

鑄造工学

第七十二卷

第十号

別



フリーマグネシウム量と黒鉛球状化率の相関

(株) 宇部スチール 糸 藤 春 喜



研究論文

フリーマグネシウム量と黒鉛球状化率の相関

糸 藤 春 喜*

Relationship between Free-magnesium Quantity and Graphite Nodularity

Haruki Itofuji

A new concept, in which free magnesium might be a key indicator of the state of graphite spheroidization in spheroidal graphite irons, is proposed and verified in this study. Chilled samples containing different amounts of total magnesium were prepared. The total, inclusive and free state magnesium contents were analysed by a special procedure. Free magnesium increased in steps as total magnesium increased. On the other hand, inclusive magnesium was nearly equal among the chilled samples. The nodularity and the mechanical properties in 50 mm Y-blocks showed good correlation to the value of the free magnesium, but no relation to that of the inclusive magnesium. The quality of spheroidal graphite cast iron should be controlled by the content of free magnesium in practice. The experimental results well supported the site theory.

Keywords : spheroidal graphite iron, nodularity, state analysis, magnesium, free magnesium, spheroidization theory

1. 緒 言

Mg は、最良の球状化元素として、一般に球状黒鉛鋳鉄鋳物の製造に使われている。しかし、冶金学の見地からすると、Mg は、溶湯に対して強力な脱酸・脱硫元素でもある。例えば、Mg が酸素や硫黄量に対して化学量論的な量を超えて添加されると、Mg は、溶湯中に二つの形態で存在することになるであろう。一つは金属 Mg で、もう一つは酸化物、硫化物等の介在物形態としての Mg が考えられる。本研究では、前者をフリー Mg、後者を介在物 Mg と定義する。現在までのところ、どちらの形態が黒鉛の球状化に影響を与えるかについて、その証拠を明らかにした研究者はいない。

著者が提唱したサイト説¹⁾²⁾では、フリー Mg は、黒鉛球状化にとって不可欠な形態であり、ガス気泡として寄与すると推察している。このサイト説は、Mg の気化温度が凝固終了温度より低く、液・固相のどちらにも殆ど溶解度を持たないことから、非常に理に適っている。球状黒鉛の周囲に環状に分布する気泡の痕跡と思われる Mg (Mg ハロー) を、コンピュータ支援マイクロアナライザ (CMA) によって既に確認している¹⁾²⁾。一方、多くの研究者は、Mg 系介在物が黒鉛球状化の核として働くとしている。しかし、Mg 系介在物が球状黒鉛の結晶構造や最終形態にいかに関与するかについては、どの研究者もその証拠を見出すに至っていない。黒鉛の球状化にとって Mg がいかに寄与するかを把握することは、球状黒鉛鋳鉄鋳物の品質を制御する上で、非常に重要である。

酸素、窒素、硫黄などと強い親和力を持ち、尚且つ安定な析出物を形成する元素は、PDA 測光システム (Pulse Height Distribution Analysis System) を備えた発光分光分析装置にて、容易にその金属形態と析出物を識別することが出来る³⁾⁴⁾。発光分光分析装置による形態別定量分析 (以後、形態分析と略す) は、製鋼現場において Al, B, Ca, Nb, Ti 等の元素について、既に実施されている。Mg も同様の形態分析が可能な元素と思われる。しかし、まだ実施の報告はない。鋳物工場では、フリー Mg を取扱う概念すらいまだに存在していない。形態分析は、スパーク放電による発光強度が、元素の存在形態によって大きく異なることを利用した分析法である。PDA システム付発光分光分析装置による Mg の形態分析の原理を Fig. 1 に示す。上述のような元素の形態別発光強度は、金属形態より介在物形態からの方がはるかに強い。スパーク放電において検出・測定されたスペクトル強度は、強度の出現頻度分布に整理され、解析システムによってその分布がデータ処理されることになる。このようにして取込まれた Mg のスペクトル強度分布は、Fig. 1 に示すように、一つの分布ながら二つのピークがあることが予想される。一つは、介在物 Mg からのもので、高強度側に不明瞭なピークが予想される。もう一つは、金属 Mg からのもので、低強度側に明瞭なピークが現れるものと思われる。

本研究では、Mg の形態分析を化学及び発光分光分析法によって実施し、フリーと介在物のどちらの形態が球状黒鉛鋳鉄の諸特性に影響を及ぼしているかを明らかにする。

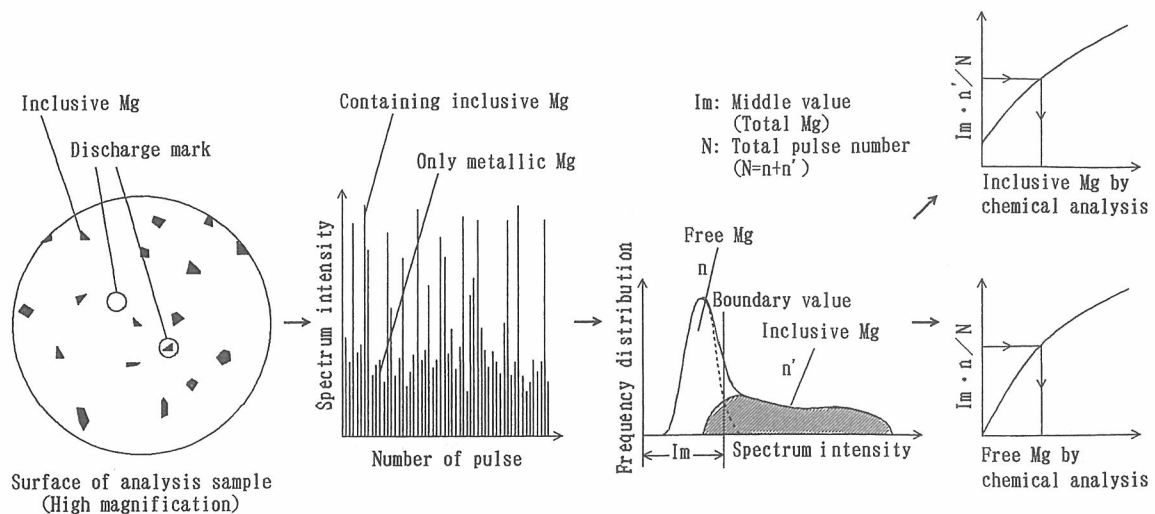


Fig. 1 Principle of state analysis for magnesium in chilled sample of spheroidal graphite iron. The original⁽³⁾⁽⁴⁾ was arranged for magnesium.

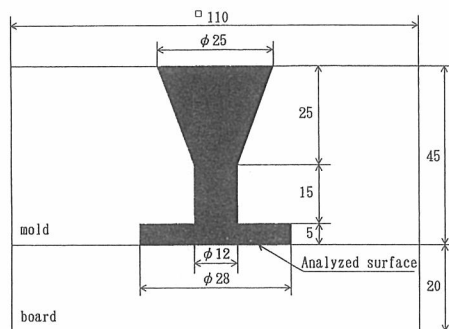


Fig. 2 Steel mold and board for sampling. Dimensions in mm.

2. 実験方法

元湯は、10 t 低周波誘導炉によって溶製し、成分調整後、1770 K 以上に約 5 分間スーパーヒートした。溶製は、操業のものも含めて 6 回行った。このため、各々の出湯で湯量が変わり、出湯温度もまちまちとなった。球状化及び接種処理は、出湯中にサンドイッチ法により実施した。処理剤は、それぞれ Fe-Si-5.5 Mg 及び Fe-7.5 Si 系合金とした。分析用白銑試料は、Fig. 2 に示す金型にて採取した。残留 Mg 量は、Fe-Si-5.5 Mg 系合金の添加量を変化させることで、6 チャージの処理溶湯に対して 6 段階変化させた。以下、残留 Mg は、トータル Mg と記述する。トータル Mg 量が目的通り残留しているか否かは、同じ発光分光分析装置を用いて従来の分析方法により炉前で確認した。Mg レベルが異なる溶湯間の脱酸程度の違いを調べるため、ジルコニア系固体電解質の酸素センサーを用いて、フリー酸素の分析も同時に実施した。各々の処理溶湯をフラン鑄型に鑄込み、JIS G 5502C 号 Y ブロックを溶製した。Mg 処理からフラン鑄型への鑄込みまでの全工程には、約 3 分を要した。

Mg の形態分析は、二つの異なる方法で試みた。先ず、

白銑試料中のトータル及び介在物 Mg 量を鋼の誘導結合プラズマ発光分光分析装置：JIS G 1258-'89 (以下、ICP 分析法と略す) により分析し、フリー Mg 量を (1) 式により求めた。

$$\text{フリー Mg 量} = \text{トータル Mg 量} - \text{介在物 Mg 量} \quad \dots (1)$$

次に、同じ処理溶湯から同様に採取した別の白銑試料のトータル及びフリー Mg 量を、鉄及び鋼-スパーク放電発光分光分析方法：JIS G 1253-'95 (以下、発光分光分析法と略す) により分析した。各々の詳細を以下に記述する。

ICP 分析法におけるトータル Mg 量は、従来通り、白銑試料を酸分解し ICP 分析装置により分析して求めた。介在物 Mg 量は、介在物を電解抽出後、その介在物を酸分解し ICP 分析装置により分析して求めた。電解抽出及び ICP 分析のフローチャートを Fig. 3 に示す。電解液は、酸化物、硫化物、窒化物、りん化合物及び炭化合物を電解できるものを選定した。使用した電解液は、Fig. 3 に示してある。電解抽出は、各々の材料が約 0.5 g 減量するまで実施した。白銑試料中の介在物のサイズは、Fig. 2 に示される分析表面にて、光学及び走査電子顕微鏡を用いて観察した。その観察結果に従い、介在物をろ過・収集するために、穴径 0.2 μm のニュークリポア・フィルタを使用した。収集した介在物を乳鉢ですりつぶし、酸に溶解して ICP 分析法により分析した。

同じ Mg 処理溶湯から同様に採取した他の白銑試料について、PDA システム付の発光分光分析装置により、固体試料のままトータル及びフリー Mg 量の形態別発光分光分析を試みた。先ず、発光特性と上述の化学分析値との相関を見つけるために、試行錯誤を繰り返した。その結果、Al の形態分析事例⁽⁴⁾と同様に、Fig. 1 に示す中央値 (Im) をトータル Mg 量の変数として取扱うことにした。一方、フリー Mg を検出したパルス分布を積分し、その面積 (n) をフリー Mg 量の変数とすることで、高い分析精度が得ら

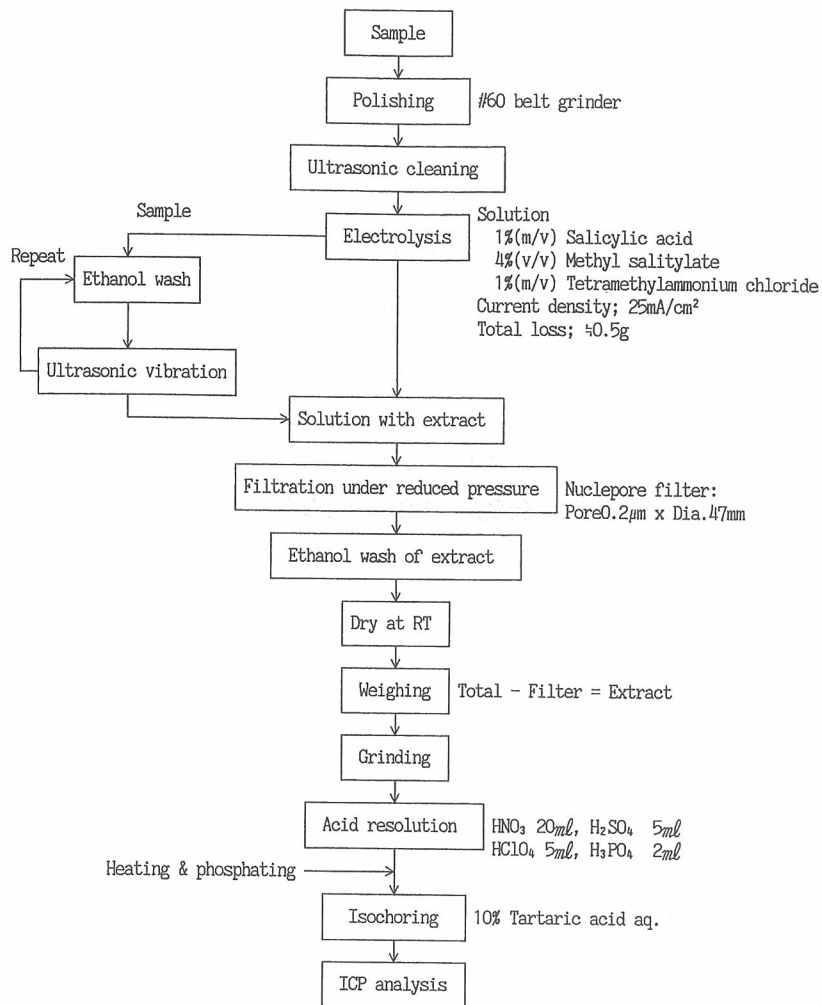


Fig. 3 Flow chart of electrolytic extraction and quantitative analysis for extractive magnesium.

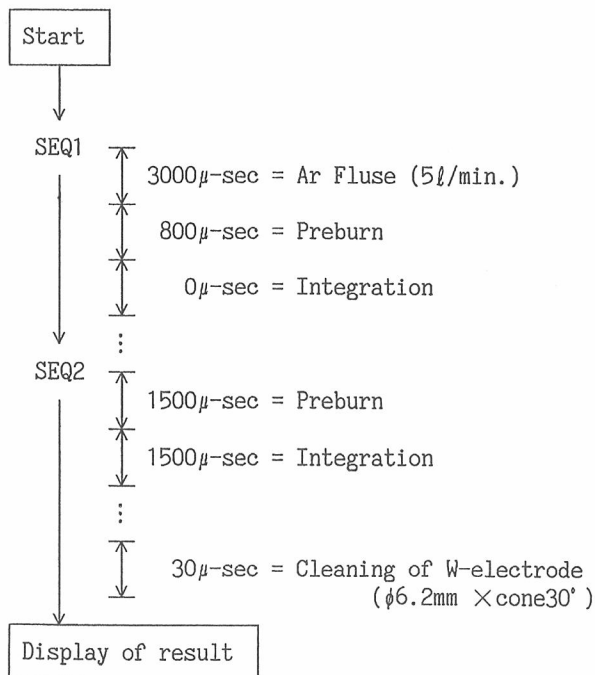


Fig. 4 Sequence programmed into emission spectrometer software for magnesium state analysis.

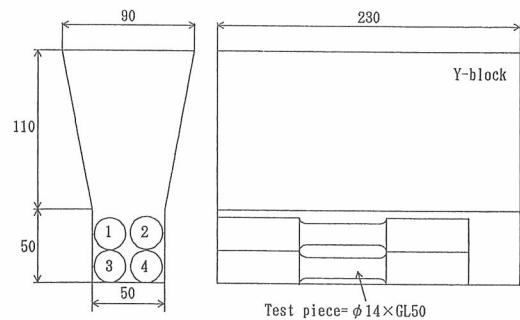


Fig. 5 Schematic illustration of Y-block and tensile test pieces. Dimensions in mm.

れた。次式によりフリー Mg 測定値 [Inte. (F·Mg)] を求め、更なる測定値を検量線の縦軸に入れて、定量値へと変換した。

$$\text{Inte. (F·Mg)} = I_m \times n/N \quad \dots\dots (2)$$

試料準備段階での汚染の影響をなくするため、全ての分析において予備放電を実施した。Mg の形態分析用シーケンスを Fig. 4 に示す。放電電圧及び Mg の波長は、各々 330 V 及び 280.2 nm にセットした。

各 Mg 量レベルの溶湯を鑄込んだ Y ブロックの引張試

Table 1 Results of conventional emission spectrum analysis and free oxygen measurement in magnesium treated liquid irons.

Sample No.	Chemical composition (Mass%)						O measurement		
	C	Si	Mn	P	S	Mg	O (Mass PPM)	EMF (mV)	Temp. (°C)
1	3.43	2.26	0.11	0.034	0.015	0.011	0.29	-199	1413
2	3.54	2.31	0.20	0.039	0.012	0.022	0.10	-219	1339
3	3.45	2.56	0.21	0.037	0.014	0.031	0.08	-226	1326
4	3.42	2.66	0.21	0.038	0.013	0.040	0.10	-218	1335
5' (base)	3.52	1.43	0.14	0.031	0.019	—	0.93	-137	1434
5	3.49	2.41	0.16	0.031	0.014	0.048	0.09	-239	1363
6	3.52	2.93	0.12	0.039	0.012	0.056	0.07	-259	1370

Table 2 Results of ICP analysis on magnesium states.

Sample No.	Mg (Mass%)		
	Total	Inclusion	Free
1	0.0114	0.0076	0.0038
2	0.0185	0.0065	0.0120
3	0.0316	0.0075	0.0241
4	0.0368	0.0059	0.0309
5' (base)	—	—	—
5	0.0500	0.0075	0.0425
6	0.0549	0.0082	0.0467

験を、Fig. 5 に示す位置で採取した試験片で実施した。マイクロ組織とブリネル硬度試験は、各引張試験片のホルダー部断面で実施した。各試験は、JIS-'99年版に基づいた。

3. 実験結果

3.1 サンプル採取

従来の発光分光分析法により固体試料のまま分析した化学成分及び溶湯のフリー酸素測定結果を Table 1 に示す。トータル Mg 量は、各処理溶湯共に目的通りの値に制御することができた。硫黄とフリー酸素量は、Mg 処理後の全ての溶湯において、元湯の値より減少していた。その例として、溶湯 No. 5 における元湯の化学成分及びフリー酸素量を Table 1 に併記した。Mg 処理溶湯のフリー酸素量は No. 1 を除く全ての溶湯の間でほとんど同じ値であった。トータル Mg 量が 0.022% 以上におけるフリー酸素量は、0.1~0.07 ppm 程度となっている。このようなフリー酸素量に見合う化学量論的な Mg 量は極微量であり、温度の影響も少ないものとした。これは、トータル Mg 量がある程度の値に達した時に、脱酸が飽和したことを意味している。

3.2 ICP 分析

白銦試料中の大部分の介在物は、そのサイズが 0.5~5 μm の範囲であった。まれに、約 20 μm を超えるような介在物も観察された。したがって、孔径 0.2 μm のフィルタにより、全ての介在物がろ過・収集されたものと思われる。Mg 処理溶湯は金型に鑄込んで急冷凝固させたが、3~5 μm の微細球状黒鉛が白銦試料の分析面に観察された。介在物がそれら球状黒鉛内に含まれていたとしても、分析前に球状黒鉛を含む抽出物をすりつぶしたことから、そのような介在物も酸溶解されたものと思われる。

トータル及び介在物 Mg の ICP 分析結果を Table 2 に示す。この分析結果を基にしたフリー Mg 量の計算値も、同様に Table 2 に示す。トータル Mg 量が白銦試料間で異なるにもかかわらず、介在物 Mg 量は、それら試料間でほとんど同じ値であった。一方、フリー Mg 量は、トータル Mg 量の変化に連動していた。脱酸度合は、Table 1 に示すように Mg 処理溶湯間でほぼ同じ値を示した。同様なことが脱硫度合にも見られた。

3.3 発光分光分析

白銦試料 No. 6 における Mg の発光強度特性の例を Fig. 6 に示す。予想通り、フリー及び介在物 Mg の発光強度に大差が観察された。フリー Mg からの発光強度は、全て同様なレベルであり、介在物 Mg からの最高強度の約半分であった。この発光特性は、高精度の Mg 状態分析が可能であることを意味している。

Fig. 7 に示すように、フリー及びトータル Mg の両方について、Table 2 に示す ICP 分析値と PDA 測光システム付き発光分光分析装置により検出したスペクトル強度との間に良い相関が得られた。連続分析においても、良い再現性があった。介在物 Mg 量は、6つの白銦試料間でほとんど同じ値であった。これらは、本研究において ICP 分析及び固体試料の発光分光分析の両方がうまく実施され、その結果の信頼性が高いことを意味している。すなわち、

従来のトータル Mg 量に加え、固体試料によるフリー Mg 量の発光分光分析が可能であることを示唆している。本研究と同等の冶金履歴を有する試料を溶製すれば、Fig. 7 は、実操業における検量線としても使用可能である。以上のように、フリー Mg 含有量の評価法として、迅速かつ再現性のある方法を見出した。

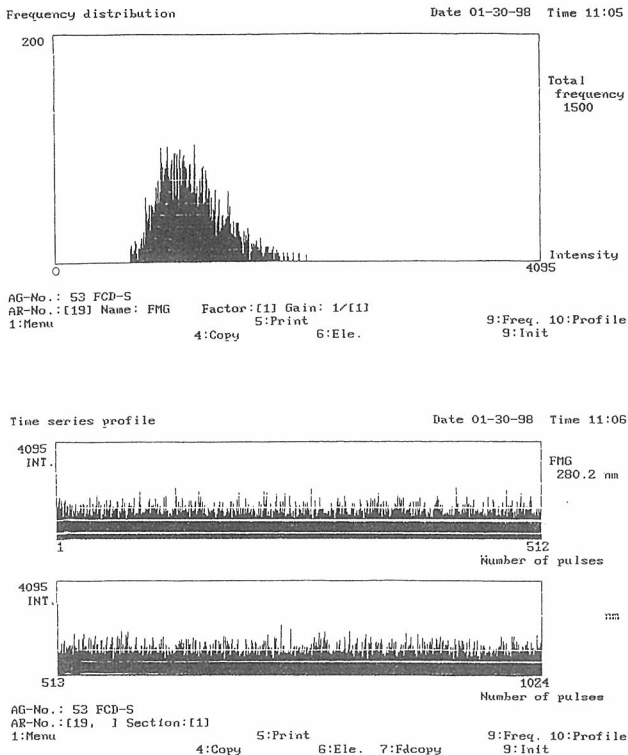


Fig. 6 Example of pulse profile detected by emission spectrometer in conjunction with a PDA system (Sample No. 6).

3.4 供試材のマイクロ組織及び機械的性質

各 Mg 量レベルにおける Y ブロックのマイクロ組織を、Fig. 8 a~f に各々示す。黒鉛球状化率は、フリー Mg 量との間に良い相関が見られた。しかし、黒鉛粒数については、相関は見られなかった。黒鉛球状化率は、フリー Mg 量が約 0.0250 mass % を超えるとほぼ飽和した。これは、Fig. 9 に示すように、引張特性についても同様なことが言えた。全ての引張特性は、フリー Mg 量と良い相関を示した。フリー Mg 量に対する伸び・絞りが、引張強さより

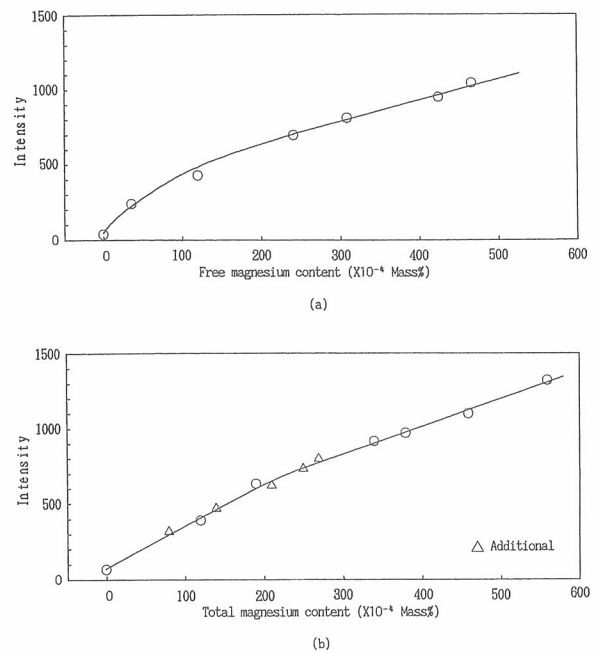


Fig. 7 Relationship between ICP analysis value and spectrum intensity detected by emission spectrometer.

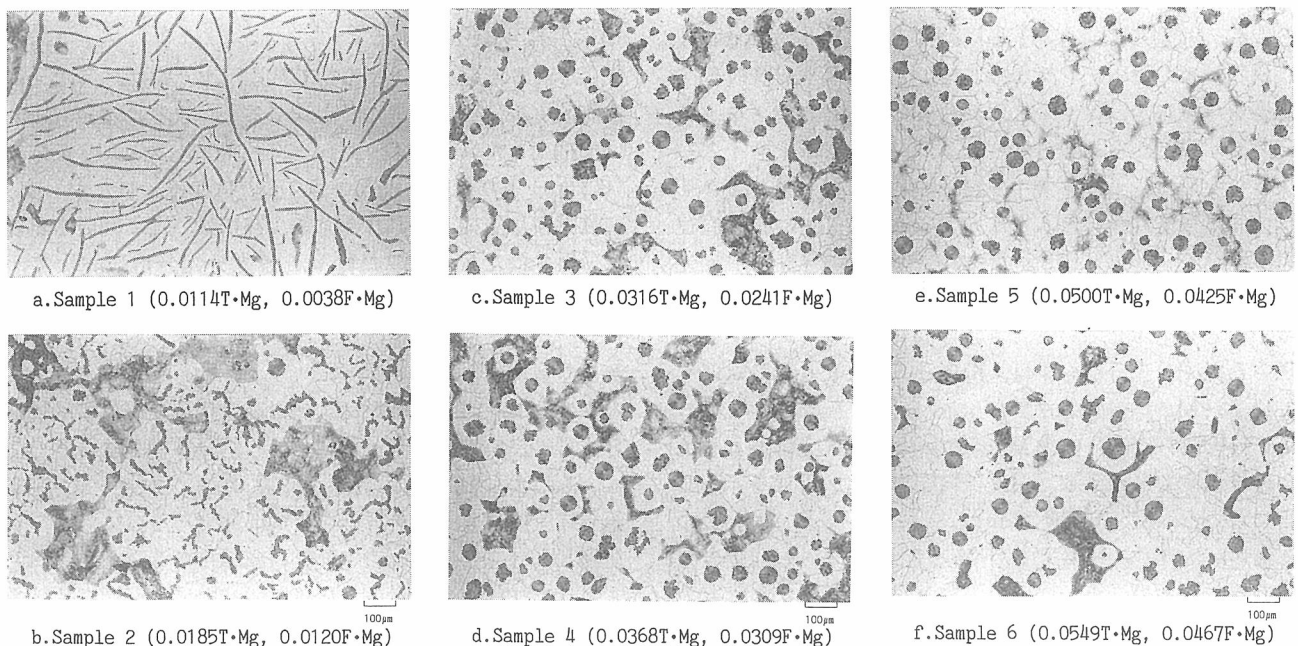


Fig. 8 Microstructure of 50 mm Y-block for each magnesium level tested. Magnesium results are given in mass % ; T•Mg = total magnesium and F•Mg = free magnesium.

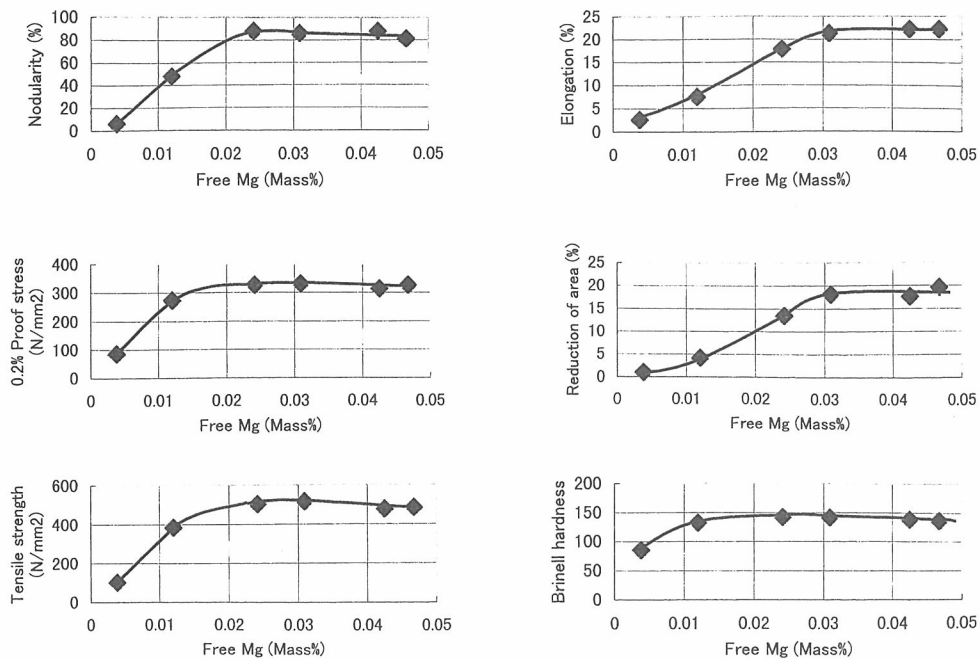


Fig. 9 Influence of varying free magnesium levels on nodularity and mechanical properties in spheroidal graphite iron.

高含有量側で飽和する理由として、0.03%フリーMg程度まで黒鉛球状化率が微増したことが挙げられる。しかし、現JISにおける球状化率算出法の黒鉛粒形状分類図からすると、その変化は数値として表せなかった。ブリネル硬度は、引張特性に準じた。しかし、介在物Mg量は、黒鉛球状化率、黒鉛粒数及び機械的性質のどれに対しても相関を示さなかった。

4. 考 察

電解抽出では、介在物と共に炭化物も同様に抽出された。しかし、共晶セメントの同時抽出は、分析法の機構及び諸特性とのマッチングからして、上述の実験結果に何ら影響を与えなかったものと思われる。これは、セメントの基本構造からも裏付けされる。Mgは、原子サイズが大きいため、セメント格子に浸入及び置換固溶体を形成する可能性がほとんどないのである。Mgの原子直径は3.20Åで、Feの2.48Åよりかなり大きい。事実、発光分光分析の実験結果は、Mgがセメントに固溶していないことを暗示している。さらに、PDA測光システム処理した発光分光分析結果は、ICP分析結果とも良く対応している。Mgがセメントに固溶できるとしたなら、ICP分析における介在物Mg量の値は、本研究結果より高い値を示すであろうし、白銑試料間で異なった値を示すことになろう。Mg炭化物(MgxCy)については、Mg-Cの2元素において約660℃以下で安定であり、それ以上では存在できないことが知られている⁶⁾。しかし、本研究のような白銑試料の急凝固条件下では、生成できないものと思われる。Mgは、その原子サイズが故に、オーステナイトに対しても、ほとんど固溶できない。オーステナイト

へのMg溶解度は、T. B. Massalski⁶⁾らによって既に実証されている。

T. Skaland⁷⁾の最近の詳細な観察結果の報告によれば、φ30mm供試材におけるMg系介在物のサイズは、0.4~2.0μmとしている。また、五十嵐ら⁸⁾は、2.5mm厚の板状供試材における極めて詳細な観察により、そのサイズを約1.0μmと報告している。本研究では、両者とほぼ同等の0.5~2.0μmであった。これらの値は、全て二次元観察の結果である。二次元の観測値は、(2)式⁹⁾により三次元値へと変換できる。

$$dv = da \cdot \pi / 2 \quad \dots (3)$$

(2)式によると、実サイズである三次元値は、二次元の観測値より確実に大きいことになる。つまり、本研究において抽出した介在物は、ニュークリポア・フィルタの穴径(0.2μm)より確実に大きかったことになる。したがって、白銑試料から抽出されたMg系介在物は、全て回収され化学分析されたものと思われる。発光分光分析において、Mgが形態別に明瞭な発光特性を示し、介在物抽出後の湿式分析結果と良好な相関を示すことからしても、このことが良く裏付けされている。

フリーMgの分析結果は、黒鉛球状化率及び機械的性質と非常に良い相関があった。しかし、介在物Mgに関しては、そのような関係はなかった。これは、フリーMgが黒鉛の球状化にとって必要不可欠な形態であるのに対し、介在物Mgは必要性の極めて乏しい形態であることを意味している。フリーMg量は、球状黒鉛粒数には影響を及ぼさなかった。この理由として、黒鉛粒数が、接種や凝固速度によって決定されることがあげられる。

Mgは、球状黒鉛鑄鉄物の製造に最も適した元素であ

る。それは、実操業の溶湯取扱い温度に対して、フリー Mg の物理的挙動が非常に良く適合しているからである。

フリー Mg の大部分は、緒言で述べたように、溶湯中では気泡の形で存在しているものと思われる。Mg 気泡は、溶湯中においては自由表面的サイトとみなすことができる。黒鉛は、本来、自由表面に生成する特性がある。このことは、固相で析出する二次黒鉛に関して、数多くのデータによって実証されている¹⁰⁾¹¹⁾。黒鉛は、液相においても同様な挙動を示すことが予想される。もし、これらが真実であるなら、白銑試料中におけるフリー Mg は、気泡の痕跡としてのボイドの形で存在するものと思われる。固相であるセメンタイトやオーステナイトにもほとんど固溶しないことから、その存在箇所は、介在物と同様に、セメンタイトとオーステナイト相の界面に分布していることが考えられる。また、そのようなボイドへの黒鉛の晶出事例も、観察される可能性がある。この件に関しては、以後の研究にて明らかにしていきたい。一方、Mg 系介在物は、介在物そのものとするより、むしろ溶湯との間に造り出される界面が、黒鉛晶出サイトになり得る可能性がある。この界面には、介在物側と溶湯側の両表面が存在することになるが、両表面が黒鉛晶出サイトになり得よう。しかし、介在物だけでは、球状黒鉛の形態及び内部構造¹⁾を保証できる要素は、極めて乏しい。球状黒鉛の中心近傍に、Mg 系介在物が観察されることがまれにある。このような場合、先ず Mg 系介在物が Mg 気泡にトラップされ、その気泡に黒鉛が晶出した可能性が高い。この気泡による介在物のトラップは、不活性ガス・バブリングによる溶鋼の清浄化現象と同等と考えられる。

本研究では、フリー Mg の存在とその球状黒鉛鑄鉄の諸特性への影響を示しながら、サイト説の核心の一部を実証した。実証の方法は、極めて単純明解であり、物理的、冶金的及び機械的性質の観点からも理に適っている。球状黒鉛鑄鉄物の製造に当たっては、諸現象をフリー Mg の挙動によって整理し、その品質制御は、フリー Mg 量によって行うべきである。

5. 結 論

- (1) 白銑試料中のフリー Mg の存在を、根拠の十分な結果を示しながら分析的に実証することができた。
- (2) フリー及びトータル Mg は、含有量の変化に連動性が見られた。しかし、介在物 Mg 量は、トータル Mg 量に変化してもほぼ同等であった。
- (3) フリー Mg 量は、黒鉛球状化に影響を及ぼし、その含有量は、黒鉛球状化率、引張特性及び硬度との間に良い相関を示した。しかし、これらの特性は、フリー Mg 量が約 0.025 0 mass % を超えると飽和した。
- (4) フリー Mg 量は、球状黒鉛の粒数には影響を及ぼさなかった。
- (5) 介在物 Mg 量は、上述のどの因子にも影響を及ぼさなかった。

本研究を遂行するに当たり、ご協力下さった(株)宇部スチールの藤野誠、野口浩、中山浩一の各氏に深く感謝します。また、まとめるにあたりご協力を惜しまなかった(株)宇部スチールの高野千晶氏、Cast-Fab Technologies, Inc. の Mark Fields 氏に心から感謝致します。

文 献

- 1) 糸藤春喜：京都大学学位論文(1993)。
- 2) H. Itofuji : AFS Trans., 104 (1996) 79.
- 3) 小野準一、福井勲、今村直樹：島津評論(1978) 15.
- 4) 鎌田仁：最新の鉄鋼状態分析、アグネ(1979) 109.
- 5) 日本金属学会編：金属データブック(1974) 8.
- 6) T. B. Massalski : 二元合金状態図(改訂 2 版), ASM Int., 1 (1992) 859.
- 7) T. Skaland : 1st Keith D. Millis World Symposium on D. C. I., Hilton Head Is., Oct. 20-22 (1998).
- 8) Y. Igarashi and S. Okada : Int. J. Cast Metals Res., 11 (1998) 83.
- 9) R. L. Fullman : Trans. AIME, 197 (1953) 447.
- 10) Y. Kawano : Trans. AFS., 88 (1980) 463.
- 11) 李鑛河：京都大学学位論文(1986)。