過共晶 Al-20%Si 合金の S 添加による初晶 Si の微細化について*

田上 道弘**・芹田 陽**

Refinement of primary silicon crystals in a hypereutectic Al-20%Si alloy by sulphur addition*

UDC 669.715'782:539.24

TAGAMI Michihiro** and SERITA Yo**

Sulphur addition was known to have a refining effect on primary silicon in hypereutectic Al-Si alloys. The purpose of this study is to clarify effects of an amount of S addition, holding time and superheating temperature on refinement of primary silicon crystals in an Al-20% Si alloy. Grain size of primary silicon and microstructure were observed by an optical microscope and an X-ray microprobe analyzer.

When a melt was held at 900°C for 10 min, addition of 0.3–0.4% S resulted in refinement of primary silicon. Ten minute holding at 900°C after a modification treatment increased a refining effect significantly. However, longer holding did not introduce improvement of a refining effect. The finest silicon crystals were obtained when a melt, modified by 0.3% S, was superheated at 1100°C for 10 min. In the S-treated specimens, grey colored particles were seen at the center and the boundary of the primary silicon and in the eutectic structure. A microanalysis showed these particles to contain two components, Al and S. On a cooling curve of a modified specimen, a clear break was observed and was identified with a point, at which the primary silicon was nucleated. These results were interpreted in a manner similar to the AIP nucleation theory of primary silicon crystals.

(Received May 27, 1972)

1. 緒 言

過共晶 Al-Si 合金の鑄造組織における初晶 Si の微細化は、一般に微細化剤添加によつて行なわれ、特に P 添加が知られ、広く用いられている。この P 添加による初晶 Si の微細化は、AIP 化合物の核作用であることが実験的に実証されている¹⁾²⁾。

一方 Chiu³⁾、三ヶ島⁴⁾ らによれば S 添加によつて初晶 Si が、微細化されることが報告されており、Chiu は、P 添加と同じに化合物生成によると分類している。しかし S 添加による初晶 Si の微細化において、化合物生成の実証的実験は少ない。本実験は、過共晶 Al-20% Si 合金に S 添加し、前報⁵⁾と同じように S の添加量、加熱温度および保持時間による初晶 Si の微細化への影響、X線マイクロアナライザーによる初晶 Si と S 分布の関係を求め、S 添加による初晶 Si の微細化について検討した。

2. 実験方法

供試料は市販の Al (99.99%) と母合金 (Al-30.1%Si-0.33%Fe) とから、Al-20%Si 合金 30 g を 3/8 黒鉛るつぽ、アルミナるつぽを用いて溶製した。溶解は、900°C 以下の試料ではカンタル線電気炉、1,000°C 以上の試料ではエレマ炉を使用して大気中で行ない、脱ガス処理は行なわなかつた。S 添加は、特級 S 粉末を 0.1~0.5% の 5 種類選び、アルミ箔に包み、黒鉛棒の先端につけて溶湯に添加した。加熱、保持温度は、750~1,100°C で 5 種類選んで加熱し、この溶湯に S 添加後 10 分保持し、15 mmφ×10 mm の室温炭素鋼鑄型に鑄込み試料とした。一方保持時間の影響は、加熱温度および保持温度 900°C で S 添加し、0~60 分後上記と同じ鑄型を使用して試料を作製した。鑄込温度は溶湯保持温度と同一とした。顕微鏡組織は、金型試料の底部から 10 mm の位置を切断し、研磨後観察した。粒度測定は、前報⁵⁾と同じ方法で

* 軽金属学会第41回秋期大会 (46-11) にて発表した。

** 秋田大学鉱山学部 (秋田市) Mining College, Akita University (Akita)

求め、求めた平均初晶 Si 粒度如初晶 Si の微細化効果の目安とした。また S 添加によって初晶 Si が微細化された試料は、粒度測定と同じ検鏡面について X 線マイクロアナライザーを用いて初晶 Si 中の S 分布を調べた。加熱温度 1,000℃ 以上で S 添加によって初晶 Si が微細化された試料では、黒色部分が初晶 Si 中に観察されたので、400 倍顕微鏡観察で初晶 Si 数と黒色部分を含む初晶 Si 数を 30 視野について測定した。一方初晶 Si が微細化されたと同じ処理の試料をあらかじめ 500℃ に加熱された電気炉中で徐冷し、冷却曲線を測定した。なお本実験の Al-20%Si 合金は配合組成である。

3. 実験結果および考察

3.1 S 添加量と初晶 Si 粒度の関係

Al-20%Si 合金に加熱温度 900℃、保持時間 10 分で S 無添加と S 添加した時の初晶 Si 粒度変化を **Fig. 1** に示した。S 無添加の場合、初晶 Si 粒度は大きく、しかも試料中心と周辺部分のばらつきは大きくなっている。S 添加した場合、0.3% 添加量まで、S 添加量の増加にしたがつて初晶 Si 粒度は小さくなり、また初晶 Si 粒度の各位置でのばらつきも幾分小さくなっている。しかし 0.4~0.5% S 添加量では初晶 Si 粒度は、中心部で幾分大きくなっているが添加量の増加によつてさらに小さくならない。このように 0.3~0.4% S 添加量で初晶 Si 粒度がほぼ一定になることは、すでに Se 添加の場合⁵⁾ にも観察されるがこの理由については明らかでない。**Photo 1** は、S 無添加と S 添加量を変えた場合の組織の一例を示した。**Photo 1** は、試料の周辺からの組織であり、初晶

Photo 1 Microstructures of the modified and unmodified Al-20%Si alloys, held at 900℃ for 10 min.
(a) unmodified specimen; (b), (c) (d) (e) (f) 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5% S respectively added specimen

Siの形は、無添加 a) と S 添加した b), c), d), e), f) の場合には大きな違いはないが、S 添加量が多くなるにつれて d)~f) のように初晶 Si が小さくなると共に共晶 Si が一部あなくなるのが観察された。

3.2 保持時間による初晶 Si 粒度の影響

Al-20% Si 合金に 0.3% S 添加した時、加熱および保持温度 900℃ で保持時間 0~60 分に変えた時の初晶 Si 粒度変化を Fig. 2 に示した。Fig. 2 から保持時間が短かいと初晶 Si 粒度は、試料各位置で大きくばらつき、また初晶 Si 粒度も大きい。しかし保持時間が 5~10 分と長くなるにつれて初晶 Si 粒度は小さくなり、ばらつきも小さくなる。保持時間が 10 分以上では初晶 Si 粒度は、一定となりほとんど変化しない。このように S 添加による初晶 Si 微細化のためには S 添加後加熱温度 900℃ では、溶湯を約 10 分以上保持する必要がある。これはどのような原因によるか明らかでないが、P (赤りん) 添加による初晶 Si 微細化において同じような現象が認められる⁶⁾。

3.3 S 添加による加熱温度と初晶 Si 粒度の関係

Al-20% Si 合金に 0.3% S 添加した場合と無添加の場合について、加熱温度を変えた時の初晶 Si 粒度変化を Fig. 3, Fig. 4 に示した。Fig. 3 は、S 無添加の場合であり、Fig. 3 から S 無添加の初晶 Si 粒度は、加熱温度変化によって大きく変化しないが、加熱温度が高くなるにつれて試料各位置でのばらつきが幾分大きくなり、周辺

部分での初晶 Si 粒度が幾分小さくなる。Fig. 4 は、0.3% S 添加した場合であり、Fig. 4 に示されたように S 添加した場合、750~800℃ の低い加熱温度では初晶 Si

Fig. 2 Effect of holding time on average primary silicon size of an Al-20% Si alloy, treated with 0.3% S and held at 900°C.

Fig. 1 Effect of the sulfur amount on average primary silicon size of an Al-20% Si alloy and held at 900°C for 10 min.

Fig. 3 Effect of the heating temperature on primary silicon size of unmodified an Al-20% Si alloy, held at heating temperatures for 10 min.

粒度は大きく、試料各位置でのばらつきも大きくてS無添加の場合の初晶Si粒度と大差ない。しかし加熱温度900℃では初晶Si粒度は、急に小さくなり、ばらつきも小さくなる。加熱温度900℃以上では、初晶Si粒度は、温度上昇と共に少しずつ小さくなるが各位置でのばらつきはあまり変らない。このように加熱温度900℃以上で初晶Si粒度が急に小さくなることは、加熱温度が高い試料の組織において、黒色部分が初晶Si中に多く観察されることから、これらの黒色部分の生成に関係すると考えられる。またS添加による初晶Siの微細化は、加熱温度850℃以上にする必要があることがわかる。

Photo 2 は加熱温度を変えた試料の組織の一例を示した。**Photo 2** は試料周辺からの組織であり、初晶Siは加熱温度750~850℃では**Photo 2 a) ~ c)**のごとく不規則かつ多角形の形が多いが、加熱温度900℃では**Photo 2 b)**のごとく粒状の形が幾分多くなる。加熱温度1,000℃以上では初晶Siは**Photo 2 e) f)**のようにほとんど粒状になって均一になり、また初晶Si中や共晶組織中に黒色部分が多く観察される。しかし共晶Siは加熱温度850℃まではあらくないが、加熱温度900℃以上では一部あらくなくなるのが観察された。

Fig. 4 Effect of the heating temperature on average primary silicon size of an Al-20%Si alloy, treated with 0.3% S, held at heating temperatures for 10 min.

3.4 熱分析結果

S添加した試料をあらかじめ500℃に加熱した電気炉中で徐冷した冷却曲線の代表的なものを**Fig. 5**に示した。**Fig. 5 a)**は、900℃で溶解し、S添加後10分保持した試料からえた冷却曲線であり、680℃付近で折点が観察されるが、無添加の場合**Fig. 5 b)**のようにほとんど折点を示さない。S添加した試料において**Fig. 5 a)**のように折点が観察されることは、P添加において折点が観察されることと類似している⁷⁾。

3.5 X線マイクロアナライザーによる測定結果

Al-20% Si合金に加熱温度1,100℃、保持時間10分で0.3% S添加した試料において、黒色部分が初晶Si中や共晶組織中に観察され、この黒色部分のX線マイクロアナライザーによる測定結果を**Fig. 6**に示した。**Fig. 6**の走査跡を**Photo 3**に示した。**Fig. 6 a)**および**Photo 3 a)**は、黒色部分が初晶Si中心にある例を示したもので、黒色部分は、S, Al両成分の含有量が高いことがわかる。**Fig. 6 b)**, **Photo 3 b)**は、黒色部分は初晶Siと共晶の境界にある例を示したもので**Fig. 6 a)**と同じ成分を含有している。**Fig. 6 c)**, **Photo 3 c)**は共晶組織中に黒色部分がある場合であり、この部分もS成分を含有している。このように黒色部分は、X線マイクロアナライザーの結果から硫化物を生成していると考えられる。この結果は、chiuによりS添加による初晶Siの微細化が化合物生成によると分類していることと一致する⁸⁾。また黒色部分が、初晶Si中に観察されることはすでに知られているP添加による初晶Siの微細化組織に観察されるAlP化合物の存在する位置と類似する。一方共晶組織中に観察される黒色部分は、初晶Siの微細化に影響するかしらないか明らかでない。しかしCroasley⁷⁾らによればAlP化合物が、共晶Siに作用し、共晶Siを粗大にすると説明している。S添加の場合にも共晶Siは**Photo 1 d) ~ f)**, **Photo 2 d) ~ f)**に示され

Fig. 5 Cooling curves of modified and unmodified Al-20%Si alloy.

a: 0.3% S added b: unmodified

たごとく一部粗大になっていることから、共晶中の黑色部分は、共晶 Si に影響していると考えられる。

3.6 初晶 Si 数と黑色部分を含む初晶 Si 数の関係

初晶 Si 中に黑色部分が、加熱温度 1,000, 1,100°C で S 添加した試料において多く観察されたので、黑色部分を含む初晶 Si 数と含まない初晶 Si 数の測定結果を **Table 1** に示した。**Table 1** から、黑色部分は、初晶 Si 中に多く、初晶 Si と共晶の境界では少なくなり、この傾向は、加熱温度が高いほど大きくなった。これから初晶 Si 中にある黑色部分が、初晶 Si の微細化に関係しており、初晶 Si の微細化についてつぎのことが考えら

れる。

- 1) 黑色部分の核作用によるもの
- 2) 黑色部分の初晶 Si 成長抑制によるもの
- 3) 1) と 2) の両作用によるもの

上記 3 因子の内、2) については黑色部分が、初晶 Si 周囲の一部分にあることがどの程度初晶 Si を成長抑制することができるか明らかでないが、**Table 1** からこのような位置にある初晶 Si 数が少ないことは、S 添加による初晶 Si の微細化は 1) の因子によるのが支配的であると考えられる。したがって、黑色部分が初晶 Si 中にある数が多いことや冷却曲線において初晶 Si 晶出温度

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

Photo 2 Microstructures showing the effect of heating temperature on the primary silicon crystals of an Al-20 %Si alloy treated with 0.3% S and held at heating temperatures for 10 min. unetched ($\times 200$)

(a) heated at 750°C (b) heated at 800°C (c) heated at 850°C (d) heated at 900°C (e) heated at 1000°C (f) heated at 1100°C

Table 1 Number of primary silicon crystals with or without grey particle by the S modification of Al-20%Si alloy.

Heating temperature (°C)	Total of primary silicon crystals	Number of primary silicon crystals with grey particle	
		at the center	at the grain-boundary
1000	778	100	33
1100	1155	250	45

付近で折点が観察されることから、S 添加による初晶 Si の微細化は、P 添加による初晶 Si の微細化作用と類似していると考えられる。

4. 結 言

過共晶 Al-20% Si 合金の初晶 Si 微細化に対する S 添加量、保持時間および加熱温度の影響を光学顕微鏡による組織観察、X線マイクロアナライザーによる S 分布お

Photo 3 Microstructures showing the position of the electron probe trace. unetched ($\times 200$)
(a) the position in Fig. 6 (a) (b) the position in Fig. 6 (b) (c) the position in Fig. 6 (c)

Fig. 6 Electron microprobe line analysis demonstrating the grey particle at the center of some primary silicon crystals, at the grainboundary of these crystals and in the eutectic. These position of microprobe trace are shown in photo 3.
(a) grey particle at the center (b) grey particle at the grainboundary (c) grey particle in the eutectic.

よびS添加した試料の冷却曲線上の変化を調べることに
より、つぎの結果がえられた。

1) 初晶 Si は、加熱温度900℃では0.3~0.4% S 添加
量で微細化される。

2) 加熱温度 900℃では、初晶 Si の微細化は10分の
保持時間で行なわれ、これ以上保持時間を長くしても初
晶 Si の微細化は変らない。

3) 0.3% S 添加量では、初晶 Si は加熱温度が高くな
るにつれて微細化され、1,100℃で最も微細化された。

4) 高い加熱温度でS添加された試料において、黒色
部分が初晶 Si の中心、初晶 Si と共晶地の境界部分、共
晶組織中にも観察され、この黒色部分はX線マイクロ
アナライザーにより、Al, S 両成分を含有することが確か
められた。

5) S 添加した試料の冷却曲線において、初晶 Si 晶

出温度付近で明確な折点が観察された。

これらのことから、過共晶 Al-20% Si 合金のS添加に
よる初晶 Si の微細化は、P 添加による初晶 Si 微細化原
因と類似していると考えられる。

参 考 文 献

- 1) 川崎：鑄物，**41** (1969), 434.
- 2) P. H. Shingu, J. Takamura: Met. Trans., **1**
(1970), 2339
- 3) S. T. Chiu: Z. Metallkunde, **57** (1966), 396.
- 4) 三ヶ島，浅田，越智：鑄物，**36** (1964), 917.
- 5) 田上，芹田：投稿中
- 6) 梶山，佐藤：鑄物，**37** (1965), 967.
- 7) P. B. Crosley, L. F. Mondolfo: Modern Cast-
ings, **49** (1966), 53.