過共晶 Al-Si 合金の初晶シリコンの微細化について*

久恒 中陽** 西 田 司***

Refinement of primary silicon in hyper-eutectic Al-Si alloy

(UDC 669.715'782:548.23)

HISATSUNE Chuyo**, NISHIDA Tsukasa***

Effects of phosphor and other elements added to the hyper-eutectic Al-Si alloys, containing 20% of silicon on the microstructure of alloys are studied.

The results of the experiments are summarized as follows:

(1) Excellent refining effect of primary silicon were obtained by the addition of As as well as P, when each content is not less than 0.03%.

(2) With the addition of P and As, on the cooling curves appearing the remarkable difference in comparison with other element.

(3) Electromicroscopic examination of the refined silicon with the addition of P and As revealed a ring crystal shapes.

The result of the experiments supported the heterogeneous nucleation theory, commonly believed to be the mechanism of phosphorous refinements.

(Received Jan. 9, 1965)

1. 序 言

過共晶 Al-Si 合金は、熱膨張係数が小さく、耐磨耗性が優れていること、および鋳鉄に比し重量が軽いことなどの種々の利点を有するために、自動車のエンジンのシリンダーやライナーなどに適しており広く利用される傾向にある。しかし、この合金はSi含有量が共晶成分以上になると、初晶Siが粗大に晶出し、機械的性質を悪くするとともに、機械加工性に悪影響をおよぼす欠点を有している。それゆえ、この初晶Siを微細化することが問題となり、多数の研究が行なわれてきた。これらの研究の結果、初晶Siの微細化処理として、溶湯中に何らかの形でリンを添加すればもつとも効果があることが明らかにされた。その初晶Siの微細化の機構として、Löhberg¹⁾ およびA.Cubula²⁾ により提案された“異種核説”がもつとも一般的に支持されている。しかし、この説は理論的には実験事実をよく説明しうが、実験的な確証の点ではまだ十分でないと思われる。

本実験では、この微細化機構を明らかにする目的でリンと同様にアルミニウムと化合物を生成すると考えられる元素、およびリンと同属の元素など7種類の元素を撰

択しこれらを添加した場合、初晶Siにおよぼす影響、冷却曲線、電子顕微鏡観察を主体に実験を行なったので実験の結果を報告する。

2. 添加元素、冷却速度、添加量等の影響

2.1 実験方法

供試料は市販のAl-Si合金で、その化学組成は Table 1 に示す。

一回の溶解量は、約 150gr とし、黒鉛ルツボを用いて電気炉で溶解した。溶湯温度850°C とし、その温度でそ

Table 1 Chemical composition of specimen.

element	Si	Fe	Cu	Al
weight %	20.09	0.29	0.02	other

Table 2 Kinds of mould and cooling rates.

Kinds of Mould	Size(mm)	Cooling Rate (°C/sec)
Sand	φ 20×50	2
Graphite(I)	φ 35×25	22
Graphite(II)	φ 20×25	40
Metal	φ 20×50	55
Graphite(III)	φ 10×25	200

* 軽金属研究会第24回大会にて発表

** 名古屋大学工学部教授 工博 Prof. Faculty of Eng., Nagoya University, Dr., Eng.

*** 名古屋大学工学部 Faculty of Eng., Nagoya University

Fig. 1 The effect of added elements on the size of primary silicon (0.05% added).

Fig. 2 The effect of cooling rates on the primary silicon.

Photo. 1 Microstructures of specimens owing to added elements. (as cast, $\times 100$)

れぞれ次の元素(P, As, Ba, Sb, Na, Ca, Bi) をアルミ箔に包んで添加した。添加後数分間保持した後 Table 2 に示すごとく冷却速度を 5 段階に変えた鋳型へ鋳込んだ。

冷却速度は電磁オシログラフを用いて測定したもので、測定位置は各鋳型の中央部え横から熱電対を挿入して測定した。Table 2 に示す冷却速度は鋳込温度から共晶温度までの冷却凝固区間の冷却速度を表わした。

添加量はそれぞれ 0.005% ~ 0.1% である。

これらの試料の初晶 Si の大きさを研磨面の面積で比較するため、縦横に平行に基盤目盛が刻まれた読取り接眼

レンズを用いて、その目盛を占める数を読み取った。1 目盛の面積は 12×7 倍の倍率で 0.0028 mm^2 、 48×7 倍の倍率で 0.000175 mm^2 である。以上のごとく初晶 Si を占める目盛りの数を各試料について 20 ケ求めてその平均値を初晶 Si の大きさとした。

2.2 実験結果

添加元素による影響を添加量 0.05% について調べた結果は Fig. 1 に示す通りである。Fig. 1 から解るとおり、P を添加した場合および As を添加した場合は、他元素を添加した場合に比べ、非常に顕著な差違が認められ、微

細化程度は著しい。しかも、PとAsは微細化程度にほとんど差が認められない。一方若干粗大化傾向を示す元素はBiおよびCuである。しかし粗大化傾向自体はそれほど大きいものではない。ただし粗大化傾向を有する元素を添加すると初晶Siの形状が他に比べ特異なものとなる。

わずかに微細化される元素は Ba, Sb, Na である。

Photo. 1 は添加量0.05%した場合、これら試料の研磨面の顕微鏡写真を示したものである。

Photo. 1 a~b から解るとおり、Bi, Ca など粗大化傾向を有するものは、冷却速度が遅くなると、星型、錨型をなし不規則で粗大な初晶Siを示している。一方微細化効果の大なる PおよびAsを添加した場合は **Photo. 1 c,d** に見るごとく、その形状は規則的で粒状である。添加元

Fig. 3 Relations of the amount of added element and primary silicon.

素により初晶Siの大きさに差異が生ずるとともにそれらの形状においても著しい差異が認められた。

Fig. 2 は各種添加元素を加えた場合、初晶Siの大きさにおよぼす冷却速度の影響を示したものである。

PおよびAs以外の元素を添加した場合は、冷却速度の影響を著しく受け、金型すなわち冷却速度 55°/sec まではほぼ直線的に初晶Siの大きさは細くなる。しかしP, Asを添加した場合は冷却速度の影響をあまり受けず十分微細化された初晶Siがえられる。この現象は冷却速度が大になると過冷を起し微細な結晶がえられる。いわゆる急冷による微細化現象では説明されないのである。PおよびAsを添加した場合の微細化現象は過冷現象以外にその因があるものと考えられる。すなわちこの二種の元素は溶湯中または凝固に際し、初晶Siを微細にする特異的作用をもつものと考えの方が適當である。添加量と初晶Siの大きさの関係についてみると、微細化効果のない元素の場合は、形状に若干の差異が認められるのみで、大きさには変化はない。一方PおよびAsを添加した場合は**Fig. 3**に示すとおり添加量により変化が認められる。添加量0.03%以上の場合には、それ以上添加しても効果はほとんどなくほぼ一定である。0.03%以下では効果は減少するが0.005%添加でもなおわずかにその効果が現われている。

添加量0.05%を境にして添加量が多くなるとAsの方が初晶Siは若干小さくなり、それ以下では逆にPの方が微細化されるような結果が現われた。しかし**Fig. 3**では添加量を重量パーセントで示したものであるが、これを

Photo. 2 Microstructures of specimen owing to several condition (metal mould, as cast $\times 100$).

Table 3. Added elements and crystal structures of their compounds.

Added element	Compound	Crystal structure	Lattice constant
P	AlP	Diamond(ZnS type)	$a=5.43$
As	AlAs	Diamond(ZnS type)	$a=5.63$
Ba	BaAl ₄	B.C. tetragonal	$\begin{cases} a=4.54, \\ c/a=2.46 \end{cases}$
Sb	AlSb	Diamond type	$a=6.13$
Ca	CaAl ₄	B.C. tetragonal	$\begin{cases} a=4.36, \\ c/a=2.56 \end{cases}$
Na		B.C. cubic	$a=4.29$
Bi		Hexagonal	$a=4.75$
Si		Diamond type	$a=5.42$

原子パーセントに換算してみると、両者の差違はほとんどなくなり、おおむね同様な曲線をたどるのである。このことは両者が微細化に非常に効果がある理由を探索する上で、大いに興味ある結果を示していると思われる。すなわち P および As を溶湯に添加すると、これらが化学当量的な量的関係で作用していると考えられる。これに対する詳細な考察は後述する。またこれらの鋳込温度および再溶解の影響を調べた結果、鋳込温度は 800°C 以上ではあまり変化はみられなかったが、750°C 以下では若干効果が減少する傾向がみられた。

Photo.2 の **a,b** および **c** は P, As を添加した場合、鋳込温度 800°C とし添加量を変えた場合の顕微鏡組織を示したものである。**Photo. 2** の **b,e** は鋳込温度 750°C および 850°C とした場合の写真である。**Photo. 2 f** は 3 回溶解凝固を繰り返したもので、若干初晶 Si は大きくなっているが、微細化効果は十分保持され、溶解の繰り返しによつて微細化効果はほとんど減少しないことが明らかである。

他元素を添加した場合は鋳込温度の影響は、P および As を添加した場合と同様な傾向を示し 鋳込温度が低くなれば若干大きくなり、800°C 以上ではあまり影響はない。また再溶解の影響はなく、常に粗大な初晶が晶出する。

2.3 実験結果の考察

本実験の結果から過共晶 Al-Si 合金の鋳造組織に現われる初晶 Si を微細化する添加元素は、P および As であり、若干効果が現われる元素は Ba, Sb であることがわかった。

添加量については、約 0.03% 添加すれば効果は顕著である。鋳込温度は 800°C 以上 900°C 位がもつとも効果があることが明らかになった。

以下 P および As を添加することにより初晶 Si が微細化される機構を考察する。この微細化機構を究明するためには、他の添加元素に比較し、P および As が溶湯に対して特異な作用を持つか否かについて検討する必要がある。

Fig. 4 Schematic crystal structure of ZnS type and diamond type.

本実験において、添加元素として 選択した元素は P と同族の元素として、P, As, Sb, Bi の 4 種類であり、一方 Al と何らの型で化合物を作りうるだろうと考えられる元素としては P, As, Ba, Sb, Ca の 5 種類である。ただし Na はそれらに該当しないが共晶 Si を微細化する元素であるという理由から添加元素として採用したものである。以上のごとく添加元素の物理的、化学的性質としては同様な性質なものを選んだ訳である。しかし、これらの諸性質中で P および As についてのみ特異な性質が見出されるならば、この微細化機構を究明するための一因子を把握できると考える。

これら元素のフック点、蒸気圧など物理的性質についても、現在の物理的データから P および As について特異な数値はえられないのである。Al-Si-(x) なる 3 元素の平衡状態図を比較してみると、これら添加元素はいずれも Al および Si に対する溶解度は小さく、他元素に比べ P および As について、初晶 Si が晶出する過程に特殊な反応も存在しない。それ故本実験の考察に際し、溶湯と添加元素との化学反応を考えるため、柴田³⁾、桐山⁴⁾ および Hansen ら⁵⁾ の文献から 諸データを引用し、その化合物および結晶構造を比較した。**Table 3** は各種添加元素と化学物、結晶構造および格子常数をまとめたものである。

Table 3 から解かる通り溶湯中に各種元素を添加した場合、存在しうると考えられる化合物は、Al との化合物として、AlP, AlAs, AlSb, BaAl₄, CaAl₄ である。これら化合物の結晶構造についてみると、AlP, AlAs および AlSb は ZnS 型で **Fig. 4** に示すごとく、Si の結晶構造であるダイヤモンド型とまったく同類である。一方それらの格子常数を比較すると、AlP および AlAs はその数値が Si の格子常数に非常に近似している。AlSb は結晶構造は Si と同類であるが格子常数の差異が相当大きいのである。すなわち本実験において添加した元素中、P と

Asは他元素に比し結晶構造およびその格子常数がSiと非常に類似した化合物を生成するものであることが明らかとなった。しかし溶湯中に実際にAIPやAIAsが生成するかどうかの疑問が残る。このことに関して、AIPは溶融AlにPを加えると、800°C以下の温度で生成され、一度生成されたAIPは1000°Cの融点を持ち分解することはない⁶⁾とされ、一方AIAsは溶融AlとAsとから約800°Cで生成され、またAl粉末とガス状のAsとからも約500°Cで生成される化合物であり、その融点は1200°Cである⁹⁾と述べられている。以上のことからAl-Si合金の溶湯中にPおよびAsを添加すると、AIPおよびAIAsが溶湯中に生成されうると推測する。

以下上述の推測を基に実験結果を考察する。本実験の冷却速度の影響を見ると、微細化に効果のあるPおよびAsを添加した場合、他元素の添加に比べると冷却速度の影響をほとんどうけず微細な初晶Siがえられる。この実験効果をTammannらの凝固に関する核の生成とその成長の理論より考察すれば、他元素の添加の場合、冷却速度が大になれば晶出する結晶が微細になることは急冷による成長速度の抑制によるものとして説明しうる。一方PおよびAs添加の場合は、冷却速度の影響を受けないことから、成長速度よりむしろ核の生成に関する因子が結晶の晶出に際し律速的役割を持つものと考えの方が妥当である。すなわち凝固に際し非常に多数の核が生成されるかまたは溶湯中に核となりうる凝固金属とは異種の微粒子が存在するかが問題となる。前述のごとく、PおよびAsの添加により溶湯中に初晶Siと結晶構造および格子常数も非常に類似したAIPおよびAIAsなる化合物が存在すると考えられる。

この微粒子が多数溶湯中に存在することにより、これらが凝固に際し初晶Siの晶出核として作用するものと考えれば冷却速度の影響を受けず微細な初晶Siが晶出する実験結果を説明しうる。

PおよびAsを添加した場合、添加量と初晶Siの関係Fig. 3を見ると、添加量0.05%以下になるとAs添加の方が初晶Siが若干大きくなる傾向がある。しかし添加量を重量パーセントで表わしたものであるの、これを原子パーセントに換算すると、Pの原子量30.98、Asの原子量74.91であるので同者の関係はほぼ同様な曲線となる。このことはPおよびAsがAlと化学当量的に1対1の化合物、すなわちAIPおよびAIAsを生成することになり、これら化合物が初晶Siの晶出核として作用すると考えれば、添加元素の原子パーセントに比例し、核となりうる化合物もその割合で生成されることになり、PおよびAsの添加量を原子パーセントで表わせば同一の効果を示す理由を説明しうる。

しかしこの考え方には、添加量と含有量が等しいと考

Table 4. Comparison of cooling curves for added elements.

Added elements	Freezing temp. (°C)	Eutectic temp. (°C)	Solidification time (min)	Critical angle at f.t (°)
none	682.3	577.5	36.7	160
P	682.4	577.4	34.1	150
As	682.4	577.3	34.2	151
Na	681.1	571.8	37.5	160
Sb	682.0	577.5	37.8	161
Ca	681.5	574.4	38.1	165
Bi	697.7	576.0	40.2	173

えているので疑問がある。実際には、これら元素は添加に際し、多少は酸化損失するため、添加量を完全に溶湯中に含有せしめることは、理論的にも実験上も困難である。この問題についてさらに明確な議論を進めるためには、添加量と含有量の関係を明らかにする必要がある。Al-Si合金中のPの添加量と含有量については多数の分析結果が他の研究者によりなされている。

Mill⁷⁾, Kuhn⁸⁾, Ashton⁹⁾らはAl-Si合金中のPを、塩酸で溶解しうる“solvable P”と塩酸で溶解できない“insolvable P”すなわちSi中に含有されるP“insolvable P”について分析を行なっている。その結果によれば、Pをいかなる形で添加するかにより多少の相違はあるが、添加量とinsolvable Pとの関係は、添加量0.06%までは添加量とともに含有量はほぼ比例して増加する。しかし添加量0.06%以上になるとinsolvable Pは添加量が多くなっても変わらないと述べている。以上のごとく、添加量0.06%まではSi中の含有量は添加量に比例し、それ以上の添加量については変化はなくほぼ一定であるといえる。この実験結果が正しいとすれば、前述のPおよびAsが化学当量の化合物を生成するとし、これらが同一の微細化効果を有する理由として述べた推論はかなり妥当性があると思われる。

再溶解により微細化効果が減少しない理由は、これら化合物が比較的高温まで安定であり、850°C程度の温度では分解し消耗することがないことを示すものである。溶解を数度繰り返すとわずかに微細化効果が減少するのは、溶解を繰り返す間にこれら化合物が凝集し晶出核が減少するか、または化合物の微粒子自体がある程度不純物を化学吸着することによると考える。

以上のごとく、本実験結果より微細化機構を説明するにAIPおよびAIAsが溶湯中に生成され、これが初晶Siの晶出核として作用すると考えれば、実験結果を矛盾なく説明しうるのである。

3. 冷却曲線による凝固過程の検討

3.1 実験方法

本実験では過共晶Al-Si合金（前実験と同一試料）に添

Fig. 5. Schematic graph of cooling curve by way of explanation.

Fig. 7. Comparison of cooling curves for the case of refining and coarsening.

加元素を添加した場合、その凝固過程を検討するため、温度範囲を鋳込温度から共晶温度までとし、その間の冷却曲線を温度—時間について求めた。試料は正確に 100 gr 天秤にて秤量し、アルミナルツボ中に溶解し、溶解温度 850°C でおのおの添加元素を 0.03% 添加し炉中冷却を行なった。炉の冷却速度を一定に保つため、電流および外的条件を調整し、冷却速度が一定になる条件を求め冷却速度を 5°C/min に保った。

温度測定には Pt-PtRh 熱電対を電位差計に接続し微小な電位差をも極めて精密に測定し、時間—温度曲線を求めた。同様な条件の下で電磁オシログラフにより冷却曲線を求めて両者を比較し冷却曲線を検討した。

3.2 実験結果

各種の添加元素を添加した場合、冷却曲線から凝固温度(初晶 Si の晶出開始温度)、共晶温度、凝固時間(凝固温度から共晶温度までに要する時間)、凝固温度における折点の角度を比較のため表に括めたものが Table 4 である。

Fig. 5 は冷却曲線の説明のために典型的なグラフを示したものである。

凝固温度についてみると、添加元素によりわずかの差異は存在するが、おおむね 682°C となり大した変化はない。ただし Bi を添加した場合には逆に凝固点が約 15°C

Fig. 6. Explanation of relation of crystal growth and number of nuclei.

高くなるのは注目に値する。

共晶温度は Na, Ca を添加すると他に比べ約 4~6°C 低下する。その他はおおむね 577.4°C で他元素を添加しない場合とほとんど差異は認められない。

凝固温度から共晶温度に達する凝固時間は、P, As を添加すると、他元素に比べ 3~4 分短くなり、時間的に早く共晶温度に達する。添加元素のない場合に比べると P, As を除く元素はいずれもこの凝固時間が長くなる傾向が現われ、Bi を添加した場合は特に長くなる。

冷却曲線の形状を見る手段として、凝固温度における折点の角度を比較してみると、P, As と他元素を添加した場合、その角度に約 10度の差異が認められ、冷却曲線上に折点が明瞭に現われる。

以上の実験結果から、初晶 Si を微細化する添加元素である P および As を添加すると他元素の添加に比較し冷却曲線の形状において、凝固温度における折点の角度が約 10度少なくなり折点が明瞭に現われ、凝固時間(凝固温度から共晶温度に達するまでに要する時間)が短くなることがわかった。なお凝固時間に放出されるエネルギーは熔融状態と固体状態のエネルギー差を示すものであるから凝固間に放出されるエネルギーを比較すれば凝固晶出する初晶 Si の量を比較できると考えられる。本実験で求めた冷却曲線について、Fig. 5 の斜線に囲まれた部分の面積を凝固に際し放出されたエネルギーの尺度と考え、これらの値を比較した。その値は Bi の場合を除いてほぼ一定であることがわかった。このことがら、この間に晶出した Si 量は、初晶 Si が微細化または粗大化されることのいかにかかわらずおおむね一定であると考えられる。

Bi を添加した場合の冷却曲線については、他の粗大化効果を有する元素の場合とも異なつた形状を示し凝固温度が不明瞭でその温度が 697°C である。Bi については初晶 Si が針状または毛羽状を示すなど特異な形状を示すことなどから、このことを明らかにするには Al-Si-Bi 3 元

素平衡状態図を明らかにする必要があると思われる。

3.3 実験結果の考察

以上の実験結果を基に、各種添加元素を添加した場合の凝固過程を冷却曲線の相違から考察する。金属の凝固に関しては、核の生成とその核の成長に関する理論が定性的には金属の凝固過程をよく説明をよく説明することができる。凝固が進行するには、核の生成と核の成長が必須の要因であり、これら2つの要因の関係はFig. 6に示す通りである。すなわち核生成数はその速度はある一定温度(T_i)を中心にした純然たる確率分布的様態をもつて起る現象であり、一方核の成長速度はある温度領域にわたった巾広い曲線で示されるものである。したがって凝固晶出する結晶の大きさはこの2つの要因に左右されるものである。Al-Si 合金(過共晶)の熔融状態から初晶Siが凝固晶出する場合はAlとSiの熔融混合相からSiのみが単独に晶出する過程を見れば純金属の凝固の理論である前述の思考過程を適用し得ると考えることができる。

Fig. 7 は微細化効果の著しいPおよびAsを添加した冷却曲線と粗大化傾向を有する元素を添加した冷却曲線を説明の都合上典型的に図示したものである。

粗大化傾向または微細化効果のない元素を添加した試料の冷却曲線は凝固温度における折点の角度(θ_2)は θ_1 より大で冷却曲線は緩かな勾配で変化する。これらの場合は凝固温度に達しても初晶Siが凝固晶出するために必要な晶出核が十分存在しないので、凝固の初期では結晶の成長は核数に比して大であるため結晶は大きく成長す

る。

また凝固晶出する時間が長くなるのは、溶湯中に生成される比較的少数の核に対しSi原子が拡散凝集し結晶面に吸着され初晶Siを晶出するから時間も長くなるのである。微細化効果の著しいPおよびAsを添加した試料の冷却曲線は、凝固温度における折点の角度(θ_1)が小さくなり、折点が明瞭に現われる。これはこの温度で凝固晶出が急激に起り初晶Siが晶出することを示している。このことは凝固温度においてすでにSiが晶出するに適した条件が存在することを示している。この条件として著者らは溶湯中に初晶Siを晶出するに適当な晶出核が存在すると考えた。すなわちFig. 6 に点線で表わしたNなる核が存在するとこれが初晶Siの晶出核として作用するものと考えた。そして晶出核としては前述の通りPおよびAsを溶湯中に添加すればAlPおよびAlAsが生成され则认为られるので、これら化合物が初晶Siの晶出核になり得ると考える。

以上のごとく冷却曲線に現われた差異は溶湯中に既存する異種の核としてAlPおよびAlAsが存在することを示していると考えた。

4. 電子顕微鏡による初晶Siの観察

4.1 実験方法

前述のように、PおよびAsを溶湯中に添加すれば、これらがAlと化合しAlPおよびAlAs化合物を生成し微粒子として溶湯中に多数存在するため、これらが初晶Siの晶出核として作用するものと考えれば実験結果を矛盾なく説明できることがわかった。

本実験ではこれら微粒子または化合物の存在を確認する目的で電子顕微鏡を用いレプリカ像の観察により検討を試みた。

試料は前実験において0.05%添加した試料を用いた。この試料をバフにて研磨し、研磨面のレプリカを腐蝕した場合および腐蝕しないこの状態について観察した。

研磨面の腐蝕に用いた溶液は a) 苛性ソーダ10%溶液、b) フッ化水素0.5%+塩酸10%溶液の2種類であ

a) added 0.05% P b) added 0.05% As.
Photo. 3 Microstructure of refining Si ($\times 2000$)

a) A tiny crystal in primary Si $\times 10,000$ b) Primary Si and a tiny crystal $\times 2,000$ c) A tiny crystal of left (b) $\times 10,000$

Photo. 4 Electron micrograph of primary Si and a tiny crystal (non etch).

Photo. 5 Electron micrograph of primary Si and a tiny crystal (etched).

る。腐時間は10~20秒とした。

4.2 実験結果

光学顕微鏡により微細化された初晶Siを観察すると、初晶Siのほぼ中央附近に黒く見える異物が存在する。この初晶Siを高倍率で観察したものがPhoto. 3である。これらの試料を腐せず電子顕微鏡で観察した写真がPhoto. 4であり、Photo. 4のa)は初晶Si中に存在する微小な結晶性異物である。Photo. 4, b)およびc)は初晶Si中の微小異物の状態とその異物を示している。

Photo. 5は同様に試料の研磨面を前記の腐食液でそれぞれ腐した初晶Siおよび異物の腐食痕跡の電子顕微鏡写真である。以上のごとく初晶Si中の異物は、結晶性を示し初晶Siの結晶面と相互に関連が存在することがわかった。

Photo. 5のa)およびb)またはc)およびd)はそれぞれ同一個所の写真であるが明瞭に初晶Siの中央附近に異物が存在し、しかも、その結晶の形状が初晶Siと相似関係を有していることを示している。

4.3 考察

以上の電子顕微鏡による観察から、PおよびAsを添加した試料の初晶Siには中央附近に異物が認められ、しかも結晶性を示し、その腐食痕跡は初晶Siの形状と相似関係を明瞭に示しているものも存在する。

初晶Siの晶出過程を考えると、まず晶出核となる微小なるSi自身の核または異物の晶出核が存在することが必

要である。そして異物が晶出核として作用するためにはその異物がSiと結晶構造および格子常数が非常に類似している必要がある。電子顕微鏡で観察した異物はその腐食痕跡から見ると、初晶Siの結晶面と相互に関連を有しており微小異物を中心に結晶が成長したことを示している。しかも苛性ソーダ10%溶液で腐されることから、いわゆる“etch pit”でないことは明らかである。それ故、この異物をAIPおよびAIPsと考えると、これらがSiと結晶構造およびその格子常数が非常に類似していることから、この異物が結晶性であり、初晶Siと相似関係が認められるものと考えた。異物の大きさを顕微鏡の倍率から換算すると2~3 μ となるのが解つた。次の仮定を設けて初晶Si中のAIPおよびPの量を計算により求めてみる。

(1)初晶SiはすべてAIPを含有する。(2)AIPの大きさは3 μ である。(3)AIPは立方体をなしている。(4)初晶Siの大きさは平均0.02mmとする。

以上の仮定のもとで初晶Si中のAIPを計算すると0.34%となり、合金全体ではPは0.014%含有していることになる。Al-Si合金中に含有しているPの中“insoluble P”を初晶Si中のP量と考えるとAshtonらの分析結果ではinsoluble Pは最高0.012~0.014%としているが、計算の結果はこの値によく一致する。もちろんこの計算の基となる仮定を設けているので、速断はできないが、計算値と分析値がよく一致することは逆に仮定にあまり誤り

がなかったとも考えられる。以上の考察から考えて電子顕微鏡による観察により認められる異物は AIP および AlAs と判断した。なお 確実な結果をうるにはマイクロアナライザーによる分析を行なう必要があると考える。

5. 総 括

以上の実験結果から過共晶 Al-Si 合金の铸造組織に現われる初晶 Si を微細化するには P および As を溶湯に添加すれば顕著な効果があることが明らかとなった。

この微細化の機構として、P および As を添加すると溶湯中で Al と化合し AIP および AlAs を生成し、これが初晶 Si の晶出に際し晶出核として作用するものと考え、本実験の結果を矛盾なく説明しうることが解つた。

以下微細化機構についてさらに検討を加える。

一般に結晶を微細化するには本質的に次の 2 つの要因を満足することが必要である。

第 1 に、溶融合金中に均一に分布された多数の晶出核が存在するか、凝固に際し直ちに多数の核が生成されること。

第 2 に、凝固中結晶の成長を抑制すること。

第 1 の要因については、結晶の成長が進行しう温度は、核生成温度より高い、すなわち固体-液体界面はどの点でも溶融合金が核生成温度に冷却される前にすでに結晶の成長温度に達しているので結晶は粗大に成長する。それ故何らかの方法で、晶出核を多数生成または存在する処理をすればよい。本実験では P および As を添加し AIP および AlAs を溶湯中に生成せしめこれが晶出核として作用するものと考えた。他元素を添加した場合、化合物の生成は考えられるが晶出核としての条件に欠けるのである。

第 2 の要因については、溶融合金から初晶が晶出する過程は晶出する原子が晶出核へ向つて拡散し、規則的に配列する過程であるので、溶融合金中で晶出する原子の拡散速度を遅延させるか、に冷却速度を速くすることにより結晶成長の機会を少なくすることが考えられる。

Al-Si 合金中の Si 原子の拡散速度は、添加元素の種類により若干相違が認められ、津村らは、Na を添加すると、Si 原子の拡散速度を遅くすると述べている。しかし、凝固中における結晶成長速度は拡散速度の若干の相違は結晶の微細化または粗大化を律速するものでなく、むしろ、急冷による抑制作用の方が律速するものと考えられる。

P および As の添加では冷却速度の影響をほとんど受

けず、他元素の添加の場合には大きな影響を受けていることから、他元素の微細化を律速するものは冷却速度による急冷の効果である。P および As を添加した場合は、第 1 の要因が結晶微細化を律速するものと考ええる。

P および As を添加した場合、初晶 Si の晶出核として作用するためには、次の条件を満足していなければならない。(1) 溶湯中において AIP および AlAs を生成すること。(2) 初晶 Si の核となるために、Si の結晶面と晶出核の結晶面に歪がないこと、すなわち結晶構造および格子常数が類似していること。(3) AIP および AlAs が Si 原子と化学結合をなしうること。これらの中に(1)と(2)についてはすでに述べたが(3)の化学結合の問題額については、mitscherlich は、無機化合物について、類似の結晶幾何学的関係、類似の対称関係などを有するものは、混晶や層晶を形成する能力があり、あるいは互にはならんで析出することができるを見出している。以上のことから、P および As を添加すれば晶出核として作用しうる条件を満足しているといえる。

電子顕微鏡観察により認められる異物の腐食痕跡は、初晶 Si とその結晶形に類似性がある。このことは Si と異物が結晶構造が類似しており、この異物に対し Si が拡散し結晶の成長が起つたことを示している。

また Si を溶解しない苛性ソーダ溶液で腐食されることから Si の腐食痕跡でないことが確かである。

以上のごとく、実験結果およびその考察から初晶 Si の微細化機構は、溶湯中に生成される AIP および AlAs が初晶 Si の晶出核として作用することによるものと考えられる。

参 考 文 献

- 1) K. Lobberg, E. Schulz: Z. Metallkde, 43 (1952) 50.
- 2) A. Cibula: J. Inst. Metals, 76 (1949-50) 321.
- 3) 柴田: 結晶無機化学
- 4) 桐山: 構造無機化学 (I II III)
- 5) M. Hansen: Constitution of Binary alloys (1958).
- 6) E. Mitscherlich: Ann. Chem. Phys., 19 (1921) 141.
- 7) E. C. Mills: Metal Industry, 20 (1962) 492.
- 8) M. Kuhn: Fonderil, 149 (1958) 279.
- 9) S. T. Ashton: Metal Industry, 19 (1961) 123.