マグネシウム溶湯の脱ガス処理に関する研究

渡辺 哲男* ・ 黄 燕清**
小松 龍造*** ・ 伊藤 茂***

Study on degassing treatment for molten magnesium

UDC 669.721 : 536.421 : 621.745

WATANABE Tetsuo*, HUANG Yen C,** KOMATSU Ryuzo***
and ITO Tsutomu***

In this study, the following degassing treatments were compared for molten magnesium produced by the Pidgeon process; gas fluxing by chlorine or nitrogen, agitation treatment, flux treatment and vacuum degassing. The effectiveness of each treatment was determined by measuring the hydrogen content before and after degassing treatment. The specific gravity was also measured complementally. The obtained results are summarized as follows.

- (1) Chlorine gas fluxing was the most effective degassing treatment for molten magnesium as for molten aluminum. Hydrogen content in magnesium could be decreased to 2 ccH₂/100g Mg after 6% chlorine gas fluxing. Nitrogen gas fluxing was also one of the effective degassing methods for molten magnesium.
- (2) Agitation treatment of molten magnesium was effective for degassing.
- (3) No significant degassing of molten magnesium was attained by the flux treatment employed.
- (4) Hydrogen content in magnesium was decreased from 20 to 5-9 cc in 100 g of magnesium by vacuum degassing treatment under 10-100 Torr.

(Received February 3, 1976)

1. 緒 言

マグネシウムおよびマグネシウム合金はその軽量性、比強度、比耐力、切削加工性、さらに振動の吸収性がすぐれている等の諸点で、軽量化を目的としたところに構造用材料として使用されてきているが、しかし未だその大半はアルミニウム合金への添加元素としての用途が主流であるのが現状である。

アルミニウム合金では微量の水素ガスの含有により、圧延後におけるフクレの発生¹⁾、 casting 時における毛割れの発生等が見られ、その機械的諸性質および化学的性質が著しく劣化することは、よく知られた事実である²⁾。

したがってアルミニウムについては、その製錬および casting 過程において、可能な限り水素含有量を低減させる技術的工夫および、脱水素に関する多くの研究がなされてきた。例えばこれを塩素³⁾⁻⁷⁾、窒素⁸⁾、Cl₂-N₂ 混合ガ

ス⁹⁾、CCl₂F₂⁸⁾、CCl₂F₂-N₂ 混合ガス⁸⁾などの吹込み、およびフラックス処理^{9), 10)}等による脱水素法に関する多くの研究報告に見ることができる。

しかしながら、既に報告¹¹⁾したようにマグネシウムはアルミニウムの10倍近くも水素を溶解するにもかかわらず、マグネシウムの脱ガス処理に関する研究報告がない。それは従来ともいろいろな脱ガス処理方法が試みられてきたが、マグネシウム中の水素分析法が確立されていないために、その脱水素効果を定量的に把握することができなかつたことによるものであろう。

本研究では、既に報告したマグネシウム中の水素分析法¹²⁾を基礎にして、1)ガス吹き込み法(塩素および窒素)、2)攪拌処理法、3)フラックス処理法および4)真空処理法の4方法によつて、マグネシウム溶湯の脱ガスを行ない、各処理法の脱ガス効果を明らかにすることを目的としたものである。

* 東海大学教養学部(平塚市)。Faculty of Humanity and Culture, Tokai University (Hiratsuka).

** 東海大学工学部(平塚市)。Faculty of Engineering, Tokai University (Hiratsuka).

*** 古河マグネシウム㈱(小山市)。Furukawa Magnesium Co. (Oyama).

2. 実験方法

実験に使用したマグネシウム試料は、Pidgeon 法による純度99.94%以上の地金である。マグネシウムの1回の溶解量は10kgとし、Fig. 1に示した装置によつて溶解および脱ガス処理（ガス吹き込み法、攪拌処理法およびフラックス処理法）を行なつた。ガス分析試料は、溶解直後および脱ガス処理した溶湯から、予熱してある不透明石英管に吸上げた試料と金型（200^L × 50^H × 20^T）鋳込み試料より採取した。

脱ガス効果については、脱ガス処理前後の水素含有量の比較で行ない、補足的に比重測定による比較も行なつた。マグネシウム中の水素分析は、既に、報告した試料のパラジウムカプセル封入による真空抽出法¹²⁾によつて行なつた。また分析試料の採取場所は、X線透過写真によつて、porosityのない部分を選んだ。

実験に入る前に、(i)ガス吹き込み温度、(ii)金型温度、(iii)溶湯静止時間の条件設定について、下記のごとき予備実験を行なつた。

(i)ガス吹き込み温度：ガス吹き込み温度を680および720℃とした場合、両者の水素含有量は前者では後者に比べて約1cc/100g Mg少ない結果を得た。よつて、本実験ではガス吹き込み温度を680℃とした。

(ii)金型温度：金型を50、200および300℃に保持した時、金型温度の相異による各試料の、水素含有量の相異

を比較した。その結果、50℃の場合わずかに水素含有量が多くなることから、金型温度を200℃に加熱保持した。

(iii)溶湯静止時間：本実験では、マグネシウム溶湯の静止時間を、10分間と30分間の両者について比較したが、後者で水素含有量が1cc/100g Mg程度少なくなる傾向が見られた。しかし、マグネシウムは高温で酸化しやすいことを考慮して、本実験では溶湯静止時間を10分間とした。

2.1 ガス吹き込み法

試料はFig. 1に示した装置によつて溶解し、吹き込みガスは図のアルミナ管（溶湯底から20mmに設定）から流出させた。使用したガスは、塩素および窒素である。吹き込みガスの流量は、0.5、1.0および2.0 l/minの3段階とし、処理量はマグネシウム溶湯10kgに対して0.5～8.0w/o Cl₂、0.2～4.0w/o N₂までとした。脱ガス処理中は溶湯の攪拌も同時に行なつた。分析試料の吸上げ採取は、不透明石英管（13 mmφ）で行なつた。また処理前と最終処理後の試料については、石英管採取以外に金型鋳込みによるインゴットからも採取を行なつた。

2.2 攪拌処理法

実験はCl₂およびN₂を吹き込まないで、マグネシウム溶湯を攪拌するだけとした。その間、10、20、30および60分毎に分析試料を採取した。

2.3 フラックス処理法

実験はガス吹き込みの代わりに、粉末フラックスを0.5、1.0および3.0w/oをマグネシウム溶湯に添加した。使用したフラックスの組成はKCl: 55%、MgCl₂: 34%、BaCl₂: 9% およびCaCl₂: 2% である。フラックス処理中は溶湯の攪拌も行なつた。

2.4 真空処理法

Cl₂ 脱ガス法には公害発生等種々の欠点を有することが指摘されている¹³⁾。無公害のプロセスとして、真空脱ガス法が考えられる。すでに鋼の真空脱ガスは、西独のホルスト社において開発され、わが国においても多くの工場で採用され普及している。本研究では、マグネシウム溶湯の真空脱ガス法の初歩的な実験として、脱ガス装置を試作し、真空処理による脱ガス効果を検討した。

試作した装置はFig. 2に示したとおりである。ルツボは鉄製であり、ルツボの加熱は電気抵抗炉によつた。1回の実験に使用したマグネシウムは約1.5kgである。

実験はまず試料を加熱溶解し、その後金型の入っている部分の排気を行なう。この時、マグネシウム溶湯はストッパーによつて密閉されているために、下部へ落下しない。溶湯は溶解時から攪拌を初め、15分後前述のノズルを開き、溶湯を真空槽の金型に落下させた。分析試料としては溶解前、攪拌終了後および金型に鋳込んだ試料の3種類を採取した。

1. Heavy oil furnace
2. Alumina tube for inletting Cl₂ or N₂ (inside diameter 6 mm, outside diameter 10 mm)
3. Iron crucible
4. Crucible supporter
5. Burner
6. Molten magnesium (depth of molten magnesium is 167 mm)

Fig. 1 Apparatus for degassing experiments (Cl₂, N₂).

Fig. 2 Apparatus for vacuum degassing experiments.

3. 実験結果および考察

塩素吹き込み試料の分析結果を **Fig. 3** ~ **5** に、窒素吹き込み試料のそれを **Fig. 6** ~ **8** に、攪拌処理試料のそれを **Fig. 9** に、フラックス処理試料のそれを **Fig. 10** に示した。また、真空処理試料の分析結果を **Table 1** に示した。

分析試料は、不透明石英管による吸上げ試料と金型鋳込み試料より採取したが、試料のサンプリング方法の違いによるガス含有量の差は、ほとんど無視できる程度であった。このことから、マグネシウム溶湯のガス分析用試料の採取に際して、石英管等による吸上げ試料でも十分信頼できるガス分析値が得られることを確認した。

3.1(a) 塩素吹き込み法

Fig. 3 ~ 5 より明らかなように、塩素吹き込み法はマ

Fig. 3 Relation between hydrogen content, density and amount of degassing medium Cl_2 (Flow rate is kept at 500 cc/min.).

Fig. 4 Relation between hydrogen content and amount of degassing medium Cl_2 (Flow rate is kept at 1.0 l/min.).

Fig. 5 Relation between hydrogen content, density and amount of degassing medium Cl_2 (Flow rate is kept at 2.0 l/min.).

Fig. 6 Relation between hydrogen content and amount of degassing medium N_2 (Flow rate is kept at 500 cc/min.).

Fig. 7 Relation between hydrogen content and amount of degassing medium N_2 (Flow rate is kept at 1.0 l/min.).

Fig. 8 Relation between hydrogen content and amount of degassing medium N_2 (Flow rate is kept at 2.0 l/min.).

グネシウム溶湯に対して顕著な脱ガス効果を示す。脱ガス曲線は、塩素流量の相異にかかわらず同じような傾向を示し、塩素処理量の増加と共に水素含有量が減少している。Fig.5 より明らかなように、塩素吹き込み法では、ほぼ処理量 6w/o Cl_2 で水素含有量は 2 cc/100g Mg 程度に減少している。

塩素の流量を0.5, 1.0および2.0 l/minと3段階に分けて実験を行なってみたが、処理量2w/o Cl₂の時の水素含有量は各々3.0, 3.0および4.0 cc/100g Mgとなつてゐる。この実験結果からみると、流量の大きい方が脱ガス効果が低い傾向が見られる。この現象は処理量の少ない時ほど明確で、例えば0.5w/o Cl₂の時点では、水素含有量が0.5 l/minで7.0 cc/100g Mg, 1.0 l/minで7.5 cc/100g Mg および2.0 l/minで10.0 cc/100g Mg となり、流量の少ない方が脱ガス効果が良い。この原因とし

Fig. 9 Relation between hydrogen content and time of agitating.

Fig. 10 Relation between hydrogen content, density and amount of degassing medium flux.

Table 1 Hydrogen content of vacuum degassing samples.

Sample	Vacuum degree (Torr)	Casting temp. (°C)	H ₂ content (cc/100g Mg)
No. 1 F-1	36	670	9.3
V-1			9.6
V-2			10.6
No. 2 F-1	25	670	9.7
V-1			7.1
V-2			6.1
V-3			5.6
No. 3 F-1	102	680	10.0
V-1			6.7
V-2			8.9
V-3			7.5
No. 4 F-1	11	700	11.4
V-1			8.3
V-2			7.4
V-3			7.0
No. 5 F-1	14	670	9.2
V-1			8.8
V-2			8.5
V-3			8.9

F: Agitating for 15 min.

V: Vacuum degassing after 15 min. agitating

て考えられることは、塩素吹き込み中に溶湯を撹拌していることで、後述の撹拌による脱ガス効果が重複していることおよびマグネシウム溶湯とバブリングガスとの有効接触が多くなり、脱ガス反応に関与した塩素量が多かったものと考えられる。

3.1(b) 窒素吹き込み法

Fig. 6～8より明らかなように、窒素吹き込み法もマグネシウム溶湯の脱ガスに効果がある。これらの脱ガス曲線は3者とも同じような型を示し、窒素処理量の増加に伴い水素含有量は減少している。しかし、脱ガス効果は塩素吹き込み法に比べて半減している。この場合も、塩素吹き込み法と同じように撹拌による脱ガス効果を考慮に入れる必要がある。

3.2 撹拌処理法

溶湯を撹拌することだけによる脱ガス効果をFig. 9に示した。図から明らかなように、撹拌60分で水素含有量は7.0cc/100g Mgに低下している。このように撹拌だけによっても、かなりの脱ガス効果が有ることが示された。以上の結果から、前述の塩素および窒素吹き込み法の実験結果について、以下のように検討を加えた。

塩素吹き込み法において、流量の少ない方が脱ガス効

果が良いことを3.1(a)項で述べた。これは、流量の相違による処理時間の長短に原因が有るものと思われる。すなわち、流量0.5 l/minの場合、0.5w/o Cl₂処理するのに要する時間は30分、2.0 l/minではこれが8分間となる。この時、両処理時間の撹拌によつて水素含有量は各々、6.5および10.5cc/100g Mgとなる。この撹拌による水素含有量の低下が、塩素処理量の少ない時には、大きく脱ガス効果に影響を及ぼすことになる。以上のことから、前述のような結果が生じたものと考えられる。

また窒素吹き込み法では、流量0.5および2.0 l/minにおける処理時間30分の水素含有量は、各々10および8.5cc/100g Mgとなる。一方撹拌処理試料では、撹拌30分における水素含有量は、7.0cc/100g Mg程度になり、水素含有量はむしろ窒素吹き込み試料の方が高くなっている。しかし、処理前の水素含有量は、撹拌処理の場合、12～14cc/100g Mgであり、窒素吹き込み試料に比べて2～3cc/100g Mg程度少ない。この点を考慮すれば、撹拌処理よりも窒素吹き込み法の脱ガス効果が、わずかにすぐれていることになる。以上のことから、ガス吹き込み法の場合、撹拌を同時に行なうことは、脱ガス効果を高めることに有効な手段であると考ええる。

3.3 フラックス処理法

Fig. 10から明らかなように、使用した組成のフラックスでは十分な脱ガス効果は認められなかった。またフラックスをマグネシウム溶湯10 kgに3w/o添加処理した後、塩素吹き込み処理の実験を行なつたが、水素含有量は塩素吹き込み試料 (Fig. 3～5) に比べて大差のない値を示した。すなわち、フラックス処理によつて水素含有量が低くなり、これが後の塩素処理に有効な作用を及ぼすものと予想したが、実験結果は前述のごとく特にすぐれた脱ガス効果はなかった。

3.4 真空処理試料

真空処理試料の場合、金型が置かれている真空槽の真空度の高低が、マグネシウム中の水素含有量に影響を与えられたが、Table 1の実験結果からはこのような結論を得ることはできなかった。むしろ真空度の悪い方が、水素含有量が少なくなるような傾向さえ示している。この原因としては、真空度が良い場合、溶湯が金型へ到達するまでの時間が短いために、十分に脱ガスされなかったことが考えられる。それゆえ、真空度に合わせて落下距離を変化させたり、ノズルの改良等の工夫が必要であると考えられる。

Table 1のNo.4はNo.1の真空処理した試料 (V-2) を、再実験したものであるが、水素含有量の減少は認められなかった。すなわち真空処理を行なつて水素含有量を少なくしても、これを再び真空処理するには、大気中で溶解しなければならず、この間に水素含有量は再び増

加してしまうことが考えられる。以上のことから、真空処理を繰返して脱ガス効果を高めるには、再溶解する時に水素含有量が増加しないように、不活性ガス雰囲気中で行なうなどの工夫が必要であろう。

真空処理した試料は、水素含有量がだいたい5～9 cc/100 g Mg と減少しているが、これは攪拌30分程度の脱ガス効果と等しく、特にすぐれた脱ガス効果は示さなかった。しかし、この真空処理法は未だ初歩的な段階であり、真空処理法の利点、すなわち処理時間がひじょうに短いことおよび無公害であるなどの利点を生かし、脱ガス装置の工夫をすれば、効果をさらに高めることは可能であると考えている。

4. マグネシウム溶湯の脱ガス処理に対する 総合的考察

マグネシウム溶湯の脱ガス効果を明らかにするために、塩素および窒素によるガス吹き込み法、攪拌処理法、フラックス処理法および真空処理法の4種類の方法で実験を行なった。これらの結果から、脱ガス効果が高いと認められる塩素、窒素吹き込み法および攪拌処理法による脱ガス効果を一括してFig. 11に示した。図から明らかなように、マグネシウム溶湯の脱ガスには塩素吹き込み法が、最も効果的な方法であることがわかる。ここで、塩素処理量をアルミニウムあるいはアルミニウム合金の場合と比較してみると、マグネシウム溶湯ではひじょうに多量の塩素を使用している。塩素吹き込み法では、塩素処理量をできる限り少なくすることが、経済的にも作業環境の点からも必要である。この意味から、塩素処理量を減少しても、それと同等くらいの脱ガス効果を期待できる方法を、前述の結果から以下に検討したい。

前述したような脱ガス効果が期待できる方法としては、攪拌処理、窒素吹き込み法および真空処理の3つの

方法の単独処理またはその組み合わせが考えられる。またこれらの方法とCl₂吹き込み法との組み合わせ、すなわち(i)攪拌処理法と塩素吹き込み法、(ii)真空処理法と塩素吹き込み法、(iii)Cl₂-N₂混合ガス吹き込み法等によつて、塩素処理量を減少させることは可能であろう。

(i) 攪拌処理法—塩素吹き込み法

Fig. 11から明らかなように攪拌処理30分間で、水素含有量を6～7 cc/100g Mg まで減少させることが可能である。そこで、塩素を吹き込む前に溶湯を十分攪拌し、次いで塩素を吹き込めば、塩素処理量を減少させることができよう。次にCl₂処理量を減少させるという観点から、流量に関しては、Fig. 3～5から流量の少ない方がむしろ塩素処理量に対する水素減少率が高い。これは前述したように、攪拌による効果が含まれているためである。しかしながら、Fig. 3とFig. 4を比較すると、流量が0.5 l/minの時、脱ガス効果がわずかに少なくなる傾向が見受けられる。これは塩素による脱ガス効果の減少、すなわち塩素量が少なすぎるためであろう。このことから、塩素処理量による脱ガス効率を考えた場合、流量の調節が必要であろう。

(ii) 真空処理法—塩素吹き込み法

Table 1に示したとおり、真空処理法では1回の処理で水素含有量を、 $\frac{1}{4}$ ～ $\frac{1}{3}$ 程度減少させることが可能であり、さらに装置の改良などによつて脱ガス効果を高めることは可能である。そこで真空処理法と塩素吹き込み法との組み合わせによる脱ガス操作として、最初に真空処理によつて、水素含有量を減少させ、その後塩素を吹き込むことによつて、さらに水素含有量を低下させるという方法が有望な脱ガス処理になると思われる。また真空処理によつて脱ガス効果を大幅に高めることができれば、塩素吹き込み操作さえ必要ないことが考えられる。

(iii) 塩素—窒素混合ガス吹き込み法

この方法は緒言の項で述べたように、すでにアルミニウム溶湯の脱ガス法として検討されている。この場合、塩素と窒素を別々に吹き込むのではなく、塩素と窒素の混合ガスを吹き込んでいる。この方法での問題点は、塩素と窒素の混合比であり、岩尾、山田等³⁾の報告では、特に有効な混合比の存在を生かすとすれば、塩素の混入が10%までで、多くても20%塩素までとされている。この場合、当然純塩素の場合と同程度の脱ガス効果を得るためには、吹き込み量を大きくすることが必要となろう。岩尾、山田等³⁾の報告では、10%Cl₂の時、Cl₂単独の3.5倍、20%Cl₂では3倍になっている。

以上種々の組み合わせによる脱ガス法について述べてきたが、これ以外にもフロンガスによる脱ガス効果および脱ガス効果の高いフラックスの開発など、検討すべき問題が残されている。また、本実験ではすべての脱ガス

Fig. 11 Comparison on degassing ability of N₂, Cl₂ and agitating (Flow rate is kept at 2.0 l/min.).

法に対して、溶湯温度を 680℃としたが、脱ガス法によつては 680℃以上の高温に保持した方が、脱ガス効果が増大することも考えられた。たとえば、塩素吹き込み法の場合、塩素吹き込みにより MgCl_2 の生成が考えられるが、溶湯温度 680℃では MgCl_2 は固体であり、720℃では熔融状態となる。この両者の差による脱ガス効果についても検討しなければならないと思われる。さらにマグネシウム溶湯の脱ガス機構についても検討すべきであったが、この点に関しても深く立入らなかった。ただマグネシウム溶湯においても、アルミニウムの場合¹⁰⁾と同様に、 MgCl_2 による物理的脱ガス効果および HCl の形成による化学的脱ガス効果の両者によつて、マグネシウム溶湯中の脱ガスが進行しているものと考えている。

5. 結 語

マグネシウム溶湯の脱ガス効果を明らかにするために、4 種類の方法で実験を行ない以下のごとき結果を得た。

(i) 塩素吹き込み法は、アルミニウム溶湯と同じように、マグネシウム溶湯に対しても、最もすぐれた脱ガス能力を示す。水素含有量は、塩素処理量の増加に従い次第に減少し、6w/o Cl_2 処理時では 2 ~ 3 cc/100g Mg 程度まで減少する。 Cl_2 処理中は脱ガス効果を高めるために、攪拌も同時に行なう必要がある。

(ii) 窒素吹き込み法は、塩素吹き込み法について有効な脱ガス法であり、脱ガス効果を高めるために攪拌も同時に行なつた方がよい。

(iii) 攪拌処理法は、窒素吹き込み法についてすぐれた脱ガス効果を示し、攪拌30分では水素含有量は 6 ~ 7 cc/

100g Mg となる。

(iv) KCl : 55%, MgCl_2 : 34%, BaCl_2 : 9%, CaCl_2 : 2% のような組成を持つフラックス処理では、3 w/o 添加処理時に水素含有量を 3 ~ 4 cc/100 g Mg 低下させることに役立つが、特にすぐれた脱ガス効果は示さなかった。

(v) 真空処理した試料は、ほとんど真空度に関係なく水素含有量が、 $\frac{1}{4}$ ~ $\frac{1}{3}$ 程度減少する。今後脱ガス装置の改良により、さらにすぐれた脱ガス効果を得ることは可能であると考えている。

謝 辞

本論文をまとめるに際し、有益な御討論をいただいた東海大学工学部、多田政義助教授に深く感謝致します。

参 考 文 献

- 1) D. E. J. Talbot, D. A. Granger: J. Inst. Metals, **92** (1963-64), 290.
- 2) A. N. Turner, A. J. Bryant: J. Inst. Metals, **95** (1967), 353.
- 3) 岩尾, 山田: 軽金属, **16** (1966), 3.
- 4) 峯岸, 小島: 軽金属, **12** (1962), 202.
- 5) J. Tullis: J. Inst. Metals, **40** (1928), 55.
- 6) 高橋: 日本金属学会誌, **6** (1942), 147.
- 7) W. Rosenhein, J. D. Grogan: J. Inst. Metals, **44** (1930), 305.
- 8) 山田, 北村, 岩尾: 軽金属, **16** (1966), 298.
- 9) 今村, 富田, 岩村: 軽金属, **16** (1966), 175.
- 10) 峯岸: 軽金属, **12** (1962), 119.
- 11) 渡辺, 黄, 小松: 軽金属, **26** (1976), 67.
- 12) 渡辺, 黄, 小松: 軽金属, **26** (1976), 76.
- 13) 芦田, 大谷: Al・ある, **12** (1971), 90.