

## P 添加過共晶 Al-Si 合金の初晶 Si 微細化の限界温度\*

甲藤 晴康\*\*・橋本 暁生\*\*・北岡 山治\*\*\*  
鞘師 守\*\*\*\*・塩田 正彦\*\*\*\*

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 52, No. 2 (2002), pp. 18-23

## Critical temperature for grain refining of primary Si in hyper-eutectic Al-Si alloy with phosphorus addition\*

Haruyasu KATTOH\*\*, Akio HASHIMOTO\*\*, Sanji KITAOKA\*\*\*  
Mamoru SAYASHI\*\*\*\* and Masahiko SHIODA\*\*\*\*

The relation between the casting temperature and the size of primary silicon particles of hyper-eutectic Al-Si alloys was studied to understand the behavior of phosphorus in the melt. when phosphorus is added, primary silicon particles are refined as long as the casting temperature exceeds the temperature “ $T$ ”, defined as “the critical temperature for grain refinement”  $T$  is expressed as  $T(\text{K}) = 23 \times \text{Si}(\text{mass}\%) + 630$ . However, they are coarsened as the casting temperature decreases in the temperature ranges between  $T$  and liquidus. when phosphorus is added, the grains are not refined and are not affected by the casting temperature. Temperature  $T$  is considered as the temperature at which AlP compounds begin to grow and agglomerate, and it is a useful index for determinin the casting temperature.

(Received May 15, 2001)

**Keywords:** Al-Si alloy, primary Si, refinement, phosphorus, casting

## 1. 緒 言

過共晶 Al-Si 合金は耐摩耗性が良好であること、熱膨張係数が小さいこと、ヤング率が高いこと等の特長があり、自動車部品等の耐摩耗性を要求される摺動部品に使用されている。

この過共晶 Al-Si 合金における初晶 Si の微細化には、P 添加が有効であることが知られている。この初晶 Si の微細化機構として、P が溶湯中で Al と反応して AIP 化合物を生成し、それは Si と結晶構造が同じで格子定数が近いこと、初晶 Si 晶出の際に晶出核として作用していると提案された異種核説が一般的である<sup>1)~10)</sup>。

また初晶 Si の微細化効果は casting 温度に影響される。 casting 温度が低い場合には初晶 Si は粗大化し、このため過共晶 Al-Si 合金は液相線よりかなり高い温度で casting する必要がある<sup>5),7),9)~11)</sup>。この理由として、初晶 Si が晶出する際の核となる AIP の大きさおよび数に変化していると推察した報告例<sup>3),5),10)</sup>はあるものの、この現象および核となる AIP の挙動を明確にした報告例はほとんどなく、いまだに不明な点が多い。

そこで本研究は、過共晶 Al-Si 合金に P を添加した場合の初晶 Si 微細化に及ぼす casting 温度の影響を調査し、AIP との関係について検討した結果を報告する。

## 2. 実験方法

実験に使用した供試材の発光分光分析法による成分分析結果を **Table 1** に示す。合金 No. 1 は Al-Si-Cu-Mg 系実用合金であり、実験には P があらかじめ添加されているインゴットを使用した。合金 No. 2~7 は Al-Si 系二元合金であり、99.9 mass% Al および Al-25 mass% Si 母合金インゴットを使用し、各 Si 量に配合した。合金 No. 2~6 への P 添加方法はロッドタイプの Al-19 mass% Cu-1.4 mass% P 母合金を直接溶湯に挿入する方法を用い、P 含有量を 0.01 mass% 目標とした。権田ら<sup>12)</sup>が報告しているように初晶 Si 粒径と P および Ca 量との関係があることから Ca 含有量を測定したが、合

**Table 1** Chemical composition of alloy samples (mass%)

Alloy No.	Si	Fe	Cu	Mg	Zn	P
1	15.4	0.85	3.38	0.77	0.80	0.0068
2	13.7	0.10	0.15	<0.01	<0.01	0.0075
3	14.8	0.12	0.16	<0.01	<0.01	0.0080
4	16.3	0.13	0.35	<0.01	<0.01	0.0092
5	16.6	0.13	0.15	<0.01	<0.01	0.0076
6	17.7	0.14	0.15	<0.01	<0.01	0.0079
7	15.2	0.13	<0.01	<0.01	<0.01	0.0014

\* 軽金属学会第94回春期大会 (平成10年5月) にて一部発表。

\*\* 日本軽金属(株)グループ技術センター (〒421-3291 静岡県庵原郡蒲原町蒲原 1-34-1)。Nippon Light Metal Co., Ltd. (1-34-1 Kanbaracho, Ihara-gun, Shizuoka 421-3291)。

\*\*\* 日本軽金属(株)メタル合金事業部 (東京都)。Nippon Light Metal Co., Ltd. (Shinagawa-ku, Tokyo)。

\*\*\*\* 日産自動車(株)材料研究所 (横須賀市)。Nissan Motor Co., Ltd. (Yokosuka-shi, Kanagawa)。

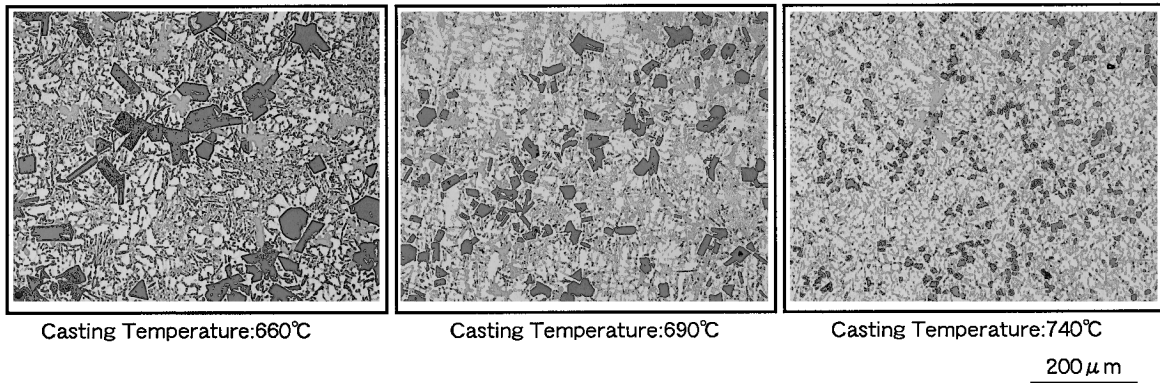


Fig. 1 Optical micrographs of No. 1 Alloy (Al-15.4%Si-3.38%Cu-0.0068%P).

金 No. 1~7 のすべてが0.0005 mass%以下であり、今回のP含有量から判断すると、初晶Siの微細化状態にCaは影響を与えないものと思われる。

溶解温度は各合金とも800°Cで、合金No. 2~6は溶解後800°CにてP添加材を加えた。これらの溶湯は、温度を800°Cから徐々に40 minで660°C前後まで低下させながら、所定温度にてφ18×75 mmの金型（金型温度：150°C）に鋳造を行った。なお合金No. 1については、660°Cまで低下させた溶湯を約43 minで800°Cまで再度加熱し、加熱途中の所定温度にて同様の鋳造を行った。

各鋳造温度で鋳造した丸棒試験片の底部側から20 mmの水平断面でのr/2位置において、ミクロ組織観察を行った。また初晶Si粒子に関しては、画像解析装置を使用して、等価円相当直径の平均値（以後平均粒径と略す）および粒子数を測定し、組織の定量化を行った。なお初晶Siの平均粒径および粒子数を合せた組織の状態を、以後粒子状態と略す。

またEPMAによりAl, SiおよびPの面分析を行い、初晶Si粒子の大きさとAIPの関係についても調査を行った。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 Al-Si-Cu-Mg 実用合金の初晶Siに及ぼす鋳造温度の影響

合金No. 1 (Al-15.4 mass%Siの液相線温度：約621°C)の鋳造温度740°C（液相線からの過熱度、以後過熱度と略す：+119°C）、690°C（過熱度：+69°C）および660°C（過熱度：+39°C）の場合の丸棒試験片のミクロ組織をFig. 1に示す。

鋳造温度が740°Cと液相線からの過熱度が大きい場合には、初晶Siがほぼ均一に分散している。これに対し、鋳造温度が690,660°Cと液相線からの過熱度が小さくなると、次第に初晶Siは粗大化する傾向が認められ、初晶Siの粒子状態は冷却速度だけでなく<sup>3),11)</sup>、鋳造温度に対しても著しく影響を受けることがわかる。

初晶Si粒子に及ぼす鋳造温度の影響を明確にするため、画像解析装置により粒子状態を定量化した結果をFig. 2に示す。Fig. 2より初晶Siの粒子状態が鋳造温度の影響を受けない微細かつ安定した温度領域と、その粒子状態が著しく鋳造温度の影響を受ける二つの温度領域が存在することがわかる。また鋳造温度を800°C（過熱度：+179°C）から660°C（過熱度：+39°C）まで下降させた場合、および再度660°Cから800°Cまで上昇させた場合のいずれの条件においても、初晶Siの平均粒径、Si数等はほとんど同じ挙動を示す。この

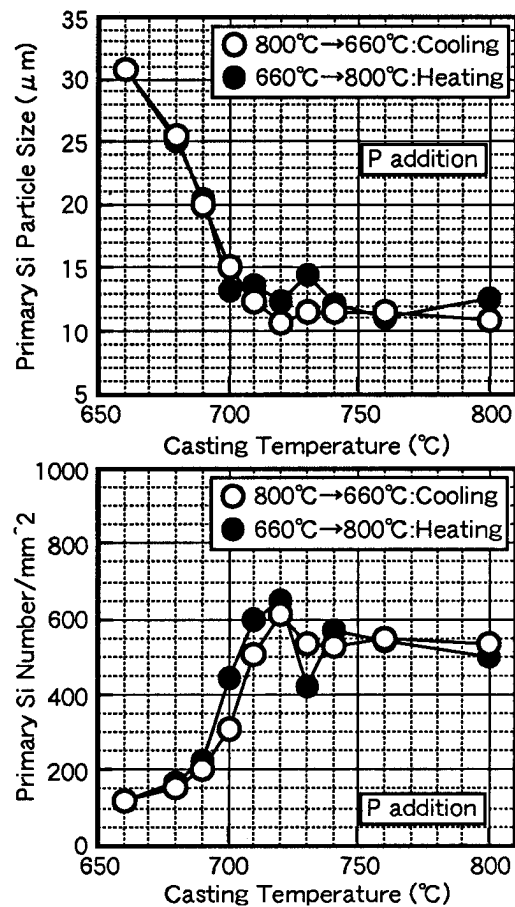


Fig. 2 Influence of the casting temperature on the primary silicon particle size and number (No. 1 Alloy: Al-15.4%Si-3.38%Cu-0.0068%P).

ことは、一度鋳造温度が低下し、初晶Siが粗大化した場合でも、再度高温にすることにより、初晶Siは微細化され、元の状態に戻ると言える。合金No. 1 (Al-15.4 mass%Si)の場合、この境界温度は700~710°C（過熱度=79~89°C）であり、この温度以下で保持後そのまま冷却（鋳造）した場合には急激に初晶Siの平均粒径が大きくなると同時にSi粒子数も少なくなる。この結果は、これまで「冷却速度が初晶Siの粒径に対し影響を及ぼし、このため液相線からの過熱度が低いほど冷却速度が速くなり、粒径が小さくなる」と考えられてきたことから、説明ができない。しかし、田上ら<sup>5)</sup>、椋山ら<sup>8)</sup>、茂木ら<sup>10)</sup>、安達<sup>11)</sup>の研究結果と今回の結果は同様であり、過去の経験からもこの現象は間違いではないものと思わ

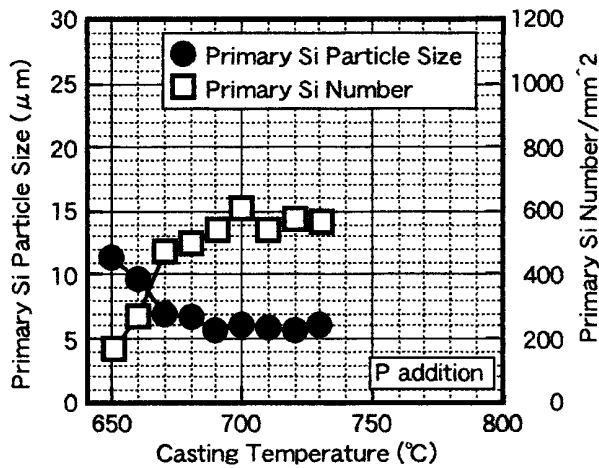


Fig. 3 Influence of the casting temperature on the primary silicon particle size and number (No. 2 Alloy: Al-13.7%Si-0.0075%P).

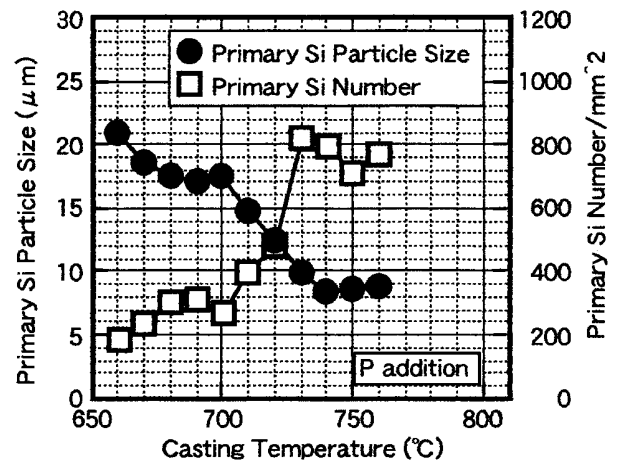


Fig. 6 Influence of the casting temperature on the primary silicon particle size and number (No. 5 Alloy: Al-16.6%Si-0.0076%P).

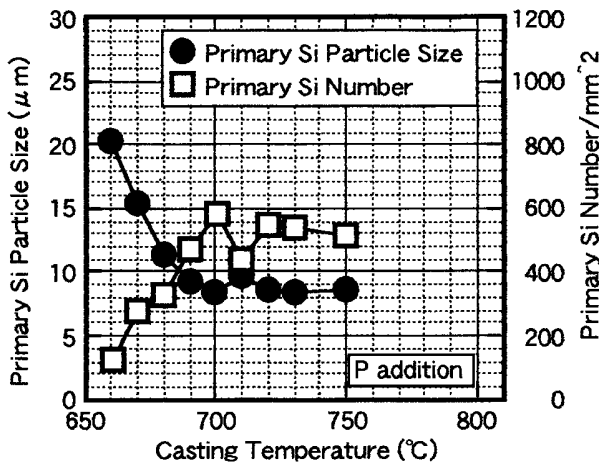


Fig. 4 Influence of the casting temperature on the primary silicon particle size and number (No. 3 Alloy: Al-14.8%Si-0.008%P).

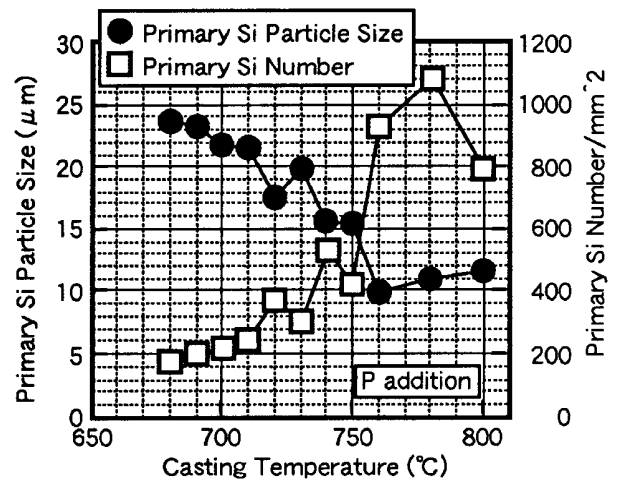


Fig. 7 Influence of the casting temperature on the primary silicon particle size and number (No. 6 Alloy: Al-17.7%Si-0.0079%P).

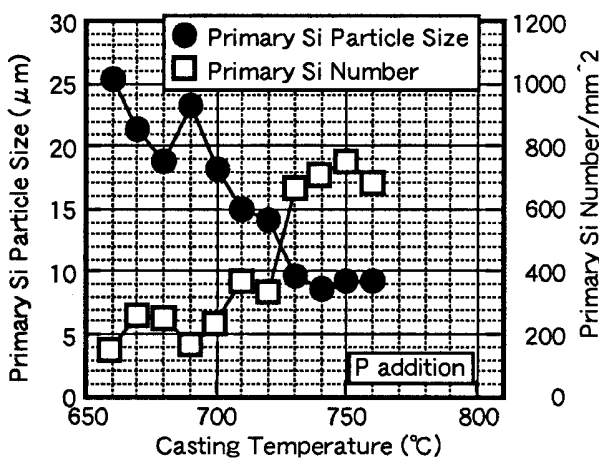


Fig. 5 Influence of the casting temperature on the primary silicon particle size and number (No. 4 Alloy: Al-16.3%Si-0.0092%P).

れる。

合金 No. 1 の場合、700~710°C という特定 casting 温度で凝固後の初晶 Si の粒子状態が大きく変化する。ここで便宜的に、この 700~710°C を「微細化効果低下開始温度」と、この

温度以上の高温側の初晶 Si が微細で安定している領域を「微細化効果安定領域」と、また低温側の初晶 Si が急激に粗大化する領域を「微細化効果低下領域」または「粗大化傾向発生領域」と仮称する。

### 3.2 過共晶 Al-Si 系二元合金の初晶 Si に及ぼす casting 温度の影響

過共晶 Al-Si 合金に P を添加した場合 (合金 No. 2~6, Si 量: 13.7~17.7mass%) および P 無添加の場合 (合金 No. 7, Si 量: 15.2 mass%) の初晶 Si の粒子状態に及ぼす casting 温度の影響を調査した結果を Fig. 3~Fig. 8 に示す。P を添加した合金は、いずれの場合も初晶 Si の粒子状態に対し casting 温度の影響を受けない微細化効果安定領域と、その影響を大きく受ける微細化効果低下領域が存在し、合金 No. 1 の実用合金の場合と同様に Al-Si 系二元合金の場合にも微細化効果低下開始温度の存在が認められた。

これに対し、P 無添加 (初晶 Si の微細化効果が認められない少ない P 量の場合、P: 0.0014 mass%) の合金 No. 7 は、初晶 Si の粒子状態が casting 温度の影響をまったく受けて、ほぼ一定である。つまり、微細化効果低下開始温度の存

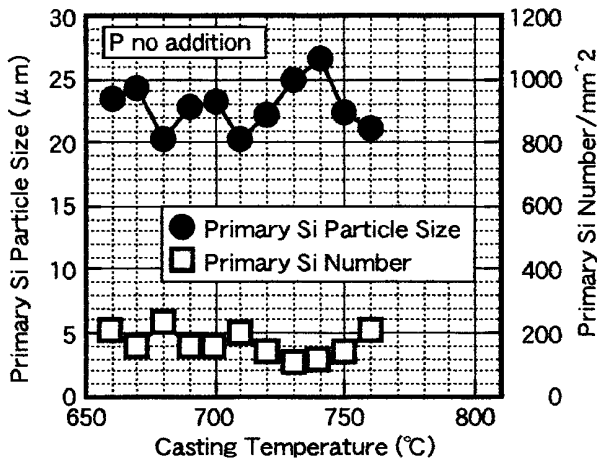


Fig. 8 Influence of the casting temperature on the primary silicon particle size and number (No. 7 Alloy: Al-15.2%Si-0.0014%P).

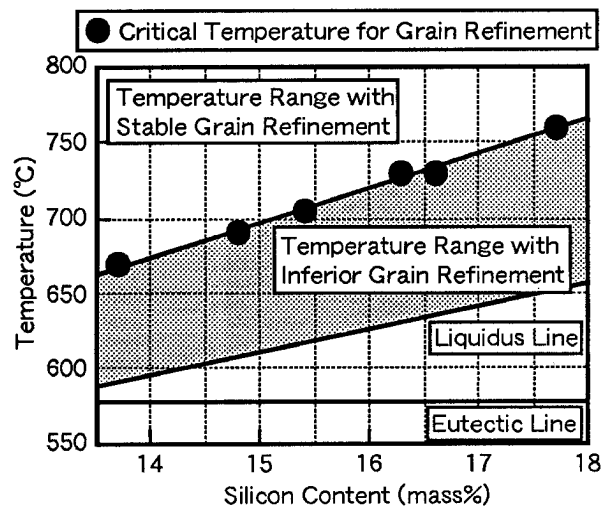


Fig. 9 Relationship between silicon content and critical temperature for grain refinement.

在はPを添加した場合に特有の現象であることがわかる。またP無添加の場合の初晶Siの粒子状態は、Pを添加した場合の微細化効果低下開始温度以下の粒子状態に近く、粒径は粗くかつSi数は少ない。

3.3 Si量と微細化効果低下開始温度の関係

Pを添加した過共晶Al-Si合金の場合において、初晶Siの粒子状態に非常に大きな影響を及ぼす微細化効果低下開始温度が存在することが判明した。この結果を整理するため実用合金の合金No. 1とAl-Si系二元合金の合金No. 2~6の各微細化効果低下開始温度とSi量(13.7~17.7 mass%)で整理した結果をFig. 9に示す。Si量と微細化効果低下開始温度は、Si量が多くなるとともに高くなる傾向が認められ、今回のSi量の範囲ではほぼ直線で表される。この線は次式で表され、この線を微細化効果低下開始温度線と仮称した。

$$\begin{aligned} &\text{微細化効果低下開始温度線 (°C)} \\ &= 23 \times \text{Si mass\%} + 357^\circ\text{C} \end{aligned}$$

この初晶Siの微細化効果低下開始温度線はAl-Si二元合金状態図<sup>13)</sup>の液相線よりも高温側に存在し、この線以下から液相線までの間の温度領域は微細化効果低下領域と考えられる。Pを添加した場合においても、この温度領域で保持・铸造するとP添加による初晶Siの微細化効果は低下する。

また、この線の傾きはSi量1 mass%に対し23°C上昇し、Al-Siの二元合金平衡状態図の液相線の傾き約15°Cに比べ大きく、今までのように铸造温度を液相線からの過熱度を+α°Cと一定にした場合には、Pを添加した合金のSi濃度によっては初晶Siは微細化されない場合もある。したがって、本研究で示した微細化効果低下開始温度線は過共晶Al-Si合金の铸造温度を決めるための重要な指標になるものと考えられる。

3.4 EPMAによる初晶Siの分析

過共晶Al-Si合金の液相線より高温側に微細化効果低下開始温度線が存在するという事は、Siが完全に溶解している液相状態において、初晶Siの核となると言われているAIPの状態に何らかの変化が起きているものと考え、EPMAによる初晶Siの分析を行った。分析用試料はFig. 1のマイクロ組織観察を行った合金No. 1(微細化効果低下開始温度:

700~710°C)の微細化効果低下開始温度以上および以下の铸造温度、すなわち740°C(平均粒径:約10 μm)、690°C(平均粒径:約20 μm)および660°C(平均粒径:約30 μm)である。これらについて、Al, SiおよびPのカラーマップによる面分析を行った。Fig. 10は铸造温度660°Cの試料についての結果である。図中の白い部分はそれぞれの元素濃度が最も高く、赤、黄、緑、青と低くなりそして濃紺が最も低く、ほとんど存在しないといえる。Fig. 11はSiとPの分析結果を重ね、铸造温度と初晶Si中のPの状態をみたものである。Fig. 10, Fig. 11より、これまでの多くの研究報告と同様に、初晶Si中にAIPの存在が確認された。また铸造温度を微細化効果低下開始温度以上(740°C)とし、初晶Siの平均粒径が約10 μmと微細な場合には、いたるところの初晶Si中に微細なAIPが認められる。これに対し、微細化効果低下開始温度以下(660, 690°C)の、初晶Siの平均粒径が約20 μm以上と粗大化した铸造温度の場合には、初晶Si中のAIPも大きくなり核としての存在がより明確に認められる。つまり初晶Siの粒子状態と同様に、AIPの状態も铸造温度の影響を受け、宮手<sup>3)</sup>、田上ら<sup>5)</sup>、茂木ら<sup>10)</sup>の铸造温度の低下に伴い初晶Siの晶出核となるAIPが粗大化すると推測した結果を証明する結果とも言える。

3.5 微細化効果低下開始温度線

ここまでの結果より、微細化効果低下開始温度線の存在は過共晶Al-Si合金にPを添加した場合に特有の現象であること、この温度線以下の温度領域では初晶Siの晶出核となるAIPが大きくなることが判明した。またAl-Si-Pの三元平衡状態図<sup>14)</sup>の液相面温度は今回の実験における铸造温度より高く、今回の铸造温度条件では溶湯は完全液相状態にはなく、すでにAIP相が晶出している温度となっている。このことから、「微細化効果低下開始温度線はAIPの核生成する温度ではなく、AIPの成長・凝集開始温度線」であると考えられると、これまでの多くの研究者の結果および今回の現象が非常にうまく説明可能となる。つまり、この温度線以上では、初晶Siの晶出核となる微細なAIPが多数均一分散した状態のため、核となるAIPの数が多く、初晶Siは安定して微細な状態となる。これに対し、この温度線以下では、AIPが成

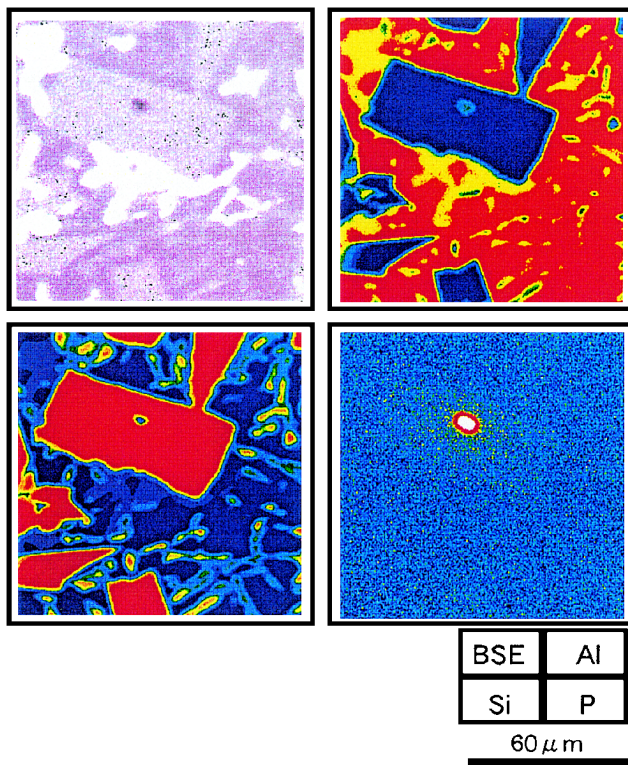


Fig. 10 EPMA analysis of AlP existing in primary Si crystals of Al-15.4%Si-3.38%Cu-0.0068%P alloy (Casting temperature: 660°C).

長・凝集し AlP の核数が減少する現象が著しくなるため、初晶 Si 数は少なくなりかつ初晶 Si は粗大化するものと考えられる。

#### 4. 結 言

筆者らは Al-Si の液相線より上に、初晶 Si 晶出時の核となる AlP が生成または成長・凝集する温度領域が存在し、この温度領域以下では AlP の核としての状態が変化するため凝固後の初晶 Si の大きさが変化するとの仮説を立てた。そこで、この仮説を証明するため、過共晶 Al-Si 合金に P を添加した場合の初晶 Si の微細化に及ぼす casting 温度の影響を調査し、初晶 Si の晶出核となる AlP との関係について検討した結果、以下のことがわかった。

(1) 過共晶 Al-Si 合金に P を添加した場合には、Al-Si 液相線より上に初晶 Si の粒子状態に非常に大きな影響を及ぼす特定の温度領域が存在する。その温度（微細化効果低下開始温度）より高い温度に溶湯を保持後冷却（铸造）した場合のみ初晶 Si は有効に微細化され、この温度より低い温度に保持後冷却（铸造）した場合には粗大化する傾向が認められる。

(2) P 無添加の場合には、铸造温度を変化させても凝固後の初晶 Si はほぼ一定の粗大な状態であり、微細化効果低下開始温度は認められない。

(3) Si 量と微細化効果低下開始温度は非常によい相関が認められ、Si 量が多くなるほど、微細化効果低下開始温度も高くなる。便宜的に Al-Si 状態図上に引くことのできるこの線を、微細化効果低下開始温度線と仮称した。

(4) 微細化効果低下開始温度線の傾きは、Al-Si 二元状態

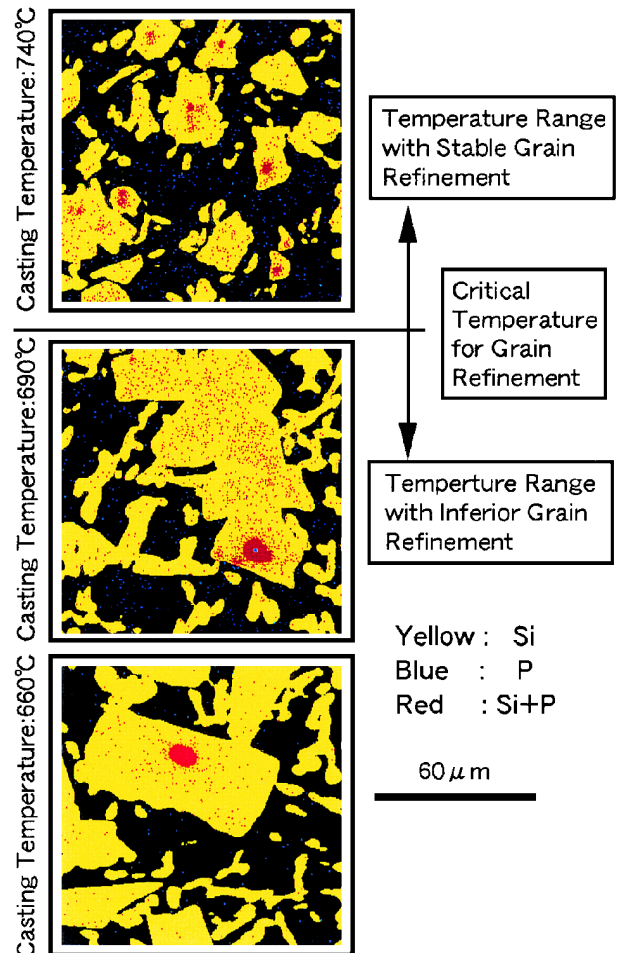


Fig. 11 Influence of the casting temperature on the primary Si particle size and AlP distribution of Al-15.4%Si-3.38%Cu-0.0068% alloy.

図の液相線の傾きより大きい。そのためこれまでのような液相線からの過熱度が一定の casting 条件では、P を添加した場合においても合金の Si 濃度によっては初晶 Si は微細化されない場合もある。この線は過共晶 Al-Si 合金に P を添加した場合の、初晶 Si 微細化のための casting 温度設定の指標になるものと考えられる。

(5) 過共晶 Al-Si 合金の Si 量が 13.7~17.7 mass% での好ましい保持・铸造温度は、 $23 \times \text{Si mass\%} + 357^\circ\text{C}$  以上である。

(6) 初晶 Si の粒子状態と同様に初晶 Si 晶出時の核となると言われている AlP の状態も casting 温度に影響を受ける。初晶 Si が大きな場合には、核としての AlP の存在がより大きくかつ明確になる傾向が認められる。

(7) 微細化効果低下開始温度線は、過共晶 Al-Si 合金に P を添加した場合に特有の現象であること、この温度線上下の温度領域で初晶 Si の晶出核となる AlP の大きさが異なること等から、微細化効果低下開始温度線を AlP の成長・凝集開始温度線と考えると、これらの結果が非常にうまく説明可能となる。

最後に、本研究を遂行するに当たり有益なご助言を頂きました千葉工業大学 茂木徹一教授に厚く御礼申し上げます。

#### 参 考 文 献

- 1) A. Cibura: J. Inst. Metals, 76 (1949), 321.

- 2) 久恒中陽, 西田 司: 軽金属, 15, No. 3 (1965), 25.
- 3) 宮手敏男: 軽金属, 22 (1972), 695.
- 4) 津田昌利, 江川勝一: 鋳物, 45 (1973), 573.
- 5) 田上道弘, 芦田 陽: 軽金属, 26 (1976), 273.
- 6) 小綿利憲, 中村 満, 堀江 皓, 平塚貞人: 軽金属学会第90回春期大会講演概要, (1996), 161.
- 7) 茂木徹一, 北岡山治: 軽金属学会第95回秋期大会講演概要, (1998), 67.
- 8) 小澤和也, 茂木徹一: 軽金属学会第96回春期大会講演概要, (1999), 21.
- 9) 梶山正孝, 佐藤純一: 鋳物, 37 (1965), 967.
- 10) 茂木徹一, 北岡山治, 甲藤晴康, 朝来野修一: 日本鋳造工学会第136回春期全国講演大会概要集, (2000), 53.
- 11) 安達 充: 軽金属, 34 (1984), 430.
- 12) 権田峰夫, 溝内政文, 安達 充: 軽金属, 32 (1982), 20.
- 13) Binary Alloy Phase Diagrams, Vol. 1 ed. By T. B. Massalski, A.S.M., (1990), 211.
- 14) Ternary Alloys, 8 ed. By G. Petzow, G. Effenberg, VCH Publishers, (1993), 105.