

研究論文

マグネシウム処理鋳鉄の急冷凝固試料におけるボイドからみた球状黒鉛形成過程

糸藤 春喜\* 山田 肇\*\*

Research Article

J. JFS, Vol. 82, No. 5 (2010) pp. 269~277

Spheroidal Graphite Formation Process considered from Voids in Chilled Samples of Magnesium Treated Irons

Haruki Itofuji\* and Hajime Yamada\*\*

Chilled samples of base iron and magnesium-treated iron were surveyed using optical microscope, SEM and computer aided microanalyzer. Numerous voids, 0.5 to 1 $\mu$ m in size, were observed in magnesium-containing chilled samples. Graphite spheroids at an early stage of growth, about 3 to 5 $\mu$ m in size, and inclusions were also observed. Voids were not found in the base iron samples but inclusions were observed. Magnesium enrichment was detected at the voids, graphite and inclusions of magnesium-treated samples. It is thought that the voids represent traces of magnesium gas bubbles formed in the melt. Some graphite spheroids consisted of a thin graphite layer at their surface and a hollow core, a morphology that supports nucleation on the void walls followed by growth towards the center. It is concluded that gas bubbles formed by free magnesium contribute to the formation of spheroidal graphite by supplying nucleation and growth sites.

Keywords : words; Magnesium, SEM, CMA, Graphite Spherodization, Site Theory

1. 緒言

球状黒鉛鋳鉄の製造では、品質制御の指標として残留Mgによる黒鉛球状化の管理が広く用いられている。しかし、Mgは、球状黒鉛鋳鉄において金属及び介在物の形態で存在することから、残留Mgに替わる新たな指標が必要となっている。著者は、それを球状黒鉛形成に影響を及ぼすのは金属Mg（以下、フリーMgと記述する）であり、介在物Mgではないと結論付けた<sup>1)</sup>。これらの形態は、発光分光分析法により定量分析が可能であり、既に実操業に適用されている<sup>1)</sup>。球状黒鉛組織を制御する機構を知るとは、現場で物造りをする技術者や作業員にとって、非常に重要である。

Fig. 1のフローチャートは、フリーMgが球状黒鉛形成に寄与しMgハローとして分布する過程を、サイト説<sup>2)</sup>の観点から整理した結果を示す。ここでは、形成過程初期と後期の黒鉛形態を区別するために、初期のものを微細黒鉛球と定義し、後期のものを球状黒鉛と使い分ける。Fig. 1に示したフローチャートの大部分は、既に実証し、報告済みである<sup>1,2,4-7)</sup>。本研究は、フローチャートの破線で示す過程を実証するため、溶湯中におけるMg気泡の存在とその気泡への黒鉛生成・成長を調査した。Mgは、その沸点が約1,376K<sup>8)</sup>と低いため、鋳鉄溶湯中では気化し気体となっている。Mgは、鋳鉄溶湯に殆ど溶解しないことから<sup>3)</sup>、気泡として存在していることが考えられる。事実、実操業

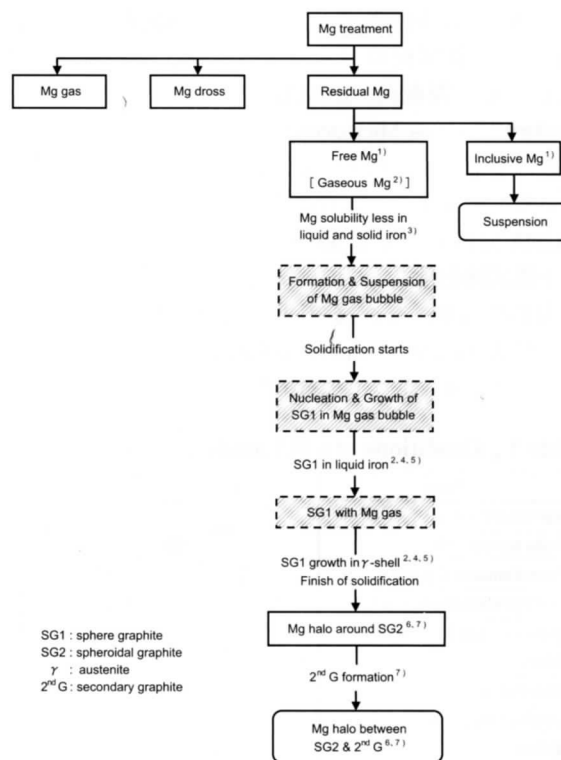


Fig. 1 Flow chart of contribution of magnesium in spheroidal graphite formation. This chart was based on the site theory. Crosshatched boxes with dashed lines were the subject of this paper.

平成 21 年 3 月 30 日 原稿受理

\* 株式会社宇部スチール Ube Steel Co.,Ltd.

\*\* 元、株式会社 宇部スチール Ube Steel Co.,Ltd.

では、球状化処理をした際に、バブリング現象が観察される。Mg は、鑄鉄の固相においてもほとんど溶解度がない<sup>3)</sup>。従って、Mg 処理溶湯を金型内で急速凝固させたなら、Mg 気泡は、急冷相にポイドとして凍結されると考えた。本研究では、急冷試料における Mg 形態とその分布を調査し、得られた結果から球状黒鉛形成過程を考察する。

## 2. 実験方法

溶解及び試料採取は、実操業の工程内で行った。元湯は、10 t 低周波炉で溶製した。元湯は、成分調整し 1,778K に過熱した後、発光分光分析試料用金型に 1,720K で鑄込み、肉厚 5mmx 直径 28mm の白鉄試料を採取した。次に、10 トンの元湯を 1,707K にて出湯し、Fe-Si-5.5mass%Mg 合金と Fe-75mass%Si 合金で球状化と接種処理を同時に置注法により実施した。Mg 反応が終了した後に、1,636K で元湯と同じ金型に鑄込み、白鉄試料を採取した。処理溶湯は、現場の一般製品及び別鑄込み供試材の鑄型に鑄込んだ。これらへの黒鉛球状化率に関する異常は、発生していない。

白鉄試料の化学組成は、PDA (Pulse-height Distribution Analysis) システム付きの発光分光分析機<sup>1)</sup>にて分析した。Mg については、同分析機にて形態分析も同時に実施した。

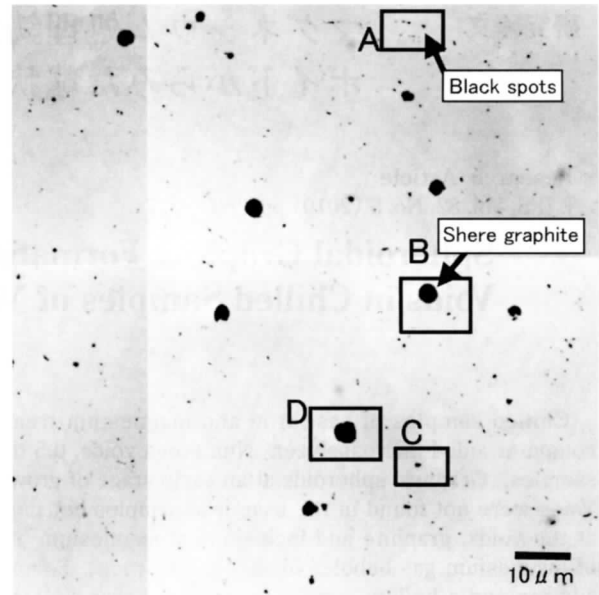
Mg 含有白鉄試料の発光分光分析後、発光痕を研磨・除去して光学顕微鏡、EPMA、FE-SEM (Finite Element-Secondary Electron Microscopy) 及びカラーマッピング分析装置付電子顕微鏡 CMA (Computer-aided Micro Analyser) を用いてマイクロ組織の観察並びにマッピング分析を実施した。CMA 分析条件を Table 1 に示す。分析条件は、幾つもの予備試験を経て、この白鉄試料組織分析に最適なものに設定してある。介在物の同定は、EPMA を用いて波長分散分析法 (Wave Dispersive Spectroanalysis, 以下 WDS と略す) によりスポット分析で行った。白鉄試料は、エメ

Table 1 Conditions of CMA analysis of magnesium.

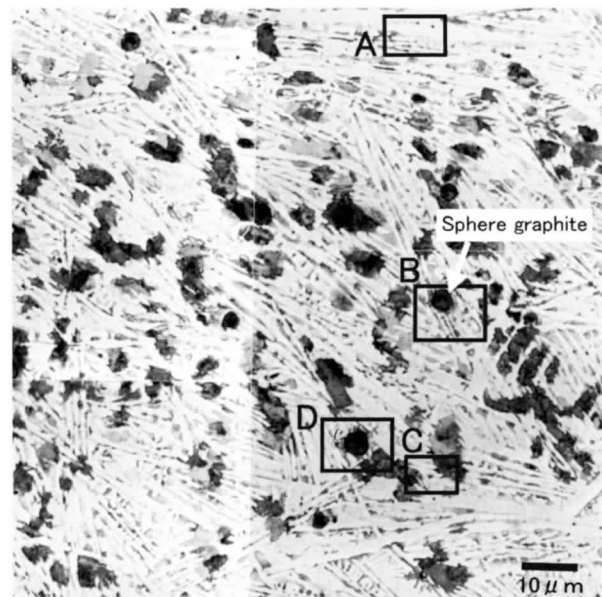
| Items                                  | X-axis                      | Y-axis      |
|--|-----------------------------|-------------|
| Accelerating voltage (KV)              | 15                          |             |
| Probe current (nA)                     | 300                         |             |
| Beam diameter ( $\mu\text{m}$ )        | 0.27                        | 0.26        |
| Analysis region/Beam ( $\mu\text{m}$ ) | 1.27 X 1.00                 | 1.26 X 1.00 |
| Scanning ( $\mu\text{m}$ )             | 0.27                        | 0.26        |
| Points                                 | 450                         |             |
| Magnification                          | X 700                       |             |
| Dwelling time (m-sec.)                 | 50                          |             |
| Method                                 | WDS (Stage)                 |             |
| Standard specimen                      | Pure Mg                     |             |
| Spectrum crystal                       | TAP                         |             |
| Surface preparation                    | Diamond polish (No etching) |             |

Table 2 Chemical composition of chilled samples; T·Mg and F·Mg mean total magnesium and free magnesium, respectively. Content in mass %

| sample          | C    | Si   | Mn   | P     | S     | T·Mg   | F·Mg   |
|-----------------|------|------|------|-------|-------|--------|--------|
| Base iron       | 3.52 | 1.43 | 0.14 | 0.031 | 0.019 | 0.0000 | 0.0000 |
| Mg-treated iron | 3.49 | 2.41 | 0.16 | 0.031 | 0.014 | 0.0500 | 0.0425 |



(a) Sphere graphites of 3 to 5 $\mu\text{m}$  and black spots below 1 $\mu\text{m}$  were observed under no etching condition.



(b) Sphere graphites without austenite shell were observed under 2vol.% nital etching after CMA analysis.

Fig.2 Optical microstructures of magnesium-containing chilled sample. The same area was observed under the different etching conditions.

リー紙で粗研磨後、ダイヤモンドペーストにて仕上げ研磨した。研磨後、アセトン及びアルコールで洗浄し、電気ブローアにて乾燥した。先ず白鉄試料を研磨面のまま腐食せずに顕微鏡観察及び CMA 分析を実施した。その後、2vol.% ナイタルで腐食し、前述の結果とマイクロ組織との対比を行った。

## 3. 実験結果

Mg 含有白鉄試料の発光分光分析法による化学成分を Table 2 に示す。T·Mg はトータル Mg (従来表現、残留

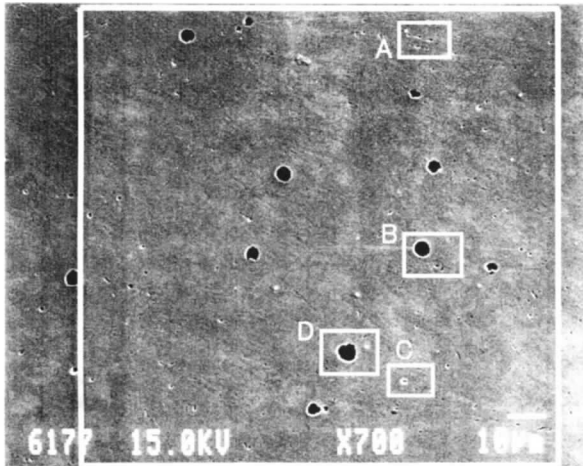


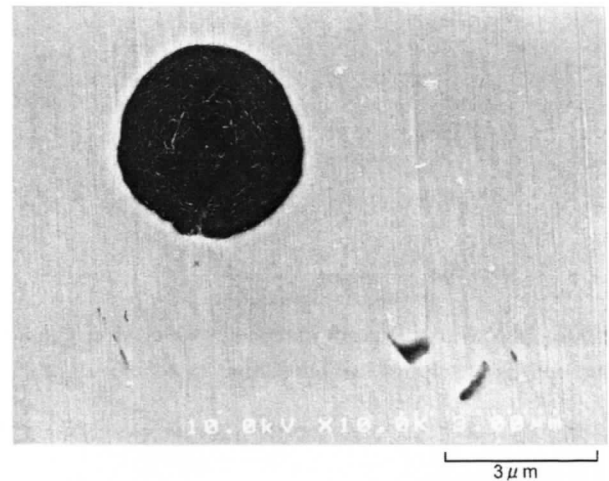
Fig. 3 SEM photomicrograph of CMA analysis area in magnesium-containing chilled sample (no etching). This was taken after CMA analysis.

Mg), F・Mg はフリー Mg を示す。Fig. 2 は, Mg 含有白鉄試料の光学顕微鏡によるマイクロ組織観察結果を示す。倍率は, 試料表面のマイクロ組織を詳細に示すために 1,000 倍とした。更に, 表示視野は, CMA 分析範囲と同じ表現とするため, 4 枚の写真を組み合わせた。Fig. 2(a) の A,B,C 領域については, 詳細観察結果を後述する。腐食無し条件下では, 1 $\mu$ m, あるいはそれ以下の黒点及び 3~5 $\mu$ m の微細黒鉛球が, 数多く観察された [Fig. 2(a)]. これら微細黒鉛球は, 腐食によりオーステナイト (以下,  $\gamma$  と略す) 殻を持っていないことが分った [Fig. 2(b)]. 黒点と微細黒鉛球がレデブライト組織のどの位置に存在するかを確認するため, Fig. 2(a) を Fig. 2(b) に重ねて見た。その結果, 黒点は, 急凝固組織の界面に位置していた。マイクロ組織を重ね合わせて明瞭に示すのは困難なため, このことは, 後の CMA 分析結果で詳細に示す。初晶  $\gamma$  デンドライトは, 常温試料ではパーライトに変態しており, 黒く見えている。

Fig. 2 に示したマイクロ組織と同一視野の SEM 像を, Fig. 3 に示す。光学顕微鏡にて黒点に見えた部位は, 空洞であることが推定されたが, 従来の SEM では, 深さ方向の分解能に乏しいため, 空洞であることを写真に表現することが困難であった。そこで, ミクロオーダーで表面の凹凸を検出できる FE-SEM を用いた。FE-SEM の性能を最高に引出すため, 試料の観察面を 30° に傾けた。観察は, Fig. 2 (a) の A, B 及び C の領域について実施した。その結果は, Fig. 4 に示す。FE-SEM に限らず電子顕微鏡の二次電子像では, 黒鉛や介在物等の密度が小さな物質や空洞は, 黒色で観察される [Fig. 4(a), (b)]. 黒色部に物質が存在していれば, 必ずその正体を観察することが出来る [Fig. 4 (b)]. 物質が観察されず, ピントを奥行きにずらして底が見える黒色部は, 空洞と判定した。空洞の典型例を Fig. 4(c) に示す。加速電圧が低いので, 透けて見えている状態ではない。これらより, 大部分の黒点は, 1 $\mu$ m



(a)

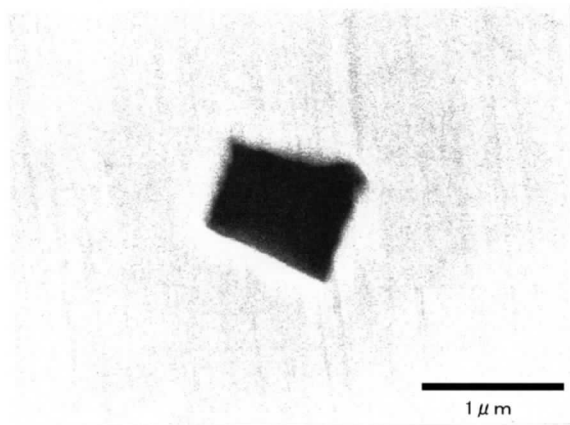


(b)

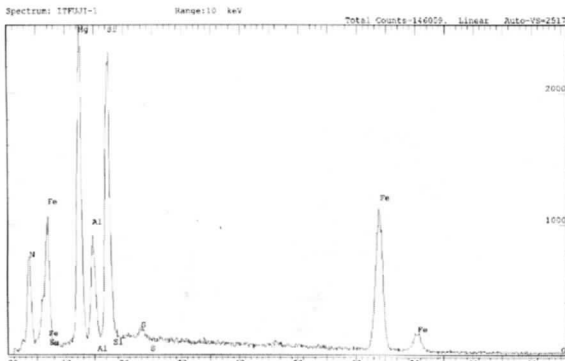


(c)

Fig. 4 Some types of voids observed in magnesium-containing chilled sample. (FE-SEM, tilting angle=30deg.); (a) voids between directional ledeburite structures (refer to location A in Fig. 2(a), (b) voids nearby sphere graphite (refer to location B in Fig. 2(a) and (c) void between austenite dendrites (refer to location C in Fig. 2(a).

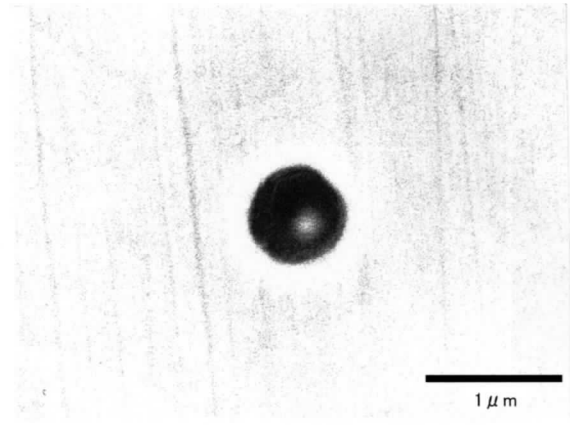


(a) FE-SEM photomicrograph

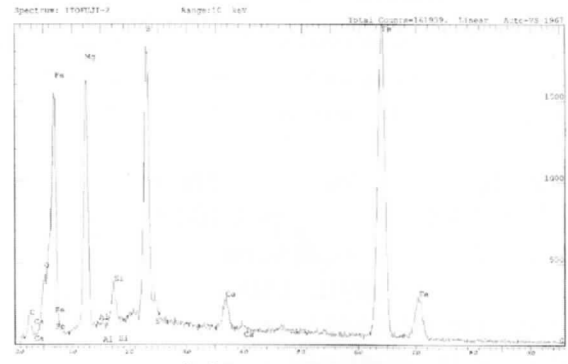


(b) Result of EDS analysis

Fig. 5 Mg-Si-Al-N system inclusion observed in magnesium-containing chilled sample (tilting angle=30deg.).

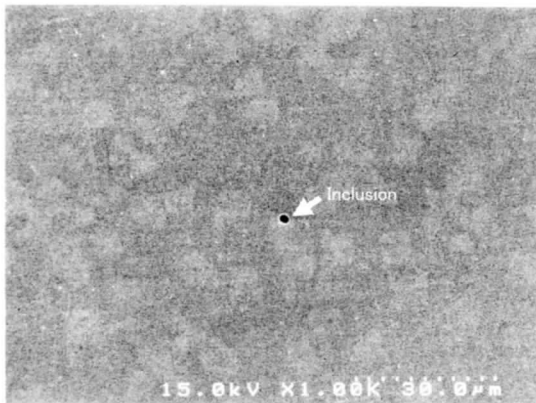


(a) FE-SEM photomicrograph

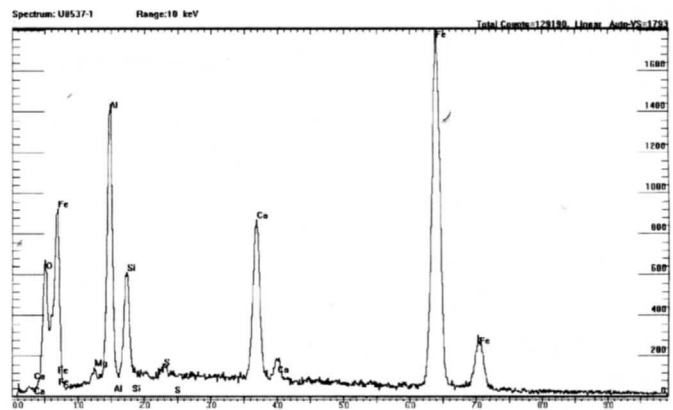


(b) Result of EDS analysis

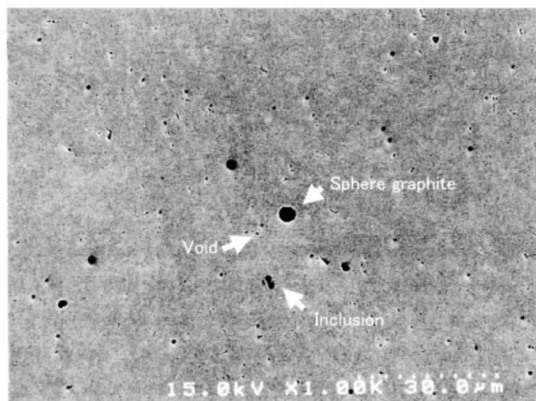
Fig. 6 Mg-Ca-S-O system inclusion observed in magnesium-containing chilled sample (tilting angle=30deg.).



(a) FE-SEM photomicrograph of base sample.

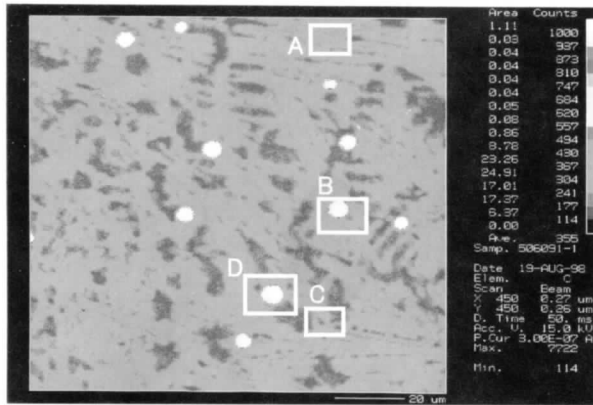


(b) Result of EDS analysis at inclusion in Fig. 7a. The inclusion was Al-Ca-Si-O system.

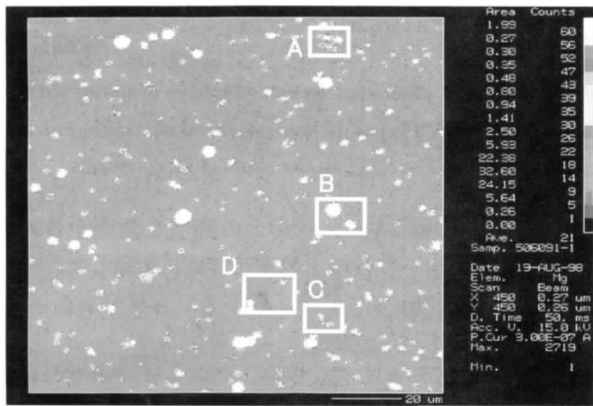


(c) FE-SEM photomicrograph of Magnesium-containing chilled sample.

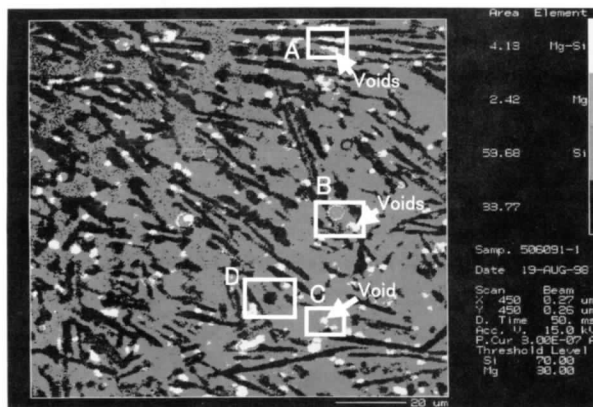
Fig. 7 Comparison of chilled samples between base iron and magnesium-containing iron.



(a) C map



(b) Mg map



(c) Combined map of Mg-Si

Fig. 8 Results of CMA analysis on the microstructures shown in Fig. 2 and SEM photomicrograph shown in Fig. 3.

以下の微細な空洞（以下、ボイドと記述する）であると判定した。これらボイドの大きさや形態は、鋳造欠陥として観察されるポロシティや引け巣のような鋳造欠陥とは形態、サイズ及び分布の点で全く異なり、Mg含有白鋳試料の全体に分布する。その存在を知っている、光学顕微鏡の1,000倍で辛うじて急冷凝固組織の相間に識別出来る程度である。試料を腐食下でのみ観察したなら、ボイドの存在を見過ぎていたであろう。一方、鋳造欠陥であるポロシティや引け巣は、偏った位置に発生する傾向にあり、肉眼や100倍以下の倍率で容易に確認できる。

0.5~1.0 μmの介在物も観察され、2種類の形態が存在した。EPMAのWDSによるスポット分析の結果、一つは四角形状のMg-Si-Al-N系（Fig. 5）、もう一つは球状のMg-Ca-S系介在物であった（Fig. 6）。微細黒鉛球の中には、介在物が存在するものも稀に観察された。

Fig. 7は、元湯とMg含有の白鋳試料のFE-SEM写真を示す。元湯の白鋳試料には、4 μm程度の球状の介在物が観察されたが、微細黒鉛球やボイドは、全く観察されなかった [Fig. 7(a)]。この介在物は、上述と同様の分析の結果、Al-Si-Ca系であることが判明した [Fig. 7(b)]。これに対し、Mg含有の白鋳試料には、微細黒鉛球や介在物の他に多数のボイドが観察された [Fig. 7(c)]。

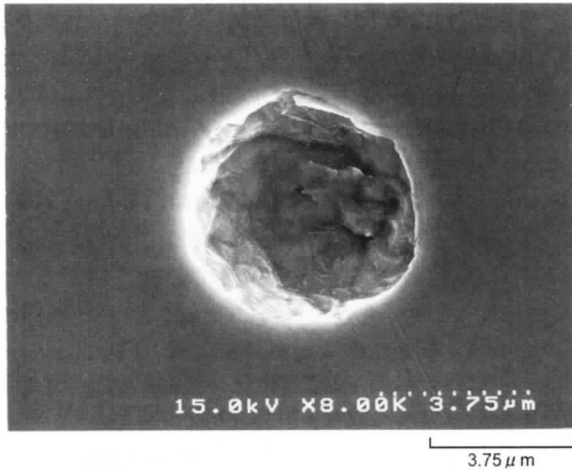
Fig. 8は、Fig. 2及び3と同じ視野をCMAにてC, Mg, Siマッピング分析した結果である。SEM写真における明るい四角の範囲内は、電子ビームの痕跡であり、分析領域であることを示す。Fig. 8(a)にCマップを示す。C濃度は、マイクロ組織による差異があり、黒鉛が最も高く、次いでレデブライトが高かった。レデブライト中のセメントタイトとγに於けるC濃度差は、識別出来なかった。初晶γのそれは、最も低かった。

Fig. 8(b)にMgマップを示す。Mg分布は、Fig. 2(a)の黒点（Fig. 3のボイド）の分布と、数及び位置共にほぼ一致する。これにより、Mgがボイド（以下、Mgボイドと記述する）、微細黒鉛球及び介在物に偏析していることを確認出来た。完全一致しない理由は、以下の二つの要因によると考えられる。一つは、本研究のCMA分析条件では、入射電子の拡散範囲に起因し、情報検出範囲が表面直径1.27 μm×深さ1 μmとなる点にある。この結果、ボイドサイズが1 μm以下であることから、その数は、表面情報を扱う光学顕微鏡及びSEMより多くなる可能性がある。他の一つは、各々の装置の情報処理やプリント上の問題から、同じ領域のデータであっても縦横の比率が異なる点にある。この結果、同じ観察視野でもデータとしてズレが生ずる。しかし、それぞれの観察視野の間には、実質的なズレはない。

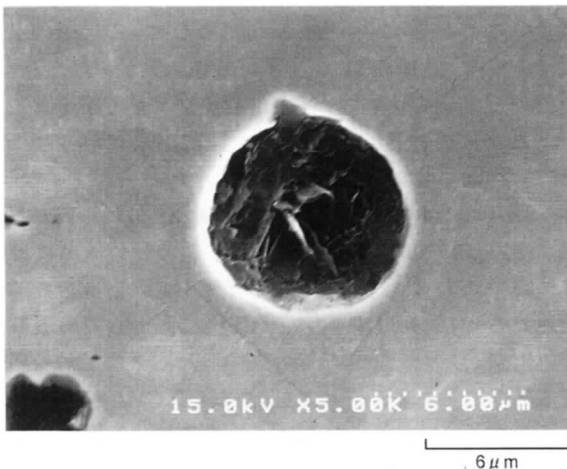
Mgは、基地組織からは検出されていない。これは、鋳鉄の液・固相にMgが殆ど溶解度を持たないことに起因する結果と言える。Fig. 2(a)-D部の微細黒鉛球については、Mgが検出されなかった。

Fig. 8(c)は、SiマップとMgマップの合成により、Mg含有の白鋳マイクロ組織にMgボイド分布を示した結果である。Siは、初晶のγ及びレデブライトのγに含まれるが、レデブライト・セメントタイトには含まれない。従って、Siマップによりレデブライト・セメントタイト組織の輪郭を浮かび上がらせることが出来る。このSiマップにMgマップを重ねれば、Mgボイド分布をマイクロ組織上に示す事が出来る。Mgボイドは、基地組織の界面、即ち初晶γ、レデブライトγ、及びレデブライト・セメントタイト組織間の界面に分布していることが確認出来た。

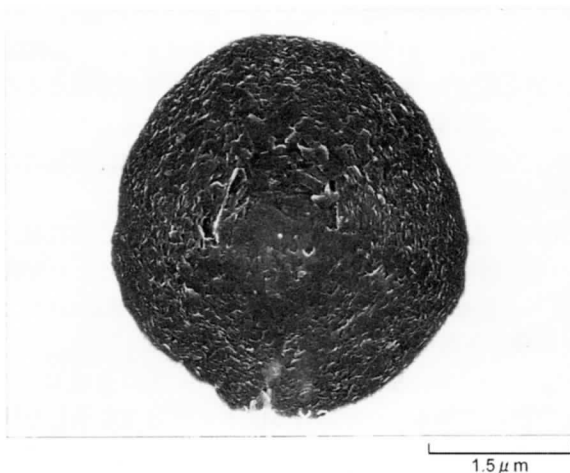
Mgボイドが溶湯中におけるMg気泡の痕跡としたなら、



(a) Initial stage ( graphite chips on the wall of void )



(b) Middle stage ( the center of the void is still vacant ).



(c) Final stage ( void is filled with graphite chips ).

**Fig. 9 Growth process of sphere graphite observed in magnesium-containing chilled sample (FE-SEM photomicrographs).**

その形態は、Mg含有の白鉄試料において球形であらねばならない。しかし、観察された殆どのボイドは、球形ではない。この事に関しては、4.3項で考察する。



**Fig. 10 FE-SEM photomicrograph of sphere graphite with inclusion. This sphere graphite was observed at a different area from that analyzed by CMA in the same chilled sample.**

Mgボイドと黒鉛生成・成長との関連を調査するために、FE-SEMを用いて微細黒鉛球を詳細に観察した。その典型的な結果をFig. 9に示す。観察された微細黒鉛球は、以下の3つのタイプに大別することが出来た。

Fig. 9(a) 球状のボイドながら、そのボイドの壁に薄い黒鉛片が重なり合った層があるもの

Fig. 9(b) 中心部のみが部分的に中空のもの

Fig. 9(c) 中心まで黒鉛が詰まったもの

微細球状黒鉛は、外周表面から中心に向かって成長する様子が窺える。成長した球状黒鉛が薄い黒鉛片の重なりで構成されていることは、既に報告済みである<sup>a, b, c)</sup>。

次に、介在物と黒鉛生成・成長との関連を調査するため、同じFE-SEMを用いて微細黒鉛球を観察した。その結果をFig. 10に示す。介在物を伴う微細黒鉛球は、これまでのCMA分析領域内には観察されず、領域外に稀に観察された。このような微細黒鉛球は、介在物が球状であっても、黒鉛が真球となっていない。

#### 4. 考察

##### 4.1 Mg気泡の痕跡としてのボイド

フリーMgの存在が鑄鉄の黒鉛球状化にとって不可欠とする説を提案し、その実証例を既に報告<sup>1)</sup>した。この新しい概念は、サイト説<sup>2)</sup>に基づいたものである。Mgの沸点<sup>8)</sup>及び難溶解性<sup>3)</sup>により、フリーMgは、気泡として鑄鉄溶湯中存在することが考えられる。気泡内の圧力は、溶湯圧と合致するであろう。Mgは、固相にも殆ど溶解度を持たないことから、凝固後のフリーMgは、Mgボイドとして残留することが予測される。

本研究では、多数のMgボイドがMg含有の白鉄試料に観察された。これに対し、同チャージの元湯の白鉄試料には、ボイドは観察されていない。Mg処理鑄鉄は、処理をしない普通鑄鉄より引け巣が発生し易い傾向にある。しか

**Table 3** Estimated diameter of magnesium gas bubble at various temperatures in liquid irons treated with magnesium spheroidizing agent.

| Temperature<br>K | Vapor Pressure<br>MPa | Bubbles diameter at liquid height H, μm |                        |         |         |
|------------------|-----------------------|---|------------------------|---------|---------|
|                  |                       | H = 10 <sup>-2</sup> m                  | H = 10 <sup>-1</sup> m | H = 1 m | H = 5 m |
| 1473             | 0.213                 | 49                                      | 51                     | *       | *       |
| 1573             | 0.420                 | 17                                      | 17                     | 21      | *       |
| 1623             | 0.571                 | 12                                      | 12                     | 13      | 40      |
| 1673             | 0.763                 | 8                                       | 8                      | 9       | 16      |
| 1723             | 1.002                 | 6                                       | 6                      | 7       | 10      |
| 1773             | 1.296                 | 5                                       | 5                      | 5       | 6       |
| 1873             | 2.081                 | 3                                       | 3                      | 3       | 3       |

1. Calculation example of Mg vapor pressure  $P_{Mg}$ (MPa) at 1,723K :

$$\begin{aligned} \log P_{Mg} &= 4.958 - (1.229 \times 10^4)/T \\ &= 4.958 - (1.229 \times 10^4)/1.723 \\ &= 4.958 - 7.133 \\ &= -2.175 \\ P_{Mg} &= 0.0095 \text{ atm} \\ \text{1 atm} &= 0.1013 \text{ MPa} \therefore P_{Mg} = 9.89 \times 0.1013 = 1.002 \text{ MPa} \end{aligned}$$

Where  
T = Rankin temperature = 1.8 x Absolute temperature K

2. Calculation example of diameter(μm) of Mg vapor bubble at liquid height H of 10<sup>-2</sup>m at 1,723K :

$$\begin{aligned} P_{Mg} &= P_a + \rho gH + 4\gamma/D \Rightarrow D = 4\gamma/(P_{Mg} - P_a - \rho gH) \\ &= 4 \times 1.35 \times 10^{-3} / [(1.002 - 0.1013 - 6.664 \times 10^{-4})] \\ &= 5.4 \times 10^{-3} / 0.900 \\ &= 6.0 \times 10^{-3} \text{ mm} \\ &= 6 \mu\text{m} \end{aligned}$$

Where

$$\begin{aligned} \gamma &= 1.35 \text{ N/m} = 1.35 \times 10^{-3} \text{ N/mm} \\ P_a &= 0.1002 \text{ MPa} \\ P_a &= \text{1 atm} = 0.1013 \text{ MPa} \\ \rho &= 6.8 \times 10^3 \text{ kg/m}^3 \\ g &= 9.8 \text{ m/s}^2 \\ H &= 1 \text{ cm} = 10^{-2} \text{ m} \\ \rho gH &= 6.8 \times 10^3 \text{ kg/m}^3 \times 9.8 \text{ m/s}^2 \times 10^{-2} \text{ m} \\ &= 6.664 \times 10^2 \text{ N/m}^2 \\ &= 6.664 \times 10^{-4} \text{ MPa} \end{aligned}$$

3. Note

$$\begin{aligned} 1 \text{ N/m} &= 1 \text{ N}/10^3 \text{ mm} = 1 \times 10^{-3} \text{ N/mm} \\ \text{Kg} \cdot \text{m/s}^2 &\Rightarrow \text{N} \\ 1 \text{ N/m}^2 &= 1 \text{ N}/10^6 \text{ mm}^2 = 1 \times 10^{-6} \text{ N/mm}^2 \\ 1 \text{ N/mm}^2 &= 1 \text{ MPa} \end{aligned}$$

し前述の様に、本研究で観察された Mg ボイドは、発生の状況及び寸法（大きさ）共に、そのような引け巣によるものとは完全に異なる。これらのことより、Mg 含有の本急凝固白鋳試料における Mg ボイドは、マイクロ・ポロシティではなく、Mg 気泡の痕跡と考えるのが妥当である。

大出<sup>9)</sup>は、溶湯中に Mg 気泡が存在する証拠を報告している。その研究では、Mg 処理及び非処理溶湯を同時に同じ鋳型に鋳込むと、2種の溶湯が上・下層に分離している。Mg 処理溶湯は、常に上層に位置すると結論付け

ている。この要因として、Mg 気泡を含む溶湯の密度は、Mg を含まない溶湯に比べて低いことを挙げている。

4.2 Mg 気泡の発生

鋳鉄溶湯における Mg 気泡のサイズは、(1) 式で求めることが出来る。

$$P_{Mg} = P_a + \rho gH + 4\gamma/D \tag{1}$$

$$\log P_{Mg} = 4.958 - (1.229 \times 10^4)/T \tag{2}^{10)}$$

$P_{Mg}$  = Mg の気化圧力

[MPa = log  $P_{Mg}$  の解 (atm) × 0.1013]

$P_a$  = 大気圧 (0.1013 MPa = 1 atm)

$g$  = 重力加速度 (9.8m/s<sup>2</sup>)

$\rho$  = 溶湯密度 (1,673K にて 6.8×10<sup>3</sup> kg/m<sup>3</sup><sup>11)</sup>)

$H$  = 溶湯高さ (10<sup>-2</sup>~5 m)

$\gamma$  = 表面張力 (1,683K にて 1.35N/m<sup>12)</sup>)

$D$  = 気泡直径 (10<sup>-2</sup>m)

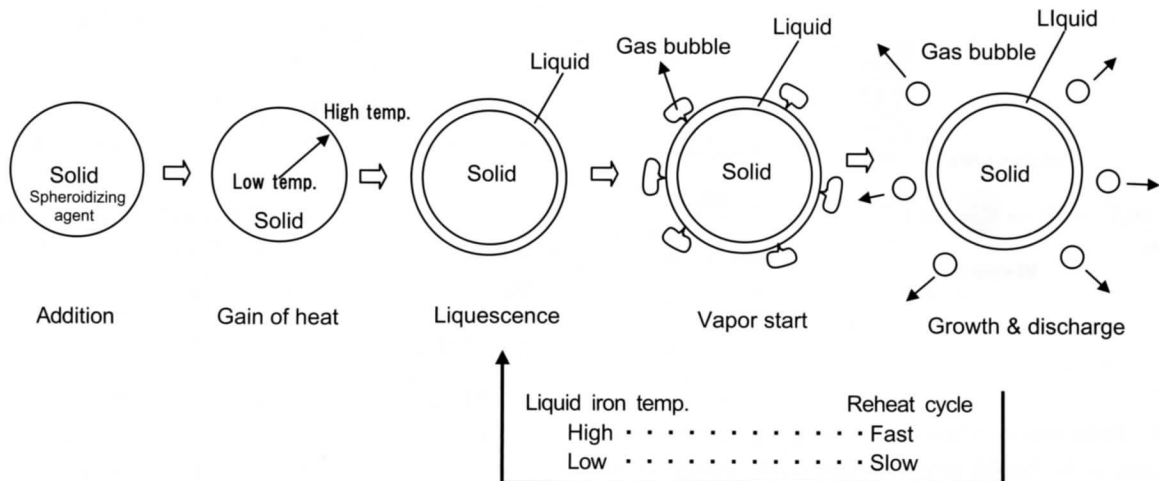
$T$  = 溶湯温度 (ランキン温度 R = 1.8× 絶対温度 K)

気泡直径 D は、Mg 処理に伴う気化圧が大きく影響することが分かる。溶湯温度と深さにおける気泡直径の計算値を示すと、Table 3 のようになる。同様な計算によると、本研究での溶湯中における Mg 気泡直径は、球状化処理～白鋳試料採取温度域 (1,707K~1,636K) にて、溶湯深さが 10<sup>-2</sup>m の表面層では 7~10 μm と推定される。ρ 及び γ は、一定とした。

物質の沸騰は、以下の様に分類される<sup>13)</sup>。Mg の沸騰は、Mg 合金と溶湯の界面で起きることから、まず表面型に分類される。次に、沸騰中に Mg 合金表面と内部の温度が異なることから、非飽和型に属する<sup>13)</sup>。これらより、溶湯中での Mg 気化に伴う気泡形成メカニズム<sup>2)</sup>は、Fig. 11 のように示される。球状化処理における Mg 反応は、溶湯温度が高いと爆発的に間欠的に起こる。逆に低いと、Mg 反応は、静かに長時間に渡って続くが、やはり間欠的となる。

4.3 Mg ボイドの形態

Mg 含有の白鋳試料中における Mg ボイドが、Mg 気泡の痕跡と考えられるのであれば、その形態は、球形となっ



**Fig. 11** Formation mechanism of magnesium gas bubble in liquid iron<sup>2)</sup>

ているべきである。しかし、Mg ボイドは、二次元観察では細長く見える。サイズは、約  $1\mu\text{m}$  で上述の推定値より小さい。これは、気泡が急冷凝固組織のデンドライトの  $\gamma$  とセメントタイトの間にトラップされ、凝固応力により変形したためと考えられる。共晶セメントタイト凝固が終了する温度域では、Mg の気化圧が低下し、液化する。このような条件下では、Mg 気泡の形状は、変化すると推定される。しかし、気泡内に黒鉛が晶出した場合には、その形態が球形に維持される。Fig. 9(a) 及び 9(b) がこれに相当する。

#### 4.4 Mg 気泡内への黒鉛晶出

ある黒鉛は、Mg ボイド壁に何層かの黒鉛層を持ち [Fig. 9(a)], またある黒鉛は、中心の黒鉛密度が低くなっている [Fig. 9(b)]. これらの中空微細黒鉛球は、金型凝固での急冷により、成長過程が凍結されたものと思われる。微細黒鉛球は、球状黒鉛の初期形態であり、Mg 気泡の内壁で生成し、中心へと成長することを示唆している。

山本ら<sup>14)</sup>及び Kasperek ら<sup>15)</sup>も、中空球状黒鉛の存在を報告している。しかし、当時の観察機器は、解像度が低く、中空黒鉛の様子を詳細に示せなかった。しかし、本研究では、FE-SEM の登場により、Mg 気泡から成るボイド内壁への薄板黒鉛片の積層状態を示すことが出来た。Mg 気泡への黒鉛生成・成長メカニズム<sup>2,4,5)</sup>を現した模式図を、Fig. 12 に示す。このメカニズムは、本来、黒鉛が自由表面に優先的に生成・成長するとの特性に立脚している<sup>17)</sup>。微細黒鉛球から球状黒鉛へと成長する挙動は、これまでの研究<sup>2,4,5)</sup>により既の実証している。その模式図を Fig. 13 に示す<sup>2,5,6,10)</sup>。  $\gamma$  殻内で引続き薄板黒鉛片の積層が起こると、通常の球状黒鉛へと成長する。しかし、球状黒鉛として成長するには、球状の器が必要となる。同じメカ

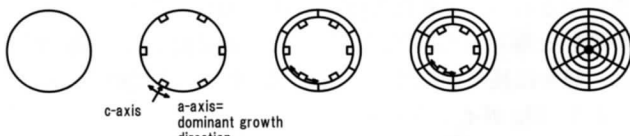


Fig. 12 Nucleation and growth mechanism of graphite in magnesium gas bubble<sup>2,4,5)</sup>.

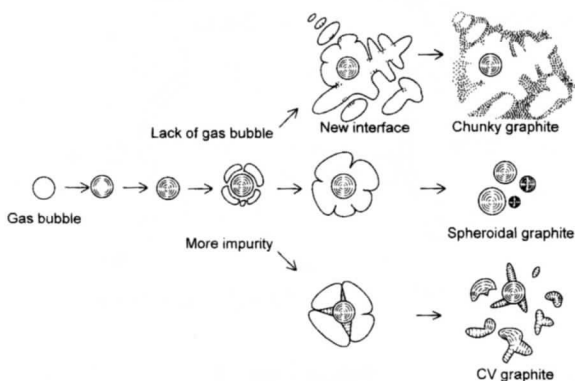


Fig. 13 Schematic illustration of graphite formation process in liquid iron treated with magnesium spheroidizing agent<sup>2,5,6,16)</sup>.

ニズムが、固相での焼戻し球状黒鉛にも適用出来る<sup>17,18)</sup>。

#### 4.5 Mg のフェーディング

微細黒鉛球の大きさは、全て  $3\sim 5\mu\text{m}$  であった。これらは、本実験の溶湯条件下における Mg 気泡直径の計算値に近い。例えば、Mg 気泡の直径を  $10\mu\text{m}$  としたなら、溶湯中の気泡浮上速度  $U$  は、Stokes 則 [(3) 式] に従い、 $0.44 \times 10^{-2} \text{m/min}$  と推定される。

$$U = D^2(\rho_1 - \rho_{\text{Mg}})g / 18\eta \quad (3)$$

ここで、 $D$  = Mg 気泡直径 =  $1 \times 10^{-5} \text{m}$

$\rho_1$  = 溶湯密度 =  $6.8 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ <sup>11)</sup>

$\rho_{\text{Mg}}$  = Mg 気泡密度 =  $0 \text{kg/m}^3$

$g$  = 重力加速度 =  $9.8 \text{m/s}^2$

$\eta$  = 溶湯粘度 =  $5 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$

=  $5 \times 10^{-2} \text{kg/m} \cdot \text{s}^2$ <sup>23)</sup>

この浮上速度であれば、例えば  $10^{-1} \text{m}$  の溶湯深さであれば、Mg 気泡の最長懸濁時間は、約 23 分となる。この時間は、多くの研究者ら<sup>24)</sup>によって報告されているフェーディング時間の実験値とよく一致する。Mg のフェーディング現象とは、溶湯中における Mg 気泡の浮上と系外への放出であり、結果としてフリー Mg が減少すると考えるのが妥当である。

#### 4.6 Mg 介在物の黒鉛球状化へのかわり

Mg 含有の白銑試料中には、介在物を伴う微細黒鉛球が観察された。介在物の大きさは、 $3\sim 5\mu\text{m}$  の微細黒鉛球に対して  $0.5\sim 1.0\mu\text{m}$  であった。黒鉛粒内の介在物は、先ずその介在物が Mg 気泡によってトラップされ、次にその気泡内に黒鉛が生成・成長し、更に  $\gamma$  殻内で遠心成長した結果として存在すると考えられる。Mg 気泡の痕跡と思われる Mg ハローは、球状黒鉛に介在物が含まれているか否かに関わらず、その周囲に存在する<sup>2,5-7)</sup>。

肉厚が 5 mm 前後の薄肉球状黒鉛鑄鉄の場合には、Mg 気泡に加え、介在物と溶湯との界面も黒鉛生成サイトになる可能性がある。これは、黒鉛生成直後に  $\gamma$  に取り囲まれ、球状黒鉛成長サイトが保証されると考えられるからである。

#### 4.7 Mg 以外のガス気泡による黒鉛球状化

本研究で、Mg 偏析のない微細黒鉛球が観察された。これは、溶湯内の別のガスにより形成した気泡に、黒鉛が生成・成長したためと思われる。微細ガス気泡を溶湯内に導入し、懸濁・維持させることが出来たなら、 $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Ar}$  ガスでも球状黒鉛を形成させられことが、山本ら<sup>14)</sup>によって証明されている。本研究の様な急冷凝固条件下では、N 等の球状化元素以外の元素による気泡が存在し、その気泡への黒鉛晶出もあり得る。

## 5. 結論

- 1) Mg 含有の白銑試料には、 $0.5\sim 1.0\mu\text{m}$  の多数の Mg ボイドが観察された。この Mg ボイドは、フリー Mg により溶湯中で形成された Mg 気泡の痕跡と考えられる。



- 2) Mg 含有の白鉄試料には, Mg ボイドの他に, 球状黒鉛の初期形態と思われる 3~5  $\mu\text{m}$  微細黒鉛球や 0.5~1.0  $\mu\text{m}$  介在物も観察された. これらからも, Mg が検出された.
- 3) Mg を含有しない元湯からは, 介在物は観察されたが, ボイドや微細黒鉛球は観察されなかった.
- 4) 微細黒鉛球は, 球形ボイドの内壁に生成し, 中心に向かって成長する様子が観察された.

#### 謝辞

この論文を執筆するに当たり, ご協力頂いたキャストファブ・テクノロジー社(米国)の Mark Fields 氏, 及び元(株)宇部スチールの高野千晶氏に, 心より感謝致します.

#### 参考文献

- 1) H. Itofuji; Int. J. Cast Met. Res., 12 (1999) 179.
- 2) H. Itofuji; Trans. AFS, 104 (1996) 79.
- 3) T. B. Massalski; Binary alloy phase diagrams, vol. 2 (1992), 1722.
- 4) H. Itofuji; AFS Trans., 91 (1983) 313.
- 5) H. Itofuji; 京都大学学位論文 (1993).
- 6) H. Itofuji; Cast Metals, 5 (1992) 6, 235.
- 7) H. Itofuji; Cast Metals, 14 (2001), 15.
- 8) 日本金属学会; 金属データブック (1974) 10.
- 9) T. Ohide; Int. J. Cast Met. Res., 9 (1997) 279.
- 10) P. K. Trojan and R. A. Flinn; Trans. ASM, 54 (1961), 549.
- 11) 日本金属学会; 金属データブック (1974) 289.
- 12) 日本鋳物協会; 鋳物便覧・改3 (1966) 1117.
- 13) Y. I. Nesis; Boiling of liquids (1973).
- 14) S. Yamamoto, Y. Kawano, B. Chang and R. Ozaki; AFS Trans., 83 (1975) 217.
- 15) J. Kasperek and J. C. Tellier; Mem. Etud. Sci. Rev. Metall., (1991), 654.
- 16) H. Itofuji and A. Masutani; Int. J. Cast Met. Res., 14 (2001), 1.
- 17) 李鏞河; 京都大学学位論文 (1986).
- 18) K. Hanawa, K. Akechi, Z. Hara and T. Nakagawa; 金属学会誌, 21 (1980) 765.
- 19) A. A. Nafal, L. A. El-Manawati and M. A. Wali; Proc. 56th World Foundry Cong., (1989) Paper 21.
- 20) Q. Liu and Q. Liu; AFS Trans., 101 (1993) 101.
- 21) B. Miao, W. Bian, K. Fang and M. H. Fan; J. Mater. Sci., 29 (1994) 255.
- 22) D. D. Double and A. Hellawell; Acta Metall. Mater., 43 (1995) 2435.
- 23) 日本鉄鋼協会; 溶鉄・溶滓の物性値便覧 (1972) 53.
- 24) 例えば張博, 山本悟, 川野豊, 尾崎良平; 金属学会誌, 41 (1977) 1019.

## 研究論文邦文概要と図表題目

**研究論文：**マグネシウム処理鋳鉄の急冷凝固試料におけるボイドからみた球状黒鉛形成過程  
(p269～277)

糸藤春喜, 山田 肇

**和文要旨：**

元湯及びMg処理溶湯の白鋳試料を光学顕微鏡, SEM及びCMAを用いて詳細調査した。その結果, Mg含有の白鋳試料には, 大きさが0.5~1.0 $\mu\text{m}$ の多数のボイド, 3~5 $\mu\text{m}$ の初期成長過程の微細黒鉛球, 並びに介在物が観察された。しかし, 元湯の白鋳試料には, 介在物が観察されたものの, ボイドや微細黒鉛球は観察されなかった。Mg処理白鋳試料のボイド, 微細黒鉛球, 及び介在物からは, Mgの濃化が検出された。ボイドは, 溶湯中で形成したMg気泡の痕跡であると思われる。いくつかの微細黒鉛球は, 中空であり, その表面は, 薄い黒鉛片から構成されていた。その形態は, ボイド壁で生成し, 中心へと成長する様子をうかがわせた。フリーMgにより形成された気泡が, 生成・成長サイトを提供することによって, 球状黒鉛形成に寄与するとの結論に達した。

**キーワード：**マグネシウム, SEM, CMA, 黒鉛球状化理論, サイト説

**キャプション和訳：**

**表-1** マグネシウムのCMA分析条件。

**表-2** 白鋳試料の化学成分; T·Mg=トータル・マグネシウム, F·Mg=フリー・マグネシウム (mass%)。

**表-3** マグネシウム処理溶湯に於ける各温度での推定マグネシウム気泡直径。

**図-1** 球状黒鉛形成へのマグネシウムの寄与を示すフローチャート。このチャートは, サイト説に基づいて作成した。斜線網掛け部を, 本論文の研究テーマとした。

**図-2** マグネシウム含有白鋳試料の光学顕微鏡組織。

**図-3** マグネシウム含有白鋳試料をCMA分析した領域のSEM写真(腐食なし)。CMA分析後に撮影。

**図-4** マグネシウム含有白鋳試料に観察されるボイドの種類 (FE-SEM使用, 傾斜角度=30度); (a) 層状レデブライト組織間のボイド [Fig. 2(a) に示す領域A], (b) 微細黒鉛球近傍のボイド [Fig. 2(a) に示す領域B] 及び (c) オーステナイト・デンドライト間のボイド [Fig. 2(a) に示す領域C]。

**図-5** マグネシウム含有白鋳試料に観察されるMg-Si-Al-N系介在物(傾斜角度=30度)。

**図-6** マグネシウム含有白鋳試料に観察されるMg-Ca-S-O系介在物(傾斜角度=30度)。

**図-7** 元湯及びマグネシウム含有鋳鉄の白鋳試料の比較。

**図-8** Fig. 2のマイクロ組織及びFig. 3のSEM写真に示す領域のCMA分析結果。

**図-9** マグネシウム含有鋳鉄に観察される微細黒鉛球の成長過程 (FE-SEM写真)。

**図-10** 介在物を伴う微細黒鉛球のFE-SEM写真。この微細黒鉛球は, 同じ白鋳試料ながらCMA分析視野以外で観察された。

**図-11** 溶湯中に於けるマグネシウム気泡の形成機構<sup>2)</sup>。

**図-12** マグネシウム気泡に於ける黒鉛の生成・成長機構<sup>2,4,5)</sup>。

**図-13** マグネシウム球状化剤で処理した溶湯に於ける黒鉛形成過程の模式図<sup>2,5,6,16)</sup>。