研究報告

アルミニウム合金の連続鑄造に関する基礎的研究

(第1報) 偏析に関する基礎的研究について

室 町 繁 雄*

Fundamental studies on semi-continuous casting of aluminium alloys. (1).
(UDC746.55:669.71)

Fundamental experiments on the segregation of aluminium alloys.

MUROMACHI Shigeo*

Inverse segregation in aluminium alloys, especially in duralumin ingot, is a well-known phenomenon, but its mechanism is not yet clear. So the author made an investigation on the said phenomenon. Specimens of aluminium-copper (4%) ingots were melted and crystallized into several moulds (Fig.9-12). From the cooled plane to the other side of the ingots, the hardness of each grain was measured using a micro-hardness tester. Chemical analyses and microscopic determinations were also made. Between the chill and columnar layer of the ingots, the author found a minimum in copper content and in hardness, and the position of this minimum point (Fig.16) differs from that hitherto known. This minimum point moves toward the inside of the ingots with an increase of cooling rate. The occurrence of this minimum point seems to be explained by the theory of supercooling (Fig.28). Furthermore, the author made a similar investigation of the inverse segregation in industrial aluminium 4% copper slabs, which were prepared by casting in tilting mould and Züblin mould (Fig.13,14).

The result obtained are shown in the schematic diagram (Fig.27). In the diagram, we see a curve consisting of two portions AB and CD, the former being explained by the supercooling theory and the latter by the contraction theory respectively. This diagram suggests that the continuous casting is a very good method for obtaining sound slab ingots.

(Received April 22, 1957.)

1. 緒 言

一般にいかなる金属でも加工という工程をへて使われている。ところが加工の難易を決定する最大の因子は鑄塊製造の良否如何にあるとされている。一方鑄塊製造にあつては非常に多くの因子に左右されるので、その研究が困難で、今日にいたるも満足な結論がえられない状況である。

さて鑄塊製造にあたりまず第一の問題は偏析防止対策であろう。従来偏析の種類としては、鑄塊偏析(正偏析、逆偏析、重力偏析)と結晶偏析とに二大別されているが、特にアルミニウム合金では逆偏析の防止法が最大の問題のように思われる。すでに知られているように、デュラルミン鑄塊にははなはだしい逆偏析をおこし、鑄塊の内外でCuが2%以上の差を生ずることがあり加工の難点と

されている。しかしその逆偏析の生ずる原因に関しては多くの研究があるが未だに異論が多く、その防止対策にいたつては暗中模索のように思われる。本研究はいかなる鑄造法によれば偏析の少ない Sound な鑄塊を製造することができるかを目的とした。それにはまずいかにして偏析が生ずるかという原因を探求することが先決問題であると考え、まず逆偏析の機構の究明に意をそそいだ。

基礎的実験として、まず溶湯を一側面から冷却凝固させ、次に底面、両側面、円周方向からと冷却面を増し、最後に実際の鑄造法を選んだ。次に現場的実験として、傾倒式ならびに Züblin 式鑄造法により大型鑄塊をつくり、検鏡、化学分析、それに新しい試みとして微小硬度計により各結晶粒の硬さを測定した。かくして基礎的実験結果から得られた偏析の機構(Fig.27参照)がそのまま現場用大型鑄塊の場合にもあてはまることを確めた。

* 富山大学工学部教授 Professor, Faculty of Engineering, Toyama University.

すなわち鋳塊には二つの逆偏析現象が存在する。第二の逆偏析現象はこれまで論議的になつてゐるが、さらに鋳塊の周辺に第一の逆偏析現象の存在を見のがすわけにはいかないと思われる。この第一の逆偏析現象は過冷説で説明することができ、第二の逆偏析現象は凝固収縮説で説明するのが妥当であると思われる。

以上の機構から次のことが推定できる。すなわち鋳塊各部の冷却速度が同一になるような条件、いいかえれば鋳塊が層一層と凝固するような条件を選べば偏析が少いばかりでなく組織も過冷晶、柱状晶あるいは樹枝状晶のいずれか一層からなるということである。この方法としては底部水冷式連続鋳造法以外にはありえないと思われる。

したがつてまずこの装置を試作し、最も偏析の少い鋳造条件の決定に意をそそいだ。次にこの鋳塊の偏析の有無や特性などを調べ、本法が最も偏析の少い鋳塊製造法であることを確め、さらにさきの推定通り組織も柱状晶あるいは粒状晶のいずれか一種のみをとりうることを確認した。さらに収縮孔を生じないから押湯を必要としない優秀な鋳造法であることもわかつた。

以上のように連続鋳造法による鋳塊が最も偏析が少いということが基礎的実験結果ならびに現場的実験結果からえられた偏析の機構から推定され、また事実実験結果がこれを裏書しているので、ここにアルミニウム合金の連続鋳造に関する基礎的研究と題し報告することにした。

2. 従来の研究

逆偏析の成因に関する研究は1873年 Robert Austen¹⁾ に始まり、Smith²⁾ は表面張力や内部応力などを考えている。Benedicks は Ludwig Sovet 効果に基礎をおき、温度差のあるところ必ず濃度差があると考えたが、伊沢⁴⁾、渡辺氏の研究結果によると疑問の余地がある。次に比較的多くの研究者に支持されている主な学説を挙げて見ると次の五説に大別されよう。

2.1 過 冷 説

Massing⁵⁾ は結晶の析出の条件として結晶の潜熱、結晶と液との拡散が関係するといつてゐる。Fig. 1 において

Fig. 1

潜熱が大きければ過冷されても温度は上つてB%の結晶が晶出するが潜熱が小さく拡散が十分行われた場合は過冷されるとC%の結晶を晶出する。一般にはこの中間の状態をとり、D%の結晶を晶出する。これが逆偏析の成因であるとしている。しかし不平衡な状態を平衡状態図を用いて

説明しているところに無理があるようである。今井氏⁶⁾ は仮想的状態図の力をかりて過冷説により逆偏析を説明している。

2.2 収 縮 圧 説

逆偏析が生ずるためには濃縮された中心部の融液が外周に移動しなければならない。Kuhnel⁷⁾ は鋳塊内の融液が中心部から外周に移動する原因を収縮圧によつて説明している。すなわち凝固が始ると結晶群は融液の周りを取巻き冷却するとこの結晶群の周囲は収縮し液は圧縮される。この圧力で結晶群は引きさかれ、この割れ目を通して濃縮された融液が外周に押出される。これが逆偏析現象の生ずる原因であるとしている。この収縮圧が果してどれだけの力となるか異論があるようである。

2.3 結晶成長圧説

Bauer, Arndt は正偏析か逆偏析かは樹枝状晶がすべての方向に等しく速く成長するか、一方に速く成長するかに影響されるといつてゐる。しかし逆偏析を生ずるためには残液の逆流する間隙がなければならない。Massing, Hasse⁸⁾ はこの原因を結晶成長圧によつて説明している。すなわち発達途上にある各樹枝状晶は互に衝突し、さらに残液の拡散により樹枝状晶を発達させ互に隣接する結晶を圧することになる。ここに間隙ができ、濃度の高い残液が浸入することになると考えてゐる。

2.4 瓦 斯 圧 説

Gender, Dahl⁹⁾ などは 青鋼、アルミニウムの研究から凝固の際にでる瓦斯が逆偏析を起す第一の原因であるとしている。この説の支持者には Claus¹⁰⁾、Brick¹¹⁾ などがいるが、真空溶解を行つた鋳塊にも逆偏析が生ずることからして、Bohner¹²⁾、Sachs¹³⁾ などの反対意見も相当強いようである。いずれにしても瓦斯圧によるとする説は融液が四方から凝固を開始し瓦斯の逃げ場のないときは可能のように思われるが、逆偏析の生ずる主因ではないように思われる。

2.5 体積収縮説

五百旗頭氏¹⁴⁾ は逆偏析はまず過冷された融液が急激に凝固することが必要条件で、この条件の下で初晶が晶出するとその容積が減少するので、これを補うため融液が内部から外部に移動することが逆偏析の原因であると所謂体積収縮説を唱へだした。最近 Veró¹⁵⁾ は含銅アルミニウム合金の逆偏析をこの説で満足に説明している。さらに Brenner¹⁶⁾ この説により逆偏析の機構をよく説明しているのでこの説は現在最も有力なもののように思われる。

Brenner の考え方は偏析防止という点から見ても非常に参考になるので少しくその内容を見たい。すなわち逆偏析は以上のような機構で生ずるのであるから状態図から見て固液両相線の縦横の開きの大きい合金また凝固収

Fig. 2

(a)

(b)

(a) Fig. 3 Segregation of duralumin ingot (dia 150mm) having heavy shrinkage hole.

(b) Fig. 4 Segregation of duralumin ingot crystallized from the bottom of mould.

a: Cast iron chill mould b: Water cooling chill mould c: Sand mould

Fig. 5 Segregation of duralumin ingots casted at various cooling speeds.

縮量の大きい合金ほど逆偏析の量は大きいとしている。ところが問題はかかる逆偏析を生ずる条件を備えた合金でしかもその偏析を無くすることが必要なこの点、Brenner は固液両相共存範囲の投影面積を小さくすれば横断面上の偏析は少くなると Fig. 2 により説明している。

以上は主として逆偏析の機構に関する諸説の概略であ

るが、このほか橋口氏¹⁷⁾ の鑄塊組織の成因に関する理論的研究、高瀬氏¹⁸⁾ の各種合金の凝固に際する体積の変化に関する研究等があり、凝固収縮説を一層有力化している。最近 G. Falkenhagen¹⁹⁾ は過冷度をオツシログラフで測定し相当過冷することを確かめている。伊沢、渡辺両氏は結晶偏析と鑄塊偏析との関連性を考慮に入れながら今井氏のように仮想的状態図を引用して説明している。

さて大型鑄塊に現われる偏析に関する研究について見るに、田辺、東海林氏²⁰⁾ は主として Züblin 式鑄造法を選び、偏析におよぼす因子として金型温度、鑄込温度、冷却方法、鑄塊の形状をあげ、凝固速度のいかににより正逆いずれにも偏析すると報告している。五十嵐²¹⁾、平岩氏は縦注ならびに傾倒式鑄造法により鑄塊を溶製、試験し鑄塊製造上の二大難点として偏析現象、収縮による中央部の欠陥をあげている。底部水冷、側面石綿保温の傾倒式鑄型をもちいた場合注湯は平面的に引けるので収縮による中央部の欠陥のなくなることに着目し、種々の鑄造法を考案している。Brenner²²⁾ はデユラルミン鑄塊の偏析を調査し Fig. 3, 4 の結果をえている。Fig. 3 は収縮孔の多い径 150mm 鑄塊の偏析の様子で収縮孔附近の中心部分では Cu が 1.84% ときわめて少く、外周および底部に向いいぢるしく増大していることがわかる。

Fig. 4 はほとんど完全に底部からのみ冷却させた径 150mm、高さ 300mm の円柱状鑄塊の偏析状況を示したものである。この場合鑄塊底部は水冷式で、円筒壁は 0.5mm 鉄板でその周囲は硝子繊維で包まれている。鑄型の頂部も注湯後硝子繊維で覆い冷却を防いでいる。図から明らかなようにこの場合は横方向の偏析はほとんど見られないが、底部には Cu が多く頂部は少くなっている。Zeerleder²³⁾ は大型デユラルミン鑄塊を鑄鉄金型、水冷金型、砂型を用いて溶製し、Cu の偏析を調べ Fig. 5. a, b, c をえている。すなわち金型鑄塊ではいずれもいぢるしい逆偏析を示しているが、砂型によるものは正偏析になっている。また金型鑄塊にはその表皮付近に Cu % の異常な増加が認められるがこの点は石田氏²⁴⁾ も指摘しているところである。さらにアルミニウム鑄塊に現われる Fe の偏析についても試験し、発汗部分は Fe 2.02% にもおよぶことを見出している。また連続鑄造法 (Jung-haus Wieland 法) によりデユラルミン鑄塊を溶製、偏析の状況を調べ、本法によつても偏析はまぬがれないという結果をだしているが、このときの鑄造条件が不明であり、また分析試料採取位置は鑄塊の中心、外周、その中間の三点だけである。

以上は従来行われたアルミニウム合金大型鑄塊の偏析に関する研究の概要であるが、いずれも偏析の生ずる本質にはふれていないように思われる。

3. 本研究の方針

3.1 逆偏析の原因が凝固に際する体積収縮によるという説を一応妥当と考え、鑄塊外周の結晶の凝固収縮により残液が逆流し沈晶するものとするれば外周付近には中心部より濃度の高い結晶が認められるはずである。この結晶の濃度差を微小硬度計で測定できれば幸と考え、まず微小硬度計の設計、製作、性能試験を行った。

3.2 これまで知られているように鑄塊には外周から中心に所謂過冷層、柱状晶層および粒状晶層が存在し、合金の種類、溶解鑄造、冷却速度などによりこの発達状況が異ってくる。この鑄造組織と逆偏析との関連性はないだろうか？ 以上の点を考慮して鑄塊の外周から順次細かく分析試料を採取し検討することにした。

3.3 一般に鑄塊の凝固過程は非常に複雑なため逆偏析の機構も従来多くの因子に災され、その究明が困難であつたように思われるので、まず凝固過程を単純化したものから行うことにした。すなわち鑄造することなく冷却槽を持つた鑄型の中で溶解し、溶湯を一側面からのみ冷却し、次に底面から、両側面から、円周方向からと順次冷却面を増し、最後に実際の鑄塊製造に用いられている縦注法、傾倒式さらに連続鑄造法により鑄塊を溶製試験することにした。

4. 本研究への微小硬度計の応用

微小硬度計は Lips²⁵⁾, Haneman²⁶⁾, 山口²⁷⁾, 岡田氏²⁸⁾, 日本鋼管、明石等により考案されたものがあるが著者²⁹⁾ のは手持ちの金属顕微鏡、ピツカース、ダイヤモンド錐、マイクロメーターを組合せたもので **Photo.**

Photo. 1 Appearance of the author's micro-hardness tester.

Fig. 6

Fig. 7 Hardness change of Cu-Sn alloy of various compositions.

Fig. 8はCu-Sn(2%)合金について結晶の方向性による硬さの変化を示したものである。これからわかるように、本硬度計で微小の濃度差による硬さの変化は測定できるが、結晶の方向性の差異による硬さの変化は認められない。以上の結果からして α 固溶体の各結晶粒の硬さを測定して見ることにした。

Fig. 8 Load-Hv relationship in Cu-Sn (2%) alloy.

Fig. 9

Fig. 10

Fig. 11

Fig. 12

5. 実験方法

本実験に用いた鋳型を Fig. 9~Fig. 12 に示した。予め溶製した合金をこの鋳型に鋳造し、電気炉で溶解、720°C に一定時間保持したのち冷却槽に一定の流速の水を通して凝固させた。流速は 1L を満すに要する時間をそれぞれ 6, 10, 20, 30, 40, 60, 80, 120 sec と変化させ、L/sec で冷却速度を示すことにした。つぎに縦型、傾倒式、Züblin 式を用い、720° から鋳型温度それぞれ、20°, 100°, 200° の金型に鋳造した。これらの試料につき主として検鏡、化学分

a : Chilled layer

b : Columnar layer

c : Abnormal dendritic layer

d : Dendritic layer

Photo. 2 Micro structure of the respective layers (etched by vilella's solution.) $\times 30$ ($\times \frac{2}{3}$)

Fig. 13 Tilting mould

Fig. 14 Bottom cooled züblin mould.

析、微小硬度計による硬サ測定を行った。本実験には主として Al-Cu(4%) 合金を用い、そのほか Al-Si(1.5~5%), Al-Cu(1.5%)-Si(4%), Al-Cu(5.5%)-Si(1.5%)-Mg(0.5%) 合金を用いた。さらに Fig. 13, 14 に示した傾倒式ならびに Züblin 式 (底部水冷) 鋳型を用い、60×300×300mm, 15kg 鋳塊を溶製した。用いた合金は前者は Al-Cu(-Mg10.5%), 鋳込温度 700°C, 金型傾斜 30°, 鋳型温度 200°C, 鋳込時間 60sec で、後者は Al-Cu(3%), 鋳込温度 720°C, 鋳型温度 200°C, 鋳込時間 80sec であった。鋳塊はまず表面に生じた汗をかきとり、中央から縦に切断し、分析試料、マクロおよびミクロ組織検査試料および微小硬サ測定試料に供した。分析試料はまず鋳塊表面 1mm を削りとり、以後中心に 5mm おきにドリルで孔をあけて採取した。

6. 実験結果ならびに考察

6.1 一側面より冷却した場合

(a) Al-Cu(4%) 合金

Photo. 2 は冷却面から中心に向つて順次組織の変化する様子を示したものである。a は粒状晶の集合、b は柱状晶、c は樹枝状晶の存在する区域で、しかも明るく見える樹枝状晶と暗く見える樹枝状晶との混合区域、d は中心付近の組織で明るい樹枝状晶のみ、この a, b, c, d 各層を過冷層、柱状晶層、異常樹枝状晶層、樹枝状晶層と仮称することにした。

Fig. 15 Hardness distribution within each dendrite.

Fig. 16 Change of copper content and hardness (α) when crystallized from one side in Al-Cu(4%) alloys.

Fig. 15 は過冷層、柱状晶層、異常樹枝状晶層の各 α 結晶粒の硬サを順次微小硬度計で測定した結果である。 α 晶はそれぞれ結晶偏析を示しているが、過冷層では中心に進むにつれ次第に硬サは下り柱状晶層に入る。ここで順次上昇をたどり異常樹枝状晶層に入ると暗くみえる樹枝状晶の硬サは高く、明るくみえる樹枝状晶の硬サは低く硬サは二段にわかれる。すなわち暗い樹枝状晶の方が Cu 濃度が高いことがわかる。濃度差以外に結晶の方向性により腐食される度合を異にするため明暗の組織が認められることはしばしば経験するところであるが、本微小硬度計ではさきにも述べたとおり少量の濃度差による合金の硬サの変化は測定できるが、結晶の方向性による硬サの差はほとんど認めることができなかつたことおよび明暗二様の樹枝状晶の量的割合が中心に向うにしたがい、暗部が減少し 中心ではほとんど全部明るい樹

枝状晶からなる事実からして、この明暗二様の樹枝状晶は Cu の濃度差により腐食される度合を異にするものと考えた。**Fig. 16** に冷却面からの距離と Cu %ならびに α の硬サの変化との関係を示した。冷却面付近に Cu% ならびに α の硬サの極小点があらわれ、しかもこの点は冷却速度が増すにつれ次第に冷却面より遠方に移動していることが認められる。極小点をすぎると曲線は上昇し極大点をへて降下しはじめる。 α の硬サの変化は Cu% の

Fig. 17 Change of copper content and hardness (α) when crystallized from one side in Al-Si alloy.

Fig. 18 Change of copper content and hardness (α) when crystallized from one side in Al-Cu-Si alloy.

変化曲線と直接の関係はないはずであるが、ほぼ同一傾向を示していることがわかる。ただ曲線が極小点をへて上昇し極大点付近からばらつきがはなはだしくなり、結局二段にわかれることになる。

(b) Al-Si (1.5%および5%) 合金

Fig. 17 は前回同様試験した結果である。この合金は凝固収縮量の少ない合金であるが、図からわかるように冷却速度の変化によって冷却面から中心に向い Si % および α 晶の硬サの変化はあまり認められなかった。また組織上からも過冷層、柱状晶層などが認められなかった。

(c) Al-Cu(1.5%)-Si(4%) 合金

この合金は一次 α 晶を晶出、次に $\alpha + \text{Si}$ の二元共晶、次が $\alpha + \text{Si} + \text{CuAl}_2$ なる三元共晶の晶出する合金である。この場合前回同様試験した結果は **Fig. 18** のように Al-Si 系合金の場合とほとんど同様である。

(d) Al-Cu(5.5%)-Si(1.5%) 合金

この合金には 0.5% の Mg が含まれているが、一次 α 晶、二次 $\alpha + \text{CuAl}_2$ 、二元共晶、最後に $\alpha + \text{CuAl}_2 + \text{Si}$ なる三元共晶の晶出する合金と考えられる。この場合前回同様試験した結果は **Fig. 19** に示したように Al-Cu (4%) 合金の場合とほとんど同様である。

6.2 底面より冷却した場合

冷却速度を L/10, 40, 120 sec と三段階にわけ試料を作製前回同様試験した結果が **Fig. 20** である。Cu% の変化曲線を見るとやはり冷却面付近に第一の極小点が現われ過冷層が存在する。冷却速度のおそい L/120 sec の場合は過冷層は認められず柱状晶が長く発達している。 α 晶

Fig. 19 Change of copper content and hardness (α) when crystallized from one side in Al-Cu-Si-Mg alloys.

Fig. 20 Change of copper content and hardness (α) in Al-Cu (4%) alloy cast into bottom chill mould.

Fig. 21 Change of copper content and hardness (α) in Al-Cu (4%) alloy cast into two-side-cooling mould.

の硬サ変化も大体 Cu% の変化曲線と同一傾向を示している。鑄塊の上部中央付近に Cu% の極小点の存在することもうかがわれた。

6.3 両端より冷却した場合

冷却速度を L/6, 20, 40, 80, 120 sec と五段階にわけ試料を作り、前回同様試験した結果が **Fig. 21** である。冷却速度が増大するにしたがい Cu%, α 晶の硬サの変化曲線の極小点の位置が冷却面から次第に遠のき過冷層の区域が広まってくる。次に曲線は上昇をたどり極大点を経て降下する。したがって鑄塊全体としても外周と中心と

Fig. 22 Change of copper content in Al-Cu (4%) alloy cast into cylindrical mould.

でかなりの逆偏析現象が認められる。組織を見るに、Cu% の変化曲線の最初の極小点の現われるところまでは粒状晶で所謂過冷層に相当している。極小点をへて曲線の上昇する付近に柱状晶が見られ、以後明暗二様の樹枝状晶、中心では明るい樹枝状晶のみとなっている。

以上は Al-Cu (4%) 合金について一側面から水冷した場合とほとんど同一傾向を示している。すなわち過冷層、柱状晶層、異常樹枝状晶層、樹枝状晶層の四層にわけて考察することができる。しかしこの Cu% の変化曲線に極大点すなわち Cu% の最大量を示し以後中心で極小点を作る。この極小点は一側面冷却の場合にはほとんど認められなかつた現象で、これが従来から発見されていた鑄塊の中心部に Cu% が少く、外周に多く現われるという逆偏析現象を示すものであると思われる。従つて冷却面付近に第一の逆偏析、中心部と外周部に第二の逆偏析現象の生ずることが認められた。

6.4 円周方向より冷却した場合

冷却速度を L/10, 20, 40, 80 sec および空冷の五段にわけて試料を作り、前回同様試験した結果が **Fig. 22** である。図からわかるように空冷以外はいずれも著しい逆偏析現象を示している。一方この Cu% の変化曲線には一つの屈曲点が存在し、この点は冷却速度が増大するにつれて冷却面から次第に中心側に移動していることがわかる。すなわち前回のように第一の極小点は認められないが冷却面から中心に次第に Cu% が減少し次に急激に減少する屈曲点が過冷層の終点と考えられる。空冷の場合

Fig. 23 Cooling curve of Al-Cu alloy.

Fig. 24 Change of copper content and hardness (α) in Al-Cu (4%) cast by various casting methods.

には柱状晶層の終末付近に Cu % の極大点が認められた。

Fig. 23 は L/40 sec および炉冷の場合の熱分析曲線で、急冷の場合には約 10°C 過冷されることが認められた。

6.5 各種鑄造法による場合

縦注法、傾倒式、Züblin 式鑄造法を用い、金型温度を常温、 100°C 、 200°C に選び Al-Cu(4%) 合金を鑄造し、前回同様試験した結果を Fig. 24 に示した。この時の鑄塊の大きさは $60\text{mm}\phi \times 130\text{mm}$ であった。

(a) 縦注法

A: 金型温度常温の場合で鑄塊の冷却面付近に Cu % の極小点が認められ次に極大点が現われ以後降下している。α 晶の硬さにはかなりの変動が認められたが、大体 Cu % の曲線に平行している。

B: 金型温度 100°C の場合で、A 同様冷却面付近に Cu % の極小点が認められ以後上昇して一定値を保っている。

C: 金型温度 200°C の場合で、多少 Cu % に変動はあるが全体として逆偏析を示している。

以上急冷すると冷却面付近に Cu % の変動があり、第

一第二の逆偏析が認められる。金型温度 200°C になると偏析の程度はかなり減少してくる。

(b) 傾倒式

D, E: 金型温度 100°C の場合は全体として逆偏析現象が認められる。冷却面付近に Cu %, α 晶硬さの変化が認められる。

F: 金型温度 200°C の場合は偏析の程度は少ないが、冷却面付近にわずかながら Cu % の変動が認められる。金型温度常温の場合にははつきりと第一、第二の逆偏析が認められる。偏析防止という点から見れば、金型温度 200°C の場合が最もよいが、冷却面付近に Cu % の変動のおこることはまぬかれない。

(c) Züblin 式

本鑄造法では金型温度の高低によりいちじるしい偏析の差異は認められない。金型温度 200°C の場合偏析の傾向がいちじるしく認められたが、これは流速を一定に選んだため凝固の進行しないうちに次の注湯がおこなわれたことになり、したがって鑄型内に溶湯として存在する時間が長く、これが外周から凝固した結果逆偏析を生じたものと思われる。したがって本法では金型温度の変化にしたがい流速を適当に調整する必要があると思われる。

6.6 現場用鑄塊について

(a) 傾倒式鑄造法

Photo. 3 に鑄塊中央縦断面のマクロ組織を示した。すねわち鑄塊の中央部から上では外周から直接柱状晶が発達しているが、中央部以下では外周に過冷層が認められ、中心に向い柱状晶層、異常樹枝状晶層、樹枝状晶層が認められた。

Photo. 3
Macro structure of Al-Cu(4%) slab cast into tilting mould.

Fig. 25 は同断面における Cu % の分布状況および微小硬さ（これは平均硬さで α 晶の硬さでない）測定結果を示した。Cu % の変化曲線を見るに、鑄塊の上中部では中心から外周に向い上昇をたどり、外周において Cu 7.8 % をふくむ汗となつている。この現象はさきの基礎的実験結果から得られた偏析の機構から十分説明することができる。すなわち傾倒式鑄造法による鑄塊の上中部付近には一般に過冷層が存在せ

Fig. 25 Change of copper content hardness in Al-Cu (4%) slab cast into tilting mould.

Fig. 26 Change of copper content and hardness in Al-Cu (3%) slab cast into Züblin mould.

ず、外周から直接柱状晶が発達している。この柱状晶の凝固収縮により残液の逆流をうながす、逆流した溶湯は途中で結晶を洗晶しながら外周に向つて進行し、柱状晶の枝間を通つて濃度の高い融液が外周に汗となつてにじみでたものと思われる。したがつて鋳塊の上中部では過冷層が存在しないためさきに述べた第一の逆偏析現象が現われず、従来の所謂第二の逆偏析現象のみを示すことになる。ところが鋳塊の下部、底部では過冷層が存在しているため鋳塊外周付近にさらに第一の逆偏析現象が存在している。Fig. 25 の Cu%、硬サ測定結果が示しているように、かなりのばらつきはあるが第一の逆偏析の存在を示している。鋳塊外周数mmの範囲に存在する Cu% と硬サの変動については測定結果がまち

まちで、この結果から劃一的な考察をすることは危険のようと思われるが、さきの基礎的実験結果から得られた点を考慮に入れ、詳細にしかも多くのデータから検討すれば Fig. 27 に示した偏析の機構を用いて差支えないものと思われる

(b) Züblin 式鋳造法

本法による鋳塊のマクロ組織は前者とほぼ同様であつた。ただ底面から上部に向い柱状晶が大きく発達していた。過冷晶は下部付近にのみ発達し、他は外周からただちに柱状晶層、異常樹枝状晶層、樹枝状晶層からなつていた。Fig. 26 に鋳塊中央縦断面における Cu% および微小硬サの変化を示した。鋳塊の中部以上では傾倒式の場合と同様、中心から外周に向つて Cu% が増加し、所謂第二の逆偏析現象のみを示し、外周に発汗現象が認められたが、底部から 100mm ぐらいいまではいじめるしい逆偏析現象は認められなかつた。

要するに本法でも鋳塊の上中下部において、その冷却速度を異にし、従つて偏析の度合を異にすることは傾倒式の場合とほぼ同様である。この偏析に関してはさきの基礎的実験結果から得られた逆偏析の機構に関する見解がそのまま応用できるとと思われる。

なお本法による鋳塊の底部付近の横断面上における偏析が非常に少いことは偏析防止の点から考えて注目すべきことと思われる。すなわち鋳込速度に注意し、注入された溶湯の位置における金型を常に水冷するように考慮すれば、偏析の少い鋳塊が得られるものと考えられる。また後述する連続鋳造法が偏析防止の上からも優秀な方法であることを示すものと思われる。

7. 総 括

Al-Cu(4%) 合金を用い、一側面、底面、両側面および円周方向から冷却し、また実際の鋳造法により鋳塊を溶製、冷却面から中心へ順次化学分析、検鏡さらに微小硬度計による α 晶の硬サの測定を行い詳細に検討した結果 Fig. 27 に示した説明図により逆偏析の機構が説明できるとと思われる。

Fig. 27 Schematic diagram of segregation

7.1 まず組織を見るに冷却面から中心に過冷層→柱状晶層→異常樹枝状晶層→樹枝状晶層の四層に変化している。この各層は冷却速度の大小により、あるいは増大あるいは消滅するが、この四層の存在を標準として考えるのが至当のように思われる。

Fig. 28 Schematic diagram of chilled layer.

7.2 Cu%およびα硬さの変化曲線には二つの極小点 B, D が存在し、所謂第一および第二の逆偏析現象を示している。この第二の逆偏析現象は従来から論議の焦点になっていたものであるが、第一の逆偏析は今まで発見されずにいたものである。したがって鋳塊には A B, C D においてそれぞれ別個の逆偏析が存在する。

7.3 過冷層において冷却面 A から B に向い順次 Cu%, α 晶の硬さの曲線が降下する所謂第一の逆偏析現象に関しては今井博士のように仮想的状態図の力をかり過冷説により説明しようとするならば Fig. 28 のような姿勢をとるものと考えるのが最も合理的のように思われる。急冷により過飽和固溶体が得られ、過冷度の大小によりその濃度の異なることはさきの微小硬度計による実測結果が示している。過冷度の実測しにくいのは急冷すると冷却面付近に Cu% の極小点ができるためか、冷却速度がおそいためと思われる。本実験では約 10°C 過冷することを確かめたが、最近 G. Falkenhagen はオツシログラフを用い急冷による過冷度を測定し、純アルミニウム 160°C, Al-Mn 合金 (4.3%) で 170°C, Al-Cu 合金 (4%) で 210°C 過冷する結果を得ている。さて図において、a は最も過冷された場合に晶出する結晶の濃度を示し、b は平衡状態において晶出する結晶の濃度を示す。各結晶はそれぞれ正に偏析するものとすれば急冷面の Cu% は高く、過冷度が減少するにつれ Cu% は Fig. 27 において A → B と減少することがわかる。

7.4 冷却面 A から中心に向い順次過冷度が弱められ、B 点で極小点を示す。この時期にちょうど柱状晶生成に適した冷却速度になるものと思われる。柱状晶として発達するような条件を考えられた結晶核は中心に向って大きく柱状に発達するので尖端に進むにつれ Cu% は高くなり曲線は上昇をたどる。この区域が柱晶層である。この時期に過冷層、柱状晶層の一部の凝固収縮により残液の逆流をうながす。逆流するには凝固した結晶の凝固収縮

量の大小に影響されるわけであるが、これは高瀬博士の指摘しているように Al-Cu (4%) 合金はこの量は非常に大きい。過冷層が凝固し柱状晶層の一部も凝固を開始して収縮し残液の逆流をうながしているときに異常樹枝状晶層内には、それぞれ結晶核が発生し、それを中心として樹枝状晶が発達しつつあると考えられる。そのとき比較的濃度の高い残液が途中で沈晶しながら柱状晶めがけて逆流するものとする、ちょうど柱状晶の先端付近に Cu% の高い残液が沈晶することになる。したがってこの区域は濃度の異つた二様の樹枝状晶が存在することになる。すなわち一つはさきが発生した結晶核を中心として発達した Cu% の低い樹枝状晶であり、他は逆流した融液を中心として発達した濃度の高い樹枝状晶といえよう。最後に凝固した中心部すなわち樹枝状晶層では濃度の高い融液が外周に移動した後に凝固したもので、Cu% は低く曲線は C → D と低下し第二の極小点を示すことになる。

つぎに傾倒式ならびに Züblin 式鋳造法により現場用 Al-Cu 合金鋳塊を溶製、偏析の程度を試験し、えられた結果を総括すると次の諸項になる。

7.5 本法においては鋳塊の上中下部でその冷却速度を異にし、したがって組織も偏析の程度も各部でことなる。

7.6 鋳塊上部が最もいちじるしい逆偏析を示し、下部に向い少くなる。しかし過冷層の存在する鋳塊下部の個所では外周付近 1~2mm のところに Cu% の変動する個所が存在する。この付近をさきの基礎的実験結果を考慮に入れて第一の逆偏析現象を示す個所と考えた。

7.7 発汗現象は主として鋳塊中央部以上の個所に見られ、この個所は外周から直接柱状晶が発達し、第二の逆偏析現象のみを示す。

7.8 Züblin 式鋳造法による鋳塊は底部付近の横断面上の偏析がわずかである。このことは連続鋳造法が偏析防止の上から優秀な方法であることを示すのである。

8. 偏析機構に関する総括

以上アルミニウム合金の鋳造偏析に関する基礎的ならびに現場的実験結果を総括すると次のようになる。

8.1 Fig. 27 により逆偏析の機構を説明するのが最も妥当であると思われる。すなわち縦軸に第二成分 (Cu%) 硬さ、横軸に鋳塊の外周から中心への距離および冷却速度をとると一般に A B C D で示す曲線が得られる。

8.2 図中二つの極小点 B, D が存在し、A B に第一の逆偏析現象を示し、C D に第二の逆偏析現象を示す。第一の逆偏析現象は従来発見されずにいたもので、これを新しく追加し過冷説により説明した。第二の逆偏析現象は従来論議の焦点となつていたものであるが、これは体

積収縮説により十分了解できると思われる。

8.3 B点は過冷度の大小により鑄塊の中心側あるいは外周に移動するもので、ある冷却速度では過冷層は消失して外周からただちに柱状晶あるいは樹枝状晶が発達することになる。外周からただちに柱状晶が発達する場合はこの柱状晶の凝固に際する体積の収縮により逆流した融液は途中で沈晶しながら柱状晶の枝間を通り鑄塊外周に押出され、所謂発汗現象を示し、第二の逆偏析現象のみとなる。過冷層が存在すれば逆流した濃厚融液はC点付近で停滞することになり汗は外周に現われない。最初に晶出した樹枝状晶と逆流して沈晶した濃度の高い樹枝状晶の混晶区域が当然存在するわけで、この区域を異常樹枝状晶層とよぶことにした。

8.4 したがって逆偏析を左右する因子は過冷度と凝固に際する体積収縮量からなるものと思われる。過冷度はまた冷却速度に左右され、凝固収縮は金属特有の性質であり、冷却速度により多少増減する。このほか結晶核発生時期のずれ、凝固区間の開き、結晶内の拡散速度の大小方向などが関与するであろう。

8.5 従来もちいられている鑄造法（縦注法、傾倒式、Züblin 式）では鑄塊の上中下各部および内外で冷却速度がことなり、したがって鑄塊各部でその偏析の度合を異にするわけで、これは **Fig. 27** に示した逆偏析の説明図からも想像されるところである。一方この図の縦断面の条件すなわち鑄塊の製造にあたり、その内外上下共一様な冷却速度をとるような鑄造方法を選べば逆偏析を防止することができ、しかも組織は過冷晶、柱状晶あるいは樹枝状晶のうちいずれか一層のみしか得られないこと、また収縮孔を生じないから押湯を必要としないことが推定される。この鑄造法としては底部水冷式連続鑄造法以外にあり得ないと思われる。

参 考 文 献

- 1) W. C. Robert Austen: Proc. Roy. Soc. **23**(1873) 481.

(P68より続く)

3. マンガンおよびケイ素はジルコニウムの添加によりかなり除かれ、従つてマグネシウムの耐食性は向上する。
4. ジルコニウム添加によつてジルコニウムと結合し易い成分は、鉄が最も結合し易くマンガン、ケイ素およびアルミニウムの順である。
5. ジルコニウムと結合し易い不純物が多い時は結晶粒微細化にあづかるジルコニウムの消耗が多い。

本報告を終るに当り終始御懇切な御指導を賜つた名古屋大学工学部久恒中陽先生に深く謝意を表するものである。実験に熱心に協力された上村博道、酒井滋夫の両工学士にも謝意を表する。

- 2) S. W. Smith: J. Inst. Metals, **17**(1917)65.
- 3) C. Benedicks: AIME, **71**(1925)597.
- 4) 伊沢、渡辺: 日本金属学会誌 **15**(1951)49.
- 5) G. Massing: Z. Metallk **14**(1922)204; **17**(1925) 251.
- 6) 今井 弘: 銅及び銅合金 p. 35.
- 7) R. Kühnel: Z. Metallk **14**(1922) 462; **18**(1926) 273.
- 8) G. Massing, Hasse: Wiss. Vevöff, Siemens-Konzern. **4**(1925)113.
- 9) R. Gender: J. Inst. Metals, **37**(1927)241.
- 10) W. Claus: Z. Metallk, **18**(1926)228.
- 11) R. M. Brick: AIME Tech. Pub. No. 1764 (1944).
- 12) Bohner: Aluminium, **3**(1931)3; **4**(1932)24.
- 13) G. Sachs: Practical Metallurgy. (1933).
- 14) 五百旗頭: 金属の研究 **8**(1931)372; 鉄と鋼 **10** (1924)599.
- 15) J. A. Verö: Palation-Joseph-Universität so-
poron, **8**(1936)194.
- 16) P. Brenner: Z. Metallk **32**(1940)10.
- 17) 橋口: 日本金属学会誌 **6**(1942)67.
- 18) 高瀬: 同 上 **3**(1939)192.
- 19) G. Falkenhagen: Z. Metallk **43**(1952)69.
- 20) 田辺、東海林: 鑄物 **12**(1940)383.
- 21) 五十嵐、平岩: 鑄物 **13**(1941)497.
- 22) P. Brenner: Z. Metallk, **32**(1940)10.
- 23) A. V. Zeerleder: Aluminium **3**(1937)197.
- 24) 石田: アルミニウム & マグネシウム **2**(1944)84.
- 25) E. M. H. Lips: Z. Metallk **29**(1937)339.
- 26) H. Hanemann: Z. Metallk **32**(1940)35.
- 27) 山口: 日本金属学会誌 **3**(1939)559.
- 28) 岡田: 同 上 **13**(1949)29.
- 29) 室町: 同 上 **18**(1952)588.

文 献

- 1) K. E. Mann; Z. Metallkunde, **44**(1953), 264.
- 2) F. Sauerwald; Z. Anorg. Chemie, **262**(1950), 69.
- 3) 諸住; 軽金属, No. **22** (1957) 55.
- 4) K. E. Nelson and F. P. Strieter, Trans. A. F. S. **58** (1950), 400.
- 5) A. Beerwald; Z. Metallkunde, **33**(1941), 28.
- 6) W. C. Devereux; Metal Indu., **69**(1946)28.
- 7) 市川; 軽金属, No. **23**(1957)44.
- 8) 諸住; 名古屋工業技術試験所報告, **3**, **6**(1954)263.
- 9) E. F. Emley; J. Inst. Metals, **75** (1948-49)431.
- 10) E. F. Emley; J. Inst. Metals, **75** (1948-49)481.
- 11) F. Sauerwald; Z. Metallkunde, **45** (1954) 257.