

不純物Pの低減により共晶Si相を微細化したAl-7%Si合金の損傷挙動

清水, 一行

Department of Mechanical Engineering, Graduate School of Engineering, Kyushu University

戸田, 裕之

Department of Mechanical Engineering, Graduate School of Engineering, Kyushu University

豊田, 充潤

アイシン・エイ・ダブリュ工業株式会社

平山, 恭介

Department of Mechanical Engineering, Graduate School of Engineering, Kyushu University

他

<https://hdl.handle.net/2324/4485344>

出版情報 : Journal of Japan Foundry Engineering Society. 89 (5), pp.239-245, 2017-05-25. 日本鋳造工学会

バージョン :

権利関係 : © 2017 公益社団法人 日本鋳造工学会



研究論文

不純物Pの低減により共晶Si相を微細化した
Al-7%Si合金の損傷挙動清水一行* 戸田裕之* 豊田充潤**
平山恭介* 上杉健太郎*** 竹内晃久***

Research Article

J. JFS, Vol. 89, No. 5 (2017) pp. 239 ~ 245

Damage Behavior of Al-7%Si Alloys with Refined Eutectic
Silicon Particles due to Reduced PhosphorKazuyuki Shimizu*, Hiroyuki Toda*, Michihiro Toyoda**,
Kyosuke Hirayama***, Kentaro Uesugi**** and Akihisa Takeuchi*****

It has been reported that the elimination of trace phosphor changes eutectic Si phases from a coarse plate-like structure to a fine structure in Al-Si alloys, thereby enhancing their mechanical properties, particularly ductility. In the present study, the damage initiation and growth behavior in Al-7%Si alloys with and without trace phosphor of 10ppm were investigated by employing an in-situ X-ray microtomography technique. High resolution 3D/4D observation and subsequent image-based analyses enabled the detailed assessment of the damage evolution behavior.

From the results, it was concluded that both initiation and growth of micro voids originating from particle fractures are effectively suppressed in phosphor-free alloys, allowing drastic improvement in both the strength and ductility. By eliminating trace phosphor, dominant particle fracture is effectively postponed to later loading steps. It can be inferred that mechanical properties can further be improved by controlling the existence and geometrical distribution of hydrogen micro pores in phosphor-free alloys.

Keywords : phosphor, mechanical properties, damage, cast Al-Si alloy, X-ray CT

1. 緒 言

アルミニウム鋳物中のSiは、913-1075K程度に延性脆性遷移温度を持ち¹⁾、典型的な脆性材料として振る舞う。130~188GPaとアルミニウム基地よりかなり大きなヤング率²⁾と塑性変形しないという力学的挙動の組み合わせにより、アルミニウム基地が外力下で塑性変形を始めると、Siには外力よりかなり大きな応力が分配される。さらに、共晶Si相は板状に成長した結晶であり、その形状に起因してさらに大きな内部応力にさらされる。この大きな内部応力はSiの損傷をもたらし、その成長と合体がAl-Si系合金の力学的性質を支配する³⁾。それらの理由で、実用合金にはNaやSrの微量添加により共晶Si相を粒状化・微細化する改良処理が施される。

一方で、Al-Si系合金にppmオーダーで含まれるPを低減した場合、上記の改良処理なしに微細な共晶Si相が得られている^{4,5)}。その形態や空間分布は、Siの溶質濃度勾配ないし鋳型接触面での過冷却の影響を強く受けるため、微細化機構は改良処理の場合と異なると思われる⁶⁾。したがって、平均的には同様にSiが微細化されていたとしても、両者で共晶Si相の空間的な分布は異なるものと考えられる。一般に、金属材料の延性破壊では、ボイドや亀裂といった損傷の三次元（以下3D）的な連結により塑性変形が打ち切られることでマクロ特性が規定される。そのため、例え損傷が早期に生じても、破断面を形成するように損傷の連結が生じなければ、破壊は生じない。そういう意味で、共晶Si相の3D分布は破壊挙動において非常に重要である。本研究では、高分解能X線トモグラフィー（以下、

受付日：平成28年11月29日，受理日：平成29年3月9日（Received on November 29, 2016; Accepted on March 9, 2017）

* 九州大学大学院工学研究院 機械工学部門

Department of Mechanical Engineering, Graduate School of Engineering, Kyushu University

** アイシン・エィ・ダブリュ(株) AISIN-AW Co. Ltd.

*** 高輝度光科学研究センター Japan Synchrotron Radiation Research Institute

CT) を用いて Al-7mass%Si 合金のその場引張試験を行い、P の低減により得られた微細 Si 相の損傷挙動を詳細に評価する。

2. 実験方法

2.1 試料および熱処理

供試材は、Al-7mass%Si 合金（以下 mass% は、%）で P 含有量 2ppm と 10ppm（以下、2ppm 材、10ppm 材）の 2 種類である。いずれも黒鉛のつばにて 99.99%Al と 99.9999%Si を混合し、予熱した鉄鋳型に鋳込んだものである。ここで、溶解温度、鋳込み温度および鋳型温度は、それぞれ 993K、993K および 423K とした。供試材の化学成分を固体発光分光分析で測定した結果を Table 1 に示す。鋳放しのままの 150×25×20mm のインゴットより、放電加工によって小型引張試験片を採取した。なお、試験片形状は既報と同じである⁷⁾。

Table 1 Chemical compositions of aluminum alloys used.

Al-Si 系合金の化学組成。

	(mass%)					
	Si	Cu	Mg	Fe	P	Al
10 ppm alloy	6.9	0.25	<0.01	0.02	0.0010	bal.
2 ppm alloy	6.9	0.27	<0.01	0.02	0.0002	bal.

2.2 放射光下引張試験とそのデータ解析

引張試験は、放射光施設 SPring-8 の高分解能イメージングビームライン BL20XU で行った。高分解能 X 線 CT の高精度回転ステージ上に Fig. 1 に示す特殊材料試験機を設置し、引張試験のその場観察を行った。セットアップは、その他に CMOS カメラ (2048×2048pixel: 浜松ホトニクス(株) 製 ORCA-Flash4.0)、光学レンズ (×10) およびシンチレータ (Lu₂SiO₃: Ce) からなる高分解能検出装置、およびディフューザーから構成されている。X 線は二結晶分光器により単色化され、エネルギーを 20keV とした。試料と検出器の距離は 55mm、光源から試料までの距離は約 242m である。試料-検出器間の距離は、X 線吸収係数が近いアルミニウムとシリコンを明瞭に分離するため、適度な X 線回折が生じる条件になっている⁸⁾。観察は、試料を 0.1° ステップで 180° 回転させる間に 1800 枚の透過像を撮像し、これを畳み込み逆投影法で 1 枚の 3D 画像に再構成した。得られた 3D 画像の voxel は 0.5μm³ である。再構成した生データは 16 bit であり、X 線の線吸収係数で 0~2.2cm⁻¹ が 0 (黒)~255 (白) のグレー値になるように 8bit 画像を作成した。

引張試験は、変位制御にて引張速度を 0.02mm/min とし、室温で行った。応力緩和による画像のブレを避けるため、負荷を増す度に 10 分間変位を保持してから撮像を行った。Fig. 2 は、2ppm 材、10ppm 材の応力-ひずみ線図であり、各材料の延性に応じて、破断までにそれぞれ 13 段階、

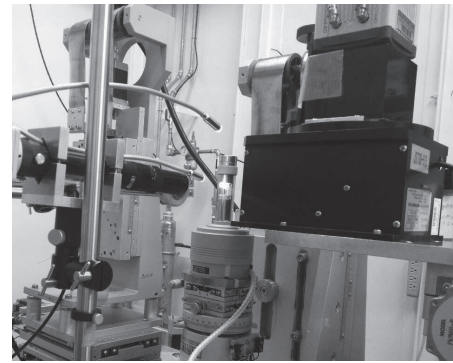


Fig. 1 Piezoelectric test rig specially designed for X-ray micro-tomography, shown at center. The black box is a detector unit and the X-ray comes from the left side.

マイクロトモグラフィー専用小型試験機 (中央) 検出器 (右側) X線は左側から照射される。

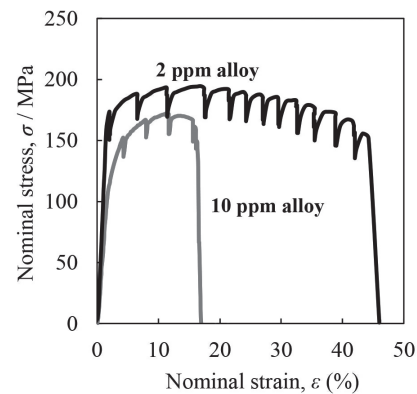


Fig. 2 Nominal stress - nominal strain curve.
公称応力-公称ひずみ曲線。

6 段階の負荷・撮像ができた。

3D 画像内に写る全ての水素マイクロポアおよびボイドをセグメント化してその重心座標、体積、表面積を計測した。体積および表面積の計算は、Marching Cubes 法による。セグメント化の閾値は、8bit 画像のグレー値で 3 とした。また、フォトンノイズやアーティファクトの影響を避けるため、2ppm 材では 56voxel、10ppm 材では 78voxel 以下の構造を予め除去して解析に供した。水素マイクロポアやボイドの直径は球相当直径として、またそれらの球形度 s_p は、体積 V_p および表面積 A_p から以下の様に計算した。

$$s_p = \frac{(36\pi V_p^2)^{\frac{1}{3}}}{A_p} \quad (1)$$

全ての水素マイクロポアやボイドは、破断直前の負荷段階から時間を遡って追跡し、個々の水素マイクロポアやボイドの発生・成長挙動を特定した。追跡不能となった負荷段階がそのボイドの発生した負荷段階であり、無負荷まで追跡できたボイドは、材料中に元々含まれる水素マイクロポアを

起源とするものである。追跡に用いたマイクロ組織追跡法⁹⁾は、既報に詳述されている。同法で用いるマッチングパラメーターは、追跡成功率を最高にするように最適値を探索した結果、2ppm材では3つのマッチングパラメーターの比 $\alpha:\beta:\gamma=0.8:0.2:0$ 、10ppm材では同じく $\alpha:\beta:\gamma=0.7:0.15:0.15$ となった。また、マッチングパラメーターの閾値⁹⁾は $M_p^{th1}=0.8$ 、 $M_p^{th2}=0.05$ とし、マッチングする対象を探索する範囲 $r_s^{(9)}$ は、同じく最適値探索の結果、2ppm材で $20\mu\text{m}$ 、10ppm材では $25\mu\text{m}$ となった。

3. 実験結果

3.1 3D/4D イメージング

3.1.1 ミクロ組織

Fig. 3 に2ppm材と10ppm材の無負荷段階の断層像を示す。10ppm材では、共晶Si相は板状であり、明瞭に確認できる。一方、2ppm材では、微細・粒状化した共晶Si相が分散した共晶組織が、薄いグレーのネットワーク状の領域として可視化されている。また、所々にアルミニウム格子から分子状水素が析出した水素マイクロボアが確認された。水素マイクロボアの周囲には、X線の回折により形成されるフリンジが明瞭に確認され、これにより、Si相とは明瞭に区別できる。

3.1.2 延性破壊挙動の3D可視化

Fig. 4 に、Fig. 2 で鋸歯状に見える応力低下部分で撮像

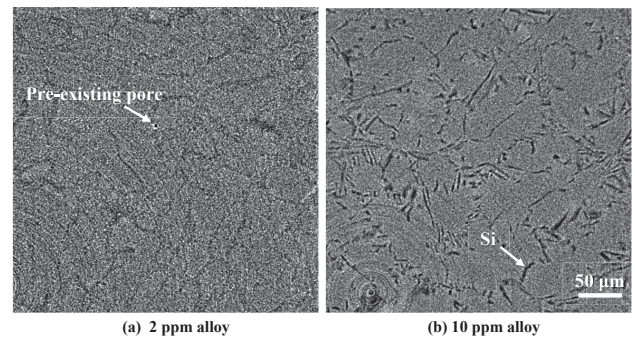


Fig. 3 Virtual cross-sections of two materials obtained before loading. Black circles are pre-existing hydrogen micro pores. Darker areas correspond to the Al-Si eutectic region in (a) and plate-like Si particles in (b). Note that eutectic Si particles are considerably less than the spatial resolution level of the present experimental set-up in (a).

2ppm材と10ppm材の無負荷段階の断層像。黒丸は水素マイクロボア。10ppm材のプレート状の暗い領域は、共晶Si相に対応している。共晶Si相の大きさは、分解能以下である。

した3D画像の一部を示している。Fig. 2中の応力低下は、数分かかるCT撮像中の変位固定により生じた応力緩和によるものである。Fig. 4では、X線の吸収係数の小さな水素マイクロボア、ボイドのみを赤色で示し、アルミニウム

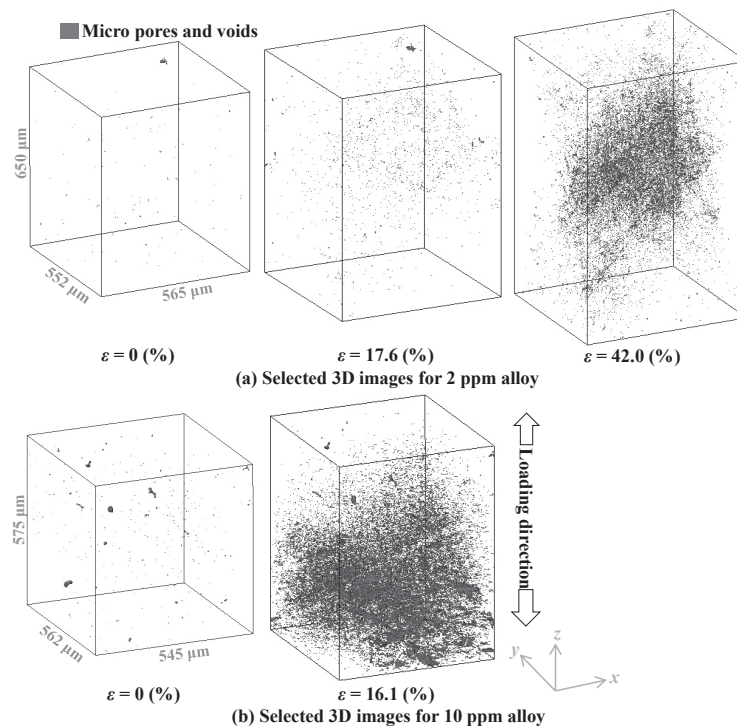


Fig. 4 4D perspective views of micro pores and micro voids. The aluminum matrix is not displayed in the figure. The applied strains of 42.0% and 16.1% are the loading steps just before the final fracture for 2 ppm and 10 ppm alloys, respectively.

水素マイクロボアとボイドの4D可視化。アルミニウム母材は、意図的に表示していない。負荷歪み42.0%と16.1%は、2ppm材および10ppm材それぞれの最終破断直前の撮像段階である。

基地や粒子などは意図的に表示していない。Fig. 4 (a) の 2ppm 材においては、中央の 17.6% が最大荷重時に相当する。また、Fig. 4 (b) の 10ppm 材においては、表示された

負荷材の負荷歪み $\varepsilon=16.1\%$ の 2/3 程度に相当する 11.7% が最大荷重に相当する。

$\varepsilon=0\%$ の段階で観察できるものは、前述の通り水素ミクロポアである。減圧凝固法で簡易的に計測した両材料の溶

存ガス量は、いずれも 0.15cc/100gAl である。Fig. 4 (b) の 10ppm 材には比較的粗大な水素ミクロポアが散見される。粒子の界面およびその弾性応力場は水素のトラップサイトの 1 つである^{10~12)}。材料全体では同程度の水素濃度であっても、材料中の局所水素濃度分布はマイクロ組織によって異なる。実際、アルミニウム合金の水素ミクロポアは、主に粒子上に不均一核生成することが報告されている¹³⁾。10ppm 材は共晶 Si 相が板状であり、凝固時などの冷却過程で不均質な残留応力が粒子周囲に生じ易い。これが局所的な水素集積をもたらし、水素ミクロポアの生成に至ったと考えられる。

2ppm 材と比較して 10ppm 材では、早期から損傷が生じ、延性が大きく低下している。また、延性だけでなく 10ppm 材では強度も低下していることが Fig. 2 からわかる。これは、損傷によって共晶 Si 相が荷重を負担する能力が損なわれるためである。実際、Fig. 4 からわかるように、同程度の負荷レベル ($\varepsilon=16.1\sim17.6\%$) で 2ppm 材と 10ppm 材を比較すると、10ppm 材の方が共晶 Si 相の損傷が著しい。2ppm 材では破断直前 ($\varepsilon=42.0\%$) でも粗大なボイドがあまり見られないのが特徴的である。一方、10ppm 材では、最大荷重よりかなり前の $\varepsilon=4.3\%$ からボイドの発生が

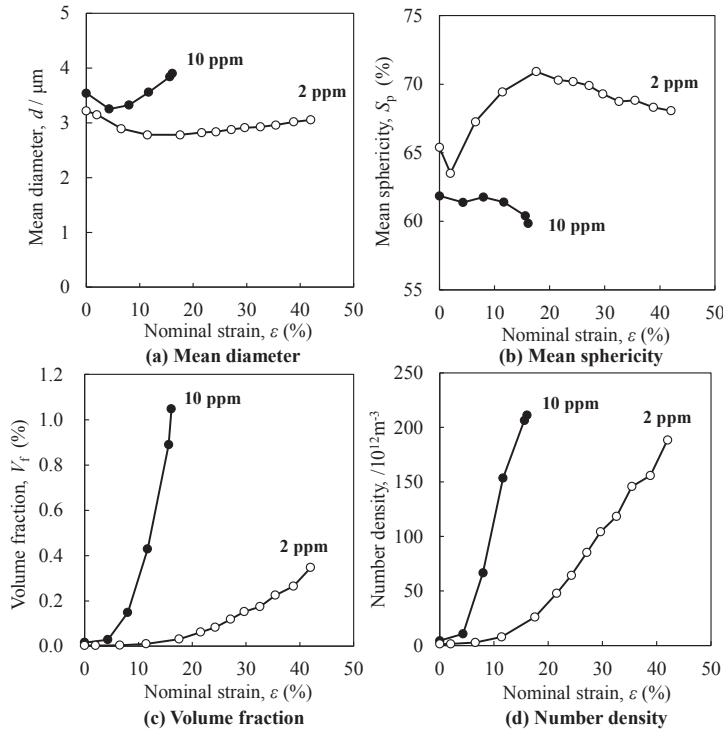


Fig. 5 Changes in mean diameter, mean sphericity, volume fraction and number density of micro pores and micro voids in 2 ppm and 10 ppm alloys as a function of nominal strain.

水素ミクロポアおよびボイドの平均直径、平均球形度、体積率、数密度の公称歪みに対する変化。

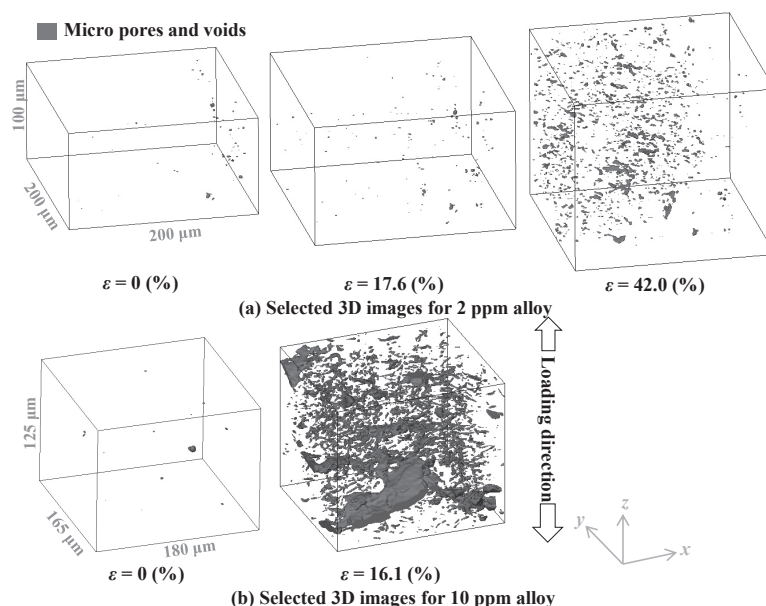


Fig. 6 Magnified 4D perspective views of micro pores and micro voids. The aluminum matrix is not displayed in the figure. The applied strains of 42.0% and 16.1% are the loading steps just before the final fracture for 2 ppm and 10 ppm alloys, respectively.

水素ミクロポアとボイドの拡大 4D 可視化。アルミニウム母材は、意図的に表示していない。負荷歪み 42.0% と 16.1% は、2ppm 材および 10ppm 材それぞれの最終破断直前の撮像段階である。

確認され、標点間部に多数のボイドが集中している。Fig. 5に水素マイクロポアやボイドのサイズ、形状、体積率、数密度を各ひずみ段階で定量評価したものを示す。Fig. 6にFig. 4のボイド生成領域を拡大表示したものを示す。Fig. 5(b)とFig. 6の拡大図でも分かるように、10ppm材のボイドは歪な形をしている。これは、Fig. 5(b)からもわかる歪な形のボイドの生成に加え、Fig. 6(b)に見られるように、ボイドの歪な成長と合体にも起因する。最終破断との関連では、Fig. 5のサイズ、数密度、体積率とも、2ppm材の破断直前が低くなっている。

3.2 ボイド発生・成長挙動のイメージベース解析

Fig. 7は、各負荷段階で発生した水素マイクロポアおよびボイドの成長挙動をまとめたものである。Siの損傷によって発生したボイドは、発生した段階にかかわらず同様の曲線に沿って成長している。一方で、無負荷段階から存在していた水素マイクロポアの成長は小さく、後から発生するボイドの成長速度がより大きいことが分かる。水素マイクロポアの成長が小さいのは、ほとんどの水素マイクロポアが共晶Si相に寄生して生成¹³⁾、共晶Si相がアルミニウム基地の塑性変形を拘束する効果が残留しているためである。2ppm材と10ppm材を比較すると、いずれの負荷レベルで発生したボイドも10ppm材の方が5～数百倍体積率が大きい。特に、発生直後のサイズや体積率で差が顕著である。これは、10ppm材で歪な形をした粗大な共晶Si相の内部

応力が上昇し、これが破断する瞬間にボイドが急成長するためと考えられる。

4. 考 察

これまでの観察・解析で、P低減によって共晶Si相の形状、サイズが変化し、非常に大きな損傷挙動の差が生じることが分かった。これは、ボイドの発生、成長、合体いずれのプロセスにも影響するものの、特にボイド発生プロセスへの影響が顕著であった。粗大で板状を呈する10ppm材の共晶Si相の内部応力は、Fig. 5から判断して、2ppm材の微細粒状粒子と比較して、非常に大きいと見られる。この様に大きな応力を負担する粒子が破断すると、高応力がアルミニウム基地に再配分されるため、局所的なアルミニウムの大きな塑性変形とボイドの急激な成長をもたらす。両材料とも、Fig. 3に示すようにDAS IIに大きな差はないものの、10ppm材では、共晶領域が幅方向に1ないし数個の共晶Si相で構成されているという特徴がある。したがって、10ppm材ではシリコン／アルミニウム界面に沿ったボイドの継続的な成長と合体も生じ易いものと推測される。

内在水素ポアの影響に関しては、最近、展伸材を中心に報告がある¹⁴⁾。本研究のAl-7%Si合金では、3.2節にて記述したFig. 7の考察から、平均的にはその影響は無視できるものと判断された。そこで、個々の水素マイクロポアおよびボイドを各ひずみ段階で追跡し、その成長挙動を評価す

る。Fig. 8は、(a)、(b)いずれも、左側が無負荷段階で既に観察された水素マイクロポア、右側が特定の負荷段階で発生したボイドの成長曲線である。Fig. 8には、試験片の標点間部中央の $5 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$ の領域（いずれも共晶領域を含む）に存在していた水素マイクロポア、ボイドの成長曲線を全て表示している。また、追跡した水素マイクロポアとボイドの平均値も破線で示した。いずれの材料でも、水素マイクロポア、ボイドのサイズ、成長速度には非常に大きなばらつきがある。この傾向は、特に10ppm材で顕著である。一方、2ppm材にも限られた数ではあるが、高成長速度のボイドや水素マイクロポアが存在する。例として、Fig. 9に10ppm材で水素マイクロポアを囲む領域と水素マイクロポアがない領域のボイド発生・成長挙動を示す。Fig. 9(a)に黄色で示す水素マイクロポアは、周囲のボイドと合体してある程度成長している。特に、その周囲のボイドの成長が不均一になっていることが特徴的である。Fig. 9(a)の水素マイクロポアAの重心から半径 $30 \mu\text{m}$ 以内に存在するボイドの成長挙動をAの重心位置からの距離で整理（カラーバーで表示）したものをFig. 10に示す。いずれのボイドも

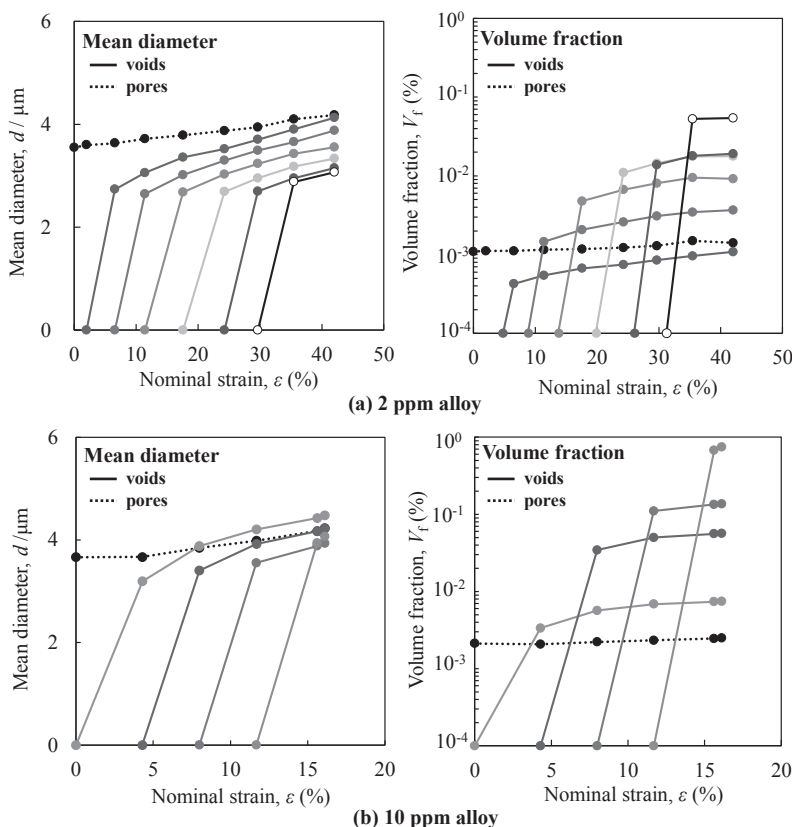


Fig. 7 Growth behavior of micro voids and hydrogen micro pores initiated at different applied strain levels.

各負荷段階で発生したボイドおよび水素マイクロポアの成長挙動。

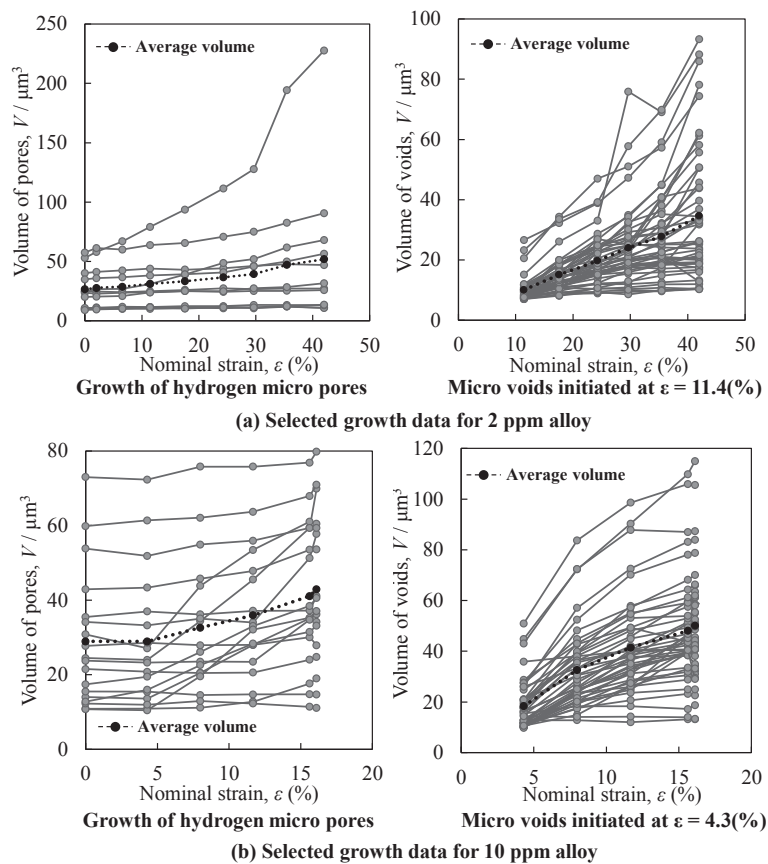


Fig. 8 Growth curves of selected hydrogen micro pores (left) and micro voids initiated at early loading stages (right).
無負荷段階で観察された水素マイクロポア (左側) および早期の負荷段階で発生したボイド (右側) の成長曲線.

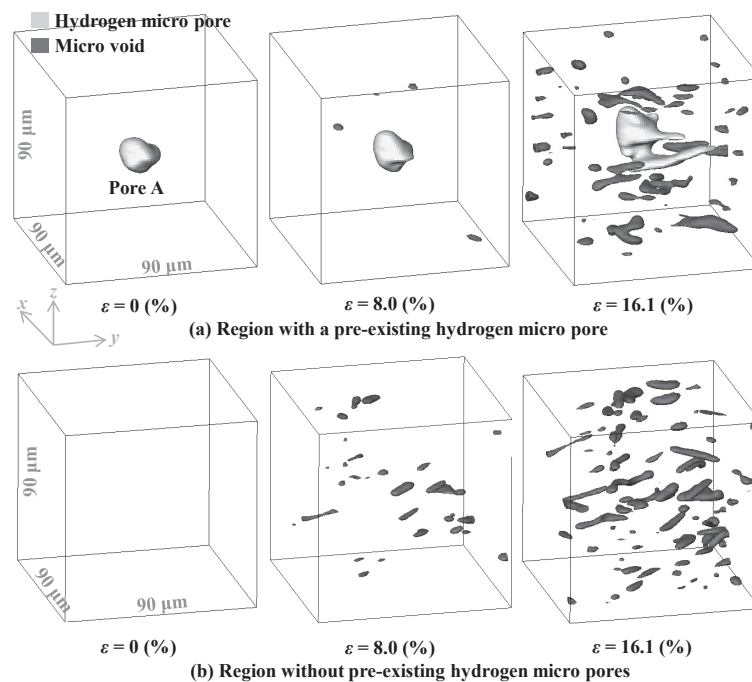


Fig. 9 3D perspective views of initiation and growth behavior of micro voids, which are highlighted in red, in 10 ppm alloys. The effects of the pre-existing hydrogen micro pores are compared.

10ppm材における水素マイクロポア近傍および存在しない領域でのボイドの発生、成長挙動の3D画像.

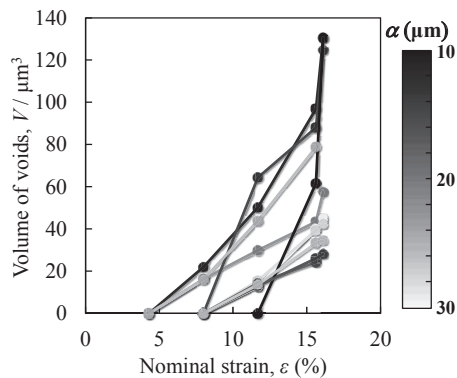


Fig. 10 Growth curves of voids initiated in vicinity of pore A shown in Fig. 9 (a). Distance from pore A, α , is expressed in the gray-scale bar.

図9(a)で示した水素マイクロポアA近傍に発生したボイドの成長曲線。Aの重心位置からの距離をグレースケールで示す。

Fig. 8で示す平均と比較して非常に大きな成長速度を呈している。特に、水素マイクロポアA近傍のボイドが大きな成長を見せている。

以上のことより、水素マイクロポアは共晶Si相に寄生して発生するため、それ自身の成長は穏やかであるものの、周囲のボイドの成長には影響を与えることがわかる。この傾向は、いずれの材料でも見られた。したがって、2ppm材でさらなる損傷抑制を志向するためには、鋳造時の水素マイクロポアの析出抑制が重要と言える。これには、水素量の低減が有効である。また、2ppm材における高成長速度の水素マイクロポアやボイドの存在は、水素マイクロポアの析出サイトとボイドの発生起源という2つの役割を持つ共晶Si相のさらなる微細化や空間的分布の制御が有効であることを示唆する。実際、Fig. 4およびFig. 6では、2ppm材で共晶相に沿ったボイドの分布が明瞭に認められる。共晶Si相の分散制御に関しては、P低減による共晶Si相微細化の機構とも密接に関連するが、より小さなDAS IIとして水素マイクロポア周囲の高成長速度のボイドを低減することが有効と思われる。

5. 結 言

Al-7%Si合金で10ppmのPの低減による損傷の発生と成長挙動への影響をシンクロトロン放射光を用いたX線CTにより観察し、さらにイメージベース解析した。

Pを低減した合金では、粒子破壊に起因するボイドの発生と成長が有効に抑制され、強度と延性の両方が改善された。すなわち、不純物Pを低減することで、材料の破壊が顕著に遅延する。P低減合金においては、水素マイクロポアの低減や共晶Si相の幾何学的分布の制御により、力学的性質のさらなる改善が可能と考察された。

謝辞

本研究の実験に協力された九州大学工学部機械航空工学科4年生立川裕基君に感謝する。また、この研究は、SPring-8でのシンクロトロン放射光実験(課題番号:2013B1324, 2014A1267)によることを記して感謝する。

参考文献

- 1) M. Tanaka, K. Higashida, S. Sadamatsu and H. Nakamura: Proc. 31st Risø Int. Sympo. on Mater. Sci., Risø (DTU) (2010) 443.
- 2) M.A. Hopcroft, W.D. Nix and T.W. Kenny: J. Microelectro-mech. Syst., **19** (2010) 229
- 3) T. Kobayashi: Mater. Sci. Forum, 396-402 (2002) 1267
- 4) 大城直人, 鈴木喬雄, 加藤鋭次: 軽金属 **47** (1997) 341
- 5) 森中真行: 鋳造工学 **75** (2003) 325
- 6) 豊田充潤, 森中真行: 鋳造工学 **88** (2016) 631
- 7) H. Toda, T. Kamiko, Y. Tanabe, M. Kobayashi, D. J. Leclerc, K. Uesugi, A. Takeuchi, and K. Hirayama: Acta Mater., **107** (2016) 310
- 8) 日高達真, 戸田裕之, 小林正和, 上杉健太郎, 小林俊郎: 軽金属 **58** (2008) 58
- 9) M. Kobayashi, H. Toda, Y. Kawai, T. Ohgaki, K. Uesugi, D. S. Wilkinson, T. Kobayashi, Y. Aoki and M. Nakazawa: Acta Mater., **56** (2008) 2167
- 10) 伊藤吾朗, 泉孝裕, 遠山拓史: 軽金属 **58** (2008) 15
- 11) 渡壁尚仁, 伊藤吾朗, 波多野雄治: 日本金属学会誌 **77** (2013) 565
- 12) S. W. Smith and J. R. Scully: Metall. Mater. Trans. A, **31** (2000) 179
- 13) H. Toda, T. Hidaka, M. Kobayashi, K. Uesugi, A. Takeuchi and K. Horikawa: Acta Mater., **57** (2009) 2277
- 14) H. Toda, H. Ogo, K. Horikawa, K. Uesugi, A. Takeuchi and Y. Suzuki: Metall. Mater. Trans. A, **45** (2014) 765