過共晶 Al-Si 合金に及ぼす P 及び Na の影響

津 村 善 重*

EFFECT OF PHOSPHOR AND SODIUM ON HYPER-EUTECTIC ALUMINIUM-SILICON ALLOYS

YOSHISHIGE TSUMURA*

Effects of phosphor and sodium added to the aluminium-silicon alloys containing 8-20 % of silicon on the mechanical properties and microstructures of the alloys are studied.

Mechanical properties are shown in Table.2, and microstructures are shown in Photos.1-16. Effects of phosphor and sodium on tensile strength and elongation are shown in Fig.1, and those on Rockwell hardness are shown in Fig.2. Microscopic diameters of primary silicon in permanent-mold test pieces shown in Fig.3.

The results of the experiments are summarized as follows:

- (1) In normal alloy the tensile strength falls remarkably when silicon content exceeds over 14% and the primary silicon grows large.
- (2) With the addition of sodium, excellent mechanical properties and fine structure are obtained when silicon content is less than 14%, but when it exceeds over 16%, the tensile strength falls suddenly because of large grbular primary silicon.
- (3) With the addition of phosphor, mechanical properties are a little higher than normal alloy when silicon content is less than 14%, but they do not fall so remarkably as the normal alloy even when silicon content exceeds over 16%. For mechanical properties and microstructures of aluminium-silicon alloys containing over 18% of silicon, the addition of phosphor is more desirable than the addition of sodium.

For high silicon alloys the results of the experiment coincide with those of C. Mascré¹⁾, but the variation of microstructure by the addition of sodium is otherwise explained by the authors as "diffusion theory" for the modification of silicon. According to the author's experiment²⁾, diffusion constant of silicon in liquid aluminium-silicon alloy with the addition of sodium is about 15% at 607°C, and 57% at 680°C, which is different from that of the normal alloy. By the author's "diffusion theory", the growth of the primary silicon which has not yet been explained by other modification theories, the globulation of primary silicon and refinement of eutectic silicon are completely explained.

(Received Apr. 28 1956)

1. 緒 言

過共晶の Al-Si 合金は熱膨張係数が少い為ピストン用合金として適当しているが、Si 含有量が共晶を超すと急激に機械的性質が低下する欠点がある。共晶付近迄の Si 含有量に対しては Na に依る改良処理は極めて効果があるが、過共晶の Al-Si 合金に対して Na に依る改良処理は逆に有害である事は知られていた。最近 C. Mascré¹⁾ は過共晶 Al-Si 合金であるピストン用 A-S 20 U (Si 8 ~23%, Cu 1 ~3%) 合金を P 及び Na で改良処理を

行い、機械的性質及び顕微鏡組織を調べて A-S20U 合金に Na を添加すると初晶 Si が粗大生長して機械的性質が低下するが P を添加すると初晶 Si が微細化して良好な機械的性質が得られると述べている。C. Mascré の実験は Si 20%を含む A-S 20 U 合金に対してのみ行つたものであり過共晶 Al-Si 合金に於て P 及び Na が Si 含有量の増加するに従い機械的性質及び顕微鏡組織に如何なる影響を与えるかに就いては今迄報告が見られなかつた。又亜共晶 Al-Si 合金に対する P の影響も従来未研究であつたので某鑄造業者より実験の依頼もあり Si 8~

* 千代田金属製錬 (株) * Chiyoda Metal Refining Co., Ltd.

20%を含む Al-Si 合金に及ぼす P 及び Na の影響を実験した。

2. 実験方法

Al-Si 系で Si 8% をより20%迄2%毎に変化しその儘の状態、Na に依る改良処理及び P に依る改良処理を行つて抗張力、伸、硬度及び組織の変化を調べた。P に依る改良処理は C. Mascré が0.01%の添加が最良の結

Table. 1 Composition of the Silmin and Mother Alloys Used in This Study

Specimen	Chemical Composition					
	Fe	Si	Cu	Na	P	Al
99.7% Al	0.15	0.12	tr	—	—	Rem.
Silumin	0.21	11.59	"	0.006	—	"
Al-25Si	0.16	24.76	"	—	—	"
Al-50Cu	0.09	0.16	50.28	—	—	"
Cu-P	—	—	91.78	—	8.22	—

果を得ているのでこの添加量を採用し、偏析が最も少く且つ熔点が低く Al 合金に最も容易に合金されると思われる Cu-P 共晶成分 (P 8.38%, 714°) に近い磷銅を特に注文して使用したがこの為0.11%程度の Cu が同時に合金されるので P を加えない試料にも条件を同一にする為 Al-50 Cu 中間合金を用いて同量の Cu を添加した。

実験には Table. 1 に示す化学成分のシルミン 99.7% 新塊及び中間合金を使用して各 1.2kg 宛配合、#5黒鉛坩

Table. 2 Mechanical Properties of Al-Si Alloys added Na or P.

Sample No.	Added composition (%)			Mechanical properties		
	Si	Cu	Others	Tensile strength kg/mm ²	Elongation %	Rockwell hardness (Bscale)
701	8	0.11		15.6	7.5	3.1
702	10	"		15.9	4.4	6.6
703	12	"		16.2	4.9	7.5
704	14	"		15.6	3.7	8.9
705	16	"		14.2	3.0	10.1
706	18	"		12.9	2.8	11.0
707	20	"		12.2	2.4	12.1
711	8	"	Na=0.05	18.7	19.5	6.2
712	10	"	"	19.9	17.9	9.0
713	12	"	"	20.4	11.0	10.5
714	14	"	"	18.8	6.5	11.9
715	16	"	"	16.3	4.3	13.1
716	18	"	"	13.9	3.5	14.4
717	20	"	"	13.5	2.3	15.1
721	8	"	P=0.01	15.9	7.5	4.5
722	10	"	"	16.1	5.4	7.6
723	12	"	"	16.5	5.4	8.9
724	14	"	"	15.9	5.0	10.2
725	16	"	"	14.9	3.5	11.5
726	18	"	"	14.8	3.5	13.0
727	20	"	"	14.4	2.9	13.8

Fig. 1 Influence of P and Na on the Tensile Strength and Elongation of Al-Si Alloys.

鍋を用いて7KW エレマ電気炉中で溶解、JES 4 号試験片用鑄鉄製金型に各 2 本宛鑄造した。鑄造温度としては Al-Si 系液相線上100°を目標とし鑄造前 ZnCl₂ 処理を施し、Na は溶解量の0.05%に相当する量を Al 箔に包んで添加した。磷銅は熔点が714°付近であるので ZnCl₂ 処理前に添加したが全く容易に溶解した。

硬度試験片は引張試験片の端より $\phi 22 \times l 15$ に仕上げ鑄造後50日常温放置後引張及び硬度試験を行った。又顕微鏡試料は引張試験片の一部より採取した。

3. 機械的性質

試料の配合成分と抗張力、伸及び Rockwell 硬度 (B scale) の測定結果は Table. 2 に示す如くである。Al-Si 合金の抗張力及び伸に及ぼす P 及び Na の影響は Fig. 1 の如くで普通合金では Si 12%迄抗張力は稍増加し14%以上では急激に低下する。伸は Si 10%迄急激に低下してそれ以上の Si 含有量に対しては徐々に低

Fig. 2 Influence of P and Na on the Rockwell Hardness of Al-Si Alloys

下する。Na は Si 12%迄抗張力を著しく上昇させるが 14%以上では甚だ急激に低下させる。伸も Si 含有量の増加するに従い低下するが Si 10%迄は低下の割合が少い。P は Si 14%迄普通合金と大差なく抗張力、伸共に稍高目であるが Si 16%以上で普通合金、Na を添加した合金が共に抗張力の急激に低下するに反し低下の割合が少く、Si 18%以上では Na 添加合金以上の抗張力が得られている点が注目される。又伸に対しても普通合金より若干よい結果が得られ Si 20%では Na を添加するより伸が大きい。

又硬度に及ぼす P 及び Na の影響は Fig. 2 の如くで Si 含有量の増加するに従い硬度は各合金を通じて稍増加するが P を添加した合金は普通合金より僅か高目であり、Na を添加した合金は更に高い値が得られている。

4. 顕微鏡組織

Photo. 1～7 は Si 10%を含む普通合金の組織を示すもので Si 10%迄は Si の初晶が認められないが Si 12%より粒状の初晶 Si が認められ始めこの粒状の初晶 Si は Si 含有量の増加するに従い著しく粗大化する。従って機械的性質が Si 14%以上で急激に低下するのはこの粗大化した初晶の為と考えられる。

写真 8～11 は P 0.01%を添加した Si 10, 12, 16, 20%を含む合金の組織を示すもので Si 10%の場合既に粒状晶が認められている。この粒状晶が初晶としての Si 結晶であるか又は共晶としての Si が P の晶出核作用の為形態が粒状となつたかに就いては不明であるが多分後者であろうと推定される。又 P の影響として Si 14%以上でも初晶 Si の粗大化が阻止され Si 20%を含む Photo. 11 の場合に於ても普通合金の Si 14%を含む Photo. 4 粒度の大きさにしか成長せず唯多数認められるだけである。これは P が Al 燐化物として結晶構造の酷似する為 Si の晶出核として作用し、晶出核が多数ある為 Si 結晶が粗大生長しないものと考察されるが機械的性質に対して粗大化した初晶 Si の存在しない為 Si 含有量が増加しても抗張力の低下は僅かであり Si 20%含む場合に於てもその抗張力は普通合金の Si 14%含む場合より若干低い程度である事実を説明し得られる。

写真 12～14 は Na を添加した Si 12, 14, 20%を含む合金の組織を示すものである。Si 12%の Photo. 12 では初晶 Si が認められず Al の dendrite が発達して完全な改良組織を示すがこの為抗張力、伸共に普通合金より著しく大きい。Si 14%の Photo 13では初晶 Si が著しく粗大化した状態で球状に認められその大きさは普通合金の Si 20%の Photo 7 に殆ど匹敵する。その為共晶部は改良組織を示すにかかわらず機械的性質は Si 14%以上では急激に低下するものと思われる。Na を添加し

た Al-Si 系に認められる初晶 Si は出現する場合には粗大化して認められるが Si 含有量が増加してもそれ以上は大して粗大化せず Si 20%の場合でも Photo 14 に示される如く Si 14%の場合より若干大きい程度である。

以上 Si 12～20%を含む普通合金、Na を添加した合金、P を添加した合金の JES 金型の冷却条件 (約 440°/min) で晶出した初晶 Si の直径を顕微鏡的に測定した結果は Fig. 3 に示す如くである。普通合金に於ては初晶 Si は Si 12%より 20%迄ほど直線的に粗大化するが P を添加した合金では初晶 Si は殆ど粗大化しない。又 Na を添加した合金では初晶 Si が認められる場合には著しく粗大化して出現するが Si 含有量が増加しても殆どそれ以上は粗大化しない。

以上の顕微鏡組織に於ける初晶 Si の粗大化現象と機械的性質の低下とは完全に一致し、Al-Si 系合金の機械的性質に対して初晶 Si の大きさ及び形状が非常に大きな影響を及ぼす事が判明した。

5. 考 察

過共晶 Al-Si 合金の機械的性質は組織に認められる初晶 Si に依つて支配される事は甚だ興味がある。即ち共晶部が改良組織を示していても初晶 Si が粗大化しておればその量に応じて機械的性質が低下し又 Si 含有量が増加し、初晶 Si の量が増加しても粗大化しなければ機械的性質の低下は僅かである。この点から初晶 Si の大きさに及ぼす P 及び Na の作用は甚だ注目される。

5. 1 P の作用

P はシルミンを製造する際原料 Si 中より混入し Al 合金中では Al 燐化物として存在するものと思われ、L. Passerini²⁾に依ると Al 燐化物は Table. 3 に示される如くその結晶構造及び常数が Si のそれと殆ど同一で Si 結晶の晶出に際して異種核として作用する。G. Gürtler³⁾はシルミンに含有される P の量が 0.00015%を限界として lamellar 型及び körnig 型に変化すると述べ、又著者⁴⁾の研究によるとシルミンに P を多量に含有させると初晶 Si の中央に Al 燐化物が晶出核として作用した痕跡が認められる。その後の実験によると Al 燐化物の晶出核としての痕跡が一般に認められる P の含有量は徐冷組織では 0.03%、金型組織では 0.1% 程度である。又 Al-14 Si で実験した結果では P を 0.005% 添加しても初晶 Si は著しく細微化され且多数となつた。このように P は Al 燐化物として Si の晶出に際し異種核として作用し Si 結晶を多数発生させる為初晶 Si を粗大化させないものと考えられる。

5. 2 Na の作用

シルミンに Na を添加した場合組織が微細化し機械的性質が向上する事実を理論的に説明する為の改良機構説

Photo. 1~16 Microstructure of Specimens (chilled $\times 110 \times \frac{1}{2}$)

は1920年 A. Pacz が改良処理を發明して以来多数提案されている。著者の研究⁵⁾に依ると Na は熔融Al中に於ける Si の拡散を著しく妨害し Si の拡散常数は Na を添加した場合には添加しない場合に比し 607° に於て約15%、 680° に於て約57%となる。この拡散妨害の事実より Al-Si 系合金に Na を添加した場合の諸現象例えば初晶 Si の球状化、及び粗大化共晶組織の微細化、共晶温度

の過冷、共晶点の過冷による Si 側への移行等を矛盾なく説明出来るものである。

5. 3 初晶 Si の球状化に対する考察

過共晶 Al-Si 合金に於て初晶 Si を晶出しその生長過程を考えると Fig. 4 に示される如く既に晶出した Si 結晶の周囲に母液より Si 濃度の低い Si の等濃度面を生じるものと考えられる。Si 結晶が生長する為には

Fig. 3 Influence of P and Na on the Microscopic Diameter of Primary Si in the Tension Test Pieces.

Table 3 Comparison between the Crystal Systems of Al Phosphide and Silicon²⁾

	Al Phosphide	Silicon
Crystalline system	Cubic, diamond type	Cubic, diamond type
Length of ridge of the basic cube(Å)	5.42	5.42~5.43
Minimum distance between atoms(Å)	2.34	2.35

この Si の欠乏帯へ Si が何等かの方法で補充される必要がありこの補充には拡散が最も大きな役割を果すものと考えられる。結晶の生長速度に比し拡散速度が遅い場合には Si の補充が間に合わず Si 結晶の形態はこの Si 欠乏帯の影響を強く受け等濃度面と同様な形態即ち球状となる。又 Si の拡散が結晶の生長速度に比し速い場合には Si 欠乏帯の影響は殆ど無視され Si 結晶は独自の粒状の形態を取る。又以上の中間の拡散速度と結晶の生長速度が同程度の場合には結晶の角及び縁が結晶の面より Si 濃度の高い部分に接している為早く生長し特殊な形態を取る。熔融 Al に於ける Si の拡散速度が Na に依つて妨害される実験結果より Na を添加したシルミン中の初晶 Si の球状化する機構は以上の如く説明され得る。

5. 4 共晶 Si の微細化機構

C. E. Ransley 及び H. Neufeld⁶⁾ の Al-Si-Na 三元系状態図の研究結果に依ると Al-Si-Na 三元系の三元共晶は 577°、Si 11.7%、Na 0.017% との事で共晶温度及び Si 含有量は Al-Si 系二元共晶と同一である。平衡状態では Na をシルミンに添加しても共晶温度及び Si 含

Fig. 4

Growth of Silicon Crystal.

有量に変化がないが冷却速度の早い場合には凝固点の低下し共晶部の Si 含有量が増加する事実はよく知られている。A. G. C. Gwyer 及び H. W. L. Phillips⁷⁾ に依ると凝固点の低下は 32° にも及び共晶部の Si 含有量は 15.7% になるとの事である。G. Gürtler³⁾ に依ると körnig 型シルミンで 240°C/min の冷却速度の場合凝固点の低下は 7.5°、lamellar 型シルミンでは 145°C/min の冷却速度で同一の凝固点の低下が得られると述べている。熔融 Al 中に於ける Si の拡散係数に及ぼす Na の影響の実験結果に依ると Si の拡散は Na の存在に依り著しく妨害される結果を得た。この事実は熔融状態に於て Si 原子の原子的な可動性が妨害される事を意味する。Si 原子の原子的可動性が妨害される結果 Si の activity が減少し冷却速度の早く平衡に達し得ない状態では Si の晶出が遅延し Fig. 5 の Al-Si 二元状態図に点線で示される如く凝固温度が低下し共晶点か Si 側に移動する事が説明される。又 Na に依り Si の拡散が妨害される結果共晶 Si の形態も Fig. 4 の Si 欠乏帯への補充が遅延し球状化する。普通合金では共晶 Si は検鏡面に針状(実際には板状であるが断面では針状)に認められ端部が鋭角を示すが Na に依る改良組織では倍率を上げると個々の Si 粒子は球状を呈して居る。拡散の妨害に依つて Si 結晶の生長が遅れその結果として微細組織が得られる機構は以上の如く説明される。

5. 5 初晶 Si の粗大化機構

Fig. 4 に於ける Si 欠乏帯への拡散に依る Si の補充が Na の存在によつて妨害されその結果として Si 結晶の生長が妨害され球状化する機構は既に述べた如くである。然るに Fig. 3 に於ける金型試験片に認められる初晶 Si は Na の添加に依つて普通合金より粗大化しており一見相反するかの如く考えられる。然しながら慎重に考察すると Na が拡散を妨害し結晶の生長を妨げる事によつて初晶 Si の粗大化が説明される。普通合金に於ては Fig. 3 に示される如く Si 12% より 20%迄初晶 Si は殆ど直線的に粗大化する。然るに Na 添加した場合には Si 14% でも 20% でも普通合金に於ける程大きな変化がなく僅かの差しが認められない。この事実は Al-20Si の Si 晶出温度(約 670°)より Al-14Si の Si 晶出温度(約 607°)の間に普通合金では Si 結晶が著しく生長して大きな差を生ずるが Na を添加した場合には Si 結晶が同

Fig. 5 Binary Diagram of Al-Si System.

一条件で僅かしか生長せず殆ど大きさが変化しない事を示すものである。Photo. 15及び16は Al-20Si の試料のその儘及び Na を添加した状態のイソライト型徐冷組織を示すものであるが徐冷に依つて普通合金では初晶 Si が著しく粗大化して居るに反し Na を添加した場合には徐冷しても Photo. 14 の金型組織に於ける場合と大きさに殆ど変化がない事が判明する。即ち普通合金では初晶 Si は Si 含有量が増加しても又冷却速度を低くしても粗大化するが Na を添加した場合には初めから粗大化して出現するが Si 含有量が増加しても冷却速度が低くなつても殆どそれ以上は生長しない。以上の事実は拡散の妨害に依つて結晶の生長は妨害されるが凝固点付近に於ける特殊な環境によつて粗大化する事を示すものである。即ち拡散が妨害される結果冷却速度が平衡に達する時間のない程度に速い場合凝固点が低下し共晶部に於ける Si 含有量が増加する事実は既に述べた如くであり、A. G. C. Gwyer 等に依ると共晶点の移動は Si 4% に相当し凝固点の低下は 32° 及ぶとの事である。然るに一方 C. E. Ransley 等の研究結果に依ると平衡状態では Na を添加しても Si の共晶点は何等変化がない。従つて Na を添加した場合初晶 Si は正規の共晶温度迄は普通合金より微細であつても平衡状態図的に著しく過飽和の Si 濃度融液中に相当長時間（この間に Al 初晶が凝固して発達し冷却速度が遅くなる）曝される結果粗大化するものである。一方普通合金では過飽和の融液中で生長する事がないから結晶の生長速度が速くても粗大化しない。Na の拡散妨害に依つて結晶の生長が妨害され

るにかかわらず粗大生長した初晶 Si を生じる理由は以上の如く説明される。

6. 総 括

以上 Si 8~20% を含む Al-Si 合金の機械的性質及び組織に及ぼす P 及び Na の影響を総括すると次の如くである。

(1) 普通合金では抗張力は Si 14% 以上では急激に低下し組織的にも初晶 Si が粗大化する。

(2) Na に依る改良合金は Si 14% 迄は良好な結果が得られるがそれ以上の Si 含有量では急激に機械的性質の低下を来す。組織的にも Si 14% 以上では共晶部は改良組織を示すにかかわらず初晶 Si は著しく粗大化して出現する。

(3) P を添加した場合 Si 14% 迄は普通合金と大差がないが Si 16% 以上で普通合金、Na に依る改良合金共に機械的性質が急激に低下するにかかわらず低下の割合が少くその為 Si 18% 以上では Na に依る改良合金以上の機械的性質が得られる。P を添加した場合組織的に Si 含有量が増加しても初晶 Si は粗大化せず唯多数となるだけで機械的性質の急激な低下を阻止する。

(4) Na を添加した場合の初晶 Si の球状化及び粗大化、共晶 Si の微細化等の諸現象はシルミンの改良機構に対する著者の新説「拡散妨害説」に依つて矛盾なく説明され得るものである。

最後に本実験の遂行上種々御指導御援助を賜つた東北大学教授大日方一司博士に深甚の謝意を表する。又引張試験は東京工業大学機械教室の御厚意に依るもので併せて謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) C. Mascré: Found. Trade Journal, 94(1953)725
- 2) L. Passerini: Gazzetta Chimica Italiana, 58 (1928)693
- 3) G. Gürtler: Z. Metallkde, 44(1953)503
- 4) 津村: 軽金属 16(1955)135
- 5) 津村: 1956年4月日本金属学会講演
- 6) C. E. Ransley, H. Neufeld: J. Inst. Metals, 78 (1950~51)25~46
- 7) A. G. C. Gwyer, H. W. L. Phillips: J. Inst. Metals, 36(1926)283