Al 合金の鑄造偏析に関する研究 (第1報) 一側面より凝固させた場合*

室 町 繁 雄**

Shigeo Muromachi: On Casting Segregation of Al Alloys (1st Report).

The phenomenon of the "inverse segregation" in Al alloys, especially in duralumin ingots, is well known, but the mechanism of the phenomenon is not clear yet, and so, the author made an investigation on the said phenomenon. Specimens were prepared from Al-Cu (4%) ingots which were melted and crystalized in a mould cooled on one side (Fig. 1). From the cooled plane to the other side of the ingots, the hardness of each grain was measured using a micro-hardness tester, and chemical analyses and microscopic determinations were made. Similar experiments were carried out with Al-Si and Al-Cu-Si ingots. Between the chill and columnar layer of the ingots, the author has found a minimum in Cu content and also in the hardness of the α phase, and the position of this minimum point (Fig. 7) differs from that hitherto known. This minimum point moves towards the inside of the ingot with the increase of cooling rate. The occurrence of this minimum point seems to be explained by the theory of super-cooling. Besides, the author has found a maximum in Cu content and also in the hardness of α phase at the end of the columnar layer, and moreover, it has been found that two kinds of dendrites having different hardness occur at the same end of the columnar layer (Fig. 8). These phenomena may be explained by the volume contraction theory, that is, the volume contraction due to the rapid solidification acts to attract the residual melt of high concentration, and the melt crystallizes there into dendrites of high concentration and also into eutectics.

(Received February 26, 1953)

I. 緒 言

一般に如何なる金属でも加工という行程を経ぬものは少い。ところが加工の難易を決定するものは鑄塊製造の良否如何にあるとされている。一方鑄塊製造に當つては非常に多くの因子に左右されるのでその説明が困難で満足な結論が得られない状況である。

さて鑄塊製造に當りまづ第一の問題は偏析防止対策であらう。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), 結晶偏析に二大別されているが特に Al 合金では逆偏析の防止法が最大の問題であらう。衆知の如く duralumin 鑄塊は甚しく逆偏析を起し鑄塊の内外で Cu が 2% 以上差を生ずることがあり加工の難點とされている。その原因究明に関する研究は数多くあるが未だに異論多く, 防止策に至つては暗中模索といえよう。

O. Bauer, H. Arndt⁽¹⁾ は逆偏析は固溶体の樹枝状結晶の中心に向う成長壓のため残液が逆流, 枝間を傳つて沈晶するために生ずるものであると結晶成長壓説を稱え Massing⁽²⁾ は逆偏析は合金の過冷によるものと考え, 一つの假想的状態圖の助けをかりて説明を試み過冷説を主張した。R. Kühnel⁽³⁾ は O. Bauer と同じく融體が内部から外周に逆流すると考えているがその逆流の原因をなすものは外殼の收縮でそのため内部母液が壓力を受け樹枝状晶間の間隙を

貫き搾り出されるという收縮壓説を稱えた。五百旗頭⁽⁴⁾氏は逆偏析は過冷された融體の急激な凝固を必要條件とし, この條件の下において初晶の晶結による容積の減少を補うため融體が内層より外層に向へ移動することが逆偏析の原因であると説きいわゆる結晶の體積收縮説を稱えた。P. Brenner⁽⁵⁾, W. Gödecke⁽⁶⁾ も初晶の體積收縮説に起因するものであると主張し, Brenner は固液兩相共存範圍の溫度が低下すれば初晶は無論その體積を收縮する。その結果均一融體範圍の液體がこの範圍内に吸入される。吸入された液體は次第に外側に向つて移動していくわけであるが, この際初晶を晶出しつゝ移動するから液體中には次第に第二成分が濃縮され最も濃縮された液體が外周に凝固することになる。逆偏析の現象はこの理由によつて生ずるのであるからこの現象は次の條件では一層甚しくなると説明している。すなわち (1) 共存する固液兩相の濃度差の大きい場合すなわち固液兩線の横の開きの大きい場合。(2) 初晶の體積收縮率の大きい場合。

その他石田氏⁽⁷⁾は Al-Cu (4%) 合金につき偏析現象を調べ外周附近に Cu 濃度の異狀變化のあることを認め, 高

(2) G. Massing, Z. Metallk., **14**(1922), 204; **17**(1925), 251.

(3) R. Kühnel, Z. Metallk., **14**(1922), 462; **18**(1926), 273.

(4) 五百旗頭, 鐵と鋼, **10**(1924), 599; 金屬の研究, **8**(1931), 372.

(5) P. Brenner, Z. Metallk., **32**(1940), 10.

(6) W. Gödecke, Z. Metallk., **21**(1929), 322.

(7) 石田, アルミニウムとマグネシウム, **2**(1944), 84.

** 富山大學工學部

* 1950 年 9 月本會北海道大會に發表.

(1) O. Bauer, H. Arndt, Z. Metallk., **13**(1921), 497; 559.

瀬氏⁽⁸⁾は各合金の凝固の際の容積変化を調べ、逆偏析をする青銅。Al-Cu (4%) 合金はその変化量が非常に大きく、また最大固溶限附近の容積変化量が最も大きいと報告している。田邊氏⁽⁹⁾、五十嵐氏⁽¹⁰⁾、G. Sachs⁽¹¹⁾、A. v. Zeerleder⁽¹²⁾は大型 duralumin 鑄塊の偏析量を測定され、伊澤、渡邊両氏⁽¹³⁾は青銅について 鑄塊偏析と結晶偏析との関係を説明し、冷却速度の如何により正逆何れにも偏析すると稱している。また今井氏⁽¹⁴⁾は逆偏析は過冷に起因するものであるとして状態図から説明を試みている。その他 Massing, Haase⁽¹⁵⁾の蒸気圧説、Massing, Claus⁽¹⁶⁾、Brick⁽¹⁷⁾などの瓦斯説が数えられる。

以上逆偏析の原因に関しては異論百出の現況で未だ定説がないばかりでなく何れも定性的、想像的な説明が多く、逆偏析の機構を説明するにはなお不十分の如く思われる。

著者はこの逆偏析の機構を究明する目的で実験を試みた。まづ試料としては凝固収縮量の大きい Al-Cu (4%) 合金、凝固収縮量の小さい Al-Si 合金さらに Al-Cu-Si 系合金を用い、これが多くの因子に左右されることを考慮し、第一に靜止熔湯を側面から水冷しその凝固過程を化学分析、顯微鏡組織検査、マイクロ硬度計による α 硬度の測定と詳細に検討した。その結果興味ある結果を得たのでここに報告したい。さらに順次冷却方向を増加し、工業的鑄造法による大型鑄塊の偏析機構の探求にまでおよぼしたい。

II. 研究方針および実験方法

(1) 體積収縮説を一應妥當と考え、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れば外周附近には中心部より濃度の高い結晶が見られるはずである。果してこの濃度差が存在すれば著者のマイクロ硬度計⁽¹⁸⁾で判定出来るはずである。さらに外周から順次中心に一つ一つの結晶粒の硬度を丹念に測定して見る。

(2) 従来知られているように鑄塊には外周から中心に向いていくゆる過冷層、柱狀晶層、粒狀晶層が存在し、合金の種類、熔解鑄造法、冷却速度によりこの各層の發達状況が異つて来る。この鑄塊の組織と逆偏析との關聯性はないだろうか。

(3) 鑄塊の外周から中心に順次細く分析試料を採取して化学分析をして見る。

- (8) 高瀬, 本誌, 3 (1939), 114.
- (9) 田邊, 東海林, 鑄物, 12 (1940), 383.
- (10) 五十嵐, 平岩, 鑄物, 13 (1941), 497.
- (11) G. Sachs, Practical Metallurgy.
- (12) A. v. Zeerleder, Aluminium, 3 (1939), 192.
- (13) 伊澤, 渡邊, 本誌, 15 (1951), 49.
- (14) 今井, 銅及び銅合金, p. 35.
- (15) Massing, Haase, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern 4 (1925), 113; 8 (1929), 211.
- (16) Massing, Claus, Metallwirtsch., 16 (1937), 917.
- (17) R. M. Brick, A. I. M. E. Tech. Pub. No. 1764, (1944).
- (18) 著者, 本誌, 16 (1952), 588.

(4) 一般に鑄塊はその凝固過程が非常に複雑になるため出来るだけ單純化したものから実験を行う必要がある。すなわち鑄造することなく冷却槽を備えた鑄型中で熔解し熔湯を1側面冷却、底面冷却、兩側面冷却、圓周方向より冷却と順次冷却面を増加し最後に工業的鑄造法を採用することにした。

(5) 凝固の際の體積収縮量の大きいものと小さいものと

Fig. 1 One side Colling mould.

比較検討して見る。用いた Al は 99.6% の純度のもの、Cu は電解銅で、A : Cu = 1 : 1 の母合金を用い Al-Cu (4%) 合金を豫め熔製し試験用金型に鑄造した。Fig. 1 は 1 側面冷却用金型を示す。1 回の熔解量は 250 g、冷却速度は水 1 L を満すに要する時間をそれぞれ 10, 20, 40, 50, 60, 80, sec と變え 1/sec で冷却速度を表わすことにした。

Al-Cu (4%) 合金を鑄造した金型を豫め加熱したニクロム抵抗電氣爐に裝入熔解後、720° に 10 min 保持後水冷凝固せしめ上半分を分析試料に下部を檢鏡ならびにマイクロ硬度試験試料に供した。分析試料は冷却面から中心に 2 mm 毎に採取した。化学分析は次の如き迅速法により一列系列毎に同時に行い操作から来る誤差を均一に最小限に止めるよう注意した。まず試料 1 g をビーカーに採り 25% NaOH 溶液 25 cc を加えサンドパス上にて溶解する。溶解解直に 1:1 H₂SO₄ 25 cc を加え振盪し一度生成した Al(OH)₃ を完全に溶解し dil. HNO₃ (5%) 5 cc を加えて残留せる Cu を溶解し約 3 分後水で 100 cc に稀釋し流水中で冷却する。次に尿素 2%, 硝酸鉛溶液 (Pb として 0.15%) 10 cc 弗化アンモン 1 g を加え攪拌後錯酸 (1:4) 2~5 cc、沃度加里溶液 (10%) 5~10 cc 加えたときに Na₂SO₃ 規定液で滴定し終點近くで澱粉液 (0.5%) を加え沃化澱粉の青色の消失する點を終點とした。

硬度測定はマイクロ硬度計により荷重 50 g で各結晶粒に數箇所壓痕し硬度値の近似したものと平均を求めた。

Al-Si, Al-Cu-Si 系合金についても同様試験を行いさらに Al-Cu (4%) 合金については金型の冷却面以外を特に磁製板でライニングを補し可及的一方からのみ凝固が進行するようにして試料を作製同様試験を行つた。

III. 實驗結果ならびに考察

1. Al-Cu (4%) 合金

Fig. 2 に試料の冷却面からの距離と Cu % ならびに α 硬度の變化との關係を示した。下から上に 1/40 sec, 1/10 sec, 1/10 sec で爐のスキッチを切つた場合と順次冷却速度を増した場合の變化を曲線で示す。あるが、冷却速度が

増すにつれ冷却面附近に Cu % ならびに α 硬度値の極小點が現われしかもこの點は冷却速度が増すにつれ次第に冷

Fig. 2 Change of the Copper Percentage and Hardness (α) when Crystallized from One Side of the Al-Cu Alloys.

却面より遠方へ移動していることが見られる。極小點を過ぎると曲線は上昇し極大點をとり漸次下向になる。 α 硬度値は極小點から曲線が上昇しはじまる附近からしばらくづつが甚しくなる

Photo. 1 は冷却面から中心に向い順次組織の變化する有様を示したものである。(a) は粒状晶の集合であり、(b) は柱状晶の發達したところ。(c) は樹枝状晶の存在する區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區域である。(d) は中心附近の組織で明るい樹枝状晶のみからなる。この (a), (b), (c), (d), 各層をそれぞれ過冷層、柱状晶層、異状樹枝状晶層、樹枝状晶層と呼稱することにする。しかしてこの各層は冷却速度の大小により出現消滅したその區域が増大減少する。(a) は冷却面から極小點附近まで存在し、(b) は極小點から曲線の上昇する途中まで、(c) は以後極大點を過ぎしばらく續くが明暗樹枝状晶の量比は中心に進むにつれ明るい樹枝状晶が増して中心附近では明るい樹枝状晶のみとなる。過冷層は冷却速度最大の $1/10$ sec (SW.off) の場合が最大で冷却速度が減少するにつれ漸次減少し、 $1/40$ sec で最小になり、柱状晶層は冷却速度最大の時最小で冷却速度が減少するにつれ漸次増大し以後消滅する。

Fig. 3 に明暗二様の樹枝状晶の硬度分布を示す。 α 晶はそれぞれ結晶偏析を示すが暗い樹枝状晶の硬度は明るい樹枝状晶より高い硬度値を示す。すなわち暗い樹枝状晶の方が Cu 濃度の高いことがわかる。濃度差以外に結晶の方向性により腐蝕される割合を異にするため明暗の組織の認められることは、しばしば経験するところであるが、著者のマイクロ硬度計では少量の濃度差による合金の硬度値の變化は測定出来るが、結晶の方向性による硬度差はほとんど認め

ることが出来なかつたことおよびこの明暗二様の樹枝状晶の量的割合が中心に向うに従い暗部が減少し中心ではほと

a. Chill Layer $\times 30$

b. Columnar Layer $\times 30$

c. Abnormal Dendritic Layer $\times 30$

d. Dendritic Layer. $\times 30$

Photo. 1 Micro Structure of Each Layer.
(etched by Villia solution)

んど全部明るい樹枝状晶からなる事実から押してこの明暗二様の樹枝状晶は Cu 濃度の差により腐蝕される度合を異

Fig. 3 Hardness Distribution of Each Dendrite.

Fig. 4 Change of the Copper Percentage and Hardness (α) when Crystallized from One Side of the Al-Cu (4%) Alloys.

果である。この場合ほとんど前回同様の結果を示しているが冷却速度 $1/50$ sec で過冷層が消失、 $1/60$ sec 以下では柱状晶も消失して全区域にわたり樹枝状晶のみ認められた。また極小点の存在は認められたが以後曲線は上昇をたどり後一定値を示している。

2. Al-Si (1.5 および 5%) 合金

Fig. 5 は Al-Si (1.5%) および Al-Si (5%) 合金について前回同様試験した結果である。圖から明らかな如く冷却速度により試料の冷却面から中心に向う Si % および α 晶の硬度変化は餘り認められない。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。

3. Al-Cu (1.5%) - Si (4%) 合金

Fig. 5 Change of the Silicon Percentage and Hardness (α) when Crystallized from One Side of the Al-Si Alloys.

この合金は一次 α を晶出し次に α +Si の二元共晶が α +Si+CuAl₂ の三元共晶の晶出する合金である。前回同様試験した結果は Fig. 6 の通りでこの場合にも冷却面から順

Fig. 6 Change of the Copper Percentage and Hardness (α) When Crystallized from One Side of the Al-Cu-Si Alloys.

次中心に向う Cu %, α 晶硬度に大した変化は認められない。組織も結晶粒の大小こそあれ過冷層、柱状晶層などが認められず偏析現象が Al-Si 系に非常によく似ている。

4. Al-Cu (5.5%) - Si (1.5%) 合金

この合金には 0.5% の Mg を添加してあるが状態圖か

らまず一次 α を晶出し次に $\alpha + \text{CuAl}_2$ なる二元共晶最後に $\alpha + \text{CuAl}_2 + \text{Si}$ なる三元共晶の晶出する合金と考え

Fig. 7 Change of the Copper Percentage and Hardness (α) When Crystallized from One Side of the Al-Cu-Si-Mg Alloys.

Fig. 8 Schematic Diagram of the Segregation.

一致組織は少し粗いが過冷層、柱状晶層と判然と區別出来る。

以上 Al-Cu (5.5%) - Si (1.5%) 合金では冷却速度の大きい場合は冷却面附近に Cu %, α 晶の硬度に極小點すなわち從來稱えられていたものとは別個の逆偏析現象が認められる。また何れも冷却面から Cu % の極小點まで過冷層、以後 Cu % の曲線の上昇する附近に柱状晶層が認められ続いて Cu % の極大點附近まで明暗二様の樹枝状晶が見られるが、中心に進むに従い次第に暗い樹枝状晶が減少し遂に明るい樹枝状晶のみとなる。冷却速度が遅くなるとこのような著しい偏析現象は見受けられず過冷層も柱状晶層も消滅する。冷却速度による Cu %, α 晶の硬度變

化を説明圖に現わすと Fig. 8 のようになる。

(1) 過冷層 冷却面から順次 Cu %, α 晶硬度曲線の極小點を示すまでの區域でこの層は冷却速度が増加するにつれて大きくなり、減少すると消滅する。

(2) 柱状晶層 極小點から曲線の上昇する附近までの區域で、ある冷却速度で發達し冷却速度がこれより増大あるいは減少するにつれこの層は減少あるいは消滅する。

(3) 異状樹枝状晶層 曲線が上昇して極大點に至り、しばらく明暗二様の樹枝状晶が現われ中心に進むにつれ次第に暗い樹枝状晶は減少する。硬度は明るい α が低く暗い α が高く 2 段に分れる。

(4) 樹枝状晶層 中心附近で明るい樹枝状晶のみからなる區域である。

Al-Si (1.5% および 5%), Al-Cu (1.5%) - Si (4%) 合金では大して偏析現象は認められない。また組織上からも過冷層、柱状晶層が認められない。

Al-Cu (4%), Al-Cu (5.5%) - Si (1.5%) 合金の如く凝固の際の體積收縮量の大きいものは逆偏析を起し、Al-Si (1.5% および 5%), Al-Cu (1.5%) - Si (1.5%) 合金の如く體積收縮量の小さいものは偏析現象が大して認められない。

以上の點からして冷却速度は逆偏析現象を左右する決定的な因子でなく外に本質的なものが存在するように思われる。逆偏析現象は過冷と凝固收縮量、結晶核發生時期のずれなどから説明出来るように思われる。しかし一側面水冷の方法では Al-Cu (4%) 合金においても急冷によつて著しい逆偏析現象は認められなかつた。これは冷却面積が狭いためと思われる。従つてさらに冷却面積を増して試験することにした。

VI. 總 括

以上の實驗結果を總括すると次のことがいえる。

(1) 冷却速度は逆偏析現象を左右する決定的な因子でない。

(2) 凝固收縮量の大きいことは逆偏析を起す一因と考えられるが、さらに過冷度の大小を度外視するわけにはいかない。

(3) 冷却面附近に Cu %, α 晶硬度の極小點の存在することを認めた。しかしこの點は冷却速度の大小により中心側あるいは外周側に移動する。これは從來考えられていた逆偏析現象とは別個のものである。

(4) 逆偏析現象は冷却面から中心に向い順次、過冷層、柱状晶層、異状樹枝状晶層、樹枝状晶層の 4 層に分けて考察すると都合よい。

本研究は文部省科學研究費により實施したものである。記して感謝の意を表す次第である。