

レビュー

厚肉球状黒鉛鑄鉄におけるチャンキー黒鉛晶出の原因と対策

東北大学ACSセンター 糸藤 春喜

Cause and Countermeasure of Chunky Graphite Crystallization in Heavy Section Spheroidal Graphite Cast Irons.

Haruki Itofuji

キーワード：球状黒鉛鑄鉄，チャンキー黒鉛，厚肉，長時間凝固，生成・成長理論，サイト説

1. 経緯

チャンキー黒鉛（以下，CGと記述する）は，1948年に球状黒鉛鑄鉄（以下，FCDと記述する）が発明された直後より，その存在が認識されていた。CGは，厚肉品の最終凝固域に発生する傾向にある。しかし，その晶出メカニズムについては，球状黒鉛（以下，SGと記述する）のそれ以上に理解されていない。「突然に晶出し始め，原因不明のまま，いつの間にか晶出しなくなる」と言う経験を持つ現場技術者が多い。これらの為，適切な対策を見出せていないのが現状である。肉厚内部に晶出するCGは，超音波探傷試験等の非破壊試験による検出が困難である。製造工程後期の加工により，加工面に露出する事で初めて検出される。加工面に露出したCGは，黒色の水玉模様となって観察され，容易に識別出来る。この様な最終工程でのCGの検出は，納期の遅延ばかりでなく追加原価も大きい。CG晶出部の機械的性質は，健全部と比べて極めて劣る。耐力と引張強さの差がなくなると共に，伸び・絞りも全く期待出来ない。機械部品として稼動に当たっては，Mgドrossやガスびけ等の鑄造欠陥が絡むと，早期に破損する危険性が高い。こうなると顧客の操業損にまで及び，損害額は，計り知れない。CG晶出は，避けなければならない。

製造現場が直面し，本レビューで取上げるCGとは，**図1**に示す光学顕微鏡組織，及び**図2**に示す走査型電子顕

微鏡（SEM）像の様な形態のものである。CGは，D及びE型黒鉛と同様の黒鉛形態に見える。しかし，CGとD及びE型黒鉛とは，形成メカニズム及び結晶構造が共に異なる。これらの違いは，光学顕微鏡にて偏光下で容易に確認出来る。綺麗に磨き上げたCGには，SGやCV黒鉛と同様の放射模様が観察される（**図3**，**4**）。しかし，D及びE型黒鉛には，その様な放射模様は観察されない（**図3**）。

レビューは，1956～2010年に報告された文献¹⁻⁹²について実施した。その結果は，現場にてCG晶出の原因とされる製造条件毎に分類し，要約した。更に，各原因項目に対する対策を，同様に分類し，要約した。以下に，各項目について具体的に記述する。レビューには，サイト説^{51,62,69,85}及び現場での経験を基にコメントを加えた。

2. レビューの取りまとめ

各項目の報告件数を取りまとめ，棒グラフにしたものを**図5**に示す。さらに，各項目の文献引用先及び要点をまとめて，**図6**に示す。一回の報告で複数の要因を扱ったものが多く，同じ文献No.が繰り返し登場する。文中への文献引用は，事象取り扱いの代表的なものを記述した。

2.1 CeあるいはREの含有

CeあるいはREは，CG晶出させる最大の要因と考えられており，報告数が最も多い。合金含有量の多いオーステナイト系FCD（以下，FCDAと記述する）では，これら

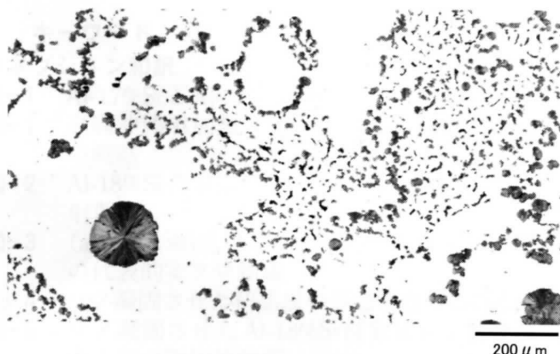


図1 チャンキー黒鉛の光学顕微鏡組織

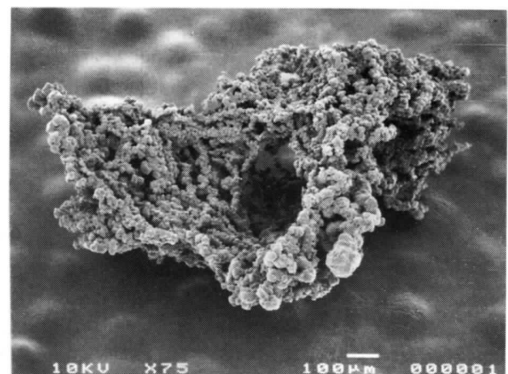
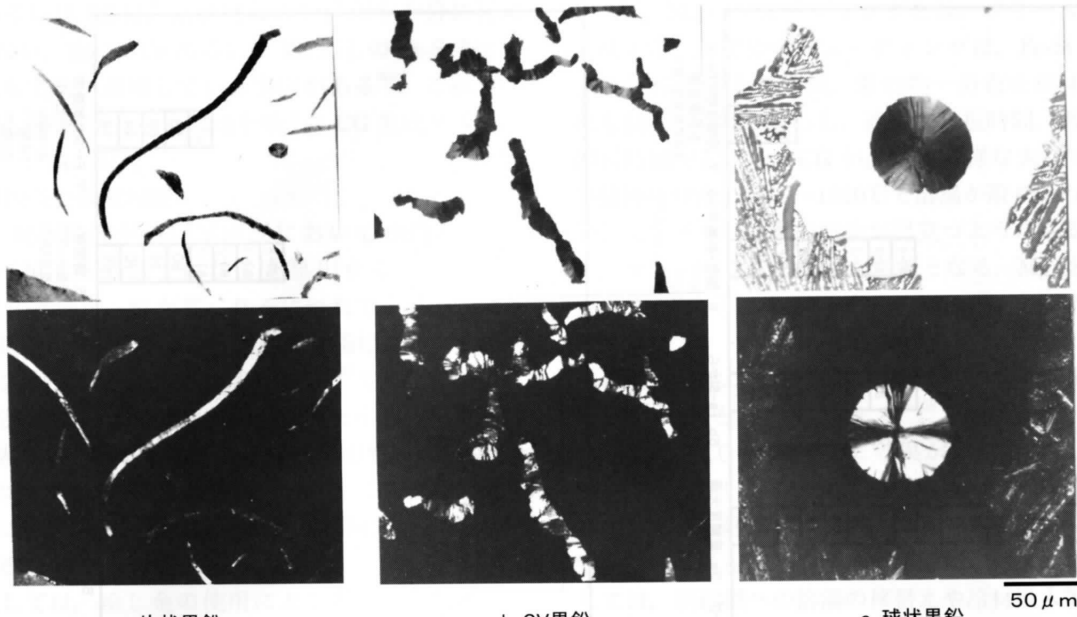


図2 基地より抽出したチャンキー黒鉛セルのSEM像



a. 片状黒鉛

b. CV黒鉛

c. 球状黒鉛

50 μm

図3 片状、CV及び球状黒鉛の光学顕微鏡組織

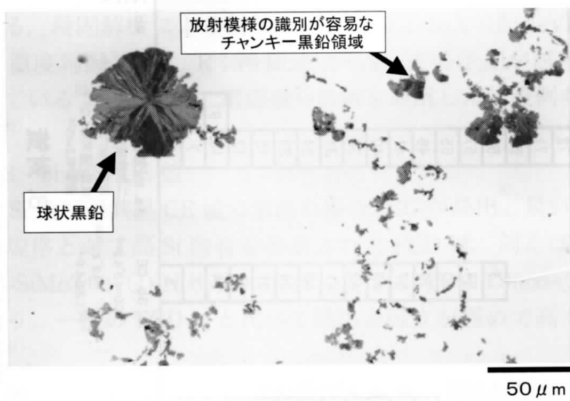


図4 弱偏光下におけるチャンキー黒鉛の光学顕微鏡組織

の影響がさらに顕著となる³⁾。

対策としては、これらの相殺元素 (As, Bi, Cu, Pb, Sn, Sb, Te) の添加が上げられている。最も多用されている元素は、Sbである。Sbは、Fe-Si-Sbの形で元湯又は球状化処理時に0.005~0.010mass%程度の量が添加される。しかし、Sbの使用は、戻り材からの蓄積により球状黒鉛形状を劣化させる事、別鑄込み供試材のパーライト量を増加させて高強度・低伸びとする事のために、フェライト系FCDでは好ましくない^{78~80)}。

CeあるいはREは、本来、鋼屑等の溶解材中に存在し黒鉛球状化を阻害する不純物 (As, Bi, Pb, Sn, Sb,) を相殺する元素として、球状化剤に含有させてある補助元素であ

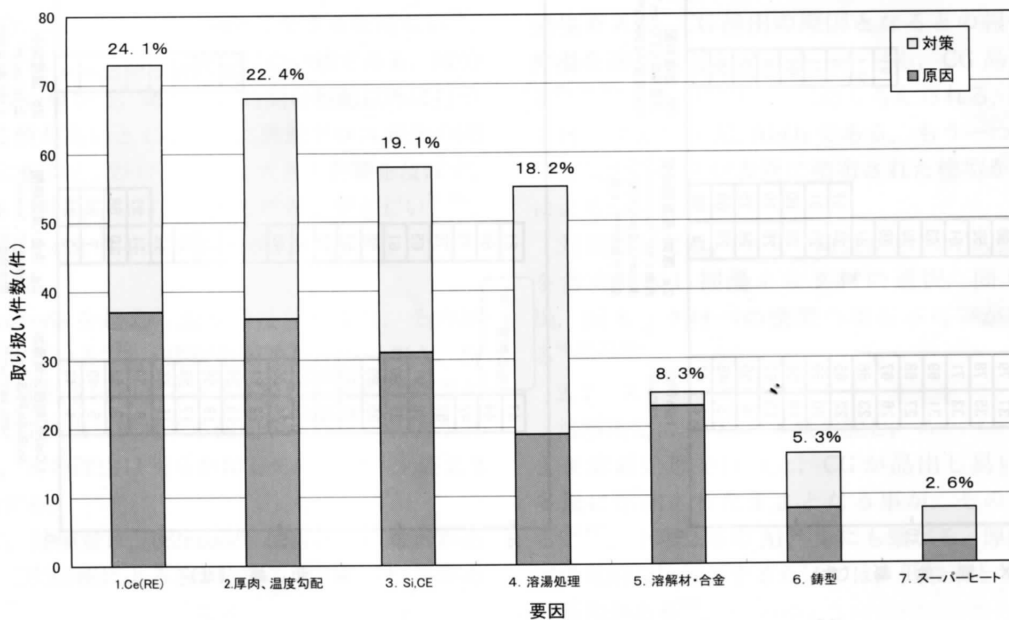


図5 チャンキー黒鉛晶出を扱う文献の概要 (1956~2010年)

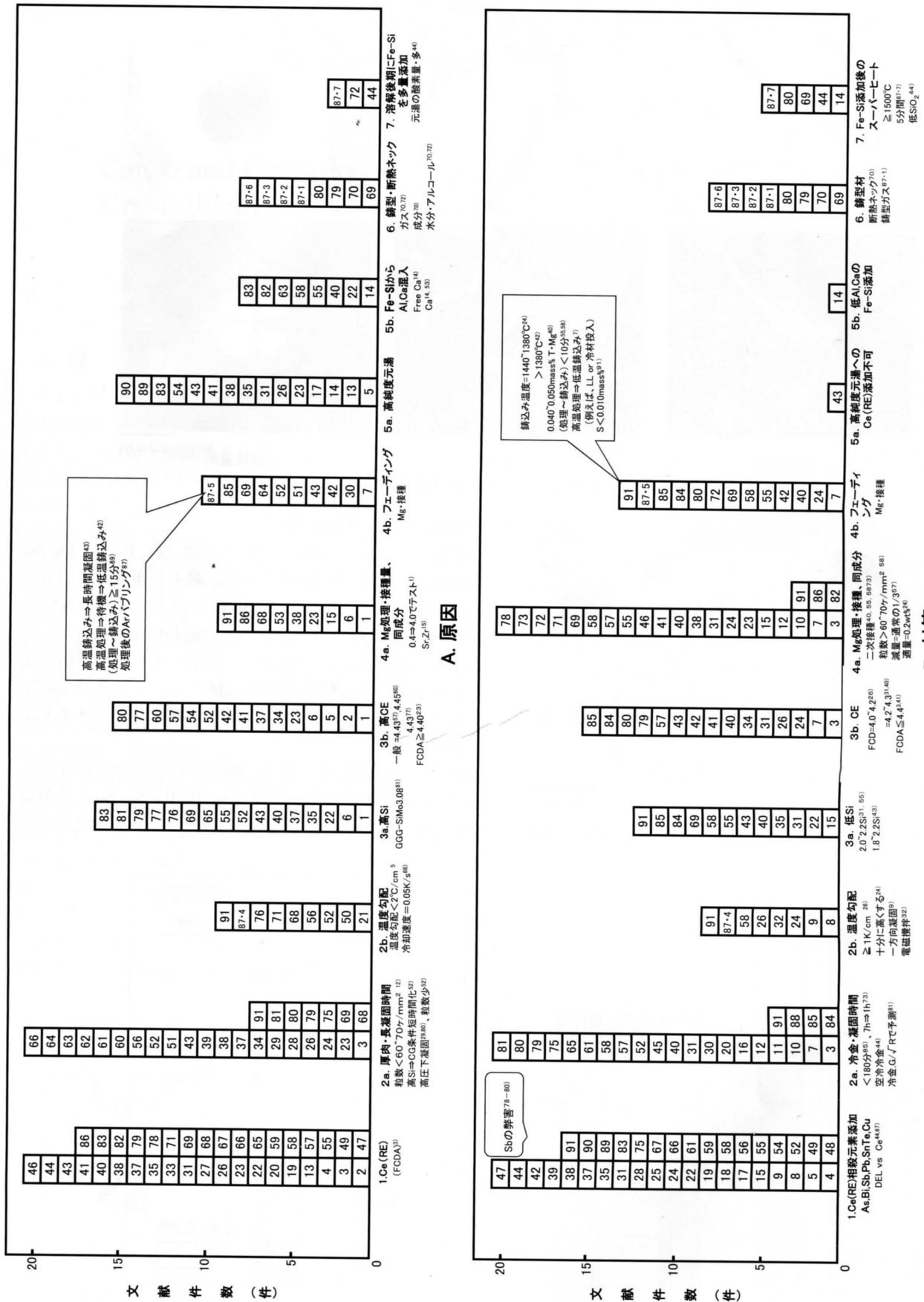


図6 チャンキー黒鉛晶出を扱う文献の詳細 (1956~2010年)

る。CeあるいはREは、溶解材の成分管理を十分に行えば必要はない。現に、CeあるいはRE無しのFe-Si-Mgを20年以上も実践に適用している事例がある⁸⁶⁾。これらの元素は、MgやSi等と介在物を形成し、CG生成サイトを提供するとしている⁶⁹⁾。

2.2 厚肉及び温度勾配

CGは、凝固時間が長い厚肉部においてSG粒数が少なく、60~70ヶ/mm²以下になると晶出するとされている^{2, 12)}。この傾向は、Siが高くなるにつれて、凝固時間が短い薄肉側へとシフトする⁵²⁾。凝固冷却指標で示すと、温度勾配 $\leq 2^\circ\text{C}/\text{cm}$ ⁵⁶⁾、冷却速度 $= 0.05\text{K}/\text{s}$ ⁶⁸⁾でCGが晶出したとの報告がある。CGは、肉厚の表層と中心とで凝固時間の差が大きく、鑄型条件により表層の凝固膨張圧力が過度に中心に作用する場合にも晶出する⁸⁰⁾。この事は、凝固膨張圧力に相当の圧力下で凝固させた実験によっても確認されている²⁹⁾。

対策としては、冷し金の使用による凝固時間の短縮が一般的である。その目安として、180分以内の凝固完了が有効である⁸⁵⁾。この方法によれば、必然的にSG粒数が増加する。凝固解析による対策として、修正温度勾配 G/\sqrt{R} (G : 温度勾配 $^\circ\text{C}/\text{cm}$, R : 冷却速度 $^\circ\text{C}/\text{s}$)での予測が試みられている⁸¹⁾。その他、電磁攪拌装置を適用した対策例もある³²⁾。

2.3 Si及びCE値

高Si及び過共晶CE値の溶湯の場合、CGが晶出し易い。成分規格として高Si含有を要求されたFCD材、例えば、GGG-SiMo3.08 (DIN規格)では、要求Si値が3.0mass%であり、一般のFCD材と比べて晶出の確立が極めて高くなる⁸¹⁾。

Si値は、機械的性質に影響を及ぼすため、下限が制限される。その値は、供試材の強度を保証する場合には、2.0~2.2mass%^{31, 51)}が適当とされる。しかし、実体強度の保証が求められる場合には、2.2~2.4mass%にせざるを得ない⁷⁹⁾。上述の高Si材では、これらより遥かに高い値である。成分では対応できない事から、凝固冷却時間の短縮以外に打手はない。CE値が高いとCGの他に黒鉛ドロソ発生の問題がある。逆に低いと、ひけ果発生に大きく影響を及ぼす。4.2~4.3mass%の共晶成分付近とすることが望ましい^{31, 40)}。FCDAでは、CE=4.3~4.4mass%が適切である^{3, 41)}。

2.4 溶湯処理

CGは、0.4mass%を超える過度の接種により、その晶出量が多いとしている^{1, 15)}。接種量が適量であっても、SrやZrを含有接種剤を使用するとSG粒数の増加に効果があるものの、CG晶出を誘発する傾向があるとの報告がある¹⁵⁾。しかし、その理由は明らかにしていない。上述2.2項とは、矛盾する。

対策として、接種量は、0.2mass%が適切との報告がある¹⁵⁾。また、二次接種によるSG粒数の増加が、効果があるとしている⁵⁸⁾。

CG晶出は、Mgや接種のフェーディングによって発生

する⁶⁹⁾。Mgのフェーディングとは、フリーMgの減少を意味する⁹²⁾。接種のフェーディングは、Fe-SiによりもたされたSi濃度斑の消滅、Siの均一分布を意味する⁸⁵⁾。何れも温度と時間が関与し、高温なら短時間、低温なら比較的長時間で起こる。CGが晶出する様な大物では、Mg及び接種処理後、1400~1320 $^\circ\text{C}$ で溶湯が取り扱われると、15分以上で各々の効果の減少が目立つようになる¹⁵⁾。いわゆる、フェーディング現象が顕著となる。Mg及び接種処理後のArガス等によるバブリングは、フェーディングを助長する⁸⁷⁾。

対策として、処理終了から鑄込みまでの時間を10分以内にすべきとの報告がある^{55, 58)}。鑄込み温度が1380~1440 $^\circ\text{C}$ で、CG晶出防止に効果があるとする研究者がいる^{24, 42)}。しかし、この様な高温鑄込みは、ひけ果制御の観点からすると好ましくない。可能であるなら、高温処理後、短時間内に低温鑄込みする事が望ましい。具体的な方法としては、別取鍋への溶湯の移替えや冷材投入等による降温が考えられる。

2.5 溶解材料

高純度の銑鉄・鋼屑を溶解材料に使用した場合、CGが晶出し易いとの報告が多い^{例え90)}。上項2.1で記述した様に、黒鉛球状化阻害の不純物元素を相殺・無害化するためのCeあるいはREが、過剰となるためと考えられる。溶解材料としてのFe-SiからのAlやCaの混入は、CG晶出を誘発する^{14, 53)}。

対策として、高純度の元湯の場合には、CeあるいはREを添加しないことを上げている⁴³⁾。また、元湯へのSi添加源として、AlやCa含有量の少ないFe-Siの選択を推奨している¹⁴⁾。

2.6 鑄型

鑄型強度や経済性の面から、FCDの鑄型には、フランプロセスが適用されている。しかし、フラン鑄型からの発生ガスが、CG晶出の原因となるとの報告がある^{70, 72)}。押湯を適用した場合のネック材も、CG晶出の原因となる^{69, 70, 72)}。その原因は、二通り考えられる。一つは、ネック材に含まれるAl, Al₂O₃である。もう一つは、ネック材の湿気とネック材表面に塗布された塗型からの発生ガスによる。

対策としては、フラン鑄型からのガス抜き、Al, Al₂O₃を含有しない押湯ネック材の選択、同ネック材の乾燥、同ネック材への塗型の塗布不可等が挙げられている^{69, 70, 72, 87)}。

2.7 スーパーヒート

溶解後期にFe-Siを多量添加し、スーパーヒートしないまま溶湯処理を行うと、CGが晶出し易い^{72, 87)}。SiO₂が多量に添加されたままとなる事が、その要因としている^{72, 87)}。上項2.6のAl汚染にも繋がる。厚肉FCDにおいて効果的な接種をするためには、低酸素とする事が重要との報告がある⁴⁴⁾。

対策としては、成分調整後に、1500 $^\circ\text{C}$ 以上で5分程度の

スーパーヒートを実施する事が挙げられている⁸⁷⁾。CO ボイル反応 ($\text{SiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Si} + 2\text{CO} \uparrow$)により、低酸化が可能である。大物厚肉品の溶湯処理温 (1400~1440°C) からすると、無駄にも思える加熱である。しかし、CG 晶出対策のためには、スーパーヒートは避けることが出来ない。

3. まとめ

大物厚肉 FCD における CG 晶出原因は、上述の様に多岐にわたる。従って、対策も各々に対して存在する。製造に当っては、多岐にわたる複雑な製造条件に対し、極めて繊細な管理が必要とされる。サイト説では、CG と SG の晶出メカニズムを一貫理論で整理している。このため、各々の原因・対策及び各々間の関連をイメージし易い^{51, 62, 69, 85)}。溶湯処理による Mg 気泡及び Si 濃度斑の導入、さらに凝固開始までの間に、これらのフェーディングを極力少なくする事が、良好な球状黒鉛組織を得るポイントであり、有効なチャンキー黒鉛対策となる。

参考文献

- 1) 森田志郎, 尾崎良平, 倉井和彦, 木村皓: 鉄と鋼 **42** (1956) 309
- 2) S. I. Karsay : AFS Trans. **69** (1961) 672
- 3) S. I. Karsay : AFS Trans. **69** (1961) 725
- 4) N. Carter, B. Met and R. Barton : Foundry Trade Journal **121** (1966) 607
- 5) R. Barton : BCIRA Report No. 610 / B. P. 833486
- 6) 山本美喜雄, 他: 球状黒鉛鑄鉄の理論と実際 (1966) 122
- 7) R. W. Reesman : AFS Trans. **75** (1967) 1
- 8) R. K. Buhr : Modern Casting **54** (1968) 6,467
- 9) R. K. Buhr : AFS Trans. **76** (1968) 497
- 10) R. R. Kust : AFS Trans. **76** (1968) 540
- 11) T. W. Parks : AFS Trans. **76** (1968) 565
- 12) D. H. Withey : AFS Trans. **77** (1969) 262
- 13) H. Mayer : Foundry Trade Journal **127** (1969) 829
- 14) N. L. Church : AFS Trans. **78** (1970) 5
- 15) S. I. Karsay : AFS Trans. **78** (1970) 85
- 16) P. K. Basutkar : AFS Trans. **78** (1970) 429
- 17) 岡田千里, 前橋良嗣 : 鑄物 **43** (1971) 8, 649
- 18) E. Campomanes : AFS Trans. **79** (1971) 57
- 19) R. K. Buhr : AFS Trans. **79** (1971) 247
- 20) P. K. Basutkar : AFS Trans. **79** (1971) 169
- 21) W. Thury : Giesserei-Rundschau **21** (1974) 12, 142
- 22) S. I. Karsay : Ductile Iron I, QIT (1974) 45
- 23) H. Mayer : AFS Int. Cast Met. J, Dec (1976) 21
- 24) P. Strizik : AFS Int. Cast Met. J. (1976) 23
- 25) R.H. Aborn : AFS Trans. **84** (1976) 503
- 26) W. Thury : Proceedings of the Quality Control of Engineering Alloys and Role of Metals Science Symposium (1977) 239
- 27) R. C. Helmink : DIS Research Project **8** (1977)
- 28) E. Campomanes : Giesserei **65** (1978) 20,535
- 29) S. Yamamoto : Metal Science **12**, May (1978) 239
- 30) 渡辺靖夫, 他 : 第62回 DCI 研究発表資料 (1980)
- 31) P. C. Liu : AFS Trans. **91** (1983) 119
- 32) 毛利勝一 : 特開, 昭 57-152409 (1982)
- 33) 原田良夫, 俵田孝明, 中安晟, 糸藤春喜 : 第67回 DCI 研究発表会資料, 10月 (1982)
- 34) 前橋良嗣, 有本象治 : 「ダクタイル鑄鉄の進歩」日本ダクタイル鑄鉄協会 (1982) 303
- 35) R. Barton : Foundry Trade Journal **155** (1983) 3267, 40
- 36) 千葉信行, 出原正巳, 西村隆宜 : 鑄鍛造と熱処理 (1984) 10, 11
- 37) 日出平洋太郎 : 鑄物 **57** (1985) 534
- 38) T. C. Xi, J. Furgues, M. Hecht and J. C. Margerie : Fonderie. Fondeur' aujourd'hui (1985) 4
- 39) 桜井大八郎 : 素形材講習会資料, 素形材センター (1986) 12月
- 40) H. W. Hoover : AFS Trans. **94** (1986) 601
- 41) F. Hansen, V. Neubert and U. Draugelatis : Giesserei-Forschung **38** (1986) 3, 81
- 42) M. Gagne : Proceedings of Int. Conf. on Advanced Casting Tech. (1986) 12-14 Nov. Part 1, 231 and Part, 245
- 43) C. G. Badcock : Meehanite Report No. E. 1370.
- 44) M. Sappock : 54th Int. Foundry Cong., India (1987) Paper No. 24.
- 45) J. Zhou, W. Schmitz and S. Engler : Giesserei-Forschung **39** (1987) 2, 55
- 46) N. Yingyi : The Foundryman (1988) Aug., 390
- 47) P. C. Liu and C. R. Loper : AFS Trans. **97** (1989) 11
- 48) P. C. Liu and C. R. Loper : AFS Trans. **98** (1990) 753
- 49) L. Baicheng : 57th WFC, Poster Session A-10 (1990)
- 50) K. Breitreulz, H. Frenz und P. D. Portella : Prakt. Met., **28** (1991) 10, 532.
- 51) H. Itofuji : AFS Trans. **98** (1990) 429
- 52) B. Prinz : Giesserei-Forschung **43** (1991) 3,107
- 53) C. Pelham : Giesserei-Praxis (1992) 17,247
- 54) G. J. Cox : Giesserei-Praxis (1992) 18,274
- 55) C. R. Loper and E. N. Pan : Keith D. Millis World Symposium on DCI (1993)
- 56) E. N. Pan, et al : The 2nd Asian Foundry Congress (1994) 36
- 57) 豊島繁, 鑄物 **67** (1995) 2,133
- 58) A. Javaid : AFS Trans. **103** (1995) 135
- 59) 津村治 : 鑄物 **67** (1995) 8, 540// 鑄造工学 **76** (2004) 125
- 60) W. Baer : Giesserei **83** (1996) 22, 19
- 61) 津村治 : 鑄造工学 **68** (1996) 1, 54//**76** (2004) 125

- 62) H. Itofuji : AFS Trans. **104** (1996) 79
63) G. M. Goodrich : AFS Trans. **105** (1997) 669
64) H. Itofuji : Proceedings of 5th Asian Foundry Congress (1997) 235
65) 糸藤春喜 : H8 技術講習会 (強靱鑄鉄協会) (1997)
66) 紺野剛 : 日本鑄造工学会第135回全国講演大会(1999) 98
67) Siempelkamp 技術資料
68) 木口昭二 : 鑄造工学 **72** (2000) 311/**76** (2004) 114
69) H. Itofuji : Int. J. Cast Metals Research **14** (2001)1//糸藤春喜 : 鑄造工学 **76** (2004) 2, 98
70) 田村幹夫 : 日本鑄造工学会第139回全国講演大会 (2001) 81
71) 中江秀雄 : 日本鑄造工学会第142回全国講演大会 (2003) 59
72) 糸藤春喜 : 日本鑄造工学会第142回全国講演大会 (2003) 61
73) 阿部泰雄 : 日本鑄造工学会第142回全国講演大会 (2003) 62
74) 五十嵐芳夫 : 日本鑄造工学会第142回全国講演大会 (2003) 63
75) 津村治 : 日本鑄造工学会第142回全国講演大会(2003) 64
76) 木口昭二 : 日本鑄造工学会第142回全国講演大会 (2003) 65
77) 川田良暁 : 日本鑄造工学会第142回全国講演大会 (2003) 98
78) 糸藤春喜 : 日本鑄造工学会第144回全国講演大会 (2004) 141
79) 糸藤春喜, 清中海舟 : 鑄造工学 **80** (2008) 2, 113
80) 糸藤春喜 : 日本鑄造工学会, 中国四国支部・九州合同研究会 (2009)
81) 田村幹夫 : こしき **32** (2009) 6
82) 西村隆宣, 出原正巳 : 第62回DCI研究部会資料, 4月 (1980)
83) 山本治利 : 東芝機械(株) 技術資料 (1984~1986)
84) H. Itofuji : Keith D. Millis World Symposium on DCI (1993)
85) H. Itofuji : Thesis of Doctor's Degree in Kyoto University (1993)
86) 糸藤春喜, 榎谷歩 : 特許第3475607号 (1995)
87) 糸藤春喜 : 日本鑄造工学会, 第4回いいもの研究部会 (2000) 4-3
88) H. Itofuji : Material Transactions **51** (2010) 1, 103
89) R. Barton : Foundry Trade Journal, July **14** (1983) 40
90) M. J. Fallon : The Foundry **88**, Sept. (1995) 308
91) C. Qizhou : China Foundry **5** (2008) P82
92) H. Itofuji : Int. J. Cast Metals Res. **12** (1999) 179