

サイト説入門

1. はじめに

サイト説は、鑄鉄における黒鉛の生成・成長機構を説明する理論であり、球状化处理した溶湯における球状・CV 及びチャンキ黒鉛について具体的な実証を試みて来た。本論文では、サイト説が理解され易いように、球状黒鉛の生成・成長に的を絞り、その機構を解説する。

サイトは、英語の Site で、場所や位置を意味する。サイト説は、鑄鉄における黒鉛形態が、その黒鉛が生成・成長するサイトの形態に律速される（依存する）ことから命名した。例えば、三角や四角の空洞を存在させることが出来たなら、三角及び四角状黒鉛をつくれることになる。これらは、単なる思い付きではない。固相における焼戻し黒鉛の形態が、焼戻し時に存在する空洞の形態次第となる事実立脚している。液・固相を問わず黒鉛であることには変わりなく、その生成・成長挙動も同じはずである。球状化处理により球状の空洞を導入し、その空洞に黒鉛が晶出するから球状黒鉛が得られるのである。

2. Mg は最適な球状化元素

工業的な球状化元素としては、Mg, Ce, Ca の三元素があるが、最も安定性を示す元素は、Mg である。これは、元素の持つ物性と製造条件とが最もよく合致するからである（表 1）。その物性とは、溶湯中に微細な気泡を放出し、その気泡をいかに長時間安定して存在させることが出来るかの性能である。Mg は、通常の溶湯処理から凝固終了までの温度範囲（1500～1150℃）において気体として存在し、その間、液相にも固相にも殆ど溶込まずに気泡として存在出来ることから、最適な球状化元素と成り得るのである。

極狭い条件とはなるが、実験的には、気泡を導入させることが出来れば、他の元素でも球状黒鉛が得られる。例えば、Ar, N₂, CO₂ などのガスの吹込み、S, Se, Te, Bi, Pb などの低沸点元素の添加、Y, La, Ti, Zr などの水素吸蔵元素の添加による球状黒鉛の生成が確認されている³⁾。

表 1 球状化元素の物性^{1)～2)}

項目	Fe	Mg	Ca	Ce
原子半径 (Å)	1.24	1.60	1.97	1.83
Fe への溶解度	—	液・固相に殆ど溶けない	液・固相に殆ど溶けない	液相には溶ける、固相には溶難い
気化温度 (°C)	—	1103±5	1492	>3000
気泡源	—	気体 Mg	気体 Ca	吸蔵水素

3. 溶湯中に Mg 気泡は存在する

Mg は、液・固相に殆ど溶解度を持たない。このため、溶湯を急冷して白銑凝固させれば、Mg 気泡の存在を確認することが出来る⁴⁾。例えば、発光分光分析試料を光学顕微鏡にて確認が可能である（×1000）。発光の良い試料、即ち白銑度が高く黒鉛の晶出が少ない試料ほど観察し易い。余りに小さいが故に識別しづらい時には、高分解能の電子顕微鏡（FE-SEM）により観察すると良い。白銑のレデブライト組織形成の影響を受けているため、球状で存在することはない。レデブライト組織により変形を強いられ、オーステナイトとセメンタイトの相間に、1 μm 以下の細長い空洞として存在している（図 1）。元湯の白銑試料を用意し、並べて観察すると、尚一層明確に識別出来る。

困みに、このポイドにMgが存在することを、カラーマッピング分析（CMA）により実証済みである⁴⁾（図2）。

Mg気泡の存在は、Mg処理有無の溶湯を同鑄型に鑄込んだ傾斜機能材料によっても裏付けされる⁵⁾。Mgを除く化学成分が同じ条件下で、Mgを含有する溶湯と、含有しない溶湯を同時に同じ鑄型に鑄込むと、湯流れ条件を種々に変化させても、両者が完全に混じり合うことなく、必ずMg含有の溶湯が上層で、含有しない溶湯が下層に分離するという事実がある。大出によると、この現象は、両溶湯間の密度差によると結論付けている。Mgが気泡として存在することが、密度差の最大の要因としても過言ではなからう。

4. 球状黒鉛にMg気泡の痕跡がある

上述のように、Mgは、鑄鉄の液・固相に対して溶解度を殆ど持たないから、Mg気泡に黒鉛が晶出したとすれば、必ず球状黒鉛にその痕跡が残るはずである。その仮説通り、事実、Mgが球状黒鉛の成長過程に関与した痕跡が確認されている。

まず、液相に2~3 μm 程度の微細な球状黒鉛が晶出するが、この球状黒鉛全体からMgが検出された⁴⁾（図2）。次に、固相に取囲まれて常温まで徐冷された球状黒鉛からは、その周囲にハロー状のMg分布が検出されている（図3）。詳細には、凝固終了までの一次黒鉛と、その後析出する二次黒鉛との間にMgが分布する^{6)~7)}。これは、二次黒鉛が固相（ γ ）壁より析出するため、凝固後、液化して体積を縮めたMgが、一次と二次黒鉛の間にトラップされたためである。

球状黒鉛は、Mg硫・酸化物を核に生成するという説がある。確かに、球状黒鉛の中にMg介在物が観察されることがある。しかし、そのような球状黒鉛にも、Mgハローが検出される^{6)~7)}。Mg介在物は、球状黒鉛の生成にとって、必ずしも必要ではないことを示している。サイト説では、Mg気泡にMg介在物がトラップされ、そのMg気泡に黒鉛が生成・成長したものと解釈している。

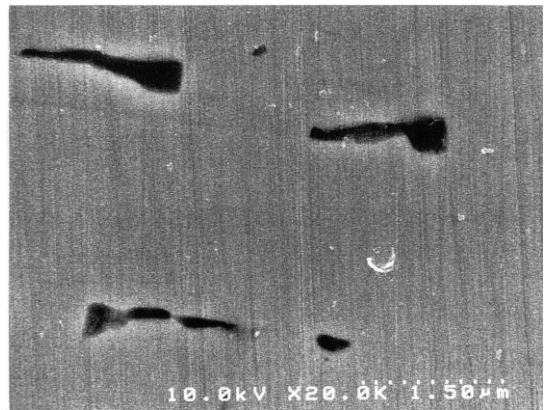
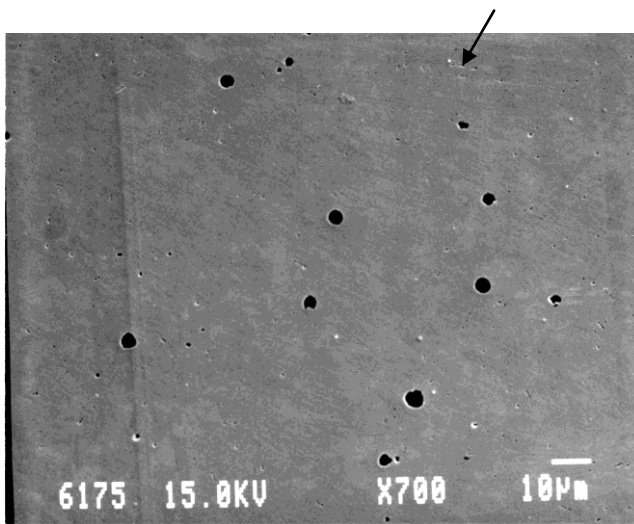
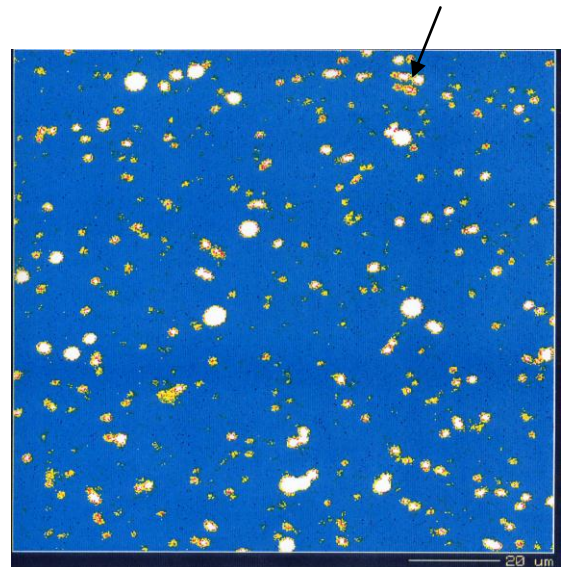


図1 Mg含有白銑試料におけるポイド（図2矢印の位置）⁴⁾



a. SEM写真



b. Mgマップ

図2 白銑試料面のSEM写真及び同視野のMgマップ⁴⁾

5. 内部構造が物語る球状黒鉛の生成・成長挙動

Mg 処理して得られた球状黒鉛は、黒鉛の薄板が幾重にも積重なりあって構成された多結晶構造となっている(図4, 5)。その板面は、黒鉛の基本構造における基底面となっており、球状黒鉛表面に対して平行である。一枚毎の内部構造は、黒鉛が自由成長の結果により取得する形態(キッシュ黒鉛)と、基本的に同じである^{8)~9)}。球状黒鉛の結晶構造は、自由表面的サイトでランダムに生成し、球状の空洞という限られたサイト内で自由成長したことを物語っている。

球状黒鉛は、白銑を黒鉛化熱処理して析出させた二次黒鉛としても得ることが出来る¹⁰⁾。この際、高温での拡散現象を利用して既存の空洞を球状に制御し、その空洞に黒鉛を析出させることがポイントとなる。この析出球状黒鉛の内部構造は、上述の晶出球状黒鉛のそれと何ら変わりはない。

電子顕微鏡(SEM)の観察により、球状黒鉛の表面がらせん成長端を思わせるように見えたことから、らせん転位によるらせん成長の結果として、球状黒鉛が形成されるとした説がある。従来のSEM分解能がさほど良くなかったことや、研究者の意識がそれ以上の観察を追求しなかったことが、仮説が生まれ存続した要因と思われる。現に、具体的な実証を試みた報告は、なされていない。今日のような高分解能FE-SEMをもってすれば、球状黒鉛全体の成長に絡むような結晶欠陥は、存在しないことが明白である。

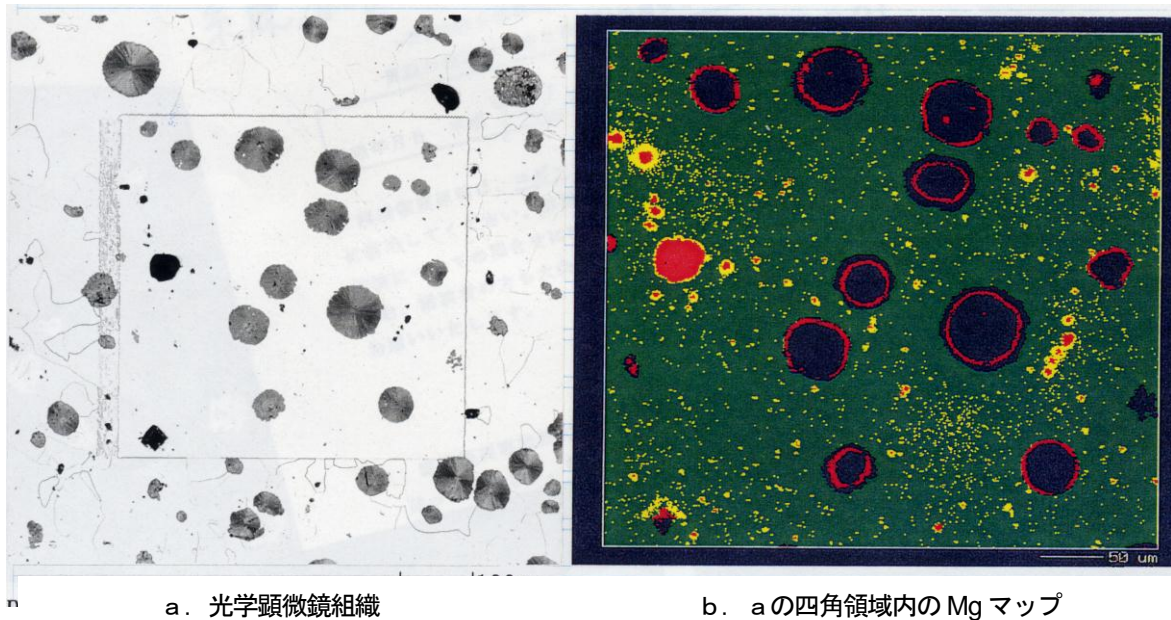
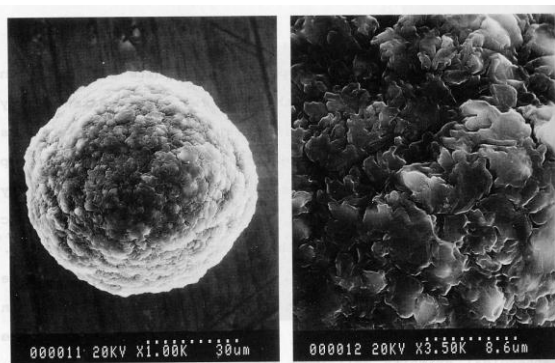
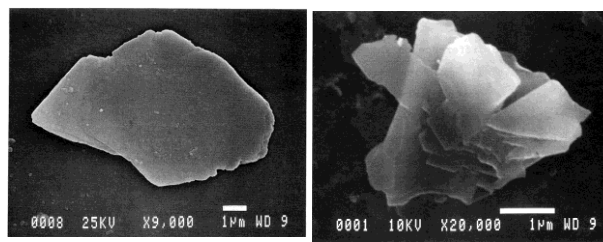


図3 球状黒鉛組織におけるMgの分布⁷⁾



a. セル全体 b. 表面を拡大



a. 一枚の薄板 b. 多数枚の薄板

図4 基地から抽出した球状黒鉛のSEM写真^{8)~9)}

図5 超音波振動で分解した球状黒鉛のSEM写真^{8)~9)}

6. フリーMg 量と黒鉛球状化率との間に良い相関がある

球状化処理によって溶湯中に導入された Mg は、これまで残留 Mg 量として管理されて来た。この残留 Mg 量は、硫・酸化物を主体とした介在物 Mg と金属 Mg（原子状のフリーMg）により構成されている。Mg 気泡が黒鉛の球状化に関与するならば、その Mg 気泡を構成する金属 Mg 量、即ちフリーMg 量と黒鉛球状化率との間に良い相関があるはずである。この仮説は、フリーMg 量の分析を可能としたことにより、見事に実証された¹¹⁾ (図6)。介在物 Mg 量との間には、相関はない。前4章と同様に、介在物 Mg は、黒鉛の球状化にとって重要な要素とは言い難い。

7. フリーMg の役割

Mg は、原子、或いは介在物として直接黒鉛の球状化に作用するのではなく、間接的に、気泡として黒鉛に球形の生成・成長サイトを提供する¹²⁾。これにより、2~3 μm 程度の微細な球状黒鉛を液相中に直接晶出させることができるのである。

微細な球状黒鉛は、その後、固相γによって取囲まれる。この時、Mg が既にS, Oを固定して介在物化しているから、γ殻の粒界は容易に閉じ、微細な球状黒鉛は、残湯から隔離された状態にある。結果的にMg は、γ殻内の黒鉛の成長に対して球形の自由表面的なサイトを提供することとなる。

8. 付録

1980年にサイト説を着想し、これまで多くの実証を試みて来た。その間、方向性を見失うことのないように、他説のレビューを続けて来た。そのレビューを付録として添付するので、参考とされたい。これから黒鉛球状化理論を勉強する人にとって、貴重な資料となることを期待している。イメージを持って製造現場に臨めば、トラブルに遭遇しても比較的容易に解決出来るであろう。更には、新技術の開発や新説の着想資料ともなれば幸いである。

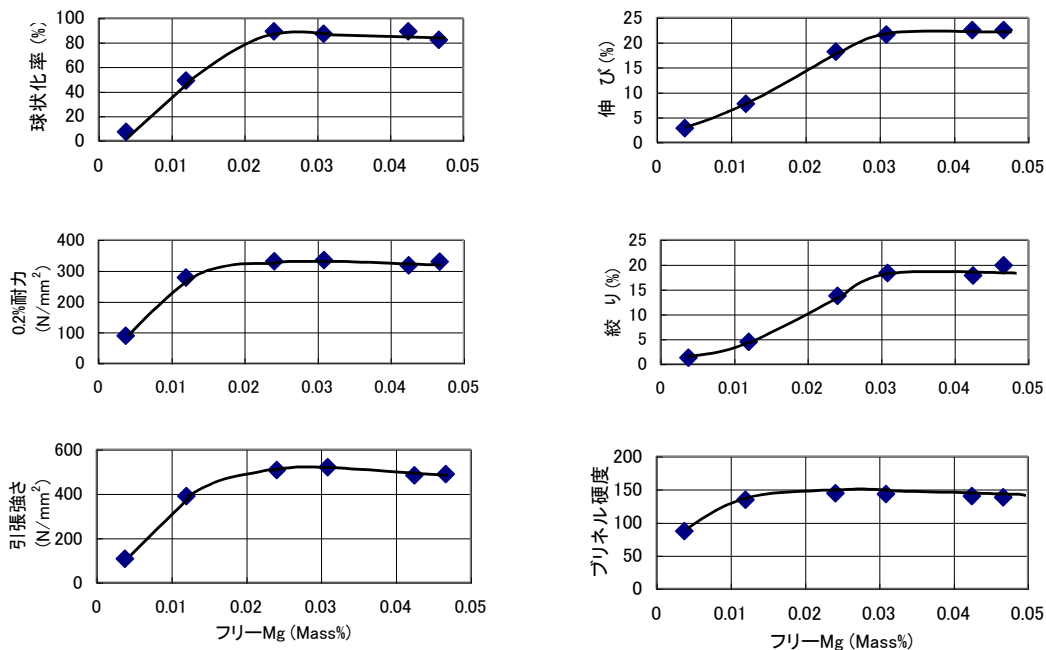


図6 球状黒鉛鑄鉄の球状化率と機械的性質に及ぼすフリーMg 量の影響¹¹⁾

9. 参考文献

- 1) 『金属データブック』日本金属学会編, 丸善 (1974) PP8-9.
- 2) T.B.Massalski, "Binary Alloy Phase Diagrams," 2nd Edi., ASM (1992) PP912-913/PP1055-1059/PP1722-1723.
- 3) 張博, 明智清明, 埜健三『球状黒鉛鑄鉄』アグネ (1983) PP93-116/P181.
- 4) 糸藤春喜「Mg 気泡の痕跡としてのポイド」日本鑄造工学会, 第 133 回全国講演大会概要集, 金沢 (1998) P24. /International Journal of Cast Metals Research, Submitted on 24 Feb. (2000) Waiting for the Final Comment by Referees.
- 5) 大出卓「鑄型内容湯処理法による傾斜黒鉛組織の制御」日本鑄造工学会, 研究報告 No.92 (2003) PP26-33.
- 6) H.Itofuji, "Magnesium Map of the Spheroidal Graphite Structure in Ductile Cast Irons," CAST METALS, Vol.5, No.1 (1992) P6-19./"Letter to the Editor," CAST METALS, Vol.5, No.4 (1999) PP235-238.
- 7) 糸藤春喜, 中山浩一「Mg ハローの詳細観察」日本鑄造工学会, 第 129 回全国講演大会概要集 (1996) P40/H.Itofuji, "A Detailed Study of the Site of Mg-Halo as Detected by CMA," International Journal of Cast Metals Research, Vol.14, No.1 (2001) PP15-23.
- 8) H.Itofuji, et al., "Comparison of Substructure of Compacted/vermicular Graphite with Other Types of Graphite," 87th Conference, Chicago/Transactions of the American Foundrymen's Society, Vol.91 (1983) PP313-324.
- 9) H.Itofuji, "Proposal of the Site Theory," Transactions of the American Foundrymen's Society, Vol.104 (1996) PP79-89.
- 10) 李鏞河「鑄鉄の組織変化に及ぼす気体及び気化元素の作用」京都大学学位論文 (1986).
- 11) 糸藤, 他「フリーマグネシウム量と黒鉛球状化率の相関」鑄造工学, 第 72 巻 (2000) 第 10 号, PP645-651.
- 12) 糸藤, 山田「黒鉛球状化への Mg の役割」鑄物, 第 67 巻 (1995) 第 11 号, PP767-774. /Moledo Y Fundicion, Jul.-Ago. (1996) PP34-42.

付録；球状黒鉛生成及び成長機構に関する諸説

(株) 宇部スチール
糸藤 春喜

1. はじめに

本付録は、サイト説を着想し実証して来た過程において、球状黒鉛鑄鉄の発明（1947年）から現在までに提唱されて来た「球状黒鉛の生成・成長機構」の概要を取りまとめたものである。主張が明確でない仮説は、著者の独断により分類した。サイト説の自己レビューやMgハローの検出条件等もまとめてみた。本付録は、次の5部により構成されている。

- * 諸説のレビュー
- * 液相での球状黒鉛生成・成長機構に関する仮説の変遷（気泡説、サイト説を除く）
- * 気泡説の歴史とサイト説の提唱・実証過程
- * CMAによるMgハロー検出条件
- * 参考文献

黒鉛の形態及び結晶構造等を示す略語は、以下の通りになる。

- SG ; 球状黒鉛/Spheroidal Graphite
- CVG ; CV黒鉛/Compacted Vermicular Graphite
- CG ; チャンキ黒鉛/Chunky Graphite
- FG ; 片状黒鉛/Flake Graphite
- KG ; キッシュ黒鉛/Kish Graphite
- G ; 黒鉛/Graphite

黒鉛の基本結晶構造を示すと、図1のよう

- V_a ; 黒鉛結晶 a 軸方向の成長速度/Velocity
- V_c ; 黒鉛結晶 c 軸方向の成長速度/Velocity
- B ; 黒鉛結晶の基底面/Basal plane
- P ; 黒鉛結晶の柱面/Prism face
- SGI ; 球状黒鉛鑄鉄/Spheroidal Graphite Iron
- L ; 溶湯/Liquid

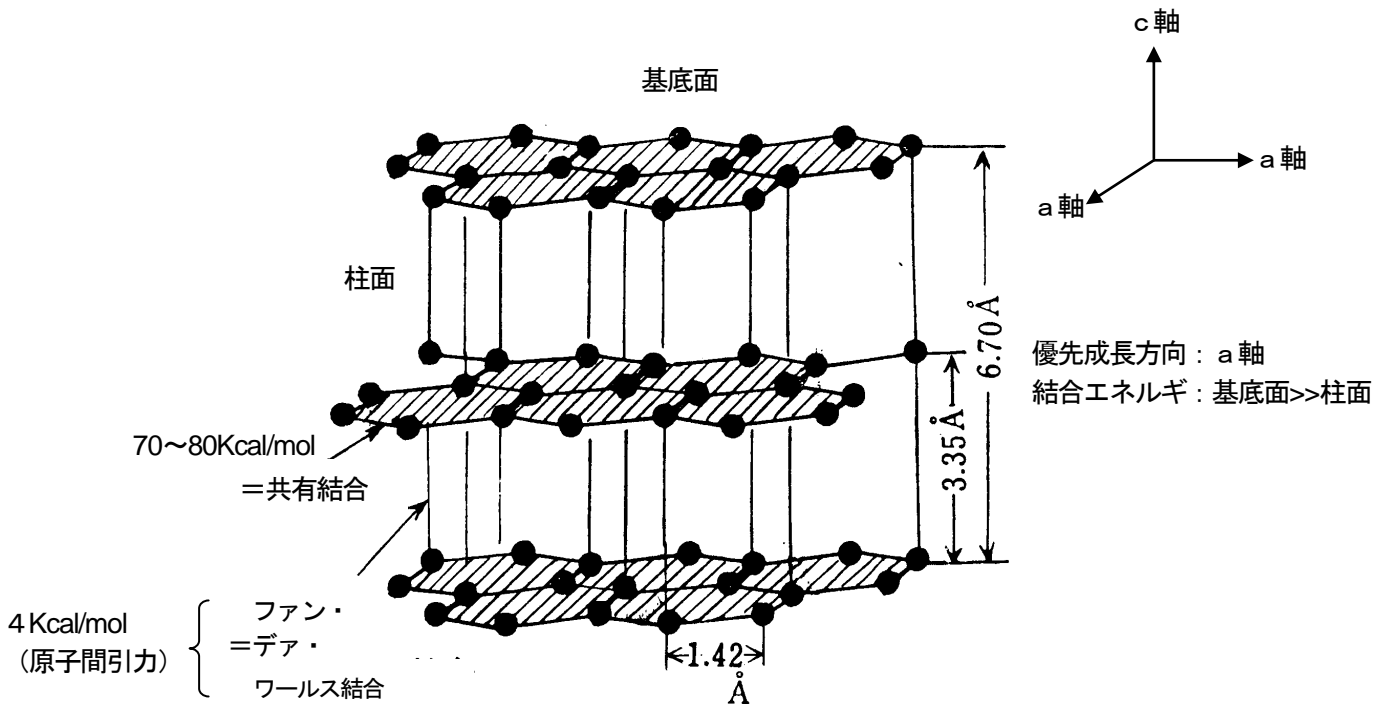


図1 黒鉛の結晶構造

2. 諸説のレビュー

(1) カーバイド分解説

まず白銑凝固してカーバイドを晶出し、後にこれが分解して球状黒鉛を析出する。

- | | | |
|-------------------------------|-------------------------------|--------|
| ☆H.Morrogh ¹⁾ 1949 | ☆L.Sofroni ³⁾ 1975 | } 光顕のみ |
| ☆A.L.De Sy ²⁾ 1950 | ☆芹田陽 ⁴⁾ 1984 | |

(2) 融体直接晶出説

小黑鉛粒が直接融体より晶出する。

- ☆H.Morrogh⁵⁾ 1951
- ☆J.Keverian¹³⁸⁾ 1952
- ☆丸山益輝¹³³⁾ 1961

(3) 凝集説

C, Si 高濃度部にコロイド状のCが出来、これが凝集して球状黒鉛となる。

- ☆F.Hurum⁶⁾ 1952

(4) 異物質核生成説

球状黒鉛生成には、Mg・Ce等の介在物が核として作用する。

- | | |
|---|--------|
| ☆A.L.De Sy ¹³⁶⁾ 1950 | |
| ☆草川隆次 ⁷⁾ 1951 . . . SEM | |
| ☆W.Deuchler ⁸⁾ 1955 . . . X線分析 | |
| ☆J.S.Prasad ⁹⁾ 1966 . . . 光顕のみ | |
| ☆A.P.Rosenstiel ¹⁰⁾ 1964 | } EPMA |
| ☆R.J.Warrick ¹¹⁾ 1966 | |
| ☆M.H.Jacobs ¹²⁾ 1974 | |
| ☆草川隆次 ¹³⁾ 1976 | |
| ☆J.Pirs ¹⁴⁾ 1978 | |
| ☆L.S.Ivakhnenko ¹⁵⁾ 1979 . . . Auger | |
| ☆H.Fidos ¹⁶⁾ 1982 . . . IMMA | |

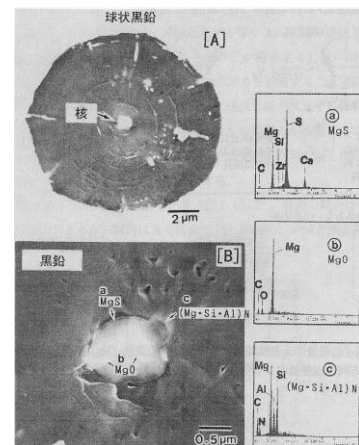


図2 球状黒鉛中心に存在する異物質¹²⁹⁾

[反論]

H.M.Weld²⁴⁾ 1952 . . . 核の様に見える白点は、光学系のいたずら

A.Wittmoser²⁵⁾ 1953 . . . "

K.Fang²⁶⁾ 1988 . . . 核は、必要条件だが十分条件ではない (EPMA・シミュレーション)

堀江皓¹⁸⁾ 1990 . . . CaC₂同様 REC₂は、結晶系、格子定数がよく似ているため、黒鉛核として整合性が良いはずであるが、RE 添加を増加させて黒鉛粒数は増えなかった。CaC₂と基底面の原子間距離が似ている。CaC₂の(111)と黒鉛層間距離が似ている。(, EPMA・光顕)

張博²⁷⁾ 1983 . . . 核がなぜ黒鉛結晶構造に影響を与えるかが証明されていない。

・全ての黒鉛に核があるとは限らない。証明されていない。

★Ar ガスの導入でも球状黒鉛は得られる。つまり、球状化元素なしでも、球状化元素の oxide, sulphide, nitride なしでも球状黒鉛が出来る。

・S.Banerjee¹¹⁰⁾の主張する純 Fe-C-Si 及び Ni-C の急冷のみで

晶出する SG を説明出来ない。

- ☆堀江皓¹⁷⁾ 1985 . . . 固形 RE sulphide の外側から黒鉛が晶出する。 整合性要。
☆堀江皓¹⁸⁾ 1988 . . . 液状 RE sulphide と溶湯の界面に黒鉛が晶出する。 整合性
不要。
- ☆T.Skaland¹⁹⁾ 1993 . . . Mg 介在物が生成核
☆L.Ja.Kozlov²⁰⁾ 1991 . . . RE 過硫化物が生成核
☆草川隆次²¹⁾ 1991 . . . イオンリング法による核物質の観察 (EPMA)、Mg·Ca·Ce·
Si·O·S 系生成核
☆K.Fang²²⁾ 127) 1996 . . . RE 介在物が生成核となり、金属 RE が成長に寄与する。
☆五十嵐芳夫²⁹⁾ 128) 1997 . . . ϕ 1 μ m の MgS が生成核物質、MgS の核は MgO。 SG は、
薄皮状の黒鉛が幾重にも重なっている。
☆五十嵐芳夫¹²⁹⁾ 1998 . . . 平均 10 μ m の SG が約 1000 個/mm² において、約 10% の
SG に ϕ 1 ~ 2 μ m の核が存在。
☆五十嵐芳夫¹³⁰⁾ 1999 . . . SG, CVG, FG 共に Sulphide を核に生成。 成長条件の違
いが異種黒鉛を招く。
☆M.I.Onsoien¹³¹⁾ 1999 . . . Major 核は、Ca, Mg, Si, S, O から成る。 Major 核に
Ca, La が入るとチル生成。

(5) 過飽和オーステナイト説

まず黒鉛粒が直接溶湯中に晶出し、これが C 過飽和な γ 殻に囲まれて、その中で球状黒鉛へと成長する。

- ☆E.Piwowarsky²⁸⁾ 1950
☆A.Wittmoser²⁹⁾ 1951
☆A.L.De Sy³⁰⁾ 1953

(6) 過冷説

球状化元素添加による過冷が、FC のそれより大きいことが引金となっている。

① 過冷による過飽和オーステナイトから黒鉛が晶出すると球状化する。

- ☆A.Wittmoser²⁹⁾ 1951 ☆A.L.De Sy³⁰⁾ 1953
☆R.P.Dunphy³¹⁾ 1952 ☆五十嵐勇³²⁾ 1955 } 光顕

[反論]

- ・ H.Kempers¹¹¹⁾ 1966 . . . カーボンフローテーション
- ・ C.Sy-Sen⁸⁶⁾ 1981 . . . γ 殻を伴わない SG の晶出
- ・ E.Scheil¹¹²⁾ 1961 . . . SG の遠心分離

- ☆Q.Liu³³⁾ 1993 . . . SEM, 双晶欠陥により circumferential growth → 次いで spiral growth →

SG

② 過冷により過飽和度が増し、Va と Vc の成長速度に差を生じて球状化する。

- ☆R.F.Mehl³⁴⁾ 1950
☆I.C.H.Hughes³⁵⁾ 1952
☆W.Patterson³⁶⁾ 1952
☆J.Keverian³⁷⁾ 1953 } 光顕

[反論]

飯高一郎³⁹⁾ . . . 過飽和度が著しくなって丸みのあるデンドライトが生成するのは、結晶成長の特性。

☆B.Prinz³⁸⁾ 1991 . . . 熱分析、光顕

- (7) 表面エネルギー説
- (8) 界面エネルギー説

Mg, Ce 添加による溶湯の表面張力の増加、或いは黒鉛・溶湯間の界面エネルギー減少が、黒鉛を球状に成長させる。

- ・ SEM の使用は、R.H.McSwain と中江秀雄のみ
- ・ 全体的に物性の測定が研究の主な対象

①表面張力 (1951~1966)

☆F.H.Buttner⁴⁰⁾ 1951 . . . FC と FCD 溶湯では、黒鉛るつぼとのぬれ性が異なる。

☆K.Brutter ⁴¹⁾ 1955 . . . FC ; 800~1000dyn/cm, FCD ; 1300~1400dyn/cm	} 表面張力
☆B.S.Milman ⁴²⁾ 1960 . . . FCD ; 1550~1600dyn/cm	
☆R.Gautschi ⁴³⁾ 1957	} 表面張力を減じる元素が球状化を減じる。
☆K.Herfurth ⁴⁴⁾ 1964	
☆C.K.Donobo ⁴⁵⁾ 1964	
☆K.Lohberg ⁴⁶⁾ 1966	

[反論]

- K.Lohberg⁴⁶⁾ 1966 . . . 溶湯の純度、表面活性元素の含有量を示す尺度でしかない。
- N.N.Aleksandrov⁴⁷⁾ 1978 . . . Al 増加は表面張力を増加させるが、黒鉛は球状化しない。

②界面エネルギー (1957~)

☆A.Rosenberg ⁴⁸⁾ 1957	} ・ より低い界面エネルギーを示す面の垂直方向が成長し易くなる。
☆A.Hellawell ⁴⁹⁾ 1962	
☆R.H.McSwain ⁵⁰⁾ 1974	} ・ Ce・Mg 添加→界面エネルギー (B < P) → c 軸優先成長→SG
☆N.N.Aleksandrov ⁴⁷⁾ 1978	

→FG

[反論]

張博²⁷⁾ . . . 黒鉛の優先成長方向は、共有結合を形成する a 軸方向であり、これが変わることはない。

☆上田倅定, 滝田光晴⁵¹⁾ 1978 . . . 異物質核に黒鉛が生成、Mg 添加で溶湯間との界面エネルギーが B < P となり、球状黒鉛に成長。溶湯と基底面が接した方がエネルギー的に安定。

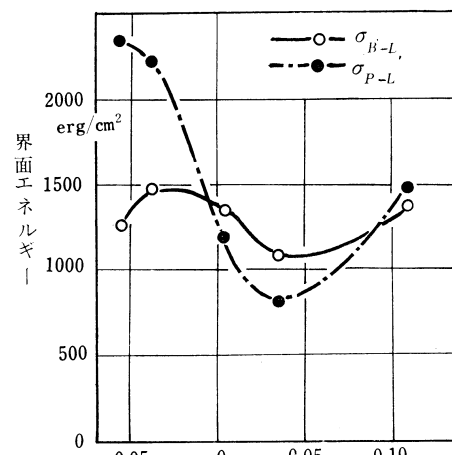


図3 界面エネルギーと組成との関係³¹⁾

[反論]

張博²⁷⁾ . . . 核説での反論 (S.Banerjee) と同じ。 N₂, CO₂, Ar ガス導入のみの SG 生成を説明出来ない。 S, Bi, Pb でも球状化する。

☆上田倅定, 滝田光晴⁵²⁾ 1985 . . . RE 添加の場合も、Mg の場合と同様に界面エネルギーで整理出来る。

B < P → SG, CVG

☆G.M.Kimstac⁵³⁾ 1992 . . . SG 化元素 → 溶湯と黒鉛間の界面張力低下 + 表面張力・粘性増加 →

SG 生成促進

☆M.Gagne⁵⁴⁾ 1997 . . . 柱面 - 溶湯間の界面エネルギーを下げて、柱面優先成長する。 CG → SG。 Cu, Sn, Sb 添加。

☆中江秀雄¹³²⁾ 2001 . . . 球状の核物質に黒鉛が生成し、S, O の活量が十分に低いと表面張力が高く、成長によって SG となる。

(9) 吸着説

球状化元素の黒鉛への吸着が、黒鉛を球状化させる。

☆飯高一郎⁵⁵⁾ 1950 . . . Mg 蒸気の黒鉛への吸着 → すべり・双晶により変形 → 周囲の均等圧力により球状化 (SEM)

⇒張博²⁷⁾ の反論 . . . SG 構造との関連が述べられていない。

☆Y.N.Taran⁵⁶⁾ 1965 . . . 但し、screw dislocation theory につなげている (EPMA)。

☆Yu.V.Moisseev⁵⁷⁾ 1968 . . . SG への Y の吸着。 SG 中に Y が 0.5~2.0% 分布したことにより吸着を主張。 単結晶の分裂・合体による球状化。(SEM)

☆I.Minkoff⁵⁸⁾ 1975 . . . ①Mg, Ca, Ce が prism face に吸着 → c 軸優先成長

S, O が prism face に吸着 → a 軸優先成長

②Mg, Ca, Ce の吸着により、成長中に枝分かれする。

あくまでも c 軸優先成長

} SEM

⇒張博²⁷⁾ の反論 . . . c 軸優先成長はありえない。

・ S, Se, Te, Ti, Zr, Bi, Pb でも球状化する。 また N₂, Ar, CO₂ でも球状黒鉛が得られる。

張博²⁷⁾ の本の中、 . . . a 軸、c 軸の異なる成長速度は、自由に

B.Lux⁵⁹⁾ 1972 成長した単結晶の外形を一般に決定するが、SG のような多結晶体の球晶体外形

は、決定出来ない。

☆堤信久⁶⁰⁾ 1978・・・プリズム面に Te が吸着し、a 軸成長阻害、c 軸成長促進 (SEM, EPMA)。

り前

⇒張博²⁷⁾ の反論・・・Te の沸点 (988°C) を考えれば当た

・W.C.Johnson⁷⁸⁾ によれば、Mg、
その他の吸着なし (1977)

☆Z.Zhou⁶¹⁾ 1988・・・Ca, Mg の吸着無。Bi, B の吸着有。Ca, Sr, Ba は核物質
として SG 生成に効く。(Auger)

☆A.P.Ljubcenko⁶²⁾ 1992・・・Mg の吸着、Mg の核→SG (?)

☆A.K.Bileckig⁶³⁾ 1992・・・Mg, Y, Ca の吸着→SG (?)

(10) 双晶欠陥説

球状黒鉛の外観・内部構造よりその成長挙動を推測。

☆D.D.Double⁶⁴⁾ 1969・・・ $\langle 1010 \rangle$ 軸のまわりに多重回転双晶が次々と起こり、成長の方向
を変えて、

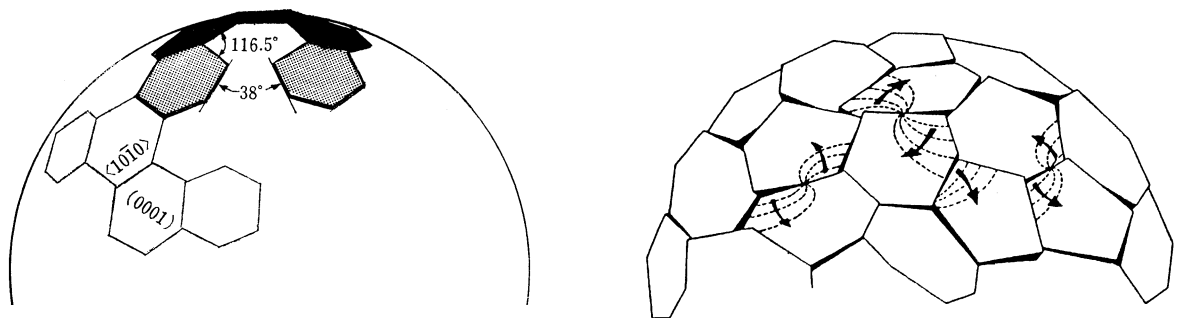


図4 球形を与える多数の $\langle 1010 \rangle$ 軸のまわりの多重回転双晶⁶⁴⁾
全体としてc軸が放射状のSGとなる。(SEM, TEM)

(11) コーンヘリックス説

気相での黒鉛のひげ結晶成長モデルを球状黒鉛に適用。

☆D.D.Double⁶⁵⁾ 1974・・・Cone-helix は、ひげ結晶の中の成長機構の一つ (SEM, 光顕)。

[反論]

張博²⁷⁾ ・ひげ結晶の集合がなぜ球状を呈するのか、説明がない。

・ひげ結晶は、欠陥の少ない完成度の高い結晶→実際のSGには欠陥が多い。

・SGIは比較的急冷、ひげ結晶は徐冷が生成条件となる。

・頂点角は 140° ということだが、実際のSGにそのような頂角はなく、比較的滑

らか。

☆B.Miao⁶⁶⁾ 1990・・・Ce酸・硫化物が生成核となり、cone-helix 状の spiral 成長をする (TEM)。

☆B.Miao⁶⁷⁾ 1994・・・Ce 処理では Ce 介在物、Mg 処理では C_{60} のような多角形体が核とな
り、cone-helix 型の spiral 成長する (TEM, EDX, HREM)。

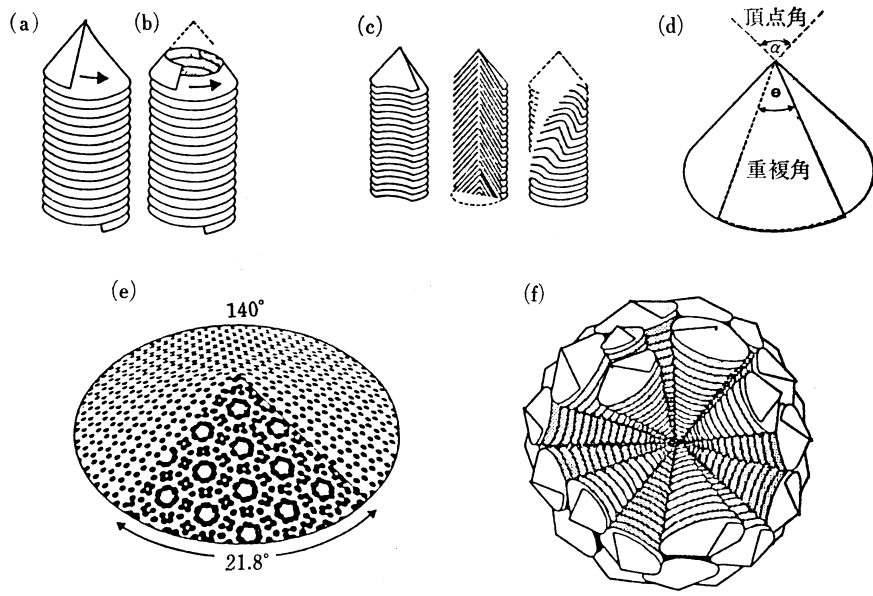


図5 コーンヘリックス説 (cone-helix model) の概略⁶⁵⁾

(12) 周囲回転成長説

高分子球晶体の成長モデルを球状黒鉛の成長に適用。

☆J.P.Sadocha⁶⁸⁾ 1975・・・Mg, REによるS, Oの除去→溶湯-γ殻の表面張力大

→双晶欠陥により結晶成長が曲げられる→circumferential

growth (SEM)

☆A.A.Nafai⁶⁹⁾ 1989・・・S, Oが少なく溶湯表面エネルギー大→柱面のエネルギー小→circumferential growth。過冷が成長を助長。Ce・Ca sulphideが生成核 (SEM, TEM, EPMA)。

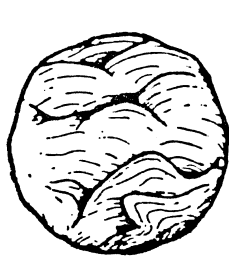
(13) カーボン・フラーレン説

低圧の不活性気体中で炭素を放電により気化させて出来るC₆₀ fullereneの構造が、SGのそれに似ている。

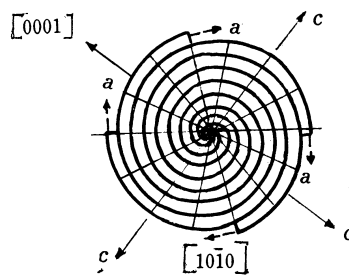
☆H.W.Kroto⁷⁰⁾ 1992・・・直接観察なし、単に直感のみ。

☆A.A.Zhukov⁷¹⁾ 1994・・・SEM

☆D.D.Double⁷²⁾ 1994・・・HREM Image



(a) 表面



(b) 断面

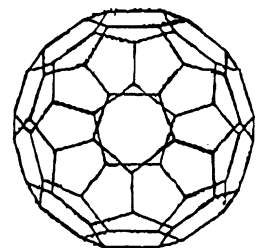


Fig. 1 C₆₀, Buckminsterfullerene

図6 周囲回転成長説 (circumferential growth model) の概略⁶⁸⁾
レン説⁷⁰⁾

図7 カーボン・フラー

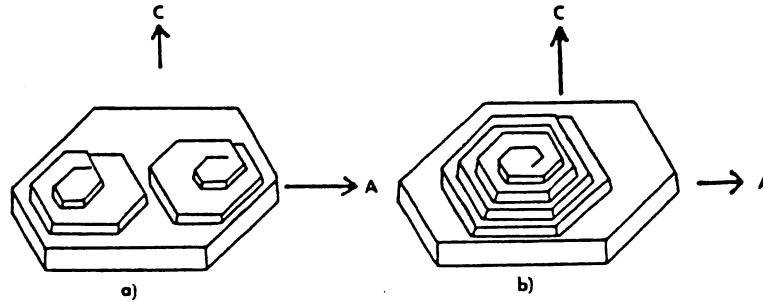


図8 スパイラル成長説⁹²⁾

(14) スパイラル成長説 (含、circumferential, screw dislocation)
種々の駆動力により基底面が spiral growth する。

過冷による

- ☆G.S.Cole⁷³⁾ 1972 . . . SG は screw だが、CVG の話が出てても生成メカニズムの説明 (EPMA, SEM, 光顕, 焼入れ, X-ray analyzer) なし。Screw dislocation による spiral growth。
- ☆ S.V.Subramanian⁷⁴⁾ 1982 . . . SG は basal plane の spiral growth。CVG は SG と FG の中 (光顕, SEM, TEM) 間。
- ☆A.A.Nafal⁶⁹⁾ 1989 . . . S, O が少なく、溶湯の表面エネルギー大。黒鉛は常に液体と (SEM, EPMA) 接し、basal plane のエネルギー小→circumferential growth・過冷が spiral growth を助長。SG, CVG。Sulphide が SG の発生核。
- ☆Q.Liu⁷⁵⁾ 1993 . . . SG は 2重構造が多い。中心層は大きな過冷により基底面が分岐して circumferential growth, 外層は過冷が小さくなり spiral growth。

- growth
- 吸着、界面活性、界面エネルギーが作用
 - ☆M.Hillert⁷⁶⁾ 1954 (?) . . . Mg, Ce が柱面成長端へ吸着→screw dislocation 促進→spiral
 - ☆Y.N.Taran⁵⁶⁾ 1965 (EPMA) . . . Ce の吸着が screw dislocation を助長し、これが SG 成長を加速する。

- ☆R.A.Sidorenko⁷⁷⁾ 1965 (SEM) . . . Mg, Ce が screw dislocation 端に吸着している。
- ☆B.Lux 1972⁵⁹⁾ [光顕 (焼入れ組織)] ・黒鉛・液体界面への球状化元素の吸着 (spiral growth)。
- ☆W.C.Johnson⁷⁸⁾ 1977 (Auger) . . . Mg, Ce の基底面の活性化→端面効果により spiral 成長する。 但し、黒鉛及び基地組織界面に Mg なし。 S, O の吸着がなければ、黒鉛は本来球状に成長する。 Mg, Ce は S, O を固定。
- ☆J.Y.Su, J.F.Wallace⁷⁹⁾ 1982 (SEM, 光顕) . . . spiral growth→SG, CVG
- ☆S.E.Franklin⁸⁰⁾ 1984 (SIMS) 界面活性元素 Mg (SG 内に分布することから)、Ce のプリズム面への吸着と、基底面と溶湯との界面エネルギー (低 S,O により) が大きいことにより、基底面の spiral growth で SG に成長。
- ・ Mg, Ce は S, O とくっつき、S, O のプリズム面への吸着を阻止。 吸着を阻止出来ない時には、FG になる。
 - ・ Sulphides, oxides は、SG, FG の両方に核として働くので、核が SG を保証するものではない。
- ☆J.P.Hrusovsky 1985 (Auger, SEM) . . . S, O の黒鉛表面への吸着→nonfaceted prism face growth
- J.F.Wallace⁸¹⁾ →FG
- ・ Mg, Ce により S, O を固定→faceted prism face growth←→spiral growth→SG
 - ・ 両者の中間が CVG 成長
- ☆N.Yingyi⁸²⁾ 1988 (SEM, EPMA) Mg, RE の界面活性化により、screw dislocation growth →SG
- ・ RE は Mg より界面活性が強く、固液界面に吸着し、分岐を強くする→screw dislocation growth→CG

異物質核に端を発する (Loper 派)

- ☆P.C.Liu⁸³⁾ 1980 . . . CVG は SG と同様な成長をする→spiral growth
- ☆P.C.Liu⁸⁴⁾ 1981 . . . SG の中心に生成核
- ☆P.C.Liu⁸⁵⁾ 1983 . . . SG, CG は、基底面が spiral 成長して出来たもの。凝固に伴う熱流が SG 成長を壊し、CG になる。
- (全て SEM) -SG, CG は生成核を持っている。
- ☆C.Sy-Sen⁸⁶⁾ 1981 SG
- (SEM, TEM, 光顕 (焼入れ)) ・ Gas bubble も核になる—C.Sy-Chen 自身のものを引用 必要条件、但し spiral 成長
- ☆Loper⁸⁷⁾ 自身 1981 (SEM) . . . $V_a < V_c$ のとき spiral growth→SG, CVG
- ☆E.N.Pan⁸⁸⁾ 1982 RE の添加により、溶湯—黒鉛界面エネルギー小さい (SG, CVG)
- (SEM, 光顕 (焼入れ)) →screw dislocation による spiral growth
- ☆Y.Gan⁸⁹⁾ 1983 (SEM, 光顕, 焼入れ TP) . . . Mg, Ce などの格子間への吸着→screw, SG, CVG,

冷却速度が V_a/V_c を決める
 $V_a/V_c < 1$ の時、SG, CVG, CG

種結晶
 →spiral growth

FG

- ☆J.Y.Chen⁹⁰⁾ 1986 (SEM) CVG, 結晶欠陥又は screw dislocation により、
○軸成長する
- ☆D.M.Stefanescu⁹¹⁾ 1981 (光顕, 焼入れ組織)・成長については、何も言っていない
- ☆D.M.Stefanescu⁹²⁾ 1983 (SEM) SG, CVG ; 核よりスクリュ転位成長

(15) 気泡説

気泡説① 既存の説として京大 Gr.が参考

- ☆P.E.A.Nieuwland⁹³⁾ 1953 . . . 気泡内で生成、針状成長。
- ☆A.A.Gorschkov⁹⁴⁾ 1955 . . . Mg 気泡中の MgO に黒鉛が生成・成長する。
- ☆H.H.Stadelmaier⁹⁵⁾ 1960 . . . Mg 気泡面から求心成長。 充填後、遠心成長。
- ☆F.M.Levshin⁹⁶⁾ 1963 . . . Zn, Cd, Mg, Ca, Kの溶湯中における気泡生成を確認。

☆S.I.Karsay⁹⁷⁾ 1964 . . . 黒鉛は必ず相境界に晶出する (亀裂、ピンホール、介在物の表面) ことに基づき、液相中では気泡中に晶出する。
ガスが多い場合→気泡内面にフィルム状に晶出→気泡が壊

れて FG

ガスが適当→表面活性元素 S, Oの除去、Mg の存在



気泡表面にひげ結晶生成、中心に向かって成長、気泡を満

たす



SG

気泡説② 京大 Gr.の説、既存説①と共に糸藤が参考

- ☆山本義治⁹⁸⁾ 1974 } 京大修論 KG, FG, SG の SEM, TEM による構造解析。
- ☆吉田英雄⁹⁹⁾ 1975 } 自由な成長を妨害する粹組みとなる気泡が、球状黒鉛の形態を決定する。
- ☆山本悟¹⁰⁰⁾ 1975 AFS Trans. N₂, CO₂, Ar, Ce, La, Y, Ti, Zr でも気泡を μm オーダに制御出来れば球状黒鉛生成。 気泡内で求心成長、その後遠心成長。
H.H.Stadelmaier と類似モデル。 黒鉛片の集合体。
- ☆山本悟¹⁰¹⁾ 1978 Metal Science 純 Fe 中に Mg を添加し、気泡と液滴の存在を確認。

認。

- ・ Mg の vapour pressure を超える雰囲気下では、球状黒鉛は得られない。

・ 液滴 Mg にも黒鉛晶出。

- ☆張博¹⁰²⁾ 1978 京大学位論文 } . . . N₂, CO₂, Ar 処理 SG
- 張博²⁷⁾ 1983.3 S G I (本) } . . . S, Se, Te, Ti, Zr, Bi, Pb でも球状化。

- ・ 凝固過程
液相中に SG→γ殻で囲まれる→液体の溝がなければ完全 SG, あれば崩れる。

・ Mg のフェーディング→気泡の浮上・系外への逸脱が主。

・ 安定して SG を得るための条件

る。

1) 鑄鉄溶湯中で自ら気化する。 低沸点であ

2) 鑄鉄溶湯中で吸蔵ガスを放出する。

3) 気化元素が溶湯中に容易に溶けない。

4) 蒸気圧が高い。

☆塙健三¹⁰³⁾ 1980~1982 東大学位論文・Fe-Si-C, Ni-C粉末焼結体の黒鉛晶出—球形サイトがあれば、黒鉛は球状化元素なしに球状化する。

☆川野豊¹⁰⁴⁾ 1980 粒状黒鉛—共晶状黒鉛の鋭い端を丸く出来る。

☆李鏞河¹⁰⁵⁾ 1986 京大学位論文 . . . SG は、液相・固相で晶・析出したものも構造

は同じ。

・固相での析出黒鉛は、ポイド、収縮孔、亀裂に

析出する。

☆井ノ山直哉¹⁴⁵⁾ 1992 反応論からみた鑄鉄—上記気泡説の総まとめ、糸藤のサイト説の一部を含む。

☆川野豊¹⁴⁶⁾ 2000 金属 黒鉛同様、炭化物を気泡に晶出させて球状と出

来る。

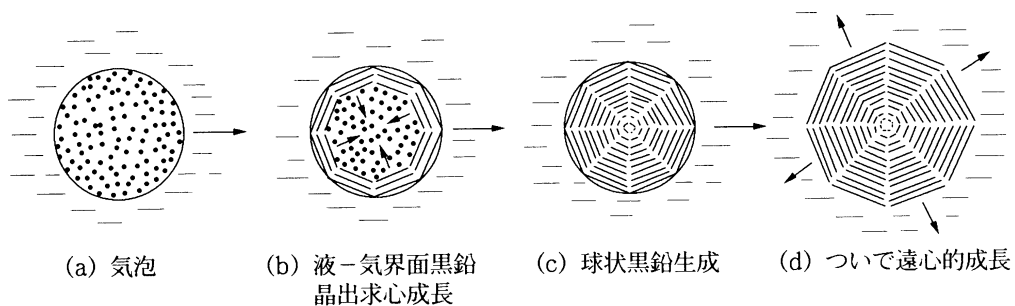


図9 球状黒鉛生成過程モデル図¹⁴⁵⁾

気泡説③ 京大 Gr.と成長機構を異にする

☆C.Sy-Sen⁸⁶⁾ 1981 . . . 張博を参考にし、気泡も SG 晶出を促進する核となり得る。 Mg のフェーディング。 スパイラル成長。

☆N.M.Sytnik¹⁰⁶⁾ 1991 . . . Mg, Ca, Eu などの気泡の発生は、球状黒鉛生成に必要な条件。

☆J.Kasparek¹⁰⁷⁾ 1991 . . . ミクロ的な気泡が黒鉛核の働きをする。 Ce, Pb の添加、N₂ 吹込み→CVG, SG。 SG の中心に空洞有り。

☆J.Kasparek¹⁰⁸⁾ 1991 . . . Ce, Pb、N₂ 気泡に黒鉛が生成。 気泡内で circumferential 成

長。

京大 Gr.の気泡説を裏付けする現象

☆L.Bechny¹⁰⁹⁾ 1991 . . . セラミック鑄型内で凝固中に電磁力（ローレンツ力）を与えると、微細な SG が出来る。

☆大出卓¹⁴⁴⁾ 1997 . . . Mg 以外が同一成分であれば、Mg 含有溶湯の方が密度が小さい。 Mg 気泡の存在によることが予想される。

☆金属材料研究所 . . . 超音波振動→気泡生成→黒鉛晶出→SG

(16) サイト説；気泡説の不明点を研究。更に、CVG, CG へと展開。SG, CVG, CG は、一つの理論で説明出来る。

① 鑄鉄中の黒鉛の形態は、液・固相共に黒鉛が晶・析出するサイト (site=場所) の形態に律速される。

② 黒鉛結晶が有する本来の生成・成長特性は、外的因子によって変化するものではない。

糸藤春喜¹¹³⁾ 114) 1983 . . . CVG と SG の生成・成長機構の関連性

- ・凝固中断組織の直接観察
- ・内部構造からの裏付け

糸藤春喜¹¹⁵⁾ ~122) 1990 . . . Mg ハローの検出=Mg 気泡への SG 生成・成長の痕跡

- ・CVG, CG, SG の生成・成長機構の関連性・内部構造からの裏

付け

- ・成分偏析から CG 生成サイトの予測
- ・サイト説の大物厚肉鑄物への適用

糸藤春喜¹²³⁾ 1993 . . . CG 生成時期及びサイトの実証

- ・凝固中断組織の直接観察

糸藤春喜¹²⁴⁾ 1993 . . . サイト説を学位論文にまとめ

糸藤春喜¹²⁵⁾ 126) 1996 . . . フリーMg 量の化学分析方法確立

- ・Mg ハローの詳細位置

糸藤春喜¹³⁴⁾ 1997 . . . フリーMg 量と SG 率及び引張特性との相関

糸藤春喜¹³⁴⁾ 1997 . . . フリーMg 量の発光分光分析

糸藤春喜¹³⁵⁾ 1998 . . . Mg 気泡の痕跡としてのポイド

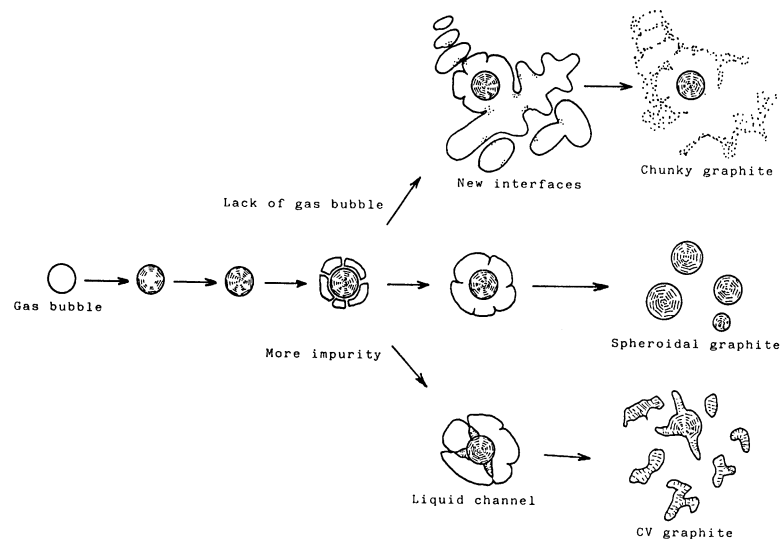


図 10 Mg 処理溶湯における黒鉛生成・成長過程の模式図¹²⁴⁾

5. CMAによるMgハロー検出条件

研究者の理解度 (分析依頼者)	<ul style="list-style-type: none"> ・分析試料中におけるMg形態（フリー、介在物） ・マイクロ組織におけるMg形態の予想存在箇所 ・試料への電子線入射範囲及び特性X線発生現象 ・分析者との相互理解及び目的・要領の打合せ ・立会による分析要領及び結果の確認
依頼先及び分析者の理解度	<ul style="list-style-type: none"> ・分析試料のマイクロ組織 ・同試料のMg存在形態 ・オペレーションのみでなく、電顕による分析メカニズム ・自分でメンテ・オーバーホールし、ベストコンディションが設定出来る ・装置の機能（フルオート、補正）を過信しない
装置	<ul style="list-style-type: none"> ◎日本電子製 ○島津製 ○CAMECA（仏）；豪、仏の研究者が実施未検出。○日立製；検出可のはず。 その他のメーカー；経験なし
電圧 (KV)	15；分析組織の密度に対して選択ビーム径が得られ易いように決定
電流 (nA)	300（日本電子）；分析前後及び分析中における電流値の安定性を確認して決定
ビーム径 (μm)	φ0.1～5；分析対象組織と電子線の散乱特性を考慮して決定
走査 (μm)	ステージ（低分析倍率）、ビーム（高分析倍率）
要素数 (x, y)	ビーム径と分析視野・倍率とマッチ（ビーム径の倍数＝走査点数）
時間／要素 (m-sec.)	50～100、但し、電顕毎の最適条件の探索要
方法	WDS
標準試料	純金属Mg、又はMgOを用いて標準化
分光結晶	Mgの特性X線波長をカバーするもの、例えばTAP
試料表面	ダイヤモンド研磨、Nitral腐食（金蒸着有無）、スパッタリング、いずれも可
分析視野（光顕倍率）	マイクロ組織におけるMg形態サイズと分析ビーム径とを加味して決定
結果の表現	任意；フリーMgの特性X線強度を中心に設定
チェックポイント	<ul style="list-style-type: none"> ・分析中の電子ビーム照射位置の安定性 （点分析にて分析前後の位置ズレ確認 → 特性X線の減衰度） ・分析元素毎の標準化；標準試料使用 ・分析倍率（視野＝ビーム×要素数） ・分析視野の構成；一般組織（複数の黒鉛粒＋基地組織）

6. 参考文献

- 1) H.Morrogh, W.J.Williams: JISI, Vol.158 (1949) P306. / 井川克也、他：球状黒鉛鑄鉄の基礎と応用、丸善（1992）P91.
- 2) A.L.De Sy: Neue Giesserei, Vol.37 (1950) P233. / 井川克也、他：球状黒鉛鑄鉄の基礎と応用、丸善（1992）P91.
- 3) L.Sofroni, I.Ripson and I.Chira, "Some Considerations on the Crystallisation Features of Cast Irons with Intermediary-Shaped Graphite (Vermicular Type)," The Metallurgy of Cast Iron (1975) P17.
- 4) 芹田陽、「鑄鉄組織構成に対する新知見による解説集」、金属への掲載分を総まとめ、全 11 報（1987）.
- 5) H.Morrogh and W.Williams: Giesserei, Vol.38 (1951) P47.
- 6) F.Hurum: AFS Trans., Vol.60 (1952) P834.
- 7) 草川隆次、土倉秀次、奥本武臣：日本金属学会誌、A15（1951）P451.
- 8) W.Deuchler, "Spectrographic and X-ray Investigation of Isolated Graphite Spheroids in Cast Iron with Spheroidal Graphite," Giesserei, Vol.42, Fe. (1955) P58.
- 9) J.S.Prasad and W.C.Phelps, "A Study of the Solidification of Iron-Carbon-Silicon Alloys," Mod. Cast, Vol.50 (1966) No.6, P155.
- 1 0) A.P.Von Rosenstiel and H.Bakkerus, "On the Proof of Nuclei in Cast iron with Spheroidal Graphite," Giesserei Techn.-wiss. Beih., Vol.16 (1964) P149.
- 1 1) R.J.Warrick, "Spheroidal Graphite Nuclei in Rare Earth and Magnesium Inoculated Irons," AFS Trans., Vol.74 (1966) P722.
- 1 2) M.H.Jacobs, T.J.Law, D.A.Melford and M.J.Stowel, "Basic processes Controlling the Nucleation of Graphite Nodules in Chill Cast Iron," Metals Technology, Nov. (1974) P490.
- 1 3) 草川隆次、大亀右間：鑄物第 89 回講演概要集、（1976）P105.
- 1 4) J.Pirs and N.Mardesich, "Some Results of Investigations of the Interphase Boundary Segregations in Pearlitic and Ferritic Nodular Cast Irons," Microstructural Science, Vol.6 (1978) No.6, P161.
- 1 5) L.S.Ivakhnenko, "Role of Adsorption of Impure Elements on Nucleation Process of Graphite Inclusion in Cast Irons," Liteinoe Proizvodstvo (1979) No.3, P2.
- 1 6) H.Fidos, "Structural Analysis of a Graphite Nodule and Surrounding Halo in Ductile Iron," AFS International Cast Metals J., March (1982) P54.
- 1 7) 堀江皓、小綿利憲、阿部喜佐男、千田昭夫：鑄物、Vol.57（1985）No.12、P778.
- 1 8) H.Horie, S.Hiratsuka and K.Kowata, "Effect of Eight Individual Rare-earth Elements on the Graphite Nodule Count of a Thin Section of Spheroidal-graphite Cast Iron," Cast Metals, Vol.3 (1990) No.2, P73.

- 1 9) T.Skaland, "Graphite Nucleation Mechanisms in Ductile Cast Iron," Keith D. Millis World Symposium on Ductile Iron, Crystal Sands, Oct.19-22 (1993).
- 2 0) L.Ja.Kozlov and A.P.Vorobyev, "The Role of Rare-earth metals in the Process of Spheroidal Graphite Formation," Cast Metals, Vol.4 (1991) No.1, P7.
- 2 1) 草川隆次、沖田寛己、鈴木俊二：日本金属学会報、Vol.30 (1991) No.5、P358.
- 2 2) K.Fang, M.Wang and Z.Yu, "Steltenerdmetalle in Gusseisen mit Kugelgraphit," Giesserei, Vol.83 (1996) No.13, P21.
- 2 3) 五十嵐芳夫、岡田千里、「最新のミクロ解析機器を用いた球状黒鉛鑄鉄中の黒鉛の検討」、日立金属技報、Vol.13 (1997) No.1、PP65-70。／同著者、「Ca、RE 及び Mg-Ti 処理した各種鑄鉄の黒鉛核生成」鑄造工学、Vol.71 (1999) No.11、PP745-751.
- 2 4) H.M.Weld, R.L.Cunninggham and F.W.C.Boswell: J. Metals, Vol.4 (1952) P738. /
- 2 5) A.Wittmoser: Giesserei Techn.-wiss. Beih., Vol.12 (1953) P571. / 張博、他：球状黒鉛鑄鉄、アグネ (1983) P276.
- 2 6) K.Fang, R.Ni and Y.Chao, "Study of Graphite Nuclei in Spheroidal Graphite Cast Iron," The Foundryman International, Oct. (1988) P495.
- 2 7) 張博、明智清明、埴健三：球状黒鉛鑄鉄；基礎・理論・応用、アグネ (1983) P276.
- 2 8) E.Piwowarsky, et al: Neue Giesserei, Vol.3 (1950) P91. / 井川克也、他：球状黒鉛鑄鉄の基礎と応用、丸善 (1992) P91.
- 2 9) A.Wittmoser: Giesserei, Vol.38 (1951) P469, 572. / 井川克也、他：球状黒鉛鑄鉄の基礎と応用、丸善 (1992) P91.
- 3 0) A.L.De Sy: Foundry, Vol.81 (1953) P11, 100. / 井川克也、他：球状黒鉛鑄鉄の基礎と応用、丸善 (1992) P91.
- 3 1) R.P.Dunphy and W.S.Pellini: AFS Trans., Vol.60 (1952), P849. / 張博、他：球状黒鉛鑄鉄、アグネ (1983) P275.
- 3 2) 五十嵐、大平、井川：鑄物、Vol.27 (1955) P813。／張博、他：球状黒鉛鑄鉄、アグネ (1983) P276.
- 3 3) Q.Liu, "Mechanism of Spheroidal Graphite Formation in Cast Irons," Trans. of Japan Foundrymen's Society, Vol.12, Oct. (1993) P18.
- 3 4) R.F.Mehl: The Solidification of Metals and Alloys, AIME (1950). / 張博、他：球状黒鉛鑄鉄、アグネ (1983) P276.
- 3 5) I.C.H.Hughes: British Foundryman, Vol.45 (1952) P157. / 張博、他：球状黒鉛鑄鉄、アグネ (1983) P276.

- 3 6) W.Patterson: Giesserei Techn.-wiss. Beih., Vol.6-8 (1952) P355. / 張博、他：球状黒鉛鑄鉄、アグネ (1983) P276.
- 3 7) J.Keverian, H.F.Taylor and J.Wulff: Amer. Foundrym., Vol.23 (1953) No.6, P85. / 張博、他：球状黒鉛鑄鉄、アグネ (1983) P276.
- 3 8) B.Prinz, K.J.Reifferscheid, T.Schulze and R.Dopp, 「球状黒鉛鑄鉄に見られるチャンキーグラファイトの形の異常黒鉛の成因に関する研究」, Giessereiforschung, Vol.43 (1991) No.3, P107.
- 3 9) 飯高一郎、「鑄鉄の黒鉛球状化に関する理論の趨勢」、鑄物、Vol.27 (1955) No.3、P117.
- 4 0) F.H.Buttner, H.F.Taylor and J.Wulff, “Graphite Nodules—a Note on Spherulization of Graphite in Cast Iron,” Amer. Foundrym., Vol.20 (1951) No.4, P49.
- 4 1) K.Brutter and B.Marincek: Engineer’s Digest, Vol.16 (1955) P69. / 張博、他：球状黒鉛鑄鉄、アグネ (1983) P276.
- 4 2) B.S.Milman: Symposium Kristallizat Siya Metallov., Akad. Nouk (1960). / 張博、他：球状黒鉛鑄鉄、アグネ (1983) P276.
- 4 3) R.Gautschi: Diss. Eidgenossische Tech. Hochschule Zurich (1957). / 張博、他：球状黒鉛鑄鉄、アグネ (1983) P276.
- 4 4) K.Herfurth, “Einige Probleme des Kristallwachstums und ihre Bedeutung fur die Graphitkristallisation in Gusseisen,” Giesserei-Techn., Vol.10 (1964) P298.
- 4 5) C.K.Donobo: Mod. Cast., Vol.46 (1964) P608. / 張博、他：球状黒鉛鑄鉄、アグネ (1983) P276.
- 4 6) K.Lohberg and W.Wunder: Giesserei Techn.-wiss. Beih., Vol.18 (1966) P189. / 張博、他：球状黒鉛鑄鉄、アグネ (1983) P276.
- 4 7) N.N.Aleksandrov and B.S.Milman, “Study of the Graphite Shaping Process in Cast Iron: a Quest for Methods to Control Iron Characteristics in the As-cast State,” 45th International Foundry Congress (1978) Paper No.26.
- 4 8) A.Rosenberg and W.A.Tiller: Acta Met., Vol.5 (1957) P565. /
- 4 9) A.Hellawell and P.M.Jerbert: proceedings of the Royal Society, A269 (1962) P519. /
- 5 0) R.H.McSwain, C.E.Bates and W.D.Scott, “Iron-Graphite Surface Phenomena and Their Effects on Iron Solidification,” Cast Metals Res. J., Vol.10 (1974) P181.
- 5 1) 上田倅定、滝田光晴、「鑄鉄の黒鉛晶出に及ぼす界面エネルギーの影響」、鑄物、Vol.50 (1978) No.10, P617.
- 5 2) 上田倅定、滝田光晴、會大本、岸利信、「レア・アース・メタル処理溶湯中への黒鉛の晶出」、鑄物、Vol.57 (1985) No.10、P659.
- 5 3) G.M.Kimstac, A.K.Bileckij and V.S.Sumichin: Liteinoe Proizvodstvo (1992) No.1, P6. / D.B.Wolters,

- 「第 30 回球状黒鉛鑄鉄の年次展望；第 1 部（高橋良治：訳）」、鑄鍛造と熱処理（1994）No.2、P33.
- 5 4) M.Gagne, "Chunky Graphite in Heavy Section Ductile Iron Castings," to be Presented at the 101st AFS Congress, Seattle (1997).
- 5 5) 飯高一郎：鑄物、Vol.22（1950）P2.／飯高一郎：鑄物、Vol.23（1951）P6.／張博、他：球状黒鉛鑄鉄、アグネ（1983）P276.
- 5 6) Y.N.Taran, I.E.Lev, G.E.Belai and A.I.Yatsenko, "Electron Probe Investigation of Nodular Graphite in Cerium-treated Cast Iron," Russian Casting Production (1965) P358.
- 5 7) Y.V.Moiseev and A.V.Chernovol, "Solidification Kinetics of Yttrium-treated Iron," Russian Casting Production (1968) P213.
- 5 8) I.Minkoff: Joint Conference on the Solidification of Metals, Brighton (1967) Paper No.B/111/15, ISI Publication 110, P1968.
- 5 9) B.Lux, "On the Theory of Spheroidal Graphite Formation in Cast Iron, Part2: Theoretical Interpretation of the Experimental Observations," Cast Metals Res. J., Vol.8 (1972) P49.
- 6 0) 堤信久、今村正人、中田正之、「鑄鉄の凝固時の黒鉛生成に及ぼすテルルの影響」、鑄物、Vol.50（1978）P246.
- 6 1) Z.Zhou and B.Liu, "Scanning Auger Microscope Study of Interfacial Adsorption Behaviour of Some Minor Elements in Spheroidal-graphite Cast Iron," Cast Metals, Vol.1 (1988) No.1, P46.
- 6 2) A.P.Ljubcenko: Liteinoe Proizvodstvo (1992) No.1, P5. / D.B.Wolters, 「第 30 回球状黒鉛鑄鉄の年次展望；第 1 部（高橋良治：訳）」、鑄鍛造と熱処理（1994）No.2、P33.
- 6 3) A.K.Bileckig, V.S.Sumichin and A.M.Verchovljuk; Liteinoe Proizvodstvo (1992) No.1, P3. / D.B.Wolters, 「第 30 回球状黒鉛鑄鉄の年次展望；第 1 部（高橋良治：訳）」、鑄鍛造と熱処理（1994）No.2、P33.
- 6 4) D.D.Double and A.Hellawell: Acta Metallurgica, Vol.17 (1969) P1071. / 張博、他：球状黒鉛鑄鉄、アグネ（1983）P276.
- 6 5) D.D.Double and A.Hellawell, "Cone-helix Growth Forms of Graphite," Acta Metallurgica, Vol.22, Apr. (1974) P481.
- 6 6) B.Miao, K.Fang, W.Bian and G.Liu, "On the Microstructure of Graphite Spherulites in Cast Irons by TEM and HREM," Acta Metall. Mater., Vol.38 (1990) No.11, P2167.
- 6 7) B.Miao, W.Bian, K.Fang and M.H.Fan, "Structure and Growth of Platelets in Graphite Spherulites in Cast Iron," J. of Materials Science, Vol.29 (1994) No.1, PP255-261.
- 6 8) J.P.Sadocha and J.E.Gruzleski: The Metallurgy of Cast Iron, George Publishing Co. (1975) P443.
- 6 9) A.A.Nafal, L.A.El-Manawati and M.A.Wali, "Nucleation and Growth of C/V Graphite and Other

Associated Graphite Morphologies," 56th World Foundry Congress, Dusseldorf, May 19-23 (1989) Paper No.21.

- 7 0) H.W.Kroto, "The Post-Buckminsterfullerene Graphite Horizon," J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1992).
- 7 1) A.A.Zhukov and P.Ramachandra Rao, "New Findings in Carbon Chemistry and Their Relation to Cast Irons," Private Exchange (1994) No.1.
- 7 2) D.D.Double and A.Hellawell, "The Nucleation and Growth of Graphite—the Modification of Cast Iron," Acta Metall. Mater., Vol.43 (1995) No.6, P2435.
- 7 3) G.S.Cole, "Solidification of Ductile Iron," AFS Trans., Vol.80 (1972) P172.
- 7 4) S.V.Sabramanian, D.A.R.Kay and G.R.Purdy, "Compacted Graphite Morphology Control," AFS Trans., Vol.90 (1982) P589.
- 7 5) Qifu Liu and Qiyang Liu, "Structure and Formation of Spheroidal Graphite in Cast Irons," AFS Trans., Vol.101 (1993) P101.
- 7 6) M.Hillert and Y.Lindblom, "The Growth of Nodular Graphite," J. Iron and Steel Institute, Vol.176, Apr. (1954) P388.
- 7 7) R.A.Sidorenko, "Dislocation Mechanism of the Growth of Spheroidal Graphite in Iron," Physics Metals and Metallograph, Vol.20 (1965) P93. / R.A.Sidorenko, "Dislocation Mechanism of the Growth of Spheroidal Graphite in Iron," Fiz. Met. Metallov., Vol.20 (1965) No.3, P412.
- 7 8) W.C.Johnson and H.B.Smartt, "The Role of Interphase Boundary Adsorption in the Formation of Spheroidal Graphite in Cast Iron," Metallurgical Trans., 8A, Apr. (1977) P553.
- 7 9) J.Y.Su, C.T.Chow and J.F.Wallace, "Solidification Behaviour of Compacted Graphite," AFS Trans., Vol.90 (1982) P565.
- 8 0) S.E.Franklin and A.Stark, "Application of Secondary Ion Mass Spectrometry to Study of Graphite Morphology in Cast Iron," Metal Science, Vol.18, Apr. (1984) P187.
- 8 1) J.P.Hrusovsky and J.F.Wallace, "Effect of Composition on Solidification of Compacted Graphite Iron," AFS Trans., Vol.93 (1985) P55.
- 8 2) N.Yingyi and Z.Zhu, "A Study of the Rare Earth Effect on Chunky Graphite," the Foundryman, Aug. (1988) P390.
- 8 3) P.C.Liu, C.R.Loper,Jr., T.Kimura and H.K.Park, "Observation on the Graphite Morphology in Cast Iron," AFS Trans.,Vol.88 (1980) P97.
- 8 4) P.C.Liu, C.R.Loper,Jr., T.Kimura and E.N.Pan, "Observation on the Graphite Morphology of Compacted Graphite Cast Iron," AFS Trans., Vol.89 (1981) P65.
- 8 5) P.C.Liu, C.L.Li, D.H.Wu and C.R.Loper,Jr., "SEM Study of Chunky Graphite in Heavy Section

- Ductile Iron," AFS Trans., Vol.91 (1983) P119.
- 8 6) C.Sy-Sen, Y.Sheng, W.Zu-Lun, C.Sy-Chen and J.Shun-Lian, "The Mechanism of Spheroidal Graphite Formation during Primary Crystallization of Cast Iron," 48th International foundry Congress, Varna Bulgaria, Oct.4-7 (1981) Paper No.8CN.
- 8 7) C.R.Loper,Jr., R.C.Voigt, J.R.Yang and G.X.Sun, "Use of the Scanning Electron Microscope in Studying Growth Mechanism in Cast Irons," AFS Trans., Vol.89 (1981) P529.
- 8 8) E.N.Pan, K.Ogi and C.R.Loper,Jr., "Analysis of the Solidification Process of Compacted Vermicular Graphite Cast iron," AFS Trans., Vol.90 (1982) P509.
- 8 9) Y.Gan and C.R.Loper,Jr., "Observations on the Formations of Graphite in Compacted and Spheroidal Graphite Cast Irons," AFS Trans., Vol.91 (1983) P781.
- 9 0) J.Y.Chen, D.H.Wu, P.C.Liu and C.R.Loper,Jr., "Liquid Metal Channel Formation in Compacted/Vermicular Graphite Cast Iron Solidification," AFS Trans., Vol.94 (1986) P537.
- 9 1) D.M.Stefanescu and C.R.Loper,Jr., "Effect of Lanthanum and Cerium on the Structure of Eutectic Cast Iron," AFS Trans., Vol.89 (1981) P425.
- 9 2) D.M.Stefanescu, M.Martinez and I.G.Chen, "Solidification Behaviour of Hypoeutectic and Eutectic Compacted Graphite Cast Irons. Chilling Tendency and Eutectic Cells," AFS Trans., Vol.91 (1983) P205.
- 9 3) P.E.A.Nieuwland, "Theory Explaining the Formation of Graphite Nodules in Cast Iron," *Metalen*, Vol.8 (1953) P333. / *Chemical Abstracts*, Vol.48 (1954) 4399.
- 9 4) A.A.Gorshkov, "On Formation Mechanism of Spheroidal Graphite," *Liteinoe Proizvodstvo* (1955) No.3, P17.
- 9 5) H.H.Stadelmaier, "Uber Spharolithenbildung in Metallschmelzen," *Z. Metallkde.*, Vol.51 (1960) No.10, P601.
- 9 6) F.M.Levshin, "Formation of Nodular Graphite in Grey Iron," *Russ. Cast. Prod.*, Dec. (1963) P331.
- 9 7) S.I.Karsay, "Hypothetical Considerations on the Role of Phase Boundaries During Solidification," Seminar Sponsored by American Society for Metals, Detroit (1964). / *Recent Research on Cast Iron*, Gordon and Breach Science Publishers (1968) P214.
- 9 8) 山本義治、「鑄鉄中の黒鉛の電子顕微鏡的研究」、京都大学大学院工学研究科冶金学専攻・修士学位論文 (1974) .
- 9 9) 吉田英雄、「Fe-C-Si 合金の焼鈍黒鉛の内部構造とその形成に関する研究」、京都大学大学院工学研究科冶金学専攻・修士学位論文 (1975) .
- 1 0 0) S.Yamamoto, B.Chang, Y.Kawano, R.Ozaki and Y.Murakami, "Producing Spheroidal Graphite Cast Iron by Suspension of Gas Bubbles in Melts," AFS Trans., Vol.83 (1975) P217.

- 1 0 1) S.Yamamoto, B.Chang, Y.Kawano, R.Ozaki and Y.Murakami, "Mechanism of Nodularization of Graphite on Cast Irons Treated with Magnesium," *Metal Science*, Vol.12, May (1978) P239.
- 1 0 2) 張博：京都大学工学部学位論文（1978）。
- 1 0 3) K.Hanawa, K.Akechi, Z.Hara and T.Nakagawa, "Nodular Graphite Formation in P/N Products from Cast Iron Swarf Powder and Fe-Si-C Mixed Powders," *Trans. Japan Inst. of Metals*, Vol.21 (1980) No.12, P765.
- 1 0 4) Y.Kawano and T.Sawamoto, "Production of Cast Iron with Fine Granular Graphite," *AFS Trans.*, Vol.88 (1980) P463.
- 1 0 5) Y.Lee, "Action of Gas and Vapour Element on Microstructural Change in Iron," Thesis for Doctor's Degree of KYOTO University (1986).
- 1 0 6) N.M.Sytnik: *Liteinoe Proizvodstvo*, (1991) No.2, P10. / D.B.Wolters, 「第 29 回球状黒鉛鑄鉄の年次展望；第 1 部（高橋良治：訳）」、*鑄鍛造と熱処理* (1993) No.1、P9.
- 1 0 7) J.Kasperek, J.C.Tellier and M.Ortiz, "Aspects de la Germination du Graphite dans des Fontes Synthetiques Elabore sous Vide," *Fonderie, Fondateur d'Aujourd'hui* (1991) No.101, P29.
- 1 0 8) J.Kasperek and J.C.Tellier, "On the Graphite Nucleation in Pure Synthetic Cast Irons Elaborated in Vacuum—Influence of Gas Microbubbles," *Memoires et Etudes Scientifiques, Revue Metallurgie*, Vol.88, Oct. (1991) P654.
- 1 0 9) L.Bechny and M.Matejka: *Giesserei-Weltkongress Krakau*, Vol.18 (1991). / D.B.Wolters, 「第 29 回球状黒鉛鑄鉄の年次展望；第 1 部（高橋良治：訳）」、*鑄鍛造と熱処理* (1993) No.1、P9.
- 1 1 0) S.Banerjee, "A Review of the Formation of Spheroidal Graphite in Cast Iron," *British Foundryman*, Vol.58, Sept. (1965) P344.
- 1 1 1) H.Kempers, "Spharolithenflotation bei Gusseisen mit Kugelgraphit," *Giesserei*, Vol.53, Dez. (1966) P841.
- 1 1 2) E.Sheil und J.D.Schobel, "Über den Entstehungsort der Graphit Kugeln im Erstarrenden Gusseisen," *Giesserei Techn.-wiss. Beih.*, Vol.13, Okt. (1961) P203.
- 1 1 3) H.Itofuji, et al, "The Formation Mechanism of Compacted/vermicular Graphite in Cast Irons," *AFS Trans.*, Vol.91 (1983) P831.
- 1 1 4) H.Itofuji, et al, "Comparison of Substructure of Compacted/vermicular Graphite with Other Types of Graphite," *AFS Trans.*, Vol.91 (1983) P313.
- 1 1 5) H.Itofuji, et al, "Formation Mechanism of Chunky Graphite in Heavy Section Ductile Cast Irons," *AFS Trans.*, Vol.98 (1990) P429.
- 1 1 6) H.Itofuji, "Magnesium Map of the Spheroidal Graphite Structure in Ductile Cast Irons," *Cast Metals*,

Vol.5 (1992) No.1, P6.

- 1 1 7) H.Itofuji, "Letters to the Editor—Magnesium Map of the Spheroidal Graphite Structure in Ductile Cast Irons," *Cast Metals*, Vol.5 (1993) No.4. / 日本鋳物協会 ; 球状黒鉛鋳鉄の高性能・高機能化研究部会、研究報告 63 (1994) P141.
- 1 1 8) 糸藤春喜、山田肇、「黒鉛球状化へのマグネシウムの役割」、*鋳物*、Vol.67 (1995) No.11、P767. / *Moldeo Y Fundiccion*, Mexico, Aug. (1996) P34.
- 1 1 9) H.Itofuji, et al, "Production and Evaluation of Heavy Section Ductile Cast Iron," *AFS Trans.*, Vol.98 (1990) P585.
- 1 2 0) H.Itofuji, et al, "Quality Control of Heavy Section Ductile Cast Iron Based on Spheroidization Theory," 57th World Foundry Congress, Poster Session A-15, Osaka, Sept.25-26 (1990).
- 1 2 1) H.Itofuji, "Application of the Site Theory on the Quality Control of Heavy Section Spheroidal Graphite Cast Iron," Keith D. Millis World Symposium on Ductile Iron, Crystal Sands, Oct.19-22 (1993). / こしき ; 日本鋳物協会中国四国支部会報 (1993) No.16、P5. / *技術情報*、Vol.30 (1994) No.2、P1. / 日本鋳物協会 ; 球状黒鉛鋳鉄の高性能・高機能化研究部会、研究報告 63 (1994) P98.
- 1 2 2) 国本、他技術エイトマン、「超大型クランクケースの製造管理」、*鋳物*、Vol.66 (1994) No.7、P542. / こしき ; 日本鋳物協会中国四国支部会報 (1994) No.17、P16. / *熱造型技術 (Industrial Thermal Processing Magazine)*、韓国・三源工業株 (1995) 1ST Quarter 頃.
- 1 2 3) 糸藤春喜、榎谷歩、橋本典夫、山田肇、「チャンキイ黒鉛組織の形成過程」、日本鋳物協会第 121 回全国講演大会概要集、10 月 (1992) P6. / *Proceedings of the 5th Asia Foundry Congress*, Nanjing, Sept.23-25 (1997) PP235-245. / *International Journal of Cast Metals Research*, Vol.14, No.1 (2001) PP1-14.
- 1 2 4) H.Itofuji, "Study on Graphite Spheroidization in Cast Irons," 京都大学学位論文 (1993) .
- 1 2 5) 糸藤春喜、野口浩、榎谷歩、藤野誠、「フリーMg による鋳鉄溶湯管理」、日本鋳造工学会第 128 回全国講演大会概要集、5 月 (1996) P104. / *International Journal of Cast Metals Research*, Vol.12 (1999) No.3, PP179-187. / *鋳造工学*、Vol.72 (2000) No.10、PP645—651.
- 1 2 6) 糸藤春喜、中山浩一、「Mg ハローの詳細観察」、日本鋳造工学会第 129 回全国講演大会概要集、10 月 (1996) P40. / *International Journal of Cast Metals Research*, Vol.14 (2001) No.1, PP15-23.
- 1 2 7) F.Keming, W.Dongzhi und X.Yan, "Ausbildung und Mikrostruktur des Graphits in Gusseisen mit Vermiculargraphit," *Giesserei*, Vol.84 (1997) No.14, P22.
- 1 2 8) Y.Igarashi and S.Okada, "Observation and Analysis of the Nucleus of Spheroidal Graphite in Magnesium-Treated Ductile Iron," *International Journal of Cast Metals Research*, Vol.11 (1998) PP83-88.
- 1 2 9) Y.Igarashi and S.Okada, "Nucleus of Spheroidal Graphite in Magnesium Treated Cast Iron," *Journal of Japan Foundry Engineering Society*, Vol.70 (1998) No.5, PP329-335.

- 1 3 0) Y.Igarashi and S.Okada, "Nucleus of Various Shapes of Graphite in Ca, RE and Mg-Ti Treated Irons," Journal of Japan Foundry Engineering Society, Vol.71 (1999) No.11, PP745-751.
- 1 3 1) M.I.Onsoien, T.Skaland and O.Grong, "Mechanism of Graphite Formation in Ductile Cast Iron Containing Cerium and Lanthanum," International Journal of Cast Metals Research, Vol.11 (1999) No.5, PP319-324.
- 1 3 2) H.Nakae, Y.Igarashi and Y.One, "Heterogeneous Nucleus of Spheroidal Graphite and Mechanism of Spheroidal Graphite Formation," Journal of Japan Foundry Engineering Society, Vol.72 (2001) No.2, PP111-117.
- 1 3 3) 丸山益輝：鑄物、Vol.33 (1961) PP266-271.
- 1 3 4) 糸藤春喜、藤野誠、「発光分光分析によるフリーMg の分析」、日本鑄造工学会第 131 回全国講演大会概要集、福島、10 月 (1997) P283./2nd. K. D. Millis World Symposium on Ductile Iron, Oct.20-22 (1998) PP117-141. / International Journal of Cast Metals Research, Vol.12 (1999) No.3, PP179-187.
- 1 3 5) 糸藤春喜「Mg 気泡の痕跡としてのポイド」日本鑄造工学会、第 133 回全国講演大会概要集、金沢、11 月 (1998) P24./International Journal of Cast Metals Research, Submitted on 24 Feb. (2000) Waiting for the Final Judgment by Referees.
- 1 3 6) A.L.De Sy: Metal Progress, Vol.57 (1950) P774.
- 1 3 7) A.I.Krynitsky and H.Stern: Foundry, Vol.80 (1952) P4, P98.
- 1 3 8) J.Keverian, H.F.Taylor and Adams: AFS Trans., Vol.60 (1952) P849.
- 1 3 9) 例えば C.R.Loper,Jr. and N.Tanizawa: Modern Casting, Vol.9 (1964) P520. / 李鏞河：京都大学学位論文 (1986) P64-75.
- 1 4 0) 例えば M.Hillert and Y.lindblom: J. Iron and Steel Inst. (1954) No.176, P388. /李鏞河：京都大学学位論文 (1986) P64-75.
- 1 4 1) 例えば A.Hultgren and G.Ostberg: J. Iron and Steel Inst. (1965) No.203, P146. /李鏞河：京都大学学位論文 (1986) P64-75.
- 1 4 2) 例えば、大出卓、大平五郎、井川克也：鑄物、Vol.41 (1969) P737./李鏞河：京都大学学位論文 (1986) P64-75.
- 1 4 3) 例えば C.P.Bunin, 「鑄鉄組織のすべて」、新日本鑄鍛造協会 (1976) P155./李鏞河：京都大学学位論文 (1986) P64-75.
- 1 4 4) 大出卓、岸田学、木村隆茂、竹本義明：鑄造工学、第 69 卷 (1997) No.1、PP27-34.
- 1 4 5) 井ノ山直哉、山本悟、川野豊、「反応論からみた鑄鉄」、新日本鑄鍛造協会 (1992) P247./N.Inoyama, S.Yamamoto and Y.Kawano, "Cast Iron Clarified Through Bonds and Reactions," KYOTO University, Japan (2000) April, P186.

146) 川野豊、「新発見・ステンレス球状炭化物鑄鉄」、金属、Vol.70 (2000) P14.