳鋼、鋳鉄に関して高温強度や高温での疲労特性についてはいくつかの研究が報告されている。まず、鋼に対するいくつかの研究例を整理すると、佐藤<sup>18)</sup>は固溶強化を結晶材料の基本的な強化方法のひとつと位置付け、析出強化も強化方法としては有効であるが、高温では拡散が生じる事から材料の弱化が進むと報告している。高温クリープにおける固溶強化について、合金の複合固溶強化の可能性を検討し、侵入型固溶と置換型固溶を複合させることで、安定で高いクリープ特性を持つとしている。

析出強化に関して、長島<sup>19)</sup>は高 Si 球状黒鉛鋳鉄及び Ni-resist D5S の 2 種の鋳鉄材と、18%Cr をベースとしたニオブ(Nb)、タングステン(W)量の異なる 3 種の鋳鋼の熱疲労特性比較を行っている。鋳鉄と鋳鋼では、鋳鋼の耐熱疲労性が優れている事を報告し、また、熱衝撃に関しては鋳鉄では亀裂が発生するのに対し、鋳鋼では変形が生じる。鋳鋼の中でも、Nb, W を含有する材料は高温強度が高く、変形量が小さい事も述べられている。藤田<sup>20)</sup>はフェライト系ステンレス鋼の高温耐力向上には Nb, Mo や W を添加することが有効であり、単位添加質量当たりの強化能について比較すると、Nb が最も効果的であると報告している。このことから、エキゾーストマニホールドには Nb 添加のフェライト系ステンレス鋼(SUS430JIL;19Cr-0.4Nb-Cu)が用いられているとも述べている。植田<sup>21)</sup>はフェライト系鋳鋼よりも高温強度が高いオーステナイト系鋳鋼の研究を行う中で、高温強度を上昇させるためには W, C の増量が有効であり、熱膨張係数の低下には W, Ni, C, Cr の増量が有効であることを報告している。Nb の増量も高温強度上昇に有効であるが、過剰に添加すると逆に高温強度を低下させ、Si は高温強度を低下させるとも述べている。

鋼では元素添加による固溶強化や析出強化の効果によって材料を強化し、高温特性を改善している。鋳鉄に関しての高温特性向上も材料の強化で行う場合が多く、鋼を参考にしていると思われる研

究報告が出されている。固溶強化に関して、長谷川ら<sup>22)</sup>は球状黒鉛鑄鉄において Si を多く含有させることで伸びの低下及び硬さの上昇を招くが、ヒートサイクル試験の特性が向上するとの報告を出している。これらは変態点の上昇や、耐酸化性の向上も含まれる効果と考えられる。一方、析出強化にも目を向けると、津田ら<sup>23)</sup>はモリブデン(Mo)、バナジウム(V)の影響を調査していて、高 Si の球状黒鉛鑄鉄に加え、固溶強化目的の Mo、析出強化目的の V を含有させることで高温特性を改善させている。Mo よりも V の方が高温強度向上に寄与するが、V の含有が多くなると耐酸化性を悪化させるとの報告をしている。

基本的な高温の強度及び疲労特性について研究した報告を見ると、上田<sup>24)</sup>は球状黒鉛鑄鉄を使って回転曲げ疲労強度の温度依存性を試験している。試験片を平滑、半円ノッチ、V ノッチとすると、切欠の影響は 673K までは小さいが、823K 以上に温度上昇すると急激に影響度が増加する。また、高温では組織的な変化である酸化やパーライト分解も影響してくるとしている。安江ら<sup>25)</sup>は FC25、FCD45 を使って室温から 773K までの平均応力=0 の完全両振りの熱疲労試験を実施している。強度に対して FC では 773K までの温度依存性は認められないが、FCD では 673K で最も強度が低くなる。また、別報<sup>26)</sup>で安江らは、FC15、FC25 を使って平均温度を変化させた熱疲労試験を行っている。平均温度 573、673K は高温疲労の傾向で熱疲労寿命が整理でき、平均温度 773K 以上では上限温度を見た方が寿命整理できると述べている。更に、安江ら<sup>27)</sup>は FCD450 を使って平均温度を変化させた熱疲労試験を行っている。平均温度 573K、673K ではひずみ硬化が見られ、773K では見られない。熱疲労寿命は高温疲労の傾向と一致する。

式田ら<sup>28)</sup>は黒鉛形態別の高温低サイクル熱疲労試験を実施している。焼きなましによって完全フェライト化した FC、FCV、FCD を使って室温及び 723K の熱疲労試験を実施しているが、寿命は FC<FCV<FCD となったと報告している。木口ら<sup>29)</sup>は黒鉛形状と基地組織の影響を調査していて、FC、FCV、FCD を使い下限温度 373K、473K、573K、上限温度 1073K の試験をすると、熱疲労寿命は FC<FCD<FCV になると報告している。岩永ら<sup>30)</sup>は完全パーライト基地の片状黒鉛鑄鉄を使って、熱疲労試験制御方法別の試験を行っていて、Out-of-phase と In-phase の温度、ひずみ波形が寿命に及ぼす影響を検討している。古郷ら<sup>31)</sup>は球状黒鉛鑄鉄の高温における引張強さと硬さとの関係を調査し、高温引張試験は室温から 773K、高温硬さ試験は室温から 973K で実施している。高温になるほど引張強さ、硬さは低下する。高温伸びは室温から 673K までは低下するが、773K で上昇する。室温から 773K までの硬さは直線的に低下するが、873K 以降は急激に低下すると述べている。

岩渕ら<sup>32)</sup>はフェライト基地球状黒鉛鑄鉄の高温粒界脆性の研究を行い、673K 付近に脆化域があると報告している。425K~625K の温度範囲ではセレーションが確認されるが、Mo の添加でセレーション発生域が狭くなり、りん(P)添加で脆化を防止できるとも述べている。また、岩渕ら<sup>33)</sup>は P による脆化抑制を更に研究し、脆化は P の低い領域で起きる事を発見した。P0.023%含有では 650~700K で伸びが急激に低下するが、P 量増加で高温脆化は粒界の脆化と対応していて、応力誘起溶質偏析に

起因する可能性がある」と述べている。類似の試験では、高根沢ら<sup>34)</sup>が Mg/P 比が 1.5 以下で 673K 付近の脆化が起きないとしている。また、松木ら<sup>35)</sup>は高温破壊特性の調査を行ない、Mg/P 比で 1.5 以下では 673K 付近の脆化が起きないとの高根沢らの報告に対し、ひずみ速度が速くなると脆化域はシフトする可能性がある」と指摘している。

#### 2.3.4 熱膨張に関して

熱膨張を起こすのは、温度の上昇と共に原子のエネルギーレベルが上昇し、それに伴って振幅は増大すると同時に、その原子の中心位置が原子間距離の増加する方向に移動するため、その結果として膨張する事になる。

Fe-Ni 合金においては、特に Ni が 36wt% のときに常温付近における熱膨張係数が最も低くなることが知られている<sup>36)</sup>。熱膨張係数が小さい合金はインバー合金として知られており、Fe-36wt%Ni 合金は代表的なインバー合金の一つである。しかし、インバーやスーパーインバーは铸造性、被削性に劣るため、工業的な使用には難点がある。また、これらの合金は Cr を含まないため耐酸化性に劣り、高温での使用は適さない<sup>37)</sup>。

オーステナイト系とフェライト系では一般的にフェライト系の熱膨張が小さいと言われていて、拘束環境下での発生するひずみは小さい。しかし、フェライト系鋳鉄の中で添加合金によって低熱膨張化するなどの過去研究は見られないため、変化の少ないパラメータである可能性が高い。

### 2.4 本研究の課題とアプローチ方法

以上の調査結果を踏まえ、本研究の課題とその狙いについて以下に記述する。最終的な目標としては、既存材よりも優れた高温特性を有するフェライト系鋳鉄を開発することにある。そのため、明らかにしたい現象としては、下記が挙げられる。

- (1) 黒鉛形態の影響：現状、フェライト系鋳鉄の排気系部品には球状黒鉛鋳鉄(FCD)の採用が多い。過去の研究においても FCD をベースに扱ったものが多いが、熱疲労特性に関して FCD よりも FCV の方が良好との論文もある。また、黒鉛形態の影響として 773K 付近までの高温特性はいくつか報告があるが、973K~1073K 付近の評価は少ない。全体的に見れば、黒鉛形態別の高温特性の把握が不十分であるため、黒鉛形態による特性影響及び機構を明らかにする。
- (2) 含有元素の影響：含有させる元素種類及び含有量によって高温特性が変化する事が多数報告されている。元素としては Si, Cr, Mo, V, P が注目すべき点かと考えられる。Nb, W による強化もいくつか報告されていたが、量産性のコストを鑑みると、先に挙げた 5 元素を重点的に評価する。特に本研究では変態点、耐酸化性、耐変形性、耐熱疲労性に対し、元素別の特性影響及び機構を明らかにし、最適な組み合わせや含有量の検討を行う。

## 参考文献

- 1) 鑄造技術講座 3 : 普通鑄鉄鑄物, 日本鑄物工業新聞社(1967)1- 5 87-135
- 2) 鑄造技術講座 4 : 特殊鑄鉄鑄物, 日本鑄物工業新聞社(1967)
- 3) 鑄鉄の材質 : (社)日本鑄物工業会編, コロナ社(1962)1-2, 110-120
- 4) 球状黒鉛鑄鉄の研究 : 飯田一郎監修, 日刊工業新聞社(1952)
- 5) 球状黒鉛の理論と実際 : 山本美喜雄編, 丸善(1966)
- 6) H.Morrrough, W.J.Willams : J.Iron Steel Inst.,158(1948)306
- 7) A.P.Gagnebin, K.D.Millis :Iron Age, Feb.(1949)77,97
- 8) 経済産業省 : 生産動態統計確報・年俵
- 9) T.Noguchi, H.Suzuki and M.Yano : Published by Agune(1999)223
- 10) Foundry Handbook,edited by Japanese Foundry Society(2002)223
- 11) 井上宣治, 菊池正夫 : 新日鉄技報 378 (2003) 55-61
- 12) 菊池正夫 : 溶接学会誌 72 (2003) 552-556
- 13) 野田俊治 : まてりあ 42 (2003) 271- 275
- 14) 杉本考一, 山根壽己, 菊池潮美, 村上陽太郎, 長村光造, 牧正志, 落合庄治郎 : 材料組織学 (朝倉書店) 11-12
- 15) 宮川大海, 吉葉正行 : 金属材料通論-鉄鋼・非鉄・新材料-(朝倉書店) 52
- 16) 田中良平 : 軽金属 36 (1986) 851-860
- 17) 小松康彦, 杉本繁利, 北川久善, 谷村熙 : 鑄物 50 (1978) 727- 732
- 18) 佐藤裕之 : まてりあ 39 (2000) 426- 429
- 19) 長島友孝, 飯久保和久 : 電気精錬 64 (1993) 99-106
- 20) 藤田展弘, 大村圭一, 佐藤栄次, 山本彰夫 : まてりあ 34 (1995) 629-631
- 21) 植田茂紀, 濱野修次, 阿部直弘, 野田俊治 : 電気精錬 73 (2002) 93-100
- 22) 長谷川徹雄, 小関昇, 金内一徳 : 鑄造工学 76 (2004) 398-402
- 23) 津田紘, 鈴木延明, 石塚哲, 栗熊勉 : 鑄造工学 76 (2004) 815-822
- 24) 上田裕男 : 材料 32 (1974) 640-645
- 25) 安江和夫, 松原弘美, 磯谷三男, 近藤靖彦 : 鑄物 52 (1980) 669-674
- 26) 安江和夫, 松原弘美, 近藤靖彦, 西尾敏之 : 鑄物 54 (1982) 815-819
- 27) 安江和夫, 磯谷三男, 近藤靖彦, 川本直樹 : 鑄物 54 (1982) 739-743
- 28) 式田昌弘, 松本弘司, 坂根政男, 大南正瑛 : 日本機械工学会誌 A 編 57 (1991) 700-707
- 29) 木口昭二, 中島元輝, 黒澤太一, 炭本治喜 : 鑄造工学 76 (2004) 20-25
- 30) 岩永省吾, 榊原雄二, 三由武, 猿木勝司 : 材料 32 (1982) 678-682
- 31) 古郷佐八郎, 萩野春之助, 富永敏文, 浅見克敏 : 材料 37 (1998) 1376-1380

- 32) 岩淵義孝, 小林勲, 成田英記, 竹之内朋夫 : 鑄造工学 68 (1996) 209-215
- 33) 岩淵義孝, 小林勲, 成田英記 : 鑄造工学 69 (1997) 304-307
- 34) 高根沢政明, 出津新也 : 鑄造工学 68 (1996) 1113-1118
- 35) 松木一弘, 坂東学, 佐々木元, 柳澤平 : 鑄造工学 79 (2007) 229-234
- 36) 中間一夫 : Sanyo Technical Report 21 (2014) 38-46
- 37) 榎本新一 : 鑄造工学 68 (1996) 1063-1068

## 第3章 鋳鉄の高温特性に及ぼす黒鉛形態の影響

### 3.1 緒言

ディーゼルエンジン用排気系部品には球状黒鉛鋳鉄の採用が多く、特に高 Si 組成である場合が多い。Si を多く含有させた材料は高温特性が向上するため広く適用されていて、高 Si 組成にすることで  $A_1$  変態点が上昇することや<sup>1, 2)</sup>、耐酸化性の向上<sup>1~3)</sup>、熱疲労寿命の向上<sup>4)</sup>に繋がることが報告されている。また、その他の高温特性の向上方法としてモリブデン(Mo)やバナジウム(V)の添加による固溶強化や析出強化が有効とされていて、基地組織や化合物の変化に着目した報告<sup>5, 6)</sup>が出されている。

Si や Mo, V の添加は主に基地組織の改質である一方、鋳鉄は黒鉛及び基地組織から形成されており、黒鉛形態による高温特性の変化も把握する必要があるが、高温域、特に 773K 以上で黒鉛形態の違いに着目した研究報告は少ないのが現状である。723K にて片状黒鉛鋳鉄(FC)、芋虫状黒鉛鋳鉄(FCV)、球状黒鉛鋳鉄(FCD)を使って高温低サイクル疲労試験を実施すると、球状黒鉛が最も疲労破壊寿命が長くなるとの報告があるが<sup>7)</sup>、排気系部品の使用環境温度(773K~1073K 程度)より低いいため更に高温になった場合の特性評価が重要である。また、FC, FCV, FCD の熱サイクル疲労試験(下限温度 373K, 473K, 573K と上限温度 1073K の繰り返し)を実施している報告<sup>8)</sup>もあるが、熱疲労特性は FCV が最も有利との結論を出している。しかし、現状自動車の高温部材として使用頻度が多くなってきている FCD の優位性や黒鉛形態による差について明らかにされていない。

本研究では、黒鉛形態の異なるフェライト基地の鋳鉄材を溶製し、黒鉛形態が高温の特性に及ぼす影響を調査した。特に排気系部品を想定した場合、低サイクル熱疲労試験(以下、熱疲労試験)は実製品を模擬した冷熱サイクルとひずみを同時に与えて評価することができるため、この評価を軸に黒鉛形態の違いにより熱疲労寿命に及ぼす影響因子を検討し、各種試験結果との関連を評価した。

### 3.2 実験方法

本試験では黒鉛球状化率を変化させたフェライト基地の 4 試料にて変態点、高温強度、耐酸化性、熱膨張性、熱疲労特性を評価する。評価内容は Table3- 1 に示す。

Table3- 1 Study item.

①	金属組織	⑤	1073K の高温圧縮試験
②	室温での引張試験、ブリネル硬さ試験	⑥	1173K×100 時間の酸化試験
③	$A_1$ , $A_3$ 変態点測定	⑦	線膨張係数測定
④	673K, 1073K の高温引張試験	⑧	373K⇔1073K の低サイクル熱疲労試験



### 3.2.1 試料作製

溶解材料として、鑄鉄の戻し材を 50%、スチールスクラップを 50%の割合で配合し、3kHz- 100kW 高周波誘導炉にて 1 回の溶製で 100kg 溶解した。完溶後、加炭材、Fe-75mass%Si(以下、単に%と記す)、Fe-73%Mn, Fe-25%P, Fe- 28%S を添加し成分調整を行ない、出湯の際、Fe-45%Si-4.8%Mg 合金を用いて黒鉛球状化処理を行った。この時、黒鉛球状化率を変化させるため、球状化処理剤の添加量を溶製量の 0~1.26%として調整した。また、球状化処理材の上に Fe-75%Si 合金を 0.4%添加し、カバー材兼接種剤とした。添加方法は出湯取鍋の炉底に合金を敷く置注法(サンドウィッチ法)である。

溶湯は JIS G5502 に準拠した Y 形供試材 B 号及び C 号のアルカリフェノール系砂型に 1693K を開始温度として注湯した。また、 $\phi$  20mm $\times$ L260mm 縦型の丸棒試験片も同時に採取した。注湯時には Fe-Si-Ca-Ba 系接種剤を 0.1%注湯流接種として添加した。肉厚が異なる素材を採取したのは、実製品では部位によって肉厚が異なるため肉厚感受性を把握するためである。各種形状の鑄型には $\phi$  0.3mm-R 型熱電対を $\phi$  4.0mm 石英保護管内に封入して設置し、後の引張試験片平行部にあたる場所の冷却速度を測定した。解棒は共析変態が完了している 773K とした。Fig.3-1 に溶解から注湯までのフローを模式図にて示す。また、Table3- 2 に供試材の化学組成を示す。本研究で用いた試料は結果で後述する黒鉛球状化率によって、名称を FC, FCV, FCD-L, FCD- Hとした。化学組成の目標値を Si=4.3%としたのは、排気系部品を想定した値であるのと同時に、全面フェライト基地にすることで、黒鉛形態のみの評価ができると思ったためである。

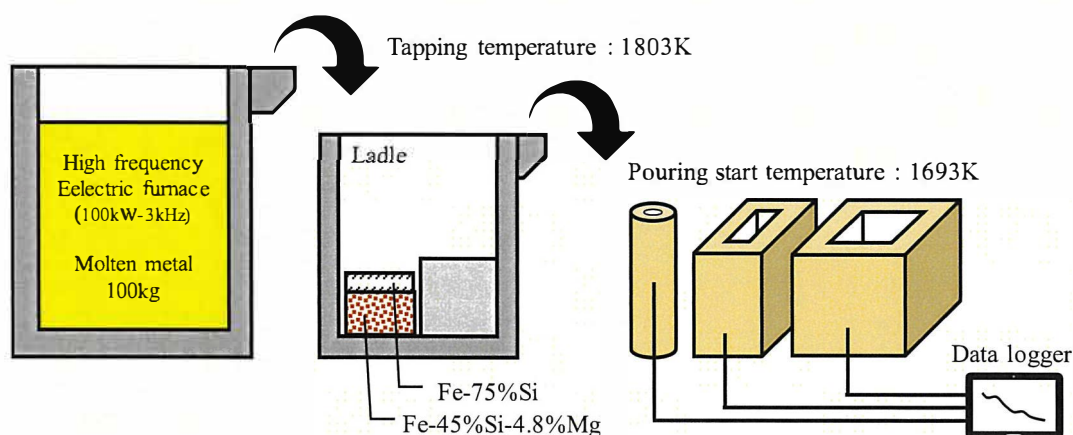


Fig.3-1 Outline from melting to pouring.

Table3-2 Chemical composition. (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Mg
FC	3.27	4.34	0.35	0.038	0.011	0.000
FCV	3.25	4.27	0.40	0.040	0.011	0.013
FCD-L	3.30	4.26	0.42	0.038	0.009	0.021
FCD-H	3.24	4.37	0.38	0.039	0.008	0.033

### 3.2.2 金属組織

Y形供試材 B号及びC号は素材底部より， $\phi 20\text{mm}$  丸棒は素材中央部より採取した部材を鏡面研磨後に，JIS G5502 に準拠した方法で画像解析を実施した。通常は黒鉛形状が片状の場合は黒鉛球状化率の評価は行わず，芋虫状の場合には，JIS G5505 を使って黒鉛形状を評価するのだが，本試験では同一の評価の下で結果を整理するため，全ての試料について JIS G5502 を適用した。

### 3.2.3 室温での引張試験，硬さ試験

引張試験及び硬さ試験は 293K にて実施した。Y形供試材 B号及びC号は素材底部より， $\phi 20\text{mm}$  丸棒は素材中央部より採取した部材から Fig.3- 2に示す形状に試験片を加工した。試験片は JIS Z2241 の4号に準拠した形状で平行部  $\phi 14\text{mm}$ ，掴み部  $\phi 20\text{mm}$ ，標点間距離 50mm とした。硬さ試験はブリネル硬さを用いる。引張試験片掴み部を使用し，切断面にて JIS Z2243 に準拠した方法で実施した。

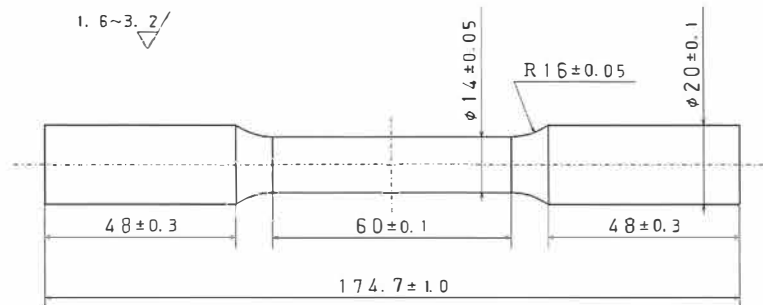


Fig.3-2 Tensile test piece shape and dimensions. (293K.)

### 3.2.4 フェライト/オーステナイト( $\alpha/\gamma$ )変態点測定

Y形供試材 B号及びC号は素材底部より， $\phi 20\text{mm}$  丸棒は素材中央部より採取した部材から Fig.3- 3に示す形状に加工した。尚，この形状は 3.2.6 項の高温圧縮試験，3.2.8 項の線膨張係数測定，3.2.9 項の熱疲労試験で使う形状と同様である。

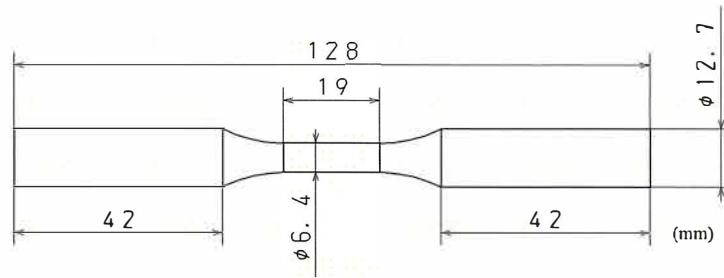


Fig.3-3 Transformation point measurement test piece shape and dimensions.

(Used for compression test and measurement thermal expansion, low cycle thermal fatigue test.)

油圧サーボ式試験機を使用し、試験温度は 297K から 1273K まで加熱後、再び 373K に戻る熱処理とした。加熱は高周波誘導加熱装置による加熱、冷却はエア吹付で行なった。加熱、冷却速度は 0.1K/sec で、試験片中央にスポット溶接した  $\phi 0.3\text{mm-R}$  型熱電対にて温度制御を行なった。

試験片の平行部に 12.0mm の標点を設け、突当伸び計で加熱及び冷却時の変位を測定した。変位測定データを微分する事で変曲点が判別でき、この変曲点から  $Ac_1$ ,  $Ac_3$ ,  $Ar_3$ ,  $Ar_1$  を読み取った。

Fig.3-4 に変曲点の読取位置の測定例を示す。加熱及び冷却で変態温度が異なるのは冷却速度の影響である。 $A_1$ ,  $A_3$  変態点はそれぞれ (3-1), (3-2) 式によって算出し、この値を平衡状態の変態点と想定している。

$$[A_1=(Ac_1+Ar_1)/2 \quad \dots(3-1), \quad A_3=(Ac_3+Ar_3)/2 \quad \dots(3-2)]$$

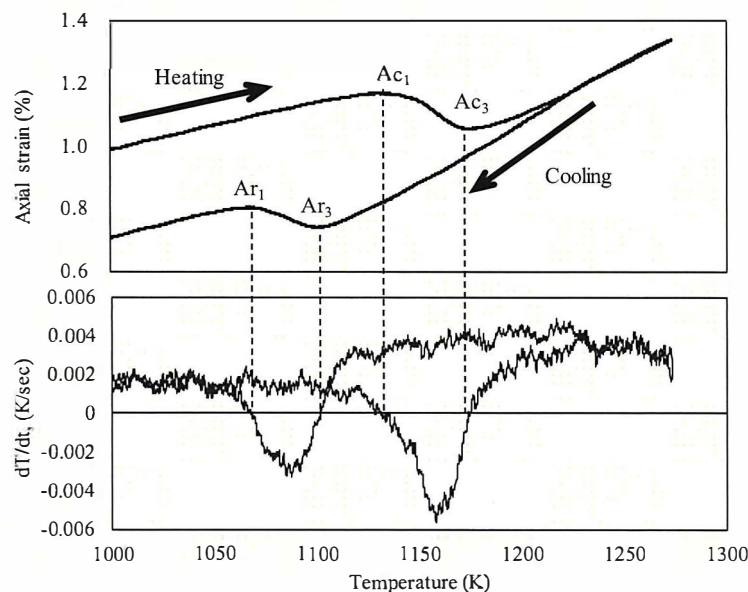


Fig.3-4 Measurement example in the reading location of the transformation point.

### 3.2.5 高温引張試験

試験は 673K, 1073K で実施した。Y 形供試材 B 号及び C 号は素材底部より、 $\phi 20\text{mm}$  丸棒は素材中央部より採取した部材から Fig.3-5 に示す形状に試験片を加工した。試験片は、平行部  $\phi 10\text{mm}$ 、標点間距離 50mm のつば付きで、試験片中央に取付けた  $\phi 0.3\text{mm}$ -R 型熱電対によって温度制御を行った。なお、673K, 1073K の引張試験時は所定の温度に到達後 15 分保持した後に 0.3%/min の速度で引張ひずみを負荷している。

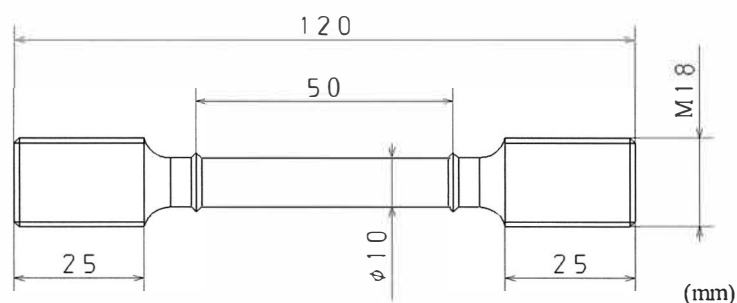


Fig.3-5 Tensile test piece shape and dimensions. (673K and 1073K.)

### 3.2.6 高温圧縮試験

Y 形供試材 B 号素材底部より採取した部材から試験片を加工した。高温部材としての排気系部品を想定した場合、室温で拘束された状態から高温になると素材自体には熱膨張が発生するが、締結によって膨張が制限されるために圧縮ひずみによる応力が発生する。そのため圧縮試験は高温側の 1073K のみ実施した。

油圧サーボ式試験機を使用し、高周波加熱装置にて試験片を 1073K まで加熱した。加熱速度は 5K/sec として試験片中央にスポット溶接した  $\phi 0.3\text{mm}$ -R 型熱電対で温度制御を行った。到達後 180 秒保持した後に、0.3%/min の速度で圧縮ひずみを負荷した。試験は 5%まで圧縮した時点で終了とし、試験時の応力-ひずみ線図より 0.2%耐力を算出した。

### 3.2.7 酸化試験

Y 形供試材 B 号素材底部より採取した部材より  $\phi 15 \times H18\text{mm}$  の試料を加工した。酸化試験は、試料を磁性皿に載せた状態で電気炉内に設置し、大気雰囲気中 1173K で 100 時間保持して行った。尚、評価用試験片と同形状の鋳鉄試料に  $\phi 1.0\text{mm}$ -K 型シーズ熱電対を設置し、試料自体が所定の温度になるように管理した。試験終了後は中央部で試料を切断し、断面を鏡面研磨した後に酸化膜厚さ及び内部酸化深さの測定を光学顕微鏡にて行った。酸化試験の評価として酸化減量を実施することも考えたが、酸化膜厚さ及び内部酸化深さのみで評価としたのは、FC 及び FCV は試料内部への酸化が進み、酸化した部分のみを除去することが出来なかったためである。

また、内部への酸化進行を評価する上で、黒鉛形態の違いによる影響を検討する必要があると考え、

試料表面に現れる黒鉛個数及び黒鉛サイズを測定した。試料表面の黒鉛個数は各材質について  $n=20$  視野の組織写真上にラインを引き、ライン上を跨ぐ黒鉛個数を測定した。黒鉛サイズは FC, FCV についてはステッド試薬を用いて腐食し、共晶セル粒界を出現させ測定した。FCD-L 及び H については画像解析によって黒鉛粒径を測定した。

### 3.2.8 線膨張係数測定

Y 形供試材 B 号及び C 号は素材底部より、 $\phi 20\text{mm}$  丸棒は素材中央部より採取した部材から試験片を加工した。油圧サーボ式試験機を使用し、試験温度は 373K から 1073K まで昇温後、再び 373K に戻る制御で行った。加熱と冷却の制御は高周波加熱及びエア吹付けによる冷却で行った。加熱、冷却速度は 5K/sec とし、試験片中央にスポット溶接した熱電対で温度制御を行った。機械ひずみは負荷せず完全な自由膨張、収縮であり、試験片平行部に設置した突当伸び計にて変位を測定した。金属材料の線膨張係数測定は JIS Z2285 に記載があるが、今回の方法は独自の方法での試験である。

### 3.2.9 熱疲労試験

Y 形供試材 B 号及び C 号は素材底部より、 $\phi 20\text{mm}$  丸棒は素材中央部より採取した部材から試験片を加工した。熱疲労試験機は温度とひずみを同時に変化させることが可能であり、本試験においてもどちらかが一定の制御ではなく常に同時変化をさせた。油圧サーボ式試験機を使用し、試験温度は 373K と 1073K の間を繰り返し、1073K にて 180 秒の保持を行った。加熱と冷却の制御は高周波加熱及びエア吹付けによる冷却で行った。加熱は 5K/sec、冷却は 1073K から 723K までは 5K/sec、723K から 373K までは 2K/sec とし、試験片中央にスポット溶接した  $\phi 0.3\text{mm}$ -R 型熱電対で温度制御を行った。負荷する機械ひずみは Out-of-phase 型とし、中間温度である 723K より高温では圧縮ひずみ、低温では引張ひずみである。拘束率は 100%、60%、30% の 3 水準とした。Fig.3-6 に試験中 1 サイクルの時間経過と温度及び負荷する機械ひずみの状態の一例を示す。試験終了は最大発生応力の 75% まで応力が低下した時を破断とみなし、その試料の熱疲労寿命とした。

金属は熱膨張する特性を持っていて、加熱により熱膨張、冷却により収縮する。Out-of-phase 型とは、加熱の膨張時に圧縮ひずみを負荷し、冷却の収縮時に引張ひずみを負荷する条件で、温度と負荷ひずみの関係が逆位相となる。排気系部品の使用環境は Out-of-phase 型であるとみなしこの条件を適用した。反対に加熱の膨張時に引張ひずみ、冷却の収縮時に圧縮ひずみを負荷する条件を In-phase 型と言う。Fig.3-7 に両者の違いを温度及び負荷ひずみの模式図として示す。

拘束率は試験温度範囲である 373K から 1073K の熱膨張を事前に測定し、その熱膨張に対しどの程度動きの制限を設けるかの設定である。例えば拘束率 0% では金属の熱膨張、収縮で自由に変位することを示し、拘束率 100% では見かけ上全く動かない状態になるひずみを機械的に負荷することである。試験時の制御は拘束率を元に変換した機械ひずみを負荷する事で行う。この機械ひずみを全ひ

ずみ範囲( $\Delta \epsilon_t$ )とする。

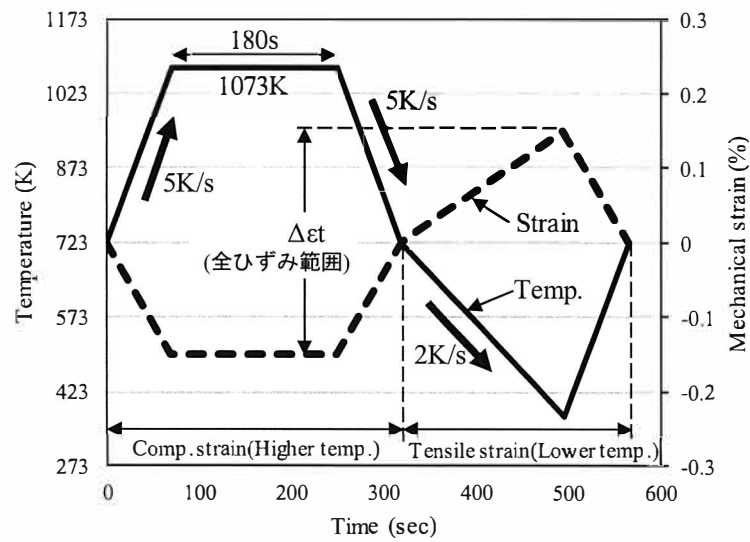


Fig.3-6 Temperature and mechanical strain during one cycle of thermal mechanical fatigue test.

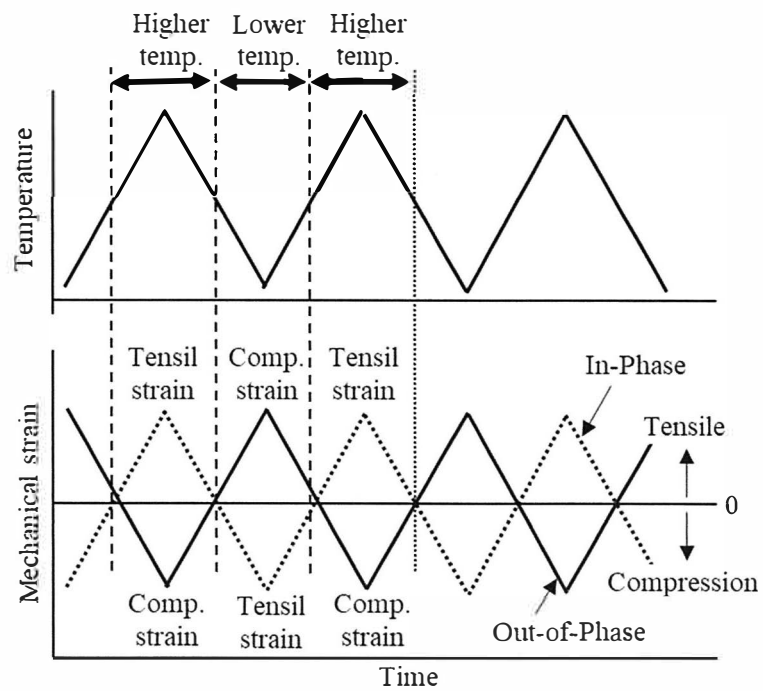


Fig.3-7 Temperature and mechanical strain according to test mode.

### 3.3 実験結果及び考察

#### 3.3.1 各種素材の冷却曲線

Fig.3-8 に各種素材の冷却曲線を示す。測定は解枠を行った 773K までである。最も冷却が早いのは

はφ20mm×L260mm(図中:φ20)で、次いでY形供試材B号(YB-B), C号(YB-C)である。YB-Bは共晶付近の測定がうまくいっていないが、別ロットで铸造した冷却曲線と照らし合わせると全体の冷却時間は正しく測定できたものと考ええる。

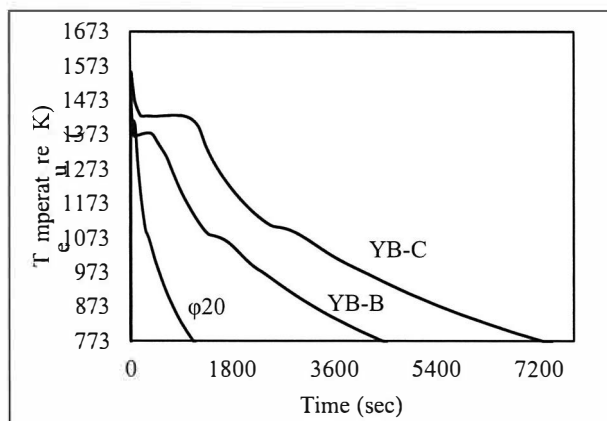


Fig.3-8 Cooling curve of each material.

### 3.3.2 金属組織

Table3-3 に画像解析により得られた各素材の黒鉛球状化率, Fig.3-9 に 5%ナイトール腐食後の代表的な組織を示す。黒鉛球状化率はMg量の増加に伴い高くなり、この傾向は素材肉厚が変化しても同様である。また、いずれの試料においても冷却速度が速い(素材肉厚が小さい)ほど黒鉛の大きさは小さくなっていて、冷却速度が遅い(素材肉厚が大きい)ほど黒鉛が粗大に成長している。φ20試料の球状黒鉛に一部粗大なものが散見されるが、これは初晶黒鉛であると考えられる。化学組成から得られるCE値(C+Si/3)は4.7程度の過共晶であり、冷却の過程で液相から直接晶出する初晶黒鉛が粗大になっていると予測される。φ20試料は冷却速度が速いため、後から共晶で晶出する黒鉛の成長が進まず、初晶黒鉛との大きさの差が見えると考えられる。他のYB-B及びYB-Cも同様に初晶黒鉛が晶出している可能性はあるが、冷却速度が遅くなると、共晶黒鉛もある程度の大きさまで成長すると考えられ、見た目での判別が付きにくいものと考えられる。基地組織は高Si組成の影響もあり、いずれの試料でもすべてフェライト組織であった。

Table3-3 Graphite nodularity by image analysis. (JIS G5502)

	φ20	YB-B	YB-C
FC	0.0	0.0	0.0
FCV	27.8	23.6	33.4
FCD-L	84.4	83.8	84.4
FCD-H	93.3	93.8	94.0

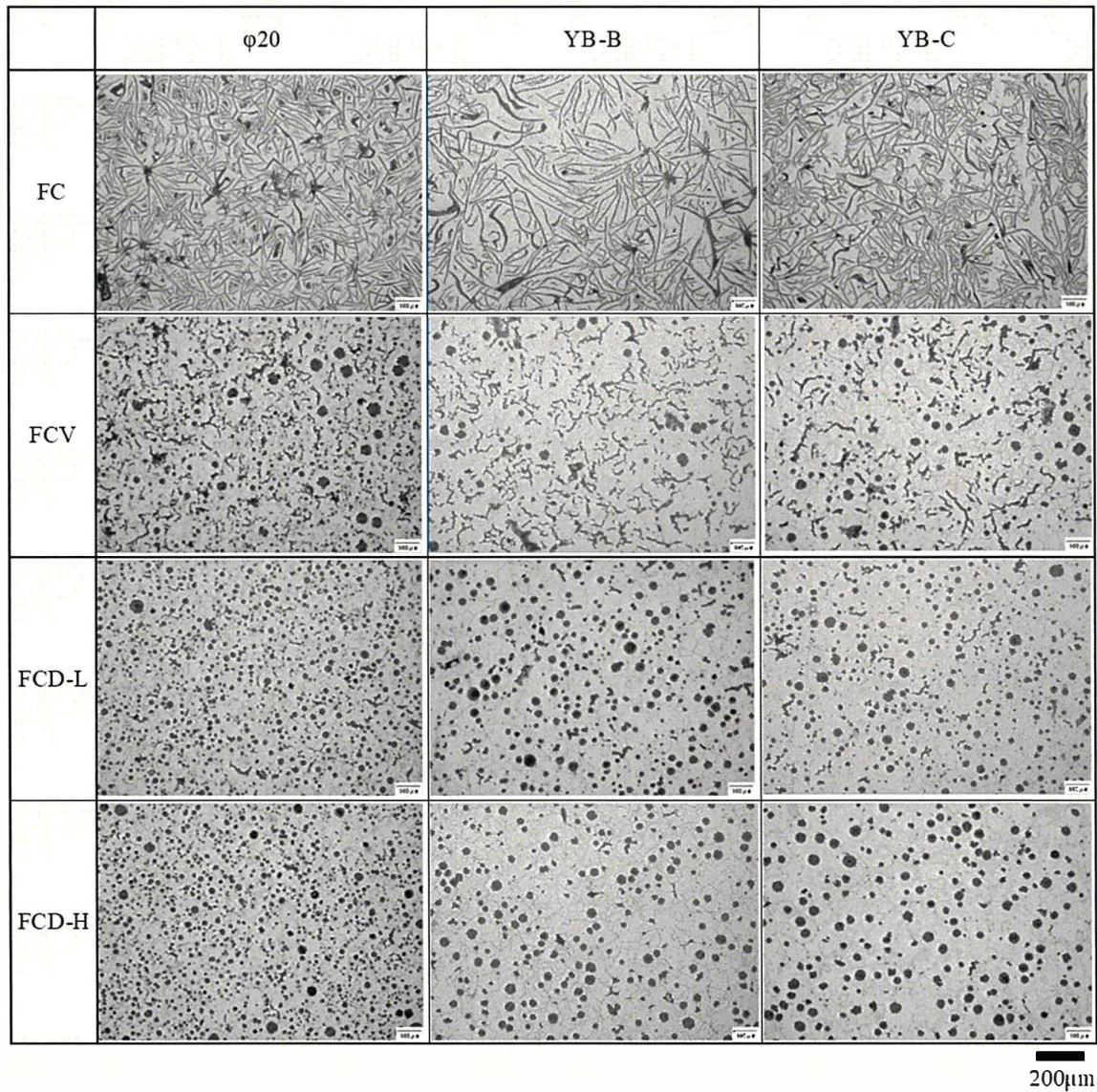


Fig.3-9 Photograph of microstructure with 5% nital etch.

### 3.3.3 室温での引張試験，硬さ試験

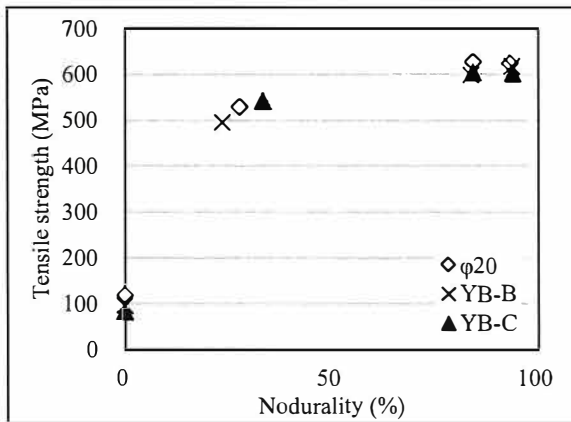
引張試験及びブリネル硬さ試験結果を Table3-3 に示す。また，Fig.3-10 に黒鉛球化率と引張強さ，0.2%耐力，伸び，ブリネル硬さそれぞれの関係を示す。黒鉛球状化率の上昇に伴いいずれの特性も増加傾向を示す。FC に比べ FCD は高強度，高延性材料である事は既知であり，FCV は FC，FCD の中間的な特性を示す事もよく知られた事実であるため，本結果もその傾向と同様である。

素材形状別に見ると，FCV 以外は肉厚が大きいほど引張強さ及び 0.2%耐力が低下する傾向にある。FCV では黒鉛球状化率の変化が引張強さ等に影響している可能性があると考えられる。

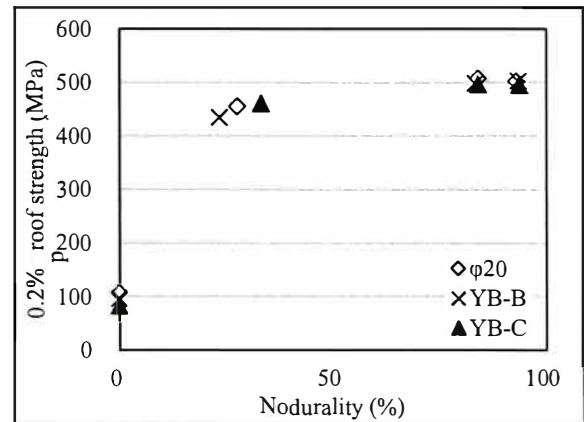


Table3-3 List of mechanical properties of each material.

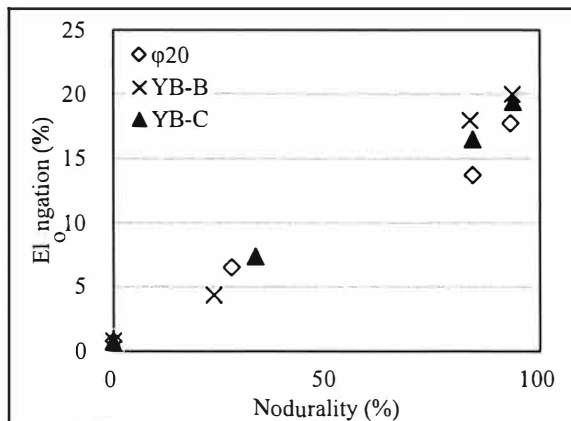
		Tensile strength (MPa)	0.2% proof strength (MPa)	Elongation (%)	Brinell hardness (HBW)	Graphite nodularity (%)
FC	$\phi$ 20	120	106	0.6	127	0
	YB-B	96	96	0.4	95	0
	YB-C	83	83	0.8	108	0
FCV	$\phi$ 20	529	455	7.5	209	28
	YB-B	495	433	4.3	206	24
	YB-C	542	461	6.5	206	33
FCD -L	$\phi$ 20	626	508	14.3	218	84
	YB-B	598	498	18.0	211	84
	YB-C	604	497	16.3	214	84
FCD -H	$\phi$ 20	623	503	18.2	214	93
	YB-B	617	503	20.0	217	94
	YB-C	601	495	19.2	214	94



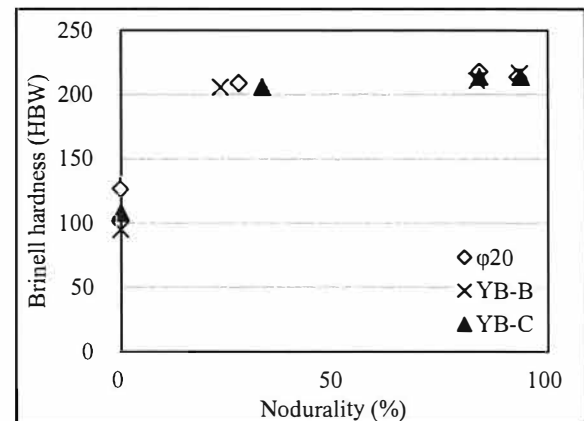
(a) Tensile strength.



(b) 0.2% proof strength.



(c) Elongation.



(d) Brinell hardness.

Fig.3-10 Relationship between graphite nodularity and mechanical properties at 293K.

### 3.3.4 フェライト/オーステナイト( $\alpha/\gamma$ )変態点測定

Fig.3-11 に各材料の  $A_1, A_3$  変態点を示す。  $A_1$  は( $\alpha \rightleftharpoons \alpha + \gamma$ )、  $A_3$  は( $\alpha + \gamma \rightleftharpoons \gamma$ )の相変態を示す。黒鉛球状化率が変化しても変態点には顕著な影響が現れない。この要因は、相変態は基地組織の変化であるためと考えられる。

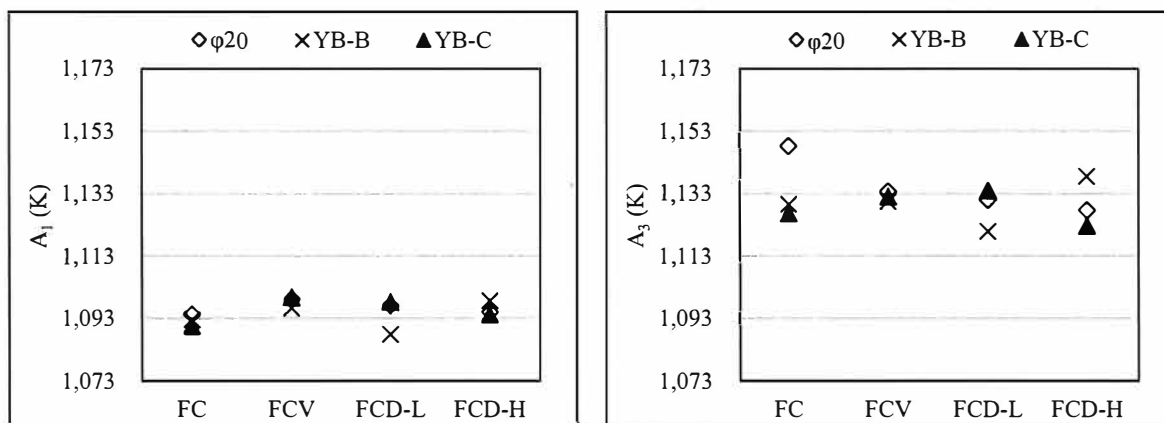


Fig.3-11 Transformation point of each material.

### 3.3.5 高温引張試験

Fig.3-12~Fig.3-14 に黒鉛球状化率と引張強さ、0.2%耐力、伸び、ブリネル硬さの関係を示す。673K では黒鉛球状化率が高くなるほど引張強さ、0.2%耐力、伸びは高くなる傾向を示す。一方、1073K での引張強さ、0.2%耐力は FC が最も低く、FCV、FCD-L、FCD-H の顕著な差は現れていない。伸びに関しては黒鉛球状化率が高いほど上昇する傾向である。

### 3.3.6 高温圧縮試験

Fig.3-15 に 1073K における各材質の Y 形供試材 B 号の 0.2%耐力を示す。いずれの材料にも顕著な差は見られなかった。鋳鉄は室温では引張よりも圧縮の応力が高いが<sup>9~11)</sup>、今回の試験温度 1073K では FC を除く、FCV、FCD-L、FCD-H では引張と圧縮の 0.2%耐力がほぼ同等の強度となっている。

Fig.3-16 に Y 形供試材 B 号について圧縮と引張の両方を記載した応力-ひずみ線図を示す。FCV、FCD-L、FCD-H は圧縮、引張の形状が対称であった。室温(293K)では引張応力が作用する場合、黒鉛が空洞または欠陥と見なすことができ、圧縮応力が作用する場合はクッションの役割によって強度に寄与し、引張応力に比べ圧縮応力の方が強くなるが、1073K においては室温と異なる傾向を示すと考えられる。

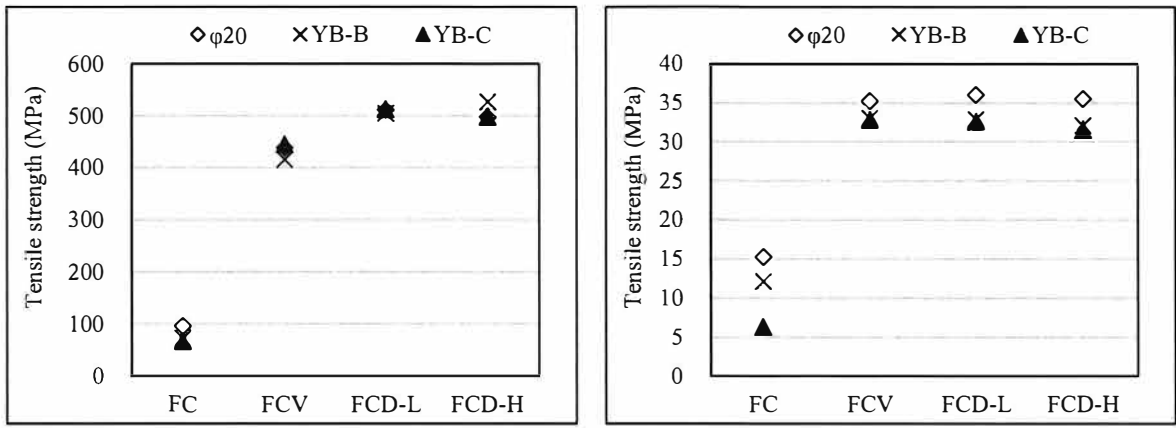


Fig.3-12 Tensile strength. (L:673K, R:1073K)

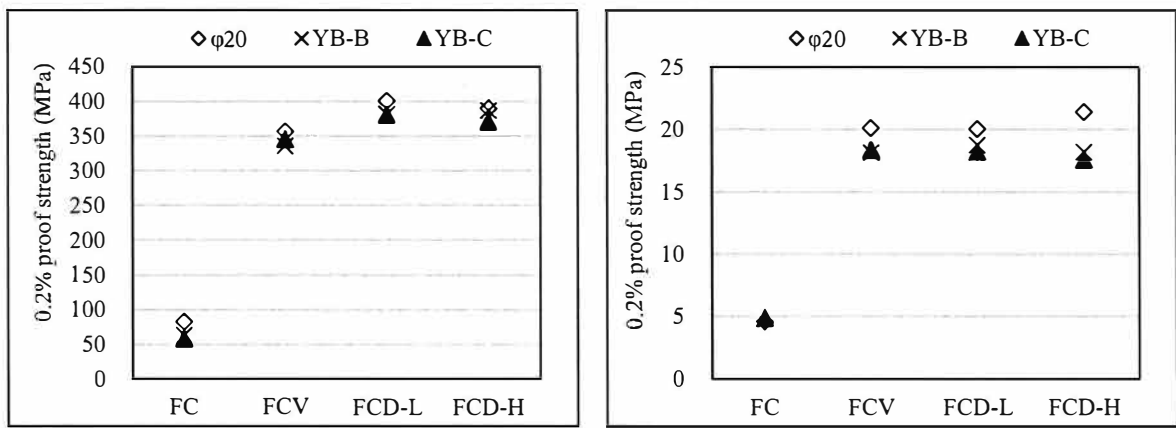


Fig.3-13 0.2% proof strength (L:673K, R:1073K)

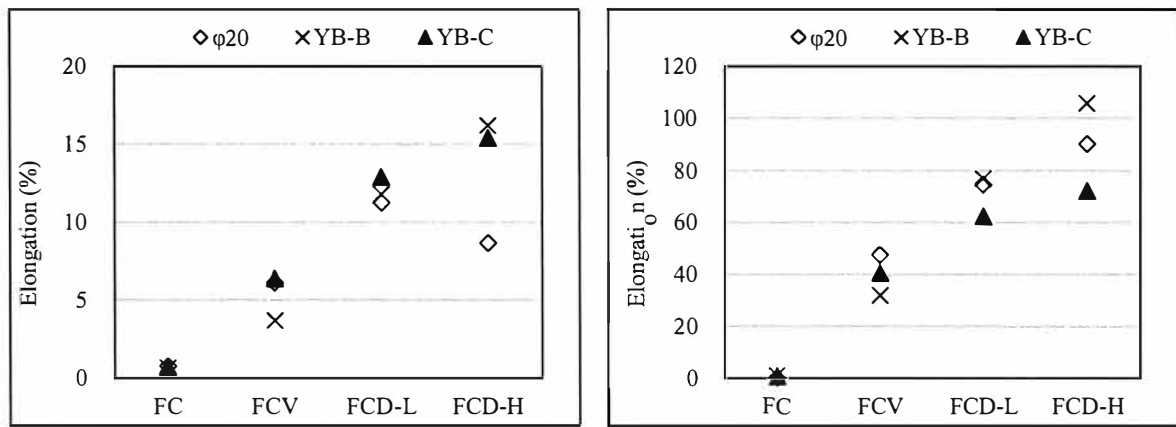


Fig.3-14 Elongation (L:673K, R:1073K)

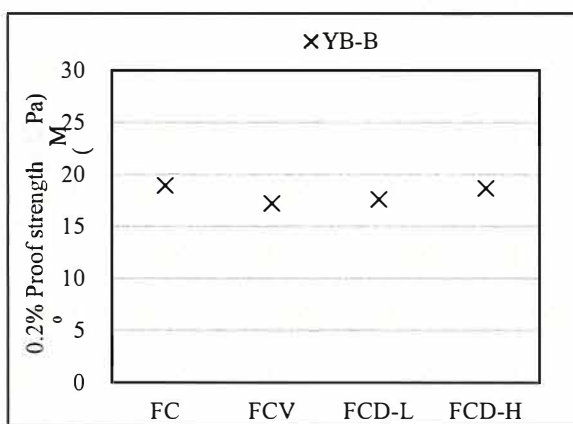


Fig.3-15 Compressive 0.2% proof strength of each material.

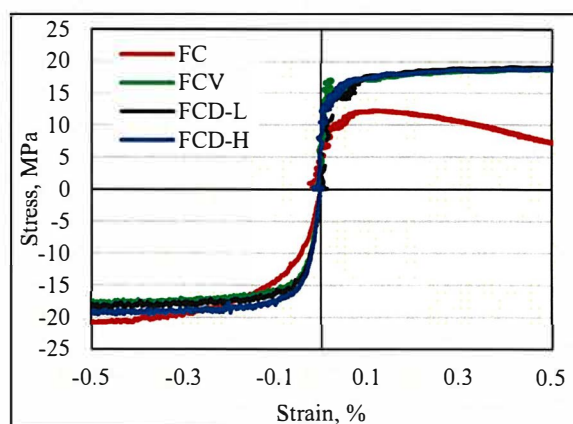


Fig.3-16 Stress-strain diagram of each material at 1073K.

### 3.3.7 酸化試験

Fig.3-17 に Y 形供試材 B 号から採取した試料の酸化試験終了後の断面組織, Fig.3-18 に各試料を強制破断させた破面を SEM によって撮影した二次電子線像を示す. FC, FCV では表層から内部にかけて酸化が進んでいる様相が見られる. 一方, FCD-L, FCD-H では表層付近が脱炭しており, 黒鉛が存在していた箇所が空洞になっている. Fig.3-19 に表層の酸化膜厚さ及び内部酸化深さを示す. 表層に付着している酸化膜の厚さは FC が最も小さいが, 内部への酸化進行は FC が最も大きく, FCD では小さくなっていた.

Fig.3-20 に各試料における表層に現れる黒鉛数及び黒鉛サイズを示す. 1173K において酸素は鉄との反応よりも炭素との反応が安定であるため<sup>12)</sup>, 黒鉛が優先的に脱炭反応を起こし, その後, 鉄と酸素の反応によって酸化が進行すると考えられる. 今回の試料は機械加工してあるため, 黒鉛は表層に現われた状態で, 表層に現れる黒鉛数は, FC>FCV>FCD-L>FCD-H の順となり, その数が多いほど酸化が内部に進行する頻度が高いと考えられる. さらに, 黒鉛サイズは FC>FCV>FCD-L≒FCD-H の順であり, 片状黒鉛及び芋虫状黒鉛は三次元的に連続性を持っているため黒鉛サイズが大きくなり, その箇所が酸化する事で内部への酸化が進行したと考えられる. 黒鉛に連続性のない球状黒鉛では酸化進行が遅く, 黒鉛が三次元的に連続性を持った芋虫状及び片状では黒鉛が存在している箇所から脱炭が生じ, その箇所を伝って内部まで酸化が進行する. 特に片状黒鉛ではその傾向が顕著であった.

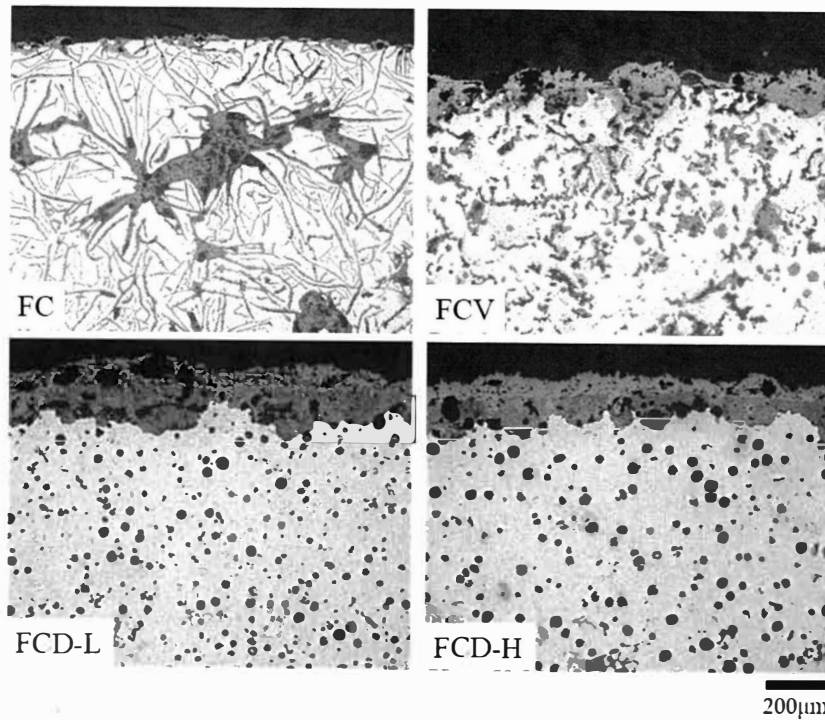


Fig.3-17 Cross-section photograph of test piece after oxidation test.

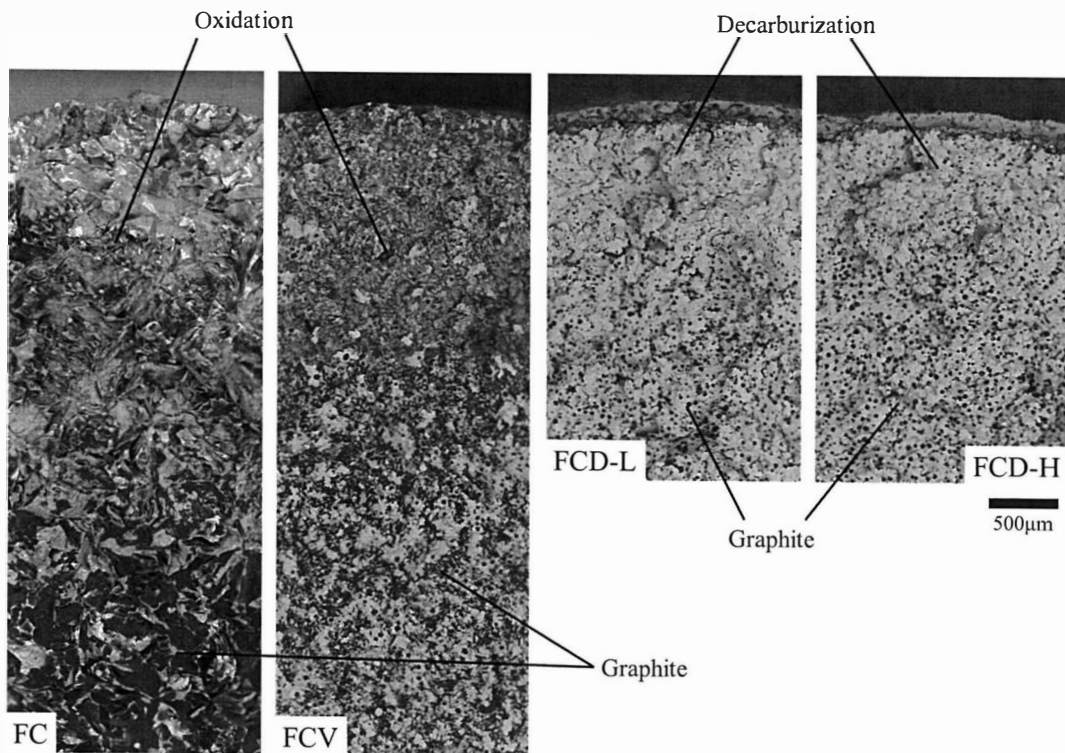


Fig.3-18 Backscattered electron image of fractured surface of each samples after completion of oxidation test by EPMA.

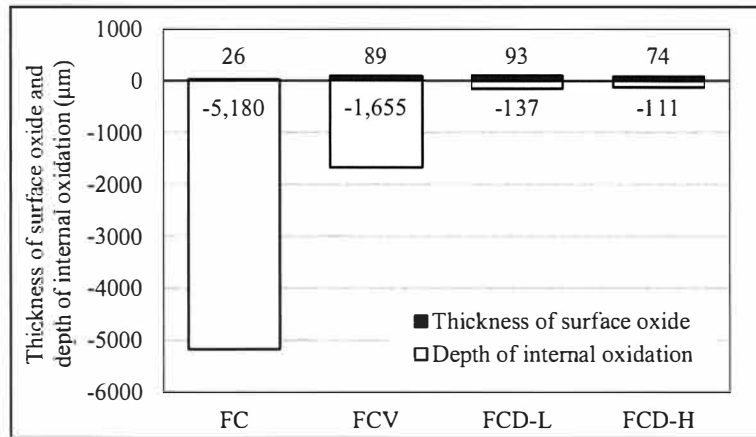


Fig.3-19 Surface oxide thickness and internal oxidation depth of each material.

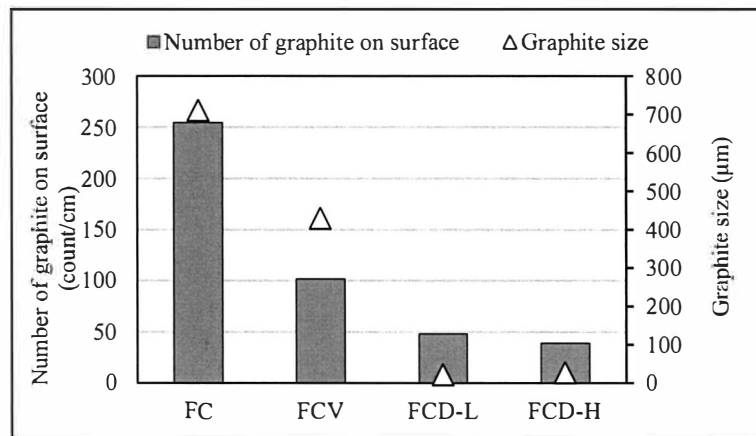


Fig.3-20 Number of graphite appearing on the surface layer and graphite size of each material. (Graphite size are FC, FCV: Eutectic cell size. FCD-L, FCD-H: Graphite particle diameter by image analysis.)

### 3.3.8 線膨張係数

各材質の線膨張係数を Fig.3-21 に示す。FC の線膨張係数がやや小さいが他はほぼ同等である。

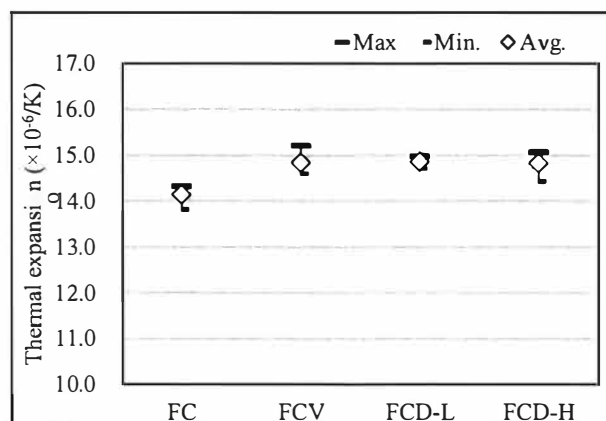


Fig.3-21 Thermal expansion of each material.

### 3.3.9 熱疲労試験

Fig.3-22 に 373K と 1073K の繰り返しにおける素材形状別の各材質の熱疲労寿命と全ひずみ範囲の関係を示す。全ひずみ範囲( $\Delta \epsilon t$ )が材質によって多少異なるのは各試料の線膨張係数の違いによるものである。素材形状が変化しても熱疲労寿命はいずれの拘束率でも  $FC < FCV < FCD-L < FCD-H$  の傾向で、黒鉛球状化率が高い試料ほど長寿命となった。また、ひずみが小さいほど熱疲労寿命が長くなった。

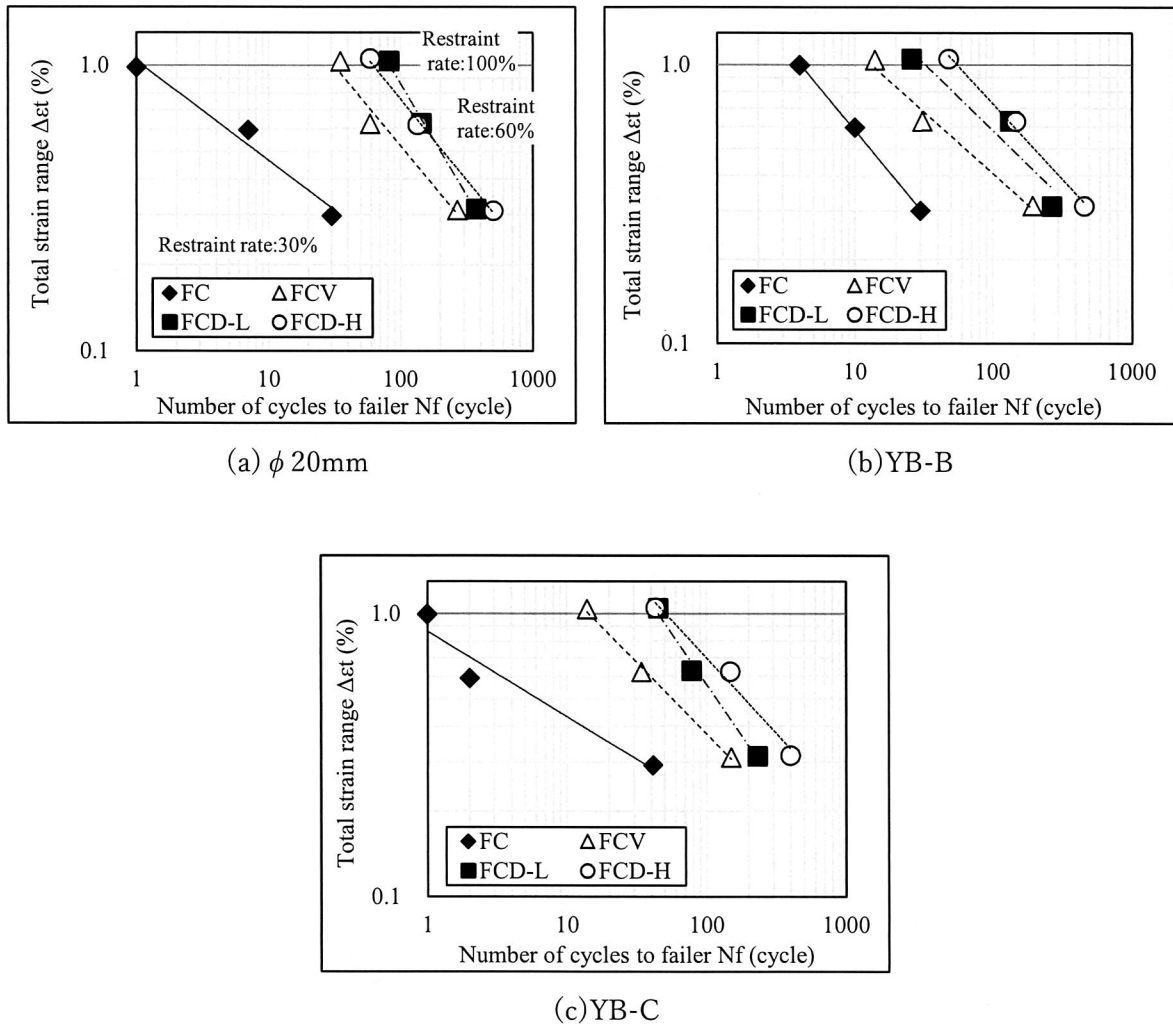
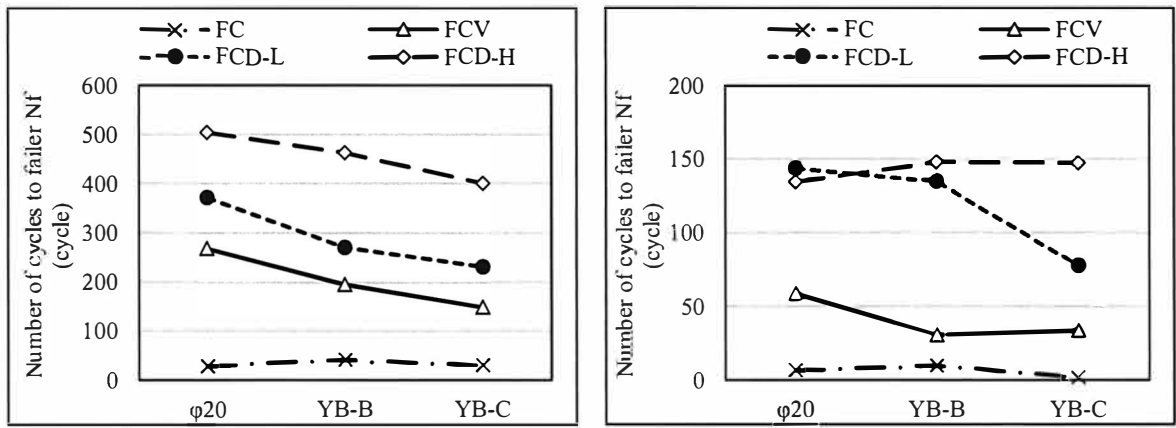


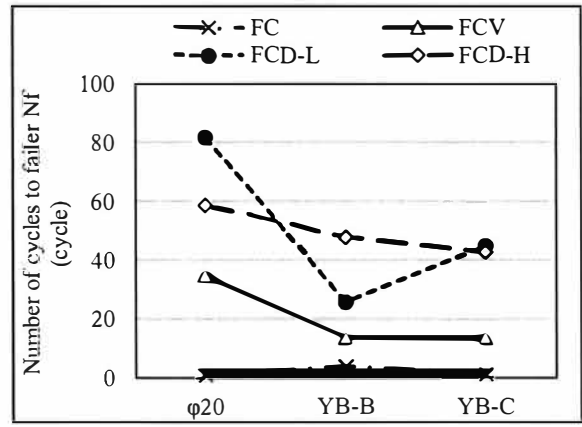
Fig.3-22 Relationship between number of cycles to failure and total strain range in low cycle thermal mechanical fatigue test.

Fig.3-23 に素材形状が変化した場合の熱疲労寿命を拘束率別に示す。肉厚による影響は、全体的には素材が大きいのほど短寿命になるようにも見えるが、FCD-L や FCD-H の一部では、傾向が見られていない。今回の試験では各試料  $n=1$  の結果であるため、肉厚影響については  $n$  増での傾向評価が今後必要であると考えられる。



(a) Restraint rate 30%.

(b) Restraint rate 60%.



(c) Restraint rate 100%.

Fig.3-23 Relationship between material shape and thermal fatigue life.

### 3.4 高温特性の関連性について

#### 3.4.1 熱疲労試験での破壊過程

熱疲労寿命は試験中の応力低下によって破断と見なされていて、引張ひずみによる亀裂発生により断面積が減少し、負荷ひずみに対して発生する応力が小さくなることで応力低下が起きると考えられる。そこで、熱疲労試験時の温度及びひずみ、応力から破壊に至る過程を検討し、寿命差が現れる原因を考察した。

試験中に得られるデータの見方として、Fig.3-24 に温度とひずみの関係及び機械ひずみと発生する応力の関係の一例を示す。例は FCD-H の拘束率 100% のものである。熱膨張に対して拘束をかけることで試験片の実際の変位は 723K よりも高温側、低温側で動かない状態に保たれている (Fig.3-24-左図)。この時負荷する機械ひずみは高温側では圧縮、低温側では引張であり、その分の応力が発生する (Fig.3-24-右図)。Fig.3-25 に各材質の Y 形供試材 B 号から採取した試料を試験した際の 2 サイクル目の機械ひずみと応力の関係 (ヒステリシスループ) を示す。373K にて引張ひずみが最大となる



が、いずれの拘束率でも発生する引張応力はFCが最も小さく、FCD-Hが最も大きくなった。これは元々の引張強さがFCで低く、FCD-Hで高いことによって、373Kでの引張ひずみ発生に対して必要になる応力が異なるためである。また、Fig.3-26には拘束率30%試験の2サイクル目における1073K保持中の応力推移を示す。制御上の圧縮ひずみは1073K到達時及び180秒の保持時に最大となるのだが、1073Kでは応力はほとんど発生していない事が分かった。

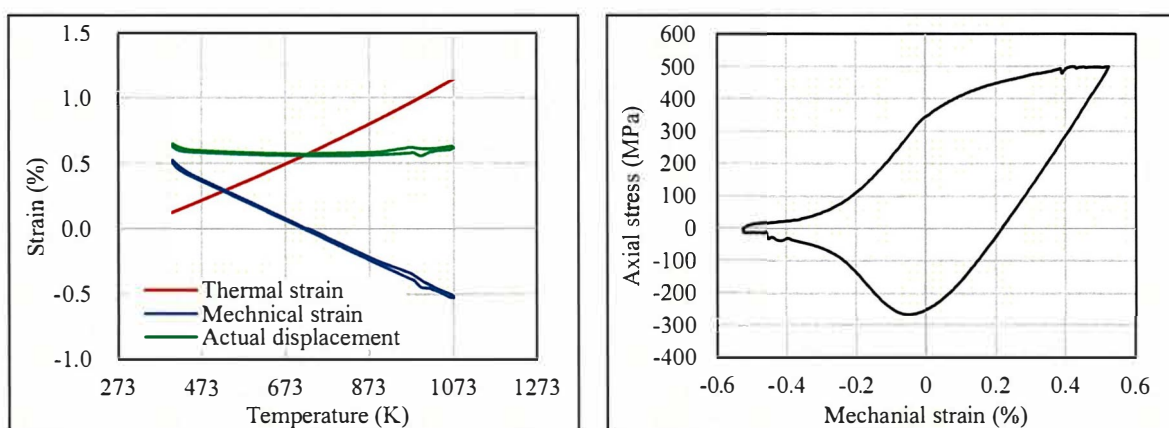


Fig.3-24 Measurement data during low cycle thermal mechanical fatigue test. (Left: Relationship between temperature and mechanical strain. Right: Relationship between mechanical strain and stress.)

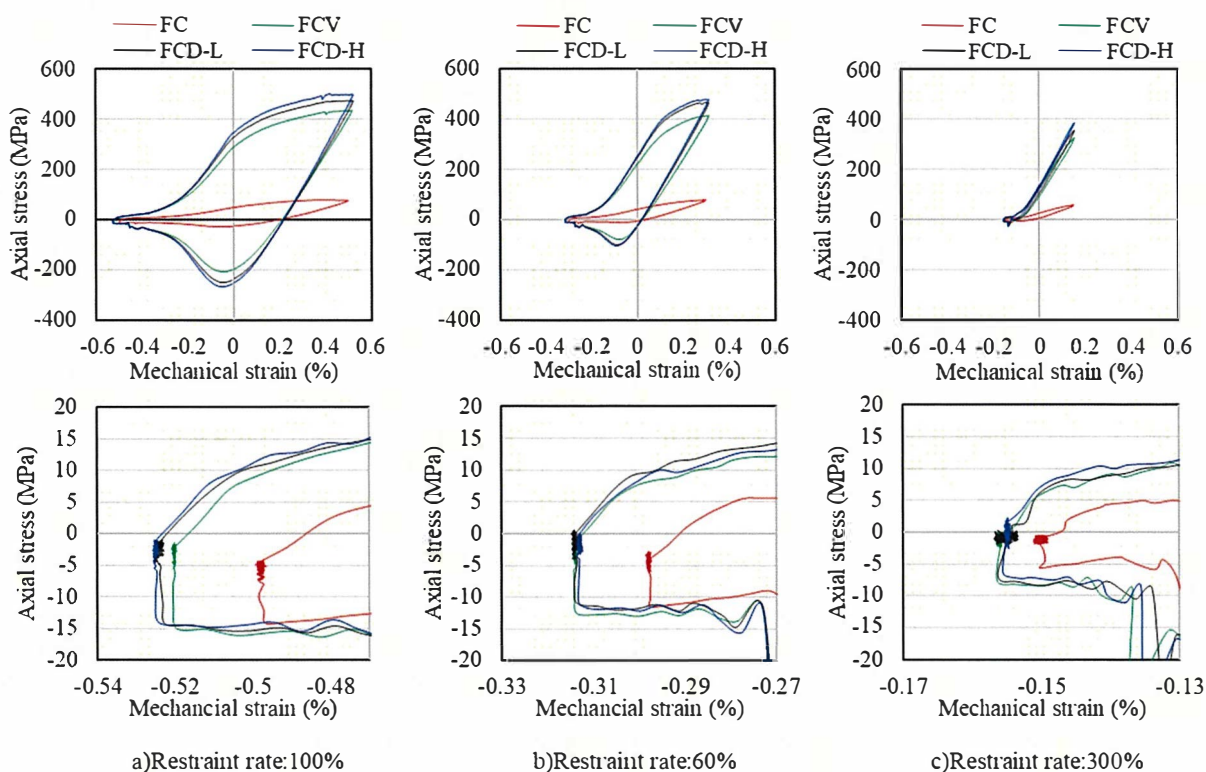


Fig.3-25 Mechanical strain-axial stress hysteresis loop of cast iron at second cycles of low cycle thermal mechanical fatigue test. (Bottom shows enlarged view around 1073 K.)

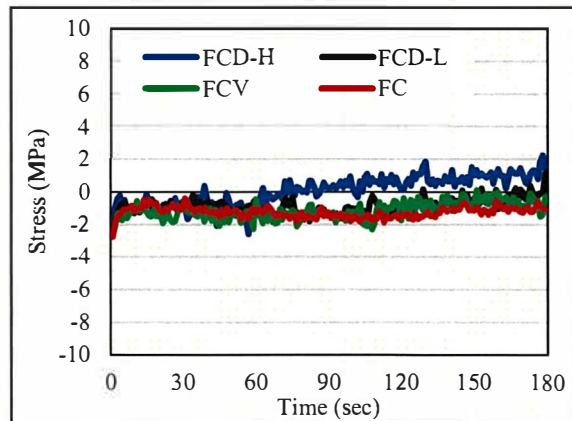


Fig.3-26 Stress transition at 1073K. (Resistant rate 30%)

1073K では 180 秒の保持があるが，到達時には発生応力はほぼ 0 であり，所定のひずみ量を与えるのに必要な応力が掛かっていないため，高温の 1073K では塑性変形を起こしていると予測される．試験の中で最も拘束率が低い 30%では，中間温度である 723K を挟んで高温側，低温側でそれぞれ約 0.15%の機械ひずみが負荷され，見かけ上は弾性域内の試験であるが，高温保持の間に発生する塑性変形が破壊を促進していると考えられる．

### 3.4.2 高温強度の影響

熱疲労寿命への影響因子を整理すると，1073K での強度(特に耐力)が高い場合には，塑性変形が起き難く，その後の冷却過程で発生する引張ひずみに耐えることが可能と考えられる．しかし，いずれの材質も 1073K 時点の圧縮応力がほとんど発生せず塑性変形していると考えると，高温強度については今回の材質間ではあまり影響しないと予測される．1073K の圧縮時の 0.2%耐力に関しても，黒鉛球状化率によらず同等の値であった事がこの要因と考えられる．

### 3.4.3 冷却時の伸びの影響

高温時の圧縮により塑性変形が起きた状態から冷却する際の引張ひずみによって亀裂が発生するとなれば，必要な特性として伸びが考えられる．機械ひずみが圧縮側から引張側に移る 723K より低温である 673K 及び 293K の伸びは黒鉛球状化率が高いほど大きい傾向を示し，熱疲労寿命も黒鉛球状化率が高いほど長くなっていることから，低温及び中温域の伸びは熱疲労寿命差に影響を及ぼす一因であると考えられる．特に，拘束率が高い場合には，発生するひずみも完全に塑性域となるため，伸びの影響が顕著に現れるのではないかと考えられる．Fig.3-27 に 673K の伸びと熱疲労寿命の関係を示す．

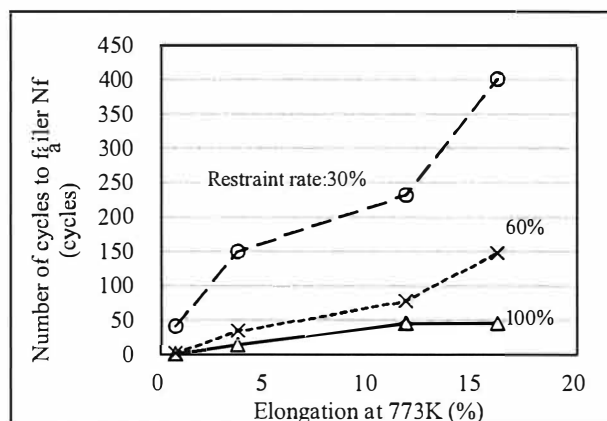


Fig.3-27 Relationship between elongation at 773K and thermal fatigue life.

#### 3.4.4 酸化性の影響

熱疲労試験は大気雰囲気下で実施されるため、酸化性も重要である。酸化膜は強度及び伸びの低下を招き、亀裂起点にもなり得ると考えられる。Fig.3-28 に FC, FCD-H の拘束率 30%試験後の断面組織写真及び EPMA によるカラーマップを示す。熱疲労試験終了後の試験片断面を観察すると、熱疲労寿命が短い FC 及び FCV 試料では、表層の黒鉛が存在していた箇所からの脱炭及び酸化が生じている。一方、熱疲労寿命が長い FCD-L 及び FCD-H では表層及び亀裂が進展した箇所の酸化膜が見られるものの内部への酸化侵入は見られていない。酸化した箇所は強度及び伸びが小さくなり、実質的には有効断面からは除外されると考えられる。そのため材料別の酸化度合いも寿命差に寄与した可能性があり、熱疲労寿命に影響を及ぼす要因のひとつと考えられる。Fig.3-29 には酸化深さと熱疲労寿命の関係を示す。

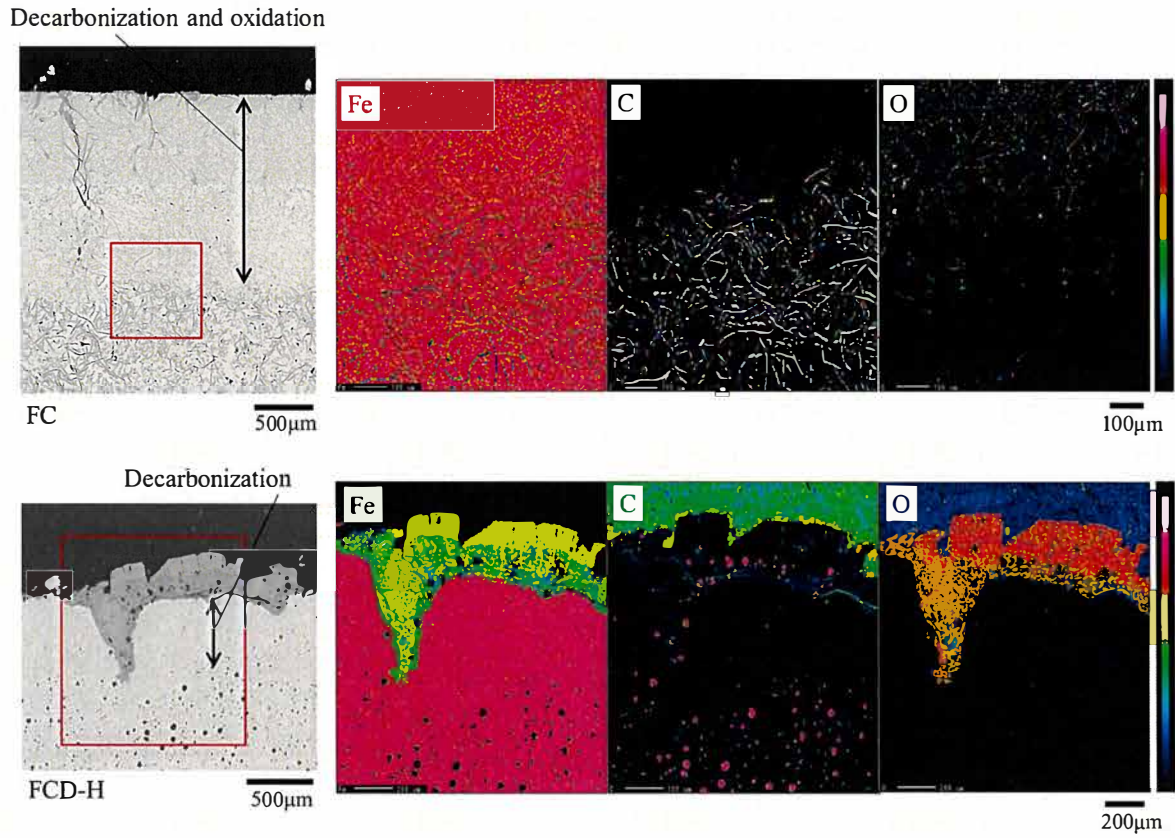


Fig.3-28 Backscattered electron image of cross-sectional structure and characteristic X-ray image of samples after thermal mechanical fatigue test with restraint rate of 30% by EPMA.  
(FC and FCD-H)

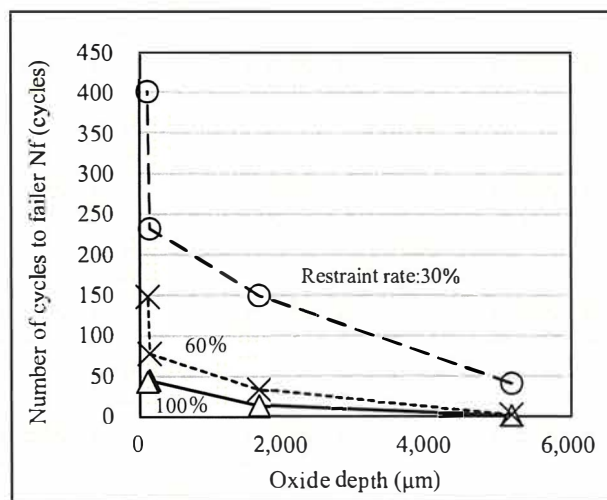


Fig.3-29 Relationship between oxide depth and thermal fatigue life.

### 3.5 結言

黒鉛球状化反応時の Mg 含有量を変化させることで、凝固時の黒鉛球状化率を変化させた高 Si 鋳鉄を溶製した。また、肉厚感受性を評価する目的で 3 種の鋳型( $\phi$ 20mm 丸棒, Y 形供試材 B 号, C 号)に注湯した。黒鉛形状は球状化率によって FC, FCV, FCD-L, FCD-H として、それらの高温特性を調査した結果、下記のような知見が得られた。

- 1) 黒鉛球状化率が高いほど引張強さ、伸びは高くなる傾向である。この傾向は 293K, 673K で同様であるが、1073K では FCV, FCD-L, FCD-H の引張強さは同等となった。
- 2) フェライト $\leftrightarrow$ オーステナイトの変態点は黒鉛形態による顕著な差はない。
- 3) 1073K における高温圧縮試験の結果、0.2%耐力は黒鉛形状によらず同等となった。
- 4) 黒鉛に連続性のない球状黒鉛では酸化進行が遅く、黒鉛が三次元的に連続性を持った片状及び芋虫状では黒鉛が存在している箇所から脱炭が生じ、その箇所を伝って内部まで酸化が進行する。特に片状黒鉛ではその傾向が顕著であり、耐酸化性は悪い。
- 5) 熱疲労寿命は黒鉛球状化率が高いほど長寿命になる傾向が見られた。また、拘束率 30%においては素材肉厚が小さいほど(冷却速度が速い)長寿命になる傾向である。
- 6) 熱疲労試験においては拘束率 30%では、肉厚が小さい試料ほど長寿命であるが、拘束率 60%, 100%では肉厚差による顕著な差が見られていない。
- 7) 熱疲労試験では 1073K で圧縮塑性変形が生じ、その状態から冷却されると引張ひずみが作用する事で破壊に繋がる。塑性変形後の引張ひずみに耐えるには低温及び中温域の伸びが高いことと、酸化が進行しにくいことが必要であり、673K の伸びが大きく、酸化が進行しにくい FCD が長寿命になったと考えられる。

本章では高温特性に有利な黒鉛形態が球状黒鉛であると明らかになったため、次章では黒鉛形態を球状に固定し、含有させる元素の効果を確認する。排気系部品用フェライト系鋳鉄の量産品において球状黒鉛鋳鉄の採用が多い事も上記の事実によるものと考えられ、研究的な意義においても有意差を明確に出来たと考えられる。

## 参考文献

- 1) 長谷川徹雄, 小関昇, 金内一徳 : 鑄造工学 76 (2004) 402
- 2) 河内美穂子, 金内一徳, 長谷川徹雄, 松木俊朗, 山田亨, 晴山巧 : 日本鑄造工学会 155 (2009) 81
- 3) 伊藤賢児 : 日立評論 89 (2007) 66
- 4) 高根沢政明, 出津新也 : 鑄造工学 68 (1996) 1118
- 5) 鈴木延明, 石塚哲, 張鐘植, 秋田憲宏 : 自動車技法 57 (2003) 112
- 6) 津田紘, 鈴木延明, 石塚哲, 栗熊勉 : 鑄造工学 76 (2004) 822
- 7) 式田昌弘, 松本弘司, 阪根政男, 大南正瑛 : 日本機械学会論文集(A編) 57 (1991) 707
- 8) 木口昭二, 中島元輝, 黒澤太一, 炭本治樹 : 鑄造工学 76 (2004) 25
- 9) 岩永省吾, 榊原雄二, 三由武, 猿木勝司 : 材料 32 (1983) 681
- 10) 野口徹, 長岡金吾 : 鑄物 50 (1978) 562
- 11) 塩田俊雄, 小松真一郎 : 鑄物 43 (1971) 16
- 12) J.F.Elliott, M.Gleiser : Thermochemistry for Steelmaking, Vol.1 (1960)

## 第4章 球状黒鉛鑄鉄の高温特性に及ぼす含有元素の影響

### 4.1 緒言

排気系部品に要求される特性は、低熱膨張性、耐酸化性、耐変形性、耐熱疲労性が挙げられる。また、フェライト系であれば $\alpha/\gamma$ の相変態温度が高いことが必要である。熱膨張が大きい場合には拘束された状態での加熱によりひずみが大きく発生し、塑性変形を生じる。耐酸化性が低い場合、生成した酸化膜から微細に入る亀裂が破壊起点になる事や、剥離した酸化膜が後部品へ混入することで不具合を招く。耐変形性が低い場合はフランジ部からのガス漏れや、冷熱サイクル下での収縮が発生し、高温強度が低いほど起こりやすいと考えられる。耐熱疲労性が低い場合には、拘束された状況での冷熱サイクルの中で発生する膨張、収縮時に破壊が起きる。変態点が低い材料では相変態に伴う体積変化がひずみを発生させ破壊に繋がる。このように材料に求められる要求特性は多く、相互に関連もしており使用される環境によって材質を総合的に決定する必要がある。また、部品形状によってもその性能を発揮できるかは変わってくる。

排気系部品には球状黒鉛鑄鉄の採用が多く、フェライト系であれば高Si組成である場合が多い。球状黒鉛鑄鉄を使用するのは第3章で述べた通り、片状黒鉛や芋虫状黒鉛の鑄鉄に比べ、必要とされる特性が優れる事にある。Siを多く含有させた材料は高温特性が向上し最も広く適用されていて、高Si組成にすることで $A_1$ 変態点が上昇することや<sup>1,2)</sup>、耐酸化性の向上<sup>1~3)</sup>、熱疲労寿命の向上<sup>4)</sup>に繋がることが報告されている。しかし、Si量を多く含有すると硬く脆い材質になることも報告されていて<sup>5)</sup>、これはシリコフェライト形成によると考えられる。また、Si以外の高温特性の向上方法としてモリブデン(Mo)やバナジウム(V)の添加による固溶強化や析出強化が有効とされていて、主に高温強度の向上に寄与する事が報告されている<sup>6,7)</sup>。

高温特性を複合的に評価する方法として低サイクルの熱・機械ひずみ疲労試験(以下、熱疲労試験と記す)が行われている。熱疲労試験では部品の使用環境を想定して熱とひずみを同時に変化させることが出来る。しかし、鑄鉄での熱疲労試験の研究報告は少なく、変態点や酸化性、高温強度との関係も明確にされていない。本研究では、高温特性向上に有効であると考えられるSi、Cr、Mo、V、Pを単独で変化させた場合の影響確認を実施する。また、各元素の効果が明確になれば、それらの元素を併用して評価を進める。特に排気系部品を想定した場合、熱疲労試験は実製品を模擬した冷熱サイクルとひずみを同時に与えて評価することができるため、この評価を軸に熱疲労寿命に及ぼす影響因子を検討し、各種試験結果との関連を考察した。

### 4.2 実験方法

本試験ではSi、Cr、Mo、V、Pを変化させた球状黒鉛鑄鉄にて変態点、高温強度、耐酸化性、熱膨張、熱疲労特性を評価する。評価内容はTable4-1に示す。

Table4-1 Study item.

①	金属組織	⑤	1073K の高温圧縮試験
②	室温での引張試験, ブリネル硬さ試験	⑥	1173K×100 時間の酸化減量試験
③	A <sub>1</sub> , A <sub>3</sub> 変態点測定	⑦	線膨張係数測定
④	673K, 1073K の高温引張試験	⑧	373K⇔1073K の低サイクル熱疲労試験

#### 4.2.1 試料作製

溶解材料として、鑄鉄の戻し材を 50%、スチールスクラップを 50%の割合で配合し、3kHz-100kW の高周波誘導炉にて 1 回の溶製で 100kg 溶解した。完溶後、加炭材、Fe-75mass%Si(以下、単に%と記す)、Fe-25%P、Fe-28%S、Fe-60%Cr、Fe-60%Mo、Fe-53%V を添加し成分調整を行ない、出湯の際、Fe-45%Si-4.8%Mg 合金を溶解量の 1.26%添加して黒鉛球状化処理を行った。また、球状化処理材の上に Fe-75%Si 合金を 0.4%添加し、カバー材兼接種剤とした。添加方法は出湯取鍋の炉底に合金を敷く置注法(サンドウィッチ法)である。

溶湯は JIS G5502 に準拠した Y 形供試材 B 号のアルカリフェノール系砂型及び化学組成確認用試料を採取するための金型に 1693K を開始温度として注湯した。Y 形供試材注湯時には注湯流接種として Fe-Si-Ca-Ba 系接種剤を 0.1%添加した。解枠は共析変態が完了している 773K とした。Fig.4-1 に溶解から注湯までのフローを模式図にて示す。

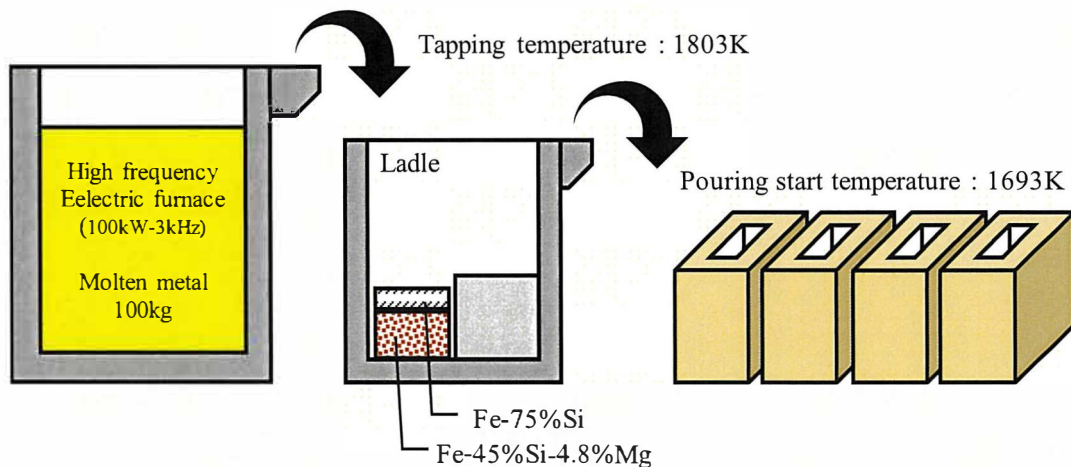


Fig.4-1 Outline from melting to pouring.

Table 4-2 に供試材の化学組成を示す。本試験では耐熱鑄鉄として高温特性への元素影響を確認するため Si, P, Cr, Mo, V 量を変化させた化学組成の水準として、変化させる元素以外は一定の値とした。

化学組成を変化させる範囲は、過去の文献等を参考にし、必要であれば更に範囲を広げる事とした。Si の下限量は社内で耐熱材料に使用している量で、それ以下では耐熱特性が劣る事を把握している。



上限量は文献<sup>1,2)</sup>では5%程度の含有量が最大であるため、それ以上の7%とした。Cr, Mo, Vは炭化物生成元素であるため、含有量が増加する事でチル化(炭化物生成)する懸念がある。上限はCr, Vは0.6%, Moは欧州の鋳鉄規格(GJS-SiMo, EN-16124)に掲載のある1%を狙い値とした。Pは通常であれば、原材料に混入している範囲以上には管理していないが、400°C付近の伸び改善効果が示されている0.04%程度<sup>4)</sup>を含む範囲とした。

Table 4-2 Chemical composition. (mass%)

Change	No.	CE	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Mg
Si	S1	4.69	3.41	<b>3.84</b>	0.44	0.044	0.007	0.30	0.15	0.29	0.033
	S2	4.71	3.28	<b>4.29</b>	0.41	0.041	0.006	0.30	0.15	0.30	0.036
	S3	4.69	3.21	<b>4.45</b>	0.40	0.042	0.005	0.30	0.15	0.29	0.041
	S4	4.70	3.11	<b>4.78</b>	0.41	0.043	0.005	0.30	0.14	0.29	0.036
	S5	4.79	3.01	<b>5.33</b>	0.40	0.040	0.007	0.30	0.15	0.29	0.036
	S6	4.87	2.49	<b>7.14</b>	0.39	0.047	0.005	0.31	0.15	0.32	0.041
Cr	C1	4.65	3.22	4.28	0.44	0.038	0.007	<b>0.04</b>	0.16	0.29	0.027
	C2	4.71	3.26	4.34	0.42	0.041	0.005	<b>0.15</b>	0.15	0.30	0.036
	C3	4.71	3.28	4.29	0.41	0.041	0.006	<b>0.30</b>	0.15	0.30	0.036
	C4	4.72	3.29	4.29	0.37	0.040	0.006	<b>0.60</b>	0.15	0.29	0.036
Mo	M1	4.68	3.26	4.27	0.43	0.042	0.007	0.31	<b>0.01</b>	0.29	0.038
	M2	4.71	3.28	4.29	0.41	0.041	0.006	0.30	<b>0.15</b>	0.30	0.036
	M3	4.68	3.26	4.25	0.41	0.040	0.007	0.31	<b>0.29</b>	0.29	0.035
	M4	4.68	3.26	4.27	0.43	0.042	0.007	0.30	<b>0.59</b>	0.31	0.038
	M5	4.66	3.22	4.33	0.40	0.043	0.007	0.29	<b>1.06</b>	0.29	0.033
V	V1	4.71	3.28	4.30	0.39	0.038	0.007	0.32	0.15	<b>0.01</b>	0.036
	V2	4.75	3.31	4.33	0.39	0.040	0.006	0.32	0.14	<b>0.14</b>	0.036
	V3	4.71	3.28	4.29	0.41	0.041	0.006	0.30	0.15	<b>0.30</b>	0.036
	V4	4.65	3.22	4.30	0.41	0.040	0.007	0.30	0.15	<b>0.62</b>	0.036
P	P1	4.72	3.26	4.37	0.51	<b>0.025</b>	0.005	0.31	0.15	0.29	0.039
	P2	4.71	3.28	4.29	0.41	<b>0.041</b>	0.006	0.30	0.15	0.30	0.036
	P3	4.68	3.26	4.25	0.41	<b>0.068</b>	0.007	0.30	0.14	0.30	0.038
	P4	4.71	3.24	4.40	0.45	<b>0.107</b>	0.007	0.30	0.15	0.31	0.034

#### 4.2.2 金属組織

供試材底部より採取した試料を鏡面研磨後に、JIS G5502 に準拠した方法で画像解析を実施した。

### 4.2.3 フェライト/オーステナイト( $\alpha/\gamma$ )変態点測定

供試材の底部より採取した部材から Fig.4-2 に示す形状に試験片を加工した。尚、この試験片は後述する 4.2.5 項の高温圧縮試験, 4.2.7 項の線膨張係数測定, 4.2.8 項の熱疲労試験でも同様の形状である。油圧サーボ式試験機を使用し, 試験温度は 297K から 1273K まで加熱後, 再び 373K に戻る熱処理とした。加熱は高周波誘導加熱装置による加熱, 冷却はエア吹付で行なった。加熱, 冷却速度は 0.1K/sec で, 試験片中央にスポット溶接した  $\phi 0.3\text{mm-R}$  型熱電対にて温度制御を行なった。

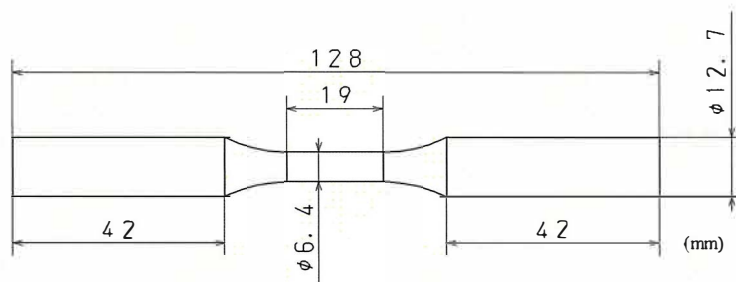


Fig.4-2 Transformation point measurement test piece shape and dimensions.

(Used for compression test and measurement thermal expansion, low cycle thermal fatigue test.)

試験片の平行部に 12.0mm の標点を設け, 突当伸び計で加熱及び冷却時の変位を測定した。変位測定データを微分する事で変曲点が判別でき, この変曲点から  $A_{C1}$ ,  $A_{C3}$ ,  $A_{R3}$ ,  $A_{R1}$  を読み取った。Fig.4-3 に変曲点の読取位置の測定例を示す。加熱及び冷却で変態温度が異なるのは速度の影響であり,  $A_1$ ,  $A_3$  変態点はそれぞれ (4-1), (4-2) 式によって算出し, この値を平衡状態の変態点と想定している。

$$\text{【}A_1=(A_{C1}+A_{R1})/2 \quad \cdots(4-1), \quad A_3=(A_{C3}+A_{R3})/2 \quad \cdots(4-2)\text{】}$$

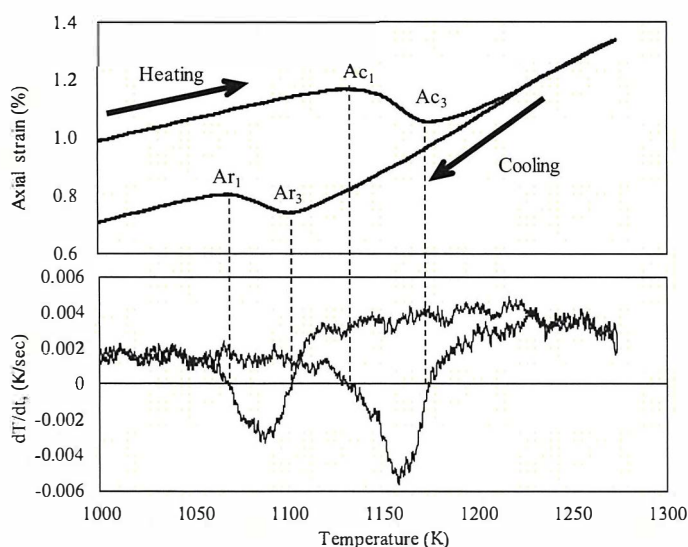


Fig.4-3 Measurement example in the reading location of the transformation point.

#### 4.2.4 引張試験, 硬さ試験

引張試験は 293K, 673K, 1073K にて実施した. 供試材の底部より採取した部材から 293K での試験には Fig.4-4 に示す形状に, 673K, 1073K での試験には Fig.4-5 に示す形状に試験片を加工した. 293K の引張試験で使用した試験片は JIS Z2241 の 4 号に準拠した形状で平行部  $\phi 14\text{mm}$ , 掴み部  $\phi 20\text{mm}$ , 標点間距離 50mm とした. 673K, 1073K の引張試験で使用した試験片は, 平行部  $\phi 10\text{mm}$ , 標点間距離 50mm のつば付きで, 試験片中央に取付けた  $\phi 0.3\text{mm}$ -R 型熱電対によって温度制御を行った. 尚, 673K, 1073K の引張試験時は所定の温度に到達後 15 分間保持した後に 0.3%/min の速度で引張ひずみを負荷している.

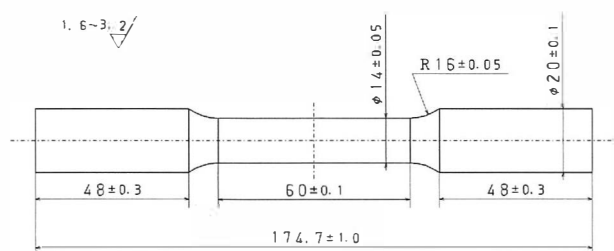


Fig.4-4 Tensile test piece shape and dimensions.  
(293K.)

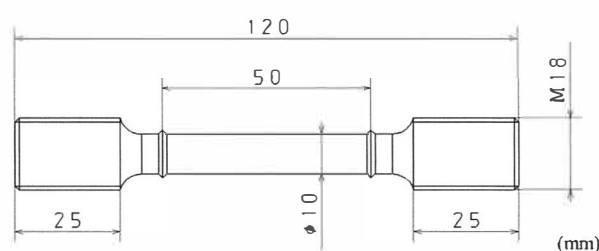


Fig.4-5 Tensile test piece shape and dimensions.  
(673K and 1073K.)

293K の硬さ試験は黒鉛及び基地組織を含むマクロ的な硬さを評価するためにはブリネル硬さ試験を実施した. また, 基地組織のみの硬さを評価する場合は微小硬度計を用いてビッカース硬さ試験を実施した. いずれの硬さ試験においても試料は引張試験片掴み部を使用し, 切断面にて JIS Z2243 及び JIS Z2244 に準拠した方法で実施した.

高温の硬さ試験は, 試験温度を 293K, 473, 673, 873, 1073K で実施した. 試料に K 型熱電対を設置して温度管理を行い, 所定の温度に到達後 15 分保持した後にビッカース硬さ試験を実施した. また, 試料が酸化しないように試料室を真空引きした後に Ar ガス置換して不活性雰囲気で行った.

#### 4.2.5 高温圧縮試験

供試材底部より採取した試料から試験片を加工した. 高温部材としての排気系部品を想定した場合, 室温で拘束された状態から高温になると素材自体には熱膨張が発生するが, 締結によって膨張が制限されるために圧縮ひずみによって圧縮応力が発生する. そのため圧縮試験は高温側の 1073K のみ実施した.

油圧サーボ式試験機を使用し, 高周波加熱装置にて試験片を 1073K まで加熱した. 加熱速度は 5K/sec として試験片中央にスポット溶接した  $\phi 0.3\text{mm}$ -R 型熱電対で温度制御を行った. 到達後 180 秒保持した後に, 0.3%/min の速度で圧縮ひずみを負荷した. 試験は 5%まで圧縮した時点で終了とし, 試験時の応力-ひずみ線図より 0.2%耐力を算出した. 4.2.6 酸化減量試験

供試材より  $\phi 15 \times H18\text{mm}$  の試料を加工した。加工後は重量及び寸法測定を実施し、表面積を算出した。酸化試験は、試料を磁性皿に載せた状態で電気炉内に設置し、大気雰囲気中 1173K で 100 時間保持して行った。尚、評価用試験片と同形状の鋳鉄試料に  $\phi 1.0\text{mm}$ -K 型シース熱電対を設置し、試料自体が所定の温度になるように管理した。試験後は酸化膜の除去及び未除去に分け、除去した試料では重量測定を行い、酸化減量を(4-3)式により算出した。また、未除去試料は中央部で切断後、鏡面研磨を行い、酸化膜厚さ測定及び酸化状態を確認するために EPMA を用いて特性 X 線によるカラーマッピングを撮影し、元素分布を観察した。

$$W_d = (W_0 - W_1) / A_0 \quad \dots(4-3)$$

$W_d$  : 酸化減量 ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ),  $W_0$  : 試験前重量 ( $\text{mg}$ ),

$W_1$  : 酸化膜除去後の重量 ( $\text{mg}$ ),  $A_0$  : 試験前の試験片表面積 ( $\text{cm}^2$ )

#### 4.2.7 線膨張係数測定

供試材底部より採取した部材から試験片を加工した。油圧サーボ式試験機を使用し、試験温度は 373K から 1073K まで昇温後、再び 373K に戻る制御で行った。加熱と冷却の制御は高周波加熱及びエア吹付けによる冷却で行った。加熱速度は 5K/sec, 冷却速度は 2K/sec として試験片中央にスポット溶接した熱電対で温度制御を行った。機械ひずみは負荷せず完全な自由膨張、収縮であり、試験片平行部に設置した突当伸び計にて変位を測定した。金属材料の線膨張係数測定は JIS Z2285 に記載があるが、今回は独自の方法での試験である。

#### 4.2.8 熱疲労試験

供試材の底部より採取した部材から試験片を加工した。熱疲労試験機は温度とひずみを同時に変化させることが可能であり、本試験においてもどちらかが一定の制御ではなく常に同時に変化させた。油圧サーボ式試験機を使用し、試験温度は 373K と 1073K の間を繰り返し、1073K にて 180 秒の保持を行った。加熱、冷却は高周波誘導加熱装置による加熱及びエア吹付けによる冷却で行った。加熱は 5K/sec, 冷却は 1073K から 723K までは 5K/sec, 723K から 373K までは 2K/sec とし、試験片中央にスポット溶接した  $\phi 0.3\text{mm}$ -R 型熱電対で温度制御を行った。負荷する機械ひずみは Out-of-phase 型とし、中間温度である 723K より高温では圧縮ひずみ、低温では引張ひずみである。拘束率は 100%, 60%, 30% の 3 水準とした。

Fig. 46 に試験中 1 サイクルの時間経過と温度及び負荷する機械ひずみの状態の一例を示す。試験終了は最大発生応力の 75% まで応力が低下した時を破断と見なし、その試料の熱疲労寿命とした。

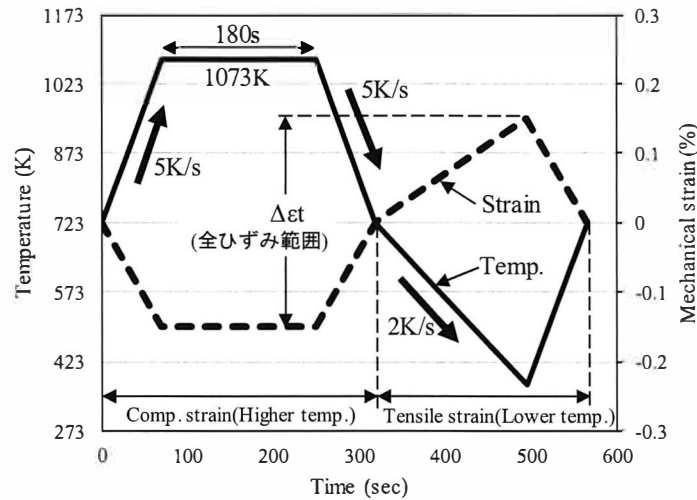


Fig.4-6 Temperature and mechanical strain during one cycle of thermal mechanical fatigue test.

### 4.3 実験結果及び考察(Si 量による影響)

#### 4.3.1 金属組織

Fig.4-7 に 5%ナイトールで腐食後の代表的な組織を示す。また、Table4-3 に画像解析結果を示す。Si 量が 3.84%~5.33%までは黒鉛形態は球状で黒鉛球状化率 80%以上であるが、Si 量が 7.14%の試料ではチャンキー黒鉛が晶出している。Si は黒鉛化促進元素であるため、7%超の含有は黒鉛化促進の効果が過剰となりチャンキー黒鉛が晶出したものと考えられる。基地組織は全体的にフェライトが主であるが、Si 量が増加するほどパーライト面積率が減少しオールフェライトに近づいている。フェライトは黒鉛周りに析出していて、パーライトは粒界部に存在する。

代表として S4 試料のカラーマップを Fig.4-8 に示す。EPMA を使って特性 X 線から元素分布を確認した結果、Si は黒鉛周囲に濃化していて、パーライト部での濃化は見られない。含有する Si 量が増加する事で粒界部の Si 濃度も増加し、黒鉛化促進作用によってパーライトが析出しにくくなりフェライト化が進んだものと考えられる。

Table4-3 Microstructure by image analysis.

No.	Si (%)	Nodularity (%)	Graphite area (%)	Pearlite area (%)	Ferrite area (%)
S1	3.84	92	9.7	28.1	71.9
S2	4.29	91	9.8	20.3	79.7
S3	4.45	88	9.7	13.6	86.4
S4	4.78	88	9.6	8.7	91.3
S5	5.33	93	9.4	4.3	95.7
S6	7.14	73	5.5	3.0	97.0

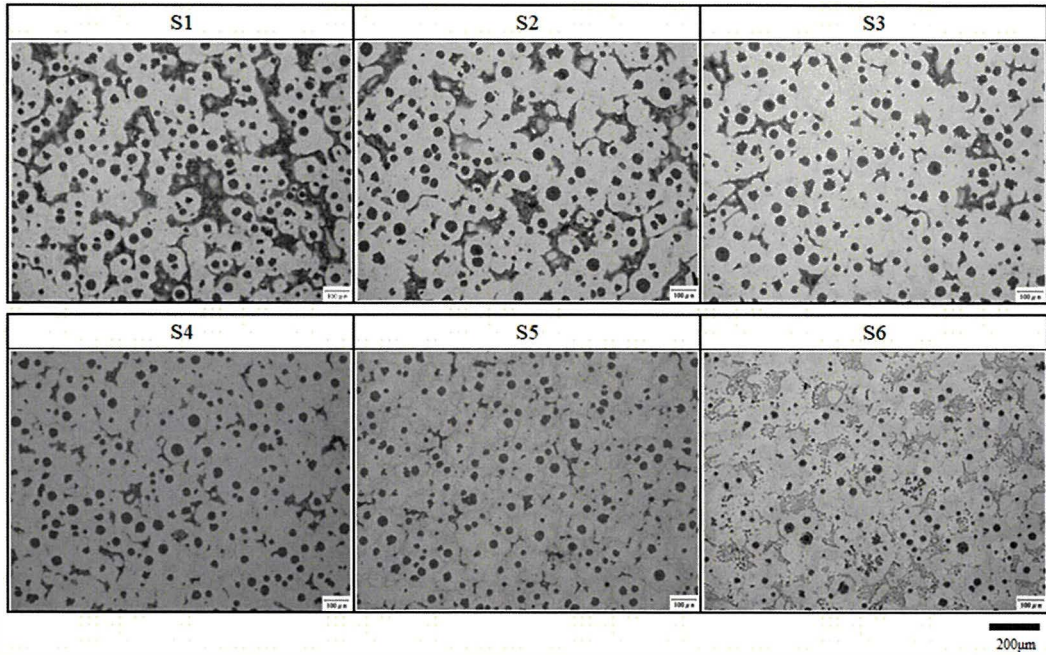


Fig.4-7 Photograph of microstructure with 5% Nital etch.

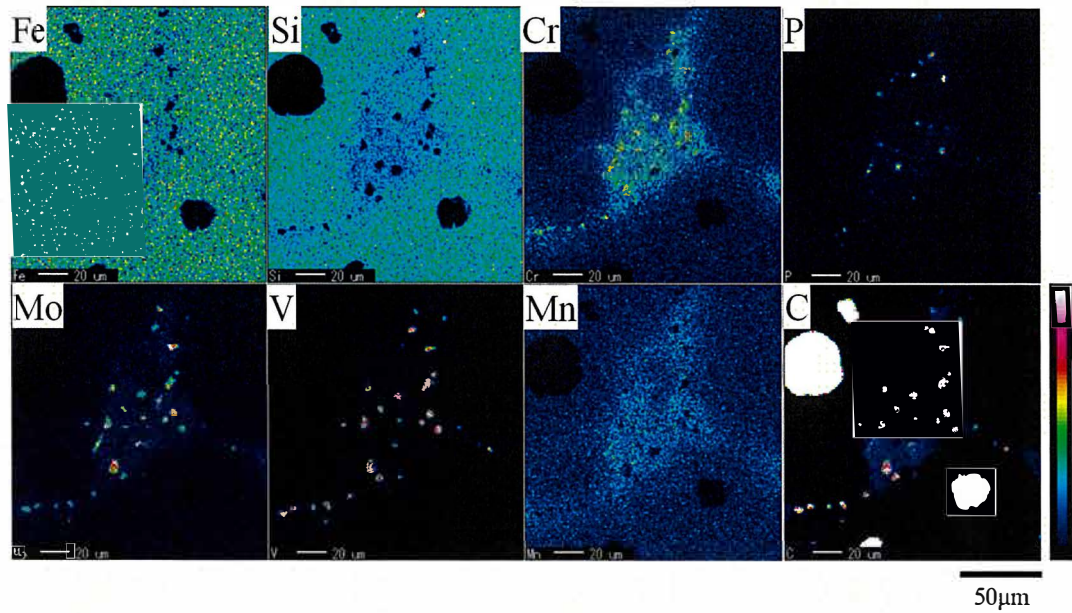
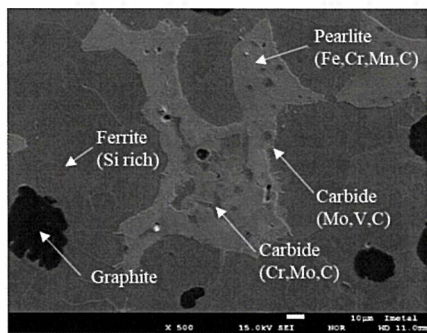


Fig.4-8 Secondary electron image and X-ray image of S4 sample.

### 4.3.2 $\alpha/\gamma$ 変態点測定

Fig.4-9 に変態点測定結果を示す。A<sub>1</sub>は( $\alpha \rightleftharpoons \alpha + \gamma$ ), A<sub>3</sub>は( $\alpha + \gamma \rightleftharpoons \gamma$ )の相変態を示す。Si7.14% に関しては 1273K までの加熱で変態する挙動が見られなかったため、仮想値として A<sub>1</sub>=1273K, A<sub>3</sub>=1323K として記載する。Si 量が増加すると A<sub>1</sub>及び A<sub>3</sub>変態点は上昇する。Si はフェライトと同じ体心立方構造であり、フェライト領域を安定にする事で変態点が高くなっていると考えられる。

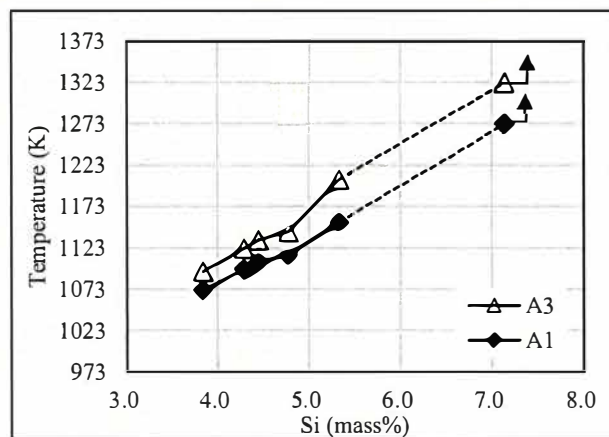
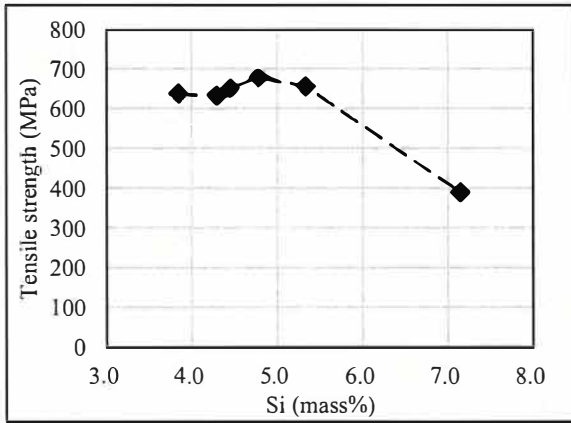


Fig.4-9 Relationship between amount of silicon and A<sub>1</sub>, A<sub>3</sub> transformation points.

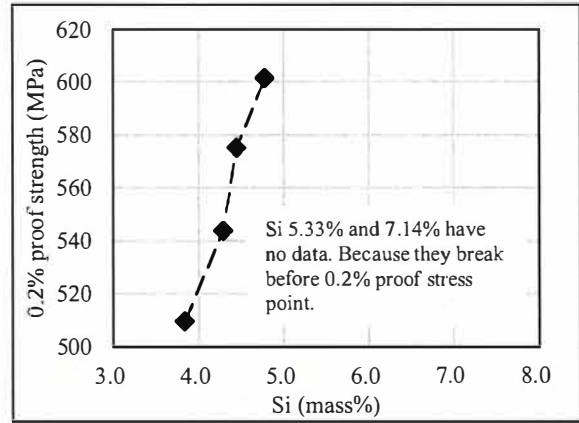
### 4.3.3 引張試験, 硬さ試験

Fig.4-10(a)~(d)に 293K の引張強さ, 0.2%耐力, 伸び, ブリネル硬さをそれぞれ示す。引張強さは Si3.84%から Si 量増加によって上昇傾向を示すが Si4.7%で極値となり, それ以上の含有で低下する。0.2%耐力は Si5.33%, Si7.14%では耐力点到達前の破断となっているが, Si 量増加で上昇する傾向である。伸びは Si 量の増加で低下する傾向にあり, 0.2%耐力点前に破断した 2 試料では 1%以下である。ブリネル硬さは Si 量増加で高くなる傾向である。

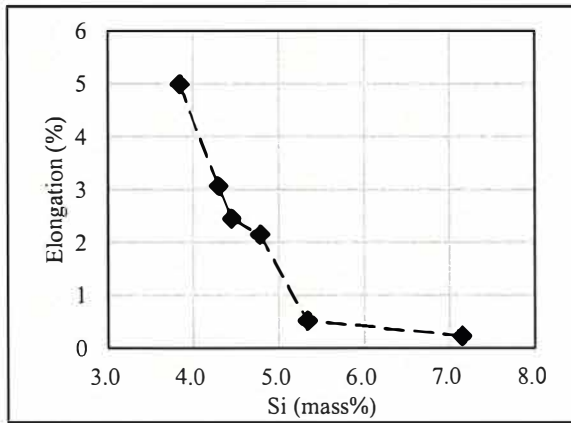
球状黒鉛鑄鉄は, 鑄鉄の中では比較的伸びの大きい材料であり, JIS G5502 に記載のある FCD450(Si3.0%程度)では 10%以上の伸び(通常の生産では概ね 20%以上)であるが, 高 Si 材料では伸びが低下している。通常はパーライトに比べフェライトの方が軟らかく伸びが大きくなる基地組織である。Si 量増加によってフェライト面積率は上昇するものの, 硬さが増加し伸びが小さくなっているのは Si の固溶強化が働いたと考えられる。鉄基地中へ Si が固溶するとシリコフェライトを形成し, このシリコフェライトは硬い組織<sup>1)</sup>であるため, 伸びの低下及び硬さの上昇に繋がったと考えられる。Fig.4-11 に Fe-Si 系の 2 元状態図を示す。この状態図を見ても, 今回扱った Si 量の範囲は Fe への固溶がある事を示している。



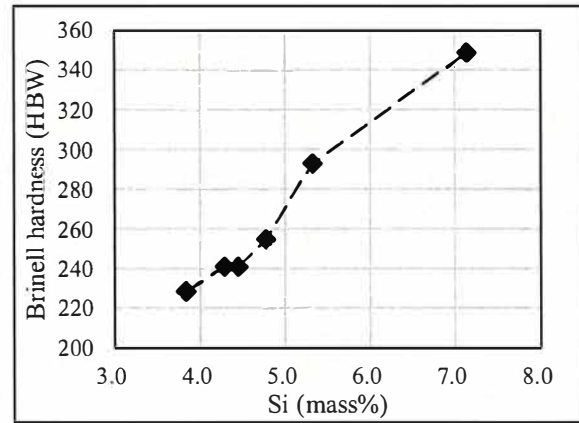
(a) Tensile strength.



(b) 0.2% proof strength.



(c) Elongation.



(d) Brinell hardness.

Fig.4-10 Relationship between content of silicon and mechanical properties at 293K.

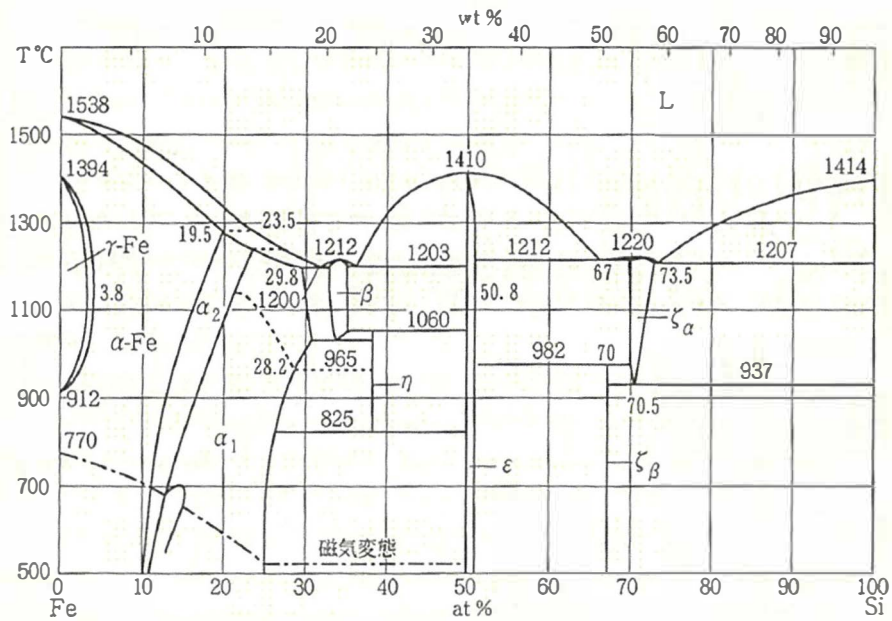


Fig.4-11 Fe-Si phase diagram<sup>8)</sup>.



基地組織への固溶を確認するため、EPMA を用いてフェライト部の定量分析を実施した。粒界部にはパーライトが析出しているため、フェライト部は黒鉛周囲の粒内に当たる箇所である。Fig.4-12 に全体の Si 含有量とフェライト部の含有量の関係を示す。全体の Si 含有量の増加に比例し、フェライト部の Si 量も増加している。全体の Si 量とフェライト部の Si 量はほぼ同等の値となっている。Fig.4-8 に示したカラーマップでは粒界部よりも黒鉛周囲である粒内の Si カウント数が多く検出されているが、これは粒界部に偏析する Mn, Cr 等の元素が多い事で、相対的に粒界部の Si カウント数が低めに出たものと考えられる。

更に、Si の固溶強化が基地組織に作用しているかの確認のために微小硬度計(ビッカース硬さ試験機)を使ってフェライト基地部の測定を行った。フェライト基地部の硬さ試験結果を Fig.4-13 に示す。Si 量増加によってフェライト基地の硬さは直線的に高くなる傾向にあり、鉄基地中への固溶強化作用がある事が基地組織の硬さからも示せるのではないかと考えられる。

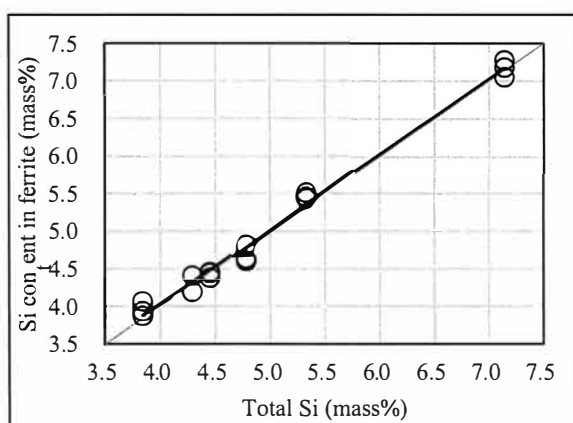


Fig. 4-12 Relation between total silicon content and ferrite silicon content.

(Measurement: n=3)

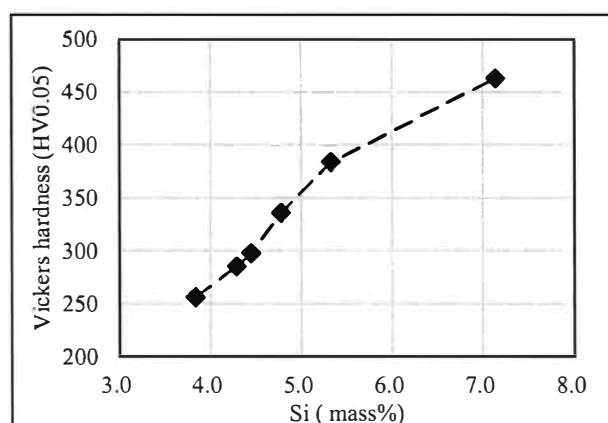


Fig.4-13 Relationship between amount of silicon and ferrite hardness.

(Measurement: n=10, Marked on average value.)

また、引張試験終了品の破面を観察すると、FCD450 相当材の低 Si 球状黒鉛铸铁では延性破面(ディンプル)であるのに対し、今回試験を実施した高 Si 材料は全て脆性破面(へき開面)となっていた。この事からも Si による固溶強化及び脆化作用が現れている事が分かる。引張試験片破面の二次電子線像を Fig.4-14 に示す。

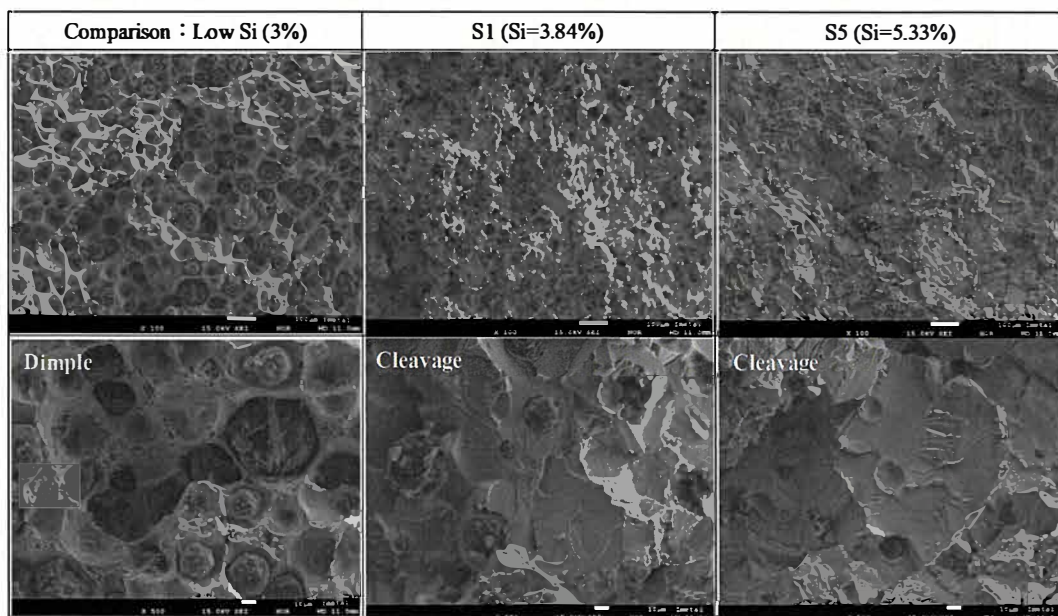


Fig.4-14 Fractured surface photograph of after tensile test by SEM.

Fig.4-15~17にSi量別の673K及び1073Kの引張強さ、0.2%耐力、伸びの結果を示す。Si7.14%試料は素材が硬く高温用の引張試験形状に加工できなかったためデータは欠測である。

673KではSi量の増加によって引張強さ、0.2%耐力が上昇し、この傾向は293Kと同様である。伸びはSi量増加でやや低下を示すが、Si5.33%においても10%以上であり、293Kほどの低下傾向にはない。1073KではSi量の増加で引張強さ、0.2%耐力が低下し、293K及び673Kと逆の傾向を示す。伸びはSi量増加に伴い上昇している。

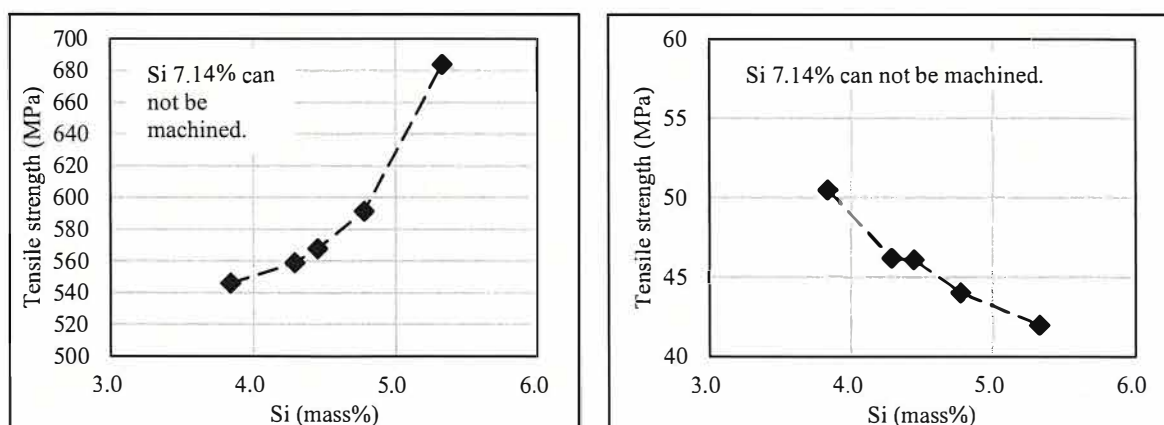


Fig.4-15 Relationship between amount of silicon and tensile strength. (L:673K, R:1073K)

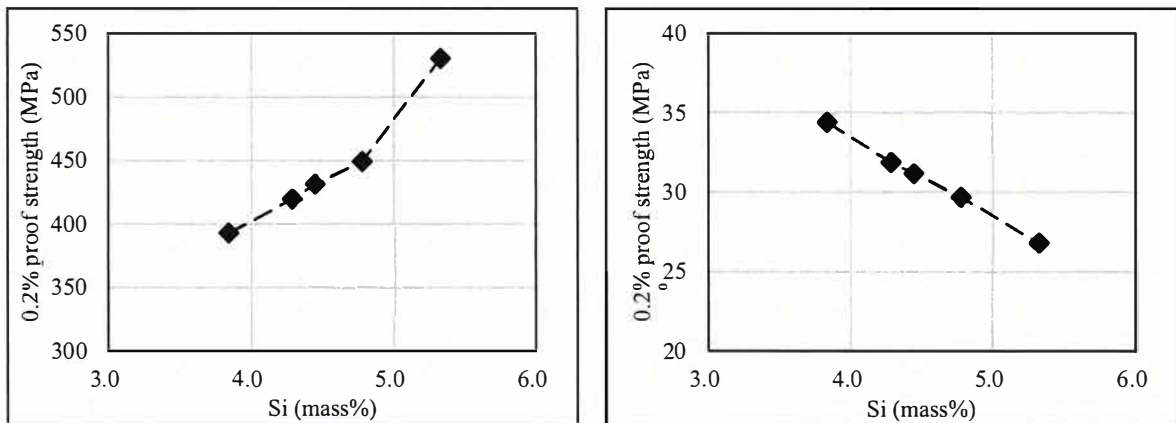


Fig. 4-16 Relationship between amount of silicon and 0.2% proof strength. (L:673K, R:1073K)

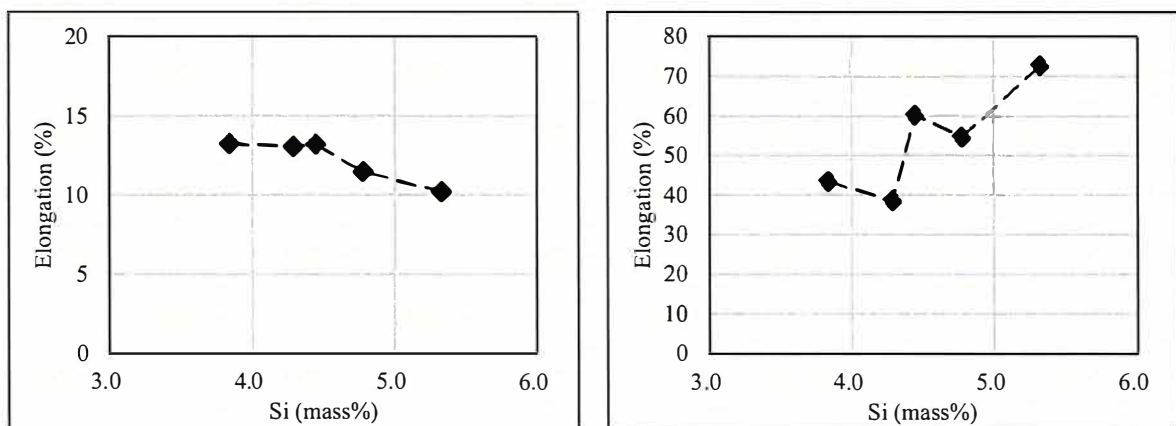


Fig.4-17 Relationship between amount of silicon and elongation. (L:673K, R:1073K)

Fig.4-18 に試験温度別に Si 量とビッカース硬さの関係を示す。293K から 873K までは Si 量増加に伴い硬さが上昇し、1073K では Si 量増加で硬さが低下する。873K では上昇傾向は見られるものの、傾きが緩やかになっているため高温になるほど硬さを上昇させる効果が低下し、1073K では逆に低下させる効果が現れていると考えられる。

純金属単独の高温硬さの文献<sup>9)</sup>によると、Si は高温での硬さ低下率が他元素に比べて大きい傾向を示す。鑄鉄へ固溶した場合において純金属の挙動がそのまま適用できるのかは分かっていないが、他の元素よりも含有量が多い Si では硬さ低下が起きても不思議ではない。機構としては結晶構造に依存し、bcc は最も硬さ低下を起こしやすく、Fe、Si いずれも bcc 構造となる組み合わせが原因の可能性もある。また、Fe 中に固溶した Si との結合力の低下も考えられる。そのため、Si 量のみを変化させた場合の高温(特に 1073K)においては、固溶強化作用が現れず、且つ、他の強化方法の変化は該当しないため、Fe の強度を保持する効果が低減するのではないかと考えられる。1073K での引張強さ、0.2%耐力の低下も同様の機構が働いていると考えられる。

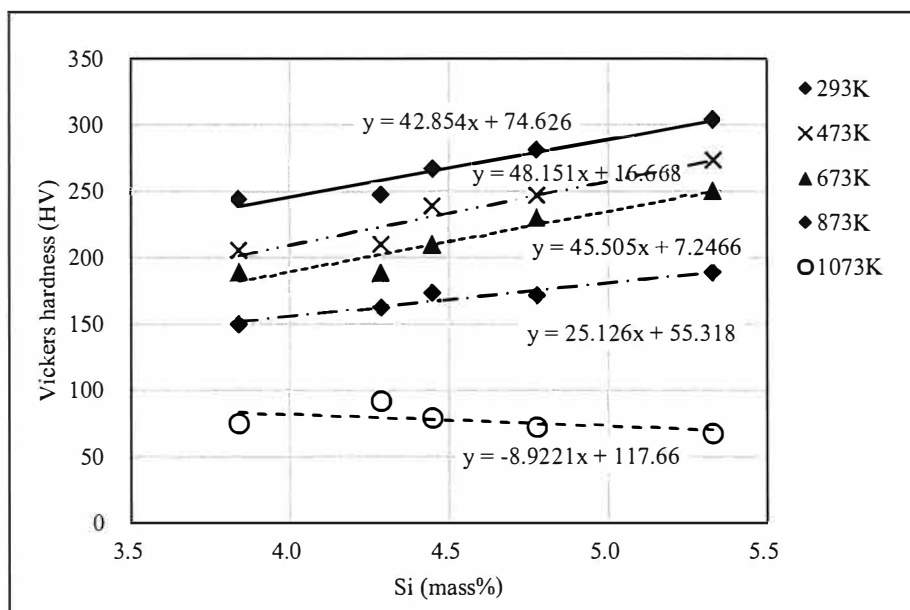


Fig.4-18 Relationship between amount of silicon and Vickers hardness of each temperature.  
Measurement: n=5 points (Marked on average value.)

#### 4.4.4 高温圧縮試験

1073Kの0.2%耐力を Fig.4-19 に示す. Si量の増加により圧縮強度は低下する傾向を示した. これは1073Kの引張強度の関係と同様であり, Siは高温では強度低下を起こす元素である.

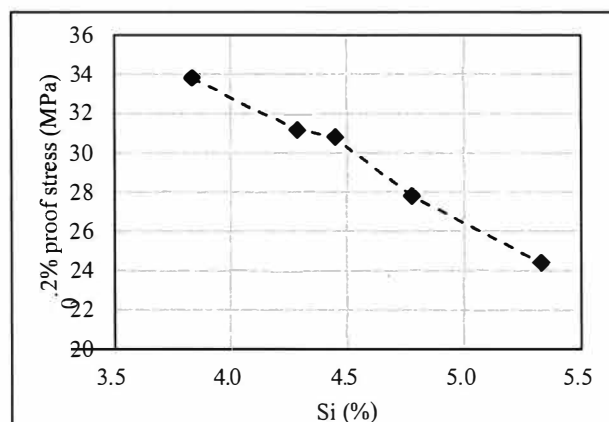


Fig.4-19 Relationship between amount of silicon and compression 0.2% proof strength at 1073K.

#### 4.3.5 酸化減量試験

酸化減量を Fig.4-20, 酸化膜厚さを Fig.4-21 に示す. Si 量増加によって酸化減量値は減少する傾向にあり, 耐酸化性が向上する. また, Si 量増加によって酸化膜の厚さも薄くなっている. Fig.4-22 に酸化試験終了品の表層付近の組織写真を示す. すべての試料において酸化膜は2層になっていて, 反射電子線像から化学組成(平均原子番号)の違いがある様子が分かる. 本報告では便宜上表層側を酸化第1層, 母材側を酸化第2層と表記する.

Si 含有量による耐酸化性の違いを考察するため EPMA にて面分析及び定量分析を実施した. Fig.4-23 に代表として S4 試料のカラーマップを示す. 酸化第1層, 第2層いずれも Fe, O が検出されるが, 第2層には Si が濃化している. 酸化の進行は表層の Fe から始まり, 酸化鉄-母材界面に Si を残留させることで相対的な Si 濃化により  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  を形成し<sup>9,10</sup>, 酸素の侵入を抑制すると考えられる.

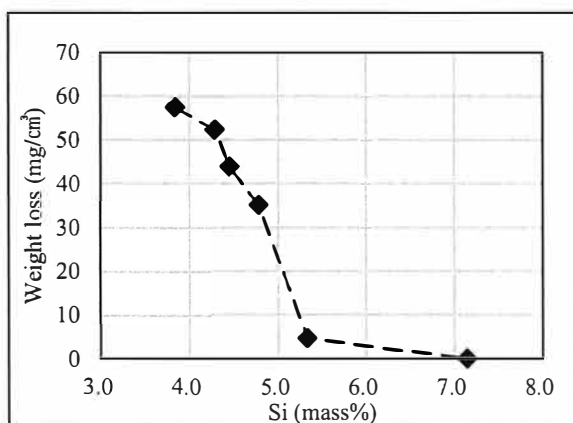


Fig. 4-20 Relationship between amount of silicon and oxide weight loss.

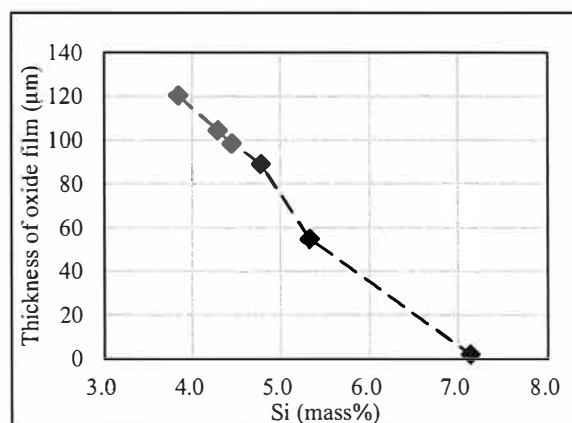


Fig.4-21 Relationship between amount of silicon and thickness of oxide film.

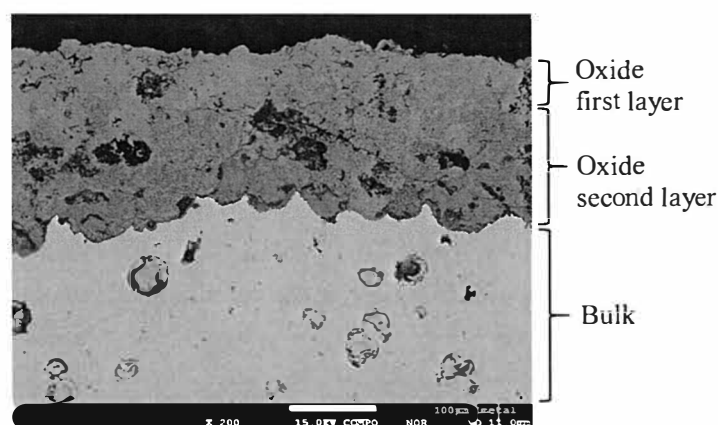


Fig.4-22 Backscattered electron image of near surface layer after oxidation test.

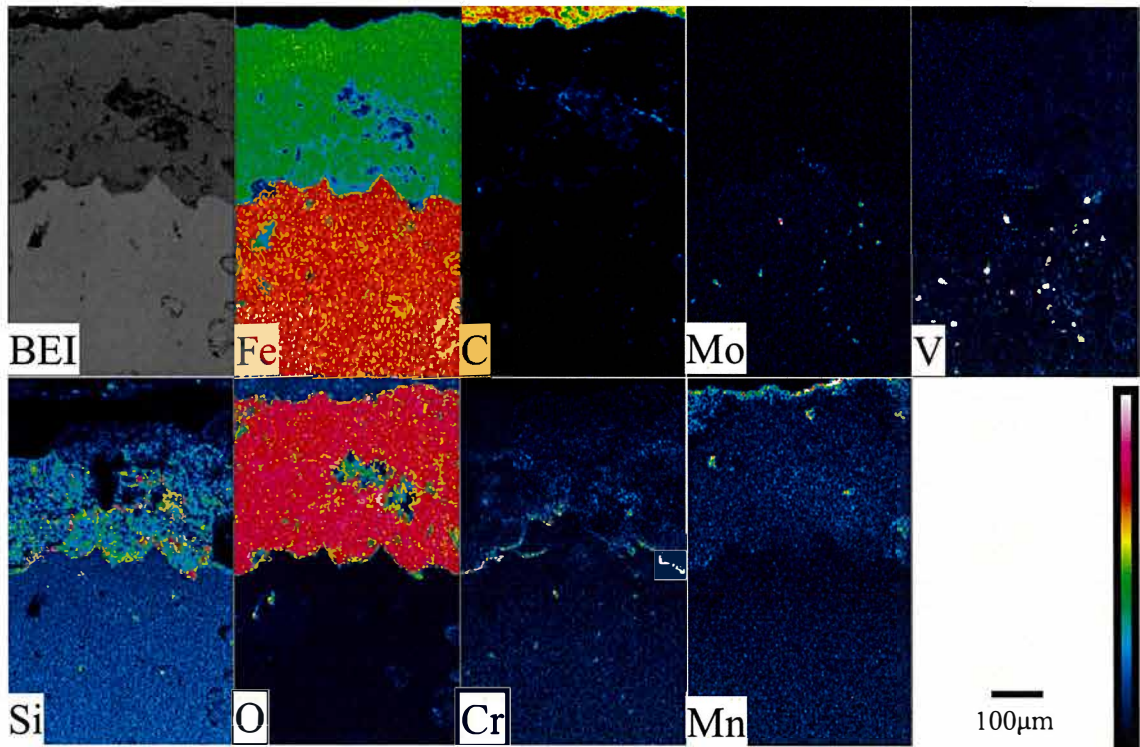


Fig.4-23 Backscattered electron image of cross-sectional structure and characteristic X-ray image of samples after oxidation test by EPMA. (S4 sample)

次に酸化第2層の定量分析結果を Fig. 424 示す。酸化第1層は Fe, O で占められているが、第2層には Si が含有し、Si 量はいずれの試料でも全体の化学組成としての Si 量の2倍程度を含有している。酸化の進行によって Fe の拡散が生じ、相対的な Si 濃化が起きる事で酸化抑制効果があるものと考えられる。当初の Si 含有量が多い試料では相対的な Si 濃化を起こすと同時に、早い段階で高 Si 濃度に達している事で酸化抑制効果が現れやすく、酸化が進行しにくいものと考えられる。

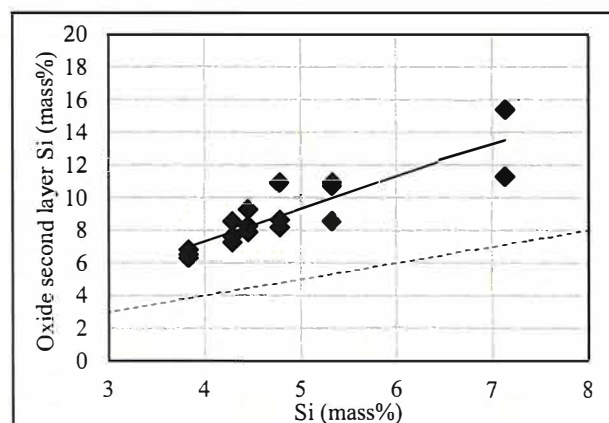


Fig.4-24 Relationship between silicon content and oxide second layer silicon content.

#### 4.3.6 線膨張係数測定

Fig.4-25 に Si 量別の線膨張係数を示す。線膨張係数は Si 3.84~4.78%までは顕著な差はないが、それよりも含有量が多くなると高くなる傾向である。原因は分かっていないのだが、Si 自体の線膨張係数は Fe よりも小さいため、黒鉛形態の変化(チャンキー黒鉛の晶出)が影響している可能性がある。

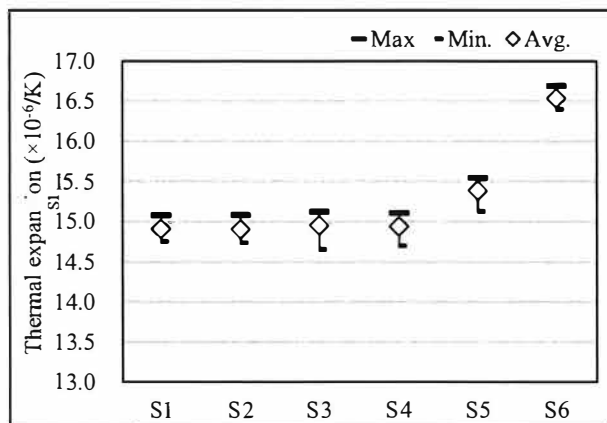


Fig.4-25 Thermal expansion of each material.

#### 4.3.7 熱疲労試験

Fig.4-26 に 373K と 1073K の繰り返しにおける各材質の熱疲労寿命を  $\Delta \epsilon$ -N 線図として示す。また、Fig.4-27 には Si 量と熱疲労寿命の関係を拘束率別に示す。拘束率が低いほど発生する応力も小さいため長寿命になっている。Si 量別に見ると、拘束率が低い(低ひずみ)側では Si 量増加によって Si5.33%(S5)までは熱疲労寿命が延びるのだが、一転して Si7.14%では短寿命となる。拘束率 100%の高ひずみ側では完全に塑性域での試験になるため、寿命が短く Si 量別の顕著な差が現れなかったと考えられる。

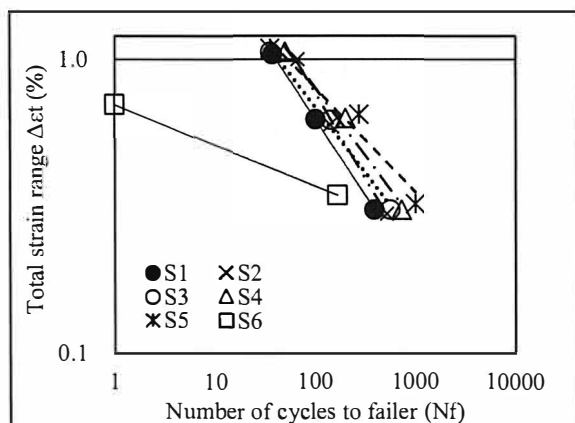


Fig.4-26 Number of cycles to failure in thermal mechanical fatigue test.

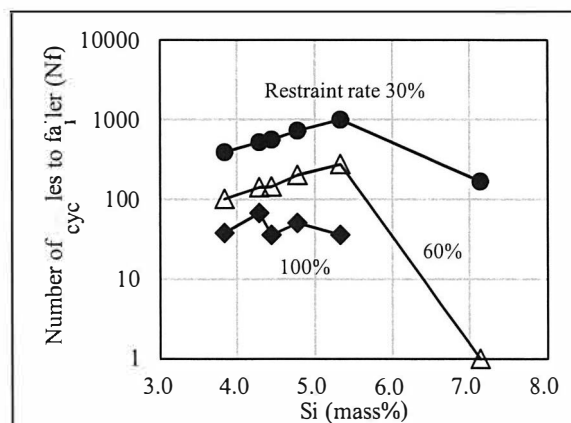


Fig.4-27 Relationship between amount of silicon and fatigue life.

Fig.4-28 に例として S2 試料(Si4.29%)の試験時の 2 サイクル目の温度と機械ひずみの関係及び機械ひずみと応力との関係をヒステリシスループで示す。中間温度である 723K より高温では圧縮ひずみ、低温では引張ひずみが負荷され、それに伴う応力発生がある。

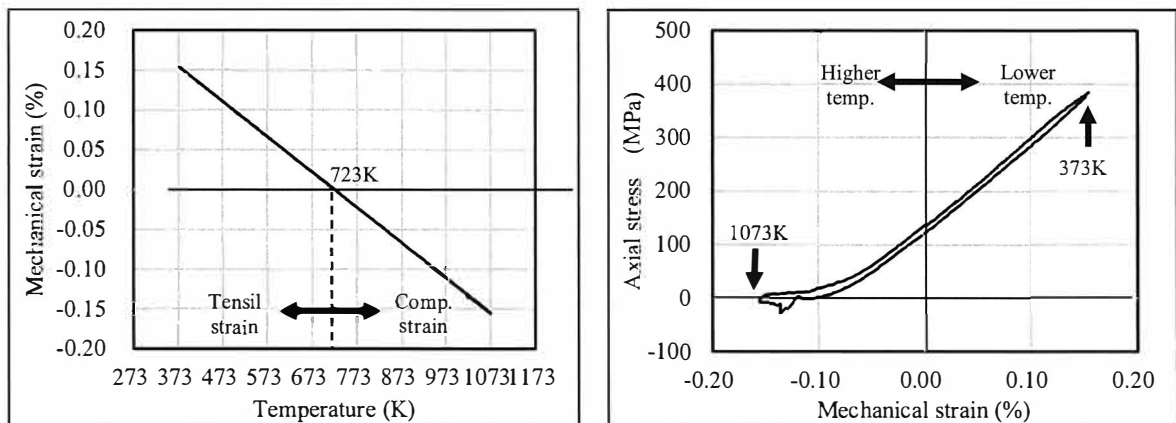


Fig.4-28 Relationship between temperature and mechanical strain and mechanical strain-axial stress hysteresis loop of cast iron at second cycles of thermal mechanical fatigue test.

低温の引張側の挙動を確認するために Fig.4-29 に各試料における 2 サイクル目の 373K の発生応力を示す。Si 量の増加により 293K, 673K の 0.2%耐力が高くなるため、それに対応して所定の引張ひずみを発生させるために必要となる応力も高くなっている。

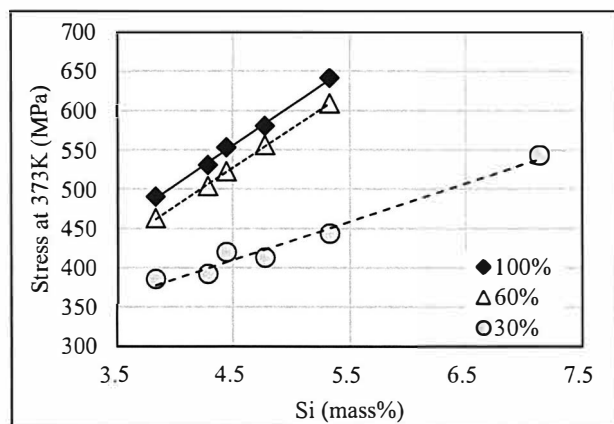


Fig.4-29 Axial stress of 373K during thermal fatigue test.

次に、高温の圧縮側の挙動を確認するために Fig. 430 に S1 試料における 2 サイクル目の 1073K 保持中の応力推移を示す。この図から分かるのは拘束率が高いほど、変化させるひずみ量も大きくなる事で発生応力が高くなる事である。また、1073K で 180 秒の保持をする間に、必要とする応力が小さくなっている。この現象はリラクゼーションであり、材料が高温で塑性変形を起こしていると考え



えられる。代表として S1 試料を示したが拘束率別の応力変化は他試料も同様である。

Fig.4-31, Fig.4-32 には各試料の拘束率 30%における 2 サイクル目の 1073K 保持中の応力推移、及び 1073K で 180 秒保持した後の応力を示す。制御上の圧縮ひずみは 1073K 到達時及び 180 秒の保持時に最大となるのだが、1073K では応力はほとんど発生していない事から、やはり 1073K では塑性変形が起きていると考えられる。更に、高拘束率側では Si 量の増加によって発生応力が小さくなる事から、Si 量増加は塑性変形を生じやすくしていると考えられる。4.3.3 項及び 4.3.4 項で示した高温強度においても Si 量増加で強度低下を招くため、塑性変形もしやすい状況になると考えられる。

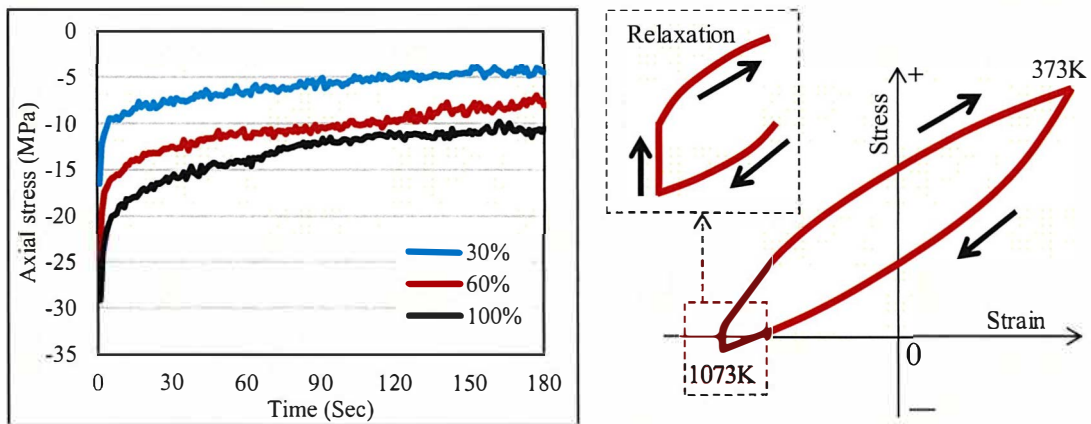


Fig.4-30 Stress transition at 1073K. (S1 sample)

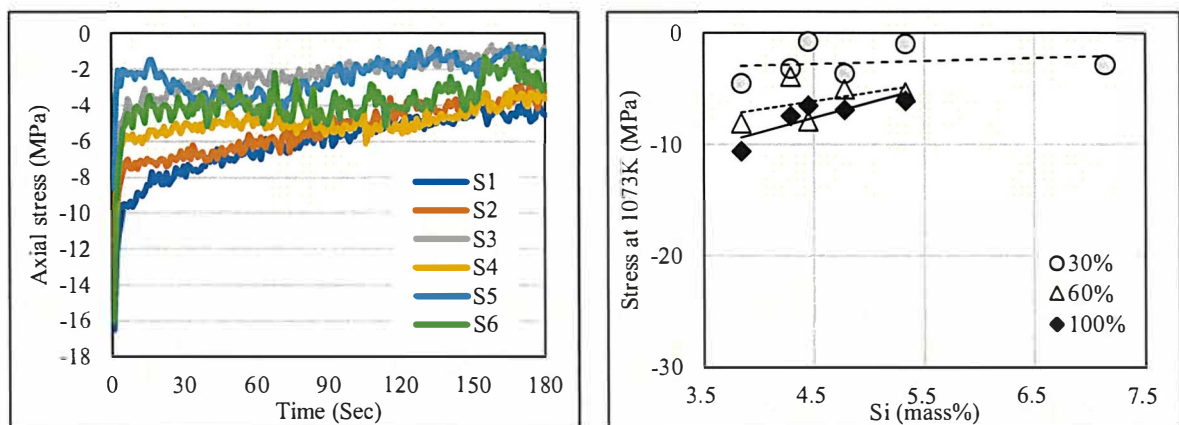


Fig.4-31 Stress transition at 1073K.  
(Restraint rate 30%)

Fig.4-32 Stress at holding finish at 1073K.

Fig.4-33 に熱疲労試験後の試験片中央部の組織写真を示す。S1 試料を除いて鑄放しで粒界部に存在したパーライトが粒状化または消滅している。これはパーライト中のセメントイト ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) が 1073K の高温保持時に Fe, C に分解する事で生じていると考えられる。一方、S1 試料は鑄放しよりもパーライト量が増加し、且つ、残留オーステナイトも確認できる。熱疲労試験の最高温度 1073K に対し、

A<sub>1</sub> 変態点が 1065K とそれ以下である S1 試料は、加熱時にオーステナイトに変態し、その後の冷却速度が大きい事でパーライトの析出が起きたものと考えられる。その他の試料は A<sub>1</sub> 変態点以下の試験となるため、鋳放し試料で存在したパーライトは焼なまし効果による消滅は見られるものの変態した様相はない。

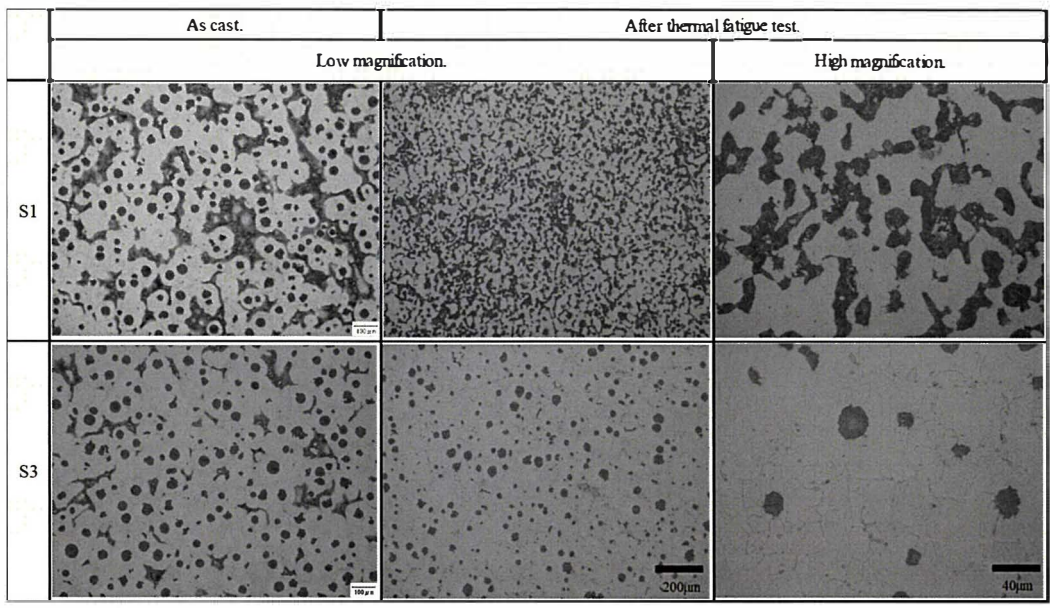


Fig.4-33 Microstructure of after thermal fatigue test.

Fig.4-34 に S1 試料の熱疲労試験サイクルと 373K における発生応力の関係を示す。373K は引張ひずみ負荷が最大となるのだが、この時の応力推移を見ると 50 サイクル付近から引張応力が高くなっている。これはパーライト量が増加したことにより所定の引張ひずみに対し、必要となる応力が増加したためと考えられる。また、応力増加後は低下に転じており破壊が進行したと考えられる。

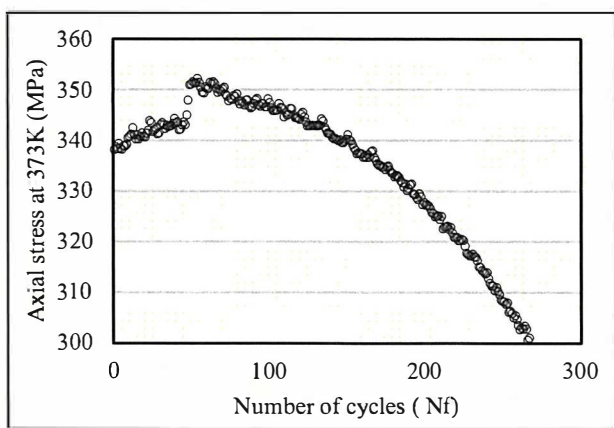


Fig.4-34 Relationship between thermal fatigue test cycles and stress applied during tension of 373K. (S1 sample)

#### 4.3.8 小括 (高温特性に及ぼす Si の影響)

Si 量 3.84%~7.14%の範囲にて室温及び高温の特性調査を行った結果、下記の知見が得られた。

- 1) 変態点は Si 量増加で上昇する。Si はフェライトと同じ体心立方構造であるためフェライト領域を拡大(安定)化する作用があると考えられる。
- 2) 293K では Si 量増加によって引張強さ、0.2%耐力を上昇させるが、ある一定量(今回は Si4.88%)以上では低下する。また、Si 量増加で伸びの低下、硬さの上昇に繋がる。
- 3) Si は鉄基地中へ固溶しシリコフェライトを形成すると考えられる。そのため、固溶強化作用があるが、Si 含有量が多くなることで硬く脆い特性を示すシリコフェライト量が増加し、鋳鉄自体の伸び低下、硬さ上昇に繋がる。
- 4) Si 量増加で 673K の引張強さ、0.2%耐力は上昇する。この機構は 293K と同様である。一方、1073K では Si 量増加で引張強さ、0.2%耐力は低下する。この傾向は 1073K の圧縮試験においても同様である。
- 5) Si 量増加で耐酸化性は向上する。鋳鉄表層の酸化が進行すると Fe が優先的に酸化し、相対的に Si 濃化層が残る。この Si 濃化層は  $Fe_2SiO_4$ (ファイアライト)となり、酸素侵入を防ぎ酸化進行を抑制すると考えられる。
- 6) Si 量増加で線膨張係数は高くなる傾向である。
- 7) チャンキー黒鉛が晶出する Si 過多の場合を除き、Si 量増加によって熱疲労寿命は長寿命化する。

#### 4.4 実験結果及び考察(Cr 量の影響)

##### 4.4.1 金属組織

Fig. 4.35 に 5%ナイトールで腐食後の代表的な組織を示す。また、Table 4-4 に画像解析結果を示す。Cr 量が増加しても黒鉛形態は球状を維持し、黒鉛球状化率も 80%以上である。基地組織は Cr 量の増加と共にパーライト面積率が増加している。フェライト化を促進する Si 量は 4.3%狙いと高めであるが、Cr はパーライト化促進元素であるため含有量増加でパーライト面積率が増加したと考えられる。

Table4-4 Microstructure by image analysis.

No.	Cr (%)	Nodularity (%)	Graphite area (%)	Pearlite area (%)	Ferrite area (%)
C1	0.04	91	10.2	3.6	96.4
C2	0.15	88	10.3	6.1	93.9
C3	0.30	91	9.8	20.3	79.7
C4	0.60	88	10.0	44.8	55.2

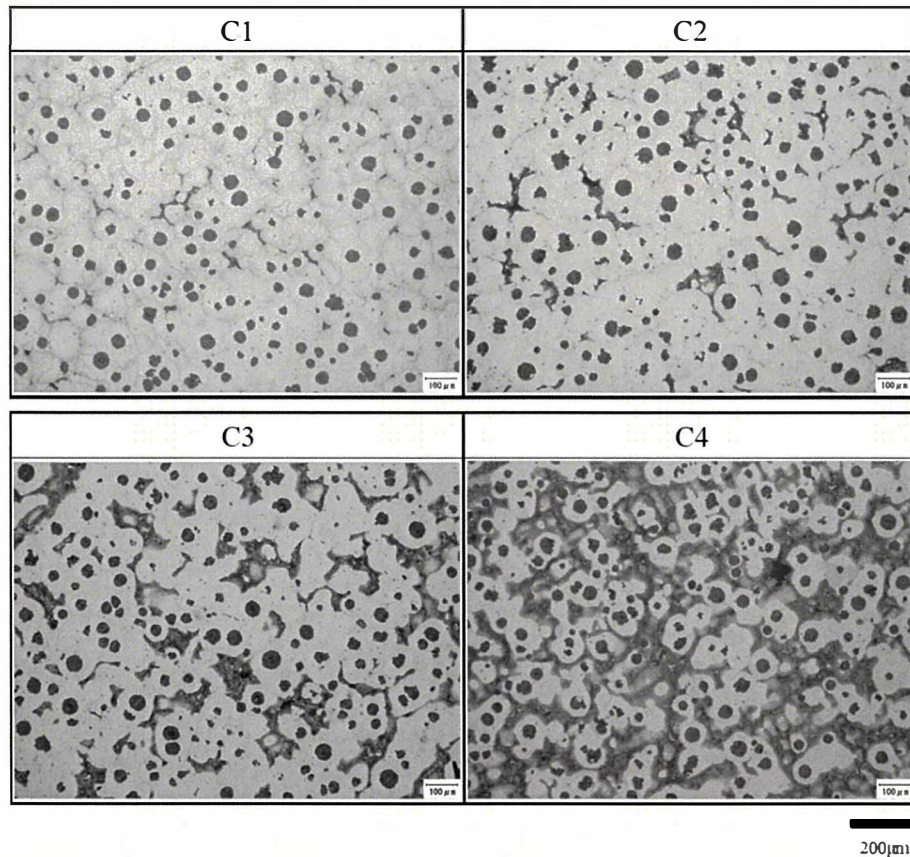


Fig.4-35 Photograph of microstructure with 5% Nital etch.

EPMA による元素分布を確認した結果、Cr は粒界部分に濃化している。代表として C4 試料のカラーマップを Fig.4-36 に示す。粒界部には Cr, C が同様の位置に検出されることから、塊状の化合物は Cr 炭化物を形成している、また、炭化物の周囲にはパーライトがあり、この部分へも濃化が認められる。Cr 量増加によって粒界部分に偏析する Cr 量が増加し、その結果パーライトを析出したと考えられる。Cr はパーライト中のセメンタイト ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) の Fe 部分に置き換わり、 $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$  を形成する。

Fig. 437 に Fe-C 系の 2 元状態図、Fig. 438 に Fe-C-Cr 系の 973K の部分等温断面状態図を示す。Fe-Cr 系の 2 元状態図においては、Cr は Fe 中への固溶量が多いが、鑄鉄のような Fe-C-Cr 状態図では、炭化物の晶出が起きる事を示している。Fig.4-39 に炭化物の生成エネルギー線図を示すが、この図からも Cr が炭化物を生成しやすい事が分かる。

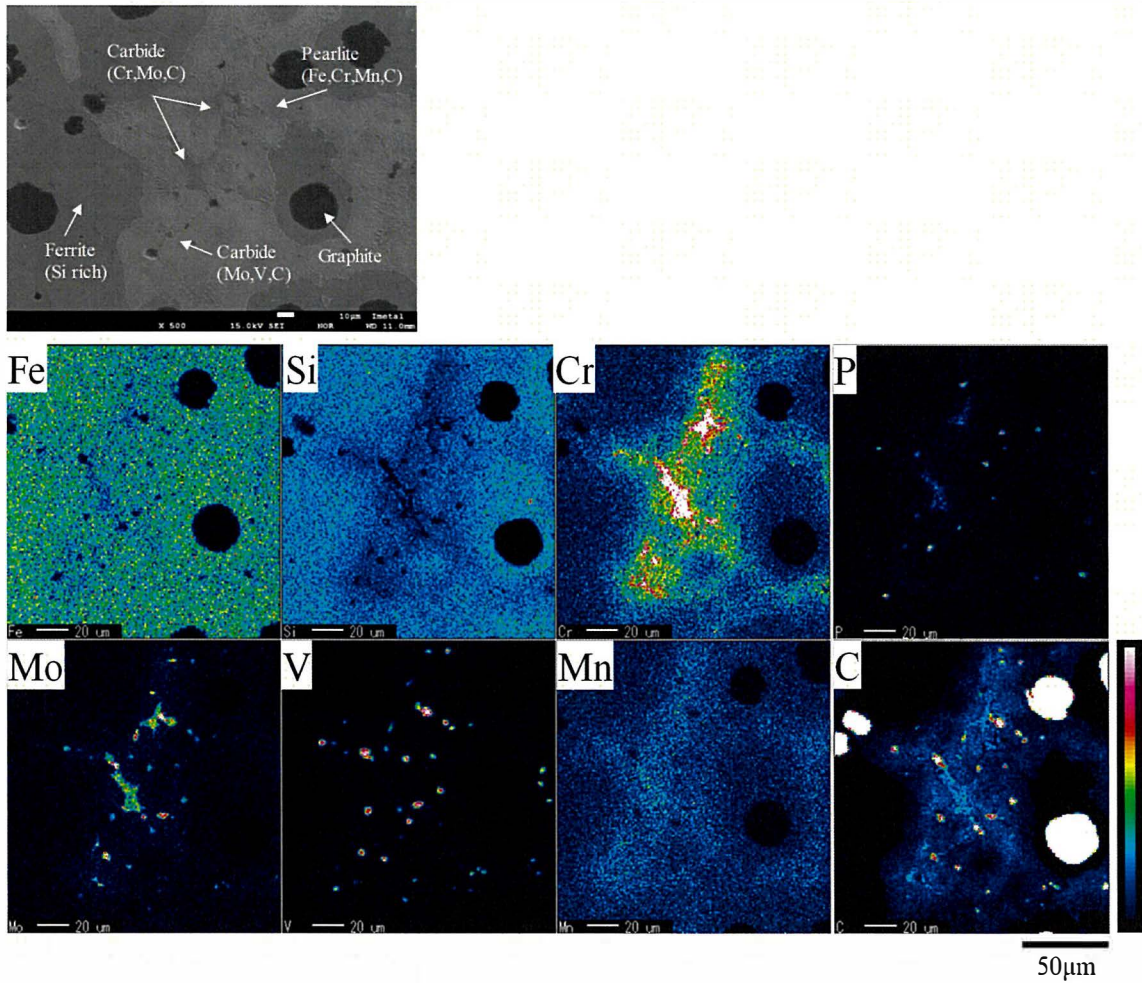


Fig.4-36 Secondary electron image and X-ray image of C4 sample.

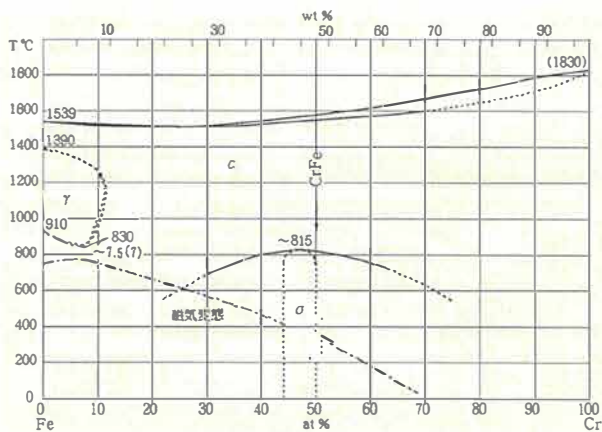


Fig.4-37 Fe-Cr phase diagram<sup>12)</sup>.

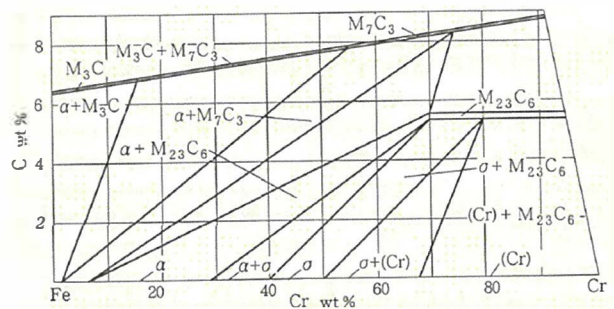


Fig.4-38 Fe-C-Cr phase diagram (at 973K)<sup>13)</sup>.

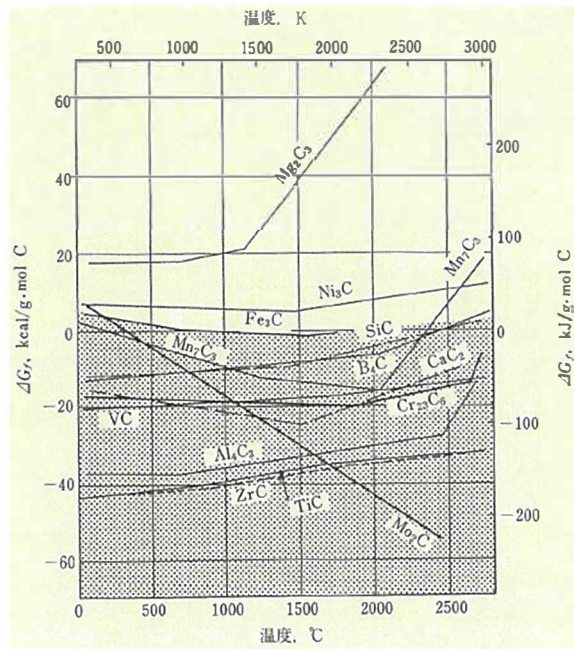


Fig.4-39 Ellingham diagram of carbides<sup>14)</sup>.

#### 4.4.2 $\alpha/\gamma$ 変態点測定

Fig.4-40 に変態点測定結果を示す。Cr 量が増加しても  $A_1$  及び  $A_3$  変態点に顕著な差は見られなかった。Cr はフェライトと同じ体心立方構造で、フェライト領域を安定にする効果があると考えられるが変態点上昇の効果は見られていない。

鉄鋼材料では Cr を多量に含み変態点上昇の作用を持たせているが、今回の試験の Cr 量はそれよりも低く、変態点に顕著な差が出るほどの変化ではなかった可能性がある。また、別の理由として炭化物を生成しやすい元素であるため、鉄基地中への固溶ではなく炭化物として生成すれば基地への固溶量はあまり変化せず、相変態に寄与しないのではないかと考えられる。その結果、鉄鋼材料に比べ炭素を多く含有する鋳鉄では効果が現れなかった可能性がある。

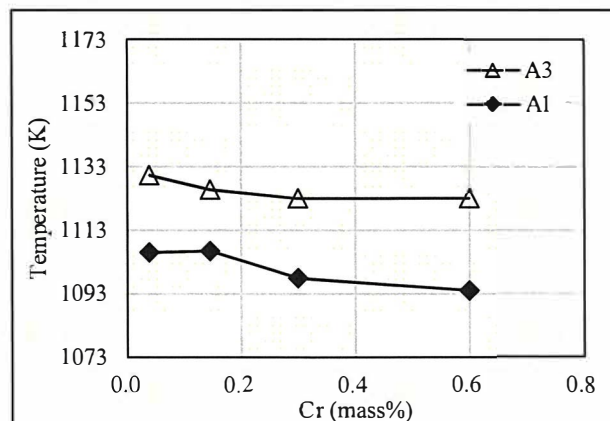


Fig. 4-40 Relationship between amount of chromium and transformation point.

#### 4.4.3 引張試験, 硬さ試験

Fig.4-41(a)~(d)に 293K の引張強さ, 0.2%耐力, 伸び, ブリネル硬さをそれぞれ示す. 引張強さは Cr 量による明瞭な相関はないが, 0.2%耐力は Cr 量増加で上昇する. 伸びは Cr 量の増加で低下し, ブリネル硬さは Cr 量増加で高くなる傾向である. Cr 量が増加するとパーライト面積率が増加する事で 0.2%耐力, 硬さが高く, 伸びが小さくなったと考えられる.

Fig.4-42~Fig.4-44 に Cr 量別の 673K 及び 1073K の引張強さ, 0.2%耐力, 伸びの結果を示す. 673K では Cr 量の増加によって引張強さ, 0.2%耐力が上昇し, 伸びは低下傾向を示す. 但し, Cr0.60% においても 8%の伸びがあり, 大幅な悪化は見られない. 1073K では Cr 量が増加すると引張強さはやや上昇するが 0.2%耐力に顕著な差は無い. 伸びは Cr0.3%まで低下するが, その後上昇に転じており明確な傾向はない.

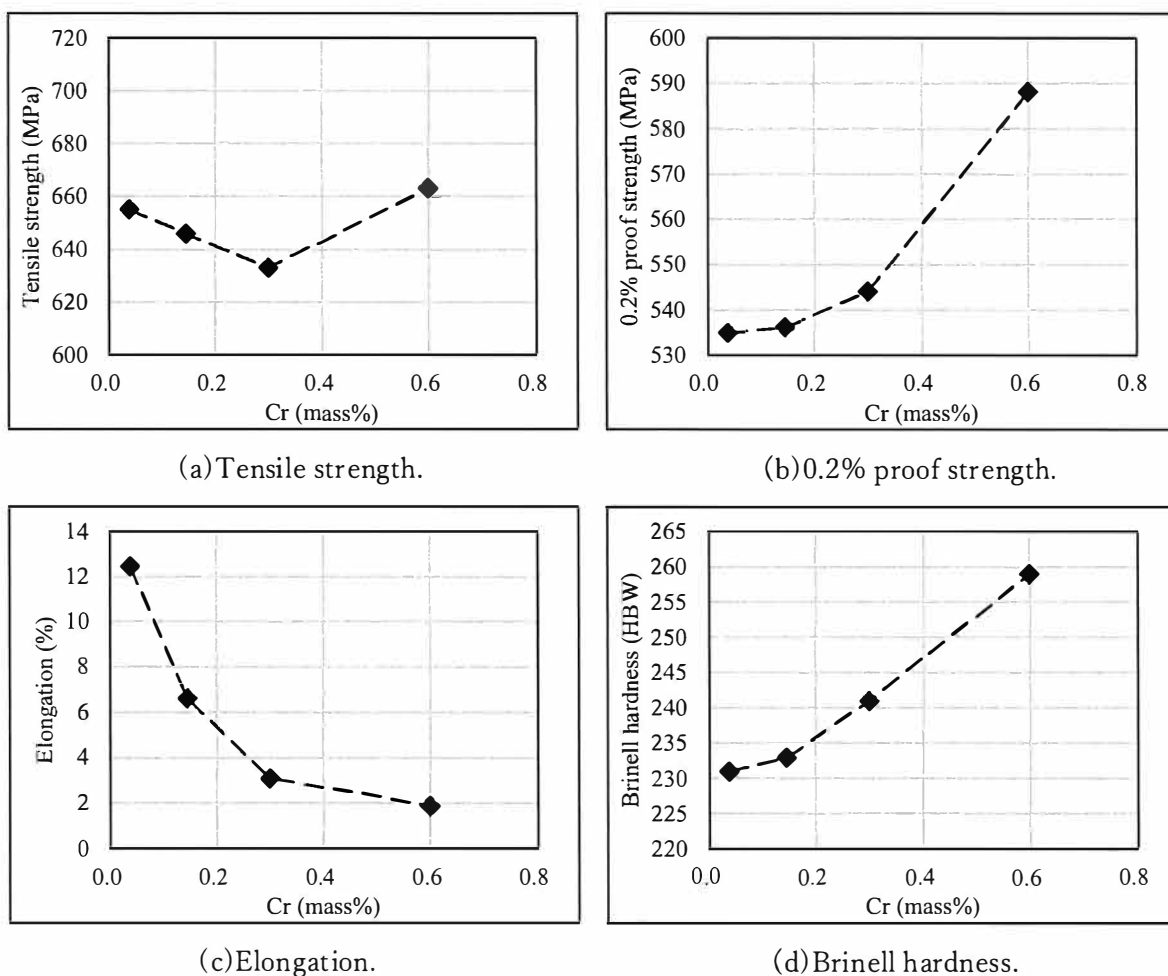


Fig.4-41 Relationship between amount of chromium and mechanical properties at 293K.

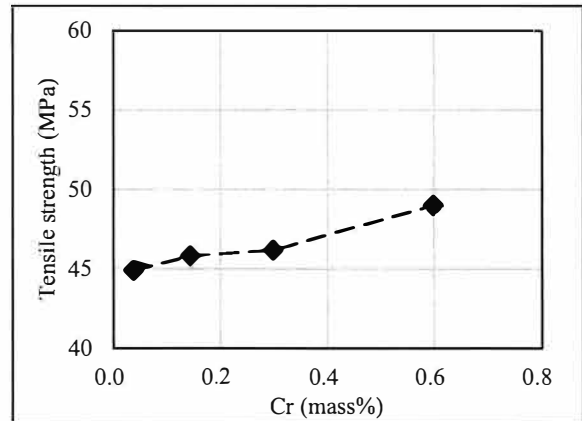
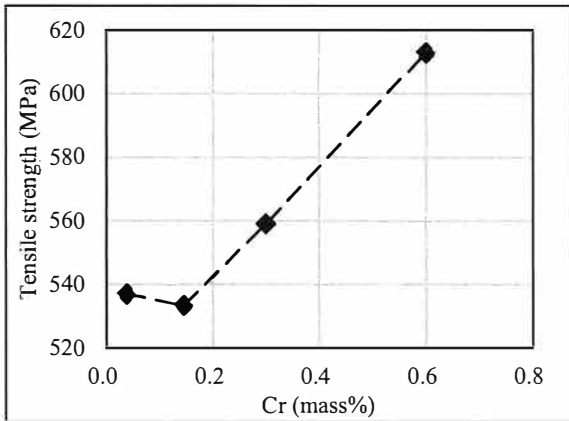


Fig.4-42 Relationship between content of chromium and tensile strength. (L:673K, R:1073K)

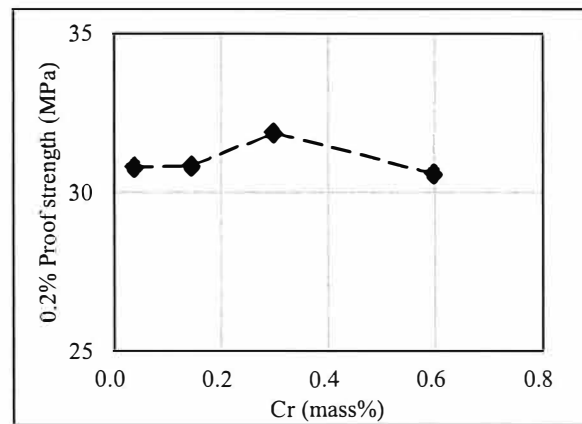
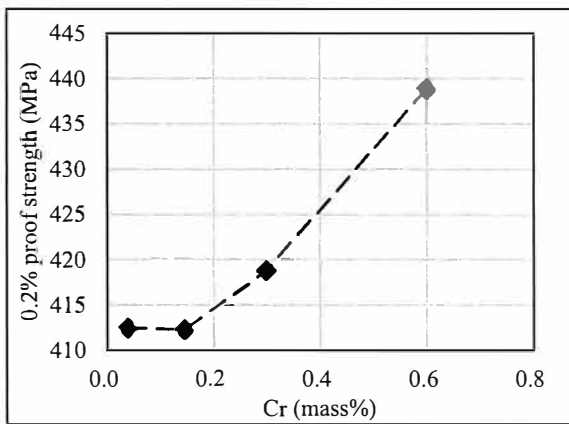


Fig.4-43 Relationship between content of chromium and 0.2% proof strength. (L:673K, R:1073K)

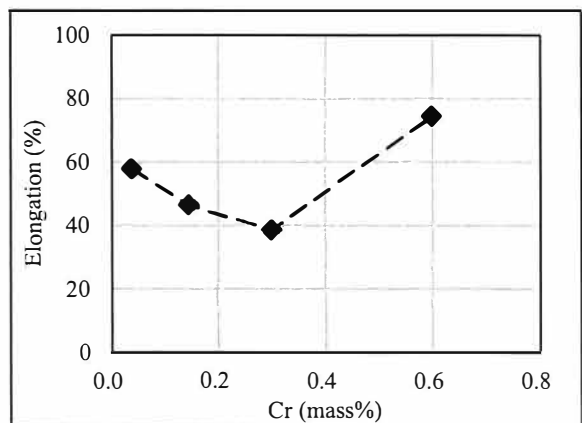
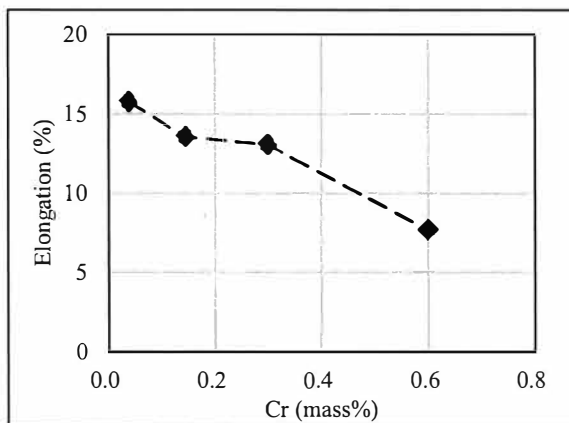


Fig.4-44 Relationship between content of chromium and elongation. (L:673K, R:1073K)

基地組織への固溶を確認するため、EPMA を用いてフェライト部の定量分析を実施した。Fig.4-45 に全体の Cr 含有量とフェライト部の含有量の関係を示す。全体の Cr 含有量の増加に比例し、フェライト部の Cr 量も増加しているが、全体量に対してフェライト部への含有が少ない。鑄鉄の凝固時



の溶鉄/オーステナイトの平衡分配係数から、Crはオーステナイトよりも溶鉄に濃化しやすいために最終凝固部となる粒界に偏析しやすい傾向を示す<sup>15)</sup>。これを裏付けるのが Fig.4-36 のカラーマップであり、Crが濃化した粒界部にはパーライトが析出する。

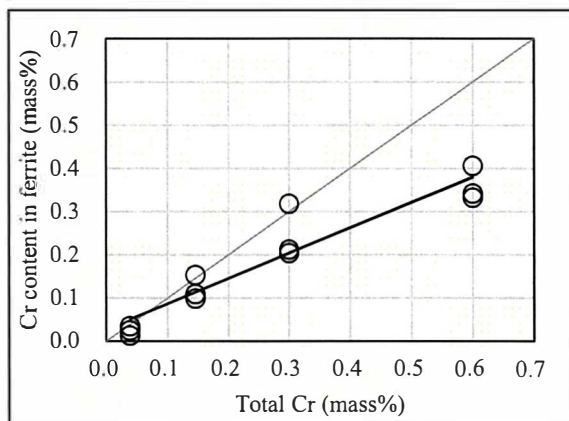


Fig.4-45 Relation between total chromium content and ferrite chromium content.

(Measurement: n=3)

更に、Crの固溶強化が基地組織に作用しているか確認するために、微小硬度計(ビッカース硬さ試験)を使ってフェライト基地部の測定を行った。その結果を Fig.4-46 に示す。Cr量が増加してもフェライト基地の硬さに顕著な差はなく、鉄中への固溶強化作用は小さいと考えられる。Fig.4-47 にフェライト鋼における含有元素量と引張強さの関係を示すが、強化作用においてCrの向上効果は小さい事が示されている。固溶強化は母材原子と固溶する原子の原子半径が異なるほど強化作用が大きくなるが、FeとCrでは原子半径が近い事で強化作用が小さいと考えられる。

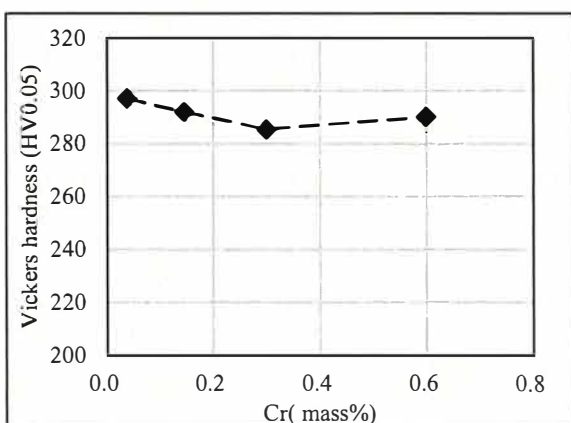


Fig.4-46 Relationship amount of chromium and Vickers hardness.

(Measurement: n=10, Marked on average value.)

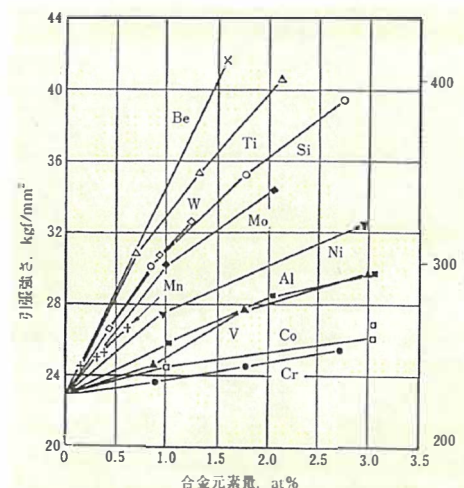


Fig.4-47 Influence of alloy elements on the strength of ferritic steel<sup>16)</sup>

#### 4.4.4 高温圧縮試験

Fig.4-48 に 1073K における 0.2%耐力を示す。Cr 量が増加するとやや上昇する傾向を示すが、顕著な変化と呼べるほどではない。1073K における強度の傾向は 4.4.3 項の引張試験の結果と同様であると考えられる。

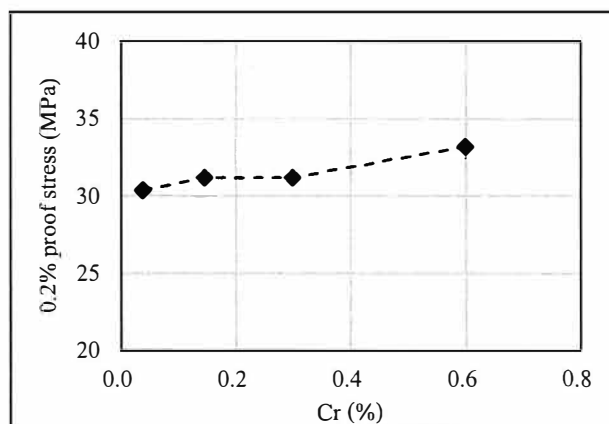


Fig.4-48 Relationship between amount of chromium and 0.2% proof strength.

#### 4.4.5 酸化減量試験

酸化減量を Fig.4-49, 酸化膜厚さを Fig.4-50 に示す。Cr 量増加によって酸化減量は減少する傾向にあり、耐酸化性が向上する。また、Cr 量増加によって酸化膜の厚さも薄くなっている。

Cr 含有量による耐酸化性の違いを考察するため EPMA による面分析を実施した。Fig.4-51 に C1 試料及び C4 試料のカラーマップを示す。酸化膜の 2 層化は 4.3.5 項に記載のとおりであるが、Cr 量が増加すると酸化第 2 層と母材の境界に Cr 濃化層が現れる。酸化進行順は表層付近の Fe が優先的に酸化し、Si 濃化層によって酸化を抑制すると思われる。Cr は生成自由エネルギー的には酸素との親和性が高く、優先的に酸化するため、表層付近で Fe が優先酸化した後に Cr 濃化層が酸化し、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を形成したのではないかと考えられる。この酸化 Cr 層はステンレス材料の機構を参考<sup>17)</sup>にすると、不働態のような役割となり酸化を抑制するのではないかと考えられる。

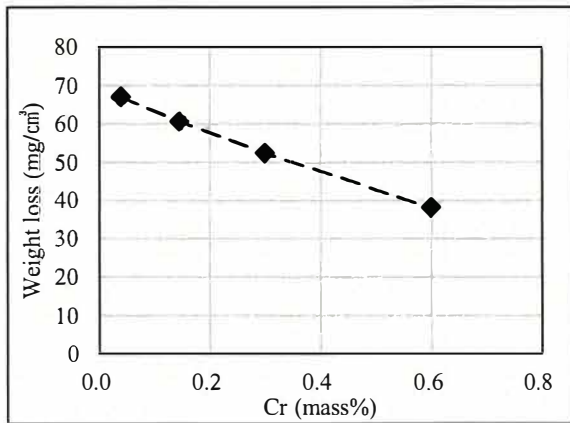


Fig.4-49 Relationship between amount of chromium and oxide weight loss.

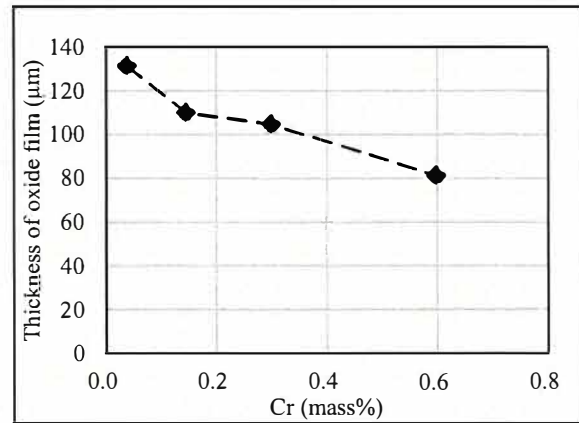


Fig.4-50 Relationship between amount of chromium and thickness of oxide film.

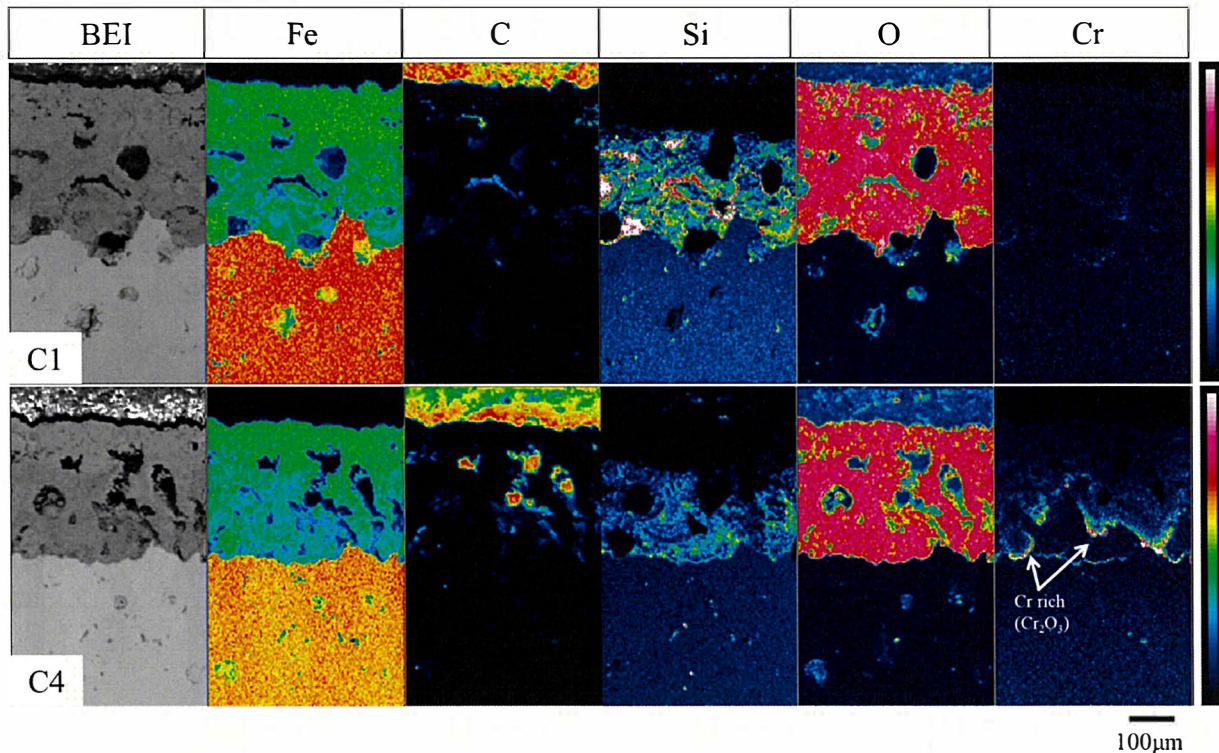


Fig.4-51 Backscattered electron image of cross-sectional structure and characteristic X-ray image of samples after oxidation test by EPMA. (C1 and C4 sample)

#### 4.4.6 線膨張係数

Fig.4-52 に線膨張係数を示す。Cr 量が変化しても線膨張係数には顕著な差が見られていない。

#### 4.4.7 熱疲労試験

Fig.4-53 に 373K と 1073K の繰り返しにおける各材質の熱疲労寿命を示す。また、Fig.4-54 に Cr

量と熱疲労寿命の関係を拘束率別に示す。Cr 量増加によって低ひずみ側の拘束率 30%の熱疲労寿命は長寿命となるが、拘束率 60%、100%では顕著な差が見られていない。

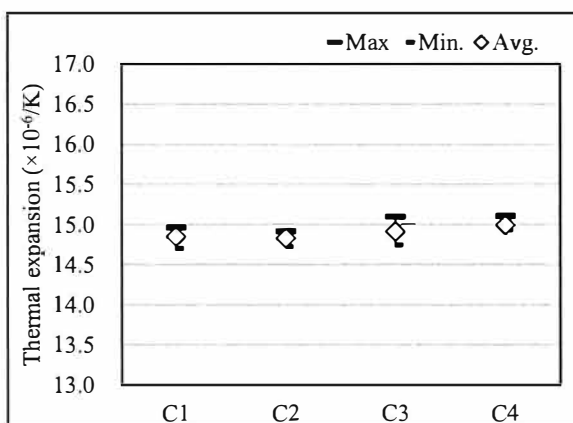


Fig.4-52 Thermal expansion of each material.

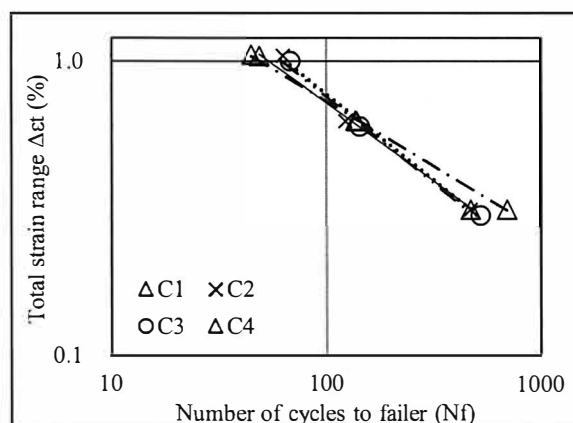


Fig.4-53 Number of cycles to failure in thermal mechanical fatigue test.

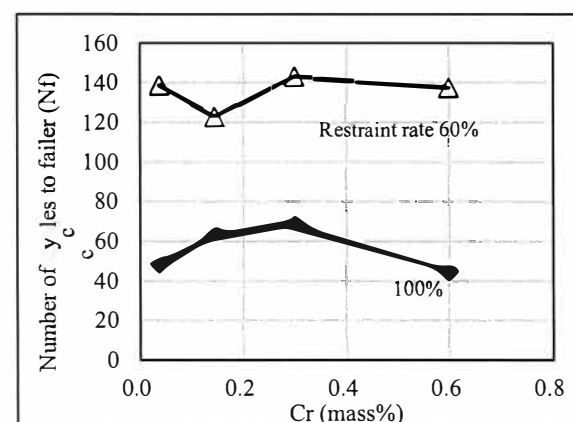
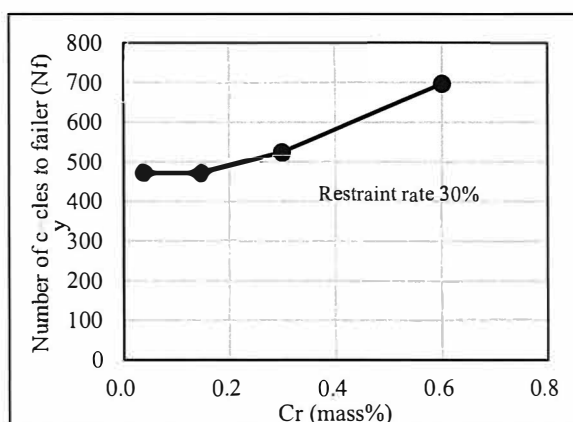


Fig.4-54 Relationship between amount of chromium and fatigue life.

低温の引張側の挙動を確認するために Fig.4-55 に各試料における 2 サイクル目の 373K の発生応力を示す。Cr 量の増加により 293K、673K の 0.2%耐力が高くなるが、熱疲労試験中の 373K にて発生する応力は拘束率 30%では Cr 量増加で高くなり、それに対応して所定の引張ひずみを発生させるために必要となる応力も高くなっている。しかし、拘束率 60%及び 100%では Cr 量による顕著な差は見られない。

次に高温の圧縮側の挙動を確認するために Fig.4-56 に各試料における 2 サイクル目の 1073K 保持終了時(180 秒経過時)の応力を示す。制御上の圧縮ひずみは 1073K 到達時及び 180 秒の保持時に最大となるのだが、1073K では応力はほとんど発生していない。ひずみが負荷されているにも関わらず応力が発生しないのは、1073K では塑性変形が起きていると考えられる。

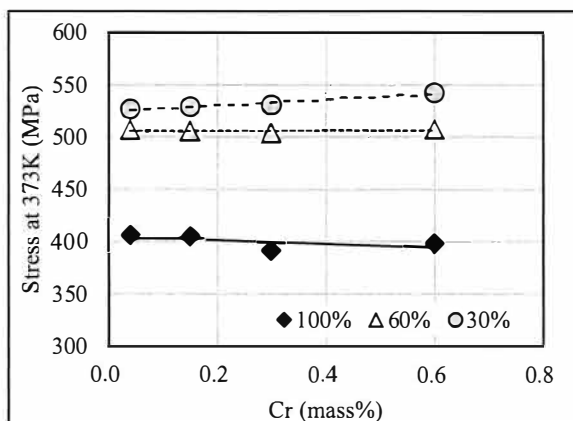


Fig.4-55 Axial stress of 373K during thermal fatigue test.

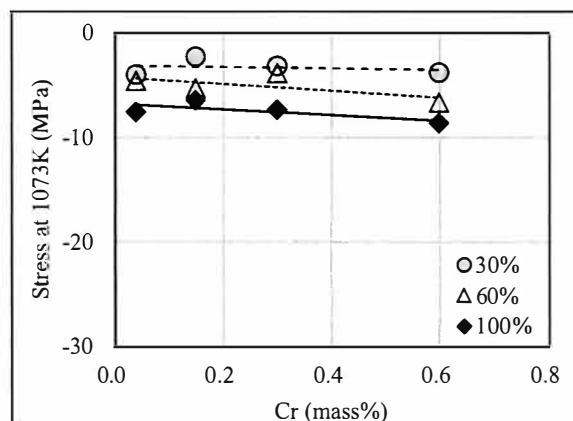


Fig.4-56 Axial stress of 1073K during thermal fatigue test.

#### 4.4.8 小括 (高温特性に及ぼす Cr の影響)

Cr 量 0.04%~0.60%の範囲にて室温及び高温の特性調査を行った結果、下記の知見が得られた。

- 1) 変態点は Cr 量が増加しても顕著な差は見られていない。Cr はフェライトと同じ体心立方構造であり、フェライト領域を拡大(安定)化する作用があるが、今回の含有量範囲では変態点が変わるほどの量ではなかったと考えられる。また、鑄鉄においては元々の炭素量が多く、炭化物を晶出することで基地への影響が小さいのではないかと考えられる。
- 2) 293K では Cr 量増加によって 0.2%耐力、硬さを上昇させるが、伸びは低下する。
- 3) Cr 量増加で 673K の引張強さ、0.2%耐力は上昇する。一方、1073K では Cr 量が増加しても引張強さ、0.2%耐力に顕著な差は見られていない。この傾向は 1073K の圧縮試験においても同様である。
- 4) Cr 量増加で耐酸化性は向上する。鑄鉄表層の酸化が進行すると Fe が優先的に酸化し、相対的に Si 濃化層が残る。更に Cr は母材と酸化物相の境界に  $Cr_2O_3$  を形成し、酸化進行を抑制すると考えられる。
- 5) Cr 量が増加しても線膨張係数に顕著な差は見られない。
- 6) Cr 量増加によって低ひずみ側の熱疲労寿命は長寿命化する。

#### 4.5 実験結果及び考察(Mo 量の影響)

##### 4.5.1 金属組織

Fig.4-57 に 5%ナイトールで腐食後の代表的な組織を示す。また、Table 4-5 に画像解析結果を示す。Mo 量が増加しても黒鉛形態は球状を維持し、黒鉛球状化率も 80%以上である。基地組織はいずれの試料もフェライト、パーライト混在である。Mo0.01~0.59%まではパーライト量に顕著な差はないが、Mo1.06%ではパーライト量は増加している。Mo はパーライト化促進(炭化物生成)元素に分

類されるが、4.4.1項に示したCrほどはパーライト量には影響しないようである。

Fig.4-58にEPMAによって撮影したM4試料のカラーマップを示す。粒界部の塊状の介在物はMoの炭化物である事が分かった。また、各材質を観察するとMo量の増加によって炭化物は粗大になっている。

Fig.4-59にFe-Mo系の2元状態図、Fig.4-60にFe-C-Mo系の973Kの部分等温断面状態図を示す。Fe-Mo系の2元状態図においては、MoはFe中への固溶が可能であり、鑄鉄のようなFe-C-Mo状態図においても数%までは固溶が可能である事が分かる。但し、Fig.4-39に示したに炭化物の生成エネルギー線図からは、Moが炭化物を生成しやすい事が分かる。

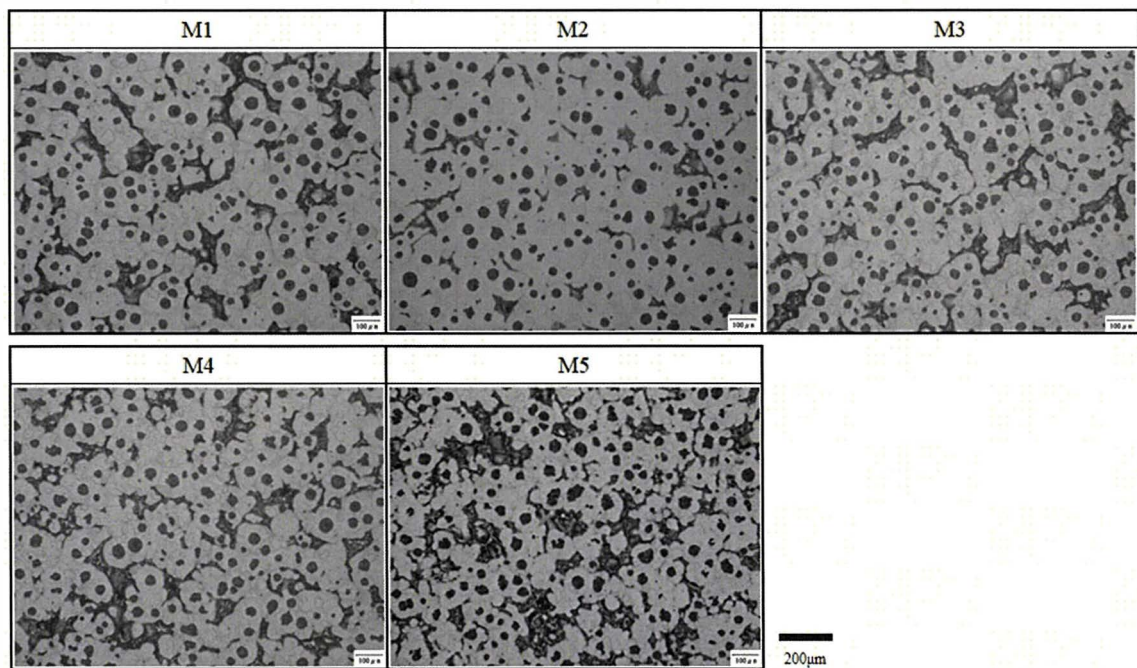


Fig.4-57 Photograph of microstructure with 5% Nital etch.

Table4-5 Microstructure by image analysis

No.	Mo (%)	Nodularity (%)	Graphite area (%)	Pearlite area (%)	Ferrite area (%)
M1	0.01	93	9.8	16.0	84.0
M2	0.15	91	9.8	20.3	79.7
M3	0.29	85	9.4	18.7	81.3
M4	0.59	90	9.1	19.4	80.6
M5	1.06	85	9.5	30.5	69.5

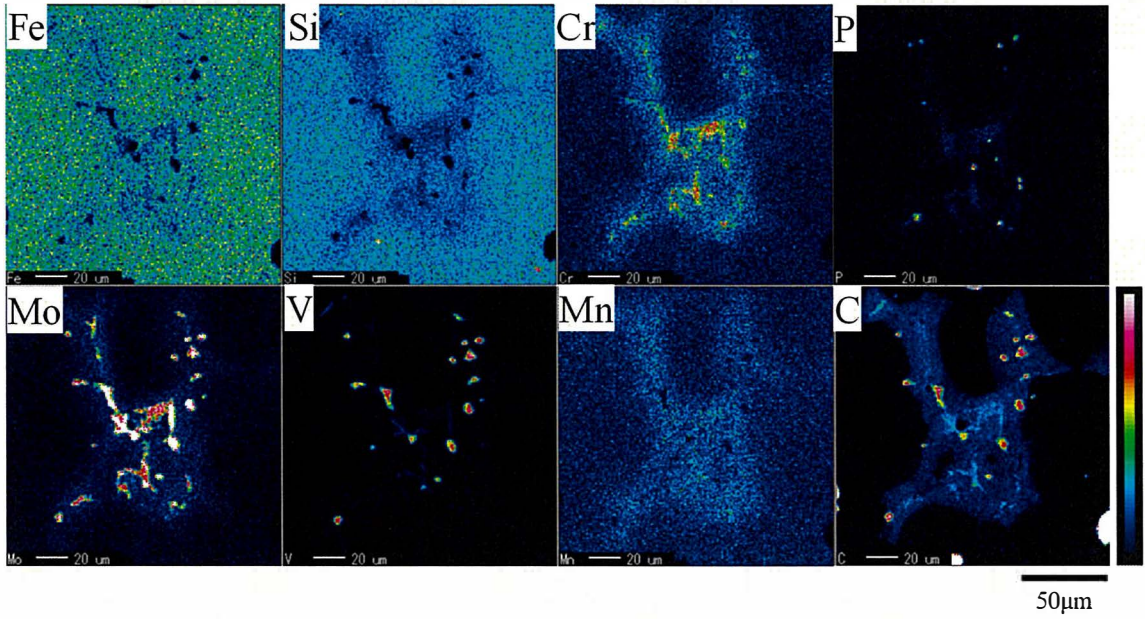
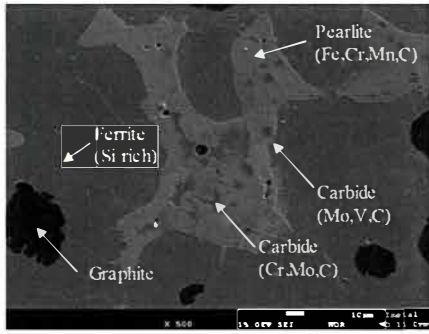


Fig.4-58 Secondary electron image and X-ray image of M4 sample.

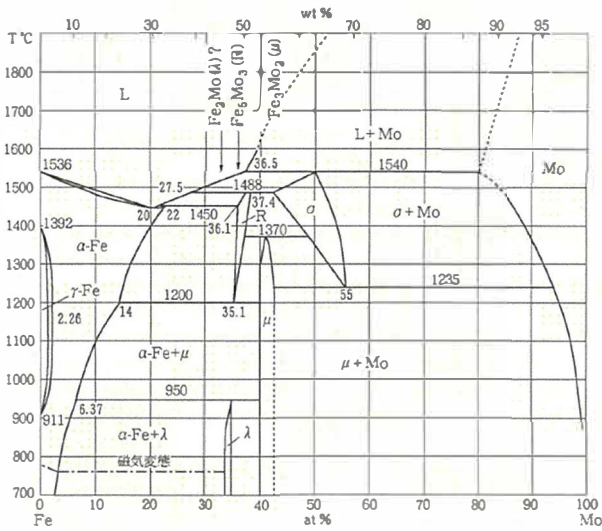


Fig.4-59 Fe-Mo phase diagram<sup>18)</sup>.

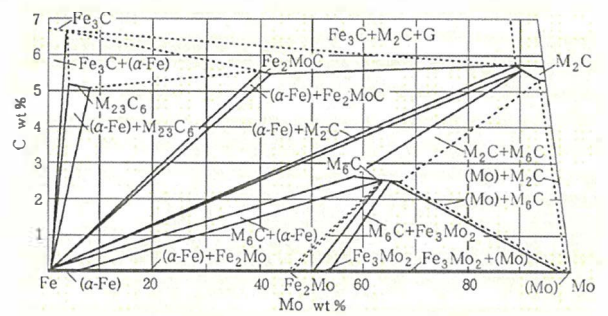


Fig.4-60 Fe-C-Mo phase diagram<sup>19)</sup>.

#### 4.5.2 $\alpha/\gamma$ 変態点測定

Fig.4-61 に変態点測定結果を示す. Mo 量が増加しても  $A_1$  及び  $A_3$  変態点に顕著な差は見られない. Mo はフェライトと同じ体心立方構造で, フェライト領域を安定にする効果があると考えられるが変態点上昇の効果は見られていない.

4.4.2 項の Cr と同様に鋼に比べ含有量が低く, 顕著な差が出るほどの含有量変化ではなかった可能性がある. また, 別の理由として炭化物を生成しやすい元素であるため, 鉄基地中への固溶よりも炭化物として生成すれば基地への固溶量はあまり変化せず, 相変態に寄与しないのではないかと考えられる. その結果, 鉄鋼材料に比べ炭素を多く含有する鋳鉄では効果が現れなかった可能性がある.

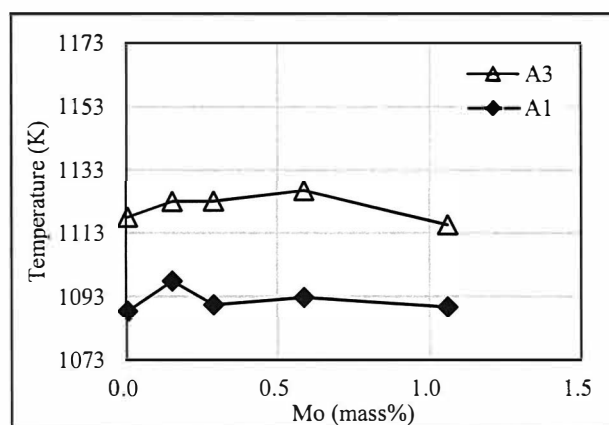


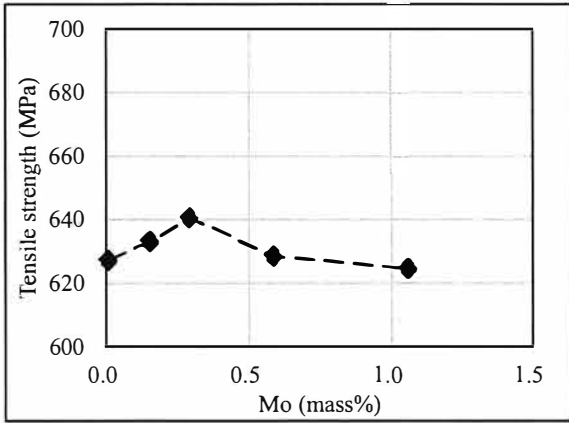
Fig.4-61 Relationship between amount of molybdenum and transformation point.

#### 4.5.3 引張試験, 硬さ試験

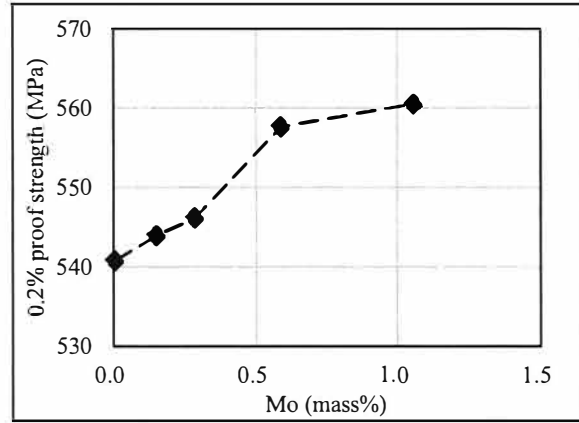
Fig.4-62(a)~(d)に 293K の引張強さ, 0.2%耐力, 伸び, ブリネル硬さをそれぞれ示す. 引張強さは Mo 量による顕著な差はない. 0.2%耐力及びブリネル硬さは Mo 量増加で上昇し, 伸びは Mo 量増加で低下する傾向にある.

Fig.4-63~Fig.4-65 に Mo 量別の 673K 及び 1073K の引張強さ, 0.2%耐力, 伸びの結果を示す. いずれの温度においても Mo 量の増加によって引張強さ, 0.2%耐力が上昇し, 伸びは低下を示す. 但し, 673K の Mo1.06%においても 5%の伸びがあり, 大幅な悪化は見られない.

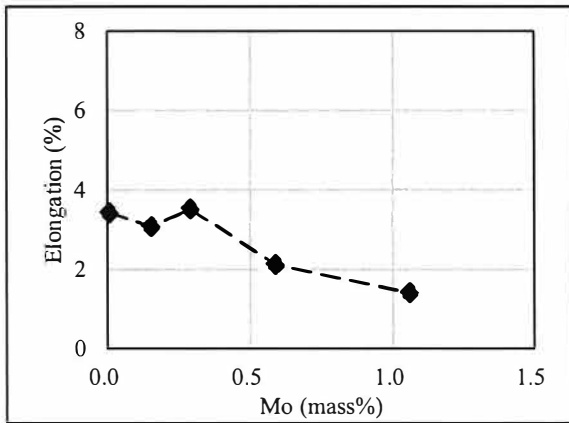




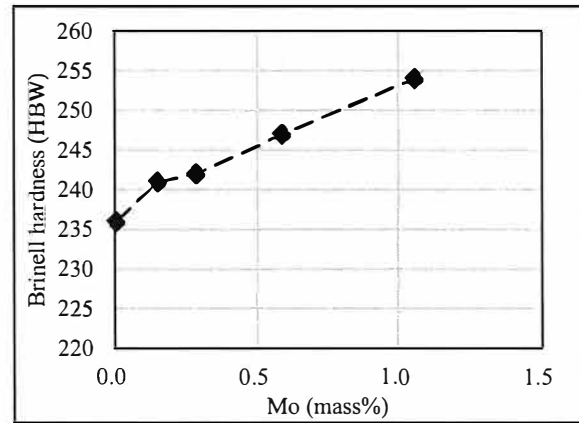
(a) Tensile strength.



(b) 0.2% proof strength.



(c) Elongation.



(d) Brinell hardness.

Fig.4-62 Relationship between amount of molybdenum and mechanical properties at 293K.

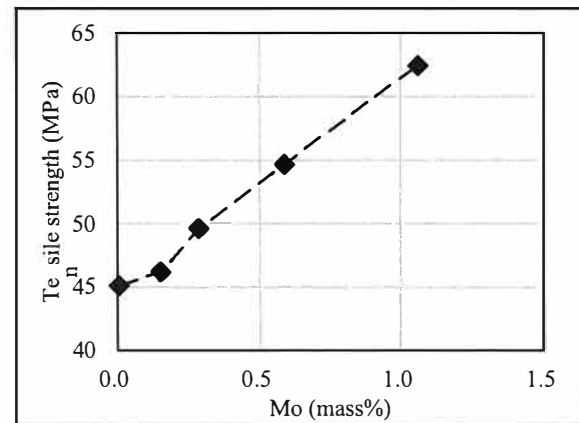
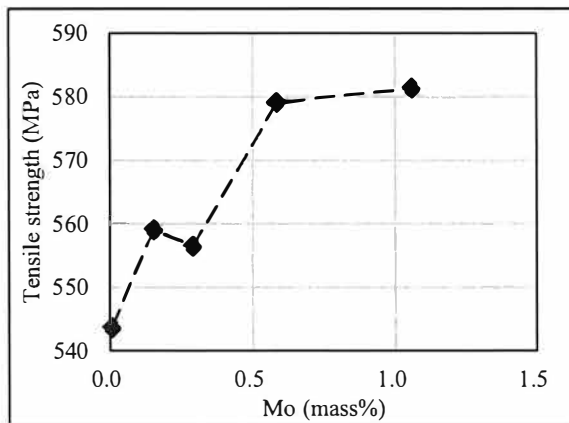


Fig.4-63 Relationship between amount of molybdenum and tensile strength. (L:673K, R:1073K)

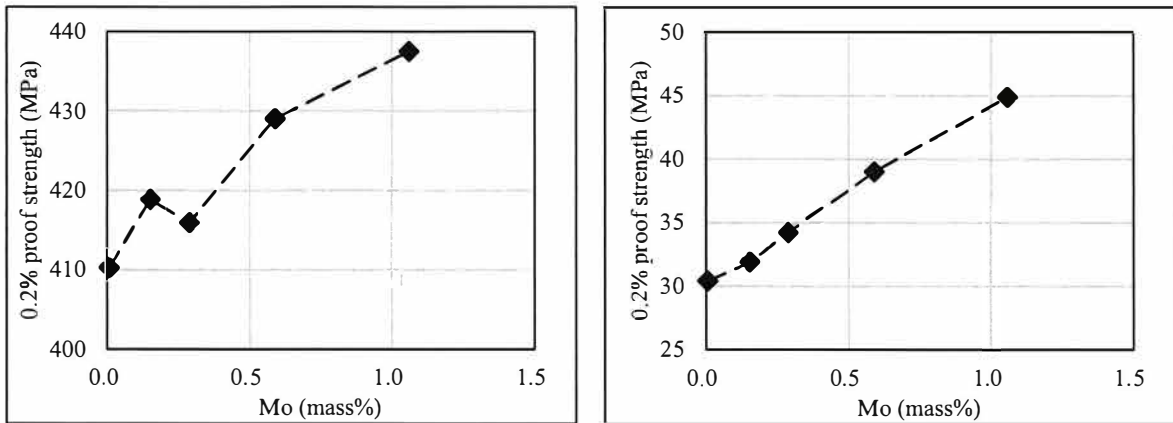


Fig.4-64 Relationship between amount of molybdenum and 0.2% proof strength.  
(L:673K, R:1073K)

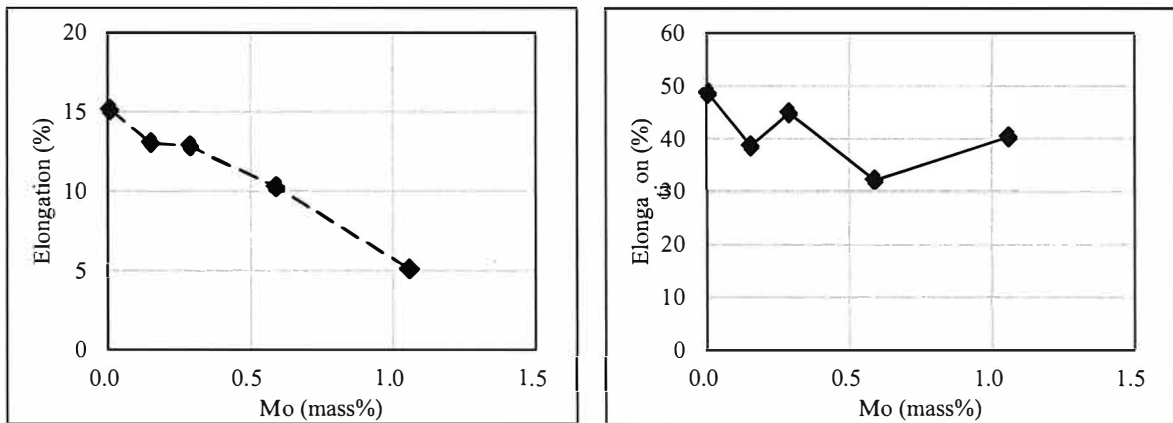


Fig.4-65 Relationship between amount of molybdenum and elongation. (L:673K, R:1073K)

基地組織への固溶を確認するため、EPMAを用いてフェライト部の定量分析を実施した。Fig.4-66に全体のMo含有量とフェライト部の含有量の関係を示す。全体のMo含有量の増加に比例し、フェライト部のMo量も増加しているが、全体量に対してフェライト部への含有は少ない。全体的に見ればMoはフェライトへほとんど固溶していないことを示していると考えられる。鑄鉄の凝固の際の溶鉄/オーステナイトの平衡分配係数から、Moはオーステナイトよりも溶鉄に濃化しやすいために最終凝固部となる粒界に偏析しやすい傾向を示す<sup>15)</sup>。これを裏付けるのがFig.4-58のカラーマップであるが、Moは炭化物生成傾向が強いため、パーライト析出量を増加させるよりも粒界部での炭化物析出が多くなったものと考えられる。

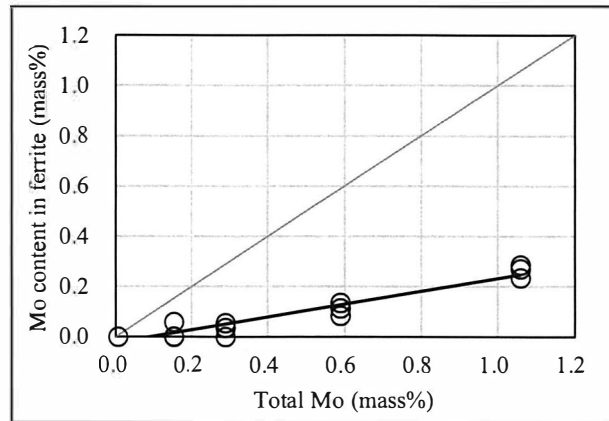


Fig.4-66 Relation between total molybdenum content and ferrite molybdenum content.  
(Measurement: n=3)

更に、Mo の固溶強化が基地組織に作用しているかを確認するため、微小硬度計(ビッカース硬さ試験)を使ってフェライト基地部の測定を行った。その結果を Fig.4-67 に示す。Mo 量が増加してもフェライト基地の硬さに顕著な差はなく、鉄中への固溶強化作用はないのではないかと考えられる。4.5.1 項に示した状態図では固溶があると考えられたが、鑄鉄の場合、炭素が多く含有する事で固溶するよりも炭化物を生成しやすいのではないかと考えられる。

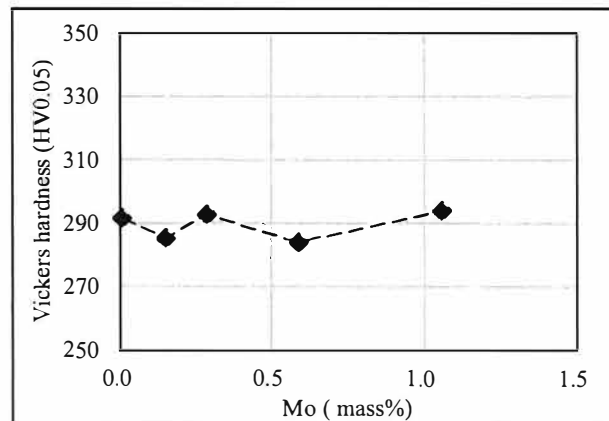


Fig.4-67 Relationship amount of molybdenum and Vickers hardness.  
(Measurement: n=10, Marked on average value.)

#### 4.5.4 高温圧縮試験

Fig.4-68 に 1073K における 0.2%耐力を示す。Mo 量が増加すると高温強度は上昇する傾向が見られた。1073K における強度の傾向は 4.5.3 項の引張試験の結果と同様である。

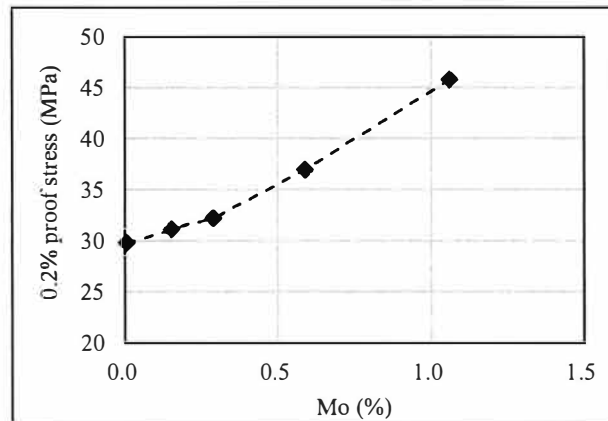


Fig.4-68 Relationship between amount of molybdenum and 0.2% proof strength.

#### 4.5.5 酸化減量試験

酸化減量を Fig.4-69, 酸化膜厚さを Fig.4-70 に示す. Mo 量増加によって酸化減量は増加する傾向にあり, 耐酸化性が悪化する. また, Mo 量増加によって酸化膜の厚さも厚くなっている.

Mo 含有量による耐酸化性の違いを考察するため EPMA による面分析を実施した. Fig.4-71 に M1 試料及び M4 試料のカラーマップを示す. Mo 量が増加しても酸化膜自体に Mo の顕著な差は見られていない.

酸化減量は Mo 量増加により大きくなる結果であった. つまり, Mo は耐酸化性を悪化させる元素となる. 鉄鋼関連の文献<sup>20, 21)</sup>では, Mo 添加により酸化性は向上するとしているが, 今回の結果は逆の傾向を示している. 酸化物の自由生成エネルギー線図を Fig.4-72 に示すが, この図からは  $\text{MoO}_2$  は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  よりも酸化しやすいため, Mo が含有する事で耐酸化性を悪化させている可能性が示唆される. また, Mo は高温で低融点・高揮発性の酸化物  $\text{MoO}_3$  を形成し, 合金表面に堆積すると低融点の共晶が生成して異常酸化を起こす危険性もあるとされている<sup>21)</sup>.

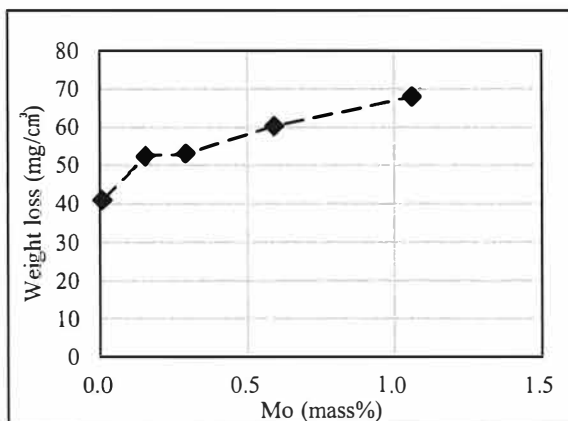


Fig.4-69 Relationship between amount of molybdenum and oxide weight loss.

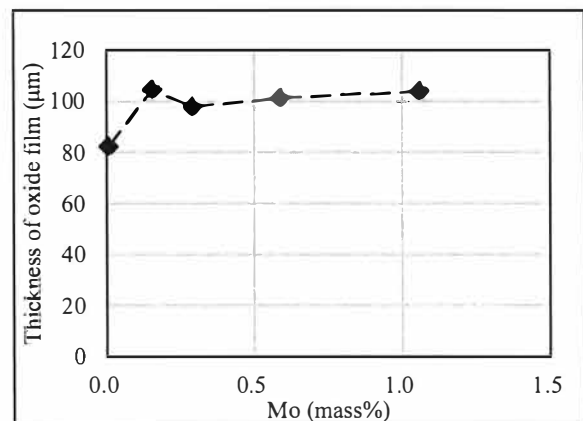


Fig.4-70 Relationship between amount of molybdenum and thickness of oxide film.

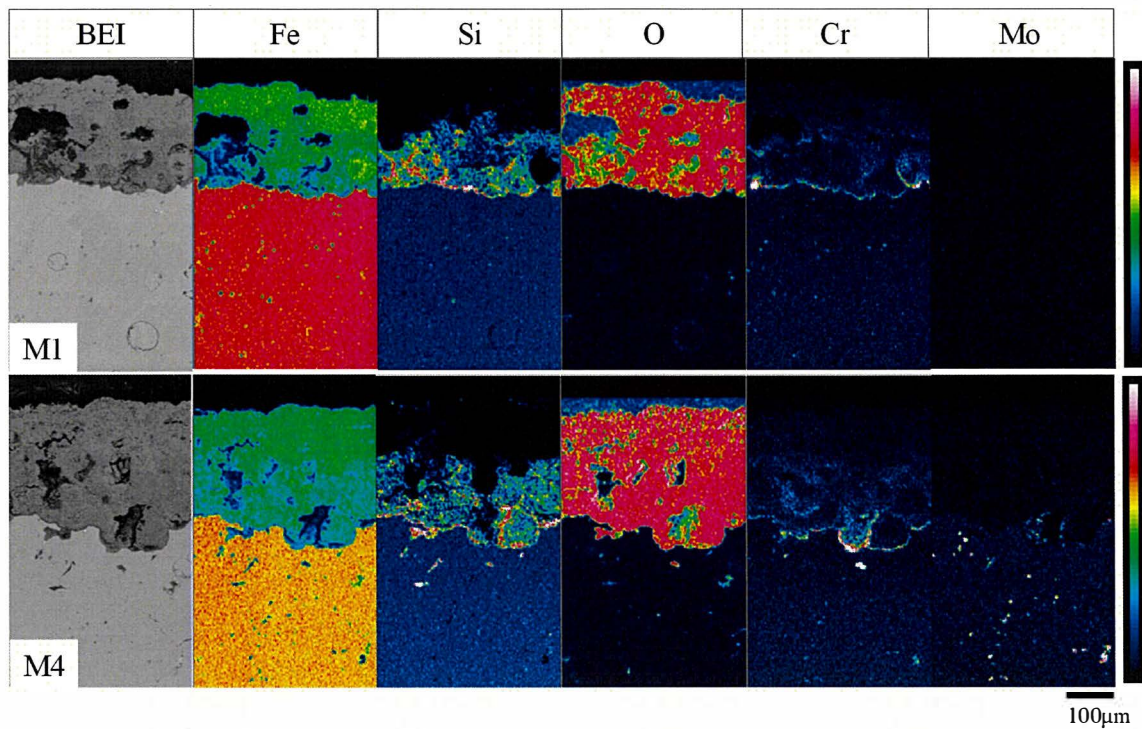


Fig.4-71 Backscattered electron image of cross-sectional structure and characteristic X-ray image of samples after oxidation test by EPMA. (M1 and M4 sample)

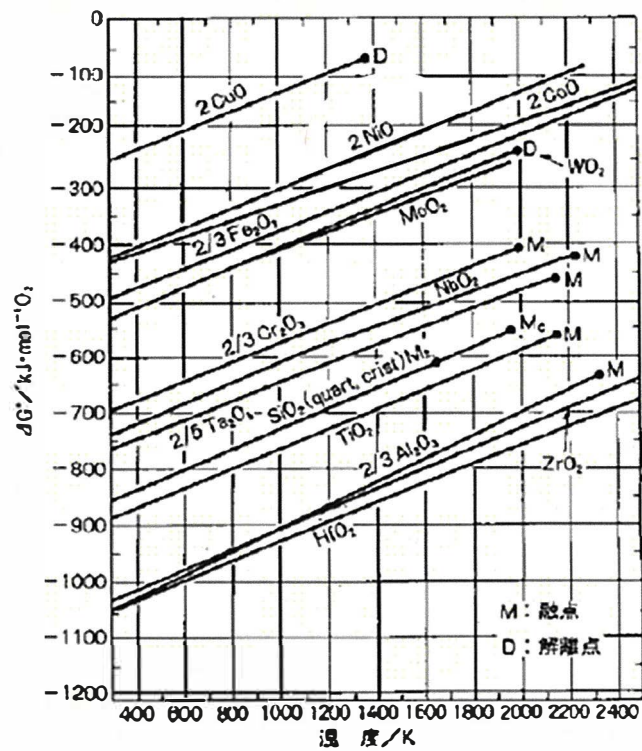


Fig.4-72 Ellingham Diagram of Oxide<sup>22)</sup>.

#### 4.5.6 線膨張係数

Fig.4-73 に線膨張係数を示す。Mo 量が増加しても線膨張係数には顕著な差が見られていない。

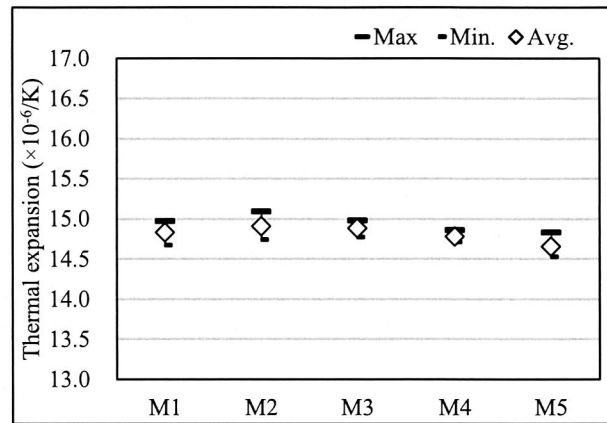


Fig.4-73 Thermal expansion of each material.

#### 4.5.7 熱疲労試験

Fig.4-74 に 373K と 1073K の繰り返しにおける各材質の熱疲労寿命を示す。また、Fig.4-75 に Mo 量と熱疲労寿命の関係を拘束率別に示す。Mo 量増加によって熱疲労寿命は短寿命になる傾向を示す。

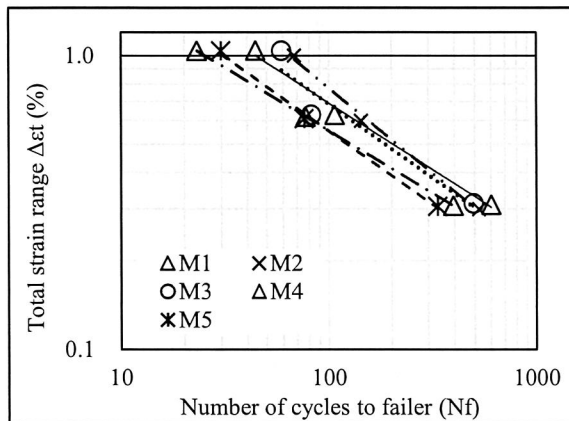


Fig.4-74 Number of cycles to failure in thermal mechanical fatigue test.

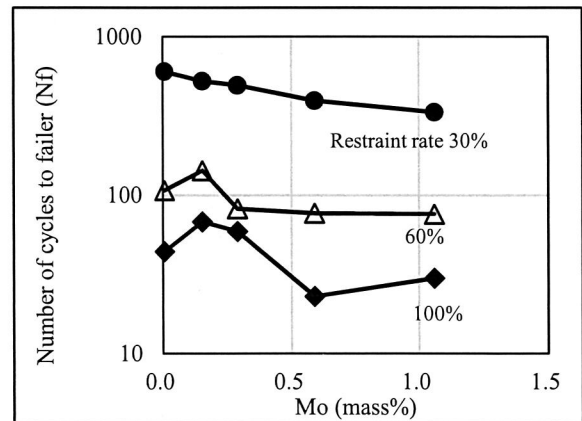


Fig.4-75 Relationship between amount of molybdenum and fatigue life.

低温の引張側の挙動を確認するために Fig.4-76 に各試料における 2 サイクル目の 373K の発生応力を示す。Mo 量の増加により 293K, 673K の 0.2%耐力が高くなり、熱疲労試験中の 373K においても、それに対応して所定の引張ひずみを発生させるために必要となる応力も高くなっている。

次に高温の圧縮側の挙動を確認するために Fig.4-77 に各試料における 2 サイクル目の 1073K 保持終了時(180 秒経過後)の応力を示す。制御上の圧縮ひずみは 1073K 到達時及び 180 秒の保持時に最

大となるのだが、1073KではMo量増加により応力も増加傾向にある。所定の圧縮ひずみに対し、負荷応力が増加するのは4.3.7項のSi及び4.4.7項のCrとは異なる傾向である。Moは含有量増加で高温の強度を上昇させることが4.3.3項及び4.3.4項より分かっている。そのため、Mo量増加によって1073Kでの塑性変形が起き難いと考えられる。

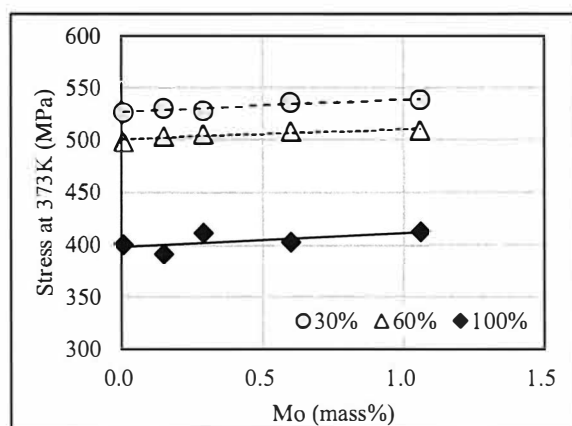


Fig.4-76 Axial stress of 373K during thermal fatigue test.

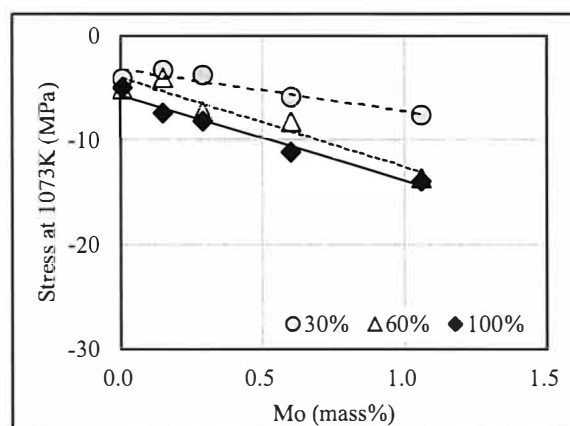


Fig.4-77 Axial stress of 1073K during thermal fatigue test.

次に、耐酸化性、熱疲労寿命に差が現れた原因を調査、考察していく。Fig.4-78には熱疲労試験終了品(拘束率 30%)の組織写真を示す。どちらの試料も試験前の組織に比べ粒界部に存在したパーライトが分解しているため冷熱の繰り返しにより組織が変化している。また、Fig.4-79には熱疲労前後の二次電子線像を示す。試験後にはフェライト粒界及び粒内に数十nm～数百nm程度の粒状の物質が生成しているのが分かる。この粒状物質を分析したところ、M1ではV炭化物、M4ではMoとV炭化物である事が分かった。Fig.4-80にEPMAによるカラーマップを示す。

生成機構を予測すると、まずパーライトが冷熱サイクルにより分解し、FeとCに分離される。Cは固溶しているMoと結合しMo炭化物を生成する。Vは元々VC形態のため、多少の粗大化や凝集は見られても、新たにCとの結合は発生しないと考えられる。Mo炭化物はフェライト粒界にも多く存在する為、粒界を拡げ、酸化の進行を促進してしまい、亀裂発生には不利になるのではないかと考えられる。また、固溶強化能も熱による二次的な炭化物化により損なわれる事も寿命が延びない一因ではないかと考えられる。新たに析出した二次炭化物による析出強化の働きもあると考えられるが、強度的な面ではパーライトが分解し消失している影響が大きく、且つ、酸化が進行すれば熱疲労寿命の向上に繋がらなかったものと考えられる。

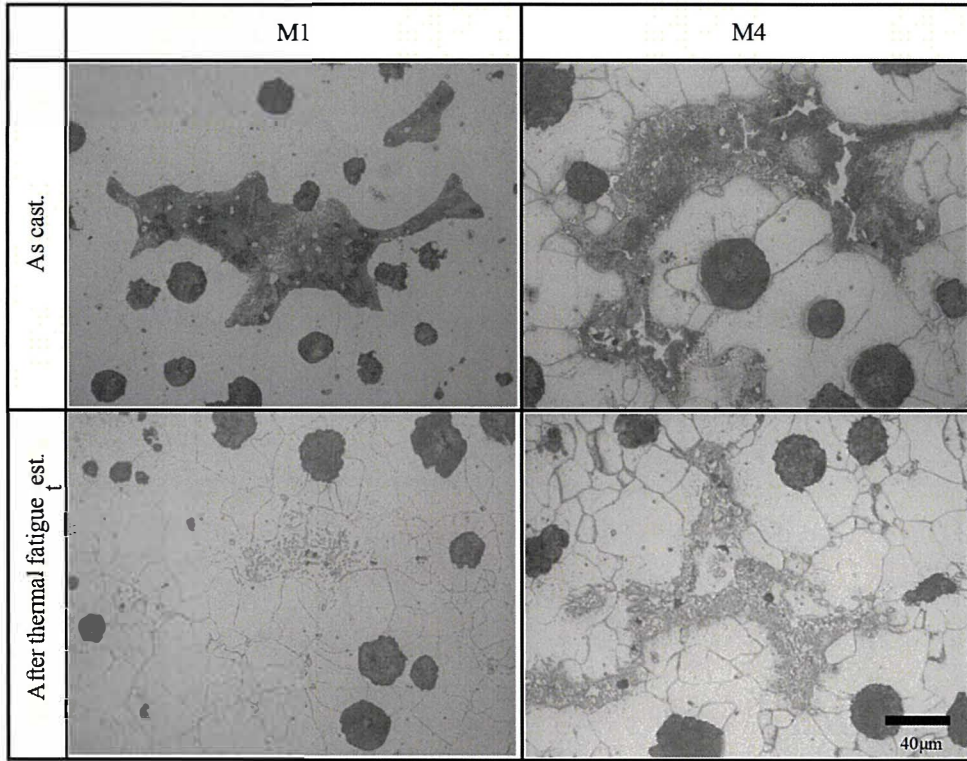


Fig.4-78 Microstructure of before and after thermal fatigue test.

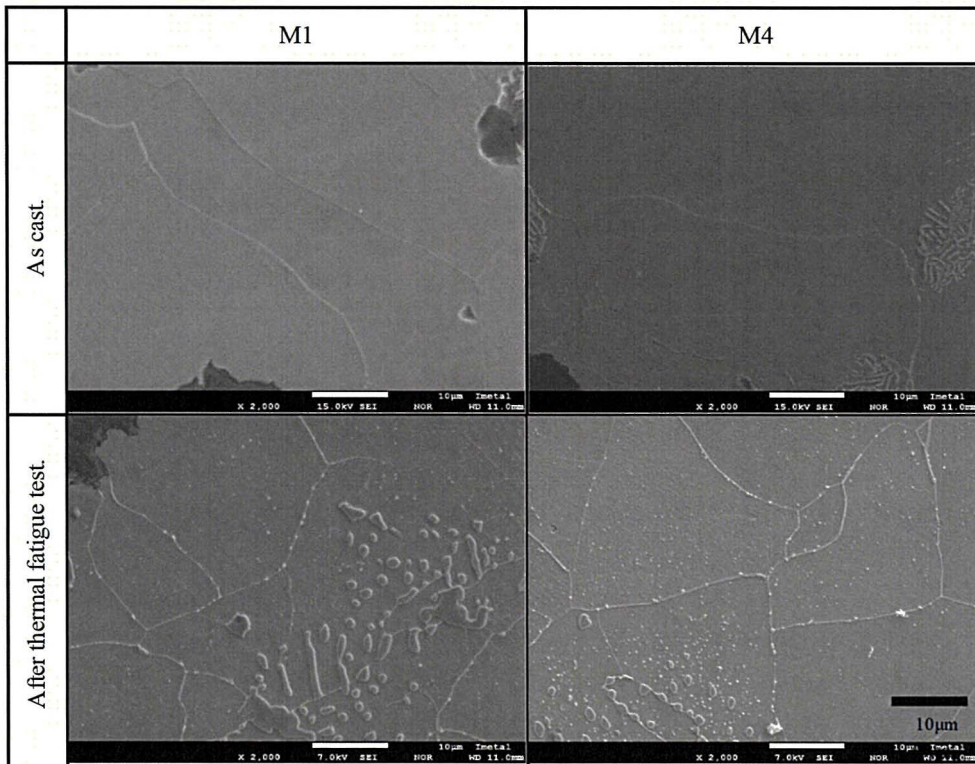


Fig.4-79 Secondary electron image of before and after thermal fatigue test.



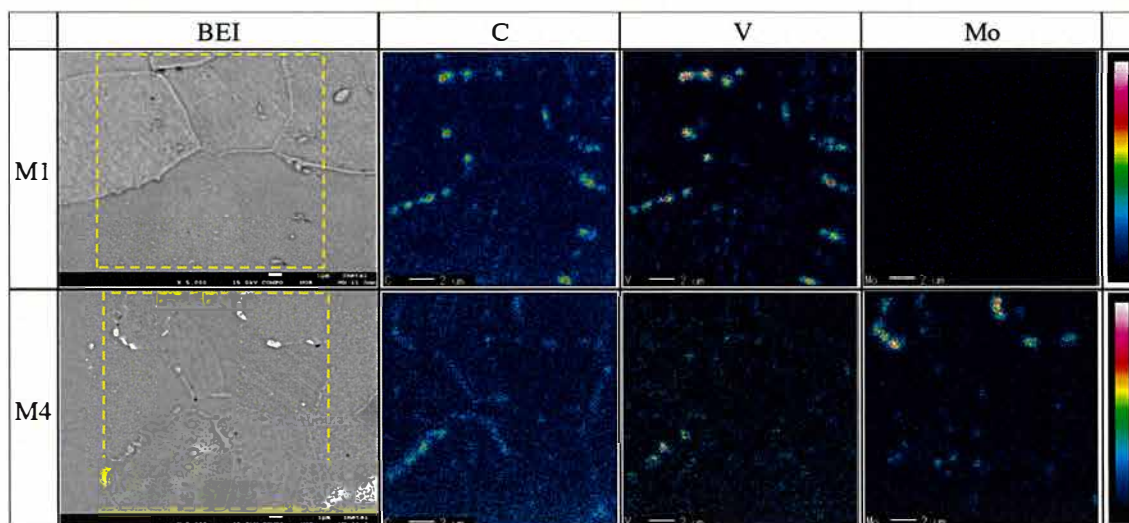


Fig.4-80 Backscattered electron image and X-ray image of after thermal fatigue test.

熱疲労寿命に影響する要因としては、変態点、強化能(固溶強化、析出強化)、酸化性、中温域の伸び等が考えられる。過去の文献<sup>6)</sup>では Mo は固溶強化型元素として扱われているが、鑄鉄の場合は炭素を多く含んでいる事で優先的に炭化物を生成し、基地に固溶する Mo 量はある一定量になる可能性がある。含有量増加により炭化物が増加している事もこれらの現象を示しているものと考えられる。

#### 4.5.8 小括 (高温特性に及ぼす Mo の影響)

Mo 量 0.01%~1.06%の範囲にて室温及び高温の特性調査を行った結果、下記の知見が得られた。

- 1) 変態点は Mo 量が増加しても顕著な差は見られていない。Mo はフェライトと同じ体心立方構造であり、フェライト領域を拡大(安定)化する作用があるが、今回の含有量範囲では変態点が変わるほどの量ではなかったと考えられる。また、鑄鉄においては元々の炭素量が多く、炭化物を晶出することで基地への影響が小さいのではないかと考えられる。
- 2) 293K では Mo 量増加によって引張強さ、0.2%耐力、硬さを上昇させるが、伸びは低下する。
- 3) Mo 量増加で 673K、1073K の引張強さ、0.2%耐力は上昇する。また、1073K の圧縮試験においても同様の傾向である。
- 4) Mo 量増加で耐酸化性は悪化する。
- 5) Mo 量が増加しても線膨張係数に顕著な差は見られない。
- 6) Mo 量増加によって熱疲労寿命は短寿命化する。

## 4.6 実験結果及び考察(V 量の影響)

### 4.6.1 金属組織

Fig.4-81 に 5%ニタールで腐食後の代表的な組織を示す。また、Table4-6 に画像解析結果を示す。V 量が増加しても黒鉛形態は球状を維持し、黒鉛球状化率も 80%以上である。基地組織は全体的にフェライトが主であり、V 量が増加してもパーライト面積率に顕著な差はない。

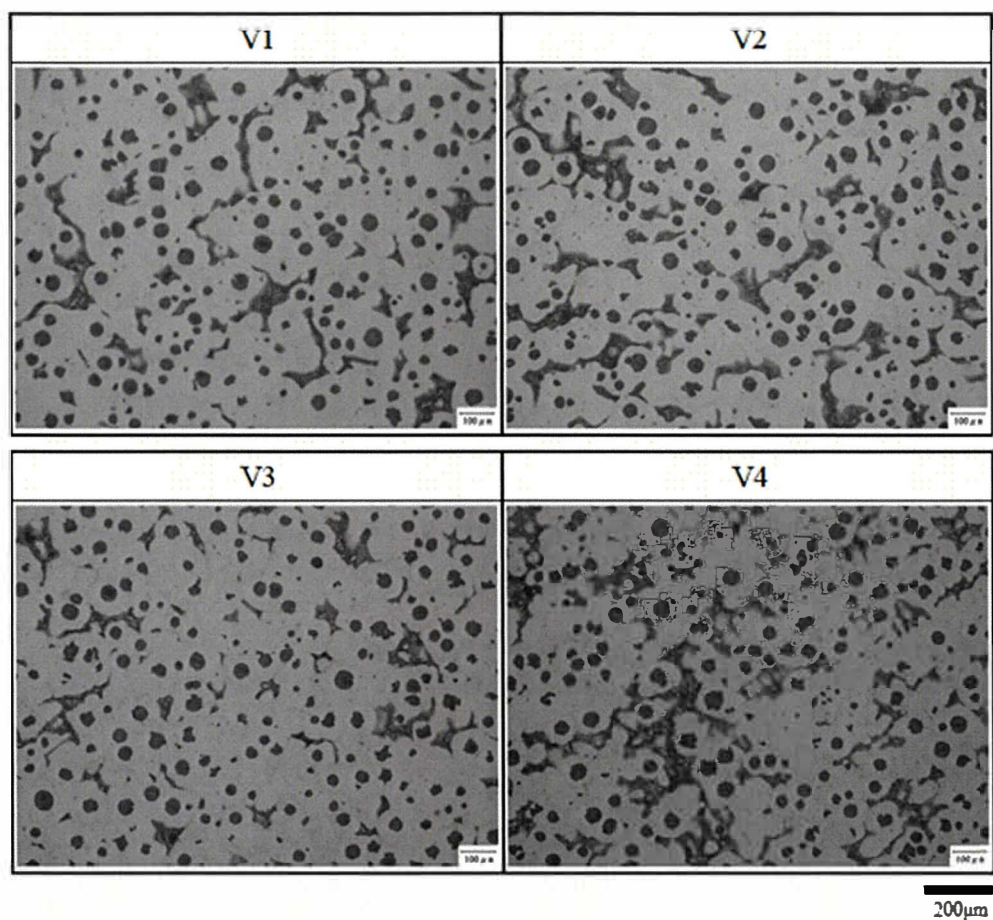


Fig.4-81 Photograph of microstructure with 5% Nital etch.

Table4-6 Microstructure by image analysis

No.	V (%)	Nodularity (%)	Graphite area (%)	Pearlite area (%)	Ferrite area (%)
V1	0.01	91	10.5	14.5	85.5
V2	0.14	89	10.1	19.6	80.4
V3	0.30	91	9.8	20.3	79.7
V4	0.62	86	10.0	18.6	81.4

Fig.4-82 に EPMA によって撮影した V4 試料のカラーマップを示す。粒界部の粒状の介在物は V の炭化物である事が分かる。V 量が増加しても粒状炭化物の大きさはあまり変化しないようであるが、量(個数)は増加しているように見える。

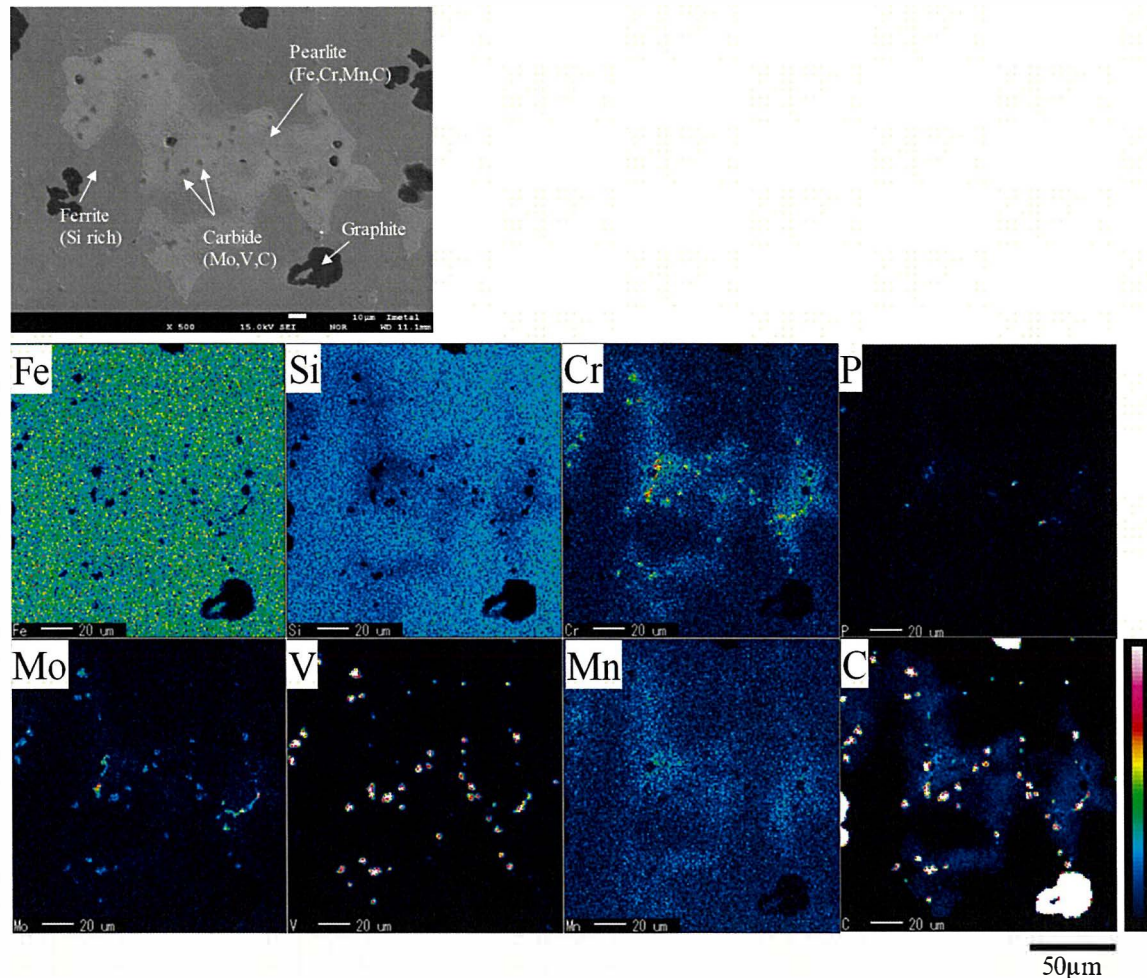


Fig.4-82 Secondary electron image and X-ray image of V4 sample.

Fig.4-83 に Fe-V 系の 2 元状態図, Fig.4-84 に Fe-C-V 系の 773K の部分等温断面状態図を示す。Fe-V 系の 2 元状態図においては, V は Fe 中への固溶が可能である。しかし, 鑄鉄のような Fe-C-V 状態図においては  $\alpha + \text{Fe}_3\text{C} + \text{VC}$  の状態で存在する事が予測される。また, Fig.4-39 に示したに炭化物の生成エネルギー線図からは, V が炭化物を生成しやすい事が分かる。

V 含有量が多い V4 試料を拡大して観察すると, 非常に小さな粒が粒内, 粒界問わずに分布している事が確認された。Fig.4-85 に組織写真を示す。この粒子は数 nm~数十 nm 程度であり, TEM による電子回折を行った結果, VC である事が判明している。Fig.4-86 に TEM により撮影した暗視野像, 明視野像及び電子回折像を示す。

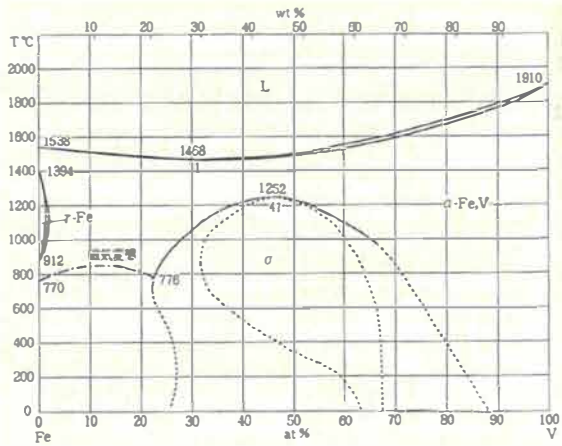


Fig.4-83 Fe-V phase diagram<sup>23)</sup>.

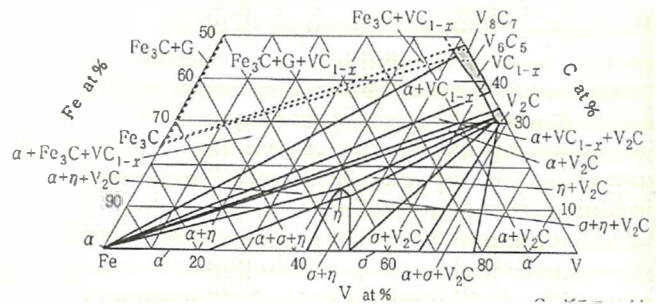


Fig.4-84 Fe-C-V phase diagram (at 773K)<sup>24)</sup>.

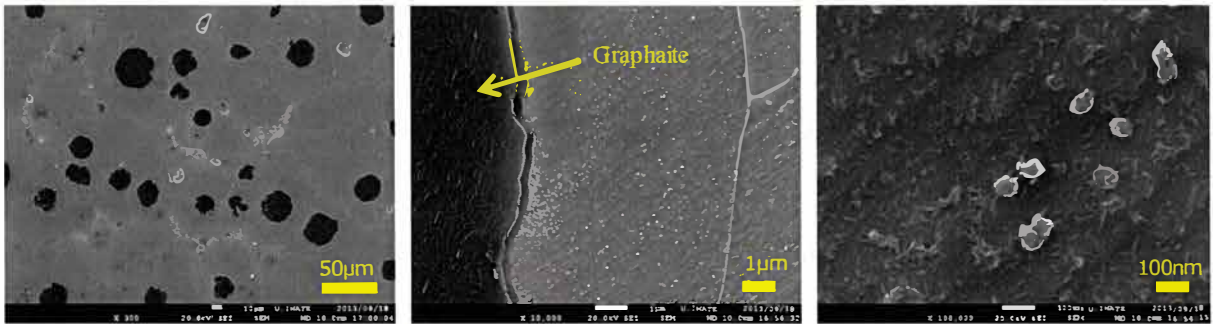


Fig.4-85 Microstructure of photograph taken with SEM. (V4 sample)

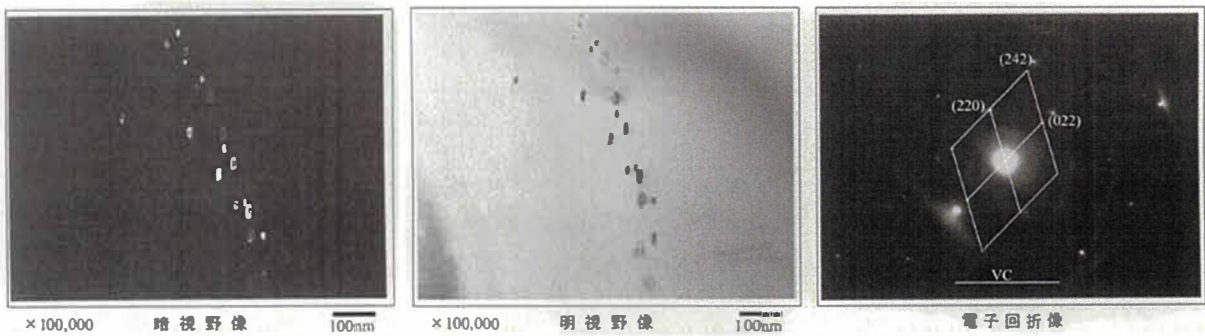


Fig.4-86 Photograph of particles taken by TEM and electron diffraction image.

#### 4.6.2 $\alpha/\gamma$ 変態点測定

Fig.4-87 に変態点測定結果を示す。V 量が増加しても変態点に顕著な影響は見られていない。V はフェライトと同じ体心立方構造で、フェライト領域を安定にする効果があると考えられるが変態点上昇の効果は見られていない。

4.4.2 項の Cr 及び 4.5.2 項の Mo と同様に、鋼に比べ含有量が低く顕著な差が出るほどの変化ではなかった可能性がある。また、別の理由として炭化物を生成しやすい元素であるため、鉄基地中への固溶ではなく炭化物として生成すれば基地への固溶量はあまり変化せず、相変態に寄与しないのではないかと考えられる。その結果、鉄鋼材料に比べ炭素を多く含有する鋳鉄では効果が現れなかった可能性がある。

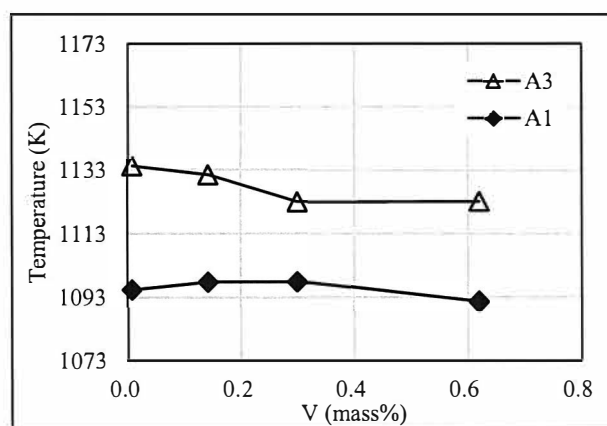


Fig. 487 Relationship between content of vanadium and temperature of transformation point.

### 4.6.3 引張試験, 硬さ試験

Fig.4-88(a)~(d)に 293K の引張強さ, 0.2%耐力, 伸び, ブリネル硬さをそれぞれ示す. V 量の増加で引張強さに顕著な差は無いが, 0.2%耐力, ブリネル硬さは高くなり, 伸びは減少する傾向である.

Fig.4-89~91 に V 量別の 673K 及び 1073K の引張強さ, 0.2%耐力, 伸びの結果を示す. 673K, 1073K 共に V 量の増加によって引張強さ, 0.2%耐力が上昇し, この傾向は 293K と同様である. 伸びは V 量増加で低下を示すが, 673K の V0.60%においても 10%以上であり大幅な悪化は見られない.

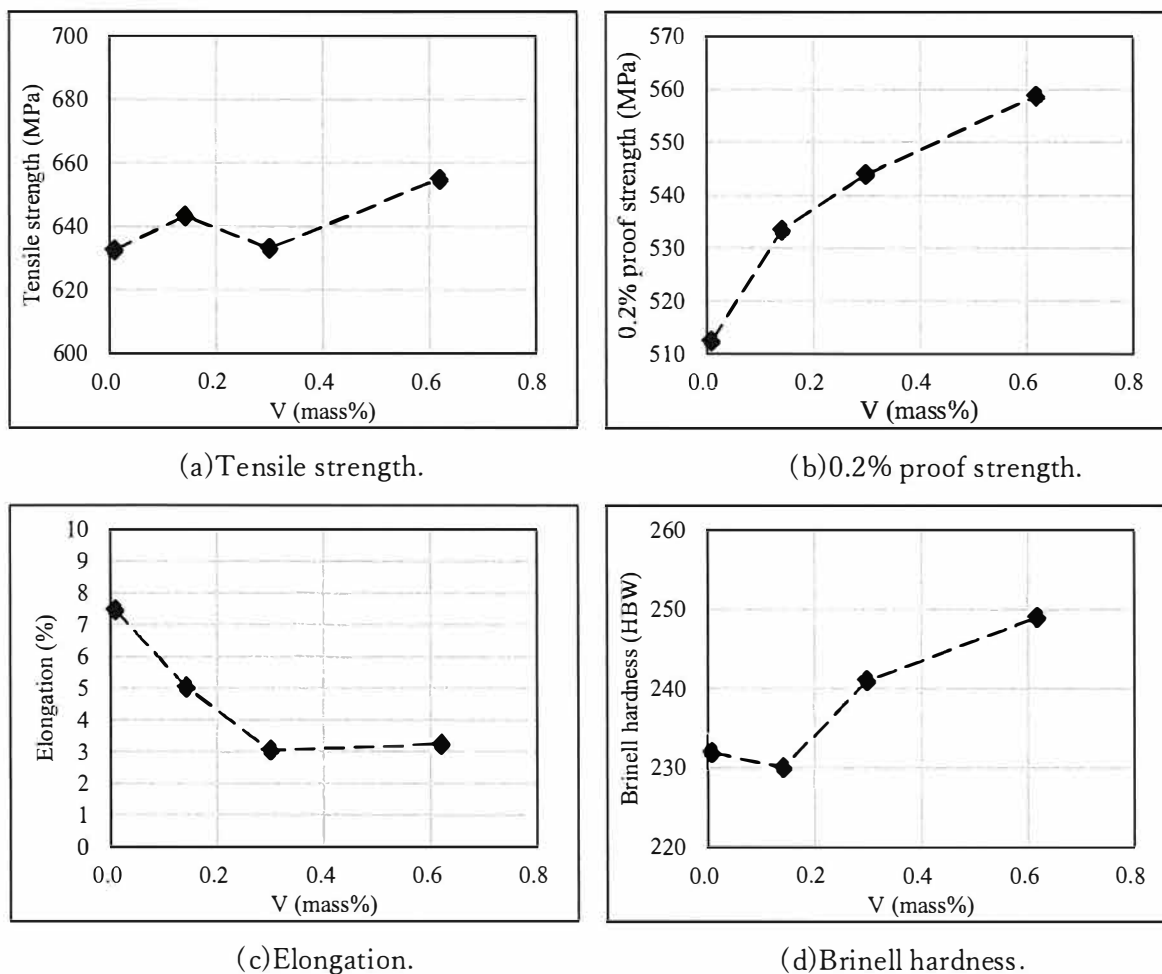


Fig.4-88 Relationship between content of vanadium and mechanical properties at 293K.

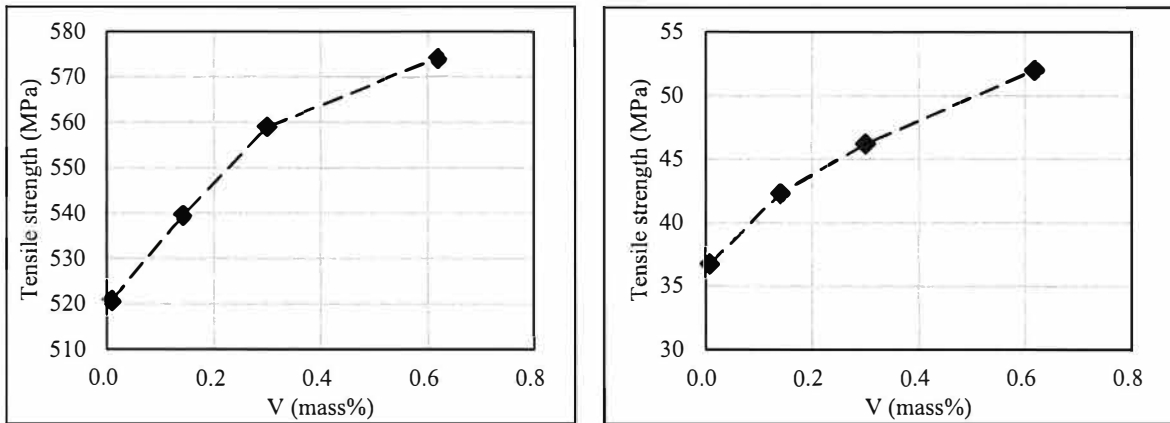


Fig.4-89 Relationship between amount of vanadium and tensile strength. (L:673K, R:1073K)

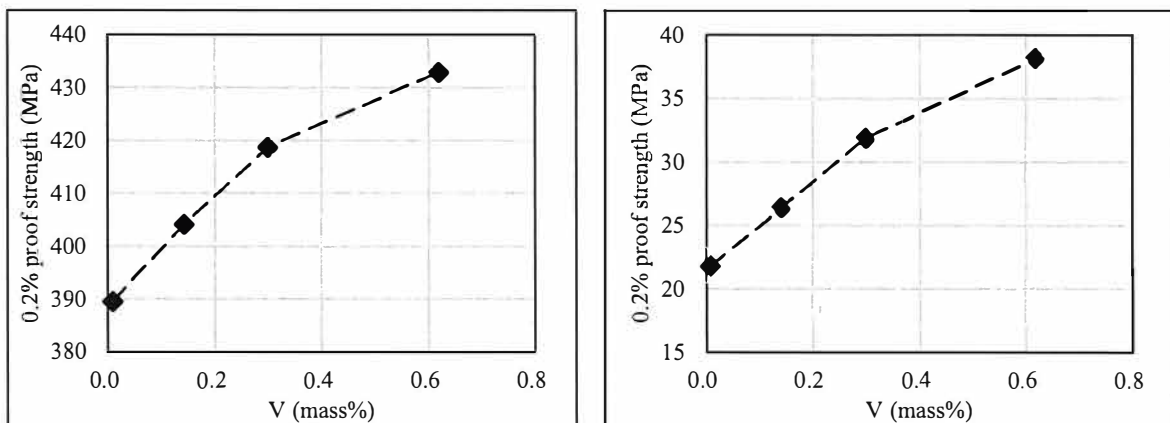


Fig.4-90 Relationship between amount of vanadium and 0.2% proof strength.

(L:673K, R:1073K)

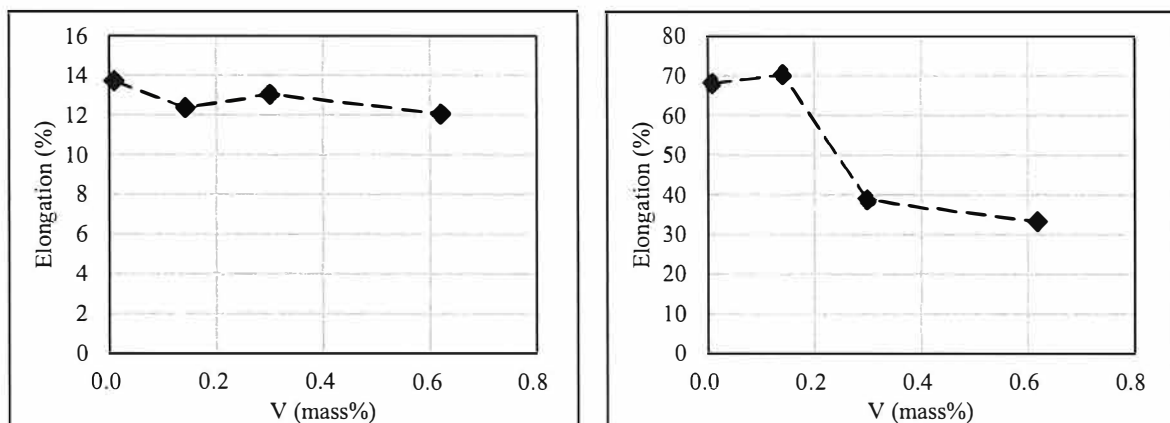


Fig.4-91 Relationship between amount of vanadium and elongation. (L:673K, R:1073K)

基地組織への固溶を確認するため、EPMA を用いてフェライト部の定量分析を実施した。 Fig.4-92 に全体の V 含有量とフェライト部の含有量の関係を示す。全体の V 含有量の増加に比例し、フェラ

イト部の V 量も増加しているが、全体量に対してフェライト部への含有が少ない。鑄鉄の凝固の際の溶鉄/オーステナイトの平衡分配係数から、V はオーステナイトよりも溶鉄に濃化しやすいために最終凝固部となる粒界に偏析しやすい傾向を示す<sup>15)</sup>。これを裏付けるのが Fig.4-82 のカラーマップであるが、V は炭化物生成傾向が強いため、パーライト析出量を増加させるよりも粒界部での炭化物晶出が多くなったものと考えられる。また、フェライト部での V 検出についても、フェライト中への固溶ではなく、VCとして析出したものを計測していると考えられる。

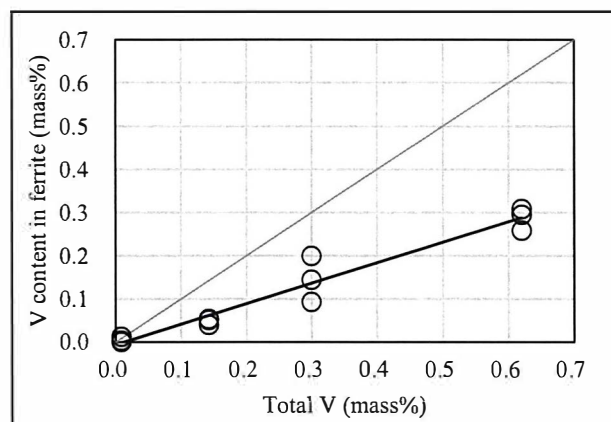


Fig.4-92 Relation between total vanadium content and ferrite vanadium content. (Measurement: n=3)

更に、V の固溶強化が基地組織に作用しているのかを確認するために、微小硬度計(ピッカース硬度試験)を使ってフェライト基地部の測定を行った。その結果を Fig.4-93 に示す。V 量が増加するとフェライト基地の硬さは増加する傾向を示す。しかし、4.6.1 項に示した 3 元系状態図を元にするると、鑄鉄の場合、炭素が多く含有する事で固溶するよりも炭化物を生成しやすいのではないかと考えられ、VCとして基地の硬さ上昇に寄与しているのではないかと考えられる。

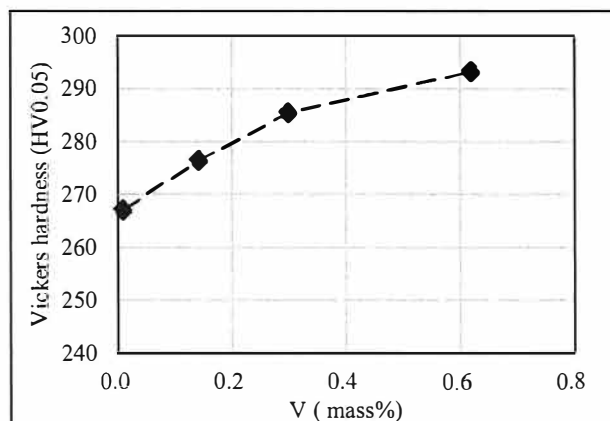


Fig.4-93 Relationship amount of vanadium and Vickers hardness.



#### 4.6.4 高温圧縮試験

Fig.4-94 に 1073K における 0.2%耐力を示す. V 量が増加すると高温強度は上昇する傾向が見られた. 1073K における強度の傾向は 4.6.3 項の引張試験の結果と同様である.

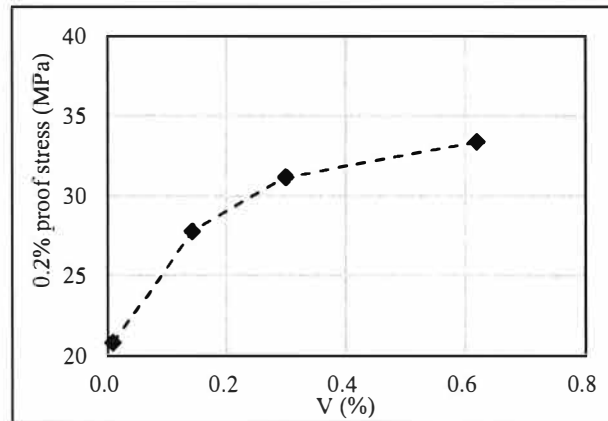


Fig.4-94 Relationship between amount of vanadium and 0.2% proof strength.

#### 4.6.5 酸化減量試験

酸化減量を Fig.4-95, 酸化膜厚さを Fig.4-96 に示す. V 量増加によって酸化減量は増加する傾向にあり, 耐酸化性が悪化する. また, V 量増加によって酸化膜の厚さも厚くなっていて, 特に V4 試料では酸化膜の剥離が起きやすかった. V 含有量による耐酸化性の違いを考察するため EPMA による面分析を実施した. Fig.4-97 に V1 試料及び V4 試料のカラーマップを示す. V 量による酸化膜への顕著な影響は見られないが, V 量が多い V4 試料では酸化膜が厚く, 酸化膜内部に空洞が多く見られ, これが剥離しやすい原因になっていると考えられる. 空洞状になる原因としては酸化膜同士の結合力が非常に弱いのではないかと考えられる.

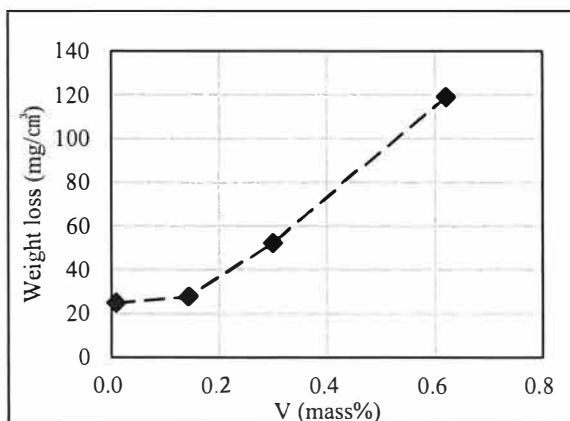


Fig.4-95 Relationship between amount of vanadium and oxide weight loss.

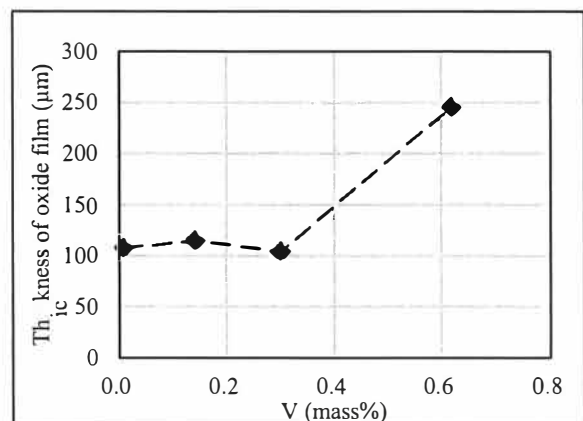


Fig. 4-96 Relationship between amount of vanadium and thickness of oxide film.

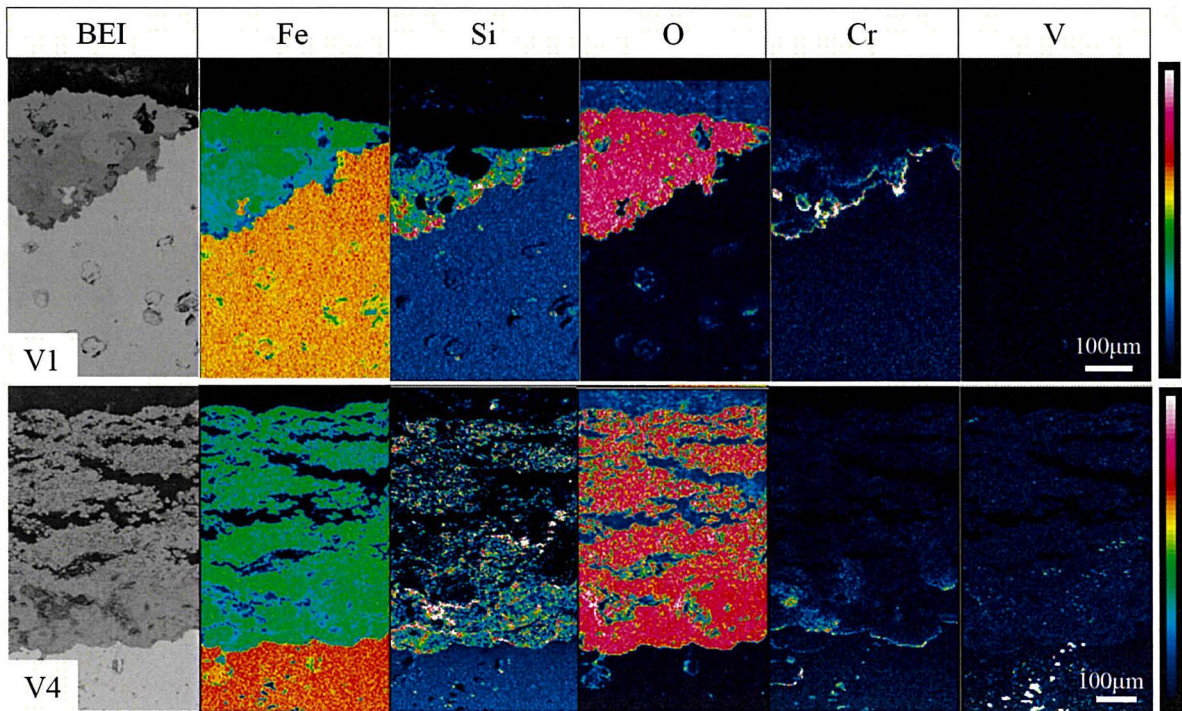


Fig.4-97 Backscattered electron image of cross-sectional structure and characteristic X-ray image of samples after oxidation test by EPMA. (V1 and V4 sample)

#### 4.6.6 線膨張係数

Fig.4-98 に線膨張係数を示す。V 量が増加しても線膨張係数には顕著な差は見られていない。

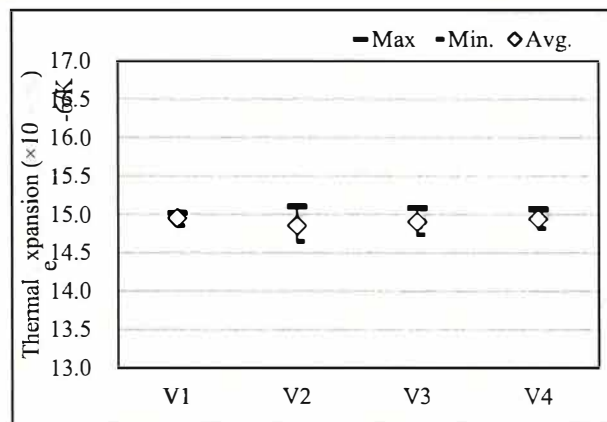


Fig.4-98 Thermal expansion of each material.

#### 4.6.7 熱疲労試験

Fig.4-99 に 373K と 1073K の繰り返しにおける各材質の熱疲労寿命を示す。また、Fig.4-100 に V 量と熱疲労寿命の関係を拘束率別に示す。V 量増加によって拘束率 100%では長寿命になる傾向であるが、拘束率 30%では顕著な差は見られていない。

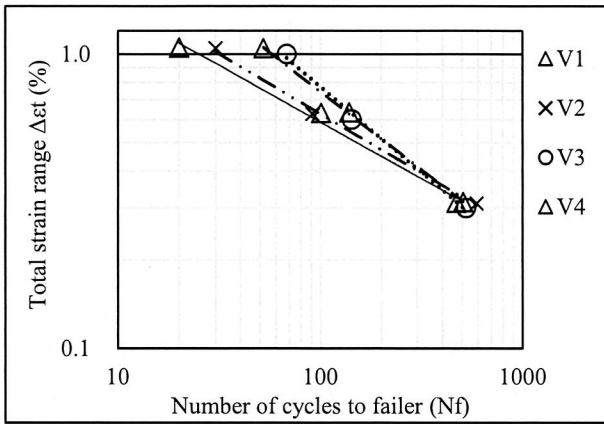


Fig.4-99 Number of cycles to failure in thermal mechanical fatigue test.

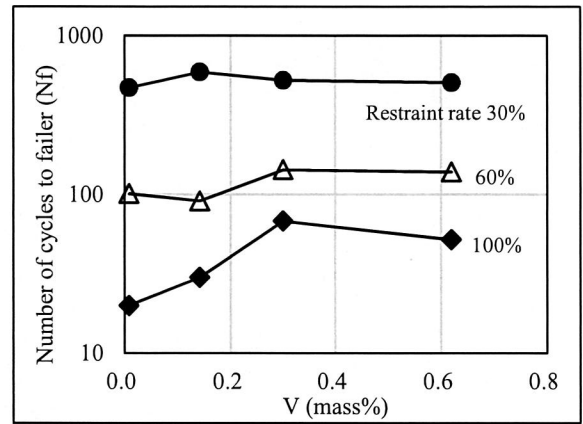


Fig.4-100 Relationship between amount of vanadium and fatigue life.

低温の引張側の挙動を確認するために Fig.4-101 に各試料における 2 サイクル目の 373K の発生応力を示す。V 量の増加により 293K, 673K の 0.2%耐力が高くなるため、熱疲労試験中の 373K においても、それに対応して所定の引張ひずみを発生させるために必要となる応力も高くなっている。

次に高温の圧縮側の挙動を確認するために Fig.4-102 に各試料における 2 サイクル目の 1073K 保持終了時(180 秒経過後)の応力を示す。制御上の圧縮ひずみは 1073K 到達時及び 180 秒の保持時に最大となるのだが、1073K では V 量増加により応力は増加傾向にある。所定の圧縮ひずみに対し、負荷応力が増加するのは 5.5.7 項の Mo と同様の傾向である。V 量増加によって高温強度が高くなる事から 1073K では塑性変形を生じにくくする作用があると考えられる。

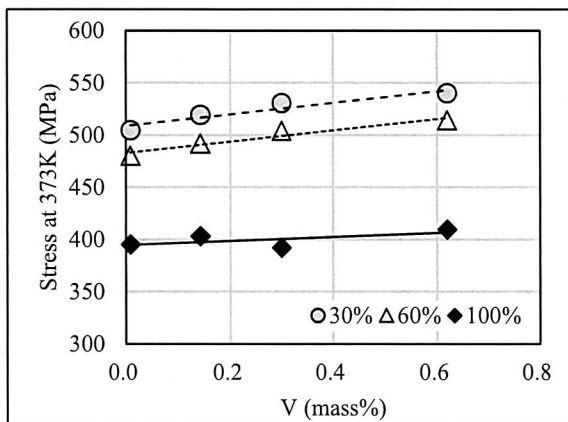


Fig.4-101 Axial stress of 373K during thermal fatigue test.

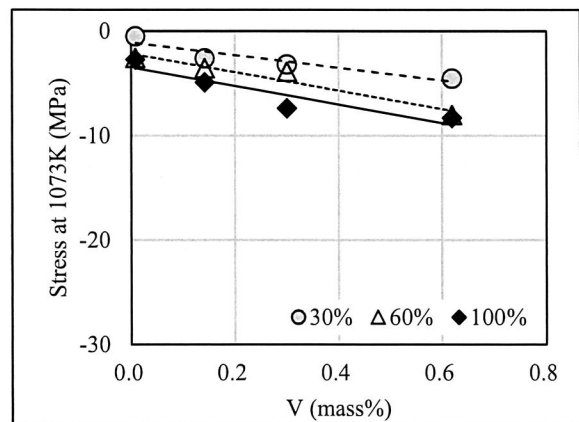


Fig.4-102 Axial stress of 1073K during thermal fatigue test.

Fig.4-103 には熱疲労試験終了品(拘束率 30%)の V1 及び V4 の組織写真を示す。どちらの試料も試験前の組織に比べ粒界部に存在したパーライトが分解しているため冷熱の繰り返しにより組織が変化している。また、Fig.4-104 に基地組織を拡大した二次電子線像を示す。熱疲労試験後の組織はパーライトが分解すると共に、微細な粒状組織を形成している。Fig.4-105 に EPMA によって撮影したカラーマップを示す。分析の結果、この粒は V 炭化物である事が確認された。この粒状炭化物は粒状パーライトではなく、熱影響によって分解したパーライト中のセメントタイト( $\text{Fe}_3\text{C}$ )から炭素が供給され、生成されたものと考えられる。VC は熱負荷前にも数 nm オーダーで存在し、基本的には安定であると考えられるが、基地中に固溶していた分が熱によって炭素と結合し粗大化、凝集したと考えられる。粗大化した VC は  $\alpha$  粒界を抜け、脱炭を進行させるとの報告<sup>6)</sup>もあるため、この効果が耐酸化性を悪化させた可能性もある。

また、酸化に関しては固溶 V と酸素の反応により低融点の酸化 V (例えば  $\text{V}_2\text{O}_5$  など)を形成する可能性も挙げられる。この場合には空隙の多い酸化膜を形成する事で、酸素侵入が容易になり酸化を助長するのではないかと考えられる。

耐酸化性の悪化と析出強化が相殺されるような形で試験時間の長い拘束率 30%では、寿命に顕著な差が現れなかったと考えられる。拘束率 100%、60%に関しては、酸化影響が現れにくく、析出強化が勝り V 量が多い試料で寿命が延びたのではないかと考えられる。

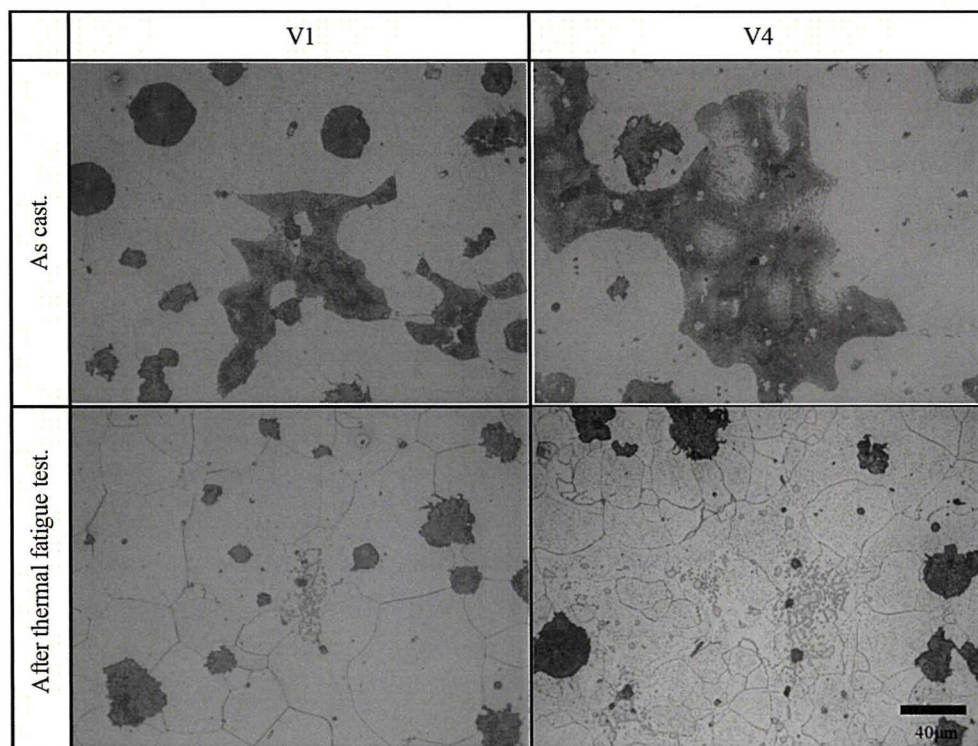


Fig.4-103 Microstructure of before and after the rmal fatigue test.

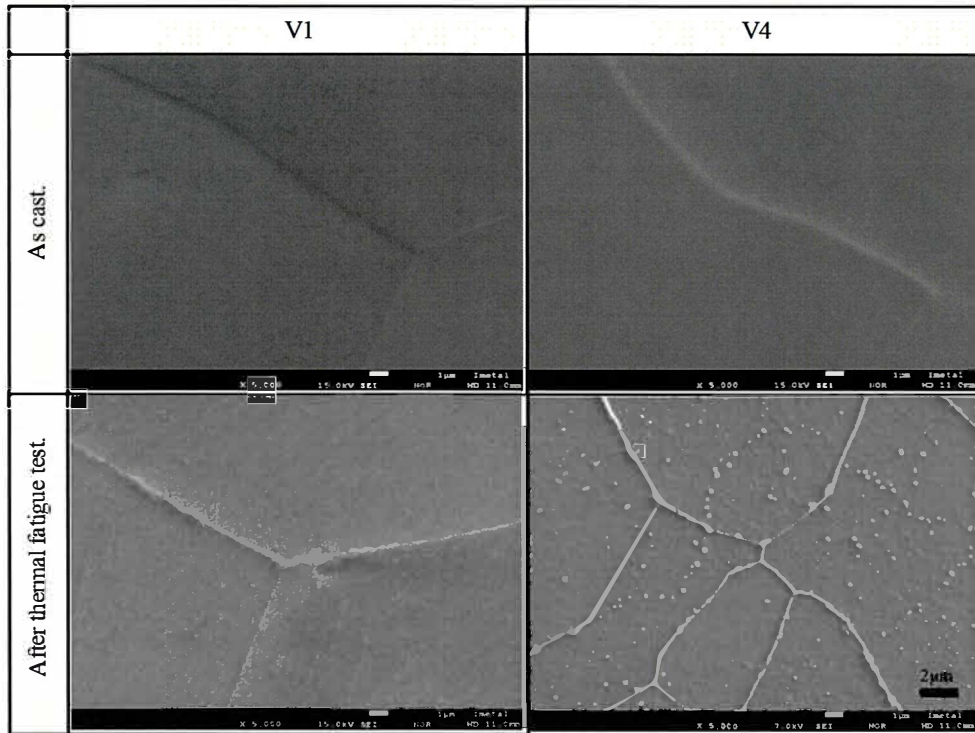


Fig.4-104 Secondary electron image of before and after thermal fatigue test.

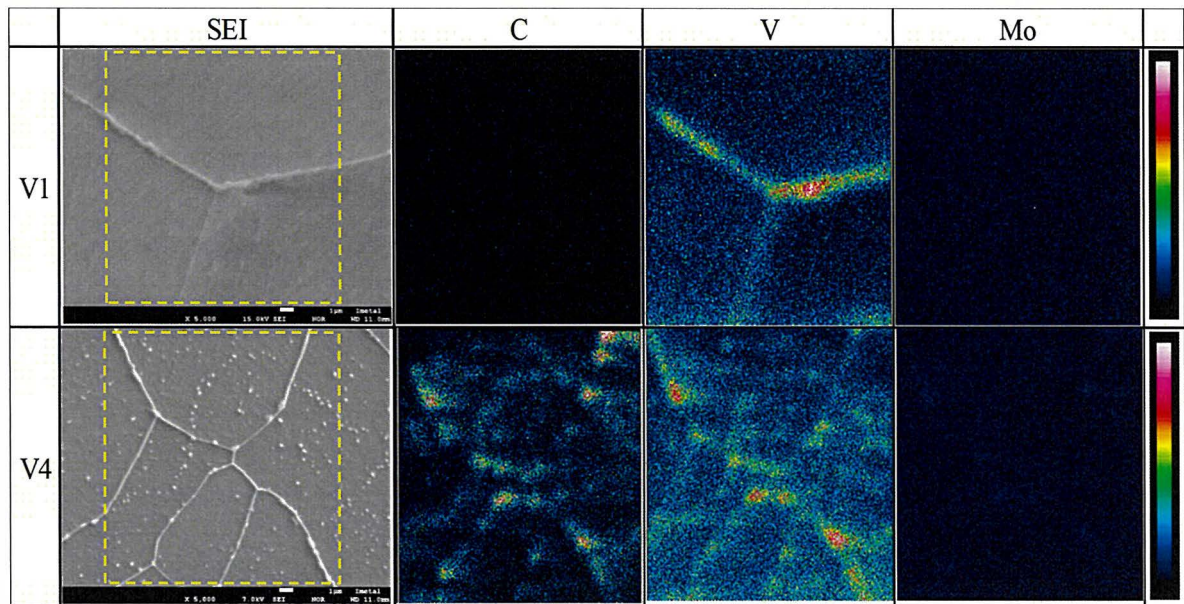


Fig.4-105 Backscattered electron image and X-ray image of after thermal fatigue test piece by EPMA.

#### 4.7.8 小括（高温特性に及ぼすVの影響）

V量 0.01%~0.62%の範囲にて室温及び高温の特性調査を行った結果、下記の知見が得られた。

- 1) 変態点はV量が増加しても顕著な差は見られていない。Vはフェライトと同じ体心立方構造であり、フェライト領域を拡大(安定)化する作用があるが、今回の含有量範囲では変態点が変わるほどの量ではなかったと考えられる。また、鋳鉄においては元々の炭素量が多く、炭化物を晶出することで基地への影響が小さいのではないかと考えられる。
- 2) 293KではV量増加によって0.2%耐力、硬さを上昇させるが、伸びは低下する。
- 3) V量増加で673K、1073Kの引張強さ、0.2%耐力は上昇し、伸びは低下する。この傾向は1073Kにおける圧縮試験でも同様である。
- 4) V量増加で耐酸化性は悪化する。
- 5) V量が増加しても線膨張係数に顕著な差は見られない。
- 6) V量増加すると拘束率が高い側の熱疲労寿命は長くなるが、拘束率が低い側には顕著な差は見られなかった。

#### 4.7 実験及び考察(P 量の影響)

##### 4.7.1 金属組織

Fig.4-106 に 5%ナイトールで腐食後の代表的な組織を示す。また、Table4-7 に画像解析結果を示す。P 量が 0.025%~0.107%まで変化しても黒鉛形態は球状を維持し、黒鉛球状化率も 80%以上である。基地組織は全体的にフェライトが主であり、P 量による顕著な差は見られない。

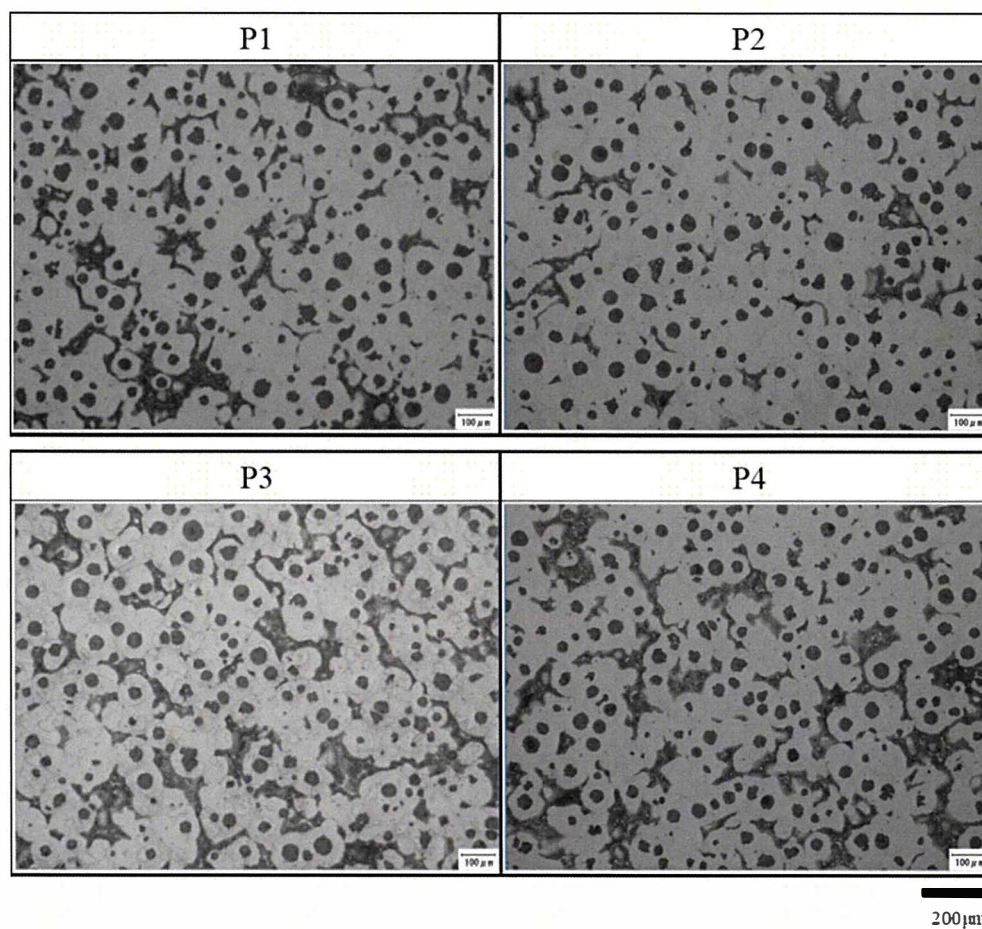


Fig.4-106 Photograph of microstructure with 5% Nital etch.

Table4-7 Microstructure by image analysis

No.	P (%)	Nodularity (%)	Graphite area (%)	Pearlite area (%)	Ferrite area (%)
P1	0.025	94	9.8	21.9	79.1
P2	0.041	91	9.8	20.3	79.7
P3	0.068	89	9.4	22.1	77.9
P4	0.107	94	9.7	23.7	76.3

Fig.4-107 に EPMA によって撮影した P4 試料のカラーマップを示す。粒界部に粒状の介在物が存在し、この介在物は Mo, V, P, C が検出されることから炭化物及びリン化物であると考えられる。P 量が増加しても粒状炭化物の大きさにあまり変化はないが、量(個数)は増加しているように見える。

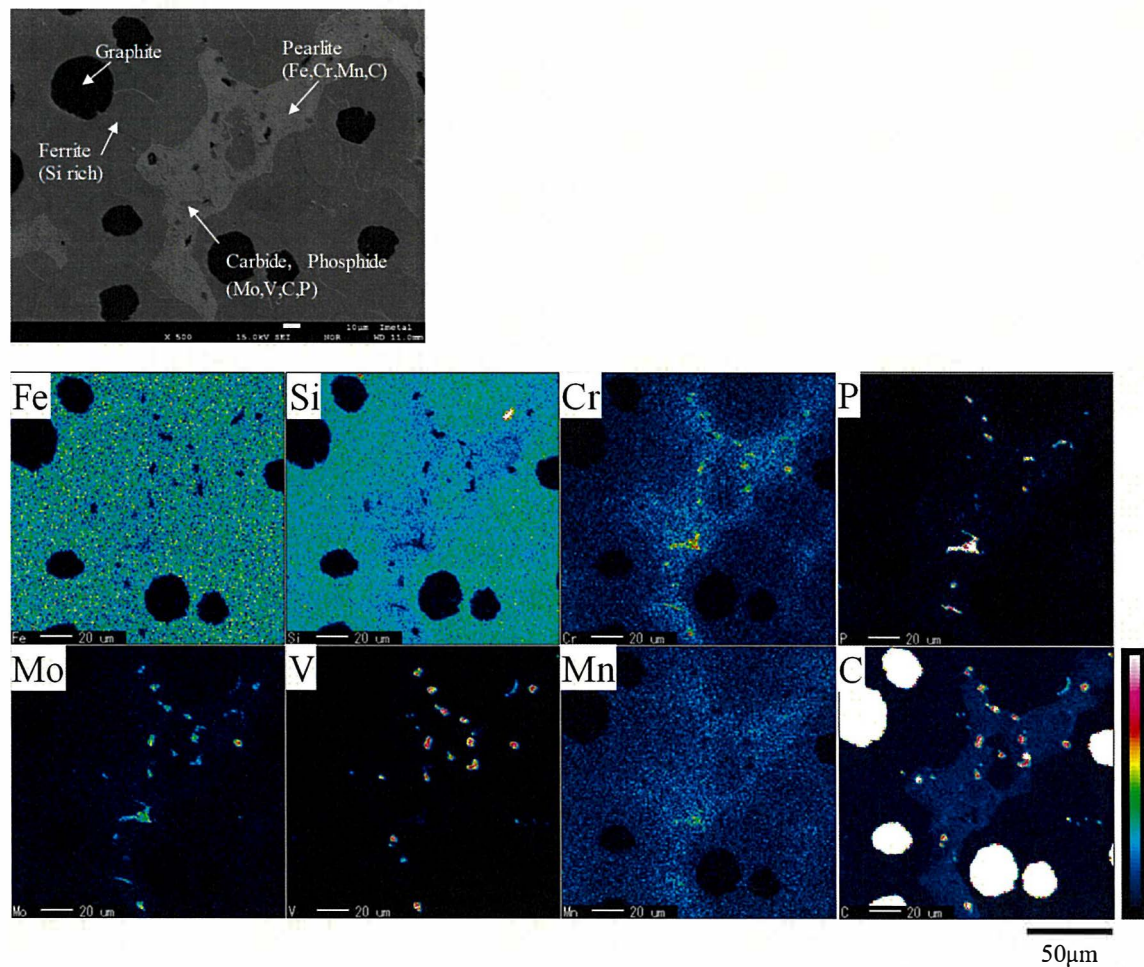


Fig.4-107 Secondary electron image and X-ray image of P4 sample.

Fig.4-108 に Fe-P 系の 2 元状態図を示す。P は今回のように微量の含有量であれば Fe 中への固溶が可能である。しかし、鑄鉄の凝固形態においては平衡分配係数<sup>15)</sup>から P は粒界に濃化するため、リン化物を形成したものと考えられる。



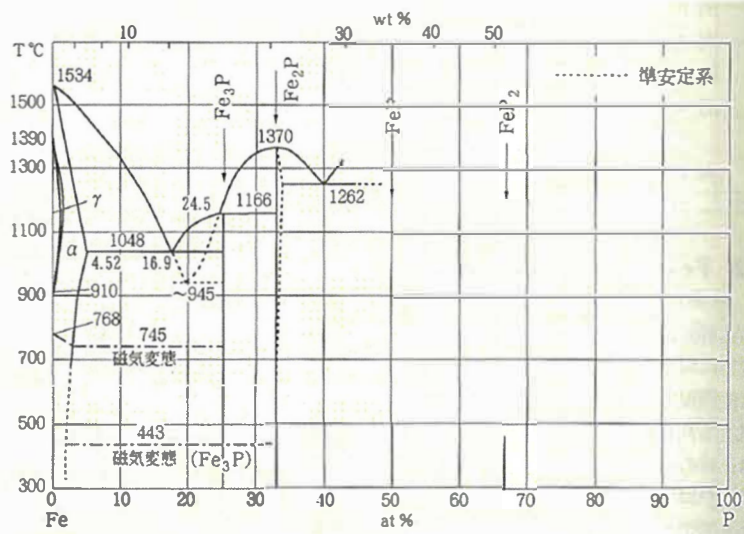


Fig.4-108 Fe-P diagram<sup>25)</sup>.

#### 4.7.2 $\alpha/\gamma$ 変態点測定

Fig.4-109 に変態点測定結果を示す。P 量が増加しても変態点に顕著な影響は見られていない。P はフェライトと同じ体心立方構造で、フェライト領域を安定にする効果があると考えられるが変態点上昇の効果は見られていない。

4.4.2 項の Cr 及び 4.5.2 項の Mo, 4.6.2 項の V と同様に鋼に比べ含有量が低く顕著な差が出るほどの変化ではなかった可能性がある。また、粒界部で化合物を形成する場合には、鉄基地への影響が小さいのではないかと考えられる。

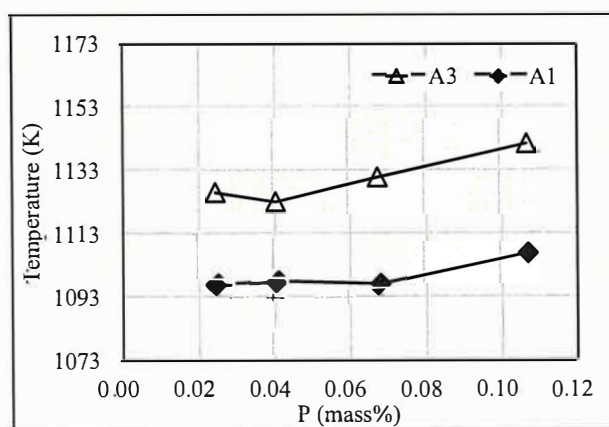


Fig.4-109 Relationship between amount of phosphorus and A<sub>1</sub>, A<sub>3</sub> transformation points.

### 4.7.3 引張試験, 硬さ試験

Fig.4-110(a)~(d)に 293K の引張強さ, 0.2%耐力, 伸び, ブリネル硬さをそれぞれ示す. P量増加で引張強さ及び伸びは低下し, 0.2%耐力及びブリネル硬さは増加する.

Fig.4-111~113 に P 量別の 673K 及び 1073K の引張強さ, 0.2%耐力, 伸びの結果を示す. 673K では P 量の増加によって引張強さ, 0.2%耐力が上昇する. 伸びは P0.025%では著しく低いものの, P0.040%からは 10%以上となり劇的な変化がある. P 量が低い場合の 673K 程度の脆化は過去にも報告された例があり<sup>26~28)</sup>, 今回の傾向も同様である. 1073K ではP量の増加による顕著な差は見られていない.

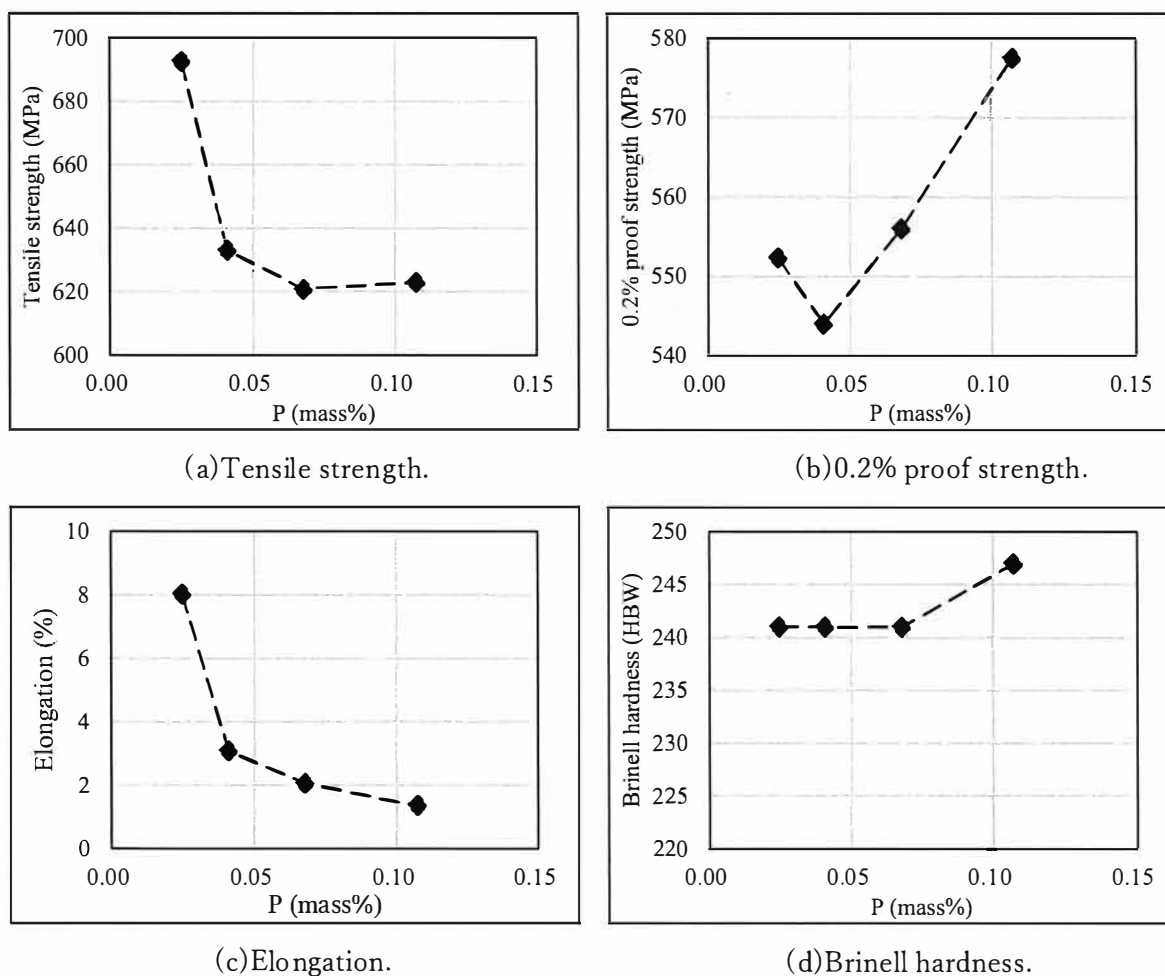


Fig.4-110 Relationship between content of phosphorus and mechanical properties at 293K.

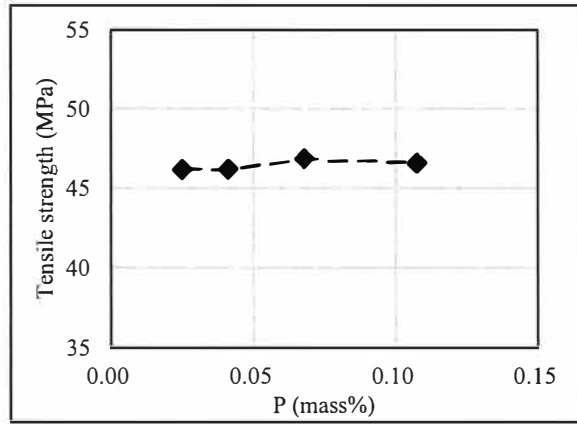
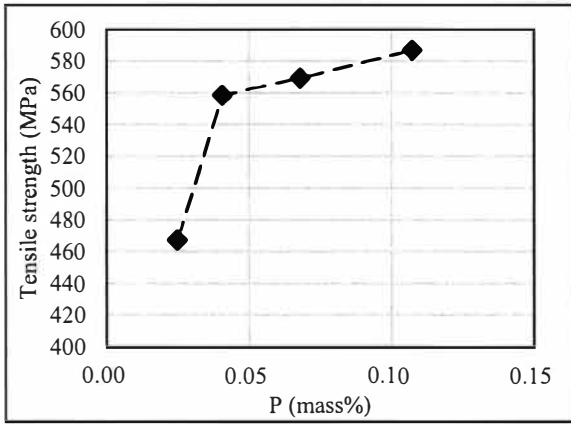


Fig.4-111 Relationship between amount of phosphorus and tensile strength.

(L:673K, R:1073K)

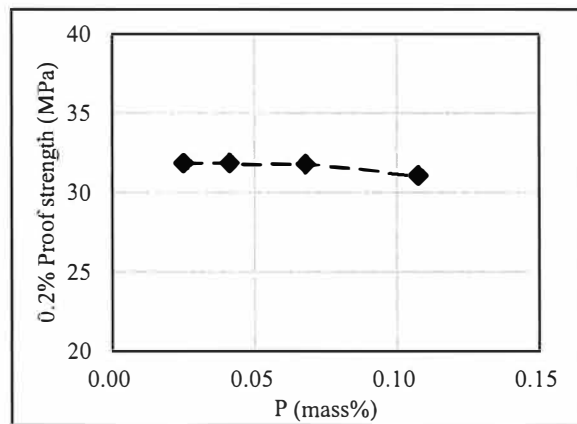
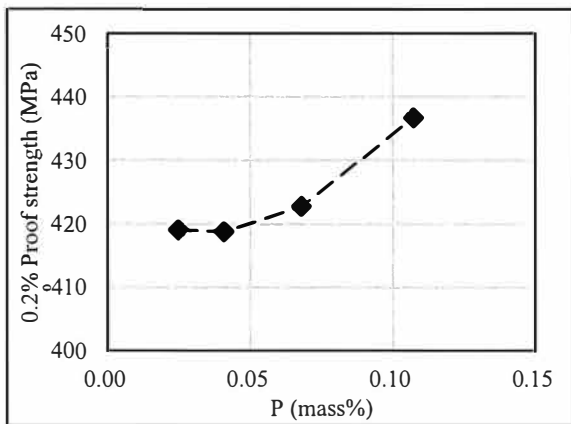


Fig.4-112 Relationship between amount of phosphorus and 0.2% proof strength.

(L:673K, R:1073K)

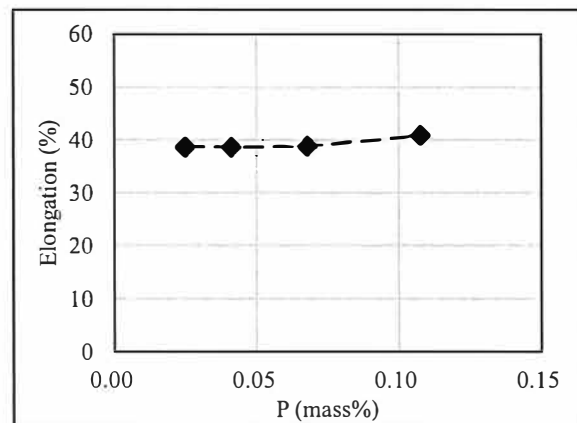
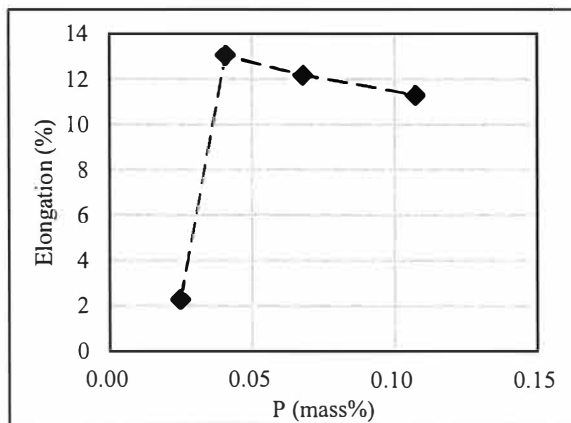


Fig.4-113 Relationship between amount of phosphorus and elongation. (L:673K, R:1073K)

基地組織への固溶を確認するため、EPMA を用いてフェライト部の定量分析を実施した。Fig.4-114 に全体の P 含有量とフェライト部の含有量の関係を示す。全体の P 含有量が増加しても、フェライト部の P 量には顕著な差は現れておらず、これまでに調査した他元素とは異なる傾向である。鑄鉄の凝固の際の溶鉄/オーステナイトの平衡分配係数から、P はオーステナイトよりも溶鉄に濃化しやすいために最終凝固部となる粒界に偏析しやすい傾向を示す<sup>15)</sup>。また、平衡分配係数の値としては前述の Cr, Mo, V よりも粒界部の濃化傾向が高い事を示している。これを裏付けるのが Fig.4-107 のカラーマップであり、フェライト基地中へはほとんど固溶することなく粒界部での炭化物及びリン化合物晶出が多くなったものと考えられる。

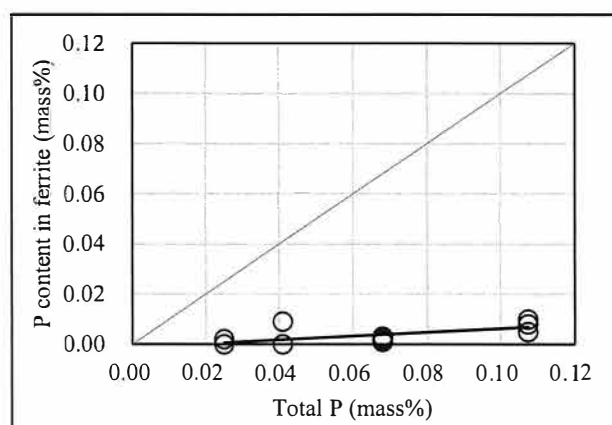


Fig.4-114 Relation between total phosphorus content and ferrite phosphorus content. (Measurement: n=3)

P の固溶強化作用の確認のため、微小硬度計(ビッカース硬さ試験)を使ってフェライト基地部の測定を行った。その結果を Fig.4-115 に示す。P 量が増加してもフェライト基地の硬さに顕著な差は見られず、固溶強化作用はほとんどないと考えられる。

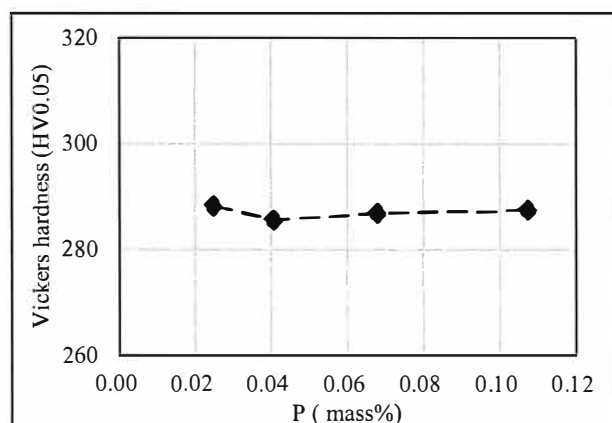


Fig.4-115 Relationship amount of phosphorus and Vickers hardness.

#### 4.7.4 高温圧縮試験

Fig.4-116 に 1073K における 0.2%耐力を示す。P 量が増加しても高温強度に顕著な差は見られなかった。1073K における強度の傾向は 4.7.3 項の引張試験の結果と同様である。

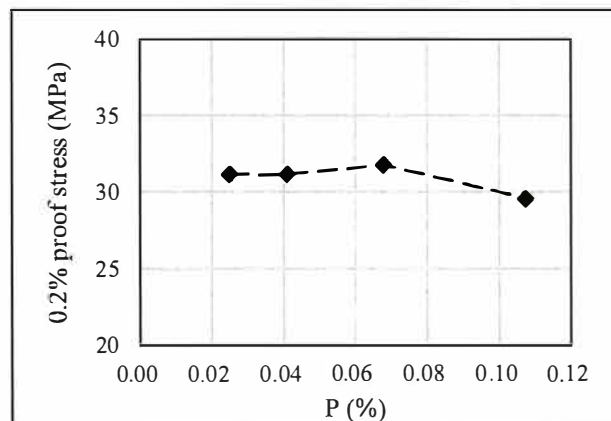


Fig.4-116 Relationship between amount of phosphorus and 0.2% proof strength.

#### 4.7.5 酸化減量試験

酸化減量を Fig.4-117, 酸化膜厚さを Fig.4-118 に示す。P 量増加によって酸化減量はやや増加する傾向にあり、耐酸化性が悪化する。また、P 量増加によって酸化膜の厚さも厚くなっている。

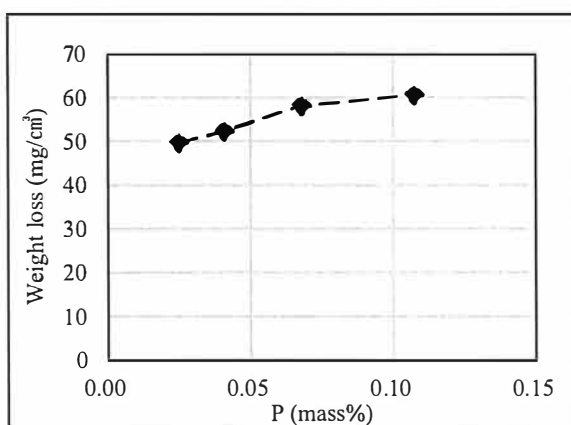


Fig.4-117 Relationship between amount of phosphorus and oxide weight loss.

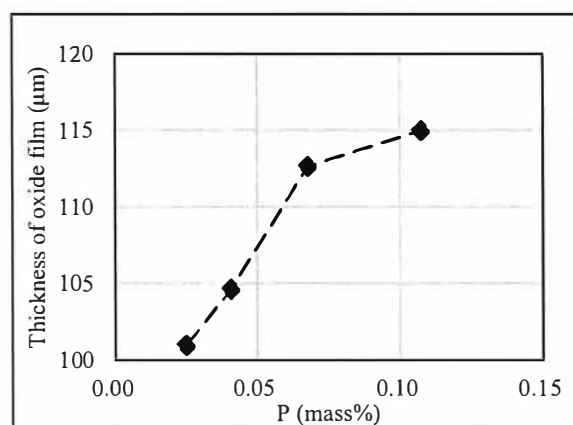


Fig.4-118 Relationship between amount of phosphorus and thickness of oxide film.

#### 4.7.6 線膨張係数

Fig.4-119 に線膨張係数を示す。P 量が増加しても線膨張係数には顕著な差は見られていない。

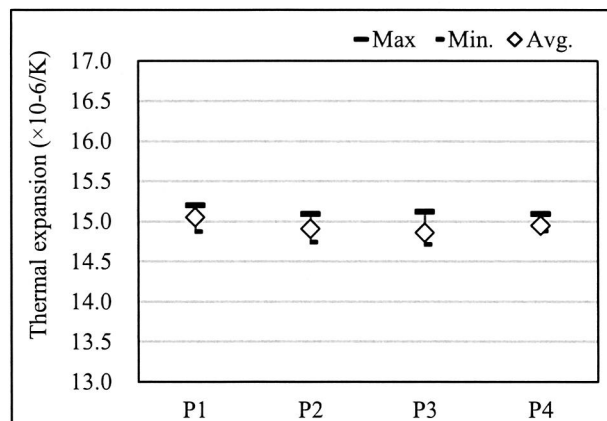


Fig.4-119 Thermal expansion.

#### 4.7.7 熱疲労試験

Fig.4-120 に 373K と 1073K の繰り返しにおける各材質の熱疲労寿命を示す。また、Fig.4-121 に P 量と熱疲労寿命の関係を拘束率別に示す。P 量増加によって拘束率 60%、100%では長寿命になる傾向であるが、拘束率 30%では顕著な差は見られていない。

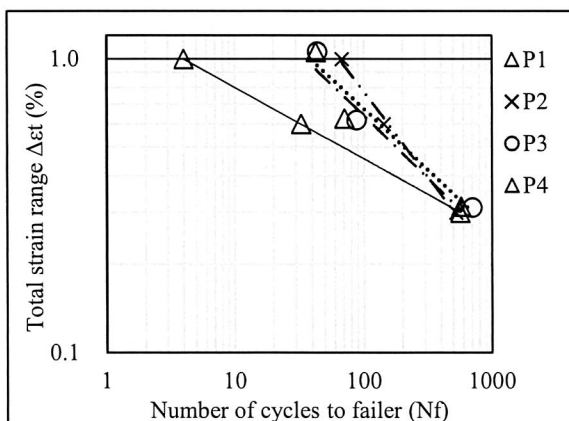


Fig.4-120 Number of cycles to failure in thermal mechanical fatigue test.

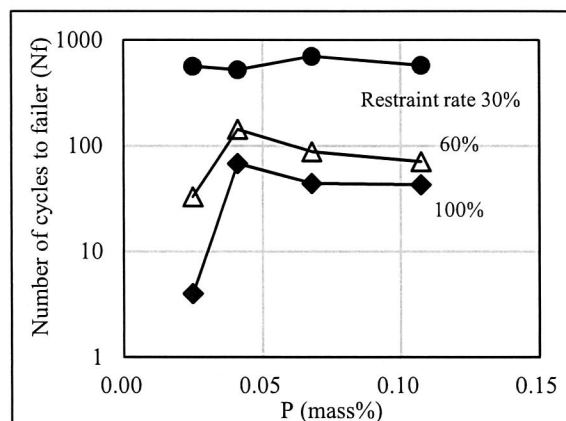


Fig.4-121 Relationship between amount of phosphorus and fatigue life.

低温の引張側の挙動を確認するために Fig.4-122 に各試料における 2 サイクル目の 373K の発生応力を示す。P 量の増加により 293K、673K の 0.2%耐力が高くなるため、熱疲労試験中の 373K においても、それに対応して所定の引張ひずみを発生させるために必要となる応力も高くなっている。

次に高温の圧縮側の挙動を確認するために Fig.4-123 に各試料における 2 サイクル目の 1073K 保

持終了時(180 秒経過後)の応力を示す。制御上の圧縮ひずみは 1073K 到達時及び 180 秒の保持時に最大となるのだが、1073K では P 量が増加しても応力に顕著な差はない。所定の圧縮ひずみに対し、負荷応力に差がないのは 1073K では塑性変形が生じているものと考えられる。

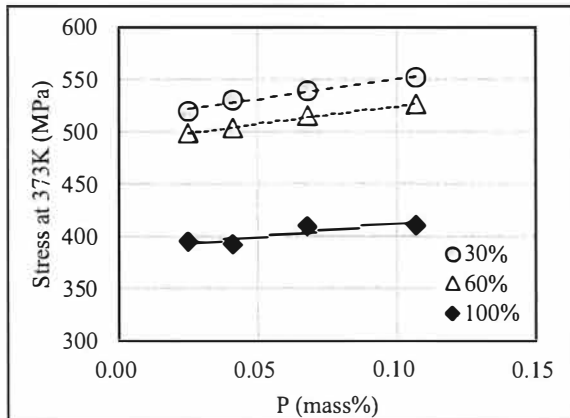


Fig.4-122 Axial stress of 373K during thermal fatigue test.

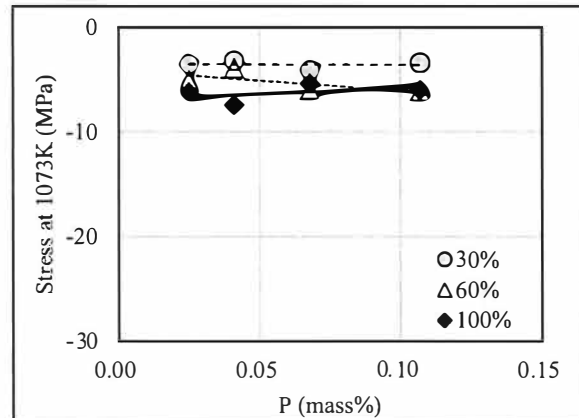


Fig.4-123 Axial stress of 1073K during thermal fatigue test.

#### 4.7.8 小括 (高温特性に及ぼす P の影響)

P 量 0.025%~0.114%の範囲にて室温及び高温の特性調査を行った結果、下記の知見が得られた。

- 1) 変態点は P 量が増加しても顕著な差は見られていない。P はフェライトと同じ体心立方構造であり、フェライト領域を拡大(安定)化する作用があるが、含有量が少ない事やリン化合物形成によって基地への影響が小さいと考えられる。
- 2) 293K では P 量増加によって引張強さ、0.2%耐力、硬さを上昇させるが、伸びは低下する。
- 3) P 量増加で 673K の伸びが劇的に向上する。1073K においては P 量による引張強さ、0.2%耐力、伸びに顕著な差は見られなかった。
- 4) P 量増加で耐酸化性は悪化する。
- 5) P 量が増加しても線膨張係数に顕著な差は見られない。
- 6) P 量が増加すると拘束率が高い側の熱疲労寿命は長くなるが、拘束率が低い側には顕著な差は見られなかった。

## 4.8 高温特性に影響を及ぼす因子の検討

### 4.8.1 熱疲労試験中の破壊過程

熱疲労寿命は試験中の応力低下によって破断と見なしている。引張ひずみによる亀裂が断面積を減少させ、負荷ひずみに対して発生する応力が小さくなることで応力低下が起きると考えられる。そこで、熱疲労試験時の温度及びひずみ、応力から破壊に至る過程を検討し、寿命差が現れる原因を考察した。

拘束率 100%及び 60%は中間温度である 723K を挟んで高温側、低温側でそれぞれ約 0.50%、0.30% の機械ひずみが負荷され、範囲としては塑性域までひずみが負荷される条件である。一方、拘束率 30%は、中間温度である 723K を挟んで高温側、低温側でそれぞれ約 0.15%の機械ひずみが負荷され、見かけ上は弾性域内の試験であるが、高温保持の間に発生する塑性変形が冷却時の引張ひずみによる破壊を促進していると考えられる。

### 4.8.2 変態点の影響

試験温度が変態点以下であれば材料の相変態は発生しないため、熱疲労寿命への影響は小さいと考えられる。しかし、試験温度が変態点を超える場合には $\gamma$ 変態し、その後の冷却過程の中でパーライト組織が析出する。パーライトはフェライトに比べ強度が高く、伸びの小さい組織であるため、ひずみが指定される試験条件下では破壊に対し不利に働く可能性がある。今回試験した材質の中では低 Si 組成であった S1 試料(Si=3.84)の変態点が熱疲労試験の高温側の温度(1073K)より低く、組織変態も見られていた。



### 4.8.3 高温強度の影響

本試験で最も高温強度が高くなるのは Mo, V 含有量を増加させた場合であり, 逆に Si は含有量増加で低下させる傾向が見られた. しかし, 熱疲労寿命との関係では高温強度が高くなる Mo, V 量を増加させても長寿命とはなっていない. Fig.4-124 に 0.2%耐力と拘束率別の熱疲労寿命を示す.

Mo, V は含有量増加で 1073K 時点の圧縮応力が高くなり, 塑性変形に対する抵抗はあると考えられるが, ひずみ範囲が指定される熱疲労試験条件においては高温強度の影響は現れにくいと予測される. 但し, 実際の製品を想定すると, 変形に対する抵抗力が高いほど, 発生するひずみに対しても有利になると考えられる. 排気系部品としての破壊しにくい材料及び形状を検討する上では高温強度が高いほど有利になる場合もあると考える.

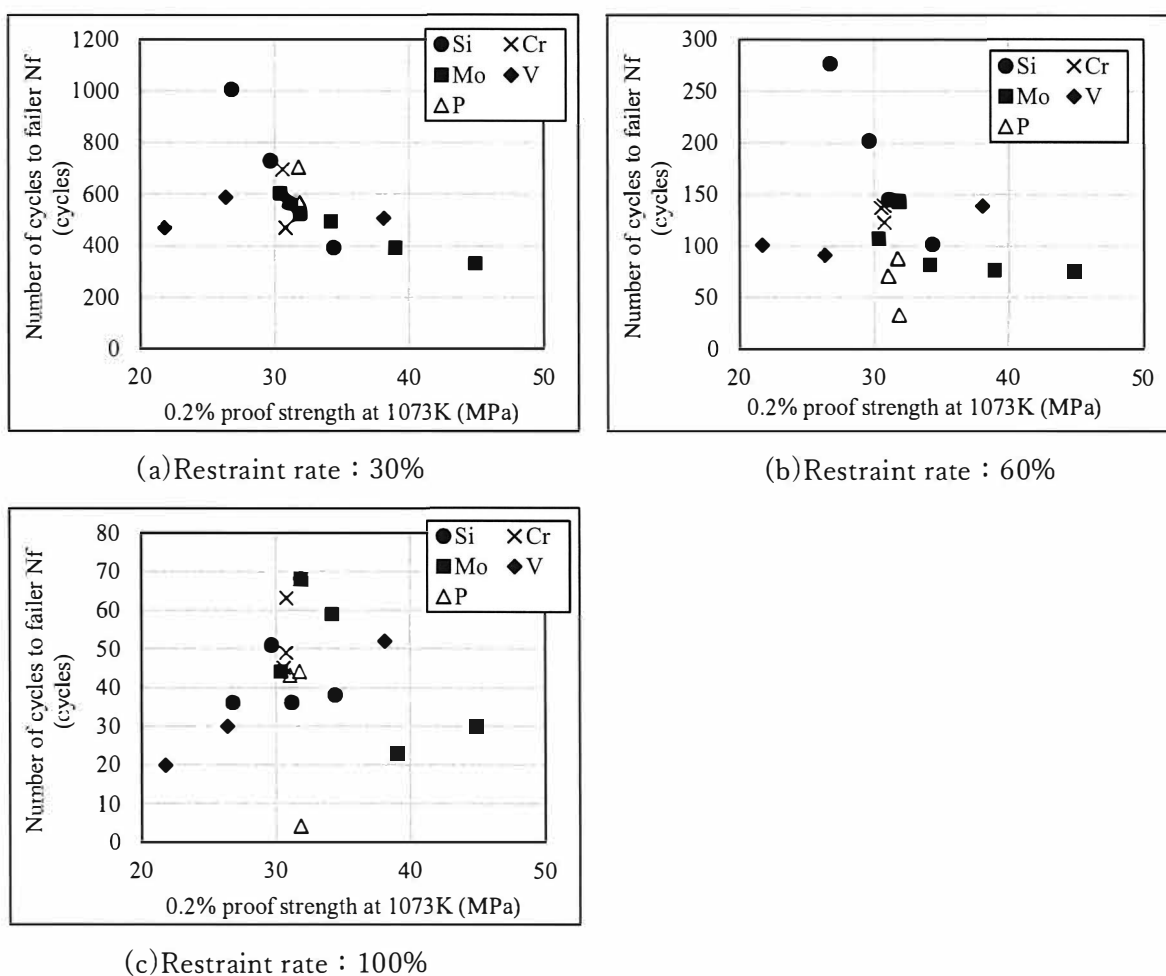


Fig.4-124 Relationship between compression 0.2% proof strength and thermal fatigue life.

#### 4.8.4 酸化性の影響

熱疲労試験は大気雰囲気下で実施されるため、酸化性も重要である。酸化膜は強度及び伸びの低下を招き、亀裂起点にもなり得ると考えられる。Si 及び Cr の増加で酸化減量は減少する傾向を示し、耐酸化性向上に有効である。一方、Mo、V を含有する試料では酸化減量の増加が見られる。

Fig.4-125 に酸化減量と拘束率別の熱疲労寿命の関係を示す。拘束率 30%においては、酸化減量が低いほど熱疲労寿命は長寿命になる傾向である。一方、拘束率 60%、100%においては酸化減量の値が変化しても熱疲労寿命への影響は小さい。拘束率 30%は発生するひずみ量としては小さいため、高温強度や延性ではなく材料別の酸化度合いが寿命差に寄与したと考えられる。

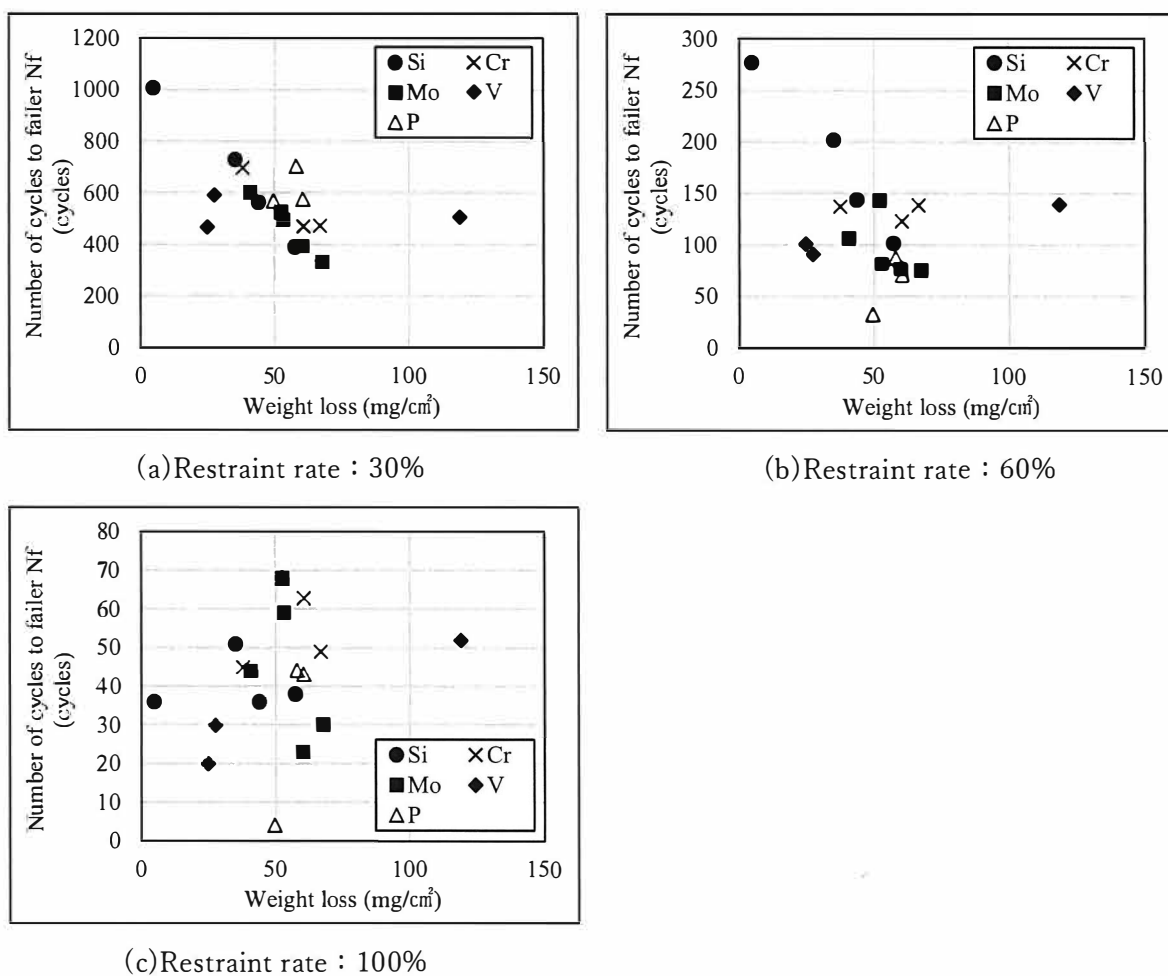


Fig. 4-125 Relationship between oxidation weight loss and thermal fatigue life.

#### 4.8.5 冷却時の伸びの影響

高温時の圧縮により塑性変形が起きた状態から冷却する際の引張ひずみによって亀裂が発生するとなれば、必要な特性として伸びが考えられる。Fig.4-126 に 673K の伸びと拘束率別の熱疲労寿命の関係を示す。機械ひずみが圧縮側から引張側に移る 723K より低温である 673K の伸びと熱疲労寿命との関係では、拘束率 100%の熱疲労寿命の相関が高く、拘束率が下がるほど相関が低くなっている。この事から、中温域の伸びは熱疲労寿命差に影響を及ぼす一因であると考えられる。特に、拘束率が高い場合には、発生するひずみも完全に塑性域となるため、伸びの影響が顕著に現れるのではないかと考えられる。

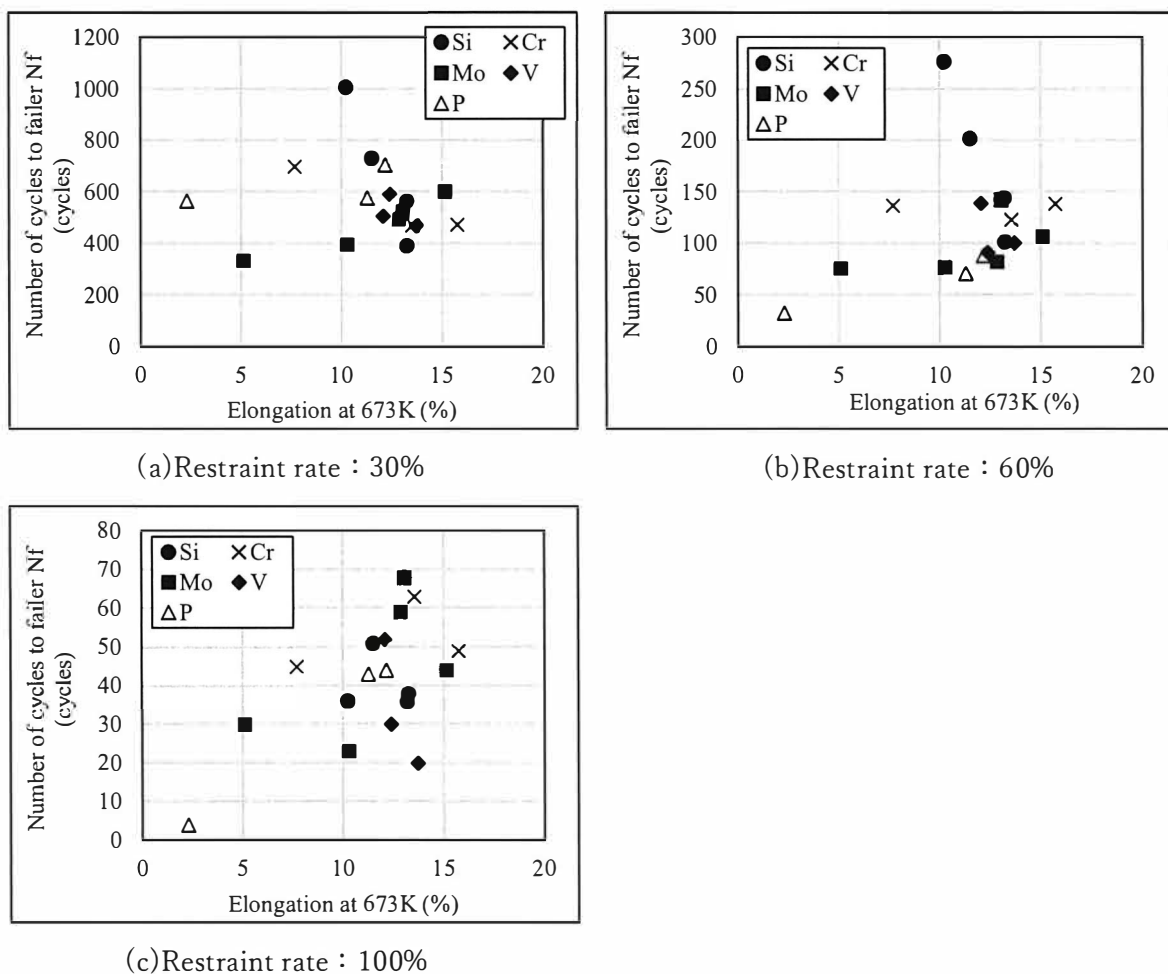


Fig.4-126 Relation between elongation at 673K and thermal fatigue life.

#### 4.9 結言

Si, Cr, Mo, V, P 量を変化させた球状黒鉛鋳鉄材を使って高温特性を調査した結果、下記の知見が得られた。

- 1) Si 量増加で変態点は上昇するが、その他の元素では顕著な差は現れなかった。Cr, Mo, V, P はいずれもフェライトと同じ体心立方構造であり、フェライト領域を拡大(安定)化する作用があるが、鋳鉄においては元々の炭素量が多く、Cr, Mo, V においては炭化物を晶出することで基地への影響が小さいのではないかと考えられる。また、P については含有量の変化が極微量であり、影響が小さかったと考えられる。
- 2) いずれの元素においても 293K では 0.2%耐力、硬さは増加し、伸びは低下する傾向を示す。それぞれの元素で作用は異なるが、いずれも強化型の効果があると考えられる。傾向的には 273K と 673K は同様である。一方、1073K では Si 量増加で強度は低下し、Cr, P は顕著な差がなく、Mo, V では強度を上昇させる。
- 3) Si, Cr 量増加で耐酸化性は向上する。一方、Mo, V, P は耐酸化性を悪化させる。
- 4) Si を過度に含有した場合にのみ線膨張係数は高くなるが、その他の試料では含有量による顕著な差が見られなかった。過去の研究報告においてもフェライト系鋳鉄において熱膨張に関する記述はなく、顕著な差が現れないパラメータであると考ええる。
- 5) Si, Cr 量増加で熱疲労寿命が長くなり、Mo, P 量増加で短寿命化する。
- 6) 熱疲労寿命と他の試験項目の関連について、拘束率が高い範囲では中温域の伸びとの相関が高く、拘束率が低い範囲では耐酸化性との相関が高い。排気系部品においては、設計時に極力低ひずみ側となるような形状を目指すため、材料的にも耐酸化性の向上を念頭に置いた選択が有効と考えられる。特に、Si, Cr はその効果が期待される。

本章では高温特性向上に対し、各元素個別の効果が把握できた。Table4-7 に元素と特性の一覧を示す。特に、中温域の伸び向上には P, 耐酸化性、耐熱疲労性向上には Si, Cr が有効である。

Table4-8 Effect of each element on high temperature characteristics. (↑:Good, ↓:Bad)

Element	Si	Cr	Mo	V	P
Oxidation resistance.	↑	↑	↓	↓	↓
High temperature strength.	↓		↑	↑	
Thermal fatigue life.	↑	↑	↓		
Middle temperature range elongation.					↑

## 参考文献

- 1) 長谷川徹雄, 小関昇, 金内一徳 : 鑄造工学 76 (29304) 398
- 2) 河内美穂子, 金内一徳, 長谷川徹雄, 松木俊朗, 山田亨, 晴山巧 : 日本鑄造工学会全国講演大会概要集 155 (29309) 83
- 3) 伊藤賢児 : 日立評論 89 (29307) 64
- 4) 高根沢政明, 出津新也 : 鑄造工学 68 (1996) 1113
- 5) 佐藤一広, 坂本美喜男, 千田昭夫 : 鑄造工学 71 (1999) 345
- 6) 鈴木延明, 石塚哲, 張鐘植, 秋田憲宏 : 自動車技法 57 (29303) 108
- 7) 津田紘, 鈴木延明, 石塚哲, 栗熊勉 : 鑄造工学 76 (29304) 815
- 8) O.A.バニフ, 長崎誠三, 江南和幸, 西脇醇 : 鉄系合金状態図集 (アグネ技術センター) 76
- 9) 岡田厚正, 山本教恭永, 依田連平 : 鉄と鋼 73 (1987) 1186-1192
- 10) 齋藤隆太, 丸山徹, 中本光二, 山下莉歩, 堺貴洋 : 日本鑄造工学会全国講演大会概要集 170 (29317) 123
- 11) 小松康彦, 杉本繁利, 北川久善, 谷村熙 : 鑄物 50(1978)727
- 12) O.A.バニフ, 長崎誠三, 江南和幸, 西脇醇 : 鉄系合金状態図集 (アグネ技術センター) 21
- 13) O.A.バニフ, 長崎誠三, 江南和幸, 西脇醇 : 鉄系合金状態図集 (アグネ技術センター) 215
- 14) 中江秀雄 : 新版鑄造工学 (産業図書) 46
- 15) 香川明男, 岡本平 : 鑄物 57 (1985) 113-119
- 16) 中江秀雄 : 新版鑄造工学 (産業図書) 47
- 17) 菊池正夫 : Sanyo Technical Report Vol.21 (2014) 11-27
- 18) O.A.バニフ, 長崎誠三, 江南和幸, 西脇醇 : 鉄系合金状態図集 (アグネ技術センター) 43
- 19) O.A.バニフ, 長崎誠三, 江南和幸, 西脇醇 : 鉄系合金状態図集 (アグネ技術センター) 228
- 20) 宮崎淳, 平澤淳一郎, 古君修, 小林眞, 柿原節雄 : まてりあ 42 (2003) 157-159
- 21) 小西正明, 柳沢平 : 日本金属学会会報 26 (1987) 870-875
- 22) 日本金属学会 講座・現代の金属学 材料5 非鉄材料
- 23) O.A.バニフ, 長崎誠三, 江南和幸, 西脇醇 : 鉄系合金状態図集 (アグネ技術センター) 92
- 24) O.A.バニフ, 長崎誠三, 江南和幸, 西脇醇 : 鉄系合金状態図集 (アグネ技術センター) 252
- 25) O.A.バニフ, 長崎誠三, 江南和幸, 西脇醇 : 鉄系合金状態図集 (アグネ技術センター) 56
- 26) 岩淵義孝, 小林勲, 成田英記 : 鑄造工学 69 (1997) 304-307
- 27) 高根沢政明, 出津新也 : 鑄造工学 68 (1996) 1113-1118
- 28) 松木一弘, 坂東学, 佐々木元, 柳澤平 : 鑄造工学 79 (2007) 229-234

## 第5章 鋳鉄の高温特性に及ぼす含有元素複合の影響

### 5.1 緒言

第5章では高温特性に及ぼす Si, Cr, Mo, V, P の効果を確認した。高温特性に対する各元素の効果を列挙すると、Si は変態点, 耐酸化性, 耐熱疲労性の向上, Cr は耐酸化性, 耐熱疲労性の向上, Mo 及び V は高温強度の向上, P は 673K の伸びの向上が挙げられる。しかし、いずれの元素においても向上するパラメータと悪化するパラメータが存在し、完全にメリットだけが得られる元素はない。

本章では前述の知見から Cr, Mo, V 量を複合的に含有させ、更なる高温特性の向上を図る事を目的とする。Cr, Mo, V 量の3元素のみの変化としたのは、Si は高温特性向上の効果を多く持つ元素であるが、含有量過多になると硬さが高く加工等に問題が発生するため、試験上問題がない範囲で高く設定し 4.8%固定としたためである(第4章の S4 試料相当)。また、P は 673K の伸びが改善できる 0.04%程度の含有が最適で、それ以上の含有では室温の硬さ上昇、伸びの低下を招くため、これ以上含有量を変化させる必要はないと判断したためである。Cr, Mo, V はいずれもパーライト促進元素(炭化物生成元素)であり、複合添加とする事で、高温特性に及ぼす影響も変化する可能性があると考えられる。また、これら3元素の中では Cr の耐酸化性, 耐熱疲労性が良好であるが、過去の研究を整理した中では耐熱部品用のフェライト系鋳鉄に対し、Cr を扱った内容は少ないため、材料的に新たな可能性を秘めているのではないかと考えられる。

また、ここまでの高温特性の評価は試験片を用いて行ってきたが、最終的には製品への適用を検討しているため、高温特性改善材についてエキゾーストマニホールドを使って評価を行う。当社ではエキゾーストマニホールド単品でのリグ試験が可能な排気シミュレータを所有しており、その装置を使って実製品を模擬した形状にて耐久試験を実施する。

### 5.2 実験方法

本試験で Si 及び P 量を固定し、Cr, Mo, V 変化させた球状黒鉛鋳鉄にて変態点, 高温強度, 耐酸化性, 熱膨張, 熱疲労特性を評価する。評価内容は Table5-1 に示す。

Table5-1 Study item.

①	金属組織	⑥	1173K×100 時間の酸化減量試験
②	室温での引張試験, ブリネル硬さ試験	⑦	線膨張係数測定
③	A <sub>1</sub> , A <sub>3</sub> 変態点測定	⑧	373K⇔1073K の低サイクル熱疲労試験
④	673K, 1073K の高温引張試験	⑨	製品形状での耐久性評価
⑤	1073K の高温圧縮試験		

## 5.2.1 試料作製

溶解材料として、鑄鉄の戻し材を 50%、スチールスクラップを 50%の割合で配合し、3kHz-100kW の高周波誘導炉にて 1 回の溶製で 100kg 溶解した。完溶後、加炭材、Fe-75mass%Si(以下、単に%と記す)、Fe-25%P、Fe-28%S、Fe-60%Cr、Fe-60%Mo、Fe-53%V を添加し成分調整を行ない、出湯の際、Fe-45%Si-4.8%Mg 合金を溶解量の 1.26%添加して黒鉛球状化处理を行った。また、球状化处理材の上に Fe-75%Si 合金を 0.4%添加し、カバー材兼接種剤とした。添加方法は出湯取鍋の炉底に合金を敷く置注法(サンドウィッチ法)である。

溶湯は JIS G5502 に準拠した Y 形供試材 B 号のアルカリフェノール系砂型及び化学組成確認用試料を採取するための金型に 1693K を開始温度として注湯した。Y 形供試材注湯時には注湯流接種として Fe-Si-Ca-Ba 系接種剤を 0.1%添加した。解枠は共析変態が完了している 773K とした。Fig.5-1 に溶解から注湯までのフローを模式図にて示す。また、Table5-2 に供試材の化学組成を示す。本試験では耐熱鑄鉄として高温特性を確認するため Cr、Mo、V 量を複合的に変化させた化学組成の水準とした。

Table5-2 Chemical composition (mass%)

No.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Mg
Z1	3.26	4.77	0.45	0.042	0.006	0.09	0.02	0.00	0.028
Z2	3.17	4.78	0.30	0.031	0.007	0.05	0.51	0.00	0.028
Z3	3.31	4.79	0.46	0.039	0.007	0.29	0.02	0.00	0.030
Z4	3.30	4.80	0.42	0.043	0.007	0.61	0.01	0.01	0.039
Z5	3.10	4.77	0.42	0.042	0.007	0.29	0.02	0.30	0.033
Z6	3.26	4.80	0.46	0.045	0.007	0.60	0.01	0.30	0.032
Z7	3.16	4.77	0.44	0.043	0.007	0.30	0.49	0.01	0.037
Z8	3.10	4.81	0.41	0.042	0.007	0.30	0.29	0.30	0.032

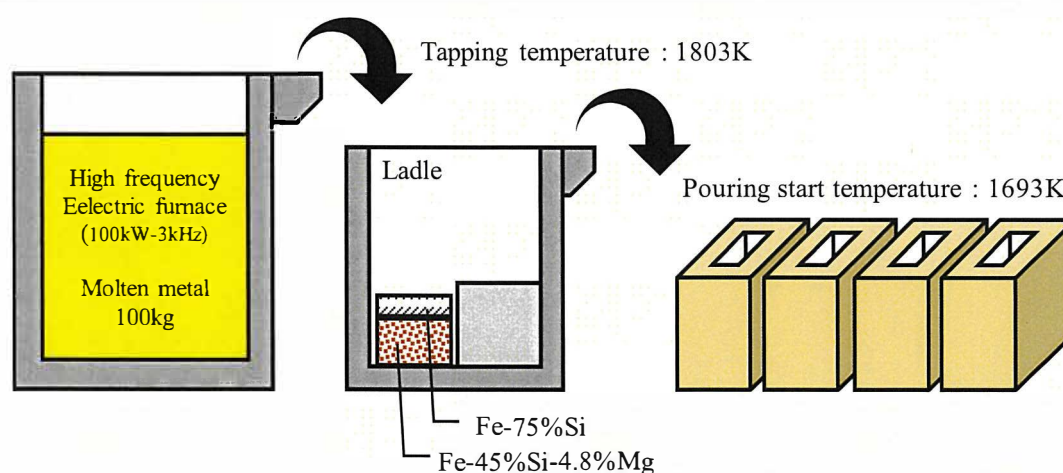


Fig.5-1 Outline from melting to pouring.

## 5.2.2 金属組織

供試材底部より採取した試料を鏡面研磨後に、JIS G5502 に準拠した方法で画像解析を実施した。

## 5.2.3 $\alpha/\gamma$ 変態点測定

供試材の底部より採取した部材から Fig.5-2 に示す形状に試験片を加工した。後述する 5.2 6 項の線膨張係数測定、5.2.7 項の熱疲労試験及び高温圧縮試験で使用した試験片形状も同様である。油圧サーボ式試験機を使用し、試験温度は 297K から 1273K まで加熱後、再び 373K に戻る熱処理とした。加熱は高周波誘導加熱装置による加熱、冷却はエア吹付で行なった。加熱、冷却速度は 0. K/sec で、試験片中央にスポット溶接した  $\phi 0.3\text{mm-R}$  型熱電対にて温度制御を行なった。

試験片の平行部に 12.0mm の標点を設け、突当伸び計で加熱及び冷却時の変位を測定した。変位測定データを微分する事で変曲点が判別でき、この変曲点から  $A_{C1}$ ,  $A_{C3}$ ,  $A_{R3}$ ,  $A_{R1}$  を読み取った。Fig.5-2 に変曲点の読取位置の測定例を示す。加熱及び冷却で変態温度が異なるのは冷却速度の影響である。 $A_1$ ,  $A_3$  変態点はそれぞれ (5-1), (5-2) 式によって算出した。

$$【A_1=(A_{C1}+A_{R1})/2 \quad \dots(5-1), \quad A_3=(A_{C3}+A_{R3})/2 \quad \dots(5-2)】$$

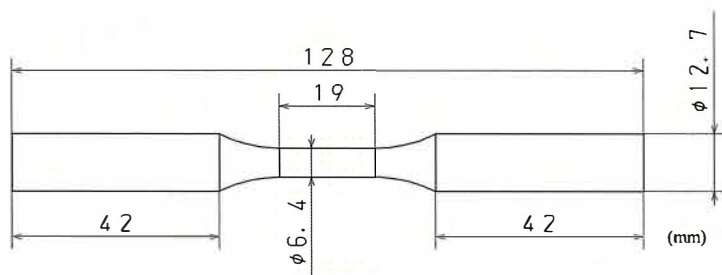


Fig. 52 Transformation point measurement test piece shape and dimensions.  
(Used for measurement thermal expansion and low cycle thermal fatigue test.)

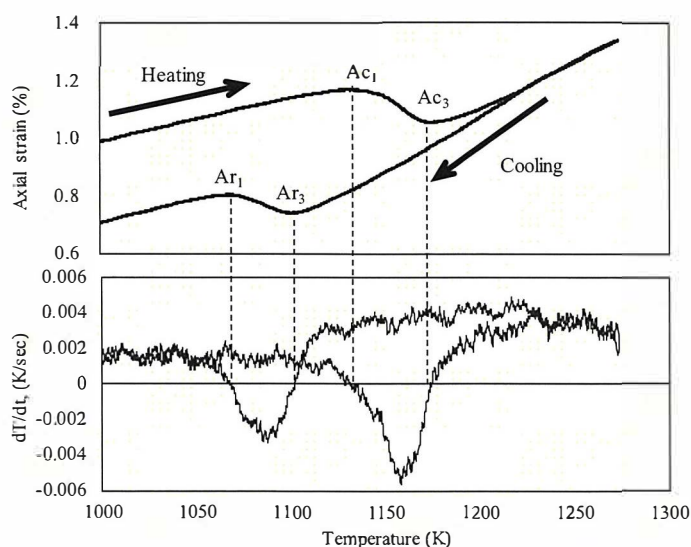


Fig. 53 Measurement example in the reading location of the transformation point.



## 5.2.4 引張試験, 硬さ試験

引張試験は 293K, 673K, 1073K で実施した. 供試材の底部より採取した部材から 293K での試験には Fig.5-4 に示す形状に, 673K, 1073K での試験には Fig.5-5 に示す形状に試験片を加工した. 293K の引張試験で使用した試験片は JIS Z2241 の 4 号に準拠した形状で平行部  $\phi 14\text{mm}$ , 掴み部  $\phi 20\text{mm}$ , 標点間距離  $50\text{mm}$  とした. 673K, 1073K の引張試験で使用した試験片は, 平行部  $\phi 10\text{mm}$ , 標点間距離  $50\text{mm}$  のつば付きで, 試験片中央に取付けた  $\phi 0.3\text{mm-R}$  型熱電対によって温度制御を行った. 尚, 673K, 1073K の引張試験時は所定の温度に到達後 15 分間保持した後に  $0.3\%/min$  の速度で引張ひずみを負荷している.

硬さ試験の試料は引張試験片掴み部を使用し, JIS Z2243 に準拠した方法でブリネル硬さ試験を実施した.

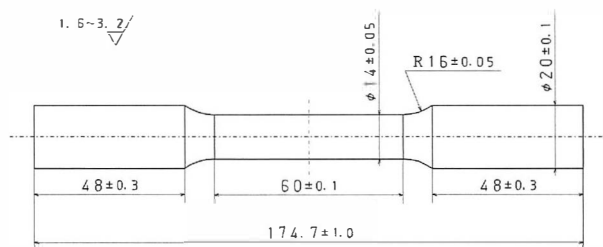


Fig.5-4 Tensile test piece shape and dimensions.  
(293K)

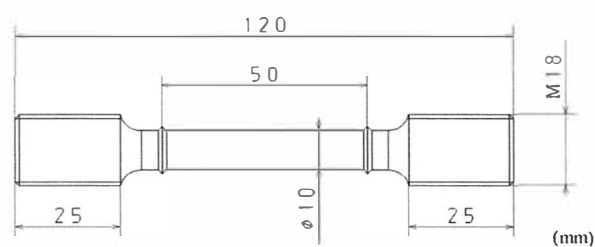


Fig.5-5 Tensile test piece shape and dimensions.  
(673K and 1073K)

## 5.2.5 酸化減量試験

供試材より  $\phi 15 \times H18\text{mm}$  の試料を加工した. 加工後は重量及び寸法測定を実施し, 寸法から表面積を算出した. 酸化試験は試料を磁性皿に載せた状態で電気炉内に設置し, 大気雰囲気中 1173K で 100 時間保持して行った. 尚, 評価用試験片と同形状の鋳鉄試料に  $\phi 1.0\text{mm-K}$  型シーズ熱電対を設置し, 試料自体が所定の温度になるように管理した. 試験後は酸化膜除去後に重量測定を行い, 酸化減量を(5-3)式により算出した.

$$W_d = (W_0 - W_1) / A_0 \quad \dots(5-3)$$

$W_d$ : 酸化減量( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ),  $W_0$ : 試験前重量( $\text{mg}$ )

$W_1$ : 酸化膜除去後の重量( $\text{mg}$ ),  $A_0$ : 試験前の試験片表面積( $\text{cm}^2$ )

## 5.2.6 線膨張係数測定

供試材底部より採取した部材から試験片を加工した. 油圧サーボ式試験機を使用し, 試験温度は 373K から 1073K まで昇温後, 再び 373K に戻る制御で行った. 加熱と冷却の制御は高周波加熱及びエア吹付けによる冷却で行った. 加熱速度は  $5\text{K}/\text{sec}$ , 冷却速度は  $2\text{K}/\text{sec}$  として試験片中央にスポット溶接した熱電対で温度制御を行った. 機械ひずみは負荷せず完全な自由膨張, 収縮であり, 試験

片平行部に設置した突当伸び計にて変位を測定した。金属材料の線膨張係数測定は JIS Z2285 に記載があるが、今回は独自の方法での試験である。

### 5.2.7 熱疲労試験

供試材の底部より採取した部材から試験片を加工した。熱疲労試験機は温度とひずみを同時に変化させることが可能であり、本試験においてもどちらかが一定の制御ではなく常に同時に変化させた。油圧サーボ式試験機を使用し、試験温度は 373K と 1073K の間を繰り返し、1073K にて 180 秒の保持を行った。温度制御は高周波による加熱及びエア吹付けによる冷却で行った。加熱は 5K/sec、冷却は 1073K から 723K までは 5K/sec、723K から 373K までは 2K/sec とし、試験片中央にスポット溶接した  $\phi 0.3\text{mm-R}$  型熱電対で温度制御を行った。負荷する機械ひずみは Out-of-phase 型とし、中間温度である 723K より高温では圧縮ひずみ、低温では引張ひずみである。拘束率は 100%、60%、30% の 3 水準とした。

Fig.5-6 に試験中 1 サイクルの時間経過と温度及び負荷する機械ひずみの状態の一例を示す。試験終了は最大発生応力の 75% まで応力が低下した時を破断とみなしその試料の熱疲労寿命とした。

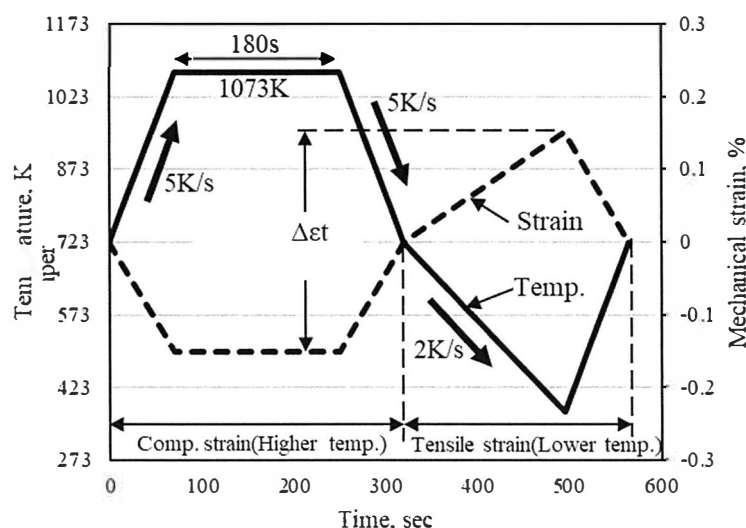


Fig.5-6 Temperature and mechanical strain during one cycle of thermal mechanical fatigue test.

## 5.3 試験結果及び考察

### 5.3.1 金属組織

Fig.5-7 に 5% ナイタルで腐食後の代表的な組織を示す。また、Table5-3 に画像解析結果を示す。黒鉛球状化率はいずれも 80% 以上で球状化不良や異常黒鉛は見られていない。基地組織は Cr 量が多い Z4、Z6 ではパーライト量が多い傾向である。Mo、V も炭化物生成元素であるがパーライト量に関しては概ね Cr 量が影響していると考えられる。

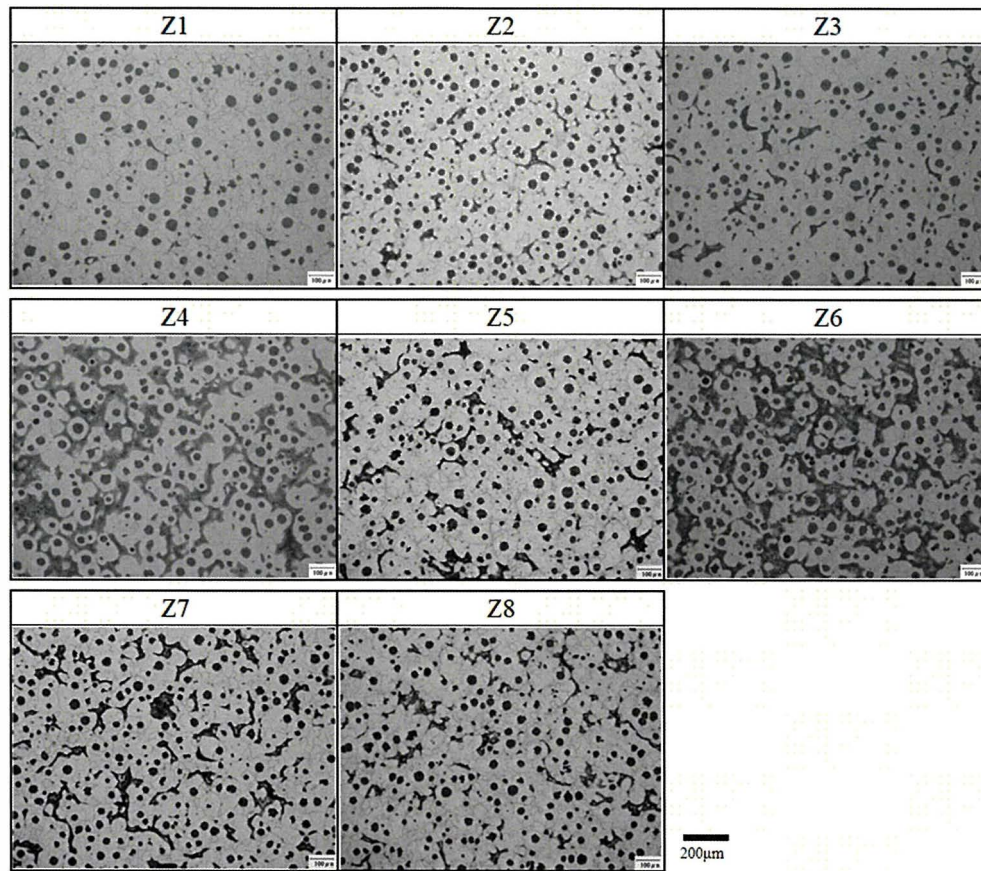


Fig.5-7 Photograph of microstructure with 5% Nital etch.

Table5-3 Microstructure by image analysis

No.	Si (%)	Cr (%)	Mo (%)	V (%)	Nodularity (%)	Graphite area (%)	Pearlite area (%)	Ferrite area (%)
Z1	4.77	0.09	0.02	0.00	91	9.8	2.2	97.8
Z2	4.78	0.05	0.51	0.00	95	9.3	8.6	91.4
Z3	4.79	0.29	0.02	0.00	94	9.8	5.6	94.4
Z4	4.80	0.60	0.01	0.01	92	9.5	32.7	67.3
Z5	4.77	0.29	0.02	0.30	95	8.9	7.5	92.5
Z6	4.80	0.60	0.01	0.30	92	11.5	27.5	72.5
Z7	4.77	0.30	0.49	0.01	94	7.9	13.7	86.3
Z8	4.81	0.30	0.29	0.30	93	8.3	8.8	91.2

### 5.3.2 $\alpha/\gamma$ 変態点測定

Fig.5-8 に変態点測定結果を示す。A<sub>1</sub>は( $\alpha \rightleftharpoons \alpha + \gamma$ )、A<sub>3</sub>は( $\alpha + \gamma \rightleftharpoons \gamma$ )の相変態を示す。高 Si に設定しているため、いずれの材料も A<sub>1</sub>変態点は 1093K 以上である。

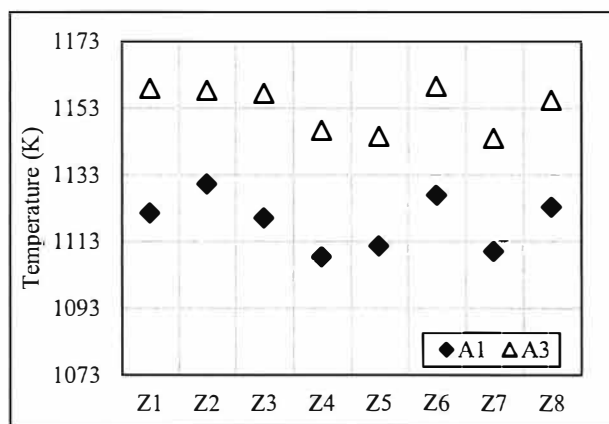


Fig.5-8 A<sub>1</sub>, A<sub>3</sub> transformation points of each material.

### 5.3.3 引張試験, 硬さ試験

Fig.5-9(a)~(d)に 293K の引張強さ, 0.2%耐力, 伸び, ブリネル硬さをそれぞれ示す. 高 Si 組成に加え, 強化型の元素である Cr, Mo, V を添加しているため, 特に Z4~Z8 は伸びが小さく, 硬さも高い.

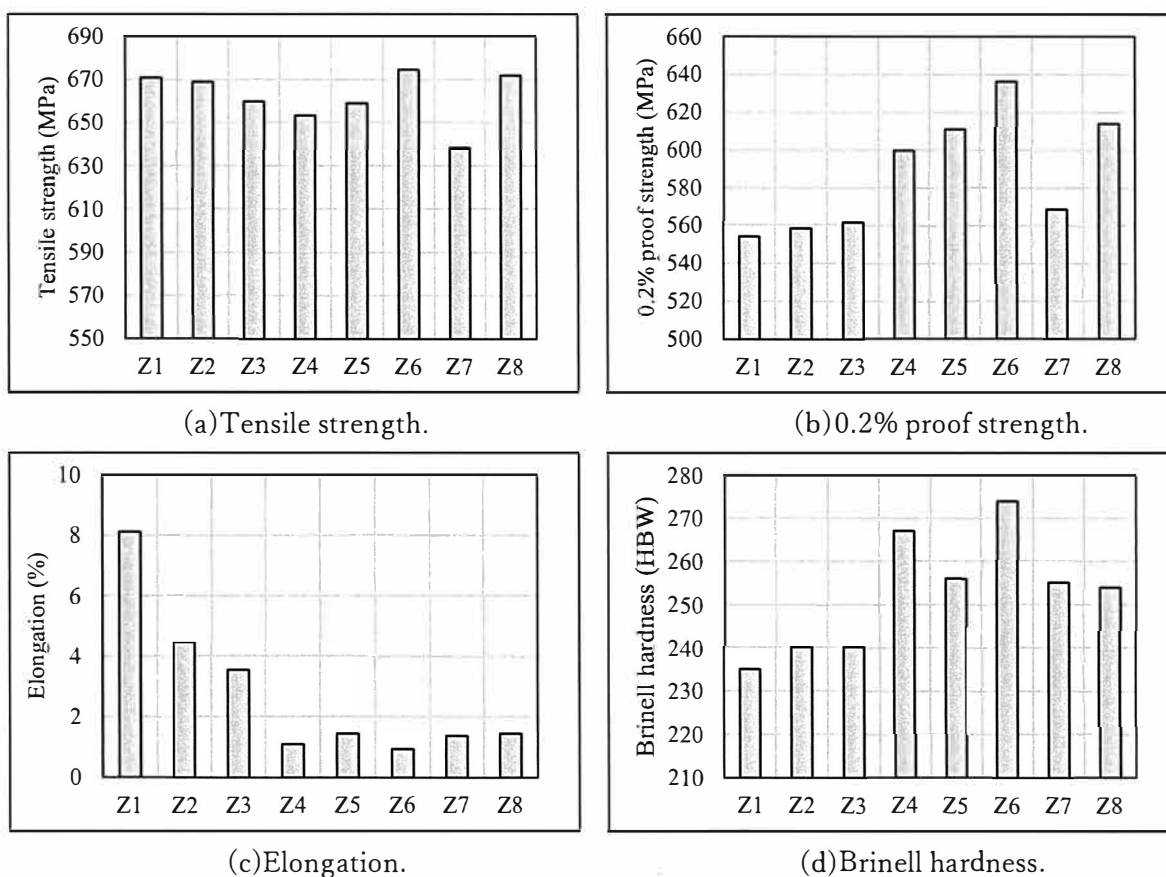


Fig.5-9 Mechanical properties of each material at 293K.

Fig.5-10~12 に各材質の 673K 及び 1073K の引張強さ, 0.2%耐力, 伸びの結果を示す. 673K において Z2 の引張強さが低いのは, 伸びが小さい事で早期に破断した事が影響していると考えられる. Z2 では P 量が 0.031% で他の試料より比較的低い事で 673K での脆化現象が発生したと考えられる. 1073K においては Mo, V 含有量が多いほど高強度になる傾向である.

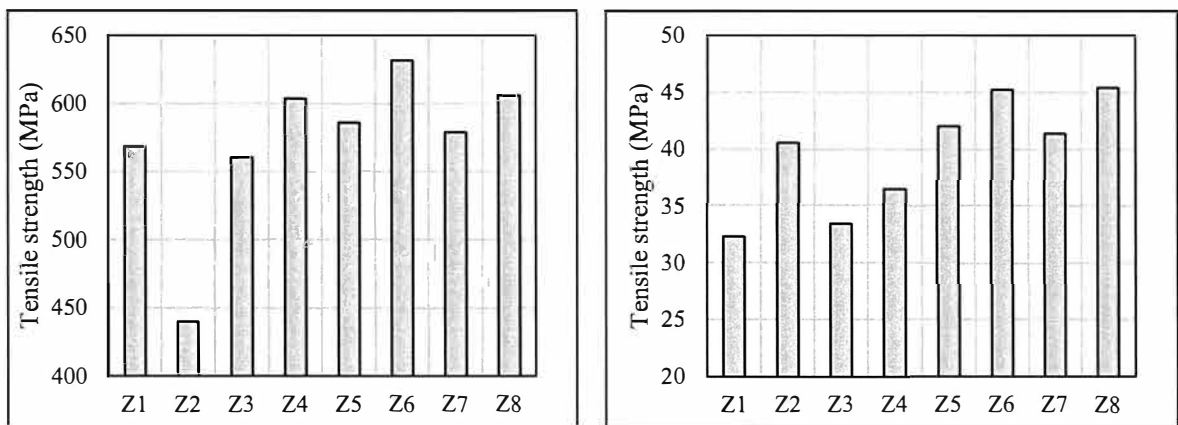


Fig.5-10 Tensile strength of each material. (L:673K, R:1073K)

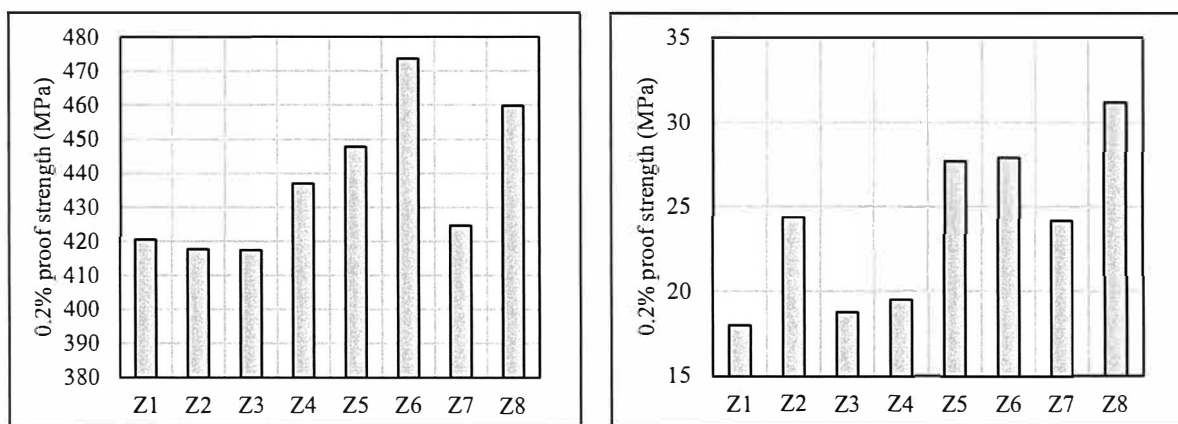


Fig.5-11 0.2% proof strength of each material. (L:673K, R:1073K)

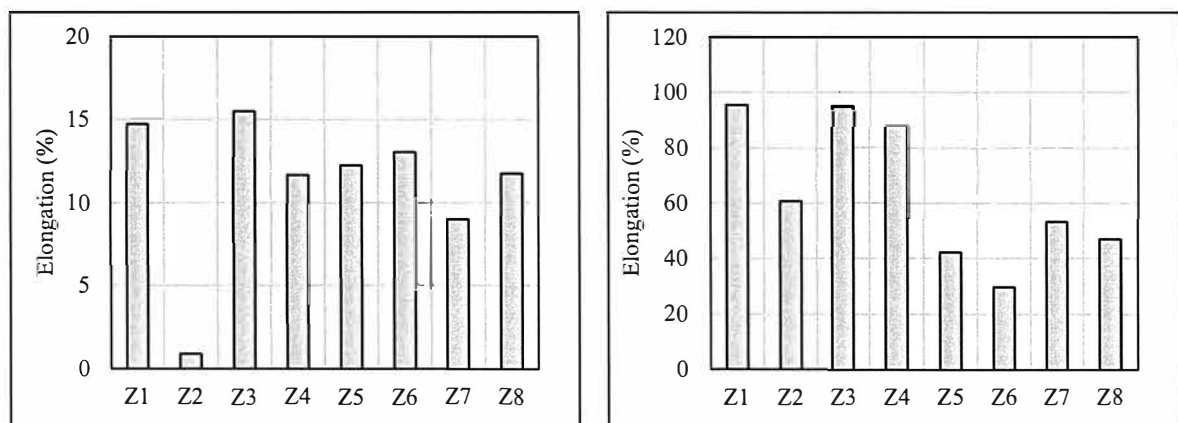


Fig.5-12 Elongation of each material. (L:673K, R:1073K)

### 5.3.4 酸化減量試験

酸化減量を Fig.5-13 示す. Si, Cr 量のみが多い Z3, Z4 では酸化減量の値が小さく, 耐酸化性に優れている. 今回試験した材質の中では Z2, Z5~Z8 は Mo, V の含有により酸化減量が多いが, 高 Si 組成がベースであるため, いずれも実用上問題になるレベルではないと考えられる.

### 5.3.5 線膨張係数

Fig.5-14 に線膨張係数を示す. いずれの材料においても顕著な差は見られていない.

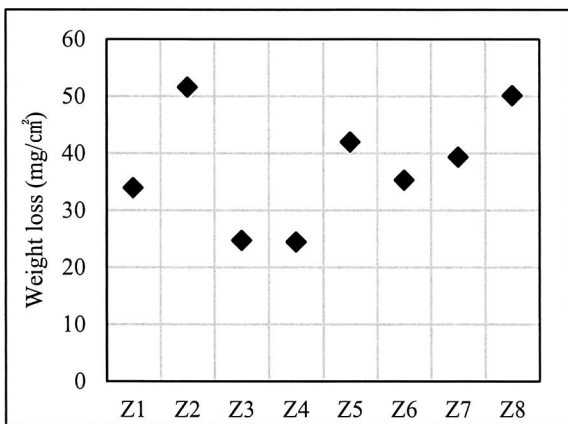


Fig.5-13 Oxide weight loss.

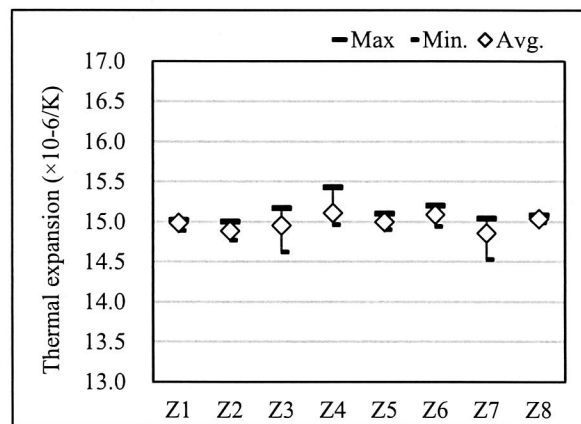


Fig.5-14 Thermal expansion.

### 5.3.6 熱疲労試験

Fig.5-15 に 373K と 1073K の繰り返しにおける各材質の熱疲労寿命を  $\Delta \epsilon$ -N 線図として示す. また, Fig.5-16 には拘束率に熱疲労寿命を示す. 高 Si, Cr の Z4 が低ひずみ側の拘束率 30% で最長の寿命である. 元素個別の効果では Si, Cr は長寿命, Mo は短寿命化する事が第 4 章にて分かっているため, これらの複合効果が今回の結果に現れていると考えられる.

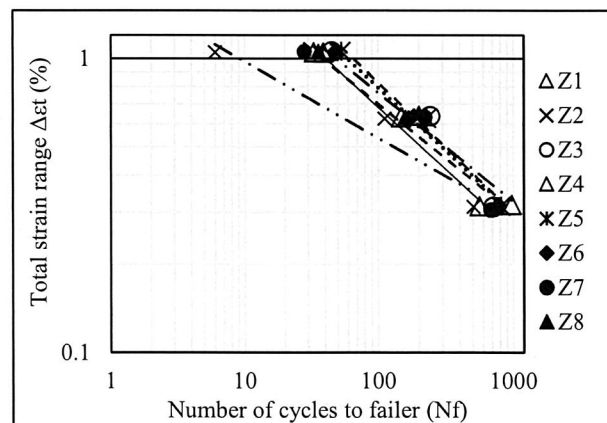


Fig.5-15 Number of cycles to failure in thermal mechanical fatigue test.

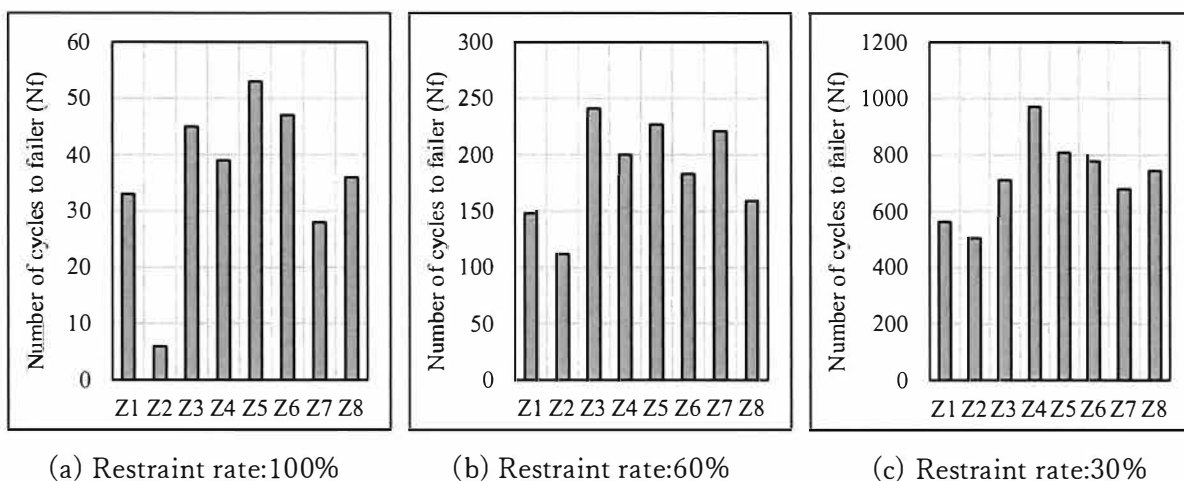


Fig.5-16 Number of cycles to failure in thermal mechanical fatigue test.

### 5.3.7 高温特性のバランス

Fig.5-17にZ1~Z8の熱疲労寿命(拘束率30%)と1073Kにおける0.2%耐力の関係を示す。高温特性は前述の通り、様々な特性が要求されるためいずれかの特性が突出していても弱点があればそこから破壊に繋がる恐れがある。今回試験を行った材料の中で、耐熱疲労性及び耐変形性の両面でバランスが良い材料はZ5、Z6、Z8であると考えられるが、製品形状等を考慮して選定する必要がある。

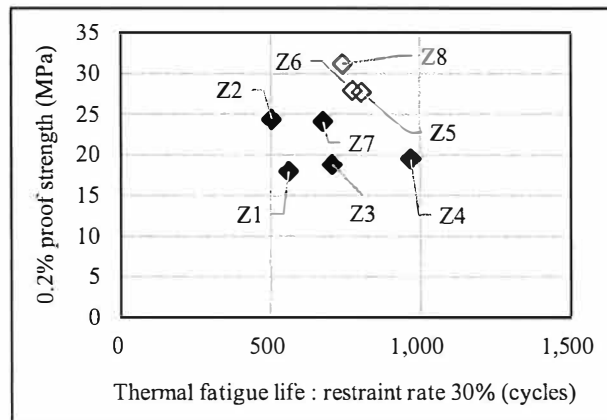


Fig.5-17 Relationship between thermal fatigue life and 0.2% proof strength at 1073K.

## 5.4 製品形状での耐久性評価

### 5.4.1 試料作製

溶解方法、内容は5.2.1項と同様の方法で行った。溶湯は1693K~1673Kの範囲にて鋳型に注湯した。注湯時にはFe-Si-Ca-Ba系接種剤を0.1%注湯流接種として添加した。Table5-3に供試材の化学組成を示す。本試験では高温特性(特に耐酸化性、熱疲労寿命)が良好であったSi、Crを多く含有するT1と比較のためのMo含有材のT2の評価を行う。

Table5 3 Chemical composition.

(mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Mg
T1	3.20	4.80	0.40	0.040	0.010	0.60	-	0.035
T2	3.40	3.80	0.40	0.040	0.010	-	0.60	0.035

#### 5.4.2 耐久試験条件

製品は4気筒のエキゾーストマニホールドでフランジ間に補強のリブが設置してある形状である。試験中はエキゾーストマニホールドの両端からレーザー変位計を当て、試験中の変位挙動を確認した。耐久試験の燃料はLPGを用い、空気と混合して燃焼させエキゾーストマニホールド内に噴射する。ガス温度は1273Kとして制御すると、ディーゼルエンジンとして換算する出力は排気ガス温度1073Kに相当する。耐久試験は加熱4分、冷却1.5分で実施し、有害と判断される亀裂が発生したタイミングで試験を終了する。

#### 5.5 製品形状での耐久性評価結果

Fig.5-18に亀裂発生サイクルを示す。T2に比べT1は約2倍長寿命化している。T2の各亀裂部には酸化スケールが付着しており、エキゾーストマニホールドが試験中に伸縮することで酸化スケールを起点に亀裂が発生したと考えられる。耐酸化性を比較するためCAE解析上の最高温部の酸化スケール厚さを比較したところ、T1は試験時間が長いにも関わらず、T2よりも酸化スケール厚さが薄い事が確認された。そのため、耐酸化性にはT1が優位であり、長寿命化に寄与したと考えられる。また、試験中の変位をレーザー変位計にて測定した結果、試験開始から試験終了までで全長で約0.8mm収縮していた。この変形量はT1、T2共に同等であった。試験前後の変形を調査するため、ボルト穴の片当たりを調査した結果、片当たりは見られなかった。

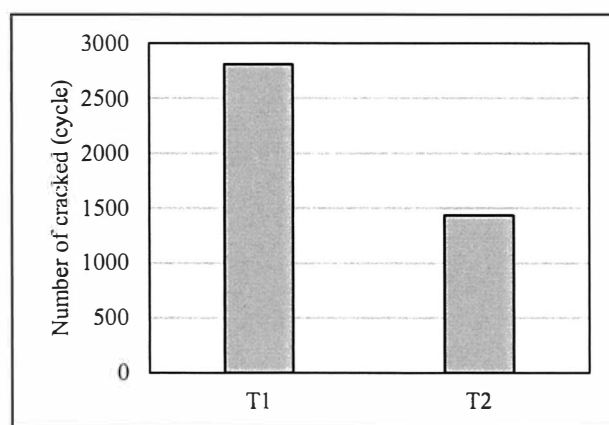


Fig.8-1 Number of cracked cycles.



## 5.6 結論

高 Si 組成をベースに、強化型元素である Cr, Mo, V 量を複合的に変化させ高温特性を評価した結果、下記知見が得られた。また、試験片評価にて高温特性が向上した高 Si, Cr 組成にて実製品で耐久試験を実施した結果、下記の結果が得られた。

- 1) 変態点は Si 量が 4.8% に設定されているため、いずれも A<sub>1</sub> 点で 1073K 以上である。他の元素量が増加しても顕著な差は見られなかった。
- 2) Cr, Mo, V を併用すると室温での硬さは上昇し、伸びは低下する。特に Z4~Z8 試料では室温の伸びは 1% 程度である。
- 3) Si 量を高く設定しているため、高温の強度低下が起こるが、Mo, V の含有量を高める事で改善される。
- 4) Cr 量が増加すると耐酸化性は向上する。この効果は Si, Cr を併用することで更に良好となる。Mo, V は耐酸化性を悪化させるが、高 Si ベースに含有する場合は大きく悪化する事はない。
- 5) 線膨張係数は本試験組成の範囲では顕著な差は無い。フェライト系鋳鉄を作製する上では、含有元素による変化がほとんどないパラメータである。
- 6) Cr 量増加によって熱疲労寿命は長寿命化する。熱疲労寿命への影響は耐酸化性と相関があり、高温強度の影響は小さい。
- 7) 高 Si-Cr 材は従来材である Si-Mo 材に比べ亀裂発生までのサイクルが長寿命化した。この結果は試験片で実施した熱疲労寿命と同様であり、試験片評価の妥当性が示された。
- 8) 耐酸化性及び耐熱疲労性に優れる事が今回の結果に反映されたものと考えられる。

本章では高温特性向上に対し、元素併用添加の効果が把握できた。耐酸化性、耐熱疲労性を向上させたい場合は Si, Cr 量を増加させる事が有効である。また、高温強度を向上させたい場合には Mo, V を添加する事が有効である。しかし、これらの元素は炭化物生成を促進する効果もあるため、引け性増加や硬さ上昇による被削性悪化の懸念がある。次章では、それらの生産性に対する課題について基礎的な検討を行う。

## 第6章 高温特性改善材の鋳造性，被削性

### 6.1 緒言

第4章及び第5章にて含有する合金元素によって高温特性が変化する事が分かり，その中でも耐酸化性，耐熱疲労性を向上させるためには Si, Cr の含有が良好である事が判明した．製品を生産する上では，材料特性の把握と共に生産への影響も把握しておく必要がある．生産影響とは具体的には，鋳造性(湯流れ性，湯周り性，引け性)，方案分離性，被削性等が挙げられ，特に引け性，被削性はコストインパクトが大きい項目であり，改善を行うにも，まずは実状を把握する必要がある．

Si, Cr 量を多く含有する材料の引け性，被削性への影響を予想すると下記が挙げられる．引け性に関しては，高 Si 組成にすると，カーボンドロスの発生を避けるために CE 値( $=C+Si/3$ )の観点から低 C にする必要がある．共晶凝固時の黒鉛晶出が少なくなる事での引け性増加の懸念がある．過去の研究においては CE=4.80 以上になると素材上部には浮上したと思われる初晶黒鉛が発生する．また，チャンキー黒鉛も晶出しやすい．この部位の黒鉛は球状化率の低下を招き，且つ，黒鉛間の距離が近い事で材料強度は低下する．Fig.6-1 に Y 形供試材上部に晶出したドロス層(粗大黒鉛)を示す．仮に CE=4.80 以下にするためには，Si2.5%であれば C は 3.97%まで許容されるが，Si4.8%では C=3.20%が上限となる．Cr についても炭化物生成元素であるため，黒鉛晶出量低下による引け性増加の懸念がある．被削性に関しては，Si はフェライトへの固溶強化作用，Cr は固溶強化及び炭化物生成の効果によるパーライト量の増加があり，含有量増加によって硬さ上昇が起きる事で被削性悪化の懸念がある．本章では，Si, Cr 併用材及び比較材を溶製し，鋳造性の評価として引け試験，被削性の評価として正面フライスを使った切削試験を実施し，高温特性向上材の生産影響を検討した．尚，本章での評価は現状のレベルを把握するものであり，仮に悪影響がでた場合の改善については今後の検討事項となる．

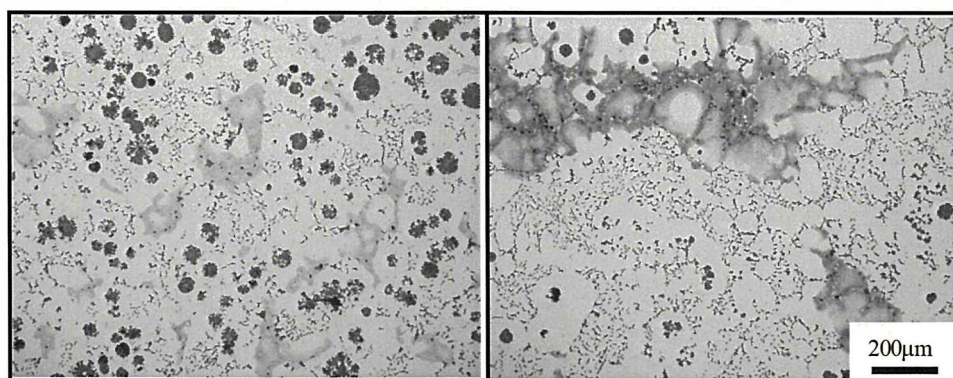


Fig.6-1 Example of fault graphite when CE value is high.

## 6.2 試験方法

### 6.2.1 試料作製

溶解材料として、鑄鉄の戻し材を 50%、スチールスクラップを 50%の割合で配合し、3kHz-100kW の高周波誘導炉にて 1 回の溶製で 100kg 溶解した。完溶後、加炭材、Fe-75mass%Si(以下、単に%と記す)、Fe-25%P、Fe-28%S、Fe-60%Cr、Fe-60%Mo、Fe-53%V を添加し成分調整を行ない、出湯の際、Fe-45%Si-4.8%Mg 合金を溶解量の 1.26%添加して黒鉛球状化処理を行った。また、球状化処理材の上に Fe-75%Si 合金を 0.4%添加し、カバー材兼接種剤とした。添加方法は出湯取鍋の炉底に合金を敷く置注法(サンドウィッチ法)である。

溶湯は JIS G5502 に準拠した Y 形供試材 B 号、鑄造性評価試験(引け性試験)用素材、被削性評価用素材を採取するためのアルカリフェノール系砂型及び化学組成確認用試料を採取するための金型に 1723K を開始温度として注湯した。それぞれの鑄型に鑄造する際には注湯流接種として Fe-Si-Ca-Ba 系接種剤を 0.1%添加した。解砕は共析変態が完了している 773K である。素材形状を Fig. 62 に示す。また、Table 6-1 に供試材の化学組成を示す。本試験では Si、Cr 併用材料(D、E、F)及び既存材料(A、B、C)を鑄造した。

Table6-1 Chemical composition. (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Mg
A	3.77	2.74	0.39	0.023	0.007	0.05	0.01	0.01	0.035
B	3.47	3.70	0.46	0.025	0.006	0.05	0.01	0.00	0.035
C	3.23	4.30	0.45	0.037	0.007	0.08	0.02	0.03	0.031
D	3.28	4.78	0.51	0.041	0.007	0.05	0.01	0.00	0.034
E	3.21	4.74	0.44	0.041	0.007	0.31	0.01	0.00	0.036
F	3.33	4.87	0.44	0.042	0.007	0.61	0.01	0.01	0.032

### 6.2.2 鑄造性評価試験

引け量測定は材質 A~F の 6 材質について実施した。引け量の評価はアルキメデス法によって実施した。試験手順の概要を Fig. 63 に示す。外引けは試料表層に発生した空洞部に電解水を注入し、増加した分の重量から体積を算出する。内引けは大気中重量及び水中重量の差分から内部に存在している引け量を計算する。尚、この時に基準比重として用いるのは Y 形供試材底部から採取した素材とした。

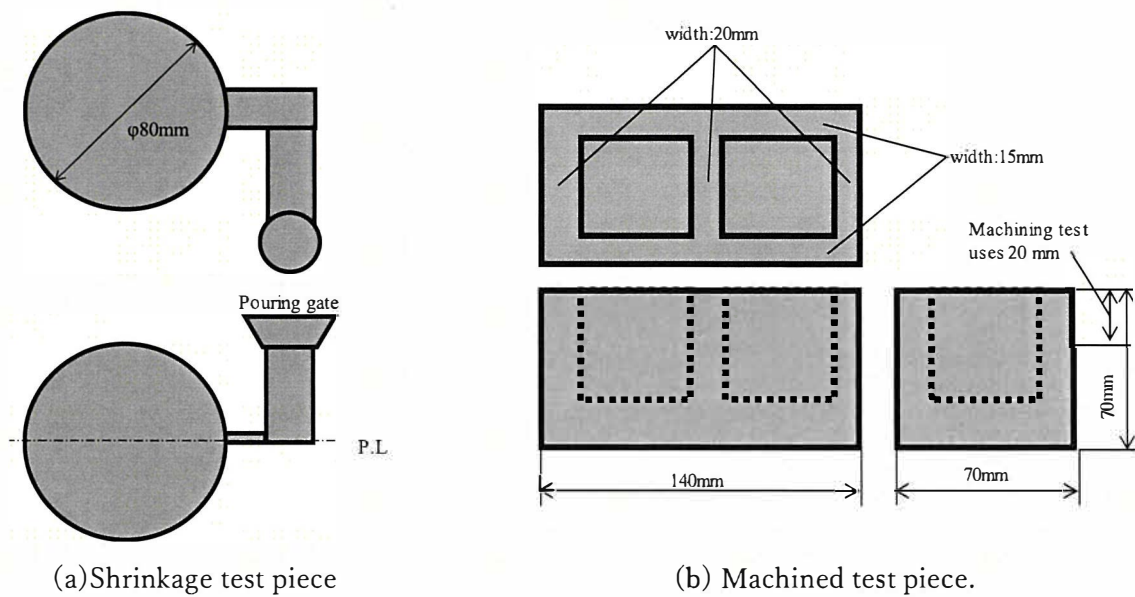
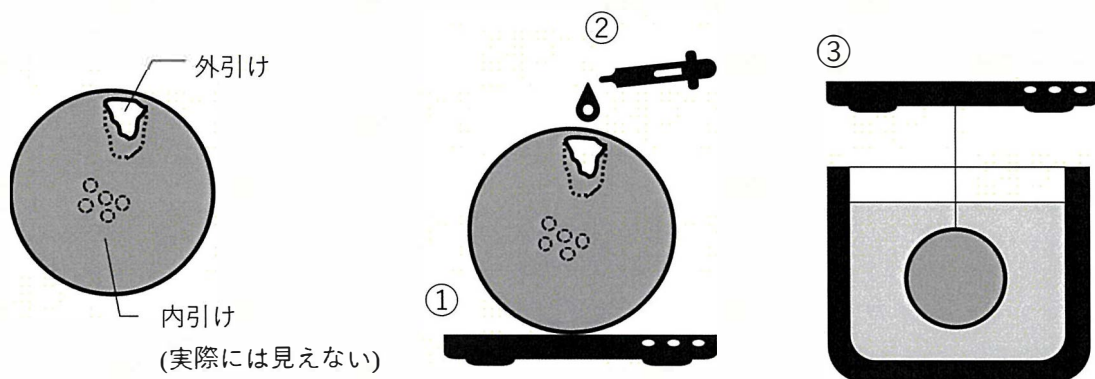


Fig.6-2 Shape and dimensions of specimen.



【手順】

- ①重量測定
- ②外引け部に電解水を注入し、重量測定 →増加分が「外引け」となる。
- ③水中重量を測定 →大気中重量との重量差を算出
- ④Y型供試材(全面加工)の比重を測定 →基準比重とする。
- ⑤基準比重×③の重量差が「内引け」となる。

Fig.6-3 Procedure for measurement of shrinkage cavity.

### 6.2.3 被削性評価試験

#### 6.2.3.1 切削条件

被削性試験は材質 A, C, E, F の 4 材質について実施した。Table6-2 及び Table6-3 に本試験で使用した刃具及び切削条件を示す。

Table6-2 Outline of cutting tool.

カッター形状	φ80 フェイスミル
チップ形状	□12.70mm
コーティング	PVD (TiAlN, AlCrN の多層膜)
使用刀数	各材質 1

Table6-3 Cutting conditions.

回転数(N)	665min <sup>-1</sup>	加工長	140mm
テーブル送り	65mm/min	加工幅	70mm
切削速度(V)	167m/min	切削距離	86.1m (1パス)
送り速度(Vf)	0.10mm/t	切削油	なし(ドライ加工)
加工代	0.5mm		

### 6.2.3.2 チップの摩耗量測定

20 パス毎にカッターからチップを外し、実体顕微鏡を使用して逃げ面摩耗量(Vb)の測定を行った。測定位置を Fig.6-4 に示す。

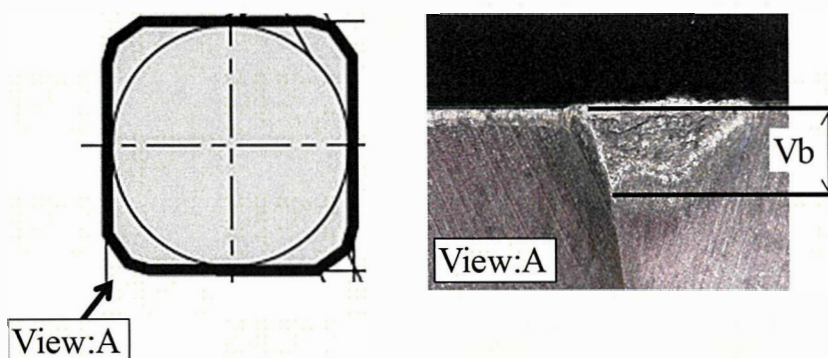


Fig.6-4 Measurement position of flank wear amount.

### 6.2.3.3 表面粗さ測定

試験素材は1つの素材で20パスの加工として、20パス終了時に表面粗さ測定を実施した。測定位置を Fig.6-5 に示す。接触式の表面粗さ測定器を使い、測定長さは12.5mm、測定速度は0.3mm/secで実施し、算出平均粗さ(Ra)を算出した。

### 6.2.3.4 ブリネル硬さ試験

20パス終了時の加工面を使用し、ブリネル硬さ試験を実施した。硬さ試験位置を Fig.6-5 に示す。硬さ試験位置は素材ごとのばらつきと、同一素材内での変化を確認するため1素材で3か所の測定を実施した。

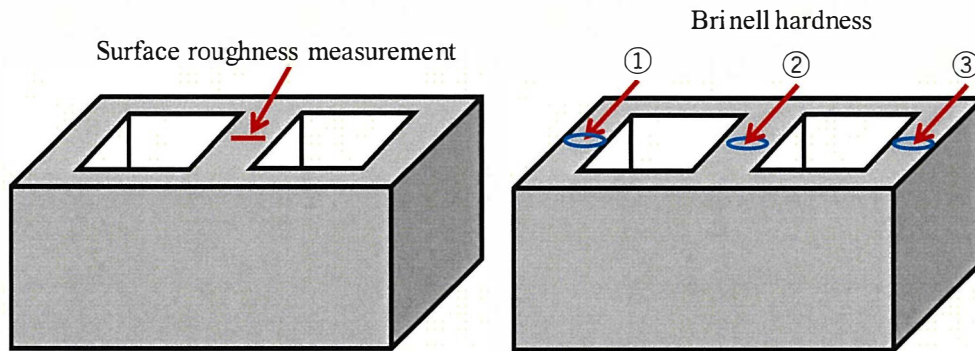


Fig.6-5 Measurement position.

## 6.3 試験結果及び考察

### 6.3.1 鋳造性

注湯温度と引け体積の関係を Fig.6-6 に示す。注湯温度が高いほど引け体積は多くなる傾向である。注湯温度が高い場合、液相での収縮量が多くなり引け量が増加する。Fig.6-7 に近似線から算出した 1673K の材質別の引け体積を示す。高温特性は A→F の順に高くなるのだが、引け体積は A→F の順で大きい。高温特性の向上を目的とした Si 及び Cr は引け量を増加させる効果がある。

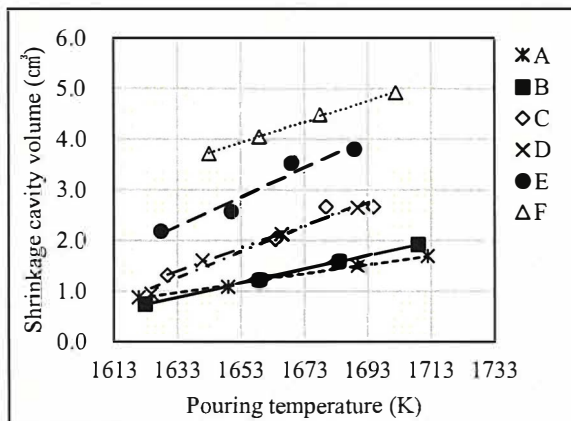


Fig.6-6 Relationship between pouring temperature and shrinkage cavity volume.

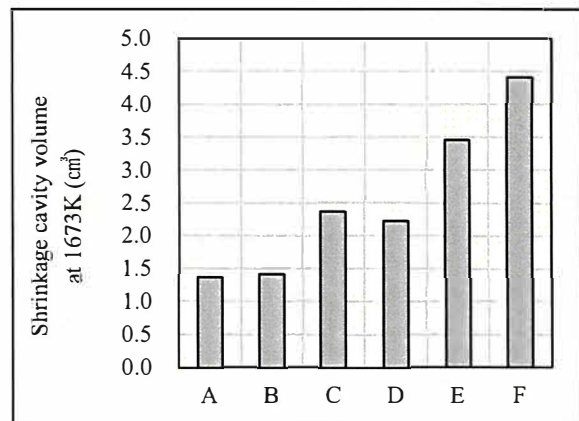


Fig.6-7 Shrinkage cavity volume at 1673K.

## 6.3.2 被削性

### 6.3.2.1 切削チップ摩耗量

Fig.6-8 に加工長とチップの逃げ面摩耗量の関係を示す。Fig.6-9 には試験中に撮影したチップ先端の逃げ面の状態を示す。チップの逃げ面摩耗量は  $A < C < E < F$  の順に大きい。特に F は加工長 7000m 付近から急激に摩耗が進行している。

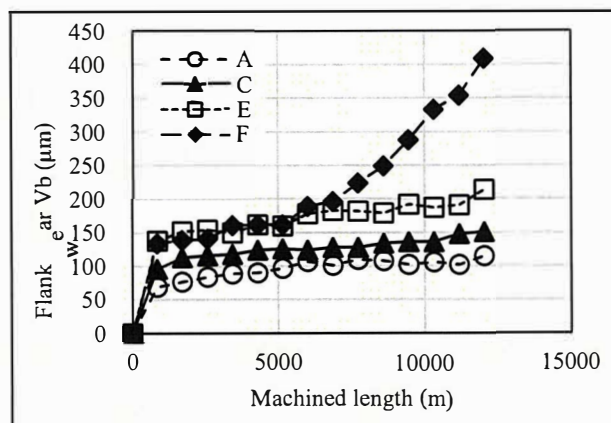


Fig.6-8 Relationship between machined length and flank wear.

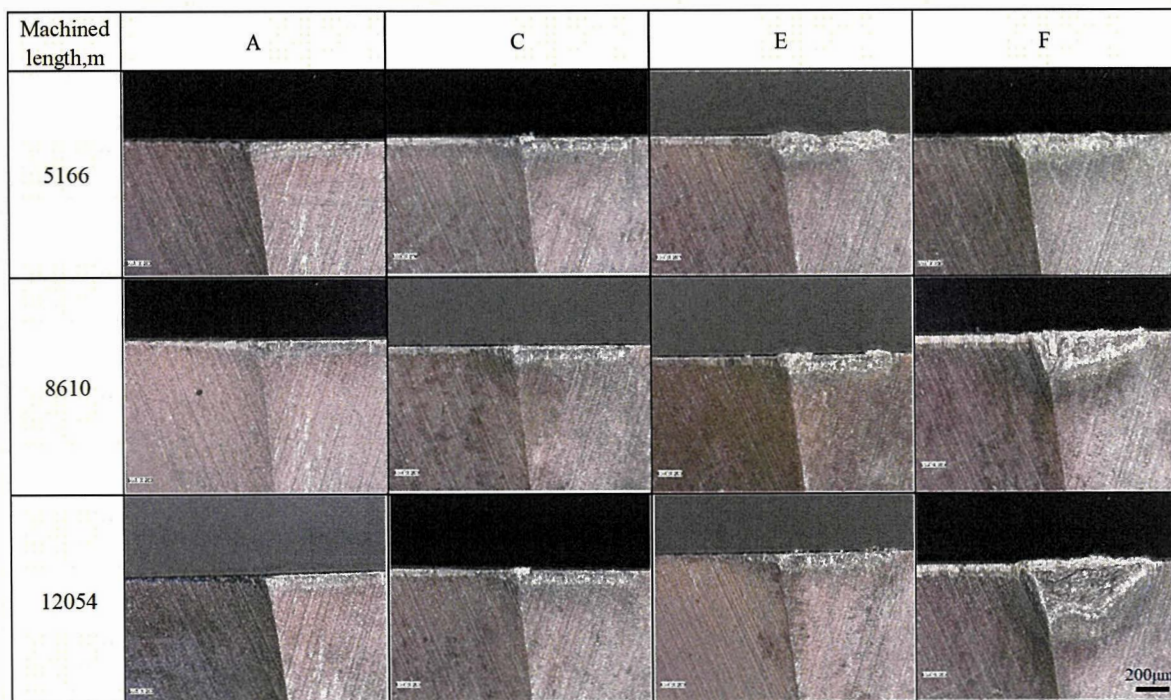


Fig.6-9 Photograph of cutting tool.

Fig.6-10 に試験終了時(加工長 12,054m)のチップ逃げ面の反射電子線像を示す。写真からチップの摩耗部付近に付着物がある事が分かり、この箇所について EPMA 分析を実施した。Fig.6-11 に材質

F を加工したチップ先端の EPAM によるカラーマップを示す。その結果、付着している箇所からは Fe, Si 等の鋳鉄母材の元素が検出され、切削時に母材が溶着したと考えられる。今回の試験は切削油を使わないドライ条件であるため、熱による溶着には不利なのだと考えられる。また、この溶着部が脱落する時にチップ摩耗が進行すると考えられ、特に材質 F の摩耗が加速した付近はこの現象が顕著に起きたと考えられる。チップへの溶着と摩耗進行の模式図を Fig.6-12 に示す。今回使用したチップは表面に TiN コーティングが施されているがこのコーティングが摩耗してなくなると内部の材料と鋳鉄が溶着反応を起こしやすいのではないかと考えられる。

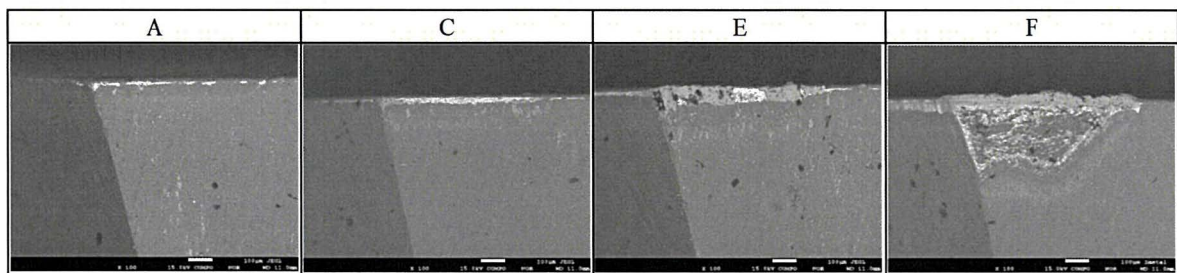


Fig.6-10 Backscattered electron image of machining tool after test.

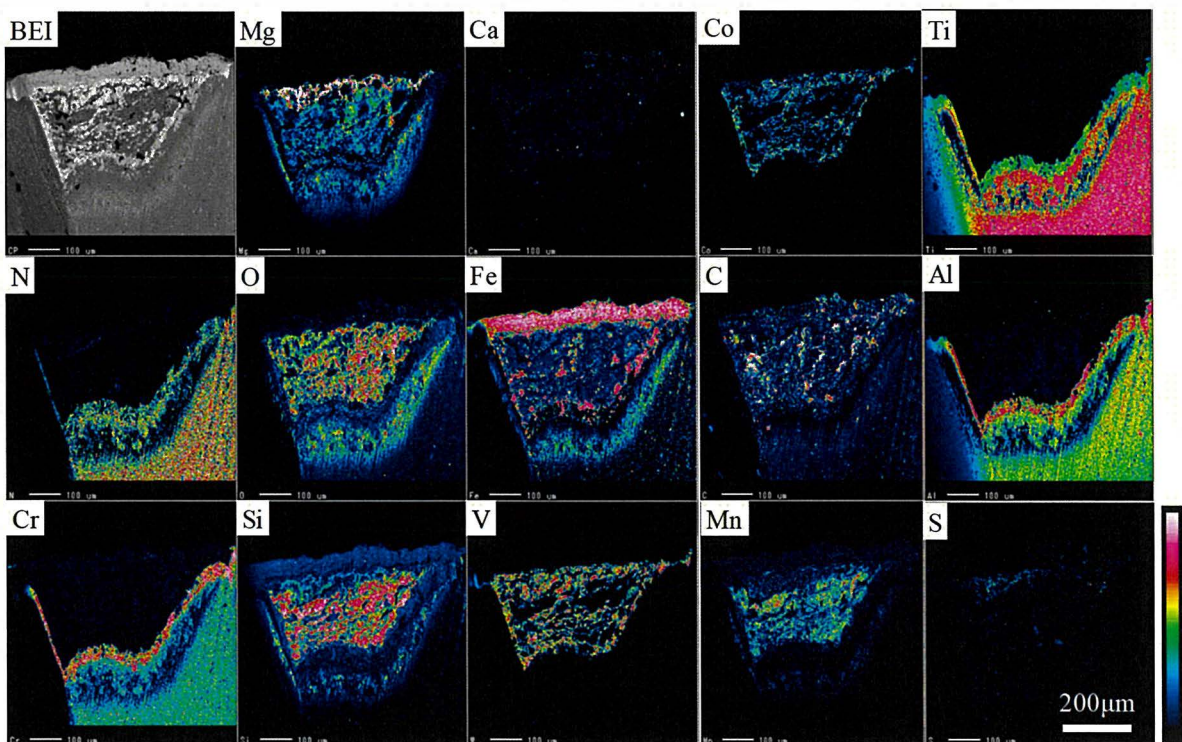


Fig.6-11 Backscattered electron image and X-ray image of tip after test by EPMA. (Sample F)



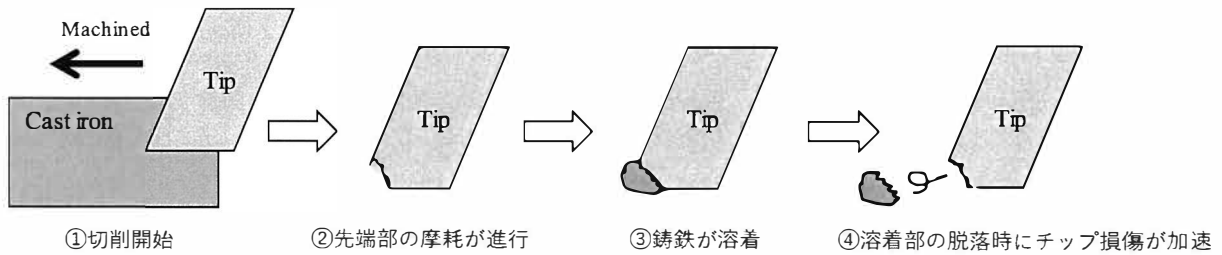


Fig.6-12 Schematic diagram in wear of chips progresses.

### 6.3.2.2 表面粗さ

Fig.6-13 に加工長と表面粗さの関係を示す。材質間で比較すると、表面粗さは A が大きく、他の材質は近い値である。しかし、A についても加工面の粗さとしては問題ない範囲である。すべての材質において加工長が長くなっても粗さの急激な変化は見られていない。

### 6.3.2.3 ブリネル硬さ

Fig.6-14 に各材質の試料毎のブリネル硬さを示す。また、Fig.6-15 には各材料の試験素材別の硬さを示す。試料及び場所による硬さのばらつきはほとんどないと判断できる。また、材質別の硬さは  $A < C < E < F$  の順である。

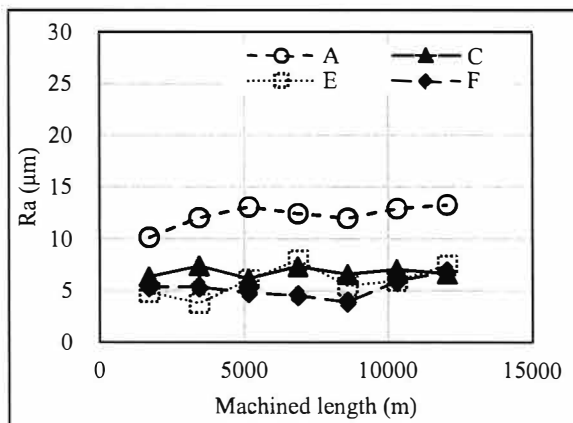


Fig.6-13 Relationship between machined length and surface roughness.

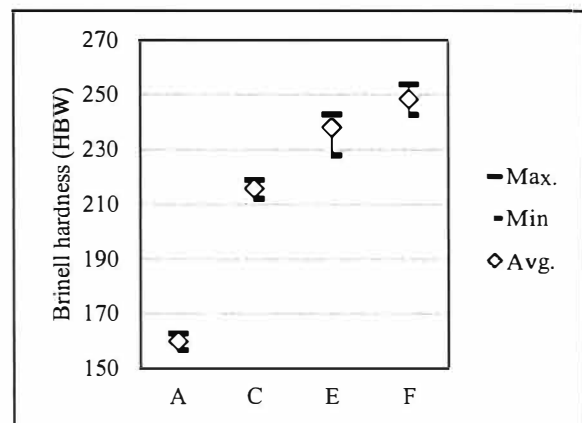


Fig.6-14 Brinell hardness.

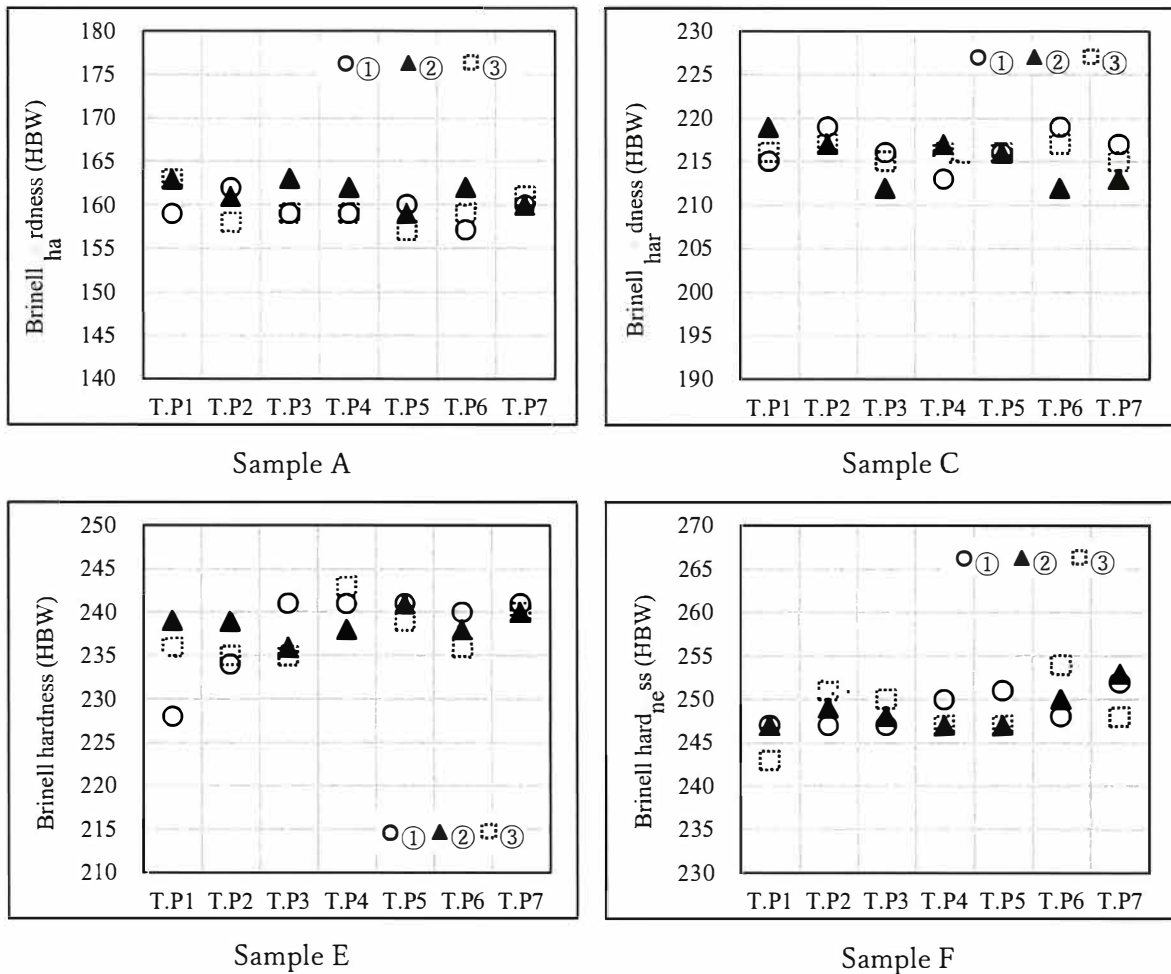


Fig.6-15 Brinell hardness of each material.

#### 6.3.2.4 被削性に影響する要因

逃げ面摩耗量は素材の硬さが高いほど進行しているため、単純に硬さが高いほど切削時の抵抗が大きくなりチップに負荷が掛かる事で摩耗が進行したと考えられる。また、切削した際のせん断力を考えた場合に、この力を仮に 0.2%耐力で置き換えると、引張強さとブリネル硬さには相関があり、高いほど切削には不利になると考えられる。

## 6.4 結言

Si, Cr 量の異なる球状黒鉛鋳鉄材にて鑄造性の評価として引け試験, 被削性の評価として正面フライスによる切削試験を実施した結果, 下記知見が得られた.

### 鑄造性

- 1) 高温特性が向上する Si, Cr の含有量が多くなると引け量は増加する傾向である.
- 2) Si 量増加によって, CE 値の観点から炭素量を下げる事で黒鉛晶出に伴う膨張量が減少すると考えられる. また, Cr は炭化物生成元素に分類されるため, 黒鉛晶出量を減少させる.

### 被削性

- 1) 高温特性が向上する Si, Cr の含有量が多くなるとチップ摩耗量は増大する.
- 2) チップが摩耗しても素材の表面粗さには顕著な変化は見られなかった.
- 3) チップ摩耗量と素材のブリネル硬さに相関が見られる事から, 硬さが高い材料は切削時の負荷が高く, 摩耗を促進するのではないかと考えられる.

鑄造性, 被削性に関してはどちらも高温特性向上材で悪化する傾向であった. 引け性に関しては接種の最適化や鑄造方案の最適化で対応する必要があると考えられる. また, 被削性に関しても切削条件や刃具の選定により改善する必要がある.

## 第7章 鋳鉄の疲労強度に及ぼす鋳肌性状の影響

### 7.1 緒言

鋳鉄は複雑な形状の部品を大量生産でき、製造コストが安価であることから幅広く工業製品に使用されている。自動車部品にも適用され、繰返し荷重を受ける所にも広く使用されている。片状黒鉛鋳鉄では鋳造性、熱伝導性、振動減衰性に優れるため、エンジン部品であるシリンダーブロック、シリンダーヘッドやブレーキ類への適用がある。球状黒鉛鋳鉄では高強度、高延性、高温特性に優れるため排気系部品や足回り部品に適用されている。このような製品は開発段階で実車を想定した耐久試験を実施するのだが、稀に亀裂が発生する場合がある。こういった場合には材料の機械的性質または製品形状が問題であるか判断する必要がある。製品の亀裂発生のおおくの場合は鋳造品の非加工部(鋳肌)からのケースが多い。片状黒鉛鋳鉄製シリンダーヘッド各部位の鋳肌部組織を調査したところ、大部分はパーライトであるが、一部でパーライト/フェライト混在や脱炭によるフェライトが観察される場合もある。また、球状黒鉛鋳鉄製エキゾーストマニホールドの表層組織はフレイク層と呼ばれる片状黒鉛鋳鉄が晶出する事がある。

鋳鉄の静的強度や疲労強度の研究は、機械加工された試験片で数多く行われているが、工業的に使用される鋳造品の大部分は鋳肌のまま使用されることが多く、鋳肌が強度特性にどのような影響を及ぼすのか検討する事は重要である。鋳鉄の鋳肌付きの疲労強度に関する研究はこれまでにいくつも行われているが、その研究報告数は少ないのが現状である。塩田らは状黒鉛鋳鉄において表面粗さが大きくなる事で疲労強度が低下すると報告<sup>1)</sup>し、野口らは表層の酸化物、介在物による強度低下が起こり粗さの影響はほとんどないと報告している<sup>2)</sup>。しかし、実際の製品では鋳肌の表面粗さに加え表層の組織も変化するため、強度へ影響を及ぼすことが予測される。これまでの研究では表面粗さに着目した研究が多く、組織変化と複合した影響を調査した研究はない。そこで、本研究では表層状態を種々変化させた鋳鉄材の鋳肌付き試験片を作製し疲労試験を実施した。また、比較のために内部から全面加工した試料についても疲労試験を行う。今回の試験では Table7-1 に示す条件にて平面曲げ疲労試験を実施し、鋳肌状態が疲労強度へ及ぼす影響を調査する。

Table7-1 Study item.

Influence factor	Flake graphite	Spheroidal graphite cast
Eutectic cell	○	
Graphite particle size		○
Surface roughness	○	○
Shot blast	○	○
Heat treatment	○	○

## 7.2 実験方法

### 7.2.1 平面曲げ疲労試験の概要

金属材料は小さな力でも何回も繰り返し負荷を加えることで破壊することがある。そのため、製品開発の場では繰り返し荷重に対する疲労特性(疲れ性)を把握しておく必要がある。平面曲げ疲労試験では、平板状試験片の面に直交し、且つ試験片の軸を通る面内で曲げモーメントを繰り返し与えることにより材料の疲労特性を調査する。

材料の疲労特性を表す方法として応力-繰返し数線図(S-N 線図)があり、縦軸を応力、横軸を破壊までの繰返し数として、疲労限を評価する。疲労限とは無限界の繰返しに耐える応力の上限値となり、鋳鉄材料の場合には、一般的に  $10^7$  回までに破壊しない応力の上限値を疲労限として用いる。試験機の動作原理としては、交流モータは軸に取付けられている偏心カムを回転させ、偏心カムの回転運動はロッドを介して角度一定のクランク運動として伝達され試験片にモーメントを与える。試験片にかかった力はロードセルを介してモーメント信号として計測される。装置の概略図を Fig.7-1 に示す。

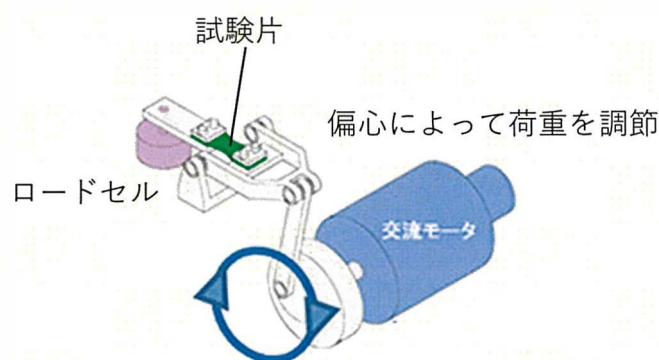


Fig.7-1 Schematic diagram of plane bending fatigue testing machine.

### 7.2.2 試料作製

溶解材料として、鋳鉄の戻し材を 50%、スチールスクラップを 50%の割合で配合し、3kHz-100kW の高周波誘導炉にて 1 回の溶製で 100kg 溶解した。完溶後、加炭材、Fe-75mass%Si(以下、単に%と記す)、Fe-25%P、Fe-28%S、Fe-60%Cr、Fe-60%Mo、純 Cu を添加し成分調整を行なった。片状黒鉛鋳鉄材は出湯の際、Fe-70%Si-1%Ca-1%Ba 系合金を 0.3%添加して接種処理を行った。球状黒鉛鋳鉄材は出湯の際、Fe-45%Si-4.8%Mg 合金を溶解量の 1.26%添加して黒鉛球状化処理を行った。また、球状化処理材の上に Fe-75%Si 合金を 0.4%添加し、カバー材兼接種剤とした。

片状黒鉛鋳鉄材は  $\phi 30 \times L230$ mm 丸棒を採取するシェル鋳型、鋳肌付き平面曲げ疲労試験片採取用のアルカリフェノール系有機自硬性砂型及び化学組成確認用試料を採取するための金型に 1693K を開始温度として注湯した。球状黒鉛鋳鉄材は JIS G5502 に準拠した Y 形供試材 B 号、鋳肌付き平面曲げ疲労試験片採取用のアルカリフェノール系有機自硬性砂型及び化学組成確認用試料を採取するための金型に 1693K を開始温度として注湯した。球状黒鉛鋳鉄のみ注湯流接種として Fe-Si-Ca-

Ba 系接種剤を 0.1%添加した。解砕は共析変態が完了している 773K とした。Fig.7-2 に平面曲げ疲労試験片採取用素材の形状を示す。1つの素材からは試験片が4枚採取できる形状である。Table7-2 に供試材の目標化学組成を示す。片状黒鉛鑄鉄材は FC300 相当，球状黒鉛鑄鉄は FCD450 相当とした。

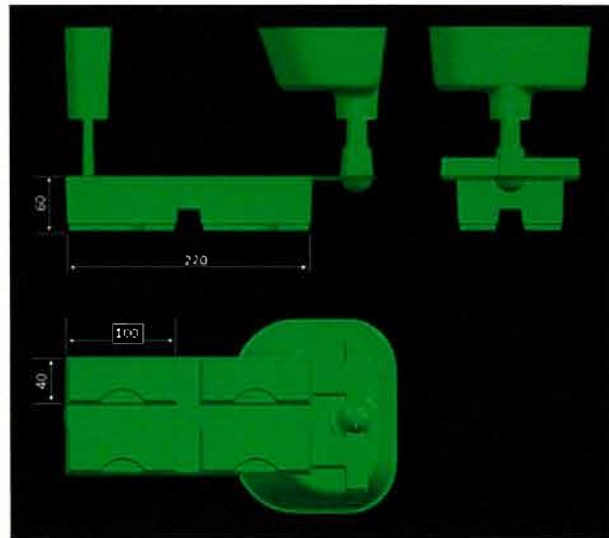


Fig.7-2 Shape of the casting sample.

Table7-2 Target chemical composition. (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Cu	Sn	Mg
FC300	3.30	1.95	0.70	0.02	0.09	0.20	0.25	0.65	0.08	-
FCD450	3.70	2.70	0.35	0.02	0.01	-	-	-	-	0.035

### 7.2.3 試験片加工

試験片形状を Fig.7-3 に示す。形状は，厚さ 4mm，長さ 90mm で中央にくびれのある平板試験片である。平面曲げ疲労試験片は Fig. 74 に示す位置から採取し，鑄肌付き試験片は表層を含む範囲で加工を行う。片面及び中央くびれ部の側面が鑄肌付きで，裏面は機械加工を施した。他に黒鉛及び共晶セルサイズの違いを見るためには表層からの採取深さを変えて試験片を採取した。この試験片は全面機械加工を施した。

### 7.2.4 ショットブラスト

ショットブラストは量産工場の鑄物砂除去を目的とした装置を使用した。ショット球は  $\phi 1.7\text{mm}$  のスチール製，投射機は投射角度の異なる 2 機が 3 部屋分割構造で計 6 機である。各部屋の投射時間は 45 秒，投射対象物は自転式の治具に吊り下げられた状態で処理が行われる。平面曲げ試験片は専用治具に装着し，試験片平行部のみがショットブラスト処理されるようにした。

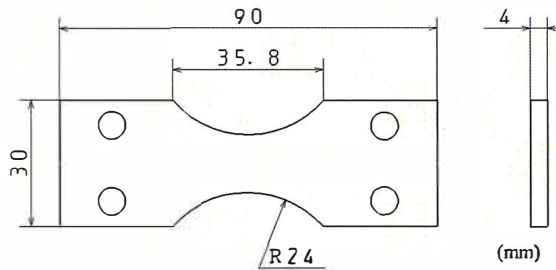


Fig.7-3 Shape and dimensions of plane bending fatigue test piece.

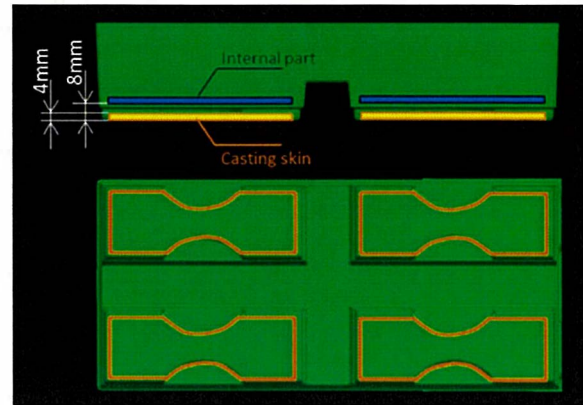


Fig.7-4 Test piece sampling position.

### 7.2.5 熱処理

電気炉を使用し大気雰囲気中で熱処理を行った。試験開始は室温として昇温は所定温度になるまでに 60 分、所定温度の保持時間を 120 分、327K までの冷却を 300 分で行った。片状黒鉛鋳鉄では保持温度を 573K、873K の 2 水準、球状黒鉛鋳鉄では保持温度を 873K の 1 水準とした。

### 7.2.6 残留応力測定

応力測定は FCD450 の鋳放し試料、ショットブラスト処理した試料、ショットブラスト後熱処理を行った試料について実施した。測定箇所は表面及び表層から 25, 50, 75, 100, 300  $\mu\text{m}$  の深さ位置について各ポイントで  $n=3$  回実施した。深さ方向は電解研磨により指定の深さが出るようにした。測定装置は X 線回折装置を使用した。

### 7.2.7 基地硬さ測定

基地硬さは微小硬度計(ビッカース硬さ試験機)を使用し表層から内部にかけて測定した。

### 7.2.8 表面粗さ測定

表面粗さは平面曲げ疲労試験片の中央部にて実施した。全面機械加工する試料は各試料で  $n=1$  点。鋳肌付き試料では  $n=10$  点の測定である。接触式の表面粗さ測定器を使い、測定長さは 12.5mm、測定速度は 0.3mm/sec で実施した。測定結果は算出平均粗さ(Ra)及び最大高さ(Rz)を用いる。

### 7.2.9 金属組織観察

平面曲げ疲労試験片平行部を切断後、鏡面研磨を行い光学顕微鏡にて組織観察を実施した。黒鉛形態の観察は未腐食で行い、パーライト面積率測定の際には 5% ナイタル溶液で腐食を行った。共晶

セル測定の際は塩化第二銅，過硫酸アンモン，エチルアルコール，塩酸，水から成る腐食液を使用する事で共晶セル粒界が出現する。測定は単位長さ当たりの共晶セル数からサイズを算出した。

### 7.2.10 引張試験

平面曲げ疲労試験片に加工した後に，そのままの形状で引張試験を実施した。試験温度は293Kである。

### 7.2.11 平面曲げ疲労試験

試験温度を293K，繰返し速度1100cpm，応力比 $R=0$ の完全片振り条件した。完全片振りとしたのは片側のみが鋳肌付きのためである。試験終了は曲げモーメントが初期設定値より30%低下した時を破断とみなした。応力低下がない場合には $10^7$ 回までの試験とした。

## 7.3 実験結果及び考察

### 7.3.1 片状黒鉛鋳鉄の疲労強度に及ぼす共晶セル径及び表面粗さの影響

本項では片状黒鉛鋳鉄について，素材表層及び内部から採取した試料の比較を行う。試料は表層の鋳肌付きをC-0，表層から0.5mm，4.0mm，8.0mm位置が試験面になるように加工した試料をそれぞれM-5，M-40，M-80と標記する。

#### 7.3.1.1 表面粗さ

Fig. 7.5 に表面粗さ測定結果を示す。鋳肌付きでは表面粗さが大きく，全面機械加工品では粗さが小さい。鋳肌付きでは最大 $130\mu\text{m}$ 程度の凹凸を持っている。加工品同士では粗さの顕著な差は無い。

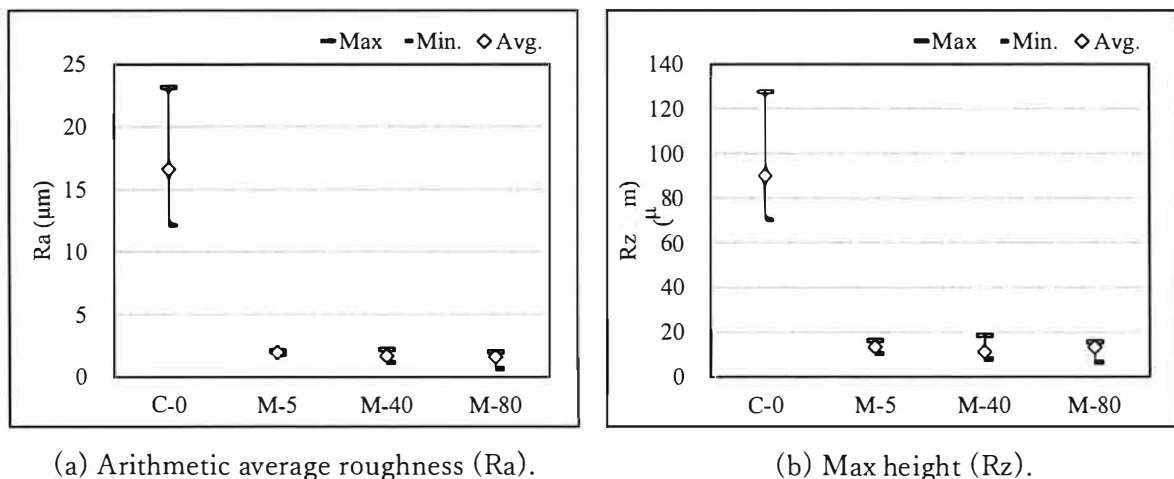


Fig.7-5 Surface roughness.



### 7.3.1.2 金属組織

Fig.7-6 に腐食により共晶セル粒界を出現させた表層付近の代表組織写真を示す。表層は共晶セルサイズが小さく、内部では大きくなっている。Fig.7-7 に表層からの距離と共晶セルサイズの関係を示す。表層では共晶セルが小さいが、深さ 8mm と 12mm では同等の値である。

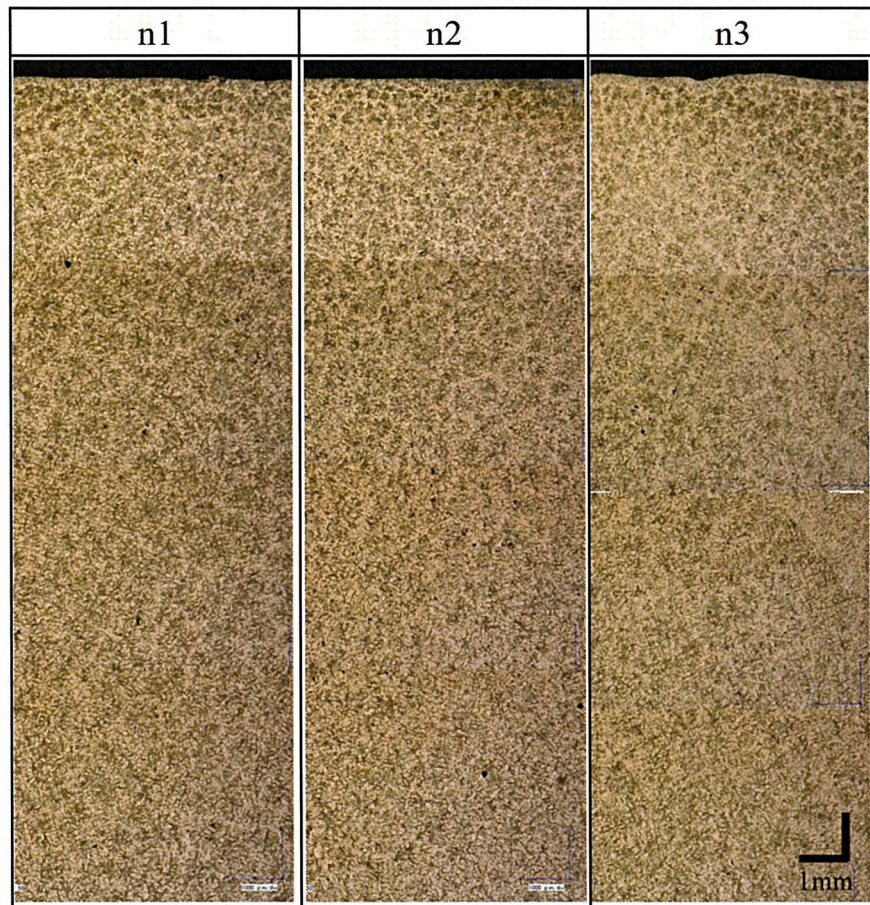


Fig.7-6 Microstructure near the surface layer.

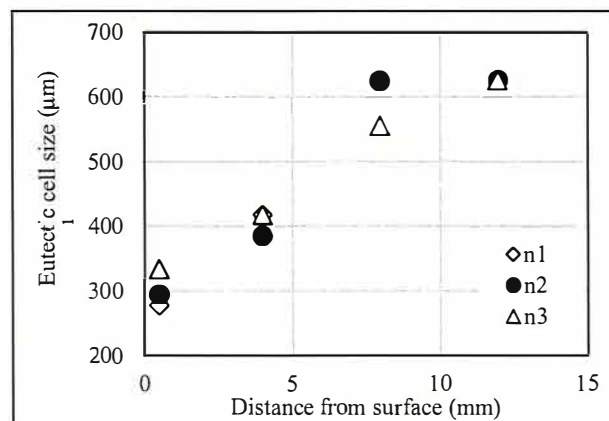


Fig.7-7 Relationship between distance from surface and eutectic cell size.

共晶セルサイズは CE 値, 接種効果, 冷却速度によって変化するが<sup>3~5)</sup>, 今回の場合は組成及び接種条件は同一であり冷却速度の影響が現れていると考えられる. Fig.7-8 に表層から 0.5mm 及び 10mm 部の冷却曲線を示すが, 表層は冷却が速いため組織が微細になっていると考えられる.

Fig.7-9 に組織写真を示す. 前頁の共晶セルサイズと同様に表層では黒鉛が細かく, 内部になると大きくなっている事が分かる. Fig. 7.10 に最大黒鉛径の平均値と共晶セルサイズの関係を示す. 黒鉛径と共晶セルサイズには相関が見られる. 最大黒鉛長の平均値は二次元的に見えている黒鉛の長さで計測した値であり, 共晶セルサイズよりは値的に小さくなる.

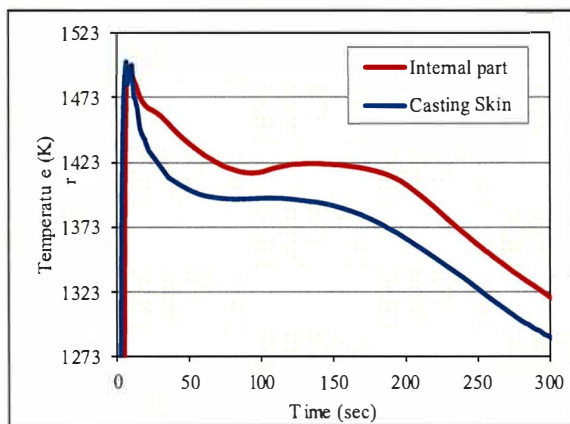


Fig.7-8 Cooling curve.

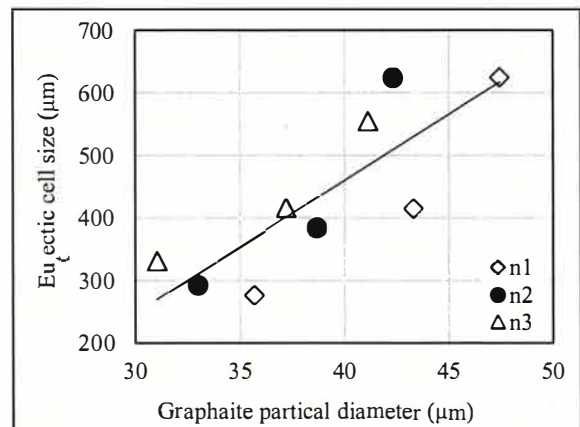


Fig.7-10 Relationship between average graphite particle diameter and eutectic cell size.

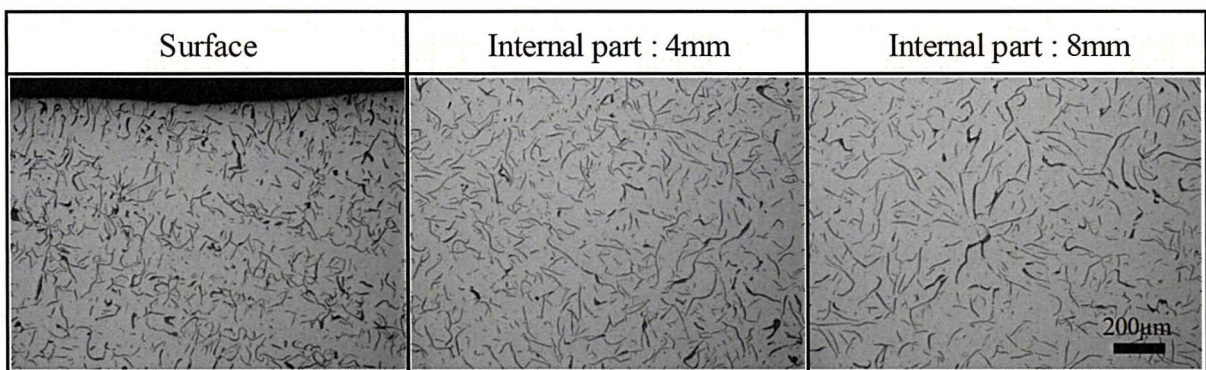


Fig.7-9 Photograph of microstructure.

### 7.3.1.3 引張強さ

Fig. 7-11 に引張試験結果を示す。平面曲げ疲労試験片形状に加工した後、それぞれ n=3 の引張試験を行った。平均値の引張強さで見ると、M-80(表層 8mm)試料以外は 320MPa 程度となっている。しかし、C-0(鑄肌付き)及び M-5(表層 0.5mm)は他の試料に比べてばらつきが大きい結果である。

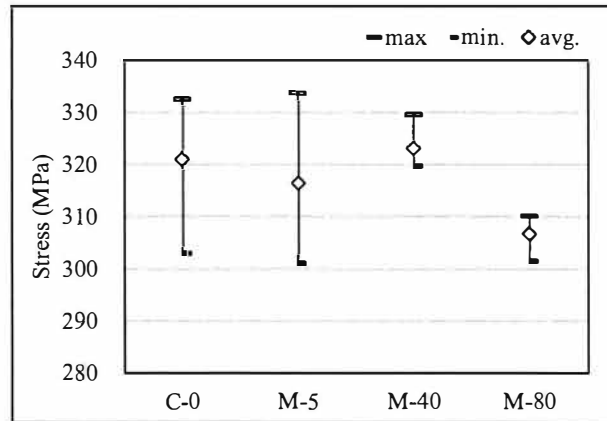


Fig.7-11 Tensile strength. (n=3 data)

### 7.3.1.4 平面曲げ疲労強度

Fig.7-12 に平面曲げ疲労試験結果の S-N 線図, Fig.7-13 に疲労限応力を示す。疲労限応力は鑄肌付き (C-0)≧表層 0.5mm(M-5) > 内部 4mm(M-40) > 内部 8mm(M-80)の順であり、表層からの距離が離れるほど低くなる傾向である。

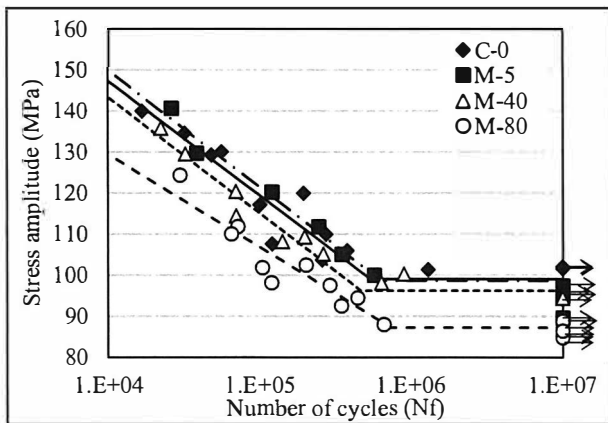


Fig.7-12 Result of plane bending fatigue test.  
(S-N diagram)

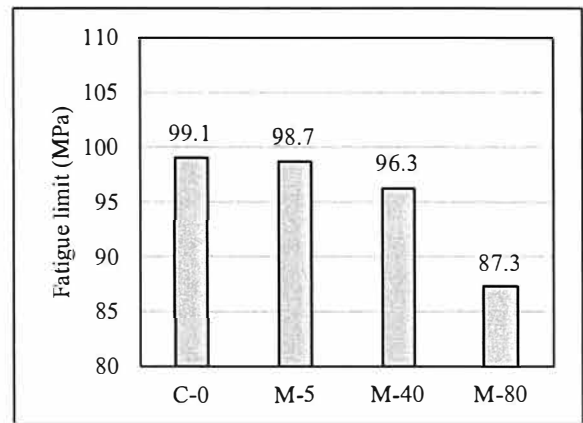


Fig.7-13 Fatigue limit.

### 7.3.1.5 考察

C-0 と M-5 の疲労強度は同等であるが、C-0 は表面粗さが全面機械加工に比べ大きい事が分かつ

ている。表面粗さが大きいほど強度が低くなるとの過去の研究報告も出ているが<sup>2)</sup>、片状黒鉛の場合、表面粗さは疲労強度にあまり影響を及ぼさない可能性がある。

今回の結果では、組織が微細な表層ほど高強度になる傾向であった。共晶セルが微細なほど亀裂進展に対する抵抗が増し、高強度になると考えられる。C-0 と M-5 の強度が同等な事については共晶セルサイズの影響が大きく、表面粗さの影響は小さいと考えられる。共晶セルは表層付近で  $300\mu\text{m}$  程度であるのに対し、粗さは鑄肌部で  $R_z=130\mu\text{m}$  程度であるため、粗さよりもセルサイズに強度が左右される可能性がある。

#### 7.3.1.6 小括

- 1) 鑄肌部の表面粗さは機械加工したものよりも大きい。
- 2) 引張強さは鑄肌付きと機械加工では、鑄肌付きのばらつきが大きい。
- 3) 平面曲げ疲労強度は内部よりも表層が高く、この原因は冷却速度の違いによる共晶セルサイズによるものと考えられる。
- 4) 表層部について鑄肌付きと機械加工では疲労強度に顕著な差は現れていない。亀裂は黒鉛や欠陥部から発生すると考えられるが、今回の片状黒鉛鑄鉄試料の場合、表面の凹凸が共晶セルサイズより小さい事で表面粗さの影響が出なかったと考えられる。

#### 7.3.2 片状黒鉛鑄鉄の疲労強度に及ぼすショットブラスト及び熱履歴の影響

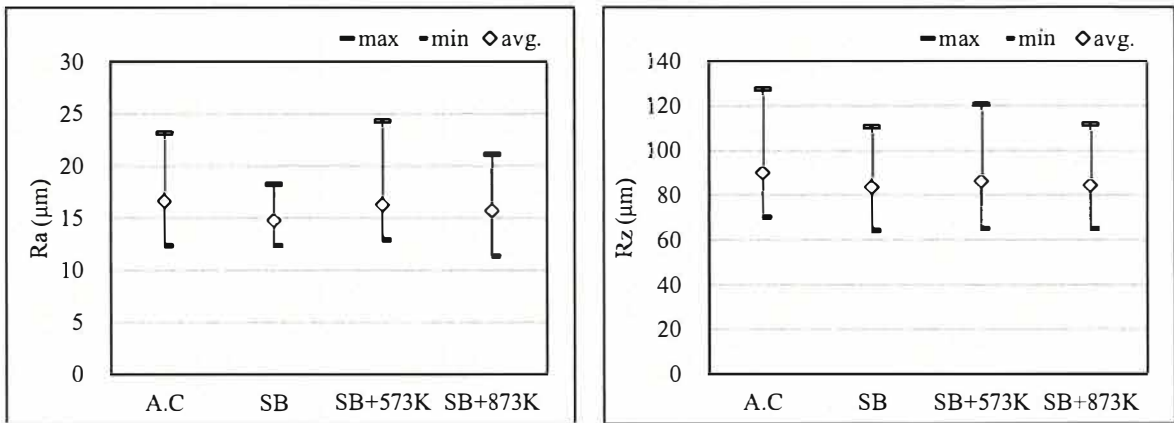
本項では片状黒鉛鑄鉄について、鑄放し、ショットブラスト処理、熱処理の試料の比較を行う。試料は鑄放しでワイヤーブラシで砂落としをしたものを A.C(=As Cast)、ショットブラスト処理を SB(=Shot Blast)、ショットブラスト処理後に熱処理を行ったものを SB+573K 及び SB+873K と標記する。

##### 7.3.2.1 表面粗さ

算術平均粗さ(Ra)及び最大高さ(Rz)を Fig.7-14 に示す。ショットブラスト未実施(A.C)と処理品には顕著な差は見られていない。ショット球径が  $\phi 1.7\text{mm}$  と大きいため、表層の粗さは小さくならないものと考えられる。

##### 7.3.2.2 金属組織

表層付近の金属組織写真を Fig.7-15 に示す。ショットブラスト処理品では表層から  $10\sim 20\mu\text{m}$  程度にパーライトが潰れた様相が見られ、塑性流動を起こしている。また、熱処理品の表層には酸化膜は見られていない。この結果から酸化膜の影響はないと判断し、以降の引張試験、平面曲げ疲労試験について熱処理品はそのままの状態で行った。



(a) Arithmetic average roughness (Ra).

(b) Max height (Rz).

Fig.7-14 Surface roughness.

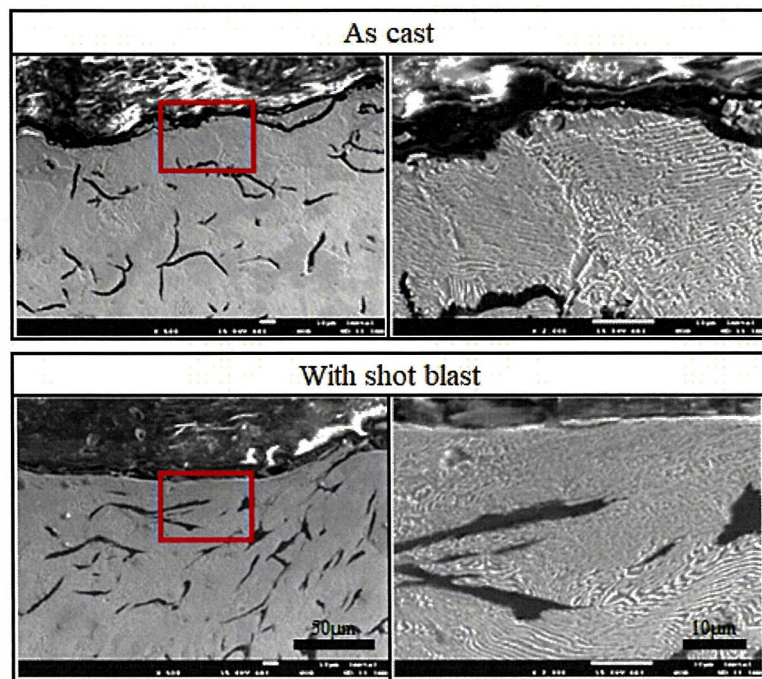


Fig.7-15 Secondary electron image.

### 7.3.2.3 基地硬さ

各試料の表層から内部にかけての基地硬さを Fig.7-16 に示す。 鑄放し(A.C)では表層から内部まで硬さの差はほとんどない。 一方、ショットブラスト処理を行った SB では表層 0.1mm 付近の硬さが高くなっていて、0.5mm 以降の内部に顕著な差は無い。 表層部は塑性流動を起こしているため、硬化していると考えられる。 また、ショットブラスト後に熱処理を行った SB+573K 及び SB+873K においても表層 0.1mm 付近までの硬さが高い。

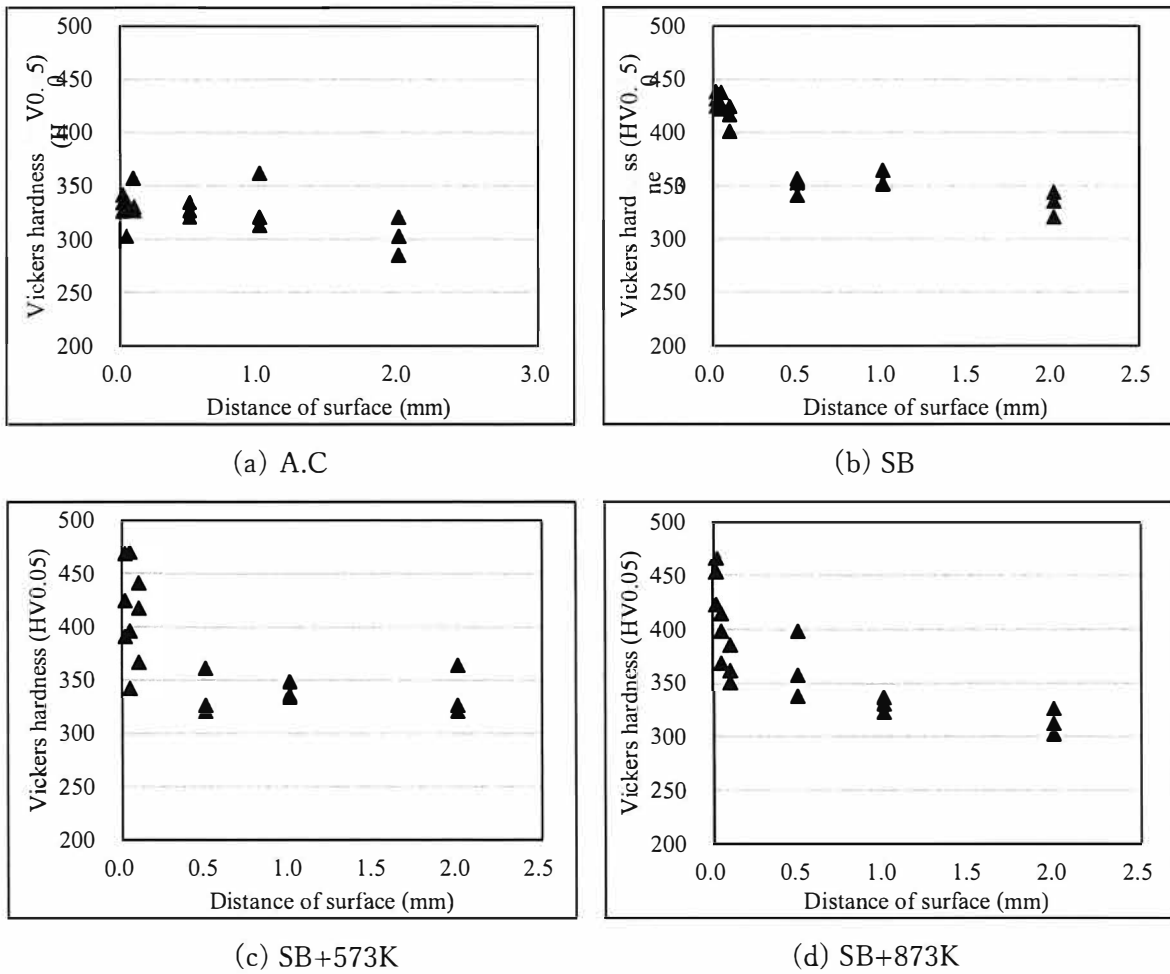


Fig.7-16 Relationship between distance from surface and Vickers hardness

### 7.3.2.4 引張強さ

Fig.7-17 に引張試験の結果を示す。A.C 及び SB は n=3, SB+573K 及び SB+873K は n=1 のデータである。n=3 データがある A.C 及び SB を比較すると、A.C のばらつきが大きい結果である。

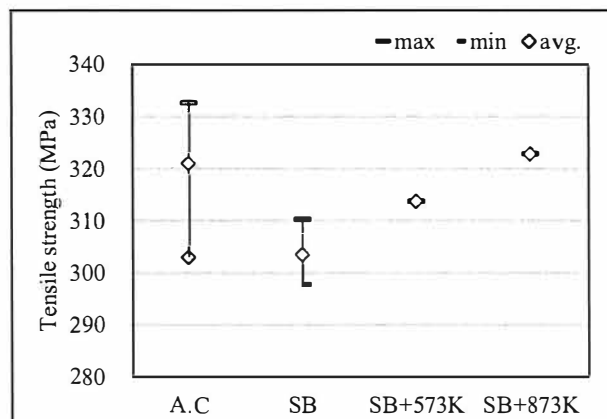


Fig.6-17 Result of tensile strength.

### 7.3.2.5 平面曲げ疲労強度

Fig.7-18 に平面曲げ疲労試験結果の S-N 線図を示し, Fig.7-19 に疲労限応力を示す. 疲労限応力は SB=SB+537K > A.C=SB+873K である.

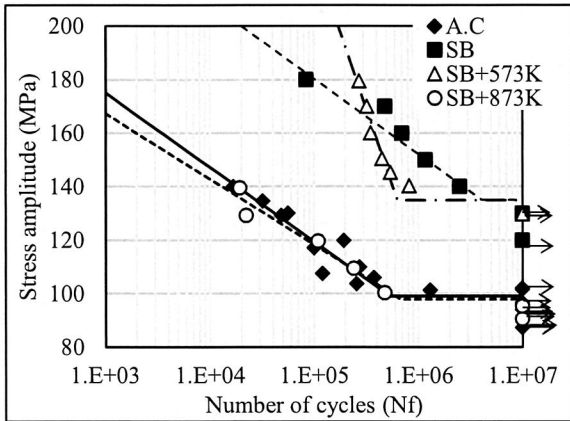


Fig.6-18 Result of plane bending fatigue test.

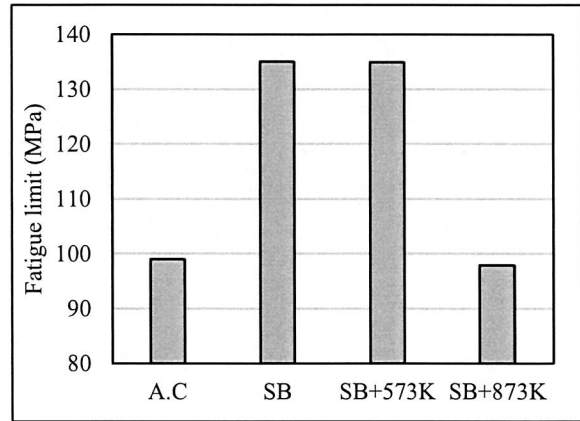


Fig.6-19 Fatigue limit.

### 7.3.2.6 考察

SB が高強度となったのは, 表層の圧縮応力によるものと考えられ, 引張側に働く試験応力に対して有利になっていると考えられる. また, SB+573K でも高強度なのは, この温度では歪みが除去されず, 圧縮応力が残っているのだと考えられる. 一方, SB+873K では表層の圧縮応力が除去されたものと考えられる. そのため A.C と同等の疲労強度になったと考えられる.

### 7.3.2.7 小括

- 1) 鋳放し状態とショットブラスト投射後では表面粗さに顕著な差は見られなかった.
- 2) ショットブラストを投射する事で圧縮応力が付与される. また, 表層付近は金属組織が潰れた状態の塑性流動組織となり, 基地硬さが増加する.
- 3) 引張強さはショットブラスト有無で顕著な差は見られていないが, 鋳放し状態の試料のばらつきが大きい.
- 4) 平面曲げ疲労強度は鋳放しに比べショットブラスト投射品及びショットブラスト後 573K で熱処理した試料は高くなる. しかし, 熱処理温度を高く設定した 873K では鋳放しと同程度の疲労強度になる.

### 7.3.3 球状黒鉛鋳鉄の疲労強度に及ぼす黒鉛粒径及び表面粗さの影響

本項では球状黒鉛鋳鉄について, 素材表層及び内部から採取した試料の比較を行う. 試料は表層の鋳肌付きを C-0, 表層から 0.5mm, 4.0mm, 8.0mm 位置が試験面になるように加工した試料をそれ

ぞれ M-5, M-40, M-80 と標記する. また, 表層から 0.5mm から加工した試料はフライス加工後にオイルストーン研磨を行ったものを M-5a, 未実施を M-5b とした.

### 7.3.3.1 表面粗さ

Fig. 7-20 に表面粗さ測定結果を示す. 鋳肌付きでは表面粗さが大きく, 全面機械加工品では粗さが小さい. 鋳肌付きでは最大 85  $\mu\text{m}$  程度の凹凸を持っている. 加工品同士ではオイルストーン研磨を行った M-5a の粗さが最も小さく, その他は粗さの顕著な差は無い.

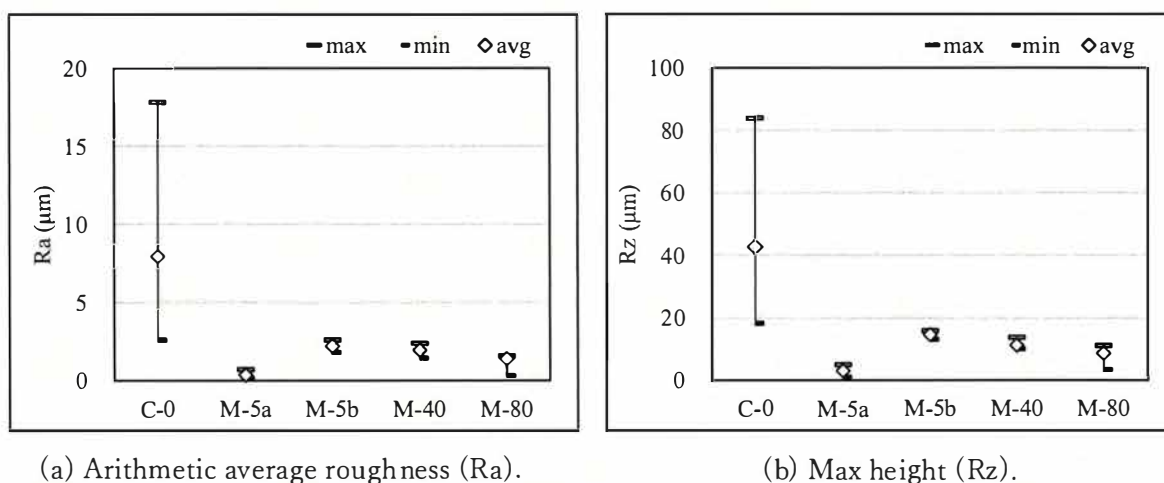


Fig.7-20 Surface roughness.

### 7.3.3.2 金属組織

表層付近の金属組織写真を Fig. 7-21 に示し, 画像解析によって算出した平均黒鉛粒径, 黒鉛粒数, パーライト面積率を Fig.7-22 に示す. 表層では黒鉛が細かく粒数としても多い. 黒鉛周りにはフェライトが析出しやすいため, 表層ではパーライト面積率が少なくなっている.

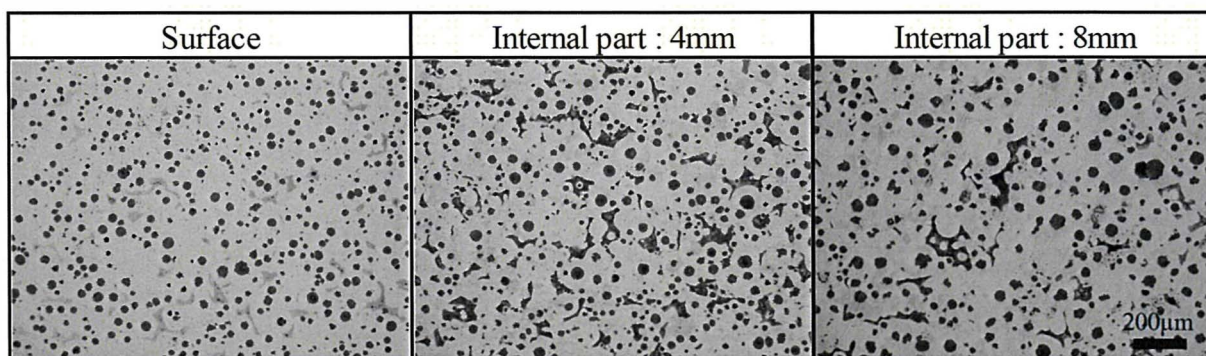
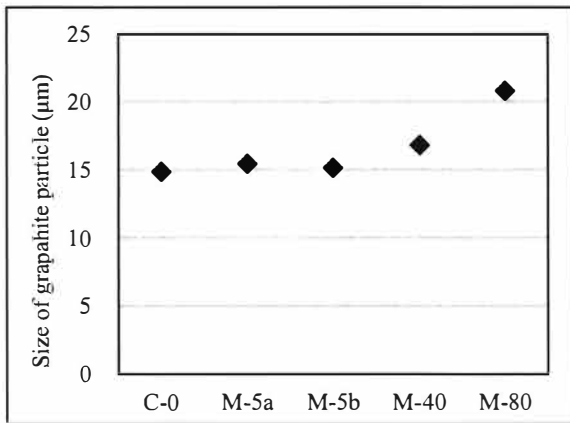
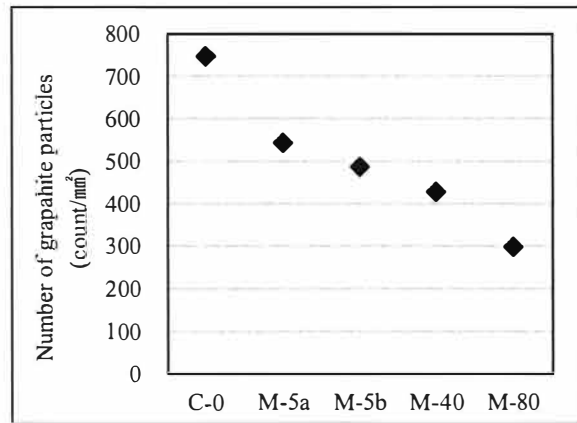


Fig.7-21 Photograph of microstructure with 5% Nital etch.

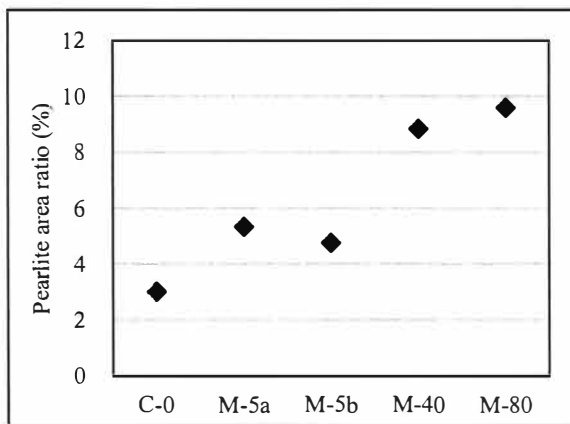




(a) Size of graphite particle.



(b) Number of graphite particles.



(c) Pearlite area ratio.

Fig.7-22 Result of image analysis.

### 7.3.3.3 引張強さ

Fig.7-23 に引張試験の結果を示す。鋳肌付き(C-0)が最も低く、試料内部になると強くなる傾向である。n=3 データのばらつきに顕著な差は見られない。

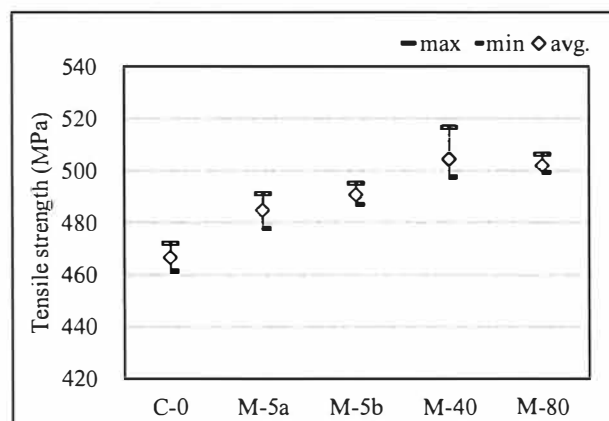


Fig.7-23 Result of tensile strength.

### 7.3.3.4 平面曲げ疲労強度

Fig.7-24 に平面曲げ疲労試験結果の S-N 線図, Fig.7-25 に疲労限応力を示す. 疲労限応力は鋳肌付き(C-0) < 表層 0.5mm(M-5b) < 内部 4mm(M-40) < 表層 0.5mm(M-5a) < 内部 8mm(M-80) の順であり, 全体的には表層からの距離が離れるほど高くなる傾向である. また, M-5a, M-5b を比較すると表面粗さの小さい M-5a の疲労強度が高い.

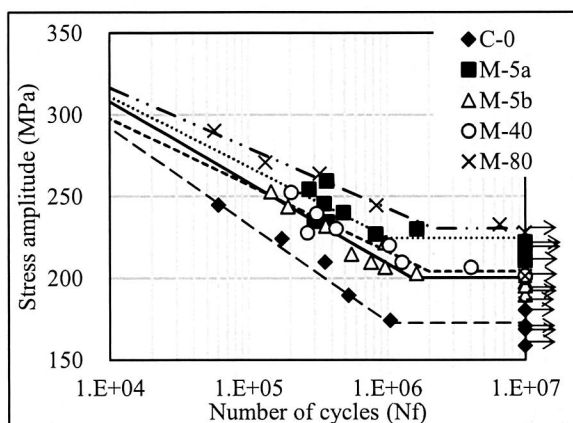


Fig.7-24 Result of plane bending fatigue test.

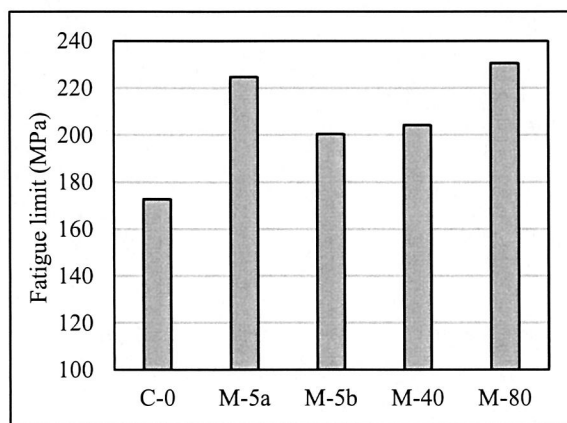


Fig.7-25 Fatigue limit.

### 7.3.3.5 考察

疲労強度を左右する要因は黒鉛(形態, 大きさ)及び基地(パーライト, フェライト), そして表面粗さや残留応力であると考えられる. 今回の試験では黒鉛は球状黒鉛であるため, 大きさの影響については検討する. 文献<sup>1~3)</sup>によると黒鉛が微細であるほど, 亀裂起点となるマイクロポロシティや異常黒鉛の頻度が減少し, 疲労強度に対しては有利に働く. そのため, 表層ほど黒鉛が微細であり, 有利に働いている可能性はある. しかし, 疲労試験の結果では表層ほど低強度のため, 黒鉛微細化の効果以上に低下させる要因が働いていると考えられる. その要因として考えられるのは基地のパーライト面積率である. 内部は表層に比べ冷却速度が遅くなり, 黒鉛粒数は少なく, 径は大きくなる. 黒鉛周りにはフェライトが析出しやすいが, 黒鉛粒数自体が少ない場合にはその量も減り, 結果的にパーライトが多くなる傾向である. パーライトはフェライトに比べ高強度であるため, 疲労試験の結果もパーライト量に影響された可能性がある.

次に表面粗さの影響を考えると, M-5b, M-40, M-80 には差がなく, 組織のみの影響と考えられる. 鋳肌付き(C-0)と加工 0.5mm(M-5a, M-5b)では試料採取位置はほとんど一緒にも関わらず強度に差があるのは粗さの影響が大きいと考えられる. 同位置から採取した M-5a, M-5b も表面粗さが小さいほど疲労強度が高い. 7.3.1 項の片状黒鉛鋳鉄の試験時は共晶セルサイズよりも表面粗さが小さい場合には強度への影響が小さいと考察したが, 球状黒鉛鋳鉄の場合は黒鉛 1 つ 1 つが共晶セルよりも非常に小さく, 粗さに敏感な可能性がある.

### 7.3.3.6 小括

- 1) 鋳肌部の表面粗さは機械加工したものよりも大きい。
- 2) 引張強さは表層よりも内部が高い傾向である。引張強さのばらつきは鋳肌付きと機械加工で顕著な差はない。
- 3) 平面曲げ疲労強度は表層よりも内部が高く、この原因は冷却速度の違いによる黒鉛粒数の違いが影響していると考えられる。パーライト、フェライトが混在する FCD450 材では冷却速度が速い表層では黒鉛粒数が多く、黒鉛周囲に析出するフェライト量も多くなる事で強度が低下したと考えられる。
- 4) 表層部について鋳肌付きと機械加工では鋳肌付きの疲労強度が低い。亀裂は黒鉛や欠陥部から発生すると考えられるが、今回の球状黒鉛鋳鉄試料の場合、表面の凹凸が黒鉛径より大きい事で表層の粗さ(凹凸状態)の影響が出やすいと考えられる。

### 7.3.4 球状黒鉛鋳鉄の疲労強度に及ぼすショットブラスト及び熱履歴の影響

本項では球状黒鉛鋳鉄について、鋳放し、ショットブラスト処理、熱処理の試料の比較を行う。試料は鋳放しでワイヤーブラシで砂落としをしたものを A.C(=As Cast)、ショットブラスト処理を SB(=Shot Blast)、ショットブラスト処理後に熱処理を行ったものを SB+873K と標記する。

#### 7.3.4.1 表面粗さ

算術平均粗さ(Ra)及び最大高さ(Rz)を Fig. 7-26 に示す。ショットブラスト未実施(A.C)と処理品ではショットブラストを行った方が粗さは大きくなっている。ショット球径が $\phi 1.7\text{mm}$ と大きいため、表層の粗さは小さくならないものと考えられる。

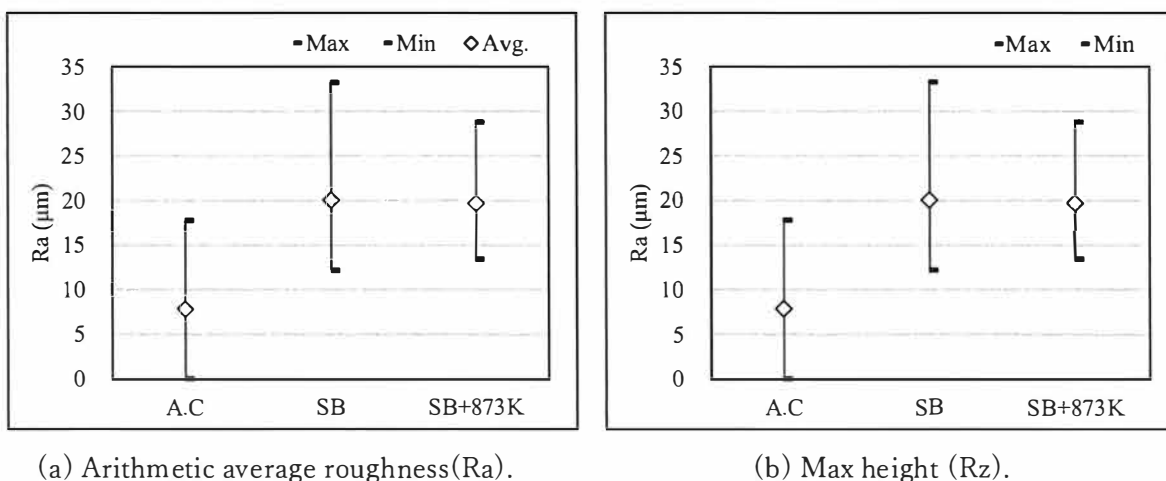


Fig.7-26 Surface roughness.

#### 7.3.4.2 金属組織

表層付近の金属組織写真を Fig. 7-27 に示す。ショットブラスト処理品では表層から 10~20 $\mu$ m 程度に組織が潰れた様相が見られ、塑性流動を起こしている。また、熱処理品の表層には酸化膜は見られていない。この結果から酸化膜の影響はないと判断し、以降の引張試験、平面曲げ疲労試験について熱処理品はそのままの状態で行った。

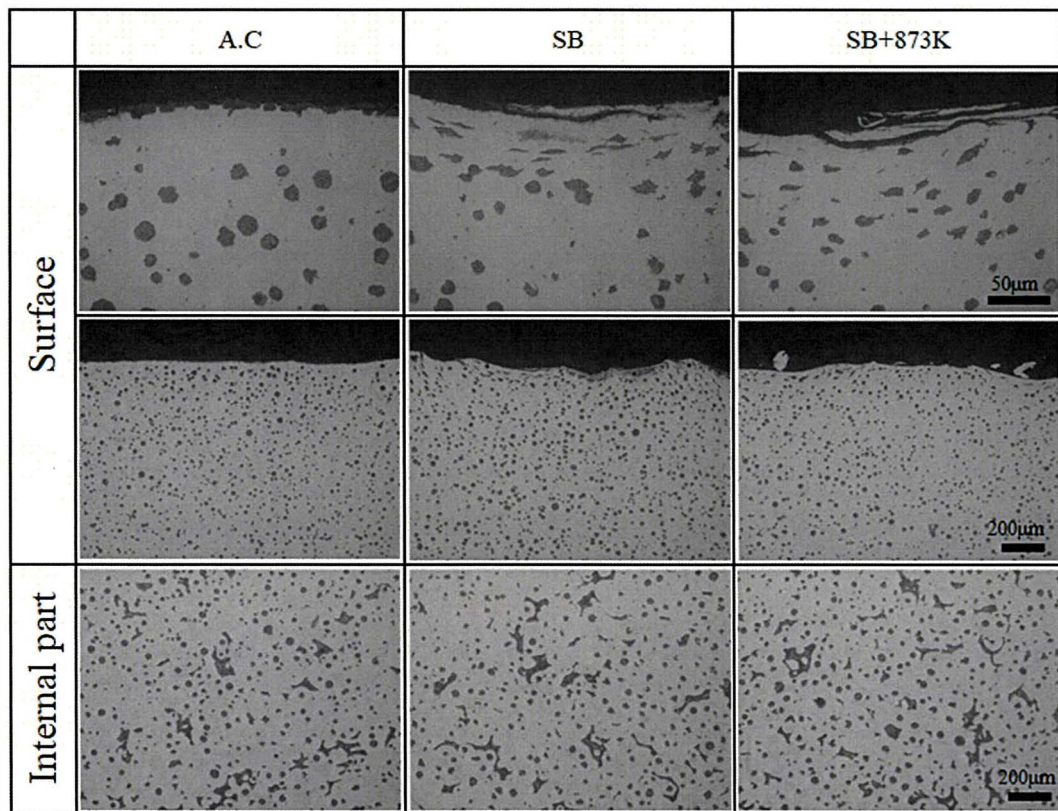


Fig.7-27 Photograph of microstructure with 5% Nital etch.

#### 7.3.4.3 引張強さ

Fig. 7-28 に引張試験結果を示す。試験の結果、A.C に比べ SB はやや高強度となり、SB+873K は低強度となった。

#### 7.3.4.4 表層の応力

各試料の表層及び内部の応力を Fig.7-29 に示す。A.C では表層付近に引張応力が発生しているが内部はほとんど応力が発生していない。表層は凝固が速いため、内部側に引っ張られる形でプラス側の応力が発生している可能性がある。SB では表層から内部まで圧縮応力が発生している。ショットブラスト投射により圧縮応力が付与されたと考えられる。また、SB+873K では応力がほぼ発生していない。ショットブラストによって発生した圧縮応力は熱処理によって除去されたと考えられ

る。873K はひずみ取り焼鈍に使われる温度帯であり、この温度より高い温度でも使用される排気系部品にはショットブラストの効果はなくなっていると考えられる。

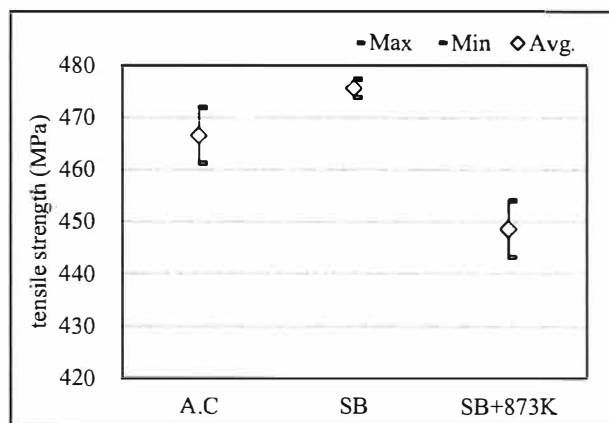
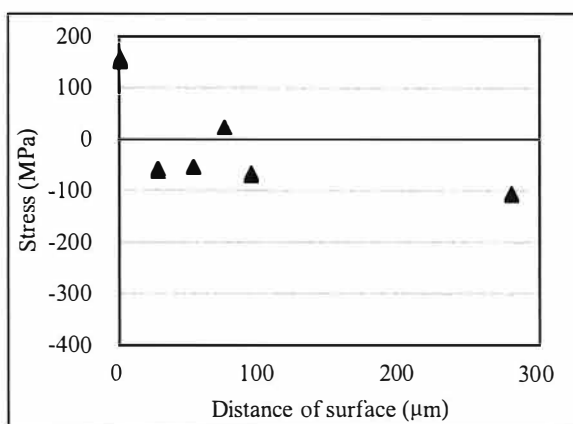
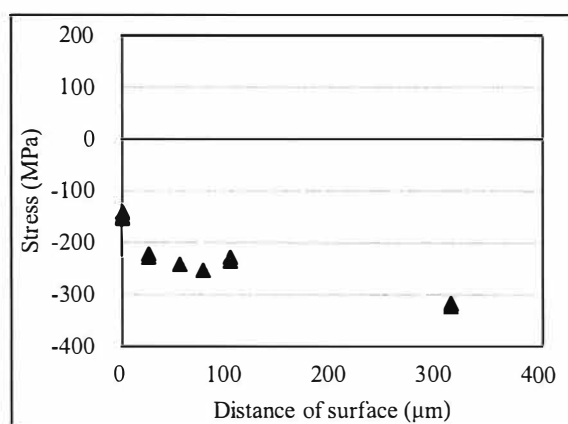


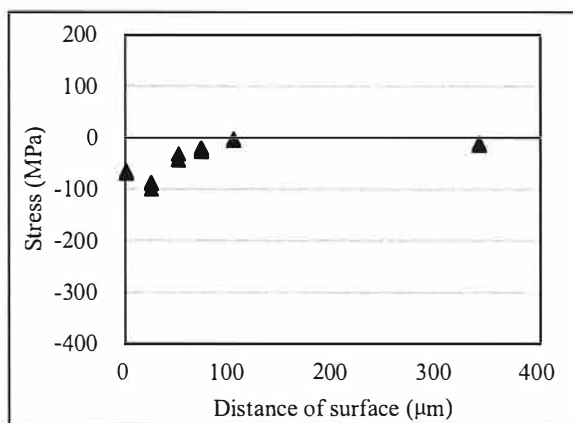
Fig.6-28 Result of tensile strength.



(a)A.C



(b)SB



(c)SB+873K

Fig.6-29 Result of stress measurement by XRD.

### 7.3.4.5 基地硬さ

Fig.7-30 に基地硬さの測定結果を示す。AC では表面から内部にかけてほぼ同等の硬さを示したのに対し、SB では表層で硬くなっている。SB+873K も表層の値がやや高い傾向であるが SB ほどではない。極表層の組織を見ると、SB 及び SB+873K ではショットブラスト処理による潰れた組織が見られる。この組織は塑性変形を起こしており、塑性硬化したものと考えられる。SB+873K で硬さが下がっているのは、熱によって塑性変形部の硬化が緩和されたのではないかと考えられる。

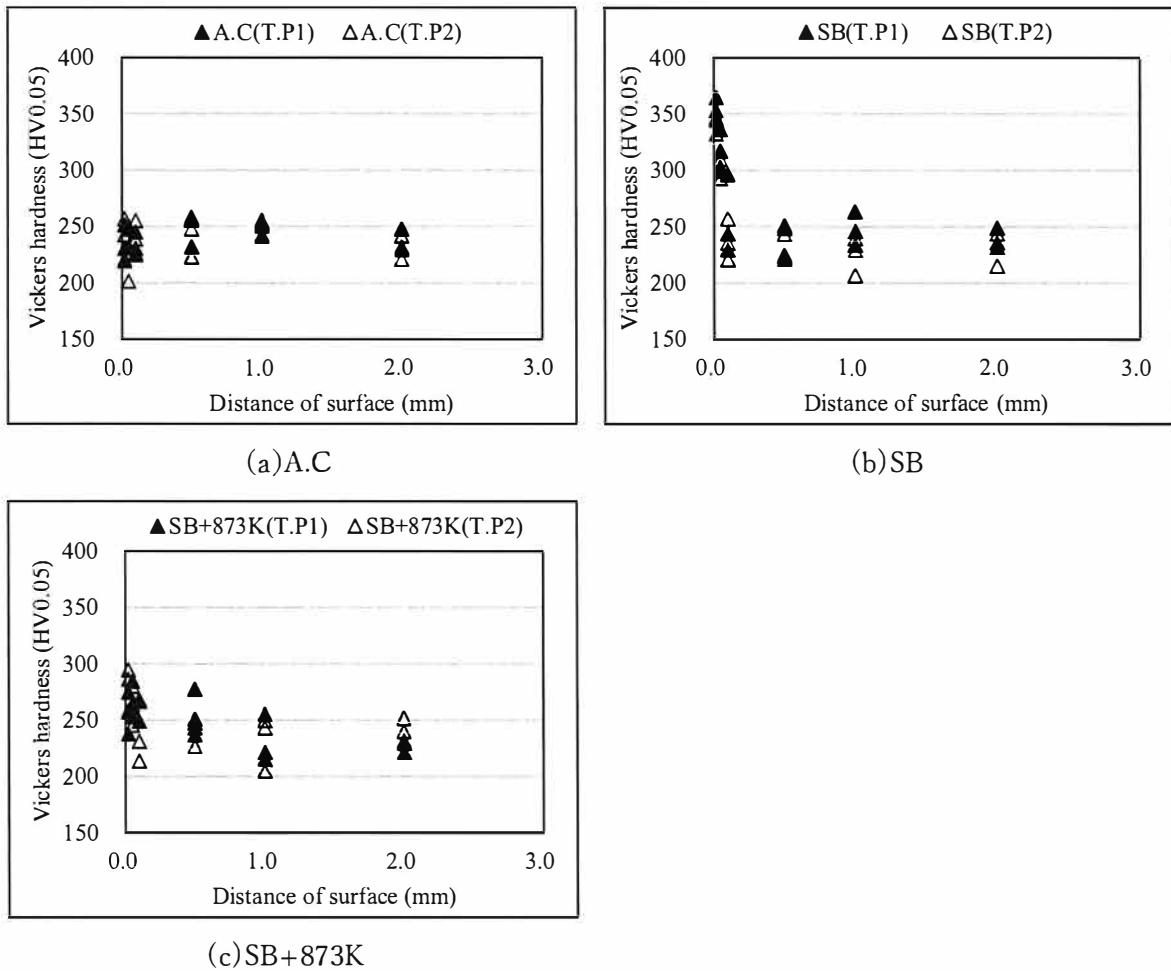


Fig.7-30 Vickers hardness.

#### 7.3.4.6 平面曲げ疲労強度

Fig. 631 に平面曲げ疲労試験結果の S-N 線図, Fig.6-32 に疲労限応力を示す. 平面曲げ疲労強度は SB>A.C>SB+873K の順となった.

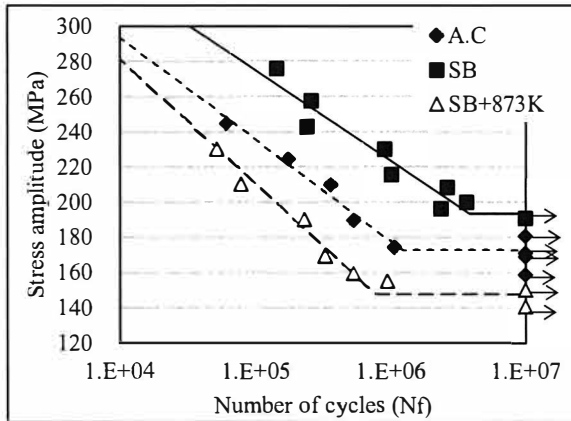


Fig.6-31 Result of plane bending fatigue test.

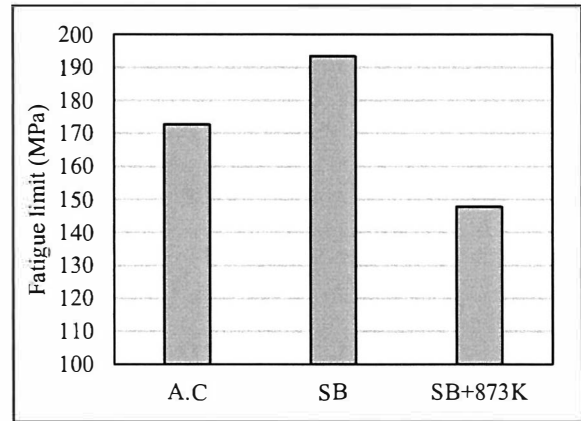


Fig.6-32 Fatigue limit.

#### 7.3.4.7 考察

SB が高強度となったのは, 表層の圧縮応力によるものと考えられ, 引張側に働く試験応力に対して有利になっていると考えられる. 一方, A.C, SB+873K では表層応力に顕著な差もないにもかかわらず疲労強度には差が出ている. これは引張試験でも同様の傾向である. この両者の違いを見ると, 表面粗さが異なっており, SB+873K ではショットブラスト処理によって粗さが大きくなっている. この事が疲労強度を低下させた要因ではないかと考えられる. 片状黒鉛鋳鉄の場合には疲労強度に対し表面粗さの影響はほとんどなかったが, 球状黒鉛鋳鉄の場合は 7.3.3 項と同様に黒鉛径が共晶セルに比較して小さいため, 粗さによって強度が左右される可能性があると考えられる.

#### 7.3.4.8 小括

- 1) 鋳放し状態とショットブラスト投射後では鋳放しの表面粗さが小さい.
- 2) ショットブラストを投射する事で圧縮応力が付与される. しかし, 873K の熱処理を行う事で応力が除去される. また, 表層付近は金属組織が潰れた状態の塑性流動組織となり, 基地硬さが増加する.
- 3) 引張強さはショットブラスト有無で顕著な差は見られていないが, 鋳放し状態の試料のばらつきが大きい.
- 4) 平面曲げ疲労強度は鋳放しに比べショットブラスト投射は高くなる. しかし, その後 873K で熱処理をした場合には鋳放しよりも疲労強度が低下する. 表層に圧縮応力が存在する場合, 平面曲げ疲労試験の引張応力に対し有利に働いたと考えられる.

- 5) 熱処理品が鋳放しより強度が低いのは表面粗さの影響であると考えられる。応力状態が同じ場合、球状黒鉛鋳鉄では黒鉛径が表層の凹凸よりも小さいため、亀裂起点が表層の粗さ(凹凸状態)の影響を受けると考えられる。



## 7.4 結言

片状黒鉛鑄鉄及び球状黒鉛鑄鉄を用い、鑄肌有無の影響、試料採取位置及び各種表面状態について平面曲げ疲労強度を調査した結果、下記知見が得られた。

- 1) 全面機械加工する事で鑄肌付きよりは表面粗さは小さくなる。片状黒鉛鑄鉄では黒鉛が三次元的に大きく成長するため表面の粗さの影響は小さいが、黒鉛が小さい球状黒鉛鑄鉄では粗さが大きいと疲労強度は低下する。
- 2) 試料採取位置については、片状黒鉛鑄鉄では試料内部になると冷却速度が遅く、共晶セルも粗大になる。その結果、疲労強度は低下する。一方、球状黒鉛鑄鉄では、冷却速度が速い試料表層ほど黒鉛が微細になりフェライトが析出しやすくなる。その結果、疲労強度は低下する。
- 3) ショットブラスト処理を行うと疲労強度は高くなる。これは表層に圧縮応力が負荷される為であり、引張荷重がかかる本試験条件では有利に働いたものと考えられる。
- 4) ショットブラスト処理後に熱が加わる場合、573K ではショットブラストの効果を維持するが、873K では応力が除去される。

## 参考文献

- 1) 塩田俊雄, 旗手稔, 竹本勝昭 : 鑄造工学 69 (1997) 904-910
- 2) 野口徹 : 鑄造工学 77 (2005) 794-800
- 3) 水野兼雄, 福迫達一 : 材料 31 (198) 84-89
- 4) 上岡伸匡, 宮脇成志, 星山康洋, 三宅秀和 : 公益社団法人日本鑄造工学会第 159 回全国講演大会概要集 (2011)16
- 5) 藤原宏行, 三宅誠, 三宅秀和, 岡田明 : 公益社団法人日本鑄造工学会第 141 回全国講演大会概要集 (2002)45

## 第 8 章 総括

本論文ではエンジン用排気系部品を想定し、フェライト系鋳鉄材料の高温特性向上を目標とした。排気系部品は高温、酸化、拘束環境にあるため、耐酸化性、耐熱変形性、耐熱疲労性等が複合的に必要とされる。鋳鉄において黒鉛形態や含有する元素によってどのように影響するのかを検討した。

以下に各章の総括を示す。

第 1 章「序論」では、本研究の社会的背景として、地球規模の環境問題を解決するにあたって実施されている排出ガス規制及び自動車メーカーの取り組み状況や課題を述べた。課題解決の方策のひとつにエンジンの高効率、高出力化が挙げられ、そのような状況になると排気系部品はより高温に晒されることになる。排気系部品材料の高温特性向上のニーズに対して、本研究の目的と意義を記述し、また、本研究の構成と方針について述べた。

第 2 章「従来の研究」では、本研究に関わる従来の研究について、鋳鉄材料の特徴及び基本的な特性を理解するために、鋳鉄全般について記述した。すなわち、片状黒鉛鋳鉄、球状黒鉛鋳鉄などの開発の歴史や定義及び分類、特性、用途など鋳鉄全般について触れた。次に、排気系部品が使用される環境から、材料として求められる特性を整理し、過去に報告されている研究事例について調査結果を記述した。これらの検討と従来の研究報告を系統的に調査し、本研究の課題を解決するアプローチ方法を明示した。

第 3 章「鋳鉄の高温特性に及ぼす黒鉛形態の影響」では、フェライト基地の片状黒鉛鋳鉄(FC)、芋虫状黒鉛鋳鉄(FCV)、球状黒鉛鋳鉄(FCD)を溶製し、黒鉛球状化率の異なる鋳鉄の高温特性を評価した。また、肉厚感受性も評価するため、冷却速度の異なる 3 種の鋳型に注湯した。具体的には  $\phi$  20mm×L260mm の丸棒と、JIS G5502 準拠の Y 形供試材 B 号、C 号である。

室温の機械的性質に関しては  $FC < FCV < FCD$  の順に高強度、高延性になる事は既知である。この傾向は 673K の引張試験においても同様であったが、1073K の強度については、FC が最も低強度であるが、FCV、FCD には顕著な差は見られなかった。耐酸化性については黒鉛が三次元的には連続的に繋がっている FC 及び FCV は黒鉛が存在していた個所を伝って内部まで酸化が進行していた。黒鉛一つ一つに連続性のない FCD は表層部のみの酸化であり、内部までの進行は認められない。耐酸化性に関しては FCD が最も優れる結果であり、耐熱疲労性に関しては、FCD が最も長寿命な傾向であった。以上の事から、高温特性に優れる黒鉛形態は球状黒鉛である事が明らかとなった。

第 4 章「球状黒鉛鋳鉄の高温特性に及ぼす含有元素の影響」では、Si、Cr、Mo、V、P 量を変化させた球状黒鉛鋳鉄を溶製し、各種元素量が高温特性に及ぼす影響について評価した。

Si は Fe への固溶強化作用により含有量増加で引張強さや硬さを上昇させ、伸びを低下させる。しかし、高温(特に 973~1073K)では Si 量増加で強度が低下する。Si は含有量増加で耐酸化性を向上させる効果があり、この機構は酸化層に  $Fe_2SiO_4$ (ファイアライト)を形成することで、酸素を侵入し

にくくさせ、酸化進行を抑制するものと考えられる。また、熱疲労寿命に対しても Si は有効であることが判明している。Cr は Fe への固溶強化作用は小さいものの、耐酸化性を向上させる元素であり、熱疲労寿命も向上させている。Mo は状態図上では Fe への固溶があると想定されるが、実際には炭化物を形成し、析出強化の面で作用していると考えられる。含有量増加で強度、硬さは上昇し、伸びは低下する傾向を示す。耐酸化性を悪化させる元素であり、熱疲労寿命も短寿命化させた。V も Mo 同様に強度を向上させる元素である。鉄基地中に微細な VC を形成する事で析出強化が働いている。しかし、耐酸化性を悪化させる元素であり、熱疲労寿命向上効果も見られなかった。P は 673K の伸び向上に寄与する。その他の特性を大きく変化させることはないが、中間温度域の伸びの確保によって、特にひずみが高い場合の耐熱疲労性を改善する事が示された。元素個別の効果が明らかとなり、P 量の最適化を行った上で高温強度を向上させる元素(Mo, V)と、耐酸化性及び耐熱疲労性を向上させる元素(Si, Cr)に分類されることが分かった。

第 5 章「球状黒鉛鑄鉄の高温特性に及ぼす含有元素複合の影響」では、高 Si 組成をベースに Cr, Mo, V 含有量を複合的に変化させた材料の特性を調査した。元素個別の効果は併用添加しても損なわれることは無いようである。特に耐熱疲労性を向上させるには Si, Cr の併用が有効であることが明らかとなった。また、高 Si に設定する事で Mo, V の高温強度向上効果を持ちつつ、耐酸化性、耐熱疲労性もある程度良好となる。

また、製品形状での耐久性評価では、高温特性向上材の高 Si, Cr 組成にてエキゾーストマニホールドを溶製し、耐久試験を実施した。その結果、製品形状においても亀裂発生までの寿命が向上する事が示され、試験片での検証の妥当性が示された。

第 6 章「高温特性改善材の鑄造性、被削性」では、鑄鉄製品を量産する上で重要な鑄造性(引け性)及び被削性を評価した。高温特性が向上した材料は、強化型の元素が多く含有するため生産性は悪化する事を明らかにした。引け性に関しては鑄造方案や接種の最適化、被削性に関しては加工条件の見直しで改善される可能性が残されていて、今後の研究の課題である。

第 7 章「鑄鉄の疲労強度に及ぼす表面状態の影響」では、片状黒鉛鑄鉄及び球状黒鉛鑄鉄を溶製し、各種表面状態及び金属組織にて疲労強度を評価した。鑄鉄製品は鑄肌付きで使用される場合が多いのだが、片状黒鉛鑄鉄では黒鉛径(共晶セルサイズ)が鑄肌の粗さ、凹凸よりも大きいため影響がない事が明らかとなった。一方、球状黒鉛鑄鉄では、黒鉛粒径が小さいため、表面粗さの影響が顕著に現れる。更に、表面をショットブラスト処理すると表層に発生した圧縮応力によって疲労強度は向上する。しかし、そのひずみが除去される温度域に加熱されると強度低下を起こすことが明らかとなった。

また、同一素材から試験片採取位置を変化させた試験では、片状黒鉛鑄鉄では、表層の冷却相度が速いほど共晶セルが微細になり、疲労強度が高くなる事を明らかにした。球状黒鉛鑄鉄についても冷却速度の影響が現れるが、速度によって黒鉛の粒数、粒径に変化が現れる。その結果、基地組

織のフェライト/パーライト量が変化する事で強度が変化する。片状黒鉛鑄鉄と球状黒鉛鑄鉄では、疲労強度に対する影響が黒鉛及び基地の状態で変化し、傾向は異なる事が明らかとなった。

## 謝辞

本研究は、岩手大学大学院工学研究科フロンティア物質機能専攻マテリアル創成系 平塚貞人教授の長年にわたり懇切な御教示のもとに行われたものである。本論文の取り纏めに当たり、終始変わらぬ適切なお指導、ご鞭撻を賜りました。ここに謹んで深甚なる感謝の意を表します。

社会人学生として博士後期課程に入学する機会を整えて下さった株式会社アイメタルテクノロジー 当時開発部門統括 山田聡様、研究開発部長 古里憲明様、研究開発部研究第1グループリーダー 藤田敏様には深謝の意を表します。

また、入学してから論文を取り纏めるまでの約2年半もの間、研究活動と社内業務の両立において常に適切なマネジメント及び協力を頂きました現研究開発部長 趙柏榮様、研究開発部研究第1グループリーダー 昆野吉幸様をはじめ、研究第一グループの皆様には心から感謝いたします。

本研究で扱った鋳鉄を含めた鉄系材料の分野は、最近の研究例を見ても革新的な変化が起こりにくい分野ではありますが、小さくとも基礎的研究のひとつひとつが技術開発の基になると感じます。博士課程で研究を行った事で、物事を考える論理的な思考や課題からゴールに向かうプロセスが学びました。この経験を活かし、今後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。社会人博士として本論文を取り纏める2年半は、生涯忘れることのできない貴重な経験であったと共に、本研究は皆様のご協力なくして成し得ないものであることをここに記します。

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、友人に深く感謝いたします。