

研究論文

Al-Si 二元合金の流動性と溶湯の性状について

照元 弘行* 故尾崎 良平** 三宅 秀和*** 岡田 明***

Properties of Molten Metal and Fluidity of Al-Si Alloy

Hiroyuki Terumoto, Ryouhei Ozaki, Hidekazu Miyake and Akira Okada

The flow length of liquid Al-Si alloys was measured by using spiral shell moulds. The influence of silicon content, sodium or phosphorus modifier treatment on the fluidity of Al-Si alloys was investigated. 1) The change of the flow length with the increase of silicon content was similar to previous works obtained by using different apparatus. The change of the flow length of hypereutectic alloys could be explained by undercooling of the melt, floating and the latent heat of primary silicon crystals. 2) The flow length fairly increased by sodium treatment. The cause seems to be the increase of undercooling of the melt. 3) The flow length fairly decreased by phosphorus treatment. The causes seem to be the promotion of the nucleation of primary silicon crystals and the difficulty of floating of silicon particles.

1. 緒 言

合金の流動性がダイカストでの溶湯の性質として重要であることは周知の事実¹⁾である。さらに最近原理的にも実際的にも話題となっている消失模型鑄造法²⁾あるいはスプラットクーリング³⁾においてもこれが問題となっている。

アルミニウム (Al) 合金の場合、その多くは特定組成の溶湯の流動長さや鑄型の種類、鑄型の温度、鑄込温度あるいは溶湯静圧などの外的要因との関係を調べたものである。合金組成の影響については例えば Courty⁴⁾および澤村、森田ら⁵⁾の研究などがあり、溶湯の流動機構もいくらか解明されている。これらの従来の研究を1987年に新山、Flemingsら⁶⁾⁷⁾が自身の研究をも含めてまとめている。1970年以後は、鑄型内での溶湯の流動挙動、充満挙動あるいは凝固解析などに関する研究が主流となっている。最近では岩掘ら⁸⁾が薄肉鑄物に生じる湯流れに起因する不良の問題を、流動中の溶湯の温度変化と流動速度に着目して検討している。しかし、流動性そのものについての研究は共晶シリコン (Si) を微細化処理した Al-Si 系合金に関するもの⁹⁾に限られている。

本研究では Al 合金の流動性と前述の種々の融体加工法との関係を解明する基礎とするために、Al 合金の流動性と溶湯の性状との関係を系統的に検討するのが目的である。著者らは¹⁰⁾純度の異なる Al の流動性を、外的要因を一定に保ちやすく精度が高く、再現性の良好な方法として著者らの一人が考案した¹¹⁾渦巻き状の溝をもつシェル鑄型による流動性測定装置を用いて検討している。その結果、高純度 Al (99.99%) の流動長さは、純 Al (99.85%) の流動長さの約 2.7 倍もあることを認め、

この現象を次のように考察している。純 Al は溶湯中で核生成が生じるまで過冷液体として流動するものの、先端部付近では核生成し、固液共存の流動となって凝固停止する。これに対して、ほとんど不純物(結晶核物質)が存在していない高純度 Al の場合は、流動溶湯中でほとんど核生成せず、ごく先端部で凝固が停止するまで、ある静圧下で過冷液体のままかなりの速度で流動する。

本研究は、Al 合金のなかで鑄造性、耐摩耗性および耐熱性が良好で最も多く実用化されている Al-Si 系合金について、流動長さや Si 含有量の関係解明、さらにその合金の共晶 Si に対する金属ナトリウム (Na) 添加および初晶 Si に対するりん (P) 添加による微細化処理が流動長さに与える影響を、試料の凝固組織観察により解明することを目的として行った。

2. 実験装置および方法

実験装置の概略を Fig. 1 に示す。湯道はシェル型で断面が倒立梯形(上底 0.8 cm, 下底 0.6 cm, 高さ 0.6 cm)の渦巻き状の溝を有する下型と下面が平らな上型とを組合せたものである。溶湯は全長 205 cm の溝の外端より内側に向かって流れる。下り湯道もシェル型で、直径 2.0 cm の上端より 4.5 cm 下で倒立円錐状に断面を絞って 0.8 cm とした高さ 8.5 cm のものである。下端より 1.7 cm の下部は湯道鑄型にはめつけた場合に、溶湯が滑らかに流れ込むように湾曲させてある。湯だまりは CO₂ 型 (JIS 6 号けい砂, 6% 水ガラス) で、高さ 11.5 cm, 外径 14.0 cm, 肉厚 0.45 cm の鋼管枠内に、図に示

平成 2 年 11 月 22 日 原稿受理

* 関西大学大学院

** 京都大学名誉教授 工博

*** 関西大学工学部 工博

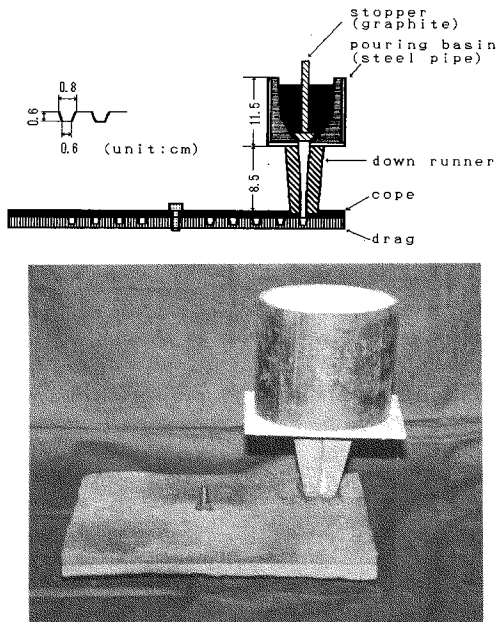


Fig. 1 Schematic diagram to fluidity test apparatus
upper : Schematic diagram to apparatus
lower : Photograph of apparatus

した形の容積 335 ml の木型を用いて作製した。

実験材料の溶製方法：実験材料は純 Al (99.85 % Al) に純 Si (98.12 % Si, 0.50 % Al, 0.16 % Fe, 0.16 % Ca, 0.02 % C, 0.01 % Mn) を配合して、Si 量を 25 % まで変化させたものである。それぞれの材料をニクロム線巻き電気炉内で、約 1123 K に加熱保持した 5 番黒鉛のつば中に約 900 g 挿入して溶解した。溶湯を最高加熱温度 1123 K まで昇温後、10 分間保持してヘキサクロルエタン約 0.1 % で脱ガスし、除滓後湯だまりに注入した。

流動性測定および評価方法：湯道鑄型を水平に置き、下り湯道鑄型の上面に厚さ約 0.5 cm の石棉板を置いた。その上に約 973 K に加熱した湯だまりを載せ、赤熱したストップを取り付けた。それぞれの合金の液相線温度より 37 K 上の温度でストップを抜いて鑄込んだ。その後、湯だまり部の残湯の熱分析を行い液相線温度を測定した。得られた試験片の湯口底端から停止先端までの流動長さを「全長」で、角隅充滿部までのそれを「充滿長」で示した。また、全長と充滿長との差を「不完全充滿部」として表現することにした。

再現性および流動長さの補正：合金の各組成の流動長さは 2 回づつ測定した。測定値の再現性は亜共晶 Al-Si 合金の全長で評価し、その平均偏差率は $\pm 2.2\%$ の範囲である。鑄込温度のずれは、液相線からの過熱度の違い

となって流動長さにかんがりの影響を与える。したがって、あらかじめ Al-10 % Si および Al-17 % Si 合金での約 37~90 K の加熱範囲の全長および充滿長のそれぞれの平均補正係数(亜共晶は 0.60 および 0.57 cm/K; 過共晶は共に 0.61 cm/K)を求めておき、熱分析での液相線温度の差から、測定した流動長さの補正を行った。

流動凝固試験片の組織観察：流動性測定試験片の湯口から 5 cm および 10~20 cm ごとに、先端までの縦断面組織を観察して溶湯の流動凝固状況を調べた。

3. 実験結果および考察

3.1 Al-Si 系合金の流動性について

Fig. 2 に Al-Si 系合金の流動長さ(全長)の測定結果を示す。流動長さは約 5 % Si では純 Al (99.85 %) よりもかなり減少し極小を示す。Si 量が共晶組成付近の約 12 % までは漸増し、過共晶組成の約 20 % まで急増するが、それ以降は増加割合が減少する傾向にある。なお、不完全充滿部の流動長さは、先端部分から全長の 2~6 % の範囲にある。

従来の Al-Si 系合金の流動性に関する研究結果¹²⁾⁻¹⁹⁾ を本実験(全長)の結果も含めて Fig. 3 にまとめて示す。各 Si 量の流動長さは、それぞれの研究者によってかなり異なっており、その極小および極大を示す組成もそれ

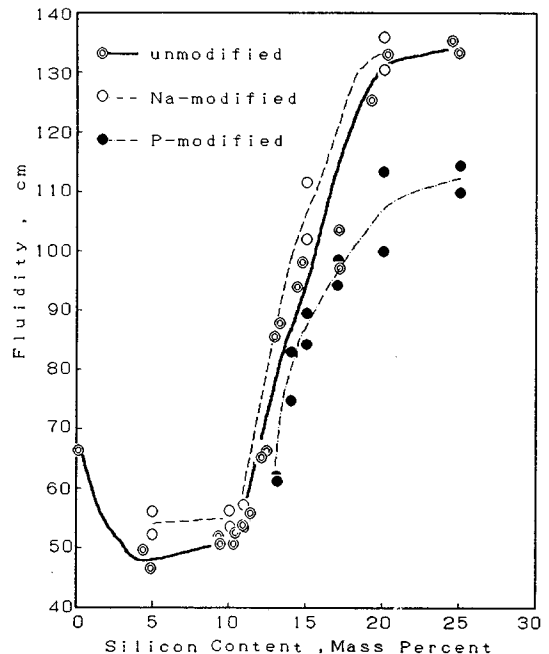


Fig. 2 The effect of silicon content and melt-treatment on fluidity of Al-Si alloys

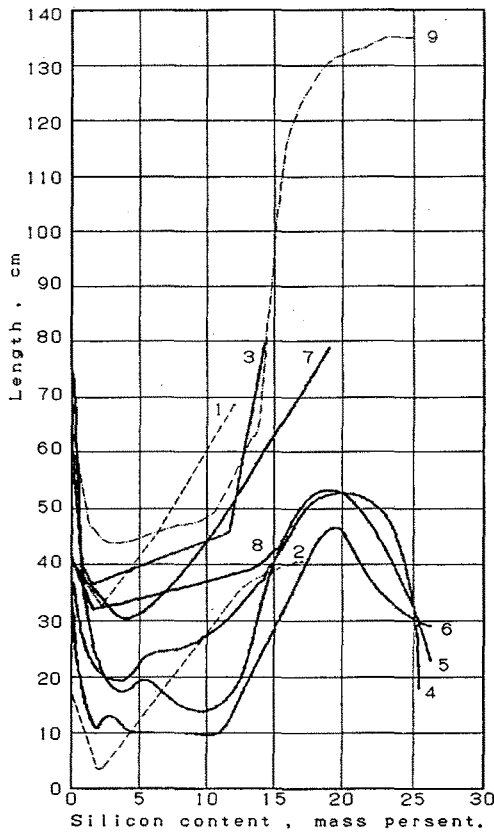


Fig. 3 Fluidity of Al-Si alloys

- 1 : Zeerleder, Irmann. 953 K¹²⁾
- 2 : Irmann. 1 023 K¹³⁾
- 3 : Kondic, Kozlowski. (Liq. +25) K¹⁴⁾
- 4 : Patterson, kummerle. (Liq. +50) K¹⁵⁾
- 5 : Patterson, Brand. (Liq. +80) K¹⁶⁾
- 6 : Feliu, Signin. (Liq. +50) K¹⁷⁾
- 7 : Korolkow. (Liq. +5 %) K¹⁸⁾
- 8 : Morita. (Liq. +37) K¹⁹⁾
- 9 : This experiment. (Liq. +37) K

ぞれ Si 2~6 % および Si 14~22 % の範囲で差異が認められる。これは流動性測定装置などの鑄型条件例えば鑄込条件(鑄込温度あるいは液相線からの過熱度)などの外的要因に起因していると考えられる。しかし Al-Si 系合金の流動長さの組成(Si 量)による変化傾向は、外的要因がこの範囲で変わってもあまり変化しないことが知られる。

3.2 Al-Si 系合金溶湯の組成による流動長さの変化機構

一般に合金の流動性の良否は凝固温度範囲²⁰⁾の大小で説明される。過共晶組成の Al-Si 合金は凝固範囲が広いによく流れる現象については、沢村、森田ら⁵⁾が溶湯の過冷現象、Courtney⁴⁾が初晶 Si 結晶の比重、Bastien²¹⁾

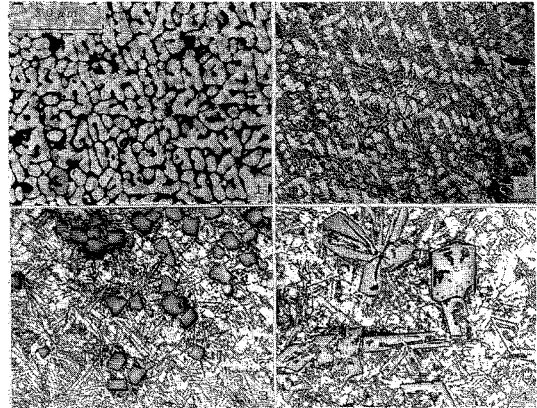


Fig. 4 Microstructure of Al-Si alloy

- 1 : Al- 5 % Si
- 2 : Al-12 % Si
- 3 : Al-17 % Si
- 4 : Al-25 % Si

および磯部²²⁾らが準液相温度範囲、さらに Kondic らが Si の凝固潜熱²³⁾など個々の要因で説明している。著者らは、溶湯の流動長さは主として、核生成前の完全な液体状態および付加的に核生成後の固液共存状態での流動速度ならびに流動停止までの流動寿命の兼ね合いの程度に依存すると考えている。しかし、高純度 Al のように核物質がほとんどなく、熱伝導の比較的小さなシェル鑄型でも核生成しにくい(容易に過冷液体となる)場合には、一定静圧における溶湯の流動速度が湯流れに対して支配的である¹⁰⁾とする。一方、通常の合金の場合は液相線温度からの過熱度が一定であれば、流動長さは組成による核生成の難易も無視できないが、主に完全液体および固液共存状態での流動寿命によって評価できると考える。以上の観点から Al-Si 系合金の組成による流動長さの変化傾向について考察した。

Fig. 4 に流動長さが極小を示す 5 % Si 系から、共晶組成に近い 12 % Si 系、過共晶組成の 17 % Si 系および 25 % Si 系の試片の湯口から 5 cm 付近での組織をそれぞれ示す。5 % Si 系では、試料全面に鑄型壁から成長する dendritic 状初晶 α がみられる。この dendritic 状初晶 α の晶出が流動を妨げて、流動長さは純 Al よりもかなり短くなると考えられる。わずかに過共晶組成の 12 % Si 系では共晶組織中に多量の dendritic 状初晶 α がみられる。さらに過共晶の 17 % Si 系でも、板状に晶出した初晶 Si 以外に、初晶 α がわずかに等軸晶として存在している。このようにシェル鑄型での冷却条件のもとでも過共晶組成で初晶 α が核生成することから、溶湯の過冷却⁵⁾が考えられ、この過冷度分だけ流動寿命が長くなると推察される。さらに Si 量が増すとともに、湯口付近での溶湯中で全面的に生成した核が初晶 Si とし

て成長しやすくなり、その量・寸法とも増加する。Siは低比重²⁴⁾であるので流動している溶湯の上部に初晶Siが浮上しやすく、デンドライト状初晶 α のように溶湯の流れを妨げない。加えて湯道下部ならびに先端部の溶湯は共晶組成に近くなり、結果的に共晶温度以上の溶湯の過熱度が増すことになる。さらに初晶Siの凝固潜熱(833 kJ/mol²⁵⁾)がかなり大きく、凝固しつつ流動する溶湯の温度低下が初晶Siの存在しないものと比べて遅くなる。結局、液相線以上の過熱度は37 KとSi量によって変わらないのに、以上の要因が重なり完全液体状態および固液共存での流動寿命が増加する。したがって、流動長さはSiの増加と共に急増すると考えられる。

なお、20~25% Siの間で流動長さの増加率が減少するのは、Fig. 4に25% Si系の組織を示すように流動しやすい共晶組成溶湯の減少に加えて、形状も著しく粗大化した初晶Siの晶出量が多くなり、これらが互いにおつかり合うことで溶湯の流動を妨げる作用が、前述の流動寿命を増す因子に打ちかって流動長さが短くなるからであると考えられる。

鑄込温度を一定とした場合、過共晶組成においてはSi量の増加で流動寿命の主流である液相線からの過熱度がかなり小さくなり、加えて初晶Siの量や寸法が増すのに流動長さが増加する。このことは前述のこの合金独特の固液共存での流動寿命の増加因子のうち、晶出する初晶Siの凝固潜熱による残湯の温度低下の遅滞が主因となり、固液共存での流動寿命が長くなることであると考へざるを得ない。

3.3 流動性に及ぼす溶湯の改良処理の影響

3.3.1 Naによる共晶Siの微細化処理

共晶Siの微細化を目的に金属Na(0.5g:溶湯量の約0.05%)を黒鉛製のホスホライザで溶湯に添加後脱ガスした。本来Naによる改良処理は共晶組成付近の合金に適用されるが、本実験では参考までに20% Siまでの過共晶組成についても同様の処理を行った。

前掲Fig. 2にNa処理した溶湯の流動長さ(全長)の測定結果を示す。どの組成でも処理によって流動長さはかなり増すが、流動長さのSi量による変化傾向は処理しない場合とあまり変わらない。なお不完全充滿部の長さは、先端部から全長の4~13%までの範囲にある。Na処理についての従来の研究は装置など実験条件が同じでないで、それぞれの間の比較は難しいが、共晶組成付近での流動性が良くなる⁴⁾、悪くなる²⁶⁾あるいはほとんど変わらない²⁷⁾とその生じる現象は異なっている。

本研究では、流動長さはNa処理によってかなり長くなっている。Na処理後の20% Si系合金の湯口から5

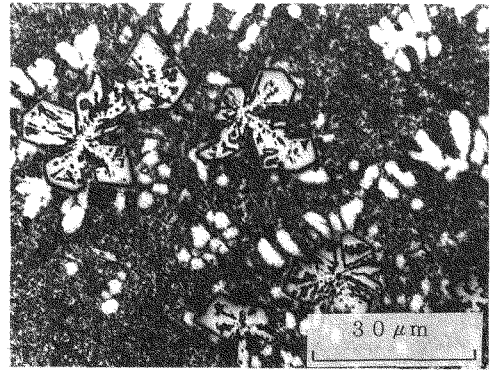


Fig. 5 Microstructure of Al-20% Si

cmでの組織をFig. 5に示す。かなりの過共晶でありながらNa処理するとデンドライト状初晶 α の晶出が認められ、共晶Siが微細化され、初晶Siは小さく塊状化されている。すなわち、過共晶組成でもNa処理によって核物質が減少し、初晶Siの核生成が困難となり、初晶 α が核生成するまで共晶溶湯が過冷却するのに加え、等軸晶となることおよび初晶Siが小さく塊状化するために、流動を妨害せず液体および固液共存としての流動寿命が長くなると考えられる。

3.3.2 燐化鉄による初晶Siの微細化処理

過共晶組成の初晶Siの微細化を目的にPの残留量(0.01%)を考慮して、270 mesh粒度の燐化鉄(Fe-24.6% P:溶湯量の約0.03%)をアルミ箔に包んで溶湯に添加後脱ガスした。

前掲Fig. 2にP処理した場合の流動長さ(全長)の測定結果を示す。各Si量について流動長さは処理によってかなり短くなるが、流動長さのSi量による変化傾向は処理前とあまり変わらない。なお、不完全充滿部の長さは、先端部から全長の3~10%までの範囲にある。

P処理の流動性に及ぼす影響についての報告は現在まで見出せないが、本研究では処理によって流動長さはかなり短くなっている。P処理後の20% Si系合金の湯口から5 cmでの組織をFig. 6に示す。処理前の角張った粗大な初晶Siは処理後微細化されて粒状にしかも均一に分布しており、前述のNa処理(Fig. 5)で見られた初晶 α は認められない。これは処理によって初晶Siに対する核物質が増加し、溶湯の過冷がなくなり核生成が促進されて多数の核が、流動凝固中に溶湯全体にわたって生成することを示している。さらに微細化されたSi結晶が板状Siに比べて溶湯で浮上しにくいいため流動を妨げることで、液体および固液共存としての流動寿命が減少して、結果として流動長さが短くなると考えられる。

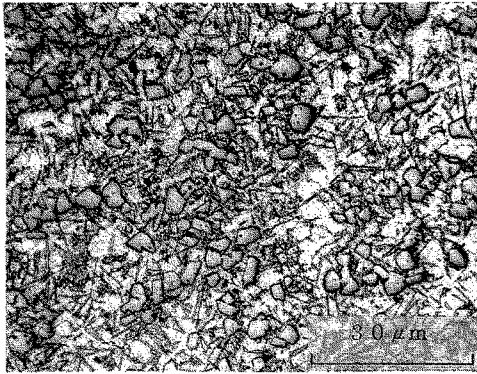


Fig. 6 Microstructure of P-modified Al-20% Si

4. 結 言

渦巻きシェル鑄型で、液相線からの過熱度(あるいは鑄造温度)を一定にした場合の Al-Si 系合金の流動長さを測定して、流動性に及ぼす Si 含有量および Na 処理による共晶 Si あるいは P 処理による初晶 Si の微細化の影響をそれぞれ流動凝固試料の組織観察によって検討した。

- (1) Si 含有量の増加による流動長さの変化傾向は、測定装置の異なる従来の研究とはほぼ同じであることを認め、過共晶組成で生じた現象を溶湯の過冷却および初晶 Si の浮上性あるいは凝固潜熱などによって説明した。
- (2) Na 処理によって流動長さがかなり増加することを認め、この現象を核物質の減少にともなう凝固の核生成の困難性によって生じる溶湯の過冷却で説明した。
- (3) P 処理によって流動長さが短くなることを認め、この現象を核物質の増加にともなう初晶 Si の核生成の促進および微細化された初晶 Si の溶湯での浮上作用の減少によって説明した。

文 献

- 1) 例えば鑄物 60 (1988) 12, 757: アルミニウム合金ダイカスト特集号
- 2) 例えば最近の消失模型鑄造法: 日本強靱鑄鉄協会編 (講演会テキスト) (1986)
- 3) 岡田明, 三宅秀和, 丹羽徹: 鑄物 59 (1987) 596
- 4) M. A. Courty: Rev. Met. 28 (1931) 169
- 5) 沢村宏, 森田志郎: 日本金属学会誌 6 (1942) 28
- 6) F. R. Mollard, M. C. Flemings, E. Niiyama: Trans. AFS 95 (1987) 647
- 7) M. C. Flemings, F. R. Mollard, E. Niiyama, H. F. Talor: Trans. AFS 76 (1962) 1029
- 8) 杉山義雄, 岩堀弘, 米倉浩司, 山本善章ら: 鑄物 62 (1990) 370
- 9) 例えば B. M. Closset: AFS Trans. 96 (1988) 249
- 10) 照元弘行, 尾崎良平, 三宅秀和, 岡田明: 鑄物, 投稿中
- 11) 森田志郎, 尾崎良平, 大西稔泰: 水曜会誌 13 (1958) 442
- 12) A. von Zeerleder, R. Irmann: Z. Metallkunde 26 (1934) 271
- 13) R. Irmann: ALUMINIUM 18 (1936) 1, S. 9.
- 14) V. Kondic, H. J. Kozlowski: J. Inst. Met. 75 (1948/49) 665
- 15) W. Patterson, R. Kümmerle: Giesserei T. W. B. (1959) 26, S. 1403
- 16) W. Patterson, H. Brand: Giesserei T. W. B. (1960) 30, S. 1669
- 17) S. Feliu, D. Siguin: J. Inst. Met. 91 (1962) 63
- 18) A. M. Korolkow: Liten's Swojstwa Metallo i Splawow, Isdatelstwo A. N., Moskwa (1960)
- 19) 沢村宏, 森田志郎: 日本金属学会誌 4 (1940) 376
- 20) 日本金属学会編: 金属便覧 改訂4版 (1982) 1435
- 21) P. Bastien, J. C. Armbruster, P. Azou: Modern Castings (1962-6) 72
- 22) 磯部俊夫, 久保田昌男, 北岡山治: 鑄物 47 (1975) 345
- 23) V. Kondic, H. J. Kozlowski: J. Inst. Metals. 61 (1949) 665
- 24) 日本金属学会編: 金属データブック 改訂2版 (1984) 9
- 25) 日本金属学会編: 金属データブック 改訂2版 (1984) 82
- 26) G. Lang: Aluminium 48 (1972) 664
- 27) D. Argo, J. E. Gruzleski: Cast Metal. (1989) 109