

Fe-C系合金の共晶凝固における黒鉛片の 枝分かれ機構について

藤川 貴朗*, 中村 幸吉**, 炭本 治喜**, 木口 昭二**,

Mechanism of Graphite Flake Branching in
Eutectic Solidification of Fe-C alloys

by Takao FUJIKAWA, Kouichi NAKAMURA,
Haruyoshi SUMITOMO and Shoji KIGUCHI

The experimental method in this study was unidirectional solidification, which allows independent control of the factors at the solidification. We focused in particular on the influence of the solidification interface growth rate on the microstructure, by evaluating the intergraphite spacing and the critical solidification rate R_c of the flake-undercooled graphite transition. The interfacial energy between graphite and molten metal was varied by adding, as tertiary elements, either surface active elements or elements which remove surface active elements, to the Fe-C alloy, and the effects of these elements were verified. The interfacial morphology at the time of solidification was also studied in detail using a quenching method. From the results of these investigations, a model for graphite branching is proposed. In this model, oscillatory fluctuation was introduced with regard to eutectic solidification, and the mechanism of the graphite branching caused by this fluctuation was assessed.

Key-words : Fe-C alloy, unidirectional solidification, graphite branching, oscillatory fluctuation

1. はじめに

ねずみ鑄鉄の共晶組織は、一般的に黒鉛とオーステナイトのラメラ共晶による形態をとる。そして、その組織形態は凝固条件により多様に変化するので、ねずみ鑄鉄では肉厚感受性と呼ばれる機械的性質のばらつきが避けられない。材料としての工学的立場からは、このばらつきを制御することは重要なポイントであるにもかかわらず、その制御機構が明らかにされていない。そこで本研究では、組織を制御する機構を基礎的

に検討するために、Fe-C系合金の共晶凝固における黒鉛片の枝分かれ機構を一方向凝固を用いて調査した。本研究は以下の3つの部分からなる。第1にFe-C系合金に第3元素として、界面活性元素である硫黄、界面活性元素を奪うTi, Zrをそれぞれ添加して黒鉛片間隔を測定した。片状黒鉛と過冷黒鉛の遷移が起こる臨界の凝固速度 R_c でこれらを整理して、黒鉛の枝分かれ現象に及ぼす不純物元素の効果を確認する。第2に、上記の試料を凝固途中で氷水中に急冷して、凝固界面を固定し、凝固界面形状を詳しく調査した。第3にこれらの結果から、黒鉛片の枝分かれ機構のモデルを提案し、そのモデルの妥当性を、拡散方程式の

* 金属センター研究グループ

** 近畿大学理工学部

表 1 溶解母材の化学組成 (mass %)

番号	C*	Si	Mn	P	S*	Ti	Zr	O**	N**
A3	4.30	0.011	0.0012	tr	0.004	—	—	0.0039	0.0027
C1	4.56	0.010	0.0018	tr	0.012	—	—	0.0023	0.0012
C2	4.61	0.012	0.0022	tr	0.039	—	—	0.0035	0.0013
C3	4.69	0.013	0.0014	tr	0.108	—	—	0.0044	0.0014
E1	4.44	0.002	0.007	tr	0.003	0.047	—	0.0033	0.0041
E2	4.45	0.010	0.025	tr	0.005	0.177	—	0.0055	0.0038
F2	4.52	tr	0.005	tr	0.003	—	0.078	—	—
F3	4.34	tr	tr	tr	0.002	—	0.035	—	—

* 赤外吸収法 ** 熱伝導度法 その他はICP

解に摂動を与えた場合の線形安定性解析を行うことにより検証した。

2. 実験方法

2.1 一方向凝固実験の方法

実験に用いた装置は、図 1 に示すブリッジマン法¹⁾によるものである。温度勾配を有する炉中に保持した溶湯を徐々に下方に移動させ、試料下部から一方向に凝固進行させる。

溶解原材料として、電解鉄、電極棒黒鉛くず、硫化鉄、スポンジチタン、および金属ジルコニウムを用いた。高周波誘導炉中 (Ar ガス流入) で合計 8 kg を溶解し、径 30 mm の砂型に鑄込んで表 1 の溶解母材とした。母材は径 20 mm、重量 150 g に調整し、ムライト質タンマン管中にホウ珪酸塩ガラス 10g とともに挿入して溶解、さまざまな凝固速度で一方向凝固させた。

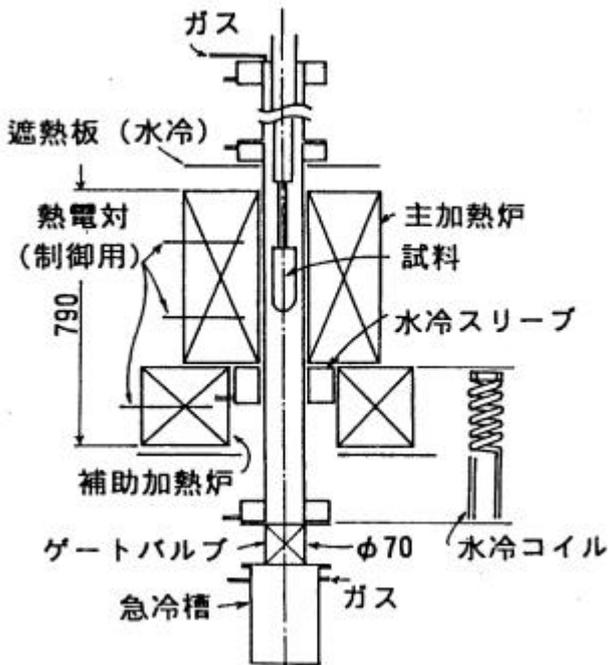


図 1 一方向凝固装置の構造

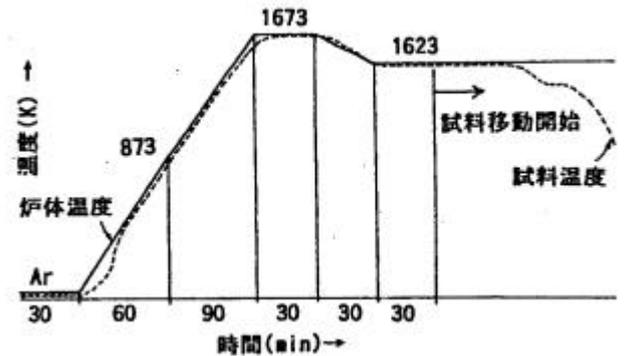


図 2 Fe-C 系合金の一方向凝固実験プログラム

一方向凝固時の溶解プログラムを図 2 に示す。このとき凝固界面の温度勾配は 20K/cm である。一方向凝固後の試料は凝固方向に平行に切断しミクロ組織を調べた。試料の中心部 15 mm 幅の部分我代表させ、画像解析装置により平均の黒鉛片の間隔を測定した。

2.2 急冷実験の方法

2.1 で溶製した溶解母材を 80g に調整し、アルミナタンマン管中にホウ珪酸塩ガラス 4 g とともに一方向凝固させた。試料の半分まで凝固させた時点で、タンマン管ごと氷水中に急冷して残りの溶湯をチルさせた。試料を凝固方向に切断し、界面のミクロ組織を SEM 観察により調査した。ここで評価した項目は界面のミクロ的性状とその安定性、黒鉛—オーステナイト—溶湯の 3 重点の接触角である。

3. 実験結果および考察

3.1 Fe-C 系合金の黒鉛片間隔に及ぼす第 3 元素の効果

図 3 に平均黒鉛片間隔に及ぼす硫黄の効果を一方向凝固により調査した結果をまとめて示す。低硫黄含有量の C1 及び A3 については、片状黒鉛-過冷黒鉛の組織遷移が確認された。この臨界凝固速度を R_c とする。高硫黄含有の C2, C3 では、本実験で行った凝

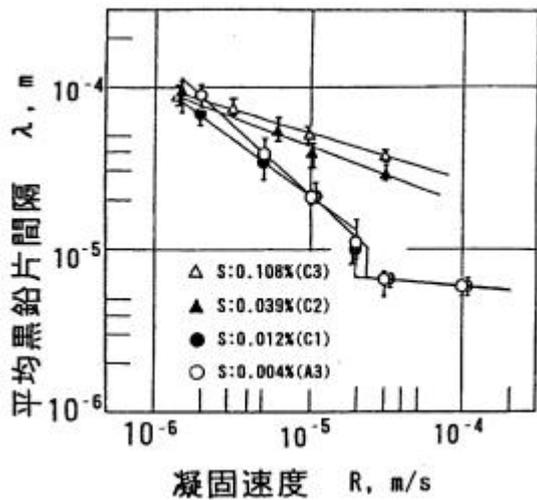


図3 平均黒鉛片間隔 に及ぼす硫黄の影響

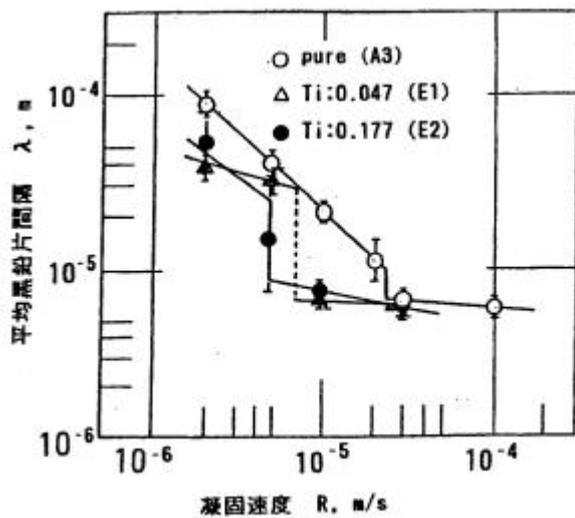


図4 平均黒鉛片間隔 に及ぼすTiの影響

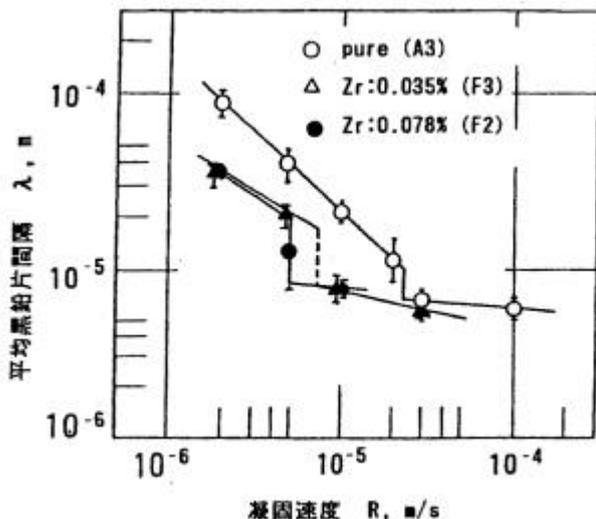


図5 平均黒鉛片間隔 に及ぼすZrの影響

固速度の範囲では R_c は確認できなかった。

大きな凝固速度で過冷黒鉛が晶出せず、黒鉛片間隔が広いということは、黒鉛片の枝分かれが抑制されていることを示すものである。硫黄は、高含有量で枝分かれを抑制させるが、低含有量では若干枝分かれを促進するという複雑な効果を持つ。

図4および5に平均黒鉛片間隔 に及ぼす Ti, Zr の効果を示す。Ti, Zr ともその含有量が増すにつれ、 R_c を大きく左へ、すなわち小さな凝固速度方向へ移動させる。

組織遷移の臨界凝固速度 R_c に及ぼす硫黄, Ti, Zr の影響を、温度勾配 / 凝固速度, G/R で整理して示したのが図6である。なおここでは同じ温度勾配 20 K/cm で行われた吉田²⁾の実験をあわせて示した。界面活性元素である硫黄は R_c を大きくするので、本図の G/R では、含有量増大とともに遷移の位置は左へ、

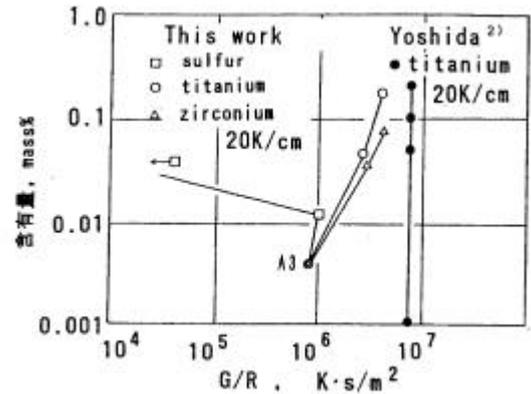


図6 組織遷移の臨界凝固速度 R_c に及ぼす Ti, Zr の影響

界面活性元素を除く元素である Ti, Zr は反対に右へ移動している。これらに対して、吉田の実験結果では Ti により遷移の位置は移動せず、その位置も大きな G/R にある。この差異は、試料準備の方法の違いに起因する。すなわち、吉田は真空溶解による試料準備を行い、本実験の試料は真空溶解されたものではないので、母材段階での酸素、窒素のレベルが異なり、それぞれ違った溶湯に対する第3元素添加の効果を検証したことになる。これらのことから、黒鉛片間隔及び黒鉛の枝分かれには、界面エネルギーの状態の違いが重要な要因であることが推察される。

3.2 Fe-C系合金の固液界面形状に及ぼす第3元素の効果

図7に、一方向凝固中に界面を固定した試料の、界面マイクロ形態の観察結果をまとめて示す。まず左列を

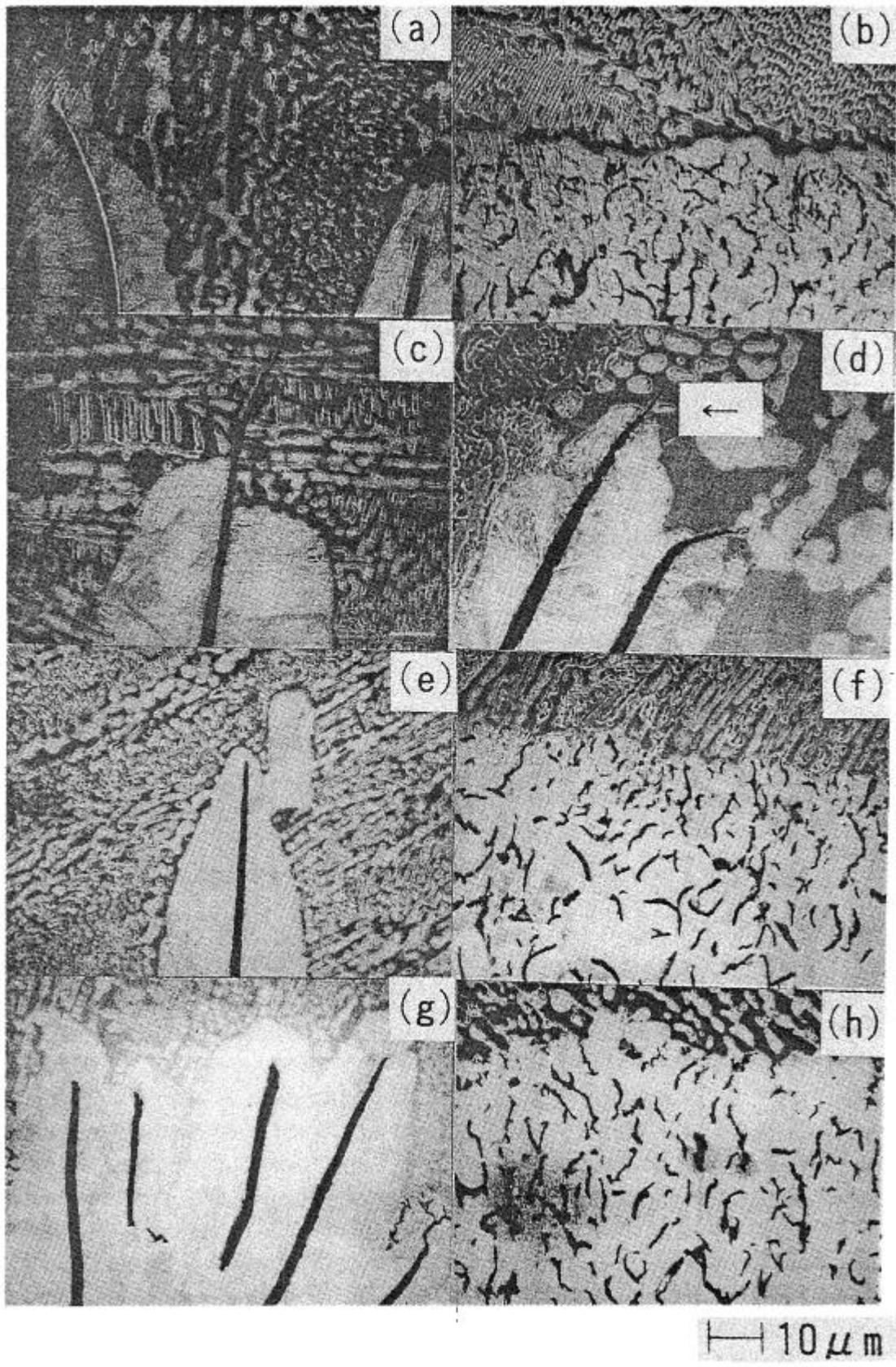


図7 界面のミクロ形態 (SEM縦断面, 腐食ナイタル)

- | | | | |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| (a) C-1 ; 2.0×10^{-6} | (b) C-1 ; 1.0×10^{-5} | (c) C-3 ; 2.0×10^{-6} | (d) C-4 ; 2.0×10^{-6} |
| (e) E-2 ; 2.0×10^{-6} | (f) E-2 ; 5.0×10^{-6} | (g) F-2 ; 2.0×10^{-6} | (h) F-2 ; 5.0×10^{-6} |

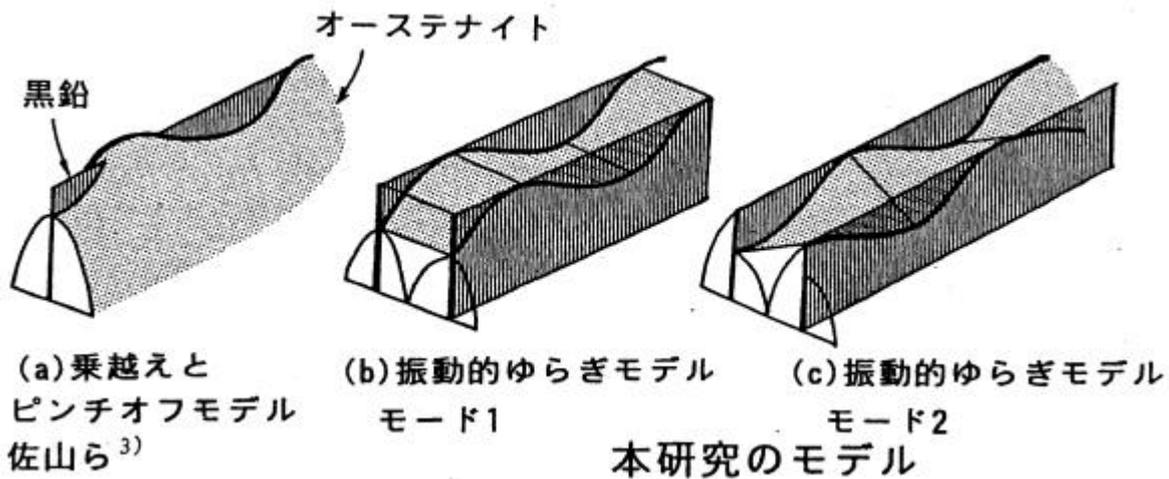
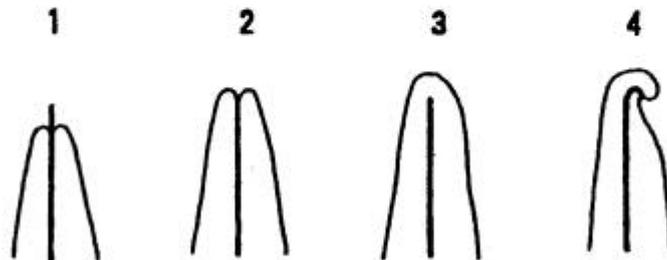


図8 黒鉛片の枝分かれ機構モデル

表2 笹の葉状界面先端のミクロ形態の出現頻度

試料	含有料 (mass%)	凝固速度 R(m/s)	形態別出現頻度 (%) *1					測定数
			1	2	3	4	5	
C-1	SO.012	$2.0 \cdot 10^{-6}$	3.6	26.8	41.7	8.3	19.6	N=168
C-3	SO.108	$2.0 \cdot 10^{-6}$	13.3	33.1	28.9	10.2	14.5	N=166
C-3	SO.108	$5.0 \cdot 10^{-6}$	31.1	60.5	4.5	3.7	15.8	N=241
C-3	SO.108	$1.0 \cdot 10^{-5}$	53.3	32.7	3.0	10.9	15.8	N=165
E-2	Ti0.177	$2.0 \cdot 10^{-6}$	0.5	20.4	74.9	1.8	2.3	N=171
F-2	Zr0.078	$2.0 \cdot 10^{-6}$	0.0	11.3	85.3	1.1	2.2	N=177

*1 形態番号



見ると、比較の基準とした C1(a)では笹の葉状界面の先端の黒鉛はオーステナイトに覆われる頻度が高い。これに対して高硫黄含有量 C 3(c)では、界面先端の黒鉛は溶湯中に凸出している。Ti, Zr を添加した試料 E 2 (e), F 2 (g)ではさらに先端の黒鉛はオーステナイトに覆われる頻度が高い。右列の写真は凝固速度が大きい場合である。左列において黒鉛がオーステナイトに覆われていた場合には過冷黒鉛が晶出するのに対して、黒鉛が凸出した溶湯では片状黒鉛のままであることがわかる。この観察を多数おこなって、頻度によりその形態差を測定したのが表2である。ここでは形態を5つに分類し、その形態別出現頻度で示した。明らかにC 3試料において黒鉛凸出の頻度が高い。このように界面の微視的形態と、3.1で検討した黒鉛片間隔と R_c の挙動は完全に一致している。

3.3 黒鉛片の枝分かれモデル

図8に本実験の結果を受けて、黒鉛片の枝分かれ現

象のモデルを示す。佐山³⁾らは図の(a)のように黒鉛がオーステナイトによる乗越えをうけて枝分かれするモデルを示した。筆者らはこれに加えて、黒鉛が狭い幅をもつラメラ共晶組織であることを考慮して、オーステナイトが振動的ゆらぎを起こして黒鉛を乗越えるというモデルを提案する(b) (c)。このモデルによれば、図9のように、表面活性元素量によって、界面エネルギーと黒鉛の凸出長さが変化し、オーステナイトが黒鉛を乗越えるのに必要なエネルギーがまた変化することが理解できる。このエネルギーを超える界面の振動が起こっているならば、黒鉛片は結果的に枝分かれを起こし、黒鉛片間隔が狭くなるのである。

次に、ここで提案したモデルのようなオーステナイトの界面の振動が可能かどうかを検証する。Diesslin⁴⁾らは層状共晶の3重点に強制的に摂動を取り込んだ場合の界面の線形安定性解析により、界面の時間振動が可能であることを示した。ただしこの解析では、振動は界

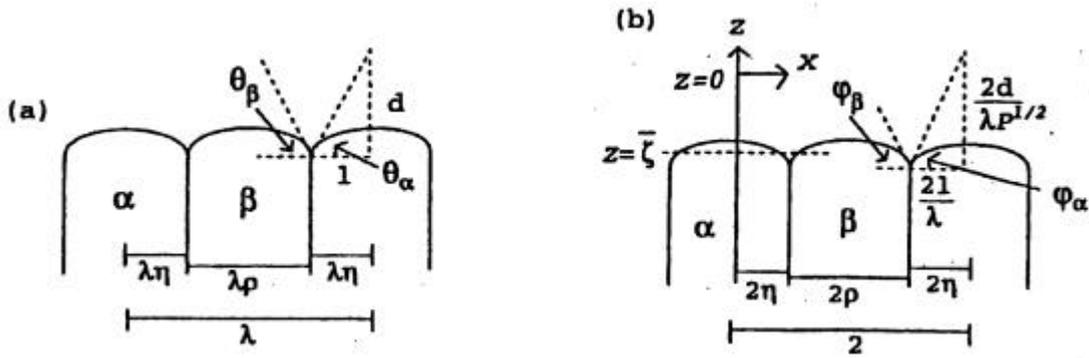


図10 層状共晶のモデル (a) 次元付き (b) 無次元

オーステナイトの乗越えに要する
複合的なエネルギーレベル

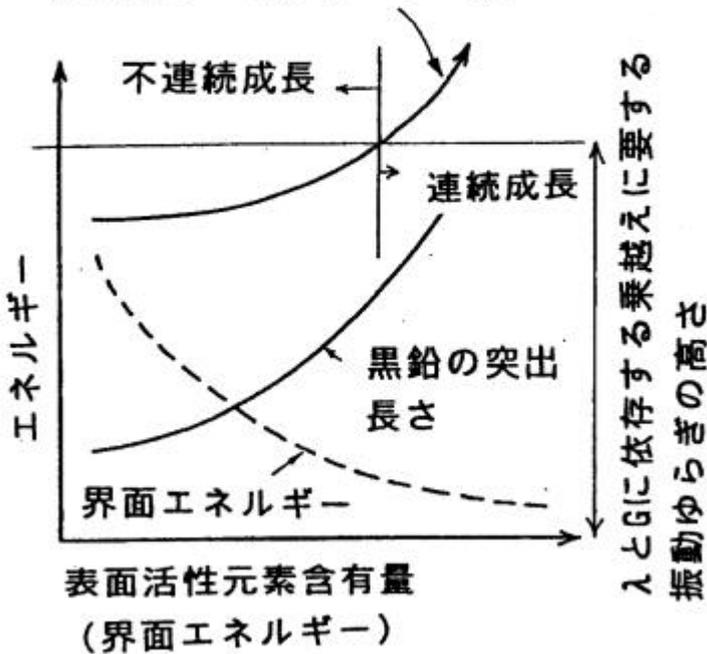


図9 黒鉛片の枝分かれを制御する界面エネルギーと振動的ゆらぎの関係

面に対して水平であって本モデルと同じものではないが、界面が動的に振動できる可能性を検討する意味においては有意義である。

まず、図10の様なモデルを考える。このモデルにおいては、温度勾配Gは場所によらず一定、液相固相とも熱伝達率は等しい、溶融潜熱は考慮しない、相成長時の動力学的効果は考えない、共晶温度付近では状態図の液層線、固相線とも直線近似できる、固相中の拡散は考慮しないなどの仮定をおいた。

ただし、

V: 凝固速度, D: 液相中の拡散係数, λ: ラメラ間隔, P (ピコレ数) = V / 2D,

モデルを無次元化した場合、距離は界面に直立してP^{0.5}, 時間は P / 2Vで測られる。

U: 液相中の無次元濃度, C: 濃度, CE: 共晶組成, Cは図中の濃度幅ととれば、液相中の溶質の拡散は以下のように偏微分の形式で表現できるとする。

$$p \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} + p^{3/2} \frac{\partial U}{\partial z} = p \frac{\partial U}{\partial t} \quad (1)$$

(1)式を以下の境界条件で解くものとする。

界面における溶質の保存則から (i で表現して),

$$-\frac{\partial U}{\partial z} \Big|_{i=p^{3/2}} = U_i = p^{3/2} \begin{cases} U_i - U_\alpha (\alpha \text{相}) \\ U_i - U_\beta (\beta \text{相}) \end{cases}$$

界面での熱伝導則から、

$$-\frac{\lambda \sqrt{P}}{2} G_z = T_E - T = \begin{cases} m_\alpha U_i - C + \frac{2}{\lambda} \Gamma_\alpha x \\ -m_\beta U_i - C + \frac{2}{\lambda} \Gamma_\beta x \end{cases}$$

ただし、κ: 界面の曲率, m: 液相線の勾配の絶対値, γ: ギブストムソン係数 = T_E / L

σ: 固液界面張力, T_E: 共晶温度, L: 溶融潜熱である。3重点での張力の釣り合いから、

$$\sigma_\alpha \sin \theta_\alpha + \sigma_\beta \sin \theta_\beta = \sigma_{\alpha\beta}$$

$$\sigma_\alpha \cos \theta_\alpha - \sigma_\beta \cos \theta_\beta = 0$$

定常凝固の場合，(1)式は，

$$\frac{\partial U}{\partial t} = 0$$

の場合であるから，フーリエ級数の形式で解を表すことができる，

$$U(x, z) = U_{\infty} + \sum_{N=-\infty}^{\infty} E_N e^{iq_N x - F_N(z-\zeta)} \quad (2)$$

$$q_N = N\pi$$

$$F_N = P^{1/2} \left\{ \frac{P}{2} + \left[\left(\frac{P}{2} \right)^2 + (N\pi)^2 \right]^{1/2} \right\}$$

：界面の平均位置， U_{∞} ：無次元の無限遠方の濃度

Jackson-Hunt の解析に従い，フーリエ係数は，

$$E_0 = -2\eta U_{\infty} - \rho U_{0\epsilon} \equiv \tau$$

$$E_n = P \left\{ \frac{P}{2} + \left[\left(\frac{P}{2} \right)^2 + (N\pi)^2 \right]^{1/2} \right\}^{-1} \frac{\sin(2N\pi\eta)}{N\pi} \quad n \neq 0$$

となる。

次に線形安定性解析を行う。このとき，共晶の3重点に，

$$x_j^i e^{i\sigma 2(j+\eta)+\omega t} \quad \text{もしくは} \quad x_j^i e^{-i\sigma 2(j+\eta)+\omega t} \quad (3)$$

$$\sigma: \pi/N$$

の摂動を加えると，体積率に換算するば，

$$N=1, \quad -x_j^i = x_j^i = x$$

$$N=2, \quad -x_j^i = -x_j^i = x$$

$$\eta = \eta + \frac{1}{2} x_j^i e^{i\sigma 2(j+\eta)+\omega t}$$

$$\rho = \rho - \frac{1}{2} (x_j^i - x_j^i) e^{i\sigma 2(j+\eta)+\omega t}$$

$$\delta = \eta - \frac{1}{2} x_j^i e^{i\sigma 2(j+\eta)+\omega t}, \quad \eta + \rho + \delta = 1$$

(1)式の解が

$$U(x, z, t) = U(X, Z) + \sum_{N=-\infty}^{\infty} E_N(t) e^{iq_N x - F_N(z-\zeta)}$$

で表わせるとすると，境界条件は，以下の通りである。

$$\frac{1}{2N} \int_{2j}^{2(j+N)} \left[\frac{\partial U}{\partial z} \Big|_{z=P^{3/2} \Delta U_i} \right] e^{-iq_N x} dx = 0$$

$N=1$ のとき，

$$E_1(t) = -\frac{P^{1/2}}{F_1} x e^{i\sigma 2(j+\eta)+\omega t} + O(x^2)$$

$$E_n(t) = -P^{3/2} \left[\frac{\cos(2N\pi\eta)}{F_n} \right] x e^{i\sigma 2(j+\eta)+\omega t} + O(x^2) \quad n \neq 0$$

$N=2$ のとき，

$$E_n(t) = 0 + O(x^2)$$

n が偶数ならば，

$$E_n(t) = (-1)^{n/2} P^{3/2} \left[\frac{\cos(n\pi\eta)}{F_n} \right] x e^{i\sigma 2(j+\eta)+\omega t} + O(x^2)$$

n が奇数ならば，

$$F_n = P^{1/2} \left\{ \frac{P}{2} + \left[\left(\frac{P}{2} \right)^2 + \left(\frac{N\pi}{N} \right)^2 + \omega \right]^{1/2} \right\}$$

熱伝導則からの界面条件で，平均の曲率が必要なので， $x=2j$ 相の中心をとれば，平均の曲率は， $\sin(\theta + \delta)/(2r)$ で表される。ここで θ ：角度の微小変化

が小さいとき，

$$\Delta\phi \approx \tan\Delta\phi = dx/dz = - \left[\frac{\omega}{\sqrt{P}} \right] x e^{i\sigma 2(j+\eta)+\omega t}$$

ここで， $z = z + \sqrt{P} t$

$$\langle x \rangle_s = \frac{\sin(\phi_s)}{2\eta} + \left[\frac{\sin(\phi_s)}{(2\eta)^2} - \frac{\cos(\phi_s)}{2\eta} \frac{\omega}{\sqrt{P}} \right] x \times e^{i\sigma 2(j+\eta)+\omega t} + O(x^2).$$

溶質保存則と熱伝導則からの濃度が等しくなるとおけば、
N = 1 のとき、

$$\frac{S(\eta)}{(2\eta)^2} - \frac{R(\eta)}{2\eta} + \frac{2\Gamma_s \sin(\phi_s)}{(2\eta)^2 m \Delta C \lambda P} - \omega \frac{2\Gamma_s \cos(\phi_s)}{(2\eta) m \Delta C \lambda P} \frac{1}{\sqrt{P}}$$

$$= \left[\frac{P}{2} + \left[\left(\frac{P}{2} \right)^2 + \omega \right]^{1/2} \right]^{-1} + \frac{1}{2\eta} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(4n\pi\eta)}{n\pi} \left[\frac{P}{2} + \left[\left(\frac{P}{2} \right)^2 + (n\pi)^2 + \omega \right]^{1/2} \right]^{-1} \quad (4)$$

N = 2 のとき、

$$\frac{S(\eta)}{(2\eta)^2} - \frac{R(\eta)}{2\eta} + \frac{2\Gamma_s \sin(\phi_s)}{(2\eta)^2 m \Delta C \lambda P} - \omega \frac{2\Gamma_s \cos(\phi_s)}{(2\eta) m \Delta C \lambda P} \frac{1}{\sqrt{P}}$$

$$= \frac{1}{2\eta} \sum_{\substack{\text{odd} \\ n=1}}^{\infty} \frac{\sin(2n\pi\eta)}{n\pi/2} \left[\frac{P}{2} + \left[\left(\frac{P}{2} \right)^2 + \left(\frac{n\pi}{2} \right)^2 + \omega \right]^{1/2} \right]^{-1} \quad (5)$$

ただし、

$$S(\eta) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin^2(2n\pi\eta)}{(n\pi)^2} \left[\frac{P}{2} + \left[\left(\frac{P}{2} \right)^2 + (n\pi)^2 \right]^{1/2} \right]^{-1}$$

$$R(\eta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(4n\pi\eta)}{n\pi} \left[\frac{P}{2} + \left[\left(\frac{P}{2} \right)^2 + (n\pi)^2 \right]^{1/2} \right]^{-1}$$

この と P の関係を Fe-C 系の物性値で数値計算により試算すれば、層状共晶の振動の可能性が解る。

ただし、 $\sigma = ib \cdot 2 / m \quad C \quad P =$

使用した物性値は以下の通りである。

Magninand kurz より、 $\sigma = 1.7 \times 10^{-7} \text{ K / m}$

$m = -140 \text{ K / wt \%} \quad \sigma = 10 \quad C = 97.9$

本研究の $\sigma - P$ 関係から、 $\sigma = 2 \times 10^{-5}$ 、 $V =$

$10^{-5} \text{ P} = 0.025$ 、 $P = V / 2 D \quad D = 4 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{S}$

$= 0.496$

(3)式の場合、すなわち N = 2 のモードについて、実部 Re の評価を行った。

計算機有効桁数 16 桁のコンピュータを用いて、mathematica により、(5)式を満足する σ と P の関係を探索した結果を図 11 に示す。

ここでは、 $b = 0.01$ 、 $b = 5$ の場合 $n = 200$ とした。

この図は、 $\sigma = ib$ の振動数をもった振動を加えた場合、(5)式の関係満足する P と σ の組み合わせが存在できることを示す。図 12 に $b=0.01$ 、 $\sigma=0.45$ の場合の共晶 3 重点の実部の軌跡を示す。ただし、 $t=1000 \sim 2000$ までの時間について。

(3)式の摂動を本モデルの系に加えた場合、共晶の 3 重点は、図のように時間に対して振動することを示した。この計算結果は、Diesslin の示した、周期的振動 (perturbation) が、Fe-C 系においても成立することを示すものである。数学的に導入された振動に対し、この系は、モデルにおいて仮定した条件内では、相間隔を振動させて対応すると言える。

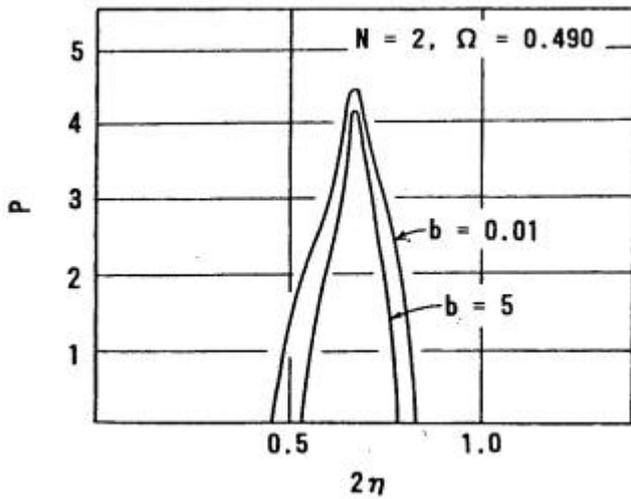


図 11 2 と P の実部プロット

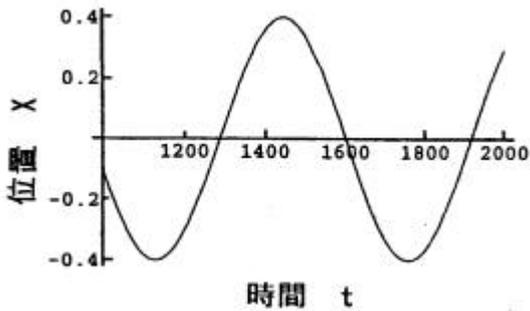


図 12 共晶の 3 重点の実部の軌跡

4. まとめ

Fe-C 系合金の黒鉛 - オーステナイト共晶組織は、その層間隔調整機構、言い換えれば枝分かれ機構によってコントロールされていると考えて、一方向凝固法の手法を用いて組織制御機構を研究した結果以下のことを示した。

- (1) 凝固速度および第 3 元素の効果を調査し、組織遷移の臨界凝固速度に影響を与えることを明らかにした。
- (2) 臨界凝固速度と凝固界面の形態に密接な関連があることを示し、黒鉛の枝分かれ機構モデルを提案した。
- (3) 提案したモデルの妥当性を、拡散方程式の解に摂動を与えたときの線形安定性解析によって検討した。本研究論文の一部は、博士学位論文⁵⁾からの転載要約であるので、さらに正確な実験方法や詳細な議論については原著論文を参照していただきたい。

参考文献

- 1) Hans.J.Scheel. "Historical Introduction". Handbook of Crystal Growth. D.T.J.Hurle eds. Amsterdam, Elsevier, 1993, p. 3. (ISBN 0 - 444 - 88908 - 6)
- 2) 吉田千里, 坂本敏正, 伊藤孝道. 一方向凝固した Fe-C 合金の共晶凝固組織に対するチタンの影響. 鑄物. Vol.54, 5. p.277 - 283 (1982)
- 3) Y. Sayama. Eutectic Growth of Unidirectionally Solidification Iron - Carbon Alloy. J. Crystal Growth. Vol.22 p.272 - 286 (1974)
- 4) B. A. W. Diesslin. Oscillatory instabilities in directionally solidified eutectics. Phys. Rev. B Vol. 50. 5. p.9111 - 9117 (1994)
- 5) 藤川貴朗. Fe-C 系合金の共晶凝固における黒鉛片の枝分かれ機構について. 近畿大学 (1999) 博士論文