

時間分解 X 線イメージングによる Mg 添加過共晶 Fe-3.8C-3.1Si 合金の凝固形態の観察

Time-Resolved and In-Situ Observation of Solidification in Hypereutectic Fe-3.8C-3.1Si Alloys with Mg Addition

山 根 功士朗	株式会社 IHI 大阪大学大学院 工学研究科 (現 株式会社 IHI マスターメタル)
安 田 秀 幸	大阪大学大学院 工学研究科 (現 京都大学大学院 工学研究科)
杉 山 明	大阪産業大学 工学部
柳 楽 知 也	大阪大学大学院 工学研究科
吉 矢 真 人	大阪大学大学院 工学研究科
上 杉 健太郎	高輝度光科学研究センター (JASRI)/SPring-8
梅 谷 啓 二	高輝度光科学研究センター (JASRI)/SPring-8
牛 込 智 章	株式会社 IHI
佐 藤 彰 洋	IHI INC.

Solidification of hypereutectic cast iron (CE4.8) with 0.04 mass%Mg was observed *in-situ* by using time-resolved X-ray imaging. Since holding melt reduced Mg concentration due to vaporization, the observations were performed three times for each specimen to verify influence of Mg content on the microstructure evolution. At the first run, graphite particles with spherical shape grew in the melt and were surrounded by γ -dendrite or γ -graphite eutectic. The typical diameter of graphite particles was 30 μm . At the second and the third runs, graphite particles with spherical shape grew in the initial stage and then the particles transformed from spherical to flake shape before the graphite particles were surrounded by γ -dendrites and γ -graphite eutectic. The reduction of Mg in melt due to melting led to decrease in graphite nucleation. In addition, the temperature range in which the graphite particles grew as the primary phase increased with decreasing Mg concentration. The observation also suggested that Mg content in the melt influenced graphite nucleation frequency (kinetic effect), phase equilibrium of graphite-austenite-liquid phases (thermodynamic effect) and morphology of graphite. The graphite growth was followed by growth of the austenite phase which tended to nucleate in the vicinity of the graphite particles and to grow along the graphite particles. The eutectic solidification of the austenite and the graphite was finished behind the austenite dendrite tips.

1. はじめに

球状化したグラファイトがマトリックスに分散している球状黒鉛鑄鉄は、良好な力学特性を示し、工業的に広く使用される材料である^{1), 2)}。Morrogh^{3), 4)}らによる溶鉄中への Ce 添加や Gagnebin^{5), 6)}らによる Mg 添加によって鑄鉄中のグラファイトが球状化する現象が見いだされ、球状黒鉛鑄鉄として広く利用されるに至っている。

グラファイト球状化のメカニズムについて多くの研究がなされており、いくつかの球状化機構が提唱されている^{7)~28)}。例えば、グラファイトと溶湯間の界面エネルギーが球状化に寄与する機構^{7)~12)}やグラファイト結晶の成長キネティクスに着目し、冷却速度や過冷度がグラファイトの球状化に影響しているとする機構も指摘されている^{13)~20)}。また、グラファイトの結晶成長だけでなく、

溶湯中に形成したグラファイトの異質核に球状化の原因を求める研究もある^{21)~29)}。さらに、溶湯中に形成される気泡がグラファイトの形状に寄与する機構も提唱されている^{30)~33)}。

これまでの研究は、実験上の制約から組成などの合金の条件、冷却速度などの熱的条件と凝固後の組織である凝固組織観察に基づくものである。一方、グラファイトが成長する過程やグラファイトの成長とそれに引き続き起こるオーステナイトの凝固などの凝固シーケンスに関する情報も、凝固組織形成を理解する上で有益であり、新たな知見を得る可能性がある。例えば、グラファイト形状の時間発展、初晶グラファイトなどが晶出する温度などに与える Mg などの微量添加元素の影響は、グラファイトの形成に関する実証的かつ定量的な情報になる。しかし、金属合金の凝固過程をありのまま観察する手法がなかったため、成

長過程やシーケンスに関する情報は不足してきた。

SPring-8 などの第 3 世代と呼ばれる放射光施設では、数 10 keV の高輝度単色 X 線を利用できる。この特性を利用して Mathiesen^{34), 35)} らは、Sn 合金のデンドライトが観察可能であることを報告している。Yasuda³⁶⁾ らは時間分解 X 線イメージングを利用して、Sn-Bi 合金の一方凝固過程において、非定常成長過程でデンドライトアームの溶断が起こり、異結晶が形成することを報告している。その後、Sn, Al, Zn 合金の凝固の時間分解・その場観察^{37)~48)} も行われ、最近では鉄鋼材料の凝固観察^{49)~51), 54)}、固液共存体の変形の観察^{52), 53), 55)} も可能になっている。また、鋳鉄を対象とした研究では、Sugiyama ら⁵⁶⁾ は鋳鉄 (Fe-3.5% C-2.57% Si-0.28% Mn-0.3% Cu-0.69Ni) の凝固のその場観察を行い、初晶オーステナイトのデンドライト成長やその近傍に形成されるオーステナイトとグラファイトの共晶組織の形成を報告している。このように、放射光を利用した時間分解 X 線イメージングは、凝固組織の形成過程および固液共存体の変形過程を直接的に把握する手段として確立しつつある。

過共晶鋳鉄の凝固を時間分解でその場観察できれば、グラファイト結晶の成長、それに引き続くオーステナイトの成長などを直接知ることができ、凝固組織形成を実証的に理解する助けになるだけでなく、鋳造・組織予測シミュレーションのモデル構築に有意義な情報が得られる。本論文では、工業的には球状グラファイトを形成する Mg を添加した過共晶鋳鉄 (CE 値 4.82) を試料として、時間分解 X 線イメージングによる凝固現象、特に初晶グラファイトの形成のその場観察結果を報告する。本実験では、溶解・凝固を繰り返す過程で Mg が蒸発する現象を利用し、Mg 量の低下が過共晶鋳鉄の凝固組織形成に与え

る影響を調べた。観察結果にもとづいて、グラファイトの成長に及ぼす Mg 量の影響について議論した。

2. 実験方法

2.1 試料及び観察方法

観察に用いた試料は、過共晶鋳鉄 Fe-3.79% C-3.09% Si-0.14% Mn-0.015% S-0.04% Mg (mass%) であり、 $CE=C+1/3Si$ により計算した炭素当量は 4.82 である。50 kg 大気溶解炉を用いて Mg 処理を施した過共晶鋳鉄溶湯より別鑄込み供試材 (JIS G 5501) を切り出し、試料とした。その場観察試料に用いた試料の初期組織では、球状黒鉛が観察された。

その場観察は、SPring-8 のビームライン BL20B2 にて行った。このビームラインでは、バンディングマグネットを光源として、比較的広い観察視野でのその場観察が可能である。観察装置の概略を Fig. 1 に示す。試料は、アルミナ製の試料セルに挿入した後、X 線ビーム (単色光, X 線エネルギー: 21 keV) が通過する領域に穴が空いているグラファイトヒーター内にセットした。グラファイトヒーターは試料位置で上部が高温、下部が低温になるように配置されており、試料中の温度勾配は数 K/mm から 10 K/mm である。試料と炉は真空チャンバー内に設置され、試料の溶解・凝固は真空中で行われた。チャンバー内の真空度はおよそ 10^{-1} Pa とした。

厚さ 100 μm の試料はサファイヤ板 (コランダムアルミナ単結晶, 厚さ 150 μm , 鏡面研磨・透明, 純度: 99.6%以上) に挟み、厚さの確保には試料の周辺にアルミナ板 (コランダムアルミナ焼結材, 厚さ 100 μm , 鏡面研磨 Ra 0.03 μm , 純度 99.6%) を配置し、溶解時にも試料の厚さが均一に保たれている。なお、試料セルの詳細は既

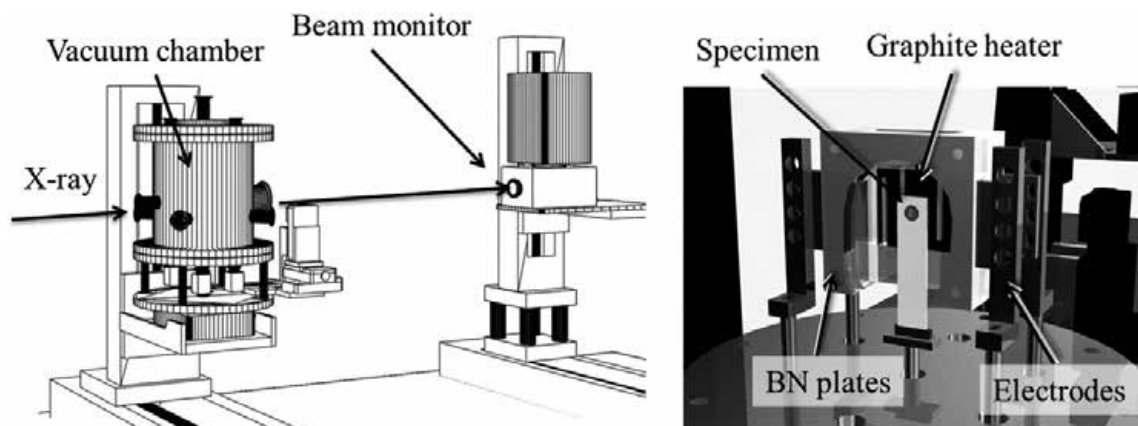


Fig. 1 Setup of in-situ observation using synchrotron radiation X-ray. (a) Configuration of X-ray beam, vacuum chamber and X-ray beam detector and (b) specimen in the furnace consisting of BN plates and graphite heater.

報⁴⁸⁾に述べている。このセルの挿入された試料を加熱し、X線透過像により試料の溶解を確認した後、すみやかに一定速度で冷却する過程で凝固現象を観察した。冷却速度は5 K/min から 20 K/min である。試料上部が高温になっているため、凝固はおおむね下から上に起こった。

真空チャンバー中に設置された試料を透過したX線を、チャンバーの背後に設置したX線検出器により計測し、試料の透過像を得た。透過X線像は、直接変換型検出器であるサチコンを用いて行った。ピクセルサイズは、5 μm×5 μm であり、観察視野は5 mm×5 mm である。露光時間はほぼ1 s であり、フレームレートは1 fps である。

2.2 画像処理

透過したX線の強度は、入射X線強度 I_0 、X線の線吸収係数 μ 、試料厚さ t を用いて、式(1)のようになる。

$$I(x, y) = I_0(x, y) \exp[-\mu(x, y)t(x, y)] \dots\dots\dots (1)$$

試料の線吸収係数 μ は、構成元素 i の質量吸収係数 $(\mu/\rho)_i$ と質量密度 ρ_i の積の和であり、次式となる。

$$\mu = \sum_i \rho_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i = \rho \sum_i w_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i \dots\dots\dots (2)$$

ρ は平均密度であり、 w_i は構成元素 i の質量分率である。したがって、X線の透過像は試料中の線吸収係数の分布を観察している。入射X線の強度 I_0 の空間分布は均一ではない。そこで、均一な厚さのシリカガラスを透過したX線ビーム強度を用いて、透過像を規格化した。観察領域で試料厚さが一様であれば、規格化された透過像

は、試料内の線吸収係数の分布を反映している。

鉄原子と炭素原子の質量吸収係数には大きな差があり、融液中のグラファイトの検出は比較的容易である。一方、融液とオーステナイトでは式(2)で示されるように密度差を検出する必要がある。21 keV の単色光は融液とオーステナイトを判別するために最適なエネルギーである⁵⁰⁾。ただし、グラファイトが成長した領域は溶湯部分に比べて透過X線強度が大きくなり、グラファイトの部分には検出器の特性による偽像が生じた。Fig. 2 (a) に液相中に晶出したグラファイトのX線透過像の例を示す。白く映っているグラファイトの上方に帯状に白くぼけた領域 (Bleeding) が広がっている。これは、グラファイトの部分でX線透過強度が非常に高くなり、検出器の特性により上方に白くぼけた領域が広がっているためである。また、グラファイトと液相の界面付近で、白と黒のコントラストが対になっているのは、屈折コントラスト (Phase contrast)⁵⁷⁾ である。放射光では、非常に平行度の高いX線ビームが試料に照射され、試料中の光速は密度に依存するため、グラファイトと融液のように密度差の大きい界面では明瞭な屈折コントラストが生じる。以上のようなX線検出器とX線の干渉を考慮すると、本来のグラファイトの形状は模式的に Fig. 2 (b) のようになる。

3. 実験結果及び考察

3.1 凝固組織形成

(a) 1回目の溶解・凝固

Fig. 3 (a) ~ (f) に1回目の溶解・凝固時の凝固組織形成の様子を示す。Fig. 3 (g) ~ (k) は矢印の領域の拡大像である。冷却速度は10 K/min であり、透過像の左下の時間は冷却開始時など任意な時刻を0 s

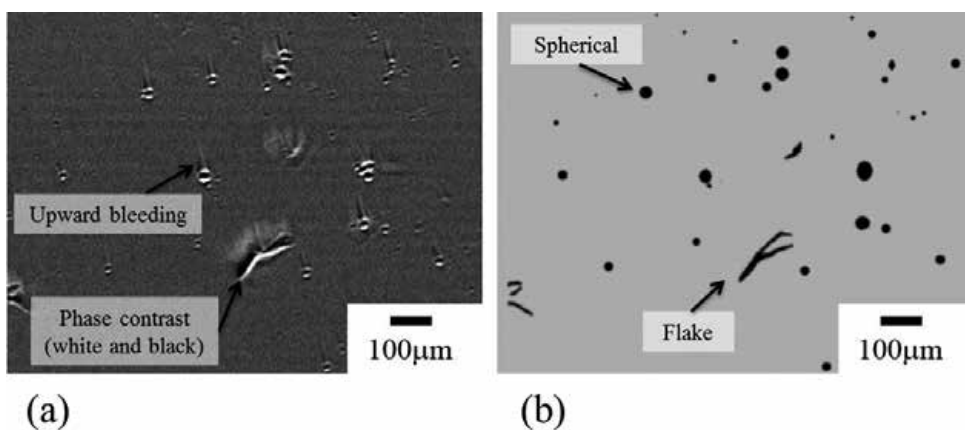


Fig. 2 An example of transmission image obtained by the present study, (a) Graphite particles on the transmission image containing the artifact due to the detector and the phase contrast and (b) schematic illustration of the graphite particles after removing the artifact and the phase contrast.

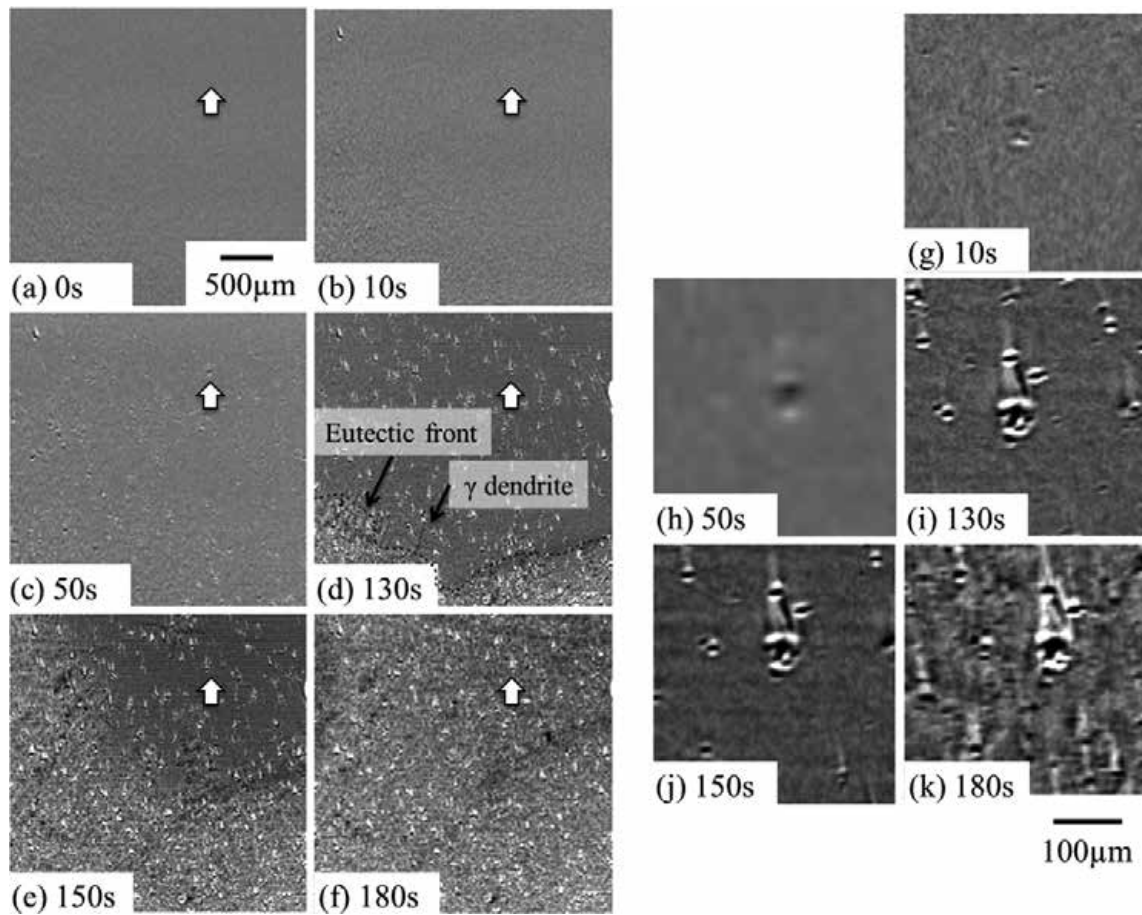


Fig. 3 Sequence of solidification at the first run (cooling rate of 10 K/min). (a) 0 s, (b) 10 s, (c) 50 s, (d) 130 s, (e) 150 s and (f) 180 s. (g) ~ (k) : Close-up view of a graphite particle indicated by the arrow.

としており、初晶成長開始時と共晶凝固開始の時間差など相対的な時間のみに定量性がある。Fig. 4 ~ 7 における時間表記も同様である。Fig. 3 (a) は凝固開始前の液相の透過像であり、Fig. 3 (b) では Fig. 3 (a) より 10 秒後に観察された直径 15 μm 程度の球状の初晶グラファイトが観察される。このグラファイトの一つを拡大した Fig. 3 (g) のように、吸収コントラストではなく屈折コントラストによりグラファイトの形成が認識できる。観察した空間分解能ではグラ

ファイトの核生成位置に異質核サイトとなった物質は確認できず、核生成サイトとなった物質は存在しても本観察の空間分解能である 10 μm 程度以下となる。その後、Fig. 3 (c) に示すように、50 秒後には多数の初晶グラファイトが核生成し、成長した。また、グラファイトと融液の密度差により、グラファイトの一部が浮上する様子も観察された。試料厚さが 100 μm であり、多くのグラファイトは溶湯表面付近で抵抗を受け浮上しないと考えられ、試料の形状に

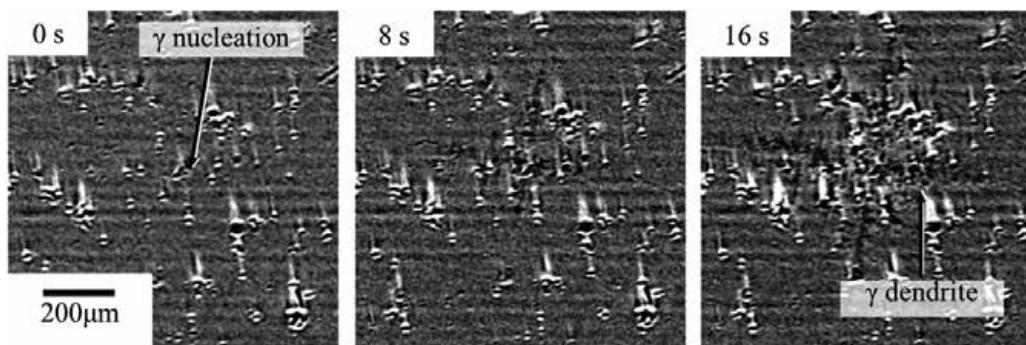


Fig. 4 Nucleation and growth of γ -dendrite around graphite particles with spherical shape at a cooling rate of 10 K/min (the first run). (a) 0 s, (b) 8 s and (c) 16 s.

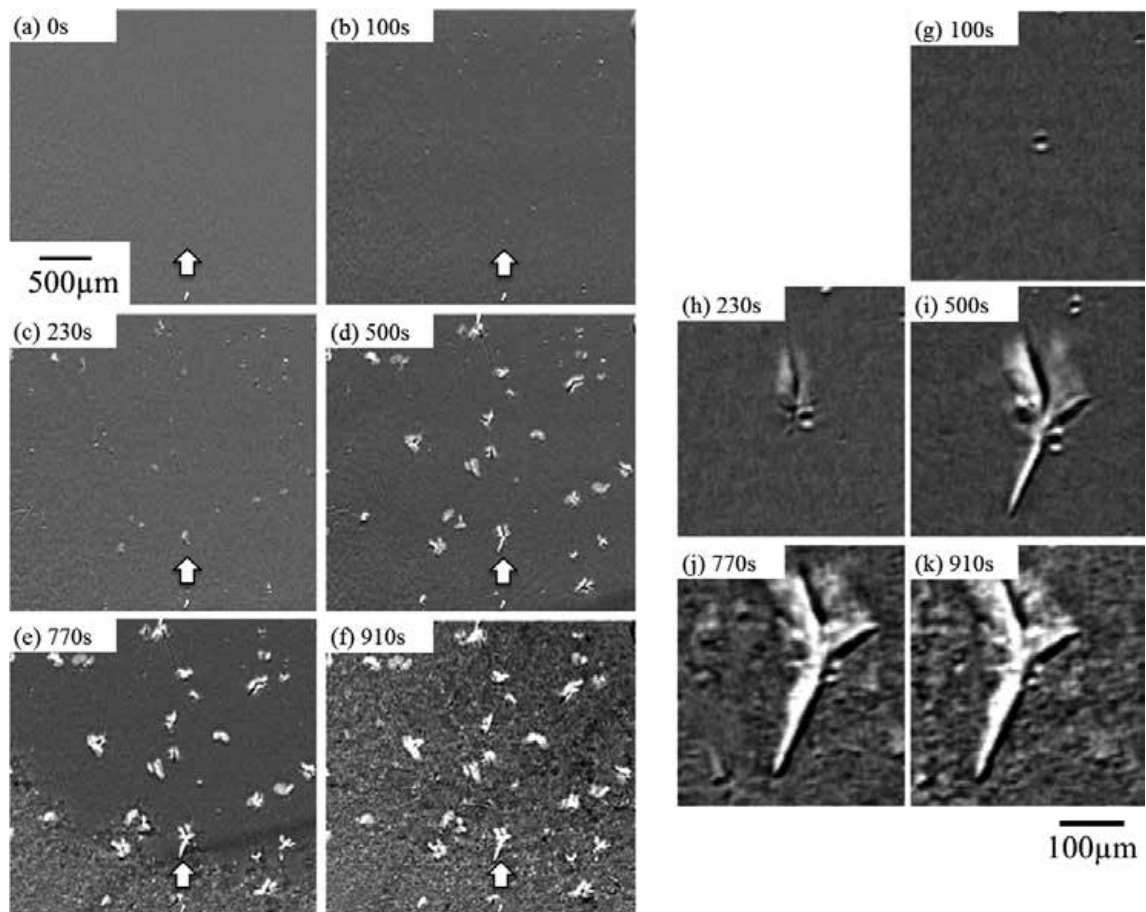


Fig. 5 Sequence of solidification at the second run (cooling rate of 5 K/min). (a) 0 s, (b) 100 s, (c) 230 s, (d) 500 s, (e) 770 s and (f) 910 s. (g) ~ (k) : Close-up view of graphite particles indicated by the arrow.

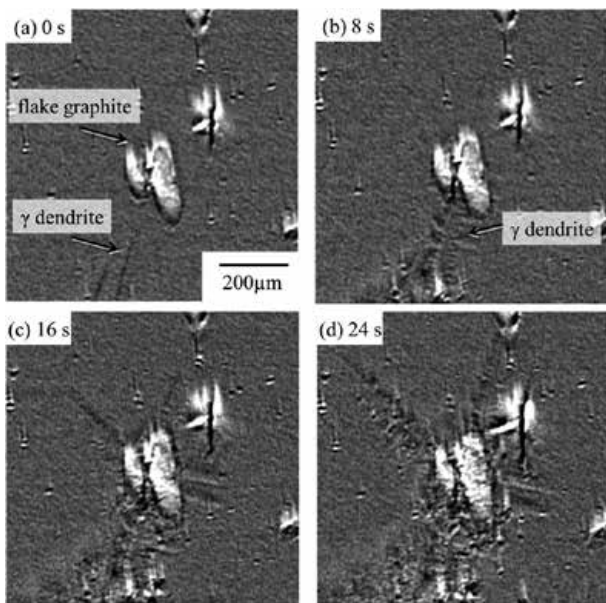


Fig. 6 Growth of γ -dendrites around graphite particles with flake shape at a cooling rate of 5 K/min (the second run). (a) 0 s, (b) 8 s, (c) 10 s and (d) 20 s.

よりグラファイトの浮上が抑制されていると考えられる。Fig. 3 (d) のように、130 秒後には画面下方か

らオーステナイトのデンドライト（以下、 γ デンドライトと記す）が成長し、 γ デンドライト先端から 240 μm 程度の背後に、オーステナイトとグラファイトの背後に、オーステナイトとグラファイトの共晶界面（以下、オーステナイトグラファイトの共晶を単に共晶と記す）も観察された。また、Fig. 3 (e) の写真中央上方部に示すように、150 秒後には γ デンドライトがグラファイト周辺で核生成し、等軸晶的に成長する様子も観察された。Fig. 3 (f) は 180 秒後、オーステナイトとグラファイトの共晶凝固がほぼ完了したときの透過像である。Fig. 3 (g) ~ (k) に示すように、グラファイトは 130 秒までは明瞭に成長しているが、130 秒以降の成長は相対的に小さくなっている。グラファイトは球状のまま、オーステナイトもしくは共晶に取り囲まれた。

Fig. 4 は、 γ デンドライトが等軸的に成長する様子を示す。オーステナイトはグラファイト付近（空間分解能 10 μm ）で核生成し、およそ 50 $\mu\text{m/s}$ の速度で成長した。初晶グラファイト周辺はオーステナイトの核生成と成長に有利であることを示している。

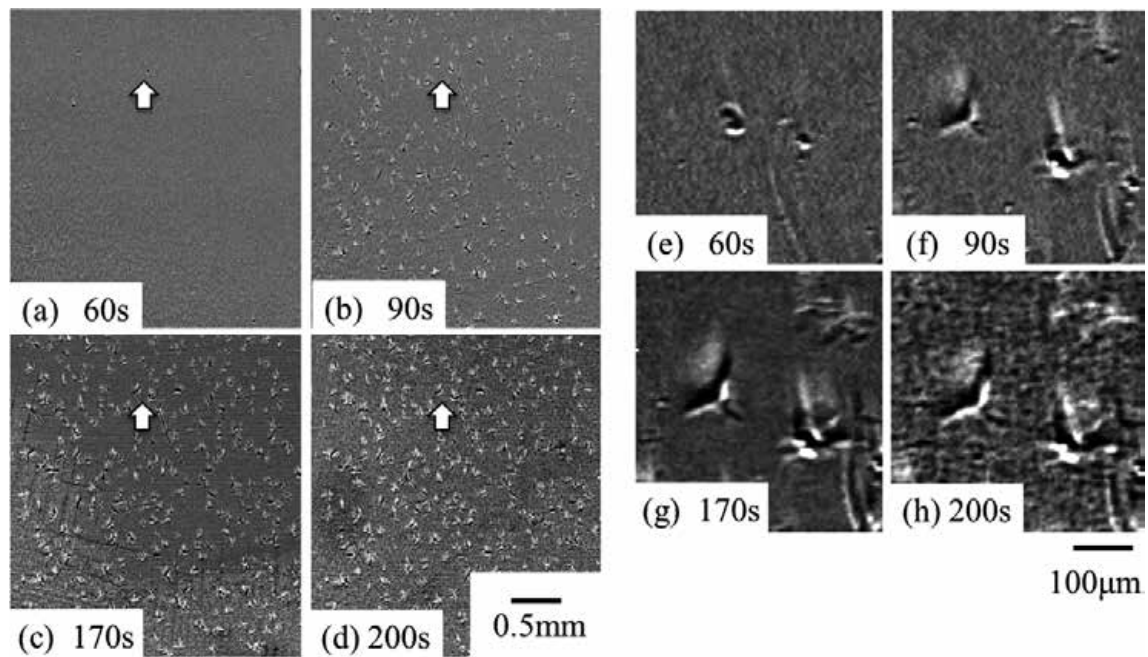


Fig. 7 Sequence of solidification at the third run (cooling rate of 20 K/min). (a) 60 s, (b) 90 s, (c) 170 s and (d) 200 s. (e) ~ (h) : Close-up view of the flake-like graphite particles indicated by the arrow.

(b) 2 回目の溶解・凝固

Fig. 5 に、2 回目の溶解・凝固における凝固組織形成を示す。冷却速度は 1 回目よりも遅い 5 K/min とした。Fig. 5 (a) のように均一な融液から、Fig. 5 (b) 及び (g) に示すように 100 秒後において球状のグラファイトの晶出が観察され、1 回目の凝固と同様に直径 30 μm 程度までグラファイトは球状のままであった。Fig. 5 (c) 及び (h) に示すように 230 秒後に球状のグラファイトから板状のグラファイトの成長が観察された。また、Fig. 5 (d) ~ (e) に示すように核生成したグラファイトの数は、1 回目の溶解・凝固に比べて少なくなっている。共晶の凝固が終了時には、1 回目と同様に球状を保持したグラファイトも一部には観察された。

Fig. 5 (g) ~ (k) に示すように、球状のグラファイトの周辺に板状のグラファイトが成長し、球状から板状に遷移した。板状のグラファイトの成長速度は球状のグラファイトに比べて速く、共晶に取り囲まれる時には長辺の長さが 300 μm 以上になった。

1 回目の溶解・凝固では初晶グラファイトの核生成から 120 秒後、温度低下が 20 K に達したときに γ デンドライトと共晶が観察されたのに対して、2 回目の溶解・凝固では、670 秒後、温度低下が 55 K に達したときに γ デンドライトと共晶が観察された。

Fig. 6 は、板状の形状に遷移したグラファイト周

辺を成長する γ デンドライトの様子を示しており、 γ デンドライトがグラファイトに接触する直前 (Fig. 6 (a)) を観察開始時刻 0 s としている。 γ デンドライトはグラファイトと接触し (8 秒後、Fig. 6 (b))、ただちにグラファイトを取り囲んだ (16 秒後、Fig. 6 (c))。このグラファイト付近を起点としてグラファイトに到達する前の 1 次アームとは違う方向の 1 次アームも形成され (24 秒後、Fig. 6 (d))、等軸デンドライトのように成長した。

(c) 3 回目の溶解・凝固

Fig. 7 に、3 回目の溶解・凝固における凝固組織形成の様子を示す。冷却速度は 1 回目、2 回目より速い 20 K/min とした。Fig. 7 (a), (b) に示すように、1 回目、2 回目と同様にグラファイトはおよそ 30 μm まで球状で成長し、球状のグラファイトから板状のグラファイトに急速に成長した。その後、Fig. 7 (c), (d) に示すように γ デンドライト、共晶に取り囲まれた。また、Fig. 7 (e) ~ (h) に示すように、2 回目と同様にグラファイトは球状から板状に遷移している。また、冷却速度が 2 回目に比べて速いため、凝固完了後の板状のグラファイトの長辺は 2 回目よりも短い 150 μm 程度であった。

初晶グラファイトの核生成から γ デンドライトと共晶が観察されるまでの時間は、145 秒であり、そのときの温度低下は 48 K であった。

溶解を行うたびに蒸気の発生を確認したが、これは溶液中の Mg が蒸発したものと考えられる。つまり、溶解・凝固を繰り返すことにより溶液中の Mg は低下しているものと考えられる。本実験では Mg 量の低下を定性的にしか把握できないが、Mg 量の低下にともないグラファイトが単独で成長する温度領域が大きくなることが明らかになった。さらに、いずれの凝固でもグラファイトは成長初期、粒径がおよそ 30 μm 以下では球状であり、2, 3 回目ではそれ以上に成長する際に板状のグラファイトが急速に成長して、片状のグラファイトが形成した。

3.2 グラファイトの核生成

初晶として生じたグラファイトは、オーステナイトあるいは共晶により凝固が完了するまで、球形状を保持したままのケースと板状グラファイトが球状のグラファイトから成長したケースが観察され、溶解・凝固を繰り返すにともない後者の割合が増加した。Table 1 に、溶解・凝固の回数、グラファイトの形態、グラファイトの生成数を示す。グラファイト周辺の凝固完了時における形状を基準に球状と板状に分類している。冷却速度を 20 K/min に増加させた 3 回目もグラファイトの核生成数は 1 回目に比べて 1/3 以下である。一般的に、冷却速度の増加にともない核生成頻度は増加することを考慮すると、3 回目 (20 K/min) の核生成頻度が 1 回目 (10 K/min) よりも低い実験事実は、Mg 量が減少するとグラファイトの核生成頻度が減少することを示している。また、1 回目、2 回目の冷却速度はそれぞれ 10 K/min, 5 K/min であるため単純には比較できないが、1 回目に比べて 2 回目の溶解・凝固でもグラファイトの核生成が 1/5 に減少しており、ここでも Mg 量の減少が核生成頻度の減少と関係していた。

本観察の空間分解能の範囲 (10 μm 程度) では、核生成した位置周辺に異質物は吸収増・屈折像ともに観察されていないので、異質核生成サイトとなった物質のサイズは最大でも 10 μm である。溶解・凝固の繰り返しがグラファイトの核生成数を減少させる事実は、Mg 量がグラファイトの核生成サイトとなる物質の種類及びその数に影響していることを示している。

グラファイトの異質核生成サイトとしては、酸化物などの介在物の特定の結晶面や Mg 蒸気を含んだ気泡と液相の界面が考えられる。観察事実に基づいてグラファイトの核生成サイト及び物質に必要な条件などを検討する。

溶解・凝固を繰り返すと核生成頻度が低下する事実より、溶湯中の Mg 量が減少すると、核生成物質は、1) 消滅する、あるいは、2) 核生成に寄与した物質は残留していても溶湯/酸化物界面の核生成サイトとしての機能が消滅している。前者では、Mg 活量の減少により液相濃度が核生成物質の固溶限以下になり、その化合物が溶解するケースがある。後者では、Mg 量が多いときには介在物など表面にグラファイトの核生成に有利な複合酸化物層などが形成されており、Mg 量の減少により表面の組成・構造が変化し、核生成の機能を失うケースがある。

Mg 気泡と液相の界面も核生成サイトの候補であるが、その場観察では核生成位置に気泡は確認されていない。つまり、気泡が存在しても、その直径は 10 μm 以下である。以下、本観察条件ではこのようなサイズの Mg を含んだ気泡が単独で安定的に存在するかどうかを検討する。

20 μm 径の Mg の気泡が単独で存在すると仮定する。気泡内の内圧 P は $2\sigma_s/R$ (σ_s : 表面張力, R: 曲率半径) であり、 σ_{surface} が 10^{-1} J/m^2 , R が 10^{-6} m オーダとすると、内圧 P は 10^5 Pa オーダ (およそ 1 気圧) になる。界面エネルギーが 10^{-2} J/m^2 オーダまで低下したとしても、Mg 蒸気は 10^4 Pa オーダである。一方、その場観察は 10^{-1} Pa オーダの真空中で行われており、試料周辺の Mg 蒸気圧は 10^{-1} Pa オーダ以下である。

熱力学的には、溶湯中に 20 μm の曲率半径を有した Mg 気泡が単独で存在しても、気泡内の Mg 活量は雰囲気 Mg 活量に比べて著しく高くなる。気泡中の Mg 原子は融液中を拡散を介して Mg 蒸気として雰囲気中に輸送される。液相中の置換型原子の拡散係数の多くは $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ オーダであり、1 秒あたりの拡散距離はおよそ 50 μm と見積もられる。5 mm×5 mm×0.1 mm 程度の試料では、短時間で Mg 原子は雰囲気中に輸送されるので、単独で存在する Mg 気泡は安定ではなく、融液を保持している間にすみやかに消滅する。また、CO ガスについても同様の議論が可能である。したがって、その場観察の条件では、溶湯中の 10 μm 程度の気泡は単独では安定に存在できず、単独の微小な気泡がグラファイトの核生成サイトになることはない。

Table 1 Frequency of graphite nucleation and final morphology of graphite in the observation area (0.8 mm×0.8 mm×0.1 mm).

Run	Cooling rate (K/min)	Final morphology		
		spherical	flake	Total
1 st run	10	159	0	159
2 nd run	5	25	5	30
3 rd run	20	12	32	44

気泡が安定的に平衡状態で存在できる条件として、介在物表面に Mg 気泡が形成されるケースが考えられる。介在物上の気泡のぬれ角が小さい場合、介在物表面に形成した気泡の曲率半径は大きくなり Mg 蒸気圧は著しく減少する。つまり、Mg 活量の低い状態を維持できるため、雰囲気への輸送がなくなる、あるいは低下し、観察条件においても Mg 気泡として存在できる。ただし、このようなケースでは Mg 蒸気は介在物と溶湯の間に薄く存在し、核生成には介在物が必須となる。また、介在物表面に薄く広がった Mg 蒸気はグラファイトの核生成に関与できても、マクロなグラファイトの形状に直接影響しない。

3.3 初晶グラファイトの成長

Fig. 8 (a) と (b) は、それぞれ、グラファイトのサイズと凝固時間、グラファイトのサイズと温度の関係を示す。ここで凝固時間は、共晶組織が形成される時間を基準(0秒)として、この時間を横軸の右端に揃えている。温度は、観察範囲で共晶凝固が開始した温度を基準した相対的な温度であり、融液中の Mg 量が共晶温度に与える影

響は反映されていない。

1 回目の溶解・凝固 (10 K/min) では、X 線検出器の空間・時間分解能の制約のため、グラファイトの生成が確認された時点でグラファイトのサイズは 15 μm であった。その後、110 秒、球形を保持したまま、0.16 $\mu\text{m/s}$ の成長速度で粒径が 30 μm 程度まで成長し、共晶組織に囲まれた。

2 回目の溶解・凝固 (5 K/min) の結果でも、グラファイトの生成が確認された時点で、粒径は 15 μm の球状であった。グラファイトが確認された後の 140 秒間は、球形状を保持したまま 0.08 $\mu\text{m/s}$ の成長速度で粒径が 30 μm まで成長した。やがて、球状のグラファイトを芯に周辺に板状のグラファイトが形成した。板状のグラファイトはおよそ 70 秒の間に 135 μm まで成長し、成長速度は 1.60 $\mu\text{m/s}$ であった。3 回目の凝固も、冷却速度の違いを除いて 2 回目と同じ結果になった。

Fig. 8 (b) に示すように、1 回目の凝固で初晶であるグラファイトが成長した温度範囲は 27 K であった。2 回目及び 3 回目の溶解・凝固で観察された球状から片状に遷移したグラファイトは、1 回目の球状を保持したグラファイトに比べて晶出温度がそれぞれ 40 K、8 K 程度高く、グラファイトが単独で成長した温度範囲はそれぞれ 67 K、35 K である。3 回目の冷却速度は 20 K/min であり、1 回目の 10 K/min よりも大きいにもかかわらず、晶出温度が上昇している。つまり、融液中の Mg はグラファイトの成長時間を短くし、単独で成長する温度範囲を小さくする効果がある。

Mg がグラファイトの成長温度範囲を変化させる原因として、Mg のグラファイトの核生成への寄与と相平衡関係への寄与が挙げられる。前者では、Mg がグラファイトの核生成を抑制すれば核生成の過冷度は増加し、相対的に核生成温度と共晶温度の差が小さくなる。後者では、Mg がグラファイトとオーステナイトの相平衡関係を変化させてグラファイトの液相線温度と共晶温度の差が小さくなれば、観察結果を定性的に説明できる。また、両方が寄与している可能性もある。いずれの効果が支配的か決めるためには、核生成の過冷度相や相平衡関係の測定など他の手法による検討が必要である。

3.4 球状のグラファイトの成長キネティクス

Fig. 9 に示すように、1 回目から 3 回目のいずれの場合も、球状のグラファイトの半径 r と成長時間 (部分凝固時間) t には、

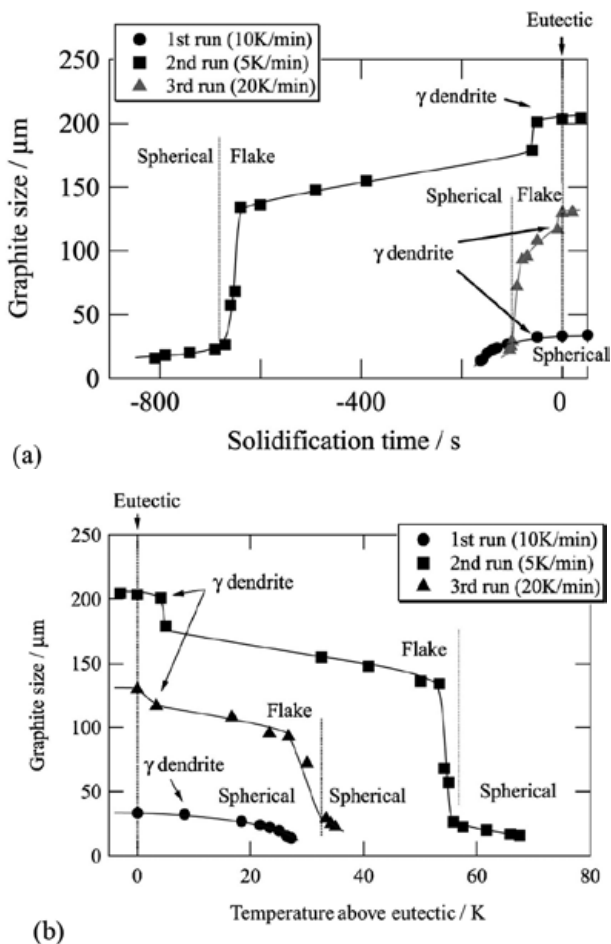


Fig. 8 (a) Graphite size as a function of solidification time and (b) graphite size as a function of temperature. Temperature was defined to be 0 at the eutectic solidification.

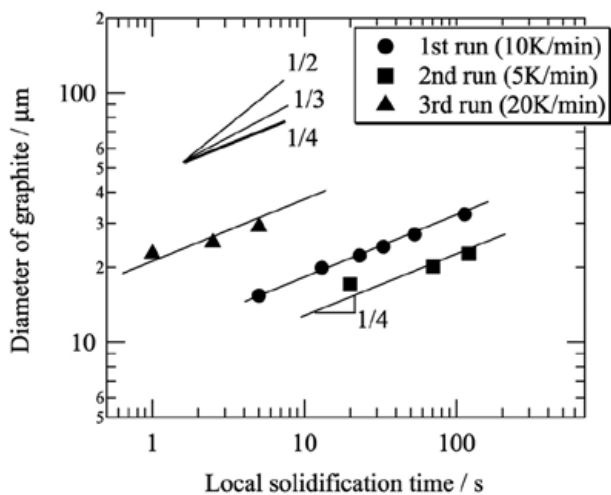


Fig. 9 Relationship between diameter of graphite particles with spherical shape and the local solidification time.

$$r \propto t^{0.25} \quad (g \sim 0.25) \quad \dots\dots\dots (3)$$

の関係が見られる。Mg 量、冷却速度が違って同じ時間依存性が観察されたことは、観察条件の範囲では球状のグラファイトの成長機構は同じであることを示唆している。

球状のグラファイトの成長速度は、いずれの冷却速度でも 1 μm/s 以下であり、液相中の炭素の拡散係数を 10⁻⁸ m²/s とすると拡散境界層厚さ 2D/V は cm オーダとなる。さらに、もっとも冷却速度が大きい 20 K/min でも球状のグラファイトの成長時間は 50 s 程度であり、球状のグラファイトの成長している間の炭素原子の平均拡散距離 $\sqrt{2Dt}$ は mm オーダになる。炭素原子の拡散に関するいずれの特性距離も、グラファイト間の距離よりも大きく、炭素原子の輸送は十分に起こる条件である。したがって、初晶グラファイトの成長は周辺からの炭素の輸送は律速せず、温度の低下にともなうグラファイトと平衡する液相の炭素濃度の低下が成長の駆動力となり、物質輸送と成長界面のキネティクスのバランスでグラファイトの成長が決まると考えられる。

温度低下による成長の駆動力とファセット成長のキネティクスによるグラファイトの成長と考えると、グラファイトのマクロな成長は成長表面におけるステップの移動と関係づけられる。球状のグラファイトの表面に形成されているステップの数を N として、一つのステップが球形のグラファイトの周辺に沿って半球分移動するとステップの高さ δ だけグラファイトが成長すると考えると、球状のグラファイトのマクロな成長速度 dr/dt とステップの移動速度 V_{step} はおよそ次式で関係づけられる。

$$\frac{dr}{dt} = N\delta \left(\frac{\pi r}{V_{step}} \right)^{-1} \quad \dots\dots\dots (4)$$

一般的に、ステップの成長速度 V_{step} は過冷度 ΔT の関数であり、ここでは

$$V_{step} = K(\Delta T)^n \quad \dots\dots\dots (5)$$

と仮定する。過冷度 ΔT は界面での炭素の過飽和度に比例し、液相線勾配 m、界面における炭素濃度 C^{*}、界面温度 T のときのグラファイトと平衡する平衡炭素濃度 C^{eq} から次式のように求められる。

$$\Delta T = |m| [C^* - C^{eq}(T)] \quad \dots\dots\dots (6)$$

ただし、グラファイトが成長を開始する時刻 t=0 のとき試料の温度は初期濃度に対応する液相線温度であり、冷却速度を R とすると、

$$T = T_L(C_0) - Rt \quad \dots\dots\dots (7)$$

となる。液相線温度における液相の平衡炭素濃度は

$$C^{eq}(T) = C_0 - \frac{R}{|m|} t$$

となる。したがって、過冷度 ΔT は

$$\Delta T = |m| \left(C^* - C_0 + \frac{R}{|m|} t \right) = |m| (C^* - C_0) + Rt \quad \dots\dots\dots (8)$$

と見積もられる。

グラファイト間の平均距離を 2L とすれば、一つのグラファイトには半径 L の領域から過飽和になった炭素原子が供給される。液相の炭素濃度の初期濃度からの減少分はグラファイトの成長に消費されたと考え、物質収支より

$$-\rho_m (C^* - C_0) \frac{4}{3} \pi L^3 = \rho_g \frac{4}{3} \pi r^3 \quad \dots\dots\dots (9)$$

となる。左辺は液相から供給された炭素の質量であり、右辺は成長したグラファイトの質量である。ここで、ρ は密度であり、添え字 m、g はそれぞれ液相、グラファイトを表す。以上より、グラファイトのマクロな成長速度は、次式になる。

$$\frac{dr}{dt} = K \frac{N\delta}{\pi r} \left(Rt - |m| \frac{\rho_g}{\rho_m} \frac{r^3}{L^3} \right)^n \quad \dots\dots\dots (10)$$

右辺の () 内は、成長の駆動力となる過冷度 (過飽和度) である。界面のキネティクスが無視できる (キネティック係数が十分に大きい) 場合、界面はほぼ局所平衡が成り立ち、() 内はほぼゼロである。したがって、界面のキネティクスが無視できる場合にはグラファイトの半径 r は

$$\left(\frac{r}{L}\right) = \left(\frac{R \rho_m}{|m| \rho_g}\right)^{1/3} t^{1/3} \dots\dots\dots (11)$$

となり、半径 r は成長時間 t の 1/3 乗に比例することになる。逆に成長にともない過冷度が増加する、つまり、界面のキネティクスが律速する場合には、成長とともに式 (10) の右辺 () 内の駆動力が大きくなる。その結果、半径 r は成長時間の $-1/3$ 乗以下となる。したがって、半径 r と成長時間 t の関係は

$$r \propto t^g \quad (g < 1/3) \dots\dots\dots (12)$$

となる。

Fig. 9 に示すように、観察結果ではグラファイトの半径は、およそ成長時間の 1/4 乗に比例している。誤差を考慮しても、成長時間の 1/3 乗より小さい。したがって、球状のグラファイトの成長では、ファセット界面の成長キネティクスを無視できず、成長にともない成長界面の過冷度が増加していることになる。一般的に、過冷度の増加は他の成長モードが選択される機会を増加させるので、球状のグラファイトが成長するにつれて他の成長モードに移移しやすい状態になる。また、成長温度範囲の増加は、グラファイトをより過冷した状態にするため他の成長モードへの移移を助けることになる。

3.5 γ デンドライトの成長

Fig. 4 のように γ 相がグラファイト周辺で核生成したり、Fig. 6 のように γ デンドライトがグラファイトを取り囲むように成長したりする様子が観察された。このような γ デンドライトの成長はグラファイトがオーステナイトに取り込まれた凝固組織を形成する。

その場観察によると、初晶のグラファイト周辺では γ デンドライトの成長の駆動力が高くなっている。Fig. 10 は Fe-C 系の共晶点付近の状態図、グラファイト周辺の炭素濃度、 γ デンドライト成長に対する駆動力を模式的に示している。3.3 項で述べたように、グラファイトは成長するにつれて成長界面キネティクスによる過冷度が増加している、さらに炭素の拡散層厚さはグラファイト間の距離に比べて大きく、炭素濃度勾配は小さいと考えられる。

Fig. 10 の実線の矢印で示したように、グラファイト界面における炭素濃度は界面キネティクスのためグラファイトの液相線から低下する。また、グラファイトから離れた液相中の炭素濃度はグラファイトの界面に比べてわずかに高く、点線の矢印は液相中の平均炭素濃度の変化を模式的に表している。 γ デンドライトが成長するためには、炭素濃度はオーステナイトの液相線濃度より低くなる必要があ

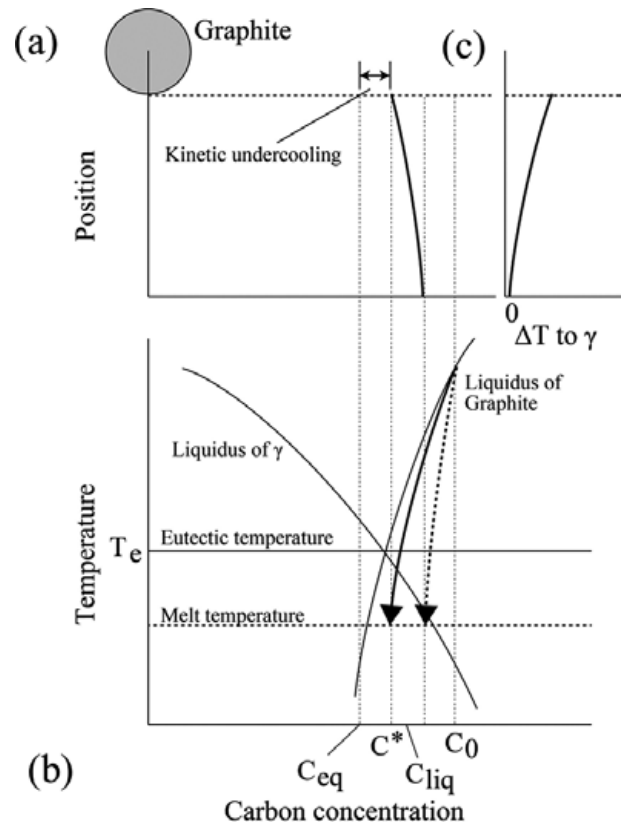


Fig. 10 Schematic illustration of (a) carbon concentration around a graphite particle, (b) solidification path of graphite particles with Fe-C phase diagram and (c) undercooling to γ phase (driving force for γ growth of γ dendrites) around a graphite particle.

り、液相中の炭素濃度は液相線よりも炭素濃度が低下した側になければならない。その結果、グラファイト界面はもっともオーステナイトに対して過冷していることになり、右上図のようにグラファイト周辺で γ デンドライト成長の駆動力は相対的に大きくなっている。この駆動力の増加により、オーステナイトがグラファイト周辺で核生成したり、 γ デンドライトがグラファイトを取り囲んだりしたと考えられる。

また、金属と非金属の共晶合金では一つの相は一方の相の良好な核生成サイトとなるが、その逆は成立しない一方向核生成 (One-way-nucleation)^{58)~60)} が知られている。本観察では、過共晶合金の観察のみであり、さらに核生成過冷度を正確に評価できないため、オーステナイトとグラファイトにおいてもこの関係により核生成が理解できるデータは得られなかった。

4. ま と め

時間分解 X 線イメージングにより、初期 Mg 組成が 0.04 mass% の過共晶鉄を対象に、初晶グラファイト、 γ

デンドライト及び共晶の凝固過程の観察を行った。同じ試料の溶解・凝固の手順を繰り返すことで蒸発により Mg 濃度は低下し、Mg 濃度の低下にともなう凝固形態の変化を確認できた。

- 1) 1 回目の凝固では、グラファイトの核生成後、球形状を保持したまま成長した。また、グラファイトの成長速度は初期が高く、成長とともに低下した。 γ デンドライトの成長及び共晶凝固が起こり、粒径 30 μm 程度のグラファイトが凝固組織に取り込まれた。
- 2) 2 回目、3 回目の凝固においても、核生成後のグラファイトは球状の形状を保ちながら成長した。粒径が 30 μm 程度の球状のグラファイトから板状のグラファイトが急速に成長し、ほとんどのグラファイトが片状のグラファイトに遷移した。また、グラファイトの核生成数も低下した。
- 3) 溶解を行うたびに溶液中より Mg の蒸気の発生を確認しており、溶解・凝固を繰り返すことで溶液中の Mg が低下することを定性的に確認できた。
- 4) 初晶グラファイトが単独で成長した温度範囲は、1 回目 (10 K/min) の凝固では 27 K であった。2 回目 (5 K/min)、3 回目 (20 K/min) ではそれぞれ 63 K、32 K となった。Mg 量の減少とともにグラファイトが単独で成長する温度範囲が増加した。
- 5) Mg 量の減少とともに成長温度範囲が増加した原因として、a) グラファイトの核生成が起こる過冷度が小さくなる (速度論的效果) と b) グラファイトの液相線温度と共晶温度の差が小さくなる (熱力学的効果) のいずれか、あるいはその両方が考えられる。
- 6) 球状のグラファイトの成長を解析した結果、Mg 量及び冷却速度に関係なく、粒径は成長時間の 1/4 乗にほぼ比例していた。物質収支から考えると、成長にともないグラファイトの成長界面は過冷度が増加すると考えられ、他の成長モードへの遷移が起こりやすくなる。
- 7) オーステナイトがグラファイト周辺で核生成すること、 γ デンドライトがグラファイトを取り囲むように成長することを確認した。観察結果は、グラファイト周辺はオーステナイトに対して過冷していることを示している。このようなグラファイトの取り囲みが、冷却後のグラファイトとフェライトの配置に影響している可能性がある。

本研究を実施する際、必要となるサンプルの製造にあたって、虹技株式会社 技術部 技術開発グループの岩根潤氏 (工博)、佐々木稔氏、藤尾和樹氏らには多大なご協力を頂きました。ここに感謝の意を示させて頂き、御礼とさせて頂きます。本研究は、SPring-8 の BL20B2 にて実施した長期利用課題 (課題番号: 2008A0014-2009B0014, 2011B1247) 及び一般研究課題 (課題番号: 2010A1420, 2011A1209, 2011A1317) のビームタイムを使用した。また、科学研究費基盤研究 (A) (課題番号: 24246124)、基盤研究 (S) (課題番号: 24226018) の成果を含んでいる。これらの助成に対して深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 鑄造工学便覧 (丸善) (2002) 235 新版
- 2) 鑄鉄の材質 (日本鑄造工学会) (2012) 38
- 3) H. Morrogh and J. W. Grant : *J. Iron and Steel Inst. London*, 155 (1947) 321
- 4) H. Morrogh and J. W. Grant : *Foundry Trade Journal*, (1948, 7, 8) 27
- 5) A. P. Gagnebin, K. D. Millis and N. B. Pilling : *The Iron Age*, 17 (1949) 77
- 6) A. P. Gagnebin, K. D. Millis and N. B. Pilling : *The Iron Age*, 24 (1949) 97
- 7) F. H. Buttner, H. F. Taylor and John Wulff : *American Foundryman*, 20 (1951) 49
- 8) J. Keverian and H. F. Taylor : *American Foundryman*, 22 (1953) 85
- 9) J. Keverian and H. F. Taylor : *Trans. AFS*, 65 (1957) 212
- 10) J. C. Sawyer and J. F. Wallace : *AFS Cast Metals Res. Jour.*, 5. (1969) 83
- 11) G. T. van Rooyen and G. Paul : *Metal Science*, 8 (1974) 370
- 12) Y. Ueda and M. Takita : *Imono*, 50 (1978) 617
- 13) B. Dhindaw and J. D. Verhoeven : *Met. Trans.*, 11A (1980) 1049
- 14) S. V. Subramanian, D. A. R. Kay and G. R. Prudy : *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 34 (1985) 47
- 15) D. M. Stefanescu : *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 34 (1985) 151

- 16) D. Argo and J. E. Gruzleski : *Mat. Sci.*, 2 (1986) 1019
- 17) C. R. Loper : *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 34 (1985) 57
- 18) H. Nakae and H. Shin : *Proc. of the International Conference on the Science of Casting and Solidification*, (2001) 336
- 19) H. Nakae, H. Shin, M. Hara and Y. Harada : *JFS*, 75 (2003) 337
- 20) S. Jung, T. Ishikawa and H. Nakae : *Mat. Sci.*, A 476 (2008) 350
- 21) A. De Sy : *Metal Progress*, 57 (1950) 774
- 22) R. J. Warrick : *AFS Trans*, 74 (1966) 722
- 23) M. H. Jacob, T. J. Law, D. A. Melford and M. J. Stowell : *Metals Tech.*, 1 (1974) 490
- 24) M. J. Lalich and J. R. Hitchings : *AFS Trans*, 84 (1976) 653
- 25) Y. Igarashi and S. Okada : *Hitachi Metals Technical Review*, 13 (1997) 65
- 26) Y. Igarashi and S. Okada : *JFS*, 70 (1998) 329
- 27) Y. Igarashi and S. Okada : *Int. J. Cast Metals Res.*, 11 (1998) 83
- 28) Y. Igarashi and S. Okada : *JFS*, 71 (1999) 745
- 29) H. Nakae, Y. Igarashi and Y. Ono : *JFS*, 73 (2001) 111
- 30) A. A. Gorshkov : *Lit. Proizv.*, 3 (1955) 17
- 31) S. I. Karasay : *Ductile Iron Production Practice, American Foundrymen's Society publishing*, (1985) 24
- 32) S. Yamamoto, B. Chang, Y. Kawano, R. Ozaki and Y. Murakami : *Met. Sci.*, 12 (1978) 239
- 33) H. Itofuji : *AFS Trans.*, 104 (1996) 79
- 34) R. H. Mathiesen, L. Arnberg, F. Mo, T. Weitkamp, A. Snigirev : *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999) 5062
- 35) R. H. Mathiesen, L. Arnberg, K. Ramsoskar, T. Weitkamp, C. Rau, A. Snigirev : *Metall. Mater. Trans. B* 33 (2002) 613
- 36) H. Yasuda, I. Ohnaka, K. Kawasaki, A. Sugiyama, T. Ohmichi, J. Iwane, K. Umetani : *J. Cryst. Growth* (2004) 262 645
- 37) N. Mangelinck, T. H. Nguyen, G. Reinhart, T. Schenk, V. Cristiglio, M. D. Dupouy, J. Gastaldi, B. Billia, J. Hartwig : *J. Phys. D* 38 (2005) A28
- 38) R. H. Mathiesen, L. Arnberg : *Mater. Sci. Eng. A* 413 (2005) 283
- 39) R. H. Mathiesen, L. Arnberg : *Acta Mater.* 53 (2005) 947
- 40) T. Schenk, T. H. Nguyen, J. Gastaldi, G. Reinhart, V. Cristiglio, N. Mangelinck, H. Klein, J. Hartwig, B. Grushko, B. Billia, J. Baruchel : *J. Cryst. Growth* 275 (2005) 201
- 41) B. Li, H. D. Brody, D. R. Black, H. E. Burdette, C. Rau : *J. Phys. D* 39 (2006) 4450
- 42) R. H. Mathiesen, L. Arnberg, P. Bleuet, A. Somogyi : *Metall. Mater. Trans. A* 37 (2006) A 2515
- 43) L. Arnberg, R. H. Mathiesen : *JOM*, 59 (2007) 20
- 44) D. Ruvalcaba, R. H. Mathiesen, D. G. Eskin, L. Arnberg, L. Katgerman : *Acta Mater.* 55 (2007) 4287
- 45) G. Reinhart, A. Buffet, H. T. Nguyen, B. Billia, H. Jung, N. Mangelinck, N. Bergeon, T. Schenk, J. Hartwig, J. Baruchel : *Metall. Mater. Trans. A*, 39A (2008) 865
- 46) H. Yasuda, Y. Yamamoto, N. Nakatsuka, T. Nagira, M. Yoshiya, A. Sugiyama, I. Ohnaka, K. Umetani, K. Uesugi : *Int. J. Cast Met. Res.*, 21 (2009) 125
- 47) T. M. Wang, J. J. Xu, T. Q. Xiao, H. L. Xie, J. Li, T. J. Li, Z. Q. Cao : *Phys. Rev. E*, 81 (2010) 042601
- 48) S. Boden, B. Willers, S. Eckert, G. Gerbeth : *Int. J. Cast Met. Res.* 22 (2009) 30
- 49) H. Yasuda, Y. Yamamoto, N. Nakatsuka, T. Nagira, M. Yoshiya, A. Sugiyama, I. Ohnaka, K. Umetani, K. Uesugi : *Int. J. Cast Met. Res.* 22 (2008) 15
- 50) H. Yasuda, T. Nagira, M. Yoshiya, N. Nakatsuka, A. Sugiyama, K. Uesugi, K. Umetani : *ISIJ Int.* 51 (2011) 402
- 51) H. Yasuda, T. Nagira, M. Yoshiya, M. Uesugi, N. Nakatsuka, M. Kiire, A. Sugiyama, K. Uesugi, K. Umetani : *IOP Conf. Ser. Materials Science and Engineering* 27 (2012) 012084
- 52) T. Nagira, C. M. Gourlay, A. Sugiyama, M. Uesugi, Y. Kanazawa, M. Yoshiya, K. Uesugi, K. Umetani, H. Yasuda : *Scr. Mater.* 64 (2011) 1129
- 53) C. M. Gourlay, A. K. Dahle, T. Nagira, N. Nakatsuka, K. Nogita, K. Uesugi, H. Yasuda : *Acta Mater.* 59 (2011) 4933

- 54) H. Yasuda, T. Nagira, M. Yoshiya, A Sugiyama, N. Nakatsuka, M. Kiire, M. Uesugi, K. Uesugi, K. Umetani, K. Kajiwara, : *IOP Conf. Ser. : Mater. Sci. Eng.*, 33 (2012) 012036
- 55) S. Morita, H. Yasuda, T. Nagira, C. M. Gourlay, M. Yoshiya, A. Sugiyama: *IOP Conf. Ser. : Mater. Sci. Eng.*, 33 (2012) 012053
- 56) A. Sugiyama, H. Yasuda, T. Nagira, M. Yoshiya, K. Uesugi, K. Umetani and I. Ohnaka : *JFS*, 83 (2011) 131
- 57) V. E. Cosslett, W. C. Nixon, *J. Appl. Phys.*, 24 (1953) 616-623
- 58) B. E. Sundquist, L. F. Mondolfo: *Trans. Metall. Soc. Of AIME* 221 (1961) 157
- 59) L. F. Mondolfo: *Metall. Trans. 2* (1971) 1254
- 60) H. Nakae, Y. Igarashi: *JFS*, 74 (2002) 197