

球状黒鉛鑄鉄製造におけるレアアースレス技術の開発動向調査 および予備実験

近藤義大*, 藤川貴朗*, 金森陽一*

Investigation and Preliminary Experiment about Development Trend of the Rare Earth-Reduction Techniques in Manufacturing of Spheroidal Graphite Cast Iron.

Yoshihiro KONDO*, Takao FUJIKAWA* and Yoichi KANAMORI*

Keywords: Spheroidal graphite cast iron, Rare earth, Metal structure, Mechanical property, Shrinkage defect

1. はじめに

球状黒鉛鑄鉄は引張強度が高く靱性が優れることから、機械製品の構造用部品として欠かすことのできない素材である。球状黒鉛鑄鉄の製造には、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溶湯処理が必須である。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% のレアアース (La, Ce など、以下 RE とする) が含まれている^{1,2)}。

しかし、近年世界的な RE 資源獲得競争の激化により、RE 産出国は輸出規制を強めてきており、価格も高騰傾向にある³⁾。これまで廉価で高い価値のある資源として重宝されてきた RE であるが、近年の価格高騰によって寡占リスクが高いことが認識されたため、鑄鉄製造業全体にとって RE の代替・削減技術の開発が緊急の課題となっている。

そこで、本調査では、RE の代替・削減技術の研究開発につなげることを目的として、RE に関する最新の状況や、RE の球状黒鉛鑄鉄製造への影響を調査した。

相場が高騰したことは周知の通りである。当時、同国の RE 生産は世界シェア 97% を超え、寡占状態となっていた。これは 1990 年代以降、アメリカ、オーストラリアなど他の産出国で鉱山の操業停止が相次いだことが背景にある⁴⁾ (図 1)。

2013 年以降、アメリカ、オーストラリア、ベトナムなどの鉱山が操業を再開し、RE 価格は安定すると予想されている⁵⁾。しかし、高騰前の価格に戻ることは考えられず、今後も RE 代替・削減技術の開発は必要であろう。

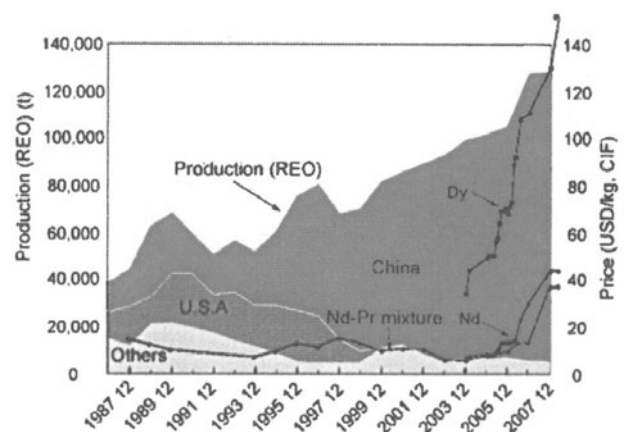


図 1 世界の RE 生産量推移

2. RE に関する動向調査

2. 1 RE 資源の近況

2010 年、中国が RE の輸出規制を行い、RE の

2. 2 地域内鑄鉄製造企業の調査

球状黒鉛鑄鉄を製造している企業 9 社に、球状

* 金属研究室

化剤の使用状況に関する聞き取り調査を行った。うち7社から具体的な球状化剤の種類や添加量について、詳細なデータの提供を得た。

各社が使用している球状化剤中のMg, RE含有量と、溶湯への球状化剤の添加量から算出した、Mg, REの溶湯重量比での添加量をそれぞれ図2a),b)に示す。

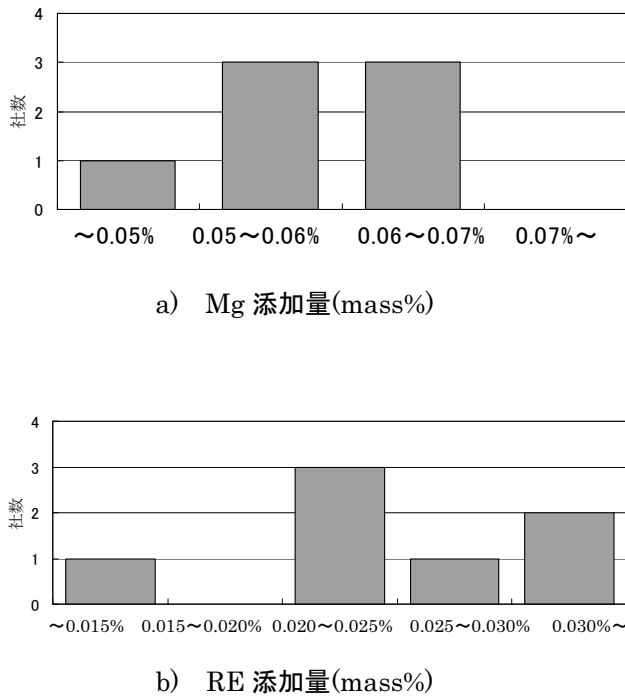


図2 Mg, REの添加量調査の結果

各社の元湯成分、製品重量、ライン配置等の要因により様々な種類の球状化剤が用いられている。Mgは少なすぎると球状化率の低下、多すぎるとザク巢(多孔質の巢)発生の原因になる⁶⁾ことが知られているため、Mg添加量としては各社とも共通して概ね0.05%~0.07%となるように設定されていた。

これに対し、REは多いところで0.030%以上、少ないところで0.015%以下と、添加量に大きな開きが見られた。RE添加量を多くしている企業はキュポラで操業をしているため元湯中の硫黄(S)量が多く、REの脱硫効果を存分に得られるよう、RE添加量を多めに設定しているとのことだった。

聞き取りを行った9社のうち、RE量の削減対策を講じたことがある、もしくは現在講じていると回答した企業は2社であった。再びRE価格が

高騰した場合、地域のものづくり産業に与える影響は大きいと考えられ、RE削減技術の確立が急務であることが明確となった。

3. 予備実験

REの使用を削減もしくは他の元素で代替して健全な鋳物を作る技術の開発を目指し、その前段としてREが球状黒鉛鋳鉄製造にどのように影響するかを、予備実験により調査した。

3.1 実験方法

実験に用いる鋳鉄の溶湯は、銑鉄、鋼板を原料に用いて、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℃まで昇温した後、RE量を0%、0.5%、1.0%、1.5%、2.0%に調整した球状化剤(表1)を用い、置き注ぎ法にて接種・球状化处理した。接種とは溶湯処理の一環で、鋳鉄のチル化(白銑化)の防止や黒鉛化促進を目的として、溶湯を溶製後にFe-Siを添加する作業である。接種剤にはCa, Ba系のものを使用し、接種剤、球状化剤はそれぞれ溶湯重量比で0.40%、1.37%用いた。球状化处理した溶湯は、ただちにYブロックに鋳込み、45分後に型ばらしを行った。このYブロックをJIS Z 2201 4号試験片に加工し、引張試験により機械的性質を、組織観察により球状化率、パーライト面積率、黒鉛粒数を算出することで、金属組織を調べた。さらに引け性を評価することを目的として、上底φ50 mm、下底φ60 mm、高さ60 mm程度(堰肉厚3 mm、幅40 mm)の円柱状試験片を鋳造し、これの表面、および中心を縦に切断したものの切断面を目視で観察した。

表1 球状化剤の成分(mass%)

RE	Si	Mg	Ca	Al	Fe
0.0	47	4.9	2.3	0.20	残部
0.5	47	4.9	2.3	0.35	残部
1.0	46	4.9	2.3	0.50	残部
1.5	46	4.8	2.3	0.65	残部
2.0	45	4.8	2.3	0.80	残部

通常の鋳鉄製造において、接種は溶湯を取鍋に移す際に置き注ぎ法等により一度行うのみである。しかし、溶湯保持時間が長くなると接種の効果が薄れるため、注湯直前に個別に接種する、後期接種が現在盛んに奨励されている。今回は、この後期接種の影響を調べるために、溶湯重量比で0.1%の粉末状

表 2 試験片成分分析(mass%)

成分分析

球状化剤中のRE	RE添加量	C	Si	Mn	S	P	Mg	Cr	Al	La	Ce
0.0	0.000	3.61	2.52	0.30	0.007	0.020	0.042	0.037	0.015	<0.001	<0.001
0.5	0.007	3.64	2.52	0.29	0.008	0.019	0.041	0.037	0.017	0.002	0.003
1.0	0.014	3.68	2.51	0.28	0.008	0.020	0.039	0.037	0.017	0.004	0.007
1.5	0.021	3.66	2.53	0.28	0.007	0.019	0.037	0.037	0.018	0.006	0.011
2.0	0.027	3.69	2.50	0.28	0.007	0.021	0.040	0.038	0.021	0.008	0.016

の接種剤を、それぞれ注湯流接種、鋳型内接種にて接種し、同様に機械的性質、金属組織、引け性を評価した。注湯流接種は、取鍋から湯口まで注湯する間に杓で接種剤をふりかけるように、鋳型内接種は鋳型の湯口部に接種剤をあらかじめ設置しておくことで行った。

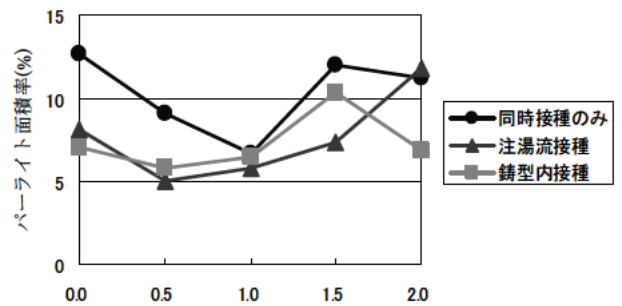
3. 2 結果と考察

3. 2. 1 成分分析

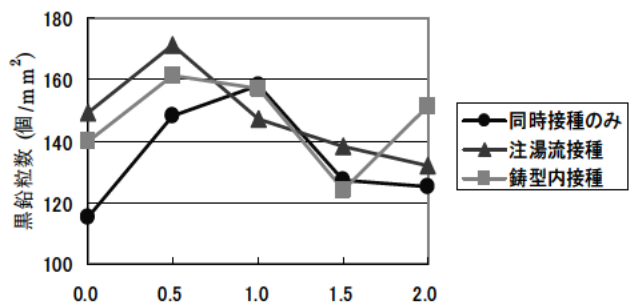
鋳造した試験片の化学成分を表 2 に示す。RE の主成分は La, Ce であり、これらの成分比から、添加した RE の約 70%~90%程度が試験片中に残留しているものと見積もられた。RE は沸点が高いことや、La や Ce の硫化物は溶湯中で懸濁し、系外へ放出されにくいことによると考えられる。

3. 2. 2 RE・後期接種の金属組織への影響

接種条件を変えた試料について、RE 添加量の変化に伴う黒鉛球状化率、パーライト面積率、黒鉛粒数(以下粒数とする)の変化をそれぞれ図 3a)-c)に、同時接種のみと、注湯流接種を行った RE0.5%の試験片の組織写真をそれぞれ図 4a),b)に示す。

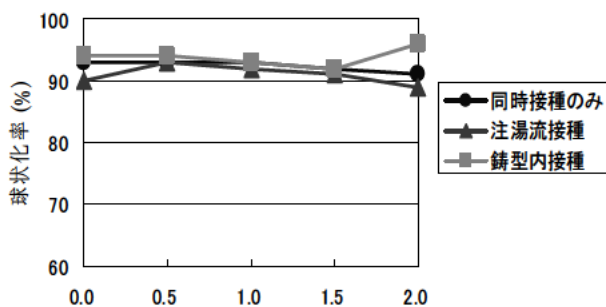


b) パーライト面積率

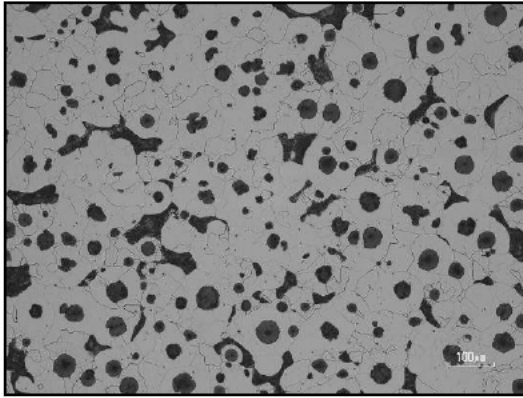


c) 黒鉛粒数

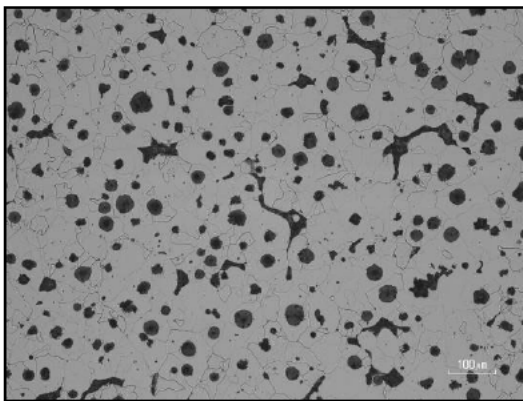
図 3 各種組織観察結果
(横軸は球状化剤中の RE 量(mass%))



a) 球状化率



a) 同時接種のみ



b) 注湯流接種

図4 金属顕微鏡による組織写真
(RE0.5%, 観察倍率 100)

各試料とも S 量は約 0.008%と少量であり, S による球状化阻害効果がなかったと考えられ, 全ての条件で球状化率は 90%前後であった. 同時接種のみの場合, RE0%~1.0%までは粒数が増え, パーライト面積率が減少した. しかし, 1.0%を超えると逆に粒数が減り, パーライト面積率が増加した.

後期接種(注湯流接種, 鑄型内接種)をした場合, RE0%, 0.5%で注湯流接種, 鑄型内接種ともに粒数の増加が確認された. これは後期接種により溶湯中に黒鉛晶出のきっかけとなる核を供給したため, 粒数が増加したものと考えられる. RE1.0%の場合は, 同時接種のみの条件で粒数が約 160 個/mm²ときわめて多く, RE に起因する黒鉛晶出の核が溶湯中に豊富に存在していたと考えられる. このため, 後期接種による核の供給効果が薄れ, 粒数の増加が見られなかったものと考えられる. RE1.5%, 2.0%の場合, 後期接種による粒数の増加は見られなかった.

これらのことから今回の実験では, RE には粒数

を増加させ, パーライト面積率を減少させる効果があること, 粒数の増加という観点から考えると, RE の添加量には適値があり, その値に満たない場合は後期接種により粒数増加を助長するが, その値と同じ, もしくは超えると後期接種による粒数増加効果は得られにくくなることが考えられる.

3. 2. 3 RE・後期接種の機械的性質への影響

各条件で作製した試料の引張強さ, 伸びをそれぞれ図 5a),b)に示す.

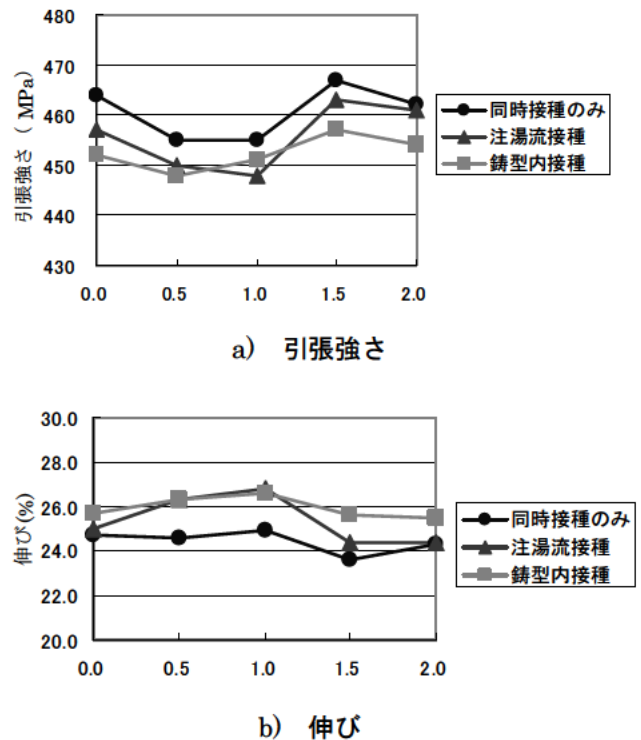


図5 引張試験結果
(横軸は球状化剤中の RE 量(mass%))

同時接種のみの場合, 引張強さは, RE0%~1.0%まで下がるが, 1.5%, 2.0%ではわずかに高くなり, 伸びはおおむね引張強さを反映した結果となった. 組織観察および強度試験の結果から, RE0%~1.0%までは黒鉛粒数が増加, パーライト面積率が減少することで, 引張強さが低下し, 逆に RE1.5%, 2.0%では黒鉛粒数が減少, パーライト面積率が増加して, 引張強さが高くなったと考えられる.

後期接種をした場合, すべての RE 添加量で引張強度が下がり, 伸びが上がる結果となった. 特に RE1.0%では, 組織観察の結果, 粒数の増加に効果がなかったが, 引張強度の低下, 伸びの上昇は確認された. このことから, 後期接種は球状黒鉛鑄鉄の

靱性向上を大きく促進する働きがあると考えられる。

菅野らは黒鉛粒数が増加するにつれてパーライト面積率が減少し、伸びが大きくなるとしており⁸⁾、今回の実験の結果は、この報告と概ね相関がとれていた。

3. 2. 4 RE・後期接種の引け性への影響

今回用いた試験片では、外引け（鋳肌が内部へとへこむ欠陥）は確認されなかった。引け巣（鋳物に発生する空隙欠陥）として、空隙が表面に露出したものと、内部に密閉されているものの二通りを確認した。前者を表面開孔、後者を内引け巣として、結果を表3にまとめた。

表3 引け試験結果

全て外引けなし

RE(mass%)		表面開孔	内引け巣	○: 引けなし ×: 引けあり
0.0	同時接種のみ	×	×	
	注湯流接種	×	×	
	鋳型内接種	×	×	
0.5	同時接種のみ	×	○	
	注湯流接種	×	○	
	鋳型内接種	○	○	
1.0	同時接種のみ	×	○	
	注湯流接種	○	○	
	鋳型内接種	×	○	
1.5	同時接種のみ	×	×	
	注湯流接種	×	○	
	鋳型内接種	○	○	
2.0	同時接種のみ	×	○	
	注湯流接種	×	○	
	鋳型内接種	○	○	

RE0%では後期接種の有無にかかわらず、表面開孔、内引け巣の両方が確認された。RE0.5%以上では引け性は大きく改善され、特に内引け巣はほとんどの条件で抑えられていた。またRE0.5%以上でも、後期接種を行わないと表面開孔が生じるが、注湯流

接種もしくは鋳型内接種を行うことで発生率は約半分にまで抑制することができた。

これらのことから、RE0%ではほぼ確実に引け巣が発生するが、REの添加により内引け巣の発生が大幅に改善されること、後期接種はRE添加との併用により表面開孔の抑制に一定の効果があることが示された。

球状黒鉛鋳鉄の凝固形態はMushy型（かゆ状）凝固であり、凝固の過程で鋳物内部に固体と液体が共存する範囲が存在する⁹⁾。吉田らは中心部の凝固開始から表面の凝固終了までの時間(S)と、中心部の凝固に要する時間(I)との比(S/I)が0.6~0.7程度以下であれば、押湯からの給湯がない場合でも引け巣のない鋳物を作ることができるとしている¹⁰⁾。今回の実験では、REは引け巣の低減に大きな効果を示したため、凝固の形態に何らかの影響を与えたものと考えられる。

4 結論

RE資源の近況、地域内鋳鉄製造企業の調査および球状黒鉛鋳鉄製造におけるRE・後期接種の効果を検討した結果、以下の結論を得た。

- ・RE資源は今後多くの国で産出されることが見込まれている。
- ・地域内鋳鉄製造企業は、各社最適なRE添加量を調整しているが、RE削減対策を講じている企業は少なかった。
- ・REには粒数を増加させる働きがあり、RE1.0%の球状化剤を用いた場合に最も効果があった。
- ・後期接種は注湯流接種、鋳型内接種ともにRE添加が少ない場合に粒数の増加を助長するが、REが多くなると、効果が弱くなり、適値が存在することが分かった。
- ・REの添加なしでは内引け巣が著しく発生しやすいが、REを添加することで改善されることが分かった。
- ・後期接種は、RE添加との併用により表面開孔の低減に一定の効果があった。

謝辞

地域内鋳鉄製造企業調査では、ご多忙のなか球状化剤使用条件をはじめ、生産技術に関する大変興味深いお話を聴かせていただきました。ここに深く感謝の意を示します。

参考文献

- 1) 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)
- 2) 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)
- 3) 井上幹邦：“レアアースに関する最新動向”. レアアース代替・削減技術講習会(第2回)テキスト 1,p1-6 (2012)
- 4) 渡辺寧：“レアメタル資源の供給と需要の最新動向”. 第40回鑄鉄鑄物研究部会テキスト,p1~8 (2013)
- 5) 鈴木勇佑ほか：“球状化剤中のレアアース”. 鑄造工学,84,p671-674 (2012)
- 6) 張博：“鑄鉄鑄物の不良対策”. 素形材,53(6),p21-29 (2012)
- 7) 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)
- 8) 菅野利猛：“鑄鉄溶湯の不純物除去と無害化の研究”. 素形材,51(6),p26-32 (2010)
- 9) 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)
- 10) 吉田敏樹ほか：“球状黒鉛鑄鉄のひけに及ぼす鑄物表面と内部の凝固時間比の影響”. 鑄造工学,70,p709-715 (1998)