

銅合金の溶解・鋳造プロセスにおける溶湯清浄化および凝固割れに関する研究

著者	吉田 亮子
発行年	2014-03-31
学位授与機関	関西大学
学位授与番号	34416甲第523号
URL	http://doi.org/10.32286/00000125

関西大学審査学位論文

銅合金の溶解・鋳造プロセスにおける

溶湯清浄化および

凝固割れに関する研究

平成 26 年 3 月 22 日

関西大学大学院

理工学研究科総合理工学専攻

吉田 亮子

博士論文要旨

《論題》

銅合金の溶解・鋳造プロセスにおける溶湯清浄化および凝固割れに関する研究

《概要》

銅合金について、近年新合金の研究が盛んになり、鉛に対する法規制などのニーズの変化に対応した新たな特性を有する鋳物用銅合金が研究・開発されている。我国の銅合金鋳物産業の発展のためには銅合金鋳物の市場拡大や国際競争力の向上につながる研究が必要であるが、新規銅合金の特性を生かした新たな銅合金製造技術や用途開発はほとんど行われておらず、溶解工程における溶湯の脱酸・脱ガスに関する技術など製造技術に関する研究・開発はほとんどないのが現状である。そこで、本研究では溶解過程および鋳造過程の双方からアプローチを行い、新規銅合金の特性を生かした用途拡大ならびに製造技術の向上を目的に研究を行った。

溶解過程において、一般に銅合金は酸素ガスおよび水素ガスを溶解する。これらは欠陥の原因となり得るために除去が必要である。そこで、銅合金の中でも水素および酸素を溶解しやすい白銅(Cu-Ni系合金)、および、新合金の中でも溶解過程における研究がほとんどなされていない硫化物を分散させた鉛フリー青銅(Cu-Sn-Zn-S系合金)において溶解ガスの影響を調査した。

また、鋳造過程について、産業界において半世紀以上前から青銅において生産性の高い金型鋳造の工業化が期待されている。しかしながら、鉛入り青銅(CAC406)は固液共存温度範囲が広いために金型鋳造に適しておらず、工業的な金型鋳造による生産は実現していない。そこで、青銅系新合金の中でも固液共存温度範囲の狭い硫化物を分散させた鉛フリー青銅に着目し、従来合金では現実的ではなかった青銅の金型鋳造の実現可能性について調査を行った。

《各章の要旨》

本論文は 6 章から構成される。第 1 章は序論であり、第 2 章は脱ガスの難易度の高い白銅溶湯からの脱ガスに関する検討を行った。第 3 章では、硫化物を分散させた鉛フリー青銅の硫化物組織を制御するための基礎的知見を得るために、硫化物形態に及ぼす冷却速度の影響および溶湯中の酸素量の影響について検討した。第 4 章では硫化物を分散させた鉛フリー青銅の凝固割れ性に関する基礎的検討を行い、第 5 章では硫化物を分散させた鉛フリー青銅の凝固割れ性に及ぼす偏晶反応の影響について検討した。第 6 章は結論であり、本研究によって得られた成果を総括した。

第 2 章 白銅の溶解鑄造における溶解ガスの挙動

一般に銅合金には水素ガスや酸素ガスを溶解しやすいが、白銅の場合はニッケルの影響で水素を特に多量に溶解する。溶湯中に溶解している水素は、凝固時に固相中の溶解度が著しく減少するため、インゴット中に放出され、ガス欠陥となる。また、酸素は凝固時に酸化物として鑄物に残存してしまう。したがって、健全な鑄物を製造するにはこれら水素および酸素の除去が必要である。そこで、本章では白銅溶湯中から水素と酸素を同時に除去する方法として CaF_2 フラックスによる化学的な脱ガスを試みた。

その結果、 CaF_2 を含むフラックスにより溶湯表面を被覆することで脱ガス効果が確認された。特に、 $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2$ フラックス、 $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ フラックスおよび CaF_2 フラックスの効果が高かった。また、被覆時間を長くすることで脱ガス効果が向上した。さらに、ライニング剤中に CaF_2 を混合することで脱ガス効果が向上した。この脱ガス方法はフラックスと化合物を形成する元素が入っていない他の合金に対しても用いることができると推察される。

第 3 章 硫化物を分散させた鉛フリー青銅の硫化物形態に及ぼす冷却速度と溶存酸素量の影響

JIS H5120 CAC411 は Cu-Sn-Zn-S 系の鉛フリー青銅であり、主な用途として

耐圧性が求められるバルブなどの水回り製品が挙げられる。この合金が優れた耐圧性を示す理由は硫化物が均一に分散していることが挙げられることから、この合金の硫化物の生成過程を明らかにすることは重要である。この硫化物の生成反応過程は共晶反応と偏晶反応の二種類あることが知られているが、硫化物の凝固形態に及ぼす冷却速度の影響については未検討である。また、銅合金中の硫化物の核生成に関しては、硫化物の主な異質核生成サイトは酸化物であると考察されているが、Cu-Sn-Zn-S系合金の硫化物の凝固形態と溶湯中の酸素量との関係は知られていない。そこで、本章ではCu-Sn-Zn-S系合金の硫化物の凝固過程に及ぼす鋳物の冷却速度および溶湯中の酸素量の影響を検討した。

その結果、硫化物の生成反応は冷却速度が遅いと共晶反応となり、速いと偏晶反応となった。その共晶反応から偏晶反応に遷移する臨界冷却速度は0.5～1.0K/sであることが明らかとなった。また、溶湯中の溶存酸素量が多くなると安定系共晶反応が促進され、硫化物の形状はデンドライト状または片状となることが明らかとなった。

第4章 硫化物を分散させた鉛フリー青銅の金型鋳造における凝固割れ性

前章において、Cu-Sn-Zn-S系合金の硫化物の凝固過程に及ぼす鋳物の冷却速度を検討した結果、冷却速度が速いと球状硫化物が生成されることが判明した。また、Cu-Sn-Zn-S系合金は分散物である硫化物の融点が高く、固液共存温度範囲も狭い。一般的に固液共存温度範囲が狭い合金の金型鋳造性は良いことから、Cu-Sn-Zn-S系合金は凝固割れが生じにくく、鉛入り青銅と比較して金型鋳造の可能性が高いと期待される。しかし、この合金を含む鉛フリー青銅の金型鋳造に関して凝固割れ性についての報告は皆無である。そこで、本章ではCu-Sn-Zn-S系合金の凝固割れ性について調査した。

その結果、硫化物を分散させた鉛フリー青銅は耐凝固割れ性が高く、現在工業的に金型鋳造が行われている黄銅と同等以上であることが明らかとなった。そのため、硫化物を分散させた鉛フリー青銅は金型鋳造の実現可能性が高いと考えられる。また、凝固末期の分散相の成長形態が凝固割れ性に影響を及ぼし

ている可能性を見出した。

第5章 青銅の凝固割れ性に及ぼす偏晶反応の影響

前章において、青銅の凝固割れ性について検討し、凝固末期の分散相の成長形態が凝固割れ性に影響を及ぼしている可能性を見出した。実験に用いた合金は多元系合金であるため凝固過程において様々な反応が生じるが、この中でも偏晶反応は液相から固相と液相が晶出するため、母相の凝固がほぼ完了した偏晶反応終了の段階でもある程度の液相が残存する。凝固割れは固相率がある程度高くなった状態で生じるが、偏晶反応を持つ合金は L_2 相の存在により凝固割れが生じやすい固相率に達するまでにより大きい温度低下を要するため凝固割れが生じないと推察される。そこで、本章では偏晶反応に着目し、凝固割れ性に及ぼす影響を検討した。

その結果、Cu-S系偏晶反応を有する合金は耐凝固割れ性が高いことが明らかとなった。また、硫化物を分散させた鉛フリー青銅の耐凝固割れ性が高い理由として、この合金の固液共存温度範囲が狭いことや、Cu-Sn-Zn系の母相を持ち、かつ、Cu-S系準安定系偏晶反応を有していることなどが考えられた。耐凝固割れ性と溶存酸素量との関係については、溶存酸素量が多くなると安定系共晶反応が促進されることから耐凝固割れ性は低下するものと推察されるが、今後のさらなる調査が必要である。

以上

目 次

第 1 章 序論	・ ・ ・ 1
1-1. 銅合金鑄物の歴史・生産量	・ ・ ・ 1
1-2. 技術の動向と課題	・ ・ ・ 2
1-3. これまでの銅合金鑄物に関する研究	・ ・ ・ 2
1-4. 研究の目的	・ ・ ・ 4
1-5. 本論文の構成	・ ・ ・ 5
第 2 章 白銅の溶解鑄造における溶解ガスの挙動	・ ・ ・ 9
2-1. 緒言	・ ・ ・ 9
2-2. 脱ガス方法の検討及び鑄造欠陥の定量的評価方法	・ ・ ・ 10
2-2-1. 脱ガス方法の検討	・ ・ ・ 10
2-2-2. 鑄造欠陥の測定方法	・ ・ ・ 12
2-3. 実験方法	・ ・ ・ 12
2-3-1. 実験手順	・ ・ ・ 12
2-3-2. 実験材料	・ ・ ・ 12
2-3-3. 溶解鑄造法	・ ・ ・ 12
2-3-4. 試料の成分分析	・ ・ ・ 19
2-3-5. 染色浸透探傷試験	・ ・ ・ 23
2-3-6. 顕微鏡組織観察	・ ・ ・ 23
2-3-7. 見かけ密度測定	・ ・ ・ 23
2-4. 結果および考察	・ ・ ・ 26
2-4-1. 染色浸透探傷試験	・ ・ ・ 26
2-4-2. 顕微鏡組織観察	・ ・ ・ 30
2-4-3. マイクロブローホール数と脱ガス処理との関係	・ ・ ・ 30
2-4-4. 見かけ密度と脱ガス処理との関係	・ ・ ・ 34
2-4-5. 酸素量と脱ガス処理との関係	・ ・ ・ 35
2-4-6. ガス体積量と酸素量との関係	・ ・ ・ 38

2-4-7. フラックス処理条件と脱ガス効果との関係	・ ・ ・ 38
2-5. 小括	・ ・ ・ 42
第 3 章 硫化物を分散させた鉛フリー青銅の硫化物形態に 及ぼす冷却速度と溶存酸素量の影響	・ ・ ・ 44
3-1. 緒言	・ ・ ・ 44
3-2. 実験方法	・ ・ ・ 45
3-2-1. 実験手順	・ ・ ・ 45
3-2-2. 溶解鑄造方法	・ ・ ・ 45
3-2-3. 化学成分の分析	・ ・ ・ 54
3-2-4. 熱分析曲線の解析	・ ・ ・ 56
3-2-5. 組織観察	・ ・ ・ 56
3-2-6. 硫化物の電解抽出	・ ・ ・ 59
3-3. 結果および考察	・ ・ ・ 59
3-3-1. 試料の化学組成	・ ・ ・ 59
3-3-2. 硫化物の形状および生成過程に及ぼす 冷却速度の影響	・ ・ ・ 60
3-3-3. 球状硫化物が生成する冷却速度	・ ・ ・ 65
3-3-4. 硫化物の形状に及ぼす脱酸処理の影響	・ ・ ・ 65
3-4. 小括	・ ・ ・ 69
第 4 章 硫化物を分散させた鉛フリー青銅の 金型鑄造における凝固割れ性	・ ・ ・ 71
4-1. 緒言	・ ・ ・ 71
4-2. 凝固割れの発生理論	・ ・ ・ 71
4-3. 実験方法	・ ・ ・ 75
4-3-1. 実験手順	・ ・ ・ 75
4-3-2. 溶解鑄造方法	・ ・ ・ 75

4-3-3. 化学成分の分析	75
4-3-4. 熱分析曲線の解析	80
4-3-5. 外観観察	80
4-3-6. 破面および組織観察	80
4-4. 結果および考察	81
4-4-1. 本系合金から S を除いた鉛フリー青銅試料 および黄銅試料の変態温度	81
4-4-2. 凝固割れ性に及ぼす組成の影響	85
4-4-3. 凝固割れ性に及ぼす固液共存温度範囲の影響	85
4-4-4. 凝固割れ破面および鑄造組織に及ぼす 組成の影響	91
4-5. 小括	97
第 5 章 青銅の凝固割れ性に及ぼす偏晶反応の影響	99
5-1. 緒言	99
5-2. 実験方法	99
5-2-1. 実験手順	99
5-2-2. 状態図を用いた実験組成の選択	99
5-2-3. 溶解鑄造方法	102
5-2-4. 熱分析曲線の解析	106
5-2-5. 外観観察	106
5-2-6. 組織観察	106
5-3. 結果および考察	106
5-3-1. 変態温度に及ぼす組成の影響	106
5-3-2. 外観に及ぼす組成の影響	108
5-3-3. 凝固割れ破面および鑄造組織に及ぼす 組成の影響	112
5-3-4. 凝固割れ性に及ぼす固液共存温度範囲の影響	114

5-4. 小括	• • • 120
第 6 章 結論	• • • 122
謝辭	• • • 124

第 1 章

序 論

1-1. 銅合金鑄物の歴史・生産量

銅合金は最も古くから製造され始めた合金として知られており、その歴史は約 7000 年も及ぶと云われている¹⁾。古来の装飾品、神具、武具、農具、貨幣には銅合金鑄物が多く、複雑形状の鑄物や巨大な鑄物も製造されており、その精巧さは現代の鑄造製品に見られる鑄物に匹敵する²⁾。このように銅合金鑄物が古くから製造されていた理由には、鉄やアルミニウムと比較して鉱石からの還元が比較的容易なこと、溶解温度が鉄より低いこと、有色金属であるために装飾品としての需要が高かったことなどが挙げられる。古代における銅合金鑄物の製造技術は製造が難しい形状や大きさでも製造を可能とする技術であることからハレからケまで様々な面で利用されていたのに対し、産業革命後では工業製品としての銅合金鑄物の需要が急増し、なによりも生産性向上の重要性が高まった。1800 年頃の銅生産量は約 3 万 t であったが、産業革命後に生産量の増加速度が大きくなり、19 世紀末には 50 万 t を超えている³⁾。銅資源は鉄ほど豊富でないため、多くはリサイクルされており、銅製品の生産量は製錬された生産量とリサイクル銅の量の合計となる。2006 年の銅の総生産量は 2,200 万 t (このうち、リサイクル銅は約 1/3) であり、銅製品の需要は増加している⁴⁾。銅合金製品の需要が増加したことで、銅の製錬技術の向上やリサイクルのための流通システムは発展したが、銅製品中の銅合金鑄物の生産量は少ない。国内における銅および銅合金製品の生産量は 330 万 t (2011 年)⁵⁾であるのに対して鑄物用銅合金地金の生産量は 8 万 t (2011 年)程度であり⁶⁾、銅製品全体の 2~3% に過ぎない。また、銅合金鑄物を製造する国内企業は 255 社(2005 年)と報告されている⁷⁾が、近年の銅合金鑄物市場は減少傾向にあり、1995 年の生産量を 100 とすると 2005 年は 90 である⁸⁾。

1-2. 技術の動向と課題

国内生産量の低下の問題に加えて、付加価値(売値-原材料費)の低下問題はさらに大きく 1995 年を 100 とすると 2005 年では 67 と大きく低下している⁹⁾。これらの状況に対して、日本非鉄金属鋳物協会¹⁰⁾は、「海外製品の流入」、「原材料の高騰」、「人材不足」が主な原因であると報告している。さらに、業界が抱える問題点として「技術技能の継承が難しい」、「技術開発力が乏しい」ことを挙げている。現状から脱却するためには技術開発力の強化と国際競争力の強化が求められるが、業界における 80%以上の企業が従業員数 20 名以下の中小企業であり⁷⁾、技術開発力の強化が規模の大きい企業と比較して難しいことが大きな問題となっている。

銅合金鋳物の生産技術について、第二次世界大戦前までは新合金の開発や既存合金の生産技術の向上に関する研究が盛んに行われていたが¹⁾、銅合金鋳物の半数以上を占める JIS H 5210 の CAC406(代表組成: Cu-5mass% Sn-5mass% Zn-5mass% Pb)に関する合金開発および生産技術の向上に関する報告はほとんどない。鋳鉄鋳物やアルミニウム合金鋳物の技術分野においては製品の機械的性質の向上や鋳造欠陥の低減に関する報告が数多いのに対して、銅合金鋳物に関する技術は停滞の傾向にあると考えられる。

そのような中、銅合金鋳物の技術開発動向に対して大きな転換期が訪れようとしている。最も生産量の多い CAC406 の必須合金元素である Pb の毒性が注目され、国際的に Pb の使用が規制され始めたためである。特に Pb は乳幼児の脳に対する神経毒として作用するために Pb の摂取を抑制する必要性強く求められている。1992 年に世界保健機構(WHO)が「飲料水中の鉛量は 0.01mg/L 以下とするのが望ましい」と提言した¹¹⁾時期より、英国や米国において鉛フリー銅合金の研究が始まった。以後、数多くの鉛フリー銅合金が研究・開発され、それまで停滞していた銅合金鋳物の研究が活発となった。

1-3. これまでの銅合金鋳物に関する研究

銅合金鋳物に関する研究としては、旧来より鋳物の高強度化および耐食性に

関する研究が中心であり，アルミニウム青銅や高力黄銅に関する研究が盛んであった．これらは産業機械や船舶の船尾スクリューとして使用されている¹⁾．

1990年代になると前節で述べたように鉛フリー銅合金に関する研究報告が増加した．鉛フリー銅合金は大きく分けて5種類の合金に分けられる．

一つ目は青銅または黄銅に黒鉛を分散させた銅合金である．例えば，Rohatgiらは銅合金溶湯に黒鉛粉末を添加し，溶湯を攪拌することで黒鉛を懸濁させ，黒鉛が浮上分離する前に鑄造するという手法で，丹銅への黒鉛分散を成し遂げた^{12, 13)}．しかし彼らの手法ではZnの蒸気圧の高い黄銅に黒鉛を分散させるには至らなかった．小林らは，その理由を溶湯中に生成・浮上するZnの気泡が黒鉛粒と合体し，黒鉛粒子とともに浮上分離するためと考え，Znの蒸気圧を制御することで黄銅に対しても黒鉛を分散させることに成功している¹⁴⁾．しかし，黒鉛分散型鉛フリー銅合金は製造工程が複雑になるため実用化には至っていないようである．

二つ目の合金は英国で開発された Federalloys ® (© The Federal Metal Company)であり，Cu-Sn-Zn-Pb合金中のPbの代わりにBiを添加した合金である．この合金は後の米国にて開発が継承され，カナダ・米国の材料規格であるCDA (Copper Development Association)のC89831およびC89833として登録されている．しかし，この合金においては厚肉部における鑄造欠陥の発生を防ぐことが困難であるため¹⁵⁾問題点を抱えている．日本国内ではCAC901(Bi含有量の上限が1mass%)とCAC902(Bi含有量の上限が2.5mass%)が類似の合金として規格化されており，一部で使用されている．さらにこの合金から発展した合金としてNiを添加した合金(CAC904)も知られている．

三つ目の合金はBiに加えてSeを添加した合金であり，米国においてはSeBiLOYあるいはEnviroBrassと呼ばれている．この合金に関する研究報告としては，鑄造性と機械的性質に関する報告¹⁶⁻¹⁹⁾，鑄造組織中の結晶粒微細化に関する報告²⁰⁻²³⁾，鑄物の性質に及ぼす不純物元素の影響に関する報告^{24, 25)}があり，最も研究報告の多い合金である．しかし，この合金はFederalloysに比べて鑄造欠陥の発生は少ないが，毒性元素として知られているSeを含むために，

ほとんど使用されていない。

四つ目の合金は、Cu-Zn-Si 系の合金であり、青銅というよりは黄銅である。上記の三つの合金は欧米にて開発が始まった合金であるが、この合金は日本で開発された合金であり、Si を含む κ 相が合金中に分散することで機械的性質や被削性を向上させた合金²⁶⁾として知られている。しかし、水道用メータとして使用する場合には耐エロージョンコロージョンに問題がある。

五つ目の合金は Cu-Sn-Zn に S を添加した合金であり、硫化物を合金中に分散させることで铸造性、機械的性質および被削性を向上させた合金である²⁷⁻³¹⁾。この合金は、分散相である硫化物の融点が Pb や Bi よりも高いことから溶接・ろう接にも適応可能であり、高温強度も比較的高い。また固液共存温度範囲が狭く、凝固様式が表皮形成型であることも CAC406 や Bi 入り青銅、Bi・Se 入り青銅(粥状凝固型)との相違点であり、押湯効果が大きく铸造欠陥が生じにくい特性を有している。

鉛フリー銅合金以外の銅合金铸件としては貨幣用銅合金の開発が知られている。独立行政法人造幣局においては 2000 年に偽造防止のために 500 円玉の材質が変更されている。それまでの 500 円玉の主成分は Cu-25mass%Ni であったのに対して現在では Cu-20mass%Zn-8mass%Ni に変更されている。

以上のように、最近 20 年の間に新しい合金の研究が盛んになり、新たな特性を有する铸件用銅合金が開発されている。しかし、新合金の铸造方案の開発や切削に関する研究は一部で報告されているが、溶解工程における溶湯の脱酸・脱ガスに関する技術など製造技術に関する研究・開発はほとんどないのが現状である。銅合金铸件に関する研究・開発の趨勢をみると、ほとんどが法規制などの必要に迫られた研究・開発であるが、銅合金铸件産業の発展のためには、銅合金铸件の市場拡大や国際競争力の向上につながる研究が必要である。

1-4. 研究の目的

前節で述べたように、銅合金铸件産業の維持・発展のためには、新合金の特性を生かした用途拡大や製造技術の向上が必要である。そこで、本研究では溶

解過程および鑄造過程の双方からアプローチを行うことで製造技術の向上を目指し、併せて用途拡大を狙った。

溶解過程において、一般に溶解状態の銅合金は酸素ガスおよび水素ガスを溶解しやすく、ArやN₂などの不活性ガスはほとんど溶解しない³²⁾。溶湯中に溶解している水素は、凝固時に溶解度が著しく減少するため、インゴット中で気体になりガス欠陥となる。また、酸素は凝固時に酸化物として鑄物に残存する。これらの欠陥は合金の特性を阻害する恐れがあるため、健全な鑄物を製造するにはこれらの除去が必要である。そこで、銅合金の中でも水素を溶解しやすい白銅(Cu-Ni系合金)について脱ガス方法の検討を行った。また、新合金の中でも溶解過程における研究がほとんどなされていない硫化物を分散させた鉛フリー青銅(Cu-Sn-Zn-S系合金)について、合金の特性を大きく左右する組織に及ぼす溶存酸素の影響を調査した。

鑄造過程について、産業界において半世紀以上前から青銅の金型鑄造の工業化が期待されている。なぜならば、金型鑄造は砂型鑄造と比較して生産性が高く、作業環境の改善が見込まれるためである。しかしながら、従来の市場の大半を占める鑄物用青銅合金である鉛入り青銅(CAC406)は固液共存温度範囲が広いために金型鑄造に適しておらず、工業的な金型鑄造による生産は実現されていない。そこで、青銅系新合金の中でも固液共存温度範囲の狭い硫化物を分散させた鉛フリー青銅に着目し、従来合金では現実的ではなかった青銅の金型鑄造の実現可能性について調査を行った。具体的には、合金の特性を大きく左右する組織に及ぼす冷却速度の影響を調査した。また、合金の金型鑄造特性のひとつである凝固割れ性について調査した。

1-5. 本論文の構成

本論文は6章から構成される。第1章は序論(本章)であり、第2章では、脱ガスが困難である白銅溶湯からの脱ガスに関する検討を行った。第3章では、硫化物を分散させた鉛フリー青銅の硫化物組織を制御するための基礎的知見を得るために、硫化物形態に及ぼす冷却速度の影響および溶湯中の酸素量の影響に

ついて検討した。第 4 章では硫化物を分散させた鉛フリー青銅の凝固割れ性について調査を行い、第 5 章では硫化物を分散させた鉛フリー青銅の凝固割れ性に及ぼす偏晶反応の影響について検討した。第 6 章は結論であり、本研究によって得られた成果を総括した。

参考文献

- 1) 岡根利光：銅合金鑄物の歴史，鑄造工学，vol.85, (2013), 381.
- 2) 村上隆：金・銀・銅の日本史，岩波書店，東京，(2007), 9.
- 3) (独)石油天然ガス・金属鉱物資源機構 編：銅ビジネスの歴史 第 1 章，(2006), 12.
- 4) 日本銅センター 編：銅の利用テクノロジーロードマップ，第 1 号-2 版，(2007), 28.
- 5) 経済産業省大臣官房調査統計グループ：2011 年 鉄鋼・非鉄金属・金属製品統計年報，(2012), 221.
- 6) 経済産業省大臣官房調査統計グループ：2011 年 鉄鋼・非鉄金属・金属製品統計年報，(2012), 230.
- 7) 日本非鉄金属鑄物協会：非鉄金属鑄物ビジョン ～業界が目指すべき方向性～ 概要，(2006), 7.
- 8) 日本非鉄金属鑄物協会：非鉄金属鑄物ビジョン ～業界が目指すべき方向性～ 概要，(2006), 8.
- 9) 日本非鉄金属鑄物協会：非鉄金属鑄物ビジョン ～業界が目指すべき方向性～ 概要，(2006), 9.
- 10) 日本非鉄金属鑄物協会：非鉄金属鑄物ビジョン ～業界が目指すべき方向性～ 概要，(2006), 10~12.
- 11) World Health Organization: Guidelines for drinking water quality, 2nd ed., vol. 1: Recommendations, Geneva (1993), 49.
- 12) Rohatgi, M. K., Ray, S., Nath, D., Church, N.: AFS Transactions, vol. 100, (1992), 1.
- 13) Rohatgi, M. K., Nath, D., Ray, S.: AFS Transactions, vol. 101, (1993), 49.

- 14) 小林武, 丸山徹, 中尾和祺, 村上陽太郎: 銅と銅合金, vol. 42, (2003), 217.
- 15) American Foundry Society: Metal casting congress 2008, Panel 08-169 Machining C87850, (2008).
- 16) Sadayappan, M., Fasoyinu, F. A., Cousineau, D., Zavadil, R., Sahoo, M., : AFS Transactions, vol. 105, (1997), 127.
- 17) Whiting, L. V., Newcombe, P. D., Sahoo, M.: AFS Transactions, vol. 106, (1998), 575.
- 18) Whiting, L. V., Sahoo, M., Newcombe, P. D., Zavadil, R., Peters, D. T.: AFS Transactions, vol. 107, (1999), 343.
- 19) Sadayappan, M., Newcombe, P. D., Sahoo, M.: AFS Transactions, vol. 108, (2000), 571.
- 20) Sadayappan, M., Fasoyinu, F. A., Cousineau, D., Zavadil, R., Sahoo, M.: AFS Transactions, vol. 106, (1998), 305.
- 21) Popescu, M., Fasoyinu, F. A., Sahoo, M., Peters, D. T.: AFS Transactions, vol. 106, (1998), 381.
- 22) Thomson, J. P., Sadayappan, M., Sahoo, M.: AFS Transactions, vol. 111, (2003), 417.
- 23) Sadayappan, M., Thomson, J. P., Zavadil, R., Sahoo, M., Michels, H. T.: AFS Transactions, vol. 112, (2004), 521.
- 24) Whiting, L. V., Sahoo, M.: AFS Transactions, vol. 108, (2000), 623.
- 25) Whiting, L. V., Sadayappan, M., Sahoo, M.: AFS Transactions, vol. 110, (2002), 563.
- 26) 後藤佳行, 大石恵一郎, 田中真次, 岡尚之: 鑄造工学, vol. 81, (2009), 645.
- 27) Maruyama T., Wakai H., Abe H., Kobayashi T.: Transactions of American Foundry Society, vol. 116, (2008), 299.
- 28) 丸山徹, 阿倍弘幸, 松林正樹, 丸直樹, 明石隆史, 橘徹行, 小林武: 鑄造工学, vol. 81, (2009), 667.
- 29) 阿倍弘幸, 丸山徹, 野洲拓也, 松林良蔵, 小林武: 鑄造工学, vol. 81, (2009), 661.
- 30) 小林武, 明石巖, 丸山徹, 阿倍弘幸, 杉谷崇, 若井寛明: 鑄造工学, vol. 81 (2009), 650.
- 31) Maruyama T., Abe H., Hirose H., Matsubayashi R., Kobayashi T.: Materials Transactions, vol. 53, (2012), 380.

- 32) 日本伸銅協会 編：銅および銅合金の基礎と工業技術，日本伸銅協会，東京，
(1988)，31.

第 2 章

白銅の溶解鑄造における溶解ガスの挙動

2-1. 緒言

一般に熔融状態の銅合金は水素ガスや酸素ガスを溶解しやすく (Ar および N_2 などの不活性ガスはほとんど溶解しない)¹⁾, 白銅の場合は Ni の影響によって水素を特に多量に溶解する. 固相中の水素の溶解度は液相に比べて著しく減少するため, 溶湯中に溶解している水素は, 凝固時にインゴット中に放出され, ガス欠陥となる. また, 酸素は凝固時に酸化物として鑄物に残存する. したがって, 健全な鑄物を製造するには, 溶湯中に存在するこれら水素および酸素の除去が必要である. 現在利用されている脱ガスの一例として, 微細気泡吹き込み法 (Gas Bubbling Float process; GBF 法)²⁾がある. GBF 法とはアルミニウム合金などの溶解時に用いられる脱ガス法であり, アルミニウム合金溶湯中にノズルを挿入し不活性ガスを微細気泡として吹き込むことで, 溶湯中の水素ガスを不活性ガスの微細気泡中に拡散させ, また, 介在物を微細気泡表面に付着・捕捉させて浮上分離させる方法である. GBF 法によるアルミニウム合金 (AC4C) 溶湯の脱ガス効果²⁾を Fig. 2-1 に示す. AC4C 溶湯中の水素量は処理前の段階で 0.5cc/100gAl であったのが GBF 法によって 0.1cc/100gAl 程度まで減少している. 本研究で扱うのは銅合金であり直接の比較はできないが, 適した脱ガス処理を行うことにより溶解ガス量を大きく減少させることが期待される.

白銅溶湯における模式図による水素量と酸素量との関係を Fig. 2-2 に示すが, 銅合金において水素と酸素の溶解量には, 図中実線で示すように水素が減少するほど酸素が増加し, また逆に酸素が減少するほど水素が増加するという関係があるため³⁾, 図中破線で示すように水素と酸素の両方を同時に減少させ, かつ図中赤丸で示す水素量と酸素量とも比較的低い値を示す領域を目指さなければならない. すなわち, 溶解・鑄造条件の中で溶解温度を出来るだけ下げることと, 大気中の水蒸気分圧を下げるのが重要である. しかし, 溶解温度をいかに低下させても固相域にまで下げることが出来ない. また, 水蒸気分圧の

制御には多額の費用がかかるため、工業的には望ましくない。したがって、溶湯面をフラックスで被覆し、溶湯面と大気との接触をなくし、加えてフラックス中の成分と水素および酸素とを反応させて、両元素を同時に除去することが必要になる。

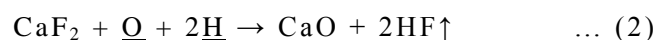
以上より、本章では白銅溶湯中から水素と酸素を同時に除去する方法を検討し、脱ガス方法による溶湯中のガスの除去効果の差異について調べることを目的とした。

2-2. 脱ガス方法の検討および鑄造欠陥の定量的評価方法

2-2-1. 脱ガス方法の検討

前掲 Fig. 2-2 のように銅溶湯中では酸素量が減少すると水素量が増加し、水素量が減少すると酸素量が増加するという関係がある。また、温度が上昇するほど溶解量は増加する。そのため、酸素と水素を同時に除去しなければならない。

そこで、脱ガス剤として CaF_2 を用いた場合の脱ガス過程を次の二つの式で示す。



$$\Delta G^\circ_{(1)(2)}/\text{kJmol}^{-1} = 249.6 - 0.1166T$$

ここで(1)式は大気中の水分が溶湯中に吸収された場合の酸素と水素を示す。アンダーバーの付いた O および H は溶湯中に溶けている酸素と水素を示す。ここで、 CaF_2 (蛍石あるいはフッ化カルシウム)により溶湯表面を被覆することで(1)式に示すような反応が進行しないようにした上で CaF_2 を溶湯に作用させると、(2)式に示すように脱酸素と脱水素が同時に進行することが見込まれる。しかし、 CaF_2 単体では融点が 1691K (1418°C)と高く、本合金の鑄込み温度である 1573K (1300°C)では反応性が劣ると考えられる。

そこで、反応性を高めるために、各種酸化物と混合して融点を降下させた CaF_2 を含むフラックスを造り、これを被覆剤として溶湯表面を覆うことで脱ガ

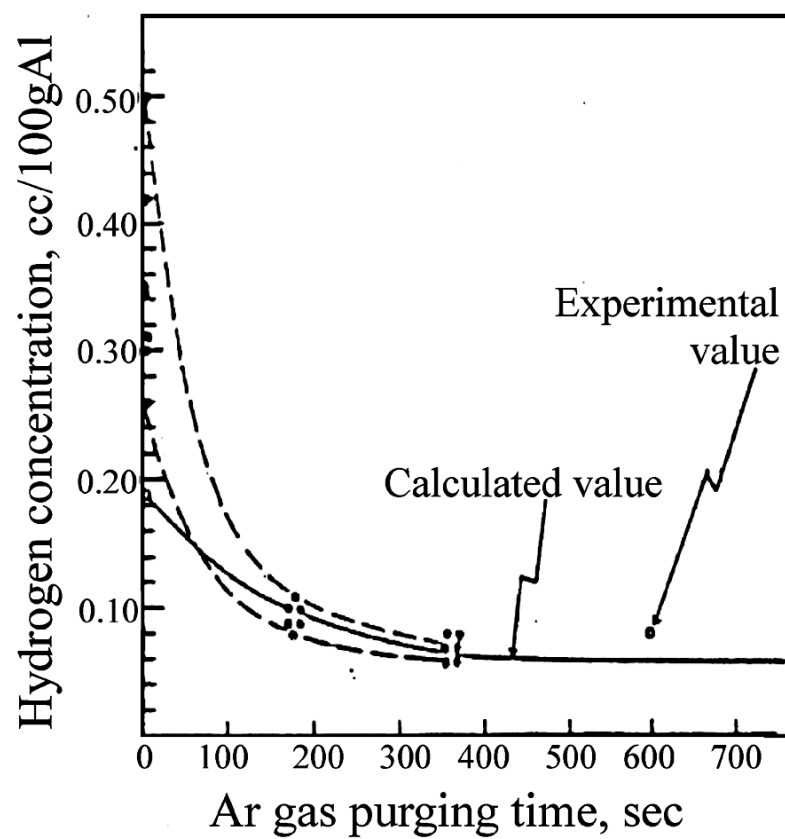


Fig. 2-1 Degassing effect of hydrogen out of aluminum alloy (AC4C)
by GBF process²⁾.

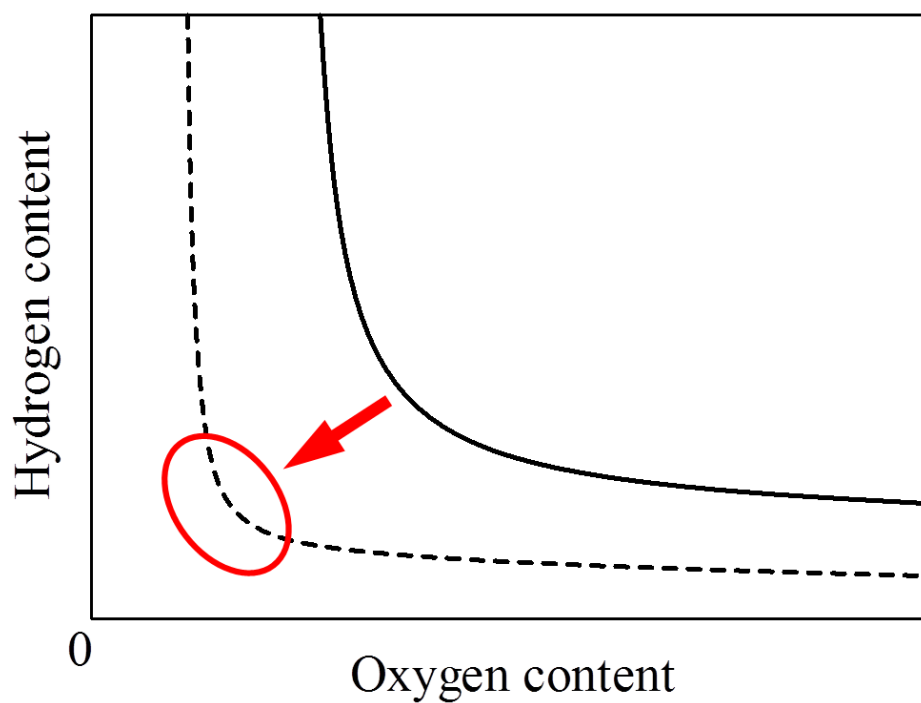


Fig. 2-2 Schematic diagram of relationship between hydrogen content
and oxygen content in molten cupronickel.

ス効果を検討した。また、ライニング(るつぼ保護材)中に CaF_2 を混合することで、 CaF_2 と溶湯との接触時間と接触面積を増大させ、脱ガス効果を向上させることも検討した。

2-2-2. 鑄造欠陥の測定方法

鑄造欠陥の測定法として、定性的には染色浸透探傷試験、定量的には単位面積あたりのマイクロブローホール数の測定およびアルキメデス法による見かけ密度の測定を行った。ここでマイクロブローホールとは、凝固時に過飽和になったガス由来の直径 $1\sim 20\mu\text{m}$ の極めて小さいガス欠陥のことを指す。

2-3. 実験方法

2-3-1. 実験手順

実験手順のフローチャートを **Fig. 2-3** に示す。()内の数字は実験方法の各チャプターを示す。溶解・鑄造では金型およびムライトウール鑄型への鑄造ならびに減圧吸引法による酸素分析用の試料の吸引を行った。得られたこれら試料について切断・研磨後、染色浸透探傷試験や顕微鏡組織観察などを行うと共に、種々の鑄造条件において熱分析、酸素分析および見かけ密度の測定を行った。

2-3-2. 実験材料

Cu-Ni 合金の溶解には、溶解材料として、純 Cu(99.9mass%)およびモンドニッケル(99.9mass%)、そして脱酸剤として Cu-15mass%P 母合金を使用した。

フラックスには試薬(和光、一級)の CaF_2 、CaO、 SiO_2 および Al_2O_3 を使用した。

ライニング剤には工業用 CaF_2 (99.3mass%)、アルミナ(ニツカトー、AL-1)およびコロイダルシリカ(日産化学、スノーテックス 40)を使用した。

2-3-3. 溶解鑄造法

CaF_2 -CaO 系⁴⁾平衡状態図を **Fig. 2-4** に、 CaF_2 - Al_2O_3 系⁵⁾平衡状態図を **Fig. 2-5** に、 SiO_2 - CaF_2 系⁶⁾平衡状態図を **Fig. 2-6** に、 CaF_2 - SiO_2 - Al_2O_3 系平衡状態図を

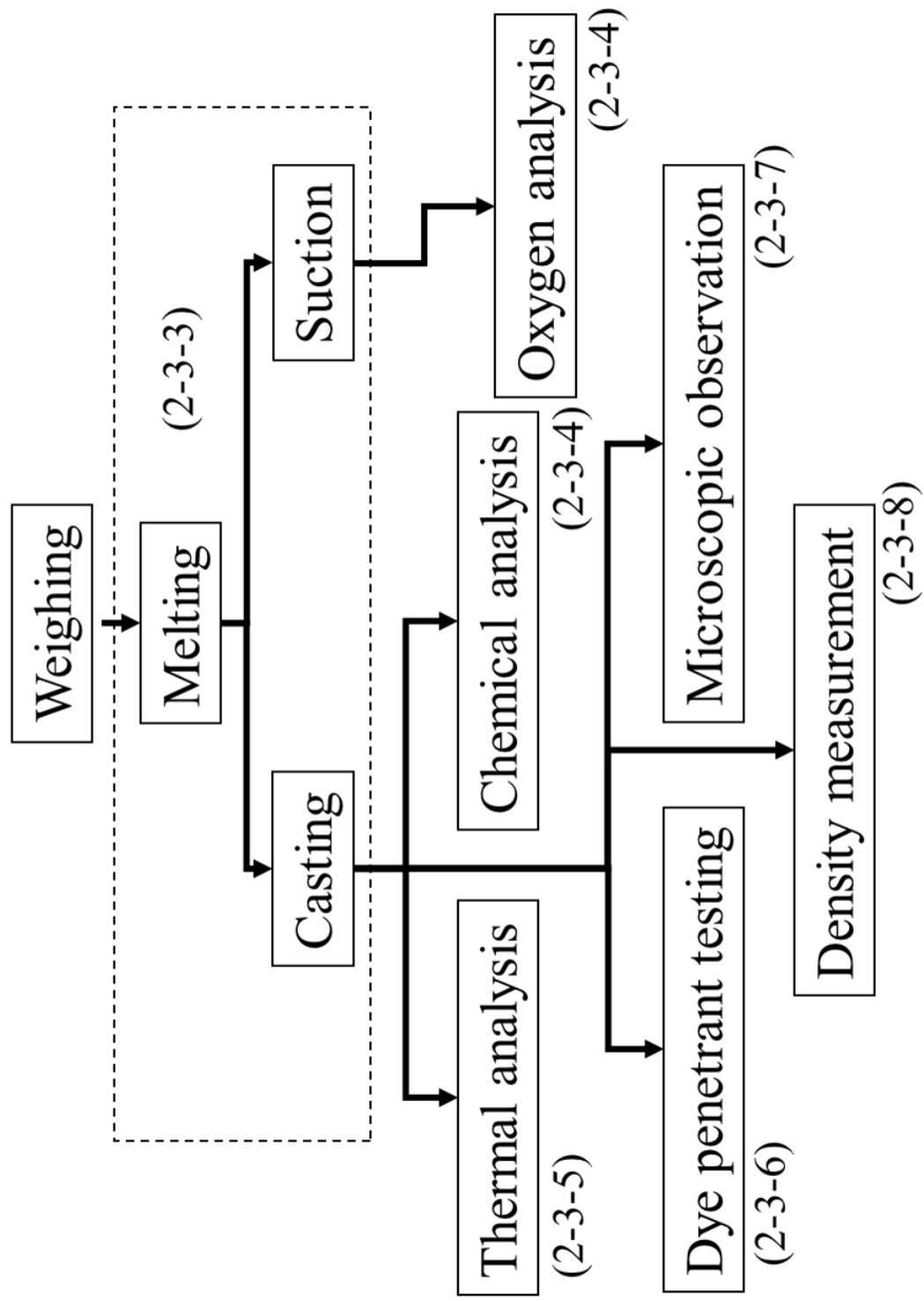


Fig. 2-3 Flowchart of property evaluations in cupronickel castings.

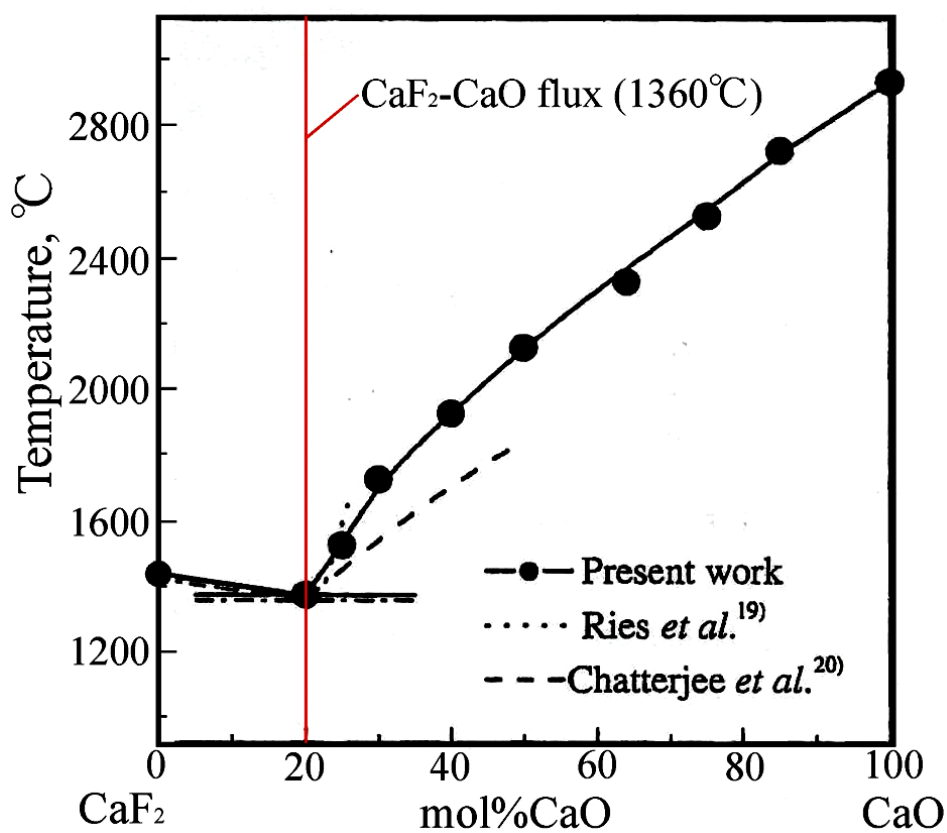


Fig. 2-4 CaF₂-CaO phase diagram.

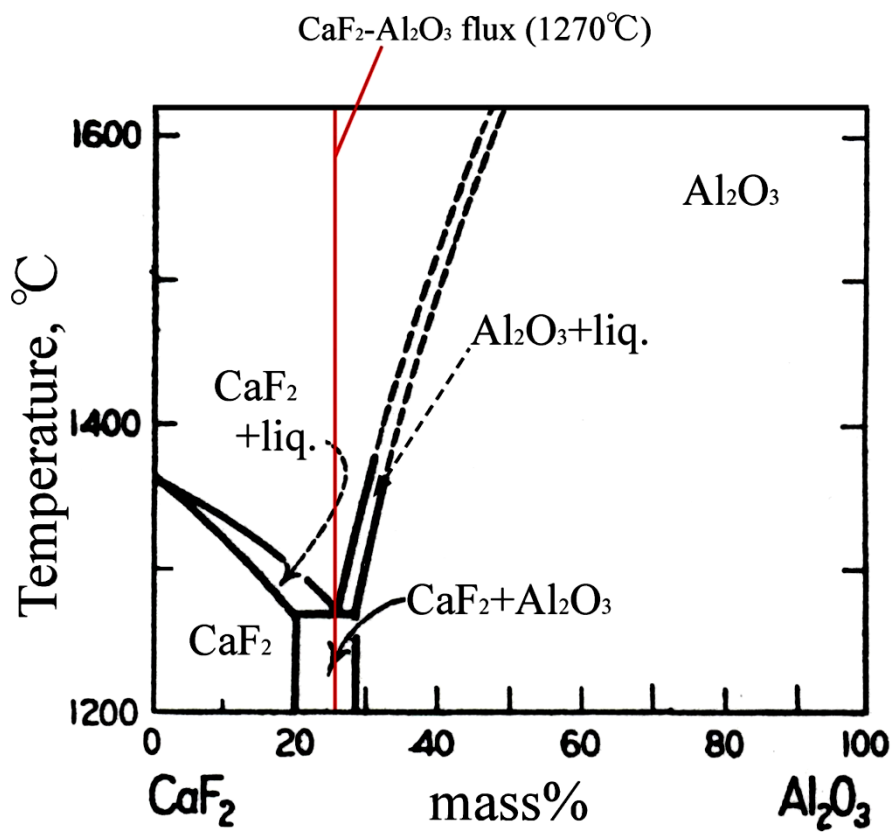


Fig. 2-5 CaF₂-Al₂O₃ phase diagram.

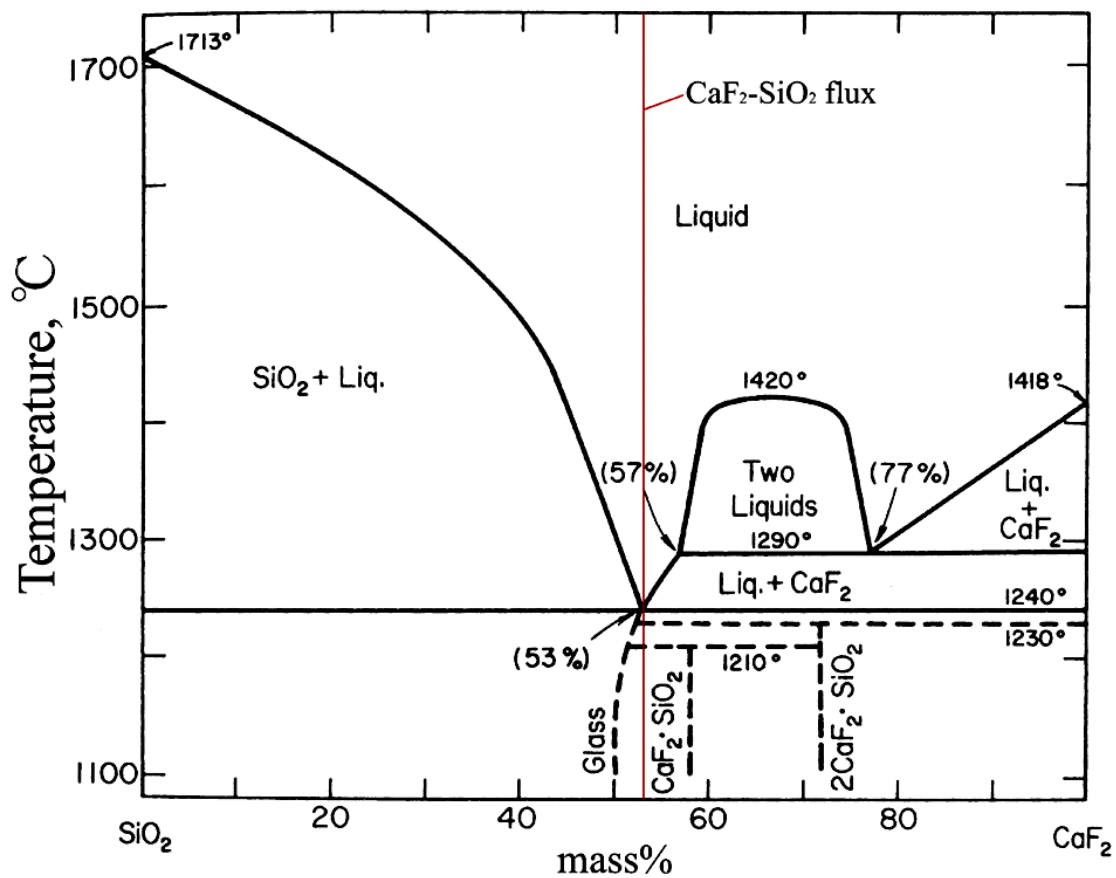


Fig. 2-6 SiO₂-CaF₂ phase diagram. ⁶⁾

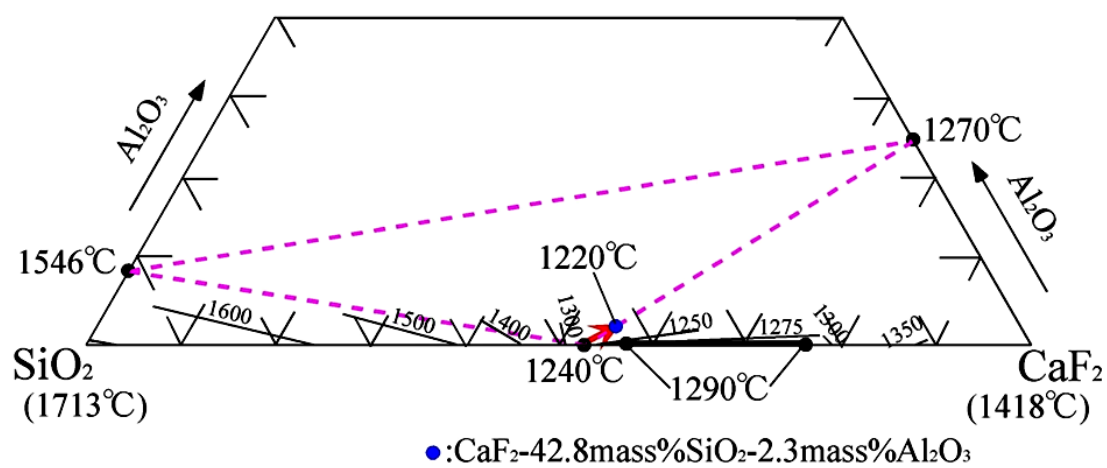


Fig. 2-7 CaF₂-SiO₂-Al₂O₃ phase diagram.

Fig. 2-7 にそれぞれ示す。CaF₂-SiO₂-Al₂O₃系平衡状態図は、CaF₂-(5% Al₂O₃-95% SiO₂)-SiO₂系平衡状態図⁷⁾を基にして新たに描いたものである。被覆剤として、CaF₂単体およびこれらの酸化物の状態図において共晶を示し最も融点の低い組成を用いた。

Cu-Ni合金試料の鑄造条件をTable 2-1に示す。目標組成はCu-25mass%Ni-0.05mass%Pとし、全溶解量を3.5kgとした。また、目標鑄込み温度は1573K(1300℃)一定とし、フラックスおよびライニング剤の組成を変化させた。また、CaF₂-15mass%CaOフラックス、CaF₂-47mass%SiO₂フラックスおよびCaF₂フラックスに関しては被覆時間も変化させた。

フラックスの組成を変化させた場合は、アルミナとコロイダルシリカを混合したライニング剤をJIS R2701 6号黒鉛るつぼに施した。ライニング剤の組成を変化させた場合は、ライニングにはアルミナとコロイダルシリカに加えて工業用CaF₂を混合した。ライニング方法を以下に示す。まず、工業用CaF₂とアルミナを所定の割合で乳鉢に入れ、すりつぶしながら混合し、電気抵抗炉において1023K(750℃)で30分間空焼き後、炉冷した。また、6号黒鉛るつぼは電気抵抗炉において873K(600℃)で30分間空焼き後、炉冷した。そして、その混合粉末をコロイダルシリカと混合し、るつぼにライニングを施した。また、フラックスにはCaF₂単体を使用した。

Cu-Ni合金を溶製した際の溶解過程図をFig. 2-8およびFig. 2-9に示す。フラックスの組成を変化させた溶解過程では、ライニングを施した6号黒鉛るつぼを30kVA高周波誘導炉内に収め、そのるつぼに鉄心(S45C, φ45×200mm)を入れ、高周波誘導炉で鉄心が赤熱するまで加熱することにより、るつぼの空焼きを行った。その後、鉄心を取り出し、純Cu、モンドニッケル、Cu-15mass%P母合金の順にるつぼに添加して溶解した。ライニング剤の組成を変化させた溶解過程では、鉄心を用いず、ライニングを施した6号黒鉛るつぼを事前に電気抵抗炉において973K(700℃)で空焼き後、炉冷して、るつぼの空焼きを行った。その後、るつぼを30kVA高周波誘導炉内に収め、純Cu、モンドニッケル、Cu-15mass%P

Table 2-1 Conditions of melting and degassing of cupronickel.

Composition of flux	Melting temp. of flux, K	Covering time of flux, min	CaF ₂ :Al ₂ O ₃ in lining (mass ratio)
non-degassing	-	-	0:10
CaF ₂ -15mass%CaO	1633	5	
		10	
		15	
CaF ₂ -25mass%Al ₂ O ₃	1543	15	
CaF ₂ -47mass%SiO ₂	1513	10	
		15	
		30	
CaF ₂ -42.8mass%SiO ₂ -2.3mass%Al ₂ O ₃	1493	15	
CaF ₂	1691	5	
		10	
		15	
		15	1:9
		15	2:8
CaF ₂ -42.8mass%SiO ₂ -2.3mass%Al ₂ O ₃			3:7
			5:5
			7:3
CaF ₂ -42.8mass%SiO ₂ -2.3mass%Al ₂ O ₃			1:9

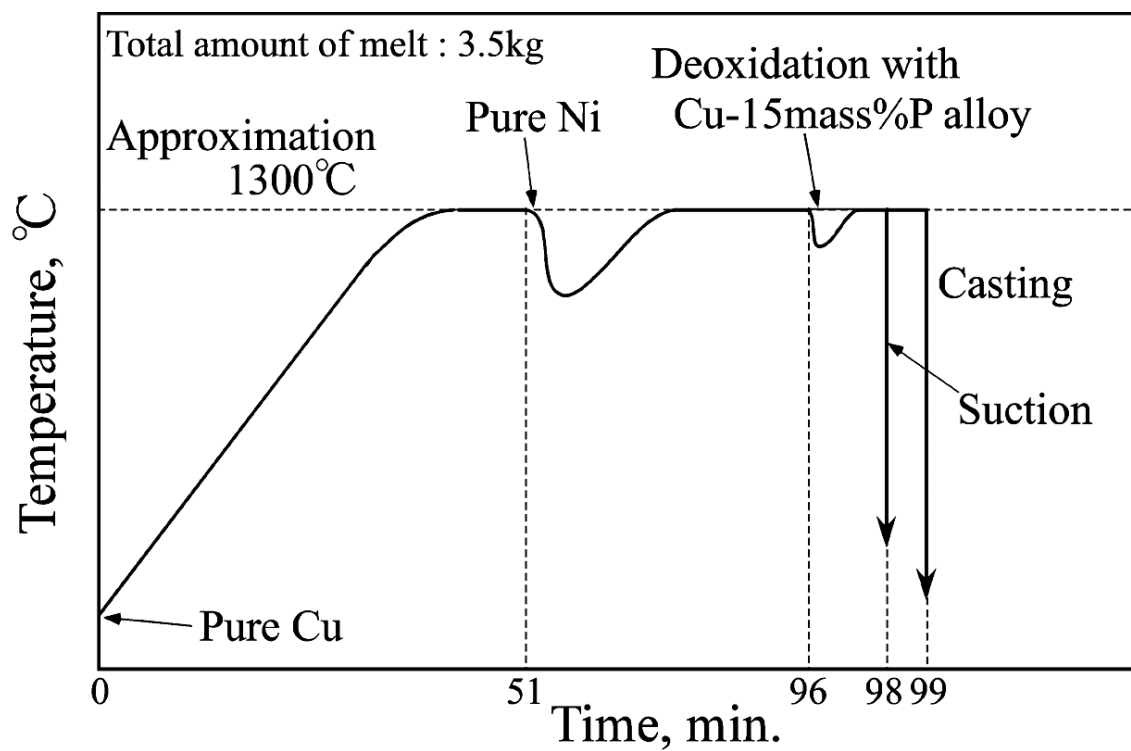


Fig. 2-8 Melting process of cupronickel (non-degassing).

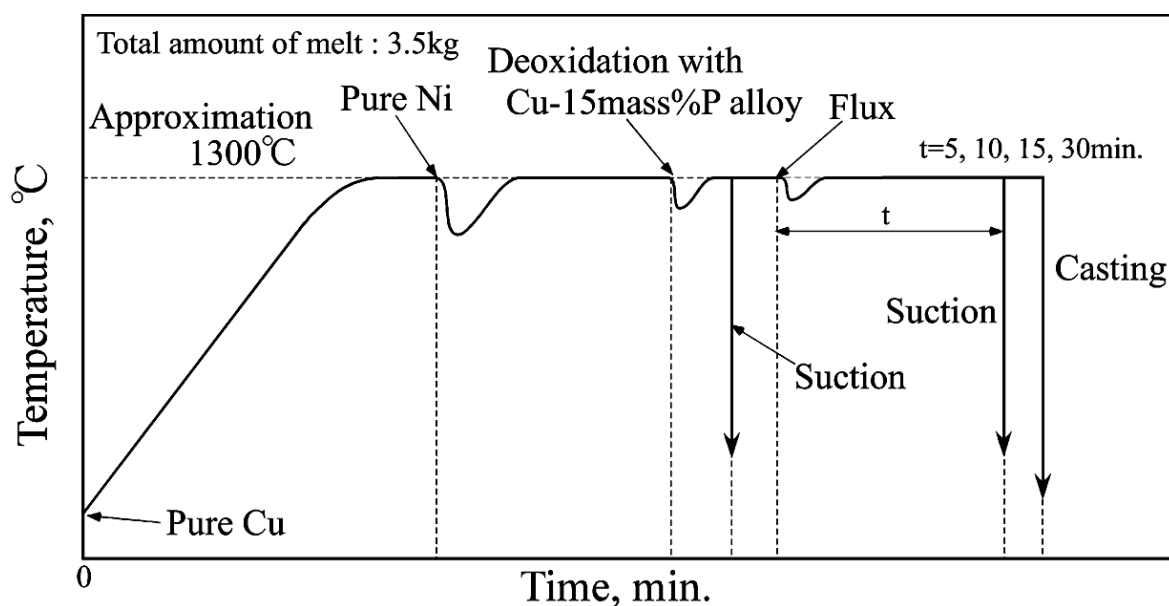


Fig. 2-9 Melting process of cupronickel (degassing).

母合金の順にるつぼに添加して溶解した。どちらの溶解過程でもモンドニッケルが溶解するまでは溶湯表面を木炭で被覆して、溶湯の酸化を抑えた。

溶湯表面を被覆しない溶解過程では、Cu-15mass%P 母合金を添加した後、減圧吸引法により吸引試料を作製した。溶湯表面を被覆する溶解過程では、Cu-15mass%P 母合金の添加後、減圧吸引法により吸引試料を作製し、その後フラックスで溶湯表面が完全に見えなくなるように被覆し、所定の時間保持を行った。この時、保持中にフラックスの溶解などにより溶湯表面が見えた場合には、適宜フラックスを追加した。保持後、黒鉛棒でフラックスを部分的に除去し再び吸引を行った。なお、フラックスは直前に電気抵抗炉において923K(650℃)で30分間空焼きを行い、乳鉢ですりつぶしながら混合したものを使用した。

吸引試料を作製するための装置の模式図を Fig. 2-10 に、吸引部の詳細を Fig. 2-11 に示す。真空ポンプを用いた減圧吸引を行い、吸引中における吸引石英管内の圧力低下を抑制するためにバッファータンクを設置した。すなわち、石英間の先端から50mmまでを溶湯面に対して垂直にして浸漬させ、真空コックを開けて石英管内を減圧(1×10^{-2} Pa)にして溶湯を吸い上げ、短時間(数秒)で凝固させた。

最後の吸引が終了後、開放金型(鑄鉄製)、割金型(鑄鉄製)の順に注湯した。開放金型(鑄鉄製)の形状および寸法を Fig. 2-12 に、割金型(鑄鉄製)の形状および寸法を Fig. 2-13 に示す。開放金型には耐火レンガによる湯口を金型の上に設置した。耐火レンガを設置した金型の模式図を Fig. 2-14 に示す。

2-3-4. 試料の成分分析

割金型へ鑄造した試料を半径方向に試料底部から35mmの位置で切断し、その断面について湿式研磨を行い、エネルギー分散型蛍光X線分析装置「エレメントアナライザーJSX-3202」(日本電子(株))を用いてCu, NiおよびPの成分分析を行った。コリメーターはφ7mmとした。また、測定点は3点とし、その平均値を分析値とした。

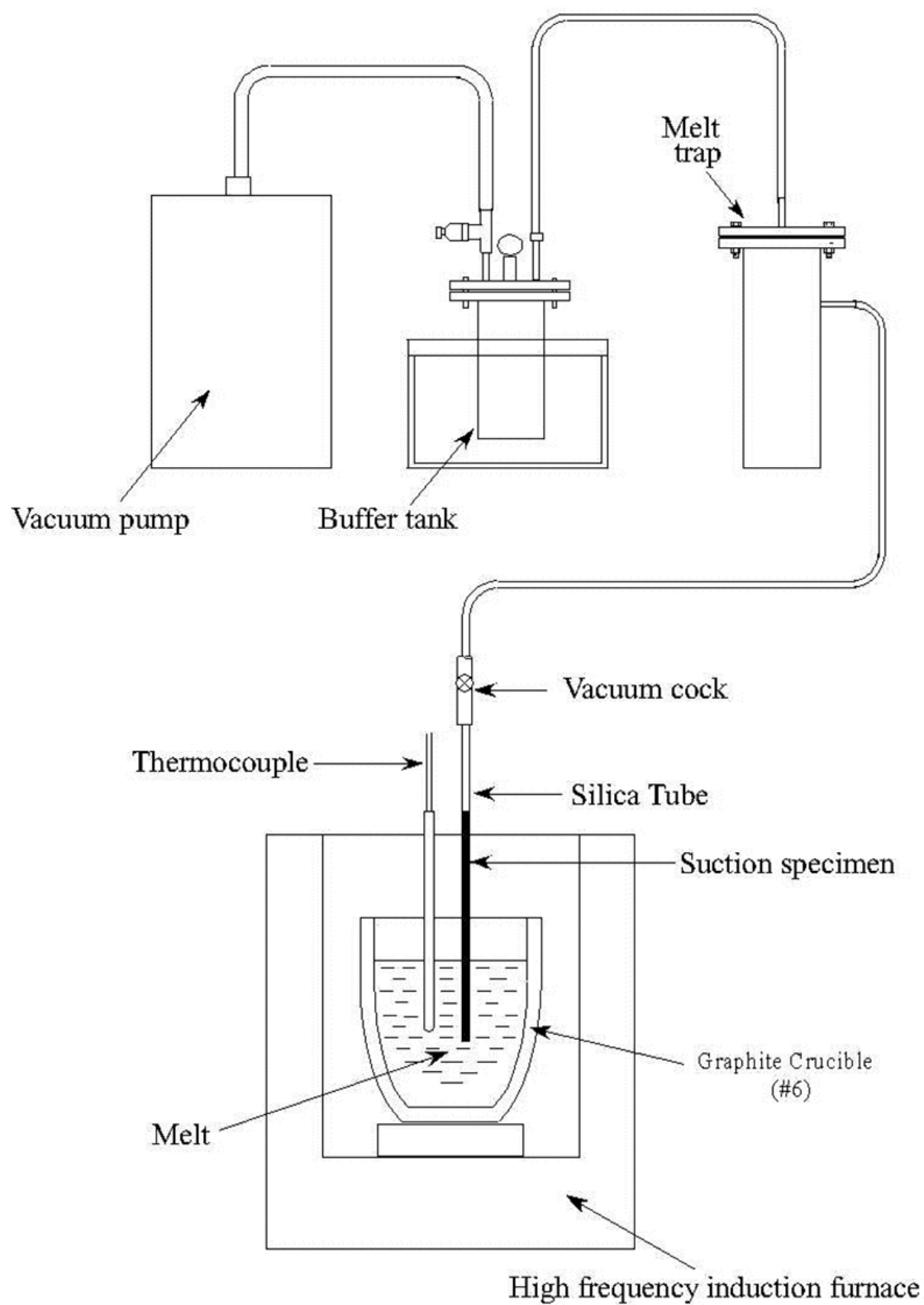


Fig. 2-10 Suction process of cupronickel into silica tube.

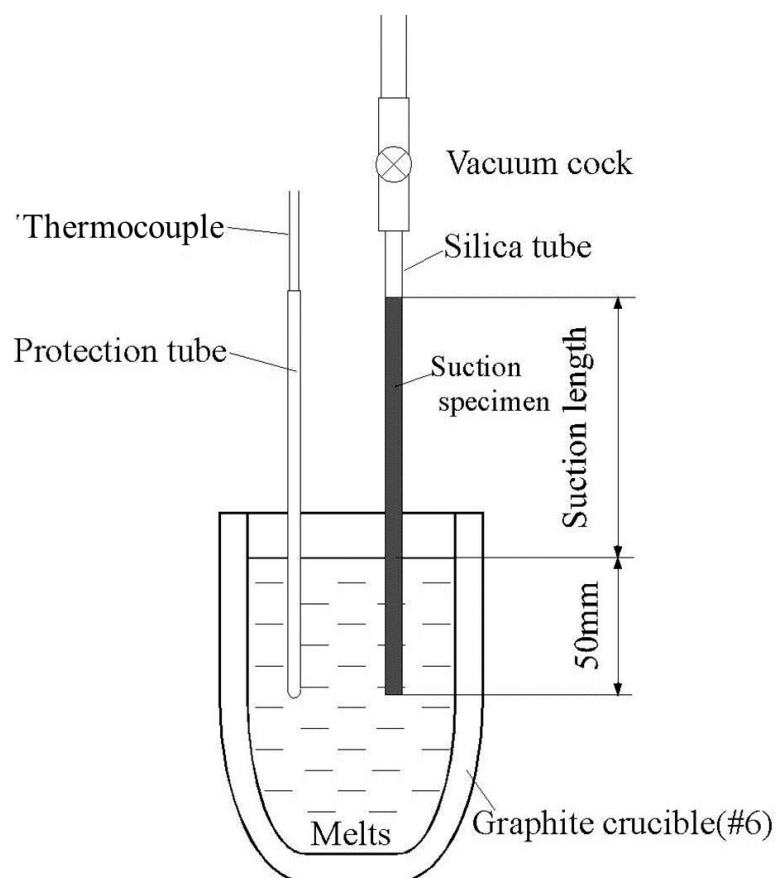


Fig. 2-11 Sampling for analysis of oxygen content.

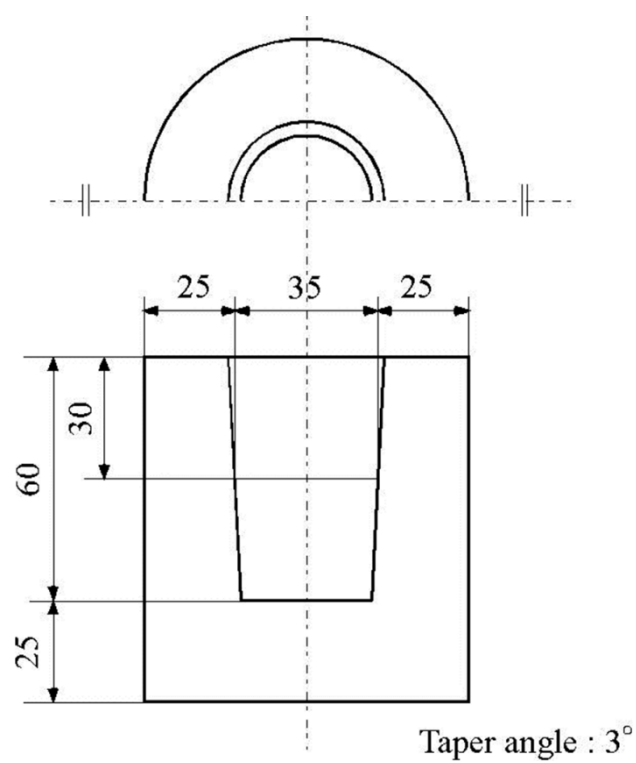


Fig. 2-12 Shape and size of open permanent mold.

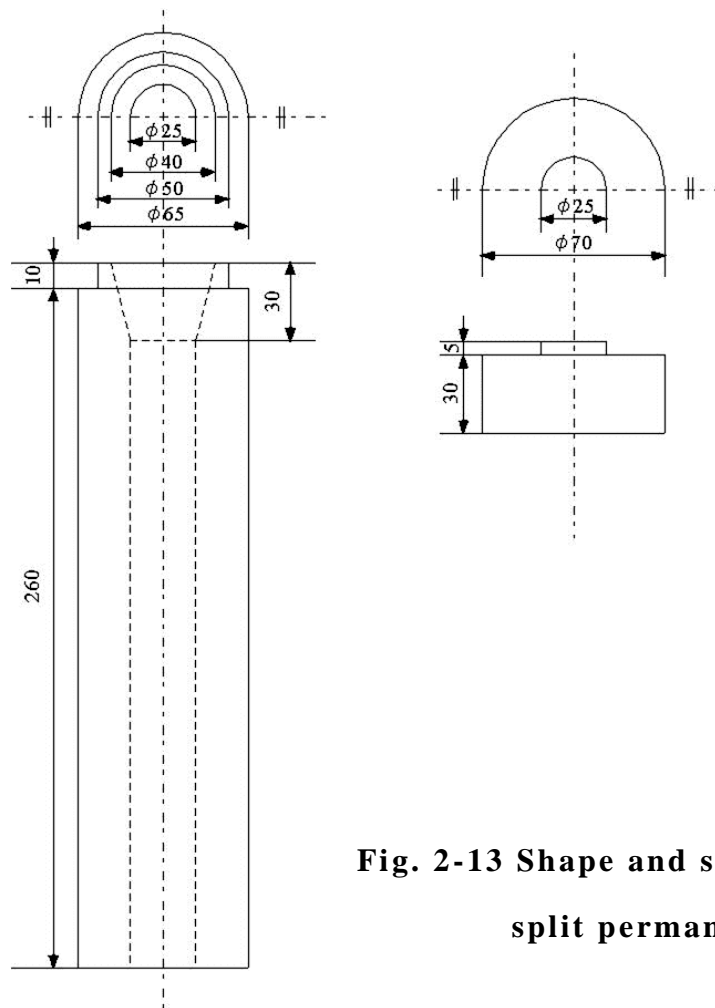


Fig. 2-13 Shape and size of split permanent mold.

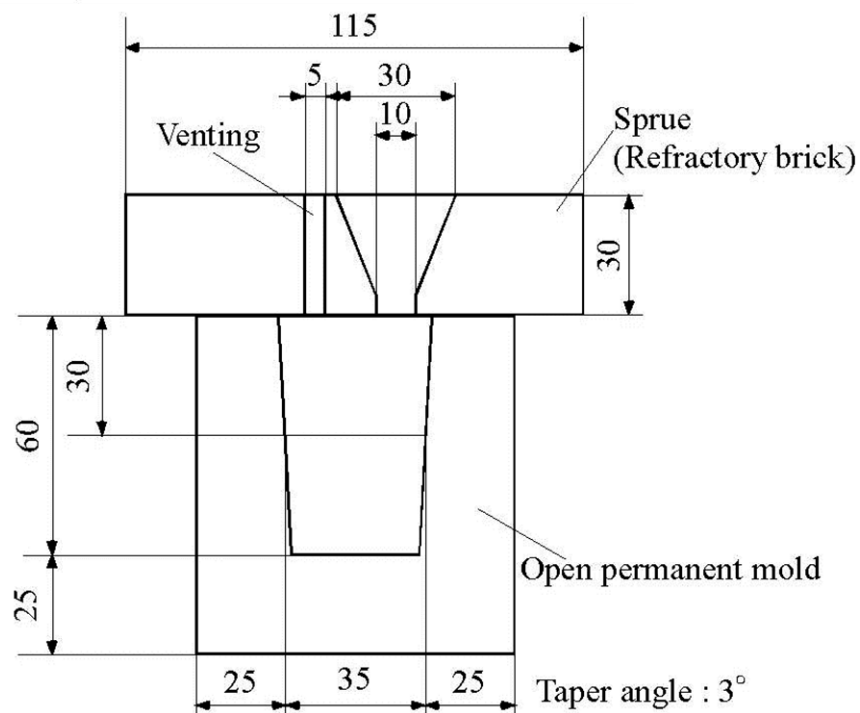


Fig. 2-14 Schematic diagram of the setting position of sprue and open permanent mold.

吸引試料中の酸素量を，金属中の酸素・窒素同時分析装置「EMGA-620V」(堀場製作所(株))を用いて測定した．一回の酸素分析に用いる試料重量は約 1g とし，3回の分析を行い，その平均値を分析値とした．

2-3-5. 染色浸透探傷試験

開放金型鑄造試験片を軸方向に切断し，その断面について湿式研磨を行い，染色浸透探傷試験を行った．

2-3-6. 顕微鏡組織観察

開放金型鑄造試験片におけるマイクロブローホール数の測定位置を Fig. 2-15 に示す．測定位置は試験片の軸方向に対する中央部において鑄壁面から中央へ 5mm の箇所とした．その測定位置の組織を光学顕微鏡組織で観察し，マイクロブローホール数を測定した．マイクロブローホール数を測定する際，画像解析ソフト「FVS for windows (ケイオー電子工業(株))」を用いて，画像解析ソフトから得られる明度ヒストグラムより，マイクロブローホールと基地組織の境界の明度を閾値として光学顕微鏡組織の画像を二値化した．

2-3-7. 見かけ密度測定

開放金型鑄造試験片から密度測定用試験片を得るための採取位置と試験片の形状及び寸法を Fig. 2-16 に示す．各試料について7つの試験片(5×5×20mm)を切り出し，アルキメデス法によって見かけ密および試料中のガス体積を測定した．ただし，中央部の試験片には引け巣の影響が大きいため，中央部の試験片を除いた6個の試験片の平均をその試験片の見かけ密度およびガス体積とした．具体的な手順は以下の通りである．

まず，電子天秤を用いて試験片の大気中での重さ M_{Sample} を測定した．次に，試験片の表面にホワイトワセリンを塗布し，ワセリンを塗布した試験片の大気中での重さ M_1 を測定した．よって，塗布されたワセリンの大気中での重さ M_{Vaseline} はおよび体積 V_{Vaseline} は(3)式および(4)式のとおりとなる．

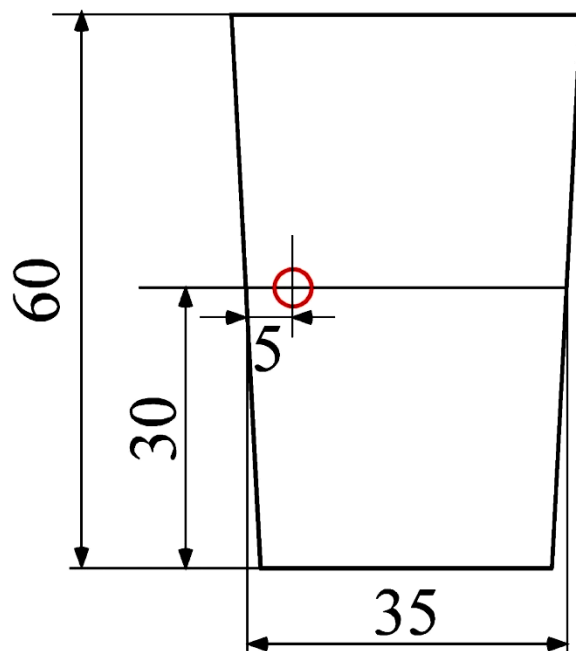


Fig. 2-15 Measurement position of counting number of micro-blowhole in the open permanent mold casting.

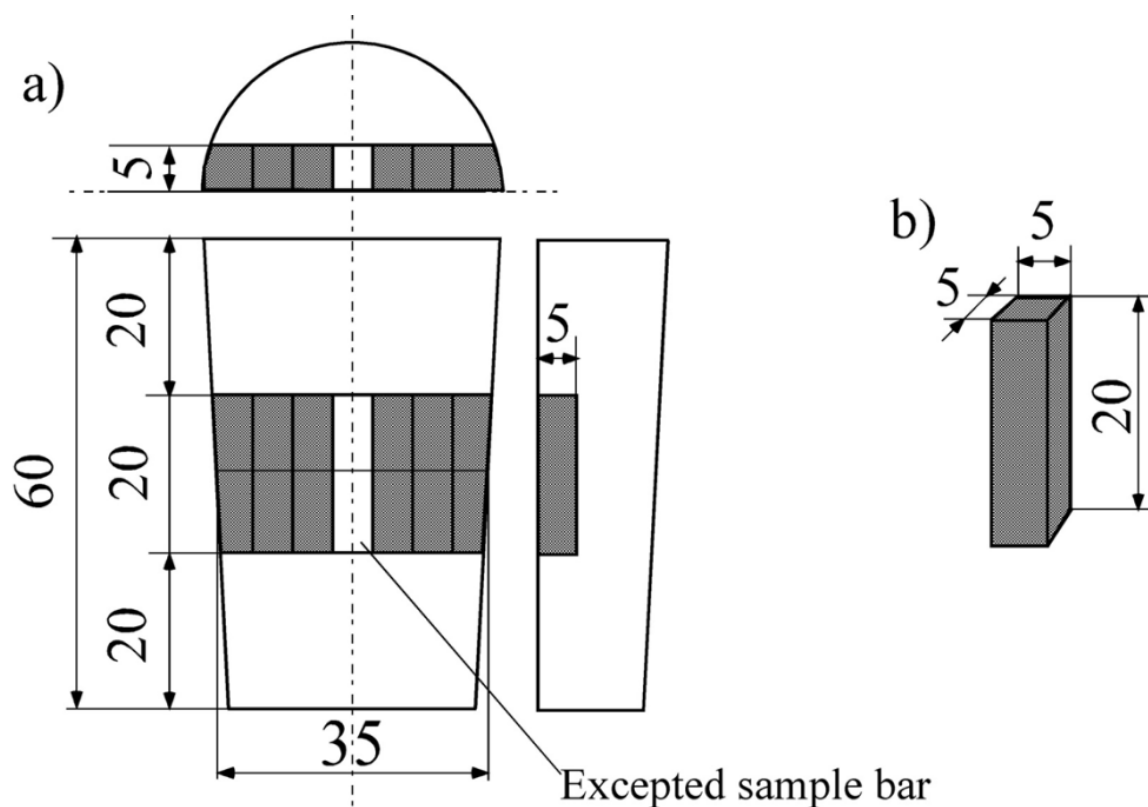


Fig. 2-16 a) Schematic diagram of position of sample bars for measurement of apparent density from the open permanent mold casting.

b) Shape and size of the sample bar.

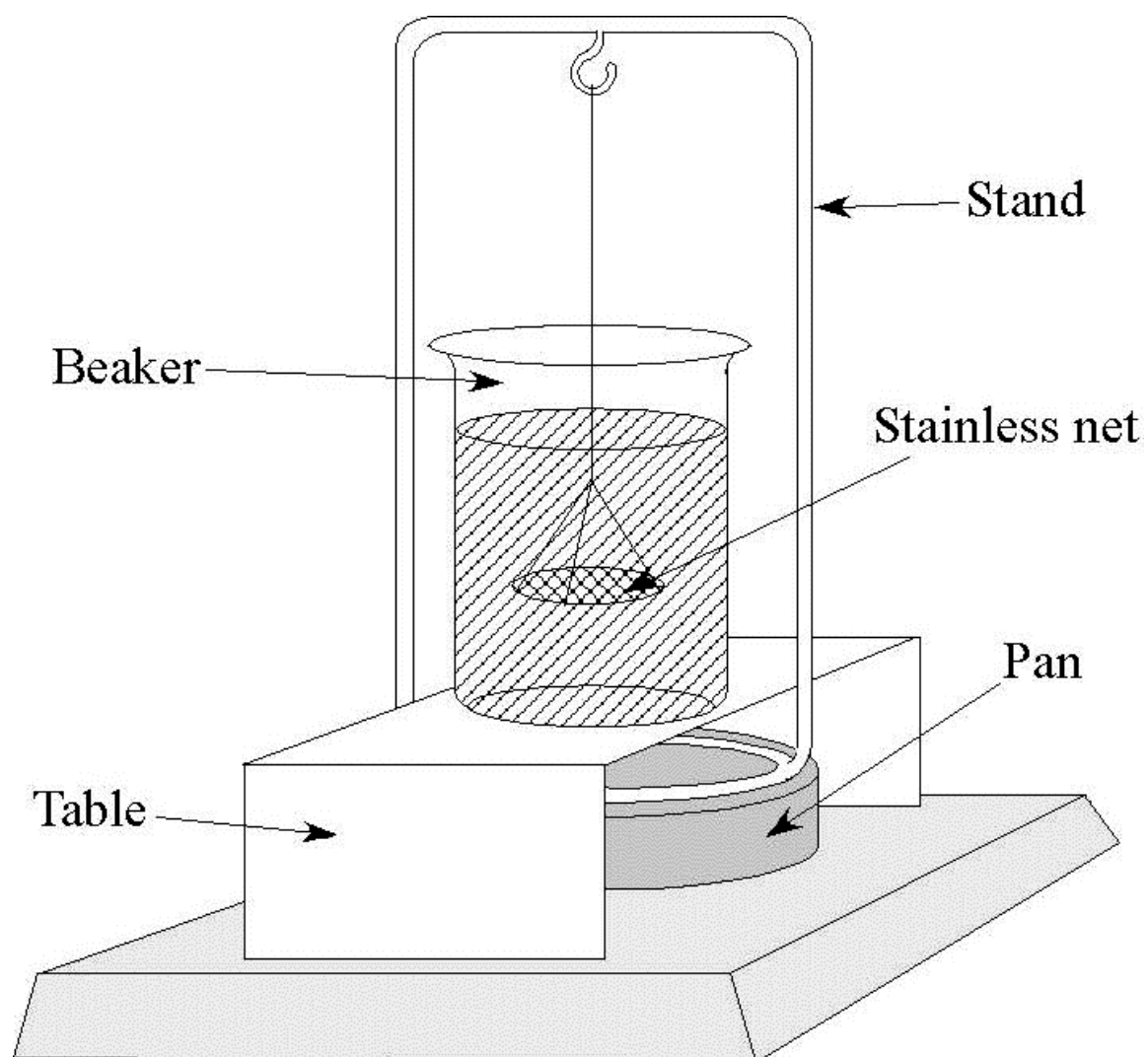


Fig. 2-17 Tool of Archimedes's measurement process.

$$M_{\text{Vaseline}} = M_1 - M_{\text{Sample}} \dots (3)$$

$$V_{\text{Vaseline}} = M_{\text{Vaseline}} / \rho_{\text{Vaseline}} = (M_1 - M_{\text{Sample}}) / \rho_{\text{Vaseline}} \dots (4)$$

ここで、 ρ_{Vaseline} は測定時の室温におけるワセリンの密度である。

次に、天秤に Fig. 2-17 に示すような器具を設置した。すなわち、天秤の皿をまたぐように台を置き、その上に純水を入れたトールピーカーを置いた。ステンレスネットで作った比重皿を極めて細い針金で上部のかぎにつるし、比重皿だけ水中にあるときの重さ M_2 を測定した。次に、ワセリンを塗布した試験片を比重皿に乗せ、比重皿とワセリンを塗布した試験片との水中の重さ M_3 を測定した。ワセリンを塗布した試験片の水中での重さ M' は(5)式のとおりとなる。

$$M' = M_3 - M_2 \dots (5)$$

さらに、ワセリンを塗布した試験片と同体積の水の質量 W およびワセリンを塗布した試験片の体積 V はそれぞれ(6)式および(7)式のとおりとなる。

$$W = M_1 - M' = M_1 + M_2 - M_3 \dots (6)$$

$$V = W / \rho_{\text{Water}} = (M_1 + M_2 - M_3) / \rho_{\text{Water}} \dots (7)$$

ここで、 ρ_{Water} は測定時の水温における純水の密度である。

したがって、試験片の見かけ密度 D'_{Sample} は(8)式のとおりとなる。

$$\begin{aligned} D'_{\text{Sample}} &= M_{\text{Sample}} / (V - V_{\text{Vaseline}}) = M_{\text{Sample}} / (W / \rho_{\text{Water}} - M_{\text{Vaseline}} / \rho_{\text{Vaseline}}) \\ &= M_{\text{Sample}} / \{(M_1 + M_2 - M_3) / \rho_{\text{Water}} - (M_1 - M_{\text{Sample}}) / \rho_{\text{Vaseline}}\} \dots (8) \end{aligned}$$

また、試料中のガス体積量は(9)式のとおりとなる。

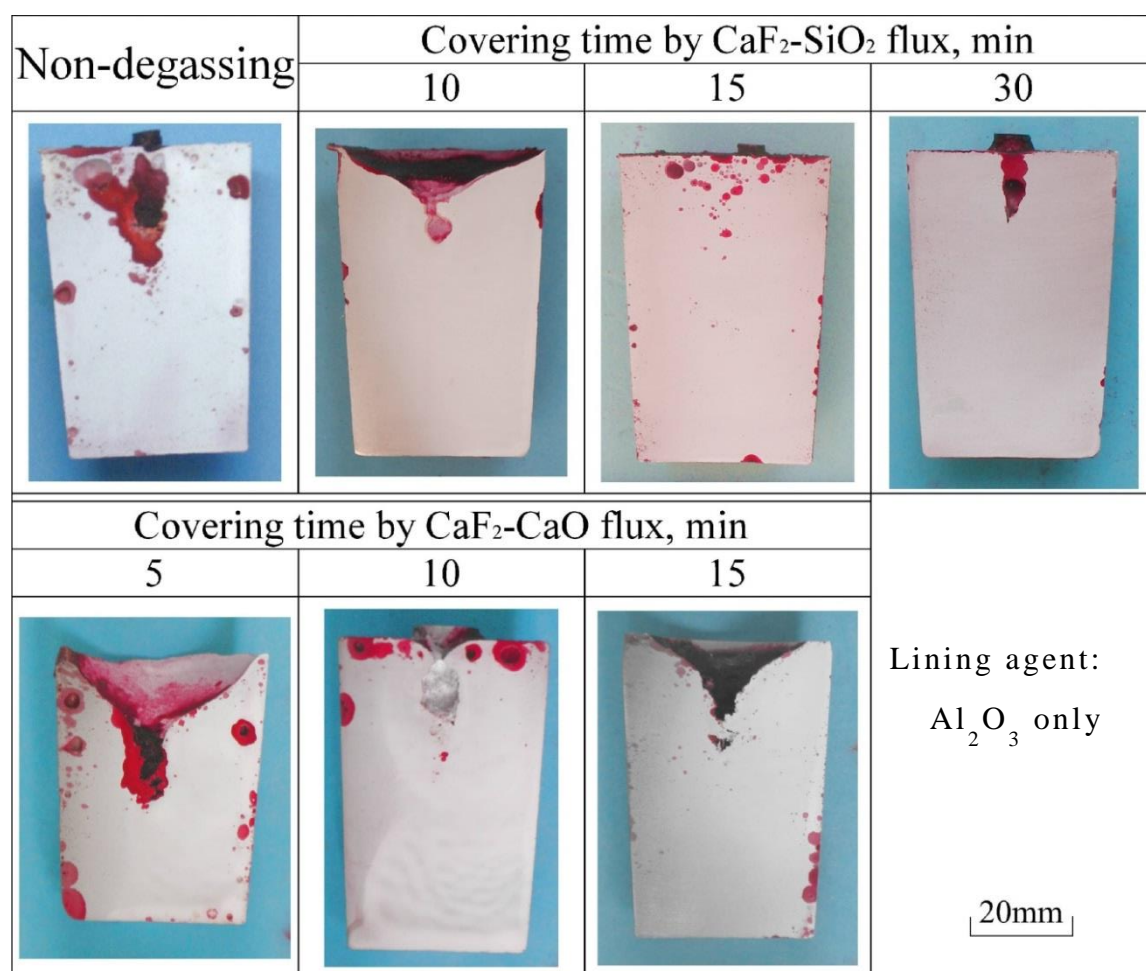
$$\begin{aligned} V_{\text{Gas}} &= (V - V_{\text{Vaseline}}) - (M_{\text{Sample}} / D_{\text{Sample}}) \\ &= (W / \rho_{\text{Water}} - M_{\text{Vaseline}} / \rho_{\text{Vaseline}}) - (M_{\text{Sample}} / D_{\text{Sample}}) \dots (9) \end{aligned}$$

ここで、 D_{Sample} は試験片の理論密度である。

2-4. 結果および考察

2-4-1. 染色浸透探傷試験

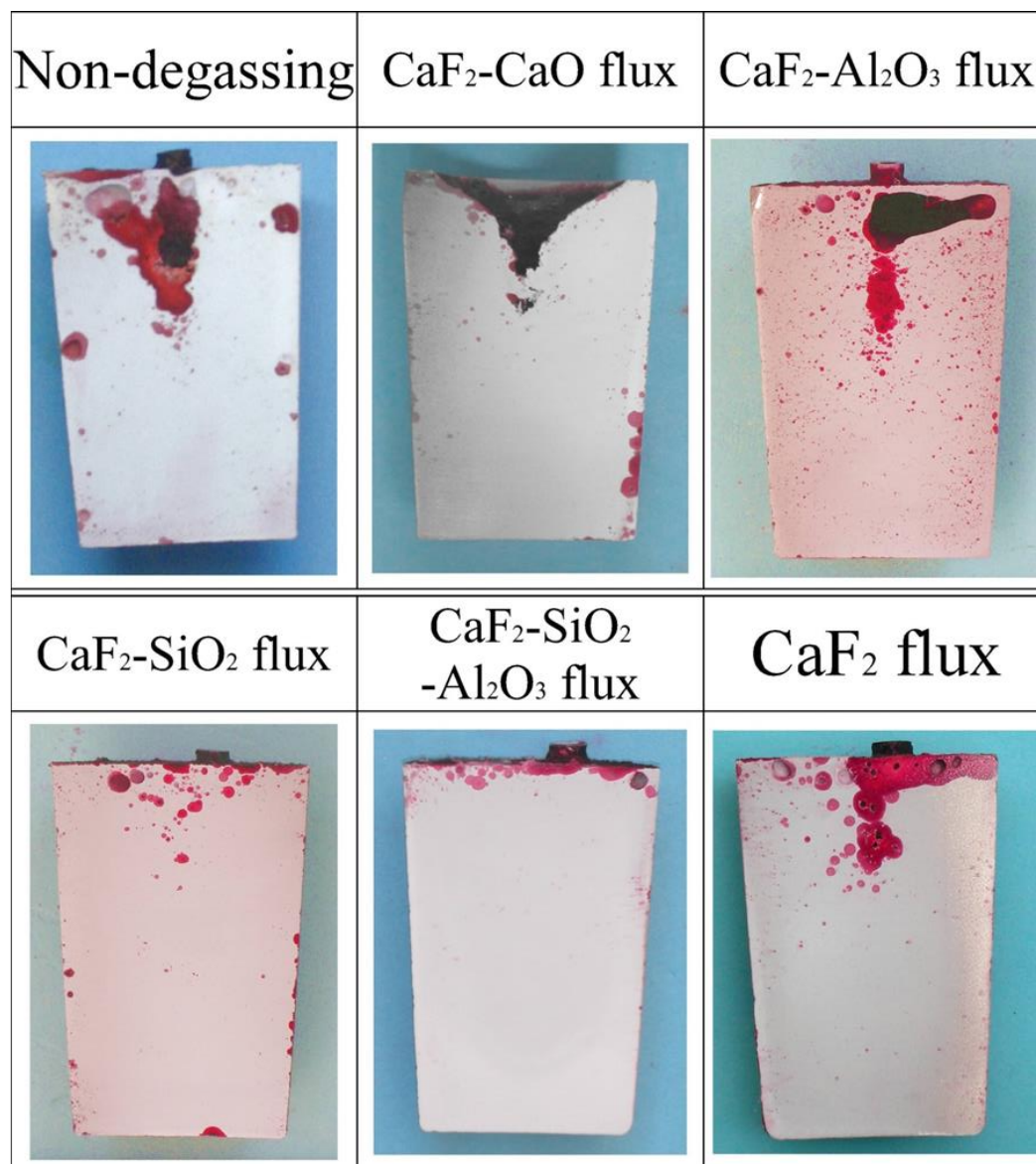
開放金型鑄造試験片に対する染色浸透探傷試験結果によって得られた欠陥の状態に及ぼすフラックスの被覆時間の影響を Fig. 2-18 に、開放金型鑄造試験片に対する染色浸透探傷試験結果によって得られた欠陥の状態に及ぼすフラック



**Fig. 2-18 Influence of covering time by the fluxes
on aspect of defects of cupronickel castings
in open permanent mold.**

スの組成の影響を Fig. 2-19 に、開放金型鑄造試験片に対する染色浸透探傷試験結果によって得られた欠陥の状態に及ぼすつぼライニング剤の組成の影響を Fig. 2-20 に示す。赤く染色されている箇所が拡大検出された欠陥部であり、マクロ観察においてガス欠陥が確認された箇所を中心に染色部が確認された。

フラックスによる被覆やライニング剤の組成を変化させた試験片は、無処理試験片と比較して染色部分が減少していることが分かる。また、被覆時間が増加するにつれ、染色部分の減少、すなわちガス欠陥の減少が確認された。しかし、 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ フラックスを使用した試料では鑄物全体に細かな染色部が多数

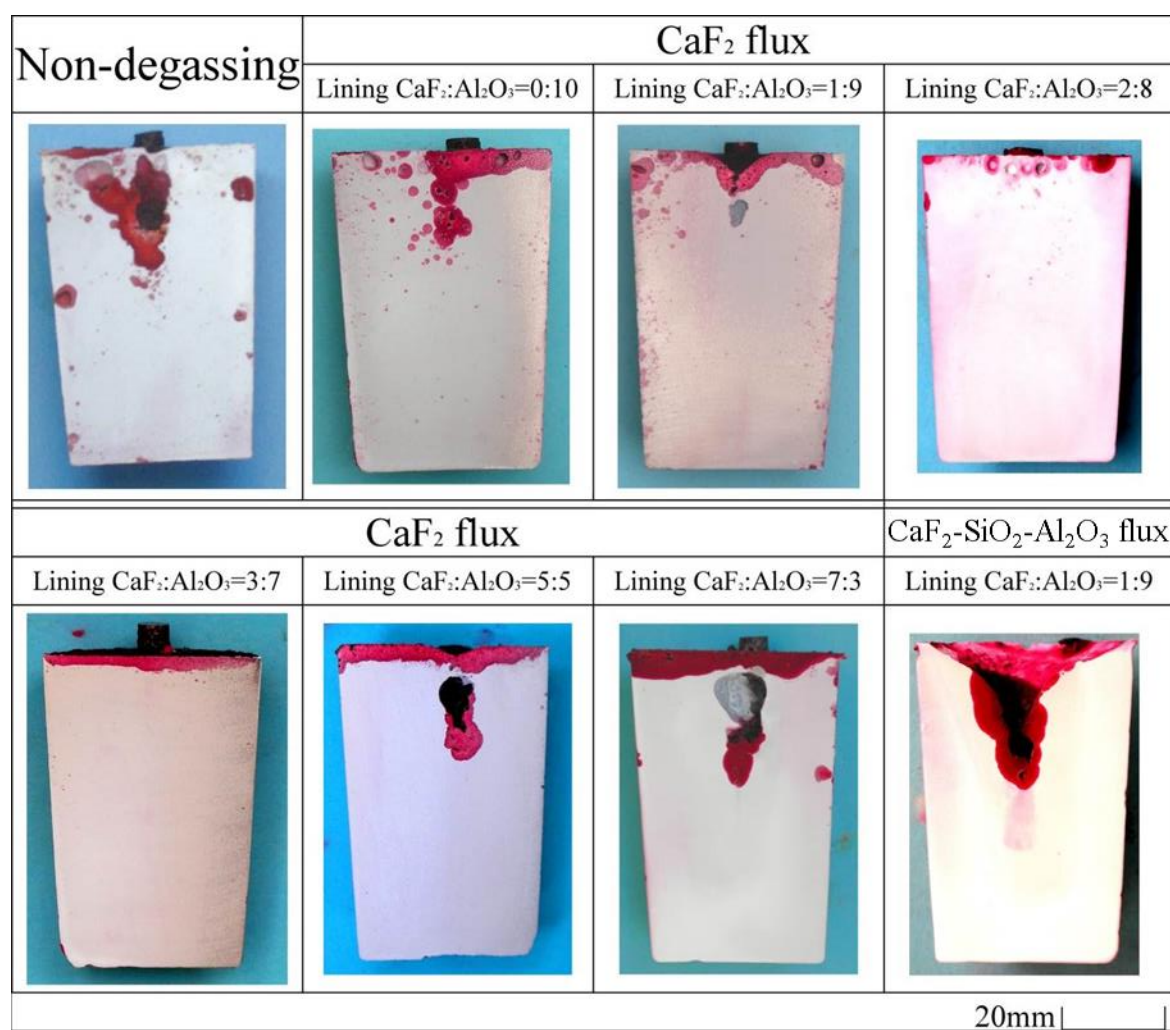


Lining agent: Al₂O₃ only, Covering time: 15min 20mm

Fig. 2-19 Influence of composition of fluxes

on aspect of defects of cupronickel castings

in open permanent mold.



Covering time: 15min

**Fig. 2-20 Influence of composition of lining
on aspect of defects of cupronickel castings
in open permanent mold.**

確認された。被覆処理のみを行った場合 (Fig. 2-19), $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ フラックスで 15 分被覆した試験片の染色部分が最も減少しており、上部にわずかに見られるのみとなった。被覆処理およびライニング処理を行った場合 (Fig. 2-20), ライニング剤の組成を $\text{CaF}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=2:8$ もしくは $\text{CaF}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=3:7$ とし, CaF_2 フラックスで 15 分被覆した試験片の染色部分が最も減少しており, フラックスによる被覆で染色部分が最も減少していた $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ フラックスで 15 分被覆した試験片と同程度であった。

2-4-2. 顕微鏡組織観察

開放金型鑄造試験片のマイクロ組織に及ぼすフラックスの被覆時間の影響を Fig. 2-21 に, 開放金型鑄造試験片のマイクロ組織に及ぼすフラックスの組成の影響を Fig. 2-22 に, 開放金型鑄造試験片のマイクロ組織に及ぼすつぼライニング剤の組成の影響を Fig. 2-23 に示す。いずれの試験片においてもガス欠陥と思われる細かな巣が確認された。また, 前掲 Fig. 2-15 に示した組織観察位置において, 無処理試験片, $\text{CaF}_2\text{-CaO}$ フラックスで 5 分被覆した試験片, $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ フラックスで 15 分被覆した試験片, CaF_2 フラックスで 15 分被覆した試験片およびライニング剤の組成を $\text{CaF}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=1:9$ とし CaF_2 フラックスで 15 分被覆した試験片にはピンホール (直径 $20\mu\text{m}$ 以上のガス欠陥) が見られたが, 他の試料では確認されなかった。また, フラックスによる被覆やライニング剤の組成を変化させた試験片は, 無処理試験片と比較してピンホール数およびマイクロブローホール数の減少が確認された。

2-4-3. マイクロブローホール数と脱ガス処理との関係

開放金型鑄造試験片における単位面積当たりのマイクロブローホール数とフラックスの被覆時間との関係を Fig. 2-24 に示す。フラックスで被覆を行った試験片では, 無処理試験片と比較してマイクロブローホール数は明確に減少しており, さらにばらつきも小さくなっていることが確認された。また, 被覆時間が増加するにつれ, マイクロブローホール数は減少し, 被覆時間 15 分の試験片

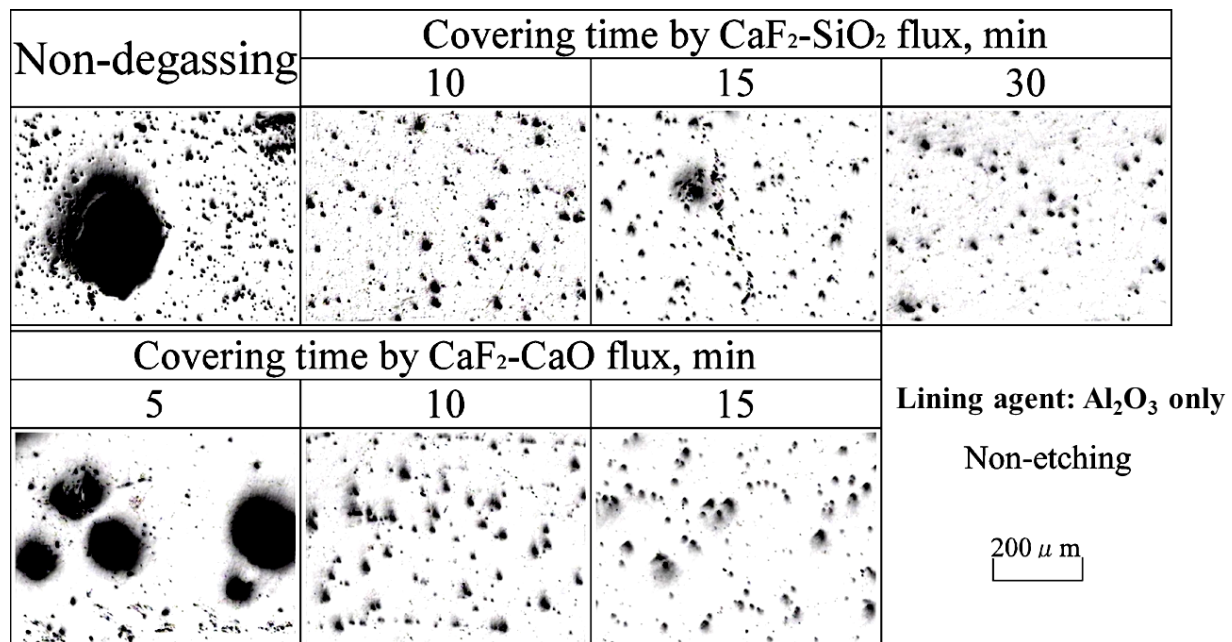


Fig. 2-21 Influence of covering time by fluxes on microstructure of cupronickel castings in open permanent mold.

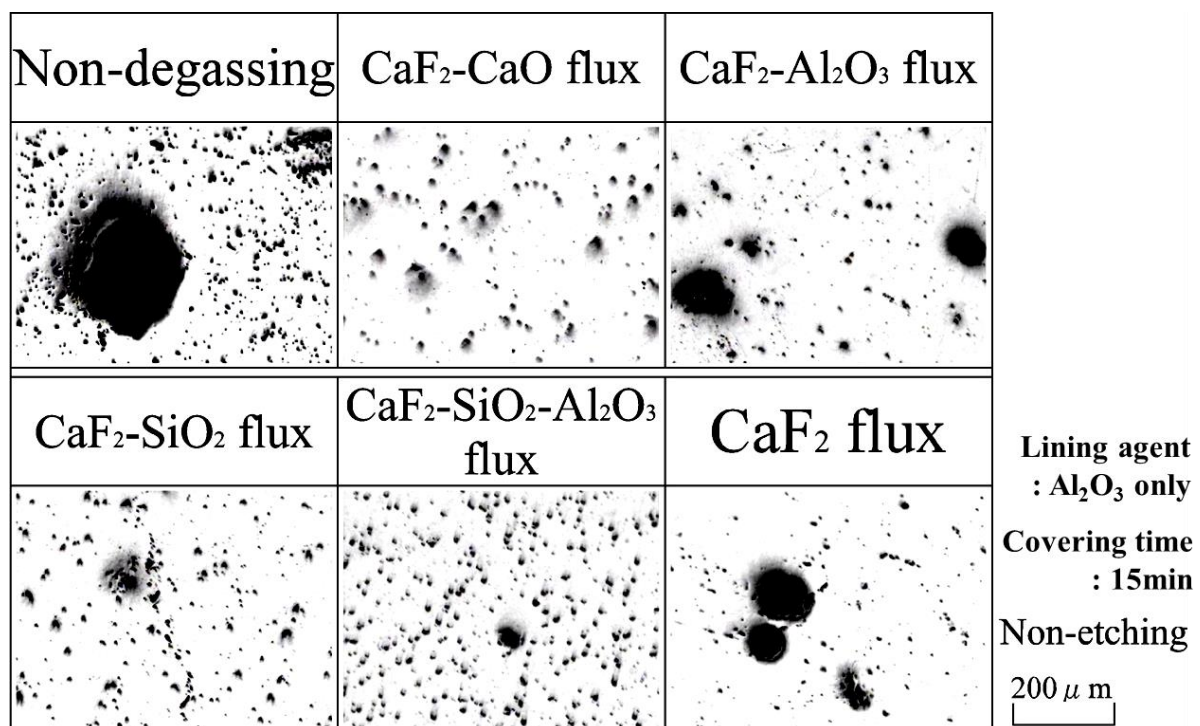


Fig. 2-22 Influence of composition of flux on microstructure of cupronickel castings in open permanent mold.

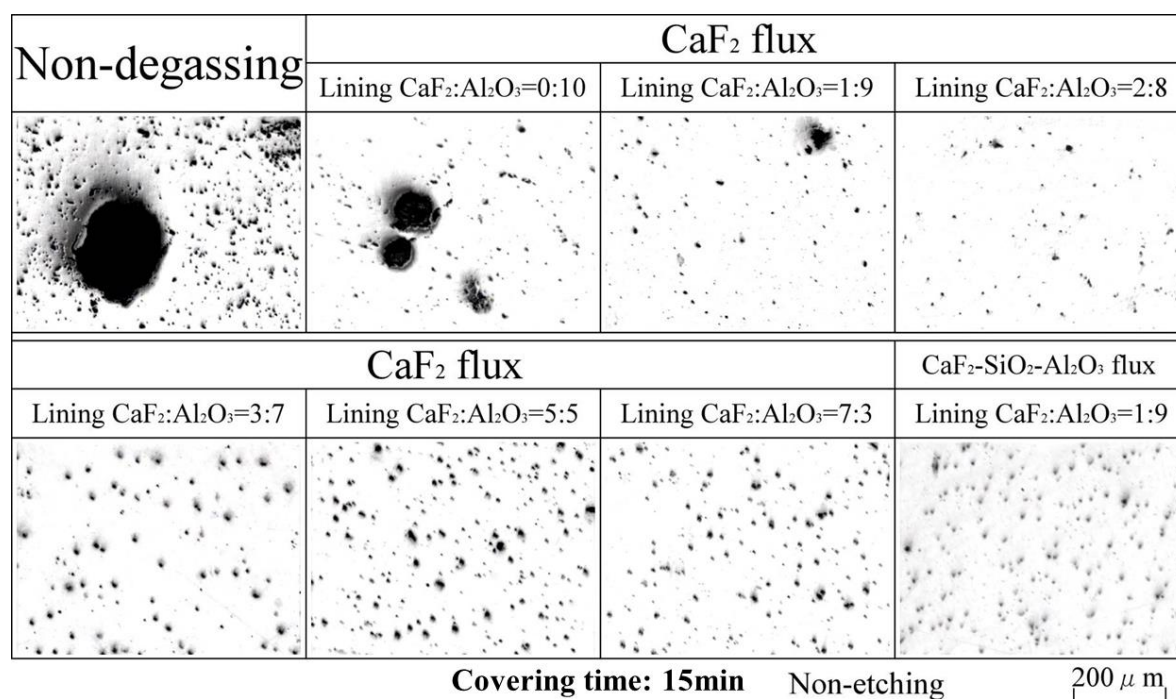


Fig. 2-23 Influence of composition of lining on microstructure of cupronickel castings in open permanent mold.

では CaF₂-CaO フラックスで被覆した試験片のマイクロブローホール数が最も減少していることが確認された。

開放金型鑄造試験片における単位面積当たりのマイクロブローホール数とるつぼライニング剤中の CaF₂ の割合との関係を Fig. 2-25 に示す。ライニング剤に CaF₂ を混合し、さらにフラックスで被覆を行った試験片では、無処理試験片と比較してマイクロブローホール数は明確に減少しており、さらにばらつきも小さくなっていることが確認された。また、ライニング剤の組成を CaF₂:Al₂O₃=1:9 とし CaF₂ フラックスで 15 分被覆した試験片のマイクロブローホール数が最も減少しており、フラックスによる被覆でマイクロブローホール数が最も減少していた CaF₂-CaO フラックスのみで脱ガスを行った試験片と比較しても少ない。しかしながら、ライニング剤中の CaF₂ の割合が 50mass% を超えると、CaF₂ フラックス被覆のみで脱ガスを行った試験片よりもマイクロブローホール数が増加した。

銅およびニッケルの飽和水素量と温度との関係⁸⁾を Fig. 2-26 に示す。いずれ

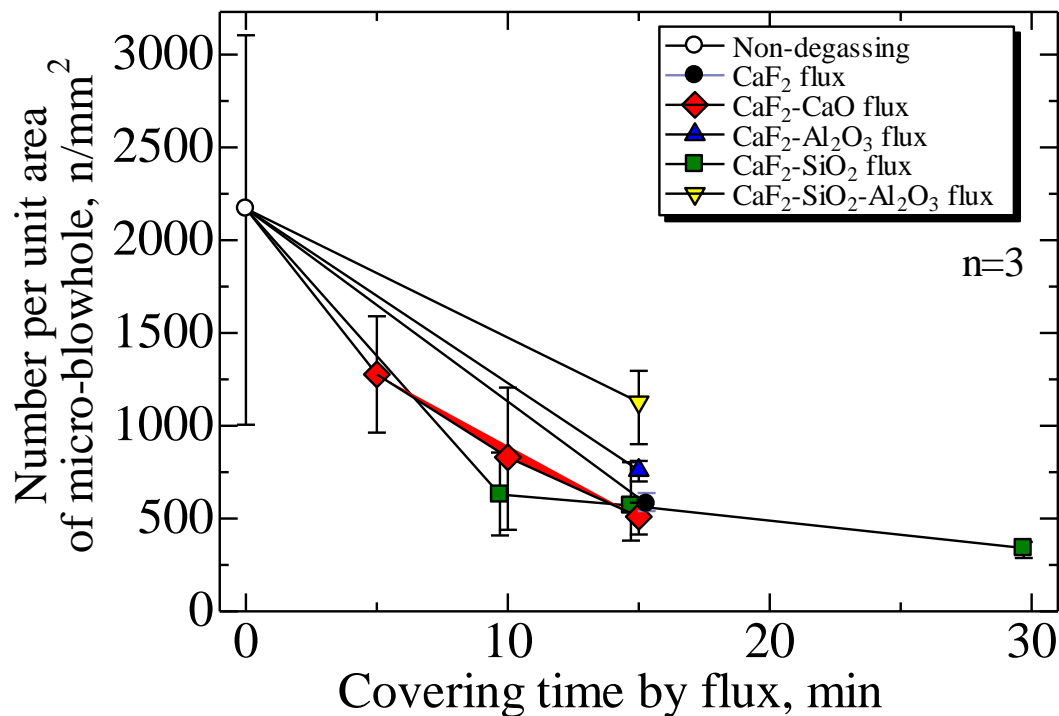


Fig. 2-24 Relationship between number of micro-blowhole per unit area and covering time by flux on open permanent mold castings.

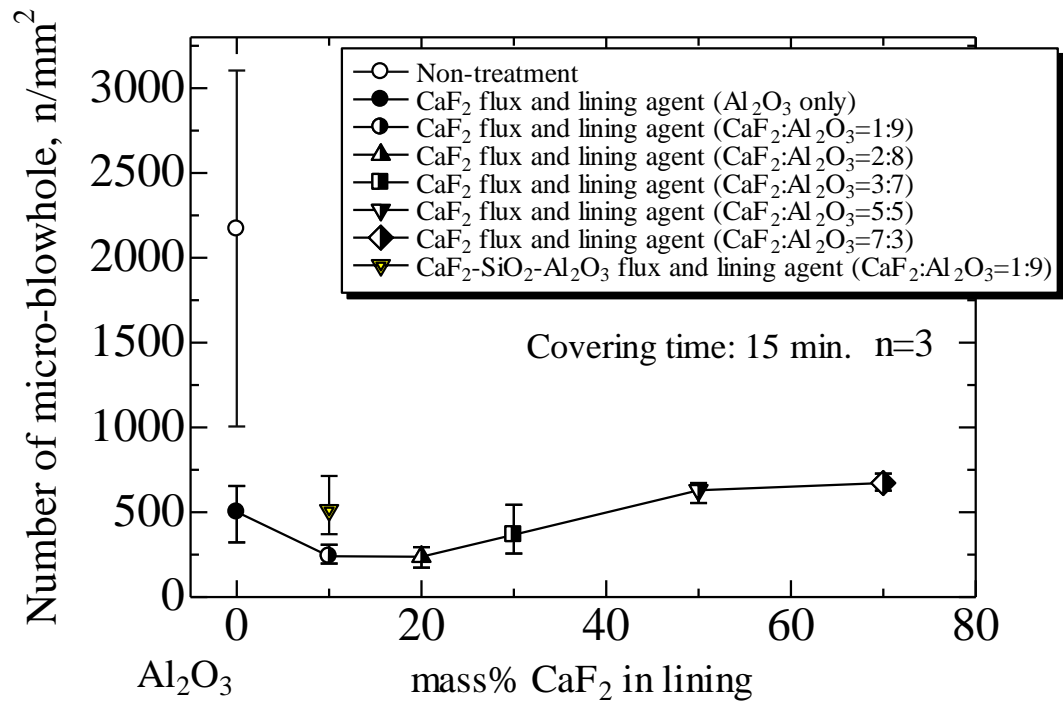


Fig. 2-25 Relationship between number of micro-blowhole per unit area and mass fraction of CaF₂ in lining on open permanent mold castings.

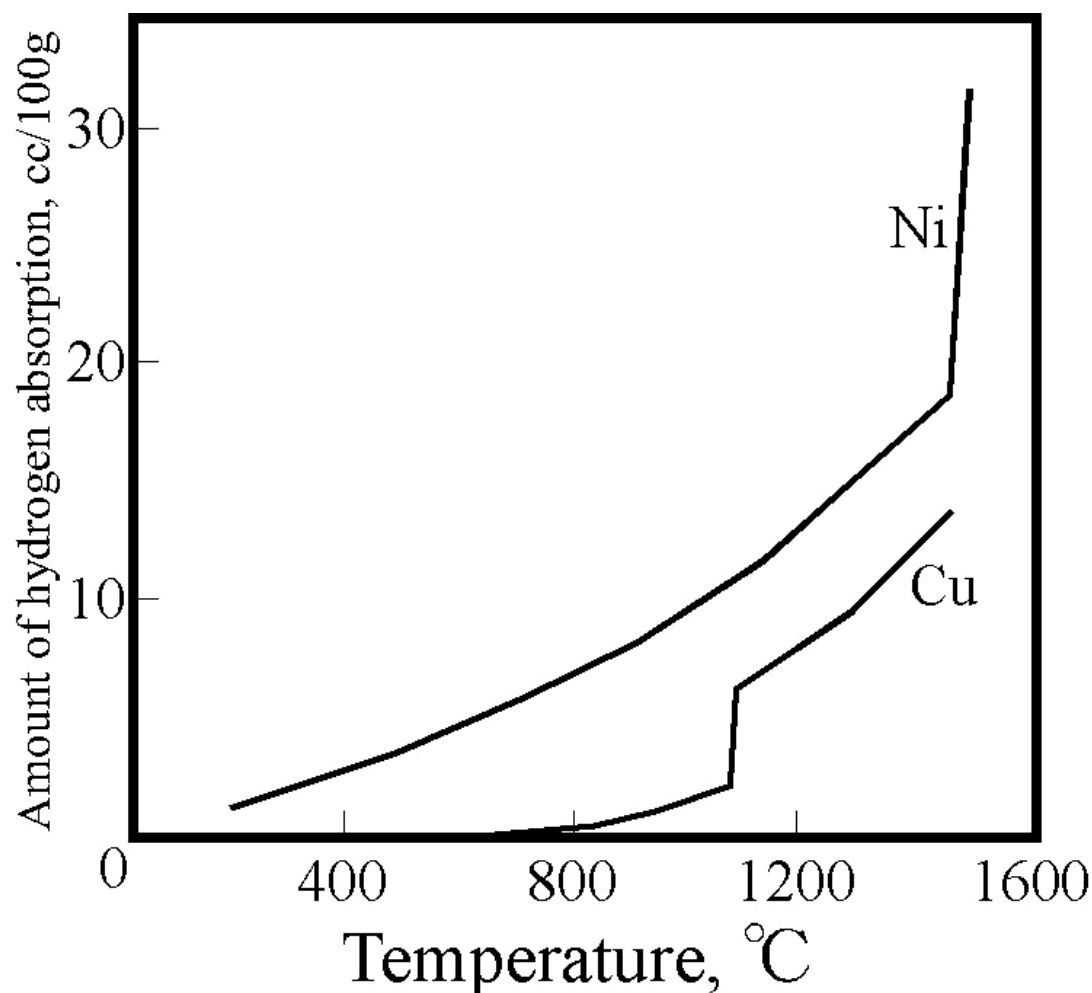


Fig. 2-26 Relationship between amount of hydrogen absorption⁸⁾ and temperature on copper and nickel.

の金属においても液相から固相に変態する場合、ガスの飽和量が極端に減少するが、面心立方格子を有する銅およびニッケルの場合には特に減少する。そのため、液相状態で十分に脱ガスを行っても、固相になると多量のガスを放出する。したがって、フラックスおよびライニング剤で取り切れていない液相状態での溶解水素(H)が凝固時に一度に放出され、マイクロブローホールになっていると考えられる。

2-4-4. 見かけ密度と脱ガス処理との関係

試験片中に含まれるガス量を直接求めることは困難であるため、試験片の密度を求め、この密度からガス量を算出することとした。開放金型鑄造試験片に

おける見かけ密度とフラックスの被覆時間との関係を Fig. 2-27 に示す。見かけ密度は被覆時間 10 分まで増加したのちに、15 分まで一旦減少、そして再び増加している。フラックスによる被覆を行った試験片では、無処理試験片と比較して見かけ密度が増加していることが確認された。また、被覆時間 15 分の場合、 $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ フラックスで被覆した試験片の見かけ密度が最も増加していることが確認された。見かけ密度の増加はガス欠陥の減少を意味するため、 $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ フラックスで被覆した試験片のガス欠陥が最も減少していることが確認された。

開放金型鑄造試験片における見かけ密度とるつぼライニング剤中の CaF_2 の割合との関係を Fig. 2-28 に示す。ライニング剤の組成を変化させた試験片では、無処理試験片と比較して見かけ密度が増加していることが確認された。また、ライニング剤の組成を $\text{CaF}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=1:9$ とし $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ フラックスで 15 分被覆した試験片の見かけ密度が最も増加しており、フラックスによる被覆で見かけ密度が最も増加していた $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ フラックスで被覆した試験片と比較しても同程度であった。

2-4-5. 酸素量と脱ガス処理との関係

吸引試料中の酸素量とフラックスの被覆時間との関係を Fig. 2-29 に示す。酸素量は被覆時間 10 分まで増加し、その後減少傾向が見られた。フラックスによる被覆を行った試料では、無処理試料と比較して大半の試料で酸素量が増加していた。無処理試料よりも酸素量が減少していたのは $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2$ フラックスで 30 分被覆した試験片および CaF_2 フラックスで 15 分被覆した試験片のみであった。

吸引試料中の酸素量とるつぼライニング剤中の CaF_2 の割合との関係を Fig. 2-30 に示す。ライニング剤の組成を変化させた試料の多くは、無処理試料と比較し酸素量が減少していることが確認された。しかし、ライニング剤中の CaF_2 の割合との間に明確な相関は見られず、一部試料では酸素量が増加していた。ライニング剤の組成を $\text{CaF}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=1:9$ とし CaF_2 フラックスで 15 分被覆した試

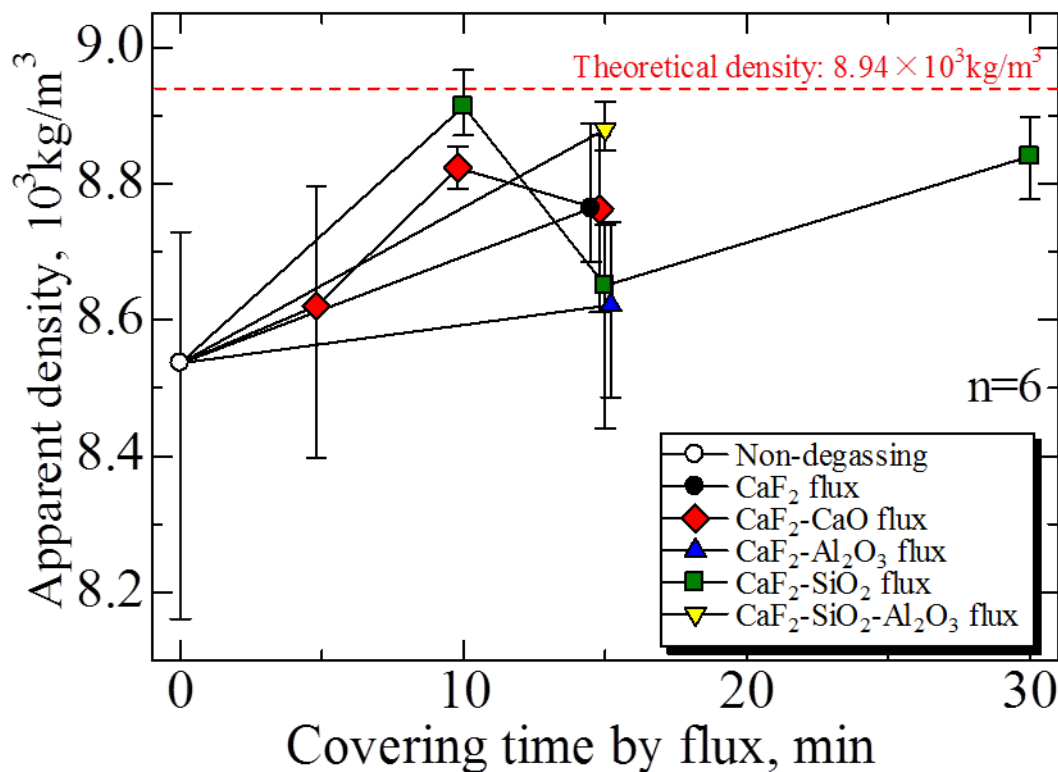


Fig. 2-27 Relationship between apparent density and covering time by flux of cupronickel castings in open permanent mold.

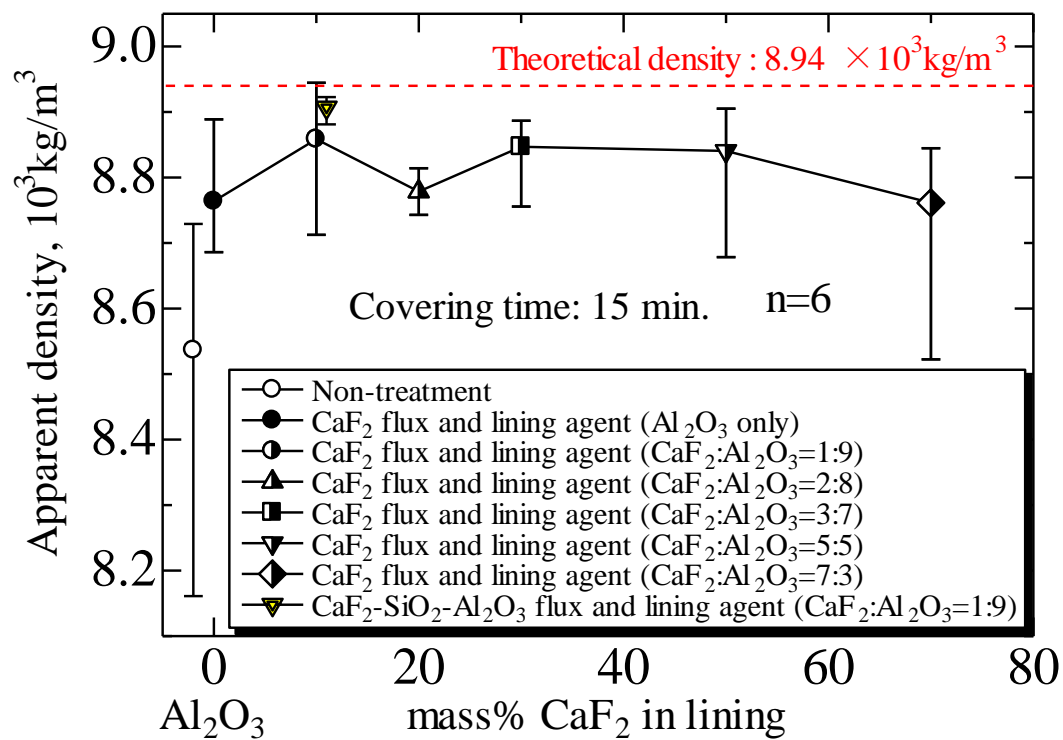


Fig. 2-28 Relationship between apparent density and mass fraction of CaF₂ in lining of cupronickel castings in open permanent mold.

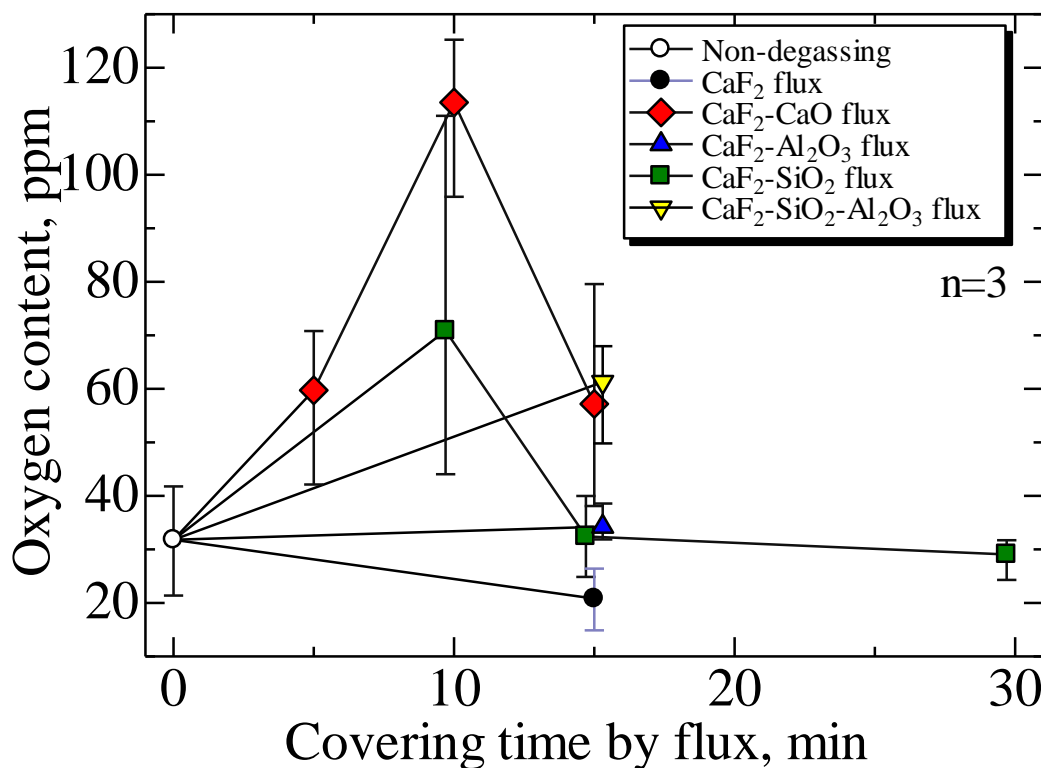


Fig. 2-29 Relationship between oxygen contents and covering time by flux of cupronickel suction specimens.

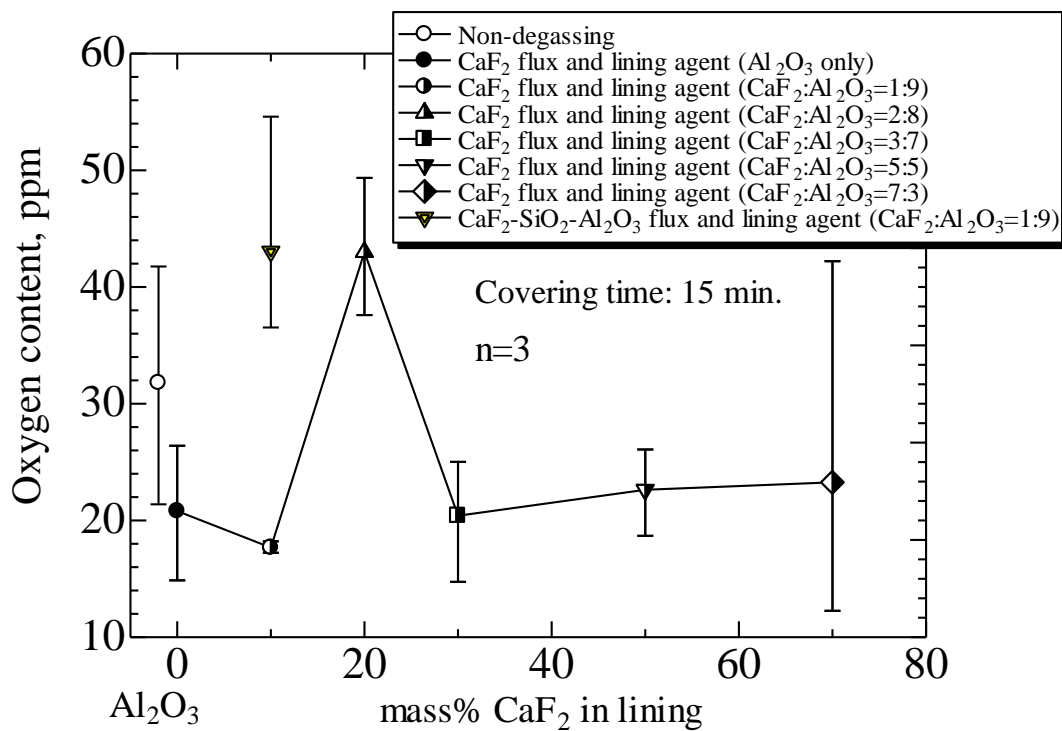


Fig. 2-30 Relationship between oxygen content and mass fraction of CaF₂ in lining of cupronickel suction specimens.

料の酸素量が最も減少しており、フラックスによる被覆で酸素量が減少していた $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2$ フラックスで 30 分被覆した試料と比べても酸素量が減少していた。

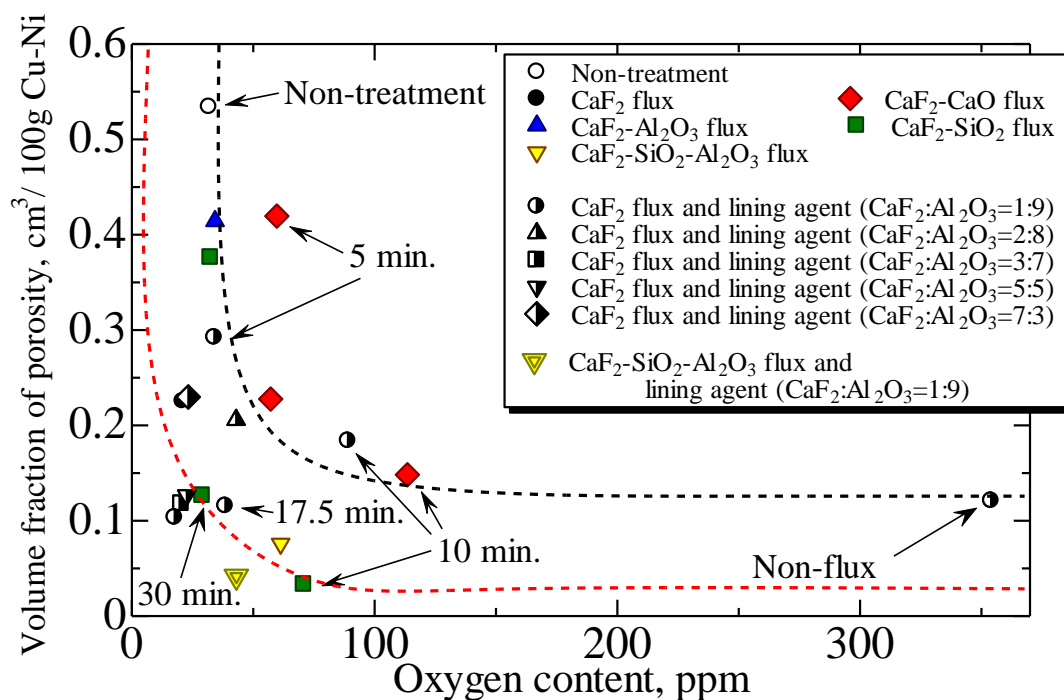
2-4-6. ガス体積量と酸素量との関係

ガス体積量と酸素量との関係を Fig. 2-31 に示す。図中に記してある時間はそのプロットの被覆時間を表し、特に明記していないプロットに関して、被覆時間は 15 分である。

銅合金中に不活性ガスはほとんど溶解しないため、試験片中のガス欠陥は水素によるものとみなせる。よって縦軸は水素量とほぼ同義となるため、前掲 Fig. 2-2 のような曲線を模式的に挿入した。これに倣うと $\text{CaF}_2\text{-CaO}$ フラックスおよび $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ フラックスで脱ガスを行った場合や、フラックスによる被覆時間が 10 分以下であった場合においては、無処理試料と比較してガス体積量は減少しているが酸素量は増加しており前掲 Fig. 2-2 で示したような水素量または酸素量のどちらかが多いという関係を打破することは出来ていない。しかし、 $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2$ フラックスおよび $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ フラックスを用いて 15 分以上溶湯表面を被覆した場合においては、無処理試料と比較してガス体積量および酸素量共に減少しており、脱水素と脱酸を同時に行えたことが分かる。特に、ライニング中に CaF_2 を混合した場合には非常によく脱水素と脱酸がなされていたと考えられる。

2-4-7. フラックス処理条件と脱ガス効果との関係

フラックス処理条件による脱ガス効果を Table 2-2 に示す。脱ガス効果は前掲 Fig. 2-24~2-31 の結果から総合的に評価した。被覆時間で比較すると、 $\text{CaF}_2\text{-CaO}$ フラックスで被覆した場合、脱ガス効果はほとんど見られなかった。 $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2$ フラックスで被覆した場合、15 分被覆した試料では結果が悪くなったが、おおむね被覆時間を長くするほど脱ガス効果が向上する傾向が見られた。 CaF_2 フラックスで被覆した場合、15 分以上被覆することで脱ガス効果が見られ



**Fig. 2-31 Relationship between gas volume (n=6)
and oxygen content (n=3) of cupronickel specimens.**

Table 2-2 Effect of flux treatment on degassing of casting condition.

Flux	Covering time by flux, min	mass% CaF ₂ in lining					
		0	10	20	30	50	70
CaF ₂ -CaO flux	5	×	—	—	—	—	—
	10	×	—	—	—	—	—
	15	×	—	—	—	—	—
CaF ₂ -Al ₂ O ₃ flux	15	×	—	—	—	—	—
CaF ₂ -SiO ₂ flux	10	○	—	—	—	—	—
	15	×	—	—	—	—	—
	30	○	—	—	—	—	—
CaF ₂ -SiO ₂ -Al ₂ O ₃ flux	15	○	⊙	—	—	—	—
CaF ₂ flux	5	×	—	—	—	—	—
	10	×	—	—	—	—	—
	15	△	⊙	△	⊙	⊙	△
Non-flux		—	×	—	—	—	—

⊙: Excellent ○: Good △: Acceptable ×: Bad

た.

フラックス組成で比較すると、 CaF_2 フラックス、 $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2$ フラックスおよび $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ フラックスで脱ガス効果が見られた。今回使用したフラックスのうち、 SiO_2 は酸性フラックス、 Al_2O_3 は中性フラックス、 CaO は塩基性フラックスである。酸性のフラックスで溶湯表面を被覆することで水素の除去および低水素状態の維持が可能であるため⁹⁾、酸性酸化物である SiO_2 を含んだフラックスでより強い脱ガス効果が得られたと考えられる。

ライニング組成で比較すると、ライニング剤の組成を $\text{CaF}_2\text{:Al}_2\text{O}_3=1\text{:}9$ 、 $\text{CaF}_2\text{:Al}_2\text{O}_3=3\text{:}7$ および $\text{CaF}_2\text{:Al}_2\text{O}_3=5\text{:}5$ とした条件では $\text{CaF}_2\text{:Al}_2\text{O}_3=0\text{:}10$ よりも脱ガス効果が向上した。これら 3 種のライニング条件において脱ガス効果が高かった理由を考えてみる。ライニング剤の組成を変化させたるつぼへの注湯後に残存するライニング剤の外観を Fig. 2-32 に示す。ライニング剤の組成が $\text{CaF}_2\text{:Al}_2\text{O}_3=3\text{:}7$ 、 $\text{CaF}_2\text{:Al}_2\text{O}_3=5\text{:}5$ および $\text{CaF}_2\text{:Al}_2\text{O}_3=7\text{:}3$ の場合について、るつぼ壁上部に見られる白色の塊は注湯時に流れた半溶融 CaF_2 フラックスである。ライニング剤中の CaF_2 の割合によつてるつぼライニングの状態は大きく異なり、注湯後にライニングが残存しているのはライニング剤中の CaF_2 の割合が 20mass% 以下の場合であり、他の条件では溶解過程の途中でライニング剤が消滅してしまっている。前掲 Fig. 2-5 で $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 状態図を示したが、これをみると $\text{CaF}_2\text{-}25\text{mass}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ で共晶を示し融点 1493K (1220°C) を示すが、それ以外の組成では融点は上昇し $\text{CaF}_2\text{-}50\text{mass}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ での段階では 1873K (1600°C) を超えることが判る。そのため、ライニング剤中の CaF_2 の割合が減少するにつれてライニングの融点は上昇しライニングが残存しやすくなるため、逆に CaF_2 と溶湯との接触面積が広い状態で長時間接触することとなり、脱ガス反応がより起こっていると考えられる。しかしながら、溶解過程の途中でライニング剤が消滅してしまってもそれまでの段階である程度の脱ガス反応が起こっているために、ライニング剤に CaF_2 を混合した条件では CaF_2 フラックスで被覆を行ったのみの場合と同程度かそれ以上の脱ガスがなされていると考えられる。また、ライニングが残存していた条件においても、溶湯表面とるつぼが接している、

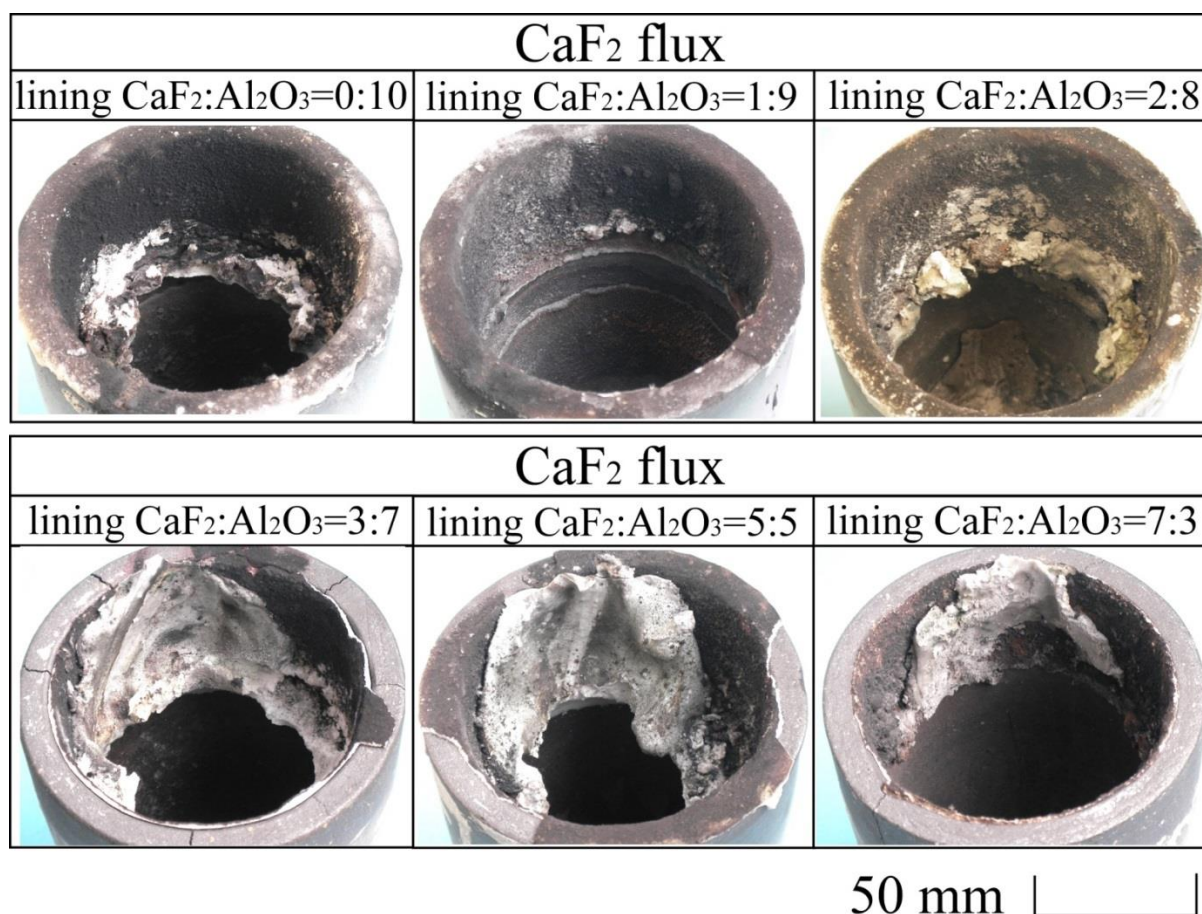


Fig. 2-32 Appearance of graphite crucible after casting.

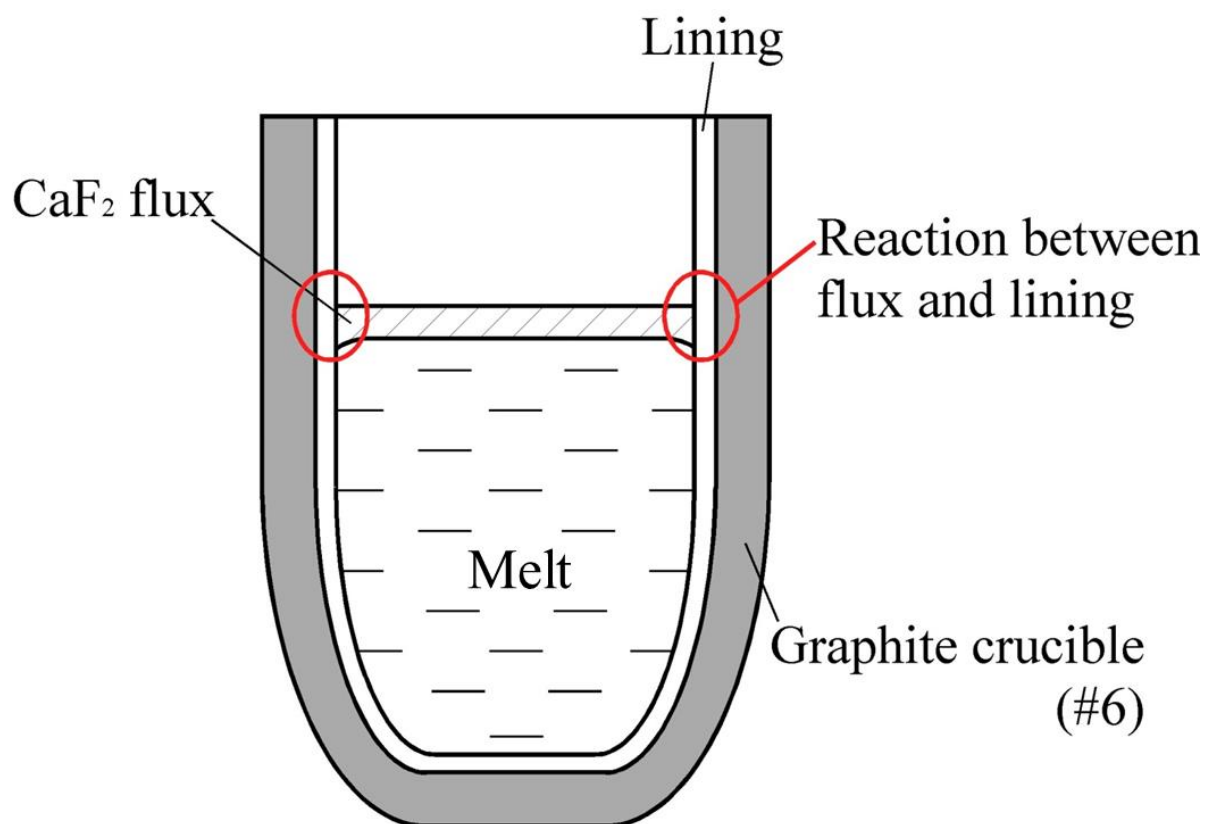


Fig. 2-33 Schematic diagram of graphite crucible in degassing by CaF₂ flux and lining.

いわゆるスラグラインのライニング剤は消滅している。CaF₂フラックスによる脱ガス中のるつぼの模式図を Fig. 2-33 に示す。Fig. 2-33 中に赤丸で示すスラグラインではフラックスとライニング剤が接しているために、局所的に CaF₂ の割合が増加することになる。前掲 Fig. 2-5 より、共晶組成よりも CaF₂ の割合が増加すると融点は上昇するが、共晶組成よりも CaF₂ の割合が低い場合と比較して融点の上昇が緩やかである。そのため、スラグラインで両者が反応しライニング剤の融点よりも低くなることで溶融してしまったと考えられる。

2-5. 小括

白銅溶湯中から水素と酸素を除去する方法を検討し、溶湯中のガスの挙動について調べた結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) 開放金型鑄造試験片に関して、マクロ観察によって鑄物上部と鑄壁面近傍に大きなガス欠陥が、また、ミクロ観察によって細かな巣が確認された。
- 2) CaF₂ を含んだフラックスによる被覆時間を長くすることで脱ガス効果が上昇する傾向が見られた。
- 3) CaF₂-SiO₂ フラックス、CaF₂-SiO₂-Al₂O₃ フラックスおよび CaF₂ フラックスによる被覆において脱ガス効果が見られた。
- 4) ライニング剤中に CaF₂ を混合することで脱ガス効果が上昇する傾向が見られた。

参考文献

- 1) 日本伸銅協会 編：銅および銅合金の基礎と工業技術，日本伸銅協会，東京，(1988)，31.
- 2) 神尾彰彦：「アルミニウム合金の最新鑄造技術」(セミナー)，(財)素形材センター，東京，(1990)，11.
- 3) 日本伸銅協会 編：銅および銅合金の基礎と工業技術，日本伸銅協会，東京，(1988)，34.
- 4) Seo W., Zhou D., Tsukihashi F.: Materials Transactions, vol. 46, (2005), 3, 649.

- 5) Levin E. M., Robbin C. R., McMurdie H. F.: Phase diagrams for ceramists, American Ceramic Society, Westerville, (1964), 470.
- 6) Levin E. M., Robbin C. R., McMurdie H. F.: Phase diagrams for ceramists, (1975), American Ceramic Society, Westerville, 387.
- 7) Levin E. M., Robbin C. R., McMurdie H. F.: Phase diagrams for ceramists, (1975), American Ceramic Society, Westerville, 390.
- 8) 木下禾大: 鑄造工学概論 改訂版, 日刊工業新聞社, 東京, (1974), 80.
- 9) American Foundry Society: Casting copper-base alloys 2nd edition, American Foundry Society, Schaumburg, (2007), 147.

第 3 章

硫化物を分散させた鉛フリー青銅の 硫化物形態に及ぼす冷却速度と溶存酸素量の影響

3-1. 緒言

JIS H5120 CAC406 合金に代表される鉛入り青銅はバルブや継手などの水回り製品に使用されている。しかし、序論で述べたように、鉛は人体に有害な元素であるとされており、その使用は世界的に規制が強化されてきている。これまでに開発されてきた鉛フリー青銅には鉛の代替物として Bi や Se を添加した鉛フリー青銅がある。しかしながら、Bi および Se は希少元素であり、特に Bi は主に鉛精錬の副産物として生産されることから安定供給の不安や価格面での問題が存在する。一方、鉛の代替物として硫化物を分散させた Cu-Sn-Zn-S 系鉛フリー青銅は希少元素が使用されていない。この合金を以下、本系合金と称する。本系合金は硫化物を最終凝固部である銅のデンドライト間に形成させることで鑄巣を低減させており¹⁾、耐圧性の向上に寄与している²⁾。さらに、硫化物は鉛と同様に固体潤滑性を持ち、チップブレイカーの役割を果たしている³⁾。また、本系合金は 2009 年 10 月 20 日に JIS H 5120 CAC411 合金として認証され⁴⁾、今後の使用拡大が期待される。

本系合金中の硫化物は、Cu-S 系の準安定系偏晶反応により生成する球状の硫化物と安定系共晶反応により晶出する片状の硫化物に大別できる⁵⁾。この硫化物形態が合金の鑄造性、機械的性質、切削性に影響を与えると考えられ、安定して良好な性質を得るためには準安定系偏晶反応で生成された球状の硫化物を分散させる必要がある⁶⁾。しかしながら、Cu-S 系において準安定系偏晶反応と安定系共晶反応の平衡変態温度は約 1K しか違わず⁷⁾、安定して球状の硫化物を分散させるには硫化物の生成過程を明らかにすることは重要である。阿部ら⁸⁾は、本系合金が共晶凝固する場合は過冷状態からの再熱による温度上昇を伴う場合であり、偏晶凝固する場合はその温度上昇を伴わない場合であることを示した。一方、彼らの実験では冷却速度を評価した鑄物と硫化物組織を評価した

鋳物の冷却速度が異なるので、硫化物の凝固形態に及ぼす冷却速度の影響については未検討である。また、Maruyama ら⁹⁾は、本系合金の Zn 含有量が 4mass% を超えると ZnS の生成量が多くなり、共晶反応が生じやすくなることを報告している。同報告では Sn 含有量が多くなると溶湯中に懸濁する SnO が ZnS の核生成サイトとなり、ZnS 生成量が増加すると考察している。このほか、銅合金中の硫化物の核生成に関する報告としては、及川らによる報告がある⁵⁾。彼らは硫化物の主な異質核生成サイトは酸化物であると考察し、熱力学的検討によりその妥当性を示している。本系合金にも同様なことが起こるならば、溶湯中の酸素量が高くなると異質核となる酸化物粒子が増加して共晶反応が起こりやすくなると考えられるが、本系合金の硫化物の凝固形態と溶湯中の酸素量との関係は知られていない。

そこで、本章では本系合金の硫化物の凝固過程に及ぼす鋳物の冷却速度および溶湯中の酸素量の影響を明らかにすることを目的とした。この合金の溶湯の冷却速度と脱酸処理後の保持時間を変化させ、凝固形態に及ぼす影響を求めた。

3-2. 実験方法

3-2-1. 実験手順

実験手順のフローチャートを Fig. 3-1 に示す。()内の数字は実験方法の各チャプターを示す。溶解・鋳造では冷却速度の異なる種々の金型や砂型へ鋳造した。得られたこれら試料について外観観察や顕微鏡組織観察などを行った。また、種々の鋳造条件において熱分析を行った。

3-2-2. 溶解鋳造方法

3-2-2-1. 硫化物を分散させた鉛フリー青銅の凝固形態に及ぼす

冷却速度の影響

本実験において、目標組成は Cu-4mass% Sn-3mass% Zn-0.5mass% Ni-0.6mass% S とし、全溶解量を 3.0~8.0kg、目標鋳込み温度は 1473K (1200℃)とした。溶解材

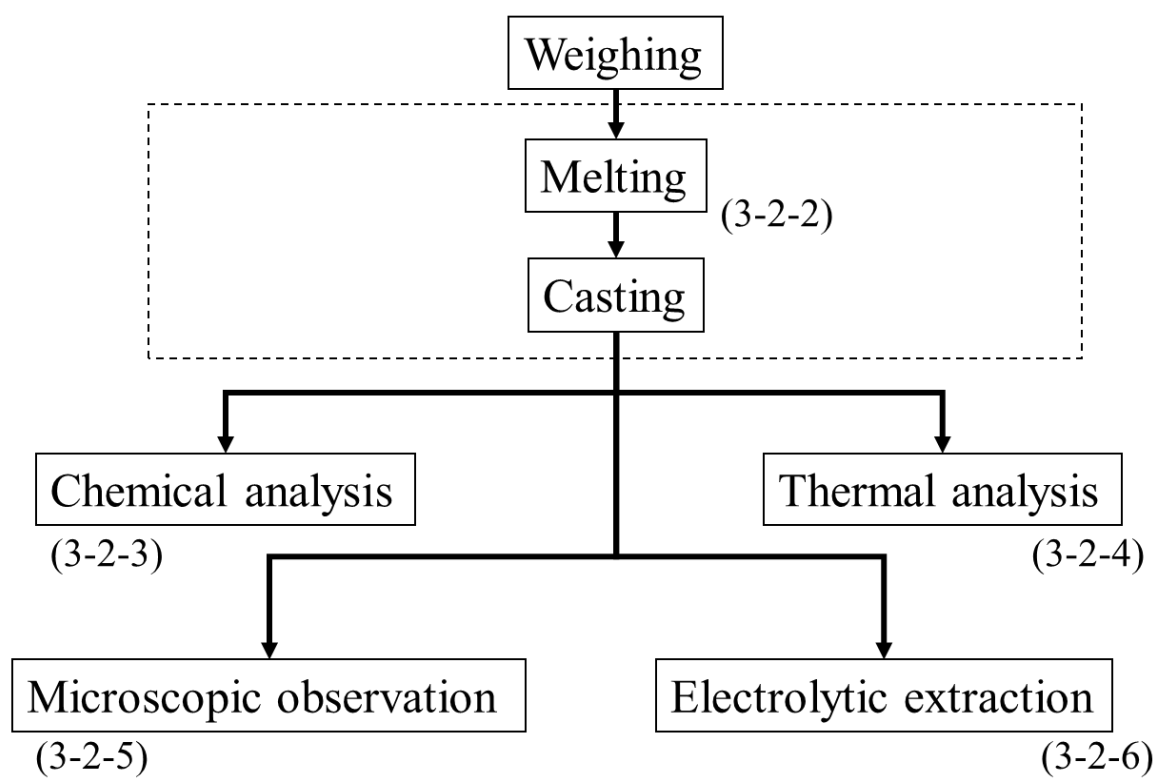


Fig. 3-1 Flowchart of property evaluation in CAC411 alloy castings.

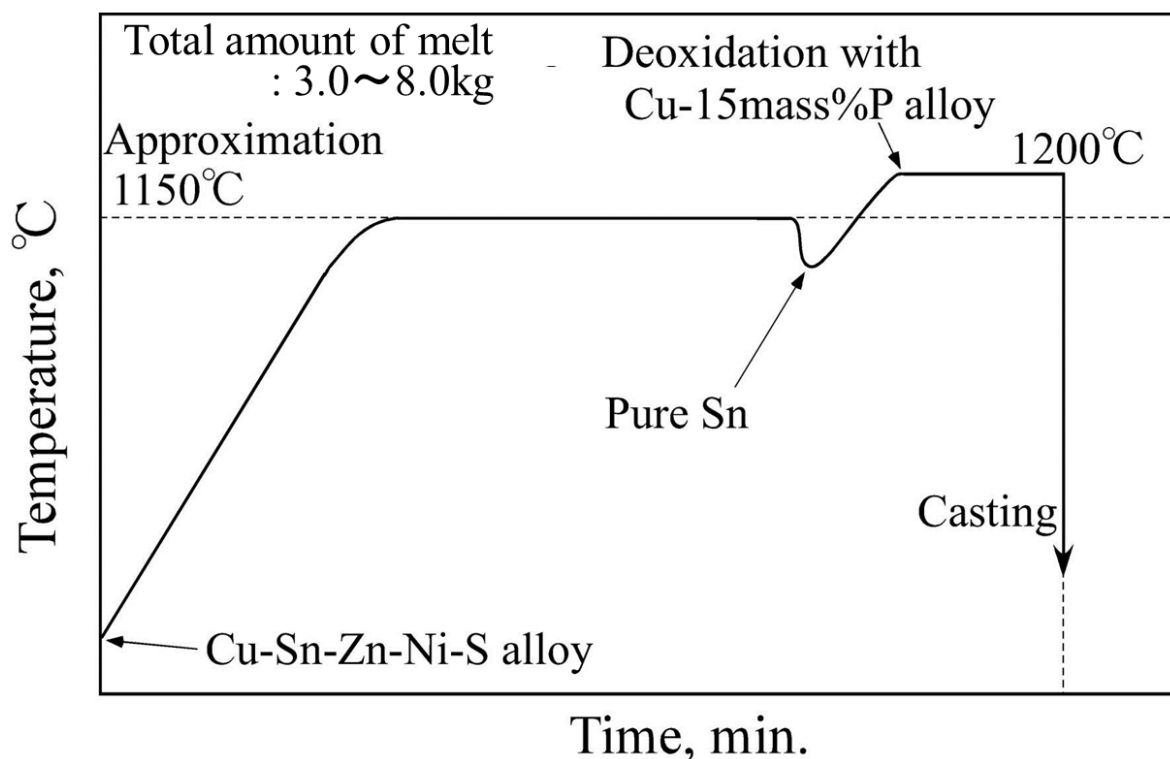


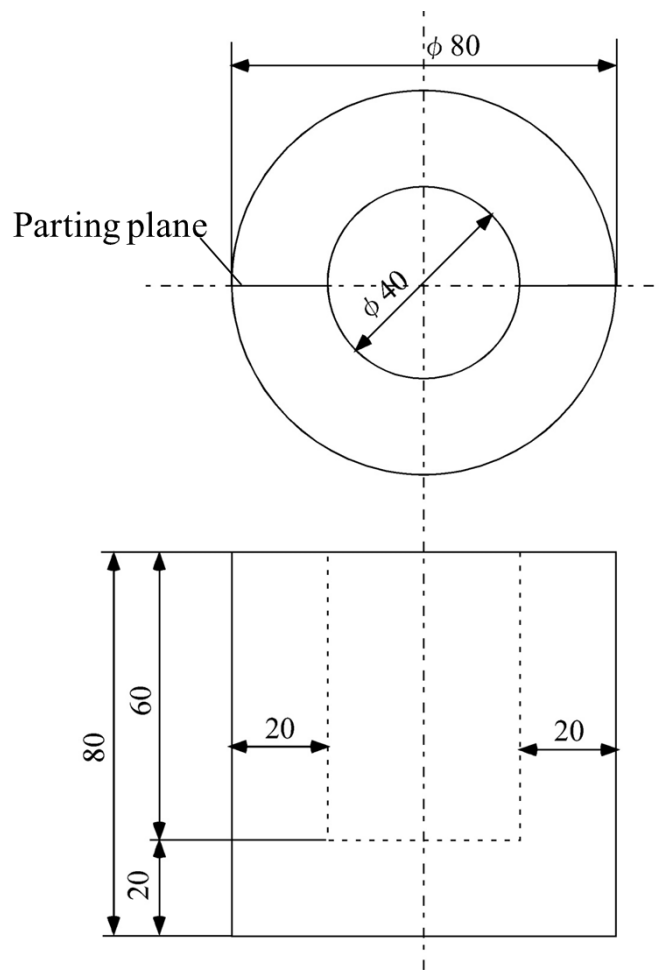
Fig. 3-2 Melting process of CAC411 alloy for research on sulfide shape.

料として、本系合金のインゴット、成分調整用の純 Sn (99.9mass%)および脱酸用の Cu-15mass%P 母合金を用いた。ライニング剤にはアルミナ(ニッカトー, AL-1)およびコロイダルシリカ(日産化学, スノーテックス 40)の混合物を使用した。

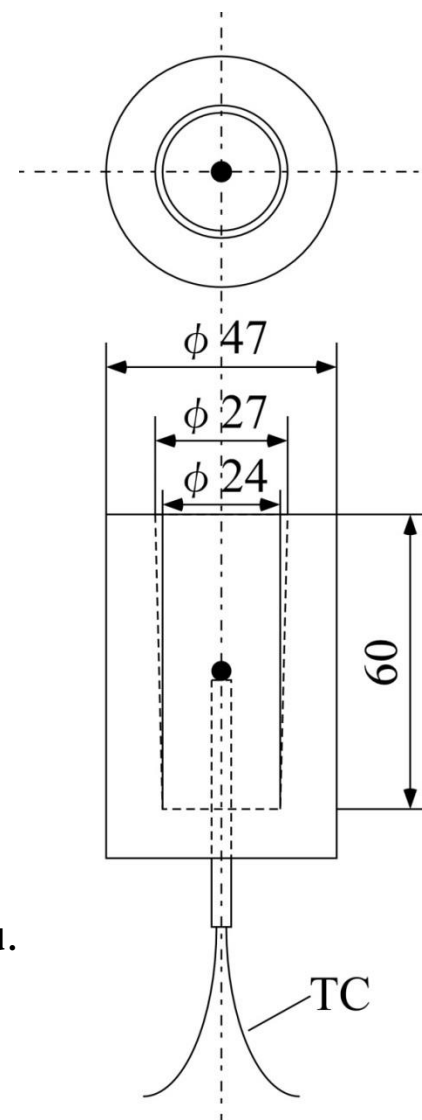
本系合金の溶解過程を Fig. 3-2 に示す。ライニング(るつぼ保護材)を施した黒鉛るつぼ(6~15号)を 30kVA 高周波誘導炉内に収め、そのるつぼに鉄心(S45C, $\phi 45 \times 200$ mm)を入れ、それを高周波誘導炉で加熱することにより、るつぼの空焼きを行った。その後、鉄心を取り出し、本系合金のインゴット、純 Sn, Cu-15mass%P 母合金の順にるつぼに添加して溶解した。Cu-15mass%P 母合金の添加直前まで溶湯表面を木炭で被覆して、溶湯の酸化を抑えた。また、一部の実験では 200kVA 高周波誘導炉を用いて約 200kg の合金を溶解した。

Cu-P 母合金にて脱酸後、種々の鑄型に注湯した。勾配のない開放金型(片状黒鉛鑄鉄製およびクロム-ジルコニウム銅製)の形状および寸法を Fig. 3-3 に、階段状試験片用金型(片状黒鉛鑄鉄製)の形状および寸法を Fig. 3-4 に、シェル鑄型(樹脂コーティングされた砂を熱硬化させた鑄型)の形状および寸法を Fig. 3-5 に、無機自硬性鑄型の形状および寸法を Fig. 3-6 に、ムライトウール鑄型の形状および寸法を Fig. 3-7 に、フラン樹脂鑄型鑄造鑄物の形状および寸法を Fig. 3-8 に、成分分析用金型(片状黒鉛鑄鉄製)の形状および寸法を Fig. 3-9 に示す。また、Fig. 2-12 に示した勾配付開放金型(片状黒鉛鑄鉄製)にも鑄造を行った。鑄型材質および鑄物直径・肉厚を変更させることで鑄物の凝固中の冷却速度を変化させた。勾配付開放金型、勾配のない開放金型、階段状試験片用金型、シェル鑄型、無機自硬性鑄型およびムライトウール鑄型にはクロメル-アルメル(JIS K)熱電対を挿入した。また、勾配付開放金型および勾配のない開放金型については、金型予熱温度および塗型剤を変更させることでも冷却速度を変化させた。使用した塗型剤は BN スプレー(窒化ホウ素(BN)を懸濁させた有機溶媒スプレー)およびアセチレンスモッグ(煤の吹付)の 2 種類、金型予熱温度は室温、75°C (348K)および 120°C (393K)の 3 種類とした。

Fig. 2-12 および Fig. 3-3 に示す開放金型には熱電対の挿入のために耐火レン



(↑) Fig. 3-3 Shape and size of non-tapered open permanent mold.



(→) Fig. 3-5 Shape and size of shell mold.

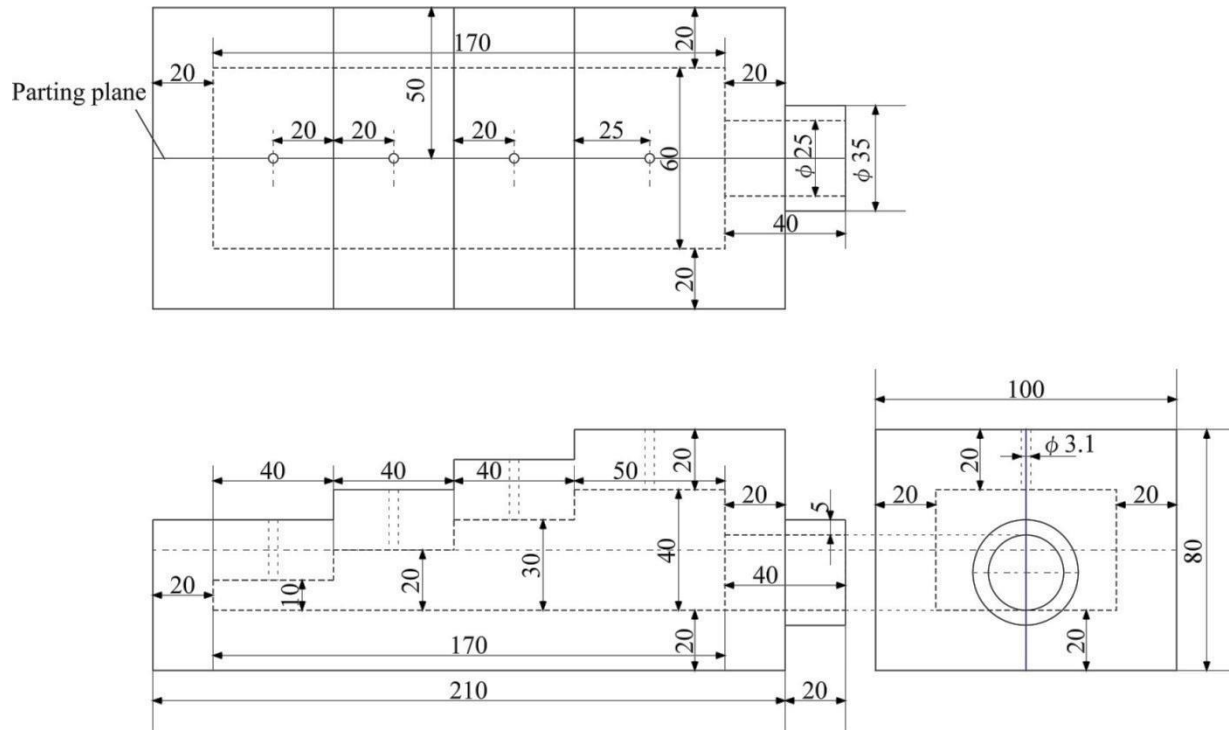


Fig. 3-4 Shape and size of permanent mold for stepped test piece.

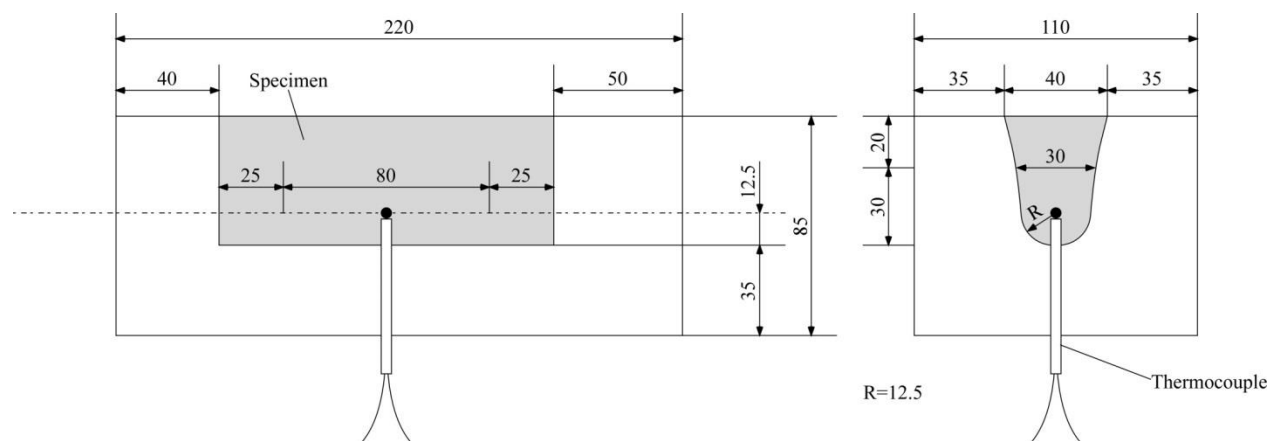
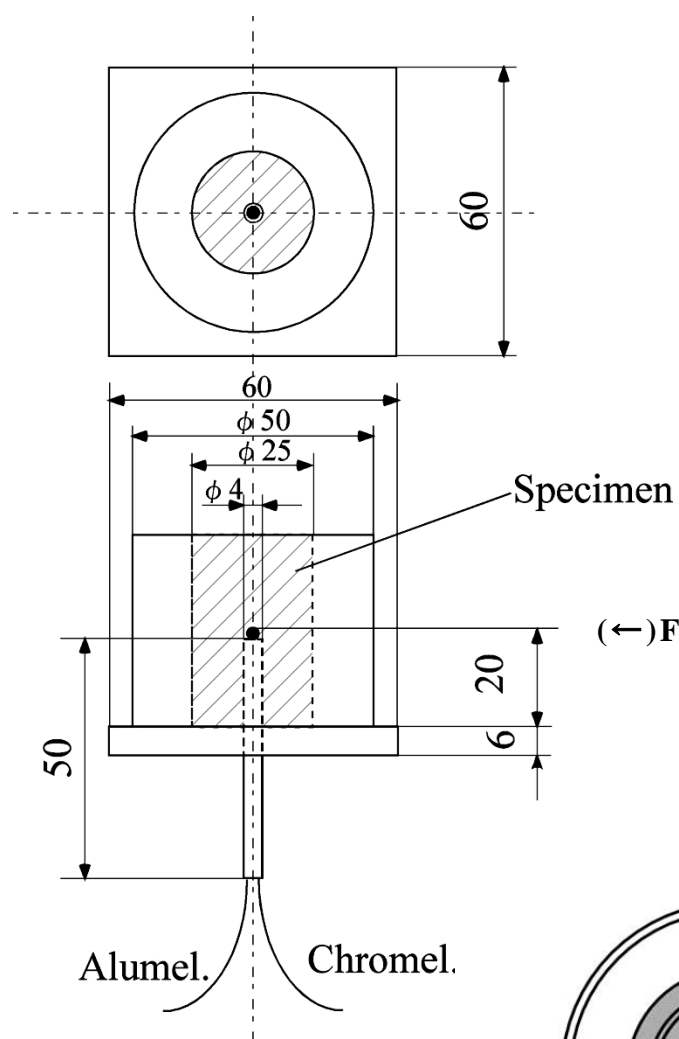
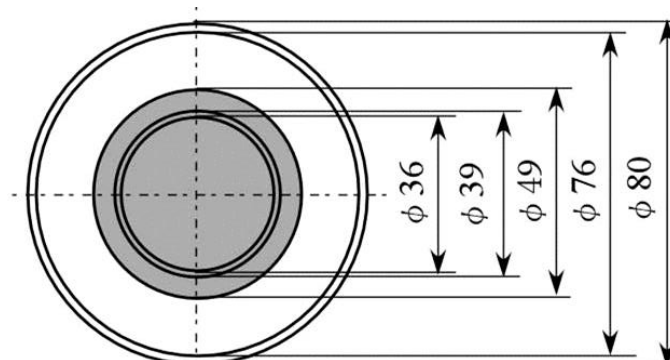


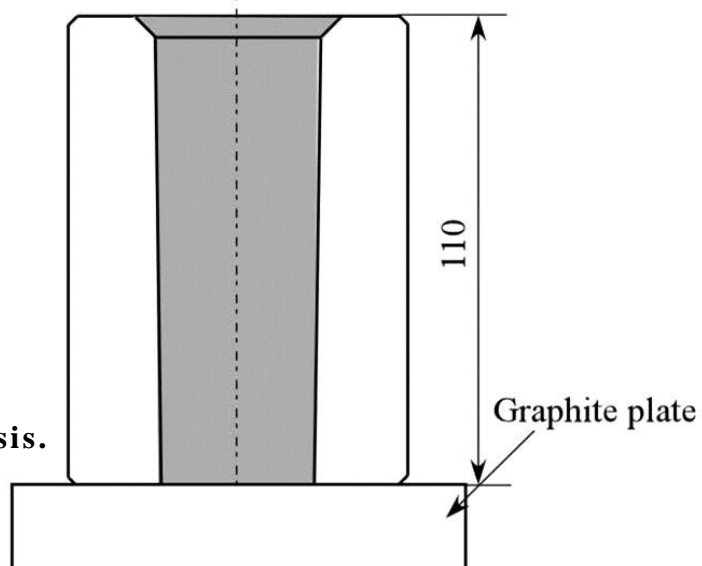
Fig. 3-6 Shape and size of self-hardening mold.

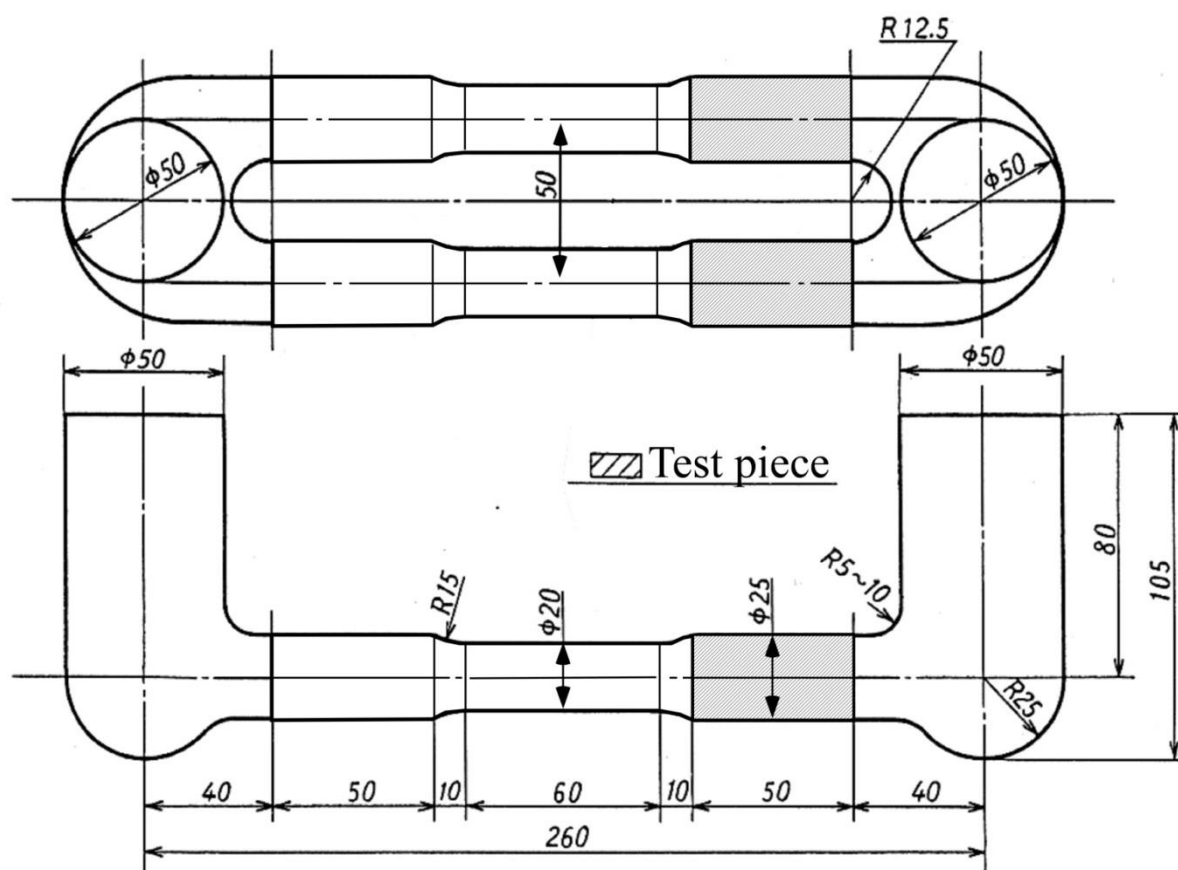


(←)Fig. 3-7 Shape and size of mullite wool mold for thermal analysis.



(→)Fig. 3-9 Shape and size of permanent mold for chemical analysis.





**Fig. 3-8 Shape, size and sampling position of # A specimen
by furan resin mold casting (JIS H 5120(1997)).**

ガによる湯口を金型の上に設置した。湯口用耐火レンガの形状および寸法を Fig. 3-10 に示す。耐火レンガには熱接点が鋳物の中心および鋳壁面近傍(鋳壁から 5mm)の 2 点, もしくは鋳物の中心, 半径の 1/2 位置および鋳壁面近傍(鋳壁から 5mm)の 3 点に位置するように熱電対を挿入できるように加工した。湯口用耐火レンガを設置した開放金型の模式図を Fig. 3-11 に示す。

階段状試験片用金型の鋳造方案模式図を Fig. 3-12 に示す。鋳込みの簡便化と押し湯を効かせるために, ムライトウールスリーブを用いて湯口と湯道を取り付けた。さらに, 溶湯が流れやすいように湯口側が高くなるように若干の傾斜をつけて設置した。また, 熱接点が階段状鋳物の各肉厚の中心に位置するように熱電対を挿入した。

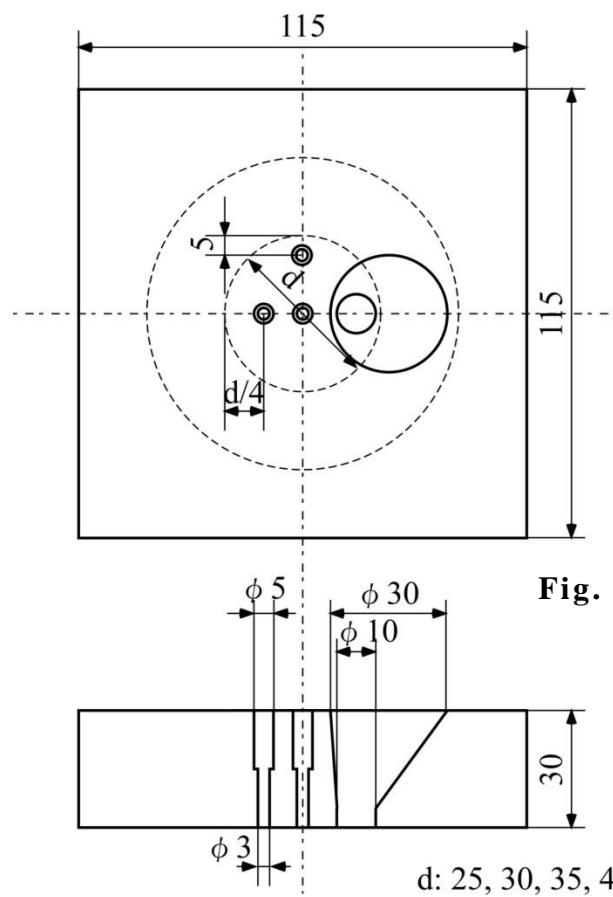
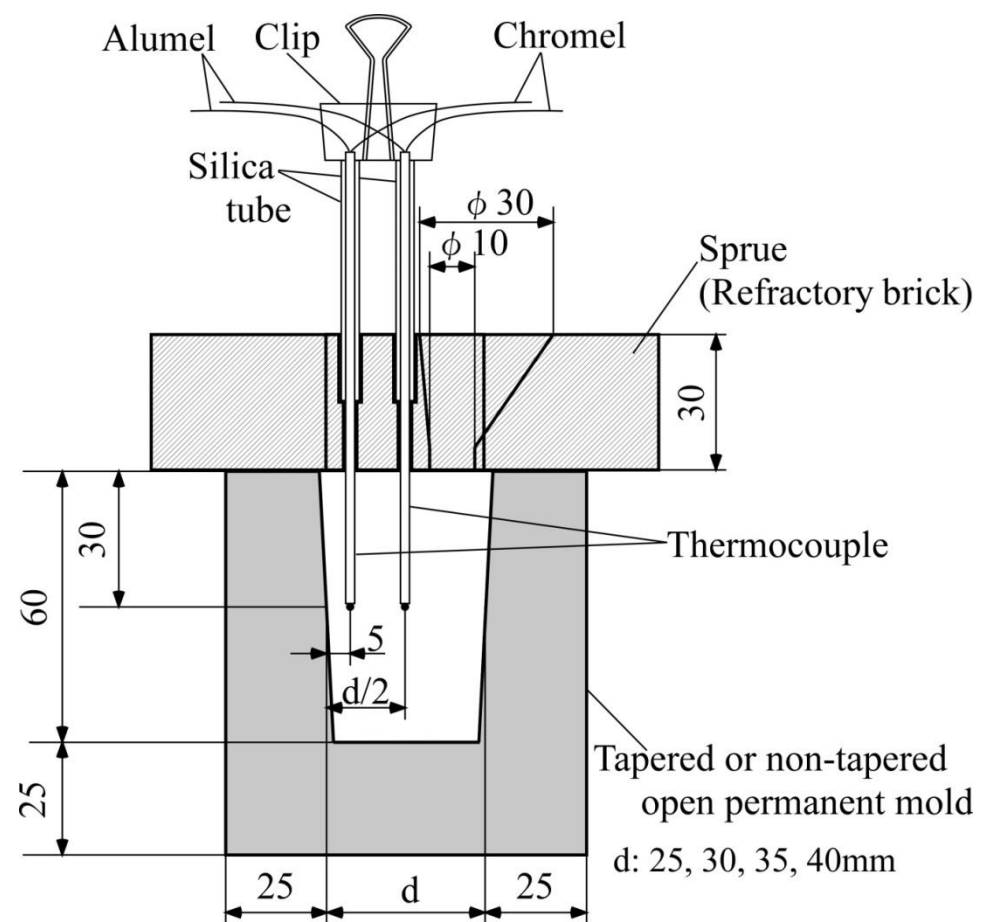


Fig. 3-10 Shape and size of refractory brick for sprue for thermal analysis.



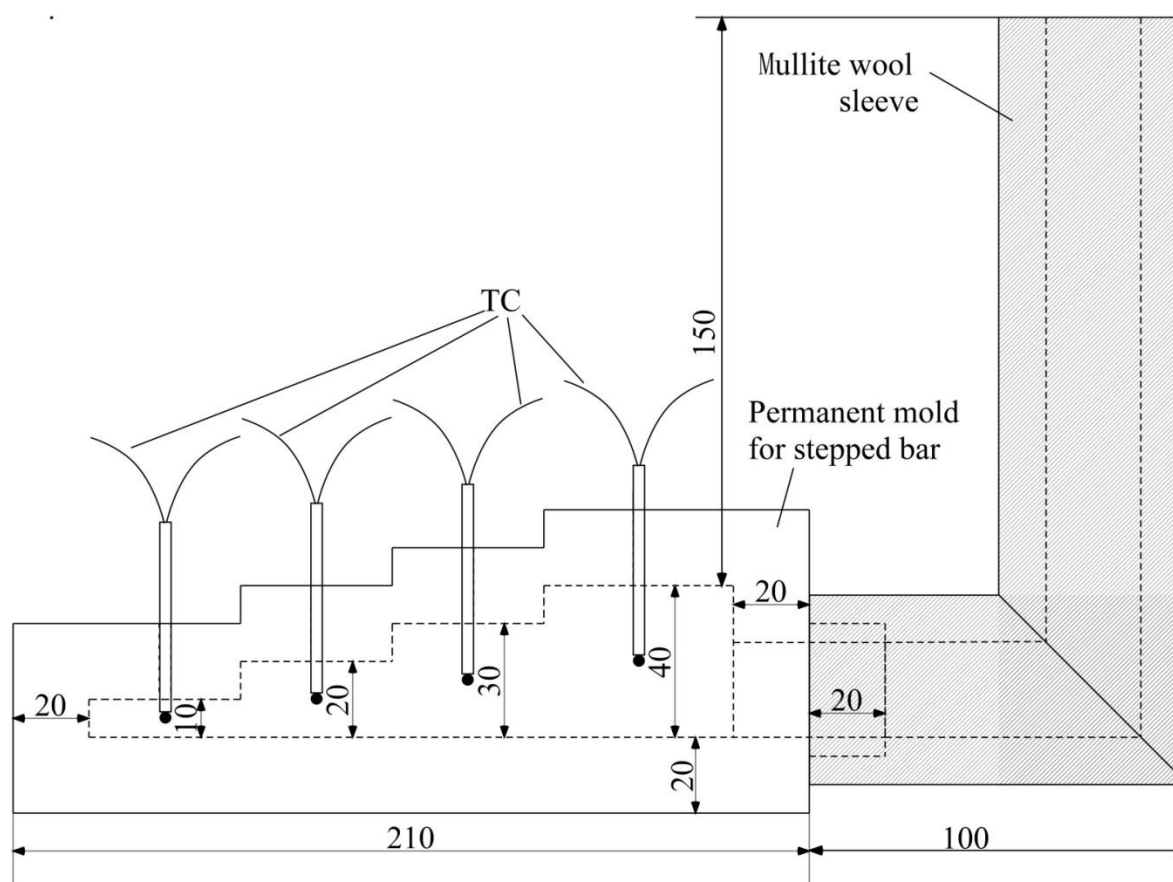


Fig. 3-12 Schematic diagram of the setting position of permanent mold for stepped test piece.

(←)Fig. 3-11 Schematic diagram of the setting position of sprue for thermal analysis and open permanent mold.

3-2-2-2. 硫化物を分散させた鉛フリー青銅の凝固形態に及ぼす

溶湯中の酸素量の影響

本実験において、目標組成は Cu-4mass%Sn-3mass%Zn-0.5mass%Ni-0.6mass%S とし、全溶解量を 4.0kg、目標鑄込み温度は 1473K(1200°C)とした。溶解材料として、純 Cu (99.9mass%)、純 Sn (99.9mass%)、純 Zn (99.9mass%)、純 Ni (99.9mass%)、Fe-50mass%S 合金および脱酸用の Cu-15mass%P 母合金を用いた。

本系合金の溶解過程を Fig. 3-13 に示す。ライニングを施した黒鉛るつぼ(8号)を 30kVA 高周波誘導炉内に収め、そのるつぼに鉄心(S45C, φ45×200mm)を入れ、高周波誘導炉で鉄心が赤熱するまで加熱することにより、るつぼの空焼きを行った。その後、鉄心を取り出し、純 Cu、純 Ni、純 Sn、純 Zn、Fe-S 合金の順にるつぼに添加して溶解し、Cu-15mass%P 母合金で脱酸した。Cu-15mass%P 母合金の添加直前まで溶湯表面を木炭で被覆して、溶湯の酸化を抑えた。

なお、脱酸剤として用いる Cu-15mass%P 母合金は、初期の P の添加量がそれぞれ溶湯に対して 0.05mass%となるように添加し、所定の時間保持した後一旦るつぼを炉から取り出し割金型(片状黒鉛鑄鉄製)および成分分析用金型(片状黒鉛鑄鉄製)に注湯した。割金型(片状黒鉛鑄鉄製)は前節(2-3-3)にて示したものと、成分分析用金型は前節(3-2-2-1)にて示したものと同一である。注湯後、速やかにるつぼを炉内に戻し再度保持を行った。溶湯保持時間は Cu-P 合金添加直後(0分)、10分、20分、30分とした。溶湯を 30分間保持し鑄造を行った後、再び炉内にるつぼを戻し P の添加量が 0.05mass%となるように Cu-P 合金を再度添加し脱酸処理後、鑄造を行った。

3-2-3. 化学成分の分析

前掲 Fig. 3-9 に示す成分分析用金型へ鑄造した試料を半径方向に試料底部から 35mm の位置で切断し、分析用試料とした。その断面について湿式研磨を行い、エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置「エレメントアナライザーJSX-3202(日本電子(株))」を用いて化学成分の分析を行った。コリメーターは φ7mm とした。また、測定は試験片の中心部 1点と、半径の 1/2 の同心円状の 3点の合計 4点で

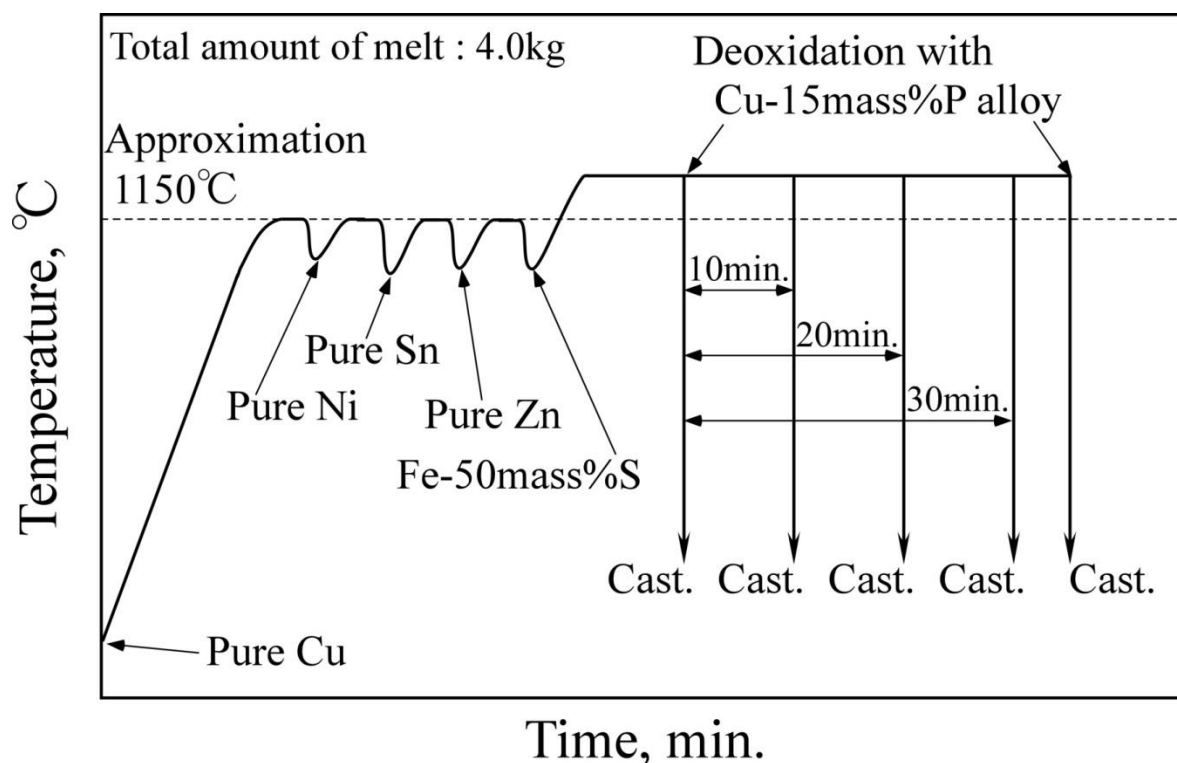


Fig. 3-13 Melting process of CAC411 alloy for research of deoxidation effect.

行い、その平均値を分析値とした。ただし、エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置では、添加元素によっては Sn 量、Zn 量および S 量が過剰もしくは過少に評価され正確な分析が困難である。そこで、Sn および Zn について、各成分を段階的に変化させた濃度既知の試料に対してエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置を用いて分析し、その結果から検量線を作成することで蛍光 X 線分析結果を変換し、それを各成分量とみなした。また、S について、S 量を段階的に変化させた濃度既知の試料に対してエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置および C・S 同時分析装置「EMIA-920V(堀場製作所(株))」を用いて分析し、その結果から検量線を作成することで蛍光 X 線分析結果を炭素・硫黄同時分析の結果に変換し、それを S 量とみなした。

また、前掲(3-2-2-2)において作製した試料について、成分分析用金型へ鋳造した試料のうち半径方向に試料底部から 50mm の位置で薄膜状に切断し、酸素量分析用試料とした。そして、試料中の酸素量を酸素・窒素同時分析装置

「EMGA-620V(堀場製作所株)」を用いて測定した。一回の酸素分析に用いる試料重量は約 1g とし、3 回の分析を行い、その平均値を分析値とした。

3-2-4. 熱分析曲線の解析

前掲 Fig. 2-12 および Fig. 3-3~3-7 に示す各種鑄型を用いて、鑄込みからの試料温度を測定した。測定間隔について、金型は 1/4 秒、他の鑄型は 1 秒とした。そのデータのうち、最高到達温度から 573K (300℃)までのデータについて、熱分析曲線解析ソフトを用いて熱分析の解析を行った。その解析方法とは、時間(t)-温度(T)曲線、時間(t)-微分(dT/dt)曲線、時間(t)-二階微分(d²T/dt²)曲線および時間(t)-寄与率(r²)曲線をそれぞれ作成し、Fig. 3-14 に示すように各曲線中の特徴点を変態温度とする方法である。微分曲線の場合は勾配が最も急な位置、二階微分曲線の場合は山の頂点と谷の最深部の位置、寄与率曲線の場合は双子の山の頂点にピークが現れ、これらの点と時間(t)-温度(T)曲線を総合的に判断して変態温度および変態時間を決定した。凝固中の冷却速度は次のように決定した。鑄物の冷却曲線の一例を Fig. 3-15 に示す。この合金は冷却過程において、2 回の潜熱放出を示すことが報告されている^{1, 3)}。最初の潜熱放出は初晶 α-Cu の晶出、その次は共晶反応または偏晶反応である。硫化物は第二の潜熱放出時に生成する。硫化物の形態はその潜熱放出が終わるまでに決まると考えられる。そこで、平均冷却速度 CR(K/s)は、Fig.3-15 中に示す第二の潜熱放出開始から同図中(b)の時間-冷却速度曲線の変曲点までの時間(Δt(s))及び温度差(ΔT(K))から式(1)を用いて求めた。

$$CR = \Delta T / \Delta t \quad \dots (1)$$

3-2-5. 組織観察

各鑄造試料において、熱接点近傍の組織を光学顕微鏡で観察した。また、断面に観察される個々の硫化物の円形度を画像解析により求めた。光学顕微鏡組織中の硫化物は基地組織よりも暗色であることから^{2, 8, 9)}、画像解析ソフト「FVS for windows (ケイオー電子工業株)」を用いて、画像解析ソフトから得ら

Example of thermal analysis curve

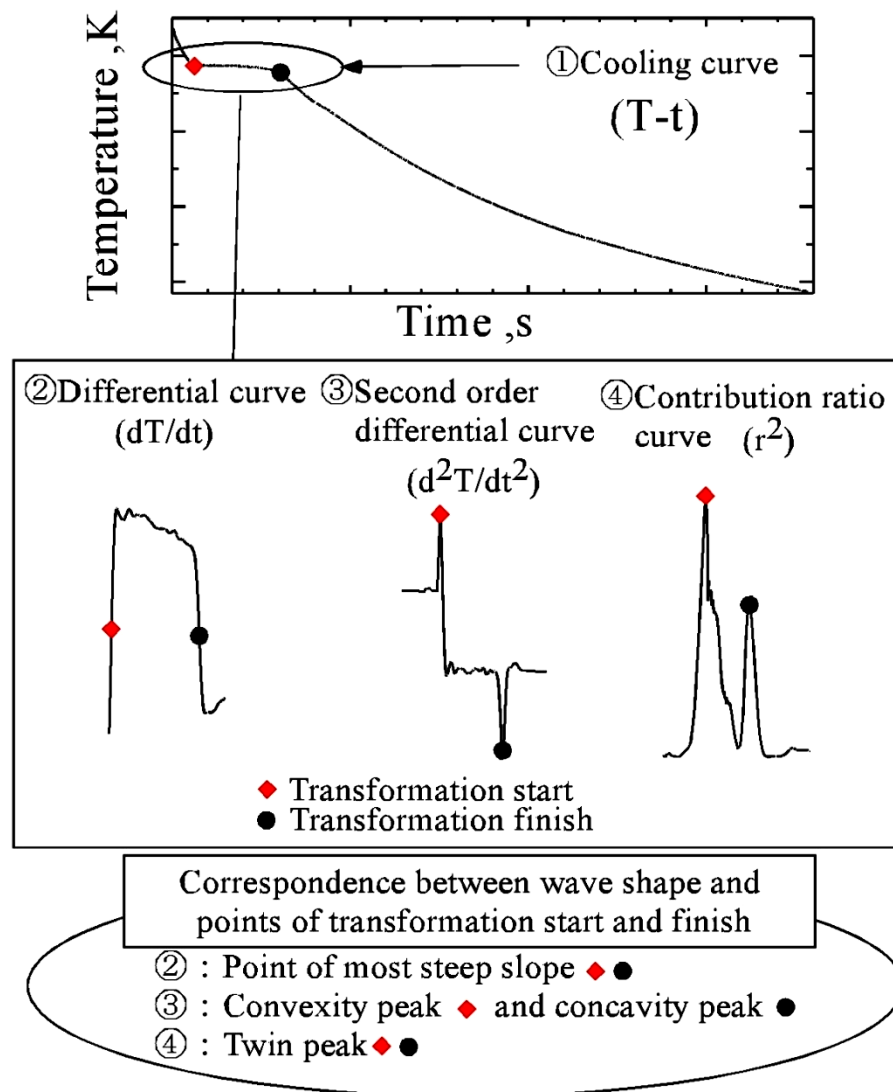


Fig. 3-14 Determination method of transformation temperature from of thermal analysis curves.

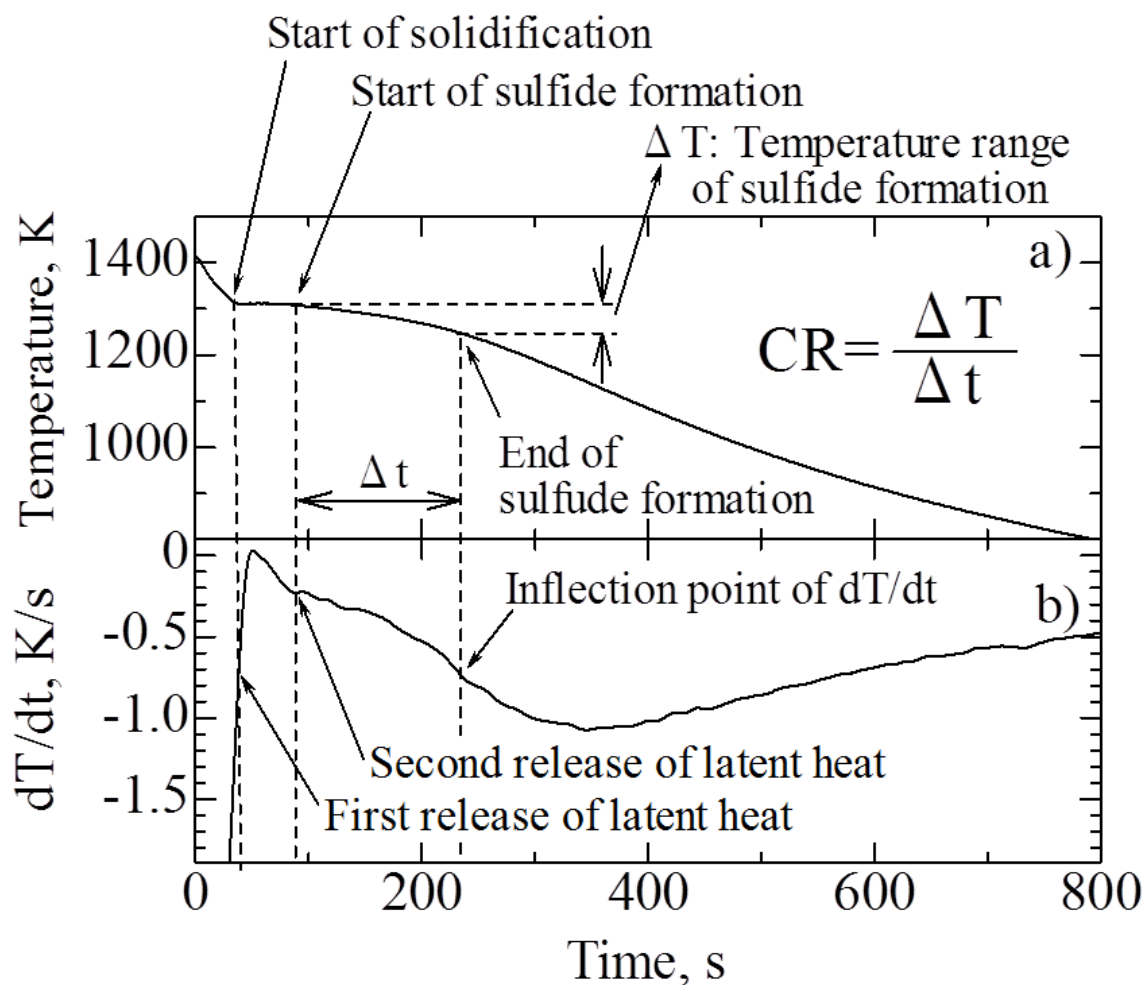


Fig. 3-15 Cooling curves during solidification of CAC411 alloy.

れる明度ヒストグラムより，硫化物と基地組織の境界の明度を閾値として光学顕微鏡組織の画像を二値化し，硫化物を解析した．円相当径で $2.7\mu\text{m}$ 以下の暗色部には微細な巣も含まれることから，これらを解析から除外した．円形度の計算式を(2)式に示す．

$$C = 100 \times 4\pi A / l^2 \quad \dots (2)$$

ここで， C は円形度， A は硫化物 1 つの面積 (m^2)， l は硫化物の周囲長 (m) である．真円の円形度が 100 であり最大の値となる．測定は 6 視野で行い，その平均値を硫化物の円形度とした．

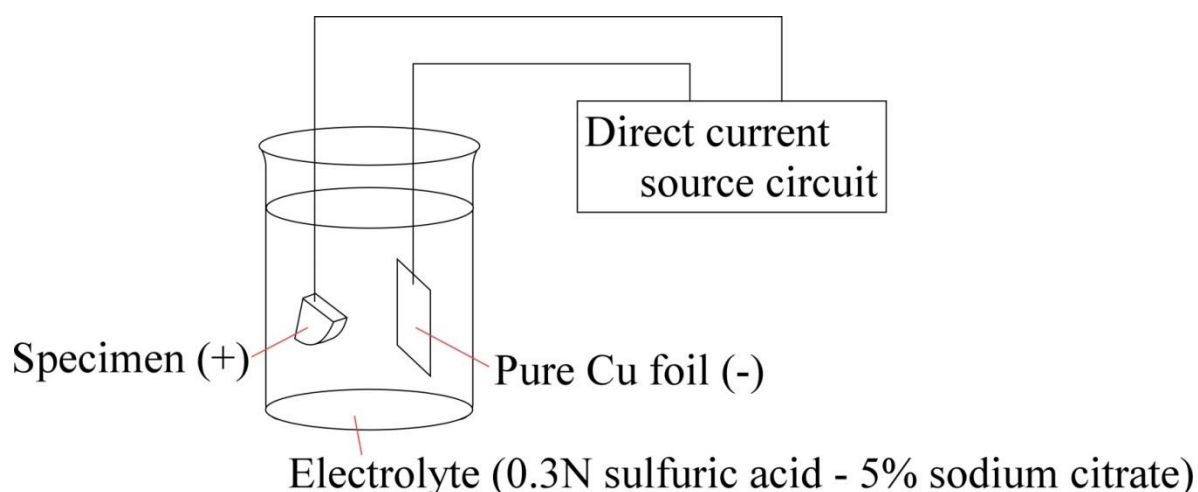


Fig. 3-16 Schematic diagram of the setting for electrolytic extraction method.

3-2-6. 硫化物の電解抽出

前掲 Fig. 3-8 に示すフラン樹脂鑄型に鑄造した試料のうち引張試験片のつかみ部に相当する箇所を用いて、電解抽出法⁵⁾により鑄造試料から硫化物を取り出した。電解装置の模式図を Fig. 3-16 に示す。電解液として 0.3N 硫酸-5%クエン酸ナトリウム水溶液を用いた。陽極を試験片、対極を純銅箔とし、電圧を 0.5V、電流を 0.2A で電解腐食を行った。試験片は試料の $r/2$ 位置より切り出した。電解腐食開始後、試料が腐食し、ビーカー底部に硫化物が蓄積されるため、電解液を濾過し、硫化物を回収した。回収した硫化物は純水で繰り返し洗浄後、アセトンで置換し、乾燥させた。抽出された硫化物について、SEM にて硫化物形態の観察を行った。

3-3. 結果および考察

3-3-1. 試料の化学組成

合金の化学組成を Table 3-1 に示す。Sn量は目標組成の 4% に対して 2.7~4.8% となり、Zn量は目標組成の 3% に対して 2.0~3.7% となった。これらの組成範囲において、凝固中に目的と異なる相が生じることはなかった。

Table 3-1 Chemical composition of CAC411 alloy casting (mass%).

Cu	Sn	Zn	Ni	Fe	S
bal.	2.7~4.8	2.0~3.7	0.2~1.1	<0.5	0.53~0.69

3-3-2. 硫化物の形状および生成過程に及ぼす冷却速度の影響

勾配付開放金型(片状黒鉛鑄鉄製)鑄造試料の光学顕微鏡組織を Fig. 3-17 に、勾配のない開放金型(片状黒鉛鑄鉄製)鑄造試料の光学顕微鏡組織を Fig. 3-18 に、勾配のない開放金型(クロム-ジルコニウム銅製)鑄造試料の光学顕微鏡組織を Fig. 3-19 に、階段状試験片用金型(片状黒鉛鑄鉄製)鑄造試料の光学顕微鏡組織を Fig. 3-20 に、ムライトウール鑄型、無機自硬性鑄型シェル鑄型、およびフラン樹枝鑄型鑄造試料の光学顕微鏡組織を Fig. 3-21 に示す。組織中の灰色の相が硫化物であり、試料中に分散していることが確認できる。硫化物の大きさは金型鑄造試料で小さく、ムライトウール鑄型に鑄造した試料では粗大となり、冷却速度が速くなると硫化物の粒径も小さくなることが分かる。冷却速度が速くなり、デンドライト間の液相温度が硫化物の平衡生成温度よりも低下した場合、硫化物生成の駆動力は大きくなるので硫化物の生成数が増加すると推察される。また、冷却速度が速くなったことで、硫化物が成長できる時間が短くなるので、硫化物が十分に成長できず大きさが小さくなったと考えられる。同図の組織中に観察される硫化物の形状は Fig. 3-17~3-20 のような冷却速度が速い鑄型では円形に近く、Fig. 3-21 のような冷却速度が遅い鑄型では片状あるいは不定形に変化することが認められた。特に、冷却速度の最も遅いムライトウール鑄型に鑄造した試料においては、クラスター状の硫化物も認められた。このような円形でない硫化物は共晶反応によって生成したものと考えられる^{2, 5)}。

そこで、硫化物の形態をより詳しく調査するために、種々の形状の硫化物が確認された試料の中からフラン樹枝鑄型鑄造試料について、硫化物の電解抽出を行った。フラン樹脂鑄型鑄造試料より抽出した硫化物の二次電子線画像(SEI)を Fig. 3-22 に示す。図中(a)に示すようにデンドライト状の硫化物が認められた。また、同図中(b)に見られるように、棒状から枝分かれして細長く伸びたような硫化物が認められた。これらの硫化物は前掲 Fig. 3-21 中においてはクラスター状または片状の硫化物に相当すると推察される。また、Fig. 3-22 (a)および(b)の硫化物は液相中から晶出した固相として凝固した形態であることか

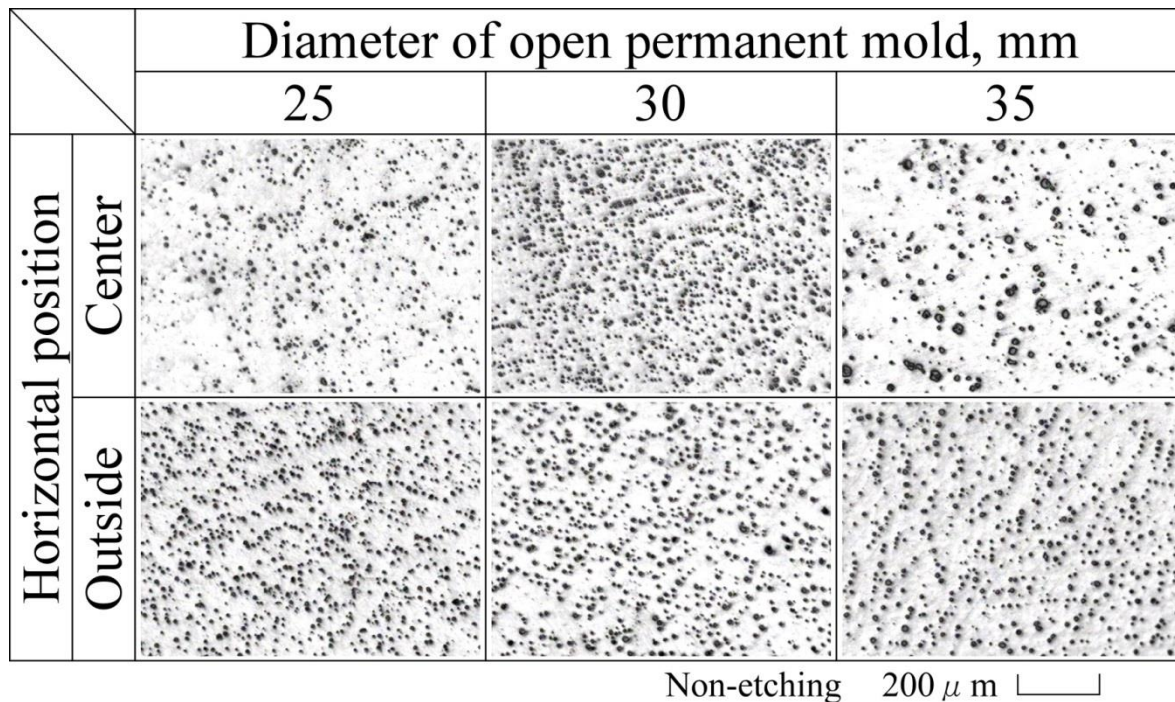


Fig. 3-17 Influence of diameter of open permanent mold on microstructure of horizontal section of CAC411 alloy castings in tapered open permanent mold.

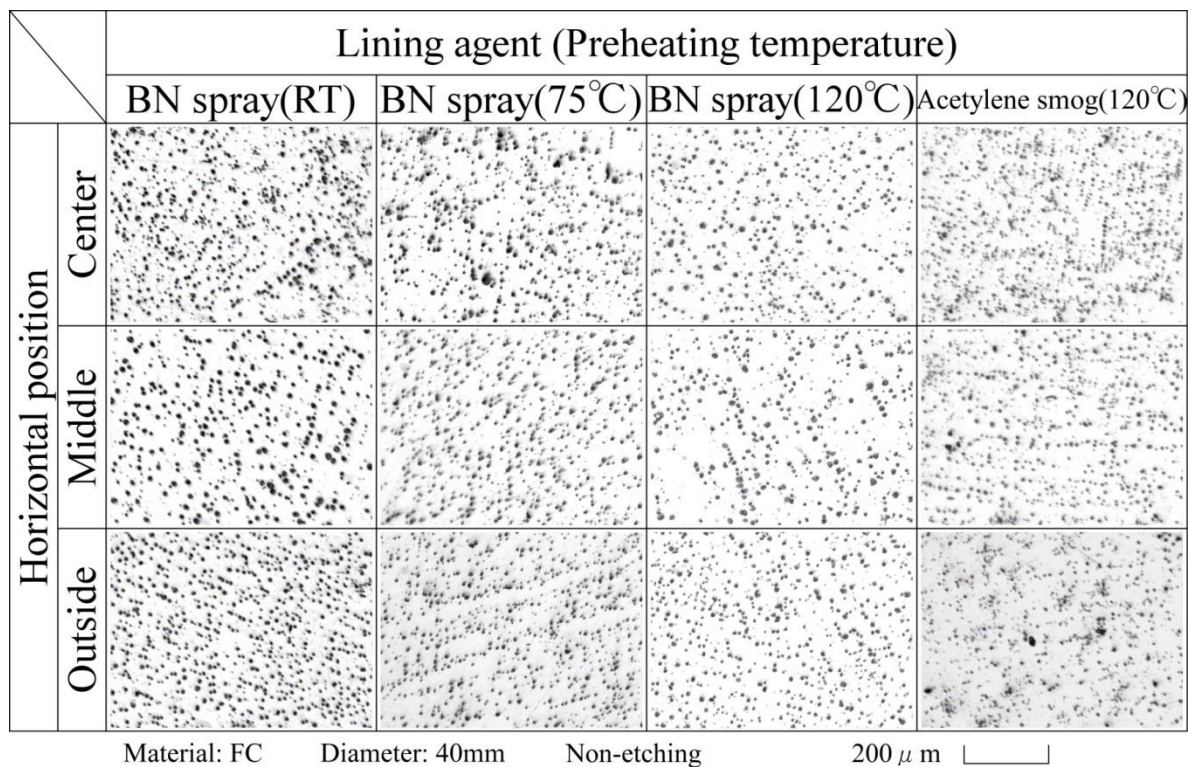
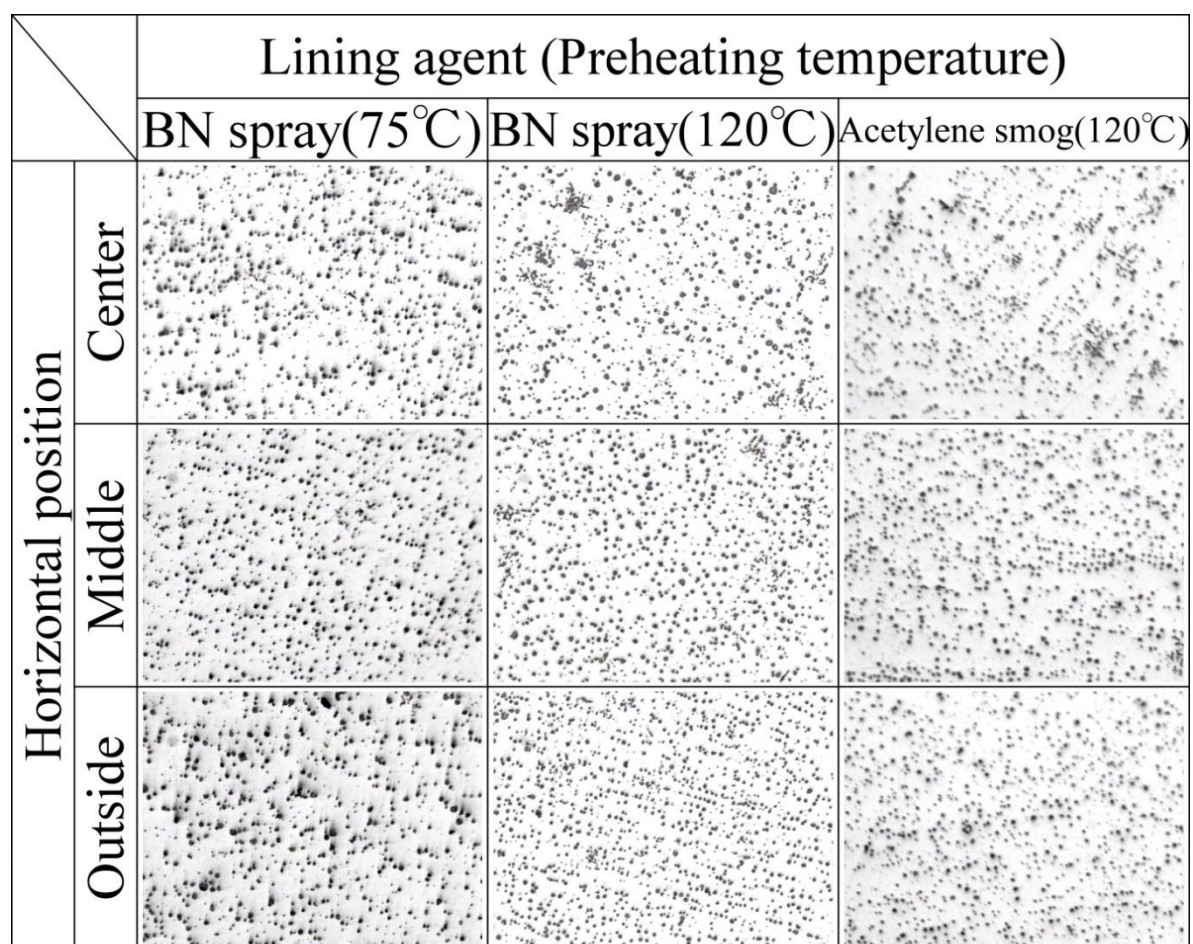


Fig. 3-18 Influence of lining agent and preheating temperature on microstructure of horizontal section of CAC411 alloy castings in non-tapered open permanent mold of FC.



Material: Cu alloy Diameter: 40mm Non-etching 200 μ m 

Fig. 3-19 Influence of lining agent and preheating temperature on microstructure of horizontal section of CAC411 alloy castings in non-tapered open permanent mold of Cu alloy.

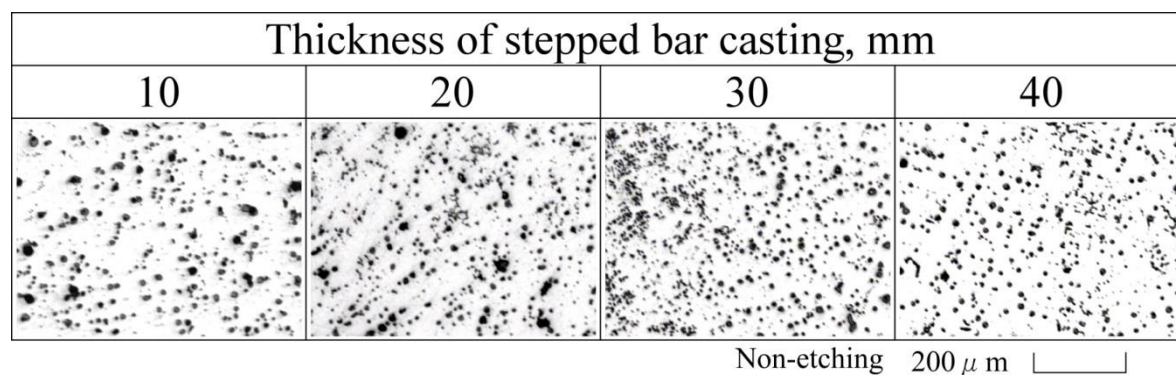


Fig. 3-20 Influence of thickness of stepped test bar casting on microstructure of CAC411 alloy casting in permanent mold for stepped test bar.

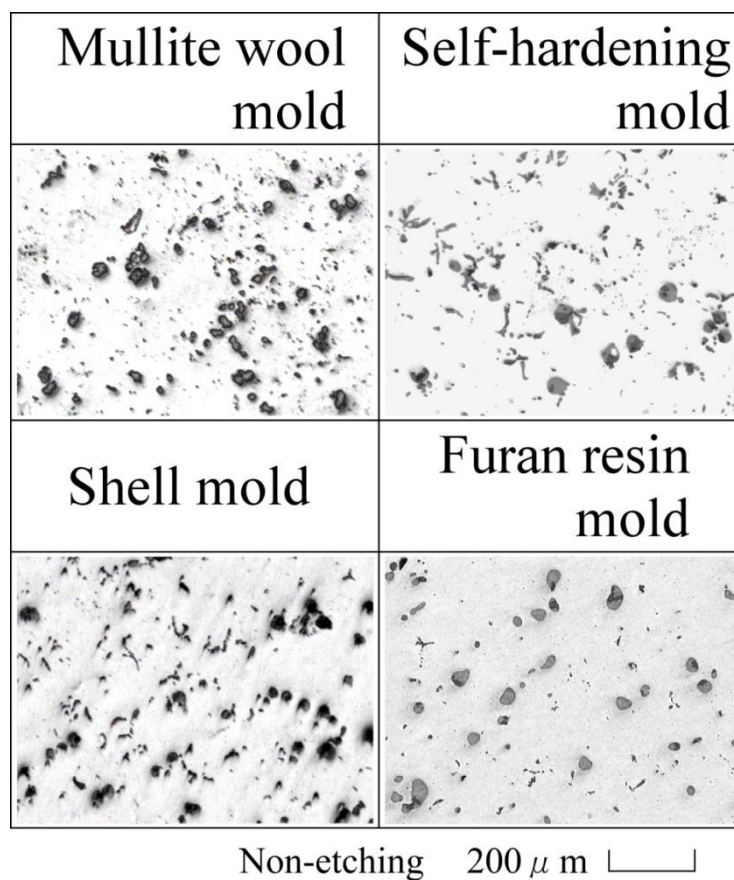


Fig. 3-21 Influence of mold material on microstructure of CAC411 alloy casting.

ら、共晶反応によって生成した硫化物であると考えられる。デンドライト形状の硫化物も認められたことから一部の硫化物は分離共晶によって生成したと考えられる。Fig. 3-22 (c)の硫化物は楕円体状、Fig. 3-22 (d)はひょうたん状の形態である。これらの硫化物は前掲 Fig. 3-21 中においては円形の硫化物に相当すると思われる。また、これらの硫化物は、生成中の硫化物と平衡共存相との間の界面エネルギーが大きいために硫化物の体積当たりの表面積は小さくなり、球状となったと考えられる。このことから、これらの硫化物は偏晶反応によって生成した液相の硫化物であると考えられる。Fig. 3-22 (d)の硫化物は球形ではなくひょうたん状であるので、偏晶反応で生成した硫化物の一部が合体した可能性もあるが詳細は不明である。硫化物は銅のデンドライト間隙に生成することから、デンドライト間隙の形状に近い形の硫化物がひょうたん状の硫化物になった可能性も考えられる。

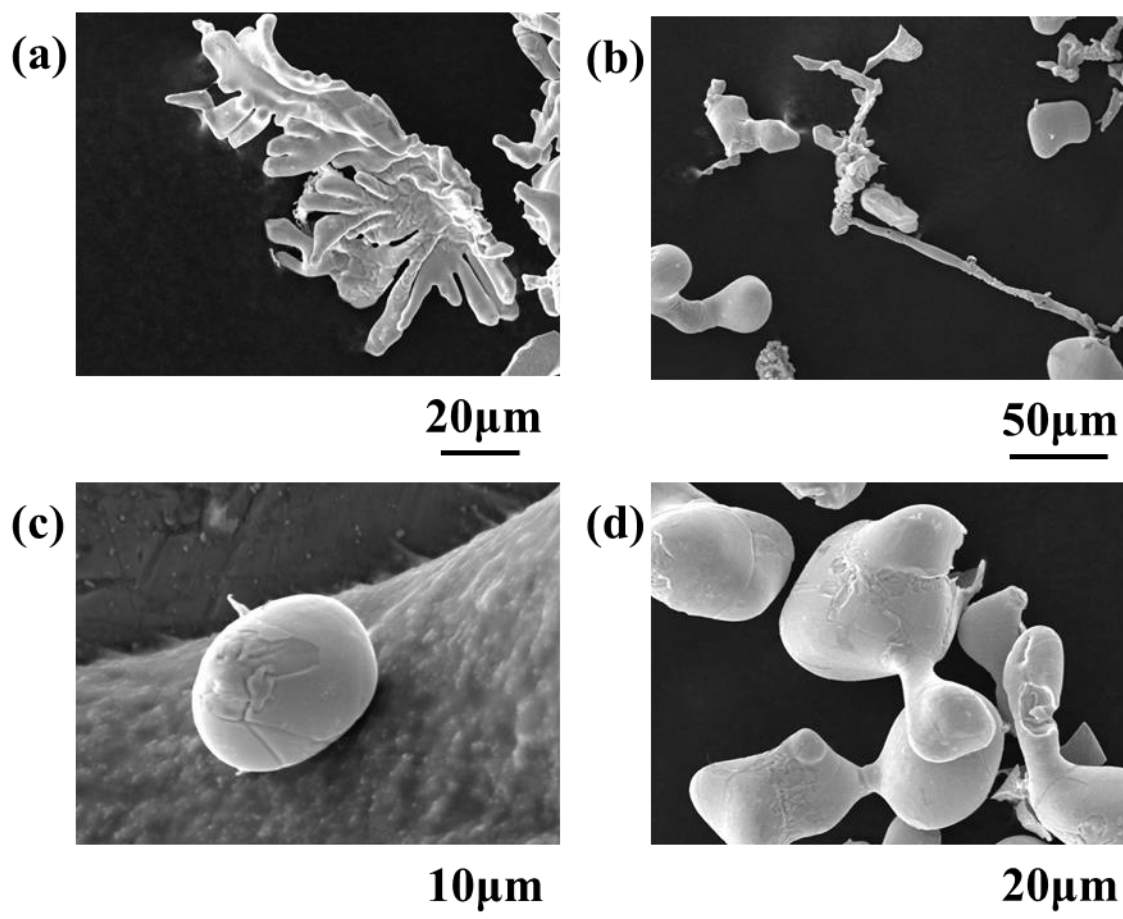


Fig. 3-22 Three dimensional shapes of sulfide in CAC411 alloy casting in furan resin mold.

以上の結果より、試料の断面組織中に観察される硫化物の形状が円形であれば偏晶反応、クラスター状や片状であれば共晶反応によって生成した硫化物であると判断できる。

3-3-3. 球状硫化物が生成する冷却速度

前節(3-3-2)より、試料の断面組織中に観察される硫化物の形状から硫化物の生成過程が判断できることが判明した。そこで、硫化物の円形度を計測し、冷却速度との関係を調査した。各種鋳型鋳造試料の凝固中の冷却速度と硫化物の円形度との関係を Fig. 3-23 に示す。

金型鋳造試料について、ほとんどの試料で円形度が 80 を超えた。組織観察の結果からこれらの試料は偏晶反応で生成した球状硫化物を有していることが判明している。対して、共晶反応で生成した片状硫化物を有しているムライトウール鋳型鋳造試料では円形度が 60 程度であった。これらの結果より、円形度が 60 程度であれば片状硫化物であり、80 以上であれば球状硫化物であると判断することができる。また、円形度が 60~80 の範囲では両方の硫化物が混在していると考えられる。

また、冷却速度を見ると、円形度が安定して 80 以上となるのは冷却速度が 1.0K/s 以上のときであり、冷却速度が 0.5k/s 以下では円形度が 60 程度となる。以上の結果から、硫化物の生成が共晶反応から偏晶反応に遷移する臨界冷却速度が 0.5~1.0K/s の範囲にあると考えられる。

3-3-4. 硫化物の形状に及ぼす脱酸処理の影響

金型鋳造試料のミクロ組織に及ぼす脱酸処理後の溶湯保持時間の影響を Fig. 3-24 に示す。脱酸直後に注湯した試料および再度脱酸した試料について、硫化物が球状を呈している。しかし、脱酸後に溶湯を保持した試料においては、硫化物の形状が崩れており、特に、保持時間が 30 分の試料で顕著である。

金型鋳造試料における脱酸処理後の溶湯保持時間と硫化物の円形度との関係を Fig. 3-25 に示す。脱酸直後の円形度は 87 であり、球状硫化物が生成した。溶

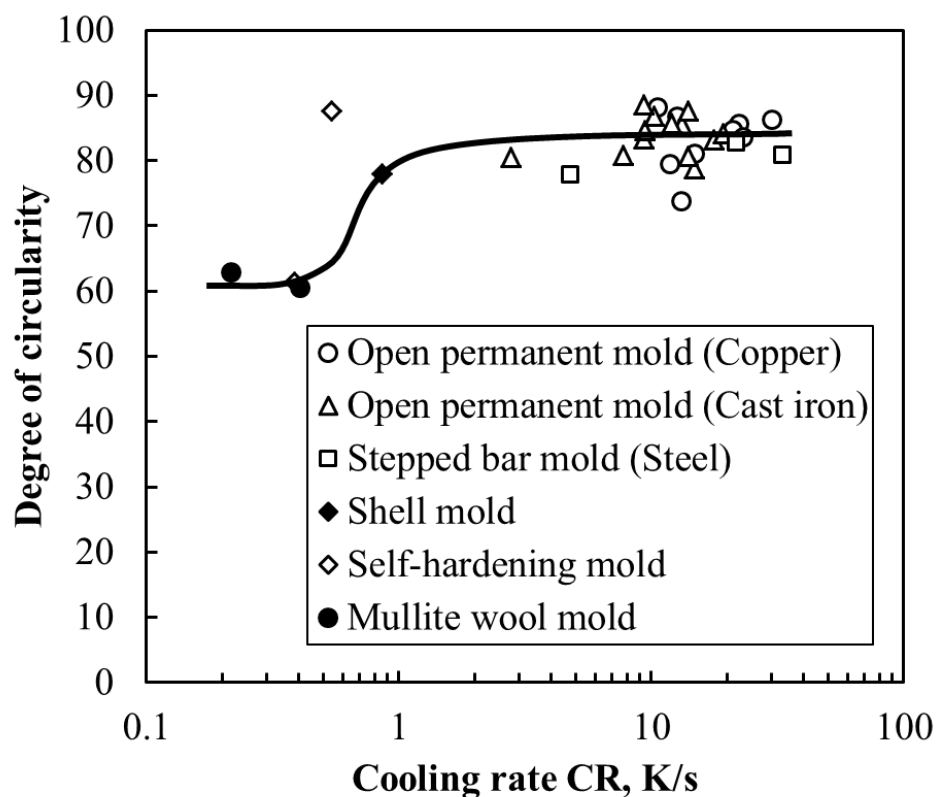


Fig. 3-23 Effect of cooling rate on degree of circularity of sulfide in CAC411 alloy castings.

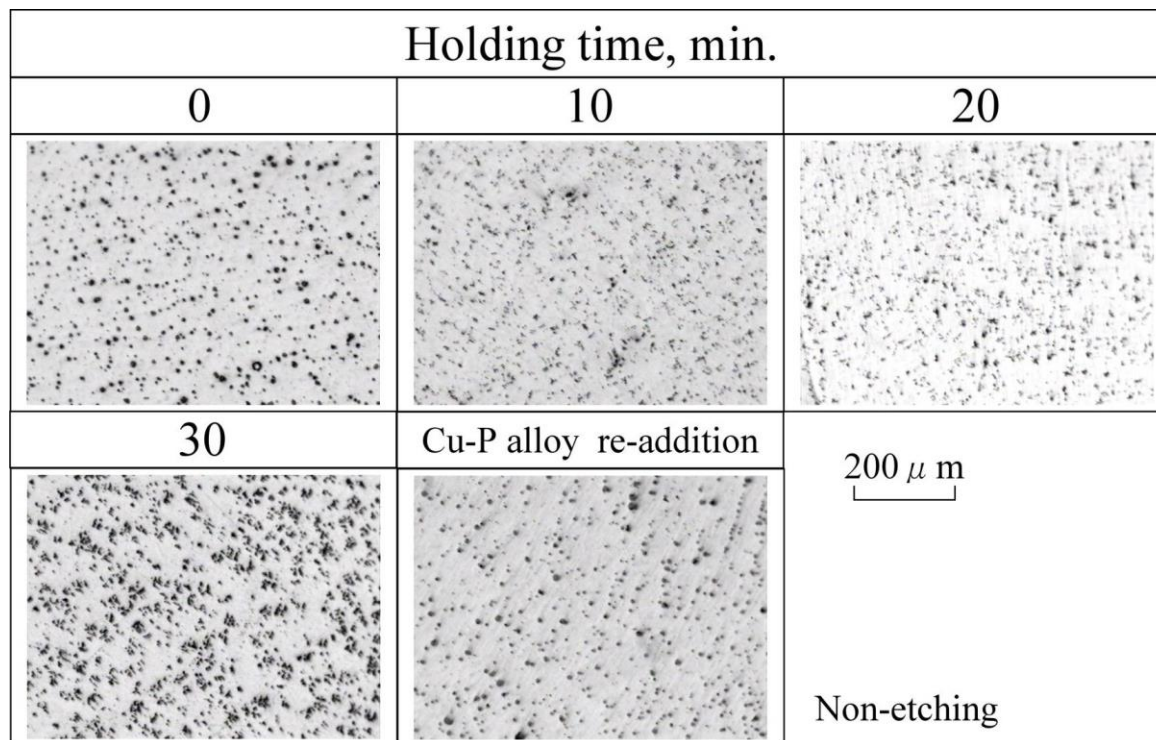


Fig. 3-24 Influence of holding time after deoxidation with Cu-P alloy on microstructure of horizontal section of CAC411 alloy castings in split permanent mold.

湯保持時間が 10 分になると円形度は大幅に小さくなり 70 以下となった。その後は時間の経過とともに円形度は小さくなった。溶湯保持時間が長くなると脱酸剤として加えた P 量がフェーディングによって減少するので、溶湯中の溶存酸素量が増加したと考えられる。また、溶湯保持時間が 30 分経過した後再び脱酸剤を加えると硫化物の円形度は再び 87 となった。脱酸剤を追加すると再び偏晶反応によって生成する硫化物の量が増加したと考えられる。以上の結果から凝固中の冷却速度が速くなる金型に鑄造した場合でも脱酸が不十分な場合には共晶状の硫化物が生成することが明らかとなった。

金型鑄造試料における脱酸処理後の溶湯保持時間と酸素量との関係を Fig. 3-26 に示す。脱酸剤を添加した直後から溶湯保持時間が 20 分までは時間の経過と共に酸素量が大きくなった。保持時間 30 分で酸素量が減少したが、この理由は、溶湯中に懸濁している酸化物が浮上分離したためと考えられる。すなわち、溶湯保持中の酸素には溶存酸素と懸濁酸化物中の酸素が存在すると考えられる。及川らは ZnO や SnO が生成すると、硫化物が共晶凝固することを示唆している⁵⁾。前掲 Fig. 3-25 に示すように、溶湯保持時間が長くなると硫化物の円形度が小さくなったことから、及川らの報告と同様に ZnO や SnO の生成量が増加し、それが硫化物の核となったことが考えられる。しかし、溶湯保持中には密度差により懸濁酸化物は徐々に浮上分離し、大気との接触により溶存酸素は徐々に増加すると予想される。保持時間 30 分の溶湯中の酸素は脱酸直後の溶湯と比較して溶存酸素が多く、懸濁酸化物は少ないと考えられる。Fig. 3-25 および Fig. 3-26 の結果より、保持時間 30 分においては溶湯中の酸素量が減少したにもかかわらず、硫化物の円形度は小さくなった。このことから、溶存酸素量が増加すると ZnO や SnO の生成量が増加すると推察される。一方で Fig. 3-26 に示すように脱酸剤を再び添加すると酸素量は大幅に増加した。これは溶湯中の酸化物の懸濁によるものと考えられる。脱酸剤として Cu-P 合金を添加すると溶存酸素量が減少し、複合酸化物として安定な $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ が生成することが報告されている¹⁰⁾。添加後の時間経過とともにこの複合酸化物は溶湯中を浮上し溶湯から分離していくが、脱酸剤添加の直後は複合酸化物が懸濁しており、

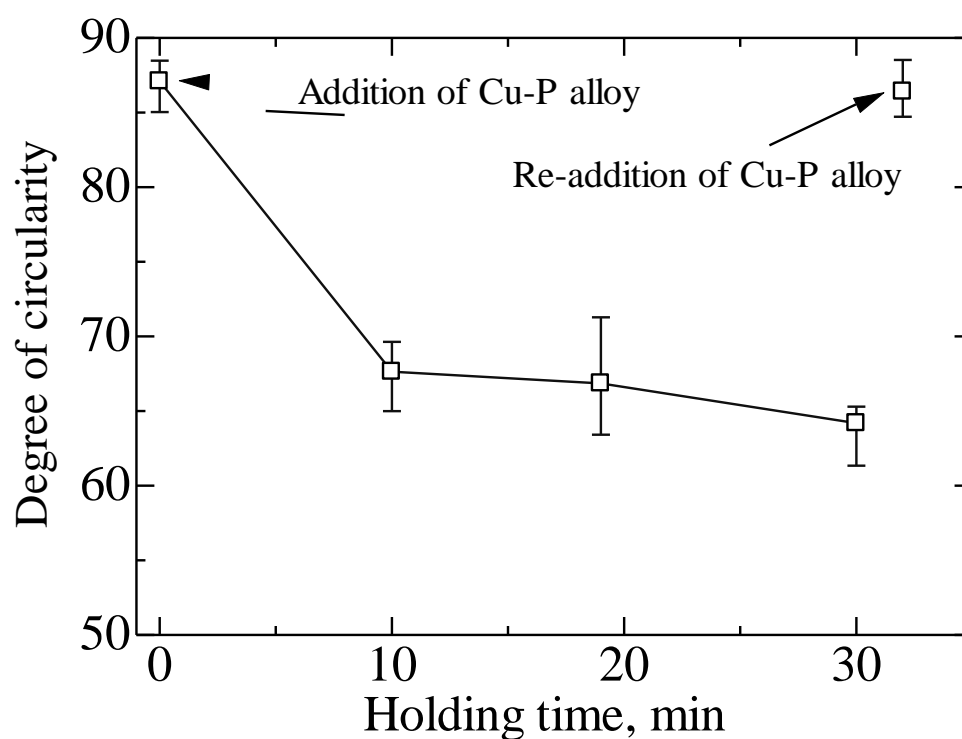


Fig. 3-25 Relation between holding time after deoxidation with Cu-P alloy and degree of circularity of sulfide of CAC411 alloy castings in split permanent mold.

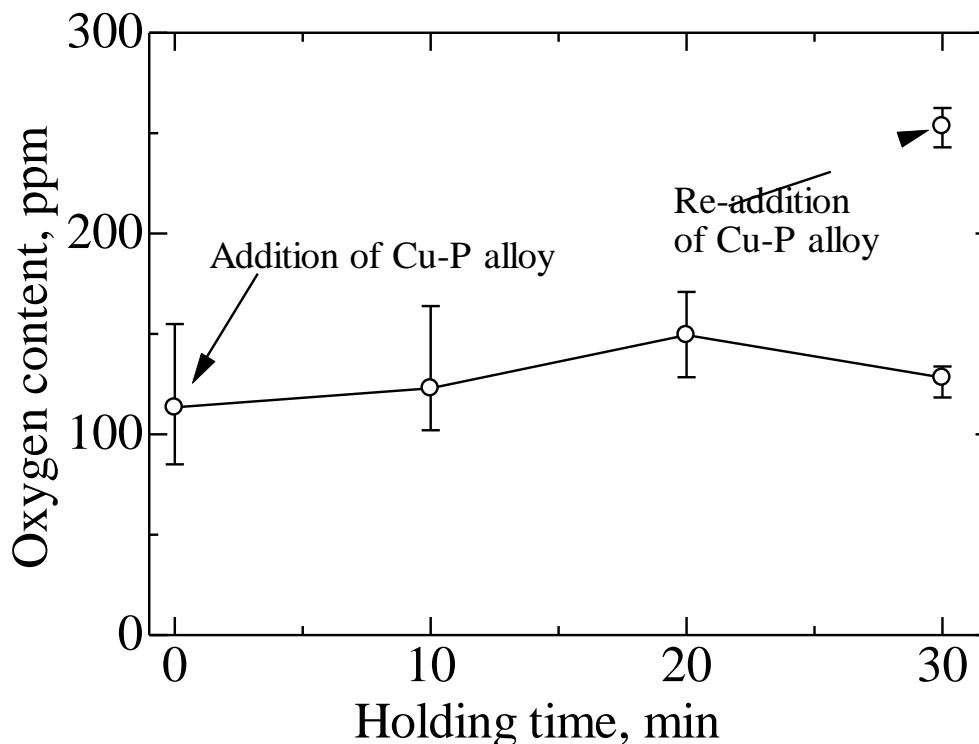


Fig. 3-26 Relation between holding time after deoxidation with Cu-P alloy and oxygen content of CAC411 alloy castings in split permanent mold.

溶湯中の酸素量が多くても、溶存酸素量は小さいと考えられる。上述のとおり、溶湯保持 30 分後の脱酸剤再添加後には、酸素量が大きくなったが、これは添加時に溶湯を攪拌した影響で大気中の空気が溶湯に巻き込まれ、結果として溶湯中に懸濁する酸化物、特に $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 系酸化物の量が増加したためと考えられる。また、一度目の脱酸剤添加時よりも酸素量が高い理由としては、一度目の脱酸剤添加後は溶湯の酸化を抑制するための木炭を除去しているため、溶湯表面において大気中の酸素との間で酸化物が生成されやすくなっていたためと考えられる。溶湯中に懸濁する酸化物は硫化物の核となる可能性があるが、前掲 Fig. 3-25 より Cu-P 合金で脱酸した直後の溶湯から生成した硫化物は球状であったことから、脱酸により生成する $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 系の酸化物は硫化物の核としては作用しないものと考えられる。

今後は溶湯中の合金元素の成分の影響を検討することで、硫化物が偏晶反応によって生成する条件のさらなる詳細が明らかになると考えられる。

3-4. 小括

硫化物を分散させた鉛フリー青銅の硫化物の凝固過程に及ぼす鋳物の冷却速度および脱酸処理の影響を明らかにすることを目的とし、凝固中の冷却速度および脱酸処理後の保持時間の影響を検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) 硫化物の生成反応は、冷却速度が遅いと共晶反応となり、速いと偏晶反応となった。その共晶反応から偏晶反応に移る臨界冷却速度は $0.5 \sim 1.0 \text{K/s}$ である。
- 2) 溶湯中の溶存酸素量が多くなると共晶反応が促進され、硫化物の形状はデンドライト状または片状となる。

参考文献

- 1) 阿部弘幸，丸山徹，野洲拓也，松林良蔵，小林武：鋳造工学，vol. 81，(2009)，661.

- 2) 小林武, 明石巖, 丸山徹, 阿部弘幸, 杉谷崇, 若井寛明: 鑄造工学, vol. 81, (2009), 650.
- 3) 丸山徹, 阿部弘幸, 松林正樹, 丸直樹, 明石隆史, 橋徹行, 小林武: 鑄造工学, vol. 81, (2009), 667.
- 4) (独)国立印刷局: 官報, 5177, (2009), 8-9.
- 5) 及川勝成, 川下宣郎, 大谷博司, 石田清仁, 西沢泰二: 日本金属学会誌, vol. 59, (1995), 1207.
- 6) 若井寛明: 日本鑄造工学会 第 148 回全国公演大会概要集, (2005), 22.
- 7) Massalski T. B., Subramanian P.R., Okamoto H., Kacprzak L.: Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed., Vol. 2, ASM International, Materials Park, (1990), 1469.
- 8) 阿部弘幸, 丸山徹, 野洲拓也, 松林良蔵, 小林武: 鑄造工学, vol. 81, (2009), 661.
- 9) Maruyama T., Abe H., Hirose K., Matsubayashi R., Kobayashi T.: Mater. Trans., vol. 53, (2012), 380.
- 10) Oishi T., Nakayasu T., Ono K.: Transaction of JIM, vol. 29, (1988), 665.

第 4 章

硫化物を分散させた鉛フリー青銅の 金型鑄造における凝固割れ性

4-1. 緒言

JIS H5120 CAC406 合金に代表される鉛入り青銅は一部を除き砂型鑄造法で生産されているが、砂型鑄造法は粉塵が発生するなどして「作業環境が悪い」、「生産性に劣る」、「国内における鑄物砂が枯渇する恐れがある」などの問題点があり、金型鑄造への転換が求められている。しかし、鉛入り青銅は金型鑄造にて製造した場合、亀裂や外引けが発生してしまうという報告がある¹⁾。そのため、鉛入り青銅は金型鑄造に適した合金ではないと言われており、鉛入り青銅合金の金型鑄造についてはその後ほとんど研究されていない。一方、序論で述べたとおり、鉛の使用規制の強化により、新しい鉛フリー青銅が開発されている。そのため、鉛入り青銅の需要は今後減少していくことが予想されることから、鉛入り青銅の金型鑄造化よりも鉛フリー青銅の金型鑄造化が必要とされている。しかし、鉛フリー青銅の金型鑄造に関してはほとんど研究されておらず、特に、青銅に S を加えることで凝固割れ性が改善するかについての報告は皆無である。

そこで、本章では硫化物を分散させた鉛フリー青銅(以下、本系合金)の金型鑄造特性、特に凝固割れ性について調査した。さらに、Bi 系鉛フリー青銅、鉛入り青銅および黄銅の金型鑄造時の凝固割れ性と比較した。

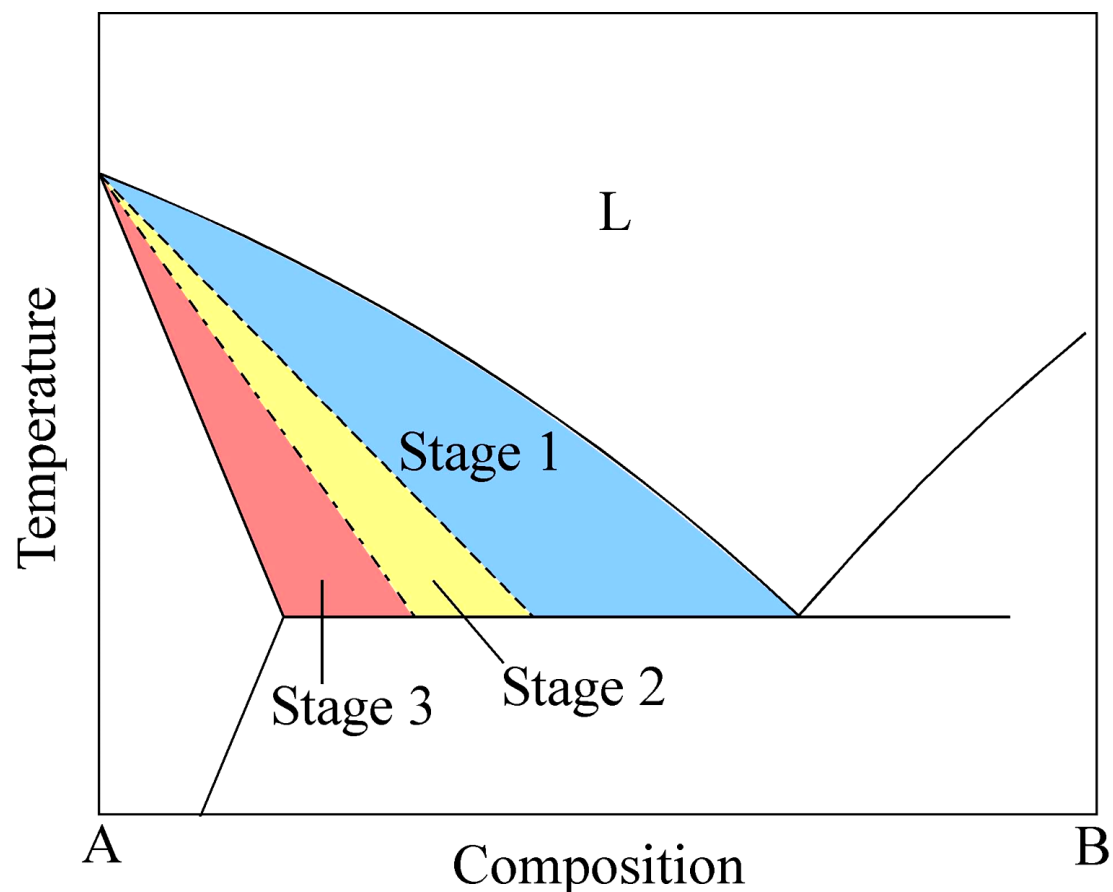
4-2. 凝固割れの発生理論

金型鑄造の大きな問題点である鑄造時に発生する割れや亀裂の研究は、Al 系合金^{2, 3, 4)}や Mg 系合金⁵⁾などで多くの報告があるが、銅合金での研究は僅かである^{6, 7, 8)}。それらの報告によると、割れや亀裂が発生する要因は、溶湯の冷却・凝固の進行に伴う凝固収縮や固相収縮であるとされている。そして、鑄物が金型に拘束される形状であるとき、収縮することが出来ず、鑄物に引張応力

が生じ、この引張応力が鋳物の破断強度を超えてしまうと割れや亀裂が生じる。この割れのうち固液共存状態で生じるものを凝固割れという。

二元系状態図上での凝固割れ発生理論モデル⁹⁾を Fig. 4-1 に示す。凝固割れは次のように過程を細分化して考えられている。まず、凝固が開始し固相が晶出し始める段階(Stage 1)では、固相も液相も自由に動くことの出来るため割れは発生しない。次に、凝固が進み固相同士が繋がると、固相は自由に動けないが液相は自由に動くことの出来る段階(Stage 2)となる。この段階では外部からの力で固相に割れが生じても液相がすぐにその割れを埋めてしまうため、割れは修復される。凝固がさらに進むと、液相率が低くなり液相が固相に分断され孤立する段階(Stage 3)となる。この段階で固相に割れが生じると液相による割れの修復は起こらず、凝固割れが発生してしまう。固液共存温度範囲が広い合金では割れが発生する段階である Stage 3 の温度域が広くなる。これは、固液共存温度範囲が広くなるにつれて凝固形態は表皮生成型から粥状凝固型へと移行することが理由として考えられる^{9, 10)}。粥状凝固型の合金は溶湯全体で凝固が開始・進行するため、表皮生成型の合金と比較して固相率が低い段階でも残留溶湯が分断されやすくなり、結果、割れの回復が困難になるためである。よって、固液共存温度範囲が広い合金では凝固割れが開始する固相率が低く、そのため凝固割れが生じやすいと考えられている。

これまでの研究により本系合金は分散物である硫化物が鉛よりも高融点であり、固液共存範囲も狭いことが報告されている¹¹⁾。一般的に固液共存温度範囲が狭い合金の金型鑄造性は良いため本系合金は鉛入り青銅と比較して金型鑄造化の可能性が高いと期待されるが、合金系によっては必ずしも一般論が当てはまるとは限らないようである。雄谷らは黄銅の固液共存温度範囲と凝固割れ性との関係を調査し、固液共存温度範囲が狭い方が凝固割れを起こしにくいことを明らかにした¹²⁾。しかし、鉛のような低融点凝固相が存在する場合には固液共存温度範囲が小さくても割れやすいことも報告している¹³⁾。本系合金においても鉛よりも高融点ではあるが偏晶反応により生じた液相が存在するため、割れを誘発する要因になる可能性が考えられる。



**Fig. 4-1 Theoretic model of solidification cracking
by eutectic binary phase diagram.**

4-3. 実験方法

4-3-1. 実験手順

実験手順のフローチャートを Fig. 4-2 に示す。()内の数字は実験方法の各チャプターを示す。溶解・鋳造では凝固割れ試験用金型、ムライトウール鋳型および成分分析用金型へ鋳造した。得られたこれら試料について外観観察や顕微鏡組織観察などを行った。また、種々の鋳造条件において熱分析を行った。

4-3-2. 溶解鋳造方法

本実験で取り扱った青銅合金の目標配合組成および鋳込み温度を Table 4-1 に示す。合金は 5 種類で本系合金(CAC411)、鉛入り青銅(CAC406)、Bi 系鉛フリ

一青銅(CAC902), 本系合金から S を除いた鉛フリー青銅 (BWS0) および黄銅 (CAC202)である. 全溶解量は 3.5kg とした. 溶解材料として, 各種合金のインゴット, 純 Cu (99.9mass%), 純 Sn (99.9mass%), 純 Zn (99.9mass%), 純 Ni (99.9mass%), 純 Pb (99.9mass%)および脱酸用の Cu-15mass%P 母合金を用いた. ライニング材にはアルミナ(ニッカトー, AL-1)およびコロイダルシリカ(日産化学, スノーテックス 40)の混合物を使用した.

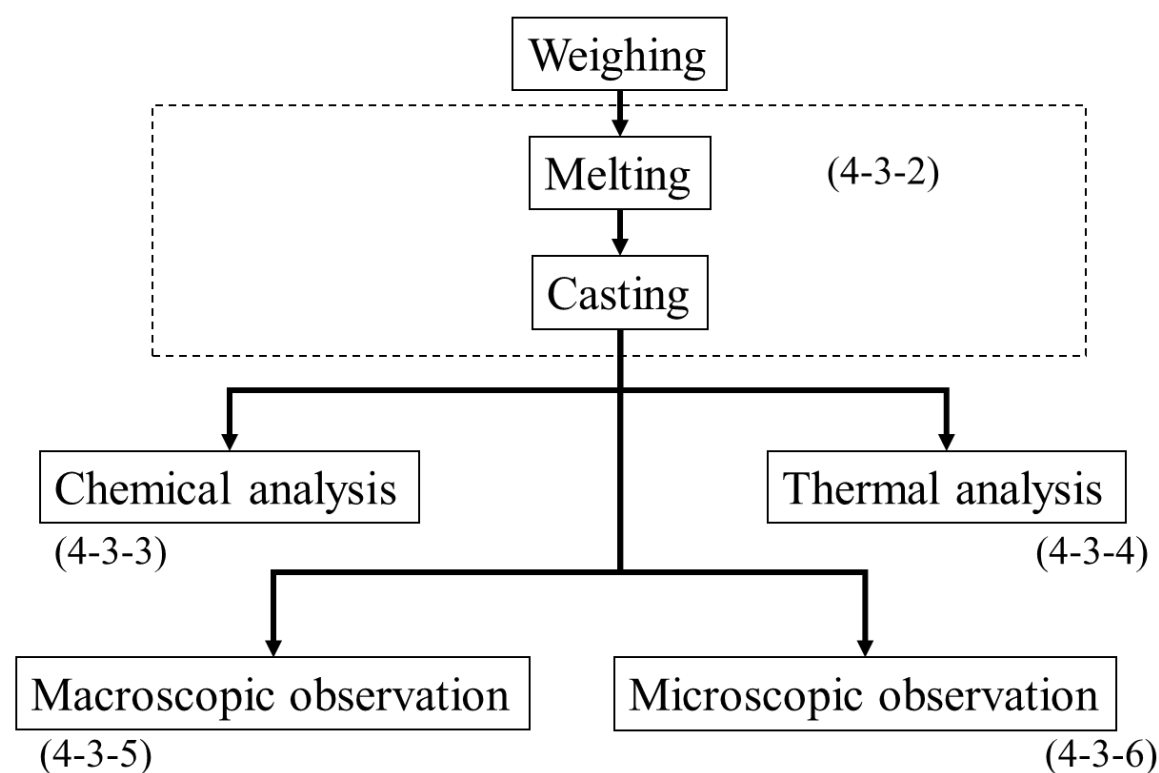


Fig. 4-2 Flowchart of property evaluation in various Cu alloy castings.

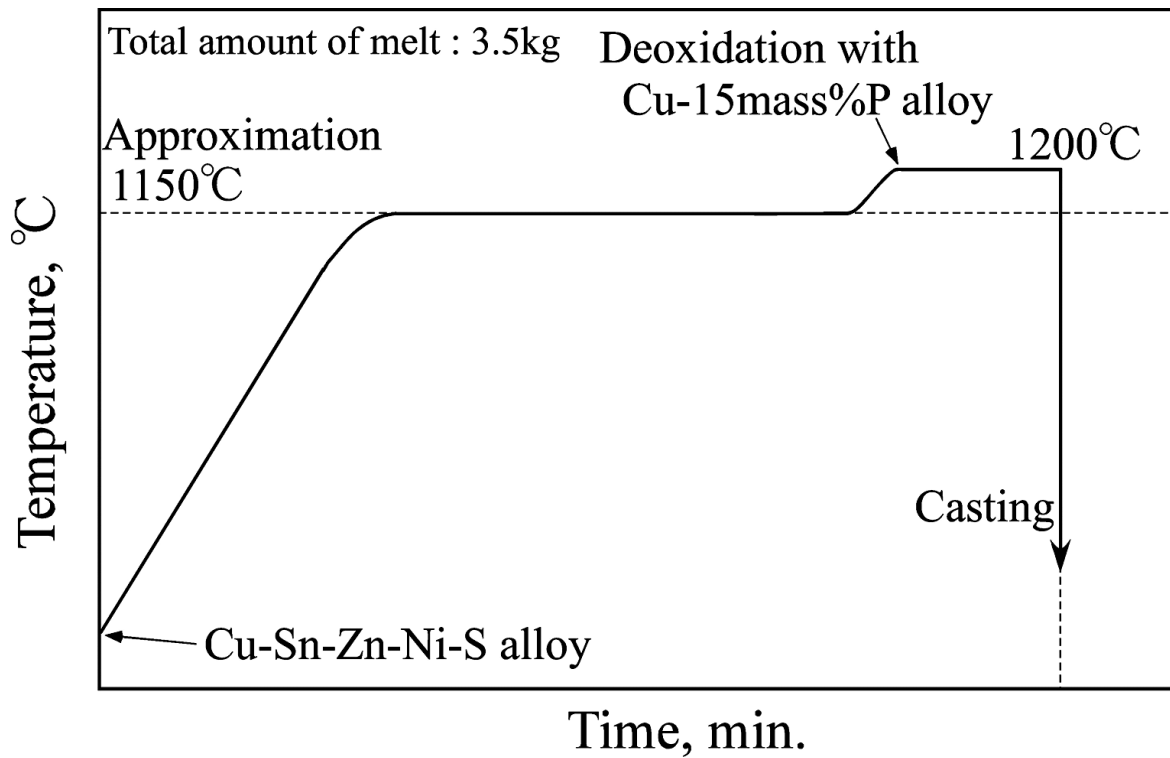
Table 4-1 Nominal compositions of various Cu alloys
for solidification cracking test.

Sample	Nominal composition, mass%									Casting temp., K
	Cu	Sn	Zn	Ni	Fe	S	Pb	Bi	P	
CAC411	Bal.	4.0	2.5	0.5	<0.5	0.58	—	—	0.05	1473
CAC406	Bal.	5.0	5.0	<1.0	<0.3	—	5.0	—	0.05	1443
CAC902	Bal.	5.0	6.5	—	—	—	—	1.5	0.05	1423
BWS0	Bal.	5.0	2.5	0.5	—	—	—	—	0.05	1473
CAC202	Bal.	—	31.0	—	—	—	2.0	—	0.05	1373

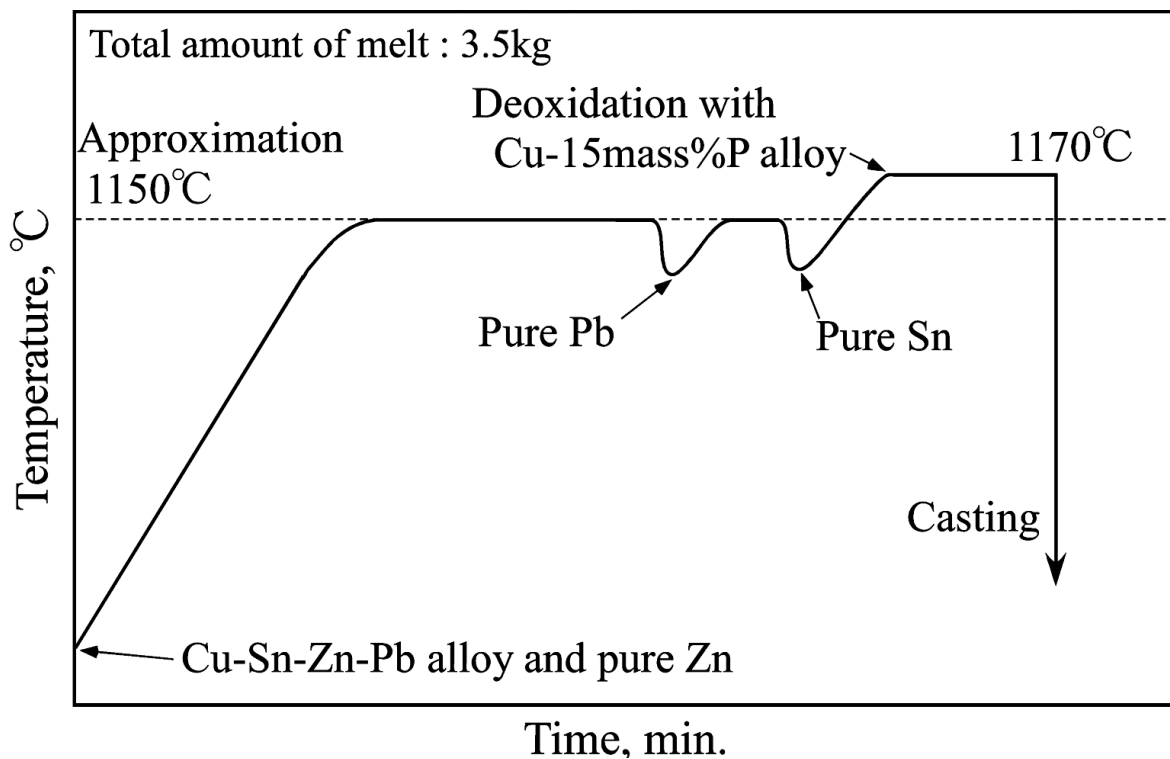
それらの溶解過程を Fig. 4-3, Fig. 4-4, Fig. 4-5, Fig. 4-6 および Fig. 4-7 にそれぞれ示す。ライニング(るつぼ保護材)を施した黒鉛るつぼ(6号)を 30kVA 高周波誘導炉内に収め、そのるつぼに鉄心(S45C, $\phi 45 \times 200$ mm)を入れ、高周波誘導炉で鉄心が赤熱するまで加熱することにより、るつぼの空焼きを行った。その後、鉄心を取り出し、合金インゴットまたは純 Cu をるつぼに投入し、必要に応じて成分調整用の純金属をるつぼに順次添加して溶解した。そして、Cu-15mass%P 母合金を添加し脱酸を行った。Cu-15mass%P 母合金の添加直前まで溶湯表面を木炭で被覆して、溶湯の酸化を抑えた。Cu-P 母合金にて脱酸後、凝固割れ試験用金型、熱分析用ムライトウール鑄型および成分分析用金型に注湯した。凝固割れ試験用の金型を Fig. 4-8 に示す。Fig. 4-8 に示す凝固割れ試験用の金型(鑄鉄製)は雄谷ら⁶⁾による鑄造割れ試験用の金型を参考に作製した。この金型は凝固割れ試験用の金型の直線部が両端の突出部に拘束されることにより凝固収縮による引張応力が直線部に発生するようになっている。この直線部の長さ L を拘束端距離と呼び、拘束端距離を適宜変化させ凝固割れ性を評価する。凝固割れ試験用の金型の拘束端距離と断熱材長さを Table 4-2 に示す。拘束端距離は 30mm, 50mm, 70mm, 100mm および 200mm とした。また、鑄型の直線部に断熱材を貼付することで凝固割れを鑄物中央部に生じやすくし、併せて凝固方向が直線部と平行となるようにした。断熱材長さは上述の拘束端距離に対して、それぞれ 28mm, 45mm, 60mm, 70mm および 100mm とした。金型には塗型としてアセチレンスモッグを使用し、金型予熱温度は 363K (90℃) とした。熱分析用のムライトウール鑄型および成分分析用金型は前節(3-2-2-1)にて示したものと同一である。

4-3-3. 化学成分の分析

前掲 Fig. 3-9 に示す成分分析用金型へ鑄造した試料を半径方向に試料底部から 35mm の位置で切断し、分析用試料とした。分析方法は前節(3-2-3)と同一とした。ただし、エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置では、添加元素によっては Sn 量, Zn 量, S 量, Pb 量および Bi 量が過剰もしくは過少に評価され、正確な分



**Fig. 4-3 Melting process of CAC411 alloy
for solidification cracking test.**



**Fig. 4-4 Melting process of CAC406 alloy
for solidification cracking test.**

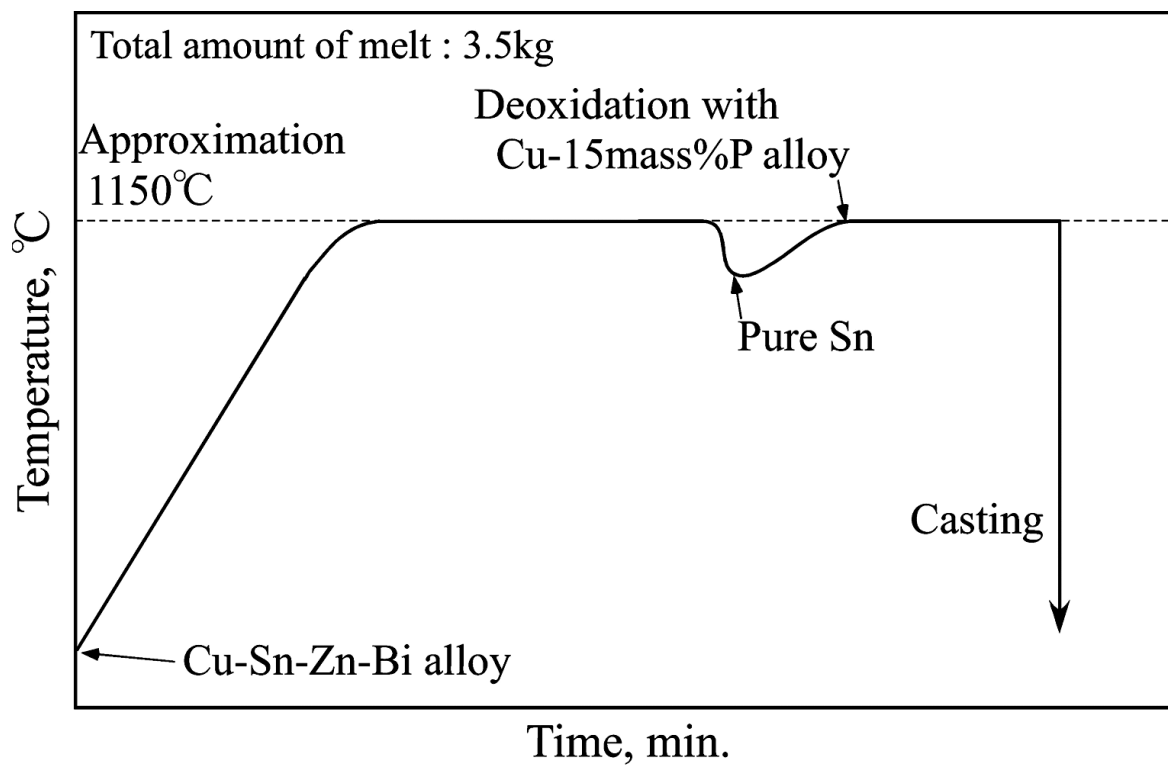


Fig. 4-5 Melting process of CAC902 alloy
for solidification cracking test.

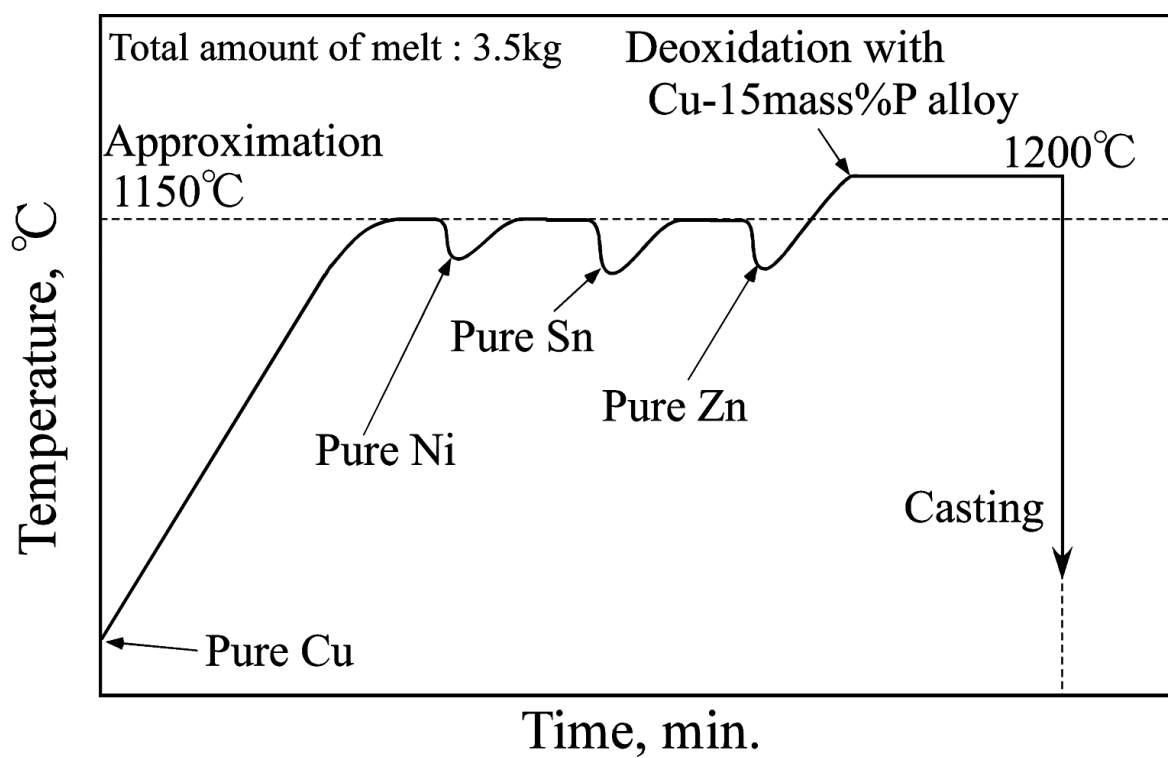
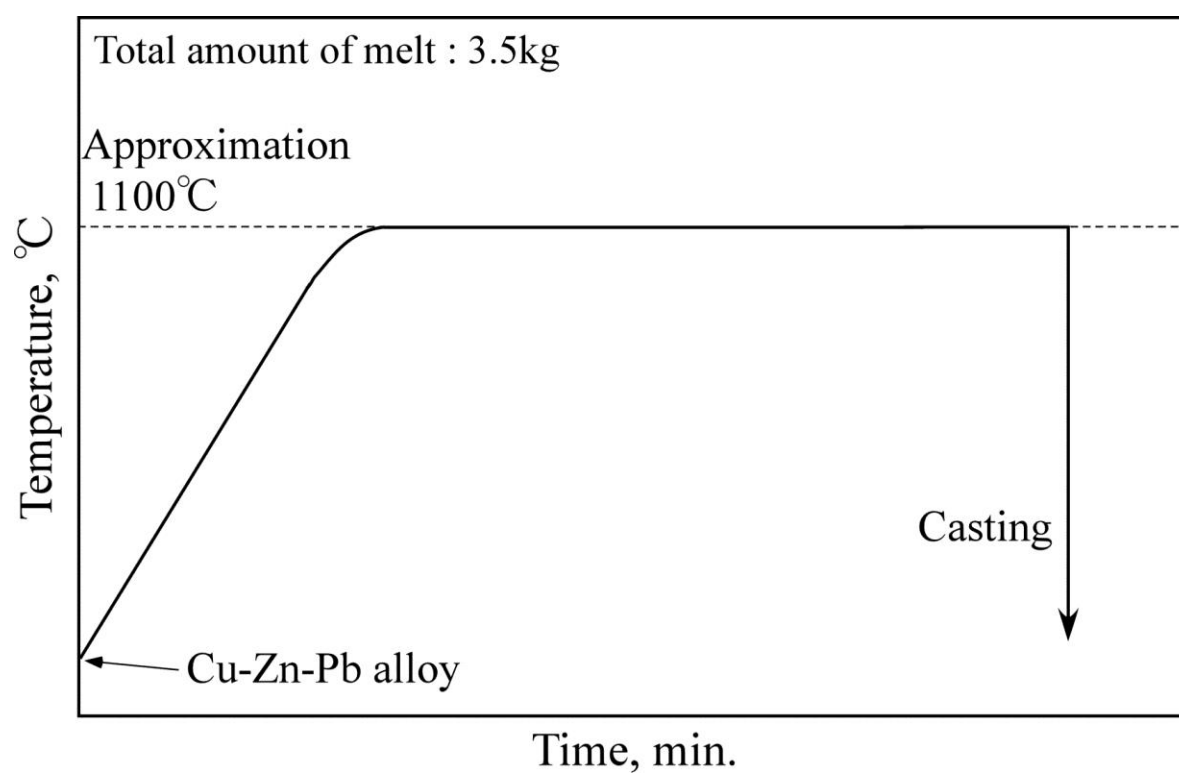


Fig. 4-6 Melting process of BWS0 alloy
for solidification cracking test.



**Fig. 4-7 Melting process of CAC202 alloy
for solidification cracking test.**

**Table 4-2 Corresponding condition of
distance between flanges and length of insulator.**

	Length, mm				
Distance between flanges L	30	50	70	100	200
Length of insulator ℓ	28	45	60	70	100

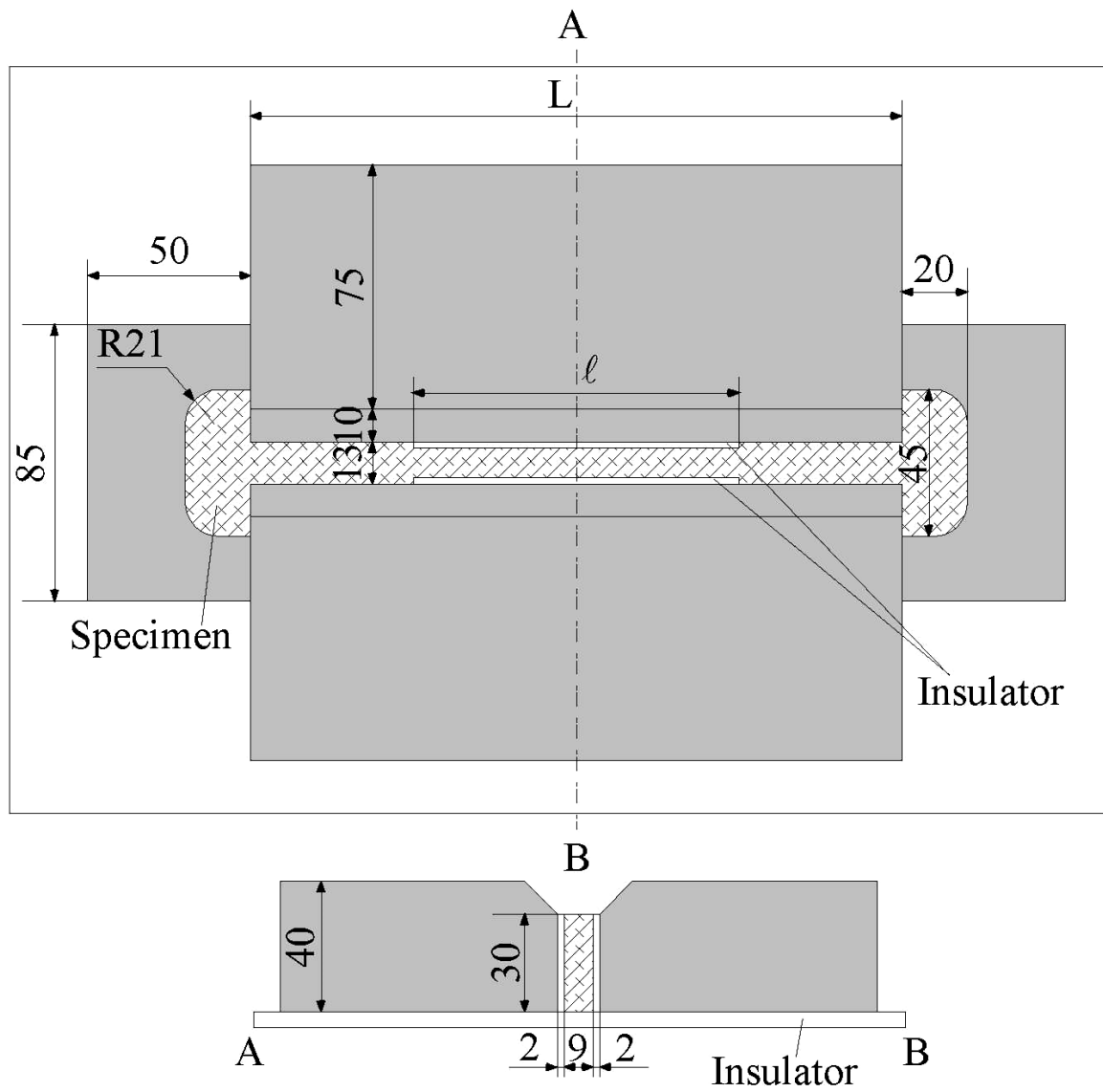


Fig. 4-8 Shape and size of permanent mold for solidification cracking test.

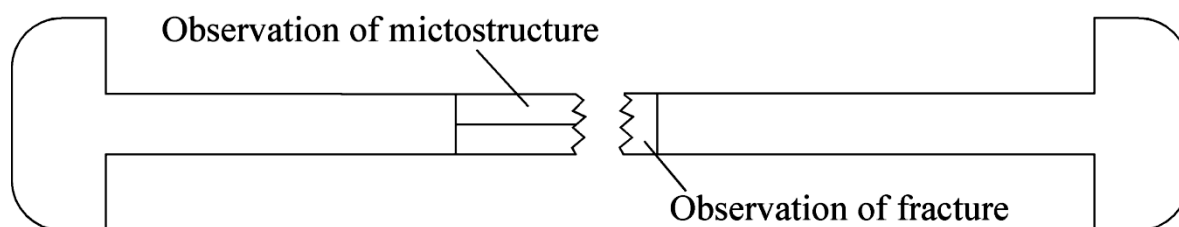


Fig. 4-9 Cutting positions of various test pieces of casting of the permanent mold for solidification cracking test.

析が困難である。そこで、Sn, Zn, Pb および Bi について、各成分を段階的に変化させた濃度既知の試料に対してエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置を用いて分析し、その結果から検量線を作成することで蛍光 X 線分析結果を変換し、それを各成分量とみなした。また、S について、S 量を段階的に変化させた濃度既知の試料に対してエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置および C・S 同時分析装置「EMIA-920V」(堀場製作所(株))を用いて分析し、その結果から検量線を作成することで蛍光 X 線分析結果を炭素・硫黄同時分析の結果に変換し、それを S 量とみなした。

4-3-4. 熱分析曲線の解析

前掲 Fig. 3-7 にて示す熱分析用ムライトウール鑄型を用いて、鑄込みからの試料温度を測定した。測定間隔は 1 秒とした。熱分析曲線の解析方法は前節(3-2-4)と同一とし、変態温度および変態時間を決定した。

4-3-5. 外観観察

前掲 Fig. 4-8 にて示した凝固割れ試験用の金型に鑄造した試料について試験片外観を観察し、割れの程度を評価した。このとき、割れが一切生じていない状態を「割れなし」、割れが生じているが試料が完全には破断していない状態を「部分割れ」、試料が完全に破断している状態を「完全割れ」と評価した。

4-3-6. 破面および組織観察

前掲 Fig. 4-8 に示す凝固割れ試験用の金型に鑄造した試料から破面及び組織観察用試験片を採取する位置を Fig. 4-9 に示す。このうち破面観察用試験片について、実体顕微鏡観察および SEM 組織観察を行った。また、SEM 組織観察と同時に EDX により破面中の元素の分布状況を調べた。また、組織観察用試験片について、破面近傍を光学顕微鏡で観察した。

4-4. 結果および考察

本実験で取り扱った銅合金試料の化学組成を **Table 4-3** に示す。ここで、CAC411 は本系合金、CAC406 は鉛入り青銅、CAC902 は Bi 系鉛フリー青銅、BWS0 は本系合金から S を除いた鉛フリー青銅、CAC202 は黄銅試料を示す。また、末尾ダッシュ記号以下の数字は凝固割れ試験用の金型の拘束端距離を示す。CAC411-70 および CAC411-50 で S 量が若干少ないが、他の試料ではおおむね配合組成通りの試料が得られた。

4-4-1. 本系合金から S を除いた鉛フリー青銅試料

および黄銅試料の変態温度

本系合金試料(CAC411)、鉛入り青銅試料(CAC406)および Bi 系鉛フリー青銅試料(CAC902)の固液共存温度範囲は小林ら¹¹⁾によりそれぞれ 44K, 193K および 265K と解明されているが、本系合金から S を除いた鉛フリー青銅試料(BWS0)の固液共存温度範囲はまだ判明していない。そこで、本系合金から S を除いた鉛フリー青銅試料(BWS0)の変態温度を解析した。本系合金から S を除いた鉛フリー青銅(BWS0)のムライトウール鑄型鑄造試料の熱分析曲線における解析結果を **Fig. 4-10** に示す。図中の n_M は解析処理における移動平均区間、 n_D は微分区間、 n_{DD} は二階微分区間であり、1 区間は 1 秒である。熱分析曲線の変態による屈曲点は 2 箇所認められた。第一番目の屈曲点は発熱開始点で 1320K (1047°C) であった。これは α -Cu 相の初晶晶出開始温度と判断できる。凝固終了温度は明瞭には認められなかった。そこで、他の青銅合金の凝固終了時の熱分析曲線を参考に、凝固潜熱の放出が終わり鑄物からの冷却に移行する中間点 1254K (981°C) を凝固終了とみなした。本系合金から S を除いた鉛フリー青銅試料(BWS0)の固液共存温度範囲は 66K と考えられる。

黄銅(CAC202)のムライトウール鑄型鑄造試料の熱分析曲線における解析結果を **Fig. 4-11** に示す。熱分析曲線の変態による屈曲点は 4 箇所認められた。第一番目の屈曲点は発熱開始点で 1187K (914°C)、第二番目の屈曲点は発熱終了点で 1187K (914°C)、第三番目の屈曲点は発熱開始点で 1155K (882°C)、第四番

**Table 4-3 Chemical compositions of various Cu alloys
for solidification clacking test.**

Sample	Chemical composition, mass%									
	Cu	Sn	Zn	Ni	Fe	S	Pb	Bi	Al	P
CAC411-200	Bal.	3.97	2.46	0.63	0.16	0.56	—	—	—	0.03
CAC411-100	Bal.	3.84	2.64	0.62	0.20	0.63	—	—	—	0.05
CAC411-70	Bal.	3.98	2.54	0.47	0.15	0.46	—	—	—	0.03
CAC411-50	Bal.	3.98	2.54	0.47	0.15	0.46	—	—	—	0.03
CAC411-30	Bal.	3.83	2.68	0.43	0.18	0.60	—	—	—	0.05
CAC406-200	Bal.	4.96	5.28	0.10	0.10	—	5.25	—	—	0.06
CAC406-100	Bal.	4.88	5.22	0.05	0.09	—	5.18	—	—	0.05
CAC406-70	Bal.	4.98	5.26	—	0.12	—	5.16	—	—	0.06
CAC406-30	Bal.	5.02	5.28	0.03	0.09	—	5.15	—	—	0.05
CAC902-200	Bal.	4.89	6.36	—	0.06	—	—	1.56	—	0.05
CAC902-100	Bal.	4.79	6.44	—	0.07	—	—	1.54	—	0.05
CAC902-70	Bal.	4.90	6.55	—	0.07	—	—	1.56	—	0.05
CAC902-50	Bal.	4.90	6.55	—	0.07	—	—	1.56	—	0.05
CAC902-30	Bal.	4.79	6.44	—	0.07	—	—	1.54	—	0.05
BWS0-200	Bal.	4.67	2.64	0.44	—	—	—	—	—	0.04
BWS0-100	Bal.	4.73	2.87	0.44	—	—	—	—	—	0.05
BWS0-70	Bal.	4.83	2.80	0.47	—	—	—	—	—	0.05
BWS0-50	Bal.	4.83	2.80	0.47	—	—	—	—	—	0.05
BWS0-30	Bal.	4.73	2.87	0.44	—	—	—	—	—	0.05
CAC202-200	Bal.	0.16	31.35	—	—	—	2.41	—	0.15	0.07
CAC202-100	Bal.	0.17	31.21	—	—	—	2.26	—	0.19	0.09
CAC202-70	Bal.	0.24	31.42	—	—	—	2.19	—	0.19	0.08
CAC202-50	Bal.	0.24	31.42	—	—	—	2.19	—	0.19	0.08
CAC202-30	Bal.	0.17	31.21	—	—	—	2.26	—	0.19	0.09

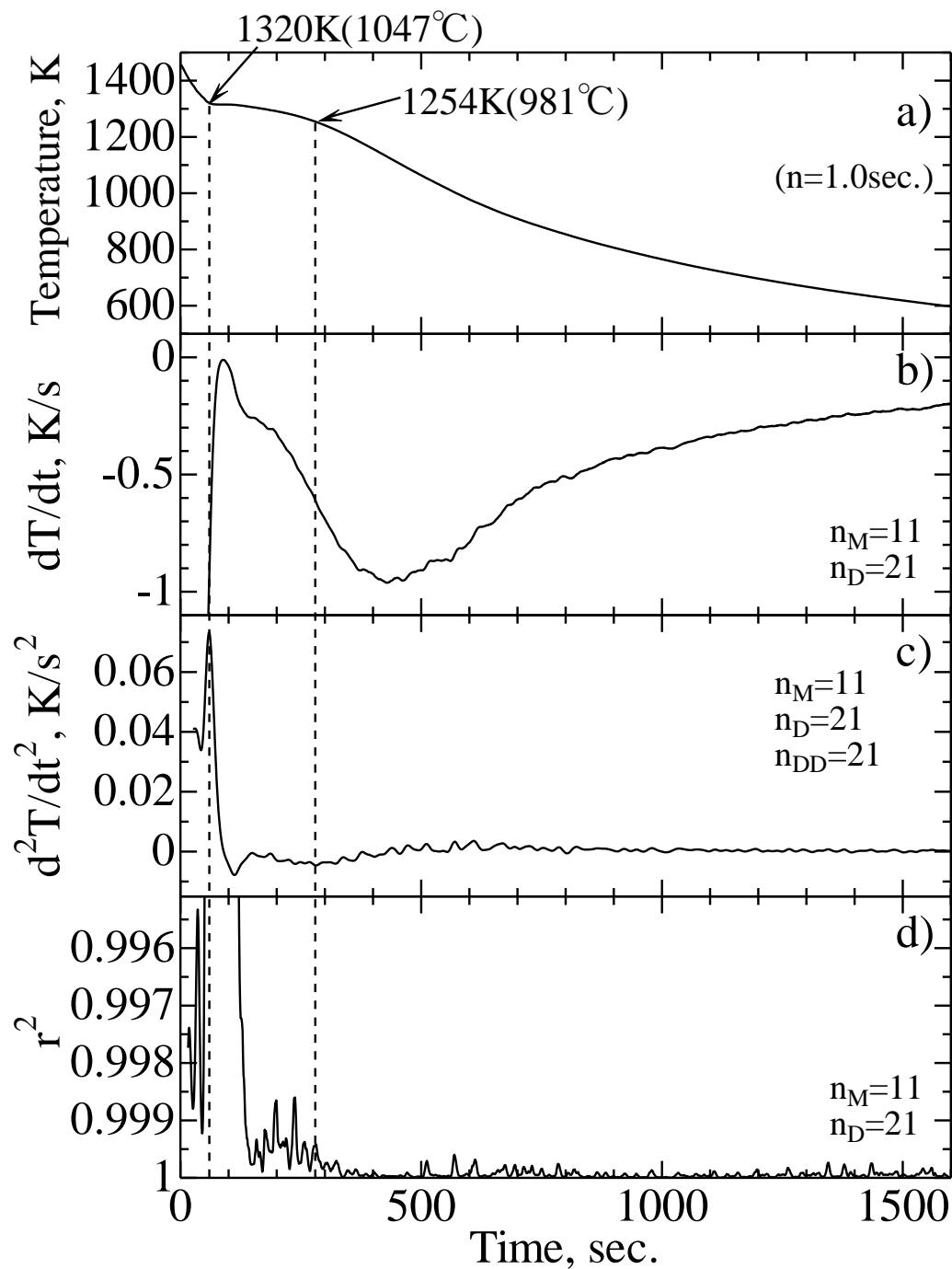


Fig. 4-10 Thermal analysis curves of Cu-Sn-Zn-Ni-P alloy casting in mullite wool mold (BWS0).

a) Relation between time and temperature.

b) Relation between time and dT/dt .

c) Relation between time and d^2T/dt^2 .

d) Relation between time and r^2 .

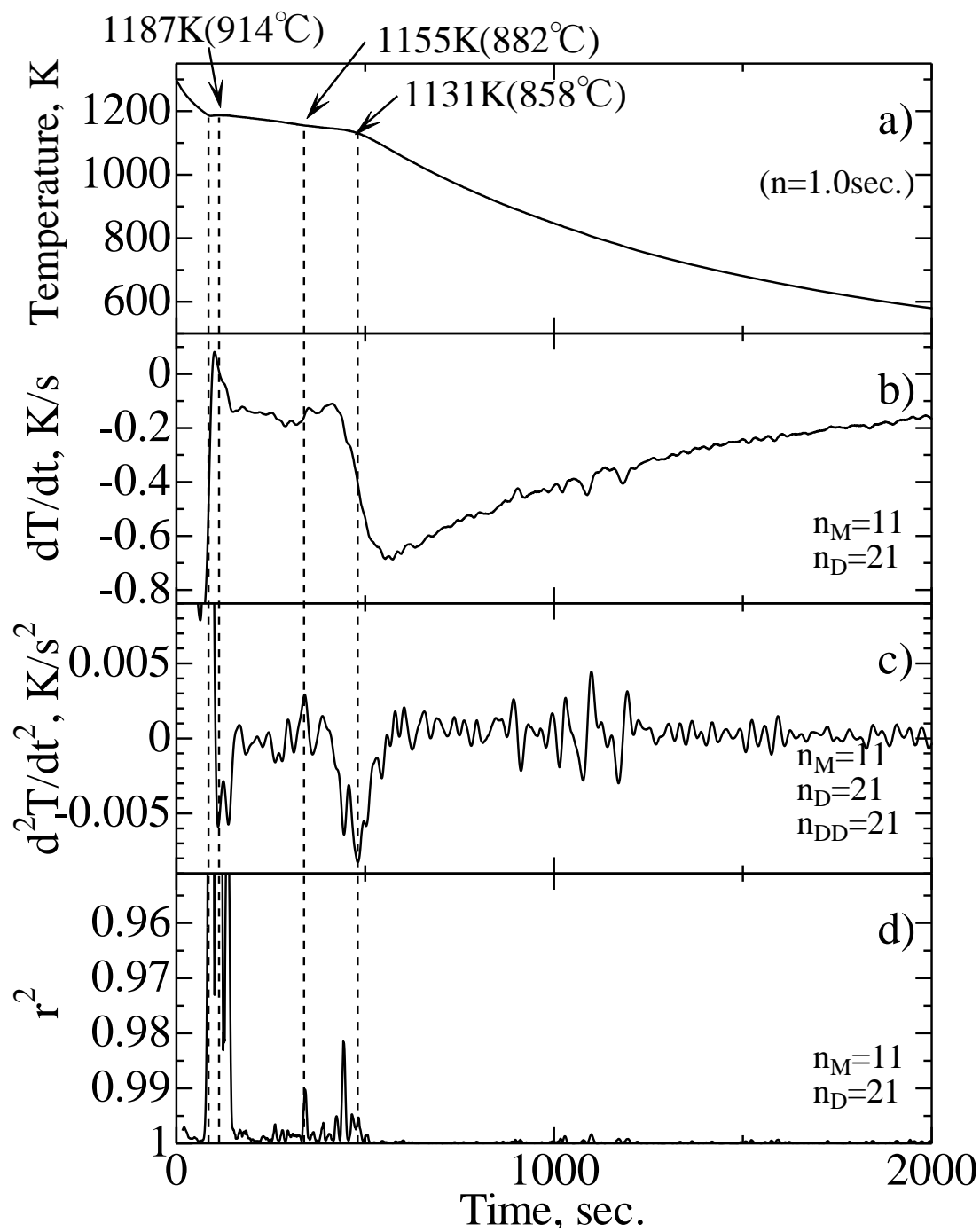


Fig. 4-11 Thermal analysis curves of Cu-Zn-Pb alloy casting in mullite wool mold (CAC202).

a) Relation between time and temperature.

b) Relation between time and dT/dt .

c) Relation between time and d^2T/dt^2 .

d) Relation between time and r^2 .

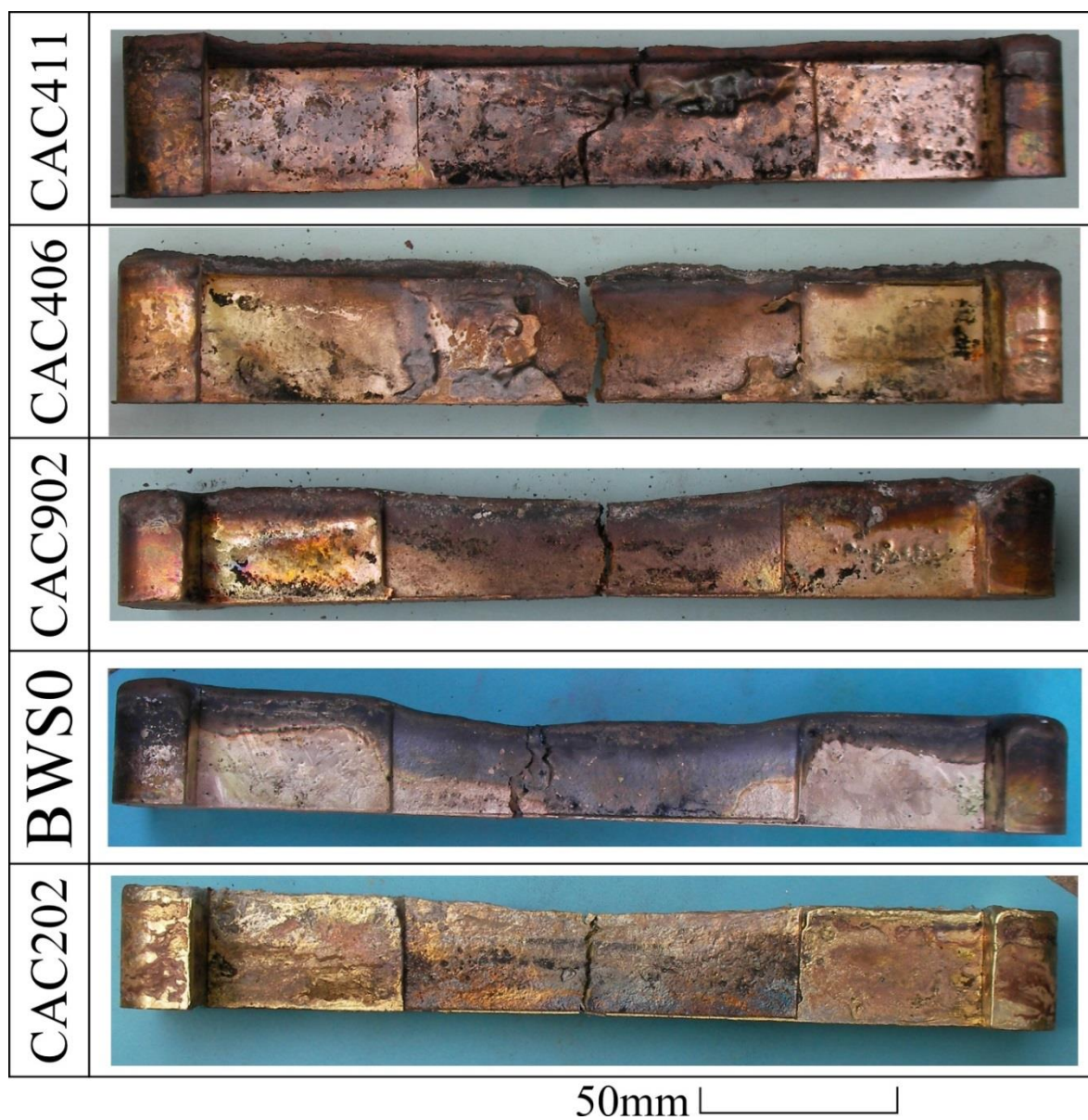
目の屈曲点は発熱終了点で 1131K (858°C) で確認された。最初の発熱開始・終了は α -Cu 相の初晶晶出、後者の発熱開始・終了は包晶凝固 ($\alpha+L\rightarrow\beta$) であると考えられる。以上より、黄銅試料(CAC202)の固液共存温度範囲は 56K と考えられる。

4-4-2. 凝固割れ性に及ぼす組成の影響

各種銅合金を凝固割れ試験用の金型に鋳造した試料の外観を Fig. 4-12, Fig. 4-13, Fig. 4-14, Fig. 4-15 および Fig. 4-16 にそれぞれ示す。Fig. 4-12 は拘束端距離 200mm, Fig. 4-13 は拘束端距離 100mm, Fig. 4-14 は拘束端距離 70mm, Fig. 4-15 は拘束端距離 50mm, Fig. 4-16 は拘束端距離 30mm の結果である。本系合金試料(CAC411)において、拘束端距離 30mm では割れが生じず、拘束端距離 50mm 以上では部分割れが生じた。鉛入り青銅試料(CAC406)および Bi 系鉛フリー青銅試料(CAC902)において、拘束端距離 100mm 以下では部分割れが生じ、拘束端距離 200mm では完全割れが生じた。本系合金から S を除いた鉛フリー青銅試料(BWS0)および黄銅試料(CAC202)において、拘束端距離 30~200mm で部分割れが生じた。また、完全割れが生じている試料では 1 本の亀裂が確認されるのみであるが、部分割れが生じている試料では亀裂が複数本存在するもの、上部から亀裂が発生しているもの、下部から亀裂が発生しているものと複数のパターンが存在する。その亀裂発生パターンも組成および拘束端距離との関連性は見られなかった。鋳物の強度は最終凝固部が弱いと考えられるため、亀裂もおそらく断熱材を貼付している範囲内でもより凝固の末端で発生していると考えられる。本実験では金型を使用しているが、三方を断熱材で覆っているため凝固がどのような方向で進行しているか判断は難しい。そのため、亀裂の発生がどのような位置からどのような方向で生じているのかを解明する必要がある。

4-4-3. 凝固割れ性に及ぼす固液共存温度範囲の影響

凝固割れ試験用の金型に鋳造した試料における固液共存温度範囲と拘束端距



**Fig. 4-12 Appearances of various bronze castings
in permanent mold for solidification cracking test
(Length: 200mm).**




50mm 

Fig. 4-13 Appearances of various bronze castings
in permanent mold for solidification cracking test
(Length: 100mm).



Fig. 4-14 Appearances of various bronze castings
in permanent mold for solidification cracking test
(Length: 70mm).



50mm 

Fig. 4-15 Appearances of various bronze castings
in permanent mold for solidification cracking test
(Length: 50mm).



Fig. 4-16 Appearances of various bronze castings
in permanent mold for solidification cracking test
(Length: 30mm).

との関係を Fig. 4-17 に示す. Pb や Bi を含む合金の固液共存温度範囲は Pb や Bi の凝固までを考えると 700~800K となるが, 凝固割れは母相の凝固中に生じることから, 母相の凝固温度範囲, つまり, Pb や Bi 以外の凝固がほぼ終了した温度範囲を固液共存温度範囲とした. なお, 本系合金試料(CAC411), 鉛入り青銅試料(CAC406)および Bi 系鉛フリー青銅試料(CAC902)の固液共存温度範囲は小林ら¹¹⁾による凝固温度範囲を参考とした. 本系合金から S を除いた鉛フリー青銅試料(BWS0)および黄銅試料(CAC202)の固液共存温度範囲は前節(4-4-1)で求めた固液共存温度範囲を用いた.

拘束端距離が長くなるほど試料に凝固割れが発生しやすくなることが分かった. このことは雄谷らの報告と同様である^{12, 13)}. 鋳物は金型に拘束されているため, 凝固収縮に起因する引張応力が生じる. 凝固収縮が拘束端距離の増加とともに増加しても鋳物の引張強度は変化しない. そのため, 凝固収縮による引張応力が鋳物の強度を上回ったとき凝固割れは生じる. 「割れなし」と評価される最大拘束端距離が長い合金ほど凝固割れがより起こりにくい合金であるといえる. よって, 本実験では, 本系合金(CAC411)は凝固割れがもっとも発生しがたい合金であった. また, 本系合金から S を除いた鉛フリー青銅(BWS0)および黄銅(CAC202)は鉛入り青銅(CAC406)および Bi 系鉛フリー青銅(CAC902)より凝固割れが発生しがたいことが分かった.

前節(4-2)にて示したように, 固液共存温度範囲が増加すると, 凝固割れを生じない最大拘束端距離が減少する理由はデンドライト間の溶湯補給と凝固形態によるものと考えられている. 本研究でも固液共存温度範囲が狭い合金は凝固割れが生じにくい傾向があることが示された. しかし, 固液共存温度範囲が 200K より大きいとき明確な違いはなかった.

4-4-4. 凝固割れ破面および鋳造組織に及ぼす組成の影響

各種青銅合金を凝固割れ試験用の金型に鋳造した試料の凝固割れ破面を Fig. 4-18 に示す. これら破面はすべて拘束端距離 200mm の試料の破面である. 本系合金試料(CAC411), 本系合金から S を除いた鉛フリー青銅試料(BWS0)および

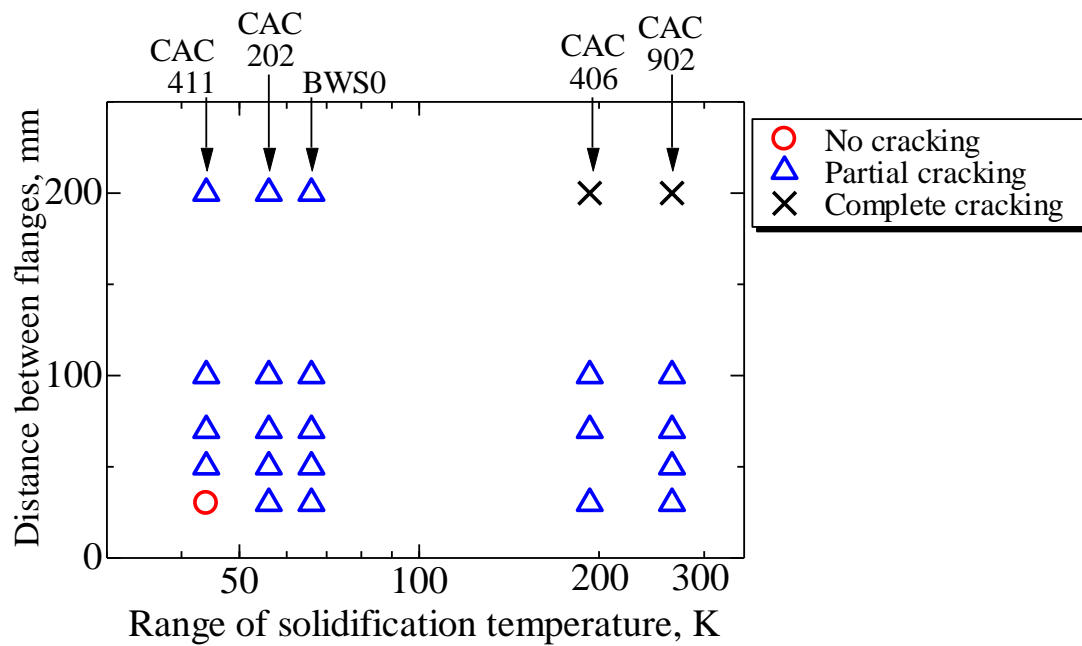


Fig. 4-17 Relationship between range of solidification temperature and result of solidification cracking test on various Cu alloys.

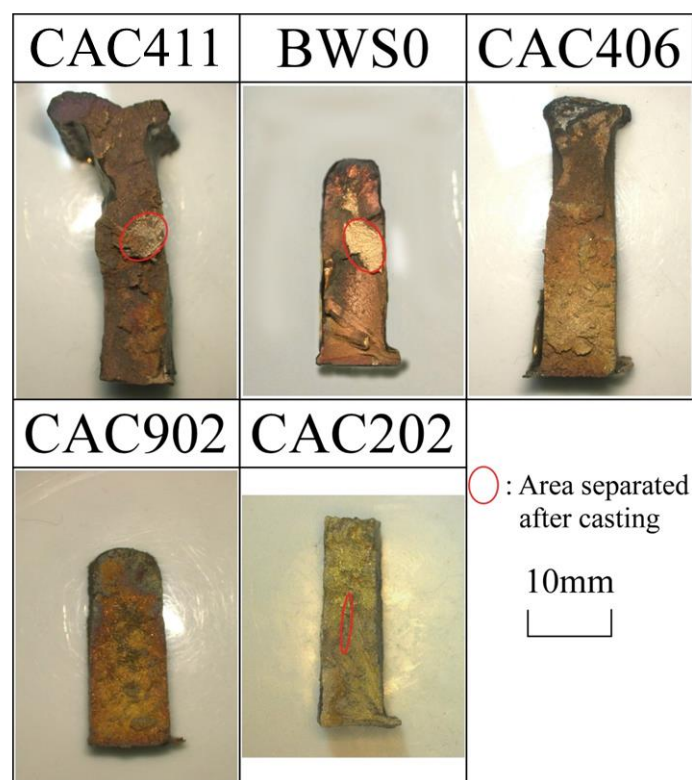


Fig. 4-18 Appearances of the fracture surfaces of various Cu alloy castings in the permanent mold with 200mm of the distance between flanges.

黄銅試料(CAC202)は完全に破断しなかったため、観察する際に試験片を破壊した。すべての試料において試験後に破壊した箇所以外では破面の凹凸が激しく、酸化している。各種青銅合金の凝固割れ試験用の金型に鑄造した試料の凝固割れ破面の SEI および元素マッピングを Fig. 4-19, Fig. 4-20, Fig. 4-21, Fig. 4-22 および Fig. 4-23 にそれぞれ示す。Fig. 4-19 は本系合金試料(CAC411), Fig. 4-20 は鉛入り青銅試料(CAC406), Fig. 4-21 は Bi 系鉛フリー青銅試料(CAC902), Fig. 4-22 は本系合金から S を除いた鉛フリー青銅試料(BWS0), Fig. 4-23 は黄銅試料(CAC202)の結果である。全ての試料において破面組織が丸みを帯び、デンドライト状を呈している。特に、Bi 系鉛フリー青銅(CAC902)および本系合金から S を除いた鉛フリー青銅(BWS0)では非常に滑らかなデンドライトが確認できる。また、O が破面全体で検出されていることから、こちらからも破面が酸化していることが確認できた。これらのことより、これらの試料はまだ凝固が完了していない固液共存状態で割れが生じた、つまり、凝固割れが生じたことが確認できる。また、鉛入り青銅試料(CAC406), Bi 系鉛フリー青銅試料(CAC902)および黄銅試料(CAC202)において、デンドライト上にそれぞれ Pb および Bi の濃化部が多数点在していることが確認できる。本系合金試料(CAC411)においても S の濃化部は確認できるが、鉛入り青銅試料(CAC406), Bi 系鉛フリー青銅試料(CAC902)および黄銅試料(CAC202)と比較して濃化部が少なく、一つ一つの濃化部が Pb および Bi の濃化部と比較して大きい。割れは固液共存状態で発生しているために、割れが発生した段階では Pb, Bi または S が濃化した液相が残存している。割れの発生後に残液中の成分が移動・凝固した可能性はあるが、仮にこの元素マッピングが残液中の元素偏析に起因するものならば、鉛入り青銅(CAC406)および Bi 系鉛フリー青銅(CAC902)では Pb もしくは Bi の濃化相が小さく多数存在し、本系合金(CAC411)では S の濃化相が大きく少数存在していることとなる。

各種青銅合金を凝固割れ試験用の金型に鑄造した試料の破面近傍の顕微鏡組織を Fig. 4-24 に示す。すべての試料において、破面は図中の左側である。本系合金試料(CAC411)において、明灰色部と暗灰色部はそれぞれ Cu_2S と ZnS 、黒色

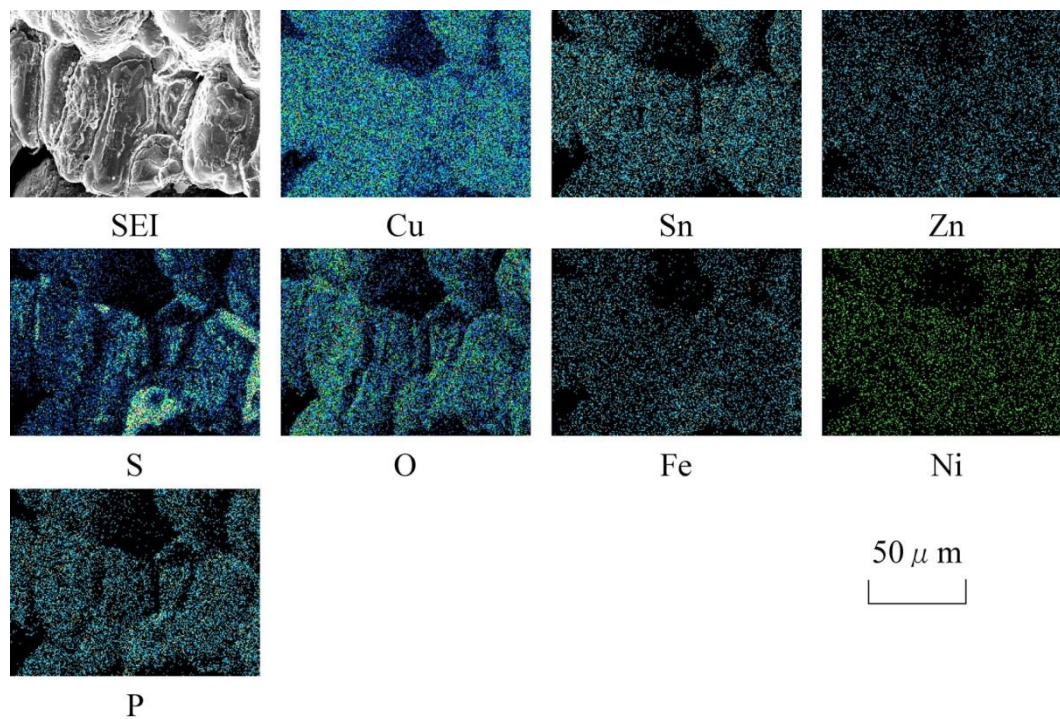


Fig. 4-19 Secondary electron image (SEI) and element distribution map by EDX analysis on CAC411 alloy casting in the permanent mold for the solidification cracking test (CAC411-200).

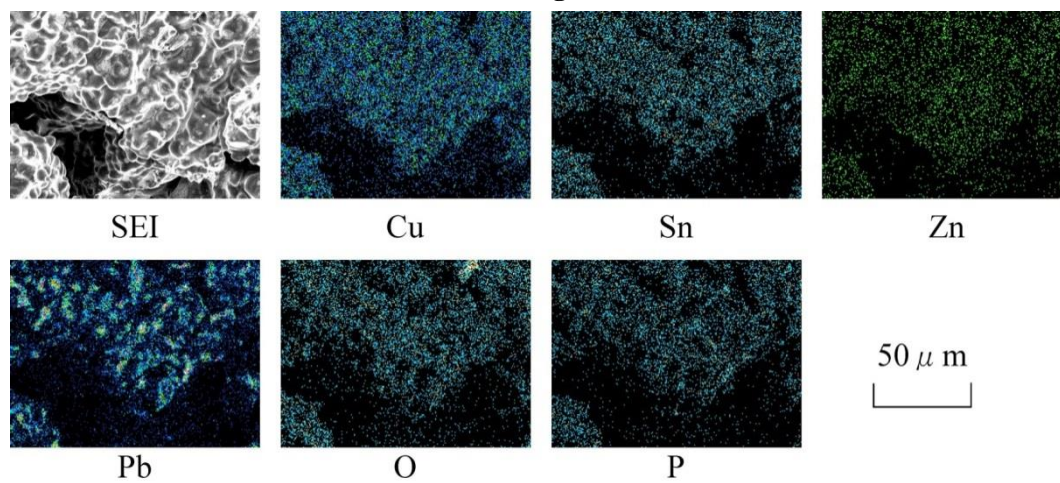


Fig. 4-20 Secondary electron image (SEI) and element distribution map by EDX analysis on CAC406 alloy casting in the permanent mold for the solidification cracking test (CAC406-200).

(→) **Fig. 4-23 Secondary electron image (SEI) and element distribution map by EDX analysis on CAC202 alloy casting in the permanent mold for the solidification cracking test (CAC202-200).**

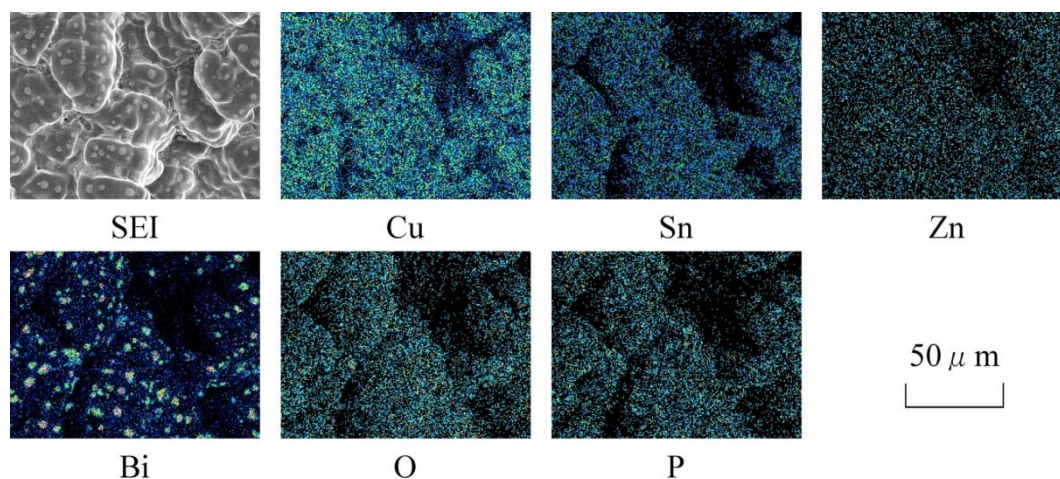


Fig. 4-21 Secondary electron image (SEI) and element distribution map by EDX analysis on CAC902 alloy casting in the permanent mold for the solidification cracking test (CAC902-200).

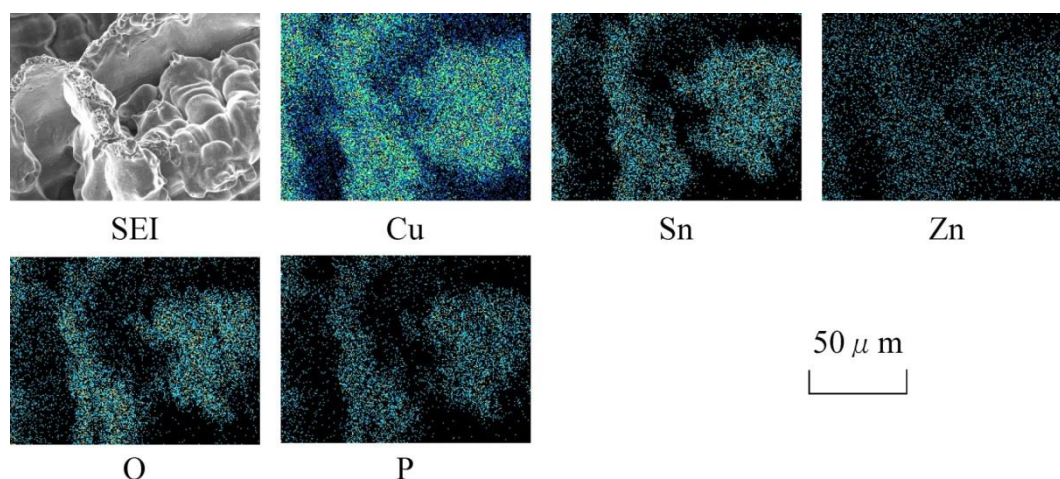
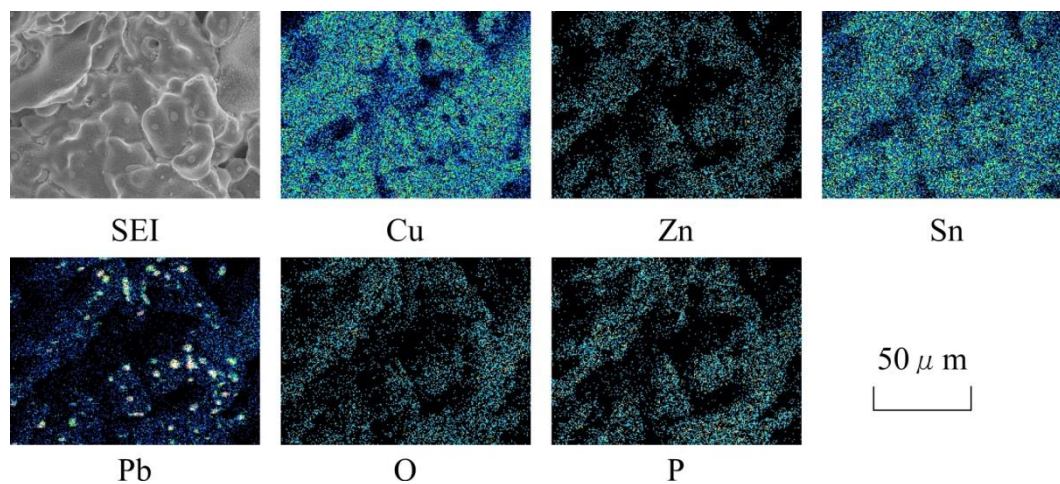


Fig. 4-22 Secondary electron image (SEI) and element distribution map by EDX analysis on BWS0 alloy casting in the permanent mold for the solidification cracking test (BWS0-200).



部は巢である。鉛入り青銅試料(CAC406)において、黒色部は Pb または巢である。Bi系鉛フリー青銅試料(CAC902)において、暗灰色部は Bi, 白色部は Snの濃化相, 黒色部は巢である。本系合金から Sを除いた鉛フリー青銅試料(BWS0)において、黒色部は巢である。黄銅(CAC202)において、黒色部は Pb または巢である。全ての試料において破面の組織はデンドライト状であった。また、本系合金試料(CAC411)ではデンドライト表面に硫化物が、鉛入り青銅試料(CAC406), Bi系鉛フリー青銅試料(CAC902)および黄銅試料(CAC202)ではデンドライト間隙に Pb もしくは Bi がそれぞれ存在していた。よって、これらの試料は最終凝固部で割れが生じたことが確認できる。また、Bi系鉛フリー青銅試料(CAC902)では Snの濃化相が破面近傍にあり、デンドライト間隙で Biと共に連結している。このことから、Bi系鉛フリー青銅(CAC902)では初晶 α -Cuのデンドライトが成長してもデンドライト間隙液相は分断されがたい傾向にあり、残留溶湯は凝固の末期まで連続して存在していると考えられる。

これらのことから、凝固末期の各相の成長形態が凝固割れ性に影響を及ぼしていると考えられる。偏晶反応を持つ本系合金(CAC411)と鉛入り青銅(CAC406)を比較すると、SやPbの濃化相の偏析に違いが認められた。SやPbの濃化相は偏晶反応($L \rightarrow \alpha\text{-Cu} + L_2$)によって生じることから、換言すれば、SやPbの濃化相の周囲に偏晶反応に相応する量の α -Cuが晶出する。そのため、偏晶反応で生成した L_2 相は母相(α -Cu)の偏晶凝固相によって分断され、デンドライト間の結合パターンも偏晶反応によって形成されることが考えられる。本系合金(CAC411)は偏晶組成に近い組成であるため、初晶 α -Cuはほとんど晶出しない。対して、鉛入り青銅(CAC406)は垂偏晶組成であることから、初晶 α -Cuは本系合金(CAC411)と比較して多く晶出する。そのため、偏晶反応開始直前において、両組成では固相率が大きく異なる。この固相率の差がデンドライト間の接触面積に影響していると考えられる。 α -Cuの結合において、本系合金(CAC411)では接触面積の大きい結合が少数存在し、鉛入り青銅(CAC406)では接触面積の小さい結合が多数存在していると考えられる。鉛入り青銅(CAC406)のように接触面積の小さい結合箇所があると、そこから亀裂が発生・伝播する可能性がある。

また、Bi 系鉛フリー青銅(CAC902)、本系合金から S を除いた鉛フリー青銅(BWS0)および黄銅(CAC202)において、破面近傍のデンドライトは非常に滑らかな形状であった。これらの合金は残液が連続して存在していると考えられ、そのような領域は凝固が完了する直前までは固相間の結合は弱く、凝固温度範囲が狭くても比較的容易に凝固割れが発生すると考えられる。

4-5. 小括

硫化物を分散させた鉛フリー青銅の金型鑄造における凝固割れ性について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) 本系合金、鉛入り青銅、Bi 系鉛フリー青銅、本系合金から S を除いた鉛フリー青銅および黄銅について、破面観察、元素マッピングおよび顕微鏡観察から凝固割れが生じたことが確認できた。硫化物を分散させた鉛フリー青銅は凝固割れを起こしにくく、金型鑄造への適応性は黄銅と同等以上であった。
- 2) 本系合金、鉛入り青銅、Bi 系鉛フリー青銅および黄銅について、凝固割れ破面においてそれぞれ S, Pb または Bi の濃化部が確認された。

参考文献

- 1) 非鉄金属鑄物協会 銅合金金型鑄造部会：総合鑄物センター研究調査報告 114「銅合金の金型鑄造に関する研究—鑄物用 JIS 銅合金の金型鑄造への適応性—」，(財)総合鑄物センター，(1969)，35.
- 2) 磯部俊夫，久保田昌男，北岡山治：鑄物，vol. 47，(1975)，345.
- 3) 磯部俊夫，久保田昌男，北岡山治：鑄物，vol. 50，(1978)，235.
- 4) 磯部俊夫，久保田昌男，北岡山治：鑄物，vol. 50，(1978)，425.
- 5) Zhen Z.S., Hort N., Huang Y. D., Utke O., Petri N., Kainer K. U.: International Journal of Cast Metals Research, vol. 22, (2009), 331.
- 6) 雄谷重夫，山根泰夫，鞆師守，篠塚脩平：鑄物，vol. 51，(1979)，485.
- 7) 雄谷重夫，戸田善久，大矢泰正：鑄物，vol. 51，(1979)，533.
- 8) 雄谷重夫，戸田善久：鑄物，vol. 51，(1979)，596.

- 9) Borland J. C.: *British Welding J.*, vol. 7, (1960), 508.
- 10) Prokhorov N. N.: *Russ. Castings Prod.* vol. 2, (1962), 172.
- 11) 小林武, 明石巖, 丸山徹, 阿部弘幸, 杉谷崇, 若井寛明: *鑄造工学*, vol. 81, (2009), 650.
- 12) 雄谷重夫, 大滝光弘, 小林正男, 小林敬一: *日本金属学会誌*, vol. 49, (1985), 746.
- 13) 雄谷重夫, 戸田善久: *鑄物*, vol. 51, (1979), 709.

第 5 章

青銅の凝固割れ性に及ぼす偏晶反応の影響

5-1. 緒言

前章において、青銅の凝固割れ性について検討したところ、凝固末期の各相の成長形態が凝固割れ性に影響を及ぼしている可能性を見出した。実験に用いた合金は多元系合金であるため凝固過程において様々な反応が生じるが、母相の凝固末期において、Bi 系鉛フリー青銅および本系合金から S を除いた合金では α -Cu の晶出が、本系合金では Cu-S 系偏晶反応が、鉛入り青銅および黄銅では Cu-Pb 系偏晶反応が主たる反応を占める。この中で、偏晶反応は液相から固相と液相が晶出する ($L \rightarrow \alpha\text{-Cu} + L_2$) ため、母相の凝固がほぼ完了した偏晶反応終了の段階でもある程度の液相が残存する。前章で述べたとおり、凝固割れは固相率がある程度高くなった状態で生じるが、偏晶反応を持つ合金は L_2 相の存在により凝固割れが生じやすい固相率に達するまでにより大きい温度低下を要するため凝固割れが生じないと推察される。

そこで、本章では偏晶反応に着目し、この反応が凝固割れ性に及ぼす影響を調査した。

5-2. 実験方法

5-2-1. 実験手順

実験手順のフローチャートを Fig. 5-1 に示す。()内の数字は実験方法の各チャプターを示す。溶解・鋳造では凝固割れ試験用金型およびムライトウール鋳型へ鋳造した。得られたこれら試料について外観観察や顕微鏡組織観察などを行った。また、種々の鋳造条件において熱分析を行った。

5-2-2. 状態図を用いた実験組成の選択

前掲(4-2)にて示したように、固溶限組成のように固液共存温度範囲が広い組成において凝固割れが生じやすい。そのため、状態図と凝固割れ性を比較する

ことは重要である。しかしながら、本系合金は新開発合金であるため、信頼できる平衡状態図は存在しない。そこで、熱力学的計算、具体的には CalPhad (Calculation of Phase Diagram)法を用いて平衡状態図を求めた。CalPhad 法とは、「平衡時における系の状態は系のギブズエネルギーが最小となる状態である」ことを利用し、十分に評価されたギブズエネルギーのデータベースを基に、各条件下において各物質のギブズエネルギーの和が最小となる組み合わせを計算により求めるという方法である。本研究では、計算状態図の作成に際し、熱力学平衡計算ソフトウェア&熱力学データベース「FactSage (株計算力学研究センター)」を用いた。

Cu-S系準安定系二元平衡状態図¹⁾を Fig. 5-2 に、Cu-Sn-Zn-Ni-Fe-P-S系準安定系計算状態図の等組成断面図を Fig. 5-3 に示す。本系合金は多元系であるため、Cu-S二元状態図と比較して偏晶点が低S側かつ低温側に移行しており、また偏晶反応温度幅が存在する。また、前章で鋳造した本系合金試料(CAC411)の組成

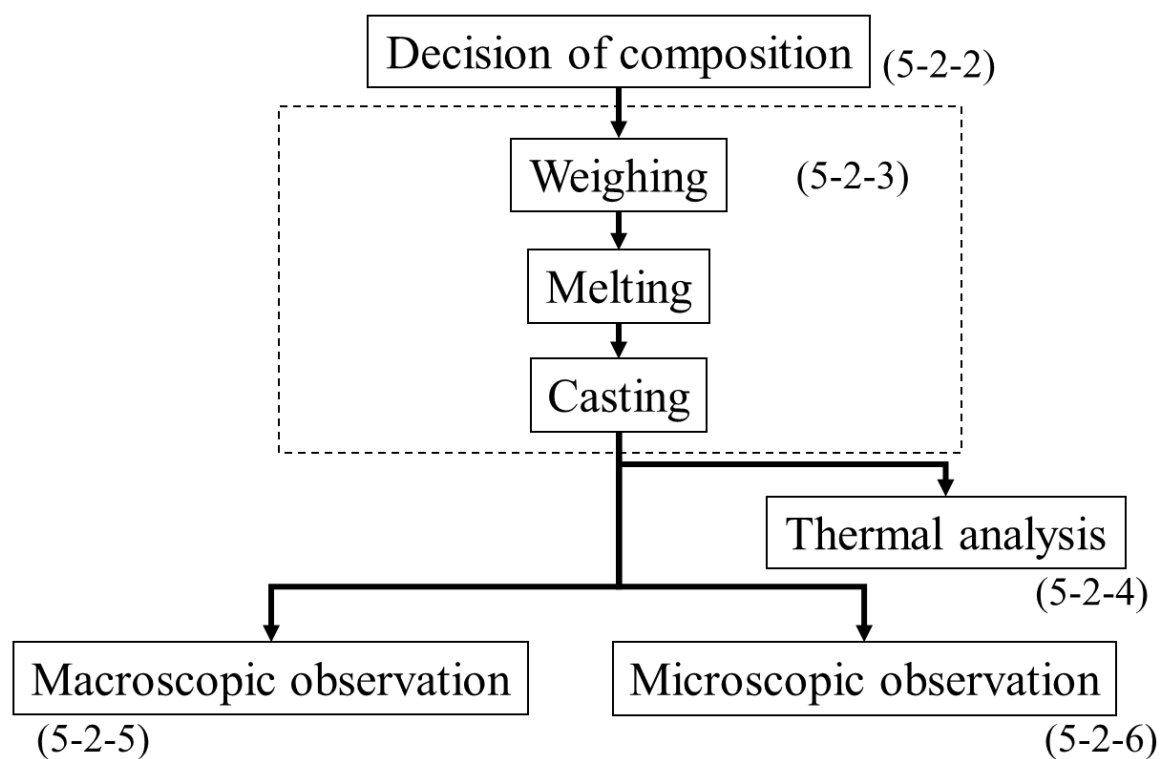


Fig. 5-1 Flowchart of property evaluations in various monotectic Cu alloy castings.

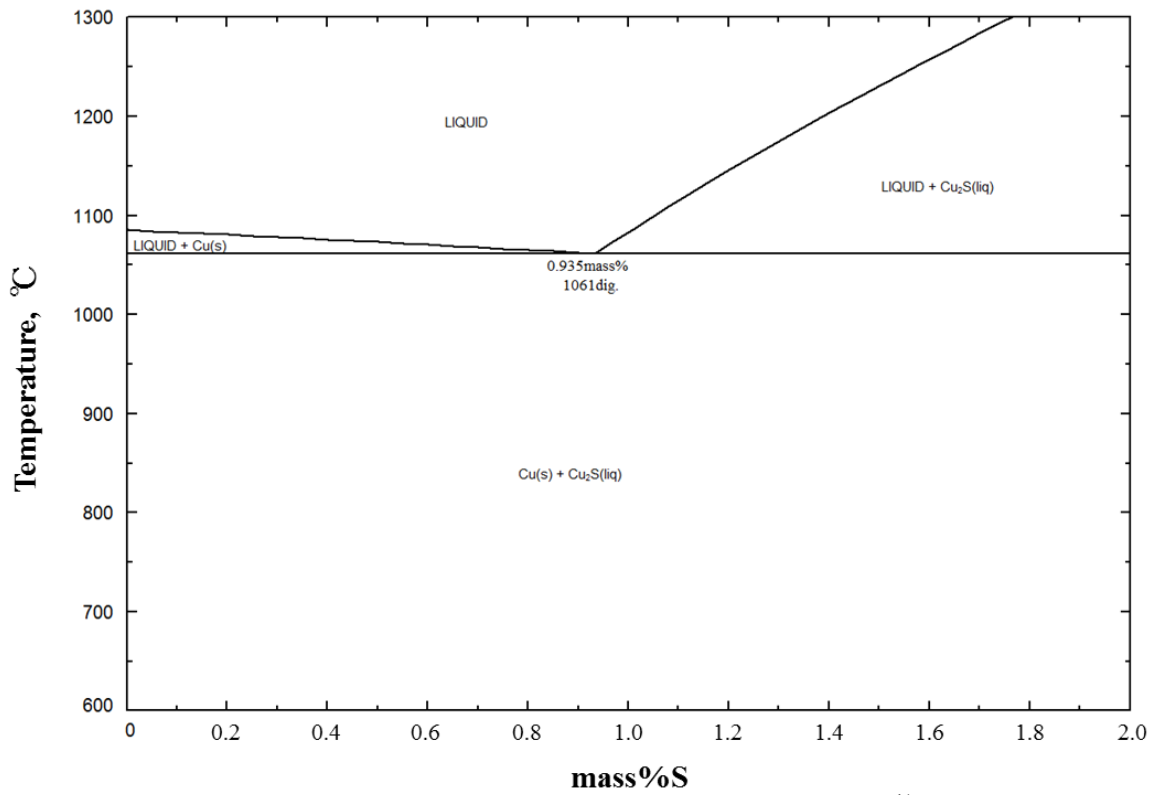


Fig. 5-2 Cu-S metastable phase diagram¹⁾.

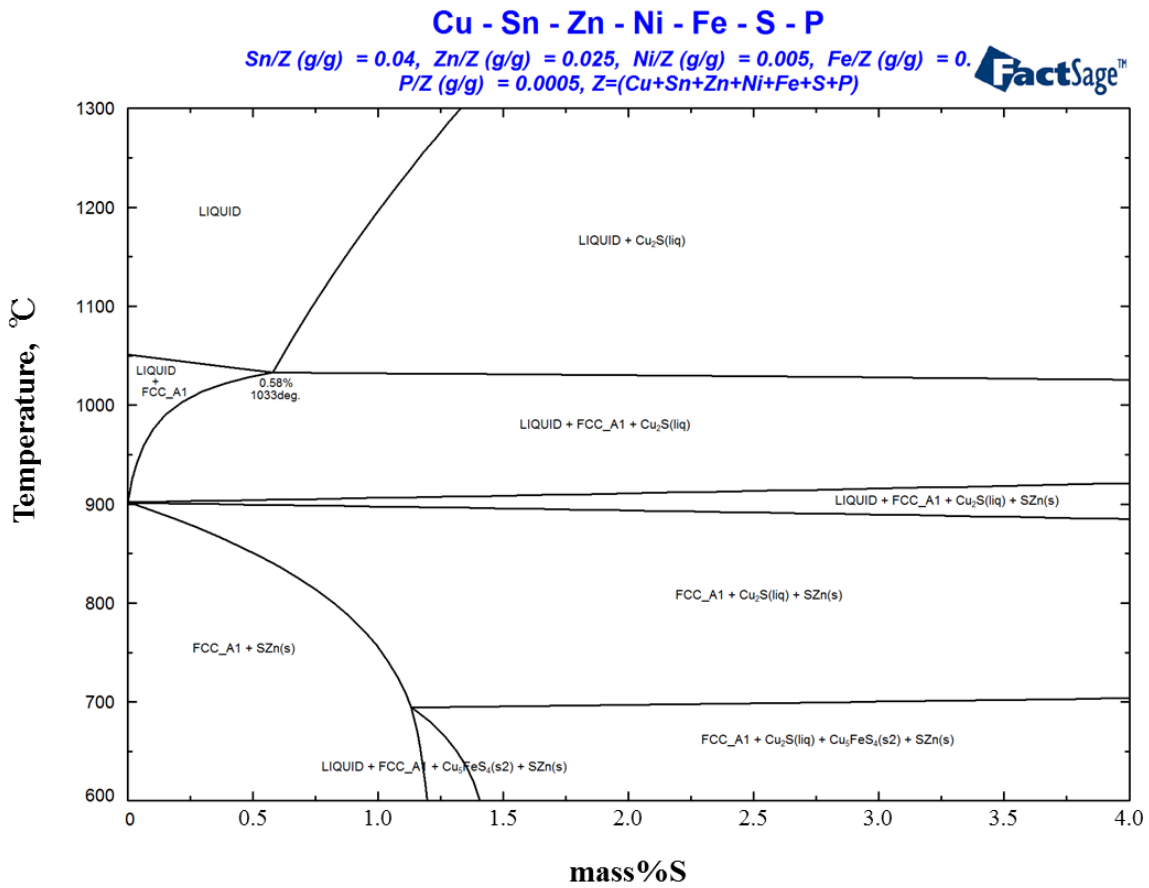


Fig. 5-3 Cu-4.0Sn-2.5Zn-0.5Ni-0.2Fe-0.05P-S
metastable phase diagram (mass%).

試料(CAC411)より S 量の少ない亜偏晶組成試料および Cu-S 二元合金の亜偏晶組成試料の鑄造を行い、本系合金試料(CAC411)および本系合金から S を除いた試料(BWS0)と比較した。Cu-Pb 系二元平衡状態図²⁾を Fig. 5-4 に、Cu-Sn-Zn-P-Pb 系計算状態図の等組成断面図を Fig. 5-5 に示す。高 Pb 領域の相境界線において相律を満たす解は得られなかったが、Cu-Pb 二元状態図と比較して偏晶点が低 Pb 側かつ低温側に移行している。そこで、本実験では鉛入り青銅試料(CAC406)よりも Pb を過剰に添加した過偏晶組成試料の鑄造を行い、鉛入り青銅試料(CAC406)と比較した。

5-2-3. 溶解鑄造方法

本実験で取り扱った青銅合金の配合組成および鑄込み温度を Table 5-1 に示す。合金は3種類で本系合金より S 量を減らし、亜偏晶の 0.42mass%とした鉛フリー青銅 (BWS42)、Cu-0.80mass% S 合金(CUS80)および過偏晶鉛入り青銅(PB31)である。全溶解量は 3.5kg とした。溶解材料として、本系合金および CAC406 合金のインゴット、純 Cu (99.9mass%)、純 Sn (99.9mass%)、純 Zn (99.9mass%)、純 Ni (99.9mass%)、純 Pb (99.9mass%)、Fe-50mass% S 合金および脱酸用の Cu-15mass% P 母合金を用いた。ライニング剤にはアルミナ(ニッカトー、AL-1)およびコロイダルシリカ(日産化学、スノーテックス 40)の混合物を使用した。

それらの溶解過程を Fig. 5-6, Fig. 5-7 および Fig. 5-8 にそれぞれ示す。ライニング(るつぼ保護材)を施した 6号黒鉛るつぼを 30kVA 高周波誘導炉内に収め、そのるつぼに鉄心(S45C, φ45×200mm)を入れ、高周波誘導炉で鉄心が赤熱するまで加熱することにより、るつぼの空焼きを行った。その後、鉄心を取り出し、合金インゴットまたは純 Cu をるつぼに投入し、必要に応じて成分調整用の純金属および Fe-50mass% S 合金をるつぼに順次添加して溶解した。そして、Cu-15mass% P 母合金を添加し脱酸を行った。Cu-15mass% P 母合金の添加直前まで溶湯表面を木炭で被覆して、溶湯の酸化を抑えた。

Cu-P 母合金にて脱酸後、凝固割れ試験用金型、熱分析用ムライトウール鑄型

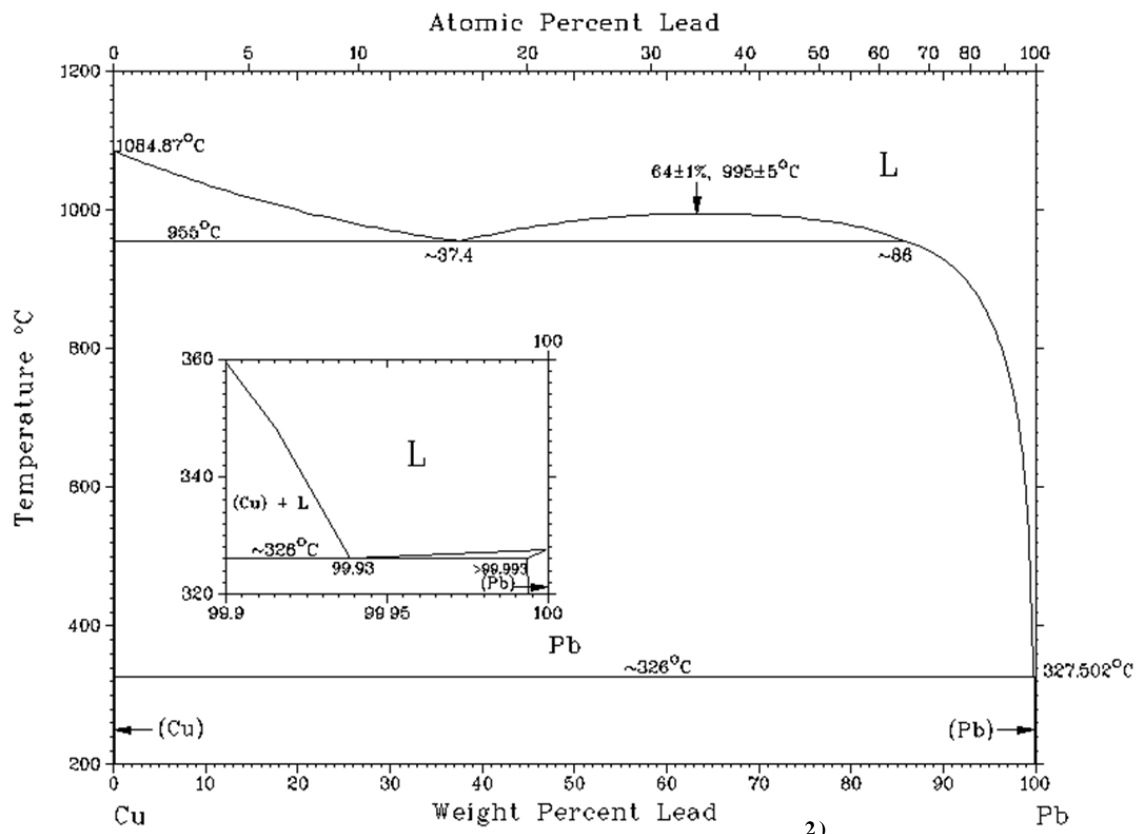


Fig. 5-4 Cu-Pb phase diagram ²⁾.

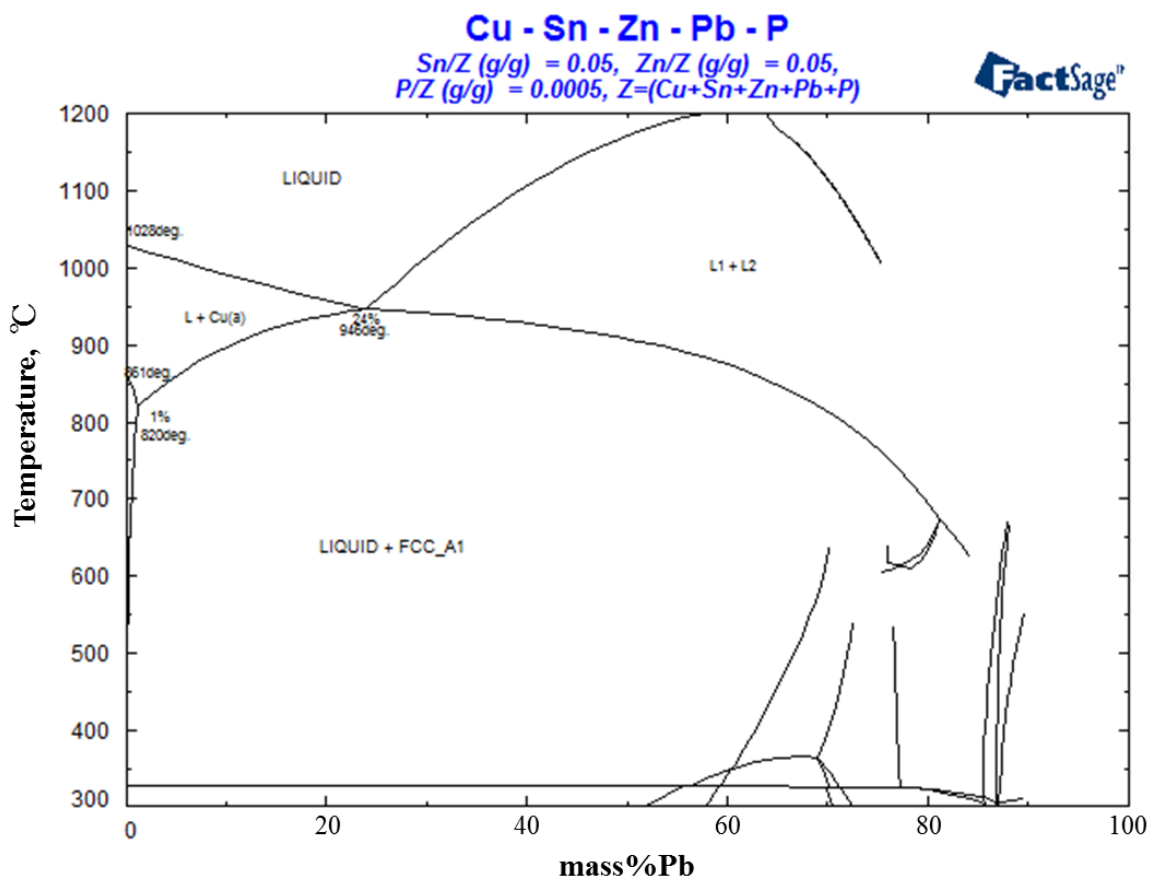


Fig. 5-5 Cu-5.0Sn-5.0Zn-0.05P-Pb phase diagram (mass%).

Table 5-1 Nominal compositions and casting temperatures of various monotectic Cu alloys for solidification cracking test.

Sample	Nominal composition, mass%								Casting temp., K
	Cu	Sn	Zn	Ni	Fe	S	Pb	P	
BWS42	Bal.	4.0	2.5	0.5	<0.5	0.42	—	0.05	1473
CUS80	Bal.	—	—	—	<0.7	0.80	—	0.05	1473
PB31	Bal.	4.07	4.07	—	—	—	30.9	0.05	1443

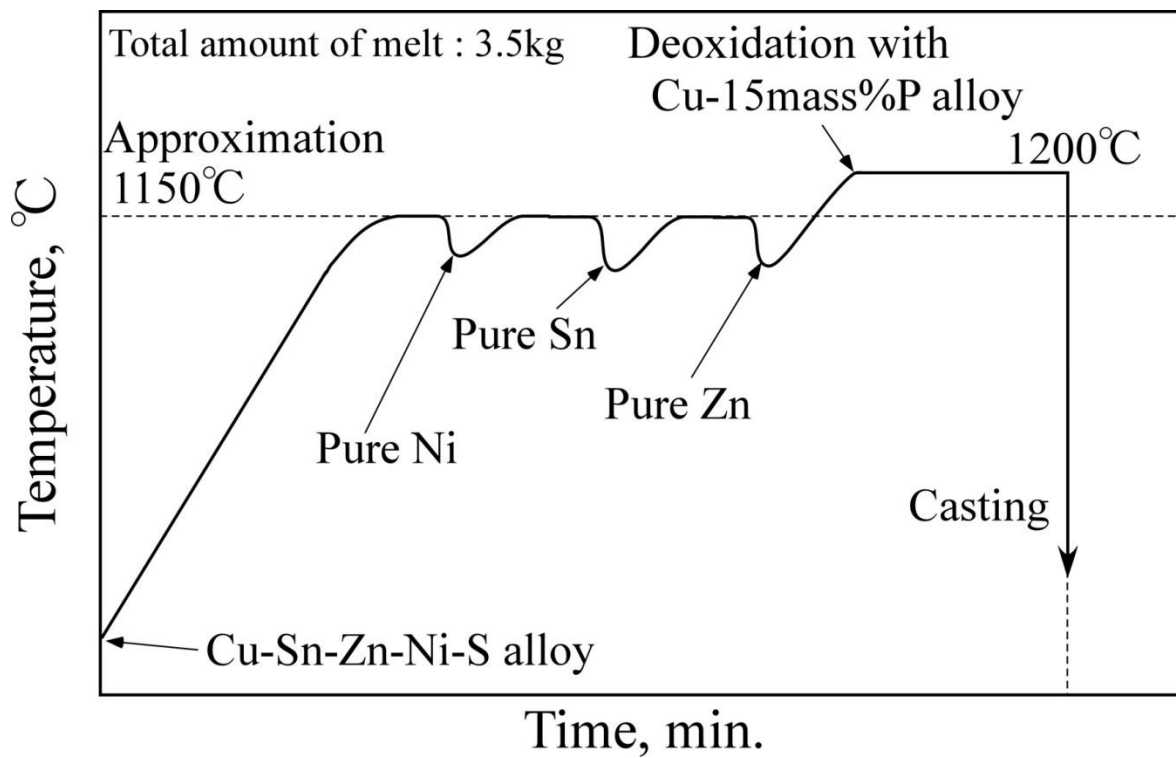


Fig. 5-6 Melting process of BWS42 alloy for solidification cracking test.

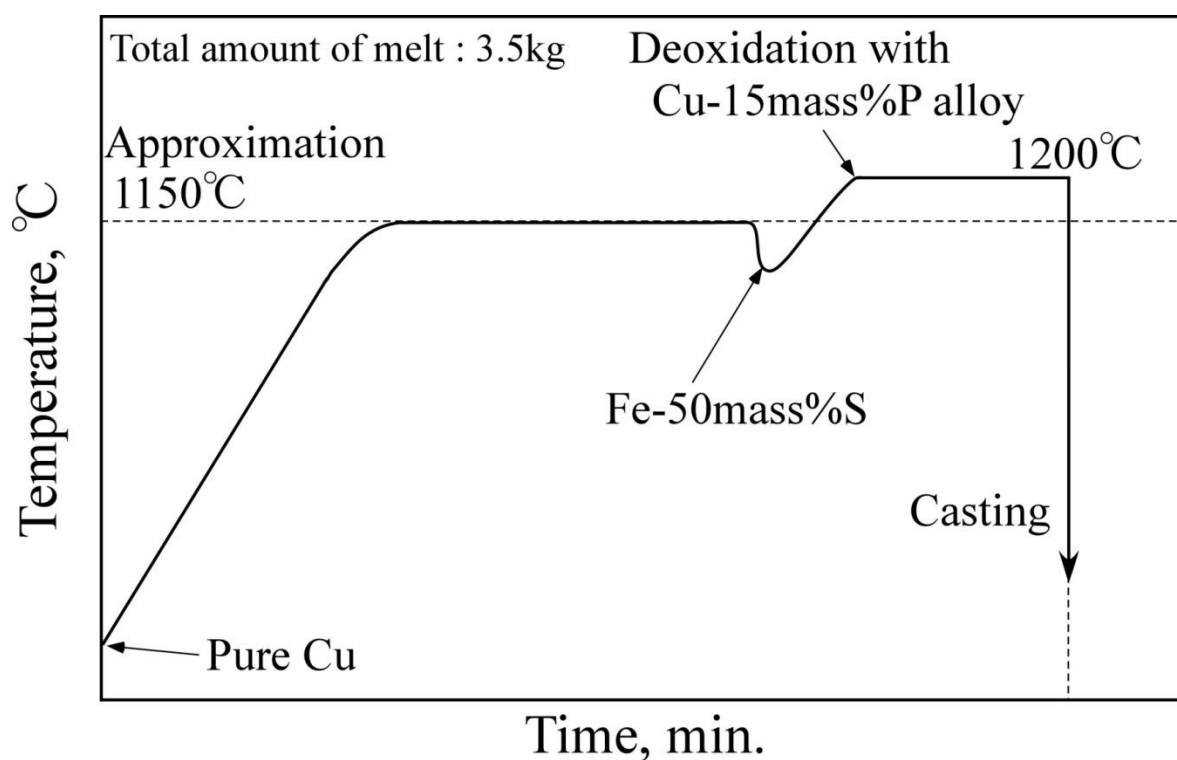


Fig. 5-7 Melting process of Cu-0.80mass%S alloy for solidification cracking test.

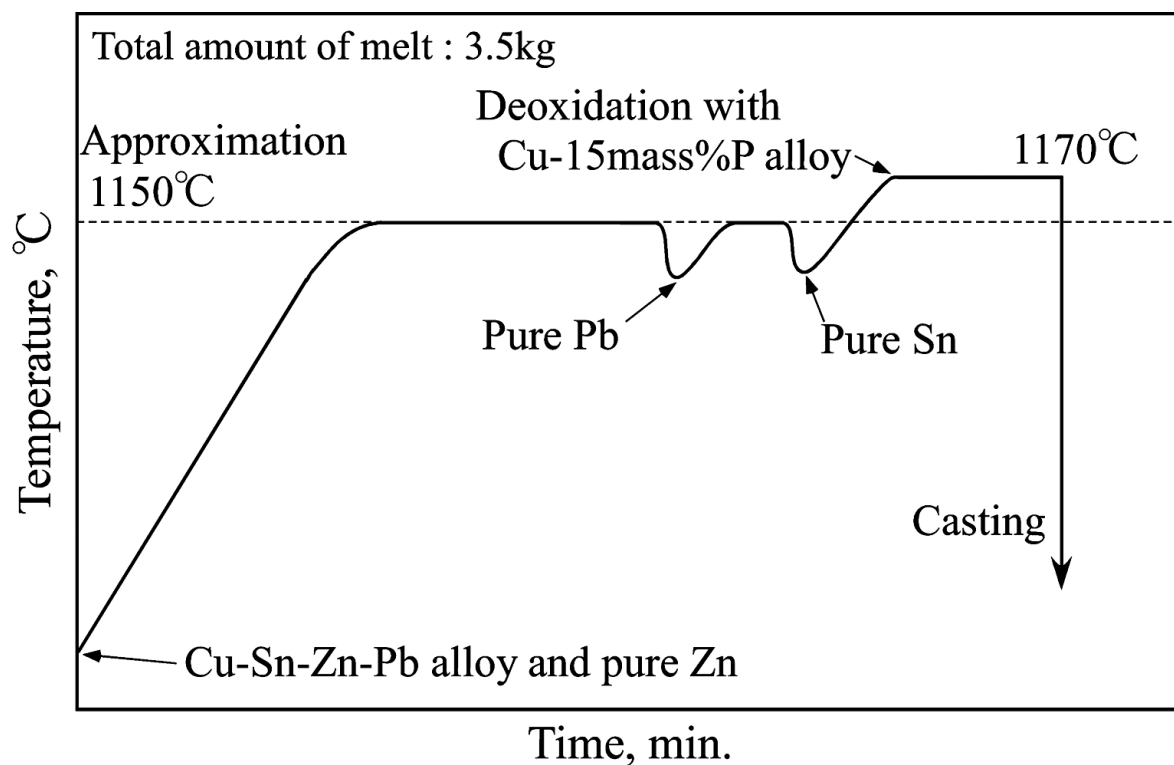


Fig. 5-8 Melting process of hypermonotectic Pb bronze alloy for solidification cracking test.

および成分分析用金型に注湯した。凝固割れ試験用の金型および鑄造条件は前節(4-3-2)にて示したものと、熱分析用のムライトウール鑄型および成分分析用金型は前節(3-2-2-1)にて示したものと同一である。

5-2-4. 熱分析曲線の解析

前掲 Fig. 3-7 にて示した熱分析用ムライトウール鑄型を用いて、鑄込みからの試料温度を測定した。測定間隔は 1 秒とした。熱分析曲線の解析方法は前節(3-2-4)と同一とし、変態温度および変態時間を決定した。

5-2-5. 外観観察

前掲 Fig. 4-8 にて示した凝固割れ試験用の金型に鑄造した試料について試料外観を観察し、割れの程度を評価した。評価方法は前節(4-3-5)と同一とした。

5-2-6. 組織観察

前掲 Fig. 4-8 にて示した凝固割れ試験用の金型に鑄造した試料について、破面近傍で切断し、破面について実体顕微鏡観察および SEM 組織観察を行った。

5-3. 結果および考察

5-3-1. 変態温度に及ぼす組成の影響

S 量を亜偏晶とした鉛フリー青銅試料(BWS42)のムライトウール鑄型鑄造試料の熱分析曲線における解析結果を Fig. 5-9 に示す。熱分析曲線の変態による屈曲点は 3 箇所認められた。第一番目の屈曲点は発熱開始点で 1313K(1040℃)であった。これは α -Cu 相の初晶晶出開始温度と判断できる。第二番目の屈曲点は発熱開始点で 1298K(1025℃)、第三番目の屈曲点は発熱終了点で 1211K(938℃)で確認された。この発熱開始・終了は偏晶凝固($L \rightarrow \alpha + L_2$)であると考えられる。以上より、S 量を亜偏晶とした鉛フリー青銅試料(BWS42)の固液共存温度範囲は 102K と考えられる。

Cu-0.80mass% S 合金試料(CUS80)のムライトウール鑄型鑄造試料の熱分析曲

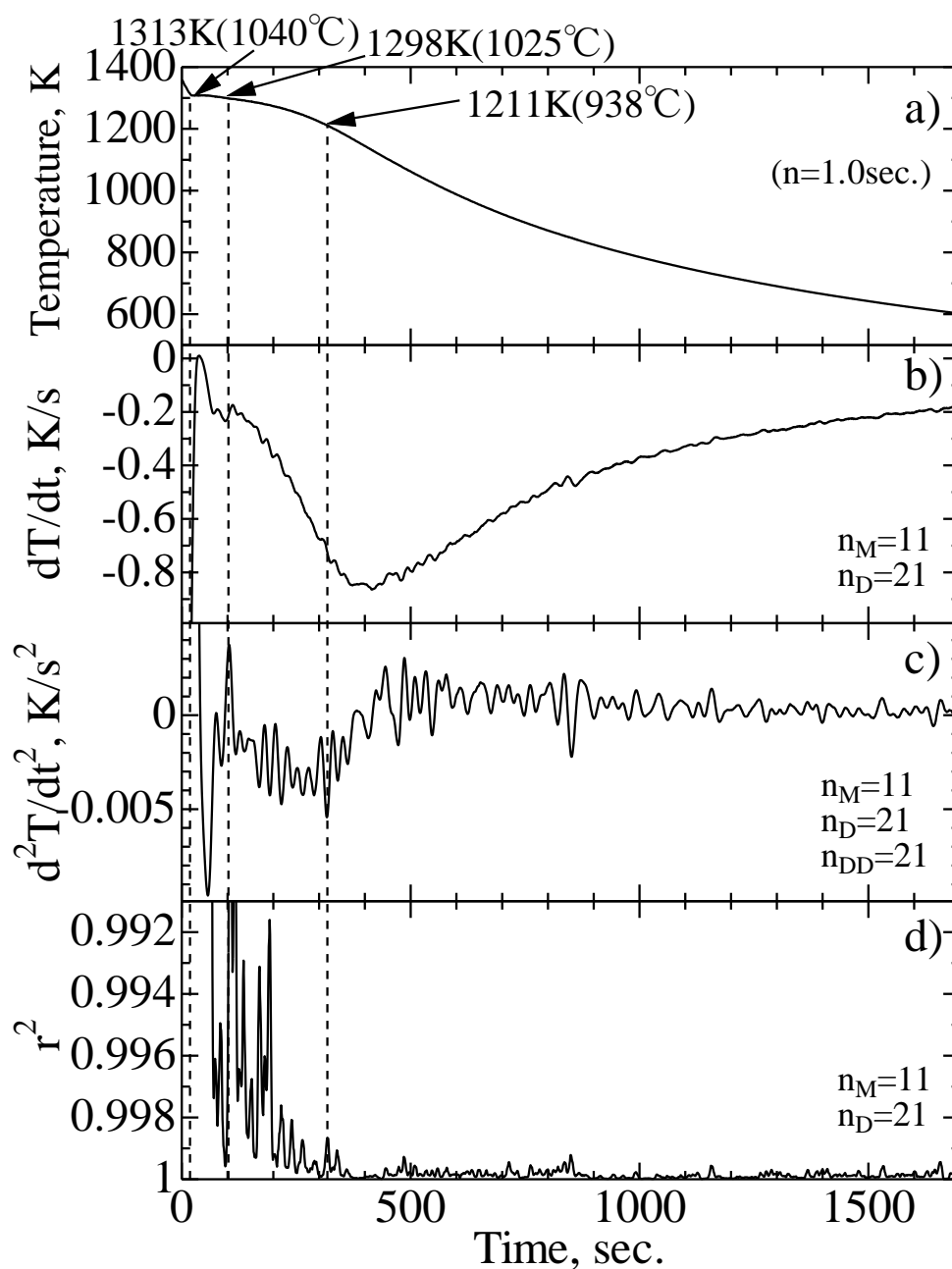


Fig. 5-9 Thermal analysis curves of Cu-Sn-Zn-Ni-S-P alloy casting in mullite wool mold (BWS42).

a) Relation between time and temperature.

b) Relation between time and dT/dt .

c) Relation between time and d^2T/dt^2 .

d) Relation between time and r^2 .

線における解析結果を Fig. 5-10 に示す. 熱分析曲線の変態による屈曲点は 3 箇所認められた. 第一番目の屈曲点は発熱開始点で 1334K(1061°C)であった. これは α -Cu 相の初晶晶出開始温度と判断できる. 第二番目の屈曲点は発熱開始点で 1332K(1059°C), 第三番目の屈曲点は発熱終了点で 1320K(1047°C)で確認された. この発熱開始・終了は偏晶凝固($L \rightarrow \alpha + L_2$)であると考えられる. 以上より, Cu-0.80mass%S 合金試料(CUS80)の固液共存温度範囲は 14K と考えられる.

過偏晶鉛入り青銅試料(PB31)のムライトウール鑄型鑄造試料の熱分析曲線における解析結果を Fig. 5-11 に示す. 熱分析曲線の変態による屈曲点は 5 箇所認められた. 第一番目の屈曲点は発熱開始点で 1144K(871°C)であった. これは α -Cu 相の初晶晶出開始温度と判断できる. 第二番目の屈曲点は発熱開始点で 1136K(863°C), 第三番目の屈曲点は発熱終了点で 1024K(751°C)で確認された. この発熱開始・終了は偏晶凝固($L \rightarrow \alpha + L_2$)であると考えられる. 第四番目の屈曲点は発熱開始点で 579K(306°C), 第五番目の屈曲点は発熱終了点で 575K(302°C)で確認された. この発熱開始・終了は共晶凝固($L_2 \rightarrow \alpha + \beta$)であると考えられる. 本実験では母相の凝固が完了した時点を凝固終了ととるため, 過偏晶鉛入り青銅試料(PB31)の固液共存温度範囲は 120K と考えられる.

5-3-2. 外観に及ぼす組成の影響

各種銅合金を凝固割れ試験用の金型に鑄造した試料の外観を Fig. 5-12, Fig. 5-13 および Fig. 5-14 にそれぞれ示す. Fig. 5-12 は S 量を亜偏晶とした鉛フリー青銅試料(BWS42), Fig. 5-13 は Cu-0.80mass%S 合金試料(CUS80), Fig. 5-14 は過偏晶鉛入り青銅試料(PB31)の結果である. S 量を亜偏晶とした鉛フリー青銅試料(BWS42)および過偏晶鉛入り青銅試料(PB31)において, 拘束端距離 30mm では割れが生じず, 拘束端距離 50mm 以上では部分割れが生じた. Cu-0.80mass%S 合金試料(CUS80)において, 拘束端距離 30~200mm で部分割れが生じた. また, 過偏晶鉛入り青銅試料(PB31)について, 試料表面において銅褐色の箇所と鉛色の箇所が混在している. これは, Pb の凝固偏析および重力偏析が生じたためである.

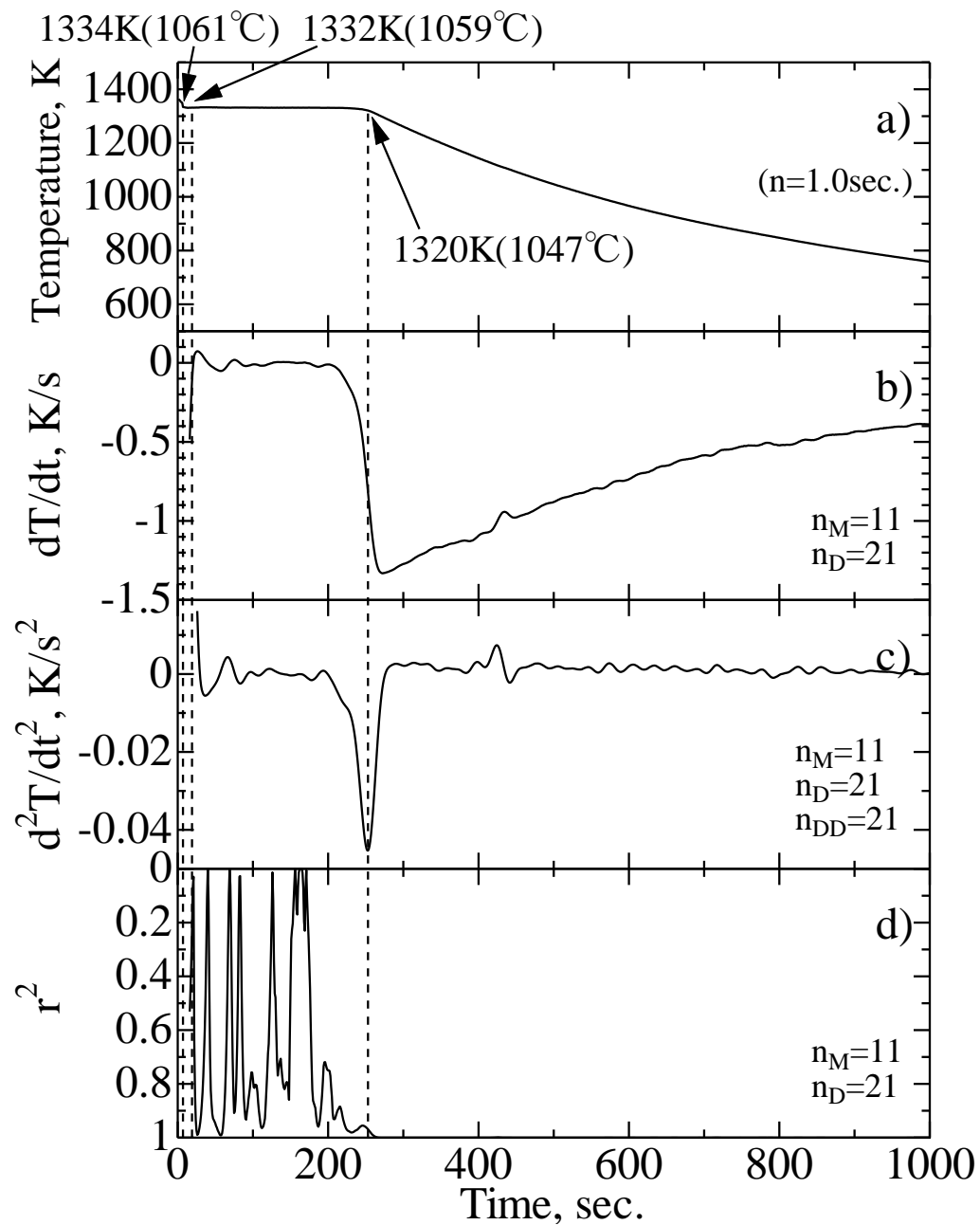


Fig. 5-10 Thermal analysis curves of Cu-S-P alloy casting in mullite wool mold (CUS80).

a) Relation between time and temperature.

b) Relation between time and dT/dt .

c) Relation between time and d^2T/dt^2 .

d) Relation between time and r^2 .

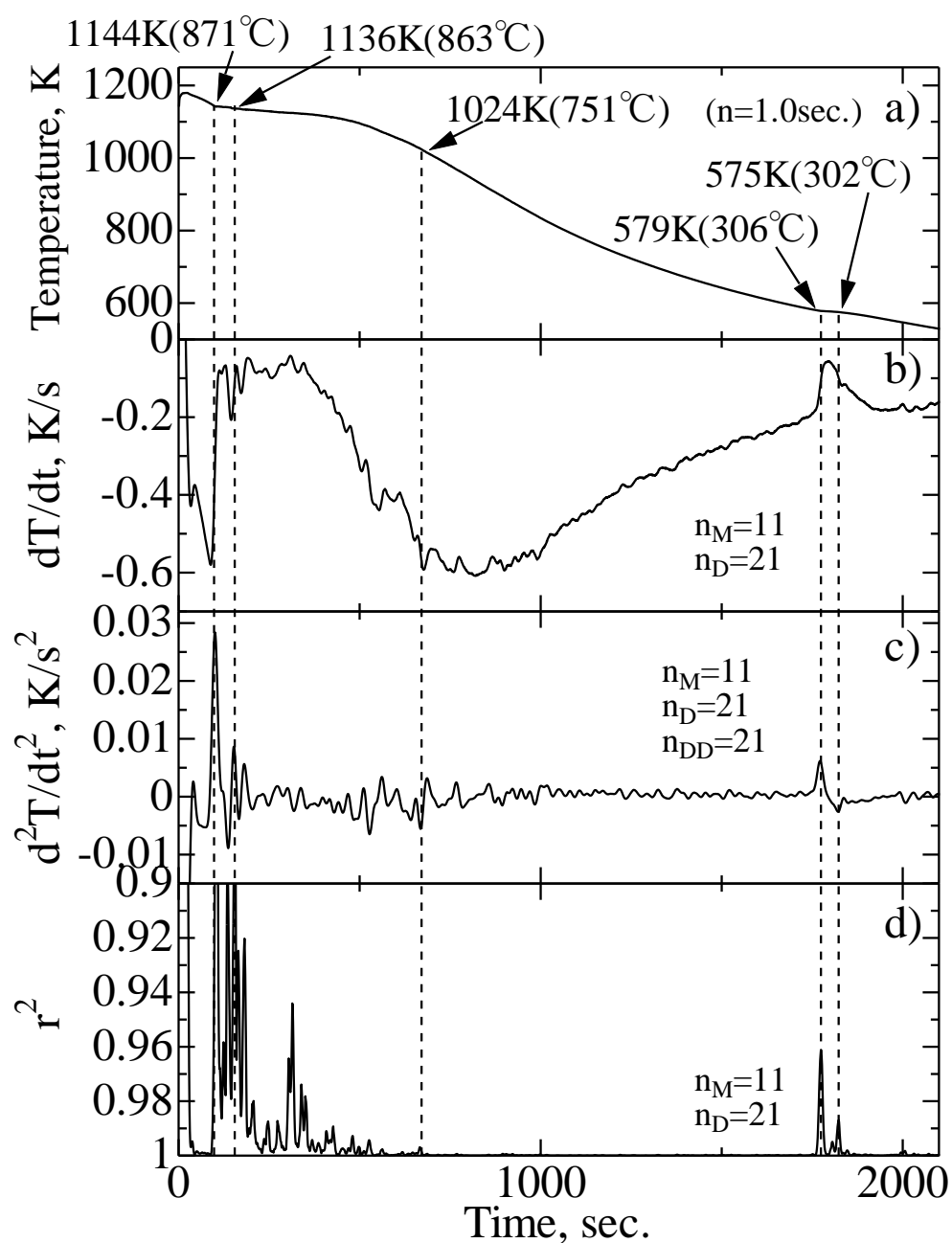


Fig. 5-11 Thermal analysis curves of Cu-Sn-Zn-Pb-P alloy casting in mullite wool mold (PB31).

a) Relation between time and temperature.

b) Relation between time and dT/dt .

c) Relation between time and d^2T/dt^2 .

d) Relation between time and r^2 .




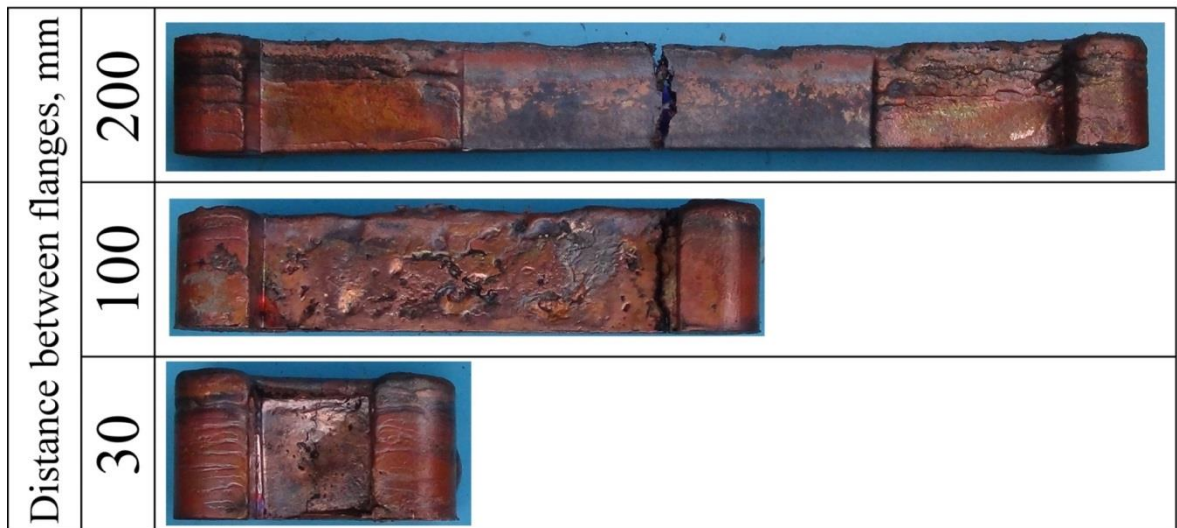
20mm 

Fig. 5-12 Appearances of BWS42 alloy castings
in permanent mold for solidification cracking test.




20mm 

Fig. 5-13 Appearances of Cu-0.80mass%S alloy castings
in permanent mold for solidification cracking test.

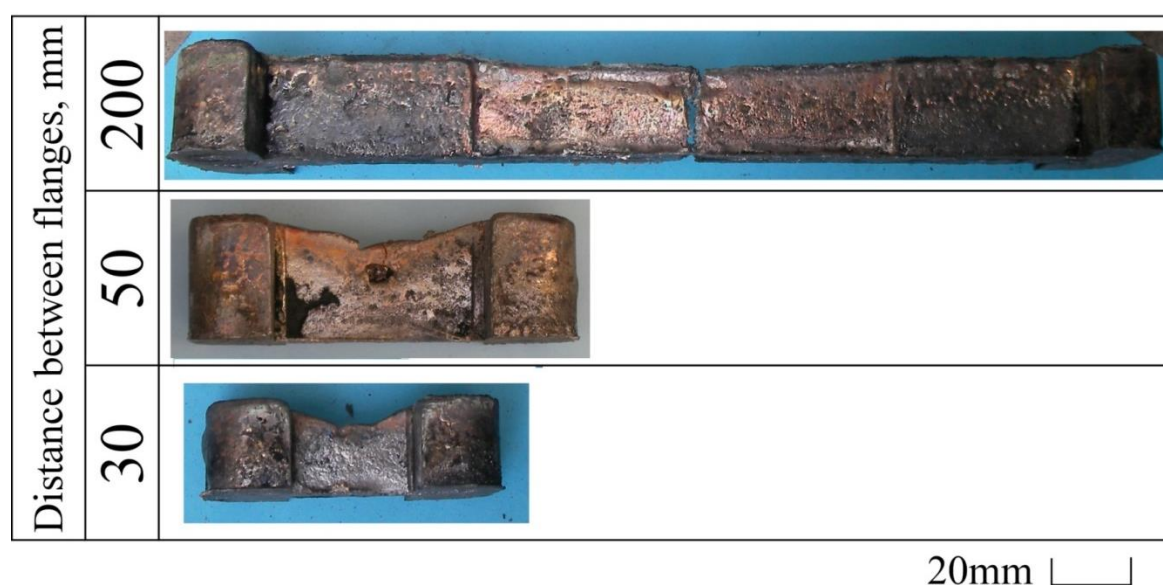


Fig. 5-14 Appearances of hypermonotectic Pb bronze alloy castings in permanent mold for solidification cracking test.

5-3-3. 凝固割れ破面および鑄造組織に及ぼす組成の影響

各種銅合金を凝固割れ試験用の金型に鑄造した試料の凝固割れ破面を **Fig. 5-15** に示す。これら破面はすべて拘束端距離 200mm の試料の破面である。すべての試料において、破面の凹凸が大きく、酸化している。また、過偏晶鉛入り青銅試料 (PB31) では、破面において銅褐色の箇所と鉛色の箇所が混在している。これは Pb を過剰に添加したために Pb が重力偏析を起こしたことに加え、凝固偏析により Pb の濃化した液相が最終凝固部に集中したためと考えられる。

各種青銅合金を凝固割れ試験用の金型に鑄造した試料の凝固割れ破面の二次電子線画像 (SEI) を **Fig. 5-16** に示す。S 量を亜偏晶とした鉛フリー青銅試料 (BWS42) および Cu-0.80mass% S 合金試料 (CUS80) において、破面形状が丸みを帯び、デンドライト状を呈している。よって、これらの試料はまだ凝固が完了していない固液共存状態で割れが生じた、つまり、凝固割れが生じたことが確認できる。また、過偏晶鉛入り青銅試料 (PB31) において、破面は平滑であった。これは試料が破断した瞬間において破断箇所に多量の液相があったために、その液相が破断後に破面を完全に覆う形で凝固したためと考えられる。

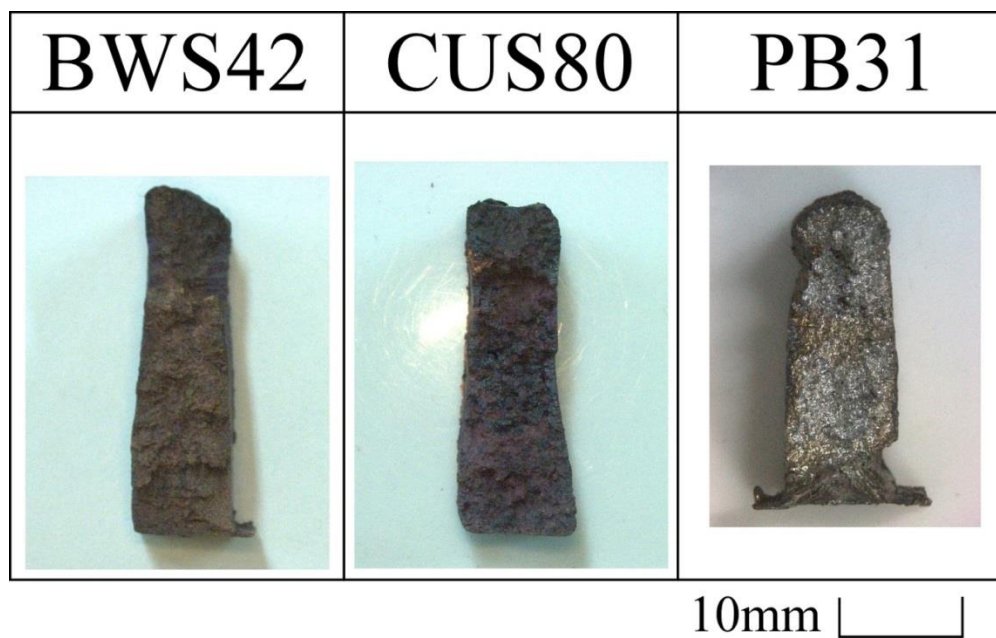


Fig. 5-15 Appearances of the fracture surfaces of various monotectic Cu alloy castings in the permanent mold with 200mm of the distance between flanges.

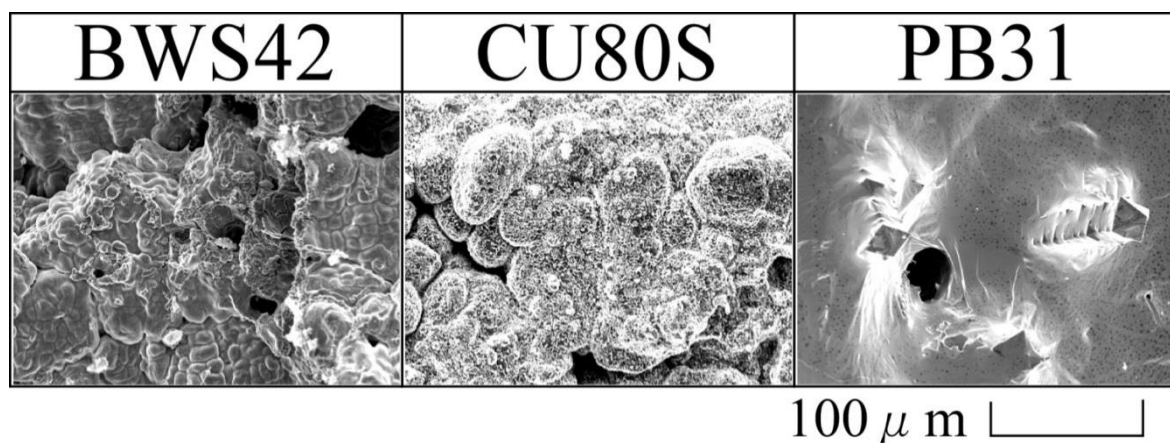


Fig. 5-16 Secondary electron images (SEI) on various monotectic Cu alloy castings in the permanent mold with 200mm of the distance between flanges.

5-3-4. 凝固割れ性に及ぼす固液共存温度範囲の影響

凝固割れ試験用の金型に鋳造した試料における固液共存温度範囲と拘束端距離との関係を Fig. 5-17 に示す。前節(4-4-3)で述べたとおり、 L_2 相以外の凝固がほぼ終了した温度範囲を固液共存温度範囲とした。なお、S 量を亜偏晶とした鉛フリー青銅試料(BWS42)、Cu-0.80mass%S 合金試料(CUS80)および過偏晶鉛入り青銅試料(PB31)の固液共存温度範囲は前節(5-3-1)で求めた固液共存温度範囲を用いた。

S 量を亜偏晶とした鉛フリー青銅試料(BWS42)および過偏晶鉛入り青銅試料(PB31)において、固液共存温度範囲が 100K 以上と比較的広いにもかかわらず、凝固割れが生じにくかった。また、Cu-0.80mass%S 合金試料(CUS80)において、黄銅と同程度という十分な耐凝固割れ性を有してはいるが、耐凝固割れ性が固液共存温度範囲のみに左右されると仮定すると想定よりも低いという結果となった。このことから、これらの合金の凝固割れ性について、固液共存温度範囲以外の要因が凝固割れ性に大きく影響していると考えられる。

凝固割れ試験用金型に鋳造した試料における偏晶反応開始直前の液相率と凝固割れ性との関係を Fig. 5-18 に示す。評価軸として現在金型鋳造が工業的に実現されている黄銅試料(CAC202)の凝固割れ性を基準とした。横軸は平衡状態における偏晶反応前の液相率としている。本系合金から S を除いた鉛フリー青銅試料(BWS0)は偏晶反応を持たないため、便宜上液相率を 0 とした。また、過偏晶組成について、破線右側に横軸を逆方向としてプロットしている。

本実験条件において、Cu-0.80mass%S 合金試料(CUS80)は工業的に金型鋳造が可能である黄銅試料と同程度の耐凝固割れ性を示した。このことから、偏晶組成の Cu-S 系合金は十分に耐凝固割れ性が高いといえることができる。しかしながら、S を添加し硫化物を分散させた青銅試料はさらに高い耐凝固割れ性を示す。もし、固液共存温度範囲および Cu-S 系偏晶反応の存在のみが耐凝固割れ性を左右しているとするならば、S 量を亜偏晶とした鉛フリー青銅試料(BWS42)と比較して固液共存温度範囲が狭く、より偏晶組成に近い Cu-0.80mass%S 合金試料(CUS80)の方が高い耐凝固割れ性を示すはずである。そのため、本系合金の耐

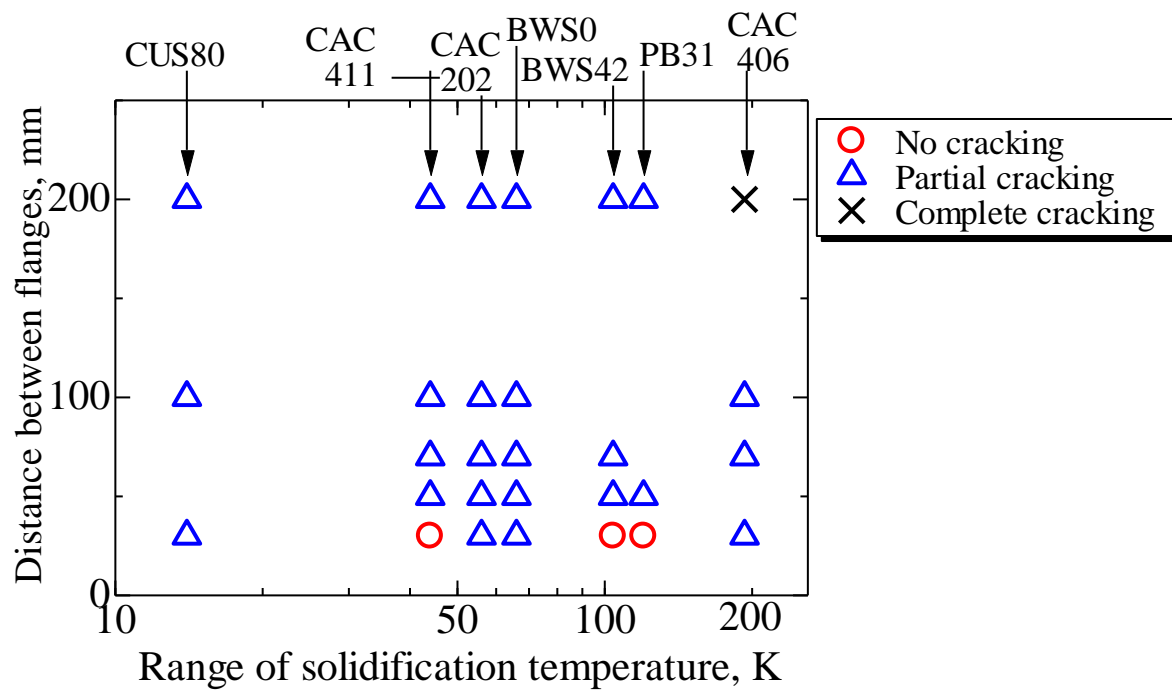


Fig. 5-17 Relationship between range of solidification temperature and result of solidification cracking test on various monotectic Cu alloys.

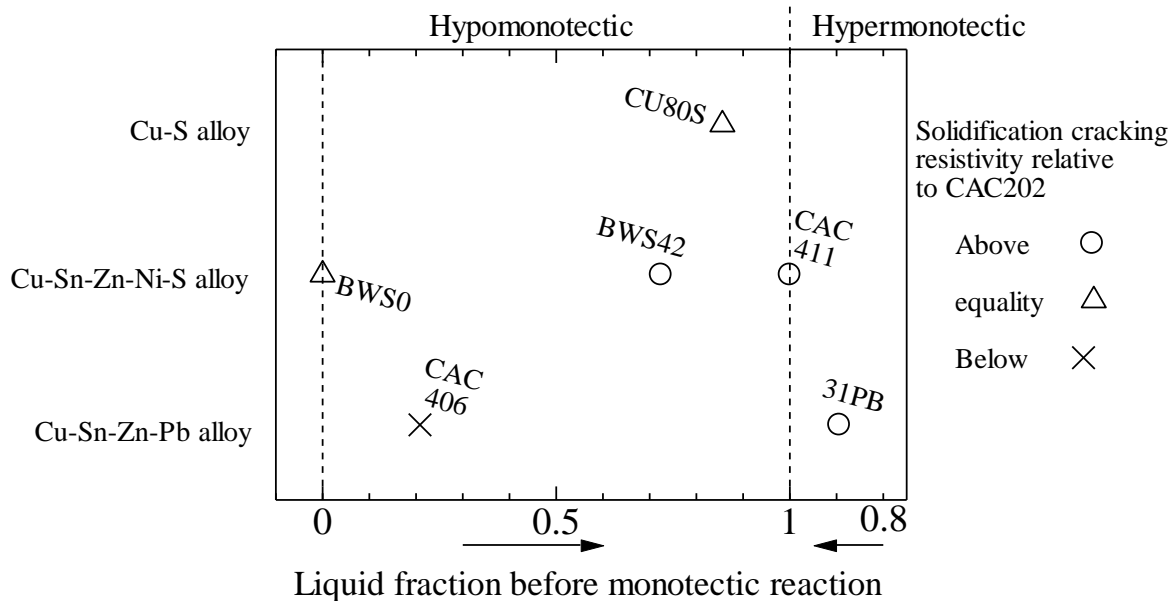


Fig. 5-18 Relationship between liquid fraction before monotectic reaction and result of solidification cracking test.

凝固割れ性が高いのは固液共存温度範囲および Cu-S 系偏晶反応の存在のみでないと考える。

浅田らによると、Cu-Sn 合金は固液共存温度範囲が広く凝固割れが生じやすい合金であり、特に Cu-2%Sn において最も凝固割れが生じやすいと示されている⁴⁾。しかし、Cu-8%Sn 合金において Zn を添加すると耐凝固割れ性が向上することが述べられている⁵⁾。そのため、本系合金のベースである本系合金から S を除いた鉛フリー青銅試料(BWS0)は銅合金において固液共存温度範囲を広げる作用を持つ Sn を含有していながら、耐凝固割れ性を向上させる作用を持つ Zn の添加により黄銅試料と同程度の耐凝固割れ性を有しているものと考えられる。

前章で述べたとおり、凝固割れは液相が分断され孤立するまで固相率が増加した状態で生じると言われており、合金系によって差はあるがアルミニウム系合金の場合、固相率が 0.7~0.8 程度になると凝固割れが生じる可能性がある⁶⁾。また、耐凝固割れ性に優れた合金は、凝固割れが生じる可能性のある固相率に達したときの鋳物の温度は比較的低いと考えられる。本系合金試料(CAC411)および S 量を亜偏晶とした鉛フリー青銅試料(BWS42)といった Cu-S 系偏晶反応を持つ合金は、偏晶反応により生成される L_2 相の存在によって偏晶反応を持たない合金と比較して凝固時に固相率が増加しにくいものと考えられる。そこで、Cu-Sn-Zn-Ni-S 系試料についてガリバー・シャイルモデルによる凝固解析を試みた。このモデルは非平衡凝固モデルであり、溶質元素は固相内を拡散せず、固液界面では局所平衡をとり、液相内では溶質元素は完全に混合した状態で凝固が進行するという仮定をおく。そのため、偏析を起こしやすい溶質元素は凝固の初期の固相において低濃度となり、凝固が進むにつれて濃度が増加していく。

本系合金試料(CAC411)におけるガリバー・シャイルモデルによる凝固解析結果を Fig. 5-19 に示す。なお、図には主要相のみを示している(以下、同様)。各相の晶出について、1306K(1033°C)で α -Cu と $Cu_2S(L)$ が、1032K(759°C)で β -Cu が、931K(658°C)で Cu_3P が、922K(649°C)で Cu_3Sn が、918K(645°C)で Ni_3Sn_2 が、

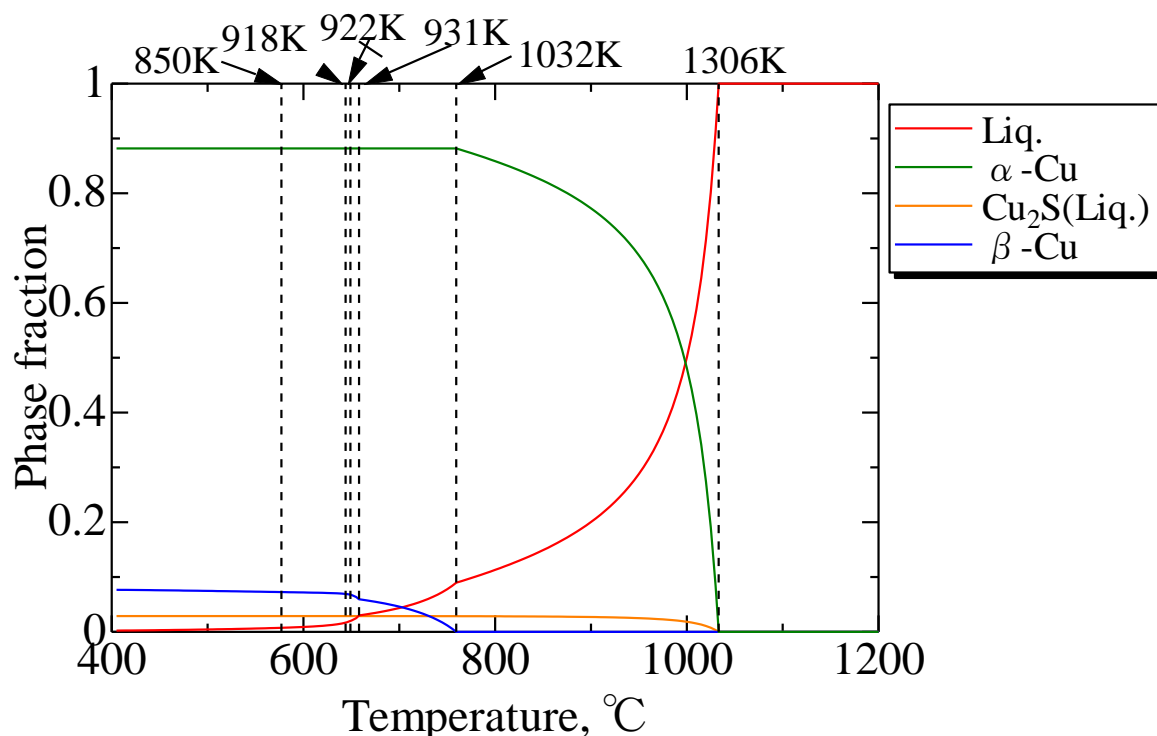


Fig. 5-19 Result of solidification analysis by Scheil-Gulliver simulation on CAC411 alloy.

850K(577°C)で $\text{Cu}_5\text{Fe}_2\text{S}_4$ が晶出開始するという結果となった。

S 量を亜偏晶とした鉛フリー青銅試料(BWS42)におけるガリバー・シャイルモデルによる凝固解析結果を Fig. 5-20 に示す。各相の晶出について、1311K(1038°C)で $\alpha\text{-Cu}$ が、1297K(1024°C)で $\text{Cu}_2\text{S(L)}$ が、1033K(760°C)で $\beta\text{-Cu}$ が、932K(659°C)で Cu_3P が、922K(649°C)で Cu_3Sn が、917K(644°C)で Ni_3Sn_2 が、850K(577°C)で $\text{Cu}_5\text{Fe}_2\text{S}_4$ が晶出開始するという結果となった。

本系合金から S を除いた鉛フリー青銅試料(BWS0)におけるガリバー・シャイルモデルによる凝固解析結果を Fig. 5-21 に示す。各相の晶出について、1324K(1051°C)で $\alpha\text{-Cu}$ が、1033K(760°C)で $\beta\text{-Cu}$ が、931K(658°C)で Cu_3P が、920K(647°C)で Cu_3Sn が晶出開始するという結果となった。

また、ガリバー・シャイルモデルによる凝固解析による各温度における固相率を Fig. 5-22 に示す。固相率は全体から液相と Cu_2S の割合を減じた値としている。凝固割れが生じる可能性のある固相率は合金系によって異なるため、本研究では便宜的にアルミニウム合金において凝固割れが発生すると言われてい

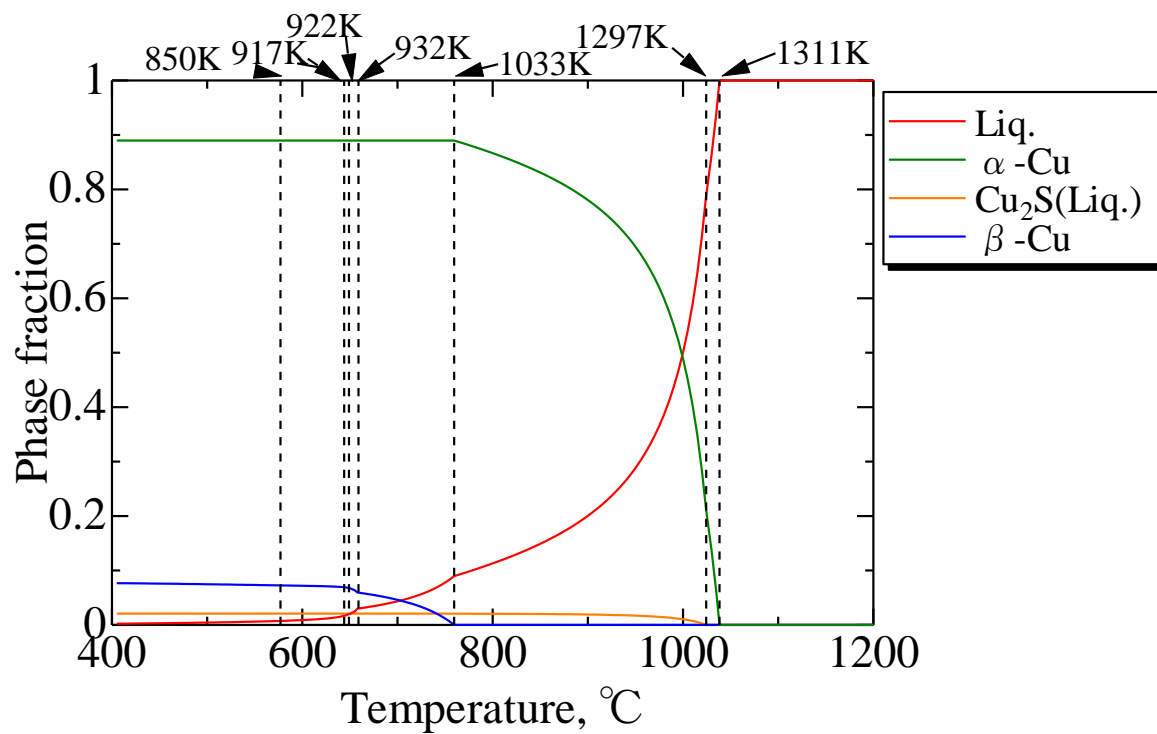


Fig. 5-20 Result of solidification analysis by Scheil-Gulliver simulation on BWS42 alloy.

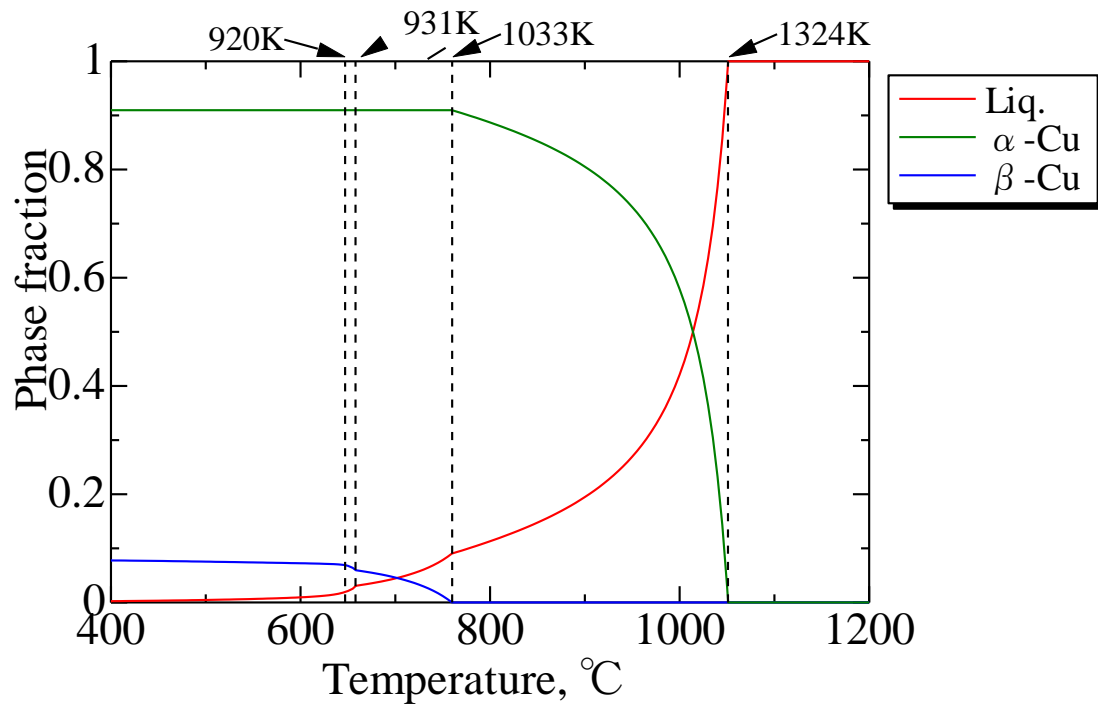


Fig. 5-21 Result of solidification analysis by Scheil-Gulliver simulation on BWS0 alloy.

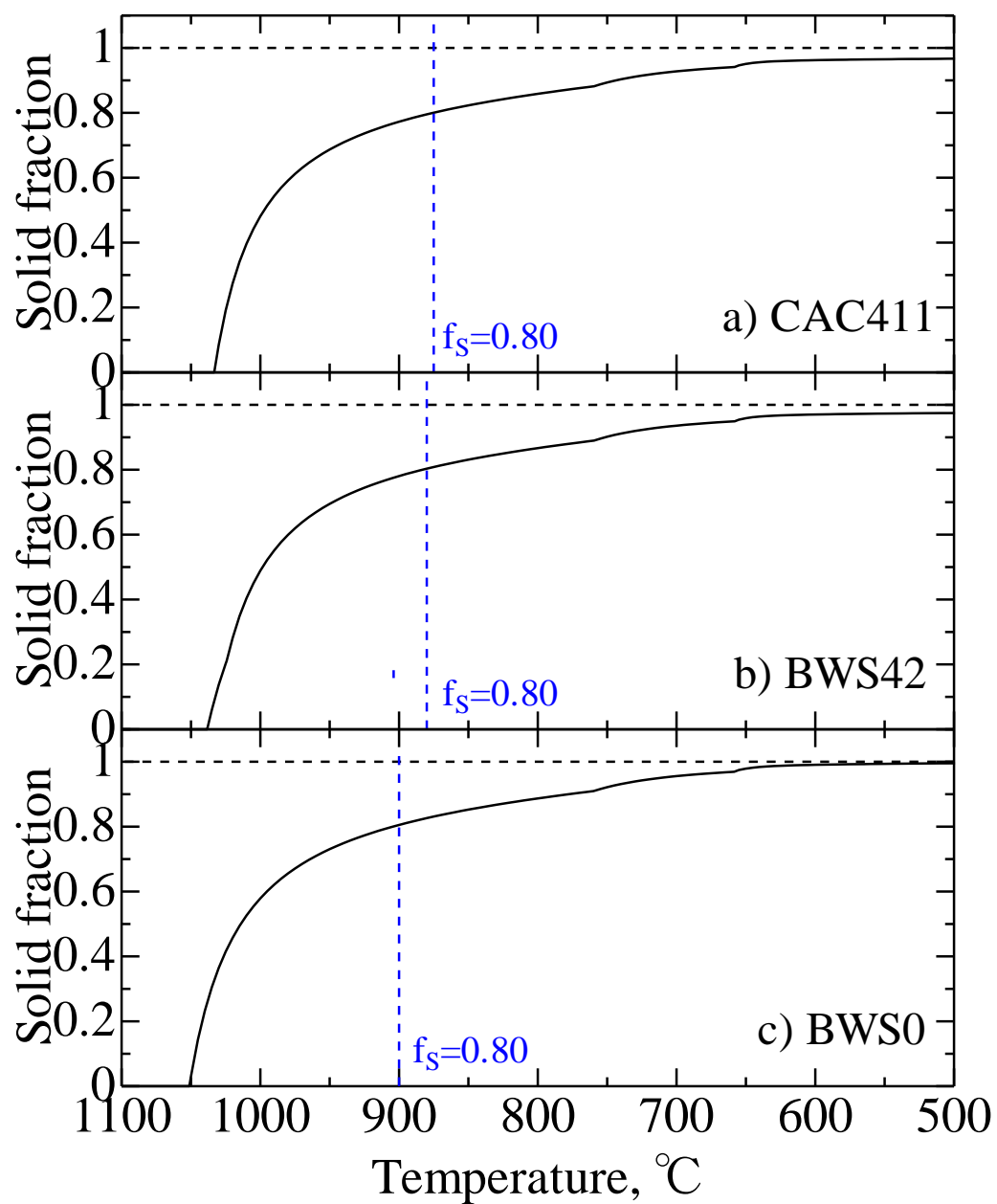


Fig. 5-22 Relationship between temperature and solid fraction on Cu-Sn-Zn-Ni-S alloys.

る固相率($f_s=0.8$)を凝固割れが生じる臨界固相率と仮定し、組成による比較を行った。結果、S量が増加するにつれて初晶晶出温度および臨界固相率に達する温度が低下している。一般的に、金属は高温であるほど強度が低下するため、本系合金からSを除いた鉛フリー青銅試料(BWS0)では、Sを添加した青銅試料と比較して凝固割れが発生する可能性のある固相率に達した段階において母相の強度が低いと考えられる。よって、本系合金からSを除いた鉛フリー青銅試料(BWS0)はS量を亜偏晶とした鉛フリー青銅試料(BWS42)よりも固液共存温度範囲が狭いにもかかわらず耐凝固割れ性が低かったと考えられる。

同じように偏晶反応を持つPbの添加にも同様の事象が生じているものと考えられる。しかし、Pbは低融点金属であり、固液共存温度範囲を広げる作用を持つ。また、前述の浅田ら⁷⁾によるとCu-Sn系合金へのPbの添加は凝固割れ性に影響しないとあるが、雄谷ら⁸⁾によるとCu-Zn系合金へPbを添加することで低融点介在物として存在するPbが凝固割れ発生の起点となり、凝固割れを引き起こすと報告されている。そのため、Pbによる凝固割れ誘発作用が偏晶反応による耐凝固割れ性改善作用を上回ったために、総合的に耐凝固割れ性が低下したものと考えられる。

過偏晶鉛入り青銅試料(PB31)において、破面が鉛色を呈していたことから割れ発生部において非常にPbが富化された液相が残存していたと考えられる。Pbは非常に低融点であるため、試料全体の凝固収縮および固相収縮により引張荷重が発生した段階においても最終凝固部では非常に高い液相率を保持しており、その結果、試料全体の固相率が上がり引張荷重がかかる段階に至っても最終凝固部に発生した初期の割れをよく修復したと考えられる。

5-4. 小括

偏晶反応に着目し、青銅の耐凝固割れ性について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) S量を引き下げた本系合金およびPbを過剰に添加した鉛入り青銅合金は本系合金と同程度に耐凝固割れ性が高かった。また、Cu-8.0mass%S合金は本系

合金よりも耐凝固割れ性が低く，黄銅と同程度であった．

2) Cu-Sn-Zn 合金に S を添加することにより，耐凝固割れ性が向上した．

参考文献

- 1) P.J.Spencer: FScopp, FactSage Copper Alloy Database, (2003).
- 2) Thaddeus B. Massalski: Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed., ASM International, Materials Park(1990).
- 3) 雄谷重夫，山根泰夫，鞘師守，篠塚脩平： 鋳物，vol. 51, (1979), 485.
- 4) 浅田喜介：早稲田大学昭和 56 年度修士論文「両端拘束法による Cu-Sn 合金の鋳造割れ」，(1981), 45.
- 5) 浅田喜介：早稲田大学昭和 56 年度修士論文「両端拘束法による Cu-Sn 合金の鋳造割れ」，(1981), 74.
- 6) 磯部俊夫，久保田昌男，北岡山治： 鋳物，vol. 50, (1978), 239.
- 7) 浅田喜介：早稲田大学昭和 56 年度修士論文「両端拘束法による Cu-Sn 合金の鋳造割れ」，(1981), 78.
- 8) 雄谷重夫，戸田善久，大滝光弘： 鋳研報告，vol. 37-38, (1982), 181.

第 6 章 結 論

本研究では銅合金の溶解過程および鑄造過程の双方からアプローチを行い、新合金の特性を生かした用途拡大ならびに製造技術の向上を目的に研究を行った。結果を以下に記す。

第 2 章では、白銅の脱ガス方法について、 CaF_2 による化学的な脱ガスを試みた。その結果、 CaF_2 を含むフラックスにより溶湯表面を被覆することで脱ガス効果が確認された。特に、 $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2$ フラックス、 $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ フラックスおよび CaF_2 フラックスの効果が高かった。また、被覆時間を長くすることで脱ガス効果が向上した。さらに、ライニング剤中に CaF_2 を混合することで脱ガス効果が向上した。この脱ガス方法はフラックスと化合物を形成する元素が入っていない他の合金に対しても用いることができると期待される。

第 3 章では、硫化物を分散させた鉛フリー青銅の凝固過程について、溶存酸素量の影響を検討した。その結果、溶湯中の溶存酸素量が多くなると安定系共晶反応が促進され、硫化物の形状はデンドライト状または片状となることが明らかとなった。また、硫化物を分散させた鉛フリー青銅の凝固過程について、冷却速度の影響を検討した。その結果、硫化物の生成反応は冷却速度が遅いと共晶反応となり、速いと偏晶反応となった。その共晶反応から偏晶反応に移る臨界冷却速度は $0.5\sim 1.0\text{K/s}$ であることが明らかとなった。

第 4 章では、硫化物を分散させた鉛フリー青銅の金型鑄造における凝固割れ性について検討した。その結果、硫化物を分散させた鉛フリー青銅は耐凝固割れ性が高く、現在工業的に金型鑄造が行われている黄銅と同等以上であることが明らかとなった。また、凝固末期の各相の成長形態が凝固割れ性に影響を及ぼしている可能性を見出した。

第 5 章では、偏晶反応が青銅の耐凝固割れ性に及ぼす影響について検討した。その結果、 Cu-S 系偏晶反応を有する合金は耐凝固割れ性が高いことが明らかとなった。また、硫化物を分散させた鉛フリー青銅の耐凝固割れ性が高い理由と

して、この合金の固液共存温度範囲が狭いことや、Cu-Sn-Zn系の母相を持ち、かつ、Cu-S系準安定系偏晶反応を有していることなどが考えられた。耐凝固割れ性と溶存酸素量との関係については、溶存酸素量が多くなると安定系共晶反応が促進されることから耐凝固割れ性は低下するものと推察されるが、今後のさらなる調査が必要である。

本研究の結果から、ガス吸収性の高い銅合金溶湯においても脱ガスが可能となり、硫化物を分散させた鉛フリー青銅は金型鑄造による製造が可能であることが分かった。また、適当な脱酸を行った溶湯を金型鑄造することで、球状硫化物が分散された鑄物が得られることが明らかとなった。球状硫化物が分散した金型鑄物は機械的性質に優れることから、従来材よりも高い強度が求められる製品への適用が可能となる。また、金型鑄造化によって生産性は飛躍的に向上する。これらのことから、本研究の成果は製造技術の向上および銅合金鑄物の用途拡大に寄与するものと期待される。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、終始多大なる御指導を賜りました主査、関西大学化学生命工学部化学・物質工学科、竹中俊英教授、副査、関西大学化学生命工学部化学・物質工学科、池田勝彦教授、副査、関西大学化学生命工学部化学・物質工学科教授、春名匠教授、副査、関西大学化学生命工学部化学・物質工学科、丸山徹准教授に深甚なる感謝の意を表すとともに、多大なる御指導を賜りました小林武関西大学名誉教授に深く感謝の意を表します。ならびに、種々御指導をくださいました関西大学化学生命工学部化学・物質工学科の諸先生方に深く感謝の意を表します。さらに、技術的な御指導を賜りました石田和利氏、山下直司技師に心より御礼申し上げます。

また、本研究を実施するにあたり、種々ご助言、ご協力を賜りました日本鑄造協会銅合金合同技術委員会の皆様方、ならびに、早稲田大学創造理工学部総合機械工学科吉田誠教授および研究室の皆様方に深く感謝の意を表します。

そして、本研究に御協力いただいた、関西大学化学生命工学部化学・物質工学科融体加工研究室の皆様方に厚く御礼申し上げます。