

現場と研究室から見たチャンキー黒鉛

(株) 宇部マテリアル 糸藤春喜

1. 緒言

チャンキー黒鉛の晶出は、その量によっては、製品の廃却を余儀なくされることがある。このため、その防止対策は、大物厚肉FCDを製造する上で極めて重要なポイントとなる。

これまで、研究室での晶出機構の研究と現場における現象調査とを平行して実施し、チャンキー黒鉛晶出機構の解明を試みて来た。以下に、その成果を報告する。

2. 晶出機構

Mg処理した鑄鉄溶湯からは、球状、CV及びチャンキー黒鉛が、同一鑄物内に同時に晶出し得る。これらの黒鉛の晶出機構は、図1に示すように、理論により統一的に説明することが出来る。

3. 現象の整理

理論を基準に、自社及び文献のチャンキー黒鉛の晶出現象を整理すると、表1のようになる。その要因は、多岐にわたり、複雑なように見えるが、全ては、共通してフリーMg (F・Mg) の動向と関連がある。チャンキー黒鉛は、黒鉛晶出サイトとしての十分な気泡数と黒鉛化条件を満たすことで防

4. まとめ
不可解極まりないとされて来たチャンキー黒鉛晶出現象ではあるが、一つの理論で整理することにより、理解出来るようになって来た。残る問題は、個々の鑄物に対する詳細な製造管理とその記録がいかに残せるかにある。

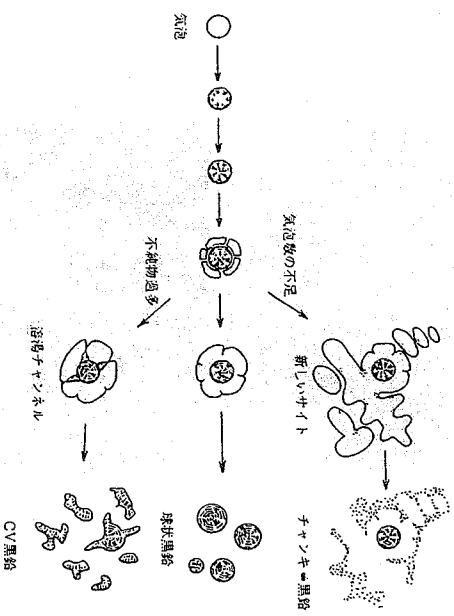


図1 球状化処理をした溶湯における黒鉛生成・成長の模式図 (サイト説より)

表1 現場に観られるチャンキー黒鉛晶出要因一覧

要因	因子	具体的な原因
元湯溶製要領	①最高溶解温度 ②Si調整量とその時期	①低いとslimeの発生が多い。 ②出湯前の多量添加は、酸素、Al汚染大となる。
溶湯処理	①温度 ②合金の品位	①低; slime多し。高; 低Mg歩留り、フェーディング大。 ②酸素、Al, Ca, Ce含有量が高い。
化学成分	①F・Mg ②RE, Si, Ni, Cu, Al, P, S ③Si, Ni, Cu, Mo ④Ce=C+1/3Si	①SG晶出サイトに影響。 ②F・Mgを消費し、介在物を形成。 ③共晶温度幅を広げる。 ④結果として、過共晶時に晶出し易い。
鑄込み	①温度 ②処理後の経時 ③乱流	①低温処理・鑄込みの時、晶出し易い。 ②F・Mg、接種のフェーディング。Mg気泡・介在物の凝集。 ③2次酸化によるF・Mg消費量多い。
鑄型	①発生ガス ②断熱材成分	① } F・Mgを消費し、介在物を形成。 ② }
厚肉鑄物	①凝固時間 ②凝固膨張圧	①F・Mg、接種のフェーディング。Mg気泡・介在物の凝集。 ②共晶温度の上昇。Mg沸点の上昇、気泡の液化。

厚肉 FCD に発生する欠陥 (異常黒鉛) の対策項目

(株) 宇部スチール 糸藤

1. 異常黒鉛＝球状、CV 黒鉛以外の黒鉛

(1) チャンキイ黒鉛	Chunky graphite
(2) 糸くず状黒鉛	Intercellurer graphite, Spiky graphite
(3) 爆発状黒鉛	Explosive graphite
(4) 黒鉛ドロース	Graphite dross
(5) 片状黒鉛	Flake graphite (A, D, E Type)
2. 黒鉛の球状化を左右する工程因子
 - (1) 元湯
 - ・Slime がフリー Mg を凝集・反応して消費する。
 ブライウン運動→浮遊物の凝集
 - ・過剰 Al, RE は、フリー Mg と凝集・反応して消費する。
 - (2) Mg 処理
 - ・フリー Mg 量が黒鉛球状化に影響を及ぼす。
 - ・T・O, RE, Al, Ca 過剰剤は、フリー Mg を吸収・凝集する。
 - (3) 接種
 - ・黒鉛 (準安定) 系凝固をさせる。
 - ・黒鉛粒数を増加させる。
 - ・Ca, Al 過剰剤は、フリー Mg を吸収・凝集する。
3. チャンキイ黒鉛の特徴
 - (1) 厚肉部の最終凝固域及びその周辺に晶出する。
 $t > 50 \text{ mm}$
 - (2) 加工面に現れると、黒ずんだ模様 (時に水玉) として識別出来る。
 - (3) 0.2% 耐力及び回転曲げ疲労強度は、球状黒鉛材と殆ど変わらない。 引張強さ及び伸びが劣る。
4. 球状黒鉛退化及びチャンキイ黒鉛晶出
 - (1) UBS が現在までに経験してきたことを中心に取りまとめ
 表 1 チャンキイ黒鉛晶出の要因、因子及びそれらの具体的な関与因子
 - (2) 文献データ¹⁰⁾
 - ① CE(%) < 4.2 の時、晶出しにくい傾向に有。 同>4.2 では晶出し易い。
 - ② CE(%) < 4.2 で、尚且つ 1380℃以上の铸込みで晶出しにくい傾向。
5. チャンキイ黒鉛晶出と微量不純物との関連

P 3 フローチャート参照

以上

表1 チャンキイ黒鉛 (CG) 晶出の要因、因子及びそれらの具体的な関与理由

促進要因	直接因子	具体的な関与、理由 ⁷⁾			現象経験；チャンキイ黒鉛生成
溶湯中の化学成分 ¹⁾	① RE (Ce) ② Si ③ Ni ④ Ca ⑤ Al ⑥ Cu ⑦ Mo ⑧ F・Mg ⑨ P ⑩ S ⑪ N ⑫ CE = C + 1/3Si ⑬ Ti, Sn, As, Bi, Pb, Sb	① F・Mg消費・介在物化 ② ○ ③ ○ ④ ○ ⑤ ○ ⑥ ○ ⑦ ○ ⑧ ○ ⑨ ○ ⑩ ○ ⑪ ○ ⑫ ○	① 介在物形成 ② ○ ③ ○ ④ ○ ⑤ ○ ⑥ ○ ⑦ ○ ⑧ ○ ⑨ ○ ⑩ ○ ⑪ ○ ⑫ ○	① 共晶温度幅 ② ○ ↓ ↓ ③ ○ ↓ ↓ ④ ○ ↓ ↓ ⑤ ○ ↓ ↓ ⑥ ○ ↓ ↓ ⑦ ○ ↓ ↓ ⑧ ○ ↓ ↓ ⑨ ○ ↓ ↓ ⑩ ○ ↓ ↓ ⑪ ○ ↓ ↓ ⑫ ○ ↓ ↓	① 1989年までの研究；S-proj.3150T・IM,MP、他供試材 ② 川重、タービンセンターヤリア (GGG-SIM03.08) 確性試験厚板材 ③ 東芝、非磁性スチール押え板 ④ 未経験、一般的に影響大とされている。RE活量増、懸濁粒子増。 ⑤ マニホールド。未断定。電磁鋼板、成調用 Fe-Si、球化及び接種剤より混入。 ⑥ ロックカーブ ⑦ 川重、コンプレックスセンターヤリア (GGG40Mo) 押湯面 ⑧ 現象の確認なし、厚肉では大目の Mg (>0.060%) が必要とする文献がある (薄肉 FCD 用 0.030Mg では、厚肉にて Chunky 出るか?) ⑨ 未経験 ⑩ 未経験 ⑪ 未経験 ⑫ Ce, Ca, Mg は、凝固挙動に影響を及ぼして共晶温度 を変える ⑬ 高%CEの上項②と同じ。低%CEでは経験なし。
元湯の溶製	① 溶解最高温度 ② Si 量調整 ③ 鋼屑	① 1400℃以下では、低温になる程 slime (懸濁 SiO ₂ 粒子) 発生量が多く ²⁾ 、slime が F・Mg ³⁾ を消費する。 ② 1400℃以下では、二次酸化に伴う slime の生成により、F・Mg消費 ・ Fe-Si 中の酸素 ・ 大気接触 (低炉・バングリングの乱流面) ・ Fe-Si からの Al の混入 ③ 錆による酸化→slime 生成→F・Mg消費	① 1400℃以下では、低温になる程 slime (懸濁 SiO ₂ 粒子) 発生量が多く ²⁾ 、slime が F・Mg ³⁾ を消費する。 ② 1400℃以下では、二次酸化に伴う slime の生成により、F・Mg消費 ・ Fe-Si 中の酸素 ・ 大気接触 (低炉・バングリングの乱流面) ・ Fe-Si からの Al の混入 ③ 錆による酸化→slime 生成→F・Mg消費	① 1400℃以下では、低温になる程 slime (懸濁 SiO ₂ 粒子) 発生量が多く ²⁾ 、slime が F・Mg ³⁾ を消費する。 ② 1400℃以下では、二次酸化に伴う slime の生成により、F・Mg消費 ・ Fe-Si 中の酸素 ・ 大気接触 (低炉・バングリングの乱流面) ・ Fe-Si からの Al の混入 ③ 錆による酸化→slime 生成→F・Mg消費	① 2500 ⁴⁾ DC・SP (2A194), 3600 ⁵⁾ EX・EP (2A188, 189, 214), 4000 ⁶⁾ DC・SP (2A139), 80MN・EX・メインSH (4A061) ② ①項と同じ ③ 認識はしているが、確認したことはない
溶湯処理	① 処理温度が低い ② 処理温度が高い ③ 処理合金成分	① 1400℃以下では、乱流等による二次酸化で slime を発生し、F・Mgを消費する。低温ほど気泡径が大きく、浮上消滅し易い。 ② 低Mg歩留りとなり、F・Mg量が少なくなる。 ③ Al, Ca, Ce, T・O, T・N, H ¹⁰⁾ 含有量が高い。	① 1400℃以下では、乱流等による二次酸化で slime を発生し、F・Mgを消費する。低温ほど気泡径が大きく、浮上消滅し易い。 ② 低Mg歩留りとなり、F・Mg量が少なくなる。 ③ Al, Ca, Ce, T・O, T・N, H ¹⁰⁾ 含有量が高い。	① 1400℃以下では、乱流等による二次酸化で slime を発生し、F・Mgを消費する。低温ほど気泡径が大きく、浮上消滅し易い。 ② 低Mg歩留りとなり、F・Mg量が少なくなる。 ③ Al, Ca, Ce, T・O, T・N, H ¹⁰⁾ 含有量が高い。	① 未経験、現象として認識したことはない。 ② 低Mg歩留りは知っているが、チャンキイ黒鉛との絡みは、認識出来ていない。 ③ 昔 OGC → 今 OGC。S-proj.No.1 では Ca-Si 添加で CG 晶出多。
铸込み	① 温度 ② 二次酸化 ③ 処理合金成分	① 1380℃以下の铸込みで晶出。UBS では取銅温度。 ② 酸素による Mg の消費。	① 1380℃以下の铸込みで晶出。UBS では取銅温度。 ② 酸素による Mg の消費。	① 上記 3600 ⁵⁾ EX・EP らと関連有。 ② フリー Mg 分析にて、現在、可能性を検討中。	① 東芝、スチール押え板 (ダホール, 2V636)。未確認・証明。 ② R VSC2500 ボトムプレート ③ 東芝、スチール押え板 (GETF)。未確認・証明。
押湯ネット材	① 断熱ネット M・Al ⁴⁾ , Al ₂ O ₃ ② 断熱ネットの水分 ③ フラックスネットのガス	① 浸 Al して共晶温度上昇。及び介在物生成。 ② 分解ガス [O] [H] による F・Mg 消費 ③ 下記 PTS フラックス型と同じ。	① 浸 Al して共晶温度上昇。及び介在物生成。 ② 分解ガス [O] [H] による F・Mg 消費 ③ 下記 PTS フラックス型と同じ。	① 東芝、スチール押え板 (ダホール, 2V636)。未確認・証明。 ② R VSC2500 ボトムプレート ③ 東芝、スチール押え板 (GETF)。未確認・証明。	① 上記 3600 ⁵⁾ EX・EP らと関連有。 ② フリー Mg 分析にて、現在、可能性を検討中。
フランジ型の燃焼ガス ⁵⁾ 6)	ガス成分の巻込み・吹込み ⁵⁾ 。① H ₂ S, CH ₃ SH ② CH ₄ , C ₂ H ₂ ③ P ₂ O ₅	① S が F・Mg を消費する。 ② 理由は明確でないが、黒鉛形態を劣化させる。 ③ P は、後半に F・Mg を消費する。	① S が F・Mg を消費する。 ② 理由は明確でないが、黒鉛形態を劣化させる。 ③ P は、後半に F・Mg を消費する。	① 上記 3600 ⁵⁾ EX・EP らと関連有。 ② フリー Mg 分析にて、現在、可能性を検討中。	① 東芝、スチール押え板 (ダホール, 2V636)。未確認・証明。 ② R VSC2500 ボトムプレート ③ 東芝、スチール押え板 (GETF)。未確認・証明。
その他、铸型材等 (P 源)	① 凝固開始までの時間が長い ② 長時間凝固 ⁷⁾ ③ 凝固膨張力が大	① a. 接種のプロエーディング = Si 濃度の均一化 b. F・Mg のプロエーディング = 気泡 Mg の浮上・減少 c. 湯温低下、Mg 気化圧の低下、Mg 気泡の大径化 d. 初晶黒鉛粒数の減少 ② a. 接種のプロエーディング = Si 濃度の均一化 b. フラックス運動に伴い Mg 気泡の衝突・合体による数の減少 c. 浮遊物 (Mg 気泡、介在物) の凝集 ③ a. Mg 気泡の液化 (沸点上昇)、気泡数の減少 b. 共晶温度の上昇	① a. 接種のプロエーディング = Si 濃度の均一化 b. F・Mg のプロエーディング = 気泡 Mg の浮上・減少 c. 湯温低下、Mg 気化圧の低下、Mg 気泡の大径化 d. 初晶黒鉛粒数の減少 ② a. 接種のプロエーディング = Si 濃度の均一化 b. フラックス運動に伴い Mg 気泡の衝突・合体による数の減少 c. 浮遊物 (Mg 気泡、介在物) の凝集 ③ a. Mg 気泡の液化 (沸点上昇)、気泡数の減少 b. 共晶温度の上昇	① 上記 3600 ⁵⁾ EX・EP らと関連有。 ② フリー Mg 分析にて、現在、可能性を検討中。	① 東芝、スチール押え板 (ダホール, 2V636)。未確認・証明。 ② R VSC2500 ボトムプレート ③ 東芝、スチール押え板 (GETF)。未確認・証明。
铸物の肉厚が厚い	① 凝固開始までの時間が長い ② 長時間凝固 ⁷⁾ ③ 凝固膨張力が大	① a. 接種のプロエーディング = Si 濃度の均一化 b. F・Mg のプロエーディング = 気泡 Mg の浮上・減少 c. 湯温低下、Mg 気化圧の低下、Mg 気泡の大径化 d. 初晶黒鉛粒数の減少 ② a. 接種のプロエーディング = Si 濃度の均一化 b. フラックス運動に伴い Mg 気泡の衝突・合体による数の減少 c. 浮遊物 (Mg 気泡、介在物) の凝集 ③ a. Mg 気泡の液化 (沸点上昇)、気泡数の減少 b. 共晶温度の上昇	① a. 接種のプロエーディング = Si 濃度の均一化 b. F・Mg のプロエーディング = 気泡 Mg の浮上・減少 c. 湯温低下、Mg 気化圧の低下、Mg 気泡の大径化 d. 初晶黒鉛粒数の減少 ② a. 接種のプロエーディング = Si 濃度の均一化 b. フラックス運動に伴い Mg 気泡の衝突・合体による数の減少 c. 浮遊物 (Mg 気泡、介在物) の凝集 ③ a. Mg 気泡の液化 (沸点上昇)、気泡数の減少 b. 共晶温度の上昇	① 上記 3600 ⁵⁾ EX・EP らと関連有。 ② フリー Mg 分析にて、現在、可能性を検討中。	① 東芝、スチール押え板 (ダホール, 2V636)。未確認・証明。 ② R VSC2500 ボトムプレート ③ 東芝、スチール押え板 (GETF)。未確認・証明。

①印：影響多大	○印：影響大	△印：分らない	—印：影響なし
左：黒鉛共晶	↑	↑	↑
右：Fe ₃ C共晶	↓	↓	↓

* F・Mg = T・Mg - I・Mg
F・Mg；フリー Mg = 気泡 Mg
T・Mg；トータル Mg = 残留 Mg
I・Mg；介在物 Mg = T・Mg - F・Mg

* 生成初期の CG に接する介在物
・ Mg-Si-Al-Fe (濃い灰色)
・ RE-Mg-Si-P-S-Ca-Fe (金色)

* 生成後の CG に接していた介在物
・ Mg-Si-Al (黒鉛より濃い灰色)
・ Fe-Ca-Al (黒鉛と同色、空洞の多い立方体)
・ その他、液滴 Mg

* 状態図からみた介在物生成温度

Mg ₂ SiO ₄	11450 → T ₁ 1350℃
Mg ₂ Si	1085 ~ 1103℃
MgNi ₂	1147℃
Mg ₃ Sb ₂	1245 ± 5℃
Mg ₂ Ca	715℃
Mg ₁₇ Al ₁₂	450℃
MgNiFe ₂	1063℃
Fe ₁₇ Ce ₂	796℃
MgCe	798℃
MgLa	1200℃
CexSi ₃	1270℃
	1360℃
	1390℃
	1400℃
	1560℃
CexCa ₂	—
Fe ₁₇ Pr ₂	1108℃
Fe ₁₇ Nd ₂	1210℃
Fe ₁₇ Nd ₂	—
Fe ₁₇ Sm ₂	1280℃
Fe ₃ Sm	1010℃
CaSi	1324℃
Ca ₂ Si	1314℃
Ca ₂ Si	—
Ca ₂ Fe ₃	1079℃
Al ₂ Ca	1169℃
Fe ₂ Al ₃	—

(溶鉄から RE が徐々に吐出されて生成)

表1 チャンキイ黒鉛 (CG) 晶出の要因、因子及びそれらの具体的な関与理由

促進要因	直接因子	具体的な関与、理由 ⁷⁾			現象経験；チャンキイ黒鉛生成
		F・Mg消費・介在物化	介在物形成	共晶温度幅	
溶湯中の化学成分 ¹⁾	① RE (Ce) ② Si ③ Ni ④ Ca ⑤ Al ⑥ Cu ⑦ Mo ⑧ F・Mg ⑨ P ⑩ S ⑪ N ⑫ CE = C + 1/3Si ⑬ Ti, Sn, As, Bi, Pb, Sb	① ○ ② ○ ③ ○ ④ ○ ⑤ ○ ⑥ ○ ⑦ ○ ⑧ ○ ⑨ ○ ⑩ ○ ⑪ ○ ⑫ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ↓ ↑ ◎ ↑ ↑ ◎ ↑ ↑ ◎ ↑ ↑ ◎ ↑ ↑ ◎ ↑ ↑ ◎ ↑ ↑ ◎ ↑ ↑ ◎ ↑ ↑ ◎ ↑ ↑ ◎ ↑ ↑ ◎ ↑ ↑	① 1989年までの研究；S-proj.3150T・IM,MP、他供試材 ② 川重、タービンをチャンキア (GGG-SiMo3.08) 確性試験厚板材 ③ 東芝、非磁性ステンチア押え板 ④ 未経験、一般的に影響大とされている。RE活量増、懸濁粒子増。 ⑤ マニホールド。未断定。電磁鋼板、成調用 Fe-Si、球化及び接種剤より混入。 ⑥ ロックアフレーム ⑦ 川重、コンプレックスチャンキア (GGG40Mo) 押湯面 ⑧ 現象の確認なし、厚肉では大目の Mg (>0.060%) が必要とする文献がある (薄肉 FCD 用 0.030Mg では、厚肉にて Chunky 出るか?) ⑨ 未経験 ⑩ 未経験 ⑪ 未経験 ⑫ 未経験 * Ce, Ca, Mg は、凝固挙動に影響を及ぼして共晶温度 を変える ⑬ 高%CEの上項②と同じ。低%CE では経験なし。
元湯の溶製	① 溶解最高温度 ② Si 異調整 温度 ③ 鋼屑	① ○ ② ○ ③ ○	○ ○ ○	◎ ↑ ↑ ◎ ↑ ↑ ◎ ↑ ↑	① 2500 ^{DC} ・SP (2A194), 3600 ^{EX} ・EP (2A188, 189, 214), 4000 ^{DC} ・SP (2A139), 80MN・EX・メイン SH (4A061) ② ①項と同じ ③ 認識はしているが、確認したことはない
溶湯処理	① 処理温度が低い ② 処理温度が高い ③ 処理合金成分 ⁴⁾ 時期	① ○ ② ○ ③ ○	○ ○ ○	◎ ↑ ↑ ◎ ↑ ↑ ◎ ↑ ↑	① 未経験、現象として認識したことはない。 ② 低 Mg 歩留りは知っているが、チャンキイ黒鉛との絡みは、認識出来ない。 ③ 昔 OGRC → 今 OGC。S-proj.No.1 では Ca-Si 添加で CG 晶出多。
鑄込み	① 温度 ② 2次酸化 ③ 処理合金成分 ⁴⁾ 時期	① ○ ② ○ ③ ○	○ ○ ○	◎ ↑ ↑ ◎ ↑ ↑ ◎ ↑ ↑	① 上記 3600 ^{EX} ・EP らと関連有。 ② フリー Mg 分析にて、現在、可能性を検討中。 ③ 東芝、ステンチア押え板 (ダホール、2V636)。未確認・証明。 ④ RYSC2500 ボトムプレート ⑤ 東芝、ステンチア押え板 (GE7E)。未確認・証明。張、乾燥加付は無い。
押湯ネットワーク材	① 断熱ネットワーク M・Al ⁴⁾ , Al ₂ O ₃ ② 断熱ネットワークの水分 ③ フラン砂ネットワークのガス	① ○ ② ○ ③ ○	○ ○ ○	◎ ↑ ↑ ◎ ↑ ↑ ◎ ↑ ↑	① S-proj.3150T・IM,MP a. Si ネットにて確認済み b. F・Mg の分析を現在検討中 c. 凝固中断試験にて確認済み
フラン砂鑄型の燃焼ガス ⁵⁾ 6)	ガス成分の巻込み・吹込み ⁶⁾ 。① H ₂ S, CH ₃ SH ② CH ₄ , C ₂ H ₂ ③ P ₂ O ₅	① ○ ② ○ ③ ○	○ ○ ○	◎ ↑ ↑ ◎ ↑ ↑ ◎ ↑ ↑	① S-proj.3150T・IM,MP a. Si ネットにて確認済み b. F・Mg の分析を現在検討中 c. Mg ネット、凝固中断試験にて確認済み
その他、鑄型材等 (P 源)	① 凝固開始までの時間 ⁷⁾ が長い ② 長時間凝固 ⁷⁾ ③ 凝固膨張力が大	① ○ ② ○ ③ ○	○ ○ ○	◎ ↑ ↑ ◎ ↑ ↑ ◎ ↑ ↑	① (日立) のステンチア押え板コーナー R 部。上記の SP, EP。分析による確認・証明はしていない。 ② 熱電対保護管としてのパーカライジング処理ランス (600 □ mm 立方体)。 ③ サーマットペーパー塗布マニホールド No.1,2。
鑄物の肉厚が厚い					① S-proj.3150T・IM,MP a. Si ネットにて確認済み b. F・Mg の分析を現在検討中 c. Mg ネット、凝固中断試験にて確認済み

◎印：影響多大 ○印：影響大 △印：分らない —印：影響なし	左：黒鉛共晶 ↑	右：Fe ₃ C 共晶 ↑
---	-------------	-----------------------------

* F・Mg = T・Mg - I・Mg
F・Mg：フリー Mg = 気泡 Mg
T・Mg：トータル Mg = 残留 Mg
I・Mg：介在物 Mg = T・Mg - F・Mg

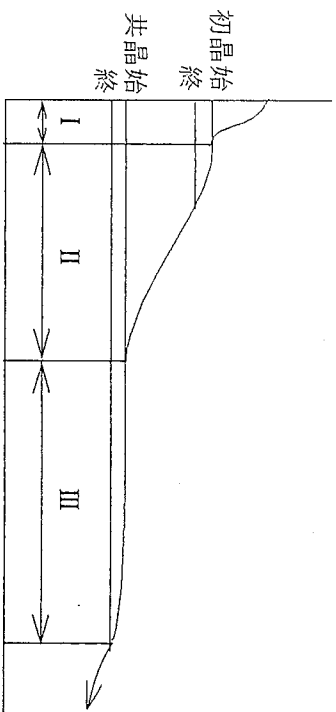
* 生成初期の CG に接する介在物
・ Mg-Si-Al-Fe (濃い灰色)
・ RE-Mg-Si-P-S-Ca-Fe (金色)

* 生成後の CG に接していた介在物
・ Mg-Si-Al (黒鉛より濃い灰色)
・ Fe-Ca-Al (基地と同色、空洞の多い立方体)
・ その他、液滴 Mg

* 状態図から見た介在物生成温度
Mg₂SiO₄ T, 1450 → T, 1350 °C
Mg₂Si 1085 ~ 1103 °C
Mg₂Ni 1147 °C
Mg₃Sb₂ 1245 ± 5 °C
Mg₂Ca 715 °C
Mg₁₇Al₁₂ 450 °C
Mg₇Fe₄ —
Fe₁₇Ce₂ 1063 °C
Mg₇Ce 796 °C
Mg₁₄ 798 °C
CexSiy 1200 °C
1270 °C
1360 °C
1390 °C
1400 °C
1560 °C

溶銃から RE が徐々に
吐出されて生成

350T・DC, SP
中央の中
Ce 無て Sb 添加
共晶温度を下げる
03.3.5450



	特徴	チャンネル黒鉛部	健全部	文献
①	初晶温度が高い	1 2 2 0℃*	1 1 8 0℃*	
②	初晶から共晶までの時間が長い (II)	6 0分*	2 0分*	
③	共晶温度が高い	1 1 7 0℃*	1 1 5 0℃*	CGの生成は、SG生成温度より高く、共晶平衡温度近くでおこる ⁹⁾ 。
④	共晶時間が長い (III)	1 5 0分*	3 0分*	

* 実例値

高压下での融点上昇。
Siの均一化では、逆に融点(液相)は下がる。

図1 厚肉部におけるチャンネル黒鉛晶出時の凝固冷却カーブの特徴⁷⁾

溶湯中の不純物、RE及び黒鉛組織の関係

微量不純物

Al, As, Bi, Pb, Sb, Sn含有量が微量であっても、ある許容量を超えると黒鉛粒間に糸くず状黒鉛 (Spiky 黒鉛とも呼ばれる) を生じさせる¹⁾。

REによる微量不純物の無害化

球状化補助元素として球状化剤中に含有させてあるREは、上述の不純物元素の悪影響を防止する意味で添加されている。

過度のRE含有 (→どんな役割、液相によく溶けて、固相では分離? 浮遊粒子→グラウン運動→)

チャンネル黒鉛を生成させる⁸⁾。状態図確認要 Ce存在物

Ce液滴

RE過多の無害化

Sb, Snの添加が一般的⁸⁾。但し、厚肉ではSnは使えない。

参考文献

- 1) S.I.Karsay, "Ductile Iron I. Production," QIT-Fer et Titane Inc. (1992), P49.
- 2) 『低周波炉による鑄鉄の溶解作業』日本強靱鑄鉄協会 (1976), P183.
- 3) H.Itofuji, "The Influence of Free Magnesium on Some Properties in Spheroidal Graphite Irons," Int.J.Cast Metals Res.,(1999) 12, P179-187.
- 4) 私見
- 5) 『有機粘結剤の発生ガスによる球状黒鉛鑄鉄の欠陥発生の研究』(財) 総合鑄物センタ, 研究報告 249 (1979).
- 6) 『鑄物からのガスによる鑄造欠陥の対策法の研究報告 (II) ; 球状黒鉛鑄鉄における表面層異常組織の生成とその防止対策』(財) 総合鑄物センタ, 研究報告 250 (1979).
- 7) H.Itofuji, "Study on Graphite Spheroidization in Cast Irons," Doctoral Degree Thesis at Kyoto University (1993).
- 8) 糸藤春喜「大型厚肉 F C D ・ F C の文献レビュー」鑄造工学, Vol.72 (2000) ,11, P743-744.
- 9) B.Prinz, 他 「球状黒鉛鑄鉄に見られる Chunky G. の成因に関する研究」Giessereiforschung, 43 (1991), 3, P107-115.
- 10) M.Gagne, et al, "Heavy Section Ductile Iron Castings--Part I; Structure and Properties," Proceedings of an International Casting Technology, Kalamazoo, Michigan, USA (1986) 12-14 Nov., P231-244.

参考表 化学成分毎の $\text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{Si} + 2\text{CO}$ 平衡温度計算結果

C	Si	$K=\text{Si}/\text{C}^2$	$\log K$	$\log K - 15.49$	$T_G(\text{K})$	$T_G(^{\circ}\text{C})$
3.50	1.25	0.1020	-0.9914	-16.4814	1668	1395
3.50	1.50	0.1224	-0.9122	-16.4022	1676	1403
(3.60)	(1.57)	(0.1211)	(-0.9167)	(-16.4067)	(1675)	(1402)
3.50	1.75	0.1429	-0.8450	-16.3350	1683	1410
3.50	2.00	0.1633	-0.7870	-16.2770	1689	1416
3.50	2.25	0.1837	-0.7359	-16.2259	1694	1421
3.50	2.50	0.2041	-0.6902	-16.1802	1699	1426
3.50	2.75	0.2245	-0.6488	-16.1388	1703	1430
3.50	3.00	0.2449	-0.6110	-16.1010	1707	1434
3.50	3.25	0.2653	-0.5763	-16.0663	1711	1438

$$\log K = \log [\text{Si}] / [\text{C}]^2 = -27486 / T_G + 15.47$$

K : 平衡定数

T_G : 臨界平衡温度 ($K = ^{\circ}\text{C} + 273$)

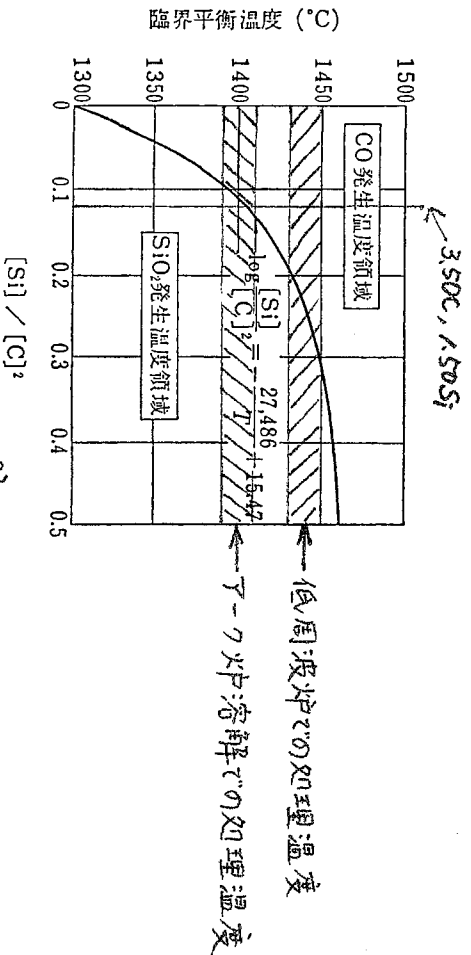


図 7.6 臨界平衡温度 T_G と Si / C^2 の関係²⁾

4. Mg気泡の大きさ
 液体中に存在する気泡の内圧と気泡にかかる液体圧力との関係を表わす一般式を、Mg気泡の場合にあてはめて見た。その一般式を(1)式に示す。式より、Mgの蒸気圧を気泡内圧力とし、その圧力に釣合う気泡径を算出してみた。計算結果をTable3に示す。

$$P_{Ms} \geq P_a + \rho gh + 2\gamma / r$$

P_{Ms} ; Pressure in bubble Mg vapour pressure(g/cm²)

[Average value of Table 1]

Pa ; Pressure in atmosphere 1atm = 1.013 × 10⁶ dyn/cm²

ρ ; Molten density^{1)~3)} 6.7g/cm³(6.5~6.9g/cm³)

g ; Acceleration 980 cm/sec²

h ; Molten depth 1~500cm

γ ; Surface Tension of molten⁴⁾ 1350dyn/cm (1355°C)

r ; Bubble radius ? cm

References

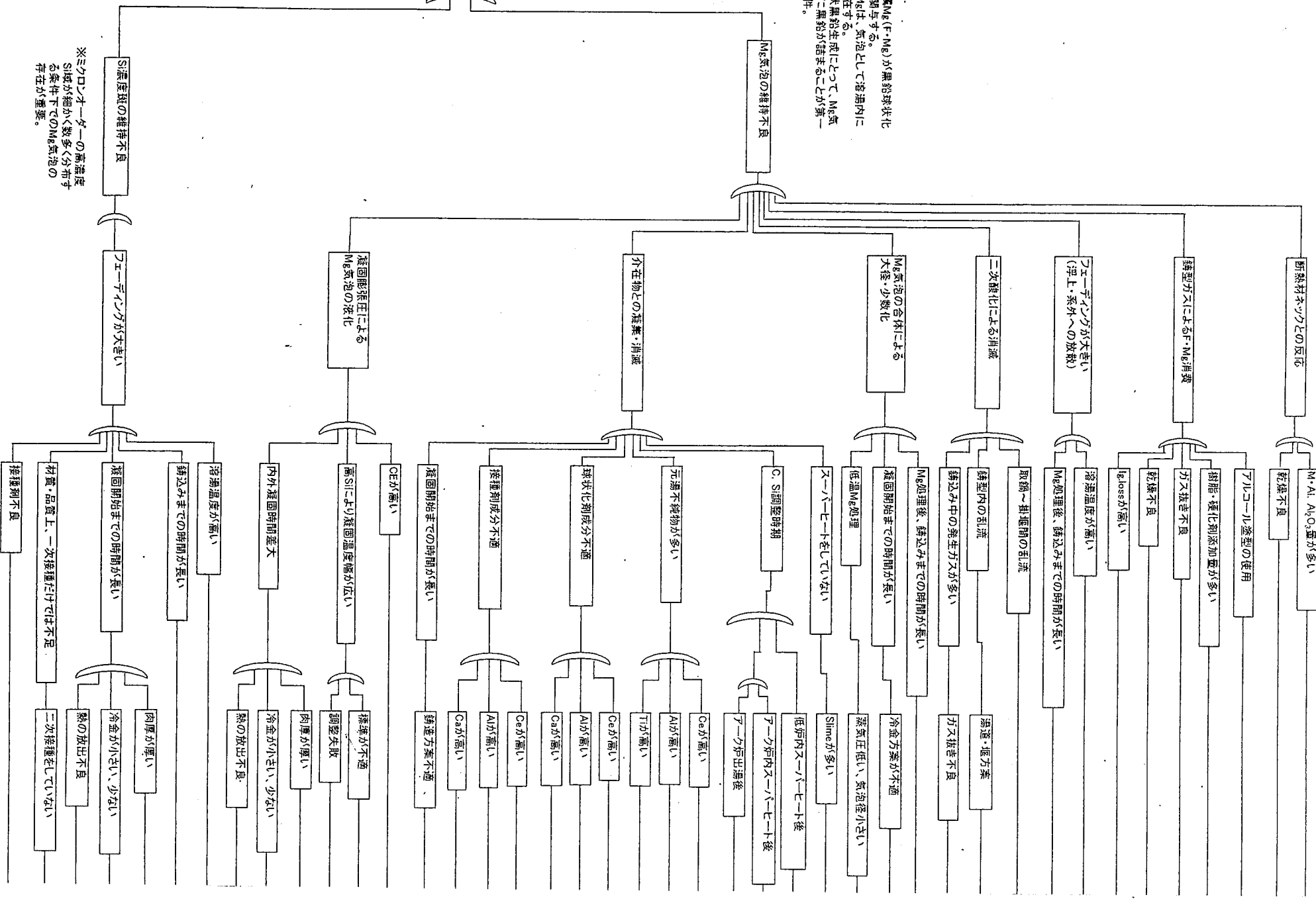
- 1) K.Löberz, "Die Oberflächenspannung magnesiumumfreier und magnesiumhaltiger naheutektischer Eisen-Kohlenstoff-Legierungen mit Zusätzen von Wismut, Blei, Kupfer, Titan und Zirkon und ihre Bedeutung für die Bildung von Kugelgraphit, "Gießerei techn.-wiss., Heft 4(1966),189.
- 2) C.F.Walton and T.J.Opar, "Iron Casting Handbook," Iron Casting Society, Inc. publishing, (1981),486.
- 3) Japan Foundrymen's Society, "IMONO Handbook, 4th edition," Maruzen Co.,Ltd publishing, (1986),4.
- 4) Table 2(Data collected from other papers)
- 5) Table 1(Data collected from other papers)

Table 3 Estimated bubble radius at several Temperatures in molten iron treated with Mg.

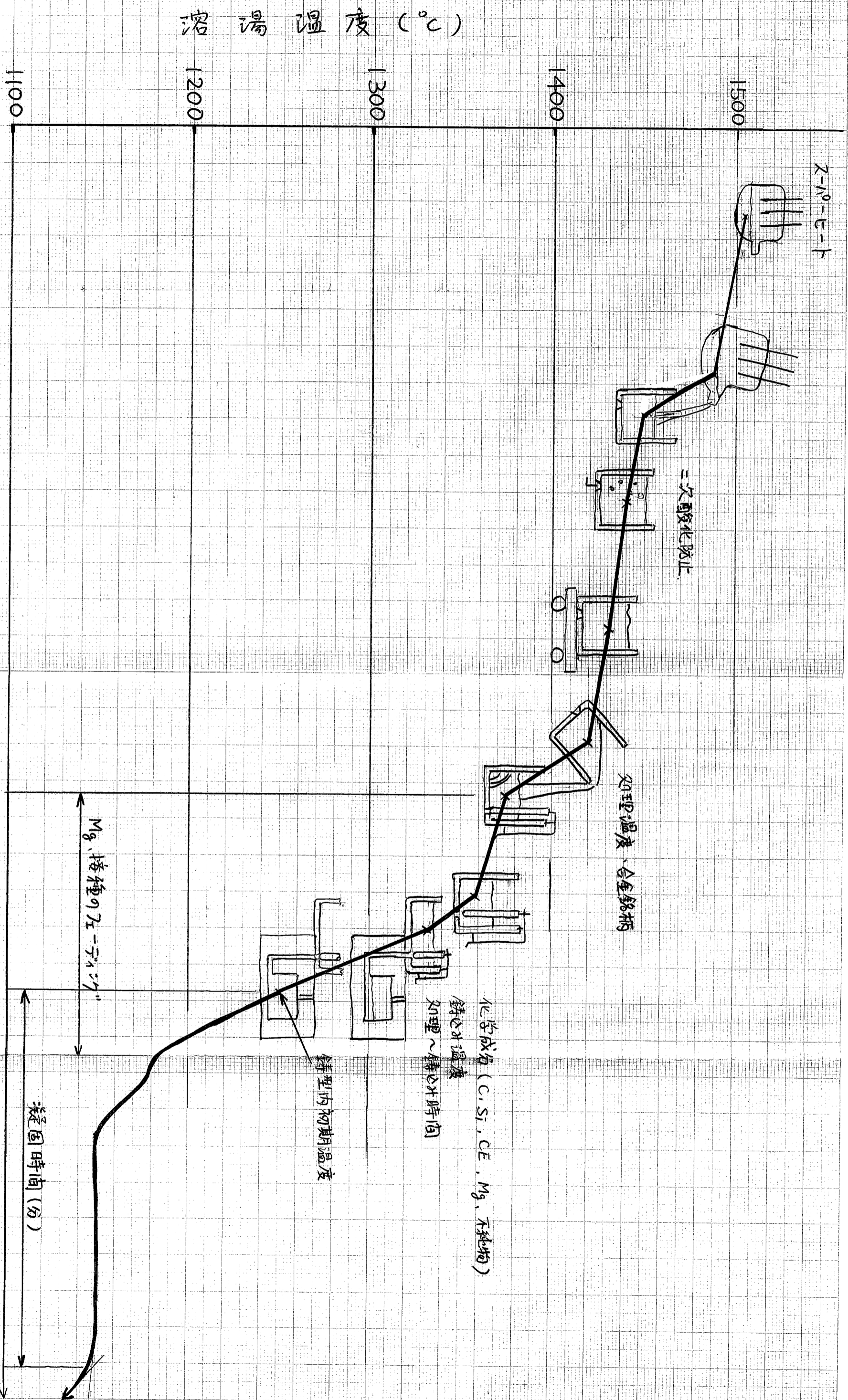
Mg Vapour Pressure atm (°C)	Bubble diameter, μ m			
	h = 1cm	h=10cm	h=100cm	h=500cm
2.1 (1200)	49	51	108	—
4.2 (1300)	17	17	21	—
5.6 (1350)	12	12	13	40
7.6 (1400)	8	8	9	16
10.0 (1450)	6	6	6	9
12.9 (1500)	4	5	5	6
20.7 (1600)	3	3	3	3

チャシキイ黒鉛生成

※金属Mg (F・Mg) が黒鉛球状化に
関与する。
※F・Mgは、気泡として溶湯内に
存在する
※球状黒鉛生成にとって、Mg気
泡に黒鉛が詰まること第一
条件。



※マイクロオーダーの高濃度
Si域が細かく数多く分布す
る条件下でのMg気泡の
存在が重要。



時間経過 ; 溶解 ~ 溶湯処理 ~ 鑄造 ~ 凝固

図 鉛黒鉛対策における溶湯の管理ポイント