

氏 名	ほり え ひろし 堀 江 皓
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 54 年 11 月 7 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭和 40 年 3 月 岩手大学工学部金属工学科卒業
学 位 論 文 題 目	鑄鉄の黒鉛球状化阻害作用とその中和，抑制に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 大平 五郎 東北大学教授 増田 良道 東北大学教授 西沢 泰二

論 文 内 容 要 旨

鑄鉄は基本的には Fe-C 合金であり，これに Si, Mn, P, S が合金されており，鑄鉄中の C は安定系，準安定系凝固により黒鉛あるいはセメントライトとして晶出するが，実用上は黒鉛として晶出する場合が多い。

さて，鑄鉄中の黒鉛の引張り強さは $0.5 \sim 1.0 \text{ kg/mm}^2$ 程度であって基地にくらべて破壊に対する抵抗が小さい。そこで鑄鉄中の黒鉛は，それ自体内部切欠きとみなされ，鑄鉄は種々の形状の内部切欠きを有した鑄造材料であり，内部切欠きの形，すなわち黒鉛の形状が鑄鉄の強度に対してきわめて大きな影響を与えている。従って鑄鉄の強度の向上に対する従来の研究は，内部切欠きである黒鉛の量を減少させる方向で進められてきたが，1947年に球状黒鉛鑄鉄が発見され，鑄鉄中の黒鉛の形状を片状から球状へと変えることに成功し，鑄鉄の強度は飛躍的に向上した。

しかし，鑄鉄中の黒鉛の球状化能は，鑄鉄中に含有されている各種の微量元素によって大きな影響を受けることが知られており，黒鉛の球状化を妨げる元素の種類や臨界量について詳細な研究がなされ，これらの研究により球状黒鉛鑄鉄用銑鉄の改良がなされてきたが，これら微量有害元素による阻害作用，阻害機構に関する系統的な研究はほとんど行なわれていない。阻害元素のもつ物理的・化学的性質の違いにより各元素による阻害作用が同一であるとは考えられない。

以上の観点から，本研究では球状黒鉛鑄鉄の黒鉛の球状化を妨げる各元素について，その阻害作用，阻害機構を明らかにすることを第一の目的とした。

さらに、工業的に球状黒鉛鑄鉄を製造する場合には、これら有害元素含有量の低い銑鉄を使用するが、最近低周波炉の普及による鋼屑配合溶解、あるいは再生銑の使用などにより各種の微量有害元素が溶湯中に混入する危険が多くなってきている。しかし、溶湯中に混入したこれら元素による黒鉛球状化阻害作用の中和、抑制に関する研究はきわめて少なく、また、その機構等についても不明の点が多い。そこで、微量有害元素の阻害作用を中和、抑制する方法を検討し、さらに、その機構について考察することを本研究の第二の目的とした。

本論文は、これらの研究結果をまとめたもので全編14章よりなっており、以下にその概略を述べる。

第1章では鑄鉄の黒鉛球状化を阻害する各元素についての従来の研究結果を示し、本研究の目的および意義を述べた。

第2章ではSe, Teの阻害作用について述べ、TeおよびSeを含む試料ではこれらの元素の含有量を増加するにつれて残留Mg量が著しく減少し、それとともに黒鉛組織は球状から擬片状、共晶状、片状へと移行し、その阻害作用はO, Sを含む試料、あるいは不十分に球状化処理された試料と類似することを確認した。またSe, Sを添加し、Oも含む試料を球状化処理した場合に得られた反応生成物についてX線回折を行なった結果、これら元素とMgとの化合物が同定された。Se, Teは周期率表上の第VI族に属し、それぞれ化学的性質がO, Sにきわめて類似しておりSe, Teの阻害機構はO, Sと同様に黒鉛の球状化に必要なMgを消費することによって阻害することを考察した。

第3章ではCuの阻害作用について述べ、その阻害作用はCu 2.5%添加した試料から急激に現われ、共晶の初期に成長の著しく阻害された黒鉛を生成することによる。また、Cuの阻害機構は共晶凝固の進行にともなって起る二元偏晶反応および三元偏晶反応により、黒鉛とともに晶出したCuに富む液相にその周囲をとり囲まれ、初晶黒鉛の場合には、溶湯中の自由な成長が、また共晶黒鉛の場合には、オーステナイトを通しての炭素の拡散により成長過程が著しく阻害される事を示した。

第4章では、Ti, BおよびAlの阻害作用について述べ、これらの元素による阻害作用は共晶凝固の中期から終期にかけて黒鉛をとりまくオーステナイト粒界に擬球状黒鉛、およびオーステナイトがお互いにつかかって形成する粒界に擬片状黒鉛の不規則形状黒鉛を生成することを示した。

第5章では、Sb, SnおよびAsの阻害作用について述べ、これらの元素による阻害作用は共晶凝固終期にオーステナイト粒界に糸屑状黒鉛、共晶凝固中期に黒鉛をとりまくオーステナイト粒界、およびオーステナイトがお互いにつかかって形成する粒界にそれぞれ、擬球状黒鉛、擬片状黒鉛の不規則形状黒鉛を生成し、さらに共晶凝固初期に凝集状黒鉛の不規則形状黒鉛を生成することを示した。

また、これらの元素は共晶凝固の進行にともなってオーステナイト界面前方の融液中に排出され、最終凝固部に偏析し、共晶凝固終了時にオーステナイト粒界でこれら元素の高濃度相領域を形成し、このことが不規則形状黒鉛の生成に密接な関係をもつことを考察した。

第6章では、Bi, Pbの阻害作用について述べ、Bi, Pbはその含有量が少ない場合には共晶凝固の進行にともなって融液中に偏析し、共晶凝固終了時に糸屑状、粒状の不規則形状黒鉛を晶出

し、Bi, Pb 含有量が多くなると残留Mg量が次第に低下し、Se, Teの場合と同様に擬片状黒鉛、共晶状黒鉛、片状黒鉛を晶出することによって阻害することを示した。

第7章では、阻害元素の分類について述べ、黒鉛の球状化を阻害するSe, Te, Cu, Ti, B, Al, Sb, Sn, As, Pb, Biの各元素についてその阻害作用を検討した結果、阻害作用の中では溶鉄中への溶解度が小さい元素ほど、また、オーステナイトに対する平衡分配係数が小さく、さらに原子容の大きい元素ほど阻害作用は著しいという傾向が認められた。

次に、これらの元素が試料中の残留Mg量に対する影響を見るとSe, Te, Pb, Biの各元素は黒鉛の球状化に必要なMgを消費し、Cu, Ti, B, Al, Sb, Sn, Asの各元素に影響を及ぼさないことを明らかにした。さらに、阻害元素による黒鉛の晶出形態は、阻害元素の含有量に応じてSe, Teの各元素は擬片状黒鉛、共晶状黒鉛、片状黒鉛を晶出し、Ti, B, Al, Cu, Sb, Sn, Asの各元素は不規則形状黒鉛を晶出し、Pb, Biは添加量の少ない場合には不規則形状黒鉛を晶出し、添加量が多くなるとSe, Teのように擬片状黒鉛、共晶状黒鉛、片状黒鉛を晶出する。従って、Se, Teを添加した場合、あるいはPb, Biを多量に添加した場合に認められる黒鉛形態（擬片状、共晶状、片状）は、これらの元素が黒鉛の球状化に必要なMgを消費することに起因しており、一般にTi, B, Al, Cn, As, Sn, Sb, Pb, Biを添加した場合に認められる黒鉛形態（不規則形状）はこれらの元素がオーステナイト粒界に偏析することに起因している。

これらの結果、各阻害元素はその阻害機構にもとづいてMg消費型（Se, Te, O, S）、粒界偏析型（Cu, Ti, B, Al, Sb, Sn, As）および混合型（Pb, Bi）の三つの型に分類されることが判明した。

第8章では、阻害作用に関する従来の研究について触れ、さらに前章で述べた阻害元素の分類から推定される中和、抑制方法について述べた。

第9章では、Mg消費型の代表的な元素であるSの阻害作用をCeで中和、抑制した結果について述べた。

すなわち、Sにより黒鉛の球状化が阻害された試料に適当量のCeを添加すると試料中の残留S量は減少し、逆に試料中の残留Mg量が増加して黒鉛組織は改善されることを確認した。

また、Sの阻害作用をCeで中和、抑制した試料のオーステナイト粒界に中和生成物と考えられる介在物粒子が認められ、この粒子はS, Ce濃度が高くX線マイクロアナライザーによる定量分析の結果、 Ce_2S_3 、 CeS に相当することが明らかになった。

従って、CeはSと結びつき Ce_2S_3 あるいは CeS を形成してSの阻害作用を中和、抑制することを確認した。

第10章では、粒界偏析型の代表的な元素であるSbの阻害作用をCeで中和、抑制した結果について述べた。Sbにより黒鉛の球状化が阻害された試料に適当量のCeを添加すると、不規則形状黒鉛の晶出は抑制されて黒鉛組織は改善され、また、黒鉛組織を改善するのに最適なCe添加量は試料中のSb含有量に依存しており、Sb含有量の低い試料ほど最適なCe量も少ない。Sbを含む試料にCeを添加すると、Ce添加量を増加するにつれて試料中のSb量は次第に減少し、Ceは試料中よりSbを除去する効果が認められた。

さらに、Sbの阻害作用をCeで中和、抑制した試料では、オーステナイト粒界およびその近傍で中和生成物と思われる介在物粒子が認められ、これらの粒子はSb, Ce, O濃度が高く、X線マイクロアナライザーによる定量分析の結果、この粒子は $Sb_2Ce_2O_3$ に相当することが明らかになった。

従って、CeはSbと結びつき $Sb_2Ce_2O_3$ を形成することによってSbの阻害作用を中和、抑制することを認めた。

第11章では、混合型の代表的な元素であるBiの阻害作用をCeで中和、抑制した結果について述べた。Biにより黒鉛の球状化が阻害された試料に適量のCeを添加すると、Ce添加量を増加するにつれて試料中の残留Mg量は増加して黒鉛組織は改善される。

また、Biの阻害作用をCeで中和、抑制した試料ではオーステナイト粒界に中和生成物と思われる介在物粒子が認められ、これらの粒子ではBi, Ce濃度が高く、一部の粒子ではMg濃度も高いことが確認された。

第12章では、代表的な阻害元素を含む試料にMgを増量添加した場合の効果について述べた。Mg消費型の元素であるS, Ceを含む試料にMgを増量添加すると、通常Mg量を添加した試料にくらべて残留Mg量、および黒鉛の球状化率は高くなり、S, Seの阻害作用が抑制される。

一方、粒界偏析型の元素であるSb, Snを含む試料にMgを増量添加すると不規則形状黒鉛が晶出して、逆に球状化が阻害されSb, Snの阻害作用は抑制されない。

さらに、混合型の元素であるBi, Pbを含む試料にMgを増量添加するとMgを消費することによる阻害作用は抑制されるが、オーステナイト粒界に偏析して不規則形状黒鉛を晶出することによる阻害作用は抑制されないことを確認した。

第13章では、Sbの阻害作用をCeで中和、抑制した試料の機械的性質を調べた結果について述べた。Sbを含む試料では、破断がSbの阻害作用によって晶出した不規則形状黒鉛を通して優先的に進行するため、引張り強度が低下し、また基地組織の変形がきわめて少なく、伸び率が著しく低下する。

これに対して、Sbの阻害作用をCeで中和、抑制した試料では、不規則形状黒鉛の晶出が抑えられて機械的性質は改善され、特に試料中のSb含有量の少ない試料ほどその傾向は大きい。

また、Sbの阻害作用をCeで中和、抑制した試料の機械的性質は、JIS規格の3種、4種、5種に相当することが確認された。

第14章では、これらの結果を総括して述べた。

審査結果の要旨

鑄鉄中のCは一般に片状で存在するため、内部切欠きとして作用し、破壊に対する抵抗が小さい。しかし1947年鑄鉄にMgを0.04%程度加えて黒鉛の球状化に成功して以来、鑄鉄の強度は飛躍的に向上し、これに関する研究も盛んになった。

その結果球状黒鉛は微量の不純物によって球状化が著しく阻害されることが判ったが、この阻害作用を系統的に、しかも黒鉛の球状化の機構と関連させて、凝固のどの時期にどのような機構で球状化を阻害するかについての研究はほとんど見当らない。

本論文は黒鉛球状化に阻害作用をもつ十数種の元素についてその阻害機構を明らかにし、さらにこれを中和抑制する方法を研究した成果をまとめたもので、全編14章より成っている。

第1章は緒論で、従来の研究結果と本研究の目的および意義を述べている。

第2章ではSe, Te, S, Oの球状化阻害作用について研究した結果を述べている。これらの元素は黒鉛組織を球状から擬片状、共晶状、片状へとあたかも添加Mg量が不足していく場合と同様に変え、X線回折の結果からも、これらの元素はMgを消費することによって球状化を阻害することを明らかにしている。

第3章ではCuの作用について共晶凝固初期に著しく球状化を損ない、さらに2元偏晶および3元偏共晶反応で分離するCu相が黒鉛球状化を甚だ阻害することを確認している。

第4章ではTi, BおよびAl, 第5章ではSn, SbおよびAsの阻害作用についての研究結果を述べているが、これらの元素は固液間の分配によってオーステナイト粒界に濃縮し、擬片状および糸屑状黒鉛を晶出して球状化を阻害することを見出している。

第6章ではBi, Pbの作用について、その含有量の少ない間は濃縮により、含有量が多くなるとMg消費型と同様の経過をとって球状化を阻害することを明らかにしている。

第7章ではこれまで述べた球状化阻害元素の13種類を、溶鉄中への溶解度、分配係数、原子容その他を勘案してMg消費型、粒界偏析型、混合型の3種に分類し、それぞれについての研究結果に基づいて考察しているが、これは著者によって初めて行われた分類法である。

第8章では阻害元素を中和抑制する方法について考察し、第9章ではMg消費型のSを、第10章では粒界偏析型のSbを、第11章では混合型のBiを例にとりてCeによりこれを抑制できることを示している。また第12章ではMg消費型のものにMgの添加量を増加した場合の効果を述べ、第13章ではこれらの方法によって中和抑制したものの機械的性質がいずれも改善されていることを確かめている。

第14章は総括である。

以上要するに、本論文は球状黒鉛鑄鉄の球状組織を阻害する微量元素について、その凝固過程を基礎として系統的な研究結果から阻害の機構ならびにこれを改善する方法を確立したもので金属工学の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。