

**Fe-C-Si系ねずみ鑄鉄溶湯に含まれる窒素と添加アルミニウムの凝固課程での挙動に関する研究 - 主に窒素に起因するガス欠陥の発生および消滅機構を中心に -**

著者	西辻 泰生
発行年	1995-03-07
学位授与機関	関西大学
学位授与番号	34416乙第186号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10112/5966">http://hdl.handle.net/10112/5966</a>

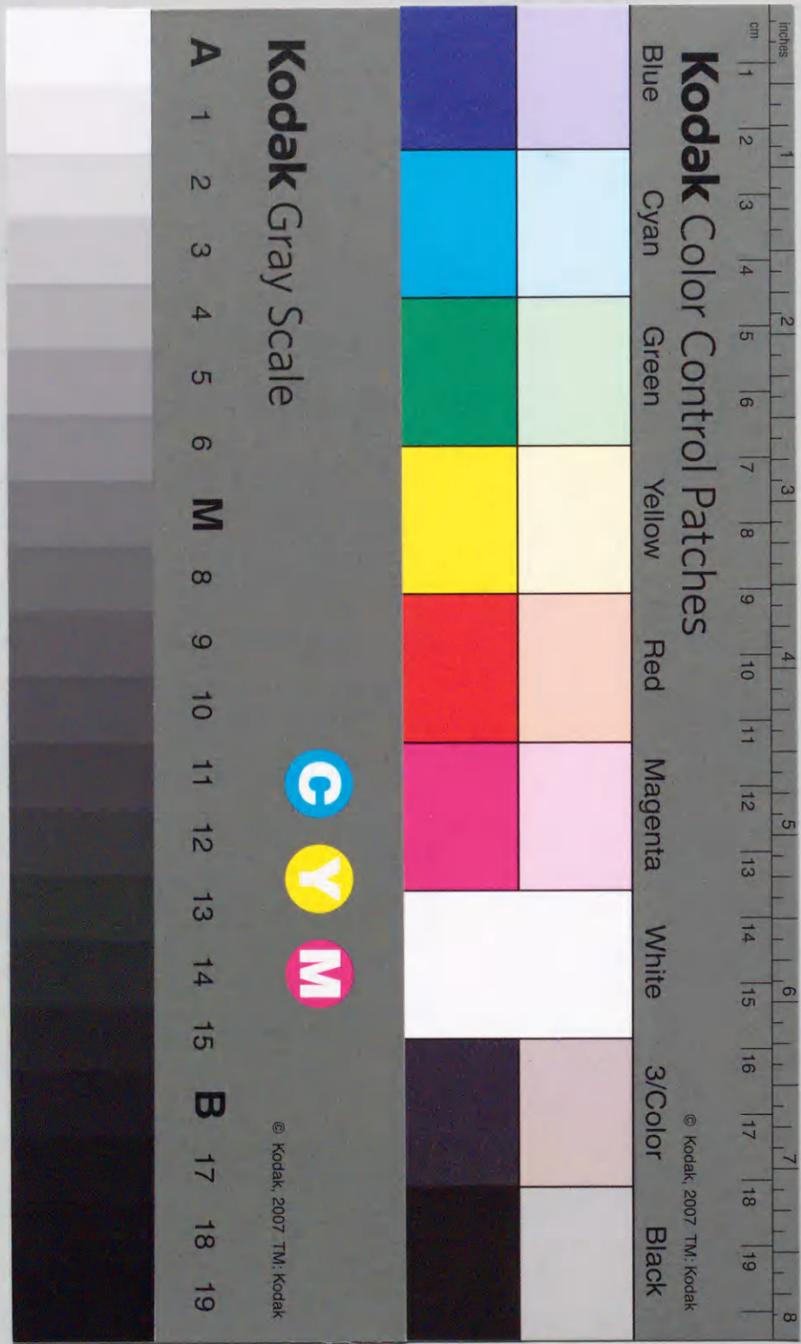
doi: 10.11501/3083372

Fe-C-Si系ねずみ焼鉄溶湯に含まれる  
窒素と添加アルミニウムの凝固過程での  
挙動に関する研究

— 主に窒素に起因するガス欠陥の発生  
および消滅機構を中心に —

1995年3月

西辻泰生



①

Fe - C - Si系ねずみ鑄鉄溶湯に含まれる  
窒素と添加アルミニウムの凝固過程での  
挙動に関する研究

— 主に窒素に起因するガス欠陥の発生  
および消滅機構を中心に —

1995年3月

西 辻 泰 生

## 目次

第1章 序論	1
第1節 はじめに	1
第2節 本研究に関連する従来の研究と問題点	2
第3節 本研究の目的と実験方針	3
第2章 窒素およびアルミニウムの態別定量法の選択	7
第1節 緒言	7
第2節 窒素の定量方法	7
第3節 窒化アルミニウムの定量方法	9
第4節 アルミニウムの定量方法	11
第5節 分析値の確認	14
第3章 ねずみ鑄鉄鑄物の窒素に起因するガス欠陥の発生機構	18
第1節 緒言	18
第2節 ねずみ鑄鉄にガス欠陥を発生させる条件およびその発生状況	18
3-2-1 実験材料ならびに実験方法	18
3-2-2 実験結果ならびに考察	20
第3節 欠陥発生場所およびその発生状況に及ぼす冷却速度の影響	26
3-3-1 実験方法	26
3-3-2 実験結果ならびに考察	28
3-3-2-1 ゆう出部の発生に及ぼす冷却速度と窒素量との関係	28
3-3-2-2 ガス欠陥と凝固中の窒素の挙動との関係	30
3-3-2-3 ガス欠陥の発生機構	36
3-3-2-4 ガス欠陥の発生防止に対応する窒素量と冷却速度との関係	36
第4節 小括	38
第4章 含窒素Fe-C系鑄鉄の凝固過程でのアルミニウムの挙動	40

第1節 緒言	40
第2節 窒化アルミニウムの生成挙動	41
4-2-1 実験材料ならびに実験方法	41
4-2-2 実験結果ならびに考察	41
4-2-2-1 アルミニウム添加によるAlNの生成量について	41
4-2-2-2 AlNのX線マイクロアナライザー(XMA)による検討	48
4-2-2-3 溶湯中の晶出AlNおよびAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の挙動について	52
第3節 Fe-N系溶湯中でのAlN生成の熱力学的考察	53
第4節 含窒素Fe-C系鑄鉄の黒鉛化に及ぼすアルミニウムの影響	56
4-4-1 凝固鑄塊の黒鉛化率と溶湯中の窒素のアルミニウムによる固定率との関係	56
4-4-1-1 実験方法	56
4-4-1-2 実験結果ならびに考察	56
4-4-2 凝固過程でのアルミニウムの黒鉛化作用の検討	60
4-4-2-1 実験材料ならびに実験方法	60
4-4-2-2 実験結果ならびに考察	61
第5節 小括	69
第5章 含窒素Fe-C-Si系鑄鉄溶湯の凝固組織およびAlNの挙動に及ぼすSiの影響ならびにこれと冷却速度との関係	72
第1節 緒言	72
第2節 Si含有Fe-C系鑄鉄の凝固組織およびAlN生成挙動に及ぼすSiの影響	72
5-2-1 実験材料ならびに実験方法	72
5-2-2 実験結果ならびに考察	73
5-2-2-1 凝固組織に及ぼすアルミニウムの影響	73
5-2-2-2 AlNの生成に及ぼすSiの影響	76
5-2-2-3 鑄鉄のフェライト化率とAl <sub>T</sub> 量との関係に及ぼすSiの影響	80
5-2-2-4 Si含有溶湯でガス欠陥発生をもたらす窒素	

を固定するとともに,かつ窒素のフェライト化防止の特徴を維持するのに必要なAl量の推定	80
第3節 含窒素Fe-C-Si系鑄鉄の凝固中での窒化アルミニウムの挙動に及ぼす冷却速度の影響	82
5-3-1 実験材料ならびに実験方法	82
5-3-2 実験結果ならびに考察	83
5-3-2-1 凝固組織に及ぼす冷却速度の影響	83
5-3-2-2 AlNの生成挙動に及ぼす冷却速度の影響	84
第4節 小括	89
第6章 Fe-C-Al系鑄鉄への接種について	91
第1節 緒言	91
第2節 Fe-C-Al系鑄鉄への接種効果について	91
6-2-1 実験材料ならびに実験方法	91
6-2-2 実験結果ならびに考察	94
第3節 接種Fe-C-Al系鑄鉄の機械的性質について	100
6-3-1 実験材料ならびに実験方法	100
6-3-2 実験結果ならびに考察	102
第4節 小括	106
第7章 総括	107
謝辞	112

## 第1章 序論

### 第1節 はじめに

1960年代の後半から1970年の前半にかけて、それまで余り問題にされていなかった騒音、ばい煙、粉じんおよび汚泥排水などの環境公害が厳しく規制され、各産業ともそれに対応した方策が取られるようになってきた。鑄造工場における溶解炉は環境改良の観点もあってキューボラから低周波あるいは高周波電気誘導炉へと変換されつつある。それに伴って、当然のことながら溶解原材料も変化して誘導電気炉ではコークス、石灰石および蛍石などをまったく使用しない反面、鋼くずの使用割合が増加するために炭素源として多量の加炭材が必要である。鑄鉄溶解においてキューボラは単に銑鉄を溶解する役目のみならず、装入される石灰石および蛍石などの熔融スラグが溶銑を精錬する反応によって不純物を除去するとともに、加熱溶解用のベッドコークスによって溶湯中への加炭を促進する特徴がある。誘導電気炉はキューボラのような溶銑精錬ができないだけでなく、別に加炭材を挿入することによって炭素量を調整しなければならない。したがって、実際の溶解現場では不純物の少ない鋼くずと品位の良い加炭材の使用が必要となる。

鑄鉄鑄物に発生するガス欠陥は溶湯の性状と鑄型の種類に起因すると言われている。そのうち溶湯の性状、特に窒素に關係する欠陥は使用原材料のうちの鋼くずの品質、その銑鉄との配合割合ならびに加炭材の性質などによって支配される。溶湯中に含まれる窒素は使用される加炭材から、そして誘導炉の特徴である溶湯の対流による大気との接触頻度の増加で大気中からも吸収される。このような理由で電気誘導炉ではキューボラと比べて溶湯中の窒素含有量が増加するので、操業による溶湯の管理、特にガス欠陥対策が重要な課題とならざるを得ないのである。すなわち、鑄鉄溶湯中に含まれる窒素がある限度を超すと、それがピンホール、ブローホールあるいはポロシティなどのガス欠陥の発生につながることは周知の事実である。したがって、ガス欠陥は鑄鉄溶湯中に存在している余分の窒素をアルミニウム(Al)などで窒化物として固定すればこと足りると考えられている。しかし、それらの欠陥の発生機構、これに対する防止方法ならびにその消滅機構は現在でも全く解明されていないのである。

このように、窒素はガス欠陥をもたらすと同時にチル化を促進し黒鉛-オーステナイト( $\gamma$ )共晶の晶出を妨げる作用もある。しかし、一方基地中に固溶して $\gamma$ 相からの黒鉛析出ならびに共析( $A_1$ )変態でのフェライト化を妨げて、パーライト生成を容易にすることで機械的性質、特に引張り強さおよび耐摩耗性を向上させる効果がある。したがって、この窒素の特徴を維持しながら窒素を固定してガス欠陥を防止するとともに健全で強靱なねずみ鋳鉄を製造するには窒素、鋳鉄の主要元素で黒鉛化促進作用のある硅素(Si)および窒化物生成元素であり多量に添加するとK相を析出する<sup>1) 2) 3) 4)</sup> Alの鋳鉄溶湯の凝固過程での挙動ならびにそれによる凝固組織の変化などを詳細に検討する必要がある。

## 第2節 本研究に関連する従来の研究とその問題点

鋳鉄中に含まれる窒素に関する研究は古くから数多く行われている。ねずみ鋳鉄には通常50~150ppmの窒素が含有されているが、鋳鉄の性質に及ぼすこの窒素の影響については一般的に次のような特徴が知られている。

(1) 窒素はセメンタイト ( $Fe_3C$ ) を安定化してチル化を促進する。すなわち凝固時および $\gamma$ 相からの黒鉛の生成、 $A_1$ 変態でのフェライト化ならびに残留 $Fe_3C$ の分解を妨げる<sup>5) 6) 7)</sup>。

(2) 窒素は凝固時に晶出する黒鉛、 $\gamma$ 相からの析出および $Fe_3C$ の分解で黒鉛の形状を変化させるが、鉄基地に固溶して機械的性質を向上させる<sup>8) 9) 10)</sup>。

(3) 窒素は厚肉鋳物の凝固時にfisher defectsを、窒素量が多い場合にはcalifloweringと呼ばれる溶湯のゆう出欠陥を発生させる<sup>11) 12) 13)</sup>。

上述のように、窒素は溶湯からの黒鉛- $\gamma$ 共晶の凝固を助けチル化を促進するとともにガス欠陥発生の要因になる反面、基地に固溶して機械的性質を向上させる効果があるという二面性をもっている。

鋳物のガス欠陥発生の原因である窒素の増加は使用される原材料、すなわち鋼くず、加炭材あるいは鋳型材料などによるが、そのうち加炭材の種類と品質の影響が最も大きいと言われている<sup>14)</sup>。表1-1に市販加炭材中の窒素を態別定量(第2章)した分析例を示すが、含有窒素量は加炭材の種類によってかなりの違いがある。例えば、ピッチコークス系およびタールコークス系の窒素含有量は電極黒鉛系の2倍以上にも及ぶことがある。したがって加炭材の選択には厳

表 1-1 加炭材中の窒素の分析例

加炭材の種類	6N-HCl処理(ppm)		
	可溶性窒素( $N_s$ )	不溶性窒素( $N_i$ )	全窒素( $N_T$ )
No. 1 (国産)	6.1	153.2	159.3
No. 2 (外国産)	13.6	215.0	228.6

重な吟味が必要であり、溶解鋳造条件が同一であっても原材料の品質のバラツキにより時々鋳鉄中の窒素含有量が多くなって、突発的にガス欠陥が生じる場合もある。一方、機械構造用部品として、例えばマシニングセンターなどのしゅう動面などに鋳鉄を使用する場合には、耐摩耗性の向上を計るために適量(130ppm程度)の窒素の含有が逆に要求される。

上田ら<sup>15) 16) 17)</sup> および森田ら<sup>18)</sup> は可鍛鋳鉄の黒鉛化と窒素の存在形態の関係について検討した結果から、10~50ppm程度のきわめて少量の鋳鉄中に固溶している窒素が黒鉛化に対して悪影響を及ぼすことを明らかにしている。しかし、鋳鉄でのガス欠陥の発生を窒素の態別定量によって検討した研究は皆無である。

他方、ガス欠陥の発生に対する防止対策としてはDawson<sup>11)</sup> やMountford<sup>12)</sup> らはチタニウム(Ti)やAlなどの窒化物生成元素の添加が効果的であると報告しているが、ガス欠陥の消滅機構についてはほとんど触れていない。

窒化物生成元素のうち、Tiは溶湯中でTiCを晶出し基地中に分散して耐摩耗性に有効に作用するが、共晶状過冷(D型)黒鉛を晶出<sup>19) 20)</sup> し、片状黒鉛(A型)組織を必要とする強靱ねずみ鋳鉄に使用するには危険が伴う。そこで、本研究では安価であり取り扱いの簡単なAlを取り上げて、ガス欠陥の消滅機構および窒素の固定ならびにAl自身による黒鉛化作用について検討することにした。

## 第3節 本研究の目的と実験方針

本研究では窒素に起因するガス欠陥の発生機構ならびにAlによるその欠陥の消滅機構を解明するために、まず溶湯に存在する窒素ならびにこれを固定するAlの凝固鋳鉄中の形態別の存在量を求めるに適当な方法を選択して、これによって溶湯、凝固中および凝固鋳塊でのこれらの元素の挙動を解明する。さらに黒鉛化促進元素でもあるAlの窒素含有鋳鉄の凝固組織への作用を検討するとともに、ガス欠陥を防止するがパーライト化を阻害するAlを含有する鋳鉄の強靱

化に対する接種効果を明らかにする。

#### (1) 窒素ならびにアルミニウムの態別定量法の選択

本研究の目的を達成するには溶湯および凝固中の各元素の存在状態ならびにその挙動を解明しなければならないが、それに対する適切な手段は無い。したがって、間接的ではあるが凝固鑄塊の各元素の態別定量を行って、それらの元素の各過程での挙動を推定しなければならない。そこで、鑄鉄の凝固中のAlならびに窒素の挙動の情報を得るに適切な分析方法を、従来の態別定量法(JIS G1228, JIS G1224および学振法)に基づいて検討することによって選択する。

#### (2) ねずみ鑄鉄鑄物の窒素に起因するガス欠陥の発生機構

ねずみ鑄鉄の窒素に起因するガス欠陥の発生状況およびその発生機構を解明するために、まずライニング材を変化させたるつぼで窒素を多量に含む鑄鉄溶湯を作製後、シェル鑄型に鑄造して欠陥発生の有無ならびに発生場所を確認するとともに、凝固鑄塊の窒素の態別定量によりガス欠陥の発生状況と窒素量との関係を明らかにする。ついで、同一鑄物で冷却速度を意識的に変化できる鑄型に窒素を多量に含ませた鑄鉄溶湯を鑄造後、欠陥の発生状況および凝固中の窒素の挙動を検討するとともにそれと冷却速度との関係を考察する。

#### (3) 含窒素Fe-C系鑄鉄の凝固過程でのAlの挙動

ガス欠陥の要因たる窒素を含む鉄-炭素(Fe-C)系鑄鉄でのAlの窒素固定率および溶湯での窒化アルミニウム(AlN)の生成挙動を解明するために、まずFe-C系鑄鉄溶湯に種々の割合でAlを添加して、その凝固組織と窒素量および凝固過程での窒素とAlの存在形態との関係をそれぞれ検討する。さらに生成した化合物をX線マイクロアナライザー(XMA)によって同定し、その生成時期を考察する。

ついで、AlNがFe-N系の溶湯中で晶出するかどうか、ならびにその晶出量とAl添加量の関係を熱力学的に考察する。

またFe-C系合金の黒鉛化に及ぼすAlの影響を黒鉛化阻害元素である窒素の固定率と黒鉛化率との関係から検討する。さらに、窒素を固定したあとの過剰のAlが黒鉛- $\gamma$ 共晶の凝固および $\gamma$ 相での黒鉛の析出ならびに $A_1$ 変態にどのように作用するかを、凝固過程での焼入れ法による組織変化の検討によって明らかにする。

(4) 含窒素Fe-C-Si系鑄鉄溶湯の凝固組織およびAlNの生成に及ぼすSiの影響ならびにこれと冷却速度との関係

鑄鉄の凝固組織ならびにAlNの生成に及ぼすAlおよびSiの影響を解明するために、Siを含有した鑄鉄溶湯へAlを添加後、その凝固組織の観察ならびに窒素、AlおよびAlNの態別定量を行って、両者の関係に及ぼすSiの影響を考察する。さらに、黒鉛化促進元素であるAlおよびSiの相乗効果と黒鉛化阻害元素である窒素との関係を明らかにして、窒素の機械的性質改良の効果を損なわずにガス欠陥発生の起因となる過剰の窒素のみを固定するのに必要なAl量を推定できる方法を検討する。

ついで、Fe-C-Si系鑄鉄溶湯の凝固中でのAlNの挙動および生成量に及ぼす冷却速度の影響を、Al含有量を一定にした鑄鉄溶湯をるつぼのまま種々の冷却速度で凝固させてその組織の観察および晶出するAlNの定量によって明らかにする。

#### (5) Fe-C-Al系鑄鉄への接種について

Alのみでもねずみ鑄鉄が得られるが、Alは $A_1$ 変態でのパーライトの安定化を阻害し、さらに複炭化物 K相を析出させる危険性を伴う。そこで、できるだけ少ないAl量で黒鉛- $\gamma$ 共晶を晶出させてしかも強靱なパーライト鑄鉄を得るための接種処理について検討する。

これらの研究はガス欠陥の誘因になるが機械的性質を改良する窒素およびそれを固定する黒鉛化促進元素でもあるAlの、現在まで推測の域を出なかった溶湯および凝固過程での挙動を解明することによって、鑄鉄におけるガス欠陥発生および消滅機構、溶湯および $\gamma$ 相からの黒鉛の生成ならびに $A_1$ 変態の機構を明らかにしたものである。なお、この結果は欠陥のない健全で品質の良いねずみ鑄鉄ならびにFe-C-Al系鑄鉄への接種による新しい強靱鑄鉄鑄物製造の可能性につながると考えられる。

#### 参考文献

- 1) 西田 恵三, 田上 道弘: 日本金属学会誌 30(1966)68
- 2) 西田 恵三, 田上 道弘: 日本金属学会誌 30(1966)72

- 3) F. R. Morral: J. Iron and Steel Inst. 130(1934)419
- 4) L. J. Huetter and H. H. Stadelmaier: Acta Metallurgica 6(1958)367
- 5) 久恒 中陽, 上田 俣完 : 鋳物 44(1953)20
- 6) 松田 公扶 : 鉄と鋼 41(1955)235
- 7) J. W. Dawson, L. W. L. Smith and B. B. Bach: American Foundryman 26(1954)60
- 8) J. W. Dawson, L. W. L. Smith and B. B. Bach: American Foundry Trade J. 26 (1954)233
- 9) J. W. Dawson, L. W. L. Smith and B. B. Bach: American Foundry Trade J. 26 (1954)275
- 10) 宮下 格之助 : 鉄と鋼 23(1937)23
- 11) M. H. Dawson: Modern Castings 44(1966)528
- 12) F. A. Mountford: The British Foundryman 4(1966)14
- 13) J. M. Greenhill and N. M. Reynolds: Foundry Trade J. 16(1981)111
- 14) 奥本 武臣, 岡田 千里, 中江 秀雄, 祖父江 昌久 : 日本鋳物協会  
鋳鉄部会報告 No. 7-2-10(1971)
- 15) 上田 俣完 : 鋳物 30(1958)799
- 16) 上田 俣完 : 鋳物 31(1959)719
- 17) 上田 俣完, 高木 昌三, 西 成基 : 鋳物 44(1970)95
- 18) S. Morita and N. Inoyama: AFS Cast Metal Reserch J. (1969)109
- 19) 沢村 宏, 津田 昌利: 鉄と鋼 42(1957)560
- 20) 上田 俣完: 鋳物 32(1960)696

## 第2章 窒素およびアルミニウムの態別定量 方法の選択

### 第1節 緒言

ねずみ鋳鉄の窒素に起因するガス欠陥の発生機構を解明してその防止対策を確立するには、その液体状態および凝固過程での各元素を存在形態別に定量してそれらの挙動を検討しなければならない。しかし、これを検討するための適切な手段がないので間接的ではあるが、凝固を完了した鋳鉄での各元素の存在形態別の存在量を求めてこれらの元素の挙動を推定するしかない。

そこで、本章では鋳鉄溶湯に存在しガス欠陥の要因となる窒素およびこれと窒化物を形成して欠陥を防止する<sup>1) 2)</sup>とされているアルミニウム(Al)の挙動の情報を得るに適している化学分析法を、従来の態別定量法(JIS G 1228, JIS G 1224および学振法)を検討することで選択することにした。

### 第2節 窒素の定量方法

Alなど特別な窒化物生成元素を含まないいわゆる普通ねずみ鋳鉄の場合には、窒素は6N-HCl可溶性窒素( $N_s$ )と6N-HCl不溶性窒素( $N_i$ )に態別定量される。ここで $N_s$ は基地に固溶している窒素、 $N_i$ は窒化シリコン( $Si_3N_4$ )として取り扱われている<sup>3)</sup>。上田ら<sup>4)</sup>は窒素の挙動としてつぎのように述べている。窒素は鋳鉄溶湯中ではほとんど原子状で存在しているが、凝固時にその一部はガスとして放出され、残りは全てオーステナイト( $\gamma$ )に固溶される。その後、固溶窒素は $\gamma$ 相が共析( $A_1$ )変態を終了するまでに固溶Siを固定して $Si_3N_4$ を冷却速度に応じて析出させる。

したがって、窒化物生成元素を含んでいない鋳鉄の場合の窒素の態別定量はJIS G 1228にしたがって行うことにした。

JIS G 1228にはつぎの4つの方法が規定されている。

- 1, 蒸留-中和滴定法
- 2, 蒸留-ビスピラゾン吸光光度法
- 3, 蒸留-インドフェノール吸光光度法
- 4, 不活性ガス搬送融解-熱伝導度法

以上の分析方法のうち1, 2および3は6N-HClで試料を分解して水蒸気蒸留を行い、それを滴定かあるいは吸光光度計によって定量するかが違うだけで、態別定量法としては同じである。そこで本実験ではもっとも簡便な中和滴定法(1)を選択した。

図2-1に蒸留-中和滴定法のフローチャートを示す。まず試料を6N-HClで分解して不溶解残渣をろ過する。ろ液は水酸化ナトリウムでアルカリ性にした後、図2-2に示す水蒸気蒸留装置で水蒸気蒸留を行い、窒素をアンモニウムイオンとして抽出し、これをほう酸溶液に吸収させて、スルファミン酸標準溶液で滴定して $N_s$ を求める。不溶解残渣を硫酸カリウムおよび硫酸銅の共存する硫酸で分解し、水酸化ナトリウムでアルカリ性にした後、前述のろ液の場合と同様の処理をして $N_i$ を求める。

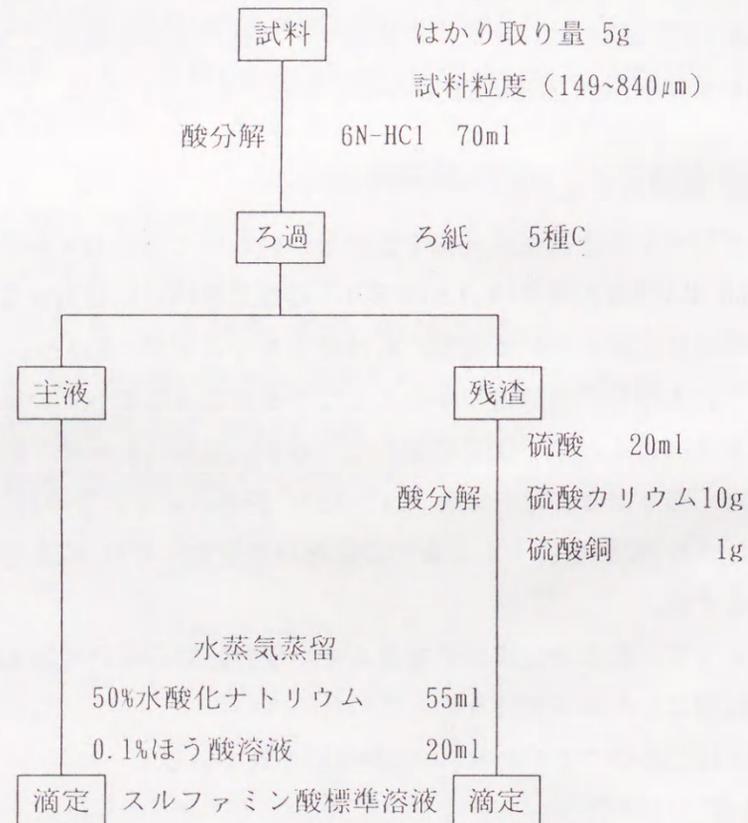


図 2-1 蒸留-中和滴定法による窒素の態別定量法のフローチャート

$N_i$ および $N_s$ は次式によってスルファミン酸標準溶液の使用量から算出する。

$$N_s(\%) = V_1 \times f \times 100 / W \quad (2-1)$$

$$N_i(\%) = V_2 \times f \times 100 / W \quad (2-2)$$

$$N_T = N_s + N_i \quad (2-3)$$

$V_1$ : 主溶液からの蒸留吸収液の滴定に使用したスルファミン酸標準溶液の量(ml)

$V_2$ : 不溶解残渣処理溶液からの蒸留吸収液の滴定に使用したスルファミン酸標準溶液の量(ml)

f: スルファミン酸標準溶液1mlの窒素相当量(g/ml) 0.00010

W: 試料はかり取り量(g)

窒素分析は周囲の雰囲気気に左右されやすいので必ず一週間に一回空試験を行い、その値が主溶液処理の場合すなわち、 $N_s$ として0.04mg以下、不溶解残渣処理の場合すなわち、 $N_i$ として0.1mg以下であることを確認した。

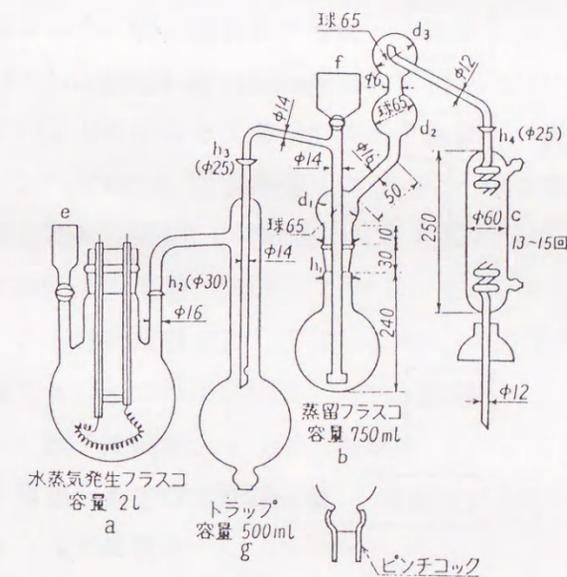


図 2-2 水蒸気蒸留装置

第3節 窒化アルミニウムの定量方法<sup>5)</sup>

JIS G 1228では、Alと化合して窒化物(AlN)を生成する窒素はN<sub>s</sub>として定量されるとしている。しかし、高野ら<sup>6)</sup>はAlNが多量に生成するときはN<sub>i</sub>としても定量されることもあり、寧ろAlNは希酸には溶解難い化合物であるとしている。著者はJISでは炭素の少ない鉄鋼を対象にしており、添加Al量も脱酸材として添加される程度の微量であり、それも相中に存在しているためにN<sub>s</sub>として定量されるものと推察した。

すなわち、添加Al量が多い鋳鉄の場合にはAlNがAl微量添加の鉄鋼に比較して多量に生成するために、その一部はN<sub>i</sub>としても定量されるのでこの態別定量法は不適當と考へた。したがって、生成した全てのAlN量が定量できる学振法でAlNとしての窒素を定量して、その窒素とJISによって求めたN<sub>s</sub>およびN<sub>i</sub>との関係を検討することが合理的であると考えた。

図2-3にAlN定量法のフローチャートを示す。図2-4に示す試料分解装置を使用して、水分を含まない臭素-酢酸メチルで試料を処理分解し、不溶解残渣から水蒸気蒸留法により窒化アルミニウムの窒素量を定量する。

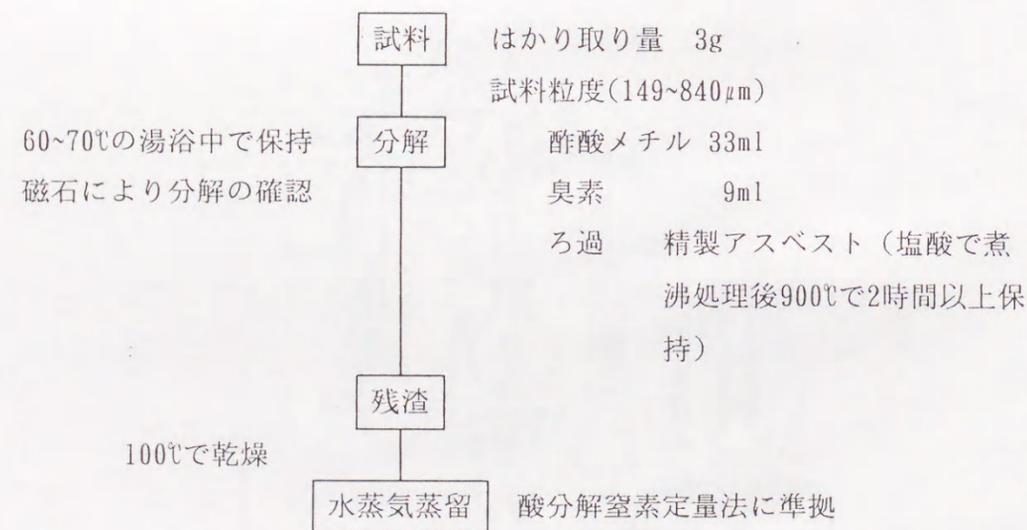


図 2-3 AlN定量法のフローチャート

$$\text{窒化アルミニウム量(\%)} = \text{窒素量(\%)} \times 2.93 \quad (2-4)$$

窒化アルミニウムは水に可溶性であるため、使用器具の乾燥および試薬の保

存には十分に注意して分析を行った。

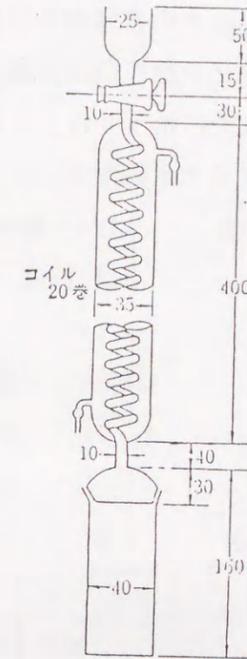


図 2-4 試料分解装置

#### 第4節 アルミニウムの定量方法

窒素を含む鋳鉄にAlを添加した場合、6N-HCl可溶性Al(Al<sub>s</sub>)は基地中に固溶しているAlとAlNとして存在しているAlであり、6N-HCl不溶性Al(Al<sub>i</sub>)はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であるが、前節で述べたようにAlNは一部6N-HCl不溶性としても定量されるはずであるので、このことを十分に考慮して各元素の形態別の量を決定しなければならない。

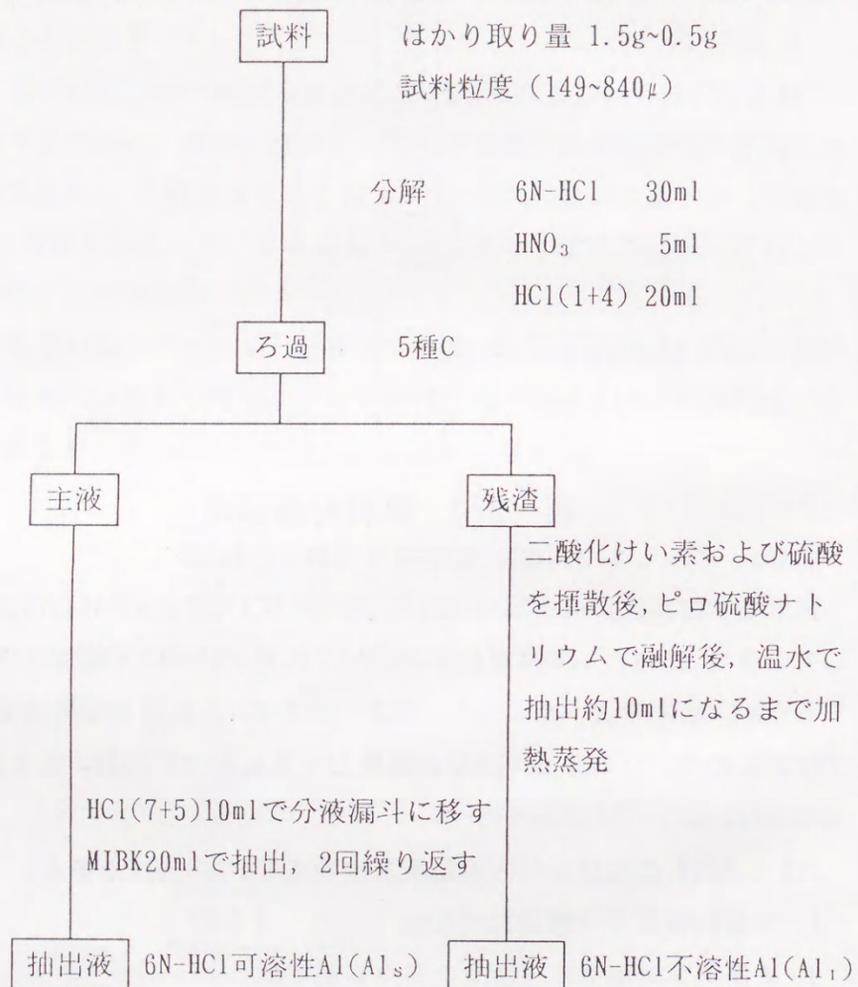
JIS G 1224 におけるAlの定量方法はつぎの4つの方法がある。

- 1, 水銀陰極電界分離EDTA滴定法
- 2, オキシソニ分離チオ硫酸ナトリウム滴定法
- 3, クロムアズロールS吸光光度法
- 4, アルミノソニ吸光光度法

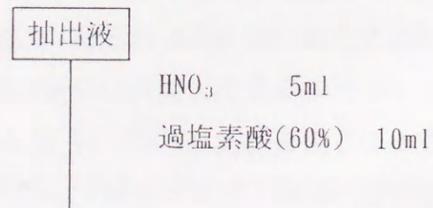
しかし、3および4の方法はAl含有率0.1%未満にしか適用できない。2のオキシソニ分離チオ硫酸ナトリウム滴定法は試料の分解に6N-HClを使用し、窒素分析と共通点があるのでこの方法を選択した。

試料を塩酸で分解後、硝酸で鉄などを酸化してろ別する。このろ液(主液)を

加熱蒸発して約10mlとし、これを塩酸酸性にして、メチルイソブチルケトンで鉄その他を分離する。分離後の酸溶液中の有機物を分解し、さらに水酸化ナトリウムを加えてアルカリ性とし、鉄その他を沈殿分離し、オキシンを加えてアルミニウムを沈殿させ、ろ別して塩酸に溶解する。これに過剰の臭素酸カリウム標準溶液を加え、遊離したヨウ素をチオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定する。



下記の作業を別々に行う。



加熱して過塩素酸の

白煙を発生させる

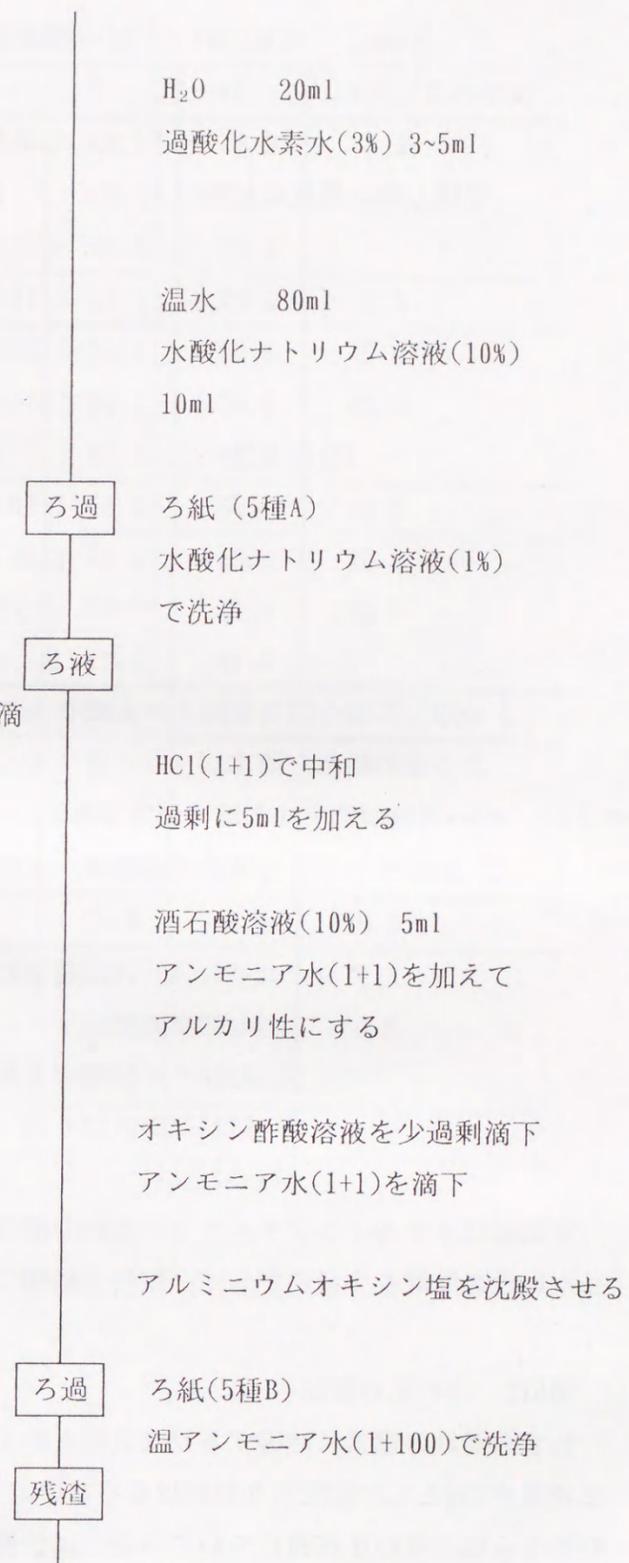
過酸化水素水が分解するまで加熱・煮沸

5分間煮沸

メチルレッド溶液2~3滴

50~60℃に加熱

50~60℃で20分間保持



煮沸しない程度に加熱

1分間放置

温HCl(1+1) 50mlで溶解

ろ紙を溶液に加える

インジゴカルミン溶液 2~3滴を滴下  
1/10臭素酸カリウム標準溶液を青色  
の消失まで滴下

インジゴカルミン溶液を1滴を滴下

1/10臭素酸カリウム標準溶液を過剰  
に滴下

よう化カリウム溶液(10%)を10ml加え  
る

遊離したよう素をN/10チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定

よう素の褐色が薄くなったとき、でん粉溶液5mlを加えてよう素でん  
粉の青色が消失するまで滴定する。

図 2-5 オキシシン分離チオ硫酸ナトリウム滴定法のフローチャート

$$\text{アルミニウム}(\%) = (V_1 - V_2) \times 0.000225 / W \times 100 \quad (2-5)$$

$V_1$ : N/10臭素酸カリウム標準溶液使用量(ml)

$V_2$ : N/10チオ硫酸ナトリウム標準溶液使用量(ml)

$W$ : 試料はかり取り量

$$Al_T = Al_s + Al_i \quad (2-6)$$

空試験はメチルイソブチルケトンと酸溶液の分離を良くするために、Alを含  
まない鉄の溶液を少量添加して、試料と同様に処理する。

#### 第5節 分析値の確認

ねずみ鋳鉄の窒素に起因するガス欠陥を防止するには溶湯中に過剰に存在す  
る窒素をAINとして固定しなければならない。しかし、鋳鉄溶湯でのAINの生成  
時期ならびにその生成量についての研究は皆無である。そこで、本研究では、

表 2-1 窒素の分析結果の一例 (3.1%Si系列) (ppm)

試料番号	窒素量	$N_s$	$N_i$	$N_T$	AINとしての窒素
HS00		7.8	66.1	73.9	1.0
		5.4	68.0	73.5	0.7
		5.0	68.5	73.4	
平均値		6.1	67.5	73.6	0.8
HS05		10.0	55.8	65.8	45.9
		12.4	53.4	65.8	45.3
		11.4	53.1	64.5	
平均値		11.3	54.1	65.4	45.6
HS10		12.4	28.2	40.6	20.3
		13.2	28.6	41.8	19.5
		12.4	29.4	41.8	
平均値		12.7	28.7	41.4	19.9
HS20		8.0	35.4	43.4	20.5
		8.4	36.2	44.6	21.0
		9.0	35.0	44.0	
平均値		8.5	35.5	44.0	20.8
HS30		4.6	22.6	27.2	9.3
		3.9	22.6	26.2	9.6
		4.6	23.4	28.0	
平均値		4.4	22.7	27.1	9.5

表 2-2 アルミニウムの分析結果の一例 (3.1%Si系列) (%)

試料番号 \ Al量	Al <sub>s</sub>	Al <sub>i</sub>	Al <sub>T</sub>
HS00	こん跡	こん跡	こん跡
	こん跡	こん跡	こん跡
	こん跡	こん跡	こん跡
平均値	こん跡	こん跡	こん跡
HS05	0.49	0.06	0.55
	0.47	0.23	0.70
	0.50	0.22	0.72
平均値	0.49	0.17	0.97
HS10	0.89	0.09	0.98
	0.83	0.10	0.93
	0.91	0.08	0.99
平均値	0.88	0.09	0.97
HS20	2.16	0.04	2.23
	2.15	0.03	2.20
	2.19	0.04	2.18
平均値	2.16	0.04	2.20
HS30	2.54	0.39	2.93
	2.55	0.35	2.90
	2.48	0.40	2.88
平均値	2.52	0.38	2.90

上記で選択した分析方法でAINの挙動を中心に検討することにした。

表2-1ならびに2-2に分析結果の代表例を示すが、分析値にほとんどバラツキがなく、ほぼ一定値を示していることが確認できる。したがって、上述したように窒素、AINならびにAlの定量方法の選択が適切であると判断して、この方法によって各元素の態別量を求めることにした。

参考文献

- 1) M. H. Dawson: Modern Castings 44(1966)528
- 2) F. A. Mountford: The British Foundryman 4(1966)141
- 3) 上田 倣完: 日本金属学会会報 12(1973)83
- 4) 西 成基, 上田 倣完, 高木 昌三: 鋳物 44(1972)22
- 5) 日本学術振興会 製鋼第19委員会編: 「新版 鉄鋼化学分析全書 第8巻」 P. 118 (日刊工業新聞社)
- 6) 高野 重徳, 後藤 静雄: 日本金属学会誌 18(1954)110

### 第3章 ねずみ鑄鉄鑄物の窒素に起因するガス欠陥の発生機構

#### 第1節 緒言

ねずみ鑄鉄の窒素に起因するガス欠陥は厚肉鑄物の最終凝固部に集中する傾向をもつ<sup>1) 2) 3)</sup>とされている。本研究ではまず内張りのライニング材を変えたるつぽで窒素を特に添加した溶湯を鑄型に注湯して、鑄塊の凝固組織を観察することによってガス欠陥の発生し易い場所を確認するとともにその発生状況を検討した。ついでその発生状況と冷却速度の関係を場所によって意識的に速度を変え得る鑄型で凝固させた鑄塊の組織観察によって調べた。

さらに、溶湯、凝固時および凝固後の窒素の挙動に及ぼす冷却速度の影響を凝固鑄塊での窒素の存在状態(態別定量法)によって検討し、ガス欠陥発生状況と冷却速度との関係を考察し、窒素によるガス欠陥の発生機構を解明した。

#### 第2節 ねずみ鑄鉄にガス欠陥を発生させる条件およびその発生状況

現在、鑄鉄溶解に用いられている低周波あるいは高周波電気誘導炉に使用しているライニング材はアルミナ質およびシリカ質が多い。そこでライニング材を中性( $Al_2O_3$ +アルミナセメント)、酸性( $SiO_2$ +アルミナセメント)ならびに塩基性( $MgO$ +アルミナセメント)と変えたるつぽを用いて窒素を多量に含有した鑄鉄溶湯をつくり、この鑄造凝固鑄塊でのガス欠陥の発生位置およびその発生状況を観察した。

##### 3-2-1 実験方法

ライニング材を中性、酸性および塩基性と変化させた市販の5号黒鉛るつぽで表3-1に示す原材料を用いて目標組成 C:3.5%, Si:2.5%およびMn:0.5%の鑄塊を作製した。すなわち、クリプトル電気炉で4Kgの溶湯を最高加熱温度1723Kで10分間保持後、窒素源として十分に脱水乾燥した黄血塩を3/8号黒鉛るつぽで作成したフォスフォライザーで、窒素相当量0.55%になるように137g添加した。黄血塩添加後、ただちに1373Kに予熱した1号黒鉛るつぽで500gの溶湯を採取して、25mmφ×125mmのシェル鑄型に鑄造した。このようにして作成した凝固鑄塊を縦断面方向に切り込み深さ0.5mmに、旋盤で欠陥の有無を慎重に確認しながら

表 3-1 原材料の化学組成 (%)

原材料	化学組成	T・C	Si	Mn	P	S	N <sub>T</sub> (ppm)
原料鉄		4.14	1.98	0.12	0.0064	0.025	61
電解鉄		0.005	0.006	0.004	0.004	0.005	-
Fe-Si		0.03	79.5	-	0.004	0.004	-
Fe-Mn		0.85	0.96	76.9	0.001	0.16	-

表 3-2 ライニング材の変化による試料の化学組成(%)(窒素量, ppm)の変化

ライニング材の種類	化学組成	T・C	Si	Mn	N <sub>s</sub>	N <sub>i</sub>	N <sub>T</sub>
酸性ライニング		3.54	2.35	0.44	12.2	148.3	160.5
中性ライニング		3.56	2.46	0.46	11.6	68.2	79.8
塩基性ライニング		3.43	2.21	0.59	19.6	185.5	205.1



図 3-1 押湯下に現れた2種類のガス欠陥

ら切削し、その切粉を脱脂洗浄して化学分析用試料に供した。

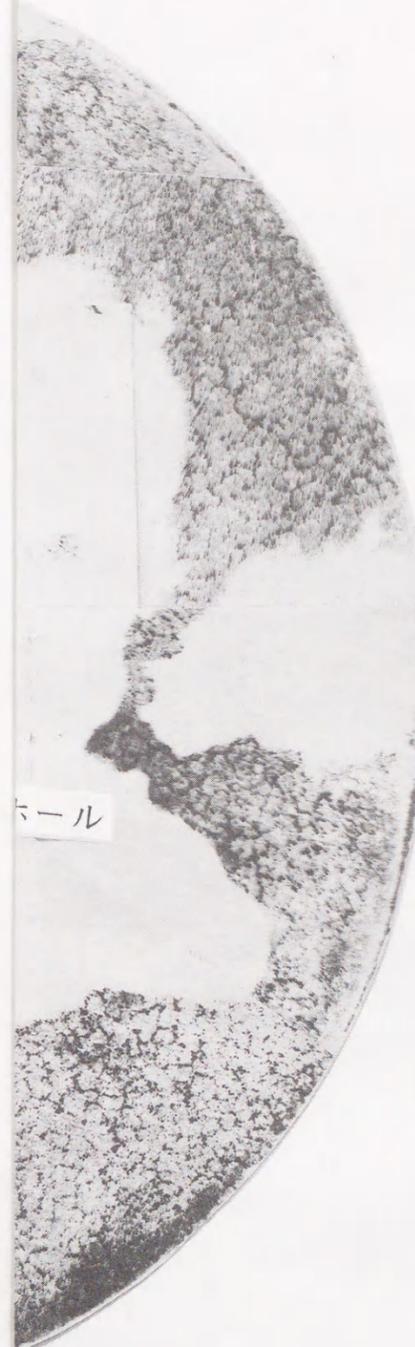
### 3-2-2 実験結果ならびに考察

得られた試験片での凝固組織を観察した結果、ガス欠陥は塩基性ライニングの場合のみに発生している。試料の化学組成を表3-2に示すように、主要3元素である炭素(C)、硅素(Si)およびマンガン(Mn)は元湯のねずみ鑄鉄の組成と大差はない。しかし、欠陥の認められない中性および酸性ライニングの場合の全窒素(以下  $N_T$ )量は80~160ppmと少量であるが、塩基性ライニングの場合は205ppmと異常に高い。このことはライニング材の酸性度の違いにより窒素の添加量は同じであるのにその取り込み状況が異なることを示している。すなわち、塩基性では $N_T$ 量が多量になることによってガス欠陥が発生したと思われる。

以後の実験では、欠陥が発生し易い塩基性ライニングるつぽで溶解して得られる溶湯の凝固鑄塊で欠陥発生場所と状況を確認することにした。

図3-1に25mmφ×125mmの凝固試験片の押湯より20mm下付近に生じたガス欠陥を巨視(マクロ)的に示す。これによるとブローホール欠陥およびこれに溶湯がゆう出したと推定される欠陥(ゆう出部)の2種類が認められる。図3-2にゆう出部および健全部での黒鉛とオーステナイト( $\gamma$ )の共晶凝固集団(共晶セル)の発生状況を示す。これによると、ゆう出部の共晶セルの大きさは健全部のその1/10程度で細かいことがわかる。この図のPQの位置での切断面の黒鉛組織を図3-3および基地組織を図3-4にそれぞれ示す。この両図によると前に示したゆう出部(図3-1 参照)と健全部との境界(実線で示している)は明らかではなく、その境界部付近にブローホールが存在していることから、このゆう出欠陥の発生原因は生成したブローホールのなかに溶湯が噴き出して再びそれを満たすことではないかと思われる。この欠陥部は微細なAFS-ASTM No. 247-47 D型すなわち過冷黒鉛と完全なフェライトからなっているのに対して、健全部はASTM No. 247-47 A型すなわち片状黒鉛とパーライトからなっている。図3-4のゆう出部と健全部との境界部にガス欠陥と思われる空格がある部分と無い部分をそれぞれ拡大した微視(ミクロ)的組織を図3-5に示す。これによると欠陥部と健全部との間に空格がない場合でも、欠陥部はD型過冷黒鉛とフェライト基地、健全部はA型片状黒鉛とパーライト基地であることが分かる。

以上図3-2、図3-4および図3-5により共晶黒鉛核の生成(共晶セル)数、黒鉛



2mm  
3%ナイトール腐食

ニング  
3元素  
と大差  
の全窒  
合は205  
の添加  
わち、  
われる。  
て得ら  
  
ス欠陥  
溶湯が  
ゆう出  
の発  
のその  
織を因  
たゆう  
なく、そ  
陥の発生  
すこと  
なわち  
M No.  
う出部  
分をそれ  
と健全  
基地、

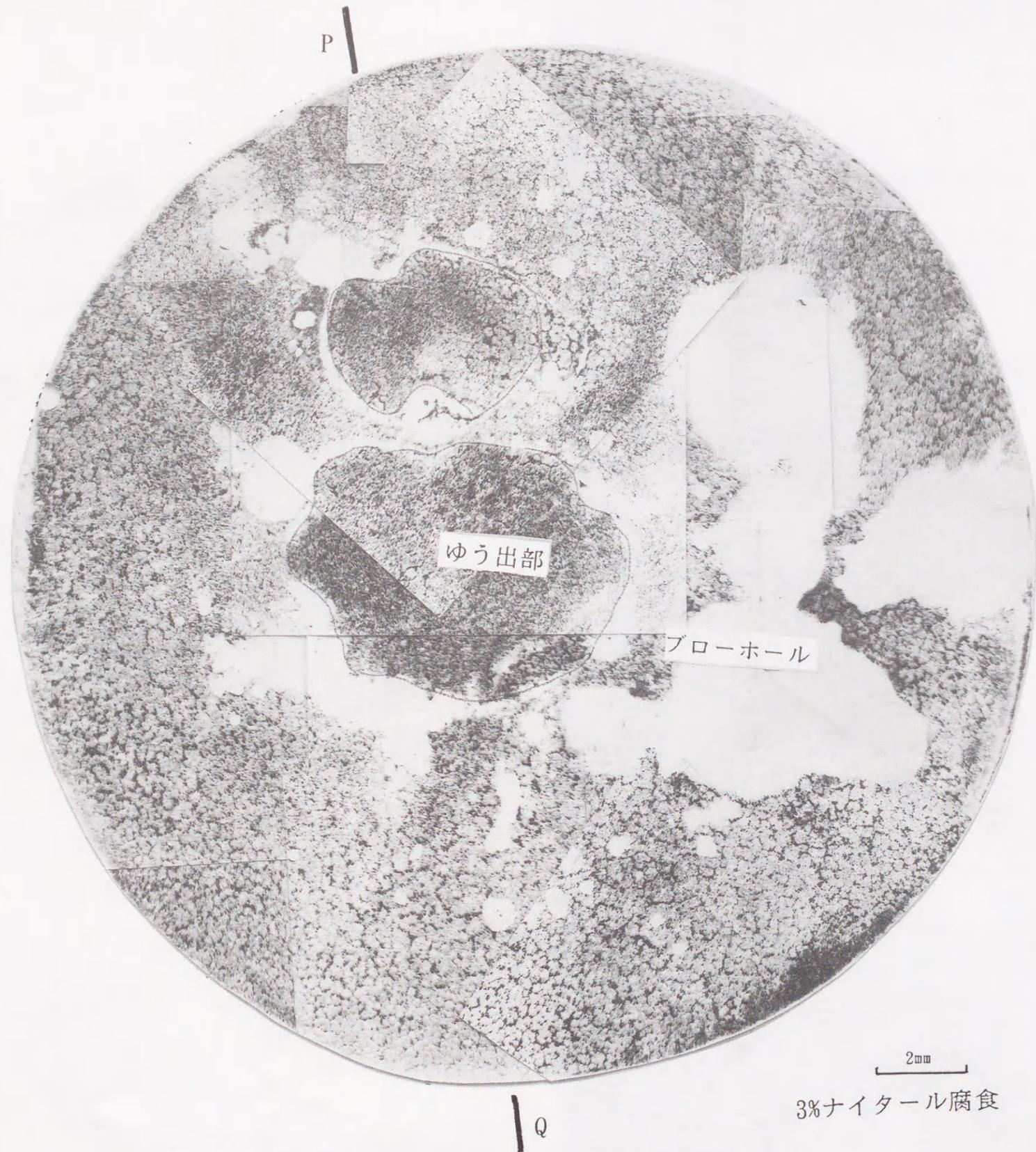
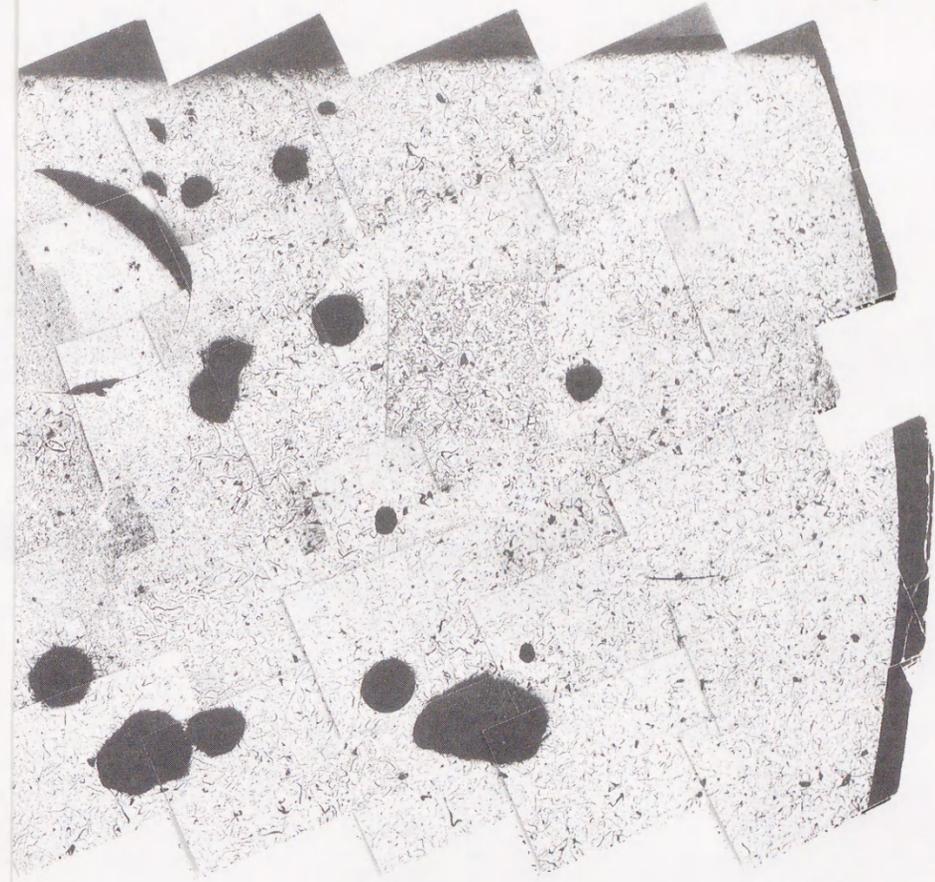


図 3-2 健全部およびゆう出部の共晶セル組織

P



1mm

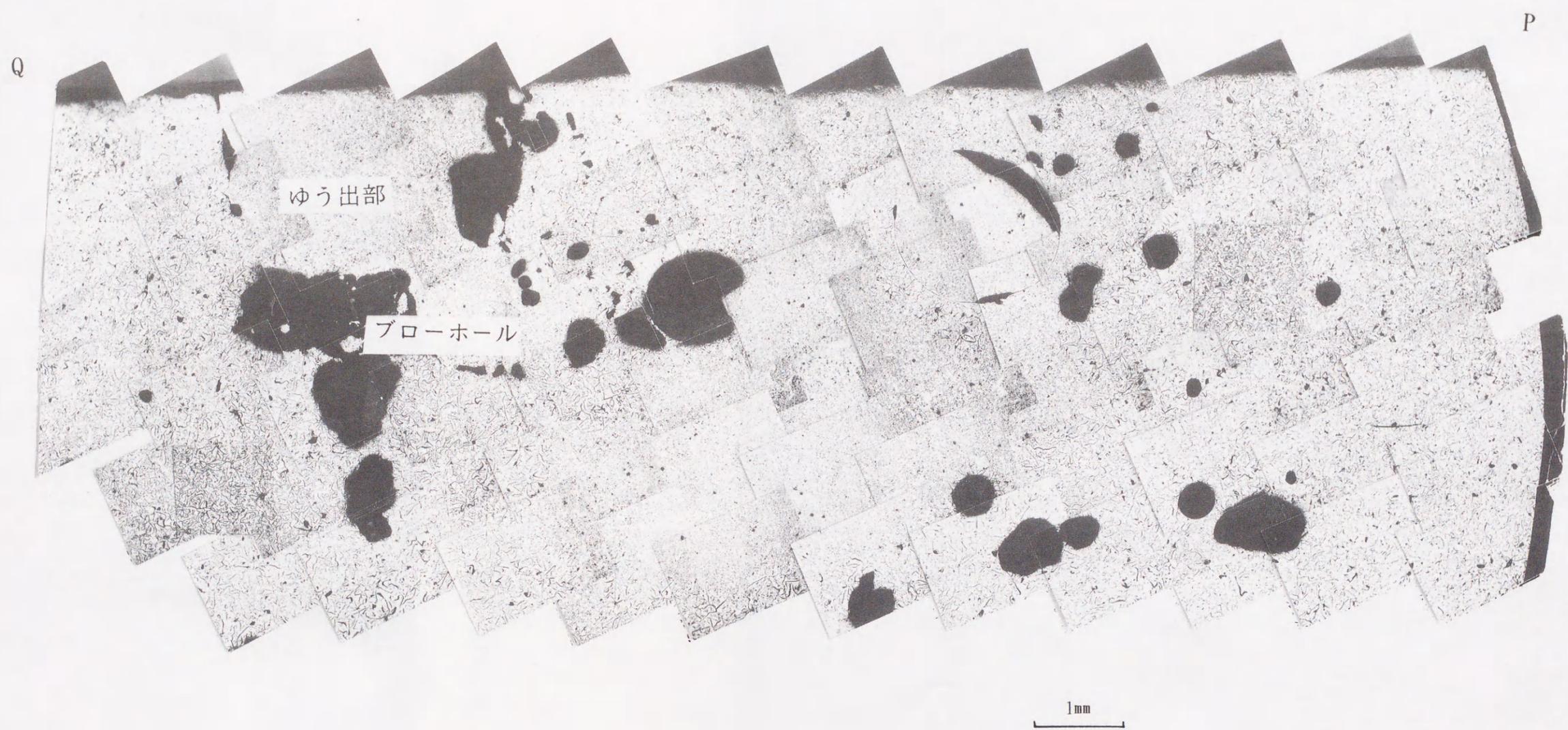


図 3-3 欠陥部および健全部の黒鉛組織



Q

1 mm

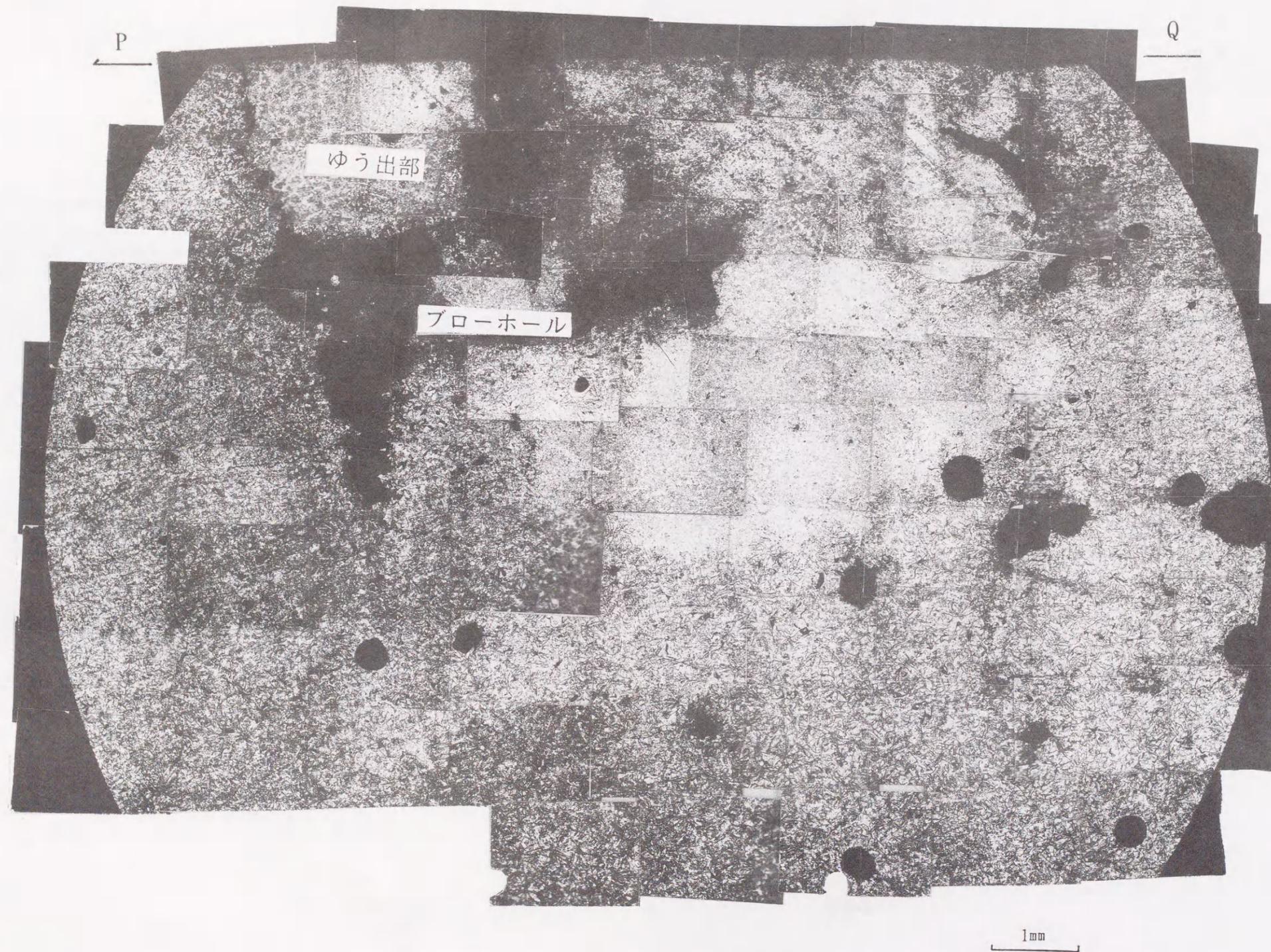
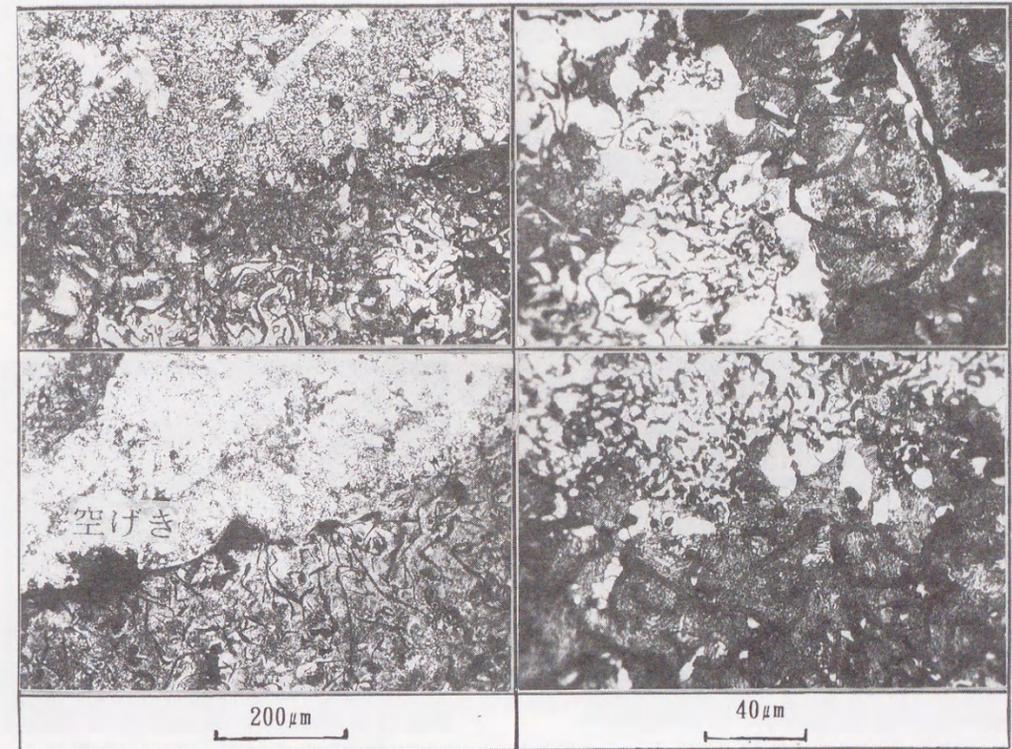


図 3-4 欠陥部および健全部の基底組織



3%ニタール腐食

図 3-5 欠陥部と健全部の境界の基底組織

異常組織



400 μm



20 μm



5 μm



2 μm

図 3-6 欠陥部近傍の異常組織

組織および基地組織が欠陥発生の有無によって全く異なり、欠陥部と健全部での溶湯の凝固形態(溶湯の性状)の違いが窒素に起因するガス欠陥の生成を支配することを示している。

つぎに、腐食せずに観察されるゆう出部の欠陥周辺に存在する異常組織を図3-6に示す。この相は普通のパーライトのように層状であり、倍率3000倍では基地のパーライトのラメラの延長線上にあって、しかも浮き上がって見える。この異常組織はブローホールの近くに存在しているので、この部分に凝固時に窒素が局部的に濃化して生じるのではないかと考えられるが、はっきりしない。

以上、凝固鑄塊のN<sub>2</sub>量と凝固組織の観察から、窒素に起因すると考えられるガス欠陥は溶湯中の窒素含有量が多い場合にしかも凝固の遅い部分にブローホールとして発生し、なお多量の窒素ガスの放出によって残湯を噴き上げてゆう出部を生成することもあると推察される。

### 第3節 欠陥発生場所およびその発生状況に及ぼす冷却速度の影響

前節では窒素に起因するガス欠陥は窒素含有量が多い場合に凝固速度の遅い部分に発生することを示したが、その発生機構はなお推定の域を出ない。

従来より肉厚感受性の研究すなわち凝固組織あるいは元素の濃度分布と冷却速度の関係などの検討は寸法の異なる別個の試験片で行われてきた。この通常の肉厚感受性試験では鑄鉄のガス欠陥に影響を及ぼす窒素が極めて微量であるので、ガス欠陥に対する微妙な窒素の挙動の差を検出し得ないと考えられる。

そこで本節ではシェル鑄型の裏地の種類を底部より変化させて、同一鑄物で場所による冷却速度を意識的に変化させることによってガス欠陥の発生場所および発生状況の変化を検討した。すなわち、冷却速度の速い部分を鑄肌、遅い部分を鑄物中心部および押湯と想定して、冷却速度による溶湯および凝固中の窒素の形態および濃度(存在)分布の差異を観察して、ガス欠陥の発生原因を考察した。

#### 3-3-1 実験方法

使用原材料、目標組成、溶解方法および窒素添加方法は第2節と同様であるが、るつぼのライニングは凝固鑄鉄中で窒素含有量が最も低く欠陥が発生し難い中性材で行い、クリプトル電気炉で2Kgの溶湯を作成した。

鑄塊の場所による冷却速度制御の方法の概略を図3-7に示す。同一鑄物での各部分の冷却速度を作為的に変化させるために25mmφ×300mmのシェル鑄型の底に銅チラーをおき、底より100mmごとにショットスチール、山砂およびわら灰と裏地を変化させて冷却速度を制御した。それぞれの場所の冷却速度は各裏地の中心すなわち底より50, 150および250mmの位置の熱電対によって測定した。得られた鑄塊を長さ方向の縦断面で切断し、片方で欠陥の有無の確認および組織の観察を行い、残りの試験片は20mmごとに切断して窒素ならびに主要元素の組成分析に供した。

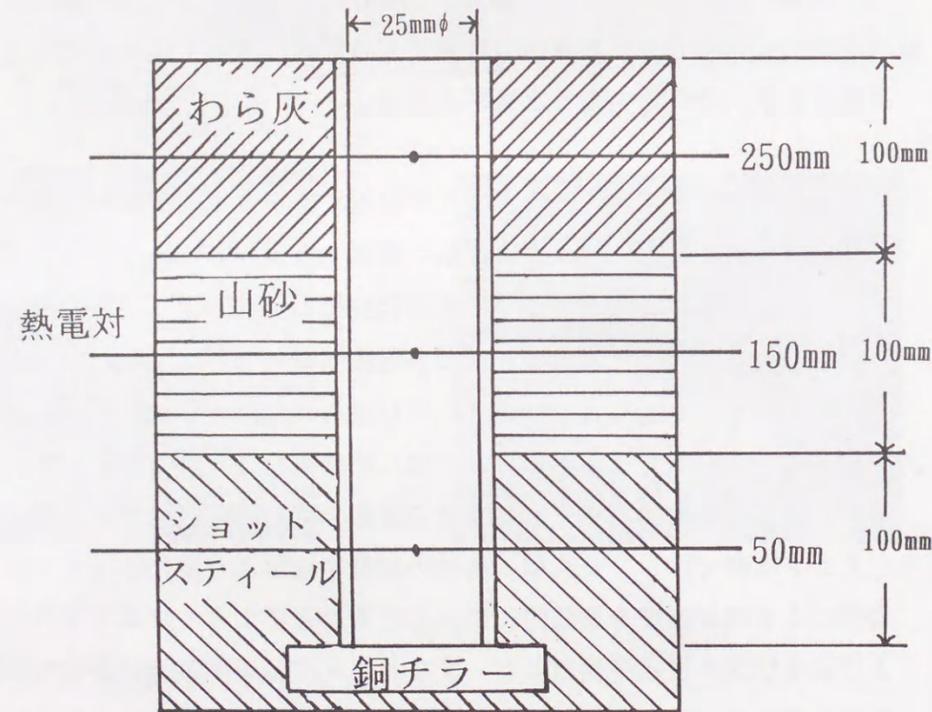


図 3-7 底から上部へ冷却速度を遅く制御できる鑄型

### 3-3-2 実験結果ならびに考察

#### 3-3-2-1 ゆう出部の発生に及ぼす冷却速度と窒素量との関係

冷却速度の最も遅い鑄物の上部の表面(押し湯部分)に現れた欠陥(ゆう出部)を図3-8に示す。この欠陥部において溶湯が鑄造時に表面の凝固殻を押し破って内部から噴き上る状況を肉眼によって検出した。この現象は前節で推定したゆう出欠陥の形成機構を裏付けるものである。

試験片の底より上部(冷却速度が遅い部分)での6N-HCl可溶性窒素( $N_s$ )量、不溶性窒素( $N_i$ )量ならびに $N_T(N_s+N_i)$ 量と欠陥発生との関係を図3-9に示す。これによると $N_T$ 量は214~230ppmの範囲で冷却速度(位置)による変化はほとんど無いにもかかわらず、ガス欠陥は冷却速度の遅いわら灰部とその近傍のみに存在する。前節ではガス欠陥は $N_T$ 量の多いほうが発生し易いことを示したが、本実験条件では $N_T$ 量がほぼ同じであっても冷却速度の遅い部分に発生し易いことが分かる。すなわち、冷却速度が欠陥発生に対する重要な因子であることを明示している。第2章で述べたように特別な窒化物生成元素を含んでいない場合、鑄鉄溶湯中でのほとんどの窒素は原子状態で存在し凝固時に $\gamma$ 相に固溶するので、本章では溶湯中の窒素量に最も近いと考えられる銅チラー付近の $N_T$ 量に基づいて欠陥の発生状況を検討する。

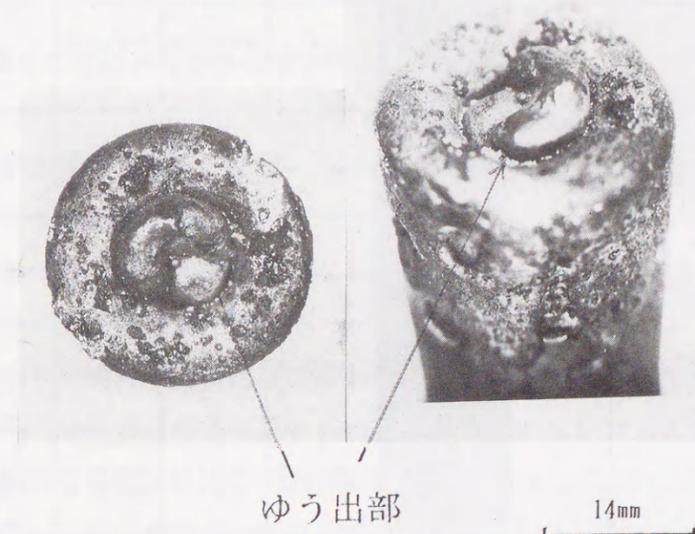


図 3-8 押し湯部に現れたゆう出欠陥

裏地	平均冷却速度	カラーチェック	Ns(ppm)	Ni(ppm)	Nr(ppm)	欠陥
わら灰	5.5 K/sec		25.3	198.4	223.7	ピンホール 多い
			26.5	198.6	225.1	ピンホール 多い
			28.4	185.3	213.7	ピンホール 多い
山砂	8.8 K/sec		28.4	185.2	213.6	ピンホール 少ない
			32.3	184.9	217.2	無
			33.9	183.6	217.5	無
			35.7	181.8	217.5	無
			37.8	179.2	217.0	無
ショット スチール	13.4 K/sec		41.4	176.7	218.1	無
			44.3	176.7	221.0	無
			47.5	173.7	221.2	無
			56.3	162.9	219.2	無
銅チラー			68.1	161.1	229.2	無

← .25mm →

図 3-9 試験片の底部より上部(冷却速度が遅くなる)への窒素量と欠陥発生との関係

冷却速度の遅いわら灰部におけるゆう出部および健全部の共晶セルの形態を図3-10に示す。これによると前節(図3-2 参照)と同様にゆう出部の共晶セルは健全部のそれに比較してかなり細かいことが分かる。

図3-11および3-12に黒鉛組織および基地組織と冷却速度(底部からの距離)との関係を示す。底部は銅チラーによって冷却速度が速く凝固組織はモットル( $Fe_3C-\gamma$ と黒鉛 $\gamma$ 共晶との混合組織)であるが、50mmより上部では冷却速度が遅いので完全なねずみ鑄鉄(黒鉛 $\gamma$ )組織である。そして健全部は若干の塊状黒鉛を含むA型片状黒鉛で、ゆう出部はD型過冷黒鉛と若干のA型片状黒鉛が混在している。健全部における基地組織は完全なパーライトであるが、ゆう出部は多量のフェライトと少量のパーライトが混在している。

第2節での $N_T$ 量が多い鑄鉄に発生した最終凝固部のゆう出部と本実験での $N_T$ 量がほぼ同じで冷却速度が最も遅い部分に発生したゆう出部の共晶セル形態、黒鉛組織および基地組織、すなわち凝固挙動はほぼ同じであることが認められる。したがって一般に普通の凝固冷却で鑄鉄鑄物にも窒素によるガス欠陥が生じるとすれば、その発生機構はここでの実験結果で得られたそれと同じであると思われる。すなわち、欠陥が発生する原因は鑄鉄溶湯に含まれる窒素であり、この発生状況は窒素量および冷却速度によって支配されることを明らかにした。

### 3-3-2-2 ガス欠陥と凝固中の窒素の挙動との関係

ねずみ鑄鉄のガス欠陥の発生機構を明らかにするためには、この欠陥の原因である窒素が鑄鉄溶湯、凝固中そして凝固鑄鉄でどのような状態で存在するかを明らかにする必要がある。

図3-13に冷却速度と全炭素量(T・C), SiならびにMn量との関係を示す。T・C量は最上部と最下部に濃化する傾向を、SiおよびMnはほぼ全体にわたって一定の値を示しており、冷却速度によってそれらの元素の分布状態は影響されないで、これらの成分の量はガス欠陥にはほとんど関係がないと考えてもよい。したがって、溶湯中の窒素はガスで放出されないものは全て $\gamma$ 相に固溶されることになるので、これは銅チラー付近での $N_T$ 量に等しいとした。

一般に、特別な窒化物生成元素を含有しない鑄鉄の場合の $N_s$ は基地に固溶し



健全部

欠陥部

2mm

図 3-10 欠陥部(ゆう出)近傍と健全部の共晶セル組織

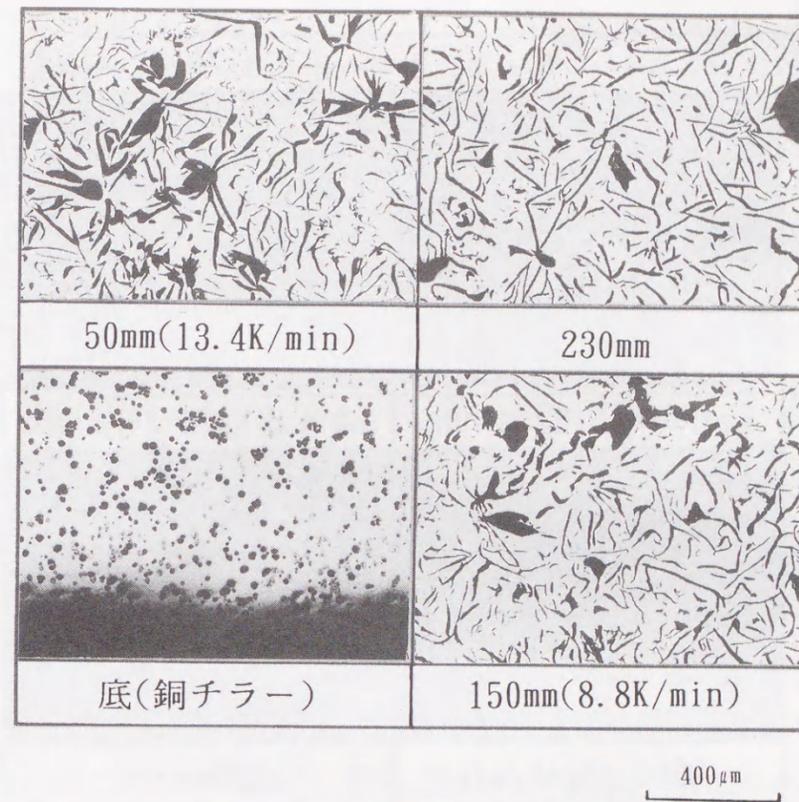


図 3-11 黒鉛組織と底部からの距離(冷却速度)との関係

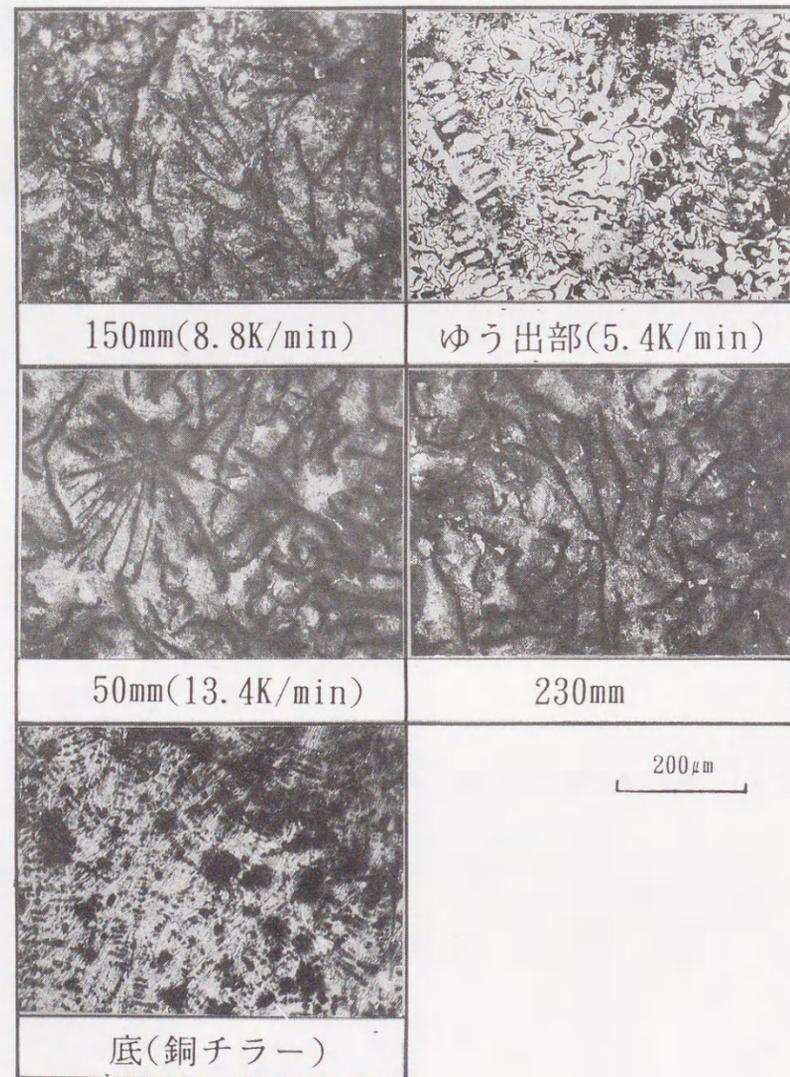


図 3-12 基地組織と底部からの距離(冷却速度)との関係

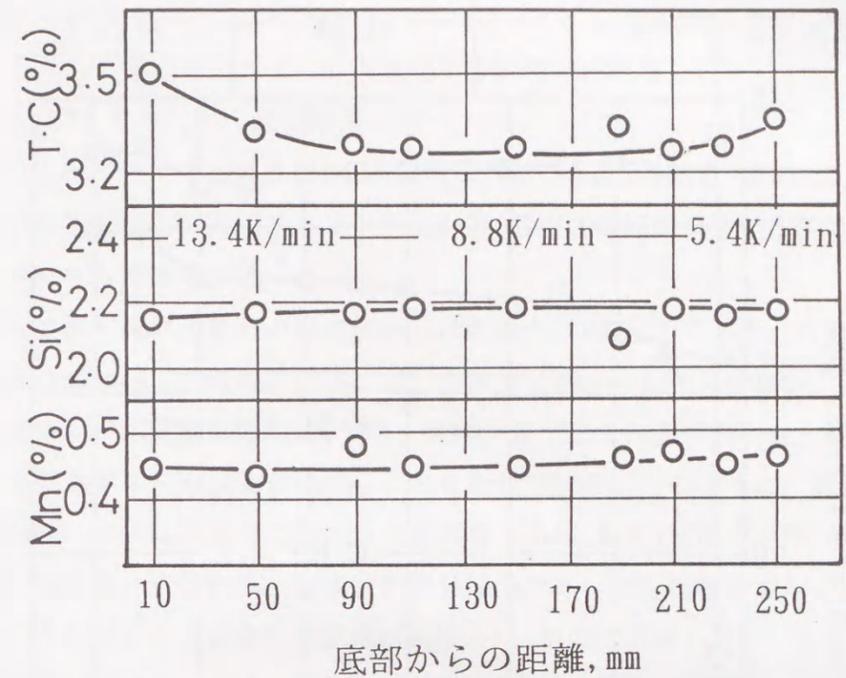


図 3-13 底部からの距離(冷却速度)と主要3元素の含有量との関係

ている窒素であり、 $N_1$ は $\gamma$ 相から析出した窒化シリコン( $Si_3N_4$ )として扱われている<sup>4) 5)</sup>。したがって、Siは窒化物生成元素といっても凝固前に溶湯中で $Si_3N_4$ として晶出するのではなく、固体 $\gamma$ 相において析出するためにガス欠陥の発生にはほとんど関係はない。

すなわち、 $N_s$ ( $Si_3N_4$ が析出したあとに $\gamma$ 相に残留した窒素)+ $N_1$ ( $\gamma$ からの析出 $Si_3N_4$ )= $N_T$ (凝固時に $\gamma$ 相に固溶していた窒素でガスとして放出した以外の溶湯中での窒素)

これらの窒素量と冷却速度との関係を図3-14に示す。残留窒素量は底部すなわち、冷却速度の速いところで(70ppm程度)多く、一方 $\gamma$ 相から析出した $Si_3N_4$ の量は上部すなわち冷却速度の遅いところで(200ppm程度)それぞれ高い。しかし、 $N_T$ 量は(前掲図3-9)どの部分でも230~217ppmで最下部(229.2ppm, 残留窒素:71.2ppm,  $Si_3N_4$ :158ppm)と最上部(223.7ppm, 残留窒素:25.6ppm,  $Si_3N_4$ :198.1ppm)に僅かに多く、その間では220ppm程度でほぼ同じ値である。析出 $Si_3N_4$ は冷却速度が遅くなるほど(上部)多くなり、その析出量は凝固後の $\gamma$ 相で

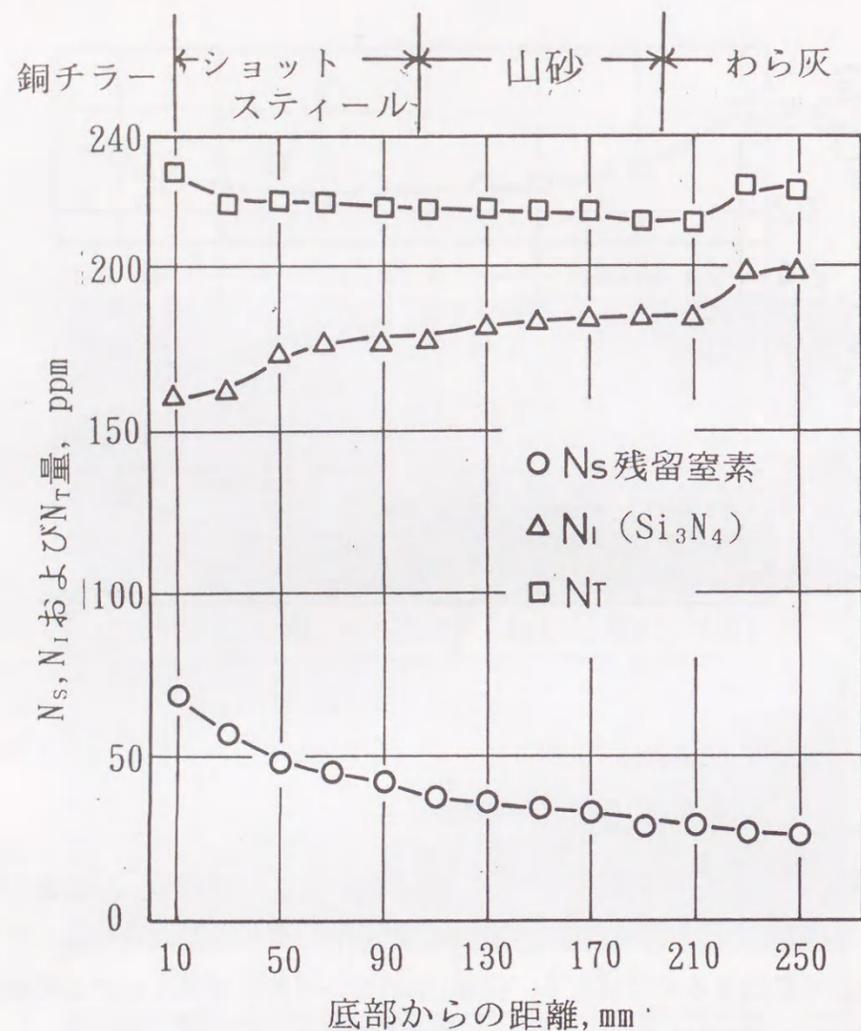


図 3-14 底部からの距離(冷却速度)と窒素量との関係

の黒鉛の析出と $A_1$ 変態でのフェライト化に影響するのであり、ガス欠陥の発生は最終凝固部での溶湯中に存在する窒素のうち $\gamma$ 相に固溶した $N_T$ 量すなわち、 $\gamma$ 相に固溶されずにガスとして放出される窒素量に支配されるのである。

最下部は銅チラーによって急冷されるので凝固時に窒素は $N_2$ として放出する暇がなく、溶湯中に含まれている窒素のほとんどが凝固終了(固体状態)まで持ちこたされるので $N_T$ 量が僅かに多く、ガス放出量は少ないので溶湯状態で窒素を229ppm程度含んでいるとした。したがって、底部から30~210mmでの $N_T$ 量が214~220ppm程度であることは、溶湯状態での窒素量(229ppm)から10~16ppmの窒素が減少することを示し、この減少が $N_2$ の発生に相当するのである。すなわち、

溶湯中の窒素は凝固中に大部分 $\gamma$ 相に固溶するが、一部残液に濃化しながら上部に移動して凝固時にガスとして放出すると考えられる。

### 3-3-2-3 ガス欠陥の発生機構

冷却速度によって変化する $N_T$ (凝固時に $\gamma$ 相に固溶した窒素)量の変化とガス欠陥の発生状況との関係を示す前掲図3-9からガス欠陥の発生状況を考察するとつぎのようである。

ガス欠陥が現れ始めるのは底部からの距離が190mm以上であり、その位置での $N_T$ 量は213ppmで溶湯中に存在していた窒素(229ppm)よりも少ない。このことは底部からの距離が190mm以内では、欠陥が発生した位置での $N_T$ 量と同じ程度であってもガス欠陥は発生しないことを示している。このように、底部で欠陥が現れない原因は溶湯中に含まれる窒素量と冷却(凝固)速度のバランスによると推定される。すなわち、窒素量が同じ溶湯であっても比較的冷却速度が速く、温度こう配が大きい場合には窒素は凝固中に $\gamma$ 相中に固溶し易い。ところが最終凝固部(上部)近くでは、冷却速度の速い部分(下部)からの窒素が上部に移動して残液に濃化するのである。このために冷却速度が遅く温度こう配が小さくなると、凝固の進行速度が遅くなるので溶湯中の窒素が $N_2$ になる機会が増加する。したがって、最終凝固部の前方の溶湯に晶出した初晶 $\gamma$ 相と凝固(膨張)中の黒鉛- $\gamma$ 共晶の間の溶湯に生成した $N_2$ が取り込まれてブローホールとなり、 $\gamma$ 相に固溶されずに溶湯に残留する窒素が多くなると、生成しているブローホールに $N_2$ が残湯をともなって吹き上げることで「ゆう出」欠陥を生じる。このことから、ガス欠陥の発生量は冷却速度の遅いほど多く、窒素が $N_2$ となる臨界冷却速度以上の急冷によってガス欠陥発生防止が可能になることが知られる。

### 3-3-2-4 ガス欠陥の発生防止に対応する窒素量と冷却速度との関係

川野ら<sup>6)</sup>はFe-C-Si合金溶湯の冷却過程での窒素の分配について熱力学的に検討し、初晶 $\gamma$ および共晶 $\gamma$ 中に固溶する窒素量は99ppm程度であり、溶湯中に存在する原子状窒素量がそれ以上になるとガス欠陥が発生すると予言したが、以後現在まで冷却凝固中でのガス欠陥発生条件に関する実験的研究はほとんどなされていない。

凝固中に生じるガス欠陥の発生状況を検討する本実験では、欠陥の発生に必要な溶湯中に存在する窒素は川野らの理論値より100ppm程度高いのが当然であ

る。すなわち、窒素に起因するガス欠陥は、溶湯中の窒素がほぼ同じでも冷却速度の速い場合にはそれが $\gamma$ 相に過飽和に固溶することで発生せず、冷却速度が遅い場合には $\gamma$ 相への固溶量が減少して $N_2$ として放出されるために発生し易いことを明示している。

ガス欠陥発生に及ぼす熱分析曲線より推定した冷却速度と態別定量した窒素量の関係を図3-15に示す。これによると、窒素に起因するガス欠陥は平均冷却速度が8K/sec以上であればたとえ溶湯中の窒素が200ppm以上であっても発生しないことが明らかである。したがって、ガス欠陥を防ぐためには、溶湯中の窒素含有量と凝固中の冷却速度を適当に管理することが必要であることが分かる。

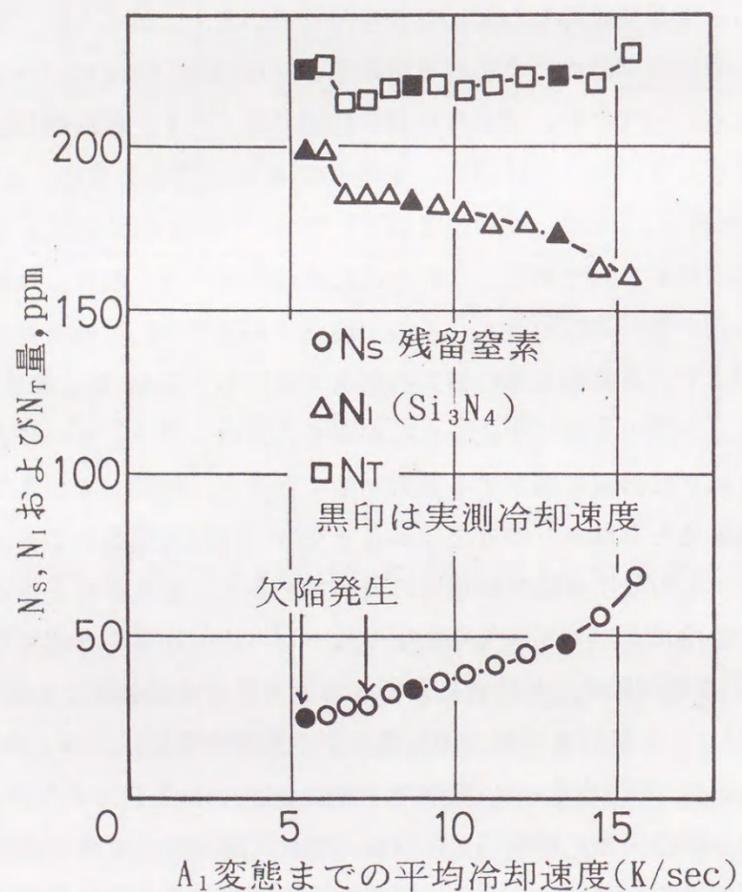


図 3-15 平均冷却速度と窒素量との関係

但し、冷却速度が余り速いと黒鉛化阻害元素である窒素の影響でチル化し易くなるので、その対策(黒鉛化)の検討はもちろん必要である。

#### 第4節 小括

窒素を添加した鑄鉄溶湯を種々の条件で凝固させた場合のガス欠陥の発生状況ならびに溶湯、凝固中および凝固後の窒素の挙動を検討することによって、ねずみ鑄鉄鑄物の窒素に起因する欠陥発生の機構を解明した。

##### 1. ねずみ鑄鉄にガス欠陥を発生させる条件およびその発生状況

ライニング材を中性、酸性および塩基性と変化させた黒鉛るつぼで、窒素を多く含む鑄鉄溶湯を作ってシェル鑄型に鑄造した。

塩基性ライニングした場合のみ含有窒素量が多く、凝固速度の最も遅い(押湯)部分でのガス欠陥発生とその部分の凝固挙動の異常性を認めた。

##### 2. 欠陥発生場所およびその発生状況に及ぼす冷却速度の影響

欠陥が認められなかった中性ライニングるつぼで溶解し、裏地の種類を変えて場所による冷却速度を意識的に変化させた鑄型に鑄造した場合の欠陥の発生状況を検討した。

(1) 冷却速度の遅い鑄塊の上部が凝固するとき、表面に生成している凝固殻を押し破って溶湯が噴出することを肉眼的に検出した。すなわち、この部分に「ブローホール」およびそれに溶湯が侵入した「ゆう出」欠陥を認めたが、凝固時に $\gamma$ 相に固溶する窒素量( $N_T$ 量)がほとんど変わらないのに冷却速度の遅い部分にのみ欠陥が発生している。この欠陥は前節での欠陥部の共晶セル、黒鉛組織ならびに基地組織と同様に、健全部のそれよりも細かいこと(D型黒鉛ならびにフェライト地)から欠陥部での特徴ある凝固挙動を示している。したがって、一般に $N_2$ による欠陥が生じる場合にその発生の機構は本実験のそれと同じであると推察される。

(2) この欠陥の原因たる窒素の溶湯、凝固中そして凝固後の存在状態を鑄塊中の窒素の態別定量( $N_S+N_I=N_T$ )によって検討してガス欠陥の発生機構を解明した。溶湯中に存在する窒素と $N_T$ 量との差が $N_2$ として欠陥につながり、凝固中に $\gamma$ 相に固溶する窒素量がほぼ同じであっても欠陥発生は冷却速度に支配される。すなわち、欠陥発生は凝固鑄塊の全窒素量がほぼ同じでも、その凝固部の冷却

速度が速い部分では過飽和に窒素を固溶したオーステナイト( $\gamma$ )相が晶出し易く、遅い部分では溶湯での窒素の残留が多くそれが $N_2$ になり易い。したがって、最終凝固部の前方の溶湯に晶出した初晶 $\gamma$ と凝固(膨張)中の黒鉛- $\gamma$ 共晶の間の溶湯に生成した $N_2$ が取り込まれて「ブローホール」となり、 $\gamma$ 相に固溶されずに溶湯に残留する窒素が多くなると、生成しているブローホールに $N_2$ が残湯をともなって吹き上げることで「ゆう出」欠陥を生じる。

#### (3) ガス欠陥の発生防止に対応する窒素量と冷却速度の関係

ガス欠陥の発生しない溶湯中の窒素量と冷却速度との関係について検討した関係図を作成し、これによって $A_1$ 変態までの平均冷却速度が $8K/sec$ 以上ならば例え溶湯中に $200ppm$ 以上の窒素が存在していても欠陥は発生しないことを示した。

#### 参考文献

- 1) J. W. Dawson, L. W. L. Smith and B. B. Bach: American Foundryman 26(1954)60
- 2) M. H. Dawson: Modern Castings 44(1966)528
- 3) J. M. Greenhill and N. M. Reynolds: Foundry Trade J. 16(1981)111
- 4) 西 成基, 上田 徹完, 山本 泰一: 鋳物 38(1966)569
- 5) 上田 徹完, 高木 昌三, 西 成基: 鋳物 44(1972)22
- 6) 川野 豊, 山本 悟, 井ノ山 直哉: 「反応論からみた鋳鉄」(1992)142  
(新日本鋳鍛造協会)

## 第4章 含窒素Fe-C系鋳鉄の凝固過程でのアルミニウムの挙動

### 第1節 緒言

第3章において鋳鉄鋳物の窒素によるガス欠陥の発生状況ならびに凝固中の窒素の挙動を検討して、欠陥の発生は溶湯中での限度以上の窒素のガス化に起因し、その発生量は冷却速度によって支配されることを明らかにするとともにその発生機構を解明した。

Dawson<sup>1)</sup> や Mountford<sup>2)</sup> らはチタニウム(Ti)やアルミニウム(Al)などの窒化物生成元素の添加が窒素によるガス欠陥防止に効果的であると報告しているが、その定量的考察ならびに消滅機構の解明はほとんどなされていない。そのうち、Tiは窒素と反応して窒化物を生成するが共晶状(過冷)黒鉛を持つフェライト基地となる<sup>3) 4)</sup> 傾向があり、いわゆるA型片状黒鉛を持つ強靱ねずみ鋳鉄製造に対しては適当ではない。したがって、本研究ではTiに比べて安価で黒鉛化促進元素でもあるAlを窒素固定材として選んだ。一方、ねずみ鋳鉄に対するAlの研究は少なく、その黒鉛化促進元素としての効果も研究者<sup>5)</sup> によって異なる。さらにAlは $\gamma$ 相から硬くて脆いK相を析出して引張り強さを減少<sup>6) 7)</sup> させるとも言われている。しかし、溶湯に存在する窒素とAlの窒化物との関係についてはAl含有量の少ない溶鉄(溶鋼)での熱力学的研究がほとんどで、鋳鉄溶湯でのこの問題に関する研究は溶鋼での成果を準用しているにすぎない。しかも、ねずみ鋳鉄の窒素によるガス欠陥に対するAlの影響に関する研究は皆無である。

そこで本章では、まずそのガス欠陥を発生させる要因である溶湯に存在する過剰の窒素の固定化とAlの挙動との関係を解明することにした。そのために、Fe-C系鋳鉄溶湯にAlを添加した場合の窒化アルミニウム( $AlN$ )の生成挙動を鋳塊中の窒素およびAlの態別定量およびX線マイクロアナライザー(XMA)による解析によって検討するとともに、溶湯での $AlN$ の晶出の可能性を熱力学的に考察した。さらに、この鋳鉄溶湯の凝固過程での黒鉛化に及ぼすAlの影響を溶湯中での窒素の固定率と凝固鋳鉄での黒鉛化率との関係から検討した。

## 第2節 窒化アルミニウムの生成挙動

铸铁の成分のうち黒鉛化促進元素として無くてはならないSiは窒素との親和力が強く窒化シリコン (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)を生成するが、前述したように溶湯中の窒素を固定するのではなく、γ相中で析出する<sup>8)</sup>のでガス欠陥の防止にはほとんど効果はない。しかしながら、Al単独の窒素固定作用ならびに凝固組織への影響を検討するためにはAl以外の窒化物生成元素を極力除外する必要があるので、本章ではねずみ铸铁の主要元素であるSiを含有しないFe-C系铸铁溶湯中でのAl、窒素ならびにAlN生成の挙動を検討した。

### 4-2-1 実験材料ならびに実験方法

電解鉄、フェロマンガ(Fe-75%Mn)およびかなりの量の窒素(160ppm)を含む加炭材(表 4-1)を用いて表4-2に示す組成の母合金を溶製した。この母合金600gをアルミナライニングした市販の1号黒鉛るつぽで1673Kに再溶解後、同温度で所定量のAl(99.99%)を0~4%の範囲で添加した。約5分で最高加熱温度1723Kに昇温後、1623Kで25mmφ×125mmのシェル鑄型に鑄造して押湯を切り取って試験片とした。

表 4-1 加炭材中の窒素量(ppm)

N <sub>s</sub>	N <sub>i</sub>	N <sub>T</sub>
6.1	153.2	159.3

表 4-2 母合金の化学組成(%)および窒素量(ppm)

T・C	Si	Mn	N <sub>s</sub>	N <sub>i</sub>	N <sub>T</sub>
3.43	こん跡	0.50	161.5	4.4	165.9

底部から25mmの位置で長さ方向と直角に切断し、その下部切断面で組織を観察した。上部切断部を旋盤で切削して切り粉を脱脂洗浄後、粒度を149~540μに調整して化学分析を行った。

### 4-2-2 実験結果ならびに考察

#### 4-2-2-1 アルミニウム添加によるAlNの生成量について

表4-3に実験試料の化学組成を示す。T・C量はAl量の増加にともなって減少す

表 4-3 試料の化学組成(%)

試料 番号	主要3元素			Al量			S <sub>c</sub> 値
	T・C	Si	Mn	Al <sub>s</sub>	Al <sub>i</sub>	Al <sub>T</sub>	
A00	3.49	こん跡	0.49	こん跡	こん跡	こん跡	0.83
A05	3.38	こん跡	0.50	0.53	0.02	0.55	0.83
A10	3.31	こん跡	0.48	1.09	0.04	1.13	0.84
A15	3.21	こん跡	0.49	1.82	0.05	1.91	0.86
A20	3.23	こん跡	0.52	2.36	0.05	2.41	0.89
A25	3.21	こん跡	0.49	2.97	0.06	3.03	0.92
A30	3.24	こん跡	0.47	3.81	0.08	3.89	0.97

$$S_c = T \cdot C / (4.26 + \Delta\%C^{(S)} + \Delta\%C^{(Mn)} + \Delta\%C^{(Al)})^{9)}$$

(適用範囲 Al<sub>T</sub>:2%以下 試料番号A20, A25およびA30は参考値)

るが、これは粗大化した黒鉛が分析試料採取時に脱落したため実際はほとんど変わらないものと考えられる。Si量はいずれの試料もこん跡程度である。

凝固過程でのAlおよび窒素の挙動を検討するために凝固鑄塊でのそれらの元素の態別の存在量を第2章で選択した方法で測定した。

AlのJISによる態別定量の内容はつぎに示すように、6N-HCl可溶性Al(以下Al<sub>s</sub>)は鉄に固溶しているAlおよびAlNとしてのAl(以下Al(AIN))であり、6N-HCl不溶性Al(以下Al<sub>i</sub>)はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>{以下Al(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)}である<sup>10)</sup>とされている。したがってAl<sub>T</sub>は固溶AlとAl(AIN)およびAl(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の合計である。

このJISによる態別定量結果は表4-3に示すようにAl添加量の増加にともない固溶AlとAl(AIN)の合計は増加する。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の存在量はAl<sub>s</sub>に比べて微量(0.1%以下)であるがAl添加量の増加にともない増加する傾向を示す。

窒素の態別定量結果とAl<sub>T</sub>量の関係を図4-1に示す。これによるとAl<sub>T</sub>量の増加にともない6N-HCl可溶性窒素(以下N<sub>s</sub>)は0.55%Al<sub>T</sub>まで急減してそれ以上で漸減する。6N-HCl不溶性窒素(以下N<sub>i</sub>)は0.55%Al<sub>T</sub>まで急増しそれ以上ではほぼ一定となり、N<sub>T</sub>(N<sub>s</sub>+N<sub>i</sub>)はN<sub>s</sub>の減少のために漸減する。母合金を再溶解(Al無添加)した場合、N<sub>T</sub>量(140ppm)は母合金のそれ(166ppm)よりも30ppm程度

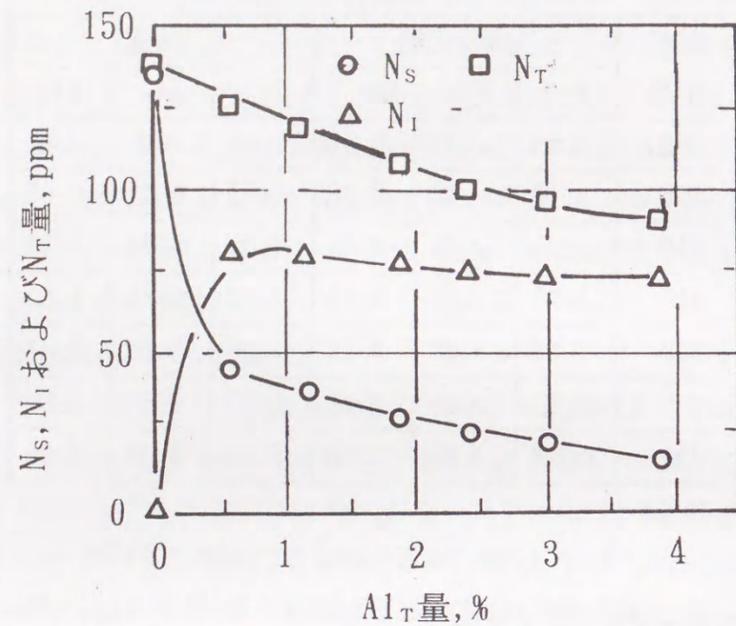


図 4-1 態別窒素量とAl<sub>T</sub>量との関係

減少している。これは試料作成時に溶湯が凝固するときにN<sub>2</sub>として放出<sup>8)</sup>されたものでガス欠陥につながる。

本実験のようにSiが微量でSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>をほとんど生成しない場合、Al無添加ではN<sub>s</sub>はN<sub>T</sub>の99%以上を占めており、ほとんどの窒素が鉄中に固溶(135ppm程度)して残留することになる。Al<sub>T</sub>量が0.55%になるとN<sub>s</sub>量は急減(40ppm程度)してN<sub>I</sub>量は急増(80ppm程度)するが、この現象は久恒ら<sup>11)</sup>の報告によるFe-C-Si-Al系鑄鉄で不溶性窒素が増加する現象と同じである。Alを添加しない場合に、ほとんど存在しなかったN<sub>I</sub>がAl添加によって急増することは、6N-HCl不溶性の化合物がAl添加でこの系において新しく生成することを示している。なお、Al<sub>T</sub>量が増加してもこの化合物量はほとんど変わらないのに、N<sub>s</sub>量は減少することが認められる。

Alを添加した場合に急増するN<sub>I</sub>として定量される窒素がどのような形態で存在するかが問題である。Al無添加ではN<sub>I</sub>として定量されるγ相からの析出Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>はないので、Al添加で定量されるこのN<sub>I</sub>はAlの窒化物すなわちAlNと考えざる

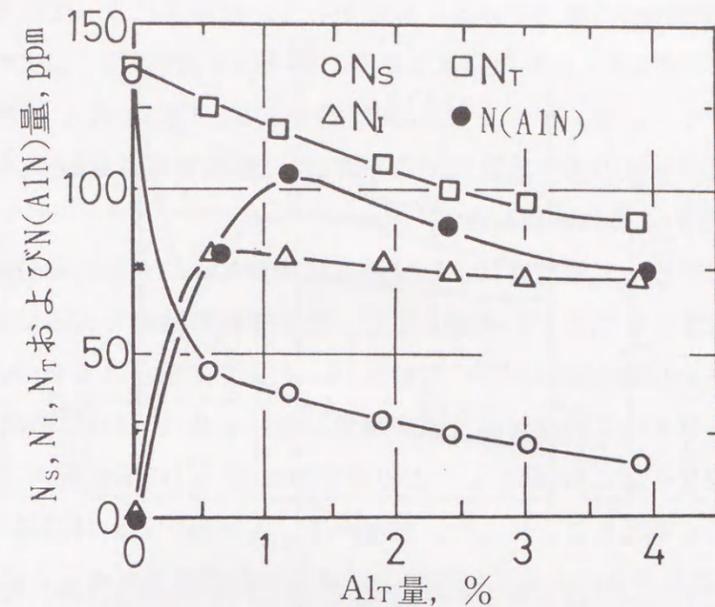


図 4-2 AlNの生成量および態別窒素量とAl<sub>T</sub>量との関係

を得ない。しかし、従来の研究ではAlNとしての窒素は6N-HCl可溶性窒素として定量されるとしている。そこで生成した全AlNとしての窒素を全て定量できるブローム-エステル法を用いて定量した窒素量とN<sub>s</sub>を比較することで、N<sub>I</sub>として存在すると思われるAlNとしての窒素(以後 全N(AIN)と称す)量を求めることにした。

図4-2に前掲の図4-1にブローム-エステル法で定量した全N(AIN)の生成量を●印で併記して示す。これによるとAl無添加試料ではAlNは生成せずN<sub>I</sub>はこん跡程度であるが、Alの増加とともに全N(AIN)は急増し、1.13%Al<sub>T</sub>で極大値となり、それ以上で漸減することが分かる。

従来の研究では、鑄鉄中のAlNとしての窒素はAl添加量が0.1%以下の溶鉄中での結果を流用して全てN<sub>s</sub>として処理されてきた<sup>12)</sup>。一方、AlNは希酸には難溶で、一定の分解時間で酸に可溶性として定量できるのは0.2%Al以下の場合であり、さらに溶鉄においてもAlNが多量に生成する場合はN<sub>I</sub>としても定量されとの報告<sup>13)</sup>もある。他方、鑄鉄においてAl添加量の多い本実験でのN<sub>s</sub>量はAlの添加でAlNがかなり生成するのに、その量は残留窒素(以後 凝固時にγ相に

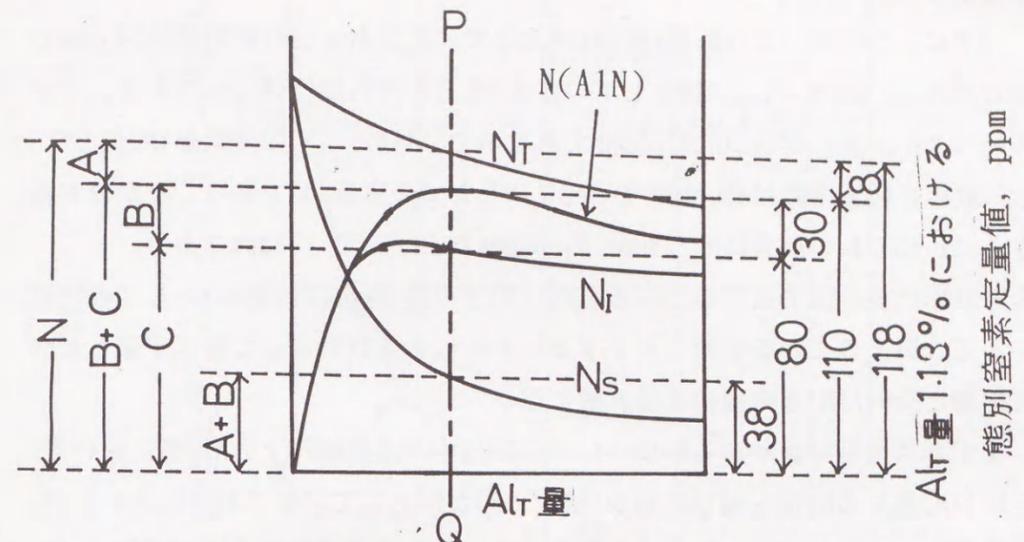
固溶した後に $\gamma$ 相中で析出した窒化物としての窒素以外の固溶している窒素)を含めて僅か10~50ppmの範囲である。したがって、Al添加によって急増した $N_I$ の内容はほとんどがAlNとしての窒素であり、6N-HCl可溶性AlNとして $N_S$ に含まれているのはごく一部で、多くても50ppm程度であると推定される。そこで窒素含有鑄鉄でAl添加量の多い本研究での6-HClに可溶性であるAlNと不溶性であるAlNの違いを次のように区別した。

溶鋼の脱酸材として添加されるAlは添加量も少なく、また大部分は $Al_2O_3$ として消費されてしまうことを考慮すると、元来希酸に難溶であるAlNも微量で固相中で析出する場合は6N-HClに可溶性( $N_S$ )として定量されるものとする。一方、本実験のように鑄鉄溶湯で添加Al量が多い場合は、AlNは溶湯で晶出(後述(4-2-2-2ならびに第3節))し、この窒化物は6N-HClに不溶性( $N_I$ )として定量されるものとする。すなわち、本実験での $N_I$ は溶湯で晶出したAlNとしての窒素であり、ガス欠陥防止にはこれが重要である。また、 $N_S$ としての窒素は凝固前では原子状窒素であり、凝固時には放出する $N_2$ を除いてすべて $\gamma$ 相に固溶し、冷却中に $\gamma$ 相中で析出するAlNとしての窒素と残留窒素からなっている。したがって $N_S$ はガス欠陥の防止にはほとんど影響せず、 $\gamma$ 相での黒鉛の析出および $A_1$ 変態でのパーライト安定化に関係があることに留意すべきである。

表4-4にAl含有量の増加にともなう態別窒素量の変化を示す。これによると、Al無添加の場合、 $N_T$ 量は138ppm、 $N_S$ 量は135ppmであり、 $N_T \approx N_S$ で、この $N_T$ のほ

表 4-4 Al<sub>T</sub>量(%)による態別窒素量の変化(ppm)

Al <sub>T</sub> 量 \ 窒素量	$N_S$	$N_I$	$N_T$	N(AlN)
こん跡	134.7	3.6	138.3	1.4
0.55	45.0	79.1	124.1	80.0
1.13	37.9	80.0	117.9	109.6
1.91	29.5	78.2	107.7	—
2.41	24.9	74.2	99.1	88.9
3.03	22.3	73.5	95.8	—
3.89	16.0	73.8	89.5	74.4



1) 6N-HCl加熱分解による蒸留中和滴定法

$N_S$ : 6N-HCl可溶性窒素

Feに固溶した窒素等 ——— 図中A

析出したN(AlN) ——— 図中B

$N_I$ : 6N-HCl不溶性窒素 ——— 図中C

$Si_3N_4$ としての窒素、晶出したN(AlN)

(本実験ではSiは極微量であるから

$Si_3N_4$ は無視できる。)

$N_T$ : 全窒素 ——— 図中A+B+C

$N_T = N_S + N_I$

2) ブロム-エステル法で分解して定量

N(AlN) ——— 図中B+C

図 4-3 N(AlN)と態別窒素量との関係を示す模式図

とんども $\gamma$ 鉄中に固溶した窒素すなわち溶湯中に存在している窒素であると考えてもよい。

つぎに、0.55% $Al_T$ では $N_s$ 量(析出AINとしての窒素および残留窒素)は45ppmであり残部79ppmが $N_i$ (晶出AINとしての窒素)量であり $N_T$ 量は124ppmである。プロム-エステル法の全N(AIN)は80ppmであるので、AINとしての窒素量= $N_i$ 量となり、鉄中の残留窒素は45ppm程度(析出AINとしての窒素=0)であることが分かる。さらに1.13% $Al_T$ の場合は $N_s$ :38ppm、 $N_i$ :80ppmおよび $N_T$ 量:118ppmであり、全N(AIN)は110ppmであるので $N_i$ と全N(AIN)との差30ppmは析出AINとしての窒素である。以上のことを理解し易くするために $N_s$ および $N_i$ として態別定量した分析結果と全N(AIN)との関係を模式的に図4-3に示す。

まずガス欠陥にかかわる $N_i$ について、同図中一点鎖線PQ上の $Al_T$ 量において全N(AIN)量から $N_i$ 量を減じたもの(図中 B)が $N_s$ として定量された析出AINとしての窒素を示しており、さらに $N_T$ 量より全N(AIN)量を減じたものが(図中 A)鉄中の残留窒素(AINを析出した以外の窒素)であることを示している。たとえば、1.13%Alにおいて全N(AIN)量(110ppm)から $N_i$ 量(80ppm)を減じた値(30ppm)が $N_s$ として定量された析出AINとしての窒素を示し、 $N_s$ 量(38ppm)から析出AINとしての窒素(30ppm)を減じるとAINを析出した残りの残留窒素量は8ppmとなる。したがって、ガス欠陥の原因である溶湯中の窒素は38ppmであり、0.55% $Al_T$ の場合よりも10ppm程度減少していることが理解できる。すなわち、添加Alは溶湯中の全窒素の90%程度をAINとして固定するが、溶湯から晶出するAINとしての窒素( $N_i$ )は70%程度であり、この固定された窒素がガス欠陥防止に関係があることを明らかにした。

ついで図4-3に基づいて $\gamma$ 相での黒鉛の析出および $A_1$ 変態でのフェライト化に関係する $N_s$ 中の残留窒素について検討する。 $N_s$ は析出AINとしての窒素と残留窒素からなりそれらの関係を図4-4に示すように、 $N_s$ 中に残存する残留窒素は $Al_T$ 量0~1%で急減し、 $Al_T$ 量1~4%にいたるあいだにきわめて僅かではあるが漸増する。析出AINとしての窒素は1%程度で極大値を示し、それ以上の $Al_T$ 量で減少する。この $N_s$ 中の析出AINとしての窒素の減少は $Al_T$ 量の増加にしたがって溶湯中で晶出するAINが多くなった結果、溶湯中の窒素量が減少して $\gamma$ 相への固溶量が少なくなるからである。また、 $N_s$ 中の析出AINとしての窒素が増加して残留

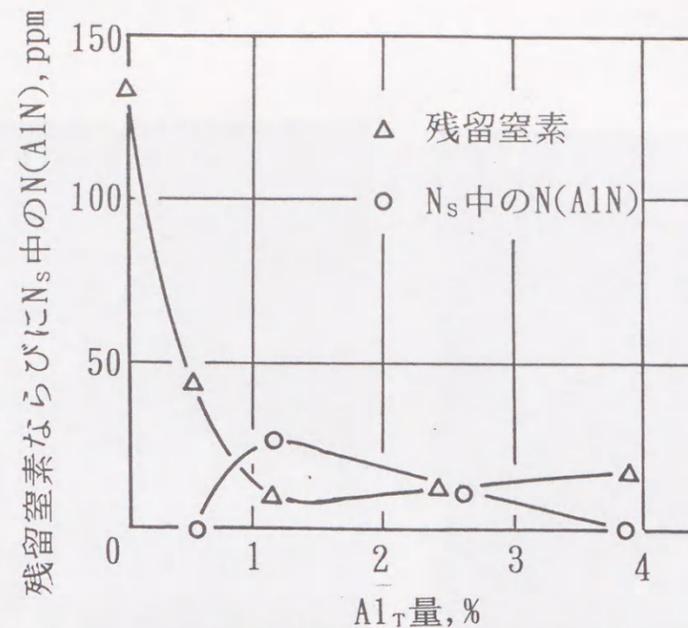


図 4-4  $Al_T$ 量と残留窒素ならびに $N_s$ 中のN(AIN)との関係

窒素が減少すると $\gamma$ 相での黒鉛の析出防止および $A_1$ 変態でのパーライト安定化を阻害することが知られる。

以上、Alは溶湯中に存在する窒素の70%程度をAINとして晶出することを見いだした。また従来、鉄中のAINとしての窒素は $N_s$ として定量されようとしているが、鑄鉄中のAl添加量が多い場合、AINとしての窒素は $N_s$ ( $\gamma$ 相よりの析出AIN)と $N_i$ (溶湯中での晶出AIN)の両者として定量され、 $N_s$ 中には析出AINとしての窒素と残留窒素の両者が共存していることを明らかにした。

#### 4-2-2-2 AINのX線マイクロアナライザー(XMA)による検討

図4-5に $Al_T$ 量:1.13%の凝固試料で検出されたAINと考えられる化合物の特性X線像を示す。このAlの濃化部分は $\gamma$ 相以外の共晶凝固部に取り込まれているので、この化合物は液体中で晶出したものと推定される。

面分析ではこの化合物にAlは濃化しているが窒素の濃化は明瞭ではなく、線分析では窒素のピークが検出される。したがって、この晶出物はAlと窒素からなっていること、さらにプロム-エステル法で多量のAINを検出したことによってAINであることが分かる。

2.41% $Al_T$ 試料の組織観察面をXMAで分析したAlの分布状態を図4-6に示すよう



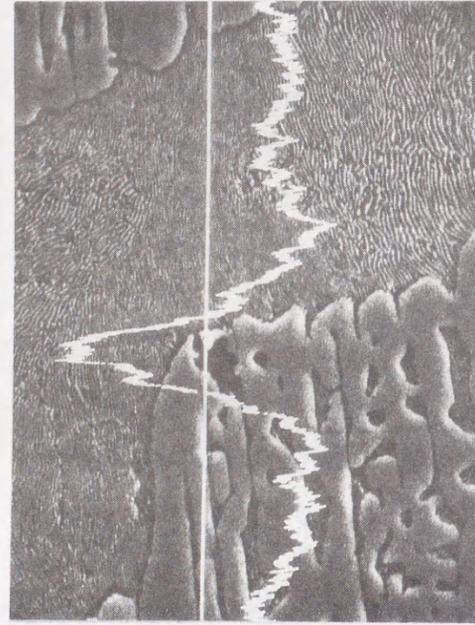
Image



Al Kα



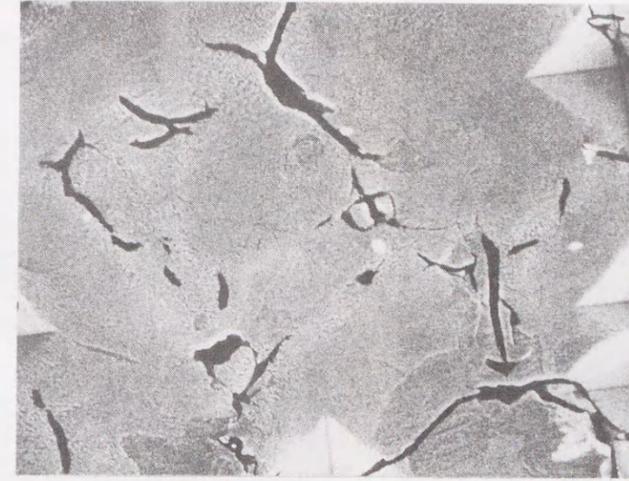
N Kα



N Kα 線分析

10 μm

図 4-5 Al<sub>T</sub>:1.13%で検出されたAINの特性X線像



Image



Al Kα

40 μm

図 4-6 Al<sub>T</sub>:2.41%試料のEPMAによるAlの分布状態の観察

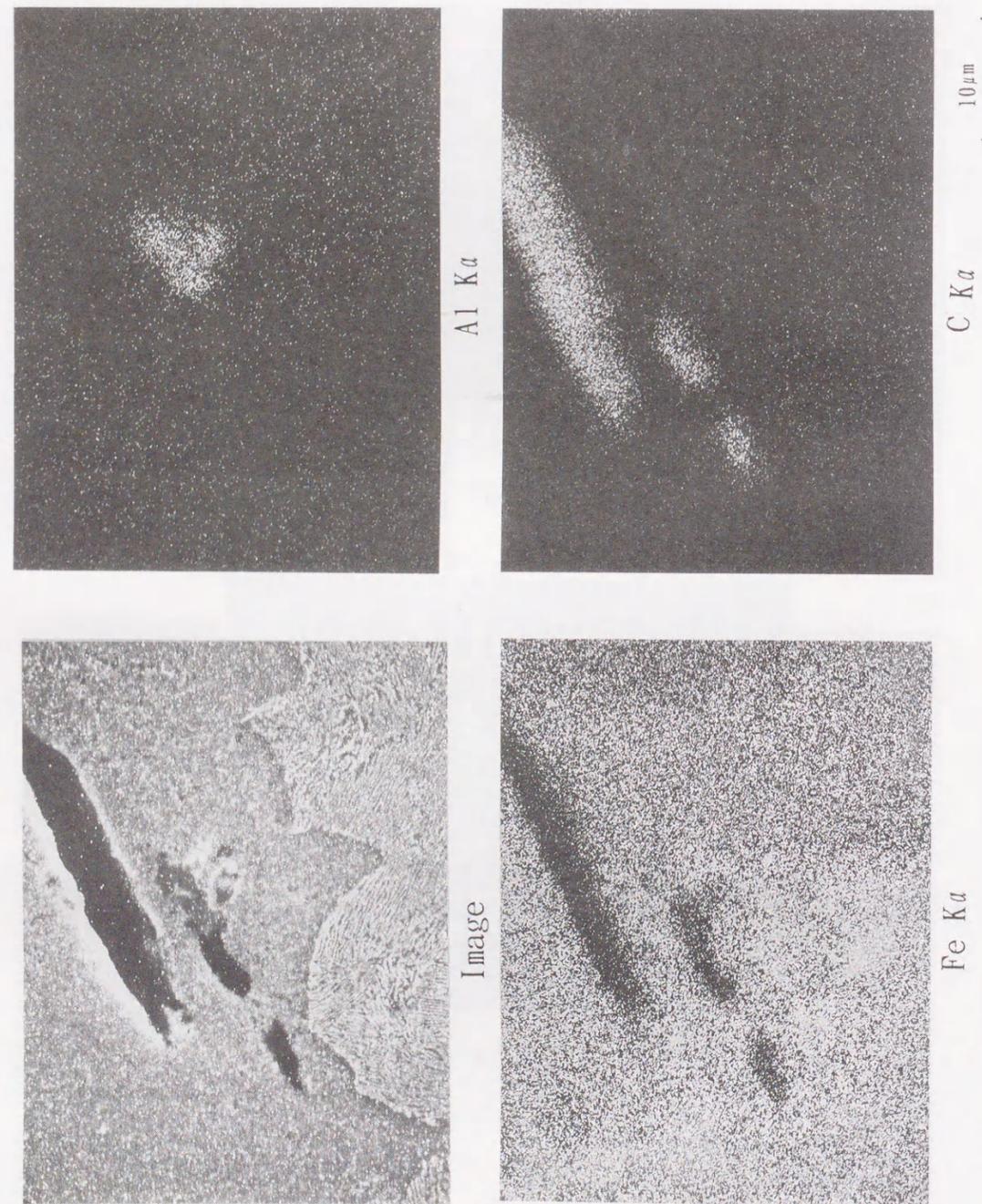


図 4-7 Al<sub>Ti</sub>:2.41%試料で観察されたK相と推定された化合物の特性X線像

に、Alは明らかに $\gamma$ 相に濃化している。共晶凝固部にはAlはほとんど認められないが、一部にAlの濃化部が認められる。この部分を拡大した結果を図4-7に示す。このAl濃化部で窒素と酸素をXMAにより点分析を行ったが、両元素とも検出されなかった。したがってAl濃化部はAlの酸化物あるいは窒化物でないことが分かる。すなわち、このAl濃化部はFe-C-Al系の複炭化物(K相:  $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0.66}$ )<sup>14) 15)</sup>であると考えられる。

以上のことから、ここで生成した化合物はAlNで、これは凝固中に溶湯で晶出し、さらにAl量が多い場合には $\gamma$ 相からK相も析出する可能性を示した。

#### 4-2-2-3 溶湯中の晶出AlNおよびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の挙動について

不溶性AlはJISに基づいて全てAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(4-2-2-1)として扱ったが、晶出AlNが6N-HClに不溶性であることからいわゆるAl<sub>1</sub>には晶出Al(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)と晶出Al(AlN)の両方が含まれることになる。そこで、本実験組成でのAlと窒素を6N-HClに可溶性と不溶性にわけて整理すると次のようになる。

6N-HCl可溶性----- $\gamma$ 相で析出したAlN, 残留窒素およびAl

6N-HCl不溶性-----溶湯からの晶出AlNおよびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

前掲の図4-1において、N<sub>1</sub>のすべてはAlNである。このN<sub>1</sub>からAl(AlN)量を求めた。このN<sub>1</sub>中に含まれるAl(AlN)は6N-HCl不溶性であるからAl<sub>1</sub>量からAl(AlN)量を減じた値がAl(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)量になる。このようにして各試料の種々の状態で存在するAl量を算出して{Al(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/Al<sub>1</sub>}×100の結果を図4-8にまとめて示す。これによると、{Al(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/Al<sub>1</sub>}×100は1.13%Al<sub>T</sub>まで急増して、それ以上のAl<sub>T</sub>量の増加で漸増する。一方、N<sub>1</sub>中のAl(AlN)量は0.55%Al<sub>T</sub>まで急増するがそれ以上のAl<sub>T</sub>量ではほぼ一定になり、Al<sub>1</sub>中を占めるAl(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)量が多くなることが分かる。これより、Al<sub>T</sub>量の増加にともなうAl<sub>1</sub>量の増加(前掲 表4-3)はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の増加を示している。なお、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は浮上分離し易くスラグ中に除去され易いという報告<sup>16)</sup>がある。

以上のことから、Alの添加でAlNは鑄鉄溶湯中で晶出して極大値を示して漸減することを明らかにした。そしてこの現象からAl添加が多い場合にはAlNが溶湯中でAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とともに浮上・分離するのではないかと推察した。

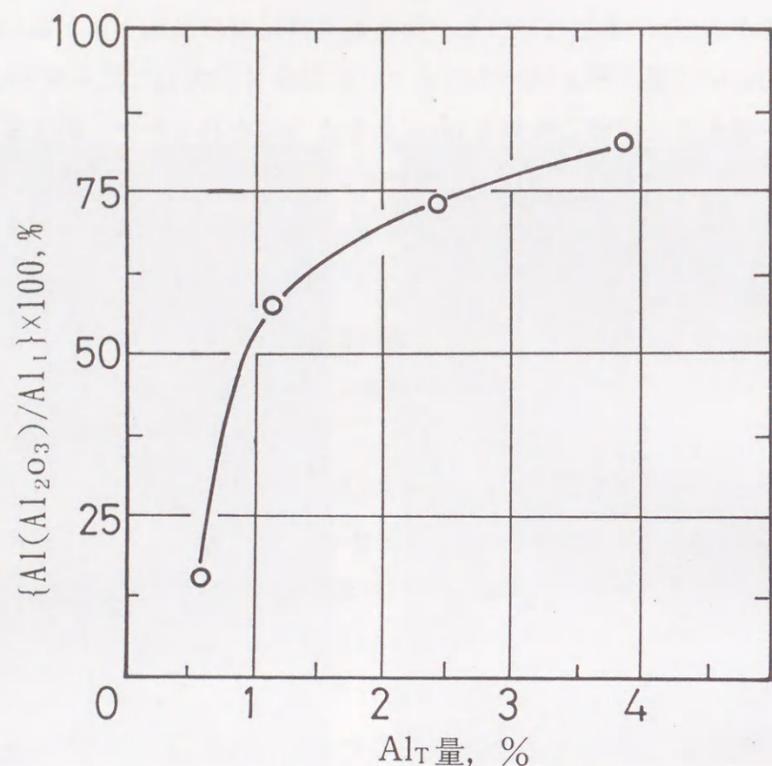


図 4-8  $Al_T$ 量と $Al(Al_2O_3)/Al_1$ との関係

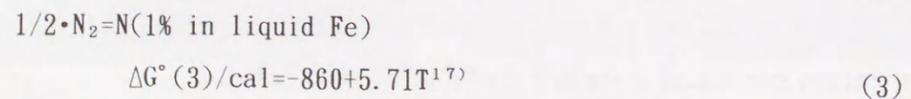
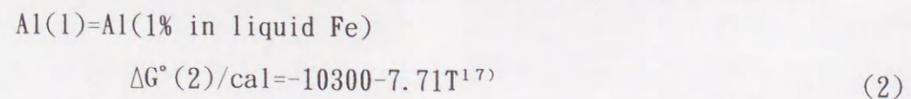
### 第3節 Fe-N系溶湯中でのAIN生成の熱力学的考察

これまで、態別定量値に基づいてFe-C系溶湯中でのAl、窒素およびAINの関係について検討してきた。以下では簡単のために炭素は考慮せずにFe-N-Al系溶湯中でのAINの生成の可能性を熱力学的に考察した。

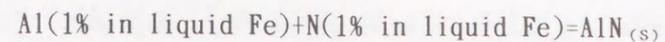
$AIN_{(s)}$ の標準生成自由エネルギーは式(1)によって与えられている。



一方溶鉄中へのAlおよび窒素の溶解の標準自由エネルギー変化は



したがって



の $\Delta G^\circ$ は(1),(2),(3)式より

$$\Delta G^\circ(4)/cal = -68260 + 28.8T \quad (4)$$

ここで鉄浴中の窒素濃度を150ppm, Alのそれを1%とし, Alおよび窒素はHenryの法則に従うと仮定し, さらに溶鉄中でAlおよび窒素の相互作用を無視すると

$$\Delta G(5) = \Delta G^\circ(4) + RT \ln(aAIN / (\%Al \cdot \%N)) \quad (5)$$

$\Delta G(5) = 0$  のとき溶鉄中で0.015%の窒素と1%のAlが $AIN_{(s)}$  ( $aAIN = 1$ )と平衡する。溶鉄中で0.015%の窒素と1%のAlが $AIN_{(s)}$ と平衡する温度は式(5)から $\Delta G(5) = 0$ である。したがって $T = 1838K$ を得る。

1838K以下の任意の温度におけるAINの晶出量を計算すると次のようになる。 $N = 0.015\%$ のうちでAINとなった窒素量をX%とすると, AINとなったAl量は $26.98/14.00 \cdot X\%$ である。

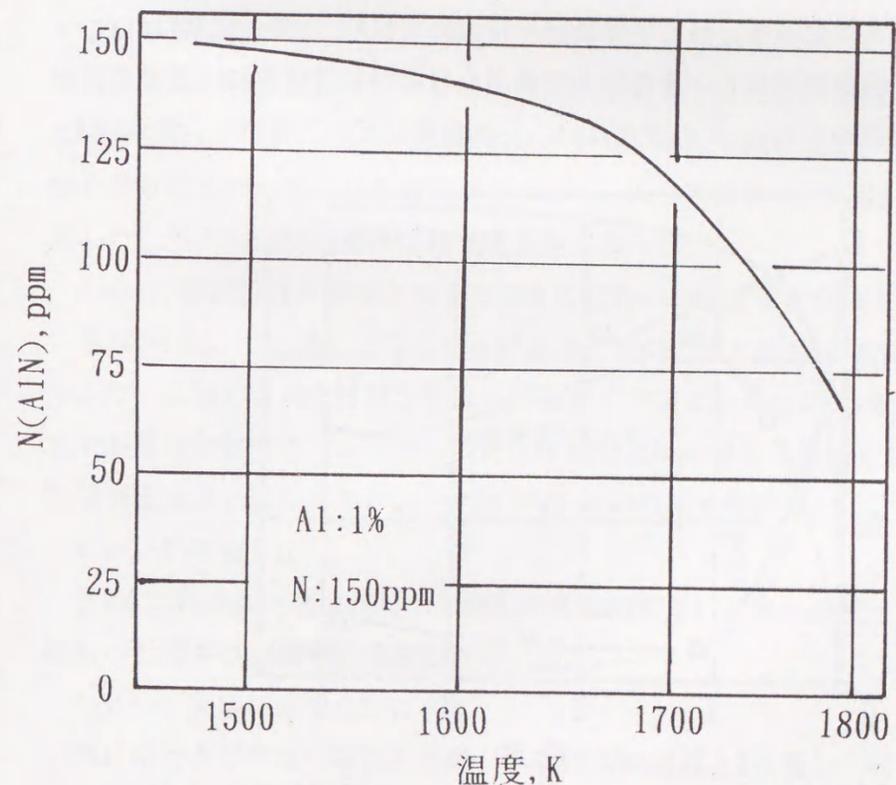


図 4-9  $N(AIN)$ と温度との関係(熱力学計算による)

ここでAl=1%がAl=1-26.98/14.00・X%に変化したとき

$$\Delta G(6) = \Delta G^\circ(4) + RT \ln \frac{1}{(0.015-X)(1-26.78/14.00 \cdot X)} \quad (6)$$

平衡において

$$-68260 + 28.8T = -RT \ln \frac{1}{(0.015-X)(1-26.98/14.00 \cdot X)} \quad (7)$$

ここで温度Tに任意の温度を代入し、Xの値を求めるとAINとなった窒素量が求まる。

たとえばT=1623Kの場合、X=0.0137

すなわち、150ppmの窒素のうち137ppmの窒素がAINとして存在している。窒素量150ppm、Al量1%を含む鉄浴中のAIN晶出量を、種々の温度で上記計算を行った結果を図4-9に示す。これによって、AINはこの系において晶出し最大90%程度を液体中で固定することを熱力学的に確認した。

さらに、1623Kの一定温度で初期窒素濃度150ppm(一定)のFe-N溶湯に種々のAl量を添加し、晶出したAIN(S)の計算結果を図4-10に示す。なお同図には第2節の分析結果も併記した。熱力学計算結果においてAINとしての窒素はAl<sub>T</sub>:0.5%近傍まで急激に増加し、それ以上で漸増しAl<sub>T</sub>:3%付近で飽和に達する。一方化学分析結果のAINとしての窒素はAl<sub>T</sub>:1.2%前後でピークを示し、それ以上

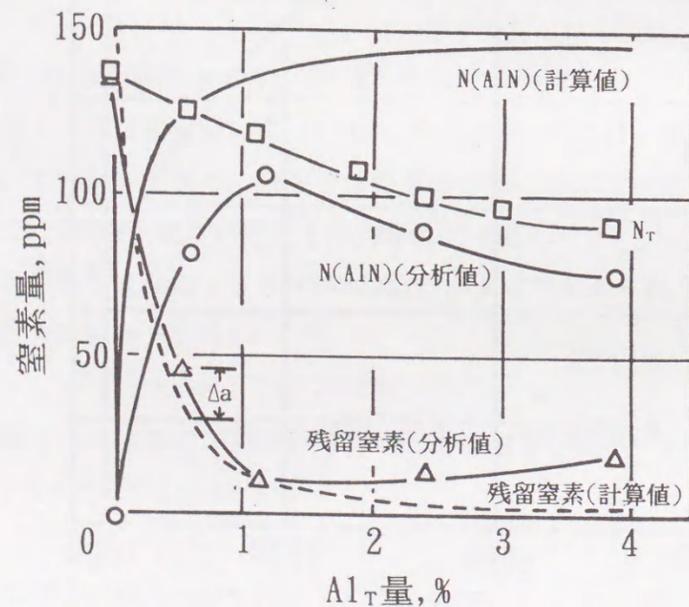


図 4-10 Al<sub>T</sub>量とN(AIN)との関係(熱力学計算による)

のAl<sub>T</sub>量で漸減している。これらのことおよびXMAによる解析結果から、このAINの漸減現象はこれが溶湯から浮上分離するために生じるものと考えられる。

熱力学的考察によって溶湯中のAl量が0.5%以上の場合、AINは溶湯中で晶出することを確認し、添加Alが多い場合晶出したAINの一部は浮上・分離するものと考えた。

#### 第4節 含窒素Fe-C系鉄の黒鉛化におよぼすアルミニウムの影響

一般にAl(8%程度まで)は黒鉛化促進元素として分類されているが、Alの含窒素鉄溶湯からの黒鉛-γ共晶凝固、γからの黒鉛の析出およびAl<sub>1</sub>変態でのフェライト化に対する挙動、すなわち溶湯から凝固終了後にわたる挙動についてはほとんど研究されていない。

本節ではガス欠陥をもたらすとともに黒鉛化阻害元素としてチル化を促進する溶湯中の窒素をAl添加によってAINとして固定し、さらにγ相中でAINを析出するAlの黒鉛化効果を、凝固鑄塊での組織および黒鉛化率(Gr/T・C)と態別窒素量との関係から検討した。さらに、欠陥防止対策として窒素を固定するAlを添加する場合に、健全で強靱な鉄にふさわしい黒鉛組織と基地(パーライト)組織を得るためのAl添加量を管理するために、Fe-C系鉄でAINとして窒素を固定した以外の残留Al自身の黒鉛化効果をも調べた。

##### 4-4-1 凝固鑄塊の黒鉛化率と溶湯中の窒素のAlによる固定率との関係

第2節において、溶湯中存在する窒素量と含有Al量との関係(前掲 図4-4)を示した。これによると、Alが溶湯中の窒素を固定するためにAl<sub>T</sub>量が0.5%付近までN<sub>s</sub>量は急減することが知られた。本節ではAlの黒鉛化作用を解明するために態別窒素量と黒鉛化率{(Gr/T・C)×100%}との関係を検討した。

##### 4-4-1-1 実験方法

第2節で作成した凝固鑄塊の黒鉛化率は全炭素量に対する硝酸(1+1)で試料を溶解した残さの炭素(黒鉛)の百分率である。

##### 4-4-1-2 実験結果ならびに考察

4%Al添加までの試料の黒鉛組織ならびに基地組織とAl<sub>T</sub>量との関係を図4-11に示す。Al無添加試料には粒状の微細な黒鉛が存在しているがほぼ白鉄(初晶γ+レデライト)である。0.55%Al<sub>T</sub>では芋虫状に近い黒鉛が部分的に見られ、全

Al <sub>T</sub> 量	黒鉛組織	基地組織
こん跡		
0.55%		
1.91%		
2.41%		
3.89%		

400 μm                      200 μm

図 4-11 鑄造組織とAl<sub>T</sub>量との関係

体的に斑(モットル)状組織である。さらにAl<sub>T</sub>量が増加するとレデブライト共晶量は減少して、芋虫状の黒鉛が増加する。さらに2.41%Al<sub>T</sub>になると完全なねずみ組織になるが、その黒鉛の特徴は全般的に短く芋虫状に連なった形状である。また基地にはフェライトが黒鉛を取り囲むように析出している。これはγ相に固溶した(窒素を固定した後の)AlがSi(但し、Siは溶湯中の窒素をSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>として固定しない)と同様に溶湯からの黒鉛晶出、およびγ相からの黒鉛の析出ならびにA<sub>1</sub>変態時でのフェライト化をそれぞれ促進することを明示している。

黒鉛化率{(Gr/T·C)×100%}および最大黒鉛長さとの関係を図4-12に示すように、Al<sub>T</sub>量の増加にともないいずれも増加する。黒鉛化率はAl<sub>T</sub>量が1.13%まで急激に増加して68%程度になるが、それ以上増加しても75%程度でほとんど変化しない。黒鉛片の最大長さも黒鉛化率の増加に対応して増すがその変化は小さい。そこでAl以外の黒鉛化促進元素すなわちSiが無視できる程度に少ない

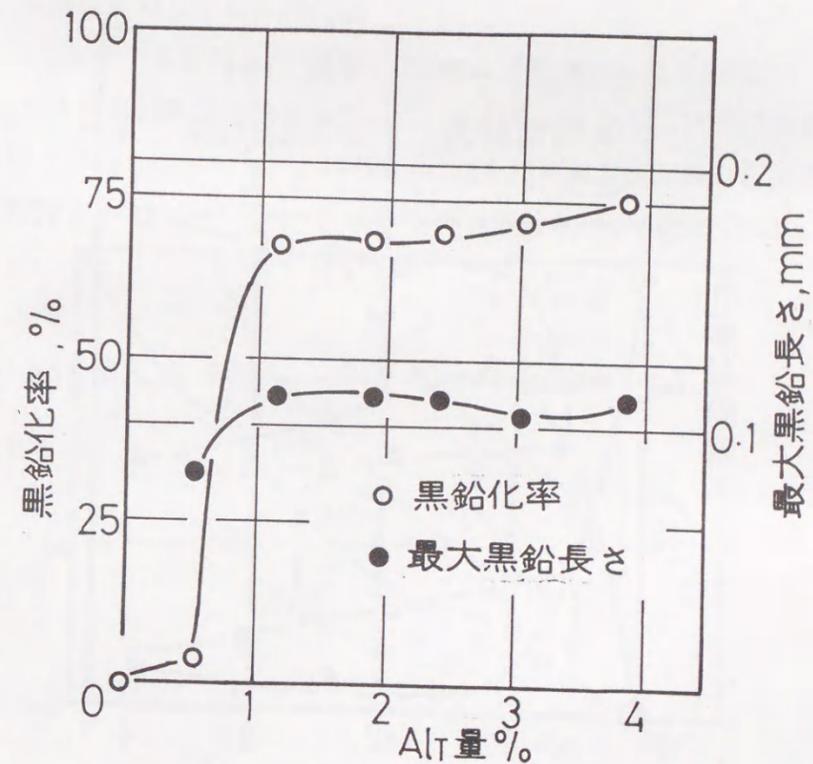


図 4-12 黒鉛化率ならびに最大黒鉛長さとの関係

本実験における鋳鉄でのAlの黒鉛化作用を、第2節で述べた態別窒素量とAl<sub>T</sub>量との関係(図4-4)および黒鉛化率とAl<sub>T</sub>量との関係(図4-12)をまとめて図4-13に示す。これによると黒鉛化率はAlの溶湯中の窒素の固定の結果として増加することが分かる。

すなわち、0.55%Al<sub>T</sub>での黒鉛化率は10%程度であり、そのAl<sub>T</sub>量での窒素の存在形態は約70%が晶出AlNとして固定されているがγ相での析出AlNとしての窒素はほとんど存在せず、残留窒素が45ppm程度存在している。さらに、1.13%Al<sub>T</sub>になると黒鉛化率は急増して65%程度になり、このAl<sub>T</sub>量での晶出AlNとしての窒素は80ppm程度で変化しないが、γ相からの析出AlNとしての窒素は30ppmと急増することによって残留窒素量は8ppmにまで減少している。このように、Alは溶湯および固体の窒素を固定することで黒鉛化率を増加させるのである。

しかし、前掲図4-11によると1.91%Al<sub>T</sub>まではFe<sub>3</sub>C-γ共晶が晶出している。し

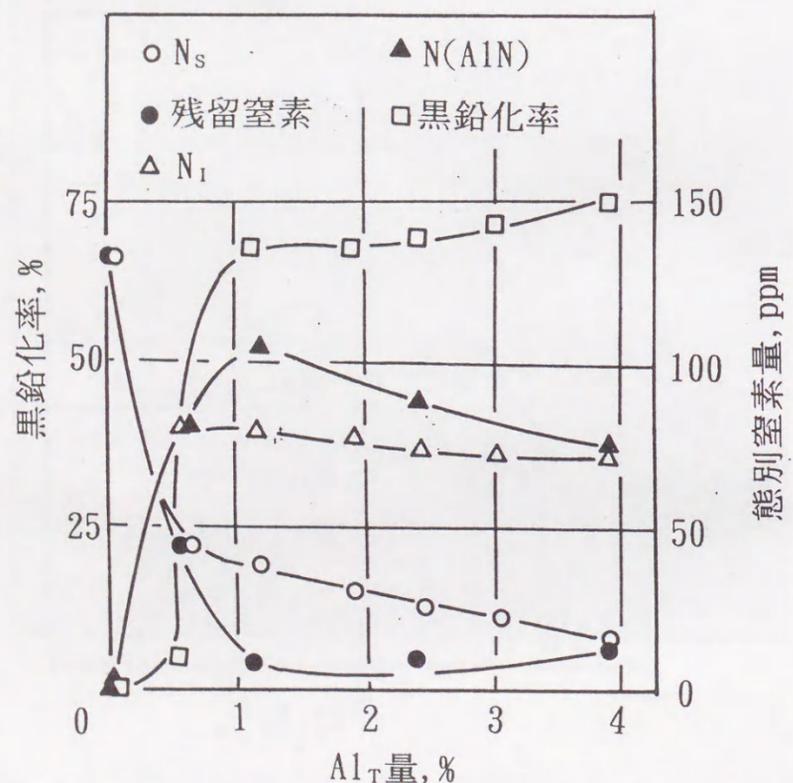


図 4-13 黒鉛化率と態別窒素量との関係に及ぼすAl<sub>T</sub>量の影響

たがって2.41%Al<sub>T</sub>以上でのFe<sub>3</sub>C-γ共晶の消滅はAlがAlNとして窒素を固定することだけによるものではなく、残留したAl自身の溶湯からの黒鉛化促進効果によると推察され、普通ねずみ鋳鉄の主成分であるSiがない場合でも2.4%Al<sub>T</sub>以上で完全に黒鉛-γ共晶凝固することが明らかである。

以上の結果より、Alは黒鉛化阻害元素である窒素をAlNとして中和して黒鉛-γ共晶凝固を促進するが、それ以上のAlはSiと同様に溶湯から黒鉛を晶出させた後、γ相に固溶した窒素をAlNとして黒鉛の析出ならびにA<sub>1</sub>変態でのフェライト化をそれぞれ促進することを明らかにした。

#### 4-4-2 凝固過程でのアルミニウムの黒鉛化作用の検討

Fe-C系鋳鉄溶湯に種々の割合でAlを添加した母合金を作成して、これらを再溶解して凝固中の種々の温度から焼入れして得られた凝固鋳塊の組織観察およびAlの分布状態をXMAによって解析しAlの黒鉛化作用について検討した。

##### 4-4-2-1 実験材料ならびに実験方法

クリプトル電気炉で電解鉄、Fe-75%Si合金およびFe-75%Mn合金を配合して、3%C, 0.3%Siおよび0.5%Mnの溶湯を作り、これにAlを1%, 2%および4%添加してそれぞれ母合金500gを作成した。この母合金20gを冷却速度測定用の石英管に取り付けた特性タンマン管に収め、アルゴンガス気流中(1ℓ/min)で1623Kに加

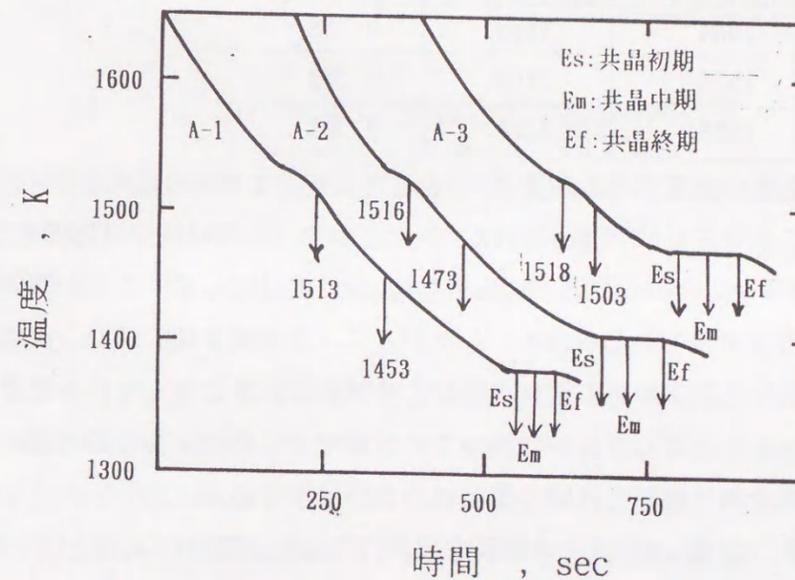


図 4-14 凝固中での中断焼入れ温度

熱後、同温度で15分間保持した。電源を切って平均8.8K/minの冷却速度で923Kまで冷却した。その間に熱分析を行って冷却曲線をレコーダーで記録した。得られた冷却曲線(図4-14)の所定温度から、試料を氷水中にタンマン管とともに急冷した。急冷凝固試料の熱電対挿入位置の直上の切断面で組織観察およびXMAでの検討を行った。

#### 4-4-2-2 実験結果ならびに考察

熱分析結果を表4-5に示すように初晶 $\gamma$ の晶出温度は $Al_T$ 量の増加にともない僅かに低下し、黒鉛- $\gamma$ 共晶凝固温度は $Al_T$ 量の増加にともないかなり上昇することが分かる。

表 4-5 試料の化学組成(%)と熱分析結果

試料番号	化学組成	T・C	Si	Mn	$Al_s$	$Al_T$	
A-1		2.98	0.34	0.46	0.56	0.02	0.58
A-2		2.94	0.34	0.53	1.17	0.03	1.20
A-3		3.01	0.34	0.52	5.07	0.03	5.10

初晶温度, K	共晶温度, K	$S_c$
1534	1385	0.738
1531	1408	0.752
1526	1474	0.988

$Al$ は黒鉛化阻害元素である窒素を $AlN$ として固定して液体からの黒鉛化作用を促進することを4-4-1で明確にした。それによると0.55% $Al_T$ では固溶窒素が40ppm程度であることから溶湯中に窒素が40ppm程度残留して、これが黒鉛- $\gamma$ 共晶の凝固を阻害すると考えられる。したがって、本実験での0.58% $Al_T$ 試料でも窒素による黒鉛化阻害の可能性はあるが、本試料は $Al$ を含有している母合金を再溶解していることならびに $Ar$ 気流中での実験であるので、前項の溶湯中の窒素よりも微量であり黒鉛化阻害の影響は小さいはずである。

炉冷試験片の組織と $Al_T$ 量との関係を図4-15に示す。これによると $Al_T:0.58\%$ では微細なD型黒鉛が凝集して存在している。 $Al_T$ 量の増加(1.20% $Al_T$ )に伴い黒鉛は成長し、凝集の度合いが小さくなり片状黒鉛となる。5.10% $Al_T$ では全てが

片状黒鉛であり、凝固過程での黒鉛化と $Al$ 含有量との間に密接な関係がある。基地組織は0.58% $Al_T$ および1.20% $Al_T$ 試料ではレデブライト凝固による微細な $Fe_3C$ が凝集した黒鉛の近傍に存在するが、5.10% $Al_T$ ではレデブライトは全く存在せず、 $A_1$ 変態でのフェライト化も進みパーライトとの共存状態になる。

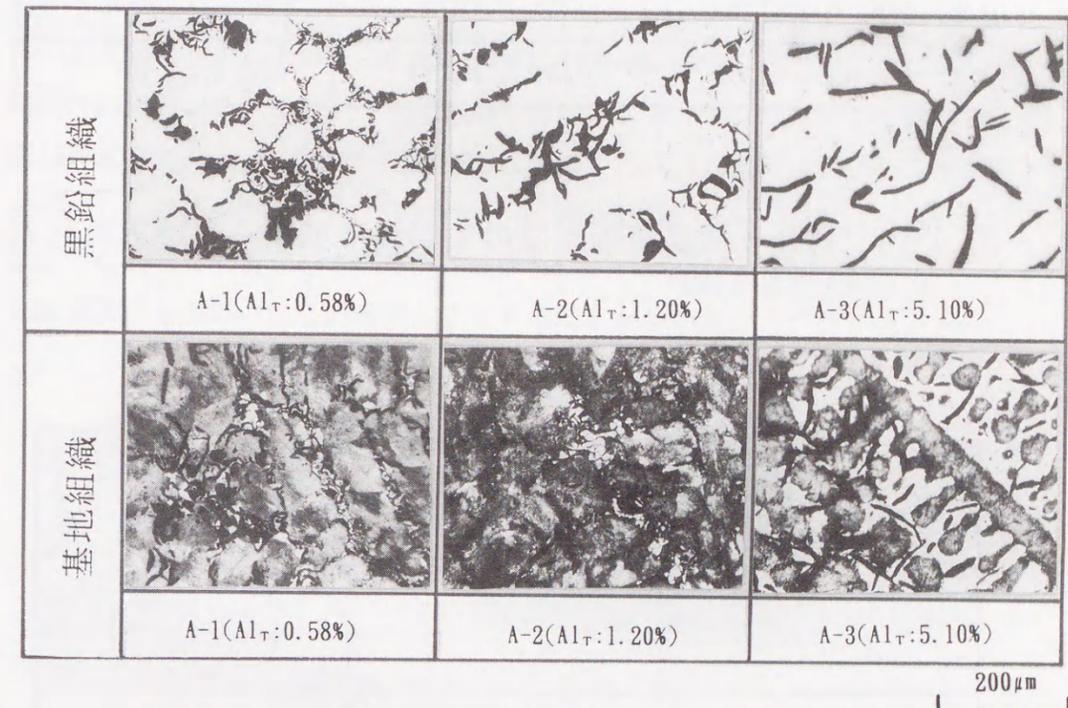
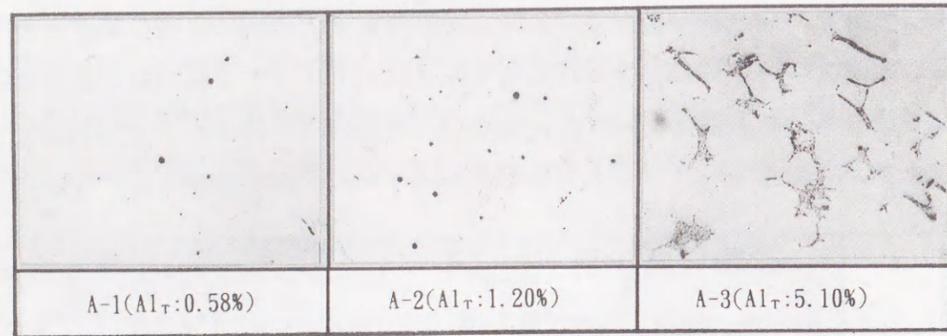


図 4-15 炉冷試験片の組織と $Al_T$ 量との関係

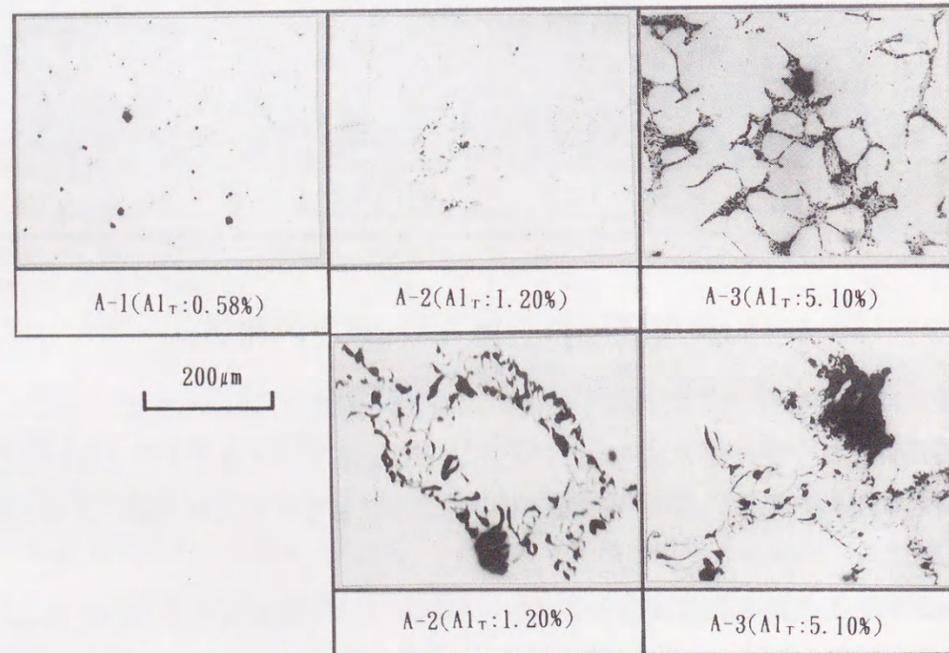
つぎに窒素を $AlN$ として固定したあとの $Al$ が、黒鉛- $\gamma$ 共晶の晶出、 $\gamma$ 相からの黒鉛析出ならびにフェライト化にどのような影響を与えるかを、この炉冷凝固鑄鉄に現れた現象に基づいて凝固中の所定の温度での焼入れ実験によって検討した。

各試料とも初晶晶出温度直下では急冷凝固によって微細な粒状黒鉛が晶出、散在しているが、大部分はレデブライト(液体)である。初晶晶出温度と共晶温度の中間域での黒鉛組織を図4-16に示す。0.58% $Al_T$ および1.20% $Al_T$ は初晶晶出温度直下の場合とほぼ同じであるが、5.10% $Al_T$ では溶湯の急冷によるレデブライト以外に初晶 $\gamma$ デンドライトに沿って一部に微細なD型過冷黒鉛が観察される。



200 μm

図 4-16 初晶-共晶凝固温度の中間温度域からの焼入れ試料の黒鉛組織



200 μm

50 μm

図 4-17 共晶凝固初期からの焼入れ試料の黒鉛組織

これは初晶晶出温度と共晶晶出温度ならびに焼入れ温度と共晶凝固温度の差が30Kとそれぞれ小さく、しかもAl<sub>T</sub>量が多いので急冷にもかかわらず残液の一部で黒鉛が晶出したもので、Alの黒鉛生成効果が大きいことを示している。共晶凝固開始直後の組織を図4-17に示す。これによると0.58%Al<sub>T</sub>では、初晶-共晶の中間温度域での試料とほとんど変わらないが、焼入れ凝固までに微細なD型黒鉛が僅かに晶出している。1.20%Al<sub>T</sub>では局部的に微細な粒状黒鉛が初晶γの周囲に晶出し始め、それ以外では残湯の急冷によるレデブライトが初晶γの周囲に存在している。5.10%Al<sub>T</sub>では一部に凝固中に成長した片状黒鉛と塊状黒鉛が存在し、初晶γデンドライトの周囲に本来共晶融液であった部分が微細なD型黒鉛-γ共晶として凝固している。このように、Al<sub>T</sub>量が多い場合はレデブライト凝固よりも黒鉛-γ共晶の凝固が先行することが分かる。



黒鉛組織

基地組織

共晶凝固中期



黒鉛組織

基地組織

200 μm

基晶凝固終期

図 4-18 共晶凝固中期および終期からのA-1試料の焼入れ組織

図4-18に0.58%Al<sub>T</sub>ならびに図4-19に1.20%Al<sub>T</sub>の共晶凝固中期および終期での組織をそれぞれ示す。0.58%Al<sub>T</sub>の共晶凝固中期では微細なD型黒鉛が局部的に晶出しはじめている。共晶凝固終期になると一部にレデブライトも晶出しているが、大部分はかなり成長した晶出片状黒鉛と僅かな残湯(微細D型黒鉛)が存在している、前述の炉冷試料の凝固組織とほぼ同じである。

一方、1.20%Al<sub>T</sub>の共晶凝固中期の組織には微細なD型黒鉛および少量のレデブライトが晶出して共存しているが共晶溶湯も残存している。しかし、共晶凝固終期になると少量のレデブライトと成長した片状黒鉛が組織の大部分を占めるが、僅かに溶湯が残存している。



黒鉛組織 基地組織

共晶凝固中期



黒鉛組織 基地組織 200μm

共晶凝固終期

図 4-19 共晶凝固中期および終期からのA-2試料の焼入れ組織

5.10%Al<sub>T</sub>の共晶凝固中期の組織を図4-20に示すように、レデブライトの晶出はなく晶出した黒鉛が片状に成長しているが、僅かに共晶溶湯(微細なD型黒鉛)が残存している。この片状黒鉛は初晶 $\gamma$ デンドライト粒間に沿って粗大化している。共晶凝固終期では大部分が粗大化した片状黒鉛で残湯が僅かに存在している。



黒鉛組織 基地組織

200μm

図 4-20 共晶凝固中期からのA-3試料の焼入れ組織

図4-21に0.58%Al<sub>T</sub>および図4-22に5.10%Al<sub>T</sub>の共晶凝固終期からの急冷試験片のXMAでの分析結果を示す。ともにAlは初晶 $\gamma$ に濃化し、共晶凝固部ではバックグラウンドよりも少し高い程度の微量のAlが存在している。炭素は共晶凝固部に集中しており、初晶 $\gamma$ 相の中心部で外周部よりもいくらか濃化しているが、余り大きく変わらないことが認められる。

共晶中期から終期にかけての初晶 $\gamma$ の存在状態(図4-18と図4-20ならびに図4-21と図4-22)を検討するとつぎのようである。5.10%Al<sub>T</sub>(図4-22)では $\gamma$ 相の粒間距離は5~10μmであるのに対して0.58%Al<sub>T</sub>(図4-21)では40~60μmと大きい。このことはAlが初晶 $\gamma$ の成長を助長するかに見えるが、これは共晶凝固で晶出する $\gamma$ が初晶 $\gamma$ と合体するために、凝固後ではあたかも初晶 $\gamma$ が成長したように観察されるものと考えられる。このために、Al<sub>T</sub>量が多い場合、黒鉛の晶出は初晶 $\gamma$ 間に沿って成長したE型(ASTM No247-47)と同様の形態になるが、この黒鉛に $\gamma$ 相からの析出黒鉛が付加( $\gamma$ 相よりのC原子が晶出している片状黒鉛に拡散して成長)することで粗大黒鉛になる。

以上のことから、溶湯中の窒素を固定してそのチル化促進効果を消滅させたあとのAlは黒鉛- $\gamma$ 共晶の凝固を先行させながら $\gamma$ 相(晶出している初晶 $\gamma$ に合体

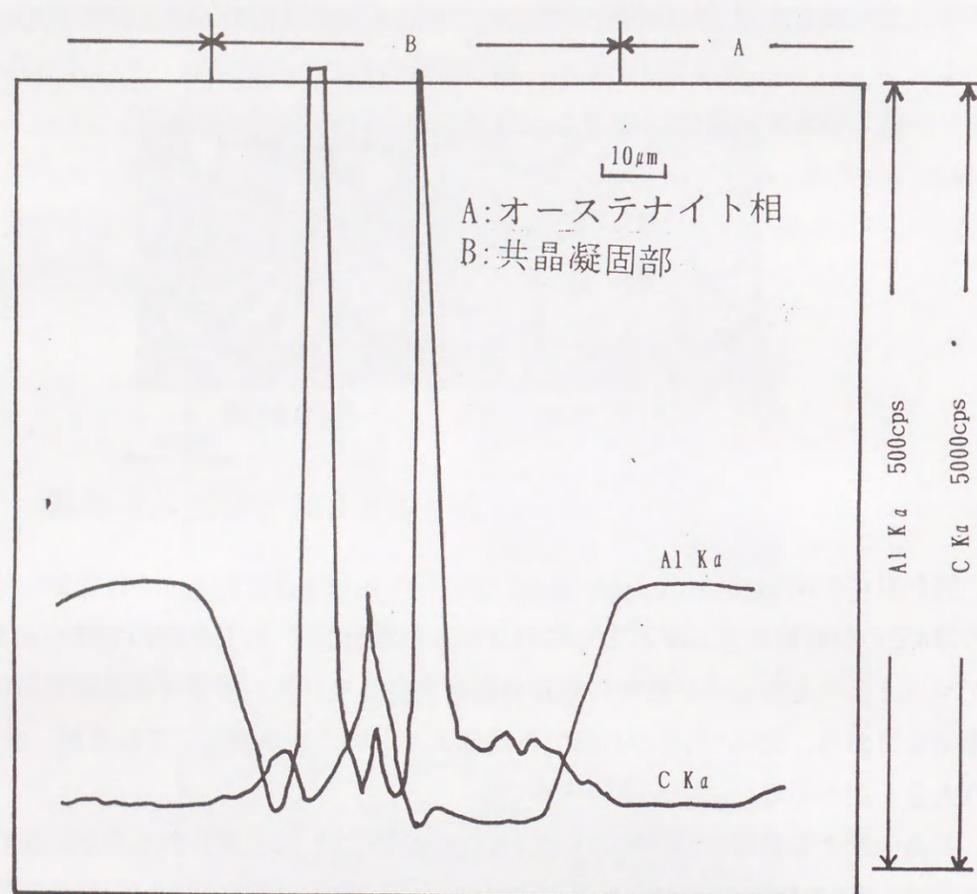


図 4-21 共晶凝固終期から焼入れしたA-1試料の XMAによる線分析結果

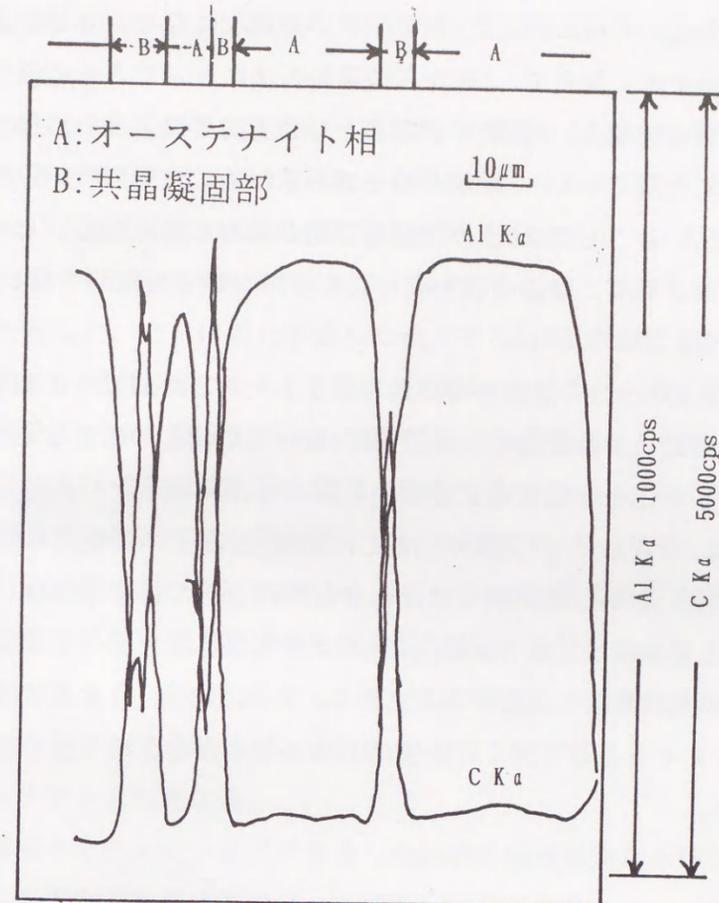


図 4-22 共晶凝固終期から焼入れしたA-3試料の XMAによる線分析結果

した共晶 $\gamma$ 相)に濃化するが、 $\gamma$ 相に存在する炭素はAl量の多少にかかわらずほとんど同程度であるので、残液中の炭素量は $\gamma$ 相量の多いほど多量になることが知られる。このためにAl添加量の多い場合は、 $\gamma$ 相(初晶と共晶)粒間の狭い部分に炭素が濃化し、残液に接した $\gamma$ 相で炭素が過飽和になり、すでに晶出している黒鉛が成長するに加えて、 $\gamma$ 相からの黒鉛析出によってさらに粗大化する。Al添加量の少ない場合、 $\gamma$ 相粒界が広く、しかも炭素濃度はAl添加量の多い場合に比較して希薄であり、 $\gamma$ 粒が不均一であるために粒間の狭いところでは片状黒鉛に、広いところではD型の微細な黒鉛が晶出し易くなる。しかし、残湯での炭素濃度が低く、黒鉛の核生成が起こり得なかった箇所ではレデライト凝固が生じる。

以上のように、AINとして溶湯中の窒素を固定したあとのAlはその添加量に応じて凝固中の黒鉛- $\gamma$ 共晶凝固を、凝固後は $\gamma$ 相からの黒鉛の析出ならびに $A_1$ 変態でのフェライト化を支配することを明らかにした。

Rongdeら<sup>18)</sup>は、筆者ら<sup>19)</sup>の文献を引用しAINが黒鉛凝固の核生成に効果を持つと報告している。しかし本実験では母合金を作成し、これを再溶解しているためにAINは浮上・分離しており試料内のAINは通常の過程に比べて少ない。しかしながらAINが共晶残液に存在することから、これが黒鉛- $\gamma$ 共晶反応の核あるいはサブストレイトとして働く可能性はあると考えられるが本実験の範囲では明らかではない。

#### 第5節 小括

鑄鉄鑄物に発生する窒素に起因するガス欠陥を防止するには溶湯に含まれている窒素を窒化物として固定すればよいのである。しかし、ガス欠陥およびチル化をもたらす窒素は、鉄基地に固溶して $A_1$ 変態でのパーライト化を促進して機械的性質を向上させる作用をもっている。したがって、Alを添加してこの窒素の特徴を維持しながらガス欠陥を防止する方策を検討するために、鑄鉄溶湯に存在する元素、特に窒素を固定するAlの凝固過程での挙動を解明した。

##### 1. 含窒素Fe-C系鑄鉄にAlを添加した場合のAINの生成挙動

(1) Siを含まない場合にはAlは0.5%程度で溶湯中の窒素の70%程度までAINとして固定してガス欠陥防止に効果があることを確認した。

(2) 従来AINは6N-HClに可溶性( $N_s$ )であるとされてきたが、鑄鉄溶湯でAl添加量が多くAINが晶出するような場合には、不溶性( $N_i$ )窒素として定量されることをブローム-エステル法での全N(AIN)の分析値から明確にし、 $N_i$ として定量されるAINは液相で晶出したもの、 $N_s$ として定量されるAINは $\gamma$ 相から析出したものとした。

(3) XMAでのAlならびに窒素の分布状態の検討からAINは溶湯で晶出し、その存在量が多い場合には一部が $Al_2O_3$ とともに浮上すると推定した。

##### 2. Fe-N系溶湯中でのAINの生成挙動の熱力学的検討

Alは溶湯中の窒素を90%までAINとして固定することで晶出させる可能性があることを示した。さらに熱力学的には晶出するAINは3%程度のAl添加で飽和に達するのに、態別定量によるAINは1%から漸減することから、AINの晶出量が多い場合はその一部が溶湯で浮上して鑄塊から分離することを明らかにした。

3. 含窒素Fe-C系鑄鉄溶湯の黒鉛- $\gamma$ 共晶の晶出、 $\gamma$ 相からの黒鉛の析出ならびに $A_1$ 変態でのフェライト化に及ぼすAlの影響

(1) 凝固組織および黒鉛化率 $\{(Gr/T \cdot C) \times 100\}$ と窒素の固定率から、0.5%程度のAlで溶湯に存在する窒素を70%程度固定して黒鉛化を促進するが、2%まではなおレデライトの晶出がある。残留Alが増加して2.4%Al以上で黒鉛- $\gamma$ 共晶の凝固のみとなり完全なねずみ鑄鉄になるが、 $A_1$ 変態でのパーライト化を阻害してフェライトを生成する。

(2) 凝固中での所定の温度で急冷した試料の組織観察ならびにXMAでの検討を行った結果から凝固過程でのAlの黒鉛化挙動を考察した。大部分の窒素を固定したAlは黒鉛- $\gamma$ 共晶の凝固を先行させるとともに、初晶 $\gamma$ ならびに共晶 $\gamma$ に濃化して残液でのC濃度を高めることで晶出している黒鉛を粗大化させる。残留Alが増すと $A_1$ 変態でのパーライト化を阻害してフェライトが生成するが、さらにAl量が多い場合にはK相を析出する。

#### 参考文献

- 1) M. H. Dawson: Modern Castings 44(1966)528
- 2) F. A. Mountford: The British Foundryman 4(1966)141
- 3) 沢村 宏, 盛 利貞, 津田 昌利: 鉄と鋼 42(1957)560
- 4) 上田 倅完: 鑄物 32(1960)696

- 5) E. U. Petitbon: Cast Metal Reserch Journal 9(1973)127
- 6) F. R. Morral: J. Iron and Steel Inst. 130(1934)419
- 7) L. J. Hultter and H. H. Stadelmaier: Acta Metallurgica 6(1958)367
- 8) 西成基, 上田 倣完, 高木 昌三: 鑄物 44(1972)22
- 9) F. Neuman, H. Schenk and W. Patterson: Giesserei 47(1960)25
- 10) JIS G 1224(1981)
- 11) 久恒 中陽, 上田 倣完: 鑄物 29(1957)146
- 12) The Iron and Steel Institute Special Reports No. 62(1958)
- 13) 高野 重徳, 後藤 静雄: 日本金属学会誌 18(1954)10
- 14) 西田 恵三, 田上 道弘: 日本金属学会誌 30(1960)73
- 15) A. J. Cornish: Acta Metallurgica 6(1958)371
- 16) J. V. Dawson, L. K. Kilshaw and A. D. Morgan: Modern Castings 47(1958)114
- 17) 加藤 栄一: 鑄物 43(1971)388
- 18) L. Rongde, Y. Jingxiang and Y. Haipeng: AFS Transaction 96(1988)423
- 19) 津田 昌利, 西辻 泰生: 鑄物 54(1982)356

## 第5章 含窒素Fe-C-Si系鑄鉄溶湯の凝固組織 およびAINの挙動に及ぼすSiの影響なら びにこれと冷却速度との関係

### 第1節 緒言

前章では、Siを含有しないFe-C系合成鑄鉄溶湯に種々の割合でAlを添加した場合の窒素とAlの関係を検討して、Alはガス欠陥をもたらすチル化を促進する溶湯中の窒素をAINとして70%程度固定して黒鉛- $\gamma$ 共晶凝固を促進するが、多量に含有すると窒素の特徴である $A_1$ 変態におけるパーライト生成を阻害することを認めた。

すなわち、ガス欠陥をもたらす窒素はその適量を含有することによって基地の $\gamma$ 相に固溶して $A_1$ 変態でのパーライトを安定化して機械的性質、特に引張り強さおよび耐摩耗性を向上する。したがって、この特徴を維持しながら実用鑄鉄においてガス欠陥を防止するためにAlを用いるにはSiを含むFe-C系鑄鉄の凝固過程でのAIN, Al, Siならびに窒素の挙動を明らかにする必要がある。特にSiは単体でも黒鉛- $\gamma$ 共晶凝固ならびに $\gamma$ 相からの黒鉛の析出および $A_1$ 変態でのフェライト化を促進するのに、さらに黒鉛化促進元素であるAlを添加することは、必要な凝固組織を制御するのに解決しなければならない多くの問題を残す。

そこで、本章では窒素含有Fe-C-Si系合成鑄鉄溶湯にAlを添加して凝固組織と窒素の固定率との関係をSiのない場合と比較し、さらにここで生じる現象が冷却速度によってどのように変化するかを明らかにして、ガス欠陥のない健全なねずみ鑄鉄を作るための必要最小のAl量について検討した。

### 第2節 Si含有Fe-C系鑄鉄の凝固組織およびAIN生成挙動に及ぼすSiの影響

Si含有量の異なる2種類の鑄鉄溶湯に種々の割合でAlを添加して凝固組織ならびにAINの生成量の変化を検討した。さらに固溶窒素の機械的性質改良効果を損なわずに欠陥発生の原因となる窒素を固定しながら、適当な黒鉛(A型)組織ならびに基地組織(パーライト)をもたらすのに必要なAl添加量を推測する可能性を検討した。

#### 5-2-1 実験材料ならびに実験方法

表 5-1に示す原材料を用いて目標組成をT・C:3.4%, Mn:0.5%に一定し, Si含有量を2.3%および3.1%とした母合金を溶製した。得られた母合金の化学組成を表5-2に示す。

母合金600gを20KVAクリプトル電気炉を用いて1号るつぼで再溶解し, 1673Kで所定量のAlを添加後最高加熱温度1723Kで5分間保持して, 1623Kで25mmφ×125mmのシェル鑄型に鑄込んだ。なおAl添加量は2.3%Si系列では無添加, 0.1%, 0.5%および1%とし, 3.1%Si系列では無添加, 0.5%, 1%, 2%および3%とした。

溶製した試験片の底部から25mmの切断面の下部で組織観察そして上部をC, Si, Mn, 窒素およびAlの組成分析に供した。

表 5-1 原材料の化学組成 (%)

原材料	化学組成	T・C	Si	Mn	P	S
原料鉄 A		4.14	1.98	0.12	0.064	0.025
原料鉄 B		4.22	1.91	0.15	0.075	0.033
電解鉄		0.005	0.006	0.006	0.004	0.004
Fe-Si		0.03	77.5	こん跡	0.004	0.004
Fe-Mn		0.85	0.96	76.9	0.001	0.16
Al		99.99%				

表 5-2 母合金の化学組成 (%)

試料番号	化学組成	T・C	Si	Mn	N <sub>s</sub> (ppm)	N <sub>i</sub> (ppm)	N <sub>r</sub> (ppm)
Fe-C系		3.43	こん跡	0.50	161.5	4.4	164.9
2.3%Si系		3.28	2.30	0.53	13.2	91.2	104.4
3.1%Si系		3.45	3.12	0.55	11.2	84.2	95.4

5-2-2 実験結果ならびに考察

5-2-2-1 凝固組織に及ぼすAlの影響

Al添加による主要3元素の組成変化を図 5-1に示す。各系列ともT・C量はAl<sub>T</sub>量の増加によって僅かに減少するが, これは黒鉛が脱落したからである。なおSiおよびMn量はほぼ一定の値である。

図5-2にAl<sub>T</sub>量の増加にともなう凝固組織の変化を示す。2.3%Si系列の場合の

黒鉛形状は0.80%Al<sub>T</sub>までいくらかの共晶状D型黒鉛が混在した比較的微細なA型黒鉛である。1.34%Al<sub>T</sub>では黒鉛の長さよりも厚さの増大が顕著で0.80%Al<sub>T</sub>から

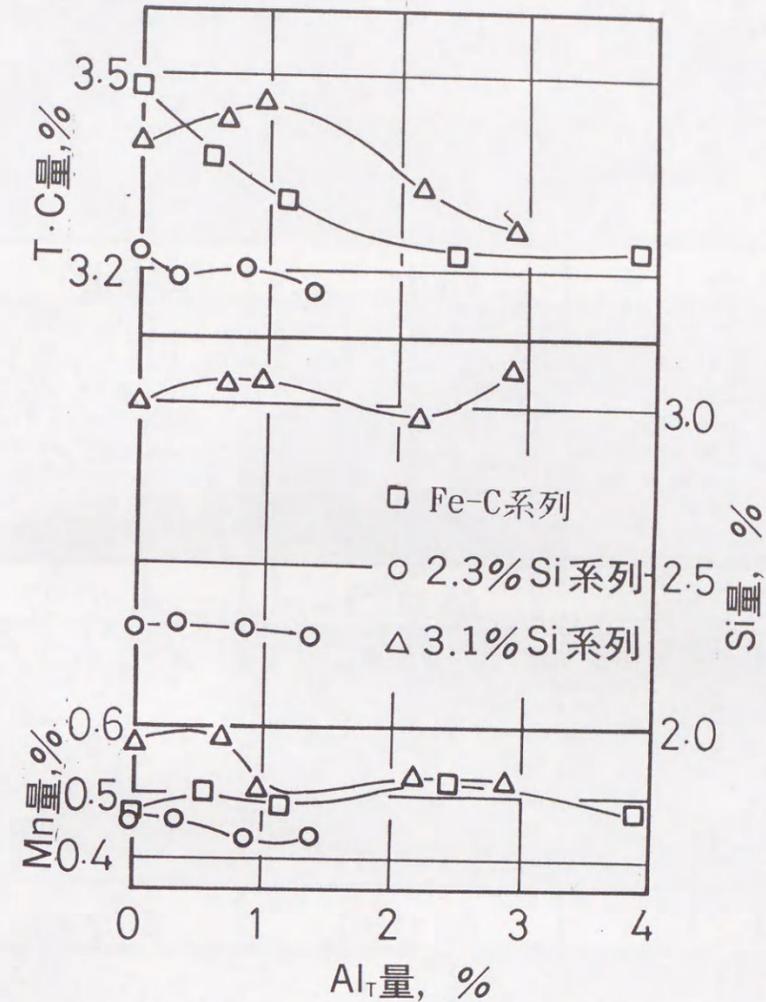


図 5-1 T・C量, Si量およびMn量に及ぼすAl<sub>T</sub>量との関係

A<sub>1</sub>変態でのフェライト化が進む。3.1%Si系列の場合, Al<sub>T</sub>がこん跡でも比較的良く発達したA型黒鉛であるが, 0.97%Al<sub>T</sub>以上では急激に粗大化して, 0.97%Al<sub>T</sub>では完全にパーライトが分解する。Al無添加の場合, Si含有量の増加とともに完全なレデブライトから黒鉛共晶凝固となり, 黒鉛片が大きくなりフェライト化が進行する。なお, Fe-C系列でもAl<sub>T</sub>量の増加でレデブライト凝固が減少し, 2.41%Al<sub>T</sub>では無くなって少量のフェライトとパーライトの混在した完全なねず

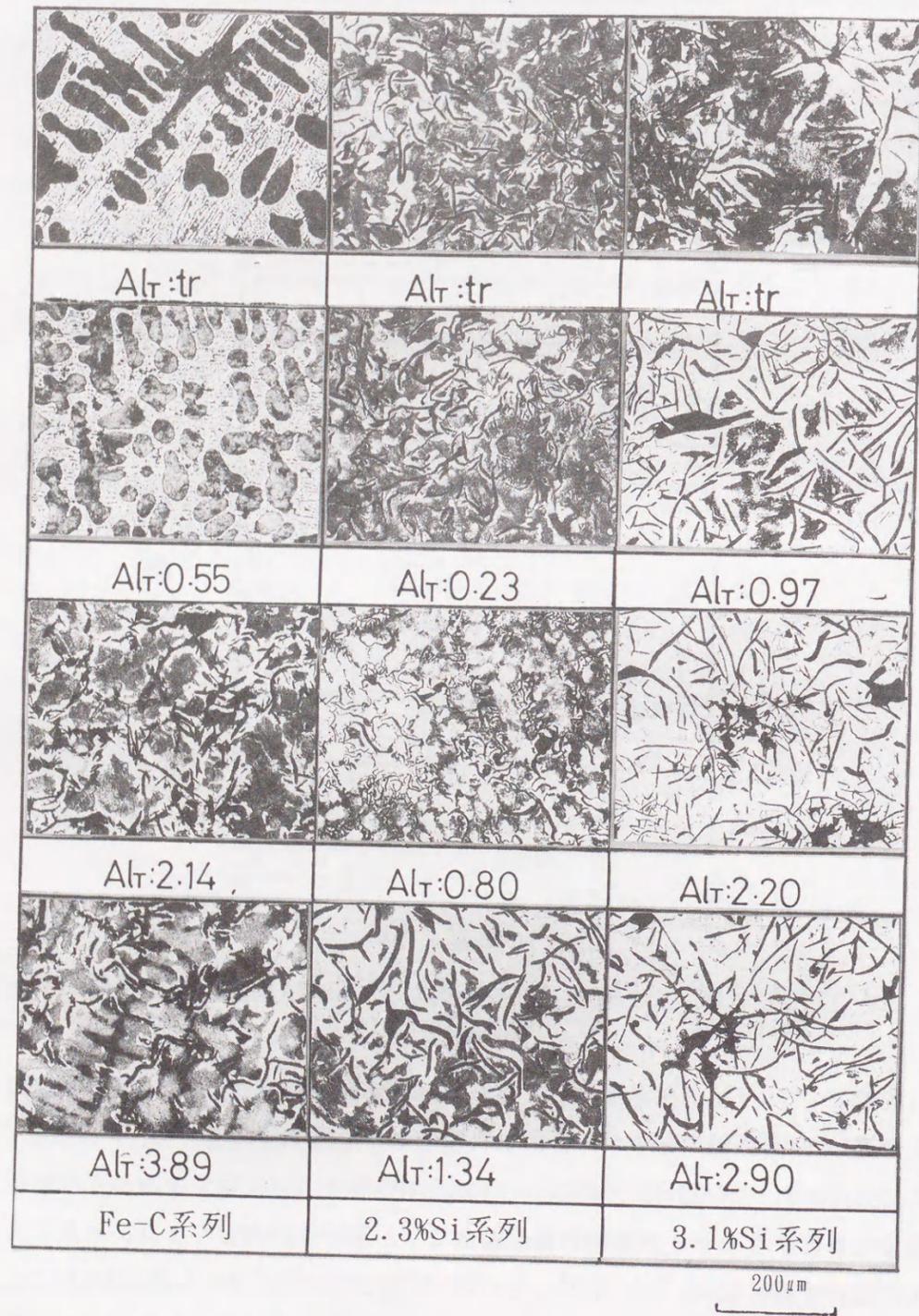


図 5-2 各Si系列の凝固組織とAl<sub>T</sub>量との関係

み铸铁となる。

A<sub>1</sub>変態でのフェライト化の状態(図5-2)をその面積率とAl<sub>T</sub>量との関係として図5-3に示す。いずれの場合も面積率はAl<sub>T</sub>量の増加とともに増加するが、特に3.1%Si系列では僅か0.97%Al<sub>T</sub>以上でオールフェライトになる。2.3%Si系列も0.80%Al<sub>T</sub>からフェライト面積率は増加し始め1.34%Al<sub>T</sub>で急増する。これはAlのA<sub>1</sub>変態でのパーライト安定化の阻害効果とSiのそれとの相乗効果によるものと考えられる。

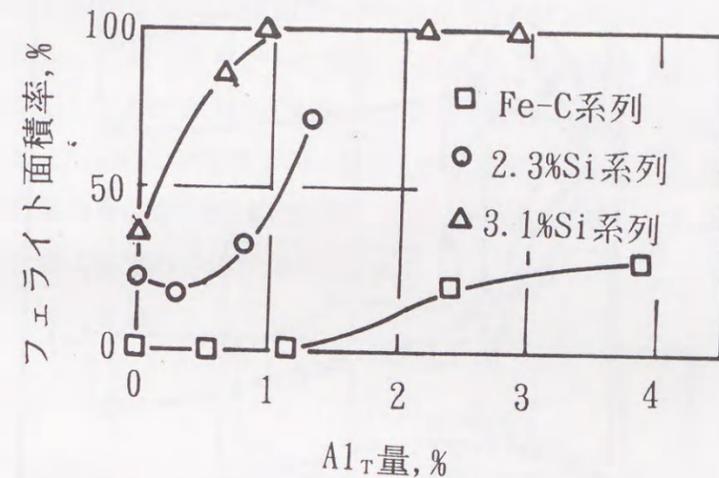


図 5-3 フェライト面積率に及ぼすAl<sub>T</sub>量との関係

以上の実験結果より、Al含有量が増加すると黒鉛-γ共晶の凝固が促進し、A<sub>1</sub>変態でのパーライト化効果が阻害されるが、その作用はSiの存在によって助長されることが明らかになった。

#### 5-2-2-2 AlNの生成に及ぼすSiの影響

前章においてSiを含有しないFe-C溶湯中でAlは窒素をAlNとして固定し、さらに黒鉛-γ共晶の凝固を先行させるとともにγ相の成長に伴って、残液中の炭素濃度を高めて黒鉛を粗大化し、さらに、A<sub>1</sub>変態でのパーライトの安定性を阻害することを明らかにした。

ここで、ガス欠陥防止に対して必要にして十分なAl添加量と窒素のパーライト安定化の特徴を保つべき窒素との関係に及ぼすSiの影響を検討した。

図5-4にSi含有量の異なる3系列の試料のAl<sub>T</sub>量と窒素量、N<sub>s</sub>(γ相からの析出

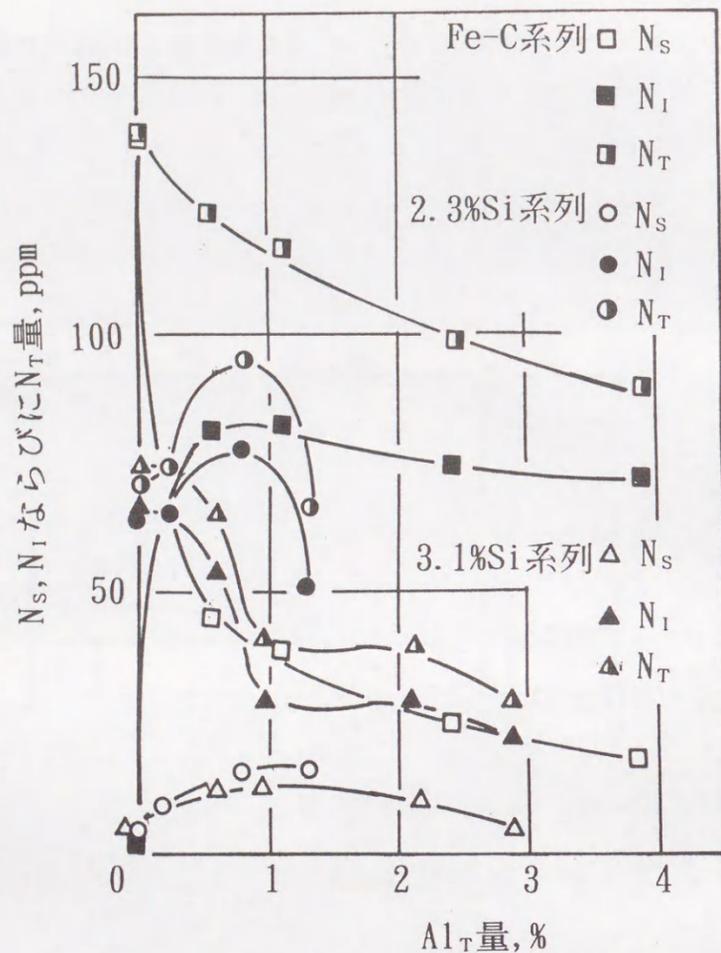


図 5-4 Al<sub>T</sub>量と態別窒素量との関係に及ぼすSi量の影響

AINとしての窒素および残留窒素), N<sub>I</sub>(晶出AINとしての窒素およびγ相からの析出Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>としての窒素)およびN<sub>T</sub>との関係を示す。ここでAlを添加していない試料はどのSi系列とも母合金を再溶解しただけであるが, N<sub>T</sub>量は全系列とも母合金のそれよりも30~40ppm減少している。この減少は凝固時にガスとして放出された<sup>1)</sup>ものである。Siを含んでいないFe-C系列ではN<sub>I</sub>はほとんど存在しないのに対して, 2.3%Si系列ならびに3.1%Si系列では溶湯中に存在していた窒素が, γ相に固溶した後, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>として析出するためにN<sub>T</sub>中のN<sub>I</sub>は70%程度存在している。2.3%Si系列および3.1%Si系列ともにN<sub>s</sub>量はAl<sub>T</sub>量に関係なく20ppm以内である。しかしながら, SiのないFe-C系列のN<sub>s</sub>はAl<sub>T</sub>量の増加にともない130ppmか

ら25ppm程度にまで急激に減少する。

N<sub>I</sub>量は2.3%Si系列ではAl<sub>T</sub>量:1%近傍で極大値を示し, それ以上で急減する。3.1%Si系列はAl<sub>T</sub>量の増加とともにゆるやかに減少し, 極大値を示さない。Fe-C系列ではAl<sub>T</sub>量:0.5%近傍でN<sub>I</sub>(晶出AIN)は急増しそれ以上のAl<sub>T</sub>量ではほぼ一定である。

N<sub>T</sub>はFe-C系列および3.1%Si系列ではAl<sub>T</sub>量の増加にともない漸減するのに対して, 2.3%Si系列ではAl<sub>T</sub>量:1%近傍で極大点となった後急減する。このように窒素の挙動が複雑なのはAl添加でAINの晶出ならびにγ相からのAINの析出量がSiの存在によって変化するためである。そこで, 溶湯から晶出およびγ相から析出する全AINの窒素{N(AIN)}を定量できるブローエステル法で, 定量した全N(AIN)量とAl<sub>T</sub>量との関係を図5-5に示す。これによると, Si量にかかわらず全AINはAl<sub>T</sub>量(1%程度)の増加で急増し, Si量が高い系列ほどAINの生成量は少ないが極大値に達するのに少量のAl<sub>T</sub>量でよいことが分かる。この極大値はそ

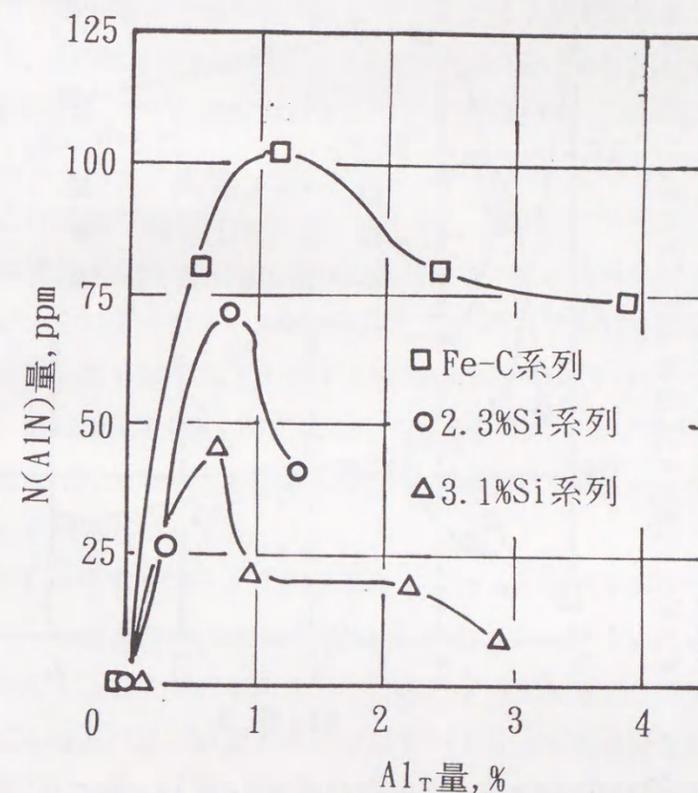


図 5-5 N(AIN)量とAl<sub>T</sub>量との関係に及ぼすSi量の影響

の組成での同一窒素量におけるAINの最大生成量(Al量をそれ以上増加してもAINの生成量は変化しない)すなわち、AIN生成の飽和点を示している。AIN生成が飽和したあとにAINが減少するのは前章で述べたように晶出したAINが凝集・浮上して鑄塊から分離するためである。

AINの生成量に及ぼすSiの影響を前掲の図5-4および図5-5によって検討する。2.3%Si系列および3.1%Si系列の場合、Al無添加のN<sub>T</sub>には全N(AIN)がなくγ相からの析出Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>としての窒素だけが存在する。Alの添加でN<sub>T</sub>として定量される晶出AINとしての窒素量が急増することが分かる。しかも、Fe-C系列では全N(AIN)量がN<sub>T</sub>(晶出AINとしての窒素)量よりも多いのに対して、2.3%Si系列ならびに3.1%Si系列では全N(AIN)量はN<sub>T</sub>量よりも少なくなり、2.3%Si系列ではN<sub>T</sub>量が全N(AIN)量よりも4ppm程度、3.1%Si系列では6ppm程度少なくなる。すなわち、Al添加による全N(AIN)量の増加によってγ相に固溶する窒素は減少し、N<sub>T</sub>

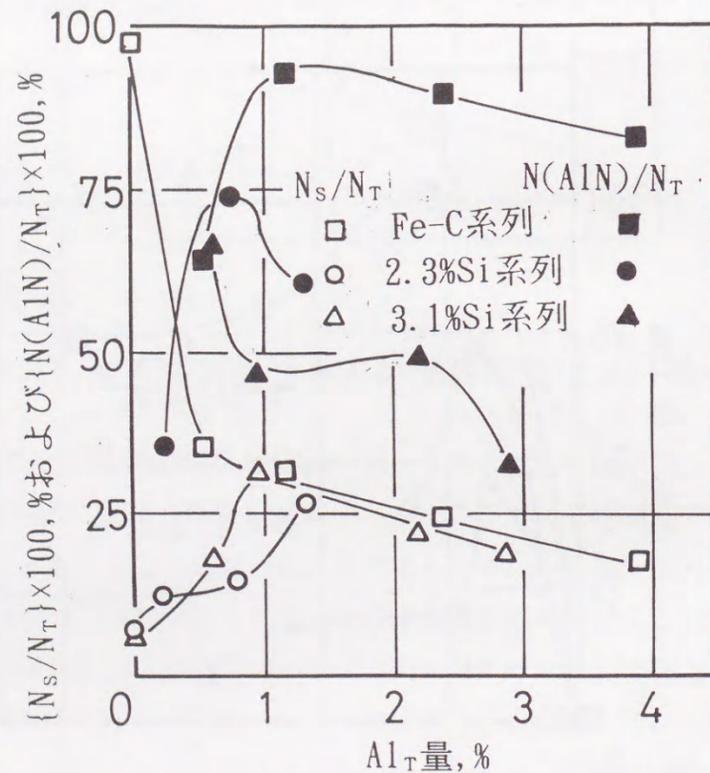


図 5-6 N(AIN)/N<sub>T</sub>ならびにN<sub>s</sub>/N<sub>T</sub>とAl<sub>T</sub>量との関係

を占めるγ相からのSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の析出量が少なくなるのである。態別窒素量ならびに全N(AIN)量との関係を、N<sub>T</sub>中を占める全N(AIN)およびN<sub>s</sub>(残留窒素と析出AINとしての窒素)量とAl<sub>T</sub>量との関係として図5-6に示す。

これによると、Si含有量が高いほど全N(AIN)がN<sub>T</sub>中を占める割合が低くなり、SiはAINの晶出を妨げる効果を持つことが分かる。

#### 5-2-2-3 鑄鉄のフェライト化率とAl<sub>T</sub>量との関係に及ぼすSiの影響

第4章でAlは白鉄化促進元素である溶湯中の窒素を固定した後、黒鉛-γ共晶凝固を先行させて残余のAlはγ相に濃化し、残液中の炭素濃度を高めて晶出した黒鉛を粗大化するとともにA<sub>1</sub>変態でのパーライト生成を阻害することを明らかにした。このようなAlの作用がSiの存在でどのようなようになるかを検討した。

2.3%Si系列ではAl<sub>T</sub>量が0.80%から1.34%に増加するとフェライト面積率は急増して約75%になることを前項(図5-3)で示した。これはAl<sub>T</sub>量が0.80%になると全N(AIN)が急増(図5-5)し、溶湯での晶出AINならびにγ相でのAINの析出の増加によって、残留窒素が減少することでフェライト化が始まることを示している。すなわち、AINの晶出量が固定された窒素量とγ相での析出AINとしての窒素量(残留窒素の減少)とに関係があり、ひいてはγ相のフェライト化に影響することを示している。しかも、γ相に存在するSiがSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>となって残留窒素を減少させることは周知の事実である。したがって、Alのフェライト化効果はSiによってさらに増大するのである。3.1%Si系列のようにAl以外の黒鉛化促進元素すなわちSiが十分に含まれている場合には、僅かのAlで窒素を固定するだけでパーライトを完全に分解してフェライト地(前掲図5-3)にする。

以上、Alは窒素をAINとして固定してA<sub>1</sub>変態でのフェライト化を促進するが、SiはAlとの相乗効果により、より少量のAl添加でもパーライト化を大幅に妨害することを明らかにした。

#### 5-2-2-4 Si含有溶湯でガス欠陥発生をもたらす窒素を固定するとともに、かつ窒素のフェライト化防止の特徴を維持するのに必要なAl量の推定

ガス欠陥およびチル化を防止し、目的とする黒鉛および基地組織ならびに機械的性質を得るには、Si量との関連においてもっとも適当なAl量が問題になる。第4章でSiを含有しないFe-C系鑄鉄溶湯の場合でも2.4%Al<sub>T</sub>程度で完全に黒鉛-γ共晶の凝固をするが、A<sub>1</sub>変態でのパーライト化を妨害することを知った。

ここではAINの生成量に及ぼすSiの影響について検討した結果を用いて、Siを含む実用鑄鉄での過剰の溶湯中の窒素だけを固定する(パーライト化を妨害しない)のに必要最小の添加Al量を推定するための図5-7を作成した。この図は、任意の試料のSi量とAl<sub>T</sub>量の交点に生成した全AINとしての窒素量を書き入れ、各Si量についてのその窒素量の最高窒素量を結んでAIN生成の飽和線とした。また、N(AIN)の同じ濃度の点を結んでその等濃度曲線を引き、矢印の横に濃度を示した。

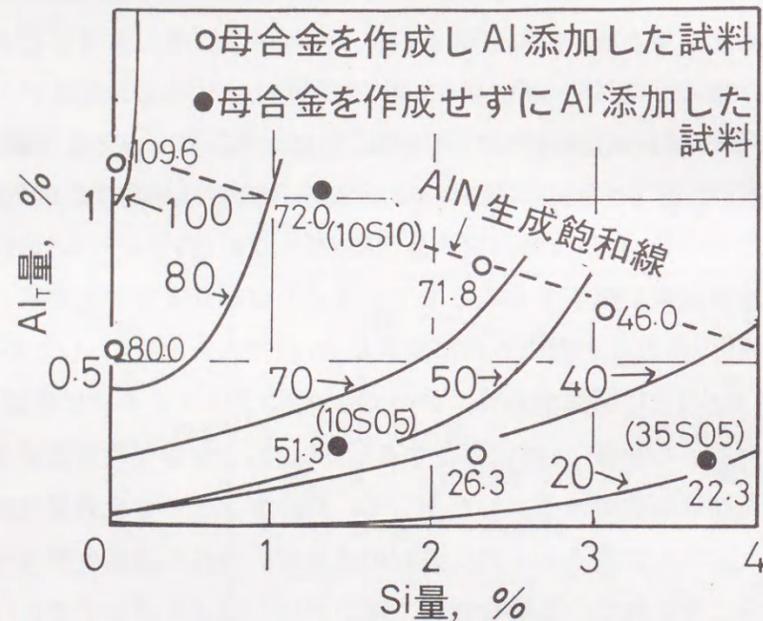


図 5-7 N(AIN)の生成量に及ぼすSi量とAl量の関係

なお図中の白印はFe-C系列, 2.3%Si系列および3.1%Si系列において生成したAINとしての窒素量を示す。黒印は前掲の表5-1に示す高純度鉄Bを使用して、いったん母合金を作製する工程を省いて実験方法5-2に基づいて溶解したものであり、カッコ内に試料番号を示している。そしてそれらの化学組成を表5-3に示す。試料作製の溶解過程に違いがあるために、各Si系列の結果(白印)と黒印の試料での結果を同一に扱うことはできないが、この図は全N(AIN)量に及ぼすAlおよびSi含有量の影響の大略を示しているものである。

表 5-3 試料の化学組成 (%)

試料番号	化学組成	T·C	Si	Mn	Al <sub>s</sub>	Al <sub>i</sub>	Al <sub>T</sub>	N <sub>s</sub> (ppm)	N <sub>i</sub> (ppm)	N <sub>T</sub> (ppm)
10S05		3.40	1.40	0.47	0.20	0.05	0.25	18.2	63.8	82.0
10S10		3.34	1.02	0.49	1.02	0.02	1.04	16.2	98.4	114.6
35S05		3.30	3.68	0.47	0.18	0.03	0.21	4.6	48.4	53.0

すなわち、全N(AIN)量の飽和点はSi含有量が低いほど高Al側へ移行し、その飽和点でN<sub>T</sub>中に占める全N(AIN)量は高くなる。また同一Al<sub>T</sub>量でもSi含有量が高いほど全N(AIN)量は少なくなることが分かる。

このようにして作成した図5-7から、Si含有量と窒素含有量に応じて必要なAl添加量が推定できる。たとえば2%のSiを含む鑄鉄で最適窒素含有量よりも50ppmの過剰の窒素が含まれている場合、0.3%程度のAlを添加することにより、過剰の50ppmの溶湯中の窒素がAINとして固定されてパーライト効果を阻害させずに健全な片状ねずみ鑄鉄が得られることになる。すなわち、ねずみ鑄鉄製品に対する最適窒素含有量を決定して、炉前でのガス分析からその溶湯の全窒素量を知り、その最適窒素量よりも過剰の窒素を含有している場合は、図5-7によってこれに適したAl量を求めることができる。

### 第3節 含窒素Fe-C-Si系鑄鉄の凝固中でのAINの挙動に及ぼす冷却速度の影響

本節ではSiを一定量含有する鑄鉄溶湯に一定量のAlを添加して鑄造することなくつぼのまま種々の速度で冷却し、第4章および本章の第2節で得られたFe-C系ならびにFe-C-Si系鑄鉄で生じた現象、特に凝固組織ならびにAINの挙動に及ぼす冷却速度の影響について検討した。

#### 5-3-1 実験材料ならびに実験方法

電解鉄、加炭材およびフェロシリコン(Fe-75%Si)合金を使用して表5-4に示すAおよびBの2種類のSiを含有する母合金を溶製した。この母合金 2Kgをクリプトル電気炉で高アルミなるつぼ中で溶解し、1673Kで1%のAlを添加した。最高加熱温度1723Kで10分間保持して十分に攪拌した後、次のようにして冷却速度を変化させた。

表 5-4 母合金の化学組成 (%)

母合金	化学組成	T・C	Si	N <sub>s</sub> (ppm)	N <sub>i</sub> (ppm)	N <sub>T</sub> (ppm)
母合金A		3.45	2.42	11.2	79.8	91.0
母合金B		3.51	2.33	18.0	93.8	111.8

I. るつぼを乾燥けい砂のなかに埋める。(母合金 A) 23.6K/min

II. るつぼを1223Kに予熱している電気炉に入れる。(母合金 B) 8.8K/min

III. るつぼをクリプトル炉内で冷却する。(母合金 A) 3.6K/min

これらの冷却速度は、るつぼの底部から30mmの位置に熱電対を挿入して測定し、初晶晶出温度から共晶凝固終了までの平均値で現わしているが、凝固鑄塊の各部の冷却速度は炉の種類ならびに冷却条件の違いなどにより、特に最上部ではこの平均値からはずれることを考慮する必要がある。このようにして得られた53φmm×120mmの試料の上部20mmを切断して100mm長さの試料を作った。それぞれの試料を底面から20, 40, 60ならびに80mmの位置で切断し、そのブロックを旋削して149~540μに調整し、それぞれについてC, Si, Al, 窒素およびAINを定量した。その分析値を各ブロックの中心位置、すなわち底面から10, 30, 50, 70ならびに90mm離れた各位置における値として示した。また、それぞれの切断面で顕微鏡組織(黒鉛化およびフェライト化の程度)を検討した。

### 5-3-2 実験結果ならびに考察

#### 5-3-2-1 凝固組織に及ぼす冷却速度の影響

図5-8にそれぞれの平均冷却速度におけるT・C量およびSi量とるつぼ底部からの距離との関係を示す。これによると距離によるT・C量およびSi量の変化はどの冷却条件でもほとんど変動しない。図5-9に底面からの距離と凝固組織の関係をそれぞれの冷却条件について示す。これによると全て黒鉛-γ共晶凝固しており、黒鉛組織はいずれもASTM A型黒鉛 No. 2~4の範囲内で平均冷却速度が遅いほど粗くなっている。

最も速い冷却速度23.6K/minでもSiが含まれているのでレデブライトの晶出はなく、A<sub>1</sub>変態でのフェライト化も全く認められない。8.8K/minの場合は、フェライト基地中にパーライトが局部的に点在している。冷却速度3.6K/minと最

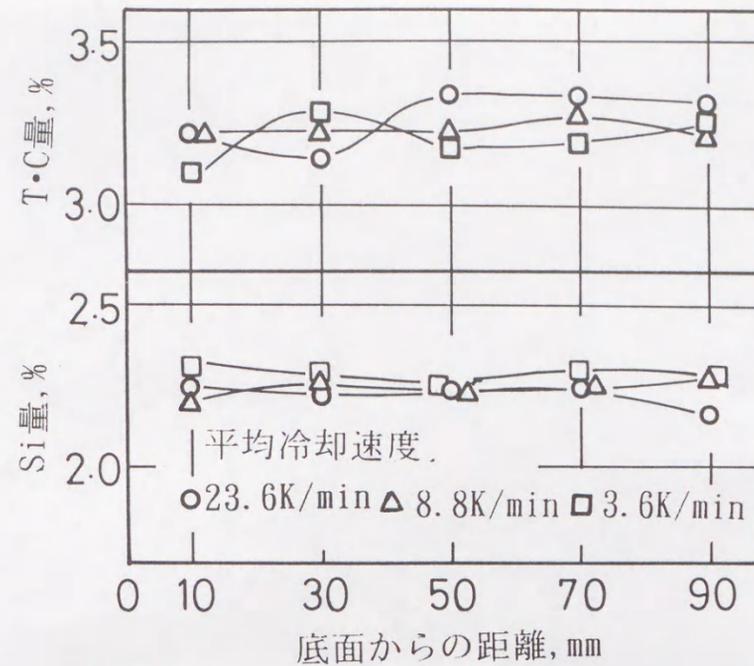


図 5-8 T・C量ならびにSi量と底面からの距離との関係

も遅い場合は、底面からの距離20~60mmの位置ではA<sub>1</sub>変態でのフェライト化が著しく促進されて完全にパーライトが分解している。

なお、冷却速度8.8K/minならびに3.6K/minの試料の最上部に相当する部分の基地組織はそれぞれの他の位置の組織と全く異なり、外周部10~15mmでは完全なフェライト地、中心部はパーライト地を示してフェライトがパーライトを取り囲むようにリング状に存在している。これは冷却速度について前述したように、炉冷試料のIIおよびIIIは炉の均熱帯の位置ならびに切断面の位置によってその不均一性がA<sub>1</sub>変態のフェライト化に反映したものと推定される。

以上、窒素含有Fe-C-Si系鑄鉄に1%Alを添加した場合に生じる黒鉛-γ共晶の晶出、γ相からの黒鉛の析出ならびにA<sub>1</sub>変態でのフェライト化現象が冷却速度によって微妙に変化することを示した。また黒鉛化促進元素であるSiおよびAlが共存していても、冷却速度を速めることでパーライト基地の片状ねずみ鑄鉄が得られることが知られた。

#### 5-3-2-2 AINの生成挙動に及ぼす冷却速度の影響

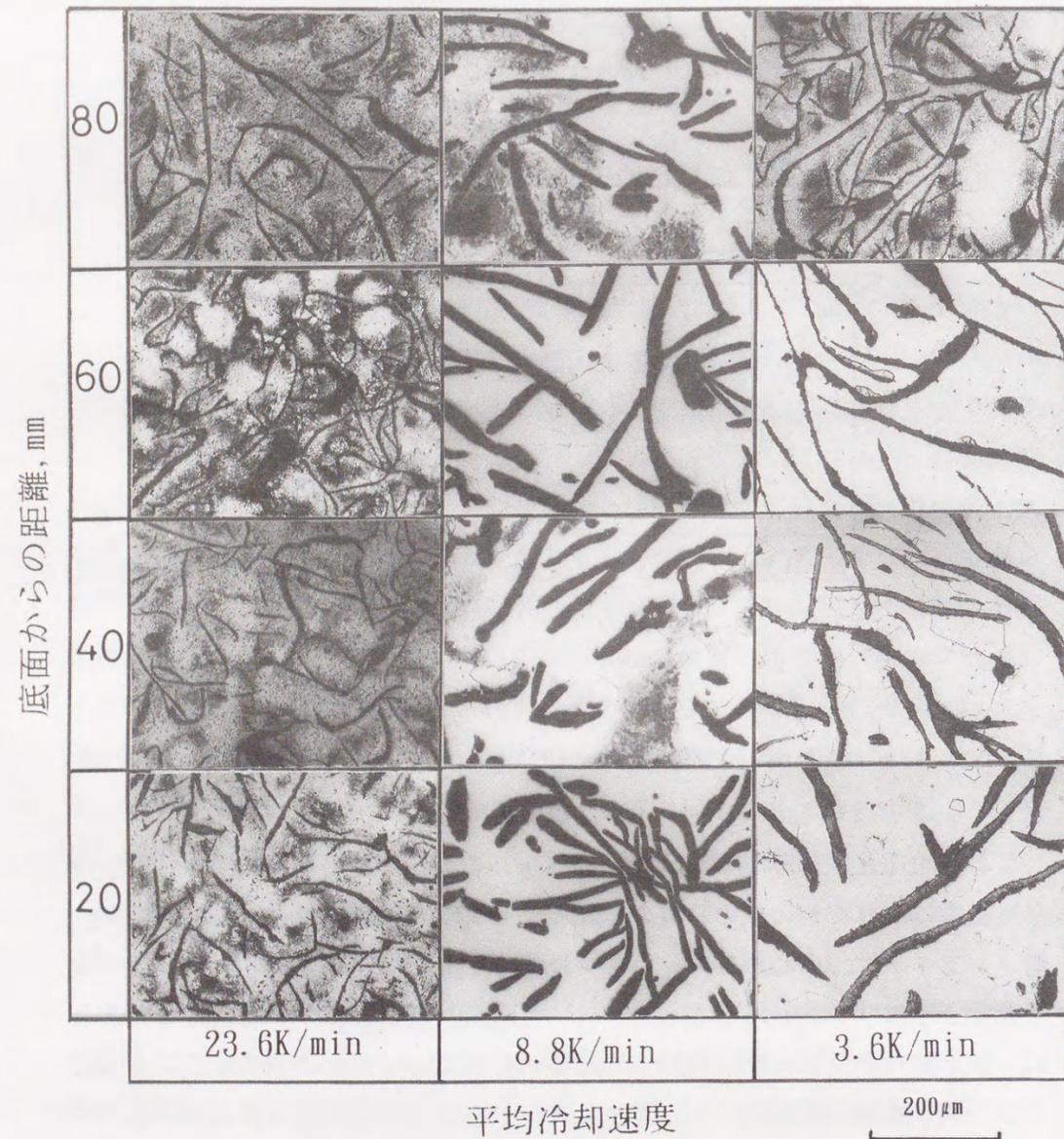


図 5-9 冷却条件の相違による凝固組織と底面からの距離との関係

3種類の冷却条件で凝固させた場合の窒素量と底面からの距離との関係を図5-10に示す。これによると、 $N_s$ (析出AINとしての窒素と残留窒素)量は各試料とも冷却速度の影響をほとんど受けず、10~20ppmの範囲である。一方、 $N_i$ (晶出

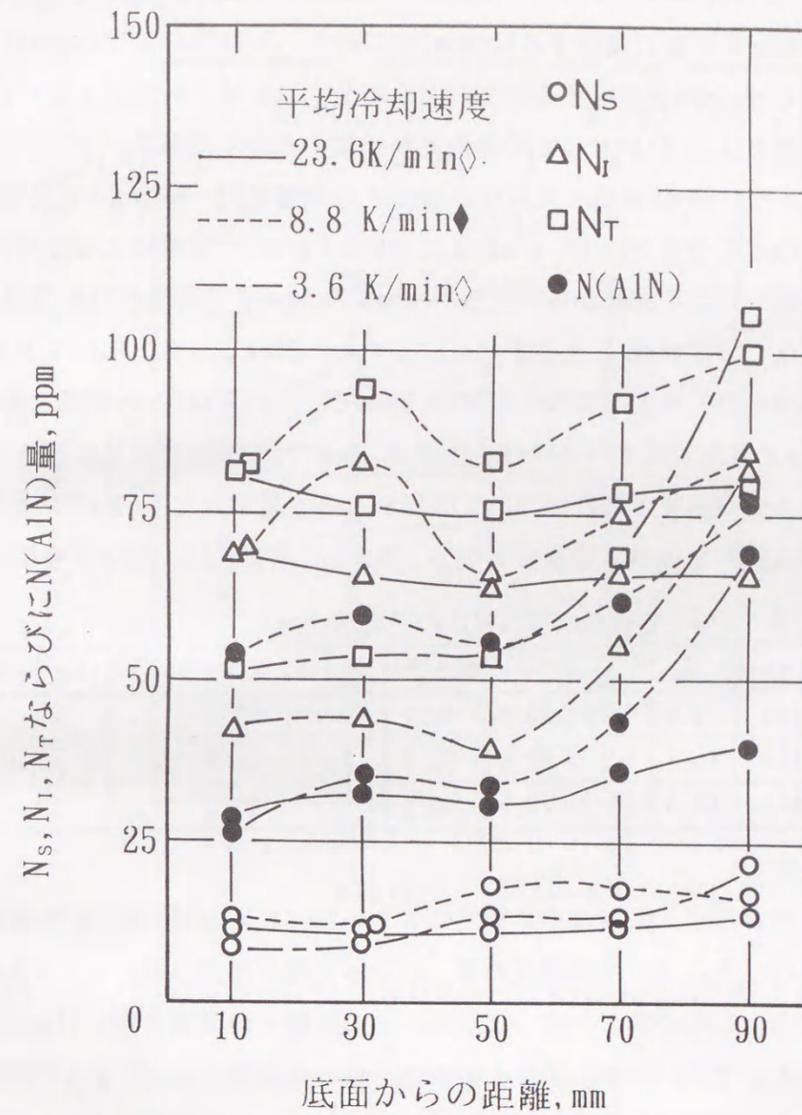


図 5-10 態別窒素量と底面からの距離との関係

◇ : 母合金A  
◆ : 母合金B

AINとしての窒素と析出 $Si_3N_4$ としての窒素)量と全N(AIN)量の分布は冷却条件によってその挙動は大きく異なる。特に冷却速度の遅いほど $N_T$ 量ならびに全N(AIN)量は底面からの距離50mmから90mmにかけて急増する。すなわち、冷却速度が最大23.6K/minの場合には、底面からの距離が50mmから90mmにいたるまで全N(AIN)量がわずかに増加する(10ppm)のに対し、8.8k/minでは20ppmならびに3.6K/minでは45ppmと急増する。このように全N(AIN)量と $N_T$ 量が上部になるほど増加するのは晶出AINとしての窒素量が増加するからである。

ここで、全AINの生成量に及ぼす冷却速度の影響を同一母合金Aを使用したもっとも冷却速度の速い23.6K/minおよび遅い3.6K/minの試料によって検討した。

前掲の図5-10より底面からの距離が10mmから50mmまでの全N(AIN)量は冷却速度に関係なく30ppm程度で大差がない。しかし、50mmよりも上部になると冷却速度3.6K/minでの最上部でのそれは68.9ppmで、その差は40ppm程度であるが、23.6K/minでの最上部での全N(AIN)量は39.3ppmで10ppm程度高いに過ぎない。

そこで各冷却速度の試料について底面からの距離が異なる5箇所の窒素量の分析値から試料全体の窒素量を推定して表5-5に示す。同一母合金を用いてい

表 5-5 各試料の態別窒素の平均値(ppm)

冷却速度	窒素量	$N_s$	$N_i$	$N_T$	N(AIN)	$\{N(AIN)/N_T\} \times 100, (\%)$	$(N_s/N_T) \times 100, (\%)$
3.6K/sec		12.9	53.0	65.9	41.1	62.4	19.6
8.8K/min		15.1	74.7	89.8	61.0	67.9	16.8
23.6K/min		11.8	66.3	78.1	33.8	43.3	15.1

るにもかかわらず、 $N_T$ 量は冷却速度の大きい23.6K/minの試料のほうが高いことが分かる。そこで、冷却速度の違いによって存在形態の違いを示す $N_T$ 量中の全N(AIN)および $N_s$ の割合とるつば底面からの距離との関係を図5-11に示す。これによると、全N(AIN)が $N_T$ 中を占める割合は、冷却速度23.6K/minでは30~50%、8.8K/minでは60~75%および3.6K/minでは50~70%で、冷却速度の速いほうが小さく、一方、 $N_T$ 量中に $N_s$ 量の占める割合は冷却速度依存性が小さく、いずれの場合にも15~25%程度であることが分かる。このように、冷却速度が遅くなるにともない全AINの生成量が多くなることを示したが、このことはパーライト安定化の効果をもつ残留窒素の減少につながることになる。したがって、前項5-3-

2-1で述べた凝固組織(図5-9)において冷却速度が遅くなるにしたがってフェライト面積率が増加するのは、冷却速度の影響を受けて $\gamma$ 相からの黒鉛の析出および $A_1$ 変態でのフェライト化が促進されるうえに、フェライト化を妨害する残留窒素が減少するからである。

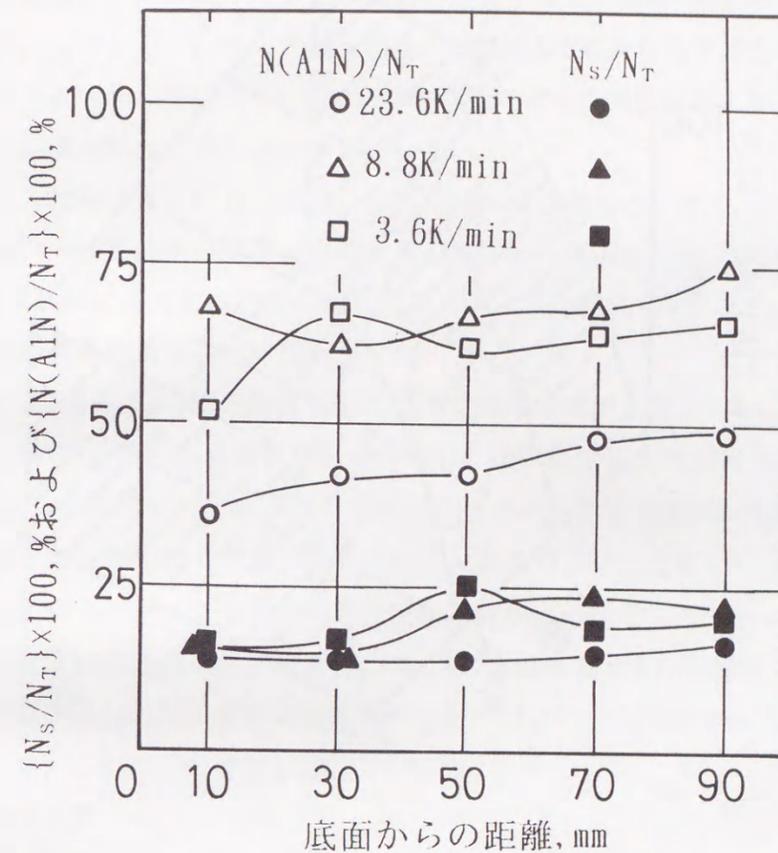


図 5-11  $N_s/N_T$ ならびに $N(AIN)/N_T$ と底面からの距離との関係

そこで、含窒素鋳鉄溶湯での過剰の窒素だけを固定する最小必要なAlの添加量を推定するために作成した図5-7を $\{N(AIN)/N_T\} \times 100$ の固定率との関係として模式的に図5-12に示す。この図は窒素含有量に関係なく冷却速度20K/min程度でのSi含有量の違いによる全窒素量 $N_T$ に対する溶湯中の全AINとして固定される窒素量の割合を示している。

冷却速度が20K/minよりも大きくなれば飽和線ABはA'B'のように下がり、小

さくなればABは上がるが、その変化はB(Si含有量が多い)側が大きく、冷却速度の大きいほうがパーライト安定化が大きい。

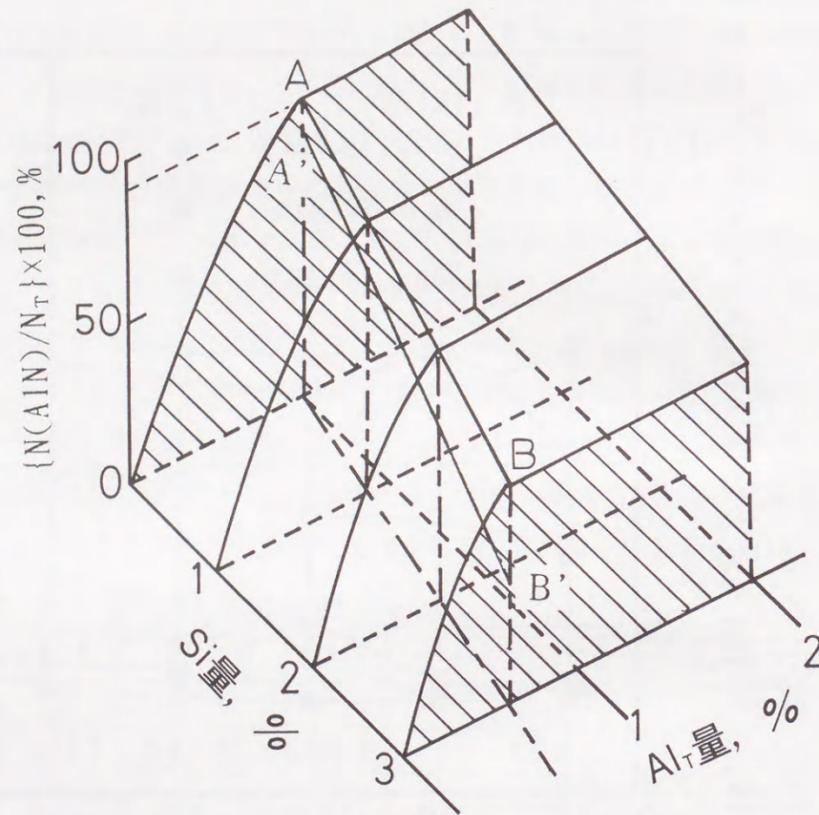


図 5-12 {全A(A1N)/N<sub>T</sub>}×100に及ぼすSi量の影響

#### 5-4 小括

含窒素Fe-C-Si系鑄鉄の凝固組織およびAIN生成挙動に及ぼすAlの影響ならびにそれと冷却速度との関係について明らかにするとともに、ガス欠陥発生をもたらす過剰の溶湯中の窒素のみを固定し、窒素のパーライト安定効果を損なわずに健全な片状黒鉛鑄鉄を得るに必要なAl量を推定する可能性を検討した。

##### 1. 含窒素Fe-C-Si系鑄鉄の凝固組織およびAINの生成挙動に及ぼすSiの影響

(1) Alは溶湯中の窒素を固定して黒鉛- $\gamma$ 共晶の凝固および $\gamma$ 相での黒鉛の析

出を促進し、A<sub>1</sub>変態でのパーライトの安定性を減少させるが、Siはこの現象を助長することを明らかにした。

(2) Fe-C系でのAINの晶出はAlの添加で急増するが限度があり、Siはその極大値(飽和値)に達するAl量を低くするとともに、しかも全AIN量を減少させる。Si量が高いほど全N(A1N)がN<sub>T</sub>を占める割合が低くなり、AINの晶出を妨げる効果がある。このことは、ガス欠陥を防止する晶出AINを少なくするとともに、 $\gamma$ 相からのガス欠陥に関係のない析出AINの増加によって残留窒素が減少しパーライトの生成を阻害することを示している。

(3) ガス欠陥防止に対して必要にして充分なAl添加量とパーライト安定化の特徴を保つべき溶湯中の窒素との関係に及ぼすSiの影響を検討した結果から、AINの生成挙動に及ぼすAlとSiの相互作用を示す図を作成して、これより適当なAlの添加量を推定する可能性を示した。

##### 2. 凝固組織およびAINの生成挙動に及ぼす冷却速度の影響

(1) 含窒素Fe-C-Si系鑄鉄に1%Alを添加した場合に生じる黒鉛化現象、すなわち $\gamma$ 相からの黒鉛の析出およびA<sub>1</sub>変態でのパーライト安定化が冷却速度によって変化することを認めたと、黒鉛化促進元素のAlとSiが共存していても、冷却速度を速めるとパーライト基地片状黒鉛鑄鉄が得られることを示した。

(2) 含窒素鑄鉄溶湯の凝固組織およびAINの挙動に対する冷却速度の影響に関する知見に基づいて、窒素の固定率に及ぼすAlとSiの相互作用を示す模式図を作成して、これに冷却速度の補正を行った。

##### 参考文献

1)西 成基,上田 倣完,高木 昌三:鑄物 44(1972)22

## 第6章 Fe-C-Al系鋳鉄への接種について

### 第1節 緒言

第4章においてFe-C系鋳鉄溶湯にAlを添加した場合、Al含有量が2.4%以上になると完全なねずみ鋳鉄が得られるが、Al含有量がそれ以上に増加すると $\gamma$ 相からの黒鉛の析出ならびに $A_1$ 変態でのパーライトの安定性の阻害および硬くて韌性のないK相<sup>1)</sup>の析出が生じ易いことを明らかにした。そこで、Fe-C-Al系鋳鉄にできるだけ少ないAl添加で黒鉛- $\gamma$ 共晶を晶出させるとともにパーライト基地をもつ強靱鋳鉄を得るための接種処理について検討した。

### 第2節 Fe-C-Al系鋳鉄への接種効果について

第4章で述べたようにAlのみで黒鉛- $\gamma$ 共晶凝固させた場合、芋虫状の短い黒鉛が連なったような組織となる。そこで黒鉛形状(共晶組織)と機械的性質の改善を目的として接種を試みることにした。Lux<sup>2)</sup>は鋳鉄溶湯にカルシウムシリサイド(以後 Ca-Si合金と称す)を接種すると $CaC_2$ が生成し、これが共晶凝固における黒鉛の核生成を促進するとともに共晶セルを微細化することによって、これが強靱鋳鉄の製造に効果があると述べている。そこでアルミニウムを含むFe-C系鋳鉄溶湯へのCa-Si合金の接種について検討した。さらに、 $A_1$ 変態でのフェライト化を阻止してパーライトを安定化するフェロクロム(Fe-Cr)を採り上げて、この合金のFe-C-Al系鋳鉄に対する接種効果をも調べることにした。

#### 6-2-1 実験材料ならびに実験方法

本実験では電解鉄、Fe-75%Si合金、Fe-75%Mn合金および加炭材を使用して、目標組成T・C:3.5%、Si:0.4%およびMn:0.5%の2種類の母合金(A, B)を作成した。これらの母合金の化学組成を表6-1に示す。この母合金の600gを中性ライニングを施した黒鉛るつぼとクリプトル電気炉を用いて1673Kで再溶解し、同温度で所定量のAl(99%)を0~4%の範囲で添加して、約5分で最高加熱温度1723Kに昇温後、同温度で表6-2に示す組成のCa-Si合金はCa相当量で0.3%、Fe-Cr合金はCr相当量で0.09%を表面添加で接種して、1623Kで25mm $\phi$ ×125mmのシェル鋳型に鋳造した。得られた鋳造試験片の底部から25mmの位置で切断してその下部の切断面で組織観察を行った。また上部試験片を窒素およびAlなどの分析に供した。

表 6-1 母合金の化学組成 (%)

母合金	化学組成	T・C	Si	Mn	N <sub>s</sub> (ppm)	N <sub>i</sub> (ppm)	N <sub>T</sub> (ppm)
母合金 A		3.65	0.19	0.51	161.2	2.4	163.6
母合金 B		3.72	0.19	0.46	186.1	5.5	191.6

母合金 Aは、Ca-Si接種に使用

母合金 Bは、Fe-Cr接種に使用

表 6-2 接種材の化学組成

カルシウム	Si:60%, Ca:30%
シリサイド	N <sub>s</sub> :393.7ppm, N <sub>i</sub> :240.0ppm, N <sub>T</sub> :633.7ppm
フェロクロム	Cr:62%, C:0.09%, Si:0.02%

表 6-3 試料の化学組成 (%)

試料番号	化学組成	T・C	Si	Mn	Al <sub>s</sub>	Al <sub>i</sub>	Al <sub>T</sub>	S <sub>c</sub>	
Ca	C00	3.35	0.41	0.49	こん跡	こん跡	こん跡	0.81	
	C05	3.53	0.26	0.49	0.66	0.01	0.67	0.87	
Si合金	C10	3.47	0.33	0.51	1.13	0.08	1.21	0.89	
	C15	3.31	0.50	0.53	1.93	0.06	1.99	0.90	
	C20	3.24	0.35	0.51	2.15	0.06	2.21	0.89	
	C25	3.28	0.46	0.52	2.91	0.03	2.94	0.94	
接種	C30	3.37	0.28	0.48	4.06	0.05	4.11	1.03	
	Fe	R00	3.49	0.21	0.48	こん跡	こん跡	こん跡	0.83
		R05	3.55	0.24	0.43	0.55	0.04	0.59	0.88
Cr合金	R10	3.64	0.22	0.46	0.72	0.06	0.78	0.91	
	R15	3.61	0.22	0.46	1.72	0.05	1.77	0.95	
	R20	3.52	0.23	0.45	2.26	0.05	2.31	0.96	
	R25	3.53	0.24	0.48	2.98	0.07	3.05	1.00	
	R30	3.52	0.20	0.45	3.61	0.08	3.69	1.04	

$$S_c = T \cdot C / (4.26 + \Delta\%C^{(S)} + \Delta\%C^{(Mn)} + \Delta\%C^{(Al)})$$

(適用範囲Al<sub>T</sub>:2%以下)

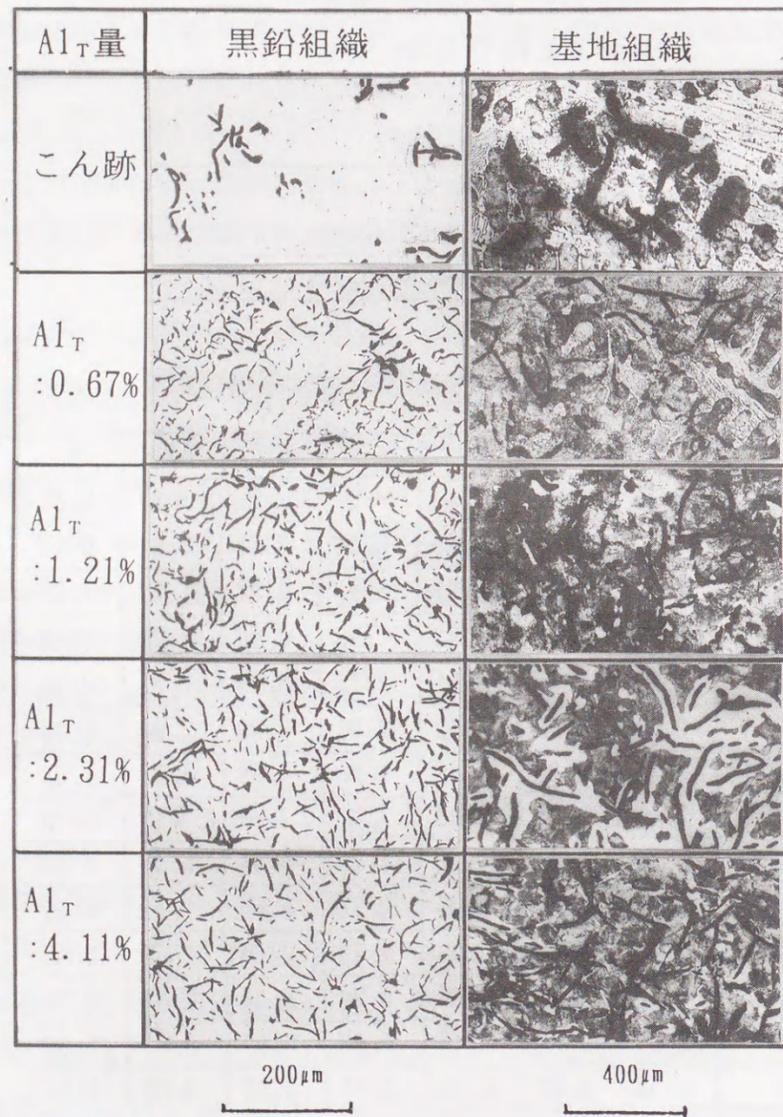


図 6-1 Ca-Si接種系列における鑄造組織とAl<sub>T</sub>量との関係

6-2-2 実験結果ならびに考察

表6-3に試料の化学組成を示す。Ca-Si接種(C)系列では接種材中のSiによりその含有量は母合金よりも0.2%程度多くなっている。Mn量はFe-Cr接種(R)系列ともほぼ一定である。

図6-1にCa-Si合金を接種した場合の凝固組織を示す。接種による組織の改良程度を調べるために、この図と第4章で述べた無接種の場合の組織(図4-11参照)を対比するとつぎのようである。

Al無添加試料の場合、無接種ではほとんど存在しなかった黒鉛がCa-Si合金

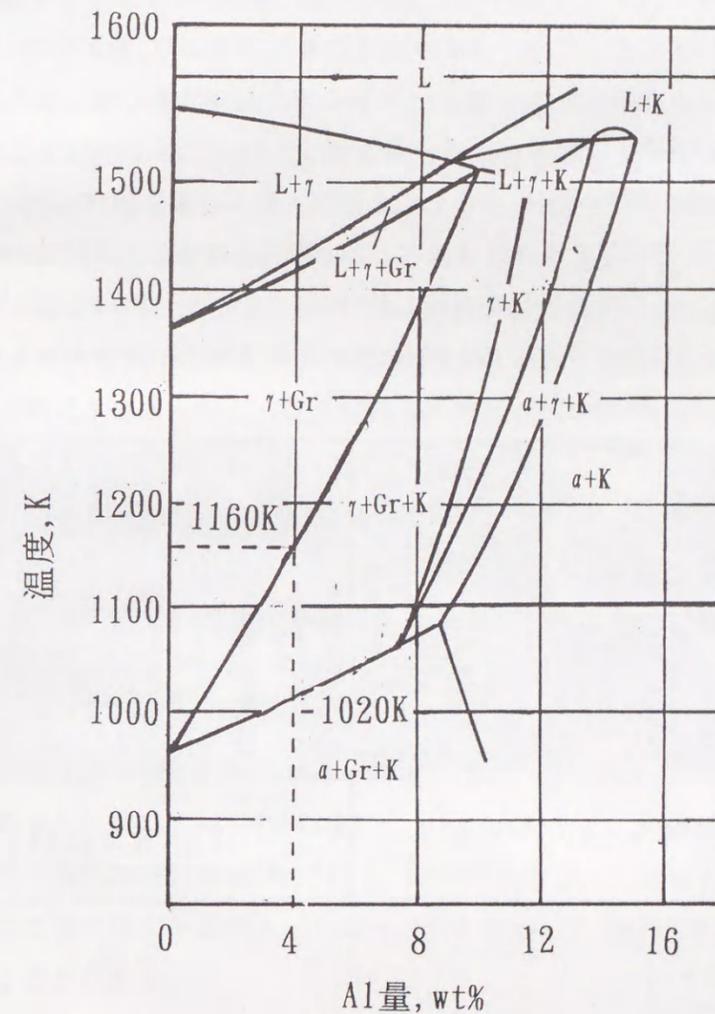


図 6-2 Fe-3%C-Al系擬二元系状態図

接種により芋虫状に近い形状で生成している。これはCa-Si合金の接種効果と接種によるSi量の増加による黒鉛- $\gamma$ 共晶の凝固が現れたものである。Al<sub>T</sub>量が0.67%に増加すると若干のレデブライトが残留するものの、ほとんどが黒鉛- $\gamma$ 共晶で凝固している。Al<sub>T</sub>量が1.21%以上では、完全なねずみ鑄鉄となっており、その黒鉛は無接種の場合に比較して黒鉛先端にやや丸みがあり、太くて長い典型的なA型となっており、共晶セル組織は細かくなっている。無接種の場合、完全ねずみ鑄鉄を得るためのAl<sub>T</sub>量は2.4%以上であったが、Ca-Si合金の接種によりそのAl<sub>T</sub>量は1.21%までに減少している。

基地組織は、いずれの試料もAl<sub>T</sub>量が増加すると、レデブライト凝固から黒鉛- $\gamma$ 共晶凝固に変化してパーライト地となり、さらにAl<sub>T</sub>量が増加するとA<sub>1</sub>変態でフェライトが析出してそれとパーライトの混合組織になることが分かる。Al<sub>T</sub>が4.11%の場合、一見フェライト量が減少しパーライトが増加したように見えるが、これはK相の析出によるものと推察される。図6-2にFe-3%C-Al合金の擬二元系平衡状態図<sup>3) 4)</sup>を示すように、Al<sub>T</sub>量が4%の場合には約1160Kで $\gamma$ 相からのK(Fe<sub>3</sub>AlC<sub>0.66</sub>)<sup>1)</sup>相の析出を開始し約1020Kまで析出し続けることが分かる。このことからAl<sub>T</sub>量が多くなるとK相の析出が多くなる可能性があるが、Al<sub>T</sub>量が少ない場合にはK相とパーライトと区別し難いと考えられる。図6-3にAl無添



図 6-3 パーライトとK相との比較

加の場合のパーライトとAl量が6.43%でのK相の組織を比較するために示す。パーライトではフェライトとFe<sub>3</sub>Cがラメラ状に現れているが、K相はFe<sub>3</sub>AlC<sub>0.66</sub>が粒状組織であり、この両者が混在している場合にはパーライトとの区別が難しいのである。

以上のように、K相はAl含有量が増加するとともにその析出量が増加することを考慮すると4.11%Al<sub>T</sub>でのフェライトの減少はK相の増加によるものと推定される。

次に、図6-4にFe-Cr合金を接種した場合の凝固組織を示す。

黒鉛組織において、Al無添加試料では粒状の黒鉛が点在しているだけで全てレデブライト凝固をしており、前述のCa-Si接種に比べて黒鉛化効果が少ないことが分かる。しかし、0.64%Al<sub>T</sub>量になるとCa-Si接種の場合と同様に黒鉛- $\gamma$ 共晶凝固が進行し始め、1.74%ではレデブライト凝固が消滅し、完全なねずみ鑄鉄となり、共晶セルも細かくなっている。しかし、完全なねずみ鑄鉄になるAl<sub>T</sub>量はCa-Si合金接種の場合と比較するとかなり多いことが分かる。

基地組織において、Fe-Cr合金接種ではA<sub>1</sub>変態でのフェライト化はほとんど進行せずにパーライト組織を示している。A<sub>1</sub>変態において $\gamma$ 相からのFe<sub>3</sub>Cの析出をCrが助長したことで、パーライト状組織の増加は高Al<sub>T</sub>側で上述したK相の析出が重なったためと推察される。

図6-5にCa-SiおよびFe-Crを接種した場合の黒鉛化率ならびに最大黒鉛長さとの関係を示す。同図に第4章第4節の結果(図4-12無接種)を併記した。これによると、無接種では黒鉛化率が60%以上になるのに1.2%Al<sub>T</sub>以上が必要である。しかし、どの接種材においても接種をすると0.5~0.7%のAl含有量で黒鉛化率が60%以上になり、Al含有Fe-C系鑄鉄もこれらの接種処理によって黒鉛- $\gamma$ 共晶が凝固し易くなり、その効果があることを明らかにした。

最大黒鉛長さも接種によって2倍程度になることが分かる。無接種のFe-C-Al系鑄鉄の黒鉛の形状はE型(ASTM No. 247-47)に相当するが、接種するとどちらも黒鉛- $\gamma$ 共晶の核生成が生じ易く、共晶セル数が増加してA型(ASTM No. 247-47)黒鉛になることが分かる。

Ca-Si合金を接種した場合の窒素量とAl<sub>T</sub>量との関係を図6-6に示し、Fe-Cr合金接種の場合の窒素量とAl<sub>T</sub>量との関係を図6-7に示す。これらの関係と無接種

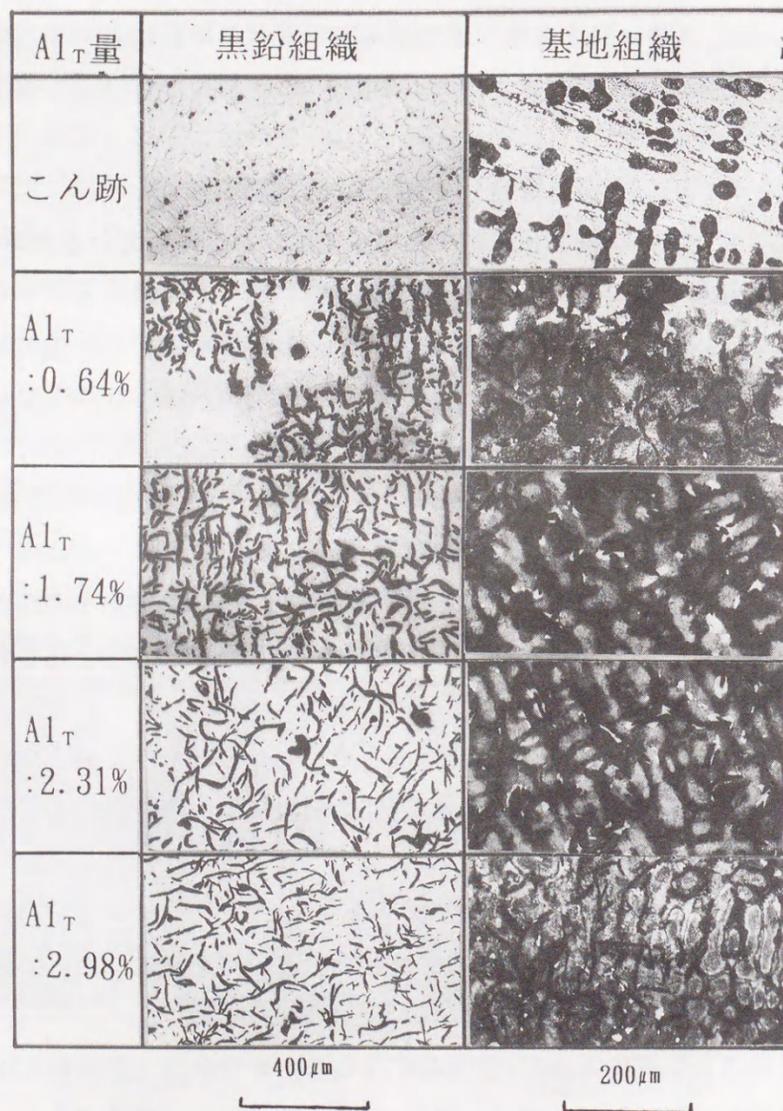


図 6-4 Fe-Cr接種系列における鑄造組織とAl<sub>T</sub>量との関係

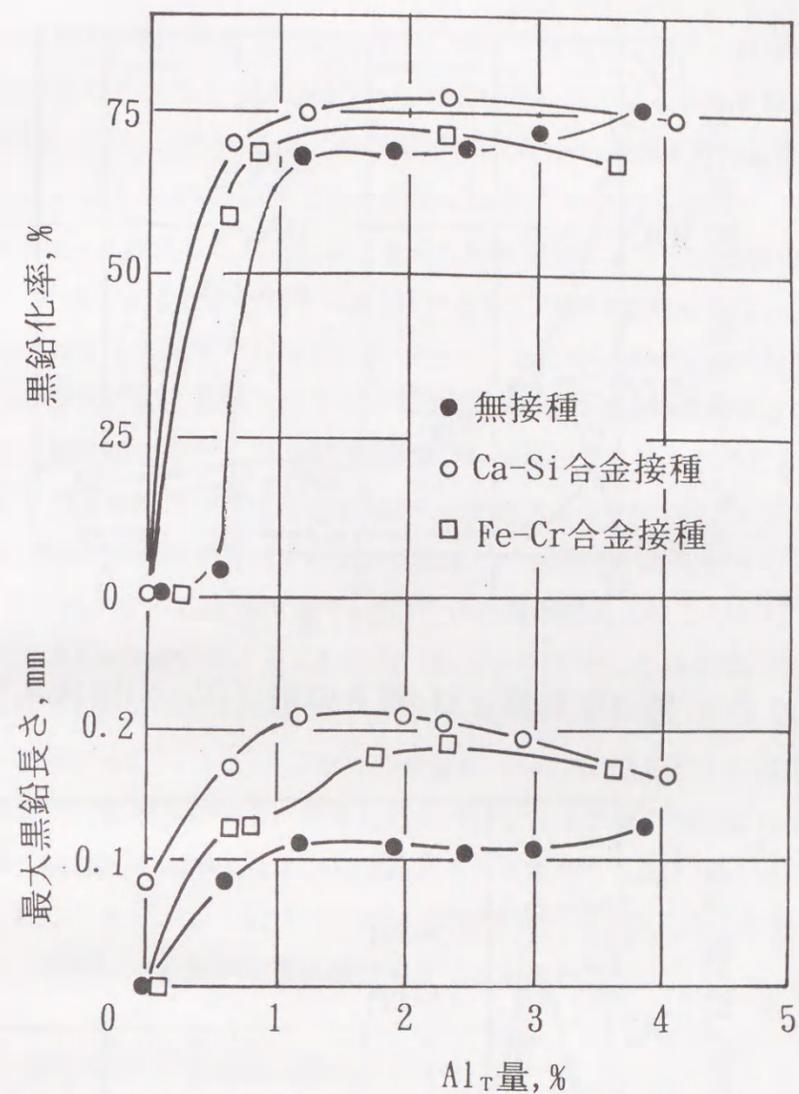


図 6-5 Al<sub>T</sub>量と黒鉛化率および最大黒鉛長さとの関係

の場合(第4章 第2節 図4-2)との関係を考察すると次のようである。

Al無添加合金において無接種(図4-2 参照)の場合、N<sub>i</sub>量は僅かに2.4ppmであったものが、Ca-Si合金接種によって55ppmに増加している。さらに、N<sub>s</sub>量は無接種の場合、135ppmのものが75ppmに急減している。これらの一連の現象はCa-Si合金接種によってSiがSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を析出するとともにCaによるCa<sub>3</sub>N<sub>2</sub><sup>5)</sup>(N<sub>i</sub>として定量される)の晶出が付加されたためにN<sub>s</sub>量が減少し、逆にN<sub>i</sub>量が増加することで生ずるものと考えられる。またAl無添加合金においてFe-Cr合金接種した

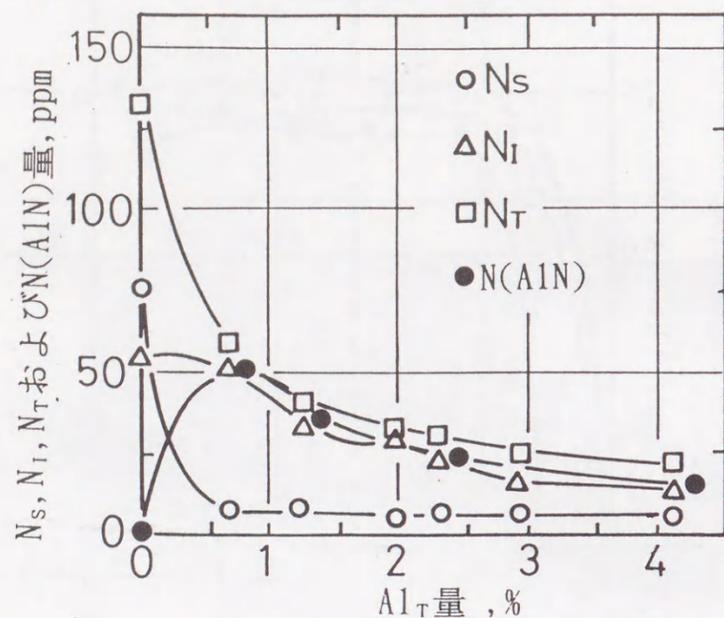


図 6-6 態別窒素量と $Al_T$ 量との関係(Ca-Si接種系列)

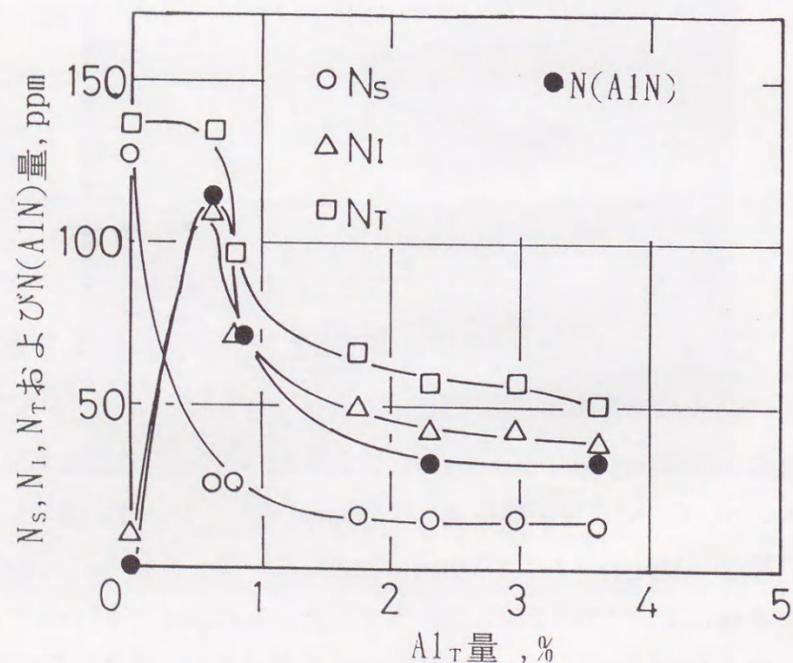


図 6-7 態別窒素量と $Al_T$ 量との関係(Fe-Cr接種系列)

場合にはSiおよびCaが存在しないので、このような現象は認められない。なお、Al添加量が増加するとCa-SiおよびFe-Cr合金接種の場合ともに $N_T$ 量は無接種の場合と同様に急激に減少するが、その減少傾向はCa-Si接種系列のほうが大きい。これはAlによるAINの晶出だけではなく $Ca_3N_2$ <sup>5)</sup>のそれも加わり、これらが溶湯から浮上・分離するからである。さらに $N_s$ も接種によって無接種の場合の1/4~1/2まで減少するが、そのうち析出AINとしての窒素はAl量によって増加し、残留窒素が減少するので、 $A_1$ 変態でのパーライト化を阻害するのである。

これらの窒素の存在形態と接種による铸造組織との関係を考察すると次のようである。無接種の場合、 $Al_T$ が2.4%程度で $N_I$ が減少して完全なねずみ鑄鉄が得られるが、基地組織は残留窒素をAINとして析出させる $Al_s$ でフェライト化し、それ以上の $Al_T$ ではK相が析出することを認めた。接種すると無接種の約1/2の $Al_T$ 量で $N_I$ が減少することで黒鉛- $\gamma$ 共晶の核生成が容易になるとともに残留窒素を固定する $Al_s$ の減少によって $A_1$ 変態でのフェライト化を妨げて、パーライト組織となることが知られる。

以上の結果から、Fe-C-Al系鑄鉄への接種によって $Al_T$ 量を約1.2%程度に低減しても黒鉛- $\gamma$ 共晶凝固が生じ、基地組織がパーライトである完全なねずみ鑄鉄が得られ、組織的には接種効果が充分にあることを明らかにした。 $Al_T$ 量が約2.5%以上になるとAlの炭化物(K相)の析出量が増すと考えられる。なお、接種を施すとAINの浮上・分離が急激に進行することが知られた。

### 第3節 接種Fe-C-Al系鑄鉄の機械的性質について

前節において、Fe-C-Al鑄鉄の接種による組織ならびに窒素の挙動の変化について検討した。ここではこのような組織をもつFe-C-Al系ねずみ鑄鉄の引張り強さ、硬さおよび衝撃値を測定して、Fe-C-Al系ねずみ鑄鉄の接種効果について検討した。

#### 6-3-1 実験材料ならびに実験方法

表6-4に示す原材料を3.5%C, 0.4%Siおよび0.5%Mnの組成に配合し、中性ライニングした10号黒鉛るつぽでクリプトル電気炉を用いて5Kgの溶湯を作成した。溶湯温度1673KでAlの所定量(2%, 3%および4%)を添加後、最高加熱温度1723Kで接種して1623Kで25mm $\phi$ ×300mmのシェル鑄型3本に鑄造した。なお、接種量は上

表 6-4 原材料の化学組成 (%)

母材料	化学組成	T・C	Si	Mn	P	S
原料鉄		4.52	0.08	0.13	----	----
電解鉄		0.005	0.006	0.006	0.004	0.005
Fe-Si		0.03	77.5	---	0.004	0.004
Fe-Mn		0.85	0.96	76.9	0.001	0.106
カルシウム シリサイド	Si:60%, Ca:30%,					
フェロクロム	Cr:62%, C:0.09%, Si:0.02%					

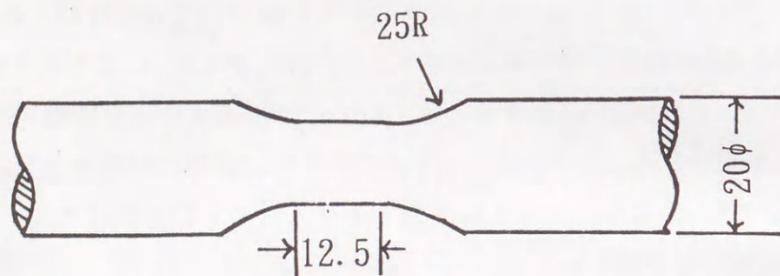


図 6-8 引張り試験片(JIS G Z2201 8号, mm)

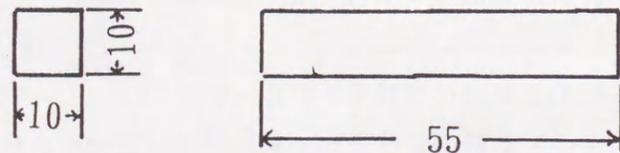


図 6-9 衝撃試験片(JIS G Z2202 3号, mm ノッチなし)

述の2節の場合と同様(Ca-Si合金の場合ではCa相当量で0.3%, Fe-Cr合金の場合ではCr相当量0.09%)である。得られた長さ300mmの铸造試験片の底部から引張り試験片ならびに衝撃試験片を順に機械加工により採取して、残部で化学分析を行った。引張り試験片(JIS G 2201 8号)および衝撃試験片(JIS G 2202 3号)の形状寸法を図6-8および6-9に示す。組織の観察は引張り試験片のチャックのつかみ代部を切断し、その断面で行った。

6-3-2 実験結果ならびに考察

表6-5に試料の化学組成を示す。Ca-Si接種(C)系列のSi量は接種材のSiの影響を受けて0.2%程度他系列より高くなっているが、T・C量およびMn量は各系列ともほぼ一定である。

表 6-5 試料の化学組成 (%)

試料番号	化学組成	T・C	Si	Mn	Al <sub>s</sub>	Al <sub>r</sub>	Al <sub>T</sub>	S <sub>c</sub>
A20		3.29	0.39	0.47	1.93	0.05	1.98	0.90
A30		3.19	0.41	0.45	2.33	0.06	2.39	0.89
A40		3.16	0.41	0.46	3.92	0.22	4.14	0.99
C20		3.16	0.68	0.44	1.90	0.13	2.03	0.89
C30		3.18	0.70	0.46	2.45	0.18	2.63	0.93
C40		3.18	0.69	0.46	3.30	0.14	3.44	0.99
R20		3.21	0.38	0.45	1.95	0.15	2.10	0.88
R30		3.21	0.42	0.47	2.47	0.14	2.61	0.91
R40		3.16	0.44	0.44	4.94	0.11	5.05	1.06

$$S_c = T \cdot C / (4.26 + \Delta\%C + \Delta\%C^{(Si)} + \Delta\%C^{(Mn)} + \Delta\%C^{(Al)})$$

(適用範囲 Al<sub>T</sub>:2%以下)

試料の铸造組織とAl<sub>T</sub>量との関係を図6-10に示す。無接種(A)系列の場合、Al<sub>T</sub>量が1.98%Al<sub>T</sub>から2.39%Al<sub>T</sub>に増加してもフェライト量はあまり多くないが、4.14%Al<sub>T</sub>ではフェライト量が急増する。Ca-Si合金の接種で、Al<sub>T</sub>量を2.03%から3.44%まで増加してもフェライト量はほとんど変化せず僅かに点在している程度である。つぎに、Fe-Cr合金を接種(R系列)した場合には、Al<sub>T</sub>量が2.10%Al<sub>T</sub>から2.61%Al<sub>T</sub>まで僅か0.5%の増加でフェライトが多量になるが、5.05%Al<sub>T</sub>まで増加すると逆にフェライトがほとんど見られなくなっている。前節においてAl<sub>T</sub>量が約3%を越えるとAlの複炭化物K相の析出量が増加(図6-2)することを述べたが、無接種系列およびFe-Cr接種系列の場合は、Al<sub>T</sub>量はそれぞれ4%を越えているので、K相が析出していると考えられる。したがって、Al<sub>T</sub>量が過剰になるとフェライト量が漸減するものと推察される。Al<sub>T</sub>量の増加による黒鉛および共晶セルの変化傾向は前節(図6-1および図6-4)の結果とほぼ同一である。つぎに、このような凝固組織をもっている接種Fe-C-Al系ねずみ鑄鉄にお

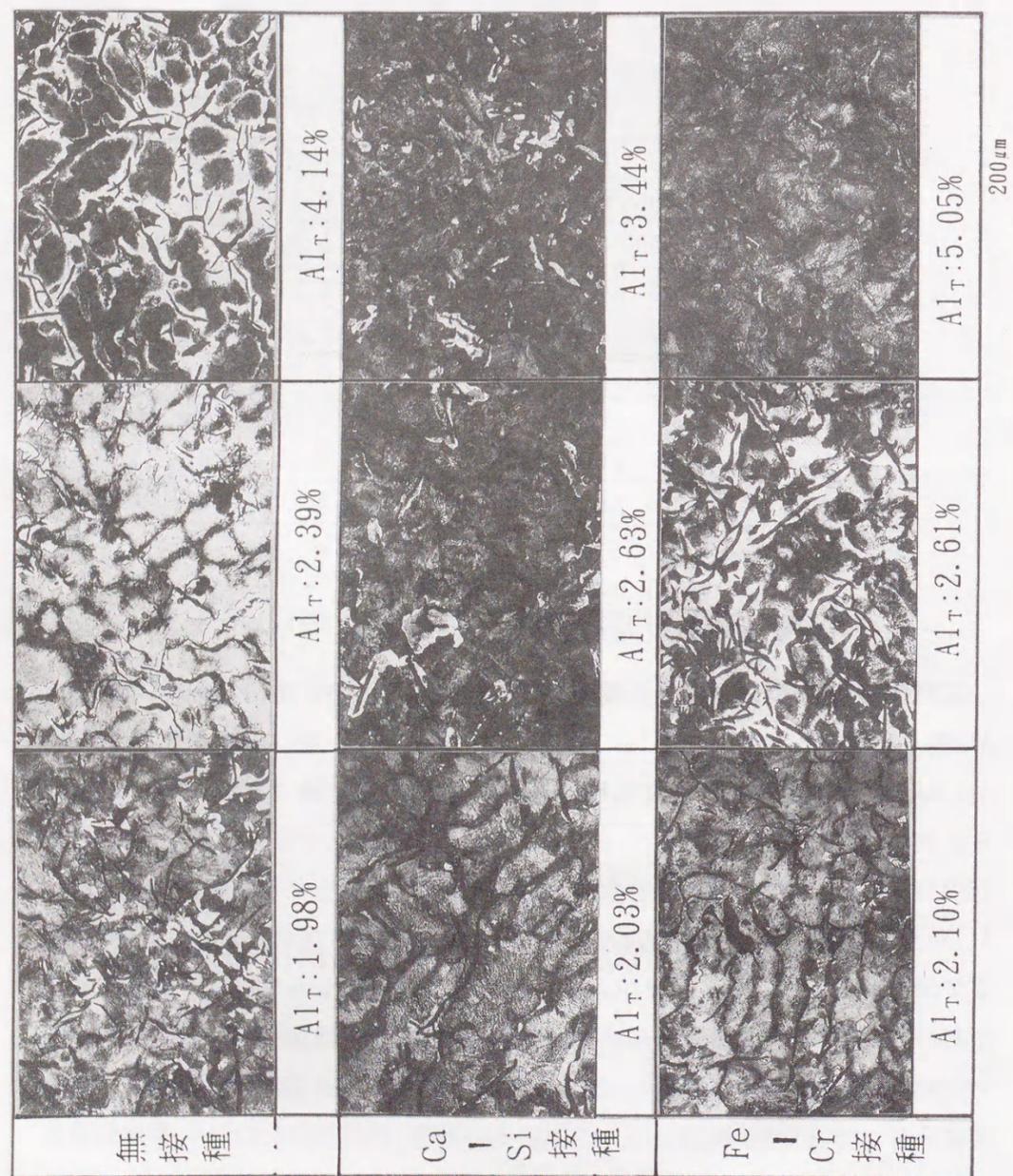


図 6-10 鑄造組織とAl<sub>T</sub>量との関係

るAl<sub>T</sub>量と引張り強さとの関係を図6-11に示す。Alの全組成範囲にわたって無接種系列に比較してCa-Si合金を接種した場合の引張り強さは10~20%向上しており、Ca-Si合金の接種効果が現れている。すなわち、Ca-Si合金の接種により黒鉛-γ共晶の核生成が容易になり、共晶セル数が多くなって、引張り強さが増加したのである。しかし、Fe-Cr合金接種の場合、引張り強さはAlの全組成範囲にわたって無接種試料と比べて逆に20%程度低下している。Crは炭化物生成元素であり、接種量は少ないもののCrは炭化物生成に働かしK相が現れ、それらの量的関係によって引張り強さが減少したと考えられる。

図6-12にAl<sub>T</sub>量と硬さとの関係を示す。Al<sub>T</sub>量が多くなって基地を占めるパーライト量とK相の割合が多くなるとブリネル硬さは増加する傾向がある。また、パーライト地のマイクロビッカース硬さはFe-Cr合金接種の5.05%Al<sub>T</sub>を除いてAl<sub>T</sub>量が増加するとおおむね増加する傾向がある。

図6-13にAl<sub>T</sub>量と衝撃値との関係を示す。Ca-Si合金接種の場合はAlの全組成範囲において衝撃値は向上している。この傾向は前述の引張り強さの場合と同様に接種の効果が現れている。Fe-Cr合金を接種した場合、無接種系列よりも

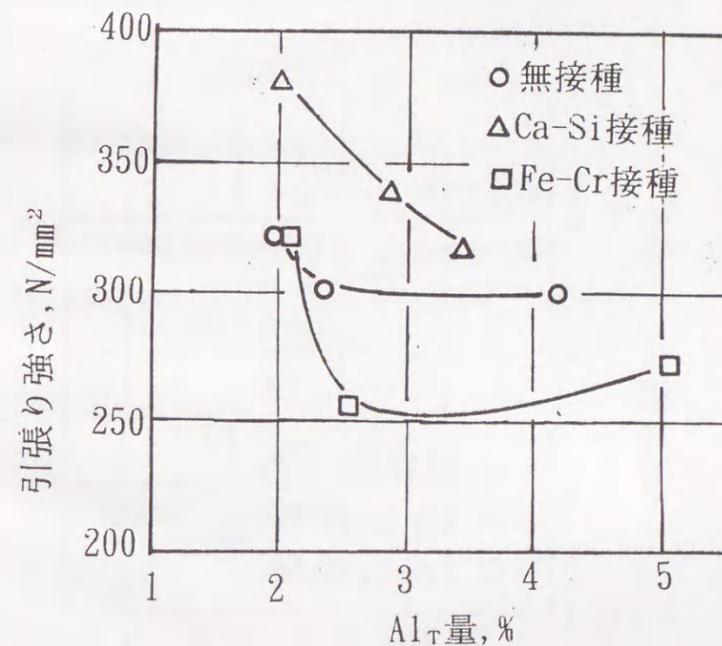


図 6-11 Al<sub>T</sub>量と引張り強さとの関係

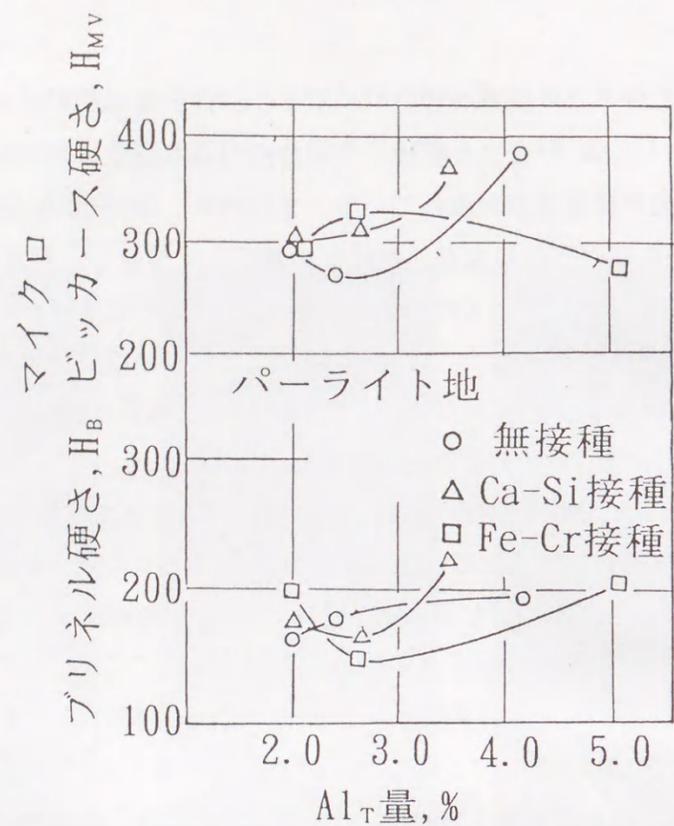


図 6-12  $Al_T$ 量と硬さとの関係

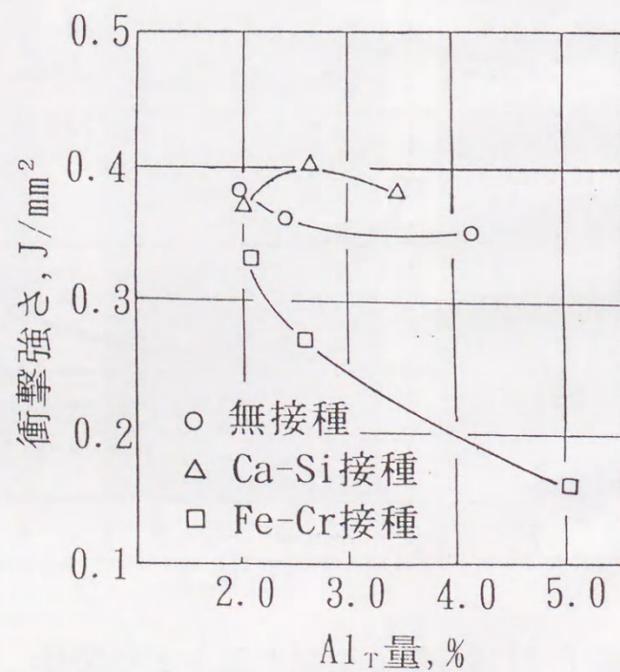


図 6-13  $Al_T$ 量と衝撃強さとの関係

いずれも低い値になっているが、これはCrの炭化物生成作用によるものと考えられる。すなわち、 $Al_T$ 量の増加により各系列においてAlの $\gamma$ 相への固溶量の増加によるフェライト量の増加からK相の析出量増加につながることによって靱性が低下する。

#### 6-4 小括

Fe-C-Al系鋳鉄において、できるだけ少ないAl含有量で黒鉛- $\gamma$ 共晶を晶出させ、共晶セル数を増加して黒鉛形状をA型、そして基地組織をパーライトにするための接種処理について検討した。

Ca-Si合金接種およびFe-Cr合金接種とも1.2%程度のAl含有量で黒鉛- $\gamma$ 共晶が凝固し、無接種に比べて約1/2程度のAl含有量で完全なねずみ鋳鉄が得られることを明らかにした。一方、Al含有量が2%程度でCa-Si合金接種では耐衝撃性にすぐれFC300程度の強靱鋳鉄が得られたが、Fe-Cr接種ではK相の析出によって強靱性が期待できず、その処理条件を検討しなければならない。

#### 参考文献

- 1) F. R. Morral: J. Iron and Steel Inst. 130(1934)419
- 2) B. Lux: Modern Castings 45(1964)222
- 3) 西田 恵三, 田上 道弘: 日本金属学会誌 30(1966)68
- 4) 西田 恵三, 田上 道弘: 日本金属学会誌 30(1966)72
- 5) J. F. Elliott: Thermochemistry for Steel-making vol. 1 Reading Mass. Addison-Wesley Publ. Corp. 1960

## 第7章 総括

欠陥のない強力なねずみ鋳鉄を常に製造するにはすなわち、品質を安定させるには製造条件をできるだけ一定にする必要がある。しかしながら、鋳鉄鋳物の製造条件には不安定な要素(使用鋳物砂, 使用原材料ならびに製品重量など)が多く, しかも常に一定品質の原材料(鋳鉄, スティールスクラップならびに加炭材など)を購入することはほとんど不可能に近い。したがって, この目的に対して現在のところ作成した鋳型や溶湯を管理するしか方法はない。

鋳鉄溶湯に含有される窒素量は極めて微量であるにもかかわらず, ねずみ鋳鉄生成へのその影響は非常に大きい。鋳鉄溶湯に窒素が多量に含有されるとガス欠陥の発生ならびにチル化の原因となるが, 逆に少なすぎるとその機械的性質改良効果が損なわれることになり, それを適量に管理することに問題が生じる。

本研究ではまず, 溶湯中での窒素に起因するガス欠陥の発生機構を解明した。さらに, ガス欠陥発生の誘因となる溶湯中の過剰の窒素だけを固定する目的で窒化物生成元素 Alを採り上げ, 含窒素Fe-C系鋳鉄溶湯およびその凝固過程に及ぼすAlの影響, そしてここで生じた現象とSi含有との関係についてそれぞれ検討した。これらの結果に基づいてガス欠陥を防止し, 基地はパーライトのねずみ鋳鉄を作るのに必要最小のAl添加量を推定できる模式図を作成した。そしてこれを活用するとともに, Al含有Fe-C鋳鉄への接種によってより品質の安定した強靱鋳鉄の製造の可能性を検討した。

第1章では本研究を行うことの意義, そしてこれに関連する従来の研究とその問題点を考察して, 本研究の目的とそれを達成するための実験の方針について述べた。

第2章では窒素含有鋳鉄で比較的Alを多量に含有した鋳鉄での液体状態ならびに凝固過程での窒素およびAlの挙動を推定するのに適した存在形態別定量法を, 従来のJISならびに学振法に基づいて検討することによって選択した。

すなわち, 特に窒化物生成元素であるAlを含有しない場合は 6N-HCl可溶性

および不溶性の窒素を定量できるJIS G 1228の蒸留-中和滴定法を選んだ。また, Alを添加した場合は蒸留-中和滴定法と学振法に基づく全AINとしての窒素を定量できるブローム-エステル法を, Alについては6N-HCl可溶性および不溶性Alを定量できるJIS G 1224のオキシソル分離チオ硫酸ナトリウム滴定法をそれぞれ選択した。

第3章ではねずみ鋳鉄の窒素に起因するガス欠陥の発生機構を解明した。

### 1. ねずみ鋳鉄にガス欠陥を発生させる条件およびその発生状況

ライニング材を中性, 酸性および塩基性と変化させた黒鉛るつぽで, 窒素を多量に含有する溶湯を作ってシェル鋳型に鋳造した結果, ガス欠陥は含有窒素量が多く冷却速度の最も遅い最終凝固部(押湯)に発生した。その欠陥は「ブローホール」と「ゆう出」の2種類であり, このうち「ゆう出」欠陥部は共晶セルが細かく過冷黒鉛(D型)でフェライト化し, 正常部と凝固挙動がかなり異なっている。

### 2. 欠陥発生場所およびその発生状況に及ぼす冷却速度の影響

同一鋳物で裏地の種類を変えて場所による冷却速度を意識的に変化させた鋳型に, 窒素含有量の多い鋳鉄溶湯を鋳造した場合の欠陥発生状況および凝固中の窒素の挙動を検討し, それと冷却速度との関係を考察した。

(1) 同一試料で溶湯中に存在して凝固中に $\gamma$ 相に固溶する窒素量が場所によってほとんど変わらないにもかかわらず, 冷却速度の遅い部分にのみ欠陥が発生している。

(2) 凝固過程での窒素の挙動からガス欠陥の発生機構を考察した。溶湯中に存在する窒素と $N_T$ (凝固鋳塊に存在する全窒素量)量との差が窒素ガス( $N_2$ )として欠陥につながり, 冷却速度が速く温度勾配が大きい部分(凝固開始部)では窒素が過飽和に固溶した初晶 $\gamma$ 相が晶出し易く, 冷却速度が遅く温度勾配が小さい部分(最終凝固部)では, 溶湯中に残留した窒素が $N_2$ になり易い。したがって, 凝固前面の溶湯に晶出した初晶 $\gamma$ および凝固(膨張)しつつある黒鉛- $\gamma$ 共晶の間の溶湯に生成した $N_2$ が取り込まれて「ブローホール」となり,  $\gamma$ 相に固溶されずに溶湯中に残留する窒素が多くなると, 生成しているブローホールに $N_2$ が残湯をともなって噴き上げることで「ゆう出」欠陥が生じる。

(3) 冷却速度が速い場合、窒素を過飽和に固溶して $\gamma$ 相が晶出するのでガス欠陥は発生し難く、冷却凝固速度が8K/sec以上ならばたとえ200ppm以上溶湯中に窒素が存在していても欠陥は発生しない。

第4章ではSiを含有しない含窒素Fe-C系鑄鉄溶湯の凝固過程での窒素とAlの挙動について検討した。

#### 1. Fe-C系鑄鉄溶湯でのAlN生成の挙動

(1) AlNは6N-HClに可溶性( $N_s$ )とされてきたが、鑄鉄溶湯でAl添加量が多くAlNが晶出するような場合には、不溶性( $N_i$ )として定量されることをブロームエーテル法での全AlNとしての窒素の分析値から明確にした。そして $N_i$ として定量されるAlNは液相で晶出したもの、 $N_s$ として定量されるAlNは $\gamma$ 相から析出したものとして区別した。

(2) Siを含まない場合には、Alは1%程度で溶湯中の窒素を70%程度まで晶出AlNとして固定することを確認した。

#### (3) X線マイクロアナライザー(XMA)でのAlN生成の解析

AlNは共晶凝固部に取り込まれて存在することより溶湯中で晶出すると推定し、AlNの存在量が多い場合にはその一部が浮上・分離するのではないかと考えた。

#### 2. Fe-N系鉄浴中におけるAlN生成挙動の熱力学的検討

Alは溶湯中の窒素を90%までAlNとして固定することで晶出させる可能性を示した。さらに熱力学的には晶出するAlNはAl添加によって飽和に達するのに分析値の方は飽和点から漸減することから、AlNの晶出が多い場合は溶湯からその一部が浮上・分離することを明らかにした。

#### 3. 含窒素Fe-C系鑄鉄の黒鉛化に及ぼすAlの影響

黒鉛- $\gamma$ 共晶の晶出、 $\gamma$ 相からの黒鉛の析出ならびに $A_1$ 変態でのフェライト化傾向を、Alによる窒素の固定率と黒鉛化率との関係によって検討した。さらに凝固過程でのAlの黒鉛化作用を凝固中での所定の温度で急冷した試料の組織観察ならびにXMAによる解析によって考察した。

(1) 凝固組織ならびに黒鉛化率とAlによる窒素の固定率から、1%程度のAlで溶湯中の窒素を70%程度固定して黒鉛化率を65%程度まで上昇させるが、2%まで

はなおレデブライトの晶出を認めた。さらに、溶湯中の窒素を固定したあとの残留Alが多くなるとチル化は防止されるが、共析( $A_1$ )変態でのパーライト安定化が阻害されることを示した。

(2) 大部分の窒素を固定した後の溶湯に残留Alが増すと、黒鉛- $\gamma$ 共晶の凝固が先行するが、Alが初晶 $\gamma$ ならびに共晶 $\gamma$ に濃化して共晶残液の炭素濃度を高め、晶出している黒鉛を粗大化させる。なおSiが存在しない場合でも2.4%Alで完全なねずみ鑄鉄が得られることを明らかにした。

第5章では含窒素Fe-C-Si系鑄鉄溶湯にAlを添加した場合のSiおよびAlの相互作用について検討し、それと冷却速度の関係について考察した。

#### 1. 窒素含有Fe-C-Si系鑄鉄の凝固組織ならびにAlN生成に及ぼすSiの影響

含窒素Fe-C-Si系鑄鉄溶湯にAlを添加して必要とする黒鉛組織ならびに基地組織が得られ、窒素の機械的性質改良の性質を維持してガス欠陥の起因となる過剰の窒素だけを固定するAl量について検討した。

(1) Al量の増加にともないSi量に関係なくフェライト地は多くなり、しかもSi含有量が多い場合、窒素を晶出AlNとして固定するだけで完全にフェライト組織となる。

(2) SiはAlN生成の極大点(飽和値)に達するAl量を低くするとともに、全AlN量を減少させる。またSi量が高いほど全N(AlN)が $N_T$ を占める割合が低くなることは、SiがAlNの晶出を妨げることを示している。すなわち、 $\gamma$ 相からの析出AlNが増加することで残留窒素が減少してパーライトの安定性を阻害する。

(3) Siを含有している鑄鉄溶湯で窒素の持つ機械的性質改良効果を損なわずに、ガス欠陥の起因となる過剰の窒素だけを固定するのに必要なAl量を推定できる図を作成した。

#### 2. 含窒素Fe-C-Si系鑄鉄の凝固中でのAlNの挙動に及ぼす冷却速度の影響

一定量のAlとSiを含有する鑄鉄溶湯を種々の冷却速度で凝固させて、AlNの挙動に及ぼす冷却速度の影響について検討した。

(1) 1%程度のAl含有量でも23K/min程度の冷却速度であればフェライト化は全くないが、冷却速度が遅くなるとフェライトが増加する。

(2) 冷却速度の遅い場合、AlNが浮上・分離して上部に濃化することより、こ

のAINは液体から晶出したことを示している。

(3) 冷却速度が遅いことによって、AINの晶出量が多くなると、パーライトを安定化する残留窒素量が減少してフェライト化を助長するので、さらに必要Al量を減らすことができる。

(4) ガス欠陥が生じない必要最小Al量と冷却速度との関係を示す模式図を作成した。

第6章ではFe-C-Al系鋳鉄への接種について検討した。

Al含有鋳鉄のパーライトの安定化および複炭化物(K相)の析出を防止するために、冷却速度が速くても黒鉛の核生成を促進し共晶セルを細かくするCa-Si合金接種ならびにFe<sub>3</sub>Cの分解を妨げる効果をもつFe-Cr合金接種を行って、できるだけ少ないAl含有量でパーライト基地のFe-C-Al系強靱ねずみ鋳鉄製造の可能性について検討した。

(1) Ca-Si合金接種ならびにFe-Cr合金接種とも1.2%程度のAl含有量で黒鉛-γ共晶凝固が生じ、無接種の場合に比べて1/2程度のAl含有量で完全なねずみ鋳鉄が得られる。

(2) Fe-Cr合金接種では鋳造組織の改善はあるが強靱性を向上させるまでに到らなかった。しかし、Ca-Si合金接種では耐衝撃性が良くFC300程度のねずみ鋳鉄が得られ、接種処理の適正化によってはSiの含まない新しいFe-C-Al系強靱鋳鉄製造の可能性を示唆した。

本研究では、まずねずみ鋳鉄の窒素に起因して発生するガス欠陥の生成機構を解明した。さらにその防止のために窒化物生成元素であるAlを採り上げて、鋳鉄溶湯およびその凝固過程でのAlと窒素の挙動を詳細に検討して、ガス欠陥の消滅機構を解明することによって、Alによる欠陥防止対策を明らかにした。この研究結果を踏まえて、接種による健全で強靱な新しいFe-C-Al系ねずみ鋳鉄開発の可能性に言及した。

## 謝辞

本研究をまとめるに当たり御懇切なる御指導を賜りました、関西大学教授 岡田 明工学博士に厚く御礼申し上げます。

また、有益な御助言を頂きました関西大学教授 松村 嘉高工学博士、同 杉本 孝一工学博士、同 薬師寺 正雄工学博士、同 大石 敏雄工学博士をはじめとする関西大学 工学部 材料工学科の諸先生方に深く感謝の意を表します。

本研究を進めるに当たり、終始御指導を賜りました、関西大学名誉教授(故) 津田 昌利工学博士に衷心より御礼申し上げます。

今回本研究をまとめる機会を与えて頂きました阪部工業株式会社 阪部 幸司社長に心から御礼申し上げます。

さらに、実験に際し、御協力頂きました関西大学工学部 金属工学科 鋳造工 学研究室の諸先輩ならびに卒業生各位に深い敬意と感謝の意を表します。

