

## 6.1 組織制御材料の製造と特性に関する研究

一方向凝固した Fe-C, Fe-C-S 系ねずみ鑄鉄の黒鉛片間隔

The Intergraphite Spacing in Unidirectionally Solidified  
Fe-C and Fe-C-S Gray Cast Iron

藤川貴朗                      河合 真                      柴田周治  
Takao Fujikawa              Makoto Kawai              Shuji Shibata

### Abstract

In this paper, it was investigated that the effect of sulfur on graphite-austenite eutectic gray cast iron with Unidirectional Solidification method.

The survey range of sulfur content was 0.004 to 0.108 wt%, the weight of specimens was about 150 g, 24mm in diameter and 60mm in length.

The specimens were solidified in the mullite Tamman-Tube with 10 g soda-glass.

The experimental equations of relationship between intergraphite spacing  $\lambda$  and moving velocity were as follows.

$$S \ 0.004 \text{ wt\%} \quad \lambda = 5.89 \times 10^{-6} V^{-0.86}$$

$$S \ 0.039 \text{ wt\%} \quad \lambda = 3.89 \times 10^{-4} V^{-0.35}$$

$$S \ 0.108 \text{ wt\%} \quad \lambda = 7.76 \times 10^{-4} V^{-0.22}$$

It was characteristic result that the exponential  $V$  was decreasing with increasing sulfur content.

### Keyword

unidirectional solidification, Bridgman method, gray cast iron, intergraphite spacing, super-cooled graphite, sulfur, oxygen, nitrogen

## 1 緒言

ねずみ鑄鉄の共晶凝固における組織変化は複雑で、いまだにその変化の要因が完全にはつかめていない。この複雑さは、核生成の問題とその後の成長の問題が絡み合っていることに原因している。成長の問題については、温度、成長速度、化学組成（ガス成分も含む）の大きく3つの要因が挙げられる。この要因を独立に制御しうる実験手段として一方向凝固法がある。Fe-C系の共晶凝固は、凝固界面の界面エネルギーが高く、一般の共晶合金と比べて特殊な位置にある。また、晶出する黒鉛の結晶異方性が大きく、組織は複雑に変化する。

本研究では、Fe-C系の共晶黒鉛の枝分かれを制御する因子を検討するために、凝固時の分配係数が小さいSの含有量を変化させて、組織変化を調査した。実験手段としては、一方向凝固を行い、黒鉛片の間隔と成長速度のよく知られたパラメータについて整理を行った。

Fe-C系ねずみ鑄鉄の共晶凝固に関する従来の研究のあらましについては、技術資料<sup>1)</sup>においてまとめたものを参照されたい。

## 2 実験方法

### 2.1 素材の溶製

溶解原料は、電解鉄（板状）と電極棒黒鉛くず、金属シリコンおよび硫化鉄を用いた。表1に溶解原料の電解鉄と電極棒黒鉛くずの化学組成を示す。高周波溶解炉（容量20kg）を用いて、スピネル坩堝中で、アルゴンガスを導入しながら、電解鉄と電極棒黒鉛を8kg溶解した。所要量の硫化鉄を添加した後、1723Kで出湯し、直径30mmのフェノールウレタン系有機自硬性鑄型に鑄込んでこれを溶解素材とした。表2に溶製した溶解素材の化学組成を示す。素材は一部を焼鈍した後、直径20mmに切削加工し、短冊状に切断して、150gに調整した。これを以降の実験の供試材とした。

表1 溶解原料（電解鉄）の化学組成 wt%

C	S	P	Si	Mn	Cu	N	O
0.0028	0.0011	<0.0010	<0.0005	0.0001	0.0001	0.0009	0.019

加炭材（電極棒黒鉛）の化学組成

赤外吸収法 wt%		重量法(1273K, 2hr)
C	S	C
99.9	0.074	>99.96

表2 溶製素材の化学組成 wt%

番号	シリーズ	C	Si	Mn	P	S	O	N
A 3	1	4.30	0.011	0.0012	tr	0.004	0.0039	0.0027
B 1	2	4.48	0.068	—	—	0.004	—	—
C 1	5 *	4.56	0.010	0.0018	tr	0.012	0.0023	0.0012
C 2	3	4.61	0.012	0.0022	tr	0.039	0.0035	0.0013
C 3	4	4.69	0.013	0.0014	tr	0.108	0.0044	0.0014

\*本報告書作成時点で全実験が終了していないもの

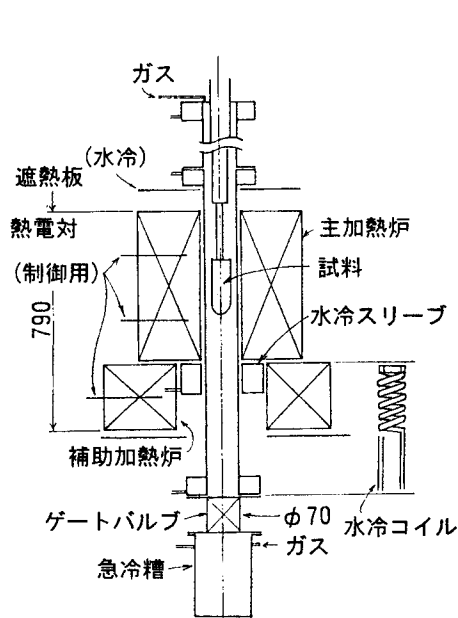


図1 加熱炉及び水冷機構の概略

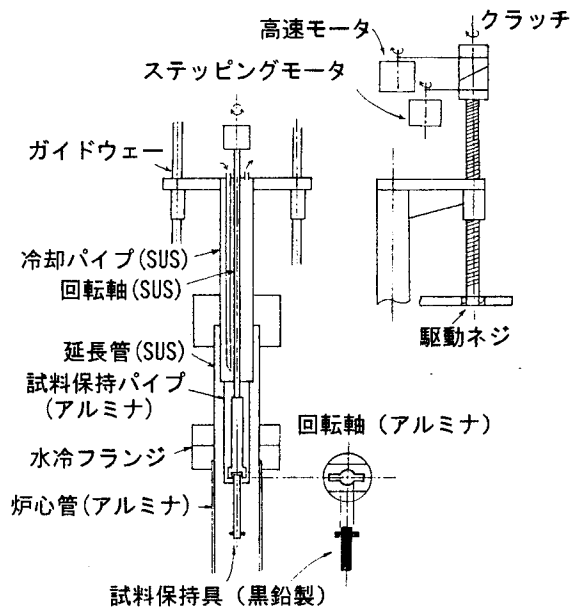


図2 駆動系及び試料保持具の概略

## 2.2 一方向凝固装置

一方向凝固実験に用いた装置は、前報<sup>2)</sup>で開発の詳細を述べたものである。図1に加熱炉および水冷機構の概略を示す。主加熱炉で供試材を溶解し、水冷スリーブで冷却された炉心管の下方へ移動させる。装置は、急冷槽と水冷コイルをもつが、本報告では、これを用いた実験について述べない。図2に駆動系および試料保持具の概略を示す。駆動系は、ステッピングモータでボールスクリーネジ（バックラッシュのない）を回転させて移動

する。冷却パイプ(SUS)、試料保持パイプ(アルミナ)を介して、黒鉛製の試料保持具に試料を吊り下げる。試料移動速度は、1.0000~0.0001(mm/sec)まで可変である。図3に試料系の概要を示す。試料は、ムライト質タンマン管中に、ソーダガラス10gとともに挿入して溶解した。タンマン管と黒鉛製蓋はMo線で締結した。熱電対保護管は、アルミナセメントで黒鉛製蓋と結合し、試料中に15mmの高さ位置間隔で挿入した。R熱電対により熱分析を行い、凝固界面の温度勾配を測定した。

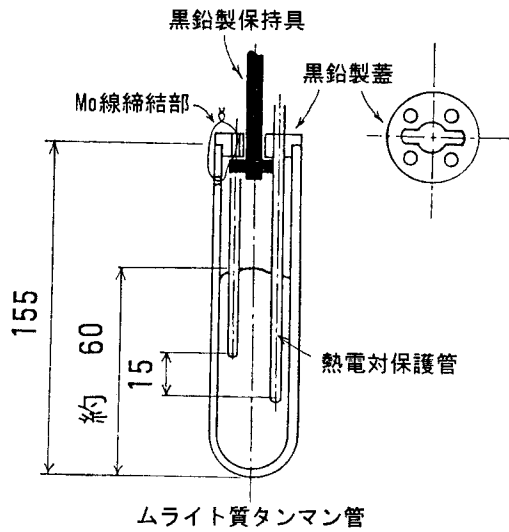


図3 試料系の概略

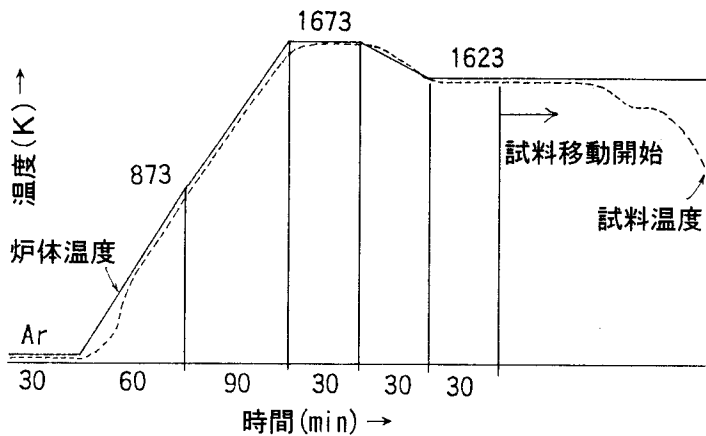


図4 一方向凝固実験の溶解プログラム

### 2.3 一方向凝固実験の方法

図4に一方向凝固実験の溶解プログラムを示す。試料は、1673Kに過熱した後、1623Kで保持した。さらに180sec保持後、所定の移動速度で下方に移動した。

表3に本研究での各実験シリーズの条件を示す。移動速度は、0.0015~0.1000mm/secまで、広範囲で設定した。試料の凝固海面での温度勾配は、本実験では18~21K/cmであった。

### 2.4 組織の評価方法

一方向凝固後の試料は、縦方向に切断し、マクロ組織、ミクロ組織を調べた。ミクロ組織の評価は、試料の中心部縦断面15mm幅の部分で代表させる。この中心部について、画像処理装置により黒鉛片の平均間隔λを測定した。図5に画像処理装置による黒鉛片間隔λの測定法を示す。画像は、測定に適した観察倍率で、金属顕微鏡からCCDカメラで取り込んだ。その後、2値化、反転、粒子除去し、あらかじめ設定した

表3 各シリーズでの実験条件

実験番号	試料移動速度 (mm/sec)
1-4	0.0020
1-5	0.0050
1-1	0.0100
1-6	0.0200
1-2	0.0300
1-3	0.1000
2-2	0.0020
2-4	0.0050
2-1	0.0100
2-3	0.0300
2-5	0.1000
4-3	0.0015
4-2	0.0050
4-4	0.0100
4-1	0.0300
4-5	0.1000
3-3	0.0015
3-2	0.0035
3-1	0.0100
3-4	0.0300
3-5	0.1000
5-2	0.0020
5-4	0.0050
5-1	0.0100
5-6	0.0200
5-3	0.0300
5-5	0.1000

線マスクとの画像の論理和をとった。走査線長さは、各画像について、100~200本の黒鉛片を横切るように設定した。ここでは、走査線長さを黒鉛片の数で割って平均黒鉛片間隔λとした。ラメラ組織を想定した真の黒鉛片間隔への補正はここでは行なわない。

また、黒鉛と黒鉛の間の鉄基地の間隔をとり、その距離を測定した。本研究ではこれを黒鉛片の自由行程と言い表すこととした。これを累積

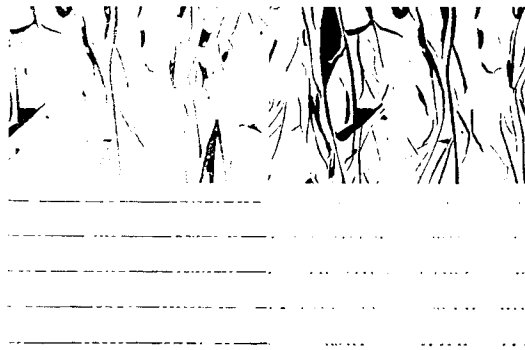


図5 画像解析による黒鉛片間隔λの測定

度数分布に整理し、どの程度ラメラ組織になっているか、また、黒鉛の枝分かれの状況の判断に用いた。

### 3 実験結果と考察

図6に試料のマクロ組織を、図7に試料のミクロ組織を示す。また、表4に黒鉛片間隔 $\lambda$ の測定結果を示す。図8~10に黒鉛片間隔 $\lambda$ と試料移動速度 $V$ の関係を両対数グラフに整理した結果を示す。(ただし、真の黒鉛片

間隔への補正は行なわずそのまま平均値で評価する。) 試料のマクロ組織は図6のように、1シリーズでは高速側で初晶デンドライト組織が発生しやすく、核生成が先行して起ったコロニーが成長した。試料移動速度が低速側になるとともに、長円形コロニー、セル状組織(cellular)、planarへと変化して、界面はより安定した。試料下部および上部では組織の乱れが生じているが、中心部の上下15mm付近ではミクロ組織の評価が十分可能と判断し、この部分のみ黒鉛片間隔 $\lambda$ 測定を行った。

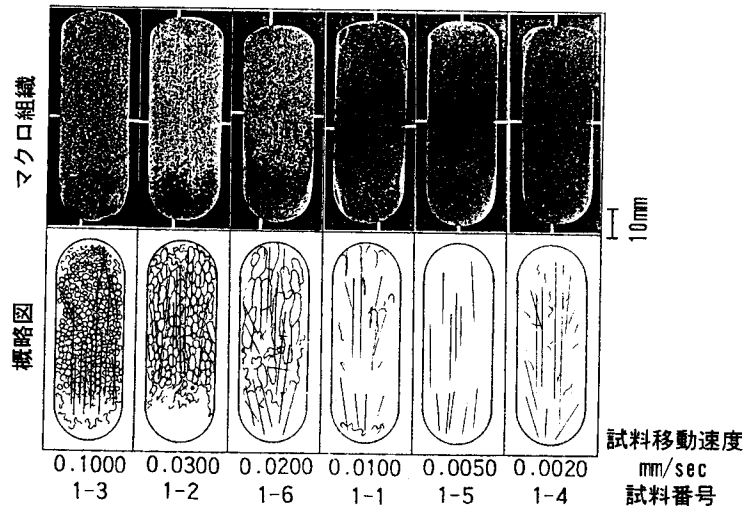


図6 一方向凝固した試料のマクロ組織  
(1-1~1-6, Fe-C-S0.004%) 腐食3%ナイタール

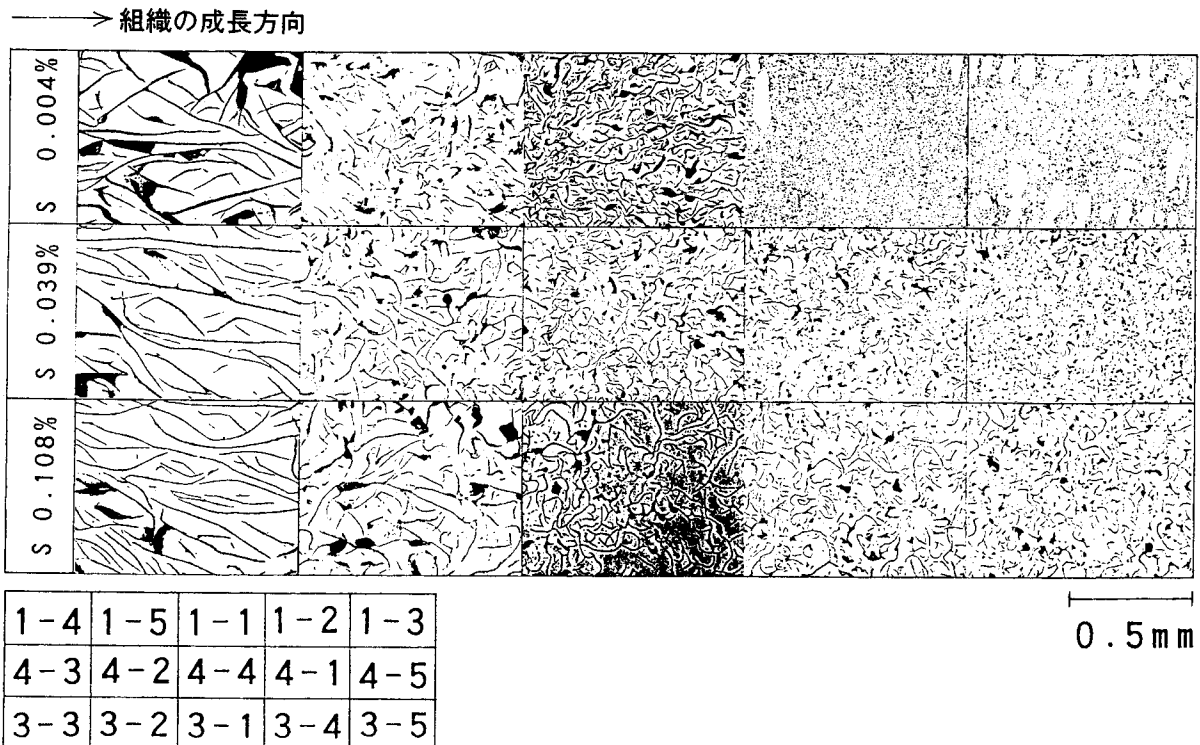


図7 一方向凝固した試料の組織

表4 黒鉛片間隔λの測定結果(その1)

試料番号	観察倍率 ×	走査線長さ (cm)	黒鉛片数	黒鉛片間隔 λ (cm)	試料番号	観察倍率 ×	走査線長さ (cm)	黒鉛片数	黒鉛片間隔 λ (cm)
1-4	50	0.884	107	$8.26 \times 10^{-3}$	2-2	50	0.884	195	$4.53 \times 10^{-3}$
	50	0.884	112	7.89 "		50	0.884	187	4.73 "
	50	0.884	99	8.93 "		50	0.884	213	4.15 "
	50	0.884	117	7.56 "		50	0.884	170	5.20 "
	50	0.884	83	$1.06 \times 10^{-2}$		50	0.884	157	5.63 "
1-5	100	0.442	87	$5.08 \times 10^{-3}$	2-4	100	0.477	175	2.73 "
	100	0.442	99	4.46 "		100	0.477	186	2.56 "
	100	0.442	112	3.95 "		100	0.477	178	2.68 "
	100	0.442	104	4.25 "		100	0.477	198	2.41 "
	100	0.442	104	4.25 "		100	0.477	142	3.36 "
1-1	100	0.442	202	2.19 "	2-1	200	0.221	215	1.03 "
	100	0.442	188	2.35 "		200	0.221	197	1.12 "
	100	0.442	177	2.49 "		200	0.221	195	1.13 "
	100	0.442	219	2.02 "		200	0.221	188	1.18 "
	100	0.442	205	2.16 "		200	0.221	210	1.05 "
1-6	200	0.221	139	1.59 "	2-3	500	0.0884	114	$7.75 \times 10^{-4}$
	200	0.221	230	$9.60 \times 10^{-4}$		500	0.0884	147	5.97 "
	200	0.221	209	$1.06 \times 10^{-3}$		500	0.0884	148	5.98 "
	200	0.221	131	1.69 "		500	0.0884	139	6.36 "
	200	0.221	234	$9.44 \times 10^{-4}$		500	0.0884	122	7.25 "
1-2	500	0.0884	114	7.75 "	2-5	500	0.0953	149	6.40 "
	500	0.0884	130	6.80 "		500	0.0953	160	5.96 "
	500	0.0884	148	5.97 "		500	0.0953	174	5.48 "
	500	0.0884	129	6.85 "		500	0.0953	169	5.64 "
	500	0.0884	136	6.50 "		500	0.0953	181	5.27 "
1-3	500	0.0884	153	5.78 "					
	500	0.0884	162	5.46 "					
	500	0.0884	157	5.63 "					
	500	0.0884	135	6.55 "					
	500	0.0884	138	6.41 "					

表4 黒鉛片間隔λの測定結果(その2)

試料番号	観察倍率 ×	走査線長さ (cm)	黒鉛片数	黒鉛片間隔 λ (cm)	試料番号	観察倍率 ×	走査線長さ (cm)	黒鉛片数	黒鉛片間隔 λ (cm)
4-3	50	0.884	106	$8.34 \times 10^{-3}$	3-3	50	0.884	105	$8.42 \times 10^{-3}$
	50	0.884	80	$1.11 \times 10^{-2}$		50	0.884	92	9.61 "
	50	0.884	119	$7.43 \times 10^{-3}$		50	0.884	97	9.11 "
	50	0.884	123	7.19 "		50	0.884	102	8.67 "
	50	0.884	99	8.93 "		50	0.884	102	8.67 "
4-2	50	0.884	179	4.94 "	3-2	50	0.884	125	7.07 "
	50	0.884	178	4.97 "		50	0.884	110	8.04 "
	50	0.884	138	6.41 "		50	0.884	107	8.26 "
	50	0.884	152	5.82 "		50	0.884	111	7.96 "
	50	0.884	134	6.60 "		50	0.884	104	8.50 "
4-4	100	0.442	114	3.88 "	3-1	50	0.884	158	5.59 "
	100	0.442	124	3.56 "		50	0.884	191	4.63 "
	100	0.442	128	3.45 "		50	0.884	194	4.56 "
	100	0.442	118	3.75 "		50	0.884	158	5.59 "
	100	0.442	99	4.46 "		50	0.884	170	5.20 "
4-1	100	0.442	136	3.25 "	3-4	100	0.442	111	3.98 "
	100	0.442	140	3.16 "		100	0.442	115	3.84 "
	100	0.442	131	3.37 "		100	0.442	106	4.17 "
	100	0.442	160	2.76 "		100	0.442	109	4.06 "
	100	0.442	142	3.11 "		100	0.442	105	4.21 "
4-5*	200	0.221	*	*	3-5	100	0.442	107	4.13 "
			*	*		100	0.442	126	3.51 "
			*	*		100	0.442	127	3.48 "
			*	*		100	0.442	120	3.68 "
			*	*		100	0.442	105	4.21 "

## Sの影響

S量0.004wt%の試料では、片状-過冷黒鉛の遷移が $V=2 \times 10^{-3}$  cm/sec付近で生じた。S量0.036wt%および0.108wt%の試料では、黒鉛片は粗く、片状のままであった。これは、高S溶湯において黒鉛片は過冷黒鉛にならず、凝固界面はより、cellular, endo-genousであるとした佐山らの報告<sup>3)</sup>に合致する。一般的には、片状-過黒鉛遷移の速度はS量が増大すると低速側へ移動するとの結果が報告されているが<sup>4)</sup>、これはS量が0.030wt%付近またはそれ以下の場合での実験によるものである。または、合金元素Si, Mnなどが添加された条件のものも含まれている。本実験は、これらの条件よりさらに高S溶湯の場合まで条件を上げたものである。

本研究においてもS量0.020wt%付近での実験を引き続いて行い、遷移速度の移動を確認する必要がある。

1, 3, 4シリーズについて片状黒鉛の晶出する領域で、拡散理論から得られる $Y=aX^b$ 式に回帰を行うと、それぞれ以下ようになる。

$$1(S0.004wt\%) \lambda = 5.89 \times 10^{-6} V^{-0.86} \quad r = -0.98$$

$$4(S0.039wt\%) \lambda = 3.89 \times 10^{-4} V^{-0.35} \quad r = -0.94$$

$$3(S0.108wt\%) \lambda = 7.76 \times 10^{-4} V^{-0.22} \quad r = -0.97$$

ここで注目すべきは、Vの指数であり、S量の増大とともに大きくなった。すなわち、両対数グラフ上での傾きがS量の増大とともに小さくなった。この傾向は、Sについて詳細な研究を行ったNieswaggによる報告<sup>5)</sup>では言及していないが、データを見るとわずかに確認できる(ただし、ここではS量0.06wt%まで)。

すなわち、Jackson理論<sup>6)</sup>による、平滑な界面をもつ解析では説明できない効果が、Sによって起きていることを示唆している。

また、過冷黒鉛の晶出する領域では、コロニー凝固が起きていることから見て、回帰による実験式を立てるのは不適當と判断した。

## Sを添加したことによるO, N量の変化

一方向凝固実験を行った後の試料について、O, Nガス分析を不活性ガス溶融法により行った。

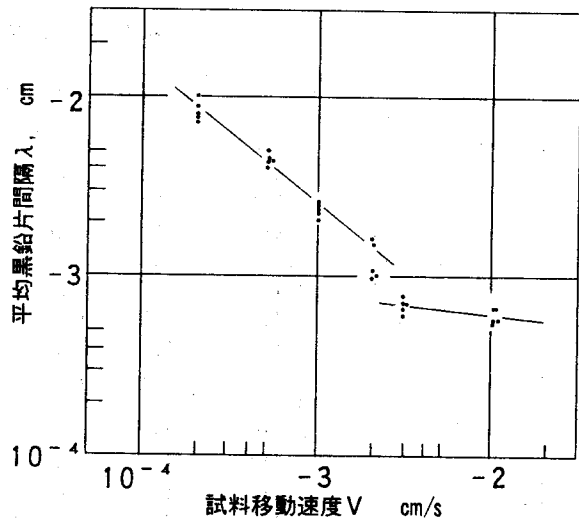


図8 黒鉛片間隔 $\lambda$ と試料移動速度Vの関係 (1シリーズ、S量0.004%の場合)

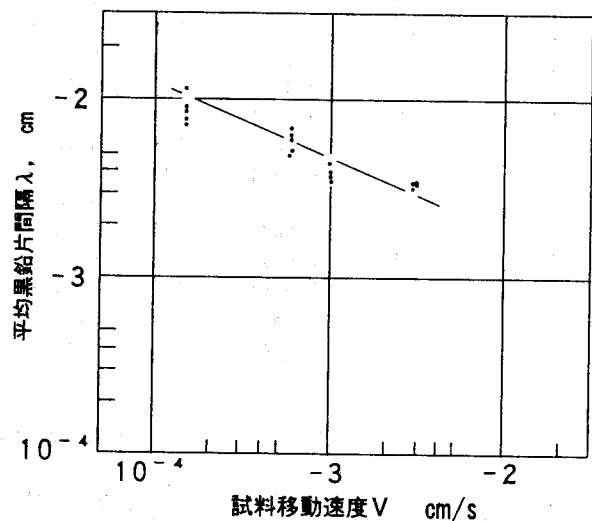


図9 黒鉛片間隔 $\lambda$ と試料移動速度Vの関係 (3シリーズ、S量0.039%の場合)

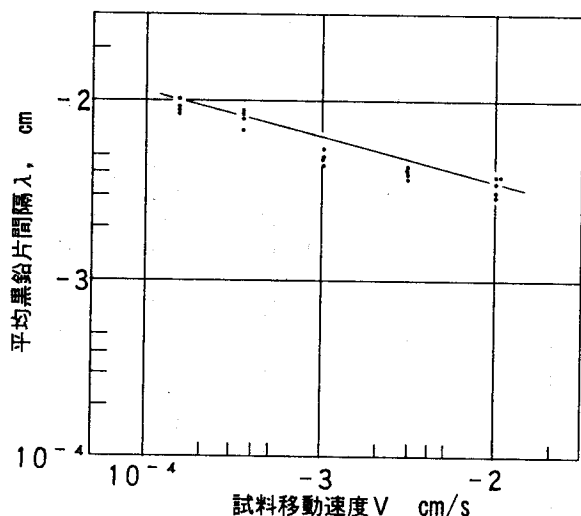


図10 黒鉛片間隔 $\lambda$ と試料移動速度Vの関係 (4シリーズ、S量0.108%の場合)

ガス含有量は、試料からの切り出し位置によってかなり変動するが、1シリーズで、O:0.006wt%, N:0.0007wt%, 3シリーズで、O:0.015wt%, N:0.0010wt%, 4シリーズで、O:0.020wt%, N:0.0015wt%であった。Arガス中での保持により、N量は減少したがO量は増加した。ムライト質タンマン管および熔融状態のガラスからのOが影響している可能性がある。

### 黒鉛片の自由行程計測

図11に1シリーズにおける黒鉛片の自由行程計測結果の累積度数分布を示す。この結果を累積度数100%を基準に整理した結果を図12に示す。過冷黒鉛を呈する1-3では、曲線は傾きが大きく、片状黒鉛では傾きが小さく変異の幅が大きい。

この曲線について、累積度数軸を対数表示しても直線とはならなかった。このことは、片状、過冷黒鉛両方とも完全なカメラ共晶組織では無いことを示す。特に、過冷黒鉛では、曲線の傾きが大きいため、黒鉛片間隔はばらつかないことを表している。すなわち棒状、lod-likeな共晶組織であることが確認できた。

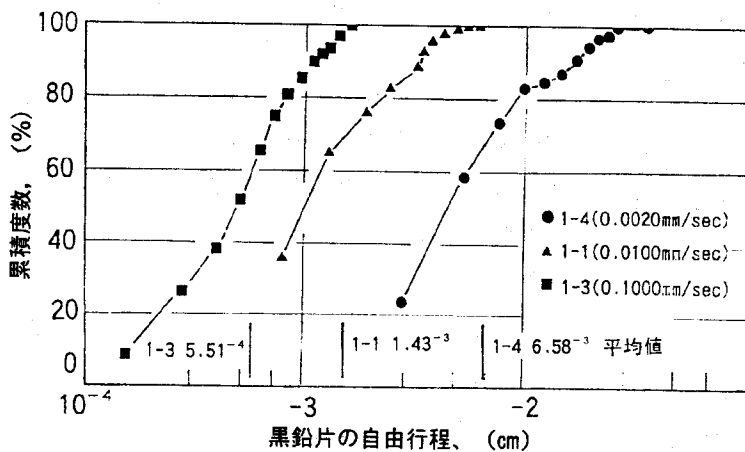


図11 黒鉛片の自由行程計測の累積度数分布

黒鉛片と黒鉛片の間の鉄基地を線走査し、その距離を測定する。ここでは、自由行程と言います。

### Siの影響

Fe-C-Si 0.068wt%の場合には片状-過冷黒鉛遷移の移動は見られなかった。しかし、黒鉛片間隔は細かくなり、共晶凝固のラメラ間隔を狭くする効果が確認された。詳細については次報で報告する。

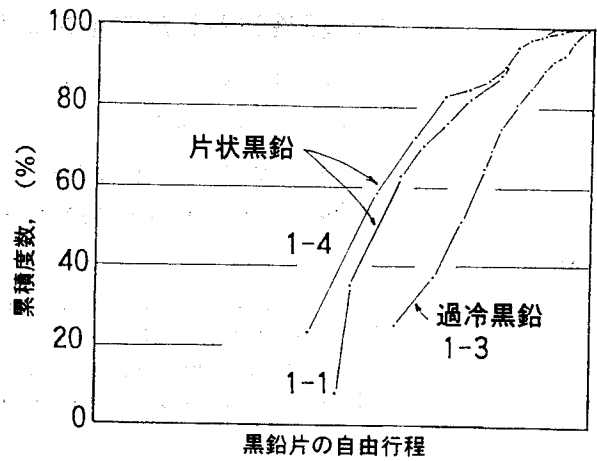


図12 黒鉛片の自由行程計測の累積度数分布の変異  
累積度数100%を基準に曲線を重ね合わせた。

### 4 まとめ

Fe-C-S系合金について一方向凝固実験を行い、S量0.004, 0.0039, 0.108wt%の各合金系について黒鉛片間隔 $\lambda$ と試料移動速度の関係を調べた。

黒鉛片間隔 $\lambda$ と試料移動速度の関係において、高S溶湯では過冷黒鉛が生じず、実験式の数値Vの指数が増大した(すなわち傾きが小さくなる)。

### 参考文献

- 1) 藤川 平成4年度三重県金属試験場業務報告(1993)59
- 2) 藤川 平成5年度三重県金属試験場業務報告(1994)32
- 3) 佐山, 佐藤 : J.Crystal Growth, 22(1974)272
- 4) たとえば, G.Ohira, T.Sato and Y.Sayama : The Metallurgy of cast Iron, (Georgi Pub.) (1975)295
- 5) H.Nieswagg, A.J.Zuithoff: The Metallurgy of cast Iron, (Georgi Pub.) (1975)327
- 6) K.A.Jackson, J.D.Hunt: Trans. Met. Soc. AIME, 236(1966) 1129