

シェルカップ熱分析による接種剤が球状黒鉛鑄鉄溶湯へ及ぼす

影響調査

近藤義大*, 金森陽一*, 伊藤恭祐*

Study of Inoculation Effect for Spheroidal Cast Iron Melt Using Shell Cup Thermal Analysis

Yoshihiro KONDO, Yoichi KANAMORI and Kyosuke ITO

Recently, inoculants containing zirconium has been focused because these inoculants miniaturize the dendrite structure. In this report, the effects of inoculants containing zirconium were measured using shell cup thermal analysis.

As a result, an inoculant containing zirconium significantly increased the number of graphite grains. Both inoculants containing zirconium or Barium shortened eutectic solidification times. On the other hand, inoculation changed shrinkage tendencies, from external shrinkage to internal shrinkage.

Thus, it is necessary to select the proper inoculation including not using, depending on the purpose.

Keywords : Shell Cup Thermal Analysis, Spheroidal Graphite Cast Iron, Inoculation, Eutectic Solidification, Shrinkage Tendency.

1. はじめに

鑄鉄溶湯への接種は、チルの防止や金属組織の改善等を目的として一般的に行われる工程である¹⁾。球状黒鉛鑄鉄 (FCD) におけるこれまでの接種剤は、黒鉛核生成物質である Ca, Al, レアース等を含む接種剤により、黒鉛晶出の核を鑄鉄溶湯へ導入することで、黒鉛粒数増加等の効用を得るものが主流であった^{2,3)}が、近年、SiC や Zr 等の物質が、凝固途中の基地組織であるデンドライトを微細化することで、これまでよりさらに鑄鉄組織を微細化することができる新しいタイプの接種剤が注目されている^{4,7)}。

また、シェルカップ熱分析により鑄鉄の凝固過程の温度変化を調べることで、黒鉛化度^{8,9)}や引け性^{9,10)}、片状黒鉛鑄鉄の凝固に伴う潜熱放出量¹¹⁾を測定する手法が報告され、生産現場の炉前で簡易に溶湯性状を測定する手法として実用化が期待

されている。

これらの新しいタイプの接種剤や、シェルカップ熱分析による溶湯性状測定方法が、どの程度生産現場で活用されているかを把握するため、著者らは令和 2 年に三重県内鑄造企業 31 社を対象として溶湯添加剤および炉前試験の実施状況を調査した¹²⁾。調査の結果、SiC や Zr 系の接種剤を使用している企業はごく少数であり、シェルカップ熱分析により溶湯性状を測定している企業は全体の 1 割程度と、最新の接種剤や溶湯性状測定方法が企業の生産現場に普及しているとは言い難い状況であった。

そこで本研究では、新しいタイプの接種剤の効果をシェルカップ熱分析により測定し、接種が亜共晶組成の球状黒鉛鑄鉄の金属組織、溶湯の引け性および共晶凝固時間に及ぼす影響について新たな知見を得たので報告する。

* 金属研究室

2. 実験方法

2.1 溶製および接種

溶湯は50 kg 高周波誘導溶解炉に、高純度銑鉄、Fe-75 %Si を添加し 30 kg を溶製した。溶湯は約 1520 °C で取鍋へ出湯し、置き注ぎ法にて球状化処理および接種処理を行い、FCD400 相当となるように調整した。なお、化学成分値は表 1 に示す通りであった。

注湯時接種による様々な影響を測定するため、内径 30 mm、高さ 50 mm のシェルカップ内にて接種する試料は、約 250 g の溶湯量の 0.1 % にあたる 0.25 g の粉末状の接種剤を葉包紙に包み、あらかじめ熱電対の上に設置した。接種剤の化学成分値を表 2 に示す。球状化処理後の溶湯を、勺に受け、Zr 系接種、Ba 系接種、接種なしの順に注湯し、内部のガラス管で保護されたクロメルアルメル熱電対にて冷却曲線を取得した。

表 1 溶湯化学成分値 (mass %)

C	Si	Mn	P	S	Mg
3.6 - 3.7	2.2	0.3	0.02	0.01	0.04

表 2 接種剤化学成分値 (mass %)

種類	Si	Al	Ca	Zr	Ba
Zr 系	73	1.4	2.4	1.8	—
Ba 系	73	1.3	1.3	—	1.3

2.2 シェルカップ鑄物の引け性および金属組織評価

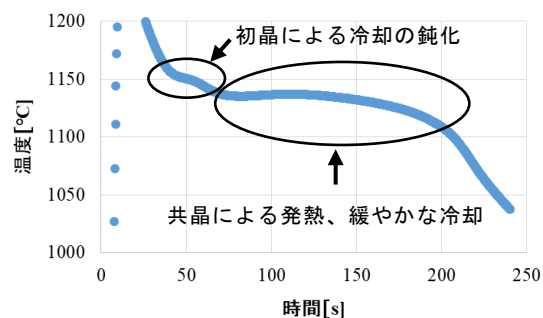
鑄造したシェルカップ鑄物は、室温まで冷却した後、表面を観察することで外引けの有無を観察し、その後中心部を縦に湿式切断し切断面の内引けの有無を観察した。組織観察のため、切断後のシェルカップ鑄物の底から 20 mm 部を切り出し、熱硬化性樹脂に埋め込み、鏡面研磨した。熱電対付近の金属組織を 5 視野撮影し、最大径 5 μm 以上の黒鉛粒数をカウントし、その平均を黒鉛粒数とした。引け性評価および金属組織観察は 8 溶解分評価した。また、内引け巣周辺の部分を切り出し、樹脂に埋め込み、研磨し、電子顕微鏡観察および EDX 分析することで、内引け巣周辺の金属組織と引け巣内部の観察および定性分析をした。

2.3 シェルカップ熱分析の評価

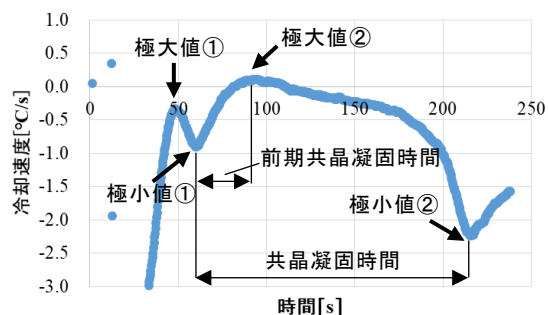
シェルカップ鑄物試料の黒鉛化度は菅野らによる 1 カップ熱分析法⁹⁾で測定した。熱分析による冷却曲線は 0.3 秒間ごとに記録し、3 秒間でスムージング処理した。スムージング処理した冷却曲

線を微分することで、1 秒間あたりの温度変化の曲線、すなわち冷却速度曲線を作成した。

今回の実験の溶湯成分値は表 1 に示した通りであり、亜共晶から共晶成分までの炭素当量として用いられる $CE_L (= [C \%] + [0.23Si \%])$ ¹³⁾ は 4.1 ~ 4.2 % とやや亜共晶組成である。このため、多くの冷却曲線には図 1a) で示すように初晶による冷却の一時的な鈍化と、過冷却を経た後の共晶によるわずかな発熱および緩やかな冷却域が確認された。この冷却曲線を微分した冷却速度曲線 (図 1b)) には、初晶による冷却速度の極大値①、過冷却による極小値①があり、その後、共晶凝固の発熱に伴う極大値②が示される。共晶凝固終期には凝固潜熱の放出がなくなるため冷却速度が大きくなるが、直後の共晶凝固終了後にはシェルカップの鑄型壁が十分熱せられたことで冷却が鈍化することにより、冷却速度は極小値②を示す。シェルカップ内接種の有無による冷却速度曲線の解析のため、本研究では図 1b) の極小値① ~ 極小値②までの経過時間を共晶凝固時間と定義し、極小値①から極大値②までの経過時間を前期共晶凝固時間と定義した。なお、図 1b) の極小値①の時点は図 1a) では過冷却の途中であるが、この点が共晶凝固に伴う発熱による冷却速度の変曲点であるため、共晶凝固開始点とした。



a) 冷却曲線



b) 冷却速度曲線

図 1 冷却曲線と冷却速度曲線

3 実験結果

3.1 接種剤の黒鉛化度および鑄鉄組織への影響

図 2 に種々のシェルカップ内接種条件試料の黒鉛化度を横軸に、黒鉛粒数を縦軸にプロットして示す。シェルカップ内で Zr 系接種をしたグループは、そのほとんどが黒鉛化度、黒鉛粒数ともに接種なしの試料のグループよりも大きく上昇した。Ba 系接種をしたグループは、すべての試料で黒鉛化度は無接種試料のグループよりも上昇したが、黒鉛粒数の顕著な増加は確認されなかった。

図 3a-c) に各シェルカップ内接種条件の試料の黒鉛粒径ごとの個数のヒストグラムを示す。Zr 系接種剤は接種なしに比べて 15 μm 以下の黒鉛を著しく増加させたが、Ba 系接種剤は接種なしと大差がなかった。なお、黒鉛面積率はいずれの接種条件においてもほぼ同じであり、このことから晶出した黒鉛の体積自体は接種条件によらず一定であることが示唆された。

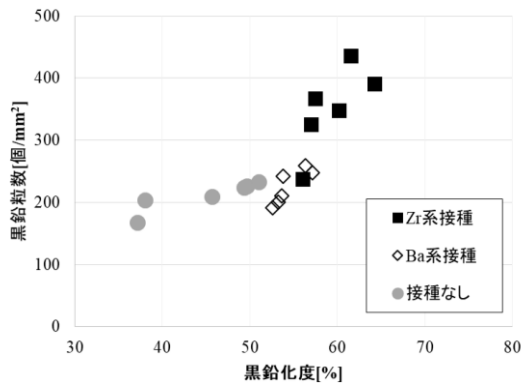


図 2 シェルカップ内接種の黒鉛化度と黒鉛粒数への影響

3.2 引けと共晶凝固時間への接種剤の影響

図 4 にシェルカップ鑄物の断面写真を、図 5 にシェルカップの冷却曲線および冷却速度曲線の一例を示す。図 4a)-c) から、シェルカップ鑄物断面に内引けがある場合は、熱電対のガラス保護管周辺

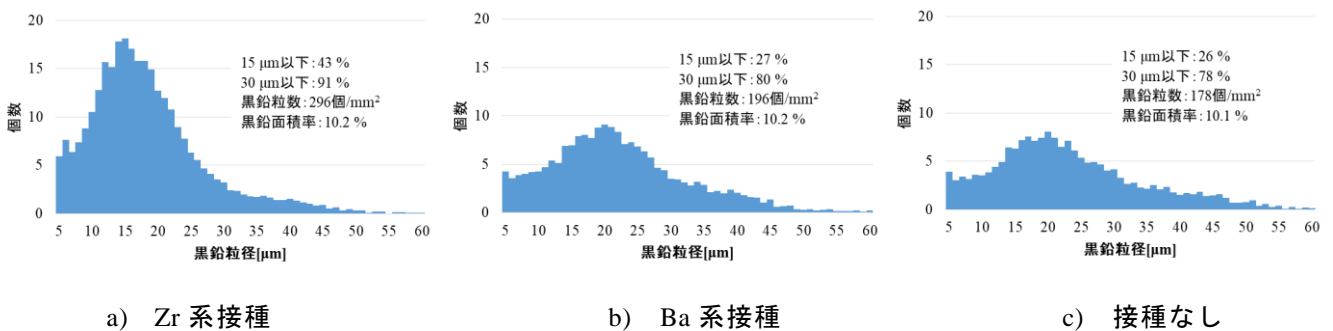


図 3 シェルカップ内接種条件ごとの黒鉛粒径ヒストグラム

に空洞が発生していた。また、外引けは図 4d) に示すようにシェルカップ鑄物の側面か上部にわずかな凹みとして発生していた。図 5 の冷却曲線から、Zr 系または Ba 系接種を施すことで、過冷却が浅くなり、共晶凝固温度が高くなったことがわかる。また、図 5 の冷却速度曲線から、Zr 系または Ba 系接種を施すことで、極小値①の共晶凝固開始点直後からの発熱が接種なし試料よりも活発になっており、共晶凝固時間が短くなっていた。冷却曲線および冷却速度曲線では、Zr 系と Ba 系接種剤の間に明確な差はなかった。

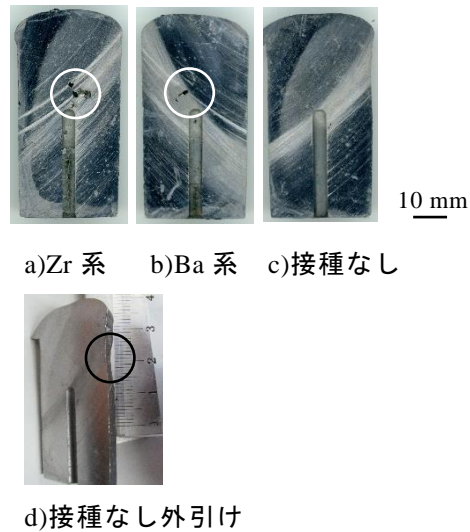


図 4 シェルカップ鑄物断面（白丸で囲ったのが内引け）

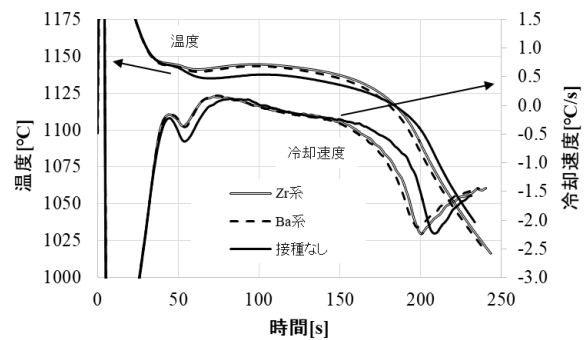


図 5 接種条件ごとの冷却曲線と冷却速度曲線

表 3 に実験ごとの内引けおよび外引けの有無，共晶凝固時間を示す。シェルカップ内で Zr 系または Ba 系の接種をすることで，内引けの発生が促進され，16 個中 14 個で内引けが発生したが，外引けの発生はやや少なく，16 個中 6 個であった。シェルカップ内で接種をしなかった場合は，接種をしたものと逆の傾向になり，8 個すべてで内引けが発生せず，外引けが発生した。本研究の球状黒鉛鑄鉄の化学組成は 2 章で述べたようにやや亜共晶組成であるため，シェルカップ鑄物を押し湯なしで内引けおよび外引けなく鑄造するのは困難だと考えられるが，接種の有無によって，発生す

表 3 シェルカップ鑄物の引けの有無と共晶凝固時間（○：引けなし，×：引けあり）

No.		シェルカップ内接種		
		Zr系	Ba系	接種なし
1	内引け	×	×	○
	外引け	×	×	×
	共晶凝固時間[s]	146	141	148
2	内引け	×	×	○
	外引け	○	○	×
	共晶凝固時間[s]	145	141	150
3	内引け	×	×	○
	外引け	○	○	×
	共晶凝固時間[s]	測定エラー* ¹		
4	内引け	×	×	○
	外引け	○	○	×
	共晶凝固時間[s]	測定エラー* ¹		
5	内引け	×	×	○
	外引け	○	×	×
	共晶凝固時間[s]	141	146	155
6	内引け	×	×	○
	外引け	○	○	×
	共晶凝固時間[s]	147	144	156
7	内引け	×	○	○
	外引け	○	×	×
	共晶凝固時間[s]	初晶なし* ²		
8	内引け	○	×	○
	外引け	×	×	×
	共晶凝固時間[s]	146	143	150

*¹ 導線接触不良のため記録できず

*² 初晶なく共晶凝固時間測定できず

る引けの傾向が変わる結果となった。また，共晶凝固時間は，明確な初晶を示した 5 条件すべてにおいて接種なしの試料が接種ありの試料よりも長くなった。

図 6 にシェルカップ鑄物の内引け巣周辺の電子顕微鏡写真，EDX による元素マッピング結果の一例を示す。内引け巣周辺に厚さ 100 μm 前後の無黒鉛層があり，内引け巣内部は黒鉛の膜で覆われていた。なお，図 6 の試料は Ba 系接種をしたものであるが，Zr 系接種をしたものも内引け巣が発生した試料はすべて同様の形態であった。

4. 考察

接種条件の違いによる金属組織，熱分析結果，引け性の違いを考察するため，図 7a) にそれぞれの接種条件の共晶凝固時間の平均を，図 7b) に前期共晶凝固時間の平均を示す。前期共晶凝固時間は，過冷却直前～発熱速度のピークに至るまでの時間であり，鑄鉄溶湯中では，微細な球状黒鉛の晶出と，それとほぼ同時に球状黒鉛を取り囲むようにして晶出するオーステナイト（共晶セル）の晶出と成長の影響を受けると考えられる。図 7a)，b) それぞれについて t 検定（一对の標本による平均の検定ツール）を適用した結果を表 4a)，b) に示す。その結果，図 7a)，b) いずれにおいても 0.05% の有意水準に対して Zr 系と Ba 系の間は有意差が認められず，Zr 系と接種なし，Ba 系と接種なしの間は有意差が認められた。すなわち，Zr 系または Ba 系の接種をすることで接種なしよりも前期共晶凝固時間が短くなっており，これが共晶凝固時間を短くする要因となっていた。

冷却曲線および冷却速度曲線では Zr 系接種と Ba 系接種の間に違いは見られないが，黒鉛粒数比較では，3.1 で述べた通り，Zr 系接種をしたもの

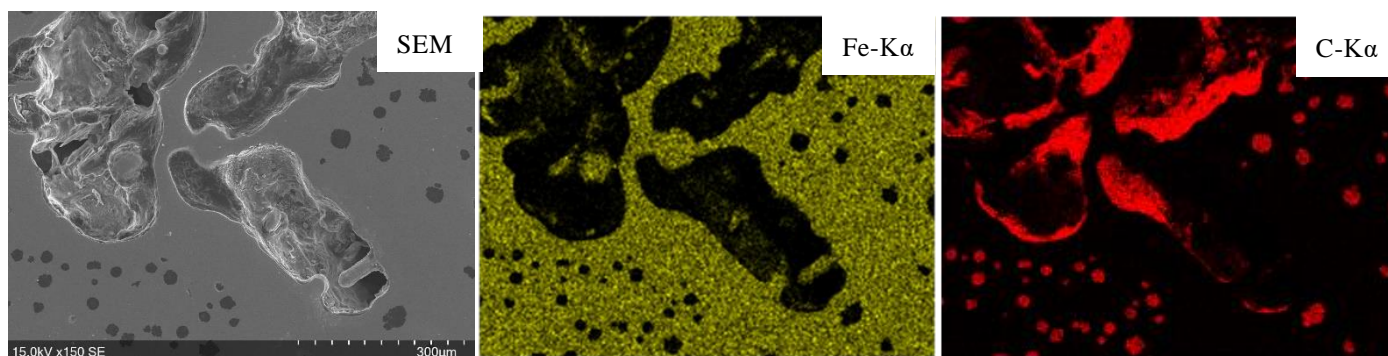
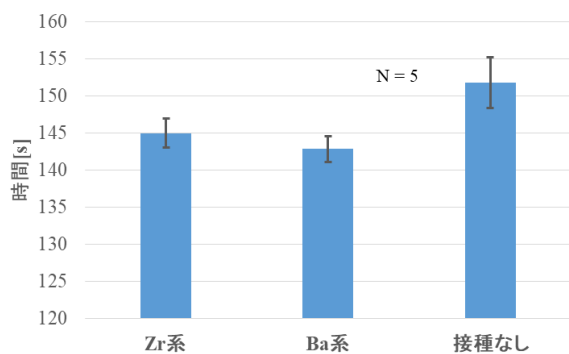
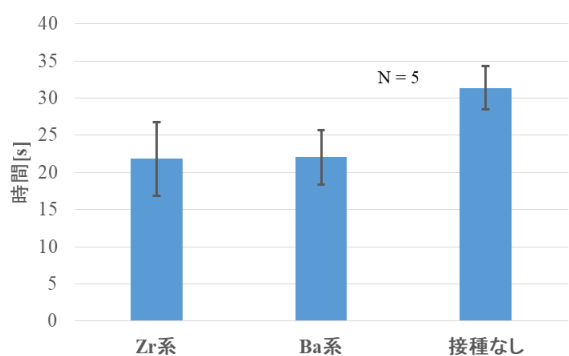


図 6 シェルカップ鑄物の内引け巣周辺の電子顕微鏡写真および元素マッピング結果



a) 共晶凝固時間



b) 前期共晶凝固時間

図7 接種条件ごとの共晶凝固に係る時間の平均 (エラーバーは標準偏差)

表4 図7の平均に対するt検定結果

a) 共晶凝固時間

標本対	Zr系-Ba系	Zr系-接種なし	Ba系-接種なし
t	1.33	-3.11	-7.75
P(T<t) 両側	0.255	0.036	0.002

b) 前期共晶凝固時間

標本対	Zr系-Ba系	Zr系-接種なし	Ba系-接種なし
t	-0.19	-3.59	-4.01
P(T<t) 両側	0.860	0.023	0.016

のみ著しく黒鉛粒数を増加させ、Ba系接種をしたものは顕著な黒鉛粒数増加は見られなかった。この原因は次の通り推測する。Zr系またはBa系接種をした試料は、接種なしの試料よりも過冷却が浅くなっており、このことから、共晶凝固初期に微細な球状黒鉛核を取り囲んだオーステナイトの結晶粒である共晶セルの炭素の固体拡散が、接種なしの試料よりも有利に進んだことが示唆される¹⁴⁾。これは単に共晶セルの数が接種をすることにより増えたと考えることができる。接種をした試

料は、共晶凝固初期にこの微細な黒鉛核を中心に持つ共晶セルが非常に多く晶出したため、発熱速度がピークに至るまでの時間が短かった。その後共晶セルでは、共晶凝固終了までオーステナイトの成長とオーステナイトを介した炭素の固体拡散が進むが、この際に何らかの理由により、Ba系の接種をした試料は個々の球状黒鉛核の成長に寄与しない共晶セルがZr系接種した試料より多く、これが他の共晶セルの成長の過程で基地組織あるいは他の黒鉛に取り込まれたため、金属顕微鏡で観察すると顕著な黒鉛粒数の増加がみられなかったと推測される。

接種することで内引けを促進し、接種なしで逆に外引けした理由は、次の通り考察する。3.1で述べた通り、接種条件の違いによる黒鉛面積率に差はなかったことから、いずれの接種条件の試料も黒鉛膨張の度合いはほぼ同じであり、内引けと外引けの違いは、それぞれの凝固形態が異なるために発生したと考えられる。図6に示した通り、内引け巢の周辺には無黒鉛層があり、引け巢内部に黒鉛膜が張っていた。阪口らの報告¹⁵⁾によると、半溶融凝固中の液相における炭素の拡散は固相での拡散よりも100倍速く、溶湯中の炭素は空間へ向けて拡散するため、引け巢の内部に黒鉛の膜を生じ、引け巢の周辺には黒鉛の無い層が生成するとしている。また、これらの引け巢周辺の状態は、溶湯全体が同時に凝固する度合いであるマッシィ度が高い場合に形成されるとしている。すでに述べたように接種をすることで、共晶凝固初期に共晶セルがシェルカップ内に偏りなく大量に存在し、この時点でのマッシィ度は高いと考えられる。そのため、内部で発生した空洞への溶湯の補給は大量に存在する共晶セルによって阻まれ、結果的に内部に黒鉛膜を持つ内引け巢が発生したと考えられる。同様の理由で、接種なしの試料は共晶セルの数が少なく、シェルカップ内で溶湯の補給が比較的長時間スムーズに進むため、外部と内部の温度差が小さくなり、内部が健全で表面の凝固殻が凹む形で最終的に凝固したと推測される。

なお、本研究で使用した溶湯は2章で述べた通り、元湯を既定の温度に昇温した後、溶湯保持せず直ちに球状化し、シェルカップへ注湯しており、接種なしでも原材料に起因する黒鉛核生成物質が十分に存在していたため、黒鉛化が良好で、内引

け巢が発生しなかったと考えられる。一般の生産現場においては、生産ラインの都合上、元湯を一定時間保持することが多く、溶湯中の原材料に起因する黒鉛核生成物質はフェーディングにより不足傾向であるため、注湯直前や注湯中の接種は鑄鉄の黒鉛化を促進するうえで重要であると思われる。

5.まとめ

Zr系およびBa系接種剤をシェルカップ内で反応させることで、亜共晶組成の球状黒鉛鑄鉄溶湯にどのような影響を与えるかを調査し、以下の結果を得た。

- ・Zr系接種剤を添加することで、黒鉛粒数を著しく増加させた。
- ・Zr系接種剤およびBa系接種剤を添加することで過冷反転温度が高くなり、共晶凝固時間を短縮させた。これは、接種をすることで発熱速度がピークに至るまでの時間を短縮したことによるものと考えられる。
- ・上記2種の接種剤を添加することでシェルカップ鑄物の内引けを促進し、逆に接種をしないと外引けを促進した。これは、接種をすることでシェルカップ鑄物の凝固形態が変わったためであると考えられる。

参考文献

- 1) 一般財団法人素形材センター：“新版 鑄鉄の生産技術”。p29-31 (2012)
- 2) 井川克也：“鑄鉄の接種機構”。日本金属学会会報, 3, p477-488 (1964)
- 3) 堀江 皓：“鑄鉄における希土類元素の役割とその削減”。鑄造工学, 84(12), p660-666 (2012)
- 4) 中江秀雄ほか：“デンドライトによる球状黒鉛鑄鉄の黒鉛粒数の新増加法”。鑄造工学,

91(4), p190-194 (2019)

- 5) 岩見祐貴ほか：“球状黒鉛鑄鉄の黒鉛粒数に及ぼすSiC純度と複合接種の効果”。鑄造工学, 91(4), p195-200 (2019)
- 6) 中山英明ほか：“球状黒鉛鑄鉄におけるZr含有接種剤の接種効果”。鑄造工学, 91(4), p201-207 (2019)
- 7) 山根英也ほか：“Zr含有接種剤による球状黒鉛鑄鉄のオーステナイト相のデンドライト微細化”。鑄造工学, 91(4), p208-212 (2019)
- 8) 菅野利猛ほか：“3カップ熱分析法によるチルの炉前判定”。鑄造工学, 70(11), p773-778 (1998)
- 9) 菅野利猛ほか：“1カップ熱分析法による球状黒鉛鑄鉄の黒鉛粒数とひけ性の判定”。鑄造工学, 89(6), p332-337 (2017)
- 10) 王 麟ほか：“ひけ巢傾向を表す熱分析パラメーター θ に及ぼす各種因子の影響”。鑄造工学, 91(4), p213-220 (2019)
- 11) 川島浩一ほか：“片状黒鉛鑄鉄の冷却曲線から得られる各種数値と黒鉛形状との関係”。鑄造工学, 93(5), p267-272 (2021)
- 12) 近藤義大ほか：“鑄造技術検討会 事業報告”。三重県工業研究所研究報告, 45, p105-109 (2021)
- 13) 菅野利猛ほか：“亜共晶鑄鉄の初晶晶出温度と炭素当量に及ぼす各種元素の影響”。鑄造工学, 91(2), p87-93 (2019)
- 14) 一般財団法人素形材センター：“新版 鑄鉄の生産技術”。P23-29 (2012)
- 15) 阪口 知ほか：“球状黒鉛鑄鉄の黒鉛粒数と内びけ巢に及ぼす鑄込温度の影響”。鑄造工学, 76(1), p26-76 (2004)

(本研究は、法人県民税の超過課税を財源としています。)