粘鋳法による Al-Cu 2 元合金の結晶粒微細化

市川 洸* 木下好司* 島村昭治*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 48, No. 6 (1984), pp. 626-632

Grain Refinement of Al-Cu Alloys by Rheocasting

Kiyoshi Ichikawa*, Yoshiji Kinoshita* and Shoji Shimamura*

An investigation is reported on the grain refinement of Al-Cu alloys including 4, 10 and 24 mass%Cu by the vacuum rheocasting with higher rotation speeds of a stirrer up to 23 rev/s applied during the solidification under continuous furnace cooling. The results are as follows. The sizes of primary solid particle in these alloys are consistently decreased with the increase in rotation speed of 13-23 rev/s. The minimum sizes of primary solid particle at 23 rev/s are $133 \pm 32 \mu\text{m}$ in Al-4%Cu, $124 \pm 44 \mu\text{m}$ in Al-10%Cu and $120 \pm 51 \mu\text{m}$ in Al-24%Cu. They are also decreased with the cooling rate at which they are cooled down to their liquidus temperatures. The increased rotation with the stirring of semi-solid makes the grain structure finer, showing the change in morphology from rosette-type to spherical one. It is thus expected that the mechanical grain refinement during the solidification of an alloy can be established by the higher rotation of a stirrer inserted in the solid-liquid coexisting zone of it, since the dendrites formed are destroyed into non-dendritic primary solid particles by shearing operation with the rotation of stirrer. The coarsening of primary solid particles (grain growth) under the fluid flow is theoretically examined on the basis of the experimental results to obtain the mixing diffusivity.

(Received November 19, 1983)

Keywords: rheocasting, stir-casting, solidification, solid-liquid coexisting zone, primary solid particle, grain refinement, aluminum-copper alloys, dendrite morphology, mixing diffusivity

I. 緒 言

溶融金属を鋳型に注入し自然凝固させるという従来の鋳造法に変わり、凝固時に積極的に結晶組織形態を制御しようとする試みが近年材料開発の一環として行われるようになった。その中に合金の固液共存領域で強制的に機械的な回転撹拌を加えデンドライト形態を破壊して結晶粒を微細化する方法があるが、この鋳造法は萩原と高橋⁽¹⁾が提案し、Flemings ら⁽²⁾が Rheocasting として方法論の基礎を確立した新しい手法である。しかし最近 Vogel ら⁽³⁾は、この手法には語源上 Rheocasting よりも Stir-casting という用語を用いるべきだと主張しており、国外でも Rheocasting という用語が完全に定着したとはいえない。著者らは、この手法を真空中で 17 s^{-1} (1000 rpm) 以上の高速回転撹拌凝固に発展させ、その半溶融合金の粘性挙動から粘鋳法と呼称している。

粘鋳法の強烈な回転撹拌に伴うデンドライト形態の破壊と初晶粒子の形成⁽³⁾は、半溶融合金の冷却条件(凝固速度)および回転子の剪断条件(回転速度)などによって支配される⁽⁴⁾。しかし回転子の剪断条件は従来高速回転撹拌時の空気巻き込みを阻止するために 17 s^{-1} 以下の回転速度に抑え

られる⁽³⁾など、超高速回転撹拌時における合金の結晶粒微細化現象に関する研究は未だ例がない。

本研究は粘鋳法を鋳造時における極微細結晶粒合金製造法の一つと考え、真空溶解時に 17 s^{-1} 以上の高速回転撹拌による Al-Cu 2 元合金の結晶粒微細化の限界を追求するために、回転撹拌で生成した初晶粒子の大きさに及ぼす回転子の回転速度、溶湯の冷却速度および撹拌前に自然放置させた合金凝固でのデンドライト結晶の成長などの影響を調べ、高速回転撹拌における残存液相中の溶質輸送を規定する混合拡散係数を決定するために若干の理論的解析を行ったものである。

II. 実験方法

本研究に用いた実験装置の概略を Fig. 1 に示す。本装置は、前面蝶番付開閉扉をもった加熱室内中央にモリブデン抵抗加熱炉を設置し、炉内には坩堝昇降機構上に取り付けられた外径 95 mm、内径 80 mm、高さ 140 mm のアルミナ坩堝内に供試合金を入れ、真空排気後、室内の坩堝真上に取り付けられた回転シールロを通して半溶融合金を SUS 304 ステンレス鋼製回転子で回転撹拌できる構造になっている。供試合金を入れたアルミナ坩堝は、加熱室下部

* 工業技術院機械技術研究所 (Mechanical Engineering Laboratory, Agency of Industrial Science and Technology, Sakura-mura, Ibaraki)

Fig.1 Experimental apparatus for vacuum rheocasting; 1: Vacuum chamber, 2: Hermetic seal, 3: Temperature measurement, 4: Sight port, 5: water-flowing inlet, 6: Oil seal, 7: Belt wheel, 8: Magnetic seal, 9: Rotor axis, 10: Reflector, 11: Stirrer, 12: Electrode, 13: Alumina crucible, 14: Molybdenum furnace and 15: Crucible support.

に取り付けられた昇降機構により回転子が坩堝から外れるまで下げた位置で取り出せるようになっている。また固液共存状態にある供試合金の中央に逆T字形の底部を設定したステンレス鋼製回転子が日立製作所製の単相 PC モートル (PCF-0.2 S 型) とコントローラ (PCF-S1CTL 型) を連結した無段変速モーターにより所定の回転速度で回転すると、半溶融合金は強烈な機械的攪拌作用を受け、晶出したデンドライト結晶は破碎されて、微細な初晶粒子が形成されることになる。

実験操作としては、高純度アルミニウム (99.99%Al) と無酸素銅 (99.99%Cu) とを用いて溶製した Al-4, 10 および 24 mass%Cu の組成の供試合金 1 kg を Fig.1 の真空加熱室内で回転子下端より 10 mm 下に供試合金の上表面がくるように設定した坩堝中で合金を再溶解し、1073 K で脱ガスおよび均質化処理を行い、電力供給を停止あるいは低下させて炉冷し、液相線温度直上約 100 K において坩堝を昇降機構で上昇させて溶湯中に回転子を挿入し、そのまま炉冷を続行して凝固開始直後あるいは固液共存温度領域内の所定の温度より回転子を四段階の回転速度 (13, 17, 20 および 23 s⁻¹) で連続冷却あるいは等温保持中に 300~1380 s 回転攪拌させることにより、デンドライト形態を破壊して微細な初晶粒子を形成させ、回転子の回転を停止して直ちに坩堝を炉外に取り出し数秒以内に急冷して回転停止後の結晶成長を極力凍結するように努めた。その結果回転攪

拌後急冷までの短い凝固時間での結晶成長は無視できるものと考えられる。このようにして得られた供試合金の中央横断面を切り出し、光学顕微鏡で組織観察を行い、撮影したマイクロ組織写真を基に画像処理装置で初晶粒子径を算出した。また供試合金鑄塊各位置における硬度測定を行った。

固液共存攪拌凝固実験中の真空度は、加熱室に直結した大亜真空技術研製の高真空排気装置 (DS-412-U 型) で 5×10^{-3} Pa 以下に保持した。回転子から溶湯中へ溶け込む合金元素量⁽⁵⁾を最小限に抑えるため実験毎に新しい直径 10 mm のステンレス鋼製回転子に取り変えた。供試合金の温度測定は、直径 1 mm の CA 熱電対の先端が溶湯頭部にくるように設定し、熱電対に接続した微小直流電圧計と電子式自動平衡記録計で行い、デジタルマルチメーターで補正した。回転子の回転攪拌時間は、Assar らの Al-10% Cu 合金の気孔生成に関する実験結果⁽⁶⁾および本実験装置の冷却条件により結晶粒微細化の最適攪拌時間として 600 s を選定した。

III. 実験結果および考察

1. 回転子の回転速度と初晶粒子径

Al-4%Cu, Al-10%Cu および Al-24%Cu 合金を Fig.1 の実験装置で真空溶解し、液相線直上 100 K の温度で回転子を挿入し、冷却速度約 0.07 K/s で冷却した。そこで各合金の凝固開始直後から 600 s の連続冷却中に各々 17, 20 および 23 s⁻¹ で高速回転攪拌を行い、初晶粒子径に及ぼす回転子の回転速度の影響を調べ、その結果を Fig.2 に示す。図中の f_s は回転攪拌時の体積固相率であり、 V は溶湯すなわち、完全液相合金の冷却速度である。

この実験結果によれば、各合金の 17~23 s⁻¹ の高速回転攪拌において回転子の回転速度が増加するとともに初晶粒子径の減少する傾向が見られる。特に初期溶質濃度の低い Al-4%Cu 合金においてその傾向は顕著となっており、初晶粒子径は 17 s⁻¹ で $258 \pm 33 \mu\text{m}$, 20 s⁻¹ で $196 \pm 33 \mu\text{m}$ および 23 s⁻¹ で $133 \pm 32 \mu\text{m}$ である。Al-10%Cu 合金の初晶

Fig.2 Relation between average size of primary solid particles and stirrer speed in several rheocast alloys. The values of particle size below 17 s⁻¹ are measured by other investigations^{(3) (4) (6)}.

粒子径は 17 s^{-1} で $140 \pm 37\text{ }\mu\text{m}$, 20 s^{-1} で $129 \pm 38\text{ }\mu\text{m}$ および 23 s^{-1} で $124 \pm 44\text{ }\mu\text{m}$ である. また Al-24%Cu 合金の初晶粒子径は 17 s^{-1} で $151 \pm 45\text{ }\mu\text{m}$, 20 s^{-1} で $127 \pm 46\text{ }\mu\text{m}$ および 23 s^{-1} で $120 \pm 51\text{ }\mu\text{m}$ である. したがって回転速度の上昇に伴う Al-10%Cu および Al-24%Cu 合金の初晶粒子径の減少は Al-4%Cu 合金の場合ほど顕著ではないが, 各合金とも 23 s^{-1} 回転搅拌ではほぼ同一の初晶粒子径となっている. これは初期溶質濃度の増加 (4→24%Cu) に伴うデンドライト組織自体の微細化⁽⁷⁾とデンドライト結晶の強度上昇による剪断力の低下という相反する作用要因が相殺した結果と考えられる. また初晶粒子径の標準偏差が初期溶質濃度の増加につれて増大するのも, デンドライト結晶自体の強度上昇による回転搅拌効果の低下に起因するものと推察される.

さらに同図には既に発表されている他の研究者の 17 s^{-1} 以下の低速回転搅拌における初晶粒子径と回転速度との関係⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁶⁾を付記する. 図中の Al-10%Cu 合金は Assar ら⁽⁶⁾, Al-24%Cu 合金は Vogel ら⁽³⁾, また Sn-15%Pb 合金は Joly ら⁽⁴⁾によって得られた実験結果である. 冷却速

度のはやい一部例外を除き概して回転子の回転速度が増大するにつれて, 初晶粒子は微細化する傾向が見られる⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁶⁾⁽⁸⁾. また Joly らのバッチ式装置を用いた実験結果では, 0.42 K/s 程度の比較的はやい冷却速度になると低速回転搅拌でも初晶粒子径が約 $30\text{ }\mu\text{m}$ となり, 初晶粒子径に及ぼす冷却速度の影響が顕著となるものと考えられる⁽⁴⁾. この場合初晶粒子のデンドライト形態への復元が組織観察で証明されており⁽⁴⁾, 粘鋳法による結晶組織の制御には主として回転子の回転速度および供試合金の冷却速度の調整が重要な課題になるものと推論される.

2. 粘 鋳 組 織

真空溶解した Al-4%Cu, Al-10%Cu および Al-24%Cu 合金を約 0.07 K/s で冷却し, 凝固開始から 600 s 各々 17 , 20 および 23 s^{-1} の高速回転搅拌を与えた後, 炉外に取り出して急冷したマイクロ組織の一部を Fig.3 に示す. これにより各合金とも $17\sim 23\text{ s}^{-1}$ の高速回転搅拌において回転子の回転速度の増加とともにデンドライト結晶が流体流動の剪断作用を受けて崩壊し, 形成された初晶粒子の直径の減

Fig.3 The microstructures of Al-4%Cu, Al-10%Cu and Al-24%Cu alloys rheocast at the high stirrer speed of $17\sim 23\text{ s}^{-1}$.

少傾向が観察される。また初期液相銅濃度の増大に伴い初晶粒子間隙の共晶量が増加している。

Al-4%Cu 合金において初晶粒子径は回転速度が 17 s^{-1} で $258 \pm 33\text{ }\mu\text{m}$, 20 s^{-1} で $196 \pm 33\text{ }\mu\text{m}$ および 23 s^{-1} で $133 \pm 32\text{ }\mu\text{m}$ であり、回転速度の増加に伴い初晶粒子は小さくなり、かつ画像処理で求めた面積 A と周囲長 L で A/L^2 として表わされる形状係数が $1/4\pi$ に近づき、球状化傾向が見られる。しかし回転速度範囲が狭いので初晶粒子径の標準偏差には明確な傾向を判別することができない。

Al-10%Cu 合金では初晶粒子径は回転速度 17 s^{-1} で $140 \pm 37\text{ }\mu\text{m}$, 20 s^{-1} で $129 \pm 38\text{ }\mu\text{m}$ および 23 s^{-1} で $124 \pm 44\text{ }\mu\text{m}$ であり、Al-4%Cu 合金の場合に比べて回転数の増大に伴う初晶粒子径の減少傾向は顕著ではない。初晶粒子の形状は、Al-4%Cu 合金の場合と異なり本実験の高速回転撹拌でもデンドライト形態の破壊が不完全であるので、一部楕円形状の初晶粒子も観察されるが、薔薇花形などの不規則形態の域を出ない。これは半固体合金スラリー中のデンドライト結晶の固溶強化による流体抗力の上昇に起因するものと考えられる。しかし同合金の 17 s^{-1} までの低速回転撹拌における Assar らの実験結果⁽⁶⁾のような初晶粒子の塊状集積は見られず、不規則な初晶粒子が独立して分散しているのが観察される。また回転速度が増大するにつれて数十 μm の微細な初晶粒子の混在する割合も増すことが観察される。

Al-24%Cu 合金において初晶粒子径は回転速度が 17 s^{-1} で $151 \pm 45\text{ }\mu\text{m}$, 20 s^{-1} で $127 \pm 46\text{ }\mu\text{m}$ および 23 s^{-1} で $120 \pm 51\text{ }\mu\text{m}$ である。 17 および 20 s^{-1} 回転撹拌における初晶粒子の形状は、Al-10%Cu 合金の場合よりも一層明確な薔薇花形を示している。この薔薇花形の初晶粒子は、初期溶質濃度の高い Al-20 mass%Cu 合金の撹拌凝固組織⁽³⁾にも見られるように、固液共存状態の合金材料に機械的な回転撹拌が加えられた場合にデンドライト結晶が破碎されてデンドライト主軸および側枝が多数の初晶粒子となり、撹拌流動下で完全な球状形態へ変形する以前の過渡的な結晶形態として観察されるものである。また本実験最高回転速度 23 s^{-1} ではその薔薇花形の初晶粒子はほとんど見られず、球状の初晶粒子への移行が観察される。

3. 冷却速度と初晶粒子径

Fig.1 のバッチ式実験装置を用いて固液共存状態にある Al-4, 10 および 24%Cu 合金の連続冷却あるいは等温保持中に高速回転撹拌 ($13 \sim 23\text{ s}^{-1}$) を $300 \sim 1380\text{ s}$ 加え、初晶粒子径に及ぼす凝固開始直前までの完全液相領域の冷却速度の影響を調べ、その結果を Fig.4 に示す。この実験結果によると、冷却速度と初晶粒子径との関係には冷却速度の増加に伴う初晶粒子の微細化現象が認められる。

また同図中のアルミニウム合金以外の錫および鉄合金の実験結果は連続レオキャスト機で得られた Schottman らの測定値⁽⁸⁾である。バッチ式実験装置を用いた Sn-15%Pb

Fig.4 Relation between average size of primary solid particles and cooling rate in several rheocast alloys. The open marks show the values measured in continuous rheocasting by other investigators⁽⁸⁾.

合金の結果⁽⁴⁾は、本研究のアルミニウム合金における冷却速度と初晶粒子径との関係の領域内に入るので、バッチ式実験装置と連続レオキャスト機では冷却速度の増加に伴う結晶粒微細化傾向が同じでも冷却速度のオーダーが異なるのは、鋳造条件と撹拌機構の相異によるものと考えられる。換言すれば回転子の回転速度が 17 s^{-1} 以下の連続レオキャスト実験結果に比べ本研究では 17 s^{-1} 以上の高速回転のため冷却速度の割に初晶粒子径に及ぼす撹拌効果は大きいといえる。

4. 結晶成長と初晶粒子径

合金の凝固過程において回転撹拌以前に自然放置された合金の凝固進行期間が回転撹拌時の結晶粒微細化に及ぼす影響を調べることは、結晶成長現象を把握する上で重要な課題の一つである。そこで真空溶解した Al-4%Cu 合金を凝固開始から撹拌開始直前まで炉冷条件下で各々 120, 600, 1020, 1260 s 自然放置してデンドライト成長させ、その後の連続冷却中に本実験装置の最高回転速度 23 s^{-1} の高速回転撹拌を 600 s 加え、直ちに炉外に取り出して急冷し、凝固過程における固液共存撹拌以前のデンドライト結晶の成長が撹拌時に形成される初晶粒子の粗大化に及ぼす影響を調べた。その結果を Fig.5 に示す。これによると固液共存撹拌の開始時期が早ければ早いほど初晶粒子は微細化する傾向が見られ、初晶粒子径と回転撹拌開始時期との関係にはほぼ直線性があるものと考えられる。

また図中の破線は、著者の一人が Al-4%Cu 合金におけるデンドライト側枝間隔 $d(\mu\text{m})$ と部分凝固時間 (s) との関係調べ⁽⁷⁾⁽⁹⁾、導出した経験式 $d = 7.7 \theta_f^{0.39}$ を示したものであり、その妥当性は Bower らの経験式⁽¹⁰⁾と Kattamis らの測定結果⁽¹¹⁾を基にして確認することができる。

23 s^{-1} の高速回転撹拌がデンドライト側枝のつけ根を完全に破碎できるものとするならば、回転撹拌開始時の最小初晶粒子径はデンドライト側枝間隔に対応するものと期待される。また前述したように 23 s^{-1} 回転撹拌中に既存のデンドライト結晶は破碎されて球状の初晶粒子となるが、回

Fig. 5 The effect of local solidification time before stirring on the coarsening of primary solid particles in Al-4%Cu alloy. The dashed line shows the relation $d=7.7 \theta_f^{0.39}$, where d is secondary arm spacing and θ_f local solidification time.

転子の混合攪拌に伴うはい溶質輸送によって初晶粒子の粗大化が促進され⁽³⁾, かつ温度降下とともに2次的な核生成による固相量の増加が生じるものと考えられる⁽³⁾⁽¹²⁾.

したがって Fig. 5 において時間を一定にとると, 横軸から破線までは回転攪拌直前のデンドライト側枝間隔でこれは攪拌開始直後の最小初晶粒子径に相当し, 破線から実線(測定値)までは回転攪拌開始から終了までの初晶粒子の粗大化に対応するものと考え, 次の仮定をした. (1)デンドライト主軸および側枝は回転攪拌開始直後に破砕され, 初晶粒子が形成される. (2)連続冷却中の回転攪拌により初晶粒子の粗大化が促進される⁽³⁾. (3)回転攪拌終了後の初晶粒子の成長は急冷により凍結される. この前提条件を基にして結晶粒粗大化の主因と考えられる初晶粒子間の残存液相中の迅速な溶質輸送を規定する混合拡散係数を理論的解析により求めた(付録1参照). その結果固液共存攪拌下の残存液相の混合拡散係数と分子拡散係数の和は $4.55 \sim 22.84 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ で, この値は上村の溶融 Al-Cu 合金の分子拡散係数の値⁽¹³⁾を外挿した $873 \sim 921 \text{ K}$ での値 $2.22 \sim 4.1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ よりも高い値を示し, 混合拡散係数は $0.53 \sim 19.07 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ と算出される. したがって回転攪拌凝固では一般凝固より初晶粒子間の残存液相中の迅速な溶質輸送によりかなり高速度で結晶粒粗大化が進むことが定量的に実証された.

同一冷却条件におけるデンドライト主軸間隔と初晶粒子径との関係を調べたものに, 普通鋳造と連続レオキャスト実験で溶製した Sn-Pb 合金の研究⁽⁸⁾があるが, 同一冷却速度で初晶粒子径はデンドライト主軸間隔よりも幾分小さいように見える. しかし供試合金に高い冷却効果が期待できる連続レオキャスト機でも本質的な結晶粒微細化が可能なのは体積固相率の比較的低い結晶生成段階であり⁽⁸⁾, 常温まで冷却した供試合金の初晶粒子径を普通鋳造合金のデンドライト側枝間隔まで低下させるのは非常に難しいが, それには破断分離したデンドライト側枝(初晶粒子)の成長を

その後の冷却過程で極力凍結する必要がある.

初期溶質濃度の高い Al-Cu 2 元合金の凝固開始から回転攪拌開始直前までで自然凝固させた実験例としては, Vogel らの Al-20%Cu 合金における 17 s^{-1} の回転攪拌凝固の観察結果⁽³⁾があるが, それによれば凝固開始から攪拌開始直前までの結晶成長はその後同一回転攪拌作用を受けるとしても結晶組織形態を大きく左右することが観察される. また 17 s^{-1} の回転攪拌では初晶粒子はまだ薔薇花形をしており, 球形の初晶粒子を得るためにはさらに回転速度を上げて強烈に乱流混合攪拌を行わなければならない. 本実験結果において Al-24%Cu 合金の 23 s^{-1} 回転攪拌では Fig. 3 に示すように初晶粒子は比較的球状をしている.

Spencer ら⁽¹⁴⁾は, Sn-15%Pb 合金を対象として凝固開始から所定の固相率をもつ回転攪拌開始直前まで同合金を自然放置してデンドライト成長させた後極めて低速の回転攪拌 ($6.7 \sim 400 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) を行い, デンドライトの湾曲や破壊を観察したが, このような小さな剪断応力においても初晶粒子間の結合部の破断や初晶粒子の局所的な再配列により変形が生じていることが認められる.

5. 粘鑄合金の硬度

固液共存状態における Al-4%Cu 合金に回転子による機械的攪拌 ($13 \sim 23 \text{ s}^{-1}$) を $300 \sim 1380 \text{ s}$ 間与え, 回転攪拌終了後直ちに炉外に取り出して急冷した鑄塊の頭部, 中央部および底部の横断面の鑄塊表面から中心に向けて各 20 箇所の位置においてビッカース硬度を測定し, 同合金の硬度に及ぼす初晶粒子径の影響を調べ, その結果を Fig. 6 に示す. この実験結果によると初晶粒子径の減少に伴いビッカース硬度は徐々に低下する傾向が見られる. 本実験最大初晶粒子径 ($893 \mu\text{m}$) の平均硬度最高値 67.9 は溶融合金を冷却速度 0.022 K/s で冷却し, 917 K に 900 s 保持後 600 s 間等温回転攪拌 (13 s^{-1}) した鑄塊より得られた値であり, 同組成の工業用ダイカスト合金のビッカース硬度値 51.4 ⁽¹⁵⁾ よりも高い値を示している. これは 917 K で 1500

Fig. 6 Relation between average size of primary solid particles and vickers hardness in rheocast Al-4%Cu alloy.

s に及ぶ等温保持と 600 s の攪拌流動下の迅速な溶質輸送により固体内拡散が促進され、固溶硬化が生じたためと回転攪拌により一旦個々の初晶粒子に分断された結晶がその後の冷却過程で合体してデンドライト形態のように連係を取り戻すようになったための相乗効果によるものと推察される。また本実験の最小初晶粒子径 (133 μm) における平均ビッカース硬度が最低値 37.5 を示すのは、そのマイクロ組織が個々の独立した球状初晶粒子の充填された構造であることに起因しており、ダイカスト合金におけるデンドライトの網目のような骨組構造に比べ集中圧縮に対して歯止めが利かないためであると考えられる⁽¹⁶⁾。それよりも初晶粒子径が大きくなるにつれてビッカース硬度が上昇するのは、回転攪拌以後の結晶成長過程で初晶粒子の合体などにより結晶同士の連係が漸次復元されるようになるので、デンドライト組織をもつ合金の硬度値に近づくものと見られる。そしてダイカスト合金以上の高い硬度値となるのは、初晶粒子同士の連係による骨組構造への復帰に加えて攪拌流動下の残存液相の迅速な溶質輸送に基づく初晶粒子の固溶硬化が寄与するものと推論される。

IV. 結 言

合金の铸造時に結晶組織を直接制御し材質改善を図る目的で、Al-Cu 2 元合金 (4, 10 および 24 mass% Cu) を真空溶解し、固液共存状態で機械的な高速回転攪拌 (13~23 s^{-1}) を加え、結晶粒微細化を行った。そこで連続冷却および等温保持中に回転攪拌によって破壊されたデンドライト結晶から形成される初晶粒子の大きさに及ぼす完全液相領域の冷却速度、回転子の回転速度および回転攪拌開始時期などの凝固因子の影響を画像処理を基にして調べた。

その結果を要約すると次のようになる。

(1) Al-4%Cu, Al-10%Cu および Al-24%Cu 合金において完全液相域の比較的小さい冷却速度 (約 0.07 K/s) およびその後の連続冷却中の高速回転攪拌 (17~23 s^{-1}) 条件で回転子の回転速度が増大すると、初晶粒子径は減少する。

(2) 本実験最高回転速度 23 s^{-1} の回転攪拌凝固における Al-4, 10 および 24%Cu 合金の初晶粒子径は各々 133 $\pm$ 32 μm , 124 $\pm$ 44 μm および 120 $\pm$ 51 μm である。

(3) Al-4%Cu 合金の初晶粒子径は、完全液相域の比較的小さい冷却速度 (0.1 K/s 以下) で冷却速度がはやくなると減少する。

(4) Al-4%Cu 合金の初晶粒子の形状は、回転速度 20 s^{-1} ではほぼ球状形態を示す。Al-10%Cu 合金の初晶粒子は回転速度 17 s^{-1} で一部楕円形状の粒子も観察されるが、総じて不規則形態で、23 s^{-1} に近づくにつれて数十 μm の微細粒子の数が増加する。また Al-24%Cu 合金では回転速度が 17 $\rightarrow$ 23 s^{-1} と増大するとともに初晶粒子の形状は薔薇花形から球状形態へ移行する。

(5) Al-4%Cu 合金の凝固開始から回転攪拌開始直前ま

での自然凝固の時間経過に対して、その後に同一回転攪拌条件を与えても初晶粒子径はほぼ直線的に増加し、攪拌効果は低下する。

(6) Al-4%Cu 合金の固液共存状態で高速回転攪拌を加えた場合初晶粒子径の減少とともにビッカース硬度は低下する。

(7) Al-4%Cu 合金の固液共存状態における高速回転攪拌で生ずる残存液相中の迅速な溶質輸送を規定する混合拡散係数を理論的解析により $0.53\sim 19.07\times 10^{-9}\text{ m}^2/\text{s}$ と算出した。

終りに、本研究は次世代産業基盤技術研究開発制度における高性能結晶制御合金の研究開発の一環として行われたものであり、本研究を御支援いただいた本所材料物性課長 (現在：秋田県工業技術センター所長) 谷貝昌幸氏に感謝の意を表す。

付録 1 混合拡散係数の求め方

合金の凝固過程で機械的な回転攪拌によりデンドライト形態が破壊されて、形成された初晶粒子が残存液相中に懸垂した状態で流動する固液共存層において、単位時間当りの質量輸送は分子拡散による溶質輸送と乱流の混合拡散による溶質輸送の二つの現象が考えられ、一般に次のように示される⁽¹⁷⁾。

$$J_D = -(1-f_s)(D_L + A_D) dC/dx \quad (1)$$

ここで J_D は全輸送量、 f_s は回転攪拌時の体積固相率、 D_L は液相の分子拡散係数、 A_D は乱流による混合拡散係数、 dC/dx は液相の濃度勾配である。

また残存液相中に懸垂した初晶粒子は定常状態で成長する⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾ので、初晶粒子とそれを取り囲む残存液相との界面から液相中へ運び出される溶質量 J_R は次のように表わされる⁽²⁰⁾⁽¹²⁾。

$$J_R = R(C_L - \bar{C}_s) \quad (2)$$

ここで R は初晶粒子の成長速度である。 C_L は完全混合攪拌状態の固液界面における液相溶質濃度で次のようになる⁽²²⁾。

$$C_L = C_0/[1 - (1-k_0)f_s] \quad (3)$$

ここで C_0 は初期液相溶質濃度、 k_0 は平衡分配係数、 f_s は体積固相率である。また $\bar{C}_s$ は平均固相溶質濃度であり、上記条件で次のように示される⁽²²⁾。

$$\bar{C}_s = C_0[1 - (1-f_s)/\{1 - (1-k_0)f_s\}]/f_s \quad (4)$$

したがって定常状態の結晶成長を可能にするには、凝固の進行により固液界面に排出された溶質量が乱流の混合拡散によってスムーズに運び出されなければならない。換言すれば式 (1) と (2) は等価でなければならない。そこで回転攪拌開始直後にデンドライト結晶が破壊された時の体積固相率 f_{s1} から回転攪拌が終了した時の体積固相率 f_{s2} まで初晶粒子が成長したと仮定すると、次の式が成り立つ。

$$\int_{f_{s1}}^{f_{s2}} R(C_L - \bar{C}_s) df_s \\ = \int_{f_{s1}}^{f_{s2}} (1 - f_s) (D_L + A_D) (dC_L/dx) df_s \quad (5)$$

式(3), (4)および(5)と回転撹拌開始および終了時の体積固相率(f_{s1} と f_{s2})はそれぞれデンドライト側枝間隔 d と最終初晶粒径 D に対応するという前述の条件を用いて, 残存液相の分子拡散係数と混合拡散係数を算出した。ただし混合拡散距離は平均値として铸塊半径とし, $df_s/dx = 25 \text{ m}^{-1}$ と仮定した。また残存液相の分子拡散係数は上村の測定値⁽¹³⁾を外挿して回転撹拌開始から終了温度までの平均値として求めた。その結果をTable 1に示す。表中の T は回転撹拌前の自然凝固時間である。

Table 1 Evaluation of the solidification parameters in Al-4%Cu alloy.

T (s)	d (10^{-6} m)	D (10^{-6} m)	f_s		$D_L + A_D$ (10^{-9} m^2/s)	D_L (10^{-9} m^2/s)	A_D (10^{-9} m^2/s)
			f_{s1}	f_{s2}			
0	0.0	133.2	0.00	0.40	5.75	4.01	1.74
120	49.8	146.7	0.06	0.32	4.55	4.02	0.53
600	93.3	249.4	0.27	0.56	12.48	3.84	8.64
1020	114.8	333.1	0.38	0.58	22.84	3.77	19.07
1260	124.6	407.1	0.51	0.62	22.58	3.66	18.92

文 献

- (1) 萩原 巖, 高橋忠義: 日本金属学会誌, **29**(1965), 638.
- (2) M.C.Flemings: Met. Trans., **5**(1974), 2121.
- (3) A. Vogel, R.D.Doherty and B.Cantor: *Solidification and Casting of Metals*, The Metals Society, London, (1979), 518.
- (4) P.A.Joly and R.Mehrabian: J.Mater. Sci., **11**(1976), 1393.
- (5) 市川理衛, 三輪謙治: 日本金属学会誌, **42**(1978), 1023.
- (6) A.Assar, N.El-Mahallawy and M.A.Taha: Metals Tech., **9**(1982), 5, 165.
- (7) 市川 洵: 北海道大学工学修士論文(1967).
- (8) K.P.Young, R.G.Riek and M.C.Flemings: *Solidification and Casting of Metals*, The Metals Society, London, (1979), 510.
- (9) 高橋忠義, 鈴木敏夫, 市川 洵: 日本金属学会誌, **32**(1968), 821.
- (10) T.F.Bower, H.D.Brody and M.C.Flemings: Trans. Met. Soc. AIME, **236**(1966), 624.
- (11) T.Z.Kattamis, J.C.Coughlin and M.C.Flemings: Trans. Met. Soc. AIME, **239**(1967), 1504.
- (12) K.A.Jackson, J.D.Hunt, D.R.Uhlmann and T.P.Seward, III: Trans. Met. Soc. AIME, **236**(1966), 149.
- (13) 上村勝二: 鉄と鋼, **25**(1939), 24.
- (14) D.B.Spencer, R.Mehrabian and M.C.Flemings: Met. Trans., **3**(1972), 1925.
- (15) 日本金属学会編: 金属データブック, 丸善, (1974), 164.
- (16) P.R.Prasad, S.Ray, J.L.Gaindhar and M.L.Kapoor: Z.Metallk., **73**(1982), 7, 420.
- (17) V.G.Levich: *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, (1962), 172.
- (18) M.A.Taha and N.A.El-Mahallawy: 46th International Foundry Congress, (1979), 15-1.
- (19) D.A.Melford and D.A.Granger: *The Solidification of Metals*, The Iron and Steel Institute, London, (1967), 289.
- (20) 高橋忠義, 市川 洵, 工藤昌行, 島原皓一: 鉄と鋼, **61**(1975), 2198.
- (21) T.Takahashi, K.Ichikawa, M.Kudou and K.Shimahara: Trans. ISIJ, **16**(1976), 283.
- (22) 高橋忠義, 工藤昌行, 市川 洵: 日本金属学会誌, **44**(1980), 1089.