

鑄鉄における共晶凝固温度と溶湯性状判定法

(株)木村鑄造所 菅野 利猛、木村 博彦

早稲田大学材料技術研究所 中江秀雄

1. 緒論

従来、溶湯性状及び鑄鉄材質の良否を予測及び判定するために、多数の研究が報告されている。それらの研究は、チル試験による判定^{1)~3)}、冷却曲線による判定^{4)~10)}、引張強さによる判定^{11)~14)}の、三つに大別される。しかし、チル試験による判定に置いてはチル試験片への鑄込み条件や測定者の測定方法によってチル深さが変化する問題がある。冷却曲線による判定に置いては実験的にまた理論的に多くの報告がなされているものの、定量性に欠けている。引張強さによる判定においては測定時間を要する問題がある。

そこで本研究では、3種類のカップ(: 接種剤入りカップ、 : 添加物なしのカップ、 : Te 入りカップ)を備えた CE メータ¹⁵⁾を用い、共晶温度の変化に及ぼす合金元素の影響を調査する。また、成分・性状の異なる溶湯の黒鉛化能及び機械的性質を、冷却曲線より予測する方法を模索する。

2. 実験方法

溶解は 50kg、3000Hz、シリカライニングの高周波誘導電気炉にて行った。3.1mass%C (以下単に % と記す)、1.7%Si、0.75%Mn、0.07%P、0.05%S を基本成分とし、調査する元素の含有量のみを変化させた。調査した元素の種類は C、Si、Mn、P、S、Cr、V、Cu、Ni、Co、Mo、W、Sb、Ti、Sn、Nb、Al、B である。成分調整は電極黒鉛と以下のようなフェロアロイを用いた：75%Si、73%Mn、26%P、50%S、62%Cr、65%Mo、83%V、72%Ti、76%W、19%B、66%Nb。また Cu、Ni、Al、Co、Sn、Sb についてはそれぞれ純度 99.5%以上の純金属を使用した。

図 1 に本実験に使用した 3 つの熱分析を同時に行う測定装置と、得られる冷却曲線の概要を示す。本測定装置は、熱電対が設置された 3 個の容器と、熱電対の起電力の変化を取り込んで処理するための CPU、および処理されたデータを表示するテレビモニターより構成される。容器は内径 30mm、高さ 50mm のシェル鑄型よりなり、中心部に石英管で保護された直径 0.6mm のクロメルアルメル熱電対が設置されている。容器内の溶湯重量は $250 \pm 10\text{g}$ になるようにした。

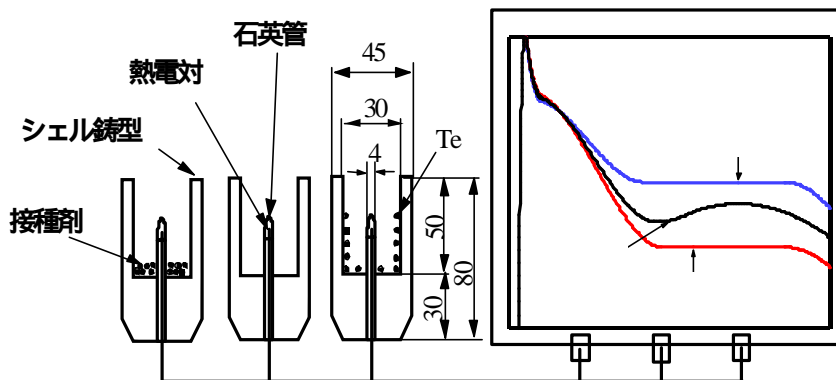


図 1 3 カップ熱分析装置の模式図
(: 接種剤添加(3.0g)、 : 接種剤無し、 : Te 添加(0.75g))

容器 I には予め容器内に 3g (溶湯の 1.2% 相当) の市販の接種剤 (Fe- 37.6%Si- 12.4%Ca- 8.6%Ba) を設置した。接種剤の量は溶湯を十分に黒鉛化させる量であり、黒鉛共晶温度 (T_{EG}) を測定できる量になっている。容器 N には何も添加せず、溶湯本来の冷却曲線が測定できるようにした。容器 T には予め容器内に 99.99% の金属 Te を 0.75g (溶湯の 0.3%) 設置した。Te の量は溶湯を完全にチル化させる量であり、溶湯のセメント共晶温度 (T_{EC}) を測定できるようにしている。

溶解を 1500 に保持し、以下のような 3 種類のテストを行った。

- 接種剤入りカップと Te 入りカップに溶湯を鋳込み、共晶温度の変化に及ぼす各種合金元素の影響を調べた。
- C、Si、Cr を変化させた溶湯に炉内接種を行い、時間経過と共に同一杓内の溶湯を 3 つのカップ及びチル試験片 (板チル、ASTM・3C タイプ) に鋳込んだ。これによって共晶温度とチル深さとの関係を調べた。
- C、Si を変化させた溶湯に炉内接種を行い、時間経過と共に同一杓内の溶湯を 3 つのカップ及び抗折試験片 (30 × 500mm) に鋳込んだ。これによって共晶温度と成分による機械的性質の予測を試みた。

3. 実験結果と考察

3.1 共晶温度の変化に及ぼす合金元素の影響

図 2 に黒鉛共晶温度とセメント共晶温度に及ぼす C および Si の影響を、図 3 に S および Cr の影響について示す。Si が 1.7% の場合、C は 2.9% (CE=3.5) までは T_{EG} と T_{EC} を上昇させ、それ以後はほぼ一定となる。この点に関して Fe-C 平衡状態図から考えるならば C は約 2.1% (CE=3.5) 以上では両共晶温度を変化させない。しかし、A.Boyles の Fe-C-Si の 3 元系状態図¹⁶⁾ をみると、 T_{EG} と T_{EC} は炭素量の増加により上昇している。A.Boyles の結果を見る限り、この結果は妥当であると判断できる。Si は T_{EG} を上昇させ、 T_{EC} を低下させる。この結果は、Oldfield⁷⁾ の結果と良く一致している。

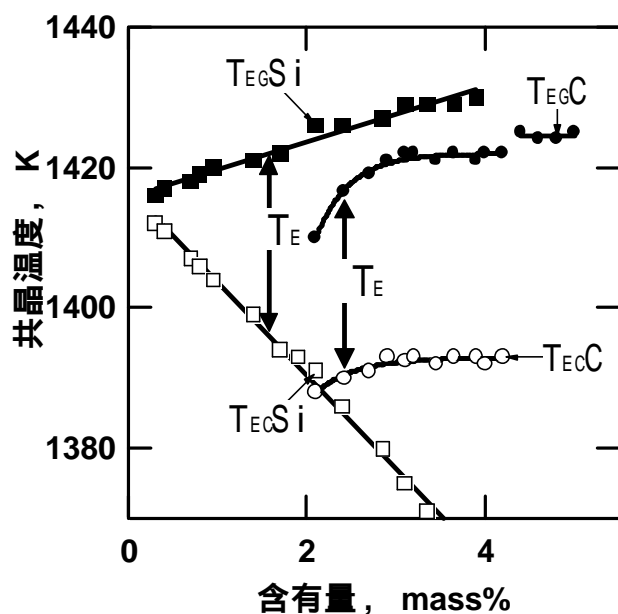


図2 共晶温度に及ぼす C および Si の影響

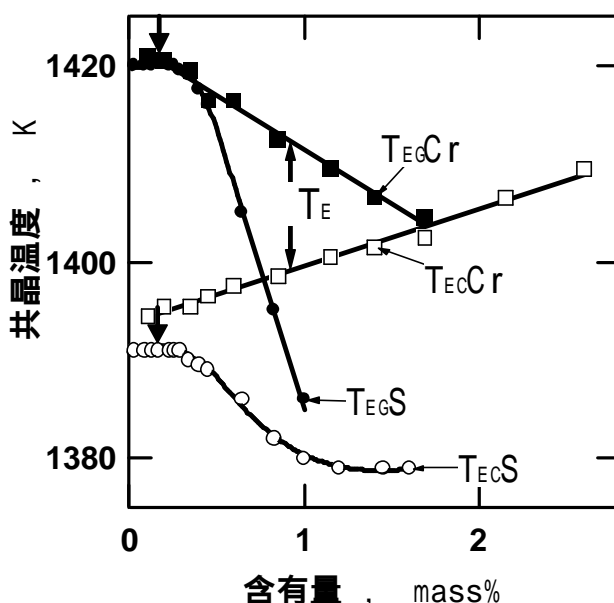


図3 共晶温度に及ぼす S および Cr の影響

S の場合、図中の矢印で示すように、0.2%で変曲点が現れる。即ち、変曲点以下の低濃度領域では T_{EG} と T_{EC} を上昇させるが、変曲点以上の含有量では T_{EG} と T_{EC} を低下させせる傾向が見られる。その理由は硫化物の生成(MnS)及び黒鉛/液相間の界面エネルギーに与える S の影響¹⁷⁾が考えられる。Cr は T_{EG} を低下させ、 T_{EC} を上昇させる。よって、Cr はチル化元素である。この結果は、Oldfield⁸⁾の結果と良く一致している。

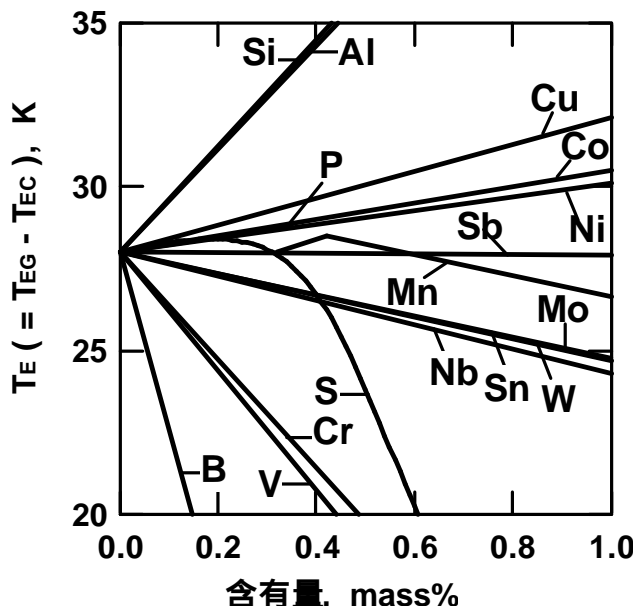


図 4 共晶温度差 (T_E) に及ぼす各種合金元素の影響

図 4 に C 以外の合金元素の 0~1.0%までの含有量が T_E に及ぼす影響をまとめて示す。なお、1.7%Si の影響のために、いずれの合金元素においても含有量 0%での T_E は 28 を示している。また Si に関しては 1.7%を基準としたため、1.7~2.7%までの Si 含有量を評価した。これより含有量 1%当たりの T_E を広げる効果の大きい元素の順番、すなわち黒鉛化元素の順番は次の通りである。

$$Si > Al > C_{CE < 3.5\%} > Cu > Co > P > Ni > C_{CE \geq 3.5\%} \quad (1)$$

含有量 1%当たりの T_E を狭める効果の大きい元素の順番は、すなわちチル化元素の順番は次の通りである。

$$B > S_{>0.45\%} > V > Cr > S_{<0.45\%} > Mn > Nb > Sn > W > Mo > Sb \quad (2)$$

表 1 に各種元素 1%当たりが T_{EG} 、 T_{EC} および T_E に及ぼす影響をこれまでの実験結果から算出し、まとめて示す。また F. Neumann¹⁸⁾ による炭素の活量への影響および、香川ら¹⁹⁾ の熱力学的な計算結果による分配係数と T_E への影響についても示す。ここで、 $P_X^{A/L}$ は元素 X のオーステナイト/溶鉄間の分配係数を、 $P_X^{C/L}$ はセメンタイト/溶鉄間の分配係数を、 $P_X^{C/A}$ はセメンタイト/オーステナイト間の分配係数を示す。

合金元素が炭素の活量に与える影響と T_E の関係に注目すると、B、Sn、W、Sb、SなどはCの活量を低下させており、黒鉛化元素になるはずである。しかしながらこれらの元素は T_E を狭める働きをしており、チル化元素と知られている。また、Cの炭素の活量に対する影響は 0.62 であるが、図 2 では、Cの含有量が 2.9% (CE=3.5) 以上になると、共晶温度は変化しない。従って、CE が 3.5 以上の場合、炭素の活量に及ぼす合金元素の影響により T_E の変化を説明することはできない。

表 1 共晶温度と分配係数に及ぼす各種元素の影響

元素	本研究				計算結果 ¹⁸⁾	計算結果 ¹⁹⁾			
	T_{EG} , K/ mass%	T_{EC} , K/ mass%	T_E , K/ mass%	実験 範囲 mass%	C activity $m' = C/X$	$P_X^{A/L}$	$P_X^{C/L}$	$P_X^{C/A}$	T_E , K/ mass%
Si	4.7	- 11.6	16.3	0.28-2.44	- 0.29	1.71	0.00	0.00	28.18
Al	13.9	- 1.8	15.7	0-0.49	- 0.215	1.15	0.03	0.03	17.85
(C)	10.2	5.7	4.5	CE<3.5	- 0.62	-	-	-	-
Cu	2.7	- 1.4	4.1	0.08-2.63	- 0.075	1.57	0.12	0.08	10.36
Co	1.8	- 0.7	2.5	0-3.18	- 0.03	1.18	0.59	0.50	3.62
P	-28.9	-31.1	2.2	0.07-0.35	- 0.345	0.15	0.08	0.53	- 1.67
Ni	1.0	- 1.1	2.1	0.15-2.57	- 0.05	1.46	0.43	0.29	7.47
C	0.0	0.0	0.0	CE 3.5		-	-	-	-
Sb	- 5.2	- 5.1	- 0.1	0-2.40	- 0.115	-	-	-	-
Mo	-17.7	-14.5	- 3.2	0.06-1.87	+ 0.012	0.41	0.60	1.46	- 2.03
Mn	- 4.0	- 0.75	- 3.25	0.44-2.69	+ 0.03	0.70	1.03	1.47	- 4.91
W	- 6.1	- 2.8	- 3.3	0.22-2.11	- 0.0015	0.26	0.42	1.62	- 0.98
Sn	- 9.3	- 6.0	- 3.3	0-2.86	- 0.10	-	-	-	-
Nb	- 3.7	0.0	- 3.7	0.38-1.37	+ 0.14	-	-	-	-
S	-20.5	-10.3	-10.2	0.16-0.44					
Cr	-10.5	5.9	-16.4	0.11-1.69	+ 0.06	0.53	1.96	3.70	- 16.36
V	-14.8	3.3	-18.1	0-1.29	+ 0.095	-	-	-	-
(S)	-50.0	-18.0	-32.0	0.45-0.64	- 0.41	-	-	-	-
B	-80.3	-26.0	-54.3	0-0.50	- 0.465	0.06	0.22	3.67	- 15.74

次に、各種合金元素の分配係数と T_{EG} 、 T_{EC} 、 T_E の関係について考えてみる。 $P_X^{A/L}$ が1より大きい Si、Al、Cu 等はオーステナイト / 溶鉄間で主にオーステナイト側に分配されるため T_{EG} を上げる。また、P、Mo、Crなどは主に溶鉄側に分配されるため T_{EG} を下げる。即ち、オーステナイト / 溶鉄間の分配係数 ($P_X^{A/L}$) が1より大きければ T_{EG} を上げ、小さければ下げる。セメンタイト / 溶鉄間でも同様に、合金元素がセメンタイト側に分配されると T_{EC} を上げ、溶鉄側に分配されると T_{EC} を下げる。 T_E も本質的には T_{EG} と T_{EC} との差であり、セメンタイト/オーステナイト間で、合金元素がセメンタイト側に分配されると T_E 下げ、オーステナイト側に分配されると T_E を上げる。以上より、 T_E の変化はセメンタイト / オーステナイトの間の合金元素の分配係数によって決定されるものであり、合金元素が炭素の活量に及ぼす影響によって決定されるものではない。

3.2 冷却曲線によるチル化傾向の予測

3つのカップによって得られる、典型的な冷却曲線の模式図を図5に示す。接種剤を添加したカップの停滞温度を黒鉛共晶温度 (T_{EG}) と呼ぶ。 T_e 添加カップの停滞温度をセメンタイト共晶温度 (T_{EC}) と呼ぶ。添加剤なしのカップの過冷反転温度を T_{SC} と呼ぶ。共晶最高温度を T_{EM} 。両者の差を T と呼ぶ。また T_{EG} と T_{EC} の差を T_E 、 T_{SC} と T_{EC} の差を T_1 と呼ぶ。

この T_1 とを T_1/T_E 用いてチル深さおよび機械的性質との関係を調査した。

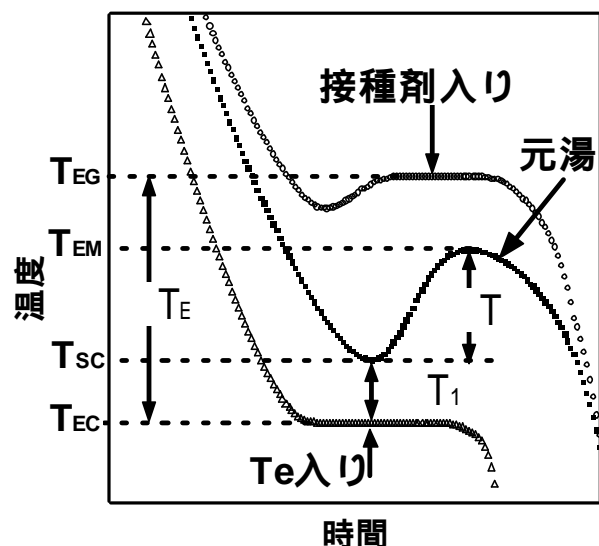


図5 冷却曲線の模式図

Si 量の異なる溶湯をフェーディングさせた場合の、チル深さと T_1 の関係を図 6 に示す。 T_1 が大きくなるに従い、チル深さは浅くなる。また、Si 含有量が増すに従い直線が右側に平行移動すると共に、傾きも小さくなる。

Cr 量の異なる溶湯をフェーディングさせた場合の、チル深さと T_1 の関係を図 7 に示す。Si の結果と同様に、 T_1 が大きくなるに従い、チル深さは浅くなる。しかし、Cr 含有量の増加に従い、Si の結果とは逆に、直線は左側に平行移動する。また傾きも大きくなる。

C、Si、Cr の含有量を変化させた場合の、チル深さと T_1 の関係を図 8 に示す。チル深さ (D, mm) と T_1 との間には、次式で示す関係が得られる。

$$D = -0.6 T_1 + 20 \quad (\text{相関係数 } r=0.89) \quad (3)$$

しかしながら、チル深さと T_1 の相関係数は 0.89 と低い。特に、Si と Cr の含有量が変化した場合、直線の切片と傾きに変化が生じるために、結果としてばらつきが大きくなる。従って、 T_1 のみによるチル化判定には限界がある。

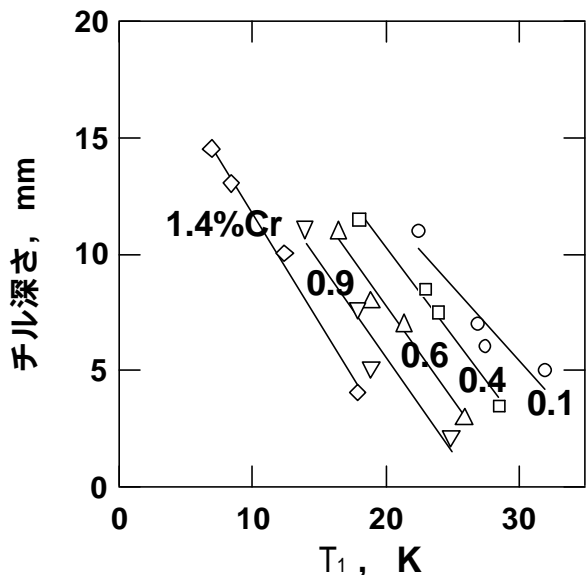
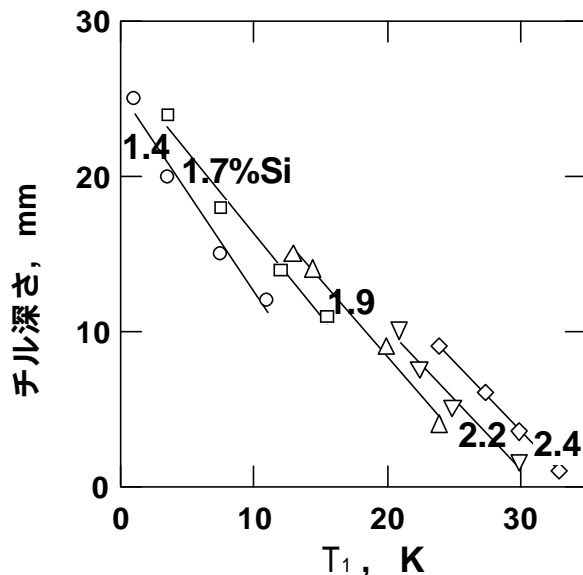


図 6 Si の含有量が異なる場合の T_1 とチルの関係

図 7 Cr の含有量が異なる場合の T_1 とチルの関係

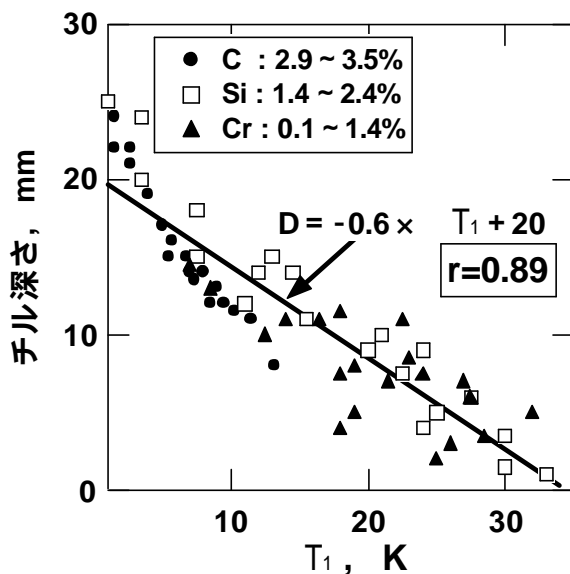


図 8 C、Si、Cr の含有量が異なる場合の T_1 とチルの関係

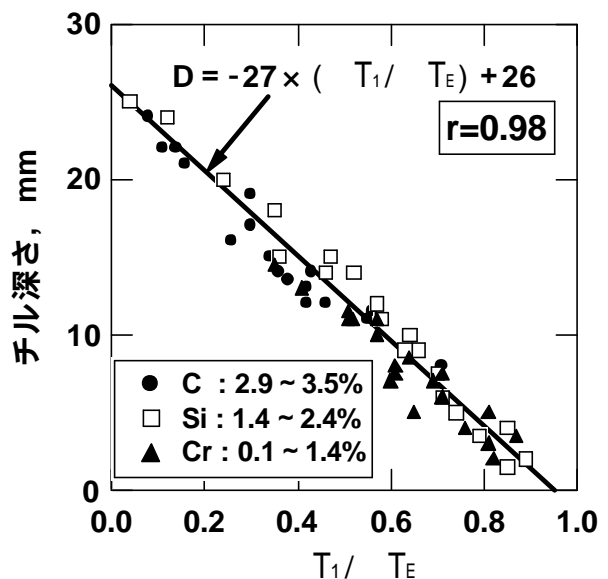


図 9 C、Si、Cr の含有量が異なる場合の T_1/T_E とチルの関係

C、Si、Crの含有量を変化させた場合の、チル深さと T_1/T_E の関係を図9に示す。チル深さ(D mm)と T_1/T_E の間には、次式で示す関係が得られる。

$$D = -2.7 \left(T_1/T_E \right) + 2.6 \quad (4)$$

この(4)式の相関係数は0.98と高く、合金元素の種類や含有量に関わらず、よい相関性を示す。

以上のように合金元素の含有量を変化させた場合、 T_1 とチル深さの関係にはばらつきが大きく、 T_1 のみによるチル化判定には限界がある。これらの理由を合金元素による T_{EG} 、 T_{EC} および T_E の変化から考える。図2に示したように、2.9% C (CE=3.5)以上の場合、 T_E は一定である。Si量の増加につれて T_E は広がり、Crの増加につれて T_E は逆に狭まることになる。従って、溶湯成分が変われば T_E が変化するため、 T_1 のみによるチル化判定には限界がある。

T_1/T_E は黒鉛共晶温度とセメント共晶温度の間のどの位置で共晶凝固したかを示す数値である。現場的な表現をするならば、 T_1/T_E は無チルの最も良い溶湯と全チルの最も悪い溶湯の間のどの位置で凝固した溶湯かを示す数値である。また T_E は溶湯成分によって決定されるチル化度合であり、 T_1 は核生成能力によって決定されるチル化度合であるということもできる。

3.3 冷却曲線による黒鉛形状および機械的性質の予測

図10に黒鉛形状の割合と黒鉛化度の関係を示す。黒鉛化度の低下につれてA型黒鉛の割合が減少し、B型もしくはE型の割合が増える。黒鉛化度が0.5以下ではD型の割合が増え、0.1以下ではチルが見られる。ここで、各黒鉛形状の割合がピークを示す黒鉛化度の値を黒鉛形状係数と定義する。従って各黒鉛の形状係数は、A型は1.0、B型は0.65、E型は0.35、D型はチルが発生し始める0.1、チルは0となる。次に、黒鉛形状係数に黒鉛形状毎の割合を乗した値の総和を、黒鉛形状指数(G_{TP} ; Graphite type index point)として以下の式により数値で評価する。

$$G_{TP} = \text{A型黒鉛割合}(\%) \times 1.0 + \text{B型黒鉛割合}(\%) \times 0.65 + \text{E型黒鉛割合}(\%) \times 0.35 + \text{D型黒鉛割合}(\%) \times 0.1 + \text{チル割合}(\%) \times 0 \quad (5)$$

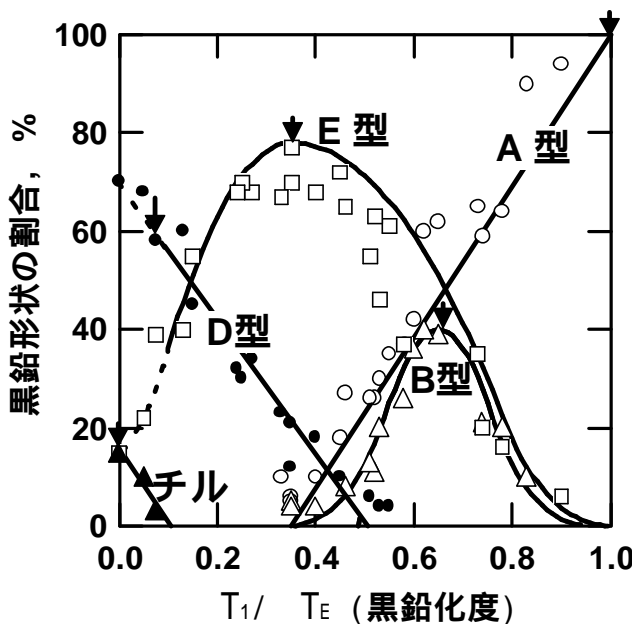


図10 黒鉛形状の割合と黒鉛化度 (T_1/T_E) の関係

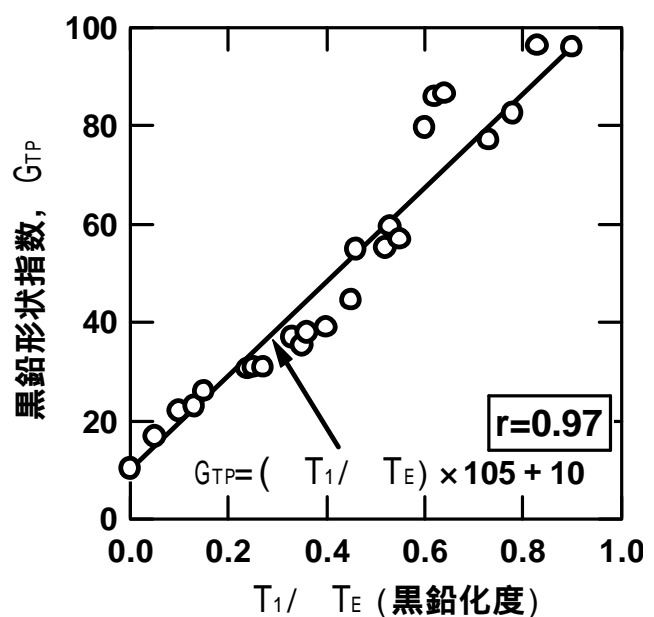


図11 黒鉛形状指数と黒鉛化度 (T_1/T_E) の関係

図 11 に黒鉛形状指数と黒鉛化度の関係を示す。黒鉛形状指数と黒鉛化度は良好な比例関係(相関係数 $r=0.97$)を示す。従って、黒鉛化度から黒鉛形状を推定することが可能である。

図 12 に C 量を変化させた場合、図 13 に Si 量を変化させた場合の T_1 / T_E と引張強さの関係を示す。両方の系において、引張強さは T_1 / T_E が増すにつれて増加しており、引張強さと T_1 / T_E には良好な相関関係があることがわかる。また C、Si 共に、含有量が増すにつれて引張強さは減少する。ただし、C においては含有量の増加につれて傾きが小さくなるが、Si においては逆に傾きが大きくなる。

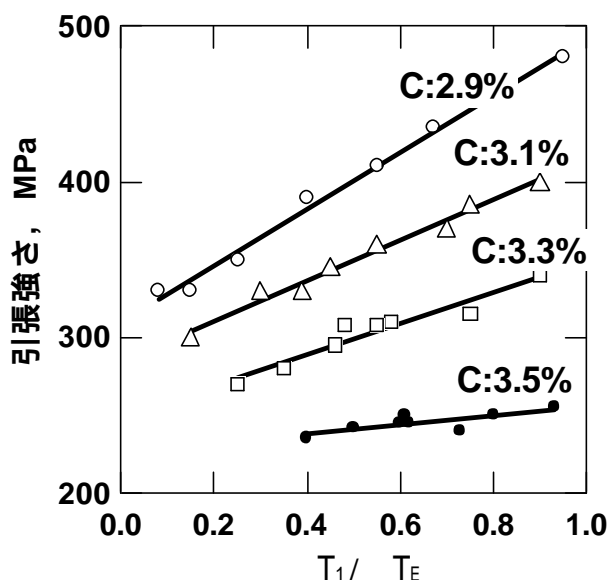


図 12 C を変化させた場合の引張強さと黒鉛化度 (T_1 / T_E) の関係 (Si:1.73%, Mn:0.75%, P:0.07%, S:0.05%)

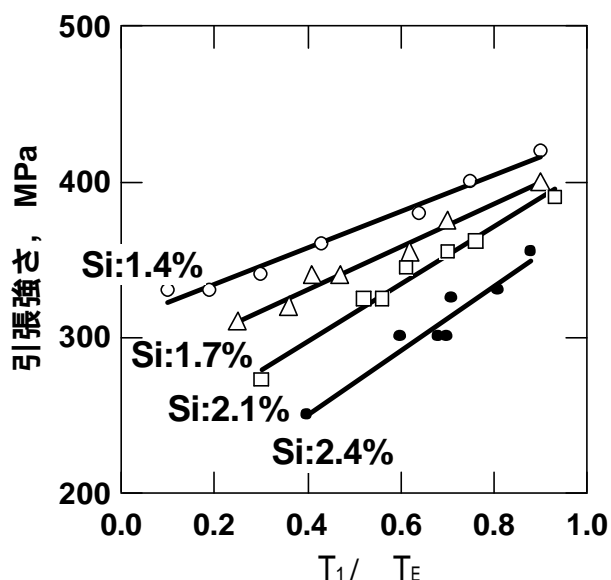


図 13 Si を変化させた場合の引張強さと黒鉛化度 (T_1 / T_E) の関係 (C:3.13%, Mn:0.75%, P:0.07%, S:0.05%)

図 14 に引張強さと炭素当量、及び T_1 / T_E の関係を示す。引張強さと炭素当量及び T_1 / T_E の関係は以下の式のように求められる。

$$\sigma_t = \{180 \times (T_1 / T_E) + 170\} \times (4.4 - CE) + 160 \quad (6)$$

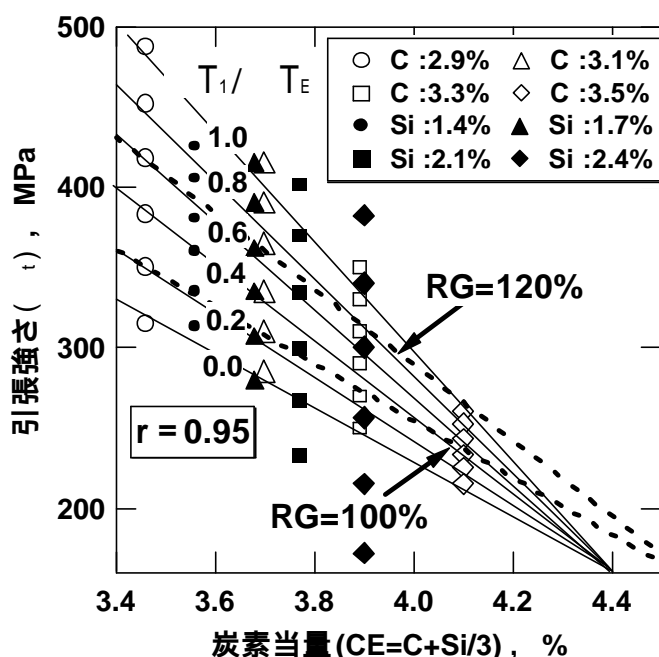


図 14 引張強さと炭素当量 (CE) の関係

この(5)式の相関係数は0.95と高く、良い相関性が認められる。また、参考として Patterson の成熟度¹²⁾を示す。成熟度は、 $RG = \frac{\sigma_t \times 100}{\sigma_n} = \frac{\sigma_t \times 100}{(102 - 82.5Sc)}$ により求めたものである。ここで、 σ_t は実際の引張強さ、 σ_n は基準引張強さを示す。本実験の結果と Patterson の結果は、類似した傾向を示す。従って、 T_1/T_E は Patterson の成熟度と同様に材質の良否を判定する数値であることが明らかである。

Patterson の成熟度は引張強さより求めたものである。引張強さは T_1/T_E 以外に、基地組織の影響を受ける。鑄鉄の基地組織は冷却速度が一定ならば主として化学成分によって決定されるものであり、材質の良否と深く関係するものではない。よって、基地組織の影響を受ける引張強さにより、材質の良否を判定する方法は誤差が生じやすい。これに対し、 T_1/T_E は共晶凝固温度から求めた数値であり、基地組織とは無関係の鑄鉄の性状を示す指数である。また、合金元素が変化した場合でも、材質の良否の判定が可能である。

以上より3カップ熱分析法によって求められる T_1/T_E は溶湯性状を炉前にて管理する有効な手段であると考えられる。

4. 結論

3カップ(接種剤入りカップ、添加物なしのカップ、Te入りカップ)による熱分析曲線とチル及び機械的性質の関係を調べた。その結果は以下の通りである。

各種元素の含有量1%当たりの T_E の変化は次の通りである。

広げる元素： $Si > Al > C_{CE < 3.5\%} > Cu > Co > P > Ni$

狭める元素： $B > (S_{>0.45\%}) > V > Cr > (S_{0.45\%}) > Nb > Sn > W > Mn > Mo > Sb$

黒鉛共晶温度とセメンタイト共晶温度の差(T_E)はセメンタイト/オーステナイト間の分配係数によって決定される。

ねずみ鑄鉄溶湯のチル化度は T_1/T_E により決定される。

T_1/T_E と引張強さには良好な相関関係が成立する。

3カップ熱分析法で求められる T_1/T_E (黒鉛化度)は溶湯性状を炉前で判定する有効な手段である。

参考文献

- 1) 谷口光平：鑄物, 18(1932)952
- 2) 鑄鉄溶解部会：鑄物, 41(1969)71
- 3) S.Okada, Y.Maehashi, S.Wakamatsu, and Y.Ishida: 鑄物, 44(1972)107
- 4) 阿部喜佐男：総合鑄物(1975)25
- 5) R.W.Heine, C.R.Loper, Jr. and M.O.Chaudhari: AFS Transaction, 79(1971)389
- 6) E.F.Ryntz, Jr., J.F.Janowak, A.W.Hochstein and C.A.Wargel: AFS Transaction, 79(1971)79
- 7) W.Oldfield: B.C.I.R.A.Jour., 9(1962)17
- 8) W.Oldfield: B.C.I.R.A.Jour., 9(1962)506
- 9) 岸武勝彦, 大和田野利郎, 宮本浩二：鑄物, 53(1981)295
- 10) 中村幸吉：素形材, 27(1986)26

- 11) P.A. Heller, H.Jungbluth: Giesserei, 42(1955)255
- 12) W. Patterson: Giesserei, 46(1959)289
- 13) 加山延太郎, 阿部喜佐男, 正木幸雄: 鋳物 34(1962)169
- 14) 日本鋳物協会編: 鋳物便覧 (丸善) (1986)514
- 15) T.Kanno, Y.You, H.Hiraoka, M.Morinaka and H.Nakae: Proceedings of AFC-5, (1997) 137
- 16) A.Boyles: The structure of cast iron, Ame Soc. of Metals, (1946)2
- 17) 中江秀雄, 山内崇: 日本金属学会誌, 58(1994)30
- 18) F.Neumann, H.Schenck, W.Patterson: Giesserei, 47(1960)25
- 19) 香川明男, 岡本平: 鋳物, 57(1985)113