

Fe-C系亜共晶鑄鉄の初晶オーステナイトの核生成に及ぼすチタン及びニオブ添加の影響

著者	三宅 秀和, 岡田 明, 尾崎 良平
雑誌名	鑄物
巻号	55 8
ページ	486-492
発行年	1982-10-14
その他のタイトル	Effects of Ti and Nb on the Nucleation of Primary Austenite in Hypoeutectic Cast Iron of Fe-C System
URL	http://hdl.handle.net/10112/5772

UDC 669.131.62 669.295+669.293 669.112.24

Fe-C系亜共晶鑄鉄の初晶オーステナイトの核生成に及ぼすチタン及びニオブ添加の影響†

三宅秀和* 岡田 明** 尾崎良平***

Effects of Ti and Nb on the Nucleation of Primary Austenite in Hypoeutectic Cast Iron of Fe-C System

by Hidekazu MIYAKE, Akira OKADA, Dr. Eng. and
Ryohei OZAKI, Dr. Eng.

Synopsis:

Experiments were conducted to observe how nucleation and growth of primary austenite (γ) of Fe-C system cast iron change with the addition of titanium (Ti) and niobium (Nb), which form carbides by reacting with carbon (C) in the melt. The results obtained were discussed both from the structural observation of carbides and thermodynamics concerning the variation of the amount of carbides formed (TiC or NbC) and the elements dissolved in the melt during cooling. The atomic concentrations of Ti and Nb in the melt were nearly equal. The degree of undercooling before nucleation and the amount of nucleation (number of austenite grains) increase by increasing the Ti content. By increasing the Ti content the growth morphology of the primary γ tends to become endogeneous, i.e. the nuclei formed over the whole area of the melt grow as equiaxed crystals. Nucleation and growth morphology are scarcely affected by the addition of Nb. Ti carbides are formed in sequence over the range from a high temperature, 1,500°C, to eutectic temperature. Most of the Nb carbides are formed at considerably higher temperature than liquidus and are scarcely formed at temperature near that of nucleation of the primary austenite. Consequently the amount of C atoms taken away by Ti from the melt at the liquidus is extremely larger than that by Nb. It was concluded that the factor governing the nucleation of γ is not the carbides or their amount formed before the nucleation of γ , but the action of the elements forming carbides while taking C out of the melt. The newly formed surfaces of the carbides are the most effective sites for nucleation, since that part is most enriched in Fe. It was also concluded that the addition of Nb hardly promotes the nucleation, because it takes little C atoms out of the melt at the nucleation temperature, while the addition of Ti promotes the nucleation by taking a large quantity of C atoms out of the melt at the nucleation temperature of the primary γ .

1. 緒言

著者らは、ねずみ鑄鉄の共晶凝固組織ひいては機械的性質などに大きな影響を与えると考えられる初晶オーステナイト(γ)の凝固(核生成と成長)について系統的に研究しているが、前報告¹⁾では、最も基本的な溶湯条件である溶解条件(過熱温度および保持時間)及び冷却速度によって、初晶の核生成に対する過冷度(以下、初晶過冷度とする)、核生成数及び初晶 γ の成長形態が変化することを明らかにし、この現象を溶湯中の初晶 γ の核生成に対する触媒の存在状態と溶湯内の温度こうばいによって説明した。さらに、初晶 γ のマクロ的な成長形態

(内因性的あるいは外因性的成長形態)によって、核生成の難易及び核生成数などを推定できることを示した。

今回は、初晶 γ の核生成時の溶湯中の核生成触媒の有効性に影響する溶解条件及び冷却速度などの実験条件²⁾を一定とし、溶湯中の炭素(C)を炭化チタン(TiC)として、Fe-C系鑄鉄の構造性に由来するCの微小集合体の共晶凝固時の黒鉛に対する核生成能及び核生成数を減少させる³⁾作用のあるチタン(Ti)並びにTiと同様

† 昭和57年10月14日 原稿受理

* 関西大学工学部

** 同 工博

*** (京都大学名誉教授) 工博

に溶湯中のCを炭化ニオブ(NbC)とするニオブ(Nb)を、Fe-C系亜共晶溶湯にそれぞれ添加した場合の初晶 γ の核生成と成長について、組織の観察と熱力学的考察によって検討することにした。

2. 実験材料

電解鉄(0.005% C, 0.005% Si, 0.004% P, 0.005% Mn, 0.005% S)及び電極黒鉛(99.9% C)を配合して、Fe-3.5~3.6% C合金を約1,450°Cで溶製し、それを約1,350°Cで5mm厚さの水冷金型に鑄込んで、白鑄鉄とした。それらを3mm×4mm×5mm角の大きさに調整し、実験材料とした。

3. 実験方法

初晶 γ の凝固組織は溶解条件及び冷却速度によってかなり変わる¹⁾ので、これらの条件を一定にして本実験を行った。すなわち、アルゴン(Ar)雰囲気炭化けい素質複螺(ら)管縦型電気炉内のAl₂O₃るつぼ(19mmφ±1×100mm)を、同一昇温条件であらかじめ約1,450°Cに加熱・保持し、その中に実験材料50gを投入して、急速溶解した。1,450°Cで市販のフェロチタン(72.35% Ti, 0.055% C, 0.028% Si, 0.002% P, 0.032% Mn, 0.001% S)をTi量として0.6%まで、また電解鉄及び金属ニオブ(99.9% Nb)を用いて溶製したフェロニオブ(36.4% Nb)をNb量として0.8%まで、表面添加(32 meshの粒度)してかくはん、溶解し、その温度で30min保持後、炉の電源を切ってそれぞれ12°C/minの速度で炉内冷却させた。

Pt-Pt-Rh熱電対の熱接点の位置を溶湯(高さ25mm)の下部より12.5mm上の断面中心部に固定して、1,600°Cで±0.4°Cの測定精度をもつ小型温度データ集録デジタル表示プリンター装置を用いて、溶湯の冷却凝固熱分析を行い、初晶 γ の核生成温度を決定するとともに、得られた熱分析曲線の共晶凝固開始温度で、かくはんのできる氷水槽中に急冷した鑄塊の下部より10mm上の断面で、初晶 γ の凝固組織を3%ナイタル腐食液で現出した⁴⁾。

初晶 γ の核生成と成長についての評価は、前回に報告¹⁾したように、初晶 γ の核生成の難易を初晶過冷度の大小で行い、初晶 γ の核生成数を初晶デンドナイト・セル集団数(個々のデンドナイト・セル集団は、一つの初晶オーステナイト結晶粒からなると仮定して、以下では初晶オーステナイト結晶粒数として取り扱う)で行い、さらに、初晶 γ の核生成、成長挙動の分類をW.Patter-

son⁵⁾の形状分類法で行うことにした。

4. 実験結果

4.1 Ti添加の影響

Ti量による熱分析曲線の変化を、図1に示す。初晶核生成温度は、Tiの増加に伴って上昇し、0.588% Tiで元湯に比べ27°Cの上昇が認められる。また、Ti量による初晶 γ 組織(初晶オーステナイト結晶粒を太線で囲んでいる)の変化を図2〔写真中の黒い斑(はん)点は黒

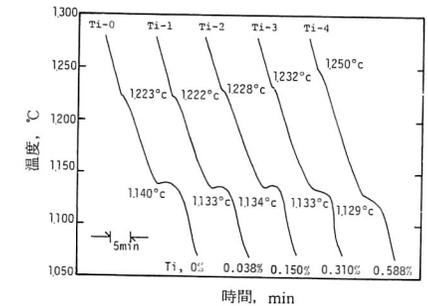


図1 Ti量による熱分析曲線の変化

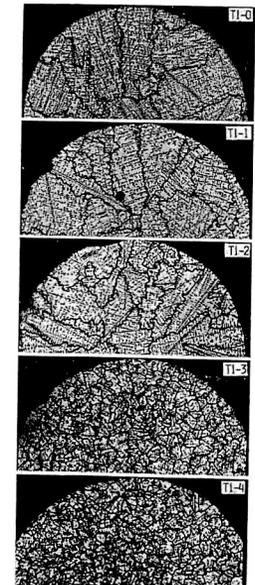


図2 Ti量による初晶 γ 組織の変化 ×5×/φ (初晶オーステナイト結晶粒を太線で示す)

表1 実験結果 (Ti 及び Nb の影響)

試料 番号 No.	化学組成(%)			初晶核 生成温度 (°C)	初晶核 生成数 (No/cm ²)	初晶 形態	共晶凝 固温度 (°C)	共晶 セル数 (No/cm ²)	黒鉛組織		炭化物
	C	Ti	Nb						No.	大きさ	
Ti-0	3.59	—	—	1,223	8.9	II	1,140	50	4	A	—
Ti-1	3.59	0.038	—	1,222	11.8	II	1,133	58	5	A, E	—
Ti-2	3.58	0.150	—	1,228	12.7	III	1,134	45	6	D, e	僅かに存在
Ti-3	3.61	0.310	—	1,232	127	V	1,133	27	7	D	存在 ↓
Ti-4	3.56	0.588	—	1,250	138	VI	1,129	20	8	D	多量 ↓
Nb-0	3.53	—	—	1,231	7.3	II	1,139	48	4	A, E	—
Nb-1	3.53	0.141	—	1,234	5.3	II	1,136	45	4	A, E	僅かに存在
Nb-2	3.52	0.371	—	1,237	6.4	III	1,133	46	4	A, E	存在
Nb-3	3.49	0.456	—	1,239	5.1	III	1,133	50	4	A, E	↓
Nb-4	3.50	0.757	—	1,241	6.7	IV	1,132	50	4	A, E	多量

鉛共晶セル] に示すが、0.150% Ti までは、るつば壁で核生成した初晶 γ は、温度こうばいによって柱状晶的に成長する外因性的成長形態を示し、0.310% Ti 以上では、溶湯全体にわたって核生成し、等軸晶的に成長する内因性的成長形態に変化する傾向を示している。初晶 γ の核生成数 N_p (初晶オーステナイト結晶粒数を全断面面積について測定し、1 cm² あたりに換算した値) は、表1に示すように、0.310% Ti で 8.9 No/cm² から 127 No/cm² へ顕著に増加している。

一方、黒鉛- γ 共晶凝固に及ぼす Ti の影響については、従来の実験結果²³⁾と同様で、Ti 量の増加で共晶凝固温度の低下、共晶セル数の減少 (50 No/cm² から 20 No/cm²)、及び黒鉛組織の A 型から D 型への変化がみられる。

また、写真には示していないが、0.150% Ti で角ばった桃白色の TiC 化合物²³⁾が、初晶 γ の内部及び急冷前液体であったレデブライト中に少量存在しており、その量は Ti の増加に伴って多くなっている。

4.2 Nb 添加の影響について

Nb 量による熱分析曲線の変化を見ると、図3に示すように、初晶核生成温度は Nb の増加に伴って上昇し、

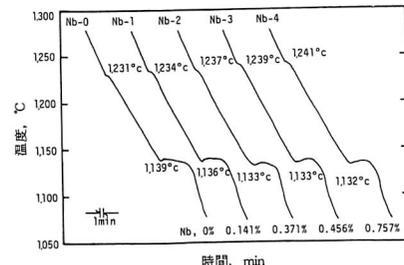
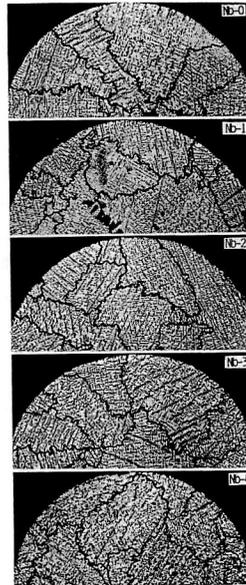


図3 Nb 量による熱分析曲線の変化

図4 Nb量による初晶 γ 組織の変化 $\times 5 \times 10^{-2}$ (初晶オーステナイト結晶粒を大線で示す)

0.757% Nb で、元湯にくらべ 10 °C の上昇が認められる。また Nb 量による初晶 γ 組織の変化は図4に示すように、0.757% Nb でいくらか内因性的成長形態となるだけで、また初晶 γ の核生成数 N_p は、表1に示すように 5.1 No/cm² ~ 7.3 No/cm² の範囲であり、Ti の場合ほど顕著な変化を示さない。

一方、黒鉛- γ 共晶凝固に及ぼす Nb の影響については、Ti の場合と違って、従来の実験²³⁾と同様、あまり

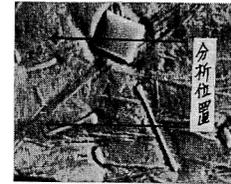
 $\times 1,000 \times 1/6$

図5.a 化合物の SEM 像と X.M.A. による分析位置

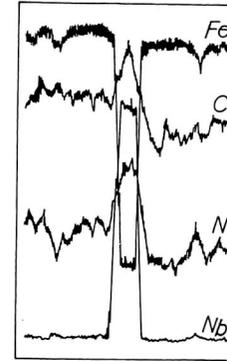


図5.b 化合物の線分析結果 (日本電子 JRM-35 型 X.M.A.)

大きな変化は認められない。

また、図5.aに示すように、0.141% Nb で初晶 γ 相中に赤味を帯びた棒状の炭化物状の化合物が認められ、その量は Nb の増加で多くなり、0.757% Nb 以上で、これに角ばった板状の化合物が混じるようになる。それらは Ti の化合物とは異なり、いずれも初晶 γ 相中にだけ存在し、急冷前に液体であったレデブライト中には、600 倍の顕微鏡でも検出されない。それら棒状及び角ばった板状の化合物を X 線マイクロアナライザーによって線分析した結果を、図5.bに示す。これらは Nb, C 及び窒素 (N) からなる化合物で、その結合状態はわからないが、同じ化合物であると考えられる。

なお上田²⁴⁾は、鑄鉄に Nb が含まれると δ -NbC が生成され、さらに N が共存すると C の一部が N によって置換されて、 δ 炭窒化物相 [δ -Nb(CN)] だけが析出することを X 線回折によって明らかにしていることから、本実験の化合物は δ 炭窒化物相であると考えられる。

5. 考察

Ti の増加で初晶核生成温度は上昇し、核生成数の著しい増加がみられた。成長形態は内因性を示した。

Nb の増加では、初晶核生成温度は上昇するものの、核生成数及び成長形態において、あまり変化が認められなかった。

このように Fe-C 系鑄鉄溶湯の C と反応して炭化物を生成する Ti と Nb とをそれぞれ単独に添加した場合に異なった現象を生じた原因を考察するためには、初晶核生成時の溶湯での核生成触媒の存在や、その溶湯の性状などについて検討する必要がある。

Ti あるいは Nb を添加しない場合の元湯では、初晶 γ の核生成に対する過冷度もかなり認められ、核生成数もあまり多くないことから、元湯に存在して触媒となるかもしれない物質の中で、特に有効なもの存在はまず考えられない。

したがって、本実験のような現象の生じる要因は、このような Fe-C 系溶湯に Ti あるいは Nb を添加した場合、溶湯中の C と反応して炭化物を生成すること、そして、そのことによって、初晶 γ の核生成時に溶存している元素の量や生成した炭化物の量が増えることなどであろう。

そこで、それぞれの試料の初晶核生成時の溶存 C 量、Ti 量及び Nb 量並びに初晶核生成までに生成した炭化物量 [前述したように、Ti, Nb の添加によって生成される炭化物は、溶湯中に N が存在する場合、それぞれ TiC(N)²⁵⁾ 及び δ -Nb(CN)²⁶⁾ であるが、本実験では Ar ガス不活性雰囲気中での実験のため、元湯の N 量は微量でしかも同じであると考え、生成炭化物は、取扱いを簡単にするため TiC 及び NbC と仮定した] などを TiC, NbC 生成に関する標準自由エネルギー変化式

$$\text{Ti} / (1\%) + \text{C} / (3\%) = \text{TiC}(\text{s})$$

$$\Delta G_f^\circ = -37700 + 20.06T^{29)} \quad (1)$$

$$\text{Nb} / (1\%) + \text{C} / (3\%) = \text{NbC}(\text{s})$$

$$\Delta G_f^\circ = -44400 + 16.69T^{29)} \quad (2)$$

によって計算 (N その他微量不純物元素が存在し、初晶核生成温度のような、かなり低い温度での計算であるので、大略値となることはまぬがれない) して、それらの関係を表2に示した。

また、初晶 γ の核生成の難易を示す初晶過冷度は、それぞれの試料の初晶核生成時に溶存している C 量 (炭化物生成のために取奪された残りの C 量) に対する Fe-C 系状態図¹⁰⁾の液相線温度と熱分析により求めた初晶核生

表2 初晶核生成時の溶存 C, Ti, Nb 及び TiC と NbC 量について

試料番号 No.	初晶核生成時の量 (%)			液相線 温度 (°C)	初晶 過冷度 (°C)	試料番号 No.	初晶核生成時の量 (%)			液相線 温度 (°C)	初晶 過冷度 (°C)
	C	Ti	TiC				C	Nb	NbC		
Ti-0	3.59	—	—	1,233	10	Nb-0	3.53	—	—	1,241	10
Ti-1	3.59	0.038	—	1,323	11	Nb-1	3.51	0.0014	0.158	1,243	9
Ti-2	3.56	0.066	0.104	1,238	10	Nb-2	3.48	0.0015	0.417	1,246	9
Ti-3	3.55	0.069	0.301	1,239	7	Nb-3	3.47	0.0015	0.513	1,247	8
Ti-4	3.43	0.082	0.636	1,252	2	Nb-4	3.43	0.0015	0.853	1,252	11

* 初晶過冷度 = 初晶液相線温度 - 初晶核生成温度

成温度との差として示した。

これによると Ti 及び Nb 添加による初晶核生成温度の上昇(前掲図1, 3参照)は, 主として溶存 C 量の減少に伴う液相線温度の上昇によるもので, 必ずしも初晶過冷度の減少につながらないことがわかる。すなわち, 0.757% Nb で初晶核生成温度は元湯のそれよりも 10°C 上昇するもの, 液相線温度も上昇するので, 初晶過冷度はほとんど変わらず, Nb の増加は核生成を容易にするとはいいがたい。それにひきかえ, Ti の増加は初晶過冷度を元湯の 10°C から 2°C(0.588% Ti) に減少させることから, Ti は初晶 γ の核生成を容易にするといえる。

なお, 0.150% Ti 及び 0.141% Nb では, いずれも約 0.1% 程度の炭化物が溶湯中に存在している(表2参照)にもかかわらず, これらの炭化物を含まない元湯の核生成度や成長形態とあまり変わらないこと, 及び結晶学的 [TiC(N) の格子定数は 4.323Å³], また δ -Nb(CN) は 4.469~4.461 Å³ で, γ 鉄(1,000°C)の 3.645 Å³ との結晶格子のエピタキシーは良いといえない] に考えても, 生成する TiC と NbC が初晶 γ の核生成触媒としてあまり有効でないことがわかる。

しかし一方, Ti 及び Nb の増加でそれぞれの炭化物量が 0.3% 以上に増加する 0.310% Ti 及び 0.371% Nb 以上の場合, 両者間で初晶過冷度, 核生成数及び成長形態が大きく異なる現象がみられることは, Ti 及び Nb の添加によって初晶核生成時に生成された炭化物やその存在量が核生成に直接に関係するものではなく, 表2から明らかなように, Nb の増加で初晶 γ の核生成時の溶存 Nb 量はほとんど変わらず, 極めて少ないが, Ti の場合の溶存 Ti 量は, Ti 量の増加でかなり多いことから, この現象は, 初晶核生成時に溶存している元素量の差(すなわち, Ti と Nb との炭化物生成過程の差)が何らかの形で関与しているのではないかと思われる。

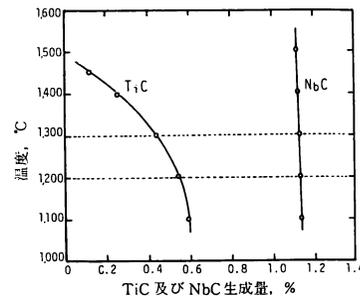


図6 温度変化に伴う TiC 及び NbC 生成量の変化

そこで, Ti と Nb の炭化物の生成過程の違いを明らかにするために, 次のような検討を行った。すなわち, 溶湯中における Ti 及び Nb の量的関係を比較するために, それらの原子濃度がほぼ同じである Fe-3.0% C-0.5% Ti 系及び Fe-3.0% C-1.0% Nb 系合金を仮定(それぞれ 0.5 原子パーセントに相当する)として, 高温溶湯から平衡を保ちながら冷却する場合の種々の温度で生成する TiC 量と NbC 量とを, それぞれの標準自由エネルギー変化式[前述の式(1)及び式(2)]を用いて算出し, それらの冷却による変化を図6に示した。

これによると, NbC は初晶 γ の核生成温度よりもかなり高温(1,500°C)で, すでに大部分(1.11%)が生成されており, 核生成温度(1,300°C~1,200°C)近くでの温度低下に伴う NbC の生成はほとんどないことを示している。すなわち計算によると, 例えば 1,300°C から 1,200°C までの約 100°C の冷却過程で新しく生成される NbC の量は 0.0023% で, そのときの溶存 Nb 量は 0.002% と極めて少なく, 初晶 γ が核生成するときには新たに NbC の生成(Cの収奪作用)がほとんどない。このことはまた, 図5-aの炭化物について前述したように, NbC は初晶 γ 相中にだけ存在する事実とよく一致している。

一方, TiC の場合には, 1,450°C の高温溶湯中で生成

される量は約 0.12% で, NbC 量に比べてかなり少ないが, 温度の低下に伴って TiC が逐次生成することがわかる。

すなわち計算によると, 例えば 1,300°C までに生成する TiC 量は 0.445% で, NbC 量の 1.13% に比べて約 2/5 程度少ないが, そのときに溶存している Ti 量は 0.144% で(これに対して Nb 量は 0.0031% と少ない), かなり多いため, 1,200°C までの冷却過程で新しく生成される TiC 量は約 0.1% となり, 同温度における NbC 量 0.0023% の場合よりも約 44 倍程度多いこと, すなわち, 同じ原子数の Ti 及び Nb が存在するとき, 核生成温度付近で炭化物を生成するために収奪される C 原子数は Ti の場合のほうが極めて多いことを示している。

このことは, 組織観察のところで述べたように, NbC とは異なり, 急冷前溶湯であったレヂブライト中にもかかなりの量の TiC の存在が確認されていることから理解できる。このように, 溶湯中の C と反応して炭化物を生成する Nb と Ti との間で, 初晶 γ が核生成するときの炭化物の生成過程, すなわち溶湯からの C の収奪量に顕著な差があることがわかる。

以上のことから, Ti を添加した場合の Fe-C 系鉄の初晶 γ の核生成に対する有効な触媒として考えられるものは, 初晶核生成時の溶湯中存在している通常の介在物(例えば酸化物など)や, Ti の添加で生成した炭化物(その量の多少)ではなく, Ti が初晶核生成時の溶湯から C を収奪し, 生成される TiC の表面であり, その表面では C 濃度が減少し, いわゆる Fe の富化部が形成され, γ の核生成の場として有利となる。Ti の添加量が多くなると溶湯全体にわたって分散して生成する TiC が核生成の場として有効となり, 核生成数は多く, そして, 核生成した γ は温度こうばい打ち勝って等軸的に成長する内因性の成長形態をとるものと推察される。

Nb の場合, 初晶 γ の核生成時に炭化物は Ti の場合よりも多量に存在するもの, 溶湯中の C を収奪する溶存 Nb 量が極めて少量であるので新しく生成する NbC がなく, γ の核生成の場(Fe の富化部)がないので, 核生成は容易にならない。

なお, 黒鉛- γ 共晶の核生成に関しては, Ti は共晶過冷度を大とし, 共晶セル数を減じ, 過冷黒鉛を作りやすい²³⁾が, Nb の場合には, 上田⁹⁾の報告でも, また本実験でも, 共晶セル数並びに黒鉛組織にあまり影響を与えていない。これらの現象も, 共晶凝固直前で TiC

はかなり生成され, 溶湯からの C の収奪による黒鉛- γ 共晶の核生成触媒としての C の微小集合体の核生成能を減少させるのに対して, NbC は高温においてすでに生成が終わり, 共晶凝固時には, 溶湯から C を収奪する NbC の生成がほとんどないことで説明できる。

6. 結言

溶湯中の C と反応して炭化物を生成する Ti 及び Nb を比較的多量に添加した場合の初晶 γ の核生成と成長について, 組織の観察及び熱力学的な考察によって検討した。

1) Ti の添加で初晶 γ の核生成は容易となり, 核生成数が増加し, 溶湯全体にわたって初晶 γ が核生成する, いわゆる内因性の成長形態を示すが, Nb の添加では初晶 γ の核生成の難易及び核生成数にあまり変化は認められず, 多量添加していくぶん内因性を示す程度で, Ti の場合ほど顕著な効果を示さない。

2) TiC は, 高温から共晶凝固に至るまで逐次生成するが, NbC は TiC とは異なり, その大部分が初晶 γ の核生成よりもかなり高温で生成し終わり, 初晶 γ の核生成直前にはほとんど生成しない。

3) 初晶 γ の核生成を有効とする主な因子は, 核生成直前までに生成した炭化物の存在とその量ではなく, 核生成直前の溶湯から冷却中に炭化物生成元素によって C を収奪する作用であって, その反応で新しく生成する炭化物の表面では C 濃度が減少し, いわゆる Fe の富化部として初晶 γ の核生成に有利な場となるものと推察した。

したがって初晶 γ の核生成は, そのときに新しく生成する炭化物の量, すなわち溶湯からの C の収奪量の多いほど容易で, 内因性の成長形態をとる。

4) Nb が Ti と異なって初晶 γ の核生成にあまり影響を与えないのは, 初晶 γ の核生成時に新しく生成する炭化物がほとんどなく, 溶湯からの C の収奪がないからである。

文 献

- 1) 三宅, 岡田, 尾崎: 鑄物, 54 (1982), 7, 454
- 2) 尾崎, 岡田, 三宅: 鑄物, 43 (1971), 8, 639
- 3) 三宅, 岡田他: 関西大学「工学と技術」6 (1976), 2, 2
- 4) 三宅, 岡田他: 関西大学「工学と技術」7 (1981), 3, 31
- 5) W. Patterson, K. Roesh, R. Döpp; Giesserei,

-
- 18 (1965), 161
- 6) 上田: 鑄物, 37 (1965), 1, 18
- 7) 森永: 金属学会誌, 26 (1962), 4, 278
- 8) F.D. Richardson: JISI, 175 (1953), 33
- 9) G.K. Sigworth, J.F. Elliott: Metal Science, 1 (1974), 8, 298
- 10) 田中: 鉄と鋼, 53 (1967), 14, 1,586
- 11) 金属データブック: 日本金属学会編 1974版