研究論文

AC4C アルミニウム合金の組織に及ぼす 凝固条件の影響

鎌土 重晴*・佃 誠*
徳富 一郎**・広瀬 喜興**

Effect of solidification conditions on microstructure
of directionally solidified 356 aluminum alloy

Shigeharu KAMADO*, Makoto TSUKUDA*
Ichirou TOKUTOMI** and Kikou HIROSE**

Equiaxed and columnar structures are formed in lower and upper ends and in other parts of unidirectionally solidified castings respectively. This structural difference depends on constitutional supercooling parameters. Fine particles of Si are formed by eutectic reaction at cooling velocities above $1^{\circ}\text{C}/\text{s}$. Rod-like Si crystallizes at lower cooling velocities. As for T6 treated castings, the tip of Si crystals is rounded, but still remains a rod-like form in the castings solidified at lower cooling velocities. Primary and secondary dendrite arm spacings shorten with increasing these solidification parameters. Correlations of V_{LC} (cooling velocity in liquid state) and DAS1 (primary dendrite arm spacing) and of V_{S4C} (partial cooling velocity from liquidus to the temperature at which 40% volume fraction of solid solidifies) and DAS2 (secondary dendrite arm spacing) in the columnar structure have the maximum correlation coefficient as: $\text{DAS1} = 305 V_{LC}^{-0.520}$ and $\text{DAS2} = 34.8 V_{S4C}^{-0.350}$.

Keywords: Al-Si-Mg casting alloy, microstructure, solidification, temperature gradient, moving velocity of solid-liquid interface.

(Received May 30, 1986)

1. 緒 言

AC4C 合金は铸造性が良いことと機械的性質に優れていることから、航空機部品を始めとした機械構造用鋳物として広く利用されている。この合金系の組織および機械的性質に及ぼす諸因子の研究は数多くなされているが^{1)~9)}、凝固条件の影響としては冷却速度に関する報告⁶⁾しかみあたらない。

アルミニウム合金の組織および機械的性質に及ぼす凝固条件の影響については Al-Cu 系合金で冷却速度以外に固液界面移動速度(R)、温度勾配(G)、およびそれらの比 G/R を用いた報告がなされている^{10),11)}。また凝固温度範囲の広い Al-Cu-Si 系、Al-Cu 系および Mg-Al-Zn 系合金については健全性、すなわちポロシティ

一量等の機械的性質に及ぼす因子を評価するパラメータとしても上記の凝固条件を用いた報告がなされている^{12)~14)}。

そこで本研究では AC4C 合金を種々の冷却条件にて一方向凝固することにより、凝固条件を変化させた試験片を作製した。その場合、凝固条件として溶湯冷却速度(V_{LC})、凝固区間冷却速度(V_{SC})、凝固前半区間冷却速度(V_{S4C})、温度勾配(G)、およびデンドライト先端の固液界面移動速度(R)を求め、それらが組織に及ぼす影響を検討するとともに、それらの相乗作用を定量的に把握する目的で単相関分析および重相関分析を行った。

2. 実験方法

本研究では市販の Al-7.5%Si-0.6%Mg の合金地金を

* 津山工業高等専門学校 (津山市)。Tsuyama National College of Technology (Tsuyama)。

** (株)神戸製鋼所 (名古屋市)。Kobe Steel Ltd. (Nagoya)。

Table 1 Chemical composition of 356 alloy (wt%)

Mark	Si	Mg	Ti	B	Na	Fe	Mn	Zn	Cu	Al
JIS	6.5-7.5	0.25-0.45	<0.20			<0.55	<0.35	<0.35	<0.25	Rem.
A	6.85	0.45	0.097	0.0004	0.0012	0.13	0.00	0.00	0.00	Rem.
B	6.73	0.43	0.098	0.0004	0.0016	0.13	0.00	0.00	0.00	Rem.
C	6.76	0.43	0.098	0.0005	0.0012	0.14	0.00	0.00	0.00	Rem.
D	6.80	0.43	0.098	0.0004	0.0012	0.16	0.00	0.00	0.00	Rem.

Fig. 1 Schematic drawing of the apparatus for directional solidification of 356 alloy.

用い、Table 1 に示す組成の試験片を溶製した。溶解には抵抗式電気炉で黒鉛をつばを用いた。合金塊の溶け落ち後、フラックスで脱滓、脱ガスを行い、730°CにてNaF-NaCl 改良処理用フラックスを添加した。一方向凝固ケースへの注湯は720°Cで、スチールウールをつめた溶湯ろ過器を通して行つた。Fig. 1 に一方向凝固装置を示す。一方向凝固はノズルから加圧水をスプレーし、ケース底面から冷却した。ケース中には鋳塊各部の冷却曲線を得るため、るつば底面から6, 31, 56, 81, 106 mmの位置にCA 熱電対を設置した。各熱電対位置の温度が700±2°C になったのを確認した後、加圧水の流量および電気炉上昇速度をそれぞれインゴット A では5.6 l/min, 0 mm/min, インゴット B では8.0 l/min, 0 mm/min, インゴット C では8.0 l/min, 125 mm/min, インゴット D では10.3 l/min, 14 mm/min で一方向凝固した。

Fig. 2 (a) Relation between temperature and distance from the bottom of ingot at solidification starting time. (b) Relation between distance from the bottom of ingot and solidification starting time.

得られたインゴットは直径102 mm, 高さ約145 mm, 重量約3.2 kg であった。インゴット中央部からマクロ組織観察用試験片を採取し、熱電対が所定の位置にあることを確認した。その両側の一方を as cast 材とし、他方を T6 処理材とした。その熱処理条件は535°C×6 hr の溶体化処理後、75°Cの温水中に焼入し、直ちに155°C×3 hr の人工時効処理とした。次に12.5 mm 間隔でるつば底部より9ヶ所を輪切りにし、それからミクロ組織観察用試験片を採取し、熱電対位置およびその中間位置を組織観察した。凝固条件としては溶湯冷却速度(V_{LC}), 凝固区間冷却速度(V_{SC}), 凝固前半区間冷却速度(V_{SAC}), 温度勾配(G), デンドライト先端の固液界面移動速度(R , 以下固液界面移動速度と略す)を求めた。溶湯冷却速度は各熱電対位置より得られた冷却曲線から凝固開始温度618°C直前における接線の勾配とした。凝固区間冷却速度は凝固開始から凝固終了までの平均冷却速度と

した。また Cu-Sn 合金¹⁵⁾あるいは Al-Cu 合金¹⁶⁾において半溶融状態におけるみかけの粘性抵抗は固相率約40%で急激に上昇することが報告されている。すなわちこの固相率でデンドライトの骨格がほぼ決定され则认为ることができる。そこで凝固前半区間冷却速度として、凝固開始温度618°Cから平衡状態図より求めた固相率が40%となる温度587°Cまでの平均冷却速度を求めた。温度勾配は Fig. 2(a) に示すように冷却曲線より各熱電対位置における凝固開始温度と、それと同時刻の他の熱電対位置の温度を読み取り、温度—熱電対位置の関係曲線を求め、その曲線より凝固開始位置における接線の勾配とした。また固液界面移動速度は Fig. 2(b) に示すように、冷却曲線より各熱電対位置と水冷開始から凝固開始までの時間との関係曲線を求め、その曲線より各熱電対位置における接線の勾配とした。

1次デンドライトアーム間隔は結晶生長方向に対して垂直な断面の組織写真上で10ヶ所以上についてデンドライト・エレメントの間隔を測定し、その間隔の平均値を用いた。2次デンドライトアーム間隔は、結晶生長方向に対して平行な断面の組織写真上で連続した2次デンドライトアーム10本以上を10ヶ所線分析し、その平均値を用いた。

重回帰分析は、F検定で95%以上の有意性をもつ因子だけを相関性の強い因子から順番にとり入れて段階的な重回帰分析を行う繰返しプログラムを用いて行つた。

3. 実験結果および考察

3.1 組織に及ぼす凝固条件の影響

本実験で得られた凝固区間冷却速度は0.15~5.5°C/secの広範囲にわたり、実際の砂型铸造および金型铸造における冷却速度0.5および5°C/secを含んでいる。

Fig. 3に冷却曲線より求めた共晶過冷度と凝固区間冷却速度の関係を示す。凝固区間冷却速度が大きくなるほど共晶過冷度はほぼ直線的に大きくなるが、0.2°C/sec未満では共晶過冷度は認められなかつた。本報には示さないが共晶反応は冷却曲線上では明瞭な変曲点(温度停滞)として認められ、冷却速度の大きい最下端の熱電対位置では過冷後の温度の再上昇も認められた。その位置では後述するようにマクロ組織は等軸晶組織となつた。

Fig. 4に一方向凝固インゴットのマクロ組織を示す。インゴット中央部において高さ約45 mmまでは等軸晶組織であり、それ以上では柱状晶組織となつている。これは溶湯温度が700°Cと少し低く、水冷効果によるものと考えられるが、実験結果では流量が5.6 l/minでは等軸晶領域はつば底部から約45 mmまで、10.3 l/minでは約5 mmまでと、冷却水の流量が少ないほど、等軸晶領域は広がつた。これは水冷開始時になるつば底部から

Fig. 3 Effect of average cooling velocity in solidification range (V_{sc}) on supercooling of eutectic temperature of 356 alloy.

Fig. 4 Macrostructure of directionally solidified 356 alloy.

急冷され、Ti化合物(本合金ではTiおよびBが添加されていることからTiB₂と考えられる)の異質核の作用により結晶生長が進むが、流量が少ないほど結晶生長に伴つて放出される凝固潜熱に対する冷却水の熱吸収速度が小さく、冷却曲線上では凝固開始時の温度停滞として認められる。この温度停滞が認められる時期に生成されたデンドライトアームの根元がこの凝固潜熱によつて再溶解し、そのデンドライトアーム片が溶湯内部に運ばれて等軸晶の凝固中心になつたものと考えられる¹⁷⁾。さらにインゴットCでは上部にも等軸晶が観察された。インゴットCでは電気炉上昇速度が大きいため、インゴット上部まで凝固が進行する前に電気炉が上端より上に達する。そのため溶湯自由表面あるいは上端

Fig. 5 Effect of temperature gradient (G) and moving velocity of solid-liquid interface (R) on macrostructural change in 356 alloy.

側壁が冷却され、それらの場所にデンドライトが生成し、それらが遊離、沈降して等軸晶として成長したものと考えられる¹⁸⁾。これらの結晶増殖作用が生じる場合、組成的過冷のパラメータはデンドライトアーム成長界面での溶質の濃縮によるデンドライトアームの根元のくびれに寄与すると考えられている¹⁹⁾。すなわち根元での溶質の濃縮割合を示す $G/R^{1/2}$ が小さいほど根元での溶質の濃縮度が大きくなり、デンドライトの根元がくびれ、遊離しやすくなると考えられている。そこで温度勾配および固液界面移動速度を用いて柱状晶および等軸晶を区別すると Fig. 5 に示すように $G/R^{1/2}$ が $133^{\circ}\text{C}\cdot\text{sec}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$ 以上では柱状晶に、それ以下では等軸晶となるこ

とがわかった。

以上のように組成的過冷を示すパラメータも柱状晶—等軸晶および等軸晶—柱状晶遷移に寄与するものと考えられる。ただし、本実験の結果では G/R で整理した場合にも $G/R^{1/2}$ で整理した場合と同様に $450^{\circ}\text{C}\cdot\text{sec}/\text{cm}^2$ を境にしてそれ以上では柱状晶に、それ以下では等軸晶となった。これは本実験で得られた結果では等軸晶となる凝固条件が少ないためと思われる。そのため、どちらの因子が組成的過冷を示すパラメータとして適切かは決められなかった。

Fig. 6 に凝固方向に平行および垂直な断面のマイクロ組織ならびに凝固条件を示す。溶湯冷却速度、凝固区間冷却速度および凝固前半区間冷却速度が小さくなるにつれて1次および2次デンドライトアーム間隔はともに粗大化する。デンドライトアーム間に晶出する共晶けい素はNaによる改良処理により凝固区間冷却速度が $1^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以上で、共晶過冷度が大きいと粒状に、それ以下では棒状に晶出する。共晶けい素の大きさおよびその間隔は冷却速度が大きくなるにつれて小さくなる。T6 処理材のマイクロ組織では、けい素形状は溶体化処理により冷却速度が大きい試験片では丸みをおび、冷却速度が小さい試験片でも先端は丸みをおびるが、粒状にはなりきれず、棒状のまま残る。

3.2 1次および2次デンドライトアーム間隔に及ぼす凝固条件の影響

Fig. 7, Fig. 8 および Fig. 9 にそれぞれ溶湯冷却速度、凝固区間冷却速度および凝固前半区間冷却速度が1

Fig. 6 Microstructures of directionally solidified 356 alloys in as cast and T6 conditions.

Fig. 7 Effect of cooling velocity in liquid state (V_{LC}) on primary and secondary dendrite arm spacings of 356 alloy.

Fig. 9 Effect of partial cooling velocity from 618°C to 587°C (V_{S4C}) on primary and secondary dendrite arm spacings of 356 alloy.

Fig. 8 Effect of average cooling velocity in solidification range (V_{SC}) on primary and secondary dendrite arm spacings of 356 alloy.

次および2次デンドライトアーム間隔に及ぼす影響を示す。なお1次および2次デンドライトアーム間隔とも等軸晶領域についても含めている。1次デンドライトアーム間隔 (DAS1) は溶湯冷却速度が大きくなるにつれて、すなわち0.3°C/secでは600 μm , 1°C/secでは300 μm , 5°C/secでは150 μm へと両対数グラフ上で直線的に減少する。凝固区間冷却速度および凝固前半区間冷却速度で整理した場合にも同様な傾向がみられる。それらの関係式は

$$\text{DAS1} = 305 V_{LC}^{-0.520} \quad (r^2 = 0.915)$$

$$\text{DAS1} = 284 V_{SC}^{-0.463} \quad (r^2 = 0.880)$$

$$\text{DAS1} = 287 V_{S4C}^{-0.527} \quad (r^2 = 0.874)$$

で表わされ、ほぼ各冷却速度の $-1/2$ 乗に比例する。 r^2 は決定係数と呼ばれ、その因子で説明できる割合を示す。1次デンドライトアーム間隔は溶湯冷却速度で整理した場合に最も高い決定係数が得られた。すなわち1次デンドライトアーム間隔は溶湯冷却速度との相関が最も高いといえる。

2次デンドライトアーム間隔は溶湯冷却速度で整理した場合、0.3°C/secでは60 μm , 1.5°C/secでは30 μm と溶湯冷却速度が大きくなるにつれて直線的に減少するが、1.5°C/secになると勾配はゆるやかになる。凝固区間冷却速度で整理した場合にも1.5°C/secを、凝固前半区間冷却速度で整理した場合にも2.0°C/secを境にして同様な傾向がみられる。これは本実験で得られたマクロ組織ではFig. 4に示すように、冷却速度が大きい水冷端では等軸晶となり、その上に柱状晶が形成されるが、このマクロ組織の影響によるものと考えられる。すなわちAl-7%Si合金では初晶 α -デンドライトの生成は凝固の初期段階で著しく、そして液相線温度以下20°Cまでに急激に増加し、その後の凝固段階では新たなデンドライトの生成は起こらないといわれている²⁰⁾。またNaを含有する合金の2次デンドライトアーム間隔は液相線温度以下10°Cまでは急激に大きくなるが、その後の粗大化は小さいといわれている。すなわち、2次デンドライトアーム間隔は凝固の初期段階でほぼ決定されるものと考えられる。このことは本合金でも同様であると思われる。

る。また等軸晶組織を示す試験片の冷却曲線は、神尾ら²¹⁾がAl-Mg合金で報告しているように凝固開始時に温度停滞を示し、その後比較的冷却が速くなり、凸型の曲線を描く。

一方柱状晶を示す試験片の冷却曲線は、凝固開始時にも温度停滞はほとんど示さず、凝固開始とともに連続的に温度は低下し、凹型の曲線を描く。したがって等軸晶組織を示す試験片では、凝固区間冷却速度は凝固開始から2次デンドライトアーム間隔がほぼ決定される温度までの冷却速度に比較して大きくなるが、柱状晶組織を示す試験片では逆になる。そのため等軸晶—柱状晶遷移に対応する約1.5°C/secの凝固区間冷却速度で変曲点が表れたものと考えられる。凝固前半区間冷却速度は前述したように液相線温度から587°Cまでの冷却速度を求めたが、2次デンドライトアーム間隔は587°Cよりも高い温度でほぼ決定されるものと予想され、そのため凝固区間冷却速度で整理した場合と同様な傾向になるものと考えられる。溶湯冷却速度で整理した場合にも等軸晶組織を示す試験片における凝固初期の温度停滞は含まれないため、このような変曲点がみられるものと考えられる。ただしインゴットCの上部での柱状晶—等軸晶遷移に対応する変曲点は認められないが、これは冷却速度が小さい範囲ではそれらの差が小さいためと考えられる。変曲点以下の各冷却速度における2次デンドライトアーム間隔(DAS2)と各冷却速度との関係は

$$\text{DAS2} = 36.2 V_{\text{LC}}^{-0.331} \quad (r^2 = 0.880)$$

$$\text{DAS2} = 34.5 V_{\text{SC}}^{-0.331} \quad (r^2 = 0.943)$$

$$\text{DAS2} = 34.8 V_{\text{S4C}}^{-0.358} \quad (r^2 = 0.955)$$

で表され、ほぼ各冷却速度の $-1/3$ 乗に比例する。2次デンドライトアーム間隔は凝固前半区間冷却速度で整理した場合に最も高い決定係数を得ることができた。

Fig. 10 および **Fig. 11** に温度勾配および固液界面移動速度の影響を、溶湯冷却速度を0.50以下、0.51~0.90、0.91~1.90および1.91°C/sec以上に分類して示す。温度勾配および固液界面移動速度が大きくなるにつれてデンドライトアーム間隔は小さくなる。Huntら²²⁾はTiを添加していないAl-Mg-Si合金系において1次デンドライトアーム間隔は $G^{-1/2} \cdot R^{-1/4}$ に、Youngら²³⁾はAl-5.5%Cu合金で $(G \cdot R)^{-1/2}$ に比例することを報告している。そこで本研究でも重回帰分析により温度勾配および固液界面移動速度の影響を求めた。

$$\text{DAS1} = 213 G^{-0.620} \cdot R^{-0.518} \quad (r^2 = 0.873)$$

HuntらおよびYoungらの結果と比較すると後者に近い指数を示す。これは $G \cdot R$ の単位は冷却速度と同じで、凝固開始時の冷却速度を示し、本実験で求めた溶湯冷却速度にほぼ一致する。すなわち本合金ではTiおよびBが結晶微細化剤として添加されており、それらが凝固直

Fig. 10 Variation of primary and secondary dendrite arm spacings of 356 alloy with temperature gradient (G).

Fig. 11 Influence of moving velocity of solid-liquid interface (R) on primary and secondary dendrite arm spacings of 356 alloy.

前に結晶の核として作用するため、1次デンドライトアーム間隔はほぼ $(G \cdot R)^{-1/2}$ に比例するものと考えられる。また2次デンドライトアーム間隔についても同様な手法を用いて求めた。

$$\text{DAS2} = 20.5 G^{-0.458} \cdot R^{-0.287} \quad (r^2 = 0.936)$$

1次および2次デンドライトアーム間隔はともに温度勾配および固液界面移動速度の両者によつても冷却速度で整理した場合とほぼ同等な決定係数を得ることができた。このことから、これらの因子も凝固組織を決定する上で重要な因子であるといえる。

以上の結果をもとに、各凝固条件の総合的な寄与度と相関を求めるために重回帰分析したが、1 デンドライトアーム間隔には溶湯冷却速度が、2 次デンドライトアーム間隔には凝固前半区間冷却速度が有意であるという結果が得られた。このことは前述したように本合金には Ti および B が添加されていることから、初晶相の晶出温度より高い温度において Ti 化合物が結晶の核として作用するため、凝固直前における溶湯冷却速度が 1 次デンドライトアーム間隔に対して最も高い相関を示すものと考えられる。また固相率が約 40% でデンドライト形態はほぼ決まるという報告²⁴⁾があることから、凝固前半区間冷却速度に 2 次デンドライトアーム間隔が高い相関を示すものと考えられる。

4. 結 論

AC4C 合金を種々の冷却条件にて一方向凝固し、凝固条件の異なつた試験片を作製した。凝固条件としては溶湯冷却速度 (V_{LC})、凝固区間冷却速度 (V_{SC})、凝固前半区間冷却速度 (V_{S4C})、温度勾配 (G)、固液界面移動速度 (R) を用い、これらがマクロおよびミクロ組織に及ぼす影響について検討した。得られた結果を要約すると次のごとくである。

(1) 一方向凝固インゴットの下部および上部に結晶増殖作用によると考えられる等軸晶組織が、その他ではすべて柱状晶組織が観察された。このマクロ組織変化は組成的過冷のパラメータにも影響される。

(2) ミクロ組織観察より、共晶けい素は冷却速度が大きくなるにつれて微細化され、凝固区間冷却速度が $1^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以上では粒状となるが、それ以下では棒状である。T6 処理材では共晶けい素は先端が丸みをおびるが、冷却速度が小さい試験片では棒状のまま残る。

(3) 1 次および 2 次デンドライトアーム間隔は各凝固条件が大きくなるにつれてほぼ直線的に減少する。1 次デンドライトアーム間隔 (DAS1) は溶湯冷却速度と柱

状晶領域における 2 次デンドライトアーム間隔 (DAS2) は凝固前半区間冷却速度と強い相関を示す。この関係は次式で表される。

$$\text{DAS1} = 305 V_{LC}^{-0.520}$$

$$\text{DAS2} = 34.8 V_{S4C}^{-0.358}$$

参 考 文 献

- 1) 佃, 小池, 原田: 軽金属, **28** (1978), 8.
- 2) 藤木, 佃, 小池, 福井: 軽金属, **32** (1982), 277.
- 3) 藤木, 佃, 小池, 福井: 軽金属, **33** (1983), 712.
- 4) 佃, 原田, 鈴木, 小池: 軽金属, **28** (1978), 109.
- 5) 佃, 鈴木, 原田, 小池: 軽金属, **29** (1979), 131.
- 6) 佃, 鈴木, 福井, 原田: 軽金属, **29** (1979), 437.
- 7) 原田, 鈴木, 福井: 鋳物, **55** (1983), 3.
- 8) 原田, 鈴木, 福井: 鋳物, **55** (1983), 80.
- 9) 原田, 鈴木, 福井: 鋳物, **55** (1983), 742.
- 10) 佃, 鈴木, 原田: 軽金属学会第 53 回秋季大会講演概要集, (1977), 77.
- 11) 佃, 鈴木: 軽金属学会第 54 回春季大会講演概要集, (1978), 83.
- 12) D. Irani and V. Kondic: *Trans. A.F.S.*, **77** (1969), 208.
- 13) F. ST. John, W. Wu and J. T. Berry: *Trans. A.F.S.*, **76** (1968), 645.
- 14) J. T. Berry: *Trans. A.F.S.*, **78** (1970), 421.
- 15) 神戸, 社本, 畑, 雄谷: 鋳物, **58** (1986), 281.
- 16) 市川, 三輪: 日本金属学会誌, **42** (1978), 103.
- 17) K. A. Jackson, J. D. Hunt, D. R. Uhlman and T. P. Seward III: *Trans. AIME*, **236** (1966), 149.
- 18) R. T. Southin: *Trans. AIME*, **239** (1967), 220.
- 19) 神尾: 軽金属, **31** (1981), 136.
- 20) 日本鋳物協会研究報告 No. 7 「亜共晶 Al-Si 合金の引け性に及ぼす Na 改良処理の効果」, (1976), 5.
- 21) 神尾, 手塚, 高橋: 軽金属, **31** (1981), 110.
- 22) D. G. MacCartney and J. D. Hunt: *Acta Metallurgica*, **29** (1981), 1851.
- 23) K. P. Young and D. H. Kirkwood: *Met. Trans.*, **6A** (1975), 197.
- 24) D. Spencer, R. Mahrabian and M. C. Flemings: *Met. Trans.*, **3** (1972), 1925.