

高マンガン球状黒鉛鑄鉄の機械的性質の改善と  
その機構に関する研究

2021年3月

岩手大学大学院工学研究科  
フロンティア物質機能工学専攻

藤島晋平

## 目次

### 第1章 序論

1.1 本研究の背景と現状	-1-
1.2 鑄鉄の基地組織と機械的性質に及ぼす諸元素の影響	-2-
1.2.1 鑄鉄の主要5元素	-3-
1.2.2 球状化処理剤に含有する元素	-7-
1.2.3 球状化阻害元素	-8-
1.2.4 接種剤に含有する元素	-8-
1.3 鑄鉄溶解の原材料に対する最近の動向	-9-
1.4 球状黒鉛鑄鉄の機械的性質に対する従来の研究	-10-
1.5 本研究の目的	-11-
1.6 本研究の概要	-12-
参考文献	-13-

### 第2章 球状黒鉛鑄鉄の機械的性質に及ぼすSiとMn添加の影響

2.1 緒言	-15-
2.2 実験方法	-15-
2.3 実験結果及び考察	-16-
2.3.1 Si含有量の影響	-16-
2.3.2 引張強さ、伸び、硬さに及ぼすMn影響	-19-
2.3.3 顕微鏡組織観察	-22-
2.4 結言	-30-
参考文献	-31-

### 第3章 高Mn含有球状黒鉛鑄鉄の機械的性質に及ぼす球状化剤に含有されるREの影響

3.1 緒言	-32-
3.2 実験方法	-32-
3.3 実験結果及び考察	-34-
3.3.1 $\phi 30$ 試料の機械的性質に及ぼす球状化剤の影響	-34-
3.3.2 $\phi 10$ 試料の機械的性質に及ぼす球状化剤の影響	-38-
3.3.3 薄肉3mmの組織に及ぼす球状化剤の影響	-43-
3.3.4 金型急冷試料の黒鉛化に及ぼす球状化剤の影響	-46-
3.4 結言	-50-
参考文献	-51-

第 4 章 高 Mn 球状黒鉛鑄鉄の機械的性質と組織に及ぼす接種剤の影響	
4.1 緒言	-52-
4.2 実験方法	-52-
4.3 実験結果及び考察	-54-
4.4 結言	-61-
参考文献	-62-
第 5 章 高 Mn 球状黒鉛鑄鉄の黒鉛粒数増加機構	
5.1 緒言	-63-
5.2 実験方法	-63-
5.3 実験結果及び考察	-66-
5.3.1 異なる球状化剤による黒鉛粒数増加機構と考察	-66-
5.3.2 異なる接種剤による黒鉛粒数増加機構と考察	-73-
5.4 結言	-81-
参考文献	-82-
第 6 章 球状黒鉛鑄鉄の材質に及ぼす高 Mn 鋼屑の配合率の影響	
6.1 緒言	-83-
6.2 実験方法	-83-
6.3 実験結果及び考察	-85-
6.3.1 機械的性質	-85-
6.3.2 顕微鏡組織	-88-
6.4 結言	-95-
参考文献	-96-
第 7 章 総括	-97-
謝辞	-99-

## 第1章 序論

### 1.1 本研究の背景と現状

ここ数年の素形材年鑑によると球状黒鉛鑄鉄品生産量の約半分が自動車関連の部品である。その主なものは、高強度のみならず衝撃時の安全性の観点から高延性(10%以上)が要求される足回り部品、油圧部品で、材質としてはFCD400、FCD450の比率が大きい<sup>1)</sup>。

FCD450は高強度・高延性(伸び10%以上)の鑄鉄品で靱性が高く、伸びが必要な機械的性質である。よってJIS G5502<sup>2)</sup>より引張強さが450MPa以上、伸びが10%以上と定められており、FCD450は自動車部品や油圧部品の鑄鉄品に採用されており<sup>3)</sup>需要が高く基本の品質である。

現在、鑄鉄工場では電気炉溶解が普及し、製品の原価低減と品質の保証および安定供給の観点から鑄鉄の原材料として主に自動車用鋼板屑(SS)が使用されている。

近年、気候変動、大気汚染、地球温暖化などの地球環境に関する問題が顕在化し、国際的な温室効果ガス削減に関する国際的取り決めが、「国際気候変動枠組条約締約会議(通称COP)」で決められ1997年の京都議定書<sup>4)</sup>、その後継である2015年のパリ協定は、2020年以降の国際的な温室効果ガス削減目標を定めている。全国地球温暖化防止活動推進センターの報告(2018年度版)によると温室効果ガス(主にCO<sub>2</sub>)の排出源は、エネルギー転換部門が40.1%、ついで産業部門が25%、3番目が運輸部門の17.8%である。この運輸部門におけるCO<sub>2</sub>排出量の90%程度を占めるのが乗用車、トラック、バスなどからの排出ガスで、さらにSO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>、PM2.5などの大気汚染にも関わる削減は非常に重要である。これらのガス及び物質の削減には、燃費向上が必須で車体重量低減への取り組みが継続して行われている。その一つとして車体材料の薄肉化があり、薄肉でも高強度の鋼材が必要になる。そのために開発されたのが高張力鋼(ハイテン材)で、これが積極的に採用されるようになっている<sup>5)</sup>。ハイテン材とは、表1に示すように主にマンガン(Mn)の添加などの合金元素の添加、熱処理などの組織制御等を行って、一般構造用鋼材よりも強度を向上させた鋼材のことである。表からこれらの鋼板屑は、Mn含有量がこれまでのものより多いことが分かる。



表1 高張力鋼の化学組成の一例

(mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Al	Nb
従来	0.18～ 0.23		0.30～ 0.60					
ハイテン材	0.078	0.01	1.37	0.016	0.003	0.07	0.03	<0.01
ハイテン材	0.08	0.03	1.81	0.072	0.004	0.03	0.03	<0.01
ハイテン材	0.05	0.97	1.44	0.012	0.001	0.89	0.03	<0.01

これまでのSSは低Mn品の比率が高く、伸びの必要な種類の球状黒鉛鑄鉄品を製造することが容易であった。しかし近年、自動車メーカーによるハイテン材の使用比率増加に伴い、Mnを多く含んだハイテン材の屑が鑄鉄の原材料として使用せざるを得なくなっている。球状黒鉛鑄鉄ではMnは基地組織をパーライト化する働きがあり伸びを低下させる。よってFCD400やFCD450などの伸びが10%以上必要な部品を製造する場合にはMn含有量を低く抑える必要がある。

この様に、ハイテン材を鑄鉄の溶解原材料に使用することによりMn含有量が増加し、基地組織のパーライト化が促進され伸びが低下してしまうのが現状である。その結果、FCD450のような高い伸びが要求される球状黒鉛鑄鉄品の生産が難しくなっている。

## 1.2 鑄鉄の基地組織と機械的性質に及ぼす諸元素の影響

一般に鑄鉄には主要成分として5元素<sup>6)</sup>といわれる炭素(C)、ケイ素(Si)、マンガン(Mn)、リン(P)、及び硫黄(S)が挙げられる。球状黒鉛鑄鉄においては、これらの元素の他に黒鉛球状化剤の組成(Mg, RE, Ca, Alなど)、球状化阻害元素(S, Ti, Sb, Te, Biなど)、そして基地組織を変化させる元素(Mn, Cu, Sn, Mo, Crなど)の含有量を管理することが重要である。

球状黒鉛鑄鉄品の製造工程は、注文者側の材質に関する仕様(主にJIS G5502)と図面を考慮して最適な化学組成の溶湯を溶製する。その後、所定の温度で球状化处理、さらに接種処理を実施した溶湯を製品形状の空隙を有する鑄型に注湯する。鑄型内で溶湯は、鑄型の温度特性や鑄物の形状に依存する凝固、その後、自然冷却し共析変態温度域以下の最適な温度で型から取り出される。

すなわち、この鑄鉄品に要求される機械的物理的性質は、主に溶湯の化学組成、球状化処理と接種処理及び凝固冷却速度に依存している。伸びが必要とされる場合は、フェライト優位の基地組織が必要なので、炭素当量 ( $CE=C\%+1/3Si\%$ ) を高くし、パーライト促進元素である Mn, Cu, Cr, Sn などの元素を低く抑える。高強度が要求される場合はその逆の組成となる。

黒鉛球状化処理は、球状の黒鉛を得ることが主目的であるが、球状化剤の組成や処理方法により、溶湯組成が同じでも黒鉛粒数、球状化のフェーディング時間、炭化物生成傾向などに違いがある。

接種処理は、チル(薄肉部、コーナー、エッジに発生する遊離セメンタイト)防止と顕微鏡組織の微細化が目的で、結果として黒鉛粒数の増加、基地中の成分元素の偏析の低減による機械的性質の改善のために実施されている。その効果は接種剤の組成と接種方法により異なる。

以下に本研究に関する C, Si, Mn, P, S の鑄鉄に及ぼす影響を説明する。

### 1.2.1 鑄鉄の主要 5 元素

#### ・炭素(C)

鑄鉄を構成する必須元素で、一般的には 3~4% 含有する鑄鉄品が製造されている。鑄鉄の溶湯は、鉄と C の溶液(溶媒: Fe, 溶質: C)である。凝固時に黒鉛として一部晶出し、残りは  $\gamma$  鉄中に固溶している。凝固直後の  $\gamma$  鉄中の C 固溶度は、図 1-1 に示す Fe-C 系状態図<sup>7)</sup>では 1.7% 程度、その後、温度低下に伴い黒鉛として析出し続けるので、C 固溶度は  $A_{cm}$  線に沿って低下し続ける。共析変態温度域では、 $\gamma$  鉄は C 固溶度によって、“①  $\gamma \Rightarrow$  フェライト + 黒鉛”と“② フェライト + 共析セメンタイト + 黒鉛”の 2 つの共析反応が起こる。①の反応は、C 固溶度がその溶湯の共析組成に達した部分で、②は共析組成より C 固溶度が高い部分で起こる。



次に同じ化学組成，同じ溶湯処理の場合，凝固速度と黒鉛組織との関係，特に黒鉛粒数に関しては，薄肉部は凝固速度も凝固後の共析変態温度までの冷却速度も厚肉部に比べて高い．結果として薄肉部の方が厚肉部に比べて黒鉛粒数が多くなる．どちらの条件でも凝固直後の $\gamma$ 鉄のC固溶度は同じで， $\gamma$ 鉄中のCの拡散速度(同じ温度における)も同じであると仮定すると，黒鉛の析出量は晶出した既存の球状黒鉛間の距離に依存する．すなわち，黒鉛粒数が多い薄肉部の方が黒鉛の析出速度は大きいので，①の反応が優位と想定されるが，全体の冷却速度も大きいので，黒鉛粒数の多少によりフェライト/パーライト比が決ま

る。同じ肉厚であれば、間違いなく黒鉛粒数の多い方がフェライト優位の基地組織になり、伸びのある鋳鉄品が得られる。

ここでもう一つ考慮しなければならないのは、黒鉛粒数の増加は黒鉛を中心とする共晶セルを増加させるので、共晶凝固時に共晶セル中心と共晶セル境界での元素の偏析が緩和されることである。これも $\gamma$ 鉄中のCの拡散速度に影響を与える要因であり、フェライト/パーライト率に変化し、結果として機械的性質に影響を及ぼすこととなる。

各元素の偏析については多くの研究報告<sup>9, 10)</sup>があり、EPMAの線分析や特性X線像より明らかになっている。鋳鉄の顕微鏡写真で黒鉛近傍がフェライト相で、境界部がパーライト相となっているのは、元素の偏析によるものである。

以上の様に、Cは鋳鉄の機械的性質に非常に大きな影響を及ぼす元素である。凝固時には黒鉛組織、特に黒鉛球状率と黒鉛粒数であり、凝固後は共析変態までの $\gamma$ 鉄中のC固溶度が基地組織に大きな影響を及ぼしている。

#### ・ケイ素(Si)

Siは溶湯中の炭素の黒鉛化を促進させる元素(黒鉛化促進元素)であり、凝固時に共晶セル中心に偏析する。 $\gamma$ 鉄に固溶する炭素の活量を上げてC固溶度を下げるので、基地中のC%が低くなることから共析変態時に基地組織のフェライト化が促進される。つまりMnとは逆にSi含有量が増すにつれて基地組織のフェライト化が促進される。

球状黒鉛鋳鉄の基地組織はフェライトとパーライト(フェライトと共析セメントタイトのラメラ組織)から構成され、一方が増えると他方が減少する。Si含有量の増加によるフェイト面積率の増加に伴い、強度は低下し、伸びは増加する。しかし、Siは置換型固溶体を作り固溶強化元素であるので、Siの増加によりフェライトの強度を増加させ伸びを低下させることも知られており<sup>11)</sup>、Siの含有量にも上限がある。一般の球状黒鉛鋳鉄では2~3%含有している。

#### ・マンガン(Mn)

Mn は凝固時に共晶セル境界に偏析し、 $\gamma$  鉄に固溶する炭素の拡散速度を低下させ、組織中のパーライト面積率を増加させる。球状黒鉛鑄鉄(黒鉛球状化率が80%以上：JIS G5502)の機械的性質は、基地組織のパーライト面積率と良い相関関係にありパーライト面積率が増えると引張強さが上がり、伸びは低下することがよく知られている。

#### ・リン(P)

鑄鉄中の P はリン化鉄( $\text{Fe}_3\text{P}$ )という形で鉄あるいは化合炭素と共にステダイトを形成する。このステダイトは非常に硬く、かつ脆いので、P の高い鑄鉄は脆くなり機械的性質、特に伸びや衝撃値が低下する。球状黒鉛鑄鉄の様に強度と延性を要求される場合には P は最も注意すべき元素であり、通常 0.1%以下に抑えられる<sup>12)</sup>。

ただし、片状黒鉛鑄鉄では、P は溶湯の流動性を良好にする性質があるので薄肉鑄物を造るときには添加されることがある。

球状黒鉛鑄鉄において、小綿ら<sup>13)</sup>は P 含有量が 0.02%から 0.07%に増加すると明らかに伸びが低下していると報告している。それは、P は Cr, Mn を含むリン化物を形成し共晶凝固時に共晶セル境界に晶出することにより伸びが低下する。

#### ・硫黄(S)

S は、含有量が多くても少なくてもセメンタイト促進元素であり、溶湯中の Mn と化合して  $\text{MnS}$  を生成し、片状黒鉛の晶出の核となっている。さらに黒鉛形状や基地組織の改善による片状黒鉛鑄鉄の引張強さの向上には、S 含有量との関係式  $\text{Mn}(\%) = 1.72 \times \text{S}(\%) + 0.3(\%)$  があり、重要な元素である。球状黒鉛鑄鉄においては、球状化阻害元素のひとつであり、安定した球状黒鉛を得るためには、その含有量を可能な限り低くすることが必要とされていたが、Mg や RE, Ca などの硫化物が球状黒鉛の核であることが分かり、中江ら<sup>14)</sup>や堀江ら<sup>15)</sup>が適切な含有量についての研究成果を報告している。現状、S を 0.01~0.03%範囲で含有する溶湯で球状鑄鉄品が製造されている。

### 1.2.2 球状化処理剤に含有する元素

#### ・マグネシウム(Mg)

黒鉛球状化に欠かせない必須元素で、球状化処理後の鑄鉄中に Mg として 0.03 ~ 0.05% 残留することが製造条件の一つである。沸点が 1090°C なので、一般的な処理溶湯温度(1500°C ± 20°C)では、爆発的な反応をすると共に溶湯中に Mg の微細な気泡として一時的に存在する。さらに酸素や S との親和性が強く溶湯中のこれらの元素と反応して酸化物や硫化物を生成する。気泡やこれらの反応生成物は、球状黒鉛生成の核としての役割を果たしている<sup>16),17)</sup>。

#### ・レアアース(RE)

RE は La, Ce, Pr, Nd, Pm などの希土類元素からなる合金であり、3/4 世紀前の球状黒鉛鑄鉄の誕生期には、この元素の添加だけで球状黒鉛鑄鉄を製造できると期待されていたが、Mg にその座を譲った。しかし、球状化阻害元素の中和作用、さらに球状黒鉛の耐フェーディング作用、さらに黒鉛粒数の増加に作用することが報告<sup>18)</sup>され、Ca と共に Mg 球状化剤に 1~3% 程度含有されている。黒鉛粒数増加作用については、希土類元素は、Mg と同様に溶湯中の酸素や S との反応生成物、特に硫化物が、球状黒鉛中心に存在することから黒鉛晶出の下地として働く核の増加によることが報告<sup>19)</sup>されている。

現在は、強力な永久磁石の必須元素である Nd の需要増に伴う RE 精錬技術の進展により、RE を構成する元素は単独で生産され、様々な用途で利用されるようになっている。

#### ・カルシウム(Ca)

Ca は溶湯中の酸素や S との親和力が Mg や RE と同程度で強く、脱酸剤や脱硫剤(CaC<sub>2</sub>, CaCO)の主要元素である。さらに、最初の接種剤は CaSi であり、片状黒鉛鑄鉄のチル抑制や機械的性質の向上などで鑄鉄の進展に寄与してきた。その後誕生した球状黒鉛鑄鉄に於いても同様の効果に加え、黒鉛球状化剤の補助的役割と黒鉛粒数の増加作用がある。球状化剤には球状化補助や Mg 反応の抑制などの目的で 1~3% 程度含有されている。

### 1.2.3 球状化阻害元素

球状化阻害元素については多くの先人の研究成果<sup>20)</sup>として, S, Ti, Sb, Te, Bi などがあり, 阻害作用を引き起こす量, 阻害機構と RE による中和が報告<sup>21)</sup>され今日の安定した球状黒鉛鑄鉄の製造に至っている. 原材料である銑鉄や鋼屑の精錬技術と分析方法の進歩により阻害元素が低いレベルに管理されている. S については, 球状黒鉛の中心に Mg, Re, Ca などの単独あるいは複合硫化物が存在していることから処理溶湯中に一定量存在する方が製造に有利であると報告<sup>22)</sup>されている.

### 1.2.4 接種剤に含有する元素

球状黒鉛鑄鉄用の接種剤には, 黒鉛化系とパーライト促進系があり, 前者は Ca, Al, Zr, Sr, Ba, RE, Bi+RE などの接種効果が認められている元素が, 単独あるいは複合で含有する FeSi 合金である. 接種とは, 球状化处理直後の溶湯に, 処理重量に対して取鍋処理では 0.3~0.5%, 鑄型内処理では 0.1%添加する溶湯処理工程をいう. これにより凝固過程が変化し, その結果としてチル防止と顕微鏡組織の微細化などによる鑄鉄品の機械的性質の改善および引け巣の抑制である. これにより顕微鏡組織は黒鉛粒数の増加と基地のフェライト化が促進され, 伸びや衝撃値が向上する. この効果は, 溶湯の接種直後から凝固終了まで間続くが, 接種剤と接種方法の違い, あるいは経過時間により変化する.

後者はパーライト促進元素 Cu, Sn, Cr, Moなどを含有する FeSi 合金で, 処理方法及び効果は前者と同様であるが, 基地のパーライト相が促進され強度が改善される.

B.V.Kobacs<sup>23)</sup>は Mn 単独, Mn と Sb あるいは Sn の複合添加することによりパーライト安定化に関するメカニズムを報告した. Mn は, 鉄と合金化することによりパーライト中のセメンタイト相を熱力学的に安定化させる. 共析変態時にオーステナイトから発生するフェライト相の成長は, Mn で安定化されたセメンタイトにより減速する. 添加された Sb と Sn の一部は, 基地と黒鉛の界面に偏析し, 基地中の炭素の拡散を妨げる障壁となる. この壁(殻)が, 基地中に固溶している炭素が凝固時に晶出した黒鉛表面へ拡散するのを妨げていると報告している.

### 1.3 鑄鉄溶解の原材料に対する最近の動向

球状黒鉛鑄鉄が誕生するまで鑄造工場での溶解は一般的にキューポラが使われていた。キューポラは、原材料に銑鉄や戻り銑が使用され、円筒状の炉中に原材料とコークスを交互に炉中に挿入し、コークスの燃焼熱と一酸化炭素の還元雰囲気中で溶解する方法である。このため、溶湯はコークスに含有する C, S, P が溶け込み、これらの元素の含有量は原材料よりも高くなる。球状黒鉛鑄鉄の製造においては、S は球状化阻害元素であるため、カルシウムカーバイド( $\text{CaC}_2$ )や生石灰(酸化カルシウム： $\text{CaO}$ )などで脱硫処理後、球状化処理をしていた。

その後、コークスを使用しない、電気誘導加熱式の電気炉が開発・使用されるようになり、原材料は銑鉄中心からスチールスクラップ(SS)に推移し、加炭材による C%と加硅材( $\text{FeSi}$ )による Si%の成分調整、さらに、温度管理が容易になっている。電気炉の場合、化学組成が溶解材料の成分とほぼ変わらない溶湯ができる。そのため、伸びが必要な製品を製造するには Mn 含有量が低い SS を使用し、強度が要求されるものには Mn 含有量の高い SS を選択して使用することができた。しかし、自動車の燃費向上のための軽量化、さらに安全性の確保のため、薄肉で高強度が得られる高強度鋼板が主流になっている。高強度鋼板は、Mn の固溶強化を利用した高 Mn 品(ハイテン材)である。1994~1995 年に実施された自動車の車体重量の 25%軽量化を目指した ULSAB プロジェクト<sup>24)</sup>では、車体の鋼板にハイテン材をほぼ 100%採用する加工技術の開発であった。これにより、SS のほとんどが高 Mn 材に移行した。その結果、鑄鉄の原材料に使用する SS のほとんどが高 Mn 含有になり、選択の余地が大きく制限されることとなった。高 Mn 含有 SS を原材料とすると Mn 含有量が高くなり、Mn のパーライト促進作用により、高い強度と硬さが得られるが、高い伸びが必要な鑄鉄品の製造が困難になってきている。

一般に鑄造工場では鑄鉄品を製造するときの原材料は SS、戻り材、銑鉄などが使われており、電気炉の特性から銑鉄に比べ安価で製造コストを抑えられる SS をメインに使用している。しかし、近年 SS は自動車車体重量の低減のため、パーライト促進元素である Mn が多く含まれている。そのため伸びのある鑄鉄品の製造には材料コストが上がっても必要に応じて銑鉄を配合し、Mn 含有量を低下させること、溶湯の脱 Mn 処理、熱処理、黒鉛化元素である Si%増加と溶湯処理によるなどの工夫が行われている。



#### 1.4 球状黒鉛鑄鉄の機械的性質に対する従来の研究

ここでは、高 Mn 含有球状黒鉛鑄鉄の伸びの改善に関与する文献について調べ、その内容を要約する。

溶湯の脱 Mn についての研究として、堀江ら<sup>25)</sup>は脱 Mn 剤として  $K_2S$  を使用して、溶湯中で強制的に  $MnS$  を形成させることにより Mn1.5%含有した鑄鉄溶湯の Mn 含有量を 80%減少させることができると報告している。

高川ら<sup>26)</sup>は Mn よりも酸化物の標準自由エネルギーが高く、かつ溶湯組成に影響を与えない酸化鉄を添加することより Mn 除去の検討を行った。酸化鉄添加後から短時間で急激に Mn 含有量が減少を低下させることができるが、同時に Si 含有量も減少してしまうことが報告されている。

しかし、これらの研究は炉前での高温作業工程が増え、処理後の未反応物や反応生成物の除去、廃棄の大変さ、炉材の劣化等の観点から一般的に普及していない。

接種処理とはチルの低減、肉厚感度の鈍化、黒鉛粒数の増加の目的で普及している技術であるが、現状のままでは高 Mn 含有球状黒鉛鑄鉄の伸びが十分に得られない。そこで接種の方法研究もなされている。接種は注湯直前に行った方がフェーディングは少なく効果が高いため、注湯流接種や鑄型内接種<sup>27)</sup>を用い、さらに Bi を含有した強力な粒数増加接種剤を用いて行われる<sup>28)</sup>等の成果報告がある。

最近の研究では Zr 添加によりデンドライトが微細化されることにより、黒鉛粒数が増加することが報告されている。山根ら<sup>29)</sup>は Zr による黒鉛粒数増加のメカニズムを、黒鉛核の生成とオーステナイト( $\gamma$ )相のデンドライトの微細化の二つの視点で検討している。光学顕微鏡観察を行ったところ Zr は  $ZrN$  として基地に取り込まれており、黒鉛の晶出の下地となる核にはなっていないので、 $\gamma$  相のデンドライトの微細化によるものであると報告している。

堀江ら<sup>30)</sup>は RE の効果について研究し、黒鉛粒数を増加させることを報告している。これは鑄鉄溶湯中の S と化学量論的な量を添加することにより RE の硫化物が生成し、その硫化物が不均質核となり黒鉛晶出の下地、いわゆる黒鉛の核として作用し、球状黒鉛粒数が増加するので薄肉でチル化が著しく低減する。

一般的な RE の化学組成は Ce:50%, La:30%, Nd:10%, その他となっている。近年、強力な永久磁石や光学材料としてのランタノイド系元素の一つである Nd の需要が急増したため、RE の各元素を分離する技術が確立された。そのため La や Ce を単独で鋳鉄用に使用することができるようになってきた。そこで著者らは、黒鉛粒数に及ぼす Ce あるいは La 単独の影響を調べた。その結果、RE に比べ黒鉛粒数が著しく増加することが分かった。これは、黒鉛晶出の下地となる La あるいは Ce の硫化物が RE の場合に比べて粒径が小さく数も多いことから黒鉛粒数の増加につながったとの結論に至った。また、これらの元素と Ca との複合添加により黒鉛粒数がさらに増加することを報告<sup>31), 32)</sup>した。

一方、小綿ら<sup>13, 33)</sup>はハイテン材をリサイクルする目的で、3%までの Mn を含む球状黒鉛鋳鉄用溶湯に希土類元素(RE)を球状化处理前と球状化处理と同時に添加した実験では、RE を球状化处理前に添加した試料の方が黒鉛粒数とフェライト面積率が増加することを報告している。さらに、RE を球状化处理前に添加し、球状化处理後に Ca, Ba を含む FeSi 接種剤を添加することによって、1%Mn 含有でも 10%以上の伸びが得られたと報告している。

## 1.5 本研究の目的

高 Mn 含有の球状黒鉛鋳鉄品でも高い伸びを得るために、化学組成と溶湯処理剤(黒鉛球状化剤および接種剤)の影響について調べた。

まず、Si と Mn の影響を調べるために Si および Mn 含有量を変化させた球状黒鉛鋳鉄の基礎的な実験を行った上で、La を単独で含有させた球状化剤を作り、それが高 Mn 含有の球状黒鉛鋳鉄の伸びに及ぼす影響を他の球状化剤と比較した。

そして、その La を単独で含有させた球状化剤で処理を行った溶湯に、様々な市販の接種剤を接種し伸びに及ぼす影響を調べた。

さらに黒鉛粒数の増加機構を調べるために、La を単独で含有させた球状化剤を含めた 3 種類の球状化剤で処理した溶湯から急冷試料を採取し、時間経過と黒鉛生成の起因となる硫化物の数との関係を調べた。

次に原材料に高 Mn 鋼屑を用いて、その配合率を変えた溶湯を La 単独含有球状化剤で処理し、機械的性質と組織に与える影響について調べた。

## 1.6 本研究の概要

本研究では、高 Mn 溶湯に種々の溶湯処理剤(球状化剤と接種剤)を添加し、機械的性質、特に伸びとの関係を調べた。伸びが高いものは黒鉛粒数が多く、フェライト率が高いことが分かったので、それぞれの処理剤が溶湯中に生成する硫化物の数、及びその数の経時変化と黒鉛粒数との関係から黒鉛粒数増加機構を明らかにした。

## 参考文献

- 1)平成 31 年/令和元年版素形材年鑑：一般財団法人 素形材センター (2019) 78
- 2) JIS ハンドブック鉄鋼 I：日本規格協会 (2007) 1466
- 3) ユーザーのための鑄造品ハンドブック：丸善 (1992) 302
- 4) 気候変動に関する国際連合枠条約の京都議定書：外務省
- 5) 斎藤和也：まてりあ 53 (2014) 584
- 6) 球状黒鉛鑄鉄の理論と実際：丸善 (1966) 120
- 7) M.Hansen, K.anderko：Constitution of Binary Alloys,  
2nd ed. McGraw-Hill (1958) 354
- 8) 新版鑄鉄の生産技術：一般財団法人素形材センター (2012) 41
- 9) 堤信久, 高木健一郎, 大番屋嘉一：鑄物 50 (1978) 485
- 10) 中江秀雄：鑄物 67 (1995) 283
- 11) 新版鑄鉄の材質：公益社団法人 日本鑄造工学会 (2012) 235
- 12) 吉村英雄：鑄鉄管 6 (1969) 88
- 13) 小綿利憲, 堀江皓, 平塚貞人：鑄造工学 79 (2007) 481
- 14) 中江秀雄, 清祐等, 岡田千里：鑄物 51 (1979) 684
- 15) 堀江皓：鑄物 67 (1995) 124
- 16) 五十嵐芳夫, 岡田千里：鑄造工学 70 (1998) 329
- 17) 張博, 山本悟, 川野豊, 尾崎良平：日本金属学会誌 41 (1977) 571
- 18) 堀江皓：鑄造工学 84 (1995) 660
- 19) 小綿利憲, 平塚貞人, 横山瑛紀, 勝負澤善行, 鹿毛秀彦：鑄造工学  
85 (2013) 771
- 20) 球状黒鉛鑄鉄-基礎・理論・応用-：(株)ミューズコーポレーション (2019) 93
- 21) 堀江, 宮手敏男, 斎藤実：鑄物 54(1982) 295
- 22) 堀江皓：鑄物 49 (1997) 393
- 23) B.V.Kobacs：AFS Trans.Vol.89 (1981) 79
- 24) 栗山幸久, 山崎一正, 橋本浩二, 大橋浩：溶接学会誌 71 (2002) 554
- 25) 堀江皓, 小綿利憲, 福井克彦, 石川佳樹：鑄物 62 (1990) 643
- 26) 高川貫仁, 勝負澤善行, 池浩之, 佐藤一広, 高橋直之, 田中宏憲：  
鑄造工学 82 (2010) 552
- 27) G.Fr.Hillner, K.H.Kleeman：AFS VOL83 (1975) 167

- 28) Frans Lietaert, Pierre Hilaire, Claude Staroz : 49TH INTERNATIONAL  
FOUNDRY CONGRESS(1982)CHICAGO APRIL 14-17, 鑄物 58 (1982)  
699,第 49 回国際鑄物会議(シカゴ)各国論文抄録(16)
- 29) 山根英也, 川端將秀, 趙柏榮, 五十嵐芳夫, 中江秀雄 : 鑄造工学  
91 (2019) 208
- 30) 堀江皓, 小綿利憲, 阿部喜佐男, 千田昭夫 : 鑄物 58 (1986) 21
- 31) 小綿利憲, 平塚貞人, 千葉雅則, 鹿毛秀彦, 藤島晋平 : 鑄造工学  
84 (2012) 675
- 32) 小綿利憲, 平塚貞人, 勝負澤善行, 鹿毛秀彦, 藤島晋平 : 鑄造工学  
85 (2013) 782
- 33) 小綿利憲, 熊谷朋也 : 鑄造工学 81 (2009) 289

## 第2章 球状黒鉛鑄鉄の機械的性質に及ぼす Si と Mn 添加の影響

### 2.1 緒言

昨今、自動車の足回り部品などに使われている球状黒鉛鑄鉄品は、高延性が要求されるので低 Mn 含有量 (0.2~0.4mass% (以下 mass 省略)) で製造されている。その主原料の鋼屑には低 Mn 含有品が使われてきた。ところが近年、鑄鉄溶解用の鋼屑は、自動車用鋼板の高強度化により高 Mn 含有鋼板 (0.7~1.5%Mn) が主流となり<sup>1)2)</sup>、低 Mn 含有品の入手が困難になりつつある。その結果、高延性の球状黒鉛鑄鉄の製造が難しくなっている。

この現状を踏まえて、Mn 量増加による材質への影響を緩和するために、硫化物や酸化鉄による脱 Mn 処理<sup>3)4)5)</sup>や、Si 含有量 (以降 Si 量と略す) の増加や接種処理による基地組織のフェライトなどによる延性改善の研究<sup>6)7)8)</sup>が報告されているが、系統的な研究報告は少なくかつ十分な結果が得られていない。

よって、Mn が球状黒鉛鑄鉄に与える影響について調べるために、球状化処理剤に RE を含有していないものを、接種剤には低 Ca 低 Al 含有のものを選択し、微量元素の影響を受けないようにし、Mn 量を変化させて球状黒鉛鑄鉄の機械的性質に及ぼす Mn 量の影響を調べた。

### 2.2 実験方法

原材料は高純度銑鉄 (C : 3.73%, Si : 0.96%, Mn : 0.07%, P : 0.02%, S : 0.01%) を用い、Si, Mn, P, S の成分調整にそれぞれ Fe-75.5%Si 合金, Fe-75.0%Mn 合金, Fe-26.5%P 合金, Fe-50.2%S 合金を用いた。1回の溶解量を 5kg とし、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ライニングを施した #8 黒鉛るつぼに目標組成になるように配合した原材料を入れ、3kHz, 50kW の高周波誘導炉で溶解した。

目標組成は C : 3.6%, Si (最終) : 1.5~3.0%, Si 2.5% 一定にして Mn : 0.3%, 0.6%, 0.9%, 1.2%, 1.5% と変化させて、P : 0.02%, S : 0.02% とした。Mn 量は Fe-Mn 合金で調整した。

本実験で使用した球状化剤の化学組成を表 2-1 に示す。RE を含有しない 6%MgFeSi 合金 (M 球状化剤) である。

表 2-1 球状化剤の化学組成 (mass%)

Si	Ca	Mg	Al	RE	Fe
45.35	0.16	6.5	0.89	—	Bal.

最高溶解温度を 1773K とし、球状化処理は、溶湯温度 1753K において球状化剤を 1.5%添加するサンドイッチ法で行った。反応終了後 1723K にて表 2-2 に示す低 Ca 低 Al 接種剤を Si 添加量として 0.3%を表面添加した。

表 2-2 接種剤の化学組成 (mass%)

Si	Ca	Al	Fe
74.60	0.03	0.08	Bal.

1673K において引張試験用供試材 (シェル型： $\phi 30 \times 150\text{mm}$ ,  $\phi 10 \times 150\text{mm}$ ) と発光分光分析用試料 (金型), EPMA 観察用の  $\phi 10 \times 150\text{mm}$  の丸棒 (金型), 3, 6, 9mm 階段試験片 ( $\text{CO}_2$  型) を鑄造した。引張試験用供試材を JIS4 号試験片に加工し、引張試験と顕微鏡組織観察を行った。さらに、基地組織のフェライト化を目的に、 $\phi 30 \times 150\text{mm}$  の試料を 1173K で 12 時間保持し、その後室温まで炉冷した焼鈍試料の引張試験と顕微鏡組織観察を行い、鑄放し試料との比較を行った。なお、フェライト面積率は黒鉛面積率を除外して 100 倍で 5 視野の平均値とした。黒鉛粒数は粒径  $2\mu\text{m}$  以下の黒鉛をカットして測定した。

## 2.3 実験結果及び考察

### 2.3.1 Si 量の影響

機械的性質に及ぼす Si 量を決めるために、Mn 量を高 Mn である 0.9%一定にして Si 量を 1.5, 2.0, 2.5, 3.0%と 4 種類の含有量で実験を行った。

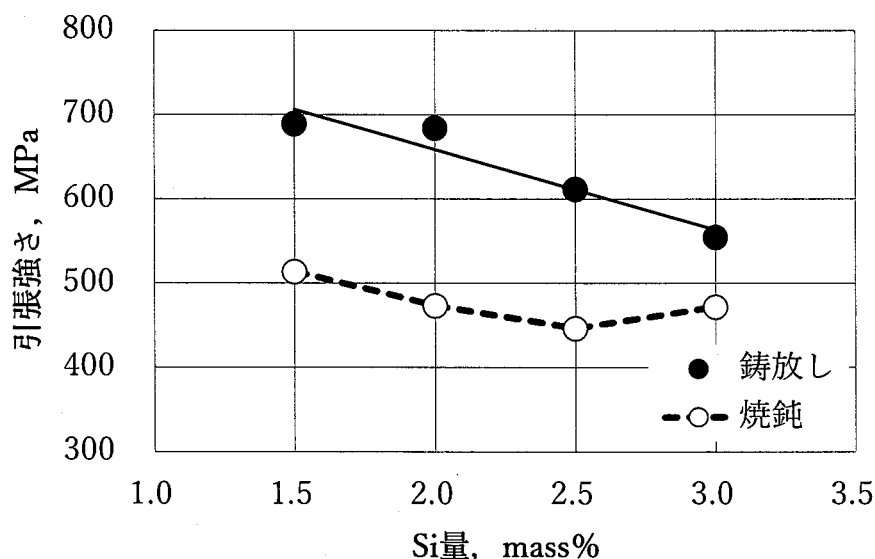


図 2-1 鑄放し試料と焼鈍試料の引張強さに及ぼす Si 量の影響 (Mn : 0.9%)

Mn 量を 0.9% に一定にし, Si 量を 1.5~3.0% と変化させた鑄放し試料と焼鈍を行った試料の引張強さを図 2-1 に示す. 鑄放し試料は Si 量が増加するに従い引張強さは減少した. 一方, 焼鈍試料は Si 量が 2.5% までは引張強さが同様に減少したが, 3.0% のとき増加していた.

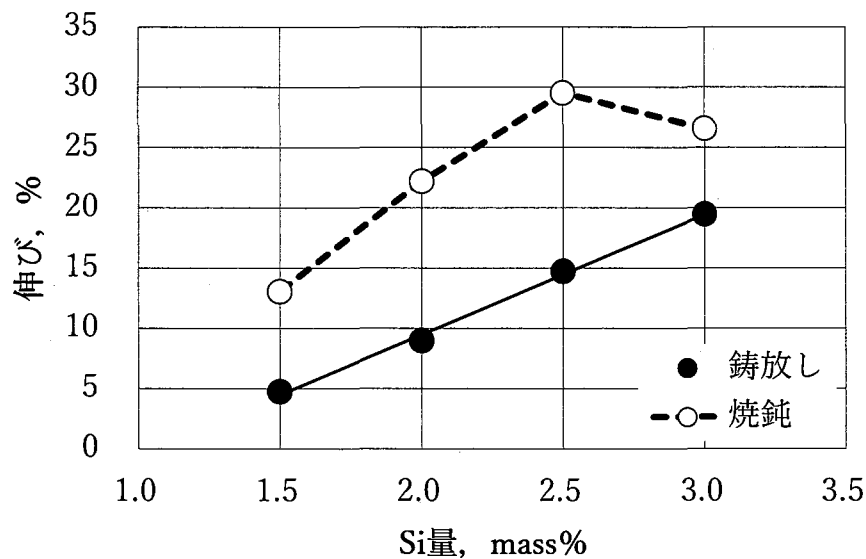


図 2-2 鑄放し試料と焼鈍試料の伸びに及ぼす Si 量の影響 (Mn : 0.9%)

次に Si 量と伸びの関係を図 2-2 に示す. 鑄放し試料では Si 量が増加するに従い直線的に増加した. しかし, 焼鈍試料では Si 量が 2.5% まで増加したが, 3.0% のとき減少していた. また, 鑄放し試料では Si 量が 2.5% 以上のときに伸びが 10% を超えており, FCD450 相当の伸びを得ることができた. 焼鈍試料は Si 量に関係なく伸びは 10% を超えていた.



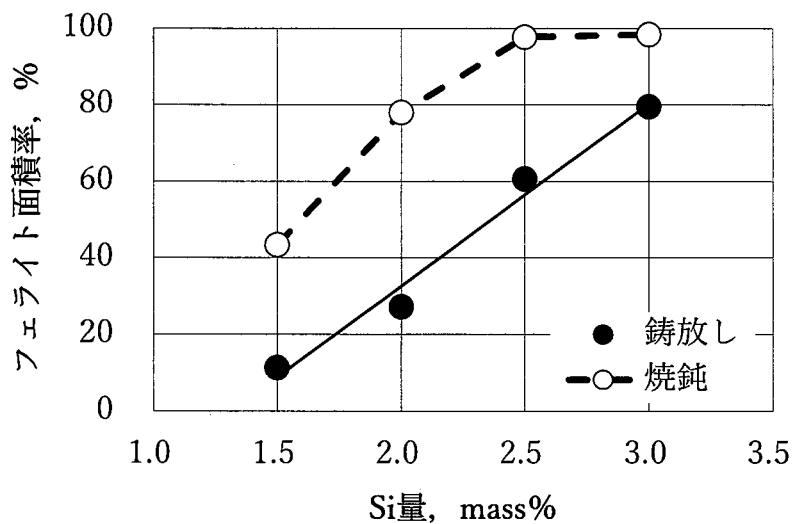


図 2-3 鑄放し試料と焼鈍試料のフェライト面積率に及ぼす Si 量の影響  
(Mn : 0.9%)

鑄放し試料と焼鈍試料の Si 量とフェライト面積率の関係を図 2-3 に示す。鑄放し試料は Si 量の増加とともにフェライト面積率が増加している。このフェライト面積率の増加の影響で Si 量の増加とともに引張強さが減少し、伸びが増加したと考えられる。一方、焼鈍試料では Si 量が 2.5% までフェライト面積率は増加したが、Si 量が 2.5% と 3.0% は共に基地組織はオールフェライトであった。ここで Si 量が 3.0% のとき、引張強さが増加し、伸びが減少したのは Si の固溶強化の影響で基地組織のフェライトの強度が増すことによって、同様のオールフェライトであっても引張強さと伸び及ぼす影響に違いが出たと考えられる。

以上の結果より、本研究では Si 量を 2.5% とし、Mn 量の機械的性質に及ぼす影響について実験を行った。

### 2.3.2 引張強さ，伸び，硬さに及ぼす Mn の影響

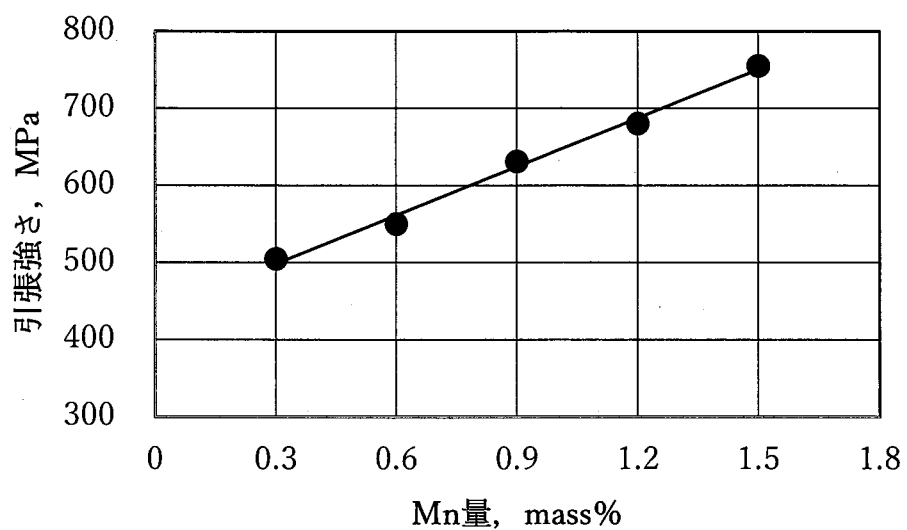


図 2-4 鑄放し試料の Mn 量と引張強さとの関係 (Si : 2.5%)

Mn 量と引張強さの関係を図 2-4 に示す.

Mn 量が増加すると，引張強さは直線的に増加した.

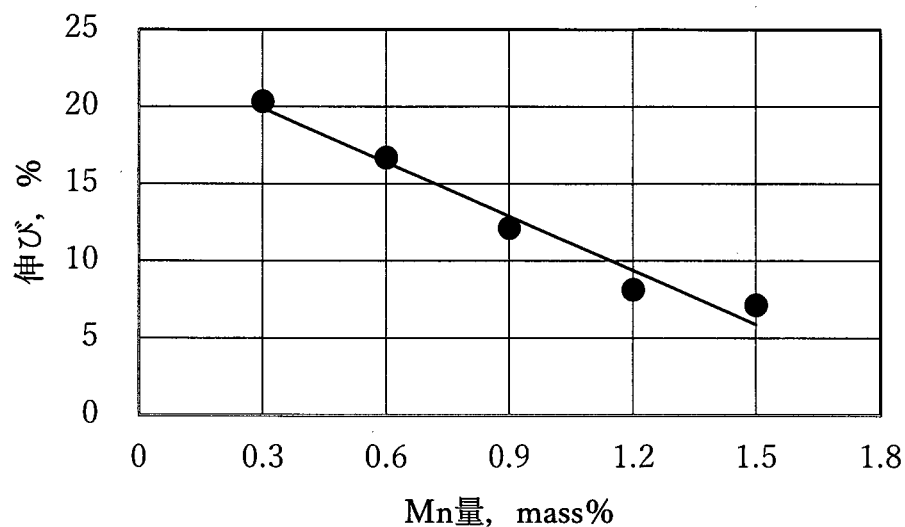


図 2-5 鑄放し試料の Mn 量と伸びとの関係 (Si : 2.5%)

Mn 量と伸びの関係を図 2-5 に示す.

Mn 量が増加すると, 伸びは直線的に減少した. また, Mn が 1.2%を超えると伸びが FCD450 の規格を満たす 10%を下回った.

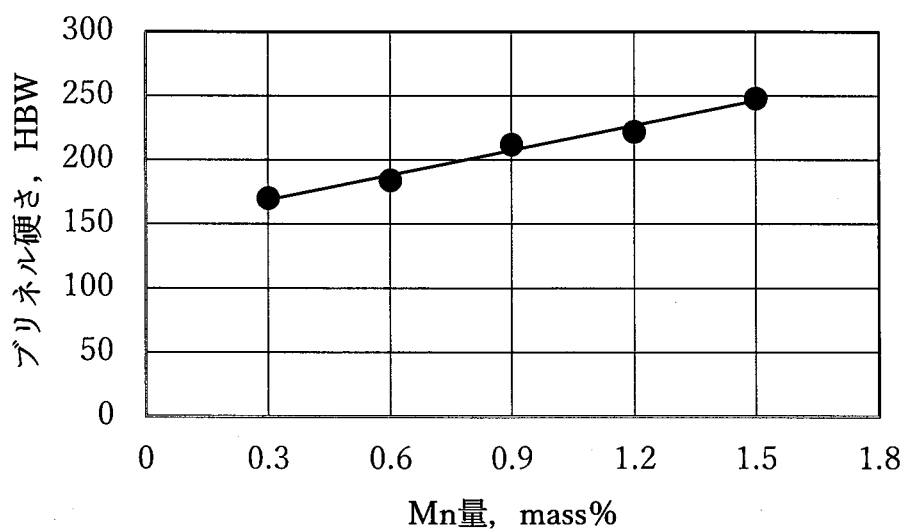


図 2-6 鑄放し試料の Mn 量とブリネル硬さの関係 (Si : 2.5%)

Mn 量とブリネル硬さの関係を図 2-6 に示す.

Mn 量が増加すると, 硬さは直線的に増加した. この硬さから理想引張強さと

理想伸びを計算し、成熟度<sup>9)</sup>を求めた。

理想引張強さ $=47.1+2.7\times\text{HB}$

理想伸び $=e^{(5.02-0.013\times\text{HB})}$

引張の成熟度(%) $=\text{実験値}/\text{理想引張強さ}\times 100$

伸びの成熟度(%) $=\text{実験値}/\text{理想伸び}\times 100$

表 2-3 成熟度

Mn 量	引張強さの成熟度 (%)	伸びの成熟度 (%)
0.3	99.5	123.4
0.6	101.0	121.5
0.9	101.7	127.0
1.2	105.1	97.0
1.5	105.2	119.3

引張強さの成熟度と伸びの成熟度の結果を表 2-3 に示す。引張強さの成熟度はほぼ 100% で Mn 量が増加すると大きくなる傾向があり、一方伸びの成熟度は、Mn 量の増加に伴い低下する傾向がみられる。

### 2.3.3 顕微鏡組織観察

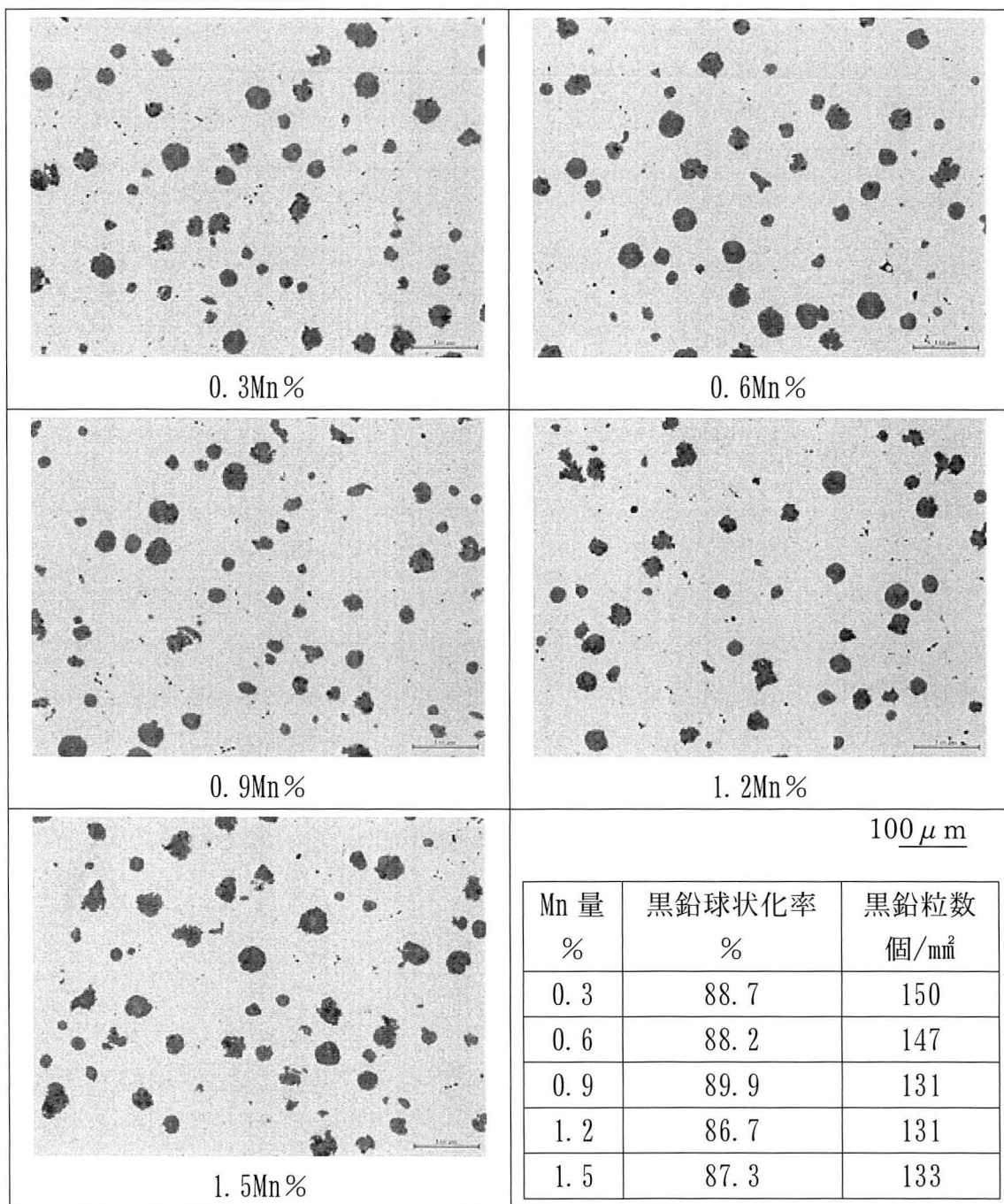


図 2-7  $\phi$ 30 引張試験片の顕微鏡組織 (腐食無) と黒鉛球状化率と黒鉛粒数

図 2-7 に  $\phi$ 30 引張試験片の顕微鏡組織の観察結果を示す。どの Mn 量においても黒鉛球状化率は 80% 以上で良好である。黒鉛粒数は、ほぼ同じで Mn 量が及ぼす影響はほとんどない。

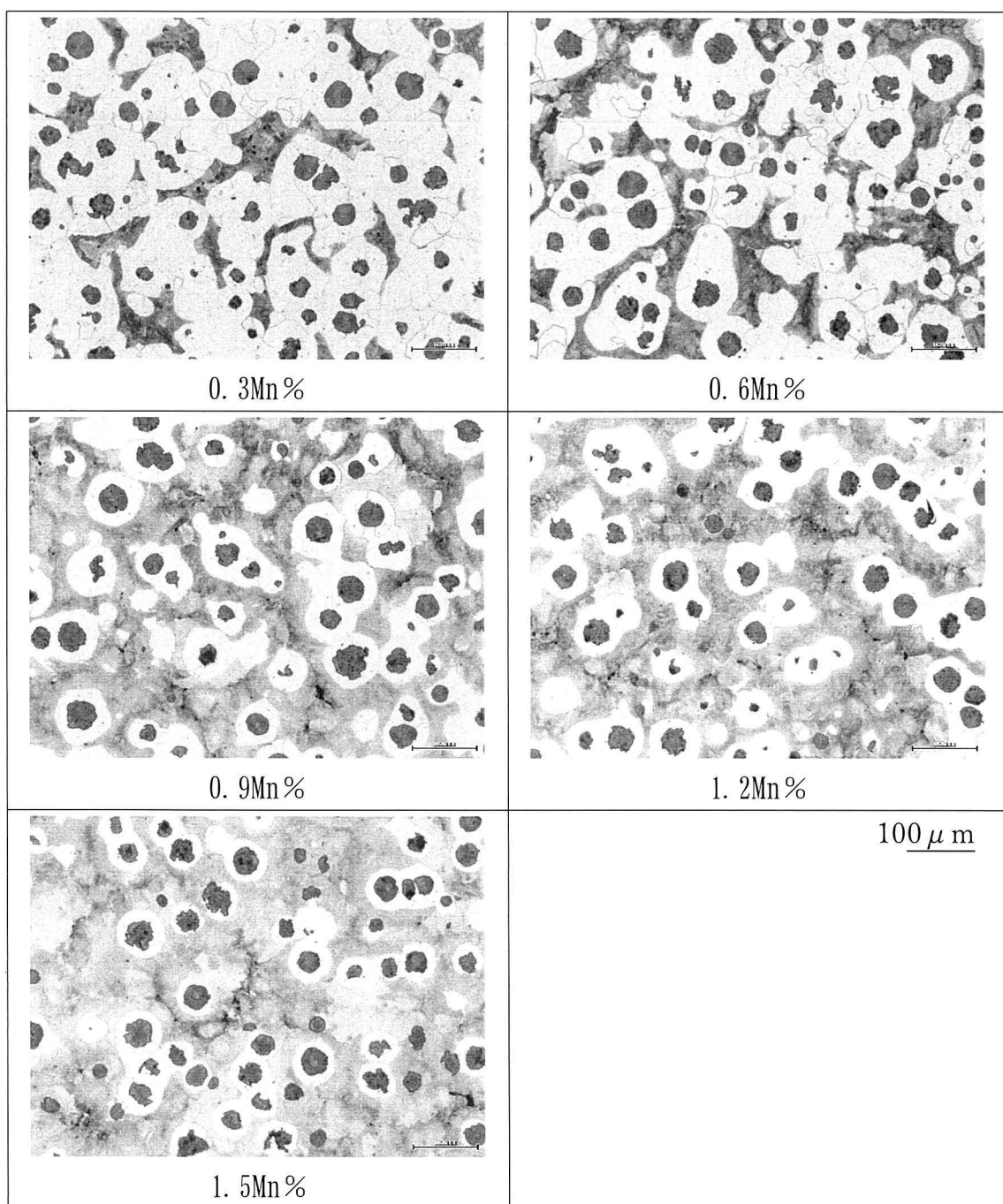


図 2-8  $\phi 30$  引張試験片の顕微鏡組織 (3%ナイトール腐食)

引張試験片の腐食した顕微鏡組織観察結果を図 2-8 に示す. Mn 量が増加するに伴い, パーライト面積率が増加し, フェライト面積率が減少している. Mn 量とフェライト面積率の関係を図 2-9 に示す.

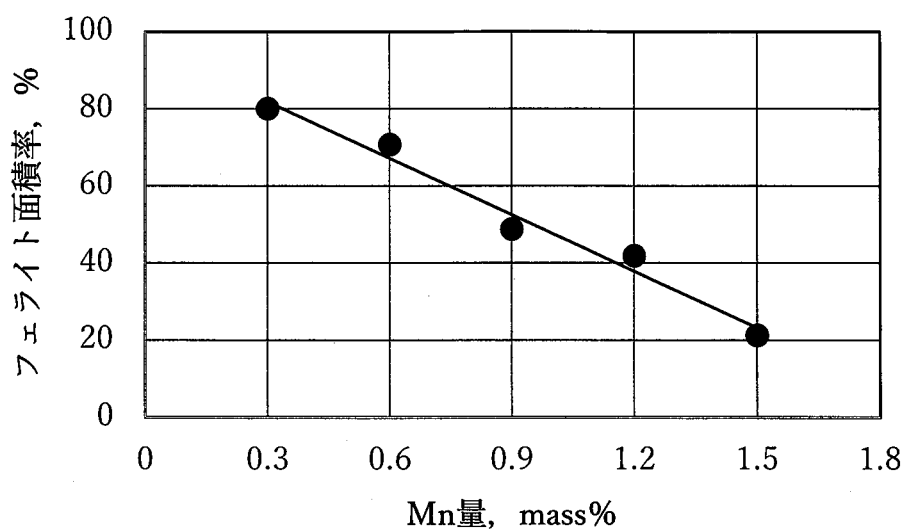


図 2-9 Mn 量とフェライト面積率との関係

Mn 量が増加すると、フェライト面積率が減少している。この減少が、引張強さを増加させ、伸びを減少させたと考えられる。

Mn は鋼と置換型固溶体<sup>10)</sup>を作り、その引張強さを上げ、伸びを低下させることが知られている<sup>11)</sup>。従って、球状黒鉛鑄鉄の Mn 量が機械的性質に及ぼす影響を調べるために、フェライト化焼鈍を行い、基地組織をフェライトにした試料の Mn 量と機械的性質の関係を調べた。

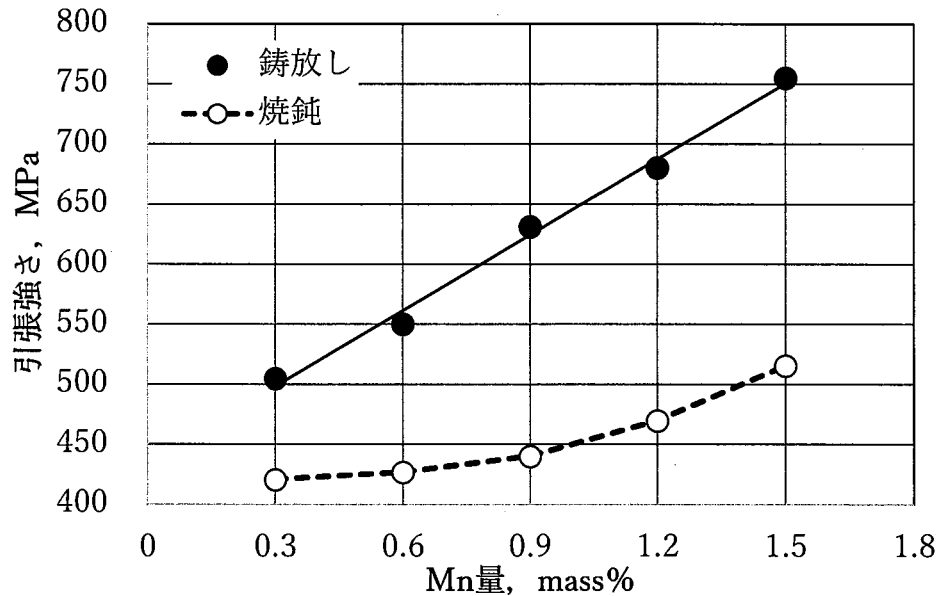


図 2-10 鑄放し試料と焼鈍試料での Mn 量と引張強さとの関係

鑄放し試料と焼鈍試料での Mn 量と引張強さとの関係を図 2-10 に示す。鑄放し試料は Mn 量増加とともに直線的に引張強さが増加しているのに対し、焼鈍試料は 0.3~0.9%Mn までの増加は 420~440MPa と僅かで、1.2%Mn で 470 MPa、1.5% Mn で 520MPa と、その増加割合は大きくなることが分かった。これは、0.9%まで Mn の固溶の影響はわずかで、これを超え 1.2%、1.5%と増加すると固溶の影響が強くなると考えられる。



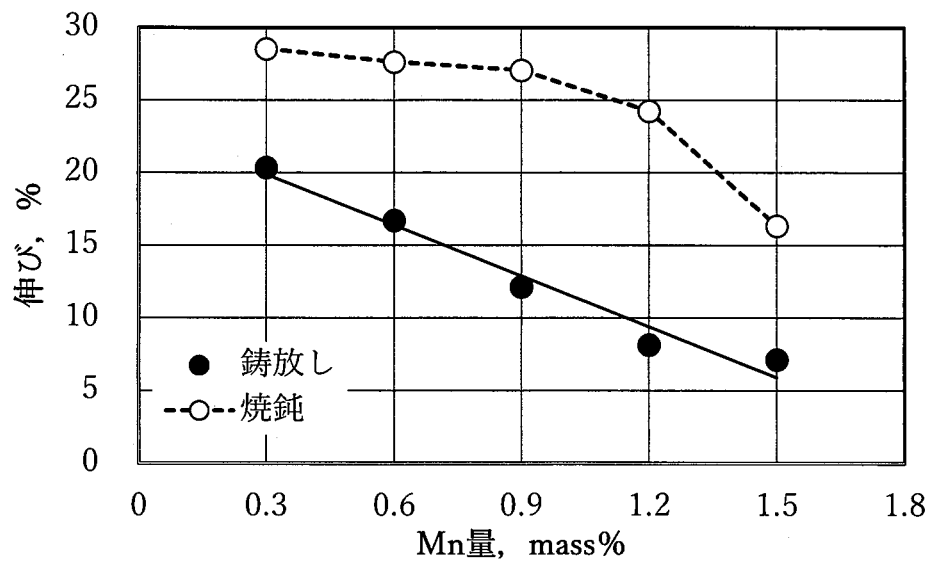


図 2-11 鑄放し試料と焼鈍試料での Mn 量と伸びとの関係

鑄放し試料と焼鈍試料での Mn 量と伸びとの関係を図 2-11 に示す。鑄放し試料の伸びは Mn 量が増加するに従い直線的に減少した。焼鈍試料では Mn 量が 0.3 ~ 0.9% までほとんど変化がなく 28% と高い値を維持し、1.2% のときに減少し、1.5% ではさらに減少した。

これらの Mn 量の機械的性質に及ぼす影響を明らかにするために、焼鈍材の顕微鏡組織を図 2-12 に示す。

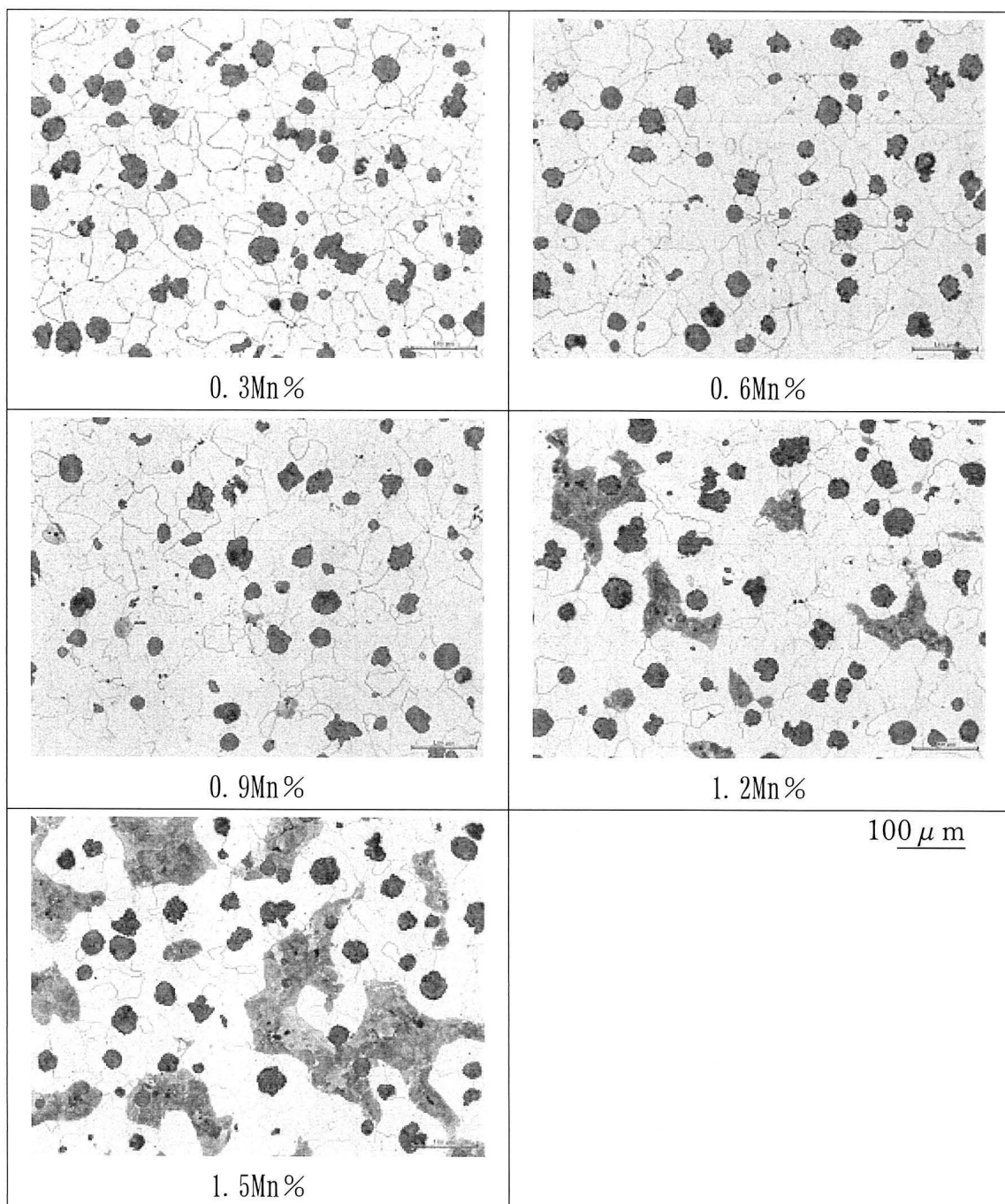


図 2-12 焼鈍した $\phi$ 30 引張試験片の顕微鏡組織 (3%ナイトール腐食)

図より, 0. 3~0. 9%Mn までは基地組織がオールフェライトであった. 1. 2% Mn 以上では, パーライトが残存しており, そのパーライト面積率は 1. 2%Mn より 1. 5%Mn の方が多かった.

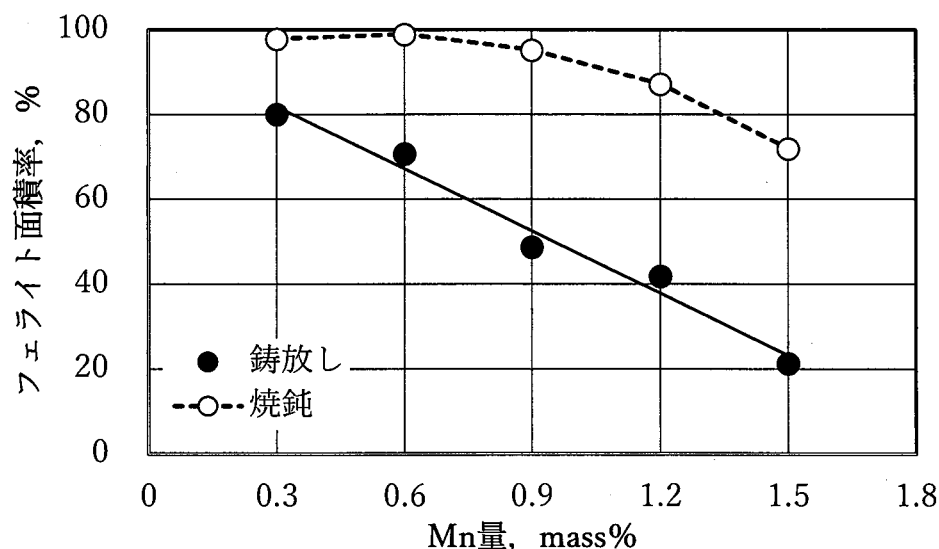


図 2-13 鑄放し試料と焼鈍試料での Mn 量とフェライト面積率との関係

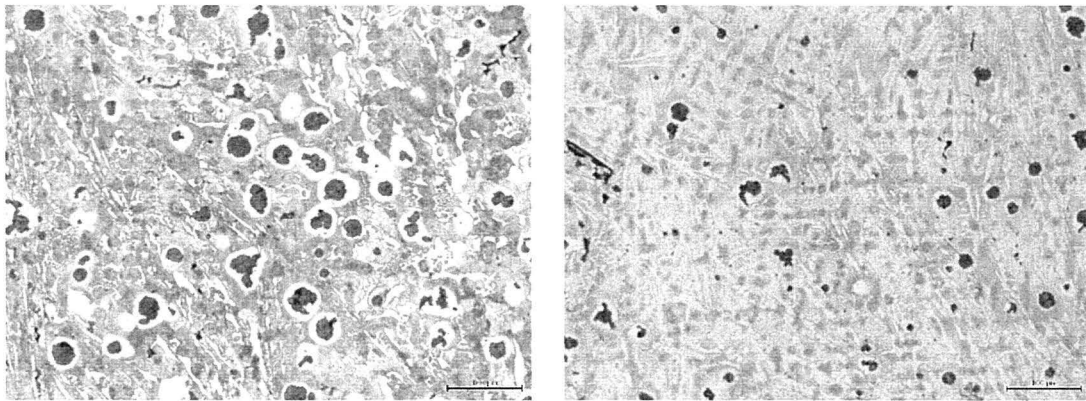
鑄放し試料と焼鈍試料での Mn 量とフェライト面積率との関係を図 2-13 に示す。鑄放し試料は Mn 量が増加するに従いフェライト面積率が直線的に減少するが、焼鈍試料では Mn 量が 0.9% まではほぼオールフェライトであったが、1.2% ではわずかにパーライトが残存し、1.5% ではさらにパーライト面積率が増加していた。このため、図 2-10 と図 2-11 の焼鈍試料での Mn 量が 1.2% のときわずかに引張強さが増加し、伸びが減少したのは、パーライトの残存が影響しているとも考えられる。

これらのことより、焼鈍試料の Mn 量が 0.9% まではフェライト面積率はほぼ 100% である。Mn 量の増加とともに引張強さがわずかに増加したのは Mn の固溶によるものと考えられる。また、1.2%、1.5% の引張強さが増加したのは、パーライトが残存したせいであるが、固溶強化し続けていると予想できる。しかし、この Mn 量が 0.9% までは、伸びにほとんど影響を及ぼしていないことが分かった。

鑄放し球状黒鉛鑄鉄のフェライト面積率を増加させると伸びが増加することが知られている<sup>9)</sup>が、Mn 量が増加した試料についても伸びを増加させるには基地組織のフェライト面積率を増加させることが重要である。

Mn 量 0.9% の  $\phi 10$  引張試験片と 3mm 階段試験片の組織を図 2-14 に示す.

$\phi 10$  引張試験片と 3mm の階段試験片はチルが発生していた. これは薄肉のため冷却速度が大きくなり, チルが発生したと考えられる.



$\phi 10$  引張試験片

3mm 階段試験片

図 2-14  $\phi 10$  引張試験片と 3mm 階段試験片の顕微鏡組織 (3% ナイタル腐食)

$\phi 10$  引張試験片は加工ができなかったため, 引張試験は行わなかった.

## 2.4 結言

Si 量と Mn 量が球状黒鉛鑄鉄の機械的性質に与える影響について調べた結果、以下の結論を得た。

1. 鑄放し試料で Si 量が増加すると、フェライト面積率が増加し、伸びも増加した。
2. フェライト化焼鈍の試料では、Si 量が 2.5%まで伸びは増加し、3.0%のとき低下し、引張強さは増加した。これによって Si 量による固溶強化の影響は 2.5%まではないと考えられる。
3. 鑄放し試料で Mn 量が増加すると、引張強さは増加し、伸びは減少する。これは基地組織のフェライト面積率の増減によるものであることが分かった。
4. フェライト化焼鈍の試料では、Mn 量が 0.9%まで引張強さはわずかに高くなるが、伸びに変化がなかったので、本実験範囲の Mn 量では基地組織のフェライト面積率が高ければ高い伸びが得られることが分かった。

## 参考文献

- 1) 斎藤和也：まてりあ 53 (2014) 584
- 2) 横山隆宏，吉田均：素形材 45 (2007) 2
- 3) 堀江皓，小綿利憲，福井克彦，石川佳樹：鑄物 62 (1990) 643
- 4) 中江秀雄：鑄造工学 79 (2007) 451
- 5) 高川貫仁，勝負澤善行，池浩之，佐藤一広，高橋直之，田中宏憲：鑄造工学 82 (2010) 552
- 6) 小綿利憲，堀江皓，平塚貞人：鑄造工学 79 (2007) 481
- 7) 松木俊朗，小川仁史，山田亨，長谷川文彦，長谷川芳文，来次浩之，松田丈，松岡潤一：鑄造工学 84 (2012) 752
- 8) 小綿利憲，熊谷朋也：鑄造工学 81 (2009) 289
- 9) 井川克也：鑄造工学 68 (1996) 884
- 10) 中江秀雄：新版 鑄鉄の材質 (日本鑄造工学会) (2012) 236
- 11) 野口徹，鈴木秀人，矢野満：球状黒鉛鑄鉄の強度評価 (アグネ技術センター) (1999) 64

### 第3章 高 Mn 含有球状黒鉛鑄鉄の機械的性質に及ぼす球状化剤に 含有される RE の影響

#### 3.1 緒言

RE はランタノイド系元素を多種含む合金であるが、近年、強力磁石の材料としてネオジム (Nd) やジスプロシウム (Dy) などの需要の多い元素を分離する技術が確立され、それに伴い La や Ce も単独分離され鑄鉄用に使用することができるようになってきた。そこで球状化剤と Ce あるいは La を併用添加し、それぞれの単独添加の黒鉛粒数に及ぼす影響を調べた。その結果、RE よりも Ce, あるいは La 単独で併用添加した試料<sup>1)</sup>で良好な結果が得られた。さらに少量の La に Ca を併用添加した試料<sup>2)</sup>で著しく黒鉛粒数が増加することを報告した。しかし、高 Mn 含有球状黒鉛鑄鉄の機械的性質に及ぼす球状化処理を La 単独含有 FeSiMg 合金で行っている報告はほとんどない。

そこで、高 Mn 含有球状黒鉛鑄鉄の機械的性質に及ぼす La 単独で含有させた球状化剤の影響について調べるために、第2章で用いた 6%MgFeSi 合金をベースに RE 含有と La 単独含有の 6%MgFeSi 合金で球状化処理を行い、それぞれの試料の機械的性質について比較検討を行った。

#### 3.2 実験方法

原材料は高純度銑鉄 (C : 3.73mass% (以下 mass を省略), Si : 0.96%, Mn : 0.07%, P : 0.02%, S : 0.01%) を用い、Si, Mn, P, S の成分調整にそれぞれ Fe-75.5%Si 合金, Fe-75.0%Mn 合金, Fe-26.5%P 合金, Fe-50.2%S 合金を用いた。1回の溶解量を 5kg とし、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ライニングを施した #8 黒鉛るつぽに目標組成になるように配合した原材料を入れ、3kHz, 50kW の高周波誘導炉で溶解した。

目標組成は C : 3.6%, Si (最終) : 2.5%, Mn : 0.3%~1.5% と変化させて、P : 0.02%, S : 0.02% とした。Mn 量は 0.3%, 0.6%, 0.9%, 1.2%, 1.5% の 5 段階に変化させた。

球状化処理剤には RE を含有していない 6%MgFeSi 合金の M 球状化剤, 2.6% RE 含有の 6%MgFeSi 合金の RE 球状化剤, 0.78%La 含有の 6%MgFeSi 合金の La 球状化剤である。それぞれの化学組成を表 3-1 に示し、それぞれの球状化剤で処理された試料を M 系試料, RE 系試料, La 系試料とする。ここで、RE 球状化剤の RE 量はこの合金を 1.5% 添加した場合、RE/S=2 となる量で、かつ La 量は La 球状化剤と等しい。また、この La 量は研究結果より La が 0.01% 含有した球状黒鉛鑄鉄の黒鉛粒数が多かったデータ<sup>2)</sup>をもとに球状化剤の添加量を加味し、La を 0.78% 含有の La 球状化剤を作製した。

球状化剤の化学組成を表 3-1 に示す.

表 3-1 球状化剤の化学組成 (mass%)

	Si	Ca	Mg	Al	TRE	La	Ce	Fe
M 球状化剤	45.3	0.16	6.50	0.89	—	—	—	Bal.
RE 球状化剤	44.7	1.88	6.88	0.49	2.68	0.76	1.36	Bal.
La 球状化剤	45.3	1.56	6.72	0.77	0.78	0.78	—	Bal.

最高溶解温度を 1773K とし, 球状化処理は, 溶湯温度 1753K においてそれぞれの球状化剤を 1.5% 添加するサンドイッチ法で行った. 反応終了後 1723K にて表 3-2 に示す低 Ca 低 Al 接種剤を Si 量として 0.3% 表面添加した.

表 3-2 接種剤の化学組成 (mass%)

Si	Ca	Al	Fe
74.60	0.03	0.08	Bal.

1673K において引張試験用供試材 (シエル型:  $\phi 30 \times 150\text{mm}$ ,  $\phi 10 \times 150\text{mm}$ ) と発光分光分析用試料 (金型), EPMA 観察用の  $\phi 10 \times 150\text{mm}$  の丸棒 (金型), 3, 6, 9mm 階段試験片 ( $\text{CO}_2$  型) を鑄造した. 引張試験用供試材を JIS4 号試験片に加工し, 引張試験と顕微鏡組織観察を行った. なお, フェライト面積率は黒鉛面積率を除外して 100 倍で 5 視野の平均値とした. 黒鉛粒数は粒径  $2\mu\text{m}$  以下の黒鉛をカットして測定した.



### 3.3 実験結果及び考察

#### 3.3.1 $\phi 30$ 試料の機械的性質に及ぼす球状化剤の影響

各種球状化剤を使用した球状黒鉛鑄鉄での Mn 量と引張強さとの関係を図 3-1 に示す. いずれの系の試料においても, Mn 量が増加すると引張強さが増加した. また, 3 つの系の試料で比較すると, RE 系試料がいずれの Mn 量でも引張強さが大きく, La 系試料が小さかった.

各種試料の Mn 量と伸びの関係を図 3-2 に示す. いずれの試料も, Mn 量が増加すると伸びが減少した. 3 つの系の試料で比較すると, La 系試料が, どの Mn 量でも他系に比べ大きな伸びが得られ, RE 系試料はどの Mn 量においても伸びが低かった.

このように機械的性質に変化がある理由を調べるために顕微鏡組織観察を行った.

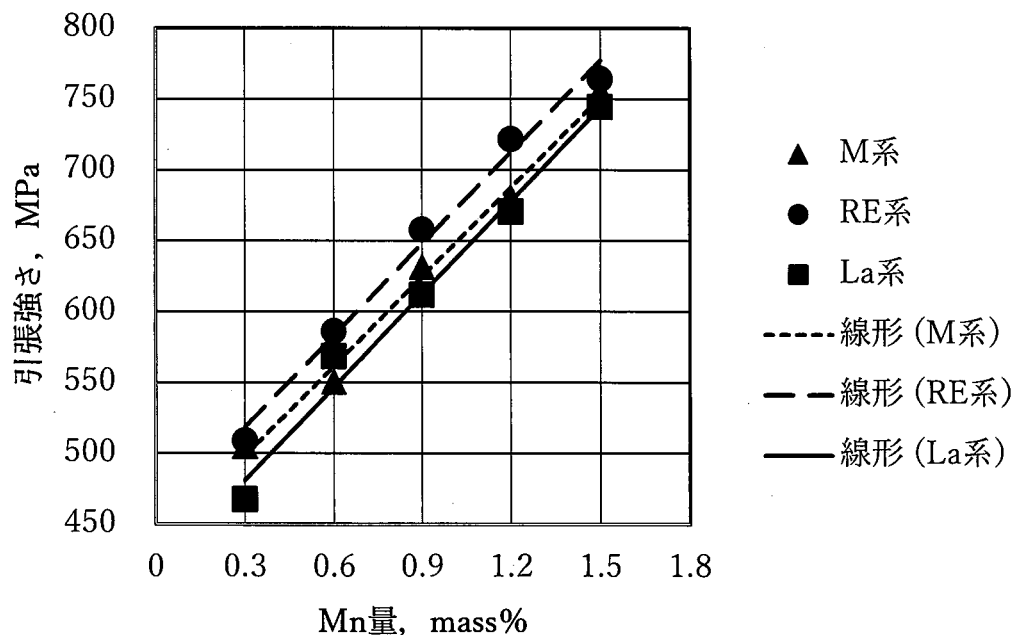


図 3-1 3 種類の球状化剤で処理した試料の Mn 量と引張強さの関係 ( $\phi 30$ )

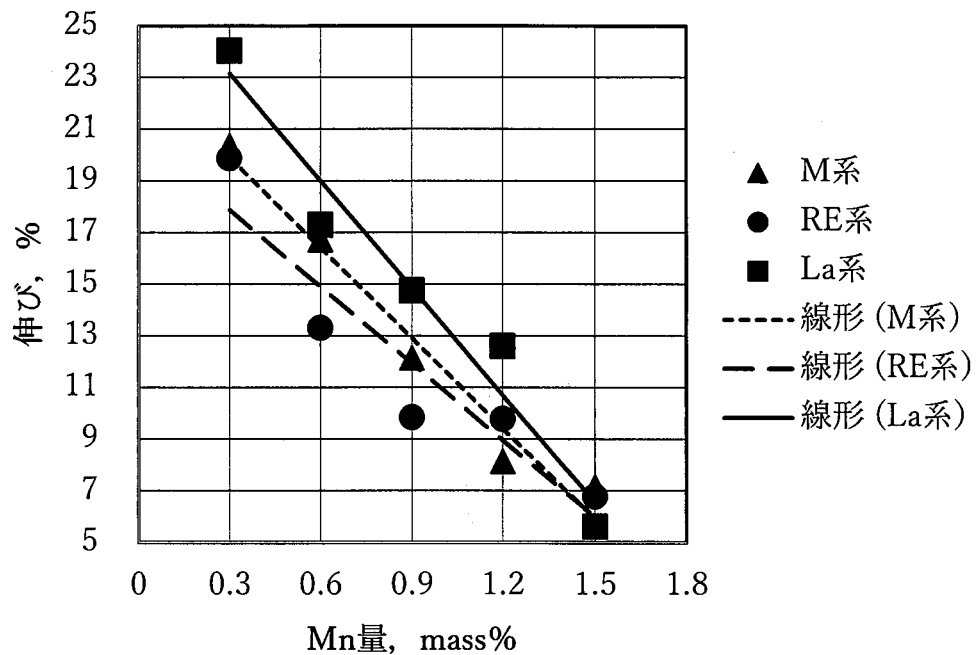


図 3-2 3 種類の球状化剤で処理した試料の Mn 量と伸びの関係 (φ30)

Mn 量が 0.9% の φ30 引張試験片の顕微鏡組織の観察結果を図 3-3 に示す。どの球状化剤を用いても球状化率は 80% 以上で良好であった。黒鉛粒数は M 系が 128 個/mm<sup>2</sup> で RE 系は 193 個/mm<sup>2</sup>, La 系は 271 個/mm<sup>2</sup> であり La 系が最も多かった。フェライト面積率は M 系が 48.8% で RE 系は 45.6%, La 系は 60.6% であり, 黒鉛粒数同様最も多かった。これは La 系の黒鉛粒数が多かったことでフェライト面積率が多くなったと考えられる。それぞれの Mn 量とフェライト面積率を比較したものを図 3-4 に示す。

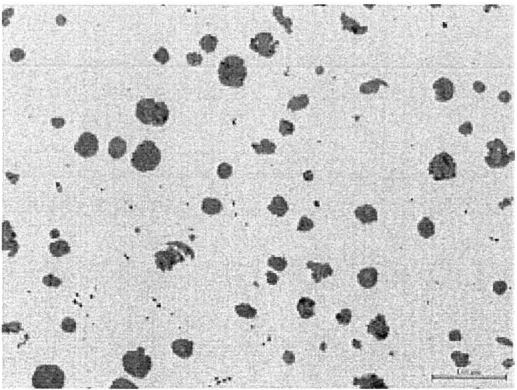
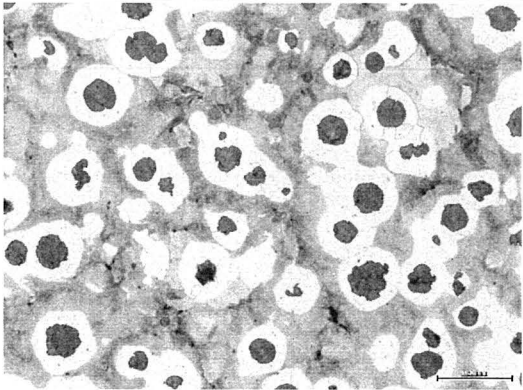
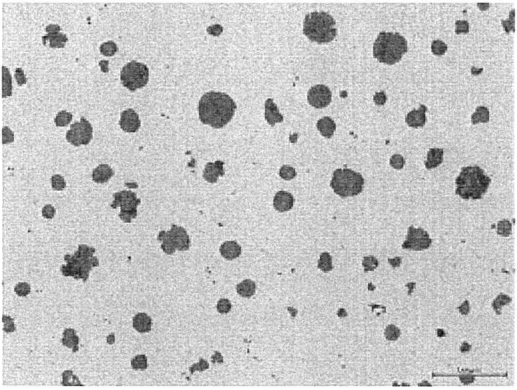
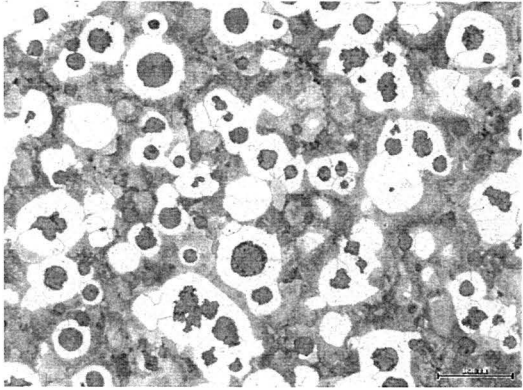
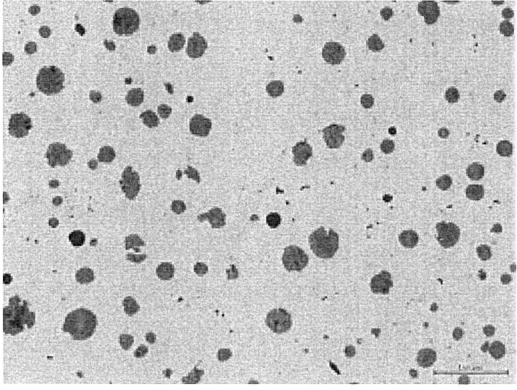
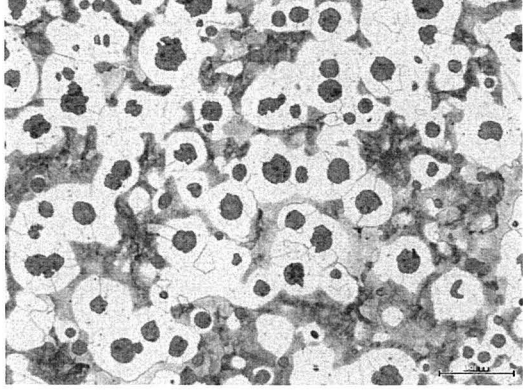
	腐食無	腐食
M 系	 <p>黒鉛粒数：131 個/mm<sup>2</sup></p>	 <p>フェライト面積率：48.8%</p>
RE 系	 <p>黒鉛粒数：193 個/mm<sup>2</sup></p>	 <p>フェライト面積率：45.6%</p>
La 系	 <p>黒鉛粒数：271 個/mm<sup>2</sup></p>	 <p>フェライト面積率：60.6%</p>

図 3-3 3 種類の球状化剤で処理した試料の顕微鏡組織 (Mn : 0.9%)

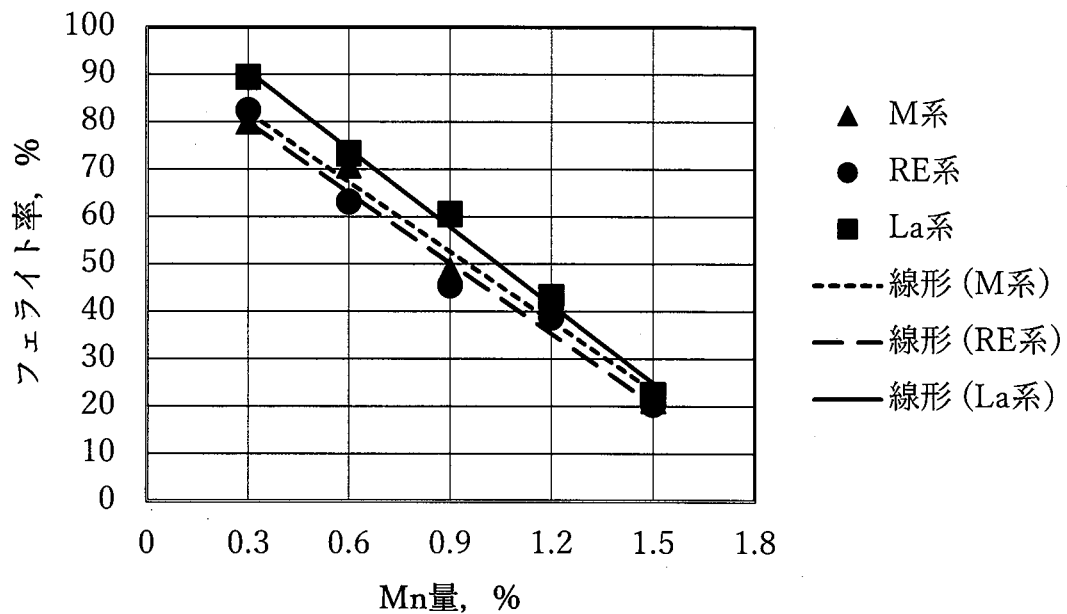


図 3-4 3 種類の球状化剤で処理した試料の Mn 量とフェライト面積率の関係  
( $\phi 30$ )

いずれの系の試料も、Mn 量が増加するとフェライト面積率が減少した。それぞれの系で比較すると、La 系試料が、いずれの Mn 量でも、フェライト面積率が大きかった。このことから図 3-2 で La 系試料の伸びが他の系の試料より大きかったのは、いずれの Mn 量でも、フェライト面積率が大きかったのは黒鉛粒数の増加のためと考えられる。しかし、RE 系試料は、M 系試料に比べて黒鉛粒数が多いにもかかわらずフェライト面積率と伸びは低い結果となった。これは表 3-1 の RE 球状化剤の化学組成と添加量から、RE 系試料には球状化剤から約 0.02% の Ce が添加されたためと考えられる。Ce は Mn と同様に炭素の活量を減少させる元素<sup>3)</sup>でありパーライト面積率を増加させ、フェライト面積率が減少したと考えられる。

### 3.3.2 $\phi 10$ 試料の機械的性質に及ぼす球状化剤の影響

実際の鋳物には厚肉や薄肉など様々な形状があるので、これら球状化剤の肉厚感受性に及ぼす影響を調べるために各系の $\phi 10$  試料の機械的性質を比較した。

各種球状化剤を使用した球状黒鉛鋳鉄での $\phi 10$  試料の Mn 量と引張強さとの関係を図 3-5 に示す。 $\phi 30$  試料では M 系試料と RE 系試料共に引張強さは同程度になったが、薄肉試料である $\phi 10$  試料では M 系試料は球状化剤に RE を含まないためにチルが発生し引張試験ができなかった。La 系試料、RE 系試料共に Mn 量が増加すると引張強さは増加したが、1.5%の Mn 量するとき RE 系試料では低下した。Mn 量が 0.9Mn%を超えると La 系試料の方が引張強さは大きかった。

図 3-1 の $\phi 30$  試料と比較すると、 $\phi 10$  試料の方が全体的に引張強さは大きい。

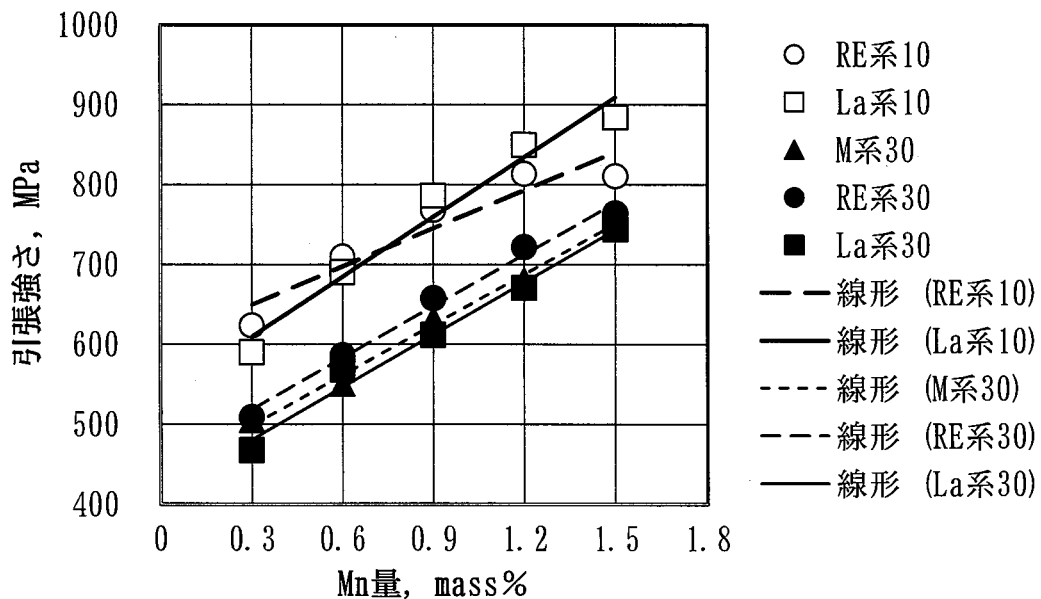


図 3-5  $\phi 10$  試料と $\phi 30$  試料の Mn 量と引張強さとの関係

各種試料の Mn 量と伸びの関係を図 3-6 に示す。M 系の  $\phi 10$  試料は同様にチルが発生しているため測定できなかった。RE 系試料, La 系試料共に Mn 量の増加に従い, 伸びは減少した。

$\phi 30$  の供試材から得られた試料と比較すると,  $\phi 10$  の試料では RE 系試料に比較し La 系試料で大きな伸びが得られ, 差も大きくなった。

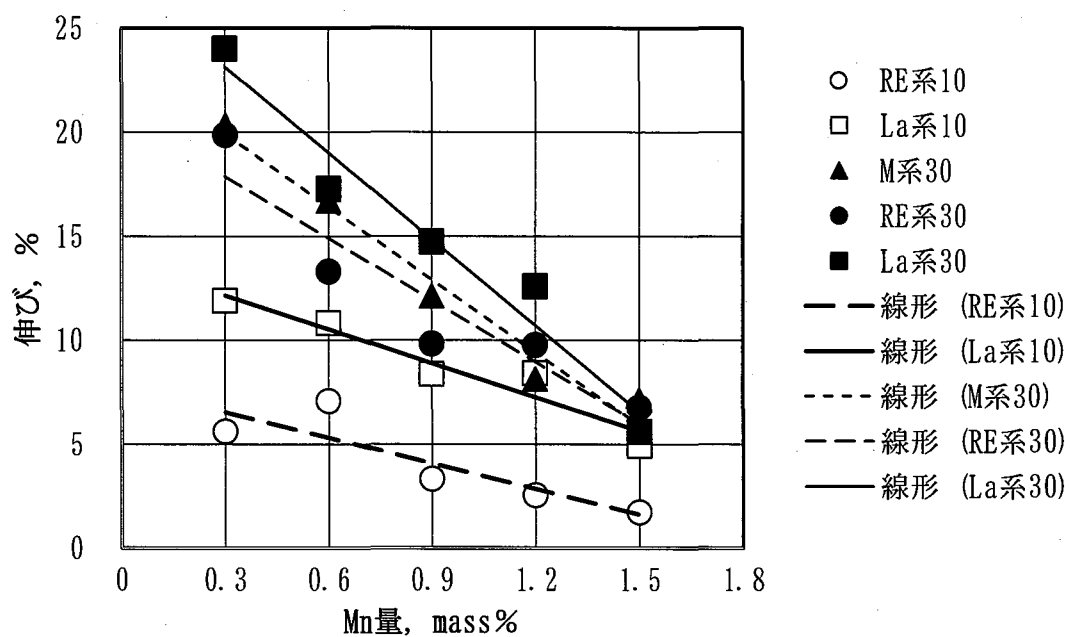


図 3-6  $\phi 10$  試料と  $\phi 30$  試料の Mn 量と伸びの関係

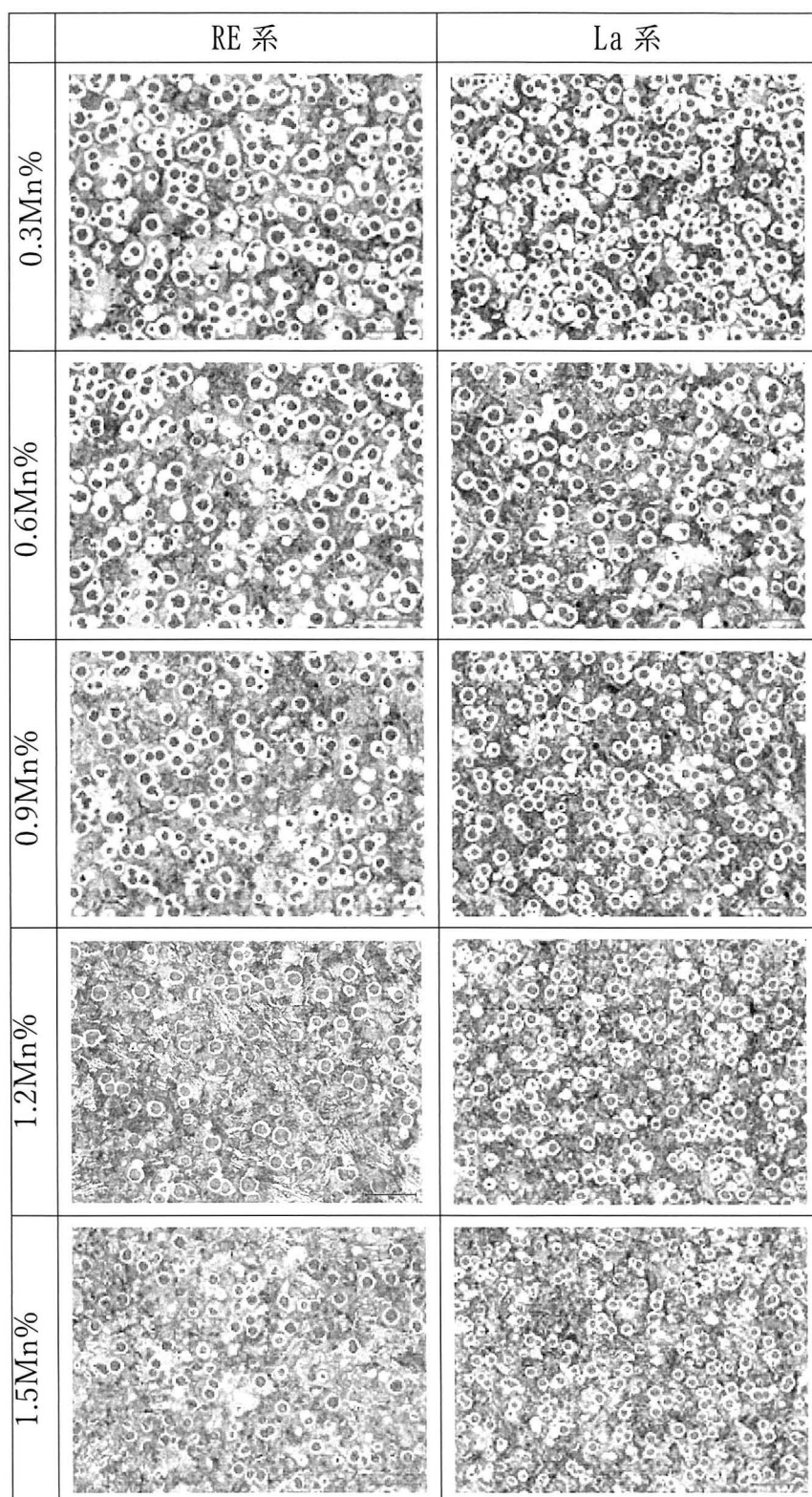


図 3-7  $\phi 10$  試料の RE 系試料と La 系試料の顕微鏡組織  
 $100\mu\text{m}$

RE 系試料と La 系試料の顕微鏡組織を図 3-7 に示す。

RE 系試料では、Mn 量が 1.5% のときチルが発生していた。このチルの発生により引張強さが低下したと考えられる。

Mn 量とフェライト面積率との関係を図 3-8 に示す。

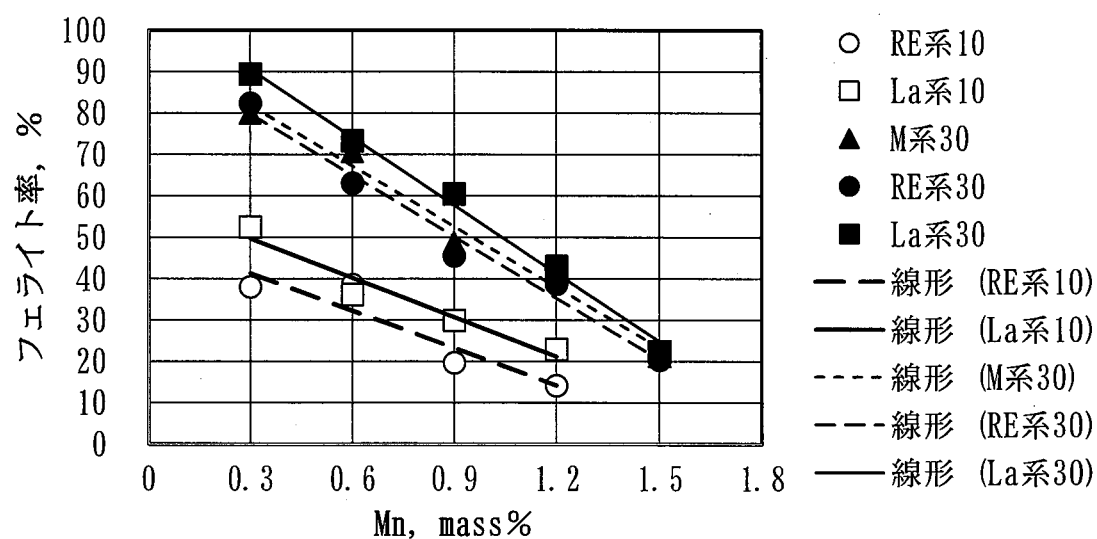


図 3-8  $\phi 10$  試料と  $\phi 30$  試料の Mn 量とフェライト面積率の関係

両試料ともに、0.3% から 1.2Mn% まで Mn 量の増加に伴いフェライト面積率が減少していた。Mn 量が 1.5Mn% のときチルが発生していたため、フェライト面積率は測定できなかった。

図 3-4 の  $\phi 30$  試料と比較すると、 $\phi 10$  試料のフェライト面積率が大幅に低いことが分かる。これは、 $\phi 10$  試料は  $\phi 30$  試料に比べ、凝固・冷却速度が大きく、これがフェライト面積率に大きな影響を与えたと考えられる。



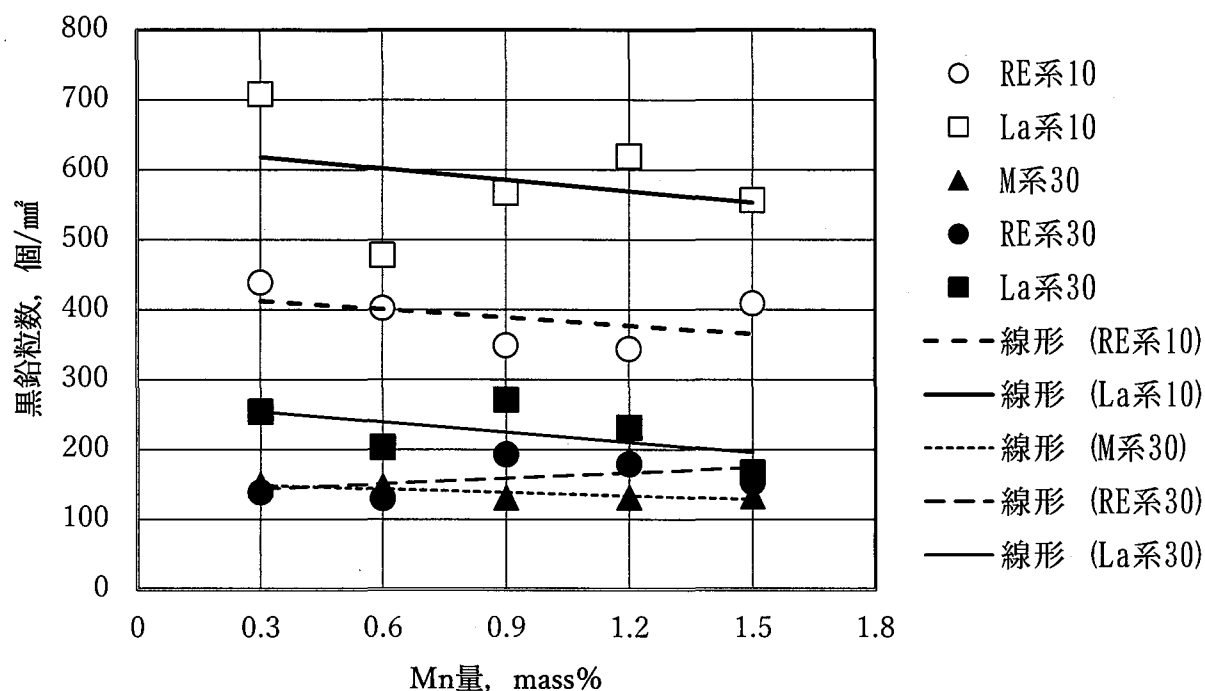


図 3-9  $\phi 10$  試料と  $\phi 30$  試料の Mn 量と黒鉛粒数の関係

$\phi 10$  試料の Mn 量と黒鉛粒数の関係を図 3-9 に示す。

RE 系試料は Mn 量が 0.3% から 0.9% まで黒鉛粒数は減少し、1.5% のとき増加した。La 系試料は Mn 量が 0.3% から 0.6Mn% に増加すると黒鉛粒数は減少するが、0.6% から 1.2Mn% までは黒鉛粒数が増加しその後 1.5% で減少した。

$\phi 30$  試料と比較すると、 $\phi 10$  試料の方が黒鉛粒数は多い。また、フェライト面積率や伸びのように Mn 量が 1.5% のとき値が同等になることはなかった。これは冷却速度による黒鉛粒数の増加によるものと考えられる。

### 3.3.3 薄肉 3mm の組織に及ぼす球状化剤の影響

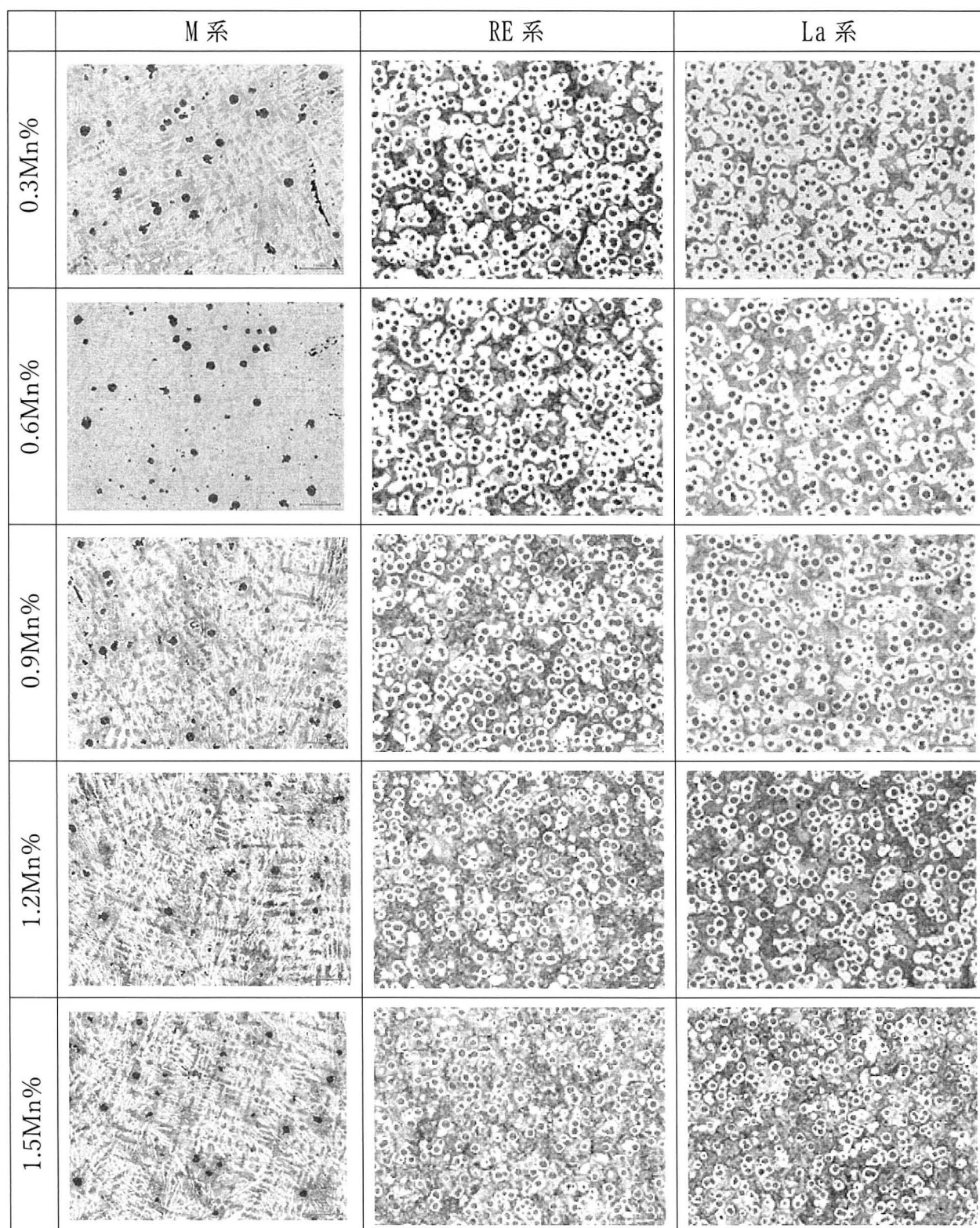


図 3-10 階段試験片 3mm の腐食した顕微鏡組織

100  $\mu$  m

3mm 階段試験片の顕微鏡組織を図 3-10 に示す. M 系試料はどの Mn 量においてもチルが発生して, 黒鉛の晶出が少なかった.

RE 系試料も同様に Mn 量が 0.3% から 1.5% まで増加すると, Mn 量の増加とともにフェライト面積率が減少した. La 系試料では Mn 量が 0.3% から 1.5% まで増加すると, Mn 量の増加とともにフェライト面積率が減少した.

3mm 階段試験片の Mn 量と黒鉛粒数の関係を図 3-11 に示す.

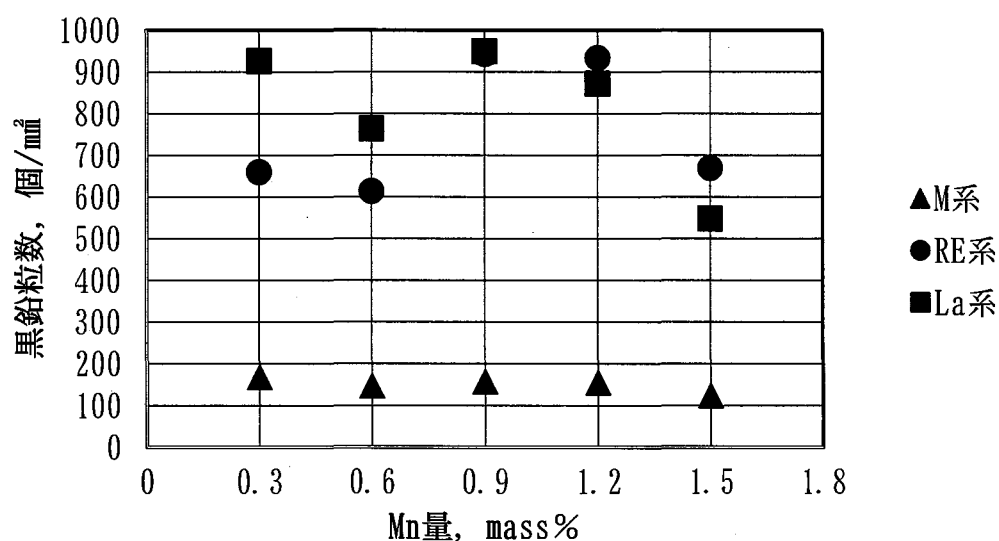


図 3-11 3mm 階段試験片の Mn 量と黒鉛粒数の関係

M 系試料はチルが発生しているため, 黒鉛粒数は少なかった. RE 系と La 系は非常に多い黒鉛粒数が得られた. また, 図 3-9 の  $\phi 10$  試料と比較すると, さらに多い黒鉛粒数が得られている. この黒鉛粒数の著しい増加は凝固速度が大きいためである. 凝固速度が大きいにもかかわらずチルが発生していないのはこの黒鉛粒数が多いためと考えられる.

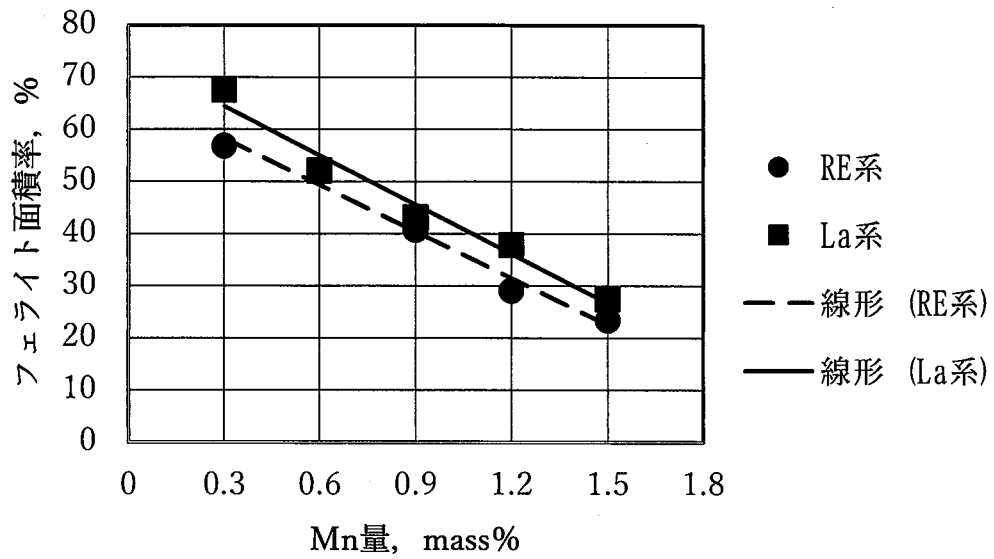


図 3-12 階段試験片 3mm の Mn 量とフェライト面積率の関係

3mm 階段試験片の Mn 量とフェライト面積率の関係を図 3-12 に示す. なお, M 系試料は全面にチルが発生しており, フェライト面積率は 0% である. La 系試料と RE 系試料は Mn 量が増加すると, フェライト面積率は減少し, さらに La 系試料の方がフェライト面積率は大きかった.

### 3.3.4 金型急冷試料の黒鉛化に及ぼす球状化剤の影響

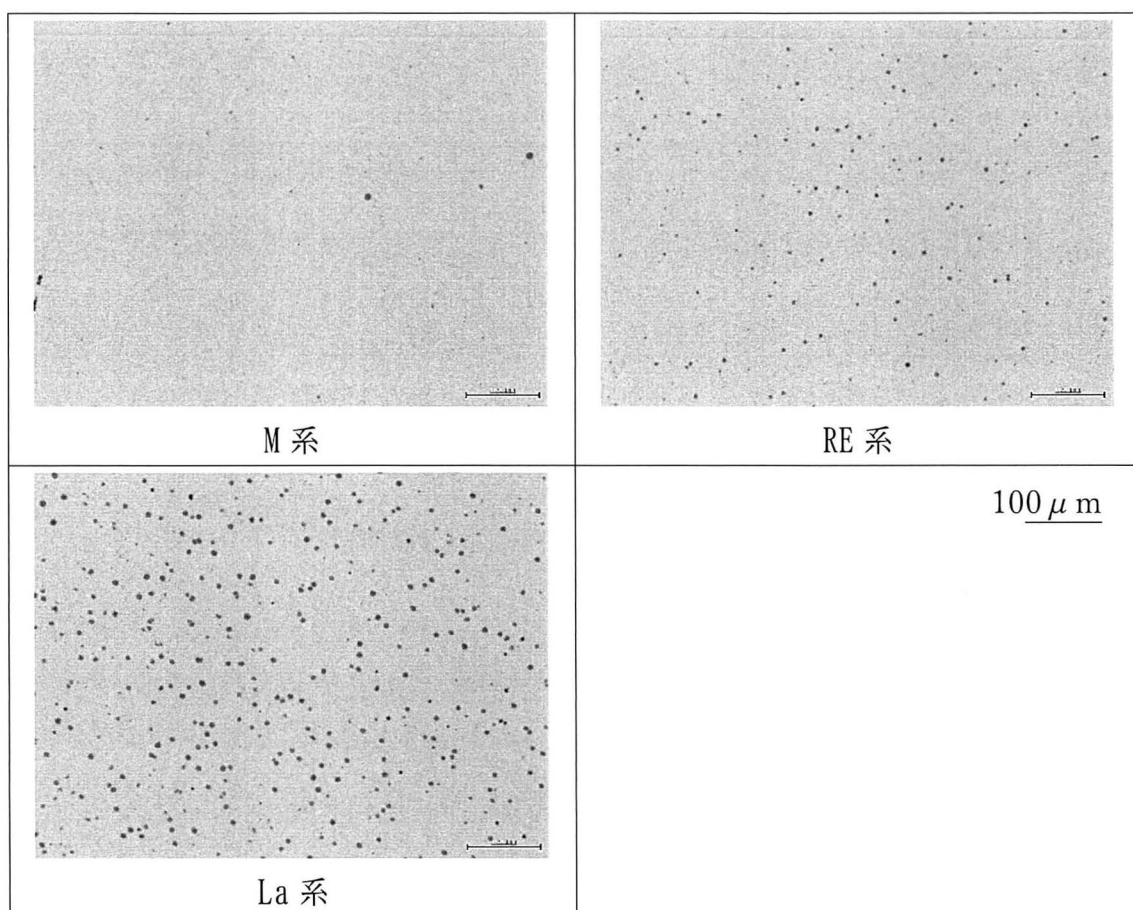


図 3-13  $\phi 10$  金型試料の顕微鏡組織

凝固初期における黒鉛化能を調べるために、 $\phi 10$  の金型に鋳込んで黒鉛組織を観察した結果を図 3-13 に示す。M 系試料では、黒鉛がほとんど晶出しておらず、黒鉛生成能力が低いことが分かる。一方、RE 系試料と La 系試料では、多くの黒鉛が晶出し、その数は RE 系試料より La 系試料の方が多かった。それぞれの球状黒鉛の中心部に存在する物質を調べた。

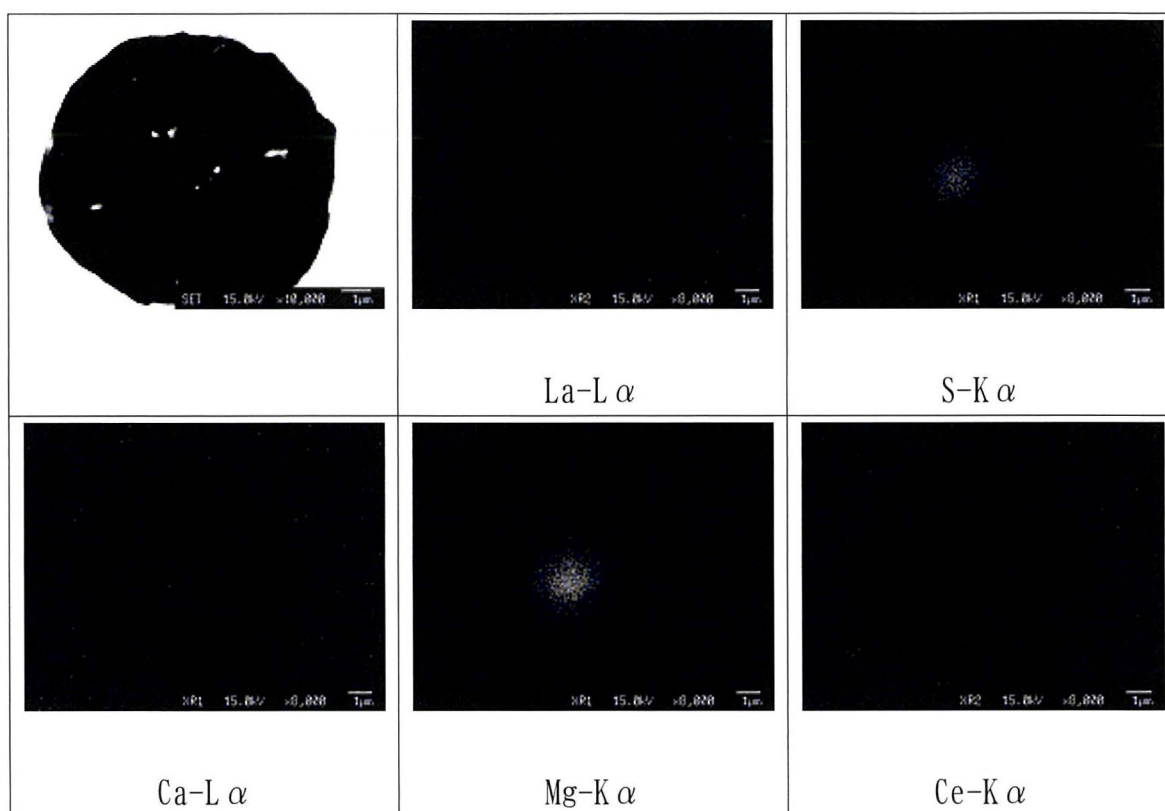


図 3-14 0.9%Mn の M 系試料の特性 X 線像

M 系試料の特性 X 線像を図 3-14 に示す．黒鉛の中心に Mg-S が共存する領域が認められ，Mg の硫化物が単独で存在していることが分かる．

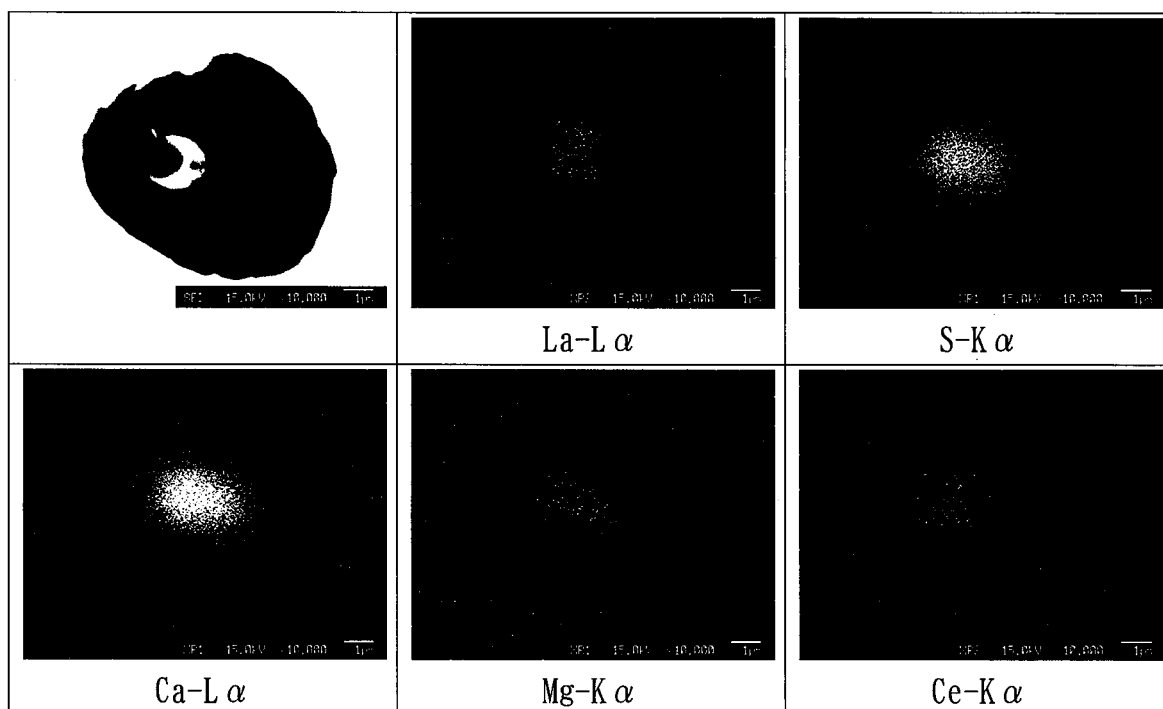


図 3-15 0.9%Mn の RE 系試料の特性 X 線像

RE 系試料の特性 X 線像を図 3-15 に示す．黒鉛の中心に Ca-La-Ce-Mg-S が共存する領域が認められ，複合硫化物が存在していることが分かる．

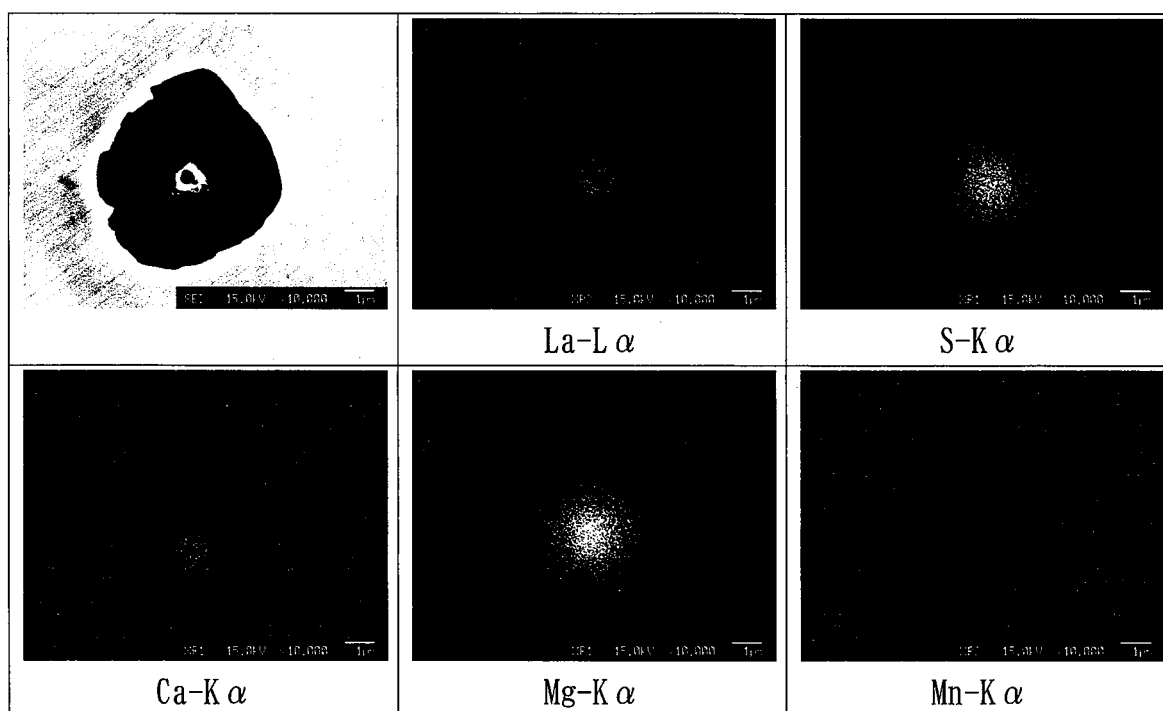


図 3-16 0.9%Mn の La 系試料の特性 X 線像

一方、図 3-16 の La 系試料では、黒鉛の中心に Ca-La-Mg-S が共存する領域が認められ、複合硫化物が存在していることが分かる。また、その複合硫化物の大きさを比較すると RE 系試料 (図 3-15) より小さく、このことはこれらの図で示した視野以外でも同様であった。よって、RE 系と La 系の含有している S は 0.02% と同じであることから、La 系の硫化物が小さいのでその数が増えることが分かる。

以上のことから、球状黒鉛の核は基地となる複合硫化物の組成の違いが黒鉛粒数に影響を及ぼすと考えられる。



### 3.4 結言

高 Mn 含有球状黒鉛鑄鉄の組織と機械的性質特に伸びの改善に及ぼす M 系, RE 系, La 系の球状化剤に含有している RE の影響について調べた. その結果, 以下の結論を得た.

1. いずれの球状化剤を用いた試料でも, Mn 量の増加と共に基地のフェライト面積率が減少し, それに伴い引張強さは増加し, 伸びが減少した.
2. La 系試料では, 他系に比べ伸びの値が大きくなる. これは黒鉛粒数が多くなり, 結果的にフェライト面積率が増加したためである.
3. 薄肉 ( $\phi 10$ ) の試料は厚肉 ( $\phi 30$ ) の試料よりより RE 系と La 系の伸びの差が顕著であり, La 系の球状化剤は薄肉のときにさらに伸びに効果があることが分かった.
4. La 系は黒鉛の晶出の下地となる硫化物が小さく, 数も多く存在するので黒鉛粒数が増加したと考えられる.

#### 参考文献

- 1) 小綿利憲, 平塚貞人, 千葉雅則, 鹿毛秀彦, 藤島晋平: 鑄造工学  
84 (2012) 675
- 2) 小綿利憲, 平塚貞人, 勝負澤善行, 鹿毛秀彦, 藤島晋平: 鑄造工学  
85 (2013) 782
- 3) 新版鑄鉄の生産技術: 一般財団法人素形材センター (2012) 12

## 第4章 高 Mn 球状黒鉛鑄鉄の機械的性質と組織に及ぼす接種剤の影響

### 4.1 緒言

第2章では球状黒鉛鑄鉄の伸びに及ぼす Si と Mn の影響を調べ、最適な Si 値を特定した。第3章では3種類(M系, RE系, La系)の球状化剤を使用し、伸びとの関係を調べた。その結果, La系球状化剤を使用すると他の系に比べて高い伸びが得られることが分かった。この球状化剤で球状化处理した試料は, 他の系より黒鉛粒数が多く, 基地組織のフェライト面積率も高い。これが伸びを増加させた要因であると結論付けた。

伸びを出すためには, より黒鉛粒数を増加させる溶湯処理剤を使用する必要がある, 具体的には「球状化剤の選定」と「接種剤の選定」が挙げられる。接種剤に関しては多くの報告<sup>1~4)</sup>があるが, 様々な接種剤の伸びに関する効果を比較検討した報告はない。

ここでは, 市販されている代表的な接種剤を使用して, 高 Mn 球状黒鉛鑄鉄における接種剤それぞれの伸び, フェライト面積率, 黒鉛粒数, 冷却速度との関係を調べた。

### 4.2 実験方法

原材料は高純度鉄鉄(C: 3.73mass% (以下 mass を省略), Si: 0.96%, Mn: 0.07%, P: 0.02%, S: 0.01%), Fe-75.5%Si 合金, Fe-75.0%Mn 合金, Fe-26.5%P 合金, Fe-50.2%S 合金及び電解鉄を用い, 1回の溶解量を 5kg とし, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ライニングを施した #8 黒鉛るつぽで原材料が設置された 3kHz, 50kW の高周波誘導炉で溶解した。

目標組成は C: 3.6%, Si (最終): 2.5%, Mn: 0.9%, P: 0.02%, S: 0.02%とした。Mn 量は Fe-Mn 合金で調整した。

球状化剤は 0.78%La 含有の 6%MgFeSi 合金を用い, 最高溶解温度を 1773K とし, 球状化处理は, 球状化剤を 1.5%添加するサンドイッチ法で行った。球状化处理反応終了後, Si 量として 0.3%表面添加の接種処理を行った。使用した 10 種類の接種剤の化学組成を表 4-1 に示す。

表 4-1 接種剤の組成 (mass%)

接種剤名	Si	Ca	Ba	Al	Sr	La	Zr	Fe
FeSi 剤	75.44	2.00	-	-	-	-	-	Bal.
低 Ba 剤	73.50	0.50	1.97	0.55	-	-	-	Bal.
低 Si 剤	48.61	1.58	0.83	1.10	-	-	-	Bal.
Ca-Al 剤	76.80	1.24	-	2.01	-	-	-	Bal.
Ba 剤	70.00	1.32	2.77	1.39	-	-	-	Bal.
高 Ca 剤	76.00	2.30	-	1.35	-	-	1.45	Bal.
La 剤	48.70	1.50	-	0.40	-	1.60	2.00	Bal.
高 Al 剤	73.00	1.65	1.36	2.21	-	-	-	Bal.
Zr 剤	68.35	1.81	-	3.34	-	-	4.36	Bal.
Sr 剤	75.50	0.06	-	0.47	0.93	-	-	Bal.

接種処理後の溶湯で 2 種類の引張試験用供試材 (シェル型:  $\phi 10 \times 150\text{mm}$ ,  $\phi 25 \times 150\text{mm}$ ), 発光分光分析用試料 (金型), EPMA 観察用の  $\phi 10 \times 150\text{mm}$  の丸棒 (金型) を鋳造した. 引張試験用供試材を JIS4 号試験片に加工し, 引張試験と顕微鏡組織観察を行った. なお, フェライト面積率は黒鉛面積率を除外して 100 倍で 5 視野の平均値とした. 黒鉛粒数は粒径  $2\mu\text{m}$  以下の黒鉛をカットして測定した. それぞれの接種剤で処理した試料を FeSi 系, 低 Ba 系, 低 Si 系…とする.

### 4.3 実験結果及び考察

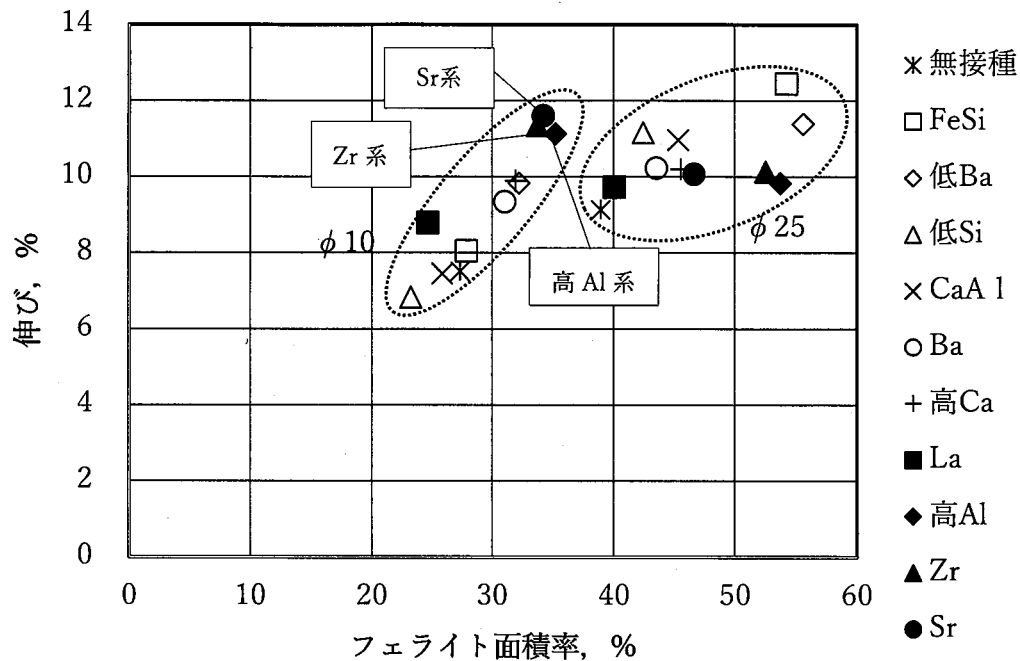


図 4-1 各接種剤で処理したシェル型に鑄造したφ10 と φ25 試料のフェライト面積率と伸びの関係

図 4-1 に各系のフェライト面積率と伸びの関係を示す。

φ10 試料，φ25 試料共にフェライト面積率の増加に伴い伸びが増加しているのが分かる。特筆すべきは，φ10 試料のフェライト面積率は 20%～35%の範囲にあり，φ25 試料の 40%～55%に比べて低いにもかかわらず，Sr 系，Zr 系，高 Al 系の伸びが 10%以上となっており，φ25 試料に匹敵する高い伸びが得られていることである。このことから伸びの改善は，フェライト面積率の増加だけでなく凝固及び冷却速度の影響を考慮しなければならないのが分かる。

さらにφ10 試料では，フェライト面積率と伸びとの間に明瞭な比例関係があるが，φ25 試料ではフェライト面積率の変化に対し伸びの変化が不明瞭なのが分かる。このことは，φ10 試料の方が接種剤の影響が顕著に現れると考えられる。

次にフェライト面積率と黒鉛粒数の関係を調べた。

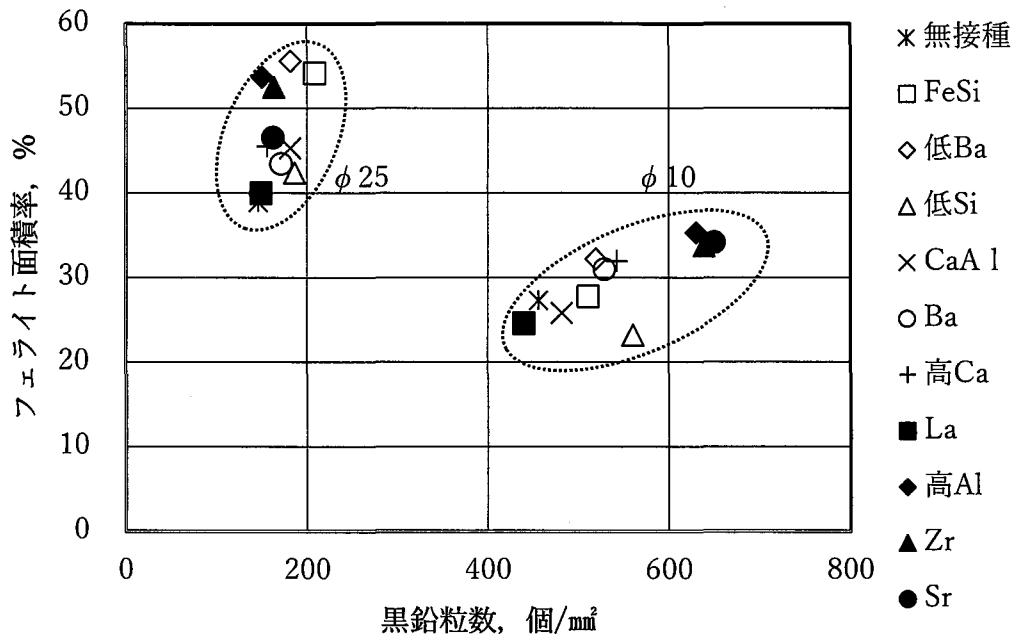


図 4-2 各接種剤で処理したシェル型に鑄造したφ10 と φ25 試料のフェライト面積率と黒鉛粒数との関係

図 4-2 に各系の黒鉛粒数とフェライト面積率の関係を示す。

φ10 試料は、黒鉛粒数が増加するとフェライト面積率も増加することが明瞭であるが、φ25 試料のフェライト面積率は黒鉛粒数に依存していないのが分かる。φ25 試料はφ10 試料より冷却速度が小さいため、黒鉛の析出がし易くなりフェライト相が増えるからである。また、黒鉛粒数の多少は凝固時に決定され、凝固速度の大きな試料ほど黒鉛粒数が多いのは既知の事実である。その為、φ25 試料は黒鉛粒数に変化が少なく、フェライト面積率に違いがあったのは接種剤の違いによるものと考えられる。

よって、図 4-1 でφ10 試料の伸びが高かったのは、黒鉛粒数が増加したため、伸びが増加したと考えられる。したがってφ25 試料に匹敵する伸びが得られた高 Al 剤、Zr 剤、Sr 剤の 3 種類の接種剤は、他の接種剤に比べて黒鉛粒数の増加を促進する効果に優れた接種剤であることが分かった。

φ25 試料では、黒鉛粒数は殆ど変わらないが、低 Ba 系、FeSi 系、高 Al 系そして Zr 系のフェライト面積率が増加している。これらの接種剤は、凝固・冷却速度の小さい条件において基地のフェライト化を促進する効果に優れていると考えられる。

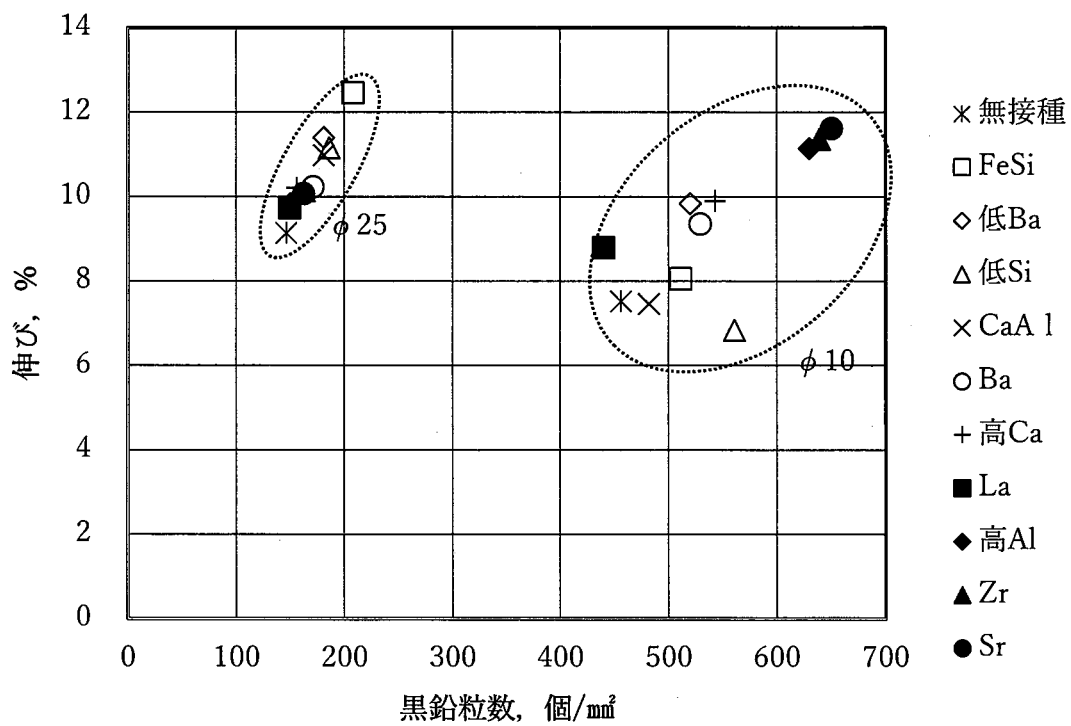


図 4-3 各接種剤で処理したシェル型に鑄造した  
φ10 と φ25 試料の黒鉛粒数と伸びとの関係

図 4-3 に各系の黒鉛粒数と伸びとの関係を示す。

φ10 試料の黒鉛粒数は、各接種剤による粒数に関する効果の違いにより 440 ~ 650 個/mm<sup>2</sup>と広い範囲にあるのに対し、φ25 試料では、150 ~ 230 個/mm<sup>2</sup>と狭いが、ともに黒鉛粒数の増加に伴い伸びの増加が明らかである。したがって黒鉛粒数を増加させる能力のある接種剤ほど伸びの改善に有効であるのが分かった。

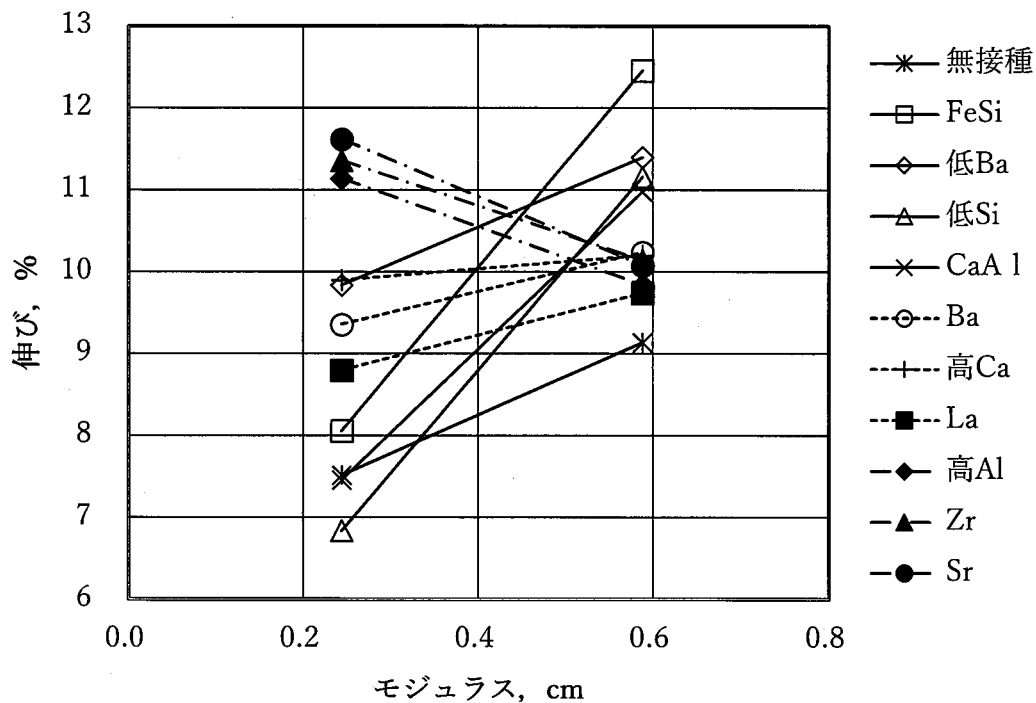


図 4-4 各接種剤で処理した試料のモジュラスと伸びの関係

ここで、それぞれの接種剤の伸びの改善効果について調べるために、凝固・冷却速度の指標としてφ10 試料とφ25 試料のそれぞれのモジュラス（体積/表面積）を計算すると 0.24cm, 0.59cm である。図 4-4 にモジュラスと伸びとの関係を示す。図で各接種剤の伸びについての効果で、右肩下がりのを一点鎖線、変化が少ないものを点線、右肩上がりのを実線にした。

それぞれの接種剤は同じモジュラスでの伸びを比較することにより、伸びに対する効果の違いが分かる。さらに異なるモジュラスでの伸びを直線で結ぶとそれぞれの接種剤の凝固・冷却速度での伸びに対する特徴が明瞭になった。低いモジュラスでは、伸びは Sr 剤, Zr 剤, 高 Al 剤の順、大きなモジュラスでは FeSi 剤, 低 Ba 剤, 低 Si 剤, CaAl 剤の順である。モジュラスが変わっても伸びの変化の少ない高 Ca 剤, Ba 剤と La 剤の 3 つのタイプがある。これらの中でどのモジュラスも 10%以上の伸びを示しているのは, Sr 剤と Zr 剤の 2 つであるのが分かる。

高 Ca 剤, Ba 剤, La 剤の 3 つは、モジュラスが変化しても伸びへの影響が少ないことから肉厚感受性の影響は受けにくいと考えられる。また、FeSi 剤はモジュラスが小さいと伸びに対しての改善効果が少なかったが、モジュラスが大



きなときは、最も高い伸びが得られたことからこの接種剤は、鋳物の肉厚が厚いほど効果があると考えられる。

高 Al 剤, Zr 剤, Sr 剤の 3 種類の試料に関して伸びは  $\phi 10$  試料の方が高い伸びが得られた。一般的には、モジュラスが小さい ( $\phi 10$ ) 試料より、大きい ( $\phi 25$ ) 試料は冷却速度が小さく、フェライトが出やすいため、伸びが大きくなる。しかし、これら 3 種の接種剤は逆の結果になった。これはその 3 つの接種剤は薄肉のときに特に黒鉛粒数を増加させフェライト面積率を増加させた結果と考えられる。接種無し試料においても右上がり、モジュラスが大きくなると共析変態温度域を通過するときの冷却速度が小さくなるので一般的には伸びは増加する。

次に図 4-5 に引張強さとモジュラスの関係を示す。

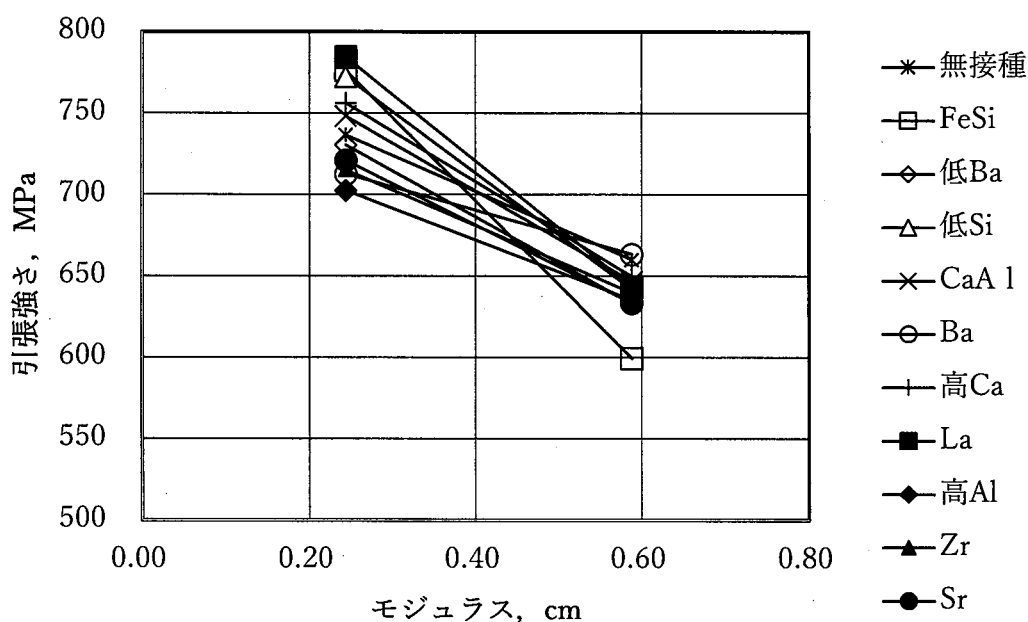


図 4-5 各接種剤で処理した試料のモジュラスと引張強さの関係

図より、すべての系において引張強さはモジュラスが増加すると低下していたが、伸びのように接種剤の違いによる顕著な特徴はなかった。よって引張強さは冷却速度の影響が強いと考えられる。

また、同じモジュラスでは接種剤によって引張強さに差が出ており、その差はモジュラスが小さい方が差は大きかった。これは、接種剤によって黒鉛粒数の増減があり、その影響はモジュラスの小さい方が大きいためと考えられる。

次に、硬さ測定値より引張強さと伸び成熟度<sup>5)</sup>を以下の式より求めた。

$$\text{理想引張強さ} = 47.1 + 2.7 \times \text{HB}$$

$$\text{理想伸び} = e^{\wedge} (5.02 - 0.013 \times \text{HB})$$

$$\text{引張強さの成熟度 (\%)} = \text{実験値} / \text{理想引張強さ} \times 100$$

$$\text{伸びの成熟度 (\%)} = \text{実験値} / \text{理想伸び} \times 100$$

図 4-6, 4-7 にφ25 引張試験片における伸びと引張強さの成熟度を示した。伸びについては、全ての試料において成熟度 100%を超える結果となり、引張強さについては、全ての試料において成熟度 100%を下回る結果となった。これらの成熟度は、式よりブリネル硬さによって算出されている。しかしながら、高 Mn 含有球状黒鉛鑄鉄では Mn により基地組織のパーライトが緻密化され、比較的硬さが高くなっていると推測される。その結果、伸びの成熟度は 140%以上と高くなり、一方引張強さの成熟度は 90%と低くなったと考えられる。以上より、高 Mn 含有球状黒鉛鑄鉄の材質評価方法として成熟度は適さないことが分かった。

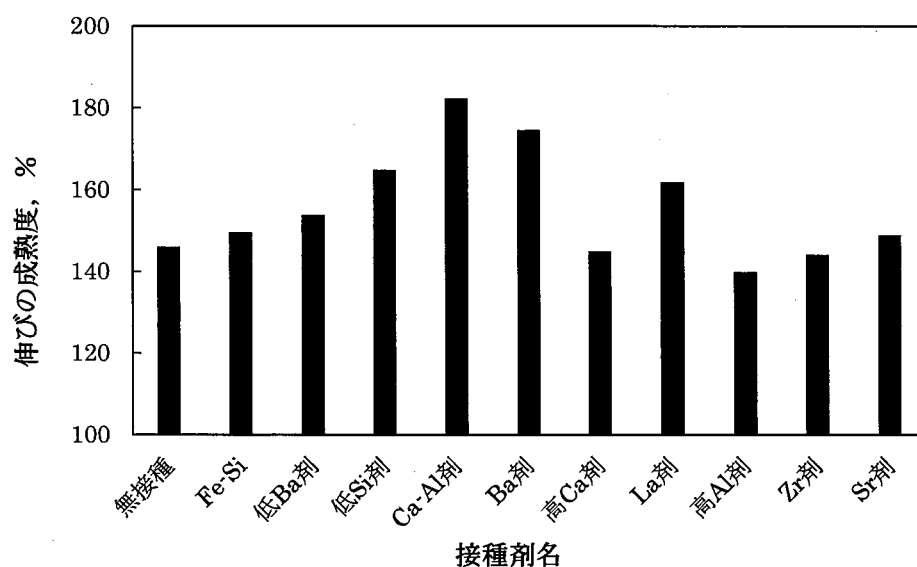


図 4-6 φ25mm 引張試験片の伸びにおける成熟度

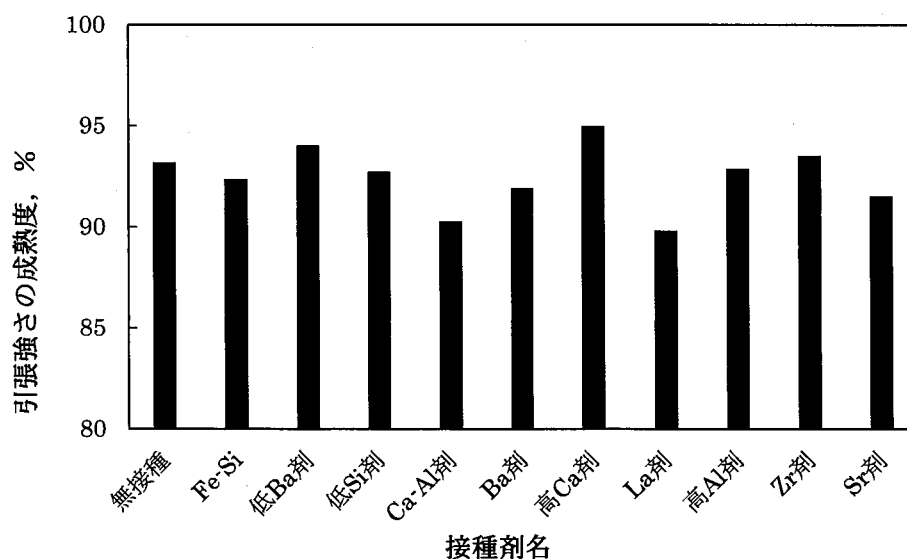


図 4-7 φ25mm 引張試験片の引張強さにおける成熟度

#### 4.4 結言

高 Mn 含有球状黒鉛鑄鉄の伸びを改善する目的で，ここでは，市販の各種接種剤の効果を調べた．この実験条件において以下のようなことが明らかになった．

1.  $\phi 10$  試料と  $\phi 25$  試料では接種剤の効果が異なることが分かった．
2. 試料の凝固・冷却速度の違いによって伸びは必ずしもフェライト面積率に依存していないことが分かった．
3. モジュラスが同じ場合，黒鉛粒数をより多く増加させる接種剤が，伸びを改善させる効果が高い．
4. Sr 剤，Zr 剤，高 Al 剤はモジュラスが小さいほうが高い伸びを得た．
5.  $\phi 10$  試料には Sr 剤， $\phi 25$  試料には FeSi 剤が伸びに一番効果があった．

## 参考文献

- 1) 松木俊朗, 小川仁史, 山田亨, 長谷川文彦, 長谷川芳文, 来次浩之, 松田丈, 松岡潤一: 鑄造工学 84 (2012) 752
- 2) 中山英明, 趙柏榮, 辻寛明, 平本雄一: 鑄造工学 91 (2019) 201
- 3) 小綿利憲, 平塚貞人, 横山瑛紀, 勝負澤善行, 鹿毛秀彦: 85 (2013) 771
- 4) 安藤正, 岡田和彦, 佐藤和則, 山田聡: 鑄造工学 84 (2012) 702
- 5) 井川克也: 鑄造工学 68 (1996) 884

## 第5章 高 Mn 球状黒鉛鑄鉄の黒鉛粒数増加機構

### 5.1 緒言

球状黒鉛鑄鉄の伸びは基地組織のフェライト/パーライト面積率に依存していることが知られており、第2章にてフェライト面積率が多いほど伸びが増加することが確認できた。フェライト面積率を増加させるには黒鉛粒数を増加させることが有効であり一つの方法である。黒鉛粒数が増加するとオーステナイト中の黒鉛間距離が短くなるため、オーステナイト中の固溶するCの拡散距離が短くなる。これにより、黒鉛が析出しやすくなるのでオーステナイト中のC濃度が低くなり、フェライトが出やすくなる。このように、黒鉛粒数が増加すると、フェライト面積率が増加し、高い伸びが得られることが分かった。

第3章ではLaを単独で含有させた球状化剤で処理すると他の球状化剤より黒鉛粒数が増加し、フェライト面積率が増加するため高い伸びが得られることが分かった。さらに第4章では10種類の接種剤を使用し、それぞれの接種剤の特徴(モジュラスと伸び、黒鉛粒数と伸び、及びフェライト面積率と伸びの関係)を調べ、モジュラスが小さいときSr系の伸びが高く、モジュラスが大きいときFeSi系の伸びが最も高かった。

さらにEPMA分析による特性X線像の観察から黒鉛の中心に球状化剤に含有する元素の硫化物が存在していることが分かった。ここでは、硫化物の数と黒鉛粒数との関係を①球状化剤の違い、②接種剤の違いで調べ、それぞれにおける黒鉛粒数の増加機構について考察する。

### 5.2 実験方法

原材料は高純度銑鉄(C:3.73mass% (以下massを省略), Si:0.96%, Mn:0.07%, P:0.02%, S:0.01%), Fe-75.5%Si合金, Fe-75.0%Mn合金, Fe-26.5%P合金, Fe-50.2%S合金及び電解鉄を用い、1回の溶解量を5kgとし、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ライニングを施した#8黒鉛るつぼに原材料を入れ、3kHz, 50kWの高周波誘導炉で溶解した。

目標組成はC:3.6%, Si(最終):2.5%, Mn:0.9%, P:0.02%, S:0.02%とした。

球状化処理は、球状化剤として6%MgFeSi合金、それにREを含有させたRE球状化剤、Laを含有させたLa球状化剤で処理した。それぞれの球状化剤の化学組成を表5-1で示す。それぞれの球状化剤を1.5%添加のサンドイッチ法で処理後、低Ca低AlのFeSiをSi量として0.3%添加処理した。それぞれの試料をM系、RE系、La系とした。

さらに、第4章で明らかになったモジュラスの違いによる接種剤の効果について考察した。モジュラスが小さい( $\phi 10$ )試料ではSr系、モジュラスが大きい( $\phi 25$ )試料ではFeSi系を取り上げ、その黒鉛粒数増加機構について調べた。

それぞれの接種剤の化学組成を表 5-2 に示す。

硫化物の数を数える試料は厚さ 3mm のφ35 の形状で銅製金型に接種直後、1～4 分まで保持し 1 分ごとに鑄造した。この試料を急冷試料とする。

これらの試料の組織観察を行い、黒鉛粒数との関係を光学顕微鏡、及び EPMA で調べた。

表 5-1 球状化剤の化学組成

(mass%)

	Si	Ca	Mg	Al	TRE	La	Ce	Fe
M 球状化剤	45.3	0.16	6.50	0.89	—	—	—	Bal.
RE 球状化剤	44.7	1.88	6.88	0.49	2.68	0.76	1.36	Bal.
La 球状化剤	45.3	1.56	6.72	0.77	0.78	0.78	—	Bal.

表 5-2 接種剤の化学組成

(mass%)

	Si	Ca	Al	Sr
Sr 剤	75.5	0.06	0.47	0.93
Fe-Si 剤	75.44	2.0	—	—

ここで、時間経過中のるつぼ内の溶湯の温度変化を測定した。それを図 5-1 に示す。図より、接種直後の温度は約 1350℃で 1 分ごとに約 30℃低下していることが分かる。よって 4 分後の溶湯の温度は約 1230℃と推定される。この温度範囲は、M. Hansen<sup>1)</sup>の Fe-C 系状態図に記載されている過共晶組成での液相線温度計算式： $\%C=1.30+2.57\times 10^{-3}\times t(^{\circ}C)$ を用いて本実験試料の初晶温度を算出すると CE 値が 4.4%なので初晶温度は 1206℃となる。

よって本実験の接種直後～4 分保持したときの温度範囲 (1350℃～1230℃) は、初晶温度に到達する前の融液中でこの温度より急冷している。

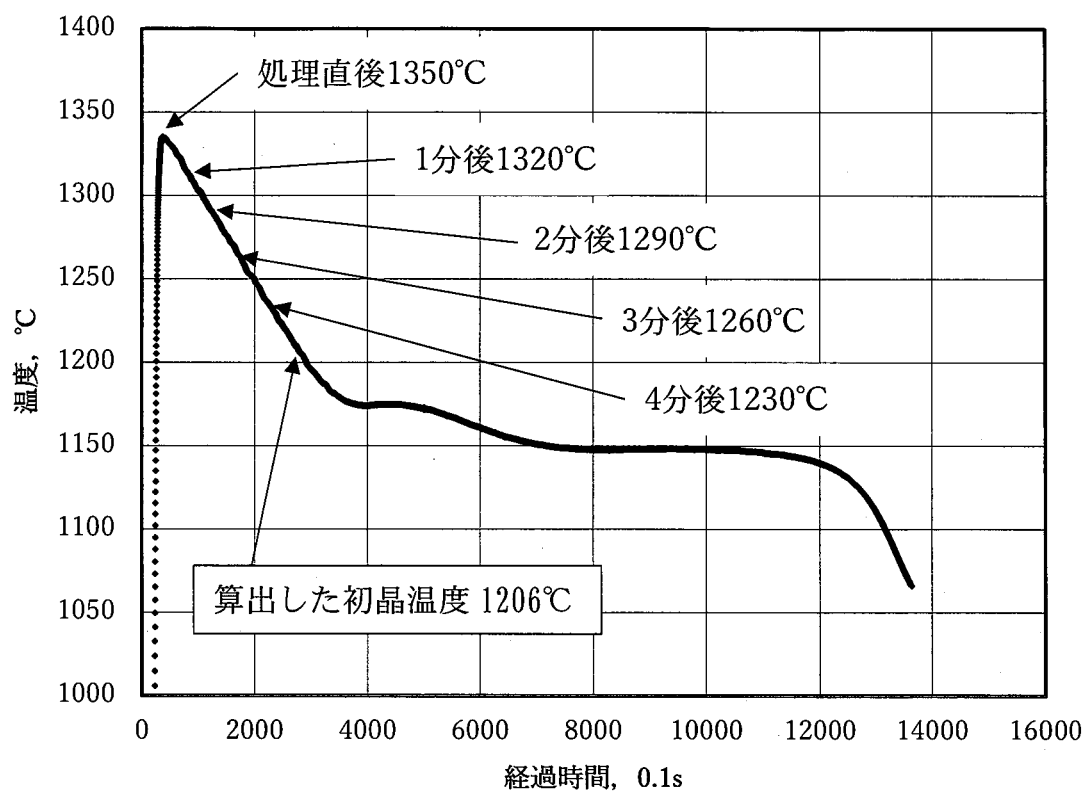


図 5-1 接種直後からの冷却曲線と急冷試料の採取時間



### 5.3 実験結果及び考察

#### 5.3.1 異なる球状化剤による黒鉛粒数増加機構と考察

M系, RE系及びLa系の急冷試料の時間経過ごとの顕微鏡組織を図5-2に示す.

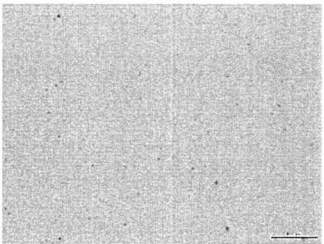
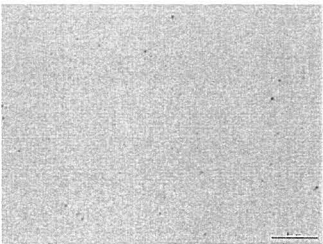
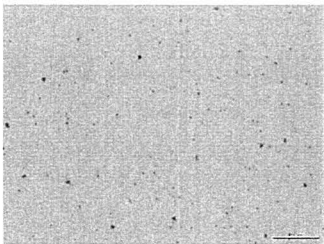
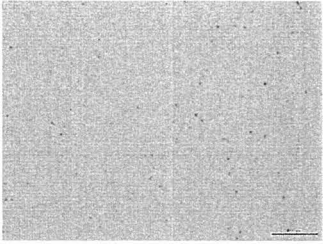
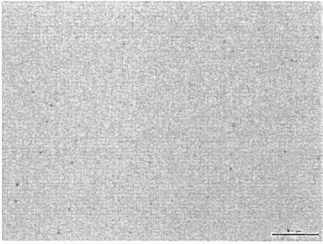
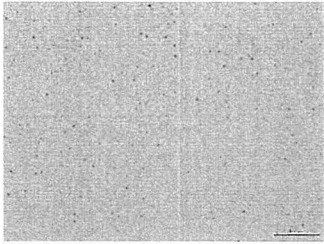
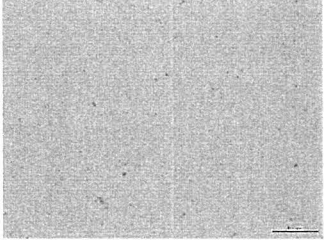
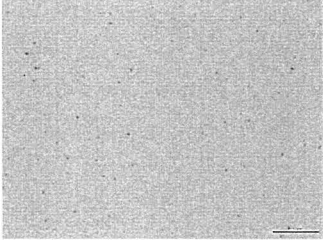
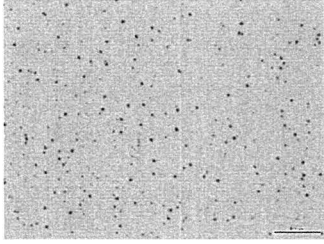
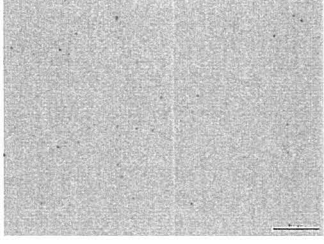
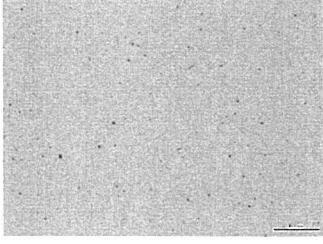
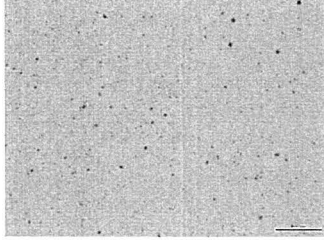
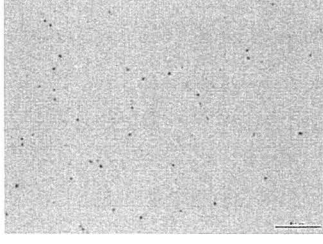
	M系	RE系	La系
接種直後			
1分後			
2分後			
3分後			
4分後			100 $\mu$ m

図5-2 M系とRE系とLa系の急冷試料の顕微鏡組織

すべての試料はレデブライトの基地の中に極めて小さな黒点が観察された。この黒点の数は、時間経過とともに変化し、さらに系によっても違いがあるのが分かる。

これらの黒点は、画像解析を用いて  $2\mu\text{m}$  未満をカットし、5 視野の平均を算出した。それぞれの系の時間経過と黒点の数との関係を図 5-3 に示す。

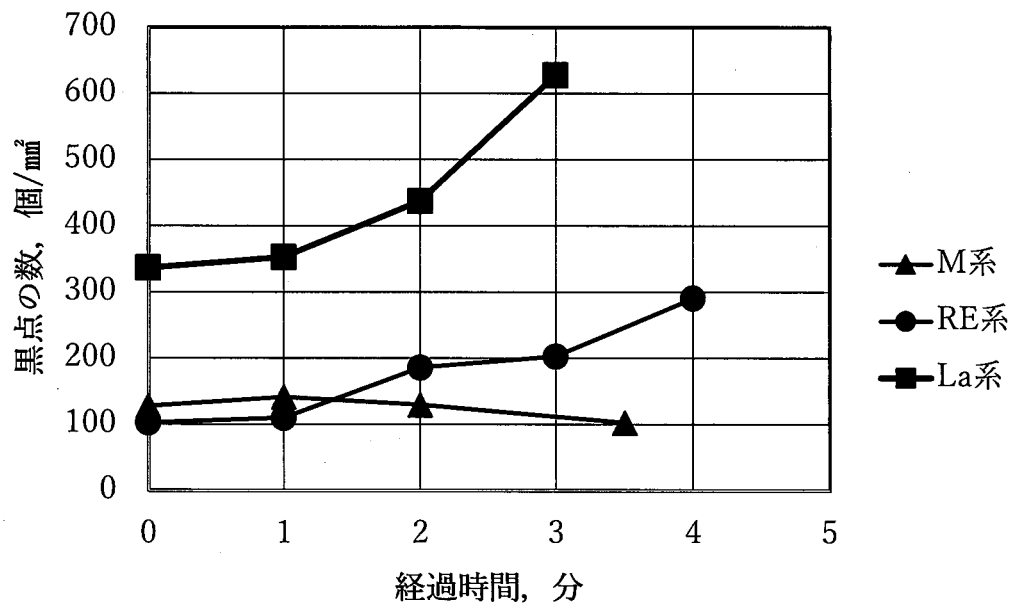


図 5-3 経過時間と黒点の数の関係  
(黒点の数は  $2\mu\text{m}$  未満カット)

M 系では、溶湯処理直後の黒点の数は  $128\text{ 個/mm}^2$  であり、3.5 分後でも変化なく少ないままであった。RE 系では、溶湯処理直後と 1 分後までは、黒点の数は M 系とほぼ同様であるが、2 分後から増加し、4 分後には  $291\text{ 個/mm}^2$  になった。La 系では、溶湯処理直後で  $337\text{ 個/mm}^2$  と多く、時間経過とともに増加し、3 分後で  $628\text{ 個/mm}^2$  になった。

これらの黒点の組成を明らかにするために EPMA 分析を行った。

図 5-4, 図 5-5, 図 5-6 にそれぞれ M 系, RE 系と La 系の COMPO 像と特性 X 線像を示す. M 系では黒点の中心から Mg と S が検出された. RE 系では Ca, Mg, S, La と Ce が検出された. La 系の黒点からは Ca, Mg, S と La が検出された. よって M 系の黒点の中心には Mg の硫化物, RE 系は Ca, Mg, La, Ce の複合硫化物, La 系は Ca, Mg, La の複合硫化物が存在し, これらを下地として球状黒鉛が晶出していることが分かった. この結果より, 急冷試料での黒点と第 3 章の黒鉛粒数が比例すると考える. すなわち硫化物が多ければ黒鉛粒数が増加すると考えられる.

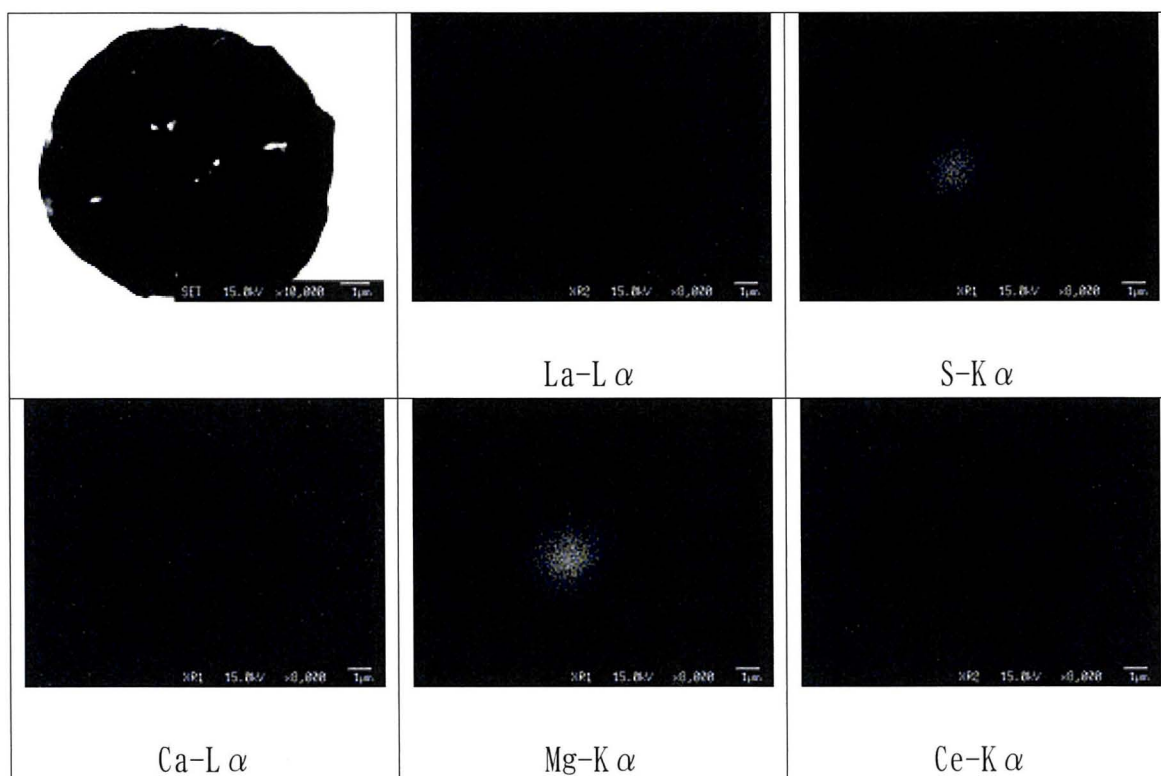


図 5-4 M 系試料の特性 X 線像

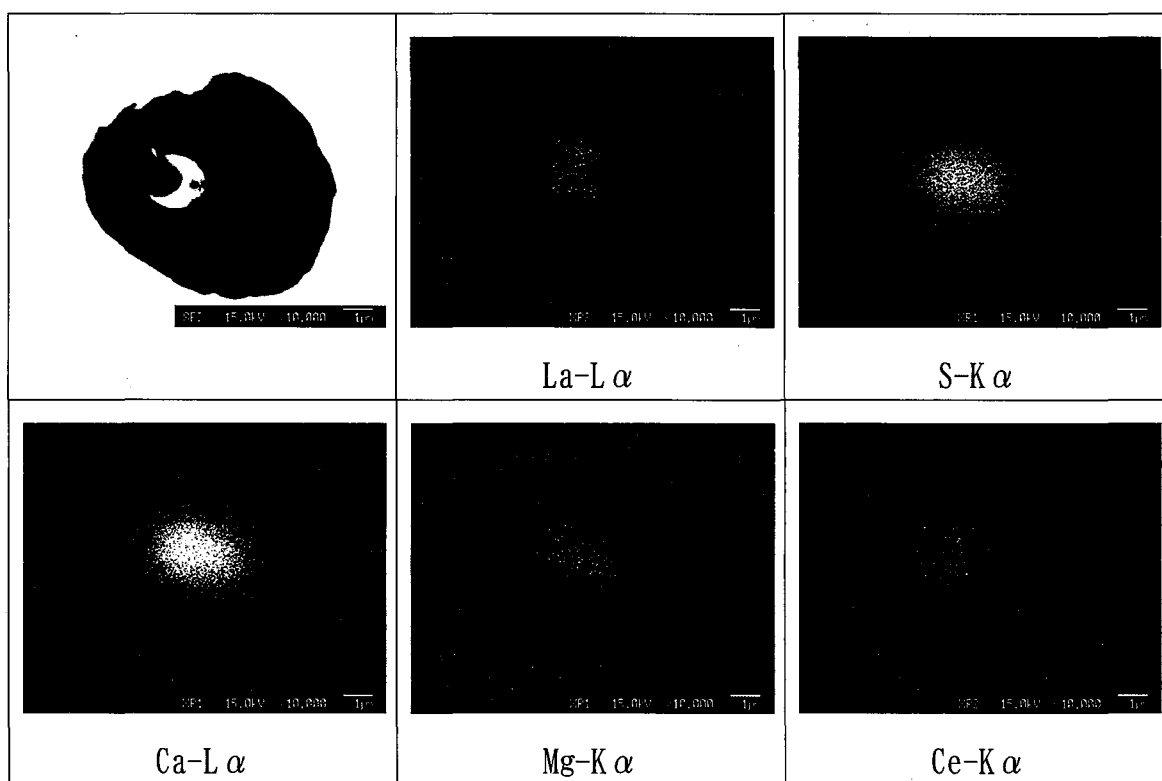


図 5-5 RE 系試料の特性 X 線像

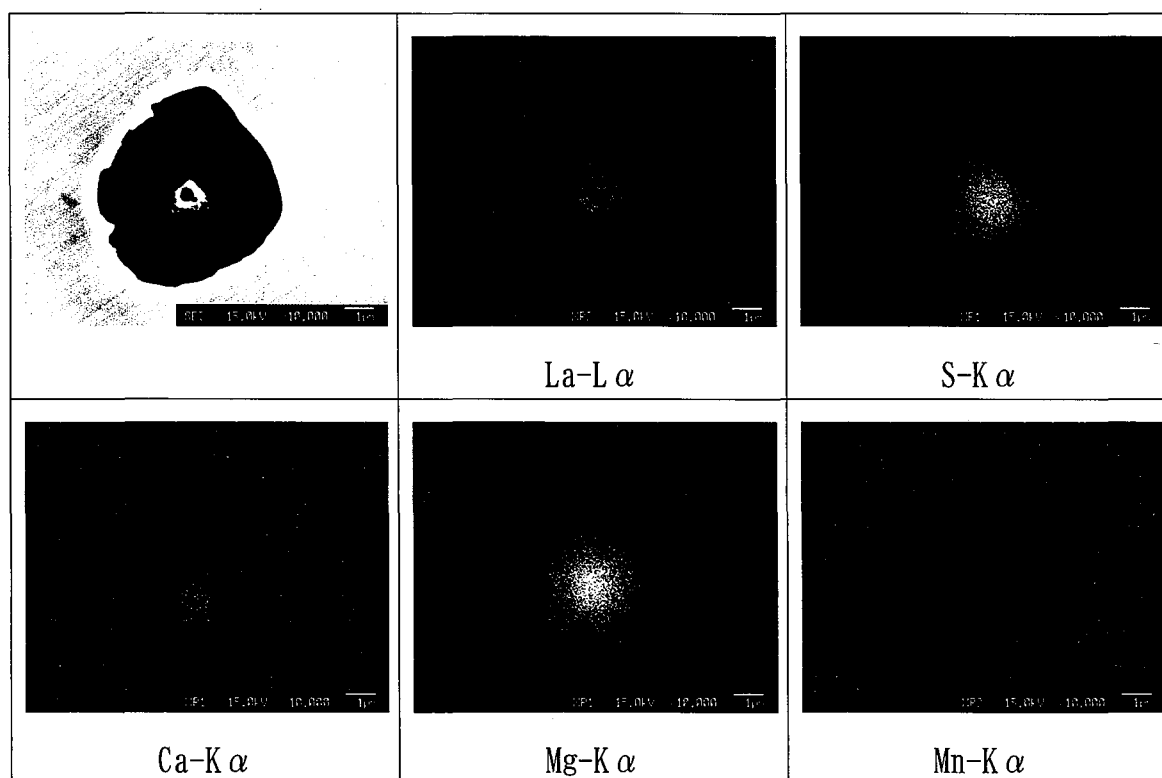


図 5-6 La 系試料の特性 X 線像

図 5-3 より La 系試料は、他系に比べ処理直後から黒点の数が多い。この溶湯は、処理直後から黒鉛晶出の下地となる硫化物が、他系の溶湯より多数存在していることが分かった。よって第 3 章の図 3-10 の La 系の黒鉛粒数が他系より多いのは、図 5-3 の結果と一致している。その黒鉛粒数の増加が、フェライト化を促進し、伸びが大きく改善されたと考えられる。

また、図 5-5 と図 5-6 より RE 系に比べ、La 系の硫化物のサイズが小さいのは、球状化剤中に希土類元素である La が単体で含有しているためと考えられる。

堀江<sup>2)</sup>らは球状黒鉛鑄鉄の黒鉛粒数に及ぼす 8 種類の希土類元素 (La, Ce, Pr, Nd, Y, Sm, Dy, Yb) 単体添加の影響を調べ、La, Ce 添加試料が最も黒鉛粒数が多く、次いで Pr 添加試料、Nd, Y, Sm, Dy, Yb 添加試料の順に黒鉛粒数が少なくなっていることを、そして、いずれの試料でもこれら元素の硫化物から黒鉛が晶出していると報告している。さらに、La 添加試料の La 硫化物の平均粒径 ( $2.61 \mu\text{m}$ ) は Nd 添加試料の Nd 硫化物の平均粒径 ( $3.60 \mu\text{m}$ ) に比べて小さいことも報告している。このことは本実験とほぼ一致している。

本実験においては、RE 球状化剤と La 球状化剤の La 含有量は同じであるが、RE 含有の球状化剤で処理した RE 系の硫化物は、Ce, La, Nd, Pr などの複数の希土類元素を含むので、径が大きくなったと考えられる。一方、La を単独で含有する球状化剤で処理した La 系の硫化物の径は、小さく数も多くなったと考えられる。

さらに溶湯保持時間経過に伴い、RE 及び La 系試料の黒点が増加したのは、硫化物が溶湯中で保持時間とともに生成し続けているためと考えられる。

La 球状化剤で処理された La 系の急冷試料の黒点の数が、他系のものと比べて著しく多い。La 球状化剤は、他の球状化剤に比べ硫化物の生成能力が高いと考えられる。このことは、この実験の溶湯温度範囲における La の硫化物の標準生成自由エネルギー<sup>3)</sup>は図 5-7 より希土類元素の中で一番低いためと考えられ、かつ粒径が小さいのは周期表より原子量が小さいことに起因すると考えられる。これらのことより、La 球状化剤で処理された試料の黒鉛粒数が増加したと考えられる。

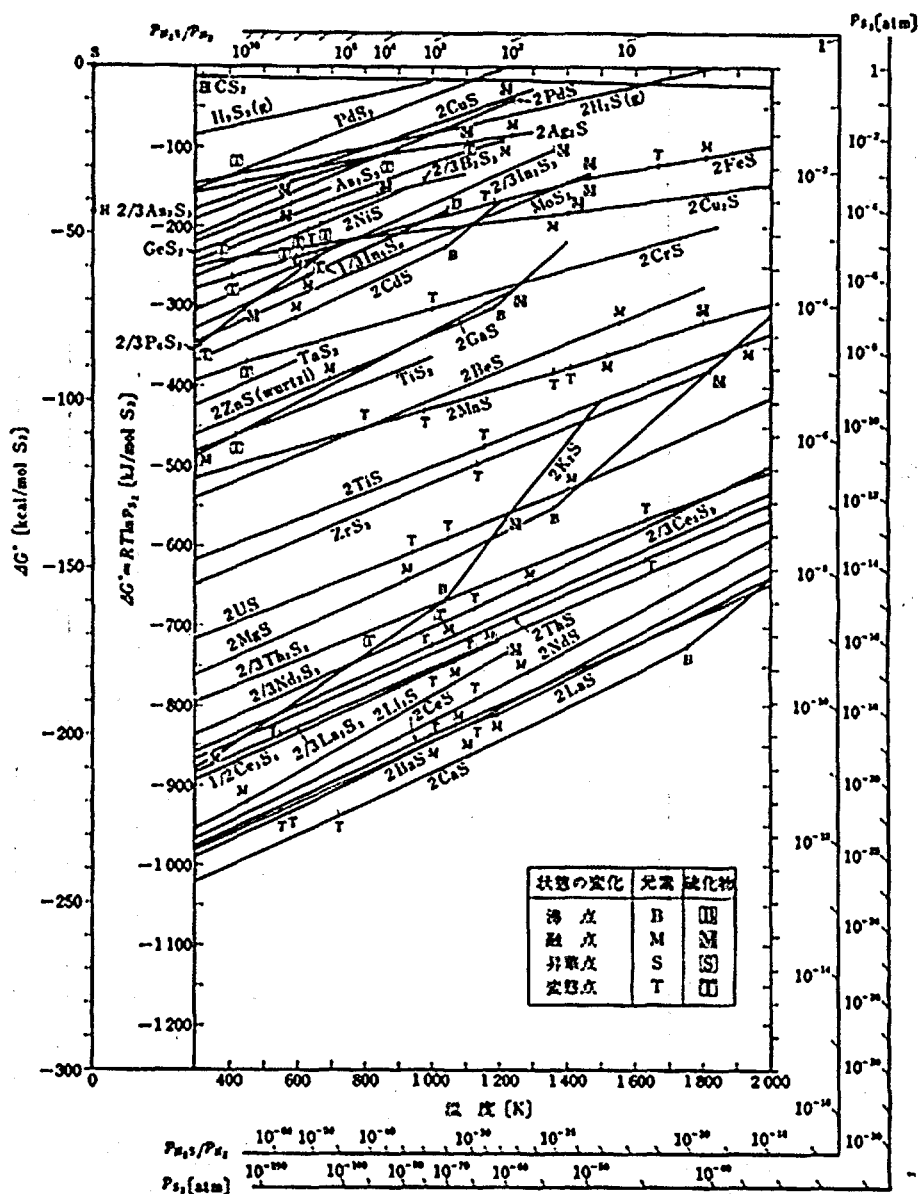


図 5-7 硫化物の標準生成自由エネルギーと温度との関係

以上の事をまとめるために図 5-8 に溶湯中の黒鉛晶出の下地となる硫化物の生成模式図を示す。M 系は凝固前の溶湯中で硫化物が生成されているが、その数は 3 分後でも変化が少なかった。RE 系は処理直後に M 系と同等の硫化物の数であったが、時間経過とともに増加していった。La 系は処理直後において径が小さい硫化物が数多く存在しており、時間経過とともにさらに増加し続けていた。この硫化物が黒鉛晶出の下地となったと考えられる。

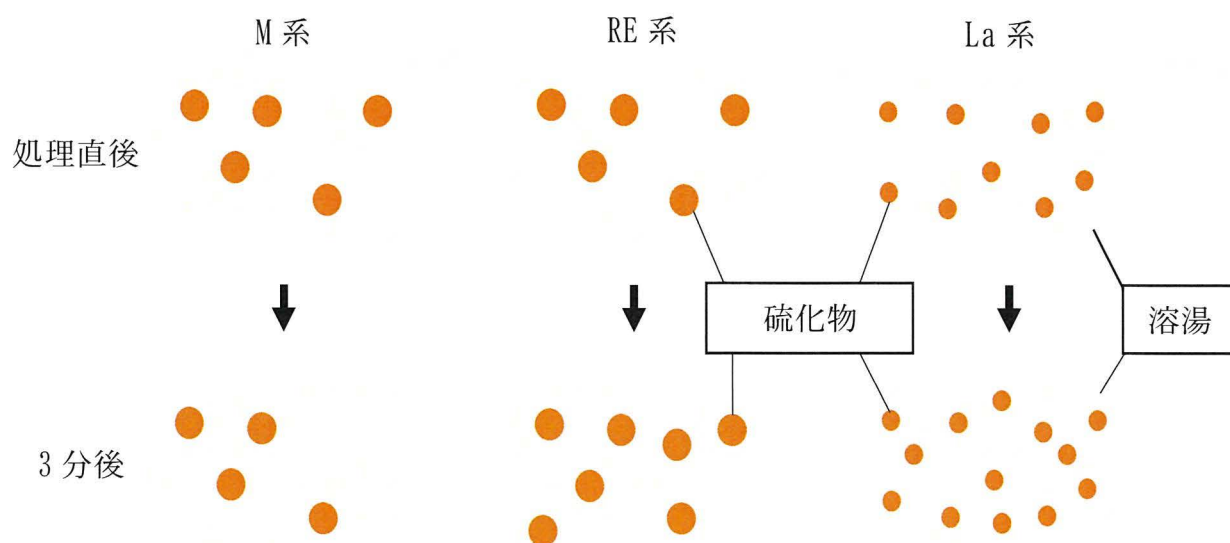


図 5-8 球状化剤別の溶湯中の黒鉛晶出の下地となる硫化物の生成模式図

### 5.3.2 異なる接種剤による黒鉛粒数増加機構と考察

まず、第4章でのSr系とFeSi系の $\phi 10$ 砂型試料と $\phi 25$ 砂型試料のモジュラス、黒鉛粒数、伸びの関係を図5-9に示す。

ここで着目することはモジュラスの小さい $\phi 10$ 試料のとき、Sr系の方がFeSi系より高い黒鉛粒数で高い伸びが得られているが、モジュラスの大きい $\phi 25$ 試料のときそれが逆転しておりSr系の方がFeSi系より黒鉛粒数は少なくなり、伸びも低下している。

また、一般的にはモジュラスが大きくなると冷却速度が小さくなりフェライト面積率が増加するため、伸びも増加するがSr系はモジュラスが大きくなると伸びが低下している。このことを考察するために $\phi 10$ 金型試料の黒鉛粒数を比較した。

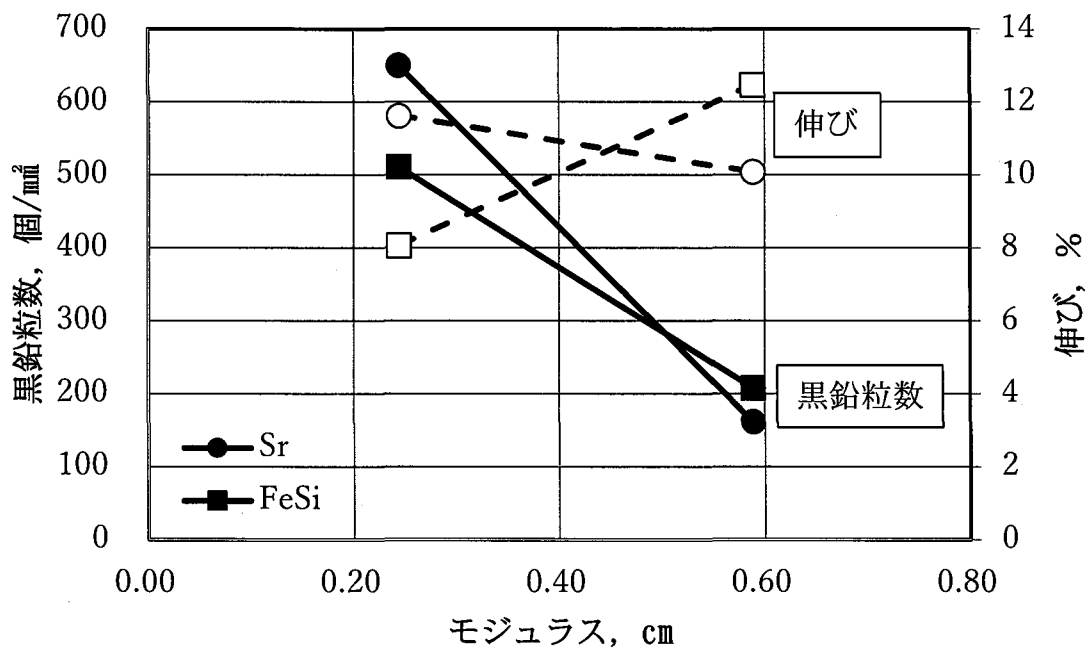


図5-9 Sr系とFeSi系のモジュラスと黒鉛粒数と伸び関係



接種剤の異なる黒鉛化能を見るためにφ10mm×200mm 金型急冷試料を作製して黒鉛粒数について観察した。尚、金型試料は冷却速度が非常に大きく凝固までの時間が短いので、この試料に晶出している球状黒鉛の数は、凝固初期段階における黒鉛晶出の下地となる硫化物の数とほぼ一致していると考えられる。このことから、晶出している球状黒鉛が多いほど初期段階時に生成した硫化物は多いということが言える。

φ10 金型試料における Sr 系と FeSi 系の COMPO 像を図 5-10 に示す。さらに、これらの黒鉛粒数の測定結果を表 5-3 に示す。Sr 系の黒鉛粒数は 951 個/mm<sup>2</sup>で、FeSi 系は 845 個/mm<sup>2</sup>であり、Sr 系の方が多かった。これは、第 4 章の図 4-3 より φ10 砂型試料のとき黒鉛粒数が多かったことと整合する。表 5-4 に Sr 系と FeSi 系の φ10 砂型試料の黒鉛粒数を示す。φ10 金型試料と同様に Sr 系の黒鉛粒数が多いことが分かる。このことから、Sr 剤は初期段階における硫化物生成能力が大きく、冷却速度が大きい薄肉試料に対し有効であることが分かった。

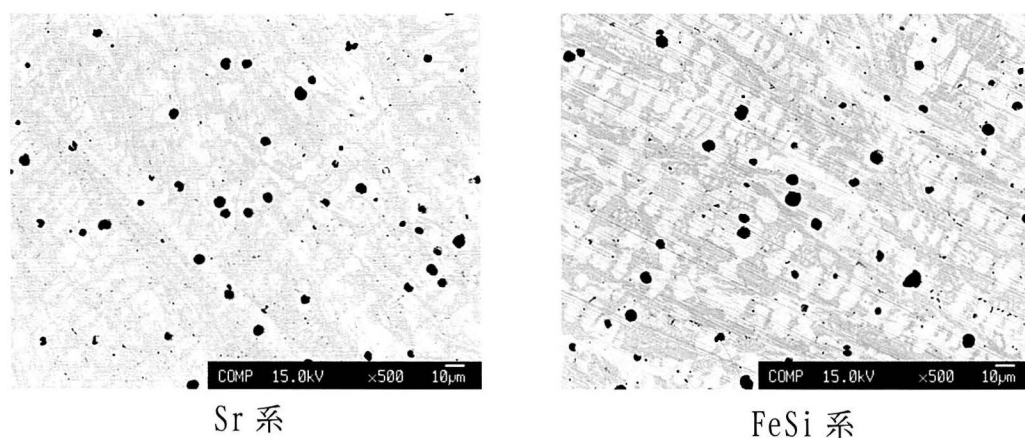


図 5-10 φ10 金型試料における COMPO 像

表 5-3 φ10 金型試料における黒鉛粒数

試料	黒鉛粒数 (個/mm <sup>2</sup> )
Sr 系	951
FeSi 系	845

表 5-4  $\phi 10$  砂型試料における黒鉛粒数

試料	黒鉛粒数 (個/mm <sup>2</sup> )
Sr 系	650
FeSi 系	511

次に接種剤の添加により、黒鉛粒数が増加することから、Sr 系と FeSi 系の球状黒鉛の EPMA 分析を行い、その結果を図 5-11 と図 5-12 に示す。Sr 系は硫化物の中に Sr が検出され、FeSi 系は Ca が検出された。検出されたこれらの元素が黒鉛粒数の増加に寄与していると考えられる。また、これらの硫化物がこの急冷試料においても黒鉛に囲まれていることから、球状黒鉛の下地と考えられる。このことは、これまでの多くの研究報告<sup>4)~6)</sup>と一致している。

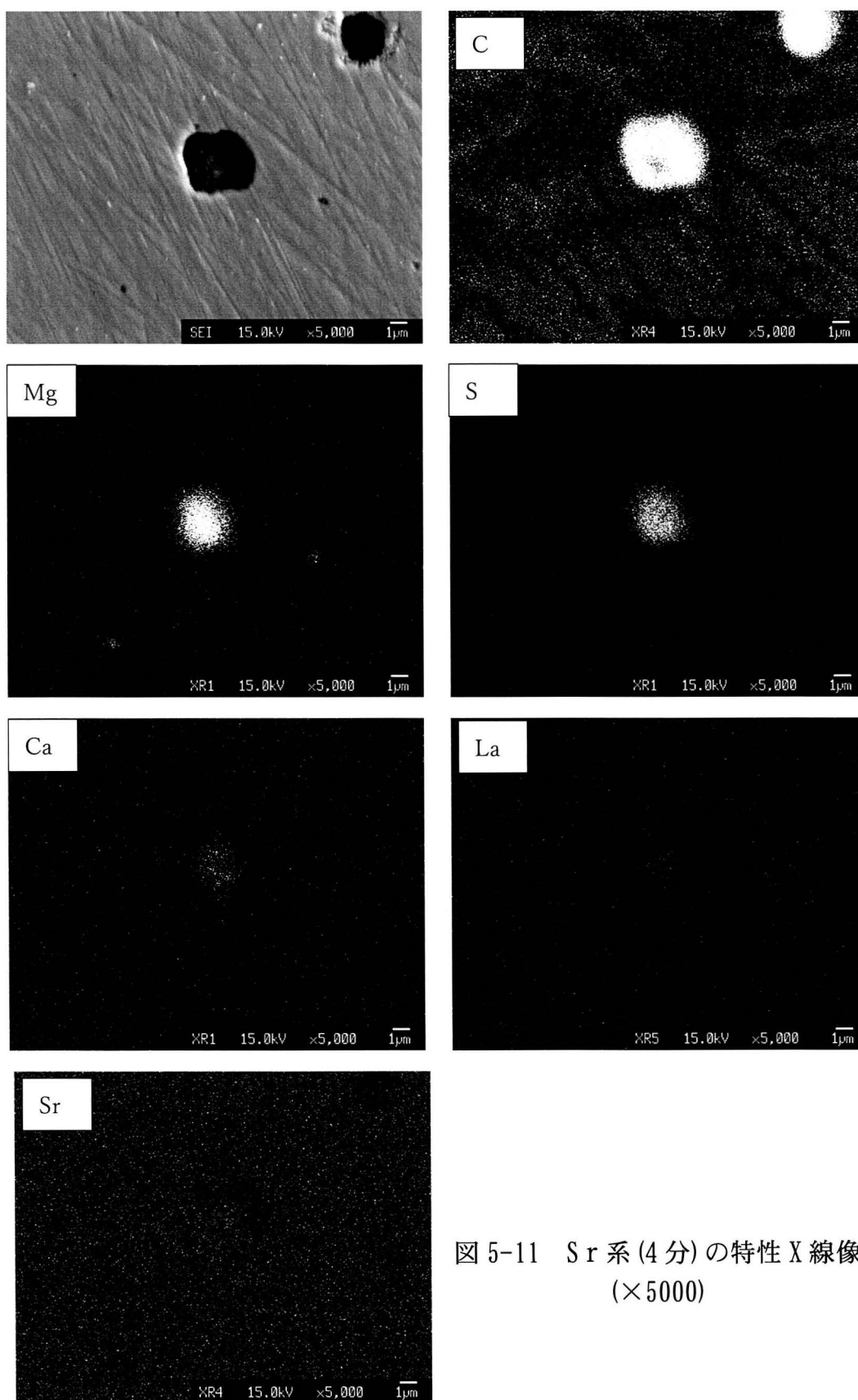


図 5-11 Sr 系 (4 分) の特性 X 線像  
( $\times 5000$ )

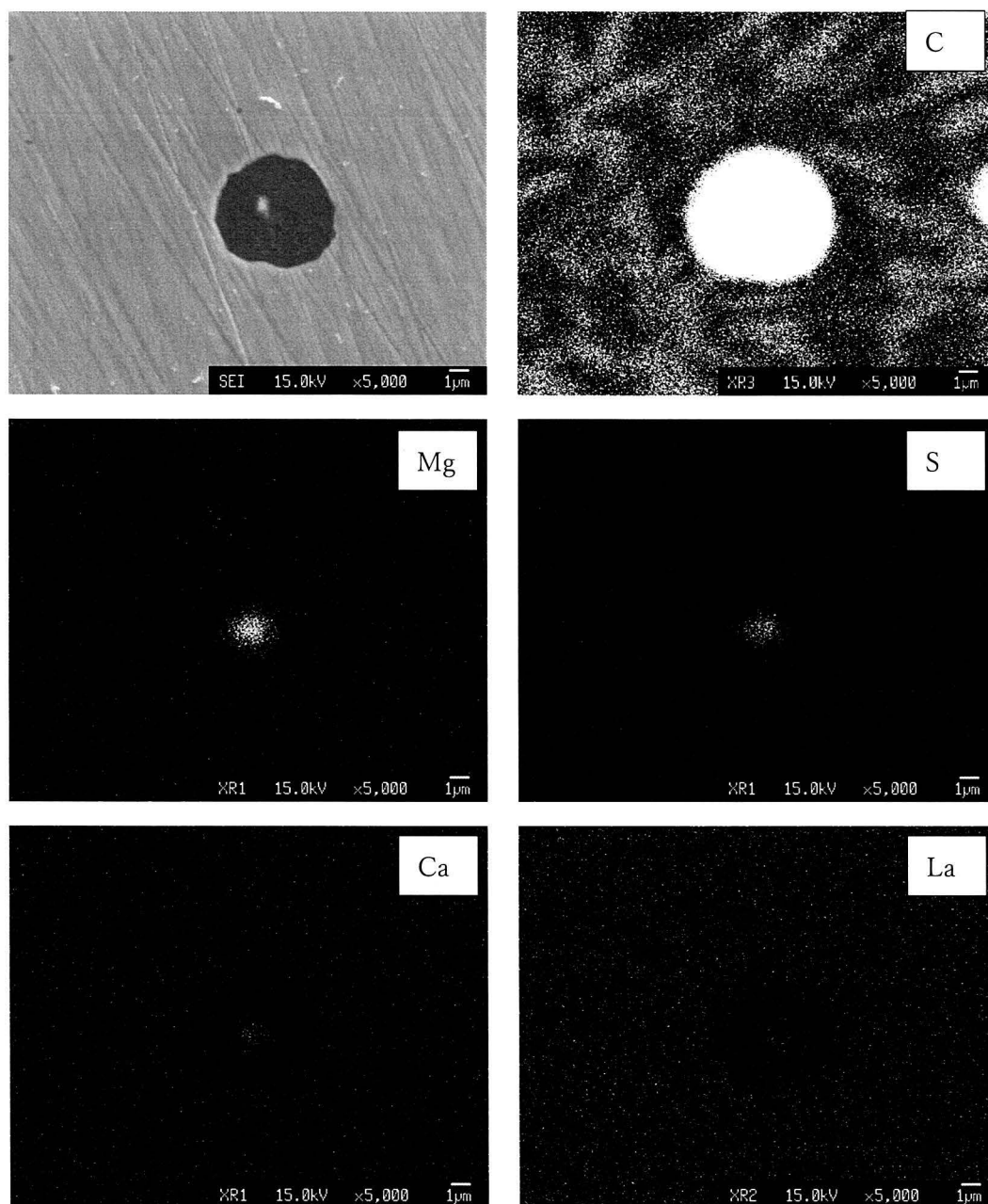


図 5-12 FeSi 系 (4 分) の特性 X 線像 (×5000)

第4章では、Sr系はモジュラスの小さい $\phi 10$ 試料のとき最も黒鉛粒数が多く、高い伸びが得られたが、モジュラスの大きい $\phi 25$ 試料のとき、FeSi系より黒鉛粒数が少なく伸びが低かった。その理由を調べるために、図5-1～図5-3と同様に急冷試料での経過時間と黒点の数の関係を図5-13に示す。

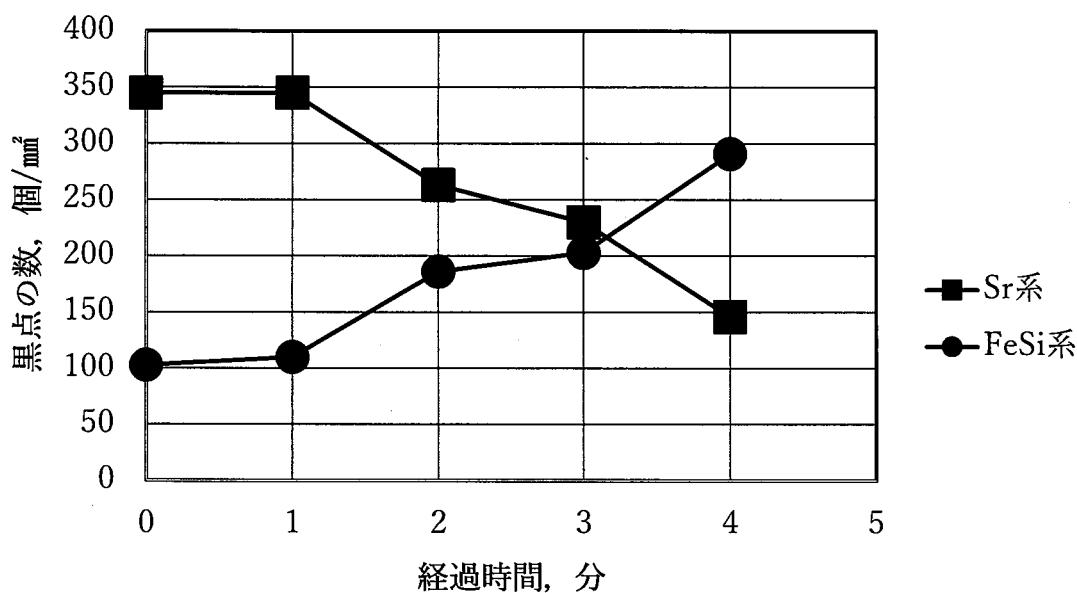


図5-13 Sr系の経過時間と黒点の関係

図よりSr系は、1分まで黒点の数に変化がなかったが、2分後以降黒点の数が徐々に減少したのは黒鉛の下地となる硫化物が減少していったためと考えられる。

一般に接種効果はフェーディングすることが知られているが、第4章の図4-4で接種剤によって凝固速度が大きいとき( $\phi 10$ 砂型試料：モジュラス0.24cm)と小さいとき( $\phi 25$ 砂型試料：モジュラス0.59cm)で伸びに及ぼす影響が異なることが分かった。凝固速度は本実験の経過時間と関連していると考え、凝固速度が小さいということは処理後の経過時間が長い状態に近いと考える。すなわち、Sr系は時間が経過すると硫化物が減少しているので、Sr剤の接種効果がフェーディングしたと考えられる。これはSr剤に含有しているSrの効果と考えられる。

ここでSr系の硫化物の数の経時変化を図5-14に模式図で示す。接種直後から1分までが硫化物の数が多く2分から4分にかけて連続的に減少しているのは、Sr系は初期に硫化物が数多く生成されるが、中期ではそれらの凝集が起こ

り、その一部が系外へ浮上したため、中期から後期において硫化物が減少したと考えられる。

逆に FeSi 系は、初期に生成される硫化物の数が少ないが、中期から後期にかけて徐々に硫化物が生成するので、凝固速度の小さい ( $\phi 25$  試料：モジュラスの大きい) 試料で黒鉛粒数を増加させる効果が高い。その結果、第 4 章の図 4-4 に示すように凝固速度の小さい試料で高い伸びが得られたと考えられる。

溶湯中に生成する硫化物の組成は処理剤によって異なり、その生成時期やサイズは、経時変化する。これら硫化物のすべてが黒鉛晶出の下地となるわけではなく、初晶から共晶凝固終了までの時間、硫化物周囲のミクロ的溶湯組成、さらに硫化物の組成やサイズなどの条件により硫化物に黒鉛が晶出すると考えられる。とはいえ、硫化物が多い方が相対的に黒鉛粒数は増加していることが分かった。

初期

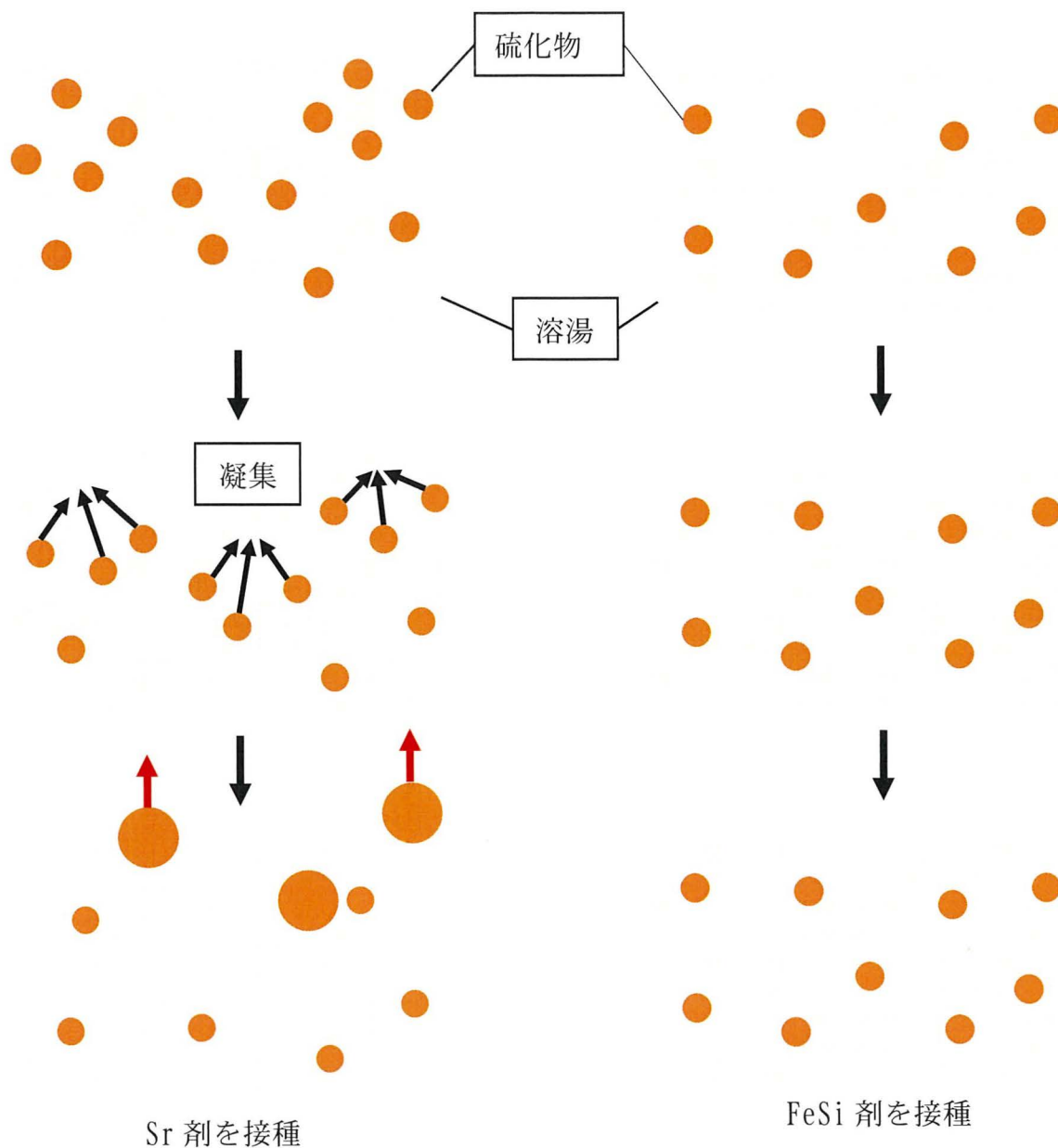


図 5-14 溶湯中の硫化物の経時変化の模式図

#### 5.4 結言

高 Mn 球状黒鉛鑄鉄の黒鉛粒数増加機構を調べるために、3 種類の球状化剤で処理した溶湯 (M 系, RE 系, La 系) と、第 4 章で顕著な特徴のあった 2 種類の接種剤で処理した溶湯 (Sr 系, FeSi 系) を経過時間ごとに金型に採取し、それら試料の黒点の数の測定と組成の特性 X 線像を調べて以下の結論を得た。

1. 観察された黒点は、特性 X 線像より黒鉛晶出の下地となる単独あるいは複合硫化物であることが分かった。
2. 異なる球状化剤において La 系は、M 系や RE 系に比べ、接種処理直後から黒鉛の下地となる硫化物を多く生成したため、黒鉛粒数が増加すると考えられる。
3. 接種剤の Sr 剤は接種処理初期から中期にかけて黒鉛粒数を増加させるため、凝固速度の大きい試料のとき黒鉛粒数が多く伸びが増加することが分かった。
4. Sr 剤は時間が経過すると硫化物が凝集して減少するので凝固速度の小さい ( $\phi 25$ ) 試料では、黒鉛粒数が減少して、伸びが低下した。
5. FeSi 剤は中期から後期にかけて黒鉛粒数を増加させるため、冷却速度の小さい ( $\phi 25$ ) 試料のとき伸びが増加することが分かった。



#### 参考文献

- 1) M. Hansen, K. Anderko: Constitution of Binary Alloys, 2<sup>nd</sup> ed.  
McGraw-Hill (1958) 354
- 2) H. Horie, S. Hiratsuka, T. Kowata, Y. Iwamochi, Y. Shobuzawa, M. Nakamura:  
CAST Metatls, 3 (1990) 73
- 3) 第3版 鑄鉄便覧 I 基礎: 丸善 (1981) 12
- 4) 小綿利憲, 堀江皓, 平塚貞人: 鑄造工学 7 (2007) 482
- 5) 五十嵐芳夫, 岡田千里: 鑄造工学 70 (1998) 329
- 6) 中江秀雄, 五十嵐芳夫: 鑄造工学 74 (2002) 197

## 第6章 球状黒鉛鑄鉄の材質に及ぼす高 Mn 鋼屑の配合率の影響

### 6.1 緒言

近年，自動車産業では，燃費低減と安全性の立場から，さらに車体軽量化の観点から，車体材料には高張力鋼板（ハイテン）を多く採用している．高張力鋼板は，2%前後の Mn を添加することで高強度を確保している．

鑄鉄の原材料として鋼屑が用いられているので，今後，プレス工程で発生した多くの高 Mn 含有高張力鋼板の排出が予想される<sup>1)2)</sup>．また，日本は，世界有数の造船（シェア 25%）・海運（シェア 15%）国として，シップリサイクル条約の制定に向けて積極的に取り組んでおり，今後，船舶リサイクルシステムの構築が進むと，船舶解体による大量の高張力鋼板が市場に流通する見込みである<sup>3)</sup>．

このように鑄鉄溶解用の鋼屑として，高 Mn 含有鋼板 (0.7~1.5%Mn) が主流となると，高延性の球状黒鉛鑄鉄の製造が難しくなってくる．

本論文の第2章において，Mn 量が増加した試料についても伸びを増加させるには基地組織のフェライト面積率を増加させることが重要であることを明らかにした．さらに，第3章にて，異なる球状化剤について比較した結果，La 球状化剤を使用することで，フェライト面積率が増加し，伸びも向上することを明らかにした．

これらは，溶解材料として銑鉄を使用した場合の結果であるが，実際に高 Mn 鋼屑を溶解材料として使用した場合の機械的性質，特に伸びに及ぼす La 球状化剤の影響については明らかになっていない．

そこで，本研究では，溶解材料に高 Mn 鋼屑を使用して球状黒鉛鑄鉄を溶製し，引張強さと伸びを調べ，M 球状化剤と比較して La 球状化剤の効果について調べることを目的とする．

### 6.2 実験方法

原材料は高 Mn 鋼屑，電解鉄，加炭材，Fe-75%Si 合金，Fe-75%Mn 合金，Fe-26%P 合金，Fe-50%S 合金を用い，1回の溶解量を 4kg として，3kHz，50kW の高周波誘導炉で，アルミナライニングを施した 8 番黒鉛るつぼで溶解した．高 Mn 鋼屑の化学組成を表 6-1 に示す．

なお，基準組成は C : 3.6%，Si (最終) : 2.5%，Mn : 0.3~1.57%，P : 0.02%，S : 0.02% にし，Mn 量を変化させるために，溶解材料の鉄源の高 Mn 鋼屑と電解鉄の割合を 0 : 100，25 : 75，50 : 50，75 : 25，100 : 0 の 5 種類とした．

球状化処理は，球状化剤として 6%MgFeSi 合金，La を含有させた La 球状化剤で処理した．それぞれの球状化剤の化学組成を表 6-2 で示す．それぞれの球状化剤を 1.5% 添加のサンドイッチ法で処理後，低 Ca 低 Al の FeSi を Si 量として

0.3%添加処理した。高 Mn 鋼屑の種類とその配合率，球状化剤の種類のを組み合わせを表 6-3 に示す。

最高溶解温度を 1773K とし，球状化処理は，各球状化剤を 1.5%添加するサンドイッチ法で行った。反応終了後 1723K にて低 Ca 低 Al 接種剤 (Si : 74.60%，Ca : 0.03%，Al : 0.08%) を Si 量として 0.3%を表面添加した。

引張試験用供試材 (シェル型：φ25×200mm) と発光分光分析用試料 (金型) を鋳造した。引張試験用供試材を JIS4 号試験片に加工し，引張試験と顕微鏡組織観察を行った。

表 6-1 高 Mn 鋼屑の化学組成 (mass%)

	C	Si	Mn	P	S
高 Mn 鋼屑	0.078	<0.005	1.27	0.008	<0.005

表 6-2 球状化剤の化学組成 (mass%)

	Si	Ca	Mg	Al	La	Fe
M 球状化剤	45.3	0.16	6.50	0.89		Bal.
La 球状化剤	45.3	1.56	6.72	0.77	0.78	Bal.

表 6-3 試料番号，球状化剤の種類と高 Mn 鋼屑の配合率

試料番号	球状化剤	高 Mn 鋼屑配合率 (%)	Mn 目標値 (%)
1	M 系	0	0.30
2		25	0.61
3		50	0.95
4		75	1.25
5		100	1.57
6	La 系	0	0.30
7		25	0.61
8		50	0.95
9		75	1.25
10		100	1.57

### 6.3 実験結果及び考察

#### 6.3.1 機械的性質

図 6-1, 図 6-2 に高 Mn 鋼屑の配合率と引張強さ, 及び伸びの関係を示す. 図中には JIS で定められている FCD450 の引張強さの値 (450MPa), 伸びの値 (10%) を点線で示した. 全ての試料において, 引張強さは 450MPa を超えていた. また, 高 Mn 鋼屑の配合率が増加するにつれ, 引張強さは増加した. 一方, 伸びは引張強さとは反対に減少した.

高 Mn 鋼屑の配合率が 50% を超えると, M 系の伸びは 10% を下回るようになったが, La 系は, 配合率が 75% を超えるとわずかに 10% を下回っていた. 引張強さの結果と伸びの結果を比較すると, 引張強さは, 球状化剤による違いはほとんど見られなかったのに対して, 伸びは, 明瞭な差があり La 系の方がどの高 Mn 鋼屑の配合率においても高い値になった.

図 6-3 に高 Mn 鋼屑の配合率とブリネル硬さの関係を示す. 高 Mn 鋼屑の配合率が増加するにつれて, ブリネル硬さは増加していた.

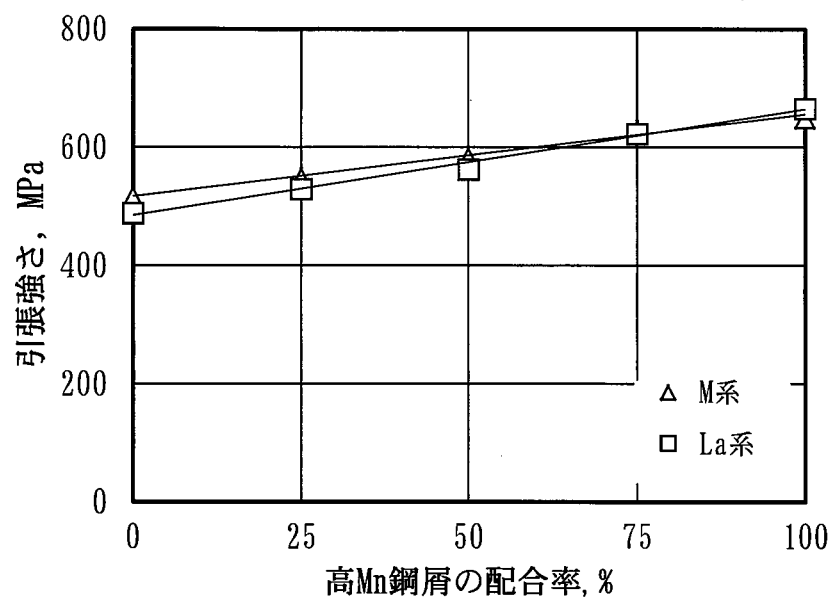


図 6-1 高 Mn 鋼屑の配合率と引張強さの関係

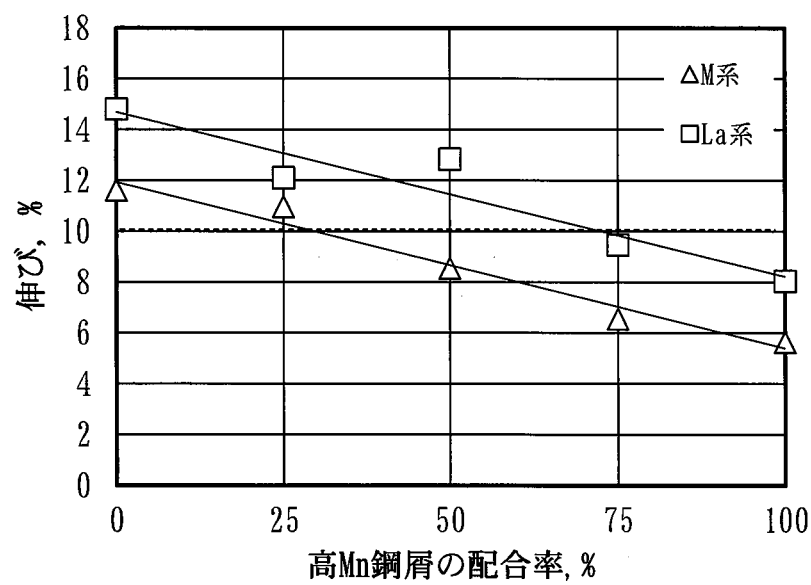


図 6-2 高 Mn 鋼屑の配合率と伸びの関係

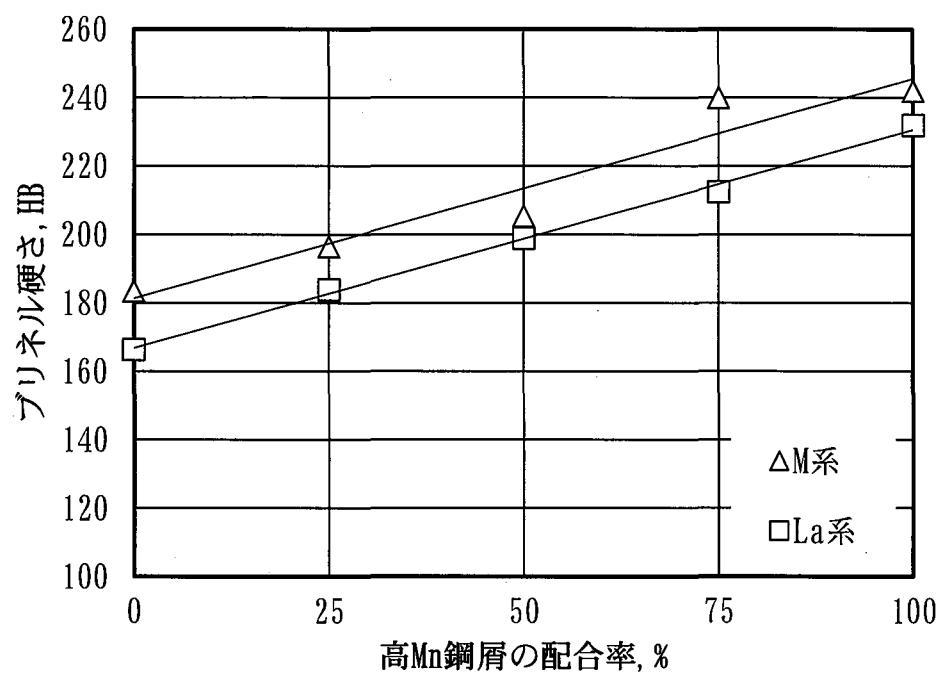


図 6-3 高 Mn 鋼層の配合率と硬さの関係

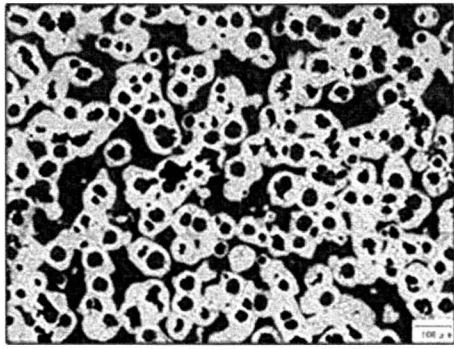
### 6.3.2 顕微鏡組織

球状黒鉛鑄鉄の機械的性質は、基地組織に大きく影響されるということが知られているので、高 Mn 鋼屑の配合率が基地組織に与える影響を組織観察によって調べた。

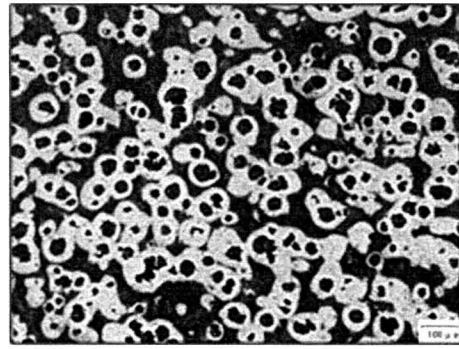
図 6-4、図 6-5 に光学顕微鏡による観察したそれぞれの試料の顕微鏡組織を示した。また、図 6-6 に高 Mn 鋼屑の配合率とパーライト面積の関係を示す。どの試料においても、高 Mn 鋼屑の配合率が増加するにつれて、パーライト面積率が増加した。このことから、高 Mn 鋼屑の配合率の増加に伴い、引張強さとブリネル硬さは増加し、伸びは減少したのは、パーライト面積率が増加したためであると考えられる。また、他系で比較すると、M 系の方がパーライト面積率は高いという結果になった。

図 6-7 に高 Mn 鋼屑の配合率と黒鉛面積率の関係を、図 6-8 に高 Mn 鋼屑の配合率と黒鉛粒数の関係を示す。黒鉛面積率、黒鉛粒数ともに、高 Mn 鋼屑の配合率による影響はほとんど見られなかった。また、球状化剤ごとに比較すると、黒鉛面積率はほとんど同じ値を示したが、黒鉛粒数に関しては、La 系の球状化剤を使用した試料の方が多くなっていた。

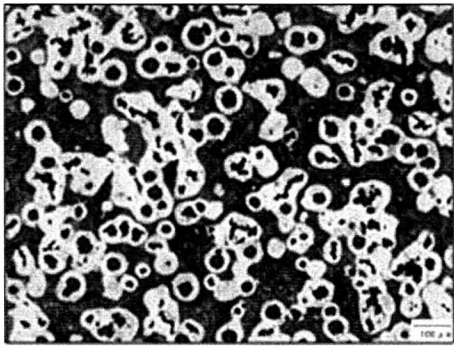
この差は球状黒鉛の核となる硫化物の組成の違いによるものではないかと考えられるので、M 系試料 4（高 Mn 鋼屑配合率 75%）と La 系試料 9（高 Mn 鋼屑配合率 75%）について、EPMA による面分析を行った。図 6-9 に試料 4、図 6-10 に試料 9 の分析結果を示す。試料 4 は、S と Mg の特性 X 線が強く検出された。従って、試料 4 の黒鉛核には Mg の硫化物が存在していた。試料 9 は、S と Mg と La の特性 X 線が強く検出された。従って、試料 9 の黒鉛核には Mg と La の複合硫化物が存在していた。また、二つの試料の核を比較すると、試料 9 の核の方が小さいと考えられる。このことから、La 系の方が、黒鉛の核となる硫化物が数多く存在していると考えられ、その結果、黒鉛粒数が M 系よりも多くなったため、フェライト面積率が増加し、伸びが増えたと考えられる。



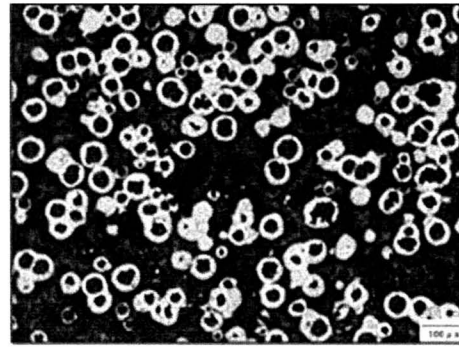
試料 1 高 Mn 鋼屑配合率, 0%



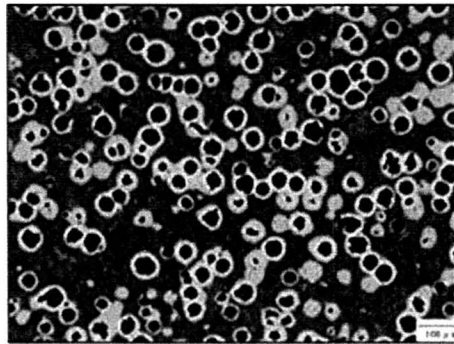
試料 2 高 Mn 鋼屑配合率, 25%



試料 3 高 Mn 鋼屑配合率, 50%



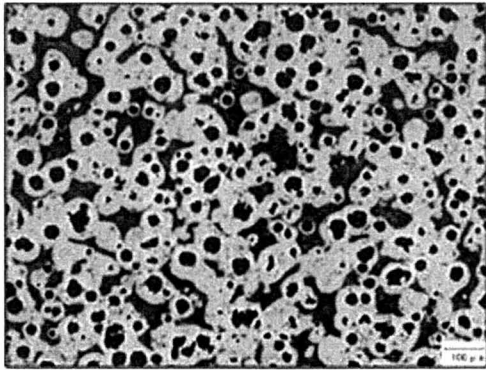
試料 4 高 Mn 鋼屑配合率, 75%



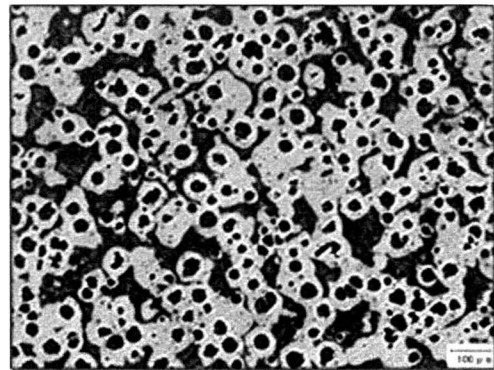
試料 5 高 Mn 鋼屑配合率, 100%

図 6-4 M 系の顕微鏡組織 (3%ナイトール腐食)

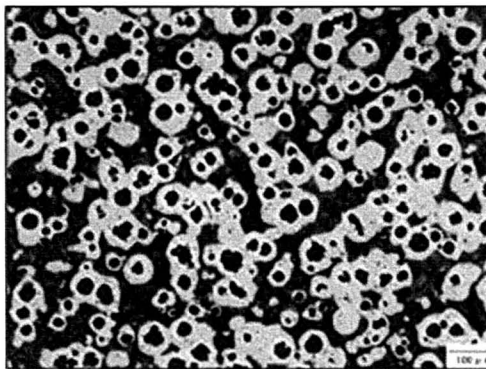




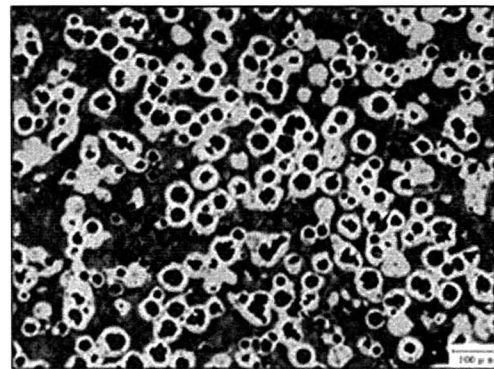
試料 6 高 Mn 鋼屑配合率, 0%



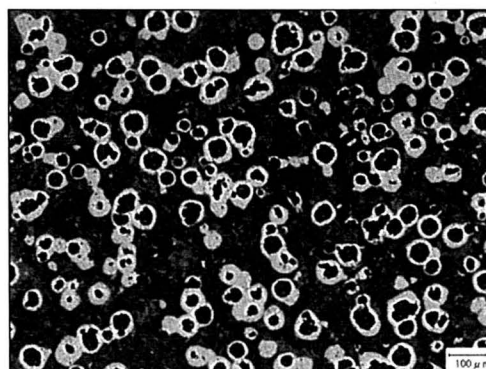
試料 7 高 Mn 鋼屑配合率, 25%



試料 8 高 Mn 鋼屑配合率, 50%



試料 9 高 Mn 鋼屑配合率, 75%



試料 10 高 Mn 鋼屑配合率, 100%

図 6-5 La 系の顕微鏡組織 (3%ナイトール腐食)

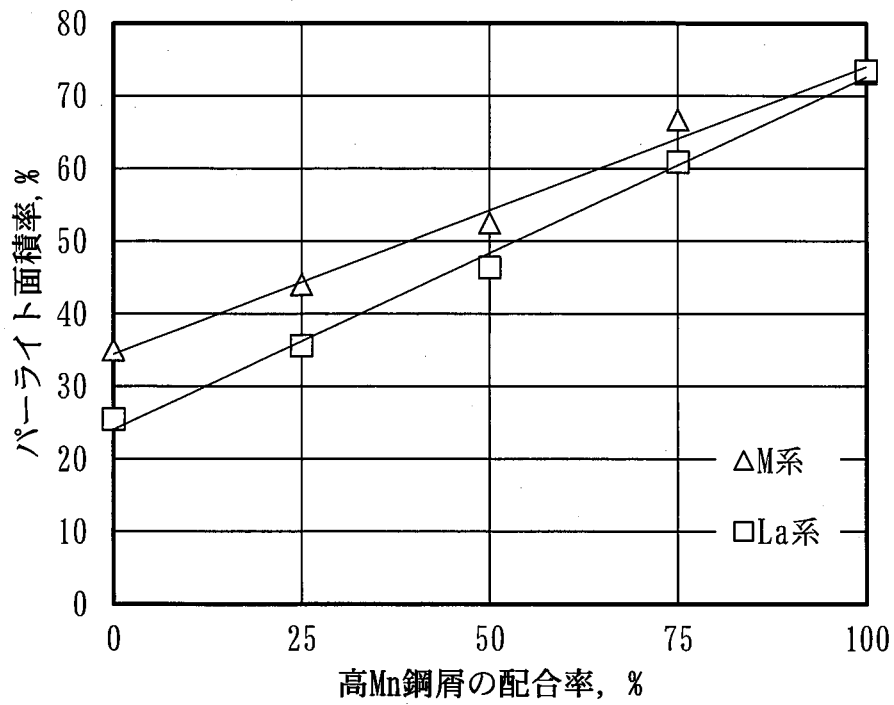


図 6-6 高 Mn 鋼屑の配合率とパーライト面積の関係

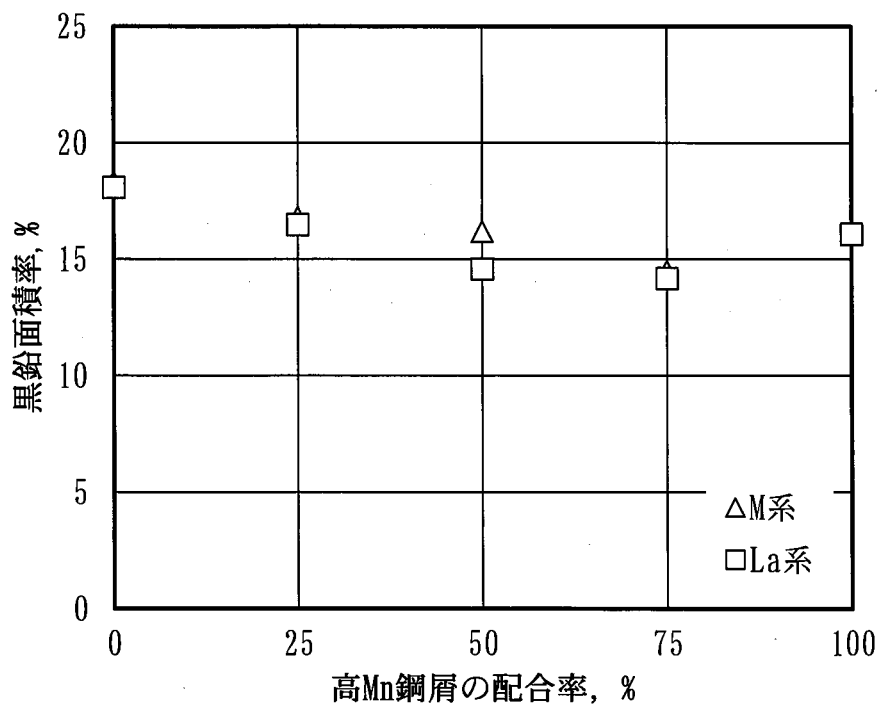


図 6-7 高 Mn 鋼屑の配合率と黒鉛面積率の関係

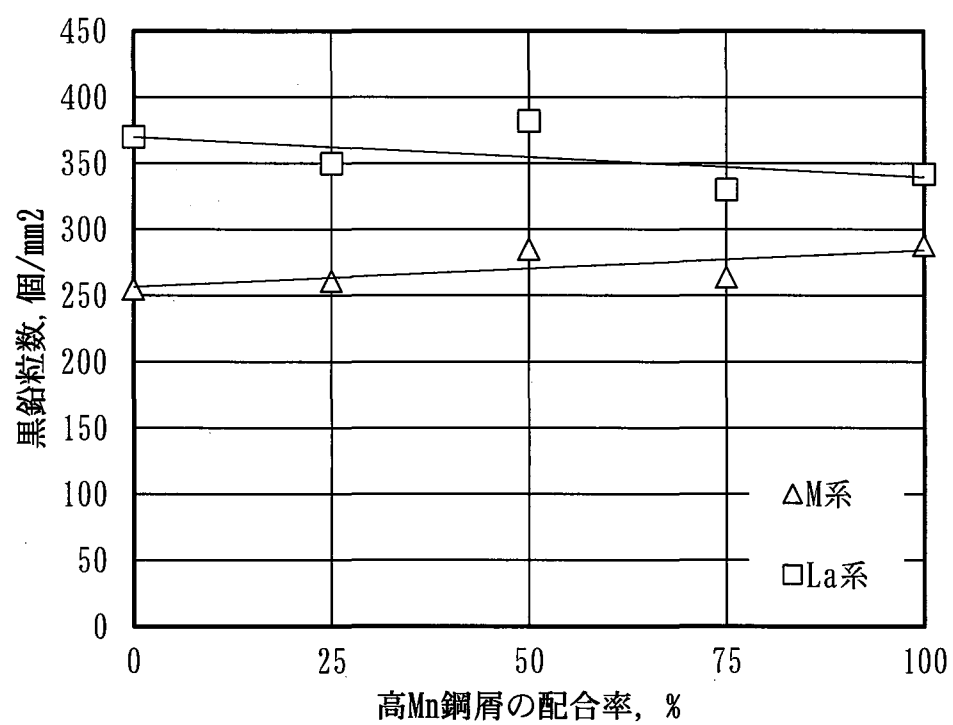


図 6-8 高 Mn 鋼屑の配合率と黒鉛粒数の関係

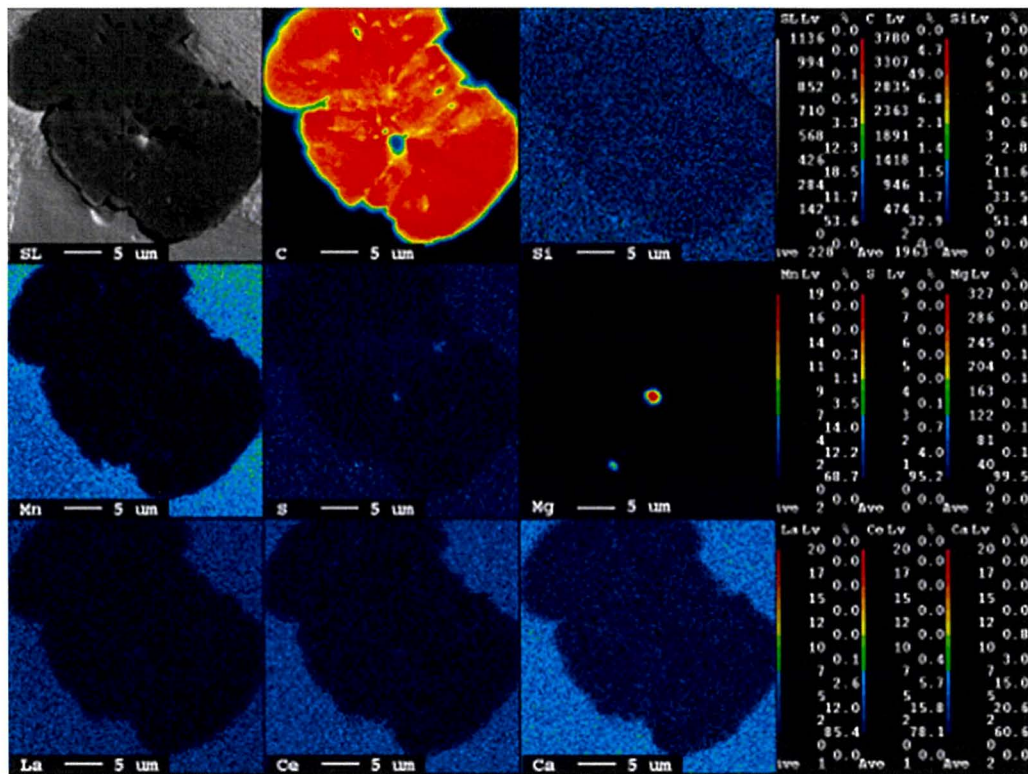


図 6-9 試料 4 (M 系) の EPMA による面分析の結果

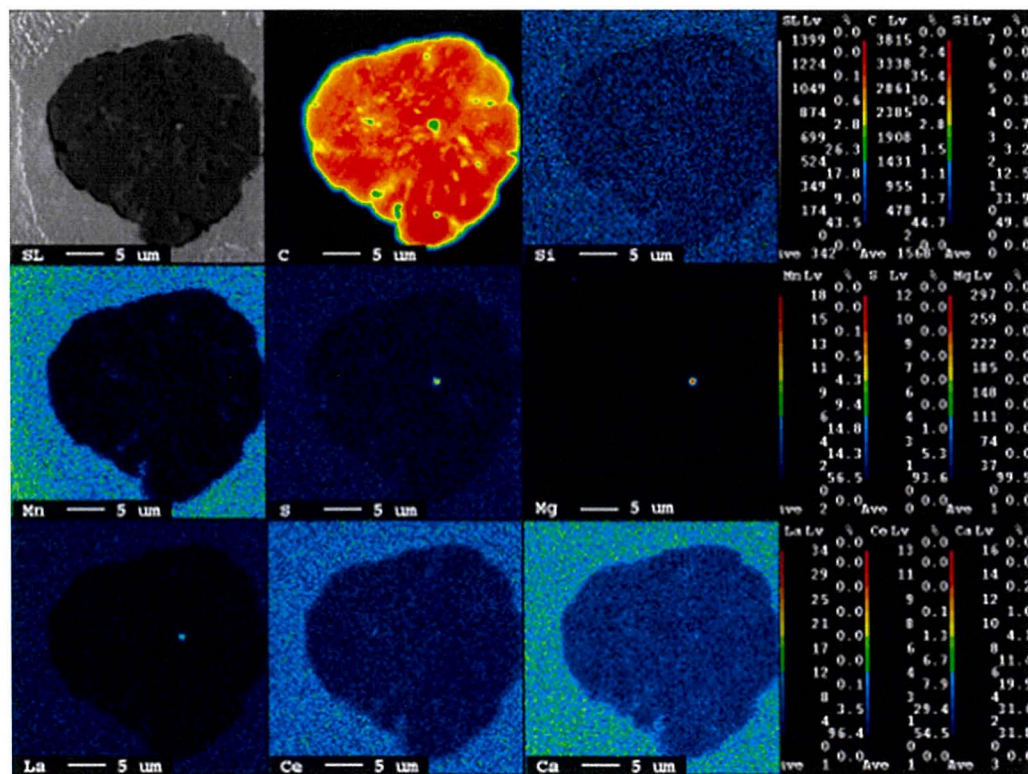


図 6-10 試料 9 (La 系) の EPMA による面分析の結果

ここで第2章, 第3章では原材料に高純度銑を用いて FeMn を添加し, Mn 量を調整した. 本研究の高 Mn 鋼屑を原材料にした試料と比較したものを図 6-11 に示す.

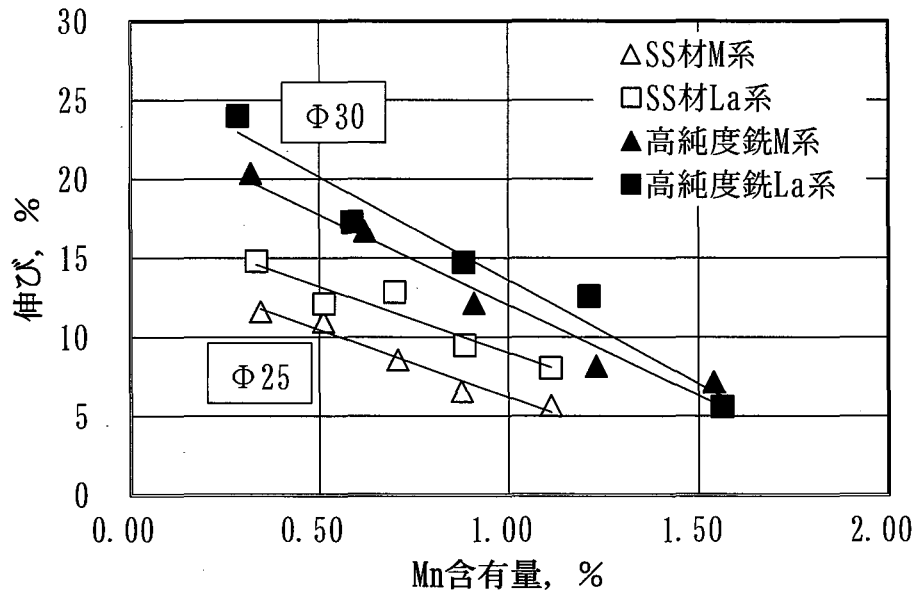


図 6-11 Mn 含有量 (発光分光分析) と伸びの関係

現場操業に近い高 Mn 鋼屑を使用して, M 系と La 系を比較検討した. その結果, La 系では伸びを大きく増加できた. 本研究では, 接種剤には Ca, Al をほとんど含まないものを使用した, Mn 量 0.9% までは伸びが 10% 近くまで, 増加することができた. 第4章の結果より, 接種剤に Ca, Al を含有した接種剤を用いることで, Mn 含有量 1.0% 程度までは, 伸び 10% を確保できることが推測できる.

このように, 高 Mn 鋼屑を用いても, La 系の球状化剤を用いることで, 高い伸びが得られることが分かった.

#### 6.4 結言

本研究によって、高 Mn 鋼屑の配合率が機械的性質と組織に与える影響について、以下の結果が得られた。

1. 高 Mn 鋼屑の配合率の増加に伴って、引張強さとブリネル硬さは増加し、伸びは減少した。
2. 高 Mn 鋼屑の配合率の増加に伴って、Mn 含有量が増加するためにパーライト面積率は増加したが、黒鉛粒数には影響しなかった。
3. La 系の球状化剤を使用した試料は、M 系の球状化剤を使用した試料よりも、黒鉛粒数が多くなった。その結果、フェライト面積率が高くなり、伸びの値が高くなった。
4. M 系の球状化剤を使用した試料では、黒鉛の核に Mg の硫化物が存在した。一方で、La 系の球状化剤を使用した試料では、黒鉛の核に Mg と La の複合硫化物が存在した。
5. 溶解材料に高 Mn 鋼屑を使用しても La を単独で含有している球状化剤で処理すると高い伸びが得られることが分かった。

## 6.5 参考文献

- 1) 斎藤和也：まてりあ 53 (2014) 584
- 2) 横山隆宏, 吉田均：素形材 45 (2007) 2
- 3) 清水一道：日本マリンエンジニアリング学会誌 45 (2010) 708

## 第7章 総括

鑄造工場では従来から鉄源として自動車用鋼板から発生する鋼板屑を多く使用してきた。自動車メーカーによるハイテン材の使用比率増加に伴い、Mn を多く含んだ高 Mn 鋼屑が鑄鉄の原材料として使用せざるを得なくなっている。球状黒鉛鑄鉄では Mn は基地組織をパーライト化する働きがある。よって FCD400 や FCD450 などの伸びが 10%以上必要な部品を製造する場合には Mn 含有量を低く抑える必要がある。しかしながら、ハイテン材を鑄鉄の溶解原材料に使用することにより Mn 含有量が増加し、基地組織のパーライト化が促進され伸びが低下してしまうのが現状である。その結果、伸びの基準値を満たす球状黒鉛鑄鉄品の生産が難しくなっているため、目的として鑄放しで高 Mn 含有球状黒鉛鑄鉄品でも高い伸びを得るために、化学組成と溶湯処理剤 (黒鉛球状化剤および接種剤) の影響について調べた。

その結果、本論文では、高 Mn 球状黒鉛鑄鉄でも溶湯処理剤により高い伸びが得られることが分かった。

以下に各章の総括を示す。

第 1 章では本研究の背景と現状として鑄鉄の基地組織と機械的性質に及ぼす諸元素の影響、鑄鉄溶解の原材料に対する最近の動向、球状黒鉛鑄鉄の機械的性質に対する従来の研究、本研究の目的について述べた。

第 2 章では、Si 及び Mn 量が球状黒鉛鑄鉄の機械的性質に与える影響について調べた。Si はフェライト促進元素であるが固溶強化元素でもあるので、固溶強化域を調べ、今後の実験の Si 量を 2.5%とした。Mn はパーライト化促進元素であるので、Mn 量が増加すると、パーライトが増え、引張強さは増加するが、伸びは減少した。また、焼鈍することによって基地組織をフェライト化させた試料より高 Mn 含有であっても基地組織をフェライト化させると高い伸びが得られることが分かった。

第 3 章では、高 Mn 含有球状黒鉛鑄鉄の組織と機械的性質に及ぼす球状化剤に含有される RE の影響について調べた。球状化剤は RE を含有していない M 系、RE が含有している RE 系、La が単独で含有している La 系の 3 種類を用いて高 Mn 球状黒鉛鑄鉄の伸びに及ぼす影響を調べた。その結果、いずれの球状化剤を用いた試料でも、Mn 量の増加と共に基地組織のフェライト面積率が減少し、それに伴い引張強さは増加し、伸びが減少した。La 系試料で他系に比べ高い伸びが得ら



れて、それは黒鉛粒数が増加することによってフェライト面積率が増加したためである。

第4章では、高 Mn 含有球状黒鉛鑄鉄の伸びを改善する目的で市販の接種剤の効果を調べた。モジュラスによって接種剤の効果が異なることが分かった。モジュラスが小さいときに伸びを改善する接種剤、モジュラスが大きいときに伸びを改善する接種剤があり、本実験では前者は Sr 系、後者は FeSi 系となった。

第5章では、黒鉛粒数増加機構を調べるために、第3章で使用した3種類の球状化剤についての黒鉛粒数増加機構、さらに第4章で伸びに効果の高かった接種剤について、急冷金型試料を時間経過ごとに採取し、その試料の黒点の組成と数を計測し、黒鉛粒数増加との関係を調べた。観察された黒点は、黒鉛晶出の下地となる硫化物に囲まれた球状黒鉛であることが分かり、その硫化物が多いほど黒鉛粒数が多い傾向にあることが分かった。球状化剤では La 系が処理直後から硫化物の数が多く、保持時間と共に著しく増加したため、La 系の黒鉛粒数が多かったと考えられる。また、接種剤においては、Sr 系は時間経過とともに硫化物が減少するため、凝固速度が小さいと効果が低いということが分かった。

第6章では、高 Mn 球状黒鉛鑄鉄の原材料に高 Mn 鋼屑を使用し、その配合率が機械的性質と組織に与える影響について調べた。高 Mn 鋼屑の配合率が増加すると引張強さと硬さは増加し、伸びは減少した。これは高 Mn 鋼屑の配合率の増加に伴って Mn が増加するため、フェライト面積率は減少した。また、第3章と同様に La 球状化剤で球状化処理をすると黒鉛粒数は増加するので、M 球状化剤に比較してフェライト面積率が増加し、伸びも増加していた。この様に高 Mn 鋼屑を使用しても La 球状化剤で処理すると高い伸びが得られることが分かった。

第7章は、総括であり、本研究の成果を要約して示した。

## 謝辞

本研究は、岩手大学大学院工学研究科フロンティア物質機能選考マテリアル創成系 平塚貞人教授と実験など直接ご指導いただいた小綿利憲先生の長年にわたり懇切な教示のもとに行われたものである。本論文の取り纏めに当たり、終始変わらぬ適切なご指導、ご鞭撻を賜りました。ここに謹んで深甚なる感謝の意を表します。

社会人学生として博士後期課程に入学する機会を整えてくださった有限会社日下レアメタル研究所 常務取締役執行役員 鹿毛秀彦様には深謝の意を表します。

また、本研究に際し、調査研究にご協力を頂いた岩手大学平塚研の学生の皆様に心より感謝申し上げます。

最後に本論文の完成まで暖かく見守り、応援していただいた有限会社日下レアメタル研究所の皆様に深く感謝いたします。