

オーステナイト系耐熱鋳鉄のミクロ組織と引け性

Heat-Resistant Austenitic Ductile Iron—Microstructure and Shrinkage Properties

川畑 将秀*
Masahide Kawabata

遠藤 誠一*
Seiichi Endo

オーステナイト系鋳鉄 FCDA-NiSiCr35 5 2 は自動車の排気系部品の耐熱材料として今後も需要が見込まれている。しかし、本材料は難鋳造材といわれており、特に、製造性に大きな影響を及ぼす凝固形態や引け性は明らかになっていない。そこで、本研究では FCDA-NiSiCr35 5 2 の凝固曲線に及ぼす C, Ni, Si の影響を調査し、引け性が最も良好となる共晶組成で CE 値が 4.3 となる新しい CE 値式を導出した。さらに、ミクロ組織および引け性に及ぼす注湯流接種の影響についても検討した。

Austenitic ductile iron, FCDA-NiSiCr35-5-2 (D5S), is a heat-resistant material that is used in automobile exhaust parts, and demand for it in the market is expected to increase. When it comes to producing the material, however, knowledge of solidification morphology and shrinkage properties is limited and not well defined. This study discusses the effect of C, Si and Ni on the D5S solidification curve and a new carbon equivalent (CE) formula to predict the eutectic point. A more production-friendly formula, which achieved a CE value of 4.3 at the eutectic point, was introduced. The effects of stream inoculants on microstructure and shrinkage characteristics were also evaluated.

● Key Word : 耐熱鋳鉄, 引け性

● R&D Stage : Mass production

1. 緒言

地球環境問題のひとつである二酸化炭素の削減を実現するために、自動車の低燃費化は重要な課題で、各種の対応技術が開発されている。そのひとつに過給器を搭載したダウンサイジングガソリンエンジンがある。本エンジンは理論空燃比で燃焼させることで燃費を改善するが、従来のエンジンと比べて排出ガス温度は高くなってきている。このため、排気マニホールドやタービンハウジングなどの排気系部材には、これまで一般的に使用されてきた耐熱鋳鉄よりも優れた耐熱特性を持つ耐熱鋳鋼が必要とされてきている。しかしながら、耐熱鋳鋼はコスト高を招くため、耐熱特性は耐熱鋳鋼よりも劣るものの、耐熱鋳鉄の中では優れた耐熱特性を持つオーステナイト系耐熱鋳鉄(以下、オーステナイトは γ と略す)は、今後も一定の需要があると考えられる。 γ 系鋳鉄には JIS 規格の JIS G 5510 があり、 γ 系耐熱鋳鉄としては FCDA-NiCr20 2 (以下、D2 と略す) と FCDA-NiSiCr35 5 2 (以下、D5S と略す) があり、主に D5S が使用されている。表 1 に上記 2 つの材料の JIS の化学成分を示す。これらの特徴として、一般的な鋳鉄には含まれない Ni と Cr の含有が挙げられる。Ni は質量比で 18% (以下 mass% で示す) 以上を基地組織に固溶させる

ことで γ 相の安定化と耐酸化性の向上を図っている。Cr は基地組織に固溶させることで耐酸化性の向上を図っている。一般に γ 系耐熱鋳鉄の凝固時に発生する引け欠陥の発生傾向(以下、引け性と略す)は、Ni, Cr の含有のため高いと言われている。しかし、D5S の引け性に限らず、 γ 系球状黒鉛鋳鉄に関する報告例は少なく、十分に検討されたと言えない^{1)~3)}。

そこで、本研究では、 γ 系耐熱鋳鉄の D5S をベースに引け性に及ぼす化学成分および接種の影響を凝固の形態の視点も入れて明らかにすることで、 γ 系耐熱鋳鉄の製造時の引け欠陥の発生防止対策の指針を明らかにする。

表 1 JIS G 5510 におけるオーステナイト系耐熱鋳鉄の化学成分
Table 1 Chemical composition range of heat-resistant austenitic ductile iron in JIS G 5510 (mass%)

	C	Si	Mn
FCDA-NiCr20-2 (D2)	-3.0	1.5-3.0	0.5-1.5
	Ni	Cr	
	18.0-22.0	1.0-3.5	
FCDA-NiSiCr35-5-2 (D5S)	C	Si	Mn
	-2.0	4.0-6.0	0.5-1.5
	Ni	Cr	
	34.0-36.0	1.5-2.5	

* 日立金属株式会社 高級機能部品カンパニー

* High-Grade Functional Components Company, Hitachi Metals, Ltd.

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材は日立金属の量産工場で発生した γ 系耐熱鋳鉄のリターンスクラップ、純鉄、純ニッケル、低炭素フェロクロム、高炭素フェロマンガ、加炭材、硫化鉄を配合し、容量100 kgの高周波炉で約50 kgを大気溶解し、所定の化学成分に調整した後、注湯取鍋にてサンドウィッチ法で球状化処理を行った。ここで、球状化材はNi-20mass%Mgを0.075mass%Mg当量添加し、カバー材はポンチ屑430 gとした。球状化処理した溶湯を砂型に注湯温度1,480~1,520℃で注湯した。注湯時には注湯流接種を実施した。接種剤の粒径は0.05~0.25 mm、接種量は0.1mass%Si当量とした。 γ 系鋳鉄は、JIS G 5510の場合、熱処理は任意であるが、D5Sの場合、一般に熱処理仕様である。だが、本実験は凝固形態や引け性の調査であることから熱処理は実施しなかった。

2.2 ミクロ組織観察

光学顕微鏡によるミクロ組織観察では、腐食液は酸性ピクラル（ニトロフェノール：4 g、HCl： 5×10^3 mm³、エチルアルコール100 × 10³ mm³）を用いた。FE-SEM（Field Emission Scanning Electron Microscope：電界放射形走査電子顕微鏡）によるミクロ組織観察には（株）日立製作所製のS-4000を用い、EDX（Energy Dispersive X-ray Spectrometer：エネルギー分散型X線分析装置）による定量分析にはKEVEX社製のQuantumを用いた。光学顕微鏡で観察したD5Sのミクロ組織を図1に示す。ミクロ組織は基地組織である γ 、黒鉛およびニッケルシリサイドで構成される。なお、本研究では引け性への影響が大きい γ と黒鉛の凝固について焦点をあてて検討した。

2.3 凝固形態

凝固形態は以下の方法で観察した。インゴット寸法が直径30 mm、高さ150 mmとなるシェルカップの鋳型を作成し、2.1節で溶製した溶湯を注湯し、共晶凝固の途中でシェルカップごと水冷中に投下し、急冷させた。急冷させた試料の高さ75 mmの断面を切断して、鋳型表面から内部に向かってミクロ組織を観察した。ここで、急冷直前のインゴットには液相と固相が共存しており、液相部分から急冷されたミクロ組織は、組織が明らかに微細であるため、粒度の違いにより固相と液相の区別を行った。

2.4 凝固曲線

表2に凝固曲線採取に供した試料の化学成分の範囲を示す。初晶温度や共晶温度の影響が大きいと考えられるC、Si、Niについて検討した。試料数は合計20個で、NiはD5Sベースの34.5mass%とD2ベースの18.5mass%の2水準の各10個とし、各Ni量でCとSiを変化させた。凝固曲線はR熱電対付きのNISSAB製のシェルカップのCDカップに注湯して、採取した。ここで、シェルカップ

のインゴット部分の寸法は直径40 mm、高さ55 mmとした。レコーダーにはKEYENCE製データロガー（NR1000）を用いた。凝固曲線の一例を図2に示す。凝固曲線より初晶および共晶温度を測定した。

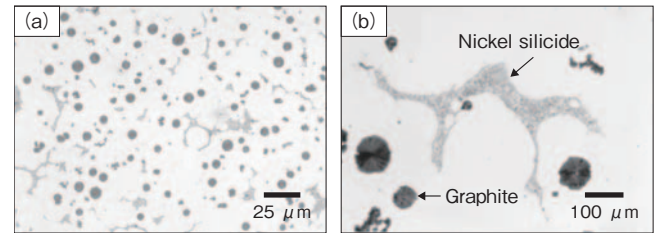


図1 D5Sのミクロ組織の一例 (a) 100倍 (b) 400倍
Fig.1 Example of D5S microstructure (a) ×100 (b) ×400

表2 凝固曲線採取に供した試料の化学成分の範囲

Examined element		Other element	
C	1.1-3.0	Mn	0.45-0.55
Si	2.8-5.9	S	0.006-0.018
Ni	18.9-36.0	Cr	1.45-1.75

The number of samples: 20

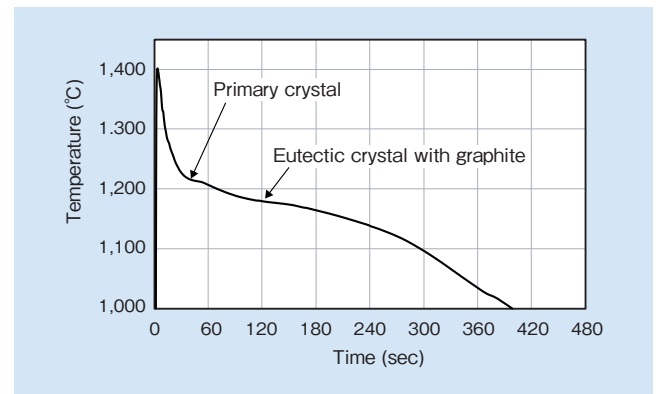


図2 凝固曲線の一例

Fig.2 Example of solidification curve

2.5 引け性評価

表3に引け性を評価するために供した試料の化学成分の範囲を示す。引け性に及ぼす化学成分の影響が大きいと考えられるC、Siについて検討した。試料数は合計8個で、NiはD5Sベースの34.5mass%とし、C、Siを変化させた。引け性評価は図3に示す引け試験片を用いた。引け試験片をアルカリフェノール樹脂で硬化させた砂型で造型し、2.1節で溶製した溶湯を鋳型に注湯した。引け試験片は板部、堰、押し湯部で構成され、板部に発生した引け巣を透過X線で撮影し、引け巣の投影面積（以下、引け面積と略す）を引け量として定量化した。ここで、X線照射条件は194 kVで3分、X線フィルムは#80 FUJIFILM IX INDUSTRIAL、X線照射方向は板厚方向とした。引け面積が少ないほど、注湯した溶湯の引け性が良好であることを意味している。

表3 引け性の評価に供した試料の化学成分の範囲

Table 3 Chemical composition range of samples for shrinkage properties test

Examined element		Other element	
C	1.1-3.4	Mn	0.45-0.55
Si	4.0-6.0	S	0.006-0.018
		Cr	1.45-1.75
		Ni	34.8-36.0

The number of samples: 8

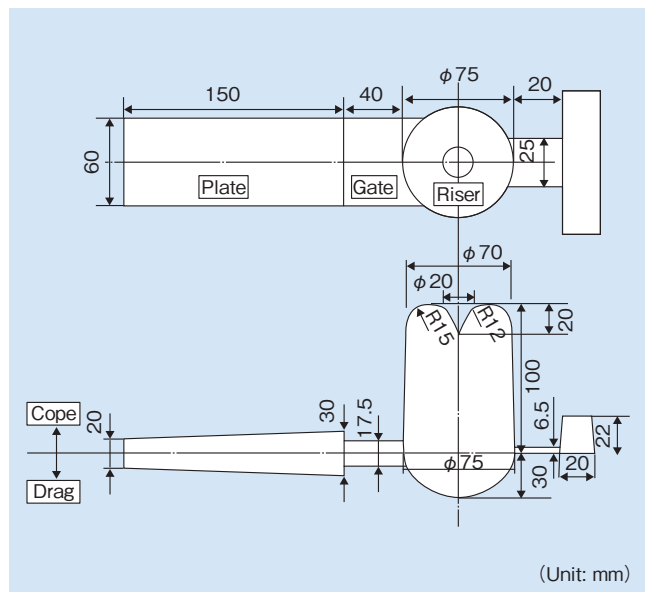


図3 引け試験片の形状

Fig.3 Test piece shape and dimension for evaluation of shrinkage properties

3. 実験結果および考察

3.1 D5Sの凝固形態

表1に示すように、D5SのC量は2mass%以下で、一般的な鋳鋼のJISのSC材のC量の0.1~0.4mass%よりは高いが、ダクタイル鋳鉄のC量の3.5~3.8mass%と比較して大幅に低く、C量は鋳鋼とダクタイル鋳鉄の中間程度である。一般に、鋳鋼の凝固形態は鋳型面から内部に凝固が進行するスキン凝固であるのに対して、ダクタイル鋳鉄の凝固形態は全体が同時に凝固するマッシィ凝固である。「マッシィ」とは「お粥状」を意味し、凝固途中の状態は固相と液相が混じり合った状態を指している。D5Sの凝固形態を確認するため、共晶凝固途中から急冷したマイクロ組織を観察した。図4に凝固途中から急冷した試料のマイクロ組織を示す。図中の白い部分は γ 、黒い部分は黒鉛、灰色の部分は液相であったことを示す。図より鋳型壁周辺から鋳物中心部分にわたって固相部分の量はほぼ同等であることが分かる。以上のことから、D5Sの凝固形態はダクタイル鋳鉄と同様にマッシィ凝固であることを確認した。

Boundary of the mold and the sample

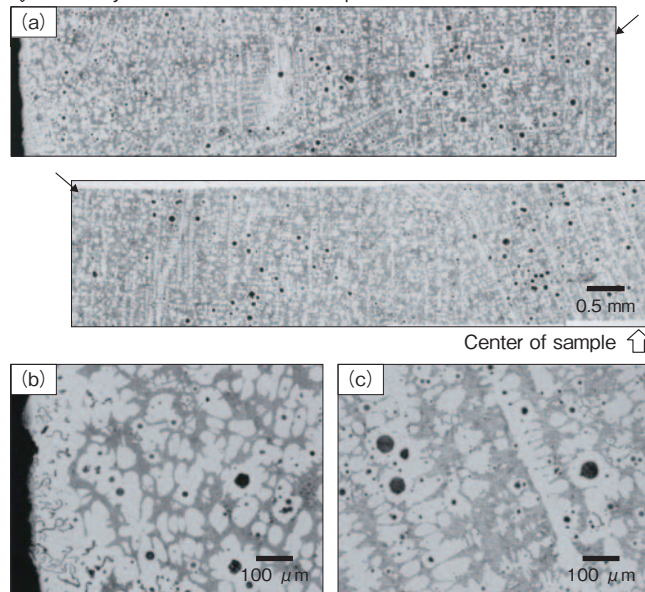


図4 凝固途中から急冷した試料のマイクロ組織

(a) 全体 (25倍) (b) 鋳型近傍 (100倍) (c) 試料内部 (100倍)

Fig.4 Microstructure of sample quenching from semi-solidification

(a) entire sample (x25) (b) near the mold (x100) (c) inside the sample (x100)

3.2 凝固曲線によるCE値式の決定

D5Sの凝固形態はダクタイル鋳鉄と同様にマッシィ凝固であるとの結論から、D5Sについてもダクタイル鋳鉄の引け性に対する考え方を踏襲できる。これまでの日立金属の知見からダクタイル鋳鉄では、溶湯の流動性や引け性、浮上黒鉛欠陥の生成抑制の観点より、共晶組成において引け性が最も良好であることが分かっている。そこで、共晶組成の判断のためのCE(炭素当量)値式の導出を行った。導出には各成分系の凝固曲線で得られる初晶や共晶温度を用い、Fe-C2元系状態図の共晶組成のCが4.3mass%であることから、CE値が4.3で共晶となるCE値式として(1)式を導出した。これに対して、従来からのD5SのCE値式として(2)式がある¹⁾。

$$\text{新CE} = C + \text{Si}/4 + \text{Ni}/31 \quad (1)$$

$$\text{従来CE} = C + \text{Si}/3 + 0.047\text{Ni} - 0.0055\text{Si} \times \text{Ni} \quad (2)$$

ここで、本研究で導出した(1)式のCE値と初晶温度および黒鉛共晶温度の34.5mass%Niでの関係を図5に、18.5mass%Niでの関係を図6に示す。これに対して、(2)式のCE値と初晶温度および黒鉛共晶温度の34.5mass%Niでの関係を図7に、18.5mass%Niでの関係を図8に示す。共晶のCE値は γ の初晶温度と共晶温度の交点とした。ここで、高CE値側では、晶出温度の不安定な黒鉛が晶出するため、共晶組成となるCE値式の算出には γ の初晶と共晶温度との交点を用いた。本研究で導出した(1)式では、図5よりSi量が4.6~4.8mass%、5.5~6.0mass%のいずれにおいてもCE値4.3が共晶組成となり、図5と図6よりNi量が34.5mass%、18.5mass%のいずれにおいてもCE値4.3が共晶組成となっている。これに対して、従来の(2)式では、Ni34.5mass%では、図7よりSi量が4.6~

4.8mass%, 5.5～6.0mass%のいずれにおいてもCE値4.2が共晶組成となっている。一方, Ni18.55mass%では図8よりCE値が4.5～4.6で共晶組成となり4.3からのずれが発生する。以上の結果から, 本研究で導出した新CE値式(1)はCE値4.3が共晶組成を示す式として, (2)式よりも適していると判断できる。今後, 引けの評価については, (1)式のCE値式で整理する。

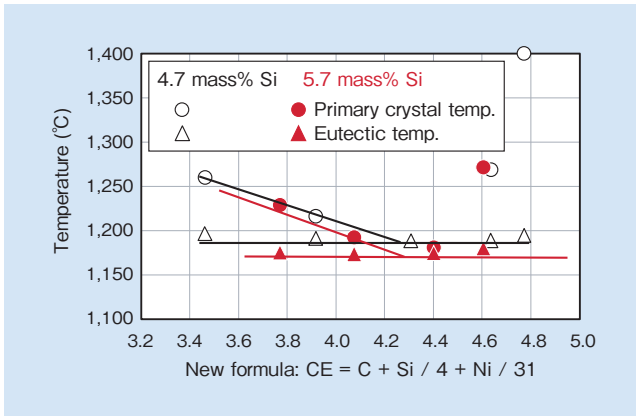


図5 34.5mass%Niでの新CE値と初晶温度および共晶温度
Fig. 5 Relationship between new CE and primary crystal and eutectic temperature at 34.5 mass% Ni

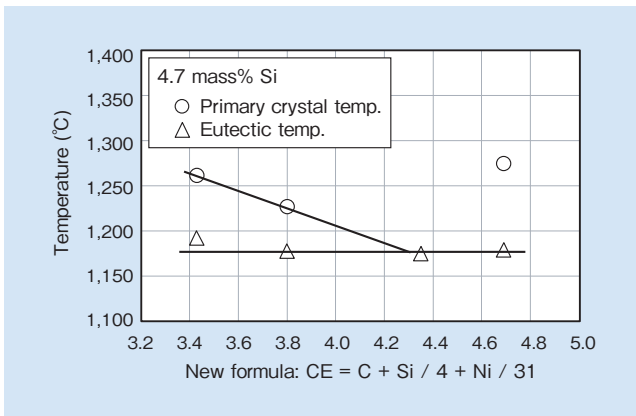


図6 18.5mass%Niでの新CE値と初晶温度および共晶温度
Fig. 6 Relationship between new CE and primary crystal and eutectic temperature at 18.5 mass% Ni

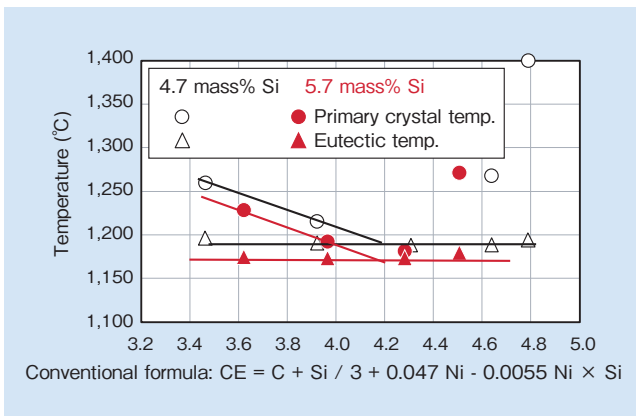


図7 34.5mass%Niでの従来CE値と初晶温度および共晶温度
Fig. 7 Relationship between conventional CE and primary crystal and eutectic temperature at 34.5 mass% Ni

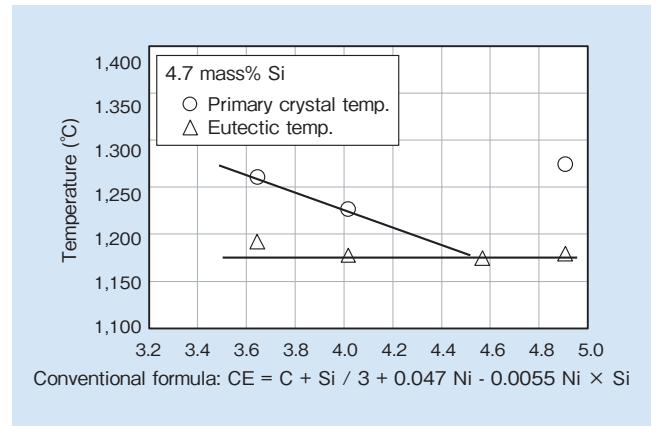


図8 18.5mass%Niでの従来CE値と初晶温度および共晶温度
Fig. 8 Relationship between conventional CE and primary crystal and eutectic temperature at 18.5 mass% Ni

3.3 引け性に及ぼすCE値の影響

D5Sの基本成分において, CE値と引け試験片に発生した引け面積の関係を図9の●で示す。CE値の上昇に伴い引け面積は減少しており, 引け性が改善している。

ここで, 各CE値でのマイクロ組織を観察した結果, CE値4.35以上で引け試験片の上型面に浮上黒鉛と呼ばれる欠陥が認められる。黒鉛は溶湯と比較して密度が低いため凝固膨張する。CE値を上昇させることで, 晶出する黒鉛量が増加し, 引け性が改善され, 引け面積が減少する。CE値4.3を超えると過共晶組成となり, 図5および図6に示されるようにCE値が4.6～4.8で黒鉛が共晶凝固温度よりも高い温度で初晶として凝固する。これが溶湯中で

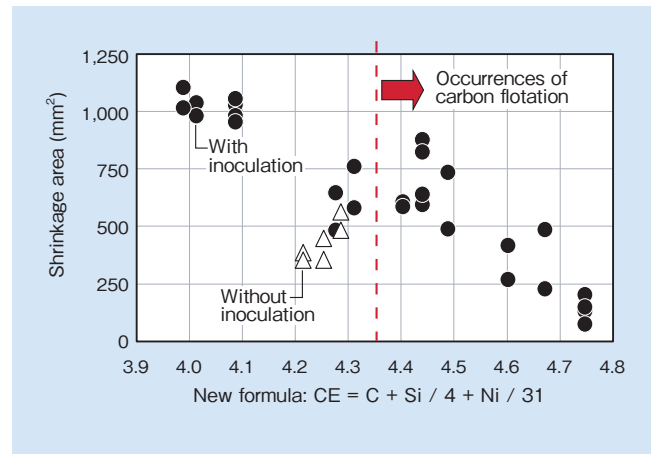


図9 D5Sでの新CE値と引け面積の関係
Fig. 9 Relationship between D5S shrinkage area and new CE

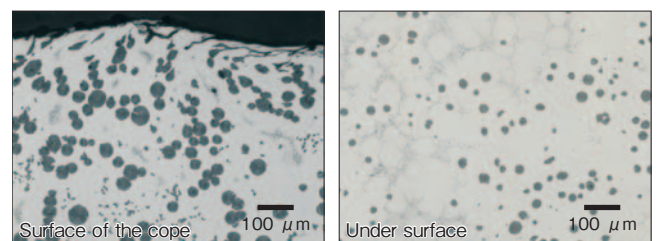


図10 CE4.5で上型面に発生した浮上黒鉛欠陥(100倍)
Fig. 10 Graphite flotation defect at CE = 4.5 on surface of the cope (×100)

浮上し、図 10 に示すように上型面の浮上黒鉛欠陥となる。したがって、引け性改善のために CE 値の狙いを共晶組成の 4.3 とし、その上限を 4.35 とすることが望ましい。

3.4 ミクロ組織および引け性に及ぼす注湯流接種の影響

D5S の基本成分で CE4.3、注湯流接種なしでのミクロ組織を図 11 に、FE-SEM および EDX で晶出物をミクロ解析した結果を表 4 に示す。図 1 に示した注湯流接種ありでのミクロ組織と比較して、注湯流接種なしでは黒鉛が少なく粗大な炭化物が認められる。炭化物の EDX 分析の結果、Cr を多く含有していることから炭化物は Cr_7C_3 の晶出炭化物と考えられる。注湯流接種でミクロ組織が異なるメカニズムを明らかにするため、注湯流接種ありとなしで CE4.3 での凝固曲線を比較した結果を図 12 に示す。注湯流接種ありとなしでの共晶温度はそれぞれ $1,190^{\circ}C$ 、 $1,080^{\circ}C$ である。凝固曲線の違いを考察するため、Thermo-Calc Software AB 社製の熱力学計算ソフト Thermo-Calc (ver.S) を用いて、 γ と黒鉛および γ と Cr_7C_3 の平衡時での共晶凝固の開始温度を計算した結果、それぞれ $1,240^{\circ}C$ と $1,130^{\circ}C$ となった。ここで、凝固曲線は平衡状態での結果ではないので、凝固曲線と計算結果での共晶温度の絶対値は参考値と考える。計算結果では、 γ と黒鉛の共晶よりも γ と Cr_7C_3 の共晶の方が $110^{\circ}C$ 低い温度で晶出する。これは、凝固曲線における注湯流接種ありとなしの 2 つの共晶温度の温度差 $110^{\circ}C$ と一致する。したがって、 $1,190^{\circ}C$ での共晶凝固は γ と黒鉛、 $1,080^{\circ}C$ の共晶凝固は γ と Cr_7C_3 である。これらの結果から、凝固の形態は以下と考えられる。注湯流接種ありでは、接種効果により γ と黒鉛の共晶凝固が $1,190^{\circ}C$ から開始し、そのまま凝固が進む。しかし、注湯流接種なしでは $1,190^{\circ}C$ で γ と黒鉛の共晶凝固が開始しても接種効果がないため、黒鉛の晶出が続き、液相部分の温度は低下し、 $1,080^{\circ}C$ まで低下したところで γ と Cr_7C_3 の共晶凝固が開始する。ここで、注湯流接種なしでは Cr が炭化物として晶出するため、Cr の基地組織への固容量が低下する。これは耐熱材料の主要特性である耐酸化性の低下を意味する。このため、本材質において注湯流接種は必須である。

本材質において注湯流接種は必須であるが、参考までに、注湯流接種を実施しなかった場合の引け性についても調査した。その結果を図 9 に Δ で示す。注湯流接種を実施しないと引け性が改善され、引け面積が減少している。この原因は以下のように考えられる。上述したように注湯流接種ありの場合、凝固は γ と球状黒鉛の共晶で進む。ここで、黒鉛は凝固膨張するため γ の凝固収縮を補うことができるので、黒鉛の晶出は引け性を改善する効果がある。しかしながら、凝固の形態は図 4 に示すようにマッシイ凝固で、凝固途中の状態は固相と液相が混じり合った状態のため、流動性は悪い。固相率が高くなる凝固中期以降は流動性はさらに悪くなる。流動性の低下は押湯からの溶湯補給能の低下、さらには引け性の悪化を招く。これに対して、注湯

流接種なしでは、凝固初期は γ と黒鉛の共晶凝固、凝固の中期以降は Cr_7C_3 と γ の共晶凝固となる。凝固初期は注湯流接種ありの場合と同じだが、凝固中期以降は黒鉛の晶出がないため、鋳鋼の凝固と同様にスキン凝固となる。スキン凝固は固相と液相が分離した形態の凝固のため、残液部分は流動性に優れている。したがって、流動性の優れた液相部分を通して溶湯が補給されるため溶湯補給能は高く、引け性は良い。D5S では、黒鉛膨張よりも流動性改善による溶湯補給能向上の方が引け性改善に効果があったと考えられる。

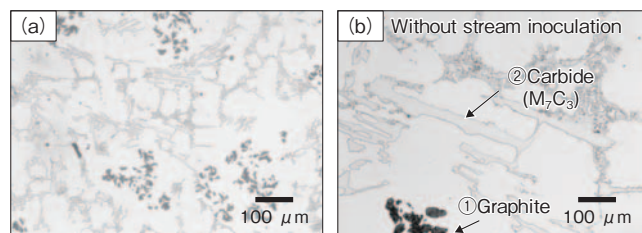


図 11 接種なしのミクロ組織の一例 (a) 100 倍 (b) 400 倍
Fig. 11 Example of microstructure without stream inoculation (a) $\times 100$ (b) $\times 400$

表 4 炭化物の EDX 分析結果

Table 4 Result of energy dispersive X-ray analysis on carbide

(mass%)		
Fe	Cr	Mn
82.2	16.6	1.2

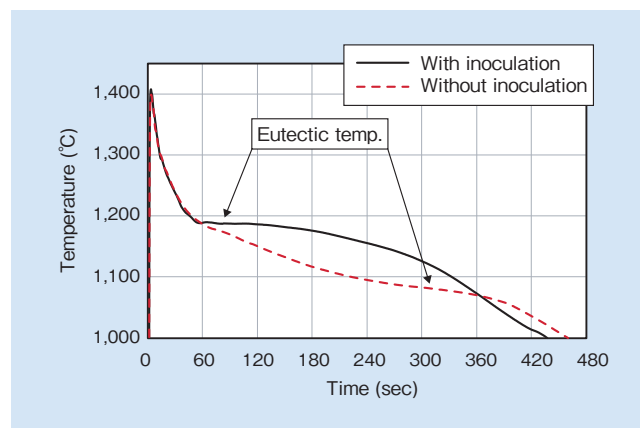


図 12 CE4.3 での注湯流接種有無での凝固曲線

Fig. 12 Solidification curve with inoculation and without inoculation at CE = 4.3

4. 結 言

γ 系耐熱鋳鉄 D5S において、引け性に及ぼす化学成分、特に CE 値の影響とマイクロ組織に及ぼす注湯流接種の影響を凝固形態の視点で検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) D5S の凝固形態は、一般的な球状黒鉛鋳鉄と同様にマツシイ凝固である。
- (2) 共晶組成で、CE 値が 4.3 となる CE 値式は以下で表される。

$$CE = C + Si/4 + Ni/31$$
- (3) CE 値が大きいほど引け性は改善されるが、CE 値が 4.35 を超えると、過共晶のため浮上黒鉛欠陥が発生する。
- (4) 注湯流接種を実施しないと、 γ と Cr_7C_3 の共晶が晶出し、耐熱材料の主要特性である耐酸化性が悪化する。このため、本材質では、注湯流接種は必須である。

引用文献

- 1) American Foundrymen's Society: Ductile Iron Handbook, (1993), p.52.
- 2) S.I.Karsey: Ductile Iron production practices, American Foundrymen's Society, (1994), p.98.
- 3) S.I.Karsey: AFS Trans 69, (1961), p.725.



川畑 将秀
Masahide Kawabata
日立金属(株)
高級機能部品カンパニー
素材研究所



遠藤 誠一
Seiichi Endo
日立金属(株)
高級機能部品カンパニー
Hitachi Metals Automotive Components USA, LLC