マグネシウム合金と稀土類合金による球状黒鉛鑄鉄 製造における両合金の使用条件について

本 間 正 雄* 市 村 元**
前 沢 征** 高 杉 志 朗**

Masao Homma, Hajime Ichimura, Tadashi Maezawa and Shiro Takasugi: Studies of the Simultaneous Addition of Magnesium and Rare Earth Alloys on the Manufacturing of Nodular Graphite Cast Iron.

It is essential for the manufacturing of nodular graphite cast iron that the properties of molten iron before magnesium treatment should be made constant, that is, constant degrees of desulfurization and deoxidation of molten iron, and the minimum magnesium amount should be employed. Though the properties of molten irons of cupola melting are changeable in the beginning, intermediate and finishing periods of tapping, respectively, those in the batch system as in an electric furnace can be made constant by the reducing slag refining under a certain formula. On the other hand, the use of cerium together with magnesium enables not only to decrease the amount of magnesium but also to facilitate easy the selection of raw iron materials. From the above standpoint, the authors studied on an industrial scale a manufacturing method of nodular graphite cast iron, which uses the addition of magnesium and cerium to the molten irons desulfurized and deoxidized by the reducing melting in the Heroult electric furnace. Ca-Si-Mg and R-Ca-Si alloys, were used as graphite nodularizing alloys, and the most preferable conditions for their application were made clear.

(Received October 15, 1965)

* 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel, and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

** 理研ピストンリング工業株式会社 柏崎工場 (The Riken Piston Ring Ind., Co., Ltd., Kashiwazaki)

I. 緒 言

現在、球状黒鉛鉄製造のさいの溶解炉は主としてキューボラが用いられているが、酸性キューボラの場合、原料鉄やコークスなどに良質のものを使用しても脱酸、脱硫が不十分なため、カーバイト・インデクションなどの熔湯処理を行なわない限り、添加するマグネシウム合金を多量に必要とし、その結果ドロスの混入や引け巣の発生率が多くなつて製造上不利な点が多い。

塩基性キューボラの場合にはある程度の脱硫が可能となつて上記の不利も相当緩和されるが、常に一定した脱酸脱硫度の熔湯を安定して得るためには材料面、操業面で厳密な管理が必要である。電気炉、とくに塩基性炉によれば積極的な脱酸脱硫の還元精錬が可能となり、かつ熔滓の調整が適当でありさえすれば、原材料の如何や作業者の巧拙にさほど関係せず、0.001% 前後に脱酸かつ 0.01% 以下に脱硫された熔湯が容易に安定して得られるようになる。

このような電気炉精錬熔湯を球状黒鉛鉄に应用した場合の利点について著者の一人はマグネシウム合金の使用量を大幅に減少させることが出来る結果、ドロスの混入が少なくなり、かつ引け巣の深さも減少することを報告した⁽¹⁾。

一方、最近では球状黒鉛鉄の製造にあつてマグネシウム合金だけでなく、セリウムなどの稀土類元素合金を併用することが広く行なわれるようになってきた⁽²⁾⁽³⁾。マグネシウムと稀土類元素の併用効果についてはすでに幾つかの報告があり^{(4)~(6)}、稀土類元素は熔湯中のチタン、錫、アンチモンなどの微量不純物による黒鉛球状化への悪影響を中和し、マグネシウムによる黒鉛の球状化を容易にする作用を有し、マグネシウム処理だけでは完全球状化を望めないような不純物の多い鉄を原料にする場合でも、両者を併用することによつて完全な球状黒鉛組織が得られるようになることが知られている⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

しかし、これらの報告はほとんどが研究室的な実験の結果であつて、両合金の添加量や混合比の影響などを工業的な規模で実験を行なつた報告は少なく、また発表されている実際操業例にしても個々の場合における添加量のみで、その添加条件を採用するに至つた基礎的な資料として高価なミッシュメタルやラセンセリウムなどを使用している。

このため、著者は市販されている稀土類合金およびマグネシウム合金として安価な R-Ca-Si、および Ca-Si-Mg を使用し、これらの合金の粒度、混合比、添加量を種々に変

えて、球状黒鉛鉄製造用として最も適当していると考えられる工業用エルー式塩基性電気炉にて精錬した熔湯に添加し、その鑄造組織、強度との関係を明らかにしたので以下に報告する。

II. 実 験 方 法

溶解炉としてはマグネシア・ライニングを施した 250 kg 容解容量の塩基性エルー式電気炉を使用した。原料鉄としては市販鋳物用鉄（分析例 4.61% C, 2.08% Si, 0.72% Mn, 0.13% P, 0.026% S, 0.05% Cr）を用い、ダクタイル鉄などの特殊鉄は原料鉄による球状化能の相違を調査する実験以外には使用しなかつた。

上記鉄をシルバリー鉄（15% Si）と鋼屑により、出湯時の目標成分の炭素飽和度が 1 以下に下ることは好ましくない、C=3.6%, Si=2.2% になるように配合装入し、石灰石とカーボン粉からなる 1 次滓で装入材を覆いながら熔解した。熔落後、除滓して新たに石灰石、珪砂、カーボン粉からなる 2 次滓を投入し、約 30 min 間昇温、精錬を行なつてから 1460°~1520°C の温度で出湯した。その際の熔湯成分の分析結果の数例を示すと、3.72% C, 2.24% Si, 0.57% Mn, 0.09% P, 0.005% S, 0.033% Cr あるいは 3.63% C, 2.33% Si, 0.58% Mn, 0.11% P, 0.01% S, 0.037% Cr である。

黒鉛球状化剤の添加は台秤上にのせた 10 kg 容量の湯杓に対して行ない、その半ばまで熔湯が満されたときに紙袋に入れた合金類を添加し、表面に浮んだ未溶解の添加剤は黒鉛棒で軽く突つて熔湯への熔け込みを助けた。歩留をよくするためホスホライザーを使用するなどの方法はあるが、ここでは歩留向上の研究はつぎの問題として、本研究に一般性をもたせるため表面添加という普遍的方法によつた。

使用した Ca-Si-Mg、および R-Ca-Si 合金の組成はそれぞれ 16.7% Mg, 24.7% Ca, 46.6% Si および 16.1% R, 21.1% Ca, 50.8% Si である。

Fig.1 Dimension of tensile strength testpiece.

組織、強度を調べるための抗張力試験片は可鍛鉄の JIS 4 号規格を使用して Fig. 1 のとき鑄造方案、形状のも

(1) 本間、目黒、阿部、大野：鋳物，30(1958)，No.8.

(2) 杉原、岩田：鋳物協会第 62 回講演大会。

(3) C.K. Donoho: Modern Casting, (1964), 10, 608.

(4) R.M. Lamb: International Foundry Congress (Paris) に発表(1953)。

(5) British Cast Iron Research Association: Foundry Trade J., 95(1953), 569.

(6) 富永、鳥取：金属学会第 42 回(1958 年)大会。

(7) 林、杉原、中川：鋳物協会第 57 回大会。

(8) 大國、西本：鋳物協会第 62 回講演大会。

のを生砂型で鋳込み、ショット・プラストで砂落しした後、黒皮のままで引張試験を行なった。

組織は試験片平行部断面を 100 倍および 400 倍視野にて全面を鏡し、その平均をとった。

したがって以下の結果は 14~20 mm ϕ 肉厚の鋳物についての結果であることを銘記すべきである。

III. 両合金の単独および混合添加時の粒度の影響

黒鉛球状化剤の粒度は微粉や豆粒位のものは燃える率が多く、またあまり大きな塊状のものでは反応がはなはだ激しく、歩留りが悪くなるといわれており⁽⁹⁾、一般には 5~10 mm ϕ 位の粒度のものが使用されているようである。

しかしホスホライザーやその他の特殊な装置を用いず、最も簡便に表面添加で球状黒鉛鋳鉄を得ようとする場合には合金の粒度が大きいと熔湯表面に浮いて激しく燃焼し、黒鉛棒などで突つて熔湯におし込んだりつても熔け込みが悪く、反応が終つて火花が出なくなるまでには相当の時間を要する。

これに対し、合金を微粉化し適当なフラックスと混合して添加した場合には熔湯との反応表面積が大となり、かつ熔湯中に拡散しやすくなる結果、短時間で反応が終了するばかりでなく、添加効果の再現性も安定するのではないかと考えられる。

このため、Ca-Si-Mg および R-Ca-Si を単独で、また 1:1 の比で混合したものをそれぞれ熔湯に対し 0.2%, 0.4%, 0.6%, 0.8%, 1.0% と量を変えて添加し、おのおの場合の黒鉛球状化を比較すると同時に合金の粒度を 5~10 mm ϕ の粗粒の場合と、10 メッシュ以下の微粉にした場合とについてその相違を調べてみた。

フラックスは微粉の場合についてのみ用い、10 メッシュ以下に砕いた螢石を合金添加量の 1/2 量ずつ混合した。

接種は添加合金の反応終了後、Fe-Si(75% Si) 0.3% を添加した。

それらの実験結果を Fig. 2 および Fig. 3 に示す。

粗粒の場合、Ca-Si-Mg 単独添加は 3 回の実験のうち 2 回は 1.0% 添加によつても黒鉛は大部分片状のままであり、他の 1 回では 0.6% から抗張力が急増し 1.0% 添加で約 50 kg/mm² 位になつてゐるが組織はクエイサイ・フレークに少量の球状黒鉛が混在するセミ・ノデュラー組織である。

R-Ca-Si 単独添加の場合、少量でも組織、強度に与える効果は著しく 0.2% 程度ですでに 50 kg/mm² 前後の抗張力となるが、組織は少量の擬球状、梅花状黒鉛に準片状黒鉛の混在するものである。しかしさらに多量に添加するとセメントライトが出はじめ、白鈍化して逆に強度は低下する。また 1:1 に混合したものはほぼ両合金の中間の組織、

強度を示す。

微粉の場合には螢石を混合したものとししないものについ

Fig. 2 Effect of coarse sized graphite nodularizing alloys on the properties of cast irons.

Fig. 3 Effect of fine sized graphite nodularizing alloys on the properties of cast irons.

て実験した。

Ca-Si-Mg 単独添加の場合、ほぼ添加量に比例して抗張力は増加し、1.0% で 50 kg/mm² を越え黒鉛は大部分球状化している。しかし 0.2% 添加ですでに 40 kg/mm² を越えた例もみられる。

R-Ca-Si 単独では粗粒の場合と同様 0.2% 添加でも確実に 50 kg/mm² 近い抗張力を示すが、以後添加量が増えても組織は擬球状、梅花状黒鉛が多く完全な球状黒鉛組織にはならない。ただし粗粒の場合と異なり 1.0% 添加しても白鈍化することはない。

1:1 混合のものは 0.2% 添加で 50 kg/mm²、0.4% 添加で 60 kg/mm² にもなり、0.6% 以上では黒鉛もほとんど球状化しており、Ca-Si-Mg、R-Ca-Si のいずれを単独添加した場合よりも黒鉛球状化能が強い。

これはセリウムなどの稀土類元素が熔湯中のチタン、鉛、アンチモンなどの微量元素の黒鉛球状化阻害作用を中和し、マグネシウムの球状化作用を有効に働かしめる結果、

(9) 本間, 目黒, 阿部, 大野: Science Report, Tohoku Univ., A 11(1959), 6, 466.

このような少量の合金添加で良好な組織、強度が得られるものと思われる。

また、Ca-Si-Mgは相当多量に添加しないとよい結果が得られないがR-Ca-Siは少量添加でもその効果が著しいことは従来の報告と一致しているが⁽¹⁰⁾、これはマグネシウムとセリウムを比較した場合、融点や沸点、比重、鉄への溶解度などの関係で⁽¹¹⁾、セリウムはマグネシウムのような爆発性もなく、少量でも効率よく熔湯に作用して組織、強度を改善するのに対し、マグネシウムは添加時に飛散、燃焼、蒸発したりしてロスが多く、添加量が少ない場合には黒鉛形状の改善に実際に作用するマグネシウムが不足し、このためある程度以上に添加しないと目立つた効果が現われないものと考えられる。

また逆にR-Ca-Siを相当多量に添加しても完全な球状黒鉛組織が得がたいのに対し、Ca-Si-Mgを1.0%以上添加すればほとんどの黒鉛がきれいな球状を示すことは、セリウムよりもマグネシウムの方がその強い脱酸脱硫能にも起因して黒鉛球状化能が強いためと考えられる。

また螢石をフラックスとして混合したものとししないものの相違はそれほど明らかではないが、やや合金の熔け込みが速いようであり、また従来の研究報告^{(12)~(14)}からみてもフラックスの併用は有効であると考えられるので以下の実験ではすべて螢石を溶剤として使用した。

以上の結果から表面添加の場合、黒鉛球状化剤は粒度の粗いものよりも粉末状の方が有効であり、再現性も安定し、またCa-Si-MgおよびR-Ca-Siを混合して添加した方がそれらを単独で添加した場合よりも少ない添加量でより高い強度と良好な組織が得られることが確かめられたので以下の実験においては両合金を10メッシュ以下に混合して添加することにした。

IV. 両合金の添加順序および接種時期の影響

通常、マグネシウム合金とミッシュメタル、ランセルアップなどの稀土類合金を併用して球状黒鉛鋳鉄をつくる場合、ミッシュメタルをさきに添加しその後にマグネシウム合金を添加するか、その逆の順序にするか、あるいは両者を同時に混合して添加するか、の三つの場合が考えられ、現にそのいずれの方法も行なわれているようであるが⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾、そのような合金の添加順序によつて組織、強度がどのような相違を示すかを調べてみた。

実験方法はCa-Si-MgとR-Ca-Siの添加比を1:1と

し、まず一方の合金を第1の湯約に添加しその反応終了後他方の合金を添加、しかる後にFe-Si 0.3%を接種した。添加量は両合金の和でそれぞれの添加の際に螢石を1/2量ずつ混合している。実験結果をFig. 4に示す。

Fig. 4 Effect of the adding order of graphite nodularizing alloy.

○: R-CaSi followed by Ca Si Mg; ×: CaSiMg followed by R-CaSi; ●: Mixed together with.

かくのごとく、強度からみても、また組織の検鏡結果からみても添加間隔が短時間の場合には合金の添加順序による相違はほとんど認められない。

つぎに接種時期による影響を調べてみた。

両合金を1:1の混合比とし、添加量を0.2%から1.0%まで5段階に変え、その各々に1/2量ずつの螢石を混合し接種しない場合；まず合金類を添加してその反応終了後にFe-Si 0.3%を後期接種した場合；合金とFe-Siとを同時に混合接種した場合とについて実験した。その結果をFig. 5に示す。

Fig. 5 Effect of the time of inoculation in the case of the addition of graphite nodularizing alloy.

○: Without inoculation; ●: Inoculation after addition of nodularizing alloy; ×: Inoculation together with nodularizing alloy

これからみると本実験の精度を考え合せた場合、接種時期の相違による有意の差は認められない。

これは添加合金中に相当量のシリコンが含有されており、合金自体が接種作用を有するためにFe-Si接種の効果が顕著でないと考えられる。

しかし薄肉铸件に対しては接種は不可避であり、また球

(10) 児玉、斧、筋田：鋳物協会第62回講演大会。

(11) 草川：鋳物，31(1959)，511。

(12) 草川：「球状黒鉛鋳鉄の研究(第2報)」(1953)，日刊工業新聞社。

(13) 足立、久保：鋳物，29(1957)，21。

(14) 丸山、伊藤：鋳物，31(1959)，576。

(15) H. E. Henderson: Modern Castings, November, 1959.

(16) L. Miller: *ibid.*

状黒鉛鋳鉄製造時の接種は広く行なわれていることでもあるので本実験に一般性を持たせる意味で以下の実験についてもすべて Fe-Si 接種を行なうことにした。

以上のような実験結果からみると添加の間隔が近接している場合には合金の添加順序や接種時期による強度、組織の差は認められないが、その場合には製造工程の簡略化⁽¹⁷⁾の点で、黒鉛球状化剤としての Ca-Si-Mg, R-Ca-Si, フラックスとしての CaF_2 , 接種剤としての Fe-Si をすべて一緒に混合して添加するのが最も作業が容易になることになる。したがって以後の実験では4種を混合添加することにした。

V. 添加量一定の場合の 混合比の影響

これまでの実験では便宜上 Ca-Si-Mg と R-Ca-Si の混合比を 1:1 として実験を行なってきたが、つぎに両合金の混合比を種々の割合で 11 段階に分け添加量も 0.2% から 1.0% まで 5 段階に変え、組織、強度におよぼす影響について調べてみた。

その際各添加剤の配合割合を Table 1 に、また実験結果を Fig. 6~Fig. 9, Photo. 1 に示した。なお黒鉛形状の

Table 1 Arrangement of additives (%).

Amounts of alloy	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	Remarks
Additive						
Ca-Si-Mg (as Mg)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	Graphite nodularizing alloys
R-Ca-Si	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	
Sum	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	
CaF_2	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	Flux
Fe-Si	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	Inoculant
Total sum	0.6	0.9	1.2	1.5	1.8

Fig. 6 Effect of the mixing ratio of 0.2% graphite nodularizing alloy.

分類例を Photo. 2 に示した。

まず強度については 0.2%, 0.4% 添加ではまだ不十分であるが 0.6% 添加で 60~70 kg/mm² の抗張力が得られ、

それ以上添加量を増しても抗張力の面では変化がないこと、また R-Ca-Si の混合比が増加するにつれて抗張力が

Fig. 7 Effect of the mixing ratio of 0.6% graphite nodularizing alloy.

Fig. 8 Effect of the mixing ratio of 1.0% graphite nodularizing alloy.

Fig. 9 Relation between tensile strength and mixing ratio of various amounts of graphite nodularizing alloy.

次第に低下してゆくことが知られる。

組織については 0.4% 添加までは準片状が多く完全な球状黒鉛組織にはならないが、0.6% 添加でほとんどすべての黒鉛が球状化ようになる。

以上のことから完全な球状黒鉛組織を持ち、60~70 kg/mm² の抗張力を有する球状黒鉛鋳鉄を得るには本実験で用いた 14~20 mmφ の抗張力試験片程度の肉厚のものに対しては 0.6% の添加量で十分でそれ以上の添加量は必要ないことが知られる。

一方、球状黒鉛鋳鉄の製造にあたってマグネシウム合金の添加量が多いことはドロスの生成、爆発性による作業の困難、熔湯の温度降下、引け巣の増大などの不利益を招くので作業を容易にし、かつ鑄造歩留りを高めるためには出

(17) C. Loper, R. Heine: Modern Casting, 46 (1964), No. 3, 495.

来だけマグネシウム合金の使用量を少なくする必要がある、添加量一定の場合でも組織、強度を満足させ得る範囲

と小なるものの2種がある。この径の大なるものは黒鉛溶解度線(状態図の)に沿って熔湯から直接晶出した初晶黒鉛

Without addition Ca-Si-Mg : R-Ca-Si = 8 : 2 Ca-Si-Mg : R-Ca-Si = 2 : 8
Photo.1 Some examples of graphite structure in the case of 0.6% alloy addition. ($\times 100$)

Nodular graphite

Quasi-nodular graphite

Plnm blossoms-like graphite

Fine granular graphite

Photo.2 Classification of graphite form. ($\times 400$)

内で R-Ca-Si の割合を多くした方が実際上有利となる。

しかし注意を要する点はその混合比であり、添加量の多少に関係せず混合比が 5:5、つまり等量混合あたりから R-Ca-Si の割合が増えるにつれて梅花状黒鉛が、さらには準片状黒鉛が出はじめることであり、それにつれて抗張力は低下する。このことは完全な球状黒鉛組織を得るための混合比の限界は 1:1 前後でそれ以上に R-Ca-Si の割合を多くしてはならないことを意味する。

なお興味あることは球状黒鉛と梅花状黒鉛の関係である。Fig.7, 8, Photo.2 に示すごとく、添加量の Ca-Si-Mg 混合比が高い場合には存在する球状黒鉛に径の大なるもの

であり、小径のものは黒鉛、オーステナイト共晶点 C' 点において熔湯から直接晶出したものであり、凝固後はいずれのものも炭素過飽和オーステナイトからの黒鉛がこれに析出し成長をつづけてゆくものと考えられるが、R-Ca-Si の混合割合が増えるにしたがつてこの径の大小は次第に区別しにくくなり、替りに比較的大きな梅花状黒鉛が現われてきてその数が増加する傾向がある。

このような球状黒鉛と梅花状黒鉛の生成条件の相違について説明した理論も発表されているが⁽¹⁸⁾、いずれにしる上記のような相互関係から考えて、梅花状黒鉛は本来は初晶の球状黒鉛となるべき性質のものが、マグネシウムと稀土類元素の球状化能の相違に起因する黒鉛球状化の条件の不備、あるいは不足により梅花状に変形したのではないかと推察される。

また基地のフェライト量と球状化剤の添加量、混合比の間にはそれほど顕著な関係は認められない。

VI. 混合比一定の場合の添加量の影響

前項では添加剤の混合比を種々の割合に変えた場合の組織、強度におよぼす影響について調べたが、つぎに同じ実験結果をもとにして混合比を一定とした場合の添加量と抗張力の関係にデータを組み直してみたものが Fig.10 である。

これをみると、同一添加量の場合 Ca-Si-Mg を単独で添加するよりも少量の R-Ca-Si と混合して添加した方が球

(18) 吉岡, 浜住: 鋳物協会第 62 回講演大会.
M. Hamasumi; Trans. JIM, 5(1964), 259.

状化能が著しく向上する現象が明瞭に認められる。

しかし R-Ca-Si の 混合比が大となるにつれて 抗張力が

Fig.10 Effect of additional amount in the case of a fixed mixing ratio.

低下すること、またそれと同時に各曲線が次第に右下方にずれてゆく傾向があるところから、添加剤増加の効果は R-Ca-Si の割合が多くなるにつれて弱まり、ある量以上に添加量を増しても一定の限度以上には組織、強度は改善されない。つまり R-Ca-Si 自身の性質に近づくことが知られる。

VII. 結 言

塩基性電気炉により還元精錬を行なった熔湯に対し、種々添加条件を変えて Ca-Si-Mg と R-Ca-Si を混合添加し、組織、強度におよぼす影響を調査して下記のごとき結果を得た。

(1) 表面添加の場合、添加合金の粒度は粗いものより粉末状の方が有効で再現性も安定する。

(2) R-Ca-Si は少量添加でも著しく強度が向上するが、さらに多量に添加しても黒鉛は完全な球状ばかりにはならない。Ca-Si-Mg は少量添加ではあまり効果はないが 1.0 % 以上添加すると完全な球状黒鉛鑄鉄が得られる。

(3) Ca-Si-Mg, および R-Ca-Si をそれぞれ単独で添加するよりも混合して添加した方が、少ない添加量でより高い強度と良好な組織が得られる。

(4) しかし両合金の混合比にはある限度があり、等量以上に R-Ca-Si の割合が多くなると組織、強度が低下する。

(5) 両合金の添加順序、および接種時期の相違による影響はあまり認められない。

(6) したがって黒鉛球状化剤としての Ca-Si-Mg, R-Ca-Si, 熔剤としての CaF_2 , 接種剤としての Fe-Si の 4 種をすべて粉末にして適当比に混合し一括添加するのが最も簡便、有効である。この場合 Ca-Si-Mg と R-Ca-Si 合金の混合比は 1:1 以上に R-Ca-Si を増さないことが望ましい。

最後に、本研究の発表を許可された理研ピストンリング工業株式会社に敬意を表します。