

(2)セリウム・ミッシュメタル法による
C/V黒鉛鑄鉄鑄物の製造

宇部興産(株) 技術本部 研究部
研究員 米 藤 春 喜

1. はじめに

C V黒鉛は全く新しい黒鉛形態ではなく、球状黒鉛鑄鉄が¹⁾發明されたころから、球状化不良の黒鉛としてその存在が確認されていた。しかし、研究が進むにつれてC V黒鉛(球状化率: 70~80%)を有する鑄鉄が、抗張力・伸び・疲労強度などの機械的性質、減衰能・熱伝導率などの物理的性質及び引け性・流動性などの鑄造性の点において、球状黒鉛鑄鉄と片状黒鉛鑄鉄の中間に位置することがわき²⁾てきた。このため、上記の特性を生かした新素材として、あえてC V黒鉛を有する鑄鉄を製造するようになった。ヨーロッパでは約10年前からC V黒鉛鑄鉄が製造されており、³⁾船用エンジンのシリンダーカバー、自動車のブレーキ部品、エグゾーストマニホールド等に適用されている。日本では、当社が6年前より製造を開始している。⁴⁾

最近、C V黒鉛鑄鉄の実用化⁵⁾や凝固メカニズム⁶⁾⁷⁾に関する研究が一層盛んになり、その用途も益々拡大していきそうである。しかし、C V黒鉛鑄鉄の製造コントロールは難しく、いくつかの製造方法が提案されている⁸⁾にもかかわらず、今だに安定したものが確立されていないのが現状であろう。ここでは、研究を重ねるにつれて良好なC V黒鉛組織(C V黒鉛 \geq 80%、球状又は擬球状黒鉛 $<$ 20%)が、安定して得られるようになってきたCe-MM法を紹介する。Ce-MM法で得られた典型的なC V黒鉛鑄鉄のマイクロ組織例を、図1に示す。

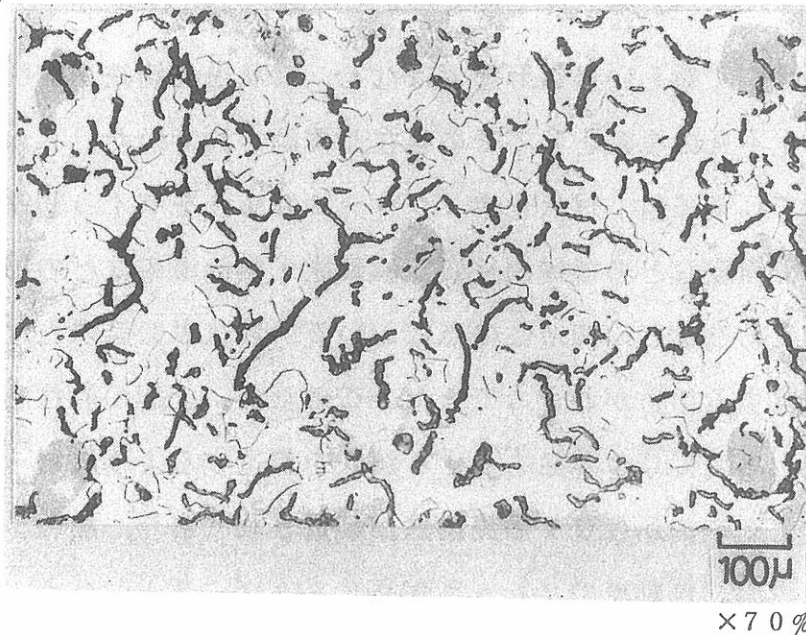


図1 Ce-MM法によるC V黒鉛組織

2 製造法

2-1. 溶解炉

当社では、ケースに応じて高周波誘導炉（1 ton, 1.5 ton）と低周波誘導炉（10 ton, 20 ton）とを使い分けて、C V黒鉛鑄鉄元湯の溶製を行っている。ライニング材は、両炉とも酸性である。

2-2. 溶解材料

C V黒鉛鑄鉄の溶解材料としては、球状黒鉛鑄鉄の場合と同様、或いはそれ以上に高純度なものを使用することが好ましい。特に、Al, As, B, Cu, Pb, S, Sb, Sn, Tiなどの不純物を含む材料は、良好なC V黒鉛組織が、安定して得られにくいので使用すべきではない⁷⁾⁹⁾。これらの中には、Cu, Sb, Snなどのようにパーライト化促進元素もあるが、適量以上に含有させるべきではない。当社における一般的な溶解材料、それぞれの配合割合及び化学成分の一例を、表1に示す。また、Cr, O, Nなどの白銑化元素¹⁰⁾を多量に含む材料も避けるべきである。特に、Nは、ガス欠陥¹¹⁾を発生させる原因にもなる。

表 1 溶解材料の配合割合及び化学成分例

溶解材料	配合割合 (%)	化 学 成 分 (%)					
		C	Si	Mn	P	S	Fe
S. B	20	3.40	2.40	0.25	0.040	0.010	残
ソーレル鉄	5	4.30	0.19	0.009	0.025	0.012	〃
ダクタイル鉄	5	4.25	1.91	0.17	0.072	0.012	〃
Fe - Si	2	—	75	—	—	—	〃
電磁鋼板	残	0.03	0.73	0.16	0.015	0.006	〃
電極黒鉛屑	2.5	≒100	—	—	—	—	—

2-3. 溶 解

溶解は、高周波及び低周波誘導炉とともに、図2に示すフローチャートに従って行っている。溶落後は、CEメーターでC、Siの成分調整を行い、その後、カントバックで必要な元素の含有量をチェックしている。脱硫は、インジェクション法で溶湯中にCaC₂粉末を導入して行うようにしているが、現在、溶落後のS量は問題になる程の量ではないので行っていない。CV化処理の際、Ca-MM処理量はS量に応じて決定されるので、元湯のS量を正確に把握する必要がある。当社では、カントバックの他に赤外線分析計を用いて、S量を再度確認している。

過度な過共晶組成にすると球状黒鉛の発生率が多くなり易いとともに、肉厚が大きい場合、これらが黒鉛ドロスの原因となるので気を付けなければならない。CE値は、丁度共晶組成となるくらいがよい。

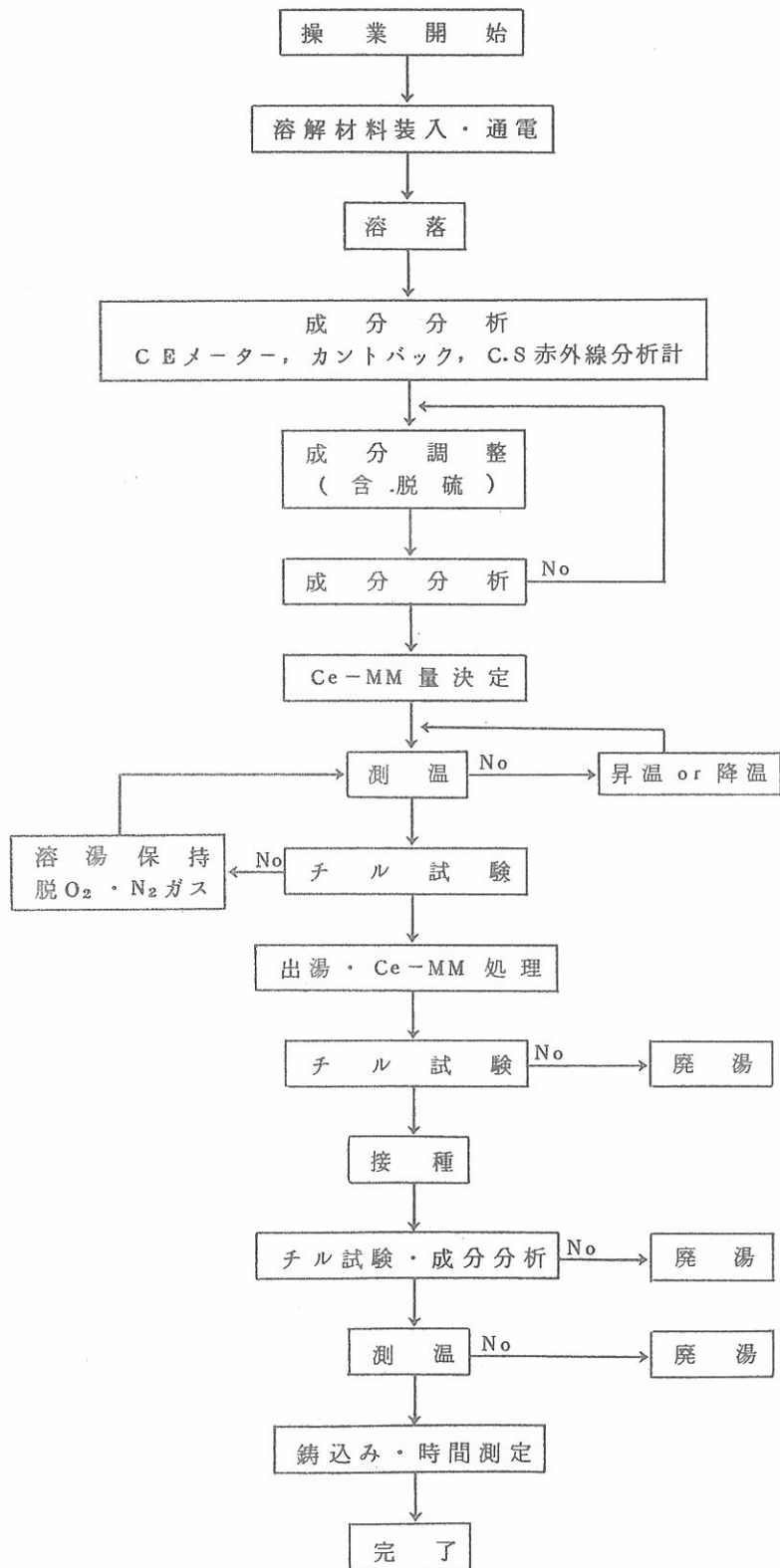


図2 CV黒鉛鑄鉄の溶解-鑄込みのフローチャート

2-4. 出湯及びCV化処理

出湯温度は、取鍋の予熱状態にもよるが、鑄込み温度から逆算して1450～1500℃にしている。出湯温度調整後は、必ずチル試験を行い、上述(2-2項)のガス元素による白銹化傾向をチェックしている。溶解材料を厳重にチェックしているため、材料に起因するガス元素の浸入は問題ない。ここでは、溶解工程におけるガス元素浸入のチェックが主である。チル足が長い場合には、低温溶湯保持によって脱ガスを行う。

CV化処理は出湯と同時に行い、取鍋に湯が $\frac{1}{2}$ 程度出湯された時点で、Ce-MMを取鍋中に投入して行っている。Ce-MMは、融点が600～660℃と低く、常温においてですら容易に酸化する。従って、700～900℃に予熱された取鍋内では、容易に液化し尚かつ酸化する。このような状態になると、Ce-MMのCV化能が低下する¹²⁾ので、Ce-MMの添加要領及び時期は、極めて重要なポイントとなる。Ce-MMの添加量は、図3に示すCe-MM・S検量線で、元湯のS量に基づき決定している。図3

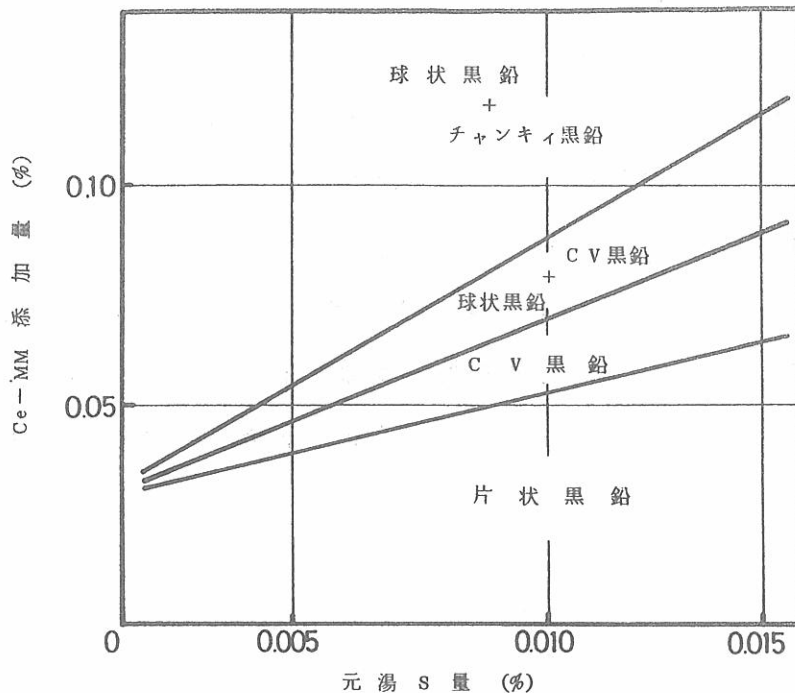


図3 Ce-MM検量線

からも推察されるように、良好なC V黒鉛組織が得られる範囲は狭い。このため、一度に全溶解量を出湯する場合にはあまり問題ないが、数回に分けて出湯する場合にはできるだけ正確に出湯量を把握しなければならない。取鍋の容量により出湯量を大まかに把握する方法もあるが、当社では、天井クレーンに取付けた計量器で正確に測定している。Ceはその吸蔵水素とともにC V化に寄与する元素であるが¹²⁾、同時にチル化傾向の強い元素でもある。このため、接種は効果的に行わなければならない。C V黒鉛鑄鉄は、比較的小物にその用途が多いので、特にチルには注意する必要がある。そこで当社では、C V化処理後、あらかじめ予熱しておいた別取鍋に湯を移し替えながら接種する、いわゆる溶湯流接種を行っている。接種剤はCa, Ba含有の75% Fe-Siで、接種量はSi量として0.3%である。

良好なC V黒鉛組織が得られる製造条件の範囲が狭い以上、C V化処理及び接種の良否は、鑄込み前に炉前で迅速に判定しなければならない。最近、熱分析や超音波伝ば速度の測定によりC V化の程度を判定する方法もあるが、チル深さによる判定が有効のようである。良好な黒鉛組織が得られる場合の元湯、C V化処理後及び接種後の各過程で見られる典型的なチル深さの例を、図4に示す。C V化処理後或いは接種後のいずれのチル深さに異常が観察されても、その溶湯は廃湯にしている。

以上はC V化処理及び接種効果の定性的なチェックであるが、定量的にはカントバックでCe, Siの歩留りを調べてチェックしている。

Ce-MM法では、C V化処理及び接種による滓の発生がほとんどない。このため、元湯を十分に除滓しておけば、取鍋における除滓はほとんど必要ない。

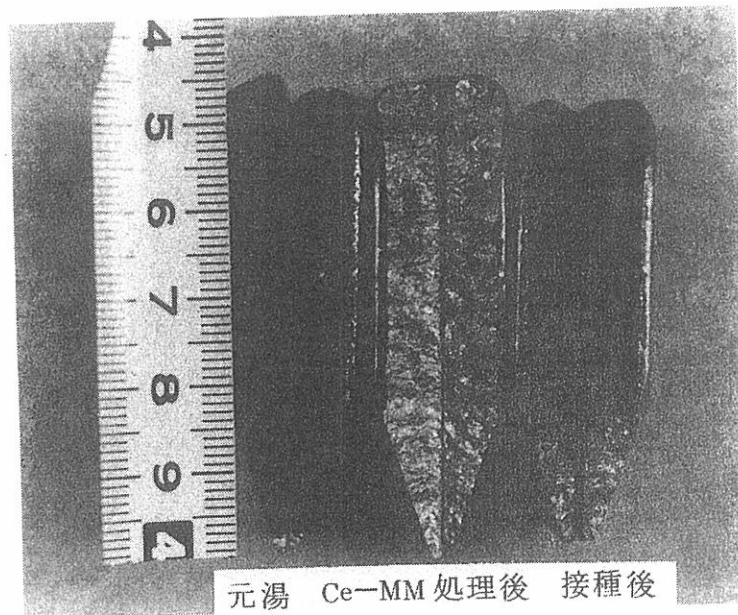


図4 元湯，Ce-MM処理後及び接種後における典型的なチル深さ

2-5. 鋳込み

C V化処理及び接種のフェーディング等を考慮して，鋳込み終了時間に制限を設ける必要がある。当社では現場の実績データに基づき，C V化処理後から鋳込み終了までの時間を12分以内に限定しているが，薄肉部の多い鋳物の場合は，鋳込み終了時間を更に短くする必要がある。制限時間を超えた場合は，鋳込み残した鋳型があっても，あえて廃湯にしている。また，制限時間内であっても溶湯が所定の温度より低い場合も，廃湯である。鋳込みの様子を図5に示す。Ce-MM法によりC V化処理された溶湯は，鋳型内においてもC V化処理剤に起因するドロスの発生がほとんどなく，Mg 或いはCa系合金法に比べ有利である。



図5 鑄込み

2-6. 材質管理

材質安定のため、また不良品が生じた場合の問題点摘出のために、図6に示すような溶解・鑄込み日報を、各チャージ毎につけることを義務づけている。

FCV 溶解・鋳込作業日報		年月日	・	・	天候	係長主任担当			
		温度	℃	湿度	%				
材質	FCV-	チャージNo.	製番	品名	個数	納入先			
材料配合 添加記録	装入量(初) (kg)	化学成分組成 (%)					添加剤	添加量 (kg)	添加剤/ 溶湯 Wt/Wt (%)
		C	Si	Mn	P	S			
	ソーレル鉄(F-1)						SulfexNo10		
	ダクタイル鉄						FeSi (75%Si)		
	鋼 屑						加炭剤		
Fe-Si (75%Si)						Cer-MM			
溶落目標組成							FeSi (50%Si)		
装入量合計									

溶解鋳込作業記録チャート

時分												
作業工程	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> 溶落 脱硫処理 有・無 成分調整 温度 出湯 Cer-MM処理 接種 鋳込 </div>											
温度	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> ℃ ℃ ℃ ℃ ℃ </div>											
添加剤	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> CaC₂ = <input type="text"/> kg Fe-Si (75%Si) = <input type="text"/> kg 加炭剤 = <input type="text"/> kg Cer-MM = <input type="text"/> kg FeSi (75%Si) = <input type="text"/> kg 出湯量 = <input type="text"/> kg </div>											
分析	製品分析											
	カント	I R	CEメータ	カント	I R	CEメータ	カント	I R	カント	I R	CEメータ	目標成分
C												
Si		—			—			—		—		
Mn		—			—			—		—		
P		—			—			—		—		
S		—			—			—		—		
CE	—	—		—	—		—	—	—	—		

鋳出 No.	鋳込順位 →					鋳込状況	Ce
鋳込時間	Sec	Sec	Sec	Sec	Sec		

ミクロ組織 (×50)

チルテスト

出湯前

Cer-MM処理後

接種後

チル深さ

使用 No.1	
取鍋 No.2	
使用電力量	
終了時	KWH
通電時	KWH
電力量	KWH
電力量原単位	KWH/T

図6 溶解・鋳込み作業日報

2-7. 鑄造 方 案

C V 黒鉛鑄鉄の鑄造方案は、基本的には片状黒鉛鑄鉄のそれでよいものと思われる。特に気になるのは引け巣であるが、Sissener²⁾や張ら⁸⁾のデータが示すように、引け性は片状黒鉛鑄鉄のそれに近い。現在までのところ、揚りのみの無押湯方案で、引け巣のない無欠陥のものが製造されている。但し、あくまでも良好なC V 黒鉛組織を有する場合であり、球状黒鉛の比率が上ってくると、当然のことながら引け巣傾向も上ってくるようである。無押湯方案例も図7に示す。両方とも超音波探傷試験により無欠陥であることが確認された。

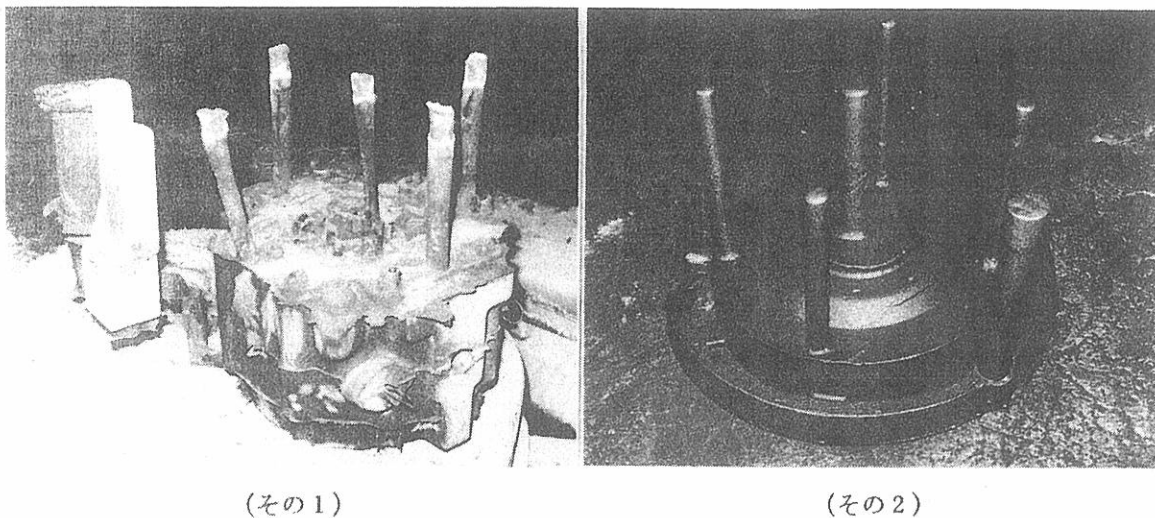


図7 無押湯方案実施例

2-8. 肉厚感受性

C V 黒鉛鑄鉄の肉厚感受性は、片状黒鉛鑄鉄に比べると比較的小さい⁸⁾。黒鉛組織は、薄肉になる程C V 黒鉛がコンパクトになり、球状黒鉛の粒数が増加する傾向にある。一般に、C V 化处理した溶湯の凝固特性として⁷⁾、冷却速度の速い薄肉部では、球状黒鉛が優先的に晶出する傾向は避けられない。また、基地組織は、薄肉になる程パーライト量が増し、共晶セメントライトも晶出するようになる。このパーライト及びセメントライトは、球状

黒鉛鑄鉄の場合と同様に、Si 量の調整によりパーライト量をコントロール及び共晶セメンタイトの晶出抑制ができる。例えば、その一例として階段状試験片におけるマイクロ試験結果を図8に示す。試験片№1は中肉厚主体の組成にし、№2は薄肉厚主体の組成としてSi量を高くした。CV黒鉛組織の肉厚感受性が小さいこと、またSi量増加の効果が明確にでていることがわかる。

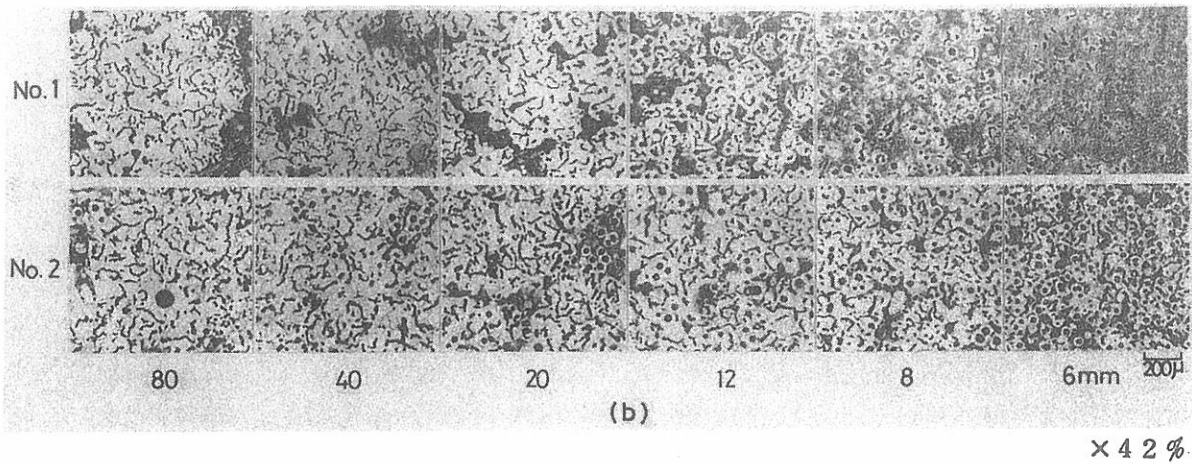
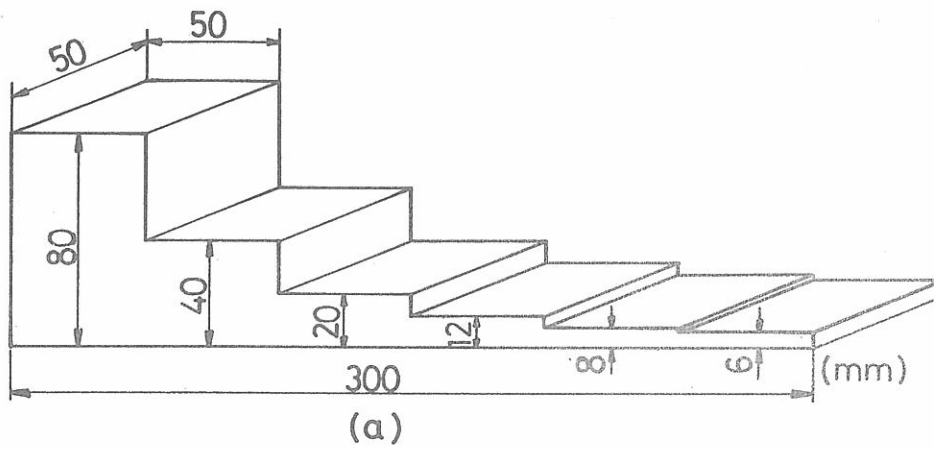


図8 階段状試験片の形状、寸法(a)、及び各肉厚におけるマイクロ組織(b)

№1 ; 3.58C, 2.42Si, 0.12Mn, 0.022P, 0.007S, 0.022Ce

№2 ; 3.50C, 3.02Si, 0.22Mn, 0.026P, 0.012S, 0.029Ce

ミクロ組織の肉厚感受性が小さければ、それに伴って機械的性質の肉厚感受性も小さい。このことを、同一チャージの標準試験片と実体における例で示す。標準試験片と実体の形状、寸法及び試験位置を、それぞれ図9、図10、試験結果を図11に示す。両者は、ともにフェライト化焼鈍を行っている。図11-(a)、(b)に見られるように、標準試験片と実体との間には、機械的性質の差がほとんどない。Ce-MM法によるCV黒鉛鑄鉄の中厚肉部には、図11-(c)のミクロ組織に見られるようなチャンキ黒鉛が晶出することがある。しかし、試験結果が示すように、一見粗悪な黒鉛組織とも思えるチャンキ黒鉛は、伸びを半分以下に低下させるものの、他の機械的性質を大きく低下させることはない。当社の30Kg/mm²級CV黒鉛鑄鉄(FCV30)の社内規格は、引張強さ $\sigma_B \geq 30 \text{ Kg/mm}^2$ 、0.2%耐力 $\sigma_y \geq 24 \text{ Kg/mm}^2$ 、伸びを $\epsilon \geq 2\%$ 、硬度 $HB \leq 170$ であるから、もしチャンキ黒鉛が晶出したとしても、まだまだ余裕があるわけである。

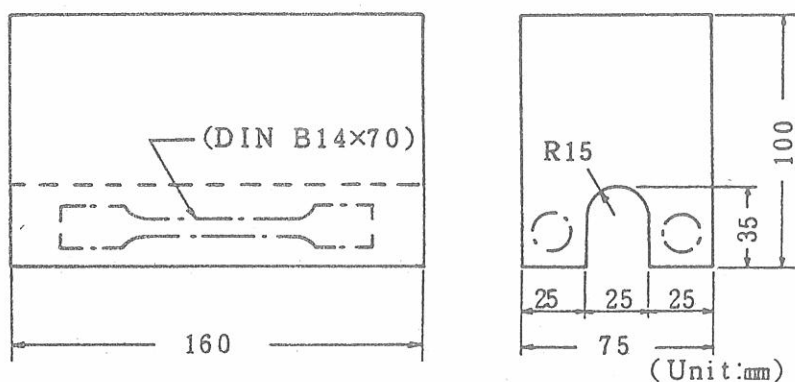


図9 標準試験片(1"Uブロック)

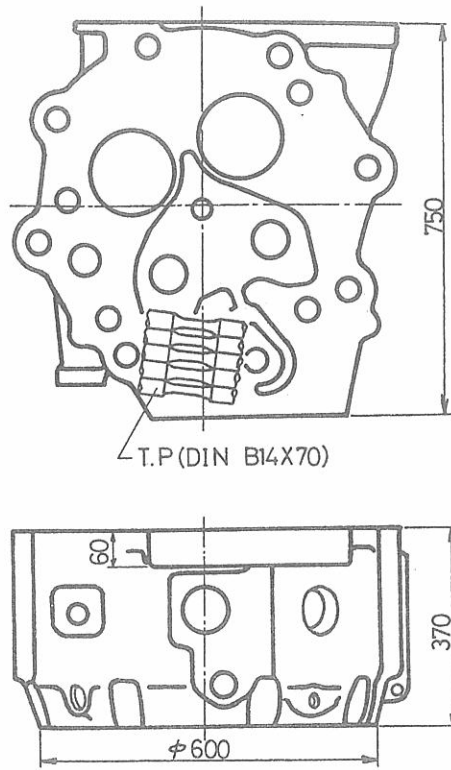
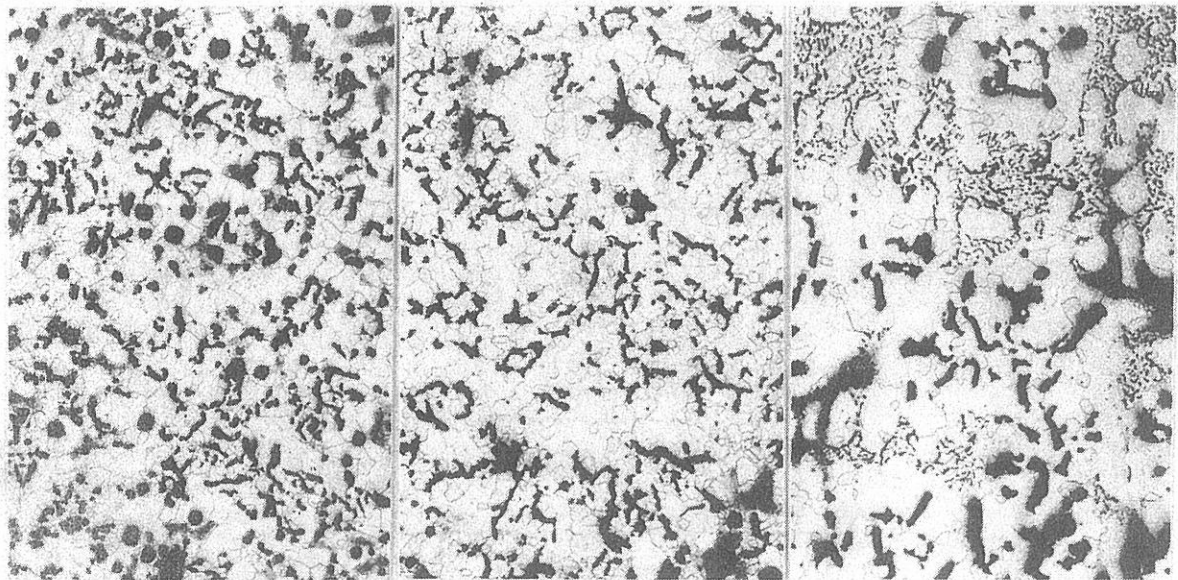


図 1 0 実体 (船用エンジン・シリンダー
カバー) , 試験部肉厚 = 6 0 mm



200μ

(a) 1" U ブロック

$\sigma_B = 37.7 \text{ Kg/mm}^2$
 $\sigma_y = 28.1 \text{ Kg/mm}^2$
 $\epsilon = 6.1 \%$
 $H_B = 149$

(b) 実体 (一般組織)

$\sigma_B = 36.1 \text{ Kg/mm}^2$
 $\sigma_y = 28.1 \text{ Kg/mm}^2$
 $\epsilon = 5.0 \%$
 $H_B = 153$

(c) 実体 (粗悪部)

$\sigma_B = 34.4 \text{ Kg/mm}^2$
 $\sigma_y = 28.7 \text{ Kg/mm}^2$
 $\epsilon = 2.4 \%$
 $H_B = 153$

×70%

図 1 1 試験片及び実体の機械的性質

化学成分 (%) ; 3.37C, 2.59Si, 0.19Mn,
 0.026P, 0.004S, 0.019Ce
 フェライト化焼鈍材

3. おわりに

以上Ce-MM法によるCV黒鉛鑄鉄の製造方法を紹介したが、特別に難しい方法ではなく、むしろ工程管理次第ということを強調したい。Mgに比べCaはCV化能のフェーディング速度が遅いこと¹³⁾、Ce-MMの融点が低く処理し易いこと、CV処理によるドロスの発生がほとんどないこと、Tiなどの球状化阻害元素を使用しないことなどを考えると、むしろ他の方法より簡単な製法といってよいであろう。

現在、CV黒鉛鑄鉄は、その機械及び物理的性質を生かして、比較的小鑄

物に用途開発の目が向けられているのが一般であろう。しかし、片状黒鉛鑄鉄と比べて肉厚感受性が小さく伸びも優れていることから、当社では、今後30 或いは35 Kg/mm²級片状黒鉛鑄鉄の代替品として、大物厚肉鑄物に対してもCV黒鉛鑄鉄の適用を検討中である。

文 献

- 1) J. H. Morrogh and W. J. Williams ; J. Iron & Steel Inst., 155 (1947), 321
- 2) J. Sissener, W. Surry, R. Hummer and E. Nechtelberger ; AFS Cast Met. Research J., Dec. (1972), 178
- 3) H. Riemer ; Vortray Giesserei-Tagung Leoben, 4/5.5 (1973)
- 4) 原田, 俵田, 中安, 糸藤 ; 第67回DCI研究発表会資料, 10月25日 (1982)
- 5) 例えば, E. Nechtelberger, H. Puhr, J. B. v. Nesselrode and A. NZkayasu ; 49th Int. Fond. Cond., April 14~17 (1982)
- 6) P. C. Liu, C. R. Loper, Tr., T. Kimura and H. K. Park ; AFS Trans., vol. 88 (1980), 97
- 7) H. Itofujii, Y. Kawano, N. Inoyama, S. Yamamoto, B. Chang and T. Nishi ; 87th AFS Casting Cong., Chicago, Apr. (1983)
- 8) 張, 糸藤 ; 「CV黒鉛鑄鉄の製造法」, 鑄鍛造と熱処理, 4 (1982), 1/5 (1982), 19
- 9) 堀江 ; 鑄物, vol. 49, 7 (1976), 393
- 10) 李 ; 鑄鉄の接種に関するポスターセッション資料, 日本鑄物協会関西支部, 大阪, 3月 (1983)
- 11) J. M. Greenhill and N. M. Reynolds ; Foundry Trade J., July 16 (1981), 111

12) 張, 山本, 川野, 尾崎 ; 日本金属学会誌, 5 (1 9 7 7), 4 6 4

13) 張, 山本, 川野, 尾崎 ; 日本金属学会誌, 5 (1 9 7 7), 4 7 1