Authors: Werner Maschke and Dr. Manfred Jonuleit

酸素と硫黄– 鋳鉄溶湯の冶金学的パートナー

Technical Paper

ASKCHEMICALS
We advance your casting

初めに

あらゆる鋳造工場の目的は、小規模または大規模に良質の鋳物を連続的に生産することです。
これは、鉄合金を溶解して鋳造するための個々の条件を正確に決め、これを再現性のある方法で実行することによって達成されます。再現性よく溶湯の元湯状態（目標値）を作れるのであれば、溶湯（実際の値）の処理量が少なくなるか、溶湯の処理量の変動が少なくなります。溶湯を FeSi ベースの合金で作ることは、試行錯誤されています。溶湯の実際の状態は、「マグネシウム処理」として知られている方法によって、接種によって、場合によってはプレコンディショニングによっても、目標値が達成されます。誘導炉での鋳鉄バッチの溶解中に、溶存酸素量と総酸素量が変化します（図 1）[1] [2]。
FeSi 合金の溶湯処理中に炭化物を含まない鋳造を行うには、酸素と硫黄が必要です。
3 つのステップが実際に効果的であることが証明されています。これらの個々のステップは、時系列順に、互いに別々に実行され、互いに影響し合います。

- 事前調整（前処理）
- マグネシウム処理
- 接種

前処理

前処理の目的は次のとおりです。

溶湯内の溶存酸素の含有量を低く設定する。

溶湯中の硫黄にランタノイドの成分としてのセリウムを結合させる

セリウム化合物

セリウムを添加すると、処理剤 VL（Ce）2 の形で、熱力学的に安定した硫化物と酸化物が形成されます。

これは、溶解度積（1600°Cの K:平衡定数）[3]によって示されます。

CeS	2.5×10^{-5}
Ce_2O_3	1.0×10^{-17}
Ce_2O_2	1.0×10^{-20}

これらのセリウム化合物は、約 1500° C の温度範囲で安定しています。 それらは非常に細かく （Ø1–3 µm） 、球形で、比重が大きい（約 6.5 g /cm³）ため、鉄の溶湯に均一に分散されたままです。 その結果、Ce-O-S 化合物は不均質核生成触媒作用を高め、黒鉛化では「核」として作用します。

セリウムの添加量

セリウム添加量は、金属間化合物のための Ti、Pb、Bi などのいわゆる黒鉛化妨害元素の中和の必要性、および

溶存酸素と硫黄をセリウムに結合させて、酸硫化物形成ための含有量に従って計算されます。溶存酸素の含有量に関する信頼できるデータは、通常、鋳造工場ではわかりません。文献には、1～10 ppm の値が示されています。同様に、鋳造工場の　反応元素の量は一定ではなく、その品質は常にわかっているわけではありません。
試験により、セリウムの必要量は 0.002～0.006％（20–60 ppm）で十分であることが明らかになりました。
処理剤 VL（Ce）2 は、2％セリウムを含んで います[5]。さらに、VL（Ce）2 に Bi を添加した材料は、EN-GJS-400-18 / 18-LT などの鋳溶湯には、実際に効果的であることが証明されています。
しかし、ビスマスは黒鉛の阻害作用を持ち、黒鉛の球状化を「劣化」させます。
しかしながら、ビスマスとセリウムを組み合わせると、多数の核が形成され、多数の「小さな」球状黒鉛が形成されます[6]。 FeSi 合金 SMW 605 には、約 1％ビスマスと約 0.5％セリウムが含まれます。目的の効果を得るには、0.001～0.002％のビスマス（10～20 ppm）の添加で十分です[7]。

マグネシウムによる球状化処理（マグネシウム処理）

黒鉛が球状黒鉛の形で結晶化できるようにするには、表面張力、ひいては黒鉛と溶湯の間の界面張力が高くなければなりません。 酸素と硫黄は表面張力を低下させます。 マグネシウム、カルシウム、希土類などによる脱酸は、表面張力をほぼ倍増させます。 処理剤（FeSiMg、NiMg または純 Mg）を鋳溶湯に導入するいくつかの方法が実際に確立されています。 最も頻繁に適用される方法は現在

サンドイッチ法	(FeSiMg e.g. VL 53, VL 63)
コアードワイヤー法	(FeSiMg / Mg and mixtures)
コンバーター法	(純 Mg)
フローレット、インモールド法	(FeSiMg e.g. Noduloy 3, VL 7)
解放レードル法	(NiMg e.g. VL1, VL4 or FeSiMg e.g. VL53, VL63)

マグネシウム材料の変化

マグネシウムは、1500°Cの溶湯内で液相を介して気相に相変態します。 溶湯温度が 1500° C の場合、10 気圧というかなり高いマグネシウム蒸気圧が発生し、供給されたマグネシウムの大部分が湯面での蒸発により失われます。少量のマグネシウムのみが鉄の溶湯中へ溶解します。 溶存マグネシウムの温度依存性の減少は、「フェーディング」と呼ばれます。 一般的な条件において、マグネシウムの減少は 0.001～0.005％ Mg / min です。

供給されるマグネシウムの割合がさらに増えると、脱酸により反応スラグが形成されます（図 1）。

これには、処理剤に応じて、MgO、SiO2、CaO および FeO の構成成分の量が異なります。

これらの反応生成物は–溶湯内の乱流の助けを借りて–マグネシウム処理中に溶湯の表面に浮上し、後に除滓されます。

Time (min)		0	6	11	15	19	23	26	29	32	36
Treatment			T_{Nodul}		T_{Inoc}		SiC		Nodul.	Inoc.	
Temperature (°C)		1307	1392	1434	1480	1484	1510	1508	1510	1435	1380
Eutectic cell numbers (cm²)		692	317	250	149	122	105	94	72	23537	33859
D_{cell} (ppm)		0.94	0.53	0.78	2.89	1.22	1.70	1.87	1.22	0.32	0.15
D_{tot} (ppm)		18	14	–	15	8	5	4	4	4	5
Chem. Comp.	C	3.70	3.73	3.71	3.79	3.79	3.71	3.71	3.72	3.58	3.58
	Si	1.41	1.41	1.43	1.43	1.43	1.48	1.50	1.52	2.41	2.75
	S	0.018		0.017		0.017		0.017	0.017	0.016	0.018
	Mg									0.061	0.050

Effect of superheating above equilibrium temperature to the boiling temperature

$SiO_2 + 2C \rightarrow Si + 2CO$

Example: C = 3.70 %, Si = 1.41 %, T_{Nodul} = 1423 °C

図 1：誘導炉（NFI）での鉄の溶解中の酸有、温度、共晶セルの数の推移[2]。

反応生成物の除去は、フラックスを含む FeSiMg 合金 Dispersit によって加速できます。 最後に供給された内の「未使用」マグネシウムは、蒸気泡として溶湯を通って上昇し、大気中の酸素で燃焼します。
したがって、マグネシウム処理中のマグネシウムの材料変換には、以下が適用されます*：

<Mg>➔[Mg]➔{Mg}（1a）

[Mg]➔（MgO）（反応スラグ）（1b）

{Mg} 溶湯中➔{Mg} スラグ中 + {O2} 空気中➔{MgO} 煙（1c）

*）[x]材料 x が溶湯に溶解　（x）材料 x がスラグに溶解　{x}材料 x がガス状態　<x>固体材料 x

マグネシウムと硫黄の反応

導入されたマグネシウムは、自然に硫黄とも反応します。マグネシウム-硫黄の変化は、

[Mg] + [S] → [MgS]　　(2a)

形成された硫化マグネシウムの一部が、溶湯に残っているか、スラグに移動している場合：

[MgS]溶湯中 → (MgS)スラグ中　　(2b)

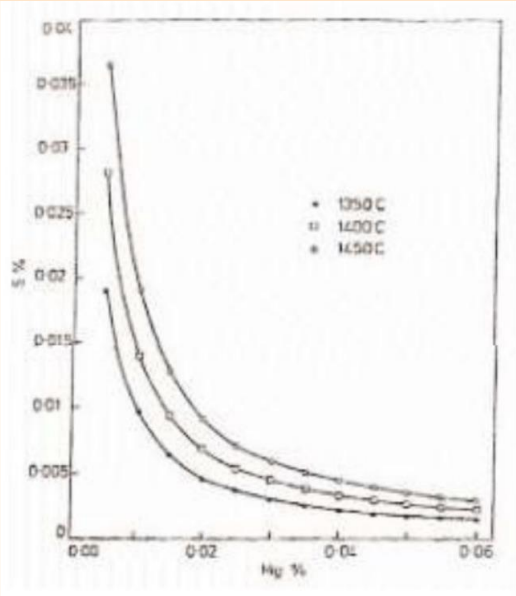
これは、溶融物中に残っている硫化マグネシウムの定量的評価の問題につながります。分析サンプルのスペクトル分析で決定された「残留硫黄含有量」は、式 2a で定義される反応に従うと仮定すると、化学量論的に同等の硫化マグネシウム含有量から見積もることができます。S total～MgS 平衡時
硫黄の枯渇は、反応式でマグネシウム処理が必要とする硫黄量を決定するとき、硫黄不足が考慮されなければなりません。
重量比で 1 の S が 0.76 の Mg に結合するか、または重量比で 1 の Mg が 1.32 の S に結合する。

マグネシウムと硫黄の溶解度

溶湯中のマグネシウムと硫黄の溶解度は温度に依存し、溶解度積で表されます

K (T° K) = [% Mg] x [% S]

図 2: 溶解度双曲線 % [Mg] x [S] = const.
at 1350, 1400 and 1450°C [8]



炭素飽和鉄の溶湯の溶解度積は、[8] [9] [10]によると

$K = [\%\ Mg] \times [\%S] = -1.3 \times 10^{-3} + 8.6 \times 10^{-7} \times t\ [°\ K]$

この式によれば、K 値は次の温度で次のように導出できます。

K	1500°C	22.5×10^{-5}
K	1371°C	11.4×10^{-5}
K	1315°C	6.6×10^{-5}
K	1250°C	1.0×10^{-5}

この数値は、溶湯の温度が低下すると溶存マグネシウムと溶存硫黄が硫化マグネシウムとして再び析出し、1250°Cで硫化マグネシウムとして溶湯中に完全に懸濁状態で存在することを示しています。

溶湯中の硫化マグネシウム

溶湯中の懸濁硫化マグネシウムの含有量の計算例を示します。

Mg 処理前　　SA = 0.0117%

Mg 処理後　　SE = 0.0068%

これは、0.0049%の硫黄が MgS としてスラグに含まれていることを意味します。T

MgS の硫黄含有量		=	0.0068%
MgS のマグネシウム含有量	0.76 x 0.0068	=	0.0052%
溶湯中の硫化マグネシウム	MgS 当量	=	0.0120%

この計算は、たとえば、 GJS(FC)溶湯中の 120 g の大量の硫化マグネシウムが発生していた場合、CaC_2 またはマグネシウム、またはセリウムを含む前処剤の脱硫によって削減できることを示しています。

溶湯と空気中の酸素との反応

硫化マグネシウム（MgS）は、処理された溶湯内で浮上し、次のように表面で反応します。

(MgS) + 1/2{O2}→（MgO）＋（S）（3）
（S）＋［S］
［S］＋［Mg］→（MgS）
（MgS）溶湯中　→ (MgS)スラグ中

これにより、溶湯が再硫化されますが、形成された酸化マグネシウムは取鍋スラグに残ります。
十分な量の遊離マグネシウムが溶湯中にまだ存在している場合、硫化マグネシウムが再び形成されます。
これはまた、マグネシウムの燃焼、すなわち溶湯中のマグネシウムの消費をもたらします。
マグネシウムは以下に従って溶湯から蒸発します。

［Mg］＋1/2{O2}→{MgO}

マグネシウムと酸素の反応

酸素は、溶湯中に溶解した形と化合した酸化物（酸化鉄、ケイ酸）の両方で存在します（図 1）。
それは、原材料を介して、溶湯と溶解炉および取鍋の耐火材料、さらには空気との反応により、
鋳鉄の中に侵入します。誘導加熱炉で溶解中、鋳造品の酸素含有量は、るつぼ反応（平衡反応）
によって影響を受ける可能性があります。

るつぼ反応：$(SiO_2) + 2[C] \rightarrow [Si] + 2\{CO\}$　　(4)

x%C と y%Si（平衡温度）の溶湯に対して与えられた C / Si 等温線より低い温度では、シリコンが
溶存酸素量を決定し、固体のケイ酸（SiO2）が沈殿します。平衡温度を超えると、炭素が溶湯の
酸素含有量を支配します。{CO}が形成され、SiO_2 が還元されます[11]。

部分反応：[Si] + 2 [O]→（SiO_2）[C] + [O]→{CO}

文献[2]によれば、3.7%C と 1.4%Si の溶湯の溶存酸素含有量は、平衡温度を下回ると減少し、温度が
平衡温度（沸点）を超えて再び上昇すると、増加に転じます。SiO_2 に結合した酸素含有量に反比例する
ことになります[11]。この状況は、共晶セルの数の減少、またはチル化傾向の増加と、黒鉛の晶出に必要
な核の減少とが相まって確認できます（図 1）。ただし、全体としては、溶湯の総酸素含有量は、球状化
処理温度の影響を受けます。それにもかかわらず、不適切なプロセスにおいては、結合酸素は、高い割合
でケイ酸（SiO_2）の形でまだ存在する可能性があります。この場合、MgO による SiO_2 粒子のスラグ化は、
以下の球状化反応の結果として予想されます。

2（MgO）＋（SiO_2）→（$2MgOSiO_2$）（5）
MgO の供給は必然的に反応によって与えられる。
{Mg} + [½O_2]・（MgO）（6）

0.2％取鍋接種、約 300 球状黒鉛粒数/ mm2、10％コメルライト、70…80％フェライト、残りのパーライト

GJS(球状黒鉛鋳鉄)の硫黄含有量が約 0.010％以下で、FeSiMg 合金– VL 53（S）により、比較的低い残留マグネシウム含有量 0.030％を目標にされます。

ケイ酸を含むすべての反応生成物は、鋳造業者によって「酸化物皮膜」と呼ばれる大面積の連続した構造を形成します。マグネシウム処理のために調製された溶湯中の結合酸素量を可能な限り低くすることが有利です。溶存酸素は、マグネシウム処理によって最小値になります。これは、球状黒鉛の形で黒鉛を晶出するための前提条件です。溶存酸素と溶存マグネシウムの含有量は反比例します[12]。
球状黒鉛を含む鋳鉄は通常、マグネシウム含有量（残留量）で評価されます。
ただし、酸素活量（a_o）を含めることもできます。[12]によると、10^{-7} が制限値として適用されます。

$a_o > 10^{-7}$ 片状黒鉛鋳鉄
$a_o < 10^{-7}$ CV 黒鉛鋳鉄または球状黒鉛鋳鉄

これによると、鉄のマグネシウム値が高いほど、球状化処理が成功することが保証できます。
ただし、鉄のマグネシウム含有量が多すぎると、レデブライトの形成、エッジの硬さ、引け巣の傾向の増加、ドロスなどの鋳造欠陥が発生します。
VL（Ce）2 のセリウムによる前処理などの対策にしたがって、酸素活性の低下に寄与することが望ましいです。セリウムおよび/またはビスマスによる溶湯の事前調整は、すべての鋳造工場で達成できるわけではありません。プラスの効果を利用するために、セリウムの含有量が増加した FeSiMg 合金が開発されました。これは特に TC 法（タンディッシュカバ-法）向けです。
VL（Ce）2 の組成は、約 9％Mg および約 3％Ce です。
GJS(FCD)中の残留 Mg 量は、最大 0.03％、S 量は約 0.010％と比較的低い値に設定されています
この場合、FeSiMg 合金-VL53(S)を用いています。

FeSi 合金による溶湯の処理（接種）

マグネシウム処理により酸素活性（a_o）の限界値を下回らない場合、その後の接種を通じて脱酸できます[13]。 高い再現性で粒数が増える接種方法または接種剤が最も有利です[13]。 鋳型内接種は、注湯流または取鍋内接種よりも好ましいです [20]

溶湯の処理–テクニック

この時点では、多数のプロセスについて説明したり、議論したりするつもりはありません。
基礎についてのみ説明します。—3 つの冶金学的ステップ

前処理
マグネシウム処理
接種

溶湯への処理剤の完全な溶解は、FeSi または Mg の添加を成功させるために重要です。
合金の歩留まりは再現性があり、コストの理由から可能な限り高くなければなりません。
コアードワイヤー方法（図 3）[14] [15] [16]では、量、温度、および硫黄とセリウムの含有量によって定義される溶湯に、必要な量の合金が添加されます。供給速度により、芯線は、粉末の成分（マグネシウム、FeSi 合金、その他）だけを溶湯のできるだけ深くに放出します。
次に、これらの放出された粉末は、表面に浮上する途中の短い時間で溶解されなければなりません。
現在では、コアードワイヤー技術は、マグネシウム処理だけでなく、取鍋や湯口への接種にも使用されています。コスト上の理由から、合金は、溶湯を前処理するために処理鍋に充填するときの流れに注がれることもあります。接種合金の組成と溶融特性から、接種効果が最も高い最も信頼できる接種方法は、鋳型への接種です[14] [17] [18] [19]。それにもかかわらず、これは湯道と堰が鋳型接種のプロセス用に設定されている必要があります（図 4 + 5）[20]。すべての個々の鋳造は、この方法で同様に良い接種が可能です。鋳型接種の大幅な脱酸により、溶湯中の残留マグネシウム含有量を比較的低くできることは言うまでもありません。

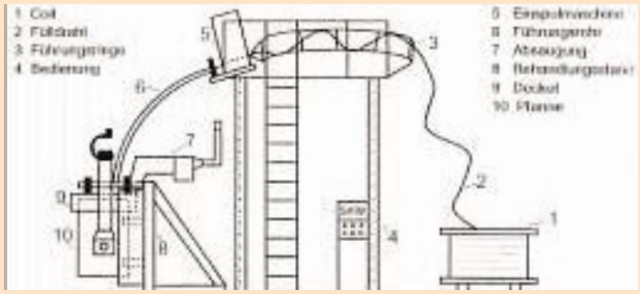


図 3：ワイヤー処理（略図）[20]

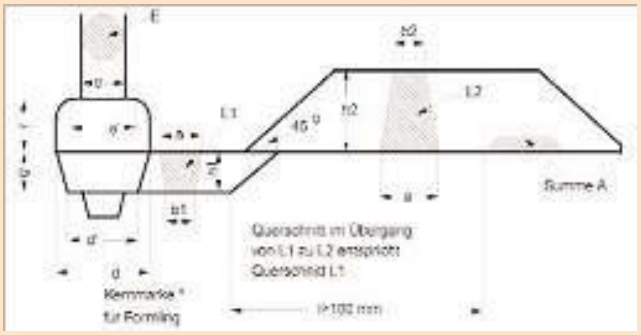


図 4：機械成形鋳造品の主型接種用方案（フィルターなし）[20]

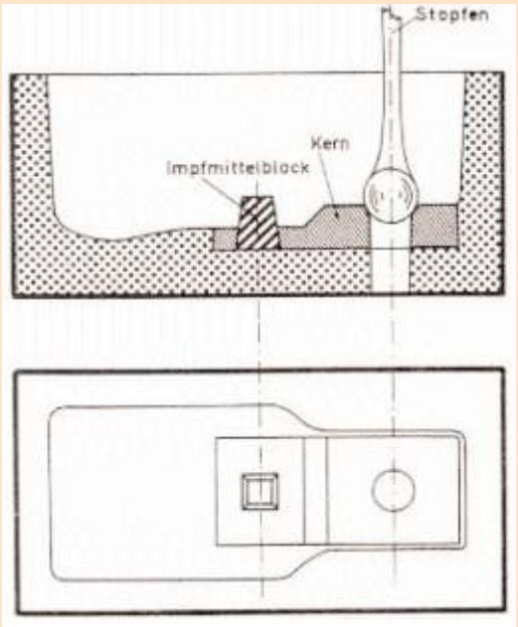


図 5：中型および大型枠での鋳型内接種（インモールド法）[20]

文献

[1] Kusakawa T. et. al; Beijing Internat. Foundry Conference Proceedings, Beijing (CN) 1986, Vol. 1, pp. 651–673.

[2] Kusakawa T. et. al.
Rep. Cast. Res. Lab., Waseda Univ. 1988 No. 38, pp. 32–39.

[3] El Gammal: Radex Rundschau (1981) 1/2, p. 384.

[4] Best K.J., Reifferscheid K.J.: Gießerei-Praxis 5 (2002), pp. 181–188.

[5] Patent specification DE 4127159.

[6] Hummer R.: Gießerei-Rundschau (1969) No. 3, pp. 19–24.

[7] Patent specification DE 10037359.

[8] Koros P.J. et al: J+SM, June 77, pp. 34–40.

[9] Hummer R. et al: Gießerei 84 (1997) No. 12, pp. 40–48.

[10] Hummer R. et al: Gießerei 88 (2001) No. 9, pp. 49-55.

[11] Orths K., Weis K.: Gießerei Forschung 25 (1973) No. 1, pp. 1–19.

[12] Hummer R.: Gießerei 78 (1991) 24, pp. 884–889.

[13] Prinz B., Reifferscheid K.J., Schulze Th., Döpp R. Schürmann E.: Z. Metallkunde 82 (1991) 10, pp. 745–755.

[14] Best K.J., Reifferscheid K.J.: Gießerei-Praxis 3 (1982), pp. 29-36.

[15] Best K.J.: Gießerei-Praxis 21 (1983), pp. 313-320.

[16] Jonuleit M., Ebert B.: Gießerei-Praxis 4 (2001), pp. 171-176.

[17] Reifferscheid K.J.: Gießerei 54 (1967) 23, pp. 621-624.

[18] Patterson V.H.: Gießerei-Praxis 18 (1978), pp. 295-303.

[19] Henke F.: Gießerei-Praxis 5/6 (1980), pp. 57–76.

[20] SKW Gießerei-Technik GmbH: Information – Data sheets.

まとめ

ＦｅＳｉおよびＦｅＳｉＭｇ合金または前処理剤を用いたCV黒鉛鋳鉄およびダクタイル鋳鉄の製造を目的とした溶湯処理は、鉄溶湯の脱酸に関連している。本研究では、鉄溶湯 3 段階の冶金処理を提案する。

- セリウムを用いた前処理
- ワイヤーを用いたFeSiMg合金のマグネシウム処理
- 金型内の処理鉄溶湯に高効率の特殊合金（FeSiAlCa）を接種する

About ASK CHEMICALS

ASK Chemicals is one of the largest suppliers of complete solutions and tailor-made consultation services for the foundry industry. The core of our company's activity involves manufacturing all foundry consumables required for the production chain as well as providing optimum technical services in order to perfectly adapt our products to the processes on the customer's premises.

Our wide product range contains binders for all core manufacturing processes, coatings, additives, feeders, filters, release agents, metallurgical products including inoculants, Mg treatment wires, inoculation wires and pre-alloys for iron casting. Core production and prototype development as well as a wide range of simulation services round off what the company has to offer.

ASK Chemicals GmbH
Reisholzstraße 16–18
40721 Hilden, Germany
Phone: +49 211 71 103-0
Fax: +49 211 71 103-70
info@ask-chemicals.com
www.ask-chemicals.com

This information is based on our current state of knowledge and does not represent assurance of the properties of the products described. We are only liable for product-related advice and information within the scope of duties of disclosure included in collateral contractualagreements unless expressly agreed otherwise. (03/2020)

ASKCHEMICALS
We advance your casting

The following marks are registered by ASK Chemicals GmbH, ASK Chemicals Metallurgy GmbH or ASK Chemicals LLC in one or more countries:

ACCOSET, ALPHASET, AS-CLEANCAST, ASK, ASK (Design Bionic), ASK (Design), ASK CHEMICALS, ASK CHEMICALS W/B, ASK-CHEMIE, ASKOBOND RAPID SERIE, ASKOCOAT, ASKOCURE, ASKOFEN, ASKOFIX, ASKOFLOW, ASKOFTAL, ASKOPOL, ASKOPOX, ASKOPUR, ASKOSET, ASKOTACK, ASKRONING, ASKURAN, AVENOL NB, BERANOL, BETASET, BIOLIN, CALICO, CARBOCURE, CERAMCOTE, CHEM REZ, CHEMREZ, CHEM-REZ. CHEMREZ (KATAKANA), CHEM-REZ DURASET, CHEM-REZ FLEXSET, CHEM-REZ FURY, CHEM-REZ JET SET, DENODUR, DISPERSIT, ECO, ECO W/B, ECOCAST, ECOCURE, ECOFIX, ECOMIN, ECOPART, ECORAN, ECOSET, ECOTOP, EUROCURE, ENVIROFLOW, EXACTCALC, EXACTCAST, EXACTFIL, EXACTFLO, EXACTHERM, EXACTPORE, FLEXPOUR, GEOSET, GERMALLOY, GRAFOFLEX, GREEN BOND, INFORM, INOBAKE, INOCURE, INOBLOC, INOGEN, INOSOLVE, INOTEC, INSTA-DRAW, ISOCOTE, ISOCURE, ISOCURE (KATAKANA), ISOCURE FOCUS, ISOCURE ZIP SLIP, ISOCYCLE, ISO-FAST, ISOFLO, ISOMAX, ISOPASTE, ISOTEC, ISOTUBE, ISOVENTS, JET SET, KERAFILL, KERATOP, KERN K FEST, KERNEX, KERNFIX, KERNTOP, LINOCURE, LINO-CURE, LIQUI PASTE, MAGNACAT, MAGNACOAT, MAGNASET, MIRATEC, NODAL, NECOLIN, NECOMAR, NECOWEL, NOVACURE, NOVANOL, NOVASET, NOVASET (KATAKANA), NOVATHANE, NOVATHERM, OMEGA SET, OPTIGRAN, OPTINOC, PEP MAX, PEP SET, PEP SET MAGNA, PEP SET PATRIOT, PEP SET QUANTUM, PEPSET, PEP-SET, POLYTOP, PROTO-SET, QUICKPAD, RETICEL, SILICO, SMW-FORMLING, SMW-INSERT, SOLITEC, STABINOL, STA-HOT, TECPROLOY, TECPROSTRON, TRIOFLEX, UDICELL, VEINO, VEINO ULTRA, VELVA, VELVACOAT, VELVALITE, VELVAPLAST, VELVASEAL, VELVASOL, VELVAWASH, ZIP, ZIP SLIP, ZIP STICK, ZIP STIK, ZIP-CLEAN, ZIPSLIP, ZIP-SLIP, ZIPSTIK, ZIP-STIK

Please find the current list on www.ask-chemicals.com/trademarks or contact ASK for any questions concerning the usage of these marks.

ASK Chemicals GmbH
Reisholzstraße 16 – 18
40721 Hilden, Germany
Phone: +49 211 71 103-0
Fax: +49 211 71 103-70
info@ask-chemicals.com
www.ask-chemicals.com

This information is based on our current state of knowledge and does not represent assurance of the properties of the products described. We are only liable for product-related advice and information within the scope of duties of disclosure included in collateral contractual agreements unless expressly agreed otherwise. (05/15)

ASKCHEMICALS
We advance your casting