

UDC 669.131.622 669.112.243

## ねずみ鑄鉄における初晶 $\gamma$ と黒鉛 $\gamma$ 共晶に 及ぼす接種の影響†

三 宅 秀 和\*

### Effect of Inoculation on the Primary Austenite and Graphite-Austenite Eutectic in Gray Cast Iron

by Hidekazu MIYAKE

#### Synopsis:

Nucleation and growth during solidification of the primary austenite were investigated, paying attention to the degree of undercooling for nucleation, the degree of nucleation and the growth morphology of austenite. The experiment was conducted on hypo-eutectic iron of Fe-C system inoculated with ferro-silicon or calcium-silicide and held at the molten state. Inoculation effect and fading phenomenon were observed in the nucleation of graphite eutectic with Fe-Si or Ca-Si addition, in agreement with the previous studies. Nucleation of primary austenite is promoted by adding Ca-Si, but is hindered by adding Fe-Si. Inoculation effect on the solidification of primary austenite differs from that on the graphite eutectic.

#### 1. 緒言

亜共晶鑄鉄溶湯への接種が黒鉛共晶凝固の核生成に影響を与え、鑄造組織や機械的性質を改良すること、また接種後溶湯を高温で保持すると接種効果が減少し、消滅することなどは周知の事実であり、その機構についてもかなりの知見が得られている。しかし、いわゆる接種によって初晶オーステナイト( $\gamma$ )の核生成と成長がいかに変化するかは、ほとんど知られていないし、その機構については、さらにはっきりしていない。

著者はいままでに、初晶の核生成に対する過冷度、核生成数及び成長形態が溶湯の過熱温度、保持時間並びに冷却速度の違いによって変化することを認め、これらの現象は、溶湯中の初晶 $\gamma$ の核生成に対する触媒の存在状態と溶湯内の温度こうばいによって生じるもの、と説明した<sup>1)</sup>。さらに、チタン(Ti)及びニオブ(Nb)の添加は、いずれも溶湯中のCと反応して触媒となると考えられる炭化物を形成するが、初晶 $\gamma$ の核生成と成長過程は両者で異なることを認め、この差異は、初晶 $\gamma$ の核生成までに生成した炭化物の種類あるいはその量の多少によるものではなく、主に初晶核生成温度での溶湯からのCの取奪量の違いによるものであることを、凝固中の炭化

物の存在状態の観察と炭化物生成に関する熱力学的考察から明らかにし、そして、その際に生成する炭化物の表面は、Feの富化部として初晶 $\gamma$ の生成に有効な場所になるものと推察した<sup>2)</sup>。

今回は、亜共晶組成の純Fe-C合金溶湯に、黒鉛化接種剤として代表的な市販フェロシリコン(Fe-Si)及びカルシウムシリコン(Ca-Si)などを添加した場合並びにその溶湯を高温で保持した場合に、初晶 $\gamma$ の核生成と成長がどのように変化するかを、冷却中の熱分析曲線及び初晶 $\gamma$ の晶出状態の観察によって検討し、いわゆる接種鑄鉄の初晶凝固並びにその初晶と黒鉛 $\gamma$ 共晶凝固との関係について考察することにした。

#### 2. 実験方法

電解鉄及び電極黒鉛を用いて溶製したFe-3.4% C合金を水冷式金型に鑄込んで白鑄鉄にしたものを、実験材料とした。

かくはんできる氷水槽をもつAr雰囲気下のSiC抵抗電気炉を用い、あらかじめ1,450°Cに加熱保持したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>るつぽに実験材料50gを投入し、約3minで急速溶解後、

† 昭和58年6月13日 原稿受理

\* 関西大学工学部

市販の Fe-Si (76.3% Si, 0.2% C, 0.05% P, 0.03% Mn, <0.4% Ca, <4% Al) 及び Ca-Si (57.4% Si, 0.19% C, 42.41% Ca, <3% Fe, <2% Al) を Si 量として 1.0%, 小豆大の大きさで表面添加, かくはんし, 溶湯を 1,450°C で 0 min (溶解後直ちに冷却), 20 min, 60 min 及び 120 min 保持後, それぞれ冷却凝固させた。

凝固過程を反映すると考えられる冷却熱分析曲線は, 鋳鉄の場合, 測定条件とくに冷却速度の違いによってかなり変動する<sup>1)</sup>。一方, 本実験のように溶湯を高温に長時間保持すると炉の保有熱量が大となり, 炉中での自然冷却速度は短時間保持の場合よりも若干遅くなる。したがって, その影響をなるべく小さくするために, 実験材料を投入する時期を溶湯の保持時間に対応して調整したが, 図 1 に示すように, 炉はすべて 1,450°C で 120 min 保持する加熱冷却サイクルをもとにして, 実験材料を投入・溶解し, 所定時間保持した後に電源を切り (このときの自然冷却速度は約 12°C/min である), 炉内冷却する方法をとった。

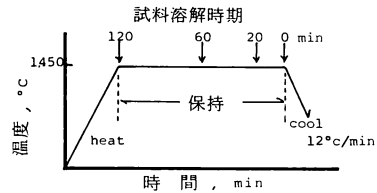


図 1 溶湯保持時間を変えた加熱・冷却サイクル

熱分析は Pt-PtRh 熱電対の熱接点を溶湯中心部に固定して, 1,600°C で ±0.4°C の測定精度をもつ装置を用いて行った。

初晶  $\gamma$  の核生成の難易は初晶過冷度の大小で, 核生成数は一つの核から成長した初晶結晶粒数<sup>2)</sup>で, さらに核生成・成長形態は W. Patterson<sup>3)</sup> の形状分類法で調べた。また, 炉冷 (12°C/min の冷却速度) による熱分析曲線で初晶及び共晶の核生成温度を決定した。そして, 凝固鋳塊での黒鉛及び基底組織の観察並びに共晶セル数の測定を行い, いわゆる接種による共晶凝固と初晶凝固との関係を合わせて検討した。

3. 接種と熱分析の再現性について

鋳鉄凝固についての熱分析曲線の測定では ±1°C の精度で良好な再現性を得る実験条件の確立をすでにしている<sup>1)</sup>。しかし, 溶湯にその都度接種処理を施す場合, 接種量の 0.1~0.3% の範囲では接種効果にばらつきが

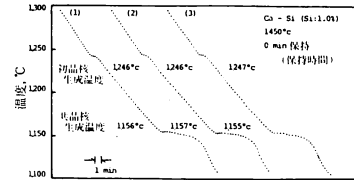


図 2 Ca-Si 接種試料の熱分析曲線の再現性

生じるので, 本実験では接種効果に再現性のある 1% 添加方法を採用した。溶湯 50 g に対して Ca-Si を Si 量として 1.0% 添加した 3 個の接種溶湯の熱分析曲線を図 2 に示すように, 従来と同じく誤差 ±1°C で再現性は良好であった。

4. 実験結果

実験結果を表 1 に示す。Fe-C 系無処理及び Fe-Si 接種の場合の C 量は約 3.45% ではほぼ同じであるが, Ca-Si 接種の場合では約 0.15% 程度減少し, どの系列でも溶湯を保持するとわずかに減少する。接種直後の Si 量は Ca-Si の場合に約 0.8% で, 保持すると若干増加して 1% に近づすが, Fe-Si の場合には接種直後でも 0.94% で, 添加量の 1% に近い。

接種後溶湯保持に伴う共晶核生成温度と共晶セル数の変化を表 1 に示すように, Fe-Si 及び Ca-Si 接種直後はいずれも共晶核生成温度が上昇し, 共晶セル数が増加するいわゆる接種効果が認められ, とくに Ca-Si ではその効果は著しく, 共晶核生成の温度は Fe-C 系無処理試料 (以後は元湯と称する) の 1,140°C から 1,156°C に上昇し, 共晶セル数は 27.5 No/cm<sup>2</sup> から 268 No/cm<sup>2</sup> に著増している。そして, 接種後の溶湯保持によりどの接種剤でも, 保持による Si の若干の増加で共晶平衡温度の上昇があるにもかかわらず, 共晶核生成温度が低下することで, いわゆる共晶過冷度 (共晶平衡温度と熱分析により求めた共晶核生成温度との差) は大となること, 及び共晶セル数が減少することなどで, いわゆる接種効果のフェーディングが認められる。

黒鉛組織の変化を図 3 に示すように, どの接種剤でも接種直後はよくのびた A 型の黒鉛となり, 溶湯保持により微細な D 型黒鉛に変化している。

このように共晶凝固については, 従来多く報告されている研究結果と同様, Ca-Si 接種のほうが有効であるが, いわゆる接種効果とフェーディング現象が再確認された。

4.1 初晶  $\gamma$  の核生成温度 (過冷度) について

表 1 実験結果

処 理 条 件	保持時間 (min)	化学組成		初 晶			共晶温度 (°C)		共晶セル数 (No/cm <sup>2</sup> )	黒鉛組織			
		C %	Si %	核生成温度 (°C)	液相線温度 (°C)	過冷度 (°C)	核生成数 (No/cm <sup>2</sup> )	形態		核生成温度	最高温度	大 小	形 状
Fe-C 系 合金 無処理試 料	0	3.45	—	1,245	1,248	3	11.2	III	1,140	1,140	27.5	5	E, d
	20	3.42	—	1,245	1,252	7	—	—	1,139	1,139	12.0	6	D, e
	60	3.40	—	1,246	1,254	8	9.2	III	1,139	1,140	8.5	6	D
Fe-Si 接種試料	0	3.47	0.94	1,223	(1,226)	(3)	0.6	II	1,139	1,142	7.5	7	D
	20	3.48	0.99	1,223	(1,225)	(2)	—	—	1,150	1,153	60.0	4	A
	60	3.43	0.98	1,224	(1,229)	(5)	1.9	I	1,149	1,152	20.5	5	A, e
Ca-Si 接種試料	0	3.41	1.00	1,224	(1,233)	(9)	4.4	I	1,149	1,151	11.0	6	E, d
	20	3.30	0.80	1,246	(1,248)	(2)	8.3	IV	1,156	1,156	268	4	A
	60	3.29	0.97	1,240	(1,250)	(10)	6.7	—	1,152	1,156	86.5	4	A
	120	3.28	0.96	1,237	(1,249)	(12)	3.2	II	1,145	1,149	7.0	7	D

カッコ内は参考値として示した。

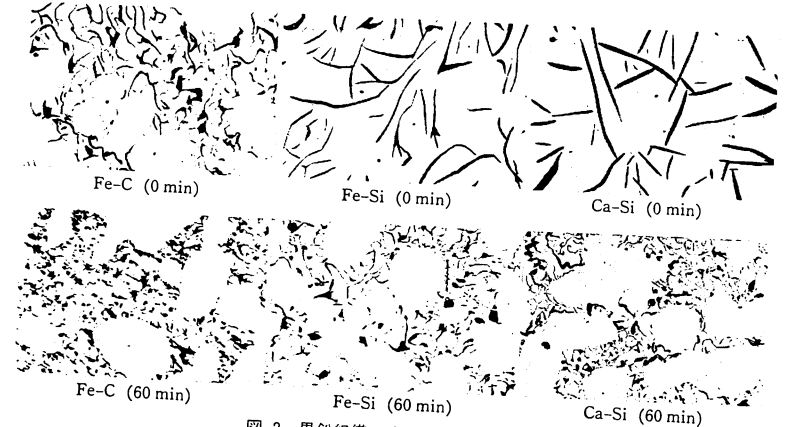


図 3 黒鉛組織の変化 (×100×<sup>2</sup>/<sub>3</sub>)

一般に, 凝固過程を反映すると考えられる冷却熱分析曲線から初晶  $\gamma$  の核生成温度が求められるが, 初晶  $\gamma$  の核生成が容易となるか困難になるかについての評価は, その溶湯の初晶  $\gamma$  の液相線温度との差, すなわち初晶過冷度の大小でなされる<sup>1)</sup>。

このとき, 液相線温度は最も信頼できる状態図などを用いて決定される。しかし Fe-C-Si 系 3 元状態図は, Fe-C 系 2 元状態図<sup>4)</sup> に比べて信頼性の点で疑問が多くしかも複雑であり, 本実験のように接種という過渡的な現象 (Si の局所的な濃化部の形成が考えられる<sup>5)</sup>) のもとでは, その適用に問題があると推察される。例えば, Si を炭素当量におきかえて, いわゆる Fe-C 系状態図から液相線温度を求める方法や, オーステナイト-液相線を求めるために提案された種々の式<sup>6)</sup>があるが, 接種

直後の溶湯にこれらの方法を適用すると, いずれも初晶液相線温度が核生成温度よりも低温側になるという矛盾を生じる。また, Fe-Si と Ca-Si とでは, 接種直後, 添加 Si 量は同一でも約 0.2% の Si 量の差があり, さらに Si の溶け込み過程も保持時間で異なるため, 液相線温度を低下させる作用は同じ Si 量でも等しくない, と考えられる。したがって, 接種鋳鉄の初晶液相線温度を決定することは, 現段階では非常に困難である。

それゆえ本実験では, それぞれの系列内での溶湯保持による相対的な過冷度の変化を, C 量だけで決定した液相線温度に Si の溶け込み過程を考慮に入れて (多少無理はあるが, Si 量を 1/5 の C.E. に換算して求めた値を用いて) 推定する定性的な取り扱いとした。

1) Fe-C 系無処理試料では 120 min の溶湯保持で初



図4 各試料ごとの溶湯保持に伴う初晶 $\gamma$ 組織の変化 ( $\times 26 \times 1/2$ )

晶 $\gamma$ の核生成温度は $1,245^{\circ}\text{C}$ から $1,247^{\circ}\text{C}$ に若干上昇するが、C量の減少による液相線温度の上昇で、結果として初晶過冷度はいくぶん大(約 $9^{\circ}\text{C}$ )になり、核生成がしにくくなる。この傾向は、前報告<sup>1)</sup>と同じである。

2) Fe-Si接種試料の初晶 $\gamma$ の核生成温度は、接種直後Si量が約1%増加することで $1,223^{\circ}\text{C}$ に急激に低下し、その後溶湯を120min保持しても変わらない。しかし、保持により液相線温度は約0.06%Siの増加でいくぶん低下するものの、約0.06%C量の減少で約 $6^{\circ}\text{C}$ 上昇すると考えれば、核生成温度が同じであることは、結果として初晶過冷度がいくぶん大( $9^{\circ}\text{C}$ )になることになる。

3) Ca-Si接種試料では、Fe-Si系列の場合と同じように、Si量として1%接種しているにもかかわらず、初晶 $\gamma$ の核生成温度は接種後20min保持までは低下せず元湯よりもわずかに高く、その後120min保持まで漸次低下している。接種直後の約0.15%C量の減少と保持によるわずかなC量の減少に伴う液相線温度の上昇(保持による0.16%Siの増加による液相線温度の低下はあるものの)と核生成温度の漸次の低下から、溶湯保持に

より初晶過冷度はかなり大(約 $12^{\circ}\text{C}$ )となり、核生成は困難になるものと考えられ、いわゆるフェーディング現象を示している。

#### 4.2 初晶 $\gamma$ の形態と核生成について

図4に本実験試料の周辺から5mm内部での代表的な初晶デンドライト組織(倍率26倍)を示すように、Fe-Si及びCa-Siの接種で、デンドライト・エレメントはいずれも微細(接種によって初晶 $\gamma$ が微細化することは、以前の報告<sup>1)2)</sup>でも見られる)になり、保持で肥大化する傾向が認められる。また、接種直後の試料のデンドライト・アーム・スペーシングは、Fe-Siの場合約0.056mm、Ca-Siの場合に約0.060mmとほぼ同じで、元湯の0.090mmに比べるといずれも小さくなっている。

しかし、以前から鑄物の機械的性質などに関係する<sup>1)</sup>として取り扱われている50倍~100倍の観察によるデンドライトの粗さからは、初晶 $\gamma$ の核生成に対する明らかな情報は得られない。そこで、従来取り扱ってきた巨視的な観察方法<sup>1)2)</sup>を用いて、初晶 $\gamma$ の核生成・成長形態の変化を検討することにした。

試料全体の初晶 $\gamma$ 組織を、倍率5倍で図5、図6、

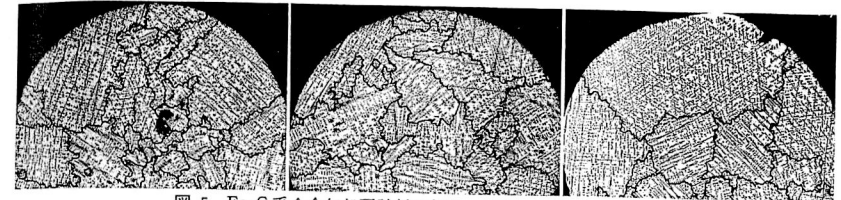


図5 Fe-C系合金無処理試料の初晶 $\gamma$ 組織の変化 ( $\times 5 \times 1/2$ )

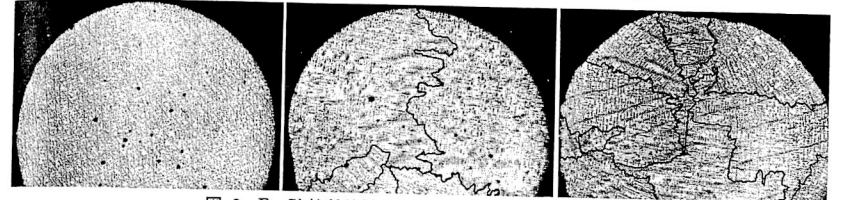


図6 Fe-Si接種試料の初晶 $\gamma$ 組織の変化 ( $\times 5 \times 1/2$ )

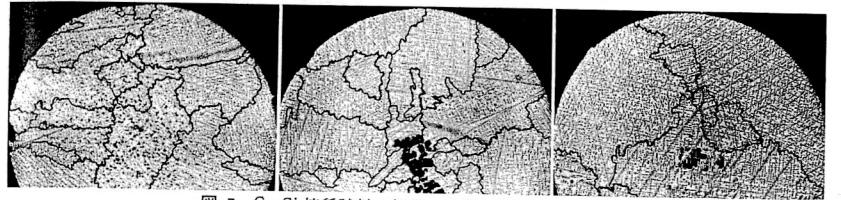


図7 Ca-Si接種試料の初晶 $\gamma$ 組織の変化 ( $\times 5 \times 1/2$ )

7に示す。写真中の黒い斑(はん)点は黒鉛共晶セルで、一つの核から成長した初晶結晶粒を太線で囲んで示している。初晶 $\gamma$ の核生成数 $N_p$ は、初晶結晶粒の数を全断面面積について測定し、 $1\text{cm}^2$ あたりの数に換算する。

1) Fe-C系無処理試料(図5)の場合、溶湯を保持すると初晶 $\gamma$ の核生成・成長形態は内因性(溶湯全体にわたって核生成し、等軸的に成長する傾向)すなわち、III型から外因性(るつぼ壁で核生成し、温度こうばいによって柱状的に成長する傾向)すなわち、II型に変化し、初晶 $\gamma$ の核生成数は $11.2\text{No}/\text{cm}^2$ から $6.1\text{No}/\text{cm}^2$ に減少することが認められ、これらの現象は前報告<sup>1)</sup>と同じである。

2) Fe-Si接種試料(図6)の場合、接種直後の初晶 $\gamma$ の核生成・成長形態は微細な $\gamma$ が一方向に成長したところの極めて外因性(I型)の強い傾向を示し、核生成数は $0.6\text{No}/\text{cm}^2$ で極めて少ない。溶湯保持に伴い初晶 $\gamma$ の核生成・成長形態はいくぶん内因性を示すもの、やはりI型であり、核生成数は $1.9\text{No}/\text{cm}^2$ から $4.4\text{No}/\text{cm}^2$ に増加する。このことは、Fe-Si接種は初晶 $\gamma$ の核生成を困難にし、その成長速度を早めて微細化するが、

その後の保持により核生成はむしろいくぶん容易になることを示している。

3) Ca-Si接種試料(図7)の場合、接種直後の初晶 $\gamma$ は細かく均一に分布しており、その核生成・成長形態はFe-Siの場合とは異なり内因性(IV型)の傾向を示し、その後120minの保持で外因性(II型)の傾向に変化している。核生成数は接種直後 $8.3\text{No}/\text{cm}^2$ でFe-Siの場合より多いが、元湯よりいくぶん少なく、その後の保持で減少する。このことは、前述した熱分析曲線(初晶過冷度)の変化とよく対応しており、Ca-Si接種で初晶 $\gamma$ の核生成は容易となり、溶湯保持で困難になることを示している。

## 5. 考察

Fe-C合金溶湯へ黒鉛化接種剤として代表的なFe-Si及びCa-Siを接種したのち、溶湯を高温に保持することによって、いずれも、従来数多く報告されているように共晶凝固に対してその効果の度合は異なるものの、いわゆる接種効果とフェーディング現象が認められる。

しかし、初晶凝固に対してはFe-Si接種とCa-Si接種

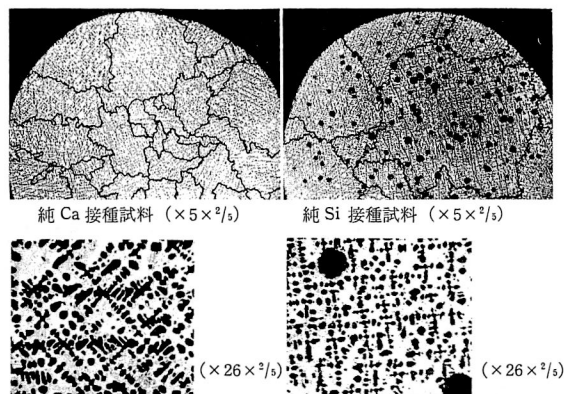


図8 純Ca及び純Si接種(溶湯保持0min) 試料の初晶 $\gamma$ 組織

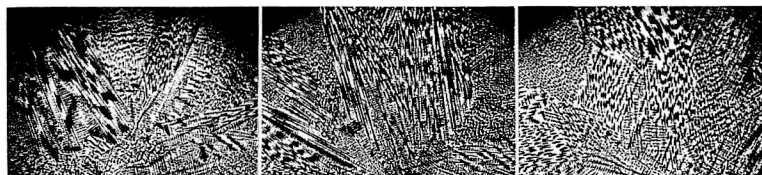


図9 初晶 $\gamma$ 晶出前の溶湯からの急冷凝固鑄塊の組織 ( $\times 35 \times 1/2$ )

とではかなり異なる現象が生じる。すなわち、接種により初晶 $\gamma$ はいずれも微細化されるものの、その核生成・成長形態はFe-Siの場合に極端な外因性を示し、Ca-Siの場合には内因性を示す。また、初晶核生成数はCa-Siの場合に元湯よりいくぶん少ないものの、保持により減少していくのに対して、Fe-Siの場合には、接種直後極めて少ない核生成数を示し、保持により若干増加する。

このような現象の違いが生じることの原因としては、例えばFe-Si接種の場合、溶湯でのSi量の増加と接種直後のSiの局部的濃化部の形成が考えられること、またCa-Si接種の場合には、拡散溶解(Fe-Siに比べて溶けにくい<sup>12)</sup>といわれている)に伴うC量の減少(溶湯中のCがCaC<sub>2</sub>を形成することによる)とFe-Siの場合と同様のSiの作用などに起因する溶湯の性状変化が考えられる。

そこで、初晶 $\gamma$ に対するCaあるいはSiの作用を明らかにするために、純Ca(Ca量として1%)及び純Si(Si量として1%)をそれぞれ単独に添加した直後(溶湯保持0min)の初晶 $\gamma$ 組織を、図8に示す。

純Ca添加で初晶核生成温度は元湯よりも約7°C上昇

した。これは、前述したように溶湯中のCと反応してCaC<sub>2</sub>を形成することに起因するのか、それともCaの有効な核生成作用によるものかは、Caを添加した場合の液相線温度の決定が困難であるので、はっきりしない。しかし、初晶 $\gamma$ の核生成・成長形態は元湯より内因性(IV型)で、核生成数も14.6 No/cm<sup>2</sup>で多いことから、初晶 $\gamma$ の核生成は容易で、いわゆる初晶過冷度はCaの添加で小さくなるものと推察される。

一方、純Si添加では、Fe-Siの場合と同様に、添加直後に核生成温度は急激(1,222°C)に低下し、核生成・成長形態はFe-Siの場合ほど極端ではないが、外因性(I型)の傾向を示し、核生成数も5.4 No/cm<sup>2</sup>でかなり少ない。このことは、Siは初晶 $\gamma$ の核生成を困難にするものと推察される。なお、純Si添加でFe-Siの場合ほど極端な外因性の核生成、成長傾向を示さないことは、溶湯中へのSiの溶け込み過程の違いあるいは接種剤に含まれるAlやガスなどの不純物元素の影響も考えられるが、今回の実験でははっきりしない。

さらに、Ca及びSiの溶湯性状変化に対する影響を検討するために、純Ca及び純Siをそれぞれ0.3%添加

かくはん・溶解した後、直ちに内径4mmの石英管で溶湯を吸い上げ、氷水の中で急冷した試料の凝固断面組織を、図9に示す。

すなわち純Siでは、柱状的なデンドライトがいくぶん集団(線束)を形成して、中心に向かって成長しており、純Caでは、線束がいわゆる自由な方向へ成長している様相が観察される。

これらの実験から、Caは初晶 $\gamma$ の核生成を容易にし、内因性的成長形態をとって核生成数を増す作用があり、Siは核生成を困難にし、外因性的成長形態をとって核生成数を減じる作用があり、それぞれ異なる影響を及ぼしていることが、明らかである。

なお、初晶 $\gamma$ の晶出状況の差異が共晶凝固によって生じる黒鉛組織に影響を及ぼすことを二、三の研究者が発表<sup>13-15)</sup>しているが、今回の実験で明らかのように、Fe-Si及びCa-Si接種で接種直後の初晶 $\gamma$ の核生成の容易さ、核生成数及び核生成・成長形態は全く異なる傾向を示したにもかかわらず、黒鉛組織はいずれもNo.4の大ききで、よくのびたA型黒鉛を形成している。このことは、初晶晶出によるその近傍でのCの濃化程度はその存在形態で当然変化し、黒鉛の核生成に影響を与えるものの、いわゆる初晶 $\gamma$ の大きき、成長形態にはよらず、初晶 $\gamma$ 晶出後の共晶組成溶湯の性状によって、共晶凝固(黒鉛の核生成と成長)はほぼ独立的に決定されることを、示していると推察される。

## 6. 結言

鑄鉄溶湯への黒鉛化接種剤として代表的なFe-Si及びCa-Siの接種によって、いずれもその効果の度合は異なるものの、黒鉛共晶凝固に対する接種効果とその溶湯保持によるフェーディング現象が確認されたが、初晶凝固に対しては、Fe-SiとCa-Siとで基本的に異なる影響を与え、いわゆる接種剤の作用は共晶凝固と初晶凝固に対して異なることを明らかにした。

1) Fe-Si及びCa-Siの接種により、いずれも初晶 $\gamma$ のエレメントは微細になるが、Fe-Siの場合、初晶 $\gamma$ の

核生成は困難になり、核生成・成長形態は極端な外因性で、核生成数は減少する。それに対してCa-Siの場合には核生成が容易で、内因性的核生成・成長の形態を示し、核生成数は元湯とあまり変わらない程度である。

接種後溶湯保持すると、初晶 $\gamma$ の核生成数はFe-Siの場合にわずかに増加し、Ca-Siの場合にはかなり減少する。

2) 接種剤中のCaは初晶 $\gamma$ の核生成を有効にし、Siは初晶 $\gamma$ の成長を促進するものと推察した。

3) 共晶の核生成に対して有効な接種剤が必ずしも初晶 $\gamma$ の核生成に有効に作用するとは限らない。

## 文 献

- 1) 三宅, 岡田, 尾崎: 鑄物, 54 (1982), 7, 454
- 2) 三宅, 岡田, 尾崎: 鑄物, 55 (1983), 8
- 3) W. Patterson, K. Roesch, R. Döpp: Giesserei, 18 (1965), 161
- 4) 田中: 鉄と鋼, 53 (1967), 14, 1,586
- 5) F. Hurum: AFS Trans., 65 (1957), 66
- 6) J.G. Humphreys: BCIRA, J. 9. (1961), 15, 609
- 7) L.F. Porter, P.C. Rosenthal: Trans. AFS, 60, 725 (1952)
- 8) R.W. Heine: AFS Cast Metals Research, Journal, 7, (June 1971), 49
- 9) 五十嵐, 井川: 鑄物, 27 (1955), 137
- 10) 藤田, 久保: 鑄物, 33 (1961), 3
- 11) 米田, 石野: 日本鑄物協会第93回講演大会講演概要集, (1978), 36
- 12) 佐藤, 廣岡, 外: 鑄物, 27 (1955) 1, 3
- 13) R.W. Heine, C.R. Loper: Mod. Cast., 53 (1969), 185
- 14) 大平, 井川: 日本金属学会誌, 22 (1958), 11, 596
- 15) 村井, 加山: 鑄物, 50 (1978), 5, 300
- 16) 村井, 加山, 外: 鑄物, 54 (1982), 12, 809