アンチモン添加した FCD450 鋳鉄の機械的性質とミクロ組織の関係 および球状黒鉛の形態観察

Relationship between Mechanical Properties and Microstructure, and Morphological Observation of Spheroidal Graphite in FCD450 Cast Iron Added Antimony

原 敬道^{*,**}・黒木健太^{*}・松田健二^{***}

才川清二^{***}・寺山清志^{***}・池野 進^{****}

Takamichi HARA, Kenta KUROKI, Kenji MATSUDA, Seiji SAIKAWA, Kiyoshi TERAYAMA and Susumu IKENO

(Received August 11. 2014)

The effect of minor addition of antimony (Sb) and rare earth metal (REE) on microstructure and mechanical properties in the ductile cast iron (FCD450, (JIS G5502)), especially the morphology of spheroidal graphite, were investigated by TEM technique for TEM samples prepared by a focused ion beam (FIB) method. The increasing of amounts of Sb increased strength and hardness, and decreased elongation and impact absorption energy of alloys. The mean size of spheroidal graphite decreased, while the area fraction of pearlite increased with increasing amount of Sb. The alloy including 0.1%Sb had a spheroidal graphite which shows a smooth surface and clear sphere. The thin foil was sectioned from this spherical graphite by FIB method and observed by transmission electron microscope. This spheroidal graphite consisted of annular layers which was indexed as the graphite structure based on the analysis of SAED patterns. The addition of REE to this alloy did not affected on its mechanical properties and microstructure in the present work.

Key Words: Ductile Cast Iron, Spheroidal Graphite, Antimony, Rare Earth Metal, Transmission Electron Microscopy

1. 緒言

鋳鉄中の球状黒鉛の生成過程については古くから調べられており、とくに形態の変化に対する凝固条件、添加元素の効果については多くの報告がある。鋳鉄中の黒鉛形態と Fe-C 系状態図の関係をにおいては、球状黒鉛は液相が存在する状態で形成するとされる¹⁾。

著者らは、JIS FCD450 相当の鋳鉄中に存在する球状黒鉛の形態とその内部構造について透過型電子顕微鏡を用いて調べ、従来報告されている黒鉛の生成挙動と比較した。その結果、球状黒鉛は中心部と外周部で構造が異なる組織を示し、中心部は常に<0001>に近い方位を示すこと、外周部は<0001>方向が半径方向とほぼ平行に存在していることを確認した。さらに、観察に使用した鋳鉄中に存在した球状黒鉛には、いわゆる核となる物質が存在するものではないものがほぼ同程度の割合で存在していることを報告し

た²⁾。一方、大型の球状黒鉛鋳鉄物を製造すると中心部にチャンキー黒鉛と称する異常黒鉛が生成することが知られている。この異常黒鉛の生成により機械的性質、とくに伸びや衝撃値の減少が大きいとされ、チャンキー黒鉛の生成防止の対策の一つとして、アンチモン (Sb) の微量添加が挙げられている³⁾。また、希土類金属 (REE) は球状化剤に含まれることが多いが、コスト低減あるいは昨今の国際事情から REE 添加量は低減が望まれている⁴⁾。

本研究では、Sb 添加した FCD450 相当の鋳鉄中に形成される球状黒鉛の立体的な形態をエッチング法と走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察によって行うとともに、球状黒鉛の構造を調べるために、集束イオンビーム加工装置 (FIB) を用いて球状黒鉛から薄膜試料を取り出して透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察ならびに電子回折 (SAED) 図形による構造解析を行うことで、鋳鉄中の球状黒鉛の形態に対する Sb 添加および REE 有無の影響について調べた。

* 富山大学大学院 理工学教育部 (〒 930-8555 富山県富山市五福 3190)

Graduate School of Science and Engineering for Education, University of Toyama (3190, Gofuku, Toyama-shi, Toyama, 930-8555, Japan)

** コマツキャストエクス(株) (〒 935-8501 富山県氷見市下田子 1-3)

Komatsu Castex Ltd., (1-3, Shimotago, Himi-shi, Toyama, 935-8501, Japan)

*** 富山大学大学院 理工学研究部 (〒 930-8555 富山県富山市五福 3190)

Graduate School of Science and Engineering for Research, University of Toyama (3190, Gofuku, Toyama-shi, Toyama, 930-8555, Japan)

**** 北陸職業能力開発大学校 (〒 937-0856 富山県魚津市川縁 1289-1)

Hokuriku polytechnic collage (1289-1, Kawabuchi, Uozu, Toyama, 937-0856, Japan)

2. 実験方法

2.1 合金の作製方法

本実験で用いた合金は、一般的な球状黒鉛鋳鉄である FCD450 合金相当となるように目標組成 (JIS G5502, (C > 2.5 %, S < 0.02 %, Mg < 0.09 %)) を定め、高周波溶解炉にて鉄屑と銑鉄を用いて 100 kg を溶解し、そこから 25 kg を溶湯処理のために取鍋に移した。溶湯処理は球状化処理剤 (Fe -47.7 % Si -4.2 % Mg -1.3 % Ca -0.2 % Al -1.7 % REE 合金 (REE = 0.91 % Ce, 0.61 % La, 0.18 % Nd)) をサンドイッチ法にて添加し、さらに注湯前に Fe-75 %Si 合金を 0.4 % 添加して接種した。その後、JIS G5502 に定める B 号 Y 形供試材用砂型鑄型に注湯して合金試料を作製した。この合金を以後、基合金と呼ぶこととし、この合金に Sb を 0.004 %, 0.02 %, 0.1 % 添加した合金 (以後、0.004Sb, 0.02Sb, 0.1Sb と呼ぶ) を作製して Sb 添加の影響を調べた。さらに 0.06 %Sb を添加した合金においては、REE 添加の有無の影響を調べるために、REE を含まない球状化処理剤 (Fe -45.4 % Si -4.5 % Mg -0.1 % Ca -0.2 % Al 合金) を添加した合金試料を作製して比較材とした。これを 0RE-0.06Sb 合金と呼ぶ。本実験で用いた合金試料の化学組成の分析結果を Table 1 に示す。

2.2 機械的性質

各合金の機械的性質は、硬さ試験、引張試験、衝撃試験にて評価した。硬さ試験はブリネル硬さ試験機を用いて荷重 3000 kgf で行った。引張試験は、試験片は JIS4 号試験片 (Z2201) を用いて、30T アムスラー型引張試験機にて行った。衝撃試験は 10 × 10 × 55 mm の無ノッチ試験片を用いて 300 J シャルピー衝撃試験機で行った。引張試験と衝撃試験はいずれも試験片 3 本に対して行い、最高引張強さ、全伸び、衝撃吸収エネルギーは 3 本の平均値を示した。

2.3 組織観察

試料のミクロ組織は、鑄物評価部の中央付近から切り出した部位を使用し、エミリー紙およびダイヤモンド懸濁液を塗付したバフで研磨し、鏡面に仕上げた後、光学顕微鏡を用いて観察した。また、母相中のパーライトの観察は、室温において 10 % 硝酸ナイトール溶液で約 5 s 間エッチングを行って、フェライト母相を優先腐食した試料を用いて行った。ミクロ組織の解析は、黒鉛球状化率、黒鉛粒数、

パーライト率、黒鉛の平均粒径を、光学顕微鏡にて撮影した画像を画像解析ソフト (Quick Grain) によって処理して算出して行った。なお、黒鉛球状化率の算出は JIS 規格 (JIS G5502) を参考にした。SEM 観察用の試料は、黒鉛形態を立体的にとらえやすくするために、各合金試料を 10 % 硝酸メタノール液を用いてディープエッチングするで、主にフェライト母相中を取り除き、球状黒鉛を浮き彫りとして行った。SEM は HITACHI 製 S-3500H を使用し、加速電圧 20 kV で行った。浮き彫りとした球状黒鉛を FIB を用いて任意の断面で切断して、約 100 ~ 200 μm の薄膜試料を作製して TEM 観察に供した。この手法を以後、断面 TEM 観察と称する。FIB は日立 FB2100 型集束イオンビーム加工装置を加速電圧 40 kV で使用した。TEM 観察はトプコン製 EM-002B を、加速電圧 120 kV で使用して行った。

3. 実験結果および考察

3.1 Sb 添加の影響

Fig.1 は各合金の機械的性質をまとめた結果である。横軸の Sb 量の増加に対して、引張り強さとブリネル硬さは増加している。逆に、伸びと衝撃吸収エネルギーは Sb が増えると減少した。このような違いが何に起因するのかを調べるために各合金の組織観察を行った。Fig.2(a) - (e) の左列は機械的研磨まで行って観察した組織、Fig.2(f) - (j) の右は 10 % 硝酸メタノール溶液でエッチングした組織を示している。Fig.2(a) の基合金では 30 μm 程度の球状黒鉛と 10 μm 以下の微細な黒鉛が見られ、Fig.2(e) ではわずかにパーライト組織が観察された。Sb の増加に伴い、球状黒鉛はより微細になった。特に Fig.2(d) と (h) を比較すると明らかなように、パーライトの領域が拡大して、微細な球状黒鉛は判断しにくくなった。Sb 量が多くなると、たとえば Fig.2(c) と (g) にみられるように、複数の球状黒鉛が凝集したような、いわゆる異常黒鉛が目立って観察されるようになる。

Fig.1 Relation between Sb content and (a) maximum tensile strength, (b) elongation, (c) Brinell hardness and (d) impact energy.

Table 1 Chemical composition of alloys. (mass%)

Alloys	C	Si	Mn	P	S	Cu	Mg	Ce	Sb	Fe
Base	3.58	2.34	0.15	0.017	0.007	0.01	0.034	0.011	0.002	bal.
0.004Sb	3.78	2.38	0.18	0.017	0.006	0.01	0.039	0.010	0.004	bal.
0.02Sb	3.74	2.56	0.18	0.019	0.007	0.01	0.031	0.012	0.017	bal.
0.1Sb	3.76	2.29	0.18	0.021	0.007	0.01	0.044	0.009	0.097	bal.
0RE-0.06Sb	3.69	2.31	0.30	0.019	0.009	0.01	0.030	0.003	0.064	bal.

Fig.2 Optical microstructures for each specimen. (a), (c) Base, (b), (f) 0.004Sb, (e), (g) 0.02Sb and (d), (h) 0.1Sb alloys. The left column are polished and the right column are etched specimens.

Fig.3 Relation between Sb content and (a) number density, (b) average size, (c) nodularity of spheroidal graphite and (d) area fraction of pearlite.

Fig.3(a) – (c) には画像処理で求めた球状黒鉛の単位面積当たりの数密度、平均粒径と球状化率をそれぞれ示し、(d) には球状黒鉛の面積を除いたパーライトの占める面積率を示す。**Fig.3(a)** と (c) に示した球状黒鉛の数密度は、Sb 量の増加に対していったん減少し、その後増加するという特異な傾向が見られた。これは過去の報告例⁵⁾と異なる。球状化率はSb 量がわずかに添加されると大きく減少し、その後、ほぼ一定であった。またSb 量の増加に対して**Fig.3(b)**の球

Fig.4 Size distributions of spheroidal graphite on (a) Base, (b) 0.004Sb, (c) 0.02Sb and (d) 0.1Sb alloys.

状黒鉛の平均粒径は減少し、**Fig.3(d)** のパーライト率は逆に増加した。**Fig.1** に示した各合金の強度と硬さはこのパーライト率と球状黒鉛の平均粒径の変化にほぼ対応しているが、数密度と球状化率には明確な因果関係は見られなかった。そこで、球状黒鉛のサイズ分布を測定して**Fig.4**にまとめた。Sb 添加量が増加すると、0.1Sb 合金の**Fig.4(d)**で明らかなように、15 μm 未満の球状黒鉛の分布が他の合金に比較して増加していることがわかる。JIS G5502 では15 μm 以上の球状黒鉛を対象としているが、本実験では5 ~ 15 μm 未満の球状黒鉛も測定していることが、**Fig.3**でのSb 添加量と球状黒鉛の数密度の関係を導いたと考えられる。実際に5 ~ 15 μm 未満の球状黒鉛を削除すると、たとえば**Fig.3(a)**の0.1Sb 合金中の球状黒鉛の数密度は現在の約217 mm^{-2} から◇印で示した97 mm^{-2} に減少する。したがって**Fig.3(a)**の図では、Sb 量の増加に対する数密度は、減少傾向を示すことになり、過去の報告例⁵⁾と一致する。一方で5 ~ 15 μm 未満の球状黒鉛を削除すると、0.1Sb 合金中の球状黒鉛の平均粒径は**Fig.3(b)**において約18 μm から27 μm へと増加する。このため**Fig.3(b)**においては、Sb 添加量に対して球状黒鉛の平均粒径はほぼ同様の値を示すこととなり、Sb 添加の影響は少ないことになる。

次に球状黒鉛の形態を観察するため、研磨した試料を10 % 硝酸メタノール中でディープエッチングしてSEM 観察した結果を**Fig.5**に示す。**Fig.5(a)**のSb を含まない基合金では、球状黒鉛が試料中に分散している様子がわかり、それら黒鉛の1つを拡大して観察すると、**Fig.5(b)**に示したように、過去に報告されている平滑状あるいは起伏状に分類される様相を示す球状黒鉛が観察された⁶⁾。Sb 量が増加すると、いったん球状黒鉛の大きさは減少するようにみられるが、0.02 %Sb では大きくなった。**Fig.5(f)**に示したが、実際には小さい黒鉛が複数凝集していびつな形態を示していることがわかる。このことが**Fig.4 (b)**の平均粒径をいったん増加させたり、(c)の球状化率を低下させる要因であ

Fig.5 Secondary electron micrographs of each specimen. (a) and (e) Base, (b) and (f) 0.004Sb, (c) and (g) 0.02Sb, and (d) and (h) 0.1Sb alloys.

ると考えられる。さらに Sb 量の多い 0.1Sb では、Fig.2(g) でも明らかなように、パーライト率が大いことから、Fig.5(g) 低倍率の SEM 像では球状黒鉛はパーライトに隠されて観察しにくいことに加え、球状黒鉛も小さい。Fig.5(h) に拡大して観察すると、非常に真円度が高く、かつ表面が平滑な球状黒鉛が観察された。Fig.5(b), (d), (f) を比較してもその平滑さの違いが分かる。しかし、複数の黒鉛が凝集した異常黒鉛も頻度が高く観察されるようになる。これらのことから、Sb 添加量の増加は微細な 5 – 15 μm の球状黒鉛の数を増やして平均粒径を減少させることが分かった。しかし、複雑な形態の黒鉛の生成も助長するという過去の報告例⁹⁾と一致する挙動が確認された。

3.2 REE 添加の影響

Sb を約 0.1 % 含む合金に対する REE 添加の有無による機械的性質と組織への影響について調べた。0RE-0.06Sb 合金と 0.1Sb 合金の機械的性質とミクロ組織観察の比較結果を Table 2 にまとめた。引張強さ、ブリネル硬さ、伸び及び衝撃吸収エネルギーはいずれもほぼ同程度であり、Sb を 0.1 % 含む合金では REE の有無の機械的性質への影響はないといえる。また Fig.6 に 2 つの合金のミクロ組織の SEM

Table 2 Mechanical properties and result of image analysis on 0.1Sb and 0RE-0.06Sb alloys. (SG means spheroidal graphite.)

Alloys	0.1Sb	0RE-0.06Sb
Tensile Strength [N/mm^2]	771	738
Elongation [%]	4.5	5.2
Brinell Hardness [HB]	277	269
Impact Energy [J]	25.8	31.1
Number Density of SG [mm^{-2}]	217	240
Average Size of SG [μm]	17.8	19.8
Nodularity of SG [%]	83.8	94.8
Area fraction of Pearlite [%]	98.9	88.8

Fig.6 Optical micrographs and SE micrographs on 0.1Sb and 0RE-0.06Sb alloys. (a), (b), (e) and (f) optical micrographs, and (c), (d), (g) and (h) secondary electron micrographs.

観察結果を示した。ミクロ組織においては、REE の有無による球状化率あるいはパーライト率の若干の変化が見られ、それが強度と伸びの変化に対応しているようにも見られるが、測定誤差の範疇であると考えられる。Fig.7 に 2 つの合金の球状黒鉛の粒度分布を示した。互いの粒度分布の挙動は類似しており、とくに 5 – 15 μm 未満の球状黒鉛が多く存在していることがわかる。したがって本実験条件下では、Sb を 0.06 % 以上含む合金であれば REE を含まなく

Fig.7 Size distributions of spheroidal graphite on (a) 0.1Sb and (b) 0RE-0.06Sb alloys.

ても比較的小さい球状黒鉛の数密度が高く存在し、かつ球状化率も高いことが明らかとなった。

3.3 断面 TEM 観察結果

Sb 量の異なる Fig.2(a) と (d) の光顕像を比較すると、(d) では 15 mm 以下の粒子が多く観察されることは Fig.4(a) と (d) で明らかであり、さらに、今回行った SEM 観察の結果から、例えば Fig.5(a) の (e) にみられように、基合金中の球状黒鉛は表面に凹凸がみられ、形状としても若干いびつな球状黒鉛が観察された。一方で、Fig.5(d) と (h) に示した Sb 量の最も多い 0.1Sb 合金中に観察された球状黒鉛は、表面形態がとても平滑になっていることが確認された。

そこで、今回、0.1Sb 合金と REE を含まない 0RE-0.06Sb 合金中で、ほぼ真球の形態を示す黒鉛で、かつ球状黒鉛の粒度分布で最も頻度の高い粒度に近い球状黒鉛を FIB よりサンプリングし、中心に向けて 100 ~ 200 μm の薄膜状に加工し断面 TEM 観察の試料とした。なお、0.1Sb 合金では粒径約 13 ~ 18 μm の粒度分布に属する粒子を、また 0RE-0.06Sb 合金は約 14 ~ 19 μm の粒度分布に属する粒子を観察対象とした。

Fig.8(a) に 0.1Sb 合金中に観察された粒径約 15 μm の球状黒鉛の SIM 像を示す。真球に近い球状黒鉛であることがわかる。この黒鉛から断面 TEM 観察した結果を Fig.8(b) に示した。写真の中心に大きい点線の円で示した部分にはベンドコンターを示す約 5 μm の領域が観察され、その周りには層状の組織が環状に取り巻いている。中心部近くのリングの幅は 2 ~ 3 μm 程度であったが、外周部に向かってその間隔が広くなるあるいは狭くなるというような明確な変化はわからなかった。中心の点線の長方形で囲った部分を拡大した組織を Fig.8(c) に示した。複雑に湾曲したベンドコンターが観察されるのみで、特別な相境界らしきものは確認されなかった。点線で囲んだ領域から得られた SAED 図形を Fig.8(d) に示したが、各回折斑点は結晶面の湾曲に対応していると考えられる円弧を描いていた。この SAED 図形の模式図を Fig.8(d) に示した。グラファイト構

Fig.8 TEM observation of spheroidal graphite on 0.1Sb alloy. (a) Secondary ion and (b) TEM bright field image of the spheroidal graphite. (c) An enlarged picture in a rectangular of black broken line in (b). (d) SAED pattern obtained in black broken line circle in (c) and its schematic illustration. (e) and (f) SAED patterns obtained for points A and B in (b).

造の $[0001]_G$ と $[10\bar{1}1]_G$ 方向の入射電子線方向に対応する図形として解析されたことから、この中心部では、微小結晶の集合体や境界などを形成せずに連続的に結晶方位の変化を生じていると考えられた。また Fig.8(b) 中に A と B の破線の円で記した領域から得られた SAED 図形を Fig.8(e) と (f) に示す。いずれもグラファイト構造として解析でき、外周部の B ではほぼ $[0001]_G$ が半径方向と平行になっており、A ではその中間的な方位を示した。既報にて明らかにしたように、基合金中の球状黒鉛では、ごく中心部は $[0001]_G$ 方向に平行な SAED 図形が常に得られ、HRTEM 観察においてはアモルファス構造と局所的に C_{60} に相当すると考えられる構造も確認された。さらに基合金中の球状黒鉛の場合は、中心部から離れるとすぐに微小なモザイク状組織が観察され、その $[0001]_G$ は半径方向に対して平行であった。今回の 0.1Sb 合金中に観察された球状黒鉛においては緩やかに $[0001]_G$ 方向へと変化しており、0.1Sb 合金中の球状黒鉛の特徴と言える。このことは、本合金中のいくつかの真球状の球状黒鉛においても確認された。さらに本実験においては、21 個の球状黒鉛を観察し、その中の 7 個の球状黒鉛から Mg-S、Mg-Si あるいは Sb を含むと考えられる化合物が EDS 分析によって検出された程度であり、いわゆる球状黒鉛の生成核と推察される顕著な化合物等は確認できなかった。

Fig.9 TEM observation of spheroidal graphite on ORE-0.06Sb alloy. (a) Secondary ion and (b)TEM bright field image of the spheroidal graphite. (c) An enlarged picture in a square of black broken line in (b). (d) SAED pattern obtained in black broken line circle in (c) and its schematic illustration. (e) and (f) SAED patterns obtained for points A and B in (b).

REE を含まない ORE-0.06Sb 合金中に観察される球状黒鉛においても、**Fig.6** に示したように 0.1Sb 合金中の球状黒鉛と同様の真球状の形態が観察されたので、断面 TEM 観察を行った。**Fig.9** にその SIM 像と TEM 観察の結果を示した。**Fig.9(b)** と (c) に示したように、ORE-0.06Sb 合金における球状黒鉛の内部は **Fig.8(b)** あるいは (c) と同様に平滑であり、基合金のようなモザイク状組織は観察されなかった。また、中心部分から得られた **Fig.9(d)** の SAED 図形は $[0001]_G$ 方向として指数付された。**Fig.9(b)** 中に A と B で記した部分から得られた SAED 図形では、**Fig.9(e)** の A では中心部の (d) の SAED 図形とは回折斑点の位置が少し異なり回折斑点も複雑な形状を示している。B から得られた **Fig.9(f)** では 0002_G 回折斑点が現れており、 $[0001]_G$ 方向が半径方向と平行になりつつあると考えられた。またこの ORE-0.06Sb 合金中の球状黒鉛からも、球状黒鉛の生成核になると考えられる顕著な化合物は観察されなかった。

以上のように、本実験で観察された 0.1Sb 合金と ORE-0.06Sb 合金中の球状黒鉛の形態と結晶方位関係は、基本的には同じ特徴であり、REE の有無にかかわらず Sb 添加によって真球度が向上し、かつその内部の構造は、二次元的には環状、三次元的にはシェル状と考えられる層状組織を持つと考えられた。とくに中心部は、グラファイトの微結晶の集合体ではなく、連続的に結晶方位が変化しているグラファイト構造であると考えられた。

今回の観察では、Sb を添加することとで、球状黒鉛の真

球度が高くなることを見いだされた。中江によれば³⁾、厚肉鋳鉄鋳物の研究において、Sb の添加が黒鉛粒数の生成量を増加させ、その結果としてチャンキー黒鉛の生成が抑制された傾向を得たことから、黒鉛粒数の減少がチャンキー黒鉛の発生を促進していると考え、その防止にはいかにして黒鉛粒数を増加させるかが重要であるとしている。一方、真球状の球状黒鉛が Ni 合金中の黒鉛においても報告されている⁷⁾。これは、冷却速度の違いによってもたらされる駆動力である炭素の過飽和度の違いが、黒鉛の結晶面における界面成長速度の違いを引き起こし、形態が片状から球状に変化するためと論じられている。炭素の過飽和度が高いとグラファイト構造の $\{10\bar{1}0\}$ 、 $\{0001\}$ 、 $\{11\bar{2}0\}$ 面の界面成長速度がほぼ同等で速いために球状になるが、低いと $\{0001\}$ 面以外の成長速度が速いために片状となるとしている。以上のことを踏まえると、Sb の添加は、黒鉛の生成数を増加し、かつ黒鉛界面での局所的な炭素の過飽和度の変化、とくに本研究のように真球状の球状黒鉛が生成されたことは、凝固過程で、生成初期の黒鉛の界面においてほぼ等方的な成長速度を与えるような、局所的な冷却速度の増加を Sb が引き起こしているためと考えられる。

4. 結論

FCD450 相当の鋳鉄に対する Sb 添加が黒鉛形状、とくに球状黒鉛の形態に与える影響ならびに REE の有無の影響について、FIB を用いて球状黒鉛から薄膜試料を取り出して TEM による構造解析を行って調べた。得られた結果を要約すると以下のとおりである。

- 1) 今回使用した FCD450 相当の鋳鉄に対して Sb 添加量を 0.004 - 0.1 % と変化させると、Sb の増加に伴い、引張り強さとブリネル硬さは増加し、伸びと衝撃吸収エネルギーは減少した。マイクロ組織は Sb の増加に伴い、球状黒鉛は微細化し、パーライトの領域が拡大するという一般的な挙動を示した。また Sb の微量添加は、微細な球状黒鉛が凝集したような異常黒鉛を多数生成するようになるため、球状化率を低下させた。
- 2) 母相をディープエッチングして球状黒鉛の形態を観察すると、0.1Sb を含む合金では非常に真円度が高く、かつ表面が平滑な球状黒鉛が観察された。
- 3) REE 添加の有無の影響を約 0.1 % の Sb を含む合金で確認したところ、機械的性質とマイクロ組織においては大きな差異は確認されなかった。
- 4) 真円度の高い 0.1Sb を含む合金中に存在する球状黒鉛を断面 TEM 観察したところ、中心部では蜘蛛の巣フリンジを示す領域が観察され、その周りには層状の組織が環状に取り巻いていた。この環状組織から得られた SAED 図形はグラファイト構造として解析され、かつその c 軸方向は中心では観察方向に平行で、外周部に向かって傾き、外周部では c 軸が半径方向とほぼ平行になる傾向が

見られた。環状組織はその層境界がわかりにくく、外周部に向かってのその間隔の変化に特別な傾向は見いだせなかった。この組織上の特徴は、既報²⁾のSbを含まない基合金とは大きく異なった。

- 5) 同様の傾向はREEを含まない約0.1%のSbを含む合金でも観察された。このようにSbを含む合金に観察された真円度の高い球状黒鉛は、二次元的には環状、三次元的にはシェル状と考えられる層状組織を持つと考えられた。

参考文献

- 1) 鄭想勲、中江秀雄：鑄造工学、**79** (2007) 605-615.
- 2) T. Hara, T. Kitagawa, K. Kuroki, S. Saikawa, K. Terayama, S. Ikeno, K. Matsuda: Mater. Trans., **55** (2014) 1500-1505.
- 3) 中江秀雄：鑄造工学、**76** (2004) 107-113.
- 4) 近藤義大、藤川貴朗、金森陽一：三重県工業研究所研究報告、**37**(2013)86-91
- 5) 堀江皓：鑄物、**48** (1976) 629-634.
- 6) 五十嵐芳夫：(博士論文) “球状黒鉛鑄鉄の黒鉛核物質の同定と生産への応用”、2004.
- 7) S. Amini and R. Abbaschian : Carbon **51** (2013) 110-123.