



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	過共晶Al-Si合金の複合鑄込みにおける二次溶湯流体塊の過凝固挙動
Author(s)	大参, 達也; 工藤, 昌行; 大笹, 憲一 他
Citation	軽金属, 44(2), 91-96 https://doi.org/10.2464/jilm.44.91
Issue Date	1994-02-28
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74622
Type	journal article
File Information	J. Jpn. Inst. Light Met. 44(2)_ 91- (1994).pdf



研究論文

過共晶 Al-Si 合金の複合鋳込みにおける 二次溶湯流体塊の過冷凝固挙動

大参 達也*・工藤 昌行*・大笹 憲一*
伊藤 洋一*・松浦 清隆*・石井 邦宜*

Undercooling and solidification behavior of fluid clumps of second-poured
melt of hypereutectic Al-Si alloy in Duplex Casting process

Tatsuya OHMI*, Masayuki KUDOH*, Kenichi OHSASA*
Youichi ITOH*, Kiyotaka MATSUURA* and Kuniyoshi ISHII*

The primary silicon crystals of hypereutectic Al-Si alloys are reported to be refined by the Duplex Casting process (a two-step casting of two molten alloys with different composition; i.e., “the first alloy” with lower liquidus temperature and “the second alloy” with higher liquidus temperature). Recently, concerning the refining mechanism, the authors have proposed that copious nucleation of primary silicon crystals takes place in the second alloy which is rapidly cooled and highly undercooled during mixing with the first alloy. The purpose of this study is to investigate the degree of undercooling and the solidification behavior of the fluid clumps of the second alloy which are thought to form the clustering structures of fine primary crystals. The relationships between the degree of undercooling and the primary silicon size of Al-32 mass%Si and Al-22 mass%Si alloys were obtained by use of three solidification techniques: (1) air-cooling or immersion into a metal bath of melt-filled graphite crucible, (2) casting in a wedge-shaped copper mold, and (3) melt-injection into a lead bath. The primary silicon size of the finest cluster observed in the ingot produced by the Duplex Casting process with the combination of Al-12 mass%Si alloy and Al-32 mass%Si alloy is 15 μm , and the corresponding undercooling is estimated at 243 K.

Keywords: hypereutectic Al-Si alloy, solidification structure, undercooling, primary silicon, refinement

(Received June 30, 1993)

1. 緒 言

複合鋳込み法は、組成の異なる二種類の合金溶湯を鋳型に時間差注湯する手法である。著者らは、過共晶 Al-Si 合金に対して本手法の適用を試みた結果、低シリコン濃度（低液相線温度）の一次溶湯を先に鋳型に注入して部分的に凝固し始める程度まで温度を低下させ、これに高シリコン濃度（高液相線温度）の二次溶湯を追加注入して、両者を鋳型内で混合させることにより、初晶シリコン粒子を顕著に微細化できることを見出し、以下のような初晶微細化機構を提案した^{1)~3)}。すなわち、異種合金溶湯の乱流混合過程において、熱と溶質の分子拡散

速度の相違から、二次溶湯がその高い液相線温度を維持したまま急冷され、これにより二次溶湯の流体塊内に大過冷却が生じて、初晶の多発的核生成が起こる。このとき、溶湯混合以前に一次溶湯内に生じた凝固殻が溶湯混合過程で再溶解する際に溶融潜熱を吸収し、二次溶湯の冷却を促進する結果、初晶が著しく微細化される。

本機構の定量的な理解には、溶湯の微視的混合過程と二次溶湯内での結晶生成とを同時に把握する必要がある。しかし、実際の複合鋳込み過程において、乱流により変形分散する二次溶湯の流体塊内での温度・濃度の変化を直接追跡することはきわめて困難であり、二次溶湯に生じる局所的な過冷却の程度も不明である。

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

一方、複合鋳込み鋳塊の組織中には、二次溶湯の流体塊が初期組成を維持したまま最終凝固に至ったものと考えられる微細初晶粒子の島状集団³⁾が観察される。そこで、本研究では、これらの島状集団に着目し、各種の冷却方法により作製した過共晶 Al-Si 合金の凝固組織との比較から、二次溶湯流体塊の凝固過程、とりわけ初晶核生成時の過冷度や冷却速度に関する基礎的知見を得ることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 複合鋳込み実験

既報^{1)~3)}の複合鋳込み実験手法により、半径40 mm、高さ約85 mmの円柱状鋳塊試料を作製した。使用した鋳型は、内径80 mm、外径120 mm、高さ130 mmの黒鉛製円筒に厚さ20 mmの断熱れんが製底盤を装着したものである。作製条件としては、一次溶湯には Al-12 mass%Si 合金 (0.55 kg) を、二次溶湯には Al-32 mass%Si 合金 (0.55 kg) を各々使用し、混合組成が Al-22 mass%Si となるようにした。また、鋳込み温度はいずれも液相線温度以上50 K とし、一次鋳込みから二次鋳込みまでの時間間隔を7 s とした。

2.2 比較試料の作製方法

Al-32 mass%Si 合金および Al-22 mass%Si 合金を対象とし、広範囲の冷却条件と初晶粒径を得るために、以下に示す三種類の凝固手法を用いた。

(1) 黒鉛製の小径るつぼを用いた静置冷却

実験に用いた装置の形状を Fig. 1(a) に示す。るつぼは、内径4 mm、外径7 mm、長さ30 mmの円筒形であ

り、その上部は、アルミナ管のジョイントと石英管を介して、ろうと状の黒鉛製ホルダに接続している。ホルダは溶湯注入時には、鋳込み口となる。また、厚さ5 mmのるつぼ底部には溶湯注入時の空気の抜け穴として、1 mm 径の穴があけてある。るつぼ内に入る溶湯は約1 gである。測温用の熱電対は、0.32 mm 径の K 熱電対で、るつぼ底から17.5 mmの高さに設置した。実験手順としては、装置全体を電熱線炉内で液相線温度以上の所定の温度まで昇温し、小径るつぼに合金溶湯を注入した後、炉外に出して空冷するか、または小径るつぼの部分のみを金属浴へ浸漬することにより急冷した。金属浴には、853 K に保持した Al-12 mass%Si 合金と473 K に保持した Sn-Pb 共晶合金との二種類を用いた。前者の浴を用いた場合、試料は863 K まで浴中で冷却し、その後空中に引き上げて空冷した。後者の浴では、試料を引き上げる温度は673 K とした。

(2) くさび形銅鋳型への鋳造

鋳型形状および熱電対設置位置を Fig. 1(b) に示す。図中では上部が平面図、下部が立面図を示している。鋳込みに使用した合金の質量は約100 g である。鋳込み温度は、液相線温度より50 K 高い温度とし、くさび先端から10 mm と20 mm の高さ位置における冷却速度と過冷度および初晶粒径を測定した。また、冷却速度と過冷度との関係を調べる目的で、くさび先端から10 mm、20 mm、30 mm の高さに熱電対を設置し、種々の鋳込み温度で鋳込む実験も行った。

(3) 鉛浴中への溶湯の直接噴出

上記の(1)と(2)の方法では、最も冷却速度を大きくした

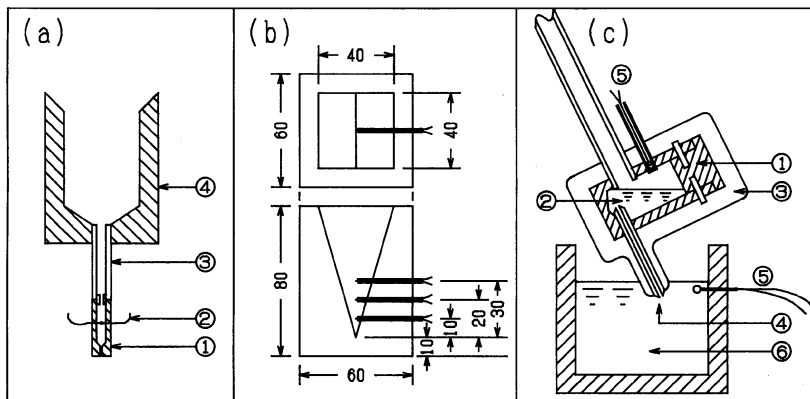


Fig. 1 Apparatus for preparation of reference specimens solidified under various conditions.

- (a) graphite crucible for air-cooling or immersion into metal bath: ① graphite crucible, ② thermocouple, ③ quartz tube, ④ graphite holder
- (b) wedge-shaped copper mold
- (c) apparatus for melt injection: ① graphite container, ② alloy melt, ③ insulation, ④ nozzle, ⑤ thermocouple, ⑥ lead bath

場合でも、Al-Si 共晶温度 (850 K) まで過冷却させることができず、また、初晶の微細化程度も不十分であったため、所定温度に制御した鉛浴中に合金溶湯を直接噴出して急冷する実験を試みた。用いた装置を Fig. 1(c) に示す。図は溶湯噴出時の状態を示している。装置の基本的構造は、合金を溶解・保持する黒鉛製容器に、エアコンプレッサに接続するパイプと噴出ノズル (内径0.8 mm) とを取り付けたものである。実験では、はじめに合金14 g を封入した黒鉛製容器を電熱線炉中で昇温し、液相線温度以上100 K で3600 s 保持して、合金を完全に溶解した。温度保持の後、別の炉で温度制御している鉛浴中にノズルを浸漬し、同時にエアコンプレッサにより容器内にゲージ圧196 kPa の圧力をかけ、試料溶湯を浴中に噴出させた。噴出終了後、鉛浴の容器ごと炉から取り出して、約0.7 K/s の冷却速度で空冷し、浴温度が673 K になった時点で、密度差で湯面に浮いた試料をすくい取り、常温まで冷却させた。噴出時の浴の温度は、Al-32 mass%Si 合金については、903 K, 843 K, 753 K の三種類、Al-22 mass%Si 合金については、823 K の一種類とした。

なお、溶湯の最高過熱温度は、すべての実験を通じて、Al-32 mass%Si 合金では1253 K, Al-22 mass%Si 合金では1123 K に統一した。

また、温度の計測・記録には、データアクリジションコントローラとパーソナルコンピュータのシステムを使用した。本システムでは、各熱電対に対応するチャンネルの順に0.02 s ごとのサンプリング時間を割り当て、この時間内の入力値の積分から得られる平均値をサンプリングデータとする方式をとっている。得られた冷却曲線において、液相線温度以下の温度で冷却曲線の傾きが変化する点を凝固開始点とみなし、液相線温度となった点から凝固開始点までの冷却曲線の傾きから冷却速度を求めた。また、液相線温度と凝固開始温度との差を過冷度とした。過冷度の測定誤差は、冷却速度および使用する熱電対の数に比例して増大する可能性があるが、熱電対の応答特性⁴⁾とサンプリング方式を考慮して検討した結果、最も誤差の大きい場合で約20 K 程度となるものと推定された。

2.3 初晶粒径の測定

小径るつばの静置冷却およびくさび型鑄造で得られた比較試料については、熱電対先端部近傍の5 mm² の領域における初晶シリコンの粒径 (絶対最大長^{1),3)}) を画像処理装置を用いて測定した。鉛浴への直接噴出実験では、噴出合金は鉛中に分散した種々の大きさの島状領域として観察された。大きな島状領域のほとんどは不定形状で、領域内部の初晶粒径は領域ごとに大きく異なっていたが、小さな粒滴状の島状領域では、初晶粒子が比較

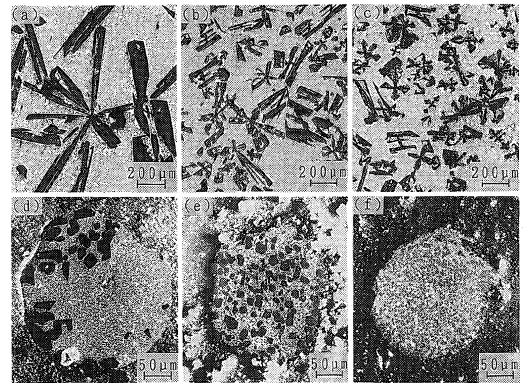


Fig. 2 Solidification structures of Al-32 mass%Si alloy.

- (a) air-cooled small ingot
- (b) small ingot cooled by immersion into Sn-Pb alloy bath
- (c) ingot cast into wedge-shaped mold (observed position: 10 mm from the tip)
- (d), (e), (f) droplet produced by melt injection (bath temperature: 903 K, 843 K, 753 K)

的微細で、粒径のばらつきも小さくなる傾向がみられた。そこで、直径200~300 μm 程度の比較的小さな島状領域のうち特に初晶の微細なものを選んで、初晶粒径を測定した。このとき、測定した初晶粒子数は200個以上とした。

3. 結果および考察

3.1 冷却条件と凝固組織

Fig. 2 に、Al-32 mass%Si 合金試料の凝固組織の光学顕微鏡写真を示した。Fig. 2(a) は、空冷試料の組織であり、初晶は粗大で、複雑に発達した成長形態を持っている。Fig. 2(b) は、小径黒鉛るつばを Sn-Pb 共晶合金浴へ浸漬した実験の試料であり、初晶はより微細になっているが、結晶形態は空冷の場合とよく似ている。Fig. 2(c) は、くさび形鑄塊の先端から10 mm の位置の組織で、初晶の大きさは(b) の場合に比較的近い。Fig. 2(d)~(f) は、鉛浴への噴出実験で得られた粒滴状の島状領域の断面組織である。鉛浴の温度が低くなるとともに初晶が微細化している。なお、Al-22 mass%Si 合金についても、Al-32 mass%Si の場合に類似した結果が得られた。

また、903 K の鉛浴に噴出した Al-32 mass%Si 合金試料中には、通常の鑄造材には見られない特異な形態の初晶を持つ島状領域が観察された。Fig. 3 にその例を示す。ここでは、島状領域の外周部に晶出した初晶が連結して、シリコン相の外殻を形成しつつある様子が観察される。これは、この試料の特異な温度履歴に由来するも

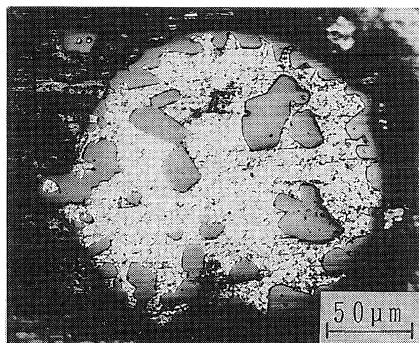


Fig. 3 Silicon shell formation on the surface of the droplet of Al-32 mass%Si alloy injected into lead bath of 903 K.

のと考えられる。すなわち、噴出された溶湯の液滴が鉛浴との接触により浴温近傍まで急冷される際に、最も強い冷却を受ける液滴の外周に多数の初晶粒子が生成し、その後、試料全体が鉛浴の冷却とともに徐冷凝固したため、それらの初晶が液滴内部からの十分な溶質の供給を受け、相互に連結し得るまで成長したものと推測される。

3.2 過冷度と初晶粒径

Fig. 4 は、Al-32 mass%Si 合金試料のうち初晶の最も粗大だった小径のつぼの空冷試料と、最も微細だった 753 K の鉛浴への直接噴出試料、およびくさび形鋳塊先端から 10 mm の位置における初晶粒径分布を対数正規確率紙上にプロットしたものである。いずれもほぼ直線となり、粒径分布は近似的に対数正規分布に従っているとみなすことができる。他の試料についても同様に対数正規分布に近い分布が得られたことから、初晶粒径の評価には幾何平均値を用いるのが適当であると判断した。

一般に、過共晶 Al-Si 合金の凝固時の冷却速度を大きくすると、過冷度が増大するとともに初晶シリコンが微細化することが知られている。しかし、過冷度と初晶粒径との定量的関係を系統的に調べた研究は見当たらない。Fig. 5 に、本実験により得られた初晶晶出時の過冷度と初晶粒径との関係を示す。小径のつぼの静置冷却とくさび型鋳造とのデータによる過冷度 ($\Delta T_m/K$) と初晶粒径 ($d/\mu m$) との関係は、Fig. 5 によると、以下のようになる。

$$\text{Al-32 mass\%Si: } \log(d) = 2.52 - 5.54 \times 10^{-3} \Delta T_m \quad (1)$$

$$\text{Al-22 mass\%Si: } \log(d) = 2.34 - 5.54 \times 10^{-3} \Delta T_m \quad (2)$$

鉛浴中直接噴出実験では、噴出された溶湯自体の温度測定は不可能なので、噴出合金の液相線温度と噴出時の浴温度との差に対して初晶粒径をプロットするとともに、噴出前後の浴温度の変動幅を示した。ここで注目されるのは、これら一連の噴出実験のデータが他の方法による

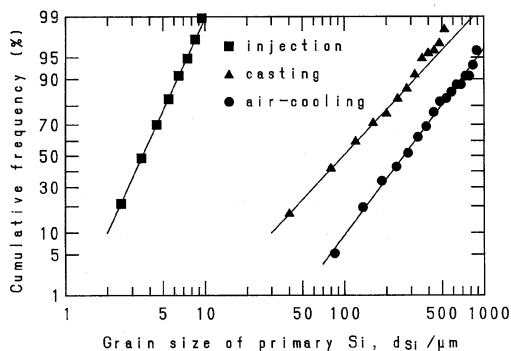


Fig. 4 Grain size distributions of primary silicon crystals of Al-32 mass%Si alloy specimens prepared by melt injection (753 K), casting and air-cooling.

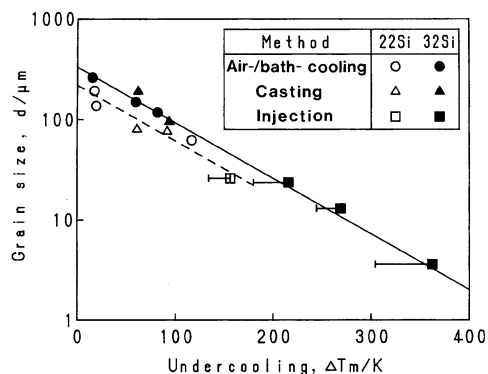


Fig. 5 Relationship between the degree of undercooling and the mean grain size of primary silicon crystals of Al-22 mass%Si and Al-32 mass%Si alloys.

実測値のほぼ延長線上に整列していることである。噴出実験のデータそのものは、初晶粒径値に対応する過冷度の上限値を与えるものであるが、本凝固法では液体金属を冷却媒体として使用するため、噴出時に微細分散された溶湯ではきわめて大きな冷却速度が得られ、上限値に近い過冷度を生じる可能性が考えられる。そこで、(1)式ならびに(2)式の関係が高過冷度側まで外挿できるものと仮定すると、Al-32 mass%Si 合金を Al-Si 共晶温度まで過冷させた場合 (過冷度 260 K)、初晶粒径は約 10 μm となる。また、Al-22 mass%Si 合金を Al-Si 共晶温度まで過冷させると (過冷度 136 K)、初晶粒径は約 40 μm となる。なお、(1)式および(2)式を実験値と比較した場合の過冷度軸における最大誤差は約 20 K となっている。

Fig. 6 に、静置冷却およびくさび型鋳造における冷却速度と過冷度の関係を示す。二種類の合金はほぼ同じ過冷挙動を示している。

一般に連続的な冷却過程では、凝固開始温度は冷却速

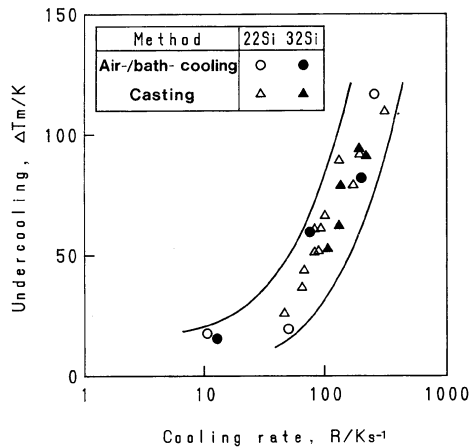


Fig. 6 Relationship between the cooling rate and the degree of undercooling for Al-22 mass%Si and Al-32 mass%Si alloys.

度と核生成速度との兼ね合いで決まるため、同じ核生成挙動を示す合金試料では冷却速度と過冷度とを関係付けることが可能となる。これに対して、鉛浴中噴出実験では、最大過冷度が鉛浴温度によって規定されるため、鉛浴温度にまで過冷し得るようなある臨界値以上の冷却速度が得られた液滴では、過冷度は冷却速度に依存しなくなる。このとき、初晶粒径は冷却速度には依存せず鉛浴温度に依存するようになるものと推測される。

3.3 複合鋳込み鋳塊内の微細初晶粒子の島状集団

Fig. 7(a)は、複合鋳込み鋳塊の縦断面全域を調査した結果、初晶が最も微細であった島状集団の組織を示している。また、Fig. 7(b)に示す島状集団は、初晶の微細化程度は平均的なレベルであるが、渦巻状の特徴的な形状を示しており、二次溶湯の流体塊が変形されながら初晶を晶出した形跡が見られる。これらの例のように外部領域との境界が明瞭な島状集団は、二次溶湯としてAl-42 mass%Siのようにごく高濃度の合金を用いた場合には鋳塊全域に数多く見られるが³⁾、本実験においては鋳塊のメニスカスコーナ部近傍でのみ観察された。本実験で用いた上注ぎ式の複合鋳込み法では、メニスカスコーナ部周辺が難混合領域になるため⁵⁾、二次溶湯の流体塊が初晶晶出過程において強力な乱流剪断を受けることなく、初期の形状を比較的維持し得たものと推測される。

Fig. 8は、Fig. 7の島状集団内部の粒径分布の測定結果である。Fig. 7(a)に見られる二つの島状集団についてはほぼ同じ粒径分布が得られたので、これらを総計した結果をFig. 8の(a)に示している。初晶の平均粒径は15 μm である。また、Fig. 8の(b)はFig. 7(b)の渦巻状集団の粒径分布であり、平均粒径は32 μm となってい

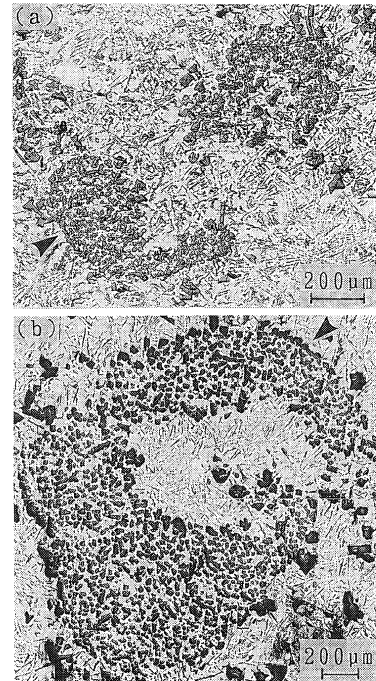


Fig. 7 Primary silicon clusters in the Al-22 mass% Si alloy ingot produced by the Duplex Casting process with the combination of Al-12 mass%Si and Al-32 mass%Si alloys.

- (a) the finest clusters
- (b) eddy-like cluster with ordinary size of primary crystals

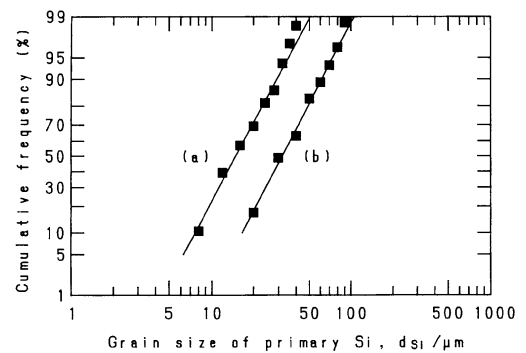


Fig. 8 Grain size distribution of primary silicon crystals of (a) the finest clusters and (b) the eddy-like cluster.

る。

次に、各島状集団内のシリコン相の面積率を測定したところ、Fig. 7(a)の二つの集団はいずれも0.33となり、また(b)の集団では0.34となった。ここで、 α 固溶体およびシリコンの常温の密度値 ($\rho_{\text{Al}}=2.69 \times 10^3 (\text{kg}/\text{m}^3)$, $\rho_{\text{Si}}=2.33 \times 10^3 (\text{kg}/\text{m}^3)$)⁶⁾を用い、 α 相のシリコン濃度と

して共晶温度における α 相中のシリコンの平衡固溶限 (1.56 mass%)⁷⁾を仮定して、シリコン相の面積率を質量分率に換算したところ、(a)では0.31、(b)では0.32となった。これらの値は二次溶湯の初期組成 (32 mass%Si) に近似しており、二次溶湯の流体塊がほぼ初期組成を保ったまま最終凝固に至ったものと考えられる。

そこで、(1)式により各島状集団内の初晶核生成時の過冷度を推定すると、Fig. 7(a)の集団 ($d=15\ \mu\text{m}$) では $\Delta T_m=243\ \text{K}$ 、(b)の集団 ($d=32\ \mu\text{m}$) では $\Delta T_m=183\ \text{K}$ となる。これらの過冷度の値は、それぞれ Al-Si 二元系平衡状態図⁷⁾における初晶凝固温度区間幅 (260 K) の93%ならびに70%に相当する大きさである。本実験における二次溶湯の急冷の下限温度は、一次溶湯の液相線温度 (853 K) ないし Al-Si 共晶温度 (850 K) 程度であると考えられるが、上記の結果はこのことと矛盾しない。また、Fig. 6の結果を併せて考慮すると、初晶核生成時の冷却速度は少なくとも $10^2(\text{K/s})$ オーダー以上であったものと推測される。

また、Fig. 7の島状集団の一部には、Fig. 3の鉛浴中噴出試料に類似したシリコン相の外殻が観察される (矢印)。複合鋳込みの場合、外殻形成の際に島状領域外部からの溶質の供給もあり得るという点で、形成条件が鉛浴中噴出の場合とは若干異なるが、両者とも初晶凝固温度区間で冷却条件が急冷から徐冷へと推移するような温度履歴のもとで、外周部に晶出した微細初晶粒子が連結して外殻を形成したと考えられる点では共通している。

4. 結 言

過共晶 Al-Si 合金の複合鋳込み鋳塊中に見られる微細初晶粒子の島状集団の組織を種々の冷却条件で作製した過共晶 Al-Si 合金の凝固組織と比較することにより、複合鋳込み過程における二次溶湯の流体塊の凝固挙動を調べた。

(1) Al-32 mass%Si 合金および Al-22 mass%Si 合金を対象として、①溶湯を入れた小径の黒鉛るつぼの空中

放冷または金属浴への浸漬による冷却、②銅製のくさび形鋳型への鋳造、および③鉛浴中への溶湯の直接噴出の三種類の手法により得られた凝固試料の組織から、過冷度 ($\Delta T_m/\text{K}$) と初晶の平均粒径 ($d/\mu\text{m}$) との関係を調べ、次式を得た。

$$\text{Al-32 mass\%Si: } \log(d) = 2.52 - 5.54 \times 10^{-3} \Delta T_m$$

$$\text{Al-22 mass\%Si: } \log(d) = 2.34 - 5.54 \times 10^{-3} \Delta T_m$$

(2) Al-12 mass%Si 合金 (一次溶湯) と Al-32 mass%Si 合金 (二次溶湯) を用いた複合鋳込み鋳塊のメニスカスコーナ部に見られた初晶の島状集団は、シリコン質量分率が二次溶湯の初期組成に近似していることから、急冷された二次溶湯流体塊が初期組成を維持したまま最終凝固に至ったものと考えられ、上記関係式を適用した結果、最も微細な初晶粒子からなる島状集団 ($d=15\ \mu\text{m}$) では243 K、また、平均的な粒径を持つ島状集団 ($d=32\ \mu\text{m}$) では183 Kの過冷度が推定された。

(3) 鉛浴中噴出試料や複合鋳込み鋳塊中の島状領域にシリコン相外殻が観察される場合がある。これは、島状領域の外周に晶出した多数の初晶が相互に連結できるまで成長する時間的余裕があったことを示しており、初晶凝固温度区間内で急冷から徐冷へと冷却条件が推移したことを示唆している。

参 考 文 献

- 1) 大参達也, 工藤昌行: 日本金属学会誌, **54** (1990), 700.
- 2) 大参達也, 田中康博, 工藤昌行: 日本金属学会誌, **56** (1992), 96.
- 3) 大参達也, 工藤昌行, 大笹憲一: 日本金属学会誌, **56** (1992), 1064.
- 4) 大参達也, 田中康博, 工藤昌行: 北海道大学工学部研究報告, No. 157 (1991), 23.
- 5) 大参達也, 中寺一也, 工藤昌行: 軽金属, **42** (1992), 132.
- 6) 雄谷重夫, 本間梅雄: 軽金属鋳物便覧, 日本総合鋳物センター編, 丸善, (1965), 10.
- 7) J. L. Murray and A. J. McAlister: Binary Alloy Phase Diagrams, Ed. by T. B. Massalski, ASM, (1986), 164.