

Zr含有接種剤による球状黒鉛鑄鉄の黒鉛粒数増加とオーステナイト相のデンドライト微細化

Increase in Graphite Nodule Count and Refinement of Austenite Dendrites in Spheroidal Graphite Cast Iron with Addition of Zr Containing Inoculant

山根 英也*
Hideya Yamane

川畑 将秀*
Masahide Kawabata

中江 秀雄**
Hideo Nakae

本報告では球状黒鉛鑄鉄に及ぼすジルコニウム系接種剤の影響を調査した。ジルコニウム系接種剤を用いることで黒鉛粒数の増加が認められた。この黒鉛粒数の増加機構の解明のために凝固途中から水冷した球状黒鉛鑄鉄を電子線後方散乱回折により結晶粒解析した。その結果、ジルコニウムの効果は黒鉛の晶出核の増加によるものではなく、オーステナイト相のデンドライト微細化によるものであると考えられた。急冷温度 1,150°C以上において、オーステナイト相が直接観察できるのは、固溶した炭素がマルテンサイト変態開始温度を室温以下に低下させるためである。

The effect of a zirconium inoculant on the microstructure of spheroidal graphite cast iron was investigated. It was found that the addition of the zirconium inoculant generated a high graphite nodule density and refined the austenite dendritic structure. Electron backscatter diffraction was used to determine the mechanism of nodule formation in water-quenched samples. It was determined that the high nodule count was not due to nucleation of graphite but to refinement of the austenite dendritic structure. Direct and precise measurement of the austenite grain size was only possible when a quenching temperature of 1,150°C or higher was used. This is because the solubility of carbon in austenite increases with quenching temperature, bringing the martensite formation point below room temperature.

* 日立金属株式会社
金属材料事業本部
Advanced Metals Division,
Hitachi Metals, Ltd.

** 早稲田大学
Waseda University

● Key words : spheroidal graphite cast iron, Zr type inoculants, austenite (γ) dendrite
● Production Code : HNM[®]

● R&D Stage : Research

1. 緒言

中江らの報告¹⁾では、球状黒鉛鑄鉄における課題はいかに黒鉛を球状にするかから、黒鉛粒数をいかに増加、微細化させ、特性を向上させるかに変わってきている。球状黒鉛鑄鉄の黒鉛微細化による疲労強度の強化²⁾や黒鉛粒数の増加によるチル・内部引け巣の不良低減効果³⁾等の数々の利点が知られている。球状黒鉛鑄鉄の黒鉛粒数を増加させる方法として、溶湯にFe-Si系合金等を添加して溶湯改質を行う接種が一般的に行われている。接種で使用される接種剤はさまざまなものを使用されており、Al, Ca, Sr, Ba, Ce, La, Zr, Bi等の元素を、単独でまたは複数含有するFe-Si系合金が多く用いられている^{4), 5)}。これらの接種剤を用いて接種することで、黒鉛粒数は増加するが、その黒鉛粒数の増加のメカニズムは十分に明らかになっていない。日立金属においては、球状黒鉛鑄鉄における黒鉛の晶出核物質の調査やそれに基づく黒鉛球状化理論の詳細な研究はなされたが⁶⁾、接種についての詳細な研究はなされていない。そこで、中江と共同で接種に対する知見を深め、球状黒鉛鑄鉄の機

能向上策や不良対策の発案に役立てることを目的として、接種剤に含有する成分の検討をした結果、Zr含有接種剤は、球状黒鉛鑄鉄の黒鉛粒数の増加に効果のあることが明らかになってきた^{7)~9)}。

中山らの報告^{9), 10)}ではZr含有接種剤を用いることで、黒鉛粒数の増加および黒鉛の微細化が報告されたが、黒鉛粒数増加および微細化メカニズムには言及されていない。黒鉛粒数を増加させる方法として、黒鉛の晶出核増加⁶⁾とオーステナイト(γ)相のデンドライトの微細化¹⁾が提唱されている。そこで、本報告ではZrによる黒鉛粒数増加のメカニズムを、黒鉛の晶出核の生成と γ 相のデンドライトの微細化の二つの視点で検討する。 γ 相のデンドライトについては、三宅¹¹⁾が特殊なエッチング方法で球状黒鉛鑄鉄における γ 相のデンドライト組織を観察している。この方法は、初晶デンドライト内に濃縮したSi分布をエッチングにより観察している。観察には凝固から室温まで鑄型内で冷却した試料を用いているため、 γ 相はA1変態しており、フェライトとパーライトの混相組織で γ 相の痕跡はない。そのため、デンドライト分布はわかるが、デンドライト結晶粒界の判別ができない

ため、結晶粒径の評価に使用できない。これに対し、本報告では、試料を凝固途中から水冷することで、室温で観察が困難な凝固時の γ 相のデンドライトを電子線後方散乱回折(EBSD: Electron Back Scatter Diffraction Patterns)により直接観察した。

2. 実験方法

2.1 組織中におけるZr存在位置の同定

2.1.1 Zr存在位置同定用供試材作製

溶解は100 kg高周波溶解炉を用い、原料として鉄屑と球状黒鉛鉄の戻り材を配合し、成分調整として加炭材、Fe-75%Siを加えて元湯を溶製し、1,550°Cまで昇温して出湯した。球状化処理は注湯取鍋内においてサンドウィッチ法で実施した。球状化剤はFe-45%Si-5.8%Mg-1.4%Ca-1.3%RE-0.6%Alを重量比で1.1%、接種剤はFe-70%Si-2.3%Ca-1.6%Zr-1.2%Alを0.1%Si当量、その他にFe-50%Si-35%Zrを重量比で0.2%、カバー用にポンチ屑を重量比で1.2%用いた。球状化処理後の25 mmYブロック供試材の成分を表1に示す。この化学成分の溶湯を固体発光分析用に使う金型およびCO₂硬化型アルカリフェノール鑄型の2種類の鑄型により厚さ25 mmYブロックに鑄造した。前者は主に黒鉛の晶出核の構成の確認に、後者はZrの存在位置と存在形態の同定に用いた。ここで、観察を容易にするため、Fe-50%Si-35%Zrを用いて通常0.007%のZrを0.08%になるように添加した。

表1 25 mmYブロック供試材の成分

Table 1 Chemical composition of 25 mm Y-Block sample

(mass%)							
C	Si	Mn	P	S	Cu	Mg	Zr
3.54	2.33	0.49	0.016	0.009	0.4	0.04	0.08

2.1.2 Zr存在位置同定の観察方法

金型に鑄造した試料から5×10 mmに切り出して鏡面研磨し、日本電子製JSM-6360LA型の走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope)と同SEMに付属する日本電子製のエネルギー分散型X線分析(EDX: Energy Dispersive X-ray spectrometry)で分析し、球状黒鉛の黒鉛の晶出核中のZrの有無を確認した。その後、Zrが存在した球状黒鉛の晶出核に対して日立ハイテック製HF-2100型の透過型電子顕微鏡(TEM: Transmission Electron Microscope)を用いて黒鉛の晶出核の構成を観察した。この時のTEM試料は日立ハイテック製FB-2100型の集束イオンビーム(FIB: Focused Ion Beam)加工機を用いてマイクロサンプリン

グにて作製した。金型鑄造の試料を使用した理由は、金型鑄造では凝固速度が速く、球状黒鉛が十分に成長していないため、球状黒鉛が小さく、黒鉛径に対する黒鉛の晶出核の比率が高くなり、黒鉛の晶出核の観察が容易であるためである。

CO₂硬化型アルカリフェノール鑄型に鑄造した25 mmYブロックから試料を切り出し鏡面研磨し、1%ナイタールでエッチングをし、オリンパス製GX71型光学顕微鏡およびSEMでZrの存在位置および存在形態を観察した。

2.2 凝固途中における水冷供試材の観察

2.2.1 水冷試料の作製方法

100 kg高周波溶解炉を用いて、原材料として鋼屑と球状黒鉛鉄の戻り材を配合し、成分調整として加炭材、Fe-75%SiおよびCu屑を加えて元湯を溶製し、1,550°Cまで昇温し、1,500°Cで出湯した。球状化処理は注湯取鍋内においてサンドウィッチ法で実施した。球状化剤は、Fe-45%Si-4.5%Mgを重量比で1.3%、接種剤はFe-75%Siを重量比で0.2%、カバー用にポンチ屑を重量比で0.3%用いた。球状化処理後の水冷シェルカップ供試材用溶湯成分を表2に示す。 γ 相のデンドライトに及ぼす接種の影響を確認するため、接種無しとZr含有接種有りの二種類を内径30 mm×内寸高さ50 mmの熱電対入りのシェルカップに鑄造した。Zr含有接種有りはシェルカップ内に紙容器で接種剤粒をカップの底から離して設置し、シェルカップの注入重量250 gに対して重量比で0.5%である1.25 gの接種剤を設置し注湯した。接種剤はFe-70%Si-2.3%Ca-1.6%Zr-1.2%Alを用いた。なお、接種剤が溶け残ることがないように、接種剤の粒径は ϕ 0.2~0.5 mmとした。

表2 水冷シェルカップ供試材用溶湯成分

Table 2 Chemical composition of quenching shell cup in ladle

(mass%)							
C	Si	Mn	S	Cr	Cu	Mg	Zr (ppm)
3.62	2.56	0.41	0.005	0.063	0.08	0.031	8

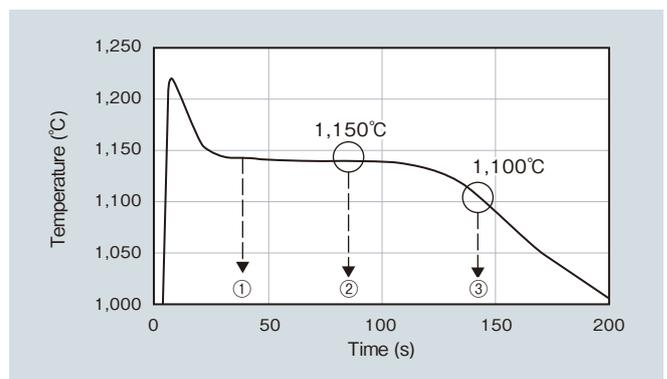


図1 シェルカップの温度測定結果および水冷時期

Fig. 1 Temperature measurement results for shell cup and sampling time

水冷試料の作製方法は上述した方法で溶製した溶湯をシェルカップに注湯し、凝固曲線を採取しながら、各凝固過程でシェルカップごと水の入ったパケツに投入し、水冷した。図1にシェルカップの凝固温度曲線と水冷開始時期を示す。水冷は初晶が晶出し始めた直後(条件①)、共晶凝固が半分程度進行した状態(条件②)、共晶凝固が完全に完了した状態(条件③)の三点とした。

2.2.2 水冷試料を用いたEBSDによる γ 相のデンドライト観察

γ 相のデンドライト評価用の試料は、シェルカップの熱電対近傍より $10 \times 10 \times 5$ mmの寸法で切り出した後、鏡面研磨して得た。 γ 相のデンドライト評価には日立ハイテクノロジーズ製SU70型のSEMとこのSEMに付属するTSL製OIM型EBSDを用いた。また、元素分析には島津製作所製EPMA1720HT型の電子線マイクロアナライザー(EPMA: Electron Probe Micro Analyzer)を用いた。EBSDは、各測定点における結晶方位の特定、結晶粒界の判別および結晶粒径の測定が可能である。

3. Zr添加材における黒鉛の晶出核の観察結果

金型鑄造で急冷した試料の黒鉛の晶出核をEDX分析した。5×10 mm内の試料に見られる約1,000個の黒鉛を分析したところ、Zrを含有している黒鉛が1個のみ見

つかった。この結果を図2に示す。この黒鉛についてTEMによる観察をした。図3にTEMの明視野像およびEDX分析によるマッピング結果を示す。この像のとおり、

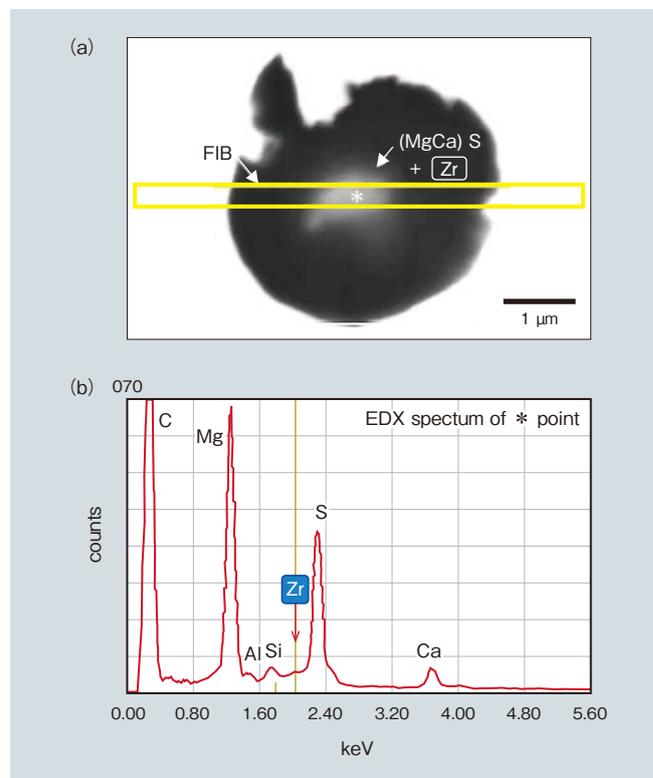


図2 Zrを含有する黒鉛の(a) TEM試料切り出し位置および(b) EDX分析結果
Fig. 2 (a) TEM image, (b) EDX results for Zr-containing graphite at sample position indicated by asterisk

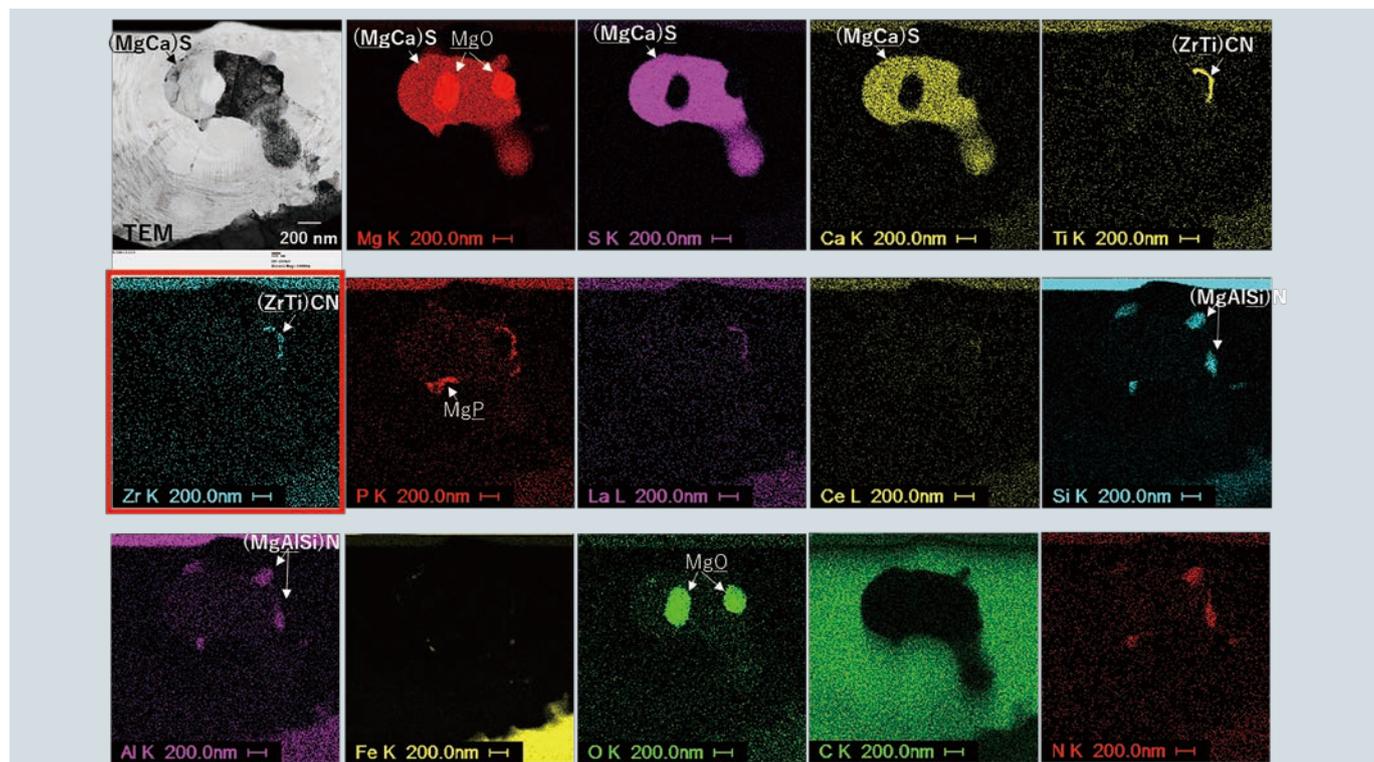


図3 TEMによるEDX分析結果
Fig. 3 TEM image and EDX analysis result

黒鉛の晶出核には数種類のコントラストが見られることから、単一ではなく複合した物質である。この結果から黒鉛の晶出核の中心にはMgOが存在し、その周辺はMg, Ca系の硫化物により覆われた形となっている。この硫化物の外周にはMg, Al, Siの窒化物やMgPやSb, Asの硫化物とともに、Zr, Tiの炭窒化物の形でZrが存在している。この存在形態を図4に示す。これまでの研究⁶⁾で、球状黒鉛鉄の一般的な黒鉛の晶出核はMgSやCaSの硫化物であり、この硫化物の核がMgOなどの酸化物であることがわかっている。今回観察された黒鉛の晶出核もこの形態と同様である。5×10 mmの範囲で黒鉛の晶出核内にZrが存在する黒鉛が1個のみであることと、この黒鉛においても、黒鉛の晶出核の中心ではなく、晶出核の外側に付着した状態であることから、Zrが球状黒鉛の黒鉛の晶出核を増加させた要因ではないと考えられる。

25 mmYブロック試料を用いたセル粒界におけるZrの光学顕微鏡観察結果を図5に示す。また、黒鉛周辺のZrの光学顕微鏡観察結果を図6に示す。図5から組織中のZrについて観察した結果、確認されたZrの介在物はZrNとなり基地に取り込まれており、その表面には黒鉛の晶出は認められない。図6からZrNが黒鉛の晶出核として構成された黒鉛は認められず、黒鉛成長中に黒鉛に取り込まれている状態が確認された。黒鉛の成長過程でZrNが取り込まれていることから、ZrNは黒鉛の晶出より前に溶湯中に晶出していると考えられる。

金型急冷した分析試料と25 mmYブロックのいずれにおいても、Zrは黒鉛の晶出核になっておらず、Zr含有接種剤による黒鉛粒数の増加は、黒鉛の晶出核の導入によるものではないと考えられる。

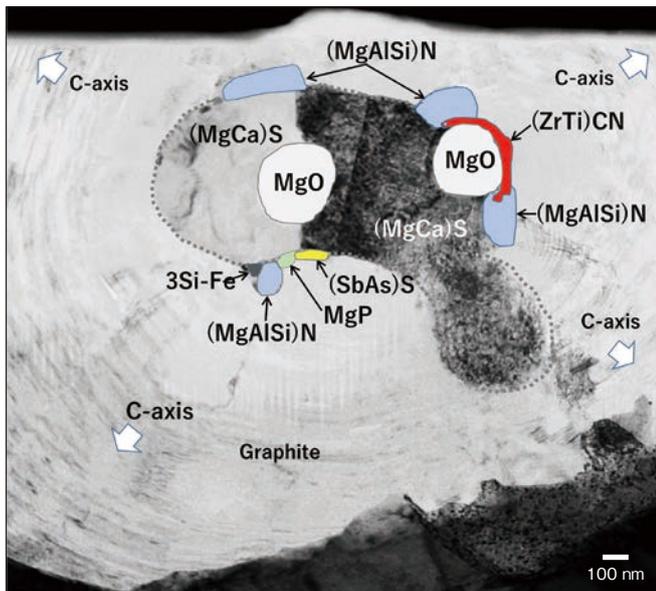


図4 黒鉛の晶出核の構成図
Fig.4 Diagram of graphite core

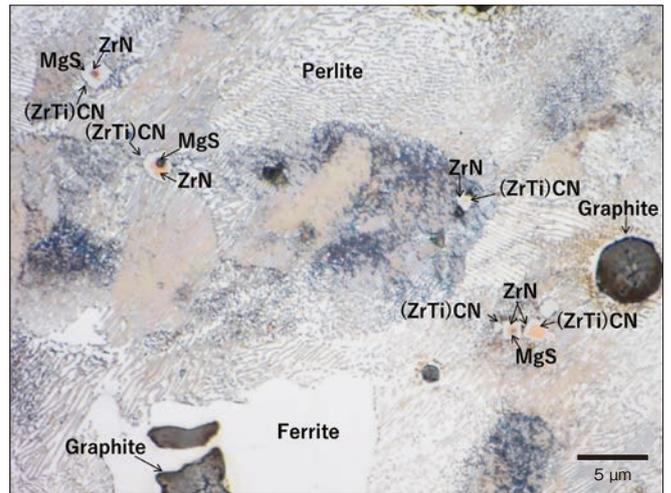


図5 セル粒界におけるZrの光学顕微鏡観察結果
Fig.5 Optical micrograph of Zr at cell grain boundaries

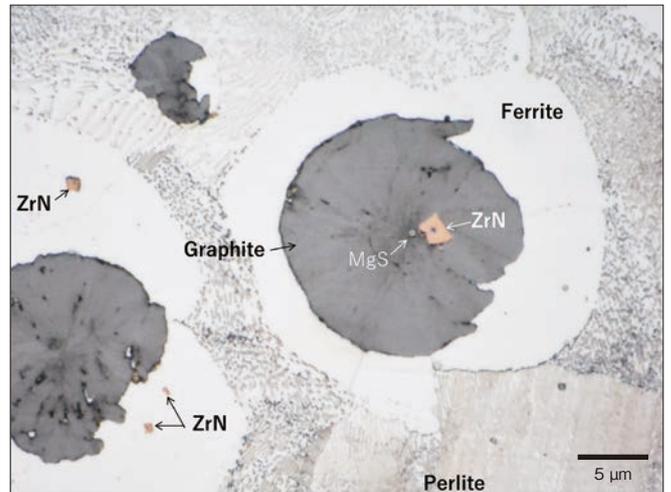


図6 黒鉛周辺におけるZrの光学顕微鏡観察結果
Fig.6 Optical micrograph of Zr around graphite

4. 水冷したシェルカップを用いたEBSDによるγ相のデンドライト観察結果

凝固途中および凝固直後から水冷した試料を作製し、γ相のデンドライトの直接観察をEBSDにより試みた。初晶が晶出し始めた直後で水冷した図1の条件①の試料は、未凝固部分の溶湯が流失し、試料が形成できなかったため観察には供さなかった。試料が採取できた図1の条件②、③の光学顕微鏡組織を図7に、黒鉛粒数の測定結果を表3に示す。接種無しでの黒鉛粒数は133～212個/mm²で、Zr含有接種有りでの黒鉛粒数は412～559個/mm²であった。この条件②の凝固中盤および条件③の凝固完了後に水冷した試料のEBSDによるγ相の逆極点方位マップ(IPF: Inverse Pole Figure map)像を図8に示す。IPF像はEBSDにより試料表面の結晶方位を決定し、その方位をステレオ投影座標上にカラーゲージで示したものである。また、条件②の同一部位のEPMAによ

る Si の元素マッピング結果を図 9 に示す。図 8 の条件②の凝固中盤から水冷した試料では、接種の有無に関係なく γ 相のデンドライトが確認されたが、条件③の凝固完了後に水冷した試料では、 γ 相がまったく観察されなかった。条件②の γ 相のデンドライトが観察された部位は図 9 の Si 像と一致しており、初晶として晶出した γ 相のデンドライトであると考えられる。条件③の凝固完了後に水冷した試料において EBSD で γ 相が確認されなかった原因については、後述する。

図 8 に示すように条件②の凝固中盤から水冷した試料の EBSD の IPF 像で、前述したように図中の色濃度が異なるところが、それぞれ結晶方位の異なっている部位である。つまり、同じ色濃度は同じ結晶粒であることを示す。この結晶粒界を図中に示す。接種無しでは視野中に γ 相のデンドライト結晶粒が 5 個で、粒径は 1,000 μm 以上であるが、接種有りでは視野中に γ 相のデンドライト結晶粒が数十個で、粒径は 500 μm 程度である。これらのこ

とから、凝固中盤から水冷した試料を EBSD 観察することにより、 γ 相のデンドライト結晶粒の観察が可能となる。その結果、本実験で使用した Zr 含有接種剤によって γ 相のデンドライト結晶粒が微細化された。前述したように Zr は ZrN となって黒鉛晶出前に溶湯中に晶出している。ZrN は溶湯中に晶出していることから、ZrN が不均質核生成による γ 相のデンドライト核として作用し、 γ 相のデンドライト核が多く導入されることで γ 相のデンドライトの数が増加し微細化したと考えられる。もしくは、溶湯中に ZrN が存在することで晶出した γ 相のデンドライトが ZrN に接触してピン止め効果により成長を抑制していると考えられる。これらいずれかにより、 γ 相のデンドライトの微細化が起きているものと考えられる。

EBSD 像に γ 相が検出されなかった条件③の凝固完了のフェライト (α) の IPF 像を図 10 に、代表的な光学顕微鏡組織を図 11 に示す。図 11 の光学顕微鏡組織から、水冷により生成したレンズ状マルテンサイトが観察される。 α 相の IPF 像にも同様の形態であるレンズ状になった結晶が見られることから、水冷により生成したレンズ状マルテンサイトは EBSD ではフェライトとして検出されていることがわかる。

表 3 黒鉛粒数

Table 3 Nodule count of sample

	(/mm ²)	
	without inoculant	with Zr inoculant
condition ②	212	559
condition ③	133	412

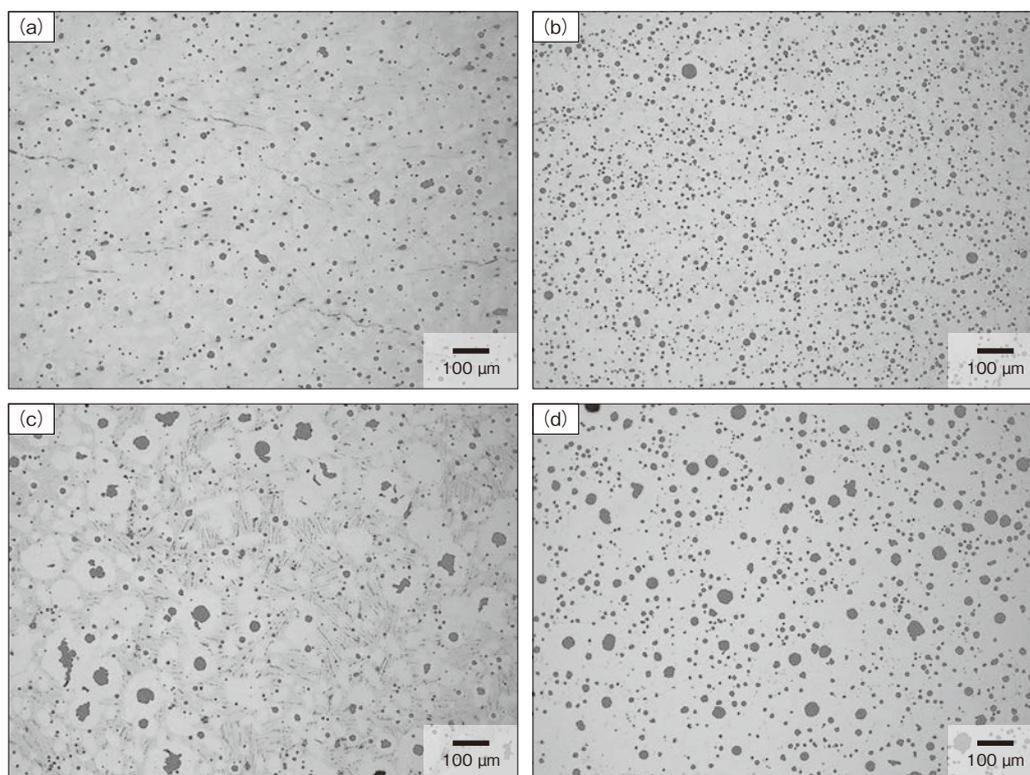


図 7 水冷試料の光学顕微鏡組織

(a) 条件② 接種無し (b) 条件② Zr 含有接種有り (c) 条件③ 接種無し (d) 条件③ Zr 含有接種有り

Fig. 7 Microstructure of quenched sample:

(a) condition ② without inoculant, (b) condition ② with Zr-inoculant, (c) condition ③ without inoculant, (d) condition ③ with Zr-inoculant

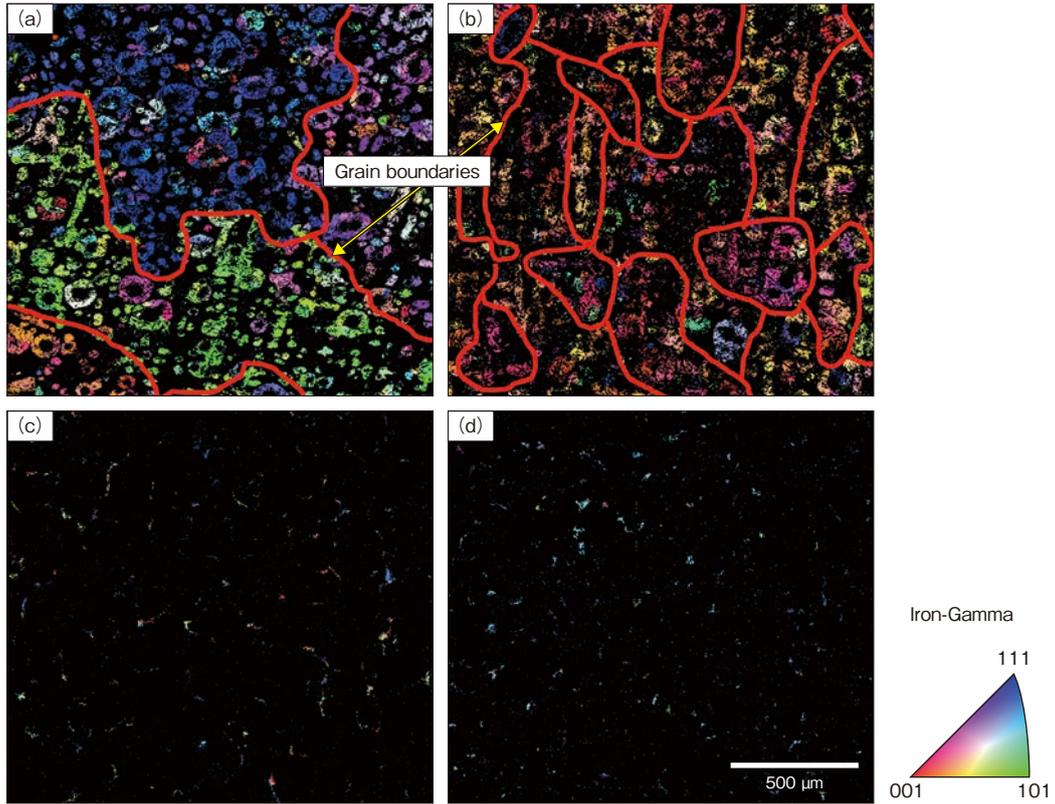


図8 EBSDによる γ 相のIPF像
 (a) 条件② 接種無し (b) 条件② Zr含有接種有り (c) 条件③ 接種無し (d) 条件③ Zr含有接種有り

Fig. 8 IPF images of γ phase by EBSD:

(a) condition ② without inoculant, (b) condition ② with Zr-inoculant, (c) condition ③ without inoculant, (d) condition ③ with Zr-inoculant

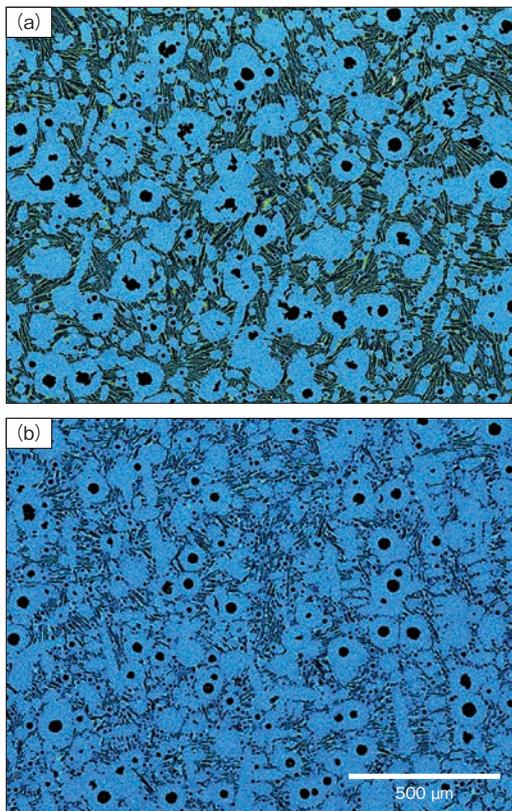


図9 条件②のEPMAにおけるSiマッピング結果
 (a) 接種無し (b) Zr含有接種有り

Fig. 9 Si mapping by EPMA of condition ②:
 (a) without inoculant, (b) with Zr-inoculant

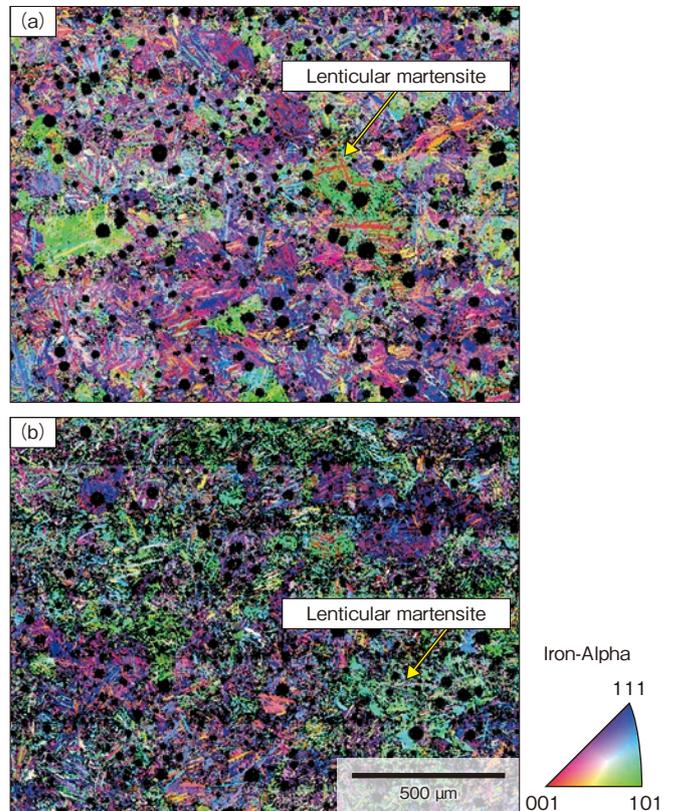


図10 条件③のEBSDによる α 相のIPF像
 (a) 接種無し (b) Zr含有接種有り

Fig. 10 IPF image of α phase by EBSD of condition ③:
 (a) without inoculant, (b) with Zr-inoculant

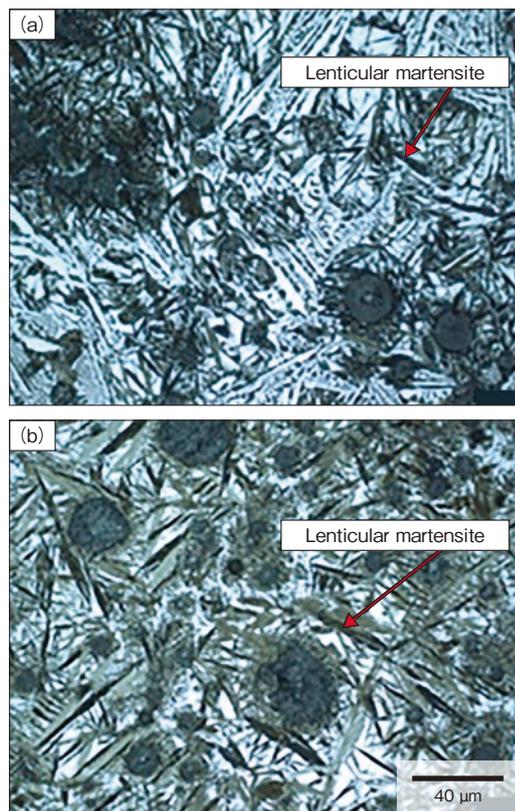


図 11 条件③における光学顕微鏡観察結果

(a) 接種無し (b) Zr 含有接種有り

Fig. 11 Microstructure for condition ③:

(a) without inoculant, (b) with Zr-inoculant

5. 冷却条件の影響に関する考察

図 1 の条件②の 1,150℃で水冷した試料を用いて、EBSD で γ 相を直接観察することで、球状黒鉛鑄鉄の凝固時の γ 相のデンドライトの結晶粒の大きさを観察、評価できることがわかった。しかしながら、上述したように図 1 の条件③の凝固完了直後の水冷試料では EBSD の γ 相の IPF 像は得られなかった。この理由を、以下に考察する。

γ 相の IPF 像は、 γ 相の結晶系以外では撮像されない。したがって、凝固中盤の水冷試料は水冷前の γ 相が水冷された後も γ 相として残留していることを示す。これに対して、凝固完了直後の水冷試料のマイクロ組織を観察すると、レンズ状組織が観察され、マルテンサイト変態している。マルテンサイト変態は、マルテンサイト変態開始温度 (M_s 点: Martensite start) で決定される。水冷によるマルテンサイト変態は、 M_s 点が室温以上になるとマ

ルテンサイト変態するが、 M_s 点が室温以下になるとマルテンサイト変態しない。そこで、熱力学計算ソフトウェアと文献データから供試材の M_s 点を計算した。以下に M_s 点の計算の詳細を記す。

M_s 点は γ 相に固溶する化学成分の量で決定される。 M_s 点に及ぼす各化学成分の影響は材種ごとに異なる。鉄における M_s 点に及ぼす合金元素の影響を津崎らが表 4 のように示している¹²⁾。このように合金元素が M_s 点に大きく影響することから、鑄鉄における凝固直前の 1,150℃、凝固直後の温度 1,100℃および 900℃での γ 相中の化学成分を熱力学計算ソフトウェアで計算した結果を表 5 に示す。 γ 相中の Si および Mn 量は温度が変わってもほとんど変化しないが、C 量は 900℃では 0.83 mass% に対して 1,100℃で 1.42%，1,150℃では 1.59 mass% と変化している。そこで、C 量による M_s 点の変化を検討する。ここで、球状黒鉛鑄鉄の 900℃における M_s 点は上田らのオーステンパ球状黒鉛鑄鉄の研究から、180℃である¹³⁾。球状黒鉛鑄鉄の基地組織と同様に高い C 量の成分系における C 量が M_s に及ぼす影響を津崎らが図 12 のように示している¹²⁾。本検討での C 量の範囲

表 5 熱力学ソフトウェアで計算した供試材の各温度における γ 相の化学成分

Table 5 Chemical composition of γ -phase at 1,150, 1,100 and 900 °C for sample calculated by thermodynamic calculation software

Temperature	C	Si	Mn
1,150℃	1.59%	2.55%	0.40%
1,100℃	1.42%	2.56%	0.41%
900℃	0.83%	2.57%	0.41%

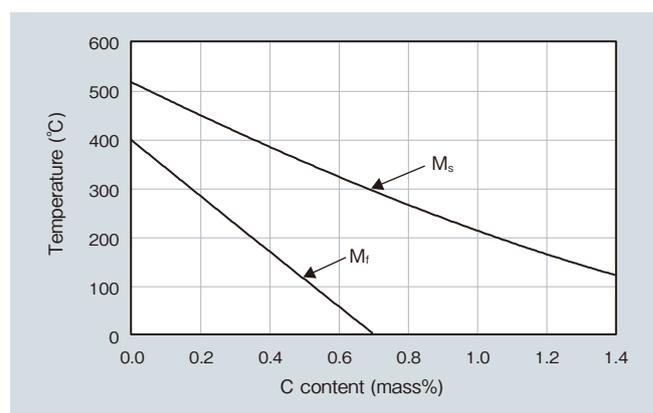


図 12 Fe-C 合金の M_s 点に及ぼす C 量の影響¹²⁾

Fig. 12 Influence of C content on M_s point of Fe-C

表 4 M_s 点に及ぼす化学成分の影響¹²⁾

Table 4 Influence of chemical components on M_s point

Element	C	Mn	Cr	Ni	Mo	W	Co	Al
Influence of 1 percent element on M_s point (°C)	-361	-39	-20	-17	-5	-5	10	30
Influence of 1 percent element on γ amount (%)	50	20	11	10	9	8	-3	-4

は0.83～1.59 mass%であるため、検討するC範囲中の中央付近の1.0～1.4 mass%を用いて図12から計算した一例を示すと、1 mass% C量でのMs点の変化は-240℃となる。この値を用いて、Ms点に及ぼすC量の影響を計算すると以下ようになる。900℃でのMs点180℃とC固溶量0.83%を基準として、1,100℃および1,150℃のMs点を固溶C量の変化から計算すると、各温度でのMs点は下記式となる。すなわち、1,150℃ではγ相中のC量が1.59%であるため、式(1)のように-2.4℃となる。一方、1,100℃ではγ相中のC量が1.42%であるため、Ms点は式(2)のように38.4℃となる。

$$M_s(1,150) = 180 - (240 \times (1.59 - 0.83)) = -2.4^\circ\text{C} \quad \text{式(1)}$$

$$M_s(1,100) = 180 - (240 \times (1.42 - 0.83)) = 38.4^\circ\text{C} \quad \text{式(2)}$$

したがって、1,150℃から室温への水冷でγ相はマルテンサイト変態しないが、1,100℃から室温への水冷でγ相はマルテンサイト変態する。本実験の条件②は凝固中盤からの水冷試料は約1,150℃から水冷しているため、Ms点が-2.4℃と低くγ相は室温まで残留したが、条件③は凝固完了直後の試料は約1,100℃から水冷しているため、Ms点が室温を超え、γ相はマルテンサイト化したと考えられる。

以上のことから、本手法でγ相を室温観察できた理由は、凝固中盤のγ相は固溶C量が多く、Ms点が室温以下の-2.4℃と低いためにγ相が室温まで残留したためである。

6. 結言

Zr含有接種剤を用いた接種機構として下記の結論を得た。

- ・Zr含有接種剤によりZrNが形成されるが、ZrNは黒鉛の晶出核になっておらず、Zr含有接種による黒鉛粒数の増加は、黒鉛の晶出核の生成効果ではない。
- ・凝固途中からの水冷試料のEBSD観察結果より、Zr含有接種による黒鉛粒数の増加は、γ相のデンドライト微細化によるものである。
- ・凝固途中からの水冷によりγ相をEBSDで観察できる理由は、γ相に固溶したCがMs点を室温以下に低下させたためである。

今後、Zr含有接種剤による微細化機構を用いて球状黒鉛鑄鉄の機能向上した新材料開発や不良対策に用いて製品の合格率向上へ応用していく。

7. 謝辞

本研究を進めるに当たり、株式会社IJTTの趙 柏榮様に試料作製にご協力いただいた。マイクロ解析センターの五十嵐芳夫様に試料分析に関してご協力いただいた。この場を借り深く感謝の意を表する。

引用文献

- 1) 中江秀雄：日本鑄造工学会第171回全国講演大会講演概要集(2018)，p.1.
- 2) 原田昭治，他：球状黒鉛鑄鉄の強度評価，アグネ技術センター(1999)，p.60-63.
- 3) 中江秀雄，他：鑄造工学，Vol.74(2002)，3号，p.197-204.
- 4) 中江秀雄，他：鑄物，Vol.51(1979)，12号，p.684-690.
- 5) 日本鑄物協会編：鑄物便覧，丸善，(1986) p.565.
- 6) 五十嵐芳夫：球状黒鉛鑄鉄の黒鉛核物質の同定と生産への応用，早稲田大学工学部博士論文(2004)，p.49-110.
- 7) 中江秀雄，他：鑄造工学，Vol.91(2019)，4号，p.190-194.
- 8) 岩見祐貴，他：鑄造工学，Vol.91(2019)，4号，p.195-200.
- 9) 中山英明，他：鑄造工学，Vol.91(2019)，4号，p.201-207.
- 10) 中山英明，他：日本鑄造工学会第171回全国講演大会講演概要集(2018)，p.2.
- 11) 三宅誠，他：日本鑄造工学会第148回全国講演大会講演概要集(2006)，p.121.
- 12) 津崎兼彰，他：熱処理 第32巻(1992)，1号，p.10-15.
- 13) 上田倅完，他：日本鑄物協会，研究報告39号(1985) p.13-19.



山根 英也

Hideya Yamane
日立金属株式会社
金属材料事業本部
冶金研究所



川畑 将秀

Masahide Kawabata
日立金属株式会社
金属材料事業本部
冶金研究所



中江 秀雄

Hideo Nakae
早稲田大学 名誉教授
工学博士