

過共晶アルミニウム—ケイ素合金の高力化と 鑄造組織微細化処理

加藤良雄* 清水保雄**
(昭和57年5月31日受理)

Strengthening and Refinement of Cast Structure of Hypereutectic Aluminum-Silicon Alloy

Yoshio KATO and Yasuo SHIMIZU

An experimental investigation was made for effects of the addition of phosphorus (P) flux and/or sodium (Na) flux and/or heat treatment upon both alloy structure and mechanical properties of the hypereutectic alloy. Two base alloys were employed: the standard material S (Al-20.0Si-0.2Fe) and the age hardenable material U (Al-19.8Si-1.0Cu-1.0Ni-0.7Mg-0.2Ti-0.2Fe). To each of these base alloys were added each or both of two structure modifying agents P-flux ($90(\text{NaPO}_3)_6-20\text{Al}_2\text{O}_3$) and Na-flux (50NaF-50NaCl). The heat treatment adopted to strengthen the material U is in accordance with the process T6 in JIS-H5202. The P- and Na-flux are effective for refining the primary and eutectic Si phases in the resulting alloys, respectively. Combination of the structure modification and age heat treatment is effective for improving the material U in mechanical properties in such a way that the tensile strength and Vickers hardness are increased to 340 MPa and Hv 150, respectively, but that the elongation and Charpy impact value are left at 0.2% and 0.25kgm/cm², respectively.

1 緒 言

過共晶 Al—Si 合金の鑄造組織に及ぼす P, Na 並びに両者の複合処理の影響について基礎的な検討を行ない既報した¹⁾. そして P 及び Na の各々の効果が従来の報告²⁾と一致することを確認し, また評価の分れていた複合処理^{2), 3)}の場合にも, 適切な処理条件の下では P による初晶 Si の微細化と同時に Na による共晶 Si の微細化も可能で, 結果的に機械的性質は最も改善され得ることを明らかにした.

本報では前報の供試材 Al-20% Si 合金を基本とし, 更にこれの高力化を実現する為に

* 機械工学教室 教授

** 機械工学教室 教務員

JIS-AC8A 材の合金組成に倣って、種々元素を添加した時効強化型合金を作製して検討することにした。また前報では基礎的検証の目的から組織改良剤である P と Na の各々に赤リンと金属ナトリウムを採用したが、今回は取扱いがより容易で、実際の操業にも好適であるフラックスを用い、併せてその効果を調べた。

2 実験方法

実験供試材は Table 1 に示す如く 2 種類を準備した。即ち、Al-25.9wt. % Si 母合金を素材として、99.99wt. % Al で Si 組成を 20wt. % に調整した標準材 S と、母合金 Al-33.1wt. % Cu, Al-10.0wt. % Mg, Al-10.2wt. % Ni, Al-4.95wt. % Ti の各々を所定量添加して作製した U 材である。溶解はシリコニット電気炉で、大気雰囲気中、3 号及び 4 号黒鉛るつぼを用いて実施した。溶解温度、保持時間、鑄造温度、P 及び Na の Flux の添加量等の溶解処理条件の概要を Table 2 に記載した。P-Flux は津田の特許⁴⁾による $(\text{NaPO}_3)_6 : 90\text{wt}\% + \text{Al}_2\text{O}_3 : 10\text{wt}\%$ の混合剤を、Na-Flux には $\text{NaF} : 50\text{wt}\% + \text{NaCl} : 50\text{wt}\%$ の混合塩を使用した。溶湯の脱ガスには C_2Cl_6 を 0.5wt. % 添加した。以上の所定量をアルミ箱に包み、黒鉛棒先端部に取り付けた後、溶湯底部まで押し込

Table 1. Chemical composition of the tested materials.

(wt. %)

Series of Materials	Si	Cu	Ni	Mg	Ti	Fe	Al
S	20.0	—	—	—	—	0.2	bal
U	19.8	1.0	1.0	0.7	0.2	0.2	bal

Table 2. Experimental procedures for refining the cast structure.

Sample	Treatment	Additional Flux & amount (wt. %)	Addition temp. (°C)	Holding time (min.)	Casting temp. (°C)
SP UP	P addition	2.0 P Flux	800	10~90	800
SN UN	Na addition	2.0 Na Flux	800	5~60	800
SPN UPN	Pre-addn. of P, for 30min. held. Supplement- ary addn. of Na	2.0 P Flux 2.0 Na Flux	800	5~60	800

Table 3. Heat-treatment conditions

Sample	Solution heat treatment	artificial aging
U-, UP-, UN- & UPN-T6	520°C × 4hr	170°C × 10hr
UP-T6' & UPN-T6'	550°C × 24hr	170°C × 10hr

んだ状態で静置した。脱ガス処理は P 及び Na の Flux の処理前15分間実施した。鑄造は目標温度 200°C の金型中へ行ない、金型は内径 ϕ 12mm, 長さ 60mm, 肉厚 20mm の円筒型と JIS 4号舟型を用いた。U 材に関する熱処理は Table 3 に示した2種類の T6 処理を採用した。本熱処理中 T6 処理は JIS 規格に準拠したものであるが、T6' 処理は溶体化加熱温度をこの合金の共晶融点である 577°C⁵⁾ の直下まで上昇させ、且つ加熱時間を延長して初晶並びに共晶 Si の球状化をはかる目的から付加されたものである。

試料の組織は ϕ 12mm 円筒金型によるものは、試料下端より上方 30mm の水平断面に関して、JIS 4号試験片では引張試験後に、その中央近傍部断面に関して、光学顕微鏡と走査電顕で観察した。引張試験は JIS 4号試片につき、フルレンジ 10ton, クロスヘッドスピード 1mm/min の条件で、インストロン型試験機を用いて行なった。硬さ試験は荷重 5kg で、ビッカース硬度計を使用して実施した。衝撃試験はハンマ重量23.6kg, 回転軸中心とハンマ重心間距離 0.669m, ハンマ持上角120°で、JIS 3号シャルピー試験片を用いて実施した。

試料中の P 含有量は化学分析に蛍光 X 線分析を併用して求めた。

3 実験結果及び考察

3.1 P 処理による組織

S 材における P-Flux による組織改良の効果について、初晶 Si の平均粒径と添加 P 量、並びに含有 P 量の関係をまとめて、Fig. 1 に示した。無処理時に平均 90 μ m であった初晶 Si は、P-Flux 添加量 1.0wt. %で 30 μ m 程度まで微細化されたが、それ以上の添加量でも合金中の P 歩留りは約 0.004wt. % に寄り、増量は認められず、微細化も促進されなかった。従来、赤リンやリン化合物あるいはリンを含む母合金を用いて含有 P 量を増量する試みがなされてきたが、いずれも P の歩留は悪く^{6),7)}、本実験と共通している。初晶 Si の微細化に要する P の含有量は 0.004～0.006wt. %とされ、それ以上を増量させても、現在得られている歩留の範囲内では、微細化に進展はみられない。既報¹⁾した赤リン 5.0wt. % 添加では P の歩留り値 0.0075wt. % を得たが、初晶 Si の微細化は赤リン 0.2wt. % 添加時 (歩留り 0.004wt. %) と全く異ならず、既に微細化は停滞された。このことは検証のために本実験で追試した赤リン 0.2wt. % 添加の結果でも確認された。Fig. 1 に示した結果から、本 P-Flux は赤リンに優る効果を与え得るものではないものの、遜色ない微細化能を有するといえる。また赤リンは、添加時に激しい燃焼反応を伴ない取扱い上の困難さがあると共に、安定

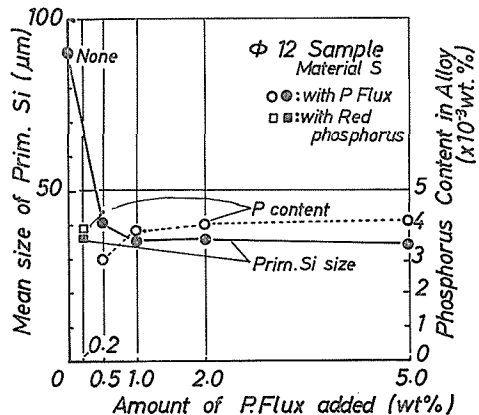


Fig. 1 Mean particle size of the primary crystal Si and P content in the material S as a function of the amount of P-flux added.

した添加を行ない難いのと比べ、本 Flux は添加後溶湯表面に液体状となって浮上し、外気と湯との接触を防ぎ、湯の酸化防止にも役立ち、且つ緩やかな反応をほとんど処理時間全般に渡って持続するという利点もある。

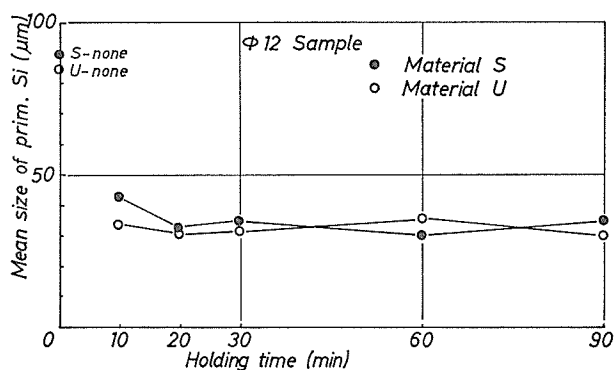


Fig. 2 Mean particle size of the primary Si crystals in both the materials S and U modified with P-flux as a function of the melt-holding period.

S 材と U 材に於ける初晶 Si の微細化に関する P-Flux 処理時間の影響を Fig. 2 に示した。両材共に処理時間20～90分に渡り安定した微細化が維持された。一旦 P 処理した後、鑄造までの待ち時間が比較的長くても、微細化は減退されないといえよう。S 材 U 材における差異は殆ど認められなかった。他方、Photo. 1 SP, UP に示し

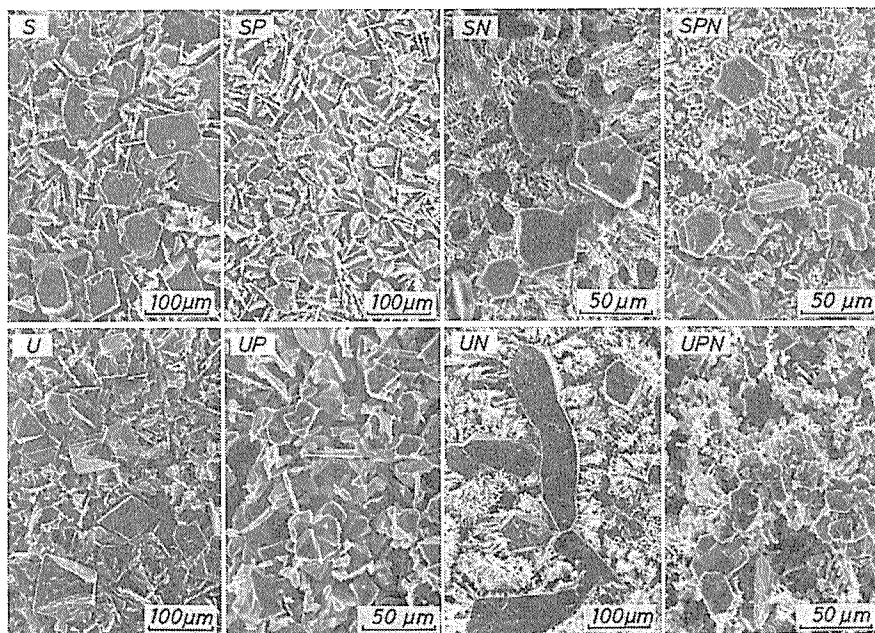


Photo. 1 Scanning electron micrographs of cast structures. S, U : unmodified materials S and U, SP, UP : the materials obtained via modification of S and U with P-flux, SN, UN : the materials obtained via modification of S and U with Na-flux, SPN, UPN : the materials obtained via modification of S and U with both P- and Na-flux.

These structures are for JIS No.3 specimens, which were subjected to electrolytic etching to make the Si phase pronounced.¹⁾

た SP 材と UP 材の組織写真で観察される如く、共晶 Si は針状、あるいは薄板状の形態のままで、この処理によっては微細化はされなかった。

3・2 Na 処理による組織

Fig. 3 に Na-Flux 添加後の組織に関する結果を示した。S 材に対する効果は共晶 Si のみならず、初晶 Si においても P-Flux と同程度の微細化をもたらした。しかし一方、U 材に対しては共晶 Si を微細化できたものの、初晶 Si を粗大化させ、Photo 1 の UN 材で認められるように一部において無処理材 U の初晶 Si よりも粗大成長した棒状の結晶が複雑に連なった形態に晶出された。一般に Na の作用は共晶 Si を微細化させるもので、初晶 Si の微細化には余り効果を期待できない²⁾とされるが、NaCl を含む Flux を使用した処理では初晶 Si をも微細化可能なことが報告されており⁸⁾、本 S 材に関する結果と一致する。一方、U 材での初晶 Si の粗大化の原因に関しては、高力化を目的として添加した Cu, Ni, Mg, Ti の影響が考えられるが、未だ十分な解明には至っていない。現在のところ、S 材に上記 4 元素を単独に U 材に指定したと同量添加した試料を Na-Flux 処理した結果では、全試料とも U 材と同程度の初晶 Si 粗大化がもたらされ、特定の元素に初晶粗大化促進性があるとはいえないことは判明している。

3・3 P 予処理後の Na 追処理による組織

P と Na の複合処理は、P による初晶 Si の微細化と Na による共晶 Si の微細化を同時に達成して、総合的に組織微細化を計れる可能性をもつものであるが、既報された結果では、Na により P の作用が“Vergift”される²⁾とするのが一般的である。しかし前報¹⁾で明らかにした通り、条件を適切にとれば、P と Na の同時添加処理あるいは P 予処理後の P と Na の同時追処理が好結果を与えた。本 P-Flux の性質は前記 3・1 項で触れた如く、その反応が十分に長く続き、P-Flux 添加後 30 分を経た Na-Flux 添

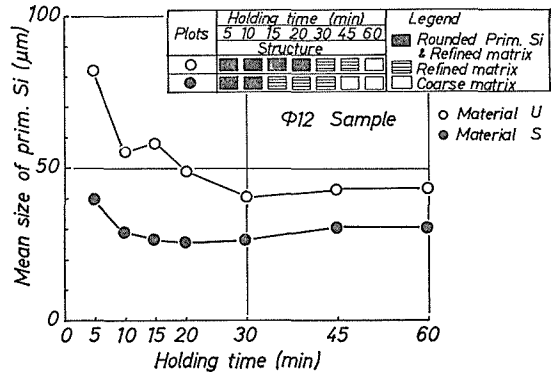


Fig. 3 Mean particle size of the primary Si crystals and cast structure in both the materials S and U modified with Na-flux as a function of the melt-holding period.

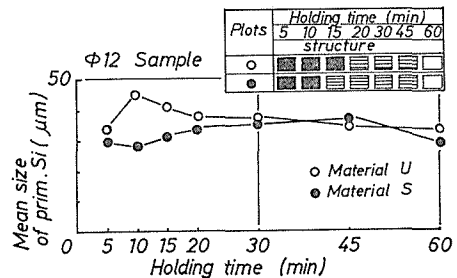


Fig. 4 Mean particle size of the primary Si crystals and cast structure in both the materials S and U, modified by supplementary addition of Na-flux after preaddition of P-flux, as a function of the melt-holding period.

加時にも未反応の P-Flux の残存を認め、結果的にこの処理で P 予処理後の P と Na の同時追添加と類似した処理条件が満された。本結果を Fig. 4 及び Photo. 1 SPN, UPN 材の組織写真に示した。Na-Flux による P-Flux の作用の“Vergift”挙動は抑制され、P, Na 複合処理後45分以内では共晶 Si と初晶 Si の両者が微細化された。

3・4 熱処理によるU材の組織

Photo. 2 に T6, T6' 処理を経た UP 材及び UPN 材の組織を示した。T6 熱処理材における Si 相の形態は鑄造材のそれと顕著に異なるものではなかったが、T6' 処理材では初晶 Si の隅角部が丸みを帯び、共晶 Si も粒状化され、また両者とも近傍の Si 相を糾合して粗大化する傾向が認められた。

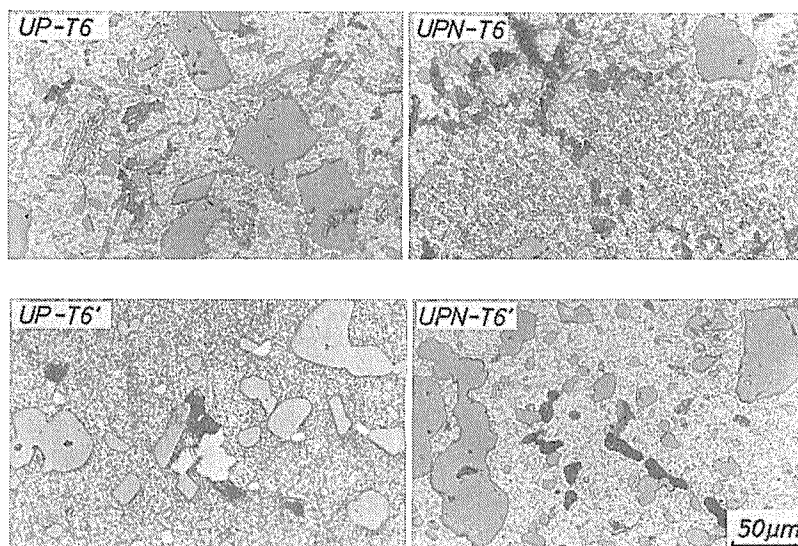


Photo. 2. Structures of the materials artificially aged by the process of T6 or T6'.

These structures were chemically etched in 2% NaOH aqueous solution at 50°C for 20~50 sec.

3・5 機械的性質

Fig. 5 に引張試験、硬さ試験、衝撃試験の結果を示した。

S材ではP処理、Na処理、P-Na複合処理等の組織改良処理により、引張強さ、破断伸び、衝撃値のいづれにも改善を認めた。硬さは測定点間でのばらつきの範囲が縮小された。このようなS材に関する組織改良の効果は、初晶及び共晶 Si の同時微細化の達成された SPN 材において最も良好な結果を与え得たことに反映されている。

U材ではS材に較べて、引張強さ、硬さ、衝撃値の増大をみたが、破断伸びは着しく減少せられた。UN材及びUPN材ではNa処理による共晶 Si の微細化の効果で破断伸びは若干改善されたが、初晶 Si の粗大化に原因すると考えられる引張強さの減少を認めた。

熱処理材 U-T6 以下では引張強さと硬さにおいてかなりの改善を認めたものの、破断伸びと衝撃値では、同一の U 系列の非熱処理材に劣るものとなり、極めて脆化されることが判明した。T6' 処理は初晶及び共晶 Si を球状化するものであったが、UP 材に伸びを賦与する程の効果はもたなかった。UPN-T6 材と UPN-T6' 材は他の熱処理材と較べて、若干破断伸びを増す反面、引張強さと硬さの低下を示した。この原因は、本試料の共晶母地に対する時効硬化を測定した結果から以下のように考察された。即ち、Fig. 6 に示した硬化曲線に於いて、溶体化処理を経て Hv 120 程度の硬さを保持した UPN 材の硬さは、人工時効過程で、これのみ他の試料の値程に上昇せず、何らかの因子の影響を受けて時効硬化が抑制されていることが判明した。硬さ値をもって引張強さを一義的に対応づけることは、材料によっては必ずしも適当でない場合もあるが、ジュラルミンの時効で認められる如く⁹⁾、一般的には妥当で、本試料の場合にも時効硬化の抑制された結果から引張強さの低下を推定することは、十分に予期される推論と考えられる。

さて本合金の高力化を計り、実用化を目指した研究の目的に鑑み、得られた実験結果中から比較的好成績であった UP-T6 材と UPN-T6 材の 2 種を選び、これらと、現在実用せられている同系列の Al 鑄造合金である JIS-AC8A 及び AC4C 材の機械的性質を比較して、Table 4 に対照した。後 2 者に関するデータは主に JIS-H5202 に拠った。表中 AC8A 材の伸び及び

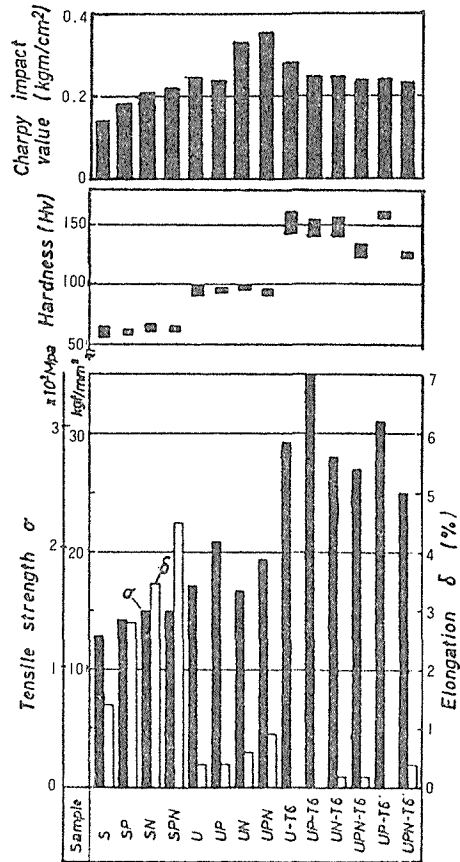


Fig. 5 Variation in mechanical properties with refining treatment and with strengthening age heat treatment.

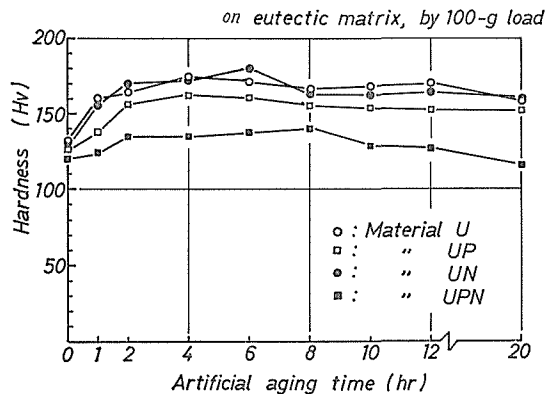


Fig. 6 Variation in Vickers hardness as measured on the eutectic matrix with artificial aging.

Table 4. Comparison of mechanical properties and alloy constituents of the resulting strengthened materials with those of AC8A and AC4C.

(a) Mechanical properties

Material	Tensile strength (σ_B Mpa)	Elongation δ (%)	Hardness H_B (10/500/30) or H_V	Impact value (kgm/cm ²)
UP-T6	340	0	H_V 150	0.25
UPN-T6	260	0.2 max	H_V 125	0.23
AC8A-T6	275 min	—	H_B 110	—
AC4C-T6	226 min	3 min	H_B 85	1.0 ¹⁰⁾

(b) Chemical composition (wt. %)

Material	element							
	Si	Cu	Mg	Ni	Ti	Zn	Fe	Mn
UP, UPN	19.8	1.0	0.7	1.0	0.2	—	0.2	—
AC8A	11.0~ 13.0	0.8~ 1.3	0.7~ 1.3	1.0~ 2.5	0.2 max	0.1 max	0.8 max	0.1 max
AC4C	6.5~ 7.5	0.2 max	0.2~ 0.4	—	0.2 max	0.3 max	0.5 max	0.3 max

衝撃値は、この合金が Si を共晶組成値に相当する高濃度に含有し、必然的に脆性であるが為に、JIS 規格値として公示されておらず、空欄としたが、AC4C 材の当該値よりは小となる。本実験材は後 2 者の JIS 規格材に対し、引張破断強さでは概ね匹敵する値を示し、また硬さ値では後者に優る値を保有して高 Si 合金の長所を具現した。反面、伸びと衝撃値では相当劣る結果を与えた。従って本合金に対し、実用上、伸びと衝撃値の向上が今後に所望される課題といえよう。

4 結 言

過共晶 Al-Si 合金の高力化と鑄造組織微細化に関する検討を行ない、以下の結論を得た。

- 1) 供試 P-Flux は S 材、U 材いづれに対しても赤リンと同程度の初晶 Si 微細化能を有した。またその添加による反応は緩やかに長く続き、かつ溶湯の酸化防止にも役立った。
- 2) Na-Flux は、S 材においては初晶 Si と共晶 Si を共に微細化した。U 材では共晶 Si を微細化したが、初晶 Si を粗大成長させた。
- 3) P-Flux と Na-Flux の複合処理により、S 材、U 材共に初晶 Si と共晶 Si の両者を同時に微細化できた。
- 4) 上記組織改良処理と T6 熱処理を実施することにより、合金の引張強さを最大 340MPa、硬さを Hv150 程度まで増大させ得たが、破断伸びと衝撃値はそれぞれ、0.2% 以下及び 0.25kgm/cm² 以下に留まった。

附記：本論文の実験遂行にあたり，昭和56年度卒研究生，沢田忍君の助力をいただいたことを附言する。

文 献

- 1) 加藤，清水，西木：過共晶アルミニウム－ケイ素合金の鑄造組織微細化処理；信州大学工学部紀要 No. 50, 13~20, 1981.
- 2) C. Mascré : Modification of High-silicon Aluminum Alloys and the Corresponding Structure; Foundry Trade J., 25, 725~730, 1953.
- 3) 梶山，佐藤：過共晶アルミニウム－珪素合金の鑄造組織の微細化及び初晶珪素の球状化；鑄物，37, 209~216, 1965.
- 4) 津田：高 Si アルミニウム合金の初晶 Si 微細化用フラックス；日本国特許公報 (B 2)，昭56-4134, 67~74, 1981.
- 5) M. Hansen and K. Anderko : Constitution of Binary Alloys; 132, 1958, McGRAW-HILL, NEW YORK
- 6) 寺井：高珪素アルミニウム合金に関する研究(第1報)；鑄物，29, 157~162, 1959.
- 7) 三谷，高林，鹿田：気体三塩化リンによる 過共晶アルミニウム 珪素合金の 初晶珪素微細化処理について；鑄物，36, 707~713, 1964.
- 8) 竹本，竹内，内田，梶山：過共晶 Al-Si 合金の初晶けい素微細化に及ぼす P_2S_5 と NaCl の影響；日本鑄物協会第98回講演大会概要集，25, 1980.
- 9) 森永，室町，嵯峨，財満：金属材料学；227, 1967, 朝倉書店
- 10) 小室：持続性にすぐれた Al-Si 鑄造合金の改良処理；鑄物，52, 558~564, 1980