急速凝固による Al-Si 合金の組織超微細化について*

三浦 維四** 浜中 人土** 砂 民夫***

Ishi Miura, Hitoshi Hamanaka and Tamio Isago: "Quench-Modification" of Aluminum-Silicon Alloys by Rapid Solidification. Eutectic and hypereutectic Al-Si alloys were rapidly solidified at solidification rates of the order of $10^{3^{\circ}\text{C}/\text{sec}}$ and more, and their microstructures and mechanical properties were investigated. By the rapid solidification, extremely fine eutectic structures with an average silicon size of 0.1μ were produced, and the solid solubility of Si in Al was much increased. For hypereutectics, a uniformly refined eutectic structure without primary silicon was produced up to 17 wt% Si by the rapid solidification. Mechanical properties of the Al-Si alloys were considerably improved, especially in hardness by the "quench-modification", the maximum values of which were obtained by the precipitation of silicon particles from the supersaturated solution when aged at $130^{\circ}\sim 150^{\circ}\text{C}$ for 2 hrs.

(Received April 15, 1970)

** 東京医科歯科大学医用器材研究所 (Institute for Medical and Dental Engineering, Tokyo Medical and Dental University, Tokyo)

*** 日本オイルシール工業株式会社 (Nippon Oil Seal Industry Co., Ltd., Tokyo)

* 1968 年 4 月本会東京大会に発表; 金属組織と機械的性質について (第 16 報)

I. 緒 言

Al-Si 系合金はナトリウム添加によって Si 相が微細化されることは非常によく知られたことである。ところが著者の一人は以前にこの系の合金は急速凝固によってナトリウム処理以上に微細化されることを知ったが⁽¹⁾、合金の急速凝固による第 2 相の微細化の問題は“粒子分散強化”の意味から工業的にも意義をもつものと考えられ、さらに詳しく Al-Si 系合金の超微細化の問題について調べることとした。

このような“急速凝固”の問題は、過度に強制固溶した固溶体を得られたり、準安定相が得られるなど最近多くの問題を提起している^{(2)~(4)}。またこれらの準安定相は熱処理によって極めて細かい安定相の粒子を析出するとして注目されている^{(4)~(5)}。Al-Si 系合金についてもかなりの Si 原子が Al 中に強制固溶できることが報告されている^{(6)~(8)}。これらは主に splat cooling によって研究され、数 10 mg というわずかな量であるが、実用材料としての Al-Si 合金を考える場合、このように大きな冷却速度は得られないにしても、かなりの冷却速度によって凝固の際 Si 粒子の微細化を計るとともに強制固溶とそれに続く時効析出によって、Si 粒子の超微細化が可能であると考えられ、また過共晶合金を急速凝固することによって強化に関与する Si 粒子の体積比を増大させることが可能になると考えられる。この報告では Al-Si 合金の共晶から過共晶組成にわたって、急速凝固による Si 相の超微細化と時効処理による析出について、組織と機械的性質について検討を試みることにした。

II. 実験方法

この研究で用いた材料は 99.99% Al (Cu, Si, Fe < 0.001%) および半導体用高純度 Si (nine nine 以上の純度といわれる) である。これらを共晶組成 (11.7 wt% Si) および 30 wt% Si まで過共晶組成で、十分にアルミナライニングを施した黒鉛ルツボ中で溶解し、共晶および過共晶合金を作った。溶解は電気炉を用いてアルゴン雰囲気中で行ない、750°C で 30 分間保持した後、鋳込温度 650°C まで低下させ大気中で急速凝固を行なった。急速凝固はあらかじめ所定の温度に冷却しておいた銅の金型上に注ぐとほとんど同時に、その上から同じ温度に冷却した銅の金型で圧力を加えることによって行なう。銅の金型は同じ大きさのものを二つ組とし、一方の面上には Fig. 1 のように溝をつけ、もう一

方は平面として、厚さ 1 mm, 20×60 mm の試験片が成型できるようにした。これらの金型はあらかじめ氷水、ドライアイス+アルコール、液体窒素中で十分に冷却した。冷却速度を測定するため、外径 0.5 mm φ のステンレススチール製のアルメルクロメル熱電対 (サーモコアックス、応答時間は 15 m sec といわれる) を用いた。これを試料を凝固させる部分に挿入し、試料と一緒に凝固させ直接温度変化が測定できるようにした。温度変化の記録は電磁オシログラフを用いて測定したが、その結果冷却速度は $10^3 \sim 10^4$ °C/sec 程度であった。

Fig. 1 Schematic representation of copper substrate

急速凝固によって得られた試料の一部は Fig. 2 に示すような形状の試験片に加工した後、オートグラフを用いて引張速度 2 mm/min で引張試験を行なった。またこれらと同じ条件の試料から 5 mm 角を切り出し、組織の観察および硬度の測定を行なった。組織の観察および硬度の測定は金型の面と平行な面について行なったが、厚さ方向の差はほとんど認められなかったため、金型の面と平行な面の任意の場所を取り出した。硬度はマイクロビッカース硬度計を用いて組織と対比しながら測定した。組織観察のためには 0.5% HF 水溶液を用いて室温で約 20 秒間腐食した。

Fig. 2 Tensile specimen

このように急速凝固した試料の時効による影響を調べるため、各温度で 2 時間の等温熱処理を行なった。熱処理は電気炉を用いて真空中で行なうが、温度制御を厳密にするため 2 枚の試料の間に熱電対線をはさみ固定し、SCR 回路による精密温度制御した。

III. 実験結果

Photo. 1 (a) は Al-11.7 wt% Si 合金を -197°C に冷却した金型上で急速凝固した微細組織である。共晶組成にもか

- (1) 三浦, 岩出, 太田: 金属学会誌, **30** (1966), 1005.
- (2) P. Duwez: Trans. ASM, **60** (1967), 607.
- (3) R. Stoering et al.: Acta Met., **17** (1968), 933.
- (4) B. C. Giessen: Proc. Sagamore. Army Mater. Res. Conf., **11** (1967), 273.
- (5) R. K. Linde: Trans. Met. Soc. AIME, **236** (1966), 58.
- (6) M. Itagaki et al.: Trans. ASM, **61** (1968), 330.
- (7) H. S. Rosenbaum et al.: Acta Met., **6** (1958), 653.
- (8) H. S. Rosenbaum et al.: Acta Met., **6** (1958), 664.

Photo.1 Microstructures of Al-11.7 wt% Si after rapid quench to -197°C

- (a) Optical micrograph showing primary aluminum and a very fine eutectic structure ($\times 500$)
 (b) Electron micrograph showing the portion of the eutectic structure ($\times 10000$)

かわらず、初晶 α 相の面積比はかなり大きくなり、細分化されたかなり不規則なデンドライト組織となる。共晶組織の部分は非常に微細化されており、この部分の電子顕微鏡レプリカ写真は Photo.1(b)のように Si 相は直径約 0.1μ となり非常に細かく分散している。金型の温度が 0°C および -79°C の場合についても同様に組織は非常に微細化され、顕微鏡および電子顕微鏡による観察からはほとんど差が認められない。

共晶組成から Si% を増加していくと、初晶 α 相の面積比は次第に減少していき、同時に Si 相が晶出し易くなり微細化された初晶 Si 相が見られるようになる。初晶 Si 相の晶出は場合によっては 14 wt% Si でも起こるが、17 wt% Si まで初晶 Si 相を晶出させることなく全体を共晶組織とすることもできた。しかしこの研究では 17 wt% Si 以上で全体を共晶組織とすることはできなかった。Photo.2(a)は 17 wt% Si で全体を共晶組織となっている場合であるが、同じ組成でも Photo.2(b)のように松葉状に枝分れした Si 相が見られることもある。20 wt% Si では Photo.3 のように初晶 Si 相がかなり晶出してくるが、この場合(a)のように初晶 Si 相がはっきりとした形をとる場合と、(b)のように初晶 Si 相から松葉状に枝分れする場合とがある。(a)の場合のように初晶 Si 相の形状がはっきりとした場合は、

Photo.2 Microstructures of Al-17 wt% Si after rapid quench to -197°C showing ($\times 500$)

- (a) Uniform fine eutectic structure
 (b) Anomalous structure of primary silicon

Photo.3 Microstructures of Al-20 wt% Si after rapid quench to -197°C showing ($\times 500$)

- (a) Primary silicon and very fine eutectic structure
 (b) Anomalous structure of primary silicon

その周囲の共晶組織は非常に微細化されているが、(b)のような場合は共晶組織の部分は組織はかなり粗くなる。

次にこれらの急速凝固した組織が熱処理によってどのように変化するかを調べるため、各温度で2時間の等温熱処理を行なった。その結果熱処理温度130°C付近から α 相中に細かいSi粒子が析出しているのが認められるようになり150°Cではかなりはっきりしてくる。Photo.4は200°Cで2時間熱処理した後の組織であるが、初晶 α 相中に細かいSi粒子が析出しているのが観察され、また共晶組織中のSi粒子が成長し始めているのが観察される。熱処理温度を上げるに従ってSi粒子の成長は急速になり、550°Cでの熱処理後ではPhoto.5に示されるように隣接するSi粒子が併合して成長すると同時に、これまでSi粒は丸味をもったものが多かったのが次第に角ばった特定の形状に整ってくる。またPhoto.5ではところどころ直線状のものが見られるが、これは板状のSi相の断面であり、一部のSi相は板状に析出していることを示している。570°Cの熱処理後はPhoto.6のように大部分のSi相は六角形など特定の結晶面をもったものに形を整えてくる。

次に急速凝固によって組織微細化された材料および熱処理後の材料の機械的性質について検討していく。まず引張性質として、Fig.3は共晶組成の場合について、0°C、-79°C、

Photo.4 Structure of Al-11.7 wt% Si after rapid quench and aging for 2 hr at 200°C showing precipitated Si particles in primary aluminum ($\times 1000$)

Photo.5 Microstructure of Al-17 wt% Si after quench and aging for 2 hr at 550°C ($\times 500$)

Photo.6 Microstructure of Al-17 wt% Si after quench and aging for 2 hr at 570°C ($\times 1000$)

Fig.3 Stress-strain curves of rapidly solidified Al-11.7 vol% Si alloys with various substrate temperatures

-197°Cに冷却した金型上で急速凝固した試料と、比較のために普通の鋳造組織をもつ試料の代表的な引張曲線を示したものである。急速凝固することによって引張強さは23~26 kg/mm²とかなりの増加を示すが、ここで注目されるのは、-197°Cに急冷した試料の引張曲線が、0°Cに急冷したものよりも下になり、曲線がなめらかな増加を示すことである。これは金型の温度の低い方が冷却能力が大きく、Siの固溶量が大きいためであると考えられ、これらの試料を各温度で2時間の時効処理を試みた。その結果0°Cに急冷した試料ではあまり大きな変化がみられなかったのに対して、-197°Cに急冷した試料では、130~150°Cで時効した場合最も曲線の勾配が大きくなった。

次に硬度について、急速凝固とその後の熱処理温度の影響について示したのがFig.4である。図中のそれぞれの点は5~7個の試験片についての平均値であり、各温度で2時間熱処理した後室温で硬度を測定したものである。まず共晶組成については急速凝固によって硬度Hv 110~120と非

Fig.4 Variation of hardness after 2 hr aging with annealing temperature

常に高い値を示したが、急速凝固したままの状態では引張曲線の場合と同様、0°Cの方が-197°Cに急冷したものよりもいくぶん高いという結果になった。これらを熱処理すると100°C付近から次第に増加し始め、130°Cから150°Cにかけて急に上昇し150°Cで最大となるが、この場合-197°Cに急冷した方の増加が大きく、0°Cに急冷したものよりも硬度が高くなる。このように熱処理による硬度の変化は、 α 相中に固溶していたSiの析出によるものと考えられるが、-197°Cに急速凝固した方が0°Cの場合よりも固溶量が多いものと考えられる。そこで凝固の際Siの供給が十分行なわれると考えられる20 wt% Si 過共晶合金の共晶組織の部分について同様な試験を行なった。20 wt% Siの場合、Photo.3(b)のように松葉状に枝分れたSi相が現われた場合は共晶組織は粗くなり、ほとんど強制固溶せず硬度はHv 70~80とかなり低いため、Photo.3(a)のように共晶組織が非常に微細化されている試料にのみ限って共晶組織の部分の硬度を測定した。急速凝固したままでは硬度は金型の温度によらずほとんど同じであるが、熱処理によって150°Cの最大値では-197°Cに急速凝固した方が高くなった。このようにSi原子の固溶は初晶 α 相中だけでは限らず共晶組織の α 相中に多量に固溶しているものと思われる。熱処理温度が150°C以上になると共晶組成および20 wt% Siとも硬度は急速に低下し、200°C以上で熱処理したものでは急速凝固の際の金型の温度による影響はほとんどなくなる。これは150°CでSiの析出をほぼ終わり、それ以上の温度ではSi粒子が次第に成長するためであると考えられる。

IV. 考 察

このように熔融状態から急速凝固することにより、組織は非常に微細化され、材料の機械的性質をかなり改良でき

ることが示された。この研究で用いた凝固方法では、冷却速度はおおよそ $10^3 \sim 10^4$ °C/secであるが、これはsplat coolingによって得られる $10^5 \sim 10^8$ °C/secよりは小さい。しかし実用材料に近い板厚1 mmのものをほぼ一様に急速凝固できた。金型の温度による急冷組織の差は、顕微鏡あるいは電子顕微鏡によってもほとんど認められないが、機械的性質については多少の差があらわれる。Al-Si系合金はsplat coolingによって α 相中にSi原子がかなり強制固溶することが報告されているが^{(6)~(8)}、この研究の場合冷却速度はsplat coolingほどではないからそれほど強制固溶されないが、Photo.1(a)に見られるように共晶組成であるにもかかわらず、初晶 α 相の面積比はかなり大きく、かなりの量のSi原子が α 相中に固溶しているものと考えられる。この場合冷却速度が少しでも大きい方が固溶量は多くなるものと考えられる。共晶組成では0°Cよりも-197°Cに急速凝固した方が引張特性および硬度において劣るが、時効析出によって逆に-197°Cの方が上になるのはこのためであると考えられる。このように冷却速度の大きい方が固溶度は高いわけであるが、共晶組織中に微細化されたSi粒の大きさは電子顕微鏡観察によってもほとんど差が認められない。このような冷却速度ではSi粒の微細化はほとんど限度に達していると考えられ、これ以下の大きさではSi相として晶出せずに固溶してしまうものと考えられる。

急速凝固によって α 相中に固溶したSiは、2時間の熱処理をした場合150°Cでほぼ完全に析出が終り、それ以上では、温度が高くなるに従って細かく分散していたSi粒子は数を減少すると共に粗大化し粒子間のmean free path λ は次第に増加する。熱処理温度が高くなるとSi粒子の成長は著しくなると同時に、Photo.5に示されるようにそれまで丸味をもっていたものが次第に角ばってきたり、板状になり、最後にはPhoto.6のように六角形やその他の特定の結晶面を現わすようになる。これらの面はその角度から大部分 $\langle 111 \rangle$ 面であると思われる。

粒子分散強化した材料の強さは粒子間のmean free path λ の逆数に比例して増加するが、mean free path λ は

$$\lambda = (1-f)/N_L$$

(f = 粒子の体積割合, N_L = 単位長さ中に存在する粒子の数)

で表わされる⁽⁹⁾。分散強化の効率を上げるためには、粒子の体積割合 f 、および単位長さ中に存在する粒子の数 N_L を増加させることが必要であるが、共晶組成では限度がある。そのため過共晶組成で急速凝固し多量にSi相を分散させればよいと考えられる。実際に、Fig.4に示されるように過共晶で急速凝固した場合非常に硬度を増すことができるが、この点からも過共晶の急速凝固が注目される。しかし過共晶の急速凝固には次のような問題がある。その一つは過共晶となるとSi相が晶出し易くなり、冷却速度を

(9) B.I. Edelson : Trans. ASM, 55 (1962), 230.

増しても固溶度に限度があることである。Itagaki らは過共晶では固溶限度がせいぜい 5~6 wt% Si に減少することを報告している⁽⁶⁾。この研究では 17 wt% Si まで全体を一樣に微細組織とすることができたが、Itagaki らの結果と考えあわせると初晶 Si 相を晶出させずに全体を一樣に共晶組織とすることができるのはこの組成がほとんど限度であると考えられる。

過共晶の急速凝固に関するもう一つの問題は、はっきりとした形の初晶 Si 相ではないが、ときどき Photo.2(b)あるいは Photo.3(b)にみられるような松葉状に枝分れした Si 相を晶出することである。このような Si 相が晶出すると共晶組織は微細化されず、硬度は Hv 70~80 と低く熱処理しても増加しないことからほとんど強制固溶されていないものと考えられる。同じ条件でも Photo.2(a)のように全体が共晶組織となるかあるいは、Photo.3(a)のようにはっきりとした形の初晶 Si 相を晶出する 경우가多いが、この場合は初晶 Si 相が晶出しても共晶組織は微細化されており、硬度も非常に高い。どのような条件の時このような松葉状の組織となるのかは明らかでないが、過共晶でも比較的 Si% の低い方で起こり易いようである。過共晶では Si% が増すに従って過飽和の不安定さが増し、初晶 Si 相を晶出し易くなっているが、急速凝固した場合の初晶 Si 相の晶出の仕方には次の 2 種類が考えられる。一つは Photo.3(a)に見られるように普通の初晶 Si 相と同じようなはっきりとした形で成長する場合である。Si は凝固の潜熱が大きく“facet”で成長するが⁽¹⁰⁾、一旦このような結晶で成長を始めるとその面上に短時間で引続いて晶出するためには一定濃度以上の Si が必要であり、ある程度の Si を晶出するとそれ以上晶出できなくなる。また凝固が急速であるから少し離れたところからの拡散が間にあわず、そのまま共晶組織中に強制凝固してしまう。このようなことから Photo.3(a)に示されるように共晶組織は非常に微細化され、また初晶 Si 相から離れたところでは固溶度のかなり高いものとなる。初晶 Si 相のもう一つの晶出の仕方は松葉状に枝分れして成長する方法であるが、先の細い先端部分への晶出は比較的容易であり、一旦松葉状に晶出し始めると急激に成長することができる。またこの場合 Si 原子が拡散してくるばかりでなく Si 相が成長して松葉状に張り出していくので、ほとんど強制固溶が起こらないほど Si 原子を晶出することができる。このような晶出の仕方は比較的 Si% の低い場合に適していると思われるが、Si 濃度が増加するにつれて前述のはっきりとした形で晶出する方が優先するようになり、25 wt% Si では松葉状の組織は全く現われなくなる。20 wt% でも Photo.3(b)のように一旦初晶 Si 相を

晶出し Si 濃度が低くなったところで松葉状に晶出するという方法をとることがある。このような松葉状に枝分れした Si 相が晶出することは材料強化の目的にとってマイナスとなる。しかしこれに対して次のような解決方法が考えられる。著者らは先に急速凝固とナトリウム添加処理の間には相加作用があることを知ったが⁽¹⁾、過共晶の急速凝固についても第 3 元素を添加処理することによって Si 相の晶出を抑制することができるものと考えられる。このようにしてかなり高い組成の過共晶まで安定して Si 粒子を微細化でき、分散粒子の体積比の高い材料を得ることができるものと思われる。

合金の急速凝固はこのように、平衡状態図から見て時効硬化処理のできる合金系ではなくても、強制固溶によって時効析出が可能になり、そればかりではなく、過共晶を急速凝固することによって強化に関与する粒子の体積比を増大できるなど、“粒子分散強化”の面から注目すべきことである。

V. 総 括

Al-Si 合金を共晶組成から過共晶にわたって急速凝固し Si 粒子の超微細化による粒子分散強化について調べた。ここで得られた主な結果はおよそつぎのとおりである。

(1) 急速凝固により Si 粒子の径約 0.1 μ 、粒子間の mean free path 約 0.2 μ ときわめて微細化することができた。また Si 原子をかなり強制固溶することができ、17 wt% Si まで初晶 Si 相を晶出することなく全体を共晶組織とすることができた。

(2) 強制固溶した試料は各温度で 2 時間の熱処理を行なった場合、130~150°C で Si 相を析出し、150°C 以上では Si 相の析出は終わり、Si 粒子の成長が起こる。550°C 以上では 5 μ 程度に成長し六角形など特定の結晶面をもった結晶になる。

(3) 過共晶を急速凝固した場合時として松葉状に枝分れした Si 相を晶出する。これは比較的 Si% の低い過共晶において Si 相が急速に成長する場合の特徴のある成長機構によるものと考えられるが、Si 相がこのように成長すると組織の微細化および強制固溶はほとんど行なわれない。

(4) 急速凝固による組織の超微細化および析出時効によって機械的性質を大きく改良することができる。とくに過共晶合金の急速凝固は粒子分散強化の効果が非常に大きいことが示された。

終りにこの研究を進めるにあたって有益な御助言をいただいた東京大学 相山正孝教授、および高純度 Si を提供くださった小松電子金属株式会社 倉富龍郎社長に、また本研究に協力していただいた高橋和子君に厚く感謝申し上げます。

(10) K. A. Jackson : *Liquid Metals and Solidification*, ASM, Cleveland, Ohio, (1958), 174.