

技術報告

特集「鑄鉄の溶解とレアアース低減溶湯処理技術」

大物球状黒鉛鑄鉄製造へのレアアースフリー球状化剤の適用

糸藤 春喜*

Technical Paper

J. JFS, Vol. 84, No. 12 (2012) pp. 725 ~ 731

Special Issue on Melting of Cast Iron and Molten Metal Processing Technology for Rare Earth Reduction

Application of Rare Earth Free Spheroidizer for Production of Heavy Section Ductile Cast Irons

Haruki Itofuji*

キーワード：球状黒鉛鑄鉄，大物，厚肉，レアアース，接種，チャンキー黒鉛，球状化剤，余長材，実体供試剤，実体付き供試材，別鑄込み供試材，機械的性質，球状化率，Mg反応，フェーディング，黒鉛球状化理論，Mgドロソ

1. はじめに

工業的に用いられている黒鉛球状化剤は，添加時の反応性と鑄物の品質に及ぼす安定性から，Fe-Si-Mg合金が主流となっている。この合金には，Ca, REが補助元素として添加されている。これらの内REは，2010年末，産出国の事情から入手が困難な状況に直面した。REの役割は，補助元素としながらも十分には把握されておらず，一種のパニックに陥ったと言っても過言ではない。RE問題は，現在は解消されているものの，再発しないと言う保証はない。更に，このREは，大物厚肉鑄物にチャンキー黒鉛を晶出させる元素として，その含有が懸念されて来た¹⁾。サイト説^{2~4)}の観点から黒鉛球状化へのMg, Ca, REの役割を検討した結果，REは，必ずしも必要ではないとの結論に達した。この検討結果に基づき開発したREフリーのFe-Si-Mg合金は，厚肉供試材での実験を経て実製品に適用されている。その適用実績は，既に四半世紀に及んでいる。

以下に，その経緯及び適用実績例を紹介する。

2. 球状化元素の役割

球状化剤を構成する元素とその役割をまとめたものを，表1に示す。Mg, Ca, REの役割の内，黒鉛球状化に及ぼす主なものを以下に記述する。

(1) Mg

Mgは，鑄鉄溶湯及び凝固温度に対する物理的性質が最も適した黒鉛球状化元素である。その性質を簡条書きにすると，以下の様になる。

① Mgは，その沸点が $1,103 \pm 5^\circ\text{C}$ であることから，溶湯処理から凝固終了までの間，溶湯中において蒸気と

して存在している^{2~4,5)}。

② Mgの原子半径(1.60 Å)は，Feの原子半径(1.24 Å)に比べて大きく，相互置換出来ない。この為，蒸気となったMgは，溶湯中に殆ど溶解することなく，気泡として存在することとなる^{2~4,6)}。

③ 浮上速度から計算されるMg気泡の消滅時間は，Mgのフェーディング時間と良く一致する^{2~4)}。

球状黒鉛は，これらのMg特性に黒鉛の晶出特性が絡むことで形成される。これを簡条書きにすると，以下の様になる。

① 黒鉛は，自由表面に優先的に生成・成長する特性がある。Mg気泡は，溶湯中において自由表面の役割を果たす。

② 固体で晶出する黒鉛は，このMg気泡に晶出することで，球状の形態を取ることが出来る。

④ Mg気泡の直径は，溶湯温度におけるMgの蒸気圧と溶湯圧のバランスで決まる。その直径は，最初に液中に晶出する黒鉛の直径と良く一致する^{2~4)}。

⑤ 球状黒鉛は，板面が基底面となった黒鉛片が積重なって構成されている。Mg原子は，蒸気となった時の原子間距離が常温の約10倍に拡大していることから，黒鉛結晶の基底面間並びに薄板黒鉛片間に存在出来ない。Mgが γ や α 鉄にも殆ど溶解度を持たないことを合わせて考慮すると，Mgは，球状黒鉛の周囲に必ず濃化することと成る⁴⁾。この濃化は，EPMAによるWDS分析によってMgハローとして検出される^{2~4)}。

⑥ Caは，脱S, O, Nにより多量のドロソを発生させる。また，チャンキー黒鉛の晶出を誘発する¹⁾。Caは，出来れば含有させたくない元素である。しかし，Caを



表1 Fe-Si-Mg系球状化剤に含まれる成分の役割

構成元素	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	
意図的配合	Fe	FeSi, FeSi ₂	①高密度化、合金上浮防止		
	Si	Mg ₂ Si	①Mg反応を緩和・歩留り向上		
	Mg	Mg ₂ Si	①FMgが気化、Mg気泡形成	①Mg気泡が黒鉛生成・成長サイトを提供	
			②脱FS,FO	②FMg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チャンキー黒鉛誘発
			②脱FS,FO	②FMg量=Mg気泡数確保	
③黒鉛球状阻害元素を相殺 Al,As,Bi,Pb,Sb,Sn,Ti等			③相殺効果小	③相殺効果大 鋼屑管理容易でRE不要	
Ca	CaSi ₂	④H気泡形成	④H気泡が 黒鉛生成・成長サイトを提供	—	
		①脱FN=接種効果	①チル減、SG粒増	①チャンキー黒鉛誘発	
		②脱FS,FO	②FMg量=Mg気泡数確保		
		③Caが気化、Ca気泡形成 Ca沸点1480~1490°C	③Ca気泡が 黒鉛生成・成長サイトを提供	—	
混入	C	Mg ₂ C ₃ , MgC ₂	④Mg難燃化・Mg歩留り向上 Ca多い⇒ドロス多い	—	
	Al	Al ₂ O ₃	①不純物、Al多い⇒ドロス多い	—	
	N	Mg ₃ N ₄	①不純物	—	
O	Mg ₂ SiO ₄	①不純物	—	—	

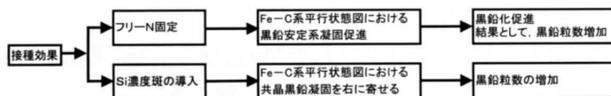


図1 理論的観点から見た接種効果

含有しないFe-Si-Mg合金は、Mg処理時の反応が激しく、反応時間も短い。Caは、Mg歩留りを一定にし鋳物品質を安定させる為にも、難燃剤として適量をFe-Si-Mg合金に含有させるべきである。

(2) RE

- ① REには、薄肉品において、チル生成の抑制によって黒鉛化を促進し、その結果として粒数を増加させる効果がある。いわゆる、接種効果がある(表1, 図1)。REによる接種効果は、フリーNの固定による。この脱フリーNは、接種剤やArバブリングによっても実施できる⁷⁾。
- ② REは、脱S, O, Al, As, Bi, Sb, Pb, Sn等、黒鉛球状化阻害元素の固定・無害化の役割を果たす。しかし、これらの元素は、溶解材料の吟味や溶湯精錬によって最少化が可能である。
- ③ REは、チャンキー黒鉛の晶出を誘発する最大の要因である¹⁾。上項①, ②の役割とそれらの代替技術からすると、REは、無添加としても問題なく、むしろ無添加にすべきと考えられた。

3. 実験方法

実験は、三段階に分けて実施した。まず、REフリー球状化剤の大物品への品質の影響を、旧JIS G 5502 Y形供試

表2 Y形供試材の溶解材料の配合割合

材料	配合割合 (mass %)	
	球状化剤A	球状化剤B,C,D
SB	9	44(残湯)
ダクタイル鋳鉄	14	0
電磁鋼板屑	77	56(追加)
合計	100	100

表3 Y形供試材の元湯の化学成分 (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	
3.41	1.58	0.24	0.045	0.011	0.04	0.06	0.09	0.01	—	0.001	0.001	—	

不純物元素										
Ti	V	Al	Sn	B	Sb	Zn	Pb	As	Bi	Nb
0.013	0.007	0.015	0.003	—	0.002	0.005	0.001	0.000	0.000	0.011

表4 Y形供試材のREフリー及び含有溶湯処理剤

分類	RE	記号	合金	化学成分 (mass %)							
				Mg	Ca	RE	Si	Al	Ba	Fe	
無	A	球状化剤	6.04	0.96	0.00	45.34	1.30	—	Bal.		
		接種剤	—	1.55	—	69.75	2.42	1.14	Bal.		
	B	球状化剤	5.86	1.93	0.00	45.59	0.34	—	Bal.		
		接種剤	—	2.26	—	72.58	2.36	1.54	Bal.		
有	C	球状化剤	5.43	1.92	2.09	44.31	1.09	—	Bal.		
		接種剤	—	1.55	—	69.75	2.42	1.14	Bal.		
	D	球状化剤	5.76	2.00	1.71	46.72	0.38	—	Bal.		
		接種剤	—	2.26	—	72.58	2.36	1.54	Bal.		

材にて行った。次に、実体想定□600mm厚肉ブロック(M=V/S=10cm)へと展開し、さらに実体供試材にて追跡・確認を行った。

3.1 Y形供試材の実験^{8,9)}

溶解材料の配合割合を、表2に示す。元湯の化学成分を表3に示す。元湯は、10t低周波誘導炉を用いて溶製した。

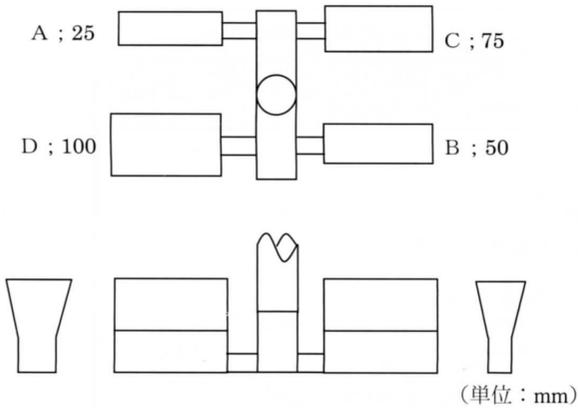


図2 Y形供試材(旧JIS G 5502A~D号)の鑄造方案

表5 □600mmブロックの溶解材料の配合割合

溶解炉(t)	10	
溶解量(kg)	7,900	
溶解材料配合 (mass %)	SB	0
	銑鉄	6
	戻り屑	0
	電磁鋼板屑	88
	合金(Fe-75Si,加炭材)	6

表6 □600mmブロックの元湯の化学成分(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	—	—

溶湯を1500℃以上に加熱後、置注ぎ法により表4に示す球状化剤及び接種剤を用いて球状化処理を行った。ここで、4種類の球状化剤と接種剤の組合せにより、球状化剤中にREが無いものをAとB、RE含有のものをCとDとした。処理温度は、取鍋容量、処理湯量及び連続使用の影響を考慮して、各々の鑄込み温度を約1350℃に揃えられる様に設定した。溶湯処理後の溶湯は、図2に示す鑄造方案の鑄型に、1350℃を目標に鑄込んだ。

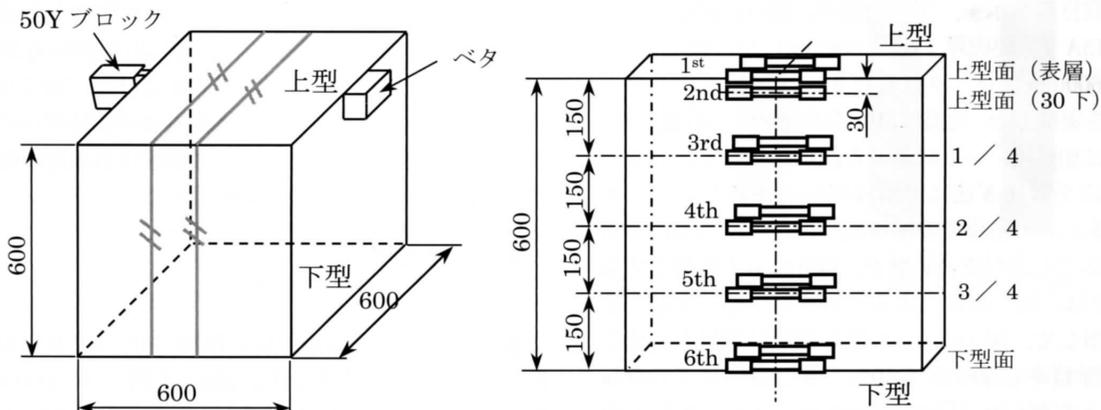


図4 □600mmブロックからの引張供試材の採取要領(単位: mm)

表7 □600mmブロックのREフリー溶湯処理剤

メーカー	合金	化学成分(mass %)						
		Mg	Ca	RE	Si	Al	Ba	Fe
X	球状化剤	5.82	1.73	≤0.001	44.78	0.62	—	Bal.
	接種剤	—	1.16	—	71.25	1.29	1.12	Bal.
Y	球状化剤	5.98	1.61	≤0.01	46.57	0.81	—	Bal.
	接種剤	—	1.80	≤0.01	73.41	1.18	0.73	Bal.
Z	球状化剤	5.80	1.86	≤0.01	45.09	0.3~0.5	—	Bal.
	接種剤	—	1.72	≤0.01	74.45	1.90	0.97	Bal.

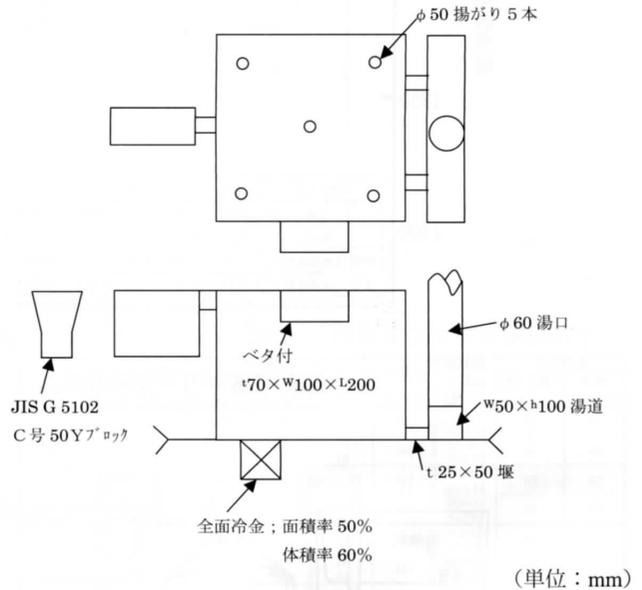


図3 □600mmブロックの鑄造方案(M=V/S=10cm)

3.2 □600mmブロックの実験^{8,9)}

溶解材料の配合割合を、表5に示す。元湯の化学成分を表6に示す。元湯は、10t低周波誘導炉を用いて溶製した。溶湯を1500℃以上に加熱後、置注ぎ法により表7に示す球状化剤及び接種剤を用いて球状化処理を行った。□600mm厚肉ブロックに対して、RE含有球状化剤がチャンキー黒鉛生成を誘発する事は、既に経験している¹⁾。ここでは、3種類の球状化剤と接種剤の組合せを実験したが、球状化剤を全てREフリーとした。処理温度を約1420℃とし、各々のブロックへの鑄込み温度が約1320℃となる様

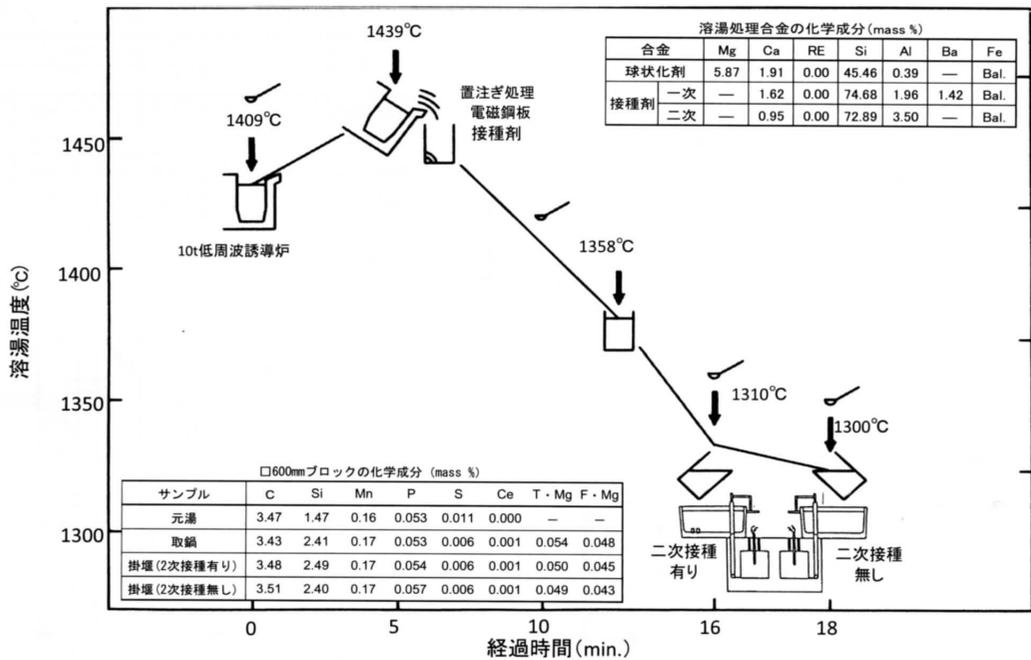


図5 REフリー球状化剤による溶湯処理及び掛堰二次接種の要領

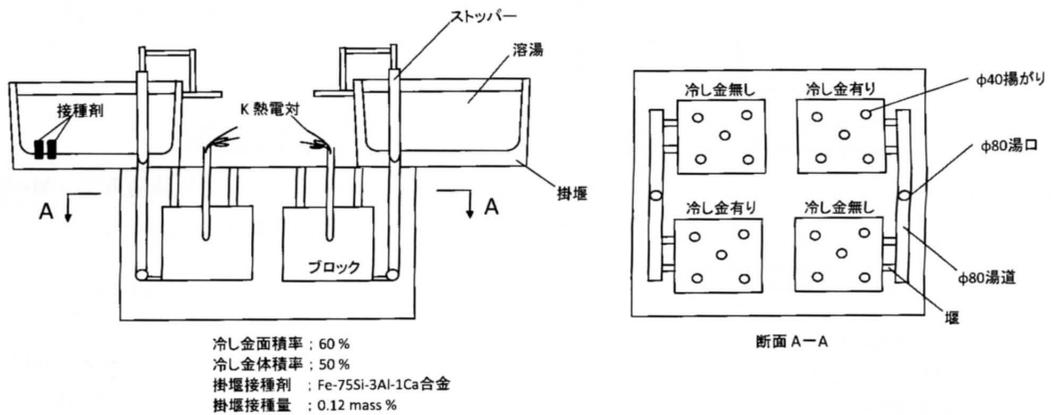


図6 □600mmブロックにおける掛堰二次接種及び冷し金による凝固制御の要領

にした。図3に□600mmブロックの鑄造方案を示す。□600mmブロックの他に、別鑄込み供試材として50mmYブロックに鑄込んだ。図4に□600mmブロックからの引張試験片の採取位置を示す。引張特性は、JIS G 5502-2001のFCD400-15A（主要肉厚；60～200mm）を目標とした。

次に、□600mmブロックに及ぼす二次接種と冷し金の組合せ効果を実験した。元湯は、10t低周波炉にて溶製した。1500℃以上に加熱後、一度降温した後に再昇温し、1439℃にて9tの溶湯を置注法にて溶湯処理を実施した。二次接種は、図5に示す要領で実施した。さらに、二次接種の有無に対する冷し金有無の影響を、図6に示す要領で実験した。図6では、均一凝固によるブロック中心の黒鉛形態の改善を目指して、図3に示した冷し金の使用量を変更した。冷し金面積率は50%から60%、冷し金体積率は60%から50%へと変更した。□600mmブロックから採取した引張試験片の採取位置は、図4に示した要領と同等とした。

マイクロ組織は、ブロックの中心で観察した。

3.3 実体供試材の実験

モジュラスが同等と言っても、質量は、実体との間に大きな差がある。そこで、REフリー球状化剤を実操業に適用した後も、実体供試材にて品質への影響を追跡調査した。その一例を図7に示す。実体供試材は、製品の最大肉厚部と同じ肉厚にした。さらに両者の凝固時間が同等と成る様に冷し金で凝固制御した。この実体供試材の機械的性質を調査し、製品実体の評価とした。

4. 実験結果

4.1 Yブロック

表8に示す様に、Mg反応の持続性は、RE含有剤の方が長い傾向にあった。しかし、Mgの歩留りは、ほぼ同等か、むしろREフリーの方が良い場合があった。表9のREフリー溶湯では、若干量のCeが検出されている。これは、原材

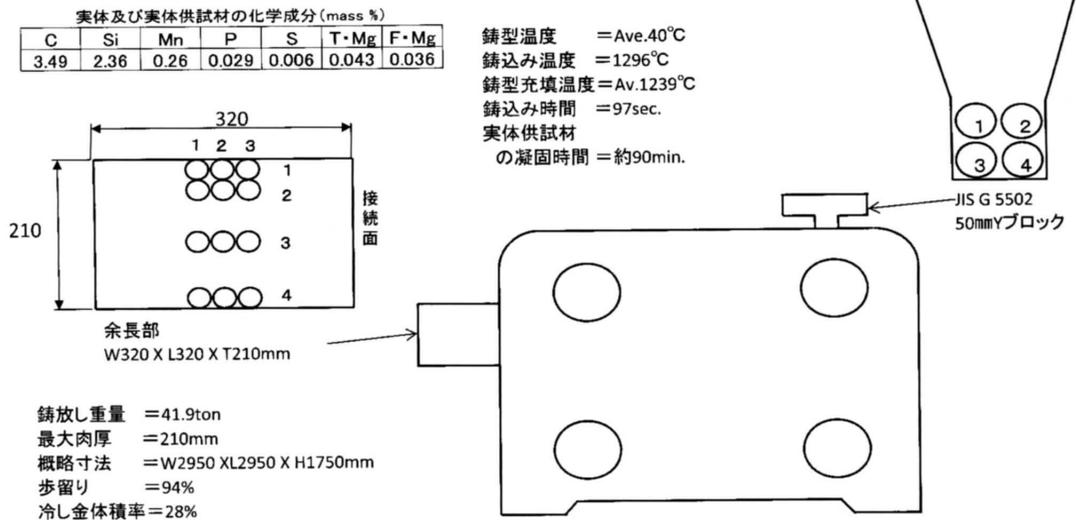


図7 実体供試材としての余長部及びその機械的性質の評価位置

表8 Y形供試材の溶湯処理～鑄込み記録

分類	RE	記号	溶湯処理			添加率		Mg反応			鑄込み		
			温度 (°C)	LD/湯量 (t/t)	時間 (s)	球/接 (%)	開始 (s)	持続 (s)	酸化煙	Mg歩留り (%)	反応後 (min)	温度 (°C)	所要 (s)
フリー	A	1422	10/6.1	≒60	1.1/0.4	直後	110	大	83	≒8	1345	≦20	
	B	1447	5/2.5	≒30	1.1/0.4	直後	102	差	70	≒3	1357	≦20	
含有	C	1423	5/2.5	≒30	1.1/0.4	直後	135	無	74	≒3	1321	≦20	
	D	1478	10/6.1	≒60	1.1/0.4	直後	136		69	≒8	1358	≦20	

表9 Y形供試材の取鍋の化学成分

分類	RE	記号	化学成分 (mass %)								
			C	Si	Mn	P	S	Ca	Ce	T・Mg	F・Mg
フリー	A	3.54	2.44	0.21	0.038	0.010	—	0.002	0.055	—	
	B	3.56	2.30	0.22	0.030	0.012	—	0.003	0.045	—	
含有	C	3.54	2.31	0.22	0.030	0.012	—	0.011	0.044	—	
	D	3.54	2.50	0.22	0.030	0.011	—	0.010	0.044	—	

料(表2), 元湯(表3), 球状化剤(表4), 及び当時の低含有域のカントバックの分析精度が良くなかった事から考えて, ここでは実質ゼロと判断した. なお当時の検量線は, 全体を直線としていたが, 最近では, 低Ce域が2次曲線となる事が分かっている.

黒鉛組織及び機械的性質は, 図2に示すA号25mm及びD号100mm Y形供試材にて対比した. これらの実験結果を, 表10及び図8に示す. 黒鉛球状化率は, A及びD号共に, REフリー及び含有の差はなく, 同等であった. 黒鉛粒数については, A号でRE含有の方が多く, D号ではREフリーの方が多い傾向を示した. 引張特性は, A号及びD号共に, REフリーの方が高強度で低伸びの傾向を示した. 衝撃値は, 比較的高く, 引張特性を反映した傾向を示した.

供試材に鑄込んだ後, 溶湯は, 実操業の製品に鑄込んだ. その結果, 引け巣発生等の品質問題は, 特に発生していない.

4.2 □600mmブロック

表11にREフリー溶湯処理から鑄込みまでの実験結果を示す. 球状化剤の種類の違いによる反応性を除き, 実験条件をほぼ同等に揃えることができた. 引張試験結果を図9に示す. 引張特性は, 三種類の球状化剤の間で差が見られ

表10 Y形供試材の機械的性質及びマイクロ試験結果

分類	RE	記号	Y供試材 (mm)	引張特性			HB硬度 (10/3000)	衝撃値 CVN ₂₃ (J/cm ²)	黒鉛組織	
				0.2%耐力 (N/mm ²)	引張強さ (N/mm ²)	伸び (%)			球状化率* (%)	粒数 (ヶ/mm ²)
フリー	A	25	345	529	17	179	13.13, 15 Ave.14	92	76	
		100	312, 316	465, 466	19, 18	148	14.16, 17 Ave.16	93	44	
	B	25	319	480	20	167	17.18, 21 Ave.19	93	67	
		100	287, 286	422, 422	23, 24	140	21.23, 24 Ave.23	95	59	
含有	C	25	309	450	22	156	22.24, 26 Ave.24	90	91	
		100	287, 292	421, 420	24, 23	143	18.18, 21 Ave.19	88	34	
	D	25	313	456	22	156	21.21, 25 Ave.22	92	79	
		100	298, 299	420, 421	24, 23	140	17.20, 22 Ave.20	79	35	

* JIS G 5502-1995 球状黒鉛鑄鉄品解説
ISO球状化率 = 4.58 + 1.05(NIK球状化率)

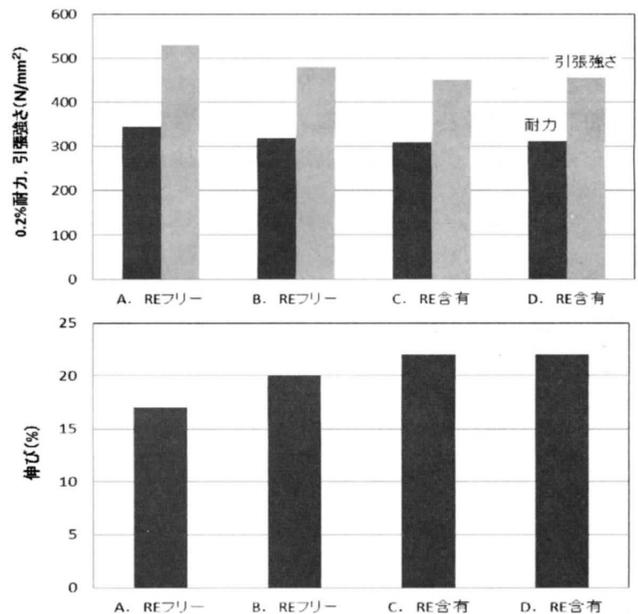


図8a REフリー及び含有球状化剤で処理した25mm Y形供試材の機械的性質

なかった. 大物厚肉材の引張特性は, 一般に実体付き供試材のそれより低くなる傾向にある. しかし, 本結果では, 目標とした実体付き供試材の引張特性 [FCD400-15A (主

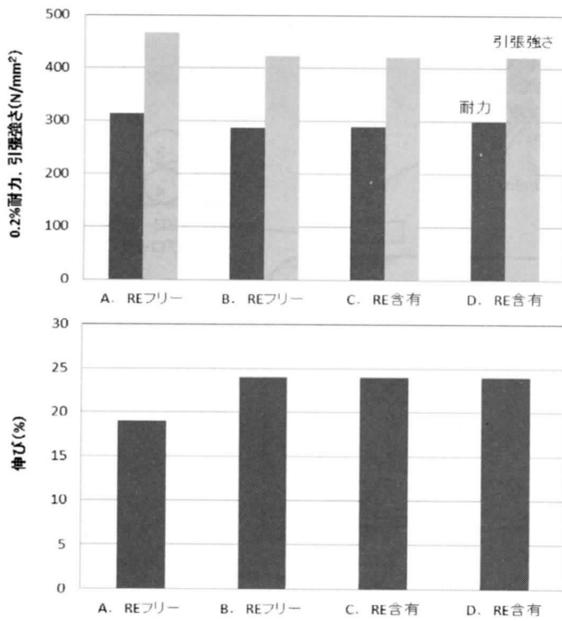


図8b REフリー及び含有球状化剤で処理した100mmY形供試材の機械的性質

表11 □600mmブロックの溶湯処理～鑄込み記録

球状化剤	出湯		添加率	球・接	Mg反応			Mg歩留り (%)	鑄込み		
	出湯温度 (°C)	LD/湯量 (t/Kg)			開始 (s)	持続 (s)	酸化率		反応後 (min)	温度 (°C)	所要 (s)
X	1,417	5/2,500	≒30	1.3/0.2	10	106	黄煙、多い	56	≒5	1,333	123
Y	1,420	5/2,500	≒30	1.3/0.2	5	97	白煙、比較的多い	60	≒7	1,323	113
Z	1,420	5/2,500	≒30	1.3/0.2	5	120	白煙、少ない	71	≒5	1,321	101

要肉厚; 60~200mm] を上回る結果が得られた。引張供試材を採取する時の切断面には、外・内引け等も皆無であった。さらに引張結果からも推定される様に、ひけ巣は、試験片の表面にも観察されなかった。上型面(表層)で引張特性が悪くなっているのは、Mgドロス層があったためである。本来、この部分は、Mgドロス層の発生を想定して加工除去するところである。今回は、参考として引張試験を実施した。供試材の引張特性は、本体ベタ付けが最も

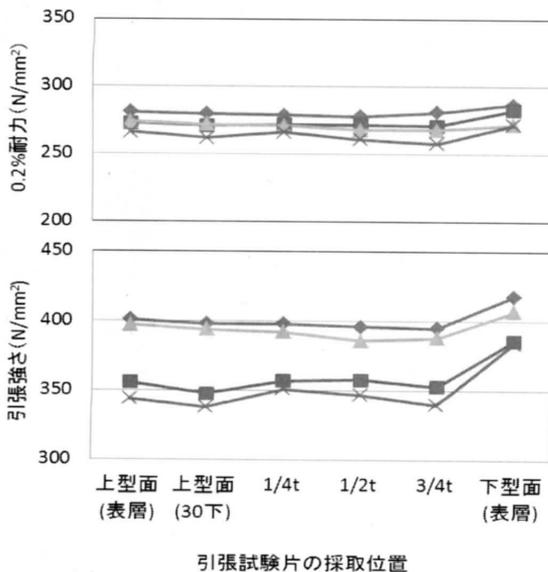


図10 □600ブロックの引張特性に及ぼす掛堰二次接種と冷し金の効果

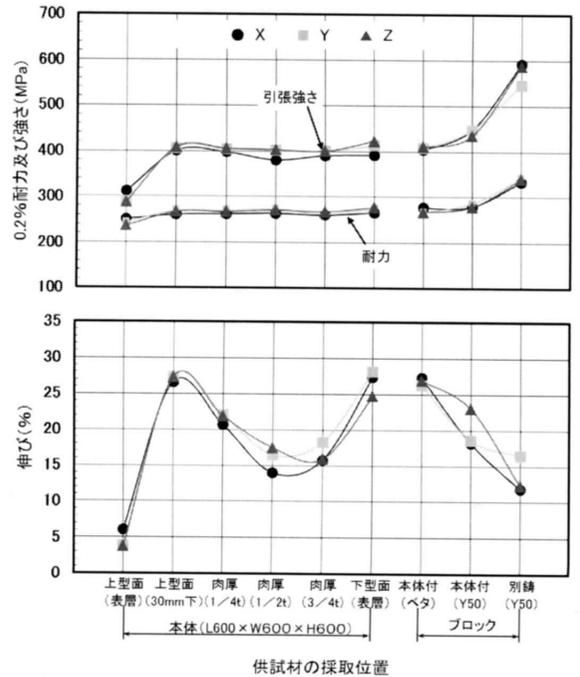
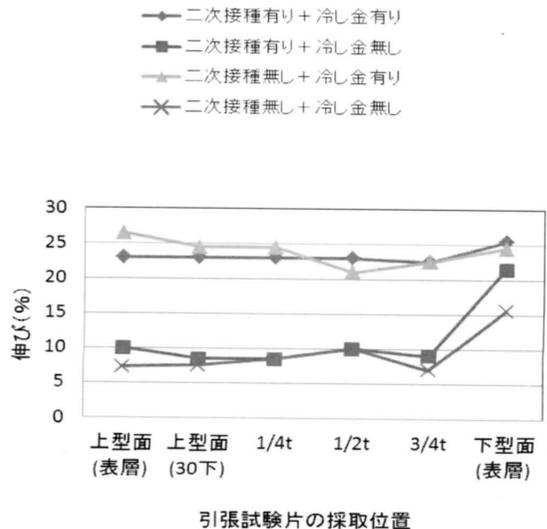


図9 REフリー球状化剤で処理した□600mmブロックの引張試験結果質

本体に近く、次いで本体付けY形供試材となった。別鑄込み供試材では、引張強さが高く伸びが低くなるため、本体の引張特性を代替価する事が不可能と考えられる。

図10と図11¹⁰⁾に、二次接種と冷し金の組合せを実験した結果を示す。図10に示されるように、□600mmブロックの引張特性を高めるには、冷し金の使用が必須であり、その使用体積率より面積率を重視する方が効果的であることが分かった。特に、伸びは、図9で見られる表層と中心との大差が解消されている。これは、図11の黒鉛組織からわかる様に、冷し金に加え二次接種による黒鉛球状化率及び黒鉛粒径サイズの改善によるところが大きい。



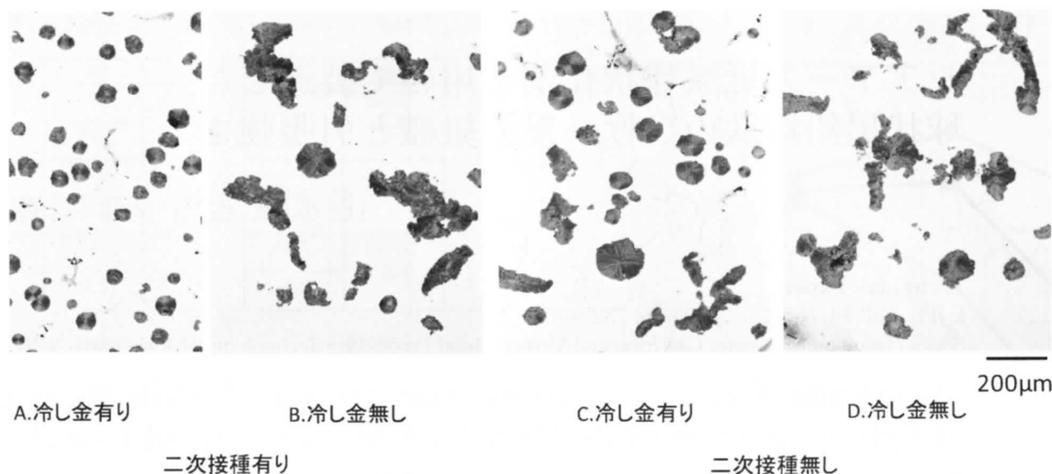


図11 □600mmブロック中心の黒鉛組織改善に及ぼす掛堰二次接種と冷し金の効果(5%ナイトール腐食)

表12 REフリー球状化剤で処理した実体供試材及び実体付きY形供試材の機械的性質

供試材	試験片 No.	引張特性				HB硬度 10/3000	
		0.2%耐力 $\sigma_{0.2}$ (N/mm ²)	引張強さ σ_B (N/mm ²)	伸び ϵ (%)	絞り ϕ (%)		
別鑄込み	JIS G 5502 FCD450	≥280	≥450	≥10	—	140~210	
実体付き 50mmYブロック	①	290	483	20	16	155	
	②	295	484	19	14	159	
	③	281	452	19	24	145	
	④	280	454	20	25	142	
実体	顧客の 規格仕様	≥210	≥350	≥15	—	120~130	
余長部 肉厚=210mm	ドロス層 (加工代内)	1-1	192	358	8	10	125
		1-2	250	349	6	7	129
		1-3	252	349	6	7	129
	上層	2-1	257	395	30	29	123
		2-2	259	397	28	28	127
		2-3	257	399	28	25	129
	中層	3-1	255	380	22	20	124
		3-2	255	383	24	21	124
		3-3	259	386	24	21	125
	下層	4-1	261	392	26	24	124
		4-2	264	392	26	25	125
		4-3	263	391	28	26	125

表13 REフリー球状化剤の使用経緯及び実績

合金の種類	Fe-Si-Mg合金		実績: ●使用、X使用せず							
	Ca	RE	~1982		1982~1988		1988~1997		1997~現在	
			小物	大物	小物	大物	小物	大物	小物	大物
I	1.50	1.50	●	●	●	X	●	X	X	X
II	≤0.01	≤0.01	X	X	X	●	X	X	X	X
III	1.00	≤0.01	X	X	X	X	X	●	●	●

小物:重量t<5, 肉厚mm<150
大物:重量t≥5, 肉厚mm≥150

4.3 実体供試材

超音波探傷検査の結果、実体と実体供試材からは、ひけ巣等の欠陥エコーが検出されなかった。無欠陥であることは、実体供試材から引張試験片を採取する時に、切断面を目視にて観察することによっても確認した。表12に実体供試材における機械的性質を示す。事例が示す如く、その機械的性質は、40トンを超える製品に対しても要求され

た規格を満足させるに至っている。この様に、REフリー球状化剤は、大物実体の内部品質及び機械的性質に対して、特に問題を発生させなかった。

REフリー球状化剤の現場への適用は、ものづくりの観点から、高品質の大物球状黒鉛鑄鉄品を製造するために積極的に実施した。その過程及び実績は、表13に示す通りである。この技術を含む功績は、本学会技術賞を2度受賞するに至っている^{10,11)}。

5. まとめ

上述の様に、REフリー球状化剤を現場に適用して久しく、実体品質を保証する上で、不可欠な技術となっている。

参考文献

- 1) 糸藤春喜：鑄造工学 **84** (2012) 3, 152
- 2) H. Itofuji：Thesis for Doctor's degree of Kyoto University (1993)
- 3) H. Itofuji：AFS Trans **104** (1996) 79
- 4) 糸藤春喜：鑄造工学 **84** (2012) 4, 194
- 5) 日本金属学会編：金属データブック(丸善)(1974) 10
- 6) T. B. Massalski：Binary Alloy Phase Diagrams **2** (1992) 1722
- 7) 糸藤春喜, 岡村真一, 山田肇：日本鑄物協会全国講演大会概要集 **118** (1991) 63
- 8) 易宏治, 糸藤春喜, 李保柱, 田村幹夫：日本鑄造工学会全国講演大会概要集 **158** (2011) 48
- 9) 糸藤春喜：日本鑄造工学会, 技術講習会テキスト(2011) 32
- 10) 糸藤春喜, 山田肇：日本鑄造工学会, 平成7年度技術賞受賞記念講演集(1995)
- 11) 糸藤春喜, 清中海舟：鑄造工学 **80** (2008) 2, 113