

技術報告

特集「アルミニウム合金鑄物の組織と熱処理」

薄肉 Al-8%Si 合金鑄物における共晶 Si 相の自己粒状化

森中真行* 大城直人*²
宮尻 聡*² 團野瑛章*²

Technical Paper

J. JFS, Vol. 90, No. 12 (2018) pp. 724 ~ 729

Special Issue on Microstructure and Heat-Treatment of Aluminum alloy castings

Self-granulation of Eutectic Si Phase in Thin Al-8% Si Alloy Casting

Mayuki Morinaka*, Naoto Oshiro*²,
Satoshi Miyajiri*², and Teruaki Danno*²

Currently, there is a demand for a manufacturing technology of ductile die-casting for automobile bodies and frames. As one of the techniques, T6 treatment is performed after die-casting of Al-Si alloy excellent in castability. However, since it is a thin-walled product, we are struggling to deal with deformation during solution treatment. Therefore, in this report, we attempted to develop a technology that utilizes a phenomenon (self-granulation phenomenon) that causes granulation heat by using heat inside the casting by thermally insulating castings and molds during solidification. As a result, in the casting with a thickness of 4 mm, the eutectic Si phase, which was plate-like, could be divided and granulated.

Keywords : Al-Si alloy, eutectic Si shape, self-granulation, air gap, heat insulation

1. 緒 言

近年、ダイカストにより自動車のボディやフレームなどが製造され始めている^{1~4)}。これらの場合、機械的性質として 15% 程度以上の伸びと 150MPa 程度以上の耐力が求められているようである⁵⁾。これを Al-Si 系合金により実現しようとする場合、少量の Mg を合金化した上で熱処理が施されていることが多い⁶⁾。しかしながら、対象とする鑄造製品が薄肉であることから、溶体化処理時に生じる変形の対策に苦慮している³⁾。そのため、鑄造製品が変形しにくいように、溶体化温度の低下や溶体化時間の短縮が可能となるような技術が求められている。

ところで、このような薄肉ダイカストは相対的に表面積が多いことから、溶湯が金型により多く接触しやすいという特徴がある。すると、ノンファセットの初晶 α -Al 相が容易に核生成した後、流動を伴いながら成長することから、等軸晶化及び粒状化しやすいものと考えられている⁷⁾。特に粒状化した場合には固容量が少なくなる可能性が示唆されている^{7,8)}。

また、薄肉ダイカストには、冷却速度が大きいという特徴がある。この場合、共晶 Si 相の核物質 (AIP) となる

P 量を、例えば 10ppm 以下程度に低減した^{6,9)} にも関わらず、金型の接触面における溶湯の熱的過冷が大きくなることから、比較的多くの共晶 Si 相が核生成される可能性がある。すると、形成される共晶セルの数が増加することから、ひとつの共晶セルの成長速度が遅くなり、非改良組織になりやすい¹⁰⁾。このような改良と非改良の臨界の成長速度は 1mm/s 程度と報告されている¹¹⁾。ただし、この問題に対しては、数 10ppm 程度の Sr を添加することにより対策することが可能である¹²⁾。

これらに加えて、鑄造用合金は展伸材に比較すると、晶出物の面積 (体積) が極めて多いという特徴がある。また、ダイカストにおける晶出物の間隔は、金型鑄造品のそれに比較すると狭いという特徴がある。それらのため、時効処理時において形成される無析出帯 (PSZ) の面積の割合が、相対的に大きくなりやすいものと推察される¹³⁾。

いずれにしても、従来の熱処理に関する研究は展伸材を基礎として、金型鑄造材に発展してきたものである。そのため、ダイカストの溶体化や時効の挙動に関しては、これまではあまり議論されて来なかった晶出相の存在を含めて検討する必要がある。そして今後は、自動車のボディやフレームなどの薄肉ダイカストでの利用が可能で、また、

依頼原稿 受付日：平成30年7月2日，受理日：平成30年8月30日

* (株)MRDC MRDC Ltd.

*² (株)大紀アルミニウム工業所 Daiki Aluminium Industry Co., Ltd.

経済的な熱処理技術の開発が望まれている。

そこで本報告では、自動車のボディやフレームなどを対象とした熱処理技術のひとつとして、自己粒状化¹⁴⁾の現象を利用する技術の開発を試みた。これは凝固途中の鋳物を鋳型から断熱させることにより、既に凝固した部分に押湯や鋳物内部の熱を拡散させて粒状化をもたらす技術である。

2. 実験方法

現在、自動車のボディやフレーム、あるいは延性のトランスミッション部品⁹⁾などに使用されているAl-Si合金のSi量は、おおよそ8~10%程度である。その理由は、Si量が少ないと液相線温度が高くなることと、逆にSi量が多いと延性が低下するためと考えられている。そこで、本実験では延性を重視した場合を想定してSi量を8%とした。また、P量が10ppm以上になると、延性の低下¹⁵⁾、ポロシティ量の増加¹⁶⁾、内びけ率の上昇¹⁷⁾、表面への逆偏析層の厚化¹⁴⁾、共晶Si相の粗大化¹⁰⁾、改良処理の無効化¹⁸⁾などが報告されている。そこで、本実験ではP量を混入させないように務めた。そのため、溶解原材料は99.99%Alと高純度の半導体用Siウエハを使用した。また、一般的に自動車のボディやフレームなどの延性ダイカストには改良処理が施される。そこで、改良処理を行う水準では、ロッド状のAl-10%Sr合金を添加した。

電気炉に設置した20番の黒鉛のつぼ内で、99.99%AlとSiウエハを溶解した。溶解温度は740℃、溶解時間は90分間であった。溶解後、溶湯温度を720℃に低下させた。改良処理を行う水準では、ロッド状のAl-10%Sr合金を添加した。発光分光分析法により、これらの供試溶湯の化学成分を測定したところ、Table 1に示すように、Si量は7.8%、P量は1ppmであった。Fe量は0.02%であったが、他の元素量はすべて0.01%未満であった。改良処理を行った場合のSr量は15ppmであった。これは、P量が少ない場合には、Sr量が少なくても改良されるためである¹⁸⁾。脱ガス及びフラックス処理は行わなかった。この溶湯を、720℃に予熱した2番の黒鉛のつぼを利用して鋳型に注湯した。この際、溶湯にシース熱電対を浸漬し、溶湯温度が700℃に低下した瞬間に注湯を行なった。これはダイカストの注湯温度を想定したものである。

Table 1 Chemical analysis result of specimens (emission spectroscopic analysis method).

供試材の化学分析結果(発光分光分析法)。

Alloy	Si-Sr:%, P-Sr:ppm				
	Si	Fe	Cu,Zn,Mg,Mn,Ni,Ti,Pb Sn	P	Sr
Al-8%Si	7.67	0.02	<0.01	1	0
Al-8%Si-15ppmSr	7.80	0.02	<0.01	1	15

鋳型は自動車のボディやフレームなどのダイカストを想定して、水冷回路を有する銅型とした。その形状をFig.

1に示す。この鋳型は2枚の銅のブロックを合わせたいわゆるブックシェルフ型である。その合わせ部にキャビティが形成されている。キャビティの上部の開口部は湯口兼押湯である。この湯口兼押湯の部分にはBNを薄く塗布した。この際、下部の試験片部に付着しないように留意した。キャビティの下部の薄板部(厚さ:4mm)が試験片となる部分である。その近傍に水冷回路(φ10の孔)が削孔されている。注湯操作時には、常に冷却水を通水した。冷却水は常温の工業用水で、通水量は50cc/秒であった。これらの2つの銅ブロックは、ボルトとナットで締結した。

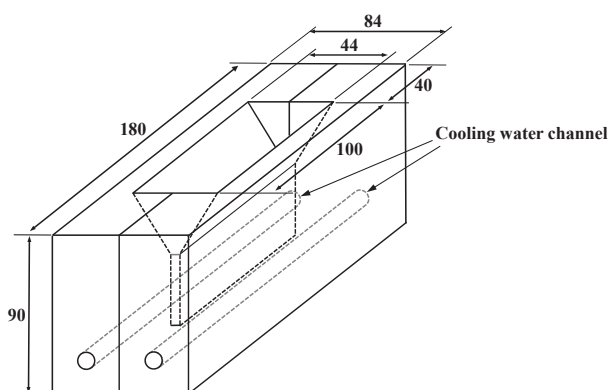


Fig. 1 Shape of copper mold (unit: mm).
銅製の鋳型の形状(単位: mm)。

改良処理の有無の2種類の溶湯に対して、それぞれ2回の注湯操作を行なった。それぞれの1回目の注湯操作時には、通常通りに2つの水冷している銅ブロックをボルトとナットで締結して注湯を行った。すなわち、溶湯は鋳型に接触した状態で凝固させた。そして、十分に凝固が完了したと考えられる注湯から5分後に、鋳型から鋳物を取り出した。この場合、溶湯と鋳型の間に形成されるエアギャップは比較的少なかったものと思われる。そこで、この鋳物をエアギャップ無し鋳物と呼ぶことにする(以下、a. g無しと略す)。

他方、改良処理の有無に関わらず、2回目の注湯操作時には、銅ブロックどうしを締結しているボルトを緩めておき、銅ブロック同士が6mmの間隔を形成できるようにした。その後、一旦は水冷している銅ブロックどうしを閉じておき、先程と同じ温度の溶湯を注湯した。そして、Fig. 2に模式図を示すように、注湯が終了した1秒後に銅ブロックを開いた。これにより、凝固途中の鋳物を、片側3mmのエアーギャップ空間で凝固させた。以下、この鋳物をエアギャップ有り鋳物と呼ぶことにする(以下、a. g有りと略す)。こうして、2種類の合金(改良処理の有無)に対して、2種類の注湯操作を行なった鋳物(a. g無し、a. g有り)を得た。

これらの合計4種類の鋳物は室温で保管され、1週間後にF材のまま評価を行った。評価項目は、1)ミクロ組織(共晶Si相の分断と粒状化)、2)α-Al相中のSi量の定

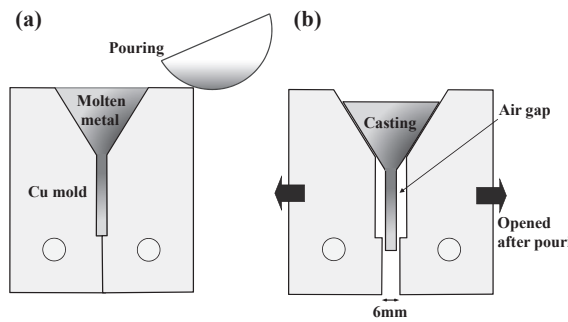


Fig. 2 Schematic drawing of method for manufacturing casting having air gap. A) State during pouring, b) One second after end of pouring, mold was opened and solidified in the air gap space.

エアギャップ有り鑄物の作製方法を示すための模式図。a) 注湯中の状態, b) 注湯終了の1秒後に鑄型を開いて、エアギャップ空間で凝固させた。

量の2点である。前者には金属顕微鏡とSEMを、後者にはEPMAを使用した。SEM像を得る際にはNaOH水溶液による深腐食を施した。EPMAによる定量は加速電圧15kVでビーム径を $2\mu\text{m}$ に絞り、デンドライト状の初晶 $\alpha\text{-Al}$ 相の中心位置で実施した(各試料とも $n=3$)。それらのための試料の切出し位置をFig. 3に示した。

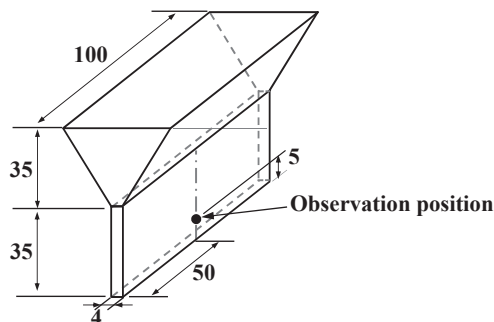


Fig. 3 Shape of casting and observation position of microstructure (unit: mm).

鑄物の形状とマイクロ組織の観察位置(単位: mm)。

3. 実験結果と考察

3.1 ミクロ組織

3.1.1 Sr無添加合金

Sr無添加合金におけるマイクロ組織の観察結果をFig. 4(a. g無し)とFig. 5(a. g有り)に示す。また、SEM観察の結果をFig. 6(a. g無し)とFig. 7(a. g有り)に示す。

a. g無しの場合、及びa. g有りの場合とも、初晶 $\alpha\text{-Al}$ 相はデンドライト形状の等軸状であった。本供試溶湯にはTiやBなどの結晶微細化剤を添加していない。それにも関わらず、等軸晶が形成された。これは通常の鑄物の表面部に形成されるチル層と同様に、溶湯が鑄型に接触することによる熱的過冷により生成した結晶が、柱状晶的に成長

を開始した時点で、後続の流動により鑄型から離れたものと考えられる。そのため、溶湯内で等方的に成長することにより、等軸晶が形成されたものと思われる。交点法により求めたデンドライトの2次枝の間隔(d_2)の平均値は両者とも $9\mu\text{m}$ であった。これはダイカストに匹敵する冷却速度である。エアギャップの有無に関わらず、デンドラ



Fig. 4 OM image of Al-8%Si alloy (without air gap). Al-8%Si合金のマイクロ組織(エアギャップ無し)。

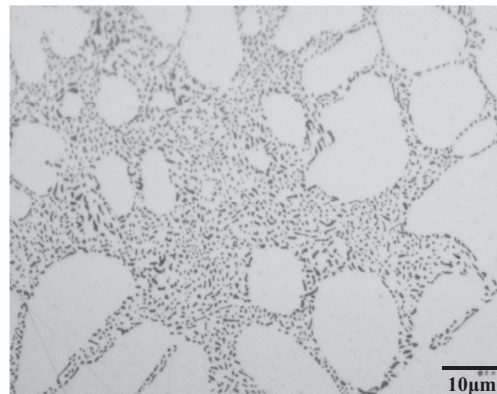


Fig. 5 OM image of Al-8%Si alloy (with air gap). Al-8%Si合金のマイクロ組織(エアギャップ有り)。

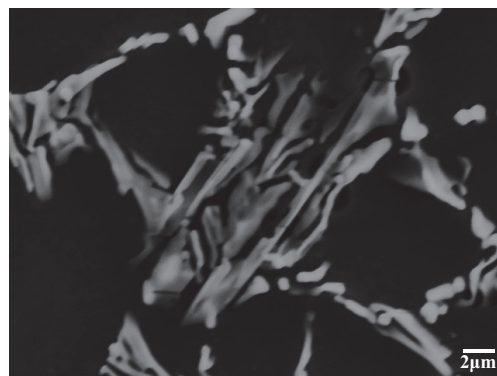


Fig. 6 SEM image of deeply etched Al-8%Si alloy (without air gap).

深腐食したAl-8%Si合金のSEM像(エアギャップ無し)。

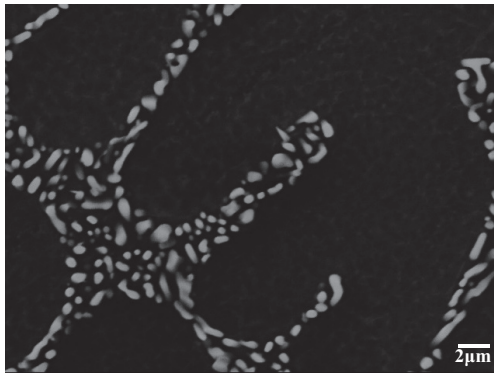


Fig. 7 SEM image of deeply etched Al-8%Si alloy (with air gap).

深腐食したAl-8%Si合金のSEM像(エアギャップ有り).

イトの2次枝の間隔(d_2)が同様であるということは、銅ブロック間にエアギャップが形成された時点で、既に初晶 α -Al相が凝固していたことを示唆する。

共晶Si相の形態は、a. g無しの場合(Fig. 3及びFig. 5)に比較的粗大な板状であった。共晶Si相の形態は自動車のボディやフレームなどに使用する延性ダイカストの場合に重要である。すなわち、延性ダイカストを得るためには、共晶Si相のサイズが小さいことに加えて、その形態が棒状(サンゴ状)、あるいは粒状であることが求められる。何故なら、鋳造製品にひずみが付与された場合、応力は大きな板状の共晶Si相にかかる¹⁹⁾。すると、共晶Si相は脆性であることから容易に損傷する。その結果、鋳造製品は破断に至る可能性がある。これを回避するためには、すなわち延性にするためには、共晶Si相を微細な棒状あるいは粒状にする必要がある。その場合、先程と同じひずみが鋳造製品に付与されても、共晶Si相にかかる応力は低くなる²⁰⁾。その結果、鋳造製品は破断に至らない可能性がある²¹⁾。凝固時に共晶Si相の成長速度が速い場合、微細化と棒状化は同時に生じるようである^{11, 22)}。あるいは改良処理を施すと、共晶Si相は棒状化する。

しかしながら、共晶Si相が板状に凝固した場合、それを粒状化させるには熱処理(溶体化処理)が必要になる。ところがa. g有りの場合、溶体化処理を行っていないにも関わらず、共晶Si相の形態はFig. 4のマイクロ組織、及びFig. 6のSEM像に示したように粒状であった。また、そのサイズは $1\mu\text{m}$ 以下と微小であった。よって、いわゆる自己粒状化現象¹⁴⁾が発現したわけである。

通常、重力鋳造品などの溶体化処理は 535°C あるいは 500°C 程度で、数時間をかけて行われている。重力鋳造品の場合、 dendraイトの2次枝の間隔(d_2)が $30\mu\text{m}$ 程度であることから、冷却速度は本実験の場合よりも遅い。そのため、特に改良処理を施していない場合の共晶Si相は、 $3\mu\text{m}$ 以上の厚さで数 $10\sim$ 数 $100\mu\text{m}$ の長さの板状に成長していることが多い。また、それらの共晶Si相は界面エネルギーの低い $\{111\}$ 面で囲まれている¹²⁾。この安定な状

態にある $\{111\}$ 面を粒状に変化させるためには、数時間の溶体化処理を要するものと思われる。

これに対して本実験では、冷却回路を備えた銅製の鋳型に注湯を行った。そのため、 dendraイトの2次枝の間隔(d_2)の平均値は $9\mu\text{m}$ と小さな値であった。すなわち、冷却速度はダイカストに匹敵する程度に速かった。この場合、共晶Si相は主にTPRE機構^{23, 24)}により、多くの双晶欠陥を伴いながら、比較的速い速度で成長したものと考えられる。この状態を前述した一般的な重力鋳造品の場合と比較すると、不安定な状態とすることができる。また、共晶Si相の厚さは、Fig. 6のSEM像によると $1\mu\text{m}$ 以下と薄かった。これらのため、エアギャップが形成された際には、主に湯口兼押湯部に存在していると考えられる多量の熱が鋳型に流れず、厚さ 4mm の薄板部に拡散したものと推察される。それにより、薄くて多くの双晶欠陥を伴う共晶Si相の形態は、容易に粒状に遷移したものと考えられる。その形態遷移に要した時間を計測することは容易でないが、おそらくは数秒程度であったものと推察される。

これまでに、このような現象に関する報告がある。Fig. 8は銅製のチルプレートに滴下されたAl-17%Si合金の共晶Si相が板状から粒状に遷移した例を再掲したものである²⁵⁾。準固相状態の凝固層がチルプレート表面で変形して浮き上がった際、エアギャップが形成された。その結果、一旦は板状に凝固した共晶Si相が、内部の熱の拡散により粒状に遷移したものと説明されている。

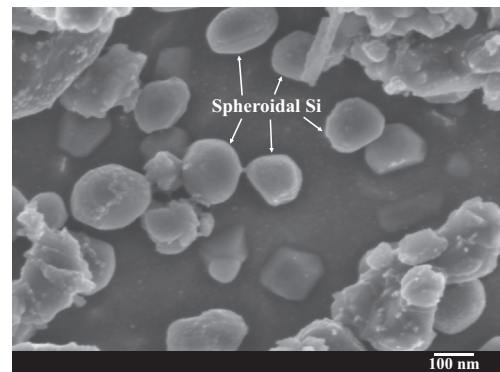


Fig. 8 SEM image of deeply etched Al-17%Si alloy (drop into copper chill plate)²³⁾.

深腐食後のAl-17%Si合金におけるSEM像(銅製のチルプレートに滴下)²³⁾.

3.1.2 Sr添加合金

Sr添加合金におけるa. g無しのマイクロ組織の観察結果をFig. 9に示す。Srを添加した場合、共晶Si相の形態は棒状(サンゴ状)になることが知られている²⁶⁾。他方、a. g有りのマイクロ組織の観察結果をFig. 10に示す。この場合、棒状に凝固した共晶Si相が容易に粒状化したものと考えられる。Sr添加などの改良処理を施した場合、このように容易に粒状化しやすいと考えられる理由は次の通りである。Timpelら²⁷⁾やBarrireroら²⁸⁾が行ったアトムプロ

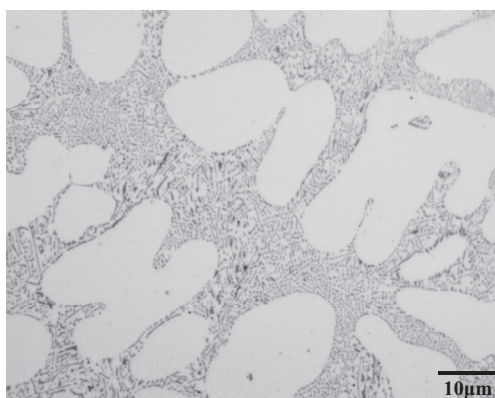


Fig. 9 OM image of Al-8%Si-15ppmSr alloy (without air gap).

Al-8%Si-15ppmSr合金のマイクロ組織(エアギャップ無し).

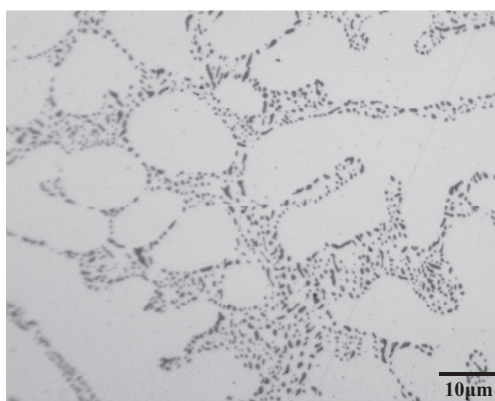


Fig. 10 OM image of Al-8%Si-15ppmSr alloy (with air gap).

Al-8%Si-15ppmSr合金のマイクロ組織(エアギャップ有り).

ブトモグラフィ (APT) の結果によると, Sr改良を行った数 100nm 程度のサイズの共晶 Si 相内の双晶面から, Sr原子や Al原子が検出された. また, それらの組成分析の結果から, Al-Si-Al₂Si₂Sr 3元共晶のクラスタが, 双晶面に取り込まれたものと考えられた. よって, クラスタにより形成された多くの双晶の起点には, 多くの欠陥(空孔)が存在しているものと考えられる. このように, Sr改良処理を行った共晶 Si 相は不安定な状態, すなわち自由エネルギーが高い状態にあるものと考えられる. これを駆動力として, そして実際には多くの空孔を利用することにより, 共晶 Si 相は容易に粒状の形態に遷移したものと推察することができる.

3.2 初晶 α -Al 相中の Si 量の変化

初晶 α -Al 相中の Si 量を定量した結果を Table 2 に示す. Sr 無添加合金において, a. g 無しの場合の Si 量は 0.81% であった. これに対して, a. g 有りの場合の Si 量は 0.45% と少なかった. また, Sr 添加合金の場合も同様で, a. g 無しの場合の Si 量が 0.84% と多いのに対し, a. g 有りの場

Table 2 Measurement result of Si content in primary α -Al phase (%).

初晶 α -Al 相中の Si 量の測定結果 (%).

alloy	without air gap	with air gap
Al-8%Si	0.81	0.45
Al-8%Si-15ppmSr	0.84	0.51

合の Si 量は 0.51% と少なかった. よって, Sr 添加の有無とは無関係に, エアギャップの有無によって初晶 α -Al 相中の Si 量が変化した.

ところで, 初晶 α -Al 相中の Si 量は a. g 無しの場合に 0.81% であったものの, EPMA による定量値であることから, 固溶か析出かの状態の判別はできない. これに関連して, 八百川ら²⁹⁾ は, Al-10%Si 合金の Si の固溶量を 0.73% と推定した. これに従えば, 自然時効による Si の析出は極めて遅いと考えられているにも関わらず, 0.1% 程度は微細に析出していたことになる.

他方, a. g 有りの場合に初晶 α -Al 相中の Si 量が半分程度と少なかった理由として, 一旦は取り込まれた Si 原子の半数近くが共晶 Si 相に拡散するだけの時間が与えられたためと考えることができる. ただし, その時間の計測は容易でない. あるいは, その温度を計測することができれば, Si 原子のジャンプ頻度などから推察が可能かも知れない. しかし, ここでは単に初晶 α -Al 相中に固溶できる Si 量が 0.5% 程度であったと仮定する. すると, 平衡状態図から, 自己粒状化が生じた温度は 450°C 程度ということになる. このような比較的低い温度における粒状化に関する議論は今後の課題としたい. いずれにしても, この現象は, a. g 有りの場合に自己粒状化が生じ得ることの傍証のひとつと言える.

4. 技術課題

実用化に向けて開発すべき代表的な技術課題を述べると次の通りである.

4.1 断熱の制御技術

本技術は, 共晶 Si 相が凝固した直後に断熱を行うことにより, 粒状化現象を発現させるものである. しかしながら, 共晶凝固の初期に断熱を行えば, 鑄塊の表面に逆偏析が生じる可能性がある. これは, 製品内部の残留液相が収縮応力あるいはダイカストの増圧力により, 表面部に移動するからである. また, その結果, 製品内部において, 共晶セルの境界に沿った微小巣が形成されることが報告されている¹⁴⁾. 他方, 共晶凝固の経時後に断熱を行えば, 粒状化現象が発現しにくくなるものと推察される. よって, これらのリスクを回避して, 適切に断熱を行うための制御技術を開発する必要がある.

4.2 冷却工法

実用化の際には, 析出強化に作用する Mg や Cu などが合金に添加されるものと考えられる. しかしながら, 断熱

により冷却速度を遅くさせることから、それらの元素が過飽和に固溶する量が減少するものと予想される。そこで、これを低減させるため、本技術に適した断熱後の冷却工法を開発する必要がある。

5. 結 言

本報では、自動車のボディやフレームなどを対象とした熱処理技術のひとつとして、自己粒状化の現象を利用する技術の開発を試みた。その結果、共晶Si相を分断して粒状化させることができた。その際、初晶 α -Al相中のSi量の減少が認められた。

参考文献

- 1) ○○○○, ○○○○, ○○○○, ○○○○ : ○○○○
00 (0000) 000
- 2) 高木潔, 今野善弘, 竹岡典弘, 松本健一 : 軽金属 **54** (2004) 117
- 3) 金指研, 田代政巳, 鈴木信男, 松本茂, 勝倉誠人, 板倉浩二 : 軽金属 **59** (2009) 148
- 4) 浅井宏一, 大杉泰夫, 八下田健次 : 鑄造工学 **82** (2010) 819
- 5) D. Watson: Dissertation / Thesis (Brunel University, UK) (2015)
- 6) 渡邊修一郎, R. Franke : 鑄造工学 **79** (2007) 297
- 7) 森中真行, 豊田充潤 : 鑄造工学 **90** (2018) 182
- 8) 李定沫, 板村正行, 平田直哉, 安斎浩一, 前田琢磨, 安達充 : 鑄造工学 **88** (2016) 610
- 9) 豊田充潤, 森中真行 : 鑄造工学 **89** (2017) 182
- 10) 森中真行, 豊田充潤 : 鑄造工学 **85** (2013) 147
- 11) S-Zn. Lu, A. Hellawell: Metallurgical Transactions **A18** (1987) 1721
- 12) 森中真行, 豊田充潤 : 鑄造工学 **90** (2018) 17
- 13) 豊田充潤, 森中真行 : 日本鑄造工学会第171回全国講演大会概要集 (2018) 69
- 14) 森中真行, 豊田充潤 : 鑄造工学 **85** (2013) 197
- 15) 豊田充潤, 森中真行, 戸田裕之 : 鑄造工学 **86** (2014) 832
- 16) 森中真行, 豊田充潤 : 鑄造工学 **86** (2014) 703
- 17) 森中真行 : 鑄造工学 **74** (2002) 383
- 18) 森中真行, 豊田充潤 : 鑄造工学 **89** (2017) 638
- 19) 小林俊郎, 新家光雄, 山岡充昌, 原田俊宏, M. F. Hafiz : 軽金属 **43** (1993) 472
- 20) J. Gurland, J. Plateau: Trans. ASM **56** (1963) 442
- 21) 下坂大輔, 原田陽平, 熊井真次 : 鑄造工学 **85** (2013) 335
- 22) S-Z. Lu, A. Hellawell: J. Cryst. Growth **73** (1985) 316
- 23) D. R. Hamilton, R. G. Seidensticker: J. Appl. Phys. **31** (1960) 1165
- 24) R. S. Wagner: Acta Materialia **8** (1960) 57
- 25) 豊田充潤, 森中真行 : 鑄造工学 **89** (2017) 182
- 26) 安達充 : 軽金属 **34** (1984) 361
- 27) M. Timpel, N. Wanderka, R. Schlesiger, T. Yamamoto, N. Lazarev, D. Isheim, G. Schmitz, S. Matsumura, J. Banhart: Acta Materialia **60** (2012) 3920
- 28) J. Barrirero, J. Li, M. Engstler, N. Ghafoor, P. Schumacher, M. Odén, F. Mücklich: Scripta Materialia **117** (2016) 16
- 29) 八百川盾, 八木祐介, 杉山義雄, 董樹新, 岩田靖 : 鑄造工学 **90** (2018) 130