アルミニウムスラブの鑄造組織の研究

(第3報) ミ ク ロ 組 織

川島 浪夫* 中村 雄造**

STUDY ON THE CASTING STRUCTURE OF PURE ALUMINIUM SHEET INGOT. (PART 1) ON THE MICROSTRUCTURE.

NAMIO KAWASHIMA, YUZO NAKAMURA*

In the previous works, it was found that there was a macroscopical black zone, which seems a segregation zone, below the surface of 99.9% and 99.0% Al Sheet ingots made by continuous-casting process.

In this paper the authors investigated the microstructure to make clear the correlation between the macroscopical black zone, segregation zone, peridic exuded zone and periodic unevenness of the ingot surface, and the following results were obtained.

(I) High-Purity Aluminium.

1. The net-work structure by segregation was clearly found within the depth of 10mm bellow the surface of 99.9% Al Sheet ingot which corresponds to the black zone, the thickness of the segregation zone being 4~5 mm, and the high content of Iron being in this zone.
2. If the peak of this way zone exuded from the ingot surface, an exudation phenomena shall happen to occur, but in the case of 99.9% Al this zone conceals oneself below the ingot surface.
3. After the soaking treatment, this segregation could not be disappeared.

(II) Commercial pure aluminium.

1. The segregation zone of the commercial pure aluminium sheet ingot is less clear than 99.9% Al. This zone of 99.7% Al ingot has the maximum content of iron corresponding to black zone.
2. Concerning the 99.5% Al sheet ingot, the periodic unevenness of surface by casting contraction is hardly found, but the remarkable exudation zone is found periodically.
3. The 99.5% Al sheet ingot made by the chill casting process has neither segregation zone nor black zone, but has grain boundary cavities and blow-holes at the centre of ingot, and the iron content is inhomogeneous at the various depth below surface.

(Received. Sept. 27. 1954)

1. 緒 言

先に99.9%, 99.0% Al の水冷式及び99.0% Al の傾注式鑄造によつて作つたスラブの断面を特殊な化学腐食 ($\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$) を行ふと表層より内層に向つて一種の偏析帯の如き黒色帯が見られた。

そしてこの発現状況は99.9%Al については約5 mm巾で或はスラブ表面に接し、或は表面から離れて波状に見えていた。この帯状部分はあるものはFe量が多いものもあり又余り他の部分と変らぬものもあり果して偏析帯か否か明瞭でなかつた。そして 99.7%Al では種々腐食法及び腐食液を Modify してやつて見ても軽度処々に之が現われる位で写真には撮れない程度のものであつた。99.0%Al では約5 mm巾に一樣に略々表面に沿つて黒色帯が現われ、これは99.9% Al の様に波状には殆どなつてない。そして Fe 分析値についても概してこの黒色帯

の中に高い点があつてゐた。以上前報¹⁾にて發表した処であるが、これらの黒色帯は偏析帯としてそのミクロ組織については K. Kostron und M. Shipper²⁾ 等が鮮明な写真を掲げている。

然しその偏析帯が波状を示しそれがスラブ表面の周期的凹凸と密接な関係にあることについては何も調査されてゐない。

又 G. Siebel, H. M. Cohen³⁾ D. Altenpohl⁴⁾ によつても写真にはその関係が現われているが別に説明はない。

そこで99.9%, 99.7%, 及び99.5% Al につき顕微鏡的にこれらの黒色帯が如何なる組織であるか即ちそれが偏析帯であるか否かを確かめ、又表面の周期的凹凸及び発汗現象と如何なる関係にあるかを検討しその機構を考察した。

* 東洋アルミニウム(株)取締役工場長、工博 ** 同所

* Toyo Aluminium K. K. ** ditto

Table. 1. Chemical Compositions of Sheet Ingots.

Purity (%)	Mark	Fe	Si	Cu	Mn	Mg	Zn	Al (%)
99.9	A1, A2	0.022	0.009	0.003	tr	tr	tr	99.966
99.7	B1, B2	0.16	0.13	tr	tr	0.01	tr	99.70
99.5	C1~C5	0.26	0.14	tr	0.01	tr	tr	99.59

Table. 2 Casting Conditions

Mark	Plain Mould		Mark	Grooved Mould		Remarks
	A	B		A	B	
A 1	705	75	A 2	705	75	A...Casting Temp (°C)
B 1	695	83	B 2	695	83	
C 1	700	60				B...Casting Speed(mm/min)
C 3	700	110				
C 5	710	3'45"				16kg/min

2. 試料及び試験方法

鋳造したスラブの成分は Table. 1 の如くでその鋳造条件は Table. 2 に示す通りである。この各々のスラブの中央部を底から14~15 cm の処を採り表層より内層に向つてミクロ写真を連続的にとり又深さ1~5 mm の層毎に削出して化学分析を行った。

Photo. 4

Microstructure of 99.9% Aluminium

Sheet Ingot Heated at 530° for 10 hrs. (Position...Correspond to 4 mm depth below surface of A1-(i) Ingot.

3. 試験結果

(1) ミクロ組織

(i) 99.9%で平滑鋳型(A₁)を用いたものはPhoto. 1-i に示す如く表面より約1.5mm の深さ迄は大結晶中軽微乍ら急冷による粒状組織の層が見えている。更に1.5~5.5mm 附近に大きい結晶内に平たい網状組織があり比較的大きいサブグレイン状を呈している。之は幾分か Fe rich な湯が押出された逆偏析を起したものである。丁度この網状組織の処が Fe が最高乃至は相当高い分析値を示している。(Fig. 1 参照) 更に之より内層に於ては大きい結晶が外層より内層に向つて斜上方に著しく発達している。これは前回のマクロ写真によく現われている。

(ii) 次に第1報に記した 99.9%Al の溝付鋳型(A₂)のものはその黒色帯の山がスラブ表面に達した部分の B-B 断面については Photo. 1-(ii)に示す如く偏析帯も之に相對應する処に現われている。又黒色帯のスラブ表面より中にはいり込んでいる部分 A-A 断面については Photo. 1-(iii) に示す如くそれに対応する部分に網状の偏析帯が現われている。

次に Fe 量と黒色帯との関係については前報¹⁾ Fig. 5-12 に示す様に一断面については一致し他の一断面については一致しない。然し乍ら分析試料を1mm 層毎に削取つても地の部分と押出された Fe rich の部分と両者一緒に採取されるわけであるからその平均的な値を示し偏析帯であつても Fe が高い分析値を示さないこともあり得るわけである。

Fig. 1. Result of Analysis of Fe at the Various Depth below the Surface of 99.9% Aluminium Sheet Ingot (Plain Mould)

Photo.1 Microstructure below the Surface of 99.9% Aluminium Sheet Ingot.

Photo.2 Microstructure below the Surface of 99.7% Aluminium Sheet Ingot

Photo.3 Microstructure below the Surface of 99.5% Aluminium Sheet Ingot.

Ingot Surface (No. Segagation zone) Depth below Surface (mm)

(i) A1 (Plain Mould)

(ii) A2 (Groved Mould) B-B Section

(iii) A2 (Groved Mould) A-A Section

(i') B1 (Plain Mould)

(ii) B2 (Groved Mould)

(i) C1 Plain Mould (Slow Cooling)

(iii) C3 Plain Mould (Rapid Cooling)

(iii) C5 Book Mould

Ingot Centre

Fig. 2 Results of Analyses of Fe and Si at the Various Depth below the Surface of 99.7% Aluminium Sheet Ingot. (Plain Mould)

Fig. 3 Results of Analyses of Fe and Si at the Various Depth below the Surface of 99.7% Aluminium Sheet Ingot. (Grooved Mould)

Fig. 4 Results of Analyses of Fe and Si at the Various Depth below the Surface of 99.5% Aluminium Sheet Ingot. (Plain Mould) (Slow Cooling 60°/min)

Fig 5 Results of Analyses of Fe and Si at the Various Depth below the Surface of 99.5 % Aluminium Sheet Ingot. (Plain Mould) (Rapid Cooling $1100^{\circ}C/min$)

Fig. 6 Results of Analyses of Fe and Si at the Various Depth below the Surface of 99.5 % Aluminium Sheet Ingot. (Book Mould)

(iii) 次に99.7% Alについては **Photo. 2-(i)(ii)** に示す如く平滑鋳型(B 1)溝付鋳型(B 2)何れも偏析帯は極く微かではあるがミクロ写真のこの断面に於ては平滑鋳型では2~7 mm位の処に、又溝付鋳型ではスラブ表面より5 mmの深さ迄偏析帯らしい組織が見られる。之は($FeCl_3 + HCl$) 腐食でもマクロ的に黒色帯が微かに出ていることと符合する。

そしてその分析結果を見るに **Fig. 2, 3** の如くスラブ表面より5 mm迄の間が高い値を示し 内部は之より低値を示している。之も又ミクロ的に偏析帯に相当している。 Si の分析値については Fe 程判然とした差がない。

(iv) 99.5% Alの平滑鋳型のものについては徐冷のもの(C1)も急冷のもの(C3)も結晶は小で1~5mm位の深さ

の処に微かにミクロ的に偏析帯らしきものが見られる。但し Fe の分析値に関しては **Fig. (4, 5)** に示すように表面からの深さにより余り差はないが、それは(ii)に述べ

Fig 7 Section of Sheet ingot during the solidification(schematic)

たような理由によるものと思われる。このスラブも黒色帯が略々偏析帯と符合している。

(v) 尚99.5% Alの傾注式のもの(C5)は **Photo. (iii)** 参照表面より寧ろ内部10mm位の処から粒界析出が見られ粒界鑄巣や大きい巢が点在し水冷式のものより著しく不良であることが歴然としている。又Feについても **Fig. 6** に示す様にかなり不均一な値を示している。

(vi) 次に 99.9% Alの平滑鋳型のもの(Al)の偏析帯が Soaking によつて消えるか否かを検討する為に 530° × 10 hrs 空気炉にて加熱したが僅かにその網状組織がうすくなる程度であつた。(Photo. 4 参照)

(2) 偏析帯と表面の周期的凹凸に発汗現象との関係

この偏析帯は前記の文献の中でも図的解説を試みられているが、著者等の実験ではこの偏析帯は 99.9% Al では特に顕著に波状に現われ 99.7%, 99.5%, 99.0% では余り顕著でなく、殆ど表面に沿つて一様な巾(約4~5 mm)に現われることが多い。この関係を検討することにより偏析帯の発現機構を推測する手懸となるので少しく之について考察を加えて見よう。

Fig. 7-(1) では表層が凝固し之が幾分か収縮し鋳型とスラブ表面との空隙が出来て冷却が遅くなり(2)では Solidus がスラブ表面に接近し結晶間に幾分かFeの高い溶湯が押出され偏析帯となる。(3)すると上の凝固した部分が凝固熱発生と Solidus の接近により僅かに膨脹し鋳型との空隙が再び狭くなる。(4)すると冷却は早まり Solidus はスラブ面から遠ざかり(4のx部分)従つて偏析帯も表面より遠ざかり再び空隙は増してくる。そして又冷却が遅くなり Solidus がスラブ表面に近づき①の状態になる。之が繰返され周期的の凹凸が出来てその凹部に偏析帯の波の山が現われることとなる。この偏析帯の波の山がスラブ表面に現われると所謂発汗現象となるものであるが、99.9% Al では表面には出ず表面下1~2 mmの処にある。

之に対して 99.5%, 99.0% Al では余り波状とならず一様な巾の偏析帯があることは、99.9% Al に比較して liquidus, Solidus の巾も狭く凝固収縮も少く又固態の膨脹係数も小で上記の様な周期的凹凸現象が顕著でなくなるけれども反面発汗現象は著しくなる。それは99.9% Al に比較して Solidus の温度も低く結晶粒も小さく粒界も多いので溶湯は押出され易く不純アルミ程発汗現象は著しくなるものと思われる。

4. 総 括

99.9%, 99.7%, 99.5% Al の水冷及び 99.5% Al の傾注式鋳造にするスラブのマイクロ組織を観察し黒色帯と偏析帯との関係、表面の周期的凹凸と発汗現象との関係を検討し、次の様な結果を得た。

(1) 高純度アルミスラブ

(i) 99.9% Al のマイクロ組織を見ると表面近くに一つの大結晶中に偏析による網状組織がはつきり見られる。之が (FeCl₃ + HCl) マクロ腐食で顕出される黒色帯に相応した巾をもち波状に現われている。

(ii) そして又 Fe 分析値は概して黒色帯に相当する深さの処が高い。従つてこの黒色帯は明らかに Fe の偏析帯である。

(iii) 偏析帯の波の山がスラブ面に吹出せば発汗現象を起すわけであるが、99.9% Al では之が表面下に止つている。

(iv) 上記の網状組織は高温の Soaking を行つても幾分拡散が行われる程度で依然として残存している。

(2) 純アルミ (99.7%, 99.5%) スラブ

(i) 次に 99.7% Al では黒色帯は僅かに現われる程度であるが、ミクロ的にも偏析帯は 99.9% Al 程判然としてはいないが然し一応は現われている。

(ii) Fe はスラブ表面下 5 mm 附近が最も高く、之が偏析帯に相当している。

(iii) 99.5% Al は 99.7% Al より更にミクロ的の偏析帯が判然としにくいが然し一応認められる。且つ表面の収縮凹凸はあまり顕著ではなくしかも発汗がその凹部の処に相当して滲出しているので寧ろ発汗帯による凹凸がスラブ表面に現われている。

(iv) 99.5% Al 傾注式鋳造法によるスラブ(C5)は表面近くにミクロ的に偏析帯が見られず又マクロ的の黒色帯も見られない。中心部近くになると結晶粒界の鑄巣や大きい巢が見られる。そして表面から各深さのFeの分析値もかなり不均一である。

文 献

- ① 川島 中村 佐藤 本誌 No.11(1954.10)
- ② K. Kostron und M. Shipper, Z. Metallkunde Nov.(1953)489
- ③ G. Siebel, D. Altenpohl, H. M. Cohen, Z. Metallkunde Mai(1953)173
- ④ D. Altenpohl, Z. Metallkunde Nov.(1953)536

No. 12 正 誤 表

「アルミニウムスラブの鋳造組織の研究」

第2報 ガス含有量 気孔度について

川島、中村

頁	行	誤	正
15	英文	16	by 50%tham
"	右下	3	於いて
16	Table	1	析
"	右	3	bellow
19	Fig.	6	Member
"	Fig.	7	"
			50%than
			就いて
			板
			below
			number
			"