研究論文

Al-Si 合金鑄塊中の水素拡散とミクロ組織の関係*

市村 稔**・篠嶋 妥**・今林 守**

Relationship between hydrogen diffusivity and
microstructure in Al-Si alloys ingots*

Minoru ICHIMURA**, Yasushi SASAJIMA** and Mamoru IMABAYASHI**

Hydrogen diffusivity in Al-(2-18 mass%) Si alloys melted in air were measured by a desorption technique which was an outgassing study from cylindrical samples. The diffusivity of D_1 for as-cast samples were decreased to D_2 for hydrogen-charged samples. The differences between D_1 and D_2 were enlarged for lower temperatures and for the more eutectic at higher silicon concentration. The decreasing of diffusivity from D_1 to D_2 by heating was due to a morphology change of eutectic silicon, from two reasons, one of which is a loss of long-range enhanced diffusion path along surfaces on plate-like particles of eutectic silicon for as-cast samples and the other reason is a grow-up of hydrogen trapping at coagulated and isolated particles of silicon. A downward aberration of diffusivity at around 400°C was related to a hydrogen trapping by small silicon particles precipitated from a supersaturated alpha-aluminum solid solution.

Keywords: Al-Si alloy, hydrogen, diffusivity, heating effect, ingot structure

(Received December 24, 1991)

1. 緒 言

アルミニウム合金中の水素溶解ならびに拡散挙動を明らかにするために、前報^{1),2)}では Al-Cu 合金鑄塊中の水素溶解度と拡散係数を実測し、水素挙動に対する鑄造欠陥およびミクロ組織の影響とその重要性を指摘した。展伸用アルミニウム合金の代表である Al-Cu 合金に引き続き、本研究では鑄造用アルミニウム合金の基本系として Al-Si 2 元合金鑄塊を選び、過共晶組成までのシリコン濃度とミクロ組織の大きな変化が水素の溶解ならびに拡散挙動に与える影響を明らかにすることを目的とする。

Al-Si 系合金の特徴と応用に関しては最近の山岡ら³⁾による解説論文で詳細に述べられている。本系合金の特性は鑄塊組織構成要素である純シリコン粒子の形状、サイズ、分布によってきわめて大きな影響を受ける。シリコン相としては共晶シリコン、初晶シリコンおよび析出

シリコンの 3 種類がある。この中で特に共晶シリコンの熱的安定性が問題である。鑄造のままでは薄板状の共晶シリコンは溶体化処理などの高温加熱によって比較的容易に球状化することなどが知られている。例えば、加藤⁴⁾は共晶シリコンの球状化が靱性の向上をもたらすことを示した。また、小松ら^{5),6)}は本系合金鑄塊の等時効加熱過程における比抵抗測定結果を説明するために、析出シリコン量の変化と共晶シリコンの形態変化を合わせ考慮して、高抵抗シリコン粒子の周囲に電流遮蔽領域の存在を提言した。そこで我々は、種々の面から論じられている鑄塊の微細組織と合金特性の変化に関連して、シリコン粒子の形態変化と水素の拡散挙動との関係を実験的に検討することにした。

2. 試料作製および実験方法

純アルミニウム (4N=99.99 mass%Al) と 5N の純シリコンを抵抗炉、大気中、750~800°C で溶解し、室温

* 軽金属学会第79回秋期大会（平成2年11月）および同第81回秋期大会（平成3年11月）で一部発表。

** 茨城大学工学部物質工学科（日立市）。Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Ibaraki University (Hitachi-shi, Ibaraki).

の円筒金型に鋳造して、亜共晶、共晶、過共晶組成にわたる6種類のAl-Si合金鋳塊（1.99, 5.66, 6.53, 9.42, 11.11, 18.15 mass%Si）を得た。これらをそれぞれ2AM, 6AM, 7AM, 9AM, 11AM, 18AMと呼ぶ。鋳塊は25 mm ϕ ×30 mmの円柱状である。旋盤のドライカットにより鋳塊一本当たり4個の小円柱状試料（18 mm ϕ ×30 mm）を同軸方向で削り出す。なお、鋳塊の上中下部からの光顕組織観察用小試料（18 mm ϕ ×5 mm）観察により、鋳塊上下での偏析等によるミクロ組織の差がほとんどないことを確認した。全試料の寸法と重量を測定後、詳細別報^{7),8)}の真空加熱ガス抽出装置にセットし次の手順で抽出ガス圧を測定した。①鋳造のままの試料（As cast）を定容積真空中で加熱脱ガスして、初期ガス量（ C_0 ）とAs cast試料の拡散係数（ D_1 ）を求める。②定圧（1 atm以下）の純水素ガス雰囲気中で定温長時間加熱（例えば、550°C-2 h, 300°C-20 h等）後、急冷して熱的水素チャージを行う。③定容積真空中加熱によって抽出曲線を求め、抽出ガス圧と抽出速度から水素ガス量（ C ）溶解度（ S ）および水素チャージ試料の拡散係数（ D_2 ）を求める。さらに、上記の一連のガス抽出実験の前と後で、①室温トルエン重量法による密度測定、②マイクロビッカース硬度測定および③光学顕微鏡組織観察を行って、一連の実験に伴う加熱の効果を調べた。

3. 実験結果および考察

本実験で得られたすべての拡散係数をアレニウスプロットの形でFig. 1に示す。上から下へ順にシリコン濃度が増加する（2AM→18AM）。ここで、実線の直線（0AM）は大気溶解した高純度アルミニウム（4N）の結果であり、本実験のデータの比較基準である。図中、●印はAs cast試料からの脱ガス過程で得られた初期ガス（95%以上が水素）の拡散係数（ D_1 ）であり、低温から高温側へ段階的に抽出温度を上げることにより、各段階の抽出温度に対して得られたものである。したがって、高温領域の D_1 はそれ以前より低温の抽出温度での加熱効果を受けているために厳密にはAs castではない。しかし、大略300°C以下の領域ではAs castの D_1 の特徴が現われていると考えてよい。550°Cまで階段状に脱ガス（●印）した後、あらためて550°C水素チャージ後にガス抽出して得た水素拡散係数（ D_2 ）を図中○印で示した。2AM以外は○が●より小さく、○と●の差は低温ほど大きい。高温のガス抽出や水素チャージ等の実験中加熱によって拡散係数は明らかに減少した。11AMや18AMなど一部の試料では同一試料での水素チャージとガス抽出を繰返したが、繰返し加熱の影響は見られなかった。少なくとも550°Cの第一回水素チャージの終了時点で上記加熱効果のほとんどすべてが終了して

Fig. 1 Arrhenius type, semi-logarithmic, plot of hydrogen diffusivity on extraction temperature, for six Al-Si alloys from 2AM to 18AM. The diffusion coefficients do not obey the linear law of Arrhenius, and they are decreased by heating.

いる。Fig. 1のもう一つの特徴はアレニウスプロットにおける直線性の欠如である。低温での拡散係数が高温領域からの外推推定予想値より大きいという現象は、通常、転位や結晶粒界などの格子欠陥に沿う短回路高速拡散の効果として説明されている⁹⁾。本実験の場合も低温領域で認められる見かけ上の拡散係数上昇に対しては短回路高速拡散の寄与が大きいと予想した。

Al-Si二元系平衡状態図¹⁰⁾によればアルミニウム中へのシリコンの固溶量は400°Cで0.28 mass%であり、577°Cの固溶限1.65 mass%を基準にするとシリコンの析出分率は400°Cで83%に達する。あまり低温では析出速度が小さいので恐らくある温度で析出シリコンの量が最大になる。析出シリコンの形態分布はこの合金の機械的性質¹¹⁾や陽極酸化皮膜色調¹²⁾に対して種々の影響を与える等、工業的に重要であるが、水素拡散の挙動との関連については不明である。本実験で550°Cの水素チャージ後

の急冷は一種の溶体化処理であるのでこれに続くガス抽出加熱過程で α (Al) 中の過飽和シリコンが析出するはずである。Fig. 1のアレニウスプロットにおいて比較的高温領域(400~500°C)での拡散係数が下に凸の曲線となる理由は析出シリコン粒子による水素トラップ効果に基づくものと推察した。

Fig. 2は400°Cと500°Cの二つの温度での拡散係数をFig. 1の破線から読み取り、シリコン濃度に対してプロットしたものである。いずれの温度においても拡散係数の変化は複雑であり、シリコン添加によりまず減少し、数%シリコン添加で極小値を経た後に増加する傾向がある。加熱による拡散係数の減少量(●印から○印への変化量)が共晶量の増加に対応していることから、共晶組織の形態変化との強い関連が示唆される。また、Fig. 2の400°Cの場合に顕著であるが、鑄造のまま(As cast)および水素チャージいずれの場合も同様に過共晶組成において拡散係数が増大する。この増加は過共晶領域で出現する粗大な多角形塊状の初晶シリコン粒子の存在によると思われる。シリコン中の水素の拡散係数¹³⁾がアルミニウム中のそれよりもほぼ1桁小さいこと、および通常、トラップ効果による拡散抑制や界面高速拡散等の異常現象が特に低温で顕著であること等から考えて、過共晶領域でのシリコン濃度増加に伴う水素拡散係数増加の原因は初晶シリコンとマトリクスとの界面高速拡散であると推量した。ところで、As castの拡散係数が水素チ

Fig. 2 Silicon concentration dependence of hydrogen diffusivity at 500°C and 400°C in as-cast and hydrogen-charged conditions. The diffusivity decreasing by heating is correspond to an amount of eutectics.

ャージ後に減少する理由は初晶アルミニウムの消滅および共晶シリコンの形状変化に関係する。この加熱効果について以下に考察する。

Fig. 3に鑄塊組織、特に共晶シリコンの形態と分布を調べた結果を示す。上から順に、(1)初期ガス量は C_0 ($10^{-5} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$) ≈ 0.3 でシリコン添加によってあまり変化しない。(2)硬度はシリコン添加によって増大し、加熱によって減少した。(3)初晶 α (Al) のDAS (デンドライト2次枝間距離)は約30 μm であるが、シリコン添加によって若干減少傾向にある。なお、18AMの初晶シリコンのサイズは約200 μm であり、加熱により変化しない。次に、共晶シリコンの(4)長さ、(5)厚さ、(6)粒子間距離をそれぞれ平均値で示した。もともと、共晶シリコンが微細な11AMを除けば、加熱によって板状の共晶シリコンが分断/凝集/粒状/粗大化する傾向が認められた。

Fig. 4は代表的な亜共晶(6AM)、共晶(11AM)、過

Fig. 3 Silicon concentration dependence of (1) C_0 , initial gas, (2) HV, micro vickers hardness, (3) DAS, dendrite secondary arm spacing, (4) averaged long across and (5) short across of eutectic silicon particles, (6) IPD, inter-particle distance of eutectic silicon. A softening by heating results in a granulation of a long and thin plate-like eutectic silicon.

Fig. 4 Typical microstructure in three ingots for hypo-eutectic (1) (2) for 6AM, eutectic (3) (4) for 11AM, and hyper-eutectic (5) (6) for 18AM. From a comparison of as-cast condition of (1) (2) (3) and after all examinations of hydrogen charging and extraction (2) (4) (6), it is clear a heating effect on a morphology change of eutectic silicon particles from lineally to spherical.

共晶 (18AM) 鋳塊の光顕組織写真をすべての実験の前 (As cast の状態) と、水素チャージやガス抽出などすべての実験終了後の 2 つの状態と比較したものである。これらの写真から、加熱効果の特徴として①板状の共晶シリコンが粒状化すること、② α デンドライト境界が不明瞭になること、および③初晶シリコンの形態は変わらないこと、の 3 点が挙げられる。As cast で存在する薄板状の共晶シリコンは互いに接触するように連続的に配

列していることから、 α (Al) マトリクスとの境界面が水素の高速拡散経路となり、特に低温における見かけの拡散係数を増大させるものと考えた。したがって、加熱による板状共晶シリコンの分断粒状化によって、高速拡散効果 (または経路) が消滅して、相対的に拡散係数が減少することになる。しかしながら、ミクロ組織の変化過程に対する加熱温度や時間変化の影響は不明である。より定量的な加熱効果については現在検討中である。

Fig. 5 Silicon concentration dependence of the measured density and three calculated lines of A, B and C. C is for α aluminum solid solution with silicon. A is for an eutectics at 850 K of α (1.65 mass%Si) and pure silicon. B is for in equilibrium at room temperature consisting of pure aluminum and pure silicon.

Fig. 5 は密度測定の結果である。直線 C はアルミニウム中へのシリコン固溶による格子定数の減少から予想される密度増加を示す。シリコン固溶限以上では α (Al-1.65 mass%Si) と純シリコンの共晶組織となる。この時、シリコンの密度を 2.329 (10^3 kg m^{-3}) として計算した密度減少が直線 A であり、共晶温度での平衡状態に対応する。低温では α (Al) 中の固溶シリコンの急激な減少に伴って、 α からシリコンが析出し、事実上純アルミニウムと純シリコンの共存状態となる。これが直線 B である。図示されるように密度実測値は直線 B に近く、加熱による変化は見られない。ところで、大気溶解による AM 鋳塊の実測密度が室温平衡の直線 B より若干低いことは試料内部に微小微細なボイドが存在する可能性がある。別の溶解法によりボイドを除去した鋳塊での実験が必要である。なお、Fig. 2 でアルミニウム中の水素拡散係数がシリコン添加によりまず減少するのは Fig. 5 の直線 A で示したように、シリコン添加によりアルミニウム格子が縮小して水素の拡散隙間が狭くなることによると推定した。

Fig. 6 には 6 試料の $300 \sim 550^\circ\text{C}$ における水素溶解度を示した。データの不足とばらつきのために明確ではないが、傾向としてはシリコン添加により水素溶解度は増加傾向にある。

4. 結 言

2~18 mass%Si を含む 6 種類の Al-Si 2 元合金を大気

Fig. 6 Relations between hydrogen solubility and hydrogencharging temperature for six Al-Si ingots of 2AM~18AM, comparing with the solubilities for two ingots of high purity (4-nine) aluminum melted in air (AM) and melted in vacuum (VM). Addition of silicon into aluminum have a tendency to increase the hydrogen solubility in Al-Si alloys.

中で溶解後金型に鋳造して得られた AM 鋳塊中の水素拡散係数と溶解度を真空加熱ガス抽出法により実測した。実測値のシリコン濃度依存性および温度依存性を比較検討して以下の結論を得た。

(1) 鋳造のままの試料 (As cast) の拡散係数 (D_1) は水素チャージ後のそれ (D_2) より大きい。両者の差は低温ほど大きい。

(2) D_1 , D_2 とともにアレニウスプロットで直線にならず、下に凸の曲線となる。 D_2 は繰返し水素チャージの影響を受けずに抽出温度のみに依存する。これらの理由は析出シリコン粒子による水素トラップ効果である。

(3) 400°C または 500°C における D_1 および D_2 はいずれもシリコン添加によりまず減少し極小値を経て増加する。 D_1 と D_2 の差はほぼ共晶シリコン量に対応する。

(4) 加熱による D_1 から D_2 への拡散係数の減少はシリコンの形態分布が直線連続型から分離点列型を経て粒状孤立型に変化することによって、拡散モードが界面高速型から粒子トラップ型に変化するためである。

(5) 低温、過共晶合金でみられる拡散係数の増大は初晶シリコン粒子表面の高速拡散効果による。

(6) 水素溶解度はシリコン添加によって若干増大する傾向がある。

参 考 文 献

- 1) 市村 稔, 篠嶋 妥, 今林 守: 軽金属, 39

- (1989), 639.
- 2) 市村 稔, 篠嶋 妥, 今林 守: 軽金属, **40** (1990), 95.
 - 3) 北岡山治, 藤倉潮三, 神尾彰彦: 軽金属, **38** (1988), 426.
 - 4) 加藤鋭次: 铸造凝固部会, 第73回資料, 鋳2-15, (1990).
 - 5) 小松伸也, 池田勝彦, 松尾 守, 村松俊樹: 軽金属, **41** (1991), 465.
 - 6) 小松伸也, 池田勝彦, 筑田昌宏, 小林紘二郎: 軽金属, **41** (1991), 510.
 - 7) 市村 稔, 今林 守, 早川政広: 日本金属学会誌, **43** (1979), 876.
 - 8) M. Ichimura, H. Katsuta, Y. Sasajima and M. Imabayashi: *J. Phys. Chem. Solids*, **49** (1988), 1259.
 - 9) L. E. Murr: *Interfacial Phenomena in Metals and Alloys*, Addison-Wesley Pub. Co. (1975), 293.
 - 10) L. F. Mondolfo: *Aluminium Alloys, Structure and Properties*, Butterworths (1976), 369.
 - 11) 上野剛宏, 鷹合徹也, 中山栄浩: 軽金属学会第81回秋期大会概要集, (1991), 19.
 - 12) 森山 勉, 宮地和博, 土田 信: 軽金属学会第81回秋期大会概要集, (1991), 27.
 - 13) 日本金属学会編: 金属データブック, 丸善, (1974), 24.