

研究論文

黒鉛球状化への Mg の役割

(株)宇部スチール 糸藤春喜* 山田 肇**

The Role of Magnesium on Graphite Spheroidization

Haruki Itofuji and Hajime Yamada

In this paper, the author puts forward a new proposal relating to the nucleation and growth mechanism of spheroidal graphite in magnesium-treated cast irons. The new theory is named the site theory. The site theory can explain the nucleation and growth mechanism for not only spheroidal graphite but also all other forms of graphite in cast irons. A magnesium map of the microstructure was analyzed using EPMA in conjunction with a coloured mapping display system. A Mg halo was found as a segregation around the spheroidal graphite nodules. Although inclusions were observed within some graphite nodules, each also had Mg halo. The Mg halo suggests that Mg gas bubble played the role of the nucleation and growth site for spheroidal graphite. The results were considered sufficient to prove the site theory.

1. 緒言

1947年にK. D. MillisらによるMg系¹⁾、及び1948年にH. MorroghらによるCe系²⁾の球状黒鉛鑄鉄が発明されて以来、球状黒鉛の生成・成長メカニズムについて、多くの研究者が仮説を提唱し、実証を試みてきた。しかし、ほとんどの場合、具体的な実証に成功していない。その理由として、仮説の根幹となる球状化元素の役割を、分析手法で捕らえ具体的に実証できていないことがあげられる。例えば、W. C. Johnson³⁾、S. E. Flanklin⁴⁾、J. Pirs⁵⁾、H. Foids⁶⁾らは、Auger、IMMA、蛍光X線分析装置等の高精度表面分析装置を使って分析しているが、彼らの仮説を実証できるほどの満足な結果を得ていない。また、仮説の中には、球状黒鉛の内部構造がよく理解されないままに論じられているため、更なる展開を難しくしている場合が多い。

著者の一連の研究では、山本、張、川野らによって提唱された気泡説⁷⁾⁻⁹⁾に基づいて、Mg処理した溶湯の凝固中に形成される球状、CV、及びチャンキー黒鉛の生成・成長過程¹⁰⁾⁻¹²⁾、更にこれらの黒鉛の内部構造¹³⁾⁻¹⁵⁾を明らかにし、黒鉛の形態がその生成・成長サイトの形態に依存する¹⁶⁾という仮説を考えた。気泡中へ黒鉛が生成・成長すれば、Mgは、溶湯中にも γ 中にもほとんど溶込まないことから、凝固終了時には、球状黒鉛の周囲に環状に存在することが予想される。本研究では、これを分析的に実証し、新説による説明を試みた。

2. 実験方法

900×900×150 mmのテストブロック¹⁷⁾の中央付近の上層より、15×15×10 mmの小角材を採取して、分

析試料とした。テストブロックは、10t低周波誘導炉で元湯を溶製し、1710 Kでサンドイッチ法による球状化処理及び接種を同時に行い、Mg反応終了から約10分後、1593 Kでフラン鑄型に鑄込んだ。発光分光分析法による取鍋分析値をTable 1に示す。溶解原料は、銑鉄、電磁鋼板及びFe-75 Siを用いた。球状化及び接種には、Fe-Si-5.5 Mg-1.5 RE及びFe-75 Si-2 Ca-Tr, Baを用い、各々1.2%及び0.4%添加した。鑄放し後、823 K×4 hの歪取り焼鈍を実施した。

分析試料は、#240, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1500のエメリー紙で湿式研磨し、アセトン洗浄後ドライヤで乾燥した。次に、2 μ mのダイヤモンドペーストで仕上げ研磨した。この間、常にバフが湿っているように、十分な量の潤滑油をかけた。その後、アセトンにて研磨面の洗浄・脱脂を行い、更にアルコール洗浄し、ドライヤ乾燥した。腐食は、2%ナイトールで行った。

調整した試料を、鉄鋼の微量分析用に開発されたカラーマッピング装置付き波長分散型EPMAに装入し、Mg及びそのほかの元素をキャリブレーション法にて分析した。各分析元素の標準試料及び分光結晶をTable 2

Table 1 Chemical composition of specimen for mapping analysis

Chemical composition (mass%)								
C	Si	Mn	P	S	Ca	Ce	Mg	CE
3.53	2.31	0.27	0.037	0.010	0.0027	0.016	0.051	4.30

CE=C+1/3Si

平成6年11月22日 原稿受理

* (株)宇部スチール 工博

** 同社

Table 2 Standard specimen and spectrum crystal for each analyzed element on mapping analysis

Element	Standard specimen	Spectrum crystal
C	Graphite	N-STE
Si	Pure Si	TAP
Mn	Pure Mn	LiF
P	Fe ₃ P	PET
S	CuFeS ₂	PET
Ca	CaSiO ₃	PET
Ce	CeF ₃	LiF
Mg	Pure Mg	TAP
N	Si ₃ N ₄	N-STE
O	SiO ₂	N-STE

Nomenclature

N-STE : Lead stearate acid

TAP : Thallium phthalate

acid

LiF : Lithium fluoride

PET : Pentaerythritol

に示す。球状黒鉛周囲に存在するはずの環状 Mg は、凝固終了時における Mg を気体とした場合、その厚みが Å オーダであることが予想された。このため、上記以外の分析条件を以下のように設定した。

加速電圧：15kV，照射電流：300nA，電子ビーム径：2μm，電子の拡散範囲¹⁸⁾：面積φ3×深さ1μm，ステージ別分析間隔：2μm，分析時間/エレメント：20m-s，走査エレメント数：500×450，分析領域：1.0×0.9mm

分析結果とマイクロ組織の対応性を確認するため、分析後、分析領域を光学顕微鏡及び SEM で詳細な観察を行った。

3. 実験結果

標準試料が同材質でないこと、及び分析情報源が極浅い表面層であることなどにより、元素の分析平均値は、Table 1 のバルク分析値と比べて、誤差が大きい場合があった。これらのほかに、各分析点における電子線の挙動が大きく影響しているものと思われる。例えば、電子線は、機器の分析条件が同じでも、分析領域を構成する原子の物理的性質、表面の凹凸、物質としての構造及び充てん度等により、入射及び拡散挙動が異なる。このため、その拡散領域から発生する特性 X 線強度には、補正が必要となる。しかし、複雑構造を有する試料に対する補正は、現状の技術では不可能に等しく、本研究においても行っていない。

以上のような定量面での問題点があるにしても、分析結果は、各々の元素の偏析傾向を定性的に把握するのに

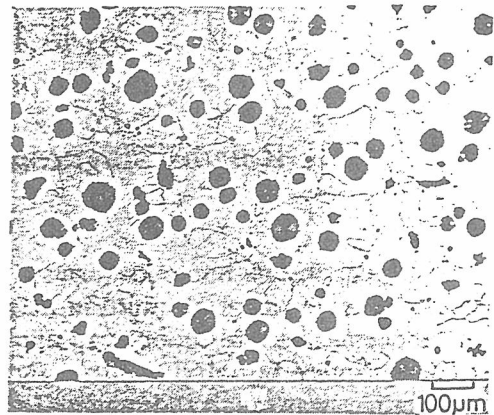


Fig. 1 Spheroidal graphite microstructure for colored mapping analysis (2% nital etch)

は十分と思われた。また、元素の偏析は、マイクロ組織とよく対応していた。分析実施領域のマイクロ組織を Fig. 1 に、分析結果を Fig. 2 に示す。

3.1 Mg マップ

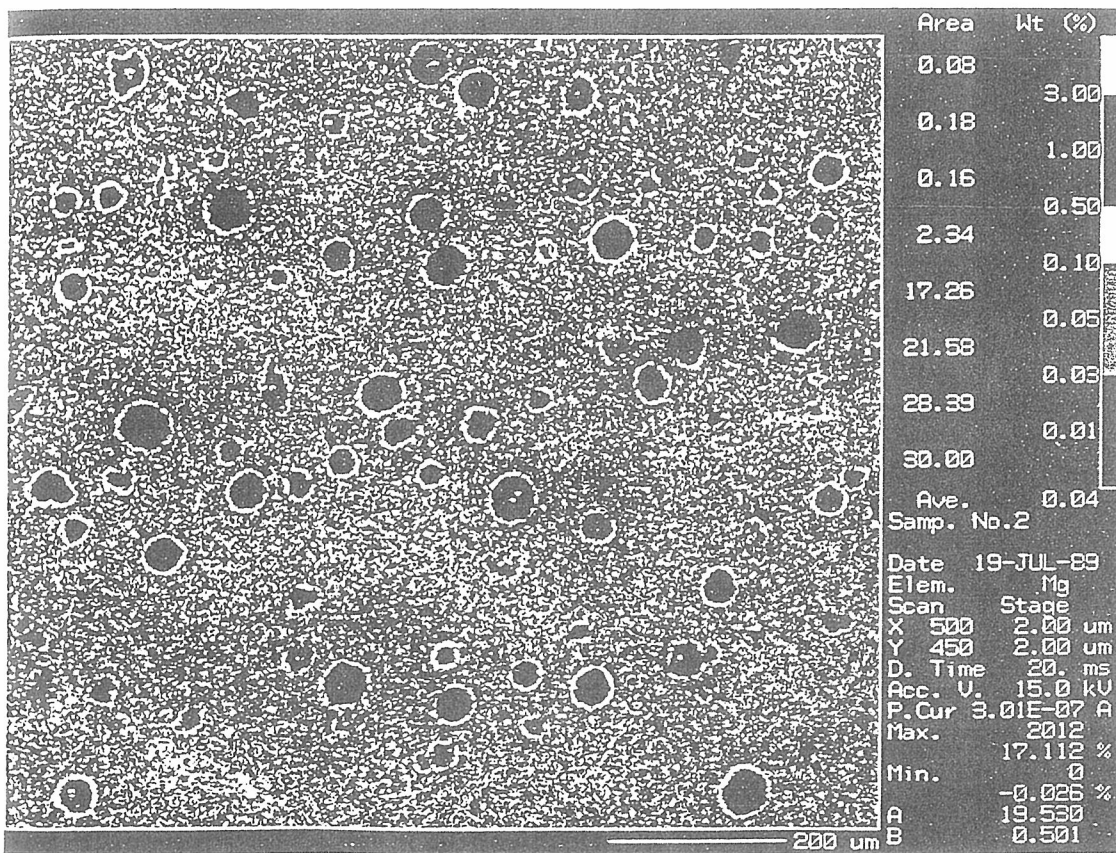
Fig. 2 に示すようにすべての黒鉛の周囲に、Mg の偏析を表す色彩マップ(黄色相)を認めた。偏析は、丁度、皆既日食の環のような状態を呈していた。この環状の Mg (Mg halo=Mg ハロー)は、その大きさと球状黒鉛粒径との関係から、一次と二次黒鉛の間に位置しているようであった。Fig. 1 のマイクロ組織における中央付近の上方部を拡大したものを、Fig. 3 に示す。よく研磨された球状黒鉛粒には、リング状の二次黒鉛が観察される。Mg ハローについては、後で詳細に考察する。

ハロー部の Mg 濃度は、当初予想された濃化層の厚みからすると、かなり高い値となっている。これは、Mg が球状黒鉛自体の表面近傍に偏析し、分析条件からすると、分析値が黒鉛中の Mg 重量濃度となっているためであろう。

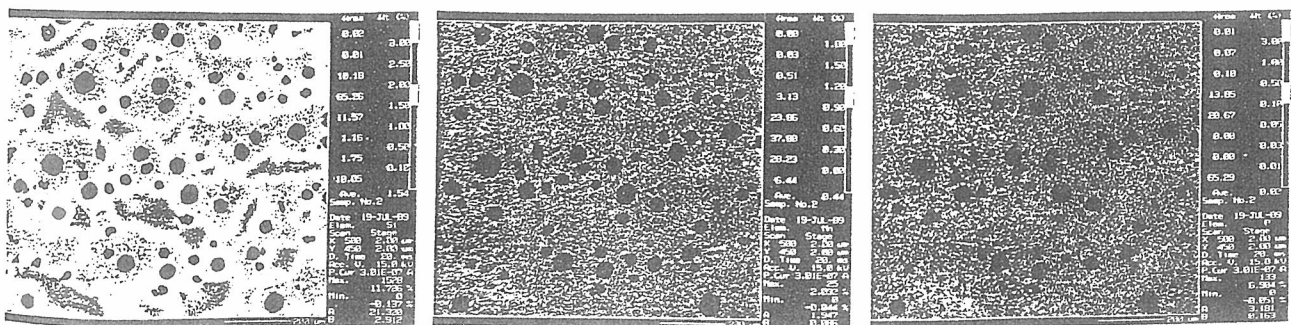
黒鉛粒の中には、中心或いは周辺に、Mg-Ca-Si-S-O 系の介在物を含有するものが観察された。しかし、その数は、全体からすると圧倒的に少なく、そのような黒鉛粒に対しても Mg ハローが観察された。

基地組織への Mg の固溶が、わずかながら観察された。その量は、基地組織の領域によって異なり、凝固時に形成の早い旧 γ 殻内より、遅い旧 γ 殻間の方が多い。その中でも、更に偏析傾向の強い領域に、パーライトが析出していた。旧 γ 殻は、凝固過程で形成されるマイクロ組織であって、Fig. 1 で識別することは難しい。しかし、その凝固後期における形態は、Si マップによって推察することができる。

このほか Mg は、Mg-Ca-Si-P-S-O 系の介在物として、最終凝固部である旧 γ 殻間に集中的に分布してい



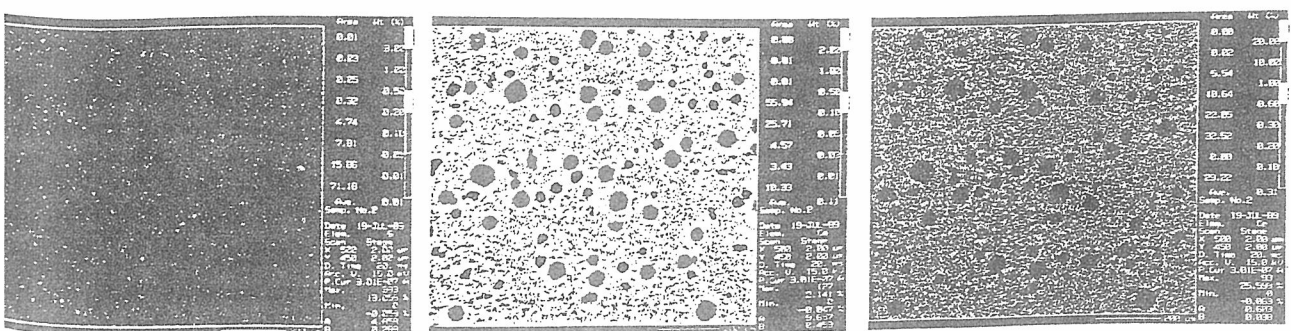
a



b

c

d



e

f

g

Fig. 2 Result of colored mapping analysis on spheroidal graphite structure shown in Fig. 1; (a) Mg map, (b) Si map, (c) Mn map, (d) P map, (e) S map, (f) Ca map and (g) Ce map

た. CeO, TiN 系の介在物も, 同様な分布傾向を示した. この領域の介在物数は, 凝固初期から形成される球状黒鉛の粒内よりも圧倒的に多い. これら介在物は, Fig.1 において, 黒い点として観察される.

3.2 Si マップ

介在物としての Si 以外は, 多くの研究者¹⁹⁾⁻²¹⁾ が定電位電解腐食法により示してきたように, 球状黒鉛が晶出している旧 γ 殻に逆偏析していた. そして, 黒鉛粒の周囲ほど高い傾向を示した.

3.3 そのほかの元素マップ

Mn 及び P は, 丁度 Si マップの縁の領域に当たる旧 γ 殻間に正偏析し, Mg と同様にパーライトの部分の濃度が特に高かった.

Ca 及び Ce も球状化元素であるが; 球状黒鉛生成・成長に関与するような偏析は, 観察されなかった. 上述のように介在物として偏析していただけで, 基地組織への偏析も観察されなかった.

S, O 及び N についても, 介在物として以外は, 顕著な偏析が観察されなかった.

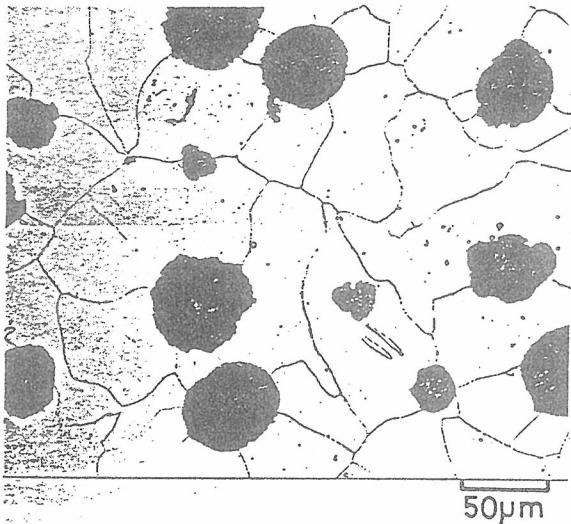


Fig. 3 Graphite nodule surrounded by a graphite ring

4. 考 察

4.1 Mg 気泡の生成, 滞留及び分散

Mg は, その沸点が約 1373K である. このため, Mg は, 凝固終了まで気体の状態で存在することになる. 更に原子サイズが鉄の 1.28 倍であることから, 鑄鉄の液相にも固相にもほとんど固溶しないことが知られている. これらが, 溶湯中に Mg が気泡として存在可能な理由である.

Mg 球状化剤の物理的性質や球状化処理時の諸現象からすると, Mg の沸騰は, Mg 球状化剤と溶湯との界面で起こると予想されることから表面型²²⁾, 更に Mg 球状化剤表面の沸騰部と内部の温度が異なることが予想されることから非飽和型沸騰²²⁾ に属するものと思われる. これらの沸騰特性による Mg 気泡は, Fig. 4 に示すメカニズムにより生成することが予想される. Fig. 4 は, 溶湯より熱をもらった Mg 球状化剤が溶解し, 引続き Mg が沸騰して蒸気となり, Mg 気泡として溶湯中に放出されることを意味している. この溶解・沸騰により Mg 球状化剤の表面近傍の溶湯温度が低下するために, 次の沸騰は温度の回復を待たなければならない. このため, 気泡の放出は, 元湯の温度が高いと連続的になり, 温度が低いと間欠的となるであろう. このメカニズムにより溶湯中に放出される気泡の大きさは, (1) 式により求めることができる.

$$P_{(Mg)} \geq P_a + \rho gh + 2 S_c / r \quad \dots\dots (1)$$

ここで

$P_{(Mg)}$: Mg の気化圧力 (MPa)

$$\left[\begin{array}{l} \text{例; } P_{(Mg)} = -1.229 \times 10^4 / T + 4.958 \\ \text{ここで} \\ T: \text{温度 (Rankine scale)} \end{array} \right]^{24)}$$

P_a : 大気圧 (0.1 MPa)

ρ : 鑄鉄溶湯の密度 (6.7 g/cm³)

g : 重力の加速度 (980 cm/s²)

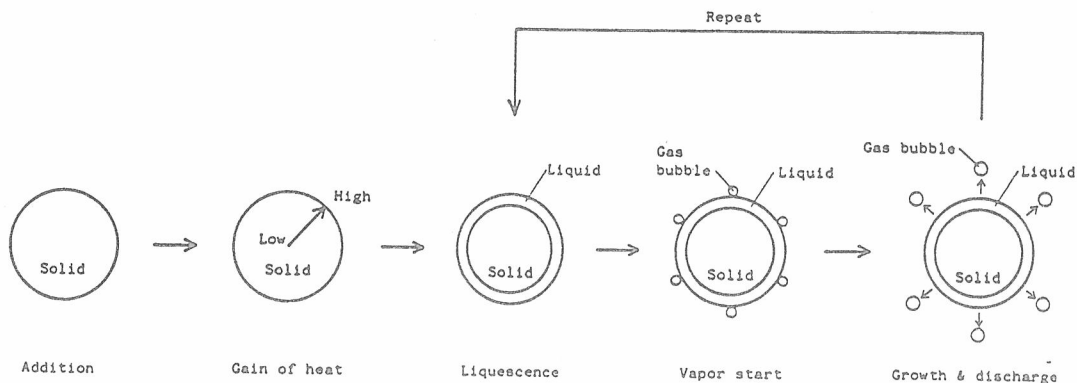


Fig. 4 Formation mechanism of Mg gas bubble in liquid iron

- h : 鋳鉄溶湯の深さ(1~100 cm)
- S_i : 鋳鉄溶湯の表面張力(1350 dyn/cm², 1628 K²⁹⁾⁻³²⁾)
- r : 気泡の半径(cm)

Mg の気化圧力は、種々の計算式²³⁾⁻²⁸⁾により得られた値の平均値とした。球状化処理温度を1620~1770 K、及び溶湯深さを1~100 cmと仮定すると、Mg の気化圧力は0.5~1.3 MPaとなり、気泡径は4~13 μmとなる。このような気泡径の溶湯内における上昇速度は、Stokes 則によると4~40 cm/hで、対流を考慮すると溶湯中に比較的長く滞留できることになる。この計算値は、球状化処理により実際に観察される気泡径³³⁾³⁴⁾、及び溶湯中に直接晶出したγ殻を持たない微小球状黒鉛の粒径¹³⁾³⁵⁾⁻³⁹⁾ともよく一致する。

溶湯内での Mg 気泡の分散は、2種類の攪拌により行われる。まず第1は、発生した Mg 気泡により、丁度 Ar や N₂ ガスによるバブリング作用に類似の自然対流的な攪拌である。第2は、球状化処理そのものによるもので、例えば、サンドイッチ法では溶湯ストリームによる機械的な強制攪拌である。事実、溶湯の深い位置での Mg 反応及び溶湯の攪拌は、効率的な球状化処理にとって必須条件である。

4.2 Mg 気泡への球状黒鉛の生成・成長

Mg 気泡の内表面は、溶湯中において一種の自由表面とみなすことができる。黒鉛は、溶湯中のこのような場所(サイト)に優先的に生成・成長⁷⁾⁻⁹⁾⁴⁰⁾する。これは、二次黒鉛が固相内のポイドに優先的に生成・成長する現象⁹⁾⁴¹⁾⁻⁴⁴⁾と、基本的に類似する。球状黒鉛の内部構造は、基底面を板面とする黒鉛薄板の集合体である。このことは、既に著者らによって確認済みである¹¹⁾¹³⁾¹⁵⁾。以上より、気泡内での黒鉛の生成・成長には、Fig. 5 のようなメカニズムが考えられる。実際の黒鉛薄板の積重なりは、イラストのように整然としたものではなく、かなりランダムとなっていると共に、すき間もある¹⁵⁾。

黒鉛の薄板が中心に向かって積重なって気泡を充てんした時、Mg の気体は、微小球状黒鉛と溶湯の間に、ハロー状に存在するものと考える。

介在物は、黒鉛粒内よりも最終凝固部である旧γ殻間

に多く介在する。黒鉛粒内に観察される介在物は、黒鉛晶出以前に介在物が気泡にトラップされ⁷⁾⁻⁹⁾、その気泡に黒鉛が生成・成長した結果と思われる。したがって、凝固前に形成される介在物の数が多いほど、介在物を含む黒鉛粒の数が増えるものと思われる。

4.3 γ殻内での球状黒鉛成長と Mg ハロー

微小球状黒鉛は、凝固の進行と共にγ殻に取囲まれる。γ殻内では、気泡内と同じ要領ながら、遠心的な成長となる。これがいわゆる共晶膨張となるのであろう。この遠心成長のためのサイトは、主に鉄の拡散によって確保される。その拡散が、黒鉛粒の周囲で均一に起こるなら良好な、不均一であればいびつな球状黒鉛へと成長することになろう。黒鉛粒によっては、求心的から遠心的へと成長方向が変化したと思われるこん跡が、同心状の二重構造を持つ球状黒鉛として観察される。

凝固終了時の Mg は、前述のように固相にもほとんど固溶しないことから、また沸点が凝固終了より少し低いことから、球状黒鉛周囲に気体としてハロー状に存在するものと思われる。

4.4 常温における Mg ハロー

本研究結果と同様に、A. Javaid と C. R. Loper, Jr.⁴⁵⁾ からも、二次黒鉛が一次黒鉛である球状黒鉛の上にリング状に析出し、一次と二次黒鉛との間にすき間が存在することを報告している。本研究結果では、SEM 観察で本来の構造を知ることは困難であったが、Fig. 3 に示したようにすき間と思われること跡が観察される。これは、J. Burke⁴⁶⁾ が指摘するように、二次黒鉛が基地組織側より生成・成長することをうかがわせるものである。二次黒鉛の成長方向は、基地組織と一次黒鉛との間のサイトの状況次第で、求・遠心成長のどちらもあり得よう。このような球状黒鉛は、一次黒鉛として既に気泡内と旧γ殻内のサイトが関与しているので、二次黒鉛の析出サイトを含めると、全体的には三つのサイトで生成・成長を完了することになり、三重構造を有することにもなる。

凝固後、球状黒鉛周囲の Mg は、約1373 Kで気体から液体へとその状態を変え、自身の体積を大きく減じる。Mg は、固相にほとんど固溶しないこと、及び黒鉛

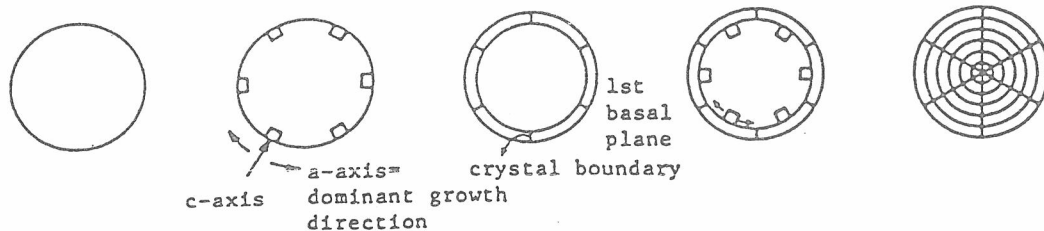


Fig. 5 Nucleation and growth mechanism of graphite in gas bubble

や鉄原子と化合物をつくらないことから、一次黒鉛と基地組織の間に位置するものと思われる。その結果、Mg は二次黒鉛の基地組織からの生成・成長により、一次と二次黒鉛の間に残されるものと思われる。Mg は、約 923 K で更に固体へと状態を変化する。

4.5 Si マップと Mg 気泡

無数の Mg 気泡が存在したとしても、すべての気泡に黒鉛が晶出する訳ではない。Si マップにおける球状黒鉛の分布から推察すると、黒鉛は、高 Si 濃度領域内に存在する Mg 気泡に対して、優先的に生成・成長することになる。このミクロ的に Si が高濃度な領域は、一般分析値として示されるような平均組成より、状態図的に高 CE 値側の組成となる。これにより黒鉛は、事実上、平衡状態図で示される温度より高温で晶出できることになる。事実、共晶あるいは亜共晶組成であっても接種のよく効いた溶湯では、共晶温度よりはるかに高い温度で球状黒鉛が晶出する⁴⁷⁾⁴⁸⁾。

接種により導入される液相での Si 偏析は、経時と共に Si が拡散し均一化するであろう。この拡散・均一化は、凝固開始まで続く。旧 γ 殻への Si の偏析は、凝固開始時における Si の濃度分布が、凝固によりそのまま凍結された現象として考えるべきである。高 Si 濃度域内の Mg 気泡ほど黒鉛が生成しやすいと予想されることから、この Si 濃度の均一化は、溶湯中における球状黒

鉛生成・成長のための有効 Mg 気泡数の低減となる。

4.6 サイト説の提案

すべての球状黒鉛周囲に Mg ハローを発見したことにより、Mg 気泡に黒鉛が生成・成長したことを証明することができた。球状黒鉛生成・成長に対する Mg の役割は、Mg あるいは Mg 介在物として直接作用するのではなく、気泡として初期の黒鉛形態を保証するためのサイトを提供することにより、最終的な黒鉛形態の保証はしない。つまり、Mg 気泡は、球状黒鉛生成・成長にとって必要条件ではあるが、十分条件ではないことになる。この十分条件は、旧 γ 殻内の黒鉛成長サイトが球形であることによって満たされる。球状黒鉛を形成するためには、生成から成長終了まで、終始球状の自由表面的サイトが必要なのである。これを模式図で表すと Fig. 6¹⁶⁾ のようになる。また、Fig. 6 は、必要条件を満足しても、十分条件が不純物により満たされない場合には、CV 黒鉛へと成長することを示している。有効 Mg 気泡数が少ない場合に、球状黒鉛が旧 γ 殻内で大きく成長した後、旧 γ 殻及び γ デンドライト周辺の新たなサイトで黒鉛が生成・成長するようになる。これがチャンキー黒鉛である。CV 及びチャンキー黒鉛の成長サイトは、黒鉛と残湯とを連結している旧 γ 中の溶湯溝である。

もし鑄鉄溶湯中に気泡として比較的安定に滞留できる

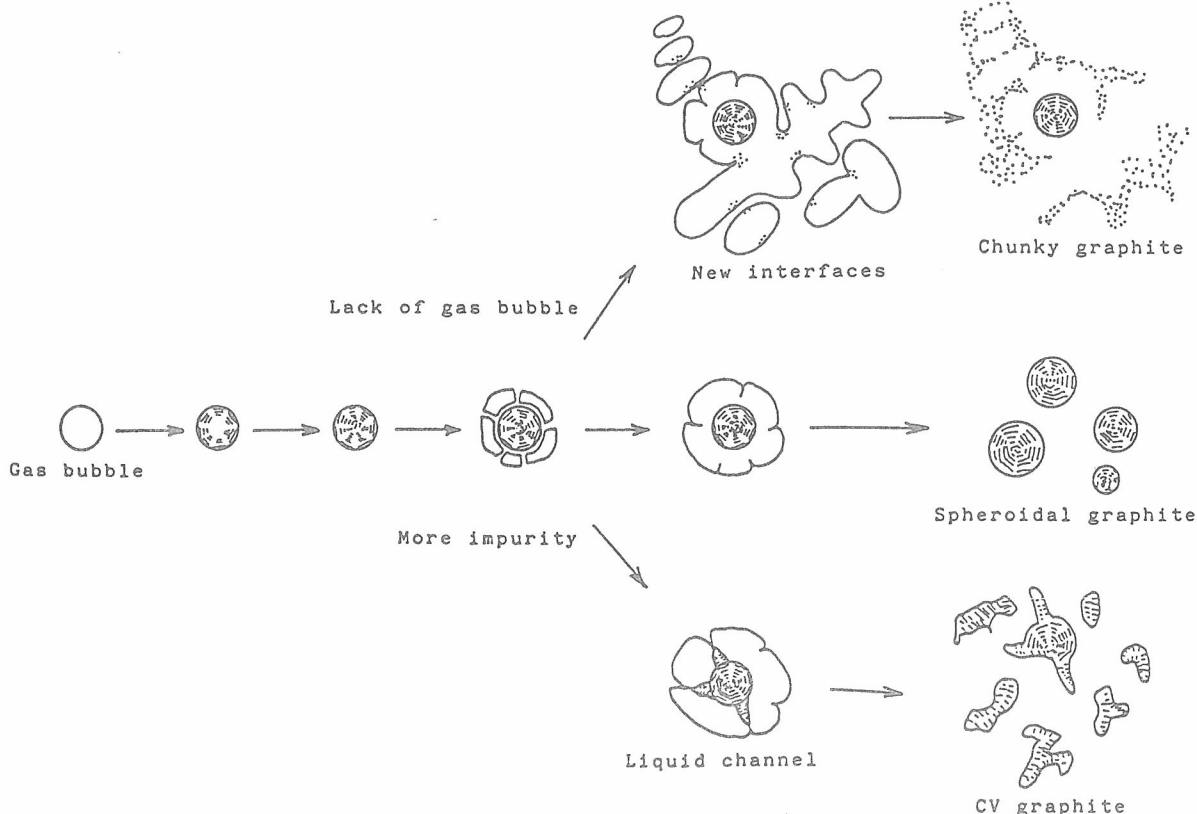


Fig. 6 Nucleation and growth mechanism of graphite in molten iron treated with spheroidizer

元素がほかにあれば、Mg 気泡でなくてもよいであろう。また溶湯と二液分離する元素の場合、その液滴も球状黒鉛生成のサイトになる可能性がある。

生成・成長メカニズムを黒鉛の生成・成長サイトで整理すると、内部構造にも共通性を見出すことができる。例えば、Mg 処理した鋳鉄に形成する黒鉛は、終始、黒鉛本来の自由成長にとって制約を受けるサイト(閉ざされたサイト)で生成・成長する。このような黒鉛の内部構造は、共通して多結晶体である¹³⁾⁻¹⁵⁾。これに対し、黒鉛本来の自由成長挙動を制約しないサイト(オープンなサイト)で生成・成長するキッシュ及び片状黒鉛の内部構造は、共通して単結晶体である¹³⁾。しかし、どちらのサイトにおいても、基底面に平行な a 軸方向を優先とする黒鉛の基本的成長挙動は、同じである¹³⁾⁻¹⁵⁾。

結局、鋳鉄中のすべての黒鉛形態の生成・成長挙動は、以下のようにまとめることができる。

- (1) 鋳物中で形成されるすべての黒鉛の形態は、液・固相を問わず、その黒鉛が生成・成長する過程におけるサイトの形態に律速される。
- (2) 黒鉛が本来有する基本的な生成・成長挙動は、外的因子によって変化しない。

この説をサイト説と命名し、新たにここに提唱する。サイト説は、二次黒鉛の生成・成長メカニズムを説明する際も、極めて無理の少ない説である。

5. まとめ

Mg 処理した球状黒鉛鋳鉄をマッピング分析した結果、以下の点が明らかになった。

- (1) すべての球状黒鉛の周囲に、Mg ハローが存在する。
- (2) 全黒鉛粒数からすると圧倒的に少ないものの、球状黒鉛の中に Mg 介在物が含まれている場合がある。しかし、そのような球状黒鉛の周囲にも、Mg ハローが存在する。
- (3) Mg 介在物の分布数は、凝固初期に形成される黒鉛内よりも、最終凝固部である旧 γ 殻間に圧倒的に多い。
- (4) 基地組織にも若干の Mg の固溶が見られるが、その程度は、旧 γ 殻内より旧 γ 殻間の方が大きい。
- (5) パーライトは、旧 γ 殻間に析出する傾向にある。その場合、Mg の濃度は、他の旧 γ 殻間より高い。
- (6) Si は、球状黒鉛が晶出している旧 γ 殻に逆偏析していた。
- (7) Mn 及び P は、旧 γ 殻間に正偏析している。
- (8) Ca, Ce, S, O 及び N は、主に介在物として分布

している。これらの元素の基地組織への偏析は、ほとんどない。

最後に、1980 年にサイト説をイメージして以来一連の実験を遂行するにあたり、長年ご指導をいただきました京都大学の川野豊名誉教授、新宮秀夫教授、井ノ山直哉博士、山本悟博士に対し、深い感謝の意を表します。

文 献

- 1) K. D. Millis, A. P. Gagnebin and N. B. Pilling: US Patent 2485760, Application Date, Nov. 21 (1947)
- 2) H. Morrogh and J. W. Williams: J. of ISI 158 (1948) 306
- 3) W. C. Johnson and H. B. Smart: Metallurgical Trans. 8 A (1977) 553
- 4) S. E. Franklin and A. Stark: Metal Science 18 (1984) Apr., 187
- 5) J. Pirs and N. Mardesich: Microstructural Science 6 (1978) 6, 161
- 6) H. Foids: AFS Inst. Cast Metals J. (1982) Mar., 54
- 7) S. Yamamoto, B. Chang, Y. Kawano, R. Ozaki and Y. Murakami: AFS Trans. 83 (1975) 217
- 8) S. Yamamoto, B. Chang, Y. Kawano, R. Ozaki and Y. Murakami: Metal Science 12 (1978) May, 239
- 9) 張博, 明智清明, 塙謙三: 球状黒鉛鋳鉄(アグネ) (1983)
- 10) H. Itofuji, Y. Kawano, N. Inoyama, S. Yamamoto, B. Chang and T. Nishi: AFS Trans. 91 (1983) 831
- 11) 糸藤春喜, 川野豊, 井ノ山直哉, 西正: 鋳物 56 (1984) 329
- 12) 糸藤春喜, 榎谷歩, 橋本典夫, 山田隆: 鋳物講演概要集 121 (1992) 6
- 13) H. Itofuji, Y. Kawano, S. Yamamoto, N. Inoyama, H. Yoshida and B. Chang: AFS Trans. 91 (1983) 313
- 14) H. Itofuji and H. Uchikawa: AFS Trans. 98 (1990) 429
- 15) 糸藤春喜: 鋳物講演概要集 119 (1991) 41
- 16) 糸藤春喜, 山田隆: 鋳物講演概要集 124 (1994) 60
- 17) 和久芳春, 西本正行, 糸藤春喜, 宮内良一: 鋳物講演概要集 108 (1985) 19
- 18) R. Castaing: Advance in Electronics and Electron Physics 13 (1960) 317
- 19) T. Sato, M. Maruyama and T. Ototani: 37th Int. Found. Congress, Paper No. 5 (1970)
- 20) J. Zhou, W. Schmitz and S. Engler: Giess-Forsch. 39 (1987) 2, 55
- 21) J. M. Motz and D. B. Wolters: Giess-Forsch. 40 (1988) 2, 69
- 22) イェ・イ・ネシス: 液体の沸騰, Hause Nauka (モスクワ) 出版 (1973) / (有) 日ソ通信社発行 (1975)

- 23) O. Kubaschkeski and L. L. Evans: Metallurgische Thermochemie, Berlin (1959) 363
- 24) P. K. Trojan and R. A. Flinn: Trans. ASM 54 (1961) 549
- 25) K. J. Wastschenko: Litejnoe Proizvodstvo, Deutsch (1963) 22
- 26) B. Marincek: Giesserei Techn. -Wiss. Beih. 17 (1965) 57
- 27) P. Sieben and N. G. Schmahl: Giesserei Techn. -Wiss. Beih. 18 (1966) 197
- 28) R. Hultgren: Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, Jhon Wiley and Sons Inc. (1966)
- 29) K. Grütter and B. Marincek: Engineers' Digest 16 (1955) 69
- 30) D. Pohl and E. Sheil: Giesserei 43 (1958) 833
- 31) K. Herfurth: Freib. Forsch. -H, Abt. B (1966) No. 105, 267
- 32) K. Löberg: Giesserei Tech. -Wiss. (1966) 189
- 33) 張博, 山本悟, 川野豊, 尾崎良平: 日本金属学会誌 41 (1977) 464
- 34) 張博, 山本悟, 川野豊, 尾崎良平: 日本金属学会誌 41 (1977) 479
- 35) S. E. Wetterfall, H. Fredriksson and M. Hillert: J. of ISI 210 (1972) 162
- 36) 張博, 山本悟, 川野豊, 尾崎良平: 日本金属学会誌 41 (1977) 571
- 37) C. Sy-Sen, Y. Sun-Sheng, W. Zu-Lun, C. Sy-Chen and J. Shun-Lian: 48th Int. Found. Congress (1981) Paper No. 8 CN
- 38) F. Manpaey: La Fondrie Belge-De Belgische Gieterij 1 (1983) 3
- 39) J. Y. Chen, D. H. Wu, P. C. Liu and C. R. Loper, Jr.: AFS Trans. 94 (1986) 537
- 40) 中村峻之, 佐藤始夫: 鉄と鋼 77 (1991) 1702
- 41) Y. Kawano and T. Sawamoto: AFS Trans. 88 (1980) 463
- 42) K. Hanawa, K. Akechi, Z. Hara and T. Nakagawa: Trans. JIM 21 (1980) 765
- 43) 李鏞河: 京都大学学位論文 (1986)
- 44) 堀江皓, 小綿利憲, 大倉武博: 鑄物 61 (1989) 475
- 45) A. Javaid and C. R. Loper, Jr.: AFS Trans. 98 (1990) 597
- 46) J. Burke: J. of ISI (1960) Sept., 42
- 47) C. R. Loper, Jr. and R. W. Heine: AFS Trans. 69 (1961) 583
- 48) M. Maruyama: 30th Inter. Giess. -kong. (1963) 177

質疑応答

Q 1. 黒鉛の部分は柔らかく、マトリックスの部分は硬いので研磨の際に黒鉛の部分がよく削れて土手状になって電子線が回折してしまうことがある。リングがそのようなバックグラウンドではなくMgであるとの証明は微少部の分析をしてみないとわからないのではないか

A 1. 現在、径1ミクロンのビームで分析しているが、マトリックスで深さ方向に1 μm 、径方向に2 μm に対して黒鉛の部分では密度の違いから深さ方向に2 μm 、径方向に3 μm の幅で分析されている。Mgの観察される位置は測定巾以上、黒鉛の内側であるので、実験条件上問題はない。また、表面の凹凸によりバックグラウンドが観察されるということも、目印につけたピッカースの圧痕部分のように、四角錐の半分だけにそのような状態が現れるが、今回のように全周にわたり観察されることはない。その上、ボイドの部分では、凹みの周囲のエッチ部分でむしろMgの濃度が下がっているように観察されており、分析上の問題はないと思われる。

Q 2. 気泡は発生当初は非常に小さいもので、その中に黒鉛が詰まっていき、その後、黒鉛が成長して球状黒鉛となると考えられるが、Mgの輪の直径がどうしてあのように大きくなるのか

A 2. 説明用のイラストなので気泡の中に黒鉛が詰まっていくように描かれているが、黒鉛と原子状のMgが結合関係にあれば違ってくるのだが、結合関係がないと黒鉛が集まってくればMgガスは外へ逃げて行くしかないであろう。そのあたりはイラストとは違う。

Q 3. かなりの量のMgがないとこれだけはっきりと分析に現れないであろうが、最初にとても微量なものがどうしてはっきりと現れるのか

A 3. 平均濃度0.04%のMgがどうして0.3~0.4%の濃度になるのかという質問が以前あったが、電子顕微鏡での表示では試料全体で見ればわずかなものでも1個所に固まっていれば高い数字が現れる。最近の電子顕微鏡では濃度表示でなく電子線強度表示になって来ている。

Q 4. 黒鉛が析出してくるということはガスの温度が下がっているのではないか。温度が下がれば圧力が下がってガスの体積は小さくなるはずなのにどうしてMgが広がっていくのか

A 4. 黒鉛と鉄には直接的な結合はない。黒鉛は鉄マトリックスの中にある距離を置いて存在している。黒鉛がガス気泡の中に析出していく場合でもある隙間を置いて析出している。その隙間を通してMgガスは外へ出ていくであろう。

Q 5. その効果よりも圧力低下の影響が大きいのではないか

A 5. 圧力が下がるのは凝固が開始した時点であると思う。

Q 6. 凝固の初期の段階では γ とMgが引っ付いていてそこへ後から黒鉛が析出してく

ると考えてよいのか

A 6. そう考えている。付け加えて言えば、介在物と溶湯との間に結合関係がなければそこに間隙が存在し、そういう部分が黒鉛の生成サイトになると考えられる。

Q 7. 界面は核生成の場となるであろうが、空間は核生成の場とならないのではないのか

A 7. 核説が現状もっとも支持されており、界面が核生成の場となるかも知れないが生成した核が、これから球状に成長していくのか片状黒鉛となるのかは核によって決まるのではなく、あくまでその場所すなわちサイトによって決まると考えている。

Q 8. EPMAでの残留Mgの濃度表示について、そのスポットの部分は正しいのではないのか 試料全体で積分してみれば試料の残留Mgの平均濃度になるのではないのか

A 8. 確かにそう考えられる。分析写真に平均濃度を表示する部分がありそこを見ればほぼ平均濃度と同じ値となっている。

Q 9. 製造現場では気泡説によって管理したほうがうまくいくことが多い。GFコンバーターや圧添の管理上、ガス状でMgを添加したほうがきれいな球状となった。

Q 10. Ceの場合はどうなるのか

A 10. 張氏らの実験で、オートクレーブ内でMgを圧力添加した場合、すべてのMgが気泡とならず液体状態で存在するものがあるが、そこにも黒鉛が晶出する。BiやREが効いて球状化率が上がり粒数が増すのは、厚肉で凝固が早い、添加して直後である。二液分離するような元素であれば、そういうところにも黒鉛は晶出すると思っている。純Niと炭素を添加して急冷しても球状黒鉛ができるが、Niは水素を吸蔵する元素なので凝固時に一気に水素を放出して球状化するのと共通点があるのかなと考えている。

Q 11. 外側から黒鉛が出てくるとしたら、途中で止まってしまったすなわち中が空洞の黒鉛が見られないのはどうしてか

A 11. 張らの球状黒鉛鑄鉄の本にそのような黒鉛が存在することが書かれている。

Q 12. 亜共晶と過共晶で黒鉛の晶出する温度が違うが、1400℃くらいで6~10 μ mくらいのものが亜共晶では共晶温度まで下がってくるが、それよりも前、オーステナイトの出てくる溶解度線よりも上側でそのようなサイトができると考えているのか

A 12. 接種の状態を考えるのに、接種自体がSiの濃度むらを与えている状態で、たとえ溶湯全体で見れば亜共晶でも、濃度むらの部分で考えれば過共晶の状態と考えられるのではないかと考えている。

Q13. 実際の現象で共晶凝固の部分で黒鉛が出ると考えているが、そこで急に成長が起こるので鑄型壁の移動などの欠陥が起こると思う。非平衡状態で核生成程度のことが起こるとは考えられるが、連続的に非平衡の状態が起きて黒鉛が成長していくとは考えにくいのではないか

A13. 以前から亜共晶でも共晶温度以上で黒鉛が晶出するとの理論もあるし、凝固前の分析写真はないが、凝固時の分析写真で見られるようなSiの濃度むらがもっとひどい状態がおきているとイメージしている。

Q14. Siの偏析は、通常に凝固した場合でも生じている。一時的に非平衡状態が生じて核生成が起きているかどうかはもう少し検討したほうが良いのではないか。ところで、気泡説で凝固が早いとノジュールカウントが上がり、凝固が遅いと下がるのはどのように考えれば良いのか

A14. 薄肉の場合を考えると、湯回りやチルのことを考えて、高温で処理した湯を鑄込むので小さな泡がたくさんある状態である。厚肉の場合は鑄込むまでに十数分かかるので温度も下がり気泡のサイズも大きくなる。気泡のサイズが大きくなるには凝集の必要があるので数が減る。また、凝固開始まで鑄型内にあるが、たとえば厚肉であっても凝固開始までの時間をコントロールすればノジュールカウントも黒鉛サイズも変わる。