



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	混合法による凝固プロセス
Author(s)	大参, 達也; 工藤, 昌行
Citation	まてりあ, 37(2), 102-105 https://doi.org/10.2320/materia.37.102
Issue Date	1998-02-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74818
Type	journal article
File Information	materia 37(2) 102.pdf



セミソリッド加工の新しい展開

混合法による凝固プロセス

大 参 達 也* 工 藤 昌 行**

1. は じ め に

金属の半凝固加工プロセスでは、粒状の固相と液相とが混在したスラリー状の半凝固金属を製造し、これを直接加工して成形体を得る。その基幹技術となる半凝固金属製造法の原理は、固液共存状態の合金を攪拌することにより初晶デンドライトを破碎し粒状化することにある。したがって、固相粒子の粒径を制御するプロセス変数として、攪拌の剪断歪速度と冷却速度とが重要である⁽¹⁾。前者は攪拌強度の指標であり、後者はデンドライトアームおよびその断片の粗大化程度に関係する。

一方、過共晶 Al-Si 合金のように硬質のフェセット状初晶粒子を晶出する合金系では、攪拌の破碎効果のみにより初晶を実用レベルまで微細化することは困難であり、急冷凝固により初晶の核生成数そのものを増加させる方策が必要である⁽²⁾⁽³⁾。

過共晶 Al-Si 合金は、鋳造用 Al 合金の中で最も優れた耐摩耗性と低い熱膨張率とを有する。この特性は、共晶組織中に分散した初晶 Si 粒子によって担われており、この初晶粒子のサイズの制御が実用上不可欠となっている。例えば、エンジンのシリンダボア部の初晶サイズは、30~50 μm が適当とされている⁽⁴⁾。

本稿で紹介する「スラリー・溶湯混合法」(SMM 法: Slurry-Melt Mixing process)は、微細な初晶 Si を含有する過共晶 Al-Si 合金スラリーを徐冷環境下で製造するプロセス

である⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾。本プロセスの特徴は、組成と温度の異なる2種類の金属流体の混合により急冷凝固を実現する点にあり、その原理は従来の半凝固金属製造プロセスとは大きく異なっている。

2. SMM 法の原理

図1は、Al-Si 二元系平衡状態図⁽⁸⁾の Al 側部分に、SMM 法における典型的な熱的条件(後述)を図示したものである。Al-Si 系では共晶組成(12.6質量%Si)を境界にして初晶相が異なり、亜共晶側では Al 固溶体(α 相)が、また過共晶側では Si 相が初晶となる。SMM 法では、亜共晶合金と高 Si 濃度の過共晶合金との2種類の合金を用いる。ここでは前者を1次合金、後者を2次合金と呼ぶことにする。1次および2次合金の組合せの例を図1に示した。図中の c_1 , c_2 および c_M は、それぞれ1次合金、2次合金および混合合金の組成である。

SMM 法の概念図を図2に示す。SMM 法では、まず1次合金の攪拌凝固により α 相粒子を含有する半凝固スラリーを生成させる(図2(a))。そして、これに、P 添加処理を施した2次合金溶湯を攪拌混合する。この異種合金の混合過程(図2(b))で起こる現象を整理すると以下ようになる。

① 高温・高液相線温度の2次合金溶湯が、低温の1次合金スラリー中に分散し、高い液相線温度(高 Si 濃度)を保ったまま急冷される。我々は、この現象を「混合急冷効果」と呼んでいる。混合急冷効果は、液体金属における熱伝導速

* 北海道大学助手; 工学研究科物質工学専攻(〒060 札幌市北区北13西8)

** 北海道大学教授; 工学研究科物質工学専攻

Solidification Processing Using Mixing Technique; Tatsuya Ohmi, Masayuki Kudoh(Division of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo)

Keywords: solidification processing, semi-solid processing, mixing process, solidification structure, hypereutectic aluminum-silicon alloy, semi-solid slurry, primary silicon crystal, refinement, rapid solidification, undercooling

1997年10月23日受理

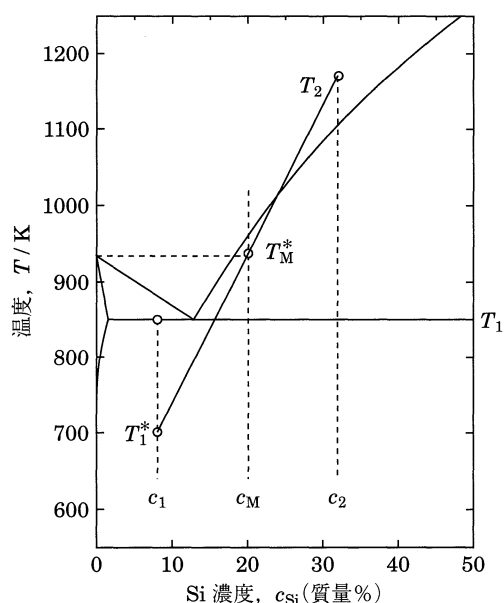


図1 Al-Si 二元系平衡状態図と、SMM 法の熱的条件。

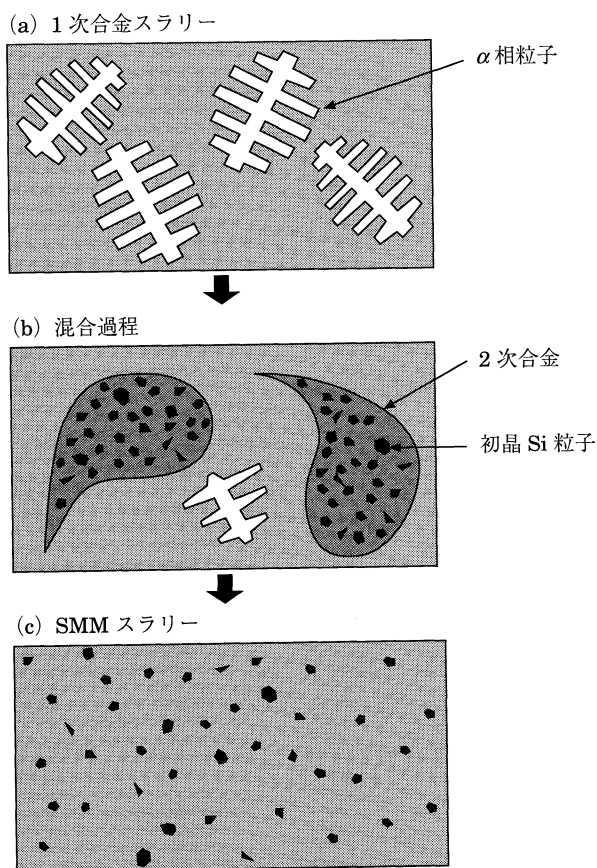


図2 SMM 法の概念図。

度が溶質の分子拡散速度より著しく大きいために生じる。この効果によって2次合金溶湯の内部で大きな過冷却が生じ、初晶Siの多発的核生成が起こる。これに加えて、2次合金に添加されたPが、初晶Siの異質核として機能するAIPを形成し、初晶Siの核生成を促進する⁽⁹⁾。

② 1次合金スラリー中の α 相が、高温の2次合金溶湯の混合により再溶解する。その時に多量の溶融潜熱を吸収し、2次合金溶湯の冷却を促進する。これを「潜熱吸収効果」と呼んでいる。潜熱吸収効果による冷却効率が優れている理由は、第一に、溶融潜熱 L と合金の比熱 C_p との比(L/C_p)が約400 Kと大きいこと、第二に、 α 相と液相とが完全接触していることである。さらにSMM法においては、 α 相が粒状に分散しているため溶解しやすいという利点がある。

また、 α 相による溶融潜熱の吸収は、混合合金をその液相線温度より低い温度にして、完全混合後も安定な固液共存状態(図2(c))にする役割を果たす。

1次合金スラリーと2次合金溶湯の混合によって安定な過共晶合金スラリー(SMMスラリー)が生成するかどうかは、両合金のエンタルピバランスにより決まる。図1は、SMM法の典型例として、共晶凝固直前(850 K)のAl-8質量%Si合金スラリーと1173 KのAl-32質量%Si合金溶湯とを同じ質量割合で混合する場合の熱的条件を示している。なお、ここでは説明を簡単にするために、合金の比熱は温度や組成により変化しないものとしている。図中の温度 T_1^* は、1次合金スラリーの温度 T_1 から α 相の溶融潜熱に相当する温度降下分を差し引いて得られる温度パラメータであり、次式で与えられる。

$$T_1^* = T_1 - f_{Si} L / C_p \quad (1)$$

ここで、 f_{Si} は1次合金スラリーの固相率であり、レバールールによると約0.42となる。 T_1^* は、スラリーと同等のエンタルピを持つ過冷却液体の温度に相当するもので、1次合金の冷却能力の指標となる。

次に、1次合金と2次合金との温度の平均値から1次合金中の α 相の溶融潜熱分を差し引いて得られる混合温度パラメータ T_M^* を考える。このとき T_M^* は T_1^* と2次合金溶湯温度 T_2 との平均値として与えられる。

$$T_M^* = T_1^* X_1 + T_2 X_2 \quad (2)$$

ここで、 X_1 および X_2 は、混合合金に対する1次合金および2次合金の質量分率であり、本条件では $X_1 = X_2 = 0.5$ である。

図1に見られるように、本計算例では、 T_M^* はAlの融点より高く、かつ、混合組成の液相線温度より低くなる。したがって、2次合金溶湯との混合によって1次合金スラリー中の α 相が熱的に溶解する一方、混合過程で2次合金溶湯内に生成した初晶Siが混合完了後も存在できる条件が得られることになる。このことは、混合する2種類の合金のエンタルピバランスのみによってAl-20質量%Siの過共晶合金スラリーが製造できることを意味する。

次に、急冷凝固を導入した半凝固金属製造プロセスとして注目される市川らの「攪拌合成法」⁽²⁾と荒金らの「急冷攪拌凝固法」⁽³⁾とを紹介し、それらの手法と SMM 法とを比較してみる。

市川らが考案した攪拌合成法では、円筒容器内で水平軸の周りに高速回転する多角形の回転子上に、溶融合金を流下させて飛散させ、粒滴化による急冷効果と回転子による破碎作用とを利用して初晶を微細化させる。そして、半凝固状態の粒滴を鋳型内に回収して塊状集合体とする。この手法は、半凝固金属製造技術と急冷凝固粉末製造技術とを融合させた新しい概念のプロセスとして注目される。

荒金らの急冷攪拌凝固法では、溶融合金は、高速回転する黒鉛製回転子と水冷銅鋳型との間隙を流下する過程で攪拌・急冷され、半凝固状態で鋳型内に集積する。すなわち急冷攪拌凝固法は、レオキャスト法⁽¹⁰⁾における攪拌操作と冷却操作とを高度化したものと言える。

これらの二つの手法の共通の特徴は、主として回転子や容器(または鋳型)のような固体壁との接触により溶融合金を冷却する点にある。また、両者とも溶融合金と冷却体との間の熱移動を迅速に行わせるために、回転子を高速回転する手段を採っている。その結果、Al-17質量%Si合金を用いた攪拌合成法では $16\text{ }\mu\text{m}$ ⁽²⁾、また、Al-20質量%Si合金を用いた急冷攪拌凝固法では $23\text{ }\mu\text{m}$ ⁽³⁾まで初晶 Si を微細化することが可能になった。

SMM 法の特徴は、亜共晶合金の半凝固スラリーが冷却媒体として機能する点にある。したがって、混合容器や雰囲気などの外部環境による急冷は必要としない。また、SMM 法における攪拌操作の役割は、プロセスの各工程に応じて、① 1次合金のスラリー化による流動性の付与、② 乱流によるスラリー・溶湯混合の促進、および③ 晶出した初晶 Si の混合合金全体への均一分散である。これらを達成するための最適攪拌強度については、今後の研究課題であるが、後述する実験の結果から判断する限りでは、従来のレオキャスト実験の水準⁽¹⁾で十分であると推測される。

3. SMM 法による過共晶 Al-Si 合金スラリーの製造

(1) 温度と見掛け粘度の変化

図 3 に、SMM 法における合金の温度(T)と見掛けの粘度(μ_a)との履歴曲線の例を示す。ここでは、図 1 に示した合金の組合せを用いている。また、攪拌時の平均剪断歪速度 $\dot{\gamma}$ は 34 s^{-1} である。従来のレオキャスト実験で検討されている攪拌条件は、 $\dot{\gamma}=100\sim 1100\text{ s}^{-1}$ の範囲にあり⁽¹⁾、これに比較すると、本実験条件の攪拌強度は低い。

実験は、1次合金の攪拌凝固から混合合金の凝固完了まで炉冷条件下で行われた。また、使用した混合容器は黒鉛製である。図 3 によると、1次合金の初晶 α 相凝固区間内の平均冷却速度は 0.031 K/s 、SMM スラリーの共晶開始直前の冷

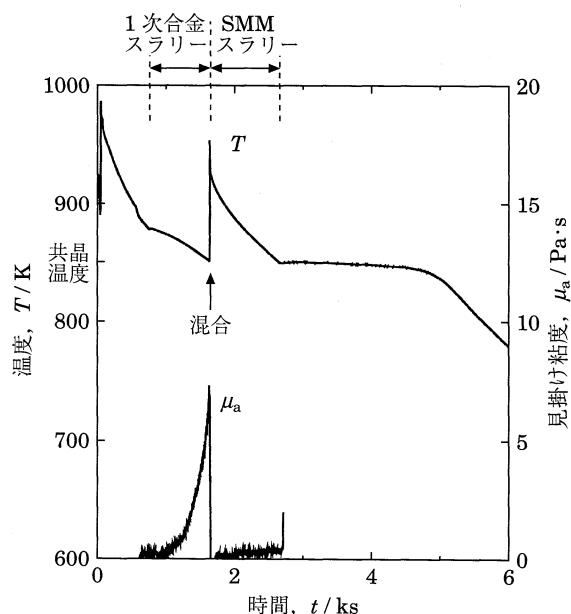


図 3 SMM 法における Al-Si 合金の温度と見掛け粘度の変化。

却速度は 0.053 K/s である。従来のレオキャスト法の実験条件⁽¹⁾では冷却速度は $0.01\sim 20\text{ K/s}$ の範囲内とされており、本実験の冷却速度は比較的低い部類に属する。次に、見掛け粘度の変化を見ると、1次合金の攪拌凝固過程では、温度の低下とともに見掛け粘度は増加し、共晶温度直上において約 $7\text{ Pa}\cdot\text{s}$ まで上昇する。そして、2次合金溶湯の混合により見掛け粘度は急激に低下し、その後、温度低下とともに緩やかに上昇し、共晶凝固直前で約 $0.35\text{ Pa}\cdot\text{s}$ を示した後、共晶凝固の開始に伴って急上昇している。すなわち、2次合金溶湯の混合直後から共晶凝固を開始するまでの約 1000 s の間、混合合金は良好な流動状態を保っていたことになる。

(2) 1次合金スラリーと SMM スラリーの組織

図 4 は、1次合金スラリーと SMM スラリーのマイクロ組織の例を示している。これらの試料は、スラリーが共晶温度に達した時点でその一部を採取し水中急冷することにより得られた。合金の組合せは、表 1 に示したとおりである。1次合金スラリーには、いずれも等軸状の α デンドライトが見られる。一方、SMM スラリーの組織では、微細に分散した初晶 Si 粒子が観察される。また、1次合金の Si 濃度 c_1 が低い場合ほど初晶 Si が微細になる傾向が認められる。

図 5 は、SMM スラリーの初晶 Si サイズ d に及ぼす c_1 の影響を示している。本実験では、表 1 に示すように、 $c_2=32$ 質量%および $X_1=X_2$ に固定されている。また、溶湯混合直前の 1次合金スラリー温度は常に一定(Al-Si 共晶温度)であるため、その冷却能力は固相率 f_{S1} に規定される。すなわち、 c_1 が低い場合ほど初晶 Si が微細になるのは、 c_1 の低い

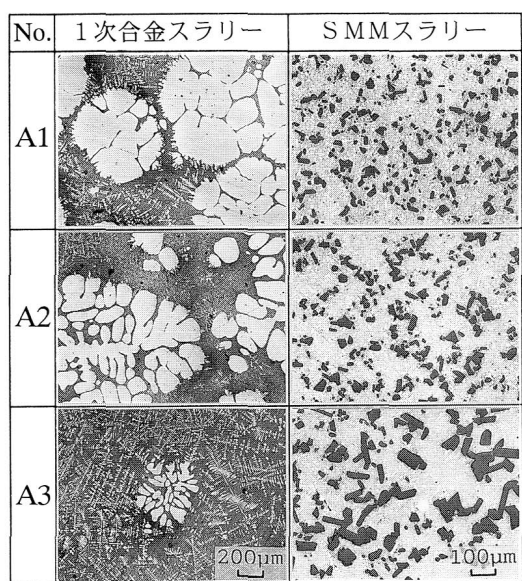


図4 1次合金スラリーとSMMスラリーのマイクロ組織(合金組成は表1を参照)。

表1 SMM実験で用いた合金の組合せ。

No.	c_1 (質量%)	c_2 (質量%)	c_M (質量%)	X_1/X_2
A1	6	32	19	1
A2	8	32	20	1
A3	12	32	22	1

1次合金スラリーほど f_{Si} が高くなるため冷却能力が優れ、2次合金溶湯の冷却に有効であるためと考えられる。

また、図5には、混合組成(c_M)の合金を用いて行った通常の静置凝固実験の結果も併せて示した。なお、通常静置凝固ではスラリー中に著しいマクロ偏析が生じた。すなわち、容器壁接触部からmmオーダーの巨大な初晶Siが発達する一方、溶湯内の初晶Siは密度差により浮上し、铸塊下半部には容器壁近傍を除いて初晶Siの存在しない領域が生じた。このため、粒径測定においては、比較的微細な初晶が均一に分布した上部領域のスラリーを使用した。

図5によると、初晶Siは通常静置凝固では73~79 μm であるのに対し、SMM法では24~38 μm まで微細化している。この結果からSMM法の有効性が確認できる。

4. お わ り に

過共晶 Al-Si 合金を対象にした「スラリー・溶湯混合法」

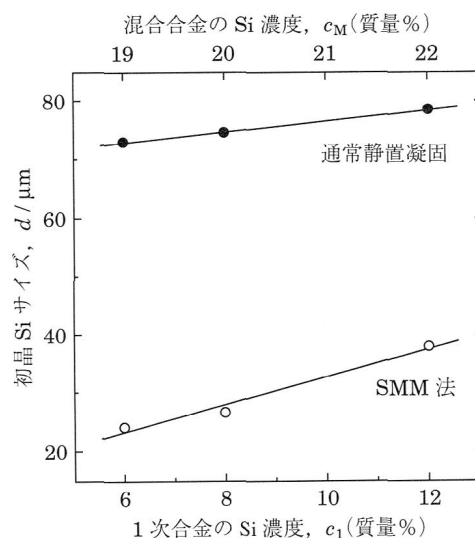


図5 SMM法および通常静置凝固による過共晶 Al-Si 合金スラリーの初晶Siサイズ。

の原理と実験結果とを紹介した。本手法の原理である混合急冷効果と潜熱吸収効果は、過共晶 Al-Si 合金の他にも、例えば過包晶 Al-Cr 合金のように金属間化合物を初晶として晶出する合金に対しても有効であることが明らかになっている⁽¹¹⁾。本手法の適用合金種の拡大が新たな応用分野を拓き、セミソリッド加工プロセスの概念をより豊かにするものと期待している。

文 献

- (1) 金属系材料研究開発センター半凝固加工調査部会編：金属の半凝固加工プロセスに関する調査報告集，日本機械工業連合会，(1988)，15.
- (2) 市川 洵，岡崎義光，木下好司，石塚 哲：日本金属学会誌，55(1991)，813.
- (3) 荒金吾郎，高森 晋，大澤嘉昭，佐藤 彰：日本金属学会誌，59(1995)，559.
- (4) 松原永吉，葉袋親昭，林 芳郎，甲斐田健治，升田隆一：铸件，63(1991)，547.
- (5) 大参達也，養口光樹，工藤昌行，伊藤洋一，松浦清隆，石井邦宜：日本金属学会誌，58(1994)，324.
- (6) 大参達也，養口光樹，工藤昌行，伊藤洋一，松浦清隆：軽金属，44(1994)，504.
- (7) 大参達也，養口光樹，工藤昌行，伊藤洋一，松浦清隆：日本金属学会誌，58(1994)，1311.
- (8) J. L. Murray and A. J. McAlister: *Binary Alloy Phase Diagrams*, Ed. by T. B. Massalski, ASM, (1986)，164.
- (9) 安達 充：軽金属，34(1984)，430.
- (10) M. C. Flemings: *Met. Trans.*, 5(1974)，2121.
- (11) 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.