Al-Mg 合金におよぼすCaの影響*

室 町 繁 雄** 峯 岸 知 弘***

Effect of Ca on Al-Mg Alloy *

(UDC 669.715.72.891)

MUROMACHI Shigeo** MINEGISHI Tomoya***

Oxidation of Mg in molten Al-Mg alloys is prevented by the addition of 0.5~0.05% Ca. This effect is most remarkable when the Mg content in the alloy is as high as 5~10%.

As the melting is repeated, the effect gets reduced. But when the quantity of Ca added is appropriate, the effect is kept remained up to the third melting. Gas content of the alloy of this system is reduced by the addition of Ca. This effect is better than in the case of adding Be.

As to the castability, however, the addition of Ca is less effective than the addition of Be. But when the Mg content of this type alloy is about 10%, the effective of the addition of Ca is as same as that of the addition of Be.

(Received Oct. 5, 1960)

1. 結 言

Al-Mg 系合金は、適度な強度を有し、しかも耐食性に富んでいるため近年その需要が著しく伸びてきた。一方本系合金は、溶解中 Mg が燃焼し、酸化減少するためその防止策として少量の Be を添加する方法が一般に採用されているが、Be は高価であるばかりでなく、その燃焼ガスは有毒とされているので、これに代る酸化防止剤が要求されている。

著者の一人は、かつてマグネシウム合金に少量の Ca を添加する¹⁾とその燃焼を防止するばかりでなく、鑄造性を改善し、更に耐食性を著しく向上させること、また一方少量の Ca の添加は、アルミニウム合金中の含有ガスを低下し、添加後のガスの吸収をしがたくなる²⁾ことを知つたので、Mg を含むアルミニウム合金にも Ca の効果が期待できるものと考え、本研究を実施した次第である。

2. 実 験 方 法

溶解酸化減量の測定法としては、熱天秤を用いる方法³⁾が発表されているが、著者らは、次のような実際の作業に近い方法を採用した。すなわち 4 KVA シリコント電気炉、2 番黒鉛ルツボを用い、Al 550g を溶解し、

720°C で Al-Ca (7%) 母合金を添加攪拌後、Mg を添加、再び攪拌し、720°C に 20min 保持後、金型に鑄造した。ルツボ中に酸化膜の外、多少 Al が残ることがあつたが、僅少なので計算から除外した。

(装入重量 - 鑄塊重量) × 100 / 装入重量 = 溶解減量 (%)
上式で溶解減量を示すことにした。

用いた合金は、Al-Mg (2.5, 5, 10%) で Ca の添加量は、0, 0.05, 0.2, 0.5% と変え、別に Be を 0.004% 添加した合金についても同様な方法で試験を行い比較検討した。得られた鑄塊から化学、ガス分析試料を採取し再溶解、鑄造、試料採取を順次 4 回繰返し、そのさいの溶解減量を求めた。Al-Ca 母合金の溶製は、先づ黒鉛ルツボで Al を溶解、溶剤で包み炉外に出し、約 690°C で金属 Ca 塊を押込み、十分攪拌してそのまま金型に鑄造した。本系合金は、Ca 7.8% に共晶点が存在するので、共晶合金を目標として溶製したが損失は意外に少く、Photo.1 に示すごとくほぼそれに近いものが得られた。

ガス分析は、放電抽出法⁴⁾によつたが、最低減圧 4×10^{-3} mmHg で、真空抽出は 500~700°C、真空放電抽出は、700°C、30min 一定として行つた。Fig.1 に本装置の概略を示した。なおマドロスパイブ型金型鑄造試験装置を用い鑄造性試験を行つた。Fig.2 に本金型を示した。金型温度は、120°C、鑄込温度 720°C 一定とした。

* 日本金属学会 (1959年 4 月) 大会において発表した一部 This paper read before meeting of JIM (Apr. 1959)

** 富山大学教授 工博 Dr. Eng., Prof. Toyama Univ.
*** 千葉工業大学助教授 Assist. Prof. Chiba Inst. of Tech.

3. 実験結果ならびに考察

Fig.3 に、溶解減量におよぼす **Ca** の影響を示した。**Mg 2.5%** を含む合金では、**Ca** の著しい効果は認められないが、**Mg 5%** になるとその効果が現れ、**Mg 10%** になると溶解減量が著しく低下し、**Ca** の効果の著しいことが判る。繰返し溶解による **Ca** の効果を見るに、**Ca 0.05%** 添加の場合 2 回まで、**Ca 0.2%** 添加の場合 3 回まで、**Ca 0.5%** 添加の場合 1 回と **Ca** の効果は認められるが、それ以上繰返し溶解すると、溶解減量が増大する。**Fig.3** に点線で示したものは、**Ca** のかわりに **Be 0.004%** 添加した結果で、

Photo. 1 Al-Ca (7%) Moter alloy.

Fig. 1 Discharge gas extraction apparatus

Fig. 2 Testing apparatus of castability.

Fig. 3 Effect calcium additions on melting loss of Al-Mg alloys

Be は、繰返し溶解 4 回でもその減量は少なく、**Ca** より優れた酸化防止剤であることが判る。図中に示す数字は溶解回数を示す。

Fig.4 a, b は、繰返し溶解による **Mg%** の変化を示したものである。これから、判るように、**Mg** の多い合金ほど溶解を繰返すごとに **Mg%** の減少が甚だしく、然も **Ca** を添加しないものは、著しくその減量の増大することが判る。**Ca, Be** の添加したものの減量は、わずかである。

Fig.5 は、放電抽出法によりガス分析を行った結果である。本装置で求められたガス量は、アルミニウム地金で 6.9cc/100g であるから **Mg** を添加しただけでガス量は減少していることが判る。更に **Ca** を添加すると添加量の増加と共に、ガス量は減少し、その効果は、**Mg** の多い合金より少ない合金において顕著に現われていることが判る。また繰返し溶解によつてもガス量は増加せずむしろ減少の傾向にあることを示している。**Fig.6** は、**Be** を 0.004% 添加した場合の含有ガス量を示したもので、脱ガス効果は **Ca** の方が **Be** より効果的であるように思われる。

以上の結果から **Ca 0.05%** 程度添加すれば、**Be** に代り

Fig. 4a Change of Mg percentage by repeated melting of Al-Mg alloys

Fig. 4b Change of Mg percentage by repeated melting of Al-Mg alloys.

Fig. 6 Effect of Be additions on gas content of Al-Mg alloys.

燃焼酸化防止剤としての効果のあることが判明したので次に、鋳造性をCa添加しないもの、Be 0.004%添加したもの、Ca 0.05%添加したものについて比較試験を行った。この結果をFig. 7に示した。本法では余り正確な値は、期待できないように思われたので、数回ないし数10回繰返し、一応Fig. 7のような結果を示した。すなわち、Caを添加すれば、添加しないものより鋳造性は改善されるが、Beを添加したものに比べ劣るようである。しかし、Mg 10%となるとその優劣は殆んどなくなるようである。

Fig. 5 Effect on calcium additions on content of Al-Mg alloys.

Fig. 7 Castability of Al-Mg alloys

(25頁に続く)

いえることは綺麗なスラブを綺麗なロールと綺麗なオイルを用いて熱間圧延しなければならないことと、スラブ面とロール面を綺麗な状態に確保するためには熱間圧延温度を高くしないこと、スラブ表面の酸化を著しく起させないことももちろん汚物を附着させないこと、ロールコーティングを荒らさないこと（厚くしないことも1つの要素となる）などが必要な条件であり、オイルを清浄に保つために静置さらに汙過などの方法を実行する必要がある。なお、本報告は熱間圧延板表面状態の改善に対する調査結果であり、熱間圧延以後の処理としての表面欠陥を除去するために行われるスカルピング、ブラッシングポリッシングあるいはピツクリングなどの救済方法は公知の事実であるので、ここでは触れない。

最後に黒斑様のものが何んであるのか確認（本調査の範囲では重油燃焼アツシユ、塵埃、酸化アルミニウム、アルミニウム微粉、あるいはそれらのミクスチャーであろうとは推測されるが）できなかつた。この黒斑となる

物質は極めて薄い表面層のみに存在し、しかも形状は微細で、量も微量であるために簡単な測定方法がないのが残念であつた。なお本調査は現場操業工程のなかで逐行され、多くの関係技術者の協力によつたものである。附記してこれら多数の方々の尽力に対して深甚な謝意を表する次第である。

参 考 文 献

- (1) 著者, 日金誌, **17** (1953), 292
- (2) " " **18** (1954), 285
- (3) " " **19** (1955), 468
- (4) " 本 誌, **11** (1954), 35
- (5) " " **13** (1954), 108
- (6) " " **22** (1957), 11
- (7) " " **26** (1957), 21
- (8) " " **31** (1958), 16
- (9) " " **35** (1959), 23
- (10) " " **43** (1960), 54

(25頁より続く)

4. 総 括

以上の結果を総括すると次の諸項になる。

4.1 0.05~0.5%程度の Ca を Al-Mg 系合金に添加すると Mg の燃焼酸化損失を防止する。この Ca の効果は, Mg 含有量の少ないものより 5%, 10% 程度のものにおいて顕著である。

4.2 繰返し溶解により Ca の効果は減少するが適量添加すれば 3 回位までの繰返し溶解には, 溶解減量が少ない。しかし Be の効果には及ばない。

4.3 Ca を添加すると鋳塊に含まれるガス吸収量は減少する。この効果は, Be 添加の場合より優れている。

4.4 Ca を添加することにより 鋳造性は改善される。

しかし, Be の効果より, 少し劣るようであるが, Mg 10% 附近では殆んど優劣がない。

本研究を実施するに当り, Mg, Ca は古河マグネシウム株式会社から提供していただいた。記して感謝の意を表する次第である。なお, 実験に協力した水島輝夫君, 草川俊一君の労に対して感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 室町: 満洲冶金学会誌 **3**(1941)19; **5**(1943)12
室町: 日本金属学会誌 **7**(1945)381
大日方, 林, 室町: 同上 **3**(1939)257
- 2) 室町, 峰岸: 軽金属投稿中
- 3) 森永, 細井, 沢登: 軽金属 **33**(1958)61
- 4) 岩村, 塩田: 日本金属学会誌 **B14**(1950)11, 12

軽 金 属 研 究 会 日 誌

第19回秋期大会

軽金属研究会第19回秋期大会は紅葉の山々に囲まれた神奈川県立箱根観光会館に於て11月15, 16, 17日に亘り開催された。

本大会は32件の講演と特別講演があり, 延 150 名の参加を得て非常に盛大であつた。本大会を通じて会員諸賢の技術交流と懇親を深めた事は, 技術水準の向上, 延いては産業発展向上のため, また当研究の発展のためにも非常に意義深きものであつたことは会員諸賢と共に喜びに堪えない。

尚本大会運営に当り大会委員長として御尽力を頂いた森永卓一教授（東京工業大学）を始め関係諸氏に深く感謝の意を表する次第である。

- 1) 研究発表講演会 日時 昭和35年11月15日(火)9.30~16.40, 昭和35年11月16日(水)9.30~17.05講演件数, 32
- 2) 特別講演 昭和35年11月16日(水)13.00~14.00

アルミニウムの新製錬法について…日本軽金属㈱取締役研究所長 北 川 二 郎

- 3) 会員懇親会 日時 昭和35年11月16日(火)17.30~19.30 場所 神奈川県立箱根観光会館
- 4) 工場見学会 日時 昭和35年11月17日(木)9.00~15.00 場所 ㈱芝浦機械製作所沼津工場, 藤倉電線㈱沼津工場