

## 鑄鉄溶湯の鑄造特性に及ぼすトランプ元素の影響

藤川 貴朗\*, 村川 悟\*, 金森 陽一\*, 河合 真\*

Effects of Trampe Elements on the Castability of Molten Cast Iron

by Takao FUJIKAWA, Satoru MURAKAWA,  
Yoichi KANAMORI and Makoto KAWAI

A large quantity of impurities elements are contained in the iron scrap. The effects of trampe elements on the castability have been examined to use this scrap as a cast-iron raw material. Examined properties are fluidity, chilling tendency, shrinkage tendency and section sensitivity. Three Cup Thermal Analysis System has been evaluated in order to prediction of molten cast iron. The elemental effect of a small quantity can be measured with this technique. It becomes possible that adequate treatment of the melt and a defective countermeasure are planned referring to these data at the factory.

Key words : impurity, trampe element, cast-iron, castability, three cup thermal analysis system

### 1. はじめに

家電、自動車等の解体時に発生する鉄系スクラップには、様々な種類の不純物元素が含まれている。この不純物元素のうち、スクラップを再生利用して鋼を製造する場合に、有害かつ除去困難な元素のことを、特にトランプ元素と言う。近年では、トランプ元素はますますその含有量が増し、リサイクルを阻害するので、大変やっかいな問題として認識されている<sup>1)2)</sup>。このため、鉄のリサイクル分野では様々な研究が行われているけれども、このままではリサイクルシステムに限界が訪れるだろうと言われている<sup>3)4)</sup>。

一方本研究で対象とする銑鉄鑄物業界では、一般廃棄物の鉄スクラップをほとんど利用していない。その理由は、鑄物製品の欠陥や、製造上のトラブルを起こすリスクが大きすぎるためである。しかし、鑄鉄の不純物元素への許容力は比較的大きく、その及ぼす効果は鉄鋼の場合とは違った特徴を持っているし、一部ではかえって機械的性質を改善する場合がある。ゆえに、この鉄源を鑄造業界で利用する技術を開発し、

スクラップのリサイクルを促進することには意義がある。

### 2. 研究の具体的目標と方針

以下のように研究を2つの側面に分けて実施した。

#### ①トランプ元素の鑄造特性に及ぼす影響の評価

鑄鉄の品質に及ぼす不純物元素の効果については、従来から数多くの研究が行われている<sup>5)</sup>。しかしその多くが鑄鉄の機械的性質について検討されたもので、製造現場で問題となる鑄鉄の鑄造特性については研究が不足している。そこで、本研究ではトランプ元素として、特に高張力鋼板に添加されている元素を選び、ねずみ鑄鉄の鑄造特性(チル特性、湯流れ、引け性、各種欠陥の有無、肉厚感受性など)に及ぼす影響を調査した。本実験で調査した元素は、V, Mo, P, Ti, Al, Cr, CuおよびSである。

#### ②鑄鉄溶湯特性の実用的評価手段

鑄鉄溶湯の評価手段として、現状で提案されているものとしては、炉前のCEメータによる熱分析、チル板試験、3カップ法による熱分析、熱分析によるチル臨界冷却速度測定などがある。

\* 金属センター研究グループ

このうち3 カップ法<sup>9)</sup>による熱分析を取り上げ、  
①で述べた実験のすべての溶湯について熱分析  
を試み、3 カップ法により得られる指標である  
黒鉛化度の有効性を評価した。

### 3. 実験方法

#### 3. 1 溶解方法

溶解原料として銑鉄(高純度銑), 鋼材, Fe-Si, Fe-Mn, Fe-P, Fe-S, Fe-V, Fe-Mo, Fe-Al, Fe-Ti, 電解Cr, 純銅, 接種材Ca-Si等を用いた。アルミナるつぼで築炉した高周波誘導炉を用いて、表1の標準組成のねずみ鉄溶解湯を40kg溶解した。図1のように銑鉄, 鋼材, Fe-Siで溶解を開始し, 1,673Kで標準組成に調整用の合金元素を添加した。1,773Kに温度が到達した時点で, トランプ元素添加用の合金を加えて, 10min間温度保持した。その間にガス分析用試料, 石英管でピン試料を採取した。これらを試料の化学組成分析に用いた。セラミックファイバー取鍋に20kg出湯して测温しながら1673Kになるのを待ち, 複合鋳型, 引張試験片用鋳型に注湯し, 同時に3 カップ熱分析用カップに注湯した。残湯20kgに取鍋中で0.2%Ca-Siで接種した後, 同様にガス分析用試料を採取し, 1,673Kで複合鋳型と引張試験片用鋳型に鋳込んだ。型ばらしは, 注湯後90minとした。

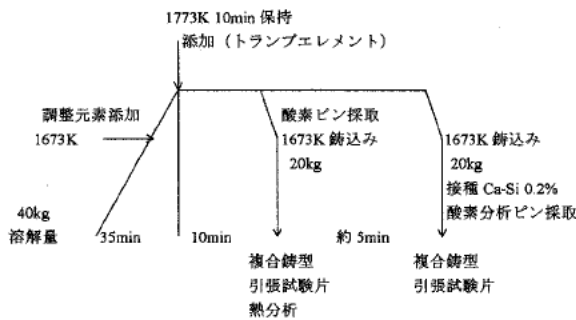


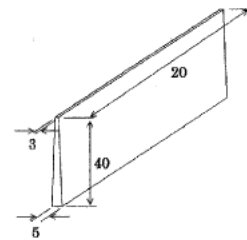
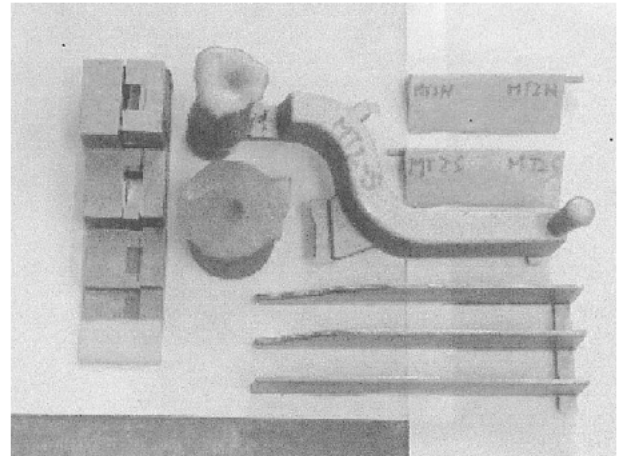
図1 溶解プログラム

表1 鉄の標準組成 (mass%)

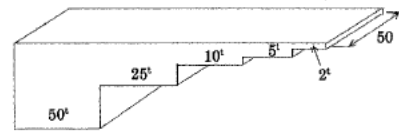
| C   | Si  | Mn      | P    | S                 |
|-----|-----|---------|------|-------------------|
| 3.5 | 2.0 | 0.3~0.5 | 0.02 | 0.02, 0.06 or 0.1 |

#### 3. 2 複合型試験片の寸法と評価方法

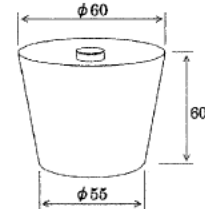
複合型試験片から鋳込んだ試料の概観を図2に示し, 併せて各試験片のサイズを示す。この試験片は, 伊崎らの報告<sup>9)</sup>を参考にし, 使用承諾の厚意を得て採用したものである。フェノー



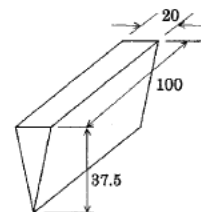
湯流れ試験片



階段状試験片



引け試験片



チル試験片

図2 複合試験片の概観と寸法

ルウレタン系有機自硬性鋳型で造型した複合試験片からは, 板状湯流れ試験片, くさび型チル試験片, 階段状試験片50, 25, 10, 5, 2mm, 引



け試験片 (円筒1kg程度) が採取できる。板状湯流れ試験片は試験片の総重量で湯流れ性を評価した。くさび形試験片は破断面のクリアーチル深さで評価した。引け試験片は、外引けを粘土によって詰めた場合の重量増から求めた引け体積、およびアルキメデス法で求めた比重で評価した。本実験ではすべてねずみ鑄鉄であるので、引け試験片の中央断面に内引けは起こらなかった。

階段状試験片の最肉厚部50mmの堰付近には引けを生じる場合があり、50mmと25mmの段差部のホットスポット部には差込欠陥が現れるので、これらも併せて評価した。階段状試験片の各肉厚中央部の冷却速度を別途熱分析によって測定した。1273K付近の冷却曲線の接線の勾配から求めた冷却速度はそれぞれ、50mmで5K/min、25mmで45K/min、10mmで115K/min、5mmで275K/min、2mmで700K/min (2mmは推定) であった。この熱分析を行った部分を切り出し、組織を調べて肉厚感受性を評価した。加えて、接種した試料については、組織写真から画像解析によって黒鉛片の平均長さを測定した。

画像解析は次のようなルーチンで行った。順に、画像取り込み、シャープニング、2値化(大津法)、粒子除去、最大粒子長と面積率の測定、結果表示、画像データ、結果のセーブである。

引張試験片用鑄型からは径30mmの丸棒を2本採取し、これよりJIS8C号試験片で引張試験を行い、試験片チャック部でブリネル硬さを測定した。

### 3. 3 3 カップ法による熱分析試験の評価

3カップ法による熱分析により、接種、処理無し、テルル添加の3種の熱分析曲線が得られる。図3に熱分析曲線の解析方法を示す。

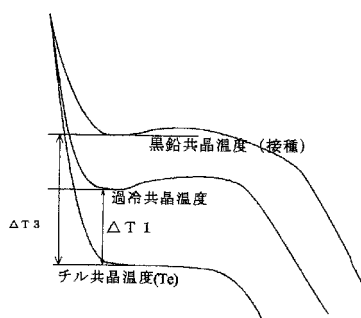


図3 熱分析曲線の解析方法

接種剤入りのカップから得た熱分析曲線から黒鉛共晶温度を、何も入っていないカップの熱分析から過冷共晶温度を、Te入りのカップから

得た熱分析曲線からチル共晶温度をそれぞれ自動で表示する。過冷共晶温度とチル共晶温度の差を  $T1$ 、黒鉛共晶温度とチル共晶温度の差を  $T3$  とし、 $T1 / T3$  を黒鉛化度とした。

### 3. 4 溶製した試料の化学組成

本研究で検討するトランプエレメントは、V, Mo, P, Ti, Al, Cr, Cuである。この7元素について、硫黄のレベルを0.02と0.1mass%の2種(一部0.06)に振って、硫黄との相互作用を調べた。この2種は実操業におけるキュボラと電気炉の溶湯に相当する。さらに溶湯に対して接種あり、無しの場合の鑄造特性を調べることとした。溶製した試料のトランプエレメントの添加量範囲を、表3に一覧にして示す。

表2 トランプエレメントの添加量

| 元素 | シリーズ名 | 範囲(mass%)   |
|----|-------|-------------|
| V  | MA    | 0.02 ~ 0.08 |
| Mo | MB    | 0.02 ~ 0.25 |
| P  | MC    | 0.02 ~ 0.19 |
| Ti | MD    | 0.02 ~ 0.1  |
| Al | ME    | 0.02 ~ 0.4  |
| Cr | MF    | 0.05 ~ 0.15 |
| Cu | MG    | 0.02 ~ 1.3  |

## 4 実験結果と考察

### 4. 1 鑄造特性に及ぼすトランプエレメントの効果

本実験で得られたデータは多量で、そのすべてを報告できないので、ここではTiについての結果のみをやや詳しく述べる。その他の元素は元素ごとに要約した結論だけを記すので、データの詳細とその解釈については、追って出版予定のデータ集を参照していただきたい。また、本結果から新たに得た知見は、表3に示した一覧表の各枠内右側に単純化して  $\times$  で示したので、各種元素の効果の全体像の理解に利用されたい。

#### 4. 1. 1 Vの影響

ごく微量の添加の場合、黒鉛化促進能があった。0.05mass%以上ではチル化元素として働き、引け傾向を増した。低硫黄の溶湯の場合、チル化元素としての効果が顕著であった。硫黄の添加はこれを緩和できるが、本実験の場合では無くすることは出来なかった。接種は湯流れを改善したが、引け傾向を増すことがあった。さら

に高硫黄の場合、差込欠陥を引き起こした。

4. 1. 2 Moの影響

すでに報告されている傾向とほぼ一致した結果が得られた。硫黄の添加はこれを緩和できるが、本実験の場合ではなくすることは出来なかった。湯流れは硫黄の量により変化の傾向が変わった。

4. 1. 3 Pの影響

黒鉛化に関しては影響は弱い。低含有量では黒鉛化能があるが、それ以上では変化がなかった。高硫黄の場合ステダイトが目立ち始めたが、接種によりセル内でも現れた。湯流れは高硫黄の場合に改善効果があるが、低硫黄ではそれほど変化しなかった。

4. 1. 4 Tiの影響

図4にTi含有量と、3カップ熱分析法で得られた各共晶温度の結果を示す。この手法では、黒鉛化傾向は  $T1 / T3$  で得られた黒鉛化で示される。図から判るように低硫黄接種無しでは約0.06mass%まで黒鉛化促進傾向であるが、0.1mass%では一般に知られているTiによるチル化傾向が現れる。高硫黄では、このチル化傾向がほとんど変わらないか若干緩和するようである。接種により組織は改善されるが、高硫黄では改善効果は小さい。

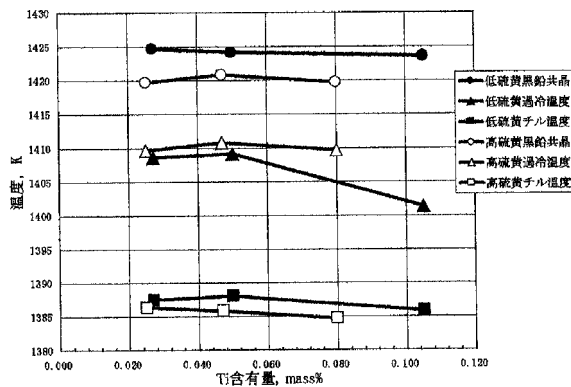


図4 Ti含有量と共晶温度の関係

図5に黒鉛化度とチル深さの関係を示す。図中白抜きの接種後の点は、接種なしの黒鉛化度の値をそのまま使ったものである。接種なしのチル深さからそのまま直下の値に変化することを示している。この図から、黒鉛化度とチル深さは相関が良いことが判る。

図6および図7にそれぞれ低硫黄、高硫黄の場合の鑄造特性に及ぼすTi含有量の影響を示す。ここで、相互比較に用いた指数は、湯流れについては試験片重量を(g)をそのまま採用し、引け

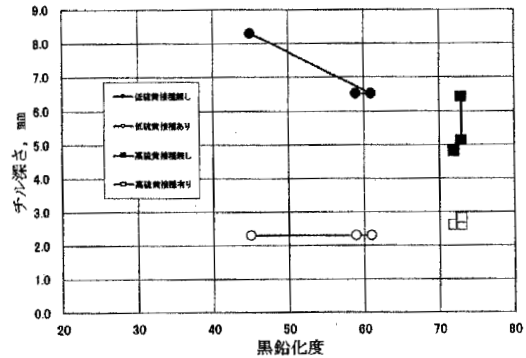


図5 Ti試料の黒鉛化度とチル深さの関係

については外引け体積 (cm<sup>3</sup>) を500倍したものである。低硫黄ではやや引け傾向が強くなり、接種により湯流れが悪化した。Tiにより引け傾向が増した。高硫黄では接種した場合の湯流れがさらに悪化し、Ti含有量増とともに引け傾向が増した。また、接種により差込が発生するが、低硫黄の場合にこの傾向が強い。

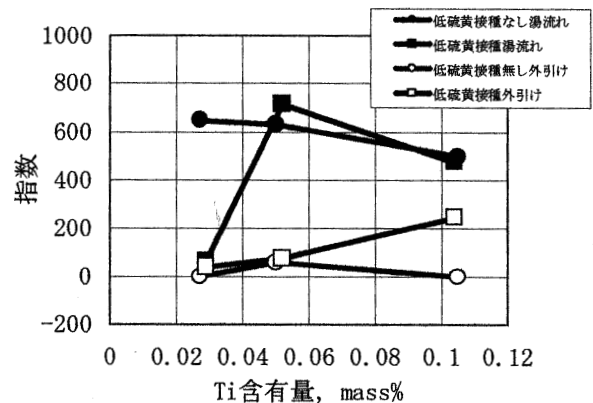


図6 鑄造特性に及ぼすTiの影響(低硫黄の場合)

4. 1. 5 Alの影響

強力な黒鉛化元素として働いた。引け傾向、湯流れ、差込等の欠陥を増した。機械的性質は低下したが、硫黄でこれを緩和できることが判った。

3カップ法による黒鉛化能の評価はチルさせることが出来なかった。Teの量を増さなければ使えない。

4. 1. 6 Crの影響

低硫黄では、Cr含有量増加と共にチル化傾向は増加した。低硫黄では接種の改善効果は非常に大きい。低硫黄では湯流れを改善し、高硫黄では湯流れをさらに向上させた。Crは引け傾向を増し、さらに接種を行うと引け傾向を増した。高硫黄の場合差込欠陥を引き起こす場合があった。

表 4 黒鉛化に及ぼす各種元素の効果のまとめ

|    | 本研究の結果 |      |      |              |      |      | Neumann <sup>9)</sup><br>m' | Jevtunov <sup>14)</sup><br>黒鉛化係数 | Pawowsky <sup>13)</sup><br>黒鉛化係数 | Margerie <sup>10)</sup> |      |      |     | 菅野, 森中, 中江 <sup>6)</sup> |      |
|----|--------|------|------|--------------|------|------|-----------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------------------|------|------|-----|--------------------------|------|
|    | 黒鉛共晶   | 過冷共晶 | チル共晶 | $\Delta T_e$ | 黒鉛化度 | チル深さ |                             |                                  |                                  | 黒鉛共晶                    | チル共晶 | 炭素活量 | 黒鉛化 | 黒鉛共晶                     | チル共晶 |
| V  | ↘      | ↗    | →    | ↘            | ↗    | ↗    | +0.135                      | -2                               | -2.5                             | ↘                       | ↗    | ↗    | 阻害  | ↘                        | ↗    |
| Mo | ↘      | ↘    | ↘    | ↘            | ↗    | →    | +0.015                      | -0.7                             | -0.3                             | ↘                       | ↘    | ↘    | 阻害  | ↘                        | ↘    |
| P  | ↘      | ↘    | ↘    | ↗            | ↗    | →    | -0.33                       | +0.2                             |                                  | ↘                       | ↘    | ↘    | 中性  | ↘                        | ↗    |
| Ti | ↘      | ↘    | ↘    | ↗            | ↗    | ↗    | +0.14                       | +3                               | +0.4                             | ↘                       | ↗    |      | 阻害  |                          | ↗    |
| Al | ↗      | ↗    | ↗    | ↘            | ↗    | ↘    | -0.22                       | +10                              | +0.5                             | ↗                       | ↗    |      | 促進  |                          | ↗    |
| Cr | ↘      | ↘    | ↗    | ↘            | ↘    | ↗    | +0.063                      | -1.5                             | -1                               | ↘                       | ↗    | ↗    | 阻害  | ↘                        | ↘    |
| Cu | ↗      | ↘    | ↘    | ↗            | ↘    | →    | -0.074                      | +1                               | +0.2                             | ↗                       | ↘    | ↗    | 促進  | ↗                        | ↗    |

|    | 香川 <sup>12)</sup> |               |      |       | Scheneck <sup>11)</sup> |    |         |         | 中村 <sup>7)</sup> |  |  |
|----|-------------------|---------------|------|-------|-------------------------|----|---------|---------|------------------|--|--|
|    | $\Delta TE/at$    | $\Delta U/at$ | 分配係数 | 相互作用  | 相互作用                    | Rc | Gp      | Temp. K |                  |  |  |
| V  |                   |               |      | -12.2 | -7.88                   | ↘  | -20.3   | 2173    |                  |  |  |
| Mo | -3.46             | -3.27         | 1.6  | -7.5  | -4.28                   |    | (-64.1) | 2898    |                  |  |  |
| P  | -0.93             | -0.04         | 0.42 | 7.2   | 12.8                    |    |         |         |                  |  |  |
| Ti | -2                | -1.24         | 2.2  | -14.4 |                         | ↘  | -6.6    | 1941    |                  |  |  |
| Al | 8.65              | 9.44          | 0.02 | 8.8   | 5.3                     | ↗  | 21.5    | 933     |                  |  |  |
| Cr | -15.2             | -16.16        | 4    | -6.2  | -5.08                   | ↘  | -19.4   | 2148    |                  |  |  |
| Cu | 11.73             | 12.53         | 0.07 | 7.3   | 4.06                    | ↗  | 3.1     | 1356    |                  |  |  |

\* 測定不可域あり

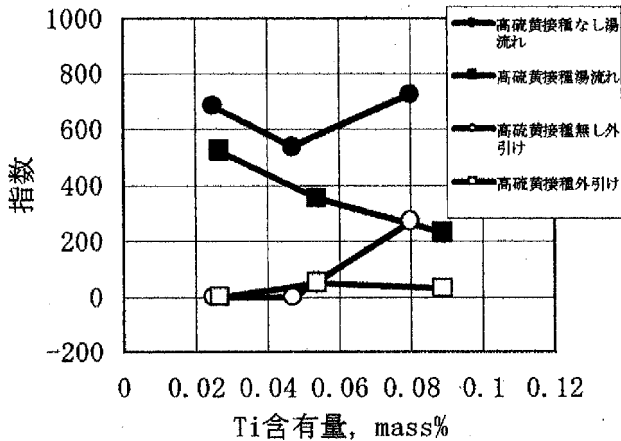


図7 鑄造特性に及ぼすTiの影響(高硫黄の場合)

4. 1. 7 Cuの影響

低硫黄では、Cu含有量の増加と共に、黒鉛化度が低下した。これは共晶過冷温度が低下するためである。チル化傾向はほとんど変化しなかった。一般に知られている傾向とはやや異なる結果が得られた。含有量増加に伴う強度上昇は、基地組織のパーライト化によるので、過冷黒鉛を減らせばより効果的である。湯流れは硫黄のレベルによって変化した。

4. 2 3カップ熱分析法による黒鉛化度の変化

鑄鉄の溶湯の黒鉛化に及ぼす各種元素の効果は従来から多くの報告がある。それらの報告において黒鉛化能を解釈する方法には様々な考え方がある。基本的なものとして、Neumannのように鑄鉄の炭素溶解度への寄与度から説明するもの<sup>9)</sup>、Margerieのように黒鉛共晶とチル共晶の温度差によって説明するもの<sup>10)</sup>、他成分系の化学的な相互作用から説明するもの<sup>11)</sup>、共晶の成長速度への寄与<sup>12)</sup>あるいはそれが分配係数に現れているとするものなどがある。これらはいずれも黒鉛化への効果を、各元素ごとに係数などの形で表現している。いずれも最終的には大きな矛盾なく基礎となった実験データを説明できる。しかし、現実の鑄造現場での溶湯黒鉛化に適用しようとする場合には、含有元素間の相互作用があるので、単純では無いとするものがほとんどであるし、実際にそのような複雑な現象を経験する。

本研究で意図する、微量のトランプ元素の黒鉛化能へ及ぼす効果は、元素間の相互作用を無視することが出来ないので、従来の結果と異なる傾向を示すことが予想された。そこで、

本実験の結果と従来の報告の傾向を一覧表にまとめて表4に示す。従来の結果<sup>13)~15)</sup>は各研究者ともほとんど同一である。そして、黒鉛化への寄与は阻害あるいは促進の二者択一的にまとめられている。本実験の結果は単純ではなく、黒鉛化への寄与が元素量によって変化することを示している。V, Mo, P, Ti, Alについては黒鉛化度は山形に変化している。

含有量と黒鉛化度の変化をさらに検討するため、硫黄レベル別に整理したものが図8, 9である。図8は低硫黄の溶湯の場合であるが、V, Mo, Tiが低含有量で黒鉛化能を持っていることがわかる。そしてさらに含有量が増せば、従来の報告通りの結果を示している。一般にはチル化元素であるとされるにもかかわらず、黒鉛化を促進するこの傾向が、酸素、窒素、硫黄との親和度の大きいTi, Vで顕著である。ゆえに酸素などとの相互作用によってこの傾向が現れたと考えることが出来る(ただし、Alは酸素との親和性が強いが、元々黒鉛化促進元素であるので例外)。本実験の溶湯の酸素レベルは約10~15 ppm窒素は約50ppmでほぼ一定なので比較が可能である。図9は高硫黄の場合である。この含有量では、硫黄そのものが黒鉛化促進元素として働くので黒鉛化度は基本的に高いレベルとなっている。さらに、硫黄によって先ほどの効果が緩和されていることがわかる。Vについては、山形の挙動を示しているが、硫黄量が0.06mass%とやや少ないためであると解釈できる。

以上のことから、3カップ法による熱分析から得られる黒鉛化度の指標が、微量レベルのトランプ元素の黒鉛化に及ぼす効果の検出に十分利用できることがわかった。さらに、元素間の相互作用に起因する僅かな差異を検出できることから、複雑な多成分系での黒鉛化能の評価においても採用できると考えられる。

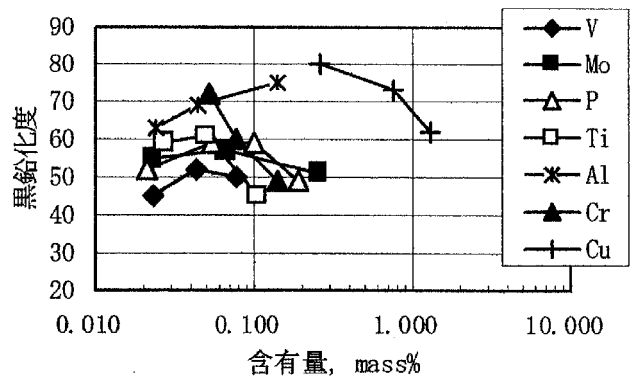


図8 元素含有量と黒鉛化度(低硫黄)

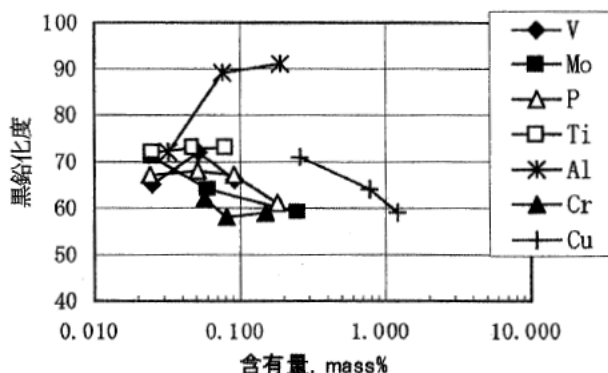


図9 元素含有量と黒鉛化度(高硫黄)

### 5. まとめ

本研究は以下の3点のように総括することが出来る。

- 1) 実用レベルのねずみ鑄鉄の鑄造特性に及ぼす、トランプエレメントの効果を7元素について明らかにした。これらの元素は微量添加の場合従来の報告と異なる挙動を示すことがある。
- 2) トランプエレメントの鑄造特性に及ぼす悪影響を硫黄によって緩和できることを示した。これはキューボラによる鑄鉄溶解が有利なことを示している。
- 3) 3カップ法による熱分析を利用した黒鉛化度指標は有用であり、微弱な溶湯性状変化をも検出できる。

トランプエレメントの含有する鉄源を鑄鉄へ利用しようとする場合、鑄鉄の鑄造特性に及ぼす効果を検討した報告は意外なほど少ない。しかし、鑄鉄のトランプエレメント含有許容度は鋼に比べて大きいので、リサイクル促進の見地、コストメリット等から、その意義は十分あると考えられる。従来の報告のみならず本研究のデータを、その際の資料として、また不良対策や操業上のトラブルの解決に利用していただければ幸いである。

### 謝辞

本研究は平成11年度地域活性化連携促進事業費補助金を受けて実施したものである。ご指

導をいただいた工業技術院名古屋工業技術研究所中西勝主任研究官はじめ中小企業庁、東北、中部通商産業局の方々に深く感謝の意を表します。

### 参考文献

- 1) 片山裕之, 水上義正. 鉄のリサイクルプロセス. までりあ. Vol.35, No.12, p.1283-1289(1996)
- 2) 秋末治, 羽田隆司. 自動車用鋼板の開発と将来. 金属. Vol.65, No.4, p.287-294(1995)
- 3) 日本鉄鋼協会. 鉄スクラップ中のトランプエレメント分離法に関する基礎的検討 1996)
- 4) 日本鉄鋼協会. トランプエレメントの鉄鋼材料科学(1997)
- 5) 例えば日本鑄造工学会. 鑄鉄溶湯の性状および材質に及ぼす微量元素の影響(1997)
- 6) 管野利猛, 葉椰, 森中真行, 中江秀雄. 3カップ熱分析法によるチルの炉前判定. 鑄造工学. Vol.70, No.11, p.773-778(1998)
- 7) 例えば, M.Mori, K.Nakamura, H.Sumimoto. The Effects of Some Elements on the Chilling Tendency of Cast Iron. Trans. Japan Foundrymen's Soc. Vol.10. p.23(1991)など.
- 8) 伊崎博, 吉野正規. 一体試験片による鑄鉄溶湯性状の調査. 日本鑄造工学会第132回講演大会概要集p.88(1998)
- 9) F.Neumann, H. Schenck. Giesserei Vol.47, p.25(1960)
- 10) J.C.Margerie. Fonderie.Vol.259, p.333(1967)
- 11) H.Schenck, E.Steinmetzのデータ, 金属学会. 金属データブック. p.99(1974)
- 12) H.Hillert, Subba Rao V. V..The Solidification of Metals, p.204(1968).
- 13) E. Piwowarsky. Hochwertiges Gusseisen 2. Auflage.Springer. p.769(1951)
- 14) 堤信久. 鑄造. 東京, コロナ社. p.183(1979)
- 15) 香川明男, 岡本平. 鑄鉄凝固時の黒鉛化への合金元素の効力についての理論的評価. 鑄造工学. Vol.57, No.2,p.113(1985)