室蘭工業大学
学術資源アーカイブ
Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive

高品質鋳物製造へ向けての不純物除去技術の開発 (平成25年度 共同研究プロジェクト成果)

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 室蘭工業大学地域共同研究開発センター 公開日: 2016-07-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 木口, 昭二, 清水, 一道 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/00008987

室蘭工業大学
学術資源アーカイブ
Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive

高品質鋳物製造へ向けての不純物除去技術の開発（平成25年度 共同研究プロジェクト成果）

著者	木口　昭二，清水　一道
雑誌名	室蘭工業大学地域共同研究開発センター研究報告
巻	25
ページ	19-24
発行年	2015-02
URL	http://hdl.handle.net/10258/00008987

高品質鋳物製造へ向けての不純物除去技術の開発

木口　昭二[*1]，清水　一道[*2]

1　はじめに

わが国で鋳鉄溶解の主源材料が銑鉄から鋼屑に移ったのは1970年代の後半である[1)]．その主因は溶解炉がキュポラから誘導電気炉(以下誘導炉と略記する)に移ったことによる．すなわち，キュポラ溶解では出湯組成は主として使用する原材料(銑鉄と鋼屑の配合比)と，コークス比に依存している．誘導炉では鋼屑100%の溶解も可能となり，鋼屑の方が銑鉄よりも安価なことも原因して，鋼屑主体の溶解が普及した．誘導炉の普及により鋼屑配合率の増大が可能となり，これに伴って鋼屑による不純物元素としてCr, Al, Tiなど[1)]の問題，そして加炭材によるN，Sの問題が生じた[2)]．また，その後，わが国の乗用車にメッキ鋼板が多量に使用されるようになり，鋼板によるZn，Pb[1, 3)]が問題になってきた．乗用車の燃費向上の要請から，軽量化を目的として高強度鋼板（ハイテン）の使用が加速し，新たにMn[4,5)]，B[6,7)]の問題が生じてきた．時代と共に鋳鉄溶解に対する課題は変化し続けていることがわかる．そして，この主原因は鋼屑の大量使用であり，常にこの問題は鋳鉄鋳物生産上の主要な課題となり続けている．これを避けるためには銑鉄使用率の増大か，精錬技術の開発による新しい除去技術の開発か，それら元素の無害化の検討が不可欠な時代になった[8)]．

そこで，本研究では，不純物元素の中からMnとSに着目した．これまでに黒鉛形状が鋳鉄の多孔質化処理(脱炭処理)に及ぼす影響について報告し[9, 10)]，化学組成，黒鉛の大きさ，処理温度，処理時間などによる影響についていくつかの知見を得てきた．この中でSを添加すると多孔質化処理に大きく影響を与えることがわかった．片状黒鉛鋳鉄におけるSの役割は，組織及び機械的性質に関しては中江[11)]，千田ら[12)]によって報告されている．鋳鉄中に含まれているSはMnと共存するとMnSのような安定した硫化物になりやすい．従来，硫化物を形成するMnとSの相関関係はMn%=1.71S%[13)]で知られている．本研究では以上のようなSとMnの相互作用を考慮し，S及びMnの含有量を変化させることによってS及びMnが片状黒鉛鋳鉄の多孔質化処理に与える影響について検討する．また，これら不純物元素の無害化手法と，有効活用について述べる．

2　実験方法

2.1　供試材の溶製

これまでの研究報告[9, 10, 15, 16)]と同様に，基本組成は片状黒鉛鋳鉄で，多孔質化処理における黒鉛の大きさ及び酸化物の生成を考慮して，Cを3.60mass%(以下，%と略す)，Siを3.0%とした．S含有量は電気炉溶解で生成される工業材料及びキュポラ溶解で生成される工業材料を想定し，0.02%，0.10%，またそれらと比較する上で0.30%の3水準に，Mn含有量はMn%＝1.7×S%＋0.25とし，0.28%，0.42%，0.76%の3水準とMn含有量が極めて少ない0.10%以下の計4水準とした．

供試材は，10kg 高周波炉を用い，φ30mm×150mmの丸棒試験片(炭酸ガス型)に溶製した．Table1に溶製した供試材の化学分析値を示す．また，それぞれの顕微

*1：近畿大学理工学部　機械工学科　教授
*2：もの領域材料工学ユニット

鏡組織を Fig.1 に示す．S の含有量が少ない 0.02S 試料では，Mn の含有量が少なくても黒鉛の大きさは Fig.2 に示す ISO945 の 3～4 と大きいが，0.10S，0.30S の試料のように，S と Mn が科学量論的に平衡な値よりも S 含有量が過剰な試料になると黒鉛はより細かくなっていくことがわかる．

Table 1 Chemical composition of specimens. (mass%)

No.	C	Si	Mn	P	S
0.10Mn0.02S	3.63	3.24	0.041	0.088	0.027
0.10Mn0.10S	3.67	3.19	0.036	0.091	0.100
0.10Mn0.30S	3.66	3.06	0.032	0.088	0.303
0.28Mn0.02S	3.75	3.31	0.306	0.096	0.035
0.28Mn0.10S	3.56	3.16	0.236	0.084	0.103
0.28Mn0.30S	3.72	2.86	0.295	0.085	0.320
0.42Mn0.02S	3.58	3.39	0.542	0.086	0.019
0.42Mn0.10S	3.43	3.49	0.456	0.070	0.112
0.42Mn0.30S	3.62	3.49	0.483	0.076	0.329
0.76Mn0.02S	3.55	3.51	0.782	0.075	0.026
0.76Mn0.10S	3.49	3.36	0.757	0.077	0.110
0.76Mn0.30S	3.65	3.37	0.815	0.078	0.318

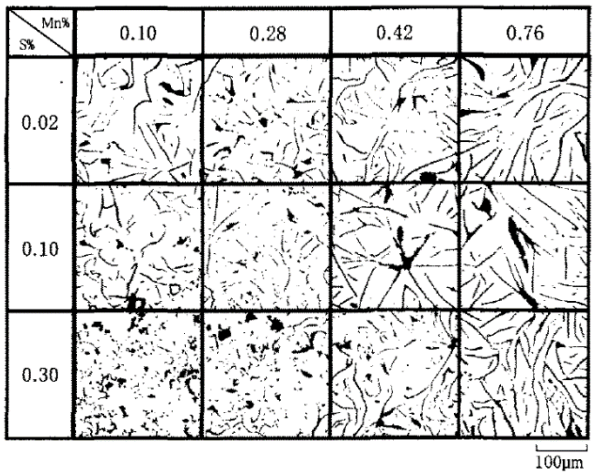

Fig. 1 Microstructure of specimens. (as cast)

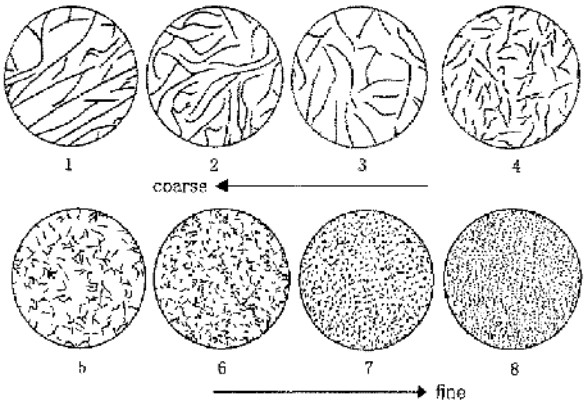

Fig. 2 Graphite size. (ISO 945)

2.2　一方向凝固処理

それぞれの供試材から約 22g を切り出し，炉内温度 1623K, 昇降速度 0.002mm/s にて一方向凝固処理を行った．一方向凝固処理後の化学組成は，Table1 と大きく変わらないと想定した．それぞれの顕微鏡組織を Fig.3 に示す．各試料の黒鉛の大きさは 0.10Mn 0.02S，0.28Mn0.30S を除き ISO945 の 1～2 の間にあることがわかる．上記の 2 試料を除き，黒鉛の大きさは多孔質化処理を行うのに十分粗大であり，一方向凝固試料の多孔質化速度は，黒鉛の大きさの差異による影響を考慮しなくてもよいといえる．

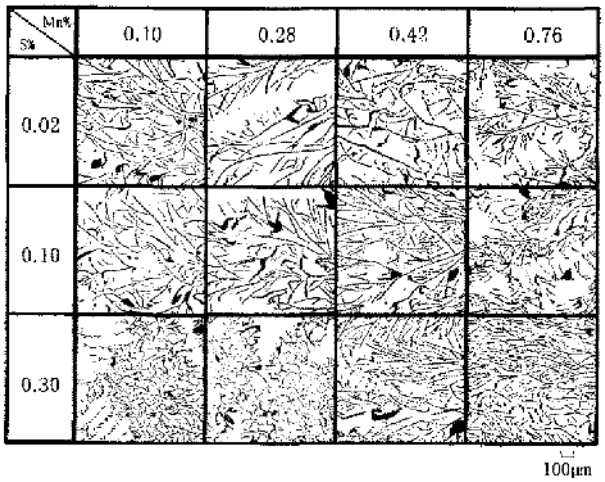

Fig. 3 Microstructure of specimens.
(unidirectional solidification)

2.3　多孔質化処理

鋳放し試料はφ30mm×10mm に加工後，さらに扇形状に 4 等分し，一方向凝固処理した試料は，∮13mm×10mm に加工後，さらに 2 等分した．次に，各試料をそれぞれエミリー紙で研磨後，スーパーカンタル炉中で高温酸化することによって多孔質化処理を行った．処理条件は，処理温度 1123K，処理時間を 6，9，12h の 3 水準で変化させて行った．多孔質化処理後，表面と内部の酸化物の生成状況及び多孔質層の生成状況を調べるために試料を研磨，バフ琢磨し，光学顕微鏡により組織観察を行った．

3　実験結果および考察

3.1　多孔質化処理(鋳放し試料)

鋳放し試料を多孔質化処理した結果の顕微鏡組織の一例を Fig.4～6 に示す．Fig.4～6 は処理時間 12h，Mn 含有量が 0.28%，S 含有量がそれぞれ 0.02%，0.10%，0.30%の試料である． Fig.4～6 から，多孔質層深さは S

含有量が増加すると明らかに減少していくことがわかり，酸化層深さはS含有量が増加すると逆に増加した．0.10Mnの試料においては，S含有量が違っても，それぞれの処理時間において多孔質層の生成量に大きな差は無く，しかも外部酸化層・内部酸化層はS含有量，処理時間に係わらずともにこれまでの研究の結果よりも多量に生成されることがわかる．一方，0.28Mnや0.42Mnの試料では，それぞれの処理時間においてSの含有量が多いほど多孔質層の生成量が少なく，酸化層も多量に生成される．特に，MnとSと平衡して存在する状態よりもSが過剰なほど多孔質層の生成量が少なくなることがわかる．また，MnがSに対して過剰に含有されている0.76Mnの試料では，多孔質層の生成量はS含有量の違いに係わらず全体的に多かった．しかしながら，これまでの研究から多孔質層の生成速度は黒鉛の大きさに大きく影響を受けることがわかっているので，黒鉛の大きさの影響も考慮しなければならない．鋳放し試料での黒鉛の大きさは，ISO945でいう3～5とばらつきが大きい．したがって，鋳放し試料での多孔質層の生成速度の大きさの違いがSやMnの影響であるのか，または黒鉛の大きさの影響であるのかを判別することはできない．

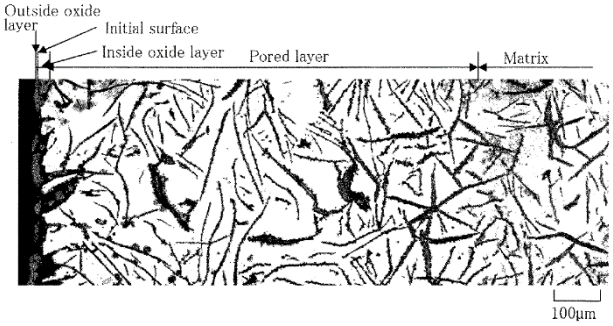

Fig. 4 Micostructure of decarburized flake graphite cast iron. (as cast, 0.28Mn 0.02S, holding time; 12h)

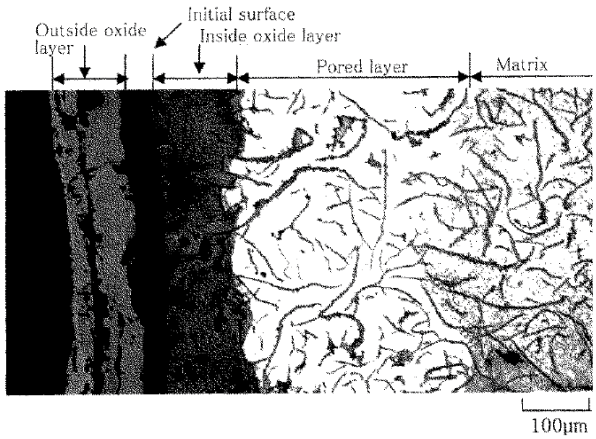

Fig. 5 Micostructure of decarburized flake graphite cast iron. (as cast, 0.28Mn 0.10S, holding time; 12h)

3.2 多孔質化処理(一方向凝固試料)

黒鉛の大きさの影響を極力抑えるために，一方向凝固処理を行うことによって各試料の黒鉛の大きさをできる限りそろえた．一方向処理後の各試料を多孔質化処理し，前項と同様に外部酸化層，内部酸化層，多孔質層の深さを測定した．多孔質層の生成速度及び酸化層の生成量は鋳放し試料の結果と同様の傾向を示した．一方向凝固処理を行った試料は，黒鉛の大きさが全て揃っているとはいえないが，ISO945でいう1～2と鋳放し試料に比べて十分粗大であり，多孔質化処理において黒鉛の大きさの影響を受けにくいと考えられる．ここで，黒鉛の大きさと多孔質層の深さとの関係をFig.7に示す．鋳放し試料では，確かにS含有量が多いほど多孔質層の生成量は少ないが，黒鉛の大きさも3～5と大きいため，SやMnの影響であるのか区別できない．一方，一方向凝固試料では，黒鉛の大きさがほぼ同じであるにも関わらず，多孔質層の生成量に大きく差が出た．したがって，これはS及びMnの影響と考えられる．

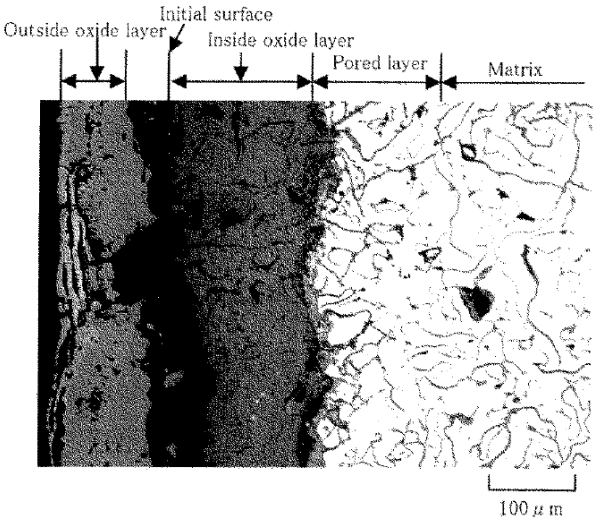

Fig. 6 Micostructure of decarburized flake graphite cast iron. (as cast, 0.28Mn 0.30S, holding time; 12h)

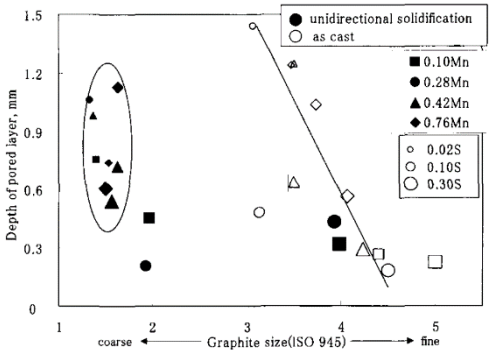

Fig. 7 Relationship between pored layer and graphite size. (holding time; 12h)

3.3 硫黄及びマンガンの影響

S 及び Mn がどのように多孔質化処理に影響を及ぼしているのかを検討する．鋳鉄中で S 及び Mn が共存している状態では，凝固時に MnS のような安定した硫化物になりやすい．加えて，MnS の融点は 1800K 以上と非常に高い．本研究における多孔質化処理温度 1123K 付近では，MnS が分解し，基地中に溶解すると考えるのは困難である．すなわち，鋳鉄中の MnS が多孔質化処理に影響を及ぼすことは考えにくい．したがって，Mn 及び S は鋳鉄中で MnS として存在する以外では，基地組織中にそれぞれ固溶しているので，多孔質化処理に及ぼす要因としては，基地組織中に固溶している溶存 S，溶存 Mn の影響が考えられる．一般的に鋳鉄中で S は，一定量までは黒鉛化促進元素として作用するが，一定量を超えると逆に黒鉛化阻害元素として作用すると言われている [12, 16]. 本研究においても，Mn 含有量に対して S 含有量が過剰な状態では，黒鉛形態が細かくなっていくことが確認された．したがって，黒鉛形態の影響をなるべく排除するために，一方向凝固処理した試料を用いて多孔質化処理した試料において，溶存 S と多孔質層の生成速度との関係を検討した．Fig.8 に溶存 S と多孔質層の生成速度との関係を示す．溶存 S は，全 S 含有量から MnS の S%を引いた量であり，[溶存 S]=S－｜(Mn-0.25)/1.7｜とした. なお，Mn×S の値が 0.01 を超えないならば, MnS は生成しないことが確認されている [14, 15]．したがって，0.10Mn の試料では，MnS が生成されないとし，溶存 S=全 S 含有量とした.

Fig.8 において横軸は溶存 S 量を示しているが，実際には溶存 S 量がマイナスになることはない．Fig.8 におけるマイナス領域というのは，S 含有量に対して MnS を生成するのに必要以上の Mn 含有量が存在する領域，つまり，S 含有量に対して Mn 含有量が過剰に存在する状態を示している．なお，このマイナス領域においても S はすべて MnS として存在せず, 溶存 S としてわずかに存在していることは確認されている [14].

また，プラスの領域は Mn 含有量に対して S 含有量が多量に存在している状態を示している．Fig.8 から溶存 S が多いほど，つまり S 含有量に対して Mn 含有量が少ないほど多孔質化層の生成速度が小さいことがわかる．また，溶存 S がマイナスの試料，つまり S 含有量に対して Mn 含有量が過剰に存在している試料においては，一定量までは Mn 含有量が多くなるにしたがって多孔質層の生成速度も大きくなっていくことがわかる．したがって，Mn 含有量は S 含有量に対して，MnS を生成する以上に多量に存在することが望ましいことがわかる．では，なぜ Mn 含有量に対して S 含有量が過剰に存在すると多孔質化処理に影響するのかを検討する．Fig.9 に示す酸化還元平衡図からわかるように，通常，1123K における鋳鉄中の酸化還元反応では，Si，Mn，C，CO， Fe，FeO，S，Fe_3O_4 の順に酸化還元反応が起こる．その中でも Si は，優先酸化されることによって鉄基地の酸化を抑制する. 本実験では 3%含有しているので十分に鉄基地の酸化を抑制することによって，単位時間当たりの鉄基地の酸化に消費される酸素を抑制し，C の酸化を促進する．しかしながら，S 含有量が多量であると，硫黄化合物が生じ，金属の酸化を促進することが知られている [17]．したがって，S 含有量の増加に伴って金属酸化物が優先的に，しかも多量に生成される．この時，金属酸化物を生成するのに必要な酸素量は増加するが，単位時間当たりに供給される酸素の量は変わらないので，単位時間当たりに C が酸化するための酸素量は当然減少する．すなわち，S 含有量があまりない状態では，酸素は Si，Mn，C を酸化することに主として使用されたが，S を多量に含有すると，Si，Mn を酸化する酸素の量は同じであるが，それに加えて Fe を酸化することに大部分が消費されるため，C を酸化する酸素の量が減少し，C の酸化量が減少したと考えられる．したがって，S 含有量が多いほど多孔質層の生成速度が小さくなることがわかる.

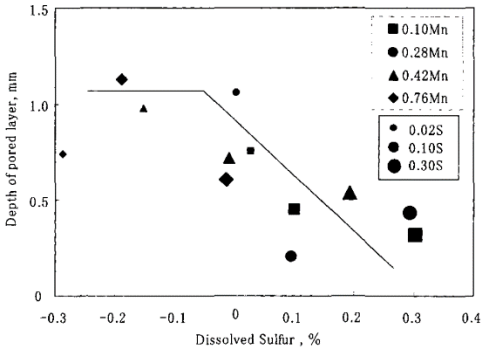

Fig. 8 Relationship between pored layer and retained S.
(unidirectional solidification, holding time; 12h)

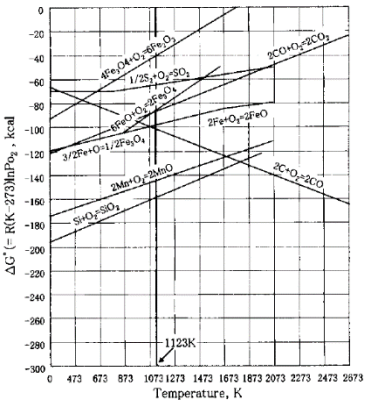

Fig. 9 The redox equilibrium diagram.

4　不純物元素の無害化と有効活用

4.1　化合物化による無害化

有害不純物元素は単体で溶湯中に存在することで害をなす．例えば，Mn はパーライト化元素であり，S もパーライト化元素である．しかし，Mn と S が化合して MnS を形成すると両者の合金作用は消失し，パーライト化作用はなくなり，無害化(フェライト化)できる．また，Mg と S が反応して MgS を形成すると，Mg の球状化作用は消失する．これと同様に，RE 添加による B の無害化には LaB_6, CeB_6, PrB_6, NdB_6, SmB_6, GdB_6, CaB_6，TbB_6 などが，N による無害化には BN が考えられる．前述したフィッシャー欠陥の発生防止に Ti が有効なのも TiN を形成することによっている．一方で，TiS の無害化には TiS，TiN，TiCN 等があり，Pb の無害化には PbF_2，La_2Pb，LaPb，$LaPb_2$ などが報告[18]されているが，これらの効果は明白にはされていない．

4.2　合金効果の打ち消しによる無害化・有効活用

Mn と B は共にパーライト安定化元素である．しかし，特殊な条件下 (高 Mn 球状黒鉛鋳鉄で)では，B はフェライト生成元素として作用する[7]．そこで，両者を同時に組み合わせるせることで，それぞれの効果の打ち消しが考えられる．すると，高 Mn 組成でも FCD350 クラスの高い延性を備えた B 添加球状黒鉛鋳鉄製造の可能性も考えられる．また，晴山ら[19]，小綿ら[20]は，鋼屑の Mn が増大することを逆手にとって，高強度鋳鉄の開発を提案している．

さらに，例えばチャンキー黒鉛の生成防止手段として，Si の無害化に Sn[21]，Ce の無害化に Sb[22]などが用いること知られているが，その原因は明確にはされていない．これらは工業的に有効な手段として用いられている．

4.3　結晶粒微細化による無害化

一つの結晶粒が大きいと，その粒界への偏析は微細な結晶に比べて大きくなる．すると，結晶粒の微細化も偏析量の低減を介して一種の希釈効果を有すると考えるべきであろう．黒鉛粒数の増加がチャンキー黒鉛の防止に有効であるとする説[23]，接種によるステダイト生成量の低減などはこの機構でも説明できる．また，ブルスアイ組織を有する球状黒鉛鋳鉄では，黒鉛粒数を増大させるとフェライト面積率が増大する．これなども結晶粒微細化の効果といえよう．この様に，結晶粒の微細化も有害元素の無害化手段として有効である．

5　おわりに

黒鉛の大きさを変化させる元素である S と，S と結合して硫化物を形成する Mn について考察し，一方向凝固実験を混じえて，片状黒鉛鋳鉄の多孔質化処理について検討し，また除去技術についても調査研究した．その結果，以下の結論が得られた．

(1) 鋳放し試料においても一方向凝固試料においても，Mn 含有量に対して S 含有量が多くなると，酸化層が多量に生成される．
(2) S 量が MnS を生成する以上に含有されるほど，多孔質層の生成速度は小さくなる．
(3) 片状黒鉛鋳鉄における多孔質層の生成速度の違いは，黒鉛の大きさによる影響よりもむしろ S による影響のほうが大きい．
(4) S の含有量が増加すると，単位時間あたりに供給される酸素は，鉄基地の酸化に主として消費されるので多孔質層の生成速度が小さくなる．
(5) 不純物元素の除去を目的とした製錬炉の組み合わせなどを考える必要がある．新しい製錬・溶解炉の開発すなわち，真空・バブリング炉，新しい回転炉や，新しい合金添加法の開発(RE や微量元素の添加)，例えばワイヤーインジェクションなどのプロセス制御が考えられる．

文　献

(1) 中江秀雄，菅野利猛，川崎道夫　鋳造工学 68，1996，p348
(2) 岡田千里，中江秀雄，祖父江昌久，横井和明　鋳物 45，1973，p896
(3) 坂元哲夫，奥田洋一郎，今埼正典　鋳物 59，1987，p133
(4) 小綿利憲，堀江皓，晴山巧，相田平，三宅誠　鋳造工学 75，2003，p743
(5) 堀江皓，小綿利憲，畠山智宏，鈴木克己，柿崎みな子　鋳造工学 78，2006，p351
(6) 梅原弘道，吉田明，館野博，新垣雄太，岡内曠爾　鋳造工学会 146 全国大会，2005，p60
(7) 伊豆井省三，古宮尚美，堀江皓，小綿利憲，高橋稔彦　鋳物 66，1994，p745
(8) 中小企業庁調査報告　我が国重要産業の国際競争力強化に向けた鋳造技術の高度化の方向性等に係る基礎調査，2006，p46
(9) Y. Yamaguchi, S. Kiguchi, H. Smimoto, T. Sato J.JFS74，2002，p512
(10) Y. Yamaguchi, S. Kiguchi, H. Shiro, H. Smimoto, T. Sato CAST METAL RESERCH16，2003，p137
(11) H. Nakae, H. Kiyosuke, S. Okada J JFS49，1977，p216
(12) A. Chida, S. Kimura J JFS45，1973，p414
(13) M. Ibaraki, T. Okamoto, H. Matsumoto J JFS38，1966，p808
(14) 日本鉄鋼協会編　鋼鋳物・鋳鉄鋳物，1979，p179

(15) Y.Yamachi, S. Kiguchi, H. Shiro, Y. Kobayashi, H. Sumitomo, T. Sato J JFS75，2004，p15
(16) Y.Yamachi, S. Kiguchi, Y. Kobayashi, H. Sumitomo, T. Sato T. Ishikawa J JFS76，2005，p26
(17) Y. Saito, T. Atake, T. Maruyama 金属の高温酸化，1986，p158
(18) C.E.Bates, J.F.Wallace AFS Report, 1966
(19) 晴山巧，小綿利憲，堀江皓，雷富軍，平塚貞人，山田亨 鋳造工学 75，2003，p331
(20) 小綿利憲，堀江皓，晴山巧，相田平，三宅誠　鋳造工学 75，2003，p743
(21) S.I.Karsay，E.Campomanes　AFS Trans 78，1970，p85
(22) E.Campomanes　Giesserei 65，1978，p535
(23) 中江秀雄　鋳造工学 76，2004，p107