

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7237075号

(P7237075)

(45)発行日 令和5年3月10日(2023.3.10)

(24)登録日 令和5年3月2日(2023.3.2)

(51)国際特許分類

F I

C 2 1 C 1/10 (2006.01)

C 2 1 C 1/10 1 0 1

B 2 2 F 1/06 (2022.01)

B 2 2 F 1/06

B 2 2 F 1/00 (2022.01)

B 2 2 F 1/00 T

C 2 2 C 30/00 (2006.01)

C 2 2 C 30/00

B 2 2 F 1/12 (2022.01)

B 2 2 F 1/12

請求項の数 20 (全23頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2020-536552(P2020-536552)

(86)(22)出願日 平成30年12月21日(2018.12.21)

(65)公表番号 特表2021-509156(P2021-509156
A)

(43)公表日 令和3年3月18日(2021.3.18)

(86)国際出願番号 PCT/NO2018/050325

(87)国際公開番号 WO2019/132669

(87)国際公開日 令和1年7月4日(2019.7.4)

審査請求日 令和2年10月14日(2020.10.14)

(31)優先権主張番号 20172062

(32)優先日 平成29年12月29日(2017.12.29)

(33)優先権主張国・地域又は機関
ノルウェー(NO)

(73)特許権者 518170804

エルケム エイエスエイ

E L K E M A S A

ノルウェー国 0 2 7 7 オスロ, デラン

メンスバイエン 1 6 9

D r a m m e n s v e i e n 1 6 9 ,

0 2 7 7 O S L O N O R W A Y

(74)代理人 100194113

弁理士 八木田 智

(72)発明者 オット, エマニエル

ノルウェー国 0 3 7 7 オスロ, グルキ

ロキン 1 ベ

(72)発明者 クヌスタ, オッドヴァール

ノルウェー国 4 6 1 5 クリスティアン

サン, アンドレアス ケアー ヴァイ 6 6

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 鋳鉄接種剤及び鋳鉄接種剤の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

球状黒鉛を有する鋳鉄の製造のための接種剤であって、前記接種剤が、

微粒子フェロシリコン合金の総重量を100として、

40～80重量%のSiと、

0.02～8重量%のCaと、

0～5重量%のSrと、

0～12重量%のBaと、

0～15重量%の希土類金属と、

0～5重量%のMgと、

0.05～5重量%のAlと、

0～10重量%のMnと、

0～10重量%のTiと、

0～10重量%のZrと、

残部のFe及び通常量の不可避不純物

からなる微粒子フェロシリコン合金を含み、

前記接種剤が、更に、接種剤の総重量に基づいて、

0.1～15重量%の粒径10～150μmの微粒子Sb₂S₃と、

任意選択的に

0.1～15重量%の粒径1～10μmの微粒子Bi₂O₃、及び／又は

0.1～15重量%の粒径10～150 μ mの微粒子 Sb_2O_3 、及び／又は
 0.1～15重量%の粒径1～10 μ mの微粒子 Bi_2S_3 、及び／又は
 総量0.1～5重量%の、微粒子 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO のうちの1つ以上、
 若しくはこれらの混合物、及び／又は
 総量0.1～5重量%の微粒子 FeS 、 FeS_2 、 Fe_3S_4 のうちの1つ以上、若し
 くはこれらの混合物と
 を含有し、
 その残部が前記微粒子フェロシリコン合金から成る接種剤。

【請求項2】

前記フェロシリコン合金が、45～60重量%の Si を含む、請求項1に記載の接種剤。

10

【請求項3】

前記フェロシリコン合金が、60～80重量%の Si を含む、請求項1に記載の接種剤。

【請求項4】

前記希土類金属が、 Ce 、 La 、 Y 及び／又はミッシュメタルを含む、請求項1～3の
 いずれか一項に記載の接種剤。

【請求項5】

0.5～8重量%の微粒子 Sb_2S_3 を含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の接
 種剤。

【請求項6】

0.1～10%の微粒子 Bi_2O_3 を含む、請求項1～5のいずれか一項に記載の接種
 剤。

20

【請求項7】

0.1～8%の微粒子 Sb_2O_3 を含む、請求項1～6のいずれか一項に記載の接種剤。

【請求項8】

0.1～10%の微粒子 Bi_2S_3 を含む、請求項1～7のいずれか一項に記載の接種
 剤。

【請求項9】

0.5～3%の、微粒子 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO のうちの1つ以上、若しくはこ
 れらの混合物、及び／又は0.5～3%の、微粒子 FeS 、 FeS_2 、 Fe_3S_4 のうちの
 1つ以上、若しくはこれらの混合物を含む、請求項1～8のいずれか一項に記載の接種剤。

30

【請求項10】

前記微粒子 Sb_2S_3 、並びに前記任意選択の微粒子 Bi_2O_3 、及び／又は微粒子 Sb_2O_3 、及び／又は微粒子 Bi_2S_3 、及び／又は微粒子 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物、及び／又は微粒子 FeS 、 FeS_2 、 Fe_3S_4 のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物の総量が、前記接種剤の総重量に基づいて最大で20重量%である、請求項1～9のいずれか一項に記載の接種剤。

【請求項11】

前記微粒子フェロシリコン合金及び前記微粒子 Sb_2S_3 、並びに前記任意選択の微粒子 Bi_2O_3 、及び／又は微粒子 Sb_2O_3 、及び／又は微粒子 Bi_2S_3 、及び／又は微粒子 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物、及び／又は微粒子 FeS 、 FeS_2 、 Fe_3S_4 のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物から成る混合物の形態である、請求項1～10のいずれか一項に記載の接種剤。

40

【請求項12】

前記微粒子 Sb_2S_3 、並びに前記任意選択の微粒子 Bi_2O_3 、及び／又は微粒子 Sb_2O_3 、及び／又は微粒子 Bi_2S_3 、及び／又は微粒子 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物、及び／又は微粒子 FeS 、 FeS_2 、 Fe_3S_4 のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物が、前記微粒子フェロシリコン系合金上のコーティング化合物として存在する、請求項1～11のいずれか一項に記載の接種剤。

【請求項13】

前記微粒子フェロシリコン合金及び前記微粒子 Sb_2S_3 、並びに前記任意選択の微粒

50

子 Bi_2O_3 、及び／又は微粒子 Sb_2O_3 、及び／又は微粒子 Bi_2S_3 、及び／又は微粒子 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO のうちの 1 つ以上、若しくはこれらの混合物、及び／又は微粒子 FeS 、 FeS_2 、 Fe_3S_4 のうちの 1 つ以上、若しくはこれらの混合物の、混合物から作製される凝集体の形態である、請求項 1 ～ 12 のいずれか一項に記載の接種剤。

【請求項 14】

前記微粒子フェロシリコン合金及び前記微粒子 Sb_2S_3 、並びに前記任意選択の微粒子 Bi_2O_3 、及び／又は微粒子 Sb_2O_3 、及び／又は微粒子 Bi_2S_3 、及び／又は微粒子 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO のうちの 1 つ以上、若しくはこれらの混合物、及び／又は微粒子 FeS 、 FeS_2 、 Fe_3S_4 のうちの 1 つ以上、若しくはこれらの混合物の、混合物から作製されるブリケットの形態である、請求項 1 ～ 13 のいずれか一項に記載の接種剤。

10

【請求項 15】

請求項 1 ～ 14 に記載の接種剤を製造する方法であって、

微粒子フェロシリコン合金の総重量を 100 として、

40 ～ 80 重量%の Si と、

0.02 ～ 8 重量%の Ca と、

0 ～ 5 重量%の Sr と、

0 ～ 12 重量%の Ba と、

0 ～ 15 重量%の希土類金属と、

0 ～ 5 重量%の Mg と、

0.05 ～ 5 重量%の Al と、

0 ～ 10 重量%の Mn と、

0 ～ 10 重量%の Ti と、

0 ～ 10 重量%の Zr と、

残部の Fe 及びの通常量の不可避不純物

からなる微粒子ベース合金を準備することと、

前記微粒子ベースに、接種剤の総重量に基づいて、

0.1 ～ 15 重量%の微粒子 Sb_2S_3 と、

任意選択的に

0.1 ～ 15 重量%の微粒子 Bi_2O_3 、及び／又は

0.1 ～ 15 重量%の微粒子 Sb_2O_3 、及び／又は

0.1 ～ 15 重量%の微粒子 Bi_2S_3 、及び／又は

総量 0.1 ～ 5 重量%の、微粒子 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO のうちの 1 つ以上、

若しくはこれらの混合物、及び／又は

総量 0.1 ～ 5 重量%の、微粒子 FeS 、 FeS_2 、 Fe_3S_4 のうちの 1 つ以上、若しくはこれらの混合物と

を添加して前記接種剤を製造することと、を含む、方法。

【請求項 16】

前記微粒子 Sb_2S_3 、並びに前記任意選択の微粒子 Bi_2O_3 、及び／又は微粒子 Sb_2O_3 、及び／又は微粒子 Bi_2S_3 、及び／又は微粒子 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO のうちの 1 つ以上、若しくはこれらの混合物、及び／又は微粒子 FeS 、 FeS_2 、 Fe_3S_4 のうちの 1 つ以上、若しくはこれらの混合物が、存在する場合、前記微粒子ベース合金と混合される、請求項 15 に記載の方法。

40

【請求項 17】

前記微粒子 Sb_2S_3 、並びに前記任意選択の微粒子 Bi_2O_3 、及び／又は微粒子 Sb_2O_3 、及び／又は微粒子 Bi_2S_3 、及び／又は微粒子 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO のうちの 1 つ以上、若しくはこれらの混合物、及び／又は微粒子 FeS 、 FeS_2 、 Fe_3S_4 のうちの 1 つ以上、若しくはこれらの混合物が、存在する場合、前記微粒子ベース合金と混合される前に、混合される、請求項 15 に記載の方法。

50

【請求項 18】

球状黒鉛を有する鑄鉄の製造における請求項 1～14 に記載の接種剤の使用であって、鑄造前、鑄造と同時、又は鑄型内接種剤として、前記接種剤を前記鑄鉄溶融物に添加することによる、使用。

【請求項 19】

前記微粒子フェロシリコン系合金及び前記微粒子 Sb_2S_3 、並びに前記任意選択の微粒子 Bi_2O_3 、及び／又は微粒子 Sb_2O_3 、及び／又は微粒子 Bi_2S_3 、及び／又は微粒子 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO のうちの 1 つ以上、若しくはこれらの混合物、及び／又は微粒子 FeS 、 FeS_2 、 Fe_3S_4 のうちの 1 つ以上、若しくはこれらの混合物が、混合物として、前記鑄鉄溶融物に添加される、請求項 18 に記載の使用。

10

【請求項 20】

前記微粒子フェロシリコン系合金と、
前記微粒子 Sb_2S_3 と、
前記任意選択の
微粒子 Bi_2O_3 、及び／又は
微粒子 Sb_2O_3 、及び／又は
微粒子 Bi_2S_3 、及び／又は
微粒子 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO のうちの 1 つ以上、若しくはこれらの混合物、
及び／又は
微粒子 FeS 、 FeS_2 、 Fe_3S_4 のうちの 1 つ以上、若しくはこれらの混合物とが、
別個にはあるが同時に、前記鑄鉄溶融物に添加される、請求項 18 に記載の使用。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、球状黒鉛を有する鑄鉄の製造のためのフェロシリコン系接種剤、及び接種剤の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

鑄鉄は、典型的には、キューバラ又は誘導炉で製造され、一般に 2～4% の炭素を含有する。炭素は、鉄と密接に混合され、凝固した鑄鉄において炭素がとる形態は、鉄鑄の特性及び性質にとって非常に重要である。炭素が炭化鉄の形態をとる場合、鑄鉄は白鑄鉄と称され、硬質かつ脆性である物理的特性を有し、これは、ほとんどの用途で望ましくない。炭素が黒鉛の形態をとる場合、鑄鉄は軟質であり、機械加工可能である。

30

【0003】

黒鉛は、鑄鉄において、層状、芋虫状、又は球状の形態で発生し得る。球状の形状が、最も高強度で最も延性のある種類の鑄鉄を産み出す。

【0004】

黒鉛がとる形態、並びに黒鉛対炭化鉄の量は、鑄鉄の凝固中に黒鉛の形成を促進する特定の添加剤で制御することができる。これらの添加剤は、ノジュライザー (nodulariser) 及び接種剤と称され、鑄鉄への添加は、それぞれノジュール化 (nodularisation) 及び接種と称される。鑄鉄製造では、多くの場合、特に薄い切片での炭化鉄の形成が課題である。より厚い鑄造の切片における遅い冷却と比較して、急速に薄い切片を冷却することによって、炭化鉄の形成がもたらされる。鑄鉄製品中の炭化鉄の形成は、「チル」と称される。チルの形成は、「チル深さ」を測定することによって定量化される。また、チルを防止し、かつ、チル深さを低減する接種剤の力は、特にねずみ鑄鉄における、接種剤の力を測定して比較する便利な方法である。ノジュラー鉄では、接種剤の力は、通常、黒鉛ノジュール数密度 (nodule number density) を用いて測定され比較される。

40

【0005】

業界が発展するにつれ、より強い材料が必要とされている。これは、Cr、Mn、V、

50

Moなどの炭化物促進元素でのより多くの合金化、並びにより薄い鑄造切片及びより軽量の鑄造の設計を意味する。したがって、チル深さを低減し、ねずみ鑄鉄の機械加工性を改善し、かつ延性鑄鉄中の黒鉛球状体の数密度を増加させる接種剤を開発する一定の必要性が存在する。接種の正確な化学的性質及びメカニズム、並びに接種剤が異なる鑄鉄熔融物中で機能する理由が完全には理解されていないため、新規な改善された接種剤を業界に提供するために多くの研究が行われている。

【0006】

カルシウム及び特定の他の元素は、炭化鉄の形成を抑制し、黒鉛の形成を促進すると考えられる。接種剤の大部分はカルシウムを含有する。これらの炭化鉄抑制剤の添加は、通常、フェロシリコン合金の添加によって促進され、おそらくは、最も広く使用されるフェロシリコン合金は、70～80%のケイ素を含有する高ケイ素合金、及び45～55%のケイ素を含有する低ケイ素合金である。接種剤中に通常存在してもよく、鑄鉄中の黒鉛の核形成を刺激するためにフェロシリコン合金として鑄鉄に添加される元素は、例えばCa、Ba、Sr、Al、希土類金属(RE)、Mg、Mn、Bi、Sb、Zr及びTiである。

10

【0007】

炭化物形成の抑制は、接種剤の核形成の性質に関連する。核形成の性質により、接種剤によって形成される核の数が理解される。形成された核の数が多いと、黒鉛ノジュール数密度が増加するため、接種有効性が向上し、炭化物抑制が向上する。更に、高い核形成速度はまた、接種後の熔融鉄の持続的な保持時間中に、接種効果の衰退に対するよりも良好な耐性を与えることができる。接種の衰退は、核集団の合体及び再溶液によって説明することができ、これにより、潜在的核形成部位の総数が減少する。

20

【0008】

米国特許第4,432,793号は、ビスマス、鉛及び／又はアンチモンを含有する接種剤を開示している。ビスマス、鉛及び／又はアンチモンは、高い接種力を有し、核の数の増加をもたらすことが知られている。これらの要素はまた、球状化阻害要素であることも知られており、鑄鉄中のこれらの要素の存在の増加は、球状黒鉛構造の変性を引き起こすことが知られている。米国特許第4,432,793号による接種剤は、フェロシリコン中で合金化された、0.005%～3%の希土類、並びに0.005%～3%の、金属元素のビスマス、鉛及び／又はアンチモンのうちの1つを含有するフェロシリコン合金である。

30

【0009】

米国特許第5,733,502号によれば、上記の米国特許第4,432,793号による接種剤は、合金が製造される時点でビスマス、鉛及び／又はアンチモン収率を改善し、これらの元素が、鉄-ケイ素相中で不良な可溶性を呈する場合に、これらの元素を合金内で均質に分布させる助けとなるいくつかのカルシウムを常に含有する。しかしながら、保管中、製品は崩壊する傾向があり、粒度測定は、増加した量の微粒子に向かう傾向がある。粒度測定の減少は、接種剤の粒界で収集されたカルシウム-ビスマス相の大気水分によって引き起こされる崩壊に関連した。米国特許第5,733,502号では、ビスマス-マグネシウム二元相、並びにビスマス-マグネシウム-カルシウム三元相は、水によって侵されないことが見出された。この結果は、高ケイ素フェロシリコン合金接種剤でのみ達成され、低ケイ素FeSi接種用では、製品は保存中に崩壊した。したがって、米国特許第5,733,502号による接種用のフェロシリコン系合金は、0.005～3重量%の希土類、0.005～3重量%のビスマス、鉛及び／又はアンチモン、0.3～3重量%のカルシウム並びに0.3～3重量%のマグネシウムを含有し、Si/Fe比は2を超える。

40

【0010】

米国特許出願公開第2015/0284830号は、0.005～3重量%の希土類及び0.2～2重量%のSbを含有する、濃厚な鑄鉄部分処理するための接種合金に関する。この米国特許出願公開第2015/0284830号は、フェロシリコン系合金中の

50

希土類に依存するとき、濃厚な部分の安定化された球状部分を伴い、純粋なアンチモンの液体鑄鉄への添加の欠点を伴わずに、アンチモンが、有効な接種を可能にすることを発見した。米国特許出願公開第2015/0284830号による接種剤は、典型的には、鑄鉄並びにノジュライザー処理を事前調整するための、鑄鉄浴の接種の文脈で使用されるものと記載されている。米国特許出願公開第2015/0284830号による接種剤は、65重量%のSi、1.76重量%のCa、1.23重量%のAl、0.15重量%のSb、0.16重量%のRE、7.9重量%のBa、及び残部の鉄を含有する。

【0011】

国際公開第95/24508号からは、核形成速度の増加を示す鑄鉄接種剤が知られている。この接種剤は、カルシウム及び／又はストロンチウム及び／又はバリウム、4%未満のアルミニウム、並びに0.5～10%の、1つ以上の金属酸化物の形態である酸素を含有するフェロシリコン系接種剤である。しかしながら、国際公開第95/24508号による接種剤を使用して形成された核の数の再現性は、むしろ低いことが判明した。場合によっては、多数の核が鑄鉄において形成されるが、他の例では、形成された核の数は、むしろ低い。国際公開第95/24508号による接種剤は、上記の理由のために、実際にはほとんど使用されていないことが見出された。

【0012】

国際公開第99/29911号からは、硫黄の、国際公開第95/24508号の接種剤への添加が、鑄鉄の接種において正の効果を有し、核の再現性を増加させることが知られている。

【0013】

国際公開第95/24508号及び国際公開第99/29911号では、酸化鉄、FeO、Fe₂O₃及びFe₃O₄は好ましい金属酸化物である。これらの特許出願に記載されている他の金属酸化物は、SiO₂、MnO、MgO、CaO、Al₂O₃、TiO₂及びCaSiO₃、CeO₂、ZrO₂である。好ましい金属硫化物は、FeS、FeS₂、MnS、MgS、CaS及びCuSからなる群から選択される。

【0014】

米国特許出願公開第2016/0047008号では、液体鑄鉄を処理するための微粒子接種剤であって、一方では、液体鑄鉄中の易融性材料(fusible material)で作製された担体粒子、他方では、黒鉛の発芽及び成長を促進する材料で作製され、担体粒子の表面に不連続な様式で配置され、分散された表面粒子を含み、表面粒子は、それらの直径d₅₀が支持粒子の直径d₅₀の1/10以下であるような粒度分布を呈している、微粒子接種剤が知られている。米国特許出願公開第2016/0047008号の接種剤の目的は、とりわけ、鑄鉄の基本的な組成に対する異なる厚さ及び低感度を有する鑄鉄部分の接種であると示されている。

【0015】

したがって、黒鉛ノジュール数密度が増加して接種有効性が向上する、改善された核形成特性を有し、多数の核を形成する接種剤を提供することが望まれている。別の要望は、高性能の接種剤を提供することである。更なる要望は、接種後の溶融鉄の持続的な保持時間中に、接種効果の低下に対するより良好な耐性を与えることができる接種剤を提供することである。上記の要望のうちの少なくともいくつかは、本発明、並びに以下の説明において明らかとなる他の利点を満たす。

【発明の概要】

【0016】

国際公開第99/29911号による先行技術の接種剤は、高性能の接種剤であると考えられ、これは延性鑄鉄に多数のノジュールを与える。ここで、国際公開第99/29911号の接種剤への硫化アンチモンの添加は、驚くべきことに、硫化アンチモンを含有する接種剤を鑄鉄に添加する際に、鑄鉄中の核の数又はノジュール数密度を著しく高めることが判明している。

【0017】

一態様では、本発明は、球状黒鉛を有する鑄鉄の製造のための接種剤に関し、当該接種剤が、40～80重量%のSiと、0.02～8重量%のCaと、0～5重量%のSrと、0～12重量%のBaと、0～15重量%の希土類金属と、0～5重量%のMgと、0.05～5重量%のAlと、0～10重量%のMnと、0～10重量%のTiと、0～10重量%のZrと、残部の通常量のFe及び不可避不純物と、からなる微粒子フェロシリコン合金を含み、当該接種剤が、接種剤の総重量に基づいて、0.1～15重量%の微粒子 Sb_2S_3 、並びに任意選択的に0.1～15重量%の微粒子 Bi_2O_3 、及び／又は0.1～15重量%の微粒子 Sb_2O_3 、及び／又は0.1～15重量%の微粒子 Bi_2S_3 、及び／又は0.1～5重量%の、微粒子 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物、及び／又は0.1～5重量%の、微粒子 FeS 、 FeS_2 、 Fe_3S_4 のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物を更に含有する。

10

【0018】

一実施形態では、フェロシリコン合金は、45～60重量%のSiを含む。別の実施形態では、フェロシリコン合金は、60～80重量%のSiを含む。

【0019】

一実施形態では、希土類金属としては、Ce、La、Y及び／又はミッシュメタルが挙げられる。一実施形態では、フェロシリコン合金は、最大で10重量%の希土類金属を含む。一実施形態では、フェロシリコン合金は、0.5～3重量%のCaを含む。一実施形態では、フェロシリコン合金は、0～3重量%のSrを含む。更なる実施形態では、フェロシリコン合金は、0.2～3重量%のSrを含む。一実施形態では、フェロシリコン合金は、0～5重量%のBaを含む。更なる実施形態では、フェロシリコン合金は、0.1～5重量%のBaを含む。一実施形態では、フェロシリコン合金は、0.5～5重量%のAlを含む。一実施形態では、フェロシリコン合金は、最大で6重量%のMn及び／又はTi及び／又はZrを含む。一実施形態では、フェロシリコン合金は、1重量%未満のMgを含む。

20

【0020】

一実施形態では、接種剤は、0.5～8重量%の微粒子 Sb_2S_3 を含む。

【0021】

一実施形態では、接種剤は、0.1～10重量%の微粒子 Bi_2O_3 を含む。

【0022】

一実施形態では、接種剤は、0.1～8重量%の微粒子 Sb_2O_3 を含む。

30

【0023】

一実施形態では、接種剤は、0.1～10重量%の微粒子 Bi_2S_3 を含む。

【0024】

一実施形態では、接種剤は、0.5～3重量%の、微粒子 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物、及び／又は0.5～3重量%の、微粒子 FeS 、 FeS_2 、 Fe_3S_4 のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物を含む。

【0025】

一実施形態では、微粒子 Sb_2S_3 、並びに任意選択の微粒子 Bi_2O_3 、及び／又は微粒子 Sb_2O_3 、及び／又は微粒子 Bi_2S_3 、及び／又は微粒子 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物、及び／又は微粒子 FeS 、 FeS_2 、 Fe_3S_4 のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物の総量（硫化物／酸化物化合物の和）は、接種剤の総重量に基づいて最大で20重量%である。別の実施形態では、微粒子 Sb_2S_3 、並びに任意選択の微粒子 Bi_2O_3 、及び／又は微粒子 Sb_2O_3 、及び／又は微粒子 Bi_2S_3 、及び／又は微粒子 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物、及び／又は微粒子 FeS 、 FeS_2 、 Fe_3S_4 のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物の総量は、接種剤の総重量に基づいて最大で15重量%である。

40

【0026】

一実施形態では、接種剤は、微粒子フェロシリコン合金及び微粒子 Sb_2S_3 、並びに

50

任意選択の微粒子 Bi_2O_3 、及び／又は微粒子 Sb_2O_3 、及び／又は微粒子 Bi_2S_3 、及び／又は微粒子 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物、及び／又は微粒子 FeS 、 FeS_2 、 Fe_3S_4 のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物の混合された混合物の形態、具体的には、ブレンド又は機械的／物理的にミックスされた混合物の形態である。

【0027】

一実施形態では、微粒子 Sb_2S_3 、並びに任意選択の微粒子 Bi_2O_3 、及び／又は微粒子 Sb_2O_3 、及び／又は微粒子 Bi_2S_3 、及び／又は微粒子 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物、及び／又は微粒子 FeS 、 FeS_2 、 Fe_3S_4 のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物は、微粒子フェロシリコン系合金上のコーティング化合物として存在する。

10

【0028】

一実施形態では、微粒子 Sb_2S_3 、並びに任意選択の微粒子 Bi_2O_3 、及び／又は微粒子 Sb_2O_3 、及び／又は微粒子 Bi_2S_3 、及び／又は微粒子 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物、及び／又は微粒子 FeS 、 FeS_2 、 Fe_3S_4 のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物は、結合剤の存在下、微粒子フェロシリコン系合金と機械的に混合、具体的には、ミックス又はブレンドされる。

【0029】

一実施形態では、接種剤は、微粒子フェロシリコン合金及び微粒子 Sb_2S_3 、並びに任意選択の微粒子 Bi_2O_3 、及び／又は微粒子 Sb_2O_3 、及び／又は微粒子 Bi_2S_3 、及び／又は微粒子 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物、及び／又は微粒子 FeS 、 FeS_2 、 Fe_3S_4 のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物の、混合物から、結合剤の存在下で作製される凝集体の形態である。

20

【0030】

一実施形態では、接種剤は、微粒子フェロシリコン合金及び微粒子 Sb_2S_3 、並びに任意選択の微粒子 Bi_2O_3 、及び／又は微粒子 Sb_2O_3 、及び／又は微粒子 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物、及び／又は微粒子 FeS 、 FeS_2 、 Fe_3S_4 のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物の、混合物から、結合剤の存在下で作製されるブリケットの形態である。

【0031】

一実施形態では、微粒子フェロシリコン系合金及び微粒子 Sb_2S_3 、並びに任意選択の微粒子 Bi_2O_3 、及び／又は微粒子 Sb_2O_3 、及び／又は微粒子 Bi_2S_3 、及び／又は微粒子 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物、及び／又は微粒子 FeS 、 FeS_2 、 Fe_3S_4 のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物は、別個にはあるが同時に、液体鋳鉄に添加される。

30

【0032】

更なる態様では、本発明は、上記で定義したような接種剤の製造方法に関し、この方法は、40～80重量%の Si と、0.02～8重量%の Ca と、0～5重量%の Sr と、0～12重量%の Ba と、0～15重量%の希土類金属と、0～5重量%の Mg と、0.05～5重量%の Al と、0～10重量%の Mn と、0～10重量%の Ti と、0～10重量%の Zr と、残部の Fe 及び通常量の不可避不純物とからなる微粒子ベース合金を準備することと、当該微粒子ベースに、接種剤の総重量に基づいて、0.1～15重量%の微粒子 Sb_2S_3 、並びに任意選択の0.1～15重量%の微粒子 Bi_2O_3 、及び／又は0.1～15重量%の微粒子 Sb_2O_3 、及び／又は0.1～15重量%の微粒子 Bi_2S_3 、及び／又は0.1～5重量%の微粒子 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物、及び／又は0.1～5重量%の微粒子 FeS 、 FeS_2 、 Fe_3S_4 のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物を混合して、当該接種剤を製造することと、を含む。

40

【0033】

本方法の一実施形態では、微粒子 Sb_2S_3 、並びに任意選択の微粒子 Bi_2O_3 、及び

50

／又は微粒子 Sb_2O_3 、及び／又は微粒子 Bi_2S_3 、及び／又は微粒子 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物、及び／又は微粒子 FeS 、 FeS_2 、 Fe_3S_4 のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物が、存在する場合、微粒子ベース合金と、機械的に混合、具体的には、ミックス又はブレンドされる。

【0034】

本方法の一実施形態では、微粒子 Sb_2S_3 、並びに任意選択の微粒子 Bi_2O_3 、及び／又は微粒子 Sb_2O_3 、及び／又は微粒子 Bi_2S_3 、及び／又は微粒子 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物、及び／又は微粒子 FeS 、 FeS_2 、 Fe_3S_4 のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物が、存在する場合、微粒子ベース合金と混合される前に、機械的に混合される。

10

【0035】

本方法の一実施形態では、微粒子 Sb_2S_3 、並びに任意選択の微粒子 Bi_2O_3 、及び／又は微粒子 Sb_2O_3 、及び／又は微粒子 Bi_2S_3 、及び／又は微粒子 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物、及び／又は微粒子 FeS 、 FeS_2 、 Fe_3S_4 のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物が、存在する場合、結合剤の存在下、微粒子ベース合金と、混合、具体的には、機械的にミックス又はブレンドされる。本方法の更なる実施形態では、混合された、具体的には、機械的にミックス又はブレンドされた微粒子ベース合金、微粒子 Sb_2S_3 、並びに任意選択の微粒子 Bi_2O_3 、及び／又は微粒子 Sb_2O_3 、及び／又は微粒子 Bi_2S_3 、及び／又は微粒子 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物、及び／又は微粒子 FeS 、 FeS_2 、 Fe_3S_4 のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物が、存在する場合、結合剤の存在下、凝集体又はブリケットへと更に形成される。

20

【0036】

別の態様では、本発明は、球状黒鉛を有する鑄鉄の製造における上に定義した接種剤の、鑄造前、鑄造と同時、又は鑄型内接種剤として接種剤を鑄鉄溶融物に添加することによる、使用に関する。

【0037】

接種剤の使用の一実施形態では、微粒子フェロシリコン系合金及び微粒子 Sb_2S_3 、並びに任意選択の微粒子 Bi_2O_3 、及び／又は微粒子 Sb_2O_3 、及び／又は微粒子 Bi_2S_3 、及び／又は微粒子 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物、及び／又は微粒子 FeS 、 FeS_2 、 Fe_3S_4 のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物が、混合物として、具体的には、機械的／物理的ミックス又はブレンドされた混合物として、鑄鉄溶融物に添加される。

30

【0038】

接種剤の使用の一実施形態では、微粒子フェロシリコン系合金及び微粒子 Sb_2S_3 、並びに任意選択の微粒子 Bi_2O_3 、及び／又は微粒子 Sb_2O_3 、及び／又は微粒子 Bi_2S_3 、及び／又は微粒子 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物、及び／又は微粒子 FeS 、 FeS_2 、 Fe_3S_4 のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物が、別個にはあるが同時に、鑄鉄溶融物に添加される。

【図面の簡単な説明】

40

【0039】

【図1】実施例1の溶融物Iの鑄鉄サンプルにおけるノジュール数密度（ 1mm^2 当たりのノジュール数、略記 N/mm^2 ）を示す図である。

【図2】実施例1の溶融物Jの鑄鉄サンプルにおけるノジュール数密度（ 1mm^2 当たりのノジュール数、略記 N/mm^2 ）を示す図である。

【図3】実施例2の溶融物Xの鑄鉄サンプルにおけるノジュール数密度（ 1mm^2 当たりのノジュール数、略記 N/mm^2 ）を示す図である。

【図4】実施例3の溶融物Vの鑄鉄サンプルにおけるノジュール数密度（ 1mm^2 当たりのノジュール数、略記 N/mm^2 ）を示す図である。

【図5】実施例3の溶融物Xの鑄鉄サンプルにおけるノジュール数密度（ 1mm^2 当たり

50

のノジュール数、略記 N/mm^2) を示す図である。

【図6】実施例3の溶融物Yの鑄鉄サンプルにおけるノジュール数密度 ($1mm^2$ 当たりのノジュール数、略記 N/mm^2) を示す図である。

【図7】実施例4の鑄鉄サンプルにおけるノジュール数密度 ($1mm^2$ 当たりのノジュール数、略記 N/mm^2) を示す図である。

【図8】実施例5の鑄鉄サンプルにおけるノジュール数密度 ($1mm^2$ 当たりのノジュール数、略記 N/mm^2) を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0040】

本発明によれば、球状黒鉛を有する鑄鉄の製造のために、高強力な接種剤が提供される。接種剤は、微粒子硫化アンチモン (Sb_2S_3) と組み合わせられた $FeSi$ ベース合金を含み、任意選択的にまた、酸化ビスマス (Bi_2O_3)、酸化アンチモン (Sb_2O_3)、硫化ビスマス (Bi_2S_3)、酸化鉄 (Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物)、及び硫化鉄 (FeS 、 FeS_2 、 Fe_3S_4 のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物) から選ばれる他の微粒子金属酸化物及び／又は微粒子金属硫化物も含む。本発明による接種剤は、製造が容易であり、かつそれは、接種剤中のビスマス及びアンチモンの量を制御し多様にすることが容易である。複雑かつ高価な合金化工程は回避され、したがって、接種剤は、 Sb 及び／又は Bi を含有する先行技術の接種剤と比較して、より低コストで製造することができる。

【0041】

球状黒鉛を有する延性鑄鉄を製造する製造プロセスでは、鑄鉄溶融物は、通常、接種処理の前に、例えば $MgFeSi$ 合金を使用することによって、ノジュライザーで処理される。ノジュール化処理は、それが沈殿し、続いて成長するときに、黒鉛の形態をフレークからノジュールへ変更するという目的を有する。これがなされる方法は、界面黒鉛／溶融物の界面エネルギーを変化させることによる。 Mg 及び Ce が、界面エネルギーを変化させる元素であり、 Mg が Ce よりも効果的であることが知られている。 Mg がベース鉄溶融物に添加されると、最初に酸素及び硫黄と反応し、ノジュール化効果を有することになるのは「遊離マグネシウム」のみである。ノジュール化反応は激しく、溶融物の攪拌をもたらす、表面上に浮遊するスラグを生成する。溶融物中に既に存在した（原材料によって導入された）黒鉛についての、及び上部のスラグの一部であり除去された他の包含物についての核形成部位のほとんどにおいて、激しい反応がもたらされることになる。しかしながら、ノジュール化処理中に生成されたいくつかの MgO 及び MgS 包含物は、依然として溶融物中に存在する。これらの包含物は、そのような良好な核形成部位ではない。

【0042】

接種の主要な機能は、黒鉛の核形成部位を導入することによって炭化物形成を防止することである。核生成部位を導入することに加えて、接種はまた、包含物に層 (Ca 、 Ba 又は Sr) を添加することにより、ノジュール化処理中に形成された MgO 及び MgS 包含物を核形成部位へと変換する。

【0043】

本発明によれば、微粒子 $FeSi$ ベース合金は、40～80重量%の Si を含むべきである。純粋な $FeSi$ 合金は、弱い接種剤であるが、活性元素のための一般的な合金担体であり、溶融物中の良好な分散を可能にする。したがって、接種剤用の様々な既知の $FeSi$ 合金組成物が存在する。 $FeSi$ 合金接種剤中の従来の合金元素としては、 Ca 、 Ba 、 Sr 、 Al 、 Mg 、 Zr 、 Mn 、 Ti 及び RE （特に Ce 及び La ）が挙げられる。合金元素の量は多様であってもよい。通常、接種剤は、ねずみ鉄、圧密鉄、及び延性鉄の製造において異なる要件を提供するように設計される。本発明による接種剤は、約40～80重量%のケイ素含有率を有する $FeSi$ ベース合金を含んでもよい。合金元素は、約0.02～8重量%の Ca 、約0～5重量%の Sr 、約0～12重量%の Ba 、約0～15重量%の希土類金属、約0～5重量%の Mg 、約0.05～5重量%の Al 、約0～10重量%の Mn 、約0～10重量%の Ti 、約0～10重量%の Zr 、残部の通常量の F

e 及び不可避不純物を含み得る。

【0044】

FeSiベース合金は、60～80%のケイ素を含有する高ケイ素合金であっても、45～60%のケイ素を含有する低ケイ素合金であってもよい。ケイ素は、通常、鑄鉄合金中に存在し、かつ溶液から炭素を押し出し、黒鉛の形成を促進する鑄鉄中の黒鉛安定化元素である。FeSiベース合金は、例えば0.2～6mmのような接種剤の従来の範囲内にある粒径を有するべきである。FeSi合金の、微粉などの、より小さい粒径がまた本発明においても適用されて接種剤を製造してもよいことに留意されたい。FeSiベース合金の非常に小さな粒子を使用する場合、接種剤は、凝集体（例えば、顆粒）の形態であってもブリケットの形態であってもよい。本発明の接種剤の凝集体及び／又はブリケットを調製するために、 Sb_2S_3 粒子、並びに任意の追加の微粒子 Bi_2O_3 、及び／又は微粒子 Bi_2S_3 、及び／又は Sb_2O_3 及び／又は Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物、及び／又は FeS 、 FeS_2 、 Fe_3S_4 のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物が、結合剤の存在下、混合によって、具体的には、機械的ミックス又はブレンドによって微粒子フェロシリコン合金と混合され、続いて既知の方法に従って粉末混合物の凝集が行われる。結合剤は、例えば、ケイ酸ナトリウム溶液であってもよい。凝集体は、好適な製品サイズを有する顆粒であってもよく、又は必要な最終製品サイズに破碎されてふり分けされてもよい。

【0045】

様々な異なる包含物（硫化物、酸化物、窒化物、及びケイ酸塩）を、液体状態で形成することができる。IIA族元素（Mg、Ca、Sr、及びBa）の硫化物及び酸化物は、非常に類似した結晶相及び高融点を有する。IIA族元素は、液体鉄中に安定な酸化物を形成することが知られており、したがって、これらの元素に基づく接種剤及びノジュライザーが有効な酸化防止剤であることが知られている。カルシウムは、フェロシリコン接種剤中の最も一般的な微量元素である。本発明によれば、微粒子FeSi系合金は、約0.02～約8重量%のカルシウムを含む。いくつかの用途では、FeSiベース合金中に低含有量、例えば、0.02～0.5重量%のCaを有することが望ましい。カルシウムがビスマス（及びアンチモン）の収率を向上させるために必要な元素と見なされる合金化ビスマス及び／又はアンチモンを含有する従来の接種剤フェロシリコン合金と比較して、本発明による接種剤中に、溶解性のためのカルシウムは不要である。他の用途では、Ca含有量はより高くてもよく、例えば0.5～8重量%であり得る。高レベルのCaは、スラグ形成を増加させ得るが、通常は所望されない。複数の接種剤は、FeSi合金中に約0.5～3重量%のCaを含む。FeSiベース合金は、最大で約5重量%のストロンチウムを含むべきである。0.2～3重量%のSr量が、典型的には好適である。バリウムが、FeSi接種合金中に最大で約12重量%の量で存在してもよい。Baは、接種後の溶融鉄の持続的な保持時間中の接種効果の減衰に対するより良好な耐性を与えること、より広い温度範囲にわたってより良好な効率を与えることが知られている。多くのFeSi合金接種剤は、約0.1～5重量%のBaを含む。バリウムがカルシウムと共に使用される場合、その2つは一緒に作用して、等量のカルシウムよりも大きなチルの低減をもたらすことができる。

【0046】

マグネシウムが、FeSi接種合金中に最大で約5重量%の量で存在してもよい。しかしながら、通常、Mgが延性鉄の製造のためのノジュール化処理に添加されるため、接種剤中のMgの量は低くてもよく、例えば最大で約0.1重量%であってもよい。マグネシウムがビスマス含有相を安定化させるために必要な元素と見なされる、合金ビスマスを含有する従来の接種剤フェロシリコン合金と比較して、本発明による接種剤中に、安定化目的のためのマグネシウムは不要である。

【0047】

FeSiベース合金は、最大で15重量%の希土類金属（RE）を含んでもよい。REは、少なくともCe、La、Y及び／又はミッシュメタルを含む。ミッシュメタルは、典

型的にはおよそ50%のCe及び25%のLaを、少量のNd及びPrと共に含む希土類元素の合金である。黒鉛のノジュールカウント数、及びSb、Pb、Bi、Tiなどの破壊元素(subversive element)を含有する延性鉄におけるノジュール度を回復するためにREの添加が使用されることが多い。一部の接種剤では、REの量は、最大で10重量%である。場合によっては、過剰なREが、塊状の黒鉛配合物へと至らせる場合がある。したがって、一部の用途では、REの量は、少なく、例えば、0.1~3重量%であるべきである。好ましくは、REは、Ce及び／又はLaである。

【0048】

アルミニウムがチル低減剤として強い効果を有することが報告されている。Alは、多くの場合、延性鉄の製造のために、FeSi合金接種剤中でCaと組み合わせられる。本発明では、Al含有量は、最大で約5重量%、例えば0.1~5重量%であるべきである。

【0049】

ジルコニウム、マンガン及び／又はチタンがまた、多くの場合、接種剤中に存在する。上述の元素と同様に、Zr、Mn及びTiは、黒鉛の核形成プロセスにおいて重要な役割を果たし、凝固中に不均質な核生成事象の結果として形成されると想定される。FeSiベース合金中のZrの量は、最大で約10重量%、例えば最大で6重量%であってもよい。FeSiベース合金中のMnの量は、最大で約10重量%、例えば最大で6重量%であってもよい。FeSiベース合金中のTiの量はまた、最大で約10重量%、例えば最大で6重量%であってもよい。

【0050】

アンチモン及びビスマスは、高い接種力を有し、核の数の増加をもたらすことが知られている。しかしながら、溶融物中のSb及び／又はBiのような少量の元素(破壊分子とも呼ばれる)が存在すると、ノジュール度を低下させる可能性がある。この負の効果は、Ce又は他のRE金属を使用することによって中和することができる。本発明によると、微粒子Sb₂S₃の量は、接種剤の総量に基づいて0.1~15重量%であるべきである。いくつかの実施形態では、Sb₂S₃の量は、0.2~8重量%である。高いノジュールカウント数はまた、接種剤が、接種剤の総重量に基づいて0.5~7重量%の微粒子Sb₂S₃を含有するときにも観察される。

【0051】

Sb₂S₃をFeSi系合金接種剤と共に導入することは、反応物を、溶融物中に浮遊するMg包含物及び「遊離」Mgを有する既に存在している系に添加することである。接種剤の添加は激しい反応ではなく、Sb収率(溶融物中に残存するSb/Sb₂S₃)が高いものであると予想される。Sb₂S₃粒子は、小さい粒径、すなわちミクロンサイズ(例えば、10~150 µm)を有するべきであり、これにより、鑄鉄溶融物中に導入されたときに、Sb₂S₃粒子の非常に迅速な融解又は溶解が起きる。有利には、Sb₂S₃粒子は、微粒子FeSiベース合金、並びに、存在する場合には、微粒子Bi₂O₃、Sb₂O₃、Bi₂S₃、Fe₃O₄、Fe₂O₃、FeOのうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物、及び／又はFeS、FeS₂、Fe₃S₄のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物と、接種剤を鑄鉄溶融物中に添加する前に、混合される。

【0052】

微粒子Sb₂O₃の量は、存在する場合、接種剤の総量に基づいて0.1~15重量%であるべきである。いくつかの実施形態では、Sb₂O₃の量は、0.1~8重量%であり得る。Sb₂O₃の量はまた、接種剤の総重量に基づいて約0.5~約3.5重量%でもあり得る。Sb₂O₃粒子は、小さい粒径、すなわちミクロンサイズ(例えば、10~150 µm)を有するべきであり、これにより、鑄鉄溶融物中に導入されたときに、Sb₂O₃粒子の非常に迅速な融解又は溶解が起きる。

【0053】

SbをFeSi合金と合金化する代わりに、Sb₂O₃粒子及び任意選択的にSb₂S₃粒子の形態であるSbを添加することにより、いくつかの利点を提供する。Sbは強力な接種剤であるが、酸素及び硫黄がまた、接種剤の性能にとって重要である。別の利点は、

10

20

30

40

50

接種剤組成物の良好な再現性及び柔軟性であり、その理由は、接種剤中の微粒子 Sb_2S_3 及び任意選択の Sb_2O_3 の量及び均質性が容易に制御されるためである。接種剤の量を制御し、接種剤の均質な組成を有することの重要性は、アンチモンが通常の ppm レベルで添加されるという事実を考慮すると明らかである。不均質な接種剤を添加することは、鋳鉄中の接種元素の誤った量をもたらす得る。なおも別の利点は、FeSi 系合金中でアンチモンを合金化することを含む方法と比較して、よりコスト効果的な接種剤の製造である。

【0054】

微粒子 Bi_2O_3 の量は、存在する場合、接種剤の総量に基づいて 0.1～15 重量% であるべきである。いくつかの実施形態では、 Bi_2O_3 の量は、0.1～10 重量% であり得る。 Bi_2O_3 の量はまた、接種剤の総重量に基づいて約 0.5～約 3.5 重量% であり得る。 Bi_2O_3 の粒径は、ミクロンサイズ、例えば、1～10 μm であるべきである。

10

【0055】

微粒子 Bi_2S_3 の量は、存在する場合、接種剤の総量に基づいて 0.1～15 重量% であるべきである。いくつかの実施形態では、 Bi_2S_3 の量は、0.1～10 重量% であり得る。 Bi_2S_3 の量はまた、接種剤の総重量に基づいて約 0.5～約 3.5 重量% であり得る。 Bi_2S_3 の粒径は、ミクロンサイズ、例えば 1～10 μm であるべきである。

【0056】

Bi を FeSi 合金と合金化する代わりに、存在する場合、 Bi_2O_3 粒子又は Bi_2S_3 の形態である Bi を添加することは、いくつかの利点を有する。Bi がフェロシリコン合金中で不良な溶解度を有するため、溶融したフェロシリコンに対する添加した Bi 金属の収率は低く、それにより、Bi 含有 FeSi 合金接種剤のコストが増加する。更に、元素 Bi の密度が高いため、鋳造中及び凝固中に均質な合金を得ることは、困難であり得る。別の困難は、FeSi 系接種剤中の他の元素と比較して低い融解温度に起因する、Bi 金属の揮発性 (volatile nature) である。存在する場合、Bi を、酸化物及び／又は硫化物として FeSi ベース合金と共に添加することは、製造することが容易な接種剤を提供し、Bi の量は容易に制御され、再現可能である。更に、FeSi 合金に合金化する代わりに、存在する場合、Bi が酸化物及び／又は硫化物として添加されると、例えば、より小さい製品シリーズのために、接種剤の組成を多様化することが容易である。更に、Bi は高い接種力を有することが知られているが、酸素がまた本発明の接種剤の性能にとって重要であるため、Bi を酸化物及び／又は硫化物として添加することの別の利点を提供する。

20

30

【0057】

微粒子 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO のうちの 1 つ以上、又はこれらの混合物の総量は、存在する場合、接種剤の総量に基づいて 0.1～5 重量% であるべきである。いくつかの実施形態では、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO のうちの 1 つ以上、又はこれらの混合物の量は、0.5～3 重量% であり得る。 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO のうちの 1 つ以上、又はこれらの混合物の量はまた、接種剤の総重量に基づいて約 0.8～約 2.5 重量% であり得る。冶金分野などの工業用途のための市販の酸化鉄製品は、異なる種類の酸化鉄化合物及び相を含む組成物を有し得る。酸化鉄の主な種類は、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 及び／又は FeO (Fe^{II} 及び Fe^{III} 、酸化鉄 (II、III) の他の混合酸化物相を含む) であり、これらは全て、本発明による接種剤中で使用することができる。工業用途のための市販の酸化鉄製品は、微量の (重要ではない) 他の金属酸化物を不純物として含んでもよい。

40

【0058】

微粒子 FeS 、 FeS_2 、 Fe_3S_4 のうちの 1 つ以上、又はこれらの混合物の総量は、存在する場合、接種剤の総量に基づいて 0.1～5 重量% であるべきである。いくつかの実施形態では、 FeS 、 FeS_2 、 Fe_3S_4 のうちの 1 つ以上、又はこれらの混合物の量

50

は、0.5～3重量%であり得る。 FeS 、 FeS_2 、 Fe_3S_4 のうちの1つ以上、又はこれらの混合物の量はまた、接種剤の総重量に基づいて約0.8～約2.5重量%でもあり得る。冶金分野などの工業用途用の市販の硫化鉄製品は、異なる種類の硫化鉄化合物及び相を含む組成物を有し得る。硫化鉄の主な種類は、 FeS 、 FeS_2 及び／又は Fe_3S_4 （硫化鉄（II）、III）、 FeS 、 Fe_2S_3 ）であり、 FeS 、 Fe_{1+x}S （ $x > 0 \sim 0.1$ ）及び Fe_{1-y}S （ $y > 0 \sim 0.2$ ）の非化学量論的な相を含み、これらは全て、本発明による接種剤中で使用することができる。工業用途のための市販の硫化鉄製品は、微量の（重要ではない）他の金属硫化物を不純物として含んでもよい。

【0059】

Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物、及び／又は FeS 、 FeS_2 、 Fe_3S_4 のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物を鑄鉄溶融物中に添加する目的のうちの1つは、酸素及び硫黄を溶融物中に意図的に添加することであり、これはノジュールカウント数を増加させるのに寄与することがある。

【0060】

Sb_2S_3 粒子、並びに当該微粒子Bi酸化物、Sb酸化物、硫化Bi及び／又はFe酸化物／硫化物のいずれかの総量が、存在する場合、接種剤の総重量に基づいて最大で約20重量%であるべきであることが理解されるべきである。 FeSi ベース合金の組成は、規定された範囲内で多様であってもよく、当業者であれば、合金元素の量が最大で100%になると分かることも理解されるべきである。複数の従来の系接種合金が存在し、当業者であれば、これらに基づいて FeSi ベース組成物をどのように多様にするかを分

【0061】

本発明による接種剤の鑄鉄溶融物への添加率は、典型的には約0.1～0.8重量%である。当業者であれば、添加率を、元素のレベルに依存して調整することになり、例えば高Sb及び／又はBiを有する接種剤は、典型的にはより低い添加率を必要とするであ

【0062】

本発明の接種剤は、本明細書で定義される組成を有する微粒子 FeSi ベース合金を提供することによって、かつ当該微粒子ベースに、微粒子 Sb_2S_3 、並びに任意の微粒子 Bi_2O_3 、及び／又は微粒子 Sb_2O_3 、及び／又は微粒子 Bi_2S_3 、及び／又は微粒子 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物、及び／又は微粒子 FeS 、 FeS_2 、 Fe_3S_4 のうちの1つ以上、若しくはこれらの混合物を、存在する場合、添加して本発明の接種剤を製造することによって製造される。 Sb_2S_3 粒子、及び当該微粒子Bi酸化物、Sb酸化物、Bi硫化物及び／又はFe酸化物／硫化物のいずれかが、存在する場合、機械的に／物理的に FeSi ベース合金粒子と混合されてもよい。粒子及び／又は粉末材料を混合する、具体的には、ミックス／ブレンドするための任意の好適なミキサーが用いられてもよい。混合は、好適な結合剤の存在下で実施することができるが、但し、結合剤の存在は必須ではないことに留意されたい。 Sb_2S_3 粒子、並びに当該微粒子Bi酸化物、Sb酸化物及び／又はFe酸化物／硫化物のいずれかがまた、存在する場合、 FeSi ベース合金と混合、具体的には、ブレンドされて、均質に混合された接種剤を提供してもよい。 Sb_2S_3 粒子及び当該追加の硫化物／酸化物粉末を FeSi ベース合金粒子と混合、具体的にはブレンドすると、 FeSi ベース合金粒子上に安定なコーティングを形成することができる。しかしながら、 Sb_2S_3 粒子、並びに任意の他の当該微粒子酸化物／硫化物を、微粒子 FeSi ベース合金と混合する、具体的にはミックス及び／又はブレンドすることが、接種効果を達成するために必須ではないことに留意されたい。微粒子 FeSi ベース合金及び Sb_2S_3 粒子、並びに当該微粒子酸化物／硫化物のうちのいずれかは、別個にはあるが同時に、液体鑄鉄に添加されてもよい。接種剤はまた、鑄型内接種剤として添加されてもよく、鑄造と同時に添加されてもよい。 FeSi 合金の接種剤粒子、 Sb_2S_3 粒子、並びに当該微粒子Bi酸化物、Sb酸化物及び／又はFe酸化物／硫化物のいずれかはまた、存在する場合、一般的に既知

10

20

30

40

50

の方法に従って凝集体又はブリケットへと形成され得る。

【0063】

以下の実施例は、FeSiベース合金粒子と共に Sb_2S_3 粒子及び任意選択の粒子を添加することで、国際公開第99/29911号の先行技術による接種剤と比較して、鋳鉄に接種剤を添加するときにノジュール数密度が増加することを示している。ノジュールカウント数が多いほど、所望の接種効果を達成するのに必要な接種剤の量の低減が可能になる。

【実施例】

【0064】

ノジュール密度を決定するために、全ての試験サンプルをマイクロ構造に関して分析した。ASTM E2567-2016による各試験から、1つの引張バーにおいて微細構造を調べた。粒度限度を $>10\mu m$ に設定した。引張サンプルを、ISO1083-2004による標準的な鋳型内で $\phi 28mm$ 鋳造し、マイクロ構造分析の標準的実践に従って切断及び調製した後に、自動画像解析ソフトウェアの使用により評価した。ノジュール密度（ノジュール数密度とも示される）は、 $1mm^2$ 当たりのノジュールの数（ノジュールカウント数とも示される）であり、 N/mm^2 と略記される。

【0065】

以下の実施例で使用する酸化鉄は、指示（製造業者によって供給される）を伴う市販の磁鉄鉱（ Fe_3O_4 ）； $Fe_3O_4 > 97.0\%$ 、 $SiO_2 < 1.0\%$ であった。市販の磁鉄鉱製品は、おそらくは Fe_2O_3 及び FeO などの他の酸化鉄形態を含む。市販の磁鉄鉱中の主な不純物は、上記のように SiO_2 であった。

【0066】

以下の実施例で使用する硫化鉄は、市販のFeS製品であった。市販品の分析により、FeS及びごく少量（insignificant amount）の通常の不純物に加えて、他の硫化鉄化合物／相の存在が示されていた。

【0067】

実施例1

2つの鋳鉄溶融物、溶融物I及びJ、それぞれ275kgを溶融させ、46.6%Si、5.82%Mg、1.09%Ca、0.53%RE、0.6%Al、残部は通常量のFe及び不可避不純物の組成を有するMgFeSi合金50%と、46.3%Si、6.03%Mg、0.45%Ca、0.0%RE、0.59%Al、残部は通常量のFe及び不可避不純物の組成を有するMgFeSi合金50%と、に分割された1.05重量%のMgFeSiノジュラライザー合金で、タンディッシュカバーレードルにおいて処理した。0.7重量%のスチールチップをカバーとして使用した。全ての接種剤の添加率は、各注ぎレードルに添加された0.2重量%であった。MgFeSi処理温度は $1500^\circ C$ であり、注ぎ温度はレードルIについては $1366\sim 1323^\circ C$ 、レードルJについては $1368\sim 1342^\circ C$ であった。注ぎレードルを満たしてから注入するまでの保持時間は、全ての試験について1分であった。

【0068】

溶融物I及び溶融物Jの両方の試験において、接種剤は、74.2重量%のSi、0.97重量%のAl、0.78重量%のCa、1.55重量%のCe、残部は通常量の鉄及び不可避不純物であるベースFeSi合金組成を有し、本明細書では、接種剤Aと示す。ベースFeSi合金粒子（接種剤A）は、微粒子 Sb_2S_3 及び Bi_2O_3 （溶融物I）によってコーティングされ、微粒子 Sb_2S_3 （溶融物J）と機械的に混合して均質な混合物を得た。

【0069】

全ての処理のための最終鋳鉄化学組成は、3.5～3.7%C、2.3～2.5%Si、0.29～0.31%Mn、0.009～0.011S、0.04～0.05%Mg内であった。

【0070】

比較目的のために、同一の鑄鉄溶融物、溶融物Ⅰ及びⅡに、国際公開第 99/29911 号の先行技術による酸化鉄及び硫化鉄のみを添加した接種剤 A を接種した。

【0071】

微粒子 Sb_2S_3 及び微粒子 Bi_2O_3 の、FeSi ベース合金（接種剤 A）への添加量を、先行技術による接種剤と共に表 1 に示す。 Sb_2S_3 、 Bi_2O_3 、FeS 及び Fe_3O_4 の量は、全ての試験における接種剤の総重量に基づく、化合物の百分率である。

【0072】

【表 1】

表 1. 接種剤組成物

	ベース接種剤	添加量、重量%				参照
		FeS	Fe_3O_4	Bi_2S_3	Sb_2S_3	
溶融物Ⅰ	接種剤 A	1.00	2.00	—	—	先行技術
	接種剤 A	—	—	0.56	0.70	接種剤 A + Sb_2S_3 / Bi_2O_3
溶融物Ⅱ	接種剤 A	1.00	1.00	—	—	先行技術
	接種剤 A	—	—	—	1.39	接種剤 A + Sb_2S_3

10

【0073】

図 1 は、溶融物Ⅰにおける接種試験からの鑄鉄におけるノジュール密度 (N/mm^2) を示す。結果は、接種剤を含有する $Sb_2S_3 + Bi_2O_3$ が、先行技術の接種剤と比較して、はるかに高いノジュール密度を有するという非常に著しい傾向を示している。

20

【0074】

図 2 は、溶融物Ⅱにおける接種試験からの鑄鉄におけるノジュール密度 (N/mm^2) を示す。結果は、接種剤を含有する Sb_2S_3 が、先行技術の接種剤と比べてはるかに高いノジュール密度を有するという非常に著しい傾向を示している。

【0075】

実施例 2

鑄鉄溶融物、溶融物 X 275 kg を溶融させ、タンディッシュカバー処理レードルにおいて、鑄鉄の重量に基づいて 1.05 重量%の MgFeSi ノジュール合金で処理した MgFeSi ノジュール合金の組成は、46.2 重量% Si、5.85 重量% Mg、1.02 重量% Ca、0.92 重量% RE、0.74 重量% Al、残部の通常量の Fe 及び不可避不純物であり、RE（希土類金属）は、およそ 65% Ce 及び 35% La を含有している）。0.9 重量%のスチールチップをカバーとして使用した。全ての接種剤についての添加率は、各注ぎレードルに添加された 0.2% であった。MgFeSi 処理温度は 1550℃であり、溶融物 X に対する注ぎ温度は 1386～1356℃であった。注ぎレードルを満たしてから注ぐまでの保持時間は、全ての試験について 1 分であった。

30

【0076】

試験で使用された接種剤は、実施例 1 に記載した通り、接種剤 A と同一のベース FeSi 合金組成を有していた。ベース FeSi 合金粒子（接種剤 A）を、機械的に混合して均質な混合物を得ることによって、1つのサンプルで微粒子 Sb_2S_3 及び Fe_3O_4 、第 2 のサンプルで微粒子 Sb_2S_3 、FeS 及び Fe_3O_4 、並びに第 3 のサンプルで微粒子 Sb_2O_3 及び Sb_2S_3 によってコーティングした。

40

【0077】

全ての処理のための最終鑄鉄化学組成は、3.5～3.7% C、2.3～2.5% Si、0.29～0.33% Mn、0.009～0.011 S、0.04～0.05% Mg 内であった。

【0078】

比較目的のために、鑄鉄溶融物、溶融物 X に、先行技術による酸化鉄及び硫化鉄のみ（本明細書で先行技術と示す）を添加した接種剤 A を接種した。

【0079】

微粒子 Sb_2S_3 、微粒子 Sb_2O_3 、FeS 及び Fe_3O_4 の FeSi ベース合金（接

50

種剤 A) への添加量を、先行技術による接種剤と共に表 2 に示す。Sb₂S₃、Sb₂O₃、FeS 及び Fe₃O₄ の量は、全ての試験における接種剤の総重量に基づく、化合物の百分率である。

【0080】

【表 2】

表 2. 接種剤組成物

	ベース接種剤	添加量、重量%				参照
		FeS	Fe ₃ O ₄	Sb ₂ O ₃	Sb ₂ S ₃	
溶融物 X	接種剤 A	1.00	2.00	—	—	先行技術
	接種剤 A	—	2.00	—	1.40	接種剤 A + Sb ₂ S ₃ / Fe ₃ O ₄
	接種剤 A	1.00	2.00	—	1.40	接種剤 A + Sb ₂ S ₃ / FeS / Fe ₃ O ₄
	接種剤 A	—	—	0.60	0.70	接種剤 A + Sb ₂ O ₃ / Sb ₂ S ₃

10

【0081】

図 3 は、溶融物 X における接種試験からの鑄鉄中のノジュール密度 (N/mm²) を示し、先行技術の接種剤は、接種剤を含有する接種剤 A + Sb₂S₃ + Fe₃O₄、接種剤を含有する接種剤 A + Sb₂S₃ + FeS + Fe₃O₄ 及び接種剤を含有する接種剤 A + Sb₂O₃ + Sb₂S₃ と比較される。結果は、本発明による接種剤を含有する接種剤 A + Sb₂S₃ + Fe₃O₄、接種剤を含有する接種剤 A + Sb₂S₃ + FeS + Fe₃O₄ 及び接種剤を含有する接種剤 A + Sb₂O₃ + Sb₂S₃ は、先行技術の接種剤と比較してはるかに高いノジュール密度を有することを示す。

20

【0082】

実施例 3

それぞれ 275 kg の 3 つの溶融物、溶融物 V、溶融物 X 及び溶融物 Y を作製した。各溶融物を、以下の組成 (重量%) の 1.2 ~ 1.25 重量% の Mg Fe Si ノジュラライザー合金で処理した; Si: 46、Mg: 4.33、Ca: 0.69、RE: 0.44、Al: 0.44、残部は通常量の Fe 及び不可避不純物。0.7 重量% のスチールチップをカバーとして使用した。先行技術の接種剤は、実施例 1 で指定されるように、接種剤 A と同じ Fe Si ベース組成を有していた。

【0083】

溶融物 X では、Sb₂S₃ コーティングを有する、本明細書では接種剤 B 及び接種剤 C と示される、2 つのベース接種剤が試験された。接種剤 B は、(重量%で) 68.2% Si、0.93% Al、0.94% Ba、0.95% Ca、残部は通常量の Fe 及び不可避不純物の、RE を含まない Fe Si ベース合金組成を有した。

30

【0084】

接種剤 C は、(重量%で) 75% Si、1.57% Al、1.19% Ca、残部は通常量の Fe 及び不可避不純物の、RE を含まない Fe Si ベース合金組成を有した。

【0085】

接種剤についての添加率は、各注ぎレールドルに添加された 0.2% であった。ノジュラライザー処理温度は 1500℃ であり、注ぎ温度は溶融物 V については 1378 ~ 1366℃、溶融物 X については 1398 ~ 1368℃、溶融物 Y については 1389 ~ 1386℃ であった。注ぎレールドルを満たしてから注入するまでの保持時間は、全ての試験について 1 分であった。

40

【0086】

全ての処理のための最終鑄鉄化学組成は、3.5 ~ 3.7% C、2.3 ~ 2.5% Si、0.29 ~ 0.31% Mn、0.007 ~ 0.011% S、0.040 ~ 0.043% Mg 内であった。

【0087】

Fe Si ベース合金 (接種剤 A、B 及び C) に対する、微粒子 Sb₂S₃、並びに微粒子 Bi₂S₃、FeS 及び微粒子 Fe₃O₄ の添加量を、先行技術による接種剤と共に表 3 ~ 5 に示す。Sb₂S₃、Bi₂S₃、FeS 及び Fe₃O₄ の量は、全ての試験における

50

接種剤の総重量に基づく、化合物の百分率である。

【0088】

【表3】

表3. 接種剤組成物

	ベース接種剤	添加量、重量%			参照
		FeS	Fe ₃ O ₄	Sb ₂ S ₃	
溶融物V	接種剤A	1.00	2.00	—	先行技術
	接種剤A	—	—	0.84	接種剤A+0.6Sb ₂ S ₃
	接種剤A	—	—	1.39	接種剤A+1Sb ₂ S ₃
	接種剤A	—	—	4.18	接種剤A+3Sb ₂ S ₃
	接種剤A	—	—	6.97	接種剤A+5Sb ₂ S ₃
	接種剤A	—	—	11.16	接種剤A+8Sb ₂ S ₃

10

【0089】

溶融物Vにおける接種試験からの鑄鉄におけるノジュール密度（N/mm²）を図4に示す。マイクロ構造の分析は、本発明による接種剤が、先行技術の接種剤と比較して、著しく高いノジュール密度を有していることを示した。

【0090】

【表4】

表4. 接種剤組成物

	ベース接種剤	添加量、重量%			参照
		FeS	Fe ₃ O ₄	Sb ₂ S ₃	
溶融物X	接種剤A	1.00	2.00	—	先行技術
	接種剤B	—	—	2.79	接種剤B+Sb ₂ S ₃
	接種剤C	—	—	2.79	接種剤C+Sb ₂ S ₃

20

【0091】

図5は、溶融物Xにおける接種試験からの鑄鉄におけるノジュール密度（N/mm²）を示す。結果は、接種剤を含有するSb₂S₃が、先行技術の接種剤と比較して、より高いノジュール密度を有するという非常に著しい傾向を示している。

【0092】

【表5】

表5. 接種剤組成物

	ベース接種剤	添加量、重量%				参照
		FeS	Fe ₃ O ₄	Sb ₂ S ₃	Bi ₂ S ₃	
溶融物Y	接種剤A	1.00	2.00	—	—	先行技術
	接種剤A	—	—	1.39	1.23	接種剤A+Sb ₂ S ₃ /Bi ₂ S ₃

30

【0093】

図6は、溶融物Yの接種試験からの鑄鉄におけるノジュール密度を示す。結果は、接種剤を含有するSb₂S₃+Bi₂S₃が、先行技術の接種剤と比べてより高いノジュール密度を有するという非常に著しい傾向を示している。

【0094】

実施例4

溶融物275kgを作製し、タンディッシュカバーレードル中、1.20～1.25重量%のMgFeSiノジュラライザーで処理した。MgFeSiノジュール合金は、以下の組成を有していた：4.33重量%のMg、0.69重量%のCa、0.44重量%のRE、0.44重量%のAl、46重量%のSi、残部の通常量の鉄及び不可避不純物。0.7重量%のスチールチップをカバーとして使用した。全ての接種物の添加率は、各注ぎレードルに添加された0.2重量%であった。ノジュラライザー処理温度は1500℃であり、注ぎ温度は1373～1368℃であった。注ぎレードルを満たしてから注ぐまでの保持時間は、全ての試験について1分であった。引張サンプルを、標準的な鑄型で

40

50

φ 28 mm 鑄造し、標準的な実践に従って切断及び調製した後、自動画像解析ソフトウェアを用いて評価した。

【0095】

接種剤は、74.2重量% Si、0.97重量% Al、0.78重量% Ca、1.55重量% Ce、残部の通常量の鉄及び不可避不純物を有するベース FeSi 合金組成を有し、本明細書で接種剤 A と示す。表 6 に示す組成の微粒子ビスマス酸化物及び硫化物、並びにアンチモン酸化物及び硫化物の混合物を、ベース FeSi 合金粒子（接種剤 A）に添加し、機械的に混合することにより、均質な混合物を得た。

【0096】

最終の鉄は、3.74重量% C、2.37重量% Si、0.20重量% Mn、0.011重量% S、0.037重量% Mg の化学組成を有していた。全ての分析は、試験前に設定した限界内であった。

【0097】

微粒子 Sb_2S_3 、微粒子 Bi_2O_3 、微粒子 Sb_2O_3 及び微粒子 Bi_2S_3 の、FeSi ベース合金接種剤 A に対する添加量を、先行技術による接種剤と共に表 6 に示す。 Sb_2S_3 、 Bi_2S_3 、 Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 、FeS 及び Fe_3O_4 の量は、全ての試験における接種剤の総重量に基づく。

【0098】

【表 6】

表 6. 接種剤組成物

ベース接種剤	添加量、重量%						参照
	FeS	Fe_3O_4	Bi_2S_3	Sb_2S_3	Bi_2O_3	Sb_2O_3	
接種剤 A	1	2	—	—	—	—	先行技術
接種剤 A	—	—	0.5	0.5	0.5	0.5	接種剤 A + 組み合わせ 1
接種剤 A	—	—	4	4	4	4	接種剤 A + 組み合わせ 2

【0099】

図 7 は、接種試験からの鑄鉄におけるノジュール密度を示す。結果は、本発明による接種剤、微粒子 Sb_2S_3 、 Bi_2S_3 、 Bi_2O_3 及び Sb_2O_3 を含有する FeSi ベース合金が、先行技術の接種剤と比較して、はるかに高いノジュール密度を有するという非常に著しい傾向を示している。熱分析（本明細書で示さず）は、先行技術の接種剤と比較して、 Sb_2S_3 、 Bi_2S_3 、 Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 を含有する FeSi ベース合金接種剤で接種したサンプルにおいて、T E l o w が著しく高いという明らかな傾向を示した。

【0100】

実施例 5

熔融物 275 kg を作製し、タンディッシュカバーレードル中、1.20～1.25重量%の Mg FeSi ノジュライザーで処理した。Mg FeSi ノジュライザー合金は、以下の組成を有していた：4.33重量%の Mg、0.69重量%の Ca、0.44重量%の RE、0.44重量%の Al、46重量%の Si、残部の通常量の鉄及び不可避不純物。0.7重量%のスチールチップをカバーとして使用した。全ての接種剤についての添加率は、各注ぎレードルに添加された 0.2重量%であった。ノジュライザー処理温度は 1500℃であり、注ぎ温度は 1373～1356℃であった。注ぎレードルを満たしてから注ぐまでの保持時間は、全ての試験について 1分であった。引張サンプルを、標準的な鑄型で φ 28 mm 鑄造し、標準的な実践に従って切断及び調製した後、自動画像解析ソフトウェアを用いて評価した。

【0101】

接種剤は、74.2重量% Si、0.97重量% Al、0.78重量% Ca、1.55重量% Ce、残部の通常量の鉄及び不可避不純物のベース FeSi 合金組成を有し、本明細書で接種剤 A と示す。表 7 に示す組成の微粒子アンチモン硫化物及び酸化物、並びにビスマス酸化物の混合物を、ベース FeSi 合金粒子（接種剤 A）に添加し、機械的に混合することにより、均質な混合物を得た。

【0102】

最終の鉄は、3.74重量% C、2.37重量% Si、0.20重量% Mn、0.011重量% S、0.037重量% Mgの化学組成を有していた。全ての分析は、試験前に設定した限界内であった。

【0103】

微粒子 Sb_2S_3 、微粒子 Bi_2O_3 、微粒子 Sb_2O_3 、微粒子FeS及び微粒子 Fe_3O_4 の、FeSiベース合金接種剤Aに対する添加量を、先行技術による接種剤と共に表7に示す。 Sb_2S_3 、 Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 、FeS及び Fe_3O_4 の量は、全ての試験における接種剤の総重量に基づく。

【0104】

【表7】

表7. 接種剤組成物

ベース接種剤	添加量、重量%					参照
	FeS	Fe_3O_4	Sb_2S_3	Sb_2O_3	Bi_2O_3	
接種剤A	1	2	—	—	—	先行技術
接種剤A	1	1	4	4	4	接種剤A+組み合わせ3

【0105】

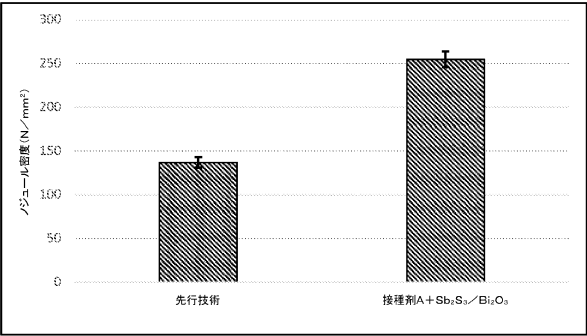
図8は、接種試験からの鑄鉄におけるノジュール密度を示す。結果は、本発明による接種剤、微粒子 Sb_2S_3 、 Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 、FeS及び Fe_3O_4 を含有するFeSiベース合金が、先行技術の接種剤と比較して、はるかに高いノジュール密度を有するという非常に著しい傾向を示している。熱分析（本明細書で示さず）は、先行技術の接種剤と比較して、 Sb_2S_3 、 Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 、FeS及び Fe_3O_4 を含有するFeSiベース合金接種剤で接種したサンプルにおいて、Telowが著しく高いという明らかな傾向を示した。

【0106】

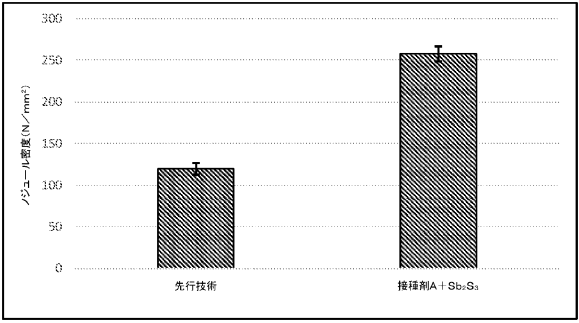
本発明の異なる実施形態を説明してきたが、概念を組み込んでいる他の実施形態が使用され得ることが、当業者には明らかであろう。上に例示したかつ添付図面中に例示した、本発明のこれらの及び他の例は、例としてのみ意図されており、本発明の実際の範囲は、以下の特許請求の範囲から決定されるべきである。

【図面】

【図 1】

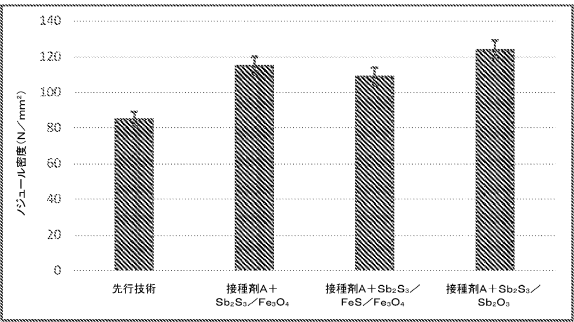


【図 2】

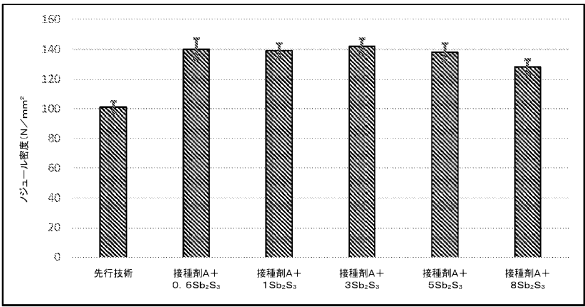


10

【図 3】

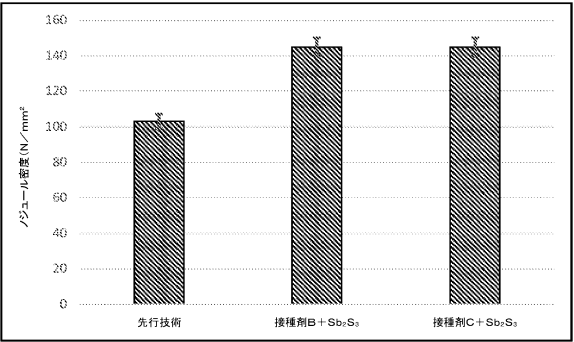


【図 4】

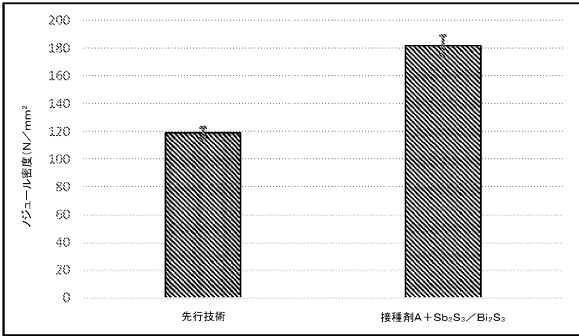


20

【図 5】



【図 6】

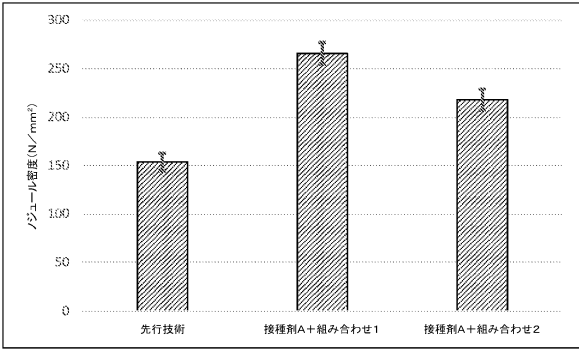


30

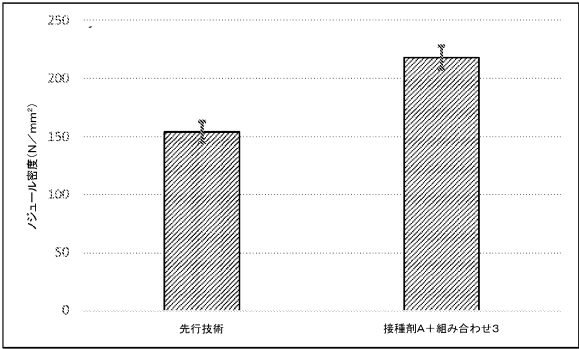
40

50

【図 7】



【図 8】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類		F I		
B 2 2 F	1/14 (2022.01)	B 2 2 F	1/14	5 0 0
B 2 2 F	1/16 (2022.01)	B 2 2 F	1/16	
C 2 2 C	37/04 (2006.01)	C 2 2 C	37/04	Z

審査官 松岡 徹

(56)参考文献 中国特許出願公開第 1 0 3 4 1 8 7 5 7 (C N, A)
中国特許出願公開第 1 0 3 4 8 4 7 4 9 (C N, A)
国際公開第 9 9 / 0 2 9 9 1 1 (W O, A 1)
堀江 皓 他 1 名, 薄肉球状黒鉛鑄鉄の黒鉛粒数に及ぼすビスマスの影響, 鑄物, 60巻3号, 日本, 1988年, p.173-178
津村 治 他 4 名, 厚肉球状黒鉛鑄鉄の黒鉛形状に及ぼす希土類元素とアンチモンの影響, 鑄物, 67巻8号, 日本, 1995年, p.540-545

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B名)
C 2 1 C 1 / 1 0
B 2 2 F 1 / 0 0
J S T P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)