高ケイ素アルミニウム合金 (20%) の 弗素樹脂処理についての研究* (第1報)

橋浦 広吉** 渡部 充***

Study on the modification of aluminium-silicon alloy (20%Si)
by polytetrafluoroethylene* (1st Report)

(UDC 669.715.782:669.17)

HASHIURA Kokichi** WATANABE Mitsuru***

The study was made mainly on the changes of grain size of primary silicon and eutectic structure, and those of specific gravity in aluminium-silicon alloy (20%Si) treated by polytetrafluoroethylene. The results obtained are summed up as follows:

(1) The grains of primary silicon in the alloy are remarkably refined by adding polytetrafluoroethylene, or polytetrafluoroethylene together with negligibly small amount of phosphorus to the alloy.

(2) The most effective temperature when polytetrafluoroethylene is added, is 800°C.

(3) The most effective amount of polytetrafluoroethylene is 0.025%, where maximum size of primary silicon grain gets 0.02mm. But when more polytetrafluoroethylene is added, the effect of modification is reduced, because of unsatisfactory decomposition of polytetrafluoroethylene, and consequently the specific gravity of alloys is lowered.

(Received Feb. 18)

1. 緒 言

最近、耐熱合金、特にピストンに高ケイ素アルミニウム合金が使用されるようになり、かなりよい結果が得られているようである。この種の合金においてはケイ素の晶出状態が問題になり、これは機械加工および機械的強度の点で極めて重要なことで、一応形状はともかくケイ素粒度を微細化する必要がある。従つてなんらかの処理がなされなければならない。

共晶系合金の微細化は溶湯に微量のナトリウムを添加することにより達成されているが、過共晶合金に対してはナトリウムの添加は初晶ケイ素の微細化には役に立たず、却つてこれを大きくする結果となる。現在では過共晶合金の微細化はリンを添加することによりほぼ達成されている¹⁾。その他、硫化亜鉛、硫化鉄、コバルト、バナジウムなどいろいろの添加実験が行われ、それぞれ一応効果があることが示されている。またアルミニウム合金の塩素ガスによる処理は古くから行われており、その目的とするところは合金の脱ガスであつたのであるが、

W. Thury, H. Kessler²⁾らの研究によるとリン処理後、塩素ガスで処理すると初晶ケイ素の微細化がさらに助長されることが知られてる。このように塩素ガスが微細化となんらかの関係があるものと考えられる。そこで著者らは、最近鉄鋼および種々の金属や合金の脱水素剤として使用され始めている四弗素エチレン樹脂が、高ケイ素アルミニウム合金の改良処理に役立たないものかと考え、その添加量および添加温度をいろいろ変え、またリンを極微量添加し、初晶ケイ素および共晶組織の変化を顕微鏡で調べて見た。これに附随して比重の変化も二、三測定した。以下にその結果を報告する。

2. 試料および実験方法

2.1 試料の作製

本実験に使用したアルミニウムは99.8%、ケイ素はAl-Si (50%)で、全溶解量を200gとし黒鉛ルツボにて溶解した。また試料の鑄造には砂型を使用した。試料は25mmφ×110mmの大きさの鑄造試片から頭下30cmの部分から採取し、23mmφ×15mmの大きさにして実験

* 本会第17回大会(3-11)に発表

** 秋田大学鉱山学部 助教授

*** 秋田大学鉱山学部

Assist. Prof., Akita Univ.

Akita Univ.

に使用した。

2.2 実験方法

全試料の溶解温度を 900°C 、鑄込温度を 750°C とした。また便宜上一応リン銅で処理したものを“P”で、四弗素樹脂 $[(\text{C}_2\text{F}_4)_n]$ で処理したものを“H”で表わすことにする。“P”、“H”ともに粉末状で使用した。

実験は以下に示すとき4種類について行つた。

- (1) “P”および“H”ともに使用せず
- (2) “P”処理
- (3) “H”処理
- (4) “H”および“P”併用処理

3. 実験結果

3.1 “P”および“H”ともに使用しない場合

この場合の顕微鏡組織はよく知られているごとく、初晶ケイ素が極めて粗大で、共晶組織もかなりあらく、かつ細長く弓状になつている。**Photo. 1, 2** にその組織を示す。初晶ケイ素粒度は最大 0.08mm 、全体としては、 $0.02\text{mm} \sim 0.08\text{mm}$ 程度である。またこの場合の比重は 2.68 であつた。

3.2 “P”処理した場合

従来、高ケイ素アルミニウム合金を改良処理する場合

の“P”の添加量は、 0.006% 以上とされているが⁴⁾、本実では“H”添加による効果を調べることを目的としているので粒状化する最小限度の“P”の量⁵⁾に近い 0.001% (秤量) とした。添加温度をそれぞれ、 900°C 、 850°C 、 800°C と変えて見たがいずれもそれ程差が認められなかつた。 850°C の場合の顕微鏡組織を **Photo. 3, 4** に示す。この場合も **3.1** の場合とほとんど変化が認められず初晶ケイ素粒度も大体 $0.02\text{mm} \sim 0.08\text{mm}$ であつた。

3.3 “H”処理した場合

“H”の添加量をそれぞれ 0.010% 、 0.025% 、 0.050% 、 0.075% とし、添加温度を 900°C 、 850°C 、 800°C と変えた。**Fig. 1** は 800°C で“H”の添加量を変えた時の最大初晶ケイ素との関係を示す。これからわかるように 0.01% 添加の場合でもかなり改良効果があり、最大初晶ケイ素粒度が 0.03mm 程度まで微細化され、全体としては、 $0.01\text{mm} \sim 0.03\text{mm}$ であつた。組織を **Photo. 5** に示す。また添加温度を 850°C 、 900°C と高くしても効果がなく、むしろ悪い結果を示す傾向にある。**Photo. 6** は 900°C で 0.1% 、**Photo. 7** は 850°C で 0.050% 添加した場合の顕微鏡組織である。 800°C で 0.025% 添加した場合最もよい結果を示し、最大初晶ケイ素粒度は 0.03mm

Photo. 1 Unmodified primary silicon.

$\times 90$

Photo. 3 Modified by 0.001% “P” at 850°C
Primary Silicon and Eutectic $\times 90$

Photo. 2 Unmodified eutectic.

$\times 90$

Photo. 4 Modified by 0.001% “P” at 800°C
eutectic. $\times 90$

弱、全体としては $0.01\text{mm} \sim 0.03\text{mm}$ であつた。しかし添加量を 0.050% 、 0.075% と増して行くと効果が薄れる傾向を示した。全般的に“H”で処理しても共晶組織も細くなつておる。

3.4 “H” および “P” 併用処理した場合

(1) “H” の添加量を 0.01% ，“P”の添加量を 0.001% とし添加温度を変えた場合

この場合の最大初晶ケイ素粒度，および比重の変化を

Photo. 5 Modified by 0.01% “H” at 800°C .
 $\times 90$

Photo. 6 Modified by 0.01% “H” at 900°C .
 $\times 90$

Photo. 7 Modified by 0.05% “H” at 850°C .
 $\times 90$

Fig. 2 に示す。これからわかるように未処理のものに較べるとかなり改良効果が認められた。また添加温度は、 800°C が最適で初晶ケイ素粒度は $0.01\text{mm} \sim 0.03\text{mm}$ であつた。共晶組織も微細化されている。主たる組織を、Photo. 8, 9 に示す。

(2) “P”の添加量を 0.001% ，添加温度を 900°C ，“H”の添加量を 0.01% としてその添加温度を変えた場合

Photo. 10~12 にその顕微鏡組織を示す。いずれもかなり改良効果が認められる。この場合は添加温度による差はほとんど認められない。初晶ケイ素粒度は大体 $0.01\text{mm} \sim 0.03\text{mm}$ であつた。

(3) “H”の添加温度を 800°C ，添加量 0.01% ，“P”の

Fig. 1 Relation between maximum grain size of primary silicon and polytetrafluoroethylene.

Fig. 2 Relation between maximum grain size of primary silicon and adding temperature.

添加温度を 800°C としその添加量を変えた場合、この結果を **Fig. 3** に示す。“P”をそれぞれ0.001%, 0.002%, 0.003%, 0.004%, 0.005%と変えてもほとんど差が認められない。“P” 0.001%だけで処理した場合に較べると極めて初晶ケイ素粒度が微細化されており、0.01mm $\sim$ 0.03mm程度になっている。主な組織を **Photo. 13**, **14**に示す。

Photo. 8 Modified by 0.01% “H” with 0.001% “P” at 800°C .
 $\times 90$

Photo. 9 Modified by 0.01% “H” with 0.001% “P” at 850°C .
 $\times 90$

Photo. 10 Modified by 0.01% “H” after adding 0.001% “P” at 900°C .
 $\times 90$

(4) 添加温度を 800°C ，“P”の添加量を0.001%とし、“H”の添加量を変えた場合

Fig. 4 に示すごとく，“H”の量を0.010%, 0.025%,

Fig. 3 Relation between maximum grain size of primary silicon and phosphorus with 0.01% H. (800°C)

Photo. 11 Modified by 0.01% “H” at 850°C after adding 0.001% “P” at 900°C .
 $\times 90$

Photo. 12 Modified by 0.01% “H” at 800°C after adding 0.001% “P” at 900°C .
 $\times 90$

0.050%, 0.075%と増すと, 0.025%の場合最も微細化の効果が大きく最大初晶ケイ素粒度が0.02mm, 全体としては0.008mm~0.02mmまで微細化される。この場合“H”の量が多過ぎると微細化効果が減少する傾向を示

Fig. 4 Relation between maximum grain size of primary silicon and polytetrafluoroethylene with 0.00% P (800°C)

Photo. 13 Modified by 0.002% “P” with 0.01% “H” at 800°C. $\times 90$

Photo. 14 Modified by 0.005% “P” with 0.01% “H” at 800°C. $\times 90$

し, それに従って比重も小さくなっている。Photo. 15~17にその組織を示す。

4. 考 察

前述したごとく³⁾, 高ケイ素アルミニウム合金の初晶ケイ素を微細化するにはは“P”少くとも0.006%を必要とする。事実, Photo. 1とPhoto. 3を比較するとわかるように全然処理しないものと“P”を0.001%程度の極微量を添加したものとは, ほとんど差が認められな

Photo. 15 Modified by 0.025% “H” with 0.001% “P” at 800°C. $\times 90$

Photo. 16 Modified by 0.050% “H” with 0.001% “P” at 800°C. $\times 90$

Photo. 17 Modified by 0.075% “H” with 0.001% “P” at 800°C. $\times 90$

い。しかし、“H”のみで処理した場合、添加温度800°Cでは0.010%でも0.01mm~0.03mm程度まで微細化され、0.025%ではさらに微細化が進み、最大ケイ素粒度が0.03mm弱になる。しかしこれ以上“H”の量を増した場合には微細化効果が減少する傾向にあるが、これはおそらく温度が低く“H”の分解が不十分なためであろうと考えられたので添加温度を850°C、900°Cと上げてみたのであるがやはり微細化の効果が減少し、900°Cの場合にはその傾向が大きかった。これは温度が高温になると“H”の分解が速過ぎ改良効果に寄与すると考えられる分解炭素および弗素が、ともに溶湯と十分に接触し得ないで外部に放散してしまうためであろうと考えられる。従つて“H”の分解はある程度緩慢な方がよく800°C位の温度が適当なところと思われる。“H”のみ添加してもかなり微細化効果があるが、“P”を0.001%程度の極微量でも併用添加するとさらによく微細化が行われる。この理由については本実験において明らかにすることができなかった。“P”による改良効果の説明としては一般に知られているように²⁾、AIPなる化合物が形成され、この結晶構造およびその格子常数がケイ素の格子常数(5417Å)に類似しているために核の動きをなし、初晶ケイ素の微細化が起るのであるとされている。しかしながら、弗化樹脂の場合には分解生成物は炭素と弗素であり、一応この分解炭素が主として、微細化に寄与するものと考えられる。“P”で処理した後で塩素ガスで処理した場合微細化がさらに助長される²⁾ように、分解により生成された弗素ガスがなんらかの動きをなすものと考えられる。

以上の実験結果から、弗素樹脂で高ケイ素アルミニウム合金を処理する場合考えなければならないことは、溶解量に適した添加量を見出すことである。すなわち、十

分に分解できる最大添加量を定めることであると同時に、最適添加温度も決められなければならない。本実験800°Cで0.025%は最大添加量であるが、溶解量が多くなつた場合には添加量および添加温度が多少変わるものと考えなければならない。

5. 総 括

以上の結果をまとめると次のごとくである。

- (1) 四弗素樹脂のみでもかなり改良効果がある。
- (2) 添加温度800°Cの場合最も効果が大きい。
- (3) 四弗素樹脂の添加量は最大0.025%で、これ以上多く添加しても意味がない。
- (4) 四弗素樹脂およびリン併用とも共晶ケイ素を微細化する。
- (5) 添加温度800°C、リン0.001%、四弗素樹脂0.025%の場合最も著しく微細化され、最大初晶ケイ素粒度は0.02mm全体としては0.008mm~0.02mm程度まで微細化される。

本研究の実施に当り、添加剤を提供していただきました大阪金属工業㈱に淀川製作所に謝意を表する。また実験に全面的に御協力された石郷岡銀一郎氏に対し、深く感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) C. Mascré : Found. Trad. Jul., Vol. 94 (1953), 725.
- 2) W. Thury, H. Kessler : Z. Metallk., Vol. 46 (1955), 846.
- 3) 大日方一司 : 金属, Vol. 29 (1959), 649.
- 4) G. Güttler : Z. Metallk., Vol. 44 (1953), 503.

アルミニウム・ジュラルミンのパイプなら天野え!!

古河電気工業
不二サッシ工業

KK特約販売店
KK特約販売店

天 野 辰 雄 商 店

東京都台東区上野南大門町12番地 電話下谷 (831) 5921, 6246