

# 鑄鉄における黒鉛成長過程ならびに 組織形成過程の直接観察

Direct observation of the formation of graphite and structure in the cast iron.

主任研究員: 杉山明

分担研究員: 入澤毅、安田秀幸

## 1. 背景と目的

産業に利用される鑄鉄の歴史は古く、極めて多方面で利用されている。多くは鑄造品として生産され、複雑な成形品にも利用される。しかしながら、組織としては鉄基の母相にグラファイトが分散したような、いわゆる複合材料であり、グラファイト量が多いため硬く伸びがなくて脆いといった欠点がある。これらの力学的、物理的性質は晶出するグラファイト形態に依存し、その形態の予測と制御は長年の課題の一つとなっている。片状で晶出するグラファイトは、グラファイトの先端が母相組織破壊の起点となることから、靱性が低く、その大きさや分布状況が鑄鉄の力学的性質に影響を及ぼすと考えられている。一方球状化したグラファイトは、グラファイトと母相界面が破壊の起点となる確率が低く、靱性の大幅な改善につながる事が知られている。しかしながら、これらのグラファイトの晶出過程やその形態の形成過程を直接観察することは困難であり、凝固後の組織観察等によって得られる情報からそのメカニズムが類推されてきた。そのため、球状化したグラファイトと片状のグラファイトは異なる成長メカニズムで論じられることが多々あったが、研究者らのこれまでの観察の結果、双方のグラファイト共に晶出直後の形成過程は同じであることが明らかとなってきた。そこで、本研究では、片状のグラファイトに着目し、その成長過程と基地組織の形成過程について明らかにすることを目的とした。

本研究では、大型放射光施設 SPring-8 を利用し、凝固過程の直接観察を行った。SPring-8 では、凝固途中の金属内部を透過できる強度と輝度を有する高輝度放射光を得ることができ、この光と、研究者らが持つ熔融金属液膜を 100  $\mu\text{m}$  に保持できる技術を活用して、観察を遂行した。

## 2. 方法

観察に用いた試料の組成を Table 1 に示す。いずれの試料も実用合金を想定したものであり、炭素当量(CE 値)で分類した。試料の大きさは、約 10mm $\times$ 10mm とし、厚さは約 100  $\mu\text{m}$  とした。試料は、BN の外枠と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 製の観察窓からなる観察用セル(鑄型)に固定した。

観察は、SPring-8におけるイメージングのビームラインであるBL20XUで行った。観察機器は、真空チャンバー、黒鉛ヒータ(溶解炉)、ディフューザー、撮影用カメラなどからなる。これらの観察装置は、放射光施設における直接観察に特化して開発されたものであり、1500℃程度の高温保持が可能である。真空チャンバーは壁内を水が循環する仕組みとなっており、輻射加熱による破損を予防している。撮影時は炉体を断熱体で覆い、熱放射を防ぐ工夫が施されている。撮影は、可視光変換型CCDカメラを利用した。観察用セルは、黒鉛ヒータの間に固定し、ヒータごと真空チャンバー内に設置した。真空チャンバー内は約1Pa程度の真空状態とした。ヒータの温度は、セルの直近に配置した熱電対で制御し、溶解後の試料を一定速度で冷却した。冷却速度は、5K/min、10K/min、20K/min、50K/min、100K/minとした。

画像のコントラストを明瞭にするために、放射線強度を調整し、21keVに設定した。得られた画像は連続した静止画であり、約0.2秒間隔で記録した。得られた画像は、ビームの入っていない画像、ディフューザーを用いて強度を弱めたビームだけが写っている画像、液相領域だけの画像などから補正し、不要なノイズを除去した。

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	C.E.
Hypo eutectic1	2.85	1.43	0.52	0.016	0.076	0.023	0.10	3.3
Hypo eutectic2	3.56	1.6	0.41	0.013	0.01	0.025	0.11	4.1
Eutectic	3.52	2.04	-	-	-	-	-	4.2
Hyper eutectic	3.55	2.52	0.06	0.016	0.0053	0.015	0.01	4.4

Table1 試料の組成(分析結果)

### 3.結果

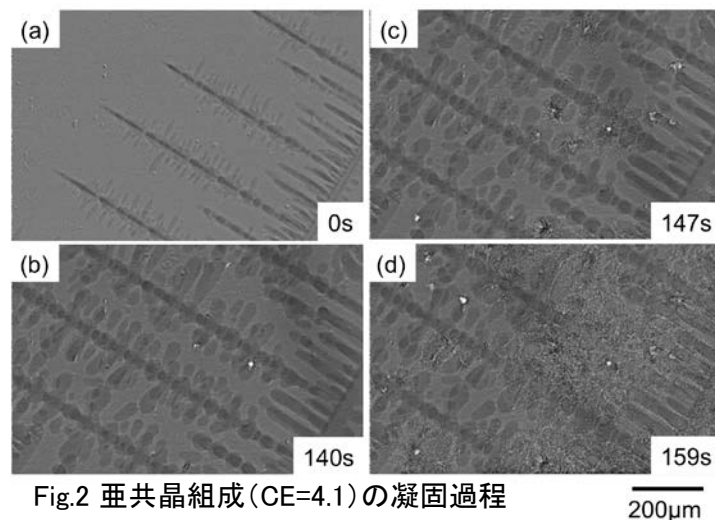
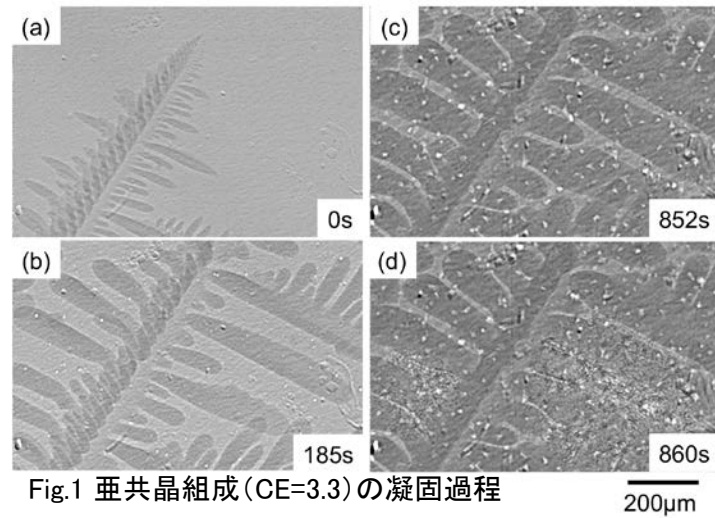
#### 3.1 放射光による観察

いずれの試料においても、明瞭な連続画像を得ることができた。以下、それぞれの炭素当量における試料の特徴を記す。

亜共晶組成(CE=3.3)(10K/min)の場合、まず、初晶オーステナイトのデンドライトが画面左下から大きく成長し Fig.1(a)、その後、デンドライトの成長が停滞した(b)。初晶晶出から150K程度で、液相部分に白い粒状の物体が晶出した(c)。透過像では密度の低い物体が白く見えることから、ここで生じた物体は粒状グラファイトと推定できる。さらに、100K程度温度が低下すると、デンドライト樹間から共晶組織が形成され(d)、画面全体に広がった。共晶組織は、ある一点を起点として放射状に広がる傾向があり、所謂共晶セルを形成しているものと考えられる。

共晶に近い亜共晶組成(CE=4.1)(10K/min)の場合(Fig.2)、組織形成のシーケンスは

CE=3.3 の場合とほぼ同様であった。しかしながら、粒状グラファイトの晶出形態は異なっていた。CE=3.3 の場合、小さな粒状のグラファイトが液相中から晶出した後、共晶組織が粒状グラファイトと無関係に形成された。CE=4.1 の場合、グラファイトは粒状に晶出した後、直ちに片状に成長し、共晶組織が粒状グラファイトを中心に放射状に形成された。



共晶組成 (CE=4.2) (5K/min) の場合、初晶のオーステナイトデンドライトが先行して晶出した (Fig.3(a))。ほぼ同時に粒状グラファイトも晶出しており、一部浮上する様子が見られた(a)(b)。さらに、デンドライトの成長に追従するように共晶組織が広がり(c)(d)、視野全体を覆って凝固が完了した。共晶組織は、液相のみの領域から晶出することはなく、オーステナイトデンドライト近傍で、追従するように晶出した。

過共晶組成 (CE=4.4) (10K/min) の場合、まず、初晶のグラファイトが晶出し、大きく花弁状に成長した (Fig.4(a))。初晶グラファイトが 300 µm程度になった時点で、画面下部からオーステナ

イトのデンドライトが先行相として晶出し(b)、その周囲に 100  $\mu\text{m}$ 程度の小さな粒状グラファイトが晶出した(c)。その後、オーステナイトデンドライトを追従するように共晶組織が晶出し(d)、視野全体を覆って凝固が完了した。

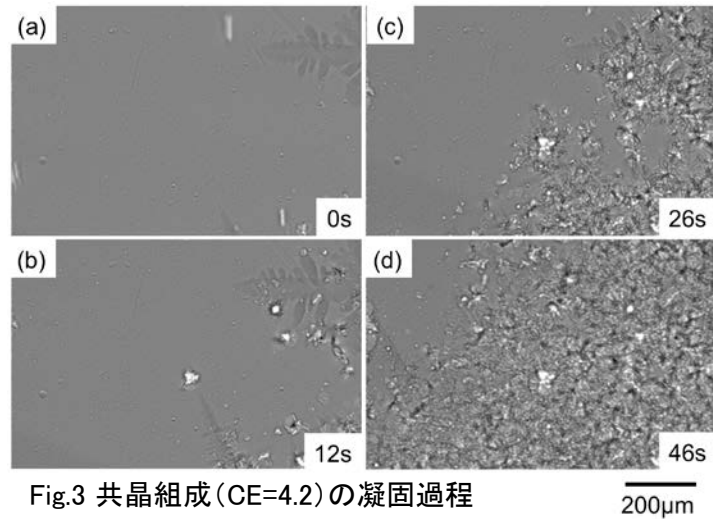


Fig.3 共晶組成 (CE=4.2)の凝固過程

200 $\mu\text{m}$

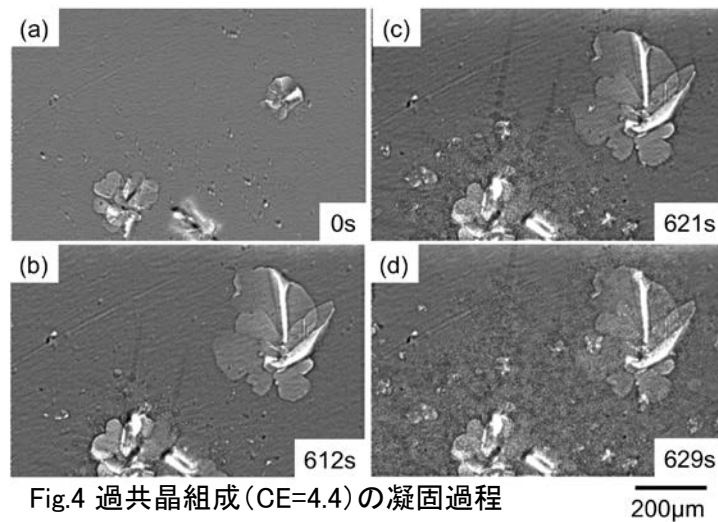


Fig.4 過共晶組成 (CE=4.4)の凝固過程

200 $\mu\text{m}$

### 3.2 光学顕微鏡による観察

観察後の組織について、光学顕微鏡を用いて観察した (Fig.5)。亜共晶組成 (CE=3.3) の場合(a)、大部分を占めるデンドライトとその樹間の共晶組織が特徴的である。しかしながら、光学顕微鏡組織は試料の断面を表しているに過ぎず、直接観察結果から得られた印象とは大きく異なっている。亜共晶組成においても、デンドライト周囲は共晶組織に覆われており、これらを3次的にイメージする必要があることがわかった。一方、デンドライト内部にグラファイトの存在は認められず、共晶組織形成時に初晶デンドライト内部へのグラファイトの侵入は生じないことがわかった。これは、空間の透過像である直接観察結果からは判断できない情報であり、

双方の情報を補完する重要性が示された。

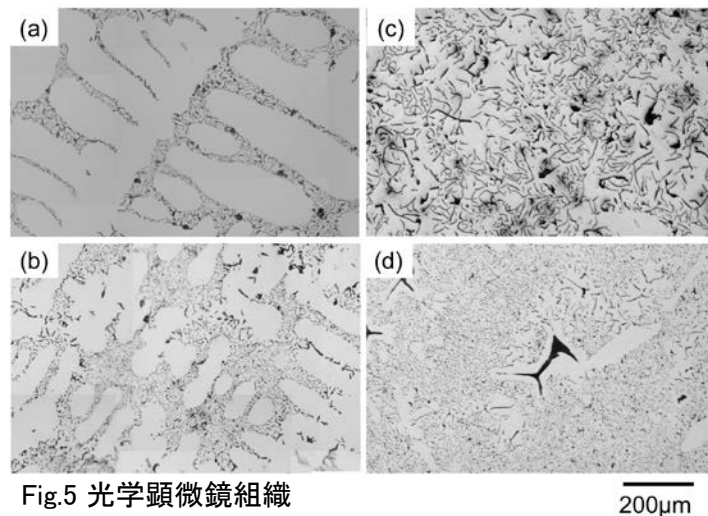


Fig.5 光学顕微鏡組織

200µm

(a)亜共晶組成 (CE=3.3)、(b)亜共晶組成 (CE=4.1)

(c)共晶組成 (CE=4.2)、(d)過共晶組成 (CE=4.4)

共晶組成に近い亜共晶組成 (CE=4.1) の場合 (b)、大きなデンドライトと樹間の共晶組織といった、CE=3.3 の場合に近い結果が得られた。従って、CE=3.3 の試料との共晶組織の形成過程の相違は、光学顕微鏡組織からは判断できない。すなわち、CE=4.1 の場合は、球状のグラファイトが晶出した後、そこを中心として共晶組織が広がったが、光学顕微鏡組織を見る限りにおいては、そのような相形成のシーケンスを確認することは出来ない。共晶組織の起点となったグラファイトを、断面写真から得ることは不可能であり、これを高い時間分解能で観察できる点において、放射光を用いた直接観察は極めて有効である。

共晶組成 (CE=4.2) の場合 (c)、観察領域全面にわたってヒゲ状のグラファイトと共晶組織が観察された。しかしながら、直接観察のシーケンスで得られた、オーステナイトデンドライトは観察できなかった。光学顕微鏡の結果からは、凝固過程におけるオーステナイトデンドライトの晶出と成長を推定することは困難である。一方、直接観察結果では、奥行き方向の情報が重複して得られるため、シーケンスの情報は得られても全体の構造を理解することは困難である。組織の断面を切り取って明示できる光学顕微鏡観察との補完的観察が不可欠な例といえる。

過共晶組成 (CE=4.4) の場合、片状のグラファイトとそれを取り囲むオーステナイト相、および共晶組織が観察された。共晶組成の結果と異なり、過共晶組成の場合はオーステナイトデンドライトの痕跡を観察することが出来た。初晶のグラファイトが晶出した後は、試料の組成が共晶に近くなると考えられるが、単純に共晶組成の鑄鉄として凝固が進行するわけではないことが推定される。本研究の場合、試料が過冷して亜共晶側にずれるため、デンドライトが観察できたと考えられる。

#### 4.まとめ

大学間連携組織研究組織において、鑄鉄の凝固過程の直接観察に取り組んだ。放射光による金属材料の直接観察技術は、大阪大学(現京都大学)の安田秀幸教授のグループにおいて10年以上の年月をかけて開発されてきたものであり、世界的に見ても唯一の実験設備といえる。これらを駆使することで、通常は観察することが出来ない鑄鉄の凝固過程を、リアルタイムで観察し、そのシーケンスを明らかにすることが出来た。また、大阪産業大学においては、凝固後の鑄鉄の組織観察を実施した。これは、極めて伝統的な手法であるが、試料の一断面を高い空間分解能で観察することが可能であり、詳細な構造を直接観察結果と比較する上で、有効な手段であるといえる。

片状黒鉛鑄鉄の組織形成過程は、状態図等で考えられているシーケンスと比較して異なる部分があり、非常に興味深い。一般的に、亜共晶鑄鉄の場合、初晶オーステナイトが晶出し、その後共晶組織が出現して凝固が完了すると考えられている。しかしながら、実用的な組成の鑄鉄を、実用的な冷却速度で凝固させた場合、初晶オーステナイトに続き、粒状のグラファイトが晶出することがわかった。これは、組成を変えても同じ傾向があり、過共晶組成においても、初晶グラファイト、オーステナイトデンドライト、粒状グラファイト、共晶組織の順に形成された。

一方、光学顕微鏡観察結果からは、それぞれの組成の材料において、従来通りの観察結果が得られた。すなわち、亜共晶組成の場合はデンドライトの周りを共晶組織が取り囲み、デンドライト内部にグラファイトの侵入などは無かった。過共晶組成の場合は、大きな初晶グラファイトと、それを取り囲むオーステナイト相、および、デンドライトと共晶組織が見られた。これらから、放射光による観察は、特殊な条件下での特殊な事例ではなく、ごく一般的な凝固形態の一例であるといえる。

#### 5.今後の課題

本研究によって明らかとなった、実用的な鑄鉄の凝固過程における、平衡凝固とは異なるシーケンスを取り込んだ新たなモデル作成を試みる。ただし、従来のマクロな熱移動による凝固計算モデルでは、今回の結果に見られたような現象を考慮することは困難であるため、計算手法そのものを検討する必要がある。

# 鑄鉄における黒鉛成長過程ならびに組織形成過程の直接観察

杉山 明(工学部)

## 1.背景と目的

鑄鉄は、産業の基盤となる非常に重要な材料であり、従来様々な研究が行われてきた。また、これらの研究成果に基づき、種々改良が施されてきている。しかしながら、鑄鉄は鉄基のマトリクスにグラファイトが混合した複合組織を形成するため、その形成過程にはまだまだ不明な点が多い。

本研究では、鑄鉄の組織形成過程に関して、放射光を用いた凝固過程の直接観察を行うとともに、従来用いられてきた光学顕微鏡による組織観察を併用することで、室温において観察される凝固組織と、凝固過程で形成される組織との対応関係を明確にした。

## 2.方法

観察に用いた試料は実用合金を想定したものであり、炭素当量(CE 値: $CE=\%C+1/3\%Si$ )で分類した。すなわち、亜共晶 1(CE=3.3)、亜共晶 2(CE=4.1)、共晶(CE=4.2)、過共晶(CE=4.4)の 5 種類とした。試料の大きさは、直接観察実験の条件に依存し、実験開始時点で約  $10\times 10\times 0.1\text{mm}$  とした。

凝固過程の直接観察は、高輝度光科学研究センター(Spring-8)にて行った。観察に必要な実験装置は、大阪大学の安田研究室所有のものを借用して使用した。

光学顕微鏡観察は、倒立型光学顕微鏡で行った。観察装置は、大阪産業大学の入澤研究室のものを使用した。

## 3.結果

直接観察結果と、光学顕微鏡組織を比較した場合、直接観察結果には 3 次元的な厚さ方向の情報が含有されており、光学顕微鏡組織は、試料のある断面を切り取った、2 次元の情報という点に特徴がある。一見すると、3 次元の情報の方が情報量が豊富な印象を受けるが、空間的に情報が重なってしまい、凝固後の組織的特徴は、むしろ把握しにくいことがわかった。一方、2 次元の情報である、光学顕微鏡組織は、断面情報のみであるため、組織の形態的特徴がはっきりとしており、最終凝固形態の把握には適していた。

一方、直接観察結果は、時間発展情報を内包しており、光学顕微鏡組織は、凝固後のある一点の時間情報しか持っていない。従って、光学顕微鏡組織を直接観察結果で補完することで、より詳細な組織形成シーケンスが得られる可能性がある。

例えば、亜共晶組成(CE=3.3)の場合、デンドライトとその樹間の共晶組織の場合、デンドライト内部に共晶組織の侵入がないことが光学顕微鏡組織から明らかとなり、直接観察結果からは、オーステナイトデンドライトの後に共晶組織が形成されることがわかるため、オーステナイトデンドライトの成長後には、共晶組織の中の、特に炭素はその中に侵入しないという補完的信息が得られた。この情報は、どちらか一方では把握困難であり、本研究の協力関係によって明らかになったと考えられる。

また、過共晶組成(CE=4.4)の場合、光学顕微鏡組織から、片状のグラファイトとそれを取り囲むオーステナイト相、および共晶組織が観察された。この場合でも、それぞれの組織の形成過程は、直接観察結果によって補完することが出来た。

#### 4.まとめ

光学顕微鏡観察結果と、放射光による直接観察結果は、それぞれの結果を補完する関係にあり、両者の特徴を把握して、観察実験に供することが重要である。



# 直接観察後の鑄鉄の組織について

入澤 毅(工学部)

## 1.背景と目的

鑄鉄は、非常に歴史の長い材料である。しかしながら、現在に至っても産業の中心材料として日々研究され、機能の改善、強化が図られている。機能強化の一つの手法は、その組織を制御することであり、組織制御のためには、組織の形成過程を理解する必要がある。

本研究では、直接観察によって組織の形成シーケンスを観察し、実験後の組織と比較することで、組織形成過程の詳細をより詳細に理解することを目的とした。

## 2.方法

観察に用いた試料は実用合金を想定したものであり、炭素当量(CE 値:CE=%C+1/3%Si)で分類した。すなわち、亜共晶 1(CE=3.3)、亜共晶 2(CE=4.1)、共晶(CE=4.2)、過共晶(CE=4.4)の 5 種類とした。試料の大きさは、直接観察実験の条件に依存し、実験開始時点で約 10×10×0.1mm とした。直接観察実験終了後は、中央に穴が開いた試料や、丸く変形した試料が多かった。また、厚さが約 0.1mm と薄いため、ブロック状の樹脂に埋めて研磨を行った。

観察は、倒立型光学顕微鏡で行った。直接観察領域と同じ領域を観察するため、試料の全体像を撮影した後、PC 上でデジタル合成した。

## 3.結果

亜共晶組成(CE=3.3)の場合、大部分を占めるデンドライトとその樹間の共晶組織が特徴的である。デンドライト内部にグラファイトの存在は認められず、共晶組織形成時に初晶デンドライト内部へのグラファイトの侵入は生じないことがわかった。これは、直接観察結果からは判断できない情報であり、双方の情報を補完する重要性が示された。

共晶組成に近い亜共晶組成(CE=4.1)の場合、大きなデンドライトと樹間の共晶組織といった、CE=3.3 の場合に近い結果が得られた。しかしながら、共晶組織の起点となったグラファイトの晶出と成長を、断面写真から類推することは不可能であり、これを高い時間分解能で観察できる点において、放射光を用いた直接観察は極めて有効である。

共晶組成(CE=4.2)の場合、観察領域全面にわたってヒゲ状のグラファイトと共晶組織が観察された。しかしながら、光学顕微鏡の結果からは、凝固過程におけるオーステナイトデンドライトの晶出と成長を推定することは困難であった。

過共晶組成(CE=4.4)の場合、片状のグラファイトとそれを取り囲むオーステナイト相、および共晶組織が観察された。過共晶組成の場合はオーステナイトデンドライトの痕跡を観察することができた。

## 4.まとめ

亜共晶組成の場合はデンドライトの周りを共晶組織が取り囲み、デンドライト内部にグラファイトの侵入などは無かった。過共晶組成の場合は、大きな初晶グラファイトと、それを取り囲むオーステナイト相、および、

デンドライトと共晶組織が見られた。これらから、放射光による観察は、特殊な条件下での特殊な事例ではなく、ごく一般的な凝固形態の一例であるといえる。

# 放射光を用いた鋳鉄の凝固過程の直接観察

安田 秀幸(大阪大学)

## 1.背景と目的

金属材料は、凝固後の組織断面から組織形成過程を類推してきた。しかしながら、これらの手法では凝固過程の詳細を得ることは難しく、凝固途中の急冷試料などから、種々の凝固モデルが構築されてきた。

一方、凝固過程の直接観察実験としては、有機材料を用いた研究が行われており多くの成果が得られている。しかしながら、金属材料との物性値の違いなど、相違点も多い。近年、放射光を利用した金属材料内部の直接観察技術が発達し、実際の金属材料を用いた凝固過程の直接観察が可能となってきた。本研究では、放射光を用いた鋳鉄の凝固過程の直接観察を行った。

## 2.方法

観察に用いた試料は実用合金を想定したものであり、炭素当量(CE 値: $CE=\%C+1/3\%Si$ )で分類した。すなわち、亜共晶 1(CE=3.3)、亜共晶 2(CE=4.1)、共晶(CE=4.2)、過共晶(CE=4.4)の 5 種類とした。試料の大きさは、約  $10\times 10\times 0.1\text{mm}$  とした。試料は、BN の外枠と  $Al_2O_3$  製の観察窓からなる観察用セル(鋳型)に固定した。

観察機器は、真空チャンバー、黒鉛ヒータ(溶解炉)、ディヒューザー、撮影用カメラなどからなる。観察用セルは、黒鉛ヒータの間に固定し、ヒータごと真空チャンバー内に設置した。真空チャンバー内は約 1Pa 程度の真空状態とした。ヒータの温度は、セルの直近に配置した熱電対で制御し、溶解後の試料を一定速度で冷却した。冷却速度は、5K/min、10K/min、20K/min、50K/min、100K/min とした。

## 3.結果

亜共晶組成(CE=3.3)の場合、まず、初晶オーステナイトのデンドライトが成長した。続いて、液相部分に粒状のグラファイトが晶出した。さらに温度が低下すると、デンドライト樹間から共晶組織が形成され、画面全体に広がった。

共晶に近い亜共晶組成(CE=4.1)の場合、組織形成のシーケンスは CE=3.3 の場合とほぼ同様であった。しかしながら、CE=4.1 の場合、グラファイトは粒状に晶出した後、直ちに片状に成長し、共晶組織が粒状グラファイトを中心に放射状に形成された。

共晶組成(CE=4.2)の場合、初晶のオーステナイトデンドライトの晶出とほぼ同時に粒状グラファイトが晶出し、一部浮上する様子が見られた。さらに、デンドライトの成長に追従するように共晶組織が広がり、視野全体を覆って凝固が完了した。

過共晶組成(CE=4.4)の場合、初晶のグラファイトが大きく花卉状に成長した。その後、オーステナイトのデンドライトが晶出し、その周囲に小さな粒状グラファイトが晶出した。さらに、オーステナイトデンドライトを追従するように共晶組織が晶出し、視野全体を覆って凝固が完了した。

## 4.まとめ

実用的な組成の鋳鉄を、実用的な冷却速度で凝固させた場合、初晶オーステナイトに続き、粒状のグラフ

ァイトが晶出することがわかった。これは、組成を変えても同じ傾向があり、過共晶組成においても、初晶グラファイト、オーステナイトデンドライト、粒状グラファイト、共晶組織の順に形成された。