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4報)

マグネシウムおよびその合金の結晶粒度におよぼす

ベリリウム, その他二・三の元素の影響

久 恒 中 陽* 萩 原 務**

Effect of beryllium on magnesium and its alloys (4th Report)

(UDC 669. 7215: 621. 746)

Effect of beryllium and other several elements on grain size of magnesium and its alloys

HISATSUNE Chuyo* HAGIHARA Tsutomu**

The grain size of magnesium (commercial purity) and Mg-6 % Al alloys with small content of beryllium, calcium, strontium and barium was measured. These elements tend to coarsen the grain of magnesium alloys. Furthermore, we studied supercooling phenomenon of the coarse grained specimens, but this showed no clear relation with the grain coarsening.

(Received Aug. 2, 1963)

1. 緒 言

マグネシウム合金に対するベリリウムの微量添加は良好な燃焼防止の効果と共に結晶粒子の粗大化をもたらすことは、すでに二・三の文献により知られ、これに伴い機械的強さの低下は実用上問題になる^{1,2)}。さらに、これに対して一般に広く認められている微細化処理ならびに微細化に有効な元素の同時添加が試みられたが、必ずしも有効な成果は見出されていない³⁾。実用上の観点から従来の研究は、ほとんど AZ 系合金に限られた範囲で行なわれ、その機構に関しても限られた推論が得られているのみである。したがって筆者は、一般にマグネシウムと6%アルミニウム合金に対してベリリウムの粗大化現象を検討すると共に、カルシウム、バリウム、ストロンチウムに対しても同様な測定を行ない、結果の検討に附随して過冷却度と結晶粒度との関連性を求めるため一部の試料につき過冷却度を測定し、凝固過程における結晶の微細化、粗大化について検討した。

2. 実験方法

試料の溶解ならびに冷却条件はマグネシウムの内張りをなした鉄製のつぼ中約800°Cにて溶剤(MgCl₂, KCl主成分)の使用のもとに溶解, 十分攪拌後900°Cに過熱, 10分間保持, 750°Cまで炉中にて温度を下げ, 以後空冷および800°C, 10分間保持750°Cより空冷および750°C溶解後

直ちに空冷の3種をもつて試みたが, 冷却速度を一定にするため, いずれの場合も750°Cより空中放冷を行なった。900°Cの過熱処理は, 通常マグネシウム合金の結晶微細化処理として広く取入れられていること, 冷却温度750°Cは一般的な鑄造温度であることから実験の条件とした。

加熱炉はニクロム線抵抗炉で, るつぼ中の試料の溶解量は15~16gである。使用材およびベリリウムの添加方法は第3報までの調整方法と同様 BeCl₂ および Al-4.74% Be 母合金により行ない, ベリリウムの組成は未分析のまま推定含有量としてとどめ第1報より第3報までの実験結果から BeCl₂ に対しては歩留り10%, Al-Be 母合金使用のものはそのまま推定含有量として実験した。カルシウム, ストロンチウム, バリウムはそれぞれマグネシウムとの母合金を作製し, これにより添加した。冷却後の試料をるつぼから取出し, その断面を検鏡し, 結晶粒の大きさは単位円中の粒子数より平均粒子断面積, 1mm²中の粒子数をもつて表示した。過冷却度の測定に関しては該当の項にて述べる。

3. 実験結果

3.1 ベリリウムの添加が Mg, Mg-6%Al の結晶粒度におよぼす影響

通常ベリリウムが問題とされる量は酸化実験からもわかるように千分の数%の桁であることから, これを中心

* 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.

に 0.002~0.05% まで 7 種に添加量を分け、その影響を見た。

マグネシウムおよび 6% アルミニウム合金に対する結果を **Table 1** および **Table 2** に示す。いずれも 900°C, 10 分間保持, 750°C より空中放冷した結果で、表中のベリリウム量はいずれも予定含有量である。ベリリウムは純マグネシウムに対してはいちじるしい粗大化は示さなかったが、6% アルミニウム含有合金に対しては明らかに粗大化が見られる。

いずれもベリリウムの添加量の変化に対しては 0.002% 以上ほぼ一様で添加量の増大にしたがつて粗大化の傾向が変ることは見られない。このうちベリリウム添加量の間中組成のものを選び、過熱処理の温度を 800°C に 10 分間保持、および 750°C 溶解攪拌後すぐ空冷した場合に關して結果を求めた。さらに AZ92 合金の砂型に鋳込んだ場合におけるベリリウム 0.01% 添加の影響を見た。これは **Table 3** に一括した。過熱処理を行わず、750°C 溶解後空冷したものはベリリウム含有のいかんにかかわらず全般的に粗粒となる傾向を示すが、ベリリウム添加によりやはり粗大化が見られる。マグネシウムのみの場合過熱処理の効果はほとんどないといわれることに対して、この結果は 900°C, 10 分間保持の場合細かくなっているが、原材の粗大粒のものは再溶解後の凝固で同様な粗大粒となり易い傾向のあるため、特に 750°C の場合のように溶解後の保持時間の短い時にはこの影響を受けたと思われる。

800°C で 10 分間保持した 6% アルミニウム含有の場合には 900°C に過熱したものに比してほぼ同様な傾向を示したに過ぎない。むしろ 6% アルミニウム合金で 900°C 10 分間保持の条件では十分な効果が見られないとする見方が正しいようである。また AZ92 合金 (9% Al, 2% Zn, 0.3% Mn, bal. Mg) に対して 900°C に過熱処理した後 750°C より砂型に鋳込んだ結果はベリリウムの粗大化の影響を明瞭に示す。この場合絶対的な単位面積中の粒数は冷却速度および組成の相異のため問題となし得ぬが、ベリリウム添加による相対的效果は明白である。マグネシウムおよび 6% アルミニウム合金に対するベリリウム添加の影響を図表として確めた結果が **Fig. 1** である。

3.2 ホウ素がマグネシウム合金結晶粒の大きさにおよぼす影響

アルミニウム合金に対してホウ素はチタニウムと共に結晶微細化元素として有効であることは広く知られている^{4,5)}。ここでマグネシウムに対してもホウ素が微細化に良好な効果を有するならば、ベリリウムの粗大化に対抗させて、マグネシウムに対するベリリウムの実用的価

Table 1 Effect of beryllium on grain size of pure magnesium.

Be content (%)	av. dia. (mm)	av. area (mm ²)	grain size (grn./mm ²)
0	0.183	0.027	38.3
0.002	0.220	0.038	26.3
0.004	0.220	0.038	26.3
0.006	0.230	0.042	24.0
0.008	0.212	0.035	28.5
0.01	0.209	0.034	29.1
0.03	0.217	0.037	27.0
0.05	0.210	0.035	28.8

900°C 10 min. hold, 750°C air cool

Table 2 Effect of beryllium on grain size of Mg-6%Al alloy.

Be content (%)	av. dia. (mm)	av. area (mm ²)	grain size (grn./mm ²)
0	0.199	0.031	31.2
0.002	0.340	0.091	11.1
0.004	0.522	0.214	4.7
0.006	0.397	0.127	8.9
0.008	0.522	0.214	4.7
0.01	0.476	0.178	5.6
0.03	0.451	0.160	6.2
0.05	0.505	0.200	5.0

900°C 10 min. hold, 750°C air cool

Table 3 Effect of varying heat condition on grain size of magnesium alloys containing beryllium.

composition		av. dia.	av. area	grain size	heat condition
Al (%)	Be (%)	(mm)	(mm ²)	(grn./mm ²)	
—	—	0.535	0.225	4.5	750°C melt, air cool
—	0.006	0.702	0.558	1.8	
—	0.01	coarse columnar grain			
6	—	0.198	0.031	32.3	800°C 10min. hold 750°C air cool
6	0.006	0.358	0.101	9.9	
6	0.01	0.476	0.178	5.6	
6	—	0.278	0.061	15.5	750°C melt, air cool
6	0.006	0.325	0.083	12.1	
6	0.01	0.579	0.263	3.8	
AZ92	—	0.117	0.011	92.8	900°C 10min. hold 750°C cast, sand mould
"	0.01	0.224	0.039	25.5	

値を高めうる。

ほう素の添加は当初 Cibula によって行なわれたように KBF_4 として添加させることを試み、ほう素の歩留り 10%と見て予想含有量を定めた。さらに CaB_6 の形にて添加した結果を検討したが、いずれもマグネシウムおよび 6%アルミニウム合金に対していちじるしい変化を認め得なかつた。この結果は **Table 4** にあげた。 KBF_4 に関しては恐らくはマグネシウム中で KF と BF_3 に解離し、 BF_3 がマグネシウムに還元される可能性が薄いため、ほう素がマグネシウム中に存在するや否や疑問を抱かしめた。分光分析による定性的確認の結果はほう素の存在を認められず、 KBF_4 としてマグネシウム中にほう素と添加させることは失敗に終わった。したがって添加方法を変更する要を認め、Al-B 母合金による添加を企て、まず Al-B 5% の作製のためアルミニウムに KBF_4 を添加しほう素の歩留り 15%と見て⁴ アルミナするつば中 1000℃にて溶解した。アルミニウム母合金使用により、実験はアルミニウムを含有するマグネシウム合金についてのみ行なつた。この結果はやはり結晶粒の大きさに対する影響は見だされず、一方この試片に対する分光分析による定性的確認でほう素の存在は認められた。

結局ほう素はマグネシウム合金の結晶粒の大きさに関してはなんの影響も与えないと見なされた。

3.3 カルシウム, ストロニウム, バリウムの添加

がマグネシウムの結晶粒の大きさにおよぼす影響

ベリリウムの添加がマグネシウム合金に与える結晶粒粗大化の影響にに附随して同族系列の元素であるカルシウム, ストロニウム, バリウムの添加によりいかに影響をうけるかを検討して見た。これらはいずれも活性の強い元素で直接添加にては直ちに燃焼し目的を容易に達することが困難のため、あらかじめそれぞれマグネシウム母合金を作製し、これにより添加する方針で実験を進めた。

母合金の作製はアルゴンふん囲気炉中で 1000℃にて溶解し Mg-10%Ca, Mg-3% Sr, Mg-10% Ba をそれぞれ作製した。試料の加熱および冷却条件は前項と同様 900℃, 10分過熱し 750℃ より空中放冷を標準方法として定め、次に過熱しない場合のこれら元素の影響を検討した。

3.3.1 カルシウム添加の影響

マグネシウムに対しカルシウム 0.003~0.1%添加の結果はいずれもいちじるしく結晶粒を粗大化し、ほとんど柱状晶を呈し粒度を決定することは不適当と思われた。アルミニウム 6%含有合金においては、添加量の大きいものに稍粗大化の傾向が見られ、カルシウム 0.01%、過熱処理した結果を除いてはいずれも若干の粗大化が認められるが、純マグネシウムに対する影響ほどいちじるしくはない。これらの結果は **Table 5** に示す。純マグネ

シウムに対していちじるしい粗大化を示すことはベリリウム添加が純マグネシウムに対しては特にいちじるしい作用を表わさなかつたことに比して対症的であり、アルミニウム含有合金に対しては 750℃ 溶解後少時保持してから空中放冷したものを除いては特にいちじるしい影響は見られない。

3.3.2 ストロニウム添加の影響

測定結果は **Table 6** に示す。カルシウム添加の場合と同様の傾向を示し、純マグネシウムに対しては、いずれもいちじるしく粗大化柱状晶を呈し、粒数の決定は不適当である。アルミニウム 6%含有合金に対しては、ほとんど影響は認められず、カルシウムと同様 750℃にて溶解後そのまま空冷した結果はかなり粗大化している。

Fig. 1 Effect of beryllium on grain size of magnesium and its alloys.

Table 4 Effect of boron on grain size of magnesium and its alloy.

composition		av. dia.	av. area	grain size	adding form
Al (%)	B (%)	(mm)	(mm ²)	(grn./mm ²)	
—	0.1	0.220	0.038	26.3	KBF_4
6	0.1	0.217	0.034	29.2	"
6	0.1	0.199	0.031	32.1	Al-5%B
6	0.3	0.196	0.032	33.2	"
—	0.1	0.189	0.028	35.8	CaB_6
6	0.1	0.199	0.031	32.1	"

3.3.3 バリウム添加の影響

測定結果は**Table 7**に示す。カルシウム、ストロンチウム添加と類似の結果が得られ、純マグネシウムに対してはいずれも粗大柱状晶を呈し、粒度決定は不適当と認められたが、アルミニウム6%合金に対してはほとんど変化しない。

750°C 溶解後空冷したものは約2倍に大粗化しているのもカルシウム、ストロンチウムの結果と類似している。

以上カルシウム、ストロンチウム、バリウムはいずれもマグネシウムの結晶粒に対して同様の作用を呈し、純マグネシウムに対してはいちじるしく結晶粒を粗大化し、ほとんど柱状晶を呈するに反して、アルミニウム6%合金に対してはその作用は減ずる。**Photo.1**にベリリウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム添加による粗大化の典型的結果を顕微鏡写真として純マグネシウムのそれと共にあげた。

3.4 過冷度の測定と結晶粒子との関連性

凝固過程において液相合金が凝固する際いわゆる結晶成長の中心となりうる核があらかじめ存在するか、あるいはその数量によつて生成する結晶の数および大きさに関連する現象として過冷度が問題となりうるがベリリウムなどの元素の添加によつて認められるいちじるしい粗大化の説明にもこの過冷度との関連性が見だされる可能性がある。したがって、いちじるしく粗大化した合金のうちその代表的な試料につき過冷度を測定した。

一般に冷却速度をかなり速めぬ限り、その過冷度は小さく通常の高温計でこの現象を正確にとらえることは困難であるので、ポテンシオメーターを用い検流計のふれと温度との関係から過冷度を測定した。使用熱電対はよく補正したアルメル、クロメル線で1目盛にあたる温度差が0.17°Cの精度であつた。試料の冷却速度は前試験結果と同様空中放冷の状態、凝固前の冷却速度は平均して1.25°/sec.である。粗大化を認めたものの測定結果は**Table 8**のとおりである。いちじるしく粗大柱状化したカルシウム、バリウムをそれぞれ0.01%含有するものの結果は純マグネシウムに比してわずかに過冷度は大きいと思われるが、6%アルミニウムおよびこれにベリリウムを含むものについては再三の測定の結果もごくわずかしかな温度低下は認められなかつた。

これら試料の冷却後の結晶粒の大きさは測定前のそれと同一であり、凝固時の条件は変りないと見てよい。

この結果から粒度と過冷度との関連性はなんら存在しないと判断された。

4. 検 討

溶融状態から凝固の過程は一般に核生成と結晶成長に

Table 5 Effect of calcium on grain size of magnesium and its alloys.

composition		av. dia	av. area	grain size	heat condition
Al(%)	Ca(%)	(mm)	(mm ²)	(grn./mm ²)	
—	0.003	coarse columnar grain			900°C 10min. hold
—	0.005	"			"
—	0.01	"			"
—	0.1	"			"
—	0.01	"			800°C 10min. hold
6	0.01	0.217	0.034	29.2	900°C, 10min. hold
6	0.1	0.311	0.076	13.2	"
6	0.1	0.238	0.044	22.5	800°C, 10min. hold
6	0.1	0.311	0.076	13.2	750°C melt, air cool
6	1.0	0.476	0.178	5.6	"

750°C air cool

Table 6 Effect of strontium on grain size of magnesium and its alloys.

composition		av. dia	av. area	grain size	heat condition
Al(%)	Sr(%)	(mm)	(mm ²)	(grn./mm ²)	
—	0.003	coarse columnar grain			900°C 10min. hold
—	0.005	"			"
—	0.01	"			"
—	0.1	"			"
—	0.01	"			800°C 10min. hold
6	0.01	0.210	0.036	27.6	900°C 10min. hold
6	0.1	0.224	0.039	25.5	800°C 10min. hold
6	0.1	0.250	0.049	20.4	750°C melt, air cool
6	0.1	0.397	0.124	8.1	"

750°C air cool

Table 7 Effect of barium on grain size of magnesium and its alloy.

composition		av. dia	av. area	grain size	heat condition
Al(%)	Ba(%)	(mm)	(mm ²)	(grn./mm ²)	
—	0.003	coarse columnar grain			900°C 10min. hold
—	0.005	"			"
—	0.01	"			"
—	0.1	"			"
—	0.01	"			800°C 10min. hold
6	0.01	0.247	0.048	20.9	900°C 10min. hold
6	0.1	0.217	0.034	29.2	800°C 10min. hold
6	0.1	0.230	0.042	24.1	750°C melt, air cool
6	0.1	0.325	0.083	12.1	"

750°C air cool

よつて説明され、この過程を決定する因子には熱的因子、結晶学的因子および不純物がある。凝固における核生成と成長の速度が共に速い金属では凝固の潜熱が急速に放出され、そのために凝固の始めに温度が上昇して凝固の遅滞が起り一般に凝固過程はある温度範囲にわたつて起る。

一般に見られる鑄物の組織から得られる観察は金属の融液が鑄型の冷い壁から内部に向つて凝固するから核生成と優先結晶生長の考え方から説明されている。すなわち鑄型に注入された液体金属は、まず鑄型の壁をとおして熱の散逸が起り、壁に近い融液層が急冷されて過冷却するため、多数の結晶核が無秩序に発生し急速に成長す

る。この場合金型におけるように冷却速度の大きい場合には過冷却がいちじるしく微細結晶となる。この際の凝固熱の放出によりその後における凝固では過冷却は小さ

Table 8 Grain size and super cooling.

composition	grain size (grn./mm)	thermo EMF equal to super cooling (mV)	super cooling (°C)
Mg	38.3	0.019	0.4 (5)
Mg+0.01%Ca	coarse column.	0.025	0.6 (0)
Mg+0.01%Ba		0.031	0.7 (4)
Mg+6%Al	31.2	0.006	0.1 (4)
Mg+6%Al+0.004%Be	4.7	0.006	0.1 (4)

Photo. 1 Effect of elements on grain size of magnesium and its alloys. (900°C, 10 min. hold, 750°C, air cool)

くなり、鑄型の壁に垂直方向への熱の散逸によつてのみ凝固は進行するから、表面層の内側の結晶粒は熱流の方向に平行であるような最大成長速度をもつ方向へと成長しいちじるしい優先方位をもつ柱状晶が形成される。純金属の場合はこの過程で終るが、不純物の存在する場合はこれが残留する融液部分に集り、いわゆる組成的過冷却を起し、再び核生成が起り粒状晶心部が作られる。

上記の現象は温度勾配の方向性の条件によつて現われる現象であるが、急速凝固により金属結晶系のある面（結晶の軸方向）にいちじるしく速い成長速度で成長する現象が樹枝状晶を作り、多くの実験から樹枝状晶の成長方向が結晶構造によつて一定していることが認められている。

次に核生成の可能な源としてはるつぼ壁、金属表面、および溶液内の懸濁固体粒子がある。これは単結晶作成の場合からも実験的に検討されるが、融液内に潜在する結晶核の存在が問題となりうる。

一般に鑄造合金の結晶粒度に関連する因子は、鑄型の温度とか材質とか表面状態、熱伝導度および鑄込みの温度などに関する熱的な条件を含むものと共に湯の合金組成による凝固温度範囲、凝固の潜熱の大きさ、ガスの放出、湯の表面張力、不純物を含めての潜在的核の存在などにより影響をこうむる。鑄造条件および主たる成分組成に関しては任意に条件をある程度規定できるから少量の添加元素が結晶粒に影響を与える場合とか、マグネシウム合金における過熱処理などの微細化処理の説明には通常こうした核の存在がその現象の解釈に結びつけられている。このような溶湯中に懸濁するある種の固体粒子のうち核となりうる可能性のあるものを *foreign nuclei*（これに対し基金属の過冷却により生成する核を *kindred nuclei*）と名付け、マグネシウム合金の微細化を研究した者もあり⁶⁾このようなものは“真”に純粋な液状物質以外には若干なりとも存在すると考えられるし、その効果は主としてその組成、大きさならびに分布状態によつて定る。

また一般にその粒子のもつ格子型と凝固金属の格子型との関連性も結晶の成長に大きく影響するであろう。

このような粒子はまた全然核生成過程に無関係に存在する可能性もあるが、結晶微細化効果は一般にある種の金属に対して結晶中心として作用可能な核の数によつて決ると考えられる。この有効な核が少ない場合には凝固点に達した後、大きく過冷却することなく数少ない核を中心として成長が進み、結果は粗粒となる。もしこうした潜在的に核として作用しうる粒子の存在を凝固前に除去してしまえば核生成速度の急増する過冷度において一度に結晶生成が始り、結果として微細化が行なわれる。接種によつて微細化される機構は粗大化を起させるよう

な量をもつて存在する潜在核をなくするか非効果的にすることであろう。有効な潜在的核となりうる粒子が十分存在すれば微細結晶粒となるであろうことは考えられるし、かなり信じられている。微細結晶粒の金属を再溶解し融点の少し上で加熱し、再び凝固させたものは微細となり、一方同じ金属の粗粒のものは同処理により粗粒として再び凝固する（いわゆる *recollection effect*）ことが観察されている。

マグネシウム合金にみられる過熱処理による微細化作用もこうした核として作用する粒子が因となると解釈されている。このような核生成を中心とした微細化現象に対する観点には主に2つの考え方がとられ、なんらかの処理によつてすべての核の除去によつて起る過冷却に伴ない微細化が起るというのと、効果的な *foreign nuclei* の存在が可能になることによつて（過冷却を伴なわぬ）起る場合の2つである。この観点に基づく実験的観察の結果はマグネシウム合金の過熱処理については潜在的核存在の理論が有利と認められている。

ベリリウムその他粗大化をもたらしした試料に対する過冷却に関する本実験の結果はいずれもわずかに認められたのみであり、高純度物質にみられるような過冷却はみられ得ない。純マグネシウムに対してカルシウム、バリウム添加の粗大化試料はわずか0.2~0.3°Cの過冷却度の差がみられたのみで、これをもつて凝固前に潜在する有効な核の数との関連と結びつけるのは不可能でありこの数値はなんら差異のないものと解釈するのが適当であろう。アルミニウム含有合金においてはこの差異は全然認められなかった。

しかしながらかかる結果は粗大化試料に対する前述の潜在的核の存在による微細化の観点と一致し、純マグネシウムおよび6%アルミニウム合金の粗大化作用がこのような核の除去に伴なう過冷却現象と無関係であることは明白である。過熱処理の研究においてマグネシウムおよびマグネシウム合金(Mg-Al, Mg-Al-Zn, Mg-Al-Zn-Mn)の微細化および粗大化試料に関して過冷却度を測定した。N. Tiner⁷⁾の結果も本実験と同様いずれも過冷却度は1°C以内でそれぞれにおける結晶粒度との関連性は見当らない。

ベリリウムおよびその同族元素たるカルシウム、ストロンチウム、バリウムがいずれもマグネシウムに対して結晶粒を粗大化することは本実験の結果明瞭であるが、これらの元素がいずれも活性の強い物質であることは興味を抱かせる。核生成の観点からみれば、高温保持の際に溶湯中に溶解した過剰の酸素が冷却とともに発生するうちの一部分が MgO として溶湯中に分散してこれが核生成に作用しうる可能性である。この際ベリリウムその他酸素との親和力の強い元素が優先的に酸化物を作ること

により MgO の有効性を減ずるとも考えられる。しかしながらこれを裏付けるような実験的例証は見出されていないし、^{7,9)} これをもつてマグネシウム合金の微細化作用をすべてうまく説明しうるわけではない。市川、斎藤⁸⁾ はベリリウムが不純物として存在する鉄と金属間化合物を作り鑄造凝固時におけるベリリウムの分布状態から粗大化を論じている。C.E. Nelson⁹⁾ は凝固の初期に存在するアルミニウム、マンガン、鉄などの金属間化合物が結晶成長の中心となりうる可能性を追究しているし、微細化の解釈にはなお多くの仮説があり、個々の現象について都合のよい仮説をもつて当てられているに過ぎない。

一方ベリリウム、カルシウムなどの添加の結果先にも触れた脱酸（酸素の除去および固定化）は当然可能性があり、この結果溶融金属の表面張力にかなりの変化が生じ、結晶の成長速度を増大させることも考えられる。鑄鉄のマグネシウム処理による黒鉛球状化の問題の解釈にマグネシウムの脱酸による表面張力の変化は一般に認められている¹⁰⁾。これは固液界面における原子の拡散を一層容易にし等方性にする結果によるものか、この際実験的例証はないが表面張力の低下がもしあれば、界面エネルギーの減少から濡れ性良好となり、一層成長速度を速める結果ともなる。大きな過冷却により一時に結晶成長が多くの生成核から起らぬことからみて、こうした仮説も粗大化に連る一因と考慮されうであろう。

このベリリウム添加による結晶粒子の粗大化は直接鑄造合金の強さに影響を与えることに連り J.R. Burns⁹⁾ および R.S. Busk, C.W. Phillips¹¹⁾ は AZ 系実用合金の結晶粒子の大きさと引張強さの関係を測定し、結晶粒子の直径の対数と引張強さが直線的関係を持ち、粗大化に伴ない強さの低下を認めている。このことよりベリリウムが耐酸化性においてきわめて有効に作用するにもかかわらずなお実用的の観点から問題となる。この粗大化作用に対抗しうる有効な添加元素、または溶湯処理を見出せばベリリウムの実用的価値がさらに重要となることは論をまたない。かかる観点から J.R. Burns は従来 マグネシウム合金に有効とされている方法を多種にわたって試みたがその成果は不成功に終った。本実験でも同様な観点からアルミニウムに対して十分微細化作用を示すほう

素のマグネシウムに対する作用をえんと試みた結果は、マグネシウムおよび 6% アルミニウム合金になんら有効な作用を示さなかつた。

ベリリウムの粗大化に対抗しうるなんらかの処理方法の研究は実用上重要な意義を有し、今後にまつべきであろう。

5. 総 括

主としてマグネシウムおよび Mg-6%Al 合金に対してベリリウムならびにカルシウム、ストロンチウム、バリウムの少量添加が、結晶粒の大きさに与える影響を検討した。

これらの元素は、いずれも結晶粒を粗大化する傾向を示し、これに伴ない機械的性質を低下させることが予想される。粗大化の原因としてはベリリウム、カルシウムなどによる高温での過剰溶解酸素の固定化に関連した結晶生成の核の状態などが推定されるに過ぎないし、過冷却度の測定結果からは特に粗大化した試料との結びつきは認められなかつた。

実験の遂行に当りベリリウムを提供していただいた日本碍子株式会社ならびに細部実験に御協力を賜った萩原理樹工学士に厚く謝意を表するものである。

参 考 文 献

- 1) G. Siebel: Z. Metallkde, **39**, (1948) 97.
- 2) K. E. Mann: Z. Metallkde, **46**, (1955) 17.
- 3) J. R. Burns: Trans. Amer. Soc. Metal, **40**, (1948) 143.
- 4) A. Cibula: J. Inst. Metal, **75**, (1949) 321.
- 5) M. Eborall: J. Inst. Metal, **75**, (1949) 295.
- 6) F. A. Fox, E. Lardner: J. Inst. Metal, **71**, (1945) 1.
- 7) N. Tiner: Metal Tech., **12**, (1945) Oct.
- 8) 市川、斎藤: 日本金属学会誌, **27**, (1963) 32.
- 9) C. E. Nelson: Trans. Amer. Foundrymen's Soc., **56**, (1948) 1.
- 10) 吉岡、浜住: 鑄物, **34**, (1962) 727.
- 11) R. S. Busk, C. W. Phillips: Metal Tech., **12**, (1945) Feb.