Be を含む Mg-Al 合金における Be の分布と結晶粒度*

市川 理 衛** 斎 藤 玲 子**

Riei Ichikawa and Reiko Saito: 'The Distribution of Be and the grain size on Mg-Al alloys Containing Be. The distribution of Be in Mg-Al-Be alloys was investigated for the purpose to obtain some informations about the effect of Be on the grain coarsening phenomena of cast structure at the small content of Be. The following results were obtained: (1) When Mg-Al-Be alloys were held at 700°C for 30 min in melting operation, it was found that Fe and Be in molten alloys sank to the bottom of the crucible. Such sinking effect was found to be remarkable on alloys containing more Fe, and was found to be slight on the alloys containing Cu and Mn as impurities. (2) In cast Mg-Al alloys containing Be of 0.005~0.5 % in open moulds, the Be content in the surface parts was found to be more condensed than in the inside average parts of cast specimens. In cast Mg-2Al-Be alloys, the distribution of Be in inside parts was observed to be uniform in the case of smaller Be content. (3) By X-ray diffraction analysis, the formation of the intermetallic compound FeBe_2 by Fe and Be was found possible. The formation of this compound may be probably one of the causes of the sinking effect of Be and Fe in molten Mg alloys and therefore this removal effect on Fe may be one of the causes of grain coarsening in the cast structure.

(Received September 19, 1962)

I. 緒 言

Mg または Mg 合金に微量の Be を添加すると、熔湯あるいは固体における酸化が防止されることは周知のことであるが、その反面合金組織を粗大化しやすいことも指摘されている(1)~(8)。

この酸化防止機構の説明としては金属、または合金表面における Be の選択酸化があげられているが、結論は得られていない。これらの酸化防止や結晶粒粗大化などの Be 添加効果のうち、主として結晶粒子の粗大化と合金の熔湯状態における Be の分布や挙動、あるいは鋳造凝固時における Be の分布との関連を検討した。その結果熔融状態では合金中の Be および含有成分が偏在し、また鋳造凝固試料でも Be の分布に差のあることが認められ、これらが鋳造結晶粒子粗大化の一因となることも考えられるので、ここに報告する。

II. 実験方法および結果

実験に使用する合金は Al を少量合金した Mg 合金に Be を添加したものとし、基とする Mg には工業用純 Mg (99.8 %) および蒸留高純度 Mg (99.99 % 以上) を用いた。Be は Al-Be (5 %) 母合金、Al は工業用純 Al を用いてそれぞれ

合金した。

試料の分析は吸光光度法で行ない、Be の分析にはアルミノ法⁽⁹⁾を応用し、Fe には O-フェナンスロリン、Cu にはデエチルジオカルバミン酸法および Mn には過マンガン酸法をそれぞれ採用した。

1. 合金の熔融状態での Be の分布

まず添加した微量 Be が合金の熔融状態の時、メルト中で均一に分布するものかどうかにつきつぎの如く検討した。内径 35 mm の鋼製坩堝に工業用純 Mg を用い、Mg-2 % Al-0.01 % Be に配合した 100 g を熔解、数分後メルト表面付近と中心部付近とから吸い出した試料の分析値から、Be および含有不純物の分布は Fig.1 に示すごとく、添加 Be の大部分は熔融試料の下部に沈下しかつ含有不純物のうちでは Fe が沈下していることが判明する。

Fig.1 Distribution of alloying elements in molten state of Mg-2Al-0.01Be alloy.

** 名古屋工業大学金属工学教室 (Nagoya Institute of Technology, Metallurgical Department, Nagoya)

* 1961年10月本会秋田大会および1962年4月本会東京大会に発表

(1) K.V. Peredel'ski: Light Metals, **5** (1936), 39.

(2) E.A. Smith: Light Metal Age, No. **9-10** (1954), 24.

(3) F.L. Burkett: Trans. AFS, **62** (1954), 422.

(4) A. Keil: Z. Metallk., **42** (1951), 13.

(5) 森永: 軽金属, **8** (1958), 61.

(6) 三島: 軽金属, **7** (1957), 68.

(7) J.R. Burns: Trans. ASM, **40** (1948), 143.

(8) K.E. Mann: Z. Metallk., **46** (1955), 17.

(9) 土屋: 分析化学, **11** (1960), 934.

2. 合金の熔融状態における Be の分布と凝固後の結晶粒度との関連

添加した微量の Be および含有不純物のあるものは、合金の熔湯中で必ずしも均一に分布せずに沈下することがつ

判たので、これらのメルト中での不均一な存在が、凝固後の分布に如何なる影響があるか、また凝固後の結晶粒度に如何に影響するかについてつぎの如く検討した。

使用した Mg は工業用純 Mg および高純度 Mg の 2 種、

試料の全量各 40 g, Al の添加量各 1%, Be の添加量を 0.005, 0.01 および 0.05% とし、熔解は内径約 22mm のアルミナ製坩堝で行なう。合金を熔解後 Be を添加し、十分攪拌後 700°C で 30 分保持して後徐冷した試料を分析した。分析の対象としたのは Be の他に通常 Mg 中に含まれる主な不純物のうち、Be と化合物を生成する可能性のある Fe, Mn および Cu である。

Fig. 2 および Fig. 3 はそれぞれ工業用純 Mg および高純度 Mg を用いた時の各元素の分布状態を示し、横軸の数字は試料を 4 等分し、上端部より下への番号を示し、縦軸はそれら各部分の分析値を示す。

Fig. 2 に示す如く、工業用純 Mg を用いた合金では、Be は下端部に著しく沈降して、試料の大部分の Be の存在量は下端部以外では添加量よりも著しく少ないことが顕著である。不純物成分のうちでは Fe も Be と同様の傾向を示し、下端部に集積する。Mn にも幾分沈降する傾向があるが、Cu には大きな上下の差異は認められない。これらの傾向は前項に記した実験結果の示す如く、すでに熔融状態において存在していたことは明らかである。

Fig. 3 に示す如く、高純度 Mg を用いた合金では、Be も Fe も共に比較的均一に分布し、ほとんど沈下しないことがわかる。従つて熔湯中の Be の偏在には Fe などの不純物元素の存在が重要な関係をもつものと思われる。

Photo. 1 および 2 はそれぞれ Fig. 2 および Fig. 3 に示す実験に用いた試料の縦断面のマクロ組織を示す。Photo. 1 の工業用純 Mg を用いた試料では、下端部に何らかの沈積が認められ、また試料上半部で結晶粒子が粗大であるに反し、Photo. 2 の高純度 Mg を用いた試料では結晶粒子は均一で比較的微細であつて、この 2 種類の写真と、同じ試料の化学分析値とから、不純物の偏在と結晶粒子の大きさに関連があることが認められ、これらの結果から、Be と Fe その他の不純物の沈降による除去が、結晶粒子の粗大化を招く一因になることが推論される。

つぎにこの推論の確認のために、高純度 Mg を基とする Mg-Al-Be 合金中に、Mn および Fe などをそれぞれ単独で添加した時の分布を調べた。結果は Fig. 4 および Fig. 5 に示す。この場合 Fe および Mn の添加は母合金で行ない、熔解凝固条

Fig. 2 Distribution of alloying elements on the vertical direction of the specimens used commercial Mg.

Fig. 3 Distribution of alloying elements on the vertical direction of the specimens used high purity Mg.

件は Fig.2, 3 の場合と同様で、アルミナ坩堝中で 700°C 、30 分間保持後徐冷した。

Be not added Be 0.005% added Be 0.01% added Be 0.05% added
Photo.1 Macrostructure on the vertical direction of the specimens used commercial Mg.

Be not added Be 0.005% added Be 0.01% added Be 0.05% added
Photo.2 Macrostructure on the vertical direction of the specimens used high purity Mg.

で、Mn の存在が Be の沈下の原因にならないことが明らかである。また凝固組織においても試料上下で結晶粒子はおおむね均一であつて、しかも粗大ではない。

つぎに Fe を添加した試料では Fig.5 の如く、Fe および Be が下端部に沈積する傾向が認められる。Fig.6 は同じ結果を各試料毎の Be の平均含有量を 1 とし、これに対する各位置の Be の存在比を求めたもので、Fe の添加量が多いほど Be の沈下の度が増大していることを示している。

Fig.7 は溶解用鋼坩堝の影響を知るために、高純度 Mg を鋼製坩堝で溶解後、 $800^{\circ}\sim 850^{\circ}\text{C}$ で 30 分間過熱し、坩堝から Fe などをメルト中に拡散させてから、アルミナ坩堝に移し、のち Al (1%) および Be を添加して上記の実験の場合と同様に 30 分保持後冷却した試料の Be と Fe の分布を示す。すなわち Fig.2 に示した結果に似て、Fe, Be 共に著しく沈降していることが認められる。

3. 鑄造凝固試料における Be の分布

熔湯中では上記の如く Be の著しい偏在が認められ、従つてそれをそのまま凝固した試料についても著しい偏在が認められ、かつその偏在が原因して結晶粒度にも著しい影響をおよぼすが、このような湯を汲み出して鑄造した時の凝固試料における Be の分布を知るためにつぎの実験を行なつた。

まず鑄造試料で外層部と内部との Be の分布を知るために、試料 1 個の全量 30 g, Al の添加量 2%, Be の添加量を 0.005, 0.01, 0.03, 0.05, 0.1, 0.3 および 0.5% として溶解後、上底約 60

Fig.4 Distribution of Be and Mn on the vertical direction of the specimens.

Fig.4 に示す如く、Mn を加えた試料では、Mn および Be の分布は多少のばらつきはあるが試料全体に大凡均一

mmφ、下底約 40 mmφ、高さ約 15 mm の開放式イソライ ト煉瓦型にアルゴンで覆いながら 700°C より注湯した。凝

固試料の表面から 0.5 mm 以内の最表層部と、表面から 1 mm の厚さを削除した残部からの平均 Be 量を Fig.8 に

形であるか、メタリックなものか、あるいは他の組成であるかは未だ明らかでない。

Fig.5 Distribution of Fe and Be of the specimens of Mg-1Al-0.005 Be alloys.

Fig.6 The ratio of Be found to mean Be content on the specimens of Mg-1Al-0.005 Be alloys.

示す。図より各試料共 Be の分析値は添加量よりもかなり下回っていて、熔解の際沈下した Be は鋳造時に鋳型中に完全に移っていないことを示している。また表層部は平均して内部の 2 倍以上の Be 量を示し、凝固の際偏析あるいは選択酸化などによって、Be が表層に偏在したことが認められる。しかしこの表層において偏在する Be は酸化物の

つぎに鋳造試料内部での Be の分布については、配合割合 Mg-2% Al-0.01% Be の合金を凝固速度を変えた時の Be の分布を求めた。試料 1 個の全量を 100 g とし、熔解後室温、400°C および 600°C に保った内径 25 mm の金型に鋳造して、凝固試料各部の Be 量を求めた。結果は Fig.9 に示すごとく、Be 量の微量の場合は、試料の凝固速度の如何にかかわらず、試料の内部では上下の部分の間わず Be の分布はほぼ均一である。また結晶粒度も大凡均一である。

4. X 線回折試験

前々項において記した如く、熔融 Mg 中の Be および Fe の同時沈下の原因としては、単に比重差による機械的沈降ばかりでなく、Fe-Be 系での金属間化合物の生成がこれを促進していることも考えられる。そこで熔融 Mg 中での Fe-Be 金属間化合物の生成の可能性の有無を X 線回折試験によって検討した。X 線回折試験用試料は還元鉄粉 (325 mesh) 1 g と金属 Be 細片 0.3 g を混合して圧縮成型塊としたものを、熔融 Mg 中で所定の温度

Fig.7 Distribution of Be added and Fe diffused on melting.

(700°C~850°C) および時間 (1~5 時間) で保持したものとした。回折条件は Target; Fe, 12 mA, 35 KV である。結果は Fig.10 および Fig.11 に示す。図中 (a) および (b) は比較のため、試料作成に用いた鉄粉および Mg 地金の回折結果、(c) および (d) は 700°C で保持時間を変えた (1~5 時間) 場合、(e)~(h) は保持時間を 1 時間とし保持温度と変化 (700°, 750° 800° および 850°C) した場合の回折結果を示す。(c)~(h) に見られるごとく、Mg; Fe および Be の外に

Fe-Be 系で生成する可能性のある金属間化合物のうちで FeBe_2 ⁽¹⁰⁾ が認められた。この化合物の生成も 700°C, 1 時間保持の試料よりも, 700°C, 5 時間あるいは 850°C, 1 時間

が, Fig.2 および Fig.3 のごとく, Fe の多い工業用純 Mg を用いる時は, Be の添加量 0.005 % に対して熔湯中に一様に分布する Be 量は 0.0002~0.0007 % にすぎない。しか

Fig.8 Relation Be added and Be found.

保持の方が促進されていることが認められる。

以上の結果より, 熔融 Mg 中に添加した Be は不純物として含有する Fe と結合して Mg に不溶解性の化合物を作り得ることがわかった。すなわち微量 Be を含む Mg 合金では, Be は Fe と結合して沈下し易いため, Be を加えない合金に比べて合金中の Fe の濃度が小さくなり, 従つて Mg の純度が高められ, これが従来いわれて来た Be による鑄造結晶粒子粗大化の一因となり得ることが推察される。

Be による酸化防止に対する十分な実験結果は揃わない

Fig.10 X-ray diffraction patterns on the pressed specimens of powdered Fe and Be mixture, held in molten Mg.

- (a) Fe powder used for preparing specimens.
- (b) Commercial Mg used for preparing specimens
- (c) Specimen held at 700°C for 1 hour
- (d) Specimen held at 700°C for 5 hours

Fig.9 Distribution of Be in Mg-2 Al-0.01 Be alloy castings by varying of temperature of metallic moulds.
(No. of 1~4 are the same as in Fig.2)

(10) W.B. Pearson: *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, (1958).

し Fe の少ない高純度 Mg を用いる時は, 同じ Be 添加量に対して熔湯中に 0.002~0.003 % の Be が一様に分布す

Fig. 11 X-ray diffraction patterns on the specimens of powdered Fe and Be mixture, held in molten Mg.

- (e) Specimen held at 700°C for 1 hour
- (f) Specimen held at 750°C for 1 hour
- (g) Specimen held at 800°C for 1 hour
- (h) Specimen held at 850°C for 1 hour

る。しかも両試料とも Be による酸化防止効果は顕著であるから、従つて Fe など不純物の含有の少ない高純度 Mg を用いる時は、さらにより少量の (例えば 0.001~0.0005%) の Be の添加量でも十分有効であることが予想される。

III. 総 括

Be を含む Mg-Al 合金中の Be の分布と結晶粒度との関連について検討した。結果をまとめるとつぎのごとくである。

(1) 熔融 Mg 合金中の Be の分布は、合金中の不純物元素のうちとくに Fe の影響を受ける。工業用純 Mg のとき Fe の含有量の比較的多い場合は、Be は Fe とともに下端部に沈下する。Fe の含有量の少ない高純度 Mg を用いると、このような傾向は示さない。結晶粒度は Be および Fe が沈下し除かれた部分で粗大である。Mg 中の不純物 Cu および Mn は Be の添加によつて沈下することはほとんどない。

(2) 鋳造凝固試料ではいづれも Be が表層部において内部の 2 倍以上も偏在する。内部では凝固速度の如何にかかわらず、Be 添加量微量ならば均一に分布する。

(3) X 線回折試験により、熔融 Mg 中の Be と Fe は金属間化合物を作り得ることが認められる。この化合物の生成により合金中の Be および Fe の沈降作用が促進され、結晶粒子の粗大化の一因となることが推察される。

終りにこの実験を遂行するにあたり、軽金属奨学会の研究資金の援助を得たことを記して謝意を表する。