

## 種々の肉厚の球状黒鉛鑄鉄の材質に及ぼす希土類元素の影響

近藤義大\*, 藤川貴朗\*

### Effect of Rare Earth Elements on Qualities of Spheroidal Graphite Cast Iron with Various Thicknesses

Yoshihiro KONDO and Takao FUJIKAWA

Rare earth elements (RE) are added in small amount to spheroidal graphite cast iron to prevent the fading and neutralizing the impurity elements. However, there have been few reports that speak to the optimum RE additive amount for cast iron with various thicknesses. Therefore, our study aims to investigate the effects of RE on micro structure and mechanical properties of FCD450 with various thicknesses. For all samples with amounts of 0.007 % RE addition, nodule count and ferrite phase were most increase. For thin samples added RE of more than 0.007 %, there was the inhibitory effect of crystallizing cementite phase. For thick samples with RE additive-free, nodularity and elongation increased. But same samples with RE additive amount 0.007 %, nodularity decreased.

Key words: Spheroidal Graphite Cast Iron, Rare Earth Elements, Micro Structure, Mechanical Property, Various Thicknesses

#### 1. はじめに

球状黒鉛鑄鉄は優れた鑄造性と高い引張強度、粘り強さを併せ持ち、構造用部品や油圧部品など、高強度かつ高气密性を必要とされる部品に欠かせない材料である。JIS G 5502 における本材料の管理項目は、引張強度や耐力、伸びなどの機械的性質に加え、黒鉛球状化率や鑄巣など多岐にわたる<sup>1)</sup>。そのため、安定した生産には高い品質管理技術が必要である。

球状黒鉛鑄鉄製造の際には、鑄鉄溶湯に Mg を含む球状化剤を添加し、黒鉛を球状化させる処理が必要である。この球状化剤には、不純物元素の中和やフェーディング防止を目的として、通常 1.0 ~ 2.5 mass% 程度の希土類元素 (La, Ce など、以下、RE とする) が添加される<sup>2,3)</sup>が、様々な製品肉厚 (冷却速度) において、最適な添加量の詳

細は明らかになっていないのが現状である。そこで本研究では、RE の添加条件を変えた溶湯にて、やや大物~小物製品を対象とした様々な肉厚の試験片を鑄造し、金属組織、機械的性質の観点から評価を行い、それぞれにおいて最適な RE 添加量を明らかにすることを目的に実験した。

#### 2. 実験方法

##### 2. 1 溶解実験

実験に用いる鑄鉄の溶湯は、銑鉄、鋼板を原料として、50 kg 高周波誘導炉にて FCD450 相当の組成で溶製した。溶製した溶湯は約 1530 °C まで昇温した後、球状化剤中の RE 含有量 (以下、RE 量とする) を 0 %, 0.25 %, 0.5 %, 1.0 %, 1.5 %, 2.0 % に調整した球状化剤 (表 1) を用い、サンドイッチ法にて接種・球状化処理した。接種剤には 75 %Si, Ca, Ba, Al 系のものを使用し、接種剤、

\* 金属研究室

表 1 球状化剤成分(mass%)

RE	Si	Mg	Ca	Al	Fe
0.00	47	4.7	2.2	0.2	残部
0.25	47	4.8	2.2	0.2	残部
0.49	47	4.8	2.2	0.3	残部
0.98	47	4.8	2.2	0.3	残部
1.47	47	4.9	2.2	0.3	残部
1.96	47	4.9	2.2	0.3	残部

球状化剤はそれぞれ溶湯重量比で 0.40 %, 1.36 % 用いた。注湯温度は約 1420 °C とし、ただちに 2.2 に記す鑄型に注湯した。

## 2. 2 各種試験片の形状および材質調査試験法

球状黒鉛鑄鉄は、肉厚の違いにより、同じ溶湯でも機械的性質や金属組織、引け性に大きな違いがあることが知られている<sup>4)</sup>。本研究ではそれぞれの肉厚による最適な RE 添加量を明らかにするため、Y ブロック鑄型 A 号、B 号、C 号および階段試験片鑄型を、それぞれ有機自硬性鑄型（フェノールウレタン）にて造型し、2.1 で記した溶湯を注湯した。Y ブロックの形状及び寸法は図 1 に、階段試験片の外観は図 2 に示す。各 Y ブロック鑄型は、型崩壊を防ぐため、厚さ 9 mm の鉄板とボルトを用いてバックアップした。Y ブロック B 号、C 号からは JIS Z 2241 4 号試験片を、A 号からは平行部が φ 8 mm となるよう、4 号試験片平行部を 4/7 倍した引張試験片を切り出し、JIS Z 2241

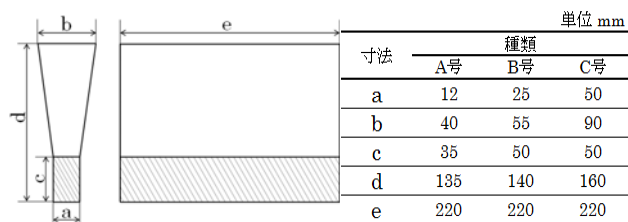


図 1 Y ブロックの形状及び寸法

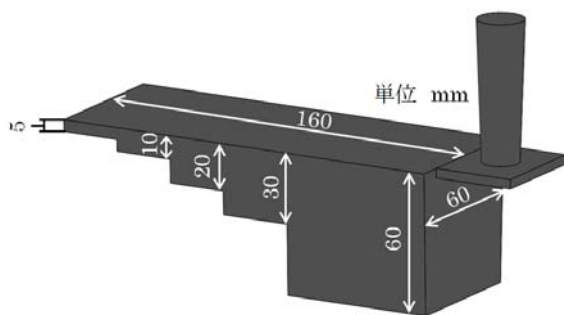


図 2 階段試験片外観

に準拠した引張試験をすることで機械的性質を調べた。また、各引張試験片つかみ部から顕微鏡観察用試料を切り出し、金属組織を観察した。階段試験片は、各段中央部から試料を切り出し、金属組織を観察した。また、直径 30 mm、高さ 50 mm のシェルカップ試験片鑄型（シェル鑄型）に鑄造し、熱分析と金属組織観察をした。さらに、チル鑄物の初晶黒鉛粒数を測定することを目的として、銅合金金型を用いて φ 9 mm のチル試験片を鑄造し、断面の金属組織を観察した。組織観察では、Y ブロック、階段試験片、シェルカップ試験片は 5 μm 以上を、チル試験片は 1 μm 以上を黒鉛として測定した。

## 2. 3 成分分析方法

2.1 で鑄造した各 RE 添加条件の試験片について、Y ブロック B 号から切り出した JIS Z 2241 4 号試験片つかみ部から定量分析用試料を採取し、成分分析を行った。C, S は赤外分光法で、Si は重量法で、それ以外の元素は ICP 発光分光分析法で分析した。

## 2. 4 熱分析方法

各 Y ブロックの凝固時間や、RE 添加量の違いによる凝固形態の違いを測定することを目的として、各 Y ブロックおよびシェルカップ試験片について K 熱電対を用いた熱分析を行った。各 Y ブロックの測定位置は、いずれも引張試験片採取部の約 3 mm 上部、深さ約 5 mm 部とした。また、シェルカップ試験片の測定位置は、円中心部、下から 25 mm 部とした。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 成分分析

鑄造した試験片の化学成分を表 2 に示す。球状化剤に含有される RE の主成分は La, Ce であること<sup>5)</sup>から、添加した RE の約 8 割が鑄物中に残留することが確認された。

### 3. 2 熱分析

各 Y ブロックの熱分析の結果を図 3 に示す。なお、共晶凝固時間は曲線が横ばいとなった 1140 °C ~ 1120 °C の温度であった時間とした。各 Y ブロックの共晶凝固時間は A 号で約 2 分間、B 号で約 6 分間、C 号で約 17 分間であったことから、それぞれ A 号は小物、B 号は中物、C 号はやや大物の鑄物製品を想定した試験片とする。

表 2 試験片成分分析(mass%)

球状化剤中のRE量	RE添加量	C	Si	Mn	P	S	Mg	Al	La	Ce
0.0	0.000	3.67	2.61	0.40	0.021	0.014	0.041	0.018	0.000<	0.000<
0.25	0.003	3.59	2.53	0.41	0.035	0.019	0.038	0.016	0.001	0.002
0.5	0.007	3.64	2.59	0.40	0.022	0.019	0.042	0.016	0.002	0.003
1.0	0.014	3.69	2.52	0.41	0.020	0.017	0.045	0.017	0.004	0.007
1.5	0.020	3.66	2.53	0.41	0.021	0.018	0.043	0.016	0.006	0.011
2.0	0.027	3.66	2.61	0.42	0.022	0.016	0.042	0.017	0.007	0.015

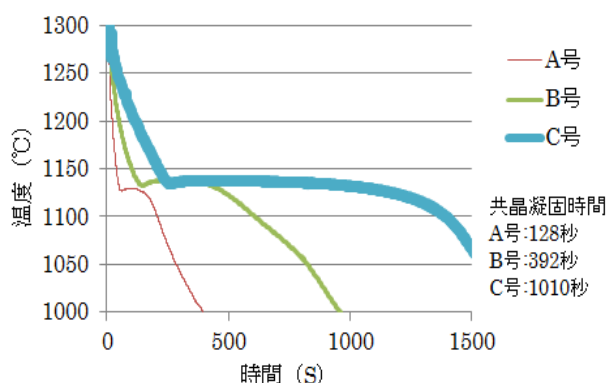


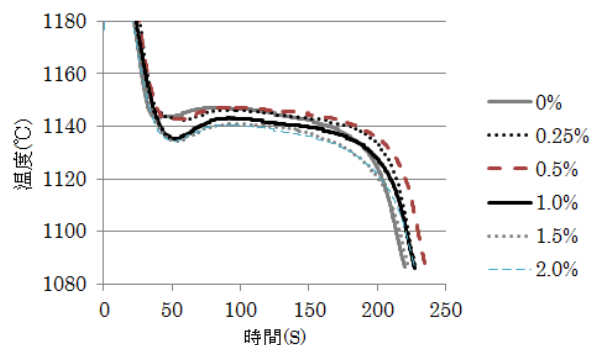
図 3 Yブロック熱分析結果

シェルカップ試験片で測定した熱分析曲線を図 4 a),b)に、温度や時間の測定データを表 3 に示す。RE 量が 0 %, 0.25 %, 0.5 %では約 1142°Cまで過冷したのち、共晶凝固により約 1147°Cまで温度上昇しているのに対し、RE 量が 1.0 %, 1.5 %, 2.0 %では、約 1135°Cまで過冷したのち、共晶凝固により約 1141°Cまで上昇しており、過冷温度および共晶温度の低下が確認された。ΔT (共晶温度-過冷温度)は、RE 量 0 %, 0.25 %, 0.5 %では 4°C~5°Cであったのに対し、RE 量 1.0 %, 1.5 %, 2.0 %では 6°C~8°Cとやや大きくなっていった。また、共晶凝固時間は RE 量 0 %, 0.25 %, 0.5 %では 30 秒以上だったのに対し、RE 量 1.0 %, 1.5 %, 2.0 %では 30 秒未満であった。

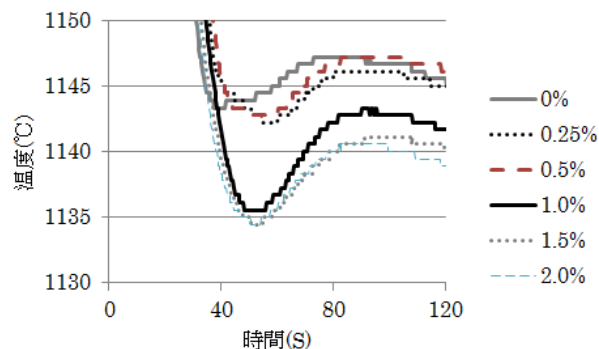
これらのことから、RE 量 1.0 %の場合に最も ΔT が大きく共晶凝固時間が短く、次に RE 量 1.5 %, 2.0 %にその傾向があり、RE 量 0 %, 0.25 %, 0.5 %は ΔT が小さく共晶凝固時間が長い傾向にあった。

球状黒鉛鑄鉄の凝固形態は Mushy 型 (かゆ状) 凝固であり、凝固の過程で鑄物内部に固体と液体が共存する範囲が存在するといわれている<sup>6)</sup>。本

実験の熱分析位置は試験片中心部であるため、球状化剤中の RE 添加量 0.5 %以下、すなわち鑄物への添加量 0.007 %までは中心部と表面が同時に凝固進行する Mushy 型 (かゆ状) 凝固の傾向が強くなり、同 1.0 %, 鑄物への添加量 0.014 %でこの傾向が最も弱いことが示唆される。



a) 全体



b) 過冷部拡大

図 4 シェルカップ試験片熱分析グラフ

表 3 シェルカップ試験片熱分析結果

RE	過冷温度 (°C)	共晶温度 (°C)	ΔT (°C)	共晶時間 (s)
0.0	1143.3	1147.2	3.9	35
0.25	1142.2	1146.1	3.9	34
0.5	1142.2	1147.2	5.0	32
1.0	1135.6	1143.3	7.8	18
1.5	1134.4	1141.1	6.7	28
2.0	1134.4	1140.6	6.1	26

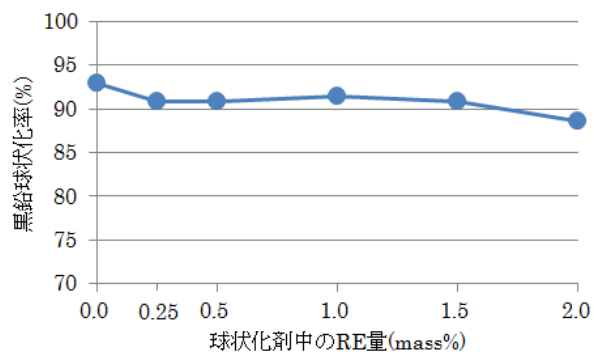
### 3.3 金属組織

シェルカップ試験片の黒鉛球状化率，黒鉛粒数を図 5 a),b)に示す．金属組織の一例として，RE 量 0 %と 0.5 %の組織写真を図 6 a),b)に示す．黒鉛球状化率はいずれの RE 量でも 90 %前後と良好であった．黒鉛粒数は，RE 量 0 %から 0.5 %にかけて増加し，0.5 %から 2.0 %にかけて減少した．

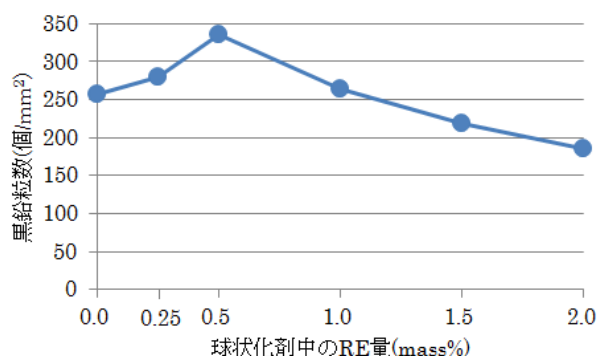
チル試験片の初晶黒鉛粒数と黒鉛面積率を図 7 に示す．RE 添加量が増えるにしたがって初晶黒鉛粒数が増えた．特に RE 量 0 %から 1.0 %にかけては粒数の増加が顕著であり，RE 量が 1.0 %，1.5 %，2.0 %では 800 個/mm<sup>2</sup>以上と極めて多かった．黒鉛面積率は黒鉛粒数が増加するほど大きくなっており，これは RE 量が増加するのに伴い，チルの晶出を抑制し，代わりに黒鉛の晶出を促進したためと考えられる．

各 Y ブロックから加工した引張試験片の黒鉛球状化率，黒鉛粒数，パーライト面積率を図 8 a)-c) に示す．いずれの試料についても，チルは確認されなかった．黒鉛球状化率は，C 号の 0.5 %のみ 79 %とやや悪く，A 号の RE 量 1.0 %以上で 90 %以上と良好な結果であった．黒鉛粒数は，いずれの Y ブロックにおいても RE 量 0 %から 0.5 %にかけて増加し，A 号では 2.0 %で，B，C 号では 1.0 %以上で減少する傾向が見られた．パーライト面積率は，いずれの Y ブロックにおいても RE 量 0 %から 0.5 %にかけて低下し，1.0 %以上で高くなる傾向が見られた．

階段試験片は肉厚 5 mm において，RE0 %，0.25 %，1.5 %の条件でチルが確認された．黒鉛球状化率，黒鉛粒数，パーライト面積率を図 9 a)-c) に示す．黒鉛球状化率は，肉厚 5 mm では 0.5 %以上で 93 %以上と安定した．10 mm では 1.0 %が最も良く，0 %はやや悪かった．20 mm では RE 添加量に関わらず 84 %～90 %で安定し，30mm では 0.5 %～1.5 %までが 83 %，0 %，2.0 %は 80 %未満とやや悪かった．60 mm では RE0 %で全ての肉厚条件の中で特に良好だった．1.0 %の場合も良好だが，0.5 %，2.0 %の場合はいずれも全ての肉厚条件の中で最も悪く，RE 添加量の球状化率への影響は敏感であった．黒鉛粒数は，5 mm では 0 %から 0.5 %にかけて添加量の増加とともに増加し，0.5 %以上で全て 560 個/mm<sup>2</sup>以上と，極めて高い粒数で安定した．10 mm では 0 %

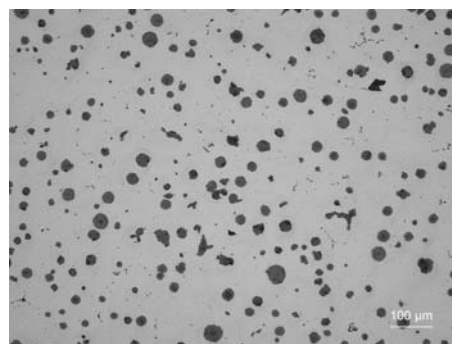


a) 黒鉛球状化率

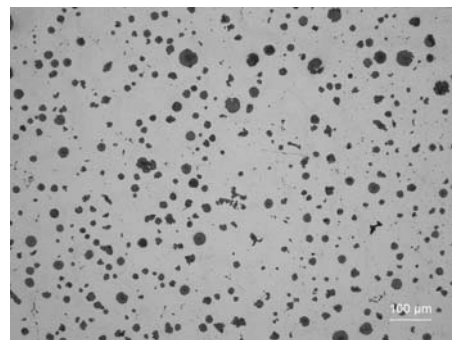


b) 黒鉛粒数

図 5 シェルカップ試験片組織観察結果



a) RE0%



b) RE0.5%

図 6 シェルカップ試験片組織写真 (観察倍率 100)

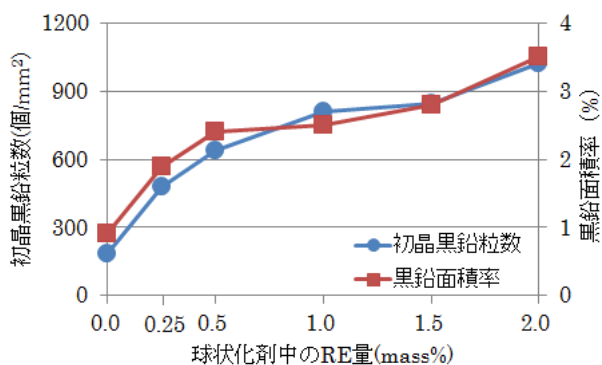
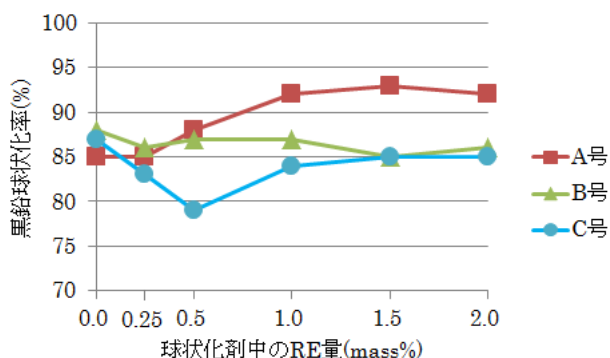
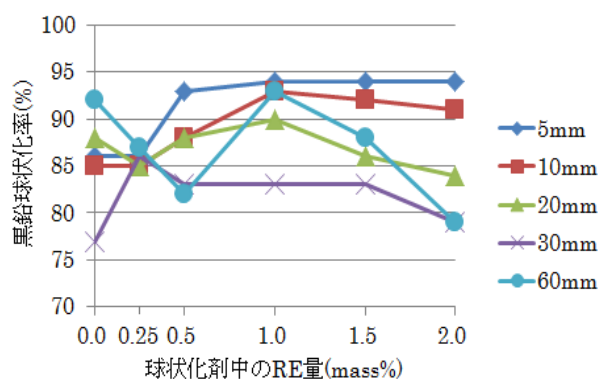


図7 チル試験片組織観察結果

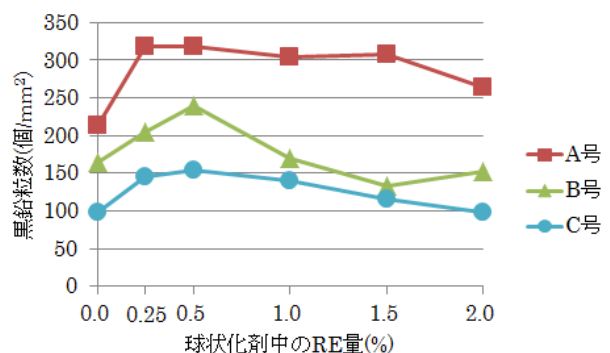
から 1.5 %まで RE 添加量に比例して増加する傾向があり, 2.0 %でわずかに減少した. 粒数はいずれも 260 個/mm<sup>2</sup>と多かった. 20 mm では 0.5 %が最も多く, 0.5 %から 2.0 %まで RE 量が増えるにしたがって減少した. 30 mm でも 20 mm と同じ傾向だが, 全体的にやや粒数が少なかった. 60mm では 0.25 %と 1.0 %において 250 個/mm<sup>2</sup>以上とピークを 2 つ持ち, 1.0 %から 2.0 %まで RE 量が増えるにしたがって減少した. パーライト面積率は, 全ての肉厚条件において 0.5 %で最



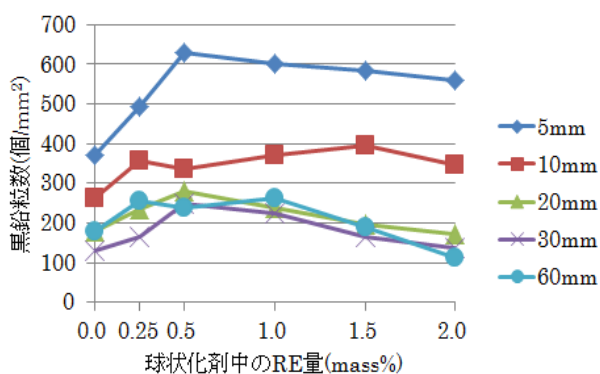
a) 黒鉛球状化率



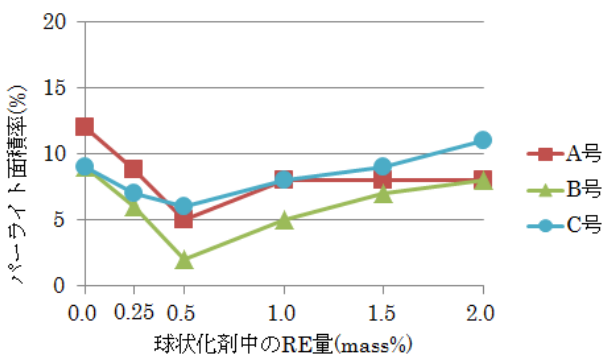
a) 黒鉛球状化率



b) 黒鉛粒数

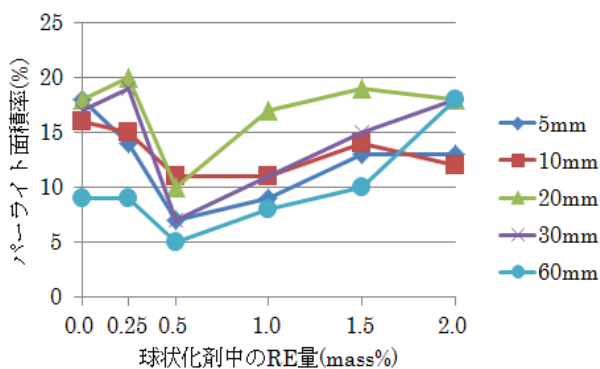


b) 黒鉛粒数



c) パーライト面積率

図8 Yブロック組織観察結果



c) パーライト面積率

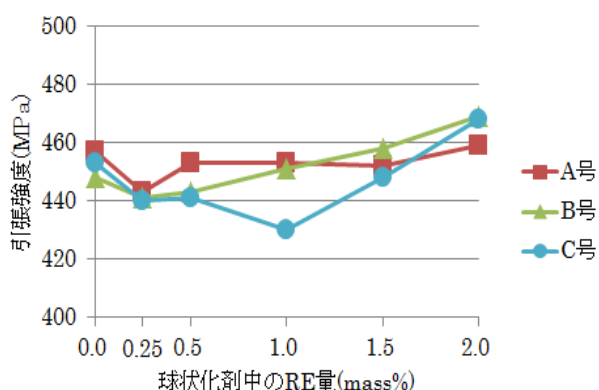
図9 階段試験片組織観察結果

も低かった。5 mm, 10 mm では0 %が最もパーライト面積率が高く、30 mm, 60 mm では2.0 %が最も高かった。20 mm では0.5 %以外は全て18 %前後であった。

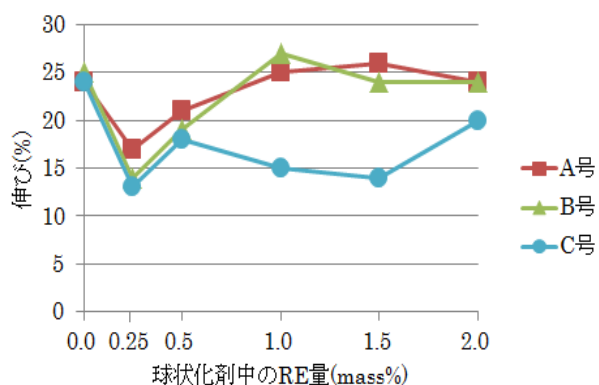
これらのことから、RE は鋳物への添加量0.007 %以上で一定のチル抑制効果があること、0.007 %程度の添加量までは黒鉛粒数の増加とフェライト化を促進し、0.014 %以上の添加でパーライト化を促進する傾向があること、YブロックC号や、肉厚60 mm程度の鋳物に対しては、0.007 %程度の添加量で球状化を阻害する効果があることがわかった。

### 3.4 機械的性質

各Yブロックから加工した引張試験片の引張強度、伸びの結果を図10 a), b)に示す。引張強度は、B号、C号においてはRE量が1.5 %を超えると高くなる傾向にあったが、A号はRE量に関わらず450 MPa前後であった。伸びは、各YブロックいずれもRE量0.25 %で最も悪かった。A号、B号は0 %, 1.0 %, 1.5 %, 2.0 %で約25 %と非常に良好な結果となったが、C号は0 %, 2.0 %で



a) 引張強度



b) 伸び

図10 引張試験結果

それぞれ24 %, 20 %となった以外はいずれも15 %前後とやや悪かった。

これらのことから、RE は鋳物への添加量0.020 %以上でB号、C号のような薄肉ではない鋳物の引張強度を上昇させるが、A号のような薄肉鋳物では引張強度の上昇に寄与しないことがわかった。また、伸びはいずれの肉厚においてもRE添加なしで良好であり、0.003 %とごく微量添加すると急激に悪化した。

### 4. まとめ

材質の観点から、様々な肉厚の球状黒鉛鋳鉄製品にとって最適なRE添加条件を明らかにすることを目的として実験を行い、以下の結論を得た。

- RE は鋳物への添加量0.007 %以上で一定のチル抑制効果がある。
- シェルカップ試験片による熱分析の結果、RE添加量0.014 %で最も $\Delta T$ が大きく、共晶凝固時間が短かった。また、同0.020 %, 0.027 %でも同様の傾向が確認された。
- 今回実験した全ての肉厚の試験片において、RE添加量0.007 %程度で最も黒鉛粒数の増加と基地組織のフェライト化を促進したが、0.014 %以上の添加でパーライト化を促進する傾向があった。
- やや大物の試験片では、RE添加なしで球状化率が良好だったが、0.007 %程度の添加で球状化阻害の効果が確認された。
- 引張強度は、薄肉鋳物試験片についてはRE添加量に関わらず一定であるが、それ以外の試験片では0.020 %以上の添加で上昇が確認された。伸びは、いずれの肉厚条件でもRE添加なしが良好であった。

### 参考文献

- 1) 日本規格協会：“球状黒鉛鋳鉄品”. JISハンドブック 2016①鉄鋼 I, p2060-2072 (2016)
- 2) 堀江皓：“各種元素の黒鉛球状化阻害作用”. 鑄造工学, 76, p119-124 (2004)
- 3) 佐藤高浩：“生砂量産ラインにおける低レアアース黒鉛球状化剤の適用事例”. レアアース代替・削減技術講習会(第2回)テキスト 2, p3-17 (2012)
- 4) 千田昭夫ほか：“鑄鉄の生産技術”. 素形材センター, p41-74 (1993)

5) 堀江皓ほか：“薄肉球状黒鉛鑄鉄の黒鉛粒数に及ぼす希土類元素の影響”. 鑄物, 57, p778-783 (1985)

6) 金水泳ほか：“球状黒鉛鑄鉄の共晶凝固について”. 鑄物, 43, p1036-1044 (1971)