鑄造用 Al 合金に現はれるピンホールの生因に就いて*

高 橋 越 二** 岩 村 霽 郎**

Etuji Takahasi and Harerō Iwamura : Pinholes in Aluminium Alloy Castings. Pinholes in aluminium alloy castings are due to gas, mainly hydrogen, liberated during solidification of the molten metal, and it remains in the metal as small bubbles. The origin of hydrogen in aluminium was shown by many authors to be ascribed to the decomposition of water vapour by the melt. How hydrogen originating from water vapour is absorbed by the melt, forms the subject of the present report, the results obtained being summarised as follows :— (1) Oxide film on the surface of the molten metal forms a remarkable protective barrier against water vapour. Owing to this protective action of the oxide coating, pinholes seldom occur even when steam is blown against the surface of the melt. The moisture in the atmosphere, therefore, seems to have almost no effect upon the melt, provided that it is coated with oxide film. On the other hand, direct contact with steam by removing the oxide film from the melt results in the formation of numerous pinholes. (2) That pinholes in aluminium alloys castings are mainly due to water vapour from the sand mould has been experimentally proved. Thus, when the oxide coating is removed in casting the metal into the mould, the most favourable condition for the absorption of hydrogen is established. (3) Hydrogen originating from water vapour seems to be in nascent state and has been found to be absorbed with great rapidity, ... within 10 seconds.

Prolonged contact of water vapour with the molten metal, however, does not appreciably increase the gas content in the metal. (4) Gases other than water vapour, namely, hydrogen, acetylene, carbon monoxide, and carbon dioxide were blown into the melt to examine their degree of pinhole formation. It has been found that hydrogen at a temperature below 800° is feeble, above this temperature its action gradually becomes vigorous; the action of acetylene resembles that of hydrogen, while carbon monoxide and carbon dioxide are almost inactive in creating pinholes. As the results of the above-mentioned tests, water vapour has been found to be far more effective than the other gases in creating pinholes. (5) Gas absorbed by the melt can easily be removed by remelting, by treating with dry fluxes, or by maintaining the melt at a suitable temperature for approximately 20 minutes.

(Received April 30, 1942)

I. 緒 言

Al 合金鑄物は瓦斯による巣が出来易く、ピンホールを除くことに關して種々の方面から研究が進められて居る。即ち熔湯が既に瓦斯を含有するものとして対策を考へ、或ひは鑄型の通氣性に重點を置く人もあり、未だ那邊にその眞因が存するや明かでない。Al 地金中に含まれる瓦斯に就ては多くの研究があるが、含有瓦斯の大部分は水素であると云ふ點に於ては何れの研究も大略一致して居る。金屬が凝固に際して水素を放つ原因に就いては既に Hanson, Slater の兩氏⁽¹⁾及びこれと獨立に Glaus 氏⁽²⁾又最近水谷、橋本⁽³⁾の兩氏の研究があるが、何れも水蒸氣が熔融金屬と反應して生じた水素が金屬中に入るためであるとされて居る。

この水素は金屬が凝固するに際して放出され、その一部が小さな泡即ちピンホールとなつて鑄造物中に残るも

のであると云ふのである。しかしながら實地の鑄造作業に於て如何なる操作の際水素が金屬中に入込むのであるか従つてピンホールを避けるには如何なる點に注意を拂ふべきか又水蒸氣が分解して生じた水素が金屬中に入込む速度及びその量等に關しては殆んど何等の報告も見當らないやうに思はれる。著者等はこれ等の點を明らかにせんが爲に Al 及び鑄造用合金としてシルミン、Y、ラウタル等に就いて研究を試みた次第である。

II. ピンホール發生原因の考察

鑄造作業に於て如何なる操作の際水分の分解による水素が金屬中に入込むものであるかと云ふ點を明らかにするために鑄造作業の各階程に就いて個々に吟味するのがよいと思はれるから本研究では合金の熔解及び鑄込の兩操作に分けて考へて見た。即ち、

(A) 合金の熔解に際して熔融金屬中に水分から生じた水素が入込むと思はれる點を考ふるに風雨にさらされて水分の附着した材料又は腐蝕を受けた屑金を熔解するとき及び大氣中の濕度が擧げられる。前者の方は材料の保管に注意を拂へば相當に避け得られるものと思はれるが現在の處熔解に際して大氣中の水分に關しては殆んど何等の顧慮は拂はれて居ない。濕氣を有する空氣が熔

** 愛知時計電機株式會社

* 本研究は昭和 17 年 4 月本會第 11 回東京大會に發表された。

(1) D. Hanson, G. Slater, J. Inst. Metals, **46** (1931), 187.

(2) W. Claus, Z. Metallk., **21** (1929), 268.

(3) 水谷延三郎, 橋本春男, アルミニウム, **1** (1941), 41.

融金屬の表面で熱せられて對流を起して不斷に水分を金屬に供給することも考へられるのである。鑄造工場に於ける多くの統計も雨期に於てはピンホールによる製品の不良率が高くなることが認められて居る。

(B) 熔湯を砂型に鑄込みたる後水素が入込むと考へられる點を挙げれば次の如くである。砂型は常に多少の水分を有する。生型は勿論であるが乾燥型でも約 500° に於ては鑄物砂の粘土が加熱により變質して結合した水を放つから乾燥型の中でも金屬と水分との接觸することは考へられるのである。

先づ熔融作業中に大氣中の水分から水素が入込むべきものか否かを確かめんがために第 1 圖の如き装置を作つてこれを吟味して見た。これはよく乾燥せしめた空氣中で水分を遮斷して熔解を試み、これと濕氣を有する大氣中で熔解した試料との間にピンホールに就いてその差を比較する目的に供した。

第 1 圖

この装置に於て外界の空氣は圖示の如く濃硫酸及び鹽化カルシウムにて乾燥され次で五酸化磷を充たした大なる容量を有する容器中に貯へられる。A は電氣爐、B は熔解室でこの中にルツボ C を入れて合金を熔解する。

熔解室 B は圖示の如く可熔合金によつて外氣と遮斷する。乾燥空氣は圖示の如くアスピレーター D により熔解室に吸引せられる。E は空氣中の水蒸氣の分壓を測定する装置で果して熔解室 B が確實に乾燥空氣によつて充満されて居るか否かを檢する役目をする。

實驗の結果空氣の乾燥は充分で、B 室内の水蒸氣の分壓は常に殆んど認められなかつた。この乾燥氣中で 750° に於て試料を熔解した後は鑄込むことなく、そのまゝ凝固せしめ、このものと大氣中に於て通常の如く熔解した後同様に凝固せしめた試料に就てピンホールの差を檢して見た。この實驗は殊更に梅雨期を選んで試みたもので大氣中の水蒸氣の分壓は相當に高く 20 ~ 25 mm Hg にも達したが兩者の試料の間にピンホールに就いては殆んど何等の差異は發見出來ず、ピンホールは何れの試料に

も見當らなかつた。寫眞 1, 2 はこれを示す

この實驗を繰り返した結果熔解作業に於ては大氣中の水分はピンホールの原因にはならない様に思はれたから、次には砂型中の水分の影響を吟味して見た。熔解した金屬を種々の水分を有する砂型 (頭部の直徑 70 mm × 高さ 70 mm × 底部の直徑 50 mm) に鑄込んで試料を切斷して研磨の後ピンホールを檢したる結果は寫眞 3 ~ 5 に示すが如く水分の多い砂型から得たものには間々夥しいピンホールが現はれた。

又寫眞 6 は鑄造工場に於てシルミン系の合金を用ひて 1 個の重量約 200 kg にも達する大なる鑄造を行ふ際に試験した結果を示すもので鑄込直前の熔解鍋から採取した試料にはピンホールは認められないが鑄込後鑄型の上り湯から採取した試料にはピンホールがよく認められる。これより見ると、熔融金屬は極めて短時間のうちに砂型中の水分と作用して金屬中に水素が入込むことが察知せられるのである。

III. 熔融金屬に及ぼす水蒸氣の影響

既述の如く熔解作業に於ては大氣中の水蒸氣は殆んど無影響なるに反して鑄込に於ては砂型より發生する水蒸氣がピンホールの原因となる。この理由を明らかにする爲に第 2 圖の如き種々の方法で水蒸氣を熔融金屬に作用させて見た。圖中 A は水蒸氣を酸化被膜を有する熔融金屬の表面に吹付け、B は酸化被膜を掻き取りつゝ金屬の表面に水蒸氣を作用させた場合を示し、C は熔融金屬中に水蒸氣を吹込みたる場合を示す

第 2 圖

かくの如く種々の方法で熔融金屬に水蒸氣を作用せしめてピンホールの有無を檢した結果熔湯の表面に酸化被膜を有する場合の試料は寫眞 7 に示すが如く殆んどピンホールは認められないのに反して酸化被膜を除去したものの、或ひ是水蒸氣を熔湯中に吹込みたる試料には寫眞 8 の如く夥しいピンホールが發生した。これ等の場合には金屬が凝固に近づきたる際熔湯の表面に無數の小なる氣泡の發生がシルミン、ラウタル等の合金ではよく認められる。これより見るに合金の熔解に際して金屬の表面に生ずる酸化膜が甚だ有力なる遮斷作用を營み、たとへ水蒸氣を熔湯に吹付けても水素は金屬中に入込むことはない。従つて前述の熔解實驗に於ても、この酸化膜の爲に

寫 眞 1
シルミン 750° 乾燥氣中
にて溶解

寫 眞 2
シルミン 750° 大氣中にて溶解

寫 眞 3
シルミン乾燥型に鑄込

寫 眞 4
シルミン生型に鑄込

寫 眞 5
シルミン多量の水分を有
する生型鑄込

寫 眞 6
大物鑄造のとき
右列 鑄込直前の試料
左列 上り湯より採りし試料

寫 眞 7
シルミン酸化皮膜の上より
水蒸氣吹付

寫 眞 8
シルミン酸化膜を除去しつゝ
水蒸氣吹付

寫 眞 9
Y 合金 750° にて水蒸氣
10 秒吹込

寫 眞 10
Y 合金 750° 水蒸氣
30 秒吹込

寫 眞 11
Y 合金 750° 水蒸氣
60 秒吹込

寫 眞 12
シルミン 750° 水蒸氣 60 秒
吹込直後

寫 眞 13
同 3 分静置後

寫 眞 14
同 6 分後

寫 眞 15
同 15 分後

寫 眞 16
同 20 分後

寫眞 17
Y 合金 750° 水蒸気 60 秒
吹込後再熔解せるもの

寫眞 18
Y 合金 750° 水蒸気 60 秒
吹込金型鑄込

寫眞 19
シルミン 700° 水素 60 秒吹込

寫眞 20
シルミン 850° 水素 60 秒吹込

寫眞 21
シルミン 700° C₂H₂ 60 秒吹込

寫眞 22
シルミン 850° C₂H₂ 60 秒吹込

寫眞 23
Y 合金 850° CO₂ 60 秒吹込

寫眞 24
Y 合金 850° CO 60 秒吹込

大氣中の水分の有無が殆んど何等の影響を與へなかつたことは當然と思はれる。これに反して鑄込みに際しては鑄造物中に酸化物の混入を防ぐ目的で酸化膜を掻き取つてから砂型中に鑄込むのが常であるから砂型から發生する水蒸氣の影響を受け易いことは首肯出来る。殊に砂型の通氣性が悪く、鑄込まれた熔湯が水蒸氣によつて吹かれ氣味の時ピンホールの發生は著しい。従つて雨期に於けるピンホールによる製品の不良率の上昇の原因は鑄型の表面が著しく濕氣を持つと云ふことに歸着せしめて差支へ無いと思はれる。この見地から湯道、中子の接続部、又は繕ひ後の乾燥状態に注意を拂へば餘程ピンホールによる缺陷を防止出来るのではないかと思はれる。更に進んで塗方中に適當な酸化作用を營む物質を加へ、製品の性質を害しない範圍に於て、鑄込後直ちに熔湯に作用して酸化被膜を作り、水蒸氣の影響を遮斷させるが如き工夫は甚だ興味あるものと思はれる⁽⁴⁾。

前述の如き大物の鑄造を行ふに際しても湯口から熔湯を鑄込んで、これが上り湯に現はれる迄の時間は約15secに過ぎない、従つて水蒸氣の分解によつて生じた水素は極めて迅速に金屬中に入らしく思はれるから、水蒸氣を種々の時間熔融金屬中に吹込みて、ピンホール發生の程度を検した結果は寫眞9～11に示すこれによれば吹込時間約10secで相當にピンホールが現はれ、これ以上

に吹込時間を延ばしてもピンホールは殆んど増加しない。従つて熔湯は鑄込後比較的短時間内に水蒸氣と反應して水素が金屬中に入ることが知られるのである。

次に一旦熔湯中に入込みたる水素は比較的安定で長時間熔湯中に保有せられるものか否かを試験せんがために次の如くして實驗を試みた。大量の熔解金屬を750°に保ちつゝ、これに60sec水蒸氣を吹込みたる後吹込を止め、時々熔湯を汲み出してこれを乾燥型に鑄込みてピンホールを検した。これによれば6min後にはピンホールは著しく減少し約20min後には熔湯から殆んど完全に瓦斯が逃散してピンホールは現はれなくなる寫眞12～16はこれを示す

これより見るに、熔解作業中水分の附着した材料を投入する等の機會があつて水蒸氣と金屬とが接觸しても、時間の経過するに伴ひ侵入した瓦斯は金屬から逃散して、その影響はあまり長時間には亘らないと思はれる。

寫眞17は前述の如くして水蒸氣を吹込みて瓦斯を含有せしめた金屬を再熔解した試片を示すもので、これによればピンホールは現れない。即ち再熔解によつても瓦斯は殆んど完全に逃散する。寫眞18は水蒸氣吹込直後の試料を金型に鑄込みたるものを示すこれによれば急冷によりピンホールの大きさは砂型に比すれば著しく小さく居る。

(4) 石川登喜治, 本誌, 5 (1941), 355.

IV. 熔融金属に及ぼす水蒸気以外の 瓦斯の影響

ピンホールの原因は水蒸気が分解して生じた水素によるものとすれば、水蒸気に代ふるに水素瓦斯それ自身の影響をも検する必要があるため種々の温度に於て充分乾燥した水素を熔湯中に吹込んで見た。写真 19, 20 はその一例を示すもので水素の影響は比較的低温即ち 700° 附近では水蒸気に比すれば甚だしく微弱であるが、温度の上昇に伴ひ漸次その影響が増大する。しかし水蒸気と比較すると水蒸気的作用の方が遙かに著しい。このことから考へると水蒸気が熔解金属の表面で分解する際生じた水素は原子状のもので、発生機の状態と思はれるのである。Al 及び Mg はそれぞれ水素と化合物を作り AlH₃, MgH₂ 等の比較的不安定な化合物が存在することが知られて居るが、熔湯中に入込む水素はこれらの形で熔融金属中に存在するのではないと思はれる節がある。水素以外のものとして炭化水素であるアセチレン瓦斯に就ても実験を試みて見たが、これもよく水素と類似する。写真 21, 22 はこれを示す。猶 CO 及び CO₂ に就いても実験を行つたがこれ等の瓦斯は比較的低温に於ては勿論、相当高温で吹込んでもピンホールの原因となることはなかつた。写真 23, 24 はこれを示す。CO 及び CO₂ の無力なことは真空熔解抽出法により Al 地金中から抽出せられた瓦斯中には CO 及び CO₂ は殆んど無しと云ふ Steinhäuser 氏の言の正しきことを立證するものと思はれる⁽⁵⁾。

V. Al 及び Al 合金よりピンホールと して放出せられる水素の定量

ピンホールに関する性質は前述の如く大略判明したから、定量的に実験を試みた。金属が凝固するに際してピンホールとして放出する水素を捕集する装置として第 3 図に示す如きものを考案した。捕集器の要部は圖の如く倒立せる壺形をなし、

第 3 圖

この内容積は豫め測定してある。壺の底部には圖示の如く細いパイプをつけその末端にはコックがついてある。

瓦斯を捕集する操作は次の如くする、先づ捕集器を豫

め窒素で満たして置き、これを A 圖の如く瓦斯を含有する熔融金属中に捕集器を沈下させる。この際コックは開いて居るから壺内の窒素は熔湯で置換されて壺は金属で充滿する。沈下が終れば直ちにコックを閉ぢる。壺の内容積は豫め知られて居るから、壺内の金属の量はこれを推定し得る。壺の内容積は事情の許し得る限り大とするが得策で、少くとも 1 kg 以上の金属を容れる必要がある。熔融金属は温度が低下すれば B 圖の如く水素をピンホールとして放出して凝固する。次に C 圖に示すが如く凝固完了後再熔解を行へば前章にて述べたるが如く水素は金属から分離する。金属から放出される瓦斯は少量であるから、直ちにこれをビュレットに採ることは多大の誤差を生じ易いから豫め窒素を満した瓦斯ビュレットを D 圖の如く捕集器に連絡させて一旦この窒素を全部熔湯中に圖の如く壓入させて水素とよく混合する、而してビュレットに瓦斯を採取した。かくの如くして得たる混合気中の水素を定量するのであるが、採取した試料は一旦焦性没食子酸の苛性加里溶液で洗ひたる後第 4 圖の如く加熱された酸化第二銅の上を繰り返して通ずる。かくの如くすれば水素は次の反應によりて水となるため、ビュレットの減量を讀んでこれを水素量とした。即ち、

第 4 圖

この反應は 270° に於て完全に右邊に進行して⁽⁶⁾ 水素の定量法としては操作簡便で測定結果も相當正確である。

熔湯の温度を 730° 及び 780° に保ち、これに種々の時間水蒸気を吹込みたる後前述の方法で熔湯から放出した水素の量を測定した結果は第 5 圖に示す。これより見るとシルミン、Y、ラウタル等の合金に於ては水蒸気を接觸させると甚だ迅速に熔湯中に水素の入込むことが知られる。水蒸気との接觸時間が約 10 sec 附近で既に熔湯中に一定値に近く水素が入り込み、これ以上吹込時間を延長しても水素量は餘り増加しない。放出される瓦斯の量は比較的少なく、これ等の温度では標準状態の下で

(5) K. Steinhäuser, Z. Metallk., 26 (1934), 136.

(6) 渡瀬武男, 日本化学會誌, 54 (1933), 103.

0.2~0.3cc/100g 程度の値を得た。これに對して水蒸氣を吹込まない熔解したまゝの試料に就ても定量を試

第 5 圖

みたが、水素の放出は殆んど検知されなかつた。こゝに注意すべきことは Al である。Al に於てはこれまであまりピンホールは出来ないと云はれて居るが本実験の結果も水蒸氣を吹込んだ試料が凝固に際して放出する水素の量は比較的少なく又水素が入込む速度も合金に比すれば甚だ遅い。次に熔湯の温度を種々に變化せしめ、これに水蒸氣を 60sec 吹込んで各種の試料から放出する水素

第 6 圖

量を測定した結果は第 6 圖に示す。これによると何れの試料も温度の上昇に伴ひ瓦斯が多量に入込むことが判る。圖中シルミン白試験と記したのはシルミンに水蒸氣を吹込むことなく熔解せるまゝの状態を試験した結果であるが、これより明らかなるが如く實際鑄造工場で行はれる程度の熔解温度では熔解作業中熔湯に瓦斯が入ることは無いと斷定して差支へはないのである。

猶これ等の曲線から考へて鑄込温度を上げるとピンホールが甚だ発生し易くなることが結論されるのである。

VI. 結 論

従來から Al 合金鑄物に現はれるピンホールの原因は水蒸氣が熔融金屬と反應して生じた水素が金屬中に入る爲であると云はれて來たが本研究では鑄造作業に於て如何なる操作の際水素が入込むかを研究した。其の結果を要約すれば次の如くなる。即ち、

(1) 鑄造用 Al 合金を温度を有する大氣中及び乾燥せる空氣中で熔解せしめ凝固後兩者のピンホールの程度を検した處何等の差は認められず、ピンホールは何れの試料にも見當らなかつた。従つて大氣中の水分は熔解作業に於てピンホールの原因となる事はないと斷定される。

(2) 熔湯の表面に生ずる酸化被膜は水分に對して甚だ有力な遮斷作用を營み被膜の存する限り水蒸氣を熔湯の表面に吹き當ても殆んどピンホールを生じない。これに反して酸化被膜を取り除き水蒸氣を直接に熔湯に作用させると夥しいピンホールを生ずる。かくの如く熔湯表面に生ずる酸化膜の保護作用により熔解作業中大氣中の水蒸氣から水素が入ると云ふことは甚だ稀であると云ひ得る。

(3) 熔湯を水分の多い砂型に鑄込むとピンホールが間々現はれる。これより見ると熔融金屬は短時間のうちに砂型から發生する水蒸氣と反應して水素が迅速に金屬中に入り込む。鑄込に際しては熔湯表面の酸化膜を掻き取りて鑄型に注入するから砂型から發生する水蒸氣はピンホール成生に極めて好都合な状況にあることが了解出来る。従つてピンホールの原因は主として砂型の水分と見てよい。

(4) 水蒸氣以外の瓦斯 CO , CO_2 , H_2 , C_2H_2 を熔融金屬中に吹込みピンホールの有無を検した處 CO , CO_2 は殆んど無影響、 H_2 は約 800° 迄は効果微弱であるが高温になるに従つて効果が顯著になる。 C_2H_2 も大略 H_2 と同様である。

水蒸氣は作用は最も強く他の瓦斯はこれに比すれば微弱である。これは水蒸氣が熔融金屬と反應して發生機の水素を生じ、これが勢を逞ましようとするものと信ぜられる。熔湯中に瓦斯を含有して居ても比較的低温度に一定時間熔湯を保つか或ひは再熔解を行へば瓦斯は容易に逃散してピンホールは消滅する。

(5) 一定量の金屬が凝固に際して放出する瓦斯を捕集する装置を考案して捕集瓦斯に就いて水素を定量した結果熔解したまゝの試料では凝固に際して瓦斯の放出は殆んど認められないのに反して熔湯に極めて短時間約 10sec 程度水蒸氣を吹込むとシルミン、Y、ラウタル等の合金では既に水素が検知せられ、これ以上水蒸氣の吹込時間を増加しても放出水素量は殆んど増加しないことを定量的に立證し得た。これにより前項の定性的に觀察した事柄を數量的にも立證することが出来た。

擧筆するに當り實驗に際して末廣克己、山路利雄、更料孝太郎、伊藤義信、山口定雄の諸氏が終始熱心に多大の努力を拂はれたことに深甚なる感謝の意を表し、當社輕合金鑄造工場長 堤穎雄工學士が種々の便宜を與へられたることに對し厚く御禮を申上げる次第である。