

内 93-34

早稲田大学大学院理工学研究科

2025

# 博士論文概要

## 論文題目

鋳鉄、純銅及び銅合金の水素気孔生成に及ぼす微量元素の影響

申請者

大原伸昭

NOBUAKI OHARA

資源及び材料工学専攻・高温材料化学研究

平成 5 年 12 月

本研究では、従来から議論が分かれていた鑄鉄の水素気孔生成に及ぼすAl, Ti, Bi, Te, Sの影響の解明、これら元素を含有する溶融鑄鉄の表面張力の正確な測定、そして、純銅及び銅合金を用いて水素気孔生成のメカニズムを解明する実験を行った。

まず、水素量を制御した溶融鑄鉄を石英管中で凝固させる実験方法を確立し、Al, Ti, Bi, Te, Sの影響について実験を行った。この実験方法では、溶湯中のAlの酸化条件の制御が可能であり、このAlが酸化されない場合と酸化される場合に分けて気孔の生成実験を行うことができた。また、従来の研究で原因が不明であったAlとTiの共存による気孔の生成量の増加やBi, Teの微量添加による気孔生成の抑制効果についても考察を行った。

次に、溶融鑄鉄の表面張力に及ぼすAl, Ti, Nの影響を知るために、最大泡圧法によって表面張力を測定した。この実験では、正確な表面張力の測定を実現し、その測定結果からこれら元素の気孔生成に及ぼす影響を表面張力の点から考察した。

最後に、上述の鑄鉄の実験では明らかにできなかった凝固界面における水素気孔生成のメカニズムを明らかにするために、純銅及び銅合金を一方向凝固させて実験を行った。この実験では、気泡の発生と気泡の成長に及ぼす凝固界面の形態の影響について考察を行った。

以下に本研究において得られた結果の概要を述べる。

第1章では、鑄鉄のガス欠陥の種類やその原因について述べ、水素による気孔生成が未解決の問題であり、特に、Al, Ti, Mg, S, Cの影響については両論があることを指摘した。同様に、純銅及び銅合金についてもガス欠陥の種類を述べ、合金元素が気孔生成に及ぼす影響を挙げた。次に、鑄鉄の水素気孔生成に及ぼすAl, Ti, Bi, Te, Sの影響に関する従来の研究や溶融鑄鉄の表面張力に及ぼすAl, Ti, Nの影響に関する研究について述べ、その問題点の検討を行った。また、金属の凝固界面における気孔生成に関する従来の研究とその問題点について述べた。最後に、本研究の目的と意義を述べた。

第2章では、水素量を制御した溶融鑄鉄を石英管中で凝固させる実験方法について述べ、この実験方法によって得られた結果によって砂型鑄造における水素気孔生成を考察することの妥当性を検証した。そして、次のような結果が得られた。Alの添加はねずみ鑄鉄における気孔の生成を抑制する。Tiが共存する場合、微量のAlの添加は気孔の生成量を増加させる結果が得られ、その原因はAlとTiからなる固体介在物が気泡の発生点として働いたからであった。また、白鑄鉄において、Al, Tiのみの添加は気孔の生成状況を変化させず、0.01%以上のBi, Te, Sの添加による表面張力の低下は、気泡成長の障壁を低下させ気孔の生成量を増加させた。

第3章では、第2章で述べた実験方法を用いて、水素気孔生成に及ぼす溶融Fe-C-Si合金中のAlの酸化の影響について述べた。本研究では、溶湯中のAlのみを酸化する平衡酸素分圧を有するH<sub>2</sub>-Ar-H<sub>2</sub>O混合ガスを溶湯中に吹き込んで、溶湯中のAlのみを酸化させた。その結果、砂型鑄造実験では不可能であった水素気孔生成に及ぼすAlのみの酸化の影響について知見が得られた。第2章の実験とあわせて、溶湯中のAlは気孔の生成を抑制するが、溶湯中のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は気孔の生成量を増加させる結果が得られた。溶融鑄鉄との濡れ性が悪いAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の凹部は、気泡の不均質核生成場所として働いた。また、Bi, Teの微量添加による気孔生成の抑制は、気泡の核生成場所である溶湯中Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量の低下に起因すると考察した。

第4章では、溶融Fe-C-Si(-Al, -Ti, -N)合金の表面張力を最大泡圧法によって測定した結果を述べた。気泡生成ガスに高純度水素ガスを用いた場合、Al, Tiの添加によって表面張力は大きく変化せず、AlとTiが共存しても同様であった。また、溶湯中にNが共存しても、表面張力に及ぼすAl, Tiの影響に変化はなかった。さらに気泡生成ガスにH<sub>2</sub>-30vol%N<sub>2</sub>混合ガスを用いた場合においても、Al, Tiの添加によって表面張力は大きく変化しなかった。これより本実験では、AlNやTiNの化学吸着による表面張力の低下を示す実験結果は得られなかった。本章において、表面張力の観点から気孔生成に及ぼすAl, Tiの影響を論じることができないことを述べた。

第5章では、気孔生成の基礎的メカニズムを知るために、水素量を制御した純銅、Cu-Ag合金及びCu-Te合金の一方向凝固時の水素気孔生成について述べた。また、本実験では、デカンテーション法によって凝固界面を観察し、気泡の成長に及ぼす凝固界面の形態の影響について系統的な研究を行った。気泡の不均質核生成場所である固体酸化物を生成する酸化物生成元素を含有しない高純度銅(99.999mass%Cu)においては、凝固界面は平滑状であり水素気孔は生成しなかった。純度が低下した純銅(99.99mass%Cu)では、凝固界面が平滑状からセル状へと変化し、セル壁間において気泡が不均質核生成によって発生した。この気泡の成長はセル状凝固界面に妨害されず、マクロ気孔へ成長した。Agの添加によって凝固界面はセル状からデンドライト状へと変化した結果、デンドライトアームによって気泡の成長は妨害され、マクロ気孔は生成しなかった。一方、凝固界面がデンドライト状のCu-Te合金の場合、表面張力の低下によってデンドライトアームが未発達な時期に気泡がマクロ気孔へ成長が可能になったため、マクロ気孔が生成した。

第6章では以上の実験結果の総括を行った。本研究では、従来から議論が分かれていた鑄鉄の水素気孔生成に及ぼすAl, Ti, Bi, Te, Sの影響を明確にした。また、純銅及び銅合金の水素気孔生成について実験を行った結果、凝固界面における気孔

生成のメカニズムを知ることができた。この純銅及び銅合金において得られた知見は本質的なものであり、他の金属の気孔生成を考察する際の参考データになる。