マグネシウムおよびマグネシウム合金におよぼす ベリリウムの影響 (第1報)

マグネシウムおよびその合金の酸化におよぼすベリリウムの影響*

久 恒 中 陽** 萩 原 務***

Effect of beryllium on oxidation of magnesium and its alloys (1st Report)

(UDC 669.721.5 : 621.746.7)

Effect of beryllium on oxidation of magnesium and its alloys*

HISATSUNE Chuyo** HAGIHARA Tsutomu***

The effect of beryllium addition on magnesium and magnesium-aluminium alloys were studied by measurement of weight increase accompanied by oxidation process in dry oxygen and with electron diffraction of oxide films formed. In the temperature range of $440^{\circ}\sim 650^{\circ}\text{C}$, so-called protective and coherent films were formed on magnesium alloys containing beryllium.

It was shown that 0.002~0.003% beryllium addition suppresses effectively the progress of oxidation of magnesium-aluminium alloys.

As to some films which showed protective behaviour on oxidation of magnesium alloys, the presence of BeO in oxide films was found by electron diffraction analysis. It was presumed that the oxide film containing BeO controls the oxidation of magnesium alloys.

(Received Apr. 10, 1963)

1. 緒 言

マグネシウム合金の鑄造についてマグネシウムが酸化性の大きい金属であるために、酸化防止に関する問題は不可欠の条件であり、従来から種々の施策が考慮されており、技術的にも経済上からもこれの改良はきわめて重要な事柄である。マグネシウムを主成分とする AZ 系合金およびマグネシウムを含有するアルミニウム基合金にベリリウムを微量添加すると、酸化防止に良好な結果をもたらす事は従来若干の報告^{1,2,3,4)}の示すとおりであるが、この機構の追究は極めて興味あることである。

一般にマグネシウムの酸化は常温附近においては Logarithmic rate law⁵⁾、 450°C 以下の温度では parabolic rate law に従い、いわゆる保護性の酸化皮膜、すなわち連続的密着性良好な皮膜を形成し、皮膜を通じての金属イオン (Mg^{++}) の拡散が反応の律速段階となるため皮膜の厚みの増加と共に反応は漸次落ち、実際上ある時間経過後はほとんど酸化の進行は停滞する。E.A. Gulbransen⁶⁾によれば、この温度は 450°C 以下であり、この皮膜はマグネシウムの蒸発も抑制するといわれる。それ以上の温度では、いわゆる linear reaction として知られ^{7,8)}反応

の時間経過に随い直線的に反応は進み、多孔質の剥離性の皮膜を金属が消耗しつくすまで作る。さらに融点近くまで温度を上げるとマグネシウムは容易に着火し焰をあげて燃焼する。本実験においては着火温度以下の比較的高温度範囲での乾燥酸素中の酸化現象を重量増加により研究し、ベリリウムの添加がマグネシウムの酸化を著しく抑制することを確認し得た。

2. 実験方法および実験装置

高温酸素ふん囲気中の時間経過に対するマグネシウムの酸化増量を測定するのに石英スプリングを用いた熱天秤を使用した。装置は平野理化学工業所製、大島福田式高温連続精秤装置であり、その概要は Fig.1 に示す。この装置の特徴は重量変化に伴うスプリング (QS) の伸縮を直接読み取るのではなく、ソレノイド (S) と鉄片 (M) により調節しソレノイドに流す電流の大きさによって読み取る所にあり、ソレノイドの線輪の巻数および鉄芯との距離を調整することにより重量変化に相応する電流計の読み取り精度を調節できる所にある。また実験を通じて一定位置に保った scope (V.M) の観察により試料を常に一定位置に保つように電流調整をする結果、白金線にて

* 本会第23回秋期大会 (37—11) に発表

** 名古屋大学工学部教授 工博 Prof., Faculty of Eng., Nagoya Univ. Dr. Eng.

***防衛庁技術研究本部 Defense Agency, Technical Research and Development Institute

Fig. 1 Apparatus

QS: silica spring
VM: telescope
S: solenoid
M: iron core
D: sample
T: thermocouple
G: gas inlet
P: gas outlet
mA: milli-ammeter
PM: pyrometer

Fig. 2 Oxidation of magnesium in dry oxygen.

懸吊した試料 (D) と熱電対の先端 (T) との距離もまた一定に保たれ、スプリングの伸縮から起る温度測定の見誤差はなくなることも本装置の利点の一つである。本実験では重量変化の読み取り精度は 0.1 mg であるように調整した。加熱はカンタル線抵抗炉 (F) により、温度測定は充分補正した Pt-Pt 13%Rh 線を使用、温度調整は $\pm 3^\circ\text{C}$ である。使用ガスは市販の酸素で、濃硫酸、シリカゲル、および五酸化リンの乾燥塔により水分を除去しすべての実験を通じて流速 15ml/min に保つようにした。

使用に供した試料は、黒鉛のつぼ中にて高周波溶解後金型 (14×23×240 mm) に鑄込み切削加工により 10×15×2 (mm) の板状になし白金線にて懸吊した。この際懸吊線と試料金属の直接接触を避けるため、アルミナ絶縁管により懸吊した。使用材は工業用純度のマグネシウム 99.9% (Al 0.025%, Zn 0.022%, Mn 0.022%, Sn 0.031%, Fe 0.005%, bal. Mg). Al 99.8%, ベリリウムの添加は純マグネシウムに対しては BeCl_2 にて添加、アルミニウム含有合金に対しては Al-4.74%Be 母合金を用い添加した。なおアルミニウム含有合金においては化合物析出による組成の不均一を避けるため 380°C, 10時間溶体化処理により組成の均一化を行った。試料の表面はエメリー紙05まで摩きその後よくベンジン、アセトンにて脱

Fig. 3 Oxidation of Mg-3.81% Al alloy in dry oxygen.

Fig. 4 Oxidation of Mg-8.41% Al alloy in dry oxygen.

脂清浄にしたものを実験に供した。試料の重量は概ね 0.6 gr である。実験温度は純マグネシウムに対して 520~590°C, アルミニウム含有合金においては 440~570°C でそれぞれの試料に応じ 3 ないし 5 種の温度を定めて測定した。

3. 実験結果

3.1 乾燥酸素中における酸化反応増量と反応時間との関係ならびにベリリウム添加の影響

純マグネシウムの 528°C, 547°C, 567°C, 587°C における時間経過に対する酸化増量の結果を Fig.2 に示す。それぞれの温度において反応の初期段階を除いて linear rate law に従う酸化が認められた。すなわち時間経過と共に単位面積当りの増量は直線的に増加し、皮膜の成長に伴う厚みに無関係に反応が進行することがわかる。試料の表面は後に示す Photo.1(a)(c) に見られるごとく白色の厚い酸化物層に覆われ、これは実験終了後冷却と共に容易に自然剥落する。

アルミニウム添加量は約 4%, 8% の 2 種類について行ない、3.81% Al-Mg 合金の 517°C, 547°C, 567°C 結果を Fig.3 に、8.41% Al-Mg 合金の 457°C, 437°C におけ

Fig. 5 Change of oxidation of magnesium with beryllium content at 547°C.

Fig. 6 Effect of temperature upon oxidation rates of magnesium and its alloys in dry oxygen.

る結果を Fig. 4 に示す。3.81%Al 含有合金においては純マグネシウムに比して酸化速度は大になる。8.41%アルミニウム含有合金の酸化は測定時間と共に加速的に増加するが、さらに時間を継続して測定すれば linear rate law に従うと考えられる。linear reaction は金属表面反応と考えられるから一時的に反応表面積が増大するとか、反応の激しい場合局部的な温度上昇によるか、あるいは生成酸化物による反応機構が変化する以外には一定の割合での反応の進行が予測され得る。8.41%アルミニウム合金の酸化は Fig. 3 の 3.81%アルミニウム合金に比して著しく酸化が増大していることが認められる。マグネシウムに対してアルミニウムの含有が酸化率を増大させることは T.E. Leontis, F.N. Rhines⁷⁾ の報告の示しているとおりである。またアルミニウム含有量の増大と共に試料表面に生成する酸化物は黒灰色となりガサガサした、あ

るいは粉末状のものとなり、これも容易に自然剥落する傾向を持つ。次にベリリウム添加の影響を 547°C の酸化曲線で示したのが Fig. 5 である。ベリリウムの添加量 0.002% より 0.013% までの 4 種類において 0.013% を除いた 0.007% 以下はそれぞれ若干酸化を抑制はするが十分保護的ではない。この際生成する酸化物は純マグネシウムの酸化の時生成したものと同様な厚い白色酸化物層であり、温度低下と共に大部分脱落する。添加ベリリウムが 0.007% およびそれ以下においてはベリリウム量との関係は一定の関係が認められず、ベリリウム 0.004% がこの温度においては最も酸化増量が少なく、酸化の初期においてやや波状の増加を示すが、これについては後に考察する。ベリリウム添加量 0.013% においては明らかに酸化の進行を抑制しやや黄色がかつた金属光沢を残し、金属表面を薄い酸化皮膜が覆っている状態である。これらの傾向は 587°C における実験結果でもほぼ同様でベリリウム 0.013% は酸化に対し保護的であり、0.007% 以下ではそれぞれ直線的に増加するが、0.002%, 0.007% 含有においては初期段階は純マグネシウムより酸化の進行がやや遅く直線的となつてからは純マグネシウムのそれより酸化率はわずかに高くなつて現われ、0.004% 含有のものの 528°C の結果は波状の増加を明瞭に示した。

Fig. 2 において示した各温度と単位時間当りの増量、すなわち酸化速度との関係は Fig. 6 に表示したごとく絶対温度の逆数と酸化率の対数が直線関係となる。これは一般の反応現象に広く適用されている Arrhenius の式

$$R = A e^{-E/RT}$$

に従うことを示す。ここに R は酸化率、 E は反応の活性化エネルギー、 A は頻度因子、 R はガス定数、 T は絶対温度であり、工業用純度のマグネシウム、乾燥酸素中酸化について最小自乗法により計算した結果この温度範囲における値として $E = 43,000(\text{cal.})$

$A = 1.4 \times 10^{12} (\text{mg/cm}^2 \text{ hr})$ を得た。すなわちその関係式は次のようになる。

$$k = 1.4 \times 10^{12} \exp(-43000/RT) \text{ mg.cm}^{-2} \cdot \text{hr}^{-1}$$

因みに S.J. Gregg, W.B. Jepson⁸⁾ の純マグネシウム (99.95% 板状試片) についての測定結果は $E = 48,700 \text{ cal}$, $A = 9.55 \times 10^{11} \text{ mg.cm}^{-2} \cdot \text{hr}^{-1}$ であり、おおむねよく一致している。

3.81%アルミニウム含有の合金についての同様計算の結果は $E = 34,000 \text{ cal}$, $A = 7.8 \times 10^9 \text{ mg.cm}^{-2} \cdot \text{hr}^{-1}$ となり、この温度範囲においては一般に純マグネシウムより酸化率は大きい。ベリリウム添加の 0.002%, 0.007% における結果も同図表にのせたがいずれも純マグネシウムの酸化率にはほとんど影響はないと見做される。0.013% ベリリウム含有の試料に関しては、酸化の進行が機構上

Fig. 7 Change of oxidation of Mg-4% Al alloys with beryllium content at 517°C.

Fig. 8 Change of oxidation of Mg-8% Al alloys with beryllium content at 457°C.

Photo. 1 Appearance of the oxidized specimen of magnesium and its alloys.

(a) pure Mg at 587°C for 2.5 hr.	(f) 4.45%Al, 0.004% Be at 517°C for 10hr.
(b) 0.013% Be at 587°C for 23 hr.	(g) 8.41%Al, 0.004% Be at 457°C for 6.5hr.
(c) 0.004% Be at 547°C for 10hr.	(h) 8.24%Al, 0.004% Be at 457°C for 23hr.
(d) 0.004% Be at 527°C for 27hr.	(i) 8.45%Al, 0.002% Be at 457°C for 18hr.
(e) 3.81% Al at 517°C for 9 hr.	

非常に異なるので問題を同一視することは不適当であり、これらについて酸化皮膜の構造上の問題の方に重点がおかれるべきであると考えられる。次に4%および8%アルミニウム合金の酸化におよぼすベリリウムの影響を**Fig.7**および**Fig.8**に示す。4%アルミニウム合金については517°C、8%アルミニウム合金においては457°Cを実験温度として比較した。すでに示したようにアルミニウムの増量と共に酸化の進行は著しく激しくなり、実験温度が高い場合は容易に着火燃焼するため実験を継続することができない。ベリリウムの添加量0.003%より0.011%までいずれも酸化の進行を抑制することが認められた。実験途上表面の何んらかの欠陥によつて局部的に酸化が進行し容易に剥落する黒灰色の粉末状酸化物ができた場合は、剥落により測定途上急激の減量が認められたが、それ以外の部分ではいずれも黄色がかつた金属光沢を有する平滑面が保持され、明らかに酸化の進行を抑制してい

ると見做された。これらは、4%、8%アルミニウム合金いずれもほぼ同様な結果である。

酸化後の試料の肉眼的観察の結果を**Photo.1**に示す。いずれも写真に見られる試片中央上部の白色の丸物は白金線懸吊のためのアルミナ絶縁管である。**Photo.1(a)**は白色酸化物は白色酸化物剥落後の表面であり、恐らく剥落前は**(c)**と同様厚い層に覆われていたことは剥落した白色酸化物から見て容易に想像される。**(d)**に見られる黒色の部分は剥離した一部分を示す。これに対して0.013%ベリリウムを含有した**(b)**では587°C、23時間の酸化後も一様な白色酸化物の生成はなく、やや黒ずんだ表面ではあるが、黄色がかつた金属光沢を残している。これは**Fig.5**の結果からも酸化の進行が極めて遅いか、ほとんど阻止された状態と一致している。4%アルミニウム含有の**(e)**は灰色がかつた酸化層の剥離後の表面で中央部にその一部が附着したまま残っている。**(f)**は局部的

Photo. 2 Oxide scale on Mg-0.004% Be alloy oxidized at 547°C for 10 hr. $\times 200$ ($\times 6/7$)

(a)

(b)

Photo. 3 Section of black film of magnesium oxidized at 567°C for 6 hr. $\times 200$ ($\times 6/7$)

(a)

(b)

$\times 20000$ ($\times 3.5/5$) $\times 30000$ (3.5/5)

Photo. 4 Electromicrographs of oxide formed on magnesium

(a) fume of MgO cubes

(b) oxide from pure magnesium oxidized at 587°C

$\times 30000$ ($\times 3.5/5$)

Photo. 5 Electromicrographs of oxide formed on magnesium alloys

(a) oxide from Mg-8.41%Al oxidized at 457°C

(b) oxide from Mg-8.3% Al-0.003% Be oxidized at 457°C

の酸化が見られた例であり、白部分は酸化物ではなく、ほぼ元の金属表面そのままの状態の銀白色光沢で黄色がかつた部分とがムラになつて見られる。酸化が抑制された保護面はこうした金属光沢を保持した黄色がかつた部分と銀白色の光沢部分が不規則にムラとなつた状態で観察されることが多い。(g)(h)(i)は8%アルミニウム合金のベリリウムの添加の有無の比較でベリリウム含有の (h) は一様に元の金属のままだに近い状態が保持されているに対して (i) は中央部に黒灰色の粉末状酸化物が盛り上つた状態で生成しているのが見られる。こうした局部酸化で見られる特徴は微粉状の酸化物が狭い穴から外に山状に盛り上つてさらに内部から押し出されて砂の山でも築くように見られることであり、もちろんこれらの酸化物は実験途上で容易に自然脱落して急激な重量の変動がこの際現われる。**Photo.1** (c) および (a) に見られたような白色酸化物の角の形状および白色酸化物剝離後の黒色酸化物皮膜の断面の観察を **Photo.2** および **Photo.3** に示す。かなり厚い白色酸化物の層が試料の周縁において丸く形成されず酸化物自体に鋭い角度を持つているのは

linear oxidation の代表的特色であり、他の金属においても観察されている。白色酸化物剝離後、試料表面にはかなり金属によく密着した黒色の酸化物層が一様に附着しているが、**Photo. 3** に見られるその断面では気泡状に皮膜と金属間に間隙を有する部分が存在することがわかる。これは後に考察するように金属と酸化物界面において割れの発生とか気泡の形成が linear oxidation と重要な関連性を有する例証となり得る。

3.2 生成酸化物の電子顕微鏡の観察および電子線回折による構造解析

生成酸化物被膜の構造解析はベリリウム添加による機構を説明する上に必要なことであり、薄膜表面層の解析手段として電子線回折は最も適切な手段と考えられる。

使用電子顕微鏡は明石製作所製、Tronscope TRS-50 EI、加速電圧 50kV、解像力 $15 \text{ \AA}$ である。マグネシウム表面に生成した白色酸化物をまずカーボン蒸着支持膜上に振りかけ法にて分散させたものの電子顕微鏡写真ならびに比較のため同一試料の燃焼煙を同支持膜上に採取した試料を観察した結果が **Photo. 4** である。予測される

Photo. 6 Electron diffraction pattern of oxide film.

- (a) Mg 587°C 2.5 hr.
- (b) Mg-4%Al-0.007% Be, 517°C, 11 hr.
- (c) BeO
- (d) Mg-0.013% Be, 587°C, 23 hr.

ごとく燃焼煙はきれいな MgO 立方体結晶を示すに対し 587°C で生成した白色酸化物は個々の粒子が丸味を帯び特徴あるつながり方をしていることが観察された。このつながり方は立方体結晶のつながり方と類似していると見做される。これらの制限視野回折の結果 **Photo. 4 (a)** が Laue spot による単結晶であることを示すに対して **Photo. 4 (b)** は **Photo. 6 (a)** に示すごとく MgO の Debye ring となり、種々の方向を持つ微細結晶の集合体であると見做される。**Photo. 5 (a) (b)** は 8% アルミニウム合金にベリリウムを含まないものと 0.003% 含有するものの 457°C で生成した黒灰色の物質を観察したもので純マグネシウムの白色物質と類似している。これらは支持膜上への分散に基づき局所的な集合状態の差はあるが、ほとんどがこのようなつながり方をしていることが認められた。**Photo. 5 (a) (b)** に関する制限視野回折の結果はいずれも微細結晶集合体を思わす MgO の Debye ring が認められたのみで、アルミニウムおよびベリリウムに関する回折線は認め得なかつた。しかしながらこの黒灰色物質の分光分析の結果、アルミニウムと痕跡程度のベリリウムの存在が確認された。

さらに試料表面層の観察をするために反射回折および一部のものの透過回折を行なった。透過回折用の薄膜試料は酸化後の試料を真空中高温でマグネシウム金属のみを蒸発させ薄膜を残す方法により純マグネシウムおよびベリリウムのみを含有するものに関して得た。アルミニウム含有のものに関してはアルミニウムが残り完全に連続的な薄膜が得られなかつた。回折の結果は **Photo. 6 (b) ~ (d)** にそれぞれ代表的なものの回折像をのせた。この結果 0.013% ベリリウム含有のものの表面反射試料に BeO の存在が確認できたが他の試料はいずれも MgO と同定できる回折像以外は認められなかつた。

4. 検 討

マグネシウムが比較的高温範囲で linear oxidation を示すことは本実験において 520~590°C の温度範囲で実証したとおりであるが B. Pilling, B. E. Bedworth⁹⁾ はカルシウムなどの酸化実験の結果、金属とその酸化物の容積比 (volume ratio) が 1 より小さい金属 (たとえば Na, Ca, Mg) と 1 より大きい金属 (たとえば Fe, Cu, Al, Be) にわけ、これが 1 より小さい金属では生成する酸化

Table 1 Data of elements relating oxidation of magnesium

metals	oxide	heat of formation (kcal/g.atom O ₂)	ionic radius (r) (Å)	diffusion ratio (W/r)	metal volume (cm ³ /mol)	oxide volume (cm ³ /mol)	volume ratio	ionic radius ratio
Mg	MgO	144.00	0.78	184.5	14.0	11.25	0.81	
Be	BeO	147.25	0.34	433.0	4.9	8.25	1.68	2.29
Al	Al ₂ O ₃	133.15	0.57	233.6	10.0	25.6	1.28	1.37
Li	Li ₂ O	142.30	0.78	182.6	13.0	15.0	0.58	1.00
Ca	CaO	151.90	1.06	143.2	27.9	16.7	0.64	0.74
Ce	Ce ₂ O ₃	149.00	1.18	126.2	20.5	47.9	1.16	0.66
Th	ThO ₂	160.00	0.95	168.2	20.2	26.7	1.35	0.82
La	La ₂ O ₃	152.40	1.04	146.6	22.5	49.7	1.10	0.75

* quoted from ref. 14) 17) 18)

物皮膜は多孔質となり酸化に対しては非保護の皮膜であり、1より大きい金属の生成酸化皮膜の緻密な酸化層を作り保護作用を示すものと予測し、こうした考えの基として酸化物層の厚みを酸素 O₂ が内部に移動することにより増大すると考えた。この考えはもちろん後に、C. Wagner, I. Pfeiffer, K. Hauffe^{10,11)} などにより酸化物層がイオン格子として存在し陽イオンあるいは陰イオンの拡散により層の成長が進むことが例証されているが、Pilling, Bedworth のいう金属の分子容とその酸化物の分子容との関係はやはり重要な意味をもっている。多孔性の酸化物を作るような金属では酸素分子 O₂ として間隙を通り内部に入り金属に接するような内部その移動は好都合となり一方外側への金属の移動は皮膜の多孔性により妨げられる可能性が大きく、容積比が1より小さい金属においては O₂ の内部移動はより起りやすいことはいえるだろう。事実 Pilling-Bedworth rule は大まかな標に過ぎず多くの例外を有する。Volume ratio 0.81 のマグネシウムは475°C以上では明らかに本実験で示すとき Linear rate law に従うが常温および450°C以下の温度ではかなり保護皮膜を作ることは E. A. Gulbransen⁶⁾, H. Sack⁹⁾ の結果のごとくであるし、475°C以上の温度においても酸化の初期段階は直線的ではない。また特に高い容積比を有する（例えば MoO₃, 3.3, WO₃ 3.35など）酸化を作る金属では割れの発生や多孔質の酸化物を作ることでやはり linear oxidation となる。

マグネシウムの酸化物層が多孔質であることに関しては D. W. Aylmore, S. J. Gregg, W. B. Jepson¹²⁾ が Linear oxidation を示す酸化物の多孔性を研究している。彼らはクリプトン吸着による方法で specific surface を、水銀と四塩化炭素の浸透による方法で密度を求め、その結果 MgO がかなり多孔質なもので気体分子状の酸素が自由に移動できると結論した。このことは linear oxidation に従う温度範囲では酸素ガスは酸化層を通じて容易に金属表面に達しうることを示している。一方こ

うした多孔質な酸化物層の形成されるためには低温または酸化の初期に生成する性質の異なつた皮膜からの変異がある。通常酸化物の1モル当りの容積はその金属の占める同モル当りの容積とは異なるために生成する酸化物層は応力をうけることになる。先の容積比はこの応力を大まかに見当をつけるもとともなり得る。定性的ではあるが U. R. Evans¹³⁾ は表面に生成した酸化物の応力の存在を示しており、P. D. Dankov, P. V. Churaev は雲母の極薄膜上に金属を蒸着後酸化させ、その箔の彎曲から応力を測定した。この結果、鉄、ニッケル（容積比それぞれ 1.76, 1.65）の酸化物側には圧縮が見られ、反対にマグネシウム（容積比0.81）では引張応力が認められ、容積比と一致することを確め計算値との比較から酸化物皮膜が最大応力を超える以前に割れを起すことを見た。¹⁴⁾ linear oxidation は特殊の場合を除いて、高温で皮膜の形成されるとほぼ同じ位の速さで破壊することによっても考えられ、こうした自発的破壊は応力を受けた皮膜がある臨界厚さに達した時に起るだろうと思われる。これが一般的な面にわたって起り臨界厚さのかなり大きい場合はおおむね同じ時間間隔で周期的に繰返され皮膜は非保護的となり結果としてはほぼ直線となる。マグネシウムにおける linear oxidation もこうした割れの発生に基づく解釈が最も自然であり初期段階から直線的酸化に移行する状態はこれに該当する。S. J. Gregg, W. B. Jepson⁹⁾ によればこうした割れの生起はより不安定な状態から更に安定な状態への推移と考え相変化と類似のものとして、必然的に新しい相の核から進行すると説明し、白色酸化物がまづ試料の周縁にできそこから内部へと拡つて行く過程を観察している。よつて linear oxidation はこうした状態推移が起る度合と新しい界面で酸化が進行する速度が釣合つた定状態に当ると考えられている。

Photo. 4 および **Photo. 5** に観察された高倍率写真は空中で燃焼させた結果生成する MgO 立方体結晶に比して明瞭な立方体を認め得なかつたが、これは本実験で行

なつた linear oxidation の温度範囲において気相反応が行なわれるとはほぼ同一状態で酸化が進行していないと思われる一因ともなりうるに対して、F. N. Rhines などは純マグネシウムの同温度範囲で生成した酸化物から小さいながらも立方体結晶の形状を認めており酸化物金属界面から若干離れた所で気相反応が進行した結果であると述べている。マグネシウムがかなり高い蒸気圧を有することから、酸素分子が酸化物の多孔質、または割れの間隙を拡散して金属表面に吸着して反応する以前に、曝された金属表面からマグネシウム原子が昇華して空間で酸素分子と遭遇して MgO を形成する可能性も十分考えられる。温度が上昇してさらにこれが激しく起れば発生する熱量のためますます温度が上昇して着火が起る。本実験の観察では MgO 立方体結晶の存在は明瞭に認められなかつたが、個々の粒子の連がり状態は立方体結晶のそれにやや類似した形状であり、この点興味もたれる。

通常燃焼により形成される温度はその反応熱のため著しい高温となることから、600°C 以下の温度範囲で若干の気相反応の結果生成する MgO がかなり大きい結晶に成長して存在する可能性が低いと思われ、この結果のみから気相反応の有無を決定づけることは妥当でない。

ベリリウム添加による著しい耐酸化性はマグネシウムの高温酸化が上述のように皮膜を通じてのイオン拡散により反応が律速されない変化、すなわち酸化物層の厚みおよび温度変化に依存して進行しないことから、ベリリウムの添加により、より緻密な、より強固な皮膜が形成されマグネシウムイオンの移動を抑えるのであろうことが当然予測される。ベリリウムそのものは容積比 1.68 で 350~950°C の温度範囲に亘って parabolic rate law に従い酸化保護皮膜を形成することが知られている¹⁵⁾。マグネシウム中のベリリウムが容易に表面層に拡散して優先酸化を得ることに関しては次の諸点から理解できる。

まず酸素との親和力はベリリウムの方がマグネシウムよりやや大である。大まかな比較の基準はそれぞれの金属酸化物の生成熱より知り得る。一般に酸素との親和力の小さい元素が優先酸化する可能性のないことは広く知られている。次に拡散に対しては一般的にイオン格子から成る酸化物層中をイオンの形で金属または酸素が拡散することにより皮膜の成長が行われるという理論が酸化の過程の説明として発展し十分例証されている。

この際酸素イオンのイオン半径より金属イオンの半径の方が大抵小さいため、金属イオンの拡散が容易に起り得る。

この拡散能力を比較する間接的な数値として金属酸化物の生成熱とイオン半径の比をとりこれを拡散比として表わせば、基金属より大きい拡散比を有する微量元素は

優先的に酸化物格子中に拡散する。

マグネシウムに対するベリリウムをこの点から見れば拡散比はマグネシウムの 184.5 に対してベリリウム 433.0 と約 2.4 倍であり、イオン半径の大きさから見れば Be^{++} の 0.34Å に対し Mg^{++} は 0.78Å でマグネシウムのその約 1/2 以下である。以上の観点から保護的作用を示す添加元素となりうる可能性の条件が一般的に推定し得る。これをまとめると次のごとくである。

- (1) 微量元素酸化物の生成熱が基金属のそれより大であること。
- (2) 微量元素の拡散比 (W/r) の値が基金属のそれより大であること。
- (3) 微量元素の容積比が 1 より大であること。
- (4) イオン半径比は 1 より大であること、すなわち微量元素は基金属より小さくしなければならぬこと。

これらの要素は必ずしもすべて満足される要はないがその場合はこれらの条件のうち特に著しい程度が認められる項を含む要があろう。Table 1 にはマグネシウムに対して問題となり得る可能性を有する元素につきこれらの条件に関するデータを一覧表に示した。この表から見てマグネシウムに対する酸化保護作用を持ちうる可能性としてベリリウムに匹敵するような元素は他には見られない。

ベリリウムはマグネシウムに対しこれらの条件を十分満足し、特にその拡散能力の著しいこと、すなわちイオン半径の小さいことがこの最大の因と見做される。

A. Keil¹⁶⁾ および F. E. Jesitzer, H. F. Hadamovskij, R. Görner¹⁷⁾ はこの見解から溶湯中およびその鑄造金属表面における微量元素の濃度分布を研究し滓化防止に効果のある元素の組合せを検討し、マグネシウムに対するベリリウムの他にカドミウムに対する亜鉛、亜鉛に対するアルミニウムなどにおいて微量元素の表面拡散による表面富化現象を認めている。

しかし実際的に添加元素の酸化機構に与える影響は添加元素そのものの、酸化機構と生成する酸化物層を解析する要がある。まずアルミニウムそれ自体酸化に関しては 400°C 以下の温度では parabolic rate law に従い 450~600°C では para-linear oxidation として認められ複雑な過程を示すが、マグネシウム添加によりかなりの MgO を形成し酸化を増大させる¹⁹⁾。またアルミニウム基マグネシウム合金について水蒸気との反応を考察した結果もマグネシウム酸化の優位を示す^{20, 21)}。本実験の結果はアルミニウム添加が酸化速度を増大させ着火点を著しく低下させる。F. N. Rhines ら⁷⁾ はアルミニウム添加による酸化率の増加を気相におけるマグネシウムと酸素分子との反応の増加によるものと解釈しているが、固体試料温度が一定に保たれている限りにおいては第二元素の添加は主成分元素たるマグネシウムの活量を下げその蒸気圧

を上昇させることはあり得ないから、これは生成酸化物の構造的問題に起因する酸化機構の変化に結びつけて考える方が適当であろう。

アルミニウム含有合金の電子線による制限視野回折および反射回折の結果は **Photo. 6** に見られるように何んらアルミニウムの酸化物に関するものを示さなかつたが、この酸化物の分光分析の結果は明らかにアルミニウムの存在を示した。アルミニウムの室温および 600°C 以下の温度で生成する酸化物は無定形であることは多くの研究により知らされている^{22, 23, 24)}。これは Al_2O_3 の二分子あるいは数分子群として存在し X 線や電子線回折では確認できぬものであろうとの見解が多い。D.W. Aylmore, S.J. Gregg, W. B. Jepson²²⁾ は $400\sim 600^{\circ}\text{C}$ の実験結果から 600°C においてアルミニウム酸化物が無定形から結晶へ変ることを示し、酸化の過程で生成する無定形の酸化物はイオンと電子の通過を容易にし酸化速度を増大させることの説明に微細な微結晶たる酸化物の粒界拡散として考え、無定形から $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の結晶変態は結晶成長に他ならぬと述べている。アルミニウムおよび Al-Mg 合金の生成酸化物の電子線回折による研究をした L. De. Brouckere²³⁾ は 2.4% および 5.6% マグネシウムを含むアルミニウム合金 500°C の生成皮膜から MgO のみを認め $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の存在は認めないし、純アルミニウム 700°C の溶湯から得た薄膜から始めて $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を認めている。たま W. Oberussel²⁵⁾ は溶融アルミニウムの表面酸化物の電子線回折で Al-0.9% Mg, 700°C 170 hr. の結果は主として MgO を、Al-3% Mg, 700°C , 170 hr. の結果 MgO・ Al_2O_3 の spinel type を、Al-10% Mg-0.004% Be, Al-5% Mg-0.005% Be 合金で同じく 700°C , 170 hr. の結果 MgO のみを認めている。一方 Al_2O_3 の変態を研究した H. C. Stumpf ら²⁶⁾ の結果は X 線回折から $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ は 600°C 以上で見られているし、Al-10% Mg 合金の水蒸気反応による 580°C 生成皮膜の解析結果も MgO が認められたに過ぎない²⁷⁾。これらの結果から判断して当然予測されるように 4% および 8% アルミニウム含有のマグネシウム合金においても得られた結果は MgO のみであったこともうなずけるし、アルミニウムは無定形の酸化物、恐らくは低級酸化物の形としても含まれる可能性はある。アルミニウム含有に基づく酸化速度の増加はこうした無定形なアルミニウム酸化物の存在に起因するものと見做され初期に形成された MgO 皮膜中に拡散したアルミニウムイオンが無定形な酸化物を作ることにより、より多孔質の酸化層を作る。事実上観察される黒灰色のガサガサした酸化物の外観はこうした space charge layer と見做すに適当であり、酸化中自然脱落するような表面酸化層中の間隙を酸素が容易に通過し反応界面に達し一定速度で酸化が進行することが十分納得できる。

ベリリウム添加による酸化過程は純マグネシウムの場合の linear oxidation 機構とはかなり異り、生成する皮膜は連続的な密着性良好なものと認められるため、マグネシウムの比較的低温における酸化と同様初期の MgO 皮膜中への Mg^{++} および Be^{++} の拡散により皮膜の生成成長がなされるものと見做すべきである。結果的にはベリリウムが皮膜に拡散することにより酸化の進行を防止することは明瞭で、Al-3.4% Mg-0.01% Be の酸化後の試料に荷重をかけつつ高温酸化を継続させ酸化物皮膜の破壊に伴って酸化が再び進歩する結果を見た R. A. Hine, R. D. Guminski²⁸⁾ の観点からも十分察せられる。

金属表面の薄膜の構造解析には電子線回折が最も適切と思われ、酸化の抑制を認められた試料に対する反射および透過回折の結果 MgO と同定された回折像はいずれの試料においても圧倒的で BeO の存在はわずかに 0.013% ベリリウム含有のもの的一部においてのみ認められた。Mg-Al-Be 合金においてもほぼ同様に MgO 以外の結晶形を認め得なかった。一般にはマグネシウムの酸化は Wagner 理論における metal ion excess の半導体型として格子間隙位置の Mg^{++} および電子の移動により反応が律速されると考えられている。この際考慮される機構はまず初期の MgO 皮膜の生成は logarithmic または parabolic rate law に従う Mg^{++} の拡散に基づくもので、割れの発生や気孔性酸化物の生成以前のものであるため BeO が MgO の多孔性を埋めるとは考えられ難い。イオン半径が Mg^{++} に比べてかなり小さい Be^{++} が容易に MgO 格子間を拡散して酸化物-気体界面近くの酸素濃度のやや高い処で O^{--} と結びつく可能性は十分あると考えるのが妥当であるが、ベリリウムの量的関係から見て相当な厚みを持つ単一層を形成するには到らないであろう。また酸素の供給が十分でなければ化学量論の関係からはずれた低級の酸化物としても存在し、これからの連続的層をなすとも考えられる。こうした層の存在はより大きい Mg^{++} の表面層への拡散を妨げ皮膜の成長を抑制すると思われる。'實際上 BeO が電子線回折により殆んど確認できないのは格子単位胞が数個の連続状態では回折像として検出できないことから考えて当然かも知れない。しかし局部的にはある一定方向の拡散が何んらかの理由により他方向より大きい Be^{++} の偏在に応じて BeO 結晶として検出できることでしょう。

Photo. 6 (d) で見られたように Mg-0.013% Be の 1 部に MgO と BeO の回折環を認め得たことはこれを物語る結果である。

Al-10% Mg-Be 合金 580°C の酸化皮膜に対して A.R. Heath²⁷⁾ はベリリウム 0.013% 以上において BeO の存在をやはり電子線回折で認めている。これに反して W. T. Oberussel²⁵⁾ は 700°C , 170 時間保持後の Al-10%

Mg-0.004% Be 溶湯表面の酸化物からは MgO のみを認めているに過ぎないし Heath の結果の中 Be 0.004% では BeO の存在は認め得なかったか、あるいはかすかな回折環を認めたに過ぎない。これらの結果から見てベリリウムの挙動はマグネシウム基合金においてもアルミニウム基マグネシウム含有合金においても全く同様な傾向を有することがわかる。

純マグネシウムに対してベリリウムが 0.007% 以下の含有量では十分酸化を抑制し得なかったのはこうした BeO または Be-O (Be^{++} と O^{--} の結びつきを示し完全な結晶六方格子たる BeO ではない意) が十分一様な連続的層となることができず、主たる MgO 層の成長に伴う割れなどの起こることから、やはりほぼ直線的な反応増量が起る。この際前にも述べた周期的の割れ発生に基づく酸化がベリリウムを含む準保護的な皮膜に起り Fig. 5 の 1 部に見られるような波状の反応増量を示すかどうかは確言はできないが、かなりの可能性はあるし Cr-Nb-Ta や Cr-Si-F 合金などでこの型が見られる。

アルミニウムの存在は前述のようにこの温度範囲では無定形の酸化物を形成しマグネシウムに対してはあたかも触媒作用のごとく酸化を増進させるが、ベリリウム存在時には Be-O 層を拡散しようとする Mg^{++} の活量を減少させるためか、あるいは無定形アルミニウム酸化物が Be-O 層を強化させる結果か、いずれにしろより少量のベリリウムでもつて有効に酸化の進行を阻止する。マグネシウム合金の初期酸化に対するベリリウムの影響を試料表面の反射率により研究した諸住、白根²⁹⁾ は Mg-9% Al-1% Zn 合金においてはベリリウム 0.00036%, および 0.0007% でもかなりの効果はあるが、500°C, 24 時間加熱で周縁部のみ白色酸化物の生成を見だしたと報告している。完全に酸化を防止し得るベリリウムの量的限界は加熱温度、アルミニウムその他添加元素による組成の変化、酸化性ふん囲気などにより一概には決定し得ないが、固相アルミニウム合金では千分の数%の桁で十分の成果が認められる。

雰囲気中の水蒸気の影響はマグネシウムの酸化をかなり増大させるが、ベリリウムの添加はこれに対しても同様に MgO の生成に十分保護的作用をなすことが予想され、特に鑄造時鑄型との反応は水分との反応を考慮外におくことはできない。これはアルミニウム基マグネシウム合金の水蒸気反応にベリリウム添加の有効性を認めた藤野、養輪³⁰⁾ の研究および空気中で Al-10% Mg 合金の酸化にベリリウム添加の効果を検討した森永ら³¹⁾ の研究の結果が示すようにいずれもベリリウムの有効性が認められている。マグネシウム含有のアルミニウム基合金の酸化はマグネシウム基合金の酸化と同様な酸化過程を示すことから機構的にも類似のものであり、これに対する

ベリリウムの酸化保護作用もマグネシウム合金の酸化におよぼすベリリウムの効果と同一に解釈して差支えないと思われる。

5. 総 括

マグネシウムおよび Mg-Al 合金の 450~600°C 温度範囲、乾燥酸素中酸化にベリリウムの微量添加が与える有効性を熱天秤による酸化増量の測定と生成皮膜の電子線回折により研究した。この結果アルミニウム含有合金に対しては 0.002~0.003% のベリリウムで十分酸化を抑制しうるが、純マグネシウムに対しては 0.013% 添加によりその効果が認められたに過ぎない。さらに酸化抑制を認められた酸化皮膜の一部に BeO の存在が確認でき、ベリリウムの優先酸化からこれを含む皮膜が示後の Mg^{++} 拡散を阻止し酸化の進行を抑制するものと見做された。

マグネシウム合金の酸化生成物に関するベリリウムの挙動はマグネシウムを含むアルミニウム基合金と同様な現象として解釈し得る。実験の遂行に際して試料の提供、分析、機械加工に御協力を賜った日本碍子株式会社、株式会社神戸製鋼所に対し厚く謝意を表するものである。

参 考 文 献

- 1) L. David: Metallurgia **50** (1954) 236.
- 2) E. A. Smith: Light Metal Age **37** (1954) 24.
- 3) L. David: Light Metals **18** (1955) 15.
- 4) E. Brunhuben: Gießerei **47** (1960) 180.
- 5) H. Sack: Z. Elektrochem. **63** (1959) 806.
- 6) E. A. Gulbransen: Trans. Electrochem. **87** (1945) 11.
- 7) T. E. Leontis, F. N. Rhines: Metal Tech. **13** (1946) June.
- 8) S. J. Gregg, W. B. Jepson: J. Inst. Metals **87** (1958) 187.
- 9) B. Pilling, B. E. Bedworth: J. Inst. Metals **29** (1923) 529.
- 10) K. Hauffe: Oxidations von Metallen und Metalllegierungen: Springer-Verlag, Berlin (1956).
- 11) K. Hauffe: Progress in Metal Physics IV 71.
- 12) D. W. Aylmore, S. J. Gregg, W. B. Jepson: J. Electrochem. Soc. **106** (1959) 1010.
- 13) U. R. Evans: Corrosion and Oxidation of Metals: Arnold, London (1948).
- 14) O. Kubaschewski, B. E. Hopkins: Oxidation of Metals and Alloys: London Butterworths (1962) 65.

- 15) E. A. Gulbransen, K. F. Andrew: J. Electrochem. Soc. **97** (1950) 383.
- 16) A. Keil: Z. Metallkde **42** (1951) 13.
- 17) F. E. Jesitzer, H. F. Hadamovski, R. Görner: Z. Metallkde **49** (1958) 133.
- 18) 化学便覧：日本化学学会編.
- 19) W. W. Smeltzer: J. Electrochem. Soc. **105** (1958) 67.
- 20) R. Eborall, C. E. Ransley: J. Inst. Metals **71** (1945) 525.
- 21) M. Whitaker: Foundry Trade Journal **95** (1953) 195.
- 22) D. W. Aylmore, S. J. Gregg, W. B. Jepson: J. Inst. Metals **88** (1960) 205.
- 23) L. De. Brouckère: J. Inst. Metal **82** (1953) 107.
- 24) M. S. Hunster, P. Fowle: J. Electrochem. Soc. **103** (1956) 482.
- 25) W. T. Oberussel: Aluminium **38** (1962) Heft 11. 707, Heft 12 780.
- 26) H. C. Stumpf, A. S. Russel, W. Newsome, C. M. Tucker: Ind. Eng. Chem., **42** (1950) 1398.
- 27) M. Whitaker: J. Inst. Metal **82** (1953) 107.
- 28) R. A. Hine, R. D. Guminski: J. Inst. Metals **89** (1961) 417.
- 29) 諸住, 白柳: 名工試報告 **9-4** (1960) 18.
- 30) 藤野, 義輪: 名工試報告別刷第7巻12号(1958).
- 31) 森永, 細井, 沢登, 軽金属 No. **33** (1958) 61.

軽 金 属 研 究 入 会 手 続 会

軽金属研究会は軽金属（アルミニウム，マグネシウム，チタンなど）事業に閱歴または関係ある個人は誰れでも入会できます。会員は“軽金属”に投稿し無償頒布を受け，各種会合，催し物にも出席できます。

御希望の方は，(1)氏名，(2)生年月日，(3)自宅，勤務先の住所，名称，地位，(4)主な学歴（最終卒業年月日），学位称号，(5)主な職歴を記入した入会申込書（様式適宜）に会費1,000円を添えてご送付下さい。会費は小為替または振替口座（東京118744番）軽金属協会をご利用下さい。