マグネシウムの鑄造について

伊 丹 栄 一 郎*

MAGNESIUM CASTING (PART 1)

ON THE INFLUENCES OF IMPURITIES UPON THE CASTABILITY AND PROPERTIES OF MAGNESIUM AND ITS ALLOYS

EIICHIRO ITAMI*

(Received July 7, 1954)

我が国でマグネシウム合金鑄物が工業的に製造されたのは昭和7年神戸製鋼所門司工場で開始されたのが最初であります。爾来航空機工業の急速なる発達と共に設備拡充の必要を生じ、昭和12年名古屋に工場が新設され軽合金部門としてマグネシウム合金並びにアルミニウム合金の鑄鍛品を製作することになりました。私は昭和13年に名古屋工場に赴任し終戦までこの業務に従事したので御座います。この間マグネシウム鑄物は生産面に於て一時当時の情勢によつて萎縮の時期がありましたが昭和15年より情勢転換し増産に増産を重ねて昭和18年には生産量が最高に達し月産約100屯を示すに至りました。然し其後四囲の形勢により生産は次第に下降の道を辿り終戦に至つたのであります。

処が講和条約締結により日本の独立が認められ、防衛計画の推進と共に、航空機工業の再建、従つてマグネシウム鑄物が再びクロウズアップされて来ました。大戦以来10年のブランクはマグネシウム鑄物に於ても外国に比して我国は非常なる退歩を示して居ります。マグネシウム技術委員会はこの低下せる我国の技術水準を現下の情勢に対応せんが為に早急にレベルアップする目的で結成されたのでありますが、従来のマグネシウム鑄造の技術を基盤として研究を進めて行くべきものと確信して居り

ます。

元来マグネシウムは腐蝕し易いというのがこの金属の一大欠点とされて居ります。然し完全なるマグネシウム鑄物を造りますと大気中では容易に腐蝕するものではありません。完全なる鑄物を造るには少くとも次の四項目を満足せしめることが必要であります。

1. マグネシウムの原料地金或はスクラップの素状の知られている良質のものを使用すること。
2. 高級なる熔解技術を以て而も適正な熔剤を用い金属と熔剤の分離を完全にすること。
3. 鑄造方案の適当なること。
4. 防錆処理の完全なること。

其他細かい点については色々条件があるわけですが、マグネシウム合金の鑄造に必要な第一項の原料地金について聊か所見を簡単に述べさせて戴きたいと存じます。

1. 戦前に於けるマグネシウム地金規格と原料地金

昭和14年10月25日に制定されました航空規格中のマグネシウム地金の臨時規格は第1表に示すようになっています。

第 1 表

	Mg	Cu	Si + Cu + Fe + Zn + Al + Mn
特 号	>99.95%	<0.000%	<0.050%
1 号	>99.80	<0.020	<0.200
2 号	>99.70	<0.030	<0.300

之を見ますと銅が特に取り上げられ他の不純物は鉄と共に一括して其の限度が示されています。又戦時中迄航空機用として使用されていたマグネシウム鑄物用合金は第2表の如く不純物を1%以下に押えて居ります。之が果して適当であらうか検討を要する点と考えられます。

さて鑄造に必要なマグネシウム地金は昭和7年より数年間はドイツ並びにアメリカから輸入されて居りましたが、昭和12~13年頃より日本に於てもマグネシウム地

* (株)神戸製鋼所顧問

第2表 マグネシウム合金鋳物航空材料規格

	Al %	Mn %	Zn %	Mg %	不純物%	熱 処 理
リ 501	3.5-6.5	0.1-0.5	2.5-3.5	残	<1.1	200°-250° C 空冷 (焼鈍)
リ 502 甲	8-11	0.1-0.5	—	〃	<1.1	400° C 16H 空冷 (焼入)
乙	〃	〃	—	〃	〃	400° C 16H 空冷 (焼入) 200° C 16H 空冷 (焼戻)

	試験片状態	抗張力 kg/mm ²	伸%
リ 501	鋳造ノ儘	>18	5
リ 502	鋳造ノ儘	>15	>1
	焼 入	>20	>3
	焼入焼戻	>21	>1

第3表 マグネシウム地金分析表

製造会社	Mg%	Si%	Cn %	Zn%	Fe%	Al%	Mn%
ド イ ツ	99,889	0.006	0.003	0.015	0.032	0.009	0.046
	99,880	0.006	0.003	0.015	0.033	0.008	0.047
米	99,930	0.013	0.003	ナシ	0.042	0.008	0.004
	99,927	0.013	0.003	ナシ	0.045	0.002	0.004
R. K 社	99,894	0.050	0.005	0.030	0.025	0.013	0.003
	99,883	0.040	0.006	0.035	0.022	0.009	0.009
A. D 社	99,864	0.009	0.019	0.020	0.032	0.025	0.044
	99,888	0.010	0.009	0.007	0.028	0.021	0.037
S. C 社	99,888	0.031	0.005	0.030	0.029	0.011	0.006
	99,834	0.054	0.005	0.030	0.024	0.046	0.007
O. K 社	99,916	0.007	0.005	0.010	0.050	0.005	0.007
	99,904	0.010	0.006	0.012	0.055	0.005	0.007
N. S 社	99,877	0.040	0.005	0.012	0.021	0.033	0.003
	99,824	0.074	0.003	0.015	0.032	0.047	0.005
N. C 社	99,966	0.021	0.002	—	0.010	ナシ	0.001
	99,969	0.020	0.002	—	0.002	ナシ	0.001

金の生産が工業化し国産品を使用することが可能になりました。第3表は各所から納入されたマグネシウム地金の分析結果の一例であります。

何れもマグネシウムの純度99.8%以上を示し或るものは特号品の如く 99.95%以上のものもありますが、銅を少量含有するために他のものと同様にマグネシウム地金

第4表 戦争終期のマグネシウム地金の化学成分の一例

	Mg	Si	Cu	Zn	Fe	Al	Mn
A級	99,785	0.023	0.016	Trace	0.034	0.129	0.013
B級	99,782	0.070	0.016	Trace	0.044	0.086	0.002
C級	99,512	0.294	0.016	Trace	0.044	0.003	0.002

1号品に相当するものであります。斯様な分析値のものならば先づ無難でありますが戦争の情勢不利なるに従つてあらゆる資源が需要に match しくなり之が為マグネシウム地金も品質不良なるものが現われて来たのであります。即ち第4表はその一例を示すものでケイ素含有量が非常に多くなつてゐるものがありマグネシウムの純度も99.8%を割つて居ります。

第3表をよく見ますと製造会社によつて特徴があるよ

うに思われます。例えば外国品についてもドイツ品はケイ素と鉄の量がアメリカ品より少ないがマンガン量は多い。又国産品の方を見ますと R. K. 社、S. C. 社、N. S. 社はケイ素の量が相当多く、O. K. 社は鉄の量に於て内外

第1図 Mg 中に於ける Fe と Si 量との関係

第2図 Mg 中に於ける Fe と Al 量との関係

第3図 Mg 中に於ける Fe と Mn 量との関係

Fig. 3

各社の内で最大を示し、A. D. 社はマンガンの量が最も多くなっています。

之等の不純物の含有量が製造者によつて夫れ夫れ異つた傾向を示して居りますのは原料並に精煉技術の相違に依るものと考えられますが、今以上の不純物の含有量を図上に plot して鉄との関係を調べて見ますと第1図、第2図、第3図のようになります。deta が少いので曲線の方が確実とは断言することが出来ませんがマグネシウム地金製造上又はマグネシウム熔解技術上に何等か参考となろうと思うて茲に表示しました。或は之を理論的に説明することも出来るかと思ひます。

2. マグネシウム地金中の不純物に考慮を要す

マグネシウム地金を使用し之にアルミニウム、亜鉛等を添加し、リ501或は、リ502の合金を熔解しますと、これら添加金属中に含有されている不純物が入つて来て、マグネシウム地金中に既に含まれていていた不純物の内銅、ケイ素、鉄等は更に増加することになり、特に実際作業に於ては新地金の外にスクラップ又は押湯、湯道等の鋳固め等古地金が併用されますから合金中のケイ素の含有量は次第に多くなり、その結果鋳物の機械的性質を低下する場合がありますのであります。

されば我々マグネシウム合金の熔解、鋳造にたづさわる者はこの間の現象を充分知悉して置かないと良好なる鋳物を製作することが出来ないのみならず意外の事故を惹き起すこともあり得るのであります。

それで我々は前に述べたように戦争の末期に近づくに従つて資材入手が困難となりマグネシウム地金の品質が

第4図 試料採取用鋳型

Fig. 4

第5図 試験の要領

低下の傾向あるを看取しまして若しマグネシウム地金の戦時規格が制定される場合を慮り、マグネシウム地金中に於ける不純物の影響を調査したのであります。

3. マグネシウムに及す不純物の影響

この試験には不純物の最も少ないマグネシウム地金を熔解し之に銅、ケイ素、鉄を夫々0, 0.05, 0.1, 0.5, 0.8, 1.2%を添加して第4図に示す如き試料採取用金型に鋳込み、第5図のようにこの試料から各種試験片を採取し

第5表 試料の化学成分並びに比重

試料 番号	添加元素及び量%			分 析 成 分			比 重
	Cu	Si	Fe	Cu	Si	Fe	
1	0			0.005	0.011		1,737
2	0.05			0.068	"		1,740
3	0.10			0.110	"		1,743
4	0.50			0.443	"		1,749
5	0.80			0.774	"		—
6	1.20			1.169	"		1,761
7		0		0.003	0.009		1,740
8		0.05		"	0.040		1,741
9		0.10		"	0.09		1,741
10		0.50		"	0.45		1,744
11		0.80		"	0.76		1,747
12		1.20		"	0.97		1,748
13			0	0.016	0.021	0.02	1,740
14			0.05	"	"	0.05	1,740
15			0.10	"	"	0.05	1,743
16			0.50	"	"	0.06	1,743
17			0.80	"	"	0.06	1,743
18			1.20	"	"	0.07	1,743

第6.7図 Mg-Cu 状態図 (Jerns 氏による)
Mg-Si 平衡図 (Schmidt 氏による)

て比重、破面状況、硬度、抗張性質、シャルピー衝撃値、顕微鏡組織、耐蝕性、分析成分等を調べました。尚り501, リ 502 の二種の合金にも同様に不純物の影響を

第8図 Mg-Fe 状態図

見たのですが、リ 501 の場合についての御話し、リ 502 の場合は之を省略することに致します。

之等の実験結果を簡単に総括いたしますと次の如くであります。

第5表に示す如く銅及びケイ素は添加量が大体正確に合金されていますが鉄は中々予定量の添加は困難であります。それは第6図第7図第8図に示す状態図から充分想像され得るところであります。

第6表はマグネシウムに対する銅、ケイ素、鉄の影響

第6表 Mg に及す Cu, Si, Fe の影響

	Cu の添加量 0 → 1.2 %	Si 添加量 0 → 1.2 %	Fe 添加量 0 → 1.2 %
比 重	増加 1.737→1.761	増加 1.740→1.748	増加 1.740→1.743
破 面 状 況	次第に細くなる	次第に細かになり且つ灰青色を呈す	余り変化ない
硬度(ブリネル)	増加 36.3→39.3	増加 34.7→46.0	増加(僅) 34.2→35.7
抗張力kg/mm ²	増加 8.31→16.30	増加 7.58→14.8	殆ど変化ない 8.83→8.7
伸 %	増加 5.9→9.2	Si 0.1 迄増加 5.0→7.6 それ以上減少 5.3→4.7	減少 6.7→4.5
シャルピー 衝撃値kg/cm ²	Cu 0.1%迄 0.94→0.9 変化ない Cu それ以上は減少する0.65→0.4	Si 0.1迄変化ない 0.86→0.87 以上は減少 0.57→0.35	余り変化ない 0.68→0.78
耐 蝕 性 3% NaCl 44 時 間 浸 漬 後 減 量 gr/cm ²			
顕 微 鏡 組 織	Cu 0.1%までは変化ない Cu 0.5%以上結晶細くなる Cu 0.8%以上 Mg ₂ Cu	Si 0.05%結晶細くなる Si 0.1 % " " 微細化しMgと Mg ₂ Siの共晶が現れる	変化がない

を示すもので、今その要点を御話し致しますと銅の場合、含有量が増加するにつれて抗張力と伸は何れも増加する傾向が著しく衝撃値は、銅 0.1%迄は余り影響を受けないがそれ以上になると著しくその値が低下します。

耐蝕性は 3% NaCl 液で試験されたのでありますが銅 0.1%迄は寧ろよくなりそれ以上銅が増えると急に耐蝕性が悪くなつて居ります。

ケイ素の場合について申し上げますと破面が銅の場合と異なる所はケイ素の増がするに従つて、結晶粒が微細化する。と共に破面の灰青色の度合が強くなることであります。

シャルピー衝撃値はケイ素 0.1% 迄は変りないがそれ以上は減少する。このことは銅の場合とよく似て居ります。

耐蝕性はケイ素 0.05% の添加によつて著しく改善されていますが、それ以上は余り変らない。つまり少量のケイ素含有量はマグネシウム～ケイ素の二元合金に於て耐蝕性を著しく増すことになり五十嵐博士の研究結果と比較するならばケイ素 0.8% 位までは耐熱性が改善されることになります。

鉄の場合は鉄の添加量が大部分合金されない為に著しい変化が認められない且つ銅の如く耐蝕性に著しく影響して居りません。

以上の結果から見て機械的性質と耐蝕性を共によくするためには銅、ケイ素、鉄は出来る丈少いものを使用し又スクラップの処理に当つてもかゝる不純物が入り来らぬよう充分の注意が肝要と思います。

4. リ 501 合金に及す銅ケイ素鉄の影響

第 7 表に銅、ケイ素、鉄を夫々添加せる後の合金成分を示しています。

この場合も前同様に銅、ケイ素は添加量全部が合金されていますか鉄は充分に合金されていません。特にこの際注意すべきことは鉄の添加量が多くなるに拘らず本合金の成分であるマンガンの量が減少していることであります。勿論之れは鉄とマンガンが結んで鉄マンガンとなり沈下して除去されるからであります。之によつてマグネシウム合金を作る場合マンガン 0.1~0.5% を添加することは不純物たる鉄を除く目的であることがよく了解されるのであります。

鉄を除くと蝕蝕性を増すことは第 9 図に示す A. Beerwald の実験結果によつて明かであります。

さて第 8 表の実験結果の総括を見ますと先づ銅の場合は抗張力が銅の増加につれて多少降下しており、伸は銅 0.8% 迄は低下の程度が少いが其れ以上は低下の程度が大となつています。衝撃値も銅の増加により減少し、耐蝕性は 0.1% 迄は影響がないがそれ以上は悪くなつています。ケイ素の場合は破面の状況がケイ素 0.5% 迄は緻密になるがそれ以上は却つて結晶粒が粗となり、灰青色は益々濃くなつています。

第 9 図
Mg の耐蝕性に
及ぼす Fe の影響
腐食液 0.3% 含塩
水 (Beerwald)

第 7 表 リ, 501 に Cu, Si, Fe を添加せる試料の化如成分

試料番号	予 定 成 分						分 析 成 分						比 重
	Al	Mn	Zn	Cu	Si	Fe	Al	Mn	Zn	Cu	Si	Fe	
19	4.0	0.3	3.0	0			4.26	0.38	2.96	0.01	0.06	0.03	1,751
20	"	"	"	0.05			4.24	0.39	2.96	0.04	0.05	0.03	1,753
21	"	"	"	0.1			4.26	0.33	2.99	0.10	0.04	0.03	1,764
22	"	"	"	0.3			4.22	0.32	3.04	0.30	0.05	0.04	1,771
23	"	"	"	0.5			4.24	0.39	3.01	0.48	0.04	0.03	1,772
24	"	"	"	0.8			4.36	0.24	2.35	0.78	0.05	0.03	1,784
25	"	"	"	1.2			4.14	0.24	3.11	1.20	0.06	0.03	1,790
27	"	"	"		0.05		4.24	0.34	2.91	0.01	0.05	0.03	1,750
28	"	"	"		0.1		4.17	0.25	2.99	0.01	0.14	0.03	1,750
29	"	"	"		0.3		4.10	0.29	2.85	0.01	0.38	0.03	1,751
30	"	"	"		0.5		4.25	0.37	2.91	0.01	0.62	0.04	1,750
31	"	"	"		0.8		4.27	0.23	2.99	0.01	0.99	0.03	1,758
32	"	"	"		1.2		4.40	0.25	3.21	0.01	1.27	0.03	1,771
34	"	"	"			0.05	4.45	0.30	2.94	0.01	0.05	0.04	1,759
35	"	"	"			0.1	4.28	0.30	2.91	0.01	0.05	0.03	1,751
36	"	"	"			0.3	4.20	0.27	2.96	0.01	0.04	0.03	1,750
37	"	"	"			0.5	4.16	0.25	3.01	0.01	0.05	0.03	1,750
38	"	"	"			0.8	3.82	0.24	3.04	0.01	0.04	0.06	1,756

第8表 リ. 501 に於ける Cu, Si Fe の影響

	Cu の添加量 0 → 1.2 %	Si の添加量 0 → 1.2 %	Fe の添加量 0 → 1.2 %	
比 重	増加 1,751→1,790	増加 1,751→1,771	余り変りない 1,751→1,756	
破 面 状 況	結晶粒かになる	Si0.5% 迄は結晶粒細かい Si>0.5%は粗となる灰青色増	変化ない	
硬度ブリネル	増加 47.3→50.8	増加 47.3→55.6	増加 47.3→50.1	
抗張力kg/mm ²	多少減少 23.4→22.0	漸減 23.4→18.1	変りない 23.4→24.4	
伸 %	Cu 0.8% 迄変りない 15.6→14.4 Cu 1.2% で減少 11.6	Si 0.1%変りない 15.6→14.1 Si 0.3%以上 9.7→4.4	変りない 15.6→20.3	
シャルピー 衝 撃 値 kg m/cm ²	Cu 0.1% 迄変化ない 0.78→0.78 {0.3%より徐々に減少 0.75→0.50	Si0.1%余り変化ない 0.78→0.70 Si0.3%より減少 0.51→0.26	余り変らない 0.78→0.82	
耐 蝕 性 3% NaCl 44 時 間 浸 漬 後 量 gr/cm ²
	顕 微 鏡 組	結晶粒細かになる 粒界析出物次第に多くなる	Mg ₂ Si の析出多くなる Si 0.8%以上は顕著	余り変らない
	鑄 造 性	余り変らない	表面引け大となる Si 0.5%以上燃焼し易い	余り変らない

抗張力はケイ素量の増加により漸減し、伸は、ケイ素0.1%迄は銅の場合と同様に漸減していますがそれ以上になると急激に低下し航空規格の限度5%を割つて居ります。衝撃値も銅と同様にケイ素の量が多くなるにつれて悪くなつています。

耐蝕性はマグネシウムケイ素二元系の場合と異りケイ素0.05%で最低を示しそれ以上は腐蝕量は漸増しますが銅の場合に比べると耐蝕性は著しく良好であります。然しながら茲に注意すべきことは鑄造性の問題であります。銅の場合はその影響が認められなかつたのですがケイ素の場合はケイ素の添加量が増すにつれて鑄物の表面引けが大となる傾向があり、又ケイ素0.5%以上になると燃焼し易い現象が認められます。

鉄はマグネシウム鉄二元系の場合と同様に鉄の合金する量が少いためにその影響が著しく出て居りません。又抗張性質並びに衝撃値も寧ろ多少よくなつて居るようであります。耐蝕性はケイ素の場合に比して多少劣りますが銅の場合に比べると遙かによろしい。但し銅、ケイ素鉄もその含有量が0.3%以下ならば余り耐蝕性に甚しき差異が認められません。

以上の結果から種々の場合を総合して考察しますと、銅、ケイ素、鉄等はなるべく少い方がよいことが想像されるのであります。然らば之等不純物の許容さるべき限界はどうかと申しますと之等が共存する場合を論じて決定さるべきで、この点につきましては後日の機会に譲りたいと存じます。

5 ケイ素含有量の大なる場合は警戒を要す

ケイ素が増加しますと燃え易いと述べましたが斯様な熔湯を鑄造しますと鑄物の表面に spot burning(点燃焼)を生ずる欠陥があります。特に大物鑄造の場合、砂型の乾燥不充分な時は高温に於ける熔湯が砂型の水分と作用して燃焼を起し、之によつて生ずる高熱のため型砂のSiO₂を還元して マグネシウムケイ素を作り益々燃焼激しくなり之を消し止めることは不可能で鑄物本体の大部分がマグネシウムケイ素になつて終つた例が御座います。

若し熔湯中のケイ素量が比較的多い場合には熔湯自身が燃焼し易いので大型鑄造の場合は一層この危険現象を惹起する可能性が多くケイ素の影響はこの意味に於て重大視すべきことと存じます。

6 結 び

以上私の主眼点を申しますと、

(1)良好なるマグネシウム鑄物を造るためにはマグネシウム地金と scrap の化学成分即ち不純物に考慮を払う必要がある。

(2)戦前の航空規格にあるマグネシウム合金鑄物鑄造に対しては地金の不純物として銅とケイ素を特に重要視する必要がある。

(P12へつづく)

(P10より)

(2)銅は含有量がふえると耐蝕性を着しく悪くするがケイ素は耐蝕性に良好なる影響を与える。然しその量が増すにつれて徐々に悪くなる。鉄も同様の傾向を示すがケイ素よりは少し劣る。

(4)鑄造性の点からケイ素の量が増すと表面引けが大となり、又燃焼を起し易くなる。

(5)この意味に於て航空規格の リ.501. リ,502. の不純物1%以下という数字の内容を再検討する必要があるように思われる。

(6)銅、ケイ素、鉄等が各々 0.3%以下の場合には機械的性質も耐蝕性も悪くない。然し之れは各不純物が共存する場合及び大型鑄物に対しては更に限度を設ける必要がある。ということになります。今や航空機工業の再建によつてゼツト機が使用されるようになり之には耐熱性マグネシウム合金即ち Mg-Zr-Ce 合金等が用いられることになつて居りますが之にはマグネシウム地金中の不純物が相当問題になる筈ですから今よりその心がまへを以て研究を進める必要があらうと思います。