

令和2年度 長岡技術科学大学大学院 工学研究科 博士後期課程 博士論文

溶体化処理レスアルミニウム合金 セミソリッド鋳造材の高強度・高延性化

専攻	材料工学
著者氏名	山本 健介
学籍番号	18700590
指導教員	鎌土 重晴 教授

論文目次

第1章 序論	1
1.1 輸送機器を取り巻く環境問題と今後の動向.....	1
1.2 アルミニウム合金の利点と自動車産業での利用状況.....	2
1.3 鋳造用アルミニウム合金および特性	3
1.4 アルミニウム合金の鋳造法	5
1.4.1 重力鋳造法	5
1.4.2 ダイカスト法.....	6
1.4.3 セミソリッド鋳造法	6
1.4.3.1 セミソリッド鋳造法の概要と利点.....	6
1.4.3.2 セミソリッド鋳造法の歴史	6
1.4.3.3 スラリー作製方法.....	7
1.4.3.4 セミソリッド鋳造法で用いられるアルミニウム合金	8
1.5 アルミニウム合金鋳造材の熱処理と課題.....	8
1.5.5 各熱処理材の引張特性	9
1.5.6 熱処理の課題.....	11
1.5.6.1 寸法精度とコスト	11
1.5.6.2 機械的性質	11
1.6 アルミニウム合金鋳造材の強化機構	11
1.7 本研究の目的	14
第2章 T5 処理した Al-7Si-0.5Mg (wt.%) 合金のマイクロ・ナノ組織と機械的性質に及ぼす鋳造 方法と自然時効の影響	19
2.1 緒言	19
2.2 実験方法	19
2.2.1 合金組成および試料成形方法	19
2.2.2 熱処理.....	21
2.2.3 組織観察.....	21
2.2.4 機械的性質の評価	22
2.3 実験結果	22

2.3.1 時効硬化挙動に及ぼす鋳造方法と自然時効の影響	22
2.3.2 T5 処理材の引張特性に及ぼす鋳造方法と自然時効の影響	25
2.3.3 自然時効材のマイクロ組織に及ぼす鋳造方法の影響	26
2.3.4 T5 処理材のナノ組織に及ぼす鋳造方法と自然時効の影響	31
2.3.5 T5 処理材の破壊形態に及ぼす鋳造方法の影響	34
2.4 考察	35
2.4.1 T5 処理材の品質指標	35
2.4.2 0.2%耐力に及ぼすマイクロ・ナノ組織因子の影響	37
2.4.3 引張強さおよび延性に及ぼすマイクロ・ナノ組織因子の影響	38
2.5 結言	39
第3章 Al-7Si (wt.%) 合金セミソリッド鋳造材の時効硬化特性、引張特性およびマイクロ・ナノ組織に及ぼす Mg 添加量の影響	42
3.1 緒言	42
3.2 実験方法	42
3.2.1 合金組成および試料作製方法	42
3.2.2 熱処理	43
3.2.3 機械的性質の評価	44
3.2.4 組織観察	44
3.3 実験結果	44
3.3.1 人工時効挙動に及ぼす Mg 添加量の影響	44
3.3.2 T5 処理材の引張特性に及ぼす Mg 添加量の影響	45
3.3.3 T5 処理材のマイクロ組織に及ぼす Mg 添加量の影響	46
3.3.4 T5 処理材のナノ組織に及ぼす Mg 添加量の影響	50
3.3.5 T5 処理材の破壊形態に及ぼす Mg 添加量の影響	52
3.4 考察	53
3.4.1 0.2%耐力に及ぼすマイクロ・ナノ組織因子の影響	53
3.4.2 延性に及ぼすマイクロ・ナノ組織因子の影響	54
3.4.3 晶出化合物の微細化機構	54
3.5 結言	55

第4章 Al-7Si-Mg (wt.%) セミソリッド鑄造材の時効硬化特性、引張特性およびマイクロ・ナノ組織に及ぼす Cu 添加量の影響.....	58
4.1 緒言	58
4.2 実験方法	59
4.2.1 合金組成および試料作製方法	59
4.2.2 熱処理	59
4.2.3 機械的性質の評価	59
4.2.4 組織観察	60
4.3 実験結果	60
4.3.1 人工時効挙動に及ぼす Cu および Mg 添加量の影響	60
4.3.2 T5 処理材の引張特性に及ぼす Cu および Mg 添加量の影響.....	62
4.3.3 T5 処理材のマイクロ組織に及ぼす Cu および Mg 添加量の影響.....	64
4.3.4 T5 処理材のナノ組織に及ぼす Cu 添加量の影響	70
4.3.5 T5 処理材の破壊形態に及ぼす Cu および Mg 添加量の影響.....	74
4.4 考察	76
4.4.1 品質指標に及ぼす Cu および Mg 添加量の影響	76
4.4.2 0.2%耐力に及ぼすマイクロ・ナノ組織因子の影響	78
4.4.3 引張強さおよび延性に及ぼすマイクロ・ナノ組織因子の影響.....	79
4.5 結言	79
第5章 総括	83

研究業績

謝辞

第1章 序論

1.1 輸送機器を取り巻く環境問題と今後の動向

18世紀に発した産業革命以後、人類は目覚ましい発展を遂げてきた。しかし、近年、急速な工業化によって生じた気候変動が問題となっている。1900年初頭と比べ2020年現在、世界の平均気温は約1.4°C上昇しており [1]、この気温上昇によって世界各地で異常気象が生じている。この気温上昇の原因として、温室効果ガス排出量の増加によって引き起こされた可能性が極めて高いとされている。温室効果ガスの約90%を占める二酸化炭素 (CO₂) の地上での平均濃度は、2018年に観測した値で407.8 ± 0.1 ppmであり、1750年と比較して、147%も上昇している [2]。2018年度の日本のCO₂排出量の内訳を Fig. 1.1 に示す [3]。CO₂排出量の約90%は石油、石炭といった化石燃料の燃焼に伴って排出され、この化石燃料の燃焼によるCO₂排出量の内、約20%が自動車の走行が主な排出源である運輸部門が占めている。現在、主流となっているガソリン自動車がGottlieb Wilhelm Daimlerによって開発された以降、世界各国で著しく普及し、2018年では約14億台もの自動車が保有されるまでに至っている [4]。今後も自動車の保有台数は増加すると予測されており、2050年には20億台まで増加すると予測されている [5]。

2020年以降の気候変動問題に関する国際的な枠組みとして、2015年にパリ協定が合意された [6]。このパリ協定では、世界の平均気温上昇を産業革命以前に比べて2°Cより低く保ち、1.5°Cに抑える長期目標を掲げている。日本では2030年度の温室効果ガス排出量を2013年比で26%削減することが、中期目標として定められた。この目標を達成すべく、各国では自動車の燃費規制を設けている。日本では2030年に25.4 km/L [7]、米国では2025年に23.2 km/L [8] の規制を設けており、この規制は2015年と比べて自動車の燃費を約2倍にしなくては達成できない数値である。

この厳しい燃費規制を達成するために、自動車各社は、様々な対策を講じ燃費向上を図っている。主な対策として、① 動力源の改良、② フリクション低減、③ 軽量化の3項目が行われている [9, 10]。① 動力源の改良に関し、ダウンサイジングターボ化 [11]、直噴エンジン化 [12]、HV、PHV化 [13] などが行われている。特にHV、PHV化は著しく、2019年に日本国内で販売された約40%が、HV、PHV自動車となっている [14]。② フリクション低減に関し、摺動摩擦の低減 [15–17]、空気抵抗の低減およびタイヤの転がり抵抗の低減 [17] などが行われている。③ 軽量化に関し、軽量な材料への置換 [18–23]、部品一体化 [18, 23]、適材適所の材料配置 (マルチマテリアル化) [22, 24] が行われている。特に③ 軽量化は、① 動力源の改良および② フリクションの低減に関わることから、2030年には車両重量で約10%の軽量化、すなわち約100 kg以上の軽量化の目標 [25] が掲げられている。この中で、軽量なアルミニウム合金やマグネシウム合金 [19–21] が注目されている。

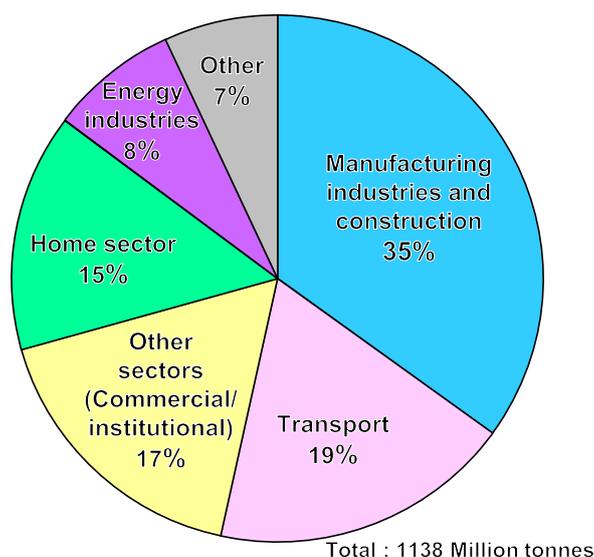


Fig. 1.1 Trends in CO₂ emissions in each sector [3].

1.2 アルミニウム合金の利点と自動車産業での利用状況

1886年の電解分解法、1887年の湿式アルカリ法によるアルミナ製造法の発明により、現在のボーキサイトからアルミニウムまでの製造法が確立され、今日ではアルミニウムは鉄鋼材料に次ぐ生産量である。アルミニウムは、密度が 2.69 g/cm^3 であり鉄鋼材料の約 $1/3$ と軽量で、高い比強度 (単位重量当たりの強度)、高耐食性、高熱伝導、高導電率、非磁性体などといった利点を有する。また、アルミニウム新地金製造に伴う CO₂ 負荷は、 $9.24 \text{ kg-CO}_2/\text{kg}$ とされ、鉄の $2.25 \text{ kg-CO}_2/\text{kg}$ より高い [26]。しかし、アルミニウム再生地金製造時の CO₂ 負荷は、 $0.31 \text{ kg-CO}_2/\text{kg}$ とアルミニウム新地金製造時の約 $1/30$ であり、さらに鉄の再生地金製造時の CO₂ 負荷の $0.50 \text{ kg-CO}_2/\text{kg}$ より小さく [27]、アルミニウムを循環利用することにより、走行時の CO₂ 排出量低減とともに、製造時の CO₂ 排出量も低減することができる。

アルミニウム合金は、軽量かつ約 200 円/kg と比較的安価であることから [28]、輸送機器の軽量化を目的とした鉄鋼材料の置換に対し、最も有効的な金属材料であるといえる [18–22]。現在、軽量のアルミニウム合金を用いることで、車両重量の軽量化を達成しており、フルアルミニウムボディの適用により、既存ボディの 30–40%の軽量化を達成している [19]。また、従来の鉄鋼製シーシをアルミニウム合金に置換することで、40%の軽量化が達成できるとともに、バネ下重量を低減することで運動性能、運転安定性も向上している [19]。

複雑形状が成形可能なアルミニウム鋳造材は、アルミニウム合金で最も車両に用いられており、その割合は、自動車で使用されるアルミニウム合金部材の重量比の約 70%を占めている [29]。主に、鋳造用アルミニウム合金は、エンジンシリンダブロックやホイールなどの部品を鉄鋼部品から置換することに用いられ、軽量化を達成している。近年、HPDC (High Pressure Die Casting) 用が開発された Al–Si–Mg–Mn 合金を用いて、従来アルミニウム展伸材

で製造されてきた足回り部品などの保安部品、スペースフレームやドアパネルなど構造部品および異材サブフレームの一体化などへの適用も進められている [23, 30–32]。また、今後輸送車両の電動化が進む中で、新設されるモータ、インバータおよびバッテリー部品に対しても、多くのアルミニウム合金鋳造材が用いられることが予測されている [33, 34]。その上で、アルミニウム合金鋳造材では、より薄肉、複雑形状への対応、高強度、高延性および高放熱性などの従来要求されていない特性を満たす必要があり、アルミニウム合金鋳造材の高性能化が求められている。

1.3 鋳造用アルミニウム合金および特性

Table 1.1 に ASTM [35] および JIS 規格に記載されている鋳造用アルミニウム合金を示す。

Table 1.1 Casting aluminum composition groupings of ASTM [35] and JIS standard.

ASTM	JIS	Alloy elements
1xx	–	Pure aluminum (>99.00%)
2xx	AC1x, AC5x	Al–Cu alloy
3xx	AC4x, AC8x, AC9x, ADCx (x=1, 3, 10, 12, 14)	Al–Si+(Cu+Mg) alloy
4xx	AC3x	Al–Si alloy
5xx	AC7x, ADC5, ADC6	Al–Mg alloy
7xx	–	Al–Zn alloy
8xx	–	Al–Sn alloy
9xx	–	Al+ (other elements) alloy

以下に各合金の特徴および主な用途を以下に示す [36]。

ASTM 2xx

Al–Cu 合金は、古くから強度と靱性が要求される部品に用いられ、室温および高温で高い強度を有する。4–5% (wt.%) の Cu を含み、Mg 量が異なる合金 (ASTM 206、242 など) が多く開発されている。ASTM および JIS 規格合金の中で、最も機械的性質に優れ、高圧送電線用架線金具、自転車部品および油圧部品などに用いられている。しかし、凝固時の熱間割れ、引け巣や流動性などの鋳造性が ASTM 3xx 合金と比べて劣り、さらに耐食性も劣る。

ASTM 3xx

ASTM 3xx 合金は、Si の添加によって溶湯の流動性や充填性を改善し、高い鋳造性を示す合金である。Al–Si–Cu 系合金 (ASTM 319、308、380、383 など) は、Cu によって強度

が向上し、さらに Mg は不純分ではなく、有効元素として含まれる。強度が高く、鋳造性に優れることから、より複雑な製品形状の鋳造に適し、シリンダーヘッドやシリンダブロックなど自動車部品に多く用いられる。しかし、多くの Cu を含むことから、延性に乏しく、耐食性も劣る。Al-Si-Mg 合金 (ASTM 356、357 など) は、鋳造性および耐食性に優れた合金である。Al-Cu 合金および Al-Si-Cu 合金と比べ、強度は劣る。しかし、Table 1.2 に示す優れた強度と延性のバランスを有することから、自動車用ホイールや足回り部品などの安全性が要求される重要保安部品に適用される。過共晶 Al-Si 合金 (ASTM 390 など) は、Si を 16%以上含み、初晶 Si の晶出によって耐摩耗性および熱膨張性を改善している。ライナーレスのシリンダブロック [37, 38] やピストンへ適用されている。

Table 1.2 Tensile properties of T6-treated ASTM 356 and 357 series alloys product by gravity-casting [35].

Alloy	Ultimate tensile strength [MPa]	0.2% proof stress [MPa]	Elongation to fracture (%)
356	262	186	5.0
A356	283	207	10.0
357	360	295	5.0
A357	359	290	5.0

ASTM 4xx

共晶 Al-Si 合金 (主に、ASTM 413) は、非熱処理型の合金で、強度は劣るものの、優れた鋳造性を有し、耐食性も比較的良好であることから、ビル外装のカーテンウォールや門扉などの建材部品に用いられる。

ASTM 5xx

Al-Mg 合金 (ASTM 514 など) は、非熱処理型の合金で、鋳造性に劣るものの、中程度の強度および高い延性を有する。特に、海水や海洋大気への暴露を含む耐食性が良好であり、船舶、食品用機械および屋外支柱部品等に用いられる。7%以上の Mg を含む合金 (ASTM 518、520 など) は、熱処理可能であるが、強度の経年変化に対する処理が必要である。

ASTM 7xx

Mg を含む Al-Zn-Mg 合金 (ASTM 705、712 など) は、鋳造後自然時効によって硬化挙動を示し、溶体化処理なしで中程度の強度を有する。また、耐食性も良好であるが、熱間割れや収縮欠陥などの鋳造性に劣る。

ASTM 8xx

約 6%の Sn を含む Al-Sn 合金 (ASTM 850 など) は、ベアリングなどの軸受用合金として用いられ、良好な耐摩耗性および圧縮強度を有する。

日本国内において、鋳造用アルミニウム合金生産量の約 90%が、JIS ADC12 (ASTM 383 系) [39] 合金に依存している。今後予想される環境対応への動きから、従来の用途変更に伴い、新たに高靱性、放熱性や耐食性などを有する鋳造用アルミニウム合金が求められている。

1.4 アルミニウム合金の鋳造法

アルミニウム合金鋳造法は、非加圧法と加圧法、または鋳型が非消耗型と消耗型で区別される。Table 1.3 に主なアルミニウム合金の鋳造方法を示す。

Table 1.3 Typical casting process of aluminum alloy.

Pressure	Mold	Process	
Non-Pressure	Expendable	Gravity-casting	Sand mold cast Plaster mold cast
	Non-expendable	Gravity-casting	Permanent mold cast
Pressure	Non-expendable	Low-pressure die-casting	–
		Squeeze-casting	–
		Pressure die-casting	High-integrity pressure Pore-Free Pressure Vacuum
		Semi-solid casting	Thixo-casting Rheo-casting

以下に代表的な鋳造法の詳細および特徴を示す。

1.4.1 重力鋳造法

重力鋳造法 (Gravity-casting) は、鋳型内に溶湯自体の重力を利用して流し込み、鋳型内の凝固収縮を重力によって補う方法である。使用される鋳型は、繰り返し使用できる金型 (Permanent mold)、崩壊可能な砂型 (Sand mold)、石膏型 (Plaster mold) および砂中子やシェル中子が用いられる。非加圧鋳造であるため押湯の設置が必要であるが、最小限の設備で鋳造することができ、比較的高品位な鋳造品が得られる。

1.4.2 ダイカスト法

ダイカスト法 (Die-casting) は、ダイカストマシンを用いて溶湯を金型内に高速で射出し、高圧力下で凝固させる方法である。寸法精度に優れた複雑形状部品を大量生産することができる。ダイカスト法の注湯方法は、射出部が溶湯内に浸漬しているホットチャンバ法と、溶湯を汲み出し注湯するコールドチャンバ法に分類される。ホットチャンバ法は、射出部との溶存を生じない Zn 合金や Mg 合金に主に用いられており、高効率で生産可能なため、生産速度に優れる。それに対し、コールドチャンバ法は、射出力を容易に上げることが可能であることから、大型のダイカストマシン (型締力: ~40 MN) まで適用可能であり、大型部品の製造に適している。ダイカスト法は、高速充填による空気の巻き込みなどにより品質面では劣るものの、近年、PF 法 (Pore Free) [40, 41]、真空 DC 法 (Vacuum DC) [42] など開発され、高品位化が行われている。

1.4.3 セミソリッド鑄造法

1.4.3.1 セミソリッド鑄造法の概要と利点

セミソリッド鑄造法 (Semi-solid casting) [43] は、液相中に微細球状の固相粒子が存在した状態 (スラリー) を用いて、みかけ粘度を小さくした状態で加圧成形する方法である。この方法は、溶湯を凝固させた後に再加熱しスラリーを得る半溶融成形法 (Thixo-casting) と、溶湯から直接スラリーを得る半凝固成形法 (Rheo-casting) に分類される。セミソリッド鑄造法のメリットとして、① スラリーは溶湯に比べて粘性が高く、層流に近い形で充填されるため、空気を巻き込みにくい ② 固液共存状態でのスラリーを用いるため、凝固収縮量が少なく寸法精度に優れ、ニアネットシェイプ化が可能である ③ 小さい加工力で成形することができ、成形機の小型化が可能である ④ 溶湯に比べ、低い温度で成形を行うため、金型および射出部の高寿命化が可能であることが挙げられる [44]。半溶融成形法は、半凝固鑄造法と比べて生産性に劣るが、比較的均一な温度分布でピレットを加熱することで、低液相率のスラリーを用いることが可能であり、その結果、高品質な成形品が得られる [45-47]。

1.4.3.2 セミソリッド鑄造法の歴史 [44, 48-50]

セミソリッド鑄造法の最初の研究は、1971 年に MIT の M.C. Flemings 教授の指導の下に、博士課程の研究として D.B. Spenser によって行われた。Sn-15%Pb 合金溶湯を用いて、シリンダーを回転させ、固液共存温度領域にある半凝固金属に、攪拌を加えることでデンドライトアームを破碎し、非デンドライト状の球状粒子を得た [51]。その後、M.C. Flemings 教授によって Rheo-casting および Thixo-casting が発表された [43]。

基礎技術開発後、1987 年に Dow Chemical 社と Battel 研究所によって、プラスチック同様射出成形技術を用いて、チップ状に切削加工した金属をセミソリッド状態に加熱し、射出成形するチクソモールドイング法が開発された。また、電磁攪拌したピレットを製造する技術を用いて、Alumax 社により SSF (Semi Solid Forging) 法として、さらに Buhler 社によって SSM (Semi

Solid Metal casting) 法が開発された。その後、ビレット製造コストの問題から、溶湯から直接スラリーを得る半凝固鑄造法の開発が行われた。1997 年、日立金属によって、溶湯に電磁攪拌を加えて縦型ダイカストマシンで成形する半凝固ダイカスト法 [52]、1998 年に溶湯攪拌を行うことなくスラリーを作製し、縦型ダイカストマシンで成形する NRC (New Rheo Casting) [53] が宇部興産によって開発された。さらに 2003 年に電磁攪拌技術を活用して微細粒を有するスラリーを用いたナノキャスト法 [54]、2016 年に東芝機械より横型ダイカストマシンで成形する半凝固鑄造法が開発されている [55]。

1.4.3.3 スラリー作製方法

球状の固相粒子が存在したスラリーを得る方法を以下に示す。

電磁攪拌法 [48]

セミソリッド鑄造用のビレットを作製する方法として、最も工業的に生産されている方法である。連続鑄造鑄型内で電磁攪拌を加えることで、デンドライトを破碎・断片化し、セミソリッド鑄造用ビレットを作製する方法である。電磁攪拌は、ビレットの円周方向、垂直方向および螺旋方向への攪拌する方法がある [45]。

低温注湯法 [56-58]

液相線温度に近い低過熱度の溶湯を鑄型内に注湯し、鑄型からの結晶核遊離によって、球状粒子を有するスラリーを得る方法である。また、同様に低過熱度の溶湯を、傾斜板に流すことで鑄型からの結晶核遊離を促進させ [59]、さらに強制対流によって遊離した結晶核の成長停止 [60] によって、球状化したスラリーを得ることができる。

GISS 法 [61]

低温に保持した溶湯内に、多孔質の黒鉛ディフューザーを挿入し、不活性ガスを吹き込み、スラリーを作製する方法である。

NEW MIT 法 [62]

2000 年に MIT で開発された方法であり、低温に保持した溶湯内に、冷却ロッド (黒鉛棒) を挿入、液相線直上まで攪拌し、微細な球状粒子を得る方法である。

SEED 法 [63, 64]

低温に保持した溶湯を金型に注湯後、凝固させながら金型を回転させ、その後金型底部の蓋を開けて、未凝固の溶湯を排出し、スラリーを得る方法である。

切削粉法 [65]

合金鑄塊を、数mm程のチップ状に切削するところで、切削粉内に加工ひずみを導入させ、再加熱途中に再結晶が発生、固相線温度以上で液相が再結晶粒界に侵入、粒状化させる方法である。

SIMA 法 [66]

金属を再結晶温度以上の温度域で塑性加工 (熱間加工) を加えた後に、室温で塑性加工 (冷間加工) を加え、固液共存温度まで加熱し、非デンドライト状のスラリーを得る方法である。

1.4.3.4 セミソリッド鑄造法で用いられるアルミニウム合金

セミソリッド鑄造法で最も用いられる合金は ASTM 356、357 系合金 (Al-7%Si-Mg) である。その理由として、① 共晶温度 (577°C) 直上で、固相率がセミソリッドプロセスに適した 50-60%に達する [67]。② 共晶温度直上で成形が可能のため、ビレット加熱時に均一に加熱しやすい。③ 凝固時に共晶凝固に伴う発熱量が大きく、成形性を確保することができる。④ 成形温度と固相線温度 (554°C) の間隔が狭く、熱感割れが生じにくいなどが挙げられる。さらに半熔融成形法で用いられるビレットは、主に大規模な電磁攪拌法で製造されていたことから、セミソリッド鑄造法で用いられるアルミニウム合金は限られていた [48]。しかし、1990 年後半より、新たなスラリー生成方法が開発され、合金変更が容易化したことにより、セミソリッド用の合金開発が行われるようになってきている [68]。

1.5 アルミニウム合金鑄造材の熱処理と課題

鑄造したアルミニウム合金を熱処理することで、優れた機械的性質や物理的性質を得ることができる。この熱処理は、Table 1.4 に示す焼なまし、溶体化処理、焼入れ、人工時効処理の組み合わせによって行われる。以下に各処理の詳細を示す。

Table 1.4 Definitions and nomenclature of heat treatment types.

Nomenclature	Heat treatment practices
F (T1)	As-cast (Natural aged)
O (T2)	Annealed
T4	Solution heat treated and quenched
T5	Artificially aged from the as-cast condition
T6	Solution heat treated, quenched, and artificially aged
T7	Solution heat treated, quenched, and overaged

焼なまし (Annealed)

鋳造凝固時に生じる残留応力 [69] の緩和および高温下での永久成長による寸法変化 [70] の安定化のために行われる。焼なまし処理は、主に 200–400 °C の温度下で行われる [71]。

溶体化処理 (Solution heat treated)

凝固時の鋳造偏析の除去および過飽和固溶体を得るために、共晶温度直下の温度域で保持する。通常、ASTM 356、357 合金では 540 °C など 500 °C 以上の温度域で行われる [72]。また、凝固速度の遅い鋳造方法では、粗大な金属間化合物が形成するために長時間の処理を必要とし、凝固速度が速く微細な組織を形成する鋳造方法では、短時間の処理で過飽和固溶体を得ることができる。さらに、不溶性元素は、溶体化処理によって大きな影響を受けないが、共晶 Si 粒子は、溶体化処理によって分断し、球状化することで延性を向上させることができる [73]。

焼入れ (Quenched)

溶体化処理によって得られた固溶体を室温でも維持することを目的とし、残留応力を最小限に抑えつつ、溶体化処理温度から室温へ冷却する。急速な冷却は、より高い過飽和固溶体の維持につながるが、鋳造品の残留応力と変形をもたらす。したがって、冷却媒体として水 (室温) から温水 (60、80 °C) に変化させることで、これらの低減を図っている [74]。さらに、焼入れ時に冷却媒体 (水) と鋳造品間で熱伝導率が空気より低い蒸気層が形成するため、焼入れ槽内での対流も重要であり、または焼入れ遅延時間の制御なども焼入れ時に重要である [72]。

人工時効 (Artificially aged)

溶体化処理および焼入れによって得られた過飽和固溶体を、90 °C 以上の温度域で人工的に曝すことにより、溶質の析出が生じ、硬化反応が生じる。また、アルミニウム合金では、焼入れ後、自然時効 (Natural aged) によっても硬化反応を示し、また、その後の人工時効処理に影響を及ぼす [75, 76]。人工時効温度での継続的な処理によって、析出物の数密度はピークに達し、その後析出物が粗大化するとともに数密度も減少し、硬度も低下する。

1.5.5 各熱処理材の引張特性

Fig.1.2 に鋳造アルミニウム合金各熱処理材の 0.2%耐力および引張強さと伸びの関係を示す [35, 48, 77–100]。アルミニウム合金は、合金組成および熱処理を組み合わせにより、幅広い機械的性質に対応することが可能である。その中でも、T6 処理材は強度に優れ、T4 処理材は延性に優れる。

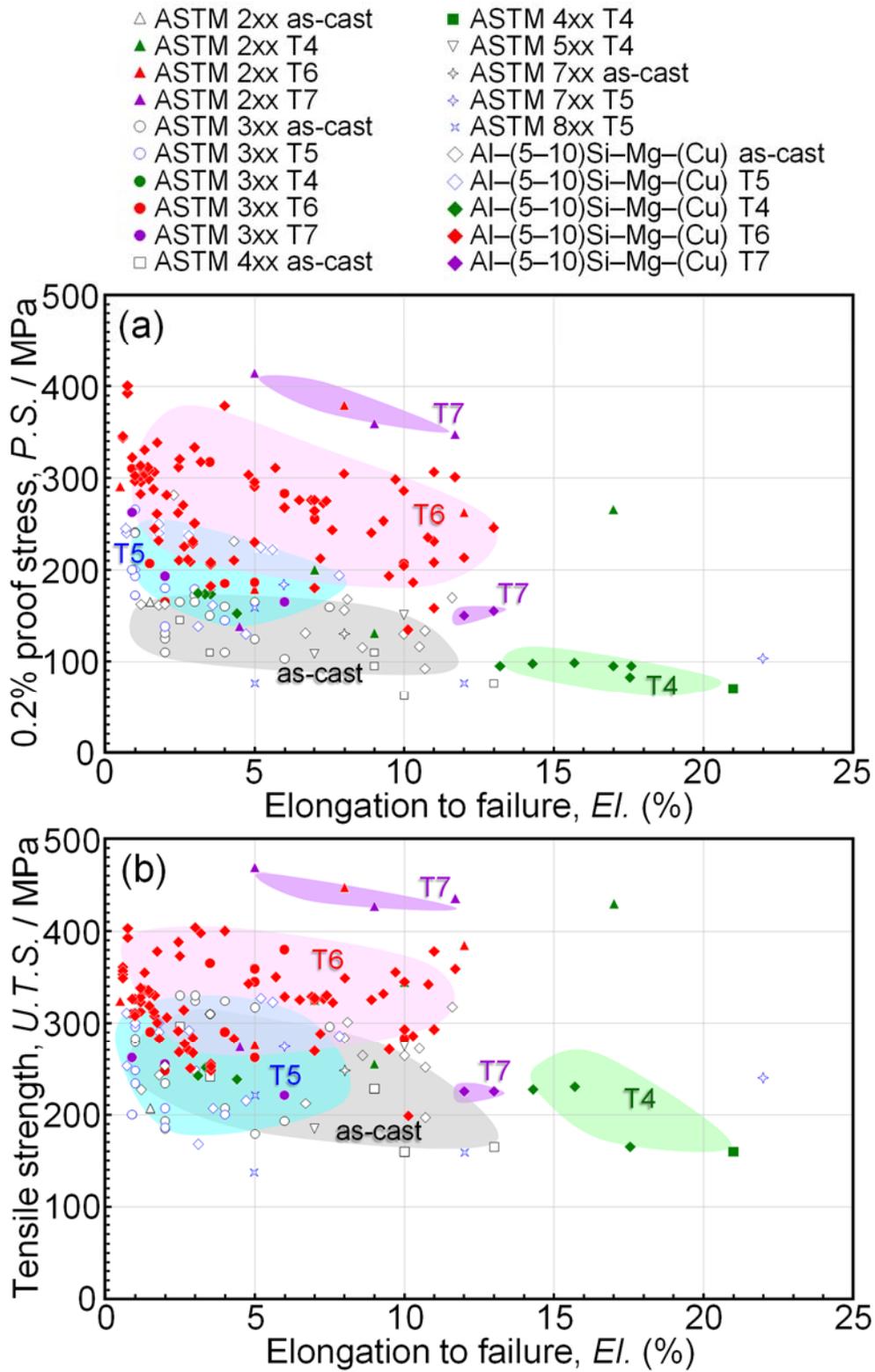


Fig. 1.2 (a) El. and P.S. and (b) El. and U.T.S. of various ASTM 2xx, 3xx, 4xx, 5xx, 7xx, 8xx alloys [35] and Al-(5-10%) Si-Mg-(Cu) alloys [48, 77-100].

1.5.6 熱処理の課題

1.5.6.1 寸法精度とコスト

Fig. 1.2 に示すように、鋳造用アルミニウム合金の優れた機械的性質は、溶体化処理を含む熱処理、すなわち T4、T6 および T7 処理によって得られる。しかし、溶体化処理は、融点直下の高温下で処理を行うため、製品の自重で変形または焼入れ時の変形、さらにブリストアの発生が生じる [42, 90, 101]。アルミニウム合金鋳造材の寸法に及ぼす因子として、半分近くがこの溶体化処理に影響すると報告されている [102, 103]。

また、ダイカスト部材製造時の熱処理コストは、金型費、設備費および切削加工費を除く素材費の約 30% であり [104]、T6 処理時の溶体化処理に関するコストは、その後の人工時効と同程度 [105] であることが報告されている。すなわち、溶体化処理を省略することで、アルミニウム合金ダイカスト材の素材費は約 20% の削減が見込める。さらに、溶体化処理時の変形やブリストア対策として、製品サポートの設置、焼入れ時の冷却速度変化、高真空ダイカストおよび溶体化処理後の寸法矯正工程の追加によって、この溶体化処理コストは数倍以上に増加することから、溶体化処理工程を省略することで、大幅な素材費の削減が見込める。したがって、今後、ドアパネルやサポートフレームなどの大型鋳造部品の製造要求が増加する中で、製品寸法および製造コストの点から、製造上溶体化処理を回避することが望ましい。

1.5.6.2 機械的性質

溶体化処理により、鋳造時に晶出した金属間化合物を固溶させ、さらに人工時効により析出硬化させることで高強度化を達成でき、さらに破断の原因となる金属間化合物の固溶・消失または球状化によって、高延性を達成することができる。したがって、溶体化処理を行わない鋳造まま材や T5 処理は、このような組織を得ることができず、機械的性質に劣る。

近年、溶体化処理を行わずに、アルミニウム合金鋳造材の機械的性質を向上させる研究が行われている。HPDC やセミソリッド鋳造法を用いて高強度化を達成 [94, 106]、Al-Mg 系合金を用いて強度と延性を向上 [107, 108] など報告されている。しかし、T6 処理材と比べて、これらの研究報告は少なく、また、報告されている鋳造まま材や T5 処理材の機械的性質は、T6 処理材に比べて乏しい。したがって、溶体化処理レスのアルミニウム鋳造材の開発が、今後アルミニウム合金鋳造材の用途を拡大するために求められている。

1.6 アルミニウム合金鋳造材の強化機構

アルミニウム合金鋳造材の 0.2% 耐力 ($\sigma_{0.2}$) は、主に粒界強化： σ_{gs} 、析出強化： σ_p 、固溶強化： σ_{ss} によって強化される。以下に各強化機構の詳細を示す。

粒界強化 (σ_{gs})

結晶粒内を移動してきた転位は、結晶粒界に到達すると移動を停止する。すなわち結晶粒径が細くなることで、結晶粒界が占める面積が増加し、その結果、転位の移動が妨げられる。

粒界強化 (σ_{gs}) は、以下のホールペッチの関係式で求められる [109]。

$$\sigma_{gs} = k \cdot d^{-\frac{1}{2}} \quad (1.1)$$

ここで k はホールペッチ係数、 d は結晶粒径を示す。

アルミニウム合金 casting 材では、Ti [110]、Zr [111] などの異質核添加によって結晶粒微細化を達成している。また、凝固速度のコントロールや溶湯に超音波を印加することで結晶粒微細化を達成している [112–114]。さらに、アルミニウム casting 材では、結晶粒微細化により延性が向上する [115]。

析出強化 (σ_p)

析出物が転位の移動の妨げとなることで、強度が向上する。転位の動きに対する析出物の効果は、その強度と大きさに依存し、析出物と転位の関係は、フリーデル効果とオロワンメカニズムによって説明することができる。これらは、小さく柔らかい析出物が転位によって剪断される剪断メカニズムと、析出物が強く大きく転位が析出物を迂回することで転位が移動するオロワンメカニズムである。

剪断メカニズムによる析出強化 (σ_p) は以下の式で求められる [116–118]。

$$\sigma_p = \sigma_{mod} + \sigma_{coh} + \sigma_{ord} \quad (1.2)$$

ここで σ_{mod} は剛性率強化、 σ_{coh} は整合ひずみ強化、 σ_{ord} は規則化強化である。 σ_{mod} 、 σ_{coh} および σ_{ord} は、析出物の大きさ体積率に影響し、以下の式で求められる [116–119]。

$$\sigma_{mod} = 0.0055M(\Delta G)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2V_f}{G}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{r}{b}\right)^{\frac{3m}{2}-1} \quad (1.3)$$

$$\sigma_{coh} = 2.6M(G\varepsilon)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2rV_f}{Gb}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.4)$$

$$\sigma_{ord} = 0.81 \frac{\gamma}{2b} \left(\frac{3\pi V_f}{8}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.5)$$

ここで r は析出物の半径、 V_f は析出物の体積率、 M は配向因子、 ΔG は母相 α -Al 相と析出物の剪断因子の差分、 b はバーガースベクトル、 m は定数、 γ は析出物の界面エネルギー、 ε は析出物の格子ひずみ、 G は母相 α -Al 相の剪断因子である。

オロワンメカニズムによる析出強化 (σ_p) は以下の式で求められる [120, 121]。

$$\sigma_p = M \frac{0.4Gb}{\pi\sqrt{1-\mu_p}} \frac{\ln\left(\frac{2r}{b}\right)}{\lambda} \quad (1.6)$$

ここで r は析出物の半径、 V_f は析出物の体積率、 M は配向因子、 ΔG は母相 α -Al 相と析

出物の剪断因子の差分、 b はバーガースベクトル、 m は定数、 γ は析出物の界面エネルギー、 ϵ は析出物の格子ひずみ、 G は母相 α -Al 相の剪断因子である。

オロワンメカニズムによって、転位が析出物を迂回する方が高い強度が得られる。しかし、時効処理による析出物の大きさと数密度の関係から、**Fig. 1.3** に示すように剪断とバイパスが発生する確率が等しい際に、最も高い強度が得られる [121]。

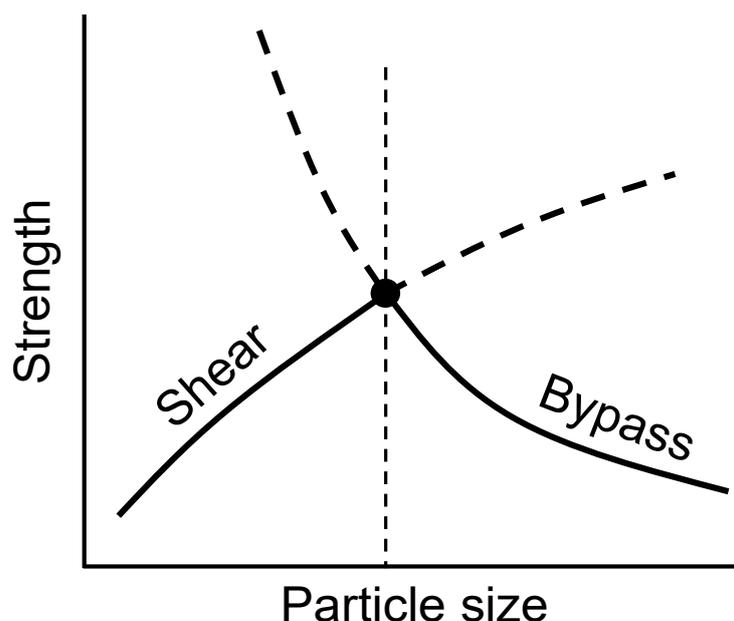


Fig. 1.3 Relationship between strength and particle size of the particles to resist shearing or bypassing by dislocations [96].

固溶強化 (σ_{ss})

金属結晶格子内に溶質原子が入り込むことで、結晶格子にひずみが生じ、原子面に沿うすべり変形が生じにくくなることで、強度が向上する。固溶強化は、以下の Fleischer 方程式で求められる [118, 123]

$$\sigma_{ss} = MGb\epsilon_{ss}^{\frac{3}{2}}\sqrt{c} \quad (1.7)$$

ここで ϵ_{ss} は溶質と溶媒原子の格子歪み、 c は固溶体中の合金元素濃度である。

アルミニウムに対する固溶強化は、at.%ベースでは Mn と Cu が最も有効である。しかし、固溶限および高融点化合物形成のため、固溶強化量は限られている。それに対し、Mg は固溶量が多く、Al-6%Mg 合金では 100 MPa 以上の固溶強化をもたらす [124]。また、高圧下で凝固させることで、Al-Si 合金においても高い固溶強化を得ることができる [125]。

1.7 本研究の目的

アルミニウム合金は、軽量で安価であることから、輸送機器部材の軽量化を目的とした鉄鋼材料の置換に対して、最も有効的な金属材料であるといえる。また、従来アルミニウム合金展伸材で製造されてきた部品の一体化を目的として、アルミニウム合金展伸材のように使えるアルミニウム鋳造材の開発も求められている。アルミニウム合金鋳造材の実用化を進める際には、要求される機械的性質を満たすとともに、部品として組付けを行うために高い寸法精度も同時に要求される。通常、アルミニウム合金鋳造材は溶体化処理を含む T6 処理などの熱処理方法で、高い機械的性質を達成しており、溶体化処理レスとなる鋳造まま材や T5 処理材の機械的性質は低い。しかし、寸法精度や製造コストの観点から、溶体化処理を回避することが望ましい。そこで本研究では、既存 Al-7%Si-Mg (ASTM 356, 357) 合金 T6 処理材に匹敵する機械的性質を有する溶体化処理レスのアルミニウム合金鋳造材の開発を目的とし、鋳造方法、熱処理条件および合金組成の最適化を行った。以下に本論文の構成を示す。

第 1 章では、本研究の背景と鋳造用アルミニウム合金の現状と課題、アルミニウム合金 T5 処理材の高強度・高延性化が必要な理由および本研究の目的を述べた。

第 2 章では、Al-7%Si-0.5%Mg (ASTM 357) 合金を用いて、マイクロ・ナノ組織および機械的性質に及ぼす鋳造方法と自然時効の影響を調べ、T5 処理材に最適な鋳造方法および自然時効条件を模索した。

第 3 章では、Al-7%Si 合金セミソリッド鋳造材の時効硬化特性、引張特性およびマイクロ・ナノ組織に及ぼす Mg 添加量の影響について調べた。

第 4 章では、Al-7%Si-Mg 合金セミソリッド鋳造材の時効硬化特性、引張特性およびマイクロ・ナノ組織に及ぼす Cu 添加量の影響について調べた。

第 5 章では、本研究から得られた知見をまとめた。

参考文献

- [1] 気象庁 世界の年平均気温偏差, https://www.data.jma.go.jp/cpdinfo/temp/list/csv/an_wld.csv.
- [2] 気象庁 WMO 温室効果ガス年報和訳 2018, https://www.data.jma.go.jp/env/info/wdceg/GHG_Bulletin-15_j.pdf.
- [3] 環境省 2018 年度 (平成 30 年度) 温室効果ガス排出量, https://www.env.go.jp/earth/ondanka/ghg-mrv/emissions/results/material/kakuhou_all_2018.pdf.
- [4] 日本自動車工業会 世界各国の四輪車保有台数 (2018 年), http://www.jama.or.jp/world/world/world_2t1.html.
- [5] 愛知県 自動車産業の現状と将来予測, <https://www.pref.aichi.jp/uploaded/attachment/27437.pdf>.
- [6] United Nations The Paris Agreement, https://unfccc.int/files/essential_background/convention/application/pdf/english_paris_agreement.pdf.
- [7] 経済産業省 乗用自動車のエネルギー消費性能の向上に関するエネルギー消費機器等製造事業者等の判断の基準等 (平成 25 年 経 済 産 業 省 ・ 国 土 交 通 省 告 示 第 2 号) https://www.enecho.meti.go.jp/category/saving_and_new/saving/enterprise/equipment/pdf/01_jidousha.pdf.
- [8] 環境省 諸外国における車体課税のグリーン化の動向, <https://www.env.go.jp/policy/policy/tax/mat-6.pdf>.
- [9] D. Vashist, P. Singh, Some Studies on Advanced Technologies used in Automobiles, Int. J. Eng. Res. Tech. 6 (2013) 343–350.
- [10] T.V. Johnson, Review of Vehicular Emissions Trends, SAE Int. J. Engines 8 (2015) 1152–1167. <https://doi.org/10.4271/2015-01-0993>.
- [11] Y. Urata, T. Kondo, T. Takabayashi, Gasoline Engine Combustion Technology in Honda, Journal of the Combustion Society of Japan, 60 (2018) 18–26. https://doi.org/10.20619/jcombsj.60.191_18.
- [12] T. Tomoda, Approach of Gasoline Engine Combustion Development in Toyota and Future Outlook, Journal of the Combustion Society of Japan, 60 (2018) 27–34. https://doi.org/10.20619/jcombsj.60.191_27.

- [13] Y. Daisho, Perspectives on Next Generation Vehicles—With a Focus on Electrifying the Vehicles—, 84 (2018) 755–760. <https://doi.org/10.2493/jjspe.84.755>.
- [14] 一般社団法人 日本自動車工業会 次世代自動車の普及, http://www.jama.or.jp/eco/earth/earth_03_g02.html.
- [15] V.W. Wong, S.C. Tung, Overview of automotive engine friction and reduction trends—Effects of surface, material, and lubricant-additive technologies, *Friction* 4 (2016) 1–28. <https://doi.org/10.1007/s40544-016-0107-9>.
- [16] S.C. Tung, M.L. McMillan, Automotive tribology overview of current advances and challenges for the future, *Tribol. Int.* 37 (2004) 517–536. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2004.01.013>.
- [17] K. Holmberg, P. Andersson, A. Erdemir, Global energy consumption due to friction in passenger cars, *Tribol. Int.* 47 (2012) 221–234. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2011.11.022>.
- [18] A.I. Taub, P.E. Krajewski, A.A. Luo, J.N. Owens, The Evolution of Technology for Materials Processing over the Last 50 Years: The Automotive Example, *JOM* 59 (2007) 48–57. <https://doi.org/10.1007/s11837-007-0022-7>.
- [19] J. Hirsch, Aluminium in Innovative Light-Weight Car Design, *Mater. Trans.* 52 (2011) 818–824. <https://doi.org/10.2320/matertrans.L-MZ201132>.
- [20] B.L. Mordike, T. Ebert, Magnesium Properties-applications-potential, *Mater. Sci. Eng.: A* 302 (2001) 37–45. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01351-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01351-4).
- [21] G.S. Cole, A.M. Sherman, Light weight materials for automotive applications, *Mater. Charact.* 35 (1995) 3–9. [https://doi.org/10.1016/1044-5803\(95\)00063-1](https://doi.org/10.1016/1044-5803(95)00063-1).
- [22] A. Mayyas, A. Qattawi, M. Omar, D. Shan, Design for sustainability in automotive industry: A comprehensive review, *Renewable Sustainable Energy Rev.* 16 (2012) 1845–1862. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.012>.
- [23] A. Asami, T. Imanishi, Y. Fukuda, Y. Okazaki, A. Kawauchi, Development of aluminum alloy hollow subframe using high-pressure die-casting, *J. Jpn. Inst. Light Met.* 69 (2019) 194–200. <https://doi.org/10.2464/jilm.69.194>.
- [24] 杉本 幸弘, 自動車のマルチマテリアル化とアルミニウムの適用, *アルミニウム* 25 (2018) 19–24.
- [25] A.I. Taub, A.A. Luo, Advanced lightweight materials and manufacturing processes for automotive applications, *Materials & Engineering: Propelling Innovation* 40 (2015) 1045–1054. <https://doi.org/10.1557/mrs.2015.268>.
- [26] 一般社団法人日本アルミニウム協会 アルミニウム VISION 2050, https://www.aluminum.or.jp/vision2050/pdf/VISION2050_main.pdf.
- [27] A. Toi, Promotion of Recycling and its Effects on Global Warming, *Material Cycles and Waste Management Research*, 21 (2010) 118–121. <https://doi.org/10.3985/mewmr.21.118>.
- [28] H.U. Sverdrup, K. ValaRagnarsdottir, D. Koca, Aluminium for the future: Modelling the global production, market supply, demand, price and long term development of the global reserves, *Resour. Conserv. Recycl.* 103 (2015) 139–154. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2015.06.008>.
- [29] Ducker Worldwide, Aluminium Content in Cars 2016, https://www.european-aluminium.eu/media/1721/european-aluminium-ducker-study-summary-report_sept.pdf, 2016.
- [30] 渡邊 修一郎, ダイカストの新しい用途開拓を探るアルミニウム新材料による新たな用途, *素形材* 50 (2009) 23–29.
- [31] K. Kanasashi, M. Tashiro, N. Suzuki, S. Matsumoto, M. Katsukura, K. Itakura, Development of multi-material body for “NISSAN GT-R” with vacuum aluminum die-castings, *J. Jpn. Inst. Light Met.* 59 (2009) 148–153. <https://doi.org/10.2464/jilm.59.148>.
- [32] T. Kaneuchi, Characteristics of high pressure die casting technique in Europe, *J. JFS* 80 (2008) 695–700. <https://doi.org/10.11279/jfes.80.695>.
- [33] 神戸 洋史, 乗用車を中心とした地球環境問題への対応と素形材への期待, *素形材* 61 (2020) 2–8.
- [34] 駒崎 徹, 自動車の電動化とアルミニウム合金鋳物・ダイカストへの期待, *素形材* 61 (2020) 9–14.
- [35] A. Kearney, E.L. Rooy, Aluminum foundry products, properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials, in: *ASM Handbook*, vol. 2, ASM International, Materials Park, 1990, pp. 123–151.
- [36] J.G. Kaufman, E.L. Rooy, *Aluminum Alloy Castings: Properties, Processes, and Applications*, ASM International, Materials Park, OH, 2004.
- [37] H. Yamagata, High-pressure die-cast engine block using hypereutectic Al–20mass%Si alloy, *J. Jpn. Inst. Light Met.* 54 (2004) 298–301. <https://doi.org/10.2464/jilm.54.298>.
- [38] W. Kasprzak, J. H. Sokolowski, H. Yamagata, M. Aniolek, H. Kurita Energy efficient heat treatment for linerless hypereutectic Al–Si engine blocks made using vacuum HPDC process, *J. Mater. Eng. Perf.* 20 (2011) 120–132. <https://doi.org/10.1007/s11665-010-9658-5>.
- [39] 北岡 山治, 新しい自動車用ダイカスト合金の追求, *素形材* 61 (2020) 7–12.
- [40] F. Takehisa, K. Fukaya, M. Yokoi, Development of Horizontal Low-Velocity, High Pressure Die Casting, *J. JFS* 66 (1994) 506–511. https://doi.org/10.11279/imono.66.7_506.
- [41] I. Miki, Pore-Free Die Casting, *J. JFS* 60 (1988) 732–736. https://doi.org/10.11279/imono.60.12_732.
- [42] X.P. Niu, B.H. Hu, I. Pinwill, H. Li, Vacuum assisted high pressure die casting of aluminium alloys, *J. Mater. Process. Technol.* 105 (2000) 119–127. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(00\)00545-8](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(00)00545-8).
- [43] M.C. Flemings, R.G. Riek, K.P. Young, Rheocasting, *Mater. Sci. Eng.* 25 (1976) 103–117. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(76\)90057-4](https://doi.org/10.1016/0025-5416(76)90057-4).
- [44] S. Kamado, Y. Kojima, Semi-liquid and semi-solid forming technology for light metals, *J. Jpn. Inst. Light Met.* 50 (2000) 682–688. <https://doi.org/10.2464/jilm.50.682>.
- [45] S. Tahamtan, M.A. Golozar, F. Karimzadeh, B. Niroumand, Microstructure and tensile properties of thixoformed A356 alloy, *Mater. Charact.* 59 (2008) 223–228. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2006.12.010>.
- [46] S. Tahamtan, A.F. Boostani, H. Nazemi, Mechanical properties and fracture behavior of thixoformed, rheocast and gravity-cast A356 alloy, *J. Alloys Compd.* 468 (2009) 107–114. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.12.079>.
- [47] S. Lü, S. Wu, W. Dai, C. Lin, P. An, The indirect ultrasonic vibration process for rheo-squeeze casting of A356 aluminum alloy, *J. Mater. Process. Technol.* 212 (2012) 1281–1287. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2012.01.018>.
- [48] Z. Fan, Semisolid metal processing, *Int. Mater. Rev.* 47 (2002) 49–85. <https://doi.org/10.1179/095066001225001076>.
- [49] K. Miwa, Development of Semi-Solid Processing in 40 Years, *J. JSTP* 52 (2011) 65–69. <https://doi.org/10.9773/sosei.52.65>.
- [50] M.N. Mohammed, M.Z. Omar, M. S. Salleh, K.S. Alhawari, P. Kapranos, Semisolid Metal Processing Techniques for Nondendritic Feedstock Production, *Sci. World J.* (2013) 752175. <https://doi.org/10.1155/2013/752175>.

- [51] D.B. Spencer, R. Mehrabian, M.C. Flemings, Rheological behavior of Sn–15 pct Pb in the crystallization range, *Metall. Mater. Trans. B* 3 (1972) 1925–1932. <https://doi.org/10.1007/BF02642580>.
- [52] R. Shibata, T. Kaneuchi, T. Souda, H. Yamane, Development of Semi-liquid Die Casting Process, *Mater. Jpn.* 37 (1998) 106–111. <https://doi.org/10.2320/materia.37.106>.
- [53] M. Adachi, S. Sato, H. Sasaki, Y. Harada, N. Ishibashi, T. Kawasaki, Characteristics of semi-liquid aluminum alloy slurry and high pressure castings made using metallic vessel, *J. Jpn. Inst. Light Metals* 58 (2008) 421–427. <https://doi.org/10.2464/jilm.58.421>.
- [54] M. Itamura, C.P. Hong, J.M. Kim, Development of New Semi-Solid Die Casting Method, Development of New Semi-Solid Die Casting Method, *J. JFS* 77 (2005) 537–541. <https://doi.org/10.11279/jfes.77.537>.
- [55] 中田 光栄, 阿部 裕治, 相田 悟, 富岡 智, 横山 豪志, 半凝固ダイカストの品質に及ぼす鋳造条件の影響, 日本ダイカスト協会 ダイカスト会議論文集 2014 JD14-31.
- [56] T. Haga, P. Kapranos, Simple rheocasting processes, *J. Mater. Process. Technol.* 20 (2002) 594–598. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(02\)00819-1](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(02)00819-1).
- [57] H. Wang, C.J. Davidson, D.H. StJohn, Semisolid microstructural evolution of AlSi7Mg alloy during partial remelting, *Mater. Sci. Eng.: A* 368 (2004) 159–167. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.305>.
- [58] M.A. Easton, H. Kaufmann, W. Fragner, The effect of chemical grain refinement and low superheat pouring on the structure of NRC castings of aluminium alloy Al–7Si–0.4Mg, *Mater. Sci. Eng.: A* 420 (2006) 135–143. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.01.078>.
- [59] T. Motegi, F. Tanabe, Continuous Casting of Semisolid Al–Si–Mg Alloy, *Int. J. Mater. Prod. Technol.* 2 (2001) 468–475. <https://doi.org/10.1002/3527607331.ch12>.
- [60] M. Rappaz, P.H. Thévoz, Solute diffusion model for equiaxed dendritic growth, *Acta Metall.* 35 (1987) 1487–1497. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(87\)90094-0](https://doi.org/10.1016/0001-6160(87)90094-0).
- [61] J. Wannasin, R.A. Martinez, M.C. Flemings, Grain refinement of an aluminum alloy by introducing gas bubbles during solidification, *Scr. Mater.* 55 (2006) 115–118. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.04.003>.
- [62] J.A. Yurko, R.A. Martinez, M.C. Flemings, Commercial development of the semi-solid rheocasting (ssrtm) process, *Metall. Sci. Technol.* 21 (2003) 10–15.
- [63] S. Nafisi, R. Ghomashchi, Grain refining of conventional and semi-solid A356 Al–Si alloy, *J. Mater. Process. Technol.* 174 (2006) 371–383. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.02.012>.
- [64] S. Nafisi, O. Lashkari, R. Ghomashchi, F. Ajersch, A. Charette, Microstructure and rheological behavior of grain refined and modified semi-solid A356 Al–Si slurries, *Acta Mater.* 54 (2006) 3503–3511. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.03.016>.
- [65] Y.F. Zhang, Y.B. Liu, Q.Q. Zhang, Z.Y. Cao, X.P. Cui, Y. Wang, Microstructural evolution of thixomolded AZ91D magnesium alloy with process parameters variation, *Mater. Sci. Eng.: A* 444 (2007) 251–256. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.08.078>.
- [66] E. Tzimas, A. Zavaliangos, Evolution of near-equiaxed microstructure in the semisolid state, *Mater. Sci. Eng.: A* 289 (2000) 228–240. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)00908-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)00908-4).
- [67] E.J. Zaqi, D.M. Benati, C.T.W. Proni, L.V. Torres, Thermodynamic evaluation of the thixoformability of Al–Si alloys, *Calphad* 52 (2016) 98–109. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2015.12.006>.
- [68] D. Liu, H.V. Atkinson, P. Kapranos, W. Jirattitichareoan, H. Jones, Microstructural evolution and tensile mechanical properties of thixoformed high performance aluminium alloys, *Mater. Sci. Eng.: A* 361 (2003) 213–224. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00528-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00528-8).
- [69] T. Kobayashi, Study on casting strain and the casting crack of aluminium alloys (1st Report), *J. Jpn. Inst. Light Met.* 9 (1959) 29–37. https://doi.org/10.2464/jilm.9.2_29.
- [70] S. Dong, Y. Iwata, J. Yaokawa, K. Hibi, K. Oh-ishi, Effect of Alloying Element on Si Phase Precipitation from Si-Supersaturated α -Al Solid Solution in JIS ADC12 Alloy Die Castings during Heat Treatment, *Mater. Trans.* 60 (2019) 1989–1995. <https://doi.org/10.2320/matertrans.F-M2019830>.
- [71] K. Kimura, M. Muraki, T. Hayakawa, Study on T5 treatment for improving dimensional stabilities of aluminum alloy castings, *J. Jpn. Inst. Light Met.* 21 (1971) 324–336. <https://doi.org/10.2464/jilm.21.324>.
- [72] C.R. Brooks, Heat treating of aluminum alloys, strengthening by heat treatment: heat treating, in: *ASM Handbook*, vol. 4, ASM International, Materials Park, 1991, pp. 844–850.
- [73] E. Ogris, A. Wahlen, H. Lüchinger, P.J. Uggowitzer, On the silicon spheroidization in Al–Si alloys, *J. Light Met.* 2 (2002) 263–269. [https://doi.org/10.1016/S1471-5317\(03\)00010-5](https://doi.org/10.1016/S1471-5317(03)00010-5).
- [74] D.A. Lados, D. Apelian, L. Wang, Minimization of residual stress in heat-treated Al–Si–Mg cast alloys using uphill quenching: Mechanisms and effects on static and dynamic properties, *Mater. Sci. Eng.: A* 527 (2010) 3159–3165. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.01.064>.
- [75] M. Tsukuda, S. Koike, K. Asano, Effect of pre-aging at room temperature on mechanical properties of Al–7%Si–Mg casting alloy, *J. Jpn. Inst. Light Met.* 28 (1978) 531–540. <https://doi.org/10.2464/jilm.28.531>.
- [76] K.T. Kashyap, S. Murali, K.S. Raman, K.S.S. Murthy, Casting and heat treatment variables of Al–7Si–Mg alloy, *Mater. Sci. Technol.* 9 (1993) 189–203. <https://doi.org/10.1179/mst.1993.9.3.189>.
- [77] A. Niklas, A.I. Fernández-Calvo, A. Bakedano, S. Orden, M. da Silva, E. Nogués, E. Roset, A new secondary AlSi10MnMg (Fe) Alloy suitable for manufacturing of ductile Aluminium parts by vacuum assisted high pressure die casting technology, *Metall. Ital.* 108 (2016) 17–20.
- [78] A.M.A. Mohamed, F.H. Samuel, A.M. Samuel, H.W. Doty, S. Valtierra, Influence of Tin addition on the microstructure and mechanical properties of Al–Si–Cu–Mg and Al–Si–Mg casting alloys, *Metall. Mater. Trans. A* 39 (2008) 490–501. <https://doi.org/10.1007/s11661-007-9454-5>.
- [79] E. Sjölander, S. Seifeddine, Artificial ageing of Al–Si–Cu–Mg casting alloys, *Mater. Sci. Eng.: A* 528 (2011) 7402–7409. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.06.036>.
- [80] D. Emadi, L.V. Whiting, M. Sahoo, J.H. Sokolowski, P. Burke, M. Hart, Optimal heat treatment of A356.2 alloy, *Light Met.* (2003) 983–989.
- [81] S.G. Shabestari, H. Moemeni, Effect of copper and solidification conditions on the microstructure and mechanical properties of Al–Si–Mg alloys, *J. Mater. Process. Technol.* 153–154 (2004) 193–198. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2004.04.302>.
- [82] H. Yang, S. Ji, W. Yang, Y. Wang, Z. Fan, Effect of Mg level on the microstructure and mechanical properties of die-cast Al–Si–Cu alloys, *Mater. Sci. Eng.: A* 642 (2015) 340–350. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.07.008>.

- [83] Y. Zhang, F.H. Samuel, Effect of Mg on the ageing behaviour of Al–Si–Cu 319 type aluminium casting alloy, *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 4671–4697. <https://doi.org/10.1023/A:1004645928886>.
- [84] A. Niklas, A. Bakedano, S. Orden, M. da Silva, E. Nogués, A.I. Fernández-Calvo, Effect of microstructure and casting defects on the mechanical properties of secondary AlSi10MnMg(Fe) test parts manufactured by vacuum assisted high pressure die casting technology, *Mater. Today: Proc.* 2 (2015) 4931–4938. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.10.059>.
- [85] Y. Zou, H. Hu, P. Cheng, Y.-L. Chu, Effect of salt solution corrosion on tensile properties of vacuum high pressure die cast A356 alloy subjected to heat treatment, *Light Met.* (2014) 293–296.
- [86] G. Timelli, O. Lohne, L. Arnberg, H.I. Laukli, Effect of solution heat treatments on the microstructure and mechanical properties of a die-cast AlSi7MgMn alloy, *Metall. Mater. Trans. A* 39 (2008) 1747–1758. <https://doi.org/10.1007/s11661-008-9527-0>.
- [87] X. Dong, X. Zhu, S. Ji, Effect of super vacuum assisted high pressure die casting on the repeatability of mechanical properties of Al–Si–Mg–Mn die-cast alloys, *J. Mater. Process. Technol.* 266 (2019) 105–113. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2018.10.030>.
- [88] Y. Zheng, W. Xiao, S. Ge, W. Zhao, S. Hanada, C. Ma, Effects of Cu content and Cu/Mg ratio on the microstructure and mechanical properties of Al–Si–Cu–Mg alloys, *J. Alloys Compd.* 649 (2015) 219–296. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.090>.
- [89] E. Cerri, E. Evangelista, S. Spigarelli, P. Cavaliere, F. DeRiccardis, Effects of thermal treatments on microstructure and mechanical properties in a thixocast 319 aluminum alloy, *Mater. Sci. Eng.: A* 284 (2000) 254–260. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)00748-6](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)00748-6).
- [90] R.N. Lumley, R.G. Odonnell, D.R. Gunasegaram, M. Givord, Heat treatment of high-pressure die castings, *Metall. Mater. Trans. A* 38 (2007) 2564–2574. <https://doi.org/10.1007/s11661-007-9285-4>.
- [91] T. Pabel, G.F. Geier, H. Rockenschaub, M. Hopfinger, Improved mechanical properties of the high pressure die casting alloy AlSi9Cu3(Fe)(Zn) as a result of the combination of natural and artificial ageing, *Int. J. Mat. Res.* (2007) 516–520. <https://doi.org/10.3139/146.101504>.
- [92] X. Zhang, K. Ahmmed, M. Wang, H. Hu, Influence of aging temperatures and times on mechanical properties of vacuum high pressure die cast aluminum alloy A356, *Adv. Mater. Res.* 445 (2012) 277–282. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.445.277>.
- [93] M.T.D. Giovanni, E.A. Mørtzell, T. Saito, S. Akhtar, M.D. Sabatino, Y. Li, E. Cerri, Influence of Cu addition on the heat treatment response of A356 foundry alloy, *Mater. Today Commun.* 19 (2019) 342–348. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.02.013>.
- [94] Q. Cai, C.L. Mendis, I.T.H. Chang, Z. Fan, Microstructure evolution and mechanical properties of new die-cast Al–Si–Mg–Mn alloys, *Mater. Des.* 187 (2020) 108394. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108394>.
- [95] G. Asghar, L. Peng, P. Fu, L. Yuan, Y. Liu, Role of Mg₂Si precipitates size in determining the ductility of A357 cast alloy, *Mater. Des.* 186 (2020) 108280. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108280>.
- [96] D. Bösch, S. Pogatscher, M. Hummel, W. Fragner, P.J. Uggowitzer, M. Göken, H.W. Höppel, Secondary Al–Si–Mg High-pressure Die Casting Alloys with Enhanced Ductility, *Metall. Mater. Trans. A* 46 (2015) 1035–1045. <https://doi.org/10.1007/s11661-014-2700-8>.
- [97] S.C. Bergsma, X. Li, M.E. Kassner, Semi-solid thermal transformations in Al–Si alloys: II. The optimized tensile and fatigue properties of semi-solid 357 and modified 319 aluminum alloys, *Mater. Sci. Eng.: A* 297 (2001) 69–77. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01248-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01248-X).
- [98] T. Din, J. Campbell, High strength aerospace aluminum casting alloys: a comparative study, *Mater. Sci. Tech.* 12 (1996) 644–650. <https://doi.org/10.1179/mst.1996.12.8.644>.
- [99] R. Lumley, The development of high strength and ductility in high-pressure die-cast Al–Si–Mg alloys from secondary sources, *JOM* 71 (2019) 382–390. <https://doi.org/10.1007/s11837-018-3121-8>.
- [100] A.M. Kliauga, E.A. Vieira, M. Ferrante, The influence of impurity level and tin addition on the ageing heat treatment of the 356 class alloy, *Mater. Sci. Eng.: A* 480 (2008) 5–16. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.07.091>.
- [101] A. Bellini, J.H. Hattel, J. Thorborg, Thermo-mechanical modelling of Aluminium cast parts during solution treatment, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 14 (2006) 677–688. <https://doi.org/10.1088/0965-0393/14/4/010>.
- [102] Y. Hayashi, Y. Hadatsuki, S. Sakamoto, Development of Casting Technology for Aluminum Suspension Cross-Member, *J. JFS* 70 (1998) 740–746. <https://doi.org/10.11279/jfes.70.740>.
- [103] T. Yamada, M. Matsumoto, H. Sugiyama, M. Fujino, Development of long-sized aluminum crossmember for automobile by gravity die casting, *J. Jpn. Inst. Light Met.* 51 (2001) 125–130. <https://doi.org/10.2464/jilm.51.125>.
- [104] E. Atzeni, A. Salmi, Economics of additive manufacturing for end-usable metal parts, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 62 (2012) 1147–1155. <https://doi.org/10.1007/s00170-011-3878-1>.
- [105] R.N. Lumley, I.J. Polmear, P.R. Curtis, Rapid Heat Treatment of Aluminum High-Pressure Diecastings, *Metall. Mater. Trans. A* 40 (2009) 1716–1726. <https://doi.org/10.1007/s11661-009-9836-y>.
- [106] J.B. Patel, Y.Q. Liu, G. Shao, Z. Fan, Rheo-processing of an alloy specifically designed for semi-solid metal processing based on the Al–Mg–Si system, *Mater. Sci. Eng.: A* 476 (2008) 341–349. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.05.046>.
- [107] P. Zhang, Z. Li, B. Liu, W. Ding, L. Peng, Improved tensile properties of a new aluminum alloy for high pressure die casting, *Mater. Sci. Eng.: A* 651 (2016) 376–390. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.10.127>.
- [108] X. Zhu, H. Yang, X. Dong, S. Ji, The effects of varying Mg and Si levels on the microstructural inhomogeneity and eutectic Mg₂Si morphology in die-cast Al–Mg–Si alloys, *J. Mater. Sci.* 54 (2019) 5773–5787. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-03198-6>.
- [109] E.O. Hall, *Yield Point Phenomena in Metals and Alloys*, Plenum Press, New York, 1970, <https://doi.org/10.1007/978-1-4684-1860-61>.
- [110] K.T. Kashyap, T. Chandrashekar, Effects and mechanisms of grain refinement in aluminium alloys, *Bull. Mater. Sci.* 24 (2001) 345–353. <https://doi.org/10.1007/BF02708630>.
- [111] F. Wang, D. Qiu, Z.-L. Liu, J.A. Taylor, M.A. Easton, M.-X. Zhang, The grain refinement mechanism of cast aluminium by zirconium, *Acta Mater.* 61 (2013) 5636–5645. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.05.044>.
- [112] T.E. Quested, A.L. Greer, Grain refinement of Al alloys: Mechanisms determining as-cast grain size in directional solidification, *Acta Mater.* 53 (2005) 4643–4653. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.06.018>.
- [113] H. Puga, S. Costa, J. Barbosa, S. Ribeiro, M. Prokic, Influence of ultrasonic melt treatment on microstructure and mechanical

- properties of AlSi9Cu3 alloy, *J. Mater. Process. Technol.* 211 (2011) 1729–1735. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2011.05.012>.
- [114] G. Wang, M.S. Dargusch, M. Qian, D.G. Eskin, D.H. StJohn, The role of ultrasonic treatment in refining the as-cast grain structure during the solidification of an Al–2Cu alloy, *J. Cryst. Growth* 408 (2014) 119–124. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2014.09.018>.
- [115] Y. Birol, Impact of grain size on mechanical properties of AlSi7Mg0.3 alloy, *Mater. Sci. Eng.: A* 559 (2013) 394–400. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.08.115>.
- [116] A.J. Ardell, Precipitation hardening, *Metall. Trans. A* 16 (1985) 2131–2165. <https://doi.org/10.1007/BF02670416>.
- [117] M. Song, Modeling the hardness and yield strength evolutions of aluminum alloy with rod/needle-shaped precipitates, *Mater. Sci. Eng.: A* 443 (2007) 172–177. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.08.025>.
- [118] K. Ma, H. Wen, T. Hu, T.D. Topping, D. Isheim, D.N. Seidman, E.J. Lavernia, J.M. Schoenung, Mechanical behavior and strengthening mechanisms in ultrafine grain precipitation-strengthened aluminum alloy, *Acta Mater.* 62 (2014) 141–155. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.09.042>.
- [119] M. Yang, H. Chen, A. Orekhov, Q. Lu, X. Lan, K. Li, S. Zhang, M. Song, Y. Kong, D. Schryvers, Y. Du, Quantified contribution of β'' and β' precipitates to the strengthening of an aged Al–Mg–Si alloy, *Mater. Sci. Eng.: A* 774 (2020) 138776. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138776>.
- [120] J. Rakhmonov, K. Liu, L. Pan, F. Breton, X.-G. Chen, Enhanced mechanical properties of high-temperature-resistant Al–Cu cast alloy by microalloying with Mg, *J. Alloys Compd.* 827 (2020) 154305. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154305>.
- [121] J.F. Nie, B.C. Muddle, Strengthening of an Al–Cu–Sn alloy by deformation-resistant precipitate plates, *Acta Mater.* 56 (2008) 3490–3501. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.03.028>.
- [122] I.J. Polmear, *Light Alloys- Metallurgy of the Light Metals*, Edward Arnold, London and New York, 1989.
- [123] L. Fleischer, Solution hardening by tetragonal distortions: Application to irradiation hardening in F.C.C. crystals, *Acta Metall.* 10 (1962) 835–842. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(62\)90098-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(62)90098-6).
- [124] K.L. Kendig, D.B. Miracle, Strengthening mechanisms of an Al–Mg–Sc–Zr alloy, *Acta Mater.* 50 (2002) 4165–4175. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00258-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00258-6).
- [125] P. Ma, Z.J. Wei, Y.D. Jia, C.M. Zou, S. Scudino, K.G. Prashanth, Z.S. Yu, S.L. Yang, C.G. Li, J. Eckert, Effect of high pressure solidification on tensile properties and strengthening mechanisms of Al–20Si, *J. Alloys Compd.* 688 (2016) 88–93. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.016>.

第2章 T5処理した Al-7Si-0.5Mg (wt.%) 合金のミクロ・ナノ組織と機械的性質に及ぼす鑄造方法と自然時効の影響

2.1 緒言

第1章で述べた通り、自動車用部材として T5 処理したアルミニウム合金鑄造材の適用箇所を拡大するためには、T6 処理材と同等の引張特性を有する必要がある。セミソリッド鑄造法は、重力鑄造法やスクイズキャスト法などの他の鑄造方法より、優れた引張特性を有することが報告されている [1-15]。岩澤ら [1] は、セミソリッド鑄造法によって作製した Al-7Si-0.5Mg (wt.%, 以下、特に明記しない限りは wt.%による表記) 合金 T6 処理材は、引張強さ 363 MPa、0.2%耐力 313 MPa、破断伸び 12%が得られることを報告しており、これらは、重力鑄造材の引張強さ 335 MPa、0.2%耐力 276 MPa および破断伸び 6%より優れた値である。他の報告でも T6 処理したセミソリッド鑄造材は優れた引張特性が得られる報告 [1-14] に対し、T5 処理した Al-Si-Mg 合金セミソリッド鑄造材に関する報告 [11-15] は限られている。

一方、T6 処理した Al-Si-Mg 合金および Al-Mg-Si 合金では、溶体化処理後の自然時効が、その後の人工時効硬化性および機械的性質に影響を及ぼすことが報告されている [16-22]。自然時効により、Si リッチなクラスターが変化し、Al-Si-Mg 合金の 0.2%耐力が低下する [16, 17, 23-26]。また、実際の製造上の観点からは、自然時効に関してロバスト性が強く求められる。しかし、T5 処理した Al-Si-Mg 合金鑄造材において、自然時効がその後の人工時効処理へ及ぼす影響に関する報告 [21, 22] も限られている。

そこで本研究では、T5 処理した Al-7Si-0.5Mg (ASTM 357) 合金のミクロ・ナノ組織と機械的性質に及ぼす鑄造方法 (重力鑄造法、ダイカスト法およびセミソリッド鑄造法) および人工時効前の自然時効の影響について調べた。

2.2 実験方法

2.2.1 合金組成および試料成形方法

Al-7Si-0.5Mg-0.01Sr を目標組成とし、重力鑄造法、ダイカスト法およびセミソリッド鑄造法を用いて鑄造した。溶湯は、所定量の 99.9Al および Al-25Si 合金を電気炉内に設置された黒鉛るつぼに投入し、加熱・溶解後、99.9Mg および Al-10Sr 合金を添加した。Na ベースフラックスを用いて 0.3 ks 攪拌後、ランスパイプを用いて Ar ガスを溶湯内に 1.5 ks 吹き込み、脱ガス処理を行った。溶湯を 0.6 ks の鎮静化後、成分分析用試料を採取し、各種鑄造法に用いた。各試料の化学組成の範囲を **Table 2.1** に示す。

重力鑄造法は、**Fig. 2.1 (a)** に示す JIS 舟金型に注湯した。注湯温度および金型温度はそれぞれ 720 °C および 150 °C とした。注湯後、金型内で約 0.4 ks 間、鑄造品を保持、冷却し、試料上部が 250 °C になった後に抜型、水冷した。

ダイカスト法は、型締力 3500 kN のコールドチャンバーダイカストマシン (東芝機械 DC-

350J-MS) を用いた。ダイカストマシンに設置された **Fig. 2.1 (b)** に示す段付金型に、720 °C の溶湯を注湯、射出成形した。金型温度、プランジャー速度、ゲート速度および鋳造圧力はそれぞれ 170 °C、0.25 m/s、0.9 m/s および 60 MPa とした。鋳造品は、金型内で 20 s 保持した後に取り出し、直ちに水冷した。

セミソリッド鋳造法は、はじめに直径 70 mm の円柱金型に溶湯を注湯し、高さ 130 mm、重量 1.3 kg のビレットを溶製した。溶製したビレットを、高周波加熱装置を用いて目標温度 585 °C に加熱時間 0.6 ks で加熱し、セミソリッド状態にした。ダイカスト法と同様の成形機および金型を用いて、セミソリッド状態のビレットをスリーブ内に投入し、射出成型した。金型温度、プランジャー速度、ゲート速度および鋳造圧力はそれぞれ 170 °C、0.5 m/s、1.8 m/s および 60 MPa とした。鋳造品は、金型内で 14 s 保持した後に取り出し、直ちに水冷した。

Table 2.1 Chemical composition of the alloys used in this work [wt.%].

Si	Mg	Fe	Sr	Cu·Mn·Ti	Al
6.87–7.39	0.50–0.54	0.07–0.08	0.006–0.011	<0.01	Bal.

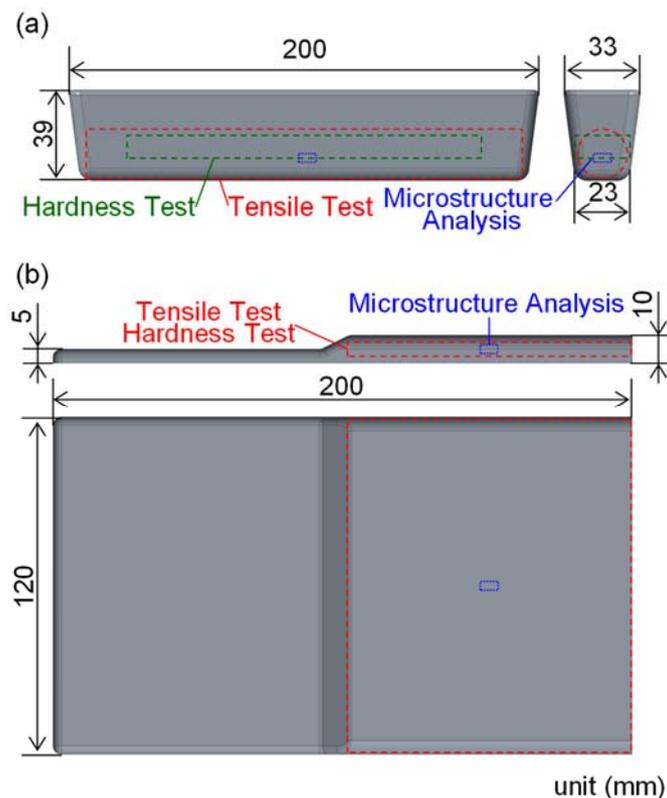


Fig. 2.1 Schematic drawings of samples produced by (a) gravity-casting and (b) die-casting and semi-solid casting processing. Note that sampling positions for microstructure analysis, hardness test, and tensile test are also shown in these schematic drawings.

2.2.2 熱処理

各鑄造後、**Fig. 2.2** に示す自然時効と人工時効からなる T5 処理を行った。22 ± 5 °C の室温下で 1.8–2592 ks の自然時効後、200 °C のシリコンオイルバスで 0.3–115.2 ks の人工時効を行った。

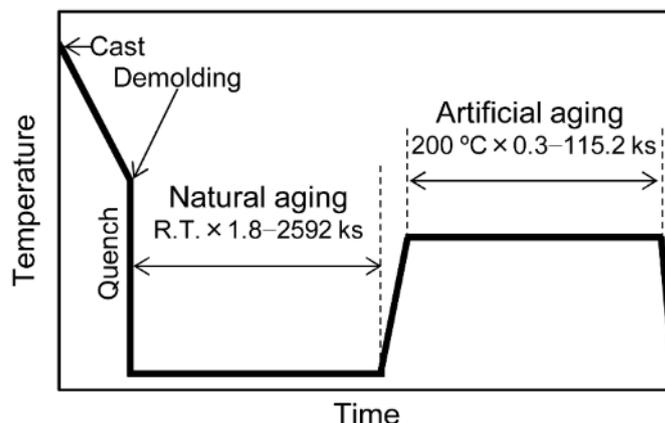


Fig. 2.2 Schematic drawing of casting, and subsequent natural and artificial aging processing.

2.2.3 組織観察

組織解析用各試料を **Fig. 2.1** に示す箇所から採取した。ポリエステル樹脂で包埋した試料を、各 SiC 研磨紙で研磨し、3 μm の DP 懸濁液で研磨した後、0.04 μm の OP-S 懸濁液で最終研磨を行った。研磨後、必要に応じて試料表面を 1%HF 水溶液でエッチング処理した。ミクロ組織解析には光学顕微鏡 (OM : Optical Microscope)、走査型電子顕微鏡 (SEM : Scataring Electron Microscope、JEOL、JSM IT-500 および JSM-7000F) を用いた。波長分散型 X 線分析 (WDX : Wavelength Dispersive X-ray、Oxford) および後方散乱電子線回折 (EBSD : Electron Back Scattered Diffraction、TSL) は、JSM-7000F に装着された WDX 装置および EBSD 装置を用いて行った。WDX 点分析は、測定箇所ごと最低 3 回分析を行い、その平均値と標準偏差を用いた。EBSD 解析は、重力鑄造法は 10 mm²、ダイカスト法およびセミソリッド鑄造法は、5 mm² の範囲で測定し、共晶 Si 粒子との区別のため、25 μm 以下の結晶粒径を除いて平均結晶粒径を求めた。共晶化合物の大きさ、形状および面積率は、OM 像および SEM 像より、300 個以上の各相化合物を Image Factory software (Imsoft) を用いて測定した。形状因子 F_s [27] を化合物の形状付けとして使い、以下の式で求めた。

$$F_s = \frac{4\pi A}{L^2} \quad (2.1)$$

ここで A は粒子面積、 L は粒子長さである。 F_s が 1 の場合、粒子は真円形状を示し、0 に近づくにつれて粒子が長細い形状になる。

ピーク時効材のナノ組織解析には透過型電子顕微鏡 (TEM : Transmission Electron

Microscope、JEOL、JEM-2100F) を用い、加速電圧は 200 kV とした。TEM 観察用試料は、直径 3 mm に打ち抜いた円板試料表面を、ディンプルグラインダで研磨、薄膜化し、イオンミリング装置 (PIPS、Gatan) を用いて試料中心に小孔の開いた試料を作製した。また、時効材中に存在する析出物の数密度を計算するために、CBED 法 [28] を用いて観察領域の試料厚さを測定した。

2.2.4 機械的性質の評価

硬さおよび引張試験用の試料は、**Fig. 2.1** に示す肉厚中心位置より採取した。硬さ試験用の試料表面は、機械加工後、35 μm の SiC 研磨紙で研磨し、ブリネル硬さ試験機 (Akashi、ABK-1) を用いて、自然時効および人工時効処理中の硬さ変化を各条件で 5 回以上測定した。

引張試験片は、重力鋳造材は標点間部の直径 14 mm、標点間距離 50 mm とし、ダイカスト材およびセミソリッド鋳造材は、標点間部の幅 12.5 mm、厚さ 5 mm、標点間距離 50 mm とした。引張試験は、精密万能試験機 (Shimadzu、Autograph AG-I 50 kN) を用いて、室温で初期ひずみ速度 $6.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の条件で行った。各鋳造材において、5 回以上試験を行い、引張強さ、0.2%耐力および破断伸びを測定し、平均値および標準偏差を算出した。

2.3 実験結果

2.3.1 時効硬化挙動に及ぼす鋳造方法と自然時効の影響

Fig. 2.3 に重力鋳造材、ダイカスト材およびセミソリッド鋳造材の自然時効硬化挙動を示す。鋳造後、1.8 ks 経過した初期段階において、重力鋳造材は 50 HBW であるのに対し、ダイカスト材とセミソリッド鋳造材はそれぞれ 56 HBW および 53 HBW と高い値を示す。全ての試料において、自然時効時間の経過に伴い硬化し、172.8 ks 経過後にピーク硬さを示す。自然時効による時効硬化量 (ΔHBW) は、重力鋳造、ダイカスト材およびセミソリッド鋳造材でそれぞれ 7 HBW、10 HBW および 10 HBW である。この硬化量は、溶体化処理した Al-Si-Mg 合金鋳造材と比べて低い値である [29]。

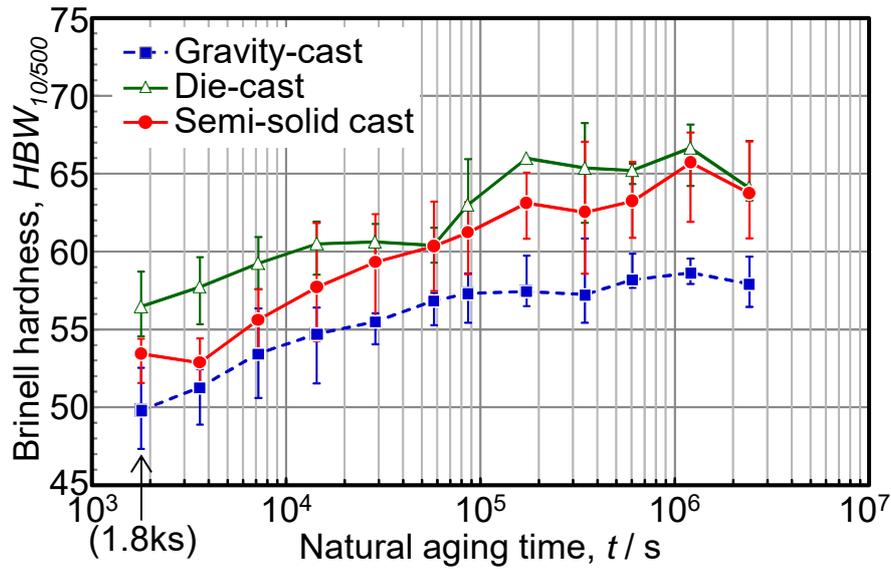


Fig. 2.3 Variations in Brinell hardness of gravity-cast, die-cast, and semi-solid cast samples as a function of natural aging time.

Fig. 2.4 に (a) 重力鋳造材、(b) ダイカスト材および (c) セミソリッド鋳造材の人工時効硬化挙動を示す。**Fig. 2.4** 中の“●”は、自然時効を 1.8 ks 行った後に人工時効を行った試料 (以下 N.A.1.8 と表記)、“△”は、自然時効を 345.6 ks 行った後に人工時効を行った試料 (以下 N.A.345.6 と表記) である。N.A.1.8 材は、初期時効後に急速な時効硬化挙動を示し、全ての試料において 10.8 ks の時効後にピーク時効硬さに達する。N.A.1.8 材の人工時効による ΔHBW は、重力鋳造材およびセミソリッド鋳造材は約 25 HBW であるのに対し、ダイカスト材は約 20 HBW である。N.A.345.6 材は、N.A.1.8 材と異なる硬化挙動を示し、0.9 ks の初期時効段階で軟化し、その後硬化し、10.8 ks でピーク時効硬さに達する。N.A.345.6 材の人工時効による ΔHBW は、重力鋳造材、ダイカスト材およびセミソリッド鋳造材はそれぞれ 15 HBW、10 HBW および 17 HBW であり、N.A.1.8 材と比べて N.A.345.6 材は小さい。しかし、N.A.345.6 材のピーク硬さは N.A.1.8 材とほぼ同等な値に達する。

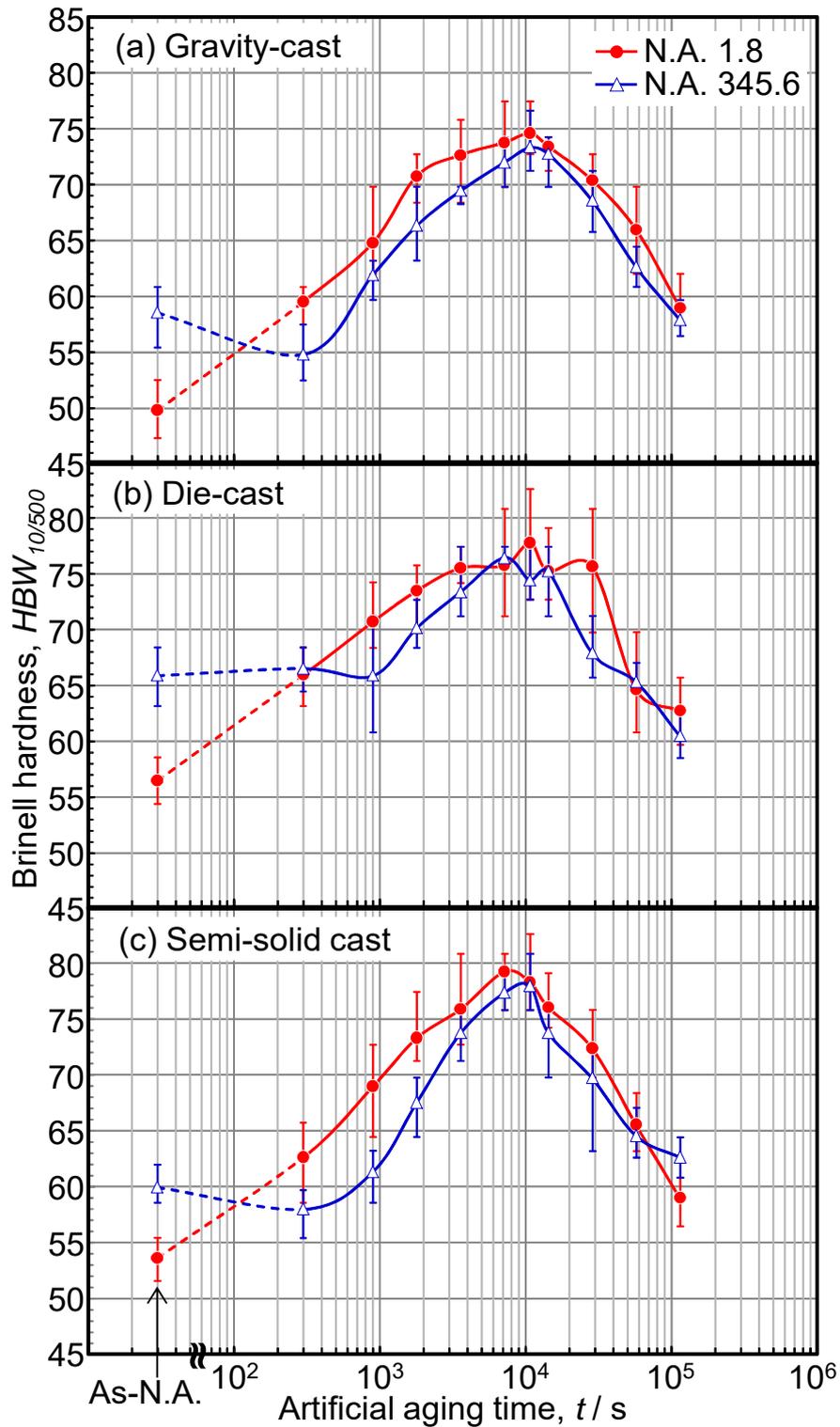


Fig. 2.4 Variations in Brinell hardness of naturally aged samples produced by (a) gravity-casting, (b) die-casting, and (c) semi-solid casting as a function of an artificial aging time. Note that natural aging was done at a room temperature for 1.8 ks or 345.6 ks followed by artificial aging at 200 °C.

2.3.2 T5 処理材の引張特性に及ぼす鋳造方法と自然時効の影響

Table 2.2 に引張強さ (U.T.S. : Ultimate Tensile Strength)、0.2%耐力 (P.S. : 0.2% Proof Stress)、破断伸び (El. : Elongation to failure) および加工硬化指数 (n 値 : n-value)、**Fig. 2.5** に (a) N.A.1.8 材および (b) N.A.345.6 材の公称応力-公称ひずみ線図を示す。引張特性は全ての試料において、自然時効の影響はみられず、N.A.1.8 材と N.A.345.6 材の試料は同等な引張特性であった。重力鋳造材は、最も低い U.T.S.および中程度の約 4%の El.を示す。ダイカスト材の U.T.S.は重力鋳造材より高い値を有するが、2–4%と低い El.である。セミソリッド鋳造材は、全ての試料の中で最も高い U.T.S.および El.が得られ、このセミソリッド鋳造材の約 10%の El.は、ASTM 513 合金および 515 合金 [30] に匹敵する。P.S.は鋳造方法および自然時効時間によらず約 180–190 MPa とほぼ同等な値である。

Table 2.2 U.T.S., P.S., El., and work hardening exponent (n-value) of gravity-cast, die-cast, and semi-solid cast samples subjected to natural aging at R.T. for 1.8 ks (N.A. 1.8) or 345.6 ks (N.A. 345.6), and subsequent artificial aging at 200 °C for 10.8 ks.

N.A.	Process	U.T.S. [MPa]	P.S. [MPa]	El. (%)	n-value
N.A. 1.8	(a) Gravity-cast	239±1	186±2	4.4±0.6	0.142±0.010
	(b) Die-cast	254±14	186±4	4.5±2.7	0.184±0.013
	(c) Semi-solid cast	266±1	191±4	9.5±1.7	0.179±0.009
N.A. 345.6	(a) Gravity-cast	243±2	185±2	4.2±0.2	0.149±0.003
	(b) Die-cast	248±13	187±1	3.2±1.7	0.185±0.014
	(c) Semi-solid cast	257±2	184±3	9.7±1.5	0.181±0.005

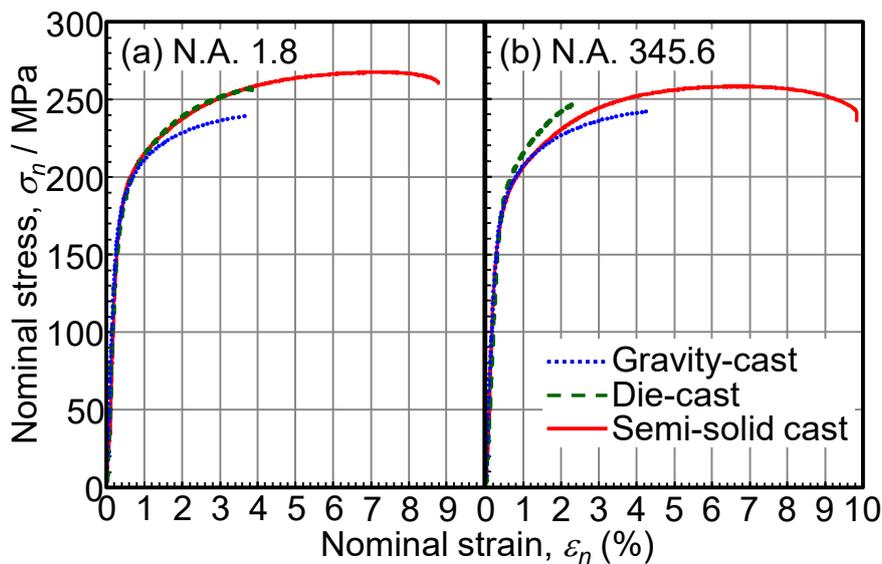


Fig. 2.5 Nominal tensile stress-strain curves of the peak-aged samples subjected to natural aging at R.T. for (a) 1.8 ks and (b) 345.6 ks.

2.3.3 自然時効材のマイクロ組織に及ぼす鋳造方法の影響

Fig. 2.6 に(a) 重力鋳造材、(b) ダイカスト材および (c) セミソリッド鋳造材の OM 像および反射電子 (BE : Backscattered Electron) 像、Fig. 2.7 に各試料の二次電子 (SE : Secondary Electron) 像および WDX マップを示す。Table 2.3 に示す WDX 点分析結果は、Fig. 2.7 の各 ”●” 箇所から測定した値を示す。重力鋳造材とダイカスト材は、 α -Al 相がデンドライト状となっており、 α -Al 相の間隙に、共晶 Si 相 [31, 32] と金属間化合物が晶出した組織を形成している。共晶 Si 相の平均デンドライト間隔 (DAS : Dendrite Arm Spacing [33]) は、重力鋳造材は $27 \pm 1.8 \mu\text{m}$ 、ダイカスト材は $12 \pm 0.6 \mu\text{m}$ である。Fig. 2.6 (b) の赤矢印に示すように、ダイカスト材では共晶 Si 相が凝集した領域が確認できる。セミソリッド鋳造材は球状の α -Al 相と共晶 Si 相からなる組織を形成している。全ての試料において共晶 Si 相には、2 つの異なる金属間化合物が晶出する。1 つ目の化合物 (Fig. 2.7 の 2、4、6) は、Si と Mg の元素を含み、Si と Mg の比率が約 2 : 1 であることから、 β - Mg_2Si 相 (Cubic, $a = 0.6351 \text{ nm}$ [34]) であると考えられる。もう一方の化合物 (Fig. 2.7 の 1、3、5) は、Si および Mg に加えて Fe を含み、Si : Mg : Fe = 6 : 3 : 1 であることから、 π - $\text{Al}_8\text{Si}_6\text{Mg}_3\text{Fe}$ 相 (Hexagonal, $a = 0.663 \text{ nm}$ 、 $c = 0.794 \text{ nm}$ [35]) であると示唆される。Table 2.4 に重力鋳造材、ダイカスト材およびセミソリッド鋳造材の共晶 Si、 β - Mg_2Si および π - $\text{Al}_8\text{Si}_6\text{Mg}_3\text{Fe}$ 相の大きさ、形状因子 (F_s) および面積率 (A_f) を示す。重力鋳造材における全ての化合物相は、ダイカスト材に比べて大きい。セミソリッド鋳造材は、重力鋳造材やダイカスト材と比べて微細な化合物となっている。重力鋳造材、ダイカスト材およびセミソリッド鋳造材の F_s は、ほぼ同一であるが、共晶 Si 相と比べ β - Mg_2Si 相と π - $\text{Al}_8\text{Si}_6\text{Mg}_3\text{Fe}$ 相の形状係数は小さく、細長い形状となっている。全ての試料において、共晶 Si 相の A_f は、ほぼ同じであるが、セミソリッド鋳造材の β - Mg_2Si 相と π - $\text{Al}_8\text{Si}_6\text{Mg}_3\text{Fe}$ 相の A_f は、重力鋳造材やダイカスト材と比べて小さい。

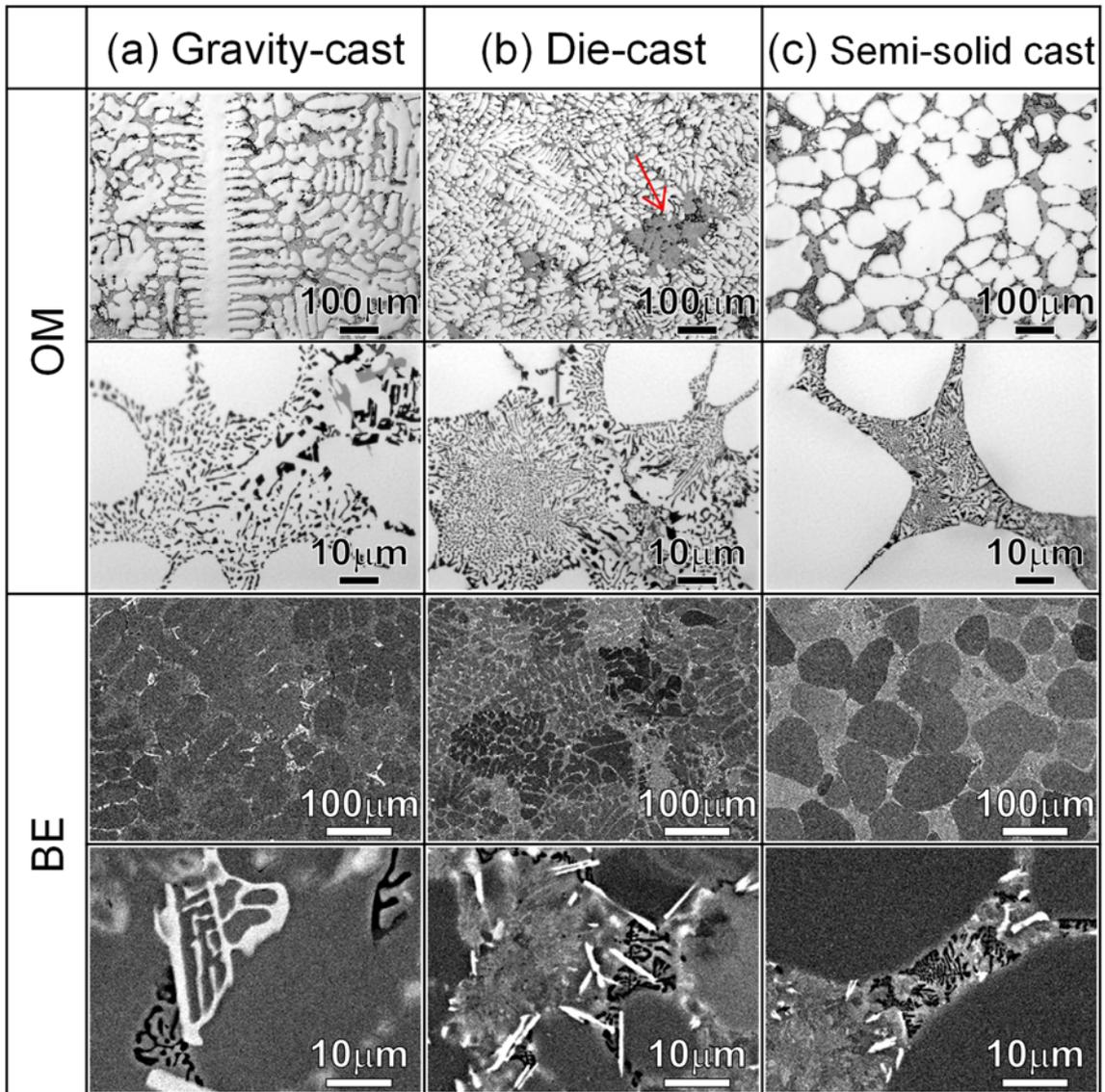


Fig. 2.6 Optical microscope (OM) images and backscattered electron (BE) images of samples produced by (a) gravity-casting, (b) die-casting, and (c) semi-solid casting. Note that upper images are taken at low magnification and those of displayed at bottom are taken at high magnification.

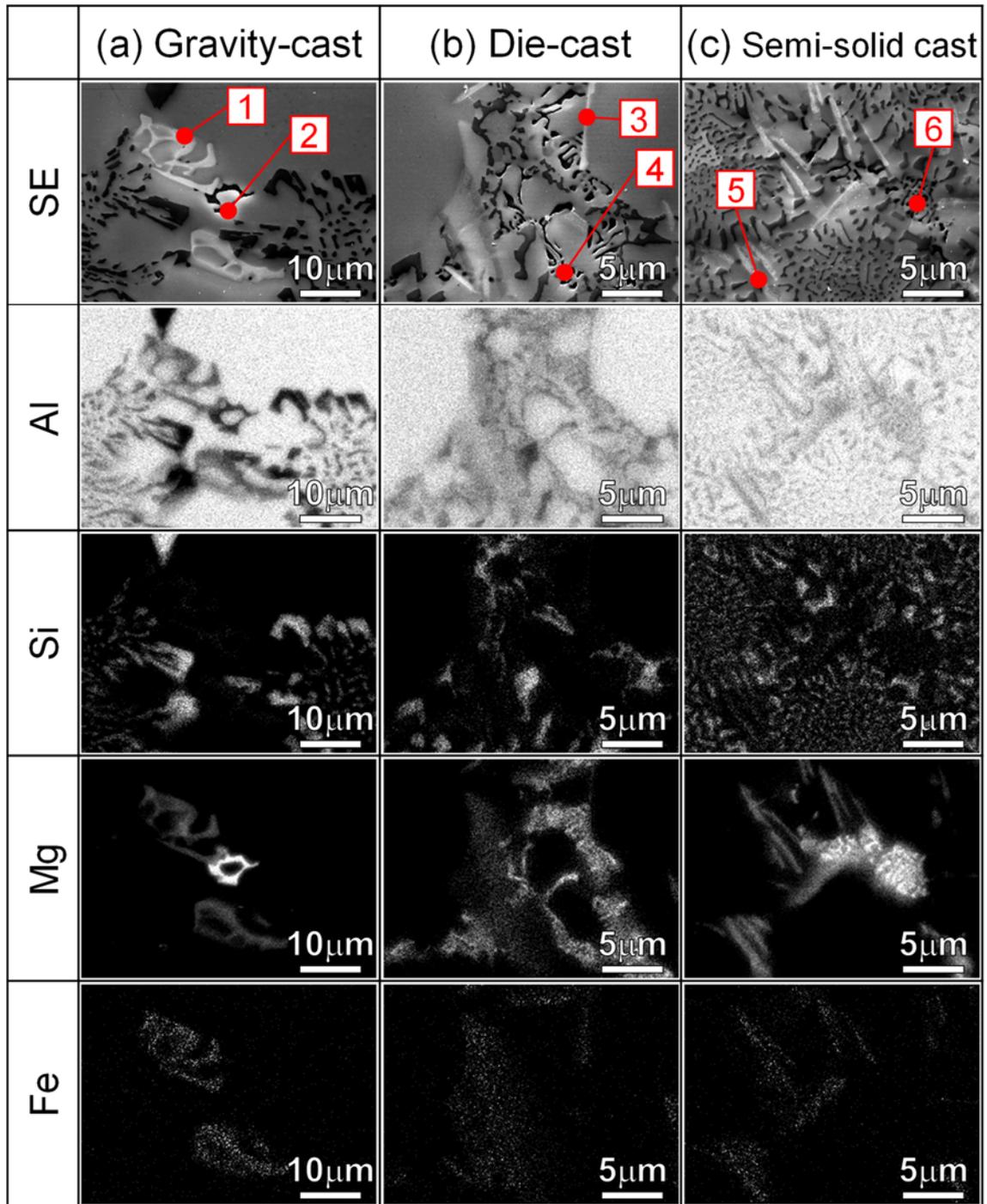


Fig. 2.7 Secondary electron (SE) images and WDX elemental maps of Al, Si, Mg, and Fe elements in samples produced by (a) gravity-casting, (b) die-casting, and (c) semi-solid casting. Note that marked points in the SE images are locations where WDX point analysis was done.

Table 2.3 WDX results of chemical compositions measured from different points indicated in **Fig. 2.7** [at.%].

No.	Al	Si	Mg	Fe
1	57.3±0.3	22.5±0.3	15.3±0.1	4.8±0.1
2	42.4±0.2	19.8±0.3	37.7±0.2	<0.1
3	83.9±2.4	9.4±1.3	4.9±1.0	1.7±0.1
4	79.4±5.6	8.5±2.0	12.0±3.8	0.1±0.0
5	70.0±0.1	17.4±0.1	9.4±0.0	3.2±0.0
6	75.9±1.5	8.4±0.8	15.7±0.7	<0.1

Table 2.4 Size, shape factor (F_s), and areal fraction (A_f) of the Si, β -Mg₂Si, and π -Al₈Si₁₆Mg₃Fe phases in gravity-cast, die-cast, and semi-solid cast samples.

Phase	Process	Size [μm^2]	F_s	A_f (%)
Si	(a) Gravity-cast	1.56 ± 2.11	0.66 ± 0.21	27.1
	(b) Die-cast	1.01 ± 2.66	0.60 ± 0.23	26.0
	(c) Semi-solid cast	0.19 ± 0.27	0.67 ± 0.21	28.9
β -Mg ₂ Si	(a) Gravity-cast	6.21 ± 8.94	0.52 ± 0.26	0.9
	(b) Die-cast	2.16 ± 2.10	0.48 ± 0.23	0.6
	(c) Semi-solid cast	1.10 ± 1.32	0.44 ± 0.21	0.2
π -Al ₈ Si ₁₆ Mg ₃ Fe	(a) Gravity-cast	8.21 ± 12.97	0.48 ± 0.23	0.9
	(b) Die-cast	1.94 ± 2.21	0.45 ± 0.21	0.7
	(c) Semi-solid cast	0.69 ± 0.71	0.36 ± 0.15	0.6

Fig. 2.8 に重力鋳造材、ダイカスト材およびセミソリッド鋳造材の (a) 逆極点図 (IPF : Inverse Pole Figure) マップおよび (b) 結晶粒径分布を示す。IPF マップ中の黒色表示部分は 25 μm 以下の結晶粒であり、母相部と共晶部を区別するために除いた。重力鋳造材の結晶粒は、不均一な結晶粒分布であり、平均結晶粒径は約 500 μm と粗大である。ダイカスト材も同様に不均一な結晶粒分布であり、50 μm の微細な結晶粒と 250 μm の粗大な結晶粒が混在する組織となっている。セミソリッド鋳造材は、重力鋳造材やダイカスト材と異なり、均一な結晶粒からなる組織となっており、平均結晶粒径は約 100 μm と細かい。

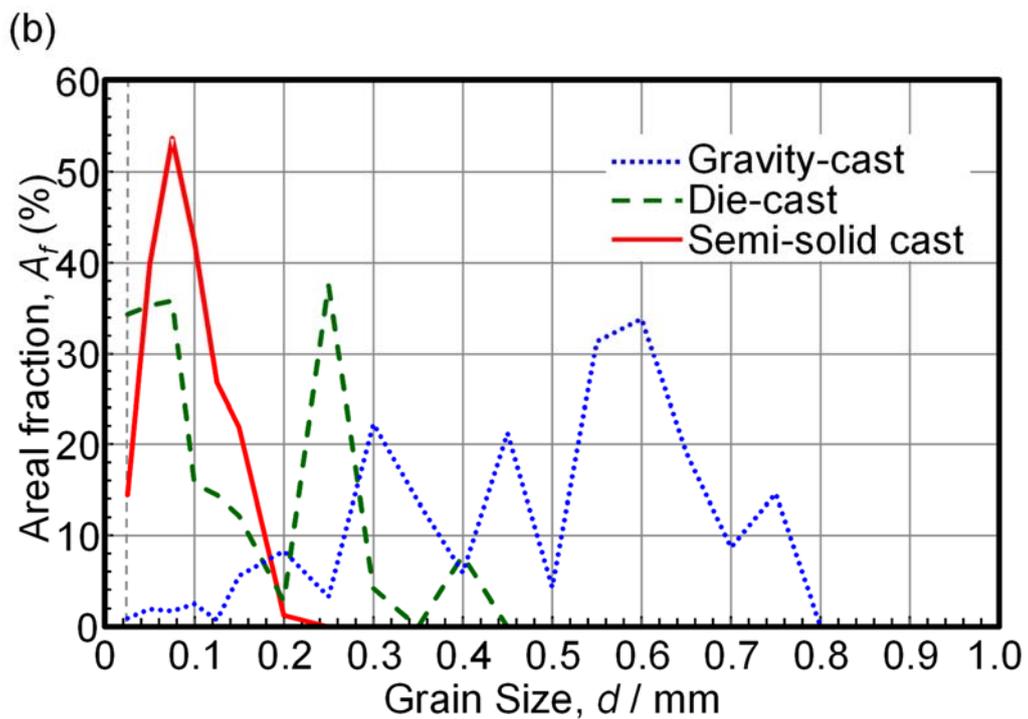
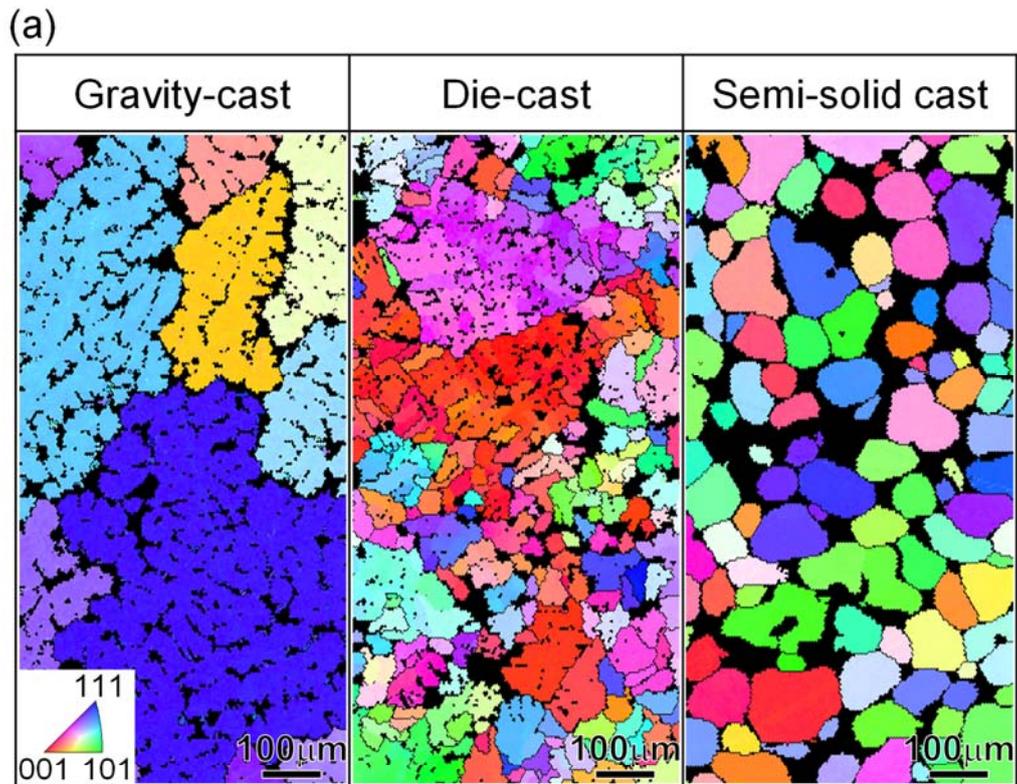


Fig. 2.8 (a) IPF maps and (b) distribution of grain sizes in gravity-cast, die-cast, and semi-solid cast samples.

2.3.4 T5 処理材のナノ組織に及ぼす鋳造方法と自然時効の影響

Fig. 2.9 に 200 °C で 10.8 ks の人工時効処理した (a) N.A.1.8 重力鋳造材、(b) N.A.1.8 ダイカスト材、(c) N.A.1.8 セミソリッド鋳造材および (d) N.A.345.6 セミソリッド鋳造材の TEM 明視野 (Bright-field) 像および制限視野回折 (SAED : Selected Area Electron Diffraction) 図形を示す。電子線入射方向は、 011 α -Al とした。全ての試料において、 (002) α -Al 面に平行な針状の析出物が観察される。一部粒状の析出物も観察され、SAED 図では [36, 37] で報告されている回折斑点が認められる。これらの結果より、観察される主な析出物は 針状 β'' 相であること示唆する。N.A.1.8 の試料では、針状 β'' 相は不均一な分布であるが、N.A.345.6 セミソリッド鋳造材は、微細で細かい分布となっている。

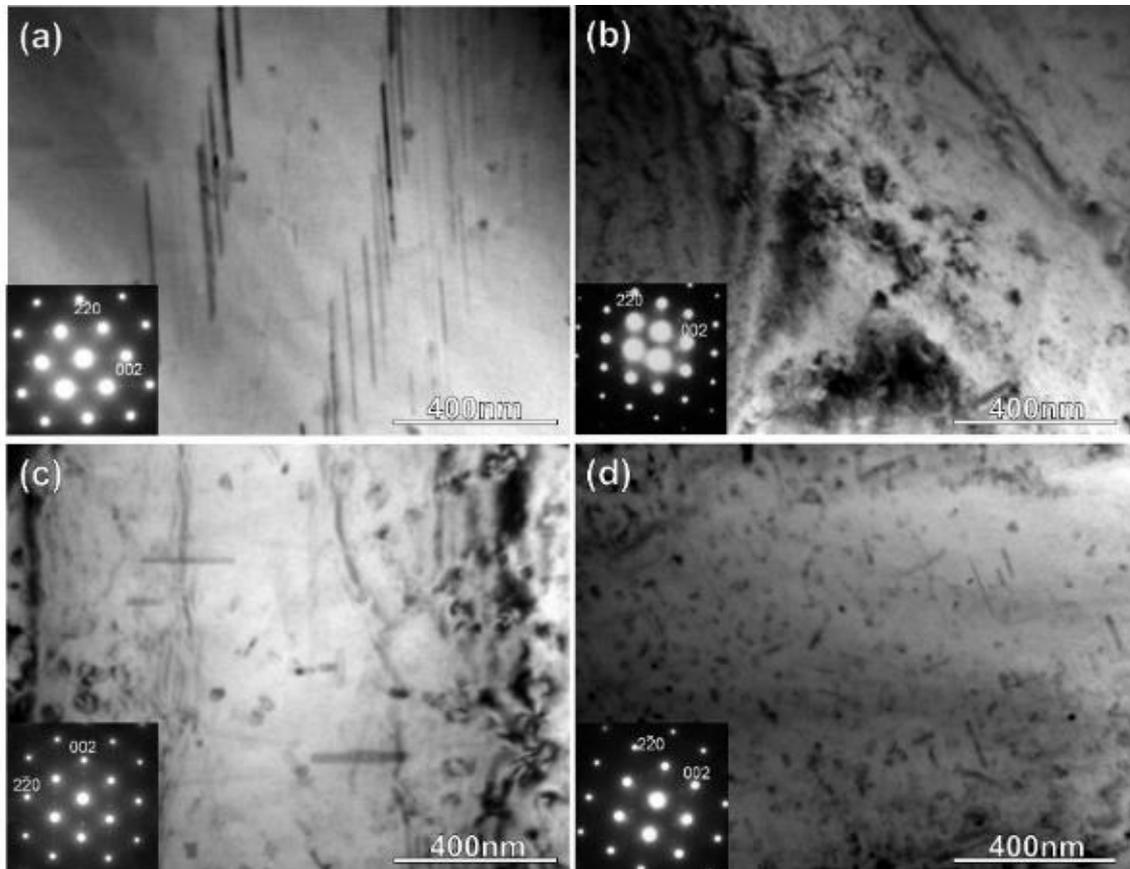


Fig. 2.9 Bright field TEM images and selected area diffraction patterns obtained from (a) N.A. 1.8 gravity-cast, (b) N.A. 1.8 die-cast, (c) N.A. 1.8 semi-solid cast, and (d) N.A. 345.6 semi-solid cast samples after an artificial aging treatment at 200 °C for 10.8 ks. Note that these images were obtained from $\langle 011 \rangle$ direction of α -Al phase.

Fig. 2.10 に 200 °C で 10.8 ks の人工時効処理した **(a)** N.A.1.8 重力鑄造材、**(b)** N.A.1.8 ダイカスト材、**(c)** N.A.1.8 セミソリッド鑄造材および **(d)** N.A.345.6 セミソリッド鑄造材の高倍率で観察した明視野像、N.A.1.8 セミソリッド鑄造材の高分解能透過型電子顕微鏡 (HR-TEM : High Resolution TEM) 像および高速フーリエ変換 (FFT : Fast Fourier Transformation) 図形をそれぞれ **Fig. 2.10 (e)** および **(f)** に示す。明視野像は (002) および (0-22) に斑点のコントラストを示しており、針状の β'' 相 [38] の形成を示す。N.A.1.8 重力鑄造材と N.A.1.8 ダイカスト材の針状 β'' 相の直径 (d) および長さ (l) は、ほぼ同じでそれぞれ約 2.5 nm および 約 20 nm である。N.A.1.8 セミソリッド鑄造材の針状 β'' 相の d は約 2.5 nm であるが、 l は N.A.1.8 重力鑄造材および N.A.1.8 ダイカスト材より短く、約 10 nm である。N.A.345.6 セミソリッド鑄造材もまた針状の β'' 相を形成し、その直径および長さは N.A.1.8 重力鑄造材および N.A.1.8 ダイカスト材とほぼ同等である。N.A.1.8 重力鑄造材、N.A.1.8 ダイカスト材、N.A.1.8 セミソリッド鑄造材および N.A.345.6 セミソリッド鑄造材の β'' 析出物の数密度 (N_v) は、それぞれ $4.3 \pm 0.8 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ 、 $3.8 \pm 0.2 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ 、 $9.8 \pm 1.3 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ および $2.3 \pm 0.4 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ である。N.A.345.6 セミソリッド鑄造材の針状 β'' 析出物の数密度が僅かに低いことに関し、長い自然時効時間が起因する可能性がある。さらに、全ての BF-TEM 像は、小さな斑点のようなコントラストを示している。**Fig. 2.10 (e)** および **(f)** では、微細なコヒーレント析出物が観察され、その FFT 図形は、 $\langle 11-1 \rangle$ 方向に沿った回折図形を示している。これらは、明視野像で観察された小さな回折斑点のようなコントラストが、非常に細かい針状 β'' 析出物である可能性があることを示唆している [39, 40]。これらの針状 β'' 析出物の d および l は、それぞれ 1–2 nm および 2–10 nm であり、 N_v は $\sim 10^{22} \text{ m}^{-3}$ である。

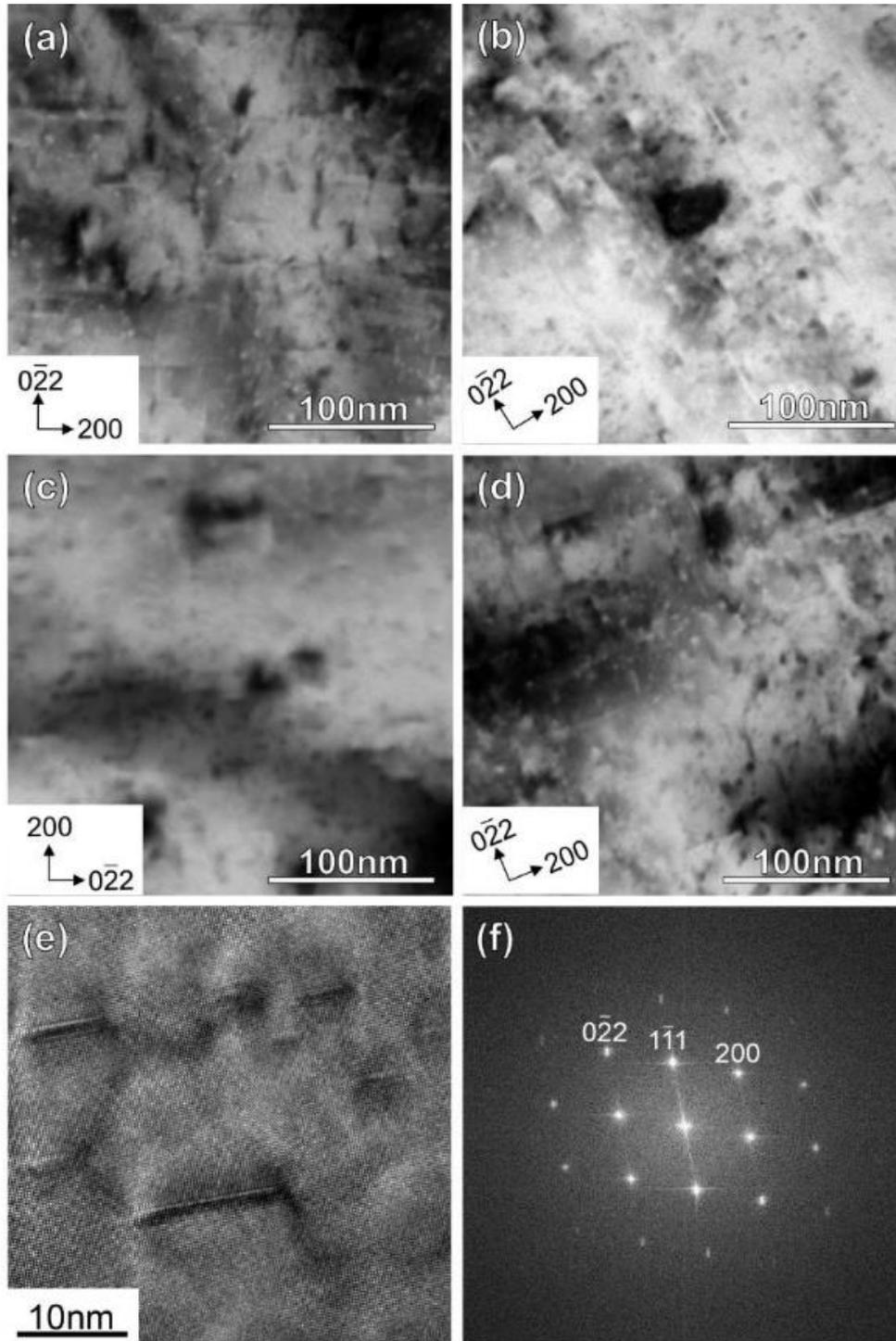


Fig. 2.10 Bright-field TEM images obtained from (a) N.A. 1.8 gravity-cast, (b) N.A. 1.8 die-cast, (c) N.A. 1.8 semi-solid cast, and (d) N.A. 345.6 semi-solid cast samples after an artificial aging treatment at 200 °C for 10.8 ks. A high resolution TEM image and its Fast Fourier Transformation pattern obtained from the N.A. 1.8 semi-solid cast sample are also displayed in the **Figs. 2.9** (e) and (f).

2.3.5 T5 処理材の破壊形態に及ぼす鋳造方法の影響

Fig. 2.11 にピーク時効した N.A.345.6 (a) 重力鋳造材、(b) ダイカスト材および (c) セミソリッド鋳造材の破断面の OM 像を示す。全ての試料において、破壊は共晶部に沿って発生しており、OM 像の赤矢印で示す π - $\text{Al}_8\text{Si}_6\text{Mg}_3\text{Fe}$ 相に亀裂が生じている。また、Fig. 2.11 に破面の BE 像も示す。重力鋳造材では、BE 像中の赤矢印で示すように大きな亀裂を示す。これは π - $\text{Al}_8\text{Si}_6\text{Mg}_3\text{Fe}$ 相が共晶 Si 相と同様に破壊の起点となることを示唆する。しかしながら、そのような亀裂領域の面積は、ダイカスト材およびセミソリッド鋳造材では小さい。

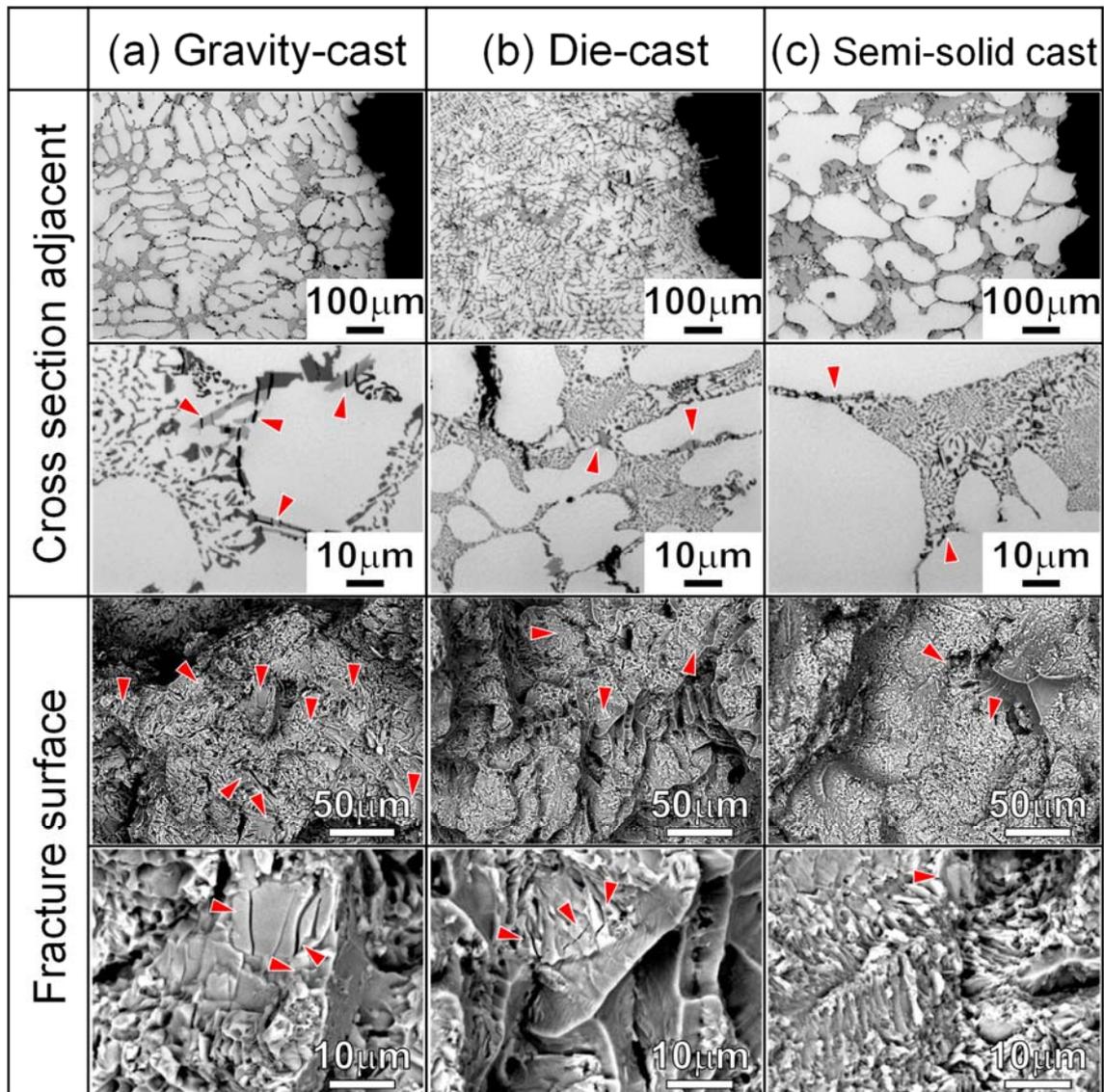


Fig. 2.11 OM images obtained from cross section of near tensile fracture surfaces and BE images obtained from tensile fracture surfaces of peak-aged N.A. 345.6 (a) gravity-cast, (b) die-cast, and (c) semi-solid cast samples.

2.4 考察

2.4.1 T5 処理材の品質指標

Fig. 2.12 に種々の Al-7Si-0.5Mg-0.01Sr 合金の重力鋳造材およびセミソリッド鋳造材 [1-11, 13, 15, 19, 30, 41-43] の **(a)** El. と P.S. および **(b)** El. と U.T.S. の関係を示す。ここで、品質指標 ($Q_{P.S.}$ 値) を特性の比較に用いた。 $Q_{P.S.}$ 値 ($Q_{P.S.}$) は以下の式で求められる [44]。

$$Q_{P.S.} = P.S. + k \cdot EL. \quad (2.2)$$

P.S. は 0.2% 耐力、EL. は破断伸び、 k は材料定数 (= 50MPa [44]) を示し、計算した $Q_{P.S.}$ 値を **Fig. 2.12** に示す。従来の研究で報告されている重力鋳造で作製された ASTM 356 合金および 357 合金 T5 処理材の $Q_{P.S.}$ 値は、T6 処理材より低い値を示す。T5 処理により El. が低くなることで、T5 処理材の $Q_{P.S.}$ 値は鋳造まま材より低い値を示す。しかし、本研究では、全ての合金でほぼ同じ P.S. を示し、セミソリッド鋳造材は重力鋳造材およびダイカスト材より高い El. を示す。したがって、T5 処理したセミソリッド鋳造材の $Q_{P.S.}$ 値は、重力鋳造材およびダイカスト材より高い値を示す。また、これまでに報告されている Al-7Si-Mg 合金 T6 処理材 [16-22] とは異なり、本研究で得られた T5 処理材の引張特性に及ぼす自然時効時間の影響は小さく、ロバスト性は高い。

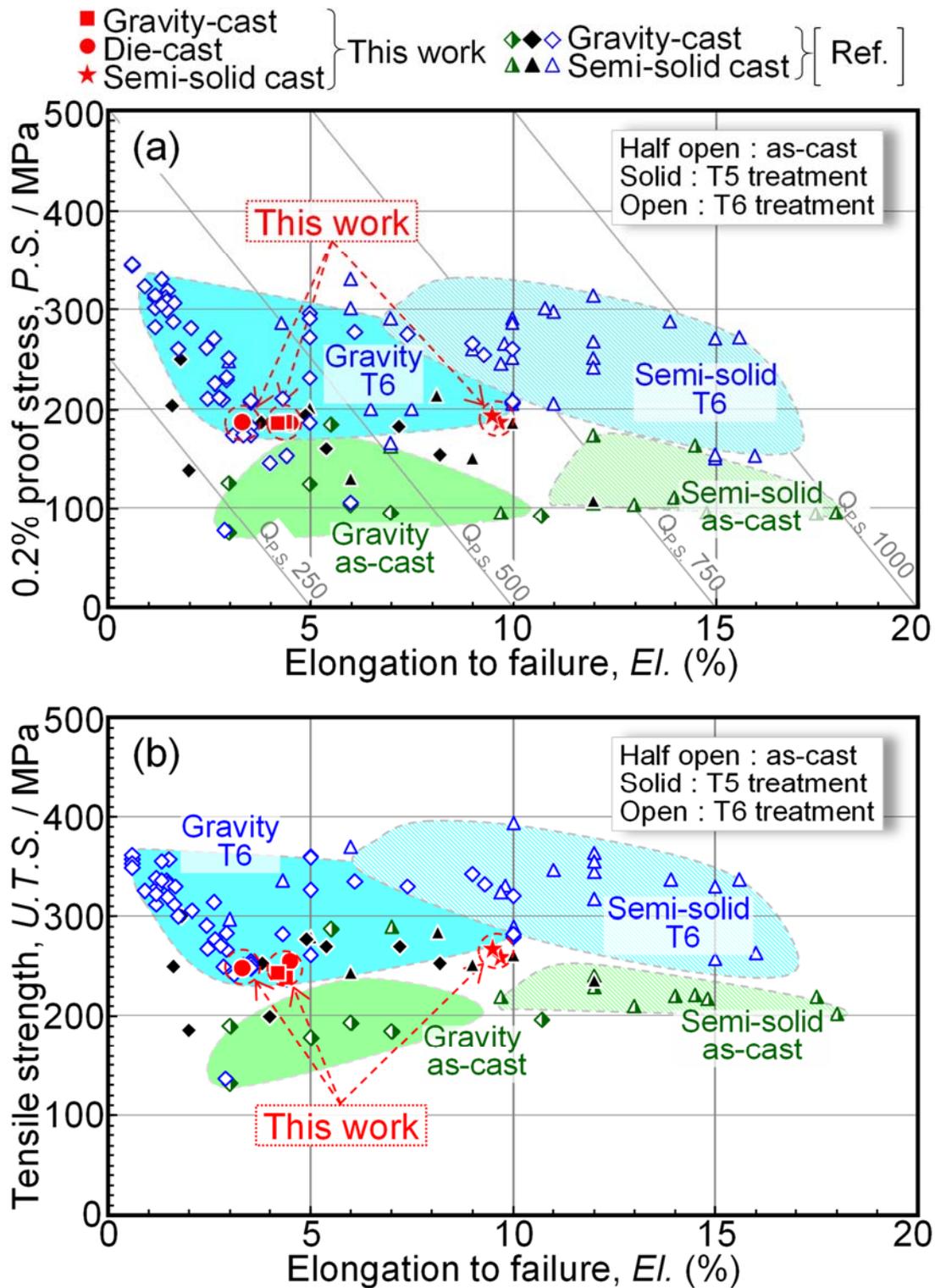


Fig. 2.12 (a) El. and P.S. and (b) El. and U.T.S. of various Al-7Si-Mg alloys (ASTM 356 and 357 alloys) produced by gravity-casting, die-casting, and semi-solid casting processing [1-11, 13, 15, 19, 30, 41-43]. Note that red symbols represent the data obtained in this work.

2.4.2 0.2%耐力に及ぼすマイクロ・ナノ組織因子の影響

金属材料の理論的な P.S. ($\sigma_{0.2}$) は以下の式で求められる [45]。

$$\sigma_{0.2} = \sigma_0 + \sigma_{gs} + \sigma_d + \sigma_p + \sigma_{ss} \quad (2.3)$$

ここで σ_0 は純アルミニウムの P.S.、 σ_{gs} は粒界強化、 σ_d は転位強化、 σ_p は析出強化、 σ_{ss} は固溶強化である。

σ_{gs} は材料の結晶粒径に依存し、以下の式で求められる [46]

$$\sigma_{gs} = k \cdot d^{-\frac{1}{2}} \quad (2.4)$$

ここで k はホールペッチ係数 (= 52 MPa $\cdot\mu\text{m}^{1/2}$ [47])、 d は結晶粒径である。本研究の重力 casting 材、ダイカスト材およびセミソリッド casting 材の結晶粒径は、100–500 μm と大きく、重力 casting 材、ダイカスト材およびセミソリッド casting 材の σ_{gs} は、それぞれ 3 MPa、7 MPa および 6 MPa と僅な値である。したがって、本研究で提案した材料の P.S. に及ぼす結晶粒径の影響はほぼ同じと考えられる [48–51]。

転位強化 (σ_d) は以下の式で求められる [52]。

$$\sigma_d = \alpha_d M G b \rho_d^{\frac{1}{2}} \quad (2.5)$$

ここで、 M は配向因子 (=3.06 [52])、 G はせん断率 (=26.8 GPa [29])、 b はバーカーズベクトル (=0.286 nm [53])、 α_d は定数 (=0.2 [52]) および ρ_d は転位密度 [52] である。 ρ_d は EBSD 測定値より、以下の式で求められる [54]。

$$\rho_d = \alpha \frac{KAM}{bR} \quad (2.6)$$

ここで KAM は平均局所方位差、 R はカーネルサイズ (重力 casting 材は 10 μm 、ダイカスト材およびセミソリッド casting 材は 5 μm)、 α は定数 (= 3 [54]) である。EBSD によって測定された重力 casting 材、ダイカスト材およびセミソリッド casting 材の KAM 値は、それぞれ 0.447°、0.851° および 0.508° である。式 (2.6) より計算された重力 casting 材、ダイカスト材およびセミソリッド casting 材の ρ_d は、それぞれ $8.2 \times 10^{12} \text{ m}^{-2}$ 、 $1.6 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$ および $9.3 \times 10^{12} \text{ m}^{-2}$ である。ダイカスト材は、 $\alpha\text{-Al}$ 相の凝固が最も速いことにより、重力 casting 材およびセミソリッド casting 材よりも高い ρ_d を示す。しかし、重力 casting 材、ダイカスト材およびセミソリッド casting 材の σ_d は、それぞれ 13 MPa、19 MPa および 14 MPa であり、転位強化量はほぼ同じである。

Fig. 2.8 および **Fig. 2.9** に示すように、全ての合金の強化相は、針状の β'' 相である。この針状 β'' 相は転位によって剪断可能 [55–58] であり、析出強化 (σ_p) は以下の式で求められる [59–61]。

$$\sigma_p = \sigma_{mod} + \sigma_{coh} + \sigma_{ord} \quad (2.7)$$

ここで σ_{mod} は剛性率強化、 σ_{coh} は整合ひずみ強化、 σ_{ord} は規則化強化である。 σ_{mod} 、 σ_{coh} および σ_{ord} は、析出物の大きさ体積率に影響し、以下の式で求められる [59–62]。

$$\sigma_{mod} = 0.0055 M (\Delta G)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2V_f}{G} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{r}{b} \right)^{\frac{3m}{2} - 1} \quad (2.8)$$

$$\sigma_{coh} = 2.6M(G\varepsilon)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{2rV_f}{Gb}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.9)$$

$$\sigma_{ord} = 0.81\frac{\gamma}{2b}\left(\frac{3\pi V_f}{8}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.10)$$

ここで r は析出物の半径、 V_f は析出物の体積率、 M は配向因子、 ΔG は母相 α -Al 相と析出物の剪断因子の差分、 b はバーガースベクトル、 m は定数、 γ は析出物の界面エネルギー、 ε は析出物の格子ひずみ、 G は母相 α -Al 相の剪断因子である。式 (2.7–2.10) で算出した N.A.1.8 重力鋳造材、N.A.1.8 ダイカスト材および N.A.1.8 セミソリッド鋳造材の針状 β'' 析出物による σ_p は、それぞれ 51 MPa、48 MPa および 54 MPa と推定される。また、N.A.345.6 セミソリッド鋳造材の σ_p は、37 MPa と推定される。

時効処理した合金の固溶強化 (σ_{ss}) は、以下の式で求められる [63, 64]。

$$\sigma_{ss} = \sigma_{0ss}(1 - \alpha f_r)^{\frac{2}{3}} \quad (2.11)$$

ここで σ_{0ss} は溶体化処理まま材の P.S. への固溶強化寄与、 f_r は析出物の相対体積分率、 α は α -Al 相から減少した溶質濃度である。 f_r がピーク時効状態で 1 に達すると、 α も 1 になる。その結果、以前の報告 [65–67] 同様に、ピーク時効状態の Al-7Si-Mg 合金では、固溶強化は無視できるものと考えられる。

これらの計算結果より、全ての合金にて、粒界強化、転位強化および固溶強化は、ほぼ同じと推測される。N.A.345.6 セミソリッド鋳造材は、針状の β'' 析出物の数密度は低いものの、微細な β'' 析出物がより細かく均一に分布している。これらの微細な β'' 析出物も転位の移動を効果的に抑制することから [20, 68]、自然時効した N.A.345.6 セミソリッド鋳造材でも良好な P.S. を示すと考えられる。また、本研究では詳細な析出過程を明らかにしていないことから、析出物の分散状態に及ぼす自然時効条件の影響は詳細に明らかにする必要がある。

2.4.3 引張強さおよび延性に及ぼすマイクロ・ナノ組織因子の影響

P.S. は全ての合金でほぼ同じであり、U.T.S. は鋳造方法に強く依存する。重力鋳造材は、最も低い U.T.S. を示す。重力鋳造材の低い U.T.S. は、広いデンドライト間隔により生じる低い n 値が起因している可能性がある [69–74]。ダイカスト材は n 値が最も高く、これにより重力鋳造材より高い U.T.S. を示す。ダイカスト合金の n 値はセミソリッド鋳造材より高いものの、ダイカスト材は Fig. 2.3 で示すように共晶 Si 相の凝集領域 [75–77] が多く存在するために、2–4% の乏しい EI を示し、その結果、セミソリッド鋳造材より低い U.T.S. を示す。セミソリッド鋳造材はダイカスト材とは異なり、均一に分散した微細な共晶 Si 相を形成し、セミソリッド鋳造材の π -Al₈Si₆Mg₃Fe 相は重力鋳造材よりはるかに微細である。この金属組織の特徴は、Al-Si 系合金の延性を改善するのに非常に効果的であり [78–80]、セミソリッド鋳造材は約 10% の高い EI を示し、その結果、重力鋳造材と比べ良好な $Q_{P.S.}$ 値が得られる。このセミソリッド鋳造材の高い EI は、また高い U.T.S. に寄与し、Fig. 2.12 (b) に示すように良好な U.T.S. と EI のバランスを示す。

2.5 結言

本研究では、T5 処理した Al-7Si-0.5Mg-0.01Sr (ASTM 357) 合金のマイクロ・ナノ組織と機械的性質に及ぼす鋳造方法および自然時効の影響を調べた。長時間の自然時効は、時効初期の析出速度を低下させ、ピーク時効状態での針状 β 析出物の数密度を僅かに減少させる。しかし、長時間の自然時効によって、針状 β 析出物が微細かつ均一に分散し、強度特性の向上に寄与する。T5 処理材の析出組織に及ぼす鋳造方法の影響はほとんど認められないが、セミソリッド鋳造により均一に分散した共晶相が形成され、共晶 Si 相および π -Al₈Si₆Mg₃Fe 相が微細になる。このマイクロ組織の特徴によって、重力鋳造法やダイカスト法より、セミソリッド鋳造法によって製造された Al-7Si-0.5Mg-0.01Sr 合金の方が、強度と延性のバランスに優れることが明らかになった。

参考文献

- [1] S. Iwasawa, S. Saikawa, T. Tomita, K. Hayashi, S. Kamado, Y. Kojima, Microstructure and mechanical properties of an Al-7mass%-0.5mass%Mg alloy produced by thixocasting process, *J. Jpn. Inst. Light Met.* 50 (2000) 371–375. <https://doi.org/10.2464/jilm.50.371>.
- [2] S. Tahamtan, A.F. Boostani, H. Nazemi, Mechanical properties and fracture behavior of thixoformed, rheocast and gravity-cast A356 alloy, *J. Alloy. Compd.* 468 (2009) 107–114. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.12.079>.
- [3] R. Shibata, H. Yamane, T. Soda, T. Kaneuchi, Mechanical properties of Al-7%Si-0.6%Mg alloy casted by semi-liquid die casting, *J. Jap. Foundry Eng. Soc.* 69 (1997) 885–891. <https://doi.org/10.11279/jfes.69.885>.
- [4] E. de Freitas, M. Ferrante, C.T. Ruckert, W.W. Bose Filho, Thixocasting of an A356 alloy: Fluidity, porosity distribution and thermomechanical fatigue behavior, *Mater. Sci. Eng.: A* 479 (2008) 171–180. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.06.037>.
- [5] Y. Yu, S. Kim, Y. Lee, J. Lee, Phenomenological observations on mechanical and corrosion properties of thixoformed 357 alloys: a comparison with permanent mold cast 357 alloys, *Metall. Mater. Trans. A* 33 (2002) 1399–1412. <https://doi.org/10.1007/s11661-002-0064-y>.
- [6] Z. Fan, Semisolid metal processing, *Int. Mater. Rev.* 47 (2002) 49–85. <https://doi.org/10.1179/095066001225001076>.
- [7] G. Hirt, R. Cremer, A. Winkelmann, T. Witulski, M. Zillgen, Semi solid forming of aluminum alloys by direct forging and lateral extrusion, *J. Mater. Process. Technol.* 45 (1994) 359–364. [https://doi.org/10.1016/0924-0136\(94\)90366-2](https://doi.org/10.1016/0924-0136(94)90366-2).
- [8] G. Chiarmetta, L. Zanardi, Production of structural components by thixoforming aluminum alloys, *The 3rd Intern. Conf. on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites*, ed. by M. Kiuchi (1994) 235–244.
- [9] M. Fehlbier, J. Aguilar, A. Bührig-Polaczek, Process window for manufacturing of semi-solid aluminium alloys, *Int. J. Cast Met. Res. A* 17 (2004) 238–246. <https://doi.org/10.1179/136404604225020605>.
- [10] C.G. Kang, S.W. Youn, P.K. Seo, Data base construction on mechanical properties of thixoforged aluminum parts and their microstructure evaluation, *J. Mater. Process. Technol.* 159 (2005) 330–337. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2004.05.021>.
- [11] K.P. Young, R. Fitze, Semi-solid metal cast aluminium automotive components, *The 3rd Intern. Conf. on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites*, ed. by M. Kiuchi (1994) 155–177.
- [12] S.C. Bergsma, M.C. Tolle I, M.E. Kassner, X. Li, E. Evangelista, Semi-solid thermal transformations of Al-Si alloys and the resulting mechanical properties, *Mater. Sci. Eng.: A* 237 (1997) 24–34. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)00112-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00112-3).
- [13] P. Cavaliere, E. Cerri, P. Leo, Effect of heat treatments on mechanical properties and fracture behavior of a thixocast A356 aluminum alloy, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 1653–1658. <https://doi.org/10.1023/B:JMASC.0000016165.99666.dd>.
- [14] M. Rosso, I. Peter, New frontiers for thixoforming, *Int. J. Microstruct. Mater. Prop.* 8 (2013) 113–124. <https://doi.org/10.1504/IJMMP.2013.052650>.
- [15] C. Park, S. Kim, Y. Kwon, Y. Lee, J. Lee, Effect of microstructure on tensile behavior of thixoformed 357-T5 semisolid Al alloy, *Metall. Mater. Trans. A* 35 (2004) 1407–1410. <https://doi.org/10.1007/s11661-004-0316-0>.
- [16] M. Tsukuda, S. Koike, K. Asano, Effect of pre-aging at room temperature on mechanical properties of Al-7%Si-Mg casting alloy, *J. Jpn. Inst. Light Met.* 28 (1978) 531–540. <https://doi.org/10.2464/jilm.28.531>.
- [17] K.T. Kashyap, S. Murali, K.S. Raman, K.S.S. Murthy, Casting and heat treatment variables of Al-7Si-Mg alloy, *Mater. Sci. Tech.* 9 (1993) 189–203. <https://doi.org/10.1179/mst.1993.9.3.189>.
- [18] S. Murali, Y. Arunkumar, P.V.J. Chetty, K.S. Raman, K.S.S. Murthy, The effect of preaging on the delayed aging of Al-7Si-0.3Mg, *JOM* 49 (1997) 29–33. <https://doi.org/10.1007/BF02915475>.
- [19] D. Emadi, L.V. Whiting, M. Sahoo, J.H. Sokolowski, P. Burke, M. Hart, Optimal heat treatment of A356.2 alloy, *Light Met.* (2003) 983–989.
- [20] G. Sha, H. Möller, W.E. Stumpf, J.H. Xia, G. Govender, S.P. Ringer, Solute nanostructures and their strengthening effects in Al-7Si-0.6Mg alloy F357, *Acta Mater.* 60 (2012) 692–701. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.10.029>.
- [21] T. Inoue, M. Goto, A. Yamaguchi, T. Otake, A. Kuroda, M. Yoshida, Effect of pre-aging conditions on T5 heat treatment behavior of Al-9%Si-0.3%Mg die-casting alloy, *J. Jpn. Inst. Light Met.* 61 (2011) 507–512. <https://doi.org/10.2464/jilm.61.507>.

- [22] S. Saikawa, R. Morioka, K. Matsuda, K. Terayama, S. Ikeno, Behavior of two-step aging of Al–10%Si–0.3%Mg system alloy cast into permanent mold, *J. Jpn. Inst. Light Met.* 64 (2014) 457–462. <https://doi.org/10.2464/jilm.64.457>.
- [23] Y. Aruga, M. Kozuka, Y. Takaki, T. Sato, Effects of natural aging after pre-aging on clustering and bake-hardening behavior in an Al–Mg–Si alloy, *Scr. Mater.* 116 (2016) 82–86. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.01.019>.
- [24] Y. Aruga, S.N. Kim, M. Kozuka, E. Kobayashi, T. Sato, Effects of cluster characteristics on two-step aging behavior in Al–Mg–Si alloys with different Mg/Si ratios and natural aging periods, *Mater. Sci. Eng.: A* 718 (2018) 371–376. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.01.086>.
- [25] M. Murayama, K. Hono, Pre-precipitate clusters and precipitation processes in Al–Mg–Si alloys. *Acta Mater.* 47 (1999) 1537–1548. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00033-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00033-6).
- [26] S. Pogatscher, H. Antrekowitsch, H. Leitner, T. Ebner, P.J. Uggowitzer, Mechanisms controlling the artificial aging of Al–Mg–Si Alloys, *Acta Mater.* 59 (2011) 3352–3363. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.02.010>.
- [27] V. Mikli, H. Käerdi, P. Kulu, M. Besterci, Characterization of powder particle morphology, *Proc. Estonian Acad. Sci. Eng.* 7 (2001) 22–34.
- [28] P.M. Kelly, A. Jostons, R.G. Blake, J.G. Napier, The determination of foil thickness by scanning transmission electron microscopy, *Phys. Status Solidi* 31 (1975) 771–780. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210310251>.
- [29] H. Möller, G. Govender, W.E. Stumpf, Natural and artificial aging response of semisolid metal processed Al–Si–Mg alloy A356, *Int. J. Mat. Res.* 20 (2007) 341–346. <https://doi.org/10.1179/136404608X286156>.
- [30] A. Kearney, E.L. Rooy, *Aluminum Foundry Products, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, vol. 2 (ASM Handbook, ASM International, Materials Park, 1990), pp. 123–151.
- [31] K.A. Jackson, J.D. Hunt, Lamellar and rod eutectic growth, *Trans. Met. Soc. AIME* 236 (1966) 1129–1142. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-092523-3.50040-X>.
- [32] A.V. Catalina, S. Sen, D.M. Stefanescu, A new analytical approach to predict spacing selection in lamellar and rod eutectic systems, *Metall. Mater. Trans. A* 34 (2003) 383–394. <https://doi.org/10.1007/s11661-003-0339-y>.
- [33] Japan Institute of Light Metals, Committee of casting and solidification, Measurement of dendrite arm spacing, *J. Jpn. Inst. Light Met.* 38 (1988) 54–60. <https://doi.org/10.2464/jilm.38.54>.
- [34] N.A. Belov, D.G. Eskin, A.A. Aksenov, *Multicomponent phase diagrams: Applications for commercial Aluminum alloys*, Elsevier Ltd, 2005. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044537-3.X5000-8>.
- [35] G. Gustafsson, T. Thorvaldsson, G.L. Dunlop, The influence of Fe and Cr on the microstructure of cast Al–Si–Mg alloys, *Metall. Trans. A* 17 (1986) 45–52. <https://doi.org/10.1007/BF02644441>.
- [36] H. Liao, Y. Wu, K. Ding, Hardening response and precipitation behavior of Al–7%Si–0.3%Mg alloy in a pre-aging process, *Mater. Sci. Eng.: A*, 560 (2013) 811–816. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.10.041>.
- [37] M. Vončina, J. Medved, S. Kores, P. Xie, P. Schumacher, J. Li, Precipitation microstructure in Al–Si–Mg–Mn alloy with Zr additions, *Mater. Charact.*, 155 (2019) 109820. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.109820>.
- [38] L. Dong, S. Chu, B. Hu, X. Zeng, B. Chen, Atomic-scale investigation into precipitated phase thickening in Al–Si–Mg–Cu alloy, *J. Alloys Compd.*, 766 (2018) 973–978. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.054>.
- [39] K. He, F. Yu, D. Zha, L. Zuo, Characterization of precipitates in a hot-deformed hypereutectic Al–Si alloy, *J. Alloys Compd.*, 539 (2012) 74–81. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.06.051>.
- [40] Y.-C. Tzeng, C.-T. Wu, C.-H. Yang, S.-L. Lee, Effects of trace Be and Sc addition on the thermal stability of Al–7Si–0.6Mg alloys, *Mater. Sci. Eng.: A*, 614 (2014) 54–61. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.07.013>.
- [41] L. Purdon, J.F. Major, T5 aging response of A356/357 hypoeutectic Al–Si foundry alloys under conditions of varying quench rate from the mould, *Trans. Am. Foundry Soc.* 114 (2004) 461–471.
- [42] A.M.A. Mohamed, F.H. Samuel, A.M. Samuel, H.W. Doty, S. Valtierra, Influence of Tin addition on the microstructure and mechanical properties of Al–Si–Cu–Mg and Al–Si–Mg casting alloys, *Metall. Mater. Trans. A* 39 (2008) 490–501. <https://doi.org/10.1007/s11661-007-9454-5>.
- [43] T. Din, J. Campbell, High strength aerospace aluminum casting alloys: a comparative study, *Mater. Sci. Tech.* 12 (1996) 644–650. <https://doi.org/10.1179/mst.1996.12.8.644>.
- [44] T. Din, A.K.M.B. Rashid, J. Campbell, High strength aerospace casting alloys: quality factor assessment, *Mater. Sci. Tech.* 12 (1996) 269–273. <https://doi.org/10.1179/mst.1996.12.3.269>.
- [45] I.A. Yakubtsov, P. Poruks, J.D. Boyd, Microstructure and mechanical properties of bainitic low carbon high strength plate steels, *Mater. Sci. Eng.: A* 480 (2008) 109–116. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.06.069>.
- [46] E.O. Hall, *Yield point phenomena in metals and alloys*, Plenum Press, New York (1970). <https://doi.org/10.1007/978-1-4684-1860-61>.
- [47] I. Gutierrez-Urrutia, M.A. Muñoz-Morris, D.G. Morris, Contribution of microstructural parameters to strengthening in an ultrafine-grained Al–7% Si alloy processed by severe deformation, *Acta Mater.* 55 (2007) 1319–1330. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.09.037>.
- [48] Y. Birol, Impact of grain size on mechanical properties of AlSi7Mg0.3 alloy, *Mater. Sci. Eng.: A* 559 (2013) 394–400. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.08.115>.
- [49] J.S. Hayes, R. Keyte, P.B. Prangnell, Effect of grain size on tensile behaviour of a submicron grained Al–3wt.%Mg alloy produced by severe deformation, *Mater. Sci. Tech.* 16 (2000) 1259–1263. <https://doi.org/10.1179/026708300101507479>.
- [50] J. Campbell, *The new metallurgy of cast metals, castings*, second ed., Elsevier Butterworth-Heinemann, 2003. <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-4790-8.X5016-5>.
- [51] E. Ghassemali, M. Riestra, T. Bogdanoff, B.S. Kumar, S. Seifeddine, Hall-Petch equation in a hypoeutectic Al–Si cast alloy: grain size vs. secondary dendrite arm spacing, *Procedia Eng.* 207 (2017) 19–24. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.10.731>.
- [52] K. Ma, T. Hu, H. Yang, T. Topping, A. Yousefiani, E.J. Lavernia, J.M. Schoenung, Coupling of dislocations and precipitates: Impact on the mechanical behavior of ultrafine grained Al–Zn–Mg alloys, *Acta Mater.* 103 (2016) 153–164. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.09.017>.
- [53] H.J. Frost, M.F. Ashby, *Deformation-mechanism maps*, Pergamon Press., London, 1982.
- [54] Z. Zribi, H.H. Ktari, F. Herbst, V. Optasanu, N. Njah, EBSD, XRD and SRS characterization of a casting Al–7wt%Si alloy processed by equal channel angular extrusion: Dislocation density evaluation, *Mater. Charact.* 153 (2019) 190–198. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.04.044>.
- [55] W.J. Poole, X. Wang, D.J. Lloyd, J.D. Embury, The shearable-non-shearable transition in Al–Mg–Si–Cu precipitation

- hardening alloys: implications on the distribution of slip, work hardening and fracture, *Philos. Mag.* 85 (2005) 3113–3135. <https://doi.org/10.1080/14786430500154935>.
- [56] K. Misumi, K. Kaneko, T. Nishiyama, T. Maeda, K. Yamada, K.-I. Ikeda, M. Kikuchi, K. Takata, M. Saga, K. Ushioda, Three-dimensional characterization of interaction between β'' precipitate and dislocation in Al–Mg–Si alloy, *J. Alloys Compd.* 600 (2014) 29–33. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.02.059>.
- [57] X. Wang, J.D. Embury, W.J. Poole, S. Esmaili, D.J. Lloyd, Precipitation strengthening of the aluminum alloy AA6111, *Metall. Mater. Trans. A* 34 (2003) 2913–2924. <https://doi.org/10.1007/s11661-003-0191-0>.
- [58] E. Christiansen, C.D. Marioara, B. Holmedal, O.S. Hopperstad, R. Holmestad, Nano-scale characterisation of sheared β'' precipitates in a deformed Al–Mg–Si alloy, *Sci. Rep.* 9 (2019) 17446. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-53772-4>.
- [59] A.J. Ardell, Precipitation hardening, *Metall. Trans. A* 16 (1985) 2131–2165. <https://doi.org/10.1007/BF02670416>.
- [60] M. Song, Modeling the hardness and yield strength evolutions of aluminum alloy with rod/needle-shaped precipitates, *Mater. Sci. Eng.: A* 443 (2007) 172–177. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.08.025>.
- [61] K. Ma, H. Wen, T. Hu, T.D. Topping, D. Isheim, D.N. Seidman, E.J. Lavernia, J.M. Schoenung, Mechanical behavior and strengthening mechanisms in ultrafine grain precipitation-strengthened aluminum alloy, *Acta Mater.* 62 (2014) 141–155. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.09.042>.
- [62] M. Yang, H. Chen, A. Orekhov, Q. Lu, X. Lan, K. Li, S. Zhang, M. Song, Y. Kong, D. Schryvers, Y. Du, Quantified contribution of β'' and β' precipitates to the strengthening of an aged Al–Mg–Si alloy, *Mater. Sci. Eng.: A* 774 (2020) 138776. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138776>.
- [63] S. Esmaili, D.J. Lloyd, W.J. Poole, A yield strength model for the Al–Mg–Si–Cu alloy AA6111, *Acta Mater.* 51 (2003) 2243–2257. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00028-4](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00028-4).
- [64] S. Esmaili, D.J. Lloyd, W.J. Poole, Modeling of precipitation hardening for the naturally aged Al–Mg–Si–Cu alloy AA6111, *Acta Mater.* 51 (2003) 3467–3481. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00167-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00167-8).
- [65] H.R. Shercliff, M.F. Ashby, A process model for age hardening of aluminium alloys-I. The model, *Acta Metall. Mater.* (1990) 1789–1802. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(90\)90291-N](https://doi.org/10.1016/0956-7151(90)90291-N).
- [66] P.A. Rometsch, G.B. Schaffer, An age hardening model for Al–7Si–Mg casting alloys, *Mater. Sci. Eng.: A*, 325 (2002) 424–434. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01479-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01479-4).
- [67] R. Chen, Q. Xu, H. Guo, Z. Xia, Q. Wu, B. Liu, Modeling the precipitation kinetics and tensile properties in Al–7Si–Mg cast aluminum alloys, *Mater. Sci. Eng.: A* 685 (2017) 403–416. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.12.042>.
- [68] C.D. Marioara, S.J. Andersen, H.W. Zandbergen, R. Holmestad, The influence of alloy composition on precipitates of the Al–Mg–Si system, *Metall. Mater. Trans. A* 36 (2005) 691–702. <https://doi.org/10.1007/s11661-005-1001-7>.
- [69] Q.G. Wang, Plastic deformation behavior of aluminum casting alloys A356/357, *Metall. Mater. Trans. A* 35 (2004) 2707–2718. <https://doi.org/10.1007/s11661-004-0216-3>.
- [70] Q.G. Wang, C.H. Cáceres, On the strain hardening behaviour of Al–Si–Mg casting alloys, *Mater. Sci. Eng.: A* 36 (1997) 106–109. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)00207-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00207-4).
- [71] C.H. Cáceres, J.R. Griffiths, P. Reiner, The influence of microstructure on the bauschinger effect in an Al–Si–Mg casting alloy, *Acta Mater.* 44 (1996) 15–23. [https://doi.org/10.1016/1359-6454\(95\)00171-6](https://doi.org/10.1016/1359-6454(95)00171-6).
- [72] S. Seifeddine, I.L. Svensson, Prediction of mechanical properties of cast aluminium components at various iron contents, *Mater. Des.* 31 (2010) S6–S12. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2009.11.023>.
- [73] J. Olofsson, I.L. Svensson, P. Lava, D. Debruyne, Characterisation and investigation of local variations in mechanical behaviour in cast aluminium using gradient solidification, Digital Image Correlation and finite element simulation, *Mater. Des.* 56 (2014) 755–762. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2009.11.023>.
- [74] Q.G. Wang, C.H. Cáceres, The fracture mode in Al–Si–Mg casting alloys, *Mater. Sci. Eng.: A*, 241 (1998) 72–82. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)09775-5](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)09775-5).
- [75] R. Kimura, M. Yoshida, G. Sasaki, J. Pan, H. Fukunaga, Influence of abnormal structure on the reliability of squeeze castings, *J. Mater. Process. Technol.* 130–131 (2002) 299–303. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(02\)00810-5](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(02)00810-5).
- [76] C.M. Gourlay, A.K. Dahle, H.I. Laukli, Segregation band formation in Al–Si die castings, *Metall. Mater. Trans. A* 35 (2004) 2881–2891. <https://doi.org/10.1007/s11661-004-0236-z>.
- [77] A.K. Dahle, S. Sannes, D.H. St. John, H. Westengen, Formation of defect bands in high pressure die cast magnesium alloys, *J. Light Met.* 199 (2001) 99–103. [https://doi.org/10.1016/S1471-5317\(01\)00002-5](https://doi.org/10.1016/S1471-5317(01)00002-5).
- [78] Q.G. Wang, C.H. Cáceres, J.R. Griffiths, Damage by eutectic particle cracking in aluminum casting alloys A356/357, *Metall. Mater. Trans. A* 34 (2003) 2901–2912. <https://doi.org/10.1007/s11661-003-0190-1>.
- [79] Q.G. Wang, Microstructural effects on the tensile and fracture behavior of aluminum casting alloys A356/357, *Metall. Mater. Trans. A* 34 (2003) 2887–2899. <https://doi.org/10.1007/s11661-003-0189-7>.
- [80] X. Wu, H. Zhang, Z. Ma, T. Tao, J. Gui, W. Song, B. Yang, H. Zhang, Interactions between Fe-rich intermetallics and Mg–Si phase in Al–7Si–xMg alloys, *J. Alloy. Compd.* 786 (2019) 205–214. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.352>.

第3章 Al-7Si (wt.%) 合金セミソリッド鑄造材の時効硬化特性、引張特性およびマイクロ・ナノ組織に及ぼす Mg 添加量の影響

3.1 緒言

第2章では、セミソリッド鑄造法を用いることで、T5 処理した Al-7Si-0.5Mg (wt.%, 以下、特に明記しない限り wt.%による表記) 合金の強度と延性のバランスが向上し、また自然時効に対するロバスト性も高いことが明らかになった。しかし、自動車用部材として T5 処理したアルミニウム合金鑄造材を適用するためには、T6 処理材と同等の引張特性、特に 0.2%耐力を向上させる必要がある。

Al-7Si 合金に Mg を添加することにより針状 β 析出物が形成 [1, 2] するため、強度が向上し、特に、T6 処理した Al-7Si-Mg (ASTM 356, 357) 合金は、優れた強度と延性を示すことが報告されている [1, 3-18]。ASTM 357 合金の Mg 含有量の上限は 0.7%であり、これは T6 処理時の溶体化処理温度 540 °C [3, 19] における Mg の最大固溶量 0.67% [20] とほぼ一致する。したがって、0.7%以上の Mg を添加しても T6 処理材では強度は向上せず、粗大な β -Mg₂Si 相の形成により延性が低下する [21-23]。一方、セミソリッド鑄造法は、通常の溶体化処理温度より高温で保持されることから、より多くの Mg を固溶でき [23]、他の鑄造方法よりも速い冷却速度により、微細な組織を形成し、延性を維持できる可能性もある。一部の報告では、熱力学計算を用いて Al-Si-Mg 合金の組成を最適化し、高い強度が得られている [23, 24]。T5 処理した Al-6Si-2Mg-0.5Fe 合金 [23] では、引張強さ 360 MPa および 0.2%耐力 323 MPa が得られ、Al-7.5Si-3.6Mg-0.5Mn 合金鑄造まま材 [24] では、引張強さ約 370 MPa および 0.2%耐力 281 MPa が得られている。しかし、これらの合金は、2%以上の Mg を含有し、高い強度が得られるものの、破断伸びは約 2%以下 [23, 24] と低く、2%以下の Mg 添加量の最適化による延性の向上が求められる。

そこで本研究では、T5 処理した Al-7Si-Mg 合金セミソリッド鑄造材の高強度化のために、Al-7Si 合金セミソリッド鑄造材の時効硬化特性、引張特性およびマイクロ・ナノ組織に及ぼす Mg 添加量の影響について調べた。

3.2 実験方法

3.2.1 合金組成および試料作製方法

99.9Al, 99.9Mg, Al-25Si 合金、Al-5Ti 合金および Al-10Sr 合金を所定量秤量し、電気炉内に設置された黒鉛るつぼ内で溶解した。各インゴットが溶解した後、99.9Mg および Al-10Sr 合金を添加した。その後、Na ベースのフラックスを用いて 0.3 ks 脱滓処理し、Ar ガスを用いて 1.5 ks 脱ガス処理を行った。0.6 ks の沈静化処理後、直径 70 mm の金型に注湯し、各合金ビレットを得た。Table 3.1 に各合金ビレットの化学組成を示す。

このビレットを、高周波誘導加熱装置を用いて 585 °C まで加熱し、セミソリッド状態にした後、スリーブに内に装填し、Fig. 3.1 に示す段付試験片形状に加圧成形した [25]。金型

温度、プランジャー速度および鋳造圧力はそれぞれ 200 °C、0.5 m/s および 60 MPa とした。射出後、14 s は金型内で試料を冷却した後、取り出し直ちに水冷した。

Table 3.1 Chemical composition of alloy billets used in this work [wt.%].

Alloy	Si	Mg	Fe	Ti	Sr	Cu	Al
0Mg	7.21	<0.01	0.10	0.05	0.013	<0.01	Bal.
0.3Mg	7.04	0.28	0.10	0.05	0.011	<0.01	Bal.
0.5Mg	7.03	0.51	0.10	0.05	0.010	<0.01	Bal.
0.7Mg	6.91	0.76	0.10	0.05	0.012	<0.01	Bal.
1.0Mg	7.26	1.14	0.12	0.05	0.012	<0.01	Bal.
1.5Mg	7.14	1.66	0.11	0.05	0.015	<0.01	Bal.
2.0Mg	7.07	2.20	0.12	0.05	0.008	<0.01	Bal.

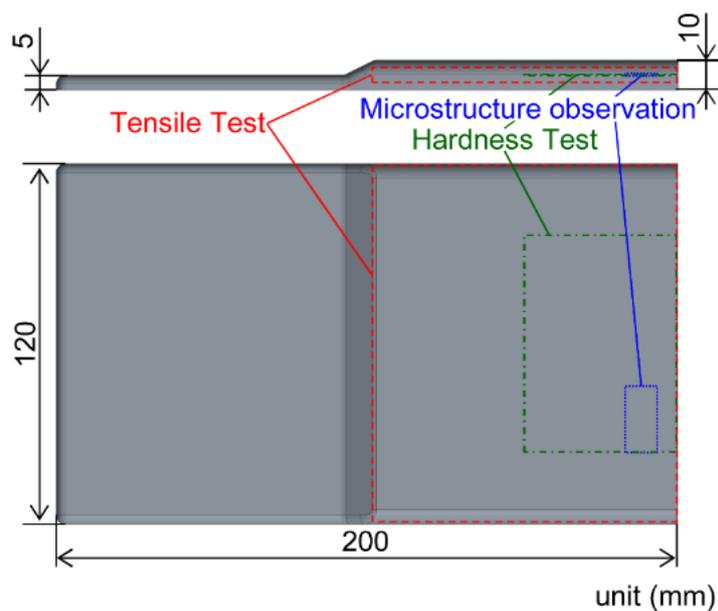


Fig. 3.1 Schematic drawings of samples produced by semi-solid casting. Note that sampling positions for microstructure observations, hardness test, and tensile test are also shown in these schematic drawings.

3.2.2 熱処理

セミソリッド鋳造した各試料は、 22 ± 5 °C の室温で 345.6 ks の条件で自然時効した後に、200 °C のシリコンオイルバスを用いて、0.3–115.2 ks の人工時効処理を行った。

3.2.3 機械的性質の評価

硬さおよび引張試験は、**Fig. 3.1** に示す位置より試料を採取し行った。人工時効処理中の硬さ変化を、ビッカース硬さ試験機を用いて、試験荷重 49.03 N で各条件につき 12 点測定し、平均値および標準偏差で評価した。引張試験は、各ピーク時効材を標点間部の幅 12.5 mm、厚さ 5 mm、標点間距離 50 mm の試験片形状に機械加工した後、Autograph AG-I 50 kN (Shimadzu) を用いて、室温で初期ひずみ速度 $6.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の条件で行った。各合金とも 5 回以上試験を行い、引張強さ、0.2%耐力および破断伸びを測定し、平均値および標準偏差を算出した。

3.2.4 組織観察

組織観察は、**Fig. 3.1** に示す位置より試料を採取し行った。マイクロ組織観察は、電界放射型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM : Field-Emission Scanning Electron Microscope、JEOL、JSM-7000F) およびエネルギー分散型 X 線装置 (EDX : Energy Dispersive X-ray spectroscopy) を備えた走査型電子顕微鏡 (SEM : Scanning Electron Microscope、JEOL、IT-500) を用いて行った。観察時の加速電圧は 15 kV とした。金属間化合物の大きさおよび面積率は、2000 倍の倍率で撮影した各合金の二次電子 (SE : Secondary Electron) 像および 反射電子 (BE : Backscattered Electron) 像より、 $1.6 \times 10^5 \mu\text{m}^2$ 以上の範囲を Image Factory software (Imsoft) を用いて測定した。ピーク時効材のナノ組織解析には透過型電子顕微鏡 (TEM : Transmission Electron Microscope、JEOL、JEM-2100F) を用い、加速電圧は 200 kV とした。TEM 試料は、直径 3 mm に打ち抜いた円板試料表面をディンプルグラインダ (Gatan) で研磨後、イオンミリング装置 (PIPS、Gatan) を用いて作製した。また、時効材に存在する析出物の数密度を計算するために、CBED 法 [26] を用いて観察領域の試料膜厚を測定した。

3.3 実験結果

3.3.1 人工時効挙動に及ぼす Mg 添加量の影響

Fig. 3.2 に各自然時効材の 200 °C における人工時効時効挙動を示す。**Fig. 3.2** の “As-N.A.” は自然時効材である。As-N.A.材の硬さは、Mg 添加量の増加に伴い増加する。0Mg 合金の人工時効処理によって約 2 HV 僅かに硬化する。Mg を含む合金は、人工時効初期で軟化し、約 0.9 ks の人工時効処理後に硬化する。0.3Mg 合金および 0.5Mg 合金は、7.2 ks の人工時効処理後、ピーク硬さに達する。0.7%を超える Mg 添加は、時効硬化速度を増加させ、0.7Mg、1.0Mg、1.5Mg および 2.0Mg 合金では、3.6 ks の人工時効処理後、ピーク硬さに達する。ピーク硬さは、Mg 添加量の増加に伴い向上し、2.0Mg 合金では最も高い 117 HV を示す。

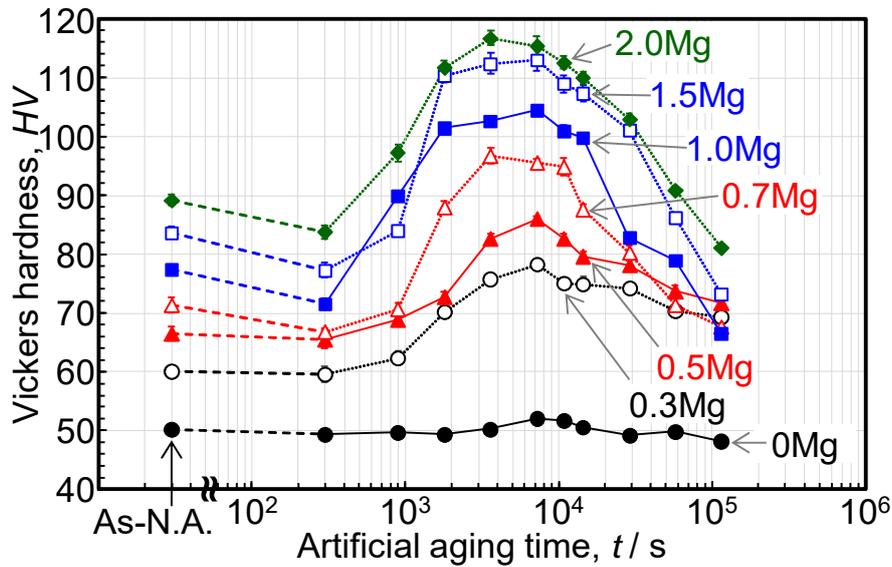


Fig. 3.2 Changes in the Vickers hardness during the aging of the naturally aged samples as a function of the artificial aging time at 200 °C. Note that as-N.A. stand for the naturally aged condition.

3.3.2 T5 処理材の引張特性に及ぼす Mg 添加量の影響

Fig. 3.3 に各ピーク時効処理した試料の公称応力-公称ひずみ線図、**Table 3.2** に引張強さ (U.T.S. : Ultimate Tensile Strength)、0.2%耐力 (P.S. : 0.2% Proof Stress) および 破断伸び (El. : Elongation to failure) を示す。0Mg 合金は乏しい強度を示す。0.3%Mg 添加後、U.T.S.および P.S.はそれぞれ 61 MPa および 103 MPa 上昇する。P.S.は Mg 添加量の増加に伴い向上し、2.0Mg 合金は最も高い 293 MPa の P.S.を有する。1.5%の Mg 添加まで、U.T.S.もまた Mg 添加量の増加に伴い向上し、1.5Mg 合金および 2.0Mg 合金の U.T.S.はそれぞれ 316 MPa および 315 MPa を示す。それに対し、El.は Mg 添加量の増加に伴い低下し、0.3Mg 合金では 12.0% の良好な El.が得られ、1.0Mg 合金では 5.1%の中程度の El.を示す。しかしながら、1.5%を超える Mg 添加後、延性は著しく低下し、3%以下の乏しい El.となる。

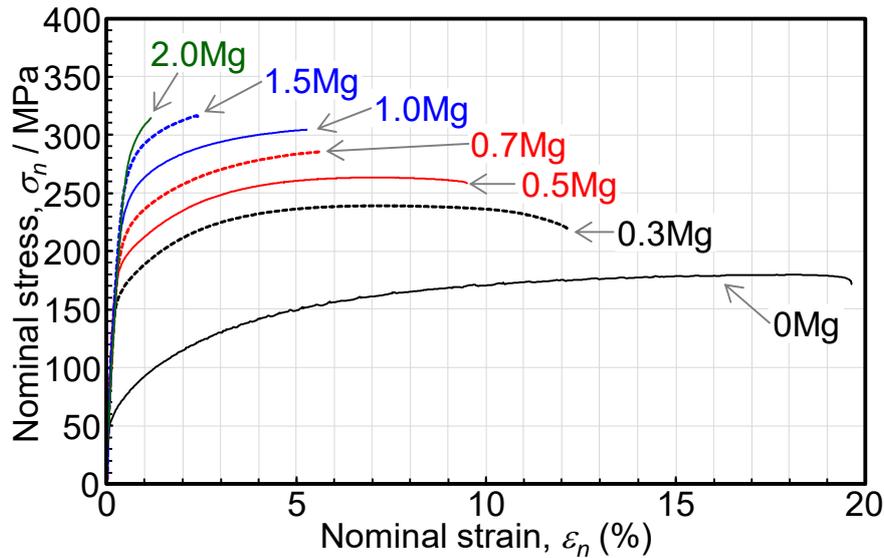


Fig. 3.3 Nominal tensile stress-strain curves of the peak-aged samples.

Table 3.2 Ultimate tensile strength (U.T.S.), 0.2% proof stress (P.S.) and elongation to fracture (El.) of the peak-aged samples.

Alloy	U.T.S. [MPa]	P.S. [MPa]	El. (%)
0Mg	180 ± 2	63 ± 2	19.6 ± 1.4
0.3Mg	241 ± 1	166 ± 1	12.0 ± 0.1
0.5Mg	263 ± 1	190 ± 2	8.7 ± 1.2
0.7Mg	285 ± 1	216 ± 2	5.7 ± 0.2
1.0Mg	303 ± 2	241 ± 1	5.1 ± 0.2
1.5Mg	316 ± 4	273 ± 2	2.2 ± 0.6
2.0Mg	315 ± 6	293 ± 5	1.0 ± 0.1

3.3.3 T5 処理材のマイクロ組織に及ぼす Mg 添加量の影響

Fig. 3.4 に各ピーク時効材の (a, b) SE 像および (c) BE 像、Fig. 3.5 に各ピーク時効材の BE 像および EDX 元素マップを示す。Fig. 3.4 (a) に示すように、全ての合金では粒状化した α -Al 相と微細な共晶 Si 相からなる組織となっている。粒状化した α -Al 相の直径は 70–90 μm であり、全ての合金にて、 α -Al 相および共晶 Si 相とは異なるコントラストを有する金属間化合物が存在する。0Mg 合金では、棒状の化合物が形成され、Fig. 3.5 の 1 に示すように Si と Fe の元素を含むことから、これは β -Al₃SiFe 相 (Monoclinic、 a 、 $b = 0.612 \text{ nm}$ 、 $c = 4.15 \text{ nm}$ 、 91° [27]) であると考えられる。0.3%Mg 添加後、異なる 3 つの金属間化合物が形成する。Fig. 3.5 の 2 で示す 1 つ目の化合物は、Si と Mg を含むことから、 β -Mg₂Si 相 (Cubic、 $a = 0.6351 \text{ nm}$ [20]) であることが示唆され、Fig. 3.5 の 3 で示す 2 つ目の棒状化合物は、Si と

Fe を含むことから、0Mg 合金で観察された β -Al₅SiFe 相であると考えられる。さらに Fig. 3.5 の 4 で示す 3 つ目の化合物は、Fe、Si に加えて Mg の元素を含むことから、 π -Al₈Si₆Mg₃Fe 相 (Hexagonal、 $a = 0.663$ nm、 $c = 0.794$ nm [27]) が形成されていると考えられる。 π -Al₈Si₆Mg₃Fe 相は棒状および漢字状の形状である。0.5%以上の Mg 添加後、 β -Al₅SiFe 相は確認されず、 α -Al 相、共晶 Si 相、 β -Mg₂Si 相 (Fig. 3.5 の 5、7、9、11) および π -Al₈Si₆Mg₃Fe 相 (Fig. 3.5 の 6、8、10、12) からなる組織となる。Table 3.3 に各合金の β -Mg₂Si と Fe 系化合物の大きさおよび面積率を示す。Fe 系化合物は β -Al₅SiFe 相と π -Al₈Si₆Mg₃Fe 相の両方が含まれる。 β -Mg₂Si 相の面積率は、Mg 添加量の増加に伴い増加する。0.3%の Mg 添加後、僅かに Fe 系化合物の面積率は増加するが、Mg を含む合金の Fe 系化合物は約 0.8%とほぼ同じである。0.3Mg 合金の β -Mg₂Si 相の大きさは小さく、0.5%および 0.7%の Mg 添加後、 β -Mg₂Si 相は粗大化する。1.0Mg 合金では、このような粗大な β -Mg₂Si 相は形成されず、微細な β -Mg₂Si 相からなる組織となる。1.5Mg 合金も同様に共晶部に微細な β -Mg₂Si 相が形成するものの、Fig. 3.4 (b) の赤矢印で示すような漢字状およびブロック状の β -Mg₂Si 相が形成する。Fig. 3.4 (b) および (c) の赤矢印で示すように 2.0Mg 合金でも粗大な β -Mg₂Si 相が観察され、この粗大な β -Mg₂Si 相の数密度は、Mg 添加量が 1.5%から 2.0%に増加することにより、33 mm⁻²から 172 mm⁻²に増加し、Table 3.3 に示すように β -Mg₂Si 相も粗大化する。また、Mg 添加量が増加することにより、Fe 系化合物の大きさや分布も変化する。0.3%の Mg は、僅かに Fe 系化合物を粗大化するものの、1.5%までの Mg 添加量の増加により Fe 系化合物は微細化し、1.5Mg 合金ではこれらの化合物が共晶領域に均一分散する。しかし、 β -Mg₂Si 相同様に 2.0%の Mg を添加すると、Fe 系化合物も粗大化する。

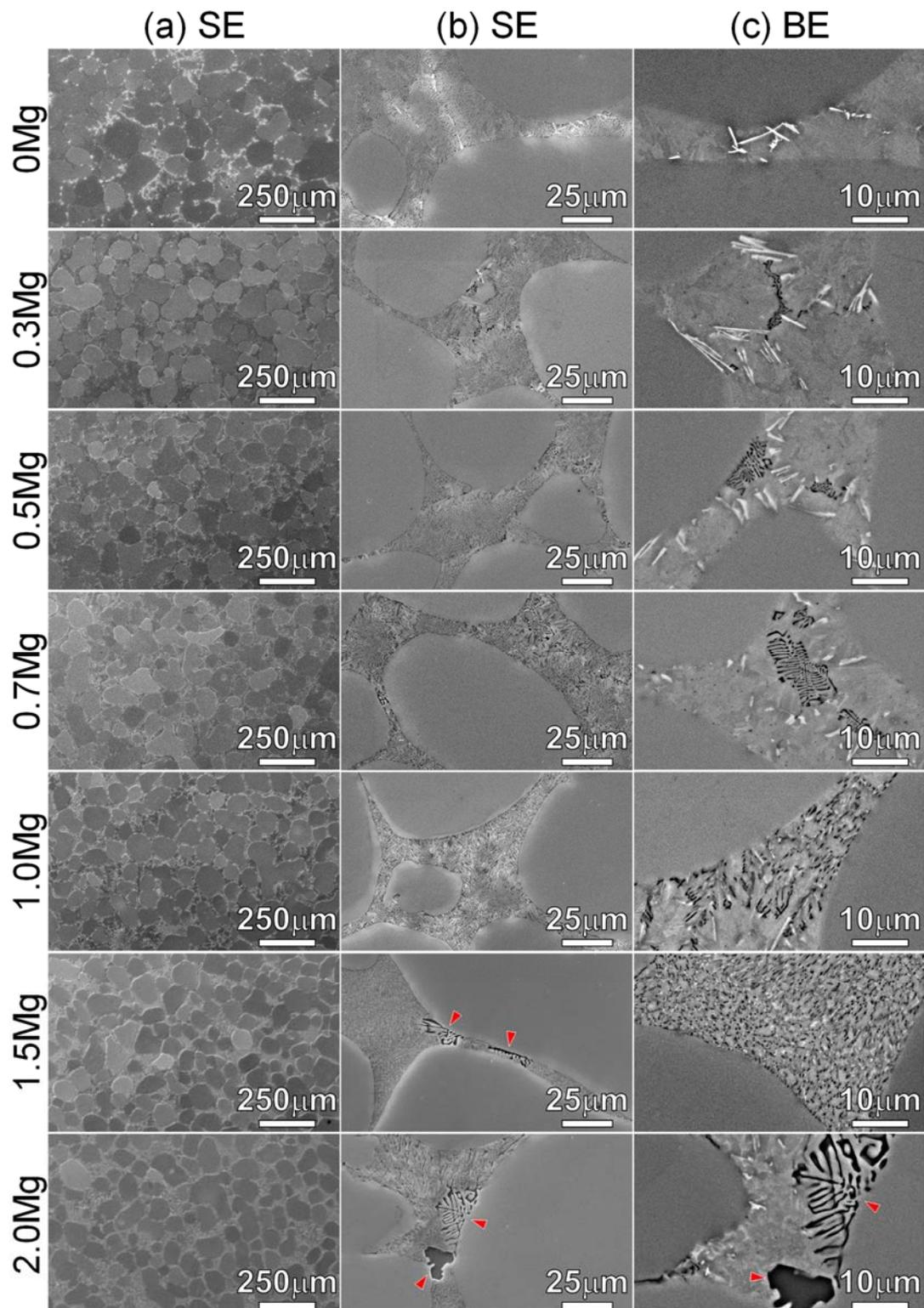


Fig. 3.4 (a, b) Secondary electron (SE) images and **(c)** backscattered electron (BE) images of the peak-aged 0Mg, 0.3Mg, 0.5Mg, 0.7Mg, 1.0Mg, 1.5Mg and 2.0Mg alloys. Note that **Fig. 3.4 (a), (b),** and **(c)** are taken at different magnificationans, respectively.

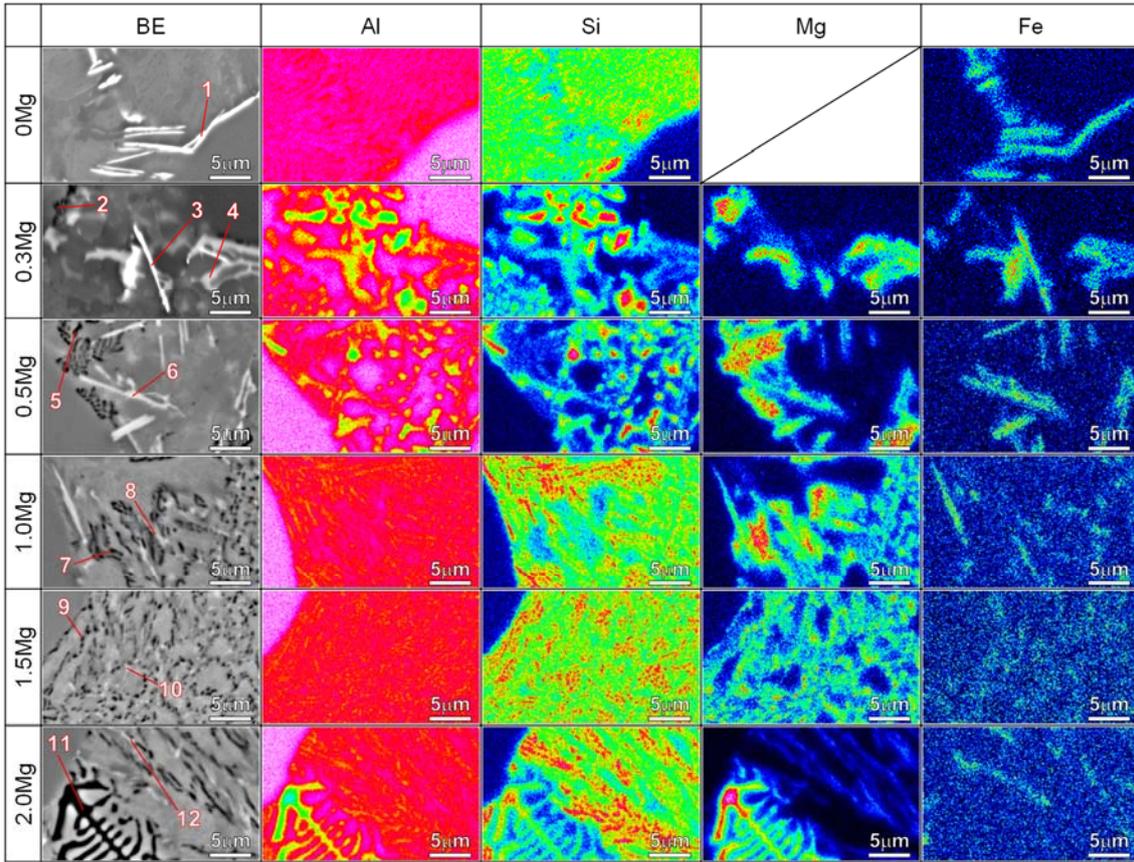


Fig. 3.5 BE images and EDX elemental maps of Al, Si, Mg, and Fe of the peak-aged 0Mg, 0.3Mg, 0.5Mg, 1.0Mg, 1.5Mg and 2.0Mg alloys.

Table 3.3 Average particle sizes (A_s) and areal fraction (A_f) of β -Mg₂Si and Fe-rich compounds in all alloys. Note that the particle sizes were evaluated by area per one particle, the particle sizes and area fraction of the Fe-rich compounds include both β -Al₅SiFe and π -Al₈Si₆Mg₃Fe phases.

Alloy	β -Mg ₂ Si		Fe-rich compounds	
	A_s [μm^2]	A_f (%)	A_s [μm^2]	A_f (%)
0Mg	–	–	1.65 ± 1.56	0.55
0.3Mg	0.31 ± 0.39	0.01	2.04 ± 2.75	0.77
0.5Mg	0.80 ± 1.40	0.45	1.19 ± 1.35	0.76
0.7Mg	0.73 ± 1.15	0.70	0.91 ± 0.72	0.85
1.0Mg	0.48 ± 0.60	1.22	0.81 ± 0.64	0.87
1.5Mg	0.33 ± 0.33	2.52	0.36 ± 0.27	0.91
2.0Mg	1.20 ± 3.06	4.01	0.86 ± 0.63	0.85

3.3.4 T5 処理材のナノ組織に及ぼす Mg 添加量の影響

Fig. 3.6 にピーク時効処理した (a, c) 1.0Mg 合金および (b, d) 2.0Mg 合金の、母相 α -Al 相に対して $\langle 001 \rangle$ 方向で取得した TEM 明視野 (Bright-field) 像および制限視野回折 (SAED : Selected Area Electron Diffraction) 図形を示す。母相 α -Al 相に多くの粒状および針状の析出物が形成されている。両合金の SAED 図形では、ストリークが確認でき、これらは針状 β'' 相を示す [2, 28, 29]。粒状の析出物を高分解能透過型電子顕微鏡 (HR-TEM : High Resolution TEM) を用いて観察した。Fig. 3.7 にピーク時効処理した (a) 1.0Mg 合金および (b) 2.0Mg 合金の HR-TEM 像、(c) 1.0Mg 合金および (d) 2.0Mg 合金で観察される粒状析出物の高速フーリエ変換 (FFT : Fast Fourier Transformation) 図形を示す。FFT 図形中にもアルミニウム母相とは異なる回折斑点が認められ、粒子状の析出物も $\langle 001 \rangle$ 方向に伸長した針状 β'' 相 [30–32] であることがわかる。1.0Mg 合金および 2.0Mg 合金の針状 β'' 相の大きさはほぼ同じであり、直径 (d) および長さ (l) はそれぞれ約 3 nm および 約 25 nm である。針状 β'' 析出物の数密度 (N_v) は、Mg 量の増加に伴い増加し、1.0Mg 合金の $N_v = 4.4 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ であるのに対し、2.0Mg 合金では $N_v = 8.3 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ となる。

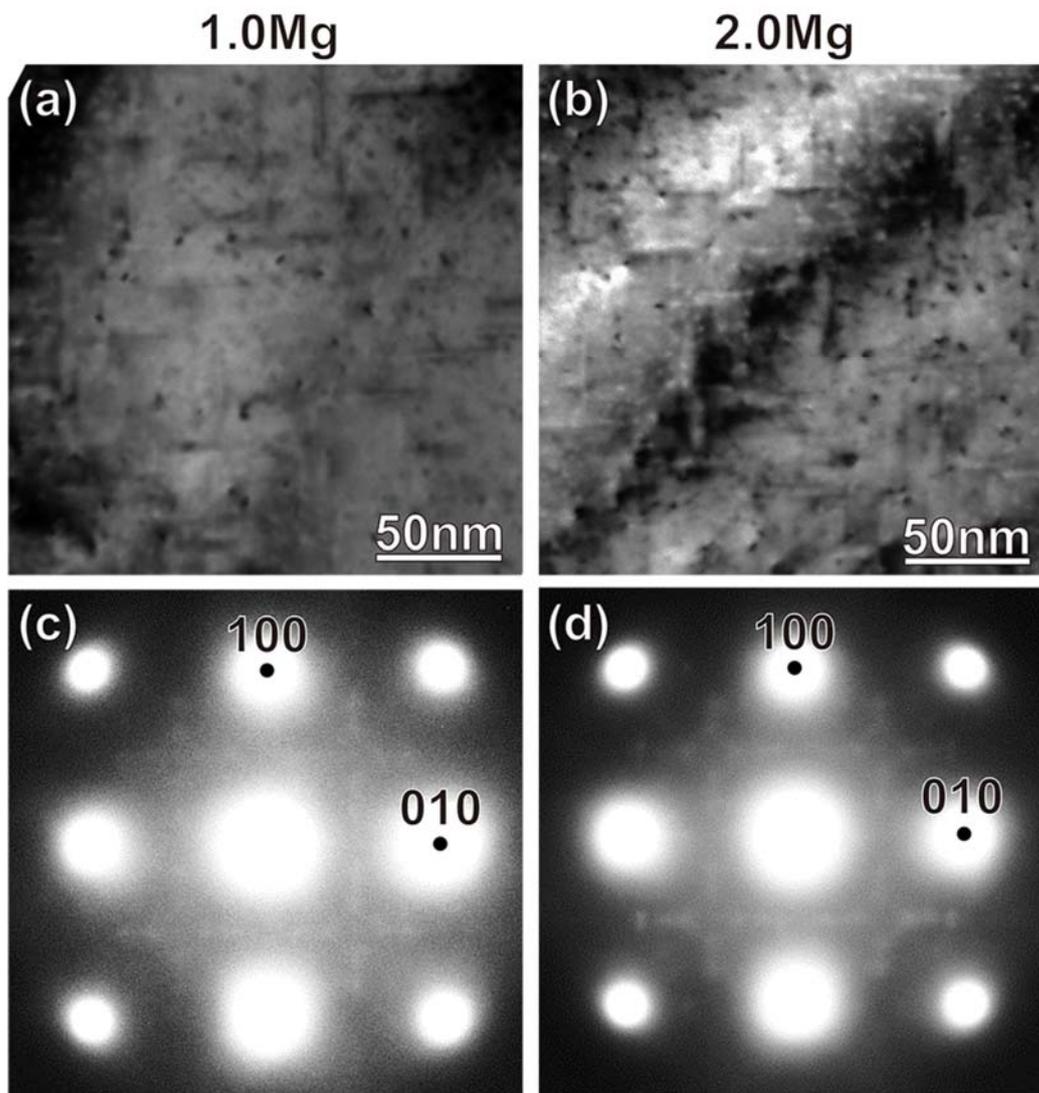


Fig. 3.6 Bright field TEM images and selected area electron diffraction (SAED) patterns of peak-aged (a, c) 1.0Mg and (b, d) 2.0Mg alloys. Note that these images were taken from the [001] direction of the α -Al-matrix.

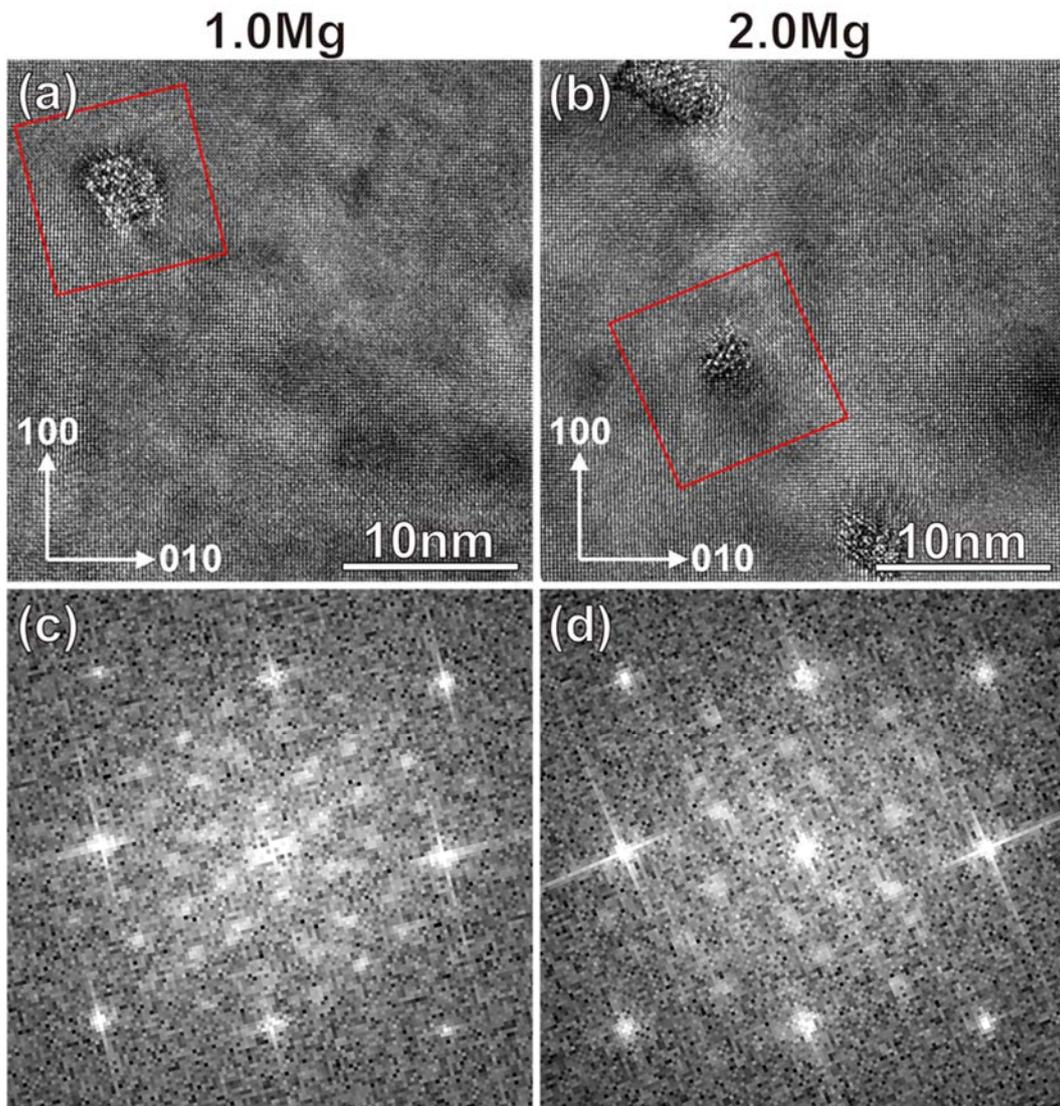


Fig. 3.7 High resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) images of the peak-aged (a) 1.0Mg and (b) 2.0Mg alloys. Fast Fourier Transformation (FFT) patterns obtained from rectangular regions including particle-like precipitates in both 1.0Mg and 2.0Mg alloys are also shown in the Fig. 3.7 (c) and (d).

3.3.5 T5 処理材の破壊形態に及ぼす Mg 添加量の影響

Fig. 3.8 に各合金引張破断面近傍の SE 像を示す。図中の赤矢印は亀裂を示す。0Mg、0.3Mg、0.5Mg および 1.0Mg 合金では、Fe 系化合物に亀裂が生じていることが確認でき、1.5Mg 合金および 2.0Mg 合金では粗大で漢字状およびブロック状の β -Mg₂Si 相に多くの亀裂が生じていることが確認できる。

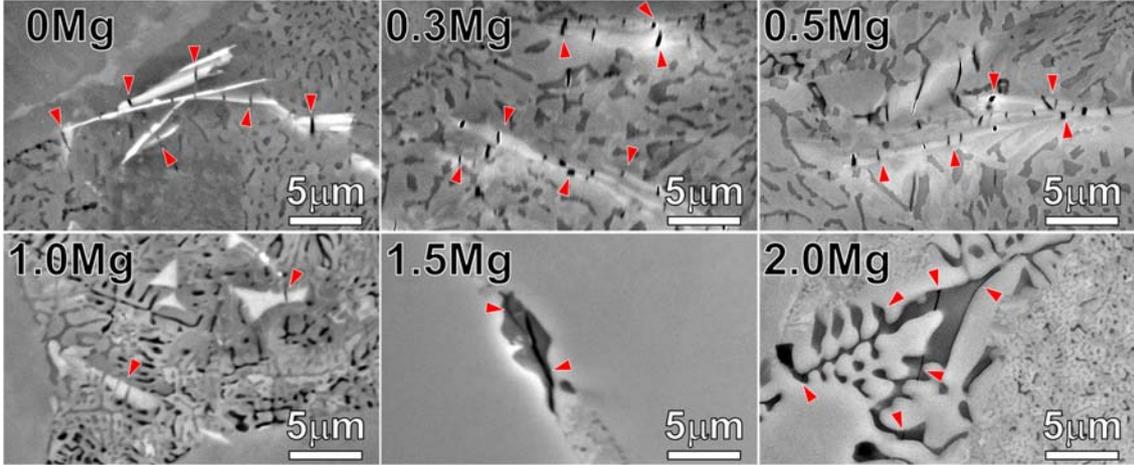


Fig. 3.8 SE images of cross section of near tensile fracture surfaces of the peak-aged samples.

3.4 考察

3.4.1 0.2%耐力に及ぼすミクロ・ナノ組織因子の影響

T5 処理した Al-7Si-Mg 合金では母相 α -Al 相の転位密度と溶質元素量は小さいことから、転位強化と固溶強化は無視できる [25]。また、本研究の合金も Fig. 3.4 (a) に示すように結晶粒径が粗大であるため、粒界強化の寄与も小さい。したがって、T5 処理した Al-7Si-Mg 合金では、析出物の影響を強く受ける [25]。Fig. 3.6 および Fig. 3.7 に示すように、Mg を含む合金の強化相は、針状の β'' 相である。この β'' 相は転位によって剪断可能 [33–36] であり、析出強化 (σ_p) は以下の式で求められる [37–39]。

$$\sigma_p = \sigma_{mod} + \sigma_{coh} + \sigma_{ord} \quad (3.1)$$

ここで σ_{mod} は剛性率強化、 σ_{coh} は整合ひずみ強化、 σ_{ord} は規則化強化である。 σ_{mod} 、 σ_{coh} および σ_{ord} は、析出物の大きさ体積率に影響し、以下の式で求められる [37–40]。

$$\sigma_{mod} = 0.0055M(\Delta G)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2V_f}{G} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{r}{b} \right)^{\frac{3m}{2}-1} \quad (3.2)$$

$$\sigma_{coh} = 2.6M(G\varepsilon)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2rV_f}{Gb} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.3)$$

$$\sigma_{ord} = 0.81 \frac{\gamma}{2b} \left(\frac{3\pi V_f}{8} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.4)$$

ここで r は析出物の半径、 V_f は析出物の体積率、 M は配向因子、 ΔG は母相 α -Al 相と析出物の剪断因子の差分、 b はバーガースベクトル、 m は定数、 γ は析出物の界面エネルギー、 ε は析出物の格子ひずみ、 G は母相 α -Al 相の剪断因子である。Fig. 3.6 の TEM 観察結果より、T5 処理材の Mg 添加量の増加は、T6 処理した Al-Si-Mg 合金 [41–43] とは異なり、析出物の大きさを変えずに数密度を増加させる。これは、Mg 添加量の増加とともに V_f が増加することを示しており、その結果、P.S. はより高い Mg 添加により改善する。また、より多くの

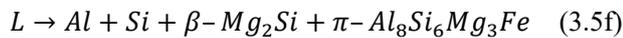
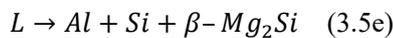
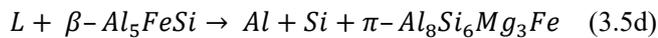
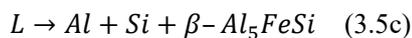
Mg 添加は、U.T.S.を向上させる傾向にあるが、延性が大幅に低下するため、1.5%以上の Mg 添加により、その効果は飽和する。

3.4.2 延性に及ぼすマイクロ・ナノ組織因子の影響

0Mg 合金は 19.6%の高い El.を示す。一方、0.3%の Mg を添加すると、El.は 12.0%に低下し、Mg 添加量の増加に伴い、さらに延性は低下する。これは、針状の β'' 相の高密度化 [44–49] と、漢字状およびブロック形状の粗大な β -Mg₂Si 相の形成が原因である可能性がある。ただし、1.0%の Mg 添加では、このような粗大な β -Mg₂Si 相の形成が抑制され、共晶領域内に微細な β -Mg₂Si 相のみが均一分散している。Fe 系化合物も、大量の Mg を添加することにより微細化する。Fig. 3.8 に示すように、Fe 系化合物および β -Mg₂Si 相は、引張試験中に優先的に亀裂発生の核生成サイトとなり、粗大な化合物で亀裂発生がより顕著になることが報告されている [21, 22, 24, 50–55]。その結果、微細な Fe 系化合物と β -Mg₂Si 相を形成する 1.0Mg 合金は、適度な 5.1%の El.を維持した。さらに 1.5%の Mg を添加すると、共晶領域の Fe 系化合物と β -Mg₂Si 相がより微細化する。しかし、T5 処理した 1.5Mg 合金では、漢字状およびブロック形状の粗大な β -Mg₂Si 相が形成される。また、Mg をさらに添加した 2.0Mg 合金では、共晶領域の Fe 系化合物と β -Mg₂Si 相が粗大化するとともに、漢字状およびブロック形状の粗大な β -Mg₂Si 相も増加し、Fig. 3.8 に示すように亀裂の発生が促進される。これらの理由より、1.5%または 2.0%の Mg を添加すると、延性は~2%以下まで低下する。

3.4.3 晶出化合物の微細化機構

Mg 添加による Fe 系化合物および β -Mg₂Si 相の微細化は、凝固過程の変化に起因する可能性がある。Al–7Si–xMg–0.1Fe (x = 0.3–0.7) 合金の凝固過程を (3.5a)–(3.5f) に示す [7, 20, 56, 57]。



ここで L は液相であり、(3.5f) は 4 元共晶反応を示す。液相中に Mg 原子が存在する場合 (3.5d)、 β -Al₅SiFe 相は π -Al₈Si₆Mg₃Fe 相に変化する。これは、0.3Mg 合金に π -Al₈Si₆Mg₃Fe 相が存在する Fig. 3.4 および Fig. 3.5 の結果と一致する。ただし、0.3%の Mg では不足しているため、全て π -Al₈Si₆Mg₃Fe 相に変化せず、 β -Al₅SiFe 相が残存している。0.5%の Mg を添加すると、全ての β -Al₅SiFe 相が π -Al₈Si₆Mg₃Fe 相に変化し、さらに (3.5e) および (3.5f) の反応により β -Mg₂Si 相が形成する。0.5%以上の Mg を含む場合、この β -Mg₂Si 相の凝固反応 (3.5e) および (3.5f) の増加により共晶温度が低下する [56–60]。より低温での共晶反応は、

共晶相の核生成サイトの増加につながる [61–65]。したがって、Mg 添加量の増加に伴い、Fe 系化合物と β -Mg₂Si 相が微細になる傾向が認められる [60, 61, 64]。これは、Fig. 3.4 および Table 3.3 に示すように、0.7%以上の Mg 添加で Fe 系化合物と β -Mg₂Si 相が微細化した結果と一致する。しかし、Fe 系化合物と β -Mg₂Si 相は、2.0%の Mg 添加で粗大化した。これは、大量の Mg 添加による核生成サイトの過剰な増加が、粗大化の原因である可能性がある [66, 67]。さらに 1.5%以上の Mg 添加は、Fig. 3.4 および Fig. 3.5 に示すように、漢字状およびブロック形状の粗大な β -Mg₂Si 相を形成する。これらは、セミソリッド状態のスラリーで未溶解の β -Mg₂Si 相である可能性があり、1.5%以上の Mg 添加は、Al-7Si-0.01Sr 合金のセミソリッド鋳造材に対して過剰であることを示唆する。

3.5 結言

本研究では、Al-7Si 合金セミソリッド鋳造材の時効硬化特性、引張特性およびマイクロ・ナノ組織に及ぼす Mg 添加量の影響について調べた。1.0%の Mg 添加によって優れた強度-延性バランスが得られ、T5 処理した Al-7Si-1.0Mg-0.01Sr 合金は、高い強度 (引張強さ 303 MPa、0.2%耐力 241 MPa) および適度な延性 (破断伸び 5.1%) を示し、この引張特性は T6 処理した Al-7Si-Mg 合金重力鋳造材に匹敵する。本研究から得られた結論を以下に示す。

1. Al-7Si-0.01Sr 合金に Mg を添加すると、 β -Mg₂Si 相が形成され、Mg 添加量が増えるとその面積率が増加する。大きさは Mg 添加量に影響し、1.0%の Mg 添加で β -Mg₂Si 相は微細に分散し、さらに共晶 Si 相および Fe 系化合物も微細化する。しかし、1.5%以上の Mg 添加により、漢字状およびブロック形状の粗大な β -Mg₂Si 相が形成する。
2. Mg 添加量の増加とともに、Al-7Si-Mg 合金の強度は向上する。また、溶体化処理した Al-7Si-Mg 合金とは異なり、0.7%以上の Mg 添加においても、針状の β'' 析出物が高密度に分散し、T5 処理材の強度はさらに増加する。したがって、Mg 添加量の増加により 0.2%耐力が向上し、引張強さも Mg 添加量の増加に伴い向上する傾向にある。
3. 延性は Mg 添加量の増加に伴い低下する。さらに 1.5%以上の Mg 添加により延性が著しく低下し、破断伸びが 3%以下となる。

参考文献

- [1] K.T. Kashyap, S. Murali, K.S. Raman, K.S.S. Murthy, Casting and heat treatment variables of Al-7Si-Mg alloy, Mater. Sci. Technol. 9 (1993) 189–204. <https://doi.org/10.1179/mst.1993.9.3.189>.
- [2] G.A. Edwards, K. Stiller, G.L. Dunlop, M.J. Couper, The precipitation sequence in Al-Mg-Si alloys, Acta Mater. 46 (1998) 3893–3904. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00059-7](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00059-7).
- [3] A. Kearney, E.L. Rooy, Aluminum Foundry Products, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, vol. 2, ASM Handbook, ASM International, Materials Park, 1990, pp. 123–151.
- [4] A. Thirugnanam, K. Sukumaran, U. Pillai, K. Raghukandan, B. Pai, Effect of Mg on the fracture characteristics of cast Al-7Si-Mg alloys, Mater. Sci. Eng.: A 445–446 (2007) 405–414. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.09.063>.
- [5] M. Yıldırım, D. Özyürek, The effects of Mg amount on the microstructure and mechanical properties of Al-Si-Mg alloys, Mater. Des. 51 (2013) 767–774. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.04.089>.
- [6] S.G. Shabestari, M.M. Hejazi, M. Bahramifar, Effect of magnesium and artificial aging on the microstructure and mechanical properties of Al-Si-Mn-Mg alloys, Adv. Mater. Res. 83–86 (2010) 415–420. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.83-86.415>.
- [7] Q.G. Wang, C.J. Davidson, Solidification and precipitation behaviour of Al-Si-Mg casting alloys, J. Mater. Sci. 36 (2001)

- 739–750. <https://doi.org/10.1023/A:1004801327556>.
- [8] J.A. Taylor, D.H. St John, J. Barresi, M.J. Couper, An empirical analysis of trends in mechanical properties of T6 heat treated Al–Si–Mg casting alloys, *Int. J. Cast Met. Res.* 12 (2000) 419–430. <https://doi.org/10.1080/13640461.2000.11819379>.
- [9] X. Wu, H. Zhang, Z. Ma, T. Tao, J. Gui, W. Song, B. Yang, H. Zhang, Interactions between Fe-rich intermetallics and Mg–Si phase in Al–7Si–xMg alloys, *J. Alloys Compd.* 786 (2019) 205–214. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.352>.
- [10] S. Tahamtan, A.F. Boostani, H. Nazemi, Mechanical properties and fracture behavior of thixoformed, rheocast and gravity-cast A356 alloy, *J. Alloy. Compd.* 468 (2009) 107–114. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.12.079>.
- [11] E. de Freitas, M. Ferrante, C.T. Ruckert, W.W. Bose Filho, Thixocasting of an A356 alloy: Fluidity, porosity distribution and thermomechanical fatigue behavior, *Mater. Sci. Eng.: A* 479 (2008) 171–180. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.06.037>.
- [12] Y. Yu, S. Kim, Y. Lee, J. Lee, Phenomenological observations on mechanical and corrosion properties of thixoformed 357 alloys: a comparison with permanent mold cast 357 alloys, *Metall. Mater. Trans. A* 33 (2002) 1399–1412. <https://doi.org/10.1007/s11661-002-0064-y>.
- [13] Z. Fan, Semisolid metal processing, *Int. Mater. Rev.* 47 (2002) 49–85. <https://doi.org/10.1179/095066001225001076>.
- [14] G. Hirt, R. Cremer, A. Winkelmann, T. Witulski, M. Zillgen, Semi solid forming of aluminum alloys by direct forging and lateral extrusion, *J. Mater. Process. Technol.* 45 (1994) 359–364. [https://doi.org/10.1016/0924-0136\(94\)90366-2](https://doi.org/10.1016/0924-0136(94)90366-2).
- [15] M. Fehlbier, J. Aguilar, A. Bührig-Polaczek, Process window for manufacturing of semi-solid aluminium alloys, *Int. J. Cast Met. Res.* A 17 (2004) 238–246. <https://doi.org/10.1179/136404604225020605>.
- [16] C.G. Kang, S.W. Youn, P.K. Seo, Data base construction on mechanical properties of thixoforged aluminum parts and their microstructure evaluation, *J. Mater. Process. Technol.* 159 (2005) 330–337. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2004.05.021>.
- [17] E. Carrera, J. Alejandro González, J. Talamantes-Silva, R. Colás, Effect of the delay in time between cooling and aging in heat-treated cast aluminum alloys, *Metall. Mater. Trans. B* 42 (2011) 1023–1030. <https://doi.org/10.1007/s11663-011-9534-1>.
- [18] G. Sha, H. Möller, W.E. Stumpf, J.H. Xia, G. Govender, S.P. Ringer, Solute nanostructures and their strengthening effects in Al–7Si–0.6Mg alloy F357, *Acta Mater.* 60 (2012) 692–701. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.10.029>.
- [19] C.R. Brooks, *Heat Treating of Aluminum Alloys, Strengthening by Heat Treatment: Heat Treating*, vol. 4 ASM Handbook, ASM International, Materials Park, 1991, pp. 844–850.
- [20] N.A. Belov, D.G. Eskin, A.A. Aksenov, *Multicomponent Phase Diagrams: Applications for Commercial Aluminum Alloys*, Elsevier, 2005, pp. 47–82. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044537-3.X5000-8>.
- [21] Q. Li, B. Li, J. Li, T. Xia, Y. Lan, T. Guo, Effects of the addition of Mg on the microstructure and mechanical properties of hypoeutectic Al–7%Si alloy, *Int. J. Metal.* 11 (2017) 823–830. <https://doi.org/10.1007/s40962-016-0131-6>.
- [22] A. Malekan, M. Emamy, J. Rassizadehghani, A.R. Emami, The effect of solution temperature on the microstructure and tensile properties of Al–15%Mg₂Si composite, *Mater. Des.* 32 (2011) 2701–2709. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.01.020>.
- [23] J.B. Patel, Y.Q. Liu, G. Shao, Z. Fan, Rheo-processing of an alloy specifically designed for semi-solid metal processing based on the Al–Mg–Si system, *Mater. Sci. Eng.: A* 476 (2008) 341–349. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.05.046>.
- [24] Q. Cai, C.L. Mendis, I.T.H. Chang, Z. Fan, Microstructure evolution and mechanical properties of new die-cast Al–Si–Mg–Mn alloys, *Mater. Des.* 187 (2020) 108394. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108394>.
- [25] K. Yamamoto, M. Takahashi, Y. Kamikubo, Y. Sugiura, S. Iwasawa, T. Nakata, S. Kamado, Influence of process conditions on microstructures and mechanical properties of T5-treated 357 aluminum alloys, *J. Alloys Compd.* 834 (2020) 155133. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155133>.
- [26] P.M. Kelly, A. Jostons, R.G. Blake, J.G. Napier, The determination of foil thickness by scanning transmission electron microscopy, *Phys. Status Solidi* 31 (1975) 771–780. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210310251>.
- [27] G. Gustafsson, T. Thorvaldsson, G.L. Dunlop, The influence of Fe and Cr on the microstructure of cast Al–Si–Mg alloys, *Metall. Trans. A* 17 (1986) 45–52. <https://doi.org/10.1007/BF02644441>.
- [28] M. Murayama, K. Hono, Pre-precipitate clusters and precipitation processes in Al–Mg–Si alloys, *Acta Mater.* 47 (1999) 1537–1548. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00033-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00033-6).
- [29] W. Yang, M. Wang, R. Zhang, Q. Zhang, X. Sheng, The diffraction patterns from β” precipitates in 12 orientations in Al–Mg–Si alloy, *Scr. Mater.* 62 (2010) 705–708. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.01.039>.
- [30] H.W. Zandbergen, S.J. Andersen, J. Jansen, Structure determination of Mg₅Si₆ particles in Al by dynamic electron diffraction studies, *Science* 277 (1997) 1221–1225. <https://doi.org/10.1126/science.277.5330.1221>.
- [31] S.J. Andersen, H.W. Zandbergen, J. Jansen, C. Trøholt, U. Tundal, O. Reiso, The crystal structure of the β” phase in Al–Mg–Si alloys, *Acta Mater.* 46 (1998) 3283–3298. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(97\)00493-X](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(97)00493-X).
- [32] N. Chomsaeng, M. Haruta, T. Chairuangri, H. Kurata, S. Isoda, M. Shiojiri, HRTEM and ADF-STEM of precipitates at peak-ageing in cast A356 aluminium alloy, *J. Alloys Compd.* 496 (2010) 478–487. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.02.084>.
- [33] W.J. Poole, X. Wang, D.J. Lloyd, J.D. Embury, The shearable-non-shearable transition in Al–Mg–Si–Cu precipitation hardening alloys: implications on the distribution of slip, work hardening and fracture, *Philos. Mag.* 85 (2005) 3113–3135. <https://doi.org/10.1080/14786430500154935>.
- [34] K. Misumi, K. Kaneko, T. Nishiyama, T. Maeda, K. Yamada, K.-I. Ikeda, M. Kikuchi, K. Takata, M. Saga, K. Ushioda, Three-dimensional characterization of interaction between β” precipitate and dislocation in Al–Mg–Si alloy, *J. Alloys Compd.* 600 (2014) 29–33. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.02.059>.
- [35] X. Wang, J.D. Embury, W.J. Poole, S. Esmaeili, D.J. Lloyd, Precipitation strengthening of the aluminum alloy AA6111, *Metall. Mater. Trans. A* 34 (2003) 2913–2924. <https://doi.org/10.1007/s11661-003-0191-0>.
- [36] E. Christiansen, C.D. Marioara, B. Holmedal, O.S. Hopperstad, R. Holmestad, Nano-scale characterisation of sheared β” precipitates in a deformed Al–Mg–Si alloy, *Sci. Rep.* 9 (2019) 17446. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-53772-4>.
- [37] A.J. Ardell, Precipitation hardening, *Metall. Trans. A* 16 (1985) 2131–2165. <https://doi.org/10.1007/BF02670416>.
- [38] M. Song, Modeling the hardness and yield strength evolutions of aluminum alloy with rod/needle-shaped precipitates, *Mater. Sci. Eng.: A* 443 (2007) 172–177. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.08.025>.
- [39] K. Ma, H. Wen, T. Hu, T.D. Topping, D. Isheim, D.N. Seidman, E.J. Lavernia, J.M. Schoenung, Mechanical behavior and strengthening mechanisms in ultrafine grain precipitation-strengthened aluminum alloy, *Acta Mater.* 62 (2014) 141–155. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.09.042>.
- [40] M. Yang, H. Chen, A. Orekhov, Q. Lu, X. Lan, K. Li, S. Zhang, M. Song, Y. Kong, D. Schryvers, Y. Du, Quantified contribution of β” and β’ precipitates to the strengthening of an aged Al–Mg–Si alloy, *Mater. Sci. Eng.: A* 774 (2020) 138776. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138776>.

- [41] R. Chen, Q. Xu, H. Guo, Z. Xia, Q. Wu, B. Liu, Modeling the precipitation kinetics and tensile properties in Al–7Si–Mg cast, *Mater. Sci. Eng.: A* 685 (2017) 403–416. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.12.042>.
- [42] C.D. Marioara, S.J. Andersen, H.W. Zandbergen, R. Holmestad, The influence of alloy composition on precipitates of the Al–Mg–Si system, *Metall. Mater. Trans. A* 36 (2005) 691–702. <https://doi.org/10.1007/s11661-005-1001-7>.
- [43] H. Liao, Y. Wu, K. Ding, Hardening response and precipitation behavior of Al–7%Si–0.3%Mg alloy in a pre-aging process, *Mater. Sci. Eng.: A* 560 (2013) 811–816. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.10.041>.
- [44] L. Zhen, S.B. Kang, Deformation and fracture behavior of two Al–Mg–Si alloys, *Metall. Mater. Trans. A* (1997) 1489–1497. <https://doi.org/10.1007/s11661-997-0211-6>.
- [45] R. Kapoor, K.S. Vecchio, Deformation behavior and failure mechanisms in particulate reinforced 6061 Al metal-matrix composites, *Mater. Sci. Eng.: A* 202 (1995) 63–75. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(95\)09808-9](https://doi.org/10.1016/0921-5093(95)09808-9).
- [46] K. Banizs, Dislocation structures caused by plastic deformations in an aged Al–Mg–Si alloy, *Mater. Sci. Eng.* 41 (1979) 17–24. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(79\)90039-9](https://doi.org/10.1016/0025-5416(79)90039-9).
- [47] J.M. Dowling, J.W. Martin, The influence of Mn additions on the deformation behaviour of an Al–Mg–Si alloy, *Acta Metall.* 24 (1976) 1147–1153. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(76\)90032-8](https://doi.org/10.1016/0001-6160(76)90032-8).
- [48] A.A. Csontos, E.A. Starke, The effect of inhomogeneous plastic deformation on the ductility and fracture behavior of age hardenable aluminum alloys, *Int. J. Plast.* 21 (2005) 1097–1118. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2004.03.003>.
- [49] D.J. Lloyd, The scaling of the tensile ductile fracture strain with yield strength in Al alloys, *Scr. Mater.* 48 (2003) 341–344. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(02\)00455-4](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00455-4).
- [50] Q.G. Wang, Microstructural effects on the tensile and fracture behavior of aluminum casting alloys A356/357, *Metall. Mater. Trans. A* 34 (2003) 2887–2899. <https://doi.org/10.1007/s11661-003-0189-7>.
- [51] Q.G. Wang, C.H. Cáceres, J.R. Griffiths, Damage by eutectic particle cracking in aluminum casting alloys A356/357, *Metall. Mater. Trans. A* 34 (2003) 2901–2912. <https://doi.org/10.1007/s11661-003-0190-1>.
- [52] A. Bjurenstedt, E. Ghassemali, S. Seifeddine, A.K. Dahle, The effect of Fe-rich intermetallics on crack initiation in cast aluminium: An in-situ tensile study, *Mater. Sci. Eng.: A* 756 (2019) 502–507. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.07.044>.
- [53] C.A. Lewis, P.J. Withers, Weibull modelling of particle cracking in metal matrix composites, *Acta Metall. Mater.* 43 (1995) 3685–3699. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(95\)90152-3](https://doi.org/10.1016/0956-7151(95)90152-3).
- [54] Z. Ma, A.M. Samuel, F.H. Samuel, H.W. Doty, S. Valtierra, A study of tensile properties in Al–Si–Cu and Al–Si–Mg alloys: Effect of β -iron intermetallics and porosity, *Mater. Sci. Eng.: A* 490 (2008) 36–51. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.01.028>.
- [55] J. Lv, H. Dong, L. Fan, W. Yu, L. Li, Effects of Bi-Sb Addition and Solution Treatment on Microstructures and Mechanical Properties of Al–20wt.% Mg₂Si Composites, *J. Mater. Eng. Perf.* 28 (2019) 3105–3114. <https://doi.org/10.1007/s11665-019-04081-4>.
- [56] E.A. Elsharkawi, E. Samuel, A.M. Samuel, F.H. Samuel, Effects of Mg, Fe, Be additions and solution heat treatment on the π -AlMgFeSi iron intermetallic phase in Al–7Si–Mg alloys, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 1528–1539. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-4118-z>.
- [57] S. Nafisi, D. Emadi, R. Ghomashchi, Impact of Mg addition on solidification behaviour of Al–7%Si alloy, *Mater. Sci. Tech.* 24 (2008) 718–724. <https://doi.org/10.1179/174328408X269268>.
- [58] L. Heusler, W. Schneider, Influence of alloying elements on the thermal analysis results of Al–Si cast alloys, *J. Light Met.* 2 (2002) 17–26. [https://doi.org/10.1016/S1471-5317\(02\)00009-3](https://doi.org/10.1016/S1471-5317(02)00009-3).
- [59] A. Hekmat-Ardakan, F. Ajersch, X.-G. Chen, Microstructure modification of Al–17%Si alloy by addition of Mg, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 2370–2378. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5084-1>.
- [60] A. Abedi, M. Shahmiri, B. Amir Esgandari, B. Nami, Microstructural evolution during partial remelting of Al–Si alloys containing different amounts of magnesium, *J. Mater. Sci. Technol.* 29 (2013) 971–978. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2013.04.021>.
- [61] M.R. Ghorbani, M. Emamy, N. Nemati, Microstructural and mechanical characterization of Al–15%Mg₂Si composite containing chromium, *Mater. Des.* 32 (2011) 4262–4269. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.04.020>.
- [62] C. Li, Y. Wu, H. Li, Y. Wu, X. Liu, Effect of Ni on eutectic structural evolution in hypereutectic Al–Mg₂Si cast alloys, *Mater. Sci. Eng.: A* 528 (2010) 573–577. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.09.056>.
- [63] C. Li, Y. Wu, H. Li, X. Liu, Microstructural formation in hypereutectic Al–Mg₂Si with extra Si, *J. Alloys Compd.* 477 (2009) 212–216. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.10.061>.
- [64] D. Li, C. Cui, X. Wang, Q. Wang, C. Chen, S. Liu, Microstructure evolution and enhanced mechanical properties of eutectic Al–Si die cast alloy by combined alloying Mg and La, *Mater. Des.* 90 (2016) 820–828. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.10.078>.
- [65] M. Emamy, A.R. Emami, R. Khorshidi, M.R. Ghorbani, The effect of Fe-rich intermetallics on the microstructure, hardness and tensile properties of Al–Mg₂Si die-cast composite, *Mater. Des.* 46 (2013) 881–888. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.11.041>.
- [66] A. Darlapudi, S.D. McDonald, S. Terzi, A. Prasad, M. Felberbaum, D.H. StJohn, The influence of ternary alloying elements on the Al–Si eutectic microstructure and the Si morphology, *J. Cryst. Growth* 433 (2016) 63–73. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2015.10.002>.
- [67] A. Darlapudi, S.D. McDonald, D.H. StJohn, The influence of Cu, Mg and Ni on the solidification and microstructure of Al–Si alloys, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 117 (2016) 1–7. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/117/1/012022>.

第4章 Al-7Si-Mg (wt.%) セミソリッド鑄造材の時効硬化特性、引張特性およびマイクロ・ナノ組織に及ぼす Cu 添加量の影響

4.1 緒言

第3章では、T5 処理した Al-7Si-1.0Mg-0.01Sr (wt.%, 以下、特に明記しない限り wt.% による表記) 合金セミソリッド鑄造材は、高い強度 (引張強さ 303 MPa、0.2%耐力 241 MPa) および適度な延性 (破断伸び 5.1%) を示し、この引張特性は T6 処理した Al-7Si-Mg 合金重力鑄造材に匹敵することを明らかにした。しかし、Al-7Si-xMg-0.01Sr ($x=0-2$) 合金の強度と延性はトレードオフの関係にあり、自動車部材として T5 処理したアルミニウム合金鑄造材を適用するためには、強度と延性を同時に向上させることが重要であり、約 8%以上の破断伸びが必要となる [1, 2]。

Al-Si-Mg 合金に Cu の添加により、 Q' 相 ($\text{Al}_3\text{Cu}_2\text{Mg}_9\text{Si}_7$, Hexagonal, $a = b = 1.032$ nm, $c = 0.405$ nm, $\beta = 120^\circ$ [3, 4])、 L 相 ($\text{Mg}_4\text{AlSi}_{3+x}\text{Cu}_{1-x}$, $x = \sim 0.3$, Monoclinic, $a = 1.032$ nm, $b = 0.81$ nm, $c = 0.405$ nm, $\gamma = 101^\circ$ [5])、 C 相 ($\text{Mg}_4\text{AlSi}_{3.3}\text{Cu}_{0.7}$, Monoclinic, $a = 1.032$ nm, $b = 0.405$ nm, $c = 0.810$ nm, $\beta = 100.9^\circ$ [6]) および θ' 相 (Al_2Cu , Tetragonal, $a = 0.404$ nm, $c = 0.580$ nm [7]) が析出する。転位によって剪断可能な Al-Si-Mg 合金の β'' 相 ($\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_{1+x}\text{Si}_4$, $x = 0-2$, Monoclinic, $a = 1.516$ nm, $b = 0.405$ nm, $c = 0.674$ nm, $\beta = 105.3^\circ$ [4]) に対して、Cu を含む θ' 相や Q' 相は転位によって剪断不可能 [8, 9] であり、オロワン機構によって転位が母相に蓄積する。このオロワン機構は、延性を維持したまま T6 処理材の強度と加工硬化性を改善することに効果的であり [10-13]、Al-Si-Mg-Cu 合金は、Cu を含まない合金より優れた強度と延性のバランスを有する。また、Al-Si-(Cu-Mg) 合金の析出相の種類は、Cu と Mg の比率が影響すると報告されている [6, 14-20]。この T6 処理した Al-Si-(Cu-Mg) 合金において、at.% 比で $\text{Cu} : \text{Mg} = 14.4 : 1$ の場合、 θ' 相が主な析出物であり、 $\text{Cu} : \text{Mg} = 0.4 : 1$ の場合、 L 、 Q' および β'' 相が析出する [16]。さらに、Cu を含む合金では、低温で時効処理することで θ' 相の形成が促進され、高強度化が見込める [21, 22]。

一方、Al-Si-(Mg) 合金に Cu を添加することにより、Cu 系化合物が形成、延性が低下する [23-26]。さらに Cu 系化合物は低融点であるため、鑄造凝固時に鑄造欠陥を発生させる [27, 28]。したがって、Cu 添加量および Mg 添加量の最適化することで、析出相および晶出化合物を制御し、高強度・高延性化を達成できる可能性がある。しかし、T6 処理した Al-Si-Mg-Cu 合金に関する報告に対し、T5 処理材に関する報告は限られている [29, 30]。そこで本研究では、Al-7Si-Mg 合金セミソリッド鑄造材の高強度・高延性化のために、Al-7Si-Mg-Cu 合金セミソリッド鑄造材の時効硬化特性、引張特性およびマイクロ・ナノ組織に及ぼす Cu 添加量の影響について調べた。

4.2 実験方法

4.2.1 合金組成および試料作製方法

供試材の目標合金組成として Al-7Si-0.5Mg 合金をベースとし、Cu 添加量を 0–1.5% 変化させた 0.5Mg x Cu ($x=0-1.5$) 合金および Al-7Si-0.5Cu 合金をベースとし、Mg 添加量を 0.2–1.0% 変化させた xMg0.5Cu ($x=0.2-1.0$) 合金を用いた。各合金ビレットの化学組成を **Table 4.1** に示す。99.9Al、99.9Mg、Al-25Si 合金、Al-30Cu 合金、Al-5Ti 合金および Al-10Sr 合金を所定量秤量し、電気炉内に設置された黒鉛るつぼ内で溶解し、Na ベースフラックスを用いて 0.3 ks 脱滓処理後、Ar ガスを用いて 1.5 ks 脱ガス処理を行った。0.6 ks の沈静化処理後、直径 70 mm の金型に注湯し、各合金ビレットを得た。溶製したビレットを、高周波誘導加熱装置を用いて 585 °C まで加熱、セミソリッド状態にし、第 3 章同様の段付試験片形状に加圧成形した。金型温度、プランジャー速度および casting 圧力はそれぞれ 200 °C、0.5 m/s および 60 MPa とした。射出後、14 s は金型内で試料を冷却した後、取り出し直ちに水冷した。

Table 4.1 Chemical composition of alloy billets used in this work [wt.%].

Alloy	Si	Mg	Cu	Fe	Ti	Sr	Al
0.5Mg0Cu	7.22	0.52	<0.01	0.11	0.04	0.014	Bal.
0.5Mg0.1Cu	7.15	0.50	0.11	0.11	0.05	0.012	Bal.
0.5Mg0.2Cu	7.31	0.52	0.26	0.11	0.05	0.010	Bal.
0.5Mg0.5Cu	7.01	0.51	0.50	0.12	0.04	0.012	Bal.
0.5Mg1.0Cu	7.14	0.53	1.00	0.12	0.04	0.010	Bal.
0.5Mg1.5Cu	7.20	0.54	1.52	0.12	0.05	0.009	Bal.
0.2Mg0.5Cu	6.89	0.26	0.49	0.08	0.05	0.014	Bal.
0.7Mg0.5Cu	7.31	0.76	0.51	0.11	0.05	0.014	Bal.
1.0Mg0.5Cu	7.34	1.06	0.51	0.12	0.05	0.011	Bal.

4.2.2 熱処理

セミソリッド casting した試料に対して、 22 ± 5 °C の室温で 345.6 ks の条件で自然時効処理を施した後、シリコンオイルバスを用いて人工時効処理を行った。人工時効処理の温度と時間は、0.5Mg x Cu 合金では 200 °C、0.3–115.2 ks、xMg0.5Cu 合金では 170 °C、0.3–230.4 ks とした。

4.2.3 機械的性質の評価

人工時効処理中の硬さ変化を、ビッカース硬さ試験機を用いて、試験荷重 49.03 N で各条件につき 12 点測定し、平均値および標準偏差で評価した。引張試験は、各ピーク時効材を標点間部の幅 12.5 mm、厚さ 5 mm、標点間距離 50 mm の試験片形状に機械加工した後、Autograph AG-I 50 kN (Shimadzu) を用いて、室温で初期ひずみ速度 $6.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の条件で

行った。各合金とも 5 回以上試験を行い、引張強さ、0.2%耐力および破断伸びを測定し、平均値および標準偏差を算出した。

4.2.4 組織観察

ピーク時効材のマイクロ組織解析には、X 線回折装置 (XRD: X-ray Diffractometer、Rigaku、MiniFlex600) およびエネルギー分散型 X 線装置 (EDX: Energy Dispersive X-ray spectroscopy) を備えた走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope、JEOL、IT-500) を用いた。XRD は、表面を 0.3 μm の DP 懸濁液で研磨した試料を、Cu Ka を用いて管電圧 40 kV および管電流 15 A の条件で測定した。SEM は表面を 0.04 μm の OP-S 懸濁液で研磨した試料を、加速電圧 15 kV で観察した。化合物の面積率は、EDX マップより $3.9 \times 10^5 \mu\text{m}^2$ 以上の範囲を Image Factory software (Imsoft) を用いて測定した。ピーク時効材のナノ組織解析には透過型電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscope、JEOL、JEM-2100F) を用い、加速電圧は 200 kV とした。TEM 試料は、直径 3 mm に打ち抜いた円板試料表面をディンプルグラインダ (Gatan) で研磨後、イオンミリング装置 (PIPS、Gatan) を用いて作製、加速電圧 200 kV の条件で観察した。また、時効材に存在する析出物の数密度を計算するために、CBED 法 [26] を用いて観察領域の試料膜厚を測定した。

4.3 実験結果

4.3.1 人工時効挙動に及ぼす Cu および Mg 添加量の影響

Fig. 4.1 に 0.5MgxCu 合金の人工時効硬化曲線、Table 4.2 に 0.5MgxCu の自然時効材およびピーク時効材のビッカース硬さを示す。Fig. 4.1 および Table 4.2 中の “As-N.A.” は、自然時効材である。As-N.A.では、0.5Mg0Cu 合金、0.5Mg0.1Cu 合金および 0.5Mg0.2Cu 合金は、約 67 HV と同等な硬さである。さらに Cu 添加量を増加すると、As-N.A.状態の硬さが上昇し、0.5Mg1.5Cu 合金では最も高い 73 HV のビッカース硬さを示す。0.5Mg0Cu 合金および 0.5Mg0.1Cu 合金では、7.2 ks の人工時効によってピーク時効硬さに達するが、0.2%以上の Cu を添加した合金では、僅かに長い 10.8 ks でピーク硬さに達する。ピーク時効硬さは、Cu 添加量の増加に伴い上昇し、0.5Mg1.5Cu 合金では最も高い 100 HV が得られる。時効硬化量 (ΔHV) も Cu 添加量の増加に伴い上昇し、0.5Mg0Cu 合金は $\Delta HV = 20$ HV、0.5Mg0.1Cu 合金は $\Delta HV = 22$ HV を示す。0.5%以上の Cu を含む合金は、ほぼ同じ ΔHV を示し、その値は約 26 である。

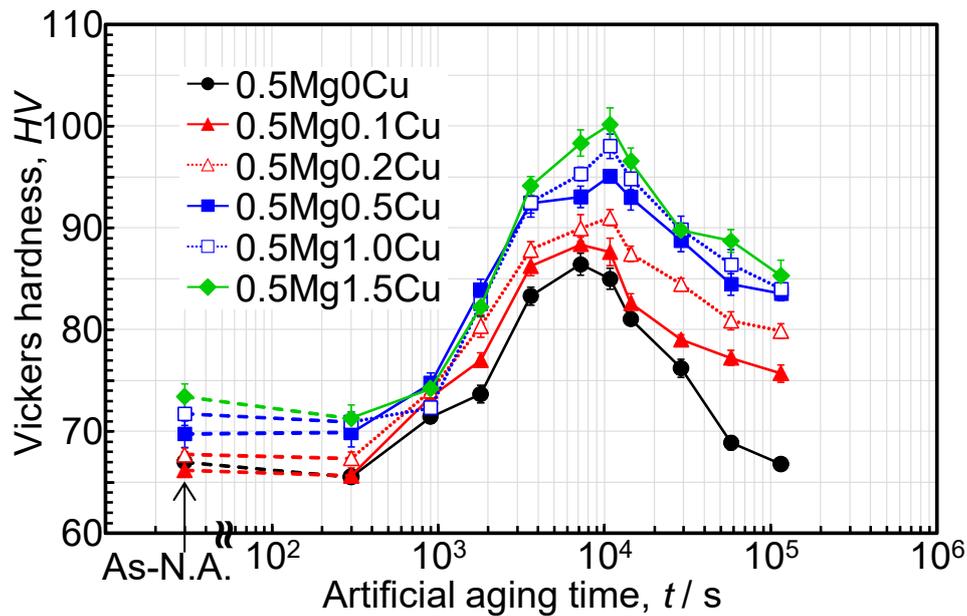


Fig. 4.1 Changes in the Vickers hardness during the aging of the naturally aged 0.5MgxCu ($x = 0-1.5$) alloys as a function of the artificial aging time at 200 °C. Note that as-N.A. stand for the naturally aged condition.

Table 4.2 Vickers hardness of the naturally aged (As-N.A.) and peak-aged 0.5MgxCu ($x = 0-1.5$) alloys.

Alloy	As-N.A.	Peak-aged
0.5Mg0Cu	67 ± 1	86 ± 1
0.5Mg0.1Cu	66 ± 1	88 ± 1
0.5Mg0.2Cu	68 ± 1	91 ± 1
0.5Mg0.5Cu	70 ± 1	95 ± 1
0.5Mg1.0Cu	72 ± 1	98 ± 1
0.5Mg1.5Cu	73 ± 1	100 ± 2

Fig. 4.2 に x Mg0.5Cu 合金の人工時効曲線、**Table 4.3** に x Mg0.5Cu の自然時効材およびピーク時効材のビッカース硬さを示す。As-N.A.では、0.2Mg0.5Cu 合金は 62 HV であり、Mg 添加量の増加に伴い硬度は上昇し、1.0Mg0.5Cu 合金では 83 HV を示す。0.2Mg0.5Cu 合金は、人工時効時間の経過とともに硬度は上昇するが、Mg 添加量が 0.5%以上の場合、0.3 ks の人工時効初期段階にて軟化し、その後硬化する。全ての合金で、57.6 ks の人工時効によってピーク硬さに達する。ピーク時効硬さは、Mg 添加量の増加に伴い増加し、1.0Mg0.5Cu 合金では最も高い 115 HV を示す。それに対し、時効硬化量 (ΔHV) は、Mg 添加量に関わらずほぼ同じ ΔHV を示し、その値は約 32 である。

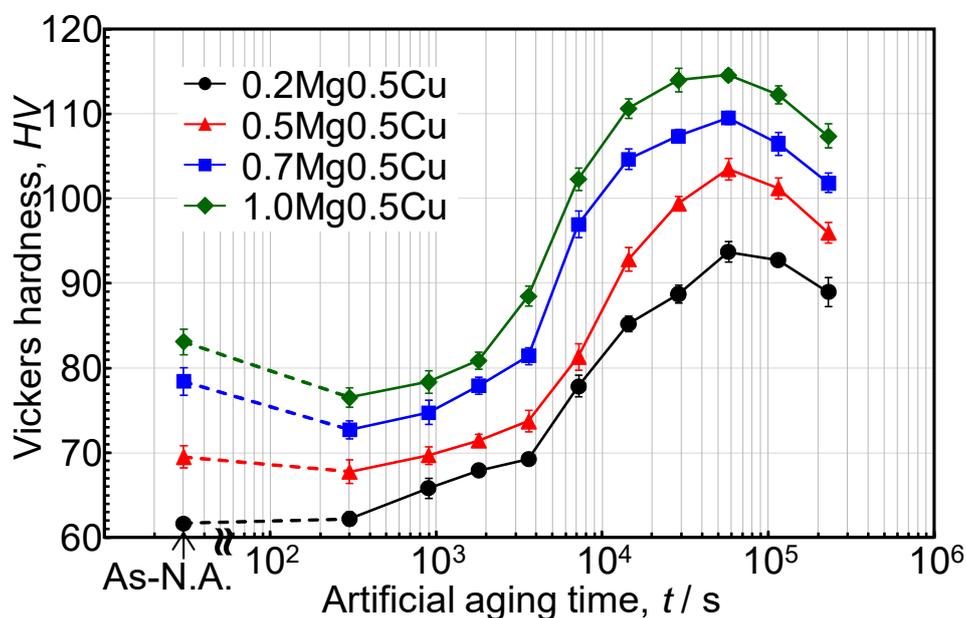


Fig. 4.2 Changes in the Vickers hardness during the aging of the naturally aged $x\text{Mg}0.5\text{Cu}$ ($x = 0.2$ – 1.0) alloys as a function of the artificial aging time at 170°C . Note that as-N.A. stand for the naturally aged condition.

Table 4.3 Vickers hardness of the naturally aged (As-N.A.) and peak-aged $x\text{Mg}0.5\text{Cu}$ ($x = 0.2$ – 1.0) alloys.

Alloy	As-N.A.	Peak-aged
0.2Mg0.5Cu	62 ± 1	93 ± 1
0.5Mg0.5Cu	70 ± 1	104 ± 1
0.7Mg0.5Cu	78 ± 2	110 ± 1
1.0Mg0.5Cu	83 ± 2	115 ± 1

4.3.2 T5 処理材の引張特性に及ぼす Cu および Mg 添加量の影響

Fig. 4.3 に $0.5\text{Mg}x\text{Cu}$ 合金ピーク時効材の公称応力-公称ひずみ線図、**Table 4.4** に $0.5\text{Mg}x\text{Cu}$ 合金ピーク時効材の引張強さ (U.T.S. : Ultimate Tensile Strength)、0.2%耐力 (P.S. : 0.2% Proof Stress)、破断伸び (El. : Elongation to failure) および加工硬化指数 (n 値 : n-value) を示す。最大 1.0% の Cu 添加まで、Cu 添加量の増加に伴い U.T.S. は向上する。 $0.5\text{Mg}0\text{Cu}$ 合金の U.T.S. は 258 MPa であり、 $0.5\text{Mg}1.0\text{Cu}$ 合金では 306 MPa となる。しかし、Cu 添加量が 1.0% から 1.5% に増加することで、U.T.S. は 306 MPa から 266 MPa に低下する。また、Cu 添加量の増加に伴い P.S. も向上し、 $0.5\text{Mg}1.0\text{Cu}$ 合金および $0.5\text{Mg}1.5\text{Cu}$ 合金では、それぞれ 216 MPa お

よび 214 MPa の P.S.を示す。0.5Mg0Cu 合金は、9.8%の最も高い El.が得られ、少量の Cu 添加は延性を僅かに低下させるが、0.5%の Cu 添加後でも、良好な 8.8%の El.を維持する。しかし、1.0%以上の Cu を添加すると、延性が著しく低下し、0.5Mg1.5Cu 合金の El.は 2.1%まで低下する。n 値は、0.2%以上の Cu 添加で、Cu 添加量の増加に伴い増加する傾向にある。0.5Mg0Cu 合金および 0.5Mg1.5Cu 合金の n 値は、それぞれ 0.169 および 0.185 を示す。

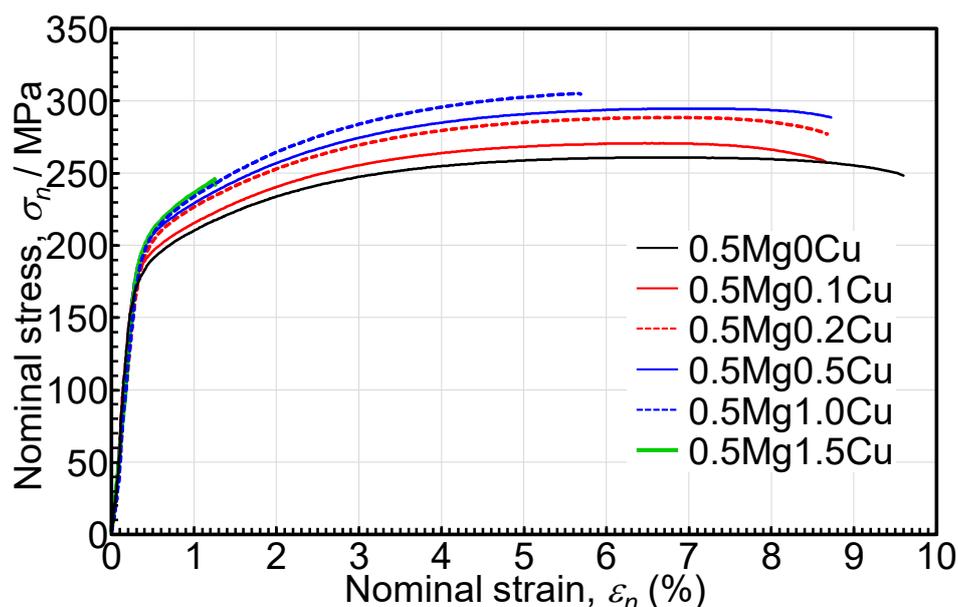


Fig. 4.3 Nominal tensile stress-strain curves of the peak-aged 0.5MgxCu (x = 0–1.5) alloys.

Table 4.4 Ultimate tensile strength (U.T.S.), 0.2% proof stress (P.S.), elongation to failure (El.) and work hardening exponent (n-value) of the peak-aged 0.5MgxCu (x = 0–1.5) alloys.

Alloy	U.T.S. [MPa]	P.S. [MPa]	El. (%)	n-value
0.5Mg0Cu	258 ± 2	184 ± 1	9.8 ± 0.4	0.169 ± 0.002
0.5Mg0.1Cu	271 ± 1	193 ± 1	8.6 ± 0.1	0.167 ± 0.001
0.5Mg0.2Cu	284 ± 1	204 ± 2	8.6 ± 0.1	0.172 ± 0.002
0.5Mg0.5Cu	296 ± 4	209 ± 4	8.8 ± 0.4	0.176 ± 0.001
0.5Mg1.0Cu	306 ± 5	216 ± 3	5.8 ± 1.5	0.185 ± 0.003
0.5Mg1.5Cu	266 ± 24	214 ± 1	2.1 ± 1.1	0.185 ± 0.006

Fig. 4.4 に xMg0.5Cu 合金ピーク時効材の公称応力-公称ひずみ線図、Table 4.5 に xMg0.5Cu 合金ピーク時効材の U.T.S.、P.S.、El.および n 値を示す。0.7%の Mg 添加まで、Mg 添加量の増加に伴い U.T.S.は向上し、0.7Mg0.5Cu 合金および 1.0Mg0.5Cu 合金は、それぞれ 332 MPa および 329 MPa の高い U.T.S.を示す。0.2Mg0.5Cu 合金の P.S.は 200 MPa であり、Mg 添加量

を 0.5%に増加させることで P.S.は著しく向上し、235 MPa の P.S.となる。さらに P.S.は Mg 添加量の増加に伴い向上し、1.0Mg0.5Cu 合金では 259 MPa の最も高い P.S.を示す。0.5%の Mg 添加量までは、約 9%以上の良好な El.であるが、Mg 添加量の増加に伴い El.は低下し、1.0Mg0.5Cu 合金では 3.9%の El.となる。n 値は、0.2Mg0.5Cu 合金が最も高い 0.180 を示し、Mg 添加量の増加に伴い低下し、1.0Mg0.5Cu 合金は最も低い n 値である 0.144 となる。

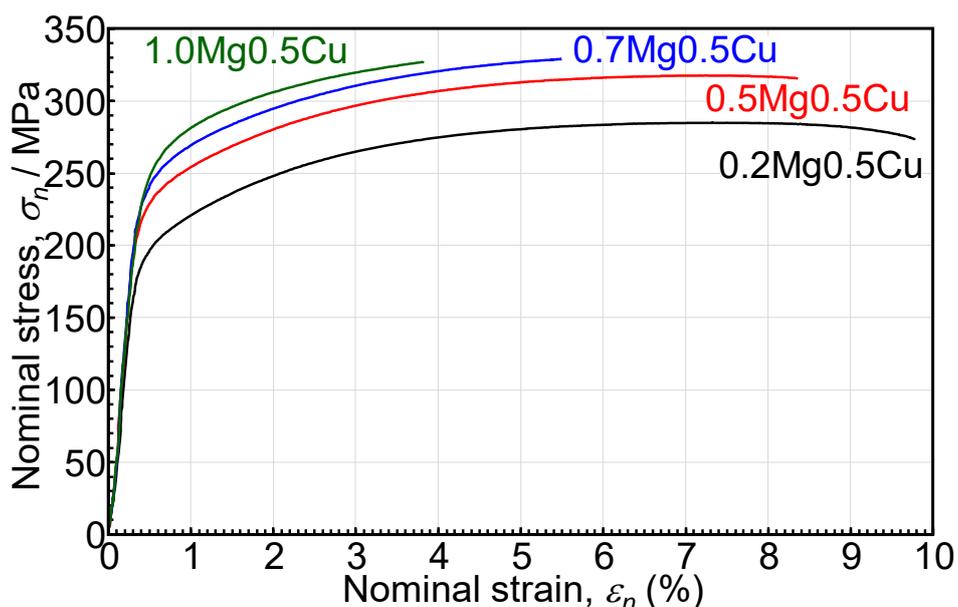


Fig. 4.4 Nominal tensile stress-strain curves of the peak-aged xMg0.5Cu (x = 0.2–1.0) alloys.

Table 4.5 Ultimate tensile strength (U.T.S.), 0.2% proof stress (P.S.), elongation to failure (El.) and work hardening exponent (n-value) of the peak-aged xMg0.5Cu (x = 0.2–1.0) alloys.

Alloy	U.T.S. [MPa]	P.S. [MPa]	El. (%)	n-value
0.2Mg0.5Cu	285 ± 0	200 ± 1	9.9 ± 0.3	0.180 ± 0.003
0.5Mg0.5Cu	317 ± 4	235 ± 2	8.7 ± 0.7	0.164 ± 0.003
0.7Mg0.5Cu	332 ± 6	252 ± 4	5.3 ± 0.3	0.150 ± 0.004
1.0Mg0.5Cu	329 ± 2	259 ± 2	3.9 ± 0.1	0.144 ± 0.004

4.3.3 T5 処理材のマイクロ組織に及ぼす Cu および Mg 添加量の影響

Fig. 4.5 にピーク時効した 0.5MgxCu 合金の反射電子 (BE : Backscattered Electron) 像および二次電子 (SE : Secondary Electron) 像、Fig. 4.6 にピーク時効した 0.5MgxCu 合金の BE 像および EDX 元素マップ、Table 4.6 に Fig. 4.6 に示す位置から得られた EDX 点分析結果、Fig. 4.7 にピーク時効した 0.5Mg0Cu 合金、0.5Mg0.5Cu 合金および 0.5Mg1.0Cu 合金の XRD

結果を示す。Fig. 4.5 に示すように、全ての合金は約 100 μm の粒状化した $\alpha\text{-Al}$ 相と共晶 Si 相で構成されている。 $\alpha\text{-Al}$ 相および共晶 Si 相とは異なるコントラストを有する金属間化合物が存在する。0.5Mg0Cu 合金は、2 種類の金属間化合物が存在する 1 つ目 (Fig. 4.6 の 1) の化合物は、Si、Mg および Fe の元素が含まれており、その比率が約 6:3:1 であることから、 $\pi\text{-Al}_8\text{Si}_6\text{Mg}_3\text{Fe}$ 相 (Hexagonal、 $a = 0.663 \text{ nm}$ 、 $c = 0.794 \text{ nm}$ [32]) であることが考えられる。この $\pi\text{-Al}_8\text{Si}_6\text{Mg}_3\text{Fe}$ 相は、棒状または漢字状である。2 つ目 (Fig. 4.6 の 2) の化合物は、Si および Mg の元素が含まれており、 $\beta\text{-Mg}_2\text{Si}$ 相 (Cubic、 $a = 0.6351 \text{ nm}$ [33]) である。0.5Mg0.1Cu 合金および 0.5Mg0.2Cu 合金では、 $\pi\text{-Al}_8\text{Si}_6\text{Mg}_3\text{Fe}$ 相 (Fig. 4.6 の 4、8) および $\beta\text{-Mg}_2\text{Si}$ 相 (Fig. 4.6 の 3、6) が確認できる。さらに、Cu を含む化合物 (Fig. 4.6 の 5、7) が 0.5Mg0.1Cu 合金および 0.5Mg0.2Cu 合金で存在する。これらの Cu を含む化合物は、 $Q\text{-Al}_4\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_7$ 相 (Hexagonal、 $a = b = 1.039 \text{ nm}$ 、 $c = 0.402 \text{ nm}$ [34]) である。0.5%以上の Cu 添加により、 $\beta\text{-Mg}_2\text{Si}$ 相は観察されず、Fig. 4.6 の 10、14 および 16 で示す $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$ 相 (Tetragonal、 $a = b = 0.607 \text{ nm}$ 、 $c = 0.487 \text{ nm}$ [35]) が形成する。また、Fig. 4.7 に示す XRD による相同定は、Table 4.6 示す EDX 分析結果と一致している。0.5Mg x Cu 合金で、 $\pi\text{-Al}_8\text{Si}_6\text{Mg}_3\text{Fe}$ 相、 $Q\text{-Al}_4\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_7$ 相および $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$ 相の大きさは、ほぼ同じであり、0.5Mg0Cu 合金、0.5Mg0.1Cu 合金および 0.5Mg0.2Cu 合金の $\beta\text{-Mg}_2\text{Si}$ 相は、これらの相より小さい。しかし、Fig. 4.5 および Fig. 4.7 に示すように、0.5Mg0.1Cu 合金、0.5Mg0.2Cu 合金、0.5Mg0.5Cu 合金、0.5Mg1.0Cu 合金および 0.5Mg1.5Cu 合金の Cu 系化合物 ($Q\text{-Al}_4\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_7$ 相および $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$ 相) の面積率は、それぞれ 0.02%、0.07%、0.15%、0.52% および 0.95% であり、Cu 添加量の増加に伴い増加する。

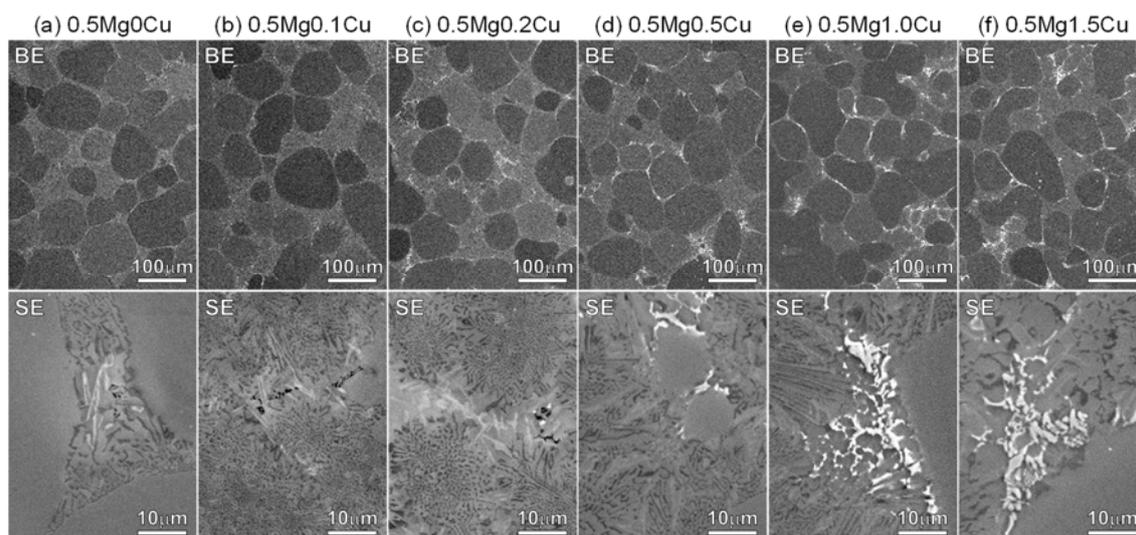


Fig. 4.5 Backscattered electron (BE) and secondary electron (SE) images of the peak-aged (a) 0.5Mg0Cu, (b) 0.5Mg0.1Cu, (c) 0.5Mg0.2Cu, (d) 0.5Mg0.5Cu, (e) 0.5Mg1.0Cu, (f) 0.5Mg1.5Cu alloys.

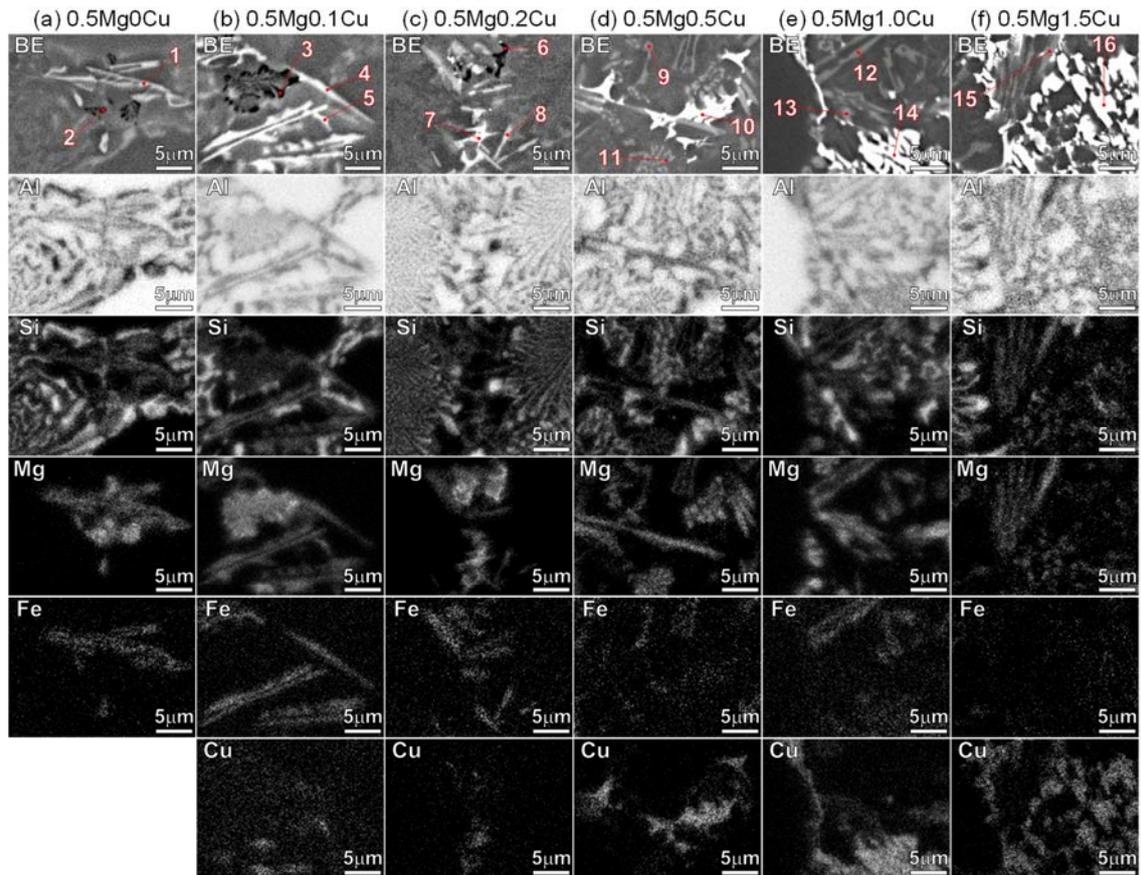


Fig. 4.6 BE images and EDX elemental maps of Al, Si, Mg, Fe and Cu of the peak-aged **(a)** 0.5Mg0Cu, **(b)** 0.5Mg0.1Cu, **(c)** 0.5Mg0.2Cu, **(d)** 0.5Mg0.5Cu, **(e)** 0.5Mg1.0Cu, **(f)** 0.5Mg1.5Cu alloys. Note that marked points in the BE images are locations where EDX point analysis was done.

Table 4.6 EDX results of chemical compositions measured from different points indicated in **Fig. 4.6** [at.%].

Alloy	No.	Mg	Al	Si	Fe	Cu
0.5Mg0Cu	1	8.7 ± 0.6	69.20 ± 1.3	19.4 ± 0.3	2.7 ± 0.4	<0.1
	2	17.9 ± 0.2	69.9 ± 0.2	12.1 ± 0.1	<0.1	<0.1
0.5Mg0.1Cu	3	17.1 ± 0.1	72.5 ± 0.2	10.1 ± 0.1	<0.1	0.3 ± 0.1
	4	9.1 ± 0.1	70.0 ± 0.1	17.8 ± 0.1	2.6 ± 0.1	0.5 ± 0.1
	5	13.0 ± 0.1	65.2 ± 0.1	17.9 ± 0.2	<0.1	3.8 ± 0.1
0.5Mg0.2Cu	6	18.3 ± 0.4	68.6 ± 0.4	12.6 ± 0.1	<0.1	0.4 ± 0.1
	7	22.9 ± 0.2	48.4 ± 0.4	22.7 ± 0.3	0.2 ± 0.1	5.7 ± 0.3
0.5Mg0.5Cu	8	8.6 ± 0.1	69.7 ± 0.2	18.3 ± 0.2	2.9 ± 0.1	0.4 ± 0.1
	9	9.1 ± 0.6	70.7 ± 1.1	17.1 ± 0.6	2.2 ± 0.2	0.9 ± 0.2
	10	1.5 ± 0.0	71.9 ± 0.8	2.9 ± 0.2	0.3 ± 0.1	23.3 ± 0.9
0.5Mg1.0Cu	11	13.3 ± 0.2	69.5 ± 0.4	13.3 ± 0.3	<0.1	3.9 ± 0.2
	12	10.9 ± 0.4	66.0 ± 0.6	19.1 ± 0.3	3.3 ± 0.1	0.8 ± 0.1
	13	11.5 ± 0.9	71.7 ± 2.7	13.2 ± 1.4	<0.1	3.6 ± 0.4
0.5Mg1.5Cu	14	0.3 ± 0.1	75.1 ± 1.9	1.4 ± 0.1	0.2 ± 0.0	22.9 ± 1.9
	15	20.9 ± 0.2	51.6 ± 0.3	20.7 ± 0.5	<0.1	6.8 ± 0.7
	16	0.2 ± 0.1	69.0 ± 1.4	1.3 ± 0.1	0.1 ± 0.1	29.4 ± 1.5

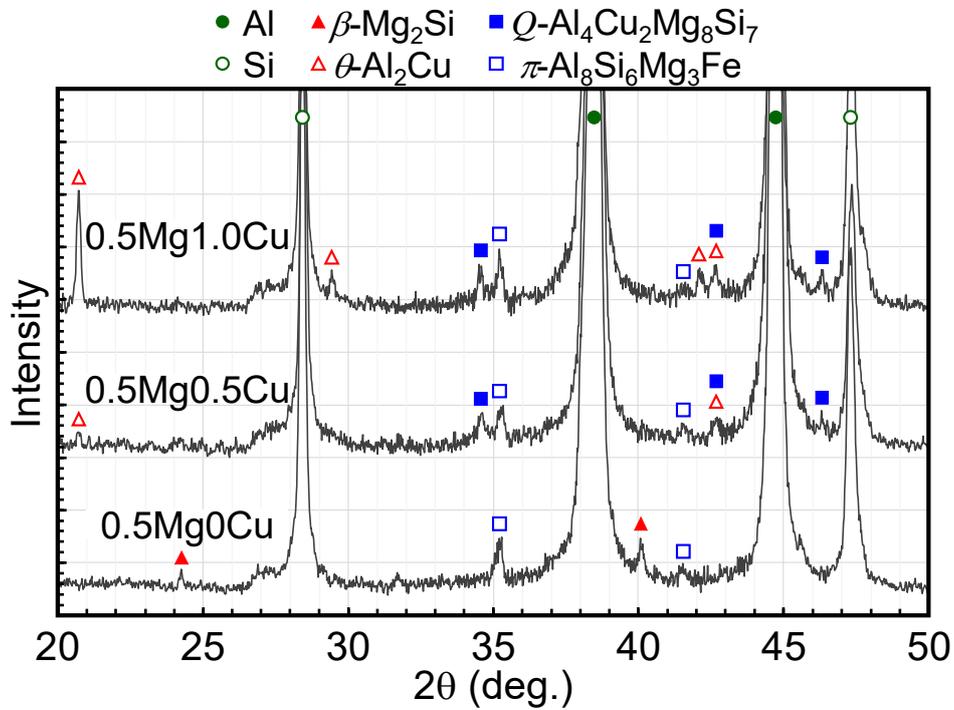


Fig. 4.7 XRD patterns of the peak-aged 0.5Mg0Cu, 0.5Mg0.5Cu and 0.5Mg1.0Cu alloys.

Fig. 4.8 にピーク時効した $x\text{Mg}0.5\text{Cu}$ 合金の BE 像および SE 像、Fig. 4.9 にピーク時効した $x\text{Mg}0.5\text{Cu}$ 合金の BE 像および EDX 元素マップ、Table 4.7 に Fig. 4.9 に示す位置から得られた EDX 点分析結果を示す。Fig. 4.8 の BE 像に示すように、 $0.5\text{Mg}x\text{Cu}$ 合金同様、 $x\text{Mg}0.5\text{Cu}$ 合金も約 $100\ \mu\text{m}$ の粒状化した $\alpha\text{-Al}$ 相および共晶 Si 相と異なるコントラストを有する金属間化合物が存在する。 $0.2\text{Mg}0.5\text{Cu}$ 合金では、4 種類の金属間化合物が存在する。1 つ目 (Fig. 4.9 の 3) は、 $0.2\text{Mg}0.5\text{Cu}$ 合金で最も明るいコントラストを示し、Cu を豊富に含むことから $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$ 相であることを示唆する。2 つ目 (Fig. 4.9 の 4) の化合物は、Si、Mg および Cu の元素が含まれており、 $Q\text{-Al}_4\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_7$ 相であると考えられる。3 つ目 (Fig. 4.9 の 2) の化合物は、Si、Mg および Fe の元素が含むことから、 $\pi\text{-Al}_8\text{Si}_6\text{Mg}_3\text{Fe}$ 相であり、4 つ目 (Fig. 4.9 の 1) の化合物は、Si および Fe の元素が含まれることから、 $\beta\text{-Al}_5\text{SiFe}$ 相であると考えられる。 $0.5\text{Mg}0.5\text{Cu}$ 合金では、 $\beta\text{-Al}_5\text{SiFe}$ 相は観察されず、3 つの異なる化合物が形成されており、これらは最も明るいコントラストを有する $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$ 相、 $Q\text{-Al}_4\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_7$ 相 (Fig. 4.9 の 5)、 $\pi\text{-Al}_8\text{Si}_6\text{Mg}_3\text{Fe}$ 相 (Fig. 4.9 の 6) であることを示唆する。 $0.7\text{Mg}0.5\text{Cu}$ 合金では、これら 3 つの $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$ 相 (Fig. 4.9 の 8)、 $Q\text{-Al}_4\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_7$ 相 (Fig. 4.9 の 9) および $\pi\text{-Al}_8\text{Si}_6\text{Mg}_3\text{Fe}$ 相に加えて、Fig. 4.9 の 7 で示す $\beta\text{-Mg}_2\text{Si}$ 相が形成する。 $1.0\text{Mg}0.5\text{Cu}$ 合金では、 $0.7\text{Mg}0.5\text{Cu}$ 合金同様に、 $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$ 相 (Fig. 4.9 の 12)、 $Q\text{-Al}_4\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_7$ 相 (Fig. 4.9 の 11)、 $\pi\text{-Al}_8\text{Si}_6\text{Mg}_3\text{Fe}$ 相および $\beta\text{-Mg}_2\text{Si}$ 相 (Fig. 4.9 の 10) の 4 つの化合物が存在する。Mg 量を増加させることで、 $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$ 相の割合は減少し、 $Q\text{-Al}_4\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_7$ 相の割合が増加する。この $Q\text{-Al}_4\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_7$ 相の増加に伴い Cu 系化合物 ($\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$ 相および $Q\text{-Al}_4\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_7$ 相) の面積率は増加する傾向にある。さらに Mg 添加量が 0.7% から 1.0% に増加することで、 $\beta\text{-Mg}_2\text{Si}$ 相の面積率は増加する。しかし、 $1.0\text{Mg}0.5\text{Cu}$ 合金の $\beta\text{-Mg}_2\text{Si}$ 相の面積率は 0.49% であり、同様の Mg 添加量である第 3 章の Al-7Si-1.0Mg 合金の 1.22% に対して少ない。また、Fig. 4.8 (d) に示すように、 $1.0\text{Mg}0.5\text{Cu}$ 合金では他合金と比べて、共晶相の金属間化合物の大きさは微細である。

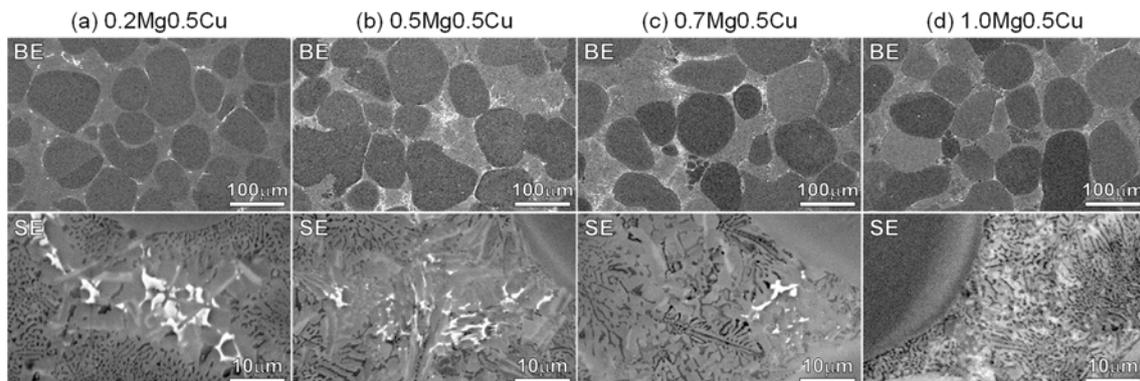


Fig. 4.8 Backscattered electron (BE) and secondary electron (SE) images of the peak-aged (a) $0.2\text{Mg}0.5\text{Cu}$, (b) $0.5\text{Mg}0.5\text{Cu}$, (c) $0.7\text{Mg}0.5\text{Cu}$, (d) $1.0\text{Mg}0.5\text{Cu}$ alloys.

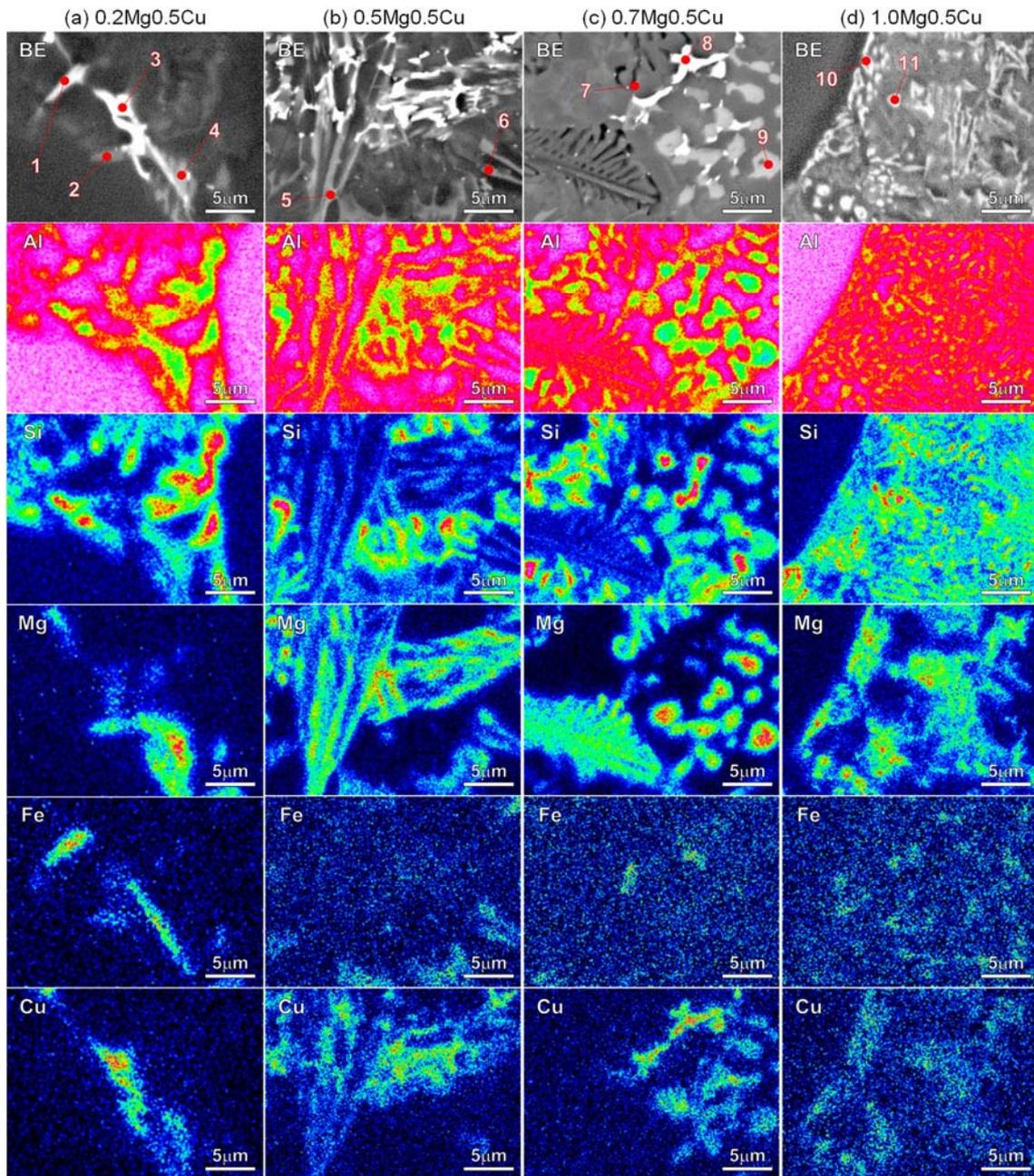


Fig. 4.9 BE images and EDX elemental maps of Al, Si, Mg, Fe and Cu of the peak-aged **(a)** 0.2Mg0.5Cu, **(b)** 0.5Mg0.5Cu, **(c)** 0.7Mg0.5Cu, **(d)** 1.0Mg0.5Cu alloys. Note that marked points in the BE images are locations where EDX point analysis was done.

Table 4.7 EDX results of chemical compositions measured from different points indicated in **Fig. 4.9** [at.%].

Alloy	No.	Mg	Al	Si	Fe	Cu
0.2Mg0.5Cu	1	1.5 ± 0.2	67.4 ± 0.7	20.0 ± 0.6	10.6 ± 0.2	0.4 ± 0.1
	2	12.0 ± 0.0	62.1 ± 0.2	21.7 ± 0.2	3.2 ± 0.1	0.9 ± 0.1
	3	2.8 ± 0.1	72.4 ± 0.5	3.7 ± 0.1	0.6 ± 0.1	20.6 ± 0.6
	4	21.1 ± 0.1	49.4 ± 0.7	22.4 ± 0.6	0.7 ± 0.1	6.6 ± 0.1
0.5Mg0.5Cu	5	13.0 ± 0.2	66.6 ± 0.5	16.0 ± 0.3	<0.1	4.3 ± 0.1
	6	6.6 ± 0.1	78.8 ± 0.3	12.1 ± 0.3	1.7 ± 0.1	0.7 ± 0.1
0.7Mg0.5Cu	7	18.5 ± 1.4	69.2 ± 2.2	11.7 ± 0.9	<0.1	0.6 ± 0.1
	8	0.9 ± 0.1	71.7 ± 0.3	7.4 ± 0.2	0.1 ± 0.1	19.9 ± 0.2
	9	31.4 ± 0.1	32.5 ± 0.2	28.6 ± 0.1	<0.1	7.5 ± 0.2
1.0Mg0.5Cu	10	9.9 ± 0.7	73.1 ± 0.6	16.2 ± 0.1	0.1 ± 0.0	0.7 ± 0.0
	11	10.9 ± 0.2	71.9 ± 0.4	13.8 ± 0.4	0.1 ± 0.0	3.4 ± 0.1
	12	3.2 ± 0.3	80.1 ± 0.5	4.1 ± 0.1	0.2 ± 0.0	12.5 ± 0.9

4.3.4 T5 処理材のナノ組織に及ぼす Cu 添加量の影響

Fig. 4.10 に、0.5Mg0Cu 合金ピーク時効材の (a) 明視野 (Bright-field) 像および (b) 制限視野回折 (SAED: Selected Area Electron Diffraction) 図形を示す。電子線入射方向は、 $001_{\alpha\text{-Al}}$ とした。明視野像は、 $\langle 010 \rangle$ および $\langle 100 \rangle$ 方向に沿ったひずみコントラストを示し、SAED 図形では、白矢印で示すストリークが確認できる。これらは、Cu を含まない合金では針状の β'' 相の形成を示唆する [36, 37]。多くの粒状析出物も分布しており、高分解透過型電子顕微鏡 (HR-TEM: High Resolution TEM) で詳しく調べた。**Fig. 4.10** に粒状析出物の (c) HR-TEM 像および (d) 高速フーリエ変換 (FFT: Fast Fourier Transformation) 図形を示す。**Fig. 4.10** の FFT 図形にも、アルミニウム母相とは異なる回折斑点が認められ、粒子状の析出物も $\langle 001 \rangle$ 方向に伸長した針状 β'' 相であることがわかる [38, 39]。それらの直径 (d)、長さ (l) および数密度 (N_v) は、それぞれ 4.0 ± 0.9 nm、 43 ± 20 nm および $2.5 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ である。

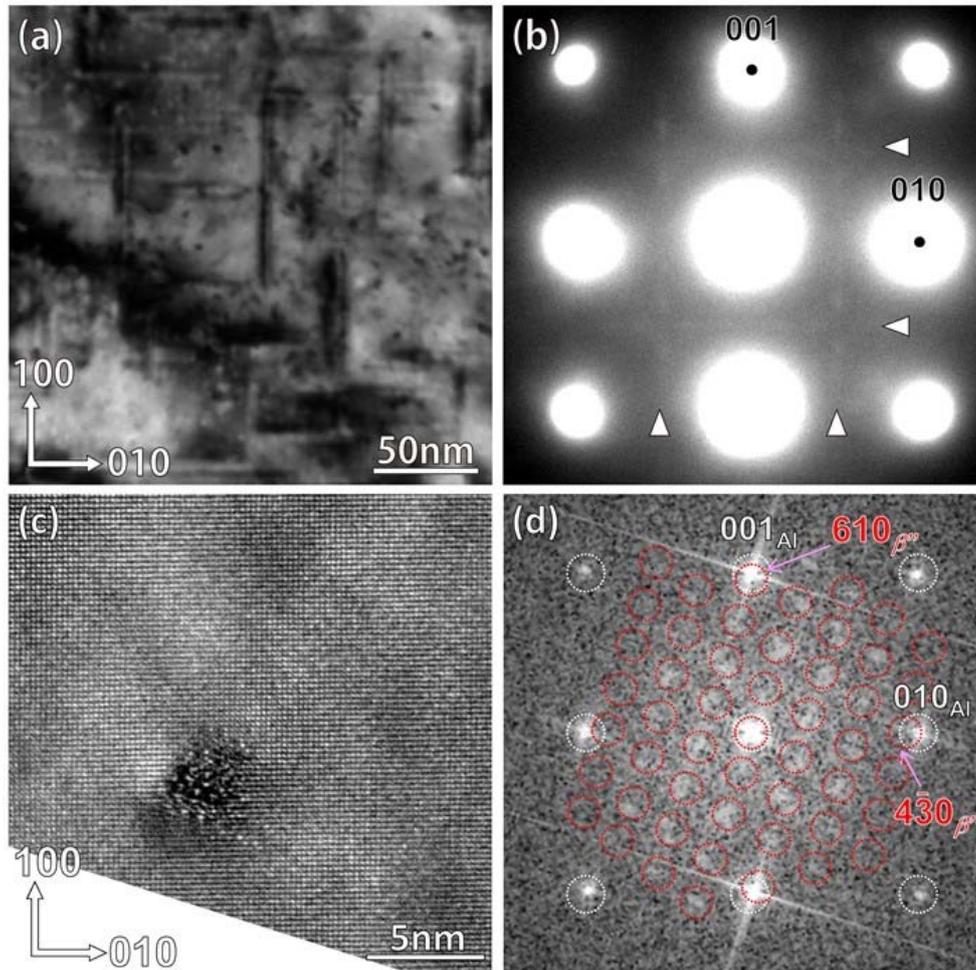


Fig. 4.10 (a) A bright field TEM image and (b) a selected area electron diffraction (SAED) pattern of the peak-aged 0.5Mg0Cu alloy. Note that they were taken from the [001] direction of the α -Al-matrix. (c) A high resolution TEM (HR-TEM) image and the (d) corresponding fast Fourier Transformation (FFT) image obtained from a particle-like precipitates are also given in **Figs. 4.10** (c) and (d).

Fig. 4.11 にピーク時効処理した 0.5Mg0.5Cu 合金の (a) BF 像および (b) SAED 図形を示す。電子線入射方向は、0.5Mg0Cu 合金同様に $001_{\alpha\text{-Al}}$ とした。**Fig. 4.11 (a)** の明視野像内の白矢印で示す針状または板状の析出物が分布しており、**Fig. 4.11 (b)** の SAED 図形では、 $\langle 010 \rangle$ および $\langle 100 \rangle$ 方向に沿って、白矢印で示す回折斑点が認められる。この析出物の HR-TEM 像および FFT 図形を **Fig. 4.11 (c)** および **(d)** に示す。この析出物は、青破線で示すように完全に整合界面を持ち、格子定数は θ' 相の中間相に近い値である [39]。FFT 図形では、白矢印で示す $\langle 100 \rangle$ 方向に沿った回折斑点も確認できる。これらの観察結果は、[41, 42] で報告されているように、0.5Mg0.5Cu 合金の主な強化相が板状の θ' 相であることがわかる。それらの厚さ (t)、 l および N_v は、それぞれ $5.0 \pm 1.0 \text{ nm}$ 、 $68 \pm 30 \text{ nm}$ および $1.1 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ であると推測される。観察される析出物は、板状の θ' 相のみではなく、**Fig. 4.11 (a)** の赤矢印と黄矢印で示す短いラス状および粒子状の析出物も確認できる。これらのラス状析出物 (**Fig. 4.11 (e)**、**(f)**) および粒状析出物 (**Fig. 4.11 (g)**、**(h)**) から HR-TEM 像と FFT 像を取得し、回折斑点を解析したところ、ラス状析出物は Q' 相 [3, 43]、粒状析出物は β'' 相 [38, 39] であった。

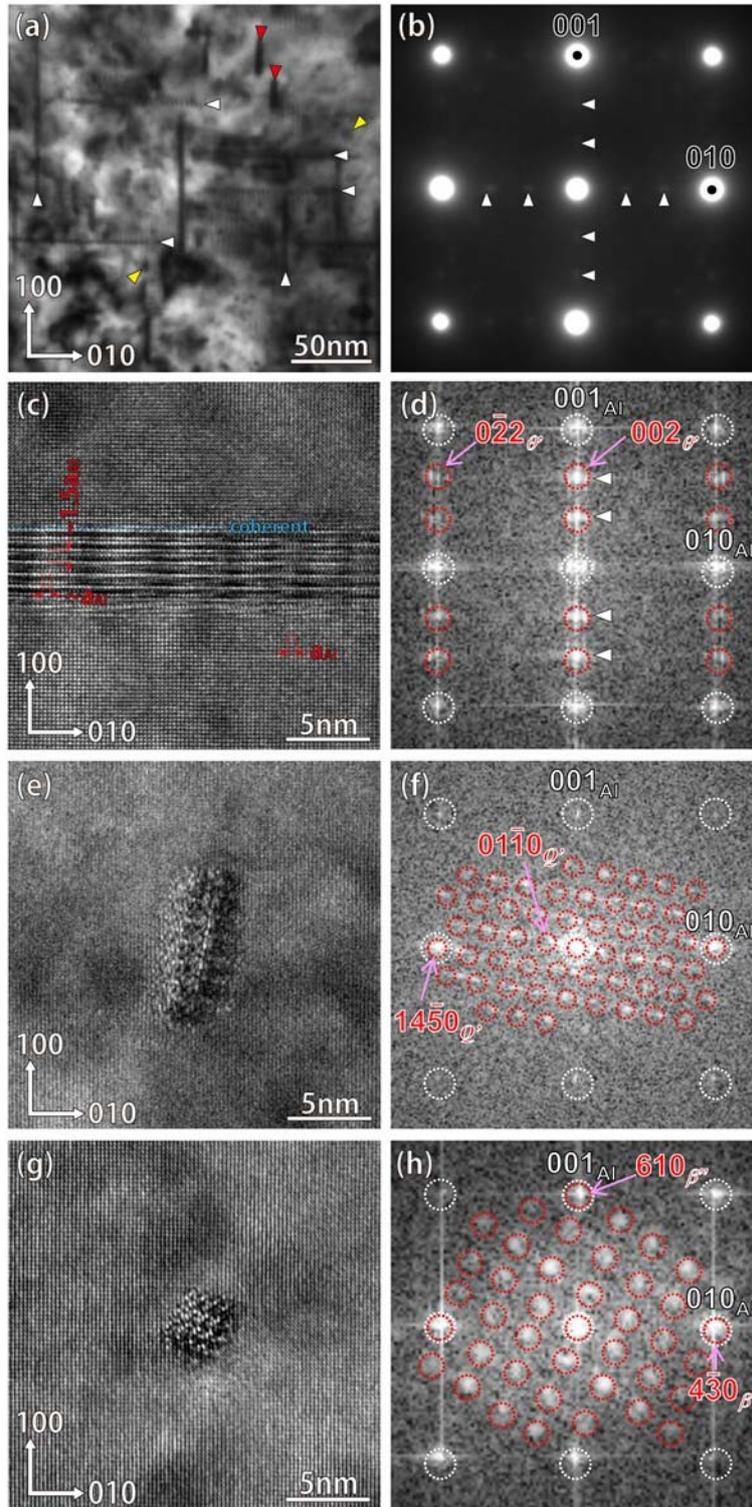


Fig. 4.11 (a) A bright field TEM image and (b) a SAED pattern of the peak-aged 0.5Mg0.5Cu alloy. Note that these images were taken from the [001] direction of the α -Al-matrix. HR-TEM images and the corresponding FFT images obtained from precipitates indicated by white arrow-heads, red arrow-heads, and yellow arrow-heads in Fig. 4.11 (a) are also given in Figs. 4.11 (c-h).

4.3.5 T5 処理材の破壊形態に及ぼす Cu および Mg 添加量の影響

Fig. 4.12 に、ピーク時効した (a) 0.5Mg0Cu、(b) 0.5Mg0.5Cu および (c) 0.5Mg1.0Cu 合金の引張破面の BE 像を示す。高倍率の BE 像からは破壊が共晶相によるものであることが確認できる。また、Cu を含む合金では、図中の赤矢印で示す明るいコントラストの金属間化合物が観察され、これらの化合物の面積率は Cu 添加量の増加に伴い増加する。Fig. 4.13 に (a) 0.5Mg0Cu 合金、(b) 0.5Mg0.5Cu 合金および (c) 0.5Mg1.0Cu 合金の引張破断面近傍の EDX 元素マップを示す。図中の赤矢印に亀裂を示し、全ての合金で π -Al₈Si₆Mg₃Fe 相に亀裂が生じていることが確認でき、さらに Cu を含む合金では、 θ -Al₂Cu 相にも亀裂が生じていた。

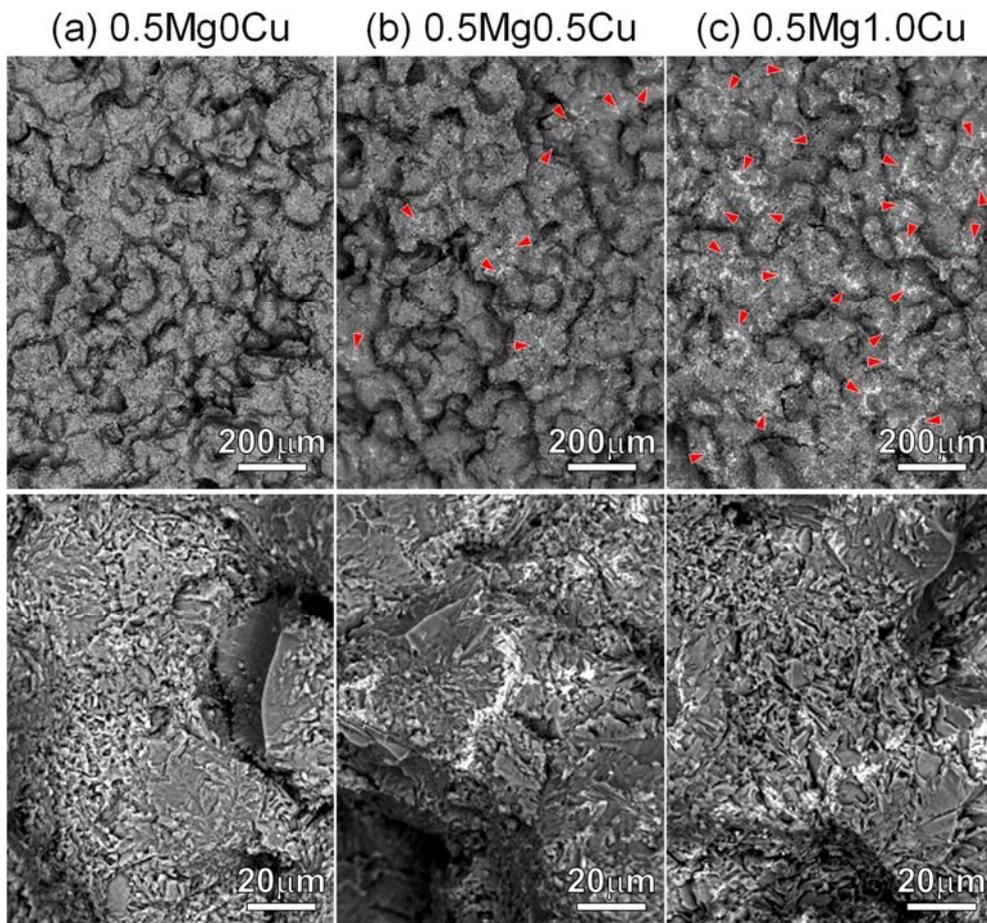


Fig. 4.12 BE images obtained from tensile fracture surfaces of the peak-aged (a) 0.5Mg0Cu, (b) 0.5Mg0.5Cu and (c) 0.5Mg1.0Cu alloys.

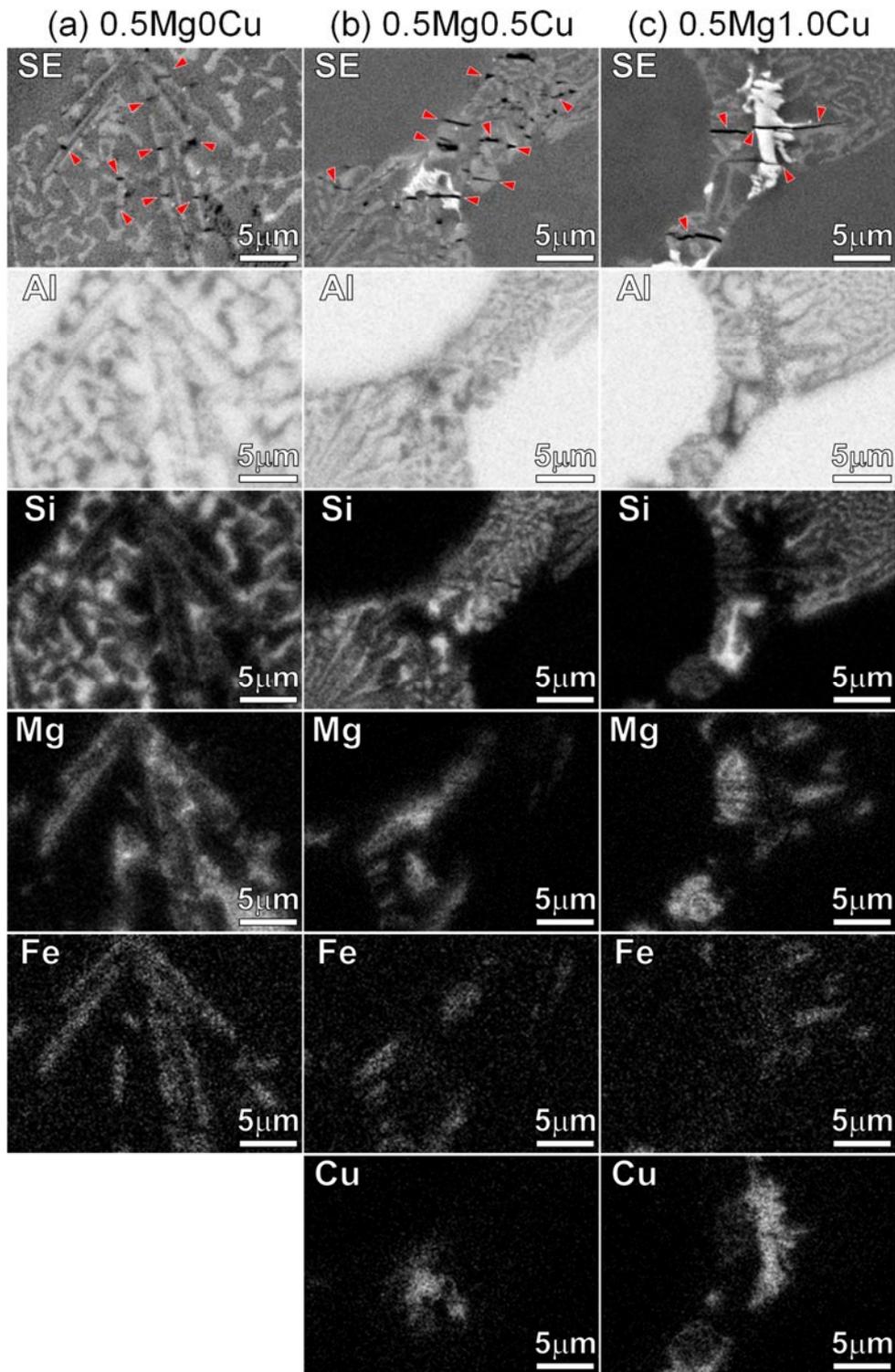


Fig. 4.13 SE images and EDX elemental maps of Al, Si, Mg, Fe and Cu obtained from cross section of near tensile fracture surfaces of the peak-aged (a) 0.5Mg0Cu, (b) 0.5Mg0.5Cu and (c) 0.5Mg1.0Cu alloys.

Fig. 4.14 に、ピーク時効した (a) 0.2Mg0.5Cu 合金および (b) 1.0Mg0.5Cu 合金の引張破面の BE 像、ピーク時効した (c) 0.2Mg0.5Cu 合金および (d) 1.0Mg0.5Cu 合金の引張破断面近傍の SE 像および BE 像を示す。Fig. 4.14 (a, b) に示すように破面は共晶相によるものであることが確認できる。Fig. 4.14 (c, d) では、図中の矢印で示した化合物に亀裂が生じていることが確認でき、これら亀裂が確認できる化合物は、EDX 分析より β -Al₅SiFe 相、 π -Al₈Si₆Mg₃Fe 相、 Q -Al₄Cu₂Mg₈Si₇相および θ -Al₂Cu 相である。

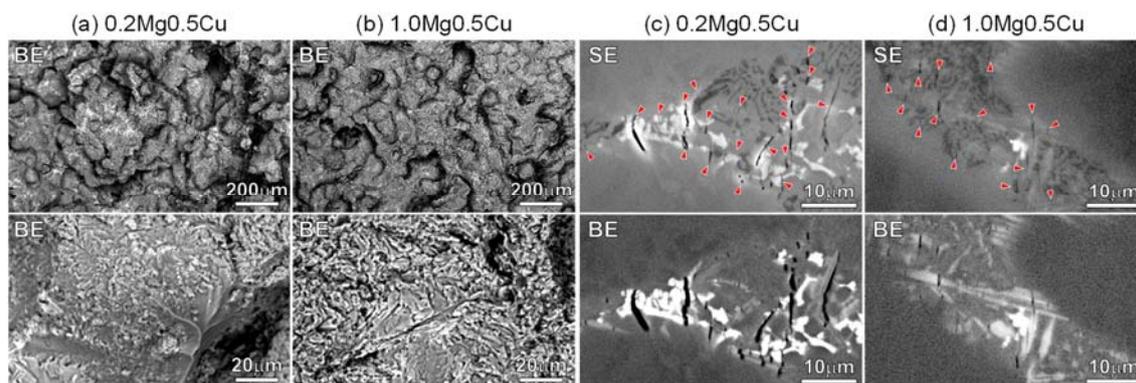


Fig. 4.14 (a, b) BE images obtained from tensile fracture surfaces and (c, d) SE images and BE images obtained from cross section of near tensile fracture surfaces of the peak-aged (a, c) 0.2Mg0.5Cu and (b, d) 1.0Mg0.5Cu alloys.

4.4 考察

4.4.1 品質指標に及ぼす Cu および Mg 添加量の影響

Fig. 4.15 に各鋳造法で作製された Al-(7-10)Si-0.5Mg 合金および Al-(6-10)Si-Cu-Mg 合金 [10, 14, 17, 22, 27, 30, 42, 44-62] T5 処理材および T6 処理材の (a) P.S.と El.および (b) U.T.S.と El.の関係を示す。比較には品質指標 (Q 値) を用いた。 Q 値 ($Q_{P.S.}$ および $Q_{U.T.S.}$) は以下の式で求められる [63]。

$$Q_{P.S.} = P.S. + k \cdot El. \quad (4.1)$$

$$Q_{U.T.S.} = U.T.S. + 150 \cdot \log_{10} El. \quad (4.2)$$

ここで、 $P.S.$ は0.2%耐力、 $El.$ は破断伸び、 $U.T.S.$ は引張強さ、 k は材料定数 (= 50 MPa [63])を示す。種々の $Q_{P.S.}$ および $Q_{U.T.S.}$ も Fig. 4.15 に示す。Al-7Si-0.5Mg 合金および Al-(6-10)Si-Cu-Mg 合金 T5 処理材の場合、 $Q_{P.S.}$ および $Q_{U.T.S.}$ がそれぞれ 600 MPa および 400 MPa を同時に超える報告はない。本研究では、Cu および Mg 添加量がそれぞれ 0.5%以下の合金が優れた引張特性を示し、特に T5 処理した 0.5Mg0.5Cu 合金が最も高い Q 値 ($Q_{P.S.}$ 669 MPa および $Q_{U.T.S.}$ 457 MPa) を示す。この値は、T6 処理した Al-7Si-Mg (ASTM 356) 合金の重力鋳造材 [46, 64, 65] に匹敵する。0.5%を超える Cu または Mg の添加により、強度はさらに向上するが、延性が大幅に低下するため、 $Q_{P.S.}$ および $Q_{U.T.S.}$ は低下する。

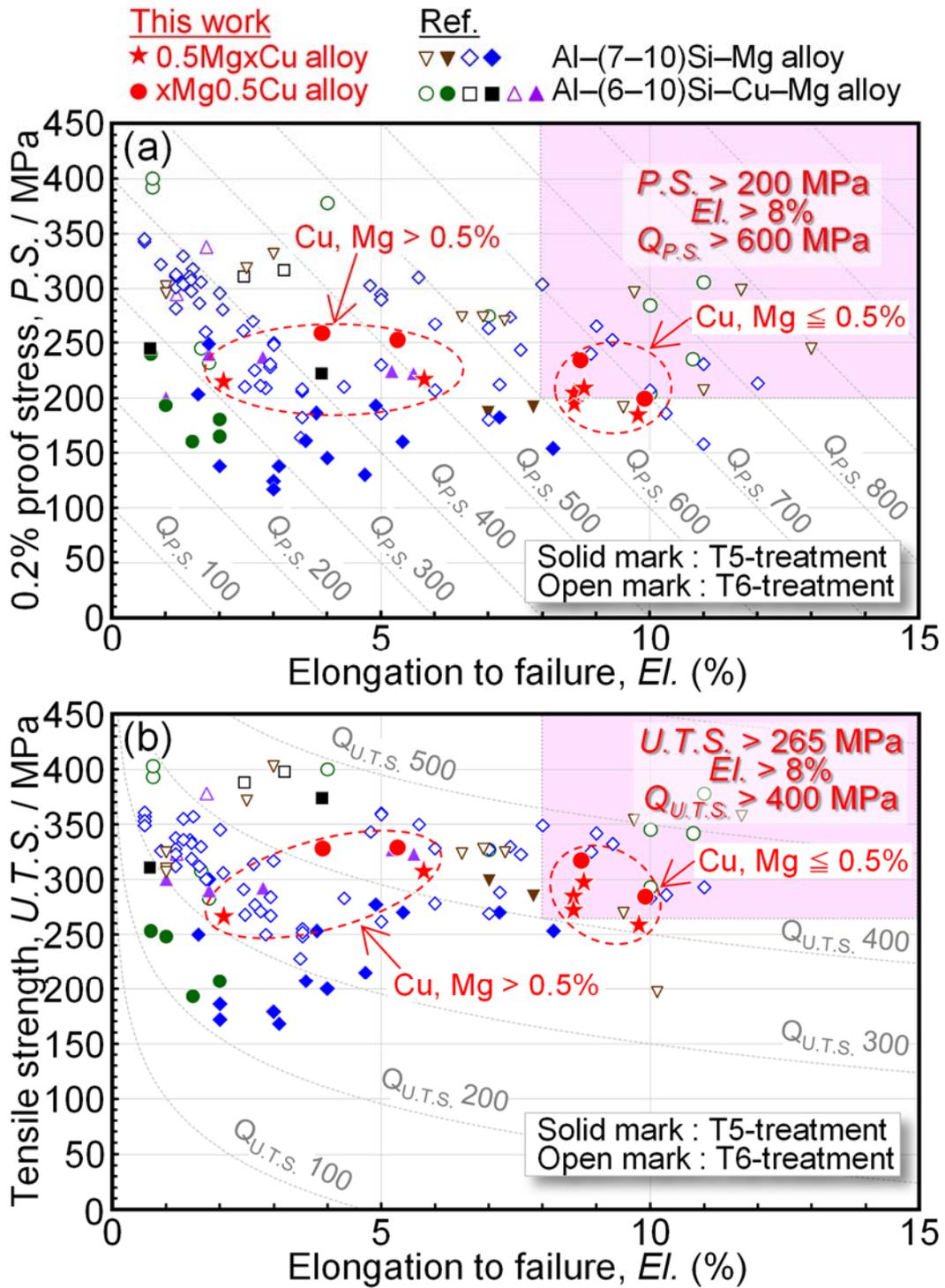


Fig. 4.15 (a) El. and P.S. and (b) El. and U.T.S. of various Al-7Si-Mg (ASTM 356, 357) and Al-(6-10) Si-Cu-Mg alloys produced by gravity-casting, die-casting, and semi-solid casting processing [10, 14, 17, 22, 27, 30, 42, 44-62]. Note that red symbols represent the data obtained in this work.

4.4.2 0.2%耐力に及ぼすマイクロ・ナノ組織因子の影響

T5 処理したセミソリッド鑄造材では析出強化による強度寄与が最も影響する [66, 67]。Cu を含まない 0.5Mg0Cu 合金では、主な強化相は針状の β'' 相であり、Cu の添加により、Cu を含む析出物が形成され、0.5Mg0.5Cu 合金では板状の θ' 相が主な析出物になる。針状 β'' 相は転位によって剪断可能であるのに対し、板状 θ' 相は剪断不可能である [8]。剪断可能な析出物の場合、P.S.への寄与 (σ_{pf}) は以下の式で推測できる [68–70]。

$$\sigma_{pf} = \sigma_{mod} + \sigma_{coh} + \sigma_{ord} \quad (4.3)$$

ここで σ_{mod} は剛性率強化、 σ_{coh} は整合ひずみ強化、 σ_{ord} は規則化強化である。 σ_{mod} 、 σ_{coh} および σ_{ord} は、析出物の大きさ体積率に影響し、以下の式で求められる [68–71]。

$$\sigma_{mod} = 0.0055M(\Delta G)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2V_f}{G}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{r}{b}\right)^{\frac{3m}{2}-1} \quad (4.4)$$

$$\sigma_{coh} = 2.6M(G\varepsilon)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2rV_f}{Gb}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.5)$$

$$\sigma_{ord} = 0.81 \frac{\gamma}{2b} \left(\frac{3\pi V_f}{8}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.6)$$

ここで r は析出物の半径、 V_f は析出物の体積率、 M は配向因子、 ΔG は母相 α -Alと析出物の剪断因子の差分、 b はバーガースベクトル、 m は定数、 γ は析出物の界面エネルギー、 ε は析出物の格子ひずみ、 G は母相 α -Al相の剪断因子である。

一方、剪断不可能な析出物の場合、オロワン機構が支配的であり、P.S.への寄与 (σ_{po}) は以下の式で推測できる [9, 71]。

$$\sigma_{po} = M\tau_{po} \quad (4.7)$$

$$\tau_{po} = \frac{Gb}{2\pi\sqrt{1-\nu}} \left\{ \frac{1}{\left(\frac{3.247}{V_f A N \nu^2}\right)^{\frac{1}{6}} - \left(\frac{0.077 V_f A}{N \nu}\right)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{1.521 V_f}{N \nu A^2}\right)^{\frac{1}{3}}} \right\} \times \ln \left\{ \frac{1.063}{b} \left(\frac{V_f}{N \nu \sqrt{A}}\right)^{\frac{1}{3}} \right\} \quad (4.8)$$

ここで、 τ_{po} はCRSS: Critical Resolved Shear Stress、 ν はポアソン比、 A は析出物の厚さと直径のアスペクト比である。式(4.3–4.8)を用いて、0.5Mg0Cu合金および0.5Mg0.5Cu合金の σ_{pf} および σ_{po} を推定した。Table 4.8に0.5Mg0Cu合金および0.5Mg0.5Cu合金の V_f 、個々の寄与、 σ_{pf} および σ_{po} を示す。0.5Mg0Cu合金の針状の β'' 相の寄与 σ_{pf} および0.5Mg0.5Cu合金の板状析出物 θ' 相の寄与 σ_{po} は、それぞれ111 MPaおよび132 MPaと推定される。さらに0.5Mg0.5Cu合金では、ラス状 Q' 相および針状 β'' 相の析出物も観察されるが、数密度は低く、強度への寄与は少ないと考えられる。したがって、0.5Mg0.5Cu合金では、主に板状析出物の θ' 相により、P.S.が増加したものと考えられる。

Table 4.8 Related microstructural factors and resulting σ_{pf} and σ_{p_0} for the 0.5Mg0Cu and 0.5Mg0.5Cu alloy.

Alloy	V_f (%)	σ_{mod} [MPa]	σ_{coh} [MPa]	σ_{ord} [MPa]	σ_{pf} [MPa]	σ_{p_0} [MPa]
0.5Mg0Cu	0.14	6	89	15	111	–
0.5Mg0.5Cu	2.00	–	–	–	–	132

4.4.3 引張強さおよび延性に及ぼすマイクロ・ナノ組織因子の影響

Cu を含まない 0.5Mg0Cu 合金は良好な 9.8%の El.であり、0.5%の Cu 添加量および Mg 添加量まで~9%の良好な延性維持できる。Cu 系化合物の割合は、Cu 添加量の増加に伴い徐々に増加するが、強化相は剪断不可能な板状 θ 相になり、n 値の向上に効果的である [10, 13, 73]。この高い n 値は、アルミニウム鑄造合金の高い延性に寄与することが報告されている [73, 74]。したがって、Cu 添加量を 0.1%から 0.5%に増加しても、延性を損なうことなく、0.5Mg0.5Cu 合金では良好な 8.8%の El.が得られる。また、Mg 添加量の増加に伴いラス状 Q' 相 [3, 43] および針状 β'' 相 [36, 37] が支配的になり、さらに第 3 章の Cu を含まない合金同様に、Mg 添加量の増加に伴い針状 β'' 相の数密度が増加することを示唆する。しかし、針状 β'' 相は剪断可能な析出物 [8] であり、転位の蓄積には有効的に寄与せず、その結果 n 値は増加しない。したがって、最適な Cu 添加量および Mg 添加量によって得られた良好な n 値と El.によって、0.5Mg0.5Cu 合金では 317 MPa の高い U.T.S.が得られる。また、1.0%以上の Cu 添加は、n 値をさらに向上させる。しかし、Cu 系化合物の割合が大幅に増加する。Fig. 4.12–4.14 で観察されるように、これらの化合物は、亀裂発生の核生成サイトとなる [25, 75]。さらに Mg 添加量の増加に伴う針状 β'' 相の数密度の増加により、母相が強化され El.が低下する。これにより、1.0%以上の Cu および 0.7%以上の Mg を添加した合金は、約 5%以下の乏しい El.となる。

4.5 結言

本研究では、鑄造アルミニウム合金 T5 処理材の高強度・高延性化のために、Al–7Si–Mg–Cu 合金セミソリッド鑄造材の時効硬化特性、引張特性およびマイクロ・ナノ組織に及ぼす Cu 添加量の影響を調べた。その結果、T5 処理した Al–7Si–0.5Mg–0.5Cu 合金は、良好な引張特性 (引張強さ 317 MPa、0.2%耐力 235 MPa および破断伸び 8.7%) が得られる。さらに、良好な Q 値 ($Q_{P.S}$ 669 MPa、 $Q_{U.T.S}$ 457 MPa) が得られ、この値は T6 処理した Al–7Si–Mg 合金鑄造材に匹敵する。本研究より以下の結論を導くことができる。

1. Al–7Si–0.5Mg 合金に Cu を添加する、と Cu 系化合物 (Q -Al₄Cu₂Mg₈Si₇ 相および θ -Al₂Cu 相) が形成され、Cu 添加量の増加に伴い、その面積率も増加する。しかし、セミソリッド鑄造は、Cu 系化合物の粗大化を抑制し、さらに 0.5%の Cu を添加した Al–7Si–0.5Mg–

- 0.5Cu 合金は、0.15%の少ない Cu 系化合物の面積率を維持した。また、Al-7Si-0.5Cu 合金への Mg 添加量の増加により、形成する Cu 系化合物が θ -Al₂Cu 相から Q -Al₄Cu₂Mg₈Si₇ 相に変化し、さらに 0.7%以上の Mg 添加により β -Mg₂Si 相が形成する。
2. Cu を含む Al-7Si-0.5Mg-0.5Cu 合金は、形成する板状析出物の θ' 相が、引張強度および加工硬化指数を向上させるのに効果的であり、1.0%の Cu 添加により引張強さおよび 0.2% 耐力はそれぞれ 306 MPa および 216 MPa に向向上する。さらに Mg 添加量の増加も引張強度の向上に効果的である。
 3. Cu の添加量を 0.1%から 0.5%に増加しても、延性は損なわれることなく、Al-7Si-0.5Mg-0.5Cu 合金では良好な破断伸び 8.8%が得られる。しかし、1.0%以上の Cu を添加した合金では、Cu 系化合物の割合が大幅に増加することで、約 5%以下の乏しい破断伸びを示す。また、Mg 添加量の増加に伴い、延性は低下し、1.0%以上の Mg を添加した合金も、約 5%以下の乏しい破断伸びを示す。

参考文献

- [1] J.G. Kaufman, E.L. Rooy, Aluminum Alloy Castings: Properties, Processes, and Applications, ASM International, Materials Park, OH, 2004.
- [2] W.J. Joost, P.E. Krajewski, Towards magnesium alloys for high-volume automotive applications, *Scr. Mater.* 128 (2017) 107–112. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.07.035>.
- [3] D.J. Chakrabarti, D.E. Laughlin, Phase relations and precipitation in Al-Mg-Si alloys with Cu additions, *Prog. Mater. Sci.* 49 (2004) 389–410. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(03\)00031-8](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(03)00031-8).
- [4] T. Saito, E.A. Mørtzell, S. Wenner, C.D. Marioara, S.J. Andersen, J. Friis, K. Matsuda, R. Holmestad, Atomic structures of precipitates in Al-Mg-Si alloys with small additions of other elements, *Adv. Eng. Mater.* 20 (2018) 1800125. <https://doi.org/10.1002/adem.201800125>.
- [5] C.D. Marioara, S.J. Andersen, T.N. Stene, H. Hasting, J. Walmsley, A.T.J. Van Helvoort, R. Holmestad, The effect of Cu on precipitation in Al-Mg-Si alloys, *Philos. Mag.* 87 (2007) 3385–3413. <https://doi.org/10.1080/14786430701287377>.
- [6] E.A. Mørtzell, F. Qian, C.D. Marioara, Y. Li, Precipitation in an A356 foundry alloy with Cu additions - A transmission electron microscopy study, *J. Alloys Compd.* 785 (2019) 1106–1114. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.229>.
- [7] M. Gazizov, C.D. Marioara, J. Friis, S. Wenner, R. Holmestad, R. Kaibyshev, Precipitation behavior in an Al-Cu-Mg-Si alloy during ageing, *Mater. Sci. Eng.: A* 767 (2019) 138369. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138369>.
- [8] W.J. Poole, X. Wang, D.J. Lloyd, J.D. Embury, The shearable-non-shearable transition in Al-Mg-Si-Cu precipitation hardening alloys: implications on the distribution of slip, work hardening and fracture, *Philos. Mag.* 85 (2005) 3113–3135. <https://doi.org/10.1080/14786430500154935>.
- [9] J.F. Nie, B.C. Muddle, Strengthening of an Al-Cu-Sn alloy by deformation-resistant precipitate plates, *Acta Mater.* 56 (2008) 3490–3501. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.03.028>.
- [10] Y. Zheng, W. Xiao, S. Ge, W. Zhao, S. Hanada, C. Ma, Effects of Cu content and Cu/Mg ratio on the microstructure and mechanical properties of Al-Si-Cu-Mg alloys, *J. Alloys Compd.* 649 (2015) 219–296. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.090>.
- [11] S.K. Shaha, F. Czerwinski, W. Kasprzak, J. Friedman, D.L. Chen, Ageing characteristics and high-temperature tensile properties of Al-Si-Cu-Mg alloys with micro-additions of Cr, Ti, V and Zr, *Mater. Sci. Eng.: A* 652 (2016) 353–364. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.11.049>.
- [12] M. Javidani, D. Larouche, X.G. Chen, Dissolution of Cu/Mg Bearing Intermetallics in Al-Si Foundry Alloys, *Metall. Mater. Trans. A* 47 (2016) 4818–4830. <https://doi.org/10.1007/s11661-016-3669-2>.
- [13] C.H. Cáceres, I.L. Svensson, J.A. Taylor, Strength-ductility behaviour of Al-Si-Cu-Mg casting alloys in T6 temper, *Int. J. Cast Met. Res.* 15 (2003) 531–543. <https://doi.org/10.1080/13640461.2003.11819539>.
- [14] H. Yang, S. Ji, W. Yang, Y. Wang, Z. Fan, Effect of Mg level on the microstructure and mechanical properties of die-cast Al-Si-Cu alloys, *Mater. Sci. Eng.: A* 642 (2015) 340–350. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.07.008>.
- [15] J.Y. Hwang, R. Banerjee, H.W. Doty, M.J. Kaufman, The effect of Mg on the structure and properties of Type 319 aluminum casting alloys, *Acta Mater.* 57 (2009) 1308–1317. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.11.021>.
- [16] R.N. Lumley, I.J. Polmear, P.R. Curtis, Rapid Heat Treatment of Aluminum High-Pressure Diecastings, *Metall. Mater. Trans. A* 40 (2009) 1716–1726. <https://doi.org/10.1007/s11661-009-9836-y>.
- [17] M.T.D. Giovanni, E.A. Mørtzell, T. Saito, S. Akhtar, M.D. Sabatino, Y. Li, E. Cerria, Influence of Cu addition on the heat treatment response of A356 foundry alloy, *Mater. Today Commun.* 19 (2019) 342–348. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.02.013>.
- [18] Y.J. Li, S. Brusethaug, A. Olsen, Influence of Cu on the mechanical properties and precipitation behavior of AlSi7Mg0.5 alloy during aging treatment, *Scr. Mater.* 54 (2006) 99–103. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.08.044>.
- [19] G. Wang, Q. Sun, L. Feng, L. Hui, C. Jing, Influence of Cu content on ageing behavior of AlSiMgCu cast alloys, *Mater. Des.* 28 (2007) 1001–1005. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2005.11.015>.

- [20] X. Dong, S. Amirkhanlou, S. Ji, Formation of strength platform in cast Al–Si–Mg–Cu alloys, *Sci. Rep.* 9 (2019) 9582. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-46134-7>.
- [21] E. Sjölander, S. Seifeddine, The heat treatment of Al–Si–Cu–Mg casting alloys, *J. Mater. Process. Technol.* 210 (2010) 1249–1259. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2010.03.020>.
- [22] E. Sjölander, S. Seifeddine, Artificial ageing of Al–Si–Cu–Mg casting alloys, *Mater. Sci. Eng.: A* 528 (2011) 7402–7409. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.06.036>.
- [23] L. Lasa, J. M. Rodríguez-Ibabe, Evolution of the main intermetallic phases in Al–Si–Cu–Mg casting alloys during solution treatment, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 1343–1355. <https://doi.org/10.1023/B:JMSE.0000013895.72084.c9>.
- [24] F. Stadler, H. Antrekowitsch, W. Fragner, H. Kaufmann, E.R. Pinatel, P.J. Uggowitzer, The effect of main alloying elements on the physical properties of Al–Si foundry alloys, *Mater. Sci. Eng.: A* 560 (2013) 481–491. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.09.093>.
- [25] T. Bogdanoff, L. Lattanzi, M. Merlin, E. Ghassemali, S. Seifeddine, THE influence of copper addition on crack initiation and propagation in an Al–Si–Mg alloy during cyclic testing, *Materialia* 12 (2020) 100787. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100787>.
- [26] E. Rincón, H.F. López, M.M. Cisneros, H. Mancha, M.A. Cisneros, Effect of temperature on the tensile properties of an as-cast aluminum alloy A319, *Mater. Sci. Eng.: A* 452–453 (2007) 682–687. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.11.029>.
- [27] S.G. Shabestari, H. Moemeni, Effect of copper and solidification conditions on the microstructure and mechanical properties of Al–Si–Mg alloys, *J. Mater. Process. Tech.* 153–154 (2004) 193–198. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2004.04.302>.
- [28] C.H. Cáceres, M.B. Djurdjevic, T.J. Stockwell, J.H. Sokolowski, The effect of Cu content on the level of microporosity in Al–Si–Cu–Mg casting alloys, *Scr. Mater.* 40 (1999) 631–637. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(98\)00492-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(98)00492-8).
- [29] Y. Zhang, F.H. Samuel, Effect of Mg on the ageing behaviour of Al–Si–Cu 319 type aluminium casting alloy, *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 4671–4697. <https://doi.org/10.1023/A:1004645928886>.
- [30] E. Cerri, E. Evangelista, S. Spigarelli, P. Cavaliere, F. DeRiccardis, Effects of thermal treatments on microstructure and mechanical properties in a thixocast 319 aluminum alloy, *Mater. Sci. Eng.: A* 284 (2000) 254–260. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)00748-6](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)00748-6).
- [31] P.M. Kelly, A. Jostons, R.G. Blake, J.G. Napier, The determination of foil thickness by scanning transmission electron microscopy, *Phys. Status Solidi* 31 (1975) 771–780. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210310251>.
- [32] G. Gustafsson, T. Thorvaldsson, G.L. Dunlop, The influence of Fe and Cr on the microstructure of cast Al–Si–Mg alloys, *Metall. Trans. A* 17 (1986) 45–52. <https://doi.org/10.1007/BF02644441>.
- [33] N.A. Belov, D.G. Eskin, A.A. Aksenov, Multicomponent Phase Diagrams: Applications for Commercial Aluminum Alloys, Elsevier, 2005 pp.47–82. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044537-3.X5000-8>.
- [34] L. Arnborg, B. Aurivillius, The Crystal Structure of Al(x)Cu₂Mg(12-x)Si₇, (h-AlCuMgSi), *Acta Chem. Scand. A* 34 (1980) 1–5. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.34a-0001>.
- [35] J.M. Silcock, T.J. Heal, H.K. Hardy, Structural Ageing Characteristics of Aluminum-Copper Alloys, *J. Inst. Met.* 82 (1954) 239–248.
- [36] G.A. Edwards, K. Stiller, G.L. Dunlop, M.J. Couper, The precipitation sequence in Al–Mg–Si alloys, *Acta Mater.* 46 (1998) 3893–3904. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00059-7](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00059-7).
- [37] M. Murayama, K. Hono, Pre-precipitate clusters and precipitation processes in Al–Mg–Si alloys, *Acta Mater.* 47 (1999) 1537–1548. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00033-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00033-6).
- [38] H.W. Zandbergen, S.J. Andersen, J. Jansen, Structure determination of Mg₅Si₆ particles in Al by dynamic electron diffraction studies, *Science* 277 (1997) 1221–1225. <https://doi.org/10.1126/science.277.5330.1221>.
- [39] S.J. Andersen, H.W. Zandbergen, J. Jansen, C. Trøholt, U. Tundal, O. Reiso, The crystal structure of the β' phase in Al–Mg–Si alloys, *Acta Mater.* 46 (1998) 3283–3298. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(97\)00493-X](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(97)00493-X).
- [40] L. Gao, K.L.S. Ni, Y. Du, M. Song, The growth mechanisms of θ' precipitate phase in an Al–Cu alloy during aging treatment, *J. Mater. Sci. Tech.* 61 (2021) 25–32. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.05.046>.
- [41] Y.H. Gao, L.F. Cao, J. Kuang, J. T. Pabel, G. Liu, J. Sun, Assembling dual precipitates to improve high-temperature resistance of multi-microalloyed Al–Cu alloys, *J. Alloys Compd.* 822 (2020) 153629. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153629>.
- [42] Y. Zhang, S. Wang, E. Lordan, Y. Wang, Z. Fan, Improve mechanical properties of high pressure die cast Al9Si3Cu alloy via dislocation enhanced precipitation, *J. Alloys Compd.* 785 (2019) 1015–1022. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.278>.
- [43] W. Yang, L. Huang, R. Zhang, M. Wang, Z. Li, Y. Jia, R. Lei, X. Sheng, Electron microscopy studies of the age-hardening behaviors in 6005A alloy and microstructural characterizations of precipitates, *J. Alloys Compd.* 514 (2012) 220–233. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.11.074>.
- [44] A.M. Kliauga, E.A. Vieira, M. Ferrante, The influence of impurity level and tin addition on the ageing heat treatment of the 356 class alloy, *Mater. Sci. Eng.: A* 480 (2008) 5–16. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.07.091>.
- [45] A.M.A. Mohamed, F.H. Samuel, A.M. Samuel, H.W. Doty, S. Valtierra, Influence of Tin addition on the microstructure and mechanical properties of Al–Si–Cu–Mg and Al–Si–Mg casting alloys, *Metall. Mater. Trans. A* 39 (2008) 490–501. <https://doi.org/10.1007/s11661-007-9454-5>.
- [46] A. Kearney, E.L. Rooy, Aluminum Foundry Products, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, vol. 2 (ASM Handbook, ASM International, Materials Park, 1990), pp. 123–151.
- [47] Z. Fan, Semisolid metal processing, *Int. Mater. Rev.* 47 (2002) 49–85. <https://doi.org/10.1179/095066001225001076>.
- [48] D. Emadi, L.V. Whiting, M. Sahoo, J.H. Sokolowski, P. Burke, M. Hart, Optimal heat treatment of A356.2 alloy, *Light Met.* (2003) 983–989.
- [49] T. Din, J. Campbell, High strength aerospace aluminum casting alloys: a comparative study, *Mater. Sci. Tech.* 12 (1996) 644–650. <https://doi.org/10.1179/mst.1996.12.8.644>.
- [50] G. Asghar, L. Peng, P. Fu, L. Yuan, Y. Liu, Role of Mg₂Si precipitates size in determining the ductility of A357 cast alloy, *Mater. Des.* 186 (2020) 108280. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108280>.
- [51] P. Ouellet, F.H. Samuel, Effect of Mg on the ageing behaviour of Al–Si–Cu 319 type aluminium casting alloys, *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 4671–4697. <https://doi.org/10.1023/A:1004645928886>.
- [52] X. Zhang, K. Ahmmed, M. Wang, H. Hu, Influence of aging temperatures and times on mechanical properties of vacuum high pressure die cast aluminum alloy A356, *Adv. Mater. Res.* 445 (2012) 277–282. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.445.277>.

- [53] A. Niklas, A.I. Fernández-Calvo, A. Bakedano, S. Orden, M. da Silva, E. Nogués, E. Roset, A new secondary AlSi10MnMg (Fe) Alloy suitable for manufacturing of ductile aluminium parts by vacuum assisted high pressure die casting technology, *Metall. Ital.* 6 (2016) 17–20.
- [54] G. Timelli, O. Lohne, L. Arnberg, H.I. Laukli, Effect of solution heat treatments on the microstructure and mechanical properties of a die-cast AlSi7MgMn alloy, *Metall. Mater. Trans. A* 39 (2008) 1747–1758. <https://doi.org/10.1007/s11661-008-9527-0>.
- [55] X. Dong, X. Zhu, S. Ji, Effect of super vacuum assisted high pressure die casting on the repeatability of mechanical properties of Al–Si–Mg–Mn die-cast alloys, *J. Mater. Process. Technol.* 266 (2019) 105–113. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2018.10.030>.
- [56] Y. Zou, H. Hu, P. Cheng, Y.-L. Chu, Effect of salt solution corrosion on tensile properties of vacuum high pressure die cast A356 alloy subjected to heat treatment, *Light Met.* (2014) 293–296.
- [57] R. Lumley, The development of high strength and ductility in high-pressure die-cast Al–Si–Mg alloys from secondary sources, *JOM* 71 (2019) 382–390. <https://doi.org/10.1007/s11837-018-3121-8>.
- [58] A. Niklas, A. Bakedano, S. Orden, M. da Silva, E. Nogués, A.I. Fernández-Calvo, Effect of microstructure and casting defects on the mechanical properties of secondary AlSi10MnMg(Fe) test parts manufactured by vacuum assisted high pressure die casting technology, *Mater. Today: Proc.* 2 (2015) 4931–4938. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.10.059>.
- [59] T. Pabel, G.F. Geier, H. Rockenschaub, M. Hopfinger, Improved mechanical properties of the high pressure die casting alloy AlSi9Cu3(Fe)(Zn) as a result of the combination of natural and artificial ageing, *Int. J. Mat. Res.* (2007) 516–520. <https://doi.org/10.3139/146.101504>.
- [60] P. Cavaliere, E. Cerri, P.Leo, Effect of heat treatments on mechanical properties and damage evolution of thixoformed aluminium alloys, *Mater. Charact.* 55 (2005) 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2005.02.006>.
- [61] S.C. Bergsma, X. Li, M.E. Kassner, Semi-solid thermal transformations in Al–Si alloys: II. The optimized tensile and fatigue properties of semi-solid 357 and modified 319 aluminum alloys. *Mater. Sci. Eng.: A* 297 (2001) 69–77. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01248-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01248-X).
- [62] R.N. Lumley, R.G. Odonnell, D.R. Gunasegaram, M. Givord, Heat treatment of high-pressure die castings, *Metall. Mater. Trans. A* 38 (2007) 2564–2574. <https://doi.org/10.1007/s11661-007-9285-4>.
- [63] T. Din, A.K.M.B. Rashid, J. Campbell, High strength aerospace casting alloys: quality factor assessment, *Mater. Sci. Tech.* 12 (1996) 269–273. <https://doi.org/10.1179/mst.1996.12.3.269>.
- [64] K.T. Kashyap, S. Murali, K.S. Raman, K.S.S. Murthy, Casting and heat treatment variables of Al–7Si–Mg alloy, *Mater. Sci. Technol.* 9 (1993) 189–204. <https://doi.org/10.1179/mst.1993.9.3.189>.
- [65] L. Ceschini, A. Morri, A. Morri, G. Pivetti, Predictive equations of the tensile properties based on alloy hardness and microstructure for an A356 gravity die cast cylinder head, *Mater. Des.* 32 (2011) 1367–1375. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.09.014>.
- [66] K. Yamamoto, M. Takahashi, Y. Kamikubo, Y. Sugiura, S. Iwasawa, T. Nakata, S. Kamado, Influence of process conditions on microstructures and mechanical properties of T5-treated 357 aluminum alloys, *J. Alloys Compd.* 834 (2020) 155133. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155133>.
- [67] K. Yamamoto, M. Takahashi, Y. Kamikubo, Y. Sugiura, S. Iwasawa, T. Nakata, S. Kamado, Effect of Mg content on age-hardening response, tensile properties, and microstructures of a T5-treated thixo-cast hypoeutectic Al–Si alloy, *Mater. Sci. Eng.: 798* (2020) 140089. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140089>.
- [68] A.J. Ardell, Precipitation hardening, *Metall. Trans. A* 16 (1985) 2131–2165. <https://doi.org/10.1007/BF02670416>.
- [69] M. Song, Modeling the hardness and yield strength evolutions of aluminum alloy with rod/needle-shaped precipitates, *Mater. Sci. Eng.: A* 443 (2007) 172–177. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.08.025>.
- [70] K. Ma, H. Wen, T. Hu, T.D. Topping, D. Isheim, D.N. Seidman, E.J. Lavernia, J.M. Schoenung, Mechanical behavior and strengthening mechanisms in ultrafine grain precipitation-strengthened aluminum alloy, *Acta Mater.* 62 (2014) 141–155. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.09.042>.
- [71] M. Yang, H. Chen, A. Orekhov, Q. Lu, X. Lan, K. Li, S. Zhang, M. Song, Y. Kong, D. Schryvers, Y. Du, Quantified contribution of β'' and β' precipitates to the strengthening of an aged Al–Mg–Si alloy, *Mater. Sci. Eng.: A* 774 (2020) 138776. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138776>.
- [72] J. Rakhmonov, K. Liu, L. Pan, F. Breton, X.-G. Chen, Enhanced mechanical properties of high-temperature-resistant Al–Cu cast alloy by microalloying with Mg, *J. Alloys Compd.* 827 (2020) 154305. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154305>.
- [73] Y. Chen, M. Weyland, C.R. Hutchinson, The effect of interrupted aging on the yield strength and uniform elongation of precipitation-hardened Al alloys, *Acta Mater.* 61 (2013) 5877–5894. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.06.036>.
- [74] J.da Costa Teixeira, L.Bourgeois, C.W.Sinclair, C.R.Hutchinson, The effect of shear-resistant, plate-shaped precipitates on the work hardening of Al alloys: Towards a prediction of the strength–elongation correlation, *Acta Mater.* 57 (2009) 6075–6089. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.08.034>.
- [75] Z. Li, N. Limodin, A. Tandjaoui, P. Quaegebeur, J.-F. Witz, D. Balloy, Influence of Fe content on the damage mechanism in A319 aluminum alloy Tensile tests and digital image correlation, *Eng. Fract. Mech.* 183 (2017) 94–108. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2017.05.006>.

第5章 総括

アルミニウム合金は、軽量で安価であることから、輸送機器部材の軽量化を目的とした鉄鋼材料の置換に対して、最も有効的な金属材料であるといえる。また、従来、アルミニウム合金展伸材で製造されてきた部品の一体化を目的として、アルミニウム合金展伸材のように使える高性能アルミニウム合金鋳造材の開発も求められている。アルミニウム合金鋳造材の実用化を進める際には、要求される機械的性質を満たすとともに、部品として組付けを行うために高い寸法精度も同時に要求される。通常、アルミニウム合金鋳造材は溶体化処理を含む熱処理方法 (T6 処理など) で優れた機械的性質を達成しており、溶体化処理レスとなる鋳造まま材や T5 処理材は、得られる機械的性質は低い。しかし、部品の寸法精度や製造時のコストの観点からは、溶体化処理を回避することが望ましい。そこで本研究では、既存 Al-7Si-Mg (wt.%) 合金 (ASTM 356、357 合金) T6 処理材に匹敵する機械的性質を有する溶体化処理レスのアルミニウム合金鋳造材の開発を目的とし、鋳造方法、熱処理条件および合金組成の最適化を行った。以下に、各章にて得た主たる結果を総括する。

第1章では、本研究の背景と鋳造用アルミニウム合金の現状と課題、溶体化処理レスアルミニウム合金鋳造材の高強度・高延性化が必要な理由および本研究の目的を述べた。

第2章では、T5 処理した Al-7Si-0.5Mg-0.01Sr (ASTM 357) 合金のマイクロ・ナノ組織と機械的性質に及ぼす鋳造方法および自然時効の影響を調べた。長時間の自然時効は、人工時効初期の析出速度を低下させ、ピーク時効状態での針状 β'' 析出物の数密度を僅かに減少させる。しかし、長時間の自然時効によってピーク時効処理後には針状 β'' 析出物が微細かつ均一に分散し、良好な強度発現に寄与する。T5 処理材の析出組織に及ぼす鋳造方法の影響は認められないものの、セミソリッド鋳造後には均一に分散した共晶相が形成され、さらに共晶 Si 相および π -Al₈Si₆Mg₃Fe 相が微細になる。このようなマイクロ・ナノ組織の特徴により、セミソリッド鋳造した Al-7Si-0.5Mg-0.01Sr 合金 T5 処理材は、引張強さ 257 MPa、0.2%耐力 184 MPa および破断伸び 9.7%が得られ、重力鋳造法やダイカスト法によって製造された材料よりも強度と延性のバランスに優れることを見出し、さらに自然時効に対するロバスト性が高いことも明らかになった。

第3章では、鋳造アルミニウム合金 T5 処理材の高強度化を目的とし、Al-7Si 合金セミソリッド鋳造材の時効硬化特性、引張特性およびマイクロ・ナノ組織に及ぼす Mg 添加量の影響を調べた。溶体化処理後に人工時効処理を施した T6 処理材とは異なり、T5 処理材では 0.7%を超える Mg 添加でも、Mg 添加量の増加とともに微細な針状 β'' 析出物が高密度に分散し、強度特性が向上することを見出した。さらに、1.0%の Mg 添加は、共晶相の微細化および粗大化合物の形成抑制に有効であり、延性の大幅な低下を防ぐことができる。このようなマイクロ・ナノ組織の特徴により、T5 処理した Al-7Si-1.0Mg-0.01Sr 合金は、高い強度 (引張強さ

303 MPa、0.2%耐力 241 MPa) および適度な延性 (破断伸び 5.1%) を示すことが明らかになった。

第4章では、鋳造アルミニウム合金 T5 処理材の高強度・高延性化を目指し、Al-7Si-Mg 合金セミソリッド鋳造材の時効硬化特性、引張特性およびマイクロ・ナノ組織に及ぼす Cu 添加量の影響を調べた。Cu の添加により板状 θ' 析出物が形成し、Cu 添加量の増加によって大きな人工時効硬化挙動を示し、ピーク時効硬さが増加する。Cu の添加は引張強度および加工硬化能を向上させるのにも効果的であり、さらに Cu を含む合金においても、Mg 添加量の増加は引張強度の向上に有効であった。また、Cu の添加量を 0.1%から 0.5%に増加しても、延性の顕著な劣化はなく、Al-7Si-0.5Mg-0.5Cu 合金では良好な約 9%の破断伸びが得られる。この結果、Al-7Si-0.5Mg-0.5Cu 合金は、高い引張特性 (引張強さ 317 MPa、0.2%耐力 235 MPa、破断伸び 8.7%) を T5 処理だけでも実現できることが明らかになった。

第5章では、本論文で得た結果を要約し、総括とした。

Fig. 5.1 に種々の Al-(5-10)Si-Mg-(Cu) 合金鋳造材 [1-25] および第2-4章の検討合金の (a) 0.2%耐力と破断伸び (b) 引張強さと破断伸びの関係を示す。第1章で述べた通り、これまでに報告された溶体化処理レスとなる鋳造まま材や T5 処理材の引張特性は、T6 処理材に劣る。第2章で最適化した鋳造方法および熱処理条件、第3、4章で最適化した合金組成および T5 処理条件を用いることにより、既存 Al-(5-10)Si-Mg-(Cu) 合金 T6 処理材と同程度の引張特性を得ることができた。特に、Al-7Si-0.5Cu-0.5Mg 合金は、最も優れた引張特性を示し、この強度と延性のバランスは、中強度のアルミニウム合金鍛造材 (6000系 [26]) にも匹敵する値であった。

以上のように、アルミニウム合金鋳造材の製造方法、熱処理条件および合金組成の最適化を行い、T5 処理材の高強度・高延性化を図った。セミソリッド鋳造法は、組織の微細均一化に対して非常に有効であり、また、T5 処理材の組織に及ぼす Mg および Cu 添加の役割を解明し、微細析出物が T5 処理材の高強度・高延性化に重要な役割を果たすことを明らかにした。以上の知見は、軽量化および高品質化が要求される輸送機器部材の鋳造技術に十分寄与できるものと考えられる。

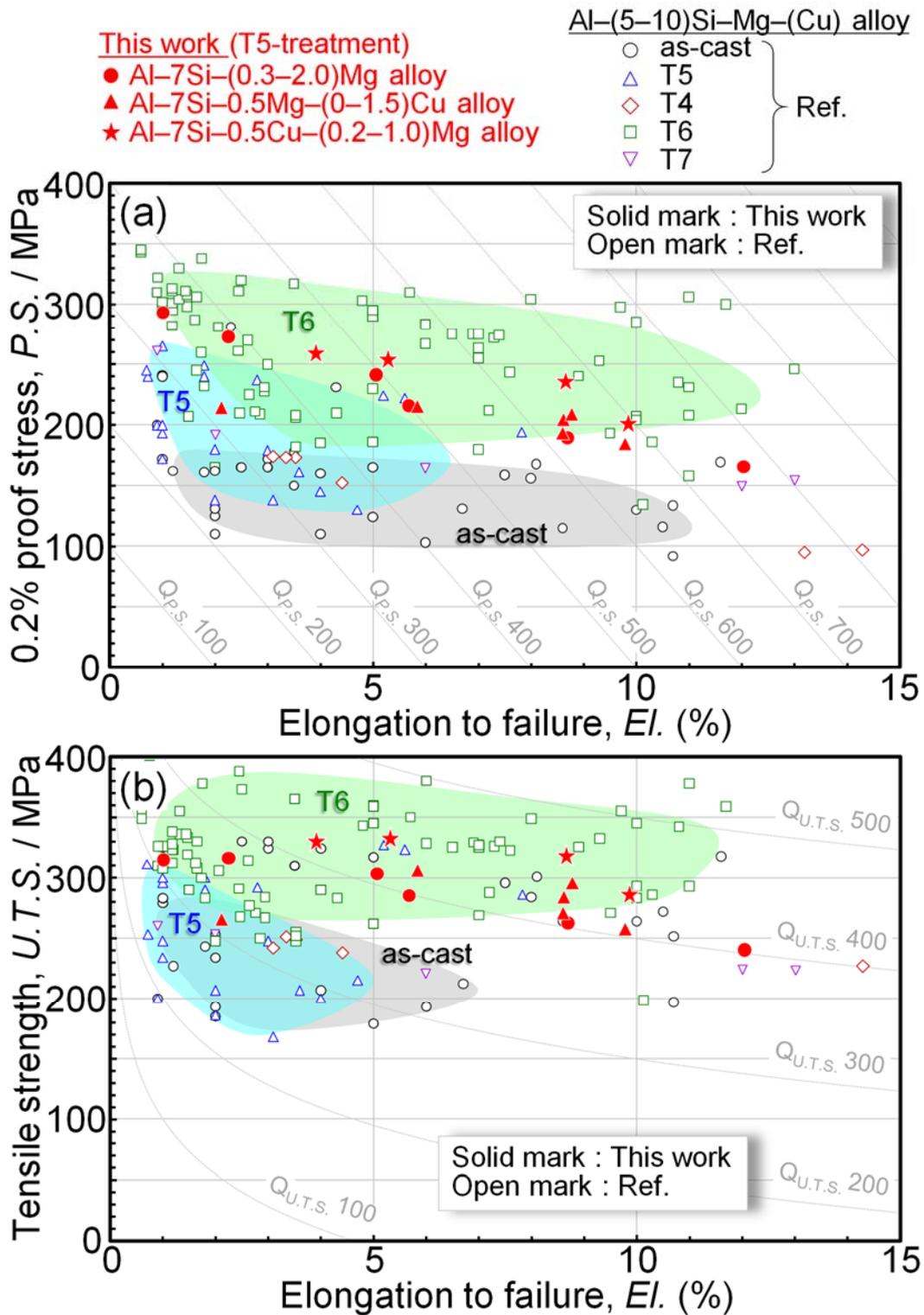


Fig. 5.1 (a) El. and P.S. and (b) El. and U.T.S. of various Al-(5-10)Si-Mg-(Cu) alloys produced by gravity-casting, die-casting, and semi-solid casting processing [1-25]. Note that solid marks represent the data obtained in this work.

参考文献

- [1] H. Yang, S. Ji, W. Yang, Y. Wang, Z. Fan, Effect of Mg level on the microstructure and mechanical properties of die-cast Al–Si–Cu alloys, *Mater. Sci. Eng.: A* 642 (2015) 340–350. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.07.008>.
- [2] M.T.D. Giovanni, E.A. Mørtzell, T. Saito, S. Akhtar, M.D. Sabatino, Y. Li, E. Cerria, Influence of Cu addition on the heat treatment response of A356 foundry alloy, *Mater. Today Commun.* 19 (2019) 342–348. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.02.013>.
- [3] A. Kearney, E.L. Rooy, Aluminum foundry products, properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials, in: *ASM Handbook*, vol. 2, ASM International, Materials Park, 1990, pp. 123–151.
- [4] A. Niklas, A.I. Fernández-Calvo, A. Bakedano, S. Orden, M. da Silva, E. Nogués, E. Roset, A new secondary AlSi10MnMg (Fe) Alloy suitable for manufacturing of ductile Aluminium parts by vacuum assisted high pressure die casting technology, *Metall. Ital.* 108 (2016) 17–20.
- [5] A.M.A. Mohamed, F.H. Samuel, A.M. Samuel, H.W. Doty, S. Valtierra, Influence of Tin addition on the microstructure and mechanical properties of Al–Si–Cu–Mg and Al–Si–Mg casting alloys, *Metall. Mater. Trans. A* 39 (2008) 490–501. <https://doi.org/10.1007/s11661-007-9454-5>.
- [6] D. Emadi, L.V. Whiting, M. Sahoo, J.H. Sokolowski, P. Burke, M. Hart, Optimal heat treatment of A356.2 alloy, *Light Met.* (2003) 983–989.
- [7] S.G. Shabestari, H. Moemeni, Effect of copper and solidification conditions on the microstructure and mechanical properties of Al–Si–Mg alloys, *J. Mater. Process. Technol.* 153–154 (2004) 193–198. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2004.04.302>.
- [8] Y. Zhang, F.H. Samuel, Effect of Mg on the ageing behaviour of Al–Si–Cu 319 type aluminium casting alloy, *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 4671–4697. <https://doi.org/10.1023/A:1004645928886>.
- [9] A. Niklas, A. Bakedano, S. Orden, M. da Silva, E. Nogués, A.I. Fernández-Calvo, Effect of microstructure and casting defects on the mechanical properties of secondary AlSi10MnMg(Fe) test parts manufactured by vacuum assisted high pressure die casting technology, *Mater. Today: Proc.* 2 (2015) 4931–4938. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.10.059>.
- [10] Y. Zou, H. Hu, P. Cheng, Y.-L. Chu, Effect of salt solution corrosion on tensile properties of vacuum high pressure die cast A356 alloy subjected to heat treatment, *Light Met.* (2014) 293–296.
- [11] G. Timelli, O. Lohne, L. Arnberg, H.I. Laukli, Effect of solution heat treatments on the microstructure and mechanical properties of a die-cast AlSi7MgMn alloy, *Metall. Mater. Trans. A* 39 (2008) 1747–1758. <https://doi.org/10.1007/s11661-008-9527-0>.
- [12] X. Dong, X. Zhu, S. Ji, Effect of super vacuum assisted high pressure die casting on the repeatability of mechanical properties of Al–Si–Mg–Mn die-cast alloys, *J. Mater. Process. Technol.* 266 (2019) 105–113. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2018.10.030>.
- [13] Y. Zheng, W. Xiao, S. Ge, W. Zhao, S. Hanada, C. Ma, Effects of Cu content and Cu/Mg ratio on the microstructure and mechanical properties of Al–Si–Cu–Mg alloys, *J. Alloys Compd.* 649 (2015) 219–296. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.090>.
- [14] E. Cerri, E. Evangelista, S. Spigarelli, P. Cavaliere, F. DeRiccardis, Effects of thermal treatments on microstructure and mechanical properties in a thixocast 319 aluminum alloy, *Mater. Sci. Eng.: A* 284 (2000) 254–260. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)00748-6](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)00748-6).
- [15] R.N. Lumley, R.G. Odonnell, D.R. Gunasegaram, M. Givord, Heat treatment of high-pressure die castings, *Metall. Mater. Trans. A* 38 (2007) 2564–2574. <https://doi.org/10.1007/s11661-007-9285-4>.
- [16] T. Pabel, G.F. Geier, H. Rockenschaub, M. Hopfinger, Improved mechanical properties of the high pressure die casting alloy AlSi9Cu3(Fe)(Zn) as a result of the combination of natural and artificial ageing, *Int. J. Mat. Res.* (2007) 516–520. <https://doi.org/10.3139/146.101504>.
- [17] X. Zhang, K. Ahmmed, M. Wang, H. Hu, Influence of aging temperatures and times on mechanical properties of vacuum high pressure die cast aluminum alloy A356, *Adv. Mater. Res.* 445 (2012) 277–282. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.445.277>.
- [18] Q. Cai, C.L. Mendis, I.T.H. Chang, Z. Fan, Microstructure evolution and mechanical properties of new die-cast Al–Si–Mg–Mn alloys, *Mater. Des.* 187 (2020) 108394. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108394>.
- [19] G. Asghar, L. Peng, P. Fu, L. Yuan, Y. Liu, Role of Mg₂Si precipitates size in determining the ductility of A357 cast alloy, *Mater. Des.* 186 (2020) 108280. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108280>.
- [20] D. Bösch, S. Pogatscher, M. Hummel, W. Fragner, P.J. Uggowitzer, M. Göken, H.W. Höppel, Secondary Al–Si–Mg High-pressure Die Casting Alloys with Enhanced Ductility, *Metall. Mater. Trans. A* 46 (2015) 1035–1045. <https://doi.org/10.1007/s11661-014-2700-8>.
- [21] S.C. Bergsma, X. Li, M.E. Kassner, Semi-solid thermal transformations in Al–Si alloys: II. The optimized tensile and fatigue properties of semi-solid 357 and modified 319 aluminum alloys. *Mater. Sci. Eng.: A* 297 (2001) 69–77. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01248-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01248-X).
- [22] T. Din, J. Campbell, High strength aerospace aluminum casting alloys: a comparative study, *Mater. Sci. Tech.* 12 (1996) 644–650. <https://doi.org/10.1179/mst.1996.12.8.644>.
- [23] R. Lumley, The development of high strength and ductility in high-pressure die-cast Al–Si–Mg alloys from secondary sources, *JOM* 71 (2019) 382–390. <https://doi.org/10.1007/s11837-018-3121-8>.
- [24] A.M. Kliauga, E.A. Vieira, M. Ferrante, The influence of impurity level and tin addition on the ageing heat treatment of the 356 class alloy, *Mater. Sci. Eng.: A* 480 (2008) 5–16. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.07.091>.
- [25] Z. Fan, Semisolid metal processing, *Int. Mater. Rev.* 47 (2002) 49–85. <https://doi.org/10.1179/095066001225001076>.
- [26] J.W. Bray, Aluminum Mill and engineered Wrought Products, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, vol. 2, *ASM Handbook*, ASM International, Materials Park, 1990, pp. 29–122.

本研究に関する研究業績一覧

1. 学術論文 (査読付き)

- [1] K. Yamamoto, M. Takahashi, Y. Kamikubo, Y. Sugiura, S. Iwasawa, T. Nakata, S. Kamado, Influence of process conditions on microstructures and mechanical properties of T5-treated 357 aluminum alloys, *J. Alloys Compd.* 834 (2020) 155133. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155133>.
- [2] K. Yamamoto, M. Takahashi, Y. Kamikubo, Y. Sugiura, S. Iwasawa, T. Nakata, S. Kamado, Effect of Mg content on age-hardening response, tensile properties, and microstructures of a T5-treated thixo-cast hypoeutectic Al-Si alloy, *Mater. Sci. Eng.: A* 798 (2020) 140089. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140089>.

2. 特許

- [1] 杉浦泰夫、上久保佳則、高橋正詞、山本健介：「アルミニウム合金の製造方法」、特願 2017-189724、2017年9月29日

3. 国内学会発表 (本人発表のみ)

- [1] 山本健介、高橋正詞、上久保佳則、杉浦泰夫、岩澤秀、岡根利光、小林郁夫、里達夫： “半熔融成形した Al-Si-Mg 合金の機械的性質に及ぼす Cu 添加量の影響”、日本鑄造工学会第 170 回全国講演大会、秋田大学 手形キャンパス、2017 年 9 月 29 日-10 月 2 日
- [2] 山本健介、高橋正詞、上久保佳則、杉浦泰夫、岩澤秀、中田大貴、鎌土重晴：“T5 処理した Al-7%Si 合金半熔融成形材のミクロ組織と機械的性質に及ぼす Mg 量の影響”、軽金属学会第 138 回春期大会、香川大学 幸町北キャンパス、2020 年 5 月 22 日-5 月 24 日

謝辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、常に適切なお指導、ご鞭撻をしてくださいました鎌土重晴教授に感謝の意を表し、厚く御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり、多大なお協力、日頃からお指導、ご助言を賜りました、中田大貴産学融合特任講師に心から感謝申し上げます。

本論文をまとめるにあたり、適切なアドバイスを賜りました、本間智之准教授、南口誠教授、宮下幸雄教授および井原郁夫教授に厚く御礼申し上げます。

株式会社浅沼技研において全面的なお支援を賜りました代表取締役 浅沼進氏、技術顧問 杉浦泰夫氏、研究室長 上久保佳典氏および高橋正詞氏に深く感謝致します。

本研究の遂行および本論文の作成にあたりご支援を賜りました静岡県工業技術研究所 岩澤秀上席研究員に深く感謝致します。

実験装置、試料作製に際し、機械加工全般でご指導、ご協力をいただきました本学工作センター技官 星野英夫氏、吉井一夫氏、佐藤賢太氏および小池孝侑氏に深く感謝いたします。

最後に、公私にわたりお世話になりました、鎌土研究室の皆様に心から感謝いたします。

令和3年 2月 山本 健介