

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：11201

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560890

研究課題名(和文)レアアースを用いない自動車用高強度材料の開発

研究課題名(英文)Development of automotive high-strength materials without using rare earth

研究代表者

小綿 利憲(KOWATA, Toshinori)

岩手大学・工学部・技術室長

研究者番号：70374866

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円、(間接経費) 870,000円

研究成果の概要(和文)：La0.01%とCa0.025%を添加した試料では、黒鉛粒数は916個/mm<sup>2</sup>となり、市販の黒鉛球状化剤で処理した試料(RE0.045%)の黒鉛粒数の836個/mm<sup>2</sup>を大幅に上回った。また、同試料の30mm試験片の引張強さは460MPaで、伸びは25%となり、良好な機械的性質が得られた。

結果として、REを単体Laとして、Caを併用添加した球状化剤を使用することで、市販の球状化剤のREに比べて約4分の1までRE量を低減することができた。

研究成果の概要(英文)：In the sample treated with a spheroidizer containing 0.01% La and 0.025% Ca, the graphite nodule count became 916 number/mm<sup>2</sup>, which is much higher than the graphite nodule count, 836 number/mm<sup>2</sup>, of the sample treated with the commercial spheroidizer(RE0.045%). Good mechanical properties, the tensile strength of 460MPa and elongation of 25%, were obtained in 30mm diameter specimen. By the amount of RE was able to be reduced to about 1/4 compared with the RE content of a commercial spheroidizer using the spheroidizer with La and Ca.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：球状黒鉛鑄鉄 高強度化 黒鉛粒数 レアアースレス アルカリ土類金属

1. 研究開始当初の背景

自動車のエンジンや自動車用重要保安部品に使用される鑄鉄材料は、高強度が要求されるため、高強度化処理剤としてレアース（希土類元素 (RE)）が一般に使用されている。RE の生産量は中国に集中しており輸出国としても首位である。しかし、中国は 2010 年後半より RE の輸出許可枠を大幅に削減、そのため RE の価格は上昇し、入手も困難になってきている。現在、RE の輸出は正常化に向かっているが、まだ RE の安定供給問題は解決に至っていない。一方で、日本で利用される RE のほとんどが海外からの輸入品であり、日本の産業では RE 使用量の低減が課題となっており、鑄造メーカーも例外ではない。

自動車用重要保安部品である球状黒鉛鑄鉄は、溶湯中に晶出した黒鉛がオーステナイトに取り囲まれ、固相を介して炭素が拡散するため過冷しやすく、薄肉部では硬くて脆い組織いわゆるチル化し易くなる。チル化対策として、黒鉛粒数を増大させることが知られており、そのためには黒鉛晶出の下地となる不均質核を数多く生成させることが重要である。これまで、球状化剤中に含まれる希土類元素(RE)とマグネシウム (Mg) の複合硫化物(REs+MgS)が黒鉛晶出の下地として作用し、球状黒鉛粒数が増加すると報告してきた。このように、球状黒鉛鑄鉄の高強度化には黒鉛粒数の増加が不可欠であり RE の添加が有効である。球状黒鉛鑄鉄の製造に用いられる一般的な黒鉛球状化剤には RE が含まれているが、この RE はミッシュメタルの成分に近い複数の RE で構成されている。

近年、燃料電池用水素貯蔵合金、モーター用の高性能磁石、蛍光体や磁気ディスクなどにネオジウム(Nd)、プラセオジウム(Pr)、サマリウム(Sm)などの需要が増加する傾向にある。このことから鑄鉄製造に使用される RE はコスト低減のために、特に需要が急増している Nd、Pr、Sm を抜いた RE-Si 合金が製造されると考えられる。さらに、100%ランタン(La)や 100%セリウム(Ce)を RE 源とした RE-Si 合金を用いた球状化剤、接種剤が製造される可能性も有るため、これらの添加剤が鑄鉄の特性に与える影響を調べておく事も重要である。

2. 研究の目的

本研究では、球状黒鉛鑄鉄の製造における RE 代替・削減策の一環として、球状黒鉛鑄鉄の黒鉛粒数に及ぼす微量 RE とアルカリ土類金属を利用した処理剤の開発について検討する。そのことによって自動車エンジンや重要保安部品に使用される鑄鉄材料の、重い・脆いというイメージを一新する「高強度鑄鉄材料」が製造できる技術確立を目的とした。また、中国における RE の輸出規制等により、利益率の高い Nd、ジスプロシウム (Dy) 等の輸出が優先されているが、

今後は Ce、La に偏った輸出に移行する可能性もある。本研究では、RE 源がそれぞれ La100%、Ce100%に近い RE-Si 合金と RE を含有しない球状化剤と混合して球状化処理し、特に薄肉における黒鉛粒数に及ぼすこれら RE-Si 合金の影響を調査することを目的とした。

さらに、本研究では黒鉛球状化剤中の微量 RE を La 単体にする 것과アルカリ土類金属で安価な Ca の複合添加に着目し、黒鉛晶出の下地として働く複合硫化物について詳細に検討を行った。それらの結果をふまえ、RE の低減・削減した試料の組織及び材質特性について調査を行った。

3. 研究の方法

本実験で作製した球状黒鉛鑄鉄の目標組成を表 1 に示す。これは一般的な球状黒鉛鑄鉄の化学組成である。

表 1 最終化学組成 (mass%)

C	Si	Mn	P	S
3.5	2.5	0.2	0.04	0.02

表 2 に本実験で用いた球状化剤の化学組成を示す。RE 無し球状化剤は市販の球状化剤と同程度の Mg を含有しており、一方で RE の含有量はゼロである。また、RE による黒鉛粒数への影響を調査するために、Ca の含有量を市販の球状化剤よりもかなり低い値にした。表 3 に RE 量調整のための RE 合金の化学組成を示す。RE 無し球状化剤に RE 量調整のための RE 合金を混合し、任意の RE の種類と量を持つ球状化剤として用いた。La-Si 合金を La 単体添加、Ce-Si 合金を Ce 単体添加、RE-Si 合金を La と Ce 複合添加 (RE 添加)として表記した。Ca 量の調整には、Ca-Si 合金 (Ca32.1%、Si62.8%) を使用し、黒鉛球状化剤と同時に添加した。

表 2 球状化剤の化学組成 (mass%)

	Si	Mg	Ca	Al	RE	Fe
RE 無し	45.4	6.5	0.16	0.9	0	Bal.
市販	44.5	6.8	1.98	0.7	2.8	Bal.

表 3 RE 合金の化学組成 (mass%)

	Si	RE	Ce/T.RE	La/T.RE	Fe
La-Si	32.6	34.3	4.5	98.4	Bal.
Ce-Si	34.5	28.6	91.4	7.4	Bal.
RE-Si	32.4	31.5	44.6	26.2	Bal.

1 回の溶解量を 3kg とし、10kHz、20kW の高周波誘導電気炉を用いて、表 1 に示す目標組成になるように元湯を溶製した。1763K で RE 無し球状化剤(全体量の 1.6%)と RE 合金(一部試料では Ca-Si 合金)を用いてサンドイッチ法により球状化処理を行った。1723K で Fe-Si 合金(全体量の 0.4%)を用いて接種を行い、1673K にて発光分析用金型、10mm 急冷金型、30 引張試験用シェル型および

3-6-9mm 階段状 CO<sub>2</sub> 鋳型に注湯した。これらの試験片に対して、発光分光分析、EPMA 分析、引張試験および顕微鏡組織観察を行った。比較対象として RE 無し球状化剤で球状化した試料と市販の球状化剤を用いて球状化した試料も作製した。La 単体添加した試料の一部では Ca 量を増加させた試料も作製した。

#### 4. 研究成果

##### (1) Ce と La 単体及び複合添加の影響

図 1 に RE 添加量 0.05% における Ce と La の割合と黒鉛粒数の関係を肉厚 3mm について示す。Ce 添加割合 100% 試料の黒鉛粒数が 910 個/mm<sup>2</sup> と最も黒鉛粒数が多く、同様に La 添加割合 100% 試料では 790 個/mm<sup>2</sup> となった。一方、Ce と La の添加割合が 50:50 の試料においては黒鉛粒数が 630 個/mm<sup>2</sup> と Ce 及び La を単体で添加した試料より黒鉛粒数が著しく低下した。この様に RE 中の Ce と La の割合が単体から、50:50 に近づくに伴い黒鉛粒数が減少していくことが分かった。

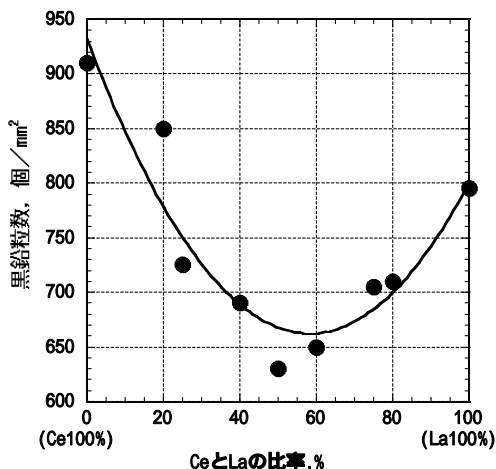


図 1 肉厚 3mm 試料の Ce、La の添加比率と黒鉛粒数の関係 (RE 0.05%)

##### (2) RE 単体添加における薄肉 3mm の黒鉛粒数について

本研究では、階段状試料の 3mm の薄肉部に着目し、肉厚 3mm の中央部の組織観察を行った。図 2 に La 単体添加、Ce 単体添加および RE 添加試料の RE 添加量と黒鉛粒数の関係を示す。RE を複合添加した試料(図 2 RE)より、Ce、La を単体添加した試料(図 2 La、Ce)で黒鉛粒数が多いという同様の結果が得られた。また、いずれの試料でも RE 添加量が極めて少ない範囲あるいは過剰添加した試料で黒鉛粒数が少なく、ある最適範囲が存在することがわかる。本研究結果より明らかのように、添加量が 0.01~0.02% と低い範囲では、La 単体添加試料で黒鉛粒数が最大値を示すことがわかった。図 2 の結果より、

RE 低減には La 単体添加が有効であることがわかる。しかし、これらの試料は市販球状化剤を用いた試料の黒鉛粒数 (836 個/mm<sup>2</sup>) より低い値となった。これは本研究で使用した黒鉛球状化剤は Ca 含有量が少ないことが要因と考えられる。

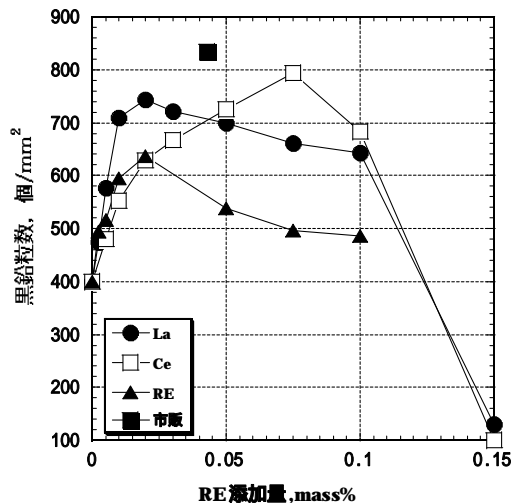


図 2 異なる RE 添加試料の RE 添加量と黒鉛粒数の関係 (肉厚 3mm)

##### (3) 微量 La+Ca 添加における薄肉 3mm の黒鉛粒数について

La 添加量が 0.005% と 0.01% の試料について Ca 量を変化させた試料を作製し黒鉛粒数を検討した。いずれの試料でも Ca 添加量の増加とともに黒鉛粒数が増加した。しかし、0.005% La 添加試料の黒鉛粒数は、市販球状化剤を用いた試料の黒鉛粒数より低かった。一方、0.01% La 添加試料での黒鉛粒数は、Ca 添加量が 0.025% で 916 個/mm<sup>2</sup>、0.05% では 920 個/mm<sup>2</sup> となり、市販球状化剤を用いた試料の黒鉛粒数を上回った。(図 3)

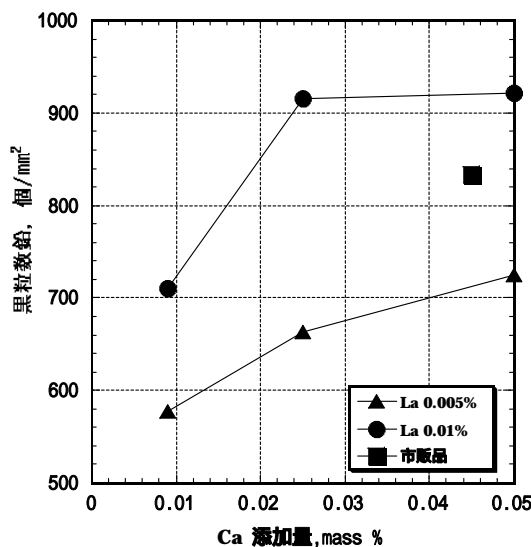


図 3 Ca 添加量と黒鉛粒数の関係

図 4 に、その顕微鏡組織を示す。

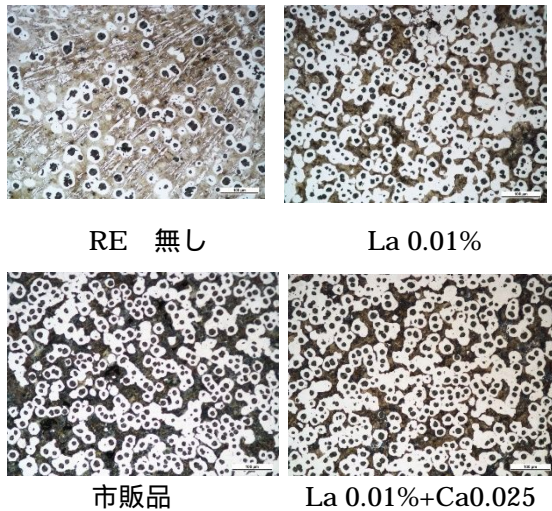


図 4 薄肉 3mm 試験片の顕微鏡組織

(4) 30mm 試験片の機械的性質

30 引張試験用の各試料を JIS 規格 4 号試験片に加工し引張試験を行った。図 5 に、RE の種類と添加量の異なる全ての試料の引張強さと伸び率の関係をまとめて示す。すべての試料で引張強さ 450MPa 以上となった。La、Ce 単体添加の試料では、添加量が 0.02% までの微量添加では引張強さがあまり変化しなかったが、0.025%以上の添加量では、La、Ce 添加量の増加に伴い引張強さが増加し、0.1%Ce 添加試料では 590MPa 近傍まで引張強さが増加した。伸び率は、全ての試料において 10%を超える結果が得られた。低い RE 添加量範囲で伸び率が高く 0.005%La と 0.01%La 添加試料で伸び率が 23%の試料が得られた。また、RE 添加量の増加に伴って、伸び率は低下する傾向にあった。

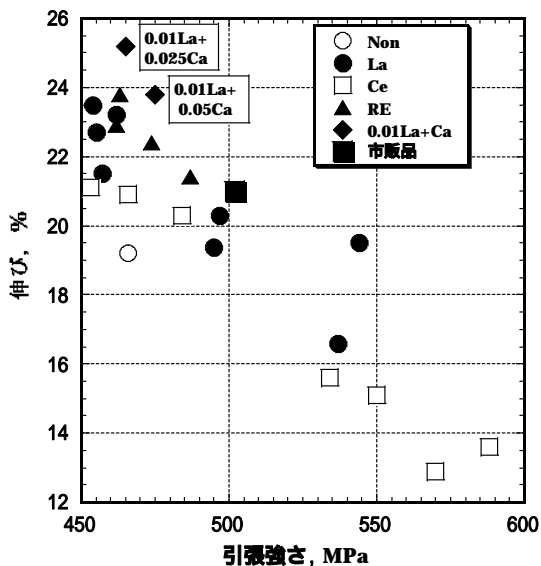


図 5 全ての試料の引張強さと伸び率の関係

0.005%、0.01 および 0.02%La 添加試料に Ca-Si を併用添加した試料の引張強さは 460MPa 前後でほとんど変化がなく、Ca 添加量による影響は見られなかった。一方、これらの試料の伸び率は 22%以上と高く、とくに 0.01%La+0.025%Ca 添加試料で伸び率が 25%を超える値となった。一般に知られているように、引張強さが増加すると伸び率は減少する。全ての試料において JIS 規格における FCD450 - 10 (引張強さ 450MPa 以上、伸び率 10%以上) の材質を満たしたが、中でも 0.01%La + 0.025%Ca 添加試料では引張強さ 460MPa、伸び率 25%と、とくに良好な機械的性質が得られた。

(5) 黒鉛粒数機構の検討

黒鉛粒数の増加機構を検討するために、各試料の 10mm 金型急冷試験片を作製し、EPMA による組織観察と元素分析を行った。

図 6 に金型急冷試料の組成像 (COMP) を示す。図 6 より明らかなように、金型急冷試料より、RE 無添加試料では黒鉛晶出がほとんど観察されない。一方、RE が添加された試料では黒鉛が多く晶出しており、市販球状化剤試料よりも 0.01%La+0.025%Ca 添加試料の方が黒鉛化が良好であることがわかる。また、RE 添加量の多い La0.1%添加試料で、黒鉛の中心部より白色相が観察される。これは、EPMA の分析結果より MgS と LaS の複合硫化物であることが確認でき、この複合硫化物より黒鉛が晶出していることがわかる。ここで、0.1%La 添加試料に着目すると、硫化物には黒鉛晶出の下地になるものとならないものが観察された。

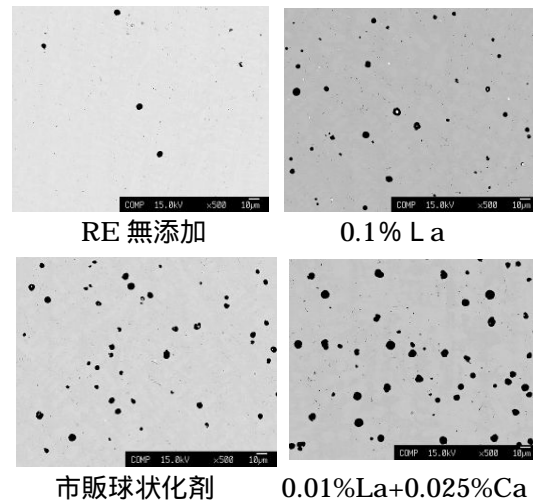


図 6 金型急冷試料の組成像 (COMP)

黒鉛が晶出した硫化物は、La、Mg および Ca の複合硫化物であった。一方、黒鉛が晶出しない硫化物からは、Mg と Ca はほとんど検出されなかった。さらに、黒鉛晶出の有無について詳しく検討するために、市販球状化剤を用いた試料に含まれるこれらの 2 種類の硫化物について FE-EPMA を用いて ZAF

法により5点の定量分析を行った。それら硫化物の平均定量値を表4に示す。黒鉛が晶出している硫化物にはMgが多く含まれていることがわかる。一方、黒鉛が晶出しない硫化物には、Mgが少なくほとんどLa、Ceだけの硫化物もあった。

表4 硫化物の定量分析結果 (mass%)  
(EPMAによるZAF法)

	La	Ce	Mg	S
黒鉛晶出有り	17.7	5.7	21.0	31.8
黒鉛晶出無し	17.4	6.3	0.9	11.5

・RE低減を目指し、本研究課題を遂行した結果、以下のような結論が得られた。

0.01%La添加試料にCaを0.025%複合添加した試料では、黒鉛粒数が916個/mm<sup>2</sup>となり、市販球状化剤で処理した試料の黒鉛粒数836個/mm<sup>2</sup>を上回った。これは黒鉛晶出の下地として有効に働く硫化物数が増大したためと考えられる。

La0.01%と0.025%Caを添加した30mm試料では、引張強さ460MPa、伸び率25%の良好な機械的性質が得られた。

硫化物には、黒鉛の晶出を伴う硫化物と黒鉛の晶出を伴わない硫化物が存在した。

黒鉛粒数増加には、溶湯中のS量に対し適切な量のREを単独で添加することが重要で、本研究の結果より、市販の球状化剤の約4分の1の量までRE量を低減できることができた。

・今後の展望：

以上のように、組織と機械的性質については、RE量を4分の1まで低減できることがわかった。しかし、今回は確認していないが、フェーディング(効果の持続性)とひけ欠陥について現有の市販処理剤との比較検討を行うことも重要な課題である。この点について検討し、問題がなければ直ちに実用化が可能であるために急がれる課題であり、早急に実用化を目指す予定である。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計4件)

小綿利憲、平塚貞人、勝負澤善行、鹿毛秀彦、藤島晋平、レアース低減による球状黒鉛鑄鉄の材質特性、鑄造ジャーナル、査読無、Vol.10、2014、pp.25-29

小綿利憲、平塚貞人、勝負澤善行、鹿毛秀彦、藤島晋平、Caと微量Laを添加した球状黒鉛鑄鉄の組織と機械的性質、鑄造工学、査読有、Vol.85、2013、pp.782-788

小綿利憲、平塚貞人、勝負澤善行、横山瑛紀、鹿毛秀彦、薄肉球状黒鉛鑄鉄の黒鉛粒数に及ぼす微量希土類元素とアルカリ土類金属の影響、鑄造工学、査読有、Vol.85、

2013、pp.771-776

小綿利憲、平塚貞人、千葉雅則、鹿毛秀彦、藤島晋平、薄肉球状黒鉛鑄鉄の黒鉛粒数に及ぼすセリウム、ランタンの影響、鑄造工学、査読有、Vol.84、2012、pp.673-681

[学会発表](計8件)

小綿利憲、平塚貞人、勝負澤善行、鹿毛秀彦、藤島晋平、Caと微量Laを添加した球状黒鉛鑄鉄の組織と機械的性質、日本鑄造工学会第164回全国講演大会(H26論文賞受賞記念講演・招待講演)2014.5.31、みやこめっせ(京都市勤業館)(京都府)

小綿利憲、球状黒鉛鑄鉄の組織と機械的性質に及ぼす微量希土類元素とアルカリ土類金属の影響、日本鑄造工学会鑄鉄・レアースレス高性能合同部会、2014.3.27、室蘭工業大学・東京オフィス青山(東京都)

小綿利憲、平塚貞人、勝負澤善行、鹿毛秀彦、藤島晋平、希土類元素低減による球状黒鉛鑄鉄の黒鉛粒数と機械的性質、日本学術振興会・鑄物第24委員会(招待講演)2014.1.9、関西大学・東京センター(東京都)

小綿利憲、平塚貞人、勝負澤善行、鹿毛秀彦、藤島晋平、希土類元素低減による球状黒鉛鑄鉄のチル化と機械的性質、日本鑄造工学会第163回全国講演大会、2013.10.26、高岡商工ビル(富山県)

小綿利憲、平塚貞人、勝負澤善行、横山瑛紀、鹿毛秀彦、薄肉球状黒鉛鑄鉄の黒鉛粒数に及ぼす微量REとCa、Ba複合添加の影響、日本鑄造工学会第87回東北支部鑄造技術部会、2013.7.24、盛岡地域交流センター(岩手県)

横山瑛紀、小綿利憲、平塚貞人、堀江皓、鹿毛秀彦、藤島晋平、薄肉球状黒鉛鑄鉄の黒鉛粒数に及ぼす微量希土類元素の影響、日本鑄造工学会第161回全国講演大会、2012.10.13、いわて県民情報センター(岩手県)

小綿利憲、平塚貞人、千葉雅則、鹿毛秀彦、藤島晋平、薄肉球状黒鉛鑄鉄の黒鉛粒数に及ぼす単独希土類元素添加の影響、日本鑄造工学会鑄鉄・レアースレス高性能合同部会、2012.8.23、早稲田大学(東京都)

小綿利憲、希土類元素(RE)の規制における鑄鉄製造の動向、平成23年度実験・実習技術研究会、2012.3.15、神戸大学(兵庫県)

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

小綿 利憲(KOWATA, Toshinori)

岩手大学・工学部・技術室長

研究者番号：70374866