

6.2 組織制御材料の製造と特性に関する研究 一方向凝固したFe-C系ねずみ鑄鉄の黒鉛片間隔に 及ぼすSi, Ti, Zr, S-Mnの効果

The Effect of Si, Ti, Zr, S-Mn on Intergraphite Spacing in Unidirectional Solidified Fe-C Gray Cast Iron

藤川貴朗 藤原基芳
Takao Fujikawa Motoyoshi Fujiwara

Abstract

It was investigated that the effect of Silicon, Titanium, Zirconium and Sulfur-Manganese on graphite-austenite eutectic gray cast iron with Unidirectional solidification Bridgman method.

Specimens contained 0.011-1.10mass%Si, 0.177-0.31%Ti, 0.035-0.078%Zr, 0.018-0.042%S and 0.009-0.014%Mn. The speeds of crucible V were varied from 0.0015-0.1000mm/sec.

The weight of specimens was approximate 150g, 24mm in diameter and 60mm in length.

The temperature gradient at solid-liquid interface was 18-21K/cm. The experimental equations of $\lambda-V$ were given by using linear regression as follows.

Si 0.011%	$\lambda = 5.89 \times 10^{-6} V^{-0.56}$	$r=0.98$ N=20
Si 0.068%	$\lambda = 2.40 \times 10^{-6} V^{-0.90}$	$r=0.97$ N=15
Si 0.37%	$\lambda = 3.80 \times 10^{-5} V^{-0.59}$	$r=0.98$ N=20
Si 1.10%	$\lambda = 4.90 \times 10^{-5} V^{-0.54}$	$r=0.97$ N=20
S 0.018 Mn 0.009%	$\lambda = 3.47 \times 10^{-5} V^{-0.61}$	$r=0.98$ N=20
S 0.023 Mn 0.040%	$\lambda = 6.61 \times 10^{-5} V^{-0.55}$	$r=0.98$ N=20
S 0.042 Mn 0.045%	$\lambda = 2.04 \times 10^{-4} V^{-0.42}$	$r=0.98$ N=20
S 0.041 Mn 0.14%	$\lambda = 2.09 \times 10^{-4} V^{-0.41}$	$r=0.96$ N=20

Keyword

unidirectional solidification, Bridgman method, gray cast iron, intergraphite spacing, super-cooled graphite, Silicon, Titanium, Zirconium Sulfur, Manganese

1 緒言

ねずみ鑄鉄の共晶凝固における組織変化は複雑で、その変化の要因がまだ完全にはつかめていない。

これは、核生成とその後の凝固成長の様式の2つの段階が、絡み合うためである。凝固成長時の組織変化の要因を研究する手段として、一方向凝固法がある。著者らは、Fe-C系の共晶凝固における黒鉛の枝分かれを制御する要因を検討するため、一連の実験を行ってきた¹⁾²⁾。

本研究では、黒鉛化元素で凝固時の分配係数が比較的大きいSi³⁾と、同じく黒鉛化元素であるが分配係数が小さいTi, Zrについて調査した。特にTi, Zrについては、酸素、窒素、炭素、硫黄との親和性が強く⁴⁾、複雑な挙動を示すとされている元素である。

また、S-Mnの複合的な効果についても検討した。これら添加元素の、黒鉛片間隔 λ と試料の移動速度 V との関係を実験的に明らかにすることが本研究の目的である。

2 実験方法

2.1 母材の溶製

溶解原料は、電解鉄(板状)、電極棒黒鉛くず、金属シリコン、スポンジチタン、金属ジルコニウム、硫化鉄、及び電解マンガンを用いた。高周波溶解炉(容量20kg)を用いて、スピネル坩堝中で、アルゴンガスを導入しながら、電解鉄と電極棒黒鉛くずを6kg溶解した。所要量の添加材を加えて、1723Kで出湯し、直径24mmのフェノールウレタン系有機自硬性鑄型に鑄込んで、これを溶解母材とした。

表1に溶製した母材の化学組成を示す。母材は、ほとんどチルしているが、Si含有のものでは黒鉛化した。母材は、直径20mmに切削加工して、実験の供試材とした。

また、酸素窒素分析用の試料は、直径3mm、長さ10mm、重量1gに、切削加工により試料中心部から切り出した。

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
B1	4.48	0.068	0.015	tr	0.004	—	—	0.0093	0.0039
B2	4.22	0.37	0.015	tr	0.008	—	—	0.0035	0.0028
B3	4.01	1.10	0.0017	tr	0.005	—	—	0.0122	0.0040
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	0.021	0.005	tr	0.003	—	0.078	—	—
F3	4.34	0.026	0.005	tr	0.002	—	0.035	—	—
D6	4.46	tr	0.009	tr	0.018	—	—	—	—
D2	4.34	0.010	0.040	tr	0.023	—	—	—	—
D8	4.34	0.014	0.045	tr	0.042	—	—	—	—
D9	4.37	0.008	0.14	tr	0.041	—	—	—	—

2.2 一方向凝固装置

一方向凝固に用いた装置は、前報²⁾で用いたものと同じである。図1に装置の加熱炉および水冷機構の概略を示す。主加熱炉で試料を溶解し、水冷スリーブで冷却し、温度勾配を持たせた炉心管の下方へ移動しながら試料を凝固させる。

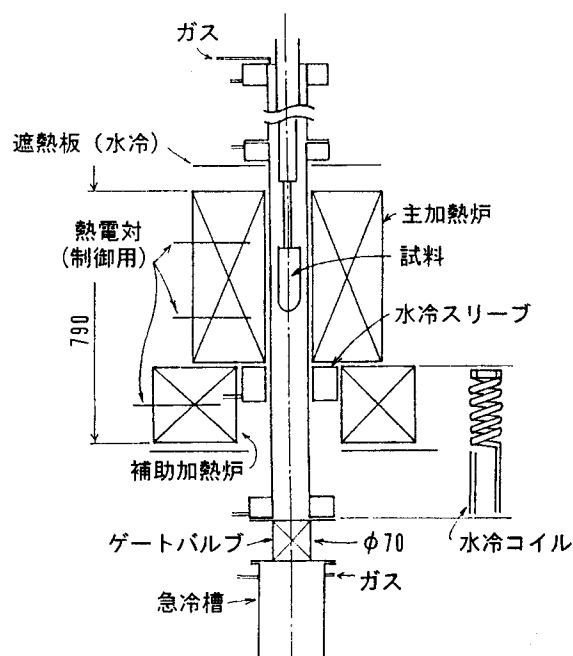


図1 加熱炉及び水冷機構の概略

2.3 一方向凝固実験の方法

図2に一方向凝固実験の溶解プログラムを示す。試料は、1673Kに過熱した後、1623Kで保持し、さらに1800sec保持後に所定の移動速度で下方に移動させた。試料移動速度は、0.0015~0.1000mm/sまで広

範囲に変化させた。本実験の試料の凝固界面での温度勾配は、18~21K/cmである。

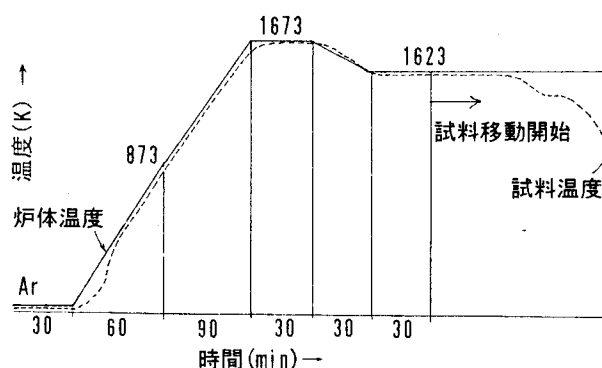


図2 一方向凝固実験の溶解プログラム

2.4 組織の評価方法

一方向凝固後の試料は、縦方向（凝固方向）に切断し、マクロ組織、ミクロ組織を調べた。マクロ組織において、試料中心部は組織が安定し、定常凝固になっていることを確認した。よって、試料の中心部15mm幅の部分をミクロ組織の評価対象とした。

この部分において、画像処理装置により黒鉛片の平均間隔 δ を測定した。画像処理の手法は前報で報告したのと同じである。

3 実験結果及び考察

図3, 4, 5, 6にそれぞれ、Si, Ti, Zr, S-Mnを添加した試料のミクロ組織を示す。

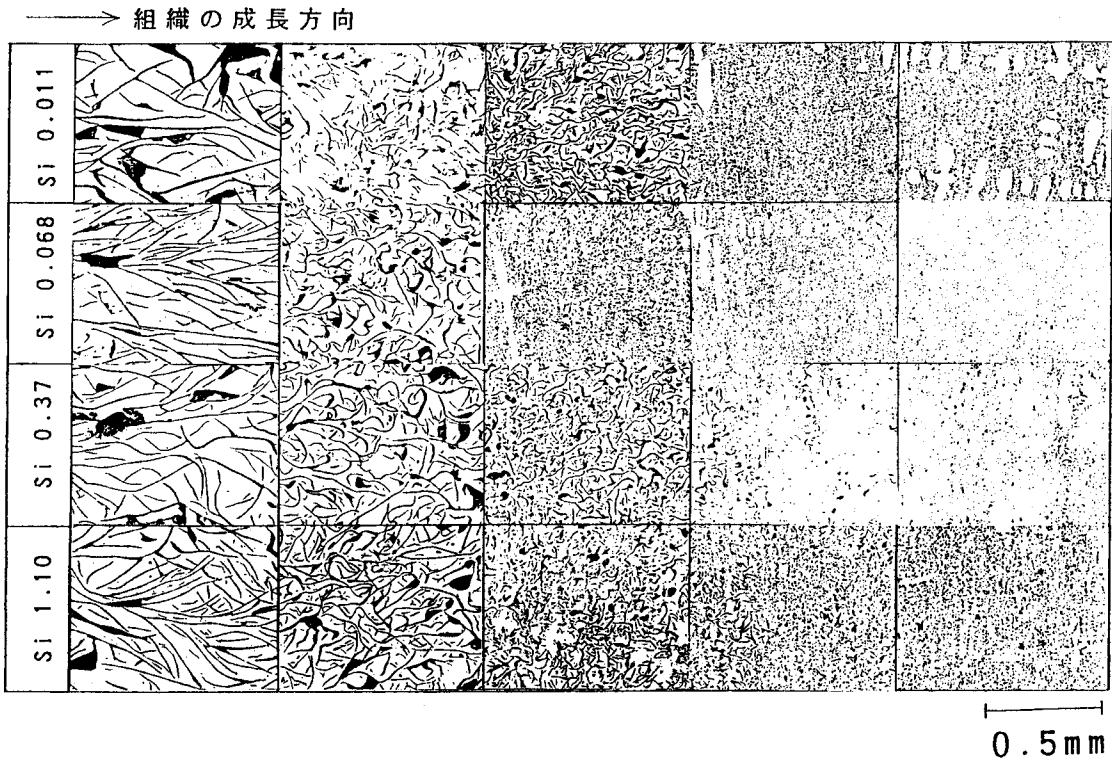


図3 一方向凝固した試料の組織
Siの影響

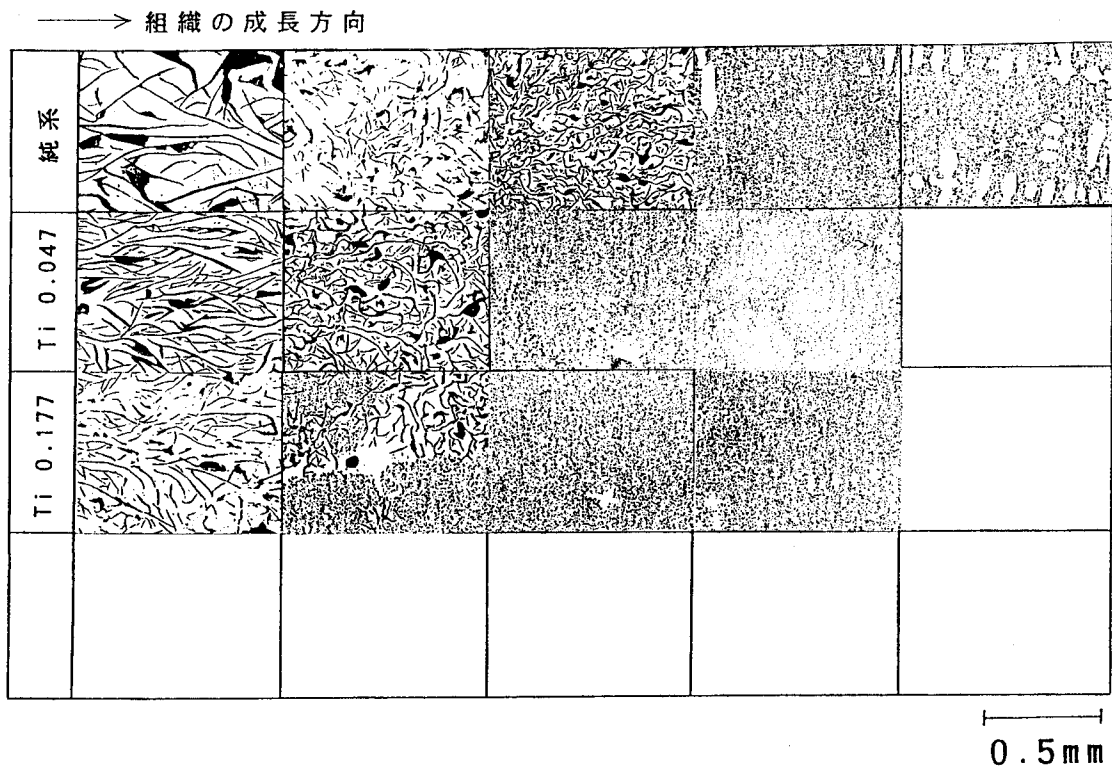


図4 一方向凝固した試料の組織
Tiの影響

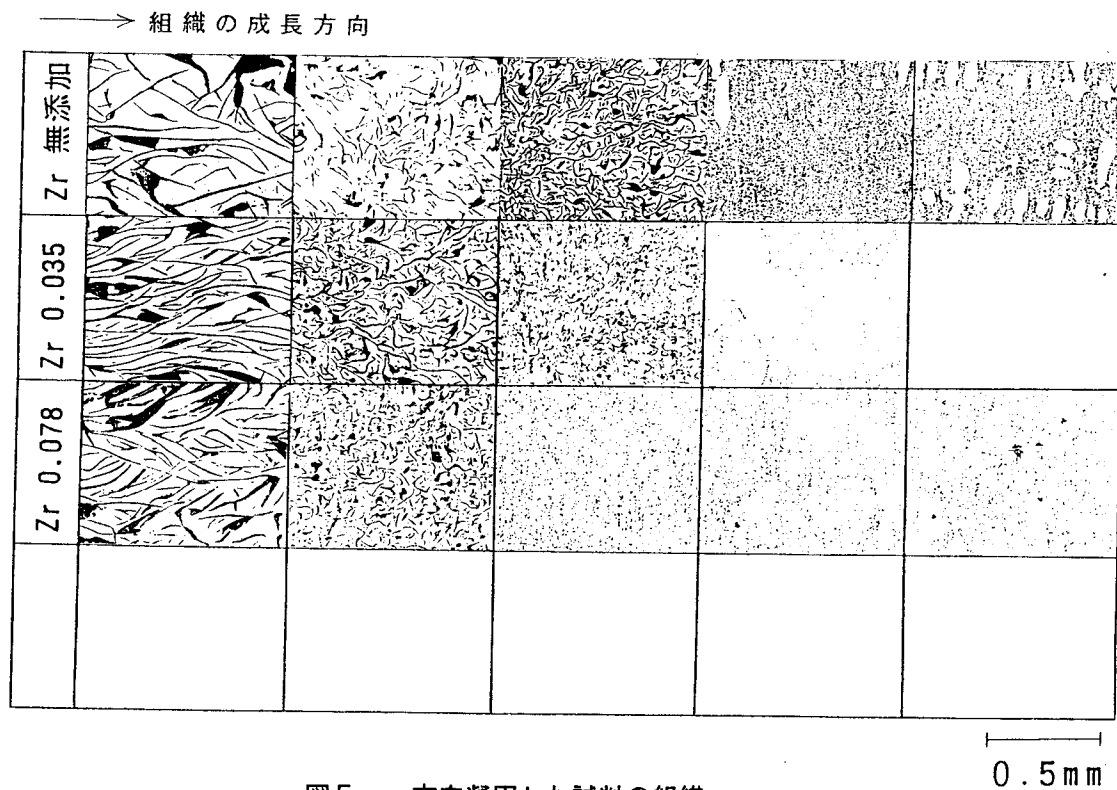


図5 一方向凝固した試料の組織
Zrの影響

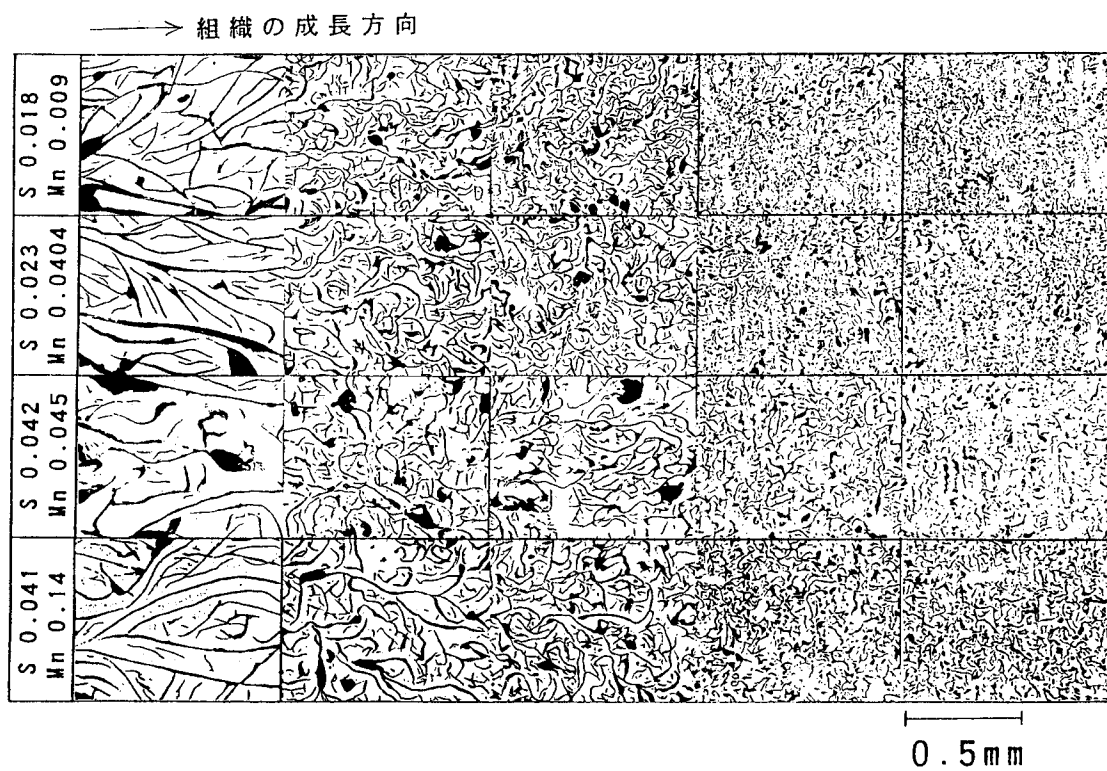


図6 一方向凝固した試料の組織
S-Mnの複合的影響

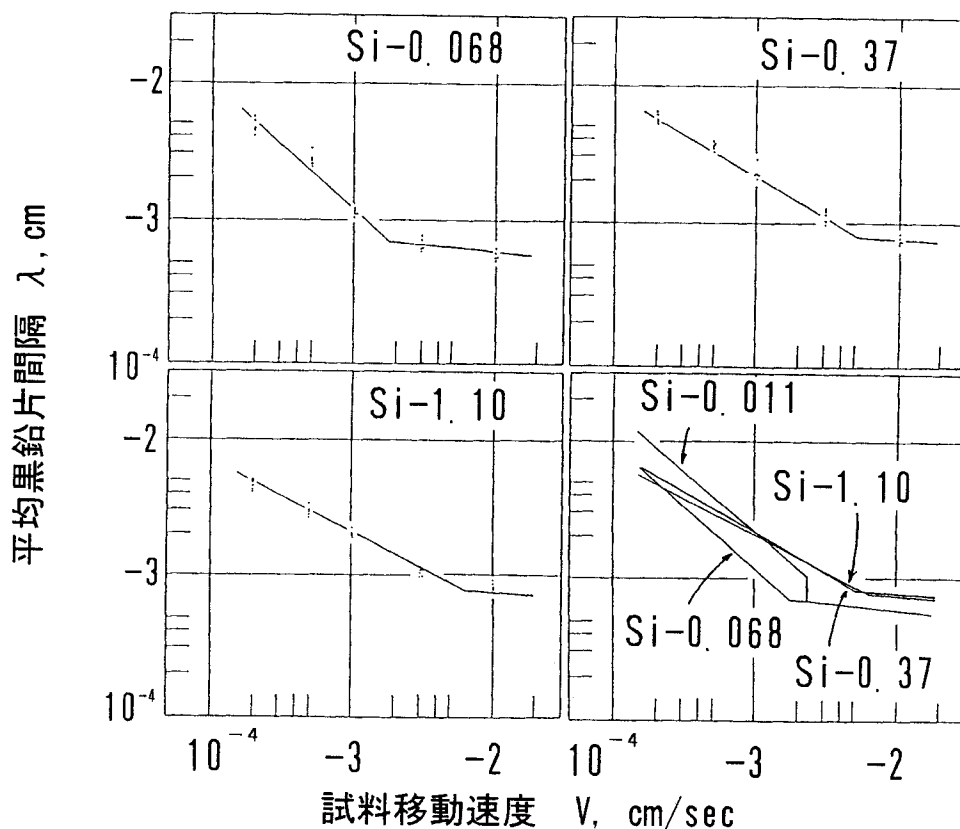


図7 黒鉛片間隔 λ と試料移動速度 V の関係に及ぼすSiの効果

3.1 黒鉛片間隔に及ぼすSiの効果

図7に黒鉛片間隔 λ に及ぼすSiの効果を示す。微量(0.068%)のSiを添加した試料では、無添加(Si0.011%)のものに比べて、片状-過冷黒鉛の遷移が移動速度小の側へ移動した。逆に、Si含有量の多い試料では、遷移は移動速度大の側へ移動した。遷移の段差は、Si含有により小さくなり、その境界が不明確になった。すべての試料において、黒鉛片はわずかに狭くなり、黒鉛の連続性は増加した。

黒鉛片間隔と試料移動速度との関係に及ぼすSiの効果についての従来の研究結果は一様ではない。

坂本ら⁵⁾は、Si1.65%の場合に、黒鉛片間隔はFe-C純系とほとんど変化がないとしている。また、茨城ら⁶⁾の結果も純系での結果と大差がない。

Hillert⁷⁾は黒鉛片間隔が狭くなることを報告し、岸武⁸⁾らは黒鉛片間隔はわずかに狭くなるとしている。本研究の結果は、岸武の結果に近く、とくに微量の添加では、片状-過冷黒鉛の遷移が移動速度小

の側へ移動するという新しい知見を含む。著者らは、これがSiの脱酸作用によるものと考えている。

片状黒鉛を晶出する移動速度範囲において、Jackson⁹⁾理論による $Y=aX^b$ 式に準じて回帰式を求めて、以下の実験式を得た。

$$\text{Si } 0.011\% \quad \lambda = 5.89 \times 10^{-6} V^{-0.86} \quad r=0.98 \quad N=20 \quad (1)$$

$$\text{Si } 0.068\% \quad \lambda = 2.40 \times 10^{-6} V^{-0.90} \quad r=0.97 \quad N=15 \quad (2)$$

$$\text{Si } 0.37\% \quad \lambda = 3.80 \times 10^{-5} V^{-0.59} \quad r=0.98 \quad N=20 \quad (3)$$

$$\text{Si } 1.10\% \quad \lambda = 4.90 \times 10^{-5} V^{-0.54} \quad r=0.97 \quad N=20 \quad (4)$$

Si微量の添加による(2)式の結果は、(1)式の場合と比べて、黒鉛片の間隔は狭くなることを示している。Si添加により、片状黒鉛の連続性が増していることから見て、黒鉛片のbranching, terminationは減少している。結果として、不規則共晶での定常凝固における相間隔の変動の幅¹⁰⁾が狭くなっていることが考えられる。そして、最終的に計測される黒鉛片間隔が狭くなる。しかし、この原因が平衡状態からの過冷度変動によるものか、界面エネルギーの変

動によるものかは、本実験の結果だけでは判断できない。

3.2 黒鉛片間隔に及ぼすTiおよびZrの効果

図8に黒鉛片間隔 λ に及ぼすTiの効果を示す。Tiを含有すると、片状一過冷黒鉛の遷移は、移動速度小の側へ大きく移動し、その段差も拡大する。また、移動速

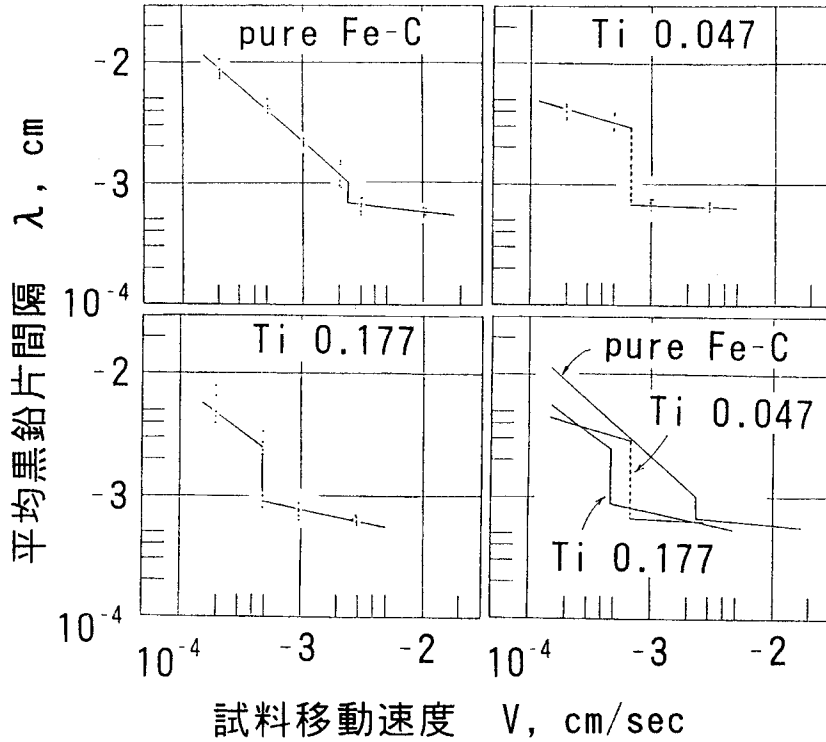


図8 黒鉛片間隔 λ と試料移動速度Vの関係に及ぼすTiの効果

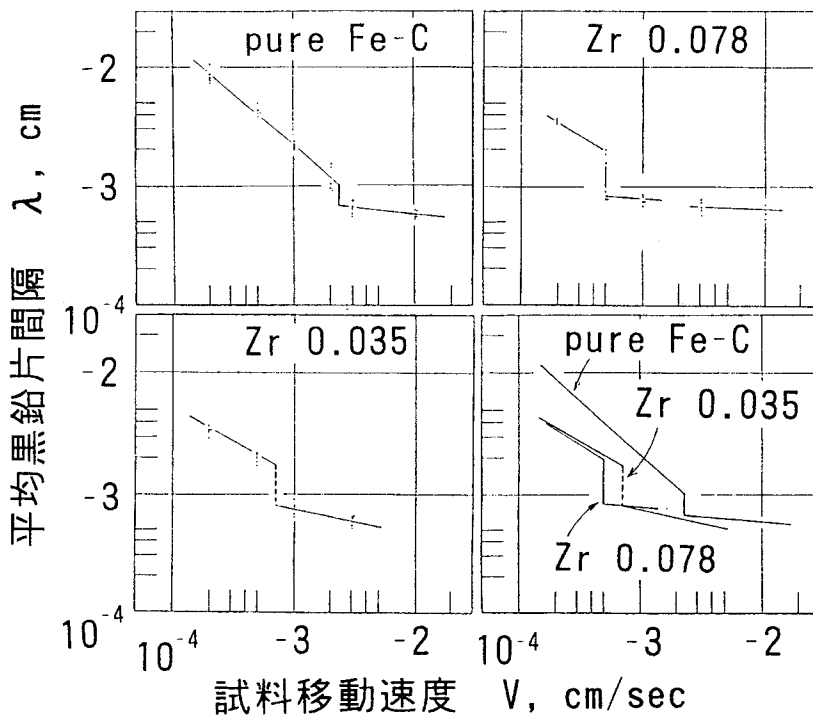


図9 黒鉛片間隔 λ と試料移動速度Vの関係に及ぼすZrの効果

度0.1000mm/sの試料ではチル化した。黒鉛片間隔 λ は狭くなった。Zrについても同様に、片状一過冷黒鉛の遷移が移動速度小の側へ移動し、段差も拡大した。

TiおよびZrは、強力な脱酸、脱窒元素であり炭素、硫黄との親和力も強い⁴⁾。また、凝固時の溶湯とオーステナイト間の分配係数が小さい元素³⁾であるので、偏析の度合いも大きく凝固に大きな影響を与える。一般的には、過冷黒鉛を晶出しやすい¹¹⁾とされている。核生成に与える影響や組織の変化についての報告¹²⁾¹³⁾はあるが、黒鉛片間隔に与える影響を系統的に調査した報告は見あたらない。過冷黒鉛を晶出する条件としては、真空溶解¹⁴⁾、大きな冷却速度¹⁵⁾または核生成の遅れによる過冷が考えられる。Ti, Zrの影響を考えると、特に酸素、窒素、硫黄と関連を注意しなければならない。

Zr0.078%含有した試料においては、過冷一片状、セメンタイト共晶一過冷の遷移が一つの試料中で起こった。試料移動速度を変化させたわけではなく、Zrまたはその他の元素の偏析によって、この遷移が生じたと思われる。図10のその状況を示す。ここでは、界面のマクロ的形狀がそのまま現れている。特にセメンタイト共晶一過冷の遷移の境界では、黒鉛の成長がプリズム面(1010)から基底面(0001)に変化

したと見られる芋虫状の黒鉛を晶出している。すなわち球状黒鉛に見られるような基底面方向の成長が起こっていることを示しており、注目に値する。さらに大きな試料移動速度では、チルせず、核生成が先行して、通常の共晶セルを晶出する現象も見られた。Zrは核生成を促進する効果をもつことを示す。しかし、Zrと結びつくと考えられる酸素、窒素、炭素、硫黄のどの化合物の寄与によるものかはさらに検討を要す。

3.3 黒鉛片間隔におよぼすS-Mnの複合効果

図11に黒鉛片間隔に及ぼすS-Mnの効果を示す。

本研究のS, Mnの範囲においては、S含有量が大きくなるほど、黒鉛片の間隔は広がり、過冷黒鉛が晶出することはなかった。Siの場合と同様に回帰により実験式を求めると、

$$S \ 0.018 \ Mn \ 0.009\% \quad \lambda = 3.47 \times 10^{-5} f^{-0.61} \\ r=0.98 \quad N=20(5)$$

$$S \ 0.023 \ Mn \ 0.040\% \quad \lambda = 6.61 \times 10^{-5} f^{-0.55} \\ r=0.98 \quad N=20(6)$$

$$S \ 0.042 \ Mn \ 0.045\% \quad \lambda = 2.04 \times 10^{-4} f^{-0.42} \\ r=0.98 \quad N=20(7)$$

$$S \ 0.041 \ Mn \ 0.14\% \quad \lambda = 2.09 \times 10^{-4} f^{-0.41} \\ r=0.96 \quad N=20(8)$$

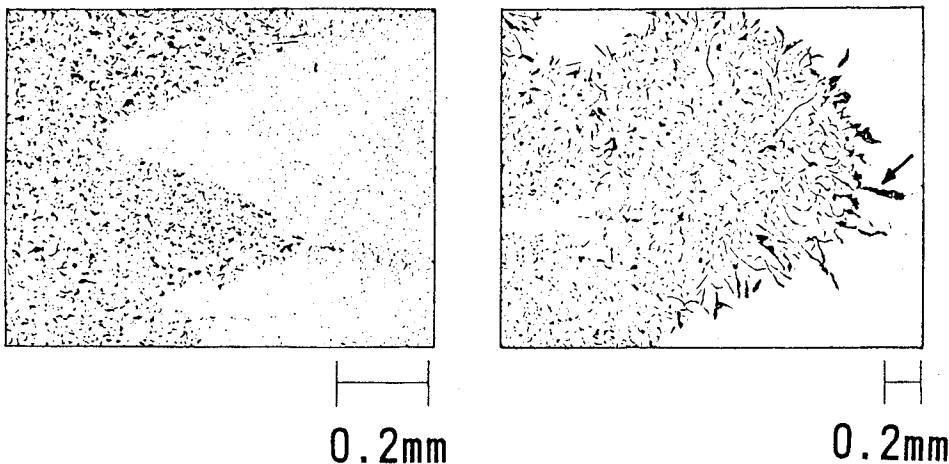


図10 Zrを添加した試料の偏析による遷移

左図では片状から過冷黒鉛への遷移が起こっている。界面は、のこぎり状の形態となっている。

右図では、過冷黒鉛からセメンタイト共晶への遷移が起こっている。界面はセル状をとり、大きな過冷によって、黒鉛の成長方向がプリズム面から基底面へと変化している(矢印)。

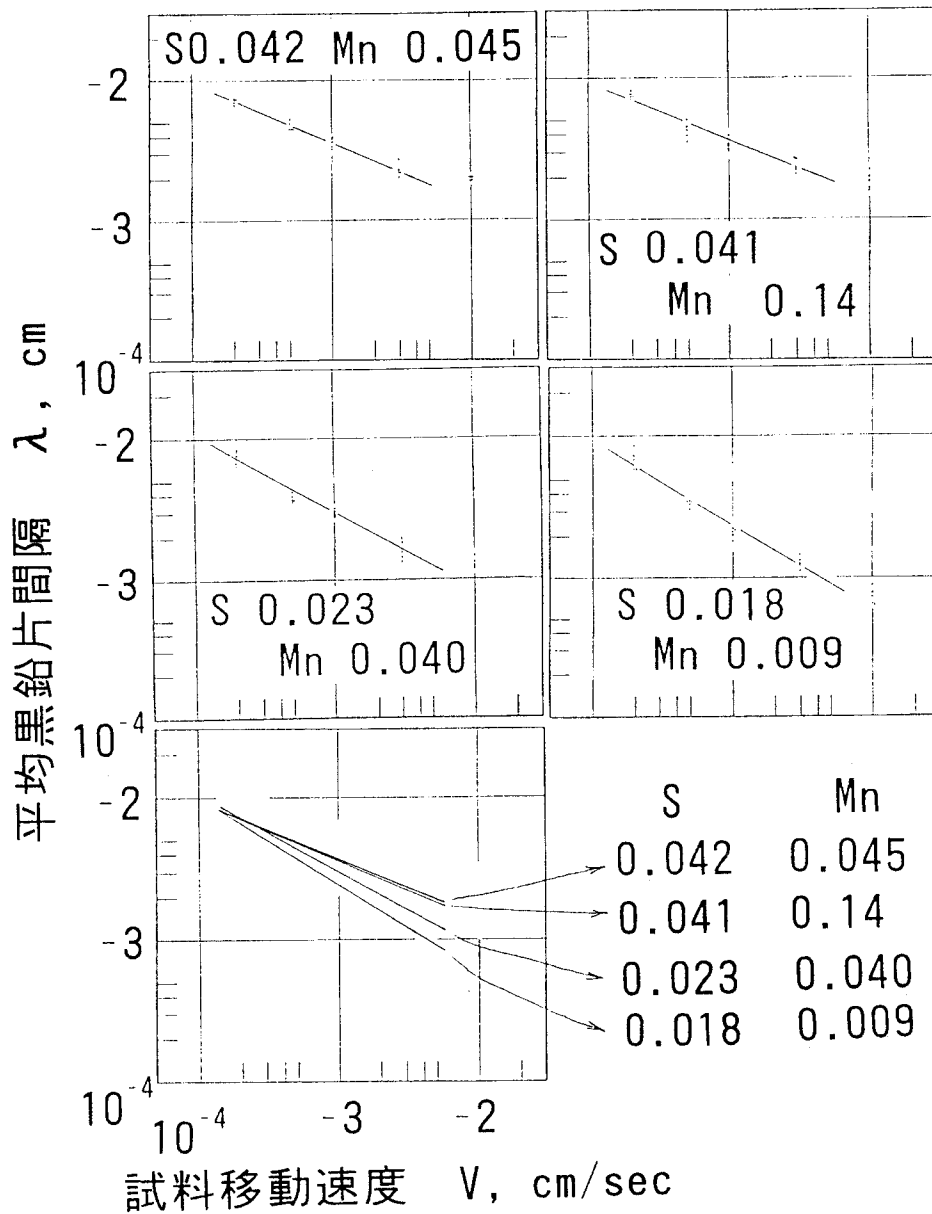


図11 黒鉛片間隔 λ と試料移動速度 V の
関係に及ぼすS-Mnの効果

黒鉛片間隔に対するSの効果を検討する際、Mnとの複合的效果に注意しなければならないことは従来より指摘¹⁶⁾¹⁷⁾されている。しかし、これを実験によって検討した報告は見あたらない。本研究で調査したS-Mnの含有量の範囲は、溶湯中で、MnSを晶出しない溶解度積¹⁸⁾の範囲である。この範囲ならば、Mnは効果がなく、黒鉛片の成長はSの影響のみで考慮することができる。通常の鑄鉄溶湯のように高S, Mnの場合には、MnSが溶湯中に生成することが考慮されるべきであるが、本実験の場合はその範囲にない。

4 結 言

ブリッジマン法により一方向凝固したねずみ鑄鉄について、黒鉛片間隔と試料移動速度との関係に与えるSi, Ti, Zr, S-Mnの効果を実験的に検証した。結果をまとめると以下の通りである。

- (1) Siは黒鉛片間隔をわずかに減少させ、片状一過冷黒鉛の遷移を移動速度大の側へ移動させる。また、黒鉛の連続性を高める。ただし、極微量の場合は、片状一過冷黒鉛遷移を移動速度小の側へ移動させる。これはSiの脱酸作用によると考えられる。

(2) Tiは黒鉛片間隔を減少させ、片状-過冷黒鉛の遷移を移動速度小の側へ移動させる。片状-過冷黒鉛の遷移の段差を大きく拡大する。

(3) Zrは黒鉛片間隔を減少させ、片状-過冷黒鉛の遷移を移動速度小の側へ移動させる。片状-過冷黒鉛の遷移の段差を拡大する。過冷黒鉛-セメンタイト共晶の遷移が1試料中で起こり、その界面には芋虫状の黒鉛を晶出させる。また、核生成を促進する。

(4) S-Mnの複合効果は、MnSを溶湯中に生成しない溶解度積の場合には、Mnによる影響を受けない。S含有量のみで整理することができる。

参考文献

- 1) 藤川：平成5年度三重県金属試験場業務報告 (1994)32
- 2) 藤川：平成6年度三重県金属試験場業務報告 (1995)27
- 3) 盛田, 田中：鉄と鋼, 74(1988)1210
- 4) たとえば、反応論から見た鑄鉄 (新日本鑄鍛造協会) (1992)
- 5) 坂本, 吉川他：鑄物50(1978)599
- 6) 茨木：金属学会誌31(1967)690
- 7) M.Hillert：The Solidification of Metals, (1967)204
- 8) 岸武, 大和田野：鑄物53(1981)295
- 9) K.A.Jackson:Trans.Met.Soc.AIME236(1966)1129
- 10) P.Magnin,W.Kurz:Acta.Met.35(1987)1119
- 11) 西川他：鑄物50(1977)525
- 12) 尾崎他：鑄物44(1971)639
- 13) 岸武他：日本鑄物協会講演概要集112(1987)42
- 14) 中村他：鑄物56(1984)193
- 15) たとえば、鑄鉄の金型鑄造 (日本鑄物協会) (1976)15
- 16) 柳沢：金属学会報(1975)29
- 17) G.Ohira:The Metallurgy of cast iron, (1975)295
- 18) 鉄鋼便覧 (丸善) (1975)39