

日本ダクタイル鋳鉄協会
秋季講演大会

四半世紀にわたるREフリー球状化剤の使用

2010年9月29日(木)

東北大学ACSセンター 糸藤 春喜

講演の進行

1. REとは

2. REの役割

4. 大物厚肉鋳物へのREの弊害

5. REフリーの影響 ; 標準供試材, □600mmブロック

3. サイト説による裏付け

6. まとめ

用語の確認

1. レアメタルとは

① Rare Metal; 希少金属

① レアメタルは、日本独自の用語。海外ではマイナーメタルと呼ばれる。

② Fe, Cu, Zn, Al等のメジャーメタルやAu, Agなどの貴金属を除く、産業に利用されている非鉄金属を言う。

2. レアアースとは

① RE=Rare Earth; 希土類元素

① レアメタルに属する。

② 周期律表3Aに属するSc, Y, Lanthanoid(ランタノイド; La~Lu)を言う。

3. ミッシュメタルとは

① Mishmetall(独), Mixed Metals(英)

② Ceを中心としたランタノイド金属の混合物を言う。

mass%				
Ce	La	Nd	Pr	他、原子番号61~71
40~50	20~40	≒15	≒5	残

表1 元素の周期律表

	1 (1A)	2 (2A)	3 (3A)	4 (4A)	5 (5A)	6 (6A)	7 (7A)	8 (8)	9 (1B)	10 (2B)	11 (3B)	12 (4B)	13 (5B)	14 (6B)	15 (7B)	16 (0)		
1	H															He		
2	Li	Be									B	C	N	O	F	Ne		
3	Na	Mg									Al	Si	P	S	Cl	Ar		
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	L*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	A*															

L*	ランタノイド	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
A*	アクチノイド	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

レアアース

ミッシュメタル

表2 Fe-Si-Mg合金の主要元素の役割

主要元素	想定形態	処理時の役割・作用	黒鉛球状化への役割	
			薄肉鋳物	厚肉鋳物
Mg	Mg ₂ Si	①FMgが気化、Mg気泡形成	Mg気泡が黒鉛生成・成長サイトを提供	
		②脱FS,FO	FMg量=Mg気泡数確保	
RE	RESi ₂	①脱FN=接種効果	①チル減、SG粒増	①チャンキ黒鉛誘発
		②脱FS,FO	FMg量=Mg気泡数確保	
		②黒鉛球状阻害元素を相殺 Al,As,Bi,Pb,Sb,Sn,Ti等	②相殺効果小	②相殺効果大 鋼屑管理容易でRE不要
		③H気泡形成	②H気泡が 黒鉛生成・成長サイトを提供	—
Ca	CaSi ₂	①脱FN=接種効果	①チル減、SG粒増	①チャンキ黒鉛誘発
		②脱FS,FO	FMg量=Mg気泡数確保	
		②Caが気化、Ca気泡形成 Ca沸点1480~1490°C	②Ca気泡が 黒鉛生成・成長サイトを提供	—
		③Mg難燃化・歩留り向上 Ca多い⇒ドロス多い	—	—

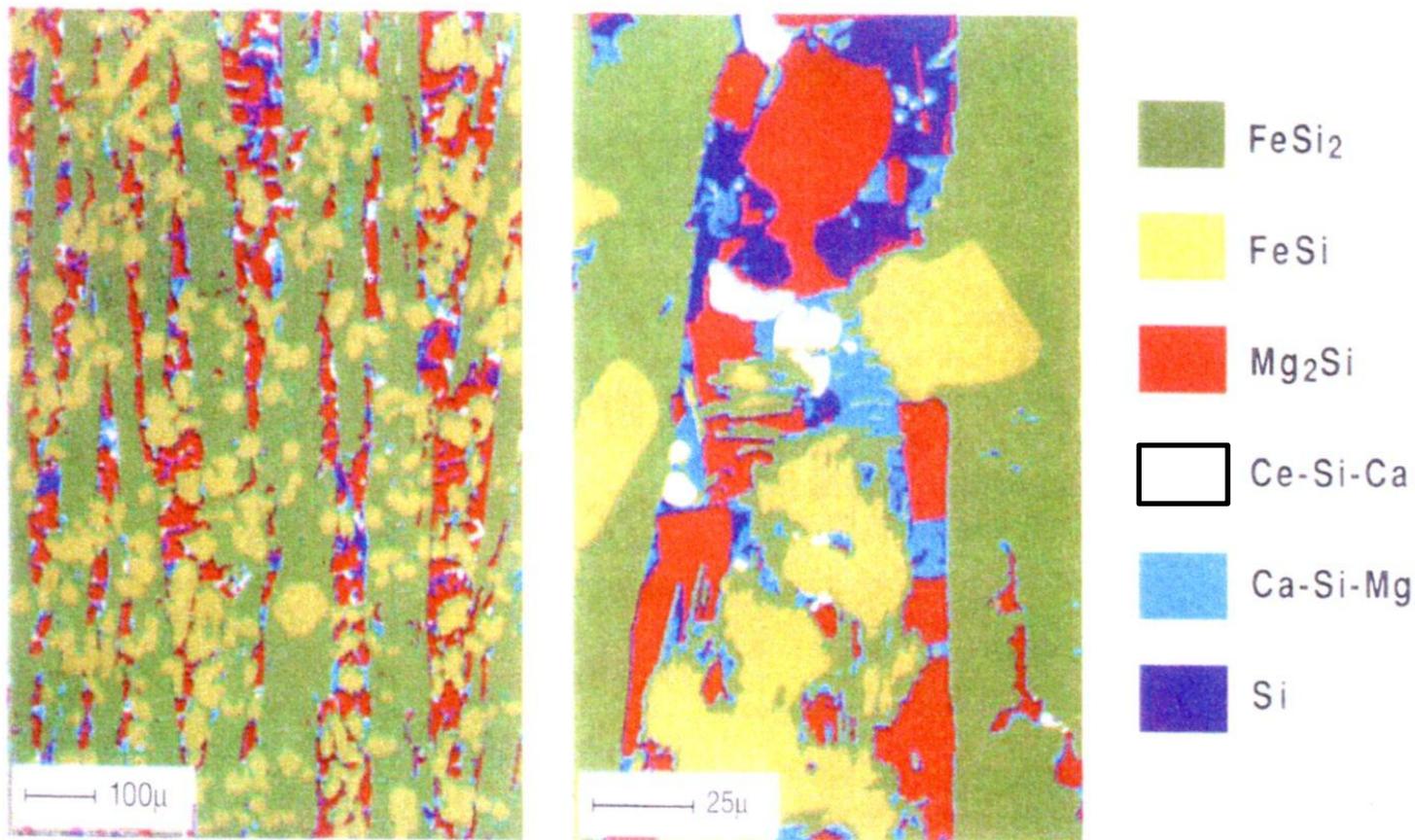


図1 Mg球状化剤のMap分析結果(Elkem社資料, 三宅氏より入手)

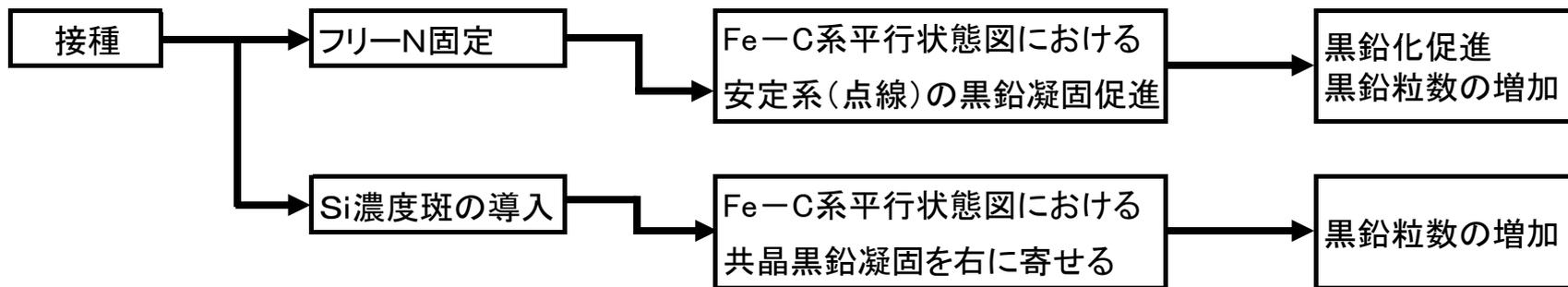
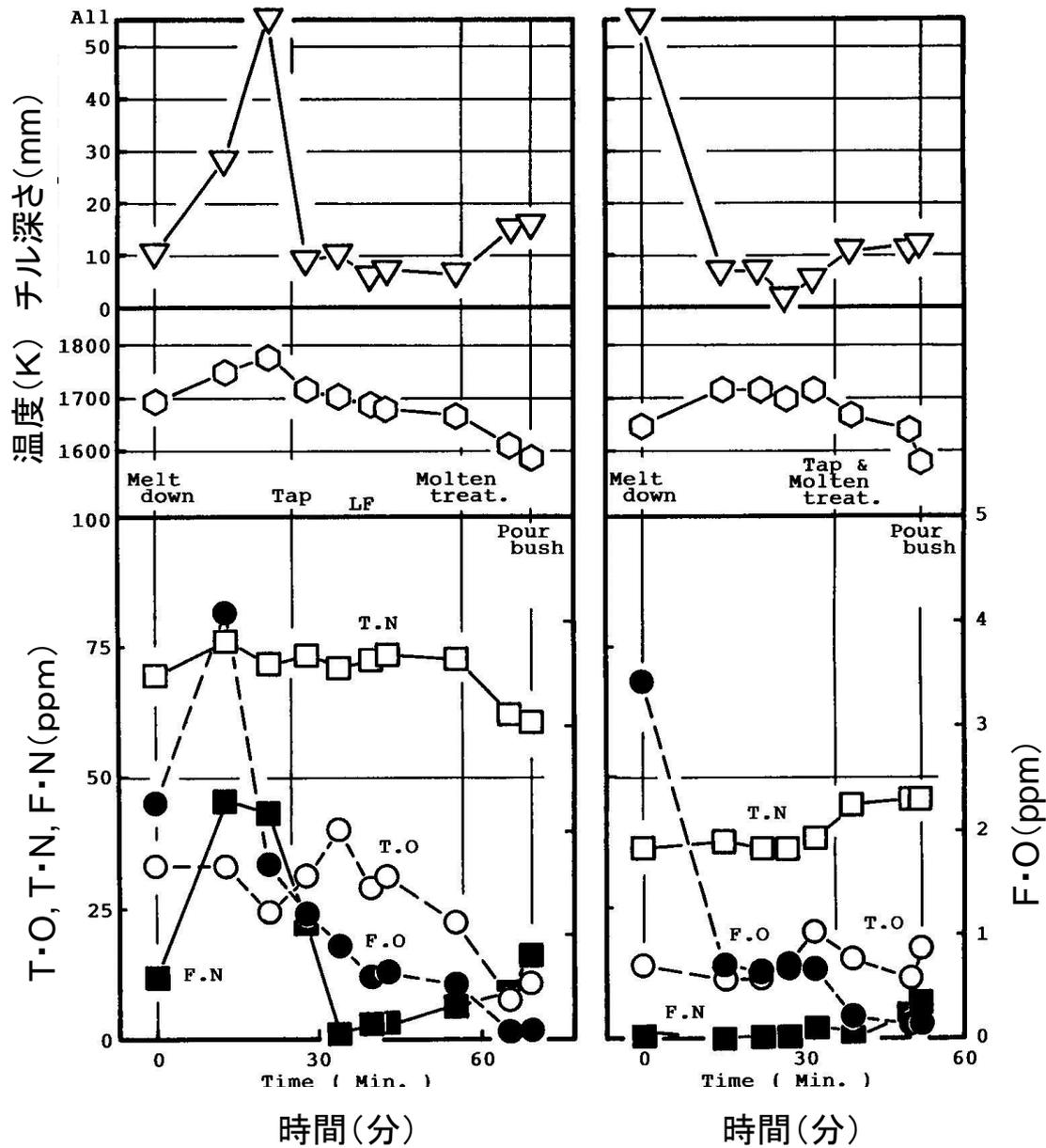


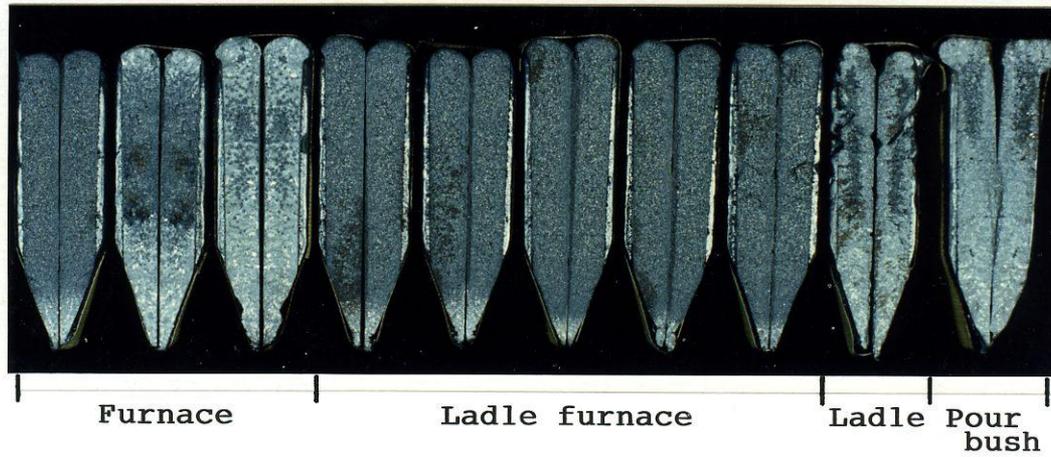
図2 接種効果のイメージフロー



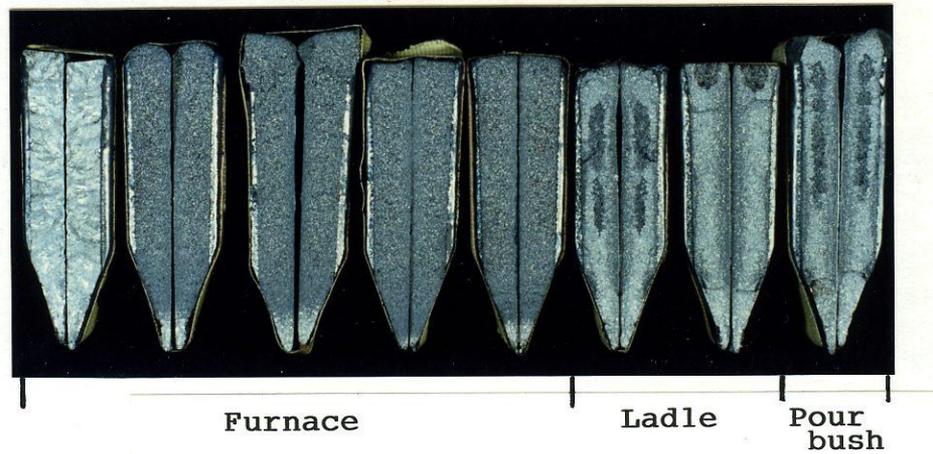
a) 30Tアーク炉

b) 10T低周波誘導炉

図3 溶解～鋳込み工程におけるFCD450溶湯の性状変化

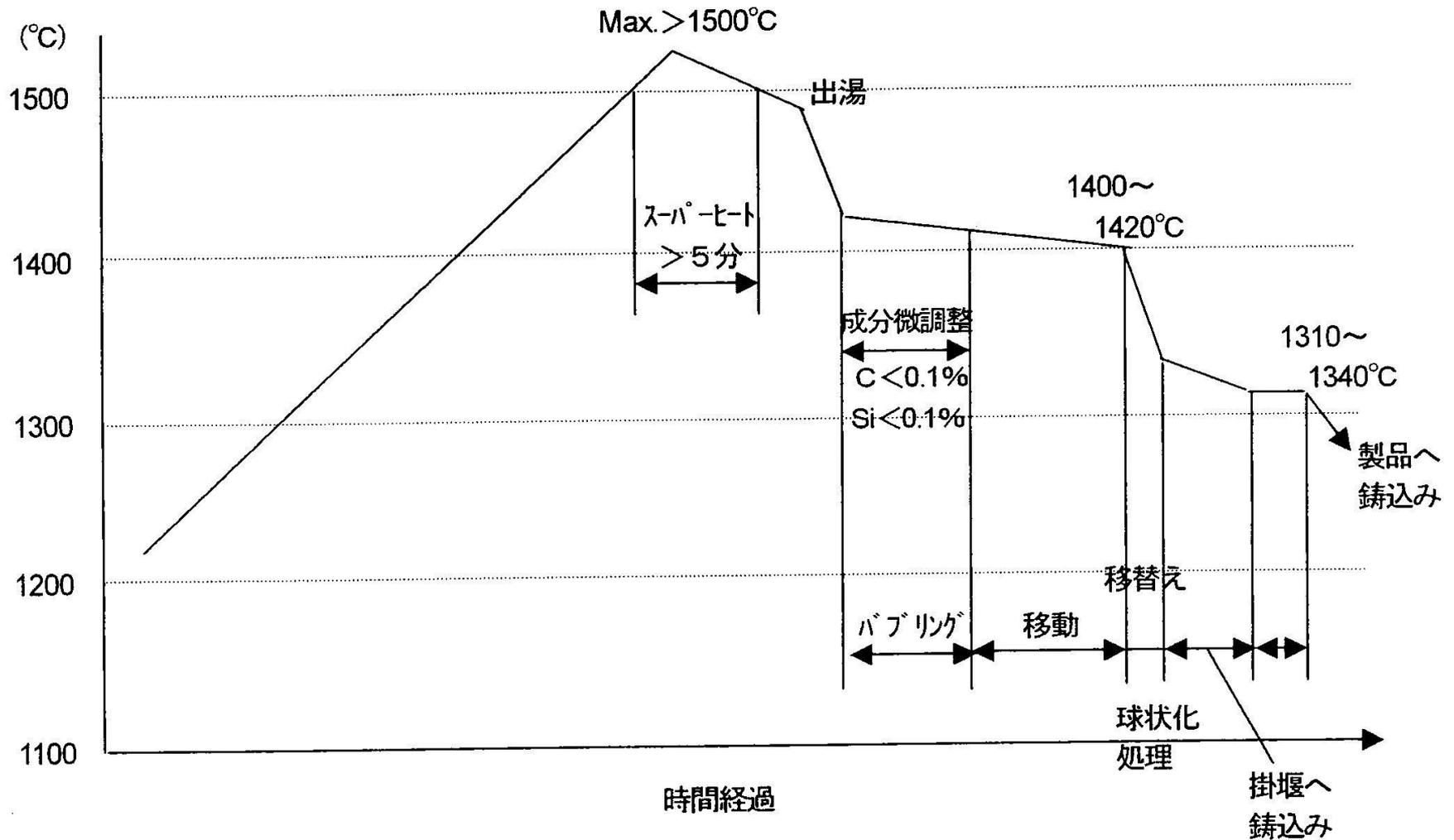


a) Arc furnace



b) Induction furnace

図4 溶解～鑄込み工程におけるFCD450溶湯のチル深さ変化



A. 理想パターン

図5 FCDの溶解・球状化処理・鑄込み

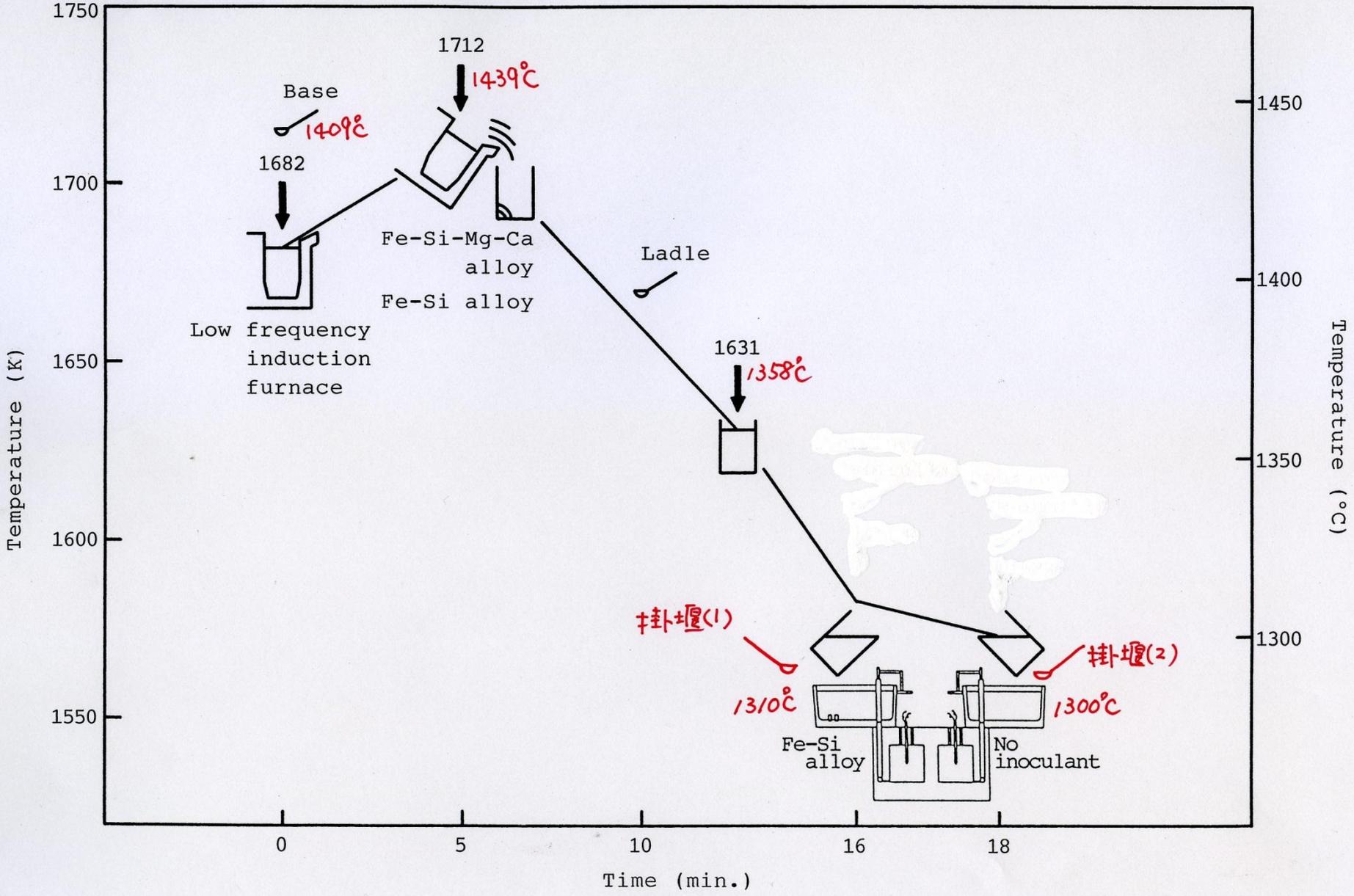


図6 Mg・接種処理～二次接種処理要領

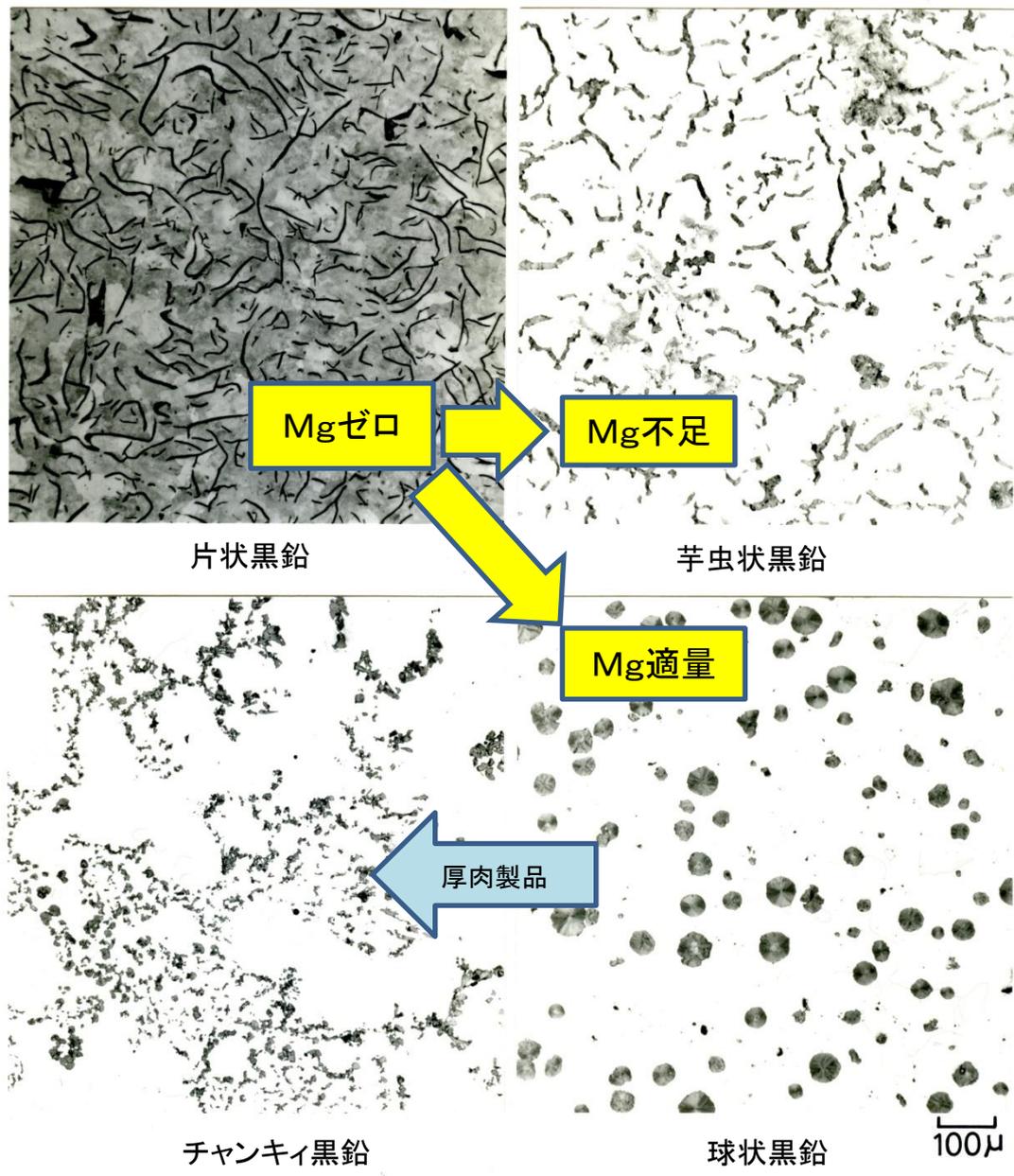


図7 鑄鉄鑄物中の黒鉛組織

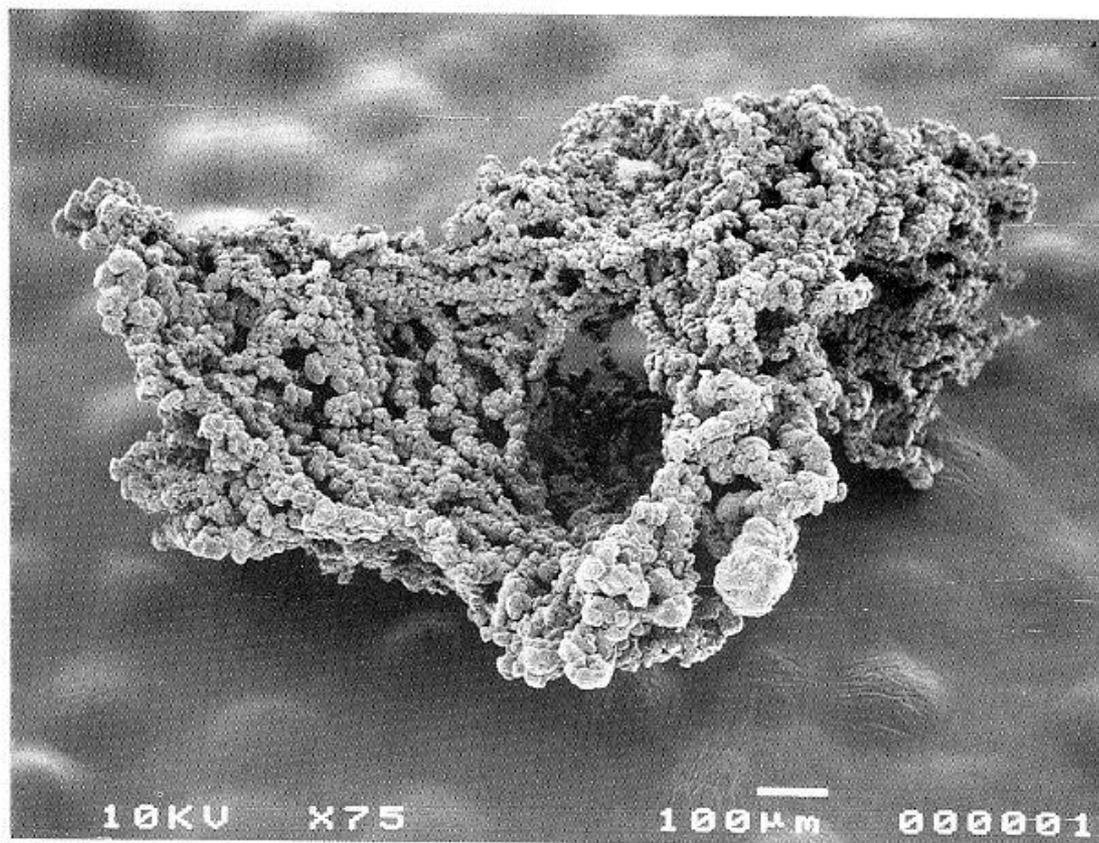


図8 チャンキイ黒鉛セルのSEM像

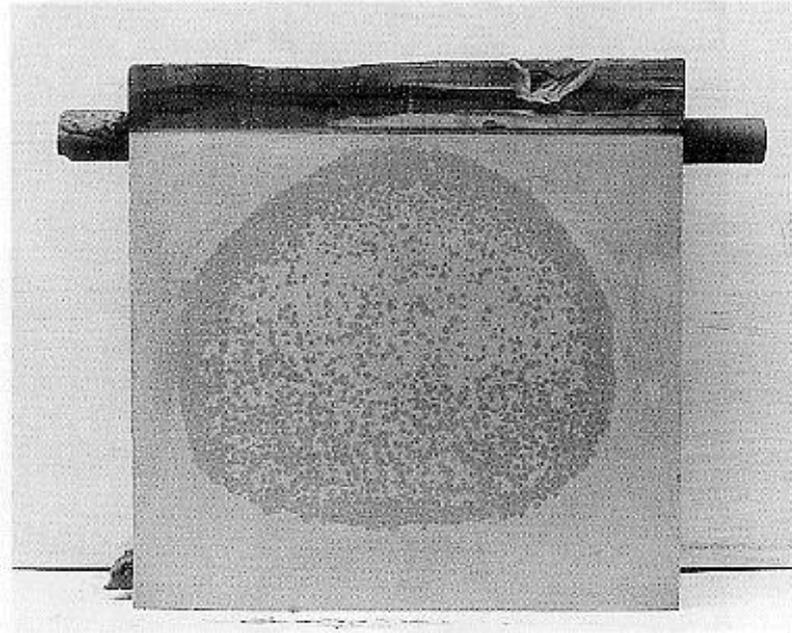
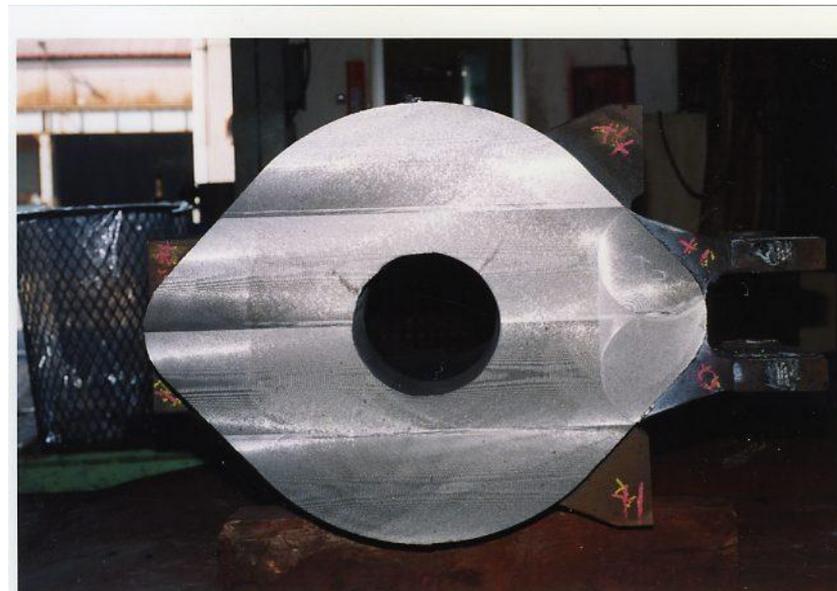


図9 厚肉品の中心断面へのチャンキィ黒鉛晶出事例
(600mm立方体、1,540kg)

宇部スチール、素形材(2005), 1, P12.



鑄放し外観



機械加工面：ドーナツ状分布

図10 シリンダへのチャンキ黒鉛晶出事例 (FCD450, RW;3840Kg)

3.40C, 2.42Si, 0.19Mn, 0.042P, 0.012S, 0.008Ce, 0.057T・Mg

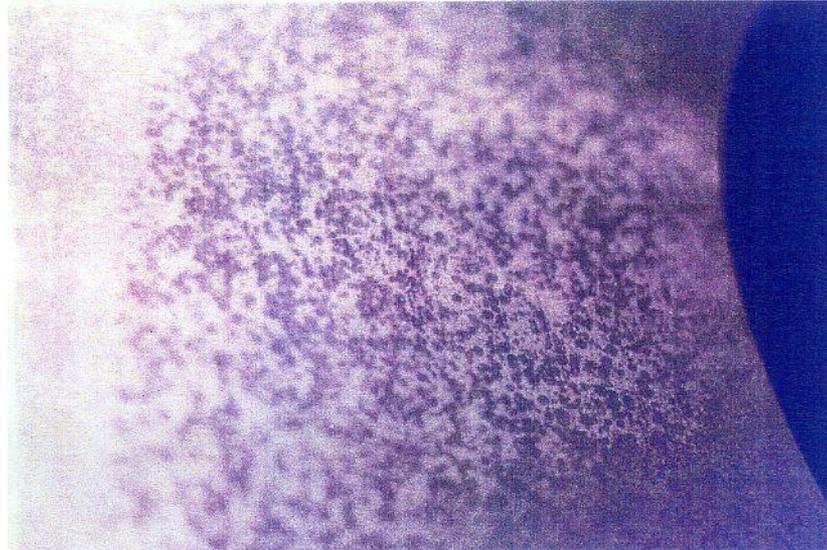
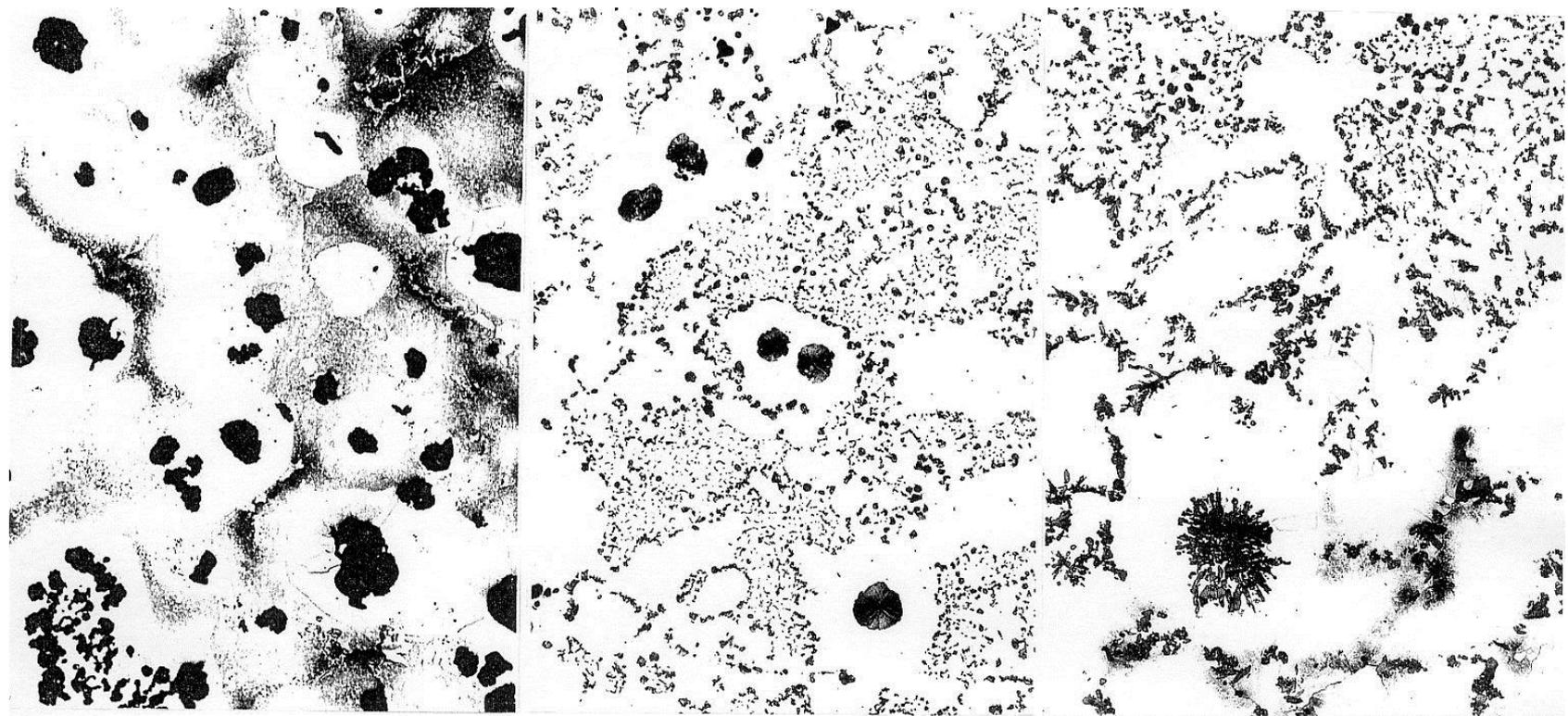


図11 シリンダ加工面に現出の水玉模様
(FCD450, RW;3840Kg)



2.25Si, 0.009Ce

2.81Si, 0.013Ce

2.24Si, 0.006Ce

400 μ m

a. 軽微 (RW=6600Kg, t=185mm) b. 多量 (RW=4500Kg, t=210mm) c. 多量 (RW=36000Kg, t=245mm)

図12 厚肉品へのチャンキイ黒鉛晶出事例

表3 黒鉛組織の機械的性質に与える影響

供試材の 黒鉛組織	引張特性				硬度
	0.2%耐力	引張強さ	伸び	絞り	HB
	N/mm ²	N/mm ²	%	%	10/3000
JIS(≧80%)	≧240	≧370	≧12	—	120~180
球状黒鉛	258	384	22	20	146
チャンキイ黒鉛	256	273	5	2	146

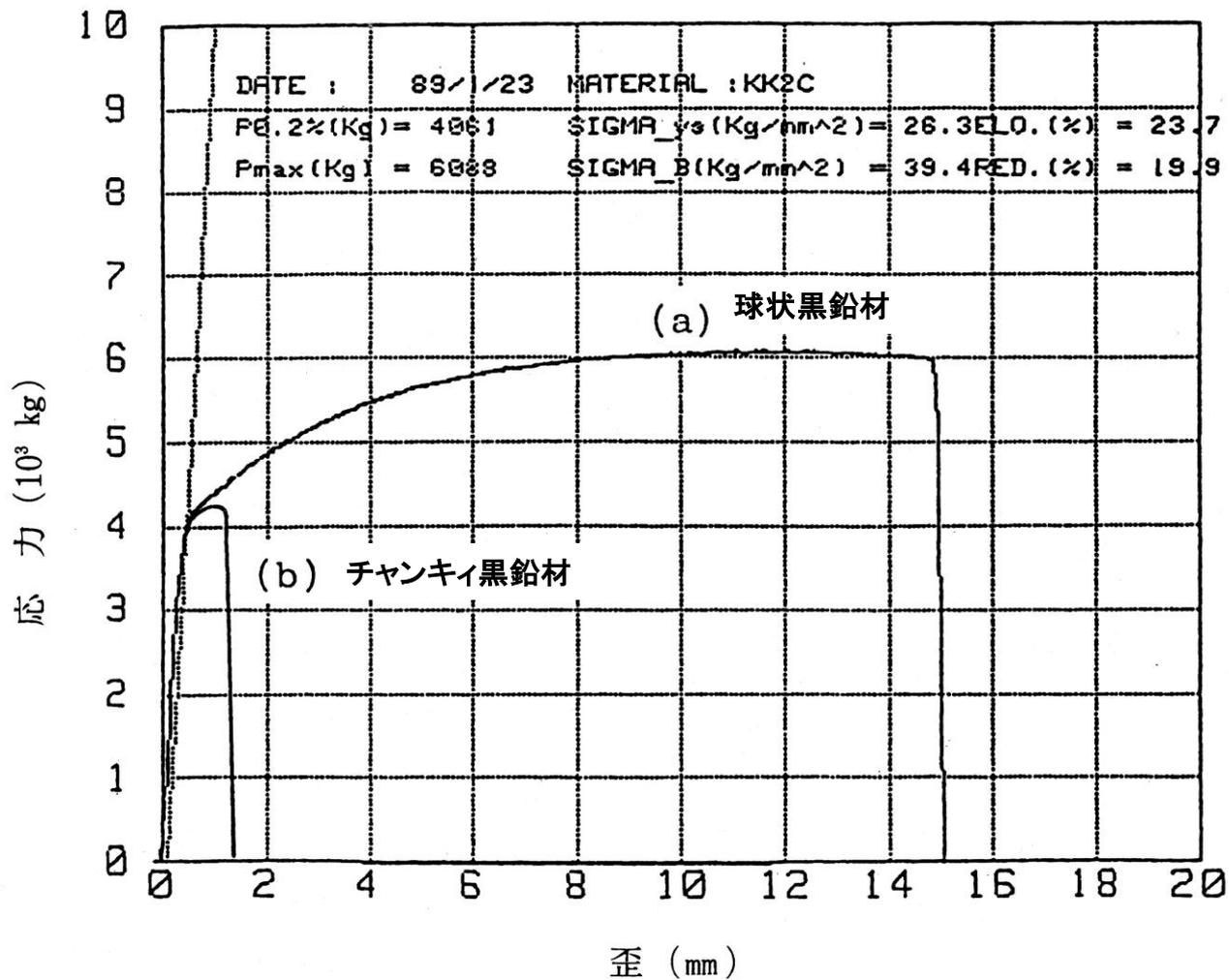


図13 黒鉛組織と引張特性; (a)球状黒鉛材, (b)チャンキイ黒鉛材

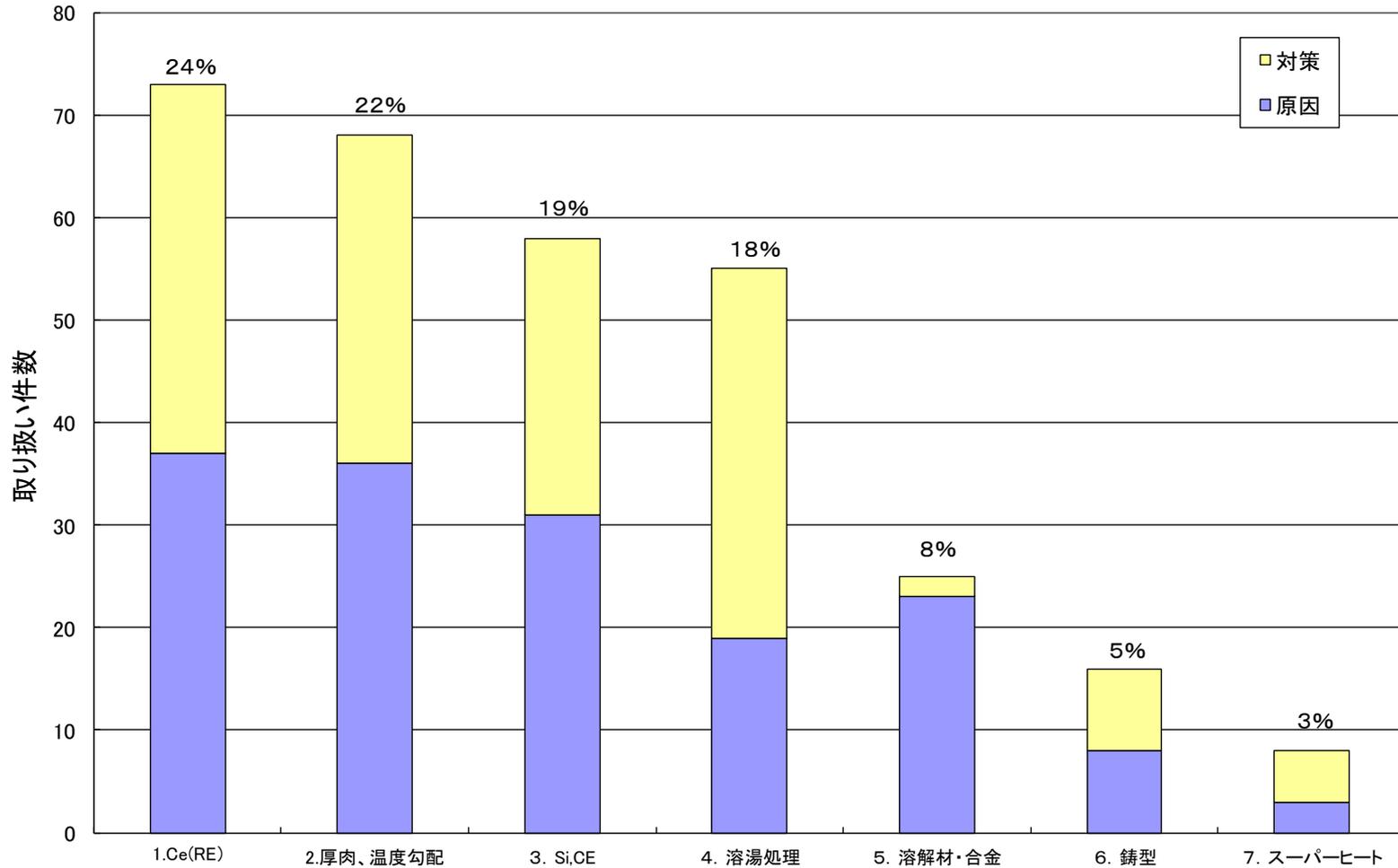
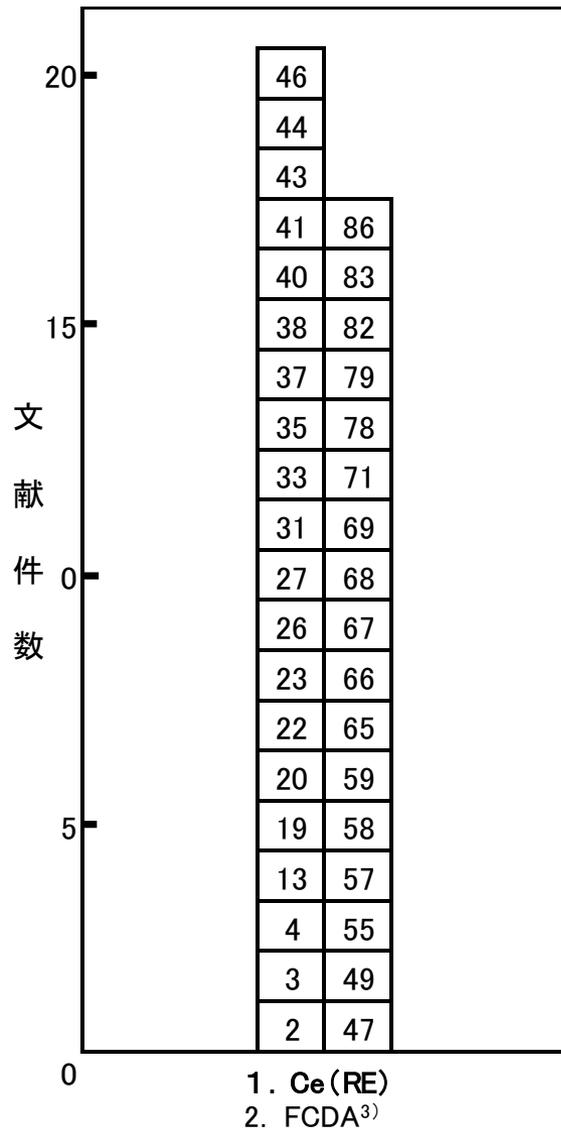
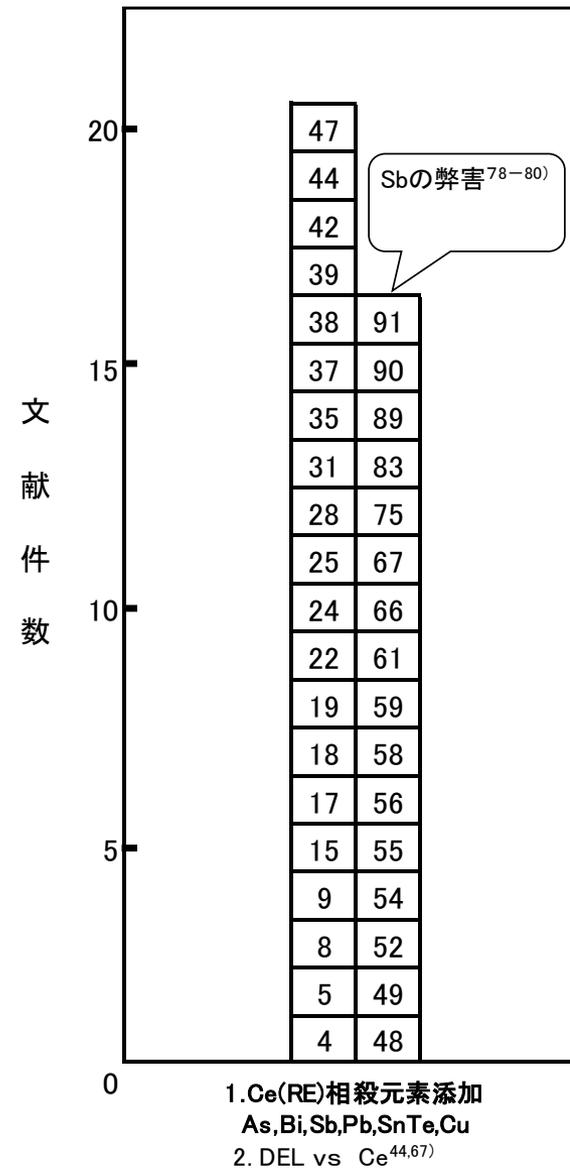


図14 チャンキィ黒鉛晶出要因の取り扱い文献数(1956~2010);国内外を、全91報

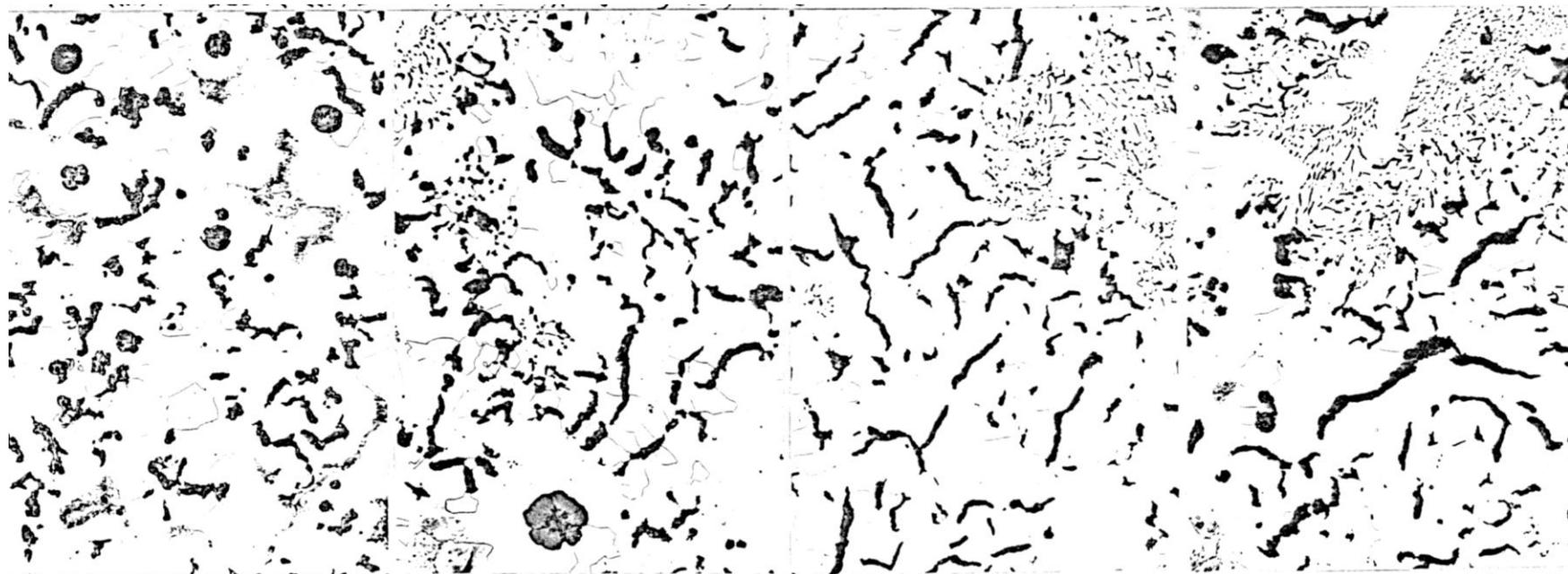


原因



対策

図15 RE絡みのチャンキ黒鉛晶出の原因・対策論文数(1956~2010)



100μ

試験片肉厚	<u>1"Y7ロツ7</u>	<u>2"Y7ロツ7</u>	<u>150x300x300 試験片</u>	<u>300x300x300 試験片</u>
引張強 ^t (kgf/mm ²)	37.7	33.8	32.3	30.0
耐力 (kgf/mm ²)	30.0	27.1	28.3	25.7
伸び (%)	6.5	4.3	1.5	1.5

図16 Ce-MM法によるCV黒鉛鑄鉄の顕微鏡組織に及ぼす肉厚の影響。(3% Nital 液)
 (3.62%C, 2.55%Si, 0.20%Mn, 0.041%P, 0.006%S, 0.024%Ce)

守武伸, 中安晃, 山田肇, 糸藤春喜; 日本鑄物協会、
 中国四国支部講演大会(1983)12月

表4 機械的性質に及ぼすSbの影響

Sb 添加 mass%	別鑄込み 供試材 JIS G 5502YB	引張特性				HB 硬度 10/3000
		降伏点 N/mm ²	引張強さ N/mm ²	伸び %	絞り %	
		≥280	≥450	≥10	—	
0.000	B号	327	543	17	14	175
	C号	310	502	19	17	170
0.008	B号	355	653	10	7	212
	C号	329	604	9	6	207

糸藤春喜, 中安晟; 日本鑄造工学会, 第144回全国講演大会
(2004)P141.

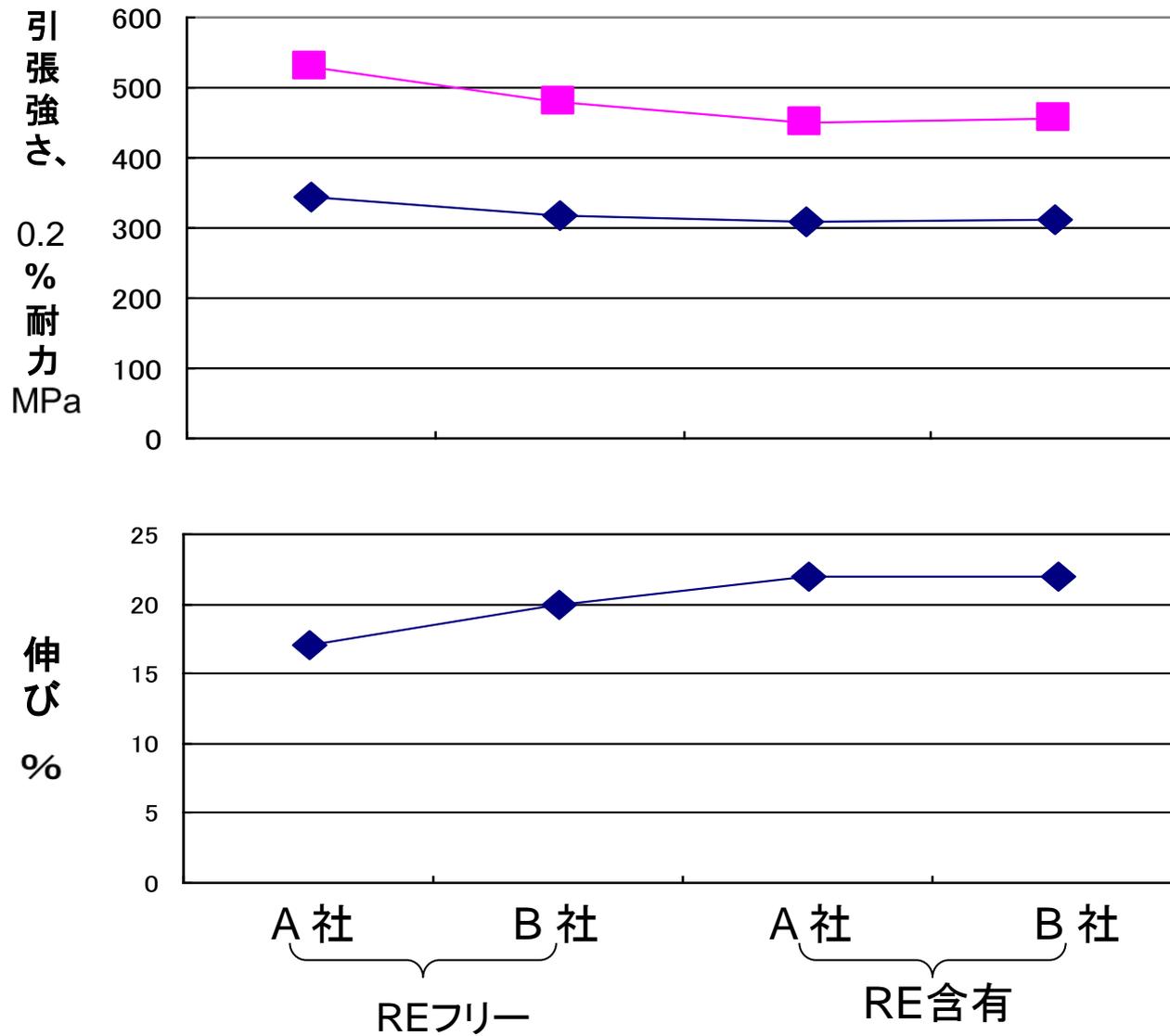


図17 25mmYBにおける機械的性質の対比

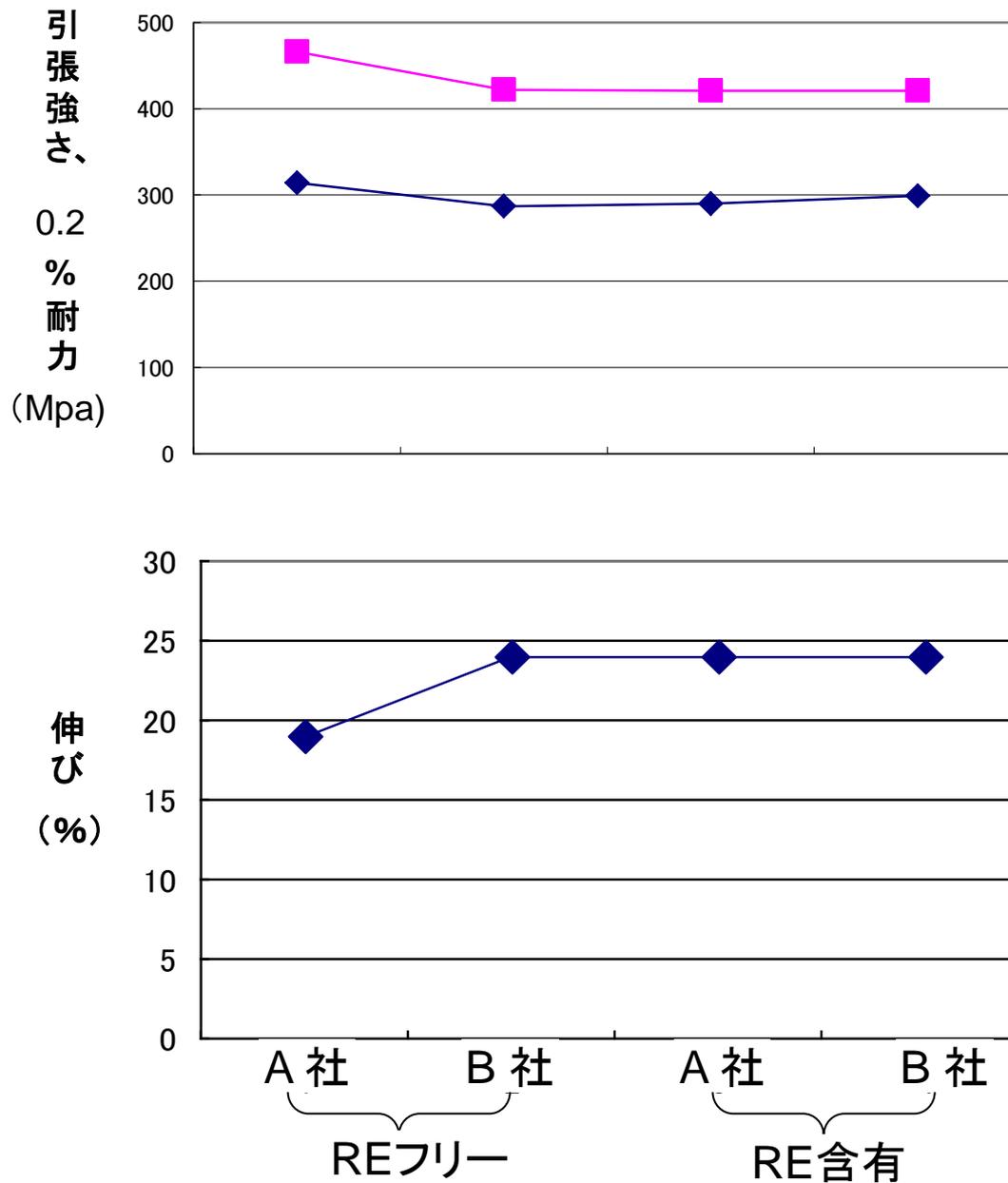


図18 100mmYBにおける機械的性質の対比

表5 メーカー毎のREフリー球状化剤及び接種剤の化学成

メーカー	合金	化学成分 (Mass %)						
		Mg	Ca	RE	Si	Al	Ba	Fe
T社	球	5.82	1.73	≤ 0.001	44.78	0.62	—	Bal.
	接	—	1.16	—	71.25	1.29	1.12	Bal.
D社	球	5.98	1.61	≤ 0.01	46.57	0.81	—	Bal.
	接	—	1.80	≤ 0.01	73.41	1.18	0.73	Bal.
O社	球	5.80	1.86	≤ 0.01	45.09	0.3~0.5	—	Bal.
	接	—	1.72	≤ 0.01	74.45	1.90	0.97	Bal.

表6 REフリー球状化剤で処理する元湯の化学成分 (mass %)

五元素					合金元素				球状化元素			
C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Ca	Ce	T・Mg	F・Mg
3.39	1.41	0.34	0.044	0.018	0.02	0.02	0.06	0.00	0.0002	0.000	0.005	0.000

不純物元素									
Ti	V	Al	Sn	B	Sb	Zn	Pb	As	Bi
0.011	0.001	0.017	0.002	0.0014	0.0004	0.010	0.000	—	—

表7 REフリー球状化剤による溶湯処理～鑄込み結果

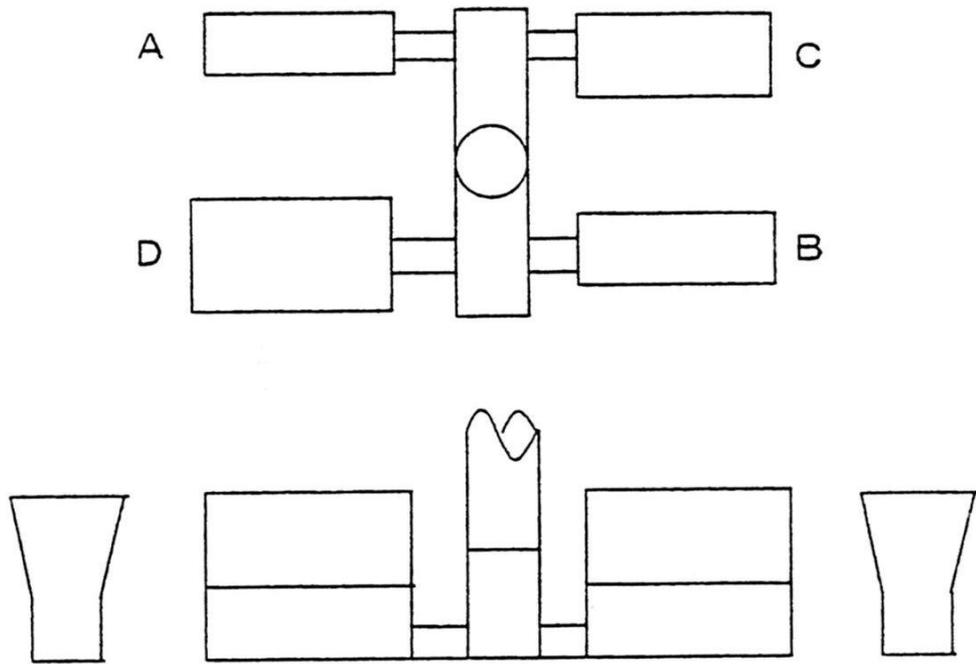
球状化剤 メーカー	出湯			添加率	Mg反応			Mg歩留 り (%)	鑄込み		
	出湯温 度 (°C)	LD/湯 量 (t/Kg)	時間 (s)	球/接 (%)	開始 (s)	持続 (s)	酸化煙		反応後 (min)	温度 (°C)	所要 (s)
T	1,417	5/2,500	≒30	1.3/0.2	10	106	黄煙、多い	56	≒5	1,333	123
D	1,420	5/2,500	≒30	1.3/0.2	5	97	白煙、比較的多い	60	≒7	1,323	113
O	1,420	5/2,500	≒30	1.3/0.2	5	120	白煙、少ない	71	≒5	1,321	101

RE球状化剤使用上の注意点;

- ① Mg反応終了後、短時間内に鑄込み.
- ② 上項①不可の場合、二次接種実施.

表8 REフリー球状化剤で処理した溶湯の化学成分

球状化剤 メーカー	化 学 成 分 (mass %)								
	五元素					球状化元素			
	C	Si	Mn	P	S	Ca	Ce	T・Mg	F・Mg
T	3.35	2.20	0.34	0.048	0.011	0.0006	0.000	0.043	0.042
D	3.39	2.34	0.33	0.047	0.008	0.0011	0.000	0.047	0.045
O	3.38	2.29	0.33	0.048	0.014	0.0058	0.000	0.054	0.050



*ポリ現新作要

A号 . . . 3ヶ

B号 . . . 3ヶ

C号 . . . 3ヶ

D号 . . . 3ヶ

図19 別鑄込み供試材(JIS G 5502-1971)

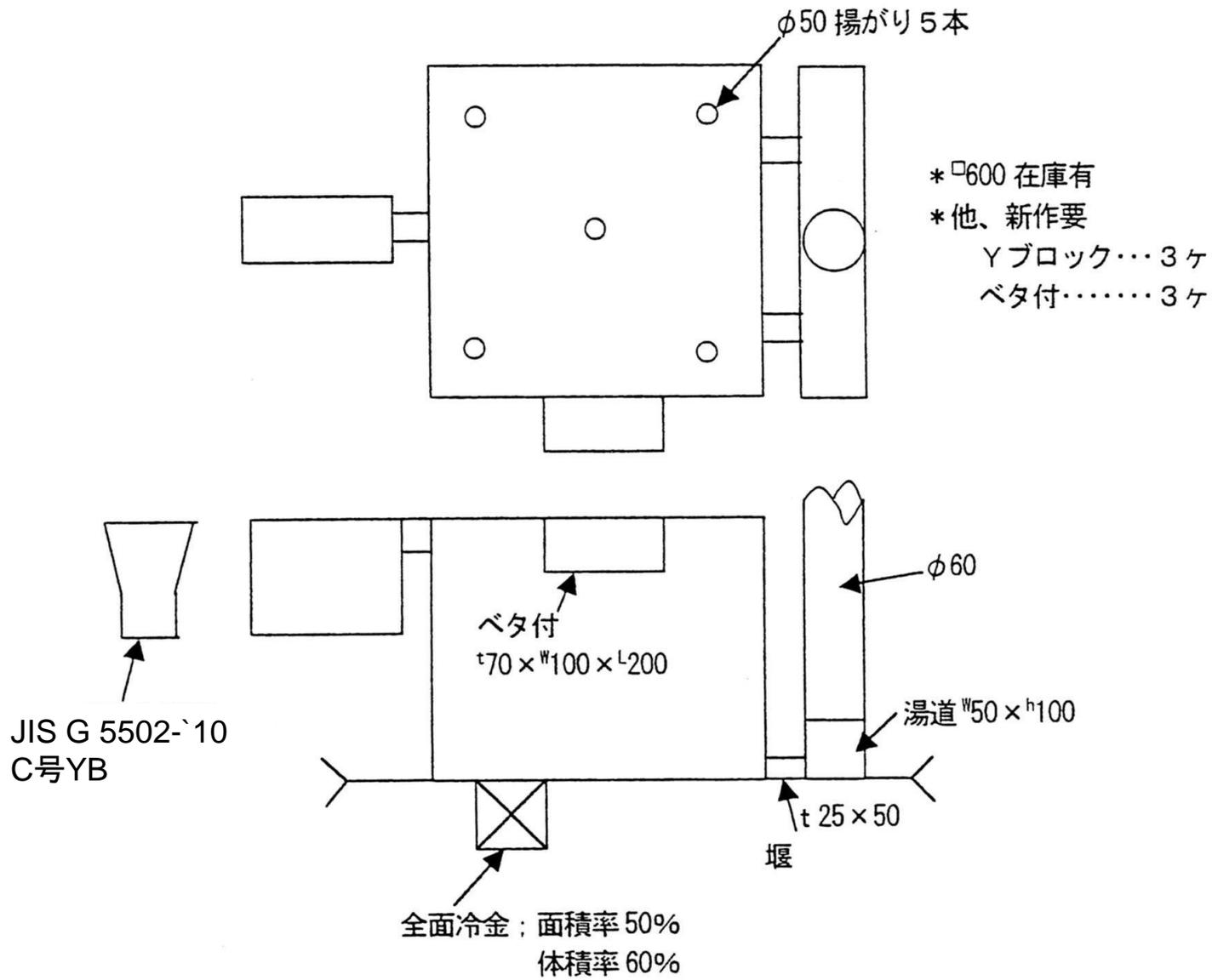


図20 600mm立方体供試材

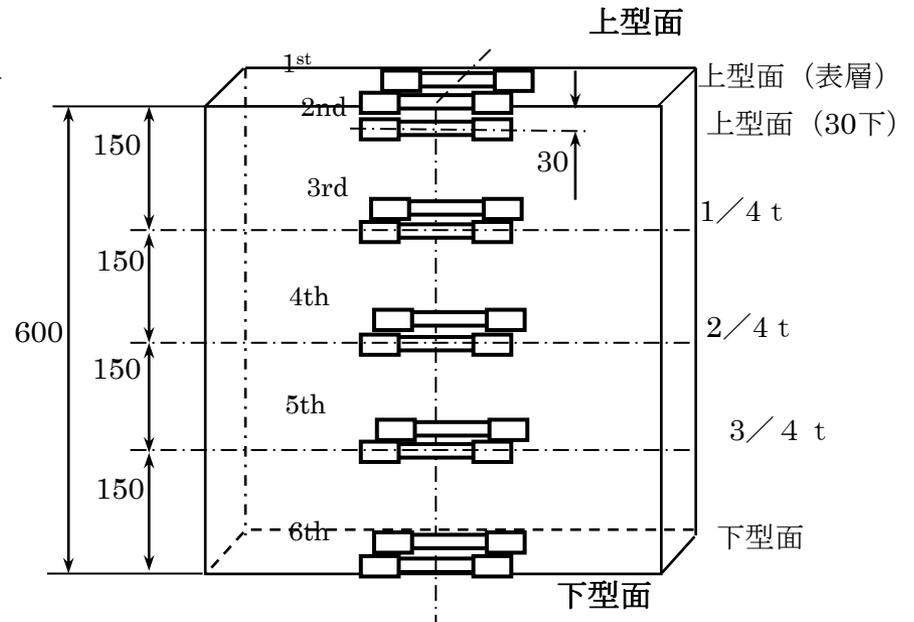
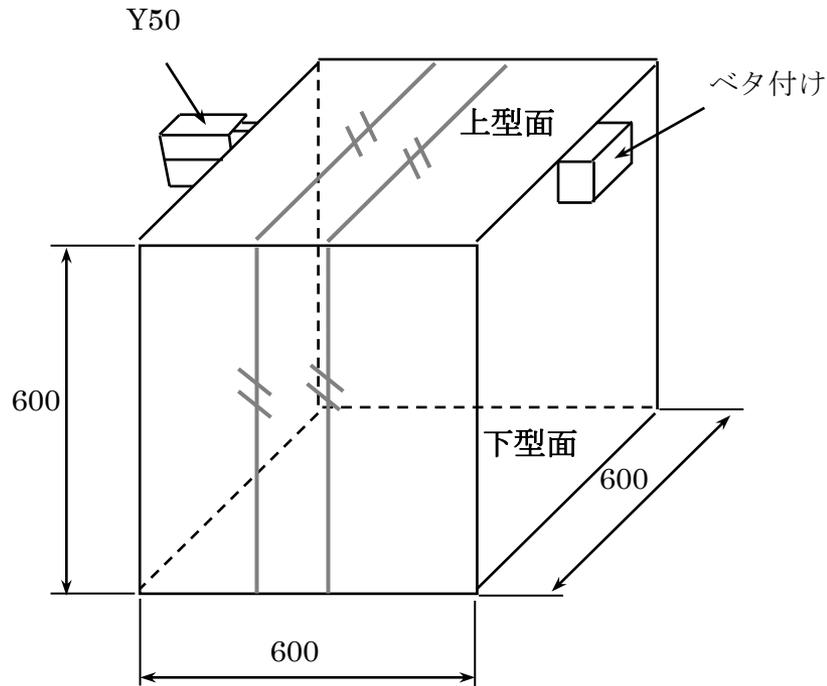


図21 600mm立方体ブロックからの引張TP採取要領

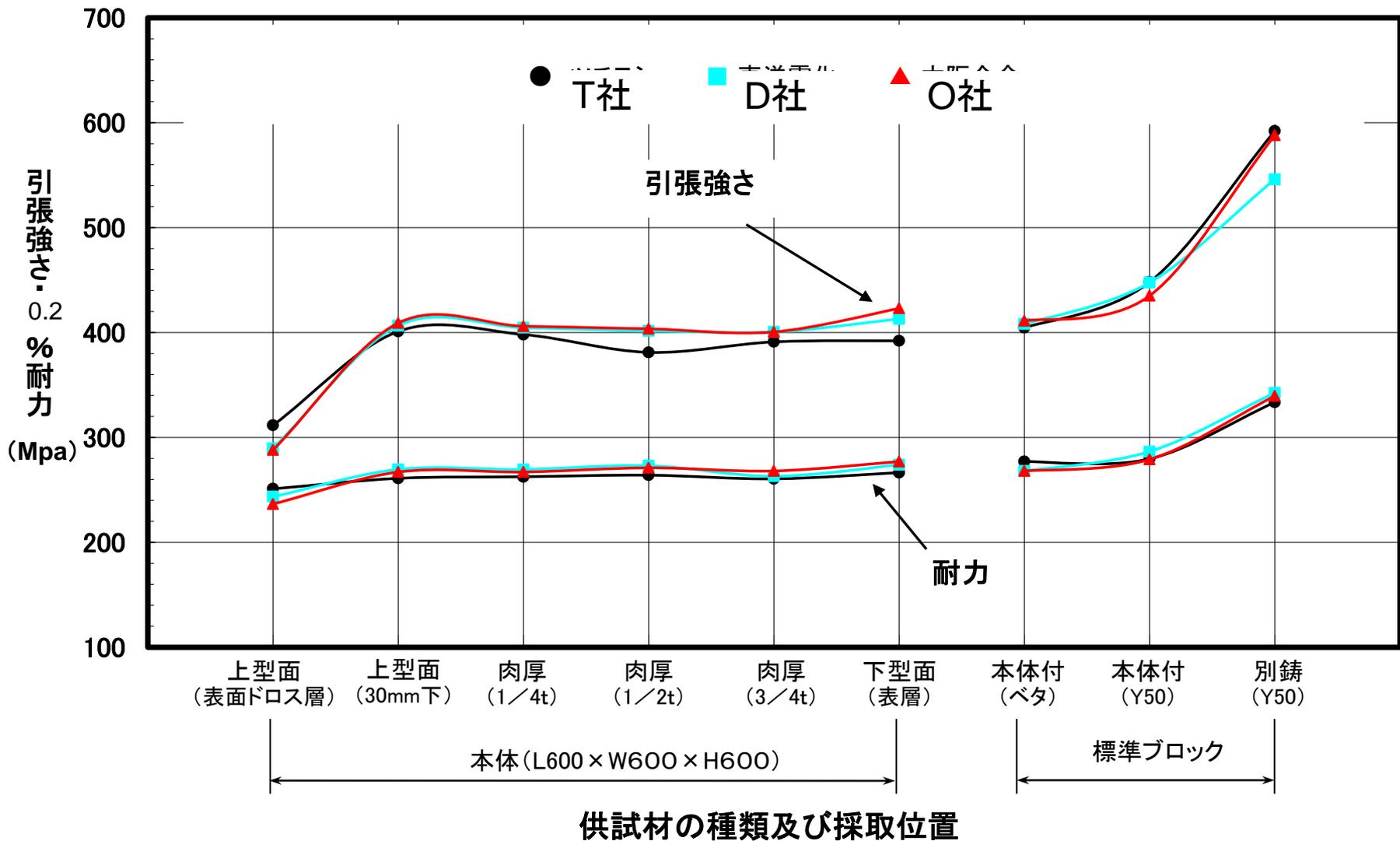


図22-1 600mm立方体及び標準供試材の機械的性質

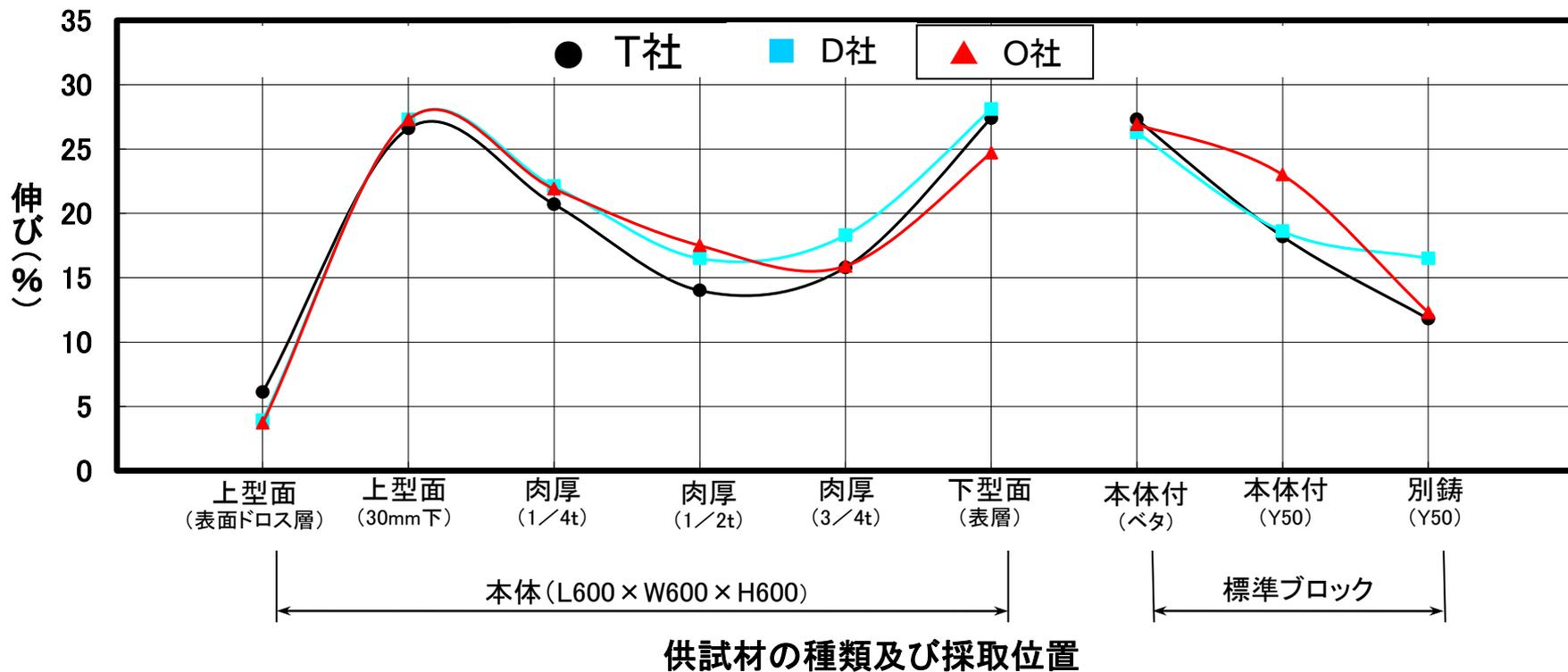


図22-2 600mm立方体及び標準供試材の機械的性質

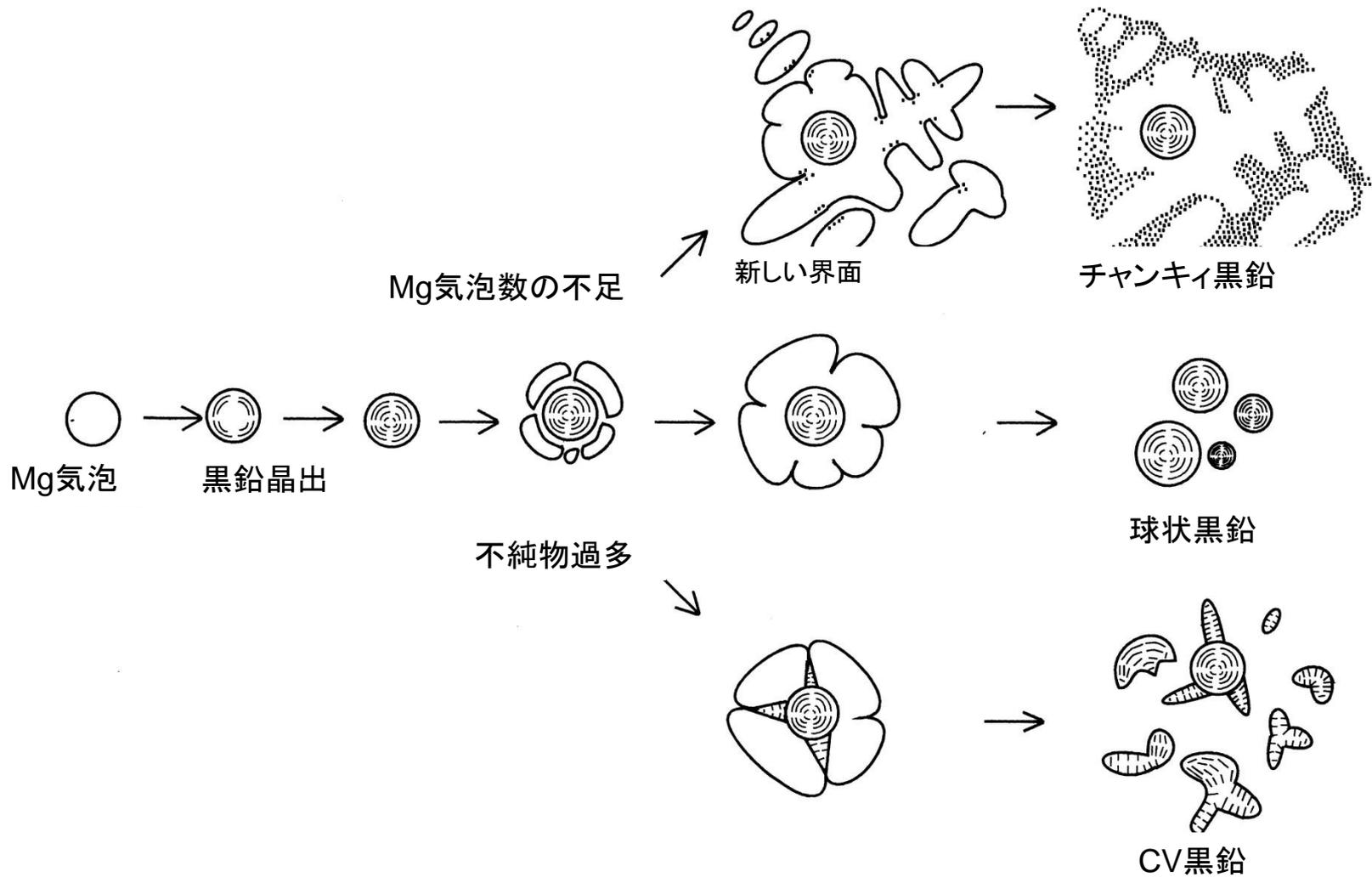


図23 サイト説による球状黒鉛生成・成長・退化の模式図

Mgの物理的性質

1. 原子半径; 1.60 Å
2. 密度; 1.74g/cm³
3. 融点; 659±5°C
4. 沸点; 1103±5°C
5. 溶湯への溶解度≒0
6. 固体鉄への溶解度≒0

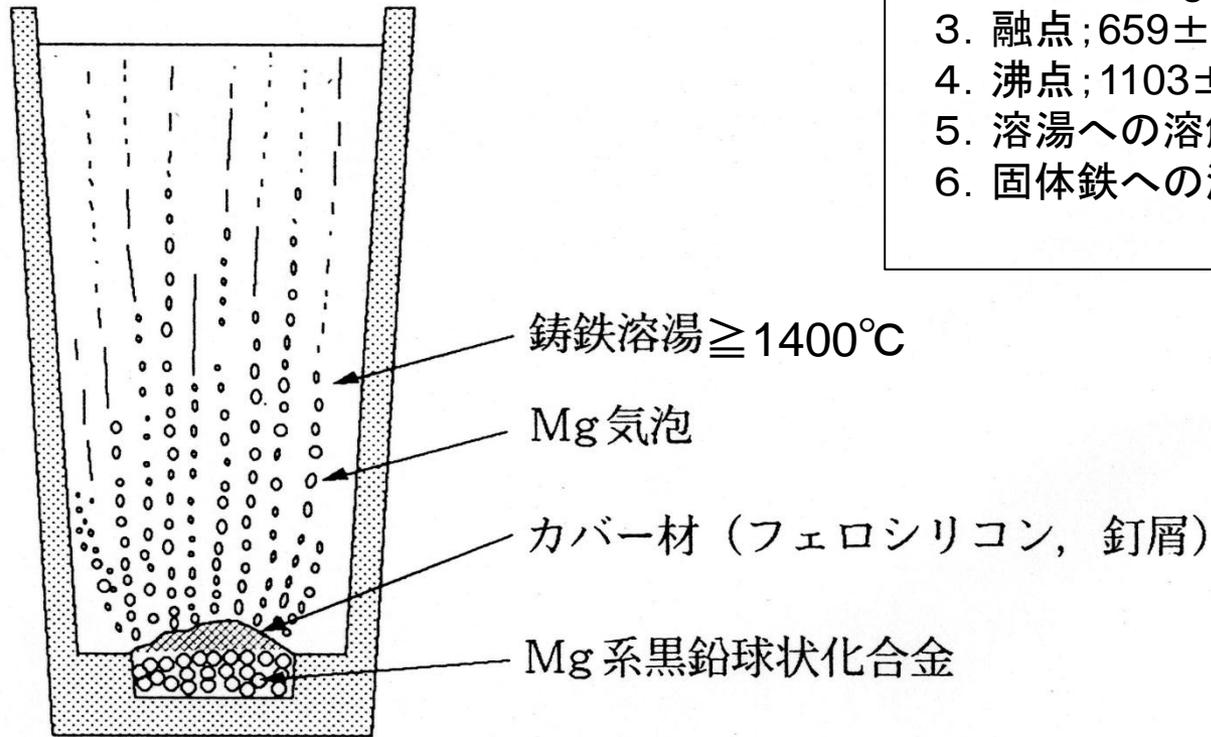


図24 鑄鉄溶湯へのMg添加と気泡の発生

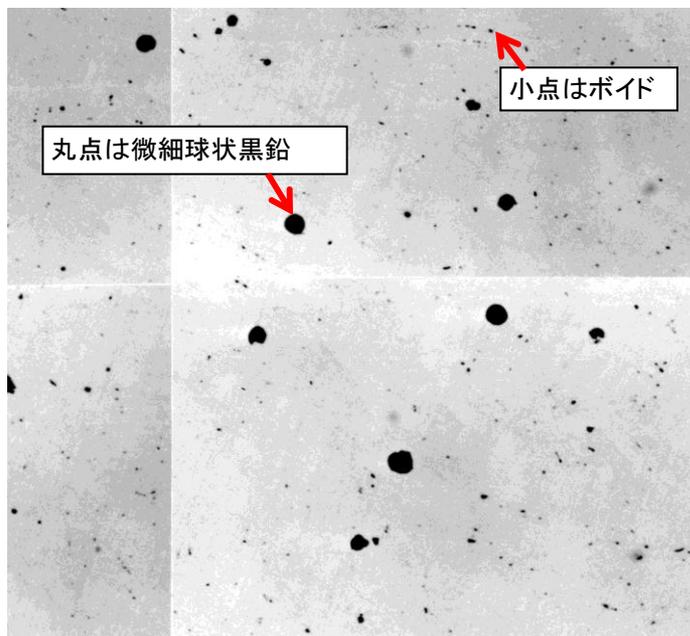
球状黒鉛鑄鉄の強度評価

編著者 原田昭治・小林俊郎

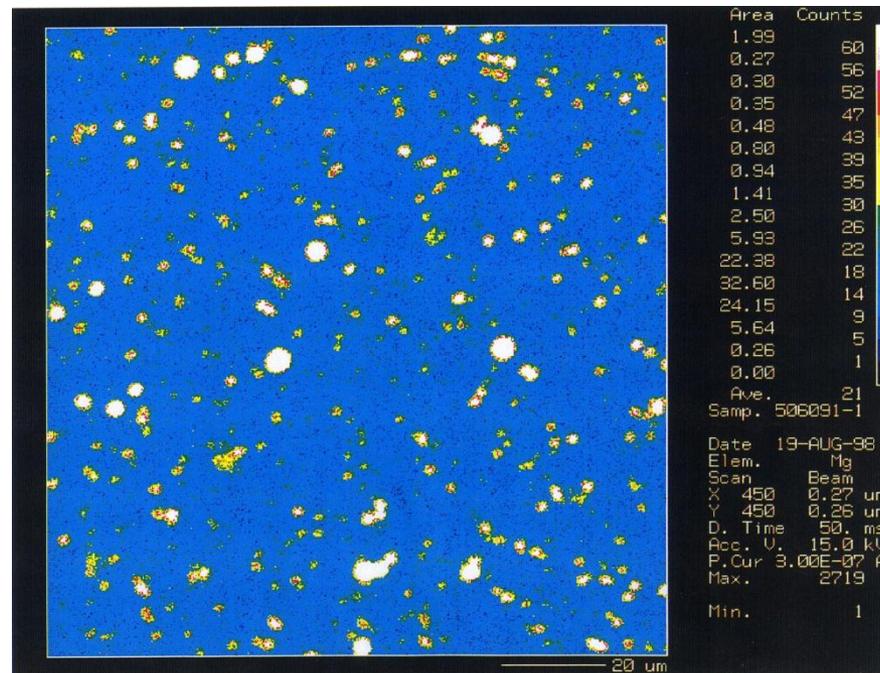
共著者 野口徹・鈴木秀人・矢野満

実証①ボイドからMg検出⇒Mg気泡の検出

②生成初期の微細球状黒鉛からMg検出⇒黒鉛晶出がMg気泡に関与



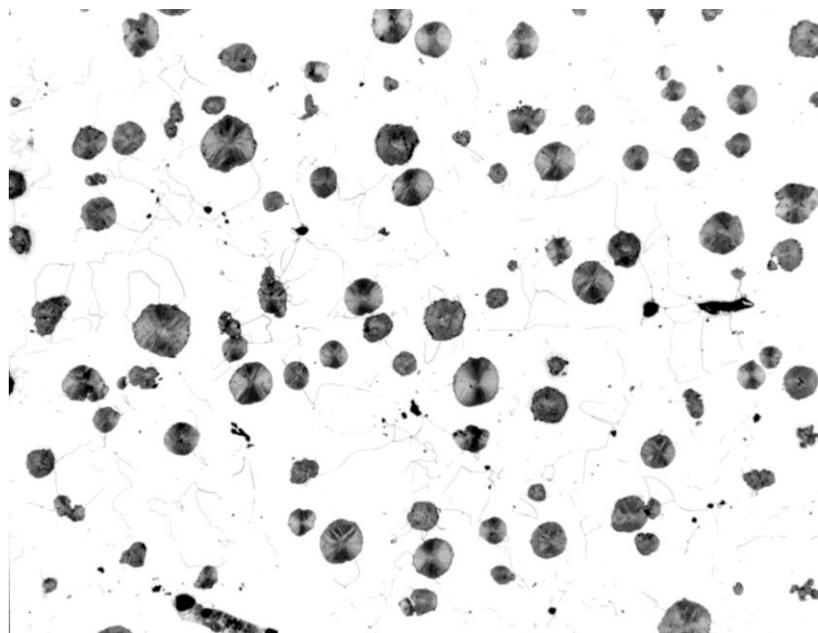
ミクロ組織(腐食なし)



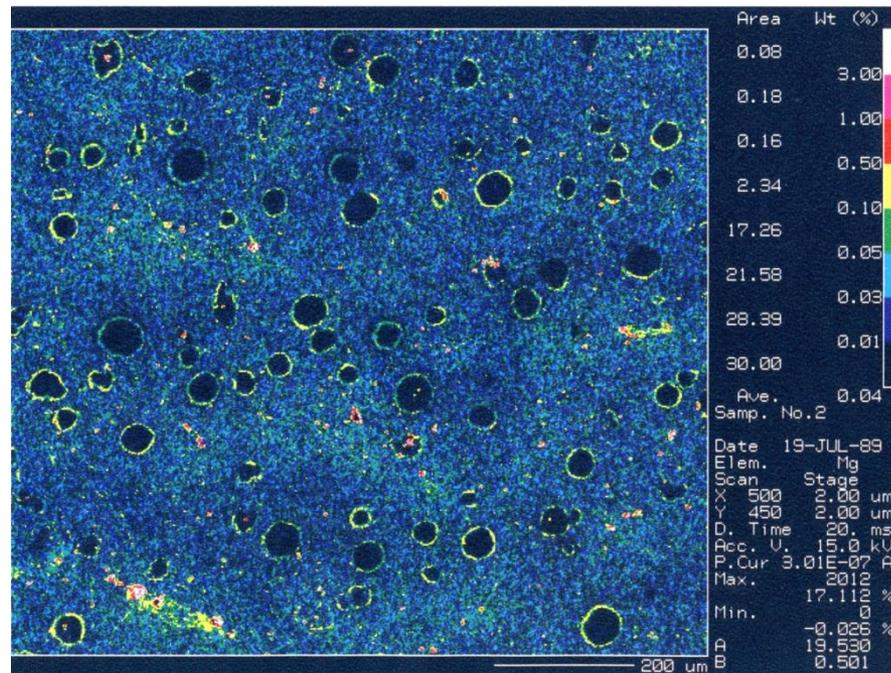
Mgマップ

図25 Mg含有白鉄試料のマッピング分析結果(1997.1.16)

実証; Mg気泡に黒鉛が晶出して球状黒鉛が生成した。
その結果、Mgは、球状黒鉛周囲にハロー状に存在する。



マイクロ組織(光学顕微鏡)



Mgマップ; 光輝な色ほど高偏析(EPMA)

図26 標準倍率の球状黒鉛組織に於けるMgマッピング分析結果

実証; Mgハローは、1次と2次黒鉛の間に存在する。
一次黒鉛; 凝固時に形成。2次黒鉛; 共析変態時に形成。

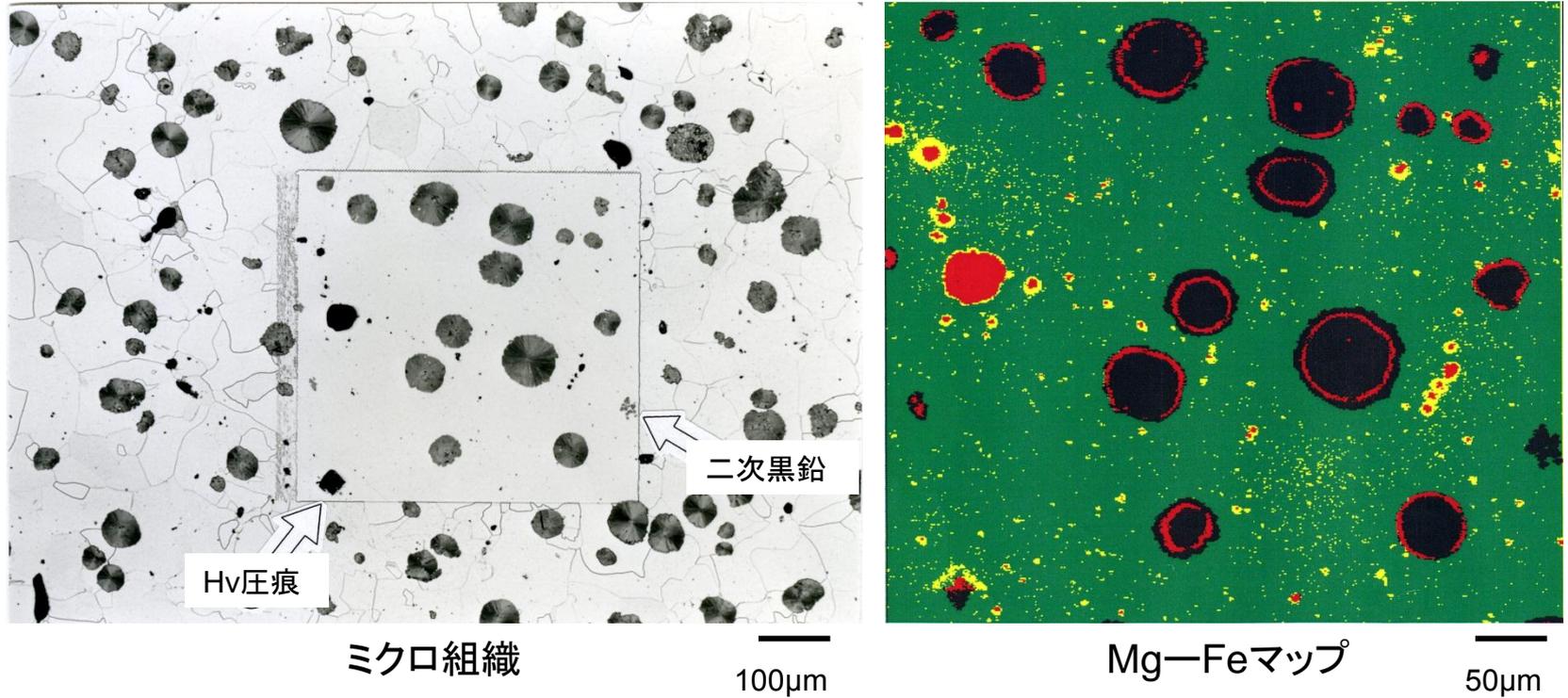


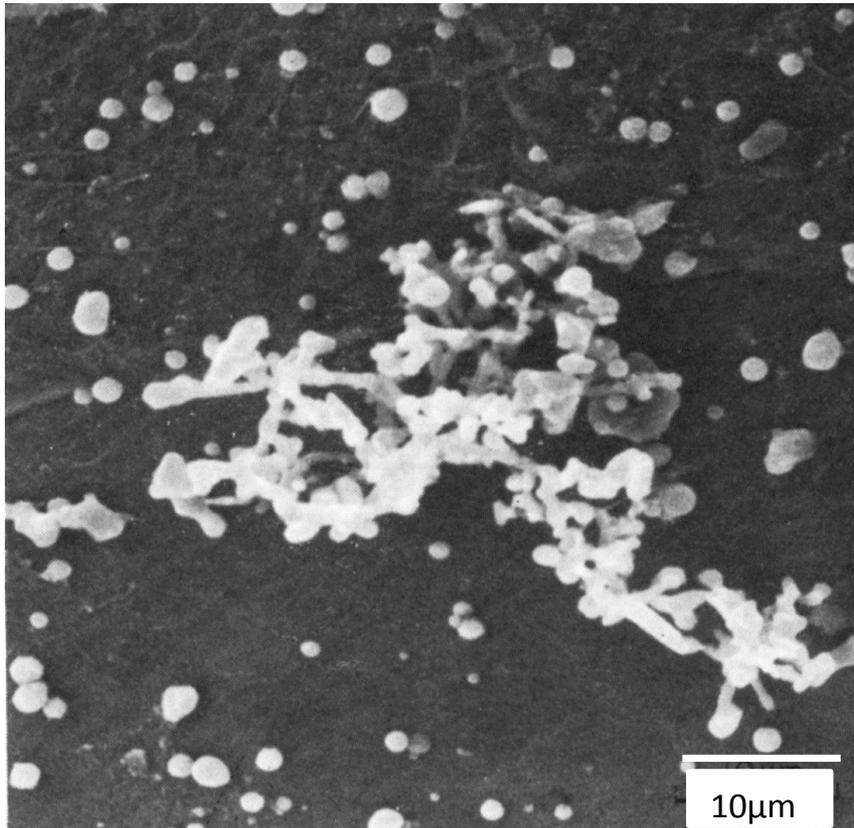
図27 球状黒鉛組織におけるMgハロー(1996.3.22)

黒鉛は、固相で晶出するが、Mg気泡内に晶出するから球状となる。
 介在物への生成が必要条件の場合、黒鉛は、片状となる。

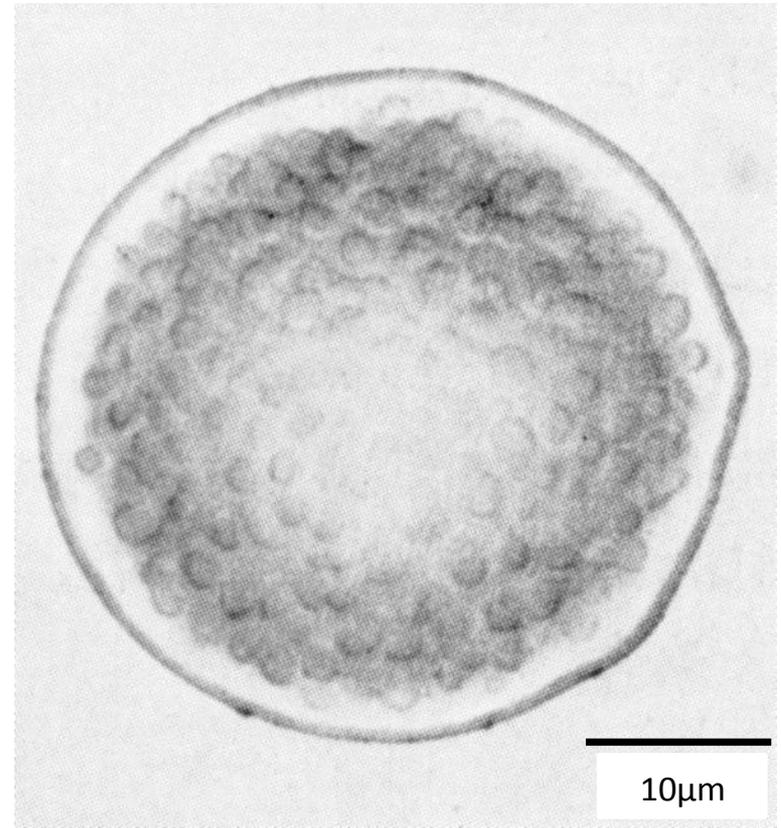
液体金属にて対象物質が液相である場合、その物質は、球状となる。
 例えば;2液ドレッシングを振ったら、一方が球状になる。

表9 液体金属に形成する球状物質事例

文献No.	材料	球状物質	溶液中での形態	球状の形態が取れる要因
1~3	球状黒鉛鑄鉄	金属Mg	気相	溶湯中で気化、溶湯中に溶解度が殆どない
		黒鉛	固相	凝固時、Mg気泡に黒鉛晶出
				* 溶湯に接する場合、球状ではなく、片状となる
4	鑄鋼	Mnシリケート	液相	溶鋼より低融点
5		12CaO・7Al ₂ O ₃	液相	溶鋼より低融点
6		偏晶MnS	液相	偏晶反応;二液分離、主相より低融点
7	青銅	偏晶Cu ₂ S	液相	偏晶反応;二液分離、主相より低融点



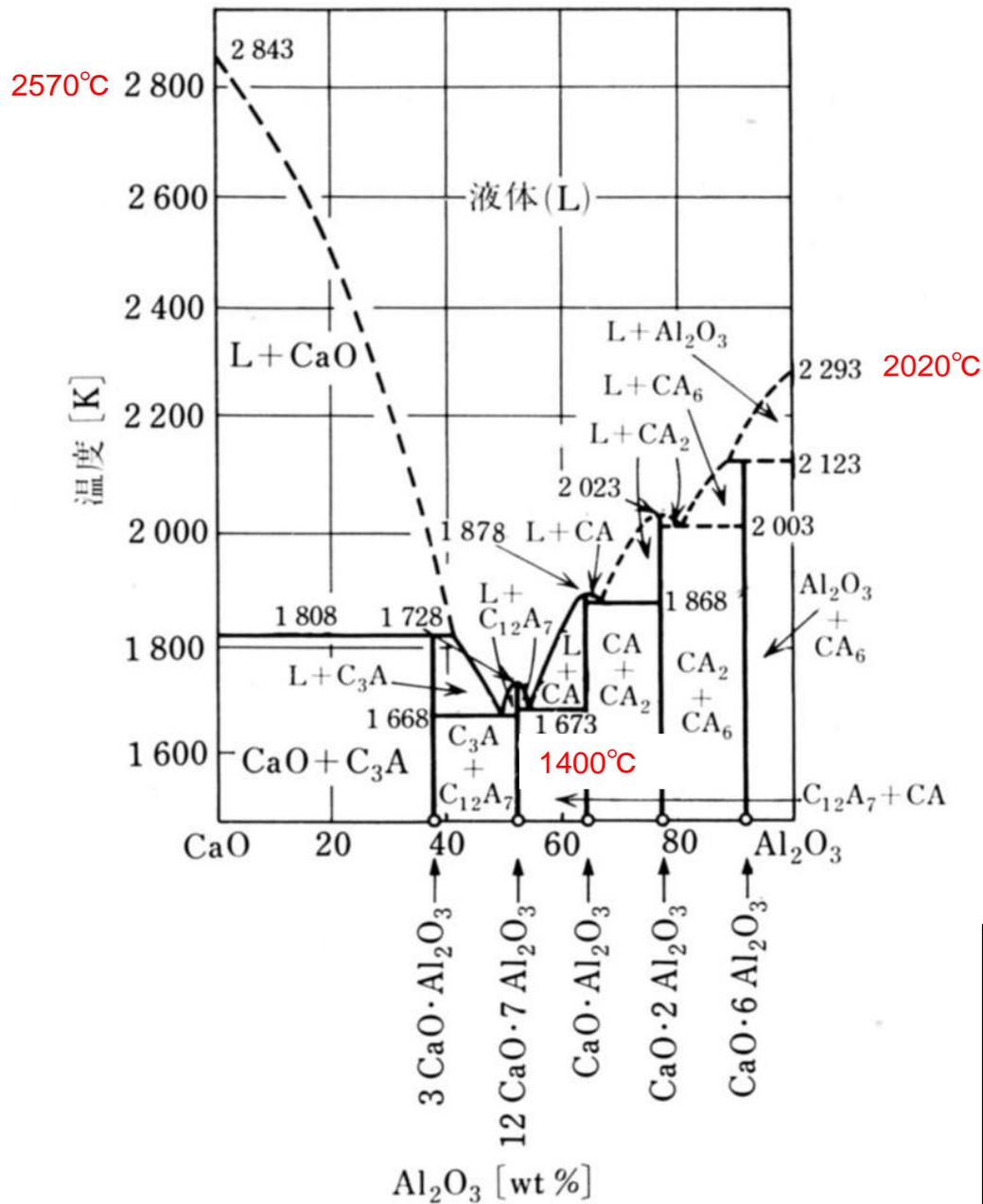
Al脱酸後, Ca-Si添加前 ; 樹枝状Al₂O₃



Ca-Si添加後 ; 球状12CaO·7Al₂O₃

図29 鋼中Al介在物の形態制御事例^{7,11)}

文献 7) 「金属組織写真集 鉄鋼材料編」日本金属学会(1979)P12.
11) 音谷登平、形浦安治「カルシウム鋼」丸善(1981)P44.



カルシウム鋼

清浄化と介在物制御

丸善(1981)

音谷 登平
形浦 安治

図30 CaO-Al₂O₃ 系状態図⁵⁾

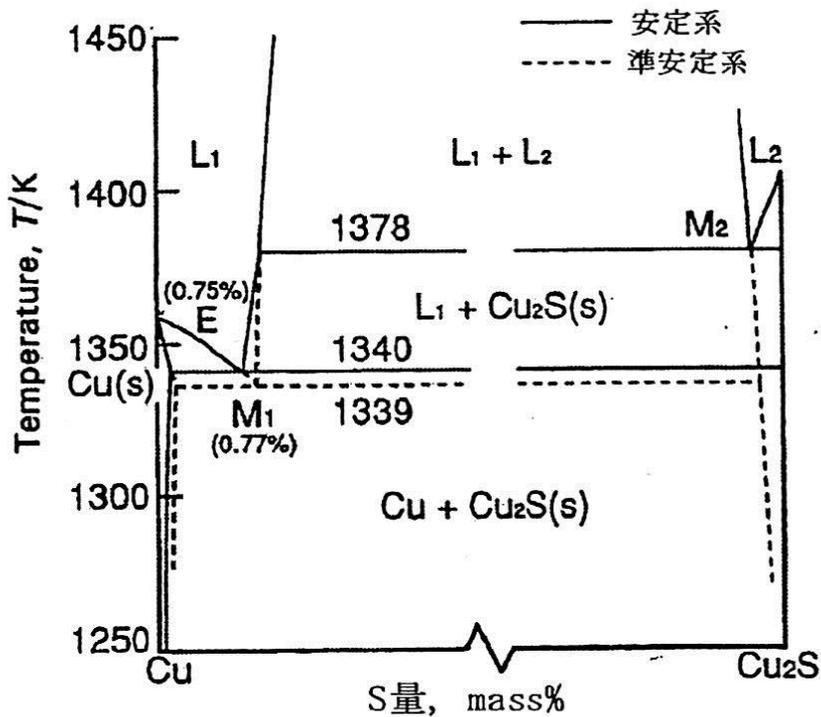
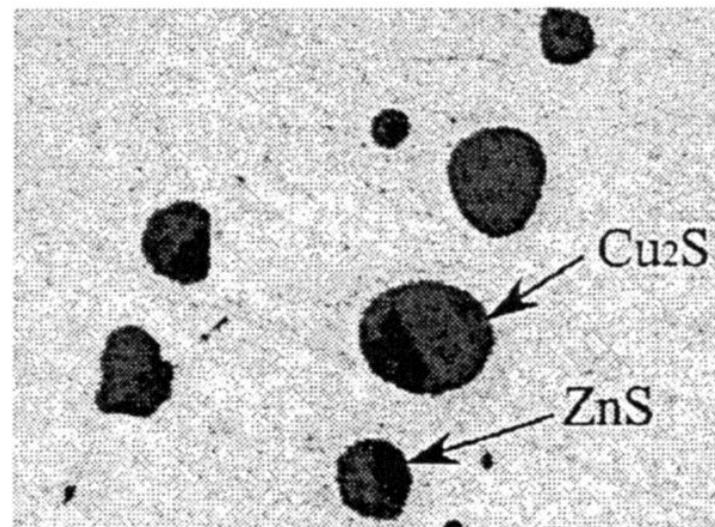


図4 模式図によるCu-Cu₂S二元状態図



(B) 硫化物粒子の構成状況

小林武; H23年度中国四国支部講演会資料(2011)4月23日

図31 球状Cu₂S; 偏晶反応で液相L₂が球状分離⇒球状固化

表 10 サイト説の実証及び現場技術への応用

サイト説	実証	応用
<p>Mgの黒鉛球状化への関与</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 直接ではない ・ 気泡として間接的に寄与 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 溶湯内へのMg気泡の存在⁶⁾ ・ Mg気泡への黒鉛晶出⁶⁾ ・ 球状黒鉛へのMgハローの存在^{1) 7) - 9)} ・ フリーMg量と黒鉛球状化率の相関^{10) 11)} ・ 発光分光分析によるフリーMgの分析^{10) 11)} 	<ul style="list-style-type: none"> ・ フリーMg量による工程管理^{10) 11)} ・ Mgドロス対策¹²⁾
<p>フェーディング現象</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ Mg気泡の浮上・消滅 ・ Si濃度斑の均一化 	<ul style="list-style-type: none"> ・ Mg気泡直径の算出⁶⁾ ・ Si-map分析^{1) 7) 9)} 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 温度と時間制御^{1) 13) 14)} (溶湯処理～鑄込み～凝固開始) ・ 後期接種^{15) 16)}
<p>液・固相の黒鉛生成・成長</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 共通の機械で整理可能 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 黒鉛晶出機構と結晶構造^{17) -22)} (球状・CV・チャンキ黒鉛) 	<ul style="list-style-type: none"> ・ チャンキフリー球状化剤の開発²³⁾ ・ 凝固時間制御^{1) 13) 14) 24) 25)} ・ 黒鉛ドロス対策^{1) 24)}
<p>凝固に伴う収縮・膨張体積収支</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 実用化学成分範囲にプラス 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 凝固膨張体積及び圧力^{12) 26)} ・ 製品形状と引巢発生特性^{12) 27)} 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 熱バランサー、無押湯方案^{1) 13)} ・ 鑄型条件の設定²⁶⁾ (鑄型強度、鑄枠形状、締付け)
<p>400℃脆化割れの回避</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ セル間フリーMgをPで相殺 	<ul style="list-style-type: none"> ・ Mg/P比と高温引張特性²⁸⁾ 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 高・低温脆化対策成分²⁸⁾
<p>機械的性質の肉厚感受性</p> <p>凝固時間短縮で解消可能</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・ ミクロ組織・機械的性質改善への凝固時間短縮効果^{24) 25)} 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 実体強度の保証²⁹⁾
<p>チル化現象^{5) 30)}</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ フリーNが大きく関与 	<ul style="list-style-type: none"> ・ フリーN固定によるチル防止^{32) -34)} 	<ul style="list-style-type: none"> ・ アーク炉による元湯の溶製^{13) 35)}

表11 REフリーFe-Si-5.5Mg球状化剤の使用実績

分類 No.	Fe-Si-Mg合金; ●含有、X無		実績; ○使用、X使用せず							
			~1982		1982~1988		1988~1997		1997~	
	Ca	RE	小物	大物	小物	大物	小物	大物	小物	大物
I	●	●	○	○	○	X	○	X	X	X
II	X	X	X	X	X	○	X	X	X	X
III	●	X	X	X	X	○	X	○	○	○

小物; 重量 <5t, 肉厚 <150t
 大物; 重量 ≥5t, 肉厚 ≥150t

まとめ

1. REは、品質向上や工程管理上の複雑性排除の面から、球状化剤には不要である。
2. ‘80年代より、REフリー球状化剤を現場に適用している。大物製造へのメリットは、大きい。
3. Caは、品質上は必ずしも必要としないが、溶湯処理上は必要である。
4. 黒鉛球状化理論「サイト説」を基に展開したことが、REフリー技術の確立を可能成らしめた。