

## 錫浴による球状黒鉛鑄鉄のオーステンパ熱処理

勝負澤善行\*、 茨島 明\*、池 浩之\*、  
高川 貫仁\*

オーステンパ球状黒鉛鑄鉄(ADI)製造工程におけるオーステンパ処理用の媒液に、溶融金属錫を用いることを目的とし、錫浴の熱処理性能や球状黒鉛鑄鉄への錫付着などについて、塩浴と比較しながら検討を行った。

その結果、錫浴は塩浴に比べ熱処理性能は良好であり、鑄鉄表面の酸化被膜により錫は付着しないことなどが分かった。

キーワード:オーステンパ球状黒鉛鑄鉄、錫浴

## Austempering of Spheroidal Graphite Cast Iron Using Tin-Bath

SHOUBUZAWA Yoshiyuki , BRAJIMA Akira , IKE Hiroyuki and  
TAKAGAWA Takahito

Austempering of Spheroidal Graphite Cast Iron using Tin-Bath is more useful than Salt-Bath as harmless heat-treatment. We studied the heat treatability of Tin-Bath and discussed the cause of wearing to material with Tin, compared with Salt-Bath .

The results obtained are summarized as follows:

- (1) The heat treatability of Tin-Bath is superior to Salt-Bath .
- (2) There is no wearing to material with Tin as the scale.

key words : Austempered Spheroidal Graphite Cast Iron, Tin-Bath

### 1 緒 言

オーステンパ熱処理により基地組織をベーナイトとしたオーステンパ球状黒鉛鑄鉄(ADI)<sup>1)2)</sup>は、強度や靱性および硬さに優れており、自動車・産業機械・建設機械等の各種部品として広く用いられ今後の用途拡大が期待されている。現在の生産量<sup>3)</sup>は、米国約2万t/年、独国約1万t/年、日本約1万t/年と推定される。ADIのこの優れた物性を種々の製品に応用するため、自動車部品への実用化<sup>4)</sup>や機械加工技術<sup>5)</sup>等に関する研究が多く行われてきたが、従来の鍛鋼品などと比較し熱処理コストの面で不利であり、実際にADI製品が製造されるに至らない場合が多い。そのため、今後、ADIの用途拡大や量産化には、熱処理コストの低減と多品種少量生産及び自動化に対応する技術開発が必要である。

ADIは、球状黒鉛鑄鉄を約1150Kでオーステナイト化後、600~700Kで急冷・恒温保持し基地をベーナイトとするオーステンパ熱処理により製造される。

現在、オーステンパ処理には、溶融塩を媒液とした塩浴が一般的に用いられている。しかしながら、この方法では、塩害を防止するための排水処理設備や作業環境保全設備が不可欠であり設備費の総額が大きくなること、およびバッチ方式のため多品種少量生産や自動化への対応が困難である。

そのため、著者らは、塩に代わり融点が505Kの溶融金属錫(Sn)をオーステンパ処理用の媒液として用いるSn浴オーステンパ熱処理装置<sup>6)</sup>を試作・開発した。現在、この装置は「ADI農耕爪」<sup>7)</sup>や「鑄物の刃物」<sup>8)</sup>の製造で稼働しており、金属Snが人体に無害で公害防

\* 金属材料部

止設備が不要であることや、汎用性が高いことなどを確認<sup>6)</sup>している。しかしADIの製造におけるSn浴の特徴として、熱処理性能や鑄鉄へのSn附着およびSnの酸化と再利用など明らかにされていない点も多い。

本研究では、ADIの製造にSn浴を用いた場合の熱処理性能や鑄鉄へのSn附着などについて、塩浴と比較しながら検討を行った。

## 2 実験方法

### (2-1) Sn浴について

オーステンパ処理用の溶媒として、低融点金属の亜鉛(Zn)や鉛(Pb)などが実験室で用いられる場合がある。これらの金属は、容易に使用できるのが長所であるが、図1と表1に示すように沸点が低く蒸気圧が高いので蒸気として大気に放出され易く、工業的には用いられることは少ない。(特にPbは人体に非常に有害)

一方、Snは低融点で沸点が高く、比重は鑄鉄と同レベルであるので、Sn浴中での鑄鉄鑄物の搬送が容易<sup>6)</sup>である。また、比熱や熱伝導率の値より熱処理性能は良好であり、さらに食器に使用するほど人体に無害であるため公害防止設備が不必要である。しかし、他の金属に比較して単位価格が高額であること、およびブリキによりイメージされるように鉄系材料と合金化して表面に附着すると考えられたことなどにより、現在まで工業的にSn浴の使用は試みられなかった。

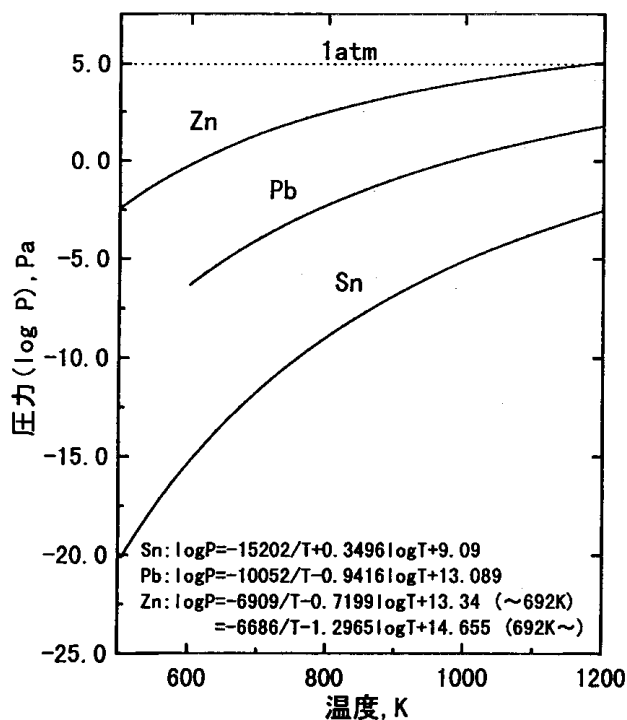


図1 溶融金属の蒸気圧

### (2-2) オーステンパ熱処理

熱処理は、エアブラストにより清浄化した各条件の試験片を、マッフル炉で1173K×1hrのオーステナイト化後、Sn浴と塩浴それぞれのオーステンパ恒温槽に投入して623K×1hr恒温保持し、その後槽より取り出し空冷した。

実験に用いたオーステンパ恒温槽は、高純度Sn(表2)と硝酸塩(表3)をそれぞれ2.4L容量満たし、電熱ヒータで熔融して温度制御したものである。

表1 溶融金属の物性

項目	Zn	Pb	Sn
原子番号	30	82	50
原子量	65.38	207.21	118.7
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	7.12	11.34	7.30
"	6.66(A)	10.65(B)	7.00(C)
融点 (K)	693	600	505
沸点 (K)	1179	1998	2543
比熱 (J/g·K)	0.481(A)	0.152(B)	0.250(C)
熱伝導率 (W/m·K)	49.5 (A)	15.4 (B)	30.0 (C)
価格 (円/kg)	約150	約100	約700

各温度条件, A:693K, B:600K, C:505K

表2 Snの化学組成 (%)

元素名	Pb	Cu	Si	Mg	Sn
分析値	0.073	0.11	0.097	0.061	99.5

表3 塩浴の化学組成

成分	KNO <sub>3</sub> - NaNO <sub>3</sub>
組成	約50% - 約50%

表4 供試材の化学組成 (%)

元素名	C	Si	Mn	P	S	Mg
分析値	3.71	3.18	0.24	0.043	0.018	0.044

表5 供試材の機械的性質

引張強さ N/mm <sup>2</sup>	伸び %	硬さ HB
513	19	178

### (2-3) 供試材

供試材は、材質FCD500の球状黒鉛鑄鉄製の階段状試験片(厚さ10~35×長さ40×幅60mm)とYブロックから加工したJIS4号試験片である。これらの化学組成と

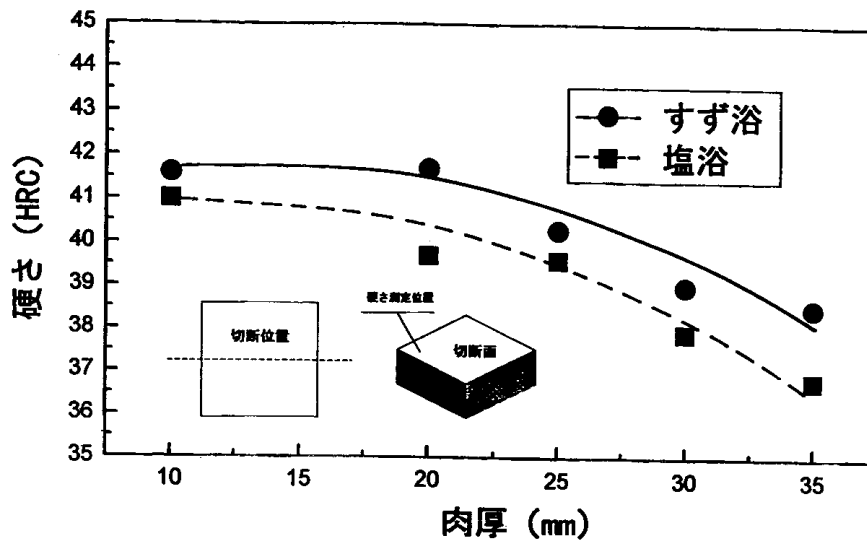


図2 ADIの肉厚による硬さの変化  
(1173K×1hr→623K×1hr)

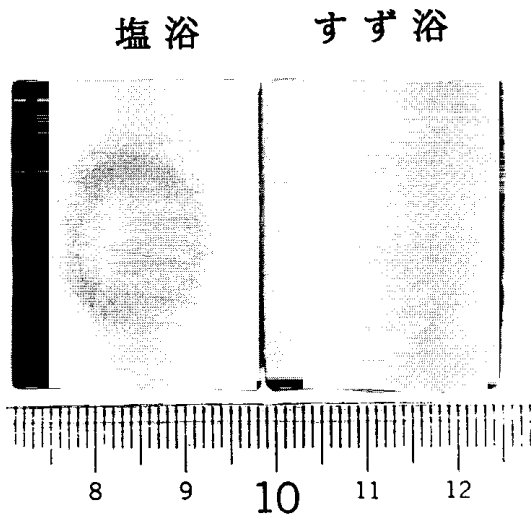


図3 オーステンパ処理試料断面のマクロ組織

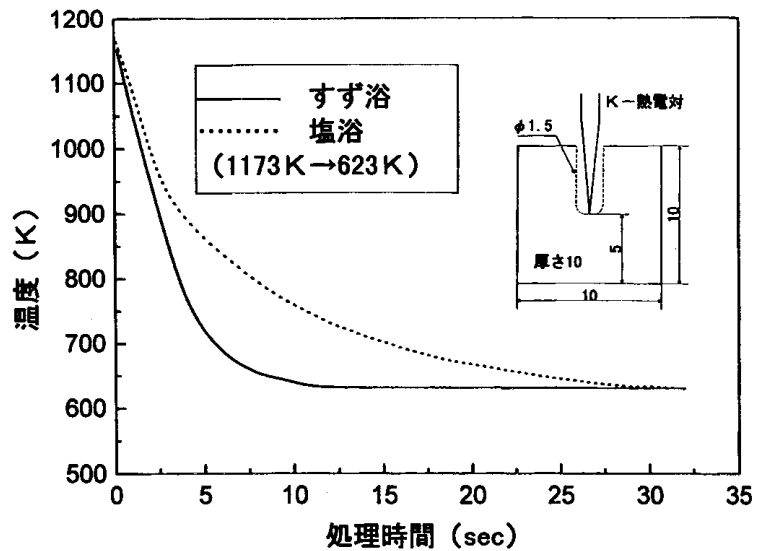


図4 Sn浴槽と塩浴槽における試料の冷却速度(1173K→623K)

機械的性質をそれぞれ表4、および表5に示すが、特にADI用としてNi、Cu、Moなどの元素を合金化しないものである。

(2-4) 熱処理性能

Sn浴の熱処理性能の評価は、肉厚10~35mmの試験片をSn浴と塩浴によりオーステンパ熱処理後、切断面での硬さで行った。硬さの測定は、端部から5mmの箇所でロックウェルCスケール(HRC)で行った。また、マクロ組織の観察、およびK熱電対による試料中心部での冷却速度の測定等も行った。

(2-5) Snの付着

Sn浴中での鑄鉄へのSnの付着は、オーステンパ処理試料とパーナイト化だけの処理試料とを比較して分析評価した。評価は、目視観察と断面の電子顕微鏡観察と分析およびX線回折などにより行った。

(6) 機械的性質

引張強さ試験は、JIS Z2241によった。

3 実験結果および考察

(3-1) 熱処理性能

図2にSn浴と塩浴を用いた場合のADI肉厚と硬さ変化を示す。各肉厚ともSn浴使用の試料の方が硬さが高く、また厚肉ほど硬さは低下するがSn浴使用の試料の方が低下が少ない。

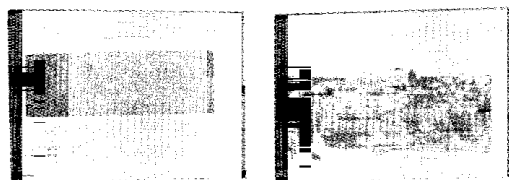
図3に硬さが低下し始める肉厚25mmの両試料の切断面のマクロ組織を示す。塩浴使用の試料では外周はペーナイト組織となっているが、中央部ではパーライトが析出している。これに対して、Sn浴使用の試料では全面均一なペーナイト組織が得られる。

次に、この差を明らかにするため両浴を使用した試料の冷却能を測定した。すなわち、2.4L容量の媒液に比べ十分少量の10×10mm角の試料の中心に熱電対を挿入し、これを1173Kから623Kの各浴に投入して冷却曲線を測定記録した。その結果を図4に示すが、Sn浴使用の試料の方が塩浴に比較して1/3の短い時間で設定温度の623Kに急冷されることが確認できる。このことより、前述の塩浴使用の試料で中央部にパーライトが析出したことは、供試材がADI用としてパーライト変態を阻止する元素の合金化<sup>9)</sup>を行ったものでなくMn量も一般的なレベルの0.2%であることなどにより、冷却速度が遅い部分でパーライトの析出が誘発されたことによるものと考えられる。

以上のことより、塩浴に比べSn浴の熱処理性能が良好であることが分かる。

### (3-2) Sn付着について

Sn浴中のSnが、熱処理中鑄鉄に付着することの有無は、Sn浴の実用化にとって大切なことであり、このことについて検討した。図5-1)は、Sn浴を用いてオーステンパ処理した試料の表面状態を示したもので、Snの付着はほとんど見られない。しかし、常温の試料を



1) Sn無付着 1173K×1hr→623K×1hr  
2) Sn付着 常温→623K×0.5hr

図5 Sn無付着と付着試料

Sn浴に投入して623K×0.5hrで保持した試料では、図5-2)に示す様に大量のSnの付着が認められる。

これらのSn付着の要因は、1173K×1hrのオーステナイト化工程の有無であり、この時生成する試料表面の酸化鉄被膜の有無である。この違いがSn付着に関係すると思われ、両試料を観察しEPMA分析を行った。図6に、図5-1)の試料で表面の酸化被膜にSnが僅かに付着している部分の断面を観察・分析した結果を示す。

FeとOおよびSnのK $\alpha$ 特性X線像から、鑄鉄とSnの間に酸化鉄被膜が存在し、Snと鑄鉄とは直接接しておらず、合金層も形成されていないことが分かる。付着している僅かなSnは、凝固収縮に伴い酸化被膜に物理的に付いたと思われ、衝撃を加えることにより簡単に脱落する。

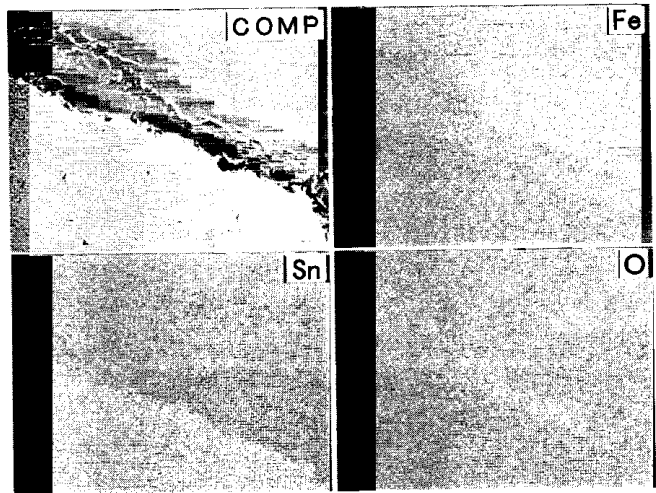
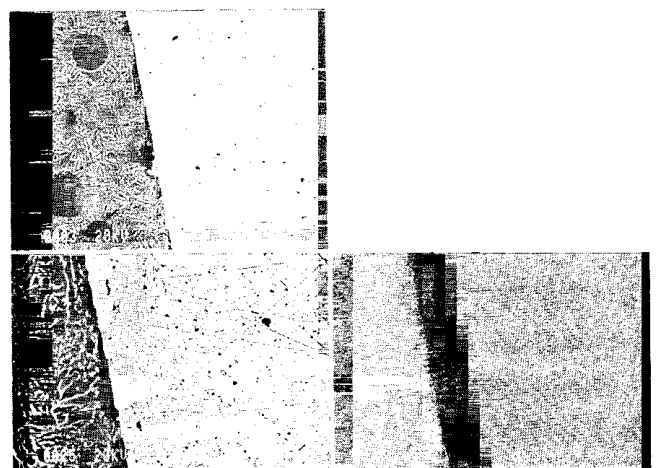


図6 Sn無付着試料表面のEPMA分析結果  
(Compo像とFe, Sn, OのK $\alpha$ 特性X線像)



SEM像 Fe-K $\alpha$ 特性X線像

図7 Sn付着試料表面のEPMA分析結果  
(SEM像とFeのK $\alpha$ 特性X線像)

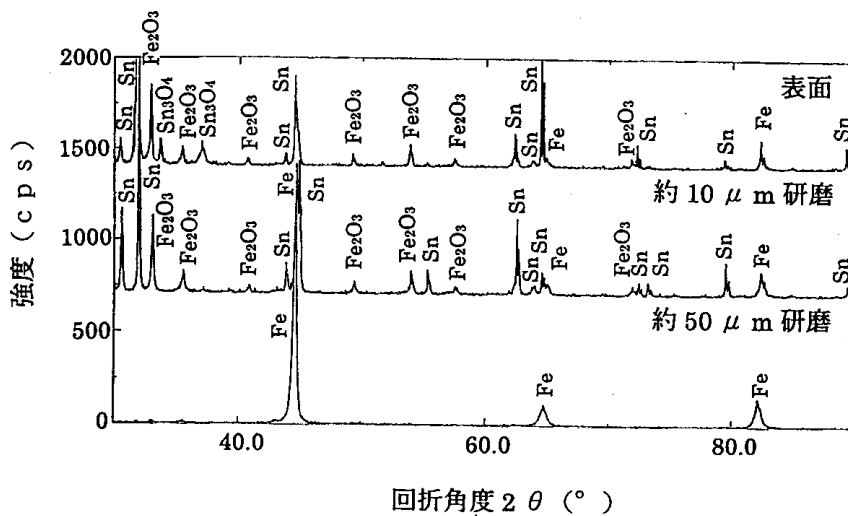


図8 Sn無付着試料のX線回折結果  
(1173K × 1hr → 623K × 1hr)

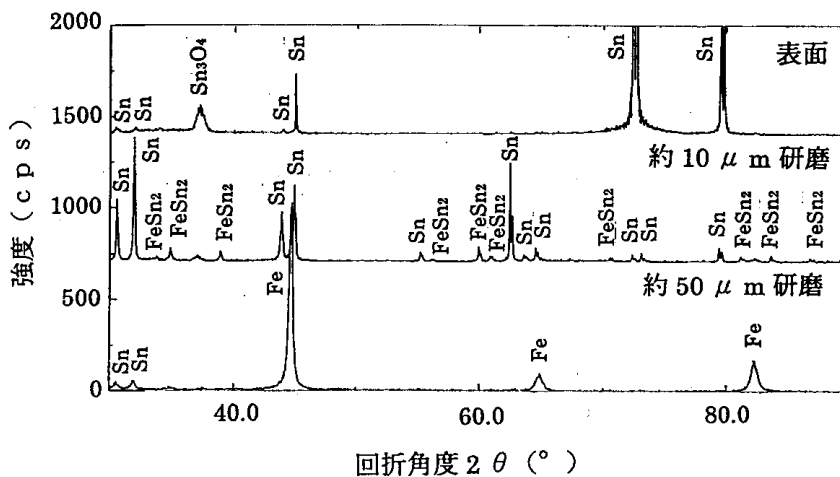


図9 Sn付着試料のX線回折結果  
(常温 → 623K × 0.5hr)

これに対し、図7にSn付着試料(図5-2))断面の観察・解析結果を示す。SEM像とFeのK $\alpha$ 特性X線像から、Sn側にFeが拡散して界面近傍に反応層を形成し、Sn付着の起点になっている様子が観察される。

次に、SnとFeの反応層と付着の形態について調べるためX線回折により試料表面の解析を行った。

図8にSn無付着の試料の結果を示す。表面では酸化鉄( $Fe_2O_3$ )と若干のSnおよび酸化錫( $Sn_3O_4$ )が確認でき、研磨紙で10 $\mu$ m研磨除去した面では $Sn_3O_4$ のピークは無く $Fe_2O_3$ とFeを主とするピークになる。なお、Snのピークは試料表面の凹凸により付着したものであると思われる。更に研磨紙で50 $\mu$ m研磨除去した面では鑄鉄基地のFeのピークのみとなる。

これに対し、図9に図5-2)のSn付着試料の結果を

示す。表面ではSnと $Sn_3O_4$ のピークが認められ、研磨紙で10 $\mu$ m研磨除去した面ではSnと鉄錫化合物( $FeSn_2$ )のピークが確認され、前者に比較しSn付着が著

ことが分かる。また、図7で観察されたSnとFeの反応層は $FeSn_2$ であり、この層が付着の開始点と思われる。

以上のことより、オーステナイト化の工程で鑄鉄表面に酸化鉄被膜が生成されるため、Sn浴でのSnの付着は起こらないことが確認できる。逆に、酸化被膜が形成されていない場合は、鑄鉄表面に $FeSn_2$ を形成しながらSnが付着する。

(3-3) 機械的性質

Sn 浴を用いて処理したADIの機械的性質の一例を表6に示す。この3例は、JIS G-5503のFCAD900-8, FCAD1000-10, FCAD1200-2を満足するものである。また、ペーナイト化温度573Kの試料の顕微鏡組織を図10に示すが、均一な下部ペーナイト基地が得られていることが分かる。

表6 機械的性質 ( JIS no.4 T.P. )

Sn 浴槽温度 K	引張強さ MPa	伸び %	硬さ HRC
573	1380	3.1	43
623	1120	6.2	35
673	980	9.8	26

( 1173K × 1hr - Austempering, Temp × 1hr )

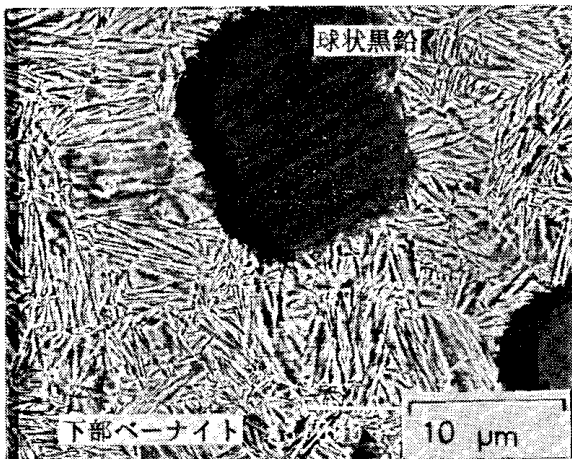


図10 下部ペーナイト基地の顕微鏡組織

#### 4 まとめ

球状黒鉛鑄鉄のオーステンパ熱処理において、従来の塩浴の代わりに Sn 浴を用いた。Sn 浴の熱処理性能や球状黒鉛鑄鉄への Sn 付着などについて、塩浴と比較しながら検討を行った結果、以下のことが明らかになった。

- (1) Sn 浴は塩浴に比較し冷却が速く、熱処理性能が良好で均一なペーナイトが得られる。
- (2) オーステナイト化時に球状黒鉛鑄鉄表面に形成する酸化被膜は Sn 浴中での Sn 付着を防止する。
- (3) 酸化被膜が無い球状黒鉛鑄鉄表面には、Sn 浴で Sn が鉄錫化合物 (FeSn<sub>2</sub>) を形成しながら付着する。
- (4) Sn 浴を用いて製造したADIは JIS 規格を十分満足する。

本研究は、中小企業庁の技術開発補助事業である国際技術創造研究事業の一部として行われたものである。

また、研究の推進に際しては、(社)日本鑄造工学会東北支部長の千田昭夫先生にご指導を得たこと、および岩手鑄機工業(株)にご協力いただいたことを記し、深甚なる謝意を表す。

#### 文 献

- 1) 塩川：鑄物56(1984)362
- 2) 日本工業規格 JIS-G5503
- 3) 第3回 ADI 国際会議報告書
- 4) 例えば 龍華ほか：鑄物60(1988)615
- 5) 例えば 吉田ほか：鑄物65(1993)3-221
- 6) 石川、加藤ほか：日本鑄造工学会第127回全国講演大会概要集P132 (1995)
- 7) 勝負澤ほか：日本鑄造工学会第119回全国講演大会概要集p74 (1991)
- 8) 勝負澤、町田ほか：特許 特願平5-314993  
特開平7-163768
- 9) 張、埴ほか：球状黒鉛鑄鉄 (アグネ1983) p266