

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3475607号
(P3475607)

(45) 発行日 平成15年12月8日(2003.12.8)

(24) 登録日 平成15年9月26日(2003.9.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I
C 2 1 C 1/10	1 0 1 1 0 2 1 0 3	C 2 1 C 1/10 1 0 1 1 0 2 1 0 3
B 2 2 D 1/00		B 2 2 D 1/00 J

請求項の数 3 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-280618

(22) 出願日 平成7年10月27日(1995.10.27)

(65) 公開番号 特開平9-125125

(43) 公開日 平成9年5月13日(1997.5.13)

審査請求日 平成11年11月19日(1999.11.19)

(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
山口県宇部市大字小串字沖の山1987-19
株式会社宇部スチール 宇部工場内

(72) 発明者 榎谷 歩
山口県宇部市大字小串字沖の山1987-19
株式会社宇部スチール 宇部工場内

審査官 木村 孔一

(56) 参考文献 鋳物, 日本, 1985年, 第57巻第8号,
534-535頁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 球状黒鉛鋳鉄のチャンキイ黒鉛晶出防止方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 肉厚が80mm以上であるか、またはモジュラスMが4cm以上の大物厚肉球状黒鉛鋳鉄の製造において、希土類元素を全く含有しないMg球状化剤を用いて球状化处理し、かつ、希土類元素を全く含有しない接種剤を添加して接種処理することにより、厚肉部に0.035~0.070%Mgを残留させることを特徴とする球状黒鉛鋳鉄のチャンキイ黒鉛晶出防止方法。

【請求項2】 球状化处理と接種処理を同時に行なうか、あるいは球状化处理の後に接種処理を行なった後、25分以内に鑄込を完了させる請求項1記載の球状黒鉛鋳鉄のチャンキイ黒鉛晶出防止方法。

【請求項3】 球状化处理と接種処理を行なう前に、溶解炉内で成分調整とCO反応温度域への加熱による溶解処理を実施する請求項1記載または請求項2記載の球状

2

黒鉛鋳鉄のチャンキイ黒鉛晶出防止方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は球状黒鉛鋳鉄のチャンキイ黒鉛晶出防止方法に係り、特に大物厚肉球状黒鉛鋳鉄の製造に際して、チャンキイ黒鉛の晶出を防止する球状黒鉛鋳鉄のチャンキイ黒鉛晶出防止方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 球状黒鉛鋳鉄は、鋳鉄溶湯に黒鉛球状化元素を添加し、本来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た鋳鉄材料である。一方、球状化元素として工業的に使用可能な元素には、Mg, Ce, Caがある。これら三元素の中で、黒鉛の球状化に最も効果的に製造条件に適している

10

元素は、Mgである。金属MgとしてMg単体で添加する場合もあるが、一般的にはFe-Si-Mg、Ni-Mg、Cu-Mg等の合金の形で添加される。これらのうち、最も多く使われているのはFe-Si-Mg合金である。Ce、Caは、黒鉛球状化の補助元素としてFe-Si-Mg合金に少量含有されている。

【0003】このうち、Ceは、REM（希土類元素合金；ミッシュメタル）の形で含有されている。しかし、このREM（あるいはCe）を含有するFe-Si-Mg合金は、小・中物の球状黒鉛鑄鉄の黒鉛球状化には効果的であるものの、たとえば、肉厚が80mm以上の、あるいはモジュラスM（体積/放熱表面積）が4cm以上の大物厚肉の球状黒鉛鑄鉄の場合には、チャンキ黒鉛を晶出させる欠点をもっている。図4は、従来技術による、重量40トン、最大肉厚245mmの厚肉球状化黒鉛鑄鉄内に晶出したチャンキ黒鉛組織の顕微鏡写真の模写図であり、組織中に微細な粒状のチャンキ黒鉛晶出が観測される。

【0004】チャンキ黒鉛の晶出は、REMが主因であり、Caが促進元素とされている。このチャンキ黒鉛が発生すると、良好な球状黒鉛組織を有する鑄物に比べて韌性が著しく劣るため、材料としての信頼性を大幅に欠くことになる。また、鑄物の内部に晶出したチャンキ黒鉛は、製造過程の最終工程である機械加工で発見されるため、製品を廃却せざるを得ない場合が生じ、損害が大きい。チャンキ黒鉛晶出部は、加工肌が粗く、光沢も不均一である。以上のため、チャンキ黒鉛晶出防止対策として、球状化処理後の残留Ce量に化学量論的に相当する量の黒鉛球状化阻害元素（Bi、As、Sb、Pb、Te、Se、Sn等）を添加し、金属間化合物としてCeの影響を相殺する方法が採られてきた。現在、最も多く使用されている相殺元素は、Sbである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの方法には、下記のような問題がある。

(1) たとえば、0.010～0.020%REM含有の溶湯にSbを相殺元素として添加する場合、その添加量は溶湯1トン当たり40～80gとされている。この量は溶湯量に対して極めて少ない量であり、溶湯への歩留まり量（添加量に対する正味溶け込み量の比率）が不安定である。

(2) Sbが仮に100%溶け込むことが出来たととしても、その量は0.004～0.008%という微量であり、分析による鑄込前の確認も鑄込後の確認と同様に難しい。このことは、他の相殺元素についても同様である。

(3) REM相殺元素の添加により、製品厚肉部のチャンキ黒鉛晶出は防止されるが、REM相殺元素は同一製品内の薄肉部、製品本体供試材、別鑄込供試材に対し

(2)

て、パーライト析出を促進することが知られている。この結果、製品内に強度不均一が発生する。また、供試材と製品本体との強度格差が大きくなり、供試材としての役割を果たし得なくなる。

(4) 添加量が過多になるか、あるいはSbを含む戻り屑銃の使用による蓄積が起こることにより、片状黒鉛が晶出し、黒鉛球状化率が低下する。

(5) 現在、最も多く使用される相殺元素であるSbは、単独では人体に有害である。また、これ以外の相殺元素であるAsやPbも同様に人体に有害であり、その取扱に注意を要する。

本発明では、上述のような種々の弊害を排除して、安定的に、かつ確実にチャンキ黒鉛晶出を防止する方法を提供することを目的としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】このような課題を解決するために、本発明においては、第1の発明では、肉厚が80mm以上であるか、またはモジュラスMが4cm以上の大物厚肉球状黒鉛鑄鉄の製造において、希土類元素を全く含有しないMg球状化剤を用いて球状化処理し、かつ、希土類元素を全く含有しない接種剤を用いて接種処理をすることにより、厚肉部に0.035～0.070%Mgを残留させることをとした。また、第2の発明では、第1の発明における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の後に接種処理を行なった後、25分以内に鑄込を完了させることをとした。さらに、第3の発明では、球状化処理と接種処理を行なう前に、溶解炉内で成分調整とCO反応温度域への加熱による溶解処理を実施するようにした。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明においては、肉厚が80mm以上であるか、またはモジュラスMが4cm以上の大物厚肉球状黒鉛鑄鉄の製造において、鑄鉄溶湯中に希土類元素を全く含有しないMg球状化剤を添加して球状化処理するとともに、接種剤を添加して接種処理するようにしたので、厚肉部に0.035～0.070%Mgを残留させ、凝固に際して黒鉛が生成し易く球状黒鉛粒数が多く晶出し易い溶湯とし、問題点の多いSb等のREM相殺元素を添加することなく、大物厚肉球状黒鉛鑄鉄へのチャンキ黒鉛の晶出を防止する。さらに、第2の発明では、球状化処理効果および接種処理効果を維持させて凝固開始に導くことが出来るように、各々の処理後の25分以内に鑄込を完了させ、大物厚肉球状黒鉛鑄鉄へのチャンキ黒鉛の晶出を防止する。また、第3の発明では、球状化処理と接種処理の前に溶解炉内で成分調整とCO反応温度域への加熱による溶解処理を行なうことによって、溶湯中の酸素濃度を下げて、Mg酸化やSi酸化を防止し溶け込み量を増大させるとともに、接種効果を向上させる。

【0008】

50

【実施例】以下本発明の実施例の詳細について説明する。図1は本発明の実施例に係る大物厚肉球状黒鉛鑄鉄の製造工程を示す工程図である。REM(希土類元素合金; ミッシュメタル)は、下記のような特性を有する。

- ① 球状化阻害元素を相殺する働きがある。
- ② Mgのフェーディングを抑制する。
- ③ 黒鉛粒数を増加する。
- ④ Mg反応の抑制目的でMg系球状化剤に添加されている。

しかしながら、純度の高いスクラップが入手容易になったことや、その純度を高精度の分析機器を使用して分析できるようになったことにより、上記項目①の目的を果たす必要がなくなった。また、大物厚肉球状黒鉛鑄鉄の球状化処理温度と接種温度が小・中物品に比べて低いことから、Mgのフェーディングの進行速度が遅くなるので、項目②についても殆ど考えなくてもよい。すなわち、接種効果のフェーディング防止対策を実施すると、Mgのフェーディング問題は自動的に解決される。項目③のREM添加による黒鉛粒数の増加は、凝固時間の短い10mm以下の薄肉製品等に当てはまる現象であり、本発明が対象としている凝固時間の長い大物厚肉品には当てはまらない。大物の球状化処理は、比較的低温(1400℃)で行われるため項目④の問題も殆ど考えなくてよい。

【0009】以上のことから、大物厚肉球状黒鉛鑄鉄の球状化処理にとって、REMの添加は必要ないこととなる。黒鉛の球状化にとって、あくまでも欠くことの出来ない元素はMgであり、接種処理が黒鉛の球状化を促進する。球状化剤によって添加されたMgは、溶湯中の酸素、硫黄、窒素と化合あるいは溶湯の2次酸化、2次窒化により生成した介在物の形態以外は、その殆どが気泡として溶液中に懸濁し、その気泡に黒鉛が晶出して球状黒鉛を形成する。本発明でいう接種処理とは、凝固に際して黒鉛晶出を促進し、球状黒鉛粒数を増加させること

である。一方、接種剤であるFe-Si合金によって添加されたSiは、溶湯中にSiのミクロ的な濃度班(むら)を与える。球状黒鉛は、ミクロ的にSi濃度が高い領域内のMg気泡に優先的に生成する。しかし、球状化処理および接種処理から鑄込までに要する時間が長くなるにつれて、Mg気泡は浮上して溶湯中における個数を減らし、Siは拡散し均一化することによって濃度班がなくなる。これらは、溶湯中にREMが存在しない場合でも、チャンキ黒鉛を晶出させる。このような観点から、チャンキ黒鉛の晶出防止を対象とする研究はこれまで全く見当たらなかった。

【0010】本発明の効果を実証するため、シミュレーション実験を実施した。実験は、大物厚肉鑄物を想定したフラン鑄型に、球状化剤と接種剤で同時処理した溶湯を、1310~1330℃で鑄込んで凝固させた。溶解材料は、ダクタイル用銑鉄、故銑、電磁鋼板、Fe-Si、電極屑等を配合して、元湯化学成分となるようにした。球状化剤は、5.5%Mg合金にREMを4段階に変化させたもの4種類であり、Mg添加量として0.070%、REM添加量として0.040%以下となるように添加した。接種剤は、Fe-7.5Siを使用した。試験材の形状は、一辺が600mmの立方体で、モジュラスM=10cm、重量は約1530kgであった。鑄込終了から凝固完了までに要した時間は、9~10時間であった。

【0011】得られた試験材の中央縦断面におけるチャンキ黒鉛晶出状況を観察するため、試験材をバンドソーで切断した。チャンキ黒鉛の発生傾向とREM添加量の関係を表1に示す。表1の番号1~5は本発明例を示し、番号6~10は従来例を示す。表1によれば、REM無添加以外は、全てチャンキ黒鉛が晶出した。

【0012】

【表1】

表 1

球状化 処理法	試験材		REM添加量 (残留Ce量)	Mg含有量	チャンキ 黒鉛 晶出	
	肉厚、重量 (mm) (Ton)	モジュール (cm)				
本 発 明 例	1	600, 1.5	10	0 (0.000)	0.048	なし
	2	600, 1.5	10	0 (0.000)	0.050	なし
	3	600, 1.5	10	0 (0.000)	0.053	なし
	4	245, 40	12	0 (0.001)	0.051	なし
	5	220, 37	11	0 (0.001)	0.055	なし
従 来 例	6	600, 1.5	10	0.010 (0.005)	0.052	あり
	7	600, 1.5	10	0.020 (0.012)	0.051	顕著
	8	600, 1.5	10	0.040 (0.021)	0.046	顕著
	9	230, 40	12	0.025 (0.010)	0.049	顕著
	10	210, 4.5	7.5	0.025 (0.013)	0.048	顕著

【0013】次に、本発明の実機による実施例の詳細について説明する。まず、アーク炉により溶製した鑄鉄溶湯を、置き注ぎ法により球状化处理した後、フラン鑄型に鑄込んで実製品の確性試験を行なった。球状化剤は、0%REMと1.5%REMを含有するMg系のものを使用した。また、接種剤としてFe-7.5Siを、球状化剤とともに置き注ぎ添加した。試験材は表1に示す4種類の試験材を使用した。確性試験の結果、REM無添加の試験材には、チャンキ黒鉛が皆無であった。0.025%REM添加の試験材には、多量のチャンキ黒

鉛が晶出した。図3は、本発明の実製品の大物厚肉球状化黒鉛鑄鉄の顕微鏡写真の模写図である。これに対して、図4は、従来技術による大物厚肉球状化黒鉛鑄鉄内に晶出したチャンキ黒鉛組織の顕微鏡写真の模写図である。表1において、本発明例(番号4)と従来例(番号9)の実体機械的性質を、表2および表3に示す。これによると、チャンキ黒鉛が発生すると、靱性が大幅に低下することがわかる。

【0014】

【表2】

表2 本発明例の大口径厚肉球状黒鉛繊維の機械的性質

試験箇所	チャンキイ黒鉛	PSO.2	TS	EI	RA	HB	CYN	RBS(BR)	Jic(Kic)	E	ΔK(L)			
①②	無	U	25.6 25.3 25.5	38.9 38.3 38.3	27.3 24.6 24.6	23.6 21.3 23.2	144 146 147	18.4(0.47)						
		M	25.7 25.9 25.6	39.5 39.6 39.6	20.3 21.0 21.6	18.1 19.1 19.4	143 140 140					0.9 0.8		
		L	25.9 26.0 26.1	38.7 38.6 38.8	21.0 21.4 21.7	18.9 18.8 20.7	137 143 146					1.0 1.1 1.0		
③④	無	U	26.3 26.0 26.2	38.9 39.2 38.7	16.4 22.4 14.8	15.4 20.6 17.4	147 156 137							
		M	26.2 26.1 26.0	39.7 39.6 39.2	20.6 18.4 16.0	17.2 15.9 12.1	140 141 143					0.9 0.9 0.8		
		L	26.1 26.4 26.3	39.9 39.9 39.9	25.6 21.2 24.6	24.1 22.3 23.2	147 146 143					1.4 1.5 1.4		
⑤	無	U	26.0 26.3 26.3	39.6 40.0 39.6	24.8 25.0 24.0	24.1 24.1 22.8	143 143 140	18.8(0.43)	5.9(333) 5.8(330) 6.8(357)	17140	28.9			
		M	26.3 26.6	39.6 40.0	16.0 19.6	13.8 17.7	140 143					0.9 1.0	4.6(294) 6.3(344) 5.2(313)	16940
		L	26.6 27.0 27.0	39.3 39.0 38.7	21.4 19.0 16.6	24.3 19.0 16.4	140 143 140					1.1 1.0 1.0	5.6(321) 6.7(355) 7.0(363)	17200
⑥	無	U	25.6 25.6 26.1	39.1 39.2 38.9	23.6 23.0 16.8	18.8 17.9 14.7	140 146 140	1.4 1.1 1.0						
		M	25.8 25.2 25.3	39.5 39.4 39.1	29.2 26.6 18.0	25.7 19.5 16.8	142 147 143						1.1 1.3 0.9	
		L	25.7 25.6 25.9	39.3 39.2 39.2	25.5 18.6 18.6	21.5 17.6 17.6	135 139 139						1.1 1.1 1.1	

PSO.2 : 0.2%耐力 (kgf/cm²)
 T S : 抗張力 (kgf/cm²)
 E I : 伸び (%)
 R A : 絞り (%)
 H B : フリネル硬度 (10/3000)

C Y N : シェルビーデン強度 (kgf/cm²)
 R B S : 回転曲げ度 (RBS) (kgf/cm²)
 J i c : 破壊靱性 (kgf/cm^{3/2})
 E : 弾力拡大係数 (kgf/cm²)
 Δ K (L) : シャルピーノッチ衝撃値 (kgf・m/cm²)

E K t h : ヤング率 (kgf/cm²)
 Δ K t h : 応力拡大係数のΔK c h (kgf/cm^{3/2})
 M : 肉厚の上層
 L : 肉厚の下層

[0015]

[表3]

表3 従来法により製造した大型厚肉球状黒鉛鉄の機械的性質

試験箇所	チャンキイ黒鉛	P50.2	TS	EI	RA	HR	CVK	RBS(ER)	Jic(kjc)	B	△Kt h
①	有	27.9 27.1 27.5	32.2 29.6 31.2	4.4 2.6 2.9	2.8 1.4 1.8	131 129 128	0.8 0.8 0.8	16.0(0.52)			
	有	27.1 25.5 26.6	29.6 28.9 29.1	4.2 3.2 4.0	4.0 3.6 3.9		0.7 0.7 0.9				
	有	26.1 25.8 26.1	39.2 36.9 37.9	7.8 7.8 7.8	8.5 5.8 7.0	137 126 137	1.0 0.9 1.0				
③	無	25.5 25.3 25.3	38.8 38.7 38.9	18.9 14.0 14.1	15.3 9.9 9.9		1.0 1.1 0.8				
	有	26.2 26.2 26.2	36.3 35.3 36.1	5.6 5.2 5.5	4.5 3.3 3.3		0.6 0.6 0.6				
	無	24.5 24.4 24.5	38.1 37.7 37.9	23.0 21.4 21.9	20.6 18.9 18.3	121 121 116	1.3 1.3 1.3	19.2(0.51)			
⑤	有	26.2 26.6 26.0	37.0 34.7 36.1	6.4 3.7 9.0	4.2 4.2 6.3	149 144 137	1.0 1.1 1.0	15.7(0.46)			
	有	25.5 25.4 25.0	28.5 28.0 28.9	3.6 2.8 3.4	1.6 1.6 2.1	149 148 145	0.8 1.0 1.1		3.1(338) 3.5(353) 2.5(265)	17000 15990 17020	48.0
	有	22.6 25.8 22.7	28.5 28.7 25.3	5.0 5.9 4.2	2.1 2.0 1.7	145 137 132	0.7 0.9 0.9				
⑥	有	28.1 25.4 25.3	32.8 30.9 32.0	5.8 3.4 4.3	5.3 3.7 5.4		1.0 1.2 1.0				
	有	25.9 25.0 25.9	32.5 31.5 32.0	6.0 3.8 4.0	3.8 1.7 3.2		0.9 0.8 1.2				
	有	25.6 24.7 25.3	32.5 31.0 32.5	5.8 4.2 4.4	4.4 1.7 3.8		0.8 0.8 0.7				

P50.2 : 0.2%耐力 (kg/mm²)
 TS : 抗張力 (kg/mm²)
 EI : 伸び (%)
 RA : フリネル硬度 (10/3000)
 HR : 0.2%耐力 (kg/mm²)
 CVK : 0.2%耐力 (kg/mm²)
 RBS : 疲労強度 (kg/mm²)
 ER : 疲労強度 (kg/mm²)
 Jic : 靱性 (kg/mm^{3/2})
 B : 靱性 (kg/mm^{3/2})
 △Kt h : ヤング率 (kg/mm²)
 E : ヤング率 (kg/mm²)
 U : 応力拡大係数の△Kt h (kg/mm^{3/2})
 M : 応力拡大係数の△Kt h (kg/mm^{3/2})
 L : 応力拡大係数の△Kt h (kg/mm^{3/2})

【0016】以上述べたように、本発明では、肉厚が80mm以上であるか、またはモジュラスMが4cm以上の大物厚肉球状黒鉛鉄の製造において、希土類元素を全く含有しないMg球状化剤および接種剤を鉄浴湯に添加することによって、チャンキイ黒鉛を発生させることなく、大物厚肉球状黒鉛鉄を製造できることが判明した。

【0017】

【発明の効果】以上説明したことからも明らかなように、本発明の方法によれば、大型球状黒鉛鉄の製造に

おいて、微細な製造管理、供試材の機械的に対する悪影響の心配を排除して、チャンキイ黒鉛の生成を防止した大物厚肉球状黒鉛鉄を製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に係る大物厚肉球状黒鉛鉄の製造工程を示す工程図である。

【図2】本発明における大物厚肉球状黒鉛鉄の試験片の採取箇所を説明する説明図である。

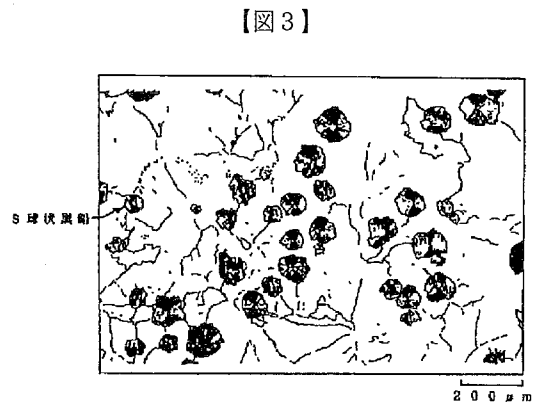
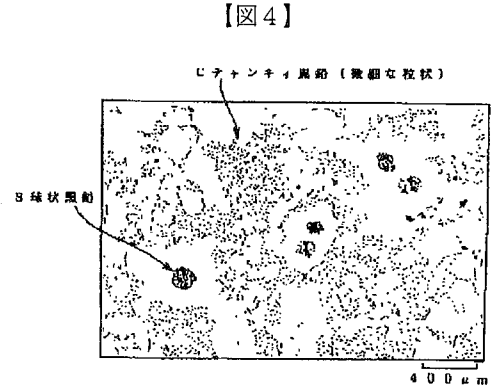
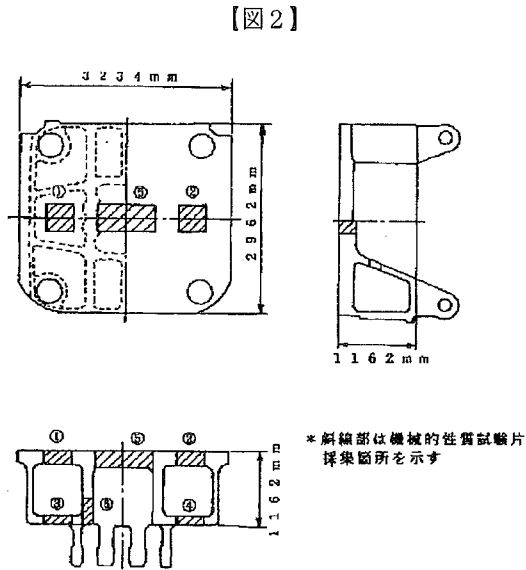
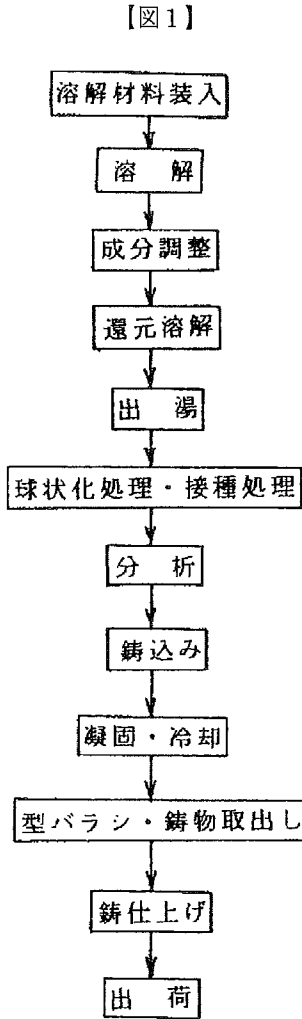
【図3】本発明における大物厚肉球状黒鉛鉄の顕微鏡写真の模写図である。

【図4】従来技術による大物厚肉球状化黒鉛鑄鉄内に晶出したチャンキイ黒鉛組織の顕微鏡写真の模写図である。

* 【符号の説明】

C チャンキイ黒鉛

* S 球状黒鉛



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int. Cl.⁷, DB名)

C21C 1/10 101

C21C 1/10 102

C21C 1/10 103

B22D 1/00

J I C S Tファイル (J O I S)