



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	NaおよびPの添加を併用した複合鋳込み法による過共晶Al-Si合金の改良処理
Author(s)	大参, 達也; 中寺, 一也; 工藤, 昌行
Citation	軽金属, 42(3), 132-137 https://doi.org/10.2464/jilm.42.132
Issue Date	1992-03-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74620
Type	journal article
File Information	J. Jpn. Inst. Light Met. 42(3)_ 132- (1992).pdf



研究論文

Na および P の添加を併用した複合鋳込み法による
過共晶 Al-Si 合金の改良処理*

大参 達也**・中寺 一也***・工藤 昌行**

Modification of hypereutectic Al-Si alloys by the
Duplex Casting process with addition of Na and P*

Tatsuya OHMI**, Kazuya NAKADERA*** and Masayuki KUDOH**

Modification of Al-22 mass%Si and Al-22 mass%Si-2.5 mass%Mg alloys was examined by combined use of the Duplex Casting process and addition of Na and P. In the Duplex Casting process, two kinds of alloy melts with different compositions were cast in the mold at a given interval. In this study, the combinations of Na-treated Al-12 mass%Si alloy or Na-treated Al-12 mass%Si-5 mass%Mg alloy as the first melt and P-treated Al-32 mass%Si alloy as the second melt were used. In the conventional casting, simultaneous addition of Na and P tends to coarsen the primary silicon crystal. On the other hand, refined primary silicon crystals and modified eutectic silicon crystals are observed in the ingots obtained by combined use of the Duplex Casting process and addition of Na and P. In the vicinity of the side surface of the ingots, markedly refined primary silicon crystals are observed, which show the synergistic effect of the Duplex Casting process and P addition to the second melt. Origin of "Primary Silicon Free Zone" in the ingots is the first melt incompletely mixed. Acceleration of circulation flow of the second melt in the mold alleviates the macrosegregation of primary silicon.

Keywords: hypereutectic Al-Si alloy, microstructure, modification, casting process, solidification

(Received September 4, 1991)

1. 緒 言

過共晶 Al-Si 合金の初晶 Si の微細化はおもに P 添加処理が用いられる。しかし、共晶改良元素である Na が共存すると、P の改良効果が阻害されることが知られており、特に合金中の Mg によりその阻害作用が助長され、初晶と共晶の同時改良が困難になるとされている¹⁾。

一方、著者らは、JIS AC9A 材相当の Si 組成である Al-22%Si 合金*¹を対象として、組成の異なる 2 種類の合金溶湯を時間差をおいて鋳型に鋳込む「複合鋳込み法」の適用を検討し、最初に鋳込む溶湯（一次溶湯）に共晶組成に近い Al-12%Si 合金、後から鋳込む溶湯（二次溶

湯）に液相線温度のより高い Al-32%Si 合金を使用することにより初晶 Si が顕著に微細化されることを見出した²⁾。さらにその微細化機構として、液体金属における熱と溶質の分子拡散速度の相違に注目し、高温・高濃度（高液相線温度）の二次溶湯が低温・低濃度（低液相線温度）の一次溶湯との乱流混合過程で高濃度を保ったまま急冷されることにより、二次溶湯内で初晶 Si のおびただしい核生成が起これと考えた³⁾。この機構に立脚すると、Na 添加した一次溶湯と P 添加した二次溶湯を用いて複合鋳込みを行うことにより、二次溶湯内での初晶 Si の晶出過程では、Na の影響を受けることなく P と急冷の相乗効果により多数の初晶 Si を核生成させることができると考えられる。さらに、その後の混合の進行に

*¹ 本報では、濃度はすべて質量%とする。

* 軽金属学会第78回春期大会（平成2年5月）で一部発表。

** 北海道大学工学部（札幌市）。Faculty of Engineering, Hokkaido University (Sapporo-shi, Hokkaido).

*** 北海道大学大学院（札幌市）。Graduate student, Hokkaido University (Sapporo-shi, Hokkaido).

より一次溶湯中の Na が溶湯全体に行き渡り、共晶凝固段階で Na の改良効果が発揮されるならば、初晶と共晶を同時に改良できることになる。そこで、本研究では過共晶 Al-Si 2 元合金およびこれに Mg を加えた Al-Si-Mg 系合金を対象に、複合鋳込み法と Na および P の添加を併用した実験を行って初晶と共晶の改良の程度を調べ、初晶・共晶同時改良の可能性を検討した。

2. 実験方法

実験装置を Fig. 1 に示す。鋳型は内径 80 mm、外径 120 mm、高さ 130 mm の黒鉛製円筒に厚さ 20 mm の断熱レンガ製底盤を取り付けたものである。2 段階の鋳込み操作に対応するため、鋳型上部に設置されたルール上を一次溶湯用の断熱レンガ製タンディッシュ（内径 100 mm、ノズル径 40 mm）と、二次溶湯用の黒鉛製タンディッシュ（内径 60 mm）を内蔵した電気炉とが、独立して移動できるようになっている。二次溶湯用タンディッシュ底部の溶湯放出ノズルにはおもに内径 15 mm の石英管を用いたが、二次溶湯の鋳込み流による攪拌強度の影響を調べる目的で、一部、内径 10 mm または 25 mm の石英管を用いた実験も行った。鋳塊の目標重量は 1.1 kg である。また混合後の平均組成は Al-22%Si および Al-22%Si-2.5%Mg の 2 種類とし、一次溶湯を Al-12%Si または Al-12%Si-5%Mg、二次溶湯を Al-32%Si とし、各々 0.55 kg を用いた。Al-Si-Mg 合金の Mg 組成は、安達らの報告¹⁾をもとに Na・P 同時添加処理によ

る初晶・共晶同時改良を阻害するのに十分な含有量として採用された。鋳込み温度は、一次溶湯が 953 K、二次溶湯が 1173 K で、一次鋳込みから二次鋳込みまでの時間間隔を 10 s とした。

実験では、各添加処理による効果を見るために、(a) 無処理、(b) 一次溶湯への Na 添加、(c) 二次溶湯への P 添加、および (d) 一次溶湯への Na 添加と二次溶湯への P 添加の併用の 4 種類の処理を行い、組織に及ぼす影響を調査した。また、Al-Si 2 元系の複合鋳込みについては、(e) 一次溶湯への P 添加の実験も行った。Na 添加には NaF と NaCl の 1 : 1 混合塩を用い、黒鉛製するつば内で 1073 K に温度保持した溶湯中に混合塩を添加して 2~3 s 攪拌した後、300 s 静置した。Na 混合塩の添加量は、Na 単独添加の場合には鋳塊重量の 2%、P 添加と併用する場合には 4% とした。P の添加には Cu-15%P を用い、添加量を鋳塊重量に対し 0.1%P 相当として、これを 1173 K の溶湯に添加して 900 s ごとに 180 s 攪拌を加えながら 3600 s 保持した。

対照実験として、(a) 無処理、(b) Na 添加、(c) P 添加および (d) Na 添加と P 添加の併用の 4 種類の処理を施した Al-22%Si 合金および Al-22%Si-2.5%Mg 合金の通常鋳込み実験を行った。溶湯重量は 1.1 kg、鋳込み温度は 1073 K とした。Na および P の添加処理条件は複合鋳込みの場合と同様にした。なお Al-22%Si-2.5%Mg 合金の P 添加処理は、Al-Si 2 元合金溶湯に P を添加し、1103 K まで冷却した段階で Mg を加えて最終組成とした。また、Na・P 併用の場合は、(1) P 添加、(2) Mg の溶解 (Al-22%Si-2.5%Mg 合金の場合)、(3) Na 添加の順に行った。このほかに、Na と P の添加歩留まりが溶湯量の影響を受ける可能性を考慮し、処理条件を複合鋳込み実験と同様にするために、溶湯を二分して Na 添加と P 添加を別々の溶湯に施し、両溶湯をアルミナるつば内で混合した後、ただちに鋳型に鋳込む実験も行った。ここで Al-22%Si-2.5%Mg 合金の場合、Mg は Na 処理を行う溶湯側に全量を溶解した。

なお、Mg を含む合金には酸化防止のため Al-2.52%Be 合金を 1 g 添加した。

3. 実験結果および考察

3.1 初晶と共晶の同時改良

3.1.1 通常鋳込み鋳塊における改良処理の効果

Fig. 2 に Al-22%Si 合金の通常鋳込み鋳塊中央部におけるマイクロ組織写真の例を示す。無処理材の場合、初晶 Si は粗大で共晶 Si は針状であるのに対し、Na 単独添加では共晶 Si が、また P 単独添加では初晶 Si が改良されている。一方、Na 添加・P 添加併用の場合、共晶の改良程度は良好だが、初晶は P 単独添加に比べて著しく

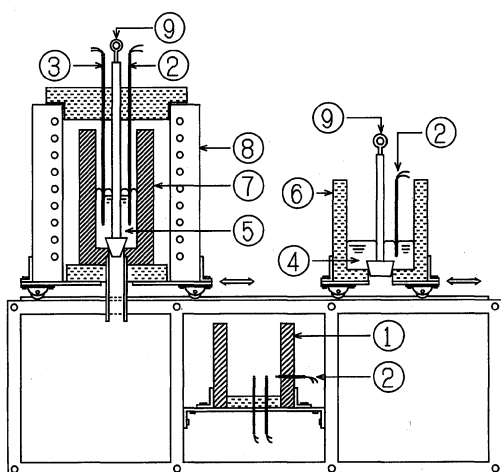


Fig. 1 Experimental apparatus for the Duplex Casting process.

- ① graphite mold, ② thermocouples for measurement, ③ thermocouples for temperature control of second melt, ④ first melt, ⑤ second melt, ⑥ tundish for first melt, ⑦ tundish for second melt, ⑧ electric furnace, ⑨ stopper

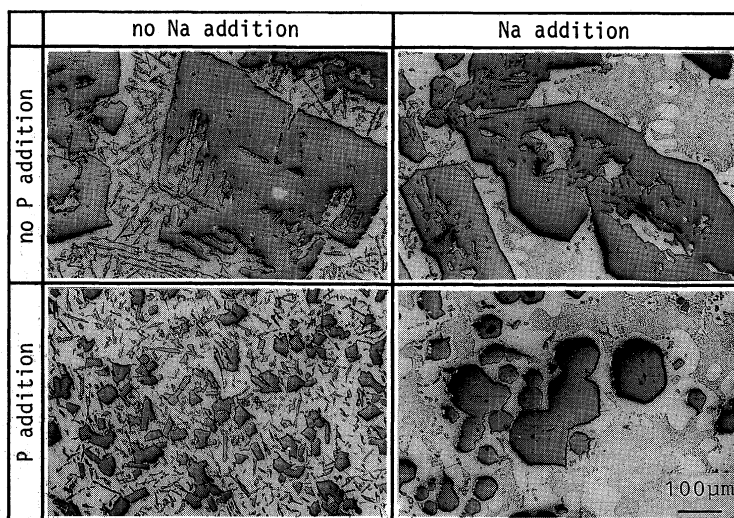


Fig. 2 Micrographs of conventionally cast Al-22%Si alloy ingots showing the effects of Na or P addition on eutectic and primary Si.

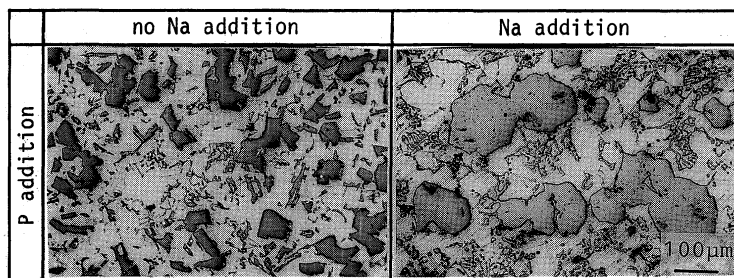


Fig. 3 Micrographs of conventionally cast Al-22%Si-2.5%Mg alloy ingots with P addition and with Na and P addition.

粗大化している。**Fig. 3**に Al-22%Si-2.5%Mg 合金の場合の P 添加材と Na・P 添加材の結果を示す。無添加材および Na 添加材については、Mg の含有により Al-Si 2 元共晶とともに Al-Si-Mg₂Si 3 元共晶が生じること以外は、Al-Si 2 元系とほぼ同様であった。**Fig. 3**によると、P 添加材では初晶は微細化するが、Al-22%Si の場合よりは粗く、従来報告されているように^{4),5)}、Mg 自体にも P の改良効果をいくぶん阻害する傾向がある。Na・P 併用の場合、初晶は粗大化し、共晶の改良も不十分である。

Fig. 4に、Na 添加溶湯と P 添加溶湯を混合した後に鋳型に通常鋳込みした鋳塊のミクロ組織を示す。**Fig. 4(a)**は Al-22%Si、**(b)**は Al-22%Si-2.5%Mg である。それぞれ **Fig. 2** および **Fig. 3** の Na・P 併用材と同じ組織になっている。

以上の結果から、本実験における Na および P の添加条件では Al-22%Si、Al-22%Si-2.5%Mg のいずれの場

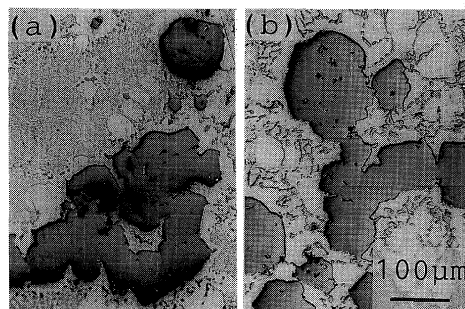


Fig. 4 Micrographs of conventionally cast (a) Al-22%Si and (b) Al-22%Si-2.5%Mg alloy ingots. Na-treated melt and P-treated melt were mixed immediately before casting.

合も、Na・P 併用処理により初晶が粗大化すること、また、溶湯を二分して別々の処理を施した後に混合する方法によっても同じ結果が得られることが確認された。

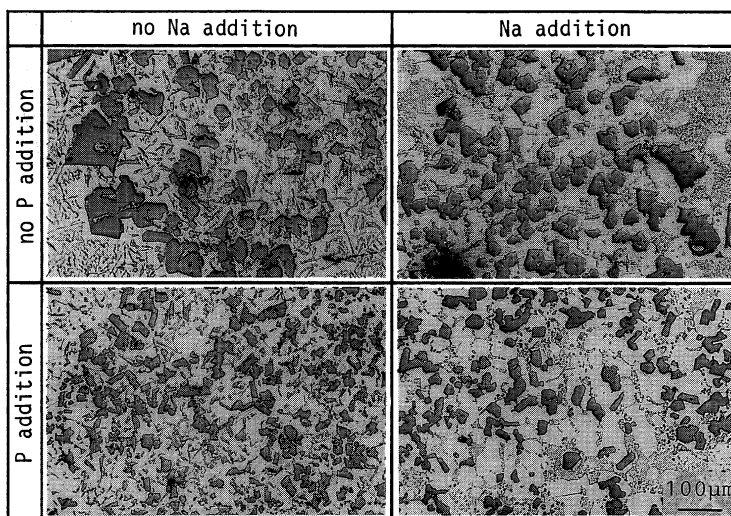


Fig. 5 Micrographs of Al-22%Si alloy ingots produced by the Duplex Casting process showing effects of Na or P addition.

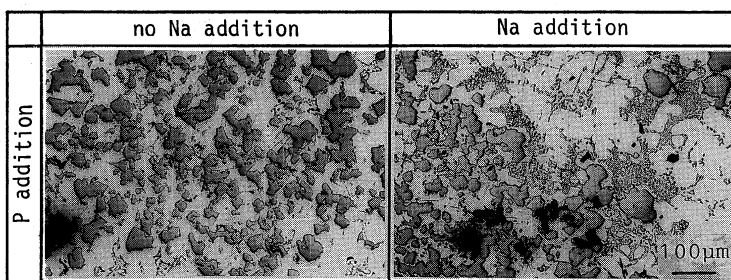


Fig. 6 Micrographs of Al-22%Si-2.5%Mg alloy ingots produced by the Duplex Casting process with P addition and with Na and P addition.

3.1.2 複合鋳込み法と改良処理の併用効果

Fig. 5 に Al-Si 2 元系の複合鋳込み鋳塊中央部のミクロ組織を示す。無処理の複合鋳込み材では、すでに報告したように²⁾、微細な初晶 Si が密集して島状の集団を形成する一方、比較的粗大な初晶 Si がこの集団の周囲や初晶 Si の疎らな領域に孤立して存在する傾向が見られた。無処理にもかかわらず、初晶 Si 集団内部の初晶 Si の微細化程度は **Fig. 2** の P 添加通常鋳込み材に匹敵する。Na 添加材でも無添加材と同様に複合鋳込みの効果により初晶 Si が微細化し、一方、共晶は Na により改良されている。P 添加材では無処理材にみられた粗大な孤立初晶 Si がみられず、すべての初晶 Si が微細化された。鋳塊中央部における組織の比較では、初晶 Si 粒径は P 添加通常鋳込み材と同程度であった。一方、鋳壁近傍の組織では P 添加と複合鋳込みの相乗効果によるきわめて微細な初晶 Si が見られたが、このことは次節で示す。Na・P 併用の複合鋳込み材では初晶と共晶の

同時改良組織が得られた。鋳塊縦断面全域の調査によると、**Fig. 5** に見られるような初晶・共晶ともに完全に改良された組織は主として鋳塊中央部に見られた。この領域の周囲には初晶は微細だが共晶の改良が不完全でやや粗い粒状の共晶 Si の見られる領域も存在したが、鋳塊内には粗大な初晶 Si および針状共晶 Si はまったく見られず、本法による同時改良の可能性が示唆された。

Fig. 6 に Al-Si-Mg 系の複合鋳込みの P 添加材および Na・P 添加材の組織を示す。無処理材および Na 添加材に関しては、Al-Si 2 元系の場合と同様の組織であった。**Fig. 6** によると、P 添加材は **Fig. 3** の P 添加通常鋳込み材よりも初晶 Si は微細になっている。一方、Na・P 併用材では、微細な初晶 Si が密集し共晶が粒状化した微小領域と相対的に大きな初晶 Si が分散し共晶の改良が著しく進んだ微小領域とがまだら状に混在した組織となり、両領域の境界において初晶と共晶の同時改良組織がみられたが、Al-Si 2 元系の場合のような広範囲にわた

る完全な同時改良領域はみられなかった。また、Al-Si 2 元系の場合と同様、粗大初晶 Si および針状共晶 Si は見られなかった。

3.2 初晶 Si 微細化に及ぼす複合鋳込み法と P 添加処理の相乗効果

Fig. 7 は Al-Si 2 元系合金鋳塊の鋳壁近傍（鋳塊底部から高さ約 35 mm，鋳塊側面から約 1~5 mm）で最も微細な初晶 Si の見られた領域のミクロ組織写真である。Fig. 7(a) は P 添加通常鋳込み材，(b) は無処理の複合鋳込み材，(c) は P 添加複合鋳込み材，(d) は Na・P 添加複合鋳込み材，(e) は一次溶湯に P を添加した複合鋳込み材である。P 添加複合鋳込み材の初晶 Si は，P 添加通常鋳込み材および無処理複合鋳込み材のいずれと比較しても著しく微細であり，P 添加処理と複合鋳込み法の相乗効果が明瞭にみられる。またこの相乗効果は一次溶湯に Na が添加された場合でも消失しないことが(d) から観察される。一方，(e) から，P が一次溶湯に添加された場合には相乗効果は生じないことが確認される。なお Al-Si-Mg 系の実験でも同様の結果が得られた。これらの結果は，P を含む二次溶湯が複合鋳込み過程で急冷

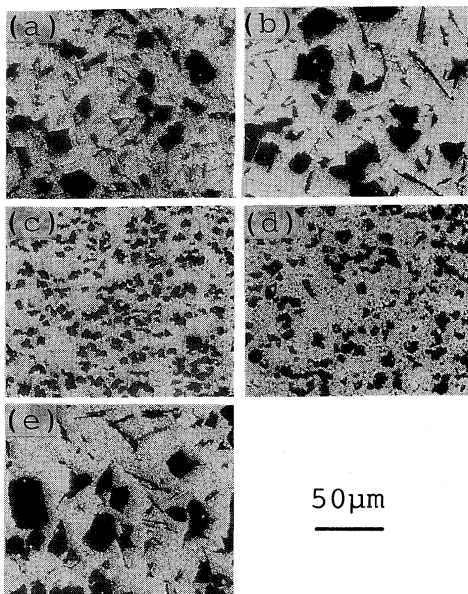


Fig. 7 Microstructures in the vicinity of the side surface of Al-22%Si alloy ingots.

- (a) conventional casting with P addition. (b) Duplex Casting process without addition. (c) Duplex Casting process with P addition to the second melt. (d) Duplex Casting process with addition of Na to the first melt and P to the second melt. (e) Duplex Casting process with P addition to the first melt.

され，初晶 Si の著しい微細化が生じるとした当初の予想と一致し，著者らの初晶微細化機構モデル³⁾の妥当性を支持している。

3.3 Na・P 添加複合鋳込み鋳塊のマクロ偏析

Fig. 8 は，各々(a) Na 添加，(b) Na・P 添加を併用した Al-Si 2 元合金の複合鋳込み鋳塊の縦断面のマクロ偏析を比較したもので，縦断面のマクロ組織に透明な 1 mm 方眼紙を重ね，肉眼観察により 1 mm 角方眼内に初晶 Si が認められなかった領域（PSFZ と称することにする²⁾）を□により図示している。Na 添加材では，PSFZ はほぼ鋳塊全域に分布しているのに対し，Na・P 添加材では，PSFZ はメニスカスコーナ周辺に集中している。なお，無処理材と Na 添加材，また P 添加材と Na・P 添加材との間に各々類似の傾向がみられ，二次溶湯への P の添加の有無が PSFZ の分布傾向を特徴付けていることが認められた。

複合鋳込み過程の水モデル観察⁶⁾によると，タンディッシュノズルから放出された二次溶湯は，垂直下方への噴流として鋳型底に衝突して底部に沿って広がり，さらに側壁に沿って上昇する流動パターンをとる。一般に，湯面から垂直下方への軸対称噴流においては，メニスカスコーナ周辺が難混合領域になるが⁷⁾，この領域は Na・P 添加材の PSFZ の集中分布領域と一致する。またミクロ組織観察によると，PSFZ の共晶組織は顕著に改良されており，わずかに初晶 Si が存在している。また PSFZ 内の初晶 Si は近傍の初晶 Si 密集領域内の初晶 Si と比較すると相対的に粗大であった。これらのことから PSFZ の起源の主体は未混合の一次溶湯であると推測される。このようにマクロ的な混合が不十分となった要因としては，二次溶湯に P が添加されたことにより初晶 Si の核生成が容易になり，二次溶湯鋳込み後の初期の段階で初晶 Si が晶出し二次溶湯の見かけの粘性が増大したため，マクロな循環流が形成され難くなり，P 添加

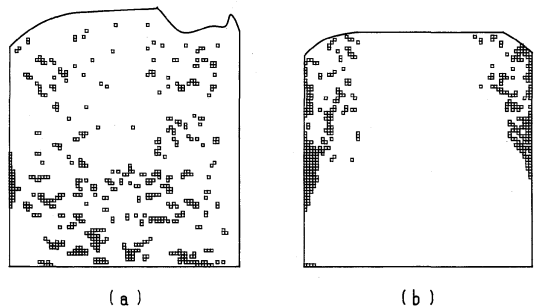


Fig. 8 Macrosegregation patterns on the vertical cross section of Al-22%Si alloy ingots produced by the Duplex Casting process with (a) Na addition and (b) Na and P addition.

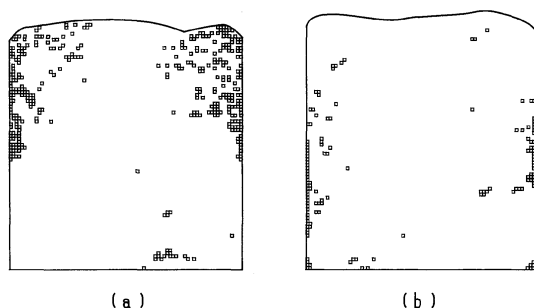


Fig. 9 Effect of the tundish nozzle diameter for second melt on the macrosegregation patterns of Al-22%Si alloy ingots produced by the Duplex Casting process with Na and P addition.
(a) 10 mm nozzle diameter, (b) 25 mm nozzle diameter.

しない場合のような PSFZ の分散ができなかったものと推測される。このような観点から、Na・P 添加材のマクロ偏析パターンに及ぼす二次溶湯用タンディッシュノズル径の影響を調べた。Fig. 9 に (a) 内径 10 mm および (b) 内径 25 mm のノズルを用いた場合の PSFZ 分布を示す。なお、Fig. 8 の実験では 15 mm 径のノズルを用いている。本結果から、内径を 25 mm に増加すると PSFZ が軽減することが分かった。すなわち鋳込み速度を増加させ攪拌を促進することにより循環流の停滞が防止できたものと思われる。

Al-Si-Mg 系の複合鋳込み鋳塊のマクロ偏析は、無処理材および Na 添加材では Al-Si 2 元系と同様であったが、P 添加材および Na・P 添加材については Al-Si 2 元系の場合のような顕著な PSFZ が見られず、マクロ的には比較的均一な混合状態であった。一方、Na・P 添加材のまだら状マイクロ組織 (Fig. 6) における初晶 Si の疎な領域については、PSFZ のマイクロ組織との類似から、微分散された一次溶湯を起源としているものと思われる。すなわち、一次溶湯と二次溶湯との混合過程において、各溶湯は比較的微細な流体塊として分散されたが、流体塊間の溶質拡散が不十分であったため、一次溶湯を起源とするマイクロ PSFZ と、二次溶湯を起源とする微細初晶 + 粒状共晶の領域との混在組織になったものと考えられる。Al-Si-Mg 系における溶湯の混合状態が Al-Si

2 元系の場合と異なる要因については、Mg の含有による一次溶湯の粘性や溶湯間の界面張力の変化等が考えられるが、詳細は不明である。

4. 結 言

Al-22%Si 合金および Al-22%Si-2.5%Mg 合金を対象として、複合鋳込み法に Na と P の添加を併用した実験を行い、得られた鋳塊の初晶および共晶の改良の程度を調査することにより、本法による初晶・共晶同時改良の可能性および初晶 Si の微細化に及ぼす複合鋳込みと P 添加の相乗効果の有無について検討した。得られた結果を要約して以下に示す。

(1) Na と P を添加した通常鋳込み材では初晶 Si の著しい粗大化が生じたのに対し、Na・P 添加複合鋳込み材では初晶の粗大化を抑制することが可能であった。また、鋳塊全域で共晶の改良が見られたが、局所的には共晶の改良の不完全な領域がみられた。

(2) 初晶 Si の微細化に及ぼす複合鋳込みと P 添加の相乗効果が、鋳壁近傍の組織において顕著にみられた。この相乗効果は、Na を添加した一次溶湯を用いても同様に見られた。

(3) Na・P 添加複合鋳込み鋳塊の PSFZ はおもに未混合の一次溶湯を起源としており、二次溶湯用タンディッシュのノズル径を大きくして溶湯の攪拌強度を増加させ、循環流の停滞を防ぐことにより、PSFZ 型マクロ偏析を軽減することができた。

参 考 文 献

- 1) 安達 充, 権田峰夫: 軽金属, **37** (1987), 473.
- 2) 大参達也, 工藤昌行: 日本金属学会誌, **54** (1990), 700.
- 3) 大参達也, 田中康博, 工藤昌行: 日本金属学会誌, **56** (1992), 96.
- 4) 山本龍太郎, 田多井明, 本郷民雄, 友弘一郎: 軽金属, **18** (1968), 155.
- 5) 津田昌利, 江川勝一: 鋳物, **44** (1972), 405.
- 6) 大参達也, 田中康博, 工藤昌行: 北海道大学工学部研究報告, **157** (1991), 23.
- 7) B. K. Revill: *Mixing in the Process Industries*, Ed. by N. Harnby, M. F. Edwards and A. W. Nienow, Butterworths, (1985), 150.