技術報告

# Sr 改良した Al-8% Si-0.4% Cu-0.4% Mg 合金溶湯の熱分析 技術

森中真行\* 豊田充潤\*

**Technical Paper** J. JFS, Vol. 89, No. 10 (2017) pp. 638 ~ 644

# Thermal Analysis Technique of Al-8%Si-0.4%Cu-0.4%Mg Alloy Modified by Sr

# Mayuki Morinaka\* and Michihiro Toyoda\*

Al-Si alloys are excellent in castability. However, the crystalized eutectic Si phase of this alloy is coarse and brittle. Therefore, modification treatment such as addition of Sr is carried out to enhance toughness. In this report, a thermal analysis technique to measure the degree of undercooling is introduced as a method to analyze the pre-casting process in order to confirm the effects of modification treatment. In the case of Al-8%Si-0.4%Cu-0.4%Mg alloy, which is one of the analyzed materials, it is determined to have been modified if the eutectic temperature shown by thermal analysis is 566°C or less, and not modified if 568°C or higher. In addition, if the temperature ranges between 566 and 568°C, Sr is added within an amount which will not cause over-modification of the structure, after having confirmed the values of P and Sr by spectro emission analysis.

Keywords : A1-Si alloy, Sr modification, thermal analysis, eutectic temperature, undercooling

# 1. 緒 言

高強度アルミニウム合金の歴史は、Wilm<sup>1)</sup>により発明 されたジュラルミンから始まったものとされている<sup>2)</sup>.こ の合金は展伸材であることから、鋳型の拘束がないスラブ やビレットに鋳造された後に形状を付与される.そして, 優れた機械的性質が発揮されている.しかし、この合金を ネットシェイプの鋳型に鋳造した場合、熱間割れや内びけ などの鋳造欠陥が生じやすい. そこで, なるべく鋳造欠陥 を回避しながら優れた機械的性質を得るため, AC4CH 合 金に代表される亜共晶 Al-Si 合金が開発された. この合金 のミクロ組織は、初晶 α-Al 相と共晶 α-Al 相および共晶 Si 相により形成されている.この合金に応力を与えた場合, 初晶および共晶の α-Al 相は塑性変形能を有することから, 容易に変形することができる. しかしながら, 共晶 Si 相 は塑性変形能に極めて乏しいことから変形することがで きない.このため,共晶 Si 相は容易に破壊,あるいは共 品 α-A1 相との界面で剥離する.要するに脆性である.こ れを緩和するためには、共晶 Si 相を微細にする必要があ る. 何故なら, 共晶 Si 相などの粒子が損傷しない応力  $\sigma$ は (1)式<sup>3)</sup> で示されることから, 粒子のサイズ d が微細で あれば,損傷しない応力σは高くなるものと説明されて

いるからである.

 $\sigma = (1/q)(6Ev/d)^{1/2}$ ここで、qは応力集中係数、Eは粒子のヤング率、vは粒

子の表面エネルギー, *d* は粒子のサイズである.よって, 共晶 Si 相の合計の体積が同じであっても,それらが微細 な場合には損傷しにくいものと理解される.

共晶 Si 相を微細にするためには, P量の低い溶湯を用 意した上で, Sr などの改良元素<sup>4)</sup> を添加する必要がある. このため, 既報<sup>5)</sup>では低 P 溶湯の製造技術を述べるととも に, Sr を添加する溶湯処理と, その効果(改良/非改良) を確認するための炉前分析の概要を紹介した. その中で, 凝固時の冷却曲線を観察して過冷の程度を測定する熱分 析法(以下,単に熱分析法と記す)は,発光分光分析法よ りも迅速性に優れていることを述べた. 炉前分析が迅速性 に劣ると,添加した Sr は酸化して減耗するため<sup>6)</sup>,極端 に言えば結果が判明した頃には,改良効果が無くなってい る可能性がある. また, P は Sr, Na, Ca などの複数の改 良元素との間に相互作用が存在する. このため,改良/非 改良は発光分光分析法などによる分析値だけでは決まり にくい現象と考えられている<sup>7)</sup>. よって,炉前においては, 熱分析法を上手く利用することが望まれる.

ところで、熱分析法は古くから用いられている手法であ

る. その比較的初期の段階から, 共晶温度と改良処理の 関係に興味が持たれた. 1966 年の Crosley ら<sup>8)</sup>の報告によ ると, 共晶組織が非改良の場合, 共晶凝固時の過冷が小 さいとともに、AIP 粒子が観察された.他方、共晶組織が 改良の場合には、共晶凝固時の過冷が6~8℃と大きくな るとともに、AIP 粒子は観察されなかった. 1984 年には Gallons ら<sup>9)</sup>が, 改良処理は先ず AIP の核生成能を中和し, 次に共晶の成長機構を変化させていると考え、共晶温度は 成長機構の変化を示していると述べた. すなわち, 非改良 時には共晶の過冷が小さいのに対し、改良時には Croslev ら<sup>8)</sup>の報告と同様に6℃以上の大きな過冷を示すと述べた. Whaler<sup>10)</sup> は、P 量が 4 ppm の A356 (AC4CH) 合金に、Sr 量を変化させながら共晶温度を測定するとともに共晶組 織を調査した.その結果,共晶温度がやはり6℃以上と大 きな過冷を示した場合、共晶組織は改良されていることを 報告した. さらに, P 量を増加させた場合についても調査 を行った. それらより, Sr/P比が 3.6 の場合には非改良で あるものの, 5.2 になると改良であることを報告した. そ して、Sr と P の化学量論比 4.2 がしきい値になる可能性が 高いと考察した. また, Apelian ら<sup>11)</sup>は, Mg 量により変 化するものの,A356 合金においては共晶温度がおおよそ 568℃以下の場合に改良組織を示すことを報告した。1990 年代以降も改良処理と共晶温度の関係<sup>12)</sup>に興味が持たれ, Menk ら<sup>13)</sup>はポイントを抑えれば、共晶温度から共晶組織 を判定することは可能であると述べた.

以上より,熱分析法による改良/非改良の判定は可能と 思われるが,次の3つの問題点が指摘される.すなわち,(1) 共晶凝固時に生じる6℃程度の過冷の意味が説明されてい ない.(2)実用の技術として抑えるべきポイントが開示さ れていない.(3)A356(AC4CH)合金におけるしきい値は 経験的に示されているものの,それ以外の合金のしきい値 が検討されていない.そこで本報告では,改良/非改良の 判定原理(過冷)の仮説を述べた後,技術ポイントを紹介し ながら,対象とする合金のしきい値の検討を行った.最後に, 鋳造現場での運用方法と実績について簡単に紹介した.

#### 2. 改良/非改良の判定原理(過冷の解釈)

改良/非改良の判定を行う際の過冷の解釈について,著 者の考え方を述べる.通常の合金には7ppm 程度の Pが 含まれている<sup>14)</sup>. P は溶湯中で AIP を形成しているものと 報告されている<sup>15)</sup>. AIP は Si 相と格子定数が酷似してい ることから,共晶セルの核物質になるものと認識されてい ることから, 共晶セルの核物質になるものと認識されてい る<sup>16)</sup>. このため,小さな過冷でも共晶凝固時に多くの共晶 セルが容易に核生成されることが知られている.核生成し た共晶セルは液相中に浮遊しているような状態で存在し ているものと推察され<sup>17)</sup>,等軸状に成長する際に凝固潜熱 は周囲の過冷した液相に排出されて,その液相を介して鋳 型壁に伝えられるものと考えられる.このように,凝固潜 熱の伝達は間接的である.よって,共晶凝固時の過冷は, 比較的小さいものと考えられる.この場合,ひとつの共 晶セルの成長速度は遅くなるものと推察される.また,Si 原子が拡散できる時間が長くなることから,共晶Si相間 隔は広くなることが報告されている<sup>18)</sup>.そして,共晶Si 相のサイズ(巾)は2~4μm程度と大きくなりやすい<sup>19)</sup>.

一方, この合金に Sr などの改良元素が添加されると, P は AIP ではなく、 $Sr_3P_2$  を優先的に形成するものと報告され ている<sup>20)</sup>. この場合, Sr<sub>3</sub>P<sub>2</sub>はSi相と格子定数が大きく異 なることから, Si 相を核生成しないものとされている<sup>21)</sup>. このため、鋳型壁の接触面などにおいて、熱的過冷により 核生成された共晶セルが、内部に向かって並んで柱状に成 長するものと考えられている<sup>21)</sup>.この際,凝固潜熱は主に 柱状の共晶セル自身を通じて、直接的に鋳型壁に伝えられ るものと思われる.よって,共晶セルは比較的速く成長す るものと推察される.このような場合,過冷が大きくなる ことが知られている<sup>22)</sup>.また,自由エネルギーΔGは過冷  $\Delta T$ に比例することが知られている ( $\Delta G = -\Delta S_f \Delta T$ ). する と, 過冷が大きくなり, やがて増加した自由エネルギーが 界面エネルギーと平衡するものと推察される. すると, 共 晶 Si 相の表面は必ずしも界面エネルギーの低い(111)面 でなくてもよいものと類推される. このため, Si 原子の 付着が容易な(110) 面あるいは(100) 面が優先的に成長 するものと推察される<sup>23)</sup>. これらの面はノンファセットで あることから、付着する Si 原子は隣り合うよりも、離れ る方が安定であると思われる. すると, 容易に枝分かれが 生じて数百 nm 程度に微細化されるとともに、棒状化しや すくなるものと考えられる. 共晶 Si 相が微細化した場合, 共晶 Si 相と共晶 α-Al 相の界面積は増加している. この増 加した界面エネルギーは、過冷により増加した自由エネル ギーと平衡したものと考えることができる.以上より,6℃ 程度と比較的大きな過冷により、改良組織が得られるもの と解釈される.

この解釈をもとにして、過冷の程度により改良/非改良 を判定することが本技術の原理である.また、炉前で過冷 の程度を判定するためには、判定のためのしきい値を設定 する必要がある.そして、共晶温度がしきい値よりも低い 場合には、過冷が大きいことから改良組織を呈し、逆に高 い場合には、過冷が小さいことから非改良を呈すると判定 するものである.このように、明確なしきい値を設定した ことが本技術の最大のポイントである.

#### 3. 対象とした合金

一般に、オートマチックトランスミッションのケース には特別な機能が求められないことから、最も安価な ADC12 合金を普通ダイカストすることにより製造されて いる.それに対して、内部に収蔵される多くの機能部品に は、いくつかの高機能アルミニウム合金が使用されてい る.本合金はそのひとつである。当該部品の場合、生産 量が比較的多いことから層流ダイカストにより製造され る.また、構造部品として使用されることから、T5 処理 後に伸びと耐力が求められている.これに対応できる JIS 規格の合金として AC4CH 合金がある. しかしながら,伸 びを確保しながら耐力を安定的に得るため,P量を10ppm 以下に制限した Al-8%Si-0.4%Cu-0.4%Mg-Sr 合金を設計 した. なお,類似品として Silafont<sup>®</sup>-38 合金<sup>24)</sup> (Al-8.5 ~ 10%Si-0.1 ~ 0.4%Cu-0.1 ~ 0.5%Mg-0.5 ~ 0.8%Mn-0.1 ~ 0.4%Zn-Ti-Sr) が知られている.

#### 4. 実験方法

4.1 溶解と鋳造および熱分析の方法

電気炉内において、釉薬を施していない10番の黒鉛る つぼ内で、1kgの合金地金を720℃で溶解した. 溶解し た地金は、P量が2ppmのAl-8%Si-0.4%Cu-0.4%Mg合金 である. Cu-8%P 合金を用いて P を添加した. P 量の社 内規格を10ppm以下と定めたことから<sup>5)</sup>,無添加の水準 に加えて、5ppm および 10ppm の水準についても溶製を 行なった. Sr 量に関しては、120ppm 程度以上の場合に 過改良組織を呈する可能性が示唆されている<sup>25)</sup>. そこで, 無添加の水準に加えて, 50ppm および 100ppm を目標に して、Al-10%Sr (ロッド状)を用いて Sr を添加した.化 学成分の分析は、OBLF 社製の発光分光分析装置(型式: QSN750) により行った. その結果, Table 1 に示すよう に、P量は3ppm, 6ppm, 10ppmの3水準であった. また, Sr 量は 0ppm, 36 ~ 38ppm, 82 ~ 115ppm の 3 水準であっ た. Cu量は 0.42% ~ 0.59% の範囲, Mg量は 0.35% ~ 0.42% の範囲であった.

## 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).

No.	Cu	Si	Fe	Zn	Mg	Mn	Р	Sr
1	0.42	7.66	0.07	0.04	0.40	0.19	3	0
2	0.42	7.64	0.07	0.04	0.39	0.19	3	82
3	0.47	7.65	0.07	0.04	0.35	0.18	6	0
4	0.42	7.65	0.07	0.04	0.42	0.18	6	36
5	0.47	7.70	0.07	0.04	0.42	0.19	6	110
6	0.55	7.48	0.07	0.04	0.41	0.17	10	0
7	0.58	7.46	0.07	0.04	0.41	0.18	10	38
8	0.59	7.66	0.07	0.04	0.39	0.18	10	115

Cu-Mn:%, P-Sr:ppm

鋳造操作の直前に, 溶湯温度を 725℃に上昇させた. そ して, 電気炉内において, 10 番の黒鉛るつぼ内の溶湯を, あらかじめ同じ炉内に入れておいた 1 番の黒鉛るつぼで すくい取った. そこにシース熱電対を浸漬したまま, 1 番 の黒鉛るつぼを炉外に取り出した. 溶湯温度が 720℃に低 下した瞬間に, Fig. 1 に示すニッサブ社製の熱分析容器 (シェル製, 室温) に注湯を行った. この際, わずかに山 盛りに注湯を行った. そして, 予熱した耐熱板を用いてす り切ることにより, 溶湯量を一定にした. これらは本技術 における重要なポイントである.

熱分析容器に具備されている熱電対を市販の熱分析装



Fig. 1 Schematic drawing of thermal analysis cup. 熱分析容器の模式図.

置(ニッサブ社製)に接続することにより冷却曲線を得 た.この装置は、金属部品どうしで起電力が生じて誤差を 発生させる可能性もあるものの、メーカーにおいて使用環 境を想定した恒温室(0~50℃)に入れられて校正がとら れていることにより、ほぼ 0.3℃以内の精度が保たれてい る.一方, Fig.1 に示した熱分析容器の技術的な特徴は次 の通りである. 具備されている K 熱電対(±)の起電力に 関して、大量のロット(製造個数は年間 600 万個程度)の 中から, 500~600℃間で誤差がなるべくゼロになる ± の 組み合わが選択されている. また, 測温部の接点は, 化合 物が形成される可能性のある溶接ではなく、ねじりにより 形成されている.熱電対と溶湯の絶縁材料としてセラミッ ク管を使用すると、体積が大きくなりやすいことから、熱 容量が大きくなりやすく、それを回避するために薄肉で小 径の石英ガラスが使用されている. 容器の下部を長くする ことにより, 容器の保持具との接触部品の温度上昇が抑制 されている.また、接触部品は熱電対と同じ合金で製造さ れている,などである<sup>26,27)</sup>.そして最終的に,熱電対の組 み合わせロットごとに、99.99%アルミニウムの溶湯を注 湯することにより融点が確認されている.本報では便宜 上、冷却曲線における共晶の再輝最高温度を共晶温度とし て測定した.

4.2 しきい値の決定方法(過冷程度の判定基準の作成)

本合金におけるしきい値を求めるため、共晶温度を測定 した試料において、熱電対の測温部近傍のミクロ組織を 観察した.改良/非改良の識別は、提唱されている改良ク ライテリア<sup>19)</sup> に従った.これは、共晶 Si 相間隔  $\lambda$  と初晶  $\alpha$ -Al の 2 次枝間隔  $d_2$  の比( $\lambda/d_2$ )が(2)式に示されるように、 0.05 以下の場合に改良とみなすものである.

 $(\lambda/d_2) \le 0.05$ 

(2)

この改良クライテリアは経験的に得られたもので,物理学 的な意味はまだ不明である.しかしながら,冷却速度(*d*<sub>2</sub>) が異なる鋳物に対して,改良/非改良の識別が行えるとさ れている.そこで,この識別を全ての試料(No.1~No.8) について実施した.すなわち,各試料について,改良の程 度は問わず,単に改良か非改良かの結果を得た.その結果 を元にして,共晶温度のしきい値による判定方法の検討を 行った.

### 5. 実験結果

5.1 3ppmP 合金における共晶組織と Sr 量の関係

**Fig. 2**は P 量が 3 ppm と少ない合金の冷却曲線である. Sr を添加しない場合 (0ppmSr) の共晶温度は 565.7  $^{\circ}$  で あった.また,共晶 Si 相間隔  $\lambda$  と初晶  $\alpha$ -Al の 2 次枝間隔  $d_2$  の比 (以下,  $\lambda/d_2$  と略す) は 0.05 であることから,改良 と識別された (**Fig. 3** の No. 1). 従来から P 量が低い場合 には,Sr などの改良元素を添加しないにも関わらず改良 組織を呈する現象が報告されている<sup>27,28)</sup>. この現象に関し て,Lian ら<sup>18)</sup> は熱力学計算により,Al-Si 2 元共晶の核物 質 (AlP) となり得る P 量を求めた.その結果,本供試材 と同じ Al-8%Si 合金の場合,おおよそ 5 ppm 以上であれば 核物質になり得ることを報告した.すると,本供試材は, P 量が 3 ppm と少ないことから自己改良<sup>27)</sup> されたものと考 えることができる.これに 82 ppm の Sr を添加した場合, 共晶温度はさらに低い 563.8  $^{\circ}$ に低下した.また, $\lambda/d_2$  は0.04 であることから改良と識別された (Fig. 3 の No. 2).



Fig. 2 Change of cooling curves with Sr content (3ppmP alloy).

Sr量による冷却曲線の変化 (3ppmP合金).



Fig. 3 Micro structure of Al-8%Si-0.4%Cu-0.4%Mg-3ppmP alloy..

Al-8%Si-0.4%Cu-0.4%Mg-3ppmP 合金のミクロ組織.

5.2 6ppmP 合金における共晶組織と Sr 量の関係

**Fig.** 4 は P 量が 6 ppm と中間的な場合の冷却曲線である. Sr を添加しない場合の共晶温度は 570.7 °C と高かった. その  $\lambda/d_2$  は 0.08 であることから非改良と識別された (**Fig. 5** の No. 3). 組織中には AIP と思われる痕跡が観察された. そ こから放射状に板状の共晶 Si 相が成長していた. しかし ながら, 36 ppm の Sr を添加すると, 共晶温度は 565.3 °C に 低下した. そして,  $\lambda/d_2$  は 0.04 であることから改良に変化 していた (**Fig. 5** の No. 4). また 110 ppm の Sr を添加すると, 共晶温度はさらに低い 563.1 °C を示した. そして,  $\lambda/d_2$  は 0.04 であることから改良されていた (**Fig. 5** の No. 5).



Fig. 4 Change of cooling curves with Sr content (6ppmP alloy).

Sr量による冷却曲線の変化 (6ppmP合金).



Fig. 5 Micro structure of Al-8%Si-0.4%Cu-0.4%Mg-6ppmP alloy.

Al-8%Si-0.4%Cu-0.4%Mg-6ppmP 合金のミクロ組織.

以上のように、P量が 6ppm と中間的な場合,Sr を添加 しない状態では、共晶温度は比較的高い温度を示すととも に非改良組織を呈した.しかしながら,Sr を少量(36ppm) 添加することにより、共晶温度は比較的低くなるとともに 改良組織に転じた.

5.3 10ppmP 合金における共晶組織と Sr 量の関係

**Fig. 6**は、P量が10ppmと多い(社内規格では上限)合金の冷却曲線である.Srを添加しない場合の共晶温度は569.9℃と高かった.また、 $\lambda/d_2$ は0.07であることから非改良であった(Fig. 7のNo. 6).その一部にシュリンケージポロシティが観察された.このようなシュリンケージポ



Fig. 6 Change of cooling curves with Sr content (10ppmP alloy).

Sr量による冷却曲線の変化 (10ppmP合金).



Fig. 7 Micro structure of Al-8%Si-0.4%Cu-0.4%Mg-10ppmP alloy.

Al-8%Si-0.4%Cu-0.4%Mg-10ppmP 合金のミクロ組織.

ロシティは、Pを含む合金(改良処理なし)において観察 されやすいことが報告されている<sup>29)</sup>.また、形成される 場所は、溶湯補給が困難な共晶セルどうしの隙間であるこ とが指摘されている<sup>30,31)</sup>.次に、先程(6ppmP合金)とほ ぼ同様の 38ppm の Sr を添加した.しかしながら、共晶温 度は 6ppmP 合金の場合と異なり、比較的高い 567.9℃を 示した.そして、 $\lambda/d_2$  も 6ppmP 合金の場合と異なり、0.08 と非改良のままであった(Fig. 7 の No. 7).これらに対し て、Sr 量を 115ppm(過改良組織と考えられる直前)と多 く添加した場合、共晶温度は 563.2℃に低下した.また、  $\lambda/d_2$  は 0.05 であることから改良組織に転じていた(Fig. 7 の No. 8).

以上のように、P量が10ppmと多い場合,Srがゼロ および38ppmの状態では、共晶温度が比較的高くなる とともに非改良組織を呈した.しかしながら、Srを多量 (115ppm)添加することにより、共晶温度は比較的低くな るとともに、改良組織を得ることができた.

## 6. しきい値の検討

Fig. 8 は本実験結果 (P量とSr量および共晶温度と改良/ 非改良)をまとめたものである. 図中,白抜きのプロット は,共晶組織が非改良であった試料,黒塗りのプロットは 改良であった試料を示している.また,測定された共晶温 度を明示するとともに,それらを基にして作成した等温度 曲線を記入した.等温度曲線の間隔は,改良の領域(564 ~566℃)および非改良の領域(568~570℃)に比較して, ハッチングを施したそれらの中間の領域(566~568℃) において比較的狭くなっているようである.改良/非改良 のしきい値は,このハッチングの領域内にあるものと思わ れる.また,P量が多いほど,改良組織を得るためのSr 量が多くなるものと思われる.参考として,Srは原子状 あるいはクラスター状で共晶 Si 相内に 120ppm 程度が取 り込まれるという Barrirero<sup>25)</sup>の測定結果にもとづく過改 良の領域を図の右下側に示した.



Fig. 8 Effects of P content and Sr content on eutectic temperature and eutectic structure (modified/ not modified).

P量とSr量および共晶温度と組織(改良 / 非改良)の関係.

次に、Sr/P 比と共晶温度の関係を Fig. 9 に示す.先程 と同様に、白抜きのプロットは非改良、黒塗りのプロッ トは改良であったことを示している.ここで、Sr と P の 化合物を Sr<sub>3</sub>P<sub>2</sub> と仮定すると、その化学量論比は 3Sr/2P = 262.86/61.9476 = 4.2/1 となる.この化学量論比に対応する 共晶温度を同図において求めたところ 567°Cであった(破 線).このように、Sr (改良元素)と P の化学量論比に対応 応する共晶温度が、改良/非改良のしきい値を傾向的に 示す現象は、緒言に述べた Whaler<sup>10)</sup> による Sr/P に加え、 AC2B 合金における Na/P<sup>31)</sup>、および ADC12 合金における Ca/P<sup>32)</sup> においても観察されている.また、自己改良を示 した試料の共晶温度も 567°C以下(565.7°C)であった.こ れらより、本技術では、改良/非改良のしきい値を化学両 論比に対応する共晶温度(567°C)と定めた.



Fig. 9 Relationship between Sr/P ratio and eutectic temperature and eutectic structure (modified/ not modified).

Sr/P比と共晶温度および組織(改良/非改良)の関係.

ところで、従来から AC4CH 合金を炉前で熱分析する際、 経験的に 568°Cをしきい値とすると、必ずしも正確ではな いものの、おおよそ改良/非改良の判別ができることが経 験的に知られている<sup>11,33</sup>. しかしながら、AC4CH 合金に 比較すると、本合金には 0.4% 程度の Cu が含まれている. この差異に関して、Apelian ら<sup>11)</sup> は A356 (AC4CH) 合金に おける共晶温度に及ぼす化学成分の影響を (3)式により示 している.

# $T_{\rm E} = 577 - 12.5(4.43 {\rm Mg} + 1.93 {\rm Cu} + 1.43 {\rm Fe} + 1.7 {\rm Zn} + 3.0 {\rm Mn} + 4.0 {\rm Ni})/{\rm Si}$ (3)

この式を用いて,代表的な組成のAC4CH合金の共晶温度 を算出したところ573℃であった.また,0.4%のCuを含 む本合金の共晶温度は,AC4CH合金よりも1℃低い572℃ と算出された.よって,改良/非改良の判別するための しきい値に関しても,AC4CH合金の場合よりも1℃低い 567℃は妥当であるものと思われる.

## 7. 鋳造現場での運用方法と実績

現在,前章において決定されたしきい値を用いる熱分析 法が,ダイカストの鋳造現場において運用されている.そ の際,なるべく溶湯中の Mg 量が目標値に近づくように, 保持炉における調整(添加)を試みている.これも本技術 のポイントである.他方,Si量とCu量の調整は容易では ない.そのため,合金地金の製造業者に,なるべく目標値 に近い組成のものを要求している.また,本合金専用の標 準試料を作製するとともに,合金地金の製造業者との間で 発光分光分析値の相互チェックを行っている.要するに, しきい値が運用できるように,合金組成と分析技術を調整 している.

それにも関わらず,本合金における規格範囲内での組成 の違いは,(3)式に従うと±1℃の共晶温度の違いをもた らす可能性がある.このため,鋳造現場には±1℃の余裕 を持たせている.すなわち,共晶温度が566℃以下であれ ば改良と判別し,568℃以上であれば非改良と判別してい る.そして,566~568℃の間であれば,少々時間を要す るものの発光分光分析法によりPとSrの値を確認した後, 過改良組織にならない範囲でSrを追加している.

本熱分析法は発光分光分析法,減圧凝固法,介在物測定 法とともに,開発された連続炉における Sr の減耗程度に もとづく頻度で運用されている<sup>34)</sup>.現在,量産を開始して から1年以上が経過した.この間,本報に述べた内容に矛 盾する現象は生じていない.

なお、本報で検討したしきい値は、合金種や改良元素の 種類、あるいは熱分析容器の材質や形状、および溶湯温度 や溶湯量などの影響を受ける可能性がある.よって、使用 される条件下において決定されることが望ましい.

#### 8. 結 言

熱分析法は溶湯の凝固特性を知るために,古くから用い られている手法である。そのため、鋳鉄の鋳造現場では上 手く利用されている<sup>35)</sup>.しかしながら、日本国内における アルミニウム合金鋳物の鋳造現場では、あまり利用されて いないようである。そこで、本報ではダイカストにおける 改良処理の効果を確認するための熱分析技術を紹介した. 具体的には、改良/非改良の判定原理(過冷)の仮説を述 べた後、特定の合金を対象として、技術ポイントを紹介し ながら、しきい値の検討を行った。最後に、鋳造現場での 運用方法と実績について簡単に紹介した.

#### 参考文献

- 1) A. Wilm: Metallurgie 8 (1911) 225
- 2) 小山克己:古川スカイレビュー6(2010)6,7
- 3) J. Gurland, J. Plateau: Trans. ASM 56 (1963) 442
- 4) A. Pacz: U. S. Patent No. 1387900 (1921)
- 5) 豊田充潤, 森中真行: 鋳造工学 89 (2017) 182
- 6) 上野博志, 萩野谷生郎: 鋳物 66 (1994) 205

- 7) 北岡山治: 鋳造工学 72 (2000) 66
- P. B. Crosley, L. F. Mondolfo: AFS Transactions 74 (1966)
  53
- B. Gallons, G. K. Sigworth: Proceedings of the conference on thermal analysis of molten aluminum (AFS/CMI) (1984) 101
- 10) K. R. Whaler: Proceedings of the conference on thermal analysis of molten aluminum (AFS/CMI) (1984) 189
- D. Apelian, G. K. Sigworth, K. R. Whaler: AFS Trans. 92 (1984) 297
- 12) 軽金属協会:アルミニウム鋳鍛造技術便覧(1991)(カ ロス出版)
- W. M. Menk, M. O. Speidel, R. Döpp: Gießerei 79 (1992)
  125
- 14) 森中真行: 鋳造工学 74 (2002) 383
- 15) S. M. Liang, R. Schmid-Fetzer: Acta Materialia 72 (2014)41
- 16) C. R. Ho, B. Canter: Acta Metall. 43 (1995) 3231
- 17) C. M. Dinnis, A. K. Dahle, J. A. Taylor: Materials Science and Engineering A 392 (2005) 440
- 18) K. A. Jackson, J. D. Hunt: Trans. Met. Soc. AIME 236 (1966) 1129
- 19) 森中真行, 豊田充潤: 鋳造工学 84 (2012) 81

- 20) J. H. Li, P. Schumacher: International Journal of Cast Metals Research 25 (2012) 347
- 21) 森中真行, 豊田充潤: 鋳造工学 88 (2016) 332
- 22) W. Kurz, D. J. Fisher: Fundamentals of Solidification (Trans Tech Publications) (1984)
- 23) K. K. Leung, H. W. Kui: J. Appl. Phys. 75 (1994) 1216
- 24) http://rheinfelden-alloys.eu
- 25) J. Barrirero, M. Engstler, N. Ghafoor, N. de Jonge, M. Odén, F. Mücklich: J. Alloys Compd. 611 (2014) 410
- 26) 森中真行: 鋳造工学 74 (2002) 103
- 27) 森中真行: 鋳造工学 75 (2003) 325
- 28) T. H. Ludwig, P. L. Schaffer, L. Arnberg: Metallugical and Materials Transactions A 44A (2013) 5796
- 29) 森中真行: 鋳造工学 85 (2013) 508
- 30) 森中真行, 豊田充潤: 鋳造工学 86 (2014) 703
- 31) 森中真行, 豊田充潤: 鋳造工学 89 (2017) 563
- 32) 森中真行,下村勇一,豊田充潤,茜谷宗明:鋳造工学 83 (2011) 125
- 33) 森中真行:アルミニウム合金の熱分析の手引き(2008)((株)ニッサブ) 8
- 34) 福武直人,浅井真一:日本ダイカスト会議論文集 JD-16-19 (2016) 97
- 35) 菅野利猛, 森中真行, 中江秀雄: 鋳造工学 74 (2002)305