

技術報告

Al-Si合金における共晶Siの微細化機構への考察

森中真行* 豊田充潤*²

Technical Paper

J. JFS, Vol. 91, No. 5 (2019) pp. 287 ~ 294

DOI : 10.11279 / jfes.91.287

Modification Mechanism of Eutectic Si in Al-Si Alloy

Mayuki Morinaka* and Michihiro Toyoda*²

Hypoeutectic Al-Si alloys are used for ductile die casting, which is the latest technology. Therefore, techniques to control the eutectic structure are required. However, because the Al-Si eutectic is an irregular eutectic, it is necessary to understand the mechanism of irregular eutectics. In this report, we attempt to discuss the reasons why Al-Si eutectic becomes irregular. By assuming that Si clusters caused by supercooling exist, it is possible to explain the branching and sticking (irregular eutectic) of the eutectic Si phase in the Al-Si alloy by the change in the temperature gradient G and growth rate V . Regarding the refinement process, the presence of Al_2Si_2Sr clusters caused by supercooling was assumed, and these were thought to be deposited on the non-faceted surface of the growing Si phase. These results suggest that the eutectic Si phase can be formed into a rod-shape by significantly increasing the twin density.

Keywords : Al-Si alloy, modification, Si cluster, branching, ductile die-cast

1. はじめに

亜共晶 Al-Si 合金は自動車のエンジブロック、シリンダーヘッド、ホイールを始めとする多くの部品に使用されている。そのため、現代社会の基盤材料のひとつである。また、最新技術である延性ダイキャストにも、亜共晶 Al-Si 系合金が使用されている。その延性/脆性を支配する要因のひとつは共晶 Si 相の形態である。すなわち、無処理材においては平面的には針状、立体的には板状を呈し、改良処理材においては平面的には繊維状、立体的には棒状（さんご状）を呈する。以下、共晶 Si 相の形態を立体的に見た形態として、板状及び棒状と記載する。このような共晶組織を制御する技術が求められている。

それに関して、Kurz ら¹⁾による共晶の組織形態の分類を Fig. 1 に示した。図の上側は、 β 相がノンファセット (α パラメータ²⁾は2以下)の場合で、 β 相の体積率 f が 0.28 以下であれば棒状、0.28 以上であれば板状（層状）になりやすいことを示している。この変化は、ノンファセット相では原子がどの位置にでも附着できることから、固液の界面エネルギーを低下させるように形態を変化させた結果である。他方、図の下側は、 β 相がファセット (α パラメータ

は2以上)の場合である。この場合には晶癖が強いことから、 β 相の体積率 f が 0.28 以下であれば矩形の柱状になりやすいことを示している。しかしながら、 β 相の体積率 f が 0.28 以上の場合には、基本的に板状（層状）でありな

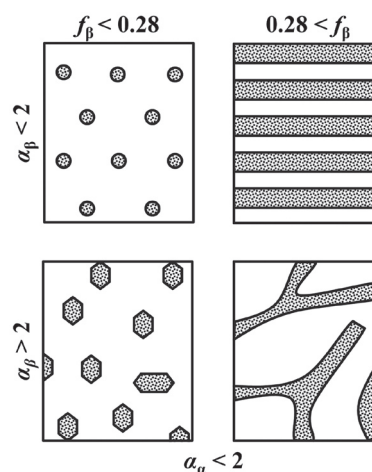


Fig. 1 Classification of morphology in eutectic structure¹⁾.

共晶組織における形態の分類¹⁾.

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.

*² アイシン・エイ・ダブリュ(株) AISIN AW Co., Ltd.

からも枝分かれが生じやすく、場合によっては棒状にもなる。そのために不規則共晶と呼ばれている。Al-Si 共晶及び Fe-C 共晶はこれに該当する。今後、亜共晶 Al-Si 系合金の延性ダイカストにより自動車のボディやフレームなどを製造するためには、この不規則共晶を理解する必要がある。また、改良処理を理解して、棒状の共晶 Si 相を工業的に得る必要がある。そこで本報では、Al-Si 共晶がこのような不規則になる理由、及び改良処理により微細化する機構に関する考察を試みた。

2. 非改良時の共晶 Si 相の形態

2.1 温度勾配 G と成長速度 V による共晶 Si 相の形態変化

1968 年に Day らは、Al-Si 共晶合金における共晶 Si 相の形態が、Fig. 2 に示すように温度勾配 G と成長速度 V により変化することを示した^{3,4)}。その実験は精密に制御された一方凝固法において行われた。溶解は Ar 雰囲気中の Al_2O_3 管内において行われ、半導体用の高純度 Si と高純度 Al が使用された。こうして溶製された高純度 Al-Si 2 元共晶合金の溶湯を対象として、温度勾配 G と成長速度 V を変化させた。そして、形成された共晶 Si 相の形態が調査された。

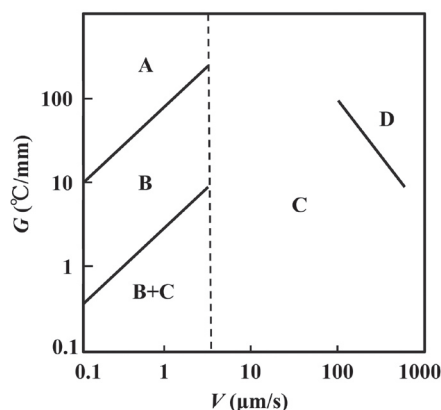


Fig. 2 Morphological change of eutectic Si phase by temperature gradient G and growth rate V ^{3,4)}. 温度勾配 G と成長速度 V による共晶 Si 相の形態変化^{3,4)}.

図の縦軸の温度勾配 G は、固液界面の液相側における距離と温度の関係を示している。温度勾配 G の変化は組織的過冷に影響を及ぼし、組織の形態に影響を与えることが知られている⁵⁾。他方、横軸の成長速度 V は、固液界面が液相側に移動する速度を示している。成長速度 V が速いということは、平衡する時間が短いことを意味する。したがって、液相から固相に向かって拡散できる物質量が減少することから、形成される相は微細な構造、時には準安定構造をとる場合がある。なお、一般に良く用いられる冷却速度 R ($^{\circ}\text{C}/\text{s}$) は、溶湯から熱が抽出される速度であり、温度勾配 G ($^{\circ}\text{C}/\text{mm}$) と成長速度 V (mm/s) の積に相当する。

2.2.1 A の領域 (塊状 Si 相)

図中の A の領域は、温度勾配 G が $30^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ と大きく、成長速度 V が $0.28\mu\text{m}/\text{s}$ と小さい領域である。温度勾配 G が大きいことから、固液界面は平滑であったものと思われる。そのため、液相中の Si 原子は固液界面の奥まった場所にまで拡散する必要がない。よって、温度の拡散方向での過冷は極めて小さかったものと思われる。また、成長速度 V が遅いということは、平衡状態の時間が長い訳であるから、液相中の Si 原子は成長方向に垂直な方向に拡散できる時間がある。そのため、この方向に関して過冷は小さかったものと考えられる。それらの結果、Fig. 3 に示したように、共晶 Si 相は界面エネルギーの低い $\{111\}$ 面の双晶で囲まれた塊状の形態を呈したのと考えられる。



Fig. 3 Observation of solid-liquid interface (longitudinal section) in region A ($V=0.28\mu\text{m}/\text{s}$, $G=30^{\circ}\text{C}/\text{mm}$)³⁾. 領域 A ($V=0.28\mu\text{m}/\text{s}$, $G=30^{\circ}\text{C}/\text{mm}$) における固液界面の観察 (縦断面)³⁾.

2.1.2 B の領域 (柱状 Si 相)

図中の B の領域は中程度の温度勾配 G ($3 \sim 20^{\circ}\text{C}/\text{mm}$) で、成長速度 V が $0.28\mu\text{m}/\text{s}$ と遅い領域である。A の領域に比較すると温度勾配 G がやや小さくなったことから、固液界面はそれに応じて凹凸が生じたものと思われる。そのため、液相側の Si 原子が成長方向に平行に拡散すべき距離は長くなったものと考えられる。その結果、この方向に、わずかに過冷が生じたものと思われる。また、Fig. 4 ~ Fig. 6 に成長方向に垂直な面の観察結果を示したように、共晶 Si 相は温度勾配 G の変化に対応して断面の形態を変化させた。すなわち、温度勾配 G が $20^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ と比較的大きくて A の領域に近い場合 (Fig. 4)、共晶 Si 相の成長方向に垂直な断面は円形を示した。このため、共晶 Si 相の 3 次元的な形態は柱状であったものと推察される。しかしながら、温度勾配 G が $12^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ とやや小さくなると (Fig. 5)、共晶 Si 相の断面は星型状に変化した。さらに温度勾配 G が $3^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ と小さくなると (Fig. 6)、まんじ (卍) 型に変化した。要するに、温度勾配 G の減少にとまらぬ、3 次元的には柱状であっても、その断面は円形、星型状、まんじ (卍) 型と変化した。すなわち、過冷の増加に対応して固液界面の面積を増加させた。

これらの形態変化に関連して、Bell ら⁶⁾ は共晶 Si 相と

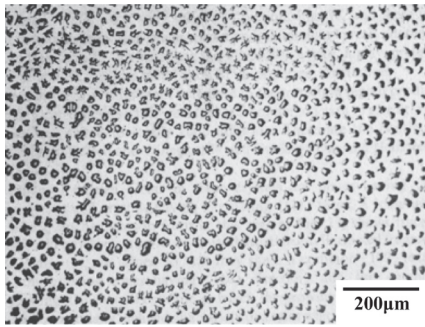


Fig. 4 Change in temperature gradient G (cross section, $V=0.28\mu\text{m/s}$, $G=20^\circ\text{C/mm}$) in region B of sample³⁾.
領域Bの試料における温度勾配 G の変化による変化 (横断面, $V=0.28\mu\text{m/s}$, $G=20^\circ\text{C/mm}$)³⁾.

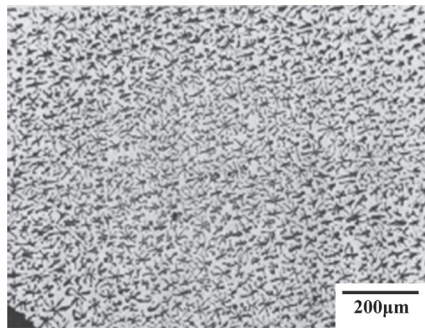


Fig. 5 Change in temperature gradient G (cross section, $V=0.28\mu\text{m/s}$, $G=12^\circ\text{C/mm}$) in region B of sample³⁾.
領域Bの試料における温度勾配 G の変化による変化 (横断面, $V=0.28\mu\text{m/s}$, $G=12^\circ\text{C/mm}$)³⁾.

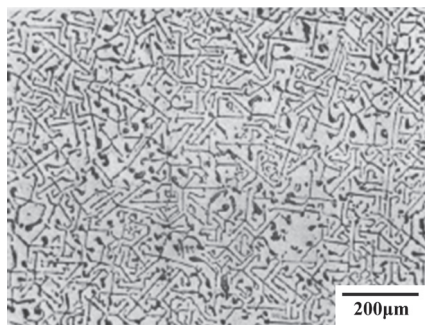


Fig. 6 Change in the temperature gradient G (cross section, $V=0.28\mu\text{m/s}$, $G=3^\circ\text{C/mm}$) in region B of sample³⁾.
領域Bの試料における温度勾配 G の変化による変化 (横断面, $V=0.28\mu\text{m/s}$, $G=3^\circ\text{C/mm}$)³⁾.

共晶 α -Al 相の分配係数の違いから、共晶 α -Al 相の前方の Si 原子の堆積よりも、共晶 Si 相の前方の Al 原子の堆積の方が多くなりやすいと考えた。その結果、共晶 Si 相に組成的過冷が生じやすいことが、共晶 Si 相の形態に影響を及ぼしているものと考えた。また、Hellowell^{3, 4, 7)}らはA

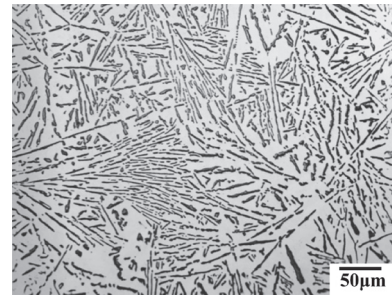


Fig. 7 Microstructure of cross section in region C ($V=3.7\mu\text{m/s}$, $G=3^\circ\text{C/mm}$)³⁾.
領域C ($V=3.7\mu\text{m/s}$, $G=3^\circ\text{C/mm}$)における横断面のマイクロ組織³⁾.

の領域からBの領域への遷移を、初晶 α -Al 相における平滑界面からセル状界面に遷移する現象と同様と捉えた。そして、Elliott⁸⁾は、 G/V が小さくなった場合、ノンファセットである共晶 α -Al 相は Al 原子の付着程度が変化しないものの、ファセットである共晶 Si 相は Si 原子の付着速度が低下することから過冷する(キネティック(kinetic)による過冷)。その結果、相対的に共晶 Si 相の前方に堆積する Al 原子の量が減少することから、共晶 Si 相が先行するものと考えた。さらに G/V が減少したならば、共晶 Si 相が先行する程度が増加することにより、徐々に矩形を呈するようになるものと考えた^{9, 10)}。また、亜共晶合金の場合は、共晶凝固すべき Al 原子が初晶 α -Al 相に付着できることから、共晶 Si 相が先行しやすくなる可能性が指摘された¹¹⁾。

2.1.3 Cの領域(板状および不規則な板状Si相)

B+Cの領域は、Bの領域よりもさらに温度勾配 G が小さな領域である。そのため、Si 原子はより短距離の拡散しかできないものと考えられる。その結果、この領域における共晶 Si 相は板状を呈した。また、さらに成長速度 V が速い領域(図の右側のCの領域)では、Fig. 7に例を示すように不規則な板状を呈した。この形態は通常の鋳物において観察される共晶 Si 相に酷似している。また、Cの領域は $1 \sim 1000\mu\text{m/s}$ という一般に生じ得る広い範囲の成長速度 V が該当している。よって、このCの領域における不規則な共晶 Si 相の成長メカニズムを理解することは、一般の鋳物における非改良の共晶 Si 相の成長メカニズムの理解、さらには改良現象との関連性から重要である。Hoschら¹²⁾はCの領域において、 $V=250\mu\text{m/s}$ 以上の場合に枝分かれが生じ始め、 $V=950\mu\text{m/s}$ 以上の場合に棒状化が生じることを報告した。

以上、最後に述べた棒状化を除く共晶 Si 相の形態変化(塊状、柱状、板状、不規則板状)は、温度勾配 G と成長速度 V の変化にともなう過冷の増加により説明することが可能である。すなわち、自由エネルギーの上昇に平衡する界面積の増加である。

2.2 クラスタ生成による棒状化の可能性

共晶 Si 相の棒状化の現象を説明するための手がかりを得るため、高純度 Al-12.6%Si 合金の溶湯をメルトスパン

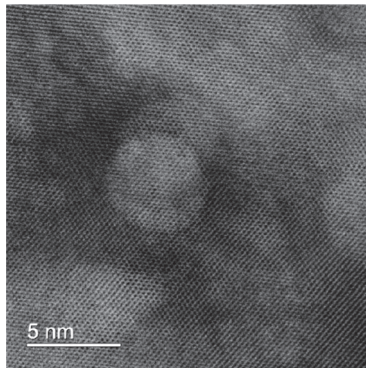


Fig. 8 TEM image of thin film by melt spun technology from 720°C of Al-12.6% Si alloy. Si cluster with diameter of about 5nm was observed in the Al matrix.

Al-12.6%Si合金を720°Cからメルトスパンした薄膜のTEM像。Alマトリックス内に直径5nm程度のSiクラスターが観察された。

により凍結させたりボンのTEM観察を試みた。その結果、Fig. 8に一例を示したように、過冷した溶湯中に形成されたと考えられる直径5nm程度のSiクラスターが観察された。このようなクラスターの存在は、凝固理論から予想されていたものである。すなわち、良く認識されているBeckerの均質核生成理論¹³⁾では、過冷状態において形成されるクラスターの半径が、臨界核半径よりも大きくなった場合に結晶が成長し始めるものとされている。共晶凝固時において、共晶 α -Al相はノンファセット凝固することから過冷が生じにくいのに対して、共晶Si相はファセット凝固することから原子が付着しにくいために過冷が生じやすい、いわゆるキネティックによる過冷(ΔT_k)である。過冷が生じた場合、系の自由エネルギーは上昇している。そこで、これを少しでも低下させるため、固液界面の液相側の数nm前方で、Siのクラスターが形成されたものと推察される。形成されたクラスターが固液界面に付着する際、自由エネルギーを低下させるために、なるべく結晶方位を揃えようとして方位近接現象¹⁴⁾が発現することが知られている。しかしながら、形成されたSiクラスターがダイヤモンド構造ではなく、単純な正四面体、正八面体、正二十面体など¹⁵⁾の場合、クラスターがどのように向きを変えようとも固液界面と整合しない。そのクラスターを起点として、双晶が生じたものと考えられる。そして、双晶密度が高ければ、界面エネルギーを低下されるために棒状化が生じる可能性を指摘することができる。

3. 改良時の共晶Si相の形態

改良処理はPaczの発明から、もうすぐ100年が経過するにも関わらず、未だに定説が得られていない難しい問題である。そのため、Ludwigら¹⁶⁾は「Al-Si合金における改良処理は難しい現象であることから、昔から世界中の科学者の興味を集めていることは当然である」と述べた。また、Gigworth¹⁷⁾は「もしもAl-Si系合金における改良処理のメ

カニズムを理解できたならば、その他の問題は容易に感じるだろう」と述べた。本章では、そのような改良処理における共晶Si相の形態変化を取り上げ、従来の代表的な説についての議論を試みた。

3.1 急冷改良(自己改良)

まずは、NaやSrなどを添加しなくても成長速度 V を速くすれば改良される、いわゆる急冷改良^{18~20)}の現象から話を始める。Fig. 1におけるDの領域は、1972年にSteenら⁴⁾が大きな温度勾配 G と大きな成長速度 V の領域を取り上げて実験を行った領域である。この領域における共晶Si相の形態はFig. 9に例を示すように不規則な棒状であった。この形態はNaやSrなどを添加した場合の共晶Si相にも類似している。しかしながら、Fig. 10にTEM像を示すように双晶密度は低かった^{4,21)}。いずれにしても、Dの領域における共晶Si相の形態はノンファセットで不規則な棒状であった。ノンファセットな形態を呈するという事は、ファセットな $\{111\}$ 面で囲まれていないことを示唆する。おそらく、過冷により増加した自由エネルギーが界面エネルギーと平衡しているものと考えられる。これに関して、Shamsuzzohaら²²⁾は、急冷時の過冷により固液界面が不安定になることから、Si相の積層にずれが生じて改良されるものと考えた。

3.2 化学改良

次に、もうひとつの現象であるSrやNaの添加による化学改良について述べる。これが一般的な改良処理のことで

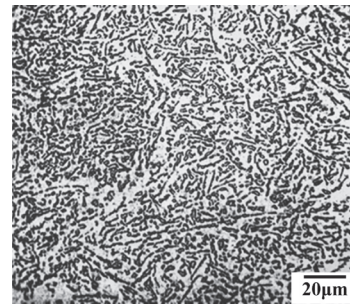


Fig. 9 Microstructure of transverse section in region D ($V=240\mu\text{m/s}$, $G=11^\circ\text{C/mm}$)⁴⁾.

領域D ($V=240\mu\text{m/s}$, $G=11^\circ\text{C/mm}$)における横断面のマイクロ組織⁴⁾。



Fig. 10 TEM image of cross section in region D ($V=240\mu\text{m/s}$, $G=11^\circ\text{C/mm}$)⁴⁾.

領域D ($V=240\mu\text{m/s}$, $G=11^\circ\text{C/mm}$)における横断面のTEM像⁴⁾。

ある。この場合にも、共晶Si相の間隔が狭くなるとともに、棒状化(サンゴ状化)が生じる。特筆すべき変化は、双晶の密度が桁違いに増加することである。化学改良の理解のため、以下に代表的な説を歴史的に整理して簡単に紹介する。

3.2.1 核の毒殺説

1920年2月13日、Pacz²³⁾は改良処理の特許をアメリカに申請し、1921年8月16日に登録された。これが改良処理の始まりである。すると翌年(1922年)には、Guillet²⁴⁾が、改良処理は核物質を無効化している現象であると考え、いわゆる核毒殺説を提唱した。さらに同年、Search²⁵⁾は、Paczの示した改良処理法がNaFおよびKFを添加することから、そのFの効力により酸化物が除去されることが関係すると考えた。ただし、このことに対しては、Curran²⁶⁾が同年にNaFを含むフラックスだけでなく、金属Naを添加しても改良されることから、酸化物の除去によるものではないことを明らかにした。

その後、1952年にPatterson²⁷⁾が、1953年にはGürtler²⁸⁾が、そして1957年にLöhberg²⁹⁾が、P化合物が共晶Si相の核ではないかと考え始めた。しかしながら、Gürtler²⁸⁾が核を濾過するための実験を行っても組織は変化しなかった。あるいは、1955年にSpengler³⁰⁾が当時の最高純度の合金を用いる実験を行っても組織は変化しなかった。このため、1959年になるとScheil³¹⁾は、未溶解Siが共晶Si相の核ではないかと考え始めた。しかしながら1966年になり、Crosleyら³²⁾は、P化合物のなかでもAlPこそがSiの核であり、Naの添加はAlPを核物質でないNa₃Pに変化させているものとするに至った(核毒殺説の完成)。なお、Hoら³³⁾により、AlPがSi結晶の核物質であることをTEM観察により証明されたのは、それから29年後の1995年であった。

3.2.2 3元共晶説

1924年、Edwardsら³⁴⁾はAl-Si 2元共晶合金の冷却曲線を検討したところ、共晶温度が577°Cよりも低下することを見出した。1949年になると、Schulz³⁵⁾は、改良がAl-Si-Na 3元合金の形成によるものであるという3元共晶説を提唱した。3元共晶点は後年(1985年)、佐藤ら³⁶⁾により575°C、Al-13.1%Si-0.03%Srと定められた。この説は、共晶組織の全体が3元共晶として凝固するというものである。そのため、100ppm程度のSrによっても改良組織がもたらされるという事実から反論されている。

3.2.3 界面エネルギー説

1949年、Thallら³⁷⁾は表面エネルギーにより改良処理を説明することを試みた(界面エネルギー説)。共晶 α -Al相は熱伝導率と融解潜熱の差が大きいことから、共晶Si相よりも速く成長できる可能性がある。そのため、特に冷却速度が増加した場合、共晶 α -Al相が共晶Si相を包囲することが予想される。さらに、改良時には共晶の表面エネルギーが減少することから、界面角度 θ を増加させることが示唆される。これはSi結晶の成長を抑制することから、さらに過冷却を増加させる可能性がある。その結果、新た

な核生成が生じることにより、微細に分散した共晶Si相が得られるものと考えた。ただし、1963年には、Naを添加すると融液の表面張力が1/3に低下することが証明された。このため、単なる界面エネルギーだけでは説明が困難な状況にある。ただし、棒状化の駆動力が界面エネルギーの作用であることは首肯される。

3.2.4 拡散抑制説

1957年、津村³⁸⁾は、Siの拡散係数がNa添加により低下されることを報告し、それに基づく拡散抑制説を提唱した。すなわち、Naを添加すると、液相中のSi原子が共晶Si相に拡散されにくくなる。そのため、過冷が生じて新たなSi相が核生成されることにより、多数の分散した共晶Si相が形成されるものと考えた。しかしながら、この説は、Daviesら³⁹⁾が1963年に行った実験により排除された。彼らは非改良の共晶合金に対して、拡散係数に基づいてSiを拡散させるのに十分な時間を与えながら凝固させた。それにも関わらず、改良組織が得られた。したがって、Siの拡散速度の変化は改良/非改良と無関係であると結論付けられた。

3.2.5 TPRES説

1960年、Hamiltonら⁴⁰⁾、およびWagner⁴¹⁾はTwin Plane Re-entrant Edge(以下、TPREと略す)説を提唱した。この説の理解は重要であることから既報⁴²⁾を参照されたい。また、前述した自己改良、及び枝分かれはTPRE機構によって成長したものと考えられる。1980年代の途中まで、Si結晶はTPRE機構によってのみ改良されるものと信じられていた。この説は成長をうまく説明している。しかしながら、問題点は、双晶が発現する際の初期過程の説明がないことである。

3.2.6 IIT説

そこで1987年、Luら⁴³⁾はTPRES説を補足するため、Na原子あるいはSr原子がSi相の成長面に吸着されると仮定することにより、ステップやキックで不純物誘起双晶が生じるとするImpurity Induced Twinning(IIT)説を提唱した。その詳細な説明は割愛するが、Si原子の1.646倍の大きさの原子(Na原子やSr原子など)が固液界面に吸着することにより、その後のSi結晶は双晶を形成するという機構である。これに従えば、双晶密度が増加することから、成長速度が速くなるとともに、改良組織が得られる可能性があると考えられる。この考え方はTPRESの初期過程をうまく説明できた。しかしながら、後年(2012年)にTimpelら⁴⁴⁾により行われたSi相の成長面のAPT観察により、吸着しているのはNa原子あるいはSr原子ではないことが明らかにされた。この際、松村ら⁴⁵⁾は高効率のX線検出器を装着した球面収差補正TEM/STEMを開発して高精度なSrの分析を実施した。

4. 改良処理の最近の説

最近では、改良処理時の共晶Si相の固液界面は、ノンファセット面が成長するとともに、その荒れた面の谷間に

Table 1 Summary of eutectic Si phase morphology, supercooling and twin spacing.

共晶 Si 相の形態, 過冷, 双晶間隔のまとめ.

Alloy	Un-modified	Modified	Ref.
Morphology	plate	fibers	47
Under cooling	small	large	48
Twin spacing	400-1000nm	5-100nm	43

多くのクラスタが堆積しているものと考えられている。その結果、多くの双晶が生じることにより、棒状（サンゴ状）の形態を呈するものと推察されている。Table 1 は共晶 Si 相の形態と双晶間隔および過冷の関係をまとめたものである。改良処理により共晶 Si 相の形態が棒状化した際、過冷が大きくなる⁴⁶⁾とともに、双晶間隔が狭くなる（双晶密度が増加する⁴⁵⁾。以下、最近の主な説を簡単に紹介する。

4.1 ノンファセット説

Si 相を Jackson の α パラメータで示せば、{111} 面は $\alpha=2.71$ と平坦（ファセット）であり、{110} 面は $\alpha=1.80$ 、および {100} 面は $\alpha=0.90$ であることから荒れた面（ノンファセット）である⁴⁹⁾。非改良の場合、成長速度が比較的遅いことから、平坦な {111} 面における沿面成長が生じているものと思われる。しかしながら成長速度が速い場合、平坦な {111} 面における沿面成長では間に合わず、荒れた {110} 面および {100} 面の連続成長に遷移するものと推察することができる。このような成長面の変化は、成長速度の増加にともなう過冷により、自由エネルギーの上昇を抑制するため、Si 結晶が自ら成長方向や成長形態を変化させて成長界面を遷移させた結果と捉えられる。そこで、これをノンファセット説と呼ぶことができる。

4.2 クラスタ説

2012 年の Timpel ら⁴⁴⁾ 続いて、2016 年には Barrirero ら⁵⁰⁾ が、APT と TEM を用いて Al-7%Si-150ppmSr 合金における共晶 Si 相の詳細な観察を行った。その結果、Fig. 11 に示すように、多くの双晶の存在とともに共晶 Si 相中に多く存在する nm サイズの Al-Si-Sr のクラスタを観察した。そのクラスタの組成を分析した結果、Al と Sr は 2.92 ± 0.46 の量比を示した。この比は $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ 化合物における比とほぼ一致する。このため、Al-Si- $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ 3 元共晶のクラスタが共晶 Si 相中に取り込まれたものと考察された。このようなクラスタの取り込みは、共晶 Si 相の双晶の形成を補助することになると考えられる。すると、前述した IIT 説において、Si 相の成長面に吸着（堆積）していたのはクラスタであった。

クラスタ説は Al-Si 2 元合金において Si クラスタ（例えば Fig. 8）に誘起されて形成される双晶の場合（急冷改良）と本質的に同様である。異なるのはクラスタ数の差に基づく双晶密度の差である。すなわち、Al-Si 2 元合金に過冷が生じた場合、形成されるのは Si のクラスタだけである。他方、Sr や Na を添加する改良処理の場合、例えば成長速度

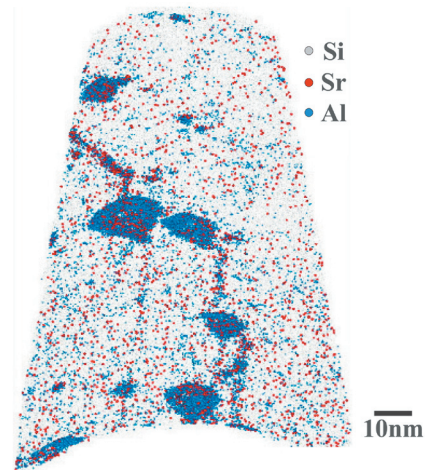


Fig. 11 Observation results of eutectic Si phase in Al-10%Si-200ppm Sr alloy by APT⁵⁰⁾.

APTによる Al-10%Si-200ppmSr 合金における共晶 Si 相の内部の観察結果⁵⁰⁾。

V が小さくて Si クラスタがほとんど形成されない場合でも、前述したように融点が近接する Al-Si- $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ 3 元共晶や Al-Si-AlSiNa 3 元共晶のクラスタが形成されるものと考えられる。この場合、おそらく 2 桁ほど多くのクラスタが形成されることにより、多くの双晶が生じるものと推察される。

これに関して、Eiken ら⁵¹⁾ は熱力学的により Al-Si-Sr 3 元合金における凝固順序を示した (Fig. 12)。例えば Al-7%Si 合金の場合、Sr 量が 80ppm 程度以下であれば、Si が凝固した後に $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ が凝固する。他方、Sr 量が 80ppm 程度以上であれば、 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ が凝固した後に Si が凝固する。ここで $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ のクラスタが形成されると予想される濃度範囲を図中に例示した。これは、 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ が凝固する温度の少し手前の高い温度で、クラスタが形成されると予想し

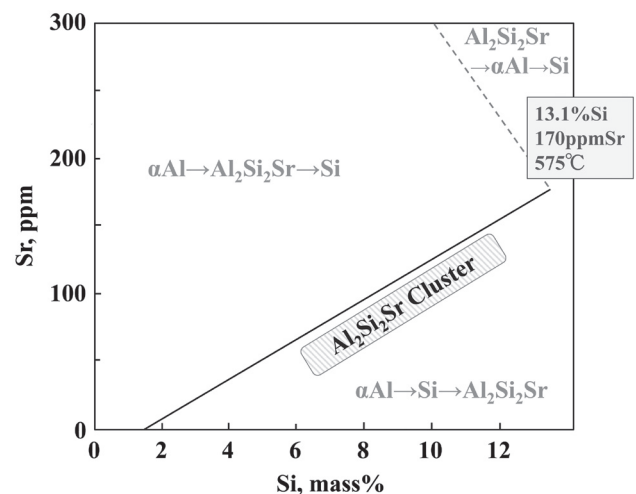


Fig. 12 Estimation of solidification sequence in Al-Si-Sr ternary alloy⁵¹⁾.

Al-Si-Sr 3 元合金における凝固順序の推定図⁵¹⁾。

たものである。その場合に必要とされるSr量は、Al-7%Si合金の場合に40ppm程度と推察される。著者は、この程度のSr量が適切であると考えている。その場合、一般的に添加される100ppmでは、過剰な量(100ppm - 40ppm = 60ppm)がクラスタではなく、 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ の結晶を形成する場合もあると考えられる。その場合、厳密には過改良組織と言えるのかも知れない⁵²⁾。

以上、改良元素を添加しないAl-Si合金において成長速度 V が比較的速い場合、Siクラスタの生成により共晶Si相に棒状化が生じる可能性を既に指摘した。それに加えて、Srなどの改良元素を添加した際、Al-Si-Srクラスタなどの生成により共晶Si相に棒状化が生じる可能性が指摘された。すると、従来から異なるメカニズムで考えられて来た急冷改良と化学改良の現象が、クラスタを仮定することにより、ひとつのメカニズムで説明できた。

4.3 工業的な改良処理

ここまでの記述は、すべて高純度Al-Si合金に関するものである。そのため、例えばBercovici⁵³⁾の実験におけるPの分析結果が0.6ppmであったように、いずれのP量も1ppm以下であるものと推察される。この場合、Pは共晶凝固時に原子状態で存在することから、共晶Si相の核物質であるAIPはまだ形成されていない⁵⁴⁾。そのため、鋳型壁で熱的過冷により核生成した共晶セルが、熱流の逆方向に成長を続ける。この際、温度勾配 G と成長速度 V の相互効果による過冷の増加により自由エネルギーが増加する。そこで、これを界面エネルギーで平衡させるため、共晶Si相の形態は程度に応じて塊状、柱状、板状、不規則板状に変化したものと捉えることができる。しかしながら、成長速度 V が極めて大きい場合($V > 950 \mu\text{m/s}$)、過冷も極めて大きくなったものと思われる。それにより上昇した自由エネルギーは、共晶Si相の形態変化だけでは対応できなかったものと考えられる。そこで、自由エネルギーをより低下させるため、固液界面の液相側の直上において、初めてSiクラスタが形成されたものと推察される。その結果、これを起点として双晶が生じ、棒状のSiが形成されたものと説明することができる。

一方、工業用の合金には5~10ppm程度のPが混入している。Pは溶湯中でAIPを形成し、容易に数多くの共晶Si相を核生成する。そして、数多くの共晶セルが随所で成長を始める^{55,56)}。この場合、鋳塊の冷却速度 R (3次元的な抜熱速度)を大きくしても、ひとつの共晶セルの1次元の成長速度 V への影響は小さい。そのため、大きな過冷が生じないことから、Siクラスタは形成されにくい。その結果、双晶密度が低いために、棒状化は生じにくいものと説明することができる。

そこで、このようにAIPが存在する工業用の合金において改良組織(2次元的には繊維状、3次元的には棒状、サンゴ状)を得るためには、Srなどの改良元素の添加が必要となる。添加したSrは優先的に Sr_3P_2 を形成することにより、核物質であるAIPを分解する。仮に合金中のP

量が5ppmであれば、そのために必要なSrは21ppmである。また、P量が10ppmであれば、必要なSrは42ppmである。これらのSr量に、前項に述べた適切と考えられるSr量(40ppm)を加えると70ppm程度となる。さらに、工業的にはSrの酸化減耗を加味することから、一般的には100ppm程度のSrが添加されているものと解釈される。ただし、形成された Sr_3P_2 は、クラスタ状態で溶湯中に懸濁しているものと考えられる。そのため、ガスポロシティの核になる可能性がある⁵⁷⁾。よって、溶湯中のP量はなるべく少ないことが望ましい。そのためには、りん酸を使用しない耐火物の炉を用いて⁵⁸⁾、P量の少ない合金地金を溶解することが必要である。また、Sr添加時には多量のSr酸化物が形成されることから⁵⁹⁾、添加の直後にフラックス処理が必要である⁶⁰⁾。何故なら、延性/脆性を支配するもうひとつの要因が酸化物のためである。さらに、工業的に変動するP量とSr量を対象とすることから、改良処理の良否を熱分析法により判定することも有効である⁶¹⁾。

いずれにしても、対象物が微小なサイズであることから、その証明は容易でないものと思われる。つまり、研究成果は出にくいかも知れない。ところで、鋳造業界の主たる顧客である自動車業界は、主にヨーロッパと鋳造技術を戦って行かなければならない状況にある。延性ダイカストの技術は、その有力な武器のひとつである。若い技術者や研究者は、この現実を認識すべきである。そして、研究成果の如何に関わらず、この難しい問題に挑戦することが望まれる。すると、やがては学問的に解明されるとともに、工業的に有益な技術が得られるものと著者は信じている。

5. おわりに

本報では、Al-Si共晶が不規則になる理由の考察を試みた。その結果、過冷により生じるSiクラスタを考慮すると説明が可能であった。改良処理に関しては、過冷により生じる例えば $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ クラスタが成長するSi相のノンフェット面に堆積するものと考えた。すると、双晶密度が著しく増加することから、界面エネルギーを低下させるために共晶Si相の棒状化が発現する可能性が示唆された。

参考文献

- 1) W. Kurz, D. J. Fisher: Fundamentals of Solidification (Trans Tech Publications) (1984) 93
- 2) K. A. Jackson, D. R. Uhlmann, J. D. Hunt: J. Crystal Growth **1** (1967) 1
- 3) M. G. Day, A. Hellawell: Proc. Roy. Soc. **A305** (1968) 473
- 4) H. A. H. Steen, A. Hellawell: Acta Metallurgica **20** (1972) 363
- 5) W. A. Tiller, K. A. Jackson, J. W. Rutter, B. Chalmers; Acta Materialia **1** (1953) 428
- 6) J. A. Bell, W. C. Winegard: J. Inst. metals. **93** (1965) 318
- 7) A. Hellawell: Prog. Mat. Sci. **15** (1973) 1
- 8) R. Elliot: Eutectic Solidification Processing (1983) (Butterworths)

- 9) F. N. Rhines, W. F. B. Timpe: *Z. Metallkunde* **48** (1957) 109
- 10) Z. Obinata, N. Komatsu: Science reports of the Research Institutes, Tohoku University. Ser. A, Physics, chemistry and metallurgy **A9** (1957) 107
- 11) 森中真行, 豊田充潤: 鑄造工学 **86** (2014) 823
- 12) T. Hosch, L. G. England, R. E. Napolitano: *J. Mater. Sci.* **44** (2009) 4892
- 13) R. Becker: *Annalen der Physik* **32** (1938) 128
- 14) 重田論吉: 応用物理 **59** (1990) 1636
- 15) 藤田英一: 金属物理 (1996) アグネ技術センター
- 16) T. H. Ludwig, P. L. Schaffer, L. Arnberg: *Metallurgical and Materials Transactions* **44A** (2013) 5796
- 17) G. K. Gigworth: *AFS Transactions* **116** (2008) 115
- 18) 森中真行: 鑄造工学 **75** (2003) 325
- 19) 森中真行, 豊田充潤: 鑄造工学 **84** (2012) 81
- 20) S-Z. Lu, A. Hellawell: *JOM* **47** (1995) 2, 38
- 21) S-Z. Lu, A. Hellawell: *J. Cryst. Growth* **73** (1985) 316
- 22) M. Shamsuzzoha, L. M. Hogan: *J. Crystal Growth* **82** (1987) 598
- 23) A. Pacz: U. S. Patent No.1387900 (1921)
- 24) Guillet: *Rev. Mét.* (1922)
- 25) R. E. Search: *Metal Industry* (1922)
- 26) J. J. Curran: *Chem. and Met. Engg.* **27** (1922) 860
- 27) W. Patterson: *Gießerei* **39** (1952) 355
- 28) G. Gürtler: *Zeitschrift für Metallkunde* **44** (1953) 503
- 29) K. Löhberg: *Gießerei* **44** (1957) 89
- 30) H. Spengler: *Metall.* **9** (1955) 181
- 31) E. Scheil: *Gießerei* **46** (1959) 1313
- 32) P. B. Crosley, L. F. Mondolfo: *Modern Castings* **49** (1966) 89
- 33) C. R. Ho, B. Canter: *Acta Metall.* **43** (1995) 3231
- 34) J. D. Edwards, R. S. Archer: *Chem. and Met. Engg.* **31** (1924) 504
- 35) E. Schulz: *Z. Metallkunde* **39** (1949) 123
- 36) 佐藤英一郎, 河野紀雄, 佐藤一慈, 渡辺久藤: 軽金属 **35** (1985) 71
- 37) B. M. Thall, B. Chalmers: *J. Inst. metals* **78** (1949) 79
- 38) 津村善重: 日本金属学会誌 **21** (1957) 69.
- 39) V. d. L. Davies, J. M. West: *J. Inst. metals* **92** (1963-64) 208
- 40) D. R. Hamilton, R. G. Seidensticker: *J. Appl. Phys.* **31** (1960) 1165
- 41) R. S. Wagner: *Acta Met.* **8** (1960) 57
- 42) 森中真行, 豊田充潤: 鑄造工学 **90** (2018) 17
- 43) S-Z. Lu, A. Hellawell: *Metallurgical Transactions* **A18** (1987) 1721
- 44) M. Timpel, N. Wanderka, R. Schlesiger, T. Yamamoto, N. Lazarev, D. Isheim, G. Schmitz, S. Matsumura, J. Banhart: *Acta Materialia* **60** (2012) 3920
- 45) N. Wanderka, M. Timpel, J. Banhart, 松村晶, 山本知一: *NanotechJapan Bulletin* **6** (2013), 4, 1
- 46) 加藤鋭次, 野村宏之, 大城直人: 軽金属 **46** (1996) 377
- 47) A. Hellawell: *Prog. Mat. Sci.* **15** (1973) 1
- 48) M. D. Hanna, S-Z. Lu, A. Hellawell: *Met. Trans.* **15A** (1984) 459
- 49) 長汐晃輔, 栗林一彦: 日本結晶成長学会誌 **32** (2005) 314
- 50) J. Barrirero, J. Li, M. Engstler, N. Ghafoor, P. Schumacher, M. Odén, F. Mücklich: *Scripta Materialia* **117** (2016) 16
- 51) J. Eiken, M. Apel, S-M Liang, R. Schmid-Fetzer: *Acta Materialia* **98** (2015) 152 に加筆
- 52) 森中真行, 豊田充潤: 鑄造工学 **91** (2019) 280
- 53) S. Bercovici: *Gießerei* **67** (1980) 522
- 54) S-M. Liang, R. Schmid-Fetzer: *Acta Materialia* **72** (2014) 41
- 55) 森中真行, 豊田充潤: 鑄造工学 **84** (2012) 81
- 56) 森中真行, 豊田充潤: 鑄造工学 **88** (2016) 332
- 57) 森中真行, 豊田充潤: 鑄造工学 **89** (2017) 563
- 58) 豊田充潤, 森中真行, 長谷川豊: 鑄造工学 **91** (2019) 141
- 59) 森中真行: 鑄造工学 **76** (2004) 897
- 60) 豊田充潤, 森中真行: 鑄造工学 **89** (2017) 182
- 61) 森中真行, 豊田充潤: 鑄造工学 **89** (2017) 638