

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3487108号
(P3487108)

(45)発行日 平成16年 1月13日(2004. 1. 13)

(24)登録日 平成15年10月31日(2003. 10. 31)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	
C 2 2 C	37/04	C 2 2 C	37/04 Z
B 2 2 D	1/00	B 2 2 D	1/00 J
C 2 1 C	1/10	C 2 1 C	1/10 Z
C 2 1 D	5/00	C 2 1 D	5/00 T
G 0 1 N	33/20	G 0 1 N	33/20 E

請求項の数1(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平8-347953

(22)出願日 平成 8 年12月26日(1996. 12. 26)

(65)公開番号 特開平10-183290

(43)公開日 平成10年 7 月14日(1998. 7. 14)

審査請求日 平成13年 1 月31日(2001. 1. 31)

前置審査

(73)特許権者 000000206
宇部興産株式会社
山口県宇部市大字小串1978番地の96

(72)発明者 糸藤 春喜
山口県宇部市野中4丁目5-16

(72)発明者 野口 浩
山口県小野田市高千穂台315-143

(72)発明者 中山 浩一
山口県宇部市北迫新町2丁目2-6

審査官 小柳 健悟

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 球状黒鉛鑄鉄の材質管理方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 予め作成したフリーMg量と発光強度との関係を示す検量線を用いて黒鉛鑄鉄の球状化処理を量的に行なう球状黒鉛鑄鉄の材質管理方法であって、1500℃以上にスーパーヒートした鑄鉄溶湯に対してMg系球状化剤を用いて球状化処理を行なうか、または、球状化処理と接種処理を同時に行なうか、あるいは、球状化処理後に接種処理を行なった後、該鑄鉄溶湯中のフリーMgを分析用試料で発光分光分析し、分析した発光強度と前記検量線からフリーMg量を求めて球状黒鉛鑄鉄を炉前管理することを特徴とした球状黒鉛鑄鉄の材質管理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、球状黒鉛鑄鉄の材質管

理方法に係り、特に、Mg系球状化剤を用いて球状化処理をした鑄鉄溶湯のMg量を、フリーMg量で管理することを特徴とする球状黒鉛鑄鉄の材質管理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 球状黒鉛鑄鉄は、鑄鉄溶湯に黒鉛球状化元素を添加し、本来、鑄鉄溶湯中のカーボンが片状黒鉛として晶出するところを球状黒鉛として晶出させ、強度および靱性を飛躍的に向上させた鑄鉄材料である。黒鉛球状化元素としては、一般には、金属MgあるいはMg合金の形でMgが添加されている。

【0003】 これまで、Mgの形態として何が黒鉛形態に有効に寄与していたかが不明確であったことから、材質管理上はトータルMg量で管理されていた。このトータルMg量は、以下に示すような構成となっている。

10

ここで、トータルMg = フリーMg + 介在物Mg、
 フリーMg = 他の元素と化合していない金属Mg、
 介在物Mg = 他の元素と化合しているMg
 = 酸化Mg + 硫化Mg + その他のMg化合物である。
 一方、発光分光分析装置を使用したパルス分布測定法
 (PDA法; Pulse Height Distribution Analysis Method) は、こ
 れまで鋼中のAlについてのみ適用されており、発光分
 光分析法によりトータルAlと酸可溶性Alが分析可能
 であった。したがって、Mgについては、鉄および鋼を
 問わず、PDA法の適用はこれまで全くなされていなか
 った。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】このように、化合物と
 なったMgが黒鉛球状化に関与するするには冶金学的
 に無理があり、この介在物Mgを含むトータルMgを取
 ったのでは、材質管理の精度を上げることは出来ない。
 ところで、これまで、トータルMg量の分析は実施され
 ていたが、介在物MgやフリーMg量を分析した例が無
 く、フリーMg量が黒鉛球状化に関与すると言う概念す
 ら無かった。しかし、フリーMg量は黒鉛球状化率と機
 械的性質との間に良い相関があることから、フリーMg
 量の分析が可能であるとすれば、フリーMg量で黒鉛球
 状化率と機械的性質の両方を従来より精度良く管理出
 来ることとなる。そこで、本発明では、フリーMgの分
 析を簡便容易に行なえるようにするとともに、その絶対
 値を求め、フリーMg量と黒鉛球状化率との間に深い相
 関があることを検証し、トータルMgと同様に、フリー
 Mg量を発光分光分析法で分析可能にすることによ
 り、迅速でより精度の高い材質管理方法を提示するこ
 とを目的とした。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明においては、予め
 作成したフリーMg量と発光強度との関係を示す検量線
 を用いて黒鉛鑄鉄の球状化処理を定量的に行なう球状黒
 鉛鑄鉄の材質管理方法であって、1500℃以上にスー
 パヒートした鑄鉄溶湯に対してMg系球状化剤を用いて
 球状化処理を行なうか、または、球状化処理と接種処理
 を同時に行なうか、あるいは、球状化処理後に接種処理
 を行なった後、該鑄鉄溶湯中のフリーMgを分析用試料
 で発光分光分析し、分析した発光強度と前記検量線から
 フリーMg量を求めて球状黒鉛鑄鉄を炉前管理するよう
 にした。

【0006】

【0007】

【0008】

【発明の実施の形態】本発明においては、Mg系球状化
 剤を用いて黒鉛鑄鉄を球状化処理する球状黒鉛鑄鉄の材
 質管理方法であって、1500℃以上にスーパヒートし
 た鑄鉄溶湯に対して球状化処理を行なうか、または、球

状化処理と接種処理を同時に行なうか、あるいは、球状
 化処理後に接種処理を行なった後、該溶湯中のフリーM
 gを主体に炉前管理するようにしたため、すなわち、鑄
 鉄溶湯から急冷白銑試料を採取して、発光分光分析法に
 よりフリーMg量を算出し、この値で球状黒鉛鑄鉄の材
 質管理を行なうようにしたので、より高い精度で、か
 つ、迅速にコントロールできるようになり、品質の向上
 を達成することが出来るようになった。また、第2の発
 明では、フリーMg量と黒鉛球状化率の相関関係を明確
 にするとともに、フリーMg量と機械的性質との相関関
 係が明確にすることが出来るので、高強度の品質が得ら
 れる。さらに、第3の発明では、フリーMg量の分析方
 法は、発光分光分析装置を用いてアルゴン雰囲気中で銀
 電極と鑄鉄溶湯から採取した白銑試料との間に、高電圧
 を負荷してスパーク放電を行なわせてパルス強度分布を
 求め、ある一定値以下のパルス数の比率からフリーMg
 に相当する電解性Mg定量値を求めることにより、フリー
 Mg量を求めるようにしたので、迅速に、かつ、正確
 に、フリーMg量を分析できるようになった。

【0009】

【実施例】以下図面に基づいて、本発明の実施例の詳細
 について説明する。図1～図9は本発明の実施例に係
 り、図1は球状黒鉛鑄鉄の材質管理方法のフローチャー
 ト、図2は白銑試料の採取用金型の寸法図、図3は白銑
 試料中の介在物Mgを取り出す抽出装置の構成図、図4
 はフリーMg分析用の検量線を示すグラフ、図5はト
 ータルMg分析用の検量線を示すグラフ、図6はト
 ータルMg量またはフリーMg量と黒鉛球状化率との相関を
 示すグラフ、図7はトータルMg量またはフリーMg量と
 引張強さとの相関を示すグラフ、図8はトータルMg量
 またはフリーMg量と0.2%耐力との相関を示すグラ
 フ、図9はトータルMg量またはフリーMg量と伸びと
 の相関を示すグラフである。

【0010】球状黒鉛鑄鉄を製造するには、図1に示す
 ように、溶解材料を高周波炉、低周波炉またはアーク炉
 へ装入して溶解した後、添加元素を入れて成分調整す
 る。その後、還元溶解して出湯し、球状化処理を行な
 うか、または、球状化処理と接種処理を同時に行な
 うか、あるいは、球状化処理後に接種処理を行なった後、分析
 用の白銑試料を作製して、該鑄鉄溶湯中のフリーMgを
 分析を行なう(フリーMg分析の具体例は、後述す
 る)。また、同じ鑄鉄溶湯から、フリー酸素量を測定
 し、標準試験片を鑄込んで黒鉛球状化率や機械的性質を
 求め、フリーMg量との相関性を得るための試料とす
 る。

【0011】本発明における鑄鉄溶湯のMgの分析方法
 は、これまでAlについては実施されたことはあるが、
 Mgに対しては行われたことのなかった発光分光分析法
 で行なうものとし、鑄鉄溶湯から採取して、図2に示す
 ように、定盤2の上に載置された左右一対の金型1へ鑄

込んで急冷白銦試料を作製し、これを分光分析器を使用して、フリーMg量を算出するようにした。なお、図3は、介在物電解抽出の際の抽出装置の構成図を示す。

【0012】次に、発光分光分析法におけるフリーMg量の分析について、以下、具体的に説明する。本発明で使用する発光分光分析法は、次に述べるような特徴がある。

(1) 鋼中炭素のほか、多くの化学成分の元素分析法として、広い含有率範囲(5~0.001%)に亘って、正確に、再現性よく分析できる。

(2) 分析時間が、たとえば、30秒程度と短く、同時に多元素分析が一人の分析員の作業で簡単に実施できるとともに、熟練度をそれほど必要としない。

(3) 試料は、鋼固体で、前処理として簡単な表面研磨だけでよい。

(4) 電子計算機によるデータ処理が容易であり、分析時間短縮、精度向上、データ授受が即時にできる。

(5) 湿式化学分析法に比べ、迅速で、かつ、大量処理が可能で、人件費や消耗品が少なくて済み、分析コストが低廉である。

【0013】発光分光分析法は、アルゴン雰囲気中で銀電極と白銦試料との間に高電圧を負荷し、1秒間に800~1000回のスパーク放電を行なわせ、放電の度に試料は雰囲気ガス陽イオンおよび電子の大量の衝突によって、放電スポットの微小部分が加熱され、試料中の金属蒸気が噴出する。これがスパークコラム内に入り、高温のために励起されて原子の外殻電子が異なるエネルギー準位に遷移し、安定化するときそのエネルギーを原子スペクトルとして放出する。本発明では、Mgの分析を行なう場合、上述の1回の放電毎にFeトリガーにより、放電や励起の悪いMgスペクトル線強度のものを棄て、たとえば、1000回放電で1回1回のMgスペクトル線強度を測定してパルス強度に変換し、このパルス強度分布を求め、パルス強度分布の中央値を代表値とし、鋼中全Mg定量値を算出する。このようにして1000回放電でのパルス強度分布を求め、本発明者らによって得られた「電解性Mgが低スペクトル強度と一致する」という知見に基づいて、ある一定値以下のパルス数の比率から金属Mg、すなわち、フリーMgに相当する電解性Mg定量値を求め、フリーMg量を分析するようにした。(なお、非電解性Mgは、高スペクトル強度と一致し、これは全介在物Mgに相当するから、これから得られた介在物Mg量と前記のフリーMg量の和より、トータルMg量が得られる。)

【0014】本発明が、球状黒鉛鑄鉄の材質管理上、極めて有効であり、しかも、材質判定を行なうために非常

に優れた方法であることを立証するため、本発明者らは、球状化处理および接種処理を行なった鑄鉄溶湯より採取した白銦試料のトータルMgと介在物Mgの分析を行ない、両者の差よりフリーMg量を算出した。引き続き、白銦試料を採取した同一の鑄鉄溶湯を鑄込んだ標準試験片の黒鉛球状化率および機械的性質を調べ、フリーMg量とこれらとの相関性を求めた。図6~図9に、これらの結果を示した。

【0015】溶解材料は、ダクタイル用鑄鉄、故鉄、電磁鋼板、Fe-Si、電磁屑を配合して、元湯化学成分となるようにした。球状化剤は、Fe-Si-5.5%Mg合金を添加し、トータルMg含有量が0.010~0.060%の範囲内で6段階の試料が出来るように、球状化剤の添加量を変化させて6回の溶解・球状化・接種処理を行なった。図2で示した分析試料用の金型で分析用白銦試料を作製し、各鑄鉄溶湯は、JIS G 5501 C号標準試験片鑄型に鑄込んだ。また、溶湯の性状を調べるため、ジルコニア固体電解質酸素センサにより、フリー酸素の測定を行なった。

【0016】採取した各白銦試料は、JIS G 1257に従い酸溶解して、誘導結合プラズマ発光分光分析法により、トータルMgを分析した。残りの試料は、図3に示すような要領で、白銦試料中の全介在物を定電位電解抽出し、その中の介在物MgをトータルMgと同じ方法で分析した。各分析後、トータルMgから介在物Mgを差し引いてフリーMg量を求めた。その他の5元素(C、Si、Mn、P、S)は、JIS G 1253にしたがって発光分光分析した。

【0017】フリーMg既知試料と同じ溶湯から採取した別の白銦試料を、発光分光分析器を用いてPDA法により分析を行ない、フリーMgの検量線をグラフ化した。その結果を、図4に示す。図4を見ると、ほぼ直線に等しい検量線となっており、この事実から、発光分光分析器による分析が可能であり、かつ、精度も高いことが判る。図5の、同様にして発光分光分析器を用いたPDA法により求めたトータルMgの検量線よりも、精度が高いことが歴然としている。

【0018】鑄込んだ標準試験片は、試験部となる平行部よりJIS Z 2201 4号引張試験片を採取して引張特性を調べるとともに、試験後の残材よりJIS G 5502に従い、黒鉛球状化率を測定した。Mgおよびその他の主要元素の分析結果をまとめて、表1に示す。フリー酸素の値は、表2に示す。また、球状化率および機械的性質試験の結果を表3に示す。

【0019】

【表1】

表1 各溶解チャージで採取した白鉄試料の発光分光分析結果

試料	化学成分 (Mass%)							
	C	Si	Mn	P	S	トータルMg	介在物Mg	フリーMg
1	3.43	2.28	0.11	0.034	0.015	0.0104 (0.0114)	(0.0076)	0.0036 (0.0038)
2	3.54	2.31	0.20	0.039	0.012	0.0173 (0.0185)	(0.0065)	0.0132 (0.0120)
3	3.45	2.56	0.21	0.037	0.014	0.0297 (0.0316)	(0.0075)	0.0254 (0.0241)
4	3.42	2.66	0.21	0.038	0.013	0.0368 (0.0368)	(0.0059)	0.0319 (0.0309)
5	3.49	2.41	0.16	0.031	0.014	0.0487 (0.0500)	(0.0075)	0.0399 (0.0425)
5':元湯	3.52	1.43	0.14	0.031	0.019	0.0000	0.0000	0.0000
6	3.52	2.93	0.12	0.039	0.012	0.0558 (0.0549)	(0.0082)	0.0464 (0.0467)

* () 内の分析結果は、以下の方法による。
 トータルMg・・・酸溶解→ICP
 介在物Mg・・・抽出→酸溶解→ICP
 フリーMg・・・トータルMg-介在物Mg

【0020】

【表2】

表2 各溶解チャージのフリー酸素濃度測定結果

フリー酸素 O (Mass PPM)	起電力 EMF (mV)	温度 Temp. (K)
0.29	-199	1686
0.10	-219	1612
0.08	-226	1599
0.10	-218	1608
0.09	-239	1636
(0.93)	(-137)	1707
0.07	-259	1643

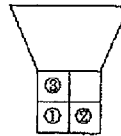
【0021】

【表3】

表3 フリーMg量と黒鉛球状化率及び機械的性質との関係

フリーMg [トータルMg, 介在物Mg] (Mass%)	球状化率 (%)	引張特性				
		分類	0.2%耐力 (N/mm ²)	引張強さ (N/mm ²)	伸び (%)	絞り (%)
0.0038 [0.0114, 0.0076]	0	1	86	103	-	-
		2	93	111	-	-
		3	91	110	-	-
0.0120 [0.0185, 0.0065]	3.5	1	273	386	7.8	4.9
		2	274	383	7.4	4.2
		3	282	396	7.8	4.2
0.0241 [0.0316, 0.0075]	7.5	1	329	501	16.6	13.1
		2	322	495	20.0	16.4
		3	333	517	18.0	11.8
0.0309 [0.0368, 0.0059]	8.0	1	330	511	22.1	19.6
		2	329	509	24.3	19.6
		3	339	532	20.6	17.7
0.0425 [0.0500, 0.0075]	8.5	1	308	471	25.0	22.8
		2	313	472	26.5	22.8
		3	324	496	20.5	12.4
0.0467 [0.0549, 0.0082]	8.5	1	322	472	25.1	23.4
		2	318	468	24.9	24.7
		3	338	509	20.2	15.1

注記：分類番号①②③はテストピースの採取箇所を示す。



【0022】表1において、Fe-Si-5.5Mg添加による介在物Mg量は、鑄鉄溶湯のトータルMg量の違いによる差は殆どなく、ほぼ一定とみなすことができる。Mgと親和力の強い硫黄や酸素量とほぼ平衡状態に達していることが伺える。このことは、表2のフリー酸素量がほぼ一定であることから裏付けされる。表3においては、黒鉛球状化に寄与するのはフリーMgであり、フリーMgで球状黒鉛鑄鉄を材質管理するのが最適であることを示している。フリーMgの増加により、機械的性質も著しく向上することが判る。

【0023】以上述べたように、球状黒鉛化鑄鉄の製造工程における材質管理方法において、最も重要な黒鉛球状化率や機械的性質に関して、フリーMg量で材質管理することが最適であることが明確になった。

【0024】

【発明の効果】以上説明したことから明かなように、本発明における球状黒鉛鑄鉄の材質管理方法は、迅速に、かつ、比較的簡便な方法で、精度の高い材質コントロールが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る球状黒鉛鑄鉄の材質管理方法のフ

ローチャートである。

【図2】本発明に係る白銑試料の採取用金型の寸法図（縦断面図）である。

【図3】本発明に係る白銑試料中の介在物Mgを取り出す抽出装置の構成図である。

【図4】本発明に係るフリーMg分析用の検量線を示すグラフである。

【図5】本発明に係るトータルMg分析用の検量線を示すグラフである。

【図6】本発明に係るトータルMg量またはフリーMg量と黒鉛球状化率との相関を示すグラフである。

【図7】本発明に係るトータルMg量またはフリーMg量と引張強さとの相関を示すグラフである。

【図8】本発明に係るトータルMg量またはフリーMg量と0.2%耐力との相関を示すグラフである。

【図9】本発明に係るトータルMg量またはフリーMg量と伸びとの相関を示すグラフである。

【符号の説明】

1 分析試料用金型

2 定盤

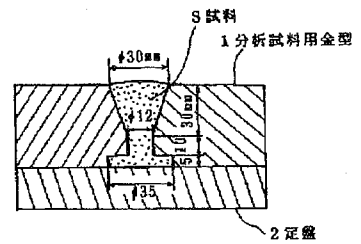
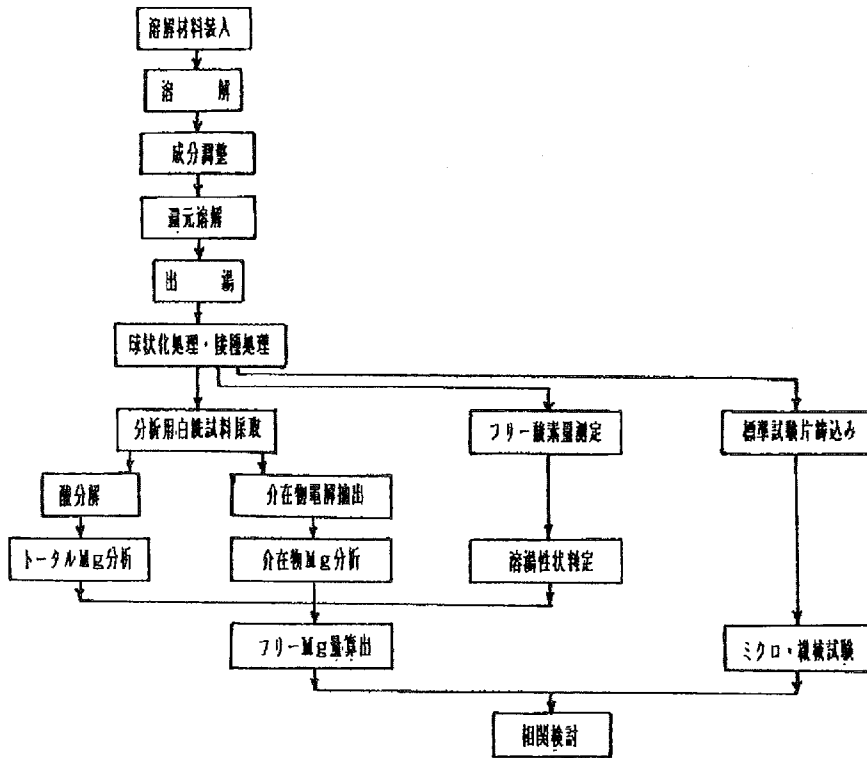
10 ピーカー

- 10 a 対極
- 12 支持台
- 20 ポテンシostat

- * F フリーMg
- T トータルMg
- * S 試料

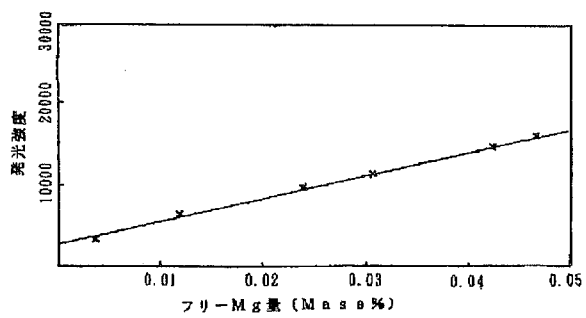
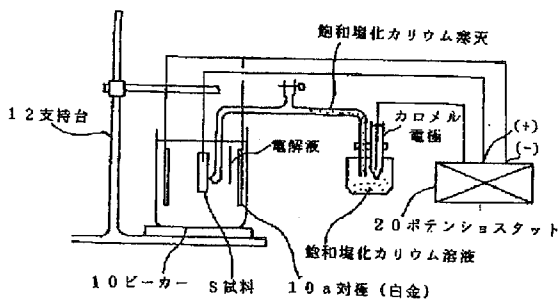
【図1】

【図2】

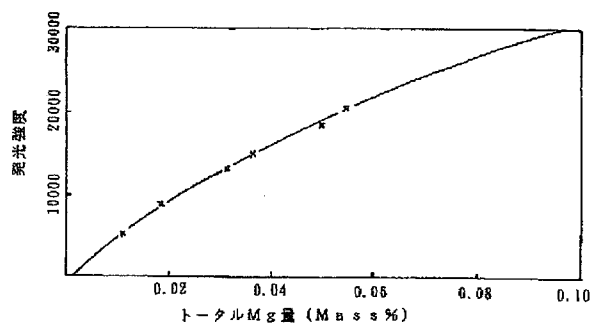


【図3】

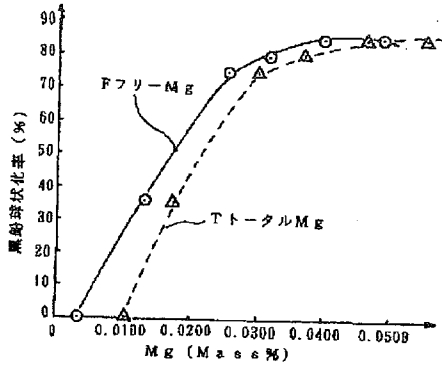
【図4】



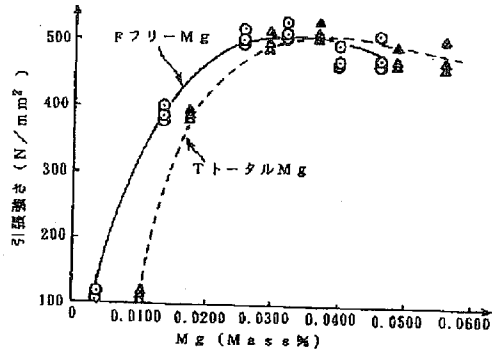
【図5】



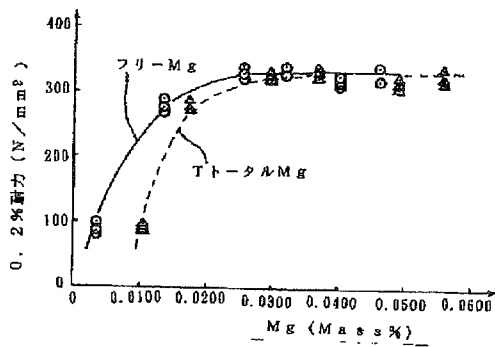
【図6】



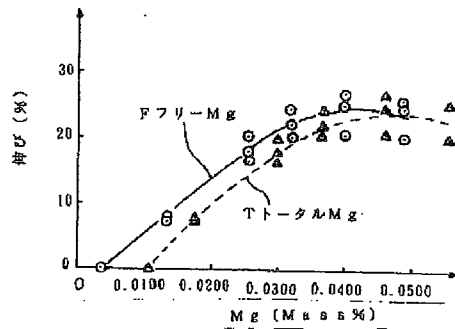
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 平1-287247 (JP, A)
 特開 平6-238397 (JP, A)
 特開 平5-105928 (JP, A)
 特開 昭57-152409 (JP, A)
 特開 昭53-131917 (JP, A)
 特開 昭62-118946 (JP, A)
 特開 昭60-177116 (JP, A)
 特開 昭60-244845 (JP, A)
 実開 昭54-33186 (JP, U)
 特公 昭27-2106 (JP, B1)
 特表 平6-504322 (JP, A)
 国際公開95/018869 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int. Cl.⁷, DB名)
 C22C 37/04
 B22D 1/00
 C21C 1/10
 C21D 5/00
 G01N 33/20