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2報)

マグネシウムの蒸気圧に対するベリリウム
の影響とこれに関連する諸問題の検討

久 恒 中 陽* 萩 原 務**

Effects of beryllium on magnesium and its alloys (2nd Report)

(UDC 669·7215:621·746·7)

Study on vapor pressure of magnesium containing beryllium in molten temperature range

HISATSUNE Chuyo* HAGIHARA Tsutomu**

The vapor pressure of magnesium and its alloys containing beryllium was measured by transportation method in temperature range of 700~850°C, and the vaporization rate of magnesium under vacuum condition through oxide film was studied at the temperature of 550~600°C.

The protective film containing beryllium oxide which showed protective behaviour on oxidation of magnesium alloys (see the previous report) suppresses the vaporization of magnesium under the temperature of below 600°C.

In molten magnesium alloys containing beryllium, the relationship between decrease in vapor pressure and behaviour protecting from burning could not be found clearly.

(Received Apr. 10, 1963)

1. 緒 言

マグネシウムおよびマグネシウム合金の固体高温状態の酸化防止に対してベリリウムの添加が十分有効であることは第1報において検討したが、マグネシウムの高温酸化が linear rate law にしたがって多孔質の酸化層を形成することから pore または crack を通じての酸素ガスの拡散により酸化物—金属界面のごく近傍での気相反応の可能性も考えられ得る。特に、さらに高温溶湯状態のマグネシウム蒸気圧は著しく高くなるが、ベリリウム添加が高温溶湯状態のマグネシウム合金に対してもかなりの着火燃焼を抑制することは興味がある。蒸気圧の大きさは一定条件における単位面積の金属表面から蒸発する量ならびにその速度に直接関係する値と考えられる。もちろんこれが酸化反応を律速する決定的因子とは確言できぬし、酸化の行なわれる温度およびその段階に応じて異なすが、高温溶湯状態の燃焼着火の現象に主眼をおいて見たとき、マグネシウムの示す蒸気圧の大きさが着火に関係する一因子と考えられる。

かかる観点から溶湯温度範囲におけるマグネシウムの蒸気圧を流動法により測定し、ベリリウム添加の影響を別の観点から検討した。さらに固相温度において酸化後の生成酸化物層を通じての蒸発速度を熱天秤により測定し、その結果を併せて酸化反応との関連性を検討した。

2. 実験方法および装置

蒸気圧の測定方法は気体流動法により行ない運搬ガスとして水素を用いそれぞれの温度で蒸発し運ばれるマグネシウムの量はガスの流速の大きさに比例することから流速 0 に外挿した値は、準静的の蒸気圧の大きさで見做される。実験装置は Fig. 1 に示す。反応管は 18-8 ステンレス鋼製で内径 20mm、長さ 500mm 反応管中の鉄製ボートに試料を入れ、ボートの後方にはガスの逆拡散止めを溶着により附した。加熱は可動性のニクロム線抵抗炉により測定温度の約 100°C 上まで加熱後試料が炉の中央部にくるように移動し、できるだけ急速に目的温度に到達させるようにした。また同様に反応終了後は元の位置に炉を移動させ急速に冷却させた。試料は工業用純度

* 名古屋大学工学部教授工博

** 防衛庁技術研究本部

Prof., Faculty of Eng., Nagoya University, Dr., Eng.

Defense Agency, Technical Research and Development Institute

99.9%マグネシウムおよびこれにアルミニウム、ベリリウムを添加し、数種の試片を作成、黒鉛のつぼ中で溶解後金型に鑄込み、旋盤加工により直径10mm、高さ15mmの形状としアルコール、ベンジンにて表面を脱脂清浄になし、すべての実験を通じ表面状態は常に同一状態であるように留意した。ベリリウムの添加は第1報の試料作成と同様にMg-Be系ではBeCl₂として添加、Mg-Al-Be系ではAl-4.74%Be母合金を用い添加した。使用ガスは市販の水素で不純物の除去に対して十分注意を払い、酸素の除去のためにはピロガロール-水酸化カリウム水溶液および550°Cに加熱したマグネシウム切粉中を通じ水分の除去は濃硫酸、シリカゲルおよび五酸化リンを、チッ素および残余の酸素の除去はマグネシウム切粉を550°Cに保つ中を通すことにより除去の完全を期した。測温は十分補正をしたPt-Pt 13%Rh熱電対を使用し調整は手動により行ない±2°Cの範囲にあったが、長時間の平均により誤差は無視し得ると思われる。試片を鉄製ポートに入れ、反応管内を真空中にひき水素をみたます操作

を数回繰返し完全に反応管内ふん囲気を水素に置換後炉温を上げ所定の温度に到達後炉の中央に試料位置がくるように移動させ速に測定温度に到らせる。測定温度に30分〜1時間保ち炉を元の位置に戻し、試料の温度を下げ、冷却後取出して秤量し、その減量を求めた。温度の昇温時降温時に生ずる誤差の補正はそれぞれの昇温降温曲線に応じた蒸気圧の大きさから作図的に計算補正を行なうようにし、その結果は昇温降温時の重量減少の誤差は±0.5%以下と見なされた。流速は7〜20 l/hr.の範囲で主に行ない、流速とそれに応ずる見掛けの蒸気圧の大きさはFig.2のようにおおむねよく直線関係が成立つが、流速の小なる場合はこの直線よりそれ、流速に応ずる見掛けの蒸気圧計算値*p*の値が大となる。この流速の限度は850°Cの測定において約7 l/hr.であり、これ以下の流速の場合はFig.2に見られるごとく次第に大きくそれた。こうした直線性からはずれる臨界値の存在は、ガス

Fig. 1 Apparatus for measuring vapor pressure.

Fig. 2 Effect of carrier gas-flow rate on the calculated vapor pressure.

Table 1 Vapor pressure of pure magnesium (PMg).

702°C		783°C		854°C	
flow rate (l/hr.)	PMg (mmHg)	flow rate (l/hr.)	PMg (mmHg)	flow rate (l/hr)	PMg (mmHg)
3.37	84.9	4.96	25.5	4.14	5.81
6.19	64.8	9.35	20.4	8.20	6.23
8.09	57.5	11.27	20.2	11.57	5.41
8.86	56.2	12.50	17.2	14.45	5.11
11.70	52.9	13.50	19.2	17.05	4.53
14.12	49.5	15.43	18.6		
14.98	46.9	18.44	17.8		
17.33	45.6	35.04	11.4		
17.78	44.3				
0	68.3	0	24.8	0	6.81

Fig. 3 Effect of temperature on the vapor pressure of magnesium.

の逆拡散により特に起るとされ N.g.Schmahl, P.Sieben¹⁾によれば, 流速 9.1 l/hr. 以下では見掛けの蒸気圧の大

きさは直線よりそれて大となると述べている。それぞれの流速に応ずる見掛けの蒸気圧の大きさは

$$p = \frac{760 \times \text{Mg cc}}{\text{H}_2 \text{ cc.} + \text{Mg cc}} (\text{mm.Hg})$$

として標準状態に換算・計算し, これらを流速に対して plot と最小自乗法により直線の勾配から流速 0 に外挿し蒸気圧を求めた。結果の精度は ± 3% と見なされた。

2. 実験結果

2.1 蒸気圧の測定

純マグネシウムに対して当初測定を行ない 702°C, 783°C, 854°C の各温度における蒸気圧の大きさを求め, 従来の実験者の結果と比較し十分の精度を認め得た。測定の結果は **Table 2** に掲げた。蒸気圧の大きさの対数と絶対温度 T の逆数を図表にすると **Fig.3** のごとくほぼ直

Table 2 Partial vapor pressure of Mg-Al, Mg-Al-Be, Mg-Zn alloys.

flow rate (l/hr.)	P _{Mg} (mmHg)	flow rate (l/hr.)	P _{Mg} (mmHg)	flow rate (l/hr.)	P _{Mg} (mmHg)	flow rate (l/hr.)	P _{Mg} (mmHg)	flow rate (l/hr.)	P _{Mg} (mmHg)
0.003% Be		0.007% Be		0.017% Be		8% Al-0.001% Be		4% Al-0.003% Be	
854°C		854°C		854°C		854°C		854°C	
8.02	58.6	7.70	56.0	8.01	48.9	7.42	51.8	6.94	55.1
9.51	57.9	9.90	53.8	10.62	45.5	9.80	53.8	10.04	48.2
11.48	55.9	11.44	52.0	12.53	38.1	12.48	47.7	13.07	46.4
13.81	52.3	14.88	49.7	15.50	46.1	15.85	45.8	17.31	43.8
16.02	51.6	17.03	48.2	16.32	42.6	(57.1)		(54.3)	
(66.8)		(62.0)		(52.5)		8% Al-0.003% Be		1% Zn	
783°C		702°C		783°C		854°C		854°C	
8.38	20.7	8.20	5.31	6.26	22.1	7.42	48.0	7.61	57.9
10.77	19.5	10.48	4.80	8.53	17.6	10.07	45.0	11.25	52.8
13.17	18.8	15.01	4.30	13.83	16.7	11.33	44.4	17.24	49.4
16.90	17.2	17.20	5.18	17.10	16.4	12.29	47.8	(63.7)	
(23.9)		(5.95)		(19.0)		17.12	40.8	2% Zn	
702°C		0.012% Be		702°C		(53.2)		854°C	
7.09	5.51	854°C		4.28	4.41	4% Al		7.40	56.4
9.30	5.08	7.58	52.2	7.60	3.37	854°C		7.32	40.9
13.87	4.45	9.86	49.2	13.21	2.80	7.58	52.3	11.27	40.5
16.28	4.20	13.29	42.5	(4.96)		9.86	49.0	13.97	51.2
(6.46)		13.83	46.5	8% Al		12.23	45.3	16.56	47.6
0.004% Be		17.29	43.8	854°C		16.88	39.5	(63.5)	
854°C		(58.6)		7.33	48.9	(63.4)		4% Al-0.002% Be	
7.40	59.6	702°C		9.84	45.4	854°C		854°C	
11.44	55.5	7.40	4.61	13.13	43.6	7.69	54.5	9.81	56.3
15.01	53.3	10.07	4.22	16.62	37.2	12.96	51.1	16.73	47.2
17.17	50.8	13.07	3.95	(57.1)		(60.8)			
(65.2)		16.62	3.59						
		(5.09)							

線となる。これを同種の測定による A. Schneider, E.K Stoll²⁾ F.A.Vetter, O. Kubaschewski,³⁾ N.G. Schmahl, P.Sieben¹⁾ ならびに A.Eucken⁴⁾ の式との値と比較するとかかなりよく一致していると思われる。この直線関係から蒸気圧と温度との関係はこの温度範囲に対して次のように求められた。

$\log p \text{ (mm.Hg)} = -7231/T + 8.248 \text{ (700} \sim 850^\circ\text{C)}$
ベリリウムを0.003~0.017%ならびにアルミニウム4%, 8%, これにベリリウム0.001~0.003%含有する場合および亜鉛1%, 2%含有合金の蒸気圧測定値を **Table 2** に示す。これらの値をまとめて **Fig.4** に示す。ベリリウムの添加は微量の割にはかなりの蒸気圧の低下を示すことが認められる。

3.2 酸化を有するマグネシウム合金の真空中における蒸発速度の測定

第1報において固相の酸化反応により生成する酸化物皮膜の構造に基づく諸性質が酸化の機構に重要な関連性を有することを検討したが、これらの皮膜を有する場合金属の蒸発がどのようになるかに関して十分な興味を持たれる。この目的で第1報で使用した熱天秤装置を使用し、550~600℃において Mg, Mg-Al, Mg-Al-Be 各合金の酸化後の真空中蒸発速度を測定した。真空度は2.5 mm Hgであり、残存する少量酸素との引続き酸化を防ぐために濃硫酸、シリカゲル、五酸化リンおよび

550℃に加熱したマグネシウム切粉により脱水、脱酸素したアルゴンガスにて置換後、真空中に引き重量の変化を測定した。この際ベリリウム含有の試料の中酸化を抑制したものを除いてはかなりの酸化物層を有する状態で測定が行なわれ、この層は測定終了後は薄い板状となつて残つたままになる。蒸発の初期には脱ガスなどによる重量減少が認められることが期待されたが、0.1mg 秤量感度では認め得なかつた。この測定結果は **Fig. 5** に示す。この結果はマグネシウムおよび Mg-Al 合金にベリリウムを添加してその酸化を阻止したときに生成した皮膜は蒸発も同様に阻止することを示す。マグネシウムにベリリウム0.013%含有の試料が600℃にて純マグネシウムに比すれば少ないながらもかなりの蒸発が見られたのは測定後の表面の状態から見て蒸発は局部的に試料表面

Fig. 4 Partial vapor pressure of magnesium alloys as effected by beryllium contents.

Fig. 5 Rate of vaporization of magnesium and its alloys through oxide film in vacuum.

Fig. 6 Effect of temperature on oxidation rate, vapor pressure, and vaporization rate in vacuum of magnesium.

から起つていることがわかる。第1報の酸化試料の外観写真 **Photo. 1 (b)** に見られる白色斑点部分がすなわちこれにあたり、酸化後白色の MgO を形成したこれら局部から純マグネシウムの場合と同様に蒸発（昇華）が起つて結局蒸発の有効表面積が限定されたための結果と見なされる。

4. 検 討

マグネシウムおよび Mg-Al 合金がある温度以上においては生成する酸化物層の厚みに無関係な Linear rate law に従う酸化を示し、これは主として生成酸化物皮膜の自発的な crack の発生とこれに伴ない爾後の生成酸化層が多孔質になるために酸素の拡散を容易にすることに起因するという見解については第1報に詳述した。この際曝された局部的金属表面からマグネシウム自体も蒸発形し金属-酸化物界面近傍で酸素分子と反応し、酸化物を成することも考えられる。こうした観点は600℃以下でのマグネシウムの酸化を研究した F.N. Rhines⁵⁾ らおよび W.B. Jepson ら⁶⁾ も認めており、特に Rhines らは表面に厚く生成した白色酸化物から燃焼煙と同様な立方体結晶の MgO を認め気相反応が介入していることを例証している。また温度が更に上昇し、いわゆる燃焼する過程は明瞭な気相反応である点は一般に認められている。ここでマグネシウムの酸化速度と蒸気圧および完全真空中への蒸発速度と温度との関連性を500~600℃において図示すると **Fig. 6** のようにそれぞれの対数と絶対温度の逆数の関係がほぼ目標の直線勾配となることは興味を抱かせる。使用値は、酸化率は第1報における実験結果、固体状態の蒸気圧の大きさは E.F. Coleman, A. Egerton⁷⁾ の値 $\log p = -(7527.0/T) + 5.589$ より、完全真空中への蒸発速度は I. Langmuir の式⁸⁾ $m = \sqrt{M/2\pi RT} p$ に従って計算した。ここで m は蒸発速度として gr/cm². sec. M は蒸発金属の分子量、 p は蒸気圧の大きさである。もちろん大気中または酸素ふん囲気中では試料表面から蒸発する量はこの理論式より遥かに小さく種々の条件により変化をうけると思われるし、酸化速度とこれとの直接的関係を見出すことは不可能であろうが、**Fig. 5** の結果は 2mm.Hg アルゴンふん囲気中において酸化層の存在に関係なく蒸発がかなり進行することを示した。

この結果は同時に固体における酸化反応に気相反応が含まれる可能性を示す。さらに温度が上昇し液体状態では一層表面から蒸発する量は激しくなる。マグネシウムは前にも述べたように融点に達する以前に着火燃焼するため実際の溶解作業に当つては flux を使用し表面を保護しつつ溶解する。ベリリウムの添加はこれに対し少量の flux の使用あるいはものによりほとんど使用せずに溶解が可能となり Mg-Al-Be のあるものでは約800℃で

始めて着火を認め得た場合もあった。これらについては第1報で検討した生成する表面皮膜の性質に基づくことのほかにベリリウムがマグネシウムの蒸気圧を著しく減少させる結果による可能性もある。本実験の結果は直接酸化防止現象と関係づけられる程の顕著な低下とは認め得ない。もちろんベリリウムの微量の割りには一般的に予想されるものよりもその低下は著しいと考えてよいであろう。酸化皮膜の存在は表面からの蒸発速度に対してかなりの影響を与えるであろうことは容易に想像される。固体状態 600℃ 以下の温度での結果は **Fig. 5** のように酸化を抑制し得た皮膜は明らかに真空中 (2.5mm Hg. Ar) でも蒸発を防止し安定であると見なされ得た。酸化に対しなら保護作用を有しなかつた酸化層を有する場合にはほぼ一樣な速度で蒸発し実験終了後の外観は金属と酸化物層との間隙は完全に分離した状態となる。これに対しベリリウムを含む酸化保護を示した皮膜においてはこうした状態は皆無で、一樣に表面を覆い、マグネシウムの通過を防止する。これは当然酸化ふん囲気中で Mg^{++} の拡散を防止することから予期されうることであるが、真空中の条件でこれが確認されたことは生成した皮膜がかなり強固のものであることの実証でもある。

各測定 of 初期の段階における蒸発量の増大は蒸発有効面積の増大を意味し一定時間経過後は一定表面から一樣な速度で蒸発することがわかる。しかしながら酸化および蒸発を防止した皮膜が実際上どの温度範囲まで有効に作用するかに関しては実用上重大な意味を有するが、恐らくは融解に伴う変形、原子の mobility らを考慮せねばならず一概に定めることは困難である。高温溶融状態においてはまた同様にベリリウムを含む一樣な皮膜が大気中で連続的に形成されれば、かなりの酸化抑制効果を認め得ることは容易に考えられるし、一方ベリリウムの添加が溶融状態のマグネシウムの活量をかなり減少させるとはいえ、これが燃焼防止の決定的因子とはおよそ断定し難い。

実験に当つて酸素の除去には十分留意したが、測定前の吸着酸素を含む薄膜の存在が **Fig. 5** の 0.013% Be, 600℃ の蒸発速度実験の結果のように蒸発有効表面を局限することもありうるであろう。

いずれにしろ蒸気圧の大きさが直接酸化の要因となりうる可能性は少なく、むしろ強固な酸化物層の存在が本質の問題となると考えるのが妥当である。

5. 総 括

700~850℃溶融温度範囲のマグネシウムの蒸気圧の大きさにおよぼすベリリウムの影響および 550~600℃温度範囲で酸化皮膜存在時におけるマグネシウムの真空中蒸発速度を研究しベリリウムの酸化防止効果との関連性

を検討した。600℃以下の温度で酸化を抑制したベリリウムを含む皮膜は同温度でかなりマグネシウムの蒸発を抑え得る。

溶湯温度でベリリウム添加による蒸気圧低下と燃焼防止効果を結びつけることは困難であり酸化物層の存在に依存すると考えられる。

実験の遂行に当り試料の提供、分析に御協力を賜った日本碍子株式会社に対し厚く謝意を表するものであります。

参 考 文 献

1) N. G. Schmahl, P. Sieben: The Physical Chemistry of Metallic Solution and Intermetallic compounds, Vol. I, National Physical Laboratory Symposium, **No. 9** (1958) London.

- 2) A. Schneider, E. K. Stoll: Z. Elektrochem., **47** (1941) 519.
- 3) F. A. Vetter, O. Kubaschewski: Z. Elektrochem., **57** (1953) 243.
- 4) A. Eucken: Metallwirtschaft, **15** (1936) 64, von Gmelin Handbuch.
- 5) T. E. Leontis, F. N. Rhines: Metal Tech., **13** (1946) June.
- 6) S. J. Gregg, W. B. Jepson: J. Inst. Metals, **87** (1958) 187.
- 7) E. F. Coleman, A. Egerton: Phil. Trans. Roy. Soc., **234A** (1935) 177.
- 8) I. Langmuir: J. Am. Chem. Soc., **38** (1916) 2221.

溶 接 文 献 集 1962 年 度 版 近 刊 ご 案 内

軽 金 属 溶 接 技 術 会

このほど1962年度版を近刊いたしますので、ご購入下さいますようご案内申し上げます。
(なお、限定版のためお早目にお申し込み下さい)

●内 容：下記書籍の溶接文献の全文複写および
国内文献目録

Light Metals; Modern Metals; Light Metal Age;
Metal Industry; Journal of Metals; British Welding
Journal;

Welding Journal; Journal of the Institute of Metals;
Non-destructive Testing; Welding Engineer; Welding
and Metal Fabrication;

Aluminium; Zeitschrift für Metallkunde; Schweiss-
technik; Schweissen U. Schneiden;

Revue de L'Aluminium; Revue de La Soudure;
Soudage et Techniques Connexes;

АВТОМАТИЧЕСКАЯ СВАРКА: СВАРОЧНОЕ
ПРОИЗВОДСТВО

体 裁：A 4 版，ルーズリーフ式

発行月日：昭和39年1月末日予定

額 価：10,000円（当会会員8,000円・送料共）

申込方法：部数、送り先を明記し、当会へ12月末
日までにお申し込み下さい。

代金お支払法：送本と同時に請求書を差しあげますので、現金・銀行振込みまたは振替貯金（東京118744番
軽金属協会口座）へお払い込み下さい。