

6.5 一方向凝固した Ni-C 系合金の黒鉛片間隔に及ぼす Bi,Ti の影響

Effects of Bi and Ti on inter-graphite spacing in unidirectionally solidified Ni-C alloys

藤川 貴朗, 中村 幸吉*, 炭本 治喜*

Takao Fujikawa, Koukichi Nakamura, Haruyoshi Sumimoto

* 近畿大学理工学部

Abstract:

The effects of Bi and Ti on inter-graphite spacing λ in Ni-C alloys have been investigated by unidirectional solidification Bridgman method. Specimen contained 0.007~0.11mass%Bi, 0.26mass%Ti respectively. The specimen were approximately 80g in weight, 24mm in diameter, and 60mm in length. The temperature gradient at the solid-liquid interface was 20K/cm. When Bi were added to the specimen, λ was become widely. Fundamentally, although the graphite on Ni-C eutectic alloy was easily to spheroidize, unidirectional solidified specimens have not been spheroidized altogether.

Keywords : unidirectional solidification, Ni-C alloy, surface-active element, inter-graphite spacing

1 緒言

ねずみ鑄鉄の共晶凝固における黒鉛組織変化は複雑である。いまだに、その変化の要因については、完全に理解されているとは言い難い。それどころか、基本的に、第3元素が組織に与える影響すら明らかになっていない。著者らは、鑄鉄(特に Fe-C純系)における、基本的な不純物元素の効果について一連の実験を行ってきた^{1)~4)}。これらの研究においては、Fe-C系合金の、黒鉛-オーステナイト共晶凝固(安定系)における、黒鉛表面の界面エネルギーに影響を与える不純物元素について検討した。すなわち表面活性元素と、表面活性元素の活量を下げる元素の両者についてその影響を評価した。

本研究では、上記の研究結果と同様な第3元素の効果が、Feの同族元素であるNiの、Ni-C系合金において確認できるかを調査することを目的とした。具体的には、Ni-C合金に、表面活性元素としてBi、脱酸、脱窒素元素としてTiを添加し、凝固速度(R)と、平

均黒鉛片間隔(λ)との関係を調べた。

2 実験方法

2.1 母合金の溶製

溶解原料には、電解ニッケル(板状)、電極棒黒鉛くず、金属ビスマス、スポンジチタンを用いた。高周波溶解炉(出力20KW、容量20Kg)を用いて、アルミナ質るつぼ(容量10kg)中で、アルゴンガスを流入しながら、電解ニッケルと電極棒黒鉛くずを5kg溶解した。そのまま、あるいは所要量のビスマスかスポンジチタンを添加して、1723Kで出湯し、直径20mmのフェノールウレタン系有機自硬性鑄型に鑄込んで母合金とした。表1に母合金の化学組成を示す。この段階では、母合金は

表1 Ni-C系母合金の化学組成 (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	O	N	Bi	Ti
H1	1.98	tr	tr	tr	0.00013	0.0012	0.0002	tr	—
H2	1.98	0.002	tr	0.0001	0.00033	0.0009	0.0002	—	0.26
H3	1.97	0.002	tr	tr	0.00015	0.0007	0.0002	0.007	—
H4	2.08	tr	tr	tr	0.00015	0.0019	0.0003	0.027	—
H5	2.09	tr	tr	tr	0.00005	0.0024	0.0004	0.11	—

黒鉛化して、Fe-C系のように準安定系共晶凝固することはない⁵⁾。この母合金をそれぞれ、150 gに調整して一方向凝固実験に供した。

2.2 一方向凝固装置

実験に用いた一方向凝固装置は、前報¹⁾と同じ試料移動型のブリッジマン法によるものである。詳細は前報告を参照してもらいたい。熱分析の方法についても同様である。試料は、ムライト質タンマン管に、ホウ珪酸塩ガラス10gとともに挿入して溶解した。

2.3 一方向凝固実験の方法

図1に一方向凝固実験の溶解プログラムを示す。試料は1673 Kに1800 s保持した後、所定の移動速度で下方に移動させた。移動速度Vは、0.00020 ~ 0.01000 cm/sの範囲で変化させた。凝固界面での温度勾配は、このとき約20 K/cmである。凝固終了後の試料は、直径24mm、長さ約60mmである。各条件あたりN=5で実験を行った。

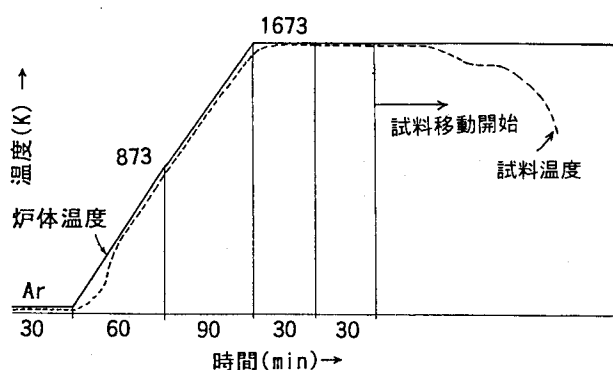


図1 一方向凝固実験の溶解プログラム

2.4 組織の評価方法

母合金は、鋳型に鋳込まれたそのままの状態、黒鉛化しているので、20mm丸棒断面の組織を調査した。また、深腐食(王水、343 K)を行い、黒鉛形態の3次元形状を観察した。

一方向凝固後の試料は、縦方向(凝固方向)に切断し、試料の中心部15mm幅の部分について、画像解析により黒鉛片間隔 λ を測定した。

3 実験結果および考察

3.1 母合金の組織

図2に、砂型に鋳込まれた母合金の組織を示す。丸棒断面の表面部および内部について組織を観察した。Ni-C系で無添加試料H1の場合、周辺部では黒鉛はほとんど球状化している。中心部は、不純物元素の濃縮と、冷却速度の低下に原因すると考えられるセル状の凝固が始まっている。この場合、黒鉛は片状黒鉛ではあるが、その形態は、normal-broken lamellarである。この黒鉛は、Fe-C系の過冷黒鉛に相当する、過冷度の比較的大きい条件での黒鉛晶出形態であろうと考えられる。

Bi添加試料、H3の場合、周辺部では球状化が崩れかかり、黒鉛はCVになっているものが増える。共晶最終部と考えられる部分に、微細な過冷タイプの黒鉛が晶出している。

H4、H5とBi含有量が増すほど、黒鉛はいわゆる片状になる。この黒鉛は、Fe-C系での片状に対応する形態と思われる。

Ni-C系の黒鉛片の形態は、球状化しやすく、また、片状黒鉛の形態をとるときには、normal-broken lamellarとなることはよく知られている⁶⁾⁷⁾。この傾向はCo-C系についても同様で⁸⁾、一般的にFe-C系よりも球状化しやすい。この理由は、通常溶解を行ったとき、酸素、窒素などの含有量がNi-C系では小さくなることから推測できるように、Ni-C系で黒鉛の表面の界面エネルギーが高くなることを意味する。セシルドロップによる界面エネルギーの測定において、酸素などの表面活性元素の界面エネルギーに与える効果が非常に大きいことから理解できる⁹⁾。

また、Ni-C系では準安定系の炭化物を晶出させるには非常に大きな過冷150 K~200 Kが必要であることが知られている⁵⁾。このことは、逆に安定系での大きな過冷度を伴った凝固が実現しやすいことを示している。そのため、Fe-C系ではチルによって実験できない大過冷の領域が容易に研究できる。

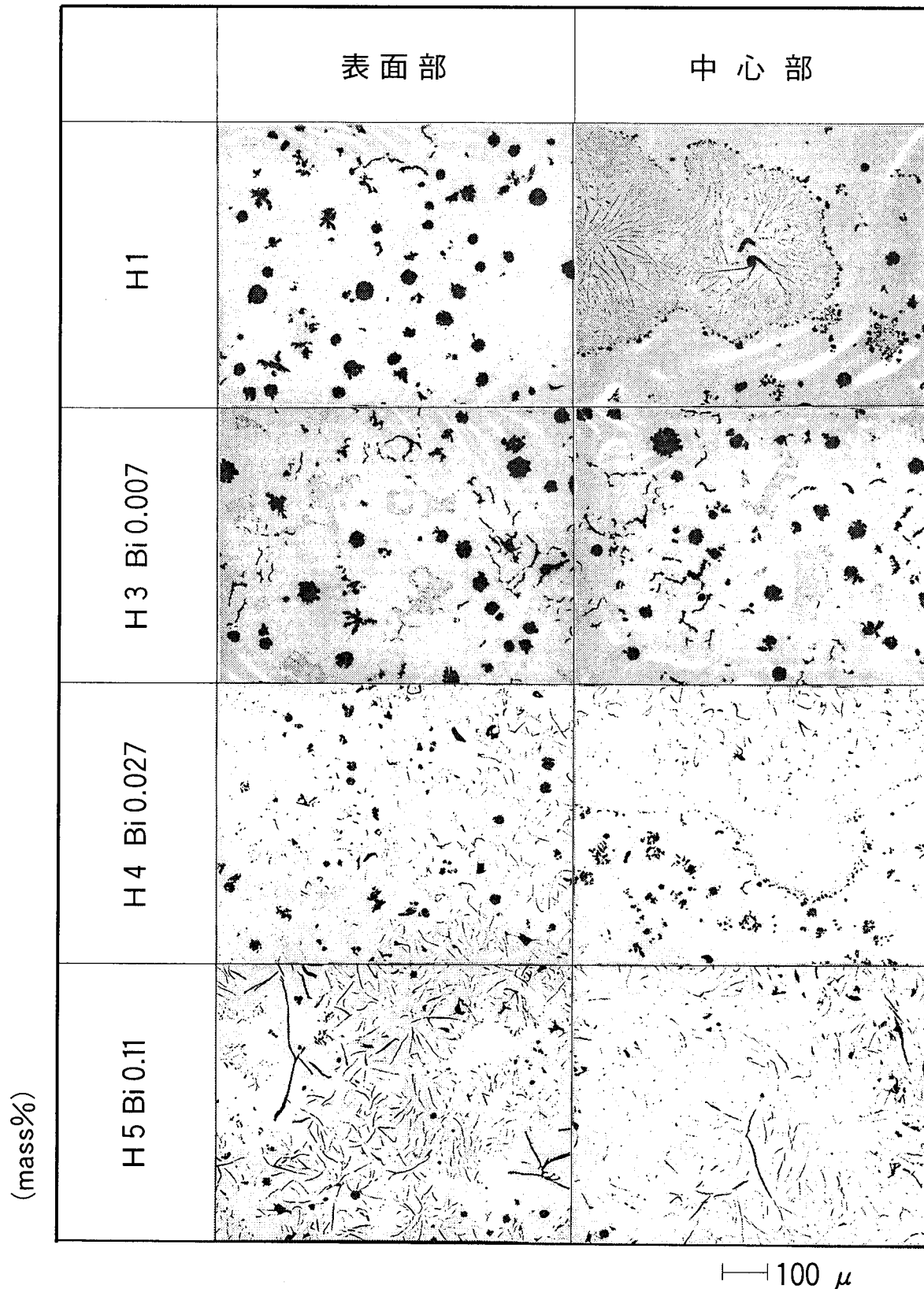
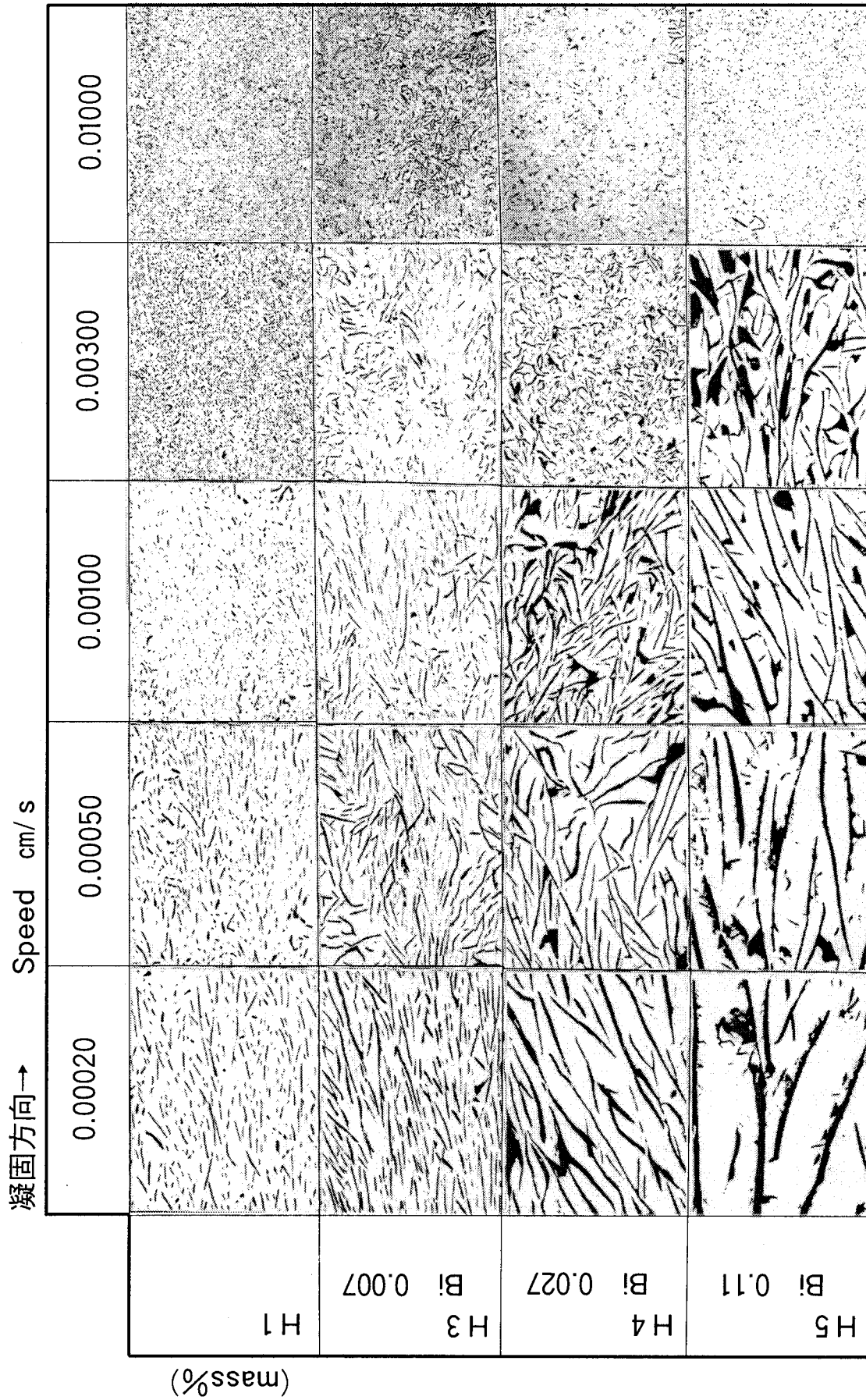


図2 砂型に鑄込まれた母合金の組織

3.2 Ni-C系の黒鉛片間隔に及ぼすBiの効果

図3に一方向凝固したNi-C系の試料の組織に及ぼすBiの効果を示し、これらについて画像解析によって黒鉛片間隔を測定した結果を図4に示す。H1では、すべての凝固速度において、直線的な

黒鉛が晶出していて、normal broken lamellar であると言える。Fe-C系で見られるような片状-過冷黒鉛の組織遷移は観察されなかった。Biが添加されるにつれ、黒鉛片間隔は増大し、黒鉛の形状は、いわゆる片状黒鉛により近いものとなる。試料H5に



0.5mm

図3 Ni-C系合金の一方方向凝固組織に及ぼすBiの影響
(腐食なし)

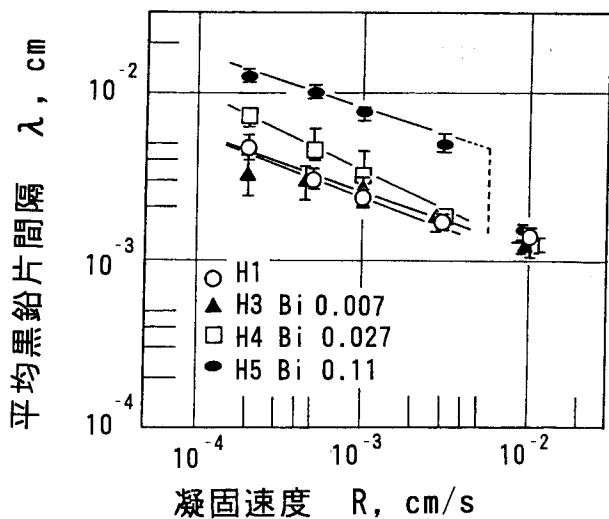


図4 一方向凝固したNi-C系合金の平均黒鉛片間隔λに及ぼすBiの影響

において、片状-過冷黒鉛遷移が観察された。これらの試料について、画像解析により黒鉛片間隔λを測定し、凝固速度Vと黒鉛片間隔λの関係をJackson¹⁰⁾の理論式に回帰して、以下の実験式を得た。

$$H1 \quad \lambda = 1.82 \times 10^{-4} V^{-0.375} \quad r = 0.96 \quad N = 25$$

$$H3 \quad \lambda = 2.75 \times 10^{-4} V^{-0.325} \quad r = 0.85 \quad N = 25$$

$$H4 \quad \lambda = 1.23 \times 10^{-4} V^{-0.483} \quad r = 0.94 \quad N = 25$$

$$H5 \quad \lambda = 8.51 \times 10^{-4} V^{-0.331} \quad r = 0.50 \quad N = 20$$

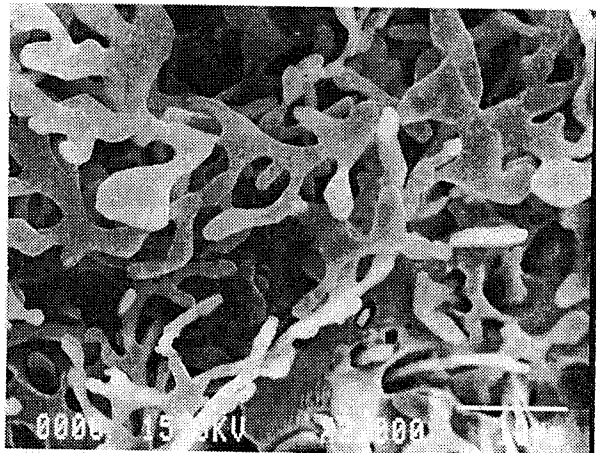
上記の式の指数bの値は、Fe-C系の値²³⁾に比べて、理論式の-0.5により近い。このことは、黒鉛とニッケルが共晶凝固時にカップリングする程度が高いことを示すものであろう。これらのλ-Vの関係式については、過去にほとんど報告がなく、実験として比較検討すべきデータはない。

しかしNi-C系またはFe-C系で通常凝固された場合のBiの効果については多くの報告がある。特に堤ら^{11)~13)}の報告では、Biが表面活性元素として大きな効果を持つことが示されている。ここでは黒鉛の表面にBiが吸着することによって、初晶黒鉛の形態が変化することが確認された。Biは、黒鉛の成長挙動に大きく影響を与えて、黒鉛球状化阻害元素として作用する。しかし、一方で、BiはSと同様にやや弱い球状化元素とされることもあり、その挙動は単純ではない。また、可鍛鋳鉄の黒鉛化防止剤としてBiはその効果がよく知られて

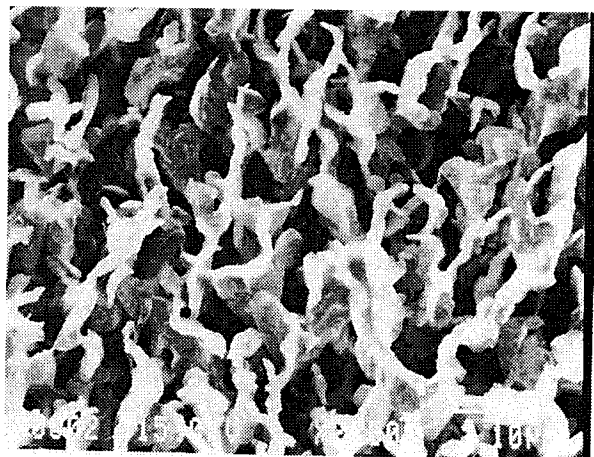
いる¹⁴⁾。

これらのことから、鉄族元素-C系の共晶セルを形成するラメラ共晶の基本形は、過冷黒鉛の形態であると考えられる。そして、片状黒鉛と称される形態は、表面活性元素による変異形と理解することができる。

図5にH1における母材の深腐食後のSEM観察による3次元形状を示す。Ni-C系に特有な平板状



1) Ni-C純系の黒鉛形態(王水, 343 K, 深腐食)



2) Fe-C純系の黒鉛形態
(HCl : H₂O = 1 : 1, 343 K深腐食)

図5 過冷黒鉛の形態

の激しく分岐した形態を示している。これはFe-C系の過冷黒鉛の形態(図5-2)と比べて、この系がより純系であることを窺わせる。黒鉛の枝分かれとしては、Ni-C系では、それほど双晶が関与した様子がみられないのに対して、Fe-C系では、枝分かれ時に双晶(twin)が関与した形態がほとんどである。

また、図3で示したように、H5の低速凝固した

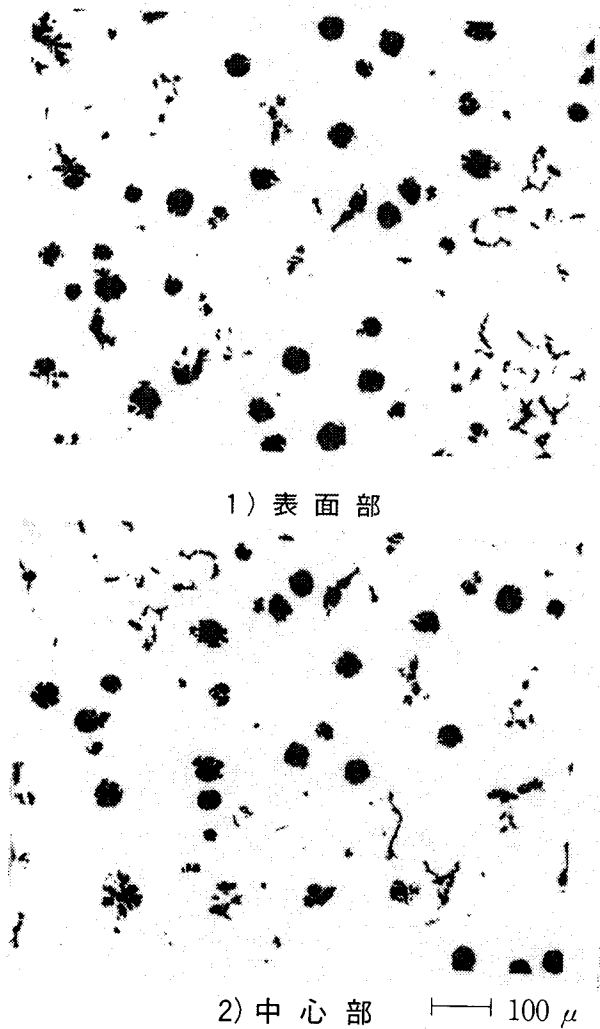


図6 Ti添加母合金の組織(腐食なし)

試料では、片状黒鉛を晶出しているが、さらにウィードマンシュテッテン黒鉛が析出してい

る¹⁵⁾。これは二次的な析出と考えられるが、ニッケルオーステナイト中でのCの拡散係数にBiが影響を与えているとも考えられる。この現象は、一般に不純物元素として、低融点の元素が含有しているときに見られる。

3.3 Ni-C系の黒鉛片間隔に及ぼすTiの影響

図6にTiを加えた母合金の組織(H2)を示す。H2について一方向凝固させた組織を図7に、画像解析によりλを測定した結果を図8に示す。母合金では、Ni-C系のH1に比べてTiを添加したH2は、より球状化している。また、その傾向が、一方向凝固後の組織にそのまま反映した結果が得られた。しかし、一方向凝固の場合、最大の凝固速度であっても、黒鉛がCV化あるいは球状化することはなかった。これは、一方向凝固時に界面の過冷度が小さく、球状黒鉛の晶出条件が整わなかったことを示すものと考えられる。

Jacksonの理論式への回帰式は、以下の通りであった。

$$H1 \lambda = 1.82 \times 10^{-4} V^{-0.375} \quad r=0.96 \quad N=25$$

$$H2 \lambda = 2.40 \times 10^{-4} V^{-0.327} \quad r=0.97 \quad N=25$$

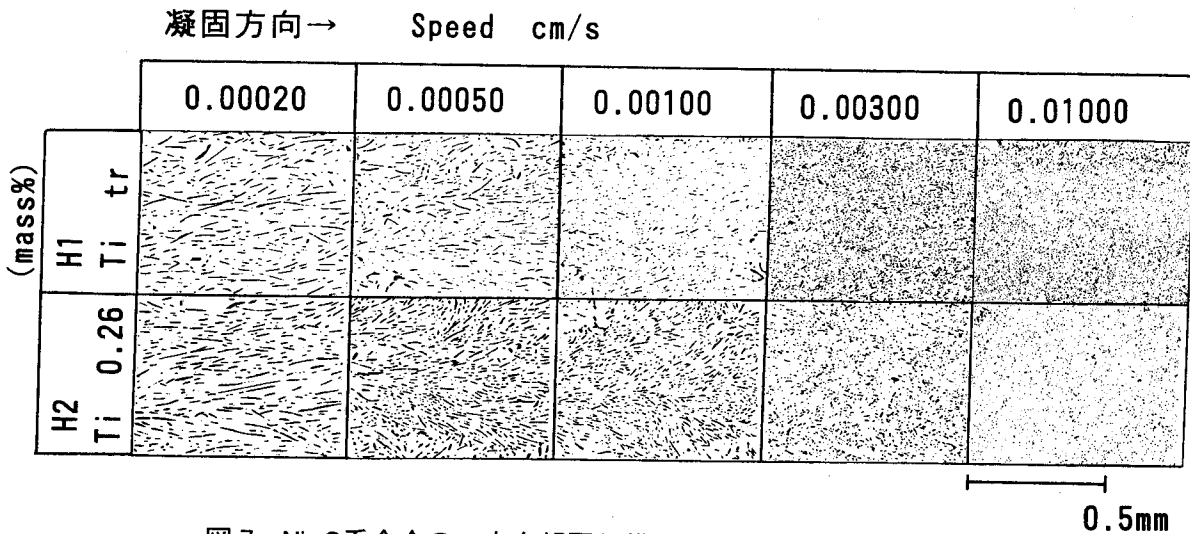


図7 Ni-C系合金の一方向凝固組織に及ぼすTiの影響(腐食なし)

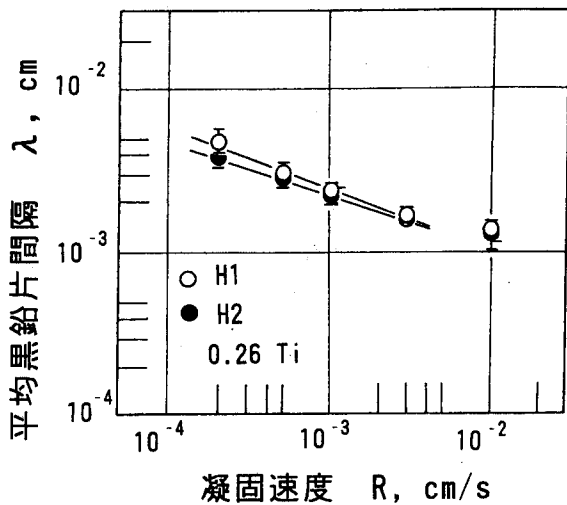


図8 一方向凝固したNi-C系合金の平均黒鉛片間隔λに及ぼすTiの影響

4. 結言

ブリッジマン法により一方向凝固したNi-C系合金の黒鉛片間隔に及ぼすBi, Tiの影響を調査した結果は以下のようにまとめられる。

- 1) Ni-C系では、基本的に過冷黒鉛状の黒鉛晶出形態を示す。Biは黒鉛片間隔を増大させ、含有量が増せば片状黒鉛を晶出させる。この場合のみ片状一過冷黒鉛の組織遷移が見られる。
- 2) Tiを添加した場合、過冷黒鉛を晶出する。Tiは脱酸、脱硫元素であるので、純度の高い場合の晶出形態をより促進すると考えられる。
- 3) 鉄族-C系合金の基本的な共晶組織形態は、normal broken lamellarである。通常見られる片状黒鉛は表面活性元素の効果による黒鉛の変異形と考えられる。

文献

- 1) 藤川貴朗, 中村幸吉, 炭本治喜: 鑄造工学 69 (1997) 297
- 2) 藤川貴朗, 中村幸吉, 炭本治喜, 木口昭二: 鑄造工学 69 (1997) 643
- 3) 藤川貴朗, 中村幸吉, 炭本治喜, 木口昭二: 鑄造工学 70 (1998) 14
- 4) T.Fujikawa, K.Nakamura, H.Sumimoto, S.Kiguchi: Int. J. Cast. Met. Res., 10 (1998) 221
- 5) 岡田明, 三宅秀和: 鑄鉄の知られざる世界 (1996) 79, (関西大学出版部)
- 6) I.Minkoff: The Physical Metallurgy of Cast Iron, (1983) (John Wiley & Sons)
- 7) E. Scheil: Giess. Techn. Wiss., 24 (1959) 1313
- 8) 宮手俊男, 小綿利憲, 岸良宏: 鑄物第111回全国講演概要 (1983) 33
- 9) G. T. Rooyen, G. Paul: Metal Science 8 (1974) 370
- 10) K. A. Jackson: Trans. Met. Soc. AIME 236 (1966) 1129
- 11) 堤信久, 今村正人: 鑄研報告 34 (1979) 65
- 12) 堤信久, 今村正人: 総合鑄物 24 (1983) 3, 9: 24 (1983) 5, 8
- 13) 堤信久, 今村正人, 田岡啓造: 鑄物 53 (1981) 680
- 14) 張博他: 球状黒鉛鑄鉄 (1983) 103, (アグネ)
- 15) 井ノ山直哉, 山本悟, 川野豊: 反応論からみた鑄鉄, (1993) 226, (新日本鑄鍛造協会)