

過共晶アルミニウム－ケイ素合金の 鑄造組織微細化处理

加藤良雄* 清水保雄** 西木直巳***

(昭和56年5月30日受理)

Refinement of Cast Structure in Hypereutectic Aluminum-Silicon Alloy

Yoshio KATO, Yasuo SHIMIZU and Naomi NISHIKI

For the hypereutectic Al-Si (20 wt. %) alloy, an experimental investigation was made of effects of the addition of phosphorus (P), sodium (Na), or both into the alloy material upon the cast structure and mechanical properties of the resulting alloy. An addition of P in 0.2 wt. % yields primary Si crystals of as small as $\sim 20 \mu\text{m}$ in mean size, whereas any further addition up to 5 wt. % has no increasing effect due to enhanced loss of the P added. Addition of Na, though decreasing in the quantity held with increasing holding time of the melt, has such an effect that the primary and eutectic Si crystals are allowed to assume the round and fine dendritic forms, respectively. In combined addition of P and Na, the Na inactivates (or "VERGIFTEN") the P; however, if Na is to be added supplementally or Na and P are to be supplemented simultaneously, the combined addition allows the resulting alloy to assume a structure composed of fine eutectic and primary Si crystals, being more effective than the single addition of either P or Na. In every case of addition, the refinement of cast structure is accompanied with increasing the tensile strength and enhancing the elongation to some degree.

1 緒 言

過共晶 Al-Si 合金は Al 合金の中で熱膨張係数が小さく、耐熱性、耐摩耗性に秀れ、また鑄鉄と比較して軽い等の利点を有し¹⁾、エンジンのシリンダやピストン、自動車用ブレーキドラム材などに広く利用されつつある^{1), 2)}。しかし、この合金は粗大な初晶 Si を晶出する為、機械的強度や加工性に劣る欠点を有する。それ故、この初晶 Si を微細化す

* 機械工学教室 教授

** 機械工学教室 教務員

*** 大学院修士課程

る方法に就いて多くの研究が行なわれ、合金溶湯中に P を添加する処理が最も確実で且つ簡単であることが報告されてきた^{1), 3)}。また一方、共晶 Si の微細化に対しては P の添加は有効でないとされ⁴⁾、もっぱら Na 系の添加剤が使用されているが、Na は過共晶合金に対しては初晶 Si の形状を球状に変化させ得るものの、微細化能は余り期待できない。更に P と Na の併用添加処理は P に依る初晶 Si の微細化と Na に依る共晶 Si の微細化を同時に達成し、総合的に過共晶合金の組織微細化をはかる可能性を持つものであるが、既報された結果は研究者により異なるもので、例えば、Na が P の効果を“Vergift”して初晶 Si を粗大化させてしまうとする報告⁵⁾や、他方、初晶及び共晶 Si の両者を共に微細化できたという結果⁶⁾もみられ、究明は十分では無い。本研究では上述の諸点に鑑み、過共晶 Al-Si 合金の鑄造組織微細化に及ぼす P, Na 及びこれら両者併用の各種処理の影響を調べ、併せて機械的性質の検討を行なった。

2 実験方法

実験供試材には市販 Al-19.5%Si 合金を使用した。溶解はシリコニット電気炉で大気雰囲気中、1号及び3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 の添加量等の処理条件の概要を Table 1 に記載した。P 及び Na の添加はそれぞれ赤リン、金属ナトリウムを、溶湯の脱ガスは C_2Cl_6 、0.5wt.% を用い、各所定量をアルミニウム箔に包み、穿孔黒鉛棒先端部に埋込んだ状態で、溶湯底部まで押込んで行なった。脱ガス処理は P, Na の添加前に15分間実施した。鑄造は室温、金型中へ行ない、金型は内径 $\phi 12$ mm、長さ60mm、肉厚20mmの円筒型と JIS 4号舟形金型を用いた。試料の組織は円筒金型によるものは試片下端上方30mmの水平断面に関し、JIS 4号試験片ではその中央近傍部断面に関して光学顕微鏡、走査電子顕微鏡により観察した。

引張試験は JIS 4号試験片に対し、インストロン型試験機を用いて行なった。硬さ試験は

Table 1 Experimental treatments to refine the cast structure of Al-20wt.% Si alloy

Treatment	Addition elements and amount (wt.%)	Addition temp. (°C)	Holding time (min.)	Casting temp. (°C)	
P addition	0.05~5.0 P	750~900	1~120	750~900	
Na addition	0.4, 1.0 Na	800	5~90	800	
Simultaneous addn. of P & Na	0.2~2.0 P 0.4, 1.0 Na	800	5~60	800	
Combined use of P & Na	Pre-addn. of P, for 30 min. held, → supplementary addn. of Na	0.2 P → 0.2~1.0 Na	800	5~90	800
	Pre-addn. of P, for 30 min. held, → supplementary addn. of both of P and Na	0.2 P → 0.2~2.0 P & 0.4 Na	800	5~60	800

荷重 5 kg でビッカース硬度計を使用して行なった。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

Fig. 1 に無処理材と P 処理材の鑄造組織を SEM 観察した結果を示した。写真は合金中の Si 相を顕出させるため、Jacquet 液⁷⁾[HClO_4 (65%) : 185ml + $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$: 765ml + H_2O : 50ml] 中で電解エッチング (+30V, 4min, $>10^\circ\text{C}$) した後の試料に対するものであり、図中、角塊状粒子が初晶 Si, 針状あるいは薄い板状に晶出した相が共晶 Si である。またこれら Si 相間の空隙を実際上は Al 側固溶体が充填しているのであるが、それは電解エッチングの過程で溶解離脱されるため表面層には観察されない。図の如く、P 処理は明らかに無処理時に晶出する粗大で角塊状の初晶 Si を微細化せしむるものであるが、一方、共晶 Si の微細化には殆んど貢献できないものであった。

次に添加 P 量と合金中 P 歩留り量及び初晶 Si の平均粒径の関係を Fig. 2 に示した。P 無添加時の初晶 Si は平均粒径で約 $75\mu\text{m}$ を示したが、0.2 wt. % P 添加、即ち P 含有量 0.004 wt. % 程度で約 $18\mu\text{m}$ にまで微細化された。しかし、更に P 添加量を増量しても

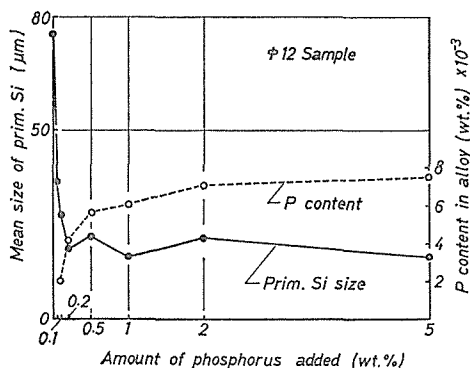


Fig. 2 Amount of phosphorus added vs. mean size of prim. Si and P contents in alloy.

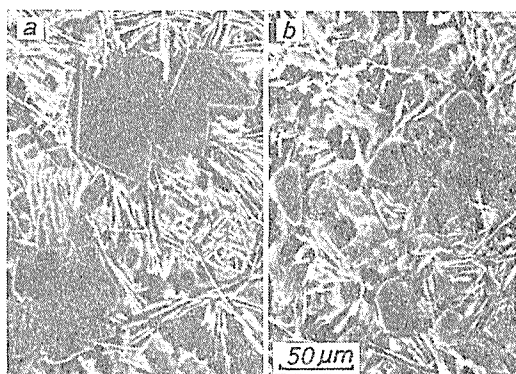


Fig. 1 Scanning electron micrographs of Al-20wt. % Si alloy.

a : Unmodified, casted at 800°C

b : Treated with 0.2wt. % P at 800°C , held for 30 min

Note these structures were prepared by electrolytic etching technique clarifying Si phases in them.

Similar techniques were used for the specimens represented in Figs. 3 and 6.

歩留りは僅かしか改善できず、大部分は添加時に焼失してしまい、結果的には初晶 Si 粒径、形態ともに 0.2wt. % P 添加試料と類似であった。P 処理により初晶 Si が微細化される機構は、添加された P が溶湯中で Al と反応して AlP 結晶を形成し、これが 1000°C 以上の融点をもち、且つ Si と近接した格子定数を有する類似の立方晶系に属するため⁸⁾、初晶 Si の晶出核として作用すると思われる、定説となっている^{9), 10)}。本実験では 5 wt. % P 添加でも P の歩留りは約 0.008wt. % にしか達せず、 AlP 生成密

度はそれほど増大せず、初晶 Si の微細化は促進されなかったと解釈される。上述の如く赤リン添加による P 歩留りは極めて悪いことから、他のリン化物を用いてこれを改善する試みもなされているが、いずれも僅少で^{11), 12)}、加えて実用上好ましくない他元素の増量を避けたいという制約もあり、結果的には本実験で得られた $20\mu\text{m}$ 内外の値が現在実現している最小粒径である。図示しないが、溶解温度、鋳造温度の差異による初晶 Si 微細化への影響は従来の報告¹³⁾とほぼ同様で、両温度とも $800\sim 900^\circ\text{C}$ の条件下では約 $20\mu\text{m}$ で違いは少なく、 750°C の条件で約 $25\sim 30\mu\text{m}$ にやや粗大化した。P 添加後の溶解保持時間に関しては、添加以降 20 分程度まで徐々に微細化が進み、最小値約 $20\mu\text{m}$ に達した後、多少の変動を認めたものの、2 時間後でも概ね一定の微細化が持続されることが判明した。

3・2 Na 処理による組織

Na の添加は無添加時に晶出される不規則な鋭角塊状の初晶 Si を添加初期時には丸みを帯びた粒状の形態に変え、他方、針状あるいは薄板状の共晶 Si を微細な樹枝状晶へと変化させた。Fig. 3 に 800°C 、 $0.4\text{wt.}\%$ Na を添加した試料の添加後保持時間の経過に伴う組織の変化を観察した SEM 写真を載せた。組織は Fig. 1 と同様な電解エッチング処理を施してある。Na の効果は添加後の保持時間の経過とともに失われ、45 分後では初晶 Si は角塊状に、共晶 Si も粗い樹枝状に変わり、更に 60 分後では両者共に無添加時の形態に復帰した。Na の効果はその添加量が多い程、効果は長時間保持されたが、初晶 Si の微細化を促進するものではなかった。初晶 Si の微細化能は P のそれにはるかに及ばないまでも、僅かには認められた。Na 処理による組織改良の機構に就いては数多くの提案がなされているが、本実験での SEM 観察結果からは、Si の拡散抑制説や Si 相と Al 側固溶体相間の界面張力増加説等の Si 晶出時に於ける成長を妨害する溶湯の物理的性質の変化を原因とする説⁴⁾が妥当するようと思われる。従来 Na 処理により共晶 Si が粒状化すると記した報告¹⁴⁾もみられるが、それは試料断面を平滑鏡面に仕上げた後、光学顕微鏡観察して判断された結果によると考えられ、本実験結果や M. G. Day の報告¹⁵⁾のように、微細樹枝状と表現する方が適切であろう。

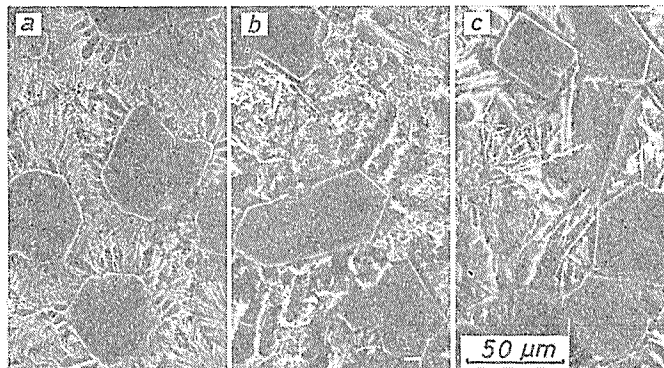


Fig. 3 Scanning electron micrographs of Al-20wt. % Si alloy modified by addn. of 0.4wt. % Na at 800°C
Holding time ; a : 10min, b : 45min, c : 60min.

3.3 PとNaの併用処理による組織

3.3.1 PとNaの同時添加処理による組織

Fig. 4にPとNaを同時に添加した試料の添加後保持時間の経過に伴う初晶Si粒径,ならびに組織の特徴を概略的に図示した. PとNaを同時添加した場合, 1.0wt. % P+0.4wt. % NaまでのP添加割合の低い場合には, NaがPの効果をも“Vergiften”し⁵⁾, P単独処理時より初晶Siを粗大化させる傾向を認めた. そして一方, Naの効果はPにより抑制され, 初晶Siの球状化及び共晶Siの微細化の持続時間も短縮されるこ

とが判明した. P量を2.0wt. %まで増量するとNaによる初晶Siの球状化は起らず, 処理後10分までの範囲ではあったが, 共晶Siを微細に保ったまま, 初晶Siを15 μ m程度まで微細化でき, P単独処理に優る改良が可能となった. しかし本例のように添加P量を増やすことは, 大量の母材の溶解を実施する実際の操業上からは所要P量は過剰で, 添加時に激しい燃焼反応を伴うため危険性が増し支障がある. この問題に関しては以下に述べる他の併用処理の方がより秀れていた.

3.3.2 P予処理後のNa追添加による組織

Fig. 5の結果の如く, Naの添加前に予め添加したPの効果により微細化された初晶Si (Pの予添加は0.2wt. %で, ほぼ最小の微細化域に達する30分の保持を行ない, 平均粒径はFig. 2で与えたように約18 μ mであった.)はNaの追添加で初期には球状化と粗大化の傾向をみせ, それはNa量の多い程, また未だNa残留量の多い処理初期時程, より顕著に現れたが, 以後保持時間の経過と共に減衰して, 最終的にはP処理時の状態へと復帰することが判明した. 以上の過程に於いて, 0.4wt. % Na追添加, 20~30分保持の結果のように適切な処理条件を採用すれば, P単独処理材と同様,あるいはより小さく初晶Si

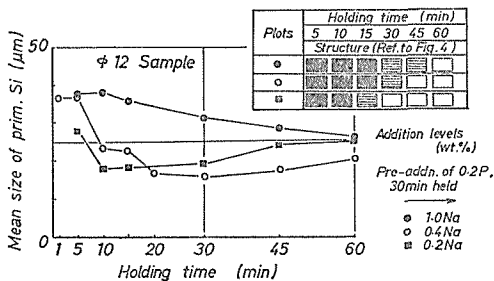


Fig. 5 Structure and mean size of prim. Si by treatment with supplementary addn. of Na after 0.2wt.% P pre-addn.

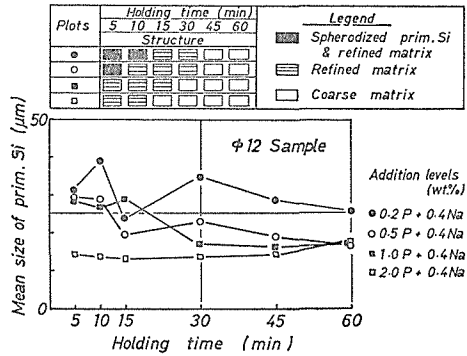


Fig. 4 Structure and mean size of prim. Si of Al-20wt.% Si alloy treated with simultaneous addn. of P and Na.

を変化せしめ, 且つ共晶Siをも同時に微細に維持し得る結果も認められた.

更に必要とするP添加量は前項の同時処理に較べて少なくとも, 概ね同等の改良が得られた.

3.3.3 P予処理後, PとNaを同時処理した組織

結果をFig. 6, Fig. 7に示した. Fig. 6は0.2wt. %Pを予処理し0.5wt. %Pと0.4wt. %Naで同時追処理した試料の電解エッチング後の

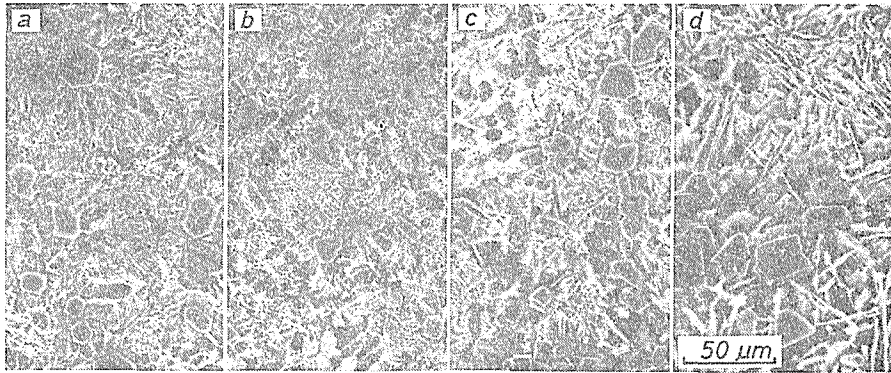


Fig. 6 Scanning electron micrographs of Al-20wt.% Si alloy treated with simultaneous addn. of 0.4wt.% Na and 0.5wt.% P supplementally after pre-addn. of 0.2wt.% P.
Holding time ; a : 5min. b : 10min. c : 30min. d : 45min.

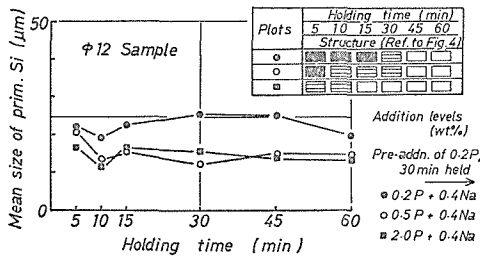


Fig. 7 Structure and mean size of prim. Si of Al-20wt.% Si alloy by treatment with simultaneous addn. of 0.4 wt.% Na and 0.5wt.% P supplementally after pre-addn. of 0.2wt.% P.

は、Na の効果が過剰に相殺され、図中 2.0wt.% P の如く共晶 Si 微細化時間が短縮されてしまう故、0.5wt.% P 程度に止めることが適切と考えられる。

3・4 機械的性質

本実験の各種処理で得た JIS 4 号試験片の引張試験と硬さ測定の結果を Fig. 8 に示した。本試料の組織は概ね上述した結果に沿うものであったが、上述の φ12mm 材より鑄造容積が大なるため、冷却速度の低下に因る影響を反映し、初晶 Si は総じてやや粗大となった。破断強さ、伸び共に処理材は無処理材より改善され、更に P と Na の併用処理材は各単独処理材よりやや改善され、初晶及び共晶 Si の同

SEM 観察組織である。Na の追添加時に P を同時併用すると、Na の効果は適切に制御され、処理初期から初晶 Si 並びに共晶 Si の微細化が持続され、その持続時間は上述の 2 種類の併用処理より長続する条件も存在することを認めた。追添加 P 量が過大である場合に

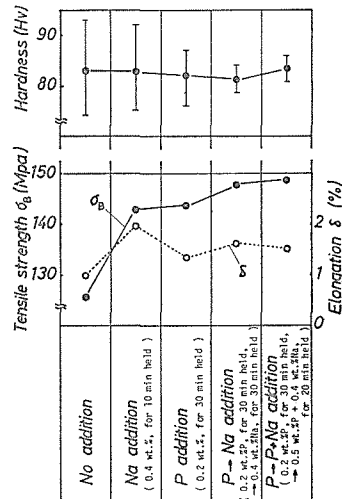


Fig. 8 Variation in mechanical properties related to the refining treatments.

時微細化の効果を証左したといえる。

3・5 破断面組織の SEM 観察

JIS 4号試験片の引張試験後の破断面について SEM 観察した結果の例を Fig. 9 に示したが、これ以外の処理材を含めいづれの試料とも脆性破面を呈し、Na 単独処理材を除いて他は初晶 Si が平滑な破面でへき開破断することを示した。この事と破断伸びの小なることから、本試験の破壊は先づ初晶 Si のへき開破断に始まり、次いでその部分が亀裂として作用し、マトリクスの破壊に進展していくと考察できる。また図 a の P 処理材ではマトリクス中の共晶

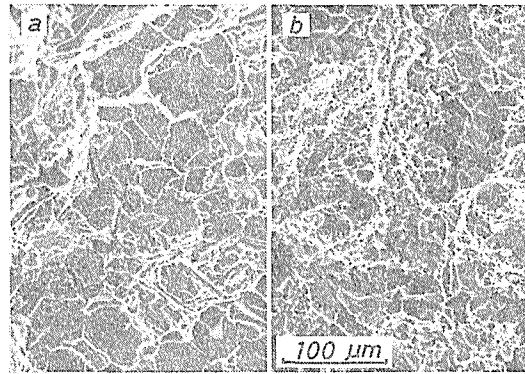


Fig. 9 Electron microfractographs of the specimens fractured by tensile test.

a : with 0.2wt.% P

b : with 0.2wt.% P, for 30min

held, → 0.5wt.% P + 0.4wt.%

Na, for 20 min held

Si が薄板状結晶であったことから、亀裂はこの相、あるいはこれと周囲の Al 側固溶体相間の界面で発生することも予想される。図 b の併用処理材では初晶 Si は平滑破面を呈したが、マトリクスは樹枝状 Si 共晶相が引きちぎられた様な複雑な形状に分断され、図 a の様相と明らかに異なる形態を示し、この場合破壊はおそらく初晶 Si に始まり、マトリクスに至る過程をとると考えられる。

4 結 言

本実験で得られた結果をまとめると以下の如くである。

- 1) 本合金の初晶 Si は、0.2wt.% の赤リン添加で約 $20\mu\text{m}$ まで微細化できたが、更に添加量を 5wt.% まで増しても微細化は促進されなかった。
- 2) Na 処理は初期に初晶 Si の球状化と共晶 Si の微細樹枝状化を、中期には共晶のみの微細樹枝状化を与えたが、最終的には無処理状態に復帰するものであった。Na 処理による初晶 Si の微細化はわずかであった。
- 3) P と Na による併用処理では Na による P の効果の妨害作用が明らかに存在したが、適切な処理条件を選べば、初晶並びに共晶 Si を同時に微細化することが可能であった。
- 4) 機械的性質は Na, P 各単独処理及び両者併用の処理により改善され、この順に引張破断強度は上昇した。破断伸びもいく分改善された。
- 5) 引張破断面は脆性破面を呈した。

文 献

- 1) 飯能次夫：ピストン用高珪素アルミニウム合金；金属，27，(1957)，438.
- 2) David Scott：Low-Pressure Casting for Alloy V-8 Block；Automotive Engineering，85 [4]，(1978)，18.

- 3) W. Thury u. H. Keßler : Wirksames Kornfeinungsverfahren für übereutektische GAlSi-Legierungen ; Z. Metallkunde, 46, Heft 12, (1955), 846.
- 4) Yoshishige Tsumura : On the Theory of Modification of Aluminium-Silicon Alloys ; 日本金属学会誌, 21, 69 (1957).
- 5) C. Mascré : Modification of High-silicon Aluminium Alloys and the Corresponding Structures ; Foundry Trade J., 25, (1953), 725.
- 6) P. A. Parkhutik et al : Modification of Hypereutectic Silumins by Phosphorus and Sodium ; Metalloved. Term, Obrab. Met., [8] (1977), 67.
—Chem. Abst. 88, 77514v (1978).
- 7) 日本電子顕微鏡学会関東支部編 ; 電子顕微鏡試料技術集 ; 137, 誠文堂新光社 (1970).
- 8) M. Hansen and K. Anderko : Constitution of Binary Alloys ; 122, McGRAW-HILL (1958).
- 9) 久恒中陽, 西田司 : 過共晶 Al-Si 合金の初晶シリコンの微細化について ; 軽金属, 15, (1965), 161.
- 10) K. Löhberg : Keimwirkung und Kristallwachstum in Legierungen ; Z. Metallk., 45, (1954), 656.
- 11) 寺井士郎 : 高珪素アルミニウム合金に関する研究 (第 1 報) ; 鋳物, 29, (1959), 157.
- 12) 三谷裕康, 高林篤夫, 鹿田順生 : 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 ; 鋳物, 36, (1964), 707.
- 13) 田上道弘, 芹田陽 : りん添加処理した過共晶 Al-20% Si 合金の初晶けい素微細化に対する鋳造温度の影響 ; 軽金属, 26, (1976), 273.
- 14) 小屋美廣 : 持続性にすぐれた Al-Si 鋳造合金の改良処理 ; 鋳物, 52, (1980), 558.
- 15) M. G. Day : Use of Scanning Electron Microscopy to Investigate Aluminum/Silicon and Iron/Graphite Eutectic Systems ; J. of Metals, 21 [4], (1969), 31.