

技術報告

Al-8%Si合金薄肉鑄物の500°C溶体化処理における析出Si相の粒状化

森中真行* 大城直人*
宮尻 聡*² 團野瑛章*²

Technical Paper

J. JFS, Vol. 91, No. 8 (2019) pp. 542 ~ 546

DOI : 10.11279/jfes.91.542

Granulation of Si Phase Precipitates in 500°C Solution Treatment of Al-8%Si Alloy Thin Castings

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

Hypo-eutectic Al-Si alloy die casting is gradually being applied to manufacture automobile bodies and frames. However, since the cast product is thin, it is difficult to deal with distortion during heat treatment. Short-time heat treatment is a potential method for avoiding this. In order to develop a short-time heat treatment technique to granulate the eutectic Si phase without coarse precipitate phase, we investigated the number of coarse precipitate phases and behavior of morphological change in this study. As a result, it was clarified that the number coarse precipitate phases decreases with time while the plate shape is gradually changed to granular shape, after the number of coarse precipitate phases sharply increased at the beginning of heat treatment. As the preferred heat treatment condition, we proposed retention of 60 minutes at about 500°C.

Keywords : Al-Si alloy, heat treatment, coarse precipitate phase, granulation

1. 目的

現在、亜共晶 Al-Si 系合金ダイカストにより、自動車のボディやフレームの製造が行われ始めている^{1~4)}。これらには良好な延性が求められる。そのため、溶体化により共晶 Si 相を粒状化することが行われている。しかしながら、鑄造製品が薄肉であることから、溶体化時のひずみの対策に苦慮している⁵⁾。そこで、これを回避する方法のひとつとして短時間の熱処理が望まれる。これまで、薄肉の Al-8%Si 合金鑄塊に 500°C の熱処理を施したところ、棒状に晶出した共晶 Si 相は 10 分後に分断されて粒状化することが示された⁶⁾。しかしながら、その試料を深腐食後に SEM 観察を行なったところ、初晶 α -Al 相内に 1 μ m 程度の板状及び粒状の Si 相が観察された。これは、通常の時効処理では 10nm 程度にしか成長しない溶質ナノクラスタ (析出物) がマイクロオーダーに粗大化したものと思われる。以下、本報ではこの相を粗大析出相と呼ぶことにする。熱処理を施した鑄塊にひずみを与えると、応力は主に初晶 α -Al 相にかかる⁷⁾。そのため、従来から初晶 α -Al 相内のナノクラスタのサイズ、形態、分布などに注意を払うことにより、機械的性質の向上が行われている⁸⁾。ところ

が、初晶 α -Al 相内に粗大な板状の析出相が存在すると延性が低下する可能性がある。そこで本報では、この粗大な板状の析出 Si 相が粒状化する温度と時間に関する検討を試みた。

2. 実験方法

2.1 溶解と鑄造

溶解と鑄造の方法は既報⁹⁾と同じである。すなわち、溶解原材料は 99.99%Al と高純度の半導体用 Si ウェハから Al-8%Si 合金を溶製した。これらを電気炉に設置した 20 番の黒鉛るつぼ内で溶解した。740°C に設定された電気炉にてアルミ合金を溶解し、740°C に到達した溶湯を 90 分間保持した後、720°C に温度を低下させた。発光分光分析法により供試溶湯の化学成分を測定したところ、Table 1

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-Sn-%, 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

受付日：平成31年2月19日，受理日：令和元年6月3日

* (株)MRDC MRDC Ltd

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

に示すように、Si量は7.67%、P量は1ppm以下であった。Fe量は0.02%であったが、他の元素(Cu, Zn, Mg, Mn, Ni, Ti, Pb, Sn)量は0.01%以下であった。脱ガス、フラックス処理、微細化、改良処理は行わなかった。この溶湯を720℃に加熱された20番の黒鉛るつぼをそのまま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710℃に低下した瞬間に注湯を行なった。

鋳型は水冷回路を有する室温の銅型とした。その形状をFig. 1に示す。2枚の銅のブロックの合わせ部にキャビティが形成されている。キャビティの上部は湯口兼押湯で、この部分に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。キャビティ下部の薄板部(厚さ:4mm)が試験片となる部分である。水冷回路($\phi 10$ の孔)は両ブロックともに形成されている。冷却水は常温水で、通水量は50cc/秒であった。2つの銅ブロックはボルトとナットで締結した。注湯時に表面温度計を用いて計測した鋳型の温度は50℃以下であった。得られた鋳塊の形状をFig. 2に示した。鋳塊の下部の厚さ4mmの平板部から試料を切り出した。交点法により求めたデンドライトの2時枝の間隔(d_2)の平均値はダイカストに近い9 μm であった。

2.2 熱処理

通常、熱処理時間の検討を行う場合、試料を炉に入れて数分間の昇温の後、実体温度が目的の温度に到達してから

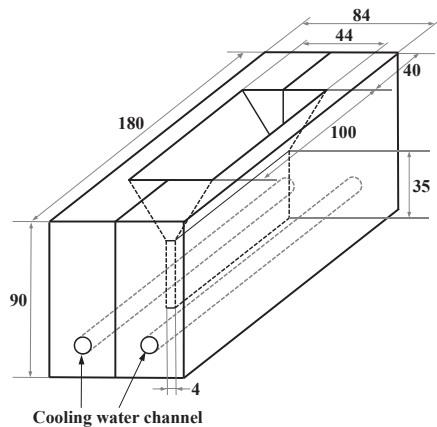


Fig. 1 Shape of copper mold (unit: mm).
銅製の鋳型の形状(単位: mm).

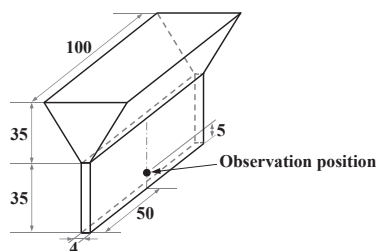


Fig. 2 Observation position of shape of casting and microstructure (unit: mm).
鋳物の形状とミクロ組織の観察位置(単位: mm).

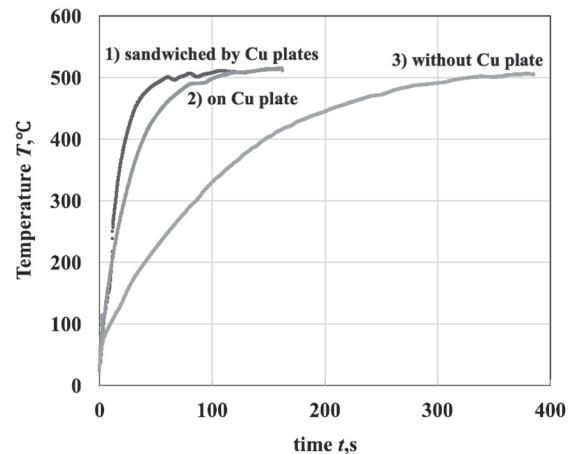


Fig. 3 Three kinds of rising curves.
3種類の昇温曲線。

の時間を議論することが多い。本報では、それに加えて昇温に関する予備実験を行なった。その方法として、炉内に20×50×10mmの銅板を2枚入れるとともに、炉内をあらかじめ500℃にしておいた。ここに、Fig. 2から切り出した10×15×4mmの板状の試料を入れた。その試料には深さ2mmの穿孔を行い、露出型シース熱電対 $\phi 5\text{mm}$ を挿入しておいた。そして、以下の3種類の昇温方法を試みた。1) 試料を2枚の銅板で挟む、2) 試料を1枚の銅板の上に置く、3) 銅板でない場所に置く、の3種類である。その結果、Fig. 3に示す結果が得られた。すなわち、1) 試料を2枚の銅板で挟んだ場合、60秒後に目標温度である500℃に到達した。2) 試料を1枚の銅板の上に置いた場合、100秒後に500℃に達した。しかしながら、3) 銅板でない場所に置いた場合、500℃に到達するには約300秒(5分)を要した。よって、銅板を用いることが推奨される。しかしながら、実際の鋳造製品には、銅板で挟むことが困難な部位も存在する。そこで本報では、そのような部位を想定して、3) 銅板でない場所に置くことを選択した。

また、本報においては、試料を炉内に入れた瞬間からの経過時間を熱処理時間と定義した。よって、すべての試料の熱処理時間には、Fig. 3の3)に示した昇温履歴が含まれている。熱処理時間は500℃の場合、0, 1, 5, 10, 30, 60分と変化させた。また、400℃の場合は60, 120分とした。そして、試料の取り出し後の1秒以内に十分な量の常温水に入れるとともに、十分に攪拌を行なった。その後、NaOH水溶液による深腐食を行ない、SEM観察を実施した。

3. 実験結果

500℃で熱処理を行なった試料における深腐食後の初晶 $\alpha\text{-Al}$ 相内のSEM像を、保持時間の経過に従って順に示す。F材には粗大な析出相が見られなかったことから省略した。Fig. 4は熱処理時間が1分、すなわち、試料を炉に入れてから1分後に取り出して水冷した結果である。その際の試料の温度は、Fig. 3より昇温中の245℃である。初晶

α -Al 相内には、F 材と同様に粗大な析出相は見られなかった。しかしながら5分後には、Fig. 5 に示したように多くの粗大な析出相が観察された。この時の試料の温度は、Fig. 3 より 500°C に達している。EPMA によるマッピング分析の結果、これらは Si 相であることが確認された (Fig. 6)。また、これらの粗大な析出相は、晶出した共晶 Si 相の近傍 500nm 程度の範囲にはあまり存在しなかった。これは拡散の問題から形成された無析出帯 (PFZ) と考えられ、共晶相が多く存在する鑄造材料に生じやすい現象と思

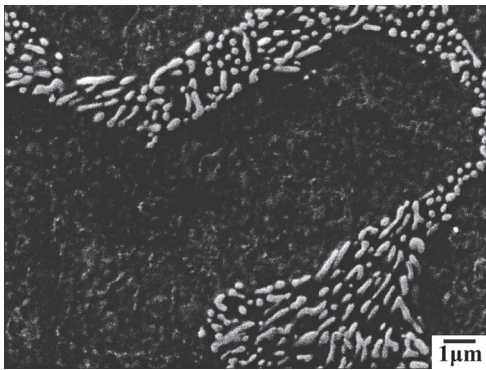


Fig. 4 SEM image of deep etched Al-8%Si alloy (heat treatment: $500^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ min.}$).

深腐食した Al-8%Si 合金の SEM 像 (熱処理: $500^{\circ}\text{C} \times 1$ 分間).

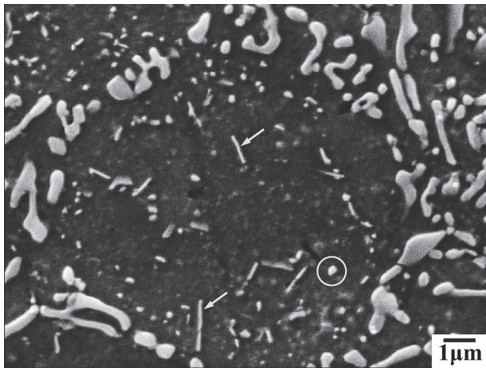


Fig. 5 SEM image of deep etched Al-8%Si alloy (heat treatment: $500^{\circ}\text{C} \times 5 \text{ min.}$).

深腐食した Al-8%Si 合金の SEM 像 (熱処理: $500^{\circ}\text{C} \times 5$ 分間).

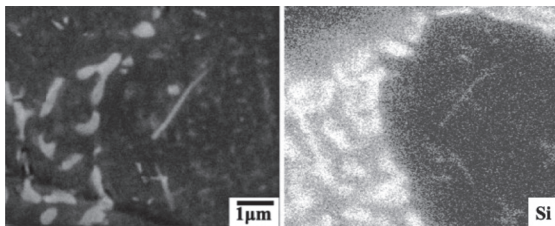


Fig. 6 SEM image (left) and Si mapping image (right) of deep etched Al-8%Si alloy casting (heat treatment: $500^{\circ}\text{C} \times 5 \text{ min.}$).

深腐食した Al-8%Si 合金鑄塊 (熱処理: $500^{\circ}\text{C} \times 5$ 分間) の SEM 像 (左) と Si マッピング像 (右).

われる。析出した粗大な相の形態は、図中に矢印と丸印で例示したように主に板状 (矢印) と粒状 (丸印) の 2 種類であった。10 分後の観察結果を Fig. 7 に示す。5 分後と同様に、板状と粒状の 2 種類の粗大な析出相が観察された。ただし、これらの数は 5 分後に比較すると減少していた。なお、この時点で、共晶 Si 相は分断されて粒状化していた。Fig. 8 は 30 分後の結果である。これまでと同様に、板状

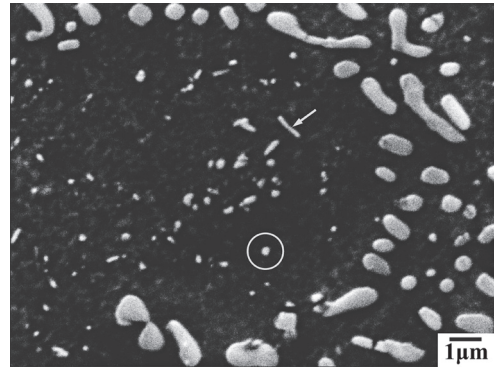


Fig. 7 SEM image of deep etched Al-8%Si alloy (heat treatment: $500^{\circ}\text{C} \times 10 \text{ min.}$).

深腐食した Al-8%Si 合金の SEM 像 (熱処理: $500^{\circ}\text{C} \times 10$ 分間).

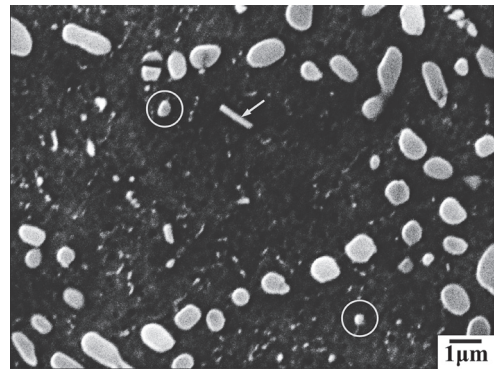


Fig. 8 SEM image of deep etched Al-8%Si alloy (heat treatment: $500^{\circ}\text{C} \times 30 \text{ min.}$).

深腐食した Al-8%Si 合金の SEM 像 (熱処理: $500^{\circ}\text{C} \times 30$ 分間).

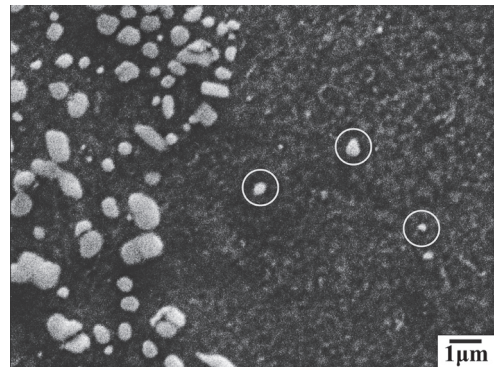


Fig. 9 SEM image of deep etched Al-8%Si alloy (heat treatment: $500^{\circ}\text{C} \times 60 \text{ min.}$).

深腐食した Al-8%Si 合金の SEM 像 (熱処理: $500^{\circ}\text{C} \times 60$ 分間).

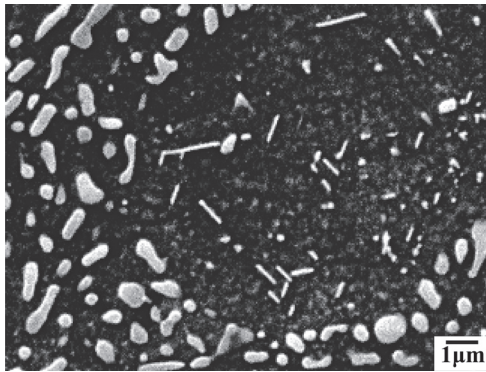


Fig. 10 SEM image of deep etched Al-8%Si alloy (heat treatment: 400°C × 60 min.).
深腐食した Al-8%Si合金の SEM像 (熱処理: 400°C×60分間).



Fig. 11 SEM image of deep etched Al-8%Si alloy (heat treatment: 400°C × 120 min.).
深腐食した Al-8%Si合金の SEM像 (熱処理: 400°C×120分間).

と粒状の2種類の粗大な析出相が観察された。また、その数はさらに減少していた。そして、Fig. 9は60分後の結果を示している。粗大な析出相はほとんど見られなかった。また、わずかに残存したものは粒状だけであった。

次に、400℃と低い温度で熱処理を行なった試料における深腐食後の初晶 α -Al相内のSEM像を示す。Fig. 10は60分後の観察結果を示している。板状と粒状の2種類の粗大な析出相が数多く観察された。また、母相の初晶 α -Al相に対して、粗大な析出相が配向しているような傾向がみられた。Fig. 11は120分後の結果である。粗大な析出相の数が若干減少するとともに、粒状の比率が増加した。

3.2 粗大な析出相の数と粒状相の比率の変化

熱処理温度が400℃と500℃における単位面積(100 μm^2)あたりの粗大な析出相の数 n の計測結果をFig. 12に示す。500℃の場合、粗大な析出相の数 n は、F材(ゼロ分後としてプロット)及び1分後はゼロであった。しかしながら、5分後に77個と最高値を示した後、10分後には62個と若干減少した。30分後になると15個に減少し、60分後には4個とさらに減少した。同図には粒状相の比率($n_{\text{granulated}}/n_{\text{total}}$)の測定結果も記載した。粒状相の比率は5分後に0.83であったが、10分後及び30分後には0.94程度に上昇した。

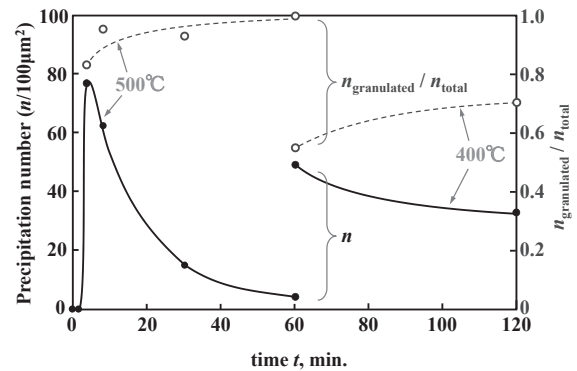


Fig. 12 Influence of heat treatment time on number of precipitates and ratio of granular phase in Al-8%Si alloy heat treated at 400°C and 500°C.

400℃と500℃で熱処理したAl-8%Si合金における析出物の数と粒状相の比率に及ぼす熱処理時間の影響。

そして、60分後には、すべてが粒状(1.0)になった。すなわち、残存していた4個は粒状で、サイズは共晶Si相と同様であった。よって、機械的性質に及ぼす影響は共晶Si相と同程度に軽微であるものと考えられた。

一方、400℃における単位面積あたりの粗大な析出相の数 n は、60分間の熱処理を行なったにも関わらず50個と多かった。また、120分後でも33個と多くが残存していた。粒状相の比率($n_{\text{granulated}}/n_{\text{total}}$)は60分後に0.54であったが、120分後には0.70に上昇した。

4. 考 察

4.1 粗大な析出相の現出と粒状化

本実験で使用したAl-8%Si合金の初晶 α -Al相が凝固した際、溶質であるSi原子の一部は原子状で固溶したものであると思われる。平衡状態における最大の固溶量は、577℃において1.65%とされる。そして、徐冷を行うと状態図の固溶限度曲線に従って固溶量が減少する。すなわち、温度の低下にともなってSi原子は析出し、やがては初晶 α -Al相に固溶するSi原子はほとんどなくなる(純アルミニウムに近くなる)。しかしながら、本実験では水冷した薄い銅型に注湯を行なった。そのため、初晶 α -Al相中に固溶した比較的多くのSi原子は析出できずに室温まで低下し、過剰空孔とともに過飽和固溶体が形成されたものと考えられる。このような冷却速度において過飽和に固溶されるSi量は、室温において0.8%程度との報告例がある¹⁰⁾。この鋳塊に、例えば200℃程度の熱処理を施すと、その温度(200℃)における過飽和分のSi原子が析出してナノクラスタを形成することが知られている。董ら¹¹⁾は、ダイカスト後に200℃で熱処理を施したAl-11%Si合金をTEM観察した。その結果、1時間後に形成されたクラスタの形態は50nm程度の球状であった。そして、そのまま15時間の保持を行うと、200nm程度に成長するとともに太めの板状に成長したことを明確に示した。本実験結果のFig. 4(500℃×1分)のSEM像では不明確なもの、このよう

な状態にあるものと推察される。しかしながら、5分後には Fig. 5 に示されたように、SEM 像により明確に観察される程度に粗大化した。また、その形態は主に板状であった。しかしながら、保持時間が 10 分あるいは 30 分になると界面エネルギーの問題から分断し、やがて Ostwald 成長により粒状化したものと説明される。

4.2 粗大な析出相の減少

過飽和固溶体が一般的な時効温度である 200°C 程度におかれると、その温度における固溶限の余剰分が析出する。あるいは、500°C におかれると、今度は 200°C の場合よりも多くの Si を固溶することができる。しかしながら、試料を室温から 500°C に昇温する際、必ず 200°C 程度の低い温度域を通過する。その昇温速度が Fig. 3 に示したように比較的遅い場合、500°C に昇温する途中の例えば 200°C 程度で析出し始めた Si クラスタは、そこから 500°C に昇温する過程、あるいは 500°C に到達した後、固溶限が大きいことから徐々に α -Al 相に溶解したと思われる。このような析出と溶解の兼ね合いから、Fig. 12 に示されたように、粗大な析出相の数は昇温直後に増加した後に減少するという上側に凸の曲線を描いたものと考えられる。ただし、Fig. 9 に例示したように、共晶 Si 相と同じサイズにまで成長した Si 相は溶解しない場合もあった。いずれにしても、これらの粗大な析出相は 500°C で 60 分間の保持を行うことにより、ほとんどが溶解した。このことを Fig. 3 の結果と重畳すると次の推察が可能である。すなわち、一般に行われている溶体化処理は、昇温速度が Fig. 3 の 3) 程度、あるいはそれ以上に遅いと思われることから粗大な析出物が形成されるものと考えられる。それを溶解するために、Fig. 12 に示したような時間が必要になるものと推察される。それに要する時間は、共晶 Si 相が分断して粒状化する時間と同程度であった。よって、それらはいずれも固相内の Si 原子の拡散速度が支配的であるためと説明することができる。

4.3 粗大な析出相なく短時間で共晶 Si 相を粒状化する熱処理技術

自動車のボディやフレームなどの薄肉ダイカストを対象にして、例えば JIS 規格に参考として記載されている 8 時間程度の溶体化を施すと、容易に大きなひずみが製品に発生するものと考えられる。そのため、矯正などの対策に苦慮している。しかしながら、本実験によれば 500°C で 60 分間の保持を行うことにより、共晶 Si 相が粒状化するとともに、昇温時に生じた粗大な析出相はほぼ α -Al 相に溶解し

た。わずかに残存した Si 相は共晶 Si 相と同様のサイズで粒状化していた。また、凝固時に晶出した共晶 Si 相は、既に 10 分間の保持により粒状化していた。よって、この鑄物の延性は比較的良好であるものと推察される。ただし、500°C で 60 分間の保持により生じた製品のひずみが実用に耐え得るか否かは、個別に判断を行う必要がある。しかしながら、一般に行われている 8 時間程度に比較すると、少なくとも改善されているものと推察される。以上より、Al-8%Si 合金薄肉鑄物における析出 Si 相の粒状化は、500°C 程度で 60 分間の保持により可能であると考えられる。

5. 結 論

本報では、Al-8%Si 合金薄肉鑄物を短時間の熱処理を施した際に生じる析出 Si 相の粒状化についての検討を試みた。その結果、Si 相の形態は、時間の経過とともに Si 相の分断と Ostwald 成長によりそのアスペクト比が小さくなることで板状から粒状に変化しながら、その数が減少することが明らかになった。好ましい熱処理条件として、500°C 程度で 60 分間の保持を提唱した。

参考文献

- 1) 坂元哲夫, 吉良慶二, 神戸洋史: 鑄造工学 **76** (2004) 283
- 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) 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
- 6) 森中真行, 大城直人, 宮尻聡, 團野瑛章: 鑄造工学 **91** (2019) 356
- 7) J. Gurland, J. Plateau: Trans. ASM **56** (1963) 442
- 8) 里達雄: まてりあ **56** (2017) 338
- 9) 森中真行, 大城直人, 宮尻聡, 團野瑛章: 鑄造工学 **90** (2018) 724
- 10) 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
- 11) 董樹新, 岩田靖, 八百川盾, 日比加瑞馬, 大石敬一郎: 鑄造工学 **90** (2018) 697