

生型(石炭粉有無)と球状黒鉛鑄鉄のピンホール欠陥生成要因の検討

鑄造カレッジ上級コース砂型講師(黒川豊, 佐藤和則, 橋本邦弘, 前田安郭, 北澤幸廣, 福尾太志),
同補助員(黄子争, 枝根和也)

1. はじめに

生型で製造する球状黒鉛鑄鉄のピンホール欠陥は、石炭粉を添加することで発生しなくなることが、藤尾ら¹⁾、岩堀ら²⁻⁵⁾の研究などにより知られている。生型工場では、球状黒鉛鑄鉄の製造時には、残存石炭粉量を強熱減量で管理し、その値を3.5%前後にすることが多い⁶⁾。また、片状黒鉛鑄鉄の場合は焼付き対策や鑄肌対策から石炭粉を添加し、強熱減量を2.5%前後とすることが多い⁶⁾。なお、球状黒鉛鑄鉄と片状黒鉛鑄鉄の混合ラインでは、それらの比率で強熱減量を2.5%~3.5%の間とする。

ピンホール欠陥の発生要因は、「溶解したガスによるもの」、「反応によって生じたガスによるもの」に大別できる^{7, 8)}などがあり、更に、様々な要因(鑄込み前溶湯のガス濃度、ガスの飽和点、気泡の内圧、気泡生成のきっかけ、溶湯の表面張力、気泡への圧力、など)が関与し、発生要因を複雑している。

日本鑄造工学会は日本鑄造協会の鑄造カレッジ上級コースを共催しており、教育内容については日本鑄造工学会が担当している。この上級コースの教材として、藤尾ら¹⁾、岩堀ら²⁻⁵⁾の論文を参考に、石炭粉添加有無とした生型に球状黒鉛鑄鉄を鑄込み、ピンホール欠陥発生状態を確認し、ピンホール欠陥要因を検証した上で、カリキュラムとならないかを検討する。

2. ピンホール鑄込み試験片

図1に藤尾らのピンホール試験片の鑄型概略¹⁾を示す。鑄型は全て生型であり、試験片は逆さに置いたカップ状で、生型を抱える方案である。リング状の鑄物にピンホール欠陥が発生し易いことは知られており⁹⁻¹³⁾、藤尾らはそれらを参考に方案を作製している。また、その後に岩堀らは方案を変更して検討している。方案によりピンホール欠陥の発生要因は変化し、関係するガスの影響度合いが変わる。これらについては本論の中で述べる。

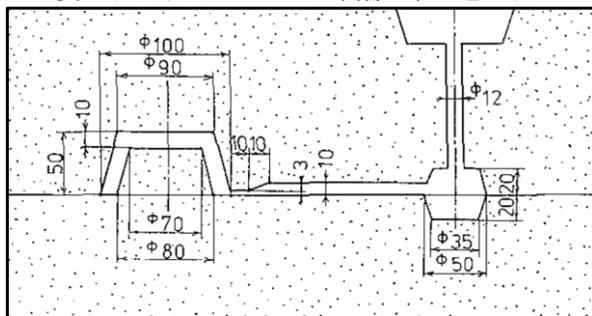


図1 ピンホール試験片の鑄型概略(藤尾ら¹⁾)

3. 実験方法

3.1 石炭粉と生型砂

鑄込み試験に用いた石炭粉の特性を表1に、生型砂とした際の生型砂特性を表2に、生型のガスに関する特性を表3に示す。石炭粉は生型に一般に用いられるものである。オーストラリア産6号けい砂(フラタリー)100部、ワイオミング産ベントナイト(WB)7部、供試石炭粉3部(添加有無無し)を生型砂とした。新砂の生型砂であることから、現場の生型砂に近づけるために累加混練により、最終強度が得られる2時間以上の混練をシンプソンミルにより行い、コンパクトビリティを約40%に調整した。表2は一般的な生型砂特性を示したものである。表3ではガスに関する特性をまとめた。表中のCNH同時分析とは、600°Cで試料を燃焼し、ガスクロマトグラフィー質量分析法(GCMS)でCNHを同時分析したものである。これによると石炭粉を添加することで、水分、強熱減量、1000°Cガス発生量、CNHの全てが増加する。この中でCが大きく増加しており、鑄造時にCO、CO₂ガスが発生し、酸素の供給の少ない生型内では還元性のCOガスが多く発生することが予測される。

表1 供試石炭粉の特性

水分 %	強熱減量 %	灰分 %	揮発分 %	固定炭素 %
3.0	89.1	10.9	35.1	51.1

表2 生型(石炭粉有無)の生型砂特性

項目	フラタリー, WB7部, 石炭粉無し		フラタリー, WB7部, 石炭粉3部	
	水分 %	1.87	2.12	
CB %	38.5	41.5		
TP密度 g/cm ³	1.506	1.489		
抗圧力 kg/cm ²	1.64	1.63		
通気度	130	118		
SSI %	67.8	78.6		
流動性 %	81.6	75.6		
乾態抗圧力 kg/cm ²	1.16	2.14		
DSSI %	11.6	43.4		
曝熱亀裂 sec	33.2	33.3		

表3 生型(石炭粉有無)のガスに関する特性

	水分 wt%	強熱減量, wt%	ガス発生量 (最大) g/ml	CNH同時分析, wt%			
				C	N	H	
生型 石炭粉未添加	1.98	未乾燥	2.23	9.1	0.03	検出下限	0.09
		乾燥後	0.48	4.7	0.03	検出下限	0.04
生型 石炭粉添加	2.14	未乾燥	4.86	15.9	1.94	0.05	0.17
		乾燥後	2.90	13.9	1.75	0.04	0.1

3. 2 鑄込み条件

表 4 に球状黒鉛鑄鉄溶湯の水準を示す. 実験用 30kg 高周波溶解炉を使用し, ダクタイル用銑鉄を溶解し, Fe-Si と Fe-Mn で成分を調整して, 溶湯組成に水準を設けた. 球状化処理はサンドイッチ法とし, 接種剤(Fe-Si 0.2%)を同時に処理した. 鑄込み温度は 1320℃~1380℃ とし, 溶湯組成同様に水準を設けた. これらに水準を設けたのは, 生型の石炭粉有無の差を見るのが本実験の目的ではあるが, 鑄造実験を授業として続けるために, 溶解材料や鑄込み作業が変動した際のパラメータも併せて明らかにしておくためである.

表4 溶湯組成の水準

C	Si	Mn	P	S	Mg
3.0~ 3.7	2.0~ 2.8	0.20~ 0.40	0.02~ 0.10	<0.01	0.035~ 0.045

4. 実験結果と考察

4. 1 溶湯の酸化と水素の拡散

図2にピンホール欠陥の発生位置の模式図を示す. ピンホール欠陥の発生位置は図中に破線で囲って示した箇所によく発生し, この箇所は, カップ状鑄物の鑄込み姿勢の頂上部であり, ゲートの反対側の上方向である. 従って, 注湯した溶湯が鑄型の中を流れてたどり着く箇所である. また, ピンホール欠陥は, 試験片を断面に切断して観察すると, 生型と接した上下 2~3mm のいわゆる凝固皮膜内に発生しており, 中間には発生していない. また, 凝固皮膜内でのピンホールは, 内部に発生している閉じ込められたピンホールが, 黒皮面で外部に開放しているものよりも多く認められた.

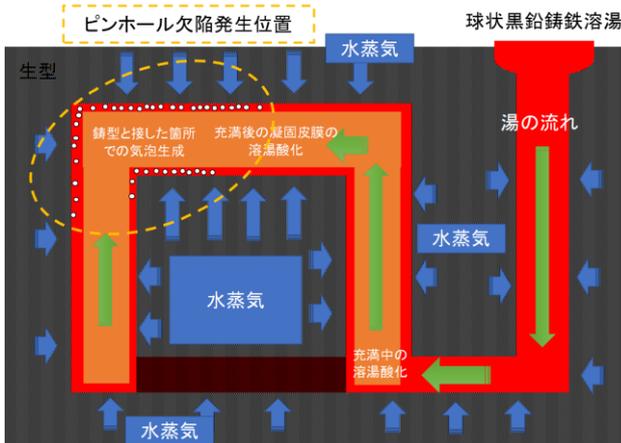


図2 ピンホール欠陥の発生位置の模式図

図 3(a)に石炭粉末添加時, 図 3(b)に石炭粉添加時のピンホール欠陥の発生状況を示す. カップ状製品を上側から黒皮面を撮影した光学写真と, 黒皮を 1mm 研磨して撮影した光学写真を示す. 石炭粉末添加では黒皮面, 加工面共に多数のピンホールが発生している. 石炭粉添加ではピンホールは発生していない. なお, 図 3 の試料は後述する実験 No.1 のもので, 実験の中で最もピンホー

ルの発生個数が多いものである.

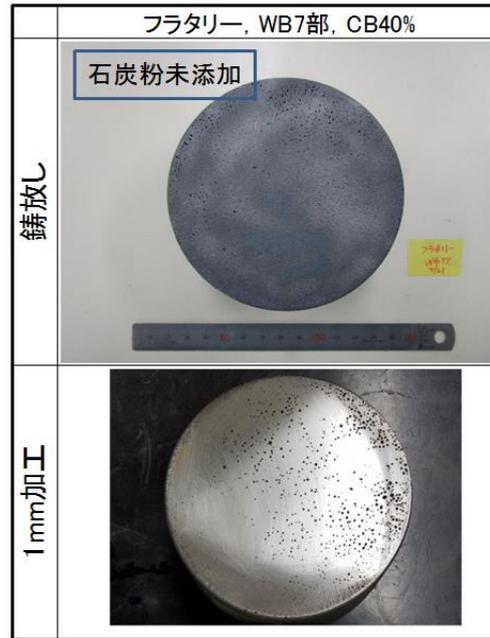


図3(a)石炭粉末未添加の時のピンホール欠陥の発生状態(実験No.1)

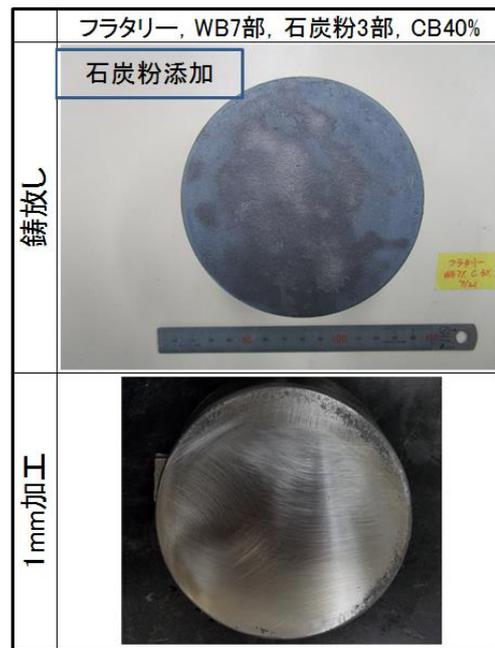


図3(b)石炭粉添加の時のピンホール欠陥の発生状態(実験No.1)

図 5 に黒皮面のピンホールの SEM/EDS 分析, 図 6 に凝固皮膜内部の閉じられたピンホールの SEM/EDS 分析を示す. 外部に開放したピンホールと閉じ込められたピンホールの違いを明らかにするために SEM/EDS 分析を行った. それぞれの欠陥内部は特徴が異なる. 図 5 の SEM 像は球状のピンホールの一部であるが, 黒鉛膜の上に酸化物が全体に多く付着している. SEM 視野を EDS 分析すると, O が多く検出され酸化している. また,

Mg, Alが検出され, Siのピークも高い. つまり, 酸化物を形成しやすい元素が増加している. なお, Naは生型砂中のNa系ベントナイトに由来するもので, 生型に鑄造した際には欠陥内によく認められる.

一方, 図6のピンホールは黒皮より約1mm下の内部のピンホールであるが, 黒鉛膜上に酸化物の付着は認められない. 写真中の下部の黒鉛膜が析出していない箇所では酸素が検出されるが, 気泡中の大部分を占める黒鉛膜の箇所では酸素は僅かである. また, 図5と異なって, MgやAlなどの酸化物生成自由エネルギーの低い元素は検出されない.

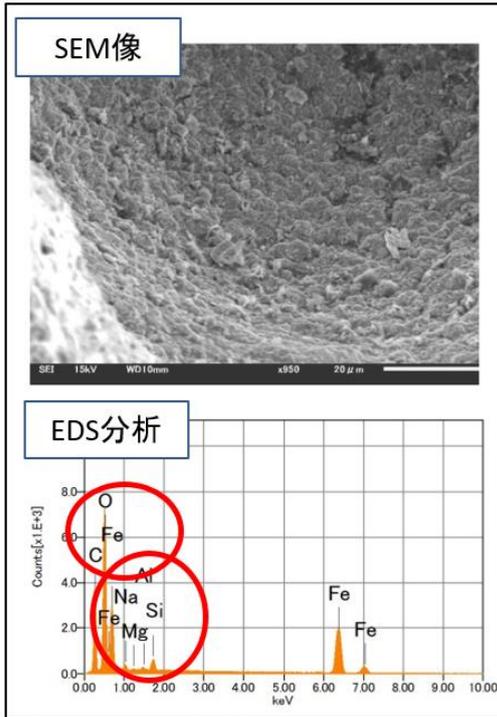


図4 黒皮面のピンホールのSEM/EDS分析

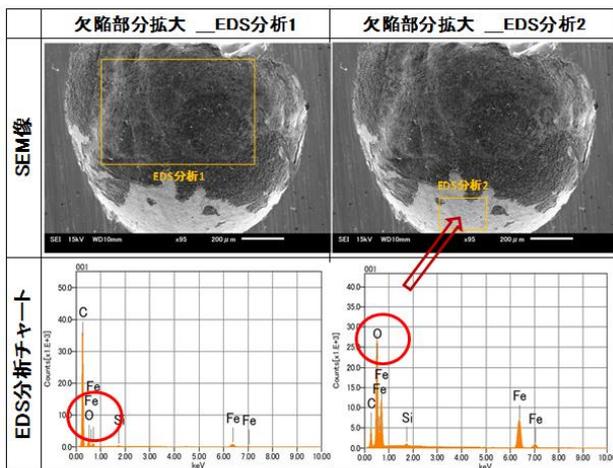


図5 凝固皮膜内部の閉じられたピンホールのSEM/EDS分析

SEM/EDS 分析で黒皮面と凝固皮膜内部のピンホール

の酸素濃度が異なることが分かった. この酸素濃度が欠陥部のみ高いのか, それとも製品全体でも高いのかを, 鑄込み溶湯, 湯口, 湯道, 製品(ピンホール発生箇所)の試料を用いて, ONH分析で酸素濃度の変化を調べた. 試料は約1gであり, 黒皮は除去した者である. 図6に酸素濃度の変化, 図7に窒素濃度の変化を示す. なお, 水素については鑄鉄中では拡散するために, 鑄込み直後にドライアイスで試験片の保管が必要であるが, 鑄込み試験片は生型中であり, ドライアイス保管による水素ガス拡散防止ができないことから, データは示していない. また, 片状黒鉛鑄鉄も鑄込んだので, 併せて図中に示している.

酸素濃度については, 片状黒鉛鑄鉄では溶湯の流れに従って, 順次, 酸素濃度が増加する. 球状黒鉛鑄鉄では, 強力な脱酸素元素であるMgが含まれるために, 酸素濃度は極めて低いが, ピンホール欠陥の発生した部位では大きく上昇している. なお, 窒素濃度については, 試料採取部位の影響は認められない.

本実験の方案では, 鑄型の中を流れて酸化した溶湯は逃げ場が無いことから, 酸素がピンホール欠陥生成に影響すると考えられる. 逆に言えば, 湯道方案で層流になる様にし, 揚がりなどで酸化溶湯を取り除くと, 以下に述べる酸素と水素の欠陥に対する影響度合が異なってくると考えられる.

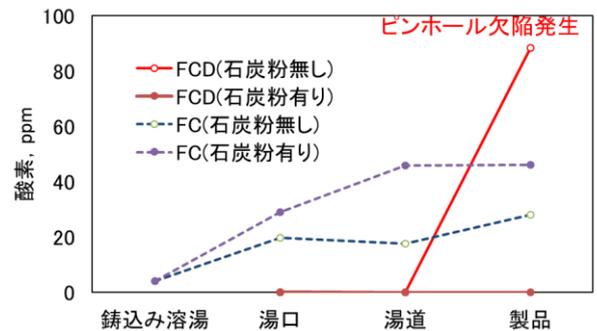


図6 試験片内の酸素濃度の変化

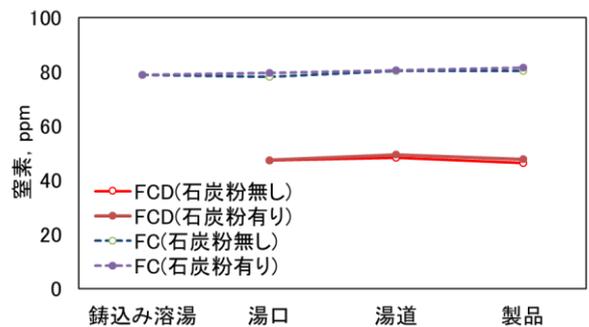
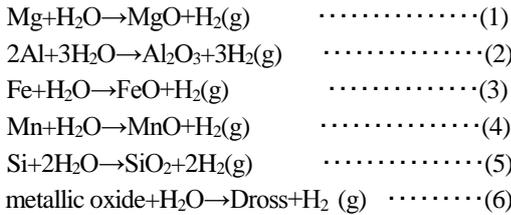


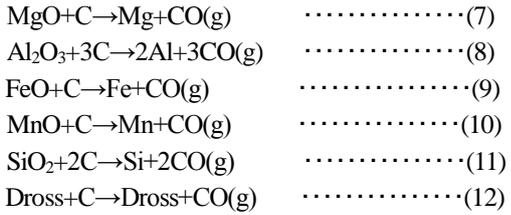
図7 試験片内の窒素濃度の変化

図4~図7の結果から, 酸素は欠陥発生部で多くなり, かつ, 黒皮面のピンホールで多く, 凝固皮膜内部で酸素濃度が少なくなると言える. このことは, 生型から発生ガス

は石炭粉を添加しない場合は、水蒸気ガスが殆どであることから、溶湯組成の金属と、以下の反応が生じる。



(1)~(6)式により、金属酸化物と水素ガスが生成する。これが黒皮面のピンホール欠陥の原因となる。また、酸化物は、溶湯中の炭素と反応して、一酸化炭素ガスが発生して黒皮面のピンホール欠陥を助長する。



次いで、(1)~(6)式で発生した水素ガスは、溶湯に溶解され、拡散が始まる。

池田ら¹⁴⁾は、Richardsonの拡散速度式を用いたRyder¹⁵⁾によれば水素、一酸化炭素、窒素の鑄鉄中の拡散速度の比率は、(13)式であると池田らの論文中で述べている。

$$D_{\text{H}_2} : D_{\text{CO}} : D_{\text{N}_2} = 39.1 : 1.4 : 1 \quad \dots\dots\dots(13)$$

従って、水素の拡散速度が極めて速いことが分かる。ちなみに、Richardsonの拡散速度式とは(14)式である。

$$D = \frac{K}{d} \sqrt{p} \cdot e^{-E_0/2RT} \quad \text{cc/cm}^2/\text{sec/mm} \quad \dots\dots\dots(14)$$

ここに、

- D: 拡散量
- d: 厚さ
- K: 常数
- P: 圧力
- R: ガス常数
- E₀: 活性化エネルギー
- T: 絶対温度

図8に金属とガスの原子半径の模式図を示す。図8は固体での原子配列であり、体心立方(Fe)固体の場合、窒素、酸素は原子に閉じ込められるが、原子の隙間を水素は移動する。つまり、凝固終了後も水素は拡散しやすいと言え、このために鑄物製品での正確な水素分析ができない。

ピンホール欠陥は、生型と接した約2~3mmの凝固皮膜層に発生し、それより内部においては発生していない。また、ピンホール欠陥は黒皮面より内部の凝固皮膜中に

多く存在する。

このことは鑄込んだ最初の溶湯がたどり着く「湯先の酸化」位置において、溶湯が鑄型に充満後も生型からの発生ガスが凝固皮膜層に拡散し、過飽和となってピンホール気泡が生成することを示唆している。「ガスの拡散」は、溶湯への拡散速度の速い水素であると考えられる。つまり、凝固皮膜内部のピンホールは主に水素ガスの飽和によるものである。

原子番号	元素	原子半径 r	結晶構造	格子定数 a	格子形状	充填率 %
26	Fe	1.17	体心立方	$r = \frac{\sqrt{3}}{4} a$		68
13	Al	1.18	面心立方	$r = \frac{\sqrt{2}}{4} a$		74
29	Cu	1.17				
8	O	0.73				
7	N	0.75				
1	H	0.32				

図8 金属とガスの原子半径の模式図

4.2 石炭粉の役割

石炭粉を添加するとピンホールがなくなったり、減少したりする。この理由は溶湯中の金属の酸化の程度が変化することである。図9に温度とCO/CO₂比率によるFeの酸化¹⁶⁾を示す。これによるとCOが増加するとFeは酸化しない。石炭粉が含まれる生型中では、溶湯中のFeやMg、Alなどの金属は酸化され難くなると考えられる。酸化され難くなると水蒸気の脱酸による水素ガスの発生も起こりにくくなり、水素の溶湯への拡散と過飽和の現象も起こらない。このためにピンホールが発生し難くなると考えられる。

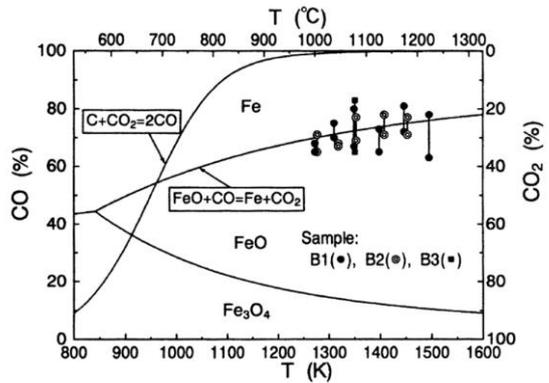


図9 温度とCO/CO₂比率によるFeの酸化¹⁶⁾

4.3 溶湯の圧力と気泡生成

溶湯に酸素や水素ガスが拡散し、過飽和となっても気泡が生成するとは限らない。気泡の内圧が、気泡が受ける圧力よりも大きくなって初めて気泡となる。(15)式に西、

表5 ピンホール数と鑄込み条件、溶湯組成、ガス組成

	ピンホール数, 個/半割		球状化処理温度, °C	鑄込み温度, °C	CE値	溶湯組成, %						ガス組成, %			
	石炭粉未添加	石炭粉添加				C	Si	Mn	P	S	Mg	O	N	H	
藤尾ら ¹⁾	多い	極少ない		1350	4.4	3.7	2.0	0.25	0.02	0.02					
上級カレッジでの鑄込み結果	1	363	0	1460	1380	4.1	3.38	2.18	0.32	0.100	0.011	0.038	1.6	47.0	2.5
	2	0	—	1480	1388	4.3	3.39	2.81	0.41	0.018	0.006	0.036	5.7	45.2	3.2
	3	16	7	1461	1326	3.9	3.24	2.04	0.28	0.020	0.007	0.042	—	—	—
	4	3	5	1481	1351	3.8	2.97	2.47	0.34	0.021	0.005	0.037	3.0	68.7	2.2
	5	4	2	1488	1306	3.7	2.88	2.52	0.34	0.021	0.005	0.037	4.7	73.9	2.3
	6	3	1	1503	1382	3.7	3.09	1.96	0.36	0.035	0.007	0.028	4.0	68.4	1.1
	7	12	1	1493	1346	3.8	2.97	2.44	0.36	0.032	0.006	0.033	8.0	76.3	1.3
	8	20	7	1504	1371	3.7	2.79	2.73	0.37	0.047	0.008	0.031	5.1	68.1	1.8

注1)No.1と他では、ダクタイル鉄のロットが異なる。 注2)ピンホールの個数は、半割の頂上部1mm加工、直径0.5mm以上をカウントした。

品田ら^{17, 18)}の溶湯により気泡が生成される条件を示す。

$$Pb = Pa + Ph + 2\sigma/r \dots\dots\dots(15)$$

ここに、

Pb:気泡の内圧

Pa:溶湯表面に働いている圧力

Ph:形成された気泡が受ける溶湯の静水圧

σ :溶湯の表面張力, r:気泡の半径

σ 及びrは一定であるとする。Phは欠陥発生位置が凝固皮膜に付き、静水圧は掛からないことから無視できるとする。気泡が受ける力としてはPaが考えられる。Paとして、鑄鉄では共晶黒鉛晶出時の溶湯膨張圧が考えられる。この力はCE値の影響を受ける。また、共晶黒鉛を促進/阻害する元素、炭化物生成元素の影響を受けて変化することが仮説として挙げられる。

本実験では鑄込み温度、溶湯組成などに水準を設け、鑄込み込み実験を行った。発生したピンホール欠陥については、カップ状鑄物の頂上部を堰より半円に切断し、上部の黒皮を1mm削り、現れた直径0.5mm以上のピンホールをカウントし、ピンホール数とした。

この結果を表6にピンホール個数と溶湯成分などとの単相関分析(石炭粉未添加の場合)として示す。溶解材料であるダクタイル鉄のロット別に相関係数をまとめた。これによると、チル化元素、炭化物生成元素が増加するとピンホール個数が増加する傾向にある。逆に、黒鉛化元素が増加するとピンホール個数は減少する。更に、表面張力を低下させるTiやひけ欠陥を助長するPが増加するとピンホール個数が増加する。

5. まとめ

以上の結果をまとめると、生型において製造するピンホール欠陥は以下の順序の要因により発生したり、ピンホ

ール個数が変化したりする。

- ①生型内での溶湯の酸化(水蒸気中の酸素による凝固皮膜表面の酸化)。
- ②水蒸気中の水素ガスの溶湯(凝固皮膜)への拡散。
- ③石炭粉の有無による、上記①、②の抑制効果。
- ④溶湯組成による水素ガスの拡散や飽和点の変化。
- ⑤溶湯組成や温度による溶湯の表面張力の変化。
- ⑥溶湯組成による黒鉛晶出時の溶湯膨張圧の変化とピンホール抑制効果。

表6 ピンホール個数と溶湯成分などとの単相関分析(石炭粉未添加の場合)

	No.2~8	全データ	黒鉛化 ¹⁹⁾	準安定系共晶温度	黒鉛化/チル化 ²⁰⁾
球状化処理温度	0.543	-0.759 **			
鑄込み温度	0.279	0.296			
CE値	-0.376	0.393			
O	0.525	-0.627 *	両性		
N	-0.008	-0.575	抑制		
H	-0.121	0.250	抑制		
C	-0.676	0.559	促進		
Si	0.640	-0.377	促進	上昇	
Mn	0.570	-0.525	両性	下降	
P	0.806 *	0.947 ***	両性	上昇	黒鉛化元素、ただし、ひけ助長
S	0.802 *	0.901 ***	両性		チル化元素、表面張力低下
La	-0.140	0.645 *	促進		
N	-0.437	0.736 **	抑制		
Cu	-0.812 **	0.456	促進	下降	黒鉛化元素
V	0.799 *	0.964 ***	抑制	上昇	チル化元素
Ti	0.814 **	0.926 ***	両性		表面張力低下
Al	-0.760 *	0.037	両性	下降	黒鉛化元素
Nb	0.731 *	0.939 ***	両性		チル化元素
As	0.590	-0.776 **	両性		
Co	-0.811 **	-0.326	促進	下降	黒鉛化元素
Zr	-0.883 **	-0.953 ***	両性		

***:1%以下の危険率で有意

**:.5%以下の危険率で有意

*:10%以下の危険率で有意

文献

1) 藤尾俊一, 山田順祐, 水野邦明, 山内康仁, 谷村瀬 : 鋳物 54 (1984)4, 212
 2) 岩堀弘昭, 杉山義雄, 栗野洋司, 近藤康仁, 徳井雅昭, 平野春好:講演大会講演集 128(1996)103
 3) 杉山義雄, 岩堀弘昭, 栗野洋司, 柴田勉, 大西均:鋳物講演大会講演概要集 130(1997), 7
 4) 岩堀弘昭, 杉山義雄, 栗野洋司, 米倉浩司, 上島義徳:豊田中央研究所 R&D レビュー33, 4(1998)33
 5) 岩堀弘昭, 杉山義雄, 近藤康仁, 栗野洋司 : 鋳造工学(2011)1, 20
 6) 黒川豊, 水田豊昭, 矢尾井潤, 太田英明, 三宅秀和: 鋳造工学 72(2000)346
 7) 黒川豊, 尾添伸明, 太田英明:鋳造工学 73(2001)258
 8) Y.Kurokawa,H.Kambayashi,N.Ozoe,H.Ota,H.Miyake: AFS.Trans.111(2003),Paper03-011(05).pdf,p1-9
 9) 池田滋, 岩永博, 小野裕:鋳物 28(1956)1, 11
 10) JW Dawson, LWL Smith - BCIRA J. Res. and Dev, 1956, 6, 226
 11) 加山延太郎, 黒田義郎, 青木正男, 野崎勝豊, 高森滝男: 鋳物 37 (1965)10, 939

12) 好中 範和, 植嶋 征四郎 :鋳物 43(1971)2, 92
 13) 加藤栄一, 大内義昭 : 鋳物 43(1971)2, 116
 14) 池田滋, 岩永博, 小野裕:鋳物 29 (1957) 9, 631
 15) Ryder Smithelles : Gases and Metals p95
 16) 張興和, 高橋礼二郎, 八木順一郎:鉄と鋼 81(1995) 11, 1043
 17) 西成基, 品田与志栄, 黒淵達史: 軽金属 24 (1974) 2, 89
 18) 西成基, 品田与志栄, 黒淵達史: 軽金属 24 (1974) 3, 130
 19) 反応論からみた鋳鉄, 井ノ山直哉, 山本悟, 川野豊著(1992)(社)新日本鋳鍛造協会発行
 20) 菅野利猛, 葉椰, 森中真行, 中江秀雄, 鋳造工学 70(1998)465

【参考】生型で生産した球状黒鉛鋳鉄のピンホール欠陥の要因一覧

①生型(水蒸気)の溶湯への拡散 (a)酸素による酸化 (b)水素の溶湯拡散	時間	鋳込み時間(水蒸気及び空気との接触時間)
	温度	溶湯温度
	水蒸気量	生型の水分, 通気度 酸素や空気による溶湯酸化 水素の溶湯への拡散
	鋳型雰囲気	生型中の石炭粉量, 炭素質 炭素質の燃焼時の雰囲気
	溶湯成分(酸化物の生成)	酸化物の標準生成自由エネルギー(MgO, Al ₂ O ₃ , CaO, CeO, TiO, MnOなど)
	溶湯成分	水素ガス(窒素ガス)の溶解度、溶解速度
②溶湯のガス濃度と飽和	温度	溶湯温度、溶解曲線
	溶湯成分	水素ガス(窒素ガス)の溶解度、溶解速度 水蒸気の脱酸元素(Al ₂ O ₃ , MgOなど) CO/SiO ₂ 発生領域
	鋳込み溶湯のガス濃度	O,N,H
③気泡の内圧と気泡への圧力 (a)気泡生成(内圧) (b)溶湯の表面張力 (c)溶湯の圧力(共晶凝固の体積膨張)	気泡の内圧	H ₂ , N ₂ , COなどのガスの分圧と総和
	気泡の核	微細介在物、微小な気泡核
	溶湯動圧	(今回は影響していない)
	溶湯静圧+大気圧	(今回は影響していない)
	共晶凝固時の溶湯体積膨張	黒鉛化促進元素(共晶黒鉛量)、炭化物生成元素
	表面張力	溶湯の表面張力、表面張力低下元素, 溶湯温度
凝固収縮の影響	ひけの影響	