HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	複合鋳込み法による過共晶Al-Si系合金の初晶微細化機構
Author(s)	大参, 達也; 田中, 康博; 工藤, 昌行 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 162, 173-183
Issue Date	1993-01-29
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42347
Type	departmental bulletin paper
File Information	162_173-184.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第162号（平成4年）

Bulletin of the Faculty of Engineering
Hokkaido University, No. 162 (1992)

複合鋳込み法による過共晶 Al-Si 系合金の初晶微細化機構

大参　達也*　田中　康博**
工藤　昌行*　大笹　憲一*

（平成4年9月18日受理）

Refining Mechanism of Primary Crystals in Hypereutectic Al-Si Alloy Ingots by the Duplex Casting Process

Tatsuya OHMI*, Yasuhiro TANAKA**,
Masayuki KUDOH* and Ken-ichi OHSASA*

(Receivd September 18, 1992)

Abstract

Recently,the authors reported the refinement of primary silicon crystals in the hypereutectic Al-22mass%Si alloy ingots produced by the Duplex Casting process with the combination of Al-12mass%Si alloy as the first melt and Al-32mass%Si alloy as the second melt. In this study, three possible origins of the refined primary crystals were examined: (1) detachment of eutectic silicon crystals during the remelting process of solidified shell of the first melt, (2) nucleation in the second melt during the mixing process of the first and second melts, and (3) nucleation after complete mixing.

In order to examine the first origin, two combinations of alloy compositions were selected for the Duplex Casting process: (a) Al-33mass%Cu and Al-32mass%Si; and (b) Al and Al-44mass%Si. As a result, the primary silicon crystals were refined even though the first melt was free from silicon in either case. Therefore,the first origin is concluded to be not dominant in the refinement of primary crystals.

The combination of Al-51mass%Ge alloy and Al-32mass % Si alloy was selected to examine the second and third origins. The germanium concentration in the refined primary crystals was lower than the possible minimum concentration predicted on the assumption that the primary crystals came from the third origin. Therefore the second origin, i. e. nucleation in the second melt, is confirmed as the predominant one.

Based on these results,a refining mechanism of primary crystals by the Duplex Casting process is presented.

* 金属工学科　金属工学第三講座
** 現在　日本航空㈱

1．緒　　言

過共晶 Al-Si 合金は，Al-Si 共晶中に硬質の初晶 Si 粒子の分散した組織を有し，耐熱・耐摩耗性に優れることからエンジン部品などに用いられるが，機械的強度および耐摩耗性を確保する上で初晶 Si 粒径の制御が不可欠である。最近，著者らは本系合金に関して，組成の異なる2種類の合金溶湯を鋳型に時間差注湯する「複合鋳込み法」の適用を検討し，適当な操作条件を選択することにより初晶 Si を約40μm まで微細化できることを報告した[1]。本法は，微細初晶組織を持つ大質量のバルク材を少数工程で製造できる可能性を有し，また簡便な上注ぎ注湯法のみを用いているため実施が容易であるなど，実用上有利な特徴を持っている。このことから，本法における初晶微細化機構を解明し，プロセスとしての可能性を検討することは有意義であると思われる。

既に著者らは，複合鋳込み法による初晶微細化の必要条件を検討し，(a) 最初に鋳込む溶湯（1次溶湯）の液相線温度よりも，後に鋳込む溶湯（2次溶湯）の液相線温度が高くなるように溶湯合金組成の組合せを選択することが初晶微細化に必要であること，(b) 2段階の鋳込み操作の間の時間間隔（Δt）が長いほど，すなわち，溶湯混合時の1次溶湯温度が低いほど初晶 Si は微細化すること，また，(c) 2次溶湯の鋳込み温度が低いほど初晶 Si が微細化することを明らかにした[1]。

ここで，初晶微細化の可能な複合鋳込み条件の例として，Al-12%Si 合金（1次溶湯）と Al-32% Si 合金（2次溶湯）の組合せ[1]（以後，[AlSi12-AlSi32]の様に表記する。濃度は質量%である。）を用いた複合鋳込み過程で生起する現象を整理すると，鋳型に鋳込まれた1次溶湯は時間の経過とともに冷却し，α デンドライトと Al-Si 共晶からなる亜共晶組織の凝固殻（以後，1次凝固殻と呼ぶ）が鋳型壁面から形成する[1]。これに高温の2次溶湯が鋳込まれると，1次溶湯の未凝固溶湯と2次溶湯との混合が行われるとともに，1次凝固殻の一部ないしは全部が溶解し，これが溶湯の混合過程に加わることになる。

一般に凝固過程における結晶粒の微細化機構は「結晶増殖」と「異質核生成」とに大別されるが，微細結晶の起源という観点からは，前者では凝固成長により晶出した既存の結晶，後者では液相から新たに核生成した結晶として区別できる。同様の分類は複合鋳込み過程での初晶の生成起源を考える上でも有効と思われる。まず1次凝固殻の溶解が平衡状態図[2]の通りに進行するならば，初めに共晶液相が生じ，続いて初晶 α 相が遊離することになる。過共晶液相中では α 相は溶解して周囲に低 Si 濃度の液相領域を形成する傾向にあるため，初晶 Si の核生成サイトとして機能することは考えられない。したがって1次凝固殻が初晶 Si 核の供給源となるのは，α 相と Si 相との溶解温度の差から共晶 α 相が優先的に溶解されて共晶 Si が溶湯中に遊離・分散する非平衡的な溶解過程が起こる場合に限られる。そして分散された遊離共晶 Si が，1次溶湯と2次溶湯との混合溶湯の凝固開始まで生き残れば，初晶 Si の核生成サイトになり得ると考えられる。一方，新たな核生成を生じる可能性のある液相としては，溶湯の混合段階に応じて，溶湯の混合過程における2次溶湯，および完全混合後の溶湯とに分けて考えることができる。本研究では，以上挙げた3種類の起源のうちどれが初晶の微細化に主要な寄与をしているかを実験的に検討した。そして，本結果およびこれまでの実験結果[1]を説明し得る初晶微細化機構を提案した。

2．実 験 方 法

2.1　1次凝固殻起源に関する実験

1次凝固殻中の共晶 Si が初晶 Si 核の主要な起源かどうかを検証する実験として，1次溶湯に Si を含まない合金を用い，2次溶湯に過共晶 Al-Si 合金を用いて複合鋳込みを行い，混合組成の合

金の通常鋳込みの結果と比較して初晶が微細化するかどうかを検討した。なお，本研究で行った複合鋳込み実験の 1 次溶湯，2 次溶湯および混合溶湯の組成と液相線温度はすべて表 1 に示した。

表 1　複合鋳込み実験で用いた合金溶湯の組成と液相線温度（T_L）[2)-4)]

実　験	1 次 溶 湯		2 次 溶 湯		混 合 溶 湯	
	組　成	T_L/K	組　成	T_L/K	組　成	T_L/K
[AlSi12-AlSi32]	Al-12%Si	853	Al-32%Si	1110	Al-22%Si	986
[AlCu33-AlSi32]	Al-33%Cu	821	Al-32%Si	1110	Al-16.5%Cu-16%Si	969*
[Al-AlSi44]	Al	933	Al-44%Si	1245	Al-22%Si	986
[AlGe51-AlSi32]	Al-51%Ge	698	Al-32%Si	1110	Al-25.5%Ge-16%Si	1034**

＊熱分析による測定値　＊＊計算および熱分析[5)]

(1) Al-Cu-Si 系

1 次溶湯に Al-33%Cu（Al-Al_2Cu 共晶）合金0.55kg，2 次溶湯に Al-32%Si 合金0.55kg を用いた複合鋳込み実験（表 1 の[AlCu33-AlSi32]）と，混合組成である Al-16.5%Cu-16%Si 合金1.1 kg の通常鋳込み実験を行った。

Al-16.5%Cu-16%Si 合金は Al-Cu-Si 系状態図[6)-8)] によれば，初晶として初晶 Si を晶出し，Al-Si 2 元共晶反応を経て Al-Cu-Si 3 元共晶に達し凝固を完了する。また，本系の複合鋳込み実験では，表 1 に示すように 1 次溶湯および混合溶湯の液相線温度が他の系に比べて最も［AlSi12-AlSi32］の場合に近い条件となっている。

(2) Al-Si 2 元系

1 次溶湯に Al　(0.55kg)，2 次溶湯に Al-44%Si 合金0.55kg を用いた複合鋳込み実験（[Al-AlSi44]）を行い，既報[1)] の Al-22%Si 合金の通常鋳込みの結果と比較した。

2.2　2 次溶湯起源および混合溶湯起源に関する実験

1 次溶湯に Al-Ge 共晶組成に近い Al-51%Ge 合金0.55kg を用い，2 次溶湯に Al-32%Si 合金0.55kg を用いて複合鋳込みを行った。混合組成 Al-25.5%Ge-16%Si は過共晶組成であり，初晶として Si に類似したダイヤモンド構造の Ge-Si 固溶体を晶出し，α 相と Ge-Si 固溶体からなる共晶を経て凝固する。図 1 は，Al-Ge-Si 3 元系平衡状態図[5)] を基に計算した Al-25.5%Ge-16%Si 合金の凝固過程における固－液界面での固相（Ge-Si 固溶体）の Ge 濃度の変化を，平衡（固相内拡散が完全）の場合と非平衡（固相内拡散を無視）の場合の各々について示したものである。本組成では，最初に晶出する部分が最低 Ge 濃度となる（＝13.3% Ge：以後，この濃度を C_{Ge}^{O} とする）。また Ge-Si 固溶体では溶質拡散速度が遅い[5)] ため，通常，coring pattern を呈する[9)]。

ここで微細な初晶が，溶湯の完全混合以後に晶出するならば，その初晶 Ge 濃度は常に C_{Ge}^{O}

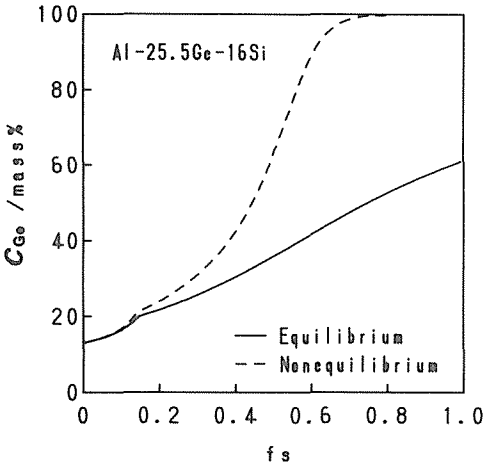

図 1　Al-25.5%Ge-16%Si 合金の凝固過程における Ge-Si 固溶体の Ge 濃度変化

以上となるが，完全混合以前に2次溶湯内で晶出するならば，その初期晶出Ge濃度はC_{Ge}^{0}よりも低濃度になることが予測される。このことを確認するために，複合鋳込み鋳塊と混合組成の通常鋳込み鋳塊の初晶のGe濃度をX線マイクロアナライザー（EPMA）により測定し，C_{Ge}^{0}と比較した。

また，Al-25.5%Ge-16%Si合金0.1kgを銅製のくさび形鋳型[10]に鋳込んだ試料についても同様の測定を行い，冷却速度を大きくすることによって初晶を微細化したときのGe濃度を通常鋳込み材および複合鋳込み材の場合と比較した。このとき鋳込み温度は1073Kとした。

2.3 実験操作

複合鋳込みおよび通常鋳込みの操作手順は，基本的には既報[1]と同様なので，主に変更部分を述べ，他は概要のみとする。

実験に使用した合金は，Al(99.99%)，Al-25% Si母合金，金属Si(99%)，Cu(99.9%)および金属Ge(99.9999%)の組合せにより各々溶製した。

実験装置を図2に示す。鋳型は黒鉛製円筒(内径80mm)と断熱レンガ製の底盤からなり，その上部に設置されたレール上を1次鋳込み用の断熱レンガ製タンディシュと2次溶湯用タンディシュを内蔵した電気炉とが独立して移動できる構造になっており，2段階の注湯操作を迅速に行うことができる。実験では，1次溶湯および2次溶湯の鋳込み温度は，いずれも液相線温度より50K高い温度に統一した。

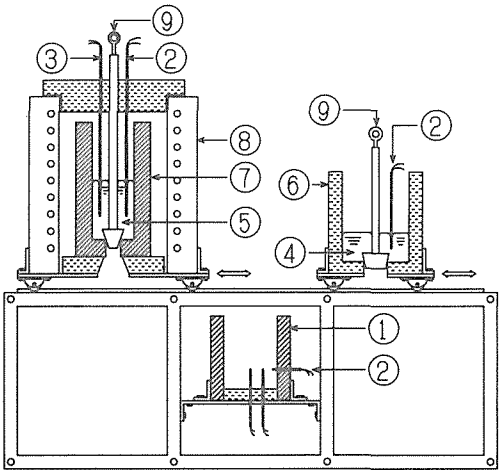

図2 複合鋳込み実験装置
①黒鉛鋳型 ②測定用熱電対 ③炉制御用熱電対 ④1次溶湯 ⑤2次溶湯 ⑥1次溶湯用タンディシュ ⑦2次溶湯用タンディシュ ⑧電気炉 ⑨ストッパー

得られた鋳塊は縦に二分割し，一方の縦断面をマクロ組織観察に供し，他方をミクロ組織観察および初晶Si粒径測定に供した。初晶Si粒径の測定においては，鋳塊の1/2高さの試料面の外周より4 mmの位置から38mmまで半径方向に2 mm間隔に採った計18視野の光学顕微鏡像を画像処理して各粒子の絶対最大長を測定し，全視野の結果を総計して得られた粒径分布から幾何平均値を算出して平均粒径とした。一画像の視野面積は，1.318mm²(1148μm×1148μm)とした。また画像処理の際には共晶Si相の影響を排除するため面積が55μm²以下の粒子を除外した。

3．結果および考察

3.1 1次凝固殻の寄与

(1) Al-Cu-Si系

図3(a)に，Al-16.5%Cu-16%Si合金の通常鋳込み鋳塊(鋳込み温度1023K)のミクロ組織を示す。初晶Siは形状および大きさともAl-22%Si合金[1]に類似している。初晶Si粒径は，鋳込み温度988Kで97μm，1023Kで90μm，1073Kで95μmとなり，Al-22%Si合金と同様に鋳込み温度の低下による初晶Si粒径の減少は見られなかった。一方，図3(b)は[AlCu33-AlSi32]複合鋳込み鋳塊のミクロ組織で，鋳込みの時間間隔Δtは16sである。この試料の初晶Si粒径は38μmであった。またΔtを7sとした場合は，初晶Si粒径は44μmとなり，[AlSi12-AlSi32]複合鋳込み[1]と同程度

の微細化効果が確認できた。

1 次溶湯の鋳込みから7s 後の 1 次凝固殻の形成状態をデカンテーション法を用いて確認したところ，109g の凝固殻が形成していた。この凝固殻中の θ 相の量を Al-Cu 系平衡状態図[3] から求めると64g となる。

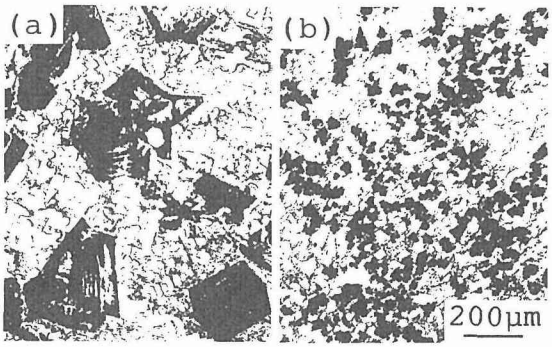

図 3　Al-16.5%Cu-16%Si 合金鋳塊のミクロ組織
(a) 通常鋳込み鋳塊
(b) [AlCu33-AlSi32]複合鋳込み鋳塊

本実験において，先に[AlSi12-AlSi32]複合鋳込みに関して想定したような 1 次凝固殻の非平衡的な溶解が起こると仮定すると，α 相よりも θ 相 (Al_2Cu) の溶解温度の方が低い[3)11)] ため，θ 相が優先的に溶解することになる。従来の Al-Cu-Si 系状態図[6)7)] では，θ-Si が擬 2 元共晶系，Al-θ-Si が擬 3 元共晶系を構成するとされ，また Al，θ，Si を頂点とする濃度三角形内の組成では 3 元金属間化合物は生成しない[6)] とされている。このような場合，仮に α 相と θ 相が溶湯中に遊離しても Al-Si 2 元系における α 相の場合と同様に初晶 Si の核生成サイトとしては機能しないため，1 次凝固殻が初晶 Si の核生成サイトの供給源になることは考えられない。ただ，Al-θ-Si を擬 3 元共晶系と見なすことは，Al-Cu 2 元系における θ 相の晶出・溶解点の反応タイプを congruent 変態とする見解[11)] を前提としているが，最近の Murray による Al-Cu 系状態図[3)] では，θ 相は包晶反応 ($L+\eta_1 \rightarrow \theta$) により生成晶出するとされている。合金の急速融解に伴う相変態過程は一般にほとんど明らかにされていないため，Murray の状態図を前提とした場合でも，実際に Al-θ 共晶組織の溶解過程で θ より高 Cu 濃度の金属間化合物が生成するか否かは不明だが，少なくとも Al-θ-Si を閉じた系として取り扱うことはできない。したがって，現時点では，1 次凝固殻をもとにした異質核生成サイトの生成の有無を状態図の検討のみに基づいて判断することはできない。

そこで，Al-Si 合金溶湯中への θ 相の溶解が初晶 Si を微細化する効果があるかどうかを調べるため，Al-16%Si 合金 (1 kg)，Al-22%Si 合金 (1 kg)，および Al-32%Si 合金 (0.55kg) の 3 種類の溶湯中に，773K に予熱した粒状の Al-54%Cu 合金0.1kg を投入し，15s 攪拌・溶解した後，鋳型に鋳込む実験を行った。Al-54%Cu 合金は θ 相を主体とし，微量の η_2 相を含む組成である。実験条件を表 2 に示す。いずれの実験においても Al-54%Cu の混合直後から鋳込みに至るまでの溶湯温度は混合溶湯組成の凝固開始温度より僅かに低い温度であった。すなわち異質核生成物質が生成すれば，ただちに機能できる条件にあったことになる。また各実験の混合組成である Al-4.9%Cu-14.5%Si 合金1.1kg，Al-4.9%Cu-20%Si 合金1.1kg，Al-8.3%Cu-27.1%Si 合金0.65kg をそれぞれ鋳込み温度907K，991K，1113K で鋳込み，比較材とした。図 4 は，混合実験により得られた試料の単位面積 (1 mm^2) 当りの初晶 Si の個数 (N) を各混合組成の通常鋳込み試料の結果と比較して示している。また，[AlCu33-AlSi32]複合鋳込み試料 (Δt=7s) と Al-16.5%Cu-16%Si 合金の通常鋳込み試料 (鋳込み温度988K) の測定結果も併せて示した。本結果によると，複合鋳込み試料では通常鋳込み試料の 3 倍以上に初晶粒子数が増加しているのに対して，θ 相を溶解した試料はいずれの場合も通常鋳込みによる比較試料と変わらず，Al-16.5%Cu-16%Si 合金の通常鋳込み試料と同レベルにとどまっている。したがって，本実験では θ 相の溶解による初晶 Si の核生成の促進効果は見られず，有効な異質核生成物質の生成がなかったことを示している。

また，デカンテーションにより得られた 1 次凝固殻の凝固界面近傍の共晶ラメラ間隔を測定し

表2　Al-54%Cu 合金粒の Al-Si 合金溶湯への投入・混合実験の温度条件

Al-Si 合金溶湯		混　合　合　金		
組　成	T/K	組　成	T_L/K	T_P/K
Al-16%Si	908	Al-4.9%Cu-14.5%Si	897*	892
Al-22%Si	991	Al-4.9%Cu-20%Si	974*	971
Al-32%Si	1153	Al-8.3%Cu-27.1%Si	1093*	1092

T：混合前の温度　　T_L：液相線　　T_P：鋳込み温度
＊熱分析による測定値

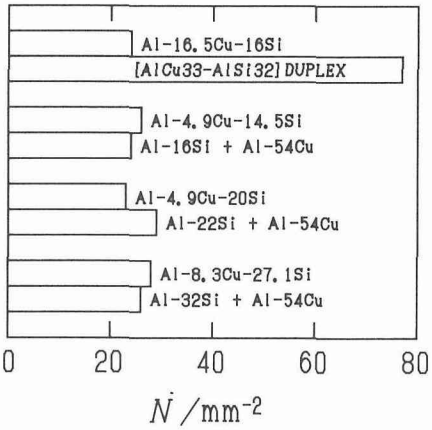

図4　単位面積当りの初晶 Si の個数（$\dot{N}$）に及ぼす θ 相添加の効果と複合鋳込み法の初晶微細化効果との比較

たところ，約0.3μm であった。一般に攪拌槽等の乱流の最小渦スケールが$10^1\mu$m のオーダーであること[12]を考慮すると，ラメラ間隔が0.3μm と極めて小さい共晶組織内で仮に θ 相が優先的に溶解しても α 相の層の間に閉じ込められるため，最終的にはほとんどの θ 相は α 相と共に溶解し，共晶組成の液相を生じるものと推測される。

以上から，[AlCu33-AlSi32]複合鋳込みにおいては，1次凝固殻からの核生成サイトの供給はなかったと考えるのが妥当と思われる。

(2) Al-Si 2元系

1次溶湯に純 Al，2次溶湯に Al-44%Si 合金を用いた複合鋳込み実験では，Δt=18s のとき初晶 Si 粒径は61μm であった。本条件では，[AlCu33-AlSi32]複合鋳込み鋳塊のような顕著な微細化はみられず，比較的粗大な初晶が多くみられたが，一部に，図5に示すような微細な初晶 Si の島状集団が観察された。このような組織は，Al-22%Si の通常鋳込み鋳塊では見られなかったものであり，複合鋳込みによる微細化効果を示すものと考えられる。

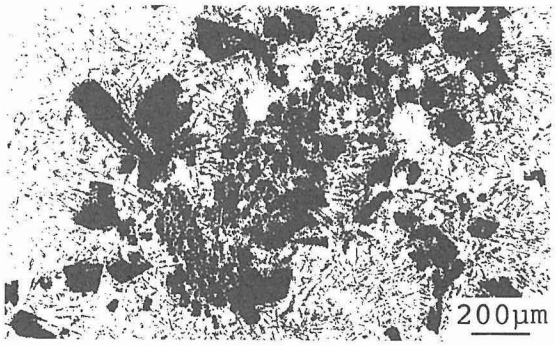

図5　[Al-AlSi44]複合鋳込み鋳塊のミクロ組織に見られた微細初晶集団

3.2　Al-Ge-Si 系合金の初晶 Ge 濃度

図6 (a)に Al-25.5%Ge-16%Si 合金の通常鋳込み鋳塊（鋳込み温度1073K），および図6 (b)に同じ組成のくさび形鋳塊の先端から10mm の位置のミクロ組織を示す。くさび形鋳塊では，急冷効果により初晶粒径が通常鋳込み材よりも小さくなっている。また図6 (c)には，[AlGe51-AlSi32]複合鋳込み鋳塊（Δt=7s）のミクロ組織を示す。この場合，図6 (a)と比較すると初晶はより微細であり，本系でも複合鋳込みによる初晶微細化効果が確認された。特に図6 (c)の中央部に観察されるような島状集団内の初晶の微細化は顕著であり，これに比較すると，集団外の初晶は相対的に粗くなっている。なお複合鋳込み鋳塊のマクロ組織の観察では，1次凝固殻は残存しておらず，また初晶の分布状態から1次溶湯と2次溶湯のマクロ的な混合が十分行われたことが確認できた。

図 7 (a)～(d)に，EPMA により分析した初晶粒子内の濃度分布の例を示す。図 7 (a)は通常鋳込み鋳塊の初晶であり，放射状に成長した粒子の中心部（グラフ内矢印）近傍が最も高 Si・低 Ge である。一方，図 7 (b)はくさび形鋳塊の先端から10mm の位置の初晶粒子である。この場合，粒子内の Ge 濃度分布は緩やかなW字状になっており，中心部（矢印）で Ge 濃度が高くなっている。また全体の Ge 濃度の水準が，図 7 (a)の通常鋳込み鋳塊より高くなっているが，これらは，急冷効果によって初晶晶出過程で Ge の溶質捕捉が起こったためと思われる。図 7 (c)および(d)は複合鋳込み鋳塊の初晶粒子である。本系でも[AlSi12-AlSi32]複合鋳込みの場合と同様に，微細な初晶は集団を形成する傾向がみられ，一方，孤立した初晶は比較的粗大であった。図 7 (c)は微細初晶集団内の初晶粒子であり，図 7 (d)は孤立した初晶粒子である。図 7 (a)と比べると，微細な初晶は Ge 濃度が低く，逆に，孤立粒子は Ge 濃度が高くなっている。

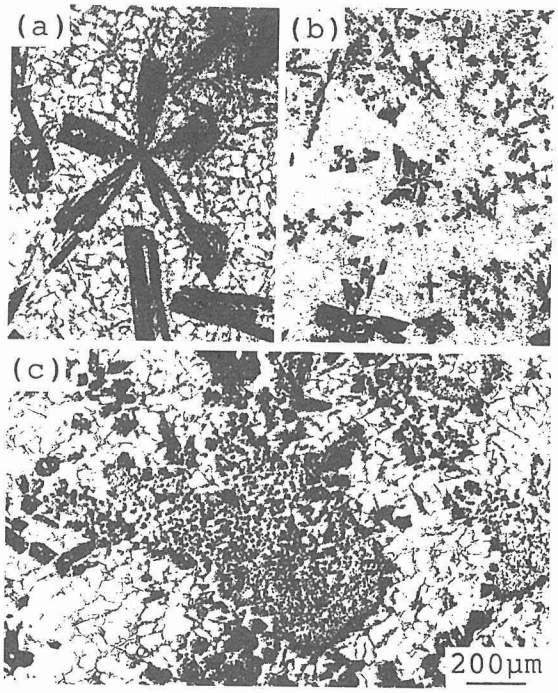

図 6　Al-25.5%Ge-16%Si 合金鋳塊のミクロ組織
(a) 通常鋳込み鋳塊
(b) くさび形鋳塊
(c) [AlGe51-AlSi32]複合鋳込み鋳塊

図 7 は，本来 3 次元形状である初晶粒子の 2 次元断面について線分析を行った結果であり，測定ラインが初晶の最初に晶出した部分を通過しているとは限らない。そこで，各試料中の複数個の初晶粒子について同様の測定を行い，各粒子の濃度分布における最低 Ge 濃度（C_{Ge}^*）を求めて統計的に検討した。得られた結果をヒストグラムとして図 8 (a)～(e)に示す。図 8 (a)は通常鋳込み試料のうち，成長の起点が特定しやすい放射状形状の初晶30個について測定した結果で，C_{Ge}^* 分布の最小値が，状態図から予測される初晶の初期晶出濃度 C_{Ge}^0 よりやや高い値になっている。図 8 (b)は，くさび形鋳塊の初晶30個の測定結果で，Ge 濃度はさらに高くなっている。なお，この場合は初期晶出部分の Ge 濃度と C_{Ge}^* とは対応しない。図 8 (a)(b)の結果は，混合組成から晶出する初晶の Ge 濃度は C_{Ge}^0 よりも低くならないという2.2節の予測と一致する。図 8 (c)は図 6 (c)中央に見られる微細初晶集団内の10～20μm 径の初晶30個について測定した結果である。C_{Ge}^* 測定値は C_{Ge}^0 よりも低濃度側に分布しており，通常鋳込みの結果とは明らかに異なっている。この傾向が他の微細初晶集団でも共通してみられるかどうかを検討するため，鋳塊の上部・中部・下部から 5 集団づつ，計15集団選び，さらに各集団から 5 個づつ選んだ合計75個の初晶について測定した結果を図 8 (d)に示す。図 8 (c)とほぼ同様の分布がみられ，C_{Ge}^* が C_{Ge}^0 よりも低い傾向は，微細初晶集団に共通したものであると考えられる。次に，図 7 (d)に示したような孤立した初晶のうち放射状形状の初晶 5 個の測定結果を図 8 (e)に示す。この場合は，微細初晶集団とは異なり，Ge 濃度が高くなっている。以上の結果は，複合鋳込みにおける微細な初晶の起源が 2 次溶湯にあることを示している。一方，複合鋳込み鋳塊における孤立した粗大な初晶については，図 8 (e)の結果から，1 次溶湯の混合割合の多い高 Ge 濃度の溶湯部分から晶出したものと推測される。

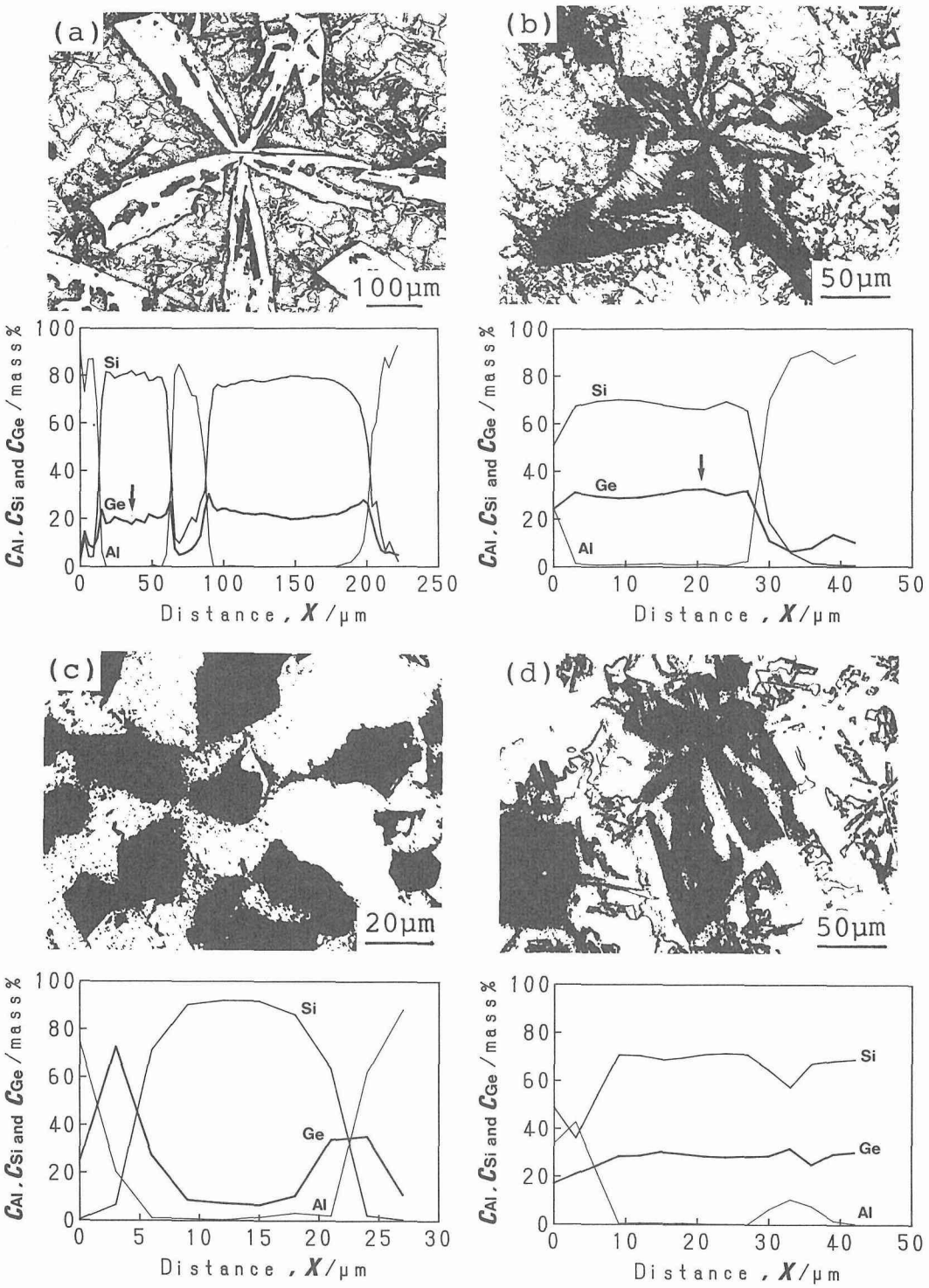

図7　Al-25.5%Ge-16%Si 合金鋳塊の初晶粒子内の濃度分布
(a) 通常鋳込み鋳塊　(b) くさび形鋳塊　(c) 複合鋳込み鋳塊(微細初晶集団内の初晶粒子)
(d) 複合鋳込み鋳塊(孤立した初晶粒子)

3.3　初晶微細化機構

以上の検証結果を総合すると，第一に，1次凝固殻からの核生成サイトの供給の有り得ない条件でも複合鋳込みにより初晶Siが微細化することが示された。特に［AlCu33-AlSi32］の複合鋳込みでは，［AlSi12-AlSi32］の場合に匹敵する微細化効果がみられた。この結果は，［AlSi12-AlSi32］複合鋳込みの初晶微細化に対する1次凝固殻の寄与の可能性を完全に否定するものではないが，少なくとも主要な起源が別にあることを示唆している。第二に，Al-Ge合金を1次溶湯に用いた複合鋳込みでは，微細な初晶は1次溶湯と2次溶湯の完全混合以前に2次溶湯側から晶出することが示された。2次溶湯内での多発的核生成を説明し得る初晶微細化機構としては以下のモデルが考えられる。

鋳型内の1次溶湯と2次溶湯の混合のような均一相の液－液混合は，循環流や乱流渦の運動によって流体塊が変形・分散する流体力学的な過程（対流混合[13]）とこれに並行して進行する分子拡散（拡散混合[13]）との複合過程と見なされる。対流混合は溶質の巨視的分布の均一化をもたらすと同時に拡散混合を促進する。通常，対流混合による熱と溶質の輸送速度は同程度だが，拡散混合では異なり，液体金属では熱伝導が溶質拡散よりも著しく速い。このため溶湯間の温度差の解消に比べて濃度差の解消が遅れることになる[14]。一方，対流混合による熱的拡散の促進が2次溶湯の冷却速度を増大させるため，2次溶湯内に比較的大きな過冷却が生じ，初晶の多発的核生成をもたらすことが考えられる。さらに，分散された2次溶湯の流体塊が1次凝固殻や鋳型壁に接近または接触するような場合には，冷却効果はさらに強くなると考えられる。

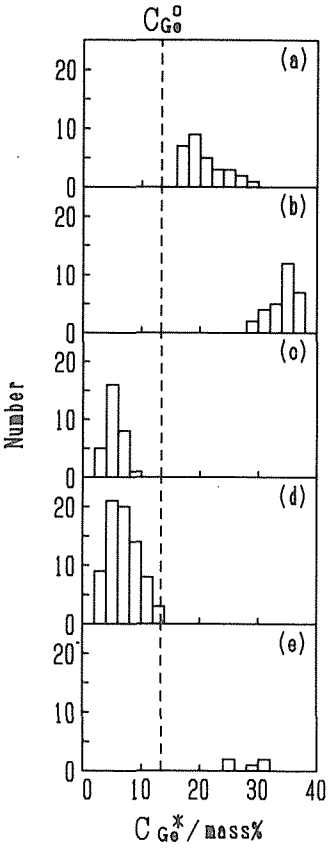

図8　初晶内濃度分布における最小Ge濃度値（C_{Ge}^{*}）を示すヒストグラム
(a) 通常鋳込み鋳塊
(b) くさび形鋳塊
(c) 複合鋳込み鋳塊（1個の島状集団内の微細初晶）
(d) 複合鋳込み鋳塊（15個の島状集団内の微細初晶）
(e) 複合鋳込み鋳塊（孤立した初晶）

図5や図6(c)に見られる微細な初晶の島状集団は，混合過程において初晶の多発的核生成が生じた2次溶湯の流体塊であった領域であり，核生成後も初晶の密集状態が続いたために，個々の初晶粒子の成長が抑えられて微細化したものと考えられる。一方，島状集団外に疎らに存在した初晶や島状集団外周部の初晶は溶質の十分な供給を受けて相対的に粗大に成長したものと考えられる。

また，溶湯の温度条件に関しては，2次溶湯の冷却には，1次溶湯の温度は低温である方が有効であり，また2次溶湯の過熱度が小さいほど，より少ない抜熱量で過冷却を生じさせることができる。このように，本モデルでは従来の実験結果[1]をも説明できる。また［Al-AlSi44］複合鋳込みのように1次溶湯および2次溶湯の液相線温度が共に高い場合，混合後の溶湯の過熱度が大きくなるため，核生成した初晶Siが再溶解する機会の多くなることが考えられる。［Al-AlSi44］複合鋳込みの初晶微細化効果が，［AlSi12-AlSi32］の場合ほど顕著でなかったのは，この理由のためと推測される。

図9は［AlSi12-AlSi32］複合鋳込み鋳塊のメニスカスコーナー部に見られた島状集団である。

図中の二つの島状集団内部の初晶 Si 粒径はいずれも約15μm であった。また，島状集団内に0.2mm×0.2mm の正方形領域を設定して Si 相の面積率を測定したところ，いずれも0.33であった。α 固溶体および Si の常温密度（$\rho_{Al}=2.69\times10^3$(kg/m^3)，$\rho_{Si}=2.33\times10^3$(kg/m^3))[15] を用い，α 相の Si 濃度として共晶温度における α 相中の Si の平衡固溶限（1.56%）を仮定して Si の質量分率に換算したところ0.31となり，2 次溶湯の初期組成に近似した値となった。このことは，これらの島状集団が 2 次溶湯の流体塊を起源としていることを示唆している。

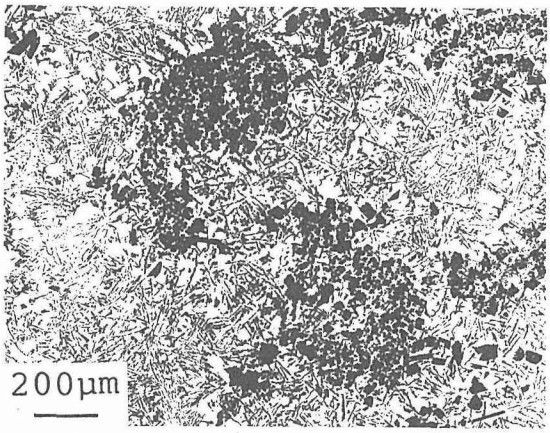

図 9　[AlSi12-AlSi32] 複合鋳込み鋳塊のメニスカスコーナー部に見られた微細初晶の島状集団

ここで，Al-32% Si 合金の過冷度と初晶 Si 粒径との関係を調査した著者らの結果[10] を用いて，初晶 Si 核生成時の島状集団の過冷度を見積ると240K となった。このときの 2 次溶湯流体塊の温度は870K であり，Al-Si 共晶温度よりわずかに20K 高い温度まで過冷したことになる。[AlSi12-AlSi32] 複合鋳込みでは，凝固殻生成時の 1 次溶湯残溶湯の温度が約850K であり，また 1 次凝固殻自体も同程度の温度で溶解することを考えると，少なくとも 2 次溶湯の一部が850K 程度の温度まで過冷却されることは可能と思われる。

4．結　　言

過共晶 Al-Si 合金の複合鋳込み鋳塊における微細な初晶の生成起源を検討した。1 次溶湯にAl-12%Si，2 次溶湯に Al-32%Si を用いた複合鋳込み過程の考察から，初晶核の起源として，1 次凝固殻の非平衡的再溶解により生成する遊離共晶 Si，1 次溶湯との混合途中の 2 次溶湯内で生成する初晶核，および完全混合後の溶湯内で生成する初晶核，の 3 種類が考えられ，各々の実験的検討から以下の結果が得られた。

(1) 初晶微細化に対する 1 次凝固殻中の共晶 Si の寄与の度合を検討するため，Si を含まない組成の 1 次溶湯（Al-33%Cu および Al）を用いた複合鋳込みを行った。その結果，初晶の微細化が確認され，主要な起源が別に存在することが示された。

(2) 1 次溶湯に Al-51%Ge 合金，2 次溶湯に Al-32%Si 合金を用いて複合鋳込みを行い，微細な初晶の Ge 濃度を測定した結果，混合組成から晶出する初晶の最低 Ge 濃度よりも低かったことから，微細な初晶が 2 次溶湯を生成起源としていることが示された。

(3) 2 次溶湯内での初晶の多発的核生成の可能性を説明する微細化機構を提示した。本機構は，液－液混合における熱と溶質の移動速度の相違により 2 次溶湯内で過冷却が生じ，初晶の多発的核生成をもたらすと考えるものである。

(4) Al-12%Si 合金と Al-32%Si 合金の組合せによる複合鋳込み鋳塊のメニスカスコーナー部に見られた微細初晶 Si の島状集団は，Si 質量分率が 2 次溶湯の初期組成に近似していることから，急冷された 2 次溶湯の流体塊を起源としていると考えられる。また，島状集団の初晶 Si 粒径が約15μm であることから約870K まで過冷却されたものと推測される。

参考文献

1) 大参達也，工藤昌行：日本金属学会誌，**54** (1990)， 700.
2) J. L. Murray and A. J. McAlister: Binary Alloy Phase Diagrams, Ed. by T. B. Massalski, American Society for Metals, (1986), 164.
3) J. L. Murray: Binary Alloy Phase Diagrams, Ed. by T. B. Massalski, American Society for Metals, (1986), 106.
4) A. J. McAlister and J. L. Murray: Binary Alloy Phase Diagrams, Ed. by T. B. Massalski, American Society for Metals, (1986), 116.
5) 大笹憲一，大宮光裕，工藤昌行，大参達也：北海道大学工学部研究報告．同時投稿中
6) L. A. Willey: Metals Handbook, vol. 8, Ed. by American Society for Metals, ASM, (1973), 389.
7) 渡辺久藤，佐藤英一郎：軽金属，31(1981), 64.
8) H. L. Lukas: Ternary Alloys vol. 5, Ed. by G. Petzow and G. Effenberg, VCH Verlagsgesellschaft, (1992), 17.
9) H. Song and A. Hellawell: Metal. Trans., 21A (1990), 733.
10) 大参達也，田中康博，工藤昌行：北海道大学工学部研究報告，156 (1991)，1.
11) M. Hansen and K. Anderko: Constitution of Binary Alloys, 2nd. ed., McGraw-Hill, (1958), 87.
12) たとえば，徳田昌則：撹拌を利用した最近の製鋼技術の動向　第100・101回西山記念技術講座，日本鉄鋼協会，(1984)，33.
13) J. R. Bourne: Mixing in the Process Industries, Ed. by N. Harnby, M. F. Edwards and A. W. Nienow, Butterworths, (1985), 171.
14) 国井大蔵：移動速度論II，岩波講座　基礎工学17，岩波書店，(1968)，219.
15) 雄谷重夫，本間梅雄：軽金属鋳物便覧，日本綜合鋳物センター編，丸善，(1965)，10.