鋳物用 Al-20% Si 合金の熱衝撃性における 銅およびマグネシウムの影響について

大内 宏*

Influence of Cu and Mg in Al-20% Si alloy castings thermal shock

UDC : 669.715'782'3'721-14 : 536.49

Hiroshi OHUCHI*

Al-20%Si alloy castings 23 mm in diameter and 23 mm in height containing Cu up to 3% and Mg up to 5% were subjected to 500°C for 20 min and quenching into iced water. When the castings containing Mg are subjected to thermal shock, the occurrence of a number of micro-cracks causes porosities in the castings and expansion of them. The castings containing Cu less than 0.5% considerably deform and heavily fissure on their surfaces resulting in a slight decrease in apparent specific gravity. The castings containing Cu 1% or more behave similarly as the Mg-containing ones. The alloy containing such heat treatable alloying elements as Cu and Mg are poor in resistance to thermal shock.

(Received September 5, 1982)

1. 緒 言

著者はさきに鋳物用 Al-Si合金の過共晶組成域においては初晶けい素の存在が熱衝撃性に鋭敏に関与することを指摘するとともに、初晶けい素の形状とその大きさの影響について検討した結果を述べてきた^{1), 2)}。これら従来の研究では Al-Si 二元系合金を対象としてきたが、本研究では合金元素としてアルミニウムに対し時効硬化性を有する銅およびマグネシウムをそれぞれ単味添加した場合の熱衝撃性におよぼす影響について検討したものである。

2. 実験方法

現在までに行ってきた鋳物用 Al-Si系合金の熱衝撃性に関する一連の研究で、ここでの熱衝撃に対する著者らの考え方と実験方法を述べているのでその重複をさけるために以下でこれを簡略に記す。すなわち大気中 500°C に恒温保持した電気抵抗炉中に常温の試片を投入し急熱するが、試片投入時にいったん炉温が 200~300°C 低下し、これが所定温度に回復するのに約 10 min 間要する。この炉温が所定温度に回復した後 20 min 間恒温保持した。この後試片を迅速に取り出して瞬間的に大容

量の氷水槽中に急冷することにより急冷の熱衝撃を与える。ただし急熱時は炉中で輻射的に熱を吸収するため、試片内の温度こう配は急冷時に比較して相当緩やかである³⁾。したがって本法における熱衝撃というのはむしろ急冷の熱衝撃とみなしうると推定している。本実験に用いた試片寸法は金型に鋳造した径 25 mm、高さ 300 mm の下注ぎ鋳造丸棒を機械加工して、Table 1 に示すように径 23 mm、高さ 23 mm の円柱状とした。また合金は 20% Si 一定とし、これに 0~3.0% Cu および 0~5.0% Mg をそれぞれ単味添加した。なお初晶けい素の微細化には既報と同様に燐を含む溶剤を使用して溶湯処理した。

これら試片は熱衝撃 500 サイクル (T/S サイクル) まで試験した。熱衝撃 500 サイクルにいたる 100 サイクル毎に試片の変形状況、みかけ比重の変化、き裂の発生および顕微鏡組織変化の観察などについて比較検討した。試片の変形程度の測定にはダイヤルゲージで、その変形量を $\pm 0.5 \mu\text{m}$ の精度で測定した。なお測定場所は円柱試片の上部および下部の円形面 (以下端面とする)、ならびに長手方向 (側面とする) を測定した。なお試片の変形はその表面の凹凸の状態を測定したものと、その各部における膨張あるいは収縮した長さを測定したものと 2 通り

* 大阪産業大学工学部 (大東市)。 Faculty of Engineering, Osaka Industrial University (Daito)

Table 1 Details of specimens.

used alloy		added element (%)			specimen type and size
Al-20%Si. refining of primary Si.†	Cu series.	C-1: 0	Mg	M-1: 0	type: column
		C-2:0.2	series.	M-2:0.5	size:height, 23
		C-3:0.5		M-3:1.0	diameter, 23: (mm)
		C-4:1.0		M-4:2.0	
		C-5:3.0		M-5:5.0	
T/S treatment method.*			examination.		
quenched into ice water after 20 min heat at 500°C this treatment were repeated until 500 cycles.			1: macro and microscop. 2: deformation. 3: apparent specific gravity. 4: initial hair crack occurring T/S cycles on specimens surface. 5: hardness test.		

†: Grass type containing P.

*: Thermal shock treatment.

T/S : thermal shock.

Photo 1 Microstructures before and after T/S treatment. ($\times 100$)

とした。前者はいわゆる変形した試片表面の変形曲線の状態を示し、後者は試片の上、下端面および中央部の直径、さらにその中心部および外周部の高さ変化を示したものである。

熱衝撃を与えることにより、き裂が発生するが、表面部のそれは最初に発生したサイクル数をもつて初期割れ発生サイクルとし、また試片内部に発生するき裂は見掛け比重を測定することにより把握したなどの点も既報と同様である。

マグネシウムおよび銅はアルミニウムに対して時効硬化能を有していることはすでによく知られている。本実験における熱衝撃手段は時効処理に相当することはないと考えられるが念のために熱衝撃後の試片の硬さを調べた。またマグネシウムは酸素との親和力が大きいので、

大気中で加熱されるような本実験において、マグネシウムが熱衝撃サイクルとともにいかに挙動するかを EPMA にて調査した。

3. 実験結果および考察

3.1 熱衝撃試験前後の顕微鏡組織

本実験に用いた合金の組織は **Photo 1** に示すようである。

鑄放し状態の組織。C-1 および M-1 試片は銅あるいはマグネシウムを含まないので、その組織は最大約 $50\mu\text{m}$ の初晶けい素と、細い針状の共晶けい素を有する。これに銅を 0.2% 添加すると初晶けい素はほとんど変化せず約 $40\mu\text{m}$ であり、共晶けい素の長さは C-1 よりやや短くなり、その幅もやや厚くなる傾向がわずかに認め

られるが、ほとんど無添加のものより変化しない。C-3 および C-4 試片も C-2 とほぼ同様の組織を示すが、C-5 試片ではその初晶けい素がかなり粗大化し 110 μm となる。共晶けい素は細く、かつ長い形状とそれを囲むように細かいものとの混合組織となる。なお 3.0 % Cu の C-5 試片で銅との金属間化合物がわずかに観察された。マグネシウムを 2.0% まで添加しても初晶けい素はほとんど変化しないが 5.0% Mg の M-5 試片にいたるとこれが粗大化し 200 μm にいたる。また共晶けい素は 2.0% Mg の M-4 試片で部分的に微細化し、 α -Al 樹枝状晶がかなり増加する。M-5 試片ではこの傾向が一層顕著となり、共晶けい素が微細化するため、 α -Al 樹枝状晶の存在がより明確となる。この試片においてマグネシウムの金属間化合物が約 50 μm 程度の大きさで角板状に、さらに共晶地中にも微細な形状でこれが存在することを認めた。

これら試片に熱衝撃を与えると共晶けい素は粒状化し、さらにそのサイクル数の増加にしたがつて粒数は減少し、その大きさは粗大化する。この傾向は銅を添加した C 系列において特に顕著に認められ、その添加量が増すほど著しい。また銅の金属間化合物は熱衝撃により基地中に拡散し、熱衝撃 100 サイクル後において金属顕微鏡ではすでに観察し得ない。一方、マグネシウム金属間化合物 Mg_2Si は 1.0% Mg の M-3 試片の熱衝撃 200 サイクル後において粒状化した共晶とほぼ同じ形状、大きさのものが現れてくるが、さらにマグネシウムが増加し 3.0% Mg の M-4 試片では熱衝撃 100 サイクル後においてこれが認められる。一方、5.0% Mg の M-5 試片に存在した大きな角板状の Mg_2Si 金属間化合物は熱衝撃サイクルとともにやや球状化するようである、C-5 および M-5 両試片において熱衝撃 200 サイクル後に微細き裂が Photo 1 の M-5 および C-5 の組織の矢印 A で示すように発生する。

3.2 試片の変形

この変形は試片の表面の凹凸の状態を示すもので、Fig. 1 に熱衝撃 300 サイクル後における試片側面の変形を示した。この図は試片中央部を基点 (0 点) とし、それより離れるにしたがつていくらか変形しているかを調査したもので、銅の添加はこの変形が特に大きく、0.2% Cu で最大の変形を示し、これより銅が増減するとその変形は少なくなるが、C 系列の示す変形曲線の形状はほぼ近似している。これは銅を添加すればその合金の熱伝導度、熱膨張量、弾性限ならびに塑性変形能が変化し、0.2~0.5% Cu でみるように Al-20% Si の二元系合金よりも変形は大きくなると考えられる。しかし 1.0% Cu を越えると試片表面部にき裂が発生し、このき裂発生によつて熱応力が緩和され、かえつて変形が少なくなると推定される。また 3.0% Cu になると試片全面に微細な

Fig. 1 T/S cycles and radial distortion for specimen major transition (after T/S 300 cycles.)

き裂が多数発生し、図では変形が全くないが、その見掛け体積はかなり増大する。これは Fig. 6 の見掛け比重の減少によつて示されている。ただし 3.0% Cu の見掛け比重の変化は熱衝撃 200 サイクル後き裂発生により試片の一部が欠落したために測定はしていない。マグネシウムの添加は銅と比較してその変形は全般に少なく、また 0% Mg のものより全体的に小さい傾向を示す。さらに 5.0% Mg においても銅のようにその変形がほぼ 0 になることはなく、0.5, 2.0 および 5.0% Mg の各試片は円柱試片の中央部 (基点) からの距離 11 mm 点においてその変位 δ が約 1.0 mm でほとんど変化せず、マグネシウムの量には支配されていない。これに対して 1.0% Mg での変位 δ は約 1.5 mm であり、0% Mg の変位 (2.1 mm) よりはマグネシウムを添加した各試片の方が変位 δ が小さくなる。このようにマグネシウム添加は変位 δ の値を小さくすることは明らかであり、これは内部の微細なき裂による膨張とする物理的な原因である。しかしそのマグネシウム量と変位 δ との関係が必ずしも一律ではない実験結果に対しては現段階では不明である。マグネシウムを添加すると微細なき裂発生が増加する。しかし銅添加のように粗大なき裂発生はなく、したがって熱衝撃により試片が破断することはない。銅およびマグネシウムを添加することにより試片表面部の凹凸は少なくなる。この現象のみから判定すると熱衝撃性は良好であるといえるが、これはき裂発生によるものであり、熱衝撃性そのものが改善されているとはいえない。

3.3 熱衝撃試験後の試片断面マクロ組織

試片の直径ならびに高さは 23 mm であり、これを投

Photo 2 Cross section deformation by T/S treatment.

影した形は正方形をなしているから、縦断面の一边が23 mmの正方形のはずであるが、熱衝撃を受けた試片の輪郭は鼓型に変形する。この縦断面の代表例をPhoto 2に示す。銅を含む場合は銅の少ないC-2試片においてき裂発生がなく、その断面は整った鼓型の輪郭を呈し、さらに銅量が増加した0.5~1.0% CuのC-3およびC-4試片ではき裂発生によりその断面は不規則でいびつである。C-5試片においては鼓型に変形せず試片全体に微細なき裂が多数発生し、その断面はほぼ正方形に近い形状を呈するが、熱衝撃300サイクル以上において試片は破断し崩壊するため原形を留めていない。一方マグネシウム添加は銅の場合とやや傾向を異にし、その断面はいずれのマグネシウム添加の場合もほぼ鼓型を呈する。ただしマグネシウム量が増加し、2.0~5.0% MgのM-4およびM-5試片において熱衝撃400サイクル以上でその断面は一边23 mm以上の大きさに膨張し、その形状も正方形に近い形状となるとともに、中央部の絞り部も少なくなる。

3.4 添加元素の挙動について

銅およびマグネシウムが添加されて熱衝撃を受けると、これら元素が移動することも考えられるため、EPMAで調査した。特にマグネシウムは酸素と親和力が大なるため、大気中にて加熱—冷却を繰り返し与えるような熱衝撃では試片表面は高熱に曝され、表面部は当然酸化する。この時、試片表面に存在するマグネシウムはアルミニウムより優先して酸化され、その部分の金属マグネシウムの濃度は低下し、試片内外部のマグネシウム濃度に差が生じ、濃度こう配が生じるものと考えられる。以上から熱衝撃100サイクル後のM-5試片についてEPMAで MgK_{α} を調査したが、その試片表面部において内部との MgK_{α} の変化は全く認められない。さらに Mg_2Si の金属間化合物を含む試片内部の MgK_{α} についても調査した。この5% Mgを含む試片の鑄放し状態における MgK_{α} はマグネシウムの金属間化合物の所で当然ピークを示しており、 α -Al、初晶および共晶けい素のいずれの部分においてもその K_{α} は一定であり、 α -Al中

には均質に固溶されているようである。一方同じ試片の熱衝撃100サイクル後における MgK_{α} は鑄放しのそれと全く同様の傾向を示したが、 K_{α} それ自身の曲線は若干異なつた。すなわち、鑄放しにおける K_{α} 線は小刻みに曲線を描いているが、熱衝撃100サイクル後におけるそれは滑らかな曲線になる。これは鑄放し状態では凝固途上において、それぞれの結晶が成長する際に、それらにはごくわずかの間隙に他の元素が入り込んで凝固し、これに熱衝撃を与え、急熱—急冷を繰り返すうち、拡散—析出を繰り返し Mg_2Si 結晶中に入り込んでいる他元素を排出したためと考えられる。なお OK_{α} はほとんど変化していないのでマグネシウムと酸素との化合物による MgO 生成は考慮の必要はないように考えられる。

3.5 硬さの変化

銅およびマグネシウムはアルミニウムに対し時効硬化能を有する元素として知られている。本実験における熱衝撃試験は500°C加熱—冷水急冷の繰り返し処理であり、時効硬化処理とは異質の履歴を経る試験であつて、あえていえばむしろ溶体化処理を繰り返し行なうに近似した処理といえよう。しかし熱衝撃により硬さがいかに変化するかを把握して時効硬化的要素の有無を確認することにし、荷重100 gで α -Al相の部分の微小硬さを測定した結果をFig. 2に示す。銅およびマグネシウムのいずれを添加しても鑄放し、すなわち熱衝撃0サイクル時点でその硬さは最も高く、熱衝撃100サイクル後においてその硬さは低下し、その後、熱衝撃サイクルを増加しても多少の変動はあるが、ほぼ一定の硬さを示した。これより熱衝撃を与えると、100サイクル後に硬さは低下し、その後はサイクル数とともにやや変動はあるにしても漸次安定することが判明した。本実験のような急熱—急冷を繰り返す処理では硬さは高くならず、したがって時効硬化現象は認められない。

3.6 試片の直径および高さ変化

さきにPhoto 2で試片の形状変化を巨視的に観察したが、ここでFig. 3は銅、Fig. 4ではマグネシウムの影響をそれぞれ熱衝撃サイクルと膨張比との関係で示した

ものである。ただし3.0% Cu 試片は崩壊したため図示していない。銅添加時の試片外周部高さはすべての銅添加試片において増加し、いずれの熱衝撃サイクル数でも無添加のものとはさほどの差は生じない。C系列の試片中心部高さに関しては0.2~0.5% Cu において0% Cu のものとほとんど差はないが、1.0% Cu になると急激にそれは減少する。端面部直径変化は1.0% Cu を除いてほぼ無添加のものと同様である。中央部直径変化は1.0% Cu のC-4 試片が他の試片の変化と傾向を異にしてい

Fig. 2 T/S cycles and hardness transition.

る。以上4箇所の測定において傾向を異にするのはC-4 試片である。すなわちこの試片においてはこれら各部の変化が少ないこととなり、耐熱衝撃性の見地から良好と考えられる。一方、マグネシウムを添加したM系列の場合は、外周部高さはマグネシウム量が多くなるにしたがつて、やや大きくなるが、M-5 試片において特にこの傾向は著しい。中心部高さではマグネシウム量の増加とともに小さくなり、5.0% Mg の熱衝撃400サイクル以上になると逆に増加する。端面部直径においては、0.5% および1.0% Mg で0% Mg より逆に増加する。中央部直径においてはマグネシウム量とともに大きくなるのは、上記の中心部高さにおける傾向とほぼ同様であるが、5.0% Mg の増加量はかなり大きい値を示す。M 系列において、0.2% Mg は中心部高さおよび中央部直径はほとんど変化がなく、1.0% Cu と同様、耐熱衝撃性は良好とみられるが、しかし以下に示すき裂発生状況からはこれらが良好であるとはいえない。

3.7 初期割れ発生

熱衝撃を受けた試片はき裂が発生する。このき裂は試片の表面より内部に向って発生するもの、あるいは試片中心部に空洞状に発生するものなど千差万別といえるのであつて、さらにその大きさも大小、様々である。一般的に小さなき裂の場合は多数発生し、大きなき裂の発生はその数がごく僅かであるといえる。ここにいう初期割れ発生とは試片表面に肉眼的観察で、最初に毛髪状の微細き裂が認められた熱衝撃サイクル数である。Fig. 5 に示す銅を添加した場合にはその添加量のすべての範囲に

Fig. 3 T/S cycles and major distortion on specimens (Cu addition).

Fig. 4 T/S cycles and major distortion on specimens (Mg addition).

Fig. 5 Hair crack occurred T/S cycles on specimen surface.

において割れが発生し、銅量が増えるにしたがつてその発生時期は短縮される。すなわち0.2% Cu では380サイクル、0.5% Cu で320サイクル、1.0% Cu で190サイクルとその発生時期は短くなり、3.0% Cu においては100サイクル未満の僅かに90サイクル後に発生が認められた。本実験における熱衝撃は急冷の熱衝撃といえる。したがって急冷時における試片表面部の収縮がその試片固有の弾性限を越えた時点より発生する塑性変形能が銅添加により低下し、き裂発生時期がこのような早くなったものと考えられる。ゆえに銅が増加すればこれらの弾性限および塑性変形能が低下し、この量と比例してき裂発生時期は早くなる。マグネシウムの添加も銅とほぼ同様の傾向を示すが、その発生時期は銅よりも全般的に遅く、また0.5% Mg ではこの発生は認めるにはいたらなかった。この現象は銅よりマグネシウムを添加した時の方

が、その弾性限および塑性変形能の低下が少ないとも考えられるが、次記の見かけ比重の低下からみて全体的に銅はこれが少なく、マグネシウムはこれが多いことがわかる。すなわち急冷処理された時に試片表面は収縮するが、この時銅を含む試片の表面にき裂は発生するが、Mg を含むものには発生時期が遅れる。さらに時間が経過して中心部まで冷却されると、今度はこの中心部に引張り応力が加わり、冷却は終了する。しかしこの時に、この中心部にマグネシウムを含む試片はき裂が発生しやすいと考えられる。いずれにしても銅およびマグネシウムをAl-Si 合金に添加するとその初期割れ発生時期は早くなり、耐熱衝撃性は劣化することが知られた。

3.8 見掛け比重変化

熱衝撃を受けると試片内部に空洞状のき裂が発生する。このき裂は試片の変形が大で、これが鼓型に変形した場合にはその中心部にいわゆる空洞が発生し、また試片の変形が少なく、試片全体が膨張するような場合には試片全体に微細なき裂が多数発生し、多孔質のぜい弱な材質に変化する。Fig. 6 にこれら見掛け比重の変化を示す。銅を添加した場合、この比重変化は比較的少ない。すなわち0.2%および0.5% Cu においては0% Cu のものよりその減少量は少なくなり、1.0% Cu になると熱衝撃200までは少ないが、これ以上のサイクルになるとそれは飛躍的に上昇する。また3.0% Cu になると熱衝撃100サイクルでその減少量は大きくなる。ただしこれ以上のサイクルで試片は破断したために測定不能であった。銅を添加すると、この量が0.2%と少ないときには

Fig. 6 T/S cycles and decrease of apparent specific gravity on specimens.

その試片中心部に空洞状のき裂が発生する。またこのき裂が発生する以前に表面部に大きなき裂が発生し、これにより内部応力は除去されるため、内部に空洞を発生させるような応力は減じ、比重はあまり減少しなくなると考えられる。また1.0% Cu になると銅が α -Al中に固溶する量が増加し、塑性変形に対する抵抗性が増加するため熱衝撃200サイクルまではその試片内部にほとんどき裂は発生しない。熱衝撃サイクルを重ねていくうちにその材質自体がぜい弱化し、急冷時の熱応力に耐えられなくなると、急激に試片全体に微細き裂が発生し、熱衝撃200サイクル後でその比重は大きく減少するものと考えられる。また同時にこの熱衝撃200サイクルで試片表面部にも大きなき裂が発生する。3.0% Cu においては α -Al中のCu量が多くなり、さらに初晶けい素粗大化により塑性変形能も小さくなる。またその弾性限も相当低下すると考えられ、少ない熱衝撃サイクルでき裂が発生するにいたる。また発生したき裂の成長も早く、そのために比重減少量も極端に多くなり、まもなく試片は破断するにいたる。マグネシウムを添加したときには銅のそれと比較して全体的に比重の減少量は大きくなる。0.5~2.0% Mgの範囲において、熱衝撃300サイクルまでは比重の減少量は比較的少ないが、これ以後になると急激にその量は大きくなる。マグネシウムの添加により内部に発生するき裂は空洞状のものは少なく、微細なき裂が多数発生し、そのため試片は膨張する。これは銅の場合とやや異にした傾向を示し、マグネシウムは銅よりも α -Al相を硬化する程度が大である。したがって塑性変形能も劣ることになり、熱衝撃による熱応力に耐える強度も低下し、試片内部に少ない熱衝撃サイクルでき裂発生するにいたる。しかし2.0% Mgまでの添加では熱衝撃300サイクルまではかなり熱応力に耐えるようであるが、5.0% Mgになると、その α -Al相の弾性限および塑性変形能を低下させるのみならず、粗大なマグネシウムの金属間化合物も出現するにいたり、さらに初晶けい素も飛躍的

に粗大化し、これが熱衝撃性をさらに劣化させるものと考えられる。

4. 総 括

以上の実験範囲の結果を総括すると以下のようである。

1. マグネシウムの添加は微細き裂が試片全体に発生するために、その変形はさほど大とはならないが、試片は多孔質となり、見掛けの体積は著しく増加する。また1.0~3.0% Cuではマグネシウムと同様の傾向を示すが、0.5% Cu以下では微細き裂の発生は少なく、変形は大となり、また大きなき裂がその表面に発生する。
2. 試片表面に発生するき裂は1.0% Mg以上で認められ、また特に銅はその発生時期が早くなる。
3. 見掛け比重の減少、すなわち内部き裂量は0.5% Cu以下では少ないが、これ以上になると著しく増加し、3.0% Cuでは熱衝撃200サイクル後に試片は破断する。一方マグネシウムは少量でも内部き裂が急激に増大するが、試片は破断するにはいたらない。
4. Al-20% Si合金の初晶けい素を微細化したものに銅およびマグネシウムを添加すると耐熱衝撃性は劣化することが判明した。

(謝辞) 擧筆するに際し終始御懇篤な御指導と御鞭撻を賜った関西大学教授津田昌利先生に深甚なる感謝の意を表します。なお実験に際し御助力頂いた同大学大学院田中武雄君に厚くお礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 津田、大内：軽金属, **25** (1975), 279.
- 2) 大内：軽金属, **32** (1982), 223.
- 3) 大内、田中、津田：軽金属第47回講演概要 (1974), 12.
- 4) 津田、江川：鋳物, **44** (1972), 157.
- 5) 津田、大内：鋳物, **37** (1965), 12.
- 6) M. Decrop: *AFS Cast Metals Research Journal*, (1966), September, 118.