

超急冷したNi-CおよびNi-C-Mg系合金と合金中の球状黒鉛の観察

和才 京子*・大石 敏士*²・篠崎 信也*・恵良 秀則*

Observation of Ni-C and Ni-C-Mg Alloys Solidified Ultra-rapidly and Carbon Phases in the Alloys

Kyoko WASAI, Satoshi OISHI, Nobuya SHINOZAKI and Hidenori ERA

Synopsis : Liquid Ni-C and Ni-C-Mg alloys (12.5 at% C) were solidified ultra-rapidly using twin rollers at various cooling speeds. A number of spheroidal graphite (S.G.) with a diameter of a few micron meters were observed by TEM in both of the alloys. At each center of S.G. in Ni-C alloy, a small different phase was recognized, in which some of the calcium, silicon, aluminum, potassium, magnesium and oxygen were detected. The result shows that S.G. in Ni-C alloy could be formed through heterogeneous nucleation on a nucleus formed from the impurities of graphite reagent. In contrast, S.G. in Ni-C-Mg alloy did not contain such kind of nucleus, having shown more roundish shape than that in Ni-C alloy. Supersaturated carbon in nickel has a tendency to crystallize at the surface of bulk nickel, which was recognized through carbon films precipitated on surface of all the samples. Accordingly, the S.G. in Ni-C-Mg alloy could be formed through nucleation at the interface between magnesium bubble and nickel, and growing up to the center. X-ray diffraction of both alloys proved two types of nickel containing 1.2–1.3% C and 7.5–8.5% C, respectively. In case of Ni-C alloy solidified at a rather slow cooling speed, Ni₃C in addition to the two nickel phases was confirmed. For the samples solidified at a most rapid cooling speed, only one type of nickel containing 1% C was shown. The electron diffraction of carbon film on nickel surface showed that basal plane of graphite preferentially covered the nickel.

Key words : spheroidal graphite; nodular graphite; ultra-rapid solidification; nickel; magnesium; carbon; graphite.

1. 緒言

Fe-C系合金の状態図は共晶型安定平衡状態図を示すが、通常、Fe-C系合金はFeとFe₃Cの準安定共晶型平衡状態図に従う¹⁾。しかし、銑鉄にMgやCaなどの黒鉛球状化剤を添加した場合には、球状黒鉛鑄鉄が得られることが知られている。この、黒鉛球状化機構には諸説が提出されているが、未だはっきりした定説は得られていない²⁻⁴⁾。また、報告されている球状黒鉛は、真球に近いものから角ばったもの、雪状黒鉛、あるいは球状とは言いがたい塊状のものまでその形状は様々であり、それらの全てが同一の機構によって生成したものなのか疑問が持たれる。また、様々な球状化剤、冷却速度、異なった純度の材料を用いた実験が報告されており、問題の本質をつかむことが難しい。従ってこれらを整理し、それらの球状化の要因に関する系統的な調査を行う必要があると思われる。一方、球状黒鉛の組織の詳細な調査のためには透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察が欠かせないと考えられるが、従来の球状黒鉛鉄中の球状黒鉛のサイズは小さいものでも半径10 μm程度と大きく、TEM撮影のための試料作製が困難なため、十分な観察が行われていない。しかし、超急冷すれば、サイ

ズのより小さな球状黒鉛が生成する可能性が考えられ、従来は難しかった球状黒鉛の内部の観察が容易になり、球状黒鉛の生成機構について有用な知見が得られる可能性がある。

超急冷Fe-C系における生成相の報告は既になされている。例えば、Fe-C合金には様々な非平衡カーバイド相やアモルファス鉄相が生成することが報告されている^{5,6)}。しかし黒鉛相の生成は報告されていない。これは、非平衡カーバイド相が生成し、黒鉛の生成が妨害されるためと考えられる。一方、Ni-C系合金はFe-C系合金と類似した共晶型安定平衡状態図を示し⁷⁾、平衡状態ではカーバイドは生成せず、液体Ni-C合金の凝固の際には通常Niと黒鉛が生成する。非平衡カーバイド相としてNi-C合金にはNi₃Cが報告されているが、Fe-C系のように多くの非平衡カーバイド相の報告はなされていない。また、Ni-C合金は球状化剤を添加しなくても球状黒鉛が生成するとの報告がある⁸⁾。従って、Fe-C系合金と比べNi-C系のカーバイド相の生成は不安定であり、黒鉛の生成がより容易だと予想される。Ishiharaらは⁹⁾Ni-C系合金の単ローラーを用いた超急冷により、黒鉛が生成することを報告している。ただし、Ishiharaらは⁹⁾黒鉛の形状観察は行っていない。

平成19年4月16日受付 平成19年8月22日受理 (Received on Apr. 16, 2007; Accepted on Aug. 22, 2007)

* 九州工業大学物質工学科 (Department of Materials Science and Engineering, Kyushu Institute of Technology, 1-1 Sensui-cho Tobata-ku Kitakyushu 804-8550)

*² 九州工業大学大学院生 (現: (株)コベルコ科研) (Graduate Student, Kyushu Institute of Technology, now Kobelco Research Institute, Inc.)

以上のように、超急冷Fe-C系、Ni-C系両合金における種々の生成相の調査はなされているが、球状黒鉛に焦点をしばった調査はなされていない。そこで、本研究は超急冷時に生じる現象を観察し、メタル凝固時あるいは凝固直後の情報から、黒鉛球状化機構の一側面を考察することを目的とした。液体金属あるいは液体合金の超急冷の手法としては、ガン法や双ロール法および単ロール法などが知られており、この順で冷却速度が遅く、双ロール法の冷却速度はおおよそ 10^5K/s 程度だとされている¹⁰⁾。本研究ではこの双ロール法を用いてNi-C合金、また球状化剤として最もよく使われているMgを添加したNi-C-Mg合金の超急冷を行い、両合金による違いを調査した。この際、双ローラーの温度をコントロールして冷却能を変化させ、生成球状黒鉛相、また、炭素過飽和Ni固溶体相の変化について調査し、その生成機構について考察した。

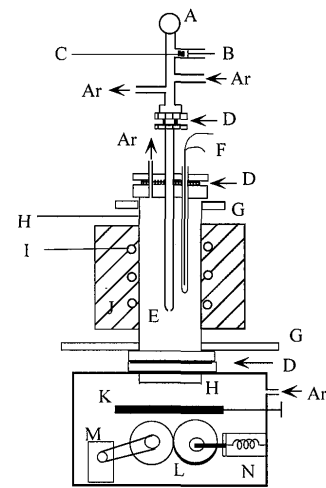
2. 実験方法

2.1 試料作製

Ni-2.8mass%C (Ni-12.5at%C)、および、Ni-2.8mass%C-1.0mass%Mg (Ni-12.5at%C-2.06at%Mg) 組成の粉末混合試料を作製し、実験試料とした。Ni-2.8mass%CはNi粉末(99.0% Ni)と黒鉛粉末(20% ash)を秤量し、遊星回転ポットミル(伊藤製作所製, LA-PO.4)中でスティールボール(直径10mm)とともに200rpmの速度で回転し、10時間混合した。Ni-2.8mass%C-1.0mass%Mg合金は混合後のNi-2.8mass%CにMg粒(1~2mm径, 99%以上)を添加し、さらに30分間回転混合した。混合した試料には少量のエタノールを添加して練り、 $4 \times 10^7\text{N/m}^2$ の圧力で一軸プレス機を用いてプレス成型した。

2.2 試料の溶解と超急冷

超急冷実験装置をFig. 1に示す。ランタンクロマイト発熱体を用いた炉の上部の水冷ジャケットに、O-リングを介してアルミナ坩堝(13×9×1000mm)がセットできる。アルミナ坩堝の先端には1mm径の穴があけられており、この部分を炉の均熱帯に挿入し、アルゴンガス雰囲気下で炉を昇温した。アルミナ坩堝の上部には試料投入口とアルゴンガス導入口が備えられている。実験温度(1923K)に到達後、このアルゴンガスの導入口を閉め、アルミナ坩堝上部の試料投入口にあらかじめセットしておいた合金試料を坩堝中に投入した。試料が熔融し1923Kに到達した後、直ちにアルゴンガス導入口を開け、アルゴンガスの圧力により坩堝内の熔融メタル試料を炉の下部に設置した高速に回転している双ローラー上に落とし、ローラーに挟み込み超急冷させた。この際、ローラー直上に設けたシャッター(炉からの放射熱を防ぐために設置)は炉の昇温中は閉じたままであるが、試料投下直前に開けてローラーの温度上昇を防いだ(今後この方法での超急冷方法をMethod 2と呼ぶ)。



A: Pressure gauge, H: Alumina reaction tube,
B: Sample dropping device, I: LaCrO₃ Heater,
C: Sample, J: Alumina refractory,
D: O-ring, K: Shutter,
E: Alumina Crucible, L: Roller,
F: Thermocouple sheath, M: Motor,
G: Cooling Device, N: Spring

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

ローラーの回転速度は3150rpmである。また、ローラーを内蔵した炉下部のローラーボックスの外側底部にドライアイスを密着させて冷却能を向上させた実験も行った(今後Method 3と呼ぶ)。Ni-C系においては、シャッターを開けたままで炉を昇温させ、ローラーの温度を高めた実験も行った(Method 1)。Method 1, Method 2, Method 3の場合の炉昇温後のローラー上部表面の温度は、それぞれ、およそ、363K, 323K, 318Kであり、ボックスの内部底面では、同じ順で、328K, 313K, 248K程度であった。従って、Method 1, Method 2, Method 3の順に冷却速度は速くなる。超急冷合金試料は長さ約15mm, 厚さ約30~200 μm 程度の薄片状をしている。これを3mm角に切り出し両面から#1500のエメリー紙で研磨して厚さ10 μm 程度にした後、イオンミリングを行いTEM観察試料とした。また、超急冷試料のX線回折を測定するとともに、試料の表面あるいは断面をSEMやEPMAにより観察した。

3. 実験結果および考察

3.1 球状黒鉛の生成過程

3.1.1 組織解析

Method 1, Method 2, Method 3の三種類の実験の結果を示す。Fig. 2(a), (b)はMethod 1で作製した超急冷Ni-C合金のTEM像である。Fig. 2(a)に示すように、およそ直径2 μm 程度の球状黒鉛が観察された。球状黒鉛の拡大像をFig. 2(b)に示すが、矢印Aで示した球状黒鉛の周りをさらに黒鉛が覆うように重なった二段構造が見受けられた。ま

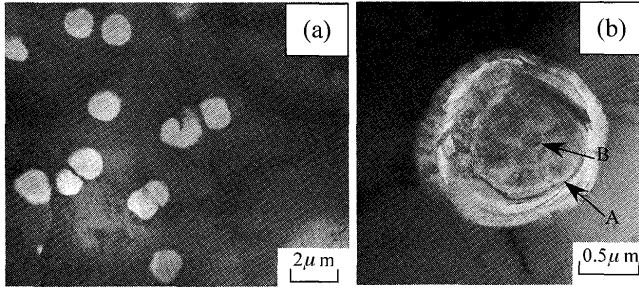


Fig. 2. (a), (b) Bright field images of spheroidal graphite observed in Ni-C sample solidified ultra-rapidly using pre-heated twin rollers (Method 1).

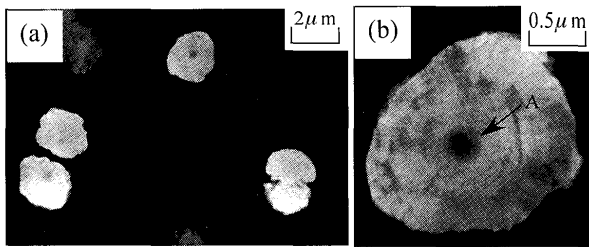


Fig. 3. (a), (b) Bright field images of spheroidal graphite observed in Ni-C sample solidified ultra-rapidly using twin rollers over which a shutter had been set before solidifying operation in order to protect the rollers from heat of the furnace (Method 2).

た Fig. 2(b) の矢印 B で示すように、中心部に異相の核が観察されたが、これは観察した多くの Ni-C 合金中の球状黒鉛内部に観察された。Fig. 3 は Method 2 による超急冷 Ni-C 系合金の TEM 像であり、Fig. 3(a) に示す球状黒鉛が多数観察された。Fig. 3(b) に球状黒鉛の拡大像を示すが、Method 1 と同様に、黒鉛の中央には異相の核が観察された (矢印 A)。Fig. 4(a)~(c) はドライアイスで冷却効果を上げた Method 3 で作製した超急冷 Ni-C 系合金の TEM 像である。Fig. 4(a), (b) には Ni 母相中に生成した球状黒鉛を示す。一方、Fig. 4(c), (d) はそれぞれ異なった方向から見た Fig. 4(b) の球状黒鉛の中央部分の拡大像であるが、中心部には Method 1 および Method 2 と同様に矢印 A で示す異相核が観察された。続いて、Fig. 5(a)~(c) に Method 2 による超急冷 Ni-C-Mg 合金の TEM 像を示したが、Ni 母相中に多数の直径 $1\mu\text{m}$ 程度の球状黒鉛が観察された。さらに球状黒鉛の拡大像を Fig. 5(b) に示すが、球状黒鉛の形状は整った球形で中心部分に異相核は観察されなかった (Fig. 5(c))。また、この試料では、Fig. 5(d) に示すように黒鉛にクラックが生じ、母相から Ni が内部に侵入しているものが散見された。Fig. 6(a)~(c) は Method 3 によって得られた超急冷 Ni-C-Mg 合金の TEM 像である。Fig. 6(a) は Ni 母相中の球状黒鉛の分布の様子である。Fig. 6(b) 及び Fig. 6(c) は球状黒鉛とその中心部分の拡大像である。超急冷 Ni-C-Mg 合金の場合 (Method 2) と同様に、直径 $1\mu\text{m}$ 程度の整った球形であった。中央部右端には Ni が観察されるがこれは Fig. 5(c) と同様、球状黒鉛が割れ、その隙間に Ni が侵入した

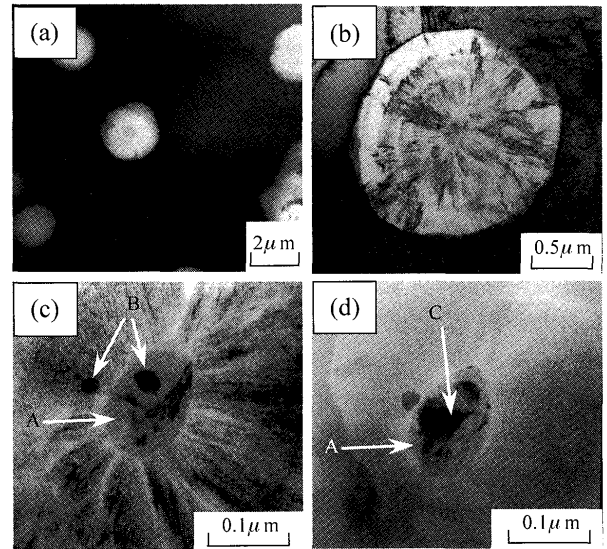


Fig. 4. (a), (b), (c), (d) Bright field images of spheroidal graphite observed in Ni-C sample solidified ultra-rapidly using twin rollers and dry ice placed at the outer bottom of the roller-containing box; the shutter had been set over the rollers before solidifying operation (Method 3). (c), (d); magnified images of the center part of the spheroidal graphite shown in (b), which were observed from different direction.

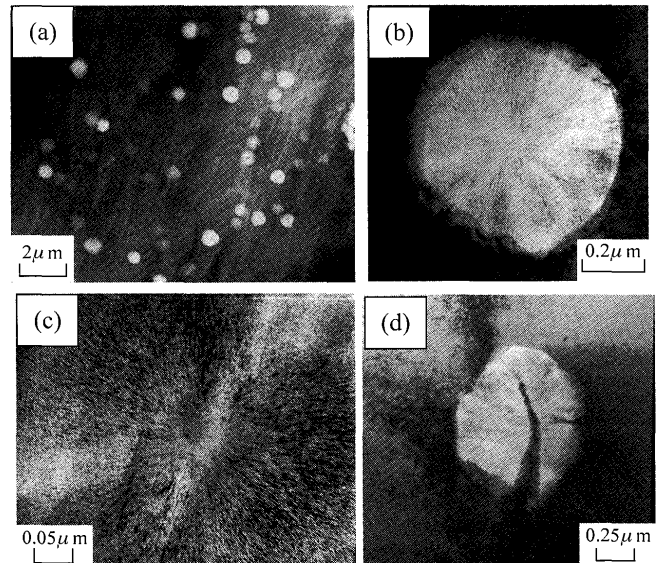


Fig. 5. (a), (b), (c), (d) Bright field images of spheroidal graphite observed in Ni-C-Mg sample solidified ultra-rapidly using Method 2. (c); magnified image of the center part of the spheroidal graphite observed in (b). (d); spheroidal graphite with a crack.

領域の断面と推測される。従って中心部分に核のようなものは観察されなかった。

Fig. 2~6 の高倍率組織に示されるように、Ni-C 系、Ni-C-Mg 系合金中のいずれの球状黒鉛も中心から放射状の組織が観察されるが、同時にその組織内に球周囲の円弧に沿った年輪状組織が観察された。球状黒鉛の中心を通る断面円では、球表面から球の中心に向けて黒鉛の c 軸が放射状に走っており²⁻⁴⁾、その断面円では放射状組織と

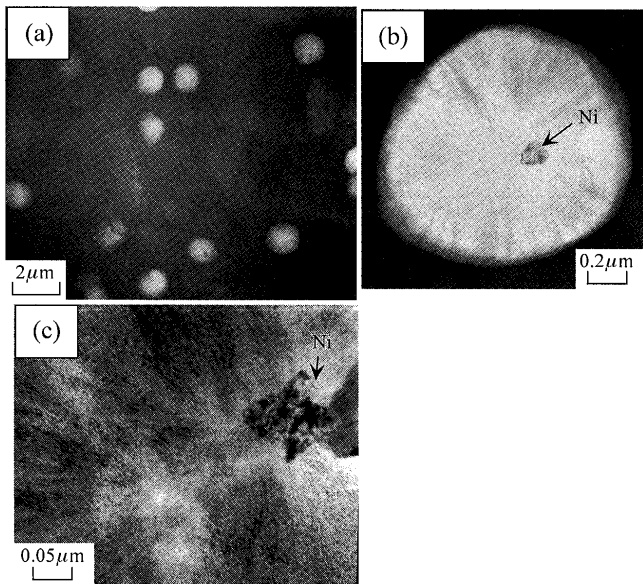


Fig. 6. (a), (b), (c) Bright field images of spheroidal graphite observed in Ni-C-Mg sample solidified ultra-rapidly using Method 3. (c); magnified image of the center part of the spheroidal graphite observed in (b).

年輪状組織が同時に観察されるとの報告が既になされている^{4,11,12})。従って放射状の組織は黒鉛結晶の中心方向に c 軸が走っている様子が観察されたものであり、一方、年輪状の組織は、 c 軸に直角な黒鉛結晶の基底面が円周方向に並んでいる様子が観察されたものである。この組織は、得られた回折パターンにも現われている。Fig. 7 に Method 3 の条件で得られた Ni-C-Mg 系試料中に観察された球状黒鉛像 (Fig. 7(a)) と、その中心部 (Fig. 7(b)) および円周部 (Fig. 7(c), (d)) での電子線回折パターンを示した。Fig. 7(b), (c), (d) の電子線回折パターンの測定場所を Fig. 7(a) 中にそれぞれ b, c, d と示した。Fig. 7(c), (d) には、矢印で示したように n を整数として $(002n)$ の回折点が弧状に球の中心方向に向かって並んでいるのが観察された。Fig. 7(b) では回折パターンはリング状を呈していた。リング状の回折パターンが観察されるのはランダムな方向を向いた微細な結晶が存在するためである。超急冷試料の球状黒鉛のサイズは小さく、また試料厚みもイオンミリングで薄く削られているため、中心を通る断面円が観察できる場合が多いと考えられる。その場合、断面円の周辺部近くでは結晶は c 軸方向を向いている。そのため、中心方向 (c 軸方向) に並んだ $(002n)$ の回折点が観察されたと考えられる。ただし、多数の微細な黒鉛結晶の方向のずれのために、Fig. 7(c), (d) では $(002n)$ の回折点が弧状を呈したと思われる。 $(002n)$ 面以外の回折点も矢印 A で示したように弧状の回折パターンが得られ微細な黒鉛結晶から構成されていることを示している。一方、断面円の中心では試料の厚み方向も含めた全方向から中心に向けて c 軸が走っており、各方向の微細な結晶が存在するため、Fig. 7(b) のように完全にリング状を

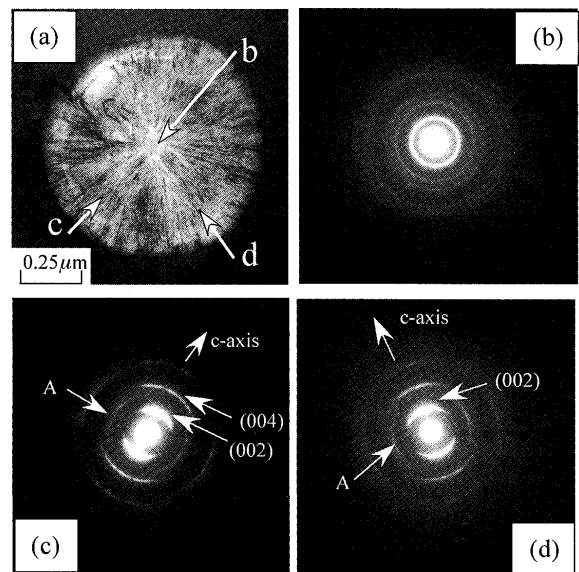


Fig. 7. (a) Bright field image of spheroidal graphite observed in Ni-C-Mg sample solidified ultra-rapidly using Method 3. (b), (c), (d); diffraction patterns observed at b, c, d positions shown in (a).

呈した回折パターンが観察された。以上より、微細結晶の集合体であることを除けば、超急冷で得られた球状黒鉛の組織は従来報告されている球状黒鉛と同様であることが確認できた。

3・1・2 球状黒鉛生成機構

Ni-C 系に観察された球状黒鉛の中心部分には異相の核が存在した。本実験に用いた黒鉛試料は 20% の ash 分を含んでおり、球状黒鉛の中心に観察される異相の核はこの黒鉛中の不純物に起因していると考えられる。そこで EDS による黒鉛試料中の不純物分析をしたところ、O, Al, Si, S, Ca, K, Ti, Fe などが検出された。なお、Fig. 2~Fig. 4 に示すように異相核はほぼ球状を呈している。Fig. 4(c) では内部及び周囲に丸い組織 (矢印 B) が観察され、試料の角度を変えるとブラッグ条件にあったさらに別の組織が観察された (Fig. 4(d), 矢印 C)。従って異相核は方向の異なった、あるいは相自体が異なった微細な結晶から構成されていると考えられる。ただし、矢印 C の部分の電子回折パターンは得られたが、矢印 B や矢印 C, B 以外の場所の電子回折パターンの撮影は TEM 装置の試料回転角度が制限されていること、また観察部分が微細であることなどのために成功していない。他の球状黒鉛中の異相核についても方向の違う微細な結晶から構成されている様子が観察されたが、やはりそのおのおの電子回折パターンを分別して観察するのは難しかった。Fig. 8(a), (b), (c), (d) に本実験で得られた球状黒鉛の異相核の電子線回折パターンの幾つかを示す。Fig. 8(a), (b), (c) はネットパターンを示したがハロー (Fig. 8(d)) を示すものも観察された。Fig. 8(a), (b), (c) の回折パターンには黒鉛のリング状パターンが重なっている。Fig. 8(c) は Fig. 4(d) 中の矢印 C で示した異相核の中の黒く見え

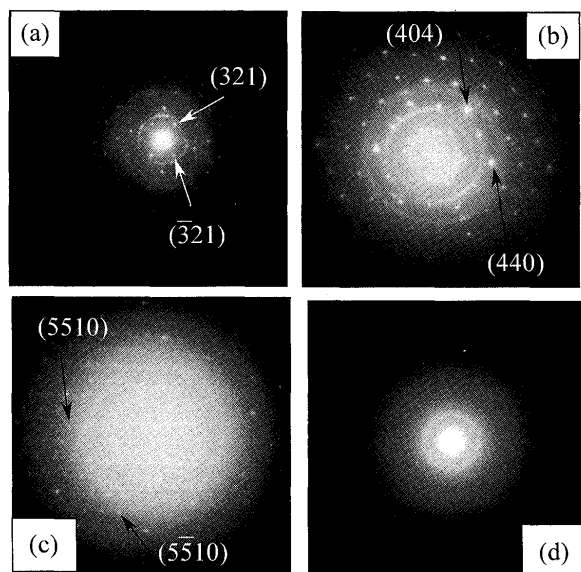


Fig. 8. (a), (b), (c), (d) Diffraction patterns of nuclei observed at each center of spheroidal graphite in the samples formed by various Methods and assigned as follows; (a) $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (Method 1), (b); $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Method 2), (c); $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (Method 3), (d); (Method 2). c); diffraction pattern of the part of nucleus designated by an arrow c in Fig. 4(d).

る組織から得られたネットパターンである。Fig. 8(a), (b), (c) を含め総計7個の異相核のEDX分析からは、C以外に、Al, Ca, また、微量成分としてK, Mgなどの元素が検出された。Oは軽元素でありEDXでは検出されにくいいためピーク高さは低い、いずれの核にもOが検出された。また、Fig. 8(b)の回折パターンをもつ異相核のEDX分析では、Caは微量であった。そこで、Fig. 8(a), (c)に示した回折パターンについては Al_2O_3 とCaOを主要構成成分とする微細結晶に由来すると考え、 Al_2O_3 とCaOから構成される6種類の化合物の格子定数 ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (単斜晶), $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (立方晶), $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (単斜晶), $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ (六方晶), $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ (斜方晶), $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (斜方晶)) を基にして、回折パターンの解析と同定を試みた。Fig. 8(b)に関しては各種 Al_2O_3 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (三方晶), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (立方晶), $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (正方晶)) を考慮して解析を行った。その結果、Fig. 8(a)は $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ と、Fig. 8(c)は $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ と同定でき、Fig. 8(b)は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ と同定できた。図中にネットパターンの指数付けを示した。ただひとつハローパターンとして観察されたFig. 8(d)の異相核についてはAl, Ca, O以外にSiが検出されており、 SiO_2 が構成成分に加わっていると考えられる。このように本実験で観察された全ての異相核がほぼ球状に近い形を示していること、またハローパターンを示すものも観察されたことから、これらの異相核は中江ら¹¹⁾が選べるように初期には液体であり、その後、急速な温度低下のために、アモルファスや微細結晶として凝固した可能性がある。中江ら¹¹⁾は、固体であれば黒鉛との結晶整合性を考慮すべきであるが、異相核が液

体であればその必要はないと述べている。また、本報告の著者らの一人はアルミニウム脱酸した鉄を冷却する際に、液体アルミナが生成する可能性を報告しており^{13,14)}、液体介在物が生成し、それが球状黒鉛の核となる可能性は強いと考えている。さらに、Fig. 4(c), (d)に示した異相核内の微細結晶は同じ物質が異なった方向に結晶化したものと思われるが、凝固する際に成分が分離した可能性も、また黒鉛晶出前に異物質が異相核上に晶出した可能性もある。これらの異相核の生成機構についてはさらに詳細な調査が必要と思われる。また、本実験に用いた黒鉛試料中にはSが検出されているが、観察した異相核中にはSは検出されなかった。しかし多くの球状黒鉛鑄鉄の報告において核物質として硫化物が報告されており^{11,12)}、硫化物の有無をさらに詳細に観察する必要がある。以上より、この系に観察された球状黒鉛は、過冷却液体中でまず不純物が核生成し、この不純物の核の上に黒鉛が不均一核生成したものと考えられる。Method 1の場合、Fig. 2(b)のような二段構造の球状黒鉛が観察されたのは、液体Ni中で球状黒鉛が生成した後Niが凝固したため、その周りに、炭素過飽和の凝固Niからさらに黒鉛が析出したためであると考えられる。

一方、Mgを添加した超急冷Ni-C-Mg系合金においては、Ni中にMgは溶解しうる⁷⁾。しかしMgは沸点が1380Kであるので、坩堝中に投入後、数十秒で1923Kに到達し、気泡として溶融Ni中に残存すると考えられる。また、球状黒鉛の中心部分には異相の核が観察されなかったこと、超急冷試料表面に後述するように炭素皮膜が生成しており炭素は表面に晶出、析出しやすいと考えられること¹⁵⁾、黒鉛はMg蒸気と親和力が高いことが予想されることなどから、黒鉛は気泡と液相の界面に晶出して、周囲から気泡を埋めるように内部に成長するモデルが考えられる。Fig. 9に生成機構を図解して示した。気泡-溶融Ni界面に一旦黒鉛が生成すると黒鉛の壁により気泡の形状が保たれ易いと考えられる。超急冷Ni-C-Mg系合金に観察される球状黒鉛が整った球状をしていることも、気泡の形状に沿って黒鉛が成長したことを示唆している。母相からNiが球状黒鉛の裂け目に侵入したのも、気泡の周囲から黒鉛が成長していく途上で気泡中の気圧変化が生じ、黒鉛が破れてNiが内部に侵入したと考えられ、気泡界面からの黒鉛生成を裏付けるものと考えられる。この気泡の圧力変化については、圧力の急激な低下と上昇の二つが考えられる。従来、本装置で純鉄に近い組成の鉄合金を1873Kから超急冷した場合(Method 2)には¹³⁾ α 鉄が得られており、本超急冷装置では溶融Niは1200K以下まで過冷却されると考えている。一方、半径 $0.5\mu\text{m}$ のMg気泡の場合、炭素飽和溶融Ni-C合金の表面張力として $1.72\text{J}/\text{m}^2$ を用いて¹⁶⁾ラプラスの式から計算した気泡内部と外部の圧力差は $68.8\times 10^5\text{Pa}$ と高い。このような高圧では理想気体の法則は成立せず、気泡内部にどれだけの量のMgが存在するかは不明であるが、単純

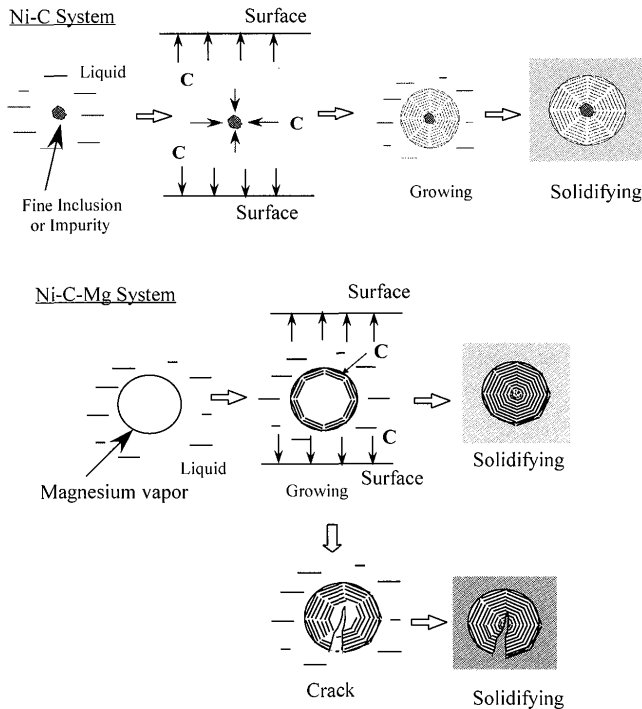


Fig. 9. Illustration of formation mechanism for spheroidal graphite.

に理想気体の法則を適用すると 2.29×10^{-16} モルの Mg が存在することになる。この量の Mg が全て凝固するならば半径約 $0.1 \mu\text{m}$ の球となるが、このような Mg 固体は観察されていない。従って、黒鉛の壁が薄い場合や、黒鉛結晶の欠陥が球の表面から内部に連続的に形成されている場合には、その欠陥を通して Mg 蒸気が溶融 Ni 中に漏れ、溶融 Ni 中に溶解すると考えられる。しかし、黒鉛の壁が厚くなると、Mg 蒸気が球状黒鉛内部に閉じ込められる場合もありうる。その際、超急冷の間に気泡内部の Mg が液化するならば、1200K で液体 Mg と平衡する Mg ガスの圧力は $0.2 \times 10^5 \text{ Pa}$ 程度であり¹⁷⁾、内部の圧力は 1 気圧を下回る。実験のアルゴンガス雰囲気は 1 気圧であり、溶融 Ni 中の圧力は 1 気圧を僅かに上回る程度と考えられる。従って、気泡の周囲から黒鉛が成長していく途中で Mg ガスの漏れや温度低下による Mg ガスの液化が生じ、急激な圧力低下により、黒鉛の殻が破れて Ni が内部に侵入する可能性がある。他方、急激な冷却のため、Mg 蒸気がそのまま 1200K まで過冷却する可能性もある。その際、1200K にいたる間に気泡内部に黒鉛が成長し、Mg 気泡のサイズは減少している。そのため、気泡内部の圧力が黒鉛の表面張力との平衡状態より大きくなれば、逆に内部が加圧状態になり、球状黒鉛が破裂する可能性がある。この際、Mg ガスは液体 Ni 中に噴出溶解し、その結果、Ni は生じた裂け目から内部に侵入すると考えられる。減圧状態、あるいは加圧状態のどちらが起こるかは冷却速度に依存すると考えられるが、どちらも球状黒鉛の変形や裂け目を生じさせる可能性がある。Fig. 5(d) に観察された裂け目がどちらによるのか、今後の

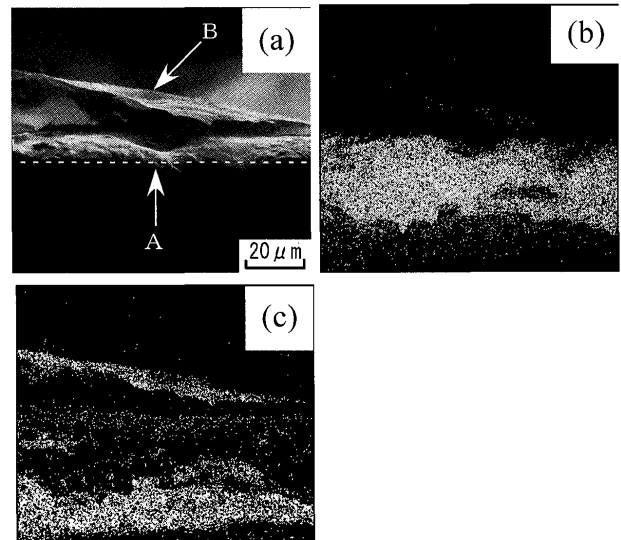


Fig. 10. EPMA images of carbon film near the bent corner of a Ni-C sample solidified ultra-rapidly using Method 2. (a); SEM image of carbon film exfoliating from the Ni-C bulk sample. (b), (c); X-ray images of Ni and C respectively.

検討が必要である。

なお、Ni-C 系の球状黒鉛内部に異相核が存在するのに対して Ni-C-Mg 系の場合に異相核を内包した球状黒鉛が観察されないのは、異相の核となる不純物が Mg との反応により溶融 Ni 中で既に浮上した可能性が考えられる。一方、篠崎らは、種々の界面、表面張力（溶鉄の表面張力、溶鉄-黒鉛、溶鉄-MgO、また黒鉛-MgO、黒鉛-黒鉛粒界等の界面張力）を用いて、半径 $10 \mu\text{m}$ の気泡と溶鉄との界面から黒鉛が成長する場合と、異相核 (MgO) 上に黒鉛が成長して半径 $10 \mu\text{m}$ の球状黒鉛となる場合の二種類の自由エネルギー変化を計算しており、気泡-溶鉄界面から球状黒鉛が生成する場合の方が、異相核 (MgO) 上に黒鉛が成長する場合より優位であると述べている¹⁸⁾。篠崎らが用いた溶鉄の界面、表面張力等は溶融 Ni における値と近く、同様な計算結果が Ni 中の球状黒鉛生成の際にも得られると考えられ、Mg の不純物除去効果に加え気泡からの黒鉛生成が優位になるため、異相核上の核生成が生じないと考えられる。

3.2 超急冷合金表面の炭素膜

超急冷 Ni-C 合金 (Method 2) の断面の EPMA による SEM 像、組成像を Fig.10(a)~(c) に示す。超急冷試料を 90 度の角度を有する金属台で屈曲させ、上部から観察したところ、Fig.10(a) の SEM 像に示すように試料表面に皮膜が観察された。矢印 A と点線で示した部分が屈曲部分であり、屈曲させることで炭素皮膜が破れ、はがれている様子 (矢印 B) と、Fig.10(b), (c) の Ni と C の X 線マッピング像では屈曲部分より下の破れた部分から Ni 母相が覗いているのが観察されており、試料表面に炭素の皮膜が形成されているものと思われた。Ni-C-Mg 系合金も同様に炭素皮膜が存在す

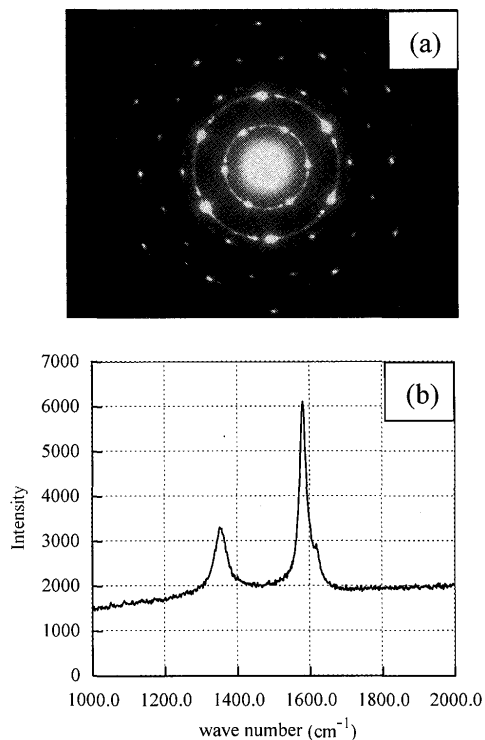


Fig. 11. (a) Typical diffraction pattern of graphite formed on the surface of Ni-C and Ni-C-Mg alloys solidified ultra-rapidly with various methods. (b) Raman spectra of graphite formed on the surface of Ni-C alloy solidified ultra-rapidly using Method 2.

るが、Ni-C系合金のように炭素膜がはがれなかったことから膜厚が薄いと思われた。なお、Ni-C系、Ni-C-Mg系の実験後の試料のいずれについても、塩酸(1+1)を加えNi母相を溶解することにより、炭素皮膜が確認できた。そこで、この塩酸処理した炭素皮膜をTEM観察し、電子回折パターンの解析を行った(Fig.11(a))。その電子回折パターンは回折スポットを含むリング状を呈していたことから、炭素皮膜は少なくとも数十nmサイズの結晶と、さらに微細な多くの結晶で構成されていると考えられる。なお、この電子線回折パターンには黒鉛に特有の(002n; nは整数)の回折リングが観察されなかった。リング状をしていることから、ランダムな方向の微細結晶で構成されていると考えられるが、(002n)の回折リングが観察されなかったことは、黒鉛皮膜がc軸と垂直方向に成長していることを示している。またネットパターンにおいても、電子線入射方向は[0001]であり、黒鉛の基底面に沿った数十nm大の結晶および微細な黒鉛結晶が炭素膜を構成しており、その各々はランダムに配向しているが、c軸方向だけは皮膜と垂直方向に整列していることを示している。ただし、この回折パターンは微細なダイヤモンド結晶集合体の回折パターンと極似しており、回折パターンだけで、黒鉛とダイヤモンドを区別することは難しい。そこで、炭素膜のラマン分光測定(レーザー波長; 514nm)を行った(Fig.11, (b))がその結果は、G-ピーク(1350 cm⁻¹)、D-ピーク

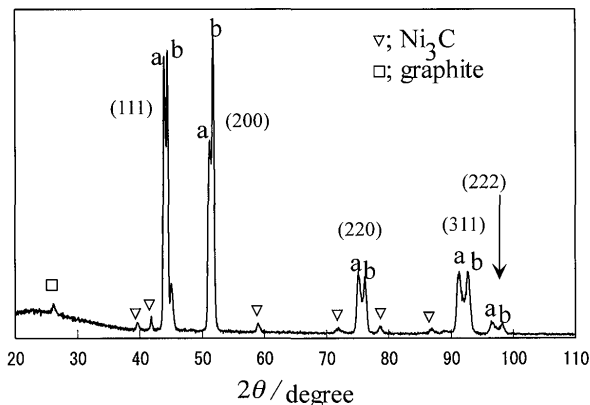


Fig. 12. X-ray diffraction pattern of Ni-C alloy sample solidified ultra-rapidly using Method 1.

(1579 cm⁻¹) が分離して観察された。その結果より、炭素皮膜はダイヤモンドではなく、微細な黒鉛から構成されていると解釈できた¹⁹⁾。この黒鉛の皮膜は過冷却したNiの液相から晶出したと考えられるが、しかしながら、固溶限以上の炭素を含む固体Niの表面に余剰炭素の析出が起こることが藤田により指摘されているので¹⁵⁾、炭素過飽和なNi固相から析出した可能性もある。

3.3 X線回折によるNi母相の形態解析

Fig.12にシャッターを開けたMethod 1で作製した超急冷Ni-C合金のX線回折結果を示す。aおよびbの2種類のγ-NiとNi₃C及び、黒鉛のピークが検出された。シャッターを閉めて昇温したMethod 2の超急冷Ni-C合金の回折パターンでも同じくNiの2種類のピークと黒鉛のピークが観察されたがNi₃Cのピークは検出されなかった。さらに、ローラーボックスの下部をドライアイスで冷却して作製したMethod 3の場合にはbの1種類のNiのピークと黒鉛のピークが検出されただけでNi₃Cのピークは検出されなかった。Method 1, Method 2, Method 3での2θが88度から100度の範囲のNiの2種類のX線回折ピークを(それぞれ(311)と(222)のピークに相当)をFig.13(A), (B), (C)に示し、同様に、Method 2とMethod 3を用いた場合のNi-C-Mg合金のX線回折図形をFig.14(A), (B)に示した。超急冷Ni-C-Mg合金においても、超急冷Ni-C合金と同様にa, bの2種類のNiのピークが検出され、ドライアイスを用いたMethod 3の試料ではピークはbの1種類であった。

一般にNi-C合金において、炭素を固溶したNiの格子定数a (nm)と炭素の固溶量X (at%)の間には次式の間接関係があると報告されている⁹⁾。

$$a = 0.35240 + 0.00080 \cdot X \dots\dots\dots (1)$$

そこでこの式が炭素を強制固溶した超急冷Ni-C, Ni-C-Mg合金中のNiの格子定数の算出にも拡張できると仮定してX線回折ピークから格子定数を求め、Ni中の固溶炭素量(at%)を計算した。その結果、超急冷Ni-CおよびNi-C-Mg合金のいずれもb相では約1.0~1.3at% Cが、またa

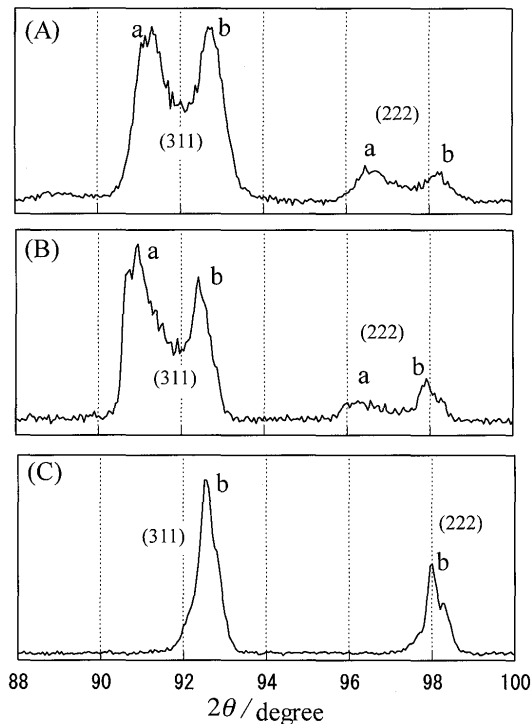


Fig. 13. Split of X-ray diffraction peak of (311) and (222) in Ni-C alloys solidified ultra-rapidly using twin rollers with various methods. (A); Method 1, (B); Method 2, (C); Method 3.

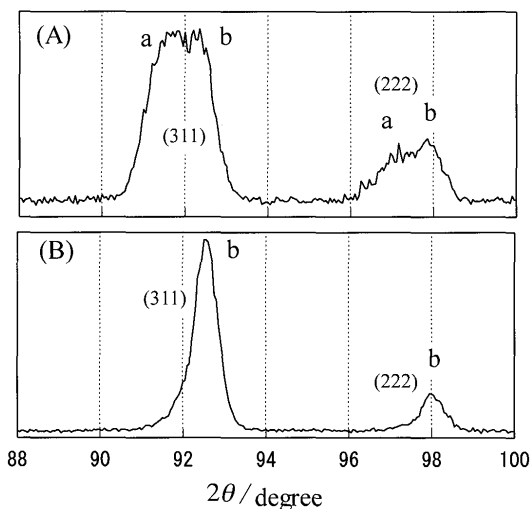


Fig. 14. Split of X-ray diffraction peak of (311) and (222) in Ni-C-Mg alloys solidified ultra-rapidly using twin rollers with various methods. (A); Method 2, (B); Method 3.

相では7.5~8.5 at% Cが得られた。なお、試料表面に炭素層が生成していることから、a, b二相が検出されるのは表面の炭素層に接した部分が炭素固溶量が高く、内部では炭素固溶量が低いのではないかと考えられ、超急冷Ni-C合金の表と裏の両面から十分に薄くなるまでエメリー紙で研磨して観察したが、この場合にもa, b2つのNiのピークが検出された。このことから、薄片状の超急冷Ni-C合金の内部にもa, b二相が形成されていたと考えられる。

一方、Ishiharaらによる⁹⁾単ローラーを用いた超急冷試料中にはNiの γ 相や黒鉛とともにNi₃Cが観察されている。彼らは単ローラー法より冷却速度の速い双ローラー法による超急冷の場合には黒鉛は生成せずにNi₃C相とNiの γ 相が生成し、さらに冷却速度の速いガン法によ超急冷ではNiの γ 相のみが生成することを報告している⁹⁾。彼らの報告しているNiの γ 相は三種類の超急冷のいずれにおいても7.2~9.0 at% Cであり、本研究結果のa相に相当すると考えられるが、b相に相当する γ 相は生成していない。ただし、IshiharaらのNi₃Cの結果に注目すると、冷却速度の遅い場合(単ローラー、双ローラー法)に生成しており、本研究結果でも、最も速度の遅いMethod 1の場合に生成していることから、その傾向は一致する。また、Ishiharaら⁹⁾や新宮らは²⁰⁾、Ni-C系準安定状態図には、Ni₃Cと7.4 at% CのNi固溶体が平衡する共晶組成(1326K)があることを報告しており、Ishiharaらの、単ロール法、双ロール法、ガン法による超急冷Ni-C合金中のNi相の炭素濃度も7.4~8.3 at%であり、この共晶組成に相当するものだと思われる。本実験によって得られた炭素濃度の高いa相もこの準安定なNi固溶体に相当し、シャッターを開けた場合(Method 1)、この固溶体が1326Kの過冷却液体から生成した可能性がある。ただし、本実験においてa, bの2相が生成し、Method 3の場合にはb相だけが生成したこと、また黒鉛相がMethod 1, 2, 3の全ての場合に生成したことなどは、Ishihara等の結果と大きく異なっており、今後の調査が必要である。

4. 結言

Ni-C合金およびNi-C-Mg合金の冷却条件を変化させた超急冷試料の観察を行い、生成した炭素相の挙動、形状の比較などをおこなった結果、次の所見が得られた。

(1) 超急冷Ni-C合金中には中心部に異相の核のある球状黒鉛が観察された。異相核の電子線回折パターンのいくつかは3CaO·Al₂O₃、CaO·Al₂O₃や γ -Al₂O₃と同定できた。またSiを含み、ハローパターンを示す電子回折パターンも観察された。一方、Mgを添加した超急冷Ni-C-Mg合金の球状黒鉛の中心部には異相核は観察されなかった。

(2) 以上より、Ni中の不純物の核の上に不均一核生成した球状黒鉛と、Mg気泡の周囲から気泡を埋めていくように成長した球状黒鉛との二種類があると考えられる。

(3) 超急冷Ni-C、Ni-C-Mg合金のX線回折結果から、超急冷試料には炭素固溶量の少ないNi(1.0~1.3% C)と多いNi(7.5~8.5% C)の2つの相が存在し、ドライアイスを用いて更に冷却能を高めた場合には炭素固溶量の低いNiのみが存在していた。

(4) シャッターを開けてローラーの温度を上げた状態で作製した超急冷Ni-C合金のX線回折ではNi₃Cと考えら

れるピークが検出された。

(5) 超急冷試料の表面には炭素皮膜が生成していることが確認された。これにより炭素過飽和Ni中の炭素は、表面に析出しやすいと考えられる。

(6) 電子線回折パターンから、球状黒鉛、試料表面の炭素膜は微細な黒鉛結晶で構成されていると考えられる。特に炭素膜は基底面方向に広がった微細な黒鉛結晶の集まりだと考えられ、ラーマンスペクトルはD-ピーク、G-ピークの両方を示した。

本研究では堀場製作所分析センターのラーマン分析装置により試料の分析を行って頂きました。またTEM, EPMA観察, X線回折は九州工業大学機器分析センターを利用して頂き、若山, 山本, 白石技術職員のご助力を頂きました。皆様のご厚意に感謝いたします。

文 献

- 1) O.Kubaschewski: Iron-Binary Phase Diagrams, Springer Verlag, (1982), 79.
- 2) 井川克也, 喜多新男, 草川隆次, 新山英輔, 松本 弘: 球状黒鉛鑄鉄の基礎と応用, 丸善, 東京, (1992), 91.
- 3) 張 博, 明智清明, 塙 健三: 球状黒鉛鑄鉄—基礎・理論・応用—, アグネ, 東京, (1983), 76.
- 4) 山本美喜雄, 井川克也, 大平五郎, 奥本武臣, 尾崎良平, 草川隆次, 丸山益輝: 球状黒鉛鑄鉄の理論と実際, 日本金属学会鑄造分科会編, 丸善, 東京, (1966), 169.
- 5) R.C.Ruhl and M.Cohen: *Trans. Met. Soc. AIME*, **245** (1969), 241.
- 6) P.H.Shingu, K.Kobayashi, K.Shimomura and R.Ozaki: *Scr. Metall.*, **8** (1974), 1317.
- 7) T.B.Massalskii (Editor-in Chief): Binary Alloy Phase Diagrams, American Society for Metals, U.S.A., Vol. 1, (1986).
- 8) H.Morrogh and W.J.Williams: *J. Iron Steel Inst.*, **158** (1948), 306.
- 9) K.N.Ishihara, S.R.Nishitani, H.Miyake and P.H.Shingu: *Int. J. Rapid Solid.*, **11** (1984–1985), 51.
- 10) H.S.Chen and C.E.Miller: *Rev. Sci. Instrum.*, **41** (1970), 1237.
- 11) H.Nakae, Y.Igarashi and Y.Ono: *J. JFS*, **73** (2001), 111.
- 12) Y.Igarashi and S.Okada: *J. JFS*, **71** (1999), 745.
- 13) K.Wasai, K.Mukai and A.Miyayama: *ISIJ Int.*, **42** (2002), 459.
- 14) K.Wasai and K.Mukai: *ISIJ Int.*, **42** (2002), 467.
- 15) D.Fujita: *Materia Jpn.*, **44** (2005), 910.
- 16) S.Hara, M.Watanabe, K.Nogi and K.Ogino: *J. Jpn. Inst. Met.*, **58** (1994), 330.
- 17) R.Hultgren, P.D.Desai, D.T.Hawkins, M.Gleiser, K.K.Kelley and D.D.Wagman: Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements, American Society For Metals, Ohio, (1973), 294.
- 18) 篠崎 洋, 篠崎信也, 佐藤奈翁也, 和才京子, 恵良秀則; 第8回日本鑄造工学会九州支部講演大会講演概要集, 11.
- 19) 犬塚直夫: ダイヤモンド薄膜, 日本表面科学会, 共立出版, 東京, (1990), 84.
- 20) H.Shingu and K.Ishihara: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **25** (1986), 16.