

## 技術報告

## Srを添加したAl-7%Si合金における過改良組織の検討

森中真行\* 豊田充潤\*<sup>2</sup>

## Technical Paper

J. JFS, Vol. 91, No. 5 (2019) pp. 280~286

DOI: 10.11279/jfes.91.280

## Investigation of Over-Modified Structure in Sr added Al-7% Si Alloy

Mayuki Morinaka\* and Michihiro Toyoda\*<sup>2</sup>

In recent years, hypo-eutectic Al-Si alloys are generally modified by adding Sr. Excessive Sr addition is known to cause crystallization of blocky  $Al_2Si_2Sr$  phase called over-modified structure, the formation mechanism of which has not yet been clarified. In this study, ingots with different Sr contents were produced from Al-7%Si alloys without phosphorus. The causes of the crystallization of the  $Al_2Si_2Sr$  phase were then studied by means of observing the microstructure. The reason why the phase was mainly formed at the base of the branches of the primary  $\alpha$ -Al phase was also considered.

In conclusion, limited Sr content taken into the eutectic Si phase is likely to have caused the crystallization of blocky  $Al_2Si_2Sr$  phase. The reason why the  $Al_2Si_2Sr$  phase was observed at the base of the branches of the primary dendritic  $\alpha$ -Al phase may be due to the accumulation and concentration of solute atoms, ejected from adjacent second branches, at the base of the branches.

**Keywords** : Al-Si alloy, Sr modification, over-modification, fragmentation

## 1. 緒 言

自動車や航空機などに使用されるアルミニウム部品には、例えば JIS 規格の AC4CH 及び AC2B 合金などに代表されるように、亜共晶型の Al-Si 系合金が多用されている。Si 量が 5~12% の Al-Si 合金は、40~100 体積% 程度の共晶相を含んでいる<sup>1)</sup>。このように共晶相を多く配合する理由のひとつは、湯流れ性を向上させるためである<sup>2)</sup>。もうひとつの理由は、展伸材に多く使用されている  $\alpha$ -Al 相が大部分を占める合金のように、初晶  $\alpha$ -Al 相の晶出時に準固相状態になることを回避するためと考えられている<sup>3,4,5,6)</sup>。何故なら、展伸材はピレットやスラブのように非拘束で凝固するのに対し、鑄造材はネットシェイプであることから拘束下で凝固しなければならない。このため、初晶  $\alpha$ -Al 相の晶出時に準固相状態になると、それ以降の準固相温度範囲での収縮応力が大きくなることから、割れが生じやすくなるためと説明されている<sup>3)</sup>。また、共晶相を初晶  $\alpha$ -Al 相と同量以上にしておくと、内びけが形成されにくいためと考えられている<sup>6)</sup>。これらより、亜共晶組成の Al-Si 系合金の多くは、共晶相が半分以上を占めるように合金設計がなされている。

しかしながら、このような鑄造用合金には、体積で半分以上を占める共晶の第 2 相である Si 相が、粗大な板状を呈しやすいという欠点がある。このため、鑄物にひずみを与えると粗大な板状の共晶 Si 相が容易に破壊、あるいは  $\alpha$ -Al 相との界面が優先的に剥離することが報告されている<sup>7)</sup>。よって、工業製品として要求される靱性を満たせない場合が生じやすい。そこで、一般に改良処理が施されている。これにより、共晶 Si 相の形態は非改良時の粗大な板状から、シダ状 (Sr) あるいは細かいシダ状 (Na) に変化することが知られている<sup>8,9)</sup>。その結果、共晶 Si 相が破壊される応力が高くなることにより、靱性が向上するものと説明されている<sup>7)</sup>。

このような改良処理時の共晶 Si 相形態の著しい変化に関して、Chadwick<sup>10)</sup> は微量元素の詳細な研究が絶対に必要であると述べている。実際、微量の改良元素として、20 世紀の前半には Na<sup>11)</sup> が使用された。しかしながら、効果の持続時間が短いという欠点があった。そこで 1990 年代に効果の持続性に優れる Sr に多くが代替された。Sr が日本国内に導入され始めた当初、Sr 母合金の品質が悪いことから溶解しにくくて添加後の Sr 量の変動しやすいこと

受付日：平成30年12月10日，受理日：平成31年2月27日

\* (株)MRDC MRDC Ltd.

\*<sup>2</sup> アイシン・エィ・ダブリュ(株) AISIN AW Co., Ltd.

と、水素ガスが多く吸収されるという問題が生じた。しかしながら、現在も使用されている高品質なロッド状のSr母合金が開発されるとともに、1980年代の初めから使用されていた回転式脱ガス装置が、より積極的な溶湯中の水素脱ガスを目的として多用され始めた。それらにより、Srによる改良処理が実用化され始めた。その際、日本鋳物協会による優れた協同研究<sup>12)</sup>が実施された。すなわち、Srの歩留まりと減耗挙動、水素ガスの吸収と脱ガスおよびポロシティの形成挙動、共晶Si相の微細化と過改良組織の晶出挙動、流動性とひけ性などが高水準で調査された。特に、過改良組織と呼ばれる塊状の $Al_2Si_2Sr$ 相が晶出する条件を明らかにした功績は大きいものと思われる。その結果、日本国内におけるSr改良処理が定着したと言っても過言ではない。ただし、酸化物は調査の対象とされなかった。酸化物は自由エネルギーの問題から、溶湯の表面で瞬時に生成される。特に回転式脱ガス処理を行うと、ガス気泡が上部の溶湯表面を破る際に溶湯の表面積を著しく増加させることから、酸化物量が増加する<sup>13)</sup>。さらに、Srを添加した溶湯は、顕著に酸化物(SrO)量が増加する<sup>14)</sup>。酸化物が鋳造製品に混入すると、伸びや耐力などの機械的性質が著しく低下する<sup>15)</sup>。このため、鋳造業者は酸化物の生成に最大限の注意を払うべきである<sup>16)</sup>。しかしながら生成したばかりの被膜状の酸化物は、回転式脱ガス処理と同時にフッ化物が主体のフラックスを浮かべておけば、比較的容易に除去できることが後年に報告された<sup>17)</sup>。そして、フラックスを同時に添加できる回転式脱ガス装置が開発された<sup>18, 19)</sup>。これらを利用することにより、アルミホイールに代表される靱性の高い鋳物を製造する技術が定着していった。

最近では、自動車のボディやサブフレームなどの薄肉で延性が良好なダイカスト(以下、延性ダイカストと略す)を、経済的に提供できる技術が求められるようになってきた。この要求に対応するためには、Srによる共晶Si相の改良組織の形成機構を把握しておく必要があるものと思われる。これに関して、ヨーロッパでは歴史的に金属物理、材料科学などの基礎研究が極めて高い水準で継続されている。現在では、例えばClausthal工科大学のSchmid-FetzerらはAl-Si-P合金<sup>20)</sup>およびAl-Si-Sr合金<sup>21)</sup>における凝固順序を熱力学的に導出し、Leoben大学のSchumacherら<sup>22, 23)</sup>はTEMやアトムプローブトモグラフィ(以下、APTと略す)を駆使することにより、共晶Si相の構造を原子レベルで解明している。そして、主にドイツ国において、高い工業力と広義のデザイン力で、世界の鋳造技術を席卷して牽引し続けている。具体的には、Rheinfelden社製のSilafont 36合金などにおいてP量を制限するとともに、適量のSrを添加した延性に優れた合金が開発されている。そして、Audi社やBMW社などの自動車に利用されている。これに対して、日本国内においては、ADC12合金が生産量の95%を占めていることからわかるように、延性ダイカストの製造は極めてわずかである。よって、今後も鋳造

業界が自動車産業に追随するためには、延性ダイカストの普及が望まれる。しかしながら、そのためには、早期に改良処理の機構を解明することが必要である。

現在、延性ダイカストの生産を目的としてSrによる改良処理を行う場合、前述したような過改良組織と呼ばれる塊状の $Al_2Si_2Sr$ 相の晶出に留意する必要がある。これを回避するためには、過改良組織の形成機構を理解しておくことが望まれる。また、塊状の $Al_2Si_2Sr$ 相はデンドライト状の初晶 $\alpha$ -Al相の枝の根元に多く形成される現象が知られている<sup>7)</sup>。おそらく、周囲の初晶 $\alpha$ -Al相から排出されたSr原子が滞留しやすいためと思われるが、これまでに十分な説明は行われていない。そこで本報告では、Pを含まないAl-7%Si合金を対象にして異なるSr量の鋳塊を作成し、それらのマイクロ組織を観察した。そして、今後の研究のために、従来の報告との比較を行うとともに、若干の検討を試みた。

## 2. 実験方法

これまでに、Al-Si系合金の共晶Si相が非改良組織を呈する要因のひとつとして、合金中に含まれるPが関与していることが報告されている<sup>24~30)</sup>。すなわち、Pが溶湯中でAIP粒子を形成し、それが初晶Si相としか解釈のしようのない塊状のSi相<sup>31)</sup>を核生成することが認識されている。この重共晶Al-Si系合金における塊状のSi相は、過共晶合金における初晶Si相と区別するために分離共晶Si相と呼ばれている<sup>7)</sup>。この相を生成させないため、添加されたSrは格子定数<sup>32)</sup>と自由エネルギー<sup>32, 33)</sup>の問題からPの化合物形態をAIPではなく、核生成能を有さない $Sr_3P_2$ に変化させる作用があるものと考えられている。この現象は従来から中和、あるいは毒殺などと呼ばれて知られている<sup>34)</sup>。この現象が生じる場合、添加したSr量の影響を一義的に考えることが困難になる。すなわち、ある量までは、Pの中和を考慮する必要が生じる。これを避けるため、本実験では、Pを含まない溶湯を対象とした。

また、一般にSr量を変化させる実験を行う場合、最初にSrを多く添加した後、溶湯保持を行いながらSrを酸化減耗させることが多いようである<sup>35)</sup>。しかしながら、Srを添加した溶湯は、酸化被膜が著しく形成されやすいことが知られている<sup>14)</sup>。これに関連してCampbell<sup>36, 37)</sup>は、分離共晶Si相を核生成するAIPが酸化被膜の上に核生成しやすいことを指摘した。そこで、本実験では酸化皮膜の関与をなるべく避けるため、1水準ごとに溶製を行い、合計10回の溶解実験を行った。

Pの混入を避けるため、釉薬を施していない10番の黒鉛るつぼを電気炉に設置した。1.2kgのAl-7%Si合金を740℃で溶解した。使用した原材料は99.99%Alと99.9999%Siである。溶解後、セラミック棒を用いて静かに攪拌した。この際、溶湯表面の酸化被膜の破壊が最低限になるように留意した。溶湯温度を730℃に低下させ、ロッド状のAl-10%Sr母合金を添加した。添加目標値は0、

10, 30, 50, 70, 100, 200, 400, 1000ppm および 1% である。溶湯表面における酸化被膜の破壊の程度が最低限になるように留意しながら、再び静かに攪拌を行った。この操作により、溶湯温度は 720°C に低下した。溶湯温度の確認後、すぐに、溶湯の表面全体の酸化被膜を除去した。そして速やかに、低い位置から静かに鑄型に注湯を行った。

鑄型は Fig. 1 の (a) に示す形状の 150°C の舟金型である。舟金型に設置した熱電対を用いて実測した冷却曲線において、初晶と共晶の温度差を、それらが晶出した時間の差で除することにより求めた平均の冷却速度は 3°C/s であった。また、凝固後の鑄塊における Fig. 1 の (b) の位置から、マイクロ組織の観察用試料を切り出した。同時に、発光分光分析用の試料の採取用金型に注湯を行った。発光分光分析の結果、Table 1 に示すように、添加した Sr 量は、ほぼ目標値通りであった。ただし、1% の Sr 添加を行った試料に関しては、標準試料の問題から 6000ppm 以上としか表示されなかった。そこで、この試料だけは目標値である 1% と記述した。

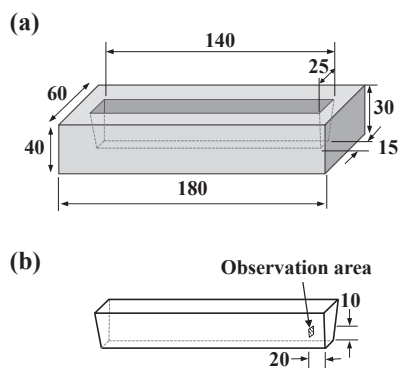


Fig. 1 Schematic drawing of permanent mold (a) and observed area (b) of casting (mm).

(a) 金型の模式図と (b) 鑄物のマイクロ組織の観察位置 (mm)。

Table 1 Sr content in Al-7%Si-0ppmP alloy (Emission spectrometry). The upper row shows the target value and the lower row shows the analysis value.

Al-7%Si-0ppmP 合金における Sr 量 (発光分光分析法)。上段は目標値、下段は分析値。

Add.	0	10	30	50	70
Sr(ppm)	0	9	30	56	72
Add.	100	200	400	1000	10000
Sr(ppm)	120	216	458	983	>6000

### 3. 実験結果

Sr を添加しない場合、Fig. 2 に示したように、主に薄い丸みを帯びた板状の共晶 Si 相が観察された。その共晶 Si 相のサイズ (巾) は、P を含む合金の場合に 2 $\mu$ m 程度と比較的広いことが報告されている<sup>38)</sup>。これに対し、P を含まない本実験における共晶 Si 相のサイズは、1 $\mu$ m 以下

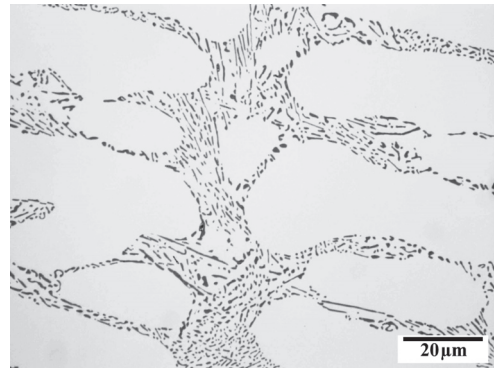


Fig. 2 Microstructure of Al-7%Si-0ppmP-0ppmSr alloy. Al-7%Si-0ppmP-0ppmSr 合金のマイクロ組織。

と比較的狭かった。このように、P 量がある微量な値 (数 ppm) 以下<sup>20)</sup> の共晶組織は、改良元素 (Sr) を含まないにも関わらず改良組織を呈することから自己改良組織<sup>39)</sup>と呼ばれている。

Sr 量が 9ppm の場合、Fig. 3 に示したように、初晶  $\alpha$ -Al 相の 2 次枝が退縮したと思われる箇所に、やや粗大な共晶 Si 相が存在した。ただし、他の多くの共晶 Si 相は棒状で微細なシダ状を呈していた。この組織は改良組織と認識される。Sr 量が 56ppm の場合、Fig. 4 に示したように、複

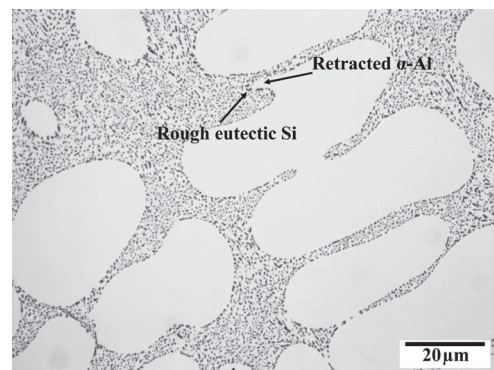


Fig. 3 Microstructure of Al-7%Si-0ppmP-9ppmSr alloy. Al-7%Si-0ppmP-9ppmSr 合金のマイクロ組織。

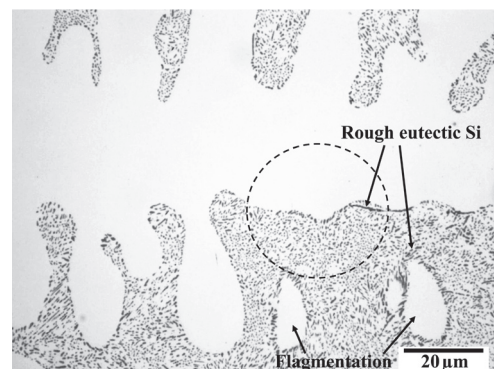


Fig. 4 Microstructure of Al-7%Si-0ppmP-56ppmSr alloy. Al-7%Si-0ppmP-56ppmSr 合金のマイクロ組織。



数の初晶  $\alpha$ -Al 相の 2 次枝が退縮したと考えられる箇所に、やや粗大な共晶 Si 相が存在した。また、その液相側の前方 (図では下方) に、溶断したと考えられる 2 次枝が観察された。それらの周囲には、多くの粗大な共晶 Si 相が存在した。このような状況は、Sr 量を 72ppm まで増加させても同様であった。

しかしながら、さらに Sr 量が増加して、120ppm になると、塊状の相が散見され始めた。その相を拡大して観察したところ Fig. 5 に示したように矩形を呈していた。この

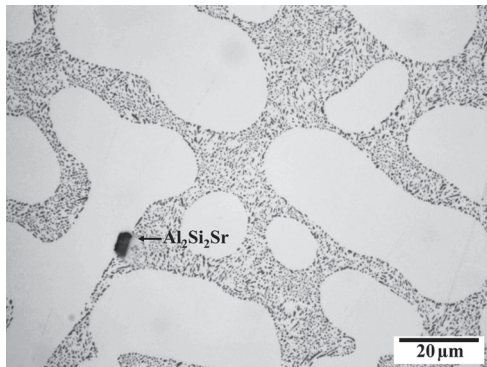


Fig. 5 Microstructure of Al-7%Si-0ppmP-120ppmSr alloy.

Al-7%Si-0ppmP-120ppmSr 合金のマイクロ組織。

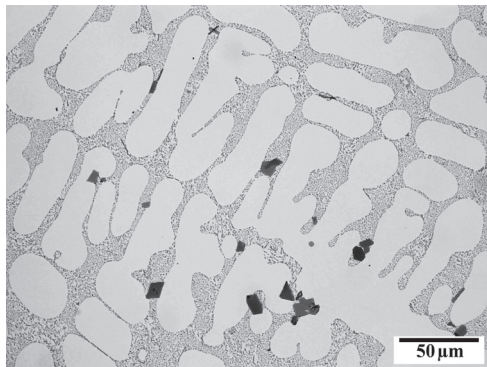


Fig. 6 Microstructure of Al-7%Si-0ppmP-1%Sr alloy.

Al-7%Si-0ppmP-1%Sr 合金のマイクロ組織。

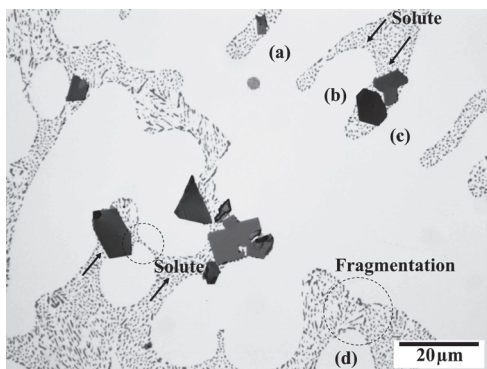


Fig. 7 Microstructure of Al-7%Si-0ppmP-1%Sr alloy.

Al-7%Si-0ppmP-1%Sr 合金のマイクロ組織。

相は形状や色調などから  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$  と考えられる。また従来から、この相が晶出した組織は過改良組織と認識されている<sup>40)</sup>。さらに Sr 量が増加した 458ppm の場合、 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$  相の数がわずかに増加したように思われた。そして Sr 量が 1% になると (Fig. 6)、多くの  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$  相が晶出した。拡大して観察を行ったところ (Fig. 7)、従来の報告<sup>15)</sup>と同様に、 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$  相は初晶  $\alpha$ -Al 相の根元の近辺に偏在する傾向がみられた。

#### 4. 考 察

本実験において塊状の  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$  相は、Sr 量が 72ppm 以下の場合には晶出しなかったものの、120ppm 以上の場合に晶出した。また、塊状の  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$  相の多くはデンドライト状の初晶  $\alpha$ -Al 相の枝の根元で観察された。これらの現象が生じる機構を説明するため、無改良組織、改良組織、過改良組織の順に、従来の報告との比較、検討を行った。

##### 4.1 無改良組織

Sr を添加しない合金の場合、主に薄い丸みを帯びた板状の共晶 Si 相が観察された。その 3 次元形態も薄い丸みを帯びた板状であることは、深腐食後の SEM 観察により既に報告されている<sup>39)</sup>。本供試材には P が含まれていないことから AIP が形成されることはない。よって、溶湯の内部において AIP による分離共晶 Si 相 (塊状の Si 相) の不均質核生成は困難であったものと思われる。このために溶湯は過冷し、やがて鑄型壁の接触部における熱的過冷により、塊状の分離共晶 Si 相が核生成されたものと考えられる。実際、鑄型壁の接触部において分離共晶 Si 相が生成し、鑄型壁に沿って放射状に成長する共晶セル像が報告されている<sup>41)</sup>。また、鑄型壁で生成した共晶セルが、鑄物の中心に向かって柱状に連続して成長した様子が報告されている<sup>39)</sup>。このような場合、成長する共晶 Si 相の形態は、主に丸みを帯びた薄い板状であることが知られている。従来から、改良元素を添加しない場合、共晶 Si 相がフェセットである  $\{111\}$  面の沿面成長を行ったにも関わらず、連続的に成長できた機構は Twin Plane Re-entrant Edge 成長機構 (以下、TPRE と略す) と呼ばれている<sup>42,43)</sup>。すなわち、Si 結晶はダイヤモンド構造を有していることから、低指数面である  $\{100\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{111\}$  面における界面キネティクス (kinetics) は、それぞれ異なることが知られている。Si 原子には 4 つの共有結合が生じるが、それらのうちの 2 つが固体と結合されると結晶化したものと一般に扱われている。例えば、原子ステップがない平坦な  $\{100\}$  面において、1 個の原子が界面に吸着した場合、2 つの共有結合が生じることから、結晶化したものと考えられることができる。しかしながら、 $\{110\}$  面の場合、同時に吸着した 2 個の原子どうしが結合し、さらに、それぞれが固体と結合された時点で結晶化したものと扱われることになる。同様に、 $\{111\}$  面では 3 個の原子が同時に吸着する必要がある。このため、 $\{111\}$  面の成長が最も遅くなることが知られている。しかしながら、2 つ以上の双晶を導入すること

により、{111}面どうしが形成する角度は $141^\circ$ と小さくなる。すると、結晶化に必要な吸着原子の数が{111}面における結晶化にも関わらず2個でよいことになる。これはノンフェセットである{110}面が成長する場合と同様である。これがTPREにより連続して成長できたことの説明である<sup>44)</sup>。

#### 4.2 改良組織

本実験においてSr量が9ppm～72ppmの場合、共晶Si相は棒状で微細なシダ状を呈した。すなわち、改良組織を呈した。これに関して、共晶Si相がマクロ的にシダ状に湾曲する理由のひとつとして、成長する共晶セルの固液界面から排出されたSr原子により前方の凝固温度が低下する(組成的過冷)と思われることから、これを回避して成長したという考えが知られている<sup>45)</sup>。また、改良処理された共晶Si相には、双晶が高密度で形成されていることが従来から良く知られている。すなわち、双晶間隔は非改良時に400～1000nm程度であるものの、改良処理時には5～100nm程度に急増した例が報告されている<sup>46)</sup>。このような高密度に形成された双晶をともなう成長は、従来から前項に述べたTPRE、および不純物誘起双晶Impurity Induced Twinning成長機構(以下、IITと略す)<sup>47)</sup>によって説明されてきた。本来、両者は異なる仮説であるものの、最近ではSrなどの改良原子が吸着する場所の違いと捉える試みが提唱されている<sup>47)</sup>。すなわち、成長する共晶Si相と共晶 $\alpha$ -Al相の界面に改良原子が堆積することにより双晶が生じた場合をTPREと捉え、成長する共晶Si相と液相の界面に原子半径がSi原子の1.646倍程度である改良原子が吸着した場合をIITと捉えるというものである。

ただしIITは、後にTimpelら<sup>47)</sup>がAPTを用いて発見した共晶Si相中のAl原子の存在を説明することが困難な状況にある。何故なら、Al原子の半径はSi原子の1.646倍ではないからである。さらに、Barrireroら<sup>23)</sup>はAPTにより、共晶Si相中でAl原子とSr原子がnmサイズのクラスターを形成していることを報告した。また、そのクラスターの組成を分析した結果、Al原子とSr原子は $2.92 \pm 0.46$ の比を示していた。この比は $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ 化合物における比と一致している。このような現象は、TPREおよびIITだけでは説明することが困難である。このため、最近のヨーロッパでは、共晶Si相内へのクラスター状態での溶質原子の取り込みの概念が導入されている<sup>32, 48～50)</sup>。

クラスターの存在を示すデータとして、Srirangamら<sup>52)</sup>は放射光施設(Argonne)のビームラインにおいて、Sr改良を行ったAl-3%Si-400ppmSr合金のX線吸収微細構造解析XAFSを行った。その結果、共晶Si相内におけるnmサイズのSr-Sr結合とSr-Si結合の存在を認めた。また、Liら<sup>53)</sup>はメルトスパンしたAl-5%Si-20ppmSr合金において、 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ の結晶が形成されずにクラスターを形成している例を報告した。よって、共晶Si相内に取り込まれる物質は、クラスター状態である可能性が高いものと考えられている。Siのクラスターおよび $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ のクラスターが

形成されたということは、新たな固液界面が生成したわけである。その駆動力は、過冷により上昇した自由エネルギーと思われる。すなわち、過冷時には、エネルギー最小の原理に従ってクラスターが形成されたものと考えられる。また、前述したように、凝固後の共晶Si相には多くの双晶が形成されている<sup>46)</sup>。その理由のひとつとして、例えば正四面体や正八面体などのSiクラスターの存在を仮定すれば、必然的に帰結される。ただし、その結果として双晶が形成されたことから、凝固後の組織はエネルギー最小にならなかった訳である。

この考えに従えば、本実験においても添加されたSrは、ある程度の量までは共晶Si相内にクラスターとして取り込まれたものと考えることが可能である。すると、Srの添加量がその限度よりも多い場合、次項に述べる塊状の $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ 相が晶出するものと考えられる(過改良組織)。

#### 4.3 過改良組織(塊状 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ 相)

本実験において、Sr量が120ppm以上の場合、デンドライト状の初晶 $\alpha$ -Al相の枝の根元において、塊状の $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ 相が散見された。従来から、この相が形成されると過改良組織であると認識されている。この相は平衡のAl-Si-Sr 3元状態図の液相面における3元共晶点(Al-13.1%Si-250ppmSr,  $575^\circ\text{C}$ )<sup>52)</sup>よりも高Sr側の領域に存在するものと思われる。おそらく、多量の残留液相が濃化して、この領域の濃度に到達したのであろう。

ここで、塊状の $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ 相がデンドライト状の初晶 $\alpha$ -Al相の枝の根元で観察された理由についての検討を行う。本実験ではSr量が9ppmと少ない場合、デンドライト状の初晶 $\alpha$ -Al相の2次枝が退縮したと思われる箇所(Fig. 3)が存在した。あるいは、Sr量が56ppmと比較的少ない場合、溶断したと考えられるデンドライト状の初晶 $\alpha$ -Al相の2次枝が観察された(Fig. 4)。また、それらの箇所には、やや粗大な共晶Si相が観察された。そして、Sr量が120ppmと比較的多くなると、同様の箇所に今度は塊状の $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ 相が形成されていた(Fig. 6)。これらより、次の類推が可能である。以下、Sr量が最も多い1%Sr(Fig. 7)を対象にして述べる。

Fig. 7の右上方に明記した3つの枝(a)(b)(c)に着目する。これらのうち、枝(b)は枝(a)(c)よりも短いことがわかる。おそらく、成長の初期に、枝(b)の成長がわずかに遅れたものと推察される。すると、図中に矢印で示したように、先行する枝(a)(c)から排出された溶質原子は、濃度差を駆動力として、あるいは凝固収縮を補償する溶湯補給流に沿って、成長が遅れた枝(b)に向かって拡散したものと考えられる。これにより、枝(b)の固液界面の濃度は上昇したものと推察される。すると、融点が低下することから、枝(b)の成長はさらに遅延したものと考えられる。場合によっては、退縮が生じたかも知れない。また、図中の右下方に示した枝(d)には溶断が生じたようである。この場合、同様に拡散してきた多くの溶質原子が枝の



根元に凝集したことにより根元が細くなり、やがて溶断したものと推察される。おそらく、前述の枝(b)の場合よりも拡散した溶質原子の量が多かったものと思われる。よって、枝(d)に隣接する枝が相対的に大きかった可能性がある。いずれにしても、多くの溶質原子が排出されて、枝の根元に凝集したものと考えられる。やがて液相が濃化して、 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ 相が晶出する濃度に到達したものと推察される。 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ 相は熱流に拘束されずに塊状に晶出したことから、凝固潜熱は周囲のデンドライトのチャンネルに排出されたものと思われる。このため、初晶 $\alpha$ -Al相の溶断あるいは退縮が助長されたものと推察される。

さらに、次の類推も可能である。合金中にSrが添加されると、初晶 $\alpha$ -Al相と液相の界面における組成的過冷は比較的大きくなるものと推察される。そのため、固液界面の前方の液相の自由エネルギーが上昇することにより、固液界面には摂動が生じることが容易に類推される。このため、固液界面は不安定になり、ゆらぎが生じて、やがて枝が形成されたものと思われる。その結果、これらは自由エネルギーが低下したことにより、安定な状態にあるものと考えられる。しかしながら、ここに溶断が生じると、局所的には界面積が減少した訳である。よって、組成的過冷により上昇した自由エネルギーと平衡できなくなるものと思われる。そこで、この余剰の自由エネルギーを駆動力として、溶断箇所へ移動(濃化)して来た高濃度な溶質(Si, Sr)により、 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ 相が生成されたものと考えられる。すると、新たな界面が形成されたことから、組成的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られる。すなわち、 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ 相が形成されたことにより、生じていた組成的過冷はほとんど消滅したものと捉えることができる。

この現象を確認するため、1%のSrを添加した合金溶湯の炉冷を試みた。そして、凝固後のマイクロ組織の観察を行った。その結果、Fig. 8に示すように、2次枝が連続して溶断していた。また、その箇所に、多くの $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ 相が連続して形成されていた。よって、前述の推察は妥当で

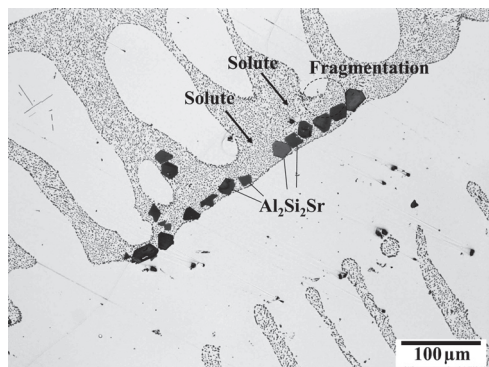


Fig. 8 Microstructure of furnace cooled Al-7%Si-0ppmP-1%Sr alloy.

炉冷したAl-7%Si-0ppmP-1%Sr合金のマイクロ組織。

あると思われた。また、このことから考えると、おそらくSr量が比較的少ない場合(72ppm以下)、溶断あるいは退縮が生じた箇所に濃化する溶質量は少ないことから、やや粗大な共晶Si相の形成に留まった可能性がある。しかしながら、Sr量が多い場合(120ppm以上)、溶断が生じた箇所に多量の溶質が濃化することにより、塊状の $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ 相が形成されたものと考えられることができる。このように考えると、過改良組織(塊状の $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ 相)が晶出する理由と、枝の根元で生成される理由を上手く説明できるように思われる。

#### 4.4 共晶Si相へのSrの溶解度

Barrireroら<sup>53)</sup>は、APTを用いてAl-7%Si-150ppmSr合金における共晶Si相中のSr量を分析した。その結果、約120ppmであることを報告した。この値は、Al-Si-Sr 3元共晶点であることから考えて首肯される。また、本実験における塊状の $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ 相は、Sr量が72ppm以下の場合には見られないものの、120ppm以上の場合に観察された結果と一致する。あるいは、AC4CH合金を用いてアルミニウムホイールを铸造している現場では、過改良組織を避けるためにSr量を70ppm程度以下に留めているという経験則と矛盾しない。よって、Al-7%Si合金における共晶Si相へのSrの溶解度は、現時点ではBarrireroらの結果に従って120ppm程度と考えることが妥当かも知れない。今後、データの蓄積が期待される。

以上より、本実験の結果と従来の報告を重畳すると、Sr量が多い場合に過改良組織を呈する(塊状の $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ 相が晶出する)理由は、共晶Si相に取り込まれるSr量に限度があるためと考えられた。また、 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ 相がデンドライト状の初晶 $\alpha$ -Al相の枝の根元で観察された理由は、隣接して先行する2次枝から排出された溶質原子が枝の根元に堆積して濃化したためと考えられた。

## 5. 結 論

本報告では、Pを含まないAl-7%Si合金を対象にして異なるSr量の鋳塊を作成し、それらのマイクロ組織を観察した。そして、従来の報告との比較、検討が行われた。その結果、過改良組織を呈する理由は、共晶Si相に取り込まれるSr量に限度があるためと考えられた。また、余剰のSrにより形成される $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ 相がデンドライト状の初晶 $\alpha$ -Al相の枝の根元で観察された理由は、隣接して先行する2次枝から排出された溶質原子が枝の根元に堆積して濃化したためと考えられた。

#### 参考文献

- 1) A. Knuutinen, K. Nogita, S. McDonald, A. Dahle: J. Light Metals **1** (2001) 229
- 2) 北岡山治: 軽金属 **41** (1991) 365
- 3) 磯部俊夫, 久保田昌男, 北岡山治: 鋳物 **50** (1978) 235
- 4) 磯部俊夫, 久保田昌男, 北岡山治: 鋳物 **50** (1978) 425
- 5) 磯部俊夫, 久保田昌男, 北岡山治: 鋳物 **50** (1978) 671

- 6) 小椋宏典, 那賀博和, 鈴木孝信, 森中真行: 鑄造工学 **72** (2000) 530
- 7) 豊田充潤, 森中真行, 戸田裕之: 鑄造工学 **86** (2014) 832
- 8) 安達充: 軽金属 **34** (1984) 361
- 9) 北岡山治, 藤倉潮三, 神尾彰彦: 軽金属 **38** (1988) 426
- 10) G. A. Chadwick: *The Solidification of Metals* (1967) (The Iron and Steel Institute, London) 138
- 11) A. Pacz: U. S. Patent No. 1387900 (1921)
- 12) 日本鑄物協会: 研究報告 **68** (1990)
- 13) 大塚良達: 軽金属 **39** (1989) 466
- 14) 上野博志, 萩野谷生郎: 鑄物 **66** (1994) 205
- 15) 日本鑄物協会: 研究報告 **53** (1989)
- 16) 北岡山治: 鑄造工学 **72** (2000) 66
- 17) 森中真行: 鑄造工学 **76** (2004) 897
- 18) (株)ファウンテック: フラックス吹込み回転式脱ガス装置カタログ (1988)
- 19) 日本軽金属(株): フラックス吹込み回転式脱ガス装置カタログ (2003)
- 20) S-M. Liang, R. Schmid-Fetzer: *Acta Materialia* **72** (2014) 41
- 21) J. Eiken, M. Apel, S-M. Liang, R. Schmid-Fetzer: *Acta Materialia* **98** (2015) 152
- 22) J. H. Li, M. Albu, T. H. Ludwig, Y. Matsubara, F. Hofer, L. Arnberg, Y. Tsunekawa, P. Schumacher: *Material Science Forum* **794-796** (2014) 130
- 23) J. Barrirero, J. Li, M. Engstler, N. Ghafoor, P. Schumacher, M. Odén, F. Mücklich: *Scripta Materialia* **117** (2016) 16
- 24) 森中真行, 豊田充潤: 鑄造工学 **85** (2013) 197
- 25) 森中真行, 豊田充潤: 鑄造工学 **85** (2013) 262
- 26) 森中真行: 鑄造工学 **85** (2013) 508
- 27) 森中真行, 豊田充潤: 鑄造工学 **86** (2014) 703
- 28) 森中真行, 豊田充潤: 鑄造工学 **86** (2014) 781
- 29) 森中真行, 豊田充潤: 鑄造工学 **86** (2014) 823
- 30) 森中真行, 豊田充潤: 鑄造工学 **88** (2016) 332
- 31) 日本鑄造工学会: 鑄造工学 **89** (2017) 375
- 32) J. H. Li, M. Z. Zarif, M. Albu, B. J. McKay, F. Hofer, P. Schumacher: *Acta Materialia* **72** (2014) 80
- 33) M. E. Schlesinger: *Chem. Rev.* **102** (2002) 4267
- 34) 津村善重, 榊原秋策, 豊田勝三郎, 石川正武: 軽金属 **30** (1980) 239
- 35) 河野紀雄, 佐久間孝, 渡辺久藤, 室町繁雄: 軽金属 **37** (1987) 146
- 36) X. Cao, J. Campbell: *Metall. Mater. Trans.* **34A** (2003) 1409
- 37) J. Campbell, M. Tiryakioğlu: *Materials Science and Technology* **26** (2010) 262
- 38) 森中真行, 豊田充潤: 鑄造工学 **84** (2012) 81
- 39) 森中真行: 鑄造工学 **75** (2003) 325
- 40) 安達充: 軽金属 **34** (1984) 430
- 41) 森中真行, 豊田充潤: 鑄造工学 **85** (2013) 147
- 42) D. R. Hamilton, R. G. Seidensticker: *J. Appl. Phys.*, **31** (1960) 1165
- 43) R. S. Wagner: *Acta Met.* **8** (1960) 57
- 44) 森中真行, 豊田充潤: 鑄造工学 **90** (2018) 17
- 45) 森中真行, 豊田充潤: 鑄造工学 **84** (2012) 334
- 46) S-Z. Lu, A. Hellawell: *Metallurgical Transactions* **A18** (1987) 1721
- 47) M. Timpel, N. Wanderka, R. Schlesiger, T. Yamamoto, N. Lazarev, D. Isheim, G. Schmitz, S. Matsumura, J. Banhart: *Acta Materialia* **60** (2012) 3920
- 48) J. H. Li, M. Zarif, G. Dehm, P. Schumacher: *PHIL. Mag.* **92** (2012) 3789
- 49) J. H. Li, M. Albu, F. Hofer, P. Schumacher: *Acta Mater.* **83** (2015) 187
- 50) J. H. Li, X. D. Wang, T. H. Ludwig, Y. Tsunekawa, L. Arnberg, J. Z. Jiang, P. Schumacher: *Acta Mater.* **84** (2015) 153
- 51) P. Srirangam, S. Chattopadhyay, T. Shibata, J. A. Kaduk, J. T. Miller, C. U. Segre, S. Shankar: *IOP Publishing Journal of Physics: Conference Series* **190** (2009) 012068
- 52) 佐藤英一郎, 河野紀雄, 佐藤一慈, 渡辺久藤: 軽金属 **35** (1985) 71
- 53) J. Barrirero, M. Engstler, N. Ghafoor, N. de Jonge, M. Odén, F. Mücklich: *J. Alloys Compd.* **611** (2014) 410