

技術報告

アルミニウム合金溶湯の脱りん技術の開発



森中真行

Technical Paper

J. JFS, Vol. 88, No. 6 (2016) pp. 332~337

森中真行* 豊田充潤*

Development of De-phosphorus Treatment Process for Molten Aluminum Alloy



豊田充潤

Mayuki Morinaka* and Michihiro Toyoda*

The eutectic structure of hypoeutectic Al-Si alloy shows a modified structure when the amount of P is small, and an unmodified structure when the amount is large. We, therefore, developed a de-phosphorus treatment method which combines flux processing with rotary degassing processing to obtain the modified structure. Through this method, the amounts of gas, inclusions, as well as P could be reduced.

Keywords : Al-Si alloy, de-phosphorus, flux, rotary degassing, eutectic, modification, refractory

1. 緒言

亜共晶 Al-Si 系合金における共晶組織は、P が少ない場合に改良組織を示すものの、P が多い場合には非改良組織を示すことが知られている^{1~10)}。また、それらの共晶組織の違いにより、Fig. 1¹¹⁾ に例を示すように、機械的性質に違いが生じることが報告されている。共晶組織が P により変化する現象の報告は、1953 年の Gürtler¹⁾ によるも

のが最初とされている¹²⁾。1966 年には、Crosley ら¹³⁾ が亜共晶 Al-Si 系合金において、P (AIP) が Si 相を核生成すると考察した。1977 年には、Bercovici が Fig. 2³⁾ のマイクロ組織の変化を示した。P 量が 0.6 ppm の場合に改良組織を示しているのに対し、4.3ppm の場合は非改良組織を示している。また、それ以降も、多くの研究者がこの現象に興味を持ったようである。Fig. 3¹⁴⁾ は、Liang らが 2014 年に

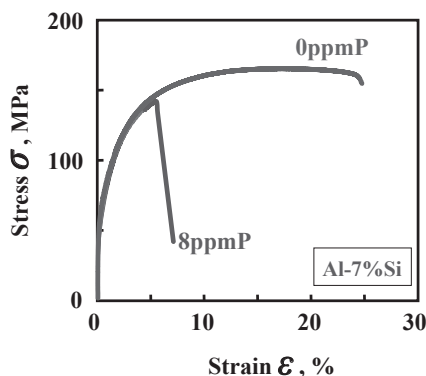


Fig. 1 Effect of P on stress-strain curves of Al-7%Si alloy¹¹⁾.

Al-7%Si 合金の応力-ひずみ線図に及ぼす P の影響¹¹⁾.

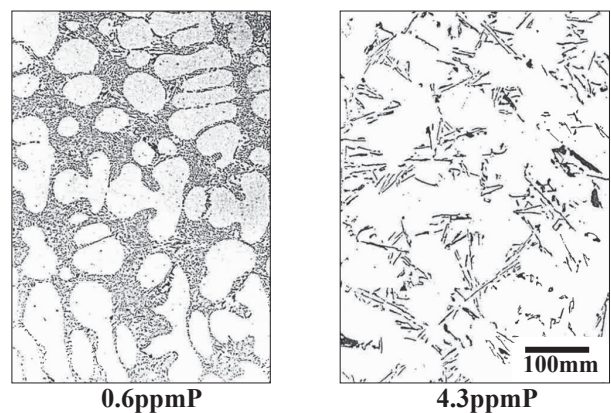


Fig. 2 Effect of P on micro structure of Al-10%Si alloy³⁾.

Al-10%Si 合金のマイクロ組織に及ぼす P の影響³⁾.

受付日：平成27年11月20日，受理日：平成28年4月6日

* アイシン・エイ・ダブリュ(株) AISIN AW Co., Ltd.

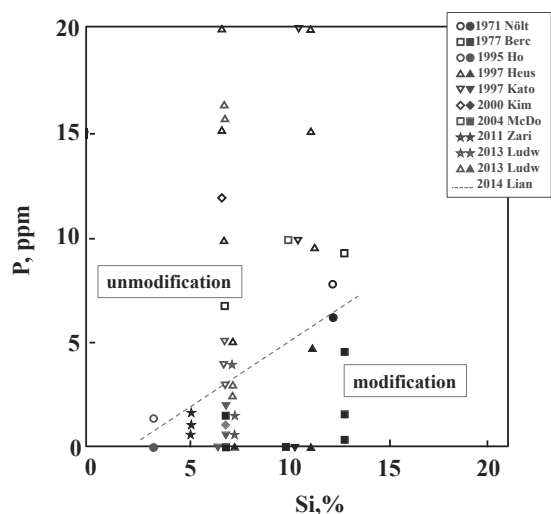


Fig. 3 Effect of P on modification/unmodification of Al-Si binary alloy¹⁴⁾.

Al-Si 2元系合金の改良/非改良に及ぼすP量の影響¹⁴⁾.

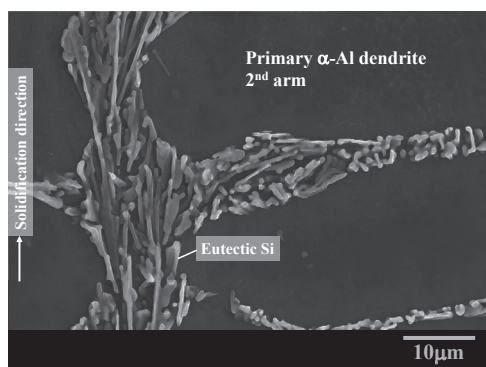


Fig. 4 SEM image of Al-7%Si-0ppmP alloy¹⁵⁾.
Al-7%Si-0ppmPのSEM像¹⁵⁾.

まとめた亜共晶 Al-Si 系合金の共晶組織 (改良/非改良) に及ぼす P の影響を再掲したものである。これより, Si 量にもよるが, P が少ない場合に改良組織を示すことで, 多くの研究結果が一致している。

このような改良/非改良の組織の違いが生じる理由として, 共晶セルの生成と成長の仕方に違いがあるためと考えられている^{8, 14)}。まず, P を含まない合金 (改良組織) を深腐食して SEM 観察した例を Fig. 4¹⁵⁾ に示す。共晶セル (共晶 Si 相) は初晶 α -Al 相の dendrite の樹幹および枝間を, 主として熱流に沿って成長している様子が観察される。このような P を含まない合金の共晶 Si 相間隔は, 冷却速度が異なる砂型, 金型, 銅型のいずれにおいても, P を含む合金よりも狭いことが報告されている¹⁶⁾。理由は次のように考えられている。P を含まない合金は溶湯中に共晶の核物質である AIP⁵⁾ が存在しない。このため, 共晶セルは鋳型の壁で熱的過冷により核生成した後, 鋳物の中心部に向かって連続して成長しているものと考えられる⁸⁾。このように成長距離が長いにも関わらず, 凝固時間は P を含

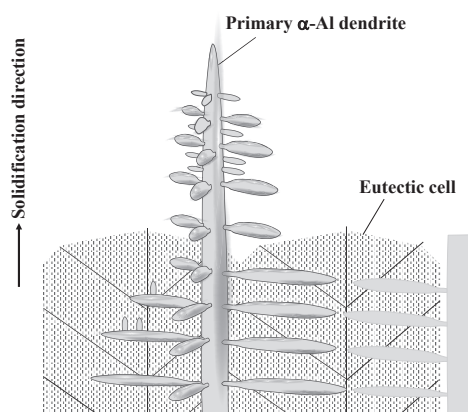


Fig. 5 Schematic drawing of eutectic cell in case of modification.

改良組織の場合の共晶セルの模式図。

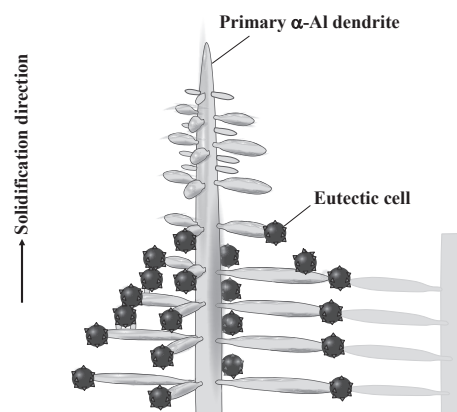


Fig. 6 Schematic drawing of eutectic cell in case of unmodification.

非改良組織の場合の共晶セルの模式図。

む合金と同じであることから, 成長速度 V は比較的速いはずである。すると, $\lambda^2 V = \text{constant}$ ^{3, 17)} の関係より, P を含まない合金の共晶 Si 相間隔 λ は P を含む合金に比較すると狭いことになる¹⁵⁾。この場合の模式図の例として Fig. 5 を示すことができよう。

次に, P を含む非改良の場合, Fig. 6 のようなモデルが考えられる。図中の丸印は共晶セルをあらわしている。この場合, 多くの共晶セルが主に初晶 α -Al 相の dendrite の各枝の先端部で核生成しているものと考えられる。このように数多くの共晶セル数が成長する場合, 凝固時間は同じであることから, ひとつの共晶セルの成長速度は遅くなるものと考えられる。すると, 共晶 Si 相間隔は相対的に広がるであろう¹⁶⁾。このことが, P が多い場合に, 非改良組織に変化する理由のひとつと考えられる。

なお, P を含む非改良の場合, 共晶セルが初晶 α -Al 相の dendrite の先端部で生成しやすいことは, 2005 年に Dinnis ら¹⁸⁾ が示している。彼らは連続的に研磨したマイクロ組織の画像を 3次元化することにより, Fig. 7¹⁸⁾ に示

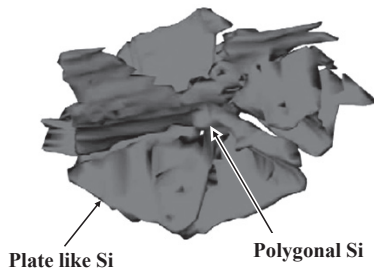


Fig. 7 3D image of eutectic cell by serial sectioning micro structure¹⁸⁾. The ragged edges on plate like eutectic Si phase are a result of the difficulty in exactly matching phase boundaries in successive sections.

連続研磨によるマイクロ組織を3次元化することにより得られた共晶セル像¹⁸⁾。板状の共晶Si相のギザギザのエッジは、3次元像の再構築時の位置合わせの困難さの結果である。

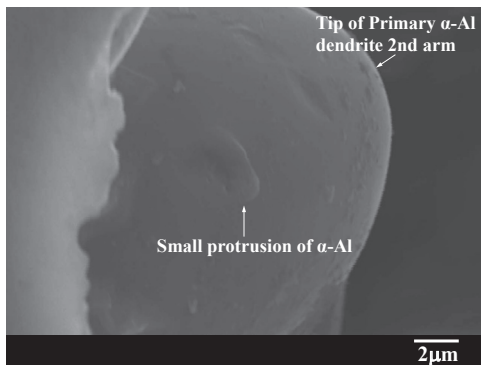


Fig. 8 Small protrusion of eutectic α -Al phase at tip of primary α -Al dendrite²⁰⁾.

初晶 α -Alの dendrait の先端の微小な共晶 α -Alの突起²⁰⁾。

す共晶セルを示した。この図はやや不明瞭なものの、おおよそその形態の判別は可能である。すなわち、中心部に微小な多面体と思われるSi相¹⁹⁾が存在しているようである。そこから板状の共晶Si相が放射状に成長しているようである。また、彼らは、共晶セルが初晶 α -Al相の dendrait の先端部で生成しやすいことを確率的に説明した。すなわち、成長する初晶 α -Al相の dendrait について、先端部の線成長と円周方向の成長の体積の差異からの説明を試みたのである。2013年、これに関する具体的な手がかりが見つかった。**Fig. 8**²⁰⁾に示されたSEM像によると、初晶 α -Al相の dendrait の先端部の表面に、共晶 α -Al相と考えられる小さな突起が認められる。この小さな突起の先端部では、Z方向に成長する突起の模式図を**Fig. 9**に示すように、共晶組成からさらに溶質が濃化するであろう。その濃化した部分は、その組成(過共晶)における液相線温度から見れば過冷していることになる。このような溶質濃化による組成的過冷²¹⁾は、Pの有無に関わらず生じているものと思われる。しかしながら、共晶の核物質であるAIP⁵⁾が存在する場合、そこに(初晶 α -Al相の dendrait の先端部)Si相が核生成されるものと考えられる。

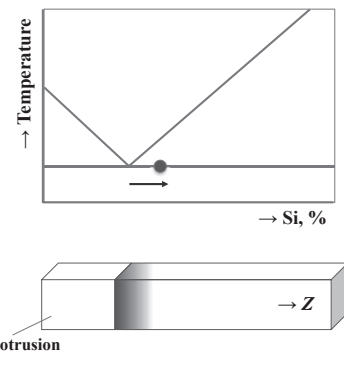


Fig. 9 Schematic drawing for showing constitutional undercooling of tip of minute protrusions of α -Al eutectic phase.

共晶 α -Al相の微小な突起の先端部が組成的過冷していることを示すための模式図。

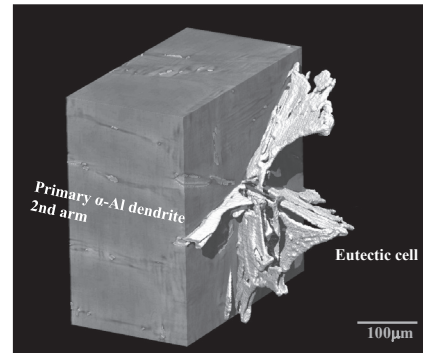


Fig. 10 SPring-8 3D image of eutectic cell nucleated at tip of primary α -Al dendrite in Al-7%Si-8ppmP alloy¹¹⁾. Plate like eutectic silicon had apparently grown from a polygonal Si crystal that can be seen in the center of cell.

Al-7%Si-8ppmP合金の初晶 α -Alの dendrait の先端部で核生成した共晶セルのSPring-8における3次元像¹¹⁾。板状の共晶Si相はセルの中心に見られる多面体Si結晶から成長している。

2014年になると、SPring-8により**Fig. 10**¹¹⁾に示す明瞭な共晶セルの3次元像が得られた。中心部には、多面体と思われる微小なSi相が認められる。そこから、板状の共晶Si相が放射状に成長している。この態様はDinnisら¹⁸⁾の結果に酷似している。板状の共晶Si相の周囲は大きくえぐれていることがわかる。これは板状の共晶Si相の成長時、そこに dendrait の先端部があったためと考えられる。また、中央部の多面体と思われる微小なSi相の手前は空間になっている。ここに、先ほどの小さな突起を持つ dendrait を、向きは逆であるが模式的に書き込んだものが**Fig. 11**である。すると、微小な多面体Siは共晶 α -Alの小さな突起の先端部に位置していることがわかる。このことから、共晶セルは dendrait 先端部で生成しやすいものと考えられる。**Fig. 12**²¹⁾は、少しマクロ的に観

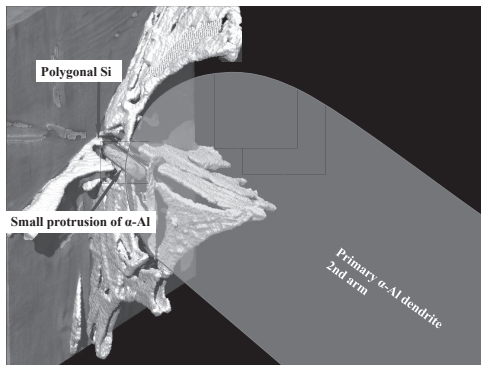


Fig. 11 Schematic drawing added with written description of dendrite of primary crystal α -Al having small protrusion (Fig. 8) in eutectic cell image (Fig. 10). Polyhedral Si crystals was generated at the tip of the small projections.

共晶セル像 (Fig. 10) に、微小な突起をともなう初晶 α -Alの dendrait を書き加えた模式図。多面体 Si 結晶は微小な突起の先端部に生成している。

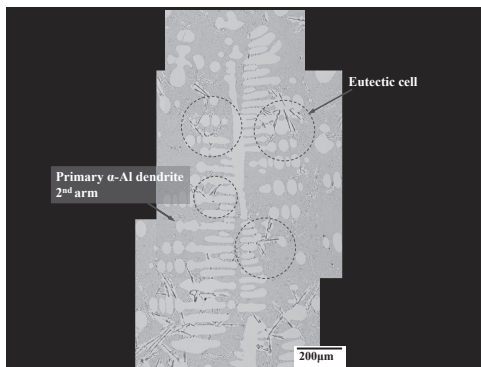


Fig. 12 Eutectic cells were generated and grown at tip of primary α -Al dendrite branch²²⁾ (Al-10%Si alloy quenched at eutectic temperature).

初晶 α -Alの dendrait の枝の先端部に生成して成長した共晶セル (Al-10%Si 合金を共晶凝固時に凍結²²⁾).

察した 2 次元の組織 (共晶凝固時に凍結) を示している。共晶セルは初晶 α -Al の dendrait の枝の先端付近で数多く生成して成長しているようである。

以上より、改良組織を得るためには、溶湯中の核物質を少なくすること、すなわち脱りん技術が望まれる。これまでに報告された脱 P 技術として、1997 年の大城ら²³⁾ による塩素ガスを利用する方法がある。その報告によると、P 量は 12ppm から 3ppm に低下している。しかしながら、大規模な塩素ガスの処理設備を必要とすることから、一般の鑄造業者には不向きである。また、世界的にみて、これ以外の脱りん技術は開発されていない。このため、鑄造業者は、購入した合金地金を脱りんすることができない状況にある。合金地金中の P 量は配合される金属 Si の種類により主に変化する^{24, 25)}。その結果、P が多い合金地金を使用した場合には、鑄造製品の共晶セル数²⁶⁾、共晶組織^{8, 29)}、ひ

け性²⁸⁾、などが変化するとともに、ポロシティ量が増加²⁹⁾したり、逆偏析³⁰⁾が生じる可能性がある。しかしながら、2010 年に門井ら³¹⁾は Na 添加用フラックスを利用する方法を報告した。その報告によると、P 量は 8ppm から 1ppm に低下している。この場合、大掛かりな設備は不要である。そこで本研究では、このフラックスを用いる方法に回転翼脱ガス装置を組み合わせることにより、一般の鑄造業者が容易に利用することのできる脱 P 技術を開発することを試みた。

2. 実験方法

工業用の電気炉に、新品の 1500 番るつぼを設置した。P 量が 7ppm の AC4CH 合金地金 500kg を 720°C で溶解した。溶解に要した時間は 4 時間である。溶湯温度を 720°C で保持しながら、脱 P 処理として市販の Na 添加用フラックス (NaF+NaCl=1+1) を溶湯表面に散布した。そして、Fig. 13 に示すように市販の回転翼脱ガス装置で攪拌を行った。回転速度は 400rpm、Ar 流量は 15L/分、処理時間は 10 分間である。4 回の溶解を行い、フラックスの添加量を 0.2%、0.5%、1%、5% と変化させた。

採取した試料は化学成分分析用試料、減圧凝固 (5kPa) 試料、K モールドである。化学成分は発光分光分析法により求めた。ガス量はランズレー法によりあらかじめ作成した減圧凝固試料の限度見本³²⁾により判定した。介在物量は K モールド 10 倍拡大観察法 (いわゆる K10 法)³³⁾により測定した。この際に重要なことは、明るい照明下で観察することと、双眼で見ることにされている。そこで、十分に明るい LED 照明を具備したニコン社製の実体顕微鏡 (双眼) を使用した。

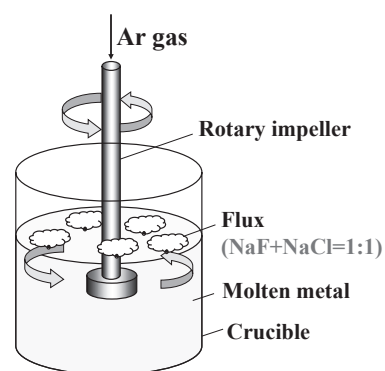


Fig. 13 Schematic drawing of rotary degassing using flux.

フラックスを用いる回転翼脱ガス法の模式図。

3. 実験結果

3.1 鑄造条件

4 回の実験における P 量の変化をまとめて Fig. 14³²⁾ に示す。いずれの溶解時にも、P 量は 7ppm から 11ppm あるいは 12ppm に増加した。これらの溶湯に脱 P 処理を行っ

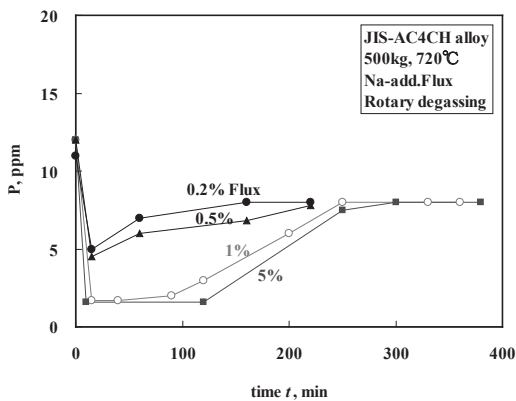


Fig. 14 Change of P content with holding time³²⁾.
保持時間によるP量の変化³²⁾.

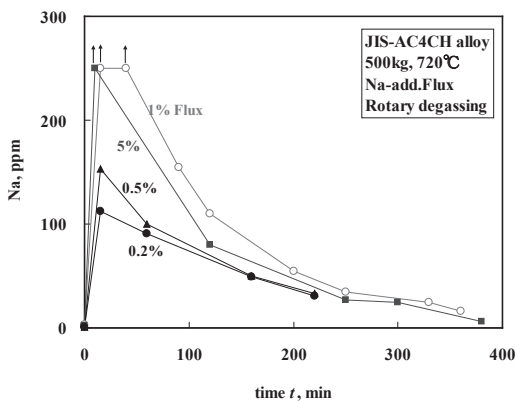


Fig. 15 Change of Na content with holding time³²⁾.
保持時間によるNa量の変化³²⁾.

たところ、P量はフラックス量に応じて2~5ppmに低下した。しかしながら、その後に溶湯保持を行うと、いずれもP量は8ppmに増加した。これは耐火物からの混入と考えられる³⁴⁾。また、この際のNa量の変化をFig. 15³²⁾に示す。フラックスから持ち込まれた多量のNaは、200分が経過しても40ppm程度が残留していた。

ガス量は減圧凝固法の限度見本に従うと、処理前の3級(0.23cc/100gAl相当)から、処理後の1級(0.15cc/100gAl相当)に低下した。また、K10値は従来の報告³⁵⁾と同様に、処理前の0.2から処理後のゼロに低下した。

4. 考察

4.1 脱P機構の推定

本実験で使用したNa添加用フラックスの主成分はNaFである。AC4CH合金溶湯に添加されたNaFは、溶湯中のMgにより還元されるものと考えられる。かい離したNaは、溶湯中に存在するPとの化合物 Na_3P を生成するものと従来から考えられている。 Na_3P は共晶の核生成能を持たないと考えられることから、改良処理が施された状態と認識される。また、本実験では回転翼脱ガス装置による攪拌を行ったことから、 Na_3P が酸化されて Na_3PO_4 に変化し

たものと推定される。一方、フラックスのもうひとつの成分であるNaClは、溶湯内で粘着性の高い溶融塩を形成しているものと思われる。これが前述の Na_3PO_4 (酸化物)を吸着あるいは包み込み、機械的に除去することにより、脱Pが行われたものと推定することができる³⁶⁾。

4.2 耐火物からのPの混入

本実験において、溶解時および溶湯保持時に4~6ppm程度のP量の増加が認められた。この理由として、るつぼからの混入が考えられる。すなわち、一般に使用されるるつぼには、骨材となる1種類もしくは複数の酸化物と、バインダーである P_2O_5 とが混合されている。 P_2O_5 は酸化物の融点を局部的に低下させる作用がある。このため、成形時に低い温度で焼成できることや、欠損時にバーナーの熱により簡単に補修できるなどの利点があると考えられている。しかしながら、スラグラインと呼ばれる溶湯と耐火物(酸化物)の界面では、合金溶湯の表面に存在すると考えられる Al_2O_3 や MgO などの酸化物が加わることにより酸化物が多量化し、融点がさらに低下するものと考えられる。これは鑄鉄において、砂(酸化物)の融点が低下した場合に焼付きが生じる現象³⁷⁾と同様の機構と考えられる。このため、本脱りん処理時においても、耐火材のスラグラインが局部的に溶融(液体)することにより、アルミニウム合金の溶湯(液体)との間で、早期に還元反応が生じたものと思われる(液/液の反応速度)。このような場合、同時に耐火物の侵食深さが増加することが報告されている³⁸⁾。

この現象を確認するため、小型の電気炉内に本実験で使用したるつぼと同じ材質(93% Al_2O_3 -5% P_2O_5)の15番るつぼを設置した。99.99%Alと99.9999%SiによりAl-7%Si-0ppmP合金1kgを溶製した。溶湯温度を700°C、800°C、900°C、1000°Cと変化させた。そして、一定時間ごとに試料を採取してPの湿式分析を行った。その結果、Fig. 16³⁴⁾に示すように、P量は700°Cおよび800°Cでは、

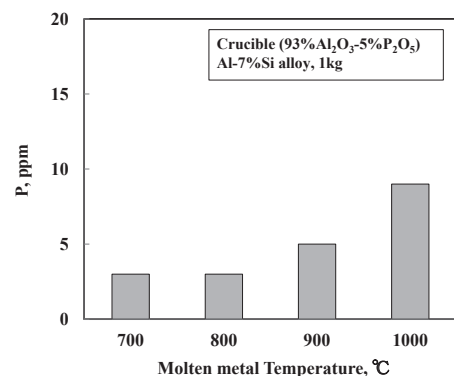


Fig. 16 Effect of molten metal temperature on P content in Al-7%Si alloy melted in crucible including P_2O_5 ³⁴⁾.

P_2O_5 を含むるつぼで溶解したAl-7%Si合金溶湯中のP量に及ぼす溶湯保持温度の影響³⁴⁾.

0ppm から 3ppm に増加した。また、900℃では 5ppm に増加し、さらに 1000℃では 9ppm に増加した。これより、使用したるつばから P が混入し得ることが判明した。

ところで、同図によると、比較的、溶湯温度の低い 700℃および 800℃において、P の増加量は 3ppm と少ない。これに対して、前述した工業用の 500kg の電気炉における脱りん処理時には、溶湯温度が 720℃であるにも関わらず 4~6ppm と、900℃の場合と同様に多く混入していた。この理由として、脱りん処理時のフラックスの発熱が関係している可能性がある。これを確認するため、脱りん処理時の赤熱しているフラックス内の温度を、シーヌ熱電対を用いて測定した。その結果、870℃と高い温度が示された。このため、Fig. 16 における 900℃の場合 (5ppm の増加) と同様に、多くの P が混入 (4~6ppm) したものと推察される。

このような P の混入を防止する対策として、低融点である P_2O_5 をバインダーに用いないことが考えられる。そこで、 P_2O_5 の代わりに、比較的高融点の CaO をバインダーとする耐火物³⁹⁾を用いて 15 番るつばを試作した。これを小型の電気炉内に設置し、溶湯温度を 1000℃に上昇させて試験を行った。その結果、P の混入は認められなかった³⁴⁾。また、720℃における脱りん処理時のフラックスの発熱後にも P の混入は認められなかった³⁴⁾。おそらく、耐火物が局部的に溶融しないことにより、反応が生じにくくなったものと思われる (固/液の反応速度)。以上より、本脱りん技術では Na 添加用フラックスに回転翼脱ガス装置を組み合わせることに加え、 P_2O_5 バインダーを使用しない耐火物 (CaO バインダー) を利用することが望まれる。

5. 結 言

本稿では脱りんを行う背景をやや詳しく述べた。また、工業的な脱りん技術について述べた。この方法によると、P 量と同時に、ガス量と介在物量が低減された。また、溶湯保持を行うと P 量が増加する現象についての検討を行い、 P_2O_5 バインダーを使用しない耐火物 (CaO バインダー) の利用が望ましいことを述べた。

本稿は日本 Casting Society of Japan の技術賞を受賞した脱りん技術を技術報告としてまとめたものである。受賞にあたり御尽力頂いた方々に、深く感謝の意を表す。

参考文献

- G. Gürtler: Zeitschrift fuer Metallkunde **44** (1953) 503
- P. Nölting: Gießerei **58** (1971) 509
- S. Bercovici: Colloq Metall **20** (1977) 455
- S. Bercovici: Gießerei **67** (1980) 522
- C. R. Ho and B. Canter: Acta Metall. **43** (1995) 3231
- 加藤鋭次, 野村宏之, 大城直人: 軽金属 **46** (1996) 377
- L. Heusler, W. Schneider: AFS Transactions **105** (1997) 915
- 森中真行: 鑄造工学 **75** (2003) 325
- T. H. Ludwig, P. L. Schaffer, L. Arnberg: Metallurgical and Materials Transactions A **44A** (2013) 5796
- 森中真行: 鑄造工学 **85** (2013) 508
- 豊田充潤, 森中真行, 戸田裕之: 鑄造工学 **86** (2014) 832
- 津村善重: アルミニウム合金 (1976) (金属通信社) 265
- P. B. Crosley, L. F. Mondolfo: AFS Transactions **74** (1966) 53
- S. M. Liang, R. Schmid-Fetzer: Acta Materialia **72** (2014) 41
- 森中真行, 豊田充潤: 鑄造工学 **86** (2014) 823
- 森中真行, 豊田充潤: 鑄造工学 **84** (2012) 81
- K. A. Jackson, J. D. Hunt: Trans. Met. Soc. AIME, **236** (1966) 1129
- C. M. Dinnis, A. K. Dahle, J. A. Taylor: Materials Science and Engineering **A392** (2005) 440
- 中村春香, 岩崎 出, 門井浩太, 中江秀雄: 日本鑄造工学会第 159 回全国講演大会概要集 (2011) 132
- 豊田充潤, 森中真行, 小林正和, 戸田裕之: 日本鑄造工学会第 163 回全国講演大会講演概要集 (2013) 36
- W. A. Tiller, K. A. Jackson, J. W. Rutter, B. Chalmers: Acta Metall., **1** (1953) 428
- 森中真行, 豊田充潤: 日本鑄造工学会第 167 回全国講演大会講演概要集 (2015) 79
- 大城直人, 鈴木喬雄, 加藤鋭次: 軽金属 **47** (1997) 337
- 津村善重: 軽金属 **16** (1955) 135
- 森中真行: 鑄造工学 **74** (2002) 383
- 森中真行, 豊田充潤: 鑄造工学 **85** (2013) 147
- 森中真行, 豊田充潤: 鑄造工学 **84** (2012) 334
- 森中真行, 下村勇一, 豊田充潤, 茜谷宗明: 鑄造工学 **83** (2011) 125
- 森中真行, 豊田充潤: 鑄造工学 **86** (2014) 703
- 森中真行, 豊田充潤: 鑄造工学 **85** (2013) 197
- 門井浩太, 大開智哉, 草本佑記, 中江秀雄: 鑄造工学 **82** (2010) 203
- 森中真行, 豊田充潤: 鑄造工学 **86** (2014) 781
- 大信軽金属(株): K モールド 10 倍拡大観察試験法 (1984)
- 豊田充潤, 森中真行, 福武直人, 長谷川豊: 日本鑄造工学会第 167 回全国講演大会講演概要集 (2015) 80
- 森中真行: 鑄造工学 **76** (2004) 897
- 森中真行, 豊田充潤: 鑄造工学 **85** (2013) 262
- 中江秀雄, 松田泰明: 鑄造工学 **72** (2000) 102
- 軽金属学会: 研究部会報告書 **42** (2003)
- カリデリス(株): アルミ炉用耐火物カタログ (2015)