

技術報告

AD12.1合金溶湯におけるKモールド法K値と
減圧凝固法DI値との関係森中真行* 後藤大二*² 金森陽一*³

Technical Paper

J. JFS, Vol. 91, No. 7 (2019) pp. 446 ~ 450

DOI: 10.11279/jfes.91.446

Relationship Between K Value of K-mold Method and
Density Index (DI) of Vacuum Coagulation Method for
AD12.1 Molten AlloyMayuki Morinaka*, Daiji Goto*² and Yoichi Kanamori*³

Conventionally, it has been suggested that the comprehensive melt quality provided by the vacuum coagulation method for dirty molten metal depends on the combination of the amount of oxide and amount of hydrogen. Therefore, in this report, we investigated the relationship between the K-mold method and vacuum coagulation method in the melt of extremely dirty ADC 12 alloy for die casting. The results confirmed that there was a moderate positive correlation between the K value and density index (DI) of the vacuum coagulation method.

Keywords : dirty melt, ADC12 alloy, density index, K-mold, oxide, pre-casting analysis

1. 目 的

アルミニウム合金溶湯中に存在する酸化物は凝固後の鑄物にとって極めて有害である¹⁾。そのため、炉前で酸化物量を計測する技術が求められている。展伸材の鑄造業界では、電気分解した比較的酸化物量の少ない地金がいわゆるバッチ式で溶解される。そして、少ない酸化物量に対して十分な量のフラックス処理の後、液面を水平に保ちながら、インラインで脱ガスと脱酸化物処理が行われて静かにDC鑄造される。その結果、比較的溶湯中の介在物量が少ないことから、例えばPoDFAの濾過速度²⁾を用いなければ良否の判別が困難である。それに対して鑄物の鑄造業界では、AC4CH合金を除いた合金は酸化物量の多いリサイクル地金とリターン材、そして極端な場合には切粉までが連続式の炉に投入される。そのため、溶けることのない酸化物が溶湯と混在している。そして、ほとんどの場合、十分なフラックス処理が行われないうまま、ダイカストのラドルに代表されるように乱雑な鑄造操作が行われている。これらの結果、製品内には多量の酸化物が混入している。酸化物は生成の初期にフィルム状であることから、連続炉内の交換されないフィルターは目詰まりしているものと思われる。そのため、現実にはフィルターに隙間あるいはクラックが生じている場合が経験される。また、酸化物量

が極めて多いことからPoDFAのフィルターがすぐに目詰まりする。そのために濾過速度による評価は困難なことから、堆積した重量³⁾による評価でなければ良否の判定が困難な場合が多い。そこで、このような汚れた溶湯を炉前で評価できる手法としてKモールド法^{4,5)}が開発され、既に世界的に普及している^{6,7)}。ただし、計測が肉眼によることから、改善の余地はあるとされる⁸⁾。

他方、溶湯の品質を炉前分析するもうひとつの指標として、減圧凝固法が普及している。これは一般にAC4CH合金の重力鑄造などのように、比較的酸化物量が少ない溶湯中の水素量の炉前分析法と認識されている⁹⁾。何故なら、Brondykeら¹⁰⁾がFig. 1に示したように、同じ水素量の溶湯でも、清浄な溶湯と汚れた溶湯とでは(濾過の前後)、減圧凝固時に形成されるポロシティ量が異なることを指摘したためである。これは、溶湯中の水素原子が分子になって体積を持ち始める際、酸化物のような固体を必要とするためと解釈することができる。また、酸化皮膜が存在すると、気泡がトラップされやすいためと説明することができる。あるいはBangyikhan¹¹⁾が指摘したように、折り畳まれた酸化被膜(bifilm)内に水素原子が拡散することが関係しているかも知れない。さらに、実際の鑄物の肉厚部が凝固収縮する際に減圧が生じることを考慮すると、減圧凝固法は酸化物量と水素量を合わせた総合的な溶湯品

受付日:平成31年3月25日, 受理日:平成31年4月23日

* (株)MRDC MRDC Ltd.

*² 日本フェンドリーサービス(株) Japan foundry service Co., Ltd.

*³ 三重県工業研究所 Mie Prefecture Industrial Research Institute

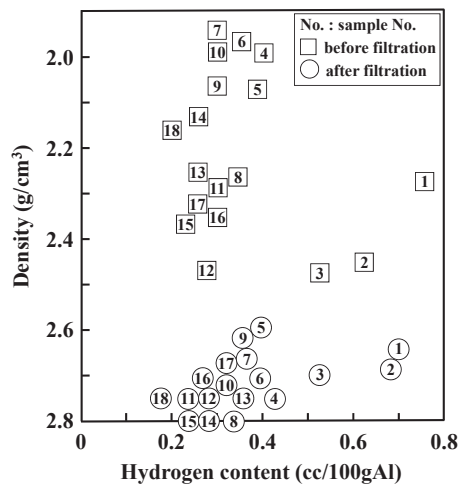


Fig. 1 Influence of melt filtration on relation between density of hydrogenated coagulated sample and amount of hydrogen¹⁰⁾. Even with the molten metal of the same hydrogen content, the amount of porosity is different between clean molten metal and dirty molten metal (before and after filtration).

減圧凝固試料の密度と水素量の関係に及ぼす溶湯濾過の影響¹⁰⁾. 同じ水素量の溶湯でも、清浄な溶湯と汚れた溶湯とでは(濾過の前後)、ポロシティ量が異なる。

質をある程度示している可能性がある。そのため、いわゆる溶湯品質の評価方法のひとつとして、上手い利用法の開発が望まれる。

本報では、その手始めとして Fig. 1 に示された減圧凝固試料の密度と溶湯濾過の関係を検証することを試みた。酸化物量の多い溶湯に関して、これまでに三重県内における 8 社の鋳造業者の溶湯が K モールド法により調査された¹²⁾。その結果、鋳物用溶湯の K 値の平均値が 0.5 であるのに対し、ダイカスト溶湯のそれは 2.0 と高いことが報告された。そこで、汚れた溶湯として ADC12 合金ダイカストの溶湯を選定し、K モールド法と減圧凝固法の関係の調査を試みた。

2. 実験方法

2.1 溶解

冬季の晴れた日に、ガス炉に設置した 350kg の黒鉛るつぼ内で、朝から材料を溶解した。雰囲気湿度は測定しなかった。溶解後の溶湯温度は 680℃で、その溶解には 1 時間を要した。4 回の ADC12 合金の溶解を行なった。1 回目の溶解材料はインゴットだけであった。しかしながら、2 回目にはインゴットとリターン材を配合して溶解した。午後からもインゴットとリターン材を配合して溶解した(3 回目と 4 回目)。ただし、配合の比率は毎回変動した。いずれの溶湯に対しても 0.2mass% のフラックスを添加して攪拌することにより除滓が行われた。このフラックスの添加量は、この工場の工程規格として定められている量である。化学成分を蛍光分光分析装置により求めた結果を Table 1 に示す。リターン材の有無に関わらず、いずれ

Table 1 Chemical composition of specimens (mass%). 供試材の化学組成 (mass%).

melt	Cu	Si	Fe	Zn	Mg	Mn	Ni	P
1	2.46	10.88	0.79	0.43	0.28	0.26	0.04	0.0035
2	2.39	10.65	0.81	0.44	0.27	0.26	0.04	0.0026
3	2.42	10.54	0.78	0.44	0.26	0.26	0.04	0.0031
4	2.38	10.67	0.86	0.44	0.27	0.26	0.04	0.0038

もほぼ同様の化学成分であった。ただし、Mg 量はリターン材を配合した場合に若干低い値を示した。溶湯中の水素量は計測しなかった。そして、いずれの溶解においても、フラックス処理の前後において K モールド試験片と減圧凝固法鋳塊を採取した。

2.2 K モールド法

K モールド法は比較的薄い ($t=6\text{mm}$) アルミニウム合金製の鋳型に注湯を行うものである。これは、冷却速度を速くすることにより緻密な組織を形成させ、破断面に存在する微小な酸化物を判別しやすくするためである。K モールド試験片の破断には細心の注意を払った。すなわち、清浄なバイスとハンマーを用意して慎重に破断を行い、落下などによる汚染が生じないように留意した。また、破断面を机上に置かないとともに、破断の直後に観察を実施した。K モールド試験法には肉眼で観察する場合と、実体顕微鏡を使用する 10 倍拡大観察試験法¹³⁾の 2 種類が知られている。後者は明るいリング状の照明を利用した無影の状態、双眼による立体的な観察を行えるという特長がある (Fig. 2 の左図)。その結果、20 μm 程度の酸化物を識別することが可能である。しかしながら本報では炉前での分析を想定して、ホームセンター等において安価で市販されている LED リング照明付きルーペ (Fig. 2 の右図) を使用した。その公称倍率は 2 倍であるが、100 μm 程度の酸化物を識別することが可能であった。K 値は (1)式⁵⁾により算出した。



Fig. 2 Left; Stereo microscope. Binocular observation is possible under ring, shadow less, illumination, Right; Loupe with LED ring lighting used in K mold method used before casting in this report.

左：実体顕微鏡。リング(無影)照明下で双眼の観察が可能である。右：本報において炉前で K モールド法に使用した LED リング照明付きルーペ。

$$K = n / S \quad (1)$$

ここで、 n は酸化物の合計の個数、 S は観察した両端に破面を持つ試験片数である。

2.3 減圧凝固試験

減圧凝固試験は Fig. 3 の左側に示す装置¹⁴⁾を用いて行なった。図中の (1) は予熱室で、2 個のステンレス製の容器を 200°C に予熱しておくことができる。図中の (2) は減圧室で、0.3kPa、3kPa、8kPa の圧力を選択することができる。減圧凝固試験法により、清浄な溶湯中のガス量を推定する場合、一般に 5kPa 程度で行われることが多いようである¹⁵⁾。しかしながら本報では、汚れた溶湯における減圧凝固鑄塊と酸化物量との関係を検討する目的から 8kPa を選択した。なお、0.3kPa はドロス試験と呼ばれ、肉眼により酸化物量を定性的に評価する際に選択される。

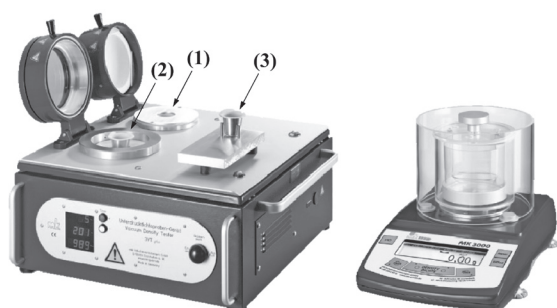


Fig. 3 Density index equipment (left) and specific gravity meter (right) used before casting in this report. (1) is the preheating chamber, (2) is the decompression chamber, and (3) is the installation base of atmospheric pressure coagulation vessel.

本報において炉前で使用した減圧凝固試験装置(左)と密度計(右)。(1)は予熱室、(2)は減圧室、(3)は大気圧凝固用の容器の設置台。

以下、今回の試験方法をやや詳細に述べる。BN コーティングを施した 2 個の容器を、図中の (1) の予熱室内で 30 分間以上の予熱を行った。溶湯の採取に際しては、図中の (2) に示した減圧室内と (3) に示した大気圧凝固用の設置台の上にそれぞれ設置した。一方、BN コーティング後に十分乾燥を行なった柄杓の予熱は、別の炉の溶湯を利用して行なった。そして、対象とする炉の溶湯を慎重に採取した。この際、溶湯表面の酸化被膜を柄杓の底で静かに避け、柄杓の右側から溶湯を汲んだ。採取からの経過時間が 8 ~ 12 秒以内になるようにして、減圧室内に設置した鑄型と大気圧の鑄型に、柄杓の左側から静かに注湯した。この時、柄杓内の溶湯表面の酸化被膜を波立てないように留意した。本装置では、減圧室の圧力が 18 秒後に目標値 (8kPa) に到達するように設定されている。その後、装置に振動を与えないように留意した。300 秒の経過後、2 つの容器から鑄塊を取り出した。そして、得られた鑄塊の下面だけをピーカー内の常温수에接触させることにより、早期に常温まで冷却を行なった。

以上のようにして、Fig. 4 に例を示すような 2 種類の鑄

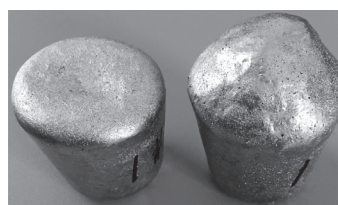


Fig. 4 Ingot obtained by coagulating the same molten metal under different pressures (example). Left is atmospheric pressure (101 kPa), right is 8 kPa.

同じ溶湯を異なる圧力下で凝固させた鑄塊(例)。左は大気圧 (101kPa)、右は 8kPa。

塊の気孔率を計測した。その際に使用した密度計(比重計)を Fig. 3 の右側に示した。これは大気中と水中の質量から密度を求めるアルキメデス法であるが、炉前分析用であることから水の温度の補正は行わなかった。それらのみかけの質量から、8kPa において凝固させた鑄塊の気孔率 DI を (2) 式により算出した。

$$DI = (w1 - w2) / w1 \quad (2)$$

ここで、 $w1$ は大気圧 (101kPa) において凝固させた鑄塊のみかけの密度、 $w2$ は減圧下 (8kPa) において凝固させた鑄塊のみかけの密度である。この減圧下における鑄塊の気孔率は密度指標 Density Index (以下、DI と略す) と一般に呼ばれている。なお、鑄塊の凝固様式によっては、表面部にポロシティやひげが生じる場合がある。そのような場合、実験室においてはワセリンなどによるシールが施される。あるいは、水中重量を計測する際、鑄塊の表面に付着した気泡を丁寧に取り除く操作が行われる。しかしながら、本実験では炉前分析を想定したことから、それらの処理は行わなかった。よって、密度の実測値を後に示すが、多少の誤差が生じているものと思われる。本報では、その誤差が炉前分析としての実用に耐え得る範囲内であるものと想定している。

3. 実験結果と考察

3.1 K モールド

採取した K モールドの破断面を Fig. 5 に示す。左側は各溶解 (melt 1 ~ 4) におけるフラックス処理前の結果を、また、右側はフラックス処理後の結果を示している。本報では、酸化物量が極端に多い ADC12 合金ダイカストの溶湯を対象としたことから、いずれも左側のフラックス処理前の破断面には、極めて多くの酸化物が観察された。これらは黒色であること、光沢が無いことなどから、経験的に MgO や MgAl₂O₄ などの酸化物と思われた。K 値は Table 2 に示すように、インゴットだけの場合に K=8.0 であったものの、リターン材を配合した水準では K=11.6、35.0、そして計測不能 (K>50) と極めて多数であった。ダイカストでは、溶湯がゲートを通じた際、介在物(酸化物)が破壊されて細かくなることから、その数が増えることが報告されている¹⁶⁾。そのため、酸化物数が多いリターン材

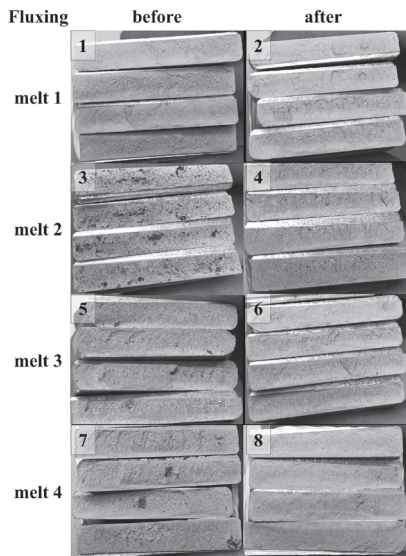


Fig. 5 Fractured surface of K-mold.
K モールドの破断面。

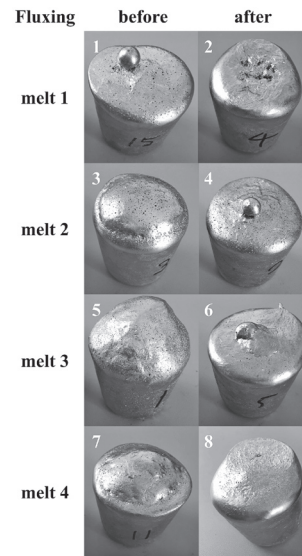


Fig. 6 Insoludated coagulated ingot.
減圧凝固させた鋳塊 (8kPa)。

Table 2 Measurement results of K value (amount of oxide) of K-mold method and porosity (Density Index, DI) of vacuum coagulation method.

K モールド法による K 値 (酸化物量) と減圧凝固法による気孔率 (Density Index, DI) の計測結果。

melt	Sample No.	Density (g/cm ³)		Density Index	K	Fluxing
		101kPa	8kPa			
1	1	2.66	2.57	3.4	8.0	before
	2	2.64	2.62	0.8	0.2	after
2	3	2.65	2.44	7.9	>50	before
	4	2.70	2.57	4.8	13.9	after
3	5	2.64	2.23	15.5	35.0	before
	6	2.67	2.59	3.0	3.5	after
4	7	2.67	2.45	8.2	11.6	before
	8	2.68	2.61	2.6	2.6	after

を配合すると、このように極端に K 値が増加したものと考えられる。しかしながら、K モールド法では K=1 以上の場合に、極めて汚れた溶湯と評価される。よって、インゴットだけを溶解した場合でも、極めて汚れた溶湯と評価される。JIS 規格において ADC12 合金は基本成分の規格しか規定されていない。そのため、酸化物量はいわば野放しの状態にある。著者は、JIS 規格の ADC12 合金インゴット 1kg を 10 番の黒鉛のつぼで溶解して舟金型に注湯したところ、ひとかたまりにならずに多数の断片に分かれた経験がある。それらの断片の表面は黒色の酸化物で覆われていた。要するに、十分なフラックス処理が行われていないインゴットが流通しているのである。このことから、本インゴットの品質も見直す必要がある。

他方、フラックス処理後の結果は、インゴットだけを溶解した場合には K=0.2 であることから、清浄な溶湯のレベルに低下した。しかしながら、インゴットにリターン材を配合した場合、フラックス処理を行っても K=2.6, 3.5, 13.9 と汚れた溶湯と評価された。よって、この溶湯を鋳造に供すれば、チッピング、ハガレ、ひけなどの、何らかの不具合が生じる可能性がある。この場合、フラックス処理も見直す必要がある。

3.2 減圧凝固

8kPa において凝固させた試料を Fig. 6 に示す。左側は各溶解 (melt 1 ~ 4) におけるフラックス処理前の結果を、また、右側はフラックス処理後の結果を示している。いくつかの試料の上面に湧出が見られるが、合金に固有の凝固様式の問題があることから直ちに評価できるものではない。これらの試料の密度と、大気圧 (101kPa) において凝固させた試料の密度の実測値を Table 2 に示した。また、それらより算出された DI も示した。いずれの溶解においても、フラックス処理により DI が低下することがわかる。

ここで、減圧凝固法の原理を簡単に述べると次の通りである。溶湯を採取した容器を減圧室に入れて減圧を開始すると、やがて突沸が生じる。この時、減圧室の圧力は、原子状水素と分子状水素 (気泡) の平衡分圧を下回った。形成された気泡は溶湯内を浮上して表面で放出される。しかしながら、少し時間が経過すると、溶湯温度が低下して、凝固が開始される。すると、浮上する気泡のいくつかは凝固した結晶に捕捉される。そして、それらの気泡は減圧室の圧力に平衡して膨張する。そのため、試料の密度の変化を測定すれば、捕捉された水素気泡の量から、溶湯中の水素量を定性的に知ることが可能になる。以上が減圧凝固法により水素量を炉前分析する原理である。また、Fig. 1 における濾過後のプロットが右上がりを示すことの説明である。

しかしながら、溶湯中に多量の酸化物、特に酸化皮膜が存在する場合、減圧を開始した直後の、結晶が成長していない初期の段階から、水素気泡は酸化皮膜に捕捉されやすいと思われる。そのため、酸化被膜が少ない場合に比較すると、より多くのポロシティが形成されるものと考えられる。その結果、Table 2 において、K 値が大きい場合に、DI が傾向的に大きな値を示したものと推察される。また、Fig. 1 における濾過前のプロットは低密度側 (上方) にシフトしているものと説明することができる。

3.3 K 値と減圧凝固の関係

Fig. 7 は Table 2 における DI と K 値をプロットしたものである。これより、インゴットだけを溶解した場合よりも、リターン材を加えた場合の方が、K 値と DI が同時に

高くなることわかる。その主な理由として、リターン材が汚れた溶湯から繰り返し作られていることと表面積が大きいことから、余分に酸化した可能性を指摘することができる。また、フラックス処理はK値とDIの両方を低下させる効果を有することがわかる。ただし、インゴットだけを溶解した場合には、フラックス処理により、K値とDIがほぼ清浄と評される程度に低下した。しかしながら、リターン材を加えた場合には、フラックス処理を行っても、K値とDIは十分に低下しなかった。なお、更にもう一度フラックス処理を行えば、K値とDIは低下するものと経験的に予想される。このことから、本工程では規格として定められたフラックス量を添加しても、不十分な場合が生じ得ることを指摘することができる。このような場合、K値とDIのどちらか、望ましくは両方を計測する必要がある。そして、その結果を反映したフラックス処理を再度行うことが適切な工程と言える。

ところで、本実験の溶湯は、K値の多くが3~50以上(測定不能)という極めて汚れた範囲を含むものであった。その結果、Fig. 7に示されたように、K値とDIの間には、ある大きな幅の誤差を持つものの、緩やかな正の相関が認められた。この幅が実用に耐え得るか否かは、今後の検証を待たねばならない。しかし、緩やかながら正の相関が認められたことは、Fig. 1に示された減圧凝固試料の密度と酸化物量(溶湯濾過)の関係を肯定するものである。ただし、K値が0.5以下程度と低くなり、ほぼ清浄な溶湯と呼ばれるような範囲になると、従来から知られているように、DIは酸化物との関係ではなく、水素量との関係が強くなるものと推察される。なお、本実験ではインゴットとリターン材の配合比率が変化したにも関わらず、酸化物のサイズを区別せずに計数を行なった。前述したように、インゴットとリターン材では酸化物のサイズと数が異なる

ことが知られている。よって、Fig. 7の結果には、この誤差も含まれているものと考えられる。

ところで、本実験のような極端に汚れた溶湯に限っては、DIがKモールド法のある程度の補助的な役割を担える可能性が示唆された訳である。Kモールド法が世界的に普及しているにも関わらず、そのように考える理由は、現場の作業者にとって、K値が数十という場合の試料を肉眼で計測することが負担なためである。今後もダイカストの使用が拡大されて行くと、同時に極めて汚れた溶湯を対象とする場合が増加する可能性がある。そのため、例えば自動的にフラックス処理が行われる技術の開発、及びフラックス処理を実施しやすい炉の開発が望まれる。また、それらに加えて本報で述べたDIのように、酸化物量を数値化できる方法の開発も望まれている。ただし、その場合、計測の方法、原理及びデータなどが学会誌に公開されることが望まれる。他方、そのような新しい技術を育てるためには、鑄造業者のスタッフが装置の真贋を判別できる程度の知識を有するべきである。

4. 結 論

本報では、酸化物量が極めて多いADC12合金ダイカストの溶湯を対象として、Kモールド法と減圧凝固法の関係の調査を試みた。その結果、K値と減圧凝固法(DI)の間に、緩やかな相関が存在することが認められた。

参考文献

- 1) 日本鑄物協会：研究報告 53「アルミニウム合金鑄物の介在物と機械的性質に関する研究」(1989)
- 2) 大塚良達：軽金属 39 (1989) 466
- 3) <http://www.dik-net.com/product/gokin04.html>
- 4) 北岡山治：実用新案第 1206274 号
- 5) 北岡山治：鑄造工学 72 (2000) 66
- 6) M. Bubenkó, M. Tokár, G. Fegyverneki: Materials Science and Engineering 42 (2017) 13
- 7) G. Gyarmati, M. Tokár, G. Fegyverneki: Materials Science and Engineering 43 (2018) 11
- 8) 北岡山治：鑄造工学全国講演大会講演概要集 160 (2012) 12
- 9) 森中真行，豊田充潤：鑄造工学 86 (2014) 781
- 10) K. J. Brondyke, P. D. Hess: Trans. AIME 230 (1964) 1542
- 11) K. Bangyikhan: Dissertation/Thesis (2005) (University of Birmingham, UK)
- 12) 金森陽一，榎尾勝也，尾上豪啓，中村創一：三重県工業研究所，研究報告 37 (2013) 81
- 13) 山田洵，森中真行：Kモールド 10倍拡大観察法(大信軽金属(株)) (1984)
- 14) U. Hielscher: Gießerei Heft 23 (1987) 695
- 15) 岩清水康二，平塚貞人，池浩之，高川貫仁，黒須信吾：鑄造工学 90 (2018) 637
- 16) 高木航，吉田誠：鑄造工学 83 (2011) 579

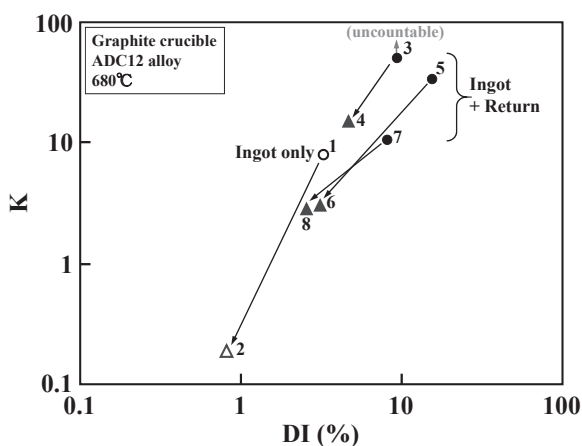


Fig. 7 Relationship between K value (amount of oxide) of K-mold method and density index (DI) of vacuum coagulation method. Numbers indicate sample numbers. Kモールド法によるK値(酸化物量)と減圧凝固法による気孔率(DI)の関係。数字はサンプル番号を示す。