

技術報告

Sr改良したADC12合金鋳物の機械的性質に及ぼす
Feの影響

森中寿真*

安田誠*

森中真行*

渡邊直也*

深見尚男*

西谷宗明*

Technical Paper

J. JFS, Vol. 97, No. 5 (2025) pp. 304 ~ 310

DOI : 10.11279/jfes.97.304

Effect of Fe on Mechanical Properties of Sr Modified JIS
ADC12 Alloy CastingsKazuma Morinaka*, Mayuki Morinaka*, Hisao Fukami*²
Makoto Yasuda*, Naoya Watanabe*² and Muneaki Akaneya*²

Demands are growing stronger for the development of ADC12 alloy for ductile die casting. In this study, we attempted to clarify the effect of 0.06-1.28% Fe on the mechanical properties of ADC12 alloy with oxide removal and Sr addition in a Cu mold ingot. The results obtained are as follows.: 1) The tensile strength was about 250 MPa when the Fe content was 0.61% or less, but was low at about 200 MPa when the Fe content was 0.81% or more. The 0.2% proof stress increased slightly from 105 MPa to about 120 MPa with increasing Fe content. Elongation was high at about 9% when the Fe content was 0.61% or less, but decreased to about 2% when the Fe content was 0.81% or more. 2) The morphology of the Fe compounds was block-like when the Fe content was 0.61% or less, but plate-like when the Fe content was 0.81% or more. 3) When the Fe content was 0.61% or less, the Fe compounds were ternary eutectic (Al-Si-Fe compounds), and their crystallization temperature was lower than the Al-Si binary eutectic temperature. When the Fe content was 0.81% or more, the eutectic Fe compounds were ternary eutectic of Al-Si-Fe compounds. The crystallization temperature of the single-phase Fe compounds was higher. 4) These findings clarified that the Sr-added ADC12 alloy has an Fe content that changes the microstructure, and that the mechanical properties also change significantly depending on the Fe content.

Keywords : ADC12 alloy, Sr modified, Fe compounds, mechanical properties, thermal analysis, solidification sequence

1. 緒 言

電気分解により精錬された金属アルミニウム¹⁾の利用は高純度を必要とする展伸材から始まり、鋳物材を経て最終的にダイカスト材の95%ほどの使用量を占めるADC12合金となる。さらに何度もリサイクルされることから、ADC12合金は地球環境に優しい優等生の材料と言える。鋳物材のうち、アルミニウムホイールに代表されるAC4CH合金はかつて1次合金であったものの、近年ではスクラップが添加される場合がある。そのため、Feが規格上限の0.20%に増加した合金に関して、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⁾。また、Feが0.18%に増加した合金に関して、ひけ性が悪化した例が報告されている³⁾。

近年では地球温暖化、SDGs、リサイクルなどの観点から、可能であればADC12合金を車体部品などにも使用したいという要求がある。この場合、ある程度の延性が求められ

ることから、Fe化合物の晶出量を低減させる必要がある。しかしながら、Fe量を何%以下にすれば良いかは必ずしも明確でない。これに関する初期(1966年)の優れた研究として、新塊ADC12合金のFe量を変量させてダイカストした森永ら⁴⁾による報告がある。それによるとFe量を0.31%から0.93%に増加させた場合、引張強さは260MPa程度のままであったものの、伸びは2.8%から1.4%に低下することを明らかにした。ただし、この伸びの値はそもそも低いレベルにある。現在、延性ダイカスト⁵⁾には改良処理が施されるものの、普通ダイカストには当時も今も改良処理を施さないためである。

Pacz⁶⁾が1921年に発明した改良処理は、Naが最初に実用化された。しかしながら、効果の持続時間が短いことや、黒鉛るつぼを侵食しやすいなどの欠点があった。そこで、永久改良元素と呼ばれたSbが実用化された。しかしながら改良効果が弱いことや、ヨーロッパの環境規制などにより使用にくくなったり、そこで1980年代以降は改良効果が

受付日：令和6年10月28日、受理日：令和7年1月9日 (Received on Oct. 28, 2024; Accepted on Jan. 9, 2025)

* (株)MRDC MRDC Ltd.

*2 (株)アイシン AISIN CORPORATION

強い上に、持続時間が比較的長いSrが主流になった⁷⁾。ただし、Srは水素を吸収しやすいことからポロシティが形成されることや⁸⁾、溶湯中の酸化物量が増加することから⁹⁾、期待したほどの伸びは得られない場合があった。しかしながら、改良処理時にGBFとフラックスを併用すると、溶湯中の酸化物量が増加しにくいことが報告された¹⁰⁾。そして、Silafont 36合金¹¹⁾の実用化を契機として、延性ダイカストには鉄物の場合と同様にGBFとフラックスとSr改良処理を合わせて使用すると効果があるとの認識が広がっていった⁵⁾。しかしながら、延性ダイカスト用にSr添加とフラックス処理を行ったADC12合金の機械的性質に及ぼすFeの影響は明らかになっていない。

そこで本報では、不純物を含まない母合金で溶製したADC12合金に対して、Sr添加とフラックス処理を行った溶湯を舟形に鉄造した。得られた鉄塊から切り出した試験片を用いて、機械的性質に及ぼすFeの影響を調査した。

2. 実験方法

2.1 合金の溶製

添加目標値がAl-1.6%Cu-9.6%Si-0.3%Mn-0.015%Srの合金に対して、Feを0.06~1.28%の間で6水準に変量させた。これらの供試合金はTable 1に示すADC12合金の類似規格からわかるように、いずれもADC12合金の規格範囲内にある。溶解原料は99.9%Al及びAl-30%Cu, Al-25%Si, Al-5%Fe, Al-10%Mn, Al-10%Srの各母合金であった。これらを合計で2kgになるように配合し、電気炉内に設置した10番の黒鉛るつぼ内において740°Cで溶解した。溶解後、溶湯表面に生成した酸化物を除去した。続けて塩化物が主体のフラックスを0.5%添加した。これは適量のNaClとKClを組み合わせるとともに、ドロスがドライになるように少量のふっ化物と酸化剤を配合したものである。ダイカスト用に開発されたことから630°Cの低温でも使用可能である。1分間の攪拌を行った際、煙と臭いはほとんど生じなかった。形成されたドライなドロスを溶湯から除去した後、20分間の沈静を行うとともに溶湯温度を720°Cに低下させた。

Table 1 Comparison of test ADC12 alloy with similar standards for JIS alloys.

供試ADC12合金とJIS合金における類似規格の比較。

	Cu	Si	Fe	Zn	Mg	Mn	Ni	Ti
Specimens	1.6	9.7	0.06-1.28	<0.01	<0.01	0.3	<0.01	<0.01
ADC12	1.5-3.5	9.6-12.0	<1.3	<1.0	<0.3	<0.5	<0.5	<0.30
ADC10	2.0-4.0	7.5-9.5	<1.3	<1.0	<0.3	<0.5	<0.5	<0.30
AC4B	2.0-4.0	7.0-10.0	<1.0	<1.0	<0.50	<0.50	<0.35	<0.20

2.2 鉄型への鉄造

Fig. 1に示す形状の室温のCu舟型に対して、端部の低い位置から720°Cの溶湯を静かに注湯した。Cu舟型を使用した理由はダイカストの冷却速度に近づけるためである。また、冷却曲線を採取するために、Fig. 2に示す室温

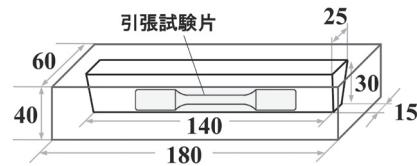


Fig. 1 Size of Cu mold (mm) and cutting position of tensile test specimen.
Cu舟形のサイズ (mm) と引張試験片の切出し位置。

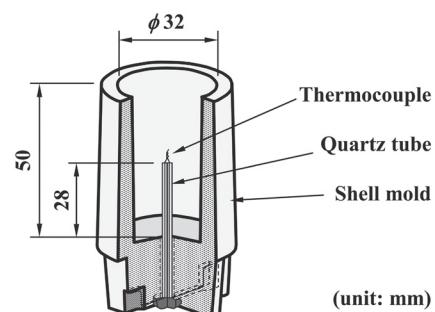


Fig. 2 Schematic drawing of thermal analysis cup.
熱分析容器。

のシェル製の熱分析容器¹²⁾に注湯を行った。その際、注湯量と注湯温度（液相線温度からの加熱度）がなるべく一定になるように留意した。シェル鋳型を使用した理由は、Fe化合物が晶出する際の微小な凝固潜熱を計測するためである。シェル鋳型の冷却速度はCu舟型と異なるものの、引張試験の結果やミクロ組織の観察結果との関係は維持されている¹³⁾。

2.3 機械的性質の測定

Cu舟型において採取した鉄塊をFig. 3に示す形状の試験片に機械加工した。F材のまま室温において1mm/min.のひずみ速度で引張試験を実施した。

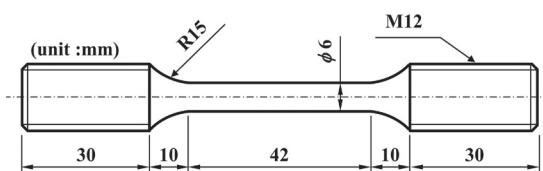


Fig. 3 Schematic drawing of tensile test specimen.
引張試験片の形状。

2.4 ミクロ組織と化学成分

引張試験のチャック部におけるミクロ組織を観察した。0.81%Fe合金についてはSEM/EDXマッピング分析を実施した。化学成分の分析は専用の金型に注湯した鉄塊を対象として、発光分光分析法により実施した。

2.5 熱分析

熱分析容器において1秒ごとに採取した冷却曲線から、Fe化合物の晶出温度の測定を試みた。一定の状態で冷却

されている溶湯において凝固潜熱が放出されると、温度停滞や復熱が生じる。この場合、時間微分することにより、その温度変化を捉えることができる。そこで、変化し始めた時点の温度を晶出温度とみなした。

3. 実験結果

3.1 化学成分

化学成分の分析結果を Table 2 に示す。添加した Cu, Si, Fe, Mn はほぼ目標値の通りであった。また、新塊と母合金だけを配合したことから Zn, Mg などの不純物はほとんど含まれていなかった。そこで以降は本合金を ADC12V と称することにする。微量元素に関して、P は 0.0005 ~ 0.0010% の範囲内に、また Sr は 0.0120 ~ 0.0158% と適切な範囲内¹⁴⁾ にあった。

Table 2 Analysis results of chemical composition of ADC12 alloy (%).

供試 ADC12 合金の化学成分の分析結果 (%).

	Cu	Si	Fe	Zn	Mg	Mn	Ni	Ti
0.1%Fe	1.64	9.60	0.06	<0.01	<0.01	0.27	<0.01	<0.01
0.3%Fe	1.74	9.62	0.32	<0.01	<0.01	0.34	<0.01	<0.01
0.6%Fe	1.58	9.50	0.61	<0.01	<0.01	0.29	<0.01	<0.01
0.8%Fe	1.75	9.68	0.81	<0.01	<0.01	0.33	<0.01	<0.01
1.0%Fe	1.58	9.66	1.05	<0.01	<0.01	0.33	<0.01	<0.01
1.3%Fe	1.78	9.72	1.28	<0.01	<0.01	0.29	<0.01	<0.01

	Pb	Sn	Cr	Bi	Na	Ca	Sr	P
0.1%Fe	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.0001	<0.0001	0.0145	0.0009
0.3%Fe	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.0001	<0.0001	0.0121	0.0007
0.6%Fe	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.0001	<0.0001	0.0120	0.0010
0.8%Fe	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.0001	<0.0001	0.0120	0.0008
1.0%Fe	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.0001	<0.0001	0.0113	0.0008
1.3%Fe	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.0001	<0.0001	0.0158	0.0010

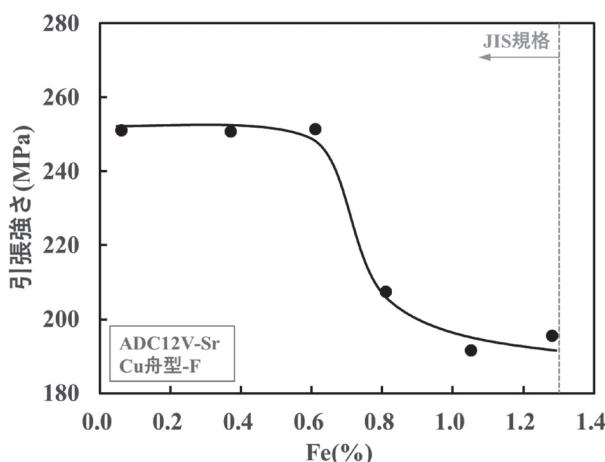


Fig. 4 Effect of Fe on tensile strength of ADC12V-Sr alloy.
ADC12V-Sr 合金の引張強さに及ぼす Fe の影響.

3.2 機械的性質

引張強さの測定結果を Fig. 4 に示す。Fe 量が 0.61% 以下の場合、引張強さはいずれも 250MPa 程度であった。しかしながら Fe が 0.81% に増加すると、引張強さは 208MPa に低下した。さらに Fe 量が 1.05% 及び 1.28% に増加しても 195MPa 程度とわずかな低下であった。Fig. 5 は 0.2% 耐力の測定結果を示している。0.2% 耐力は Fe 量の増加とともに 105MPa から 120MPa 程度まで微増した。伸びの測定結果を Fig. 6 に示す。Fe 量が 0.61% 以下の場合の伸びは 9% 程度と高い値であった。しかしながら、Fe 量が 0.81% 以上の場合の伸びは 2% 程度と低い値であった。

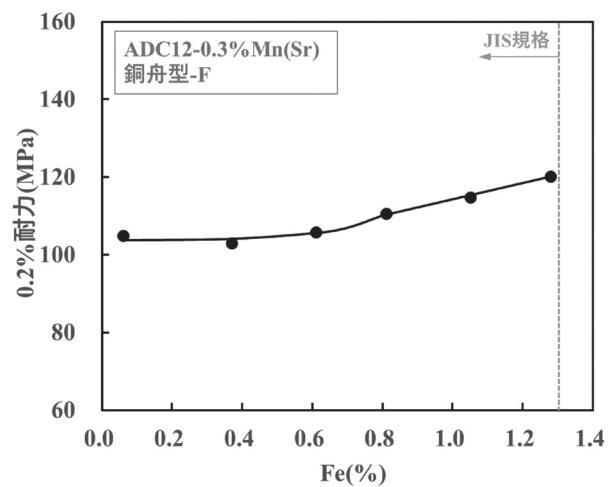


Fig. 5 Effect of Fe on 0.2% proof stress of ADC12V-Sr alloy.
ADC12V-Sr 合金の 0.2% 耐力に及ぼす Fe の影響.

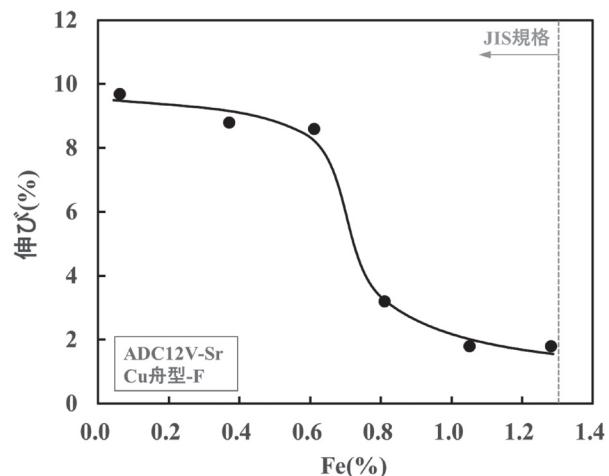


Fig. 6 Effect of Fe on elongation of ADC12V-Sr alloy.
ADC12V-Sr 合金の伸びに及ぼす Fe の影響.

3.3 ミクロ組織

Fe 量が 0.06% のミクロ組織を Fig. 7 に示す。デンドライト状の初晶 α Al 相及び Sr の効果¹⁵⁾により微細な棒状となつた共晶 Si 相が視野のほとんどを占めていた。また、

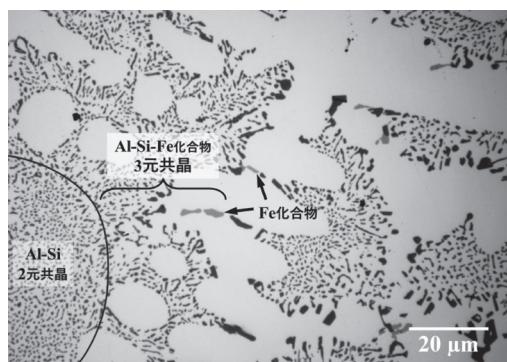


Fig. 7 Microstructure of ADC12V-Sr-0.06%Fe alloy.
After solidification of the Al-Si binary eutectic, the residual liquid phase formed a ternary eutectic of Al-Si-Fe compounds.
ADC12V-Sr-0.06%Fe合金のミクロ組織。Al-Si 2元共晶の凝固後、残留液相はAl-Si-Fe化合物の3元共晶を形成した。

酸化物は調査した視野においては観察されなかった。Fe化合物は図中に矢印で明記したように、Al-Si 2元共晶セルの隙間¹⁶⁾と思われる位置において、微小な塊状で少量が観察された。0.32%Fe合金のミクロ組織もほとんど同様で、Fe化合物はFig. 8に矢印で示すようにAl-Si 2元共晶セルの隙間と思われる位置に、Al-Si-Fe化合物の3元共晶として少量が観察された。0.61%Fe合金のFe化合物はFig. 9に示すように面積(体積)が増加していた。

一方、Fe量を0.81%に増加させると、Fe化合物の形態は一変した。すなわち、Fig. 10に矢印で示すようにAl-Si 2元共晶のセルとは無関係になり、粗大な板状を呈していた。Fig. 11はSEM像とEDXマッピング像である。粗大な板状の晶出物は単相のFe化合物であった。また、周辺に散在する微小なFe化合物はAl-Si-Fe化合物の3元共晶であった。

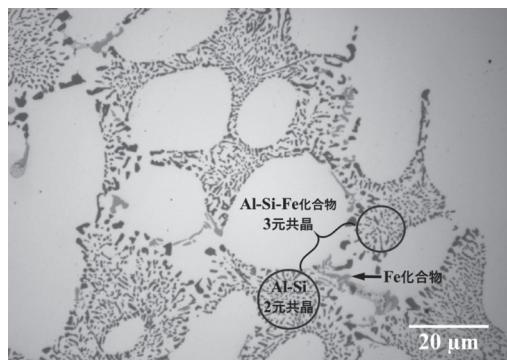


Fig. 8 Microstructure of ADC12V-Sr-0.32%Fe alloy.
In the gaps between the Al-Si binary eutectic cells that grew perpendicular to the paper surface, the residual liquid phase formed a ternary eutectic of Al-Si-Fe compounds.
ADC12V-Sr-0.32%Fe合金のミクロ組織。紙面の垂直方向に成長したAl-Si 2元共晶セルの隙間で、残留液相はAl-Si-Fe化合物の3元共晶を形成した。

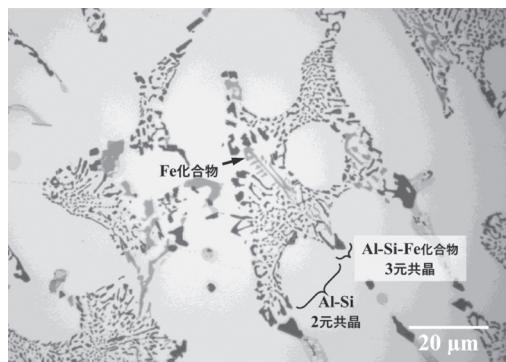


Fig. 9 Microstructure of ADC12V-Sr-0.61%Fe alloy.
In the gaps between the Al-Si binary eutectic cells that grew parallel to the plane of the paper, the residual liquid phase formed a ternary eutectic of Al-Si-Fe compounds.
ADC12V-Sr-0.61%Fe合金のミクロ組織。紙面の平行方向に成長したAl-Si 2元共晶セルの隙間で、残留液相はAl-Si-Fe化合物の3元共晶を形成した。

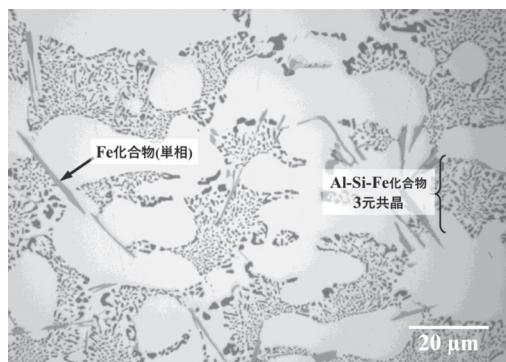


Fig. 10 Microstructure of ADC12V-Sr-Sr-0.81%Fe alloy.
After the coarse Fe compounds solidified, the ternary eutectic of Al-Si-Fe compounds solidified.
ADC12V-Sr-Sr-0.81%Fe合金のミクロ組織。粗大なFe化合物が凝固した後、Al-Si-Fe化合物の3元共晶が凝固した。

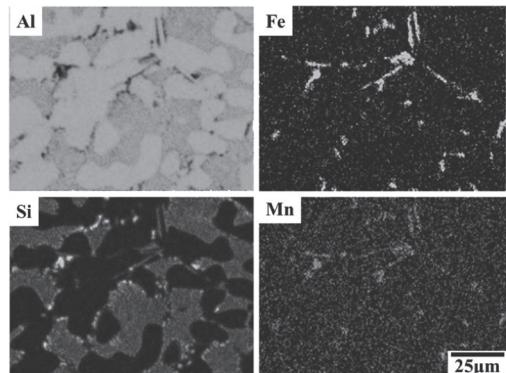


Fig. 11 SEM image and EDX mapping image of ADC12V-Sr-Sr-0.81%Fe alloy.
The coarse plate-like phase is Fe compounds.
ADC12V-Sr-Sr-0.81%Fe合金のSEM像とEDXマッピング像。粗大な板状の相はFe化合物である。

さらにFe量を1.05%に増加させると、Fig. 12に示すように板状のFe化合物が組織のほとんどを占めるようになった。そして規格の上限近くの1.28%になると、Fig. 13に示すように板状のFe化合物が実質的な初晶として成長していた。そのため、(初晶) α Al相は板状のFe化合物どうしの間において、デンドライト状に成長していた。

以上よりFe化合物の形態は、Fe量が0.61%以下の場合には塊状であったものの、Fe量が0.81%以上の場合は板状であった。

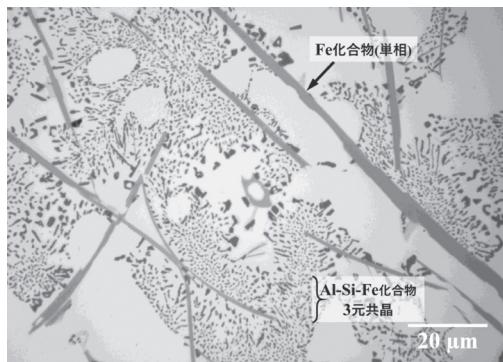


Fig. 12 Microstructure of ADC12V-Sr-1.05%Fe alloy. After the coarse Fe compounds solidified, the ternary eutectic of Al-Si-Fe compounds solidified.

ADC12V-Sr-1.05%Fe合金のミクロ組織。粗大なFe化合物が凝固した後、Al-Si-Fe化合物の3元共晶が凝固した。

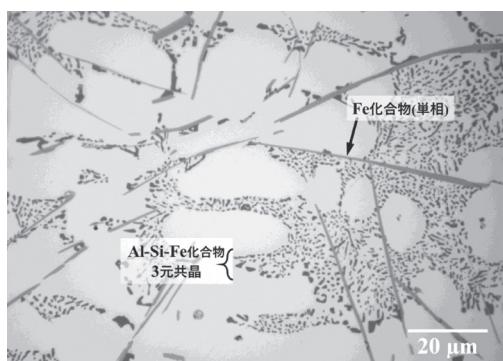


Fig. 13 Microstructure of ADC12V-Sr-1.28%Fe alloy. After the coarse Fe compounds solidified, the ternary eutectic of Al-Si-Fe compounds solidified.

ADC12V-Sr-1.28%Fe合金のミクロ組織。粗大なFe化合物が凝固した後、Al-Si-Fe化合物の3元共晶が凝固した。

3.4 热分析(冷却曲线)

Fig. 14～Fig. 17は0.32%Fe合金、0.61%Fe合金、0.81%Fe、1.05%Fe合金の冷却曲线とその微分曲线である。図中には初晶温度(T_L)、Al-Si 2元共晶温度(T_E)、Al-Si-Cu 3元共晶温度(T_{E3})を明記した。Fe量が増加すると、初晶温度(T_L)はわずかに低下したもの、Al-Si 2元共晶温度(T_E)とAl-Si-Cu 3元共晶温度(T_{E3})はほとんど変化しなかった。

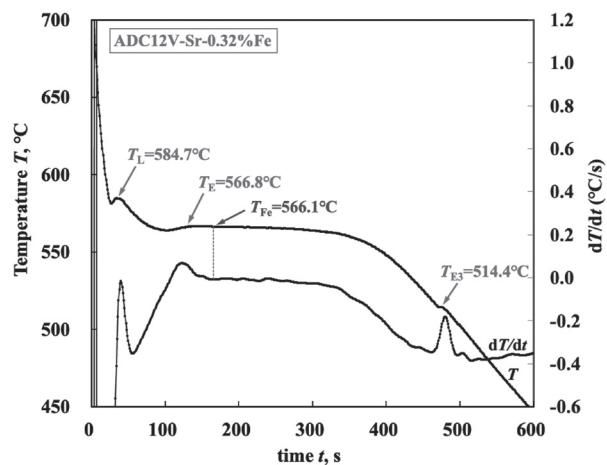


Fig. 14 Cooling curve and its derivative of ADC12V-Sr-0.32%Fe alloy.
ADC12V-Sr-0.32%Fe合金の冷却曲線とその微分曲線。

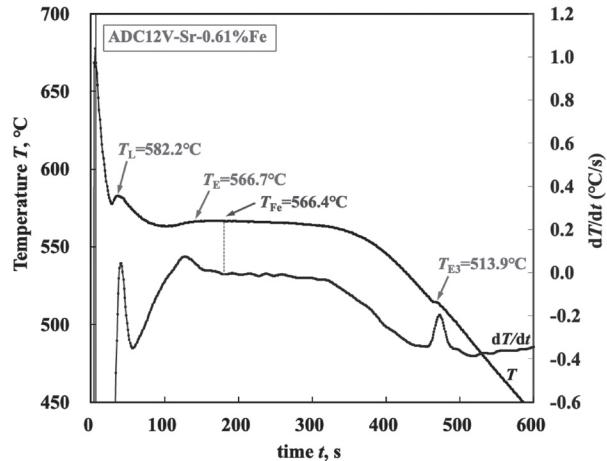


Fig. 15 Cooling curve and its derivative of ADC12V-Sr-0.61%Fe alloy.
ADC12V-Sr-0.61%Fe合金の冷却曲線とその微分曲線。

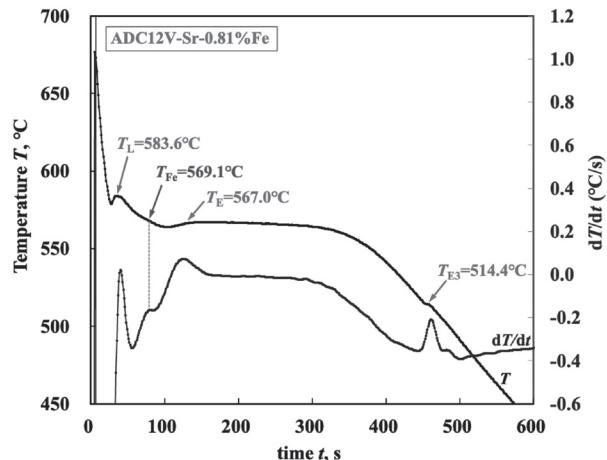


Fig. 16 Cooling curve and its derivative of ADC12V-Sr-0.81%Fe alloy.
ADC12V-Sr-0.81%Fe合金の冷却曲線とその微分曲線。

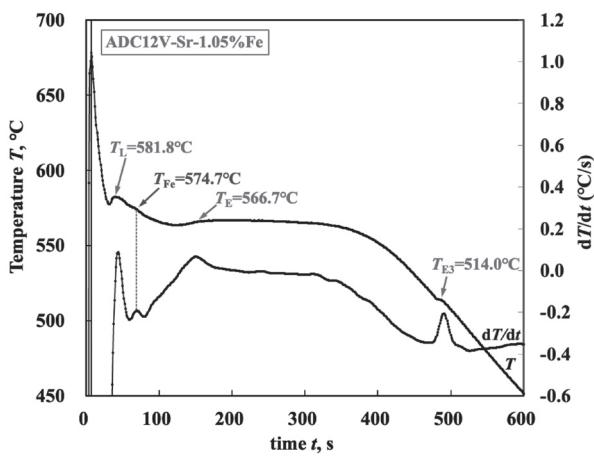


Fig. 17 Cooling curve and its derivative of ADC12V-Sr-1.05%Fe alloy.
ADC12V-Sr-1.05%Fe合金の冷却曲線とその微分曲線.

Fe化合物の晶出温度に関して、Fig. 15に示した0.32%Fe合金とFig. 16に示した0.61%Fe合金は明確でなかった。一方、0.81%Fe合金におけるFe化合物の晶出温度(T_p)は、Fig. 17に示したようにAl-Si 2元共晶温度(T_E)よりも高くて明瞭であった。

4. 考 察

4.1 Fe化合物の晶出温度

Fig. 15に T_E と明記した温度においてAl-Si 2元共晶が晶出し始めると、残留液相中のFe濃度が上昇し、やがて局部的にはFe化合物が晶出する濃度に達した。そこで、Al-Si 2元共晶温度とFe化合物(Al-Si-Fe化合物の3元共晶)の晶出温度の区別を目的に、本報では便宜上、上下を繰り返している共晶温度における高い側の温度をAl-Si 2元共晶の晶出温度(566.8°C)とみなし、低い側の温度をFe化合物の晶出温度(566.1°C)とみなした。Fig. 15に示した0.61%Fe合金も同様に低い側の温度を566.4°Cとみなした。

一方、0.81%Fe合金におけるFe化合物の晶出温度(T_p)は、Fig. 16に示したようにAl-Si 2元共晶温度(T_E)よりも高くて明瞭であったことから、微分曲線における変曲点から569.1°Cを得た。また、1.05%Fe合金におけるFe化合物の晶出温度もFig. 18に示したように同様であったことから、微分曲線における変曲点から574.7°Cを得た。

4.2 Al-7%Si合金及びADC12V-Sr合金のFe断面状態図

Fig. 18の(A)はLiangら¹⁷⁾の熱力学計算による純Al-7%Si-Fe合金のFe断面状態図である。また、Fig. 18の(B)は本合金(Al-9.6%Si-1.6%Cu-0.3%Mn)におけるFe断面状態図である。(A)におけるN点(0.3%Fe-575.7°C)は、B(本合金)におけるN*点(0.7%Fe-566.7°C)と見積もられ、両者の差異はSi量、Cu量、Mn量による影響と考えられた。

本合金におけるFe化合物の晶出温度は、Fe量が0.61%まではごくわずかな上昇であったものの、0.81%以上になると急激に上昇した。凝固する際に生じる相の形成順序

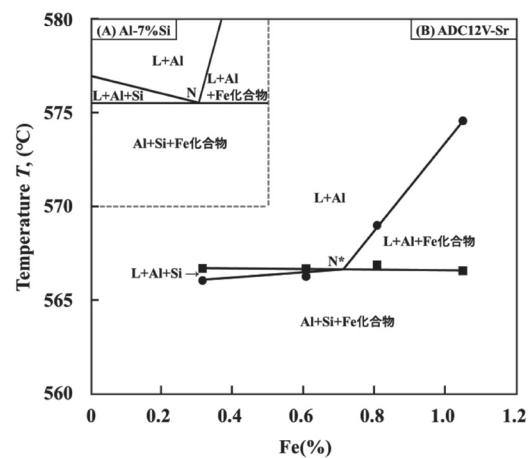
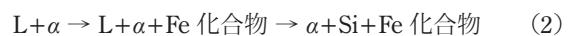


Fig. 18 Phase diagram of Fe section of Al-7%Si alloy (A) and ADC12V-Sr alloy (B).
(A) Al-7%Si合金と(B) ADC12V-Sr合金のFe断面状態図.

は、Fe量が0.61%以下の場合には(1)式に示す通りと推察できる。



他方、Fe量が0.81%以上の場合、凝固相の形成順序は(2)式に示すように、Fe化合物とAl-Si 2元共晶が入れ替わっていた。



さらにFe量が1.2%程度を超えると、Fe化合物が溶湯中で実質的な初晶として成長し、溶湯中を自由に成長することから粗大な板状を呈したものと考えられる。すると機械的性質は著しく低下するものと思慮される。

従来からSrを添加しない合金において、Fe量を増加させるとFe化合物の量が増加することにより、引張強さと伸びが低下することが一般的に知られていた。しかしながらSrを添加した本実験によると、Fe量が0.61%から0.81%に増加した時点で、Fe化合物の形態が塊状から板状に変化するとともに、引張強さと伸びが顕著に低下することが明らかになった。この現象に対応していたのは、前述したように晶出相の順序³⁾であった。

以上より、Srを添加したADC12合金にはミクロ組織が変化するFe量が存在することと、そのFe量を起点として機械的性質も大きく変化することが明らかになった。

5. 結 言

本報では酸化物の除去とSrを添加したADC12合金の機械的性質に及ぼす0.06~1.28%のFeの影響をCu舟型鉄塊において明らかにすることを試みた。得られた結果は次のとおりである。

1) 引張強さは、Fe量0.61%以下では250MPa程度であったが、Fe量0.81%以上では200MPa程度と低かった。0.2%耐力はFe量の増加とともに105MPaから120MPa程度に微増した。伸びはFe量0.61%以下では9%程度と高かったが、Fe量0.81%以上では2%程度と低くなった。

- 2) Fe 化合物の形態は、Fe 量 0.61% 以下では塊状であったものの、Fe 量 0.81% 以上では板状であった。
- 3) Fe 量 0.61% 以下の場合の Fe 化合物は 3 元共晶 (Al-Si-Fe 化合物) であったことから、その晶出温度は Al-Si 2 元共晶温度よりも低かった。Fe 量 0.81% 以上の場合、共晶の Fe 化合物は Al-Si-Fe 化合物の 3 元共晶であった。单相の Fe 化合物の晶出温度はそれよりも高かった。
- 4) 以上より、Sr を添加した ADC12 合金にはミクロ組織が变化する Fe 量が存在することと、その Fe 量を起点として機械的性質も大きく变化することが明らかになった。

参考文献

- 1) 松村浩幸：までりあ **60** (2021) 399
- 2) 嶋津聰、難波拓未、才川清二、大城直人、岡由幸：铸造工学全国講演大会講演概要集 181 (2023) 10
- 3) 森中寿真、森中真行、佐藤良輔、渡邊渚、木村有貴：铸造工学 **96** (2024) 586
- 4) 森永卓一、高橋恒夫、嵯峨常生：铸物 **38** (1966) 312
- 5) 森中真行：型技術 **35** (2020) 6, 23
- 6) A. Pacz: U. S. Patent No. 1387900 (1921)
- 7) 日本铸物协会：研究報告 **68** (1994)
- 8) 松原弘美、品田與志榮、加藤銳次：軽金属 **42** (1992) 555
- 9) 上野博志、萩野谷生郎：铸物 **66** (1994) 205
- 10) 森中真行：铸造工学 **76** (2004) 897
- 11) 渡邊修一郎、R. Franke：铸造工学 **79** (2007) 297
- 12) 森中真行、飯牟礼貴志、仁科芳彦、豊田充潤：铸造工学 **92** (2020) 28
- 13) 豊田充潤、森中真行、戸田裕之：铸造工学 **86** (2014) 832
- 14) 森中真行、豊田充潤：铸造工学 **91** (2019) 280
- 15) 森中真行：铸造工学 **85** (2013) 508
- 16) 森中真行、豊田充潤：铸造工学 **84** (2012) 81
- 17) S-M Liang, R. Schmid-Fetzer: Metallurgical and Materials Transactions A, **45** (2014) 5308