

技術報告

0.18%のFeを含むAl-7%Si-Mg合金のひけ性に及ぼすSr添加の影響

森中寿真*

森中真行*

佐藤良輔*²渡邊渚*²木村有貴*²

Technical Paper

J. JFS, Vol. 96, No. 11 (2024) pp. 586 ~ 591

DOI : 10.11279/jfes.96.586

Effect of Sr Addition on Shrinkage Properties of Al-7%Si-Mg Alloy Containing 0.18%Fe

Kazuma Morinaka*, Mayuki Morinaka*, Ryosuke Sato*²
Nagisa Watanabe*² and Yuki Kimura*²

The effect of a small amount of Fe on the shrinkage properties of Al-7%Si-Mg alloys, such as AC4CH alloy, has not been reported. Therefore, we attempted to clarify the effect of Sr addition on the shrinkage properties of Al-7%Si-Mg alloys with an increased Fe content of 0.18%. The results obtained are as follows. 1) Microstructural observation showed that the solidification sequence of the eutectic part was Al-Si binary eutectic first and Fe compounds second in the case of the without Sr alloy. Conversely, Fe compounds first and Al-Si binary eutectic second in the case of with Sr alloy. 2) As a result of measuring the semi-solidus temperature, the without Sr alloy became in a semi-solidus state when the Al-Si binary eutectic crystallized. The with Sr alloy became in a semi-solidus state when the Fe compounds crystallized. 3) The internal shrinkage ratio of without Sr alloy was relatively low, but many shrinkage porosities were formed. The internal shrinkage ratio of with Sr alloy was slightly higher, but the porosity was reduced and cracks were formed in the final solidification part. Therefore, it was found that even a small increase in Fe can significantly change the shrinkage resistance with Sr.

Keywords : Al-7%Si-Mg alloy, Sr modification, shrinkage characteristics, semi-solidus temperature, β Fe compounds, solidification sequence, solidification crack

1. 緒 言

AC4CH に代表される Al-7%Si-Mg 合金は伸びと強度のバランスに優れた合金である。この系の合金は膨大な量のアルミニウムホイールに使用されていることからわかるように代表的なアルミニウム合金である。配合される原材料は電気分解された新塊アルミニウムと金属 Si 及び金属 Mg だけである。よって、Fe 量は 0.07 ~ 0.10% 程度になることから、JIS 規格として 0.20% 以下が設けられている¹⁾。これにより、スクラップが配合される AC4C 合金 (Fe < 0.50%) と明確に区別されている。

しかしながら近年では地球温暖化、SDGs、リサイクルといったキーワードの下、スクラップを添加した AC4CH 合金を見かけることがある。AC4C 合金と呼称した方が適切と思われるが、少なくとも Fe は規格内で増加している。その結果、Fe が 0.07% から規格上限の 0.20% に増加すると、T6 後の伸びが 15% から 10% 程度に低下した例が報告されている²⁾。

一方、Fe がひけ性に及ぼす影響に関しては、Ca 改良した AC2B 合金において規格内で Fe が増加すると内びけ率が高くなる報告がある³⁾。しかしながら、代表的である Al-7%Si-Mg 合金における少量の Fe がひけ性に及ぼす影響は報告されていない。そこで本報では Fe を 0.18% に増加させた Al-7%Si-Mg 合金を対象にして、ひけ性に及ぼす Sr 添加の影響を明らかにすることを試みた。

2. 実験方法**2.1 溶解と溶湯処理**

電気炉に設置した釉薬を使用しない 10 番黒鉛るつぼ内において、AC4CH-0.07%Fe 合金 2kg を溶解した。Fe が規格上限 (0.20%) になるように純鉄を添加した。塩化物が主体のフラックスを溶湯重量の 0.5% 添加した。攪拌後に除滓し、30 分間の鎮静を行った。本報ではこの合金を「Sr 無添加合金」と呼ぶことにする。

再び Sr 無添加合金と同様に溶製した溶湯に対して、ロッド状の Al-10%Sr 母合金を 150ppm 目標に添加した。この

受付日：令和6年7月1日、受理日：令和6年9月4日 (Received on Jul. 1, 2024; Accepted on Sep. 4, 2024)

* (株)MRDC MRDC Ltd.

*² (株)豊田自動織機 Toyota Industries Corporation

場合、Sr酸化物が多量に形成されることから⁴⁾、さらに塩化物が主体のフランクスを溶湯重量の0.1%添加した。攪拌後、表面の滓を除去した。この合金を「Sr添加合金」と呼ぶことにする。

2.2 ひけ性の測定

ひけ性を測定するためにテーター・モールド法⁵⁾を実施した。**Fig. 1**はテーター・モールド金型の形状を示している。溶湯温度は720°C、金型温度は200°Cであった。得られた鋳塊のひけ量を測定した。本報では測定した内びけ量を、内びけ量と外びけ量の和で除した値を、内びけ率として表示した。また、鋳塊断面の最終凝固部を観察した。

2.3 準固相線温度の測定

準固相線温度を収縮測定法^{6,7)}により求めた。準固相線温度とは溶湯中に晶出し始めた結晶どうしが点接触を開始し、内部に多くの液相が残留しているものの鋳物殻が形成された際の温度である。**Fig. 2**に示す収縮測定用金型(20×20×200mm)の内側にBNスプレーを薄く塗布して予

熱した。長手方向の片方の壁は鋳型に拘束されているものの、もう片方の壁は自由に動くことができる。この壁の動きをレーザー変位計を使用して計測した。また、鋳型の中心部に熱電対をセットした。溶湯温度の変化と壁の変位とを同時に測定しながら、同図に例を示すように壁が収縮を開始した温度を準固相線温度として求めた⁸⁾。注湯時の溶湯温度は720°C、金型温度は500°Cであった。

2.4 ミクロ組織と化学成分分析

準固相線温度を測定した鋳塊における熱電対による計測位置近傍のミクロ組織を観察した。また、専用の金型で採取した鋳塊の化学成分を発光分光分析法により求めた。

3. 実験結果

3.1 化学成分

化学成分の分析結果を**Table 1**に示す。Sr無添加合金及びSr添加合金とも、FeはAC4CH合金の規格上限に近い0.18%であった。Sr無添加合金の場合、Mgは0.25%と規格の下限値になった。また、Sr添加後の場合、Mgは規格範囲(0.25~0.45%)以下の0.10%となった。これらは純鉄を溶解するために時間を要したことから、Mgが優先的に酸化したためと思われる。また、形成された酸化物を除去するために、フランクスを通常よりも多く添加したためと考えられる。Sr添加後には目標通り147ppmのSrが添加されていた。

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

	Cu	Si	Fe	Zn	Mg	Mn	Ni	Ti
Sr無添加合金	0.01	7.03	0.18	0.01	0.25	0.01	<0.01	0.06
Sr添加合金	0.01	7.08	0.18	0.01	0.10	0.01	<0.01	0.06
	Pb	Sn	Cr	Zr	Ca	Na	Sr	P
Sr無添加合金	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.0001	0.0001	0.0001	0.0006
Sr添加合金	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.0001	0.0001	0.0147	0.0007

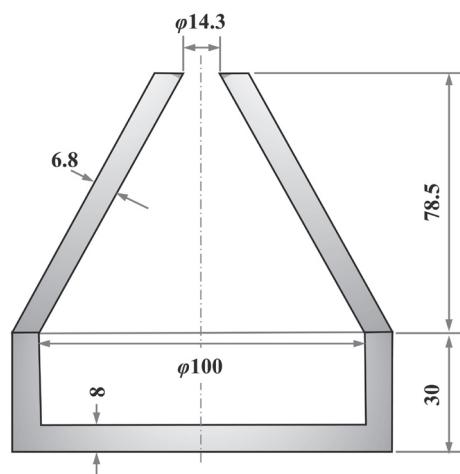


Fig. 1 Shape of Tatur mold.
テーター・モールド金型の形状。

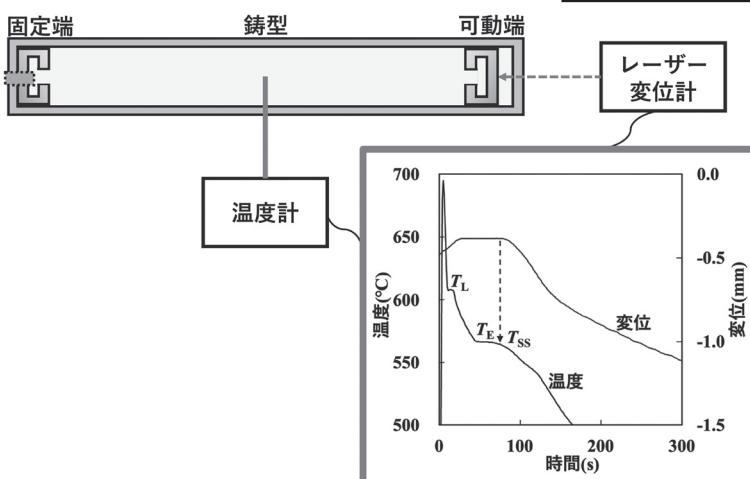


Fig. 2 Method for measuring the semi-solidus temperature using shrinkage measurement method.

収縮測定法による準固相線温度の測定方法。

3.2 ミクロ組織

Fig. 3はSr無添加合金のミクロ組織を観察した結果である。図中に記入した四角印はいくつかの初晶 α Alの結晶粒の位置を、また丸印は等軸状のAl-Si 2元共晶セルの位置を示している。それらの位置関係より、Al-Si 2元共晶セルが晶出した時点で初晶の結晶粒どうしが接続され、準固相状態になったことが示唆される。**Fig. 4**は少し拡大して観察したものである。等軸状に成長したAl-Si 2元等軸共晶セルが観察される。鉄化合物は主に等軸状のAl-Si 2元共晶セルどうしの狭い間隙において α AlFeSi+Si+ α Alと思われる3元共晶として晶出していた。この3元共晶は準固相状態になった時点では液相であったものと考えられる。

一方、Sr添加合金のミクロ組織を**Fig. 5**に

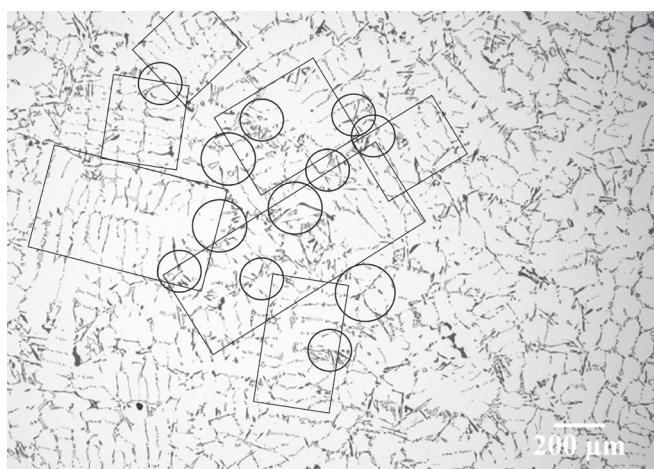


Fig. 3 Microstructure without Sr alloy.
Sr無添加合金のミクロ組織。



Fig. 4 Microstructure without Sr alloy.
Sr無添加合金のミクロ組織。

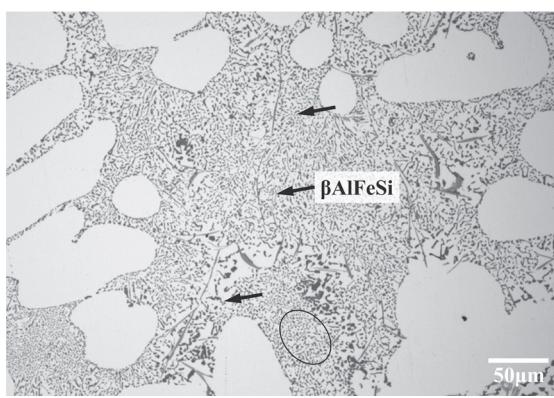


Fig. 5 Microstructure with Sr addition alloy.
Sr添加合金のミクロ組織。

示す。結晶粒界と思われる広い共晶領域において、薄い板状の鉄化合物が初晶 α Al の結晶粒の端部から長く成長していた。この鉄化合物は共晶における α Al 相との 2 元共晶であった。すると、ノンファセット凝固する共晶 α Al 相どうしが連結したことにより、早期に初晶 α Al の結晶粒が接続

されて準固相状態になったものと思慮される。鉄化合物を拡大して観察すると Fig. 6 に示すように β AlFeSi 相のようであった。また、その周囲は微細な棒状の共晶 Si 相で埋められていた。これは Fig. 7 に示すように金型接触面における熱的過冷により核生成し、Fig. 5 に丸印で示したように、多くの柱状(チューブ状)に成長した Al-Si 2 元共晶セルの一部であった⁸⁾。この Al-Si 2 元共晶セルは、準固相状態になった時点では、まだ液相であったものと推察される。

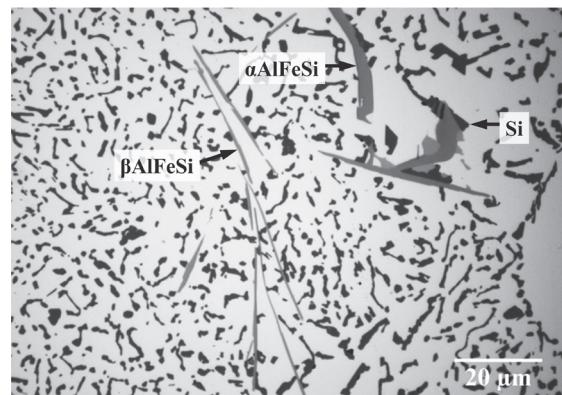


Fig. 6 Microstructure with Sr addition alloy.
Sr添加合金のミクロ組織。

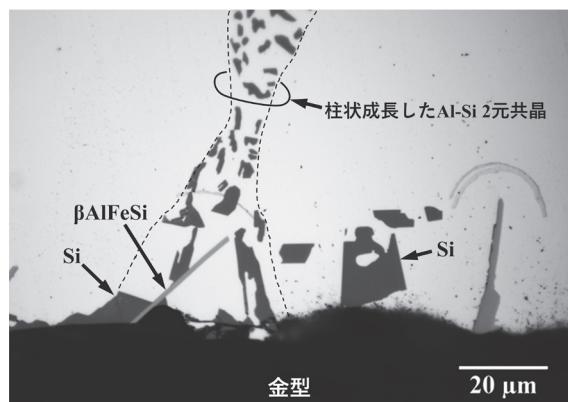


Fig. 7 Microstructure with Sr addition alloy (mold contact area).
Sr添加合金のミクロ組織(金型接触部)。

3.3 準固相線温度

Fig. 8 は収縮測定用金型において計測した Sr 無添加合金の冷却曲線とその微分曲線である。準固相状態になったタイミングを冷却曲線上に T_{ss} と明記した。その温度は Al-Si 2 元共晶が晶出している途中の 573.0°C であった。鉄化合物の一部は Al-Si 2 元共晶の少し前から晶出し始めたものと思われるが、それだけでは準固相状態にはならず、Al-Si 2 元共晶が晶出して初めて準固相状態になったものと考えられる。

一方、Sr 添加合金の冷却曲線とその微分曲線を Fig. 9 に示す。準固相状態になったタイミングを冷却曲線上に

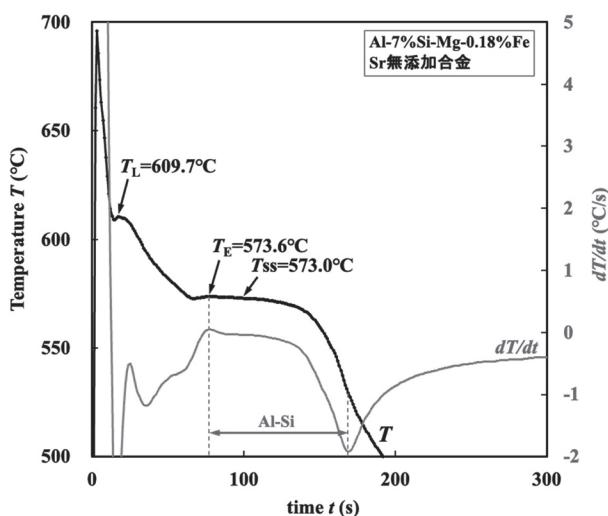


Fig. 8 Cooling curve and its derivative, and semi-solidus temperature (T_{ss}) without Sr alloy.

Sr無添加合金の冷却曲線とその微分曲線及び準固相線温度 (T_{ss})。

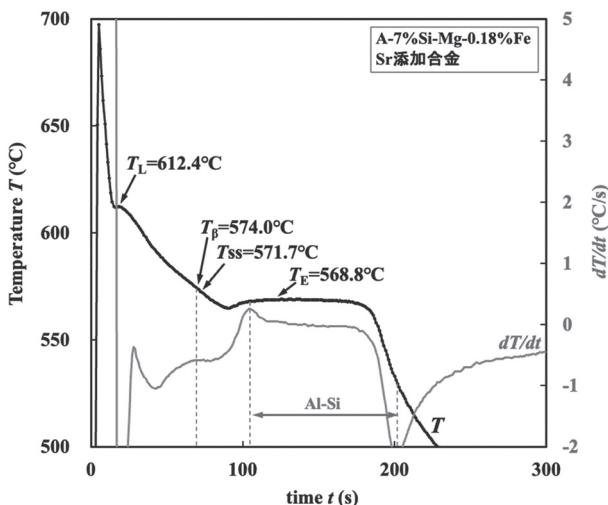


Fig. 9 Cooling curve and its derivative, and semi-solidus temperature (T_{ss}) with Sr addition alloy.

Sr添加合金の冷却曲線とその微分曲線及び準固相線温度 (T_{ss})。

T_{ss} と明記した。その温度は 571.7°C であったことから、Sr無添加合金に比較すると 1.3°C とわずかな低下であった。ただし、Sr添加により Al-Si 2 元共晶温度が低下したことから、準固相状態になったのは βAlFeSi と思われる板状の相が晶出している途中であった。

以上、Sr無添加合金とSr添加合金が準固相状態になった温度はわずかな差であった。しかしながら、準固相状態をもたらした相は、Sr無添加合金の場合には Al-Si 2 元共晶であったのに対し、Sr処理後の場合は βAlFeSi 相であった。このことは前項に述べたミクロ組織の観察結果と一致した。

3.4 ひけ性

Sr無添加合金のテーターモールドの断面を Fig. 10 に示す。内びけ率は 45% と比較的低い値であった。また、最終凝固部には多くのざく巣が集中して形成していた。これは、共晶が非改良の場合に生じる特徴である⁹⁾。実際の製品であれば、押湯の効きにくい部分にざく巣が生じる可能性がある。

一方、Fig. 11 は Sr 添加合金のテーターモールドの断面である。内びけ率は 66% と高くなかった。ブラックス処理とともに Sr 改良処理を実施した影響の特徴として、ざく巣が少なくなった¹⁰⁾。ただし、長大な亀裂が最終凝固部から底部までほぼ貫通していた¹¹⁾。実際の製品であれば、肉厚徐冷部において、例えば圧漏れが生じた可能性がある。



Fig. 10 Cross section of a Tatur mold without Sr alloy.
Sr無添加合金のテーターモールド断面。

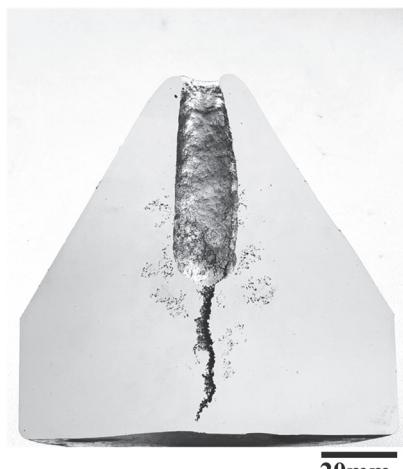


Fig. 11 Cross section of Tatur mold with Sr addition alloy.
Sr添加合金のテーターモールド断面。

4. 考 察

4.1 ざく巣の形成

Sr無添加合金には Fig. 10 に示したように多くのざく巣

が形成されたものの、Sr添加合金にはFig. 11に示したようにざく巣が比較的少なかった。ざく巣は、初晶 α Al相のデンドライトの間隙に存在する共晶融液が随所で凝固収縮した際に形成される。Sr無添加合金の場合にはAlPが核物質として働くことから¹²⁾、多数の等軸状の共晶セルが形成される。その結果、Fig. 10に示されたように、多くの共晶セルの間隙にざく巣が多く形成されたものと考えられる。

一方、Sr添加合金は自由エネルギーの問題から、溶湯中のPはAlPではなく Sr_3P_2 に変化した¹³⁾。その場合、溶湯中に核物質であるAlPが存在しないことから溶湯は過冷し、やがてFig. 7に示したように鋳型壁における熱的過冷によりSi相が核生成したものと考えられる。そしてAl-Si2元共晶セルが連続的に鋳型壁から最終凝固部まで、速い成長速度で柱状に成長したものと思われる^{14~17)}。Fig. 5中の丸印はその断面の一部とみなすことができる。この成長形態の場合、固液界面の液相側の前方には常に溶湯が存在することから、ざく巣は比較的少なかったものと捉えられる。

4.2 内びけ率の変化

内びけ率は無添加合金の場合に45%であったものの、Sr添加合金の場合には66%と高くなかった。Fig. 8及びFig. 9の冷却曲線を微分した曲線から、準固相状態になった時点の固相率 f_s を簡易的に算出した^{18, 19)}。これは炉前分析として使用されている方法²⁰⁾で、微分曲線が描く面積を放出された凝固潜熱とみなして固相率 f_s を算出するものである。 α Al相とSi相の凝固潜熱は区別されていないものの、おおよその固相率 f_s の変化を知ることができる。その結果、準固相状態になった時点で残留しているおおよその液相率 $1-f_s$ は、無添加合金が0.51であったのに対し、Sr添加合金は0.76と高い値を示した。

Fig. 12はテーターモールド法により求めた内びけ率と、残留液相率 $1-f_s$ との関係をプロットしたものである。両者には正の相関関係が見られた。よって、溶湯が準固相状態になった時点で残留している液相 $1-f_s$ が多いほど、その後に形成される内びけは多くなるものと思われる。何故なら、Fig. 13に模式図を示すようにa) 準固相状態になると、b) その後は液面全体が低下するのではなくて中央部だけがパイプ状に低下して内びけを形成する。そのため、準固相状態になった時点で残留している液相率 $1-f_s$ が多いほど、内びけが多く形成されたものと説明される。

また、準固相状態になった時点の固相率 f_s に関しては、次のように考えられる。すなわち、Sr無添加合金とSr添加合金が準固相状態になった温度はわずかな差であった。しかしながら、Sr無添加合金の場合は擬球状で比較的大きな体積を占めるAl-Si2元共晶セルの晶出により準固相状態になった(Fig. 4)。そのため、準固相状態になった時点の固相率 f_s は0.49と比較的高かったものと思われる。一方、Sr添加合金の場合は、板状で長く伸長した比較的小さな体積率の β AlFeSi+ α Alの2元共晶が晶出すること

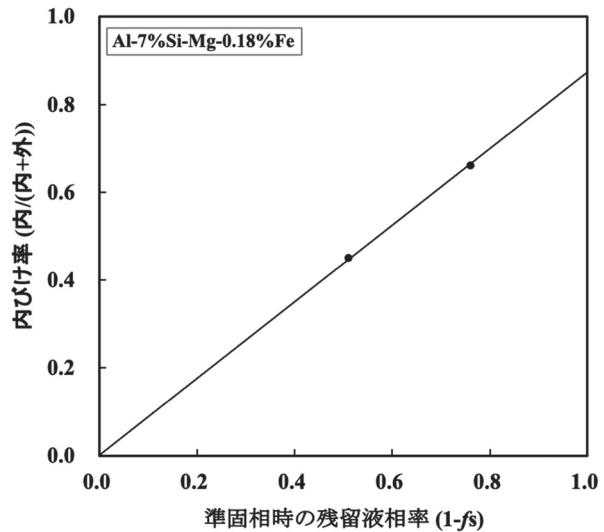


Fig. 12 Relationship between the inner shrinkage ratio (inner / (inner+outer)) and the residual fraction of liquid (1-fs) at the semi-solid phase using the Tatur mold method.

テーターモールド法による内びけ率(内 / (内+外))と準固相時の残留液相率(1-fs)の関係。

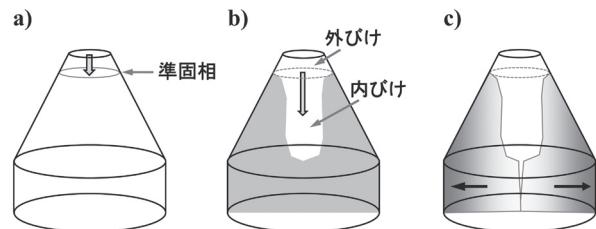


Fig. 13 Schematic drawing indicates the semi-solid state distributes solidification shrinkage into the outer shrinkage and inner shrinkage. (a) shows the moment when the material reaches a semi-solid state. (b) shows the solidification shrinkage after the semi-solid state forms internal shrinkage. (c) is a schematic diagram to explain the formation of cracks (the arrow indicates the main direction of shrinkage stress.).

準固相状態が凝固収縮を外びけと内びけに分配することを示すための模式図。(a)は準固相状態になった瞬間を示す。(b)は準固相以降の凝固収縮が内びけを形成することを示す。(c)は亀裂の生成を説明するための模式図(矢印は収縮応力の主方向)。

より準固相状態になった(Fig. 6)。その結果、準固相状態になった時点の固相率 f_s は0.24と低かったものと考えられる。

以上より、本供試材の内びけ率を変化させた要因として、準固相状態をもたらした相の体積の関与が思慮された。

4.3 亀裂の生成

Fig. 11に示したように、Sr添加合金のテーターモール

ドの最終凝固部に長大な亀裂が生成した。これは、最終凝固部が大きな収縮応力を受けたことから開口したものと捉えられる。この合金の場合、前項で議論したように板状で長く伸長した比較的小さな体積の β AlFeSi+ α Alの2元共晶が準固相状態をもたらした。また、その時点の残留液相率 $1-f_s$ は0.76と高かった。収縮応力の大きさは残留液相全体の収縮量に比例すると考えることができる。すると、残留液相率 $1-f_s$ が0.76と高いことから、大きな収縮応力が生じたものと思われる。その大きな収縮応力が $f_s=0.24$ と少量の固相に対して働いた。その際、Fig. 13のc)に示すように準固相状態にあった最終凝固部において、主に矢印で示す方向に収縮応力が生じた可能性がある。その結果、Fig. 11に示された長大な割れが生じたものと説明される。

このような熱間割れに関して、北岡²¹⁾は準固相温度範囲が広い場合に生じやすいことを述べた。本実験結果からは、それに加えて準固相温度範囲が同程度の場合であれば、準固相をもたらした相の体積率が低い場合にも割れやすい傾向にあることを指摘することができる。

5. 結 言

本報では0.18%のFeを含むAl-7%Si-Mg合金のひけ性に及ぼすSr添加の影響を調査した。得られた結果は次の通りである。

- 1) ミクロ組織観察の結果、共晶部の凝固順序はSr無添加合金の場合、Al-Si2元共晶が先でFe化合物が後であった。Sr添加合金の場合は逆にFe化合物が先で、Al-Si2元共晶は後であった。
- 2) 準固相線温度を測定した結果、Sr無添加合金はAl-Si2元共晶の晶出時に準固相状態になった。Sr添加合金はFe化合物の晶出時に準固相状態になった。
- 3) Sr無添加合金の内びけ率は比較的低かったものの多くのざく巣が形成された。Sr添加合金の内びけ率は若干高くなつたが、ざく巣は減少して最終凝固部に亀裂が生じた。

参考文献

- 1) JIS H 5202 (2010)
- 2) 嶋津聰, 難波拓未, 才川清二, 大城直人, 岡由幸: 鋳造工学全国講演大会講演概要集 181 (2023) 10
- 3) 森中真行: 鋳造工学 **74** (2002) 103
- 4) 森中真行: 鋳造工学 **76** (2004) 897
- 5) A. Tatur: Fonderie **116** (1955) 4681
- 6) 磯部俊夫, 久保田昌男, 北岡山治: 鋳物 **50** (1978) 235
- 7) 小椋宏典, 那賀博和, 鈴木孝信, 森中真行: 鋳造工学 **72** (2000) 530
- 8) 森中真行, 豊田充潤: 鋳造工学 **88** (2016) 332
- 9) 森中真行, 豊田充潤: 鋳造工学 **86** (2014) 703
- 10) 森中真行, 豊田充潤: 鋳造工学 **85** (2013) 262
- 11) 森中真行: 鋳造工学 **73** (2001) 331
- 12) 森中真行, 豊田充潤: 鋳造工学 **84** (2012) 334
- 13) J. H. Li, M. Z. Zarif, M. Albu, B. J. McKay, F. Hofer, P. Schumacher: Acta Materialia **72** (2014) 80
- 14) 森中真行: 鋳造工学 **75** (2003) 325
- 15) 森中真行, 豊田充潤: 鋳造工学 **86** (2014) 823
- 16) 森中真行, 豊田充潤: 鋳造工学 **90** (2018) 17
- 17) 森中真行, 豊田充潤: 鋳造工学 **91** (2019) 287
- 18) 菅野利猛: 鋳造工学 **96** (2024) 191
- 19) 茂谷宗明, 前原一仁, 泉聰, 森中真行: 鋳造工学 **93** (2021) 81
- 20) L. Bäckerud, G. Chai, J. Tamminen: SOLIDIFICATION CHARACTERISTICS OF ALUMINUM ALLOYS, Vol. 2 (Foundry Alloys) (1990) (AFS/SKANALUMINIUM)
- 21) 北岡山治: 鋳造工学 **87** (2015) 526