

含気孔および無気孔ニッケルにおける黒鉛の析出挙動

Graphite Precipitation Behavior of Pore-containing and Pore-free Nickel

明 智 清 明*・埴 健 三**・板 橋 正 雄***

Kiyooki AKECHI, Kenzo HANAWA and Masao ITABASHI

1. 結 言

黒鉛鋼¹⁾、鑄鉄^{2),3)}などを熱処理したり、鑄鉄粉^{4)~6)}を焼結した場合の、黒鉛形状を支配する機構は数多くの研究によって明らかにされている。その中で、急冷凝固による気泡の凍結^{2),3),5)}や粉末冶金的手法による含気孔焼結体^{4),6)}を用いた研究によって、固相中に溶解した炭素やセメントイトが分解した炭素が黒鉛として析出するさいに、気孔が存在すればまず気孔に析出することが明らかにされている。したがって気孔が球形であれば球状黒鉛が得られることになる。しかし気孔の存在が黒鉛化するかわち黒鉛の析出をどれほど促進するかは明確ではない。

そこで本研究では、気孔の有無によって固溶体中の炭素原子がどのように違う挙動を示すか、鉄にくらべて単純な系であるニッケル-炭素系⁷⁾において検討した。

2. 方 法

使用した粉末は噴霧ニッケル粉(粒径 $44\mu\text{m}$ 以下、純度99.9%)である。ニッケル粉1gを直径6.0mm、高さ約6mmに加圧成形した。その圧粉体の見掛密度は 5.6Mgm^{-3} である。圧粉体を1673K(1400°C)、7.2ks(2h)水素中で焼結した。その焼結体の見掛密度は 7.2Mgm^{-3} である。組織をFig.1に示す。このニッケル焼結体を浸炭実験に供した。

純ニッケル板は、厚さ2mmの低温焼なまし処理された市販の圧延板(純度Ni(+Co) $>99.0\%$)である。このニッケル板を $10\times 30\text{mm}$ に切り取り浸炭用試片とした。

ニッケルの焼結体と板の両者を黒鉛ポートに入れ黒鉛粉で埋め、1553K(1280°C)水素中の炉にて浸炭を施した。1.8~14.4ks(0.5~4h)浸炭後、炉端の水冷鋼管部へ移し冷却した。この場合の冷却速度は約 4Ks^{-1} である。以後、この冷却処理を「空冷」と呼ぶ。一方、炉冷

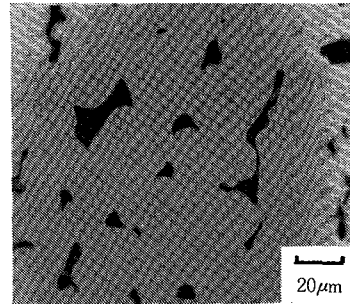


Fig. 1 Microstructure of nickel compact sintered at 1673 for 7.2 ks (no etching).

処理の場合の冷却速度は、900Kまでが約 0.08Ks^{-1} で、900K以下では約 0.03Ks^{-1} である。

得られた試料の金属組織の観察とEPMAによる分析を行った。また浸炭の程度を求めめるため、浸炭試料の炭素量の化学分析および精密天秤(精度0.1mg)にて浸炭前後の質量変化を測定した。ニッケル板の黒鉛粉に埋めない場合の加熱処理前後の質量変化は $\pm 0.02\text{mass}\%$ 程度であった。そのほか、水浸法による密度、定電流・電圧降下法による電気抵抗率(測定温度300K)、マイクロビッカース硬さを測定した。

3. 結 果

3.1 浸 炭

浸炭の進行にともなうニッケルの焼結体と板の質量増加と炭素の化学分析値をFig.2に示す。浸炭時間が長くなるにつれて試料の質量増加と炭素量は増大し、焼結体では3.6ks(1h)で、板では7.2ks(2h)で浸炭がほぼ完了していることがわかる。また質量増加から求めた炭素量と化学分析値がほぼ対応しており、しかも長時間浸炭後の化学分析値 $0.57\text{mass}\%$ (焼結体)および $0.52\text{mass}\%$ (板)は、1553K(1280°C)でのニッケル中への炭素の溶解度として報告されている $0.62\text{mass}\%$ ⁸⁾や $0.52\text{mass}\%$ ⁹⁾といった値に近い。

* 住友電気工業(株)

** 東京大学生産技術研究所 第2部

*** 東京大学生産技術研究所 第4部

研究速報

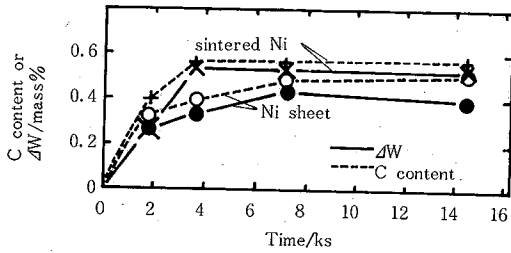


Fig. 2 Mass increase of specimens, and carbon content by chemical analysis during carburizing at 1553 K.

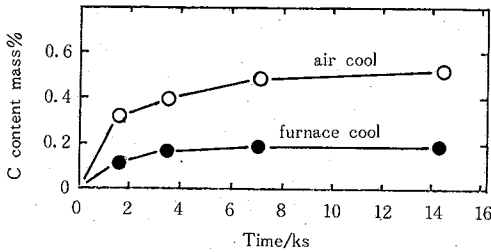


Fig. 3 Effect of cooling rate on carbon content of carburized nickel sheet (carburizing temperature: 1553 K)

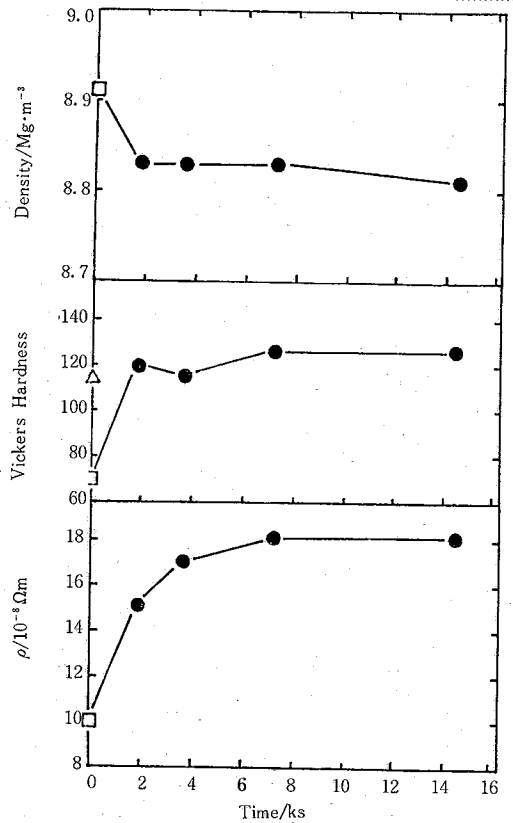


Fig. 4 Electrical resistivity (ρ), Micro-Vicker's hardness, and density of air-cooled nickel sheet versus carburizing time at 1553 K.

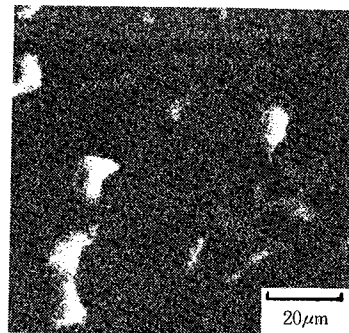
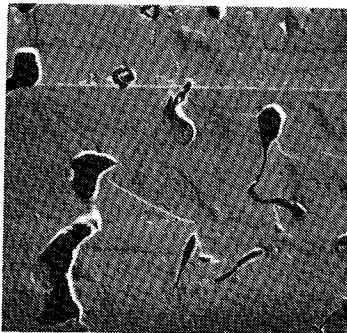


Fig. 5 SEM and EPMA X-ray images of nickel sintered-compact carburized at 1553 K for 7.2 ks (2h).

浸炭後炉冷したニッケル板の表面に析出した黒鉛を削りとった後の炭素の化学分析値は、Fig. 3に示すように、浸炭後空冷した場合の約 1/3 に低下している。

浸炭の進行にともなう空冷ニッケル板の電気抵抗率、密度、硬さの変化を Fig. 4 に示す。浸炭時間が長くなるにつれて、電気抵抗率と硬さは増大し、密度は減少して

いる。このことは、炭素がニッケル中で黒鉛として析出しているのではなく、過飽和の状態に固溶したままであることを示唆している。

3.2 気孔への黒鉛の析出

1553 K (1280°C)・7.2 ks (2h) 浸炭・空冷したニッケル粉焼結体の SEM 像と EPMA による C (K α) の X

線像を Fig. 5 に示す。この試料の金属組織は見掛上、浸炭前の Fig. 1 の組織と同じで区別できなかった。Fig. 5 から、浸炭によってニッケル中に固溶した炭素は、冷却過程で黒鉛として気孔に析出していることが確認できる。

次に、浸炭後、空冷および炉冷したニッケル板と、黒鉛粉に埋めずに焼純・冷却した純ニッケル板の金属組織を観察したところ、次のことが明らかになった。いずれの組織も母材にくらべると著しく結晶粒が粗大になっており、再結晶が進んでいた。また、浸炭・空冷した試料で黒鉛の析出が見られないばかりではなく、浸炭後炉冷するという遅い冷却速度の場合にも黒鉛の析出は見られなかった。空冷・炉冷のいずれの場合にも黒鉛が析出していないことは、EPMA による分析によっても確認した。また EPMA による炭素の線分析によると、黒鉛が析出あるいは再配列しやすいといわれている粒界¹⁰⁾においても炭素の偏析は測定されなかった。ただしニッケル板表面へ黒鉛が析出したことは、EPMA による分析や表面の色の変化から確認できた。

したがって、気孔を含まない溶製・圧延ニッケル板の場合には、浸炭によってニッケル中に固溶した炭素は、冷却過程において過飽和になるけれども、試料表面以外に黒鉛として析出することはなく、過飽和の状態のままニッケル中に固溶している。

4. 考 察

同じ冷却速度であっても、多数の気孔を含むニッケル焼結体では過飽和になった固溶炭素はその気孔に黒鉛として析出しているけれども、無気孔のニッケル板では黒鉛の析出は認められない。そして後者の場合、ニッケル板表面には黒鉛が析出しているが、その他の炭素はニッケル中に過飽和の状態に固溶したままである。また冷却速度の比較的遅い炉冷の場合にも、過飽和の固溶炭素量は約 1/3 に減少しているものの、黒鉛の析出は試料表面上のみにおいてであって試料内部には現れない。以上のことからニッケル-炭素固溶体中の気孔は、炭素の析出挙動に大きな影響を与え、黒鉛析出を促進することがわかる。

鉄やニッケル中に過飽和に固溶している炭素の析出あるいはセメントイトが分解するような場合に、試料内部では黒鉛として析出しなくとも、表面には容易に析出することについては数多くの報告がある。^{11), 12)} それらでは、黒鉛として析出するためには体積膨脹を伴うので、それを緩和するためには表面が有利であると説明されている。

ここでは結合の面から考察してみよう。ニッケル原子

が互いに結合して格子を組んでいる場合には、格子間位置に存在する炭素原子が黒鉛として析出し得ないことは明らかである。ニッケル格子中で黒鉛として析出するためには、ニッケル-ニッケル結合を切断しなければならぬ。切断に要するエネルギーの大きさを、ニッケルの凝集エネルギーの値 $4.5 \text{ eV}^{14)}$ で近似して考える。

拡散過程を格子を組んでいる原子の結合の半切断と再結合の過程ととらえると、拡散の活性化エネルギーが結合状態を反映したエネルギー単位とみなせる。¹⁵⁾ その場合、ニッケルの自己拡散の活性化エネルギー値 $2.9 \text{ eV}^{16)}$ は、ニッケルの凝集エネルギーの 65% である。上述の 4.5 eV にくらべて小さな、 2.9 eV の結合状態を反映した活性化エネルギーの拡散過程の場合でさえ、次に概算するように、ニッケル原子が移動して格子内に空間を空ける(すなわち原子空孔を形成する)には、きわめて長時間を要するのである。たとえば、拡散距離を $\pi\sqrt{Dt}$ と見積ると、本実験で使用したニッケル板の表面から中心部までの 1 mm の距離を原子空孔が拡散するのに要する時間は、 $1553 \text{ K} (1280^\circ\text{C})$ のとき $D_{\text{Ni}}(\text{inNi}) = 5.1 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ¹⁶⁾ から、約 $2.0 \text{ Ms} (560 \text{ h})$ となる。いうまでもなく、本研究での黒鉛析出は、 1553 K で長時間保持される過程ではなく、冷却中の短い時間で進まねばならない過程である。したがって、拡散によって格子中に空間を空けるといったことは不可能である。また、たとえ黒鉛結晶と巨視的に確認できる程度の大きさの空間をニッケルの自己拡散によって生じさせ得たとしても、実際にはそれに要する時間よりもはるかに短時間で炭素は安定なニッケル表面まで拡散して黒鉛となるであろう。(ニッケル中の炭素の拡散の活性化エネルギーは $1.5 \text{ eV}^{16)}$ であり、ニッケルの自己拡散のその 1/2 である、 $1553 \text{ K} (1280^\circ\text{C})$ での $D_{\text{C}}(\text{inNi}) = 1.9 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ は $D_{\text{Ni}}(\text{inNi})$ よりも 4 桁も大きい)。

以上のことから、通常の熱活性化過程すなわち本研究の場合には、浸炭後の冷却過程などにおいて、黒鉛が析出可能なようにニッケル-ニッケル結合が切断されることはまず生じ得ないと言える。そのことはまた、ニッケル格子中に固溶した炭素を黒鉛として析出させるためには、気孔等のようにニッケル-ニッケル結合が切断されている個所を前もって導入しておくか、あるいはなんらかの方法(たとえば高温衝撃変形¹⁷⁾)によってニッケル-ニッケル結合を切断あるいは切断を助ければよいことを示唆している。

5. 結 論

ニッケル粉焼結体ならびに溶製・圧延ニッケル板に浸炭処理を施し、冷却後の試料を観察した結果、次のこ

研 究 速 報

とが明らかになった。

気孔を含む焼結体の場合には、浸炭温度で固溶限までニッケル中に溶解した炭素は、冷却過程で気孔に黒鉛として析出する。したがってこの場合、気孔が球形であれば球状黒鉛が得られる。

一方、気孔を含まないニッケル板の場合には、浸炭によってニッケル中に固溶した炭素は、試料表面に析出した黒鉛を除くと、その多くは過飽和状態で固溶したままであり、試料内部では黒鉛として析出しなない。

以上のことから、冷却過程で過飽和になった固溶炭素が黒鉛として析出するためには、気孔や表面といった空間の存在が極めて重要な役割を果たすことが確認できる。

(1983年5月23日受理)

参 考 文 献

- 1) 帥岡保弘：日本金属学会会報，8 (1969)，598
- 2) 山本悟，安田健，村上陽太郎：日本金属学会誌，41(1977)，1194
- 3) 李鏞河，川野豊：日本金属学会誌，44 (1980)，339；45 (1981)，812，948

- 4) 塙健三，明智清明，原善四郎，中川威雄：日本金属学会誌，45 (1980)，943；46 (1982)，551
- 5) 塙健三，原善四郎，明智清明：日本金属学会誌，45(1981)，438
- 6) 明智清明，塙健三，中川威雄：粉体および粉末冶金，29 (1982)，294；30 (1983)，29
- 7) 明智清明，W. A. Kaysser，G. Petzow：日本金属学会誌，46 (1982)，336
- 8) W. W. Dunn，R. B. McLellann and W. A. Oates：Trans. Met. Soc. AIME，242 (1968)，2129
- 9) J. J. Lander，H. E. Kern and A. L. Beach：J. Appl. Phys. 23 (1952)，1305
- 10) 例えば，張博，明智清明，塙健三編：球状黒鉛鑄鉄——基礎・理論・応用——，アグネ (1983)，175
- 11) 井口征夫：日本金属学会会報，15 (1976)，101
- 12) 新居和嘉，吉原一紘：日本金属学会会報，19(1980)，857
- 13) J. C. Shelton，H. R. Pail and J. M. Blakely：Surface Sci.：43 (1974)，493
- 14) 市鳩敷，水島三一郎：日本金属学会会報，8(1969)，384
- 15) 塙健三，明智清明：日本金属学会秋期大会講演概要，(1982)，296
- 16) 日本金属学会編：金属データブック，丸善 (1974)，26
- 17) S. Yamamoto，Y. Kawano，N. Hattori，Y. Murakami and R. Osaki：Metal Science，11 (1977)，571

