

鑄鉄における黒鉛成長過程 ならびに組織形成過程の直接観察

杉山 明*, 入澤 毅*, 安田 秀幸**

Direct observation of the formation of graphite and structure in the cast iron

SUGIYAMA Akira*, IRISAWA Tsuyoshi*, YASUDA Hideyuki**

Abstract

Solidification of gray cast iron was observed *in situ* using time-resolved X-ray imaging to clarify the sequence of its structure formation. The specimens were organized by carbon equivalent (CE), and hypoeutectic (CE = 3.3, 4.1), eutectic (CE = 4.2), and hypereutectic (CE = 4.4) alloys were prepared. In the hypoeutectic alloys, γ -dendrite formed initially as the primary phase, and then granular graphite appeared independently from the g-dendrite. This γ -dendrite and granular graphite were considered a type of divorced eutectic. Afterward, a coupled growth eutectic grew around the g-dendrite. In the eutectic alloy, g-dendrite, granular graphite, and coupled growth eutectic formed simultaneously; however, the γ -dendrite and granular graphite also grew individually. In the hypereutectic alloy, a huge graphite grain formed as the primary phase; γ -dendrite preceded granular graphite and coupled growth eutectic as the secondary phase. The granular graphite appeared immediately after the γ -dendrite growth, was growing independently from the previous two phases. Finally, the coupled growth eutectic formed immediately around the g-dendrite. Regardless of CE, all cast iron specimens showed a common solidifying process; i.e., the divorced eutectic of γ -dendrite and granular graphite appeared before the formation of coupled growth eutectic.

概要

片状黒鉛鑄鉄の凝固過程について、組織形成過程を明らかにするためにX線イメージング

平成26年12月1日 原稿受理

*大阪産業大学 工学部 交通機械工学科

**京都大学 大学院工学研究科

を用いた直接観察を行った。試料は炭素当量によって整理し、亜共晶 (CE=3.3, 4.1), 共晶 (CE=4.2), 過共晶 (CE=4.4) 合金を準備した。亜共晶組成の場合, γ -デンドライトが初晶として最初に形成され, その後粒状のグラファイトが γ -デンドライトとは独立して出現した。この γ -デンドライトとグラファイトは一種の分離共晶と考えられる。この後, 共晶組織は γ -デンドライトに沿って形成された。共晶組成の場合, オーステナイトデンドライト, 粒状グラファイト, 共晶組織がほぼ同時に出現した。しかしながら, γ -デンドライトと粒状グラファイトは個別に成長した。過共晶組成の場合, 大きなグラファイトが初晶として出現し, γ -デンドライトが第二相として粒状グラファイト, 共晶組織に先行した。粒状グラファイトは γ -デンドライト形成の直後に出現し, 先行する二相とは独立して成長した。最後に, γ -デンドライトの周囲に共晶組織がすぐに成長した。炭素当量によらず, 全ての片状黒鉛鑄鉄において共通する凝固プロセスが示された。すなわち, 協調成長する共晶組織の形成前に γ -デンドライトと粒状グラファイトの分離共晶が出現した。

1. 緒言

産業における鑄鉄の重要性については, 枚挙にいとまがない。しかしながら, 一般的な片状黒鉛鑄鉄は, 鉄基地中に晶出するグラファイトおよび, そのグラファイト形態による切欠き特性によって, 硬くて脆いという性質があると考えられてきた。そのため, その諸特性の解明と改善に向けた様々な研究が行われている【1-4】。これらの研究は, 凝固組織やグラファイトの形態に及ぼす合金成分や冷却速度の影響に関する論文が多く, 産業界に対して実用上様々な形で貢献している。さらに, 定量解析や数値解析による強度評価も行われており【5-7】, グラファイトのモデル化がキーポイントとなっている。グラファイトの静的な形態については, 深腐食による観察【8】などが行われているが, 動的なシーケンスについては未解明な部分が多い。

グラファイトが成長する過程や, 基地組織が形成される過程など, 凝固シーケンスに関する情報は, グラファイトの三次元的な形状や凝固組織形成を理解する上で有益である。数値解析等による計算精度向上にも繋がる可能性があり, 産業界にとっても意義が高い。SPRING-8などの第3世代と呼ばれる放射光施設では, 数10keVの高輝度単色X線を利用でき, 時間発展情報を得ることができる。著者らも鑄鉄 (Fe-3.5%C-2.57%Si-0.28%Mn-0.3%Cu-0.69Ni) の凝固過程を直接観察し, 初晶オーステナイトのデンドライトや共晶組織の形成過程について報告【9】した。しかしながら, この時実験に供した材料の組成は, 共晶に近い過共晶組成のみであり, 凝固過程に及ぼす組成の影響は明らかになっていない。

そこで本研究では, 炭素当量および冷却速度が凝固シーケンスに及ぼす影響に着目した。亜共晶, 共晶, 過共晶組成の片状黒鉛鑄鉄の凝固組織形成過程を直接観察し, 炭素当量による相

違点を明らかにすることを目的とした。

2. 方法

2.1 試料

観察には、片状黒鉛鑄鉄を用いた。試料の組成をTable 1に示す。いずれの試料も実用合金を想定したものであり、炭素当量（CE値、 $CE = \text{mass}\%C + 1/3\text{mass}\%Si$ ）で分類した。試料の大きさは、約10mm×10mmとし、厚さは約100 μm とした。試料は、BNの外枠と Al_2O_3 製の観察窓からなる観察用セル（鑄型）に固定した。セルの模式図をFig.1に示す。

Table 1 Composition of specimen.

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	C.E.
Hypo eutectic1	2.85	1.43	0.52	0.016	0.076	0.023	0.10	3.3
Hypo eutectic2	3.56	1.6	0.41	0.013	0.01	0.025	0.11	4.1
Eutectic	3.52	2.04	-	-	-	-	-	4.2
Hyper eutectic	3.55	2.52	0.06	0.016	0.0053	0.015	0.01	4.4

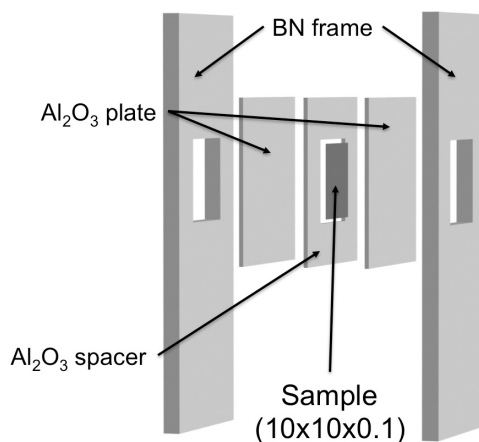


Fig.1 Schematic image of the sample cell.

2.2 観察

観察は、SPring-8におけるイメージングのビームラインである、BL20XUで行った。観察機器は、真空チャンバー、黒鉛ヒータ（溶解炉）、デヒューザー、撮影用カメラなどからなる。撮影は、可視光変換型CCDカメラを利用した。観察用セルは、黒鉛ヒータの間に固定し、ヒータごと真空チャンバー内に設置した。ヒータの温度は、セルの直近に配置した熱電対で制御し、溶解後の試料を一定速度で冷却した。冷却速度は、5K/min, 10K/min, 20K/min, 50K/

min, 100K/minとした。

得られるコントラストを明瞭にするために、放射線強度を調整し、21keVに設定した。得られた画像は連続した静止画であり、約0.2秒間隔で記録した。得られた画像は、ビームの入っていない画像、ビームだけが写っている画像、液相領域だけの画像などから補正し、不要なノイズを除去した【9】。

3. 結果と考察

3.1 放射光による観察

亜共晶組成 (CE=3.3) 試料について、10K/minで冷却した場合の凝固過程をFig.2 (a)-(d)に示す。なお、全ての組成の結果において、時間は観察領域に初晶が晶出する直前の完全液相状態を0秒として表示した。まず、初晶オーステナイトのデンドライトが画面左下から大きく成長した。初晶オーステナイトの固溶限を超える炭素は液相中に排出されるため、デンドライト樹間に炭素が濃化し、デンドライトの成長が停滞した。その後、液相部分に白い粒状の物体が晶出した。透過像では密度の低い物体が白く見えることから、ここで生じた物体は粒状グラ

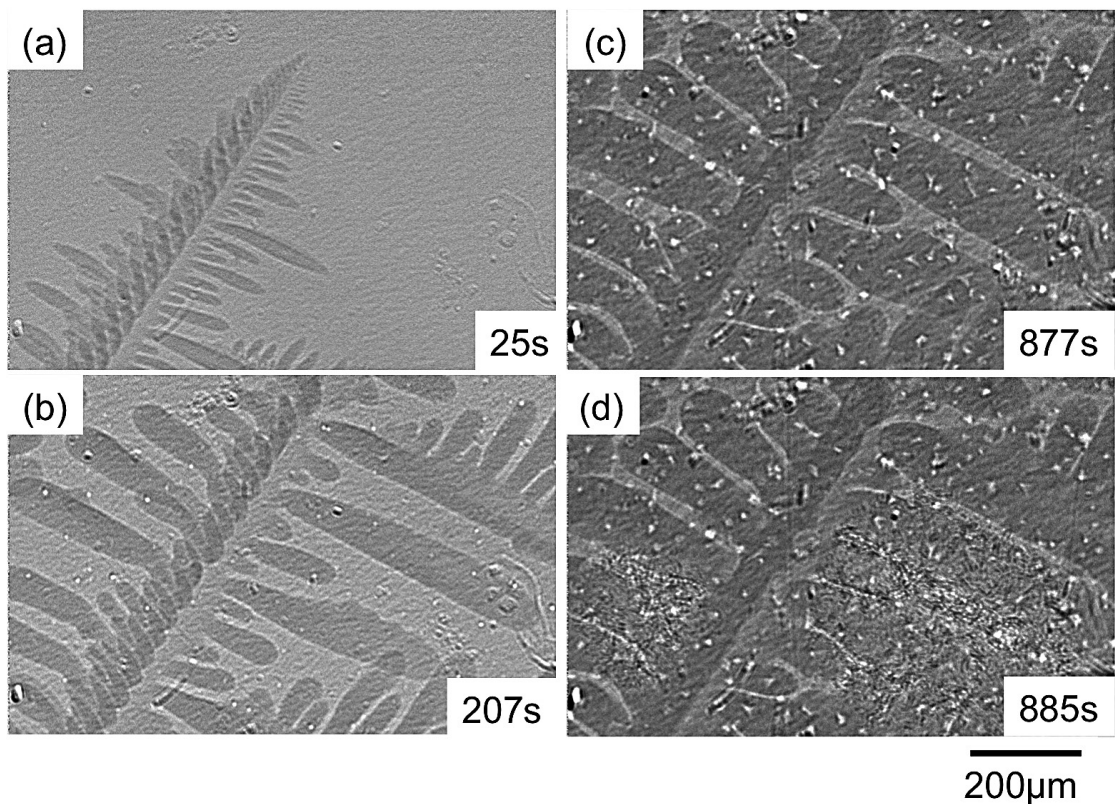


Fig.2 Solidification sequence of hypoeutectic alloy (CE=3.3).
(a)~(d) Sequence of solidification.

ファイトと推定できる。さらに、時間が経過すると、デンドライト樹間から共晶組織が形成され、画面全体に広がった。共晶組織は、ある一点から放射状に広がる傾向があり、所謂共晶セルを形成しているものと考えられる。

亜共晶鋳鉄の組織形成シーケンスをみると、初晶オーステナイトの晶出後、共晶組織の出現前に、粒状グラファイトが晶出した。この時、粒状グラファイトは、オーステナイトの晶出による炭素（溶質元素）の排出と拡散、核生成によって晶出したと考えられる。したがって、この時のオーステナイトとグラファイトは、長距離での溶質交換が行われ、お互いに間接的に影響を及ぼしており、分離共晶として晶出したと考えられる。一方、最後に形成される共晶組織は、グラファイトとオーステナイトが、短距離での溶質交換を行い、互いに協力し合いながら形成されているため、協調成長したと言える。

以降、共晶、過共晶の試料についても、「共晶」の2つの形成機構に注目しながら凝固過程を詳細に観察した。

共晶に近い亜共晶組成（CE=4.1）の試料について、10K/minで冷却した場合の凝固過程をFig.3 (a)-(d) に示す。組織形成のシーケンスは、CE=3.3の場合とほぼ同様であった。しか

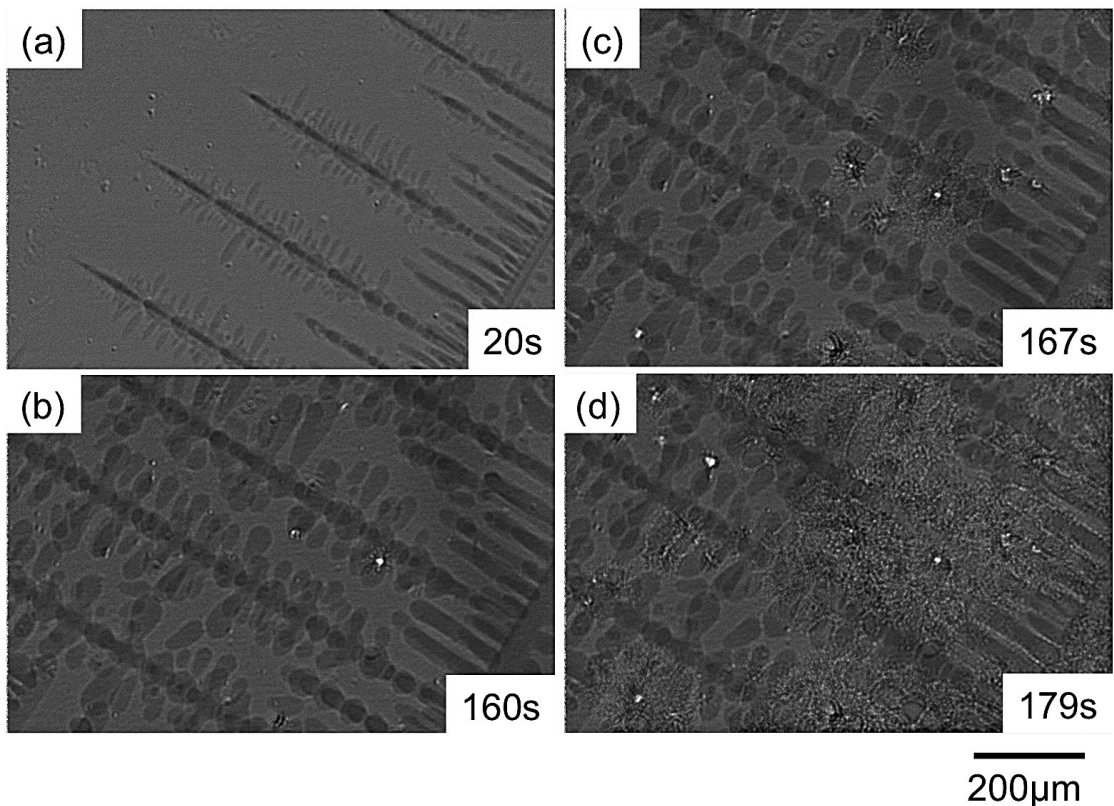


Fig.3 Solidification sequence of hypoeutectic alloy (CE=4.1).
(a)~(d) Sequence of solidification.

しながら、2つの「共晶」の出現形態はCE=3.3の場合と異なっていた。まず、初晶オーステナイトデンドライトが晶出し、このデンドライトと直接関係無い状態で、分離共晶の粒状グラファイトが出現した。分離共晶の粒状グラファイトは、CE=3.3の場合と比較して径が大きく、数が少なかった。さらに、粒状グラファイトはすぐに片状に成長した。最後に、協調成長した共晶組織が、片状に変化した粒状グラファイトを中心として、放射状に広がった。

共晶組成 (CE=4.2) の試料について、5K/minで冷却した場合の凝固過程をFig.4 (a) - (d) に示す。まず、初晶のオーステナイトデンドライトが先行して晶出した。ほぼ同時に粒状グラファイトも晶出しており、一部浮上する様子が見られた。これらはいずれも、分離共晶としてのオーステナイトとグラファイトと考えられる。一方、デンドライトの成長に追従するように協調成長した共晶組織が広がり、視野全体を覆って凝固が完了した。共晶組織は、液相のみの領域から晶出することはなく、オーステナイトデンドライト近傍で、追従するように晶出した。光学顕微鏡組織は、この一断面を観察しており、ほぼ全体が共晶組織となって現れたと考えられる。

過共晶組成 (CE=4.4) の試料について、10K/minで冷却した場合の凝固過程をFig.5 (a) - (d)

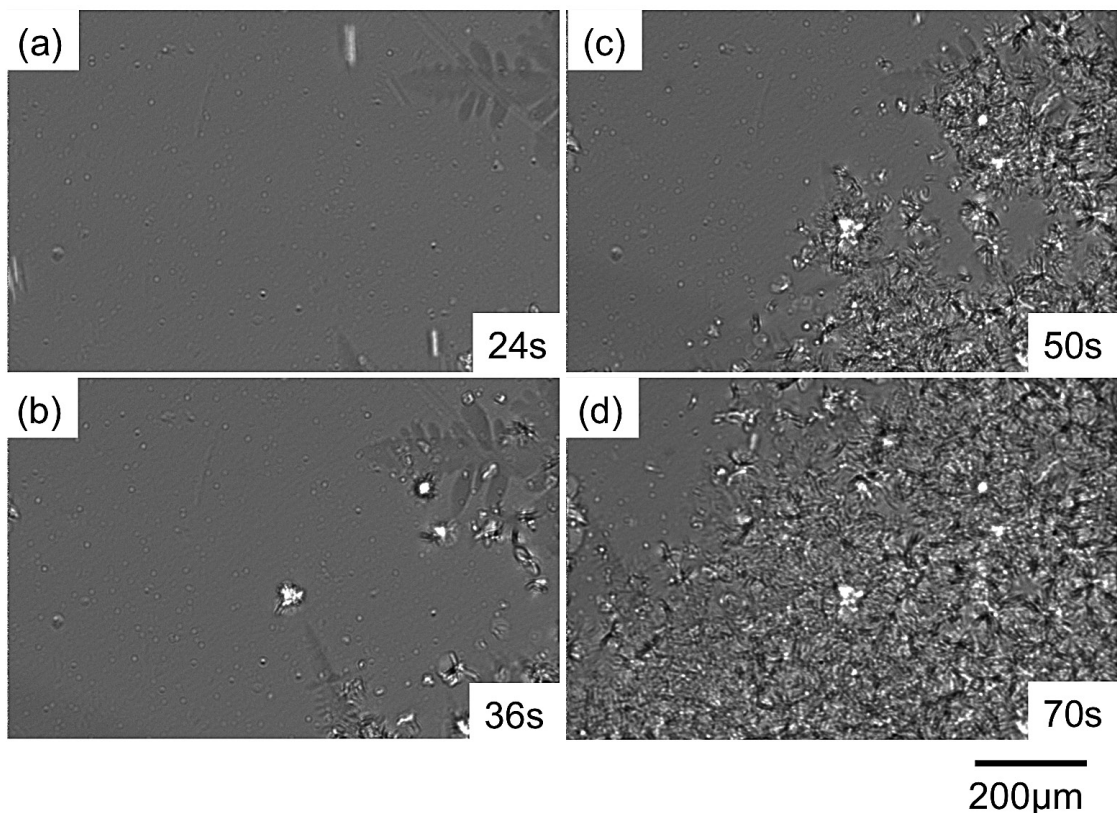


Fig.4 Solidification sequence of eutectic alloy (CE=4.2).
(a) ~ (d) Sequence of solidification.

に示す。まず、初晶のグラファイトが晶出し、大きく花卉状に成長した。その後、画面下部からオーステナイトのデンドライトが晶出し、その後周囲に小さな粒状グラファイトが晶出した。初晶グラファイト、その後のオーステナイトと粒状グラファイトはいずれも形成に際して協調しておらず、分離共晶組織と考えられる。粒状グラファイトの晶出とほぼ同時に、オーステナイトデンドライトを追従するように協調成長した共晶組織が晶出し、視野全体を覆って凝固が完了した。

これら3組成の凝固過程をFig.6に模式的に示す。図の矢印は出現した相を示し、Lは液相、 γ はオーステナイト、Grはグラファイトである。また、 $\gamma + Gr$ は、オーステナイトとグラファイトの同時晶出（協調成長した共晶）を示す。亜共晶と共晶組成の場合、初晶オーステナイトの晶出の後に必ず分離共晶としての、粒状グラファイトの晶出が見られた。さらに、その後、オーステナイトデンドライトの周囲から、協調成長による共晶組織が広がる様子が観察された。一方、過共晶組成の場合、初晶グラファイトに続き、オーステナイトデンドライト、粒状グラファイトの分離共晶晶出が見られた。その後、オーステナイトデンドライトの周囲に協調成長した共晶組織が広がった。従って、組成によらず、相の形成シーケンスとしては、オーステナイト

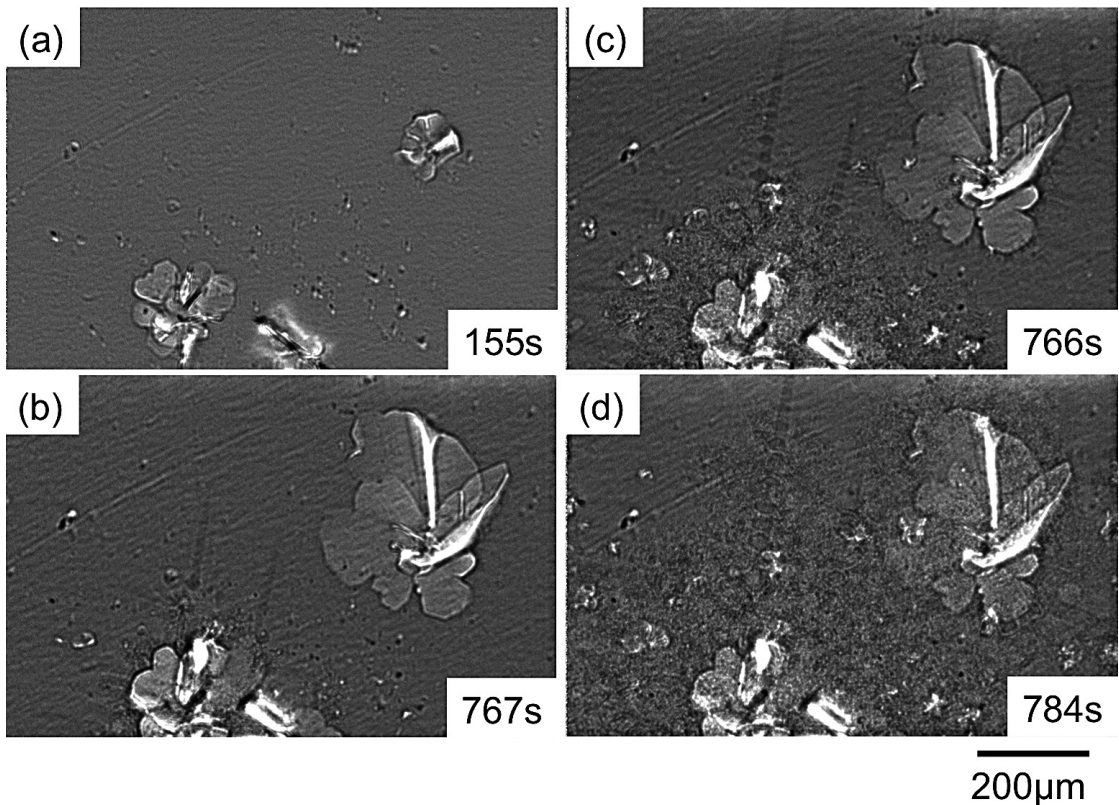


Fig.5 Solidification sequence of hypereutectic alloy (CE=4.4).
(a)~(d) Sequence of solidification.

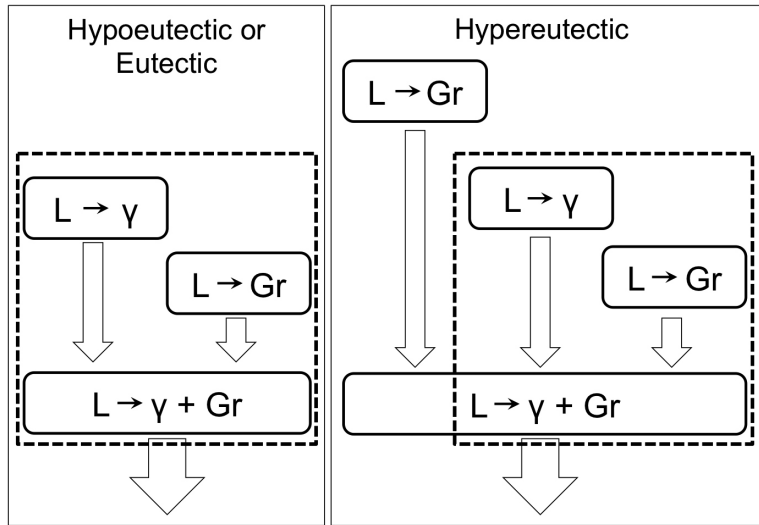


Fig.6 Schematic diagram of solidification sequence of gray cast iron.

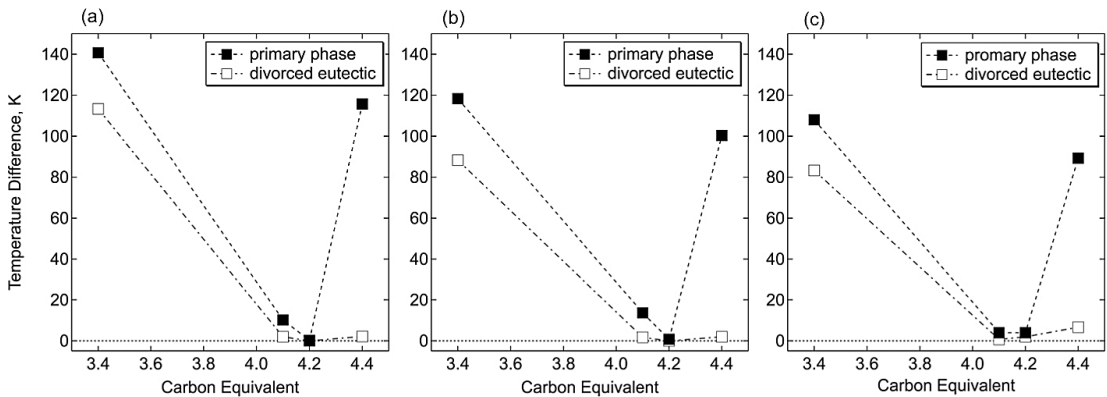


Fig.7 Effect of the carbon equivalent and the cooling rate for the temperature of formation of each phase. Cooling rate is (a) 20K/min, (b) 50K/min, (c) 100K/min.

およびグラファイトの分離共晶が必ず出現し、その後、協調成長する共晶組織が晶出するといえる。

各組成において、各相の出現シーケンスは共通していたが、出現タイミングは大きく異なっていた。そこで、協調成長による共晶の出現温度（以下、共晶温度）を基準として、各相が出現した温度の差を冷却速度毎にFig.7にまとめた。Fig.7 (a), (b), (c) はそれぞれ、冷却速度 20K/min, 50K/min, 100K/min の場合の結果である。まず、各冷却速度に共通する傾向として、亜共晶組成の場合、初晶晶出温度と共晶温度に大きな差があった。分離共晶の出現温度は、初晶晶出温度に比較的近く、分離共晶出現温度と共晶温度にも大きな差があった。共晶組成に近

くなると (CE=4.1), 初晶晶出温度は共晶温度に近くなった。また, 分離共晶は初晶とほぼ同じ温度で出現した。共晶組成 (CE=4.2) では, 全ての相がほぼ同じ温度で晶出しており, 初晶晶出温度, 分離共晶出現温度, 共晶温度に差が無くなった。過共晶組成の場合, 初晶グラファイトの晶出温度と共晶温度に大きな差があった。分離共晶の出現は共晶温度に近くなり, 分離共晶と協調成長による共晶はほぼ同じ温度で出現した。

協調成長による共晶の出現温度が組成や冷却速度によらず一定であると仮定すると, 各組成における初晶晶出温度の相違は平衡状態図から予想される傾向と一致する。一方, 分離共晶晶出温度は組成に対する依存性を示し, 亜共晶では初晶晶出温度に近く, 過共晶では共晶温度に近かった。亜共晶の場合, 分離共晶出現のためには炭素の濃化と核生成が必要である。オーステナイトデンドライトの成長速度と体積増加率は比較的大きく (Fig.2 (a)-(c)), 初晶晶出後早い段階でデンドライト樹間の炭素濃化が生じたため, 分離共晶としてのグラファイト出現までの温度差が小さかったと推定できる。一方, 過共晶の場合, グラファイトの核生成と成長には時間が必要であり, オーステナイトの濃化は徐々に進行する。その結果, オーステナイトデンドライトの核生成成長までには大きな温度低下が必要であり, 共晶温度で出現したと推定できる。

冷却速度による影響をみると, 組成によらず冷却速度が大きくなるほど過冷によって初晶晶出温度が低下した。初晶晶出温度と分離共晶出現温度の差に着目すると, 亜共晶の場合は冷却速度によらずほぼ一定であった。すなわち, 分離共晶の核生成に必要な炭素の濃化には, 一定の温度低下が必要であり, 温度低下量は冷却速度の影響を受けないことがわかった。一方, 過共晶の場合, 冷却速度が大きくなると, 初晶晶出温度と分離共晶出現温度の差が小さくなる傾向を示した。これは, 過共晶の場合, 分離共晶晶出温度が共晶温度付近で一定であるのに対し, 初晶晶出温度が冷却速度に比例して低下するためである。また, 冷却速度を変化させても, 凝固のシーケンスには影響がないことも分かった。

3.2 光学顕微鏡による観察

観察後の組織について, 光学顕微鏡を用いて観察した (Fig.8)。亜共晶組成 (CE=3.3) の場合 (a), 大部分を占めるデンドライトとその樹間の共晶組織が特徴的である。放射光による観察では, デンドライト周囲は共晶組織に覆われており, 一般的に見られる铸造組織と異なっているように見える。しかしながら, Fig.8 (a) より, デンドライト内部にグラファイトの存在は認められず, 共晶組織形成時に初晶デンドライト内部へのグラファイトの侵入は生じないことがわかった。また, このことは, 放射光による直接観察結果が通常の凝固組織と比較して大きく異なった, 特殊な状況のものではないという間接的な証拠とも言える。

共晶組成に近い亜共晶組成 (CE=4.1) の場合 (b), 大きなデンドライトと樹間の共晶組織

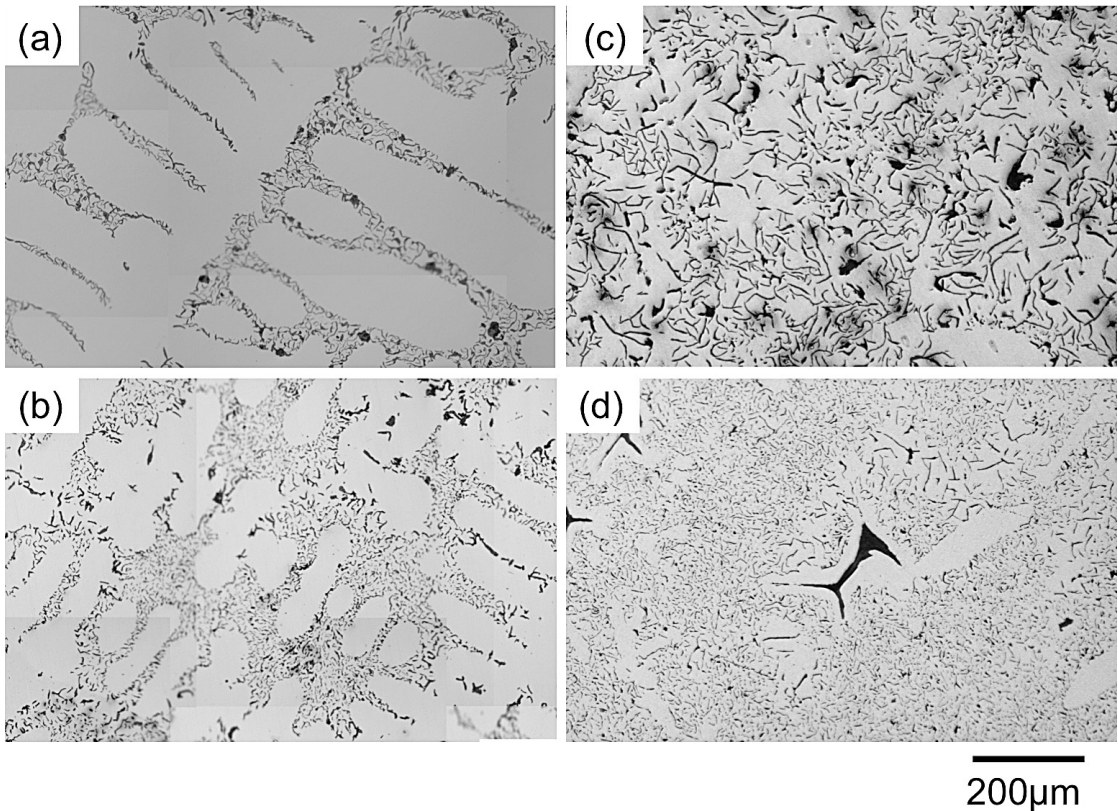


Fig.8 Optical images of gray cast iron after direct observation.
 (a) Hypoeutectic alloy (CE=3.3).
 (b) Hypoeutectic alloy (CE=4.1).
 (c) Eutectic alloy (CE=4.2).
 (d) Hypereutectic alloy (CE=4.4).

といった、CE=3.3の場合に近い結果が得られた。従って、CE=3.3の試料との共晶組織の形成過程の相違は、光学顕微鏡組織からは判断できない。すなわち、CE=4.1の場合に、晶出した分離共晶の球状のグラファイトを中心として共晶組織が広がったが、光学顕微鏡組織からは、そのような相形成のシーケンスを確認することは出来ない。一方で、デンドライト周辺に比較的大きく成長した片状グラファイトが確認される。これらは、直接観察において片状に成長したグラファイトの断面と考えられる。

共晶組成 (CE=4.2) の場合 (c), 協調成長した共晶領域と、その他領域の境界は不明瞭となっており、観察領域全面にわたって片状のグラファイトと共晶組織が観察された。直接観察のシーケンスで得られた、オーステナイトデンドライトはうっすらとその痕跡を確認できるのみである。このことは、オーステナイトデンドライトとグラファイトがほぼ同時に生成した場合、グラファイトがオーステナイト内部に侵入し、成長したことを示唆している。

過共晶組成 (CE=4.4) の場合、片状のグラファイトとそれを取り囲むオーステナイト相、および共晶組織が観察された。共晶組成の結果と異なり、過共晶組成の場合はオーステナイトデンドライトの痕跡を観察することができた。初晶のグラファイトが晶出した後は、試料の組成が共晶に近くなると考えられるが、単純に共晶組成の鑄鉄として凝固が進行するわけではないことが推定される。本研究の場合、試料が過冷して組成的に亜共晶側にずれるため、デンドライトが観察できたと考えられる。

4. まとめ

時間分解X線イメージングによって、片状黒鉛鑄鉄における、初晶オーステナイト、あるいは初晶グラファイトと分離共晶としてのオーステナイト、グラファイト、および協調成長した共晶組織の形成過程を直接観察した。

- 1) 亜共晶および共晶組成の場合、初晶オーステナイトに続き、液相から分離共晶としての粒状のグラファイトが晶出した。その後、協調成長による共晶組織が出現し、凝固が完了した。
- 2) 過共晶組成の場合、初晶グラファイトの晶出に続き、分離共晶としてのオーステナイト・デンドライトが晶出し、ほぼ同時に分離共晶としての粒状グラファイト、さらに協調成長した共晶組織が成長した。
- 3) 凝固シーケンスとしては、協調成長による共晶組織の形成前に、かならずオーステナイトデンドライトと、粒状グラファイトによる分離共晶が形成されることがわかった。
- 4) 初晶の晶出温度と分離共晶、および共晶の晶出温度を比較した。亜共晶組成では、初晶晶出の後、比較的小さな温度差で分離共晶が出現した。一方、過共晶組成では、初晶晶出の後、大きな温度差があつて、分離共晶ならびに共晶がほぼ同時に晶出した。共晶組成では、初晶と分離共晶、共晶はほぼ同時に晶出した。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、鑄鉄試料の製造にあたって、小西技術士事務所代表の小西邦彦氏、大鉄産業株式会社 鑄物本部 技術部 顧問の般若正光氏、大阪府立城東工科高等学校機械系教諭の芳浦良治氏に多大なご協力を賜りました。ここに感謝の意を示させていただきます。

文献

- 1) J.C. Fisher : ASTM Bulletin 181 (1952) 74
- 2) 草川隆次, 中田栄一 : 鑄物35 (1963) 354
- 3) 中江秀雄, 勝山利広 : 鑄物67 (1995) 782
- 4) 野口徹 : 日本機械学会論文集 (A編) 54 (昭和63) 1962
- 5) 宮本博, 尾田十八, 坂田信二 : 日本機械学会論文集 (第一部) 41 (昭和50) 748

- 6) 藤原昌晴, 服部孝博, 内藤猛: 材料43 (1994) 528
- 7) 井口克之, 多田直哉, 清水一郎: 日本機械学会論文集 (A編) 79 (2013) 281
- 8) 草川隆次, 中田栄一: 鑄物35 (1963) 470
- 9) 杉山明, 安田秀幸, 柳楽知也, 吉矢真人, 上杉健太郎, 梅谷啓二, 大中逸雄: 鑄造工学83 (2011)
131