研究論文

Al-Si 系合金のストロンチウムによる改良効果の判定とその効果の持続性について*

河野 紀雄**・佐久間 孝**
渡辺 久藤**・室町 繁雄**

Evaluation of strontium modification of Al-Si alloys and modifying life

Norio KOHNO**, Takashi SAKUMA**
Hisafuji WATANABE** and Shigeo MUROMACHI**

An attempt to evaluate strontium modification effect was made by means of highly accurate thermal analysis for Al-12.6 to 13.3%Si alloys containing Sr up to 0.19% and optical microscopy. The arrest temperature on thermal analysis curves caused by eutectic reaction and the supercooling degree have close correlations with eutectic structures and are applicable as measures for routine evaluation of the modification effect. The difference in shape of thermal analysis curves corresponds to the difference in composition of the alloy in Al-Si-Sr ternary phase diagram. When 5 kg of molten Al-12.6%Si alloy containing Sr is held at 730°C, the modification effect remains for about 12 h.

Keywords: Al-Si-Sr casting alloy, modification of Al-Si alloys, strontium modification, modification effects, modification life.

(Received June 23, 1986)

1. 緒 言

鋳物用 Al-Si 系合金 (Si5~13%) は、流動性は、良好であるが、粗い針状の共晶組織からなり、伸び、衝撃値が低い。しかし、微量のナトリウムを添加することにより共晶組織が微細化され、機械的性質が向上することが発見¹⁾されて以来、自動車、産業機械の部品として広く用いられるようになった。しかし、ナトリウムは、溶湯保持中に消耗し改良効果が無くなるため、他の有効な添加元素の探求がなされてきた。近年、ストロンチウムの添加が微細化効果にすぐれ、かつその効果の持続性があることが注目され、Luis らの報告²⁾によると 8 時間以上改良効果を持続するとしている。

筆者らは、Al-Si-Sr 3 元系の状態図の研究を行い Al-13.1%Si-0.03%Sr に 3 元共晶点が存在することを明らかにするとともに、ストロンチウム添加による改良微細化効果は、3 元共晶組織の現出によるものとした³⁾。

本研究は、精密な熱分析により、ストロンチウム添加による微細化効果の簡易判定基準の確立について状態図

との関連で検討するとともに、本方法を用いて微細化効果の持続性についても調べることにした。

2. 実験方法

99.9%Al, 99.99%Si および Al-12.7%Sr 母合金を用い、Al-12.6%Si 合金と Al-12.6%Si-1.0%Sr 母合金を溶製した。熱分析は、溶湯の冷却の際の時間—温度曲線を求めた。Fig. 1 に実験に用いたシェルモールド製のカップを示す。カップの中央にクロメル—アルメル (0.2 mmφ) 熱電対が組込まれ、この中に溶湯を鑄込むわけである。温度測定は 560~590°C の範囲を記録するように設定し、チャートスピード 3 cm/分とした。精度を期するため定電圧電源を組込み、また、毎回純金属で補正を行うことにより、測定温度は、±0.3°C に押えられた。

熱分析ではまず、Al-12.6%Si 合金を溶解し Al-12.6%Si-1.0%Sr 母合金を添加、730°C で 20 分保持後、カップに鑄込み冷却曲線を求めた。微細化効果の持続性の実験では、溶解量を 5 kg とし、730°C に各種時間保持後、熱分析を行った。

* 1985 年 5 月軽金属学会講演大会に一部発表。

** 千葉工業大学 (習志野市)。Chiba Institute of Technology (Narashino)

Fig. 1 Shell mold cup for thermal analysis.

Fig. 2 Disposition of specimens for Al-Si-Sr alloys. Numbers indicate alloy's numbers in Table 1.

3. 実験結果および考察

3.1 ストロンチウム添加による微細化効果について

先に溶製した40種の合金試料のうちケイ素含有量が12.6, 12.8, 13.1, 13.3%に相当する代表的な20種類の合金の組成点を Fig. 2 の Al-Si-Sr 3 元系状態図上にプロットした。また Table 1 に熱分析曲線から得られた水平線温度と過冷度（水平線分温度と過冷温度との差を過冷度と呼ぶことにする）と組織観察の結果を一括して示す。

3.1.1 Al-12.6%Si-Sr 合金について

Fig. 3 に熱分析曲線を、また Fig. 4 に Al-Si-Sr 3 元系の12.6%Si 断面図を示す。No. 1 合金は、ストロンチウム無添加の 2 元合金であるため Table 1 の水平線分温

Table 1 Results of chemical analysis, thermal analysis and microscopy

Alloy No.	Chemical comp. (wt%) Si Sr	Arrest temp. (°C)	Super-cooling degree (°C)	Structure
1	12.6 —	577.0	9.3	N
2	0.005	576.8	7.8	N + F
3	0.047	574.8	5.7	(Al) + F
4	0.063	575.0	5.5	(Al) + C + F
5	0.080	575.1	4.8	(Al) + C + F
6	0.130	575.7	4.1	(Al) + C + F
7	12.8 0.004	576.4	9.1	(Si) + N + F
8	0.025	575.1	5.5	(Al) + F
9	0.030	574.6	5.1	(Al) + F
10	0.053	575.6	5.1	(Al) + C + F
11	0.130	575.8	4.5	(T) + C + F
12	13.1 0.040	575.2	5.3	F
13	0.098	575.2	3.7	(T) + C + F
14	0.130	575.9	3.1	(T) + C + F
15	0.140	576.1	3.1	(T) + C + F
16	13.3 0.014	575.2	5.6	(Si) + C + F
17	0.051	574.9	4.9	(Si) + F
18	0.096	575.1	4.4	(Si) + C' + F
19	0.156	575.6	3.6	C' + F
20	0.191	575.1	3.9	(T) + C' + F

N: needle shape (Al+Si) binary eutectic structure
F: fine (Al+Si+T) ternary eutectic structure
(Al), (Si), (T): primary crystals of Al, Si and T respectively
C: coarse (Al+T) binary eutectic structure
C': coarse (Si+T) binary eutectic structure

Fig. 3 Thermal analysis curves for Al-12.5%Si alloys. Numbers indicate alloy's numbers in Table 1.

度は、577°Cで、かつ Fig. 5 に示すように粗大な針状の共晶組織を示している。No. 2 合金は、水平線分温度が若干 No. 1 合金より低下しており、かつ過冷度も No. 1

Fig. 4 12.6%Si section of Al-Si-Sr diagram. Numbers indicate alloy's numbers in Table 1.

Fig. 5 Micrograph of Al-12.6%Si alloy.

合金の 9.3°C に対し 7.8°C と小さくなっている。S. Argryroulos ら⁴⁾によると、Al-Si-Mg 合金に約0.002%ストロンチウムを添加すると熱分析曲線上での過冷度は、無添加の場合の 2.5°C より大きく 4.3°C となるとしている。No. 2 合金には、Fig. 6 のように微細共晶組織と針状の粗い共晶組織が存在している。No. 3 合金は、水平線分温度が最も低く、かつ組織も Fig. 7 のように若干の初晶アルミニウムと微細な3元共晶組織である。次に No. 4~No. 6 合金とストロンチウム量が更に多くなると水平線分温度は、次第に上昇し、一方過冷度は、小さくなり No. 6 合金では、 4.1°C となつている。また、これらの合金の組織は、Fig. 8 に示すように若干の初晶アルミニウムと大部分が微細共晶であるが、一部に3元化合物 T 相 (SrAl_2Si_2) が観察される。一方、Fig. 3 の熱分析曲線において、No. 2~No. 6 合金では、水平線分温度に上昇する前に小さな発熱のピークが見られる。

これらの諸現象を断面図より考察して見ることにする。No. 2 合金の針状組織は、Al-Si 2 元系より下る共晶パイプより晶出した2元共晶であり、また、微細組織は、(Al-Si+T) の3元共晶である。No. 3~No. 6 合金の小さな発熱ピークは、Fig. 8 に示した初晶アルミニウムの

Fig. 6 Micrograph of Al-12.6%Si-0.005%Sr alloy.

Fig. 7 Micrograph of Al-12.6%Si-0.05%Sr alloy.

Fig. 8 Micrograph of Al-12.6%Si-0.13%Sr alloy.

晶出潜熱によるものであろう。しかし、このピークは、過冷のため実際の温度よりかなり低い温度に現われている。Fig. 8 に一部存在する T 相は、Al-T 擬2元系より3元共晶面の下る共晶パイプより晶出した (Al+T) 共晶中のものである。なお、この (Al+T) 共晶が存在することは、過剰なストロンチウムによるいわゆるナトリ

ウム添加の場合に見られる over modification ということになる。また、No. 3 合金よりストロンチウム量の増加と共に水平線分温度が上昇するのは、Fig. 4 の如く共晶パイプ ($L+Al+T$) に入る温度が上昇するためである。過冷度は、ストロンチウム量と共に低下しているが、これは、No. 2~No. 6 の合金が、($Al+Si$) または、($Al+T$) の 2 元共晶と 3 元共晶の晶出による発熱が連続的に起るために 2 元系の No. 1 合金の 2 元共晶の晶出のみによる発熱よりも熱量が大きく、過冷の程度が、少なくなるためであると考えられる。

3.1.2 Al-12.8%Si-Sr 合金について

Fig. 9 に熱分析曲線、Fig. 10 に断面図を示す。Table 1 を見るとストロンチウム量 0.03% の No. 9 合金まで水平線分温度は、低下し 574.6°C になった。それから No. 10, 11 合金へと水平線分温度は、若干上昇している。過冷度は、ストロンチウム量の増加につれて小さくなり、No. 11 合金では、4.5°C になっている。No. 7 合金の組織は、Fig. 11 のように初晶ケイ素と大部分が粗大な針状晶で微細共晶は、ほとんど存在しない。即ち改良されていないということである。No. 8, 9 合金は、初晶アルミニウムと微細共晶の組織である。なお No. 9

Fig. 9 Thermal analysis curves for Al-12.8%Si alloys. Numbers indicate alloy's numbers in Table 1.

Fig. 10 12.8%Si section of Al-Si-Sr diagram. Numbers indicate alloy's numbers in Table 1.

Fig. 11 Micrograph of Al-12.8%Si-0.13%Sr alloy.

Fig. 12 Thermal analysis curves for Al-13.1%Si alloys. Numbers indicate alloy's numbers in Table 1.

Fig. 13 13.1%Si section of Al-Si-Sr diagram. Numbers indicate alloy's numbers in Table 1.

合金が最も低い水平線分温度を示しているのは、Fig. 10 で示すように初晶晶出後共晶パイプを通らず直接 3 元共晶面に達したためである。また、No. 11 合金の初晶晶出のピークの温度が他の合金より高いが、これは、Fig. 10 の断面図より化合物 T の初晶面を通っているためである。

3.1.3 Al-13.1%Si-Sr 合金について

Fig. 12 に熱分析曲線、Fig. 13 に断面図を示す。

Fig. 12 よりストロンチウム量の増加と共に水平線分の温度および小さな発熱のピークの温度が次第に上昇していることがわかる。これらのことは、No. 12～No. 15 合金がいずれも T 相の初晶面を通して Al-T 擬 2 元系より下る (L+Al+T) の共晶パイプに入る合金であるためである。これらの合金には、Fig. 14 に示すように黒色棒状の初晶 T, 2 元共晶 (Al+T) および微細な共晶が存在している。なおこの写真中に初晶のように見えるアルミニウム相は、Al-T 擬 2 元共晶中のアルミニウムである*。No. 12 合金は、3 元共晶点に近い組成の合金であるため Fig. 15 のようにほぼ全面微細共晶組織である。過冷度は、ストロンチウム量の増加とともに小さくなり、0.13% Sr で 3.1°C となつている。これは、Al-T 擬 2 元共晶晶出の潜熱が Al-Si 2 元共晶の潜熱よりも大きいためであろう。以上のことから Al-13.1% Si 合金では、No. 13 のストロンチウム含有量 0.098% 以上の合金

Fig. 14 Micrograph of Al-13.1%Si-0.13%Sr alloy.

Fig. 15 Micrograph of Al-13.1%Si-0.04%Sr alloy.

* 3) の報告中に記述してあるが、初晶 T 相が過冷により過剰に晶出したため、2 元共晶 (Al+T) 中の T 相が減少し、結果としてこの共晶中のアルミニウム相が初晶らしく見えるようになったものと考えられる。

では、棒状の初晶 T および (Al+T) 2 元共晶が存在する。つまりストロンチウム添加量が過剰だと考えられ、合金の機械的性質に悪影響をおよぼすことが予想される。No. 13～15 合金の水平線分温度は、Al-Si 2 元共晶温度 577°C より低い、いずれも過冷度が 4°C 以下になっていることが注目される。

3.1.4 Al-13.3%Si-Sr 合金について

Fig. 16 に熱分析曲線を Fig. 17 に断面図を示す。熱分析曲線によると、水平線分温度は、No. 16 合金から No. 17 合金へと下り、それから No. 18, 19 合金と上昇し、No. 20 合金で再び低下している。これらは、Fig. 17 の (L+Al+Si), (L+Si+T) の各共晶パイプに入る温度に相当する。また、すべての合金に小さな発熱ピークが存在する。No. 16～18 合金は Fig. 18 に示すように初晶ケイ素、また、No. 20 合金には、初晶 T が存在することより、この発熱ピークは、これらの初晶の晶出によるものである。No. 17 合金は、若干の初晶ケイ素晶出後共晶パイプに入らず 3 元共晶面に到達しているので前述の Fig. 18 のごとく少量のケイ素と微細 3 元共晶の改良組織になっており、水平線分温度は、574.9°C と低く、また過冷度も 4.9°C である。一方、ストロンチウム

Fig. 16 Thermal analysis curves for Al-13.3%Si alloys. Numbers indicate alloy's numbers in Table 1.

Fig. 17 13.3% section of Al-Si-Sr diagram. Numbers indicate alloy's numbers in Table 1.

Fig. 18 Micrograph of Al-13.3%Si-0.05%Sr alloy.

量が多い No. 19 合金は、(Si+T) の 2 元共晶が出現し機械的性質に悪影響を及ぼすことになり、これも Over modification ということになるが、この合金の水平線分温度は、575.6°C と No. 17 合金より高く、過冷度は、逆に 3.6°C と小さくなっている。

3.2 ストロンチウム添加による微細化効果の判定について

3.1において Al-Si 合金にストロンチウムを添加した場合、その微細化効果が熱分析により判定できるか否かを検討し、それらの結果について Table 1 にまとめると共に状態図との関連で考察記述した。本実験で用いたシェルカップに 730°C より注湯した場合、ストロンチウムが適量で大部分が 3 元共晶の微細化組織になった合金铸塊の熱分析曲線では、水平線分温度が Al-Si 2 元系合金の 577.0°C より 2°C 程低く、また、過冷度は、5~6°C の間であることがわかった。ストロンチウム量が適量より多くなると初晶または 2 元共晶として T 相が晶出し、いわゆる Over modification になり機械的性質、とくに伸び衝撃値が低下するものと思われるが、このような合金の水平線分温度は、575°C より若干上昇するとともに過冷度は、4°C 台以下となることがわかった。このことより、これら水平線分温度ならびに過冷度を測定することにより、ストロンチウムの微細化効果の判定が可能であると思われる。また、ストロンチウムの最適量は、Al-Si-Sr 3 元系状態図より勘案すると Al-Si 2 元系より 3 元共晶面に下る共晶パイプが 3 元共晶面と交わった線上の組成ということになる。従つて合金のケイ素量によつて最適量は、異なるものである。

3.3 ストロンチウム添加による微細化効果の持続性について

Al-12.6%Si 2 元共晶合金に Al-12.7%Sr 母合金を用いてストロンチウムを添加した後、730°C に保持し、各保持時間ごとに溶湯を汲み出し、熱分析、組織観察および

化学分析を行い、溶湯保持時間による微細化効果の持続性を調べた。なお、合わせて 3.2 の判定についての再確認を行った。ストロンチウムは、歩留りなどを考慮して 0.06% を配合、添加した。溶湯量は、約 5 kg とした。保持時間は、母合金を添加、攪拌後直ちに Fig. 1 に示したシェルモールド製のカップに注湯し、これを 0 h とし、以後、0.5, 1, 4, 12, 24 h 保持後所定量を注湯して熱分析を行った。

得られた熱分析曲線を Fig. 19 に示し、また Table 2 に熱分析から得られた水平線分温度と過冷度をまとめて示す。No. 1 試料は、水平線分温度が 577°C で Al-Si 2 元合金の共晶温度と同じであった。これは、ストロンチウム母合金添加直後であるので、ストロンチウムがほとんど溶解しないためであろうと考えられる。0.5~12 h 保持した試料の水平線分温度は、575°C から 575.7°C の間で No. 1 試料に比べて約 2°C 低くなっている。また、No. 2, 3 試料は、いずれも 0.05% ストロンチウムで大差はないが、これはストロンチウム母合金の溶解と拡散によるストロンチウムの増加と酸化による消耗が見合ったためであろう。溶湯を 24.4 h 保持した時の水平線分温度は、576.4°C で、添加直後の No. 1 試料の 577°C に近い。ま

Fig. 19 Thermal analysis curves of Al-12.6%Si-0.06%Sr alloy melted and subsequently held at 730°C for various times. Numbers indicate alloy's number in Table 2.

Table 2 Results of thermal analysis and chemical analysis of Al-12.6%Si-0.06%Sr alloy melted and subsequently held at 730°C for various times

Specimen No.	Keeping time (h)	Arrest temp. (°C)	Super-cooling degree (°C)	Sr (wt%)
1	0	577.0	9.9	0.004
2	0.5	575.0	5.1	0.054
3	2.0	575.0	5.1	0.055
4	4.6	575.2	5.3	0.041
5	12.0	575.7	6.7	0.018
6	24.4	576.4	7.5	0.005

た、保持時間4.6 h以降ストロンチウム含有量は、次第に減少し、24.4 h保持した時のストロンチウム含有量は、0.005%まで低下している。No. 1 試料は、添加直後のためAl-Si 2元共晶合金と同じ針状の共晶であり、0.5 h保持すると微細化効果が顕著に現われている。溶湯保持時間12 hまでの試料は、No. 2 試料と同様に共晶組織が微細化されていた。しかし、保持時間24.4 hになると試料の組織は、ストロンチウムの消耗により微細化効果が消滅し、再び粗い針状組織に戻っていた。また、過冷度を見ると共晶組織が微細化されているNo. 2~5 試料の過冷度は、5.1~6.7°Cの間で、針状組織のNo. 1 試料やNo. 6 試料の9.9°C、7.5°Cより低い。また、No. 2~5 試料の水平線分温度は、3元共晶温度である575°C付近であつた。

以上のことから、ストロンチウム0.06%添加の条件下では、溶湯保持時間が12 hまでは、十分ストロンチウムによる微細化効果が持続することが判つた。

4. 総 括

得られた結果をまとめると下記ようになる。

1) 熱分析曲線の水平線分温度と過冷度から、共晶微細化効果の判定が十分可能であることが判つた。

2) 熱分析曲線上的変化は、Al-Si-Sr 3元系状態図により説明できる。即ち、Al-Si 2元系合金にストロンチウムを添加すると熱分析曲線上的水平線分温度が変化する。これは、Al-Si、Al-TおよびSi-Tの2元または、擬2元系より3元共晶面に下る共晶パイプに入る温度が変化するためである。

3) ストロンチウムの添加により、過冷度も変化する。過冷度は、Al-Si 2元合金が最も大きく、ストロン

チウム量の増加とともに減少する。

4) 熱分析曲線上的水平線分温度がAl-Si-Sr 3元系の共晶温度575°Cに近いほど共晶微細化効果が大である。また、この様な合金の過冷度は、Al-Si 2元系合金のそれより3~4°C少ない。

5) ストロンチウム量が多くなると水平線分温度は、再び上昇に移る。一方、過冷度は、更に小さくなる。このような場合、共晶組織は小さくなるが、2元共晶(Al+T)または、初晶Tが出現し、いわゆる over modification となる。

6) ストロンチウムの最適量は、Al-Si 2元系より3元共晶面に下る共晶パイプが3元共晶面と交わつた線上の組成で、従つて合金のケイ素含有量により異なるものである。

7) ストロンチウム添加による微細化効果の持続性については、溶湯量5 kgでストロンチウム添加量0.06%の場合、12 h以上保持しても効果があつた。

終りに本研究の遂行に当り、実験に熱心に協力された上海市機械工藝製造研究所の潘増源氏と地金の御援助ならびに合金試料の化学分析などに終始御協力をいただきました日本重化学工業(株)奥 孝一氏をはじめ前田軽金属工業(株)の関係各位に深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) A. Pacz: U.S. Patent No. 1387900.
- 2) L. Luis and S. Ferreira: In: *Interant. Giessereikongress.* Bukarest 1976.
- 3) 佐藤, 河野, 佐藤, 渡辺: 軽金属, **35** (1985), 74.
- 4) S. Argyropoulos, B. Closset, J. E. Gruzleski and H. Oger: *AFS Transactions*, **91** (1983), 351.