アルミニウムダイ鋳物にあらわれる ハードスポットとその防止対策*

大 日 方 一 司**

HARD SPOT IN LIGHT DIE-CASTING ALLOYS ITS CAUSES AND REMEDIES*

ICHIJI OBINATA**

There are two sorts of hard spot which appears in the products of die-casting, one is of metallic and the other of non-metallic nature. The former is chiefly of primary crystals of various intermetallic compounds containing iron and manganese, as shown in Table.1 and Photo.1, a~h.

The latter or hard spot of non-metallic nature has also been detected in some products of die-casting (Photo.4~Photo.8), as the causes of which the reaction products between the material of crucible or fire-clays and the molten alloy as well as the slag itself contained in the crude silicon have been pointed out.

Some remedies according as the causes of hard spot have been suggested.

(Received Feb. 7, 1956)

1. 緒 言

ダイ鋳物にあらわれるハードスポットについては、その発生原因の一部は既に本誌¹⁾に発表した。当時のわが国の鋳物業者は再生塊を主体とする不純物の多い原料を使用する習慣があつたために、ハードスポットは主として鉄を含む金属間化合物が主体であつた。その後、この種ハードスポットがクレイムの大きな原因となる事が認識されるに至つたので、各業者は使用地金を吟味し、次第に良質の合金を使用するようになって来た。それにもかかわらず未だハードスポットの問題が全面的に解決されたとはいえない状態にある。例えば昨年開催されたダイ鋳物委員会と本邦写真機製造業者との懇談会の席上でも、依然としてハードスポットの問題が写真機の生産性を妨げている事実を再認識し、不良品の提出を求めてこれが検討を行う事となつた。筆者はたまたまこれ等の試料を調べる機会に恵まれたので、その調査の結果を報告すると共に広くハードスポットの種類、発生原因、組成等をのべこれが防止対策を提示しようとする。

結論的にいえば、ハードスポットの種類としては、(1)金属的なものと(2)非金属的なものの2種に大別し得る。金属的なハードスポットは主として合金の組成に注意すれば避けられるが、非金属的なハードスポットは原料中の滓、その他炉材との反応等主として熔解の方法に注意しなければならない。

なおハードスポットの定義であるが、この問題は鋳物の切削加工と密接な関係をもち、仕上げの精度の高い場合程、微粒のものでも問題となる。従つてどの程度の大きさから問題となるかは一概にはいえないが、ここでは仮に球状或は粒状の場合には 0.1mm、板状或いは片状の場合には 0.3mm程度以上のもので、硬さはモース硬度で6~7程度以上、マイクロヴィツカース硬度で 300~500 程度以上のものと考えて置く。

2. 金属的ハードスポット

金属的ハードスポットの種類、発生原因、組成等については既に本誌12号¹⁾に詳細報告した。それ等の結果を総括してみると Table.1 のようになる。

Photo.1. a~h には Table. 1 に示した各種の硬い金属間化合物の実物写真を示す。これ等の試料はそれぞれの金属間化合物が初晶出するような組成の合金を作り、これを1昼夜位かけて徐冷した後、合金を塩酸溶液中で電解して抽出したものである²⁾。いずれの化合物も表示のように極めて硬いので、これ等の化合物が熔湯中に晶出發達する場合には、当然鋳物中に混入して、いわゆるハードスポットとなり得るわけである。

Table.2 には、本邦ダイ鋳物用アルミニウム合金のJIS規格案を示した。表から明かに、ダイカスト用アルミニウム合金としては、第5種および第6種のAl-Mg系のものを除き他は凡て Al-Si 系を主体とする。すなわ

* 軽金属研究会第9回秋期大会 (1955) 講演 ** 東北大学教授 ** Tohoku Univ.

Table. 1 Metallic Hard Constituents Which may Appear in the Aluminium Alloy Systems.

Alloy system	Metallic hard constituent					Composition limit of primary crystallization
	Sorts or notation	Molecular formula	Hardness VHN	Specific gravity	Melting point	
Al-Fe	FeAl_3 or θ	FeAl_3	960	3.81	1,158	$\text{Fe} > 1.7\%$
Al-Mn	Al_6Mn	Al_6Mn	540	3.09	710(P)	$\text{Mn} > 1.95\%$
Al-Si	Si	Si	1,320	2.4 *	1,410	$\text{Si} > 11.7\%$
Al-Si-Fe	$\alpha(\text{FeSi})$ or K_5	$\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$	—	3.71*	—	$\text{Fe} > 1.5\%$, $\text{Si} > 4\%$
"	$\beta(\text{FeSi})$ or K_6	Al_4FeSi	578	3.31*	—	$\text{Fe} > 0.8\%$, $\text{Si} > 7.5\%$
"	$\gamma(\text{FeSi})$ or K_4	Al_4FeSi_2	—	3.78	—	$\text{Fe} > 1.7\%$, $\text{Si} > 1.4\%$
Al-Fe-Mn	$(\text{FeAl}_3\text{-Mn})$	—	—	—	—	$\text{Fe} > 1.5\%$
"	$(\text{Al}_6\text{Mn-Fe})$	—	514*	3.09	—	$\text{Mn} > 0.75\%$
Al-Si-Mn	$\alpha(\text{MnSi})$ or W	$\text{Al}_{10}\text{Mn}_2\text{Si}$	958	3.68*	—	$\text{Si} > 2\%$, $\text{Mn} > 1.2\%$
Al-Si-Fe-Mn	$\alpha(\text{Fe Si Mn})$	Al_9MnFeSi	—	3.77*	—	$\text{Fe} + \text{Mn} > 2\%$

* Measured by the present writer

a. FeAl_3

b. Al_6Mn

c. Si

d. Si (Na)

e. α (FeSi) f. β (FeSi) g. α (MnSi)

h. (MnFeSi)

Photo. 1 Primary Crystals of Hard Constituents Separated from Various Aluminium Alloys, $\times 3$
 a. FeAl_3 from Al-20% Fe alloy b. Al_6Mn from Al-4% Mn alloy
 c. Si from Al-20% Si alloy d. Si from Al-20% Si-Na alloy
 e. α (FeSi) from Al-6%Fe-10%Si alloy f. β (FeSi) from Al-5%Fe-13% Si alloy
 g. α (MnSi) from Al-2%Mn-8%Si alloy h. (MnFeSi) from Al-2%Mn-2%Fe-Si alloy

Table. 2 Aluminium Alloys for Die-casting (JIS—1955, Pending)

Sorts of alloys	Chemical composition %									Tensile test	
	Cu	Fe	Si	Mn	Mg	Zn	Ni	Sn	others	σ_B kg/mm ²	δ %
1	<0.6	<1.3	11.0~13.0	<0.3	<0.1	<0.5	<0.5	<0.1	<0.2	24.5	3.5
2	<0.6	<2.0	11.0~13.0	<0.3	<0.1	<0.5	<0.5	<0.1	<0.2	26.0	1.8
3	<0.6	<1.3	9.0~10.0	<0.3	0.4~0.6	<0.5	<0.5	<0.1	<0.2	30.1	5.0
4	<0.6	<2.0	9.0~10.0	<0.3	0.4~0.6	<0.5	<0.5	<0.1	<0.2	30.1	3.0
5	<0.2	<1.8	<0.3	<0.3	4~11	<0.1	<0.1	<0.1	<0.2	28.8	7.5
6	<0.12	<0.8	<1.3	0.4~0.5	2.5~4.0	<0.4	<0.1	<0.1	<0.2	28.8	10.0
7	<0.6	<2.0	4.5~6.0	<0.3	<0.1	<0.5	<0.5	<0.1	<0.2	21.0	5.0
8	3.0~4.5	<1.3	4.5~5.5	<0.5	<0.1	<1.0	<0.5	<0.3	<0.5	24.5	3.0
9	3.0~4.5	<2.0	4.5~5.5	<0.5	<0.1	<1.0	<0.5	<0.3	<0.5	26.6	2.5
10	3.0~4.5	<1.3	7.5~9.5	<0.5	<0.1	<1.0	<0.5	<0.3	<0.5	28.8	3.0
11	3.0~4.5	<2.0	7.5~9.5	<0.5	<0.1	<1.0	<0.5	<0.3	<0.5	30.1	2.0
12	0.5~1.5	<2.0	7.5~9.5	<0.5	<0.1	<1.0	<0.5	<0.3	<0.5	—	—

ち第1種及び2種は Al-12Si 系、第3種及び第4種は Al-9.5Si-0.5Mg系、第7種はAl-5Si系、第8種及び9種は Al-5Si-4Cu系、第10種及び11種は Al-8.5Si-4Cu、第12種は Al-8.5Si-1Cu 系である。従つて此处では Al-Si 系を中心として、Table. 1 に示した硬い金属間化合物が合金熔湯中に発達する可能性を先ず考察することとする。

a. 金属的ハードスポット発生条件

極く純粋なアルミニウムと硅素を配合した合金であれば、Si 含有量 11.7%に達する迄は硅素は初晶出せず、共晶として晶出する。従つてダイ鋳物の場合のように急冷される時は、共晶硅素は微細に晶出するから、ハードスポットの原因とはなり得ない。津村氏³⁾によると、Si 6~10%合金が金型中で急冷される場合には、ナトリウムによる改良処理を施さなくとも、合金中に晶出する硅素粒子の大きさは大半が 300 ムツシユ (0.05mm) 以下である。

硅素含有量が共晶点 (11.7%) を越えると、硅素が初晶出する範囲に入るから、条件によつては、硅素の初晶が熔湯中で大きく成長する機会があり得る。その条件というのは共晶温度 (577°C) に極めて接近した低温に熔湯を長時間保持することであり、わが国のプラクティスのように、半熔融状態の湯を鋳込む方法では、ハードスポット発生危険を生ずることとなる。Photo. 1. c は Al-20%Si 合金中で成長した初晶硅素の実物写真である。

硅素結晶の比重は、Table. 1 に示したように2.4で、アルミニウム熔湯 (2.6~2.7) よりも軽い。従つて一度硅素が熔湯中に初晶出すると、時間と共に偏析を起して熔湯の上部に浮ぶ傾向があり、このために熔湯の上部は平均として硅素含有量が高まる結果となる。ダイ鋳物の操業では、熔解鍋の湯を少量宛上部から順次に汲み取つて鋳込むために、熔湯中に初晶出し、湯の上部に偏析した硅素の初晶を汲みとる機会が多くなる。

アルミニウムダイ鋳物合金第1種および第2種 (Table. 2 参照) の硅素含有量は11~13%と規定されているからこの合金を使用する場合には、熔解鍋の温度を時々上げて攪拌し、偏析浮上している初晶硅素を溶かし込む操作が必要である。

極く純粋な Al-Si 合金であると、硅素の初晶出する成分範囲は前述のように11.7%であるが、実際の合金には Table. 2 に示されているように、銅、鉄、マンガ、マグネシウム、亜鉛等の他に、微量でも共晶点の位置に大きな影響を与えるナトリウム、カルシウム、等が含まれる。これ等の元素が単独でシリミンに添加された場合の共晶点の位置等は、金相学的には既に明かにされているが⁴⁾実際の合金には上記数種の元素が複合の影響を与え

ることになるから簡単でない。各種元素含有の程度によつては、Si 10~11%程度でも硅素が初晶出する成分範囲に入ることもあり得るし、ある元素の量が増えれば、Table. 1 に示したような別種の金属間化合物が初晶出する範囲に入ることとなる。以下簡単にこれ等第三元素の影響を記すこととする。

鉄 Al-Si 合金に鉄が入ると Table. 1 に示したような Al-Si-Fe 系の三元化合物が初晶出するようになる。

(Photo. 1. e および f 参照) これらの化合物はいずれも硬いから、大きく発達すれば当然ハードスポットになる。なおこれらの化合物が初晶出する合金の成分範囲は Table. 1 に示してある。硅素含有量の高い合金程比較的少量の鉄が入つても三元化合物によるハードスポット発生危険性を生ずる事になるから注意を要する。表示のように、凡ての硅素含有量を通じて絶体安全な鉄の含有量は0.8%であるから、Table. 2 に示されている JIS 規格案の鉄許容量の範囲内でも、ハードスポット発生危険性がないとはいえない。もつとも硅素含有量の低い合金では、鉄は凡そ 1.5%程度まで入つても安全である。

上記三元化合物を生ずる成分範囲の合金でも、熔湯の温度を高くしておけば、無論化合物は晶出しない。熔湯の温度が凝固点 (固相線の温度) に近いギリギリの低温である場合にだけ、大きく晶出する可能性が起るわけである。

又これらの鉄を含む化合物は、Table. 1 に示されているように、アルミニウム熔湯よりも比重が大きいため、熔解鍋の底部に偏析沈降する傾向がある。従つてよく鎮静させたのち熔湯の攪拌をさせて上澄湯のみを使用すれば、ハードスポットは発生しない。鍋の底湯を使用する事は危険である。

銅 ダイ鋳物用合金には、Table. 2 に示したように、Al-Si-Cu 系に属するものが多い。銅は Al-Si 系の共晶点を幾分アルミニウム側に寄せる作用がある。換言すれば硅素の初晶を出やすくする傾向があるが、銅を含むダイ鋳物用合金の硅素含有量は、Table. 2 に見るように、いずれもかなり低いから、初晶硅素がこれらの合金のハードスポットとなる危険性は比較的少い。この場合にも鉄の増加に原因する金属間化合物の成長の方が問題である。鉄が加わる為にできる初晶化合物は、この場合にも $\beta(\text{FeSi})$ と $\alpha(\text{FeSi})$ である。(更に冷却が進めば Al-Cu-Fe 系のいわゆる N 化合物が包晶するが、この事はハードスポットとは直接関係がないから省略する。)⁴⁾これらの化合物が初晶出する成分範囲は、銅を含むに従つていずれも鉄の多い方にずれる。やや定量的にいえば、これらの金属間化合物が初晶出し始める鉄の限界は凡そ 1~2%以上となる⁴⁾。こういふ銅を含む事によつてハードスポット発生危険性が減少するように聞えるが

無論鉄が多ければ問題である。筆者の調べた Al-Si-Cu 系合金のダイ鋳物中で、金属間化合物によるハードスポットを生じた不良品の分析例を示せば、Table. 3 のようになる。最下欄の一例を除き鉄の含有量はいずれも 2% 以上すなわち、規格外である。なお最下欄の合金にはマンガンがかなり高いから、これがハードスポット発生の原因となつているものと思われる。

Table. 3 Results of Chemical Analyses of Die-Castings in Which the Existence of Metallic Hard Spots have been Detected.

Sorts of die-castings	Analysed composition %						
	Fe	Si	Mn	Cu	Mg	Zn	Al
Camera-body I	2.25	10.21	0.25	2.12	0.18	0.12	bal.
"	2.32	9.75	0.28	2.25	0.19	0.16	"
"	2.18	9.87	0.26	2.13	0.16	0.08	"
Camera-body II	2.35	8.56	0.18	2.57	0.09	0.15	"
"	2.18	7.45	0.35	3.06	0.21	0.11	"
Oil-piston	2.45	7.21	0.25	1.26	0.12	tr	"
"	1.65	7.56	0.52	3.21	0.18	0.09	"

マンガン Al-Si 系にマンガンだけが単独に加わる場合には、1% 程度までは安全であるが、同時に鉄が加わると、0.7% 程度でも硬い金属間化合物が初晶出する範囲に入る。Table. 1 に示したように、マンガンは FeAl_3 中に固溶するだけでなく、 Al_6Mn 中にも固溶する。又 Al-Mn-Fe-Si の四元化合物をも形成する。換言すれば含鉄金属間化合物の量を増すばかりでなく、その晶出を助長する作用があると考えてよい。凡そのめやすとしては、Fe+Mn の含量が 2% を越えないようにする事が必要である。

マグネシウム マグネシウムは Al-Fe 系共晶点の位置を Al 側に寄せる作用がある。いいかえるとマグネシウムの増加により含鉄金属間化合物が初晶出し易くなるわけである。しかしながら、硅素と共存するとマグネシウムは Mg_2Si なる化合物となるから、前述の作用は減少する。

亜鉛 金属的ハードスポットの出現には著しい影響を与えない。

ナトリウム Al-Si 系合金の組織を改良する目的に加える事がある。ナトリウムは確かに Al-Si 系合金の共晶組織を著しく微細化する効果はあるが、過共晶組成の合金すなわち、硅素が初晶出するような合金の場合には、決して初晶硅素を微細化する効果はない。むしろこれを球状化して大きく発達させる作用があるから注意を要する。(Photo. 1. d 参照)

b. 金属的ハードスポットの防止方法

金属的ハードスポット発生の原因は、前項でのべたよ

うに、根本的には合金の成分の問題である。すなわち合金の成分が Table. 1 に示したような金属間化合物を初晶出しない組成範囲内にあれば、他の条件の如何にかかわらずハードスポットの発生は起り得ない。実際上の問題としては不純物、殊に鉄およびマンガンの量を合金中の硅素含有量とにらみ合せて適当におさえておく事である。もつとも硅素含有量の高い合金 (Table. 2 第 1 種および第 2 種) の場合には、条件によつては硅素の初晶もまたハードスポットとなりうるけれども、前項でのべた諸点に注意し、熔解方法に気をつければ避けられる。

次に合金の成分が金属間化合物を初晶出するような組成のものであれば、必ずハードスポットができるかという、必ずしもそうでない事は前報¹⁾でのべた。この事は熔解並びに鋳造方法と関係がある事を示している。

上記金属間化合物は、一般に低い温度では熔湯中に晶出するけれども、温度を上げれば熔湯中にとけ込んで消滅する。換言すれば熔湯を適当な温度まで高めておけば均一な一液相となるから、この湯を鋳込めば硬い化合物が大きく発達する機会はない。従つて米国のように、比較的高温の湯を鋳込むプラクティスを行つている所では金属間化合物に基くハードスポット発生の問題が起る事は稀である。これに反してわが国で行われているような欧州式の方法、すなわち湯温を下げて半熔融状態の湯を鋳込む方法では、しばしば問題が起るわけである。

こういうとダイカスト法としては必ず高温の湯を鋳込まねばならないようにも聞えるが、ここではハードスポット、殊にその内の金属的ハードスポットについてだけ論じているわけであるから、その点をおことわりしておく。鋳物の収縮、ガスの問題、熔湯と炉材との反応、(引いては非金属的ハードスポットの問題)、ダイ鋳物機械およびダイスの耐久度の問題等をも合せて考えれば上記両種の方法にはそれぞれ一長一短がある事勿論である。

次に比較的低温の湯を鋳込む場合でも、熔解鍋の温度を時々高めて、晶出している金属間化合物を溶入させる操作を行うとハードスポット発生危険はかなりに避けられる。

金属間化合物の比重は、Table. 1 に示しように、初晶硅素を除きいずれアルミニウム熔湯よりも大きい。従つて熔湯を鎮静させることによつて、これらの化合物を鍋の底部に偏析、沈降させる事ができる。すなわち、熔湯の鎮静もまたハードスポット混入防止の一対策である。

以上を要約すると金属的ハードスポット防止対策としては次の諸項が挙げられる。

1. 合金成分の吟味が最も大切で、不純物量を適当におさえ、これが増量を極力さける事。

2. 熔湯の温度を高めて、均一な一液相の湯を鑄込むようにすること。
3. 比較的低温の湯を鑄込む場合でも、時々熔湯の温度を高めて金属間化合物を溶入させること。
4. 熔湯のいたずらな攪拌を避け、充分鎮静させる事

3. 非金属的ハードスポット

非金属的ハードスポットの本性、すなわち組成、発生原因、混入の径路等は、前節でのべた金属的ハードスポットの場合程明瞭でない。しかしながら、非金属的ハードスポットは各種の金属酸化物、窒化物、炭化物、或いはそれらの複化合物で、一種の鉍滓（スラッグ）のようなものと考えられる。従つてたとえこのものを抽出分離し得ても化学分析等でその組成を決定することは甚だ困難である。

M. Bardot, G. Duport⁵⁾は「軽合金鑄物中のハードスポットの形状、組成、原因、救済方法」なる論文で、コランダム ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) スピネル ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$) 稀に石英 (SiO_2) がハードスポットを形成するとのべている。このうち石英については、耐火煉瓦、砂その他異物の“飛び込み”ではないかと考えられるが、コランダムスピネルがハードスポットとなり得る事は、後述するように、熔湯と炉材、その他に含まれる他の金属酸化物（アルミニウムよりも電気化学的に貴な金属の酸化物）とのいわゆるアルミのテルミット反応によつて容易に形成される事から当然であると思われる。

筆者⁶⁾はこの種非金属的ハードスポット以外に原材料特に粗硅素から混入する非金属的ハードスポットがある事実を確認した。従つて非金属的ハードスポットとしては、1. 熔湯と炉材等とのアルミのテルミット反応によつて生ずるもの。

2. 原材料からそのまま混入するものの二種があると考え。

a. 熔湯と炉材等との反応によつて生ずる非金属的ハードスポット

アルミニウムを溶解すれば、熔湯の表面にはアルミナの皮膜ができる。この膜はアルミニウム熔湯の表面を包み、それ以上の酸化を防ぐに役立つばかりでなく、水素その他のガス吸収をも防止する役目を果たす事はよく知られている。このアルミナは $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ と呼ばれるもので面心立方晶 ($a=7.91\text{\AA}$) に属し、強靱且つ緻密なために細粒となつて熔湯中に懸垂する事は殆んどない。換言すればハードスポットの直接の原因とはなり得ない。

しかるに炉材その他にアルミニウムよりも貴な金属酸化物例えば酸化鉄などがあると、熔湯はこれと激しく反応して多量の発熱を生じ、アルミナができる。すなわち

これがいわゆるアルミのテルミット反応で、多量の発熱のために反応部分の温度は瞬間的に急激に高まり、（もしこの反応を単独に行わせると還元鉄の温度は 2000° 以上にも達する）この反応によつて生ずるアルミナは γ 型ではなく、極めて硬い α 型となる。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ はもつとも安定なアルミナで、天然には鋼玉（コランダム）、紅玉（ルビー）サファイア等として知られ、単斜晶形に属している。

Table. 4 Some Properties of Non-metallic Hard Constituents.

Name of the constituents	Molecular formula	Hardness	Sp. gr.
Corundum	$2\text{-Al}_2\text{O}_3$	2,500~3,000	3.9
Spinel	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$	8 mohs	3.5~4.1
Silica	SiO_2	1,250	2.6~2.7
Silicate	$(\text{Al}_2\text{O}_3)_x(\text{CaO})_y$	7.5 mohs	3.6~3.8
Silicon carbide	$(\text{SiO}_2)_z$	3,500	3.2

その性質は Table. 4 に示したように、極めて硬いから、これが熔湯中に懸垂すれば、当然ハードスポットの原因になり得るわけである。この場合熔湯がマグネシウムを含めば、マグネシウムはアルミニウムよりも更に活性であるから、上記の反応は助長され、その結果スピネル ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$) を生ずることとなる。

いずれにしても、上記の非金属的ハードスポットは炉材等との反応によつてできるものであるから、熔湯と反応しないような炉材を選ぶ事によつて問題は解決する。高純度のグラフアイト坩堝ならば理想的である。普通市販のグラフアイト坩堝には多量の耐火粘土が含まれており、耐火粘土中には酸化鉄を含むものがあるから注意を要する。又鉄坩堝を使用する場合の塗装材料にも、不純物を含まない上質のアルミナを使用する事が大切である。湿気存在は上記の反応を助長するから、湿気の除去と坩堝の清掃もまた重要な防止対策である。

熔解操作としてはこの種ハードスポットに対しては熔湯のいたずらな過熱を避ける必要がある。高温度程上記の反応は活発となるからである。Table. 4 に示したように、この種酸化物の比重はアルミニウム熔湯よりも大きい。従つて前節でのべた金属的ハードスポットの場合と同様に、熔湯を鎮静させる事によつてこの種酸化物を坩堝の底部に沈降させて分離する事ができる。

b. 原材料からの非金属的ハードスポット

ダイ鑄物用アルミニウム合金の原材料としてはアルミニウムの他に合金元素として配合する硅素、銅、マグネシウム等がある。このうちアルミニウム、銅、マグネシウム等の地金は純度も99.5%~99.9%程度で高く、又非

Photo. 2 Crude Silicon, Showing the Contamination of Non-metallic Inclusions. $\times \frac{1}{2}$

金属的介在物の如きも、仮に存在しても、極めて微量であるから問題でない。しかし硅素は問題である。

市販の硅素は硅石を電気炉に入れて炭素で還元しただけのものであるから、その純度は 96~98% 程度で、Table. 5 に示したような各種の不純物を含んでいる。

Table. 5 Metallic Impurities Contained in Crude Silicon (%)

Al	Fe	Ca	C	Ti	P
0.29	0.31	0.29	0.093	0.026	0.012

a $\times 2$

Photo. 3 Non-metallic Contaminations of Crude Silicon Found at the Bottom of the Ingot of Al-Si Mother-alloys.

これらの不純物中特にカルシウム⁷⁾と燐⁸⁾はシルミンになつた場合に微量でも硅素結晶の形態に著しい影響を与える事が知られているが、ハードスポットとは直接の関係はないようであるハードスポットの問題に対して重要なのは粗硅素中に介在する鉍滓(スラッグ)である。

Photo. 2 には比較的多量のスラッグを介在する粗硅素の実物写真を示した。この介在物はガラス状の光沢を持ち、色は褐色から黒色或いは青みを帯びたもの等種々である。この部分を分離して分析すると、硅素、アルミニウム、カルシウムの他に微量の鉄、マグネシウム等が検出される。これ等の金属元素の凡てが酸化物であると仮定すると、Table. 6 に示したように、100%を越えるから、この仮定は正しくない。酸化物の他に硅化物、炭化物等も含まれるからであろう。

Table. 6 Composition of Non-metallic Inclusion of Crude Silicon

SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Total
~70	~14	~0.1	~25	~1.5	~110

中本氏等⁹⁾は硅化石灰製造の場合の鉍滓の組成を研究し、鉍滓中には10~20%の炭化硅素 (SiC) を含むことを明らかにしている。硅素還元の場合とは無論異なるであろうが、硅素鉍滓中にもこの種炭化物が含まれる事が推定される。

b $\times 100$

いずれにしても、この種鉍滓を含む粗硅素をアルミニウム中に合金させる場合には、鉍滓の分離に注意しなければならない。炭化硅素その他造滓酸化物の硬度は、Table. 4 に示したように極めて高いから、この種鉍滓の分離が不完全であれば、当然ハードスポットを形成する事になる。

Photo. 3 には硅素13%を含む Al-Si 母合金の10kg インゴットの底部に見出された粗硅素中の介在物と全く同一物の存在を示し、Photo. 4 にはこの母合金を使用して作られたダイ鋳物(計算器の部品)中の同一介在物(ハードスポット)の存在を示す。

この種原材料から来る非金属的ハードスポットの防止方法としては、無論原材料の吟味が最も重要であるが、母合金等の熔解操作に留意する事によつて避けられる。例えばシルミン母合金製造の場合には、熔湯の温度900°附近まで加熱し、鉍滓の分離を計つたのち、熔湯を通過する事がのぞましい。直接合金を配合する場合には、同様の注意をもつて熔解し、熔湯を充分鎮静させなければならない。

4. ダイ鋳物(写真機部品) 中に見出されたハードスポットの実例

Photo. 5, a, b および c は、ダイ鋳物委員会が写真機業界から提供を受けたハードスポットの存在による仕上不能と称せられるカメラ部品ダイ鋳物製品の実物写真である。いずれの部品にも、墨で囲つた矢印の部分にはハードスポットが検出される。殊に Photo. 5. c には、側面写真に見られるように、工具が平滑に切削せず凹凸を生じ、凸の部分にはそれぞれ大きなハードスポットが見出される。

Table. 7 には供試ダイ鋳物の分析結果を示す。Photo. 5. a の実体は従来のラウタルに近く、Photo. 5. b は試料

Photo. 4 Same as Photo. 3, Detected in Some Product of Die-casting. $\times 6$

不足のため分析は行えなかつたが、組織からみて a, の組成に近い。Photo. 5. c は高硅素ラウタルである。

Table. 7 Composition of the Al Alloys Shown in Photo. 5.

	Cu	Mg	Mn	Fe	Si
Photo. 5. a	2.40	0.022	0.016	0.96	4.42
Photo. 5. c	1.80	0.22	0.16	0.76	8.74

Photo. 6. a および b は、Photo. 5. a の矢印の部分に見出されたハードスポットである。この介在物はかなり大きく1~2 mmに達し、ミクロ硬度測定の結果は次のようであつた。

黒褐色の部分 383, 385, D. P. H.

幾分白味を帯びた部分..... 572, 514, 572, D. P. H.

検鏡の結果によると、このハードスポットは明らかに非金属的のもので、Photo. 3. b に示した粗硅素中の鉍滓的な介在物と酷似しているから、おそらく粗硅素に原因するものと思われる。合金の組織は Photo. 6. b に見る

Photo. 5 Showing the Position of Hard Spots Detected in the Camera-bodies, the Products of Die-casting. (The positions are shown with arrows.)

a $\times 50$

b $\times 100$

Photo. 6 Hard Spot in Photo. 5, a.

a $\times 100$

b $\times 100$

Photo. 7 Hard Spots in Photo. 5, 6.

a $\times 50$

b $\times 100$

Photo. 8 Hard Spots in Photo. 5, c.

ように、0.1mm位の大きさのアルミニウムの初晶の周囲に微細な共晶がある。恐らく注湯時の熔湯の温度はアルミニウムが初晶する位の低温で、いわゆる半熔融合金を铸込んだものと思われる。

Photo. 7 a および b は、Photo. 5. b 中に見出されたハードスポットである。これも明らかに非金属的のものであるが、Photo. 6 とは若干相違する。大きさは0.8×0.9mm程度で、色は黒褐色である。割れ目が多いので確かな硬度数を示し難いが、部分により150~322D. P. H. の程度である。Photo. 6 中のハードスポットより幾分軟い。混入の径路等は従つて不明であるが、酸化物を主体とするものと思われる。

Photo. 8. a 及び b は、Photo. 5. c に見出されたハードスポットである。大きさはやはり1mm前後で、塊状の部分は光沢並びに色共に、Photo. 6 に示したものと類似する。従つて硬度も高く、粗硅素中から混入した非金属的の介在物であると思われる。

以上を総括するに供試ダイ铸物中のハードスポットはいずれも非金属的のものばかりであるが、その混入の径路は必ずしも明瞭でない。しかしながら、粗硅素中の介在物に比較的類似のものが多から、シルミン母合金の製造に注意し、合金配合の際にもこの点に気をつければこの種のハードスポットの大半は避け得られるものと思われる。

5. 結 言

ダイ铸物にあらわれるハードスポットには、大別して金属的なものと非金属的なものがある。金属的なハードスポットの種類としては、Table. 1. 及び Photo. 1 に示した各種の硬い金属間化合物がある。非金属的なハードスポットとしては、熔湯と炉材等とのアルミテルミット反応によつてできるコランダム、スピネル等を主体とするものと、原材料中に粗硅素に含まれる鉍滓的介在物の二種がある事を示した。従つてハードスポットの防止対策としては、おのおのの原因に対してそれぞれ異なる注意が必要となつて来る。すなわち各種の原因に対するハードスポット防止対策としては次の諸項が挙げられる。

I 金属的ハードスポット

a. 合金成分の吟味

1. 不純物特に鉄及びマンガンの許容量の低下。
2. 規格外不純物ナトリウム、燐、カルシウム等の影響

b. 熔解操作上の注意

1. 熔湯温度の上昇
2. 熔湯の鎮静

II 炉材との反応によつてできる非金属的ハードスポット

a. 炉材の吟味

1. グラファイト坩堝の質、殊に含有耐火粘土の検討。
2. 湿気の除去と坩堝の清掃
3. 鉄坩堝の塗装材料の検討

b. 熔解操作上の注意

1. 熔湯の過熱防止
2. 熔湯の鎮静

III 原材料から来る非金属的ハードスポット

a. 原材料の吟味

1. 原材料附着不純物の除去
2. Al-Si 母合金の検討
3. 原料硅素中の鉍滓の検討

b. 熔解操作上の注意

1. 熔湯温度の上昇
2. 熔湯の汙過
3. 熔湯の鎮静

終りにのぞみ、この研究遂行に協力されたダイ铸物委員会、写真機製造業者組合の各位に謝意を表すると共にハードスポットの検出に努力された小松助教授、寺沢助手、写真撮影に協力された板橋親治氏に深く感謝の意を表し、種々なる助言をいただいた千代田金属精錬株式会社津村善重氏に対しても謝意を表したい。又この研究遂行に対しては、財団法人軽金属奨学会よりの研究費の一部が充てられた事を附記する。

文 献

- 1) 大日方一司、本誌、12 (1954) 74
- 2) 大日方一司、小松登、日本金属学会誌、19 (55) 736, 197
- 3) 津村善重：日本金属学会誌、未発表
- 4) 大日方一司、小松登、日本金属学会誌、17, (1954), A-8~121.
- 5) M. Bardot, G. Duport, Fondérie 38 (1949), 1470
- 6) 大日方一司、軽金属協会1955年春期講演会で講演
- 7) 津村善重、本誌、17 (1955) 51
- 8) G. Gürtler, Z. Metallk., 44 (1953) 503
- 9) 中本、芥藤、豊田、水牧、鉄と鋼、41 (1955) 11 61.