

高周波誘導炉内の溶湯保持時間による
球状黒鉛鑄鉄の溶湯性状と材質に関する研究

2022 年 3 月

岩手大学大学院理工学研究科

自然・応用科学専攻

石川 洸

目次

第 1 章 序論	- 1 -
1.1 研究の背景	- 1 -
1.2 鋳鉄の概要	- 4 -
1.3 球状黒鉛鋳鉄の概要	- 6 -
1.4 長時間保持溶湯に関する従来の研究調査	- 8 -
1.5 現状の問題点と課題	- 10 -
1.6 研究の目的	- 11 -
1.7 本論文の構成	- 12 -
参考文献	- 13 -
第 2 章 焼結保持鋳鉄溶湯の溶湯性状と材質	- 14 -
2.1 緒言	- 14 -
2.2 実験方法	- 14 -
2.2.1 焼結溶解方法と溶湯処理条件	- 14 -
2.2.2 採取試料	- 16 -
2.3 実験結果	- 19 -
2.3.1 化学成分	- 19 -
2.3.2 チル深さ	- 20 -
2.3.3 冷却曲線及び CE カップにおける共晶セル数	- 22 -
2.3.3 全酸素量及び全窒素量	- 25 -
2.3.4 流動長	- 26 -
2.3.5 ひけ体積	- 27 -
2.3.6 機械的性質	- 29 -
2.4 結言	- 31 -
参考文献	- 31 -
第 3 章 鋳鉄溶湯の溶湯性状と材質に及ぼす溶湯保持時間の影響	- 32 -
3.1 緒言	- 32 -
3.2 実験方法	- 32 -
3.2.1 溶解保持条件	- 32 -
3.2.2 採取試料	- 33 -
3.3 実験結果及び考察	- 35 -

3.3.1 C 量, CE 値に及ぼす保持時間の影響	- 35 -
3.3.2 チル深さに及ぼす保持時間の影響	- 36 -
3.3.3 全酸素量及び全窒素量に及ぼす保持時間の影響	- 38 -
3.3.4 流動長に及ぼす保持時間の影響	- 40 -
3.3.5 ひけ体積に及ぼす保持時間の影響	- 42 -
3.3.6 引張強さ及び伸びに及ぼす保持時間の影響	- 44 -
3.4 結言	- 49 -
参考文献	- 49 -

第 4 章 Zr 接種剤を添加した球状黒鉛鑄鉄における引張強さ, 鑄造性, 組織に与える

長時間保持の影響	- 50 -
4.1 緒言	- 50 -
4.2 実験方法	- 50 -
4.2.1 溶解保持条件	- 50 -
4.2.2 採取試料	- 51 -
4.3 実験結果及び考察	- 54 -
4.3.1 C 量, CE 値に及ぼす保持時間の影響	- 54 -
4.3.2 チル深さに及ぼす保持時間の影響	- 56 -
4.3.3 全酸素量及び全窒素量に及ぼす保持時間の影響	- 58 -
4.3.4 流動長に及ぼす保持時間の影響	- 59 -
4.3.5 ひけ体積に及ぼす保持時間の影響	- 61 -
4.3.6 引張強さに及ぼす保持時間の影響	- 63 -
4.3.7 EPMA 観察による初晶オーステナイトデンドライトの確認	- 65 -
4.4 結言	- 67 -
参考文献	- 67 -

第 5 章 長時間保持溶湯を用いた球状黒鉛鑄鉄製品の量産ラインへの適用

5.1 緒言	- 68 -
5.2.1 実験方法	- 68 -
5.2.1 焼結溶解方法と溶解保持条件	- 68 -
5.2.2 採取試料	- 70 -
5.3 実験結果及び考察(試験片)	- 74 -
5.3.1 化学成分	- 74 -
5.3.2 チル深さ	- 74 -
5.3.3 冷却曲線及び黒鉛化度	- 75 -

5.3.3 全酸素量及び全窒素量	- 78 -
5.3.4 流動長	- 78 -
5.3.5 ひけ体積	- 79 -
5.3.6 機械的性質	- 80 -
5.3.7 小括	- 82 -
5.4 実験結果及び考察（製品評価）	- 83 -
5.4.1 カラーチェックによる内部欠陥	- 83 -
5.4.2 硬度測定	- 86 -
5.4.3 組織観察	- 86 -
5.4.4 小括	- 93 -
5.4 結言	- 94 -
参考文献	- 94 -
第 6 章 総括	- 95 -
謝辞	- 97 -

第1章 序論

1.1 研究の背景

鉄鋼の溶解には高炉によるものと電気炉によって行われるものに大別される。日本鉄鋼連盟によると、2020年の国内粗鋼生産量は8319万tonで、高炉が4分の3を占め、電気炉は4分の1に過ぎない¹⁾。鉄鉱石を原料とする高炉は、石炭から作られるコークスを還元剤や熱源として使うため、大量のCO₂を排出することが問題となっている。温室効果ガスであるCO₂の国内での排出は、年間約12億tonのうち最も多い約35%を産業部門が占めており、その産業部門の排出の約40%と最も多いのが鉄鋼業である(Fig.1-1)。これは国内全体の約14%にあたる年間約1.6億tonにもなるとされている²⁾。鉄鋼の生産量1tonあたりのCO₂排出量で比べると、電炉メーカーの製造時の排出量は高炉メーカーの約4分の1程度と言われている。

2020年10月以降、日本では脱炭素社会に向けた動きが急速に進み始めた。上述のように高炉はCO₂の排出量が多く、2050年までにカーボンニュートラル(CO₂排出量とCO₂吸収量のバランスがとれて中立な状態)を実現するという指針から、高炉メーカーは水素還元を利用したシステムの技術開発と、一部電気炉への転換が進み始めている。電気炉に切り替える企業が増加することでスチールスクラップの需要は非常に高まっており、スクラップの取り合いの様相を呈している。さらにアジア(主に中国)における旺盛な需要もあって、スチールスクラップの高騰及び価格の高止まりにつながっている。鑄造業においてもその影響は大きく、スチールスクラップのコスト増加及び確保が難しい状況から、製造現場においてはスチールスクラップとリターンスクラップの割合の見直し、排湯量(スターティングブロック化)の削減、方案歩留りの向上が求められている。また、電気炉を用いる鑄造業は電力多消費産業とも言われ、原材料であるスチールスクラップやリターンスクラップなどに高圧・大電流をかけて溶解している。近年、再生可能エネルギー発電促進賦課金制度として、電気使用者に対しての賦課金単価が上昇している。この単価の割引のために減免制度(資源エネルギー庁、固定価格買い取り制度)があるが、その制度を受けるためには、毎年電力原単位を低減させなければならず、電力削減の取り組みは急務となっている。さらに昨今の鑄造業における銑鉄鑄物製品別生産量は昨今の新型コロナウイルスの影響を受け、2018年の350万tonから2020年の276万tonと、20%の大幅な低下となり大きな逆風となっている。そのうちの自動車用は177万tonであり、65%が自動車向けとなっている³⁾。2011年では自動車向けの生産割合は58%であったことを見れば、自動車向けの銑鉄製品は割合としては増加傾向にあるものの、鑄造業を取り巻く環境は、依然厳しい状況にあると言える。

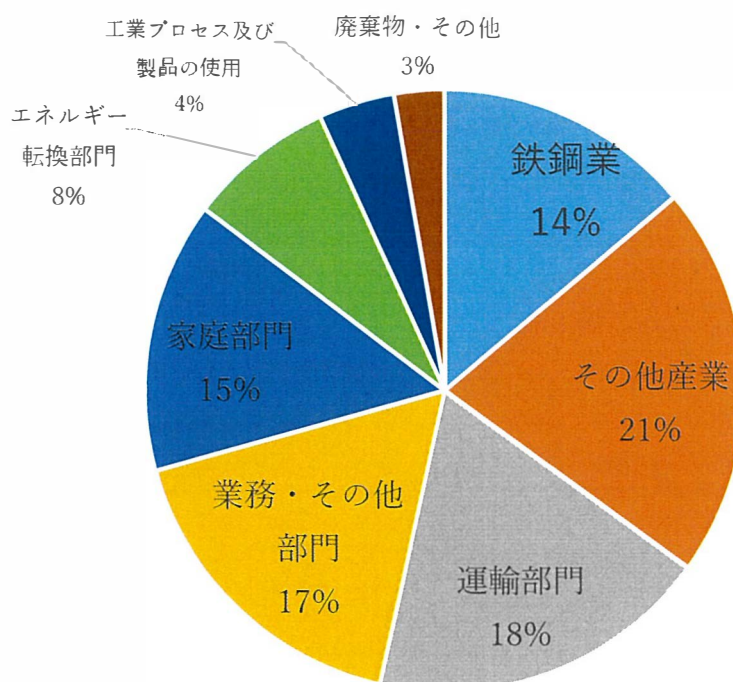


Fig.1-1 Share of CO₂ emissions²⁾

鑄鉄の溶解は、上述の鉄鋼の溶解とほぼ同様に、キューポラと電気炉溶解に大別されている。キューポラと電気炉では溶解時の精錬作用の強弱と、溶解能力に大きな違いがある。キューポラは炉内での精錬効果が大きく、脱鉛、脱亜鉛などが期待できるが、電気炉ではこれらの作用は極めて弱い⁴⁾。したがって電気炉は入れた材料によって出来上がる溶湯が異なるため、キューポラに対して性状が悪く、チルが深くなりやすいと言われているのは、このキューポラが持つ精錬効果によるものが大きい。電気炉溶解にもメリットは多くあり、塵埃を少なくできるという環境面としての利点、必要な量だけ材料を投入すれば、必要量だけ溶湯を得ることができること、溶湯の成分調整や温度調節が容易であるなどの作業性としての利点が挙げられる。

ここで誘導電気炉では、通過トン数を目安として定期的に炉修と呼ばれるメンテナンス作業を行う必要がある。炉修には耐火材と呼ばれる粉体を用いるが、この粉体を焼結（粉末成形体を加熱することで焼き固める現象）させることで、鑄鉄溶湯のような高温の液体を溶解、保持ができるようになる。この焼結作業は非常にゆっくりとした昇温で、通電開始から赤熱させるまで3時間と長時間にわたる。Fig.1-2に赤熱させる3時間の焼結サイクルのパターンを示す。STEP1～STEP7まで間欠運転となっており、例えばSTEP1の場合、600Vの電圧でパワーを15秒かけたら10秒停止、といったサイクルを60分間繰り返す。その後のSTEPに移る。このサイクルの細かい数値などは溶解炉メーカーや耐火材などによって異なるが、徐々に昇温させ、長時間ゆっくりと温度を上げていく工程は共通である。この

工程のあと、溶湯としたのちに 1873K の高温で 2 時間保持となるが、高温で長時間保持した溶湯は溶湯性状が悪く、欠陥が出やすい溶湯であると言われており⁵⁾、そのまま使用することはできないとされている。

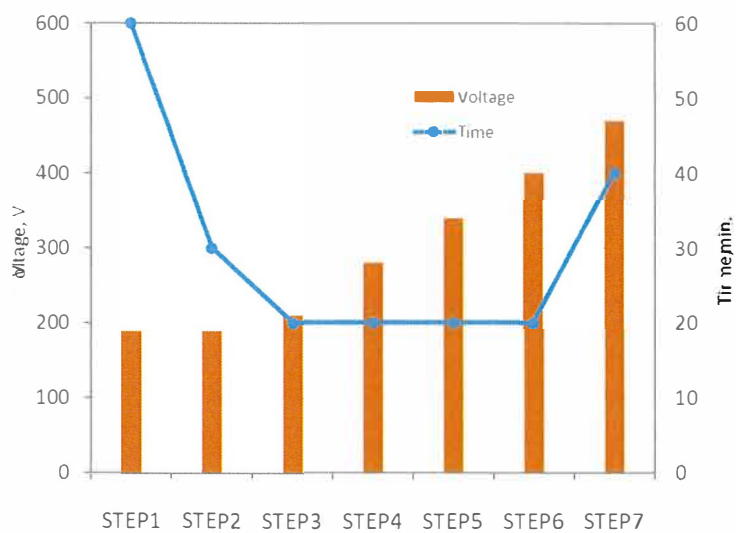


Fig.1-2 Heating cycle until return scrap red heat in sintering

1.2 鑄鉄の概要

鑄鉄は「炭素(C)を 2.0mass%以上含有する鉄(Fe)合金」と定義できる. Fig.1-3 に Fe-C 合金の複平衡状態図⁶⁾を示すが, 本図からわかるように, 定義の 2.0mass%とはオーステナイト(γ)中への C の溶解限度である. すなわち, 黒鉛が晶出しない白鑄鉄は例外であるが, 鑄鉄は鋼に黒鉛が分散している複合材料として考えることができる. Fig.1-4 に鑄鉄の模式的分類を示す⁷⁾.

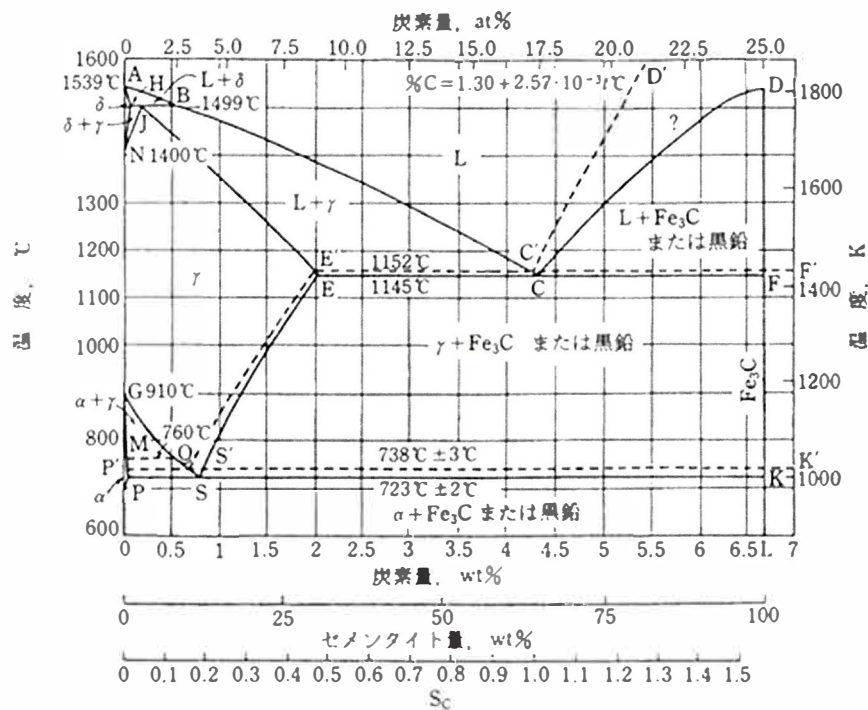


Fig.1-3 Fe-C phase diagram.

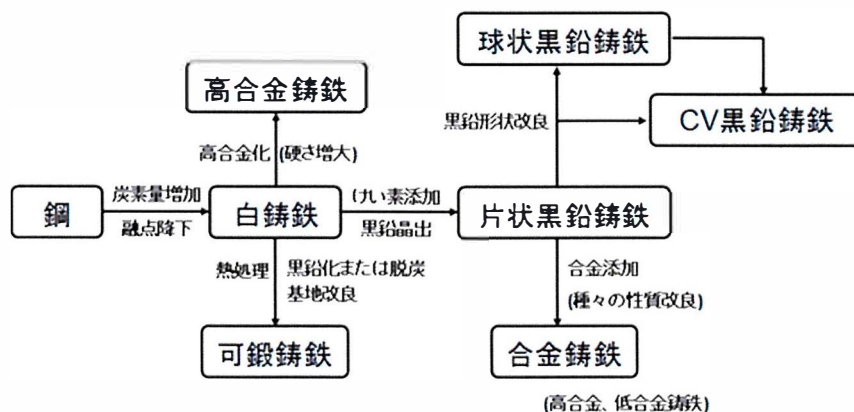


Fig.1-4 Classification of cast iron⁷⁾

鑄鉄は黒鉛の形状により、片状黒鉛鑄鉄(ねずみ鑄鉄)、球状黒鉛鑄鉄、CV 黒鉛鑄鉄の大きく3つに分類することができる。また、鋼の場合には通常、準安定系と呼ばれる Fe-Fe₃C(セメントナイト)系(Fig. 1-3 では実線)で状態図を読み、鑄鉄の場合には安定系と呼ばれる Fe-C系(Fig. 1-3 では破線)と準安定系を共存させて読むことが必要となる。特に安定系(黒鉛共晶)と準安定系(セメントナイト共晶)の共晶温度差は 7K と極めて小さく、鑄鉄製造上、非常に重要な問題である。鑄鉄の肉厚が小さい場合、すなわち冷却速度が大きい場合にはセメントナイト共晶が生じやすく、鑄鉄中にセメントナイトが生じることをチル化と呼ぶ。チル化した鑄鉄は極めて脆く、機械的性質や機械加工性を著しく害するので最も注意しなければならない点である。

鑄鉄は自動車材料をはじめ、機械材料などに多方面で使用されている構造材料である。その理由としては、他の製造プロセスと比較して低コストで製造可能であることは周知の事実であるが、その他にも次のような性質を有しているためと考えられる。

1. 鑄造性が良好である。
2. 切削性に優れ、機械加工が容易である。
3. 耐摩耗性、摺動特性に優れている。
4. 適当な強さと延性の組み合わせが可能である。
5. 耐食性に優れている。
6. 振動減衰能が大きい。
7. 熱伝導性が大きい。

鑄鉄は前述の通り、鋼に黒鉛が分散している複合材料であるため、機械的性質は黒鉛の量、形態及び基地組織に大きく依存する。Table1-1 に鑄鉄に現れる各相とその特性値を示す⁸⁾。

Table1-1 から明らかなように、黒鉛についてはその引張強さが 2kgf/mm²(20MPa)と基地組織と比較し極端に低く、内部切り欠きと見なされている。そのため、黒鉛の量、形態を制御する高度な技術が必要となる。

Table 1-1 Each phase and property value which appear to cast iron ⁸⁾

相名	比重	ブリネル硬さ HB	引張強さ kgf/mm ²	伸び %
黒鉛	2.3	極軟	2	微小
フェライト	7.9	90~150	20~40	40
セメントナイト	7.7	550	36	0
パーライト	7.8	200~240	80~90	15
オーステナイト	7.8	110~250	50~80	11
ベイナイト	-	240~280	100~150	10~40
マルテンサイト	7.6	280~420	100~200	—
ステダイト	7.3	極硬	—	脆

1.3 球状黒鉛鑄鉄の概要

球状黒鉛鑄鉄^{9,10)}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、ノジュラー鑄鉄(Nodular cast iron)と呼ばれることもある。

鑄鉄は脆い材料であると認識されていたが、1948 年頃に H. Morrogh がセリウムミッシュメタルによって鑄放しで球状黒鉛鑄鉄を得る方法を発表、同年、A.P. Gagnebin, K. D. Misra が Mg または Mg 合金を添加して、Mg を 0.04% 以上歩留らせることで球状黒鉛鑄鉄を得ることができると発表したことで広まった¹¹⁾。

球状黒鉛鑄鉄¹²⁾は、なぜ黒鉛が球になるかは未だに解明されていないのが現状であり、球状黒鉛生成機構として諸説挙げられている。その中には界面エネルギー説、転位説、気泡説、核説などが検討されてきた。しかしどの説にも推論の域を出ない部分が出てきており、現在も検討がなされているが、実用化が進み生産量が上昇しても、黒鉛球状化機構そのものの解明はできていないのが現状である。

機構については解明できていないものの、安定的な黒鉛球状化については様々な手法が確立されており、一般的には黒鉛の球状化はマグネシウム(Mg)の添加によって行われている。Fig.1-5 に JIS 規格で定められている黒鉛形態の分類を示す¹³⁾。また、Table1-2 に球状黒鉛鑄鉄品の JIS 規格を示す¹⁴⁾。JIS 規格では、Fig.1-5 の形状 V と形状 VI の黒鉛粒数の和と全黒鉛粒数を測定し、形状 V 及び VI の黒鉛粒数の全黒鉛粒数に対する割合(これを黒鉛球状化率と呼ぶ)が 80% 以上有するものを球状黒鉛鑄鉄としている。黒鉛球状化率が大きいほど、黒鉛形状による応力集中が小さく、機械的性質が良好となる。Fig.1-6 に球状黒鉛鑄鉄の機械的性質に及ぼす黒鉛球状化率の影響を示す¹⁵⁾。

引張強さは黒鉛球状化率に比例するが、伸びは黒鉛球状化率が 80% を超える付近から急増することがわかる。黒鉛球状化率は鑄鉄中の黒鉛が微細になればなるほど良好になり、また、黒鉛が微細になっていくにつれてチルが発生しにくくなる。

片状黒鉛鑄鉄の場合、その強度は切欠きとして作用する黒鉛量に支配されるので、C と Si 含有量によって材質を調整できる。しかし球状黒鉛鑄鉄では黒鉛が球状であるため、Fig.1-7 に示すように応力集中係数が一定であり、C と Si の含有量によって材質を調整することはできない¹⁶⁾。したがって球状黒鉛鑄鉄の材質の調整は基地組織の変化、すなわち基地のフェライト、パーライト量比によって行われる。Table1-2 に示した JIS 規格の中で、高強度のものほどパーライト組織となり、引張強度 800N/mm² を超えるものでは焼戻しマルテンサイト組織も許されている。

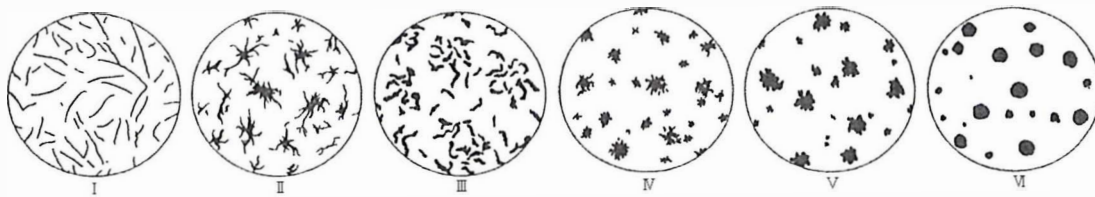


Fig.1-5 Classification diagram of graphite grain.

Table 1-2 Japanese Industrial Standards of spheroidal graphite iron ¹⁴⁾

種類の記号	引張強さ N/mm ²	0.2%耐力 N/mm ²	伸び %	シャルピー吸収エネルギー			参考	
				試験温度 ℃	3個の平均 J	個々の値 J	硬さ HB	主要基体組織
FCD350-22	350以上	220以上	22以上	23±5	17以上	14以上	150以下	フェライト
FCD350-22L	350以上	220以上	22以上	-40±2	12以上	9以上	150以下	フェライト
FCD400-18	400以上	250以上	18以上	23±5	14以上	11以上	130～180	フェライト
FCD400-18L	400以上	250以上	18以上	-20±2	12以上	9以上	130～180	フェライト
FCD400-15	400以上	250以上	15以上				130～180	フェライト
FCD450-10	450以上	280以上	10以上				140～210	フェライト
FCD500-7	500以上	320以上	7以上				150～230	フェライト+ パーライト
FCD600-3	600以上	370以上	3以上				170～270	パーライト+ フェライト
FCD700-2	700以上	420以上	2以上				180～300	パーライト
FCD800-2	800以上	480以上	2以上				200～330	または 焼戻し マルテンサイト

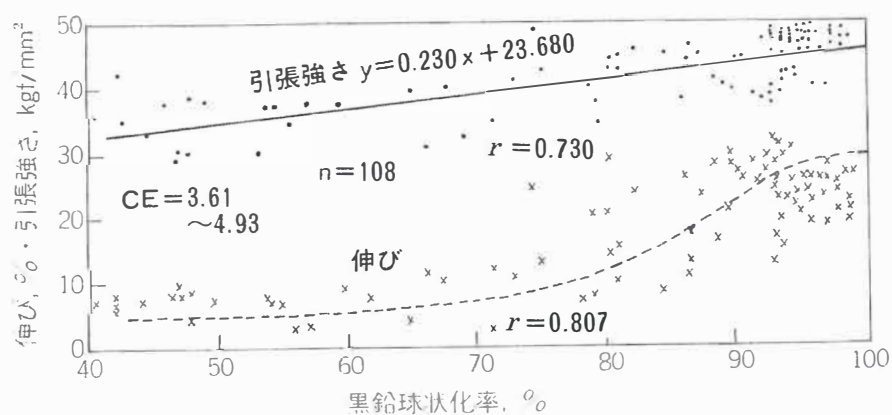


Fig. 1-6 Effect of nodularity to mechanical properties of spheroidal graphite iron ¹⁵⁾

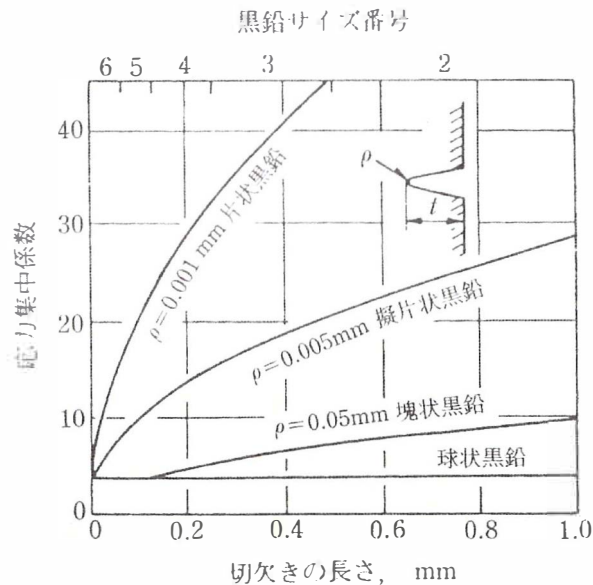


Fig. 1-7 Effect of the stress concentration ratio by graphite shape ¹⁶⁾

1.4 長時間保持溶湯に関する従来の研究調査

長時間保持溶湯の研究は、低周波電気炉の使用が増加し始めたころに多くの調査が行われている。それまでのキューポラ溶解から低周波電気炉に切り替わり、まずは電気炉を使用したことでどのような影響があるのかが報告されている。岡田ら ¹⁷⁾は、キューポラと低周波電気炉を対比させ、同一の Sc でチル化傾向、ひけが大きく、引張強さも高くなると報告しており、これらは過冷温度が低下することと、窒素量が高いことを要因としている。

長時間保持の研究では、昔から高温で溶解保持すると黒鉛が微細化し、さらには白鉄化しやすくなると言われている。球状黒鉛鑄鉄における研究を行ったものは非常に少なく、倉井ら ⁵⁾の報告以外は片状黒鉛鑄鉄における報告である。倉井らの報告によれば、低周波電気炉において 1500°C で溶湯保持した結果、13 分～60 分の溶湯保持によって球状化処理後の逆チルを防止し、黒鉛の球状化を良くするとしている。また、75 分～83 分試料保持した試料は 3 試料のみの評価と少ないが、再び逆チルを生じ、球状化率を悪化させ、溶湯を保持しなかった場合と同様となった。

岡田ら ¹⁸⁾はライニングの種類、溶湯の過熱温度、保持時間、接種の有無が溶湯の諸特性に及ぼす影響について研究し、1500°C の保持温度に着目してみると、酸性ライニングでは保持時間とともに Si 量は増加し、中性ライニングでは Si 量は減少した。ガス分析結果では、窒素において一度減少後、その後増加傾向が見られ、酸素量はほぼ一定であった。チル深さはほとんど一定であるが、C% が減少しないように都度加炭材を添加していることから、加炭材の接種効果 ¹⁹⁾ による影響が出ている可能性がある。

加山ら²⁰⁾は低周波電気炉における溶湯保持と、地金補給による機械的性質と欠陥に対する影響を調査している。長時間溶湯保持することでひけ欠陥を誘発し、機械的性質を劣化させるが、出湯後に地金を補給することで欠陥は減少するとしている。

坂野ら²¹⁾は低周波電気炉におけるチル化傾向に及ぼす保持の影響について研究し、保持時間が長くなるにつれてチル深さは増加し、やがて飽和状態に到達する。これは C 量と Si 量によって変化する。また保持温度との関係を見れば、 $\text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{Si} + 2\text{CO}$ の平衡温度以下に下げると、チル深さは減少し、再び平衡温度以上に昇温するとチル深さは元の飽和レベルに戻る。そして、そのチル深さは、共晶セル数と関係があることも示された。この報告の緒言で、「鑄鉄を黒鉛球状化処理する場合や、接種効果を十分効かせる場合には、接種前の溶湯の性状は、鑄物の材質に比較的影響を及ぼさない。」としているが、上述の当社での経験則から大きく影響することがわかっており、他社の焼結溶湯における対応を見ても、溶湯を薄める作業を行ったり、一度スターティングブロックに湯を捨てたりしていることから、影響が出ることは明らかである。

石井ら²²⁾は、高周波電気炉を用いて、保持中に成分調整を行わずに調査した結果、C 量は時間とともに減少し、N 量は増加した。これにともない、引張強さは増加した。また減少した C 量を調整することでチル深さは減少したとしている。

以上の調査結果を踏まえ、長時間保持によってどのような影響を及ぼすのかを整理すると、

- ①球状黒鉛鑄鉄における調査は非常に少なく、逆チルに与える影響を調査したものしかないが、保持しなかった溶湯及び 1 時間を超えて保持した溶湯を球状化処理した試料では逆チルが発生し、10 分～60 分保持した溶湯では逆チルが出にくい。また球状化率にも影響を与える。
- ②保持中におけるチル深さとの関係は CE 値に強く影響を受けるが、長時間保持によって CE 値が同等でもチル深さは増加する。しかし、加炭などによる接種効果や、平衡温度以下にすることでチル深さは減少する。
- ③チルに与える影響については多くの研究があるものの、そのほかの、特に現場的にはひけ性や流動性、機械的性質に与える影響について調査された内容はほとんどない。

以上のことから、製品に注湯する場合、特に薄肉部品を製造する当社においては、③のような現場的に必要な知識が十分でない。

1.5 現状の問題点と課題

重要保安部品であり、薄肉・小物でもあるブレーキ部品を製造する上で、溶湯に求められることとして、

- ①球状化率が80%以上を有していること
- ②チルが出にくいこと
- ③湯境、湯廻り不良が出にくいこと（流動性が良いこと）
- ④ひけが出にくいこと
- ⑤機械的性質を満足すること

などが挙げられる。特に②チルや③湯境、湯廻り不良のような欠陥は、部品として車体にとりつけると破損につながる重大欠陥である。また③のようなひけについては、球状黒鉛鑄鉄は片状黒鉛鑄鉄と比較してひけが発生しやすく、溶湯性状によって影響を受けやすい。

電気炉操業においては焼結溶湯や、ライントラブルなどによって発生する長時間保持の溶湯は、ひけやチル、球状化不良が発生しやすいと言われている⁵⁾。当社における過去の長時間保持溶湯が原因とされる欠陥の発生においても、外びけ（面びけ）による外観不良、内びけによる空洞巣などが確認されているが、チルや球状化不良については確認されておらず、球状黒鉛鑄鉄における長時間保持溶湯の具体的な悪影響については、伝聞によるものが多くあまりわかっていないのが実状である。したがって現状では長時間保持溶湯の処理は他の溶湯と薄めて使用したり、スターティングブロックに流し込んで再度溶解し直したり、という対応がとられている。焼結溶湯を薄める工程は、一度取鍋に溶湯を出湯後、吊り上げてそれを別の炉へ移動させて空け替えるという作業となることから、吊り上げなどのリスク、溶湯をこぼすなど安全性の問題があることと、ラインを一時停止させる必要があるため、ライン稼働率の低下に影響を及ぼす。スターティングブロック化する場合は、一度溶湯にしたものを固めて、再度電力をかけて溶解し直す必要があることから、電力消費の観点から操業に与える損失は大きいため、工程の省略ができれば工数低減、原価低減に寄与することができる。

1.6 研究の目的

本研究における目的は、

- ①3ton 炉における焼結溶湯（高温，長時間保持溶湯）を球状化处理し，チル深さ，組織，機械的性質，铸造性を明らかにすること。
 - ②実験炉において，成分値及び铸込み温度を一定にした条件で，高温で長時間保持した元湯溶湯が与える影響を，球状化处理した溶湯においてチル深さ，組織，機械的性質，铸造性を明らかにすること。
 - ③悪影響の出た溶湯に対して，保持環境の変化や溶湯処理を行い，溶湯性状の改善手法を見つけ出すこと。
 - ④溶湯性状の改善方法を量産製品に適用し，安定した品質を有する製品を製造すること。
- である。

1.7 本論文の構成

第 1 章の序論では、研究の背景として、環境規制の影響から電気炉における現状の問題点と課題を示す。また、球状黒鉛鑄鉄の概要と長時間保持溶湯に関する過去の研究内容について述べ、本研究で必要とされる知見が何であるかを整理し、実験の目的を示す。

第 2 章では片状黒鉛鑄鉄における長時間保持溶湯の影響は多く調査されているものの、球状黒鉛鑄鉄に及ぼす影響についての報告はほとんどなく、あまり知られていないことから、長時間保持溶湯した焼結溶湯を用いて、溶湯性状及び機械的性質に与える影響について調べた。

第 3 章では実験炉において、溶湯保持中の雰囲気を変化させるため、スピネルるつぼ及びアルミナるつぼを用いて長時間高温で保持をする。その溶湯を球状化处理し、チル深さ、鑄造性、機械的性質に与える影響について調べた。

第 4 章では第 3 章で得られた結果を基に、初晶オーステナイトデンドライトの微細化を目的として Zr 接種剤を添加して、チル深さ、鑄造性、機械的性質に与える影響について調べた。

第 5 章では長時間保持溶湯に Zr 接種剤の効果が有効であると判断し、当社で製造しているキャリパーボディ及びマウントに対して、Zr 接種剤を添加した長時間保持溶湯を鑄込み、チル深さ、鑄造性、機械的性質、製品の内部欠陥及び組織に与える影響について調べた。

第 6 章では本研究の総括として、各章で明らかとなった結果をまとめて示し、その成果について述べる。

参考文献

- 1) 一般社団法人 日本鉄鋼連盟 鉄鋼生産速報
Web site: <https://www.jisf.or.jp/data/seisan/index.html>
- 2) 国立環境研究所 温室効果ガスインベントリオフィス データ
Web site: <https://www.nies.go.jp/gio/index.html>
- 3) JFS 日本鑄造協会 統計 Web site: <https://foundry.jp/statistics/>
- 4) 中江秀雄：鑄造工学(産業図書)(1995) 64
- 5) K.Kurai, Y.Kawano, N.Inoyama, S.Kanbara, M.Yamada, E.Kondo: IMONO43 (1971) 869
- 6) 中江秀雄：鑄造工学(産業図書)(1995) 17
- 7) 素形材センター編：素形材の組織(日刊工業新聞社)(1988) 4
- 8) 素形材センター編：素形材の組織(日刊工業新聞社)(1988) 15
- 9) 球状黒鉛鑄鉄の研究：飯田一郎監修，日刊工業新聞社(1952)
- 10) 球状黒鉛の理論と実際：山本美喜雄編，丸善(1966)
- 11) 井川克也，喜多新夫，草川隆次，新山英輔，松本弘：球状黒鉛鑄鉄の基礎と応用(丸善株式会社)(1992) 3
- 12) 堀江皓：鑄造工学 (2018) 560
- 13) 素形材センター編：鑄鉄の生産技術(1993) 48
- 14) 素形材センター編：鑄鉄の生産技術(1993) 52
- 15) 日本規格協会編：JIS ハンドブック 1 鉄鋼 (1991)
- 16) 井川克也，新山英輔，田中雄一，堀江皓，桃野正：材料プロセス工学(朝倉書店)(1993) 76
- 17) S.Okada, R.Maebashi, S.Kawamata, Y.Ishida IMONO 41(1969) 985
- 18) S.Okada, H.Nakae, M.Sofue, K.Yokoi: IMONO45 (1973) 592
- 19) R.Ozaki, A.Okada, H.Miyake, K.Y.Ra IMONO47 (1975) 415
- 20) N.Kayama, E.Kato, K.S.Lee, G.Tajima: IMONO46 (1974) 1048
- 21) T.Sakano, M.Kurosawa, K.Mizuno, Y.Yamauchi, T.Sekiguchi, H.Tanimura: IMONO 51(1979)223
- 22) Y.Ishii, K.Okada, B.Zhao, K.Sato, S.Yamada: Report of the 158th JFS Meeting 158 (2011) 93

第2章 焼結保持鑄鉄溶湯の溶湯性状と材質

2.1 緒言

高周波誘導炉の補修後の焼結溶湯は、長時間保持してそのまま生産用溶湯とする場合や他の焼結していない炉で溶製した溶湯と合わせて薄めることで通常の溶湯と同様の取り扱いとして製品に注湯している場合がある。

第一章で述べたように、片状黒鉛鑄鉄において長時間保持した溶湯が、ひけやチルに悪影響を及ぼすと言われているものの^{1)~5)}、球状黒鉛鑄鉄に及ぼす影響についての報告はほとんどなく、あまり知られていない。

当社でも過去に長時間保持した焼結溶湯を用いて球状黒鉛鑄鉄を溶製した場合、外びけ（面びけ）の発生、内びけの発生による客先でのリーク（油漏れ）不良などがあったが、この不良発生に対する長時間保持した焼結溶湯の関連性についても明らかになっていない。

本章では焼結した溶湯を薄めずに球状化处理した場合と、通常の溶湯と合わせて薄めて球状化处理した場合、及び薄めて接種剤を投入後に球状化处理した場合（当社の通常処理条件）の3条件を比較することで、溶湯性状や機械的性質などに焼結溶湯が及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

2.2 実験方法

2.2.1 焼結溶解方法と溶湯処理条件

本実験では現場溶解炉の焼結溶湯に対して、その処理方法を変化させた溶湯を用いて、元湯の溶湯性状及びチル深さの調査と、球状化处理して得られた試験片から溶湯性状、組織観察、鑄造性、機械的性質について測定し、評価した。評価内容をTable2-1に示す。

原材料は戻り材60%及び鋼屑40%とし、市販のSiC(65mass%Si(以下mass省略))、Fe-75%Mn合金、純Cu、加炭材(電極屑)を用いた。球状化处理時には市販の球状化剤(Fe-45Si%-6%Mg合金)を使用し、総溶解量の1.13%を添加した。球状化处理時のカバー材として、Fe-Si(50%Si)を処理後に2.55%狙いとして添加し、さらにポンチ屑を1.5kg使用した。出湯時における元湯の目標組成は3.85%C, 1.75%Si, 0.30%Mn, 0.016%P, 0.014%S, 0.15%Cuとし、球状化处理溶湯の目標組成は、3.70%C, 2.55%Si, 0.30%Mn, 0.016%P, 0.009%S, 0.15%Cu, 0.038%Mgとした。この組成は、できるだけ共晶に近づけるために上記のような設定とした。

溶湯保持条件は、条件1～条件3の3通りとした。まず、3ton高周波溶解炉(耐火材SiO₂を使用)を用い、焼結作業として250kgのフォーマー(スチール)に、リターンスクラップを

750kg投入し、3時間加熱（赤熱）させ、その後、予め焼結炉とは別の炉にて準備した2500kgの溶湯を投入し、3500kgの溶湯とした。この状態で1873Kまで昇温した後に、1873Kで各種サンプルを採取後、加炭材を20kg投入した。これは溶湯保持中に脱炭する分を予め添加するという、焼結時における当社の通常の現場作業に則ったものである。保持中は大気中に開放状態であり、リングフードによる集塵を行ったまま、2時間保持した(Fig.2-1)。2時間保持した溶湯を、電力をかけずに45分ほど待機し、1773Kになった時点でそのまま100kg出湯し、サンドイッチ法による球状化処理を行って試験片作製用型に铸込んだものを条件1とした。

次に、条件1の焼結溶湯1200kgを取鍋に出湯し、それを通常通り2400kg溶解している溶解炉へ移動し、1723Kまで昇温した後、溶湯を100kg出湯し、球状化処理を行って試験片作製用型に铸込んだものを条件2とした。

さらに、条件2の元湯（焼結溶湯1200kg+通常溶湯2400kg）に、市販の接種剤(Fe-75%Si-3%Ca-3%Ba接種剤)を添加した元湯を100kg出湯し、球状化処理を行って試験片作製用型に铸込んだものを条件3とした。

Table 2-1 Study item.

元湯		処理湯	
①	成分分析	①	成分分析
②	冷却曲線	②	冷却曲線
③	酸素窒素分析	③	酸素窒素分析
④	チル深さ	④	チル深さ
		⑤	ひけ量
		⑥	流動長
		⑦	機械的性質
		⑧	金属組織

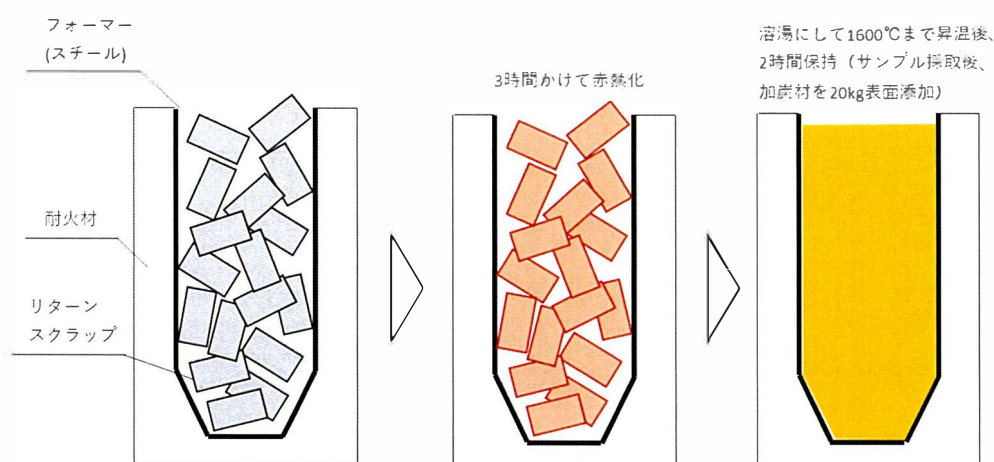


Fig. 2-1 Sintering work of furnace model.

2.2.2 採取試料

保持した溶湯の試料採取タイミングは、1873Kになった時、そこから1時間保持後、2時間保持後とした。採取した元湯は、発光分光分析試料採取用金型、冷却曲線用シェル型、酸素窒素分析用真空管ピンサンプラー（ $\phi 5\text{mm}$ ）及びチル試験片用 CO_2 鋳型に注湯した。

発光分光分析試料には、一部バリを発生させ、その部分を破碎して燃焼法による炭素分析用サンプルとした。ピンサンプラーは採取後、水を張ったバケツに入れ、水冷させた。

また、条件1～3で球状化処理した溶湯を、Fig.2-2に示すように、発光分光分析試料採取用金型、冷却曲線用シェル型、酸素窒素分析用真空管ピンサンプラー（ $\phi 5\text{mm}$ ）、チル試験片用 CO_2 鋳型、ひけ試験片用 CO_2 鋳型、渦巻き型湯流れ試験片用 CO_2 鋳型、Yブロック型試験片用 CO_2 鋳型に鋳込み温度 $1633 \pm 10\text{K}$ で鋳込んだ。また、チル試験片、ひけ試験片、Yブロック型試験片は同時に2つ、湯流れ試験片は同時に3つ採取した。

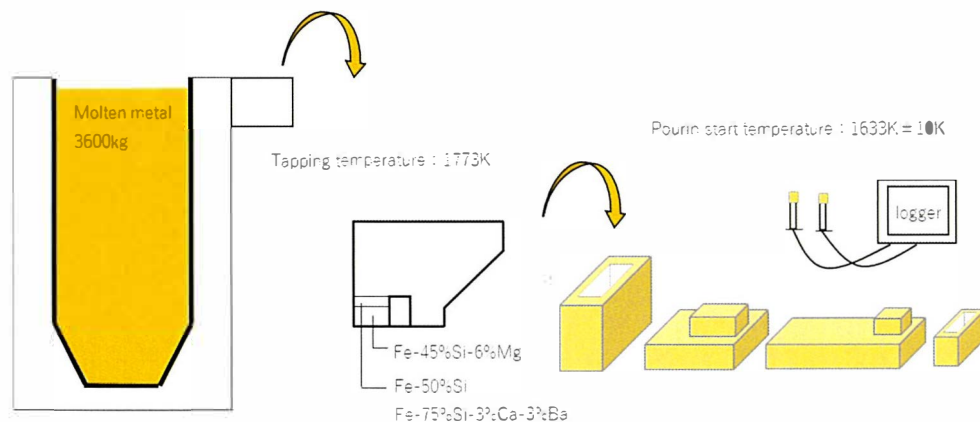


Fig. 2-2 Outline from melting to pouring.

元湯試料のチル深さは、試験片破面のチル深さをノギスで測定し、球状化処理後の試料のチル深さは、試験片を切断後、鏡面研磨し、5%ナイトールにて腐食を行い、光学顕微鏡を使用して、下端からチルが最も長く連続して存在している距離をチル深さとした。

ひけ試験片は、Fig.2-3に示すように、当社で使用している階段状試験片が一体となった試験片であり、ひけ性評価部にはリブをたて、ひけが残りやすいような設計としている。

また、液体収縮分を補うために押湯を付けている。ひけ量の測定はFig.2-4に示すようにアルキメデス法にて行った。アルキメデス法の試験手順を以下に示す。

I 標準試料の作製

- ① 引張試験後の試料から、旋盤を用いて全面加工した試料を作製する。（Fig.2-4右）
- ② できた標準試料の直径と高さを求め体積を算出する。
- ③ 重量を測定し密度 ρ (g/cm^3)を算出する。

II ひけ試験片の重量と体積

- ① ひけ試験片の重量 W_1 (g)を測定する.
- ② 試料を吊り下げ、水を入れる前後の重量差 w (g)を測定する。(Fig2-4左)
- ③ 測定した w を水の密度 ρ_w (g/cm³)で割り、ひけ試験片の体積 V を求める。 ρ_w の算出は水温を t (°C)として①式⁶⁾にて算出した.

$$\rho_w = \frac{999.83952 + 16.945176t - 7.9870401 \times 10^{-3}t^2 - 46.170461 \times 10^{-6}t^3 + 105.6302 \times 10^{-9}t^4 - 280.54253 \times 10^{-12}t^5}{1000(1 + 16.879850 \times 10^{-3}t)} \dots \textcircled{1}$$

III ひけ体積の算出

- ① 標準試料より求めた鑄鉄の密度 ρ にひけ試験片の体積をかけ、本来あるべき重量 W_2 を求める.
- ② $\frac{W_2 - W_1}{\rho}$ より、ひけ体積(cm³)を算出する.

湯流れ試験片はFig.2-5に示した形状及び寸法のもので、鑄込みはストッパーで栓をして、溶湯量を一定量まで溜めた直後にストッパーを外して鑄型へ流し込んだ。試験片の流動長は、測定した3本の平均値とした。

Yブロック型試験片は、Fig.2-6に示したJIS 4号引張試験片に加工し、引張試験を行い、さらに引張試験後、試験片を切断し組織観察とブリネル硬さ試験を行った。

元湯及び球状化处理溶湯の冷却曲線を採取したサンプルは、シェル型（CEカップ）の内径が $\phi 38.5\text{mm} \times 50\text{mm}$ のサイズで、サンプルの下から25mmの高さで切断し、中央部を20mm \times 20mm \times 10mmのサイズに切り出し、共晶セル数を測定した。

酸素窒素分析は酸素窒素水素同時分析装置EMGA-930を用いて、酸素量は非分散型赤外線吸収法(NDIR)、窒素量は熱伝導度法(TCD)によって分析した。水素分析は行わなかったため、ピンサンプラーの保存は常温とした。分析に供するサンプルは表層を研削後、 $1.0 \pm 0.15\text{g}$ になるよう切り出して、1サンプルにつき3回分析し、その平均値を分析値とした。

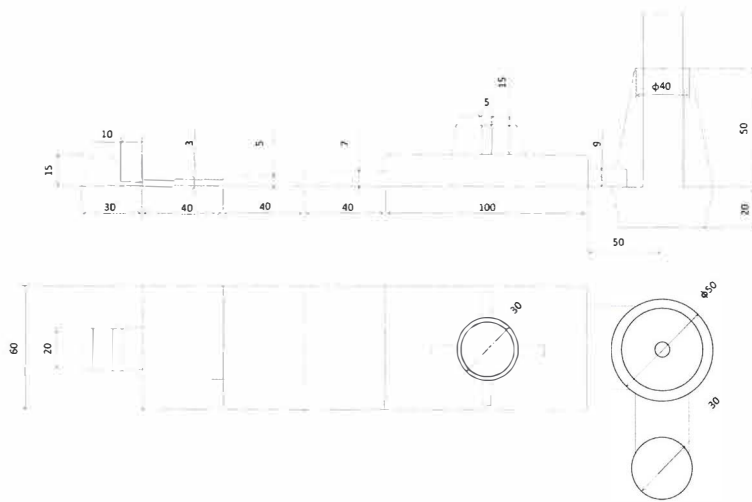


Fig. 2-3 Shape of shrinkage test specimen.



Fig. 2-4 Measurement by the Archimedes method

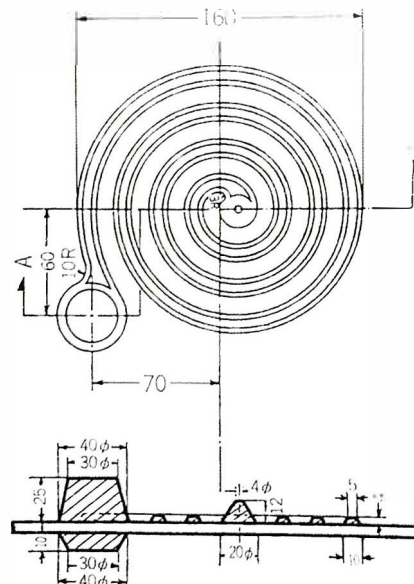


Fig. 2-5 Shape of fluidity test specimen

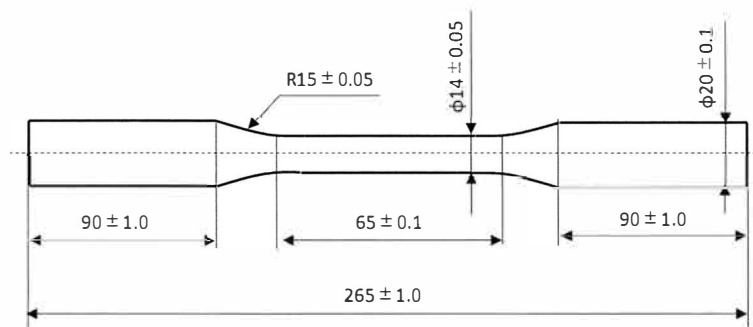


Fig. 2-6 Shape of tensile test piece.

2.3 実験結果

2.3.1 化学成分

Table2-2 に元湯と処理溶湯の化学成分を示す．CE 値は $C\%+0.23\%Si$ で求めた⁷⁾．

Table 2-2 Chemical composition (mass%)

		C	Si	Mn	Cu	S	Mg	Al	P	Cr	Ce	CE
焼結 (1600°C)	0min	3.59	1.77	0.31	0.19	0.012	0.000	0.003	0.014	0.031	0.000	4.00
	60min	4.01	1.84	0.31	0.19	0.014	0.000	0.002	0.015	0.030	0.000	4.43
	120min	3.93	1.85	0.31	0.19	0.015	0.000	0.002	0.015	0.030	0.000	4.36
1500°Cへ	150min	3.90	1.85	0.31	0.19	0.015	0.000	0.002	0.015	0.030	0.000	4.33
条件1	元湯	3.85	1.89	0.31	0.19	0.014	0.000	0.002	0.015	0.031	0.000	4.28
	処理湯	3.71	2.36	0.30	0.18	0.010	0.038	0.008	0.015	0.033	0.006	4.25
条件2	元湯	3.92	1.46	0.28	0.11	0.015	0.000	0.002	0.015	0.032	0.000	4.26
	処理湯	3.73	2.61	0.31	0.12	0.009	0.039	0.015	0.015	0.036	0.006	4.33
条件3	元湯	3.83	1.74	0.28	0.11	0.015	0.000	0.004	0.014	0.033	0.000	4.23
	処理湯	3.73	2.47	0.31	0.13	0.009	0.035	0.012	0.014	0.035	0.006	4.30

炭素量（C 量）は，燃焼法によって得られた分析値で，けい素量（Si 量）は，発光分光分析によって得られた分析値である．焼結開始時の 0 分では C 量が 3.59%と低い値になっているが，加炭材を添加した 60 分後では加炭材が溶け込んで 4.01%まで上昇し，その後さらに 120 分後になると 3.93%まで減少した．また，1873K から 1773K まで温度を低下させるために，電力を落としてから温度低下までの待機時間が 45 分間あったため，30 分経過時にチル試験片と同時に成分分析試料を採取した．

ここで 1873K になったタイミングで 3500kg に対して 20kg の加炭材を添加したことによる，炭素分の増加量を算出する．加炭材中に含まれる炭素分は 99%であり，歩留りは社内データから 92%である．これらから炭素分は 0.52%増加すると見積もれるため， $3.59\%+0.52\%=4.11\%$ となる．よって 1 時間保持の脱炭量は $4.11\%-4.01\%=0.10\%$ とな

る。60 分から 120 分までの脱炭量は 0.08% であるから、平均すれば 0.09% 程度が脱炭することになる。ここで 3ton 炉の 1773K における溶湯保持の脱炭量を調査した社内データでは、50 分保持で C% は 0.01%~0.03% 程度の低下であることがわかっている。したがってより高温保持によって脱炭量は大幅に増加することが予想できる。本実験でも 120 分から 150 分での温度低下までの待機中による C% の減少量は 0.03% にとどまり、保持温度が低下することで脱炭量は減少したものと考えられる。

Si 量は、耐火材が SiO_2 であることから $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Si} + 2\text{CO}$ の反応式より、高温で保持したことで Si が還元されて増加したものと考えられる。条件 2 では溶湯を移したことで、Si 量は減少したと考えられる。条件 3 では条件 2 の元湯に対して Ca, Ba 系接種剤を添加したことで Si 量は増加した。このように Si の値に若干の変化は見られるものの、CE 値としては条件 1 で 4.25、条件 2 で 4.33、条件 3 では 4.30 とほとんど差はない。

また Cu についても狙い値 0.15% に対し、条件 1 では 0.03% 高く、条件 2 と 3 では 0.03% 及び 0.02% 低くなり、これらの差は 0.05% となったが、こちらも大きな差はないものと判断した。

2.3.2 チル深さ

Fig.2-7 に元湯及び処理溶湯におけるチル試験片の採取した写真を示す。なお、チル試験片は各条件で 2 本ずつ採取しているが、写真は比較のため 1 本ずつ並べたものである。また、球状化処理後の破面は黒色で、チル深さが分かりにくいので、鏡面研磨後に 5% ナイタルで腐食したものを組織観察して、チルがなくなる位置までをチル深さとして測定した。

Fig.2-8(a) に元湯のチル深さと、Fig.2-8(b) に球状化処理溶湯のチル深さを示す。

0 分では CE 値が 4.00 と低い値ではあるが、チル深さが非常に少ない値となっている。これは、成分分析試料を加炭材添加前に採取できたが、チル試験片は加炭材を添加した直後に採取となったため、ほとんどチルが出ない結果となった。したがって、このチル深さは参考値として取り扱い、記載している。また、60 分でのチル深さが非常に高く、120 分よりも高い値となっているが、採取温度が 1650℃ と非常に高温となってしまったためと考えられる。その後溶湯を保持することで条件 1 の出湯直前にはチル深さが 12.0mm まで増加している。溶湯を移した条件 2 でチル深さは 9.6mm まで減少し、接種剤を添加した条件 3 の元湯ではチル深さが 8.5mm まで減少した。溶湯を薄めることによってチル深さは減少し、さらに接種剤によってさらにチル深さは減少したものと考えられる。

また、球状化処理溶湯のチル深さは、条件 1 では、チル深さは 19mm で、条件 2 と条件 3 ではそれぞれ 7mm、12mm と条件 1 と比較してチル深さは低下した。

球状化処理溶湯におけるチル深さが条件 1 > 条件 3 > 条件 2 の順で小さくなった原因を考察すると、まず最終の Si 量は条件 2 が最も高く、2.61% であることが挙げられる。Si は

黒鉛化促進元素であり⁸⁾、量が多くなるとチル深さが減少する。次に処理時のカバー材として添加した Fe-Si 量について着目すると、条件 1 では元湯での Si 量が 1.89% と高く、球状化処理溶湯では 2.36% となり、球状化処理時のカバー材としての Fe-Si(Si50%)量は 0.1kg の添加がある。よって増加分は同時接種の Ca, Ba 系接種剤及び球状化剤中に含まれる Si 分のみであると言える。さらに条件 3 の元湯 Si 量は 1.74% であり、球状化処理時に添加する Fe-Si 量は 0.5kg である。

一方、最も低いチル深さであった条件 2 の元湯での Si 量は 1.46% と低く、球状化処理時のカバー材としての Fe-Si 量が 1.5kg と最も多くなっている。この結果は、溶湯を薄めた条件の比較で言えば、元湯の Si 量が低くなると、球状化処理時の Fe-Si 添加量が増加し、鑄込み直前の接種量が増加するため、チル深さに対して効果が大きいと考えられる。

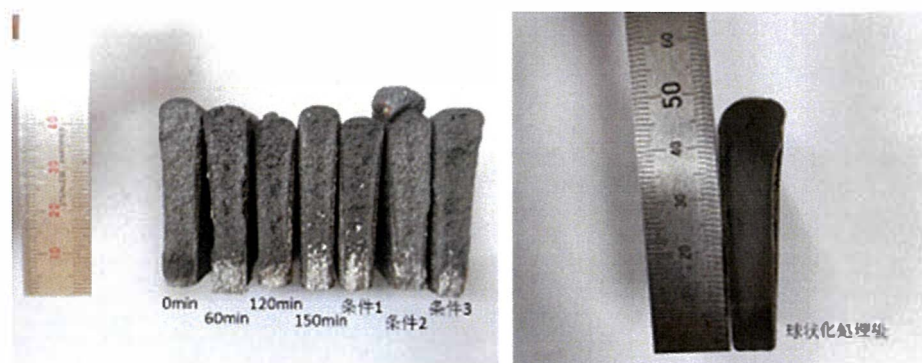


Fig. 2-7 Test piece of chill depth

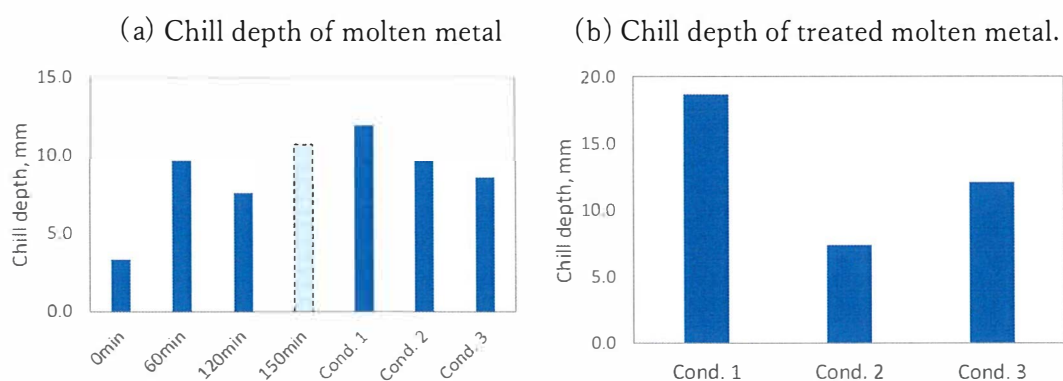


Fig. 2-8 Chill depth of molten metal and treated molten metal.

2.3.3 冷却曲線及び CEカップにおける共晶セル数

Fig.2-9 に 0 分～120 分保持までの冷却曲線，Fig.2-10 に条件 1～3 の出湯直前の元湯の冷却曲線を示す。0 分では CE 値が低いため 1448K で初晶が確認され，その後は加炭材が溶け込んだことで初晶は見られなくなり，60 分から 120 分保持にかけて最低共晶温度は低下した。焼結溶湯と通常溶湯を合わせた条件 2 以降の元湯冷却曲線では，共晶凝固の時間が短くなった。この時の CE カップにおける共晶セル数を観察した結果を，グラフ及び組織写真でそれぞれ Fig.2-11，Fig.2-12 に示す。条件 3 では接種剤を入れた効果のために共晶セル数は大幅に増加しているが，条件 2 と条件 1 ではほとんど変わらない結果となっている。これらの結果は，Fig.2-10 に示した各条件の冷却曲線と共晶セル数に明確な相関は見られないことを示している。

Fig.2-13 に各条件の球状化処理後の冷却曲線を示す。最低共晶温度は条件 1 が最も低く，続いて条件 3 は 4K 高くなり，条件 2 はさらに 4K 高くなって 1428K と最も高い結果となった。また，最低共晶温度が見られた時間から凝固完了するまでの時間である，共晶凝固時間は，条件 1 では初晶オーステナイトが晶出したため条件 2 と条件 3 と比べて共晶凝固時間は短くなった。球状化処理後のチル深さは最低共晶温度が高い条件 2 が最も少なくなっている。これは，球状化処理中の接種量が増加した影響によって最低共晶温度が高くなったことで，チル深さは減少したと考えられ，元湯の共晶セルとの関係性に相関が見られない。

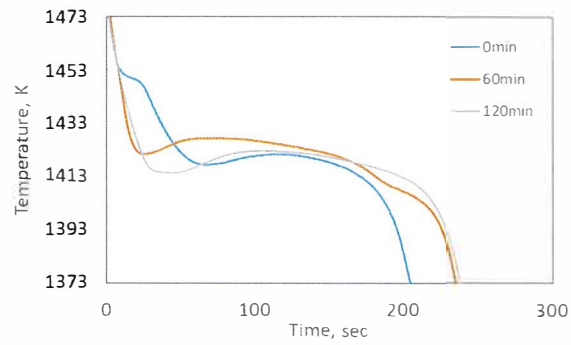


Fig. 2-9 Cooling curve of each holding times.

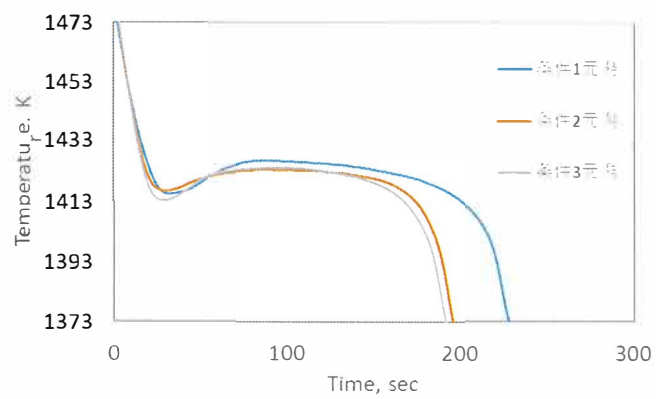


Fig. 2-10 Cooling curve of each condition in molten metal

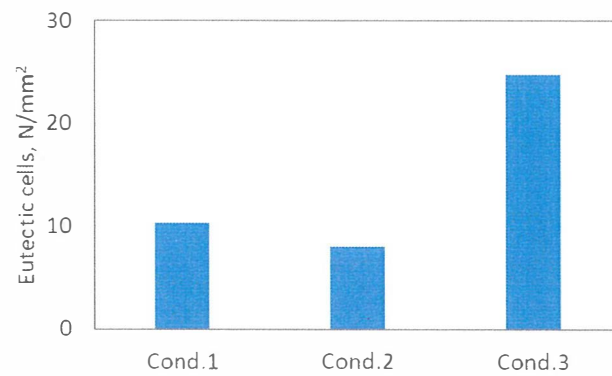


Fig. 2-11 Number of eutectic cells in each condition.

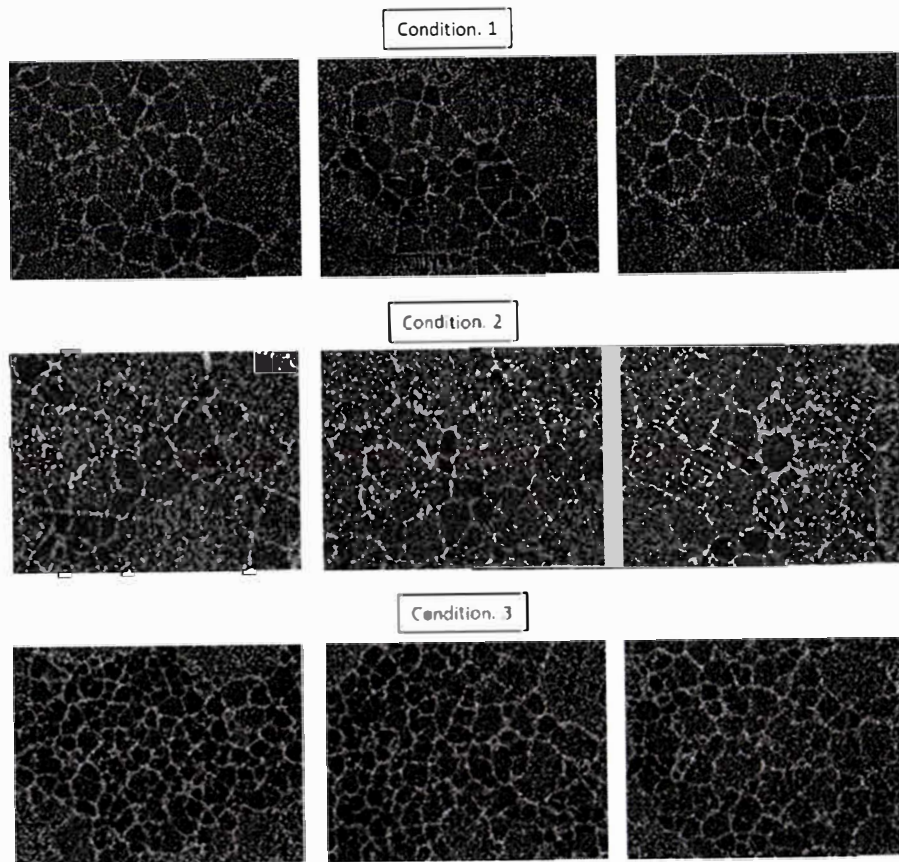


Fig. 2-12 Eutectic cells of each condition.

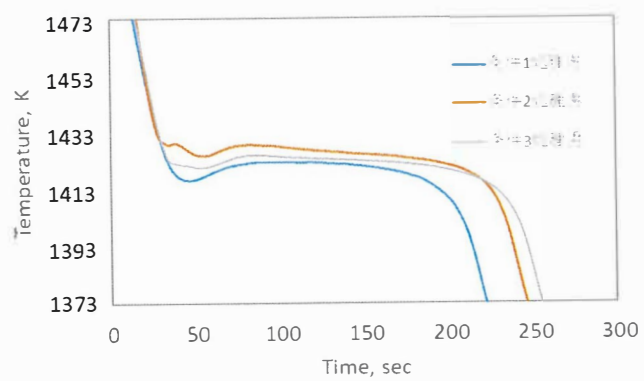


Fig. 2-13 Cooling curve of each conditions in treated molten metal.

2.3.3 全酸素量及び全窒素量

Fig. 2-14 に元湯における全酸素量と全窒素量の保持時間の影響を示す。また Fig. 2-15 に各条件における全酸素量と全窒素量の変化を示す。Fig2-15 における Cond. 1～Cond. 3と表記してあるものは、条件 1～条件 3 での元湯であり、Tre. 1～Tre. 3 は、条件 1～条件 3 での球状化処理溶湯の結果を示している。なお、条件 1 の球状化処理溶湯では温度が低くなってしまったため、試料採取ができなかった。

元湯の全酸素量は 1873K 到達時に 50ppm と比較的高い全酸素量であったが、保持によって 10ppm 程度まで減少した。条件 2 は通常溶湯と合わせる際に取鍋に出湯し、それを炉に空け替える作業を伴っている。そのため空気の巻き込みがあったために、酸素量が増加したと考えられる。条件 3 で酸素量は低下したが、これは接種剤を添加したことで脱酸効果があったものと考えられる。また、条件 2,3 の球状化処理溶湯では、どちらも元湯の全酸素量より減少し、5ppm 以下と低い値となった。球状化処理をすることで酸素量は減少することが確認された。条件 1 においては試料を採取することはできなかったが、球状化処理をすることで脱酸されることから、条件 2,3 同等の酸素量になったのではないかと推察される。以上の結果から、全酸素量については、ほとんど同等の値まで脱酸されることで、差は見られないものと考えられる。全窒素量については、保持開始時に原材料からもたらされた窒素分のために 49ppm と高い値であったが、平衡値に近づくことで 1 時間保持では 28ppm まで減少した。その後わずかに増加しており、条件 1 の出湯直前では 37ppm まで増加した。これはサンプリング時には除滓材を除去する必要があるため、その際に大気に露出させたため、大気中の窒素が溶け込んだものと考えられる。条件 2 では窒素量がさらに増加したが、これは溶湯を合わせたときに溶湯の移動があったことで、溶湯攪拌が起こり、大気中の窒素が溶け込んだために、窒素量が増加したものと考えられる。条件 3 では条件 2 より若干の減少が見られたが、球状化処理溶湯における窒素量はほとんど変化が見られなかった。

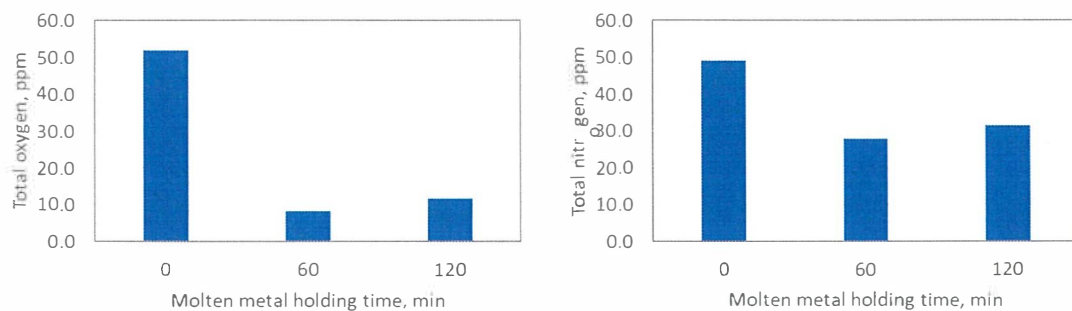


Fig. 2-14 Relation between total oxygen and nitrogen content and molten metal holding time.

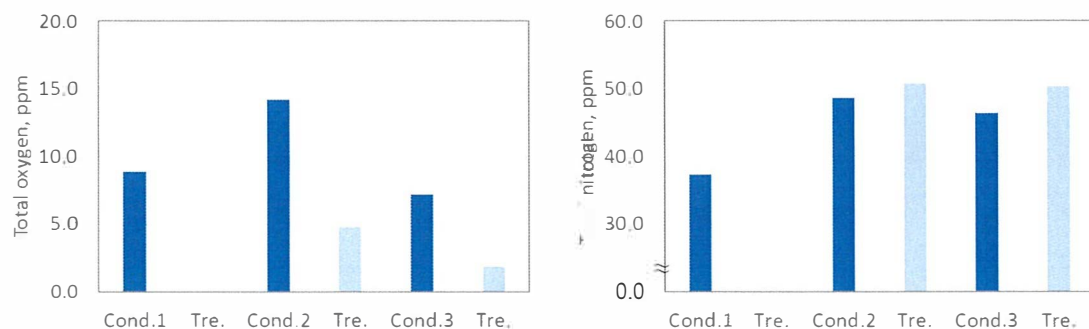


Fig. 2-15 Relation between total oxygen and nitrogen content and each conditions.

2.3.4 流動長

Fig.2-16 に各条件における流動長との関係を示す。試験片は3本採取したため、その平均値を採用し、グラフには最も流れたものと流れなかったものを誤差範囲として示した。その結果を注湯温度と合わせて見ると、条件1では600mm(1623K)、条件2は740mm(1633K)、条件3では760mm(1643K)の流動長となり、温度も条件1～条件3までに20Kほど差が出ているが、条件2,3と比べて条件1の流動長は明らかに短い。鑄込み温度が低いことで、液相線からの過熱度(溶湯温度－液相線温度)が小さくなり、凝固終了までの時間が短くなり、流動性が短くなったものと考えられる。条件2と3はあまり差が見られないが、条件2の方がやや短い結果となったのは、こちらも鑄込み温度の影響による、過熱度の低下であると考えられる。これらの結果から、鑄込み温度をできるだけ一定にして評価をする必要があるが、現場における調査では、設備の都合上溶湯の搬送に時間がかかり、温度のコントロールが非常に難しいため、実験炉にて、成分や温度を一定にして改めて評価を行う必要がある。

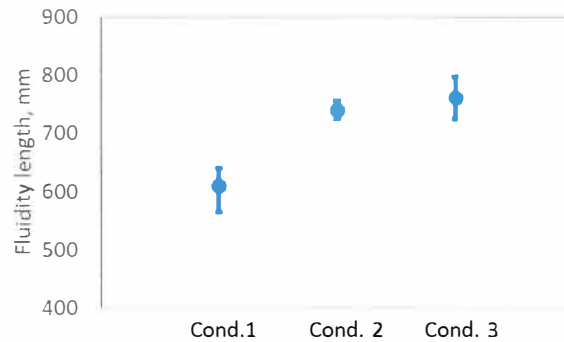


Fig. 2-16 Relation between fluidity length and each conditions.

2.35 ひけ体積

Fig. 2-17 に各条件におけるひけ体積の変化を示す。条件 2 のひけ量が最も小さく、条件 3 のひけ量が最も大きい結果となっている。なお、この条件 3 では、鋳込み中に、2 つある鋳型のその両方が崩壊し、一方は形状をなしていないため測定できず、一方も大きくバリが発生してしまっていたことから、条件 3 の結果は参考値として取り扱い、記載する。条件 2 のひけ量が最も小さくなった結果の考察として、Fig. 2-18 にひけ試験片中央部における黒鉛粒数、黒鉛面積率、パーライト率の比較及び、Fig. 2-19 にひけ試験片中央部の組織写真を示す。組織写真は上段に腐食無し、下段に腐食したものを、左から条件 1 ～条件 3 となっている。黒鉛粒数、黒鉛面積率の変化を見ると、条件 1 では黒鉛粒数は 315 個/mm²、黒鉛面積率 10.4% と最も低く、条件 2 では黒鉛粒数 350 個/mm²、黒鉛面積率 11.5% と増加する傾向が見られた。条件 1 の黒鉛粒数及び黒鉛面積率が低くなった結果は、長時間保持することによって黒鉛の晶出が困難になったためと考えられる。その影響もあってパーライト率も条件 1 において最も高い値となっている。これらの結果から、焼結溶湯は黒鉛粒数及び黒鉛面積率が減少したことで、ひけ性が悪化したと考えられる。また、条件 3 については、黒鉛粒数及び黒鉛面積率の結果から、本来であれば条件 2 同等以上のひけ量の少なさであったと考えられる。

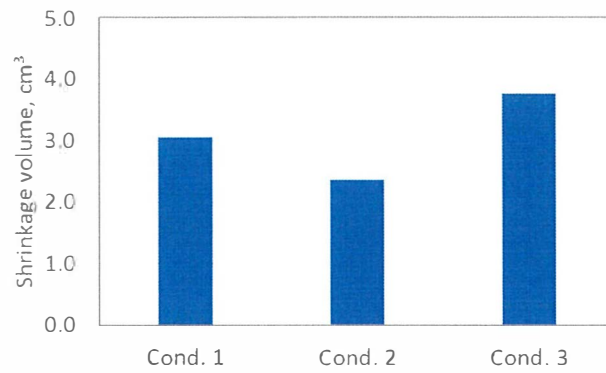


Fig. 2-17 Relation between shrinkage volume and each conditions.

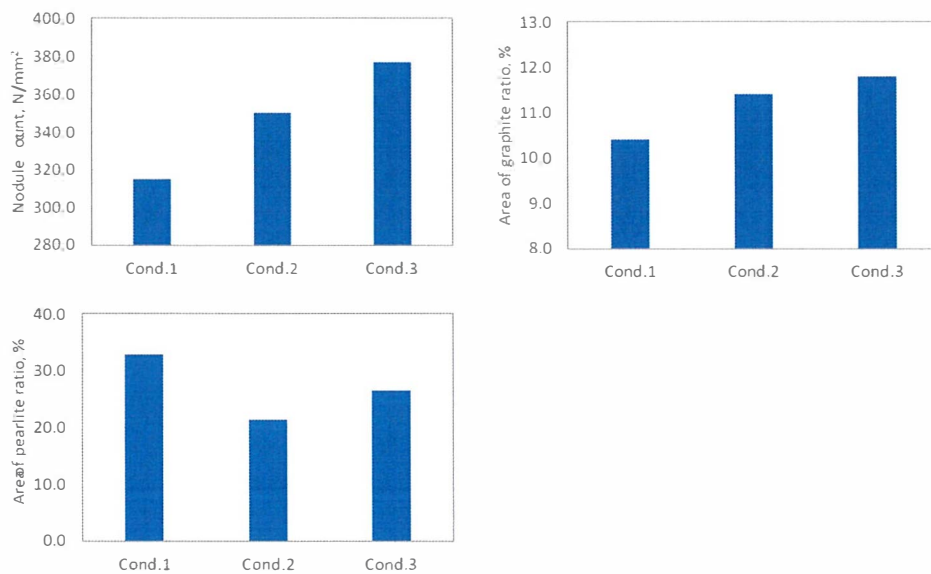


Fig. 2-18 Relation between nodule count, area of graphite ratio, area of pearlite ratio and each conditions.

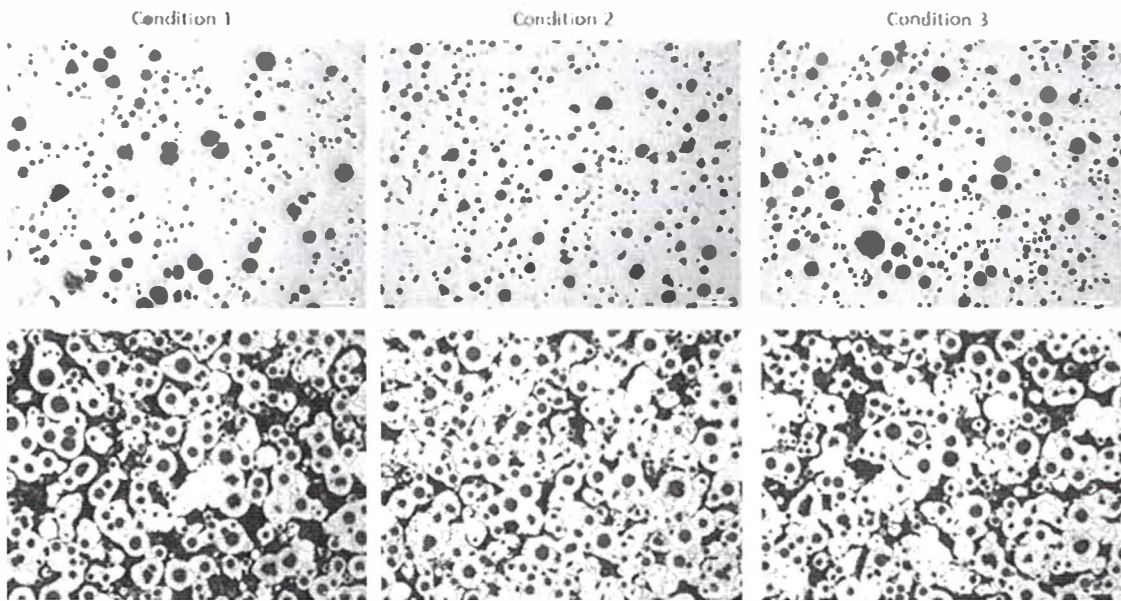


Fig. 2-19 Microstructure of shrink test piece.

2.3.6 機械的性質

Fig.2-20 に各条件における引張強さと伸び及びブリネル硬さの結果を、Fig.2-21 に引張試験片の破断部近傍の組織写真を示す。まず引張強さと伸びの結果を見ると、条件 1 では引張強さ 463MPa、伸び 20.2%、条件 2 では引張強さ 462MPa、伸び 21.7%、条件 3 では引張強さ 451MPa、伸び 21.0%となった。また、ブリネル硬さは条件 1,2 で HB156、条件 3 で HB152 であった。これらの結果から、焼結溶湯との引張強さの差は 10MPa、伸びは 1%程度の変化であり、ブリネル硬さについてもごくわずかな差でしかなく、いずれも FCD450 材相当として規格を満足することに変わりなく、機械的性質に関しては、各条件で影響は少ないと考えられる。

Fig.2-22 に球状化率、黒鉛面積率、フェライト率、黒鉛粒数の変化を示す。球状化率については各条件全て 90%以上となり、条件ごとによる変化は見られず、焼結溶湯であっても、球状化率に与える影響は小さいものと考えられる。黒鉛面積率と黒鉛粒数、フェライト率はそれぞれ条件 1 にて若干低下する傾向が見られた。これらはそれぞれ CE 値、Cu 値、焼結溶湯の高温、長時間保持による影響であると考えられる。すなわち、黒鉛面積率については球状化处理溶湯の CE 値が 4.11 と他の条件と比べて 0.1 低いことから、黒鉛の晶出（析出）量が減少すること、フェライト率については条件 1 と条件 2,3 を比較すると 8%ほど低い、これは Cu 量が条件 1 では 0.18%、条件 2,3 では 0.13%程度と 0.05%差があるため、若干低く出たものと考えられる。さらに黒鉛粒数が少ないことは、高温、長時間保持によって黒鉛の晶出が困難になったものと考えられる。これについて中江は⁹⁾、溶湯中に含まれるクリストバライトが黒鉛核として作用するとし、長時間高温で保持した時

に $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Si} + 2\text{CO}$ の反応から、溶湯中の SiO_2 が C によって還元されるために、黒鉛晶出の核となるクリストバライトが減少するため、黒鉛の晶出が困難になり、黒鉛粒数は減少したものと報告している。本実験においても同様であると考え、クリストバライトが減少することで、黒鉛の晶出が減少するので、チル深さの増加やひけの増加に対しても影響を与えているものと考えられる。

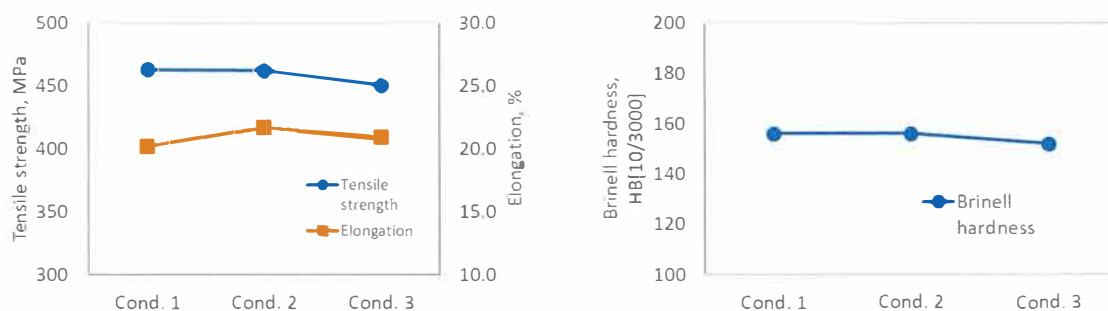


Fig. 2-20 Relation between tensile strength, elongation, brinell hardness and each conditions.

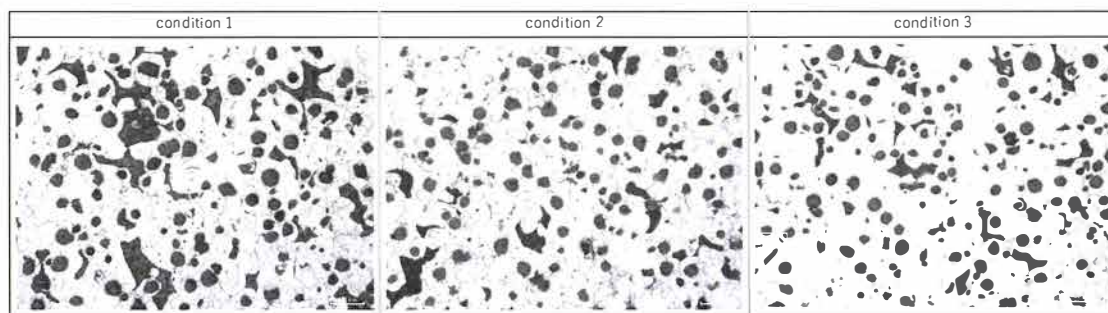


Fig. 2-21 Microstructure of tensile test piece.

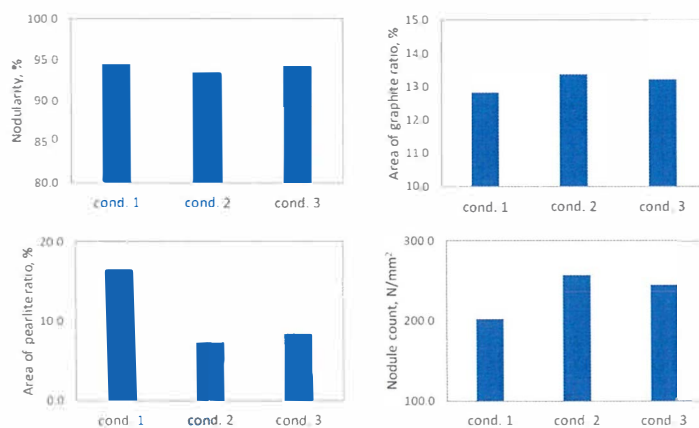


Fig. 2-22 Relation between nodularity, area of graphite ratio, area of pearlite ratio, nodule count, and each condition.

2.4 結言

3ton高周波誘導炉において1873Kで2時間保持した焼結溶湯を、そのまま出湯し球状化処理したもの、通常溶湯と合わせた溶湯で球状化処理したもの、合わせた溶湯に接種剤を添加後に出湯し、球状化処理した溶湯について、チル深さ、黒鉛粒数、ひけ性、流動性、引張強さ、ブリネル硬さを調べた結果、以下の結論を得た。

- 1) 焼結溶湯をそのまま球状化処理して出湯すると、通常溶湯と合わせた溶湯と比べて元湯、球状化処理溶湯ともにチル深さは増加した。
- 2) 焼結溶湯をそのまま球状化処理して出湯すると、ひけ量は増加し、パーライト面積率は増加し、黒鉛粒数は減少した。しかし、球状化率や機械的性質に大きな差はなかった。
- 3) 焼結溶湯と通常溶湯を合わせてことで、チル深さ、ひけ量が減少した。合わせた溶湯の出湯前に接種剤を添加しても、球状化処理後の溶湯の機械的性質には大きな差は見られなかった。

参考文献

- 1) S.Okada, H.Nakae, M.Sofue, K.Yokoi : IMONO45 (1973) 592
- 2) N.Kayama, E.Kato, K.S.Lee, G.Tajima : IMONO46 (1974) 1048
- 3) T.Sakano, M.Kurosawa, K.Mizuno, Y.Yamauchi, T.Sekiguchi, H.Tanimura : IMONO51(1979)223
- 4) Y.Ishii, K.Okada, B.Zhao, K.Sato, S.Yamada : Report of the 157th JFS Meeting 157 (2010) 56
- 5) Y.Ishii, K.Okada, B.Zhao, K.Sato, S.Yamada : Report of the 158th JFS Meeting 158 (2011) 93
- 6) G.S.Kell, J.Chera : Rng.Data20 (1975) 97
- 7) T.Kanno, Y.Iwami, I.Kang : J.JFS91(2019)87
- 8) 一般財団法人 素形材センター：新版 鋳鉄の生産技術(2012)153
- 9) 中江秀雄：鋳造工学（産業図書）(1995) 128

第3章 鋳鉄溶湯の溶湯性状と材質に及ぼす溶湯保持時間の影響

3.1 緒言

これまで低周波炉で溶解した片状黒鉛鋳鉄の性状に及ぼす溶湯保持の影響について、ライニング材としてシリカを用いたいくつかの報告^{1)~7)}があるものの、アルミナまたはスピネルるつぼを用いて球状黒鉛鋳鉄溶湯を長時間保持した報告例はほとんどない。シリカを用いた球状黒鉛鋳鉄における長時間保持溶湯の報告では²⁾、13分～60分程度の溶湯保持が逆チルの減少及び球状化率を向上させるといった成分変化やチル深さなどの金属組織に関する報告があるが、機械的性質や溶湯性状などについて調査したものは見当たらない。

第2章では3ton高周波炉を用いた時の焼結溶湯の影響について調査し、1873Kで保持する際、加炭材を予め添加することで、保持における減少量を補っていたが、加炭材の品質はメーカーによって変化し、効果にばらつきがでることが予想される。

本章では、球状黒鉛鋳鉄において、加炭材による成分調整を行わずに1773Kで長時間保持した溶湯でのチル深さ、黒鉛粒数、ひけ性、湯流れなどの溶湯の性状と引張強さを調べることを目的とした。また、保持中の雰囲気の違いを確認するために、スピネルるつぼ及びアルミナるつぼの2種類を用いて比較検討した。

3.2 実験方法

3.2.1 溶解保持条件

溶湯保持条件を4つに分け、①保持せずに（0分保持で）出湯したもの、②60分保持後に出湯したもの、③120分間保持後に出湯したもの、④180分間保持後に出湯したものとし、スピネルるつぼを用いた実験では、各条件を2チャージずつ、計8チャージ行った。アルミナるつぼを用いた実験では各条件を1チャージずつ、計4チャージ行った。るつぼはアルミナるつぼ(Al_2O_3 :99mass%（以下mass省略））、スピネルるつぼ(Al_2O_3 :74%、 MgO :25%)の2種類を用い、1回の溶解量を100kgとして、3kHz、150kgの高周波誘導炉にて溶解し、1723Kで成分調整用サンプルを採取後、最高温度1773Kで溶湯を保持した。溶湯保持中は加炭しないために、除滓材を数回に分けて撒き、5mm程度厚く敷き詰めて溶湯表面が大気と触れないよう注意を払った。加炭によって調整をしなかった理由として、加炭材の添加による接種効果が結果に影響を及ぼす可能性があることを考慮したためである。また、保持中に使用した除滓材の成分は SiO_2 を73%、 Al_2O_3 を13%含有したものである。

原材料は戻り材及び鋼屑、市販のSiC(65%Si)、Fe-75%Mn合金、純Cu、加炭材（電極屑）を用いた。不純物元素の差が大きく出ないように、鋼屑は一種類のみを使用とした。また、球状化処理時には市販の球状化剤(Fe-45Si%-6%Mg合金)を使用し、総溶解量の1.08%を添

加した。球状化处理と同時にCa,Ba系(Fe-73%Si-1.3%Ca-0.8%Ba-1.8%Al合金)接種剤を添加して接種を行い、その添加量を0.3%とした。出湯時における元湯の目標組成は3.85%C, 1.75%Si, 0.35%Mn, 0.016%P, 0.014%S, 0.13%Cuとし、球状化处理溶湯の目標組成は、3.70%C, 2.55%Si, 0.35%Mn, 0.016%P, 0.009%S, 0.038%Mg, 0.13%Cuとした。

3.2.2 採取試料

成分調整後にチル試験片、発光分光分析試料、真空管による酸素・窒素分析用試験片を採取した。真空管によって採取された試験片は、直ちに水冷したのち、常温で保管し、その試料から1.0g切り出して燃焼させ、赤外線吸収法によって全酸素を、熱伝導度法によって全窒素量を測定した。またスピネルるつぼを用いた一部の条件において、溶存酸素量を市販の酸素センサーを用いて測定した。酸素センサーは固体電解質(ジルコニア)を充填した濃淡電池と熱電対で構成され、センサーより得られた基準極と測定対象との電圧データと温度データを使用し、測定対象の酸素量をネルンストの式を利用して算出しているものである。溶湯保持中は60分ごとに試料を採取し、採取後は再度除滓材を撒き直した。

①～④の条件で保持した溶湯をそれぞれサンドイッチ法にて球状化处理、同時に接種処理を行い、カバー材としてポンチ屑を使用した。除滓後に発光分光分析試料採取用金型、ひけ試験片用CO₂鋳型、引張試験片採取用Yブロック型に注湯した。また、真空管による酸素・窒素分析用試験片の採取も行った。ひけ試験片鋳型はFig.3-1に示すように、階段状試験片とひけ試験片が一体となった試験片を用いており、ひけ試験片中央部に突起とリブをつけることで中央部にひけが発生しやすい形状としている。また、液体収縮分を補うために押湯をつけたものである。

湯流れ試験片は注湯温度を1673K+10Kで鋳込み、ばらつきを考慮して3個採取し、流動長は平均値を採用した。湯流れ試験片はFig.3-2に示すような簡易渦巻き型湯流れ試験片を用いた。鋳込みはストッパーで栓をして、溶湯量を一定量まで溜めた直後にストッパーを外して鋳型へ流し込んだ。

ひけ試験片では、ひけ量の測定及び組織観察を行った。ひけ量の測定はひけ試験片中央部を切断後、密度が既知である粘土を切断部に現れた空隙に詰め込んで、使用した粘土量から体積を算出した。また、Yブロック型試験片をFig.3-3に示す形状に加工し、引張試験を行い、さらに引張試験後、試験片を切断し組織観察を行った。

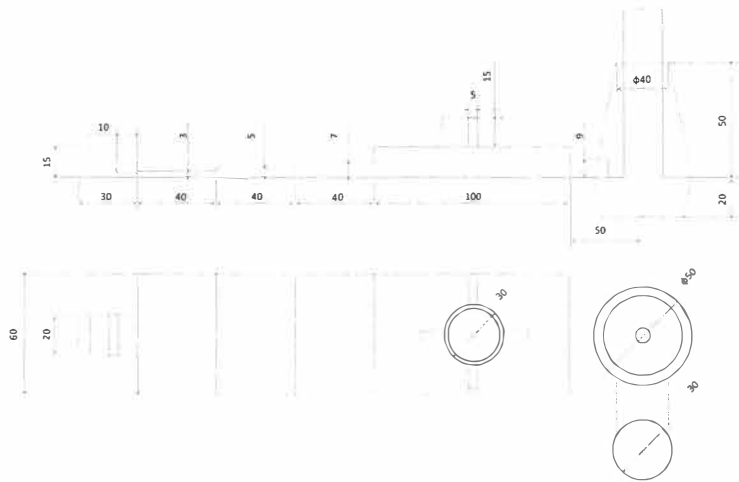


Fig. 3-1 Shape of shrinkage test specimen.

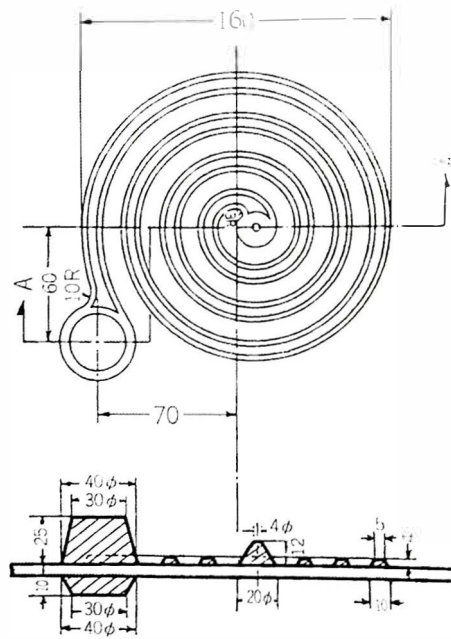


Fig. 3-2 Shape of fluidity test specimen

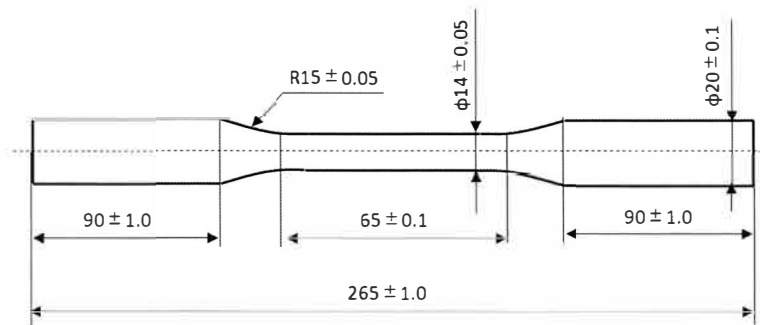


Fig. 3-3 Shape of tensile test piece.

3.3 実験結果及び考察

3.3.1 C 量，CE 値に及ぼす保持時間の影響

Fig.3-4にスピネルるつば，Fig.3-5にアルミナるつばにおける，溶湯保持60分ごとの元湯と球状化処理後の溶湯のCE値とC量を示す．CE値は $C\%+0.23\%Si$ で求めた⁹⁾．保持時間が長くなるにつれて元湯のC量とCE値は，0.05%程度の減少にとどまり，大きな変化はなかったと言える．これは，溶湯保持中に溶湯表面が大気と触れないよう除滓材を敷き詰めた効果と考えられる．この結果については，予備実験において除滓材を撒かずに保持し，C%の変化を調査した結果，1時間で0.5%程度の炭素量の減少が確認されている．前章の3ton炉では0.1%程度の減少であったのに対し，実験炉では大幅な減少が見られているが，これは炉の容積に対する表面積の差によるものと考えられる．実験炉では直径270mm×高さ400mmであるが，3ton溶解炉は直径745×高さ1400であり，表面の露出は実験炉のほうが大きいため，より大幅な脱炭となったと考えられる．

さらに，球状化処理後のC量は0.1～0.2%程度減少したが，これは球状化処理時に添加したカバー材及び球状化剤によって溶湯総量が増加したものに加え，爆発的な球状化反応によって溶湯が激しく攪拌されることで，大気中の酸素と反応して減少したものと考えられ，減少量は溶湯の最終保持時間に関わらず同じであった．また，Si量は時間経過とともに0.03%程度とわずかに増加した．アルミナるつば及びスピネルるつばは成分中にSiを含まないにもかかわらず，今回の結果で増加する傾向となった理由としては，溶湯表面上に敷き詰めた除滓材の効果によって，除滓材の成分である SiO_2 が溶湯中に溶け込んだことによってSi量が増加したものと考えられる．

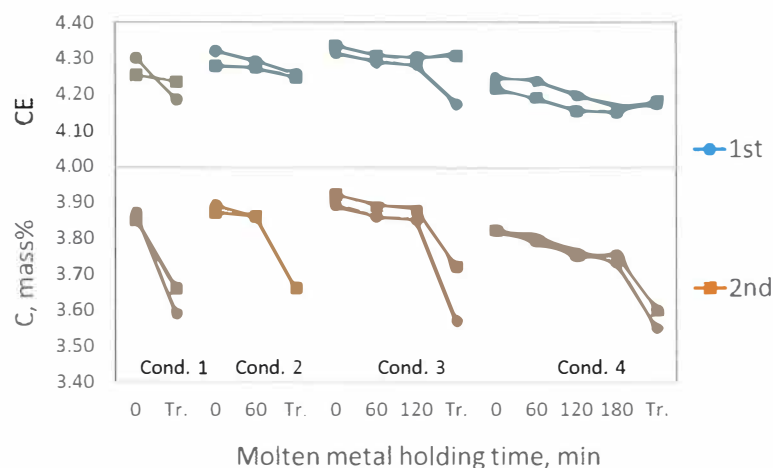


Fig.3-4 Relation between CE value, C content and molten metal holding time in spinel crucible.

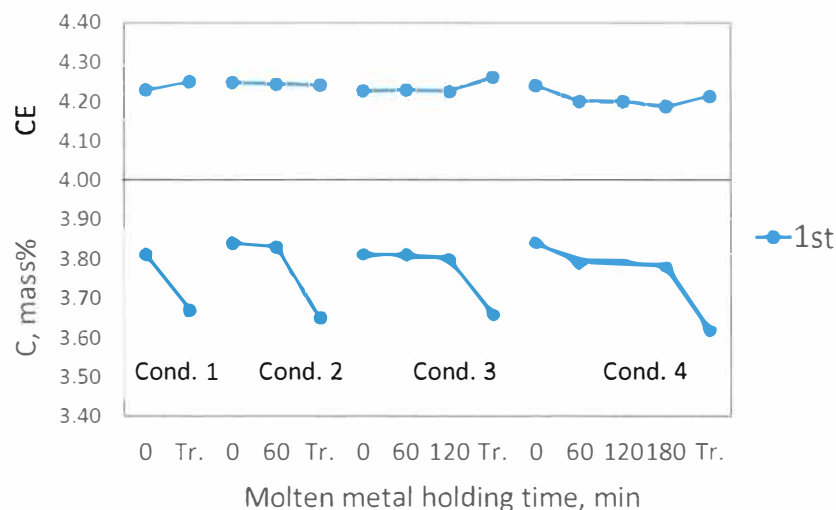


Fig.3-5 Relation between CE value, C content and molten metal holding time in alumina crucible.

3.3.2 チル深さに及ぼす保持時間の影響

Fig.3-6にスピネルるつぼ、及びFig.3-7にアルミナるつぼにおける、各条件で60分ごとに採取した溶湯のチル深さの変化を示す。どちらの条件においても保持時間が長いほど、チル深さは増加する傾向が見られた。これは、保持時間が長い溶湯ほど、黒鉛の晶出が困難になったことになる。保持時間が長くなるにつれてC量が0.05%程度低下したことも要因の一つと考えられるが、保持しなかったものと比較して、60分以上保持したものは同等のCE値であっても全チル深さが多い傾向が見られる。Fig.3-8では保持時間ごとのCE値とチル深さの関係を示す。この図中を例にとれば、CE値が4.3程度のとき、保持0分ではチル深さ5mm～7mmであるが、60分保持した試料では10mm～12mm、120分保持した試料では12mm～17mmまでチル深さが増加している。このように同等のCE値でも保持時間が長くなることでチル深さは増加していることがわかる。これについて中江は¹⁰⁾クリストバライトが黒鉛核として作用するとし、長時間高温で保持した時にチル化が助長される現象を $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Si} + 2\text{CO}$ の反応から、溶湯中の SiO_2 がCによって還元されたために引き起こされるとしている。本実験においても、溶湯を長時間保持したことによって、CE値は毎時0.05%程度ではあるが減少しており、 SiO_2 はCにより還元されたものと考えられ、黒鉛核物質が減少したことで黒鉛の晶出が困難になり、チル深さも増加したものと考えられる。

なお、球状化処理した溶湯では、チル深さと保持時間に明確な相関は見られなかった。

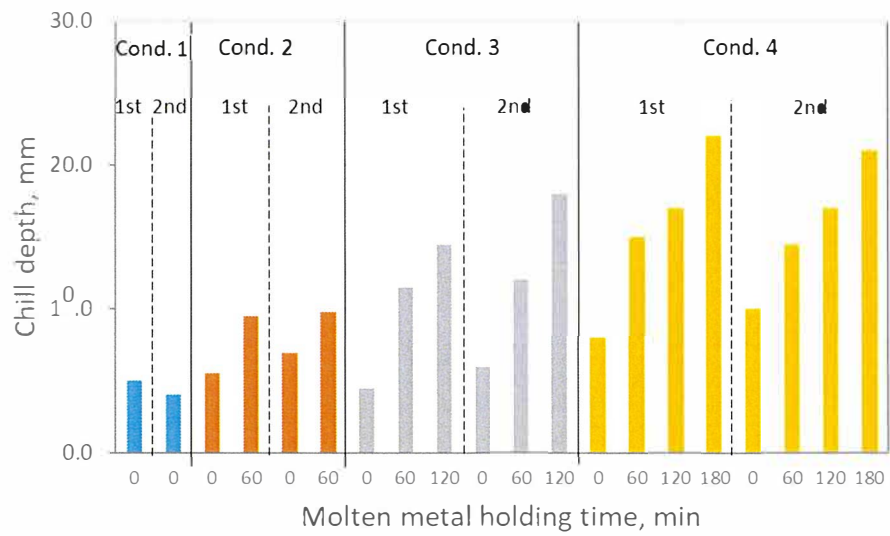


Fig.3-6 Relation between chill depth and molten metal holding time in spinel crucible.

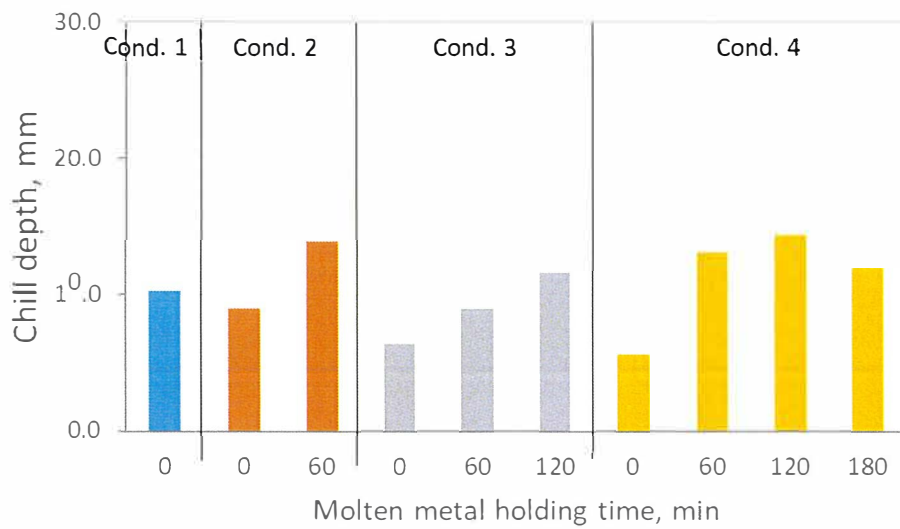


Fig.3-7 Relation between chill depth and molten metal holding time in alumina crucible.

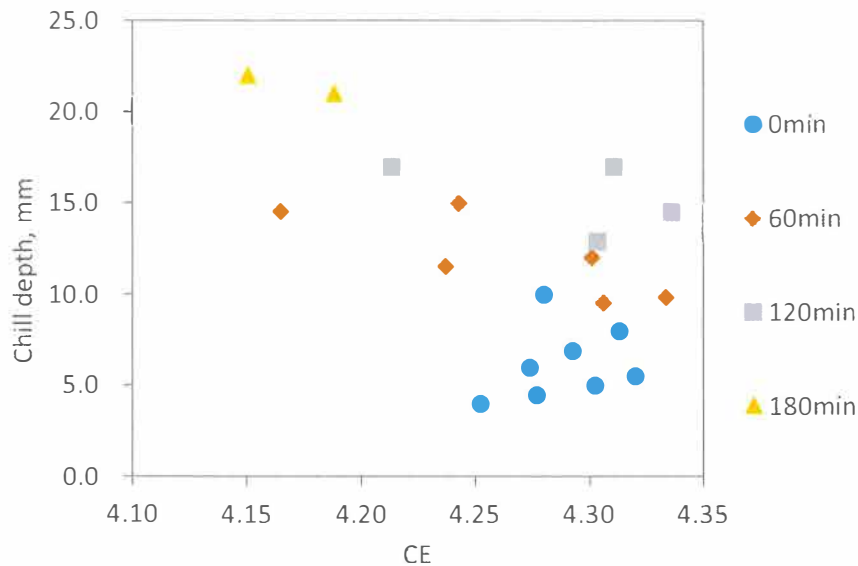


Fig.3-8 Relation between chill depth, CE value and molten metal holding time.

3.3.3 全酸素量及び全窒素量に及ぼす保持時間の影響

Fig.3-9及びFig.3-10に各条件で保持した溶湯の全酸素量と全窒素量を示す。Fig.3-9はスピネルるつば、Fig.3-10はアルミなるつばで保持した結果である。0分では各条件で保持した溶湯の全酸素量に大きなばらつきがあるが、60分溶湯を保持した場合は、10ppm程度まで大幅に減少した。その後、溶湯を保持しても全酸素量はほぼ一定となった。これは、除滓材を撒いたことにより、最初はノロ等の酸化物 (SiO_2 や Al_2O_3 など) が生成し、溶湯中の酸素量は減少するが、溶湯保持中は溶湯表面が大気と触れないよう除滓材を敷き詰めた効果により、全酸素量はほぼ一定となったと考えられる。さらに、球状化処理時の球状化反応により全酸素量は、1～5ppm程度まで減少した。また、Fig.3-11に溶存酸素量の結果を示す。これは1回目の各条件で調査したが、保持中は2.5ppmでほとんど変化なく、出湯後はMgとの反応によってすべての条件で0.1ppmとなり、変化は見られなかった。

全窒素量は、全酸素量と同様に60分溶湯を保持した試料では15～20ppm程度まで減少するが、その後は保持時間が長くなるにつれてやや増加した。また、球状化処理後にさらに増加した。岡田は³⁾、中性ライニングした溶解炉で溶湯を保持した場合、初期に原材料や加炭材などからもたらされた窒素が、1520℃(1793K)で保持された溶湯では、時間経過とともに20ppm程度に一旦低減し、その後に増加すると報告している。本実験においても、原材料からもたらされた窒素により溶解初期には高い値であったものが、保持時間60分では20ppm程度に一旦低減するが、さらに保持時間が長くなるにつれて、窒素量は徐々に増加し同様の傾向を示したものと考えられる。

保持をしなかった試料では、保持した試料とは異なり、球状化処理時にやや減少した。こ

れは球状化処理をするまでに成分調整及びサンプルの採取による待機時間があつたため、その間に一度全窒素量が低減し、球状化処理時に増加したことで、保持なしの条件だけ、見かけ上球状化処理によって全窒素量が減少したように見えたものであると考えられる。

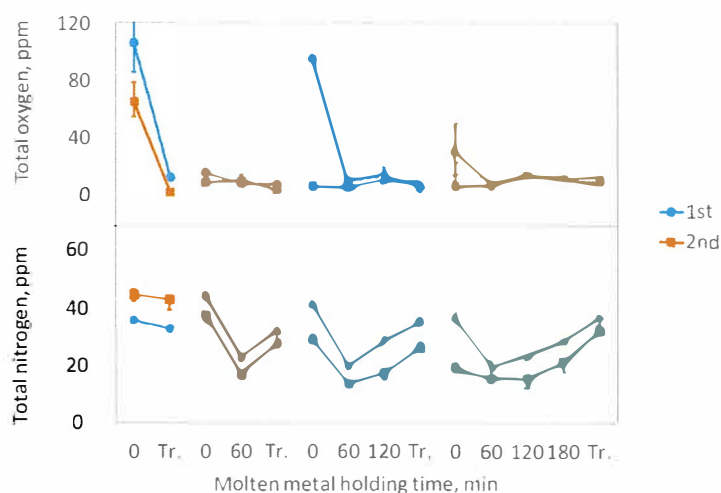


Fig. 3-9 Relation between total oxygen content, total nitrogen content and molten metal holding time in spinel crucible.

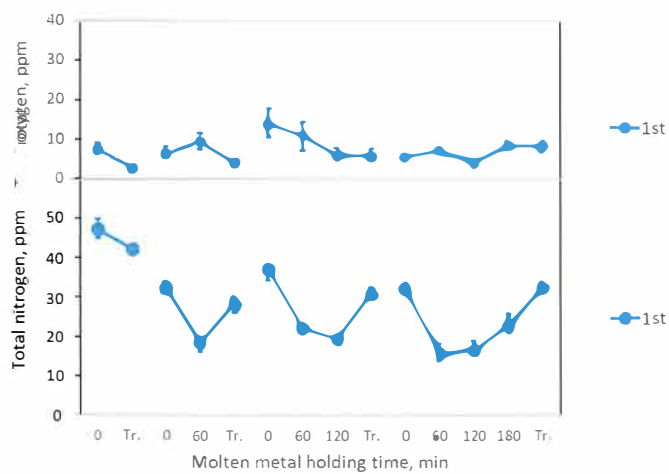


Fig. 3-10 Relation between total oxygen content, total nitrogen content and molten metal holding time in alumina crucible.

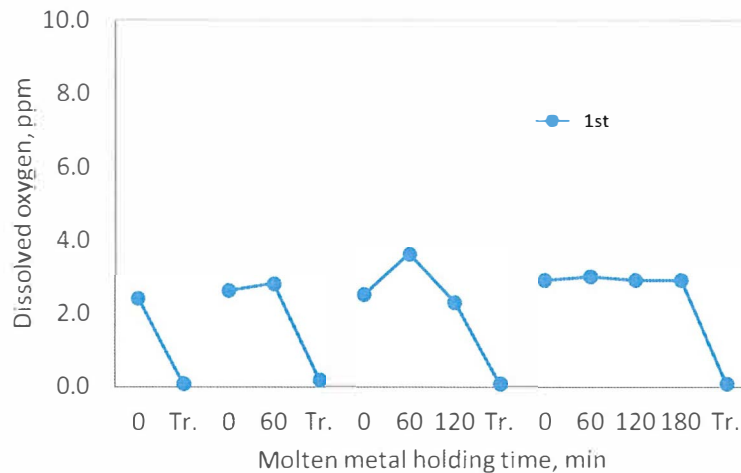


Fig.3-11 Relation between dissolved oxygen content and molten metal holding time in spinel crucible.

3.3.4 流動長に及ぼす保持時間の影響

Fig.3-12にはスピネルるつぼの、Fig.3-13にはアルミナるつぼにおける溶湯の保持時間と流動長の関係を示す。どちらの条件においても、保持時間が長くなるにつれて、流動長は減少した。図中のエラーバーは3本の湯流れ試験片のうち、最大と最小の流動長を示したものである。岡本は¹¹⁾亜共晶ではCEの低下とともに流動性が低下することを示している。

本研究ではFig.3-4及びFig.3-5に示した通り、球状化处理溶湯におけるCE値は0分と比較しても差はほとんどないものと考えられる。このことからCE値による流動性の影響は少ないと言える。ここで、湯流れ試験片の先端部付近と最終端部付近の組織をFig.3-14に示す。0分保持の試料は、先端部にはチルが見られないものの、最終端部付近ではレデブライト組織中に黒鉛の晶出が見られる組織となった。180分溶湯を保持した試料では、先端部付近においてフェライト地にチルが確認され、最終端部付近では保持なしと同様な組織であったが、チル深さは明らかに増加していた。

平塚は、片状黒鉛鑄鉄の流動性と保持時間の関係を調べた結果、保持時間が長くなることにより、先端を流れる溶湯の初晶オーステナイトデンドライトの大きさが大きくなることで、その間隙を流れる溶湯の補給が困難になり流動長が短くなると報告¹²⁾している。本実験においても、初晶オーステナイトデンドライトが粗大になっていることで、黒鉛晶出サイトが少なくなり、結果として黒鉛粒数が減少し、レデブライト組織が増加したと考えられる。したがって、保持時間が長い溶湯ほど、初晶オーステナイトデンドライトが大きくなることで、流動長が減少したと考えられる。

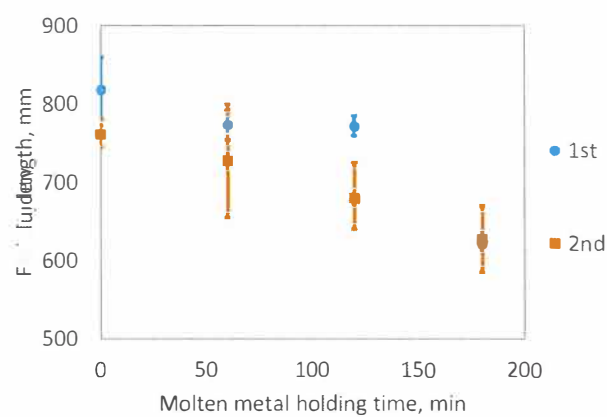


Fig. 3-12 Relation between fluidity length and molten metal holding time in spinel crucible.

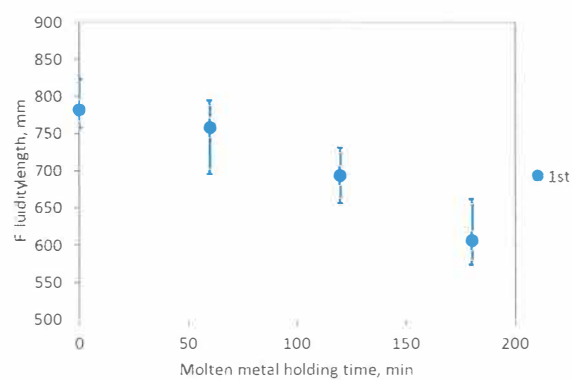


Fig. 3-13 Relation between fluidity length and molten metal holding time in alumina crucible.

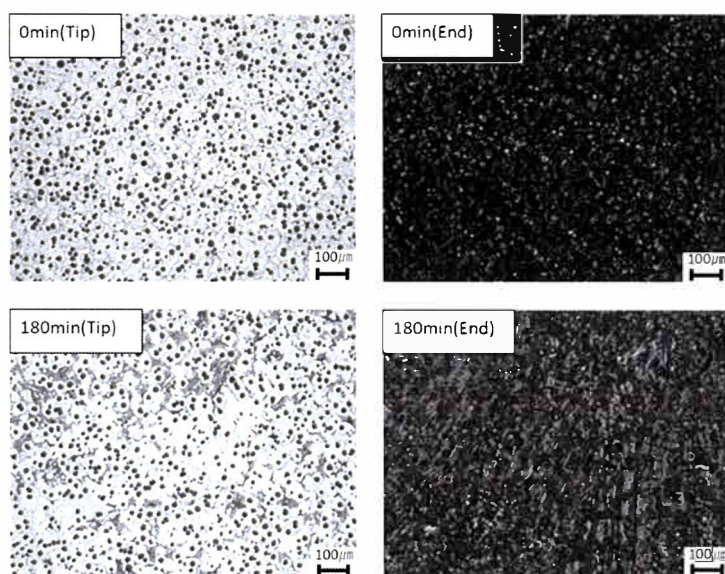


Fig. 3-14 Microstructure of fluidity test piece.

3.3.5 ひけ体積に及ぼす保持時間の影響

Fig.3-15にスピネルるつぼ、Fig.3-16にアルミナるつぼを用いた時のひけ体積と保持時間の関係を示す。まずスピネルるつぼを用いた時の、0分及び60分溶湯を保持した試料には、ひけ巣はなかったが、120分溶湯を保持した試料のひけ体積は2~3mm³で、180分溶湯を保持した試料のひけ体積は、35~54mm³であった。アルミナるつぼを用いた場合も同様に特に180分保持した時にひけ巣が大きくなる傾向が確認された。

スピネルるつぼを用いたひけ試験片中央部の黒鉛粒数を調べた結果、0分保持した試料では246個/mm²、60分保持した試料では250個/mm²、120分保持した試料では222個/mm²、180分保持した試料では205個/mm²と減少した。

Fig.3-17にスピネルるつぼを用いた時の、0分から180分保持までのひけ試験片中央部の組織を示す。0分の試料に比べて、180分溶湯を保持した試料では、黒鉛粒数は少なく、粗大な黒鉛が多く存在していた。これは、溶湯を長時間保持したことによって、黒鉛核物質が減少したことで黒鉛の晶出が困難になり、ひけ体積も増加したものと考えられる。

Fig.3-18にアルミナるつぼを用いた時の0分から180分保持までのひけ試験片中央部の組織を示す。スピネルるつぼを用いた時と同様に、保持時間が長くなることで黒鉛粒数の減少及び粗大な黒鉛が確認された。

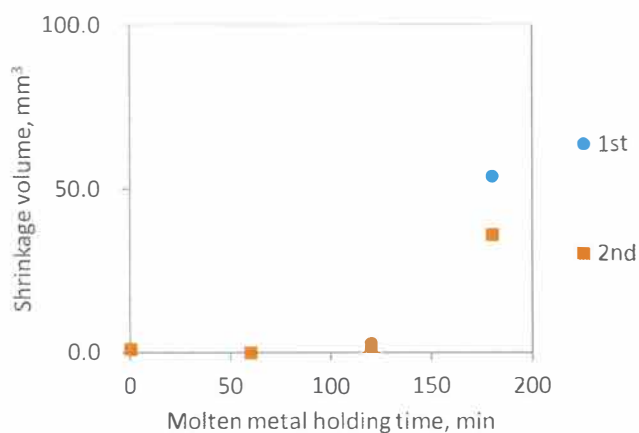


Fig.3-15 Relation between shrinkage volume and molten metal holding time in spinel crucible.

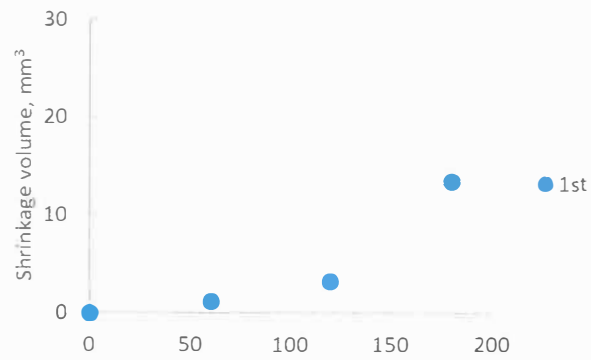


Fig.3-16 Relation between shrinkage volume and molten metal holding time in alumina crucible.

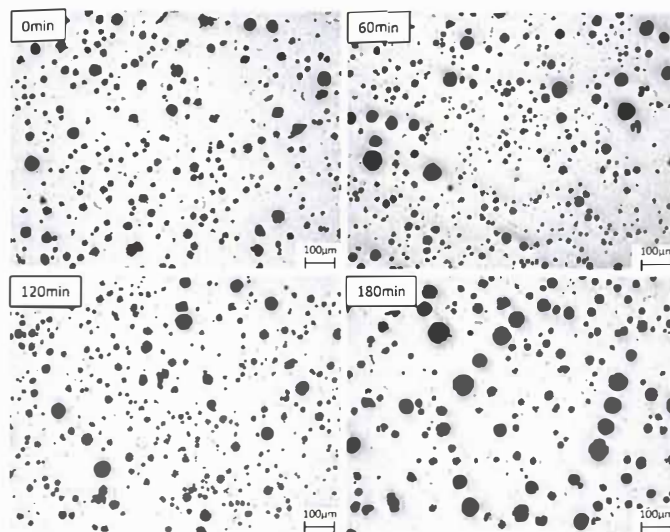


Fig.3-17 Microstructure of shrink test piece in spinel crucible.

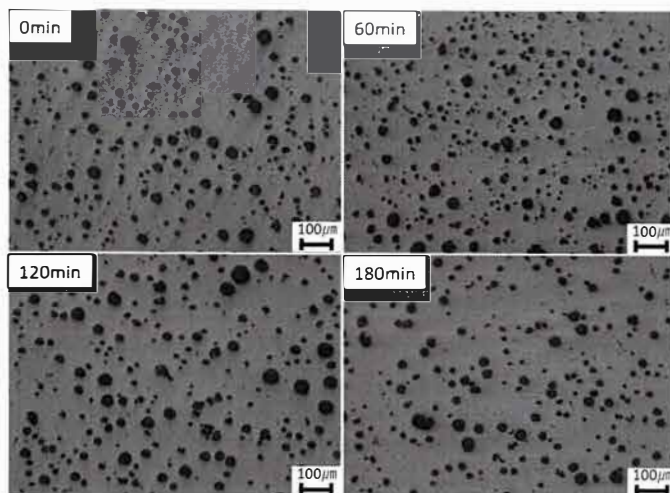


Fig.3-18 Microstructure of shrink test piece in alumina crucible.

3.3.6 引張強さ及び伸びに及ぼす保持時間の影響

Fig.3-19に①～④の条件で保持した溶湯での引張試験片の組織を、Fig.3-20にスピネルるつぼを用いた時の引張強さ、パーライト率、伸び及び黒鉛粒数と保持時間との関係を示す。

まず組織写真を見ると、保持時間が長くなるにつれてパーライト面積率が増加していることが確認でき、黒鉛粒数も減少していることがわかる。次にFig.3-20に示したグラフから、保持時間が長くなることでパーライト面積率が5%～8%増加しており、引張強さも20MPa程度増加した。伸びは保持なしから3時間保持にかけて23%から21%へ2%減少した。さらに黒鉛粒数を見ると60分保持した試験片においてやや粒数の増加が確認され、その後120分、180分と保持時間が長くなるにつれて黒鉛粒数は減少し、180分保持では220個/mm²まで減少した。粒数が減少するに伴い、パーライト率は増加した。1回目の試料と2回目の試料において、パーライト率の値が異なっているが、これは1回目の試料は0.35%Mn, 0.13%Cuで、2回目の試料では0.32%Mn, 0.12%Cuとやや狙いにばらつきが生じたためである。しかしながら保持時間が長くなるにつれて引張強さは徐々に増加し、黒鉛粒数は減少し、パーライト率は増加する傾向は同じであった。これは溶湯を長時間保持したことによって、黒鉛核物質が減少しチル化傾向が大きくなったことにより、パーライト面積率が増加したことで、引張強さも増加したと考えられる。伸びの減少についてはパーライト面積率と相関が見られ、基地組織に影響を受けたものと考えられる。なお、今回の結果では長時間保持による球状化不良は確認されず、すべての試料で90%以上となった。

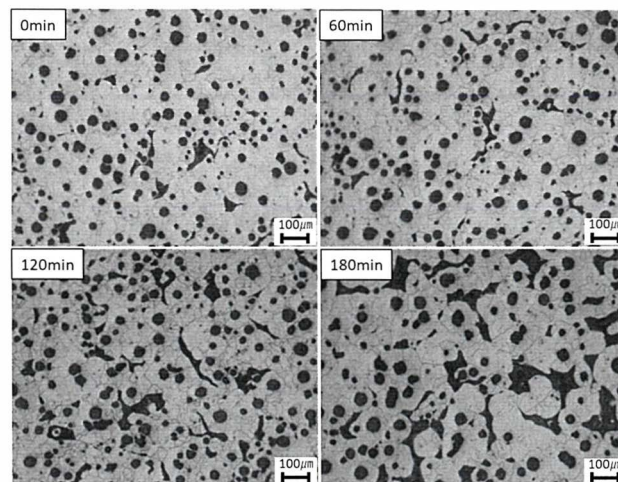


Fig. 3-19 Microstructure of tensile test piece in spinel crucible.

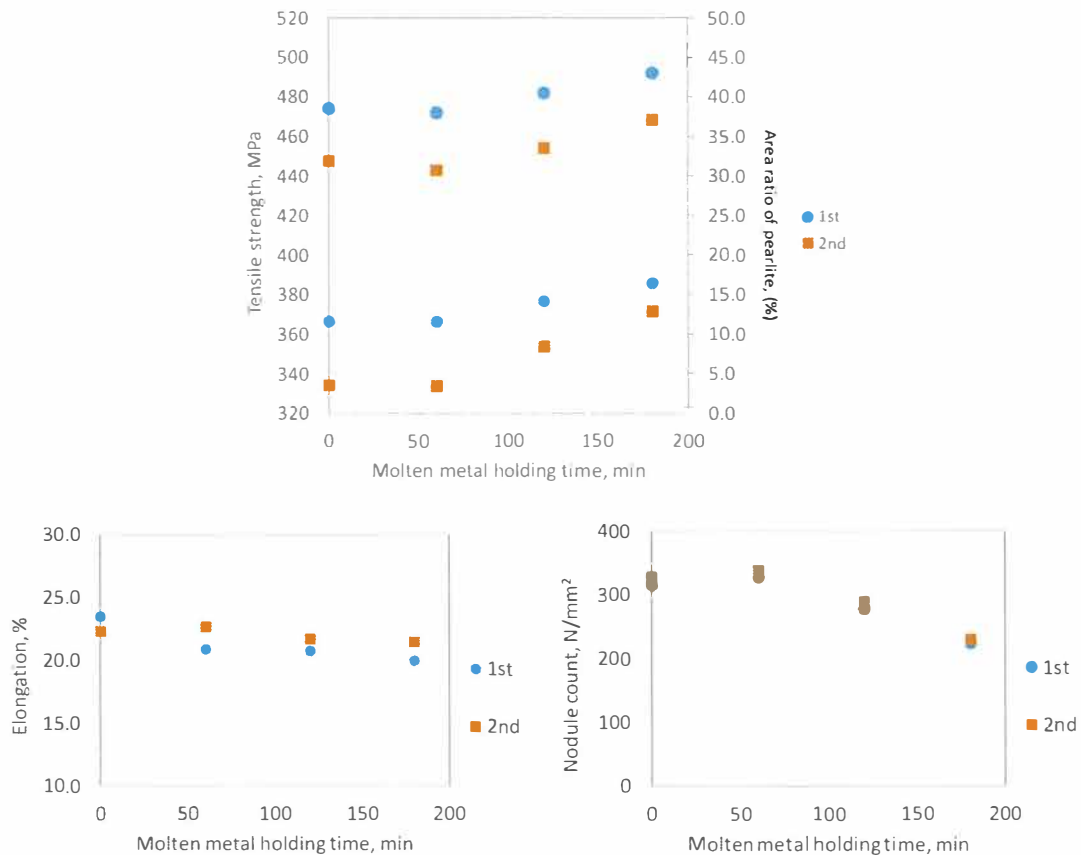


Fig. 3-20 Relation between tensile strength, pearlite ratio, elongation, nodule count and molten metal holding time in spinel crucible.

黒鉛粒数の減少が引張強さの増加をもたらすという結果(Fig.3-21)について考察する。球状黒鉛鑄鉄における引張強さは、球状化率が一定である場合、パーライト面積率に強く影響を受けるため、Fig.3-22のようにパーライト面積率が増加するにつれて引張強さが増加する。ここで、パーライト面積率と黒鉛粒数の相関を確認すると、Fig.3-23に示すように、黒鉛粒数が減少することでパーライト面積率は増加していることがわかる。また、黒鉛面積率と保持時間との関係をFig.3-24に示す。保持時間0分と60分はほぼ同等の面積率であるが、120分以上保持した試料では、60分以下の試料と比較して1%程度面積率が減少していることがわかる。これらの関係は、黒鉛粒数が減少することによって黒鉛間距離が広がるため、黒鉛の拡散に必要な時間が長くなることで、凝固までに黒鉛として晶出することができるC原子が少なくなり、基地中にC原子が残ることでパーライトとして析出されたことを示唆していると考えられる。

また、黒鉛成長に必要な自由エネルギー ΔG を考えると、

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \Delta G_s$$

r : 黒鉛半径

ΔG_v : 固相と液相の体積自由エネルギー差

ΔG_s : 固相と液相の界面エネルギー

と表される。 ΔG_v は固相と液相の平衡温度で0であり、それ以下では負、それ以上では正となる。また、 ΔG_s は温度に関係なく常に正である。よって体積項は自由エネルギーを低下させるが、界面エネルギー項が上昇させるので極大点をもつ。この極大点を超えて成長できたembryo(固体構造を有する微細な原子集団)だけが核として生成できると考えられている。黒鉛粒数が減少していることは、 r の極大値である r^* が増大することで、黒鉛晶出核は成長しにくくなることを表している。晶出黒鉛量が少なくなるということは、共晶反応での晶出黒鉛量が少なくなるということであり、逆に言えばオーステナイト量が多くなるということであるため、共析変態においてパーライト量も多くなる。以上のことから黒鉛核の晶出が阻害されて黒鉛粒数が減少したために、パーライト率が増加し、引張強さが増加したものであると考えられる。

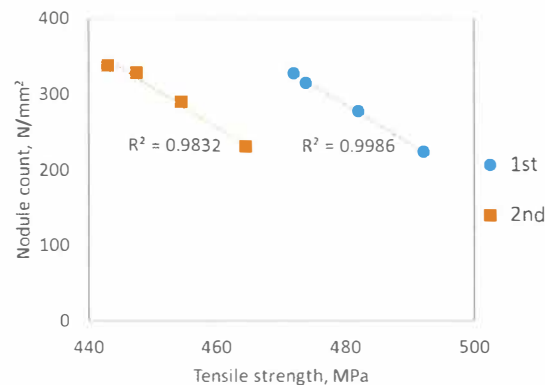


Fig. 3-21 Relation between nodule count and tensile strength.

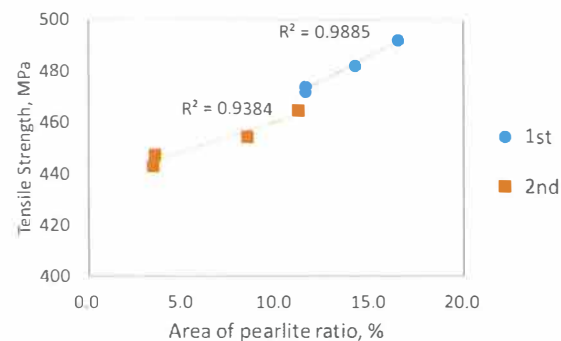


Fig. 3-22 Relation between tensile strength and area of pearlite ratio.

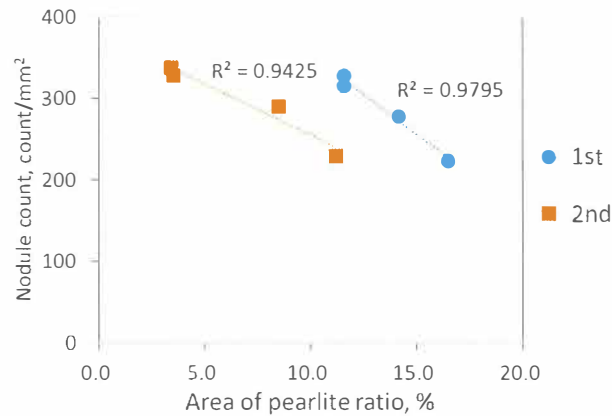


Fig. 3-23 Relation between nodule count and area of pearlite ratio.

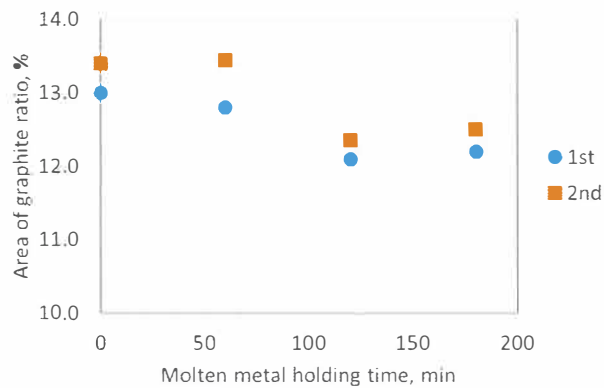


Fig.3-24 Relation between area of graphite ratio and molten metal holding time.

Fig.3-25にアルミナるつぼを用いた時の長時間保持した溶湯での引張試験片の組織を、Fig.3-26にアルミナるつぼを用いた時の引張強さ、パーライト率、伸び及び黒鉛粒数と保持時間との関係を示す。いずれの結果についてもほとんどスピネルるつぼを用いた時の結果と変わりなく、保持時間が長くなることで、保持していない試料と比べて引張強さ及びパーライト面積率はやや上昇し、伸びと黒鉛粒数は低下していた。

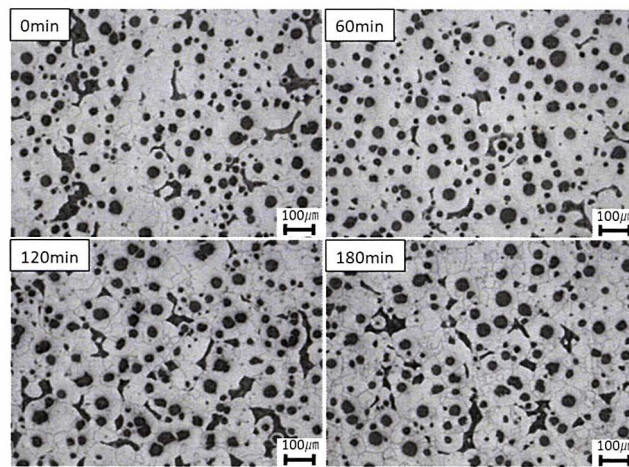


Fig. 3-25 Microstructure of tensile test piece in alumina crucible.

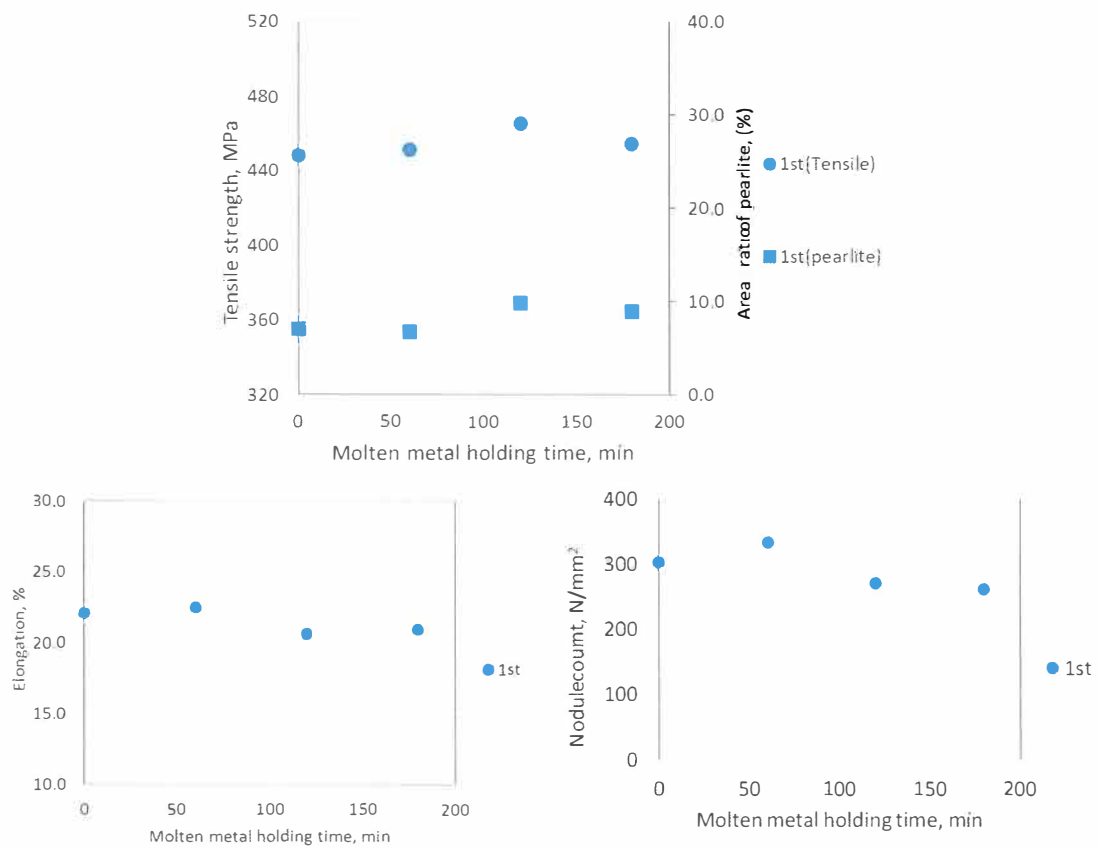


Fig. 3-26 Relation between tensile strength, pearlite ratio, elongation, nodule count and molten metal holding time in alumina crucible.

3.4 結言

溶湯保持中に加炭せずに、スピネルるつぼ、アルミナるつぼの2種類を用いて1723Kで長時間保持した溶湯のチル深さ、黒鉛粒数、ひけ巣、流動性、引張強さを調べた結果、以下の結論を得た。

- 1) アルミナるつぼとスピネルるつぼを用いた時のチル深さ、鑄造性において、同様に悪化することが確認され、大きな差は見られない。
- 2) 溶湯の長時間保持によって脱炭は進行するが、除滓材を併用することで、溶湯成分変動を小さくすることができる。
- 3) 元湯は、保持時間が長くなると、チル深さが増加した。
- 4) 球状化处理した溶湯では、チル深さと保持時間に明確な相関は見られなかった。
- 5) 溶湯を長時間保持することで、窒素量、ひけ体積は増加し、パーライト面積率及び引張強さは微増した。また、黒鉛粒数及び流動長は減少した。

参考文献

- 1) T.Nemoto, Y.Wakabayashi : IMONO38 (1966) 823
- 2) K.Kurai, Y.Kawano, N.Inoyama, S.Kanbara, M.Yamada, E.Kondo : IMONO43 (1971) 869
- 3) S.Okada, H.Nakae, M.Sofue, K.Yokoi : IMONO45 (1973) 592
- 4) N.Kayama, E.Kato, K.S.Lee, G.Tajima : IMONO46 (1974) 1048
- 5) T.Sakano, M.Kurosawa, K.Mizuno, Y.Yamauchi, T.Sekiguchi, H.Tanimura : IMONO51(1979)223
- 6) Y.Ishii, K.Okada, B.Zhao, K.Sato, S.Yamada : Report of the 157th JFS Meeting 157 (2010) 56
- 7) Y.Ishii, K.Okada, B.Zhao, K.Sato, S.Yamada : Report of the 158th JFS Meeting 158 (2011) 93
- 8) 一般財団法人 素形材センター：新版 鑄鉄の生産技術(2012)460
- 9) T.Kanno, Y.Iwami, I.Kang : J.JFS91(2019)87
- 10) 中江秀雄：鑄造工学（産業図書）（1995）128
- 11) Y.Okamoto, H.Nakae, K.Murai, N.Kayama : IMONO42 (1970) 483
- 12) S.Hiratsuka, E.Niyama, H.Horie, M.Nakamura, T.Kowata : IMONO64 (1992) 853

第4章 Zr 接種剤を添加した球状黒鉛鋳鉄における引張強さ、鑄造性、組織に与える長時間保持の影響

4.1 緒言

球状黒鉛鋳鉄における長時間保持溶湯の影響として、これまで、ひけ性の悪化、チルの増加、流動性の悪化、機械的性質への影響が確認された。ひけ性、チル、機械的性質については、黒鉛核物質の減少により、黒鉛の晶出が困難になることで、黒鉛晶出量が減少することで引き起こされたものであると考え、流動性の悪化については、凝固初期に現れる初晶オーステナイトデンドライトが粗大化することで、流動抵抗が大きくなることに起因すると考えた。これらを解決するために、長時間保持した溶湯でも、黒鉛粒数を増加させる方法及び、初晶オーステナイトデンドライトの粗大化を抑制する方法が必要であると考えられる。

黒鉛粒数の増加手法についての研究は、従来、数多く行われている。例えばビスマス(Bi)¹⁾、アンチモン(Sb)、スズ(Sn)²⁾、金(Au)、銀(Ag)³⁾は黒鉛粒数を増加させ、それらの試料の黒鉛粒の中心からそれぞれ Bi, Sb, Sn, Au, Ag が検出されることが知られている。また MgS や RES などの硫化物⁴⁻⁶⁾も黒鉛粒数を増加させることが報告されている。さらに近年、従来の黒鉛核物質を添加させることで黒鉛粒数を増加させる手法とは異なる、オーステナイトデンドライト微細化による黒鉛粒数の増加方法という新しい手法が報告⁷⁾⁻¹⁰⁾されている。これは Zr を含有する接種剤を溶湯に添加することで、オーステナイトデンドライトのデンドライトアーム間距離を短くし、デンドライト間の炭素濃度をミクロ的に増加することによって、そこに黒鉛が晶出するというメカニズムによって黒鉛粒数を増加させるものである。このようにオーステナイトデンドライトを微細化することは、長時間保持した溶湯での黒鉛粒数の減少及び流動性の悪化に対し効果が期待できるものと考え、本研究では、Zr 接種剤を添加した長時間保持した溶湯を各種試験片に鑄込み、チル深さ、流動性、機械的性質、組織に与える影響について調査した。

4.2 実験方法

4.2.1 溶解保持条件

溶湯保持条件を4つに分け、①保持せずに(0分保持で)出湯したもの、②60分保持後に出湯したもの、③120分間保持後に出湯したもの、④180分間保持後に出湯したものとし、各条件を2チャージずつ、計8チャージ行った。アルミナるつぼ(Al_2O_3 :99mass% (以下mass省略))を用い、1回の溶解量を100kgとして、3kHz、150kgの高周波誘導炉にて溶解し、1723Kで成分調整用サンプルを採取後、最高温度1773Kで溶湯を保持した。溶湯保持中は脱炭しな

いように、除滓材を数回に分けて撒き、5mm程度厚く敷き詰めて溶湯表面が大気と触れないよう注意を払った。加炭によって調整をしなかった理由として、加炭材の添加による接種効果が結果に影響を及ぼす可能性があることを考慮したためである。また、保持中に使用した除滓材の成分は SiO_2 を73%、 Al_2O_3 を13%含有したものである。

原材料は戻り材及び鋼屑、市販の SiC (65%Si)、Fe-75%Mn合金、純Cu、加炭材(電極屑)及び市販のZr接種剤を用いた。Zr接種剤の化学成分値をTable4-1に示す。なお、Zr接種剤は元湯溶解時に予め添加しているが、ここでは使用した市販剤に記載のZr接種剤として記述した。不純物元素の差が大きく出ないように、鋼屑は一種類のみを使用とした。また、球状化处理時には市販の球状化剤(Fe-45Si%-6%Mg合金)を使用し、総溶解量の1.08%を添加した。球状化处理と同時にCa,Ba系(Fe-73%Si-1.3%Ca-0.8%Ba-1.8%Al合金)接種剤を添加して接種を行い、その添加量を0.2%とした。出湯時における元湯の目標組成は3.85%C, 1.75%Si, 0.35%Mn, 0.016%P, 0.014%S, 0.13%Cuとし、球状化处理溶湯の目標組成は、3.70%C, 2.55%Si, 0.35%Mn, 0.015%P, 0.009%S, 0.038%Mg, 0.13%Cuとした。

Table 4-1 Chemical composition of Zr content inoculants. (mass%)

Si	Al	Zr	Ca
64.0	4.5	4.5	1.5

4.2.2 採取試料

元湯の成分調整後60分毎に、真空管による酸素・窒素分析用試験片を採取し、発光分光分析試料採取用金型、チル試験片鋳型、冷却曲線用CEカップに注湯した。CEカップは元湯で1時間ごとと、球状化处理後に採取した。また、オーステナイトデンドライト組織を確認するために、1423Kの共晶凝固中に、予め水を汲んでおいたバケツに浸漬し、急冷試料を作製後、組織観察に供した。CEカップの内径は $\phi 38.5\text{mm} \times 50\text{mm}$ で、サンプルの下から25mmの高さで切断し、中央部を $20 \times 20 \times 10\text{mm}$ のサイズに切り出したものを観察試料とした。

①～④の条件で保持したそれぞれの溶湯をカバー材としてポンチ屑を使用したサンドイッチ法にて球状化处理、同時に接種処理を行った。除滓後に発光分光分析試料採取用金型、チル試験片鋳型、ひけ試験片用 CO_2 鋳型、引張試験片採取用Yブロック型に注湯した。また、真空管による酸素・窒素分析用試験片の採取も行った。

元湯試料のチル深さは、試験片破面のチル深さをノギスで測定し、球状化处理後の試料のチル深さは、試験片の切断面を鏡面研磨し、5%ナイトールにて腐食を行い、光学顕微鏡を使用して、下端からチルが最も長く連続して存在している距離をチル深さとした。

ひけ試験片鋳型はFig.4-1に示すように、階段状試験片とひけ試験片が一体となった試験片を用い、ひけ試験片中央部に突起とリブを付けることで中央部にひけが発生しやすい形

状とした。また、液体収縮分を補うために押湯を付けた。ひけ量の測定はアルキメデス法によって測定した(Fig.4-2)。なお、この時に基準比重を算出するために用いた試料は、同時に鋳込んだYブロック試験片から切り出し、全面加工して使用した。

湯流れ試験片は注湯温度を1673K+10Kで鋳込み、ばらつきを考慮して3個採取し、流動長は平均値を採用した。湯流れ試験片鋳型はFig.4-3に示すような簡易渦巻き型湯流れ試験片を用いた。鋳込みはストッパーで栓をして、溶湯量を一定量まで溜めた直後にストッパーを外して鋳型へ流し込んだ。

Yブロック型試験片をJIS4号引張試験片に加工し(Fig.4-4)、引張試験を行った後、試験片を切断し組織観察とブリネル硬さ試験を行った。組織観察において、黒鉛粒径は $7\mu\text{m}$ 以下をカットして測定とした。

各試験片における組織観察における各種計測において、発光分光分析試料及び湯流れ試験片では、黒鉛粒径の外接円直径 $5\mu\text{m}$ を超える黒鉛を計測対象とし、Yブロック型試験片及びひけ試験片では $7\mu\text{m}$ を超える黒鉛を計測対象として測定した。

真空管によって採取された試験片は、直ちに水冷したのち、常温で保管した。酸素窒素分析は酸素窒素水素同時分析装置EMGA-930を用いて、酸素量は非分散型赤外線吸収法(NDIR)、窒素量は熱伝導度法(TCD)によって分析した。分析に供するサンプルは表層を研削後、 $1.0\pm 0.15\text{g}$ になるよう切り出して、1サンプルにつき3回分析し、その平均値を分析値とした。

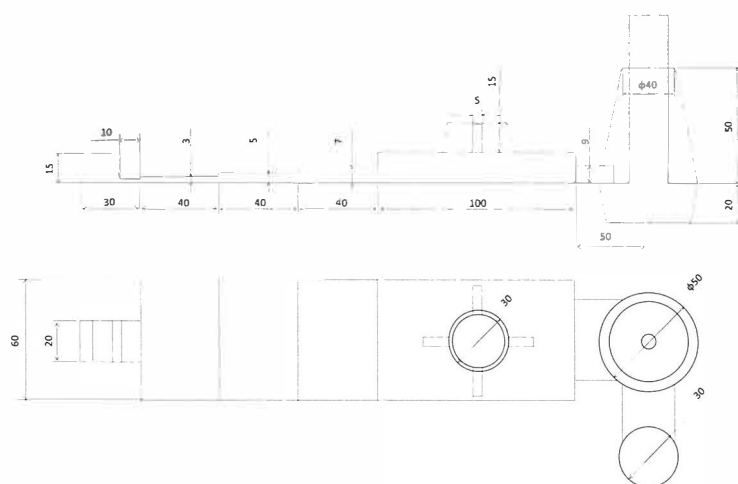


Fig.4-1 Shape of shrinkage test specimen.



Fig.4-2 Measurement by the Archimedes method

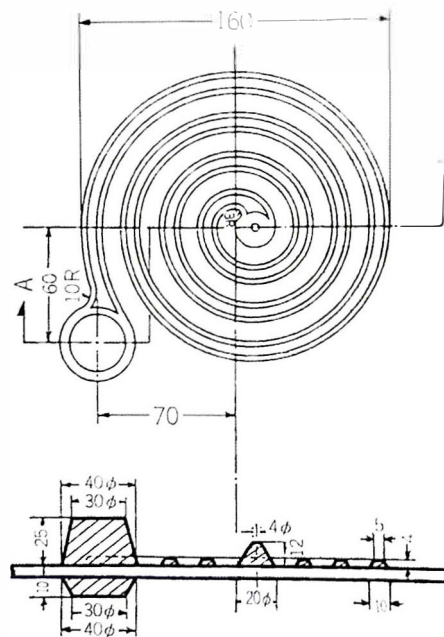


Fig.4-3 Shape of fluidity test specimen

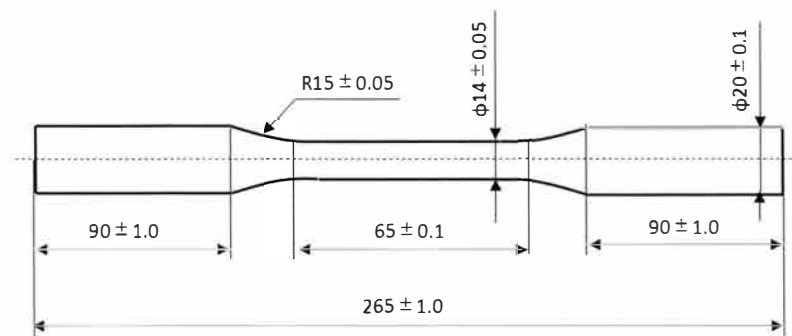


Fig.4-4 Shape of tensile test piece.

4.3 実験結果及び考察

4.3.1 C 量, CE 値に及ぼす保持時間の影響

Fig.4-5に溶湯保持60分ごとの元湯と球状化処理後の溶湯のCE値とC量を示す。CE値は $C\%+0.23\%Si$ で求めた¹¹⁾。保持時間が長くなっても、元湯のCE値とC量は、0.05%程度の減少にとどまり、これは、溶湯表面を除滓材でカバーしたために、大きな変化はなかったと考えられる。わずかながら減少したのは、サンプリング等で除滓材を除去したためと考えられる。

球状化処理後のC量は、0.2%~0.5%と大きく減少する試料が見られた。そこで0.5%減少したものについて発光分光分析試料の組織を観察したところ、Fig.4-6に示すように黒鉛が多量に晶出していることが確認された。この時の黒鉛粒数の測定結果は、Zr添加なしで300個/mm²、Zr添加ありで1300個/mm²となり圧倒的に多かった。通常、発光分光分析試料は急冷のため白銑化しており、それが安定した分析値の必須条件であるが、黒鉛が晶出することで、分析値が低くなってしまうことが知られている¹²⁾。このように急冷試料において黒鉛が多量に発生することは、成分値として過共晶であることに加え、Zrを添加したことによる影響ではないかと考えられる。

以上の結果から、C量を正確に測定する必要があるため、燃焼法による炭素分析を行った。炭素分析用サンプルは、発光分光分析試料採取用金型に設けた、1.5mmの隙間に流入し凝固したものを細かく破碎して、分析に供した。その結果をFig.4-7に示す。球状化処理溶湯におけるCE値は4.27~4.34と非常に狭い範囲で安定した結果であることがわかった。

Table4-2に球状化処理溶湯における化学組成を示す。C量は燃焼法によって得られた値で示し、他の元素は発光分析によって得られた値を示した。これらの値は3回の分析値の平均値とした。球状化処理溶湯のSi量が目標の値より0.1%~0.2%程度高くなったのは、溶湯保持中にSiがやや増加したためである。これは除滓材に含まれるSi分によるものと、1500℃の溶湯の反応に関して、Siによる還元がCの酸化よりも安定に働き、脱炭よりも加硅傾向になったと考えられる。また、Mn量は120分保持の1st,2ndにおいて0.31%及び0.37%と他の条件に比べてややばらつきは見られるものの、その他の元素については、ほとんどばらつきは見られず、一定の値として見ることができる。

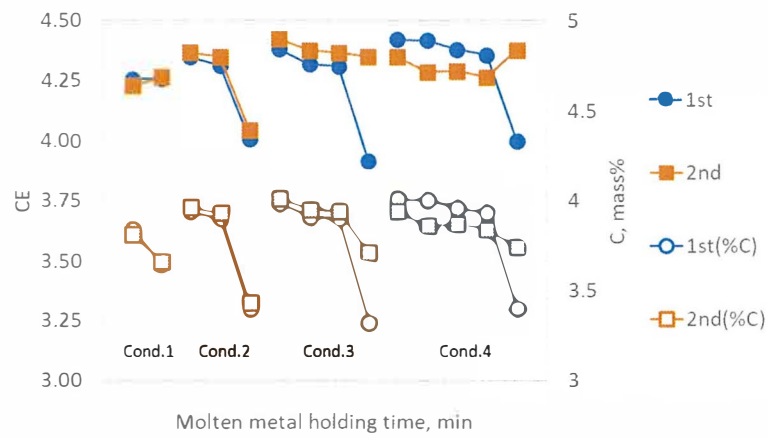


Fig. 4-5 Relation between CE value, C content and molten metal holding time.

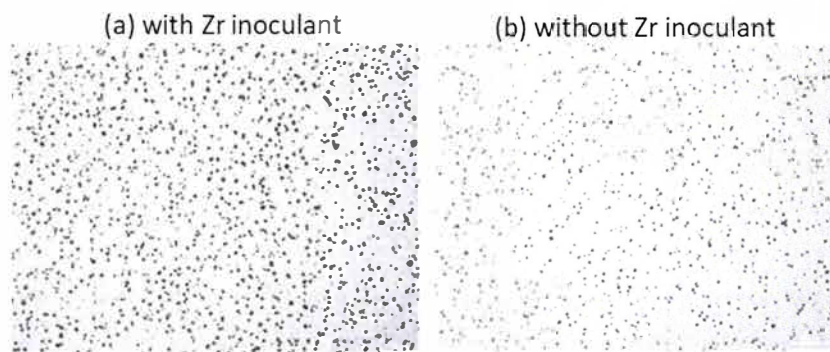


Fig. 4-6 Microstructure of QV sample hold for 180 minutes.

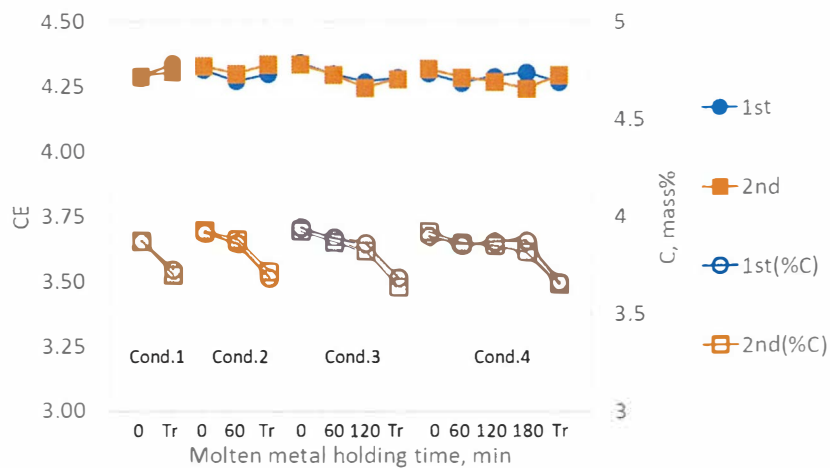


Fig. 4-7 Relation between CE value, C content and molten metal holding time by combustion method.

Table 4-2 Chemical composition of treated molten metal. (mass%)

		C	Si	Mn	Cu	S	Mg	Al	P	CE
0min	1st	3.73	2.64	0.33	0.14	0.008	0.038	0.012	0.013	4.34
	2nd	3.70	2.63	0.33	0.13	0.009	0.035	0.009	0.015	4.30
60min	1st	3.69	2.64	0.35	0.14	0.010	0.040	0.013	0.015	4.30
	2nd	3.72	2.67	0.35	0.13	0.010	0.041	0.011	0.016	4.33
120min	1st	3.69	2.58	0.31	0.13	0.008	0.038	0.011	0.014	4.28
	2nd	3.64	2.78	0.37	0.14	0.010	0.040	0.012	0.015	4.28
180min	1st	3.67	2.60	0.32	0.12	0.011	0.039	0.015	0.015	4.27
	2nd	3.66	2.76	0.35	0.13	0.011	0.042	0.011	0.014	4.29

4.3.2 チル深さに及ぼす保持時間の影響

Fig.4-8に各条件で60分ごとに採取した溶湯のチル深さの変化を示す。第3章では保持時間が長くなるにつれてチル深さは増加し、180分保持によって30mm程度まで増加することが確認されているが、Zr接種剤を添加した今回の結果では、元湯でのチル深さは全て10mm以下に抑えられ、長時間保持してもほとんど変化がなく、一定であった。

Fig.4-9に球状化処理後のチル深さと溶湯保持との関係を示す。180分の1回目の試料は採取できなかったため空欄とした。球状化処理後も、元湯での結果と同様に、長時間保持してもチル深さはほとんど変化していない。このことから、Zr接種剤を使用すると、元湯でのチル深さが低い値であった場合、球状化処理溶湯でもチル深さは低い値になることがわかった。現場で調査を行った第2章の結果では、チル深さを低減させるためには、焼結溶湯を、通常溶湯と合わせて薄める工程をしなければならず、さらに処理溶湯での接種量を増加させなければならなかったが、処理溶湯での接種量を増加させるということは、高価な材料を多く使うことになるため、コスト面においてデメリットにつながる事となる。この結果は安定的にチル深さを抑制させながら、コストメリットを得ることができるものと考えられる。

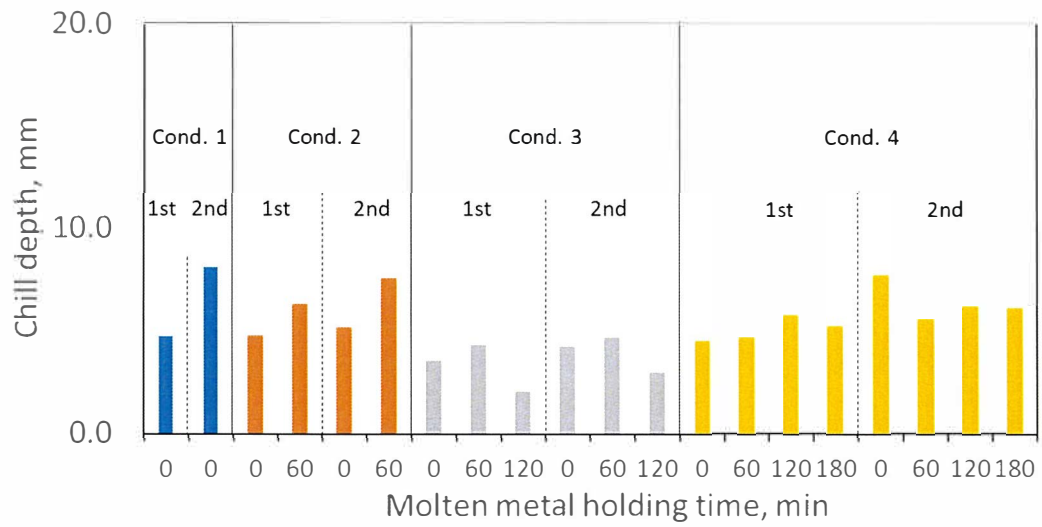


Fig. 4-8 Relation between chill depth and molten metal holding time.

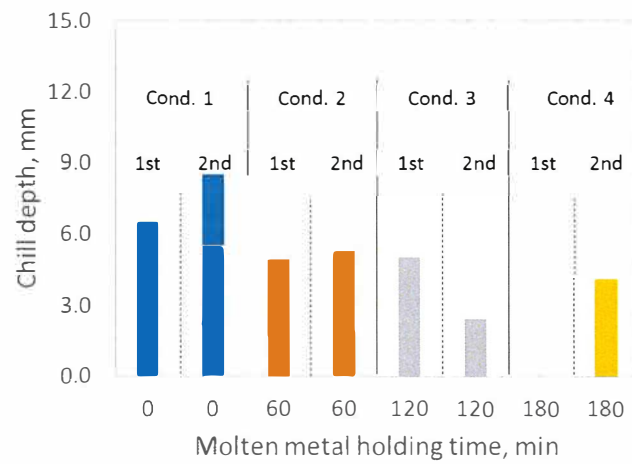


Fig. 4-9 Relation between chill depth and molten metal holding time in treated molten metal.

4.3.3 全酸素量及び全窒素量に及ぼす保持時間の影響

Fig.4-10に各条件で保持した溶湯の全酸素量と全窒素量を示す。全酸素量の0分において100ppmを超える非常に高い全酸素量であるが、これはこの時使用したリターンスクラップに錆が付着しており、ショットブラストによって完全に錆が取り切れなかったため、全酸素量が高くなったものと考えられる。しかしながらいずれの条件においても、60分以上保持後は10ppm程度と安定して低い値を示し、全酸素量は保持によって低下することがわかる。また、保持をしなかった条件においても、球状化処理後に20ppm程度まで全酸素量は低下していることから、球状化処理によっても大幅に低下し、保持の有無に関わらず同程度の全酸素量になった。

全窒素量は、0分では50ppm程度であったものが、保持によって一度20ppm程度まで減少し、球状化処理後は30ppm程度まで増加した。これらの傾向はZr接種剤を使用しなかった結果と全く同じ傾向であることから、Zr接種剤を添加したことによる影響は見られないと考えられる。

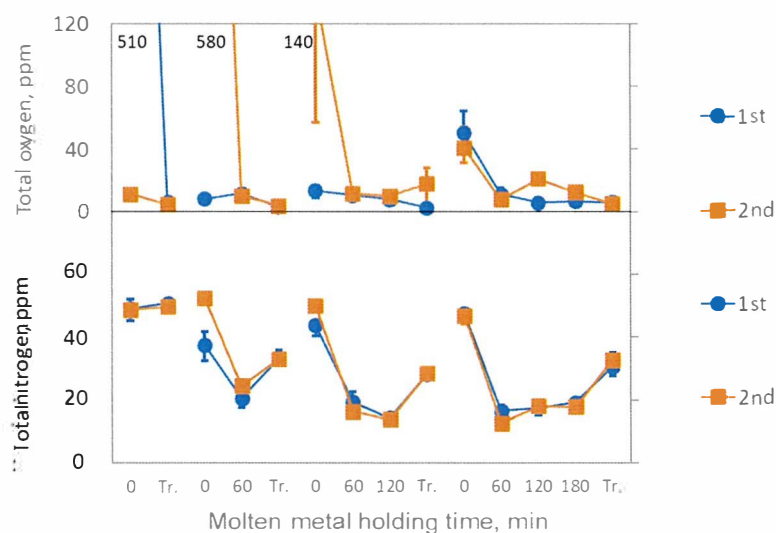


Fig. 4-10 Relation between total oxygen content, total nitrogen content and molten metal holding time.

4.3.4 流動長に及ぼす保持時間の影響

Fig.4-11溶湯の保持時間と流動長の関係を示す。Zr接種剤を添加した1回目の実験では1673K+10Kで注湯し、2回目での実験では1643K+10Kでの注湯した結果となっている。また、図中のエラーバーは3本の湯流れ試験片のうち、最大と最小の流動長を示したものである。

この結果から、Zr接種剤を添加した溶湯は、保持時間が長くなっても、流動長は変化しなかった。また、注湯温度が低下することで流動長は全ての条件において低下した。これは過熱度（溶湯温度－液相線温度）の低下により、凝固終了時間までに要する時間が短くなったために、流動長が減少したものと考えられる。

Fig.4-12に湯流れ試験片の始端と終端の黒鉛粒数に与えるZr接種剤の影響を示す。始端と終端の黒鉛粒数の差はあまりないが、Zr接種剤を添加した試験片と添加していない試験片を比較すると、300個/mm²程度の差が出ていることがわかる。この結果から、Zr接種剤を添加することで黒鉛粒数が増加していることがわかる。

Fig.4-13に2回目の各条件の球状化处理溶湯における冷却曲線及び微分曲線（冷却速度曲線）を示す。まず冷却曲線を見ると、0分の条件では1418Kで最低共晶温度が見られ、0分以外の条件では1423Kから1428Kで初晶が確認された。

初晶オーステナイトデンドライトが晶出すると、液相に固相が混在するために、流動抵抗が増えて流動速度が遅くなるので、流動長は180分の条件が最も短くなると想定したが、結果は、保持した時間にあまり影響を受けないものとなった。岡本ら¹³⁾は通常溶湯、酸化溶湯、接種溶湯の3種類の溶湯の流動性を比較し、接種溶湯において、細かい初晶オーステナイトデンドライトが凝固初期に発生するが、その後流動を続けた理由として、初晶オーステナイトデンドライトの枝が細かくちぎれやすいことで、流速は減少するものの、ゆっくりと流動するためとしている。今回の結果でも、60分以上の保持条件と、0分の条件でほとんど流動長が変化しないのは、Zr接種剤の使用により初晶オーステナイトデンドライトが微細になったことで、晶出しても流動性に与える悪影響が小さくなったと考えられる。

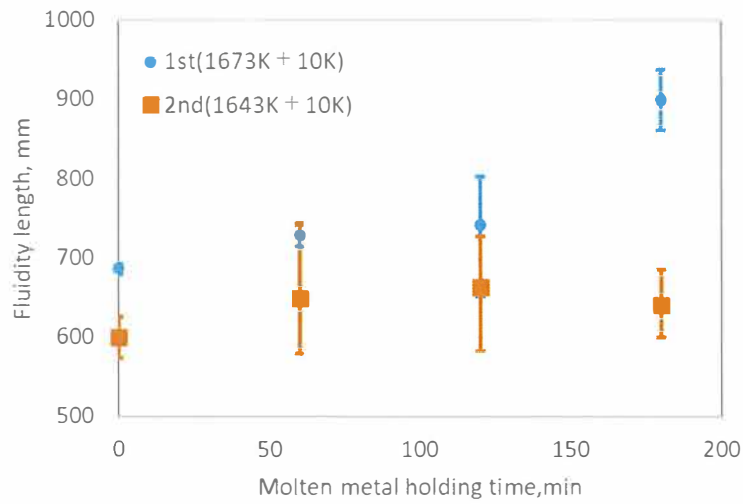


Fig. 4-11 Relation between fluidity length and molten metal holding time.

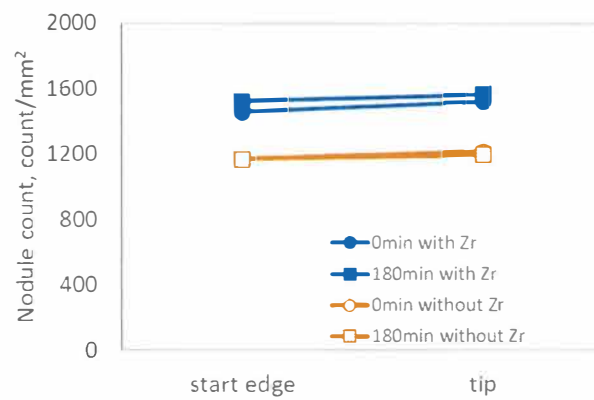


Fig. 4-12 Effect of Zr inoculation on nodule count in fluidity test piece.

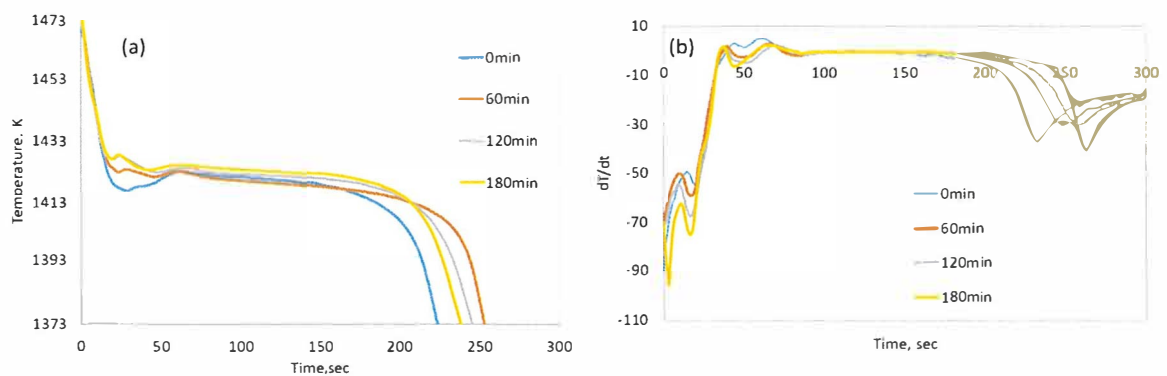


Fig. 4-13 Thermal analysis curve of each conditions in treated molten metal.

(a) Cooling curve, (b) Differential curve.

4.3.5 ひけ体積に及ぼす保持時間の影響

Fig.4-14 にひけ体積に及ぼす保持時間の影響について示す。保持時間が長くなってもひけ体積はほとんど変化しなかった。Zr 接種剤を添加することでひけ量が変わらなかった理由を考察するため、引け試験片の中央部を切断し、組織観察を行った。Fig.4-15 に黒鉛粒数及び黒鉛面積率と保持時間の関係を示す。黒鉛粒数はすべての条件において 350 個/mm² 以上となり、黒鉛面積率においても同様にすべての条件において 13% 前後と、ほとんど変化しなかった。Fig.4-16 にひけ試験片の組織を示す。組織を見ると全体に微細な黒鉛が観察され、その傾向は 180 分保持した組織でも変わらないことがわかる。中江は¹⁴⁾長時間保持した溶湯では黒鉛核物質が減少するためチル化傾向が増加し、それは黒鉛の晶出が減少するためであるとしている。黒鉛の晶出が減少することでひけ量は増加することが考えられるが、Zr 接種剤を使用した場合、黒鉛の増加が初晶オーステナイトデンドライトの微細化によるものであるために、黒鉛の晶出量が減少しなかったものと考えられる。したがって長時間保持した溶湯においても黒鉛粒数は一定であり、ひけ量は低下しない結果になったと考えられる。

Zr 接種剤の影響を考察する一助とするために、180 分保持した試料における球状化処理後の冷却曲線を調べた。Fig.4-17 に Zr 接種剤を添加した試料としなかった試料の冷却曲線を示す。Zr 接種剤を添加しなかった試料では、初晶が 1425K で確認され、その後 1416K まで過冷後、共晶凝固が開始となっているのに対し、Zr 接種剤を添加した試料では、初晶は同じ温度で確認されているが、過冷は非常に小さく、共晶凝固は 1423K と高い温度になっており、さらに凝固完了までの時間も長くなっているため、Zr 接種剤を添加しなかったものと比較して共晶凝固時間が長いことがわかる。過冷が小さく、共晶凝固温度が高いことは、黒鉛の晶出が多くなっているためであり、溶湯性状がよいためである。さらに共晶凝固の時間が長いほど、共晶黒鉛が晶出するためにひけ性に対し有効であるとされる¹⁵⁾。これらの結果は、Zr 接種剤を添加することで黒鉛粒数が増加したことにより、ひけ性が改善されていることと一致する。以上のことから、Zr 接種剤をすることで共晶凝固時の黒鉛粒数の増加及び、共晶凝固時間の長時間化によってひけ性に対し良い影響を与えたものと考えられる。

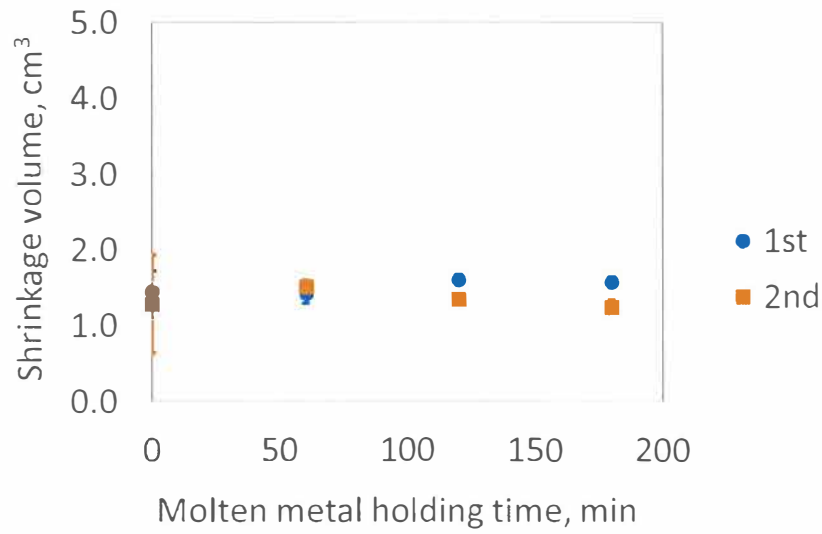


Fig. 4-14 Relation between shrinkage volume and molten metal holding time.

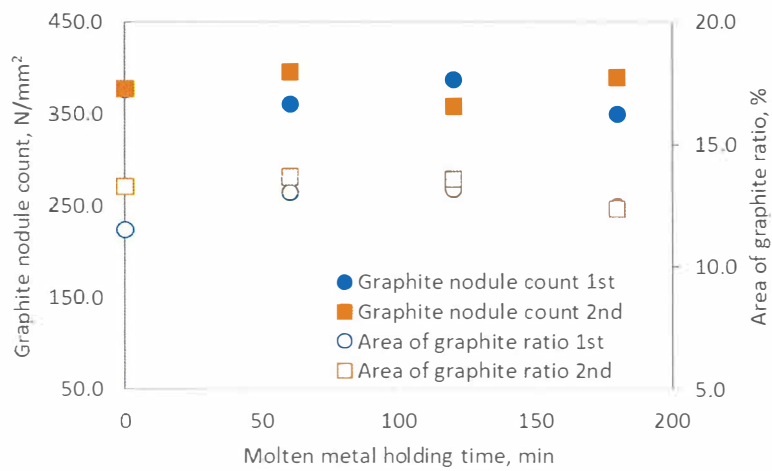


Fig. 4-15 Relation between Graphite nodule count, area of graphite ratio and molten metal holding time.

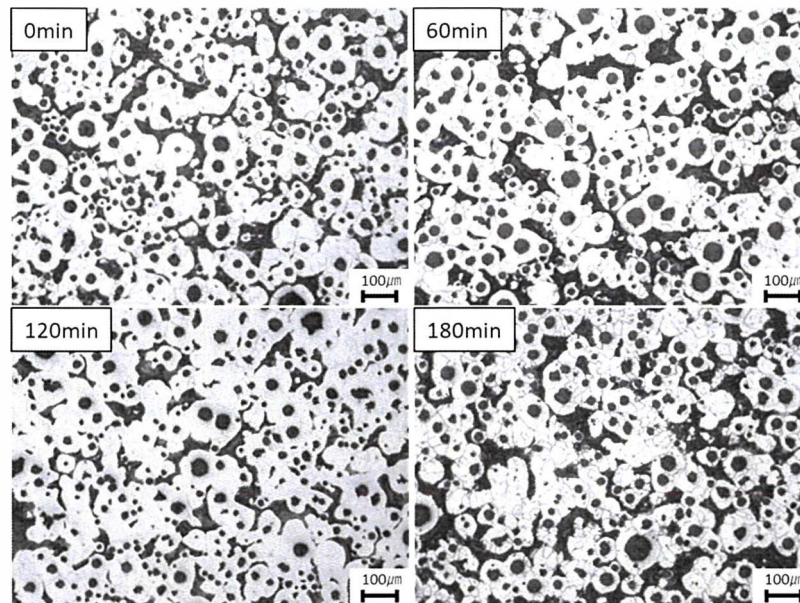


Fig. 4-16 Microstructure of shrinkage test piece.

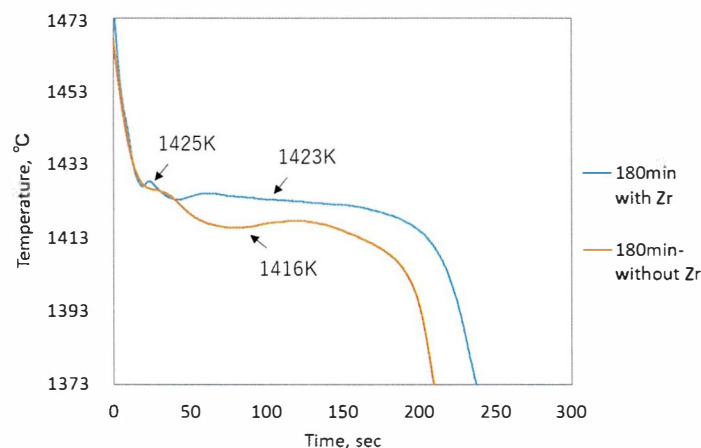


Fig. 4-17 Effect of Zr inoculant to thermal analysis curve in treated molten metal.

4.3.6 引張強さに及ぼす保持時間の影響

Fig. 4-18 に引張強さと伸びに及ぼす保持時間の影響について示す。Zr 接種剤を使用しなかったものと同様に、長時間保持による影響は小さいが、0 分と 180 分では引張強さが 15MPa 程度増加し、伸びは 2%程度低下した。

Fig.4-19 に引張試験片の球状化率、黒鉛面積率、パーライト面積率、黒鉛粒数と保持時間の関係を示す。また、Fig.4-20 に破断面近傍の組織を示す。球状化率は全ての条件において 90%を超える値を示し、長時間保持してもほとんど変化はなかった。黒鉛面積率は Zr 接種剤を使用した試料は総じて高く、60 分、120 分保持で 20%を超える試料も見られ、

黒鉛晶出量が大幅に増加している。黒鉛粒数は、Zr 接種の有無で比較してみると、0 分保持ではどちらも 300 個/mm² 程度であるが、Zr 接種無しは特に 120 分以上保持で明確に粒数の減少が見られ、180 分では 220 個/mm² まで減少した。一方、Zr 接種した試料では 180 分保持した時の粒数は 283 個/mm² となり、Zr 接種をすることで、長時間保持による黒鉛粒数の減少量が抑制されていることがわかる。また、パーライト面積率は、長時間保持してもほとんど変化はなかった。

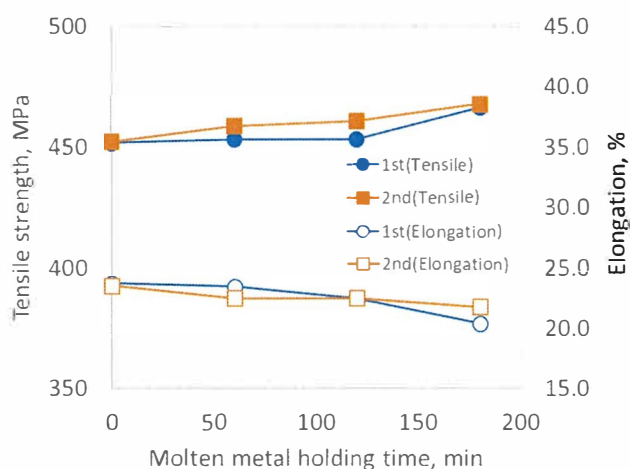


Fig.4-18 Relation between tensile strength, elongation and molten metal holding time.

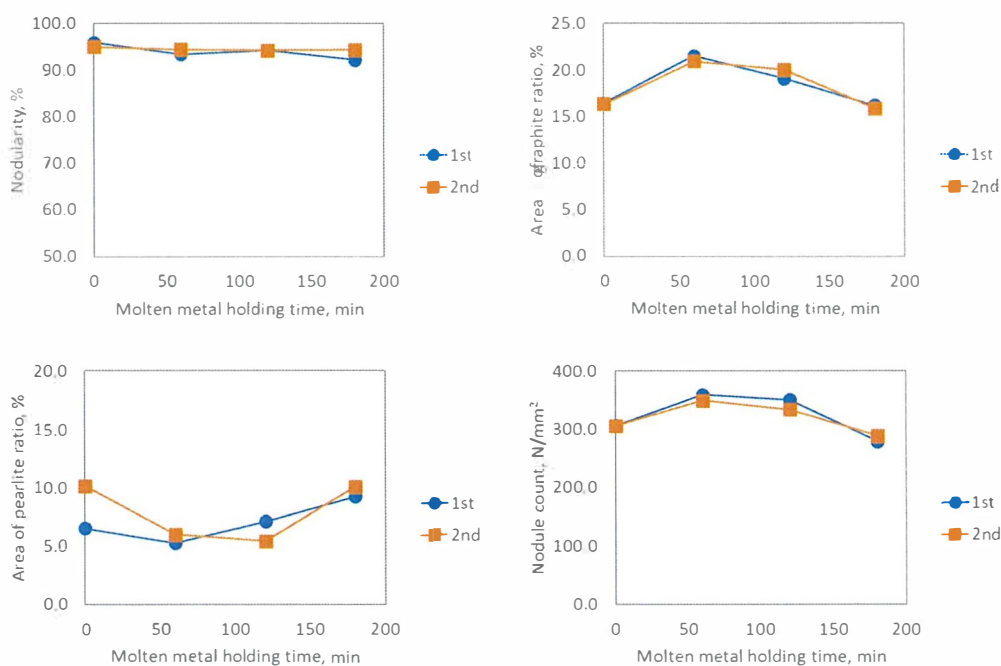


Fig. 4-19 Relation between nodularity, area of graphite ratio, area of pearlite ratio, nodule count, and molten metal holding time.

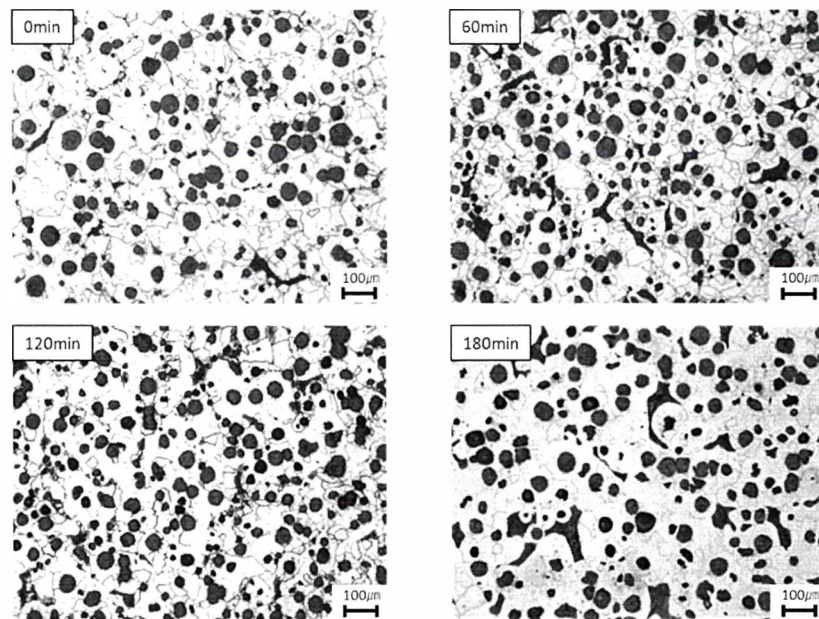


Fig.4-20 Microstructure of tensile test piece.

4.3.7 EPMA 観察による初晶オーステナイトデンドライトの確認

Zr接種剤を添加することによって黒鉛粒数を増加させることができる理由は、初晶オーステナイトデンドライトの微細化によるものであると考えられている。これについて山根ら¹⁶⁾によれば、ZrはZrNの形で存在しており、黒鉛の晶出核にはなっておらず、Zr含有接種剤による黒鉛粒数の増加は、黒鉛の晶出核の導入によるものではないとしており、ZrNが不均質核生成によるオーステナイト相のデンドライト核として作用し、オーステナイト相のデンドライト核が多く導入されることでオーステナイト相のデンドライトの数が増加し微細化したと考えられるとしている。

ここでは、Zr接種による黒鉛粒数の増加機構確認の一助とするため、今回得られた試料においてEPMA観察を行った。観察する試料は、CEカップに铸込んだ試料の、共晶凝固中に水冷したものである。

Fig.4-21にZr接種ありとなしそれぞれの、180分保持した試料における2次電子像とSiの元素マッピングの結果を示す。Zr接種なしの試料は、デンドライトが粗大になっていることが確認できる。また、初晶オーステナイトデンドライトのアーム間に黒鉛の晶出が確認できることから、初晶オーステナイトデンドライトが微細になることで、アーム間中のC濃度が高まり、黒鉛晶出が促進され、黒鉛粒数が増加すると考えられる。この試料における黒鉛粒数は、Zr接種ありで1145個/mm²であるのに対し、Zr接種無しでは781個/mm²であったことから、黒鉛粒数の増加が確認できた。

また、Fig.4-22に同試料における別視野の2次電子像及びSi, C, N, Zrの元素マッピング像を示す。試料を急冷することでSiの偏析からデンドライトの存在が確認できる。Zrの反応

は基地組織中にNと同位置に確認されている。黒鉛を500個ほど確認したが、黒鉛中心部にZrの反応は確認されなかった。この結果は上述した山根らの結果と同じ結果であり、ZrNは黒鉛核物質として作用していないことが確認された。

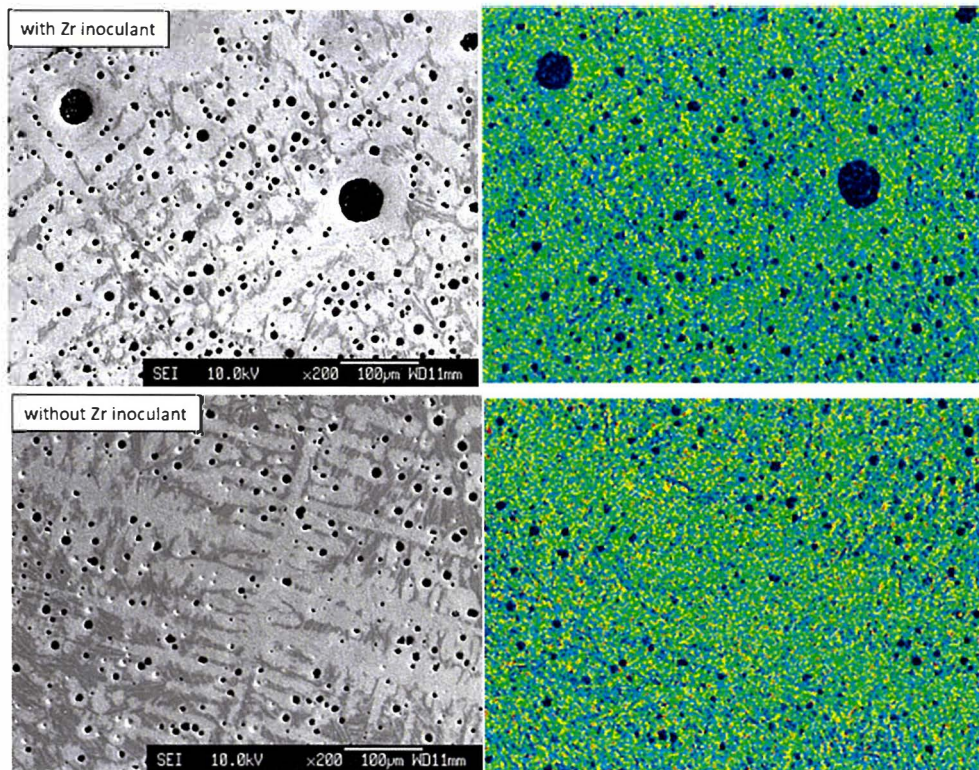


Fig.4-21 Second electronic image of quenching sample.

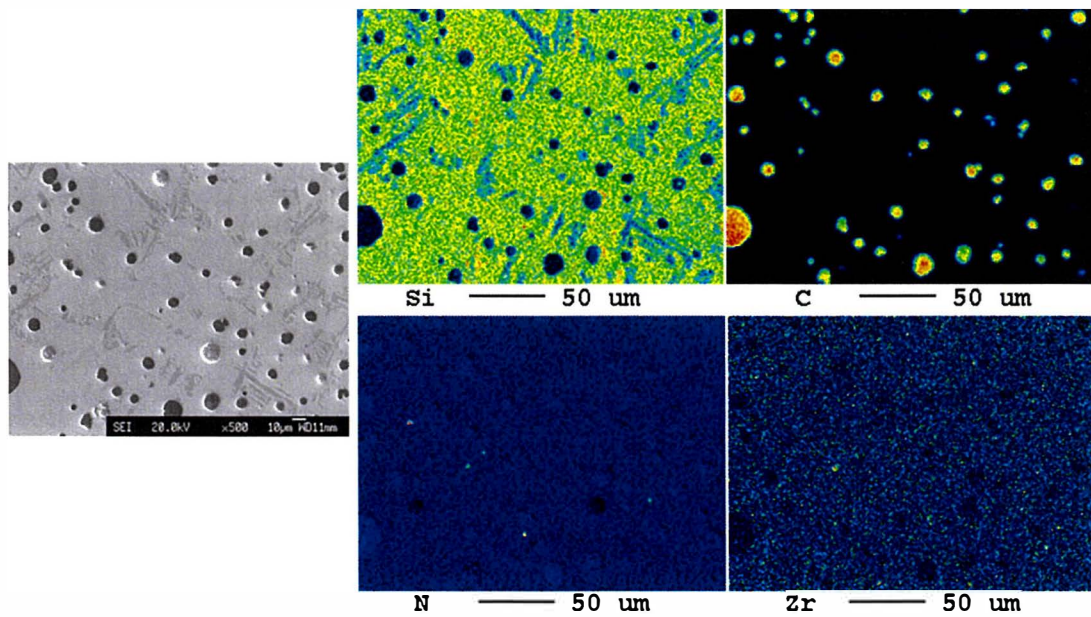


Fig.4-22 Second electronic image and mapping image of quenching sample.

4.4 結言

初晶オーステナイトデンドライトの微細化を目的として、Zr接種剤を元湯溶解前に予め添加し、1723Kで長時間保持した溶湯のチル深さ、黒鉛粒数、ひけ量、流動性、引張強さを調べた結果、以下の結論を得た。

- 1) 元湯チル深さは一定となり、球状化処理後のチル深さも一定で小さい値となった。
- 2) 保持時間が180分に増加しても流動長は変化しなかった。
- 3) ひけ量も保持時間0分と180分を比較して同等の値であった。
- 4) 180分保持した溶湯の引張強さと伸びにおける機械的性質の変化は少なかった。
- 5) 保持時間0分と180分保持した溶湯の黒鉛粒数及び黒鉛面積率は、同等の値であった。

参考文献

- 1) H.Horie, T.Kowata : IMONO60 (1988) 173
- 2) H.Horie, T.Kowata : Report of the 110th JFS Meeting110 (1986) 42
- 3) H.Horie, T.Kowata : Report of the 110th JFS Meeting110 (1987) 32
- 4) Y.Igarashi, S.Okada : J.JFS70 (1998) 329
- 5) Y.Igarashi, S.Okada : J.JFS71 (1999) 745
- 6) H.Nakae, Y.Igarashi : Materials Trans.43 (2002) 2826
- 7) H.Nakae, Y.Igarashi : J.JFS91 (2019) 190
- 8) Y.Iwami, Y.Hiramoto, T.Kanno : J.JFS91 (2019) 195
- 9) H.Nakayama, B.Zhao, H.Tsuji, Y.Hiramoto : J.JFS91 (2019) 201
- 10) H.Yamane, M.Kawabata, B.Zhao, Y.Igarashi, H.Nakae : J.JFS91 (2019) 208
- 11) T.Kanno, Y.Iwami, I.Kang : J.JFS91(2019)87
- 12) T.Matsuki, H.Goto, S.Takahashi, T.Izunome, R.Kaneda, W.Igarashi, T.Sato, H.Saito, S.Murakami:REPORTS OF YAMAGATA RESERCH INSTITUTE OF TECHNOLOGY 51(2019)34
- 13) Y.Okamoto, H.Nakae, K.Murai, N.Kayama : IMONO42 (1970) 483
- 14) 中江秀雄 : 鑄造工学 (産業図書) (1995) 1287
- 15) 一般社団法人 日本鑄造協会 : 鑄鉄の溶解マニュアル 第3版 (2020) 187
- 16) H.yamane, M.Kawabata, H.Nakae : Hitachi Metals Technical Review vol36 2020 8

第5章 長時間保持溶湯を用いた球状黒鉛鑄鉄製品の量産ラインへの適用

5.1 緒言

第2章では現在の焼結溶湯をそのまま球状化处理すると、チル、ひけ、湯流れ性に悪影響を及ぼすことが明らかとなり、第3章において、保持中に除滓材を撒くことによってCE値を一定とした調査でも、長時間保持した溶湯は、球状化处理後にひけ量の増加、湯流れ性の悪化が確認された。ひけ量の増加については、黒鉛晶出の下地となる核物質が減少したことによって黒鉛粒数が減少したことによって引き起こされたもので、湯流れ性の悪化は、初晶オーステナイトデンドライトの粗大化によって溶湯の流動性が阻害されたものと考えられた。これらの結果を受けて、第4章では近年報告された、Zr含有接種剤を用いた新しい黒鉛粒数の増加方法によって解決を図った。これは黒鉛粒数をオーステナイトデンドライトの微細化^{1)~4)}によって改善するものであることに着目し、流動性の改善も図れると考えたものである。その結果、長時間保持した溶湯においても、元湯でZr含有の接種剤を添加することで溶湯性状の悪化を防ぐことができた。

以上の結果をもとに、焼結溶湯に対してZrを含有する接種剤を添加し、製品に注湯して、製品の組織観察及び機械的性質、同時に湯流れ性を調査し、溶湯を薄めることなく使用できるかどうか調査を行った。

5.2.1 実験方法

5.2.1 焼結溶解方法と溶解保持条件

本試験では、Zr含有接種剤を3時間赤熱させたのちに0.2%添加し、その後溶解して1873Kまで昇温させた。基本的な焼結方法は第2章と同様である。また、昇温後は第3,4章で行った実験のように除滓材を厚く撒いた。このようにして焼結した元湯の溶湯性状及びチル深さの調査と、球状化处理して得られた試験片から溶湯性状、組織観察、鑄造性、機械的性質について測定し、評価した。評価内容をTable5-1に示す。

原材料は戻り材60%及び鋼屑40%とし、市販のSiC(65mass%Si(以下mass省略))、Fe-75%Mn合金、純Cu、加炭材(電極屑)を用いた。球状化处理時には市販の球状化剤(Fe-45Si%-6%Mg合金)を使用し、総溶解量の1.13%を添加した。球状化处理時のカバー材として、Fe-Si(50%Si)を処理後に2.55%狙いとして添加し、さらにポンチ屑を総処理量の1.5%使用した。出湯時における元湯の目標組成は3.85%C, 1.75%Si, 0.30%Mn, 0.016%P, 0.014%S, 0.13%Cuとし、球状化处理溶湯の目標組成は、3.70%C, 2.55%Si, 0.30%Mn, 0.016%P, 0.009%S, 0.13%Cu, 0.038%Mgとした。

溶湯保持条件は、3ton炉の高周波溶解炉を用い、焼結作業として250kgのフォーマー(スチ

ール)に、リターンスクラップとして750kg投入し、3時間赤熱させる。その後、Zr含有接種剤を全体量の0.2%添加した。そこに予め焼結炉とは別の炉にて準備した、2500kgの溶湯を投入し、3500kgの溶湯とした。この状態で1873Kまで昇温したのちに2時間保持した(Fig.5-1)。2時間保持した溶湯を、電力をかけずに45分ほど待機して降温させ、1773Kになった時点でそのまま100kg出湯し、サンドイッチ法による球状化処理を行って各種試験片に鋳込んだ。さらに製品用に1100kg出湯し、同様に球状化処理を行って、製品へ鋳込んだ。

鋳込んだ製品は当社の主力部品であり、チルの発生や湯流れ性に影響が出やすいCaliper body(以下ボディ)とMount(以下マウント)とした。対象とした製品の写真をFig.5-2に示す。なお、比較として採用した通常品のデータは、量産品から引き抜いたものであるため、化学成分値、製品及び同時に採取したYブロック試験片との比較とした。

Table 5-1 Study item.

元湯		処理湯	
①	成分分析	①	成分分析
②	冷却曲線	②	冷却曲線
③	酸素窒素分析	③	酸素窒素分析
④	チル深さ	④	チル深さ
		⑤	ひけ量
		⑥	流動長
		⑦	機械的性質
		⑧	金属組織

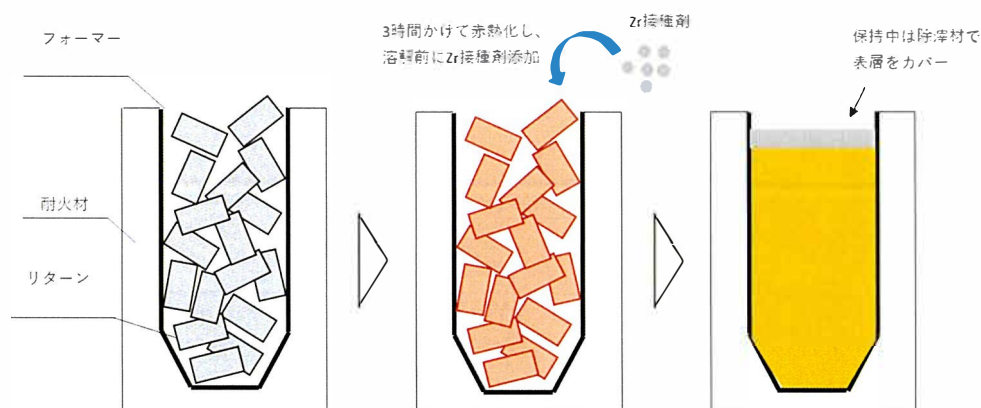


Fig. 5-1 Sintering work of furnace model.

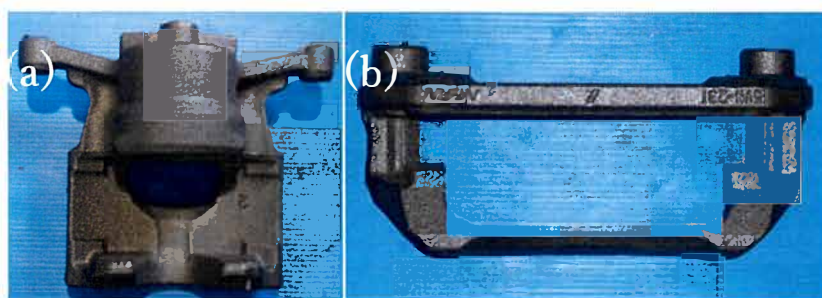


Fig. 5-2 Appearance of the product (a) Caliper body (b)Mount

5.2.2 採取試料

保持した溶湯の試料採取タイミングは、1873Kになった時、そこから1時間保持後、2時間保持後とした。また、チル試験片においては1723Kまで降温させ、出湯する前にも採取した。採取した元湯は、発光分光分析試料採取用金型、冷却曲線用シェル型、酸素窒素分析用真空管ピンサンプラー(φ5mm)及びチル試験片用CO₂鑄型に注湯した。

また、球状化处理した溶湯から、Fig.5-3に示すように、発光分光分析試料採取用金型、冷却曲線用シェル型、酸素窒素分析用真空管ピンサンプラー(φ5mm)を採取し、チル試験片用CO₂鑄型、ひけ試験片鑄型、渦巻き型湯流れ試験片用CO₂鑄型、Yブロック型試験片用CO₂鑄型に鑄込み温度1628Kで鑄込んだ。また、チル試験片、ひけ試験片、Yブロック型試験片は同時に2つ、湯流れ試験片は同時に3つ採取した。

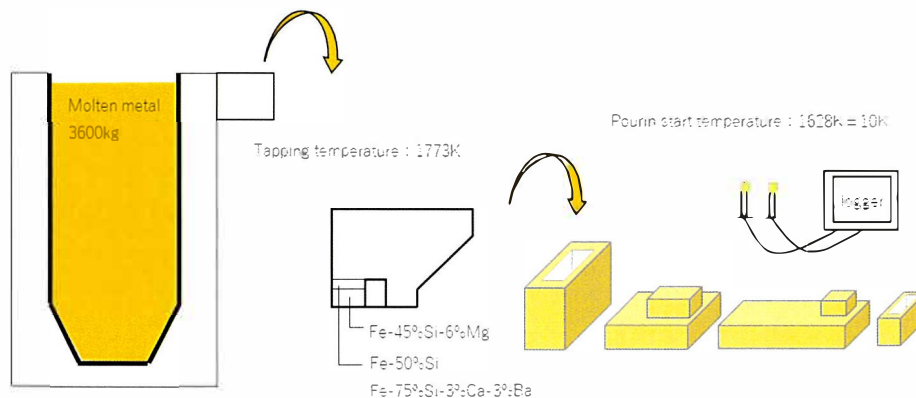


Fig. 5-3 Outline from melting to pouring.

元湯試料のチル深さは、試験片破面のチル深さをノギスで測定し、球状化处理後の試料のチル深さは、試験片を切断後、鏡面研磨し、5%ナイトールにて腐食を行い、光学顕微鏡を使用して、下端からチルが最も長く連続して存在している距離をチル深さとした。

ひけ試験片は、Fig.5-4に示すように、当社で使用している階段状試験片が一体となった試験片であり、ひけ性評価部にはリブをたて、ひけが残りやすいような設計としている。

また、液体収縮分を補うために押湯を付けている。ひけ量の測定はFig.5-5に示すようにアルキメデス法にて行った。なお、この時に基準比重として算出するために用いた試料は、同時に鑄込んだYブロック試験片を全面加工したものである。

湯流れ試験片はFig.5-6に示した形状及び寸法のもので、鑄込みはストッパーで栓をして、溶湯量を一定量まで溜めた直後にストッパーを外して鑄型へ流し込んだ。試験片の流動長は、測定した3本の平均値とした。

Yブロック型試験片は、Fig.5-7に示したJIS4号引張試験片に加工し、引張試験を行い、さらに引張試験後、試験片を切断し組織観察とブリネル硬さ試験を行った。

元湯及び球状化处理溶湯の冷却曲線を採取したサンプルは、シェル型(CEカップ)の内

径が $\phi 38.5\text{mm} \times 50\text{mm}$ のサイズで、サンプルの下から25mmの高さで切断し、中央部を $20\text{mm} \times 20\text{mm} \times 10\text{mm}$ のサイズに切り出し、初晶オーステナイトデンドライト組織を確認するために⁵⁾、1423Kの共晶凝固中に、予め水を吸っておいたバケツに浸漬し、急冷試料を作製後、組織観察に供した。

酸素窒素分析は酸素窒素水素同時分析装置を用いて、酸素量は非分散型赤外線吸収法(NDIR)、窒素量は熱伝導度法(TCD)によって分析した。水素分析は行わなかったため、ピンサンプラーの保存は常温とした。分析に供するサンプルは表層を研削後、 $1.0 \pm 0.15\text{g}$ になるよう切り出して、1サンプルにつき3回分析し、その平均値を分析値とした。

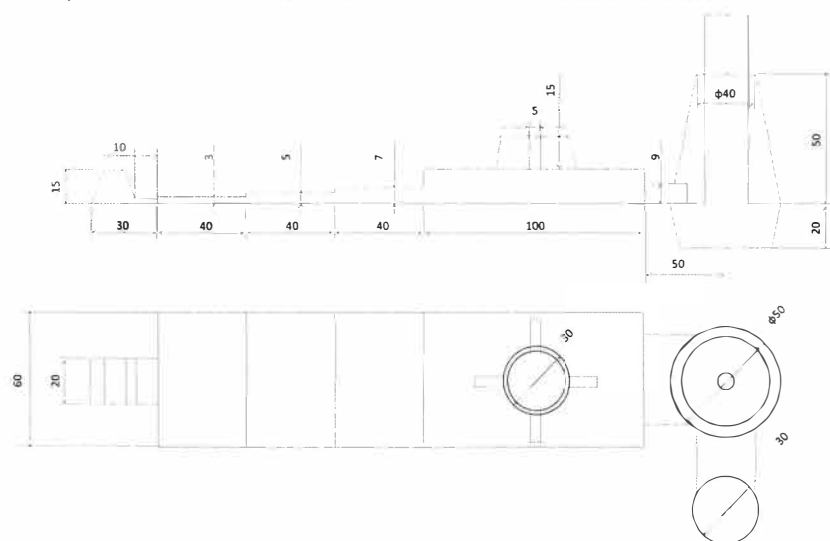


Fig. 5-4 Shape of shrinkage test specimen.



Fig. 5-5 Measurement by the Archimedes method

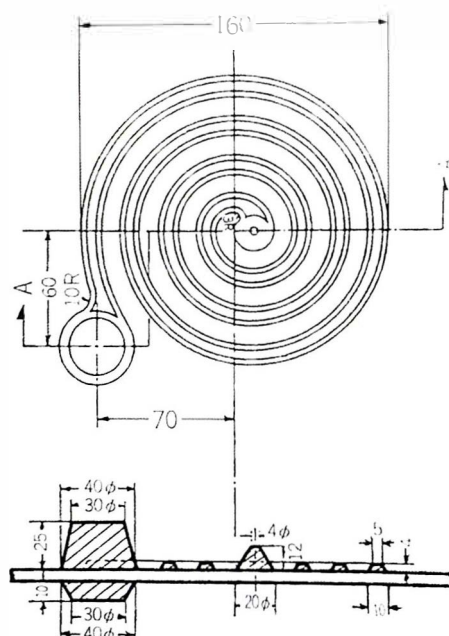


Fig. 5-6 Shape of fluidity test specimen

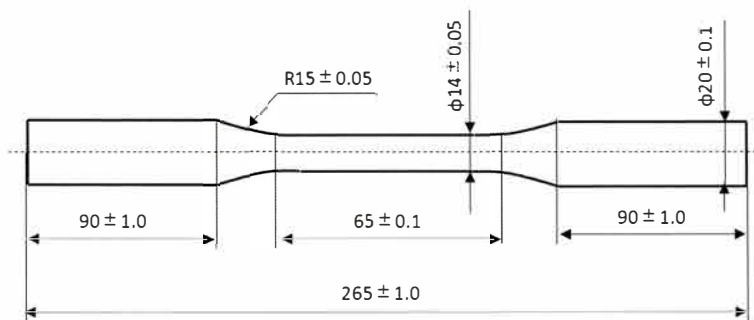


Fig. 5-7 Shape of tensile test piece.

本試験で鋳込まれた製品の評価及び製品情報についてTable5-2に示す。また、Fig.5-8に製品の評価を行う位置を示す。製品の内部欠陥は、ボディについては図中A～I、マウントは図中A～Cの位置にて切断し、カラーチェックによって内部欠陥の有無を確認した。また、金属組織観察は、製品中のチルが出やすい位置を切断し、組織観察を行った。これらの評価は、比較評価を行うため、量産ラインで通常通り製造された同じ製品についても、同様の評価を行った。

Table 5-2 Product information.

製品評価		製品情報(Body)	製品情報(Mount)
①	成分分析	材質	FCD450-10
②	内部欠陥	込め数	4
③	硬度測定	単重	2.23
④	金属組織	枠重量	17.0
			20.9

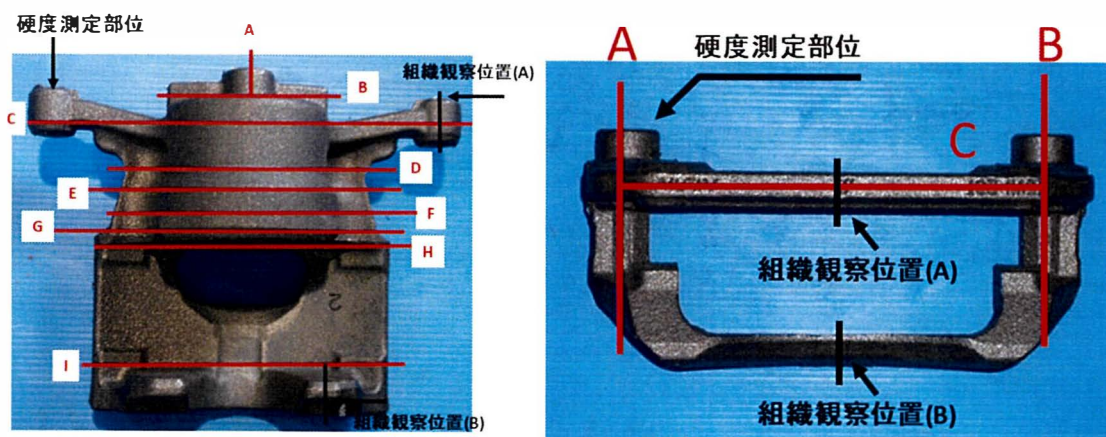


Fig. 5-8 Each evaluation position of the product

5.3 実験結果及び考察(試験片)

5.3.1 化学成分

Table5 -3に元湯と処理溶湯の化学成分を示す．CE 値は $C\%+0.23\%Si$ で求めた．

Table 5 -3 Chemical composition (mass%)

		C	Si	Mn	Cu	S	Mg	P	Zr	CE
焼結品	0min	3.89	1.34	0.31	0.07	0.014	0.000	0.014	-	4.22
	60min	3.87	1.38	0.31	0.07	0.014	0.000	0.014	-	4.15
	120min	3.84	1.41	0.31	0.07	0.014	0.000	0.014	-	4.19
通常品	処理湯	3.59	2.67	0.32	0.13	0.008	0.038	0.014	0.001	4.15
	0min	3.93	1.74	0.26	0.12	0.013	0.000	0.018	-	4.33
	処理湯	3.80	2.53	0.27	0.12	0.009	0.039	0.019	0.000	4.38

焼結品における炭素量(C 量)についてのみ，燃焼法によって得られた分析値であるが，通常品の C 量含めその他の元素は発光分光分析によって得られた分析値である．焼結品の処理溶湯は CE 値 4.15 と亜共晶となり，通常品と比べて CE 値にやや差はあるが，Mn 以下の元素はほぼ同等である．また 0 分における C 量は 3.89%で，2 時間保持しても 3.8%と 0.05%しか減少しておらず，除滓材によって脱炭量は抑えられていることがわかる．また，けい素量(Si 量)も今までの結果と同様に，1.34%から 1.41%と 0.07%増加し，除滓材によって増加したものと考えられる．

ジルコニウム(Zr 量)の分析値については，元湯で分析している発光分光分析装置に Zr の検出器がないため，分析できていないが，処理溶湯用の発光分光分析装置にて含有されていることが確認できた．

5.3.2 チル深さ

Fig.5 -9 に元湯におけるチル試験片の採取した写真を示す．なお，チル試験片は各条件で 2 本ずつ採取しているが，写真は比較のため 1 本ずつ並べたものである．また，球状化処理後の破面は黒色で，チル深さがわかりにくいので，鏡面研磨後に 5%ナイトールで腐食したものを組織観察して，チルがなくなる位置までをチル深さとして測定した．

Fig.5 -10 に元湯のチル深さと球状化処理溶湯のチル深さを示す．本試験において，60 分と 120 分のチル深さが 25mm 程度と非常に高い値となっているが，この時の採取温度は，1953K と非常に高温になってしまっていたことが影響していると考えられる．Thyberg ら⁶⁾は保持温度により鋳鉄溶湯の白銹化傾向が大きく変化し，平衡温度以上で保持することで，著しく白銹化傾向が増加するとし，平衡温度以上で SiO_2 が溶湯中の C により還元される

ことで、黒鉛化が阻害され白銹化が促進されたと報告している。本試験でも 1953K と非常に高温になってしまったためにチル化傾向は大幅に増加し、出湯直前に 1723K で採取したチル試験片は 7mm まで低下した。処理溶湯のチル深さは 7mm 程度であり、出湯直前のチル深さはほとんど変化ない結果となった。これらの結果は実験炉における Zr 接種剤を添加した第 4 章の結果とほぼ同等となった。



Fig. 5-9 Test piece of chill depth

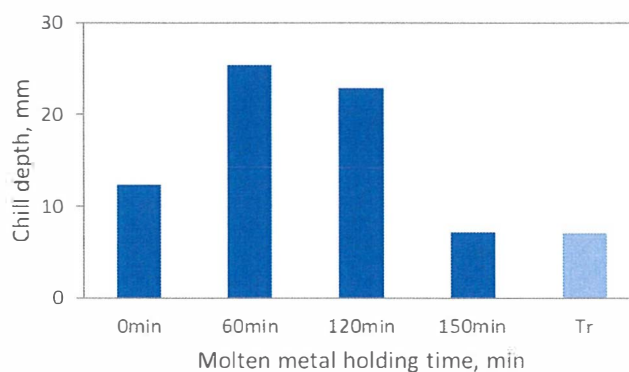


Fig. 5-10 Chill depth of molten metal and treated molten metal.

5.3.3 冷却曲線及び黒鉛化度

Fig.5-11 に 0 分～150 分保持までの元湯冷却曲線を示す。0 分では見られなかった初晶が 60 分から確認されるようになっている。120 分では 60 分とほぼ変わらない冷却曲線を示しているが、出湯直前の 150 分では初晶が確認されず、最低共晶温度も 1419K と、0 分と比べて 7K 上昇している。また、凝固完了までの時間が 120 分までと比べて 50 秒短くなった。

Fig.5-12 に処理溶湯の冷却曲線を示す。比較のために第 2 章で行った条件 1～3 の処理溶湯の冷却曲線を合わせて示した。Zr 処理溶湯は条件 3 の冷却曲線と非常に近い曲線となることがわかる。菅野らは、球状黒鉛鑄鉄の評価方法として 1 カップ法を提唱しており⁷⁾、こ

れによれば，溶湯成分から黒鉛共晶温度(T_{EC})とセメンタイト共晶温度(T_{SC})を計算し，1カップから過冷反転温度(T_{SC})を求めることで，黒鉛化度(EGA)を求めることができるとしている．黒鉛共晶温度とセメンタイト共晶温度は以下の(1)及び(2)式で表される．

$$T_{EC}=1149.1(^{\circ}\text{C})+4.7\text{Si}\%-4.0\text{Mn}\%-44\text{P}\%+2.7\text{Cu}\%+1.0\text{Ni}\% \\ +1.8\text{Co}\%+13.9\text{Al}\%-17.7\text{Mo}\%-10.5\text{Cr}\%-9.3\text{Sn}\%-5.2\text{Sb}\% \\ -6.1\text{W}\%-3.7\text{Nb}\%-14.8\text{V}\%-80.3\text{B}\% \quad (1)$$

$$T_{EC}=1142.6(^{\circ}\text{C})-11.6\text{Si}\%-0.75\text{Mn}\%-46.2\text{P}\%-1.4\text{Cu}\% \\ -1.1\text{Ni}\%-0.7\text{Co}\%-1.8\text{Al}\%-14.5\text{Mo}\%+5.9\text{Cr}\% \\ -6.0\text{Sn}\%-5.1\text{Sb}\%-2.8\text{W}\%+0\text{Nb}\%+3.3\text{V}\%-26.0\text{B}\% \quad (2)$$

過冷反転温度 T_{SC} から T_{EC} を引いた値を ΔT_1 とし，黒鉛化度(EGA)を $\text{EGA}=\Delta T_1 \times 100 / \Delta T_E$ より求める．Fig.5-13に熱分析法の模式図を示す．

この式を基に今回のZr接種した溶湯と比較してみると，Table5-4の通りとなり，黒鉛化度は条件3と同等となることがわかる．条件3は現在の標準工程で溶製した元湯の処理溶湯であり，溶湯の空け替えが必須であったものが，Zr接種剤を用いて除滓材を撒くことにより，成分の変動を抑えながら，空け替え作業を行わずに溶湯性状を安定化させることができていると考えられる．

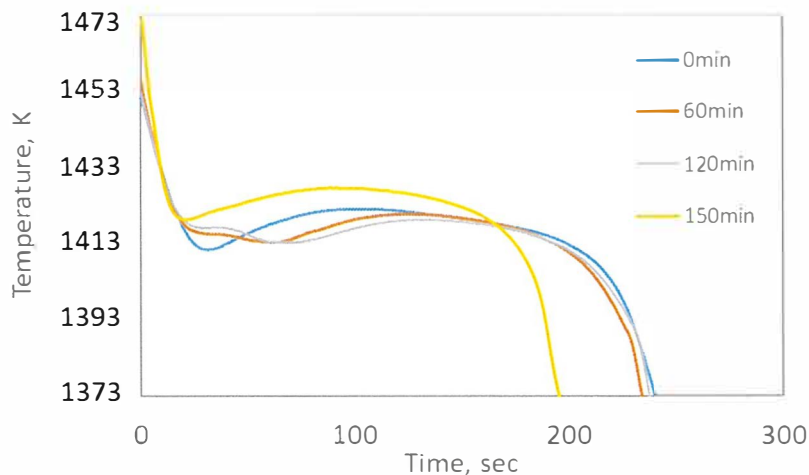


Fig.5-11 Thermal analysis curve of each holding times in molten metal.

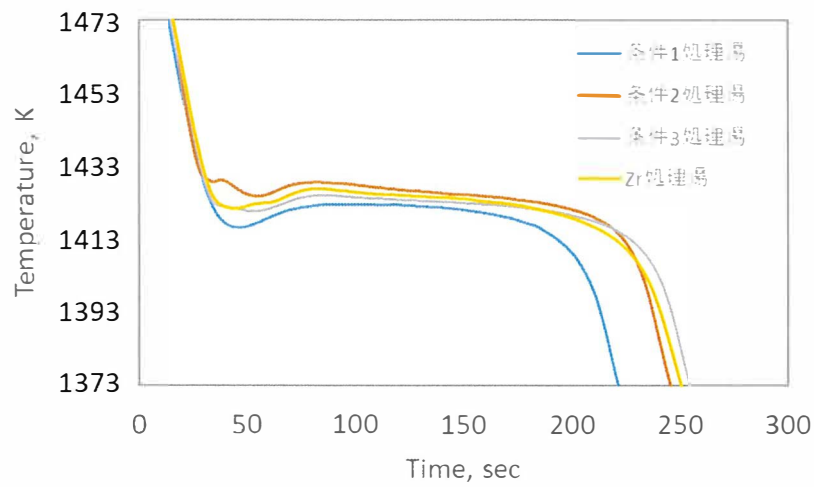


Fig.5-12 Thermal analysis curve of each conditions in treated molten metal.

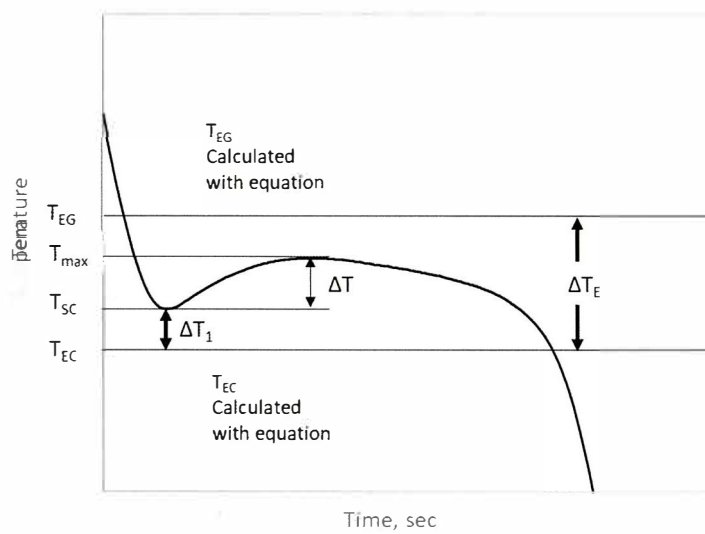


Fig.5-13 Example of thermal analysis ⁷⁾.

Table 5-4 Value of TSC, TEG, TEC and EGA in each conditions.

	T _{SC}	T _{EG}	T _{EC}	EGA
Cond.1	1143.5	1158.6	1114.2	66.0
Cond.2	1152.1	1159.7	1111.5	84.2
Cond.3	1147.8	1159.1	1113.1	75.5
Zr inoculation	1148.7	1160.0	1110.8	77.1

5.3.3 全酸素量及び全窒素量

Fig.5-14 に全酸素量及び全窒素量の保持時間の影響について示す。今までの傾向と同様に、保持することで全酸素量は低下し、球状化処理溶湯においても全酸素量は低い値となっている。全窒素量についても同様に、60 分保持で一度低下し、その後徐々に増加する結果となった。

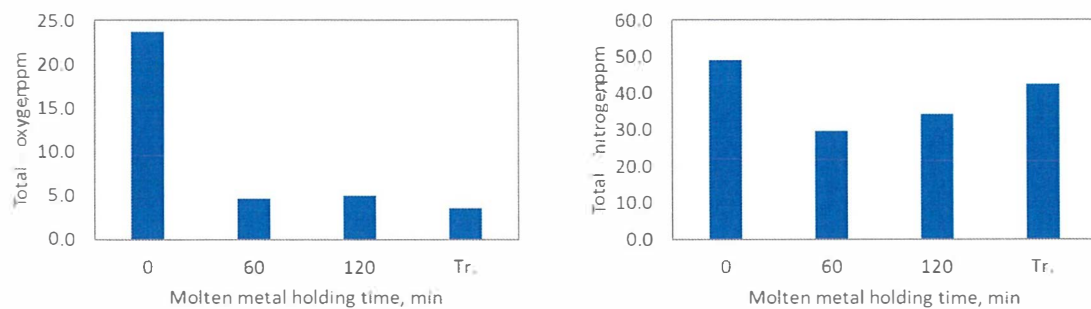


Fig. 5-14 Relation between total oxygen content, total nitrogen content and molten metal holding time.

5.3.4 流動長

Fig.5-15 に各条件における流動長の変化を示す。今回行った Zr 接種剤入りの比較のために、第 2 章で示した現場保持溶湯の Cond. 1~Cond.3 を合わせて示した。鑄込み温度は 1623K であり、条件 1 と同等の鑄込み温度であった。（条件 2 は 1633K, 条件 3 は 1643K）

流動長は 680mm 程度となり、薄めずに出湯した条件 1 よりも流動長は長くなる結果が得られた。実験炉の結果と同様に、Zr 接種剤を添加することで、流動長は改善されることがわかった。

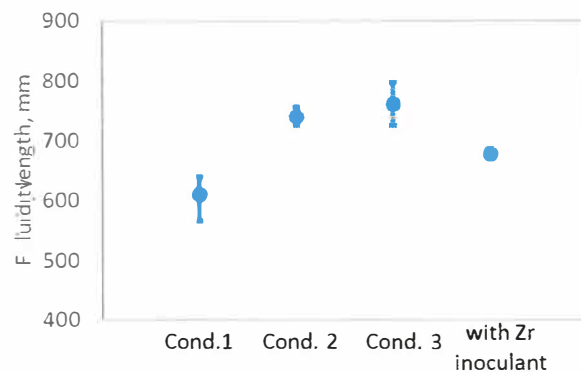


Fig. 5-15 Relation between fluidity length and each conditions.

5.3.5 ひけ体積

Fig.5-16 に各条件におけるひけ体積の変化を示す。この結果も流動長の結果同様、比較のために第2章の現場保持実験結果を合わせて示した。

ひけ体積は 2.0cm^3 となり、各条件の中で最も低い結果となった。ひけ試験片の中央部を切り出して組織観察した結果を Fig.5-17 に、その組織写真を Fig.5-18 に示す。こちらも黒鉛粒数、黒鉛面積率が高い結果であり、黒鉛の晶出によってひけ性が改善されたと考えられる。なお条件3のひけ試験の結果が最も悪い理由は鑄型の問題によるものであり、組織から見ると明らかに黒鉛粒数や黒鉛粒径が高い値となっていることから、鑄型が正常であれば条件2以上のひけの少なさであったのではないかと推定される。

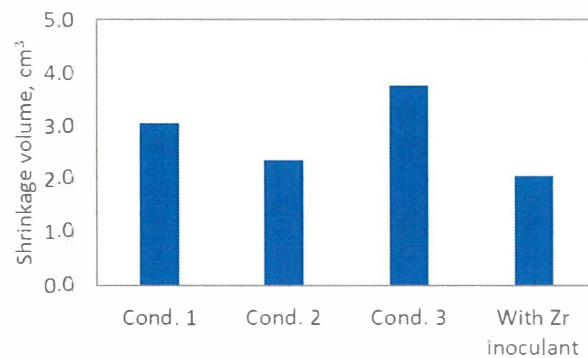


Fig. 5-16 Relation between shrinkage volume and each conditions.

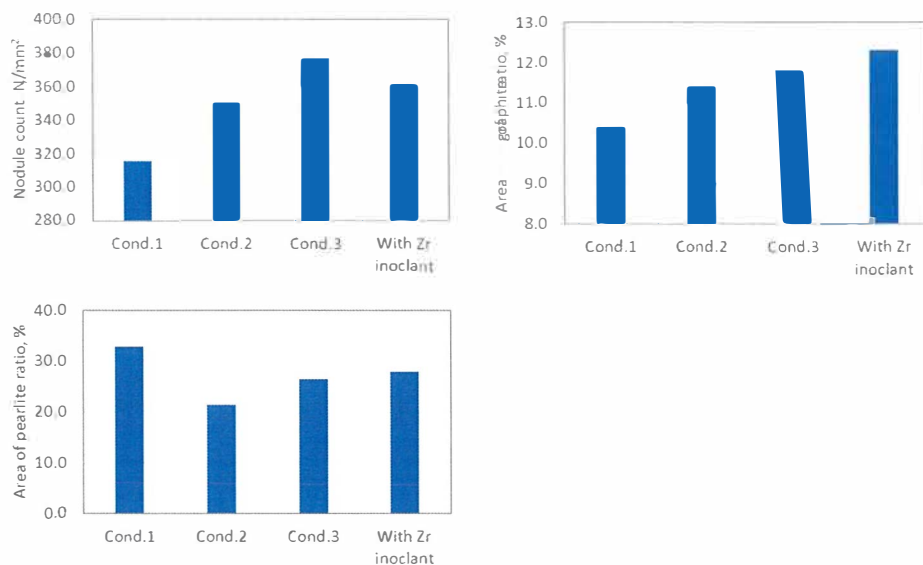


Fig. 5-17 Relation between nodule count, area of graphite ratio, area of pearlite ratio and each conditions.

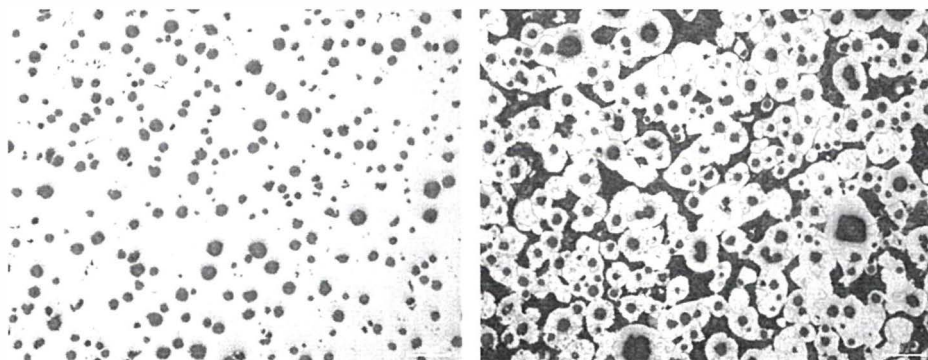


Fig. 5-18 Microstructure of shrink test piece.

5.3.6 機械的性質

Fig.5-19 に各条件における引張強さと伸び及びブリネル硬さの結果を、Fig.5-20 に引張試験片の破断部近傍の組織写真を示す。この結果についても、第2章の条件1～条件3の結果と合わせて示した。引張強さ及び伸び、硬さの結果は条件1～3までとほぼ変わらず、FCD450 材相当の結果となり、機械的性質に及ぼす影響は小さいものであると言える。

Fig.5-21 に引張試験片の組織観察結果を示す。球状化率は95%と高く、球状化率に変化は見られない。また、パーライト面積率は10%程度であり、条件2、3とほぼ同等の結果となった。しかし黒鉛面積率及び黒鉛粒数はZr接種剤を用いることで大幅な増加が確認され、黒鉛面積率において20%、黒鉛粒数は310個/mm²と高い値を示した。Zr接種剤を添加することで黒鉛の晶出が容易となり、黒鉛面積率及び黒鉛粒数が増加したものと考えられるが、特にYブロック試験片における黒鉛面積率と黒鉛粒数の増加は、ほかの試験片と比較して非常に高い。また、実験炉にてZr接種剤を添加した結果でも、Yブロック試験片で非常に高い値の黒鉛面積率及び黒鉛粒数の結果が確認されており、Yブロック試験片の形状または冷却速度とZr接種剤との間に何らかの関係があつて、このように非常に高い結果につながった可能性があると考えられるが、理由は不明であり、今後の検討課題である。

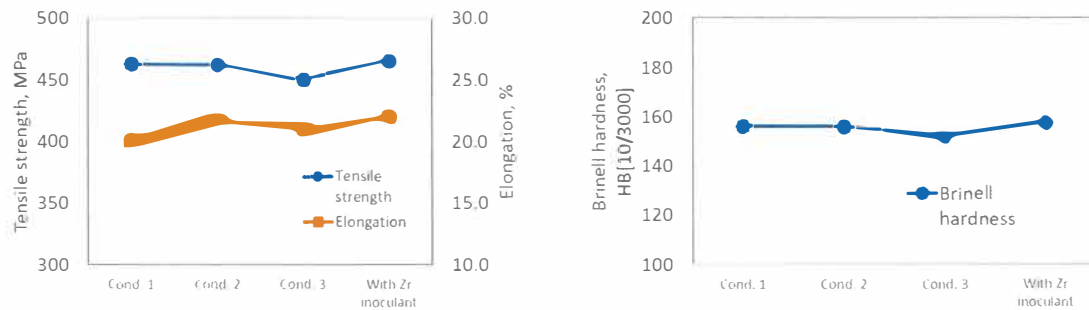


Fig. 5-19 Relation between tensile strength, elongation, brinell hardness and each conditions.

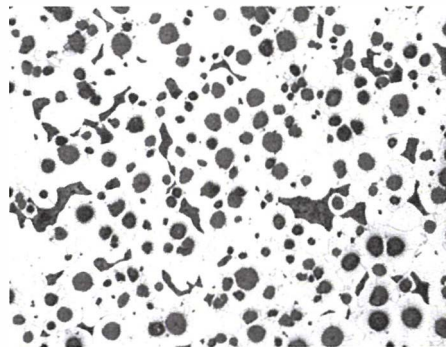


Fig. 5-20 Microstructure of tensile test piece.

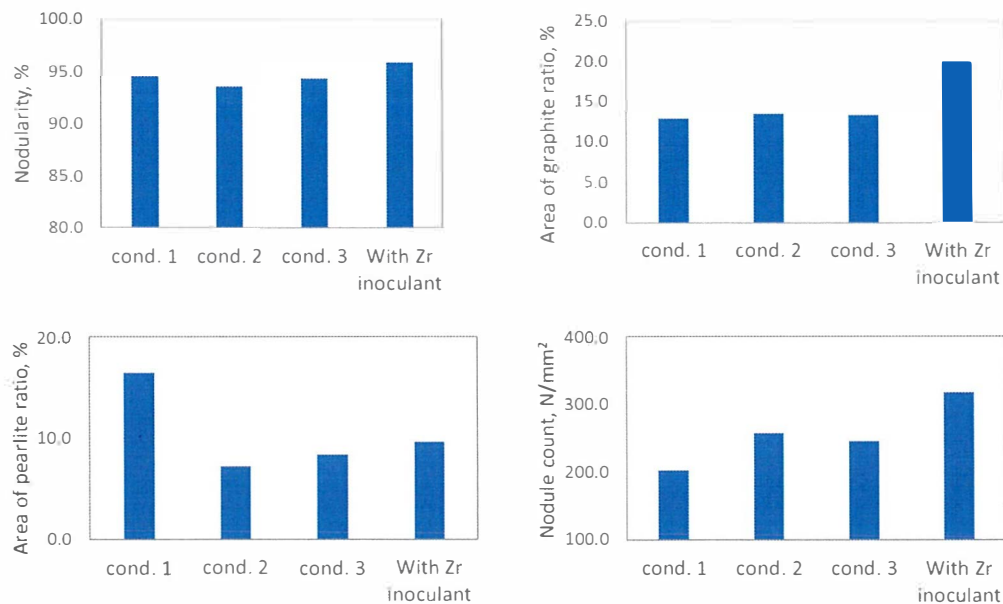


Fig. 5-21 Relation between nodularity, area of graphite ratio, area of pearlite ratio, nodule count, and each condition.

5.3.7 小括

予め Zr 接種剤を添加した溶湯を焼結し、そのまま出湯した試験片を評価した結果を小括する。

- 1) 球状化処理後のチル深さは出湯直前の元湯のチル深さと同等であり、7mm程度と小さい値であった。
- 2) 黒鉛化度において、焼結溶湯を薄めて使用する通常の処理をした焼結溶湯と同等の値となり、Zr接種剤によって黒鉛化度の低下を防ぐことができた。
- 3) ひけ体積は焼結溶湯を薄めて使用する通常の処理をした焼結溶湯と比較して同等以下のひけ体積であり、黒鉛粒数及び黒鉛面積率が比較的高く、良好な結果となった。
- 4) 機械的性質はFCD450を満足する結果であり、機械的性質についても良好な結果となった。

5.4 実験結果及び考察（製品評価）

5.4.1 カラーチェックによる内部欠陥

Fig. 58 に示した各製品のカラーチェックによって欠陥部の有無と、欠陥があった場合そのサイズを比較した。カラーチェックによる内部欠陥の確認位置は、客先指定の位置である。切断面は除去液（有機溶剤）にて洗浄後、浸透液を吹き付けたのち 30 分ほど放置した。その後有機溶剤にて浸透液を洗浄し、乾燥させて現像液を吹き付けて、染み出した浸透液の指示模様によって欠陥サイズをノギスで測定するものである。一般的に内部欠陥（ひけ巣）は鑄込み温度が高温であるほど、欠陥は大きくなる⁸⁾と言われている。また組織においても鑄込み温度は大きな要因のひとつであることから、内部欠陥及び組織は初杵(高温)を抜き出して確認した。

Fig. 5-22 及び Fig. 5-23 にボディにおける Zr 接種剤を用いて長時間保持した製品と、通常時の溶湯における製品の内部欠陥確認結果を示す。また、Fig. 5-24 及び Fig. 5-25 にマウントにおける Zr 接種剤を用いて長時間保持した製品と、通常時の溶湯における製品の内部欠陥確認結果を示す。通常時の溶湯とは、長時間保持していない、量産品から得られた試料を指す。どちらの結果においても指示模様は確認されず、内部欠陥は確認されなかった。したがって Zr 接種剤を用いて長時間保持した溶湯で製品に鑄込んでも、通常品と同等の結果を得られることが確認できた。

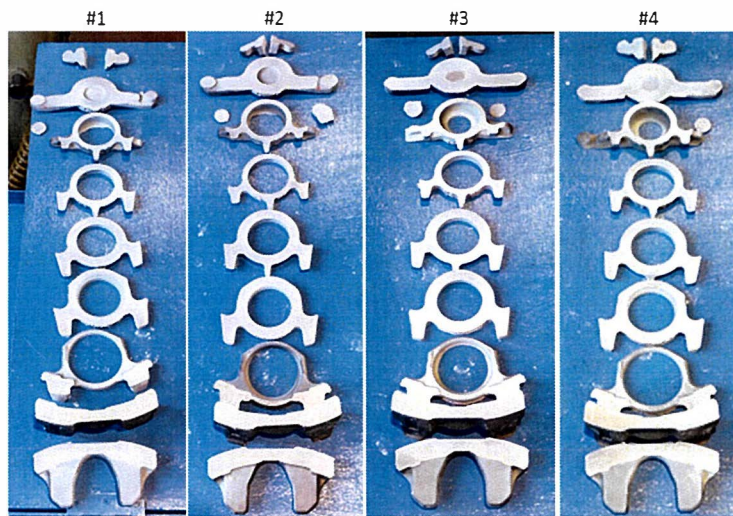


Fig.5-22 Result of internal defects by color check of products with Zr inoculant (Body).

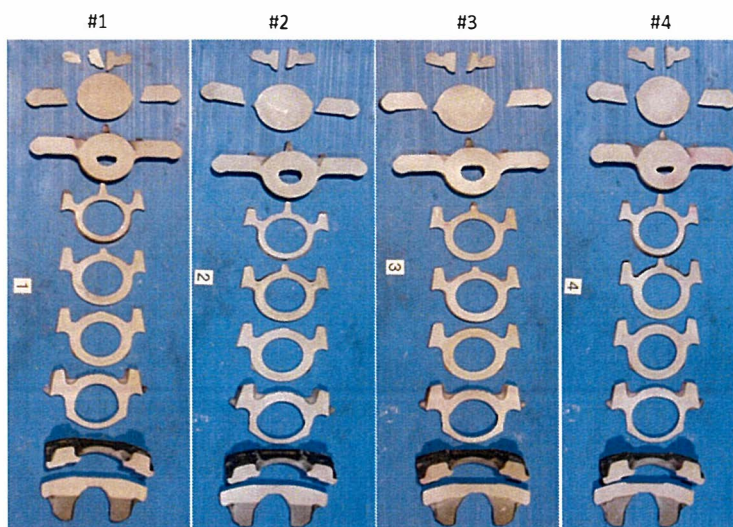


Fig.5-23 Result of internal defects by color check of products without Zr inoculant (Body).

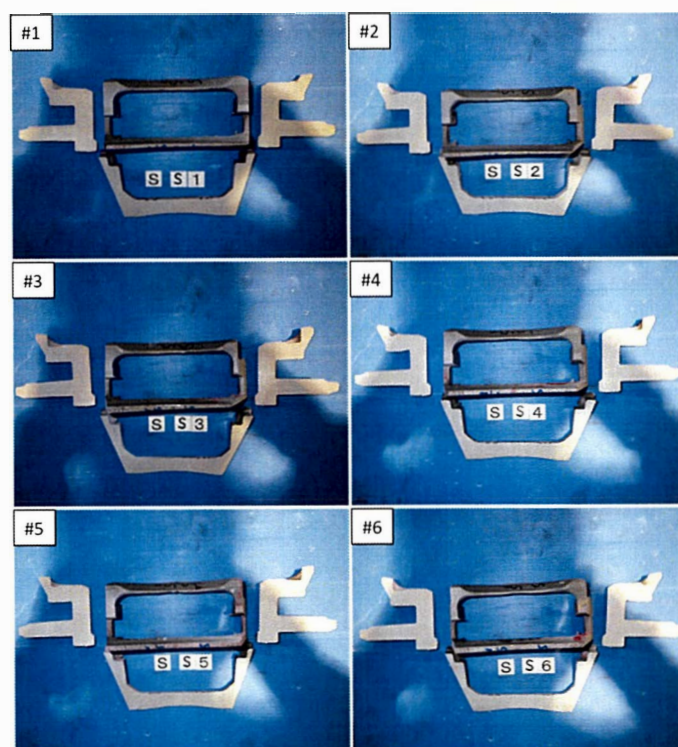


Fig. 5-24 Result of internal defects by color check of products with Zr inoculant (Mount).

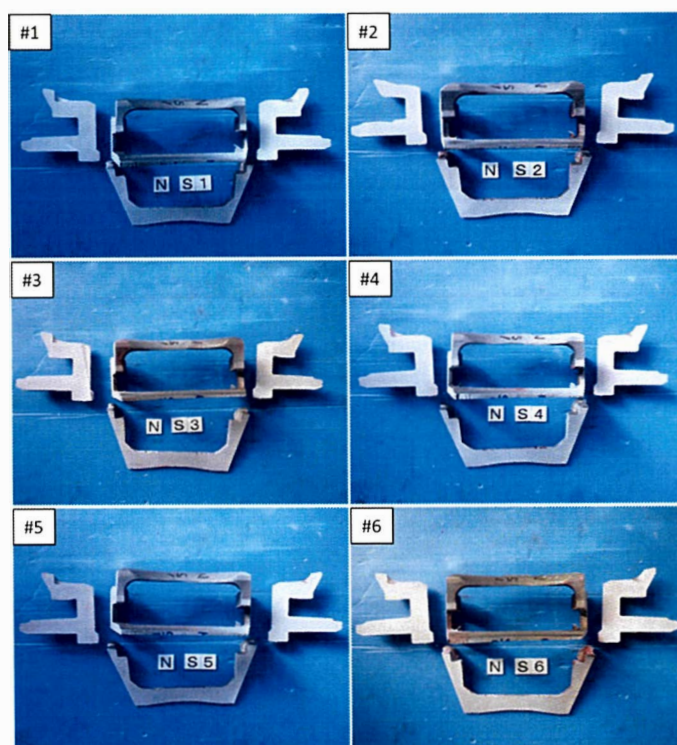


Fig. 5-25 Result of internal defects by color check of products without Zr inoculant (Mount).

5.4.2 硬度測定

Table5-5 にボディのブリネル硬さ試験結果, Table5-6 にマウントのブリネル硬さ試験結果を示す. ブリネル硬さはボディにおいて 170~179, マウントにおいて 179~187 の範囲と安定しており, 差は見られない結果となった.

Table 5-5 Brinell hardness (Body). (HB)

	#1	#2	#3	#4
With Zr inoculant	170	170	170	179
Without Zr inoculant	170	170	179	170

Table 5-6 Brinell hardness (Mount). (HB)

	#1	#2	#3	#4	#5	#6
With Zr inoculant	179	179	179	187	179	187
Without Zr inoculant	179	187	187	179	187	187

5.4.3 組織観察

Fig.5-26~Fig.5-29 に, ボディの A 部及び B 部における Zr 接種剤を用いて長時間保持した製品と, 通常時の溶湯における組織を示す. いずれの組織においてもチルや異常黒鉛などの異常な組織は確認されなかった.

Fig.5-30 及び Fig.5-31 に A 部と B 部における Zr 接種剤と球状化率, フェライト面積率, 黒鉛粒数, 黒鉛面積率との関係を示す. すべての項目において, 通常溶湯で铸込んだ製品と Zr 接種剤を用いて長時間保持した溶湯で铸込んだ製品の差は見られなかった. 組織観察結果において#3, #4 のフェライト率が#1, #2 と比較して低い値になっているが, これは方案上の配置によるものであると考えられる.

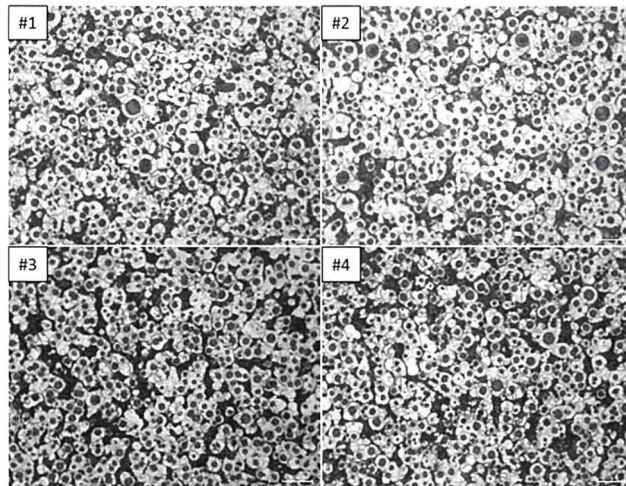


Fig. 5-26 Microstructure of with Zr inoculant (Body, Part A).

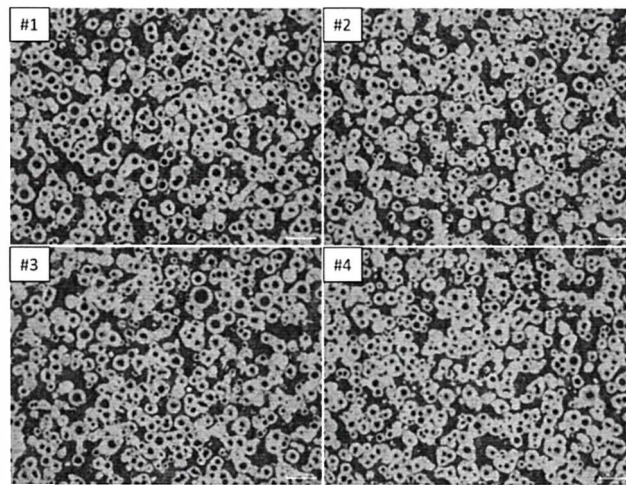


Fig. 5-27 Microstructure of without Zr inoculant (Body, Part A).

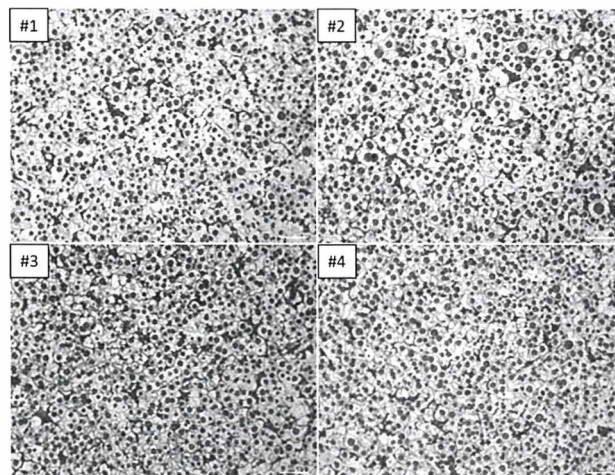


Fig. 5-28 Microstructure of with Zr inoculant (Body, Part B).

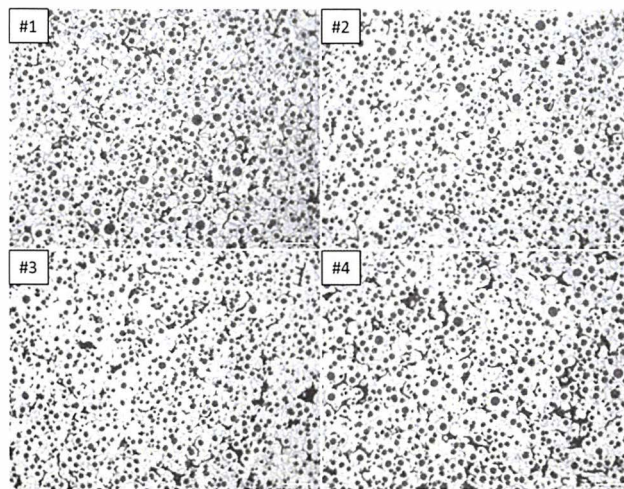


Fig. 5-29 Microstructure of without Zr inoculant (Body, Part B).

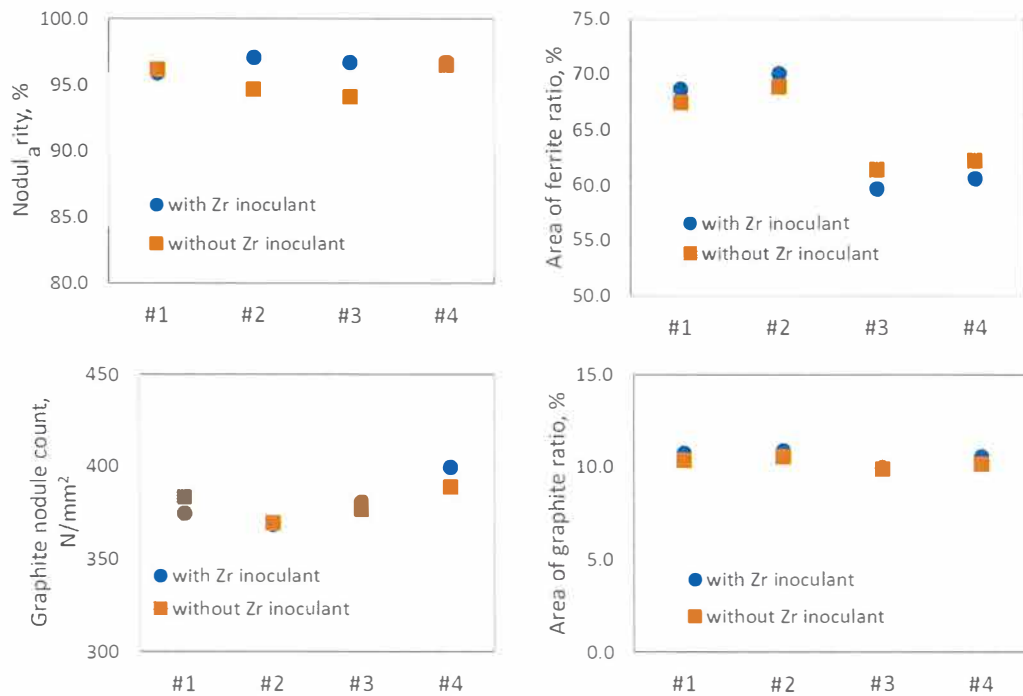


Fig. 5-30 Relation between nodularity, area of ferrite ratio, nodule count, area of graphite ratio, and Zr inoculant (Body, Part A).

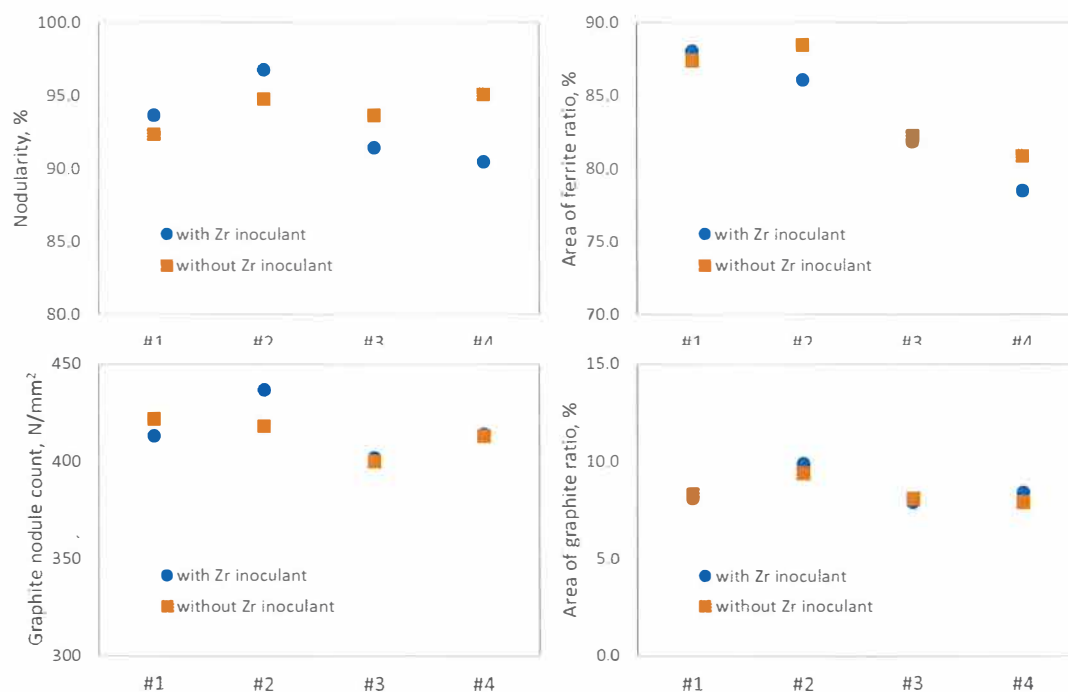


Fig. 5-31 Relation between nodularity, area of ferrite ratio, nodule count, area of graphite ratio, and Zr inoculant (Body, Part B).

Fig.5-32～Fig.5-35 にマウントの A 部及び B 部における Zr 接種剤を用いて長時間保持した製品と、通常時の溶湯における組織を示す。いずれの組織においてもチルや異常黒鉛などの異常な組織は確認されなかった。特に B 部は肉厚 5mm 以下の薄肉部であり、端部にチル及び中央部に逆チルがよく確認される部位であるが、今回の結果ではチルはほとんど見られず、端部に微小なチルが見られる程度であった。端部に見られる微小なチルについては通常時の溶湯で铸込んだ製品でも確認されていることから、差はないものと考えられる。

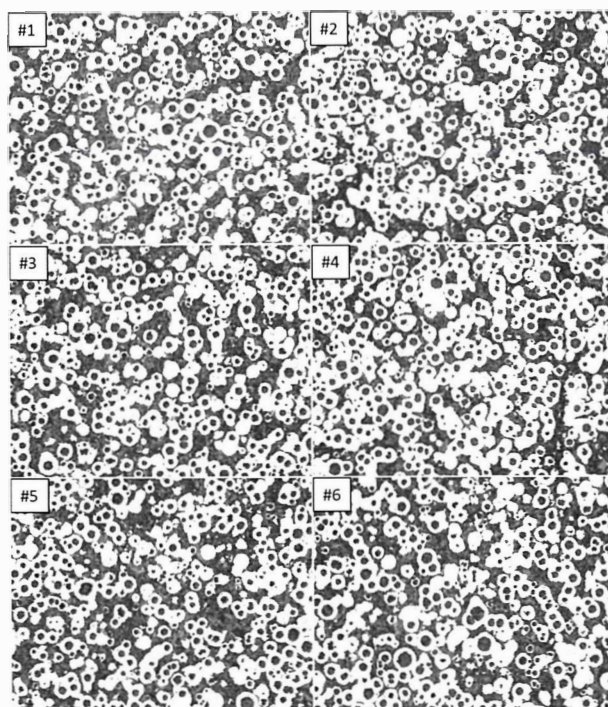


Fig. 5-32 Microstructure of with Zr inoculant (Mount, Part A).

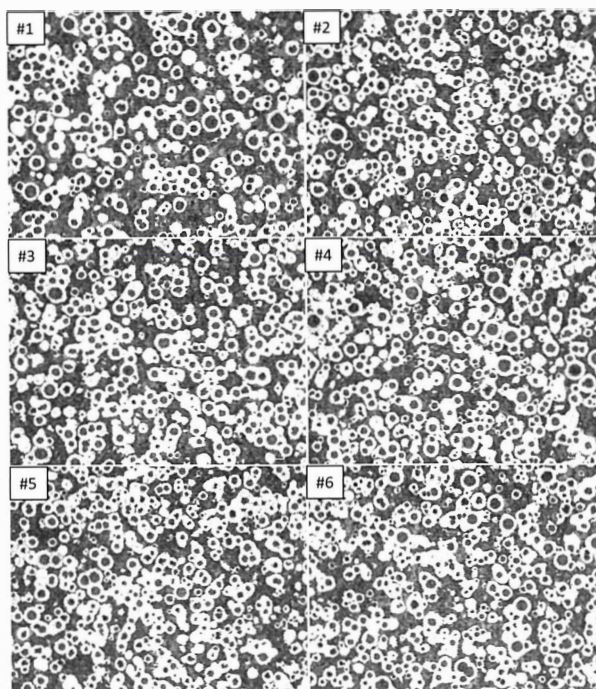


Fig. 5-33 Microstructure of without Zr inoculant (Mount, Part A).

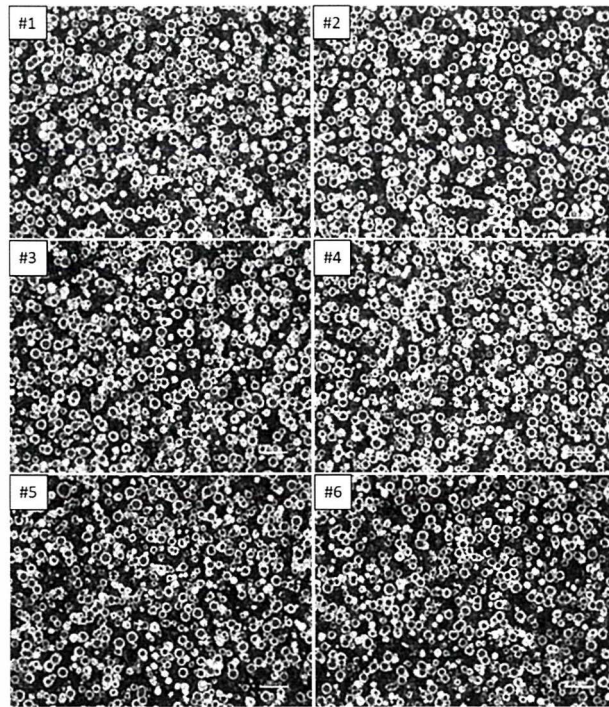


Fig. 5-34 Microstructure of with Zr inoculant (Mount, Part B).

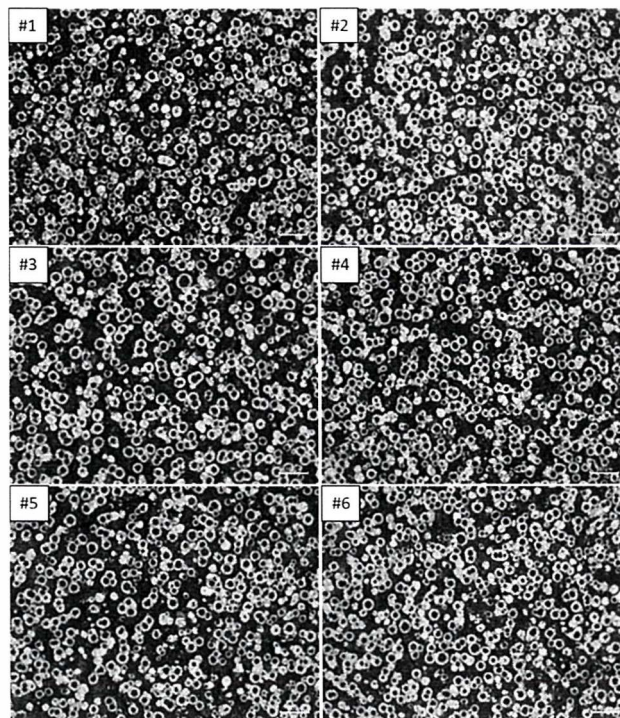


Fig. 5-35 Microstructure of without Zr inoculant (Mount, Part B).

Fig.5-36 及び Fig.5-37 に A 部と B 部における Zr 接種剤と球状化率, フェライト面積率, 黒鉛粒数, 黒鉛面積率との関係を示す. すべての項目において, 通常溶湯で鋳込んだ製品と Zr 接種剤を用いて長時間保持した溶湯で鋳込んだ製品の差は見られなかった.

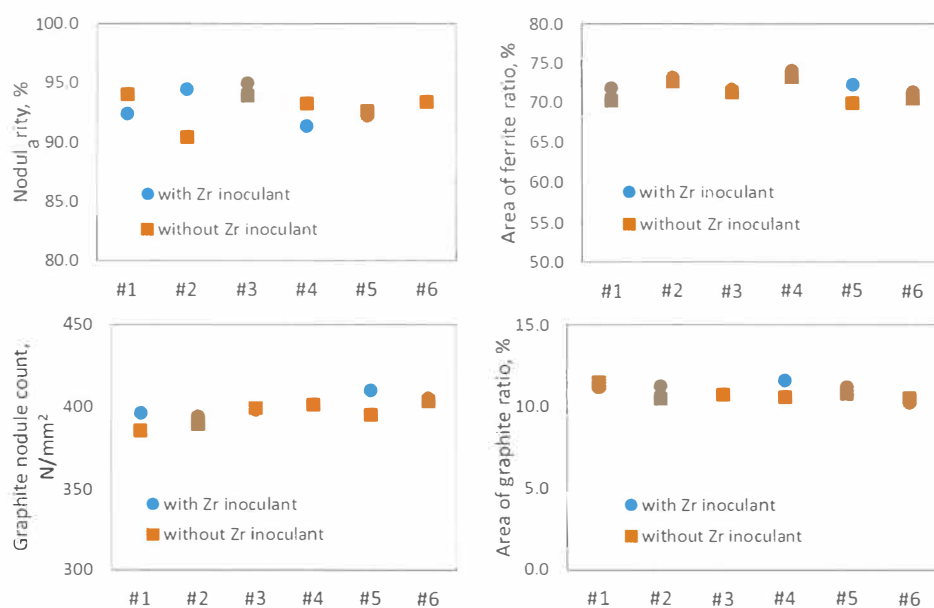


Fig. 5-36 Relation between nodularity, area of ferrite ratio, nodule count, area of graphite ratio, and Zr inoculant (Mount, Part A).

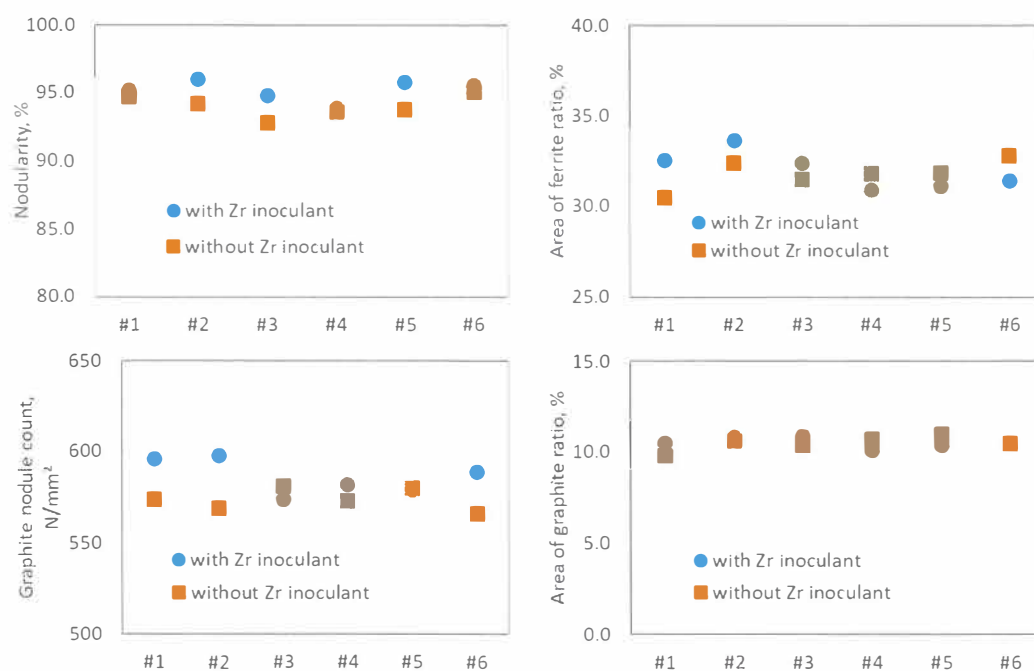


Fig. 5-37 Relation between nodularity, area of ferrite ratio, nodule count, area of graphite ratio, and Zr inoculant (Mount, Part B).

5.4.4 小括

予め Zr 接種剤を添加した溶湯を焼結し、そのまま製品（ボディ及びマウント）に铸込んだ結果を小括する。

- 1) ボディ及びマウントの内部欠陥をカラーチェックで確認した結果、どちらの結果においても、通常品と同等の結果を得られ、内部欠陥は確認されなかった。
- 2) ブリネル硬さを確認した結果、通常品と同等の結果を得られた。
- 3) 製品の組織観察を行った結果、チルの存在は確認されず、通常品と同等の球状化率、フェライト率、黒鉛粒数、黒鉛面積率であることがわかり、通常品との差は見られなかった。

5.4 結言

第4章までに得られた結果をもとに、予めZrを含有する接種剤を添加し、除滓材を撒いて成分値を安定させた状態で焼結作業を行った溶湯をそのまま出湯し、製品に鋳込んだものを評価した結果、以下の結論を得た。

- 1) Zr接種剤を予め溶湯に添加してから焼結を行うことで、試験片におけるチル深さ、黒鉛化度、ひけ体積、機械的性質、流動長は通常品と同等であることが確認された。
- 2) Zr接種剤を予め溶湯に添加してから焼結を行うことで、製品はひけ及びチルなどの異常組織は観察されず、通常品と同等の品質であることが確認された。
- 3) 以上の結果から、Zr接種剤を予め溶湯に添加し、成分を安定にさせて焼結させることで、従来行っていた溶湯を薄めるという作業をすることなく、製品に鋳込んでも品質に問題ないことが確認された。

参考文献

- 1) H.Nakae, Y.Igarashi : J.JFS91 (2019) 190
- 2) Y.Iwami, Y.Hiramoto, T.Kanno : J.JFS91 (2019) 195
- 3) H.Nakayama, B.Zhao, H.Tsuji, Y.Hiramoto : J.JFS91 (2019) 201
- 4) H.Yamane, M.Kawabata, B.Zhao, Y.Igarashi, H.Nakae : J.JFS91 (2019) 208
- 5) H.yamane, M.Kawabata, H.Nakae : Hitachi Metals Technical Review vol36 2020 8
- 6) B. Thyberg and O.Graneholt : The British foundyman (1970) 10 327
- 7) T.Kanno, Y.Iwami, I.Kang : J.JFS89 (2017)332
- 8) T.Sakaguchi, T.Kanno, I.Kang, T.Mizuki, S.Kiguchi : J.JFS76 (2004) 26

第 6 章 総括

本論文では球状黒鉛鑄鉄における、高温で長時間保持の焼結作業によって発生する焼結溶湯を、薄めずにそのまま使用することを目的として、球状黒鉛鑄鉄における長時間保持の影響調査並びに、その対策として Zr 接種剤を予め溶湯に添加することで改善する手法を検討した。

以下に各章の総括を示す。

第 1 章の序論では、本研究の社会的背景として、日本の鉄鋼・鑄造業を取り巻く環境と、それに対応するための課題を述べた。また、本研究に関わる、鑄鉄材料の特徴及び基本的な性質を理解するため、鑄鉄全般及び球状黒鉛鑄鉄の特性などについて述べた。また、本研究に関する従来の研究について触れ、研究の課題と目的について述べた。

第 2 章の焼結保持鑄鉄溶湯の溶湯性状と材質では、焼結作業で発生した溶湯をそのまま試験片に鑄込んだものと、溶湯を通常溶湯と合わせて”薄めた”溶湯を試験片に鑄込んだもの及び、薄めた溶湯に接種剤を添加した溶湯（＝現在の処理方法）を試験片に鑄込んだものを評価し、焼結溶湯が球状黒鉛鑄鉄に与える影響を調査した。その結果、焼結溶湯をそのまま用いた溶湯において、元湯、球状化处理溶湯ともにチル深さは増加し、さらに球状化处理溶湯においてひけ量の増加が確認され、パーライト面積率の増加、黒鉛粒数は減少した。しかし、球状化率や機械的性質に大きな差は見られなかった。また、焼結溶湯を通常溶湯と合わせて薄めた溶湯の場合、チル深さ、ひけ量が減少することが確認され、焼結溶湯は薄めて使用する現在の手法でないと、欠陥が発生する可能性が高いことが分かった。

第 3 章の鑄鉄溶湯の溶湯性状と材質に及ぼす溶湯保持時間の影響では、実験炉のるつぼをアルミナるつぼ、スピネルるつぼの 2 種類を用いて、溶湯保持中に除滓材を撒くことで成分値を安定させた状態とし、長時間高温で保持した時のチル深さ、ひけ体積、流動長、機械的性質を調査した。その結果、アルミナるつぼとスピネルるつぼを用いた時に大きな差は見られなかったが、チル深さ、流動長、ひけ体積、黒鉛粒数は同様に悪化することがわかった。チル深さやひけ体積は黒鉛の晶出が減少したことに起因するものと考えられ、流動長の減少は初晶オーステナイトデンドライトが粗大化することで悪化したと考えられる。

第 4 章の Zr 接種剤を添加した球状黒鉛鑄鉄における引張強さ、鑄造性、組織に与える長時間保持の影響では、第 3 章で得られた結果をもとに、黒鉛核物質の減少に伴う黒鉛粒数の減少及び、初晶オーステナイトデンドライトの粗大化による流動長の減少を改善するために、近年注目されている、Zr を含有する接種剤を予め元湯に添加し、長時間保持することでその影響を調査した。その結果、元湯チル深さが長時間保持しても一定となり、処理後のチル深さも一定で小さい値となった。また、流動長も保持しなかった溶湯と同等の値となり、ひけ量も低い値で安定し、黒鉛粒数及び黒鉛面積率が増加することが確認された。これらの結果は初晶オーステナイトデンドライトの微細化によって、黒鉛晶出のサイトが増加するために黒鉛粒数が増加した結果と考えられる。

第 5 章の長時間保持溶湯を用いた球状黒鉛鑄鉄製品の量産ラインへの適用では、本研究で得られた知見を基に実用化実験を行った。具体的には、焼結作業前に元湯に Zr 含有接種剤を添加し、溶湯を長時間高温で保持した溶湯をそのまま各種試験片及び、製品に鑄込んで評価を行った。試験片の結果からはチル深さ、流動長、ひけ性、機械的性質などすべての結果において、通常処理を行った溶湯と比較して同等以上の結果を得ることができた。また、製品（ボディ及びマウント）に鑄込んだ結果においても、通常溶湯と比較して内部欠陥は見られず、組織にチルなどの異常組織は確認されず、安定した品質で製品を製造することが可能であることが確認された。

第 6 章は総括であり、本研究の成果を要約して示した。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、岩手大学大学院理工学研究科自然応用科学専攻 平塚貞人教授の長年にわたり懇切なご教示のもとに行われたものである。本論文のとりまとめに当たり、終始変わらぬ適切なご指導、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くださった株式会社真岡製作所 専務 稲葉三男様、工場長 塩谷忠英様には深謝の意を表します。

研究活動と社内業務の両立において、鑄造チームの皆様の理解と、所属する分析班の多大なる協力によって、この論文に取り組むことができました。心から感謝いたします。

また、本研究に際し、調査研究にご協力いただいた岩手大学平塚研究室の学生の皆様に心より感謝申し上げます。

最後に本論文の完成まで温かく見守り、応援して頂いた家族、友人に深く感謝いたします。