Al 合金の鑄造偏析に関する研究 (第 2 報)*

室 町 繁 雄**

Shigeo Muromachi : On Casting Segregation of Aluminium Alloys (2nd Reports).

Al-Cu (4%) alloy was melted, poured in to moulds and then made into ingots, being (1) cooled from the bottom, (2) cooled from the two side of a rectangular mould and (3) cooled from the circumferential surface of a cylindrical moulds (Fig. 1, 2, 3,). Other ingots of the same alloy were obtained cast in a vertical, a tilting and a Züblin moulds. With these ingots the author studied the inverse segregation phenomena in the same method as has been used in the previous experiment. The results obtained are shown in the schematic diagram Fig. 9. In the diagram we see the curve consisting of two portion AB and CD, respectively explained by the super cooling theory (AB) and contraction theory (CD).

(Received September 9, 1953)

I. 緒 言

前報においては Al 鑄塊の偏析現象が多く因子に左右されるところから一側面に冷却槽を持つ舟底型鑄型に種々の Al 合金を熔製、冷却速度を変えて水冷し、一側面のみから凝固せしめた鑄塊を作り、化学分析、検鏡、さらに新しい試みとして著者のマイクロ硬度計を用いて偏析現象を検討した。その結果 Al-Cu (4%) 合金の如き凝固収縮量の大きいものに、従来から指摘されていた偏析とは別個の逆偏析現象が冷却面附近に現れることを認め、この現象は過冷却で説明するのが適當であることを報告しておいた。

今回は底面、両側面冷却、圓周方向冷却、實際の鑄造方法と次第に冷却面を増して鑄塊を作り、前回同様試験した結果、冷却面附近の逆偏析現象とさらに鑄塊の内外に現れる従来から指摘されている逆偏析現象が現れ、この二つの逆偏析現象はそれぞれ別個のものであることがわかつたので、これらの點について報告したい。

II. 實驗方法

本實驗に用いた水冷鑄型は Fig. 1~3 に示す如く冷却面以外は熱の放出を防ぐ

Fig. 2 Two side cooling mould.

ため磁製圓筒あるいは板を用いた。冷却速度は冷却面積がそれぞれ異なる一應水 1 L を満すに要する時間 (sec) をもつて現すことにした。用いた地金は 99.6 %

Fig. 1 Bottom cooling mould.

Al, 電解銅で Al: Cu=1:1 の母合金を配合し Al-Cu (4%) 合金を熔製、これを再熔解して用いた。さらに内径 60

Fig. 3 Cylindrical mould.

mm, 高さ 130 mm の金型を用い、金型温度をそれぞれ常温, 100°, 200° と變え、鑄造方法は縦注法、傾倒式、Züblin 法を選び鑄塊を作り、前回同様化学分析による Cu % の變化, α 晶の硬度變化, マクロ, ミクロ組織を調べた。

また圓周方向から冷却した場合 (冷却速度は L/40 sec および爐冷) の熱分析曲線を求めた。熱電對は Alumel-Chromel で, 2 sec ごとに測定した。

III. 實驗結果

Fig. 4 Change of the copper percentage and α hardness when crystallized the Al-Cu (4%) alloys using bottom chill mould (Fig. 1).

1. 底面より冷却した場合

冷却速度をそれぞれ L/10; 40; 120 sec と 3 段階に分け

** 富山大学工学部

* 1951 年 4 月, 10 月本會東京大會及び神戸大會に發表。

て凝固せしめて鑄塊を作り、この試料についてマイクロ硬度計による α 晶の硬度測定、化学分析、検鏡の結果を Fig. 4 に示した。圖からわかる如く Cu % の変化は前回同様冷却面附近に第一の極小點が現れ過冷層の存在を示しているが、冷却速度の遅い L/120 sec の場合は過冷層は認められず、柱状晶層が廣範圍に存在している。Photo. 1 はこ

Photo. 1

Photo. 2

Photo. 3

Macrostructure of Al-Cu (4%) alloys. Photo. 1 Cooled from bottom. Photo. 2 Cooled from two side, Photo. 3 Cooled by cylindrical mould.

きこそあれ傾向としては、Cu % の変化曲線に平行している。

組織上から見るに、Cu % の変化曲線の最初の極小點の現れるところまでは粒状晶でいわゆる過冷層に相當している。極小點から曲線の上昇する附近に柱状晶が見られ、以後明暗二様の樹枝状晶が認められ、中心附近では大部分が明るい樹枝状晶のみからなる。Photo. 2 はこのマクロ組織を示したものである。

の柱状晶の發達したマクロ組織を示したものである。 α 晶の硬度變化も大體 Cu % の變化曲線と同じ傾向を示している。本實驗では一定量の Al-Cu (4%) 合金の熔湯を底部から冷却したので、Züblin 式あるいは連續鑄造法の如く熔湯を補充しながら底部から順次凝固させた場合と異り、鑄塊の上部中央附近に Cu % の極小點の存在することが同われる。

2. 兩端より冷却した場合

冷却速度を L/6; 20; 40; 80; 120 sec と 5 段階に分けて前回同様試験した結果を Fig. 5 に示した。圖から明らかな如く冷却速度が増大するに従い曲線上極小點の位置が冷却面から次第に遠のき、いわゆる過冷層の區域が廣まる。これから曲線は上昇をたどり極大點を経て下降する。従つて鑄塊全體として外周附近と中心ではかなりの逆偏析現象が認められた。硬度値にはばらつきこそあれ傾向としては、Cu % の変化曲線に平行して

以上の結果は 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、異状樹枝状晶層、樹枝状晶層の 4 層に分けて考察することが出来る。しかしこの Cu % の變化曲線に極大點すなわち Cu % の最大量を示し以後

Fig. 5 Change of the copper percentage and α hardness when crystallized the Al-Cu (4%) alloys using two cooling mould.

Fig. 6 Change of the copper percentage when crystallized Al-Cu (4%) alloys used the cylindrical mould (Fig. 3).

周附近に多く現れるという逆偏析現象を示すものである。

3. 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 5 段階を選び円周方向から冷却した試料につき前回同様試験した結果を Fig. 6 に示す。曲線に α 晶の硬度變化を示してないが、これは結晶粒が細く著者のマイクロ硬度計で測定出来なかつたためである。圖が示す如く空冷の場合以外は鑄塊の中心部と外周ではかなり著しい逆偏析現象を示している

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ことが出来る。しかしこの Cu % の變化曲線に極大點すなわち Cu % の最大量を示し以後下降して中心で極小點を作る。この極小點は Al-Cu (4%) 合金の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 % が少なく外

ことがわかる。一方この Cu % の変化曲線には一つの屈曲點が存在し、しかしてこの點は冷却速度が増大するにつれ冷却面から次第に中心側に移動していることがわかる。すなわち前回の如く冷却面附近に第一の極小點は認められないが、冷却面から中心部に次第に Cu % が減少し、次に急激に減少する屈曲點が過冷層の終點と考えられる。冷却速度の違い空冷の場合には逆偏析は認められないが柱状晶層附近に Cu % の極大點が認められる。Photo. 3 にマクロ組織を示す。空冷以外は柱状晶は現れず、外周には非常に細い粒状の過冷層が認められ續いて少し粗い樹枝状層が見られる。

Fig. 7 Cooling curve of Al-Cu(4%) alloys.

場合には 637° に變化點が現れ 10° の過冷を示している。

4. 各種鑄造法による場合

鑄造法は縦注法、傾倒式、Züblin 法を選び、金型温度を常溫、100°, 200° と變え Al-Cu (4 %) 合金を鑄造、前回同様試験した結果を Fig. 8 に示した。

Fig. 8 Change of the copper percentage and α hardness when crystallized the Al-Cu (4 %) alloys used by various casting method.

(1) 縦注法

圖中 A は金型温度常溫の場合で鑄塊の冷却面附近に Cu % の極小點が認められ、次に中間に至り極大點が現れ以後降下する。 α 晶の硬度にはかなり變化が認められたが大體 Cu % の曲線に平行している。B は金型温度 100° の場合で A 同様冷却面附近に Cu % の極小點が認められ以後上昇して一定値を保つ。C は金型温度 200° の場合で多

少 Cu % の變動が認められる。 α 晶の硬度變化から見ても全體として逆偏析を示している。以上急冷するとやはり冷却面附近に Cu % の變動が認められ第一、第二の極小點が存在する。金型温度が 200° になると偏析の程度はかなり減少していることが伺われる。

(2) 傾倒式

圖中 D, E すなわち金型温度常溫、100° の場合は全體として逆偏析現象が認められる。また冷却面附近に Cu %, α 晶硬度變化が認められる。F すなわち金型温度 200° の場合は偏析の程度は少なく冷却面附近に Cu % の變動がある以外逆偏析は認められない。金型温度常溫の場合には Cu % の變化曲線に第一、第二の極小點が認められ、前の結果と同一傾向を示している。金型温度 100° の場合は冷却面から直接柱状晶が發達し、200° の場合は樹枝状晶のみからなっているが、この場合も前回同様の考察から説明出来る。

(3) Züblin 法

本鑄造法では金型温度の變化により著しい偏析の差異は認められず、Cu % も α 晶の硬度も鑄塊の内外で大差が認められない。I すなわち金型温度 200° の場合、逆偏析の傾向が認められたが、これは常に流速を一定にしたいため凝固が進行しない中に次の注湯を行つたことになり、従つて鑄型内にかなりの熔湯が存在し、これが外周から凝固した結果となり逆偏析現象を示したものと思われる。

IV. 考 察

Al-Cu (4 %) 合金を用い底面、兩側面、円周方向から冷却し、また實際の鑄造法により鑄塊を作り、冷却面から中心へ順次化學分析、檢鏡、さらにマイクロ硬度計による α

Fig. 9 Symatic diagram of inverse segregation.

過冷層→柱状晶層→異状樹枝状晶層→樹枝状晶層の 4 層に變化している。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 4 層の存在を標準として考えることが至當のように思われる。

(2) Cu % およびマイクロ硬度計による α 晶の硬度變化曲線には圖に示す如く二つの極小點 B, D を形成する。この第二の極小點 D は從來から論議の焦點になつていたいわゆる逆偏析を示すものであるが、第一の極小點は從來發見されずにいたものである。

(3) 従つて鑄塊は AB, CD においてそれぞれ逆偏析の現象を呈する。

(4) 過冷層において冷却面 A から B に向い順次 Cu %, Hv(α) 曲線の降下する機構については⁽¹⁾ 今井博士の説に従い、状態図から説明出来る。急冷により過飽和な α 固溶體が得られることは當然あり得べきことで第 1 報の実験結果がよくこれを証明している。過冷度が實測し難いのは実験結果が示す如く急冷すると冷却面附近に Cu % の極小點が存在するためか、冷却速度が遅かつたためと思われる。著者は Fig. 7 の鑄型を用い水冷することにより 10° 過冷することを確めた。最近 G. Falkenhagen, W. Hofmann⁽²⁾ はオシログラフを用い急冷による過冷度を測定し、純 Al では 160°, Al-Mn (4.3 %) で 170°, Al-Cr (4 %) で 210° 過冷する結果を得ている。今 Fig. 10 において x

Fig. 10 Symatic diagram of chill layer.

なる組成の合金を種々なる冷却速度で凝固させた場合を考えて見るに、 a は最も過冷された場合の濃度を示し、 b は過冷されない場合の濃度である。すなわち一番過冷された鑄塊の外周部が Cu % に富み、内部に進むに従い次第に過冷度は減少するため Cu % が $a \rightarrow b$ に、すなわち外周部から中心に減少することがわかる。

る。

(5) 冷却面 A から中心に向い順次過冷度の弱められた粒状晶が生じ、B 點で Cu %, および Hv(α) に極小點が生ずるが、この時期に丁度粒状晶生成に適した冷却速度になるものと思われる。柱状晶に發達し得べき条件を與えられた結晶核は中心に向つて大きく柱状に發達するので、尖端に進むにつれ次第に Cu % が高くなり曲線は上昇をたどる。この區域が柱状晶層である。

この時期に過冷層、柱状晶層の一部の凝固收縮により殘液の逆流を結果せしめる。逆流するには先に凝固した結晶の凝固收縮量の大小に影響されるわけであるが、これは高瀬博士⁽³⁾も指摘している如く Al-Cu (4 %) 合金はこの量が非常に大きい。

過冷層が凝固し、柱状晶層も凝固を開始して收縮し殘液の逆流をうながしている時に、異状樹枝状晶内にはそれぞれ結晶核を生じ、それを中心として樹枝状晶が發達しつゝあると考えられる。その時比較的濃度の高い殘液が途中で沈晶しながら柱状晶目がけて逆流するものとすれば、丁度

柱状晶の尖端附近に Cu % の高い殘液が沈晶することになる。従つてこの區域には濃度の異つた二様の樹枝状晶が存在するわけである。すなわち一つは先に發生した結晶核を中心として發達した 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發達した濃度の高い樹枝状晶といえよう。この點に關する實證はすでに第 1 報に述べたところである。

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 $\rightarrow$ D と低下して第二の極小點を作ることになる。

以上逆偏析の機構を過冷層、柱状晶層、異状樹枝状晶層、樹枝状晶の 4 層に分けて考察して來たが、要するに逆偏析現象を示す鑄塊には Fig. 9 に示す如く二つの極小點 A, C と二つの極小點 B, D が存在する。この AB が一つの逆偏析を示し、CD が他の逆偏析を示す。従來は CD なる現象をとらえ逆偏析の機構を過冷説により、あるいは凝固收縮説により説明しようとして試みていたが、著者は二つの極小點の存在を確め、AB なる範圍に存在する逆偏析をさらに追加して考えたい。しかして最初に現れる AB 間の逆偏析を過冷説により、後の CD 間の逆偏析を凝固收縮説により説明することにより、この機構が充分了解出来ることを強調したい。

従つて逆偏析を支配する因子は過冷度と凝固收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、凝固收縮量は金屬特有の性質であり、冷却速度により多少増減する。この外結晶核發生時期のずれ、凝固區間の縦、横の開き、また結晶の擴散性、發達方向等が關與するであろう。しかして第一の極小點 B は冷却速度の大小により、あるいは鑄塊の中心側にあるいは外周に移動する。過冷層が消滅し外周からただちに柱状晶が發達する場合には逆流した融液は柱状晶の枝間を通り外周にいわゆる汗となつて飛出すことになる。しばしば發汗現象が認められるが、これは以上のような理由によつて生ずるものであり、この時は鑄塊は外周からただちに柱状晶の發達している場合である。

V. 總 括

以上 Al-Cu (4 %) 合金につき底面、兩側面および円周方向と冷却方向を増して鑄塊を作り、さらに実験室的各鑄造法により鑄塊を作り偏析現象を調べた結果、および第 1 報の結果とを總括すると次のようになる。

鑄塊に現れる逆偏析には Fig. 9 に示す説明圖の如く冷却面附近と、外周部と中心部に現れるものと 2 種類存在する。しかして前者は從來發見されてないもので、これは過冷説で説明することが出来る。後者は從來から論議されていた逆偏析現象であつて、主として凝固收縮説により説明出来ると思われる。

(1) 今井 弘、銅および銅合金、P. 35.

(2) G. Falkenhagen, W. Hofmann, Z. Metallk., 43 (1952), 1.

(3) 高瀬、本誌, 3(1939), 192.