

硫黄添加による低熱膨張片状黒鉛鑄鉄の黒鉛組織制御

藤川貴朗*, 近藤義大*

Graphite Micro Structure Control on Low Thermal Expansion Flake Graphite Cast Iron by Sulfur Added

Takao FUJIKAWA and Yoshihiro KONDOH

Key words: Flake Graphite Cast iron, Low thermal expansion, Control of microstructure

1. はじめに

超精密の工作機械の加工精度を向上させるための構造部品用材料として、低熱膨張性を有する鑄鉄¹⁻³⁾がある。この材料はインバー合金を鑄造品に発展させたものであるが、インバー合金は通常圧延製品であり、強度が低く、軟質材で、切削加工性が悪いなどの特徴を、鑄鉄の良好な鑄造性で補おうとするものである⁴⁾。著者らは、球状黒鉛鑄鉄系の低熱膨張鑄鉄において、その化学組成を調整することによってヤング率を向上させようことを示した⁵⁾。

一方、片状黒鉛鑄鉄系の低熱膨張鑄鉄は、片状黒鉛鑄鉄のもつ優れた振動吸収特性⁶⁾と低熱膨張性を両立させた材料³⁾である。片状黒鉛鑄鉄の黒鉛形状は、硫黄などの表面活性元素量によって敏感に変化し⁷⁾、その組織変化が振動吸収特性と関連のあることはよく知られている⁸⁾。そこで、片状黒鉛を有する低熱膨張鑄鉄の黒鉛組織の肉厚感受性を一定の範囲に抑えて、その組織制御を容易にするために、ビスマス、硫黄の添加含有量の組織に及ぼす効果を調べた。また、この種のニッケル含有量の高い鑄鉄はガス成分による鑄造欠陥を出しやすいことが知られているが⁹⁾、ガス気泡の生成に及ぼす溶湯処理と鑄型の種類の影響についても調べた。

2. 実験方法

2. 1 供試材料の溶製と引張試験

高純度銑鉄、鋼屑、フェロシリコン、加炭材（電

* 金属研究室

極棒黒鉛くず)、フェロマンガ、金属ビスマス、フェロサルファ、電解ニッケル、電解コバルト、Ni-5%Mg合金、接種材(Fe-Si-Ca-Ba-Al系合金)、および脱酸材としてフェロアルミニウムを用いて、高周波誘導溶解炉にて30kgの供試材を表1のように溶解した。この溶湯を有機自硬性鑄型(アルカリフェノール鑄型)で成型した肉厚2, 5, 10, 25, 50mmの階段状試験鑄型に鑄造し、黒鉛組織を変化させた。また別途、肉厚25mmの3種類のYブロック鑄型(JIS G 5502 B号)(フェノールウレタン系鑄型、シェル鑄型、CO₂鑄型)に鑄造し、そのYブロック下部断面に生じるガス欠陥の状態および、その表面のガス含有量を調査した。このうち、ガス欠陥なく鑄造されたCO₂鑄型によるYブロック試料から、JIS Z 2241 4号引張試験片を機械加工し、この試験片にて引張強さ、耐力、ヤング率を測定した。

2. 2 溶湯中のガス量測定方法

比較的黒鉛片組織が均一で肉厚感受性が小さく、その金属組織の制御が容易であった試料LTFC5について、溶湯保持、接種などの溶湯処理による低熱膨張鑄鉄中のガス量の変化を測定した。LTFC5の配合材料を溶解し、1500℃に達した時点でまず、シェルモールドおよびフェノールウレタン系Yブロック鑄型に一部を注湯した。次に、溶湯の温度を保持しながら3分おきに内径2mmの石英管中に溶湯を吸引後ただちに水冷してチル化し、ガス分析用試料を採取した。30分溶湯保持後、Ca-Ba-Al系接

種材を溶湯重量比 0.2% 接種して再びシェルモールドおよびフェノールウレタン鑄型に鑄造した。これらの Y ブロック鑄型の下部断面にはガス欠陥が生じるが、その端部表面 5mm 部を別途機械加工により切り出し、1g に切断してこれもガス分析用試料とした。

CO₂ 鑄型のガス発生を確認するため、別途 LTFC5 材を溶解し、1500℃にてガス量測定用試料を採取し、CO₂ 鑄型とフェノールウレタン系 Y ブロック鑄型に鑄造した。その後フェロアルミニウムを溶湯重量比 0.2% 添加し、溶湯に表面酸化膜ができる、強い脱酸状態にした溶湯を同じく Y ブロック鑄型に鑄造した。これら Y ブロックの断面を観察してガス欠陥の発生程度を比較した。なお、CO₂ 鑄型は造型後 1 週間乾燥し、さらに 105℃ オープンで 2 時間乾燥したのちに注湯した。

2. 3 熱膨張係数測定

熱膨張率測定は、CO₂ 鑄型に鑄造して、ガス欠陥のない LTFC5 試料について測定した。引張試験片を採取した Y ブロック位置直上から、水平位置で、径 5mm 長さ 50mm の熱膨張率測定用試験片を放電加工にて切り出した。熱処理条件は、鑄放しと、1373K、2 時間保持後水冷の 2 種（いずれも大気中、熱処理後表面をサンドペーパーで仕上げ）とした。熱膨張は、溶融石英製熱膨張計にて、7K/min の昇温速度で 20℃ から 400℃ まで測定し、熱膨張係数は 20～200℃ における平均線膨張係数で表した。

2. 4 音速測定

片状黒鉛鑄鉄の音速測定は、階段状試験片の肉厚 25mm 断面について行うこととし、厚さ 15mm に調整した。

試験片にて周波数 5MHz、音速設定をいったん 5604 m/s にして試料厚さを測定し、底面エコーが反射されたその厚さから音速を逆算してもとめた。

3. 実験結果と考察

3. 1 供試材の化学組成および金属組織

表 1 供試材の化学組成を示す。ここでは、添加物を加えていない純系の LTFC1 に金属ビスマス添加またはフェロサルファを添加して、表面活性元素含有量を変えた。図 1 に階段状試験片の肉厚と金属組織を示す。LTFC1 では薄肉 2mm 部にてチルが発生し、肉厚が増すとともに共晶セル型の凝固による過冷黒鉛（薄肉）から、直線的な片状黒鉛組織へと大きく変化している。ビスマス添加した試料 LTFC2 では共晶セル境界部に微細な片状黒鉛が晶出し、異常黒鉛組織となっている。硫黄を添加した LTFC3～6 では硫黄が増すとともに片状黒鉛が晶出しやすく、また湾曲しやすい組織となっている。これら組織の肉厚 25mm 相当部の音速を同図中に示したが、硫黄量増加とともに 4310m/s から 3670m/s へと減少する。通常の片状黒鉛鑄鉄 FC25 相当の音速は 4500m/s（高硫黄系で別途当所にて測定）程度である。

3. 2 ガス欠陥のない供試材の機械的性質

CO₂ 鑄型に鑄造してガス欠陥のない LTFC5 材から JIS4 号試験片にて引張試験を行った。引張強さ 103kN/mm²、伸び 2.8%、荷重－伸び線図において、引張強さの 1/4 部での接線で求めた 0.2% 耐力は、78kN/mm² であった。同じくヤング率は 45GPa となり、普通鑄鉄の 100GPa 程度と比べて小さい。

3. 3 熱膨張係数

表 2 に熱膨張係数の測定結果を示す。測定したのは試料 LTFC5 である。20～200℃ までの平均値として、鑄放しで、 3.9×10^{-6} 、熱処理条件 1273K、2 時間保持後水冷のもので $3.5 \times 10^{-6}/K$ 程度と熱膨張係数が小さくなった。

表 1 供試材の化学組成 (mass%)

試料 No	C	Si	Mn	P	S	Ni	Co	Bi
LTFC1	2.78	0.48	0.24	0.017	0.004	31.4	5.2	-
LTFC2	2.73	0.51	0.25	0.018	0.003	32.2	5.3	0.050
LTFC3	2.98	0.33	0.28	0.008	0.018	33.8	5.3	-
LTFC4	3.02	0.45	0.29	0.007	0.034	34.5	5.4	-
LTFC5	2.91	0.36	0.29	0.007	0.041	34.1	5.3	-
LTFC6	2.90	0.39	0.28	0.006	0.100	34.7	5.6	-

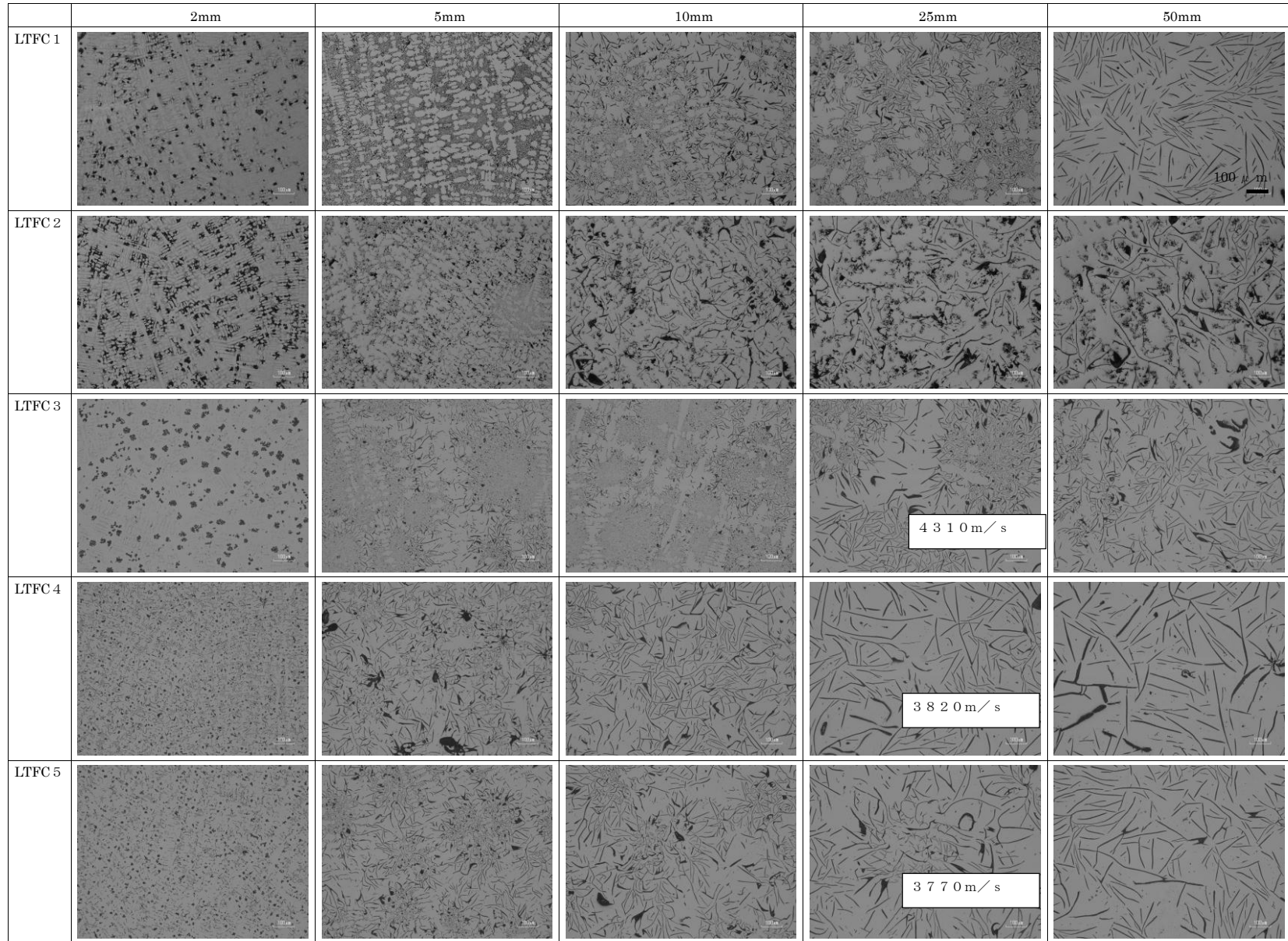


図1 階段状試験片の黒鉛組織

3. 4 ガス含有量の測定結果

図 2 に溶湯保持によるガス含有量変化の測定結果を示す. 溶湯保持によって酸素, 窒素の含有量は, 20~30ppm で推移していて, ガス欠陥が発生する量 (100ppm 以上) と比較して小さく, またほとんど変化しなかった. 図 3 に接種の有無あるいは脱酸などの溶湯処理の違いによるシェル Y ブロックに铸込んだ試料のガス含有量の変化を示す. 試料表面のガス分析数値は非常にばらつくので, これらの

表 2 試料 LTFC5 の熱膨張係数測定結果

条件	20~200°C
铸放し	$3.9 \times 10^{-6}/K$
1327K 水冷	$3.5 \times 10^{-6}/K$

グラフは平均値で表示せず, すべての測定値をプロットしている. 次にこの時の Y ブロックの切断面に現れたガス欠陥の様子を図 4 に示す. 接種, 脱酸 (アルミの添加) により酸素含有量が大きく減少

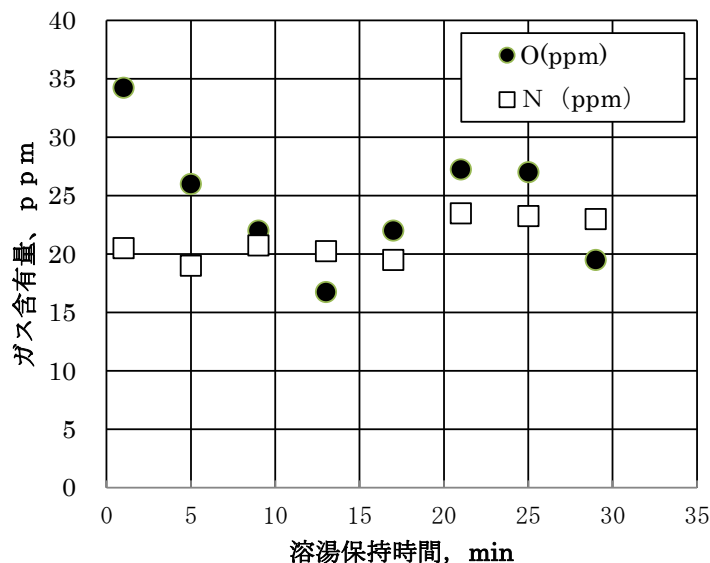


図 2 溶湯保持によるガス含有量の変化 (LTFC5)

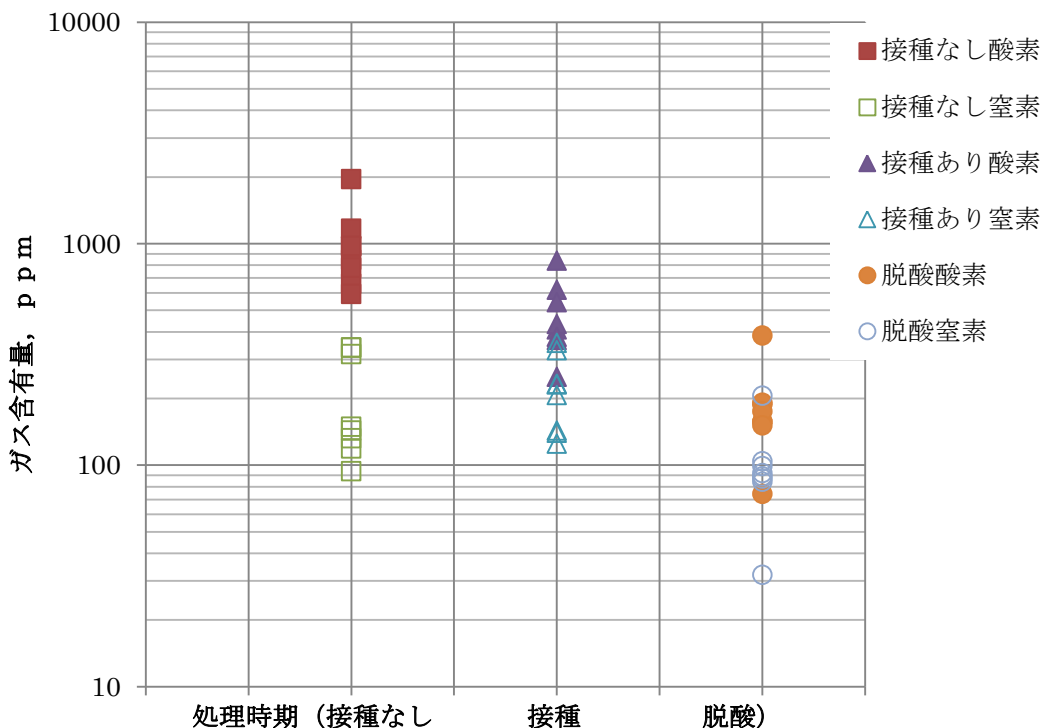


図 3 溶湯処理の違いによる Y ブロックに铸込んだ試料のガス含有量の変化
各測定値は図のようにばらつきを持つ



図 4 (1) 接種なしでの Y ブロック断面
(上部シェル, 下部フェノールウレタン)
両者ともガス欠陥が多発している



図 4 (2) 接種ありでの Y ブロック断面
(上部シェル, 下部フェノールウレタン)
接種のみではガス欠陥に変化はない



図 4 (3) 強脱酸したシェル Y ブロック試料断
窒素含有量の減少によりガス欠陥は比
較的少ない

が下がるとガス欠陥は減少した。

図 5 にフェノールウレタン Y ブロック鑄型と CO₂ Y ブロック鑄型に鑄造した試料のガス含有量の変化を示す。鑄造前にはガスはほとんど含まれていない (30ppm 程度) が, フェノールウレタン鑄型に鑄造したときの試料表面の酸素量, 窒素量とも増大してガス欠陥を生じる。しかしながら, CO₂ 鑄型に鑄造した場合はガス含有量が増加しない。特に窒素においてこれは顕著で, Y ブロック表面でも 40ppm 以下となる。図 6 にこの時に Y ブロック切断面の様子を示した。CO₂ 鑄型に注湯すればガス欠陥を生じないことがわかる。

3. 4 考察

本実験で調査した片状黒鉛系低熱膨張鑄鉄は Ni32%, Co5%をベースとする合金であるが, 鑄造基地組織はその純度が高く, 冷却速度の大きいとき (肉厚 2mm) チル組織を示すか, 一部球状黒鉛鑄鉄を晶出する。ビスマス, 硫黄等の表面活性元素は, 片状黒鉛を晶出する場合, 共晶セル表面に偏析し, 黒鉛のプリズム面に吸着してこれを粗大片状化させる。片状黒鉛系鑄鉄として, その振動吸収能を活用するには, 黒鉛は連続かつ湾曲して粗大化することが望まれるが, 組織の肉厚感受性が大きいと, 試料中で過冷黒鉛や片状黒鉛が混じり合い, その均一性が失われる。したがって, 図 1 に示すように, 本研究の組成範囲ではビスマスは効果が鋭敏すぎて生産現場においては適用困難である。硫黄は含有量として 0.040mass%程度がその組織の肉厚感受性が小さく, LTFC5 において最も使いやすい材料となると判断できる。

この材料 LTFC5 において, 引張試験から測定されたヤング率 45GPa を用いて, 阿部¹⁰⁾による有効断面積モデルを用いた振動減衰能の推定式 $Q^{-1} = -4.854 \times 10^{-7} \times E + 0.01049$ (1) (E: ヤング率, この式では kgf/mm²) に代入すれば, $Q^{-1} = 7.8 \times 10^{-3}$ を得られる。鑄鉄の振動吸収能はいくつもの表し方¹¹⁾があり, その値はひずみ振幅にも依存するが, ここでは考慮せず, おおざっぱにねずみ鑄鉄の対数減衰率 δ の通常値¹¹⁾ 68×10^{-4} を採用して, 本研究で音速測定に用いた音波の周波数 5MHz の場合の減衰を計算すると, この時の減衰は 10%程度となり, 片状黒鉛鑄鉄としては高炭素 (炭素当量 CE が高い) 系での値¹²⁾ほどになる。

Y ブロック鑄型に鑄造した試料の断面のガス欠

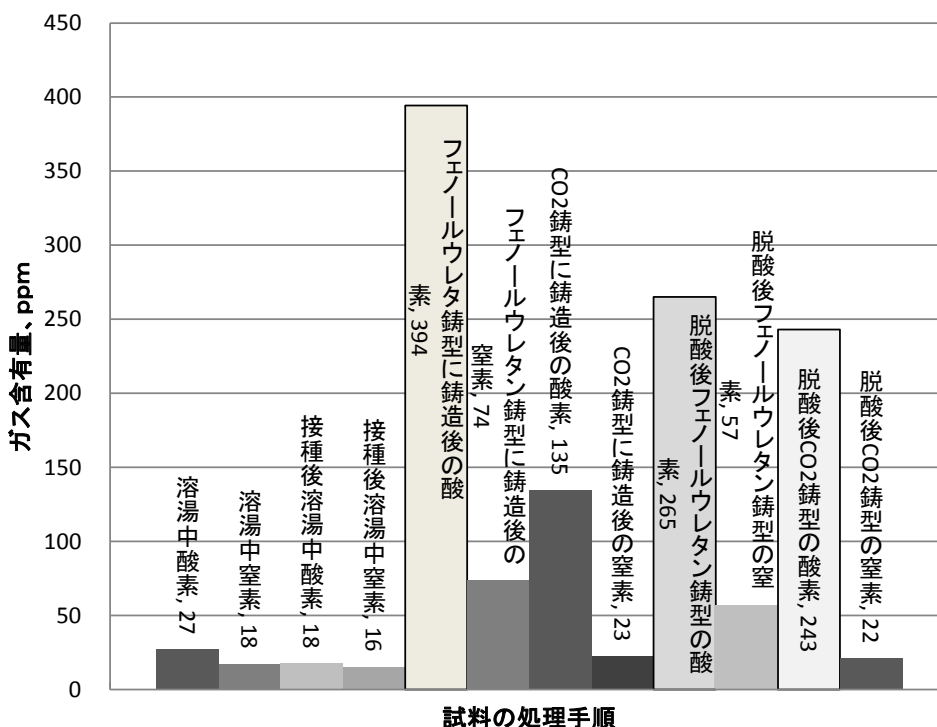


図 5 鋳型に鋳造した試料のガス含有量の変化 (フェノールウレタン, CO₂)
溶湯を保持し, 接種後それぞれ注湯し, のち脱酸後再び注湯した

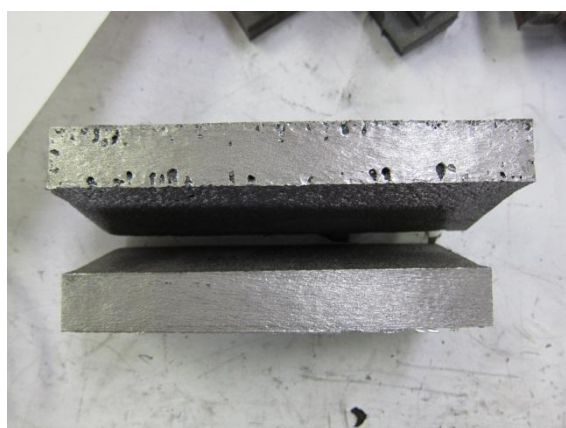


図 6 (1) Y ブロック鋳型に鋳造した試料の断面 (上部フェノール, 下部 CO₂)



図 6 (2) 脱酸後 Y ブロック鋳型に鋳造した試料の断面 (上部フェノール, 下部 CO₂)

陥は球状黒鉛鋳鉄系合金の実験⁵⁾の結果よりさらに顕著であり, シェル Y ブロック鋳型ではほとんど健全な鋳物を得ることができないほどである. そこで窒素系ガスを出さない CO₂ 鋳型とのガス欠陥発生状況比較を行ったところ, 試料表面 5mm 部のガス含有量分析値が高いと欠陥を生じることが確認できた. 多くのガス欠陥を含み, 表面に開口した部分の多いこのサンプルでは酸素含有量が大きく測定されるが, これはおそらく SiO₂ 等の酸化物と

して固定された酸素の総量値であろうと考えられる. 本実験では酸素量が変化してもガス欠陥の状況がそれほど変わらないのに対して, 窒素含有量が減少すれば欠陥は激減している. この限界値はおおよそ 100ppm 程度と考えられるが, 今回の測定では 50ppm 以下にすることができたので欠陥は消失したと判断した. これらのことから, 低熱膨張鋳鉄のような, 高 Ni を含有する鋳鉄で生じる本実験でのガス欠陥は主に鋳型からのガス吸収によるもので

あり、単に溶湯の脱酸、脱窒素では防ぐことができないと考えられる。

4. まとめ

片状黒鉛系低熱膨張鋳鉄の金属組織を制御するため、ビスマス、硫黄の添加の影響を調査した結果は以下の通りであった。

- 1) ビスマスは黒鉛組織に及ぼす影響が過敏で制御しにくい。一方、硫黄は黒鉛片を大きく、湾曲させて振動吸収能の高い良好な組織とするとともに、その肉厚感受性を小さくする。
- 2) 今回作製した低熱膨張鋳鉄の振動吸収能を音速測定、ヤング率等から推定したところ、片状黒鉛鋳鉄系材料として十分な値である。
- 3) 片状黒鉛低熱膨張合金はガス欠陥に対して敏感であり、それは主に鋳型からの窒素ガス吸収によると考えられる。

参考文献

- 1) 北川鉄工：“NC旋盤のタレットヘッド”素形材, 31(1), p7 (1990)
- 2) (株)東芝ほか：“シリコンウェーハ用低膨張ポリッシング定盤”素形材, 31(1), p27 (1990)
- 3) JIS G 5511(1991)：“鉄系低膨張鋳造品”
- 4) 生井亨：“新しい素形材—低熱膨張鋳造材”，鋳鍛造と熱処理, 42(1), p1 (1989)
- 5) 藤川貴朗ら：“低熱膨張球状黒鉛鋳鉄のヤング率向上”三重県工業研究所研究報告, 37, p.73 (2013)
- 6) 日本鋳物協会：鋳物便覧 4 版 p521 (1986)
- 7) 藤川貴朗：“Fe-C 系合金の共晶凝固における黒鉛片の枝分かれ機構について”学位論文 p30 (1999,近畿大学)
- 8) 福島睦二：“鋳鉄の減衰能に及ぼす黒鉛形状の影響”産総研技術資料
- 9) 黒川豊：“鋳造欠陥の不具合現象観察による真の原因追究”素形材 33(6), p30 (2012)
- 10) 阿部俊彦：“有効断面積モデルによる鋳鉄の音速, 引張強さ, 振動減衰能の評価”鋳物 58(7), p33 (1986)
- 11) 井川克也：“球状黒鉛鋳鉄”総合鋳物 24(8), p28 (1983)
- 12) 日本金属学会：金属便覧 6 版 p574 (2004)