

研究論文

鑄鉄の水素吸収によるピンホール欠陥の発生に及ぼす
Al, Mn, S および鑄型材質の影響岩堀 弘昭* 杉山 義雄*
近藤 康仁** 栗野 洋司***

Research Article

J. JFS, Vol. 83, No. 1 (2011) pp. 20~25

Effects of Aluminum, Manganese, Sulfur and Mold Materials on
Pinhole Defects of Gray Cast Iron Castings Arising from Hydrogen
Absorption of Melt during Mold FillingHiroaki Iwahori*, Yoshio Sugiyama*
Yasuhito Kondo** and Youji Awano***

The effects of mold materials and melt compositions on the hydrogen absorption of melts during mold filling were investigated as related to the pinhole defects of gray cast iron castings. Pinhole defects were observed to occur easily in castings when approximately 0.02mass% aluminum was added to the melt. The number of pinholes in the castings increased with the moisture content in the green sand mold and the contents of sulfur and manganese in the melt. On the other hand, pinholes were reduced by increasing the addition of coal powder to the green sand mold. That is to say, the pinhole defects correlate with the amount of hydrogen absorption of the melt during mold filling. In the present experiment, the contents of the hydrogen absorption of melts at the end of mold filling were in the range of 0.5ppm to 1.5ppm. The amount of hydrogen absorption further increased approximately to a maximum of 3ppm in the 40 seconds from the end of mold filling to the start of solidification. Many pinholes occurred under the surfaces of the castings when the total amount of hydrogen in the melt exceeded 5ppm.

Keywords : cast iron, green sand, casting defect, pinhole, hydrogen, water, coal, aluminum, sulfur, manganese

1. はじめに

鑄鉄鑄物はほとんどが砂型を用いて鑄造されている。その砂型による多くの利点とともに砂型ゆえに発生する鑄造不良がある。主なものは、溶湯に加熱された鑄型から発生したガスによる吹かれ欠陥^{1,2)}、砂噛み欠陥³⁾、砂型の砂粒間に溶湯が進入してそのまま固着して残る差込み欠陥^{4,5)}、ベニング欠陥⁶⁾などが良く知られている。また、機械加工面に発生するピンホール欠陥も慢性的な不良としてしばしば問題になる。

ピンホール欠陥について、黒川ら⁷⁾は欠陥の形状とその内面性状とから欠陥発生原因を分類している。また、欠陥の原因となるガスはH₂, CO, N₂などとされているが、J. F. Wallace ら⁸⁾や加藤ら^{9,10)}は水素の影響を詳細に研究し、溶解水素量や溶湯成分とピンホール発生メカニズムを提案している。しかしながら鑄鉄鑄造の現場では、溶湯や生砂型因子の複雑さから依然としてピンホールの発生に悩まされているのが実情である。

本研究で取上げた鑄鉄シリンダブロックやシリンダヘッドに発生したピンホール欠陥は、鑄物の上型側肉厚部の鑄

肌面を機械加工したときにφ1~3mm程度の気孔として現れてくるもので、その内面にはオーステナイトデンドライトが突き出し、その間に炭素被膜が存在する、いわゆる水素によるとされるピンホール欠陥の特徴を有していた。鑄鉄溶湯の水素は、溶解時に吸収するものと、鑄造時に鑄型から吸収するものとに分けられる。前者は、溶解材料と溶解方法および溶解雰囲気に影響される。後者は鑄型材質、すなわち基材砂にベントナイト、石炭粉そして水を添加して混練する生砂の成分に影響されると考えられる。しかし、鑄造時にどのような条件で、どの程度の水素を吸収してピンホールを発生させるかは明らかではない。

本研究では、溶湯中の水素に着目して鑄鉄溶湯の鑄型内での水素吸収とピンホールの発生、ならびにそれらに影響する溶湯中の微量元素、鑄型材質について検討し、ピンホール発生条件を明らかにすることを試みた。

2. 実験方法

Fig. 1 に、本実験に用いた試験鑄型の概略と鑄物の形状を示す。上型と下型は生砂型で、6号珪砂にベントナイト5.5mass% (以下%)、石炭粉1~6%、水2~5%を添加し

受付日：平成22年9月17日，受理日：平成22年10月7日 (Received on September. 17, 2010; Accepted on October. 7, 2010)

* (株)豊田中央研究所 材料基盤研究部 Materials Fundamental Research Div., Toyota central R&D Labs., Inc.

** (株)豊田中央研究所 分析・計測部 Materials Analysis & Evaluation Div., Toyota central R&D Labs., Inc.

*** 元(株)豊田中央研究所 Former, Toyota central R&D Labs., Inc.

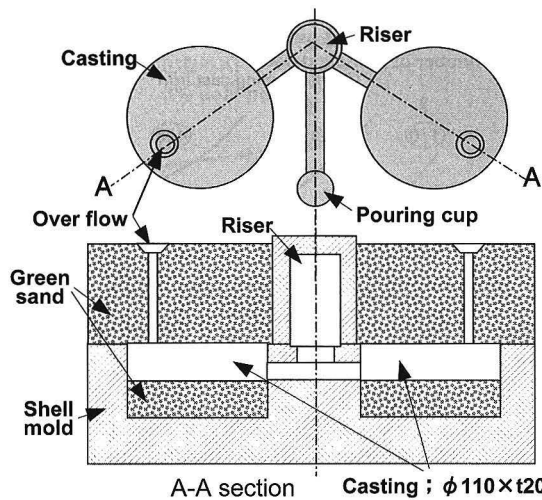


Fig. 1 Schematic illustrations of mold and casting.

Table 1 Chemical composition of cast iron.

Cast iron	(mass%)								
	C	Si	Mn	S	P	Al	Cu	Sb	Fe
1	3.40	2.38	0.28	0.011	0.022	0.006	0.019	0.002	Bal.
2	3.24	2.23	0.64	0.110	0.039	—	0.060	0.015	Bal.

1: Low frequency melting cast iron 2: Cupola melting cast iron

てサンドマラーで混練した砂を円筒形の金枠内に突き固めて作製した。鑄造した鑄物は $\phi 110 \times t 20$ の円盤状である。鑄鉄素材は、Table 1 に示す組成のキューポラ溶解戻し材と低周波誘導炉溶解戻し材である。溶解量は8kgで、黒鉛をつばを用い高周波誘導炉で溶解した。標準の溶解条件は、溶落後、温度1500℃で5min保持してから微量のAlを添加し、次にスライスしたじゃがいも3gを葉包紙に包み黒鉛製ホスホライザーで浸漬することによる水素添加処理を施し（じゃがいもの水分と溶湯の酸化反応を比較的穏やかに生じさせ溶湯中に水素を含有させる）、Fe-75%Siを0.3%接種して1370℃で注湯した。この時の溶湯は約4ppmの水素を含有していた。

鑄造した円盤状鑄物のピンホール発生度合いは、上型側の鑄肌を1mm切削除去し、その面に現れたピンホールの数で評価した。水素分析試料は、各工程において真空封止した石英管（ピンチューブ）で溶湯を吸引採取し、直ぐに水中に焼入れて冷却し、-80℃の冷凍庫に一旦保存した。水素分析は、それらの試料から約1gの小試料を切出してアセトン洗浄後、不活性ガス熱伝導度法で行った。なお、水素分析試料の採取、保存方法は種々の条件を検討した結果、前記の条件が120時間保持に対して98%以上の水素残存率が得られたので、それを採用した。

3. 実験結果および考察

3.1 ピンホール発生に及ぼす溶湯中の水素量とアルミニウム量の影響

Fig. 2 (a) に、円盤状鑄物の上面鑄肌直下で観察されたピンホール発生状況の一例を示す。この鑄物は、キューポ

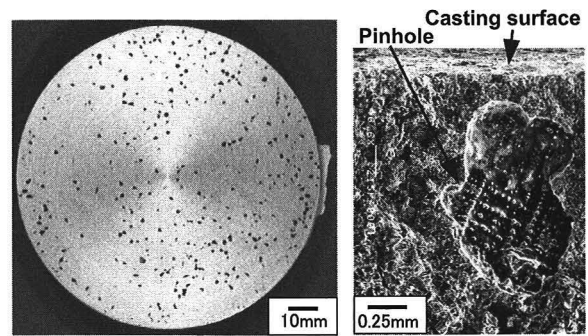


Fig. 2 Pinhole defects under casting surface of cast iron.

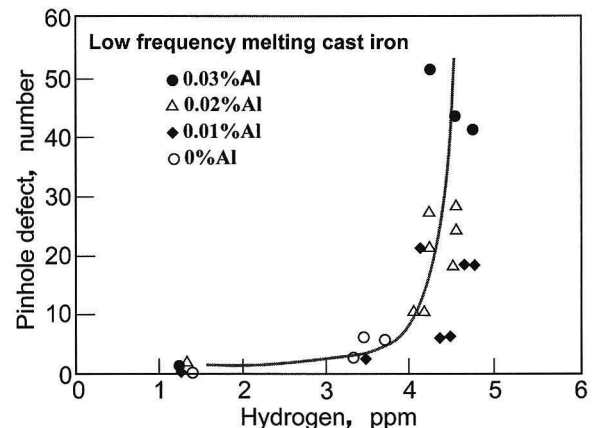


Fig. 3 Effects of hydrogen and aluminum in molten cast iron on pinhole defects.

ラ溶解戻し材に0.02%Alを添加後、水素含有処理を施して注湯したものである。鑄肌面直下には $\phi 1 \sim 3$ mm程度のピンホールがほぼ全面に発生していた。しかし、ピンホールは上面から5mm切削した面では観察されず、鑄肌面近傍にのみ発生していることがわかった。Fig. 2 (b) に、ピンホール内面のSEM写真を示す。内面はオーステナイトデンドライトが突き出し、部分的あるいはほぼ全面が炭素被膜で覆われており、シリンダブロック鑄物の上型側肉厚部の鑄肌直下に発生したピンホールとよく似ていた。

Fig. 3 は、低周波溶解戻し材のピンホール発生に及ぼす鑄鉄溶湯の水素量とアルミニウム添加量の影響を示す。ピンホール数は、水素量3.5ppm付近から増加しているが、4ppm以上ではアルミニウム量が0.01から0.02、0.03%へと増加するほどその数は急激に増大している。実鑄物のピンホール欠陥は接種剤中のアルミニウム量が多い場合に発生しやすいと言われているが、同様の傾向が顕著に認められた。

しかし、アルミニウム添加量が0.1%以上になるとピンホールは発生しなくなった。アルミニウム量とピンホールの関係についてはB. Hernandezら¹¹⁾や加藤ら¹²⁾によって研究されている。前者は、アルミニウム量によって溶湯の表面張力が変化するためとしている。後者は、微量のアルミニウムでの気泡生成はその酸化物が気泡生成の核として働くため、アルミニウムは本来気泡生成を抑制する効果を

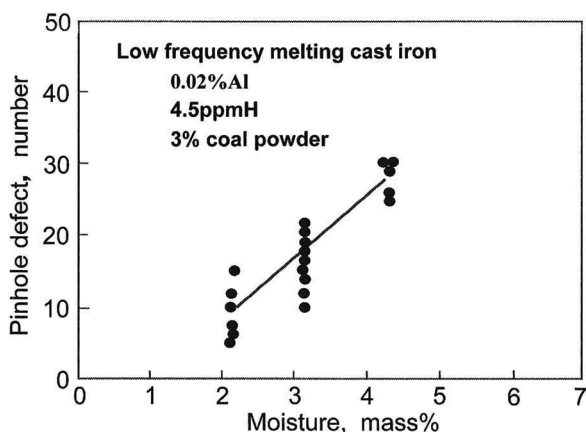


Fig. 4 Effects of moisture in green sand mold on pinhole defects.

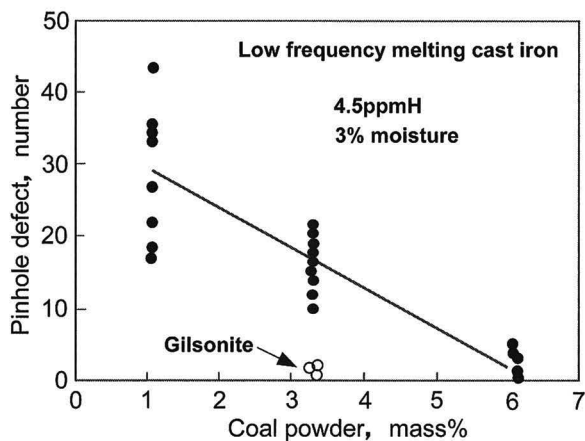


Fig. 5 Effects of coal powder in mold on pinhole defects.

有しておりアルミニウム量の増加によってその影響が強く現れるためとしている。本研究では、ピンホールが発生しやすい条件である 0.02%Al を添加し、4ppm 程度の水素を含有させた鑄鉄溶湯を用いて以後の実験を行った。

3.2 ピンホール発生に及ぼす鑄型の水分量および石炭粉量の影響

生砂鑄型は必要とされる鑄型特性を得るために、ベントナイト、水、石炭粉を添加して混練し造型される。水や石炭粉は加熱下でガス化しやすい物質であることから、これらの量を種々変化させた生砂型を作製し、鑄物のピンホール発生状況を調べた。注湯した鑄鉄溶湯は低周波溶解戻し材に 0.02%Al を添加し、約 4ppm の水素を含有させた。

Fig. 4 に生砂型の水分量とピンホール数の関係を、そして Fig. 5 に生砂型の石炭粉量とピンホール数の関係を示す。発生したピンホール数は、水分の増加とともに増大し、石炭粉の増加とともに減少した。すなわち、水分の増加はピンホールの発生を促進し、石炭粉はそれを抑制する効果のあることがわかった。特に、石炭粉を 6% 添加すると、ピンホールが発生しない場合もあった。そして、石炭粉添加量を増加させる一方で水分添加量を減少させた実験では、その相乗効果によりピンホール数はさらに減少した。図中には石炭粉に代えてギルソナイトを同量添加した場合

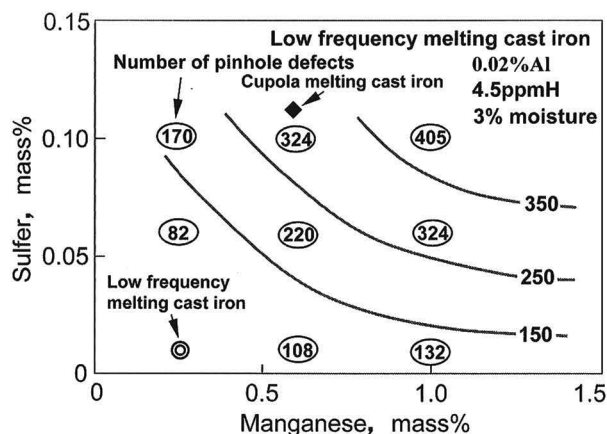


Fig. 6 Effects of manganese and sulfur in molten cast iron on pinhole defects.

の結果も示してあるが、ピンホール数は大幅に減少した。ギルソナイトは約 80% が揮発燃焼分で、石炭粉の約 35% に比べて多い。石炭粉添加量の増加、さらにギルソナイトへの変更は揮発燃焼分の増加につながり、それがピンホール低減に有効に作用したと考えられる。

3.3 ピンホール発生に及ぼす溶湯中の硫黄量およびマンガン量の影響

キューボラ溶解戻し材で鑄造した鑄物 (Fig. 2 (a)) と低周波溶解戻し材で鑄造した鑄物 (Fig. 3, 4, 5) ではピンホール発生数に大きな違いがあり、その数は前者が 200~300 個程度と圧倒的に多かった。この二種類の溶解素材の違いは、Table 1 の組成比較から硫黄とマンガンの量にあることがわかる。すなわち、キューボラ溶解戻し材では硫黄量が約 0.11% と多く、マンガン量も 0.64% と多い。そこで硫黄量が 0.01% と少ない低周波溶解戻し材を基に、硫黄量を最大 0.1%、マンガン量を最大 1.0% まで変化させた溶湯に 0.02%Al、4.5ppm 程度の水素を含有させて、水分量 3%、石炭粉量 3% の生砂型に鑄造し、ピンホール発生の違いを調べた結果を Fig. 6 に示す。低周波溶解素材のまま (0.011%S-0.28%Mn) では Fig. 5 に示したように 20 個程度のピンホール発生数であったが、硫黄量の増加とともに、またマンガンの増加とともにピンホール数は増大した。そして、両元素がともに増加した 0.1%S-1.0%Mn を含む溶湯では 400 個程度と極めて多数のピンホールが発生した。図中にはキューボラ溶解戻し材の硫黄量とマンガンを ◆印で示してあるが、この溶湯では 200 個程度のピンホールが発生していた。したがって、キューボラ溶解戻し材が低周波溶解戻し材よりピンホールが発生しやすい原因は、硫黄とマンガンのピンホール発生促進効果が、その含有量の増加とともに顕著に現れたと考えられる。

3.4 鑄型内充てん溶湯の水素吸収とピンホール発生

これまでの実験で、注湯直前の溶湯水素量が 4ppm とほぼ一定であっても生砂型の水分や石炭粉の量、また溶湯中の硫黄やマンガンの量によってピンホールの発生数に大きな違いがあることが明らかになった。そこで、注湯された

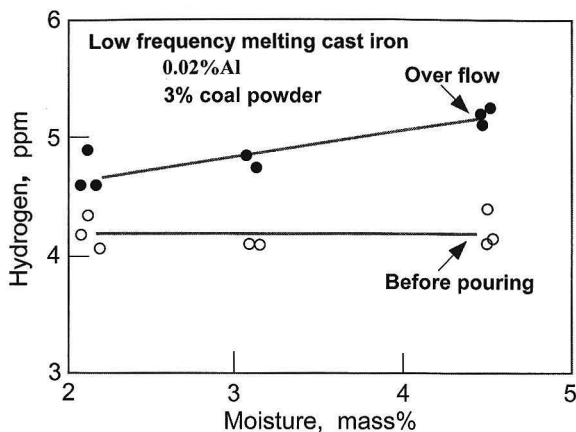


Fig. 7 Effects of moisture on hydrogen absorption of molten cast iron in mold.

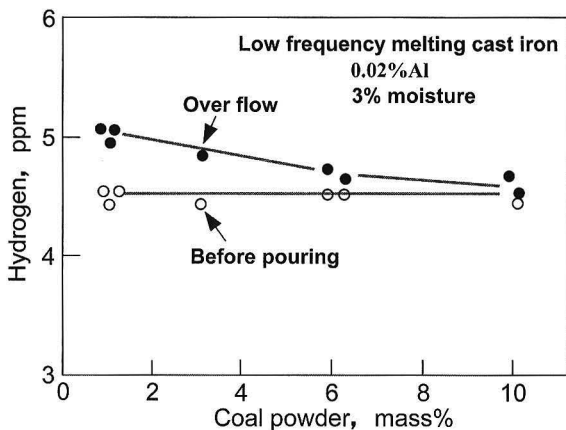


Fig. 8 Effects of coal powder on hydrogen absorption of molten cast iron in mold.

溶湯が鑄型内を充てんする過程で吸収する水素量の違いに着目して各条件の影響を調べた。水素分析試料は注湯直前と鑄型の揚り部の2箇所採取した。

Fig. 7 に生砂型の水分量を変化させた場合、Fig. 8 に生砂型の石炭粉量を変化させた場合の、注湯直前の溶湯と揚り部の溶湯の水素量を示す。両試料の水素量の差が鑄型内充てん中の溶湯の水素吸収量と見なすことができる。揚り部の水素量は、生砂型の水分量が増えると増加している。水分量 2% の生砂型では約 0.5ppm 水素増加している。しかし、水分量 4.5% では約 1ppm 水素増加しており、明らかに鑄型の水分量が多いほど鑄型内の水素吸収量が多い。

一方、石炭粉は、その量が増えると揚り部での水素増加量は減少した。すなわち、石炭粉量 6% 以上ではほとんど水素は増加しておらず、石炭粉は溶湯の鑄型からの水素吸収を抑制する効果を持っていることがわかった。

また、Fig. 9 は溶湯中のマンガ量および硫黄量と揚り部の水素量の関係を示す。マンガンの増加は水素添加処理後においてすでに溶湯の水素量を増加させる傾向にあるが、この溶湯は揚り部においても水素量の増加が大きい。すなわち、マンガが鑄型内での溶湯の水素吸収を促進さ

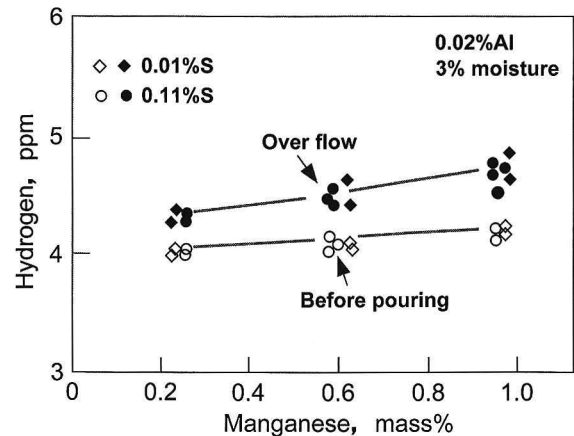


Fig. 9 Effects of manganese and sulfur on hydrogen absorption of molten cast iron in mold.

せていることは明らかである。しかし、硫黄は 0.01% と 0.11% とで水素量に差は認められない。すなわち、硫黄はピンホール発生数には大きな影響を及ぼすものの、溶湯の水素量を増加させる効果は認められない。

以上の結果は、硫黄を除いて主に鑄型内での溶湯の水素吸収の大小がピンホールの発生に影響を及ぼしていることを示している。鑄型内での溶湯の水素吸収は溶湯 (M) と鑄型水分 (H_2O) との酸化反応 ($M+H_2O \rightarrow MO+H_2$) によるもので、溶湯成分元素それぞれの酸化反応の生成しやすさによって水素吸収量が異なると考えられる。また、石炭粉はその揮発燃焼ガスが水素吸収に繋がる酸化反応を抑制する効果を有していると考えられる。なお、硫黄は 0.1% で鑄鉄溶湯の表面張力を 1550mN/m から 1100mN/m へと低下させる (アルミニウムやマンガンは影響しない) ことを認めており¹³⁾、それが気泡生成を容易にさせているものと考えられる。

3.5 ピンホール発生と水素吸収に及ぼす鑄型添加剤の影響

Fig. 10 に、ピンホール発生に顕著な影響を及ぼしたアルミニウム、ギルソナイト、さらにピンホール防止に効果があるとして鑄造現場で使われている Fe_2O_3 などを生砂型に塗布または混練した鑄型にキュポラ戻し材溶湯

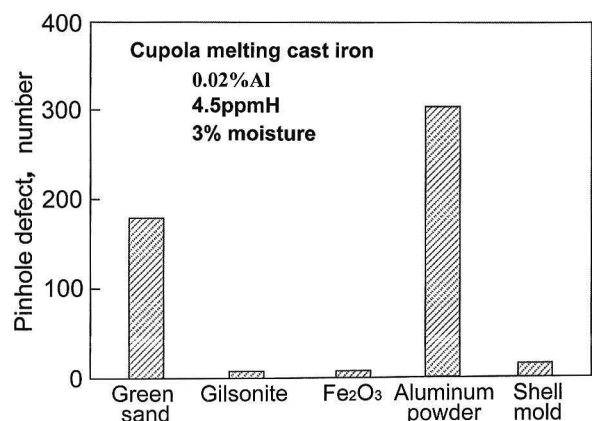


Fig. 10 Effects of mold materials on pinhole defects.

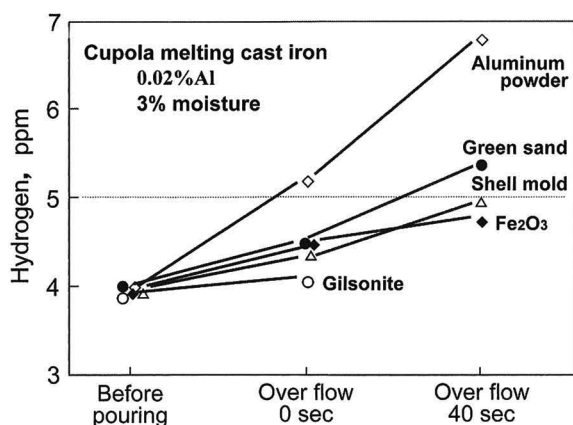
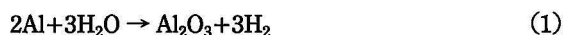


Fig. 11 Effects of mold materials on hydrogen absorption of molten cast iron in mold.

(4.5ppmH-0.02%Al) を注湯した時の鑄物のピンホール発生数を示した。また、生砂型に代えて熱硬化樹脂のシェル鑄型に同一溶湯を注湯した結果も示した。水分量 3%, 石炭粉量 3% の生砂型では 170 個程度のピンホールが発生していたが、アルミニウム粉末を塗布したものは 300 個程度のピンホールを発生した。そして、シェル鑄型では 20 個程度、Fe₂O₃ 塗型や石炭粉の代わりにギルソナイトを添加した鑄型では数個程度以下とピンホールは少なかった。

Fig. 11 は、それぞれの条件における溶湯中の水素量変化を、注湯直前、揚がり部（充てん完了時）、さらに充てん完了 40 秒後（揚がり部で水素分析試料採取ができる限界の時間で溶湯温度は約 1180℃）において分析した結果を示す。いずれの条件も揚がり部での水素量は増加しており、溶湯は鑄型充てん中に水素を吸収しているが、その程度には大きな違いがあった。特に、アルミニウム粉末塗布の場合は水素吸収が著しく、充てん 40 秒後には約 7ppm にまで増加していた。しかし、Fe₂O₃ 塗布やシェル鑄型の場合は生砂に比べて水素吸収が少ない。ギルソナイトは充填完了時ほとんど水素吸収しておらず（充てん 40 秒後の水素分析はできていないが）、水素吸収の抑制に大きな効果のあることがわかった。これらの結果から、鑄型内を充填した溶湯が凝固開始温度付近（本実験ではおよそ 1180℃）に至るまでに 5ppm を超える水素量になると多数のピンホールが発生することが明らかになった。

鑄型内での溶湯の水素吸収は、前記したように溶湯成分と鑄型水分との酸化反応によるものと考えられる。アルミニウムは極めて酸化しやすい元素であり、上型へのアルミニウム粉末塗布は鑄型-溶湯界面で溶融したアルミニウムが直接酸化反応 ((1) 式) することにより、溶湯に多くの水素を溶解させたものと考えられる。



また、Fig. 9 に示したマンガンの影響も、その酸化反応により水素吸収を促進させたと考えられる。

一方、ギルソナイトはその 80% が CHn 系の揮発成分で、400℃付近で燃焼する ((2) 式)。この時に発生する CO ガ

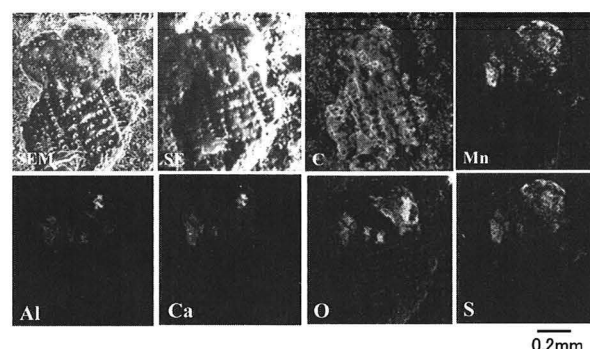


Fig. 12 EPMA mapping for inner side of pinhole defect.

スにより還元雰囲気を作られるとともに、それにより水素分圧も低くなると考えられる。



また、生砂型の中で炭化水素と水蒸気の反応 ((3) 式) が進行し、溶湯と鑄型界面での酸化反応が低減されたとも考えられる。



さらに Fe₂O₃ は溶湯中の C と反応して CO を生成することが知られている¹⁴⁾。また (3) 式の反応の触媒になることも知られており¹⁵⁾、ギルソナイトと同様の効果やそれを促進させる可能性がある。また、Fe₂O₃ から還元された FeO は SiO₂ と反応してファイアライト (2FeO · SiO₂) を生成する。このファイアライトは融点が約 1200℃と低くガラス質となって鑄型表面に融着し、溶湯の酸化反応を遮断する効果もあると考えられる。ちなみにソーダガラス粉末を生砂型表面に塗布して鑄造すると、鑄肌面にガラスが融着し、ピンホール発生数が大幅に減少することを認めた。

3.6 ピンホール内面の観察

Fig. 2 (b) に示した鑄肌直下に発生したピンホールは、下半部はオーステナイトデンドライトが内面に突き出しその間が炭素被膜で覆われていたが、上半部の様相は異なっていた。この内面を EPMA 分析した結果を Fig. 12 に示す。上半部からは Al, Ca, S, Mn, O が検出され、これらの元素が複合酸化物を形成しているものと考えられる。このような酸化物の存在は他のピンホールの内面でも観察された。加藤ら¹²⁾は、水素に起因するピンホール発生には酸化物の存在がその生成サイトとして不可欠であると述べている。また、アルミニウム合金鑄物でも水素に起因するピンホール発生が問題にされるが、溶湯中の介在物（酸化物）がその発生を容易にすることが知られている¹⁶⁾。本研究でも、アルミニウム粉末を生砂型表面に塗布した場合に多発したピンホールは、アルミニウムの酸化に伴う水素の吸収とその時の反応生成物、すなわち酸化物 (Al₂O₃) がピンホールの生成を容易にした顕著な結果と考えられる。

4. ま と め

鑄造時、鑄鉄溶湯の鑄型内での水素吸収とピンホール発生に着目して、ピンホールを発生させやすい微量の Al と 4ppm 程度の水素を含有する溶湯を注湯し、生砂型の成分と溶湯成分の影響を調べた結果、以下の結論を得た。

- (1) 水素に起因するピンホールは、鑄型内を充填した溶湯の水素量が 5ppm 以上になると顕著に発生する。
- (2) 溶湯中の微量 Al はピンホールの発生を容易にする。また、鑄型表面に存在する Al は溶湯の水素吸収とピンホール発生を促進させる。
- (3) キュボラ溶解戻し材は低周波溶解戻し材よりピンホールを発生させやすい。この原因は、材料中の S 量と Mn 量の違いに影響されていることがわかった。
- (4) 生砂型添加剤の水分は水素の供給源となり、その量が多いほどピンホールを発生させやすい。
- (5) 生砂型添加剤の石炭粉は溶湯の水素吸収を抑制し、ピンホール防止に効果がある。CH_n 系の揮発分の多い炭素添加剤はその防止効果が大きい。
- (6) 生砂型への Fe₂O₃ 塗布は溶湯の水素吸収を抑制し、ピンホール防止に効果がある。

参考文献

- 1) 西崎巨, 大橋正昭, 高橋真勝, 西村勝英, 中道雅忠, 早坂民雄, 中村元志: 鑄物 **47** (1974) 193-197
- 2) 中村元志, 山本善章, 米倉浩司, 大橋正昭: 鑄物 **55** (1983) 511-516
- 3) K. Yonekura, Y. Yamamoto, M. Nakamura, M. Nakamichi, H. Yoshioka, M. Ohashi: AFS Trans., 94 (1986) 277-284
- 4) H. G. Levelink, F. P. M. A. Julien: 39th International Foundry Congress (1972) No. 8
- 5) 西野直久, 米倉浩司, 山本善章, 久保修二, 水野邦明: 鑄物 **63** (1991) 535-540
- 6) 牧口利貞: 鑄物 **62** (1990) 566-573
- 7) 黒川豊, 尾添伸明, 太田英明: 鑄造工学 **73** (2001) 258-263
- 8) John F. Wallace, Peter F. Wieser: "Pinholes in Gray Iron; A Literature Review" American Foundrymen's Society, 1965
- 9) 加藤栄一: 鑄研報告 No. 19 (1966)
- 10) 大原伸昭, 加藤栄一: 鑄物 **65** (1993) 863-869
- 11) B. Hernandez, J. F. Wallace: AFS Trans., 87 (1979) 335-348
- 12) 大原伸昭, 加藤栄一: 鑄物 **63** (1991) 581-587
- 13) 杉山義雄, 岩堀弘昭, 栗野洋司, 柴田勉, 大西均: 鑄造工学第 130 回全国講演大会講演概要集 (1997) 7
- 14) 岩堀弘昭, 米倉浩司, 山本善章, 中村元志: 鑄物 **53** (1980) 648-652
- 15) 化学大辞典編集委員会編: 化学大辞典 5 (共立出版(株)) (1993) 45
- 16) 村上陽太郎編: アルミニウム材料の基礎と工業技術 ((社) 軽金属協会) (1985) 7