

熱分析による球状黒鉛鋳鉄溶湯の凝固特性に及ぼす

溶湯添加剤の影響調査

近藤義大*, 西村正彦*, 金森陽一*, 森 康暢*

Study of Inoculation Effect of Solidification Characteristics of Spheroidal Cast Iron Melt Using Thermal Analysis

Yoshihiro KONDO, Masahiko NISHIMURA, Yoichi KANAMORI and Yasunobu MORI

Inoculations of spheroidal graphite cast iron are used to increase the number of graphite grains, prevent the cementite, and improve the graphite spheroidization rates, and so on. In our previous studies, inoculation in shell cups changed shrinkage tendencies of spheroidal graphite cast iron. It was suggested that inoculation at the time of pouring, changed solidification characteristics of casting. Therefore, we studied the effects of inoculation for solidification characteristics of spheroidal cast iron melt by thermal analysis.

As a result, both pre-inoculation and in-mold inoculation caused mushy type solidification and shortened the eutectic solidification time. In addition, in-mold inoculation of Zr-type or Bi-type improved the metallographic structure without deteriorating shrinkage tendency.

Keywords : Spheroidal Graphite Cast Iron, Inoculation, Eutectic Solidification, Shrinkage Tendency, Mushy Type Solidification.

1. はじめに

球状黒鉛鋳鉄溶湯への接種は、黒鉛粒数の増加やチルの防止、黒鉛核生成能力の向上による黒鉛球状化率の向上等を目的として一般的に行われる工程である¹⁾。近年は、SiCやZr系の接種剤によりデンドライトを微細化することでデンドライトアーム間に晶出する球状黒鉛を増加させることで黒鉛粒数の増加が可能とされ、これらの新しいタイプの溶湯添加剤の有効活用が注目されている²⁻⁵⁾。また、これらのタイプの溶湯添加剤を誘導溶解炉内で材料溶製前、あるいは溶製中に添加することで、黒鉛粒数増加の効果や元湯長時間保持による様々な弊害防止の効果が得られるとされている^{3, 6)}。

著者らは、これらの接種剤が引け性や共晶凝固時間にどのような影響を及ぼすかを調査するため、亜共晶組成の球状黒鉛鋳鉄溶湯にシェルカップ内で0.1%量のZr系またはBa系接種剤を添加して実験したところ、注湯時の接種によりシェルカップ鋳物の内引けを促進し、外引けを抑制する傾向があることを確認した⁷⁾。鋳鉄の凝固形態は、表面で比較的強固な凝固殻が形成された後に中心部の凝固が進行するスキン型凝固と、表面と内部が比較的近い時間に凝固が進行するマッシイ型凝固に分類され、マッシイ型凝固は内部の黒鉛化膨張で型張りが発生するため、凝固後期の収縮が補償されず、内部に巣が発生するとされる⁸⁾。著者らによるこれまでのシェルカップ鋳物における実験では、注湯時の接種により引け性が変化したことから、接種により凝固形態が変化した可能性が考

* 金属研究室

えられた。

接種剤による球状黒鉛鑄鉄の引け傾向への影響調査は吉田らによる報告⁹⁾があるが、これは接種剤の使用条件を変えて複数の形状、すなわち表面と中心部の凝固時間比 (S/I) が異なる試験片を鑄造し、それぞれの引け発生面積を求めることで、接種剤使用条件ごとに引けの発生しない形状 (凝固時間比 (ひけ臨界 S/I)) を求める手法であり、接種剤が鑄物の凝固時間比に与える影響を直接測定したわけではない。

そこで本研究では、溶湯添加剤が球状黒鉛鑄鉄溶湯の凝固形態に及ぼす影響を調査するため、溶湯添加剤の使用条件を変えて重量約 2.2 kg の円柱試験片を鑄造し、鑄物表面と中心部の熱分析を行うことで表面と中心部の凝固時間比(マッシー度)を実測した。さらに、溶湯添加剤と試料の引け性の関連を調査したので報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材

マッシー度および引け性を評価した円柱試験片は、図 1 に示す通り、1 個約 2.2 kg で、鑄型中央の湯口から 4 個同時に鑄造できる方案とした。この方案は同一型間で比較する限り、溶湯温度や鑄型強度の条件を全て同一であると仮定することができ、純粋な鑄型内接種条件の違いによるマッシー度への影響を測定できると考えられる。円柱試験片は、φ90 mm×高さ 50 mm と、φ50 mm×高さ 10 mm の 2 つの円柱から構成されており、発生した引けは全て上型の小さい円柱から大きい円柱にかけての窪み状の外引けであり、鑄物内部に発生する内引けは確認されなかった。鑄型は天然砂の新砂を用いて、アルカリフェノール樹脂にて造型した。樹脂は砂重量の 1.2% 量、硬化剤は樹脂の 20% 量を使用した。

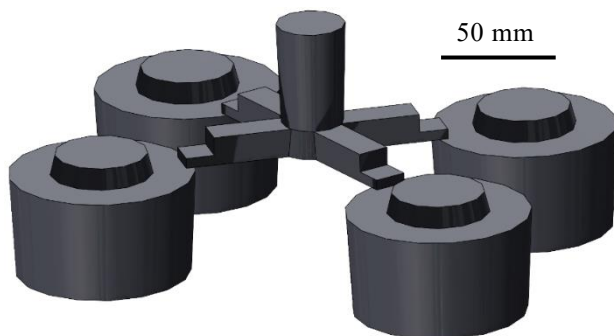


図 1 円柱試験片方案

2.2 熱分析によるマッシー度の測定

冷却曲線は、円柱試験片の表面から 10 mm 部と中心部の共晶凝固時間を取得することで行った。2 本の φ1.6 mm クロメルアルメル熱電対を鑄型の下型底面から鑄型内へ、1 本は熱電対先端が円柱試験片底面から 10 mm 深さに、もう 1 本は円柱試験片中心に 10 mm 間隔で挿入し、熱電対と鑄型はモールドシールで完全に接着固化させてから実験に供した。熱分析曲線の始点は、溶湯熱により温度が室温から変化し始めた点とし、0.2 秒間隔で温度データを取得した。表面から 10 mm 部と中心部それぞれの共晶凝固開始点および共晶凝固終了点は、共晶凝固前後の冷却曲線に対して $R^2 = 0.995$ となるように近似直線 (接線) を引き、近似直線と冷却曲線の差が 5 °C に達した時点とした。

鑄鉄溶湯の表面と中心部の凝固のタイミングを評価するマッシー度の求め方を図 2 に示す。図 2 中の t_1 は中心部の共晶凝固時間、 t_2 は表面と中心部の共晶凝固開始時間のずれ、 E_{at} は表面の共晶凝固開始から中心部の共晶凝固終了までの時間、 E_{ot} は中心部の共晶凝固開始から表面の共晶凝固終了までの時間を示す。マッシー度の考え方には、図 2 中の t_1/t_2 で表される金ら¹⁰⁾の手法や、 E_{ot}/t_1 で表される吉田ら⁸⁾の手法、 E_{ot}/E_{at} で表される阪口ら¹¹⁾の手法がある。金らの手法は、表面と中心部の共晶凝固開始時間のずれ (t_2) を評価し、吉田らの手法は共晶凝固終了時間のずれ ($t_1 - E_{ot}$) を評価しており、阪口らの手法は開始時間のずれと終了時間のずれの双方を評価している。共晶凝固開始時間のずれは、共晶凝固初期の押し湯供給に影響し¹⁰⁾、共晶凝固終了時間のずれは、表面の凝固殻と

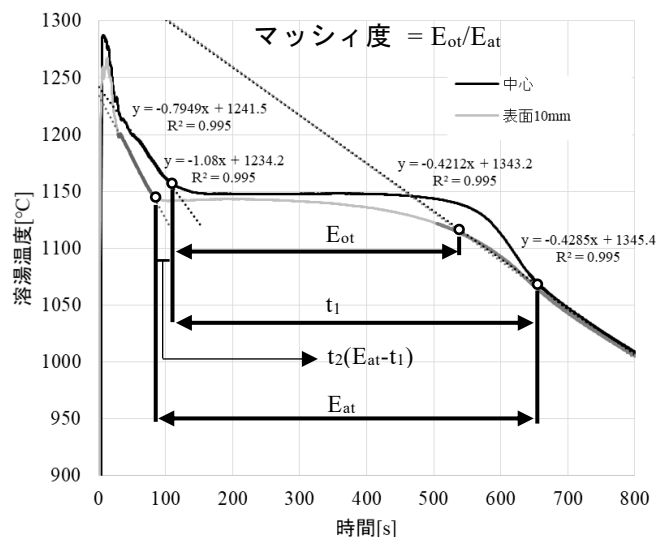


図 2 マッシー度の求め方

中心部の黒鉛化膨張による型張りに影響する⁸⁾ことから、いずれも鋳物の引け性を考察するうえで重要であると考えられる。本研究で得られた熱分析曲線では、開始時間のずれと終了時間のずれの双方が確認されたことから、マッシィ度の測定方法には阪口らによる E_{ov}/E_{at} を採用した。

2.3 溶解実験

溶湯は 50 kg 高周波誘導溶解炉にて、高純度銑鉄、Fe-75%Si を用いて 50 kg 溶製した。なお、炉内接種の効果測定する実験では、冷材投入時に表 1 の高 Zr 系接種剤を高周波炉内に 0.2 %量添加、銑鉄溶け始めに 99 %SiC を 0.2 %量添加し、最終的な Si 量が一定となるよう Fe-75 %Si の添加量を調整した。溶湯は約 1520 °C で取鍋へ出湯し、置き注ぎ法による球状化处理と同時に 0.2 %量の表 1 の Ba 系接種をして調整した。調整後の化学成分分析値は表 2 に示す通りであることをふまえ、FCD400 相当と判断した。溶湯は約 1400 °C で円柱試験片鋳型へ注湯した。

鋳型内接種に用いた接種剤は表 1 の Ba 系、Zr 系、Bi 系の粉末状接種剤であり、円柱試験片鋳型内にあらかじめ 0.1 %量ずつ設置した。

表 1 接種剤化学成分値 (mass %)

種類	Si	Al	Ca	Zr	Ba	Bi
高 Zr 系	66	4.0	1.3	4.0	—	—
Ba 系	73	1.3	1.3	—	1.3	—
Zr 系	73	1.4	2.4	1.8	—	—
Bi 系	72	1.2	0.9	—	—	1.0

表 2 溶湯化学成分値 (mass %)

C	Si	Mn	P	S	Mg
3.7 - 3.8	2.1 - 2.2	0.3	0.02	0.01	0.04

2.4 外引け量および黒鉛粒数の測定

鋳造した円柱試験片はショットブラスト後、上面に図 3 に示すように発生した窪み状の外引けにかさ密度 1.60 g/cm³ の天然新砂を充填し、その重量を測ることで外引け体積量を測定した。測定は同一作業者が 3 回行い平均することで行った。また、円柱試験片中心部を切り出し、金属組織を 5 視野撮影し、その平均をとって黒鉛粒数を測定した。なお、きわめて小さい黒鉛も含めて測定するため、最大径 5 μm 以上の黒鉛を測定対象とした。

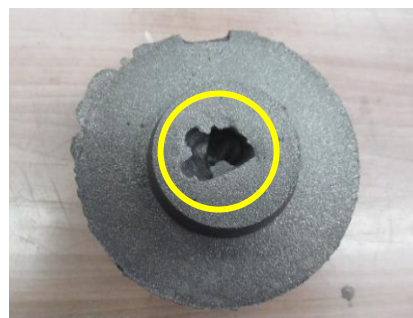


図 3 円柱試験片上部に発生した外引け

外引け体積および黒鉛粒数の測定データは、炉内接種の有無と鋳型内接種の 2 つの因子について、二元配置の分散分析にて有意水準 0.05 として主効果および交互作用が認められるかを検定し、主効果ありと認められた因子について、Tukey の多重比較検定¹²⁾ (両側) により比較した。検定の結果、p 値が 0.05 未満を統計的に有意差ありとした。

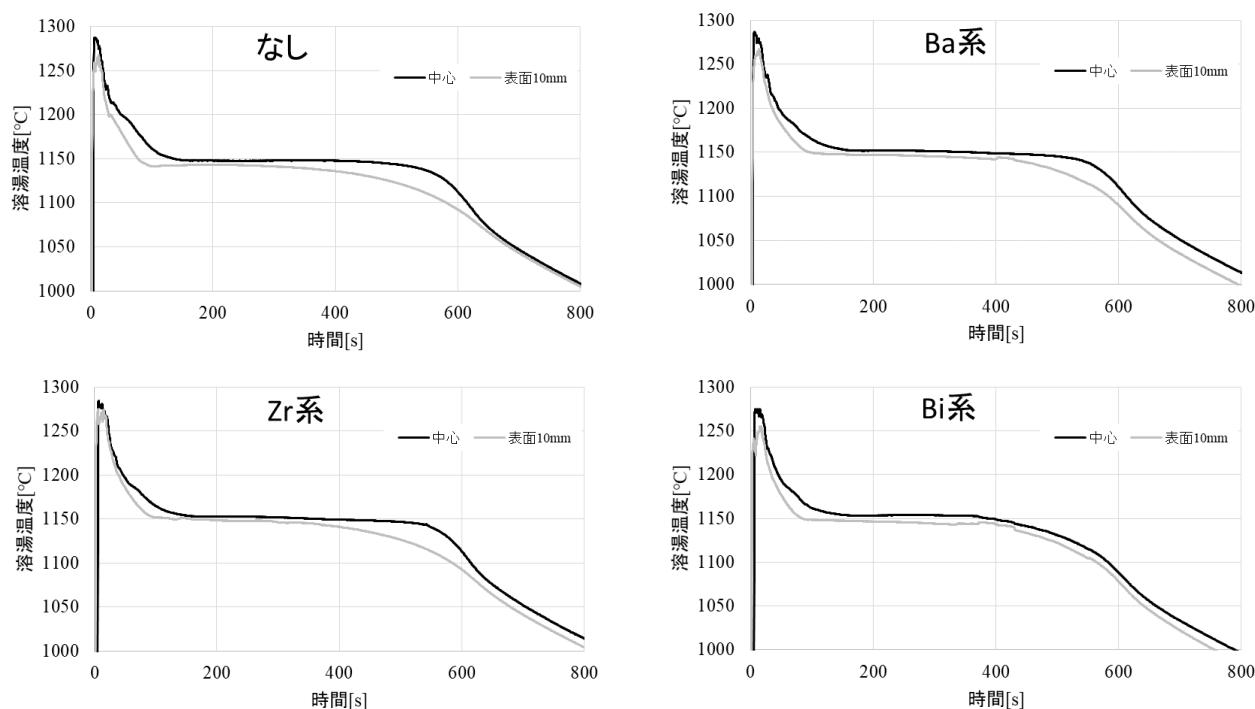
3. 実験結果

3.1 接種剤の凝固時間比への影響

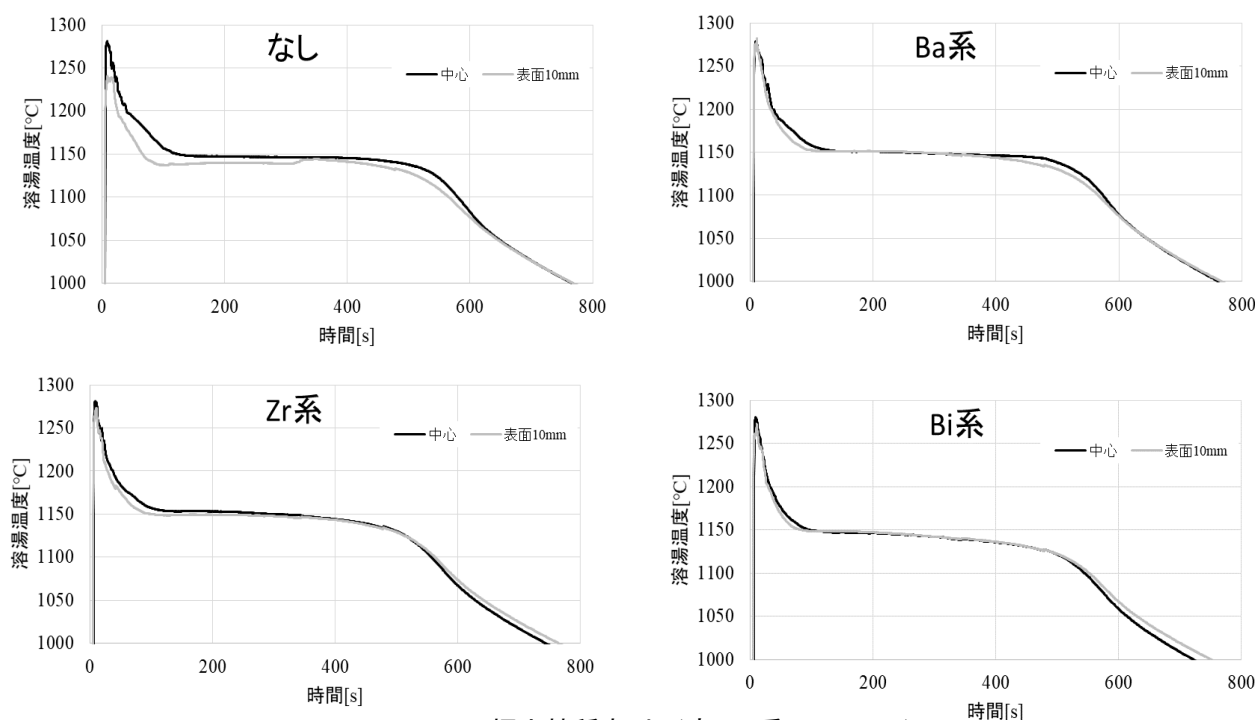
図 4a) に炉内接種なしの各鋳型内接種条件における冷却曲線を、b) に炉内接種あり (高 Zr 系接種剤+99 %SiC) の冷却曲線を示す。また、それぞれの場合のマッシィ度を表 3 に示す。炉内接種の有無に関わらず、鋳型内接種によりマッシィ度が上昇した。阪口ら¹¹⁾によると、マッシィ度 0.9 以上でマッシィな凝固形態としており、今回の場合は炉内接種なしの Bi 系鋳型内接種においてマッシィ度 0.95 であり、表面と中心部がほぼ同時に凝固するマッシィ型凝固の形態を示したことが確認された。また、炉内接種により全体的にマッシィ度が大きく上昇したことが確認され、炉内接種と鋳型内接種を組み合わせた条件も全てマッシィ度 0.9 以上のマッシィ型凝固の形態を示した。

表 3 各接種条件のマッシィ度

炉内接種	鋳型内接種	マッシィ度
なし	なし	0.72
	Ba 系	0.81
	Zr 系	0.76
	Bi 系	0.95
あり (高 Zr 系 +99%SiC)	なし	0.91
	Ba 系	0.95
	Zr 系	0.94
	Bi 系	0.97



a) 炉内接種なし



b) 炉内接種あり (高 Zr 系+99%SiC)

図 4 各接種条件の冷却曲線

3.2 接種剤の外引け体積への影響

図 5 に炉内接種ありとなしの場合の各鋳型内種条件の外引け体積の平均を示す。外引け体積を測定した 9 型すべてにおいて、鋳型内で Ba 系接種をした円柱試験片の外引け体積が他の接種条件の試験片のものより大きくなった。また、鋳型内接種なしとした試料の外引け体積は比較的小さく、

良好であった。図 5 の結果について、炉内接種の有無と鋳型内接種の 2 つの因子について、二元配置の分散分析にて主効果および交互作用が認められるかを検定したところ、炉内接種、鋳型内接種ともに主効果が認められ、交互作用は認められなかった。炉内接種の因子が外引け量に与える影響を図 6 に示す通り、炉内接種によりわずかに外引

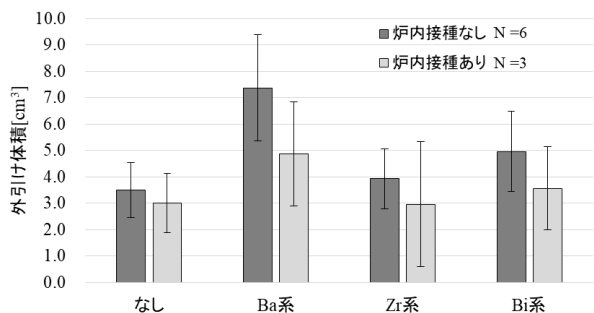


図5 各接種条件の外引け体積の平均 (エラーバーは標準偏差)

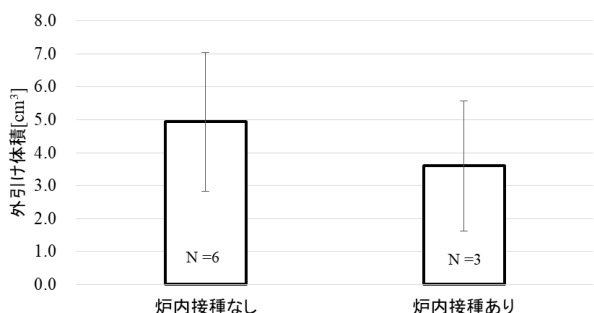


図6 炉内接種の有無と外引け体積の平均 (エラーバーは標準偏差)

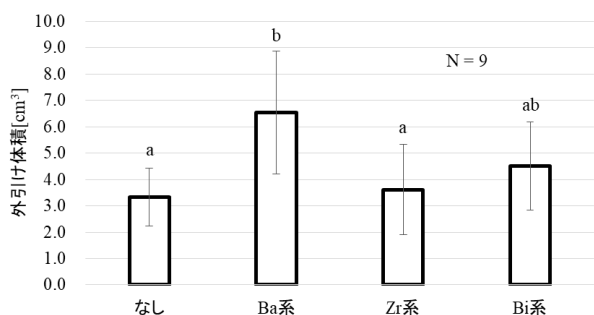


図7 各鋳型内接種条件の外引け体積の平均 (エラーバーは標準偏差)

け体積を減少させた。鋳型内接種条件ごとに多重比較検定した結果を図7に示す。なお、図中の a, b の記号は、多重比較検定の結果を示し、同じ記号は有意差がないことを示し、「ab」の様な複数の記号が付いている場合は、a, b のどちらも有意差がないことを意味する。図7から、鋳型内 Ba 系接種により、鋳型内接種なしおよび Zr 系接種より有意に外引け量が大きくなったことが確認された。Bi 系接種はその他の鋳型内接種条件の外引け量の中間に位置し、いずれとも有意差なしとなった。

3.3 接種剤の黒鉛粒数への影響

今回組織観察した試料はすべて良好な球状黒鉛組織であり、チャンキー黒鉛や CV 黒鉛等の異常黒鉛の生成は確認されなかった。図8に炉内接種

なしとありの場合の各鋳型内接種条件の黒鉛粒数を示す。炉内接種の有無と鋳型内接種の2つの因子について二元配置の分散分析にて主効果および交互作用が認められるかを検定したところ、炉内接種には主効果および交互作用は認められず、鋳型内接種には主効果が認められ、交互作用は認められなかった。主効果が認められた鋳型内接種について、多重比較検定した結果を図9に示す。Zr系およびBi系の鋳型内接種で、接種なしおよびBa系接種と比較して著しく黒鉛粒数が増加した。

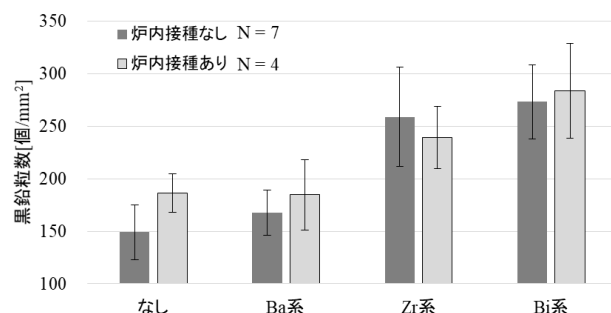


図8 各接種条件の黒鉛粒数の平均 (エラーバーは標準偏差)

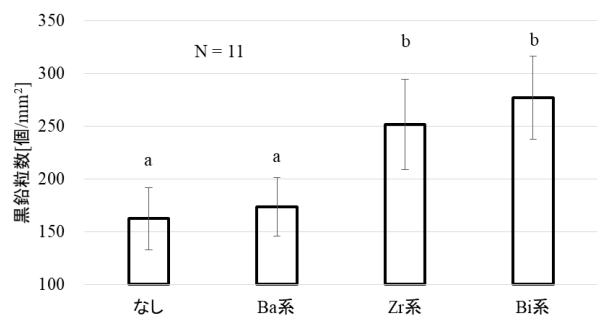


図9 各鋳型内接種条件の黒鉛粒数の平均 (エラーバーは標準偏差)

炉内接種の因子の主効果が認められなかったのは、鋳型内の Zr 系および Bi 系接種による因子効果が著しく大きいことで、比較的弱い接種である炉内接種の因子効果が得られなかった可能性がある。図8の鋳型内接種なしの条件に限定すれば、炉内接種により黒鉛粒数は増加していることから、鋳型内接種をしない場合には炉内接種が一定程度有効であることが示唆された。

4. 考察

マッシュイ度は溶湯温度の影響を受けることを阪口ら¹⁾は指摘しているため、溶湯添加剤の影響について考察する前に、溶湯温度の影響について考察する。炉内接種なしの実験とありの実験はそれ

ぞれ別チャージであるが、鋳型内に設置した熱電対で観測した最高温度は前者が 1288 °C、後者が 1281 °C であり、わずかな差はあるが、マッシィ度への影響は大きくないと考えられる。また、マッシィ度は溶湯温度に比例して大きくなる¹¹⁾とされており、今回得られた結果は溶湯温度がわずかに高かった炉内接種なしの方がマッシィ度は小さいという逆の傾向を示した。このことから、マッシィ度には溶湯温度の影響よりも次に述べる炉内接種の影響の方が大きくなったと考えられる。

図 4a, b)の円柱試験片の熱分析から、中心部の冷却曲線の挙動に違いがみられた。そこで、図 10 に各接種条件の中心部の冷却速度曲線を示す。シェルカップ熱分析における冷却速度曲線の極小値は共晶凝固終了時点を示すとされ¹³⁾、本研究の試料はシェルカップより大きく重量約 2.2 kg の円柱状ではあるが、いずれの冷却速度曲線も図 10 中に矢印で示した極小値を示したため、ここでは極小値を示した時間を共晶凝固終了時間とした。表 4 にそれぞれの試料の共晶凝固終了時間を示す。表 4 から、炉内接種および鋳型内接種をすることで共晶凝固終了時間が短くなることがわかる。また、炉内接種と鋳型内接種を組み合わせることでその効果はさらに大きくなり、共晶凝固終了時間を最大で 8 %程度にあたる 50 秒間短縮した。図 11 にマッシィ度と共晶凝固終了時間の関係を示す。図 11 の相関係数 R は 0.823 であり、n = 8 としたこの時の検定統計量 t は 3.55 となる。一方、有意水準 0.05 とした場合のパーセント点は 2.44 であり、検定統計量 $t \geq$ パーセント点 であることから、マッシィ度が大きい試料ほど共晶凝固終了時間が短くなる傾向があることがわかる。このことは、鋳物中心部の共晶凝固終了時間が短くなるほど、図 4 に示すように鋳物表面の共晶凝固終了時間とのずれが小さくなったことを示し、鋳物表面と中心部がほとんど同時に凝固終了したことを意味する。接種により共晶凝固終了時間が短くなる傾向は、著者らによる亜共晶球状黒鉛鋳鉄への接種効果をシェルカップ熱分析で測定した前報⁷⁾の結果と同じであり、重量約 2.2 kg の円柱試験片においても、接種により共晶凝固前半から鋳物表面および中心部において凝固が進行することで、中心部の共晶凝固時間を短縮したと考えられる。大物鋳物の中心部に発生するチャンキー黒鉛への

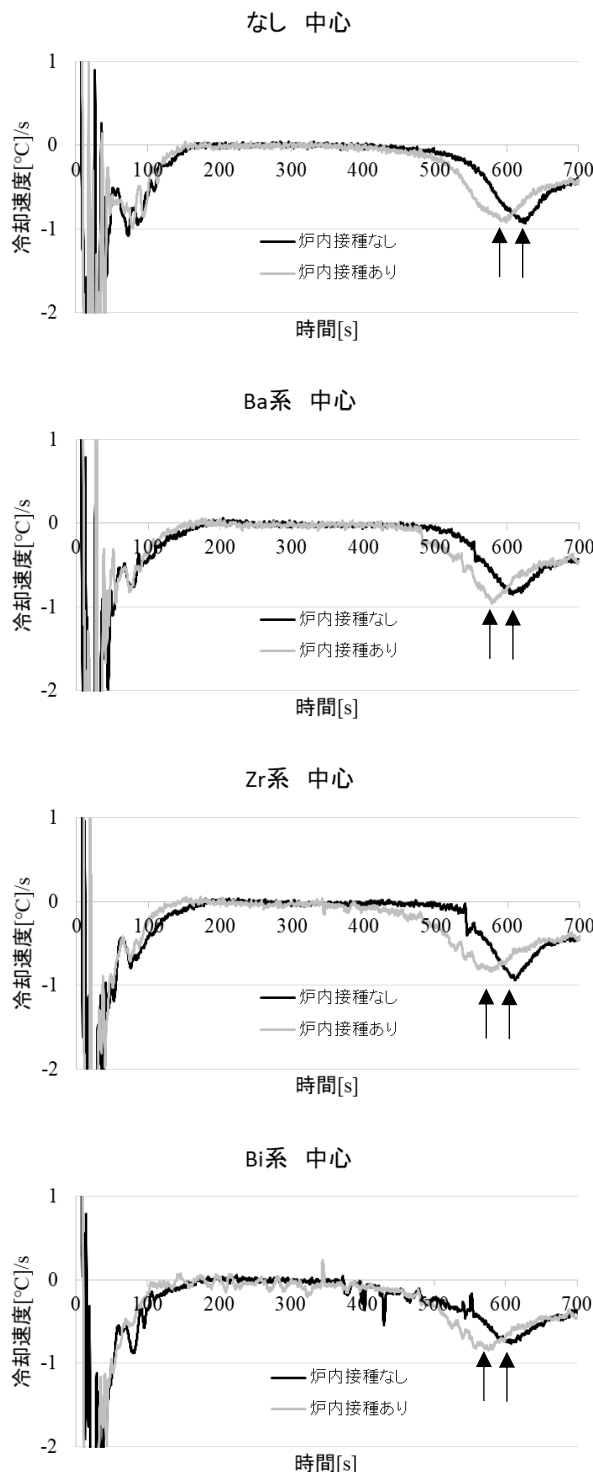


図 10 各接種条件の中心部の冷却速度

対策として共晶凝固時間を短くすることが有効であるとされており¹⁴⁾、炉内接種や鋳型内接種により共晶凝固時間を短縮することで、これらの異常黒鉛の発生を抑制する効果が期待できる。

熱分析上は Ba 系、Zr 系、Bi 系の鋳型内接種によりマッシィ度は上昇したが(表 3)、Ba 系のみ黒鉛粒数の顕著な増加は確認されなかった(図 9)。

表 4 各接種条件の共晶凝固終了時間

炉内接種	鑄型内接種	共晶凝固終了時間[s]
なし	なし	626
	Ba 系	607
	Zr 系	611
	Bi 系	608
あり (高 Zr 系 +99 %SiC)	なし	600
	Ba 系	579
	Zr 系	578
	Bi 系	576

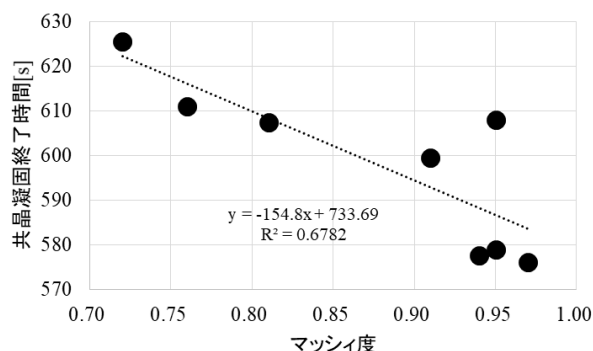


図 11 マッシー度と共晶凝固終了時間の関係

また、外引け体積は Ba 系の接種をしたものが最大となった(図 7)。この理由について定量的な評価は困難であるが、吉田ら⁸⁾によると、表面と中心部が同時に凝固進行することは、凝固に伴う黒鉛化膨張によって、表面の未成熟な凝固殻を鑄型壁へ押し込むことで、型張りによる膨張を引き起こし、そのため共晶凝固終盤の凝固収縮を黒鉛化膨張で補いきれないため、引けが発生するとされる。今回の実験では、Ba 系、Zr 系、Bi 系の鑄型内接種によりマッシー度が上昇したために、本来であればこの 3 条件において型張りによる引けが発生すると考えられるが、Zr 系および Bi 系の鑄型内接種をした試料は著しい黒鉛粒数の増加が見られたため、黒鉛化膨張により、型張りによる引けを一定程度補い、結果として黒鉛粒数の増加が見られなかった Ba 系のみ引け量が大きくなった可能性が示唆された。

また、今回の実験では、球状化反応時に取鍋内で 0.2%の Ba 系接種剤を反応させており、さらに鑄型内で同系統の接種剤を反応させたことで Ba 系の接種が適正な使用範囲を超えて過剰となり、結果として引け量が大きくなる¹⁵⁾といった悪影

響が出た可能性が考えられる。したがって、Ba 系や Zr 系等、別系統の溶湯添加剤を多段階的に使用することで、引け性を悪化させずに金属組織を改良できる可能性が示唆された。

5.まとめ

冷材投入時や溶製中の炉内接種および鑄型内接種の条件を変えて球状黒鉛鑄鉄試験片を鑄造し、熱分析によるマッシー度や外引け量、黒鉛粒数を測定し、以下の結果を得た。

- ・炉内接種および鑄型内接種により、表面と中心部が同時に凝固する度合いであるマッシー度が上昇し、共晶凝固終了時間が短時間側にシフトした。
- ・炉内接種によりわずかに外引け量を低減させた。また、鑄型内で Ba 系接種をしたものは外引け量が増大した。炉内接種、鑄型内接種ともになした場合の引け性は良好であった。
- ・鑄型内の Zr 系、Bi 系の接種で黒鉛粒数を大きく増加させた。

- 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) 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)
- 3) 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)
- 4) 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)
- 5) 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)
- 6) 石川 洗ほか：“Zr 接種した球状黒鉛鑄鉄元湯の長時間保持が引張強さ、鑄造性、マイクロ組織に与える影響”。鑄造工学, 94(3), p131-139 (2022)
- 7) 近藤義大ほか：“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”。三重県工業研究所研究報告, 45, p1-6 (2021)
- 8) 吉田敏樹ほか：“球状黒鉛鑄鉄のひけに及ぼす鑄物表面と内部の凝固時間比の影響”。鑄

- 造工学, 70(10), p709-715 (1998)
- 9) 吉田敏樹ほか：“球状黒鉛鑄鉄の表面と内部の凝固時間比による溶湯ひけ傾向評価”. 鑄造工学, 71(2), p104-110 (1999)
- 10) 金 水泳ほか：“球状黒鉛鑄鉄の共晶凝固について”. 鑄物, 43(12), p1036-1044 (1971)
- 11) 阪口 知ほか：“球状黒鉛鑄鉄の黒鉛粒数と内びけ巣に及ぼす鑄込温度の影響”. 鑄造工学, 76(1), p26-32 (2004)
- 12) J.W. Tukey: “Comparing individual means in the analysis of variance”. Biometrics, 5(2), p99-114. (1949)
- 13) 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)
- 14) 津村 治：“球状黒鉛鑄鉄における異常黒鉛の生成機構と防止法”. 鑄造工学, 76(2), p125-129 (2004)
- 15) 一般財団法人素形材センター：“新版 鑄鉄の生産技術”. p280-290 (2012)