

亜共晶改良 Al-Si 合金における添加 Sr 元素の位置と分布

Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Germany

Nelia Wanderka, Malanie Timpel, John Banhart

九州大学 松村 晶, 山本 知一



上左：Helmholtz-Zentrum Berlin Nelia Wanderka
 上右：九州大学 松村 晶



1. 背景

Al-Si 系合金は代表的な非熱処理型の鋳造用合金であり、溶湯の流動性にすぐれて鋳造割れが生じないという特徴をもち、薄肉の大型構造物や複雑形状の構造体などの鋳物製造に広く用いられる。特に、その軽量性から図 1 に示すような自動車や航空機の構造部品材としてもよく利用されている。図 2 に見られるように、Al-Si 2 元系合金の状態図は典型的な共晶系であり、577℃、12.6wt%Si に共晶点をもち、その組成の融体からの冷却過程は、液相 → { α 固相 (わずかに Si を固溶する Al) + Si 固相 (Al を固溶しない)} の共晶凝固過程をたどる [1]。Si 組成が 12.6wt% 未満の亜共晶合金の場合は、デンドライト状の α 固溶体を形成した後に針状あるいは薄い板状の Si との共晶組織となる。通常の鋳造時の冷却速度では、共晶 Si 相が粗い板状晶として晶出してしまい、力学強度、伸び、被削性が劣る。粗い共晶 Si 組織を微細化するために、微量 (10 ~ 200ppm) の Na 添加が効果的である事が古くから知られている。Na は非常に活性で酸化消耗しやすく組成コントロールが難しいので、最近では改良添加剤とし

て、Sr や Sb が用いられるようになっている。Sr 添加による微細化効果を光学顕微鏡と FIB トモグラフィで調べた結果 [2][3] を図 3 と図 4 に示す。改良処理により共晶 Si を微細化すると、引張強さ、伸び、衝撃値などの力学的性質が大きく改善され、実用に供されている [1]。

Na や Sr などの微量な元素添加で Si 共晶組織が微細化する機構については、過去 60 年以上にわたって、①共晶 Si の成長抑制、②共晶 Si の結晶化核形成頻度の増加、の 2 つの観点から議論されているが、いまだに定説に至っていない。Sr 添加の改良合金では Si 相に高密度の双晶が形成されていることから、①の立場に立つ、"双晶形成機構" が提唱されている [4][5][6][7]。結晶微細化に果たす Sr の役割を解明するには、共晶組織内での Sr の存在位置やそこでの濃度を把握する必要がある。しかし、その添加量は高々 200ppm 程度であり、2 次イオン質量分析法 SIMS や通常の透過電子顕微鏡法 TEM による分析手法では、Sr の存在場所を可視化することはできていなかった。Al と Si の選択的溶解法を利用して、それぞれの相を分析 (atomic absorption spectroscopy) した結果、Sr は凝固時に共晶 Si 相内に優先的に偏析しているという結果が報告されているが、Si 相内の Sr の分布に関する情報は

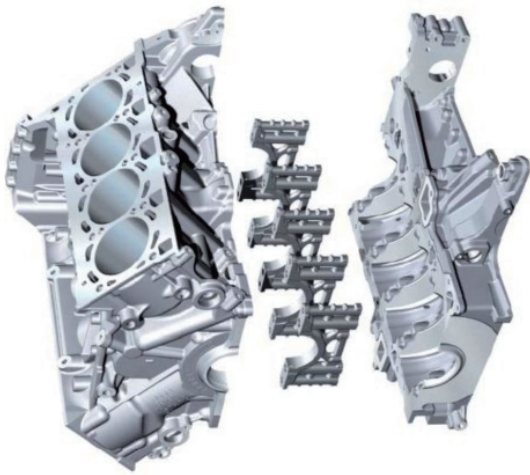


図1 改良 Al-Si 合金の鑄造製品例.
自動車用エンジンのシリンダー部材

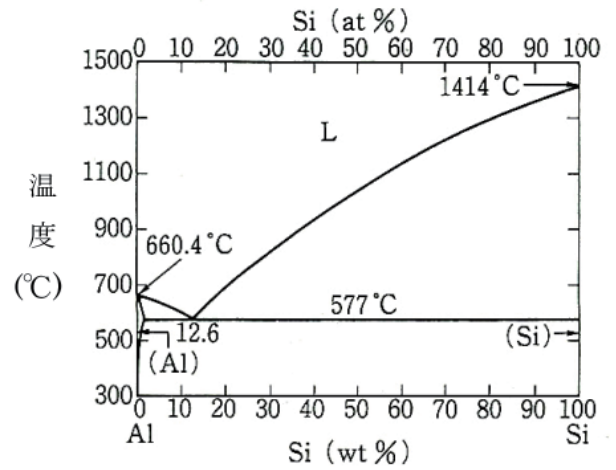


図2 Al-Si 2 元系平衡状態図 [1].

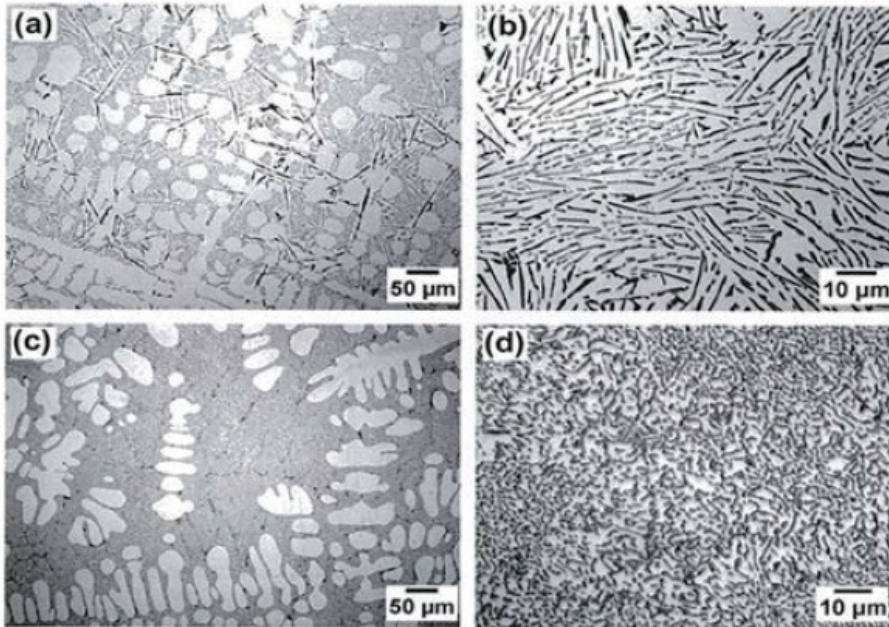


図3 Al-Si 合金の凝固組織の光学顕微鏡写真. (a), (b) : 非改良, (c), (d) : Sr 添加合金

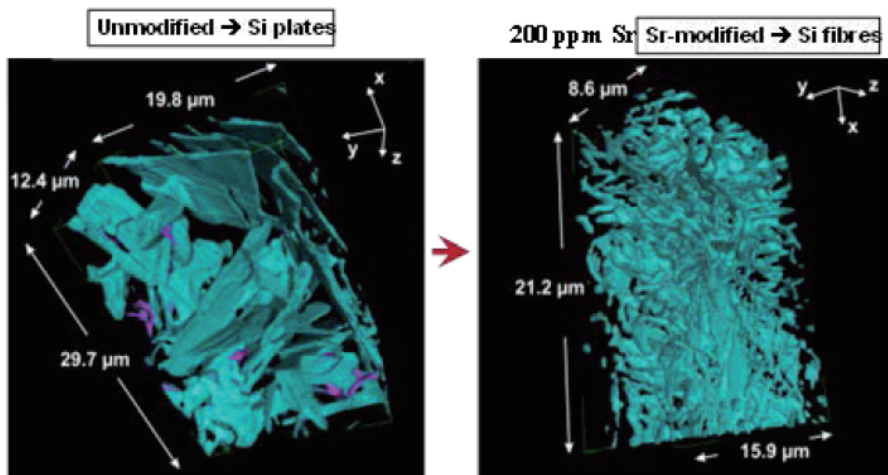


図4 共晶 Si 相の FIB トモグラフィ [2]. (左) 非改良合金, (右) Sr 添加改良合金

得られていない [8]. 最近のマイクロ蛍光 X 線顕微法 (μ -XRF) を使った研究によっても, Sr は共晶 Si 相内に優先的に偏析していることが明らかにされている [9].

ドイツ・ベルリンのヘルムホルツ研究センター (旧ハーン・マイトナー研究所) のグループは, アトムプローブ解析による金属材料の原子レベルの微細構造に関する研究を長く進めてきており, 当該研究分野をリードするグループとして多くの実績を残している. アトムプローブ解析の対象は原理的に金属材料に限られていたが, 最近になって試料チップ先端にある原子をパルスレーザー光によって励起する技術が確立されたために, その応用範囲が電気伝導性の低い物質にも一気に広がってきている. このような進展に伴って, 後述するようにヘルムホルツ研究センターのグループは, 金属材料学の古典的な課題として未解決であった, 改質 Al-Si 合金における改質添加元素の原子位置同定に, レーザー支援アトムプローブトモグラフィ (Laser-assisted APT) 法による解析を試み, 成果を挙げつつあった. しかしながら, アトムプローブ法は高い原子分解能を有するが結晶学的情報に乏しく, 改質添加元素が位置するところの材料学的解釈ができていなかった.

そのような状況の中, 九州大学超高压電子顕微鏡室では, 世界に先駆けて収差補正透過/走査電子顕微鏡用に受光面積が 100mm^2 のシリコンドリフト型半導体 X 線検出器を開発して, 収差補正高分解能電子顕微鏡 JEM-ARM 200F に装着して, 0.8sr の X 線取り込み立体角を実現した. これによって, エネルギー分散型 X 線分光 (XEDS) 分析の検出効率が, 従来と比較して 5 倍ほど改善され, 微量元素同定の可能性が大きく広がった. 収差補正高分解能 TEM では原子レベルの空間分解能による結晶学的構造に関する解析も可能であり, ニーズとシーズが合致し

て今回のナノテクノロジープラットフォーム事業による共同研究を進めることになった. ここでは, アトムプローブ解析をヘルムホルツ研究センターのグループが, 電子顕微鏡解析を主として九州大学のグループが担当して研究を行った [3][10].



2. 研究目的と実験方法

本研究では, 共晶 Si 相内で改良添加剤である Sr がどのように分布しているかを, 原子分解能が期待できる以下の 2 つの手法を利用して解析を行った.

- (1) レーザー支援アトムプローブトモグラフィ (Laser-assisted APT) 法
- (2) 透過電子顕微鏡 - エネルギー分散型 X 線分光法 TEM-EDS と高角度環状暗視野 - 走査透過電子顕微鏡法 HAADF-STEM

実験に用いた合金は, 非改良 Al-Si 合金と改良剤として Sr を 200ppm 添加した合金の 2 種類である. いずれの合金も $0.1\text{wt}\%$ の Fe を含んでいて, Si 濃度は共晶組成である $12.6\text{wt}\%$ より低い $10\text{wt}\%$ である. 作製した合金の形状は直径 30mm , 長さ 200mm の円筒状であり, 冷却速度は $8^\circ\text{C}/\text{s}$ である.



3. 結果と考察

図 5 は, 非改良合金と Sr 添加改良合金の Si 相内部の構造を比較したものである. 非改良合金では板状に発達し

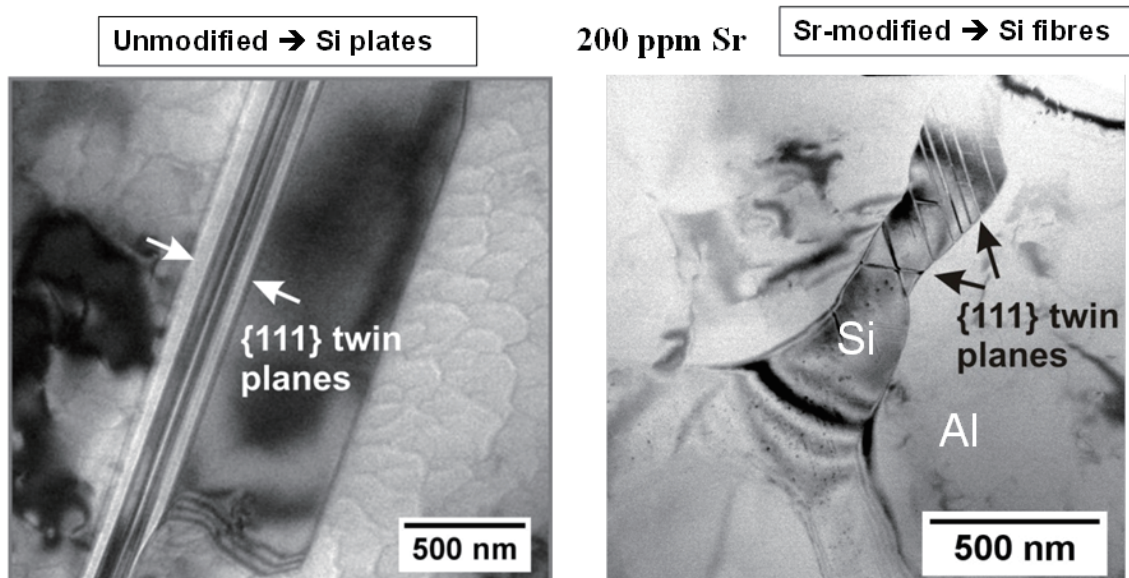


図 5 $\langle 110 \rangle$ 晶帯軸方向から観察した Al-Si 合金の透過電子顕微鏡写真.
(左) 非改良, (右) Sr 添加改良合金.

たSi相が見られ、板面に平行に、すなわち成長方向に沿って双晶が形成されている。一方、改良合金では共晶Si相は微細化しており、内部に微細な双晶が様々な方向に高い密度でできている。

改良合金のSi相の柱状領域 ($40 \times 40 \times 500 \text{ nm}^3$) を計測したレーザー支援APTの結果を、図6に示す。図

の上方に質量分析の結果が、下方には領域内のSr(赤点)とAl(青点)の原子位置が示されている。左から0~300nmの領域は比較的均質であるが、右の方300~500nmの領域にはAlが濃化している。Al-Si2元系状態図ではSi相中にAlはほとんど固溶しないが、ここでは少なからずAlが含まれていることがわかる。図7は、この

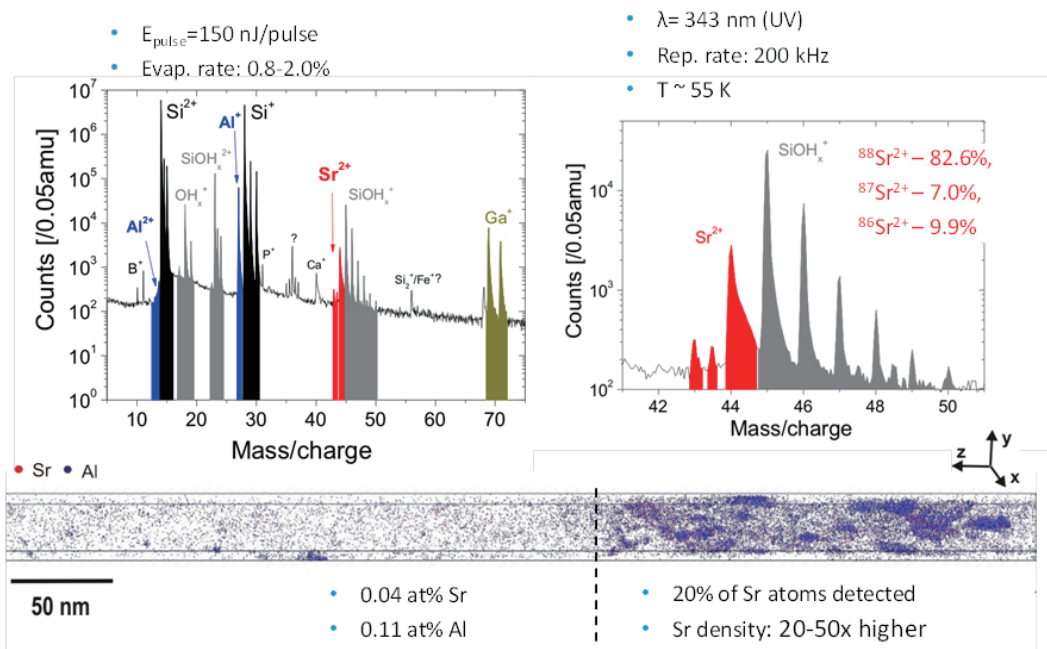


図6 レーザー支援APT解析。上：質量分析，下：Sr(赤点)とAl(青点)の原子位置。

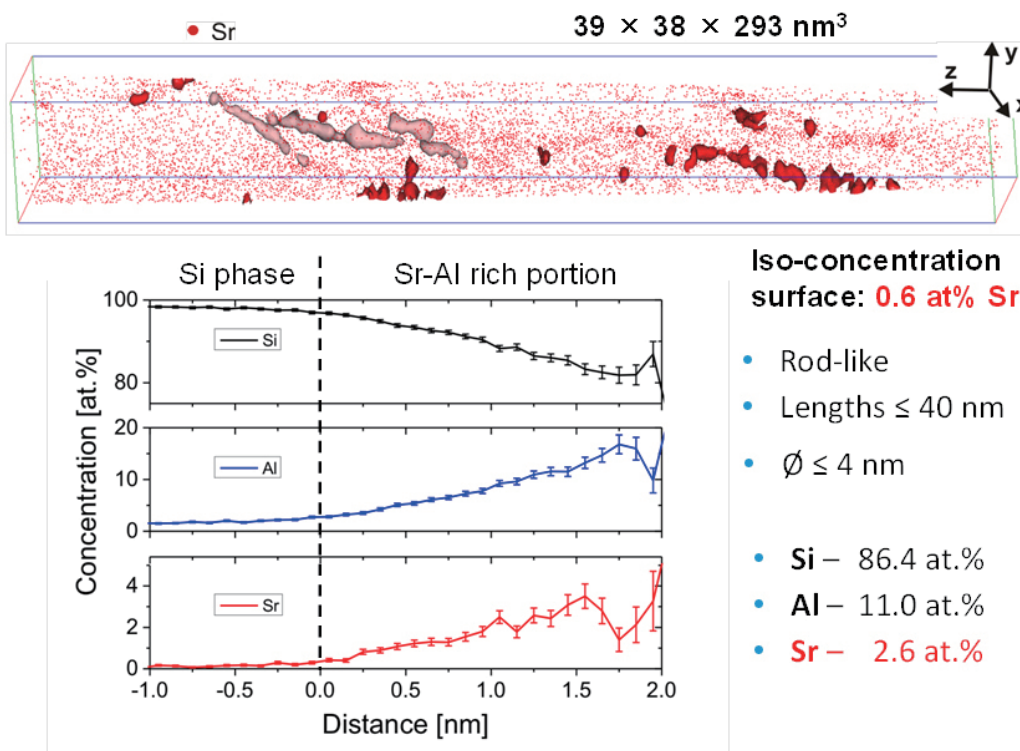


図7 レーザー支援APT。
上：図6に示した3次元分布の右側の部分を拡大(Sr濃度が0.6at%以上の領域に界面表示)。
下：ロッド状領域の統計的組成分布相関。

領域をさらに詳細に調べた結果であり、Sr濃度が0.6at%以上の領域が界面をもって表示されている。Srが濃化した領域がロッド状に点在しており、その範囲は統計的に長さ40nmで直径が4nm程度である。図下方には、Srが濃化した領域の界面からロッド中心までの統計的な濃度分布が示されている。SrとともにAl濃度が増加しており、SrとAlが共偏析していることが分かる。ロッド内部の平均組成はSi:86.4at%, Al:11.0at%, Sr:2.6at%である。

図8は、改良合金を収差補正走査透過電子顕微鏡で観察した結果である。図左は、[110]方向から観察したTEM明視野像と高分解能像である。[110]を面内に有する2方向の{111}双晶が交差している。左下の高分解能像では、Si原子コラムが明瞭に見えない歪んだ領域から微細な双晶が発生している様子がわかる見られる。図8右は、左と同じ領域のSTEM-BF像、STEM-HAADF像およびXEDS分析結果：SrとAlのK線の2次元マップである。

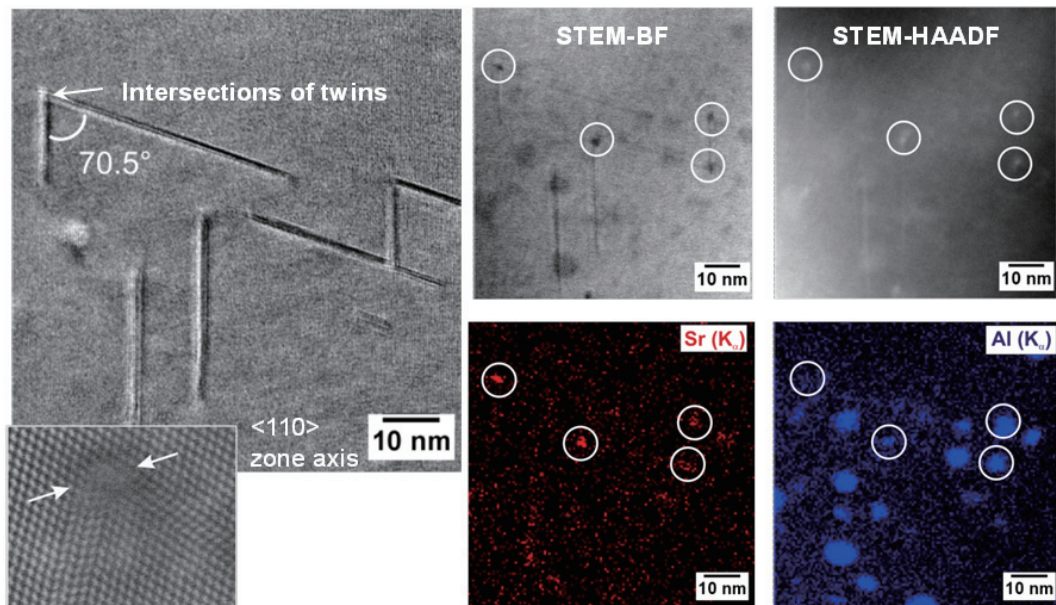


図8 改良 Al-Si 合金の共晶 Si 相の高分解能 TEM/STEM 観察。
左：TEM 明視野像と高分解能像。右：同じ領域の STEM 像および XEDS 元素マップ。

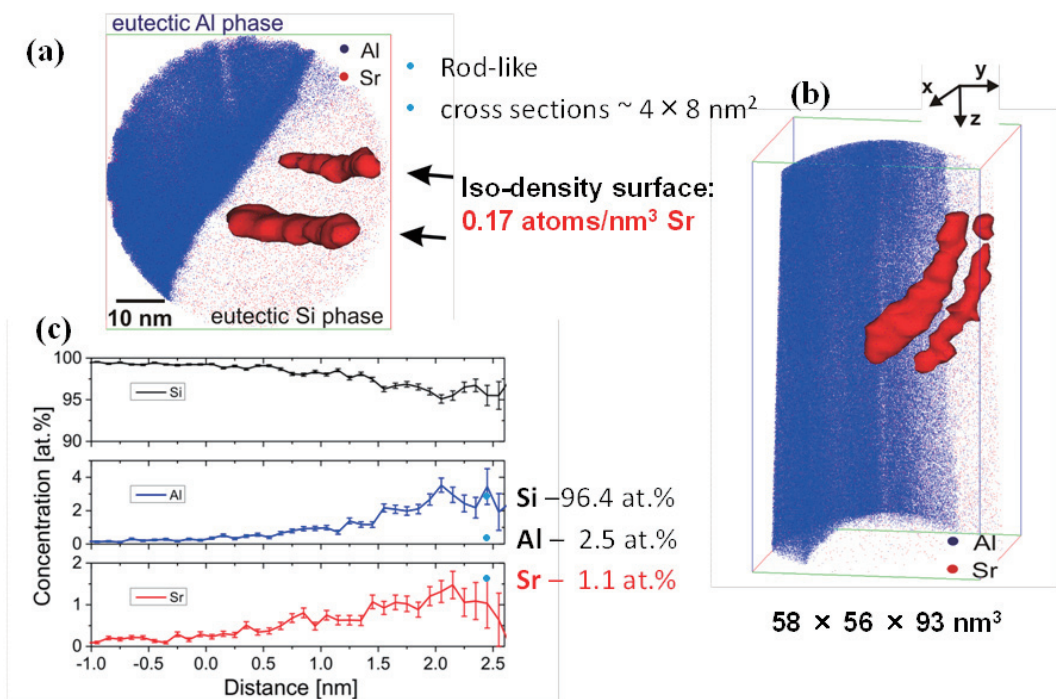
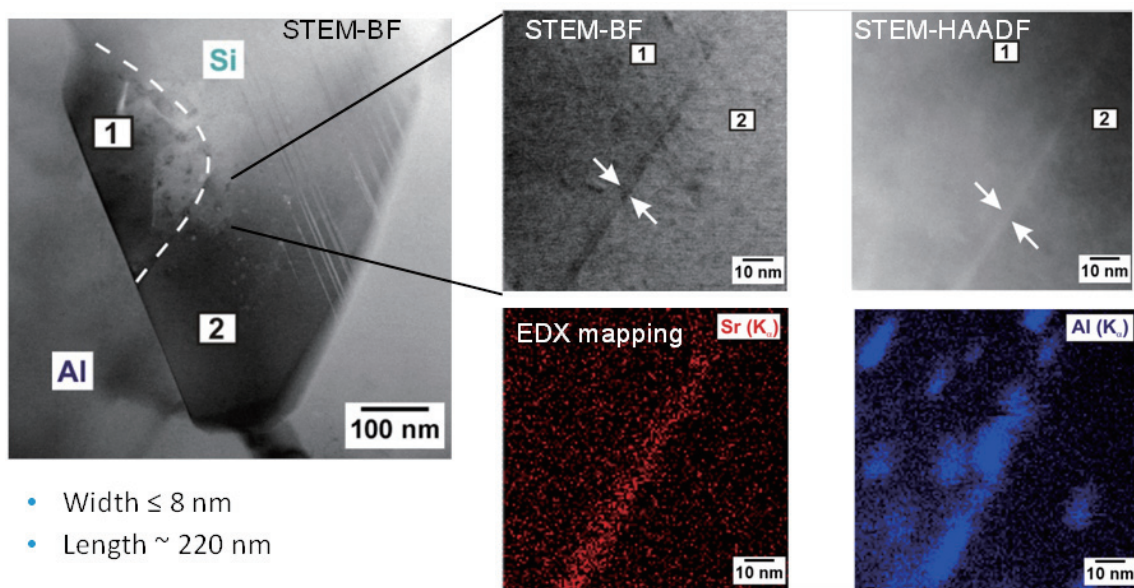


図9 共晶 Al/Si の相境界近傍のレーザー支援 APT。
(a), (b) : 2 方向から見た 3 次元マップ. (c) ロッド状領域の統計的組成分布相関。



- Width ≤ 8 nm
- Length ~ 220 nm

図10 共晶 Al/Si の相境界近傍の STEM 像と XEDS 分析元素マップ。

る。2枚の双晶が交差している領域が STEM-BF 像では暗いコントラスト、STEM-HAADF 像では明るいコントラスト（原子番号に依存する Z-コントラスト）を示している。この部分には周りの基底相の Si に比べて重い原子が偏析していることが示されている。2次元元素マップからも、Sr と Al が同じ場所に共偏析している。Al(K) マップから、双晶の交差位置以外の場所に Sr は非常に少なく、Al が偏析した球状の領域が随所に見られる。このように Sr 添加材では、Al が少なからず Si 相中に存在していることが、TEM-XEDS 分析からも明らかにされた。

図9は、改良合金の共晶 Al と共晶 Si の相境界近傍の共晶 Si のレーザー支援 APT の結果である。Sr が濃縮した、断面 4×8 nm 以下、長さ 40 nm 以上のロッドが認められる。図左下に示した統計的な濃度プロファイルから、ここでもロッドには Sr と Al が共偏析していることが分かる。

共晶 Al と共晶 Si の相境界近傍を STEM-BF、HAADF 像ならびに XEDS 分析した結果を図10に示す。共晶 Si 粒子内部に細長く伸びた偏析領域が認められる。元素マップから Si と Al の共偏析が起こっていることが分かる。元素マップをみると、この領域でもやはり球状の Al の偏析領域が見られる。



4. まとめ

以上示したように、レーザー支援アトムプローブトモグラフィ (APT) と高効率の X 線検出器を装着した球面収差補正 TEM/STEM によって、改良合金の共晶 Si 相内にはロッド状の Sr + Al 共偏析領域と球状の Al 偏析領域が存在することが初めて明らかにされた。しかも、Sr +

Al 共偏析領域はロッド状をしており、そこが異なる方位の双晶の交点となっていた。すなわち、添加した Sr は凝固中の Si リッチ領域に濃化し、共晶反応で Si 相が成長するとき Sr + Al の共偏析が生じ、それが双晶発生の起点となるために、Si の成長方向を分散される役割を演じることとなり共晶組織が微細化する機構を強く示唆している。XEDS 分析の効率が大幅に向上したことによって、これまで解析ができなかった微量添加元素の結晶学的な位置が明らかになり、実用材料のナノ解析に威力を発揮することが示された。

このように、ナノテクノロジープラットフォーム事業によって、世界的に最先端の研究設備を共用駆使した高いレベルの国際的共同研究の推進が容易に進めることができる。本件はその好例の一つであり、改めて本事業の意義を示すものである。

最後に、本研究成果によって、共同研究者の一人である Dr. Malanie Timpel に対して 2013 年度の Acta Materialia Student Award が授与されることになったことを付記する。



参考文献

- [1] 神尾彰彦編： アルミニウムの組織と性質， 軽金属学会 出版
- [2] M.Timpel, N.Wanderka, B.S.Murty, J.Banhart: Acta Mater., **58**(2010), 6600-6608.
- [3] M.Timpel, N.Wanderka, R.Schlesiger, T.Yamamoto, N.Lazarev, D.Isheim, G.Schmitz, S.Matsumura, J.Banhart: Acta Mater., **60**(2012),3920-3928.

- [4] K.F.Kobayashi, L.M.Hogan: J. Mater Sci. **20**(1985),1961.
- [5] D.R.Hamilton, R.G.Seidensticker: J. Appl Phys., **31**(1960),1165.
- [6] M.Shamsuzzoha, L.M.Hogan: J. Cryst. Growth, **76**(1986), 429.
- [7] M.Shamsuzzoha, L.M.Hogan: Philos Mag. **A 54**(1986), 459.
- [8] L.Clapham, R.W.Smith: J. Cryst. Growth, **92**(1988), 263.
- [9] K.Nogita, H.Yasuda, K.Yoshida, K.Uesugi, A.Takeuchi, Y.Suzuki et al.: Scripta Mater. **55**(2006), 787.
- [10] M.Timpel, N.Wanderka, R.Schlesiger, T.Yamamoto, D.Isheim, G.Schmitz, S.Matsumura, J.Banhart: Ultramicroscopy, (2013) in press.

(九州大学超高压電子顕微鏡室 松村 晶)



【お問い合わせ】

微細構造解析プラットフォーム

九州大学

☎ 092-802-3293

E-mail nano_hvem@hvem.kyushu-u.ac.jp

ホームページ

<http://nanoplat.hvem.kyushu-u.ac.jp/>