

高鉄濃度アルミニウム合金の半溶融での金属間化合物の生成

渡部 友太郎* 佐藤 健二*

The Crystallization of Al-Fe-Si Intermetallic compound in Aluminum Alloy with High Contamination of Fe by Semi-Solid Method

Tomotaro Watanabe*, Kenji Sato*

The aluminum alloy can be made from aluminum scraps with only 3% of the energy in the case of making from bauxite which is the raw material of aluminum. Then the recycle system of aluminum alloys is developed. On the other hand, it is known that the contamination to the recycle aluminum alloys cause the crystallization of the intermetallic compound and the decrease of the strength. Especially the iron make β -phase of Al-Fe-Si intermetallic compound, which is brittle and like a plate, then it has strong influence to the elongation and the toughness of the recycle aluminum alloys.

In the present paper, the influence of the iron to the crystallization of β -phase of Al-Fe-Si intermetallic compound was ensured and the effect of addition of some metals to the crystallization of β -phase was discussed. In the case of adding manganese to the aluminum alloy, the decrease of β -phase can be observed.

Furthermore, by the semi-solid method, the specimen was prepared and its micro structure of β -phase was observed and discussed.

キーワード: アルミニウム合金, 金属間化合物, β 相, Al-Fe-Si, 鉄, リサイクル, セミソリッド

Keywords: Aluminum Alloy, intermetallic compound, β -phase, Al-Fe-Si, iron, recycle, semi-solid

1. 緒言

アルミニウム製品は、軽量性、熱および電気伝導性、加工性などの優れた特性から、自動車部品、家電製品など身の回りの製品に広く多く使われている。アルミニウム新地金を原料であるボーキサイトから製造するためには、大量の電気を消費する。一方で、アルミニウムスクラップを再溶解して再生地金を製造するために必要なエネルギーは、ボーキサイトからアルミニウム新地金を作る場合の3%のエネルギーですみ、残りの97%のエネルギーを節約することができる。このため、アルミニウム製品スクラップは他の材料と比較して価値が高く、リサイクルが進んでいる⁽¹⁾。

リサイクルされるアルミニウムは大部分が各種元素を添加されたアルミニウム合金であり、種々の成分のアルミニウム合金が混在することとなる。JIS規格では、展伸材(板材、押出材など)の不純物上限値よりも、鋳物・ダイカスト用合金の不純物上限値の方が一般に高いことから、回収されたアルミニウムスクラップは大半が鋳物やダイカスト用合金としてリサイクルされているのが現状である。

このような事情から、アルミニウムの鋳物用、ダイカスト用合金はリサイクル地金が多く(ダイカスト用アルミニウム合金はその95%がリサイクル材である。)、鉄、ケイ素、

チタンなどの不純物の蓄積により金属間化合物が晶出し、強度特性に悪影響をおよぼすことが知られている⁽²⁾。

これらの中でも、鉄(Fe)はボルト・ナット等に使われており、使用量が多い。鉄の混入によって、Al-Fe-Siの3元系の金属間化合物を生成する。この金属間化合物には α 相と β 相の2つの結晶構造を持ち、 α 相はChinese-script状、または、粒状に近い形で晶出し、 β 相は針状組織として晶出する。この β 相は3次元的には平板状組織であり、固くて脆い。そのため再生アルミニウム地金の伸びや靱性に悪影響を及ぼし、機械的強度に与える影響が大きいという特徴がある。アルミニウムくずの収集後、磁力選別によって分離を行っているが、鋳造・ダイカスト製品では、スタッドボルト(埋込ボルト)、鋳ぐるみ材(鋳造接合)のように、アルミニウムと鉄鋼材が一体となったものも多く、これらは磁力選別でも完全に分離することは難しく、リサイクルが進めば進むほど不純物として蓄積していくことになる。

また、鉄は第1種不純物として分類され、再溶解法では除去困難とされており⁽³⁾、完全な除去は難しく、アルミニウム合金中での挙動と製品強度に与える影響を理解しておくことが必要である。また、機械的強度への影響の大きなAl-Fe-Si 3元系金属間化合物である β 相の晶出を制御することができれば、高品位のスクラップやリサイクル地金で希釈し、不純物濃度を調整するしかなかった低品位リサイ

* 先端加工グループ

クル地金の用途拡大を図ることができる。

β 相の晶出制御方法として、(1)何らかの有効な元素を添加することにより、平板状組織の β 相ではなく、機械的強度への影響の少ない Chinese script 状、球状に近い形の α 相の晶出を促進する方法、(2) β 相ではなく、別の金属間化合物として鉄を晶出させる方法がある。

マンガン(Mn)は JIS アルミニウム合金鋳物の Al-Si 系、Al-Si-Cu 系合金に対して、Al-Fe-Mn-Si 系 4 元固溶体をつくり、 β 相の晶出を抑制すると言われている⁽²⁾。また、熊本らは、高濃度(1%)の鉄を含有する AC4B 合金へのマンガン添加による組織変化について調べ、0.5%Mn 添加によって、鋳造のままでは針状 β 相は消失しないが、半熔融温度に保持することによって、針状 β 相が溶解したと報告している⁽⁴⁾。

これまで半熔融状態での金属間化合物の成長に関する報告が無いため、鉄濃度、冷却速度による金属間化合物の晶出形態を確認し、マンガン、クロム添加による金属間化合物の晶出形態への影響を検証した。また、半熔融成形加工プロセスにおいて、添加元素の種類、半熔融状態の保持条件による、晶出形態に与える影響について検討した。

2. 実験方法

2.1 試料 広く使われている鋳造用アルミニウム合金 AC4C をモデルとして、固相液相共存温度範囲が広い Al-6.5%Si を基準試料とし、高周波炉により調製した。また、金属間化合物晶出への鉄濃度による影響を調べるため、基準試料に 1.0%、2.0%Fe を添加した試料を調製し、3 種類の試料を用意した。

2.2 実験方法 最初に鉄濃度による金属間化合物の晶出形態を調べるため、各試料を溶解し、鋳鉄製鋳型に鋳込み、マイクロ組織を基準材と比較した。また、凝固速度の晶出形態への影響を観察するため、図 1 に示す V ブロック黒鉛鋳型⁽⁵⁾を使用し、同一溶湯を異なる冷却速度で凝固させ、

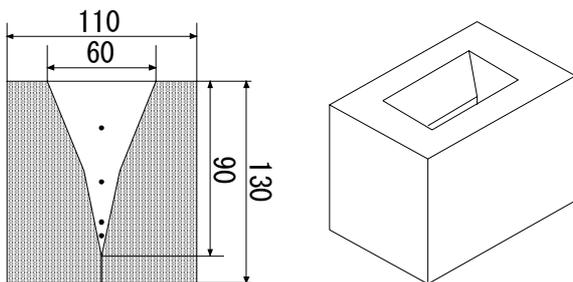


図 1 Vブロック黒鉛鋳型概略図

鋳型底から 10 mm、20 mm、45 mm、70 mm の位置の冷却曲線を測定したのち、マイクロ組織を観察した。

つぎに半熔融状態の保持温度を決定するため、黒鉛のつぼに入れた各試料を 993K まで抵抗炉によって加熱し、その後炉冷し、試料温度変化を熱電対で測定し、凝固開始温度と凝固終了温度を測定した。

添加元素の影響については、マンガン(Mn)以外にクロム(Cr)について検証した。Al-6.5%Si-2.0%Fe(基準材)に 0.2%、

0.6%マンガン、0.05%、0.2%クロムを添加した 4 種類の試料を調製し比較した。

元素添加による金属間化合物の晶出形態を調べるため、それぞれの試料を鋳鉄製鋳型に鋳込み、マイクロ組織を基準材と比較した。つぎに、それぞれの溶湯を内径 4 mm のアルミ管に吸引鋳造、切断し、 $\phi 4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ の形状とし、半熔融実験の元試料とした。中央に $\phi 1 \text{ mm}$ の貫通穴をあけ、中心部に熱電対を設置し、図 2 に示す急速加熱が可能なイメージ炉により試料を加熱し、所定の保持時間後に水中に落下させ急冷した。昇温方法は、保持温度(固液共存温度)まで昇温し保持する半熔融法と、液相温度まで昇温後、保

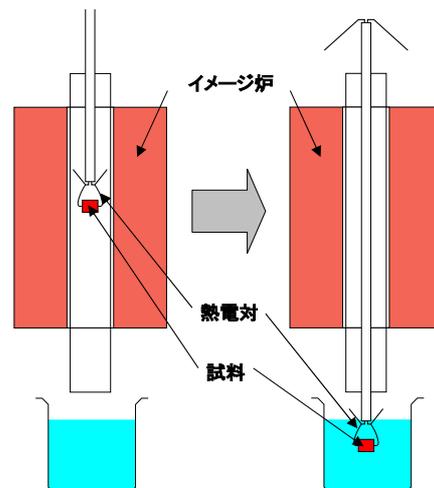


図 2 イメージ炉概略図

持温度で保持する半凝固法の 2 通りとした。また、保持時間は 60 s、600 s と 3.6 ks とした。

3. 実験結果および考察

3.1 鉄濃度および冷却速度による影響 鉄濃度による

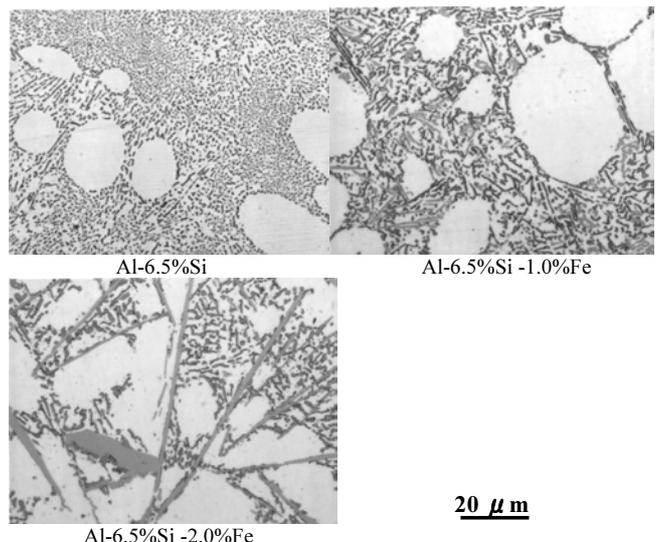


図 3 各鉄濃度における晶出形態

晶出形態への影響を図 3 に示す。鉄濃度の上昇と共に粗大な Al-Fe-Si の β 相が晶出していることが観察される。また、それぞれの組成の冷却曲線を図 4 に示す。この冷却曲線の

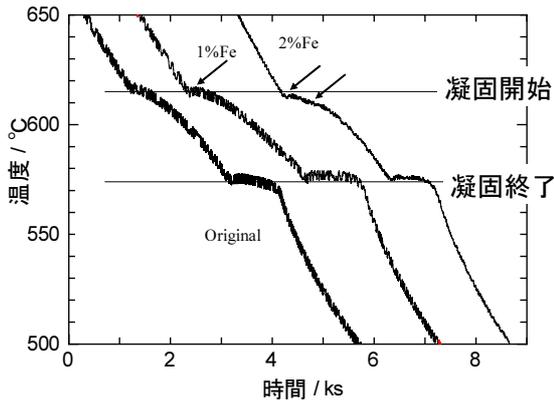


図4 鉄濃度による凝固温度への影響

矢印で示した変曲点は, 図5のAl-Fe-Si 3元状態図で1.0%Feの試料では 888K 付近から共晶温度までβ相が晶出し, 2.0%Feの試料では, ほぼ同じ温度でAlの晶出があり, その後共晶温度までβ相が晶出していることを表している。1.0%Fe 試料の初晶である Al, 2.0%Fe 試料の初晶である Al-Fe-Si のα相は晶出温度がそれぞれ次の相の晶出温度に

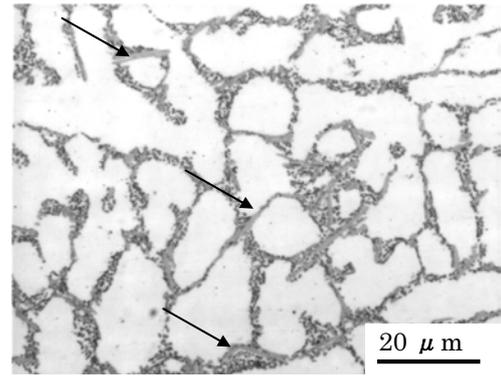


図7 Al-6.5%-2.0%Fe 合金組織(鋳型底から10mm)

も微細化していることが分かる。一見, 下から70mmの組織に現れるβ相が観察されないように見えるが, 図7に示すように高倍率で観察すると, 図4, 図5で示したようにβ相の晶出温度範囲が広いため共晶組織にまたがる大きさのβ相が晶出していることがわかる(矢印部)。これらβ相は一つ一つは組織全体と同様に微細化されており, 粗大なβ相とはなっていないが, 1つのβ相近傍のβ相は同一方向に成長しており, 機械的強度に与える影響が大きいことになりはしない。この実験から凝固速度によってβ相を微細化できるが, 晶出を抑制することは難しいことがわかる。

3.2 元素添加による影響 最初にマンガンを添加し, 鋳鉄製鋳型に鋳込んだ試料のマイクロ組織を図8に示す。0.2%マンガン添加では, β相の顕著な減少は認められないが, 0.6%マンガン添加では4元固溶体と考えられる六角状の粗大な組織が初晶として観察でき, その周囲に Chinese script 状のα相が晶出していることがわかる。この4元固溶体と

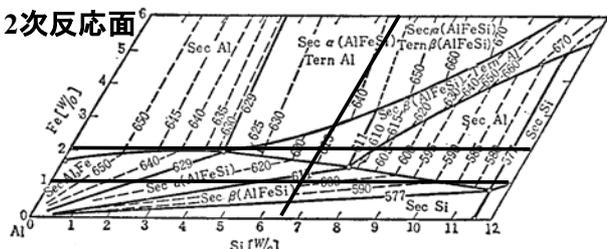
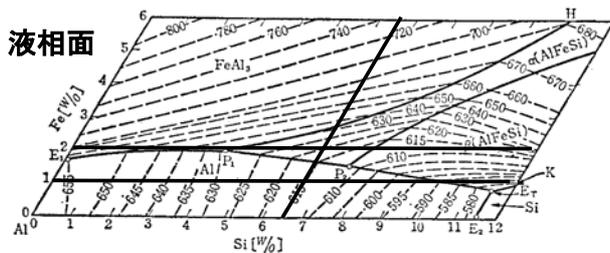
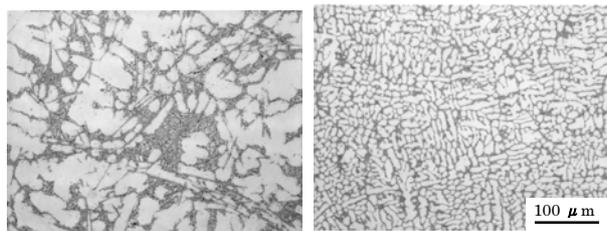


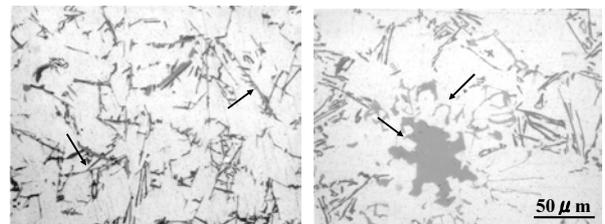
図5 Al-Fe-Si 3元状態図⁽²⁾

近いため, 冷却曲線には現れていない。この結果から, 半熔融保持温度を 863K(590°C)とした。

次に冷却速度の違いによる晶出形態への影響を図6に示す。Vブロック黒鉛鋳型の底からそれぞれ70mm, 10mmの位置での Al-6.5%-2.0%Fe 合金の組織である。下から10mmの試料では, 溶湯体積に対して黒鉛鋳型との接触面積が大きいので, 70mmの組織に比べ, 冷却速度が速く, 組織



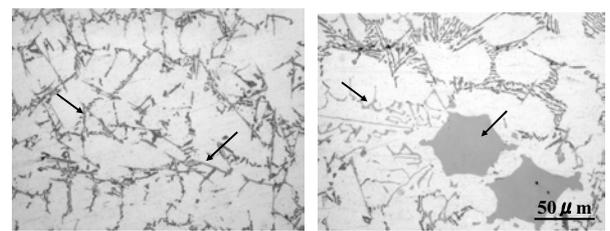
鋳型底から70mm 鋳型底から10mm
図6 冷却速度の異なる晶出形態



0.2% Mn 添加 0.6% Mn 添加
図8 添加元素による金属間化合物の晶出形態

考えられる組織の組成はエネルギー分散型分光器による簡易定量から $Al_{10}(Mn \cdot Fe)Si$ という組成になったが, これはα相に近い組成である。粗大β相は観察されず, 晶出が抑制されていることがわかる。

つぎにクロムを添加した試料を図9に示す。0.05%クロム



0.05% Cr 添加 0.2% Cr 添加
図9 添加元素による金属間化合物の晶出形態

添加では大きな変化は現れないが、0.2%クロムの添加により、マンガン 0.6%添加の場合と同様に正六角状の粗大な組織を中心として Chinese-script 状の α 相が晶出している。六角状の組織は定性分析の結果から Al-(Fe·Cr)-Si の固溶体と考える。この結果より、0.6%マンガン、あるいは 0.2%クロムを添加した試料について半熔融条件による金属間化合物の晶出形態について調べた。

3. 2 半熔融成形による晶出制御 まず、0.6%マンガンを添加した Al-6.5%Si-2.0%Fe 合金について、固液共存温度である保持温度(前述の実験より 863K)まで昇温し保持する半熔融法の結果を図 10 に示す。

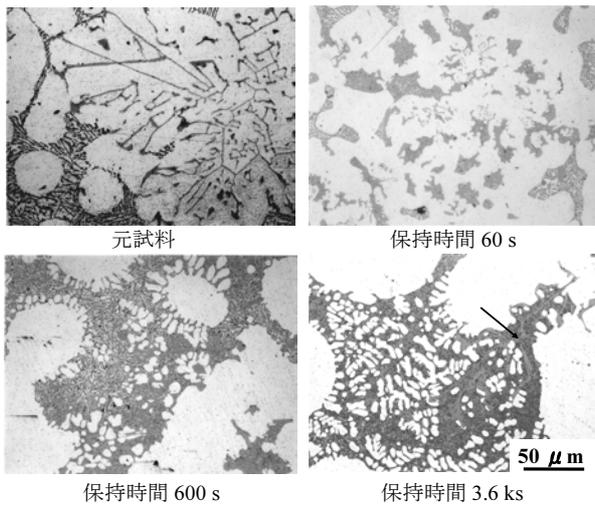


図 10 半熔融法による金属間化合物の晶出形態

半熔融法の場合、保持時間 60 s では出発試料中の粗大な Al-Fe-Si の α 相、 β 相ともに一部液相となり、分断されて小さくなるのが観察される。図中では元試料の Chinese-script 状の α 相は固液共存状態での溶融によってサイズが小さくなり、粒状の α 相が生成していることが観察される。そして、保持時間 600 s では粗大な β 相は観察されなくなり、粒状、もしくは元試料より微細な Chinese-script 状の α 相が観察される。しかし、保持時間 3.6 ks では Chinese-script 状の α 相がやや粗大になる。これは、マンガン添加により図 11 に示すように α 相の晶出温度域が下がり、 α 相の晶出が促進されたためと考える。

つぎに液相温度(903K)まで昇温後、保持温度で保持する半凝固法の結果を図 12 に示す。半凝固法の場合、保持時間 60

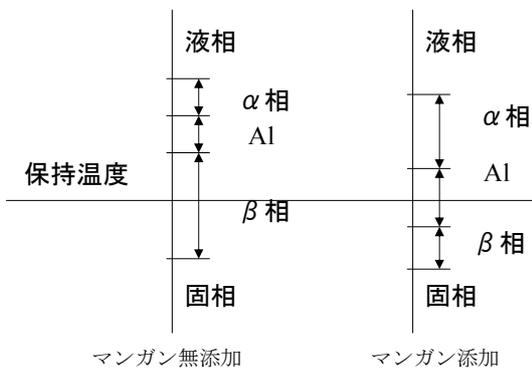


図 11 マンガン添加による各相の晶出温度の変化

s, 600 s, 3.6 ks いずれの場合も粒状の α 相(矢印部)が観察され、粗大な β 相は観察されない。これは図 11 に示すように、 β 相の晶出温度域が下がったため、 β 相晶出が急冷凝固中となったためである。また、初晶 α -Al が半熔融法に比べ、やや大きくなる傾向が観察される。これは、液相温度から固液共存温度への

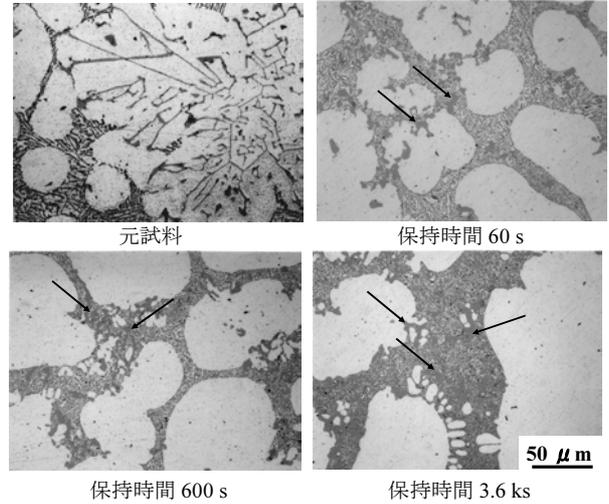


図 12 半凝固法による金属間化合物の晶出形態

冷却は炉冷であり、冷却速度が小さいために初晶 α -Al の晶出時間が長かったためと考える。

クロム添加については、半熔融法、半凝固法どちらの場合も球状の α 相が多く、Chinese-script 状の α 相が非常に少ない点以外マンガン添加と同様の効果が得られた。

4. 結言

リサイクルアルミニウムにおいて、機械的強度に影響をおよぼす Al-Fe-Si の 3 元系の金属間化合物 β 相は冷却速度によって微細化することは可能であるが、晶出を抑えることは難しい。しかし、0.6%マンガン、0.2%クロム添加によって β 相の晶出抑制が認められた。また、元素添加と半熔融法を用い、 β 相の晶出温度より高い固液共存温度で保持することにより、 α 相の晶出が促進され、 β 相の晶出温度域で急冷凝固するため、 β 相の晶出を抑制することが可能である。

(平成 18 年 10 月 24 日受付, 平成 18 年 12 月 4 日再受付)

文 献

- (1) 独立行政法人工業所有権情報・研修館：「特許流通支援チャート 一般8 アルミニウムのリサイクル技術」(2002)
- (2) 津村善重：「アルミニウム合金」, 金属通信社(1976)
- (3) 日本金属学会編：金属便覧, 丸善(1960)
- (4) 熊本和幸, 手塚裕康, 里達雄, 神尾彰彦：「高濃度の鉄を含む AC4B 合金の半熔融プロセスによる組織制御」, 第 139 回全国講演大会講演概要集, 日本鑄造工学会, 54, (2001)
- (5) 佐藤健二, 中江秀雄：「Al-5mass%Ti 合金の凝固速度の違いによる Al₃Ti の形態」, 第 130 回全国講演大会講演概要集, 日本鑄造工学会, 99, (1997)