



Title	共晶合金における安定系/準安定系圧力誘起遷移
Author(s)	香川, 明男
Citation	長崎大学工学部研究報告 Vol.32(58) p.191-197, 2002
Issue Date	2002-01
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10069/5203">http://hdl.handle.net/10069/5203</a>
Right	

This document is downloaded at: 2020-10-26T18:28:08Z

## 共晶合金における安定系 / 準安定系圧力誘起遷移

香川明男\*

Pressure-Induced Stable to Metastable Transition  
in Eutectic Alloys

by

Akio KAGAWA\*

Fe-C-Si eutectic alloys were melted and solidified under various cooling rates and pressures up to 1000 MPa using a piston-cylinder type high pressure apparatus. Metastable eutectic was observed in the inner region of a specimen slowly cooled under a pressure of about 800 MPa. The observed transition from stable eutectic (Gray) to metastable eutectic (White) was explained by the pressure dependence of the stable and metastable eutectic temperatures. Solidification analysis involving the pressure dependence of eutectic temperatures agreed well with the observed chill fraction. The critical pressure for Gray to White transition was estimated to be around 200 MPa for commercial grade cast irons. From the stress analysis for cylindrical castings having different sizes, it was suggested that the maximum pressure generated during solidification depends upon the strength of the outer solidified shell and that the pressure-induced stable to metastable transition possibly occurs in spheroidal cast iron with a pearlitic matrix.

## 1. 緒言

鉄-炭素準安定系に現れる炭化物共晶は耐摩耗を要求される部品に広く応用されているが、他方、薄肉鋳物や鋳物の内部に現れるチルと呼ばれる炭化物共晶は鋳物の機械的性質に悪影響を及ぼす。最近、著者らは鋳鉄の共晶凝固時の体積変化を測定し、Fe-C-Si系の安定系および準安定系共晶温度に及ぼす圧力の影響を推定した。図1に示すように、圧力の増加とともに、安定系の共晶温度は低下し、準安定系共晶温度は上昇する。その結果、或る圧力において、安定系共晶(G)から準安定系共晶(W)への遷移が生じることが予想され、この臨界の圧力 $P^*$ はSi濃度の関数として与えられる<sup>1)</sup>。図1の共晶温度の圧力依存性は平衡条件を示しているため、通常の鋳造条件においては冷却速度の影響をうけるために、このような圧力誘起遷移は $P^*$ より低い圧力で起こると考えられる。鋳鉄は安

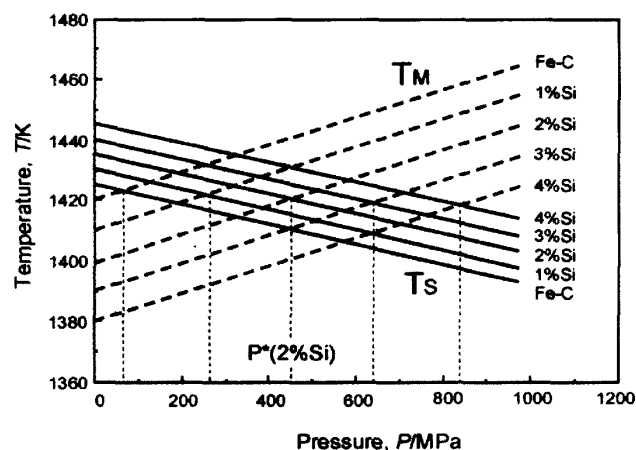


Fig.1 Changes in the stable and metastable eutectic temperatures ( $T_S$  and  $T_M$ ) with pressure. (Critical pressure for gray to white transition is given by  $P^* \text{ (MPa)} = 73 + 189 [\%Si]^{1)}$ )

平成13年10月26日受理

\*材料工学科 (Department of Materials Science and Engineering)

定系（黒鉛共晶）として凝固するときには膨張し，準安定系（炭化物共晶）として凝固するときには収縮する．さらに，凝固時の体積変化は合金組成のほか，鑄造条件，鑄物の大きさや形状，鑄型強度などの影響を受けて複雑に変化する．したがって，凝固中に発生する圧力もこれらの影響により複雑な変化を示すものと予想される．

本研究では，鑄鉄におけるG-W圧力誘起遷移を起こす条件を明らかにするために，Fe-C-Si 3元系合金を種々の冷却，加圧条件下で凝固させ，断面組織において観察されたG-W遷移の発生機構を共晶温度の圧力依存性を考慮した凝固解析をもとに検討した．

2. 実験方法

図2に高圧発生装置の模式図を示した．図2bに示すように，直径3mm，高さ6mmの円柱状試料をパイロフィライト製の容器に入れ，それを黒鉛製の加熱筒と絶縁用のパイロフィライト外筒に順に挿入したものを図2aの高圧装置にセットした．アンビルからWC圧子を通して黒鉛筒に最大300Aの電流を流して試料を加熱溶解した．試料の温度変化は側面に設置し

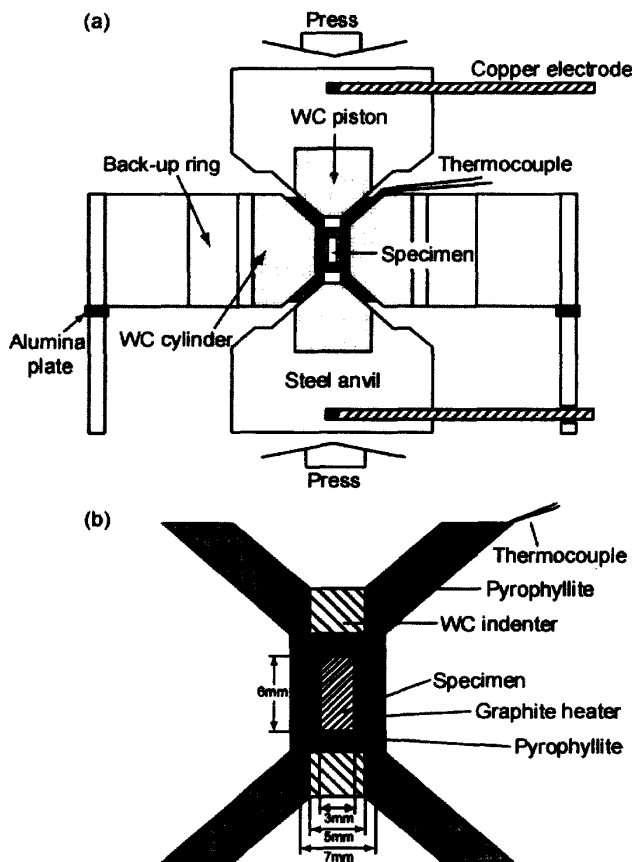


Fig.2 Schematic drawing of a) piston-cylinder type high-pressure apparatus and b) the detail of specimen container.

たCA熱電対により測定した．試料を約1473Kに加熱溶解した後，上下のアンビルに50kNの荷重を種々の速度で負荷することにより加圧した．圧力の校正はBi (I) からBi (II)<sup>2)</sup>への変態圧をもとに行った．得られた試料の縦断面と横断面において組織観察を行った．

3. 安定系 / 準安定系遷移のコンピュータシミュレーション

核生成・成長モデルを基にした本研究の凝固解析においては，高圧実験で使用した試料と容器の縦断面の上半分について図3に示すように要素分割を行った．

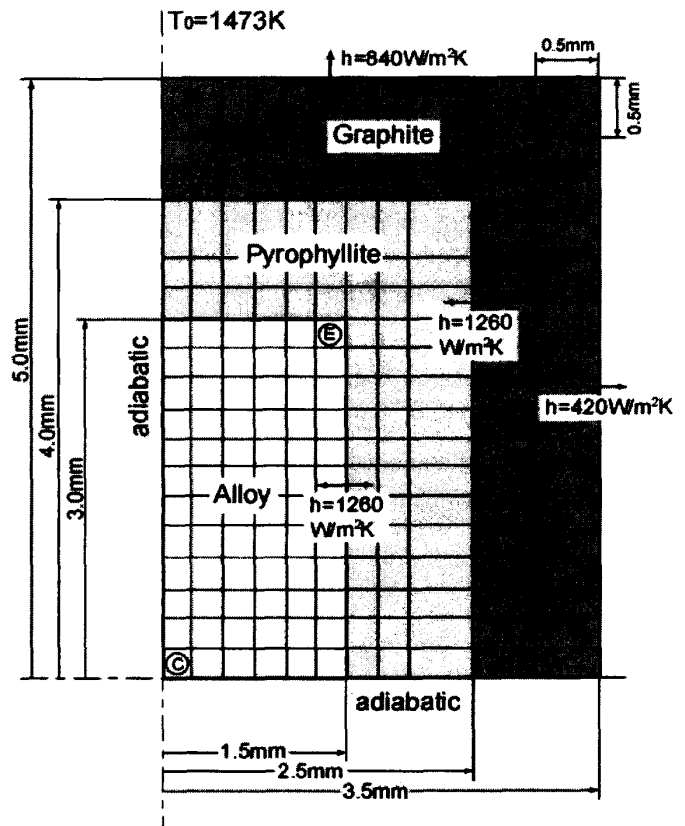


Fig.3 Meshed elements for solidification analysis. (C : center element, E : edge element)

3.1 核生成

核生成のマイクロモデルとしては，瞬間核生成と連続核生成の2つのモデルが提案されている．本研究では，次式で与えられる後者の連続核生成モデルを採用した．

$$I = N_G^0 \Delta T^2 \tag{1}$$

ここで， $I$ は核生成速度， $\Delta T$ は過冷度， $N_G^0$ は核生成速度定数で，黒鉛共晶セル数の実測値をもとに合金組成の関数として与えた．

### 3.2 成長速度

炭化物共晶と黒鉛共晶の成長速度は以下の式で与えた。

$$V_W = K_W (\Delta T)^2 \quad (2)$$

$$V_G = K_G (\Delta T)^2 \quad (3)$$

$$R_G = \Sigma V_G \Delta t \quad (4)$$

ここで、 $\Delta T$ は過冷度、 $\Delta t$ はタイムステップ、 $K_W$ と $K_G$ は、それぞれ、炭化物共晶と黒鉛共晶の成長速度で、 $K_W = 3 \times 10^{-5} \text{ (m/s/K}^2\text{)}^3$ と $K_G = 4 \times 10^{-8} \text{ (m/s/K}^2\text{)}^4$ の文献値を採用した。

### 3.3 共晶温度

上記の式(1)-(3)は過冷度 $\Delta T$ の関数として与えられている。平衡共晶温度は溶質元素の偏析により変化するので、その結果として過冷度も共晶凝固中に変化すると考えられる。したがって、本研究では共晶温度の計算にけい素の影響を考慮した。合金元素の添加による安定系および準安定系共晶温度の変化、それぞれ $\Delta T_E^S$  and  $\Delta T_E^M$ は液相中のその元素の濃度 (mass %) の関数として与えられ<sup>5)</sup>、液相中の濃度は以下のように Scheil の式で与えられる。

$$\text{安定系 ; } \Delta T_E^S = 5 \text{ (\%Si)}^L \quad (5)$$

$$\text{準安定系 ; } \Delta T_E^M = -10 \text{ (\%Si)}^L \quad (6)$$

ここで、 $(\%Si)^L$ は液相中のけい素濃度で次式で与えられる。

$$(\%Si)^L = (Si)_0 (1-f_S)^{k_{Si}^{-1}} \quad (7)$$

ここで、 $(Si)_0$ は合金中の初期けい素濃度、 $f_S$ は固相率、 $k_{Si}$ は共晶凝固における固液間の平衡分配係数である。

### 3.4 固相率

固相率の計算においては、炭化物共晶の線成長モデルと黒鉛共晶の球状成長モデルを組み合わせたモデルを採用した。黒鉛共晶の体積分率 $f_G$ は(8)式、炭化物共晶のそれは(9)式で与えられ、全固相率は初晶オーステナイトと両共晶の和として(10)式で与えられる。

$$f_G = (4/3) \pi R_G^3 N_G \quad (8)$$

$$f_W = (1-f_G) R_W / \Delta x \quad (9)$$

$$f_S = f_\gamma + (1-f_\gamma) (f_G + f_W) \quad (10)$$

ここで、 $R_G$ と $N_G$ はそれぞれ、黒鉛共晶セルの半径とセル数、 $R_W$ は炭化物共晶の線成長速度、 $\Delta x$ は要素分割幅である。

G-W 遷移時のけい素濃度の連続性を保つために遷移後のけい素濃度を次式で与えた。

$$(\%Si)^L = \{(\%Si)_0 (1-f_G^*)^{k_G^{-1}}\} \{1-f_W / (1-f_G^*)\}^{k_W^{-1}} \quad (11)$$

ここで、 $f_G^*$ はG-W 遷移時の固相率であり、 $k_G$ と $k_W$

Table 1 Thermochemical and mechanical properties of alloys and container materials.

Properties	Alloy	Pyrophyllite	Graphite	Sand
Density (kg · m <sup>-3</sup> )	7000	2900	2250	1500
Specific heat (J · kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	710	670	1670	630
Thermal conductivity (W · m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	25	2.5	94	0.9
Stable eutectic temp. (K)	1426	—	—	—
Metastable eutectic temp. (K)	1420	—	—	—
Latent heat (kJ · kg <sup>-1</sup> )	210	—	—	—
Young's modulus (MPa)	E(T)*	—	—	5000
Poisson's ratio	0.3	—	—	0.3
Thermal exp. coef. (K <sup>-1</sup> )	$\alpha(T)^*$	—	—	$1 \times 10^{-5}$
Partition coefficient of Si	1.2 [stable] 0.8 [metastable]	—	—	—

\*E(T) is given by eqs.(17)-(19) and  $\alpha(T)$  is given by eqs.(12)-(16).

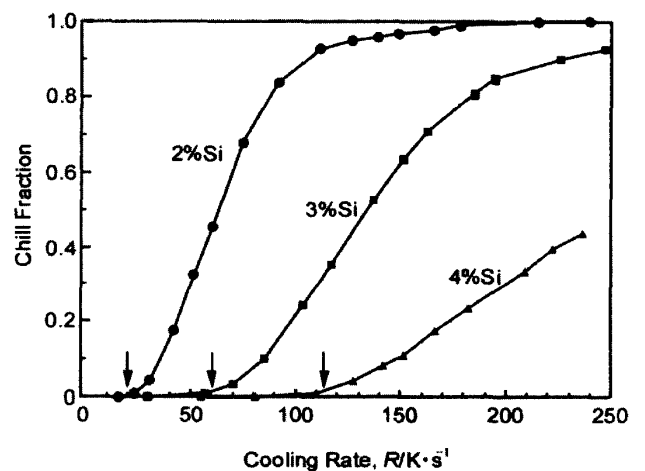


Fig.4 Critical cooling rate for chill formation in Fe-C-Si alloys with different silicon contents.

は、それぞれ、黒鉛共晶と炭化物共晶の共晶凝固における固液間での平衡分配係数である。

凝固解析においては表1に示した熱物性値<sup>2,6,7)</sup>を用いて各要素の温度を前進差分法で計算した。図4に、けい素初期濃度の異なるFe-C-Si合金におけるチル形成の臨界冷却速度の計算値を示した。高圧凝固においては、試料と容器間の熱伝達係数は大きく増大するので、本実験においては300Aの電流で通電加熱を行っても10K/s以下の冷却速度を得ることは困難であった。そこで本研究においては、チルの発生に及ぼす冷却速度の影響を抑制するために、比較的大きな冷却速度においてもチルが発生しないFe-3% C-4% Siの組成を採用した。

## 4. 実験結果

表2に実験条件と組織観察結果をまとめて示した。2%Siあるいは3%Siを含む試料にはまだら(黒鉛共晶と炭化物共晶の混在)組織がみられたが、4%Siを含む試料においてはチルはみられなかった。加圧条件

Table 2 Experimental condition and observed microstructure.

Specimen	Pressing rate (MPa · s <sup>-1</sup> )	Cooling rate (K · s <sup>-1</sup> )	Microstructure (Chill fraction:%)
Fe-3.6%C-2%Si	0	45.2	mottled
Fe-3.3%C-3%Si	0	50.1	mostly gray
A (Fe-3%C-4%Si)	0	40.9	gray (0)
B (Fe-3%C-4%Si)	140	12.1	mottled (52)
C (Fe-3%C-4%Si)	210	31.0	gray (5)
D (Fe-3%C-4%Si)	280	17.7	white (88)
E (Fe-3%C-4%Si)	330	62.0	gray (10)

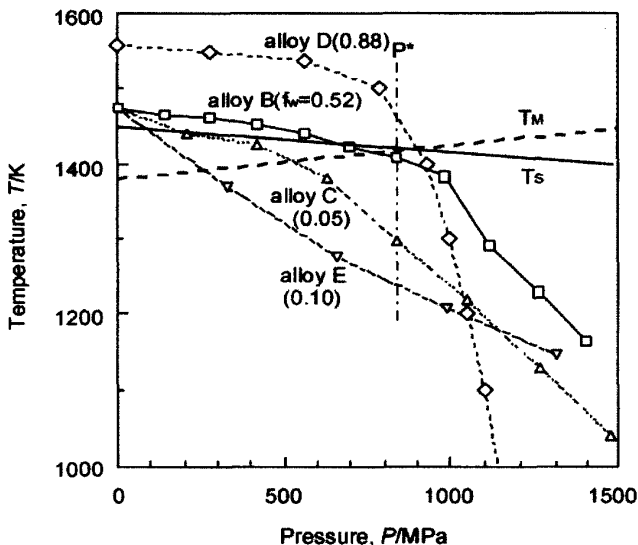


Fig.5 Temperature-pressure relationship for the alloys solidified under pressure.

下で凝固させた試料 B-E には試料中央部断面においてチルの形成が認められ、とくに高加圧速度で冷却速度が小さい条件で凝固させた試料 D において多量のチルが発生した。図 5 に試料 B-E の加圧と冷却の履歴を示した。Fe-3% C-4% Si 合金の G-W 遷移の平衡圧  $P^*$  は約 800MPa であるので、この臨界圧近くで凝固した試料 B と D に多量のチルが発生していた。試料 B の断面組織を図 6 に示した。図 6 a にみられるように、チルは球形の黒鉛共晶セルの間に形成されている。これより、凝固の初期に球状の黒鉛共晶セルが晶出し、凝固終期にチルがそれらの黒鉛共晶セルを取り囲むように形成されたものと考えられる。図 6 b にみられるように、黒鉛共晶セルとチルの間には比較的粗い黒鉛がみられる。このような狭い領域においては冷却速度の急激な変化は起こりそうにないので、粗い黒鉛の晶出は冷却効果によるものとは考え難い。本研究の試料は電解鉄、電極黒鉛と金属けい素から溶製しているので、けい素の凝固偏析が可能性として考えられるが、図の遷移領域を横切る EPMA による線分析から得られたけい素の濃度分布においてはけい素の偏

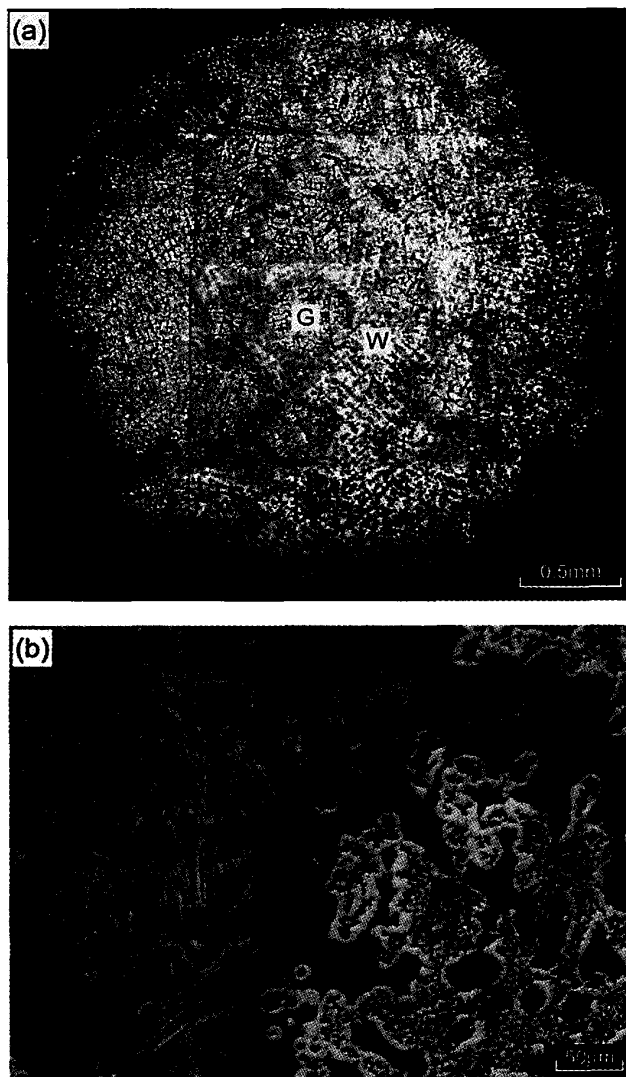


Fig.6 a) Macrostructures on the section of alloy B solidified under pressure and b) microstructure near the transition zone from gray to white.

析は認められなかった。図 6 b) に類似した粗い黒鉛組織が Dhindaw<sup>8)</sup> らによって、逆チルを生じた球状黒鉛鑄鉄鑄物の外周部の黒鉛共晶と内部の炭化物共晶の境界付近に観察されている。

5. 考 察

図 7 に高圧下で凝固させた試料の中心部と端部の要素(それぞれ、図 3 の C と E)におけるチル分率を冷却速度の関数として示した。チル分率の計算値と実測値の間には良い一致が見られる。冷却速度の大きな端部の要素におけるチル分率-冷却速度曲線は 2 つの領域に分けられる。小さな冷却速度の領域では圧力効果が支配的であり、大きな冷却速度の領域では冷却効果によるチルの増大がみられる。本実験においては加

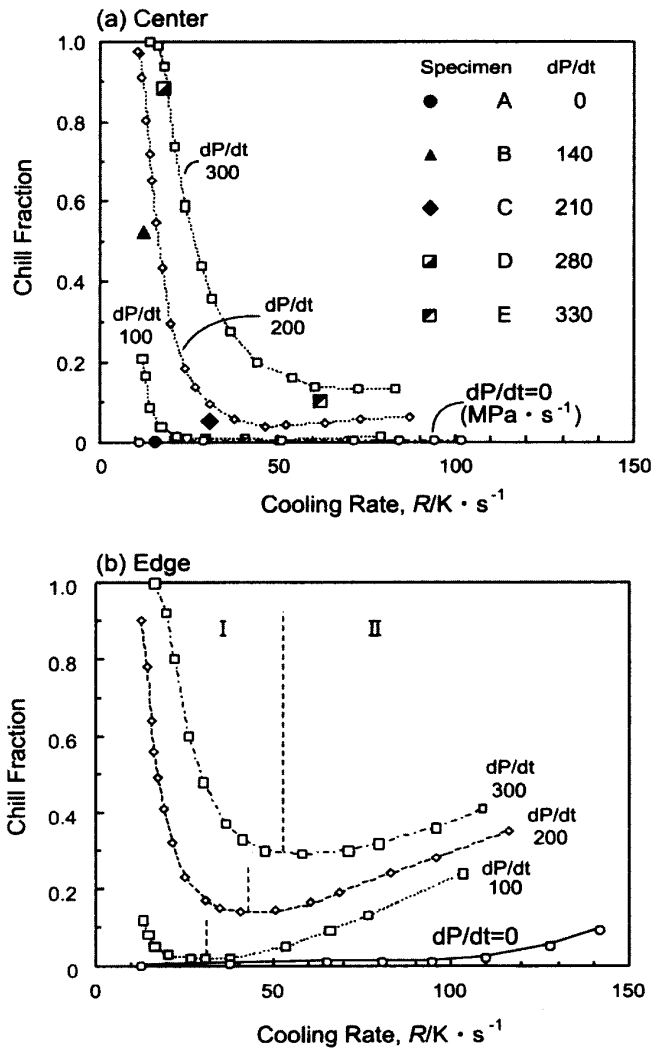


Fig.7 Effect of cooling rate on chill formation for a) center and b) edge elements in Fe-3% C-4% Si alloy.  
(I : pressure effect dominant, II : cooling effect dominant)

圧による冷却速度の増大を抑制するために、試料を完全に溶解したのちに加圧を開始した。そのような条件では加圧速度が大きくなるほど凝固中に液相において発生する最大圧は小さくなる。そこでチルの発生に及ぼす圧力効果を示すために、図7のチル分率を凝固中に発生する最大圧  $P_{max}$  の関数として図8に書き直した。図より、Fe-3% C-4% Si合金において加圧速度が100MPa/sのとき、圧力誘起G-W遷移は300MPa以上の圧力で顕著になり、けい素濃度の低い合金ではこの臨界圧は小さくなる。鋳鉄の代表的な組成であるFe-3.6% C-2% Si合金では圧力誘起G-W遷移の臨界圧は約200MPaであることがわかる。

図9にフェライト地あるいはパーライト地の片状及び球状黒鉛鋳鉄の降伏強度（片状黒鉛鋳鉄では引張強

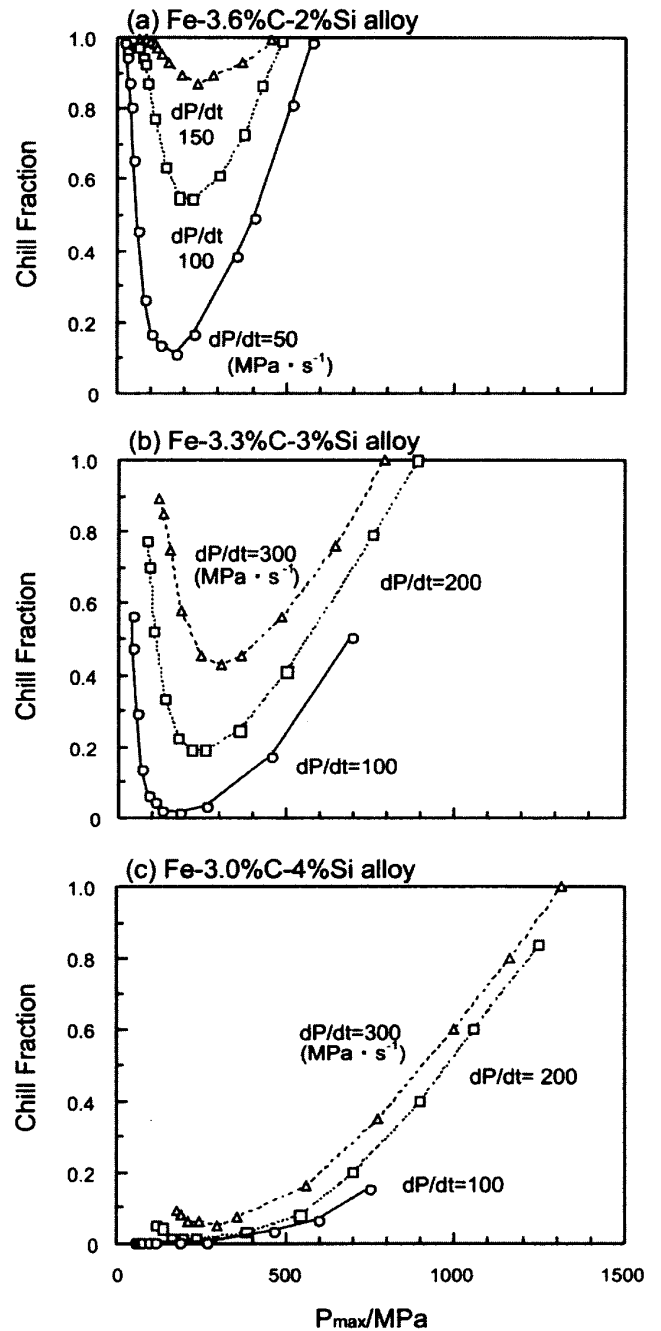


Fig.8 Relationship between the maximum pressure attained during solidification and chill fraction.

さで近似的に表される)の温度依存性を示した<sup>9)</sup>。鋳鉄の高温強度は片状黒鉛鋳鉄より球状黒鉛鋳鉄の方が高く、またパーライト地の方がフェライト地より大きい。温度の上昇とともに鋳鉄の降伏応力は約773Kまでは緩やかな減少を示し、それ以上の温度で急激な低下を示す。鋳型に注湯された溶鉄は鋳型壁から凝固を開始し、表層に凝固殻を形成する。温度の低下とともに、凝固殻は強度を持つようになり、その凝固殻の強度は773K以下の温度では図9の降伏強度で近似的に与えられる。そのとき、2つの場合が考えられる。す

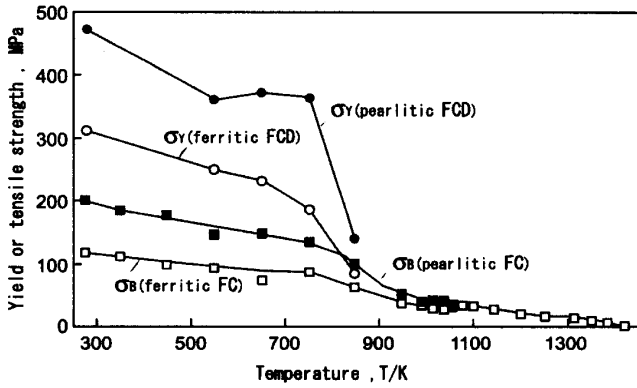


Fig.9 Temperature dependence of yield strength and tensile strength of cast irons<sup>13)</sup>.

なわち、ケース1) 溶湯圧  $P_{melt} > \sigma_{Y shell}$  とケース2)  $P_{melt} < \sigma_{Y shell}$ 。前者では溶湯圧は、圧力バランス  $P_{melt} = \sigma_{Y shell}$  が到達されるまで凝固殻の膨張変形により低下することになる。他方、後者では凝固殻は十分な強度を持ち、溶湯中には最大圧  $P_{max}$  が発生することになる。

通常の鑄造条件において、圧力誘起 G-W 遷移が生じるかどうかを検討するために、鑄鉄凝固時の液相中に発生する圧力を応力・凝固連成解析により推定した。応力計算に用いた冷却時の体積変化は以下のように与えた。

Fe-3.6% C-2% Si 合金溶湯の共晶凝固時の体積膨張は3.0%<sup>6)</sup>である。初期温度1623Kから室温までの冷却中の体積変化は以下のように与えられる<sup>10-12)</sup>。

i) 液体収縮 ( $T > T_E$ ,  $T_E$ : 共晶温度)

$$\Delta V = -0.02\% / K \tag{12}$$

ii) 共晶凝固 ( $T = T_E$ )

$$\Delta V = -0.02f_L + 3.0f_E\% / K \tag{13}$$

ここで、 $f_L$  と  $f_E$  は、それぞれ、液相と共晶の体積分率である。

iii) 凝固後 ( $T < T_E$ )

1)  $T > T_D$  (オーステナイト地,  $T_D$ : 共析温度)

$$\Delta V = -0.013\% / K \tag{14}$$

2) 共析膨張 ( $T = T_D$ )

$$\Delta V = 1.0\% \tag{15}$$

3)  $T < T_D$  (パーライト地)

$$\Delta V = -0.01\% / K \tag{16}$$

応力・凝固連成解析においては潜熱の発生はエンタルピー法により求め、(12)-(16)式の体積変化データを熱膨張係数  $\alpha$  ( $\equiv \Delta V / 3$ ) に換算して用いた。また、鑄鉄の高温変形データは限られているので、変形の計算には以下に示す温度依存性を考慮した弾性定数の文献値<sup>13)</sup>を用いた。

片状黒鉛鑄鉄；

$$E \text{ (MPa)} = 9850 - 2.55T \text{ (RT} < T < 1400\text{K)} \tag{17}$$

球状黒鉛鑄鉄；

$$E \text{ (MPa)} = 17500 - 5.23T \text{ (RT} < T < 550\text{K)} \tag{18}$$

$$= 21900 - 13.2T \text{ (550} < T < 1400\text{K)} \tag{19}$$

共晶温度以上の液体の変形は圧縮性流体として扱い、鉄の圧縮率から推定したヤング率 (7000MPa) を用いた。

図10aに示すように、直径と高さが異なる円柱状試料について注湯から室温までの冷却中の溶湯の圧力変化をもとめ、凝固中に到達する最大圧を試料の直径の関数として図10bに示した。また、計算により得られた凝固中に発生する液相中の最大圧  $P_{max}$  を正の静圧として表3にまとめて示した。小さなサイズの試料においては、冷却速度 ( $dT/dt$ ) が大きくなるために溶湯圧の増大速度 ( $dP/dt$ ) は大きくなるが、凝固時間も短くなるために溶湯中の最大圧は小さい。他方、試料サイズが大きくなると、冷却速度は小さくなり、凝固時間は長くなる。その結果として、圧力上昇速度と凝固時間の積で与えられる溶湯中の最大圧  $P_{max}$  は

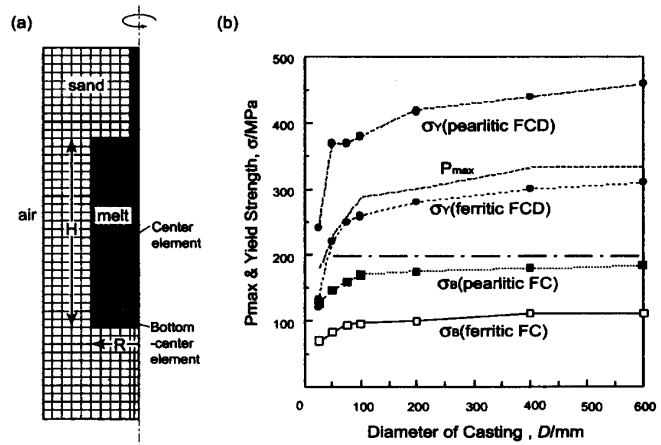


Fig.10 a) Meshed elements for cylindrical iron castings and b) strength of solid shell and Maximum pressure  $P_{max}$  attained during solidification of castings with different sizes.

Table 3 Casting size, cooling rate, maximum pressure and pressing rate attained during solidification for the center element and temperature of bottom-center element at the end of solidification of the casting.

Model	D(=2R) (mm φ)	H (mm)	dT/dt (K · s <sup>-1</sup> )	P <sub>max</sub> (MPa)	dP/dt (MPa · s <sup>-1</sup> )	T <sub>bottom</sub> (K)
A	25	50	19.0	184	612	823
B	50	100	5.0	235	197	688
C	75	150	2.6	267	141	598
D	100	200	1.5	293	81	543
E	200	300	0.5	306	33	423
F	400	800	0.13	337	12	358
G	600	1200	0.06	338	11	328

増大する。表3に試料中心部の凝固が終了するときの端部の温度 ( $T_{\text{Bottom}}$ ) を示した。このときの凝固殻の強度を図10bに併せて示した。溶湯中に発生する最大圧  $P_{\text{max}}$  は比較的低温強度の低い3つの鑄鉄、すなわち、フェライト地とパーライト地の片状黒鉛鑄鉄とフェライト地の球状黒鉛鑄鉄、においては凝固殻の強度よりも大きく(前述のケース1)、過剰の溶湯圧は凝固殻の変形により低下し、最終的な溶湯圧はこれらの凝固殻の強度で与えられる。前2者では最終的な溶湯圧は、図に一点鎖線で示した臨界圧  $P^*$  より小さく、圧力誘起 G-W 遷移は生じないと考えられるが、フェライト地の球状黒鉛鑄鉄とパーライト地の球状黒鉛鑄鉄(ケース2:  $P_{\text{melt}} < \sigma_{\text{Y shell}}$ )においては最終的な溶湯圧は臨界圧より高くなり、とくにパーライト地の球状黒鉛鑄鉄においては圧力誘起G-W遷移が起こる可能性が高いことが示唆される。

## 6. 結 論

鑄鉄における黒鉛共晶(G)から炭化物共晶(W)への圧力誘起遷移が起こる条件を明らかにするために、ピストン-シリンダー型の高圧発生装置を用いてFe-3% C-4% Si合金を種々の冷却速度および加圧速度で凝固させた。800MPa以上の圧力下で徐冷凝固させた試料の断面中央部に炭化物共晶(チル)が観察された。このような圧力誘起遷移は両共晶温度の圧力依存性から説明できることを示した。共晶温度の圧力依存性を考慮した凝固解析結果は実測されたチル分率と良い一致を示し、G-W遷移の臨界圧力はFe-3.6% C-2% Si組成の普通鑄鉄においては約200MPaと推定された。異なるサイズの円柱状試料についての応力・凝固連成解析から、凝固中に発生する最大圧力は凝

固殻の強度に依存し、ねずみ鑄鉄に比べて低温強度の大きな球状黒鉛鑄鉄、とくにパーライト地の球状黒鉛鑄鉄において圧力誘起G-W遷移が生じやすいことが示唆された。

## 参 考 文 献

1. 香川, 中村, 木口, 長田: 鑄物, 66 (1995), 112.
2. 日本材料学会高圧力部門委員編: 高圧実験技術とその応用, (1969), 222, 289, 丸善.
3. H.Fredriksson and I.L.Svensson: MRS Proc., 34 (1985), 273.
4. P.Magnin and W.Kurz: Metall.Trans., 19A (1988), 1955, 1965.
5. A.Kagawa and T.Okamoto: J.Mater.Sci., 22 (1987), 643.
6. 香川, 太田: 鑄物, 65 (1994), 286.
7. 大中: コンピュータ伝熱・凝固解析入門, (1985), 326, 丸善.
8. B.K.Dhindaw and J.D.Verhoeven: Trans.JIM, 24 (1983), 71.
9. 総合鑄物センター編: 鑄造品のエンジニアリング・データブック I 鑄鉄の高温特性, (1980), 66, 78, 総合鑄物センター.
10. 金, 近藤, 草川: 鑄物, 43 (1971), 666.
11. C.E.Bates and B.Patterson: AFS Trans., 88 (1979), 323-334.
12. TPRC Data Series, Thermal Expansion of Metallic Elements and Alloys, vol.12 (1975) 1132, IFI Plenum.
13. 日本機械学会編: 金属材料の弾性定数, (1991), 135, 丸善.