

レビュー

黒鉛球状化理論「サイト説」

東北大学ACSセンター 糸藤 春喜



Site Theory as Graphite Spheroidization Theory

Haruki Itofuji

キーワード：球状黒鉛鑄鉄，生成・成長理論，サイト説

1. はじめに

黒鉛球状化理論の研究を開始した当初(1980年)，国内外の論文を隈なくレビューし，科学的な観点から肯・否定した。その結果，山本，張，川野らの気泡説¹⁾が最も理にかなっていた。この気泡説の要点を示すと，以下の様になる。

- ① Mgの沸点が約1100°Cのため，鑄鉄溶湯内では気化した状態にある。
- ② Mgは，溶鉄への溶解度が殆どないため，気泡として存在できる。
- ③ Mg気泡に黒鉛が晶出するから球状の黒鉛形態となる。しかし，黒鉛としての本質や基本結晶構造は変わらない(図1)。
- ④ 他のどんな元素の気泡であっても，それが凝固時に存在することできたなら，又それを存在させることが出来たなら，球状黒鉛が得られる。

サイト説は，気泡説を土台に誕生した。サイトは，英語のSiteで，場所や位置を意味する。サイト説の概要を説明すると，以下の様になる。

- ① 鑄鉄における全ての黒鉛形態は，その黒鉛が生成・成長するサイトの形態に律速される。球状黒鉛にとっての生成・成長サイトとは，溶湯内のMg気泡であり， γ 殻内の残湯と隔離された球形の空間を意味する。CV黒鉛やチャンキー黒鉛も同様に，サイトでその生

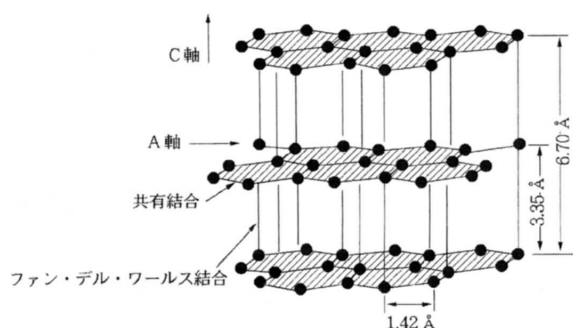


図1 黒鉛の結晶構造

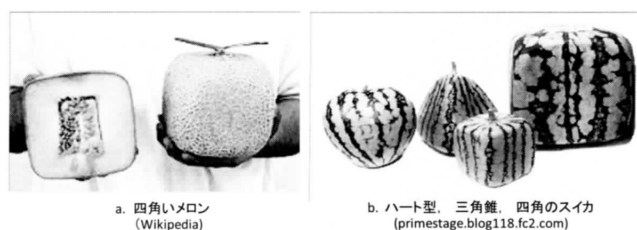
成・成長過程を説明できる。

- ② 黒鉛が有する基本的な結晶構造及びそれに伴う生成・成長挙動は，外的因子により変化しない。a軸に沿った基底面の成長が優先であることに変わりなく，転位や凝集などによる球状化は，有り得ない。

単に思い付きではなく，焼戻し黒鉛の形態が，黒鉛析出前の空洞の形態及び分布次第となる事実²⁾に立脚している。

液相あるいは固相における現象の違いはあっても黒鉛には違いなく，これらの生成・成長挙動は，基本的に同じと考えた。図2に示す様に，「四角い器内で育てれば，丸いメロンやスイカも四角になる。でも本質や味は変わらない。」と同様である。

その他の仮説は，概略観察による直感的なアイデアが多く，科学的な根拠に乏しいものであった。丁度，昔の人々が，同じ月面を見て異なる形をイメージして来たのと酷似する(図3)。観察は，光学金属顕微鏡に始まり，電子顕微鏡(SEM, EPMA, Auger)へと移行していた。観察機器の精度向上に伴ってイメージが外れ，徐々に淘汰されつつあった。当時，多くの支持を得ていたのは，異物質核生



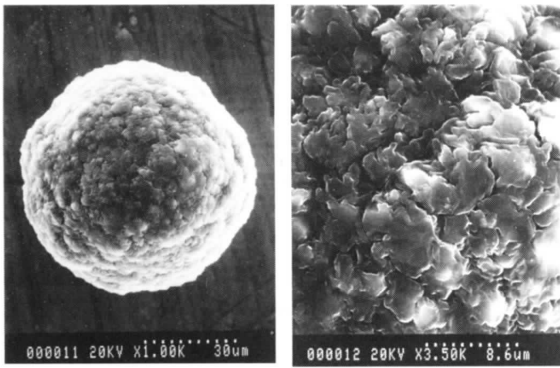
メロン，スイカは，器の中で育つと，その器の形になる。でも，味は，丸いまま!

類似の現象

黒鉛は，Mg気泡内で成長すると，球状となる。でも，黒鉛としての本質は同じ!

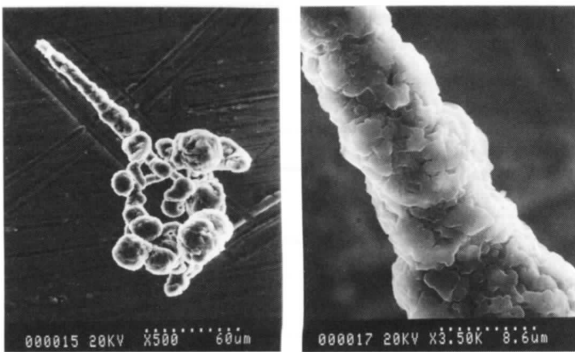
図2 成長サイト(器)で決まる最終形態

図3 世界各国で表現される月面模様⁵¹⁾



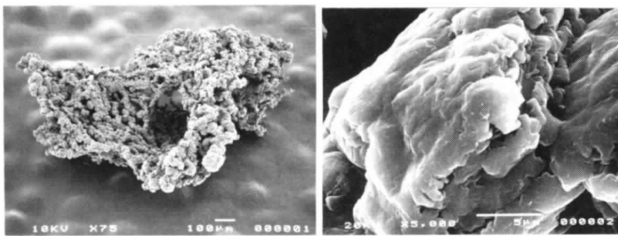
a. セル全体 b. 表面を拡大

図4 基地から抽出した球状黒鉛のSEM像^{3~5)}



a. セル全体 b. 表面を拡大

図5 基地から抽出したCV黒鉛のSEM像^{3~5)}



a. セル全体 b. 表面を拡大

図6 基地から抽出したチャンキー黒鉛のSEM像^{3,4,6)}

成と転位成長を組み合わせ、及び異物質核生成と表面張力による凝集成長を組み合わせた仮説であった。しかし、自然現象の観点からすると、以下の点で信憑性に乏しかった。

- ① 標準倍率の一般マイクロ組織において、全ての黒鉛粒の中心の異物質が認められる訳ではなく、むしろ稀である。
- ② 異物質に黒鉛が生成したとしても、黒鉛の成長や最終形態にまで影響を及ぼすとは考え難い。
- ③ 転位が成長の全体を支配する様な物質は、自然界にない。
- ④ 初期形態の球状黒鉛は、液相中に γ 殻を伴わずに晶出する。この結晶化した黒鉛に表面張力が作用し、凝集・球状化させることは考え難い。球体となれるのは、偏晶反応で二液が存在する場合である。

ここでは、実証データを示しながら多角的に、しかも系統的に「サイト説」を解説していくことにする。

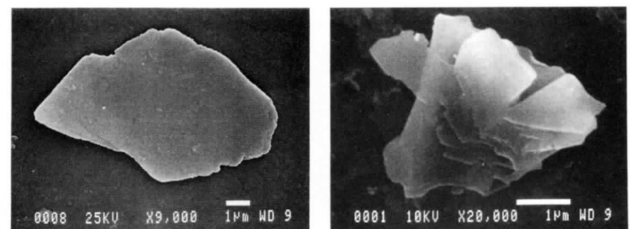
2. 実証データとその解説

2.1 内部構造^{3~6)}

物質の内部構造が分かれば、その生成・成長過程を推定することが出来るとされている。そこで、球状、CV、及びチャンキー黒鉛の共晶セルを、基地組織から電解抽出して、各抽出黒鉛セルを高分解能SEMにて観察した。そのSEM写真を図4~6に示す。球状、CV、及びチャンキー黒鉛は、通常の顕微鏡観察では、互いに異なった内部構造を持つように見える。しかし、各内部構造は、基本的に同じ多結晶体である。各黒鉛は、薄い小片の黒鉛板が積重なることによって構成されている。各黒鉛片の板面は、黒鉛の表面に対して平行となっている。STEMを用いて回析パターンを取ったところ、板面は、黒鉛の基本結晶構造における基底面となっていた。この黒鉛片の構造は、キッシュ黒鉛や片状黒鉛と同じである。このことは、黒鉛本来のa軸方向への優先成長挙動が、他の要因によって変わらないことを物語っている。

内部構造は、別の方法によっても明らかにされた。抽出した各黒鉛は、超音波振動を付加することによって、破壊することなく単独の薄板、薄板の集合体等に容易に分解することが出来た。内部構造の全体を支配するようなスクリュエ転位等、特殊な成長挙動が大勢を占めるような痕跡は、観察されなかった。分解した黒鉛片(板)の例を図7に示す。球状、CV、及びチャンキー黒鉛は、その内部構造より、類似のサイトにおいて同様の生成・成長挙動を取った結果の形態であると言える。そうでなければ、各々は、同じ構造を取り得ない。これらの黒鉛は、自由表面サイトにて、無数の黒鉛が同時に核生成・成長した様子を窺わせる。黒鉛片の積層からなる多結晶構造は、黒鉛が直接溶湯に晶出した場合には取れない構造である。その構造は、溶湯内にMg気泡と言う球形の器があってこそ、形成されるのである。直接溶湯に晶出した場合には、単結晶で板状のキッシュ黒鉛となる。

一方、黒鉛の球状化には、溶湯の表面張力が関与するとの報告がなされている。確かに、鋼中の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ⁷⁾、Mnシリケート⁸⁾や偏晶 MnS ⁹⁾、或は青銅中の偏晶 Cu_2S ¹⁰⁾等の様に、表面張力の作用によりマイクロの球状介在物や組織が存在する。しかし、これらは、熔融金属内にあって液



a. 一枚の薄板黒鉛片 b. 複数枚の薄板黒鉛片

図7 超音波振動で分解した球状黒鉛のSEM像^{3,4)}

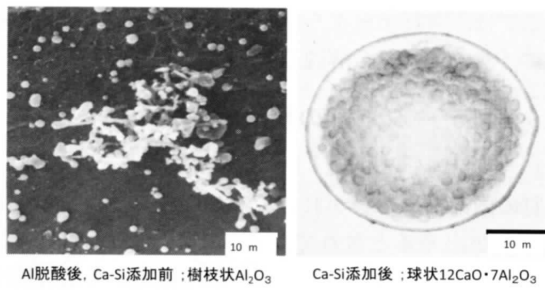


図8 鋼中Al介在物の形態制御事例^{7,11)}

相で存在するために、取り得る形態である。或は、形態制御により液化し、あえて球状に存在させたものもある。例えば、鋼をAl脱酸して生成する Al_2O_3 は、固体で析出するため表面張力に影響されず、自由成長により樹枝状の形態を取る¹¹⁾。製鋼現場では、この状態にCa-Si処理を追加して球状の $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ へと形態制御し、鋼の取鍋ノズル閉塞性、伸線性、靱性等を改善している⁷⁾(図8)。もし仮に、黒鉛が液体で晶出するなら、表面張力により球状の形態を取り得るであろう。しかし現実には、黒鉛は、固体で晶出するため、表面張力による球状化が極めて困難と考えるべきである。本間¹²⁾は、球状黒鉛形成と溶湯の表面張力との関連を論じた文献をレビューし、両者の間には一義的な関連がないとの見解を示している。

球状、CV、及びチャンキー黒鉛の内部構造は、基本的に同じである。黒鉛を極めてきれいに磨き上げて偏光下で観察することにより、簡易的に光学顕微鏡でも裏付け出来る。三種の黒鉛は、共に同様の放射模様が観察される。慣れれば、同じ研磨条件にて普通光下でも放射模様が識別出来る(図9)。

2.2 生成・成長過程^{3,4,17,18)}

球状化処理後のMgの形態変化及び球状黒鉛生成・成長過程へのMgの関与をフローチャートで示すと、図10の様になる。一連の著者の研究では、フローチャートにおける残留Mg以降の項を明らかにした。この黒鉛生成・成長過程を模式的に示すと、図11の様になる。先の内部構造の項でも暗示されたように、球状、CV、及びチャンキー

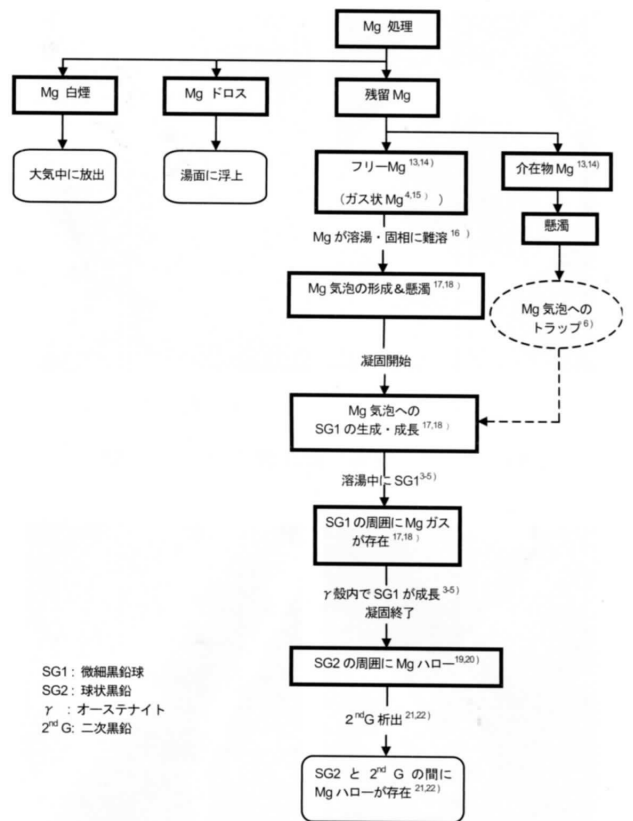


図10 球状黒鉛生成・成長過程へのMgの関与^{17,18)}

黒鉛の生成・成長過程は、同一の理論によって説明出来る。以後の解説は、フローチャート及び模式図に沿って進めて行くこととする。サイト説が理に適切であることが理解されることであろう。

2.3 黒鉛球状化に関するMgの形態^{13,14)}

黒鉛球状化の管理には、従来から残留Mg量とその指標として扱われて来た。この残留Mgは、その形態から分類すると、金属状態のフリーMgと介在物Mgとに大別される。サイト説では、どちらの形態が黒鉛球状化に関与しているのかを明らかにした。

フリーMg量と介在物Mg量の湿式分析結果を、表1に

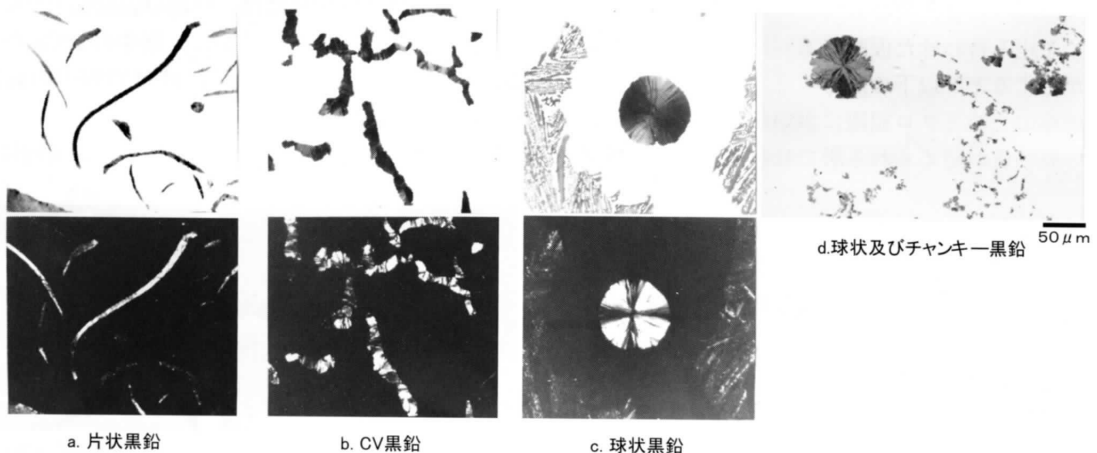


図9 偏光下での黒鉛組織の対比(上段a, b, c;一般光, 下段a, b, c;偏光, 上段d;弱偏光)

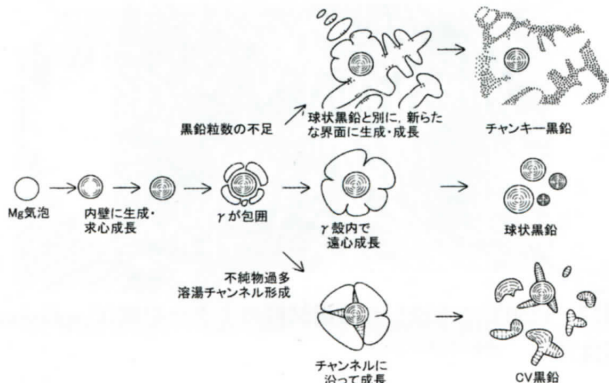


図11 Mg処理溶湯における黒鉛球状化メカニズム
3~6, 13, 14, 17~26)

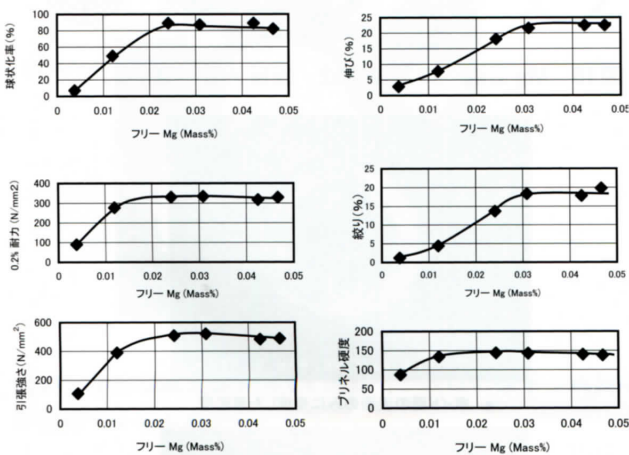


図12 黒鉛球状化率と機械的性質に及ぼすフリーMg量の影響^{13, 14)}

表1 Mgの形態分析結果^{13, 14)}

試料 No.	Mg (Mass%)		
	残留	介在物	フリー
1	0.0114	0.0076	0.0038
2	0.0185	0.0065	0.0120
3	0.0316	0.0075	0.0241
4	0.0368	0.0059	0.0309
5' (元湯)	—	—	—
5	0.0500	0.0075	0.0425
6	0.0549	0.0082	0.0467

示す。表1は、残留Mg量を増していくとフリーMg量は増加するが、介在物Mg量はほぼ一定のレベルに留まることを示している。これは、元湯の酸素及び硫黄量がほぼ同等となる様に溶製したためであり、Mgが強力な脱酸・硫元素であることからすると、当然のことと言える。これら一連の分析試料と同一の溶湯を鋳込んだ50mm Yブロックでは、フリーMg量が増すほど、黒鉛球状化率が増した。当然のことながら、フリーMg量に呼応するように引張特性も向上した(図12)。この結果は、フリーMg量が黒鉛球状化に関与することを示すものである。

Mgの形態は、製鋼現場におけるAl, B, Ca, Nb, Ti等のそれと同様に、発光分光分析法によって分析可能である。フリーMgの分析は、既に、現場の品質管理に適用済みである。

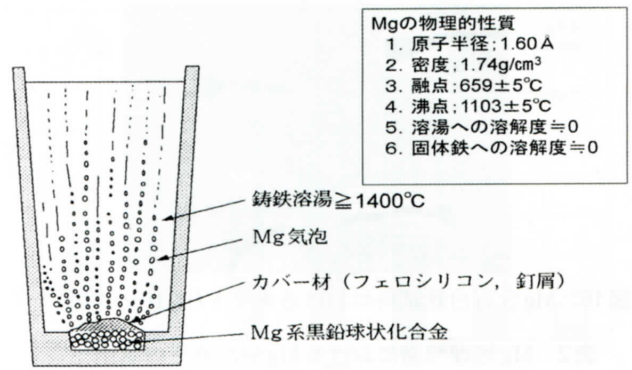


図13 Mg処理時におけるMg気泡の発生イメージ⁵²⁾

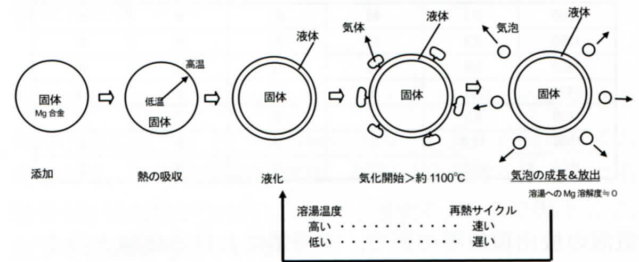


図14 溶湯中におけるMg気泡の形成メカニズム^{3, 4, 17, 18, 20)}

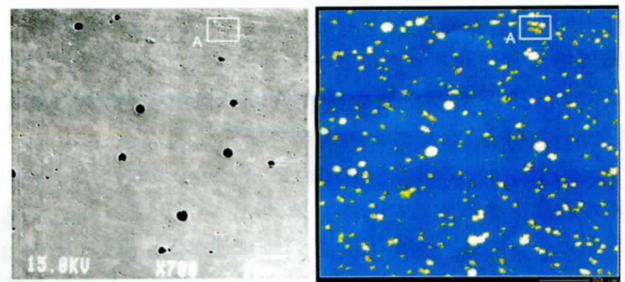


図15 Mg含有白鉄試料のSEM像及び同視野のMgマップ^{17, 18)}

2.4 溶湯内におけるMg気泡の痕跡^{3, 17, 18)}

置置き球状化処理時のMg反応をイラストで示すと、図13のようになる。反応時のMg合金は、表面から中心に向かって温度勾配が生ずる。その温度勾配により、Mgの状態は、固体から液体へ、更には気体へと変化する。Mgの気化は、常圧下において約1100°Cで発生する¹⁵⁾。このタイプの沸騰挙動は、熱源界面が沸騰する表面型で、沸騰部と合金全体との間に温度差がある非飽和型に属する²⁸⁾。Mgの原子直径が3.20Åに対しFeのそれが2.48Åであることに起因し、Mgは、鑄鉄溶湯に殆ど溶解度を持たない¹⁶⁾。気化したMgは、気泡として存在することとなる。溶湯中におけるMg気泡の生成メカニズムのイラストを図14に示す。気泡を放出すると、Mg球状化剤と接する溶湯は、気化潜熱によって局部的に温度を下げられるために、沸騰を一時止める。溶湯が温度を回復すると、次のMg気泡の生成が再び始まる。図14に示すループ過程を繰り返しながら、連続的な気泡の発生・放出を繰り返すこととなる。このメカニズムは、Mg球状化剤の反応間隔や湯面からの

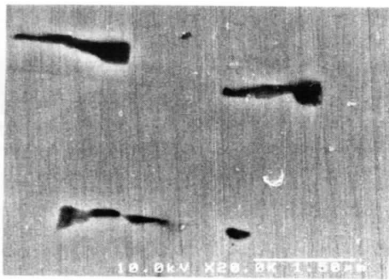


図16 Mg含有白鉄試料におけるボイド(図10のA部)^{17,18)}

表2 Mg処理溶湯におけるMg気泡直径の算出^{17,18)}

温度 ℃	気化圧力 atm	Bubbles diameter at liquid he溶湯深さHにおける気泡直径μm			
		H = 1cm	H = 10cm	H = 100cm	H = 500cm
1200	2.1	49	51	*	*
1300	4.2	17	17	21	*
1350	5.6	12	12	13	40
1400	7.5	8	8	9	16
1450	9.9	6	6	7	10
1500	12.8	5	5	5	6
1600	20.5	3	3	3	3

気泡の放出現象等の形で、実操業における体験と良く一致する。

Mgは、鑄鉄の固相にも殆ど溶解度を持たない^{16,29)}。Mg気泡は、白鉄凝固させたなら、空洞としてその痕跡が残るはずである。このことを実証するため、約1400℃にてMg処理溶湯を発光分光分析試料用の金型(φ28×t5mm)に鑄込んだ。そのマイクロ組織を図15及び16に示す。図15(a)には、無数の点と3~5μmの微細な球状黒鉛が観察される。これらからは、Mgが検出された。この黒鉛については、次項(5)で詳細に述べる。無数の点は、デンドライトのFe₃Cとγ間に位置し、空洞であることが分かった(図16)。図15(a)の点と図15(b)のMgマップとは、1:1で対応する。この空洞は、溶湯中におけるMg気泡の痕跡と断定した。

溶湯中に放出されるMg気泡の大きさは、計算によって求めることが出来る(表2)。その大きさは、溶湯中に直接晶出した微細球状黒鉛粒(図15)のそれとほぼ一致する。また、Stokeの式によりMg気泡の浮上速度を求め、その値からMg気泡の溶湯内への懸濁時間を算出することが出来る。この懸濁時間は、現場におけるMgフェーディング現象とほぼ一致する^{18,30)}。

溶湯中におけるMg気泡の分散は、例えば置注ぎ法による球状化処理の場合、出湯時の溶湯ストリームにより強制的に攪拌されることで成される。一方では、Mg球状化剤からの気泡放出に伴うバブリング効果により分散される。

以上のように、Mg気泡は、溶湯中に生成、懸濁及び分散することが可能である。

2.5 Mg気泡への黒鉛晶出^{3~5,17,18)}

Mg処理溶湯における黒鉛の生成・成長挙動を、光学顕微鏡を使って観察した。試料は、溶湯を高温で直接水冷したものを用いた。試料には、γ殻を持たない10μm以

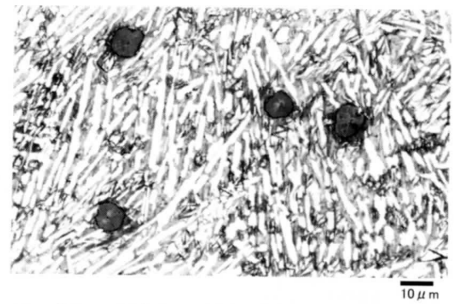


図17 1350℃で水冷した溶湯試料のマイクロ組織(C-solution腐食)^{3,4)}

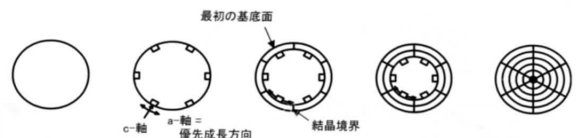
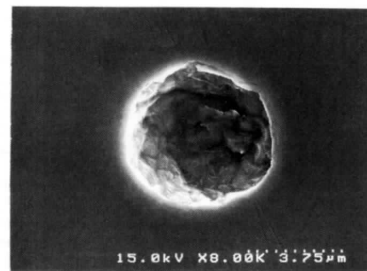
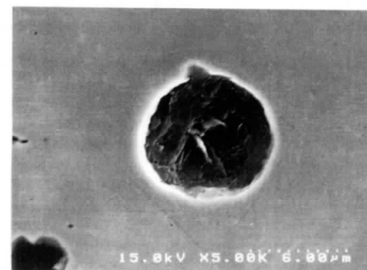


図18 Mg気泡への黒鉛生成・成長メカニズム^{3~5,17,18,20)}



a. ボイド壁の表面のみに生成した黒鉛層



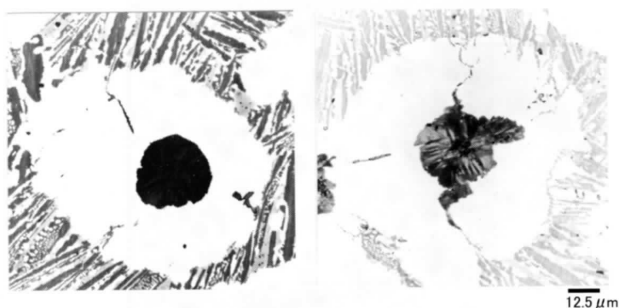
b. 中心付近が中空

図19 Mg含有白鉄試料に観察される中空微細球状黒鉛のFE-SEM像^{17,18)}

下の微細球状黒鉛が、直接溶湯に晶出しているのが観察された。黒鉛が、自由表面であるMg気泡へと優先的に晶出した結果と思われる。その例を図17に示す。微細球状黒鉛の大きさは、前項での計算結果(<10μm)とよく一致する。この現象は、前項2.4の金型急冷試料も同様であった。最終形態が球状、CV、或いはチャンキー黒鉛のいずれの場合でも、凝固初期には、この微細球状黒鉛が晶出する。Mg気泡内における黒鉛生成・成長挙動のイラストを図18に、観察例を図19に示す。イラストは、気泡壁からの求心成長をイメージしているが、観察例にもその様子が見受けられる。

2.6 γ殻内での成長^{3,4,23,24)}

微細球状黒鉛がγ殻で取囲まれた後、そのγ殻内の溶湯チャンネルの状態次第で、球状、或いはCV黒鉛へと成長



a. 球状化良好;黒鉛が残湯から隔離
b. 球状化不良;黒鉛が溶湯チャンネルを介して残湯と接触

図20 オーステナイト殻内での微細球状黒鉛の成長^{3, 4, 23, 24)}

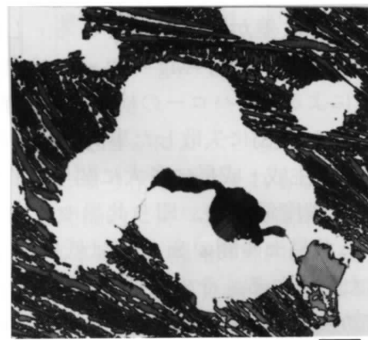


図21 微細球状黒鉛からCV黒鉛へと成長の様子;成長端が溶湯チャンネルを介して残湯と接触^{3, 4, 23, 24)}

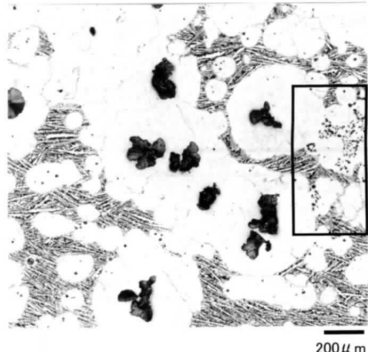


図22 チャンキー黒鉛が生成・成長し始める様子(四角内)^{3, 4, 25, 26)}

が分かれる。この溶湯チャンネルとは、未凝固の γ 粒界の事を意味し、溶湯がフィルム状に存在する様を言う。微細球状黒鉛が未凝固の残湯と隔離されている場合、その黒鉛は、球状黒鉛へと成長する(図20)。そして、微細球状黒鉛が残湯と溶湯チャンネルを介して接している場合、そのような黒鉛は、CV黒鉛へと成長する(図21)。このチャンネルは、不純物が多いほど安定性を増す。

2.7 気泡数不足によるチャンキー黒鉛晶出^{3, 4, 25, 26)}

一方、チャンキー黒鉛は、微細球状黒鉛と直接には関係がない。凝固途中で球状黒鉛の成長が殆ど停止する条件下で、 γ 殻や γ デンドライトの周囲にチャンキー黒鉛が新たに生成する(図22)。凝固中に球状黒鉛の粒数が少な過

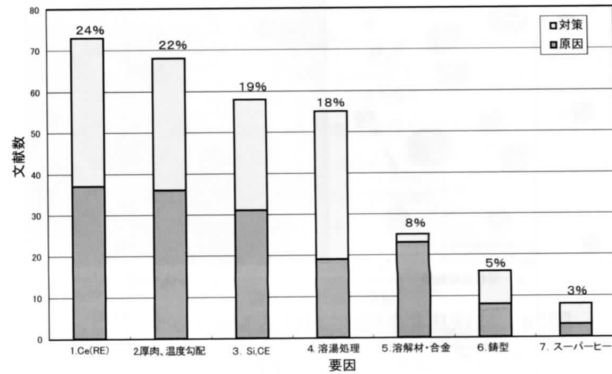


図23 チャンキー黒鉛関連の文献数 (1956~2010); 国内外を全91報²⁷⁾

ぎ、尚且つ黒鉛粒径の粗大化と共に γ 殻が厚くなり過ぎるため、新たなサイトへの黒鉛の生成・成長が容易となるためである。少球状黒鉛粒数は、黒鉛晶出条件を満たした有効なMg気泡数が少ないことに起因する。この原因として、以下の要因が考えられる。

- 1) Mgのフェーディング; Mg気泡の浮上, 系外への放出
- 2) 共晶膨張圧による気化圧の上昇, 気体Mgの液化
- 3) 接種のフェーディング; Si濃度の均一化, 黒鉛化優勢域内にMg気泡が少数しか存在しない
- 4) 介在物等の浮遊粒子との衝突・凝集, 新たな介在物化
- 5) Mg_2Si , $MgNi_2$ 等の金属間化合物生成

新たなサイトには、以下の界面が観察されている。いずれにしても、黒鉛としてa軸方向の優先成長が出来ないサイトである。

- 1) γ 殻或いは γ デンドライトと介在物との間
- 2) γ 殻と γ デンドライト
- 3) γ デンドライト間

チャンキー黒鉛の晶出原因及び対策を示す論文は、数多く報告されている。それらを主要要因に分類して示すと図23²⁷⁾の様になる。要因が多岐にわたっており、一括して理解するには、やはりサイト説の助けが必要となる。

2.8 球状黒鉛におけるMg気泡の痕跡^{3, 19~22)}

Mg原子は、蒸気となった時の原子間距離が常温の約10倍に拡大していることから、黒鉛結晶の基底面間並びに薄板黒鉛片間に存在出来ない。Mgが γ や α 鉄にも殆ど溶解度を持たないことを合わせて考慮すると、Mgは、球状黒鉛の周囲に必ず濃化しているが予想される。カラーマッピング装置付のEPMAによる分析では、予想通り、全ての球状黒鉛の周囲にMgハローを検出した。球状黒鉛組織におけるMgマップを図24に示す。詳細には、一次黒鉛であるコアと二次黒鉛であるリングとの間にMgが濃化している。凝固終了時に一次黒鉛と γ の間に存在すると考えられる気体Mgは、約1,100°Cで液化して体積を減少する。その結果、真空の空間が生まれる。二次黒鉛が γ 壁に生成し求心又は遠心成長することが予想され、Mgは、一次黒

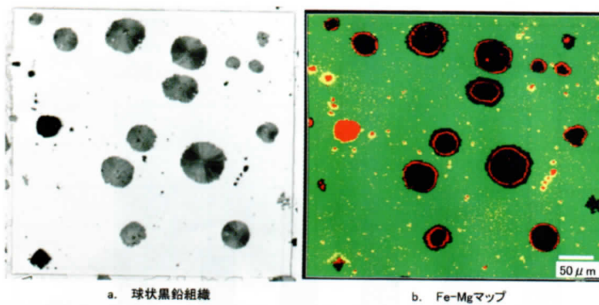


図24 球状黒鉛組織におけるMgマップ^{19~22)}

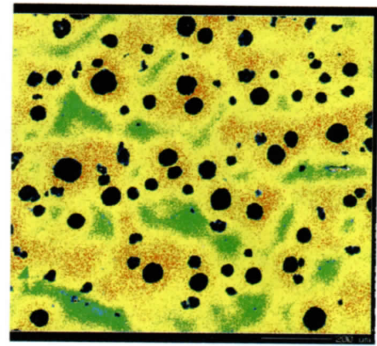


図25 球状黒鉛組織におけるSiマップ^{3,4,19,20)}

鉛と二次黒鉛の間に挟まれる様に存在すると考えられる。現に、一次黒鉛と二次黒鉛の間には、隙間が存在する。

Mg ハローは、中心近傍に Mg 硫・酸化物から成る介在物が存在する球状黒鉛にも観察された。しかし、黒鉛粒の中に存在する介在物は稀で、大部分は、共晶セル間のフェライト結晶粒界に観察された。この領域は、凝固の過程で最終的に介在物が排出される領域に相当する。

上述からすると、介在物は、凝固の初期段階において球状黒鉛生成の主役ではないことになる。球状黒鉛の中に観察される介在物は、自由表面である Mg 気泡に取込まれ、その気泡に球状黒鉛が生成した結果と考えるのが妥当である。従って、Mg 介在物の多い溶湯ほど、介在物を内在する黒鉛粒が数多く存在するものと思われる。

Mg ハローは、マッピング機能付き EPMA にて波長分散分析法(WDS)で検出できる。エネルギー分散分析法(EDS)では、有形介在物の分析は可能でも、無形の微量 Mg 偏析

の分析は不可能である。これは、両者の検出器の差に起因し、検出精度に大きな差が有るためである。しかし、最新 EPMA の WDS を用いても、Mg ハローの検出は、容易ではない。WDS による Mg ハローの検出条件を示すと表 3 のようになる。表 3 には、検出に失敗した事例も合わせて示す。

Si は、球状黒鉛の生成・成長に多大に関与する。全ての球状黒鉛は、高 Si 濃度領域内、即ち共晶セル内に存在する(図 25)。逆に、共晶セル間の Si 濃度は低い。この差は、接種によってもたらされる。その差が大きく共晶セル数が多いほど、接種効果が大きく、フェーディングが小さいこととなる。溶湯内に Si 濃化域の数が多く、その領域内に Mg 気泡が多い場合には、必然的に黒鉛粒数が増える。

2.9 黒鉛球状化への Mg の役割^{19~22)}

Mg は、黒鉛の球状化に対して原子状態のフリー Mg として関与する。しかし、Mg 原子として直接作用するので

表3 CMAによるMgハローの検出条件²²⁾

重要項目	重要因子、及びMgハロー検出条件事例	備考
研究者の理解度	①試料中のMg形態 ②ミクロ組織におけるMg形態、及びその存在箇所(含む、推定) ③試料への電子線入射・散乱、及び特性X線発生 ④オペレータとの相互理解、及び目的・要領の共有 ⑤立会による分析条件、及び結果の確認	①フリーMg、介在物Mg ②黒鉛粒にハロー状、黒鉛粒内、黒鉛粒間 ③ — ④ — ⑤外部機関への依頼により、相互のプライドで精度向上
オペレータの理解度	①試料中のMg形態 ②ミクロ組織におけるMg形態、及びその存在箇所 ③操作の他、CMA分析メカニズム ④機器のハード(自分でオーバーホール可) ⑤機器のソフト	① — ② — ③ — ④機器のベストコンディションが出せる ⑤フルオート、補正を過信しない
CMA機器	◎日本電子製 ○島津製 ×CAMECA製(豪の鑄物メーカー)⇒アドバイスで日本電子製に買い替 その他、経験なし	*いずれも90年代までの情報
電流(nA)	300(日本電子)	*分析前後・分析中の電流の安定性で決定 *電流が安定しない機器、設置場所はNG
電圧(kV)	15	*分析組織の密度に対し、目的のビーム径が得られるように決定
ビーム径(μm)	0.1~5.0	*分析組織に対する電子の散乱特性を考慮して決定
要素数(X, Y)	ビーム径 X 走査点数 = 分析視野	*三者のマッチング要
時間/要素(m-sec.)	50~100	*CMA毎の値を探索要
方法	WDS: Wave Dispersive Spectrography	* —
標準試料	純Mg、又はMgOでも可	* —
分光結晶	Mgの特性X線波長に適したもの。例えば、TAP	* —
試料表面	ダイヤモンド研磨、同研磨Nital腐食、スバタリングいずれも可	*蒸着不要
分析視野(倍率)	黒鉛粒径、Mgハロー推定位置、ビーム径を考慮し決定	*手前味噌なデータとならぬよう、複数の黒鉛を同時分析
表示データの取扱い	特性X線強度Min⇒Max.	*機器のデータ処理方法の確認要
結果の表現	任意、Mgハローを中心にColoring	*従来は、ある一定強度以上の有無で処理 *

表4 サイト説の実証及び現場技術への応用^{34,35)}

No.	現象	サイト説 ^{3,4)}	実証	応用
1	Mgによる黒鉛の球状化	①フリーMgが関与 ②Mg気泡として間接関与 ③黒鉛周囲にMg痕跡が残る	①フリーMg量と黒鉛球状化率の相関 ^{13,14)} ②Mg気泡への黒鉛晶出 ^{17,18,25,26)} ③球状黒鉛周囲のMgハロー ^{3,4,19-22)}	①フリーMg量の工程内分析 ^{13,14)} ②チャンキ黒鉛対策 ^{25,26,31-41,48)} ③介在物Mgの注視不要 ^{3,4,31-41)}
2	Mg接種のフェーディング	①Mg気泡の浮上・消滅 ②Si濃度斑の均一化	①Mg気泡直径の算出 ^{17,18)} ②Siのマッピング分析 ^{3,19,20)}	①溶湯温度・経過時間制御 ^{3,31-41)} ②二次接種 ^{41,49,50)}
3	チル化	①フリーNが大きく関与 ^{2,42)}	①フリーN制御によるチル化回避 ^{46,47)}	①アーク炉による元湯溶製 ³¹⁻³³⁾
4	球状・CV・チャンキ黒鉛の生成・成長	①共通の機構で説明可能 ②共通の結晶構造を持つ	①凝固過程の観察 ^{3,4,23-26)} ②抽出黒鉛の結晶構造を解析 ³⁻⁶⁾	①実体球状化率の保証 ^{3,31-41)} ②チャンキ黒鉛フリー球状化剤の開発 ⁴⁸⁾
5	凝固に伴う収縮・膨張	①実用CE内でプラス体積収支 ②膨張圧制御=引け巣制御	①凝固・膨張体積及び圧力 ⁴⁴⁾ ②製品形状と引け巣発生特性 ^{3,31-33,43)}	①膨張対策の鑄造諸条件設定 ⁴⁴⁾ ②熱バランス、無押湯方案 ^{3,31-33,43)}
6	400℃脆化割れ	①セル間フリーMgをPで相殺	①Mg/P比と高温引張特性 ⁴⁵⁾	①脆化対策成分設定 ⁴⁵⁾
7	機械的性質の肉厚感受性	①凝固時間制御で回避	①冷し金による凝固制御 ^{3,31-33,38,43)} 実体強度の評価 ^{3,31-33,38,41)}	①実体強度の保証 ^{35,40-41)}

はなく、気化することによって溶湯中にもたらされる自由表面サイト、つまりγ殻で囲まれるまでの初期の黒鉛形態に気泡の形で間接的に寄与する。微細球状黒鉛がγ殻で囲まれた後も、気体Mgは、黒鉛の周囲に存在することとなる。

急冷凝固となる薄肉FCD鑄物の様な場合は、Mg気泡の他に、介在物Mgとγの界面が新たな黒鉛晶出サイトと成り得る。しかし、一般的な凝固速度下で、直に溶湯に接する介在物Mgへの黒鉛生成では、基本結晶構造によりa軸方向の優先成長が確保され、キッシュ黒鉛を形成することになる。

3. サイト説の現場適用^{31~50)}

上述の様に、サイト説の実証を進めて来た。実証された理論は、次々と現場技術に応用した。これらを一覧表にまとめると、表4の様になる。サイト説を現場に適用した具体的な製品事例には、以下の様なものがある。現在においても、製造困難な品質のものが多い。

- (1) ダイカスト、射出成形機及び押出しプレスのプラテン類^{31~35)}
- (2) 大型船用エンジンの16Vクランクケース³⁶⁾
- (3) 瀬戸・明石海峡大橋用継手材^{35~37)}
- (4) 発電用ガスタービン部品³⁸⁾
- (5) 100万KW発電機用固定子押え板^{35,39,40)}
- (6) 中性子加速器の遮蔽体
- (7) その他；鍛造部品、油圧シリンダ、破碎ミル部品、バルブ、ポンプケーシング、ギヤ、ギヤケース、金型³⁵⁾

これらの功績により、に本学会から技術賞を2度受賞している。

平成7年度技術賞「大物厚肉ダクタイル鑄鉄の製造技術」³⁴⁾

平成18年度技術賞「大型厚肉フェライト系球状黒鉛鑄鉄の実体強度保証」³⁵⁾

4. さいごに

サイト説によるイメージングは、黒鉛生成・成長過程の理解を容易にし、ものづくりに於ける品質の造り込みをも可能にする。球状黒鉛鑄鉄の開発余地は多く、サイト説が研究者や現場技術者にとって一つの指針となれば幸いである。

参考文献

- 1) S. Yamamoto, B. Chang, Y. Kawano, R. Ozaki, Y. Murakami : Metal Science (1978) 239
- 2) 李鏞河：京都大学学位論文 (1986)
- 3) H. Itofuji : Thesis for Doctor's degree of Kyoto University (1993)
- 4) H. Itofuji : AFS Trans. **104** (1996) 79
- 5) H. Itofuji, Y. Kawano, S. Yamamoto, N. Inoyama, H. Yosida, B. Chang : AFS Trans. **91** (1983) 313
- 6) H. Itofuji, H. Uchikawa : AFS Trans. **98** (1990) 429
- 7) 音谷登平, 形浦安治：カルシウム鋼 (丸善) (1981)
- 8) 若生昌光, 沢井隆, 溝口庄三：鉄と鋼 **78** (1992) 1697
- 9) 及川勝成, 大谷博司, 石田清仁, 西沢泰二：鉄と鋼 **80** (1994) 623
- 10) 小林武：日本鑄造工学会中国四国支部・講演会資料, 4月26日 (2011)
- 11) 金属組織写真集：日本金属学会 (1979) 12
- 12) 本間正雄：金属材料 **9** (1969) 12, 74
- 13) H. Itofuji : Int. J. Cast Metals Research **12** (1999) 3, 179
- 14) 糸藤春喜：鑄造工学 **72** (2000) 10, 645
- 15) 日本金属学会編：金属データブック (丸善) (1974) 10
- 16) T. B. Massalski : Binary Alloy Phase Diagrams **2** (1992) 1722
- 17) H. Itofuji : Int. J. Cast Metals Research **17** (2004) 4, 220

- 18) 糸藤春喜, 山田肇: 鑄造工学 **82** (2010) 5, 269
- 19) H. Itofuji: *Cast Metals* **5** (1992) 1, 6-19. // **5** (1993) 4, 235
- 20) 糸藤春喜, 山田肇: 鑄物 **67** (1995) 11, 767
- 21) H. Itofuji: *Int. J. Cast Metals Research* **14** (2001) 1, 15
- 22) 糸藤春喜, 山田肇: 鑄造工学 **81** (2009) 11, 521
- 23) H. Itofuji, Y. Kawano, N. Inoyama, S. Yamamoto, B. Chang, T. Nishi: *AFS. Trans.* **91** (1983) 831
- 24) 糸藤春喜, 川野豊, 井ノ山直哉, 西正: 鑄物 **56**(1984) 6, 329
- 25) H. Itofuji, A. Masutani: *Int. J. Cast metals Research* **14** (2001) 1, 1-14.
- 26) 糸藤春喜, 榎谷歩: 鑄造工学 **76** (2004) 2, 98
- 27) 糸藤春喜: 鑄造工学 **84** (2012) 3, 152
- 28) Ie I. Nesis: *Boiling of Liquid*, Publishing House Nauka, Moscow (1973)
- 29) A. A. Nayeb-Hashemi, J. B. Clark, L. J. Swartzendruber: *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **6** (1985) 3, 235
- 30) 張博, 山本悟, 川野豊, 尾崎良平: *日本金属学会誌* **41** (1977) 10, 1019
- 31) H. Itofuji, K. Kawamura, N. Hashimoto, H. Yamada: *AFS Trans.* **98** (1990) 585
- 32) H. Itofuji, H. Uchikawa, N. Hashimoto, H. Yamada: *The 57th World Foundry Congress (1990) Poster Session A-15*
- 33) H. Itofuji: *1st Keith D. Millis World Symposium on Ductile Iron, Hilton Head Is.* (1993)
- 34) 糸藤春喜, 山田肇: 日本鑄造工学会, 平成7年度技術賞受賞記念講演集 (1995)
- 35) 糸藤春喜, 清中海舟: 鑄造工学 **80** (2008) 2, 113
- 36) 国本哲広, 鶴井幸雄, 榎谷歩, 高野千晶, 吉岡秀穂, 糸藤春喜, 三浦信正: 鑄物 **66** (1994) 7, 542
- 37) 宇部スチール: 素形材 **39** (1998) 1, 5
- 38) 糸藤春喜, 田村幹夫, 中西貴史: 鑄造工学, 第134回全国講演大会概要集 (1999) 54
- 39) 宇部スチール: 素形材 **43** (2002) 1, 3
- 40) H. Itofuji, M. Tamura, H. Ito, T. Nishimura, Y. Esashika: *Material Transactions* **51** (2010) 1, 103
- 41) 田村幹夫, 李保柱, 榎谷歩: 鑄造工学 **75** (2003) 10, 712
- 42) 井ノ山直哉, 山本悟, 川野豊: 反応論から見た鑄鉄 (新日本鑄鍛造協会) (1992)
- 43) 糸藤春喜: 大物鑄物の方案設計の考え方と実例, 日本強靱鑄鉄協会平成8年度技術講習会 (1997)
- 44) 糸藤春喜, 田村幹夫, 中西貴史: 日本鑄造工学会, 研究報告 **84** (2000) 27
- 45) 糸藤春喜, 榎谷歩: 日本学術振興会・鑄物第24委員会鑄鉄分科会研究報告, 鑄鉄の材質制御 (2000) 283
- 46) 糸藤春喜, 岡村真一, 山田肇: 日本鑄物協会, 第11回全国講演大会概要集 (1991) 63.
- 47) 佐川秀美, 糸藤春喜: 日本鑄物協会, 第120回全国講演大会概要集 (1992) 38
- 48) 糸藤春喜, 榎谷歩: 特許第3475607号, 9月26日(2003)
- 49) 榎谷歩, 鶴井幸雄, 糸藤春喜, 橋本典夫, 山田肇: 日本鑄物協会, 第122回全国講演大会概要集 (1993) 46.
- 50) 榎谷歩, 鶴井幸雄, 糸藤春喜, 橋本典夫, 山田肇: 日本鑄物協会, 第123回全国講演大会概要集 (1993) 105
- 51) <http://mirahouse.jp/begin/moon.html> より引用
- 52) 草川隆次ら: 球状黒鉛鑄鉄の基礎と応用(丸善)(1992) 15