

平成11年3月23日(火)

平成10年度九州-中国四国支部合同研究会

気泡の痕跡としてのMgハロー

榊宇部スチール

工博 糸藤春喜

ABSTRACT

The detail observation of magnesium distribution in the microstructure of spheroidal graphite iron was studied using Color Mapping Analyzer (CMA). As the results, magnesium halo was observed between eutectic graphite core and secondarily precipitated graphite ring in graphite nodules. The halo-like distribution was concluded as the trace of magnesium gas bubble. This is an evidence that magnesium gas bubble in liquid iron functions as the site for the nucleation and growth of spheroidal graphite. Those mechanism can be explained under the site theory.

(Halo:環)の発見がある¹⁾。このMgハローは、球状黒鉛生成・成長にとって必要条件としているMg気泡の痕跡と考えてほぼ間違いあるまい。しかし、分析倍率が低過ぎたことからその位置を明確にすることが出来ず、憶測に止まった。Mgハローは、球状黒鉛が常温に至るまでの生成・成長挙動及びMgの固相への溶解度からして、一次黒鉛と二次黒鉛の間に位置することが予想される¹¹⁾。本研究では、サイト説を更に精度の高い理論とするため、Mgハローの詳細な位置を分析的に示し、球状黒鉛生成・成長過程との関連を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法 CMA用分析試料は、肉厚が150mmの鑄放し厚肉供試材より採取した。この分析試料は、既報の試料と同一のものである。分析試料の化学成分をTable 1に示す。分析は、同一視野ながら二つの異な

1. 緒言 鑄鉄の液・固相における球状黒鉛、並びにその他の黒鉛の生成・成長機構を説明する理論として、サイト説を提案した^{1) - 4)}。サイト説は、山本、張、川野ら⁵⁾によって提唱された気泡説を基本説とし、球状黒鉛のみならずCVやチャンキ黒鉛の生成・成長機構も同一説で説明可能としたものである。更に、川野⁸⁾、埴、李らの固相における析出黒鉛の形態も容易に理解することが出来る。サイト説によれば、鑄物中で形成される全ての黒鉛の形態は、液・固相を問わず、その黒鉛の生成・成長過程におけるサイトの形態に律速されることになる。更に、そのサイトにおいて、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と考えている。この理論は、多くの事象を示すことにより実証されている。その中の一つに、球状黒鉛周囲に存在するMgハロー

る状態の面について実施した。一つは、ダイヤモンド・ペーストによる研磨面で、他方は、グロー放電によりスパッタリング加工した面である。各々の面の分析、並びにグロー放電条件をTable 2, 3に示す。

3. 結果 ダイヤモンド研磨面においてCMA分析したマイクロ組織をFig. 1 aに示す。マイクロ組織の腐食は、分析後に行った。Fig. 1 aにおいて腐食されていない部分が分析領域に相当する。この領域は、電子ビーム照射によりカーボンが蒸着されるために腐食しないとされている。CMA分析結果をFig. 2に示す。Mgハローは、殆どの球状黒鉛に存在することが分かる(Fig. 2 a)。Mgハローは、球状黒鉛表面より少し内側の層に位置している。Fig. 2 bのMg-Fe合成マップでは、更に明確に識別出来る。球状黒鉛の中心近くにMgが検出されたものもあったが、そのような球状

黒鉛にも同様のMgハローが観察された。右下コーナー近くの形状不良の黒鉛については、Mgが全く検出されなかった。

CMA分析上のノイズの発生傾向を示すため、ピッカース圧痕を分析視野に取込んだ。この種の分析法では、検出器に対して陰となる面からの特性X線は、誤情報として検出されたり、逆に検出されなかったりする傾向がある。本研究のピッカース圧痕では、上側半分の四角錐斜面が、上述の陰の面に相当する。分析の結果、やはり圧痕の上側半分にノイズと思われるMgの分布が検出された。これに対して、球状黒鉛のMgハローには、検出器に対する方向性がなく、確かにMgがハロー状に分布することが判断される。

Mgは、球状黒鉛の他にポイドや介在物に検出された。各々のSEM写真をFig. 3と4に示す。ポイドや介在

工性が異なるためで、前者より後者の方が悪いと思われる。球状黒鉛の内部構造²⁾からすると、切断面の中心近傍に基底面が露出し易い。その結果として、球状黒鉛の中心に突起物が出来るものと思われる。

Mgハローに相当する部分の炭素濃度が低い球状黒鉛が幾つかある。このような球状黒鉛は、スパッタリング加工により研磨の影響が極めて少なくなったことを意味している。このことは、更に深いスパッタリング加工により明らかとなる。Fig. 7にその一例を示す。炭素濃度が低い部分には間隙があり、その周囲には薄い黒鉛のリングが観察される。A. Javidら¹²⁾の報告のように、この黒鉛は、二次黒鉛の生成・成長により形成したものと思われる。この二次黒鉛は、よく研磨された黒鉛にその輪郭が観察される。この加工においても、球状黒鉛の中心付近に突起物が観察された。そ

物は、光学顕微鏡写真では黒く、SEM写真では白く見える。

グロー放電によりスパッタリング加工した面のCMA分析結果をFig. 5に示す。この分析では、最初の分析と異なるCMAを用いたため、データの表示方法が少し異なる。最初の分析結果と同様に、殆どの球状黒鉛に対してMgがハロー状に検出された。この分析では、最初の分析結果以上の数の球状黒鉛において、その中心近傍にMgが検出された。しかし、これらの球状黒鉛に対しても、Mgハローが観察された。中心近傍にMgが偏析し、尚且つMgハローが存在する球状黒鉛の一例をFig. 6に示す。スパッタリングによる加工深さは、黒鉛粒断面の周辺と中心近傍で異なっていることが分かった。その程度は、周辺で深く、中心近傍で浅い。これは、黒鉛結晶の柱面と基底面とでスパッタリング加

の突起物頂点の面は、基底面であった。

2度のCMA分析で球状黒鉛の中心近傍にMgが検出されたが、そのような黒鉛粒の中に介在物は観察されなかった。

4. 考察 強力な脱S、脱O元素であるMgは、溶湯に添加すると、OやSなどと化合した非金属介在物Mgと、他の元素と化合していない金属Mg（以下、フリーMgと記述する。）とに別れるであろう。Mgは、大気圧下では約1100℃で気化し、溶湯に殆ど溶解しない¹³⁾。このため、殆どのフリーMgは、溶湯中では気泡として存在することとなる。またフリーMgは、凝固中及び凝固後の固相には更に溶解度が低くなる¹³⁾。また660℃以上においては、Mg炭化物も存在しない¹⁴⁾。これらより、もしMg気泡内に球状黒鉛が生成・成長したのであれば、凝固・冷却後の球状黒鉛と基地

組織の間には、必ずMgが偏析していることとなる。

この仮説は、Mgハローの発見により既の実証された。しかし、分析視野の倍率が低かったことにより、詳細な位置までは識別出来なかった。

本研究では、前述の予想どおりにMgハローが一次晶出の球状黒鉛粒と二次析出の黒鉛リングとの間に位置することが実証された。Mgハローの形成過程及び凝固・冷却後のその位置については、サイト説により以下のように容易に説明出来る。

Mg気泡は、溶湯内における一種の自由表面である。黒鉛は、自由表面上に優先的に生成・成長する特性がある¹⁰⁾。Mg気泡は、溶湯中における球状の形態を保証する必要条件的なサイトである。

この時、ガス状のMgは、微細球状黒鉛と溶湯との界面に存在することが予想される。液相に直接晶出した

11

じ込められるのであろう。

これとは別に、真空状のスペースが二次黒鉛の析出量を收容するに不十分な場合、 γ 基地の表面に生成した二次黒鉛は、鉄の拡散によりその成長サイトが確保され、遠心的な成長となろう。Mgは、その原子サイズが鉄の約1.3倍であることから、 γ 基地中への溶解度が殆どなく拡散も難しい。Mgハローは、この場合も一次の球状黒鉛と二次黒鉛リングとの間に取残されることになるであろう。

Mgハローが観察されない歪な黒鉛粒が存在した。この黒鉛粒は、その形態より、Mgハローより外側の層の二次黒鉛の部分であることが予想される。

本研究では、サイト説にてMg系球状黒鉛鋳鉄の黒鉛生成・成長機構を論ずる上で最も基本となるMg気泡について、その痕跡であるMgハローの位置を実証するこ

微細黒鉛粒は、凝固の進行と共に γ 殻によって取囲まれる。 γ 粒界が容易に閉ざされ、 γ 殻内の黒鉛粒が残湯と隔離されると共に、その内壁面が球形であることが、凝固後の球状黒鉛の形態を保証する充分条件となる。Mgは、凝固中も凝固後も球状黒鉛と γ 殻の間にハロー状に位置することになる。Mgは約1100°Cで液化して体積を大きく減じ、球状黒鉛と γ 殻との間に真空状のスペースが生まれるであろう。

最終の球状黒鉛の形態及びMgハローの位置は、二次黒鉛の生成・成長挙動によって決定される。二次黒鉛は、球状黒鉛と γ 基地の真空状のスペースにおいて、炭素の供給源である γ 基地の表面に生成し、内側方向に求心的に成長するものと考えられる。その結果、本研究結果が示すとおり、一次の球状黒鉛と二次黒鉛リングとの間に隙間が残留すると共に、Mgハローがこの間に閉

12

とが出来た。結局Mgは、球状黒鉛生成・成長に対して、原子や介在物の形態で直接作用していないことになる。Mgは、気泡としてサイトを提供し、間接的に球状黒鉛生成・成長に寄与していると考えべきである。

いくつかの球状黒鉛について、その黒鉛粒の中心近傍にMgが検出された。いずれも異物質のような介在物は観察されていない。黒鉛は、基地に比べて照射電子の拡散領域が広いため、表面下に存在している可能性もある。しかし、そのような黒鉛に対してもMgハローが検出されている。たとえ黒鉛粒に介在物が含まれていても、介在物はMg気泡にトラップされた結果として存在し、黒鉛は、そのような状態のMg気泡に生成・成長したのと考えられる。球状黒鉛は、板面が基底面を成している黒鉛片の積重なりで構成された結晶体である²⁾。介在物への黒鉛核生成・成長と球状黒鉛

の内部構造との因果関係は、見当たらない。特に、液相に直に晶出し、 γ 殻を持たない微小球状黒鉛は、介在物によってその形態が保証されるとは思われぬ。

5. 結論

- (1) 殆ど全ての球状黒鉛は、その一次黒鉛粒と二次黒鉛リングとの間に、Mgが環(Halo=ハロー)状に偏析していた。
- (2) 中心近傍にMgが偏析している球状黒鉛があるものの、そのような球状黒鉛についても全てMgハローが観察された。
- (3) Mgハローは、球状黒鉛生成・成長サイトとして寄与したMg気泡の痕跡である可能性が極めて高い。

文献

- 1) H. Itofuji, "Magnesium map of the Spheroidal

with Fine Granular Graphite," AFS Trans. 88 (1980), 463.

- 9) K. Hanawa, K. Akechi, Z. Hara and T. Nakagawa, "Nodular Graphite Formation in P/M Products from Cast Iron Swarf Powder and Fe-Si-C Mixed Powders," Trans. JIM, 21 (1980), No. 12, 765.
- 10) 李 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) H. Itofuji, "Letter to the Editor," Cast Metals, 5 (1993) 235.
- 12) A. Javaid and C. R. Loper, Jr., "Solid Graphitisation in Normalized and Annealed Ductile Cast Irons," AFS Trans. 98 (1990) 597.
- 13) T. B. Massalski, et al., "Binary Alloy Phase Diagrams," ASM International, 2 (1992) 1722.

Graphite Structure in Ductile Cast Irons," Cast Metals, 5 (1992) 6.

- 2) H. Itofuji, "Study on Graphite Spheroidization in Cast Irons," 京都大学学位論文 (1993).
- 3) 糸藤春喜, 山田肇, "黒鉛球状化へのMgの役割," 鑄物, 第67巻 (1995) 767.
- 4) H. Itofuji, "Proposal of the Site Theory," AFS Trans. 104 (1996) 79.
- 5) S. Yamamoto, B. Chang, Y. Kawano, R. Ozaki and Y. Murakami, AFS Trans. 83 (1975) 217.
- 6) S. Yamamoto, B. Chang, Y. Kawano, R. Ozaki and Y. Murakami, Metal Science, 12 (1978) May, 239.
- 7) 張博, 明智清明, 埴謙三, "球状黒鉛鑄鉄" (アグネ) (1983).
- 8) Y. Kawano, T. Sawamoto, "Production of Cast Iron

14) T. B. Massalski, et al., "Binary Alloy Phase Diagrams," ASM International, 1 (1992) 859.

Table 1 Chemical composition of specimen for CMA analysis.

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

$$CE = C + 1/3Si$$

Table 2 Conditions of CMA analysis on magnesium.

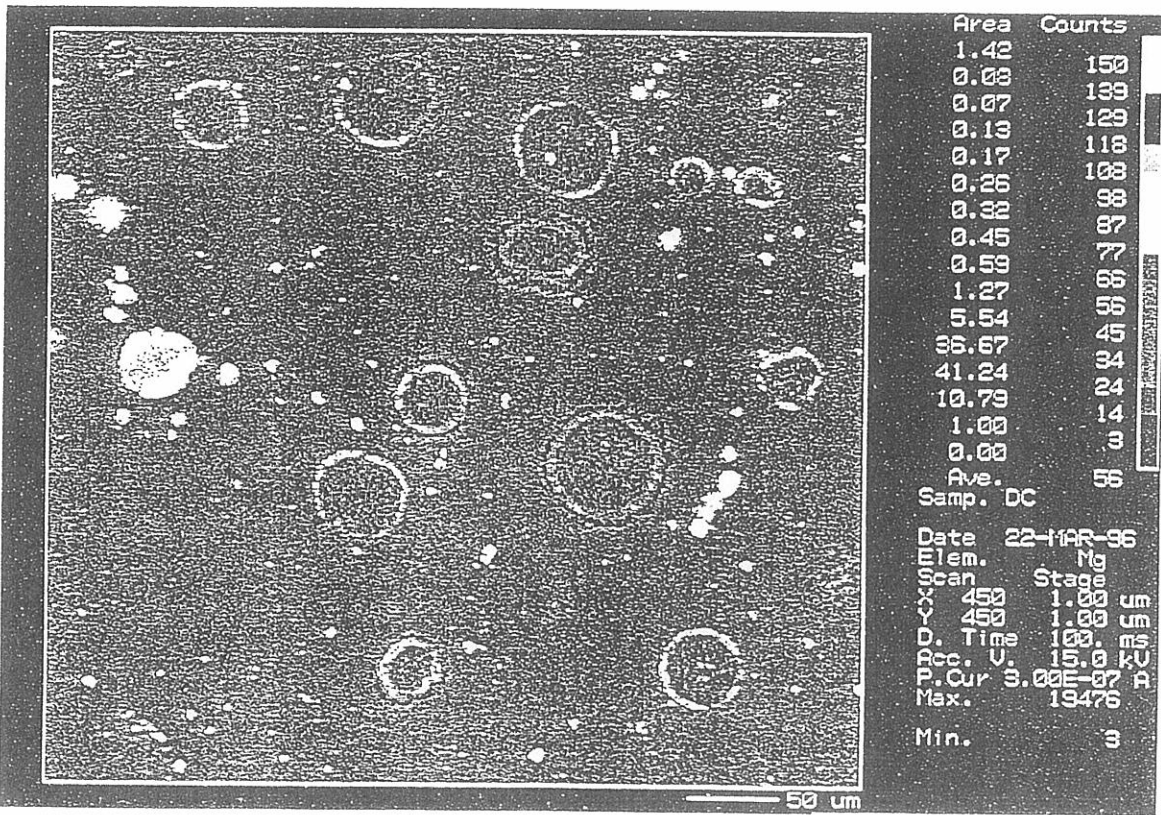
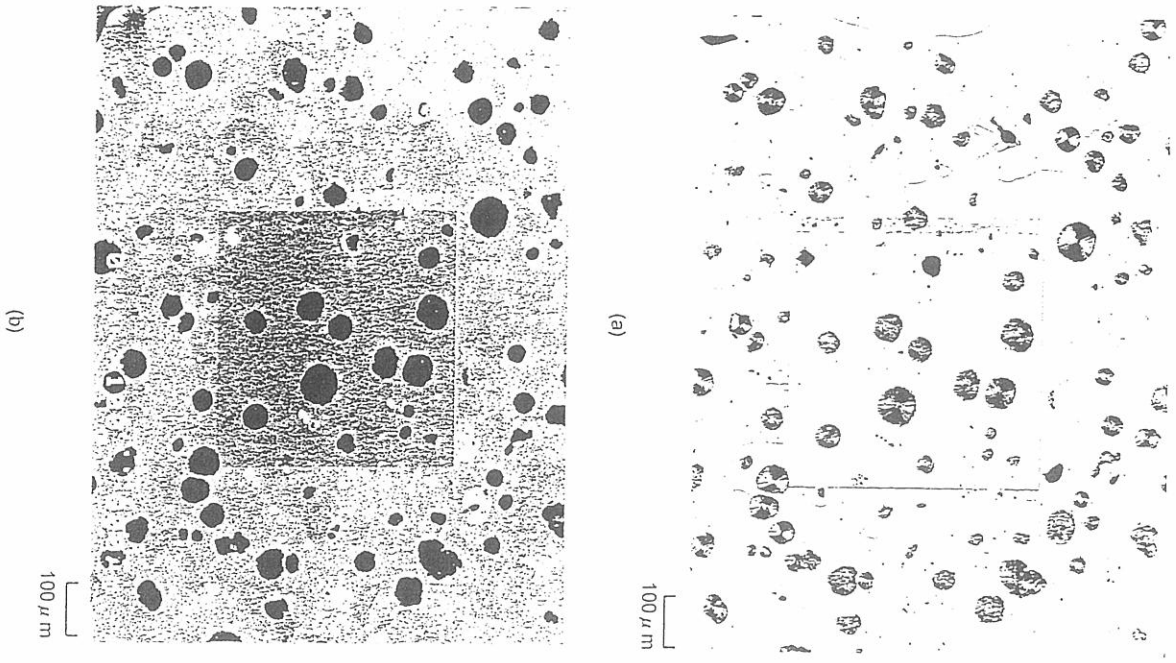
Type of CMA	JEOL-8600M	Shimazu-8705
Accelerating voltage (KV)	15	15
Probe current (nA)	300	30
Beam diameter (mm)	1	1
Scanning (μ m)	1 [Stage]	1 [Stage]
Points (x, y)	450 \times 450	512 \times 512
Dwell time (m-sec.)	100	100
Method	WDS	WDS
Standard specimen	MgO	Mg
Spectrum crystal	TAP	RAP
Surface preparation	Diamond polish (no etch)	Glow discharge spattering

Table 3 Conditions of glow discharge spattering by GD·MS.

	For CMA	For SEM
Mask diameter (ϕ mm)	5	5
Insulator (ϕ mm)	5 + 20	5 + 20
Voltage (KV)	0.7	0.7
Current (mA)	1	1
Time (Min.)	50	140
Millig Depth (μ m)	\cong 2	\cong 7
Atmosphere	Ar	Ar

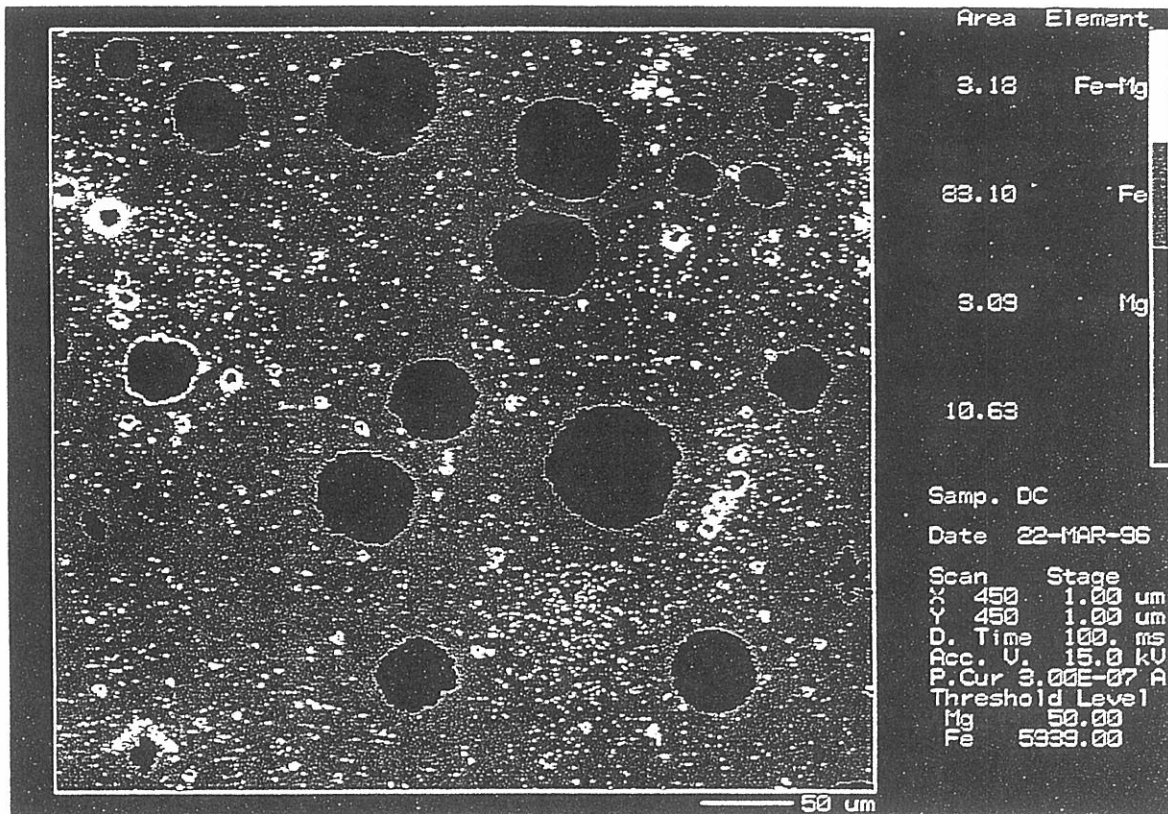
GD·MS : Glow Discharge Mass Spectrometry

Fig. 1 Microstructure of hand-polished specimen analyzed by CMA; (a) optical photo and (b) SEM photo. The specimen was etched with 3% Nital after CMA analysis.



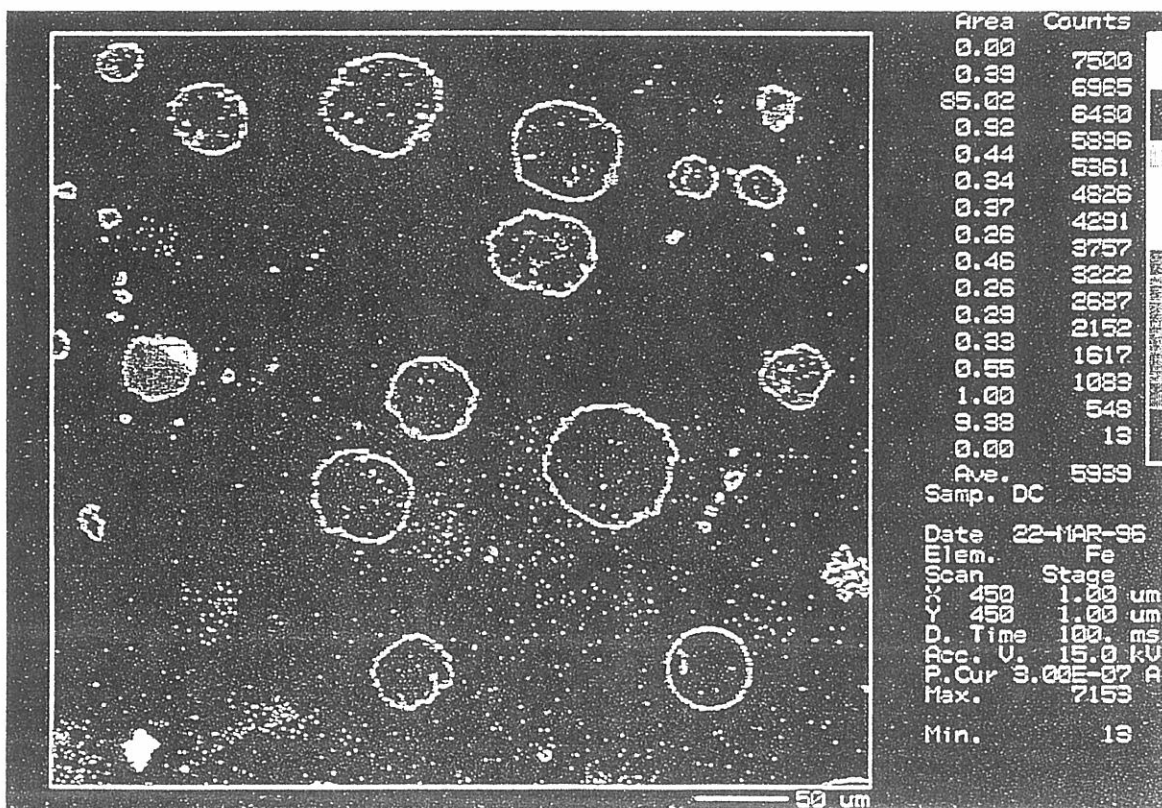
(a) Mg map

Fig. 2 Results of CMA analysis in microstructure shown in Fig 1



(c) Fe-Mg map

Fig.2 Continued.



(b) Fe map

Fig 2 Continued

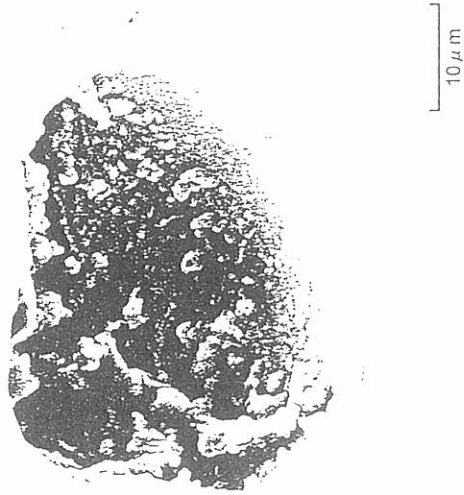
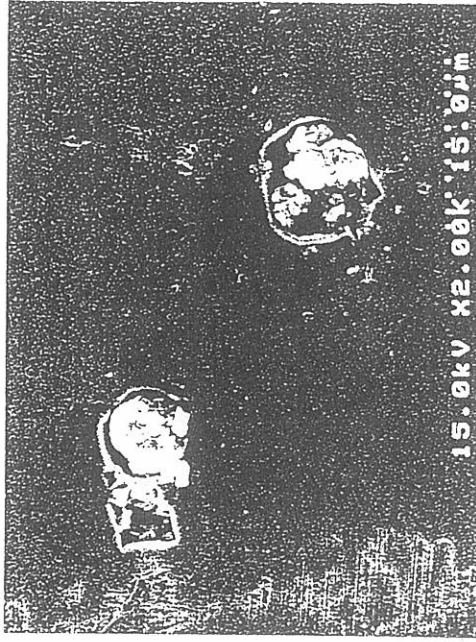
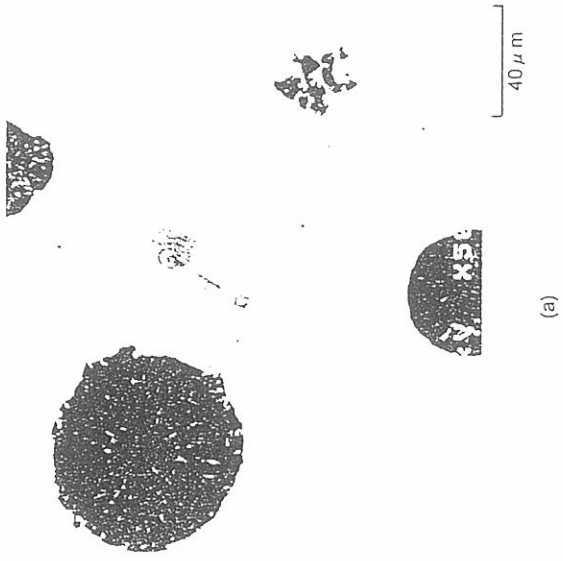


Fig.3 Void at the left middle side at analyzed area in Fig.1.

Fig.4 Inclusions at the area among eutectic cells in Fig.1; (a) the area at right middle side and (b) the area at left upper side.

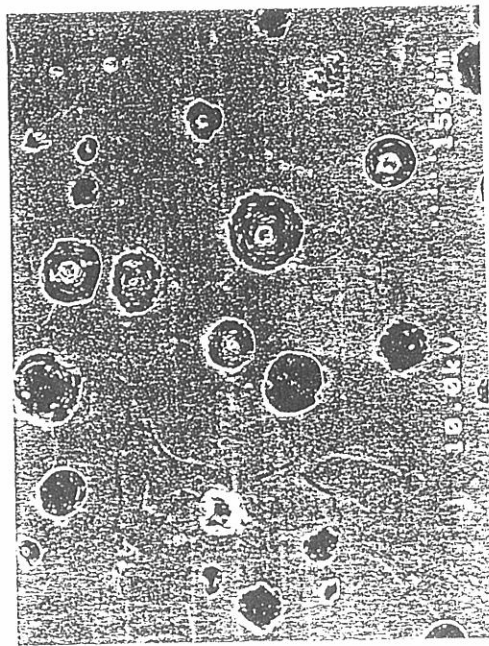
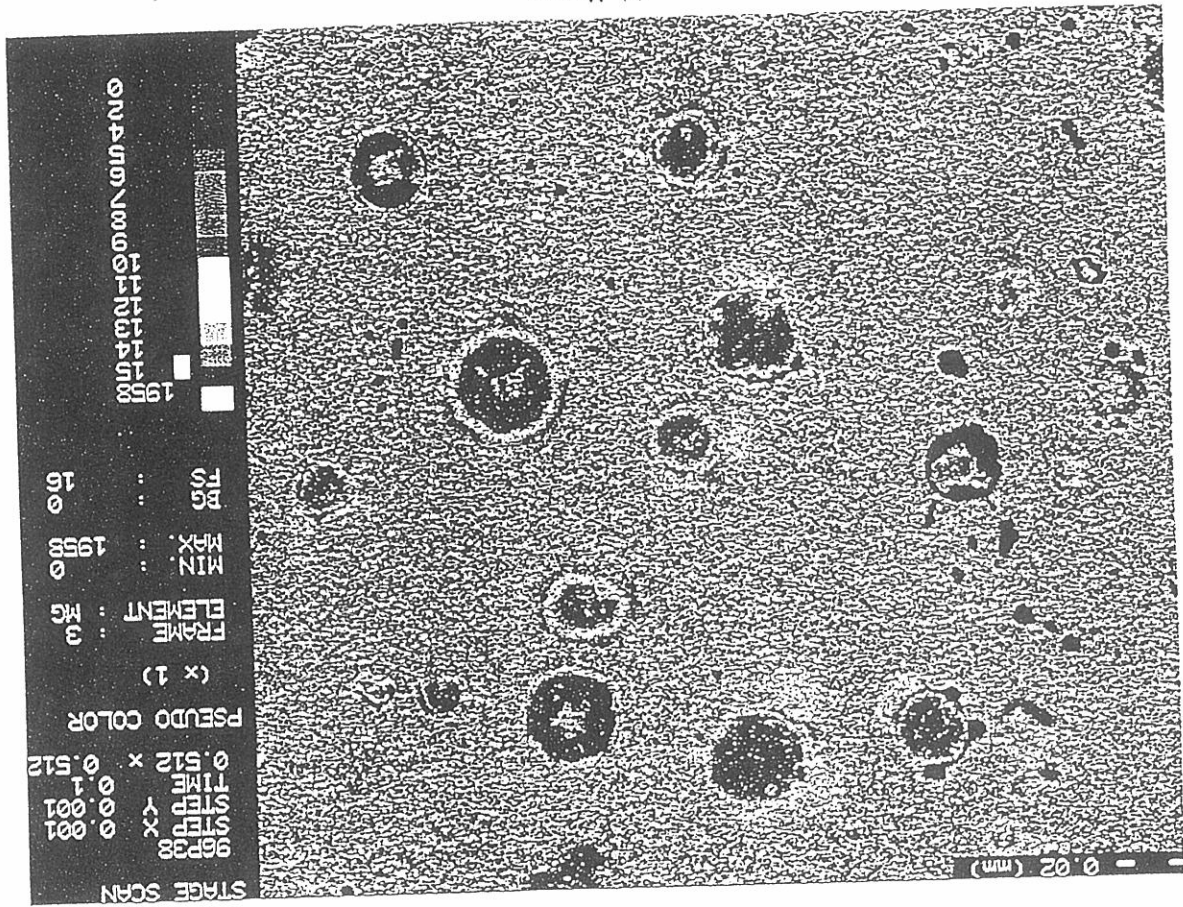
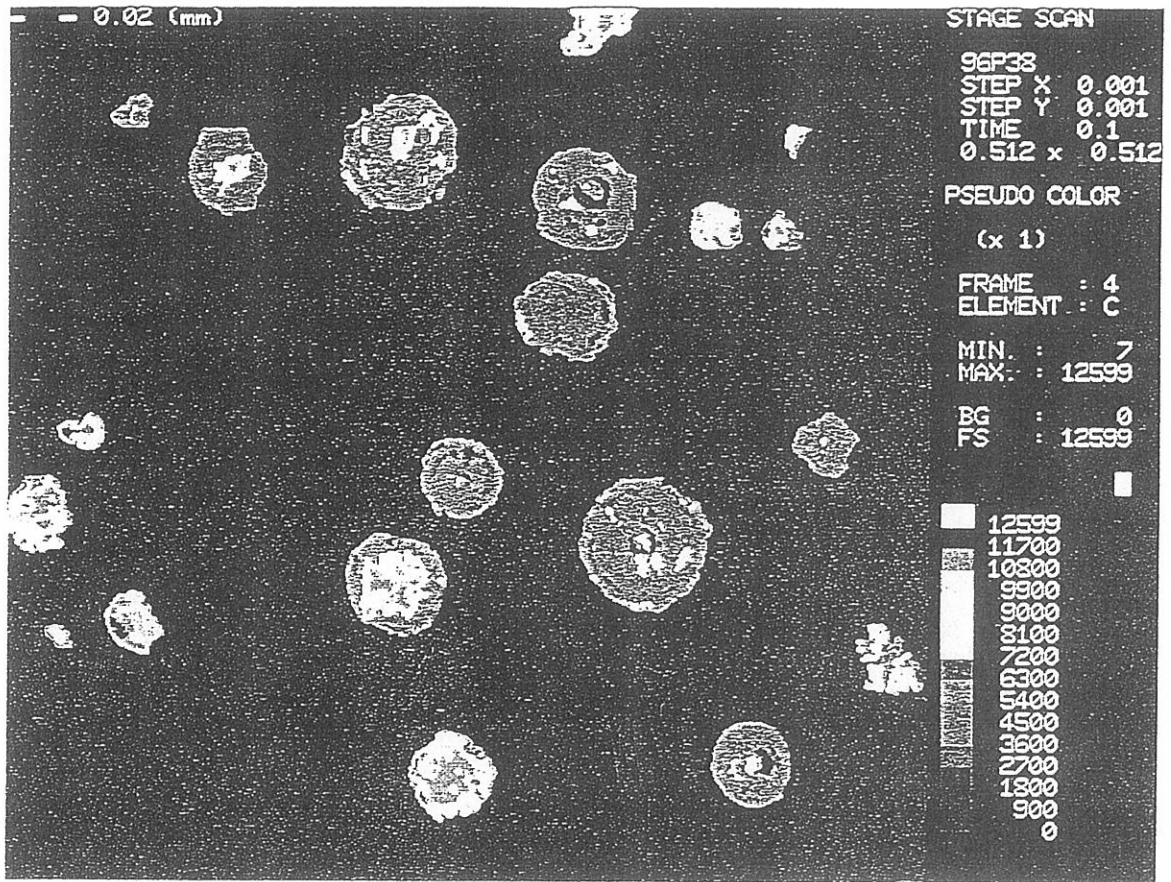


Fig. 5 SEM microstructure of specimen which was used for the second CMA analysis. The analyzed area was the same as the first CMA analysis but the surface was milled about 2 μ m by glow discharge spattering method.



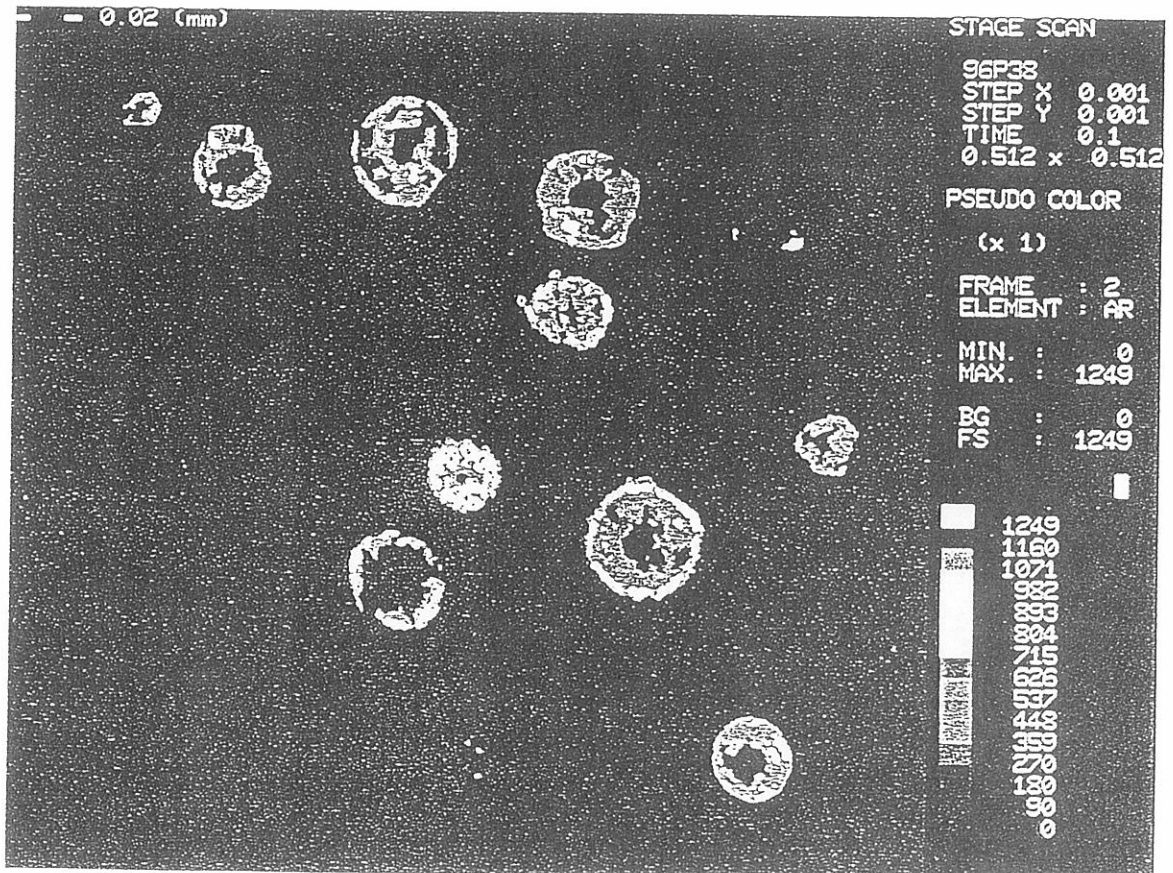
(a) Mg map

Fig. 6 Results of CMA analysis in microstructure shown in Fig. 5.



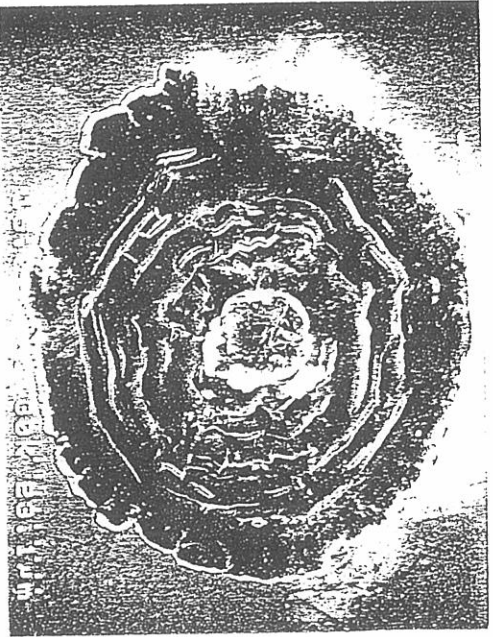
(b) C map

Fig.6 Continued.



(c) Ar map

Fig 6 Continued



(a) Nodule with nucleus like protuberance at center



(b) High magnification of nucleus like protuberance

Fig.7 SEM photographs of the largest graphite nodule at near center in Fig.5 (tilted 30°). This nodule had magnesium halo but also had magnesium contained protuberance at the center.

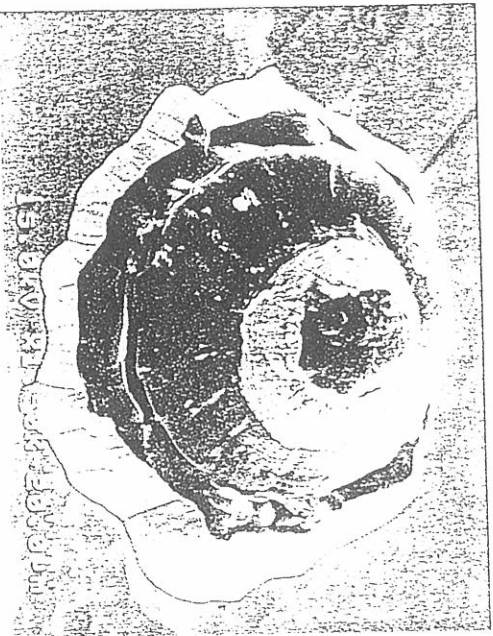


Fig.8 SEM photograph of graphite nodule with secondary graphite ring (tilted 30°): hand-polished surface was milled about 7 µm by glow discharge spattering.