

## 研究論文

ADC12合金ダイカストの熱処理時における  
ひずみ挙動とそのメカニズム董 樹新\* 岩田 靖\*  
杉山義雄\* 岩堀弘昭\*\*

## Research Article

J. JFS, Vol. 89, No. 3 (2017) pp. 111 ~ 118

Strain Behavior of ADC12 Alloy Die Castings during Heat  
Treatment and its MechanismShuxin Dong\*, Yasushi Iwata\*,  
Yoshio Sugiyama\* and Hiroaki Iwahori\*\*

To ensure dimensional precision in various service environments, this study investigated the strain variation of JIS ADC12 aluminum alloy die castings by heat treatment and its relation with the strain (hereinafter, growth) arising from the precipitation of silicon, copper, and magnesium.

Expansion strain exceeding 0.1% was produced in a JIS ADC12 aluminum alloy die casting by heat treatment. Simultaneously, the half-width angles of the X-ray diffraction (XRD) peaks of the aluminum phase in the die casting decreased. Silicon, copper, and magnesium concentrated phases appeared in the aluminum phase after heat treatment. Consequently, the decrease in the half-width angles can be regarded as a result of the improved crystallinity of the aluminum phase because of the relaxation of the lattice strain by the precipitation of silicon, copper, and magnesium. That is to say, the strain variation of the ADC12 alloy die casting by the heat treatment is attributable to the precipitation of silicon, copper, and magnesium from the supersaturated aluminum phase. To verify the above relation quantitatively, growth attributable to the precipitation of silicon, copper, and magnesium from the aluminum phase and the transformation of the precipitated metastable Cu-Al compounds was estimated theoretically and compared with the measured strain variation yielded by heat treatment of the ADC12 alloy die casting. Results confirmed that the strain variation of the ADC12 alloy die casting by heat treatment corresponded fairly well to the growth arising from the precipitation of silicon, copper, and magnesium out of the aluminum phase and the transformation of the precipitated metastable Cu-Al compounds. Results also show that silicon, copper, and magnesium precipitated at an early stage of heat treatment and that the silicon precipitation contributed mostly to the growth. The precipitated metastable Cu-Al compound,  $\theta''$ , was found transformed to another metastable compound,  $\theta'$ , and stable compound,  $\theta$ , sequentially, thereby giving some expansion and contraction growth.

**Keywords** : Dimensional precision, growth, precipitation, phase transformation

## 1. 緒 言

ダイカスト法は溶湯の高速充填と急冷凝固により、複雑な形状を有する鋳物を効率よく量産できる鋳造方法であり、自動車部品をはじめ、多くの部品の製造に使用されている。適用部品の増加とともに、要求品質は厳しくなっており、これまでに内部品質、表面品質などについて、多数の検討がなされている<sup>1~4)</sup>。さらに高温摺動部品への展開が進み、様々な使用温度下で高い寸法精度を安定的に保つ

ことも重要となっている。

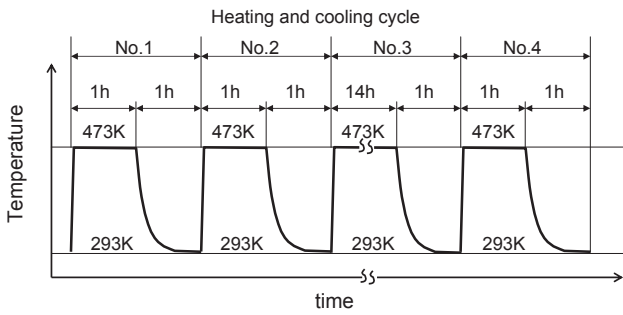
ダイカスト鋳物は急冷凝固で成形されるため合金元素を過飽和に固溶しやすく、高温下で連続的に使用すると過飽和固溶元素の析出、又は、析出物の変態による寸法変化（以下、永久生長と称す）が生じる。この永久生長による変形が生じると摺動部品では異常摩耗などの問題が発生する恐れがある。したがって、寸法変化を抑制するために、鋳造後に高温短時間焼鈍、又は、低温長時間焼鈍などが行われている<sup>5,6)</sup>。これらの焼鈍は使用時における寸法精度

受付日：平成28年7月11日，受理日：平成29年1月6日（Received on July 11, 2016; Accepted on January 6, 2017）

\* (株)豊田中央研究所 Toyota Central R&D Labs., Inc.

\*\* 国立大学法人岐阜大学 Gifu University





**Fig. 3 Heating and cooling pattern for heat treatment of die casting.**

ひずみ測定実験用ダイカストの熱処理時の加熱・冷却パターン。

物を装入して一定時間保持後、取り出して1h自然冷却・常温保持後、再び473Kの恒温槽に装入した。1サイクル目、2サイクル目および4サイクル目は473Kで1h保持し、3サイクル目は14h保持した。

2.3 永久生長量の測定方法

試験片の永久生長量は(1)式を用いて、熱処理前後の密度変化から求めた。なお、密度は同じ試験片の大気中と水中の重量を測定して、アルキメデス法により算出した。

$$\text{永久生長量} = ((\rho_b/\rho_a)^{1/3} - 1) \times 100\% \quad (1)$$

ここで、 $\rho_b$ 、 $\rho_a$ はそれぞれ試験片の熱処理前後の密度である。

3. 実験結果および考察

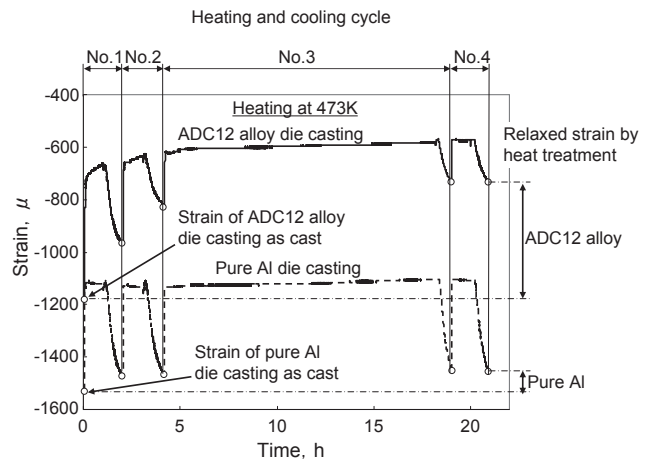
3.1 鑄造時のひずみ変化と残留ひずみ

ダイカスト鑄造時に測定した被鑄ぐるみ材のひずみをFig. 4に示す。ADC12合金ダイカスト鑄物と純Alダイカスト鑄物の鑄造時のひずみは同じ傾向を示した。すなわち、溶湯充填から鑄物を金型から取り出し、室温まで空冷したときの被鑄ぐるみ材のひずみ(弾性ひずみと塑性ひずみの

和)は、いずれも最初に引張りひずみになり、その後、圧縮ひずみに転じ、そして、冷却とともに圧縮ひずみの緩和と増加が生じ、最終的には圧縮ひずみとなる。なお、このときの鑄物側のひずみは、被鑄ぐるみ材と逆の引張りひずみとなる。室温までの冷却により、ADC12合金鑄物と純Al鑄物の被鑄ぐるみ材のひずみ測定値はそれぞれ $-1193\mu$ 、 $-1525\mu$ であった。

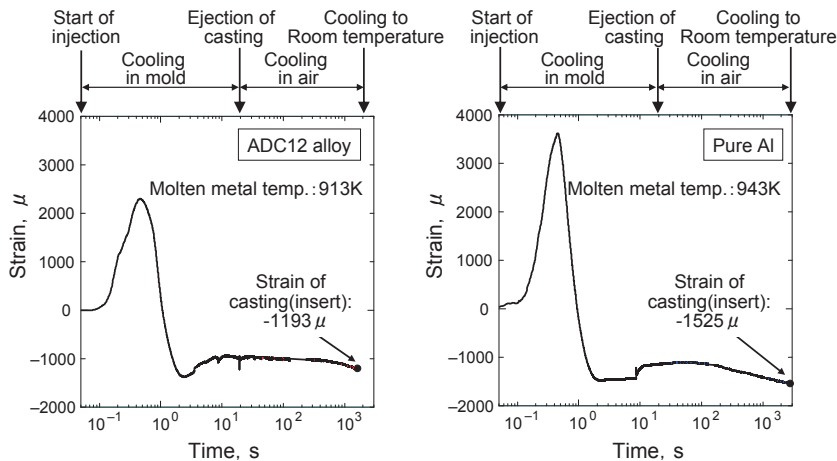
3.2 熱処理時のひずみ変化

Fig. 5に熱処理時の被鑄ぐるみ材のひずみ変化を示す。純Al鑄物では昇温時にはAlとSUS304との線膨張係数の差により被鑄ぐるみ材のひずみは緩和された。473Kに昇温することにより、温度上昇分に相当する $400\mu$ 程度の緩和が生じ、その後の保温中にはひずみ緩和がなく、空冷すると減少する。1サイクル目には、ひずみは加熱前の値より $70\mu$ 程度小さくなるが、これは本材にはTable 2で示したよう



**Fig. 5 Strain variation of die castings (insert) during heat treatment at 473K.**

473K熱処理時におけるダイカスト(被鑄ぐるみ材)のひずみ変化。



**Fig. 4 Strain variation of die castings (insert) in casting and cooling process.**

鑄造・冷却時におけるダイカスト(被鑄ぐるみ材)のひずみ変化。

に不純物として Si 等の若干の含有が認められ、これらの析出による体積増加が影響したと考えられる。その後、繰り返し熱処理を行っても室温まで冷却したときのひずみにはまったく変化がない。熱処理を行っても、純 Al の場合は応力緩和がほとんど生じないことがわかった。

一方、ADC12 合金は初晶 Al、共晶 Al-Si、その他の晶出物及び析出物の多相から構成され、耐力も高く、純 Al に比べてクリープが生じにくい。しかし、473K で保持すると、ひずみが緩和されつづけた。例えば、1 サイクル時の加熱、冷却により、ひずみが  $200\mu$  以上緩和された。このひずみの緩和は熱処理時間が 16h まで続いた。その後、ひずみは一定値となり、安定した。また、第 4 サイクル目の結果から観察されるように、ひずみが安定した後に室温に戻してもひずみ緩和量は増加しない。ここで、ひずみ変化量は  $150\mu$  程度の上昇と降下が見られるが、これは用いた自己温度補償高温ひずみゲージの熱出力による影響と考えられる。すなわち、ADC12 合金は 16h まで膨張し続けるが、その後の変化は少ない。ここで、熱処理後に鋳物を切断して測定した被鋳ぐるみ材の開放ひずみは、純 Al 鋳物の場合  $500\mu$  で、ADC12 合金鋳物の場合ほぼ  $0\mu$  であった。すなわち、ADC12 合金の場合には熱処理により鋳造後の残留（弾性成分）ひずみは完全に低減されたのに対して、純 Al の場合には熱処理で残留ひずみはほとんど低減されず、切断時に開放された。

### 3.3 熱処理時のひずみ変化に及ぼす析出、変態の影響

ADC12 合金鋳物の残留ひずみ緩和は永久生長が主原因であり、473K・16h の熱処理によりほぼすべての過飽和固溶元素が析出し、ひずみは安定したと推察される。

そこで、過飽和固溶元素の析出挙動を明らかにするために、Fig. 2 の ADC12 合金試験片を熱処理して永久生長量を測定するとともに、その過程での格子ひずみおよび析出組織の変化を調べた。Fig. 6 に加熱時間と生長量との関係を示す。生長量は、加熱時間 4h まで急激に増加した。その後、生長速度は緩やかになり、9h で 0.10% まで増加した後、130h まで微増し、0.12% と最大値を示した。そして、その

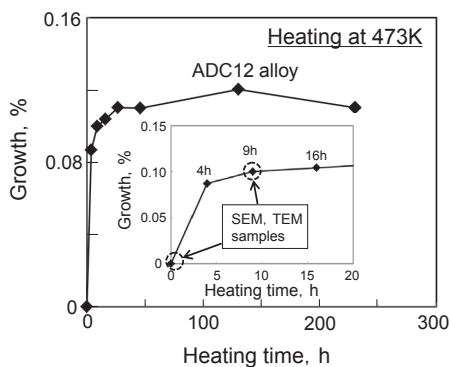


Fig. 6 Relation between heating time at 473K and growth of ADC12 alloy die casting.

473K における加熱時間と ADC12 合金ダイカストの永久生長との関係。

後は、緩やかに減少した。

この永久生長量が急激に増加する過程での固溶元素の析出状態を検証するために、as cast 材と 4h, 9h の熱処理を行った鋳物を用いて、Al 相の半価幅から固溶元素の析出状態を検討した。Fig. 7 に各鋳物の Al 相の結晶面 ((111), (200), (220), (311), (222)) に対応する X 線回折ピークの半価幅を示す。As cast 材の半価幅は、473K で 4h の熱処理により大きく減少し、その後、熱処理時間を 9h まで延ばすと、わずかに減少する。ダイカスト鋳物の冷却速度は速く、Si 等が Al 相中に過飽和に固溶するため、as cast 材では半価幅が大きくなったと考えられる。そして、4h の熱処理により過飽和固溶元素が析出したため半価幅は減少した。その後の析出は少なく、9h 時の半価幅の低減量は少なかったと考えられる。この挙動は Fig. 6 の初期に見られた永久生長量の増加挙動と一致する。

Fig. 8 に as cast 材と 473K で 9h 熱処理した試験片の SEM 像を示す。熱処理材には、明るく観察される晶出相 (Si, Al-Fe 系, Al-Cu 系) 周辺の  $\alpha$ -Al 相中に 50nm 程度の棒状や粒状化合物が数多く観察される (図中 b 付近の○で囲んだ領域)。Fig. 9 に Fig. 8 中の a 点と b 点の EDS スペクトルを示す。化合物が観察された b 点からは、a 点に比べて

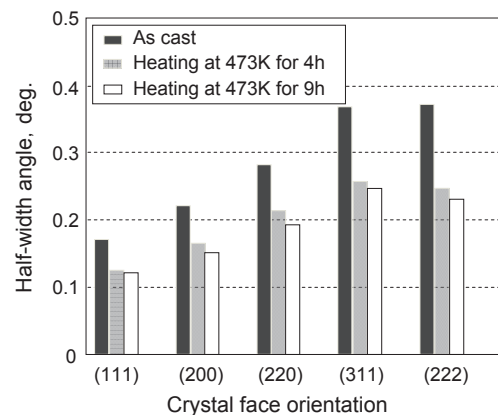


Fig. 7 Effect of heat treatment on half-width angles of aluminum phase in ADC12 alloy die casting.

ADC12 ダイカストのアルミニウム相の半価幅に対する熱処理の影響。

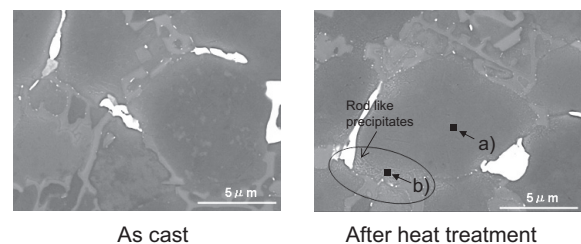


Fig. 8 SEM micrographs of ADC12 die casting before and after heat treatment.

ADC12 ダイカストの熱処理前後の SEM 像。

Cu が若干多く検出された。すなわち、棒状と粒状化合物は Cu-Al 系化合物の可能性が高い。

Fig. 10 に、熱処理前と 9 時間熱処理後の  $\alpha$ -Al 粒界近傍の TEM (Transmission Electron Microscope)-EDS 観察結果を示す。熱処理前には Si, Cu 及び Mg の分布に若干の濃淡が見られるが、それほど顕著ではない。おそらく鑄造の

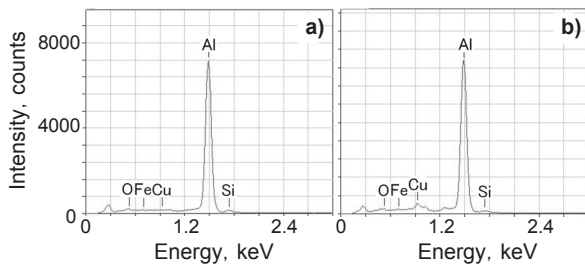


Fig. 9 Energy dispersive X-ray spectroscopy of point a) and point b) in Fig. 8.

Fig. 8 の点 a) と点 b) のエネルギー分散形 X 線分光スペクトル。

冷却過程において、Al 固溶体中に Si, Mg-Si 化合物および Cu-Al 化合物の核生成と若干の析出が生じたと考えられる。一方、熱処理後には、これらの元素が局所的に濃化し、Al 固溶体から多く析出していることがわかる。この観察結果から、Fig. 7 の Al 相の半価幅減少から推定した過固溶元素の析出現象を確認できる。Fig. 10 の析出物として、Mg は Mg-Si 系化合物<sup>8,9)</sup> として、Cu は Cu-Al 系化合物<sup>10)</sup> として析出したと推定される。このとき過飽和固溶 Si が Mg より過剰になっているため、Mg と結合した以外の Si は Si 相として単独析出したと推定される。また、鑄物中に Cu の含有量が多く、473K における Cu-Al 系化合物の変態に長い時間が必要なため<sup>10)</sup>、析出後の長時間の熱処理および高温での熱処理により Cu-Al 系化合物は引き続き変態したと考えられる。Fig. 6 の熱処理後期の永久生長量の低下は Cu-Al 系化合物の相変態の影響によると考えられ、Cu-Al 化合物が永久生長に与える影響を実験的に検討した。

Table 2 に示す組成の Al-Cu 合金ダイカストの永久生長量と熱処理温度、時間との関係を調べた結果を Fig. 11 に示す。473K で 130h までの熱処理を行うことにより、生長量は増

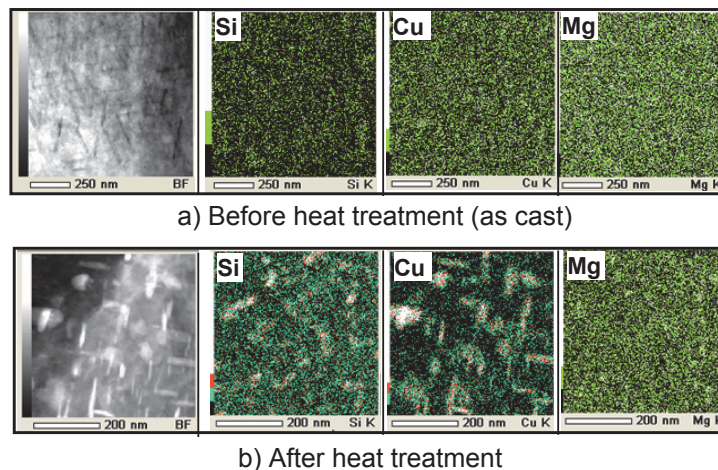


Fig. 10 Bright field images and distributions of alloying elements observed by TEM-EDS for ADC12 alloy die casting before and after heat treatment.

TEM-EDS で観察された ADC12 ダイカストの熱処理前後における明視野像と合金元素分布。

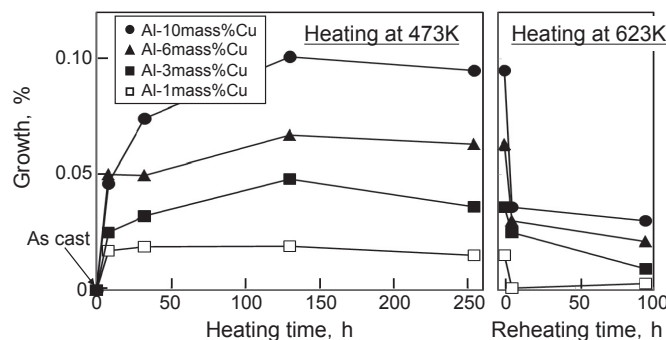


Fig. 11 Relation between heating time at 473K and 623K and growth of Al-Cu alloy die castings. 473K と 623K における加熱時間と Al-Cu 二元合金ダイカストの永久生長との関係。

加する。一方、さらに熱処理を続けると生長量は緩やかに減少する。特に 623K とより高い温度で再熱処理を行うと、熱処理時間の増加とともに急激に収縮する。これらの生長量の変化は、Cu 量が多いほど大きいことから、Cu 化合物の析出、相変態に起因するものといえる。

### 3.4 理論永久生長量

永久生長の主要因<sup>5)</sup>と考えられる過飽和固溶 Mg, Si, Cu の析出時および析出物の相変態時の理論永久生長量を下記の順序で計算した。

- 1) Al 中に固溶している Mg が、固溶している Si と結合して Mg<sub>2</sub>Si 化合物として析出した場合の永久生長量。
- 2) 1) で Mg と結合して析出した Si を除いた Si が析出した場合の永久生長量。
- 3) Al 中に固溶している Cu が Cu-Al の準安定化合物( $\theta''$ )として析出し、さらに準安定相の  $\theta'$ 、安定相の  $\theta$  の順に変態した場合のそれぞれの永久生長量。

このとき、Mg, Si 及び Cu の固溶による Al 固溶体の格子定数変化を考慮した<sup>11)</sup>。また、計算にあたり、以下の仮定を設けた。

- 1) ダイカスト鑄物凝固後の冷却速度が十分に速く、Si は Al-Si 二元系の共晶温度における最大固溶限の 1.65mass%<sup>12)</sup>まで固溶した状態で室温まで冷却される。ADC12 合金中の Mg, Cu はすべて Al 中に固溶した状態で室温まで冷却される<sup>13, 14)</sup>。なお、Al, Si, Cu 及び Mg 以外の元素は永久生長に影響しないと仮定した。すなわち、ADC12 合金は Al, Si, Cu 及び Mg のみで構成されると仮定すると、Table 2 の初期組成から Al=86.93mass%, Si=10.77mass%, Cu=2.08mass%, Mg=0.22mass% となる。
- 2) 熱処理前の Al 固溶体相と Si 相の量は、Al-Si 二元系におけるレバールールにしたがって計算する。
- 3) 熱処理温度において Al 中に固溶していた Si, Mg 及

び Cu はすべて析出する。

- 4) Mg-Si 系化合物も変態する<sup>8, 9)</sup>が、準安定相である  $\beta''$ 、 $\beta'$  の結晶構造や格子定数について必ずしも統一的な見解を達成していないため<sup>15)</sup>、ここで、Mg は安定相の Mg<sub>2</sub>Si として析出すると仮定する。

#### 3.4.1 Mg<sub>2</sub>Si<sup>16)</sup> の析出による理論永久生長量

(a) 析出前の体積 ( $V_1$ ): 共晶 Si と、Mg, Si, Cu が過飽和に固溶した Al (Table 3 の Al<sub>(1)</sub>) の体積の和とした。ここで、ダイカストの Al, Si, Cu 及び Mg の含有量がそれぞれ 86.93mass%, 10.77mass%, 2.08mass% 及び 0.22mass% とした(仮定 1)。Al<sub>(1)</sub>中の Si の量は最大固溶量の 1.65mass% とした。全体の質量を 100g とすると、共晶 Si, Al<sub>(1)</sub> の質量は、それぞれ次式で見積もられる(仮定 2)。

$$\text{共晶 Si: } (10.77 - 1.65) / (100 - 1.65) \times 100 (\text{g}) = 9.273 (\text{g}) \quad (2)$$

$$\text{Al}_{(1)} : (100 - 10.77) / (100 - 1.65) \times 100 (\text{g}) = 90.73 (\text{g}) \quad (3)$$

Al<sub>(1)</sub> の固溶 Si の質量は、 $(10.77 - 9.273) = 1.497 (\text{g})$  であり、固溶 Mg, Cu の質量は、それぞれ、0.22 (g), 2.08 (g) である。また、Al<sub>(1)</sub> のモル数は次式で与えられる。

$$(90.73 - 1.497 - 0.22 - 2.08) / M_{\text{Al}} + 1.497 / M_{\text{Si}} + 0.22 / M_{\text{Mg}} + 2.08 / M_{\text{Cu}} = 3.317 (\text{mol}) \quad (4)$$

ここで、 $M_{\text{Al}}$ ,  $M_{\text{Si}}$ ,  $M_{\text{Mg}}$ ,  $M_{\text{Cu}}$  は、Al, Si, Mg, Cu のモル原子量であり、それぞれ、26.98, 28.09, 24.31, 63.55 (g/mol) とした。

Al<sub>(1)</sub> の体積は、(4) 式に Table 3 のモル容積 (9.957 (cm<sup>3</sup>/mol)) を乗じることにより、33.03 (cm<sup>3</sup>) と見積もられる。

同様に、共晶 Si の体積は、次式で見積もられる。

$$9.273 / M_{\text{Si}} \times 12.06 = 9.273 / 28.09 \times 12.06 = 3.981 (\text{cm}^3) \quad (5)$$

したがって、析出前のダイカスト 100g の体積 ( $V_1$ ) は、 $33.03 + 3.981 = 37.01 (\text{cm}^3)$  となる。

**Table 3 Crystal systems, lattice constants and number of atoms per unit lattice of phases used for estimating growth of ADC12 alloy die castings.**

ADC12 合金ダイカストの理論永久生長計算に用いた各相の結晶系、格子定数及び単位胞の原子数。

Phase	Crystal system	Lattice constants (nm)			Number of atoms per unit lattice				Specific volume (cm <sup>3</sup> /mol)
		a	b	c	Al	Si	Cu	Mg	
Al <sub>(1)</sub>	cubic	0.4044	0.4044	0.4044	3.8852	0.0643	0.0394	0.0111	9.957
Al <sub>(2)</sub>	cubic	0.4043	0.4043	0.4043	3.9014	0.0590	0.0396		9.951
Al <sub>(3)</sub>	cubic	0.4046	0.4046	0.4046	3.9600		0.0402		9.968
Al <sub>(4)</sub>	cubic	0.4049	0.4049	0.4049	4				9.994
Si	cubic	0.5431	0.5431	0.5431		8			12.06
Mg <sub>2</sub> Si	cubic	0.6351	0.6351	0.6351		4		8	38.57
$\theta''$	tetragonal	0.4050	0.4050	0.7680	6		2		37.93
$\theta'$	tetragonal	0.4050	0.4050	0.5800	4		2		28.65
$\theta$	tetragonal	0.6067	0.6067	0.4874	8		4		27.01

Note: Al<sub>(1)</sub>, Al<sub>(2)</sub>, Al<sub>(3)</sub> are the supersaturated aluminum solid solutions with Mg, Si and Cu, with Si and Cu, and with Cu soluted respectively. Al<sub>(4)</sub> is pure aluminum without soluted elements.

(b) 析出後の体積 ( $V_2$ ):  $\text{Al}_{(1)}$  中の  $\text{Mg}$  が全て  $\text{Mg}_2\text{Si}$  として析出すると,  $0.22(\text{g})/\text{M}_{\text{Mg}}=0.009050(\text{mol})$  の  $\text{Mg}$  と, その半分のモル数 ( $0.004525(\text{mol})$ ) の  $\text{Si}$  が減少して,  $\text{Al}_{(2)}$  (Table 3 参照) となる.  $\text{Al}_{(2)}$  のモル数は次式で与えられる.

$$3.317 - 0.009050 - 0.004525 = 3.303(\text{mol}) \quad (6)$$

$\text{Al}_{(2)}$  の体積は, モル容積を乗じて,  $3.303 \times 9.951 = 32.87(\text{cm}^3)$  となる.

析出した  $\text{Mg}_2\text{Si}$  のモル数は,  $0.004525(\text{mol})$  なので, その体積は,  $0.004525 \times 38.57 = 0.1745(\text{cm}^3)$  である. したがって,  $\text{Mg}_2\text{Si}$  の析出後の体積 ( $V_2$ ) は,  $32.87 + 3.981 + 0.1745 = 37.03(\text{cm}^3)$  となる.

(c)  $\text{Mg}_2\text{Si}$  の析出による永久生長: 式 (1) と同様に, 析出前の体積を  $V_1$ , 析出後の体積を  $V_2$  とすると, 永久生長量は次式で与えられる.

$$\text{永久生長量}(\%) = ((V_2/V_1)^{1/3} - 1) \times 100 \quad (7)$$

したがって,  $\text{Mg}_2\text{Si}$  の析出による永久生長は,  $0.018\%$  と見積もられる.

#### 3.4.2 Si の析出による理論永久生長量

(a) 析出前の体積 ( $V_1$ ): 前項より析出前の体積は,  $37.03(\text{cm}^3)$  である.

(b) 析出後の体積 ( $V_2$ ): 過飽和に固溶していた  $\text{Si}$  のモル数は,  $1.497/\text{M}_{\text{Si}}=0.05329(\text{mol})$  であり,  $\text{Mg}_2\text{Si}$  として析出した  $\text{Si}$  は  $0.004525(\text{mol})$  なので, 固溶している  $\text{Si}$  は,  $0.04877(\text{mol})$  である.  $\text{Al}_{(2)}$  から  $\text{Si}$  が全て析出した後の  $\text{Al}_{(3)}$  のモル数は,  $3.303 - 0.04877 = 3.254(\text{mol})$ ,  $\text{Al}_{(3)}$  の体積は,  $3.254 \times 9.968 = 32.44(\text{cm}^3)$  となる.

一方, 析出した  $\text{Si}$  の体積は,  $0.04877 \times 12.06 = 0.5882(\text{cm}^3)$  である.

したがって,  $\text{Si}$  析出後の体積 ( $V_2$ ) は,  $32.44 + 3.981 + 0.1745 + 0.5882 = 37.18(\text{cm}^3)$  となる.

(c)  $\text{Si}$  の析出による永久生長量:  $V_1$ ,  $V_2$  の値を式 (7) に代入することにより,  $\text{Si}$  の析出による永久生長量として  $0.135\%$  が得られる.

#### 3.4.3 $\theta''$ の析出による理論永久生長量

$\text{Cu}$  は, 全量が  $\theta''$  として析出するとする.

(a) 析出前の体積 ( $V_1$ ): 前項より, 析出前の体積は,  $37.18(\text{cm}^3)$  である.

(b) 析出後の体積 ( $V_2$ ):  $\text{Al}_{(3)}$  に固溶している  $\text{Cu}$  が全量  $\theta''(\text{CuAl}_3)$  として析出して  $\text{Al}_{(4)}$  (純  $\text{Al}$ ) になる. 析出する  $\text{Cu}$  のモル数は  $2.08/\text{M}_{\text{Cu}}=0.0327(\text{mol})$ , 析出する  $\text{Al}$  のモル数は,  $0.0981(\text{mol})$  なので,  $\text{Al}_{(4)}$  のモル数は,  $3.254 - 0.0327 - 0.0981 = 3.123(\text{mol})$ ,  $\text{Al}_{(4)}$  の体積は,  $3.123 \times 9.994 = 31.21(\text{cm}^3)$  となる. 析出した  $\text{Cu}$  ( $\theta''$ ) のモル数は  $0.0327(\text{mol})$ , 体積は,  $0.0327 \times 37.93 = 1.240(\text{cm}^3)$  である. したがって,  $\theta''$  析出後の体積 ( $V_2$ ) は,  $31.21 + 3.981 + 0.1745 + 0.5882 + 1.240 = 37.19(\text{cm}^3)$  となる.

(c)  $\theta''$  の析出による永久生長量:  $V_1$ ,  $V_2$  の値を式 (7) に代入することにより,  $0.00896\%$  が得られる.

#### 3.4.4 $\theta'' \rightarrow \theta'$ の変態による理論永久生長量

(a) 変態前の体積 ( $V_1$ ): 前項より, 析出前の体積は,

$37.19(\text{cm}^3)$  である.

(b) 変態後の体積 ( $V_2$ ):  $\theta''(\text{CuAl}_3) \rightarrow \theta'(\text{CuAl}_2)$  の変態によって, 析出物のモル数は変化しないが,  $\theta''$  を構成する  $\text{Al}$  の  $1/3$  が  $\text{Al}_{(4)}$  (純  $\text{Al}$ ) に戻る. したがって,  $\text{Al}_{(4)}$  のモル数は,  $3.123 + 0.0981/3 = 3.156(\text{mol})$ , 体積は,  $3.156 \times 9.994 = 31.54(\text{cm}^3)$  である.  $\theta'$  のモル数は  $0.0327(\text{mol})$ , 体積は,  $0.0327 \times 28.65 = 0.9369(\text{cm}^3)$  である. したがって,  $\theta'' \rightarrow \theta'$  変態後の体積 ( $V_2$ ) は,  $31.54 + 3.981 + 0.1745 + 0.5882 + 0.9369 = 37.22(\text{cm}^3)$  となる.

(c)  $\theta'' \rightarrow \theta'$  変態による永久生長量:  $V_1$ ,  $V_2$  の値を式 (7) に代入することにより,  $0.0269\%$  が得られる.

#### 3.4.5 $\theta'' \rightarrow \theta$ の変態による理論永久生長量

(a) 変態前の体積 ( $V_1$ ): 前項より, 析出前の体積は,  $37.22(\text{cm}^3)$  である.

(b) 変態後の体積 ( $V_2$ ):  $\theta'(\text{CuAl}_2) \rightarrow \theta(\text{CuAl}_2)$  の変態では, 析出物のモル容積のみが変化する.  $\theta$  のモル数は  $0.0327(\text{mol})$ , 体積は,  $0.0327 \times 27.01 = 0.883(\text{cm}^3)$  である. したがって,  $\theta' \rightarrow \theta$  変態後の体積 ( $V_2$ ) は,  $31.54 + 3.981 + 0.1745 + 0.5882 + 0.883 = 37.17(\text{cm}^3)$  となる.

(c)  $\theta' \rightarrow \theta$  変態による永久生長量:  $V_1$ ,  $V_2$  の値を式 (7) に代入することにより,  $-0.0448\%$  が得られる.

#### 3.5 理論永久生長量と実験結果との比較

3.4 節で計算した理論永久生長量の結果を整理して Table 4 に示す.  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\theta''$  の析出, 及び,  $\theta'' \rightarrow \theta'$  変態は膨張であり, トータルで  $0.19\%$  程度膨張する. 一方,  $\theta' \rightarrow \theta$  変態では  $0.045\%$  程度収縮するため, 最終的には,  $0.144\%$  の膨張となる. この計算結果と実験結果を比較する.

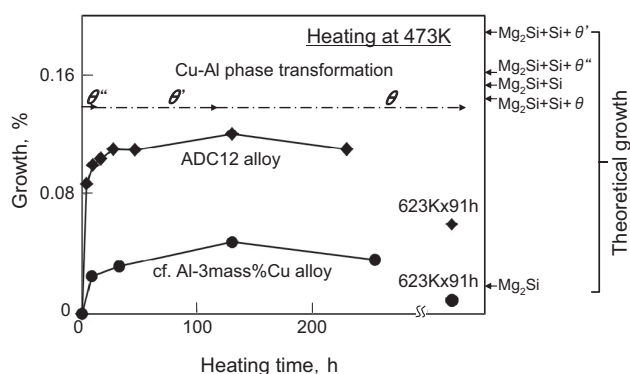
**Table 4** Estimated growth of ADC12 alloy die castings by precipitation of  $\text{Mg}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Cu}$  and transformation of  $\text{Cu-Al}$  compounds.

$\text{Mg}$ ,  $\text{Si}$  及び  $\text{Cu}$  の析出と析出した  $\text{Cu-Al}$  化合物の変態による永久生長量の理論計算結果.

Precipitation or transformation	Individual growth (%)	Accumulative growth (%)
$\text{Mg}_2\text{Si}$	0.018	0.018
$\text{Si}$	0.135	0.153
$\theta''(\text{CuAl}_3)$	0.009	0.162
$\theta'' \Rightarrow \theta'(\text{CuAl}_2)$	0.027	0.189
$\theta' \Rightarrow \theta(\text{CuAl}_2)$	-0.045	0.144

Fig. 12 に, ADC12 合金と  $\text{Al-3mass}\%\text{Cu}$  合金ダイカスト材の  $473\text{K}$  における保持時間と永久生長量の関係を示す. なお, 図中には,  $230\text{h}$ ,  $254\text{h}$  加熱後のサンプルを, さらに  $623\text{K}$  で  $5\text{h}$ ,  $91\text{h}$  加熱した結果もあわせて示す.

ADC12 合金と  $\text{Al-3mass}\%\text{Cu}$  合金の永久生長挙動は, 絶対値が異なるものの同様の傾向を示す.  $\text{Al-3mass}\%\text{Cu}$  合金の永久生長は  $\text{Cu-Al}$  系化合物の析出と変態によって生じている. ADC12 合金中の  $\text{Cu}$  量は  $2.04\text{mass}\%$  であり (Table 2),  $\text{Cu-Al}$  系化合物の析出と変態による永久生長量は,  $\text{Al-}$



**Fig. 12 Relation between heat treatment conditions and growth of ADC12 alloy and Al-Cu alloy die castings.**  
熱処理条件とADC12合金及びAl-Cu二元合金ダイカストの永久生長との関係。

3mass%Cu合金の2/3程度であると考えられる。実験結果において、永久生長量が最も大きくなった130h加熱時のADC12合金の永久生長量は0.12%、Al-3mass%Cu合金の永久生長量の2/3は0.032%なので、Mg, Siの析出による永久生長量は0.088%となり、全体の73.3%となる。

一方、理論永久生長量の計算において、最も永久生長量が大きくなるのは、 $Mg_2Si$ , Si,  $\theta''$ が析出し、 $\theta'' \rightarrow \theta'$ 変態が生じたときの0.189%であり、その時のMg, Siの析出による永久生長量は0.153%、全体の約81%である。永久生長に対するMg, Siの析出の寄与割合は、実験よりもやや大きいものの、ほぼ一致している。

また、623K・91hの加熱により、ADC12合金の最大永久生長量は、0.12%から、0.06%と50%低下した。理論永久生長量の計算では、 $\theta'' \rightarrow \theta$ 変態により、0.189%から0.144%と約24%低下する。実験における永久生長の大きな減少は、 $\theta'' \rightarrow \theta$ 変態によるものと考えられる。

このように、計算により得られた理論永久生長量の傾向は、実験結果とよく一致している。永久生長に最も大きく影響しているのはSiの析出(膨張)であり、その次は、 $\theta'' \rightarrow \theta$ 変態(収縮)であると考えられる。

なお、永久生長量の理論予測値は、実測値より大きくなったことは次の要因によると考えられる。

永久生長の理論予測では、鋳物が凝固して室温まで冷却したときにSi, CuおよびMgがいずれも二元状態図の最大固溶限まで過飽和固溶すると仮定した。しかし、実際の凝固・冷却過程で、初晶Al中の固溶元素量が二元状態図の最大固溶限より少ない。また、Mg-Si化合物の準安定相やFeなどの元素の影響を無視したことも両者の差に影響している可能性がある。

#### 4. 結 言

ADC12合金ダイカスト鋳物の熱処理におけるひずみ変化と永久生長現象について、実験、理論計算及び組織解析から検討し、以下の結果を得た。

- 1) 熱処理によりADC12合金ダイカストは0.1%以上の永久生長が生じる。
- 2) 熱処理により、Al相の半幅は減少し、また、Al相中にSi, Mg及びCuの濃化相が観察された。熱処理によりAl相中に過飽和固溶していたSi, Mg及びCuが析出し、Al相の格子ひずみが減少したためと推定される。
- 3) ADC12合金ダイカストの永久生長は、Al相中に過飽和固溶しているMg, Si, Cuの析出とCu-Al化合物の相変態によるものである。この中でSi析出によるひずみ変化が最も大きく、永久生長に大きな影響を及ぼす。
- 4) ADC12合金鋳物の熱処理において、過飽和に固溶している元素Mg, Si, Cuの析出は短時間で生じる。しかし、析出したCu-Al化合物の相変態には、比較的長時間を要する。この準安定な $\theta''$ 相、 $\theta'$ 相、から安定な $\theta$ 相に変態する過程で膨張、収縮が生じ、鋳物の永久生長量もこの相変態にしたがって変化する。

#### 参考文献

- 1) Y. Iwata, S. Dong, Y. Sugiyama and H. Iwahori: Materials Transactions, Vo. 54 No. 10 (2013), pp. 1944-1950
- 2) Y. Iwata, S. Dong, Y. Sugiyama and H. Iwahori: Materials Transactions, Vo. 55 No. 2 (2014), pp. 311-317
- 3) Y. Iwata, S. Dong, Y. Sugiyama and H. Iwahori: Materials Transactions, Vo. 53 No. 3 (2012), pp. 483-488
- 4) S. Dong, Y. Iwata, Y. Sugiyama and H. Iwahori: Materials Transactions, Vo. 51 No. 2 (2010), pp. 371-376
- 5) (社)日本総合鋳物センター編：軽合金鋳物便覧(丸善株式会社)(1965) 264
- 6) Larry A. Godlewski, Xuming Su, Tresam. Pollock, and John E. Allison: Metallurgical and Materials Transactions A 44 (2013) 4809
- 7) B. Varga, E. Fazakas, H. Hargitai, and K. Varga: Journal of Physics: Conference Series 144 (2009) 012105
- 8) 軽金属学会：「アルミニウムの組織と性質」(1991) 281
- 9) 宮内忠一, 藤川辰一郎, 平野賢一：軽金属 21 (1971) 565
- 10) T. J. Bastow, S. Celotto: Acta Mater. 51 (2003) 4621
- 11) (社)日本金属学会編：金属データブック(改訂3版)(丸善(株))(1993) 43
- 12) (社)日本金属学会編：金属データブック(改訂3版)(丸善(株))(1993) 477
- 13) (社)日本金属学会編：金属データブック(改訂3版)(丸善(株))(1993) 471
- 14) (社)日本金属学会編：金属データブック(改訂3版)(丸善(株))(1993) 473
- 15) 福井紘一郎：横浜国立大学学位論文「Al-Mg-Si合金における準安定相析出物の組織形態と熱安定性に関する研究」(2004) 7
- 16) Philippe Baranek and Joel Schamps: J. Phys. Chem. B, 101 (1997) 9147