

熱分析によるCV黒鉛鑄鉄の黒鉛球状化率測定

1. 緒言

CV黒鉛鑄鉄は、片状黒鉛鑄鉄並みの鑄造性、熱伝導及び減衰能と球状黒鉛鑄鉄に近い強度とを合わせもつことから、最近CV黒鉛鑄鉄の特徴を活かした一部の部品で実用化が始まっており、今後さらにCV黒鉛鑄鉄の適用拡大が図られていくものと考えられる。

ところで、CV黒鉛鑄鉄に関してはいろいろな意見があるが、著者らは種々の材質特性と創造性を勘案して、CV黒鉛鑄鉄の黒鉛球状化率として日本鑄物協会黒鉛球状化率測定法により測定して30~60%と定義し、実用に供しており、CV黒鉛鑄鉄の優れた性質を確保するためには、黒鉛球状化率をその範囲内に管理する必要がある。ところが、的確にCV黒鉛鑄鉄の溶湯処理を行うには、球状黒鉛鑄鉄の場合よりも厳密な溶湯管理と溶湯性状に応じたCV黒鉛化処理が必要で、材質管理を徹底するには、溶湯処理ごとの材質判定が必要となる。

そこで今回、CV黒鉛鑄鉄の黒鉛球状化率を鑄造前の溶湯段階において、マイコンを利用した熱分析により精度良く、迅速・簡便に自動測定できる方法を開発、実用化した。

2. CV黒鉛鑄鉄の黒鉛球状化率の新たな測定法の必要性

CV黒鉛鑄鉄溶湯の黒鉛球状化率を測定するために、まず球状黒鉛鑄鉄ですでに利用されている表1に示す種々の簡便球状化率判定法で検討した。黒鉛球状化率の測定に比較的有効であるといわれている超音波速度による方法でも検討した結果、図1に示すように、球状黒鉛鑄鉄の判定基準となる黒鉛球状化率約60%以上であれば相関はよいが、CV黒鉛鑄鉄の材質判定において重要な黒鉛球状化率20~40%付近ではばらつきが大きく、CV黒鉛鑄鉄の材質判定に用いるには問題がある。

図1. 黒鉛球状化率と超音波速度との関係

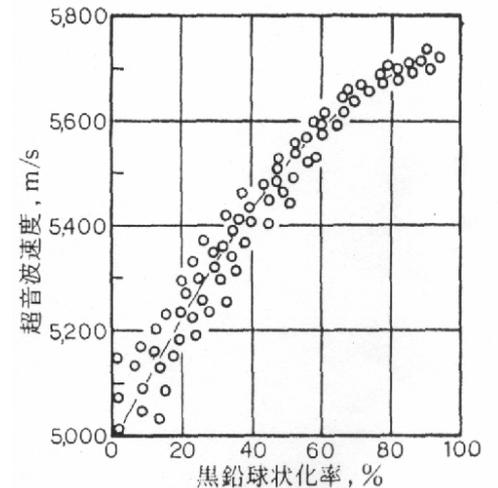


表1. CV黒鉛鑄鉄の黒鉛球状化率測定への種々簡便法の使用可否検討結果

	種類	確実性	測定時間	作業性	使用可否
簡便球状化率判定法	破面	△	○	○	×
	チル深さ	×	○	○	×
	化学成分	△	×	△	×
	超音波速度	△	△	×	×

表2. 熱分析を利用した新判定法の開発ステップ

ステップ	ねらい	実施内容
第1ステップ	回帰式の算出	黒鉛球状化率と冷却曲線上的特異点との関係を逐次選択法の重回帰分析を行い、回帰式を求める。
第2ステップ	精度の向上 <第1次>	冷却曲線を複数のタイプに層別して重回帰分析を行い、回帰式を求める。
第3ステップ	精度の向上 <第2次>	黒鉛球状化率と元湯の化学成分及び処理後の冷却曲線との関係について重回帰分析により回帰式を求める。
第4ステップ	実用性確認	第3ステップで得られた回帰式が実際の量産ラインにおいて、実用に供し得るかどうか確認する。
第5ステップ	熱分析装置の開発	熱分析データの収集から演算処理までの一連の測定を自動で簡便に実施できる装置の開発。

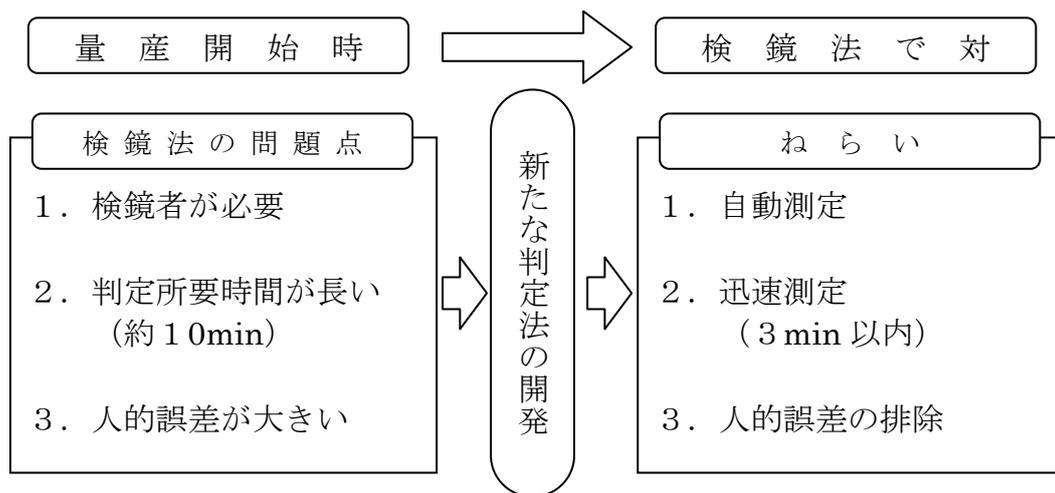


図2. CV黒鉛鑄鉄の材質判定と開発の必要性

したがって、図2のようにCV黒鉛鑄鉄の量産開始時には、実際に顕微鏡観察して標準写真と比較し、黒鉛球状化率を判定する検鏡法で対応した。しかし、この検鏡法は、確実である反面検鏡者が必要であり、判定所要時間も約10minと長い。また、検鏡法は官能検査であるため、人的に誤差が大きいという問題がある。このようなことから、CV黒鉛鑄鉄の安定した製造管理を実施するには、新たな黒鉛球状化率判定方法の開発が必要になった。そこで新たな判定方法には、自動で迅速に判定できると共に、人的誤差を排除できることをねらって開発を実施した。

ところで20年ほど前から、片状黒鉛鑄鉄の炉前簡易成分分析として熱分析法が用いられており、また、黒鉛球状化処理を施すと処理前の溶湯と冷却曲線に変化が生じることが、実験的に知られているので、冷却曲線の形状的特徴に着目すれば黒鉛球状化率を判定できるのではないかと考えて開発を進めた。

3. 実験方法

3.1 回帰式の算出

CV黒鉛鑄鉄の熱分析法を利用した新たな黒鉛球状化率測定方法の開発は、表2に示すステップで実施した。

第1ステップの実験方法としては、まず一般に用いられているアルメルクロメル熱電対をもつΦ30×50のシェル・カップを用いて、CEメータで熱分析データ、すなわち冷却曲線を採取し、得られた冷却曲線から冷却曲線上の特異点を測定した。

次に、シェル・カップの試料について、検鏡法で黒鉛球状化率を測定した、なお、黒鉛球状化率は、熱電対先端近傍で、日本鑄物協会の黒鉛球状化率測定法により測定した。そして、冷却曲線から測定した特異点のデータと黒鉛球状化率との関係を、マイコンを利用して逐次選択法による重回帰分析を行って、冷却曲線の特異点から黒鉛球状化率を求める回帰式を算出した。

第2ステップ及び第3ステップでは、第1ステップの結果を基にして、熱分析法と検鏡法との誤差を実用できる精度の±5%以内にするため、黒鉛球状化率と相関が高いと思われる冷却過程及び化学組成等の因子で種別して解析を行った。

なお、第1ステップから第3ステップまでは実験室的規模の実験であり、試料は球状黒鉛鑄鉄の戻し材及び鋼くずを主原料として、20kg高周波誘導炉で溶製した。溶湯のCV黒鉛化処理にはCa系の処理剤を用い、その添加量は、1インチYブロックにおいて適正なCV黒鉛鉛が得られる添加量の0.8%より多い1.4%で置き注(つ)ぎ法で処理した。そして、フェーディングを利用して球状黒鉛からCV黒鉛更に片状黒鉛に至る種々の黒鉛球状化率の試料を採取した。

ところで、本方法を実際の量産ラインにおいて実用する際、注湯温度やシェル・カップへの注湯量などのサンプリング条件のばらつきや化学組成の変動が、凝固過程に影響を及ぼすと考えられる。そこで、本実験に用いた元湯の化学組成を3.7~3.9% C、1.5~2.0% Si、0.2~0.3% Mn、0.010~0.015% S、注湯温度を1,360~1,420°C、注湯量を220~250gに種々変化させて、検討した。

3.2 実用性の確認

第4ステップでは、第3ステップまでに得られた回帰式が実用に供し得るかどうか確認を、まず当社の量産ラインで実施した。さらに、表3に示すように、溶解方式、溶湯処理法等が当社とは大幅に異なる四つの会社でも、実用性の確認実験を実施した。

3.3 測定装置の開発

第5ステップでは、第4ステップにおいて確立した黒鉛球状化率測定方法の、熱分析データの収集から演算処理までの一連の測定を、自動的に、しかも簡便・迅速に実施できるような測定装置の開発を実施した。

表3. 第4ステップに用いた溶湯の製造条件

項目	当社	A社	B社	C社	D社
原材料	FCD戻し+鋼くず+銑鉄	FCD戻し+鋼くず+銑鉄	FCD戻し+鋼くず+銑鉄	FCD戻し+鋼くず+銑鉄	FCD戻し+鋼くず
溶解炉	キューボラ+低周波炉	高周波炉	低周波炉	キューボラ+低周波炉	低周波炉
処理剤	Ca系処理剤	Fe-Si-Mg	Fe-Si-Mg	Fe-Si-Mg	Fe-Si-Mg
処理量	900 kg	200 kg	500 kg	500 kg	300 kg
接種方法	処理と同時に(Fe-Si)	注湯とりべへの空けかえ時(Fe-Si)	処理と同時に(Ca-Si)	注湯とりべへの空けかえ時(Fe-Si)	注湯とりべへの空けかえ時(Fe-Si)
材質	FCV	FCD	FCV, FCD	FCD	FCD
注湯温度	1,370~1,410 °C	1,360~1,410 °C	1,390~1,420 °C	1,360~1,400 °C	1,360~1,400 °C

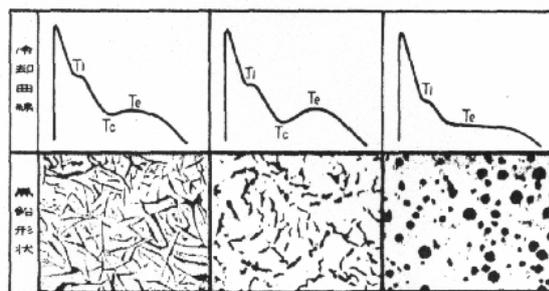


図3. 冷却曲線と黒鉛形状との関係

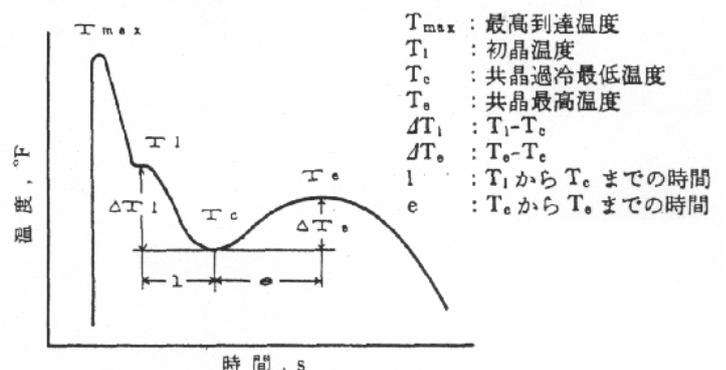


図4. 冷却曲線の模式図と特性値

4. 実験結果と考察

4.1 回帰式の算出

4.1.1 第1ステップー重回帰分析

一般に使用されているCEメータで測定した代表的な冷却曲線と黒鉛形状との関係を、図3に示す。黒鉛形状の違いにより、冷却曲線の共晶反応付近が微妙に変化していることがわかる。

そこでまず、この冷却曲線上の微妙な変化を定量的に把握するため、今回は図4に示すように共晶反応付近における温度及び時間に関する8個の因子を取りあげて測定した。

冷却曲線上の8個の因子の測定データと検鏡法で測定した黒煙球状化率との関係をマイコンを利用して逐次選択法による重回帰分析を行った結果、黒鉛球状化率と相関の高い因子は共晶過冷最低温度 (T_c) と共晶最高温度 (T_e) であるため、 T_c 及び T_e を用いて黒鉛球状化率を求める回帰式を算出した。この回帰式から求めた黒鉛球状化率と検鏡法で求めた黒鉛球状化率との関係を、図5に示す。熱分析法と検鏡法との間には直接関係があるが、両者には約±15%の誤差があるため、このままでは実用できない。

4.1.2 第2ステップー冷却曲線層別による精度向上

精度を向上させるために第1ステップで得られた冷却曲線をさらに詳しく比較・検討した結果、冷却曲線上の特異点の出方にはいろいろなタイプがあることがわかった。

図6のように、初晶温度 (T_1)、 T_c 、 T_e のすべてが出ている場合、そのうちの二つが出ている場合及び一つしか出ていない場合がある。

そこで今回、図6に示すように、冷却曲線を四つのタイプに層別し、層別された冷却曲線のタイプごとにそれぞれ逐次選択法による重回帰分析を行って、黒鉛球状化率を求める回帰式を算出した。タイプA及びタイプBのように T_c 及び T_e の両方が現れる場合、周知のように T_c と T_e との差が大きいほど黒鉛球状化率は低くなる傾向を示す。

図5. 熱分析法と検鏡法での黒鉛球状化率の比較 (第1ステップ)

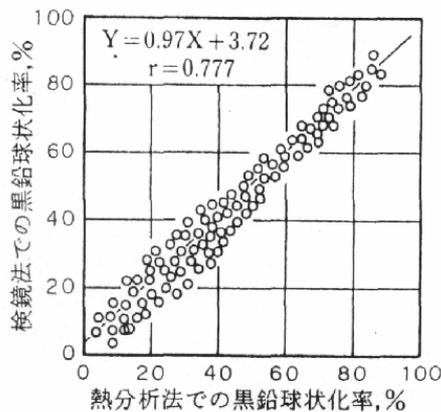
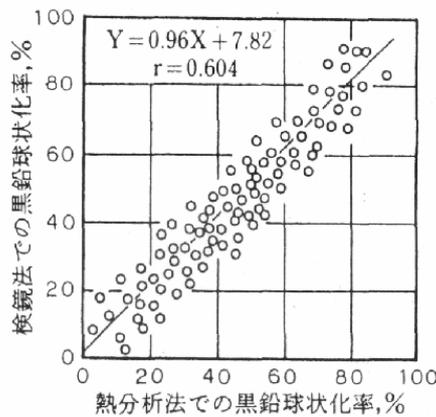


図7. 熱分析法と検鏡法での黒鉛球状化率の比較 (第2ステップ)

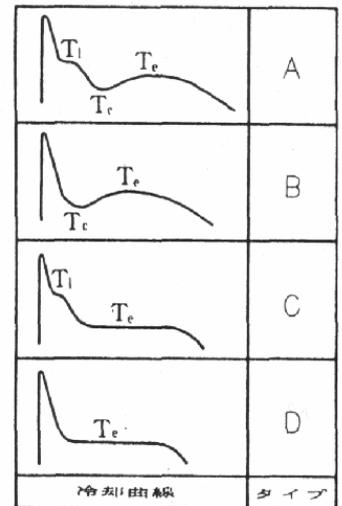


図6. 第1ステップで得られた冷却曲線のタイプ

この回帰式から求めた黒鉛球状化率と検鏡法で求めた黒鉛球状化率との関係は、図7に示すようになり、両者の間の精度は、第1ステップより向上したが、まだ約±10%の誤差があり、実用できる精度には至らなかった。

4. 1. 3 第3ステップー元湯成分を加味した精度向上

ところで、今回利用した熱分析法は、本来溶湯の化学組成を簡易的に測定するのに使用されていることから、冷却曲線は黒鉛形状だけでなく、化学組成によっても影響を受けているものと考えられるため、第3ステップでは、この点を考慮して精度向上をはかることにした。まず、元湯の化学組成をCEメーターで測定し、次に、処理された溶湯の熱分析データを採取した。

その結果、タイプC及びタイプDのように、Teしか現れない冷却曲線には、元湯の化学組成、特にSi含有量も黒鉛球状化率に影響を及ぼすことがわかったため、タイプC及びタイプDの回帰式には次式のように元湯の化学組成を因子に取り入れた。

$$SG(\%) = A \times Si + B \times Tc + C \times Te + D$$

ただし、SGは黒鉛球状化率、Siは元湯のSi含有量、A、B、C、Dは定数を示す。以下のように、元湯の化学組成を加味した熱分析法での黒鉛球状化率と検鏡法での黒鉛球状化率との関係は図8のようになり、両者の誤差は±5%に入った。以上のことから、冷却曲線を層別し、かつ元湯の化学組成を加味することにより、熱分析法でCV黒鉛鋳鉄の黒鉛球状化率を求める測定法の実用化に目処が立った。

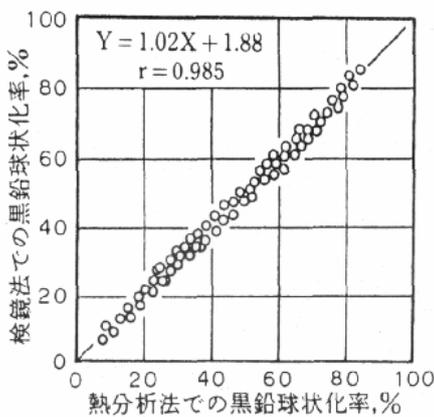


図8. 熱分析法と検鏡法での黒鉛球状化率の比較 (第3ステップ)

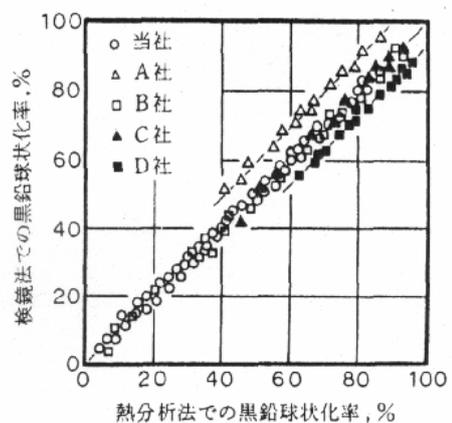


図11. 熱分析法と検鏡法での黒鉛球状化率の比較 (量産ラインでの確認結果)

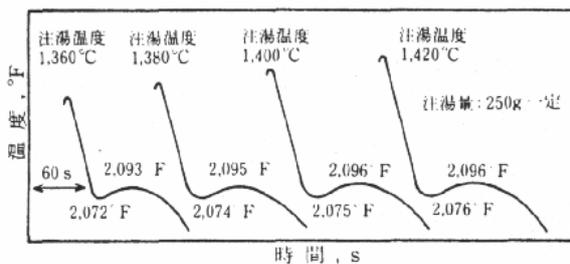


図9. 冷却曲線に及ぼす注湯温度の影響

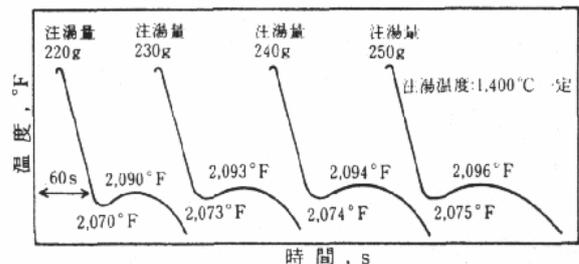


図10. 冷却曲線に及ぼす注湯量の影響

ところで、これまでの実験では、熱分析試料のサンプリングをきわめて注意深く行い、注湯温度を 1,400℃一定、シェル・カップへの注湯量を 250 g に一定して実施した。しかし、実際の量産ラインで本方法を適用する場合、注湯温度及び注湯量がばらつくことが予想され、そのことが、共晶反応付近の温度を変化させると考えられる。そこで、次に注湯温度及び注湯量が黒鉛球状化率に及ぼす影響について検討した。注湯温度を 1,360～1,420℃に変化させたときの冷却曲線を図 9 に、注湯量を 220～250 g に変化させた場合の冷却曲線を図 10 に示す。

注湯温度が高くなるほど、また注湯量が多くなるほど、共晶過冷最低温度 (T_c) 及び共晶最高温度 (T_e) は上昇する傾向を示した。したがって、注湯温度及び注湯量がばらつくことと黒鉛球状化率は変化するが、本実験におけるばらつき範囲であれば、黒鉛球状化率は注湯温度に関して約 1 % 差、注湯量に関して約 5 % の差である。

4. 2 実用性の確認

4. 2. 1 第 4 ステップー量産ラインでの確認

第 3 ステップまでの実験室的実験と溶解方式、溶湯処理等が異なる量産ラインの溶湯を用いて、第 3 ステップで得られた回帰式を実用できるかどうかを確認した。その結果を図 11 に示す。図 11 からまず、当社の量産ラインで得られた熱分析法での黒鉛球状化率と検鏡法で黒鉛球状化率との関係を見ると、第 3 ステップで得られた回帰式を用いても両者の間には ± 5 % 以内の精度が得られることが確認できる。

次に、溶解方式、溶湯処理法等が当社とは異なる四つの会社の量産ラインにおける溶湯での結果をみると、熱分析法と検鏡法との間の傾向に差が認められないが、2 社において若干の高低が認められる。ところが、このような高低の差が認められる場合でも、数個の試料を調査し、回帰式をスライドさせるだけの修正で実用できることがわかった。

以上のことから、溶解方式、溶湯処理法等が異なる場合でも、数個の試料での調査に基づき、本方法をそのまま、または回帰式の簡単な修正をすることにより、じゅうぶん実用できることが、確認できた。

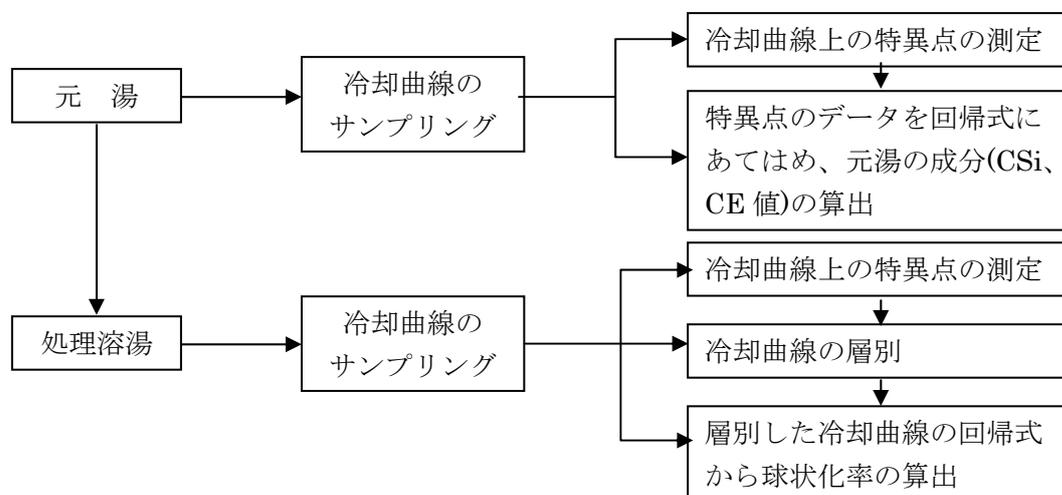


図 12. 熱分析を利用した黒鉛球状化率測定手順

以上のようにして、今回開発した熱分析法を利用した黒鉛球状化率測定解析手順をまとめて、図 12 に示す。まず、元湯の冷却曲線をサンプリングし、元湯の化学組成として C、S i 及び C E 値を算出する。次に、処理した溶湯の冷却曲線をサンプリングして、冷却曲線の特異点を測定する。その結果を基にして冷却曲線を層別し、層別した冷却曲線の回帰式に測定データを代入して、黒鉛球状化率を算出する。以上の解析は、手計算でも行えるが、大変煩雑であるため、実際に溶解現場で実用に供するためには、自動的に簡便・迅速に行える装置の開発が必要になった。

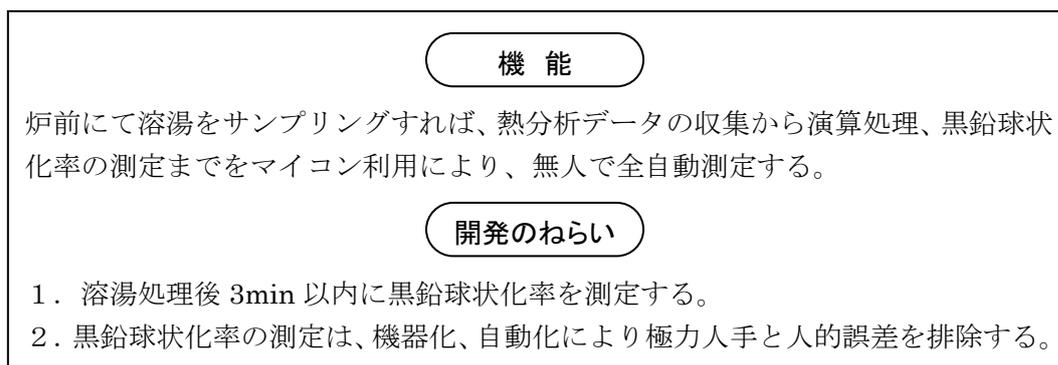


図 13. 熱分析装置の開発構想

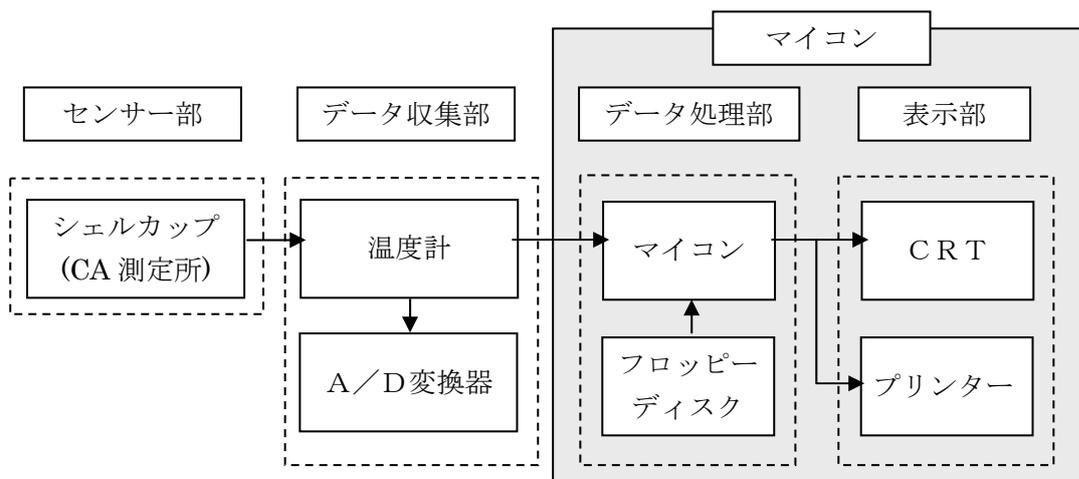


図 14. 装置の構成

4.3 第5ステップー自動測定装置の開発

図 13 に示すように、試料溶湯のサンプリングさえすれば、無人で自動的に分析できる自動計測器の開発を、マイコンを利用して進めた。開発された熱分析装置の構成は、図 14 に示すように、センサー部であるシェル・カップに溶湯を注ぐと、温度計及び A/D 変換器でデータを収集し、そのデータの解析と演算処理をマイコンで行い、求められた黒鉛球状化率は、モニターまたはプリンターに表示される。

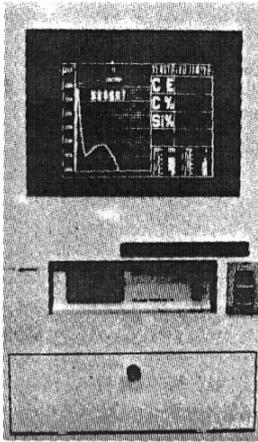


図 15. 熱分析装置

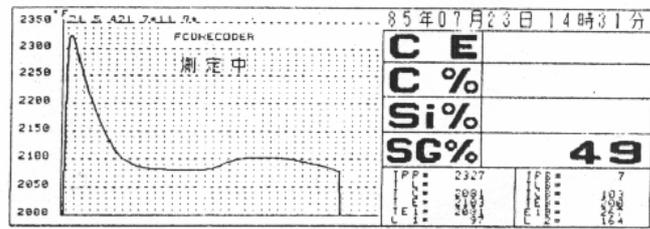


図 16. 熱分析装置による測定結果

実際に開発した熱分析装置及び測定結果を、図 15 及び図 16 に示す。この装置を用いて CV 黒鉛鑄鉄の黒鉛球状化率を測定した場合、3 min 以内に黒鉛球状化率の程度を知ることができ、鑄型への注湯以前に処理溶湯の材質を確実に判断することができて、CV 黒鉛鑄鉄の信頼性の高い生産が可能になった。

5. 結言

以上のように、冷却曲線の層別と元湯の組成を加味することにより、熱分析法で CV 黒鉛鑄鉄の黒鉛球状化率を精度良く測定できるようになった。また、マイコンを利用することにより、誰でも簡便・迅速に黒鉛球状化率を無人、自動測定することが可能になった。このような測定法と測定装置の実用化により、高度で厳密な溶湯管理と溶湯処理技術を必要とする CV 黒鉛鑄鉄の信頼性の高い生産が可能となった。