アルミニウム合金ダイカストの表面偏析発生機構

村島 泉*・石川 明*
佐々木英人*・西 直美*

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 49, No. 10 (1999), pp. 487-492

Formation mechanism of surface segregation
in aluminum alloy die castingsIzumi MURASHIMA*, Akira ISHIKAWA*
Hideto SASAKI* and Naomi NISHI*

The effects of casting conditions on segregation of solute elements at die castings surface were investigated and the formation mechanism of segregation at die castings surface is discussed using two kinds of alloys. JIS-ADC10 and Al-4.5 mass% Cu alloy have been cast by laminar flow die casting process. The segregation of solute elements at the surface of die castings were examined by SEM and EPMA technique. In the case of ADC10, the concentration of Si, Cu, Fe and Mg segregated at die casting surface is more than two times in comparison with the average value of ADC10 alloy die castings. The segregation of Cu, Fe and Mg increases with increasing casting pressure and decreasing casting temperature. And segregation of these elements decreases by decreasing shot velocity and intensified pressure time lag. However, segregation of Si is affected by only casting temperature and concentration of Si at die casting surface increased with increasing the casting temperature. It has been revealed that the segregation of Cu at the surface of Al-4.5 mass% Cu alloy die castings is affected with solidification ratio of the surface layer and timing of intensified pressure. The formation of surface segregation can be occurred by the squeeze out of interdendritic solute-enriched liquid into the gap between die casting and mold surface by intensified pressure.

(Received March 3, 1999)

Keywords: surface segregation, high pressure die casting, ADC10, Al-4.5 mass% Cu

1. 緒 言

地球環境問題は年々深刻になりつつあり、リサイクルを考慮あるいは前提とした物作りが不可欠となっている。そのような背景の中、最近では樹脂からアルミニウム合金あるいはマグネシウム合金などの軽合金ダイカストへの材料置換が家電製品、コンピュータなどのケース類、ハウジング類などの外観部品を中心に急激に進んでいる。しかし、ダイカストの表面には、しばしば湯回り不良、湯じわ、湯境などといった主に溶湯の湯流れ性に起因する欠陥が多く発生する。これらの湯流れ性に起因する欠陥ではないが、しばしばダイカスト表面に溶質が濃化した領域、いわゆる逆偏析層が発生することが報告されている^{1),2)}。この鋳肌表面の逆偏析（以降、表面偏析と呼ぶ）も表面欠陥の一つであり、鋳物の耐食性の悪化、美観の低下などの原因になるものと考えられ、ダイカスト製品の鋳肌外観向上やめっき、陽極酸化処理性など表面処理の要求が高まる中で、無視できない欠陥である。しかしこれまで、ダイカストの表面偏析に関する研究報告は少なく、その形成機構は明らかでない。そこで本研究では、表面偏析生成に及ぼす鋳込み温度、鋳造圧力、増圧タイミング等の鋳造条件の影響について調査するとともに、表面偏析の生成機

構について検討した。

2. 実験方法

本実験では、実用合金である JIS-AD10.1 合金と Al-4.5 mass% Cu 合金の 2 種類を用いた。Al-4.5 mass% Cu 合金は、これまで多くの研究者によって扱われ、状態図、ミクロ組織、偏析等に関するデータが多く蓄積されているために表面偏析の生成機構の調査、解析が行いやすいことから実験に供した。両合金の化学組成を Table 1 に示す。AD10.1 合金は市販品を用い、Al-4.5 mass% Cu 合金は純度 99.99 mass% の純 Al と 99.9% の純 Cu を用いて溶製した。

ダイカストした製品は、Fig. 1 に示す幅 50 mm、長さ 160 mm、厚さ 7 mm の矩形状鋳物で、鋳込重量は約 400 g、製品重量（矩形部）は約 200 g である。鋳造機は型締力 882 kN の横型コールドチャンバ式ダイカストマシンを用い、低速充てん法³⁾により鋳造した。Table 2 に合金ごとの鋳造条件を示す。射出速度、鋳造圧力は 3 水準、鋳込み温度は 2 水準である。また、金型キャビティへのアルミニウム合金溶湯の充てん完了後から増圧開始までの時間（以降、増圧タイムラグと呼ぶ）は 3 水準である。

ダイカストの表面層組織の観察は、両合金の実験ともに

* リョービ(株)ダイカスト本部研究部 (〒114-8518 東京都北区豊島 5-2-8)。RYOBI LIMITED, Die Casting Division, Research and Development Department (5-2-8, Toshima, Kita-ku, Tokyo 114-8518)。

Table 1 Chemical composition of die casting alloys (mass%)

	Cu	Si	Mg	Zn	Fe	Mn	Ni	Sn	Al
AD10.1	2.57	9.27	0.22	0.62	0.71	0.19	0.05	0.02	Bal.
Al-4.5Cu	4.52	0.07	—	—	0.01	—	—	—	Bal.

Fig. 1 Appearance of die castings.**Table 2** Die casting condition

	ADC10	Al-4.5 mass%Cu
Die casting machine	882 kN cold chamber type	
Die casting process	laminar flow filling process	
Casting temperature	953, 1023 K	1023 K
Shot velocity	0.16, 0.3, 0.5 m/s	0.16 m/s
Casting pressure	37.2, 74.5 MPa	74.5 MPa
Intensifier time lag	50, 100, 400 ms	

Fig. 1 の斜線部領域について走査型電子顕微鏡 (SEM) および光学顕微鏡を用いて行った。溶質元素の濃度分析は EPMA を用いて測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 ADC10アルミニウム合金ダイカストの表面組織および表面偏析

Fig. 2 に铸造压力74.5 MPa, 溶湯温度1023 K, 増圧タイムラグ50 ms の条件でダイカストした ADC10合金試験片の鋳肌面の SEM 像と EPMA により分析した Al, Si, Cu, Fe, Mg の X 線像を示す。鋳肌面には, α -Al デンドライトはほとんど観察されず, 組成像より明らかなようにファセット状の Si や微細な金属間化合物によりほぼ全面が覆われている。また, EPMA により分析した結果, 鋳肌面には Si, Cu, Fe, Mg の X 線強度が高いことから, これらの溶質元素が濃化していることがわかる。

Table 3 に Fig. 2 で示した ADC10合金の鋳肌面を EPMA で Si, Cu, Fe, Mg について定量分析した結果および鋳肌面を除去して発光分光分析で測定した各元素の平均濃度を示す。また, EPMA で分析した鋳肌面での各元素の濃度を発光分光分析で求めた平均濃度で除した値 (以降, 偏析比と呼ぶ) を示す。ダイカストした試験片の鋳肌面における各元素の溶質濃度は, 各元素の平均濃度の 2 倍以上になっている。特に Cu, Fe, Mg の偏析が著しく, その偏析比は2.1~4.0と高い値を示す。Si は1.5で他の元素に比べて低い。

Fig. 2 SEM image, composition image and X-ray images of ADC10 alloy die castings surface.**Table 3** Solute concentration of die castings surface (C_s), average solute concentration of die castings (C_0) and segregation ratio (C_s/C_0)

		Cu	Si	Mg	Fe
Average concentration		2.6	9.3	0.2	0.7
953 K	concentration	10.1	13.6	0.9	1.5
74.5 MPa	C_s/C_0	3.9	1.5	4.0	2.1

これらの溶質元素の表面偏析は表面層の形成時の凝固条件と压力伝達状況に大きく影響されることが予想される。そこで, Cu, Si, Mg, Fe の偏析比と铸造条件 (铸造压力, 铸込み温度, 射出速度, 増圧タイムラグ) の関係について調査した。**Fig. 3** にそれぞれ铸込み温度953 K, 1023 K での各元素の偏析比と铸造压力の関係を示す。Si 以外の溶質元素の偏析比は, 铸造压力40 MPa までは大きく変化しないが, 74.5 MPa になるといずれも増加する傾向にある。ただし, Si については铸造压力の影響は見られず, ほぼ1.5程度の偏析比である。Cu は铸込み温度に影響され, 铸込み温度の低い方が偏析しやすい。Si は铸造压力には影響されないが, 铸込み温度に影響されて高い方が偏析しやすい傾向にある。他の元素 Fe, Mg は铸造压力, 铸込み温度の影響を受けにくい傾向にあった。

Fig. 4 に Si, Cu, Mg, Fe の偏析比と射出速度の関係を示す。Cu, Fe, Mg の偏析比は射出速度の増加に伴い低下する傾向にあるが, Si の場合は他の元素と傾向が異なり, 射出速度にはほとんど影響されない。

Fig. 5 に, Si, Cu, Fe, Mg の偏析比と増圧タイムラグの関係を示す。Cu, Fe, Mg の各元素は増圧タイムラグ50 ms で

Fig. 3 Effects of casting pressure and casting temperature on segregation ratio of ADC10 die casting surface.

Fig. 4 Effect of shot velocity on segregation ratio of ADC10 die casting surface.

最も偏析比が大きいが、増圧タイムラグが100 msでは低下して各元素とも1前後になるが、その値は400 msになってもほとんど変わらない。しかし、Siの場合は増圧タイムラグが変化してもほとんど変化しない。

以上の結果をもとに、Table 4に各溶質元素の偏析比に及ぼす鑄造条件の影響についてまとめた。その結果Si以外の元素についてはほぼ同様な傾向を示し、鑄造圧が高いほど、射出速度が低いほど、増圧タイムラグが短いほど偏析比は高い傾向にある。

表面偏析は、ダイカスト表面層の凝固途中において、デンドライト間隙等に溶質が濃化した融液がキャビティ内の溶湯に作用する圧力により鑄肌面に押出されて形成されるものと推測されることから²⁾、表面の凝固状態と圧力伝達状況に影響されると考えられる。相互に関連性があるので一概には分類できないが、Table 4の鑄造条件を主に表面層の凝固状態に影響する因子と主に圧力伝達に影響する因子に分けると、

Fig. 5 Effect of intensifier time lag on segregation ratio of ADC10 die casting surface.

Table 4 Effects of casting conditions on segregation coefficient of solute elements

	Si	Cu	Mg	Fe
Casting temperature	↑	↓	→	↓
Shot velocity	→	↓	↓	↓
Casting pressure	→	↑	↑	↑
Intensifier time lag	→	↓	↓	↓

Increasing: ↑, Decreasing: ↓, No influence: →

鑄込み温度、射出速度（充てん過程での溶湯温度低下を考えた場合）は温度にかかわる因子であることから前者に、また鑄造圧力、増圧タイムラグは圧力にかかわる因子であることから後者に対応すると考えられる。鑄込み温度が高い場合および充てん時間が短い場合、ダイカスト表面の凝固が抑制され、増圧が作用した時点での溶質の濃化が少なくなるために表面偏析比が小さくなるものと考えられる。鑄造圧が高いと、表面に融液が移動するための駆動力が大きくなり偏析しやすくなる。増圧タイムラグは表面層の凝固状態とのバランスで偏析を大きくしたり、逆に抑制することになる。本実験の場合、増圧タイムラグが100 ms以降で偏析比が変化していないことから、表面層の凝固は100 ms以内で完了していることが推測され、50 msでの偏析が大きいものと考えられる。増圧タイムラグと表面層の凝固バランスについては3.2で詳細に検討する。

Siが他の元素に比較して傾向が異なる点については、次のような理由によるものと考えられる。ADC10合金はSiを7.5～9.5 mass%添加した合金で、本実験に供した合金もTable 1に示したように9.27 mass%のSiを含んでおり、共晶組成に非常に近い値である。したがって固相率が0.2程度でも共晶組成に達し、表面層の凝固初期段階の鑄造圧力により溶湯-金型間に押出されると推測される。したがって、Table 4に示されるように鑄造条件の影響を受けにくいものと考えられる。

以上のことから、ダイカストの表面偏析は、表面層の形成

Fig. 6 SEM images and composition images of Al-4.5 mass%Cu alloy die casting surface.

Fig. 7 Effect of intensifier time lag on extrusion area fraction.

時の凝固条件と圧力伝達状況に大きく影響されることがわかった。そこで、表面偏析と凝固条件、圧力伝達状況の関係について定量的に把握し、偏析発生機構を解明するために Al-4.5 mass%Cu 合金をダイカストした。

3.2 Al-4.5 mass%Cu 合金ダイカストの表面偏析

Fig. 6 に铸込み温度 1023 K、铸造圧力 74.5 MPa で一定とし、増圧タイムラグを 50 ms、100 ms、400 ms の 3 水準に変化させてダイカストした Al-4.5 mass%Cu 合金铸物の铸肌面の SEM 像と組成像を示す。増圧タイムラグ 50 ms の铸肌面は、SEM 像によると凹凸の少ない平坦部と、デンドライトの突起である微細な凹凸部分から構成される。また、組成像によると平坦部には α -Al 領域と Al-CuAl₂ 共晶領域が観察され

Fig. 8 SEM image, composition image and X-ray images of cross section of Al-4.5 mass%Cu alloy die castings.

る。増圧タイムラグ 100 ms の铸肌面にも平坦部と凹凸部が観察されるが、平坦部はほとんどが Al-CuAl₂ 共晶領域で構成されている。増圧タイムラグ 400 ms では平坦部が観察されず、ほぼ全面が凹凸部で構成されている。これらより、平坦部は表面層の残留融液が増圧によって铸肌面に押出されてきた Cu 濃度の高い領域であり、凹凸部は増圧前に形成されていた铸肌表面であるものと判断される。

Fig. 7 に铸肌面に占める平坦部の割合と増圧タイムラグの関係を示す。平坦部割合は、試験片中央部の 3 mm 四方の範囲を SEM 観察して平坦部と確認された領域の面積を観察面積 9 mm² で除した値で示した。平坦部の面積率は増圧タイムラグが 50 ms では約 0.2 であるが、100 ms では 0.025 と急激に少なくなり、400 ms ではほとんど観察されない。

これらより、平坦部は表面偏析により形成された領域であり、増圧タイムラグが短い場合には表面層が固液共存状態であるために溶質濃化融液が増圧によって表面に押出される。しかし、増圧タイムラグが長くなると増圧開始前に表面層がほぼ凝固完了するため、溶質濃化融液が铸肌面に押出されにくくなり平坦部が減少したものと考えられる。

Fig. 8 に平坦部における凝固方向に垂直に表面層の断面を EPMA により観察した結果を示す。矢印で示したように铸物内部から表面偏析部に向かって融液が移動したと思われるチャンネル部が確認される。Cu の濃化した融液がこのようなチャンネル部を通じて铸肌面に押出されたとすると、増圧時における表面層の凝固進行状態によって押出される融液の Cu 濃度が異なることになる。そこで、铸肌面の Cu 濃度の調査を行った。

Fig. 9 に EPMA により調査した凹凸部および平坦部の Cu 濃度に及ぼす増圧タイムラグの影響を示す。凹凸部の Cu 濃度はいずれの増圧タイムラグにおいてもほぼ 12 mass% で一定であった。一方、平坦部での平均の Cu 濃度は、増圧タイムラグが 50 ms で 22 mass%、100 ms で 28% であり、増圧タイムラグが長い、すなわち増圧時での表面層の凝固が進ん

Fig. 9 Effect of intensifier time lag on Cu concentration in exudation area and dendrite area at die casting surface.

Fig. 10 Calculation results of cooling curve and solid fraction of Al-4.5 mass%Cu alloy die casting surface layer.

だ方が、押出された融液の Cu 濃度が高いことが確認できた。

さらに、これらの関係について定量的な考察を行う。鋳肌面近傍の二次デンドライトアームスペーシング（以後 DAS II と呼ぶ）より各増圧タイムラグでの表面層の冷却速度を推定し、増圧開始における表面層の固相率を推定した。キャビティ内に充てんされたときの溶湯温度の実測は難しいが、岩堀ら⁵⁾、西ら⁶⁾はキャビティ内の溶湯温度が射出スリーブ内での冷却のために固液共存領域あるいは液相線近くまで温度低下していることを報告している。そこで、ここではキャビティ内に到達した溶湯は液相線近傍の温度であるものとして計算を行った。

Al-4.5 mass%Cu 合金の DAS II (d) と冷却速度 (V_a) の間には式(1)の関係があることが知られている⁴⁾。

Fig. 11 Relation between Cu concentration in liquid and time after filling die.

$$d = 49 V_a^{-0.39} \quad (1)$$

鋳肌面から50~100 μm の位置での DAS II の平均値を求めると約5.8 μm であった。これを表面層の代表値と見なして式(1)に代入し、表面層の冷却速度を求めると267 K/s となる。そこで、先に述べたように金型キャビティ内に充てん完了後の溶湯温度が液相線温度であると仮定し、また固液共存領域での冷却速度が一定と見なして求めた時間-温度変化および時間-固相率変化を Fig. 10 に示す。温度降下に伴う固相率の変化は Al-Cu 二元合金状態図⁷⁾からこの法則を用いて求めた。また、Fig. 10 には金型キャビティ内に線径0.1 mm の K 熱電対を型分割面から挿入して実測した冷却曲線も示した。なお、熱接点が鋳ぐるまれていた位置を鋳造後に確認したところ鋳肌面から約150 μm の位置であった。実測した冷却曲線は応答性が悪いので充てん完了直後の温度が把握できていないが、キャビティ内の溶湯温度は充てん完了後約100 ms で最高温度約900 K を示したのちに DAS II から求めた冷却速度とほぼ同程度の速度で降下する。最高到達温度が液相線温度近い温度であることと、温度がほぼ直線的に低下することから、先に設定した仮定はほぼ妥当であるものと判断される。

Fig. 10 より増圧開始時点での表面層の固相率を求めると、増圧タイムラグ50 ms で0.61、100 ms で0.76、400 ms では1 となる。そこで、ダイカストの場合には充てん速度が速いことから、凝固開始する時点での溶湯流動が激しいと考えられ、完全混合モデルを適用して Scheil の式⁸⁾に充てん完了からの時間に応じた固相率を代入して表面層の残留液相中の Cu 濃度を求めた。Fig. 11 に表面層の凝固開始からの時間と Cu 濃度の関係および Fig. 9 で示した EPMA により分析した平坦部の平均 Cu 濃度を示す。平坦部の Cu 濃度は Scheil の式から計算した Cu 濃度に比べて2倍程度大きな値である。このことは、増圧開始時点から遅れて残留融液が鋳肌面に押出されることを意味するものと考えられる。つまり、最表面の凝固は、DAS II より冷却速度を求めた領域（鋳肌面から50~100 μm 程度内側）より速く凝固し、増圧により残留融液がその最表面の凝固層を突破り押出されると考えられ

Fig. 12 Schematic drawing of intensifier time lag and surface layer solidification.

る。その最表面層を通過するための圧力が確保されるまでの間にさらにCuの濃化が生じるものと考えられる。ちなみに、EPMAの分析値から逆算したタイムラグを求め、圧力波形を元に押出される時点での鋳造圧力は増圧タイムラグ50 ms, 100 ms ともにはば50 MPa 程度であることがわかった。

以上の結果、ダイカストの鋳肌面への表面偏析は、表面層形成時に溶質元素が濃化した融液が増圧により鋳肌面に押出されて形成されることが明らかになった。以下にその形成機構について詳細に述べる。

3.3 ダイカストにおける表面偏析の生成機構

ダイカストの表面偏析の形成機構を Fig. 12に示す模式図を用いて検討する。金型内に充てんされた溶湯は、金型壁と接して冷却されて凝固を開始する。凝固の進行とともに表面層の固相率が増加し、正偏析により溶質元素がデンドライト間げきや結晶間の残留融液相内に濃化する。また、同時に鋳物と金型の間には凝固収縮に伴いエアギャップが発生する。最表面が完全に凝固する以前か、または凝固層が比較的に薄い場合には、増圧が作用することにより、デンドライト間げきや結晶間の溶質濃化融液が金型と鋳物間のエアキャップに押出される。しかし、表面凝固層がある程度の厚みを持つようになると、増圧が作用しても内部の溶質濃化融液が押出されるチャンネルが閉塞し、表面への偏析が起きなくなると考えられる。Adams⁹⁾は、鋳物表面の偏析はデンドライトのチャンネルを通じて、濃化融液が表面張力や大気圧力、溶湯静圧などの作用で生じると述べている。また、Trapied¹⁰⁾は半連続鋳造鋳物の表面偏析について研究し、低融点の共晶液相が溶湯静圧で押出されて表面に偏析が生じると報告している。さらに、大中ら¹¹⁾はAl-4.5 mass%Cu合金を用いて、凝固途中での鋳物表面観察を詳細に行い、表面偏析機構について考察している。そして、鋳物-鋳型間にエアギャップが生じる時点で、凝固層の固相率が0.85~0.87以下であればデンドライト間隙の溶質濃化融液相が溶湯静圧によって鋳物表面に押出されること、また固相率が0.85~0.87以下のときに鋳物内部の凝固収縮力が大きくなると表面に押出された液相が再び内部に吸引されることなどを明らかにした。本研究の場合も、基本的には大中らの表面偏析機構と同様である。ただ

し、EPMAによる分析結果から、表面に押出された時点の表面層の固相率は0.85~0.9の範囲と推定され、より高固相率側で融液が移動しているものと考えられる。これは本実験が高圧鋳造で、溶湯に作用する圧力が大中ら¹¹⁾の重力鋳造に比べて著しく大きいために高固相率での移動が可能であったものとする。

以上のようにAl-4.5 mass%Cu合金を用いてダイカストの表面偏析機構について検討した結果、溶質濃化融液はダイカストの表面層の固相率がかなり高くなってもダイカスト表面に押出されることがわかった。本実験では単純な矩形ダイカストの平面部での偏析について検討したが、実製品では複雑な形状をしており、特に製品の角、隅部などの熱が収れしやすい場所では凝固が遅れるため、表面偏析しやすくなることが考えられる。その対策方法としては、

- ① 内部冷却、外部冷却により金型の過熱を防止し、ダイカスト表面層の凝固を促進する。
- ② 鋳造圧力（増圧）をできる限り小さく抑え、融液を表面に押出す駆動力を過剰に与えない。
- ③ 表面の凝固状態にあわせて増圧タイミングを適正化する。

などが考えられる。

4. 結 言

アルミニウム合金ダイカストの表面偏析の生成に及ぼす鋳造条件の影響および偏析生成機構について、ADC10合金ダイカスト、Al-4.5 mass%Cu合金を用いて調査、検討した結果、以下のことが明らかになった。

- (1) ADC10合金ダイカストの表面層には、Si, Cu, Fe, Mgの各元素が平均組成に比べて2倍以上高い濃度で偏析する。
- (2) Cu, Fe, Mgは、鋳造圧力が高く鋳込み温度が低い方が、また射出速度が低く増圧タイムラグが短い方が、偏析しやすい傾向にある。Siは他の元素と異なり鋳造圧力、増圧タイムラグに影響されないが、鋳込み温度の高い方が偏析しやすい傾向を示した。
- (3) Al-4.5 mass%Cu合金ダイカストを用いて表面偏析の生成機構について調査したところ、表面偏析は表面層の凝固進行に伴い固相率が増加した時点で増圧が作用することにより、デンドライト間隙の溶質濃化融液がダイカスト表面に押出されて生成することがわかった。

参 考 文 献

- 1) 福部英治, 長島 充: (株)日本鋳造工学会ダイカスト研究部会研究報告74「ダイカストの鋳造欠陥と対策」, (1996), 99.
- 2) 西 直美, 神 重徳: 鋳造工学, 70 (1998), 648.
- 3) 新田 真, 西 直美: 型技術, 12 (1997), 39.
- 4) T. F. Bower, H. D. Brody and M. C. Flemings: Trans. AIME, 236 (1966), 624.
- 5) 岩堀弘昭, 戸沢勝利, 山本善章, 中村元志: 軽金属, 34 (1984), 389.
- 6) 西 直美, 駒崎 徹, 佐々木英人: 鋳物, 64 (1992), 806.
- 7) T. B. Massaliski: Binary Alloys Phase Diagrams. Vol. 1, ASM, (1986), 106.
- 8) E. Scheil: Z. Metallk., 34 (1942), 70.
- 9) D. E. Adams: J. Institute of Metals, 75 (1948), 809.
- 10) G. Trapied: J. Inst. Metals, 92 (1963-64), 305.
- 11) 大中逸雄, 西井光治, 福迫達一: 日本金属学会誌, 45 (1981), 424.