HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	噴流混合急冷法による過包晶Al-Cr合金の複合層の形成機構
Author(s)	大参, 達也; 上田, 誠; 工藤, 昌行
Citation	鋳造工学, 69(10), 822-827 https://doi.org/10.11279/jfes.69.822
Issue Date	1997-10-25
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/74711
Type	article
File Information	Chuzo.69.822.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

研究論文

噴流混合急冷法による過包晶Al-Cr合金の複合層の形成機構

大参達也* 上田 誠** 工藤昌行*

Formation Mechanism of Composite Layer in Hyperperitectic Al-Cr Alloy Ingot Produced by Injection Quenching

Tatsuya Ohmi, Makoto Ueda and Masayuki Kudoh

In order to examine the formation mechanism of the double composite layer which occasionally forms in the Al-transition metal alloy pipes produced by Centrifugal Duplex Casting, a model experiment named "Injection Quenching" has been executed. In this experiment, a hyperperitectic Al-Cr alloy melt (the jet melt) was injected into a molten aluminum (the bulk melt) to be cooled rapidly. The primary intermetallic compound particles sedimented to the bottom of the mold. The mixed alloy was furnace-cooled, and was quenched at a given temperature to freeze the distribution of the primary particles. The obtained results are summarized as follows : (1) The primary particles crystallized with "copious nucleation" in the jet melt constitute the fine composite layer. (2) After the formation of the fine composite layer, floating particles dispersed in the bulk melt grow and pile up on the fine composite layer to constitute the coarse composite layer.

Keywords : jet mixing, rapid cooling, intermetallic compound, crystallization, solidification structure

1. 緒 言

過共晶ないし過包晶のAl-遷移金属合金は，初晶として硬質で耐熱性に優れた金属間化合物を晶出し，粒子分散型の組織を形成する．近年，これらの合金に遠心鋳造法を適用して，鋳造材の表面近傍に金属間化合物粒子を集中分布させるプロセスが検討されている[1)~3)]．この方法は，大量生産が容易であり，また，複合層の厚さ方向に傾斜機能性を持たせることが可能であることから，アルミニウム合金の表面厚膜硬化プロセスの一つとして注目されている[4)]．

最近，著者らは，遠心力によって初晶の分布を偏在化させると同時に混合急冷効果を利用して初晶の微細化を図る新しいプロセス「複合鋳込み遠心鋳造法」を提案した[5)]．ここで「混合急冷効果」とは，温度と組成(液相線温度)の異なる2種類の金属溶湯が乱流混合する過程で，液相線温度が高く高温の溶湯がより低温の溶湯と接触することにより急冷される現象である[6)]．

複合鋳込み遠心鋳造法では，2種類の異種金属溶湯を液相線温度の低い順に遠心鋳造装置の回転鋳型内に時間差鋳造する．著者らは，最初に鋳込む溶湯(1次溶湯)としてAlを，後から鋳込む溶湯(2次溶湯)として過包晶Al-Cr合金を使用した実験を行い，微細な金属間化合物を含む表面複合層が遠心鋳造管の外周部に形成することを確認した[5)]．しかし鋳造条件によっては，外周部の微細粒子層の内周側に相対的に粗い粒子が分布する層(粗大粒子層)が形成する場合も見られた．このような二重複合層の形成に関して，著者らは次のような機構を推測した[5)]．

複合鋳込み遠心鋳造法では，2次溶湯は，鋳型内の1次溶湯の温度が低下した段階で混合され，1次溶湯との密度差によりただちに外周側に移動していく．この過程で，2次溶湯は，高速で回転している1次溶湯に接触することにより分散・急冷され，微細な初晶金属間化合物を多数含んだ半凝固状態で外周部にたい積して微細粒子層を形成する．この間に2次溶湯中の溶質の一部が1次溶湯中に拡散する．そして，2次溶湯の混合・急冷段階が終了して試料全体が徐冷する段階で，1次溶湯中に含有された溶質成分が粗大な金属間化合物として晶出する．

しかし，上記の機構とりわけ粗大粒子層の形成機構に関しては，検証を行うための十分な実験的知見はまだ得られていない．複合鋳込み遠心鋳造では，2次溶湯の混合とたい積とは，高速で回転する鋳型内で起こり，かつ短時間の内に終了する．このため，複合層の形成過程を

平成9年3月17日 原稿受理

* 北海道大学工学研究科 工博
** 北海道大学大学院〔現 三菱マテリアル(株)〕

追跡することは容易ではない．

そこで，本研究では「噴流混合急冷法」と名付けた実験法を用いて複合層の形成過程を調査した．本手法は，液相線温度の高い過包晶 Al-Cr 合金を低温の Al 溶湯中に噴出・混合して急冷するとともに，密度差により鋳型底部に沈降・たい積させる方法である．

2．実験方法

一般に，噴流混合操作において噴出される液体および静止している液体は，それぞれ噴流(jet)および母液(bulk)と呼ばれる．本論文では，前者に対応する溶湯を噴流溶湯，後者に対応する溶湯を母溶湯と呼ぶことにする．

本実験では，母溶湯には Al を，噴流溶湯には Al-5 mass％Cr または Al-10 mass％Cr 合金を用いた(以下，mass％を％と略記する)．各溶湯の質量は，混合組成が Al-1.25％Cr，混合質量が 0.4 kg になるように設定した．なお，Al-Cr 系では，最終凝固の反応型が包晶反応(液相＋ Al_7Cr → Al 固溶体)[7] であるため，金属間化合物は基本的には初晶を基盤として生成する．このため，共晶反応を伴う合金系と比べて組織形成過程の解析が容易になる[5]．

実験装置の概略を **Fig. 1** (a)に示す．本装置は，混合容器を兼ねた鋳型と噴流溶湯を噴出するための黒鉛製シリンジ，およびこれらを予熱するための二つの電気炉から構成されている．鋳型は，内径 40 mm，深さ 130 mm，肉厚 5 mm の黒鉛製円筒容器にフランジ状の断熱れんが製ガイドを取付けたものである．鋳型には内底から 5 mm，20 mm および 50 mm の高さに計 3 対の熱電対が設置されている．また，黒鉛製シリンジの溶湯噴出用ノズルには，先端内径 2 mm のアルミナ管を使用した．実験手順は以下のとおりである．

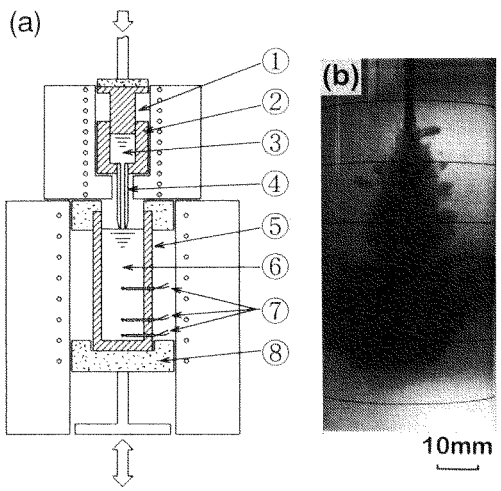

Fig. 1　Experimental apparatus (a), and flow pattern of water jet (b). ① graphite piston ② graphite cylinder ③ jet melt ④ nozzle ⑤ graphite mold ⑥ bulk melt ⑦ thermocouples ⑧ movable stage

最初に過熱度 10 K の母溶湯をこれと同じ温度に予熱した鋳型に注入した．続いて母溶湯の初期湯面直上に噴出ノズルの先端が位置するようにシリンジを設置して，過熱度 50 K の噴流溶湯を垂直下方に噴出した．このときの噴流のレイノルズ数は約 2 000 である．噴出に要した時間は，Al-5％Cr 合金溶湯の場合では約 16 s，Al-10％Cr 合金溶湯の場合では約 8 s である．噴流のフローパターンを調べるために行った水モデル実験による噴出開始直後の噴流の外観写真を Fig. 1 (b)に示す．容器の前面に描かれた標線の間隔は 15 mm である．水モデル実験では，混合容器やシリンジの内部の寸法，噴出ノズルの内径，および噴出速度を噴流混合急冷実験と一致させ，ほぼレイノルズ数相似が満たされるようにした．また，母液と噴流液体の体積は，Al-5％Cr の噴流溶湯を用いた噴流混合急冷実験に対応している．Fig. 1 (b)によると，噴流はノズル先端から約 15 mm の位置でポテンシャルコア領域から完全発達領域へと遷移している．また，完全発達領域における噴流と母液との境界部では，噴流が流体塊に分裂しつつ母液と混じり合っている様子が観察される．これらの結果から，本実験の噴出条件により乱流混合が実現できることを確認した．

複合層形成過程の各段階を比較するために，(1)噴出終了後，ただちに急冷して初晶の粗大成長および沈降の過程を凍結した試料と，(2)凝固終了まで炉冷した試料，および(3)炉冷中に所定の温度になった時点で急冷した試料とを作製した．なお，試料を炉冷する際には，電気炉への通電を停止するとともに，黒鉛鋳型を乗せた断熱れんが製の昇降台を降下させて鋳型底を炉の加熱領域外に出すことにより，底部からの一方向冷却が行われるようにした．また，試料の急冷法は，約 350 K に保持したウッドメタル浴に黒鉛鋳型ごと浸漬する方式とした．浸漬された試料の軸心における最高冷却速度は約 10 K/s である．この冷却速度は，通常の鋳造プロセスの水準と比較すると，決して高いものではないが，炉冷却の場合の約 50 倍である．以後，この操作を「浴中冷却」と呼ぶことにする．

また，比較用の通常凝固試料を作製するために，過熱度 10 K の Al-1.25％Cr 合金溶湯 0.4 kg を同じ温度に予熱した黒鉛鋳型に鋳込み，一方向冷却条件で炉冷凝固させた．

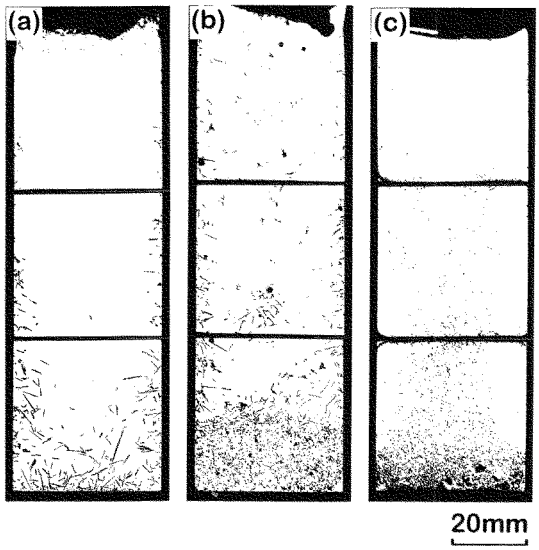

Fig. 2 Macrostructures of vertical cross section of ingots. (a) furnace-cooled Al-1.25 mass % Cr alloy ingot by conventional casting, (b) furnace-cooled ingot produced by Injection Quenching with the jet melt of Al-5 mass % Cr alloy, (c) ingot bath-cooled just after the injection of Al-5 mass % Cr alloy.

得られた試料は，いずれも直径40 mm・高さ約120 mmの円柱状鋳塊である．試料のマクロ組織の顕出には，ケラー液(HCl：HNO_3：HF：H_2O＝4：4：1：4)を使用した．また，ミクロ組織の観察は，SEMの反射電子線像によった．

3. 実験結果および考察

3.1 複合層の組織

Fig. 2 に鋳塊試料の縦断面のマクロ組織の例を示す．(a)は比較材として作製したAl-1.25 % Cr合金の通常凝固材である．また，(b)は噴流混合急冷法により作製した試料(以後，噴流混合材と称する)であり，噴流溶湯としてAl-5 % Cr合金を用いたものである．(a)(b)のいずれも凝固終了まで炉冷した試料である．また，(c)は溶湯混合後直ちに浴中冷却した噴流混合材である．

Fig. 2 (a)の通常凝固材では，板状に成長した初晶の金属間化合物が黒い針状の組織として観察される．これらの金属間化合物の大部分は鋳塊下部に集中して分布している．また，長さが数mmに及ぶ粗大な金属間化合物が多く観察される．

一方，Fig. 2 (b)の噴流混合材では，複合鋳込み遠心鋳造材と同様の二重複合層が見られる．すなわち，底部から高さ約16 mmまでの範囲に微細な金属間化合物粒子を含む複合層が存在し，その上部に粗大な針状の粒子が分布する領域が見られる．

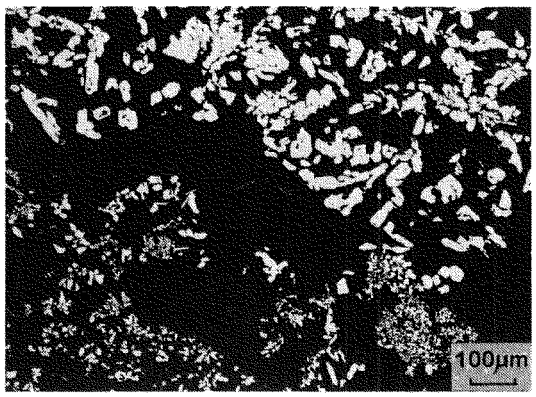

Fig. 3 Microstructure of fine-coarse transition region of the double composite layer in the furnace-cooled sample produced by Injection Quenching with the jet melt of Al-10 mass % Cr alloy.

Fig. 3 は，噴流溶湯としてAl-10 % Cr合金を用い，凝固完了まで炉冷した噴流混合材のミクロ組織写真(反射電子線像)である．ここでは微細粒子層と粗大粒子層との境界領域を示している．白い粒子が金属間化合物(Al_7Cr相)である．本試料では，個々の金属間化合物粒子は肉眼で識別するのが困難なほど微細だが，微細粒子層と粗大粒子層との境界が明りょうである点は，Fig. 2 (b)の試料と同様である．

次に，浴中冷却の効果について検討する．Fig. 2 (c)によると，噴流混合後直ちに浴中冷却した試料では，明りょうな複合層はまだ形成されておらず，比較的微細な金属間化合物粒子が広範囲にわたって分散している．このことから，浴中冷却によって複合層の形成過程を凍結して観察できることが確認できる．

以上の結果から，噴流混合急冷法は，複合鋳込み遠心鋳造法の複合層形成過程を検討するためのモデル実験として有効な手法であると考えることができる．

3.2 噴流混合材における二重複合層の形成過程

炉冷凝固途中の各段階で浴中冷却した試料の組織を比較することにより，二重複合層の形成過程を検討する．

Fig. 4 に，噴流混合急冷実験における温度履歴曲線の例を示す．噴流溶湯はAl-5 % Cr合金である．実線および破線はそれぞれ高さ5 mmおよび50 mmの位置における温度変化を示している．図中の(d)は炉冷試料の温度履歴曲線である．また，(a)～(c)の3組の曲線は，各々別の実験の浴中冷却過程における温度変化を(d)に重ね合わせて示したものである．浴中冷却を開始した凝固段階は，噴出終了直後(a)と，試料底部から高さ5 mmの位置の温度を指標として，これが953 Kになっ

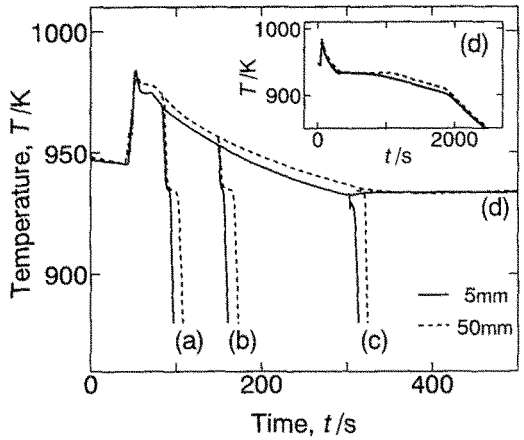

Fig. 4 Time-temperature curves measured during Injection Quenching and furnace-/bath-cooling. The jet melt is Al-5 mass % Cr alloy in each experiment. (a) bath-cooled just after the injection of the jet melt, (b) bath-cooled when the temperature at the position of 5 mm in height was 953 K, (c) bath-cooled when the temperature of the 5 mm-hight position was 934 K, and (d) furnace-cooled until complete solidification.

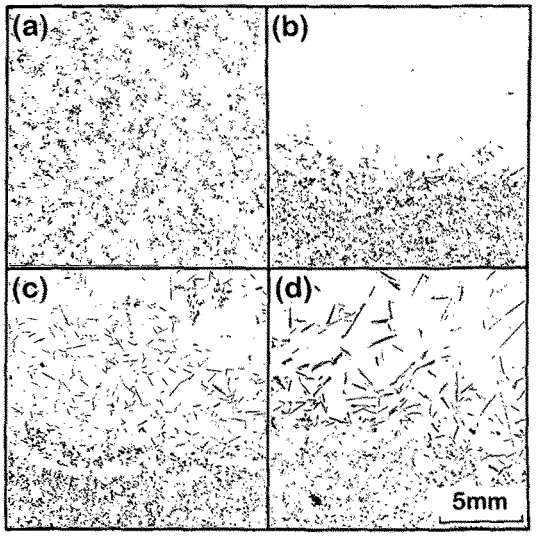

Fig. 5 Formation process of the fine-coarse transition region of the double composite layer. (a) bath-cooled just after the injection, (b) bath-cooled at 953 K, (c) bath-cooled at 934 K, and (d) furnace-cooled until complete solidification. The jet melt is Al-5 mass % Cr alloy.

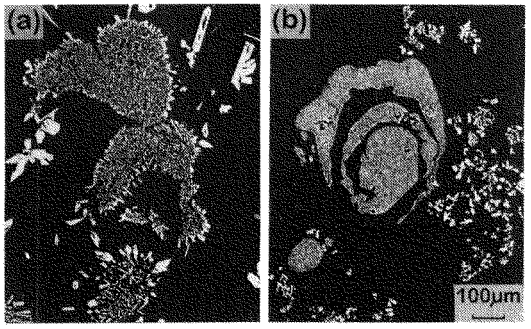

Fig. 6 Clusters of fine intermetallic compound particles observed at 10 mm-hight of the samples bath-cooled just after the injection of (a) Al-5 mass % Cr and (b) Al-10 mass % Cr.

た段階(b)，および包晶温度(934 K)直上になった段階(c)の計3段階である．

Fig. 5 は，微細粒子層と粗大粒子層との境界となる位置に注目して，各段階での組織を比較したものである．Fig. 5 (a)～(d)は，それぞれ Fig. 4 の(a)～(d)の冷却条件に対応した試料の組織である．噴出直後(a)では，沈降過程にある微細な金属間化合物の集団が斑点状に観察される．さらに炉冷を続けて底部近傍(高さ 5 mm)の温度が 953 K に低下した段階(b)では，微細な粒子は既に沈降・たい積して微細粒子層を形成している．さらに，底部近傍の温度が 934 K になる(c)では，微細粒子層の上に粗大な金属間化合物のたい積層が生じている．そして，その後の炉冷過程で，粗大な金属間化合物がさらに大きく成長し，(d)に見られるような明りょうな二重複合層が形成する．

3.3　二重複合層を構成する金属間化合物粒子の起源

Fig. 3 の微細粒子層内には，極めて微細な金属間化合物粒子の島状集団が観察される．同様の組織は混合急冷効果を利用した他のプロセスにおいてもしばしば生成する[8)9)]．これらのプロセスでは，液相線温度の高い方の溶湯は，混合時の乱流の作用により多数の流体塊に分散されると考えられる[6)]．このような流体塊のうち，濃度的な独立性を保ったまま最終凝固に至ったものは，初晶粒子が密集した島状の集団組織として観察される[8)-10)]．

Fig. 6 (a) (b)は，噴流混合直後に浴中冷却された噴流混合材の組織中に観察された島状集団の例を示している．(a)は Al-5 % Cr 合金を，(b)は Al-10 % Cr 合金をそれぞれ噴流溶湯に用いたものである．いずれも高さ約 10 mm の位置で観察された組織である．これらの組織に関して第一に注目されるのは，噴流溶湯の Cr 濃度が高い場合ほど，集団内の金属間化合物粒子が密に分布していることである．このことを定量的に確認するため，金属間化合物の密集の度合いが最も顕著な島状集団を各試料ごとに選び，金属間化合物の面積率を測定して，それらの集団の Cr 濃度を見積もった．このとき，金属間化合物は Al_7Cr の化学量論組成を持つものと仮定した．

また，Al_7Cr 相の常温密度には Ohnishi ら[11] の測定値（2.78×10^3 kg/m^3）を用いた．その結果，島状集団の Cr 濃度は，Al-5％Cr 合金を噴流溶湯に用いた場合では 4.99％，Al-10％Cr 合金を用いた場合では 9.87％となった．また，炉冷試料についてもそれぞれ同様の測定を行ったところ，Al-5％Cr 合金を用いた試料では 5.25％，Al-10％Cr 合金を用いた試料では 9.76％となった．すなわち，いずれの試料においても，噴流溶湯の初期組成にほぼ等しい組成の島状集団が存在する．これらの結果は，混合急冷を受けた噴流溶湯が島状集団の直接の起源であることを示す有力な証拠である．

Fig. 6 に関して第二に注目されるのは，乱流噴流で生じる流体塊の渦構造に非常によく似た形態を有する島状集団が見られる点である．この傾向は，噴流溶湯の Cr 濃度が高い場合ほど顕著であり，Fig. 6 (b) の組織はその典型例である．

Dimotakis らが報告した噴流構造の断面写真[12] によると，母液中に噴出された液体は大小の流体塊に分裂し，母液を巻込みながら混合していく．このとき，混合の進行の度合は一様ではなく，流体塊として比較的独立性を保った領域がある一方で，母液との混合が急速に進行している領域も存在する．Dimotakis らの実験の噴流レイノルズ数は約 2 300 であり，本研究の実験条件に近いことから，噴流混合急冷実験での混合過程を考える上で参考になる．濃度的な独立性を保った領域では，初晶凝固過程の初期に見掛けの粘度が増大し，その結果，渦状の流体塊形状が保存されやすくなると考えられる．一方，初晶の晶出が完了する前に混合が進行した領域では，金属間化合物の分布がまばらになることが予想される．実際に，例えば Fig. 6 (b) の組織では，金属間化合物の密集した集団の隣に，比較的まばらな集団が観察される．以上のように，島状集団ごとの粒子分布の不均一性は，乱流噴流における局所的な混合速度の不均一性に由来するものと推測される．

次に，粗大粒子層の起源について考察する．

Fig. 7 (a)～(c) は，Al-10％Cr 合金の噴流溶湯を用いた噴流混合材における金属間化合物の沈降過程を示している．Fig. 7 (a) は噴出終了直後に浴中冷却した試料，また (b) と (c) は，高さ 5 mm の位置の温度が各々 963 K および 933 K となった段階で浴中冷却した試料である．いずれも鋳塊底部から約 100 mm の高さ（噴出ノズルから 20 mm 下）の位置におけるミクロ組織を示している．これらの試料における複合層の形成状態は，それぞれ Fig. 5 (a)～(c) に示した各段階に相当していた．

Fig. 7 (a) では，微細粒子の島状集団と相対的に大きな孤立粒子とが観察される．島状集団の拡大写真を **Fig. 8** に示す．ここで注目されるのは，島状集団の外周部に，外側に向かって放射状に大きく成長した粒子が存在することである．このことは，島状集団の周囲の液相が，これらの粒子の成長に使われた溶質 Cr 成分の供給源となったことを示唆している．さらに，孤立粒子の粗大成長を可能にした要因も，その周りの液相が溶質 Cr を含有していたと考えることにより説明することができる．これらの島状集団や孤立粒子を取り囲むバルク液相は，母溶湯中に噴流溶湯の Cr 成分が混入したものであると考えられる．したがって，これらの粗大粒子が混合直後に既に粗大成長していたとは考えにくく，浴中冷却過程で成長したものと推測される．

次に，Fig. 7 (b) の組織では，孤立粒子は存在するが，島状集団は全く見られない．さらに Fig. 7 (c) においては，金属間化合物粒子は全く見られない．これらの結果は，各試料の下部において，(b) では微細粒子層が，また (c) では微細粒子層の上部に粗大粒子層が，それぞれ形成されていたことに対応している．

また，粗大粒子層を構成する金属間化合物の結晶核の

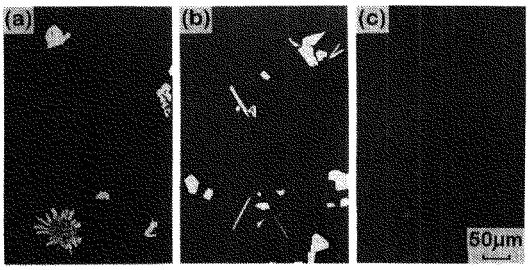

Fig. 7　Sequence of sedimentation of intermetallic compound particles at the 100 mm-hight position of the samples produced by Injection Quenching with the jet melt of Al-10 mass % Cr alloy, and (a) bath-cooled just after the injection, (b) bath-cooled at 963 K, and (c) bath-cooled at 933 K.

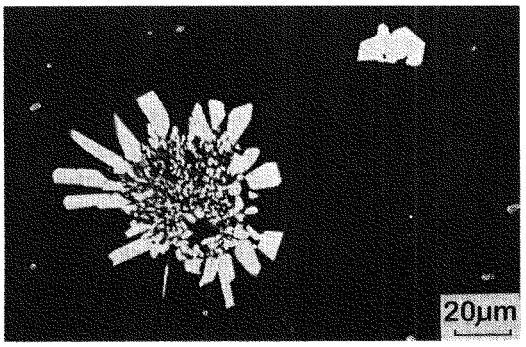

Fig. 8　Structure of the cluster observed on Fig. 7 (a).

起源としては，(A)溶湯混合時に混合が急速に進行した領域で核生成し，バルク液相中に分散された微結晶，および(B)炉冷中に新たに核生成した結晶の2種類が考えられる．しかし，(B)の起源を仮定した場合，粗大粒子層の粒子サイズが噴流溶湯の Cr 濃度の増加によって顕著に減少する事実を説明することは困難である．これに対し，(A)の起源を仮定した場合，混合急冷効果はいずれの層の粒子の核生成に対しても寄与することから，微細粒子層の粒子の微細化に伴って粗大粒子層の粒子も微細化することになる．したがって，粗大粒子の起源は主に(A)によるものであると考えられる．

以上の結果から，各層を構成する金属間化合物の起源を整理すると，(1)比較的独立性を保った噴流溶湯中で多発的に核生成した金属間化合物が微細粒子層を構成し，(2)混合が急速に進行した領域で核生成しバルク液相中に分散された孤立粒子がたい積して粗大粒子層を形成すると考えられる．

4. 結　言

複合鋳込み遠心鋳造法において組織制御上の問題となる二重複合層の形成機構を検討するため，噴流混合急冷法によるモデル実験を実施した．本実験では，溶湯混合後の種々の凝固段階で金属間化合物粒子の沈降過程を凍結した試料を作製した．そして，それらの試料の組織観察に基づいて二重複合層の形成過程を明らかにした．得られた結果を要約して以下に示す．

(1) 母溶湯中に噴出されて急冷された噴流溶湯中で多発的に核生成した金属間化合物が底部にたい積して微細粒子層を形成する．

(2) 微細粒子層が形成した後，その上部の液相中に分散・浮遊する粒子が粗大に成長しつつ沈降し，微細粒子層の上にたい積して粗大粒子層を形成する．

(3) 噴流溶湯中の溶質 Cr の一部が，混合急冷段階で母溶湯中に含有され，これが徐冷段階における分散粒子の粗大成長に使われる．

文　献

1) 村田清，高田正毅，中田毅，梅田高照：鋳物 **64** (1992) 537
2) 村田清，原田博隆，中田毅，梅田高照：鋳物 **66** (1994) 110
3) 福井泰好，山中昇，渡辺義見，清宮義博：軽金属 **44** (1994) 622
4) 村田清：アルミニウム合金の表面厚膜硬化技術(金属系材料研究開発センター編)(日刊工業新聞社)(1995) 225
5) 大参達也，木村欣晃，伊藤洋一，工藤昌行，松浦清隆：日本金属学会誌 **60** (1996) 490
6) 大参達也，工藤昌行，伊藤洋一，松浦清隆：日本学術振興会提出資料(19委-11573，凝固プロセス-48)(1995)
7) J. L. Murray : Binary Alloy Phase Diagrams〔2nd. Ed.〕(Ed. by T. B. Massalski) (ASM) (1990) 138
8) 大参達也，工藤昌行，大笹憲一：日本金属学会誌 **56** (1992) 1 064
9) 大参達也，蓑口光樹，工藤昌行，伊藤洋一，松浦清隆：日本金属学会誌 **58** (1994) 1 311
10) 大参達也，工藤昌行，大笹憲一，伊藤洋一，松浦清隆，石井邦宜：軽金属 **44** (1994) 91
11) T. Ohnishi, Y. Nakatani and K. Okabayashi : Bull. Univ. Osaka Prefect. **24** (1975) 183
12) P. E. Dimotakis, R. C. Lye and D. Z. Papantoniou : An Album of Fluid Motion (Ed. by M. Van Dyke) (Parabolic Press) (1982) 97