

研究論文

Al-5%Mg合金溶湯の酸化物生成に及ぼす
キャスト耐火物バインダーの影響長谷川 豊* 豊田 充潤*²
森中 寿真*³ 森中 真行*³

Research Article

J. JFS, Vol. 93, No. 11 (2021) pp. 735 ~ 741

DOI: 10.11279/jfes.93.735

Effect of Castable Refractory Binder on Oxide Formation of
Molten Al-5% Mg AlloyYutaka Hasegawa*, Michihiro Toyoda*²,
Kazuma Morinaka*³ and Mayuki Morinaka*³

Molten Al-Mg alloys are known to have the tendency to generate large amounts of oxides in the casting process, but not necessarily all the time. Therefore, in this study, we investigated the phenomenon why large amounts of oxides are formed in molten Al-Mg alloys only in some cases, focusing on the binder used for castable refractories. The results obtained were as follows.

In the case of castable refractories using alumina cement binder, the amount of oxide produced was relatively small. On the other hand, when phosphate binder was used, significantly large amounts of oxide were produced. One reason for this may be due to heterogeneous nucleation of magnesium phosphate formed in the early stage of the casting.

Keywords : Al-Mg alloy, oxide formation, refractory binder, magnesium phosphate, spinel

1. 緒 言

自動車を軽量化する課題により、Al-Mg系合金のダイカストが注目され始めている^{1,2)}。この合金系の鋳物の特徴は耐食性と延性に優れることである。特に延性に関しては他の合金系の鋳物では容易に追従できない10~20%程度の伸びが得られる。この特徴を活用した製品のひとつとして、ステアリングホイール芯金の製造が1980年台の後半から開始され³⁾、現在でも世界中のほとんどの自動車を対象にして製造され続けている。その化学組成はAl-2%Mg-0.3%Siであることから、これは固溶体型の合金である。近年になり、自動車のボディやフレーム用の合金としてAl-7%Mg₂Si擬2元合金が開発された⁴⁾。これはAC4CH合金のSiをMg₂Siに置き換えた共晶型の合金である。異なるのは、過飽和固溶体から多量のMg₂Siが自然時効することから、必ずしも熱処理を必要としないことである。

しかしながら、これらの固溶体型、共晶型のいずれに

してもAl-Mg系合金は酸化物を生成しやすいことが知られている^{5,6,7)}。生成する酸化物にはMgO及びMgAl₂O₄の両者がある^{8,9,10)}。それに関して、萩野谷⁷⁾はAl-2~12%Mg系合金を諸温度で長時間保持する実験を行なった結果、保持温度が775°C以下の場合には主にMgOが生成するのに対し、それ以上の場合には主にMgAl₂O₄が形成されることを明らかにした。この結果を元にして、保持温度が775°C以下の場合を低温領域、それ以上の場合を高温領域と区分することを提唱した。また、Thiele⁸⁾及びWhitaker¹¹⁾はこれらの酸化物を抑制するためにBe添加の研究を行なった。

ところで、以上に述べた研究における酸化物の生成条件に関しては、必ずしも統一された見解を得ることができない。そのため、いずれの報告の結果も定性的には正しいものの、酸化物の生成量に関する別の支配的な要因が存在する可能性を指摘することができる。よって、従来の多くの研究結果を比較して検討することができない状態にある。

受付日：令和3年6月7日、受理日：令和3年7月28日 (Received on Jun. 7, 2021; Accepted on Jul. 28, 2021)

* カルデリス(株) Calderys Japan Co., LTD.

*² ヤマハ発動機(株) YAMAHA MOTOR CO., LTD.

*³ (株)MRDC MRDC Ltd.

従来の研究は溶湯の化学成分、温度、表面積などの影響の調査から始められた^{12~14)}。次に、雰囲気の種類にも着目された^{8,9)}。これらは妥当なアプローチである。しかしながら、溶湯(液相)は雰囲気(気相)だけに接しているのではなく、耐火物(固相)にも接している。そのため、1961年に菅野ら¹⁵⁾は種々の耐火物を対象にして各種の合金溶湯を保持した。その結果、多寡はあるものの、いずれの耐火物であっても結局は溶湯に侵食されることが判明した。これは、この当時の耐火物技術を反映した結果と言える。

その後も、例えばダイカストにチッピング不良が生じると調査が行われ、多くの場合に酸化物が原因であることが報告された。しかしながら、2度のオイルショックにより、ダイカスト業界は品質に加えてコスト(燃費)も考慮する必要が生じた。その結果、燃費に優れたタワー式連続炉が開発された。ただし、初期には溶湯処理を行うことがやや困難なものがあった。さらに手元炉において、保温性のために溶湯との接触面にけい酸カルシウムの板が使われるようになると、この板が損耗するためにフラックス処理が敬遠されるようになった。こうなると本末転倒であることから、潮田¹⁶⁾は、酸化物の対策が絶対に必要であると警鐘を鳴らした。また、1974年に北岡¹⁷⁾は世界的に有名なKモールドを発明し、現在もなお警鐘を鳴らし続けている¹⁸⁾。

近年になり、ようやくフラックス処理を行なってもよい耐火物が供給されるようになった。それにも関わらず、多くのダイカスト技術者は未だにほとんどフラックス処理を行っていない。また、炉メーカーの技術者は過去の経験を恐れるあまり、フラックス処理を行えない炉を設計し続けているように思われる。そこで、著者らは耐火物の正しい理解のため、特にバインダーに着目した研究を開始した¹⁹⁾。その結果、バインダーにりん酸を使用した耐火物は局部的に溶融することや、それにより溶湯の表面積が増加して酸化物の生成量が増加すること²⁰⁾を明らかにした。それらに加えて、アルミナセメントを使用した耐火物は酸化物の生成量が比較的少ないことや、溶湯が耐火物に浸透しにくいことを示した。

しかしながら、それらの研究は現在の鑄造用の基盤材料であるAl-Si系合金を対象としたものである。そのため、今後の需要が増加すると予想される延性ダイカスト²¹⁾用のAl-Mg系合金における酸化物の多量生成の現象を、耐火物の観点から十分に説明することができない状況にある。そこで本研究では、Al-Mg系合金溶湯における酸化物生成に及ぼすりん酸バインダーの影響を明らかにすることを試みた。

2. 実験方法

2.1 耐火物カップの作製

Fig. 1に示す形状の耐火物カップをキャスト用耐火物により作製した。キャスト用耐火物は骨材とバインダーにより構成される。これらに関して、本実験では各2種

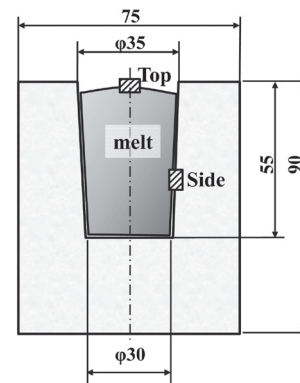


Fig. 1 Dimensions of cup (mm) and observed position. カップの形状 (mm) と観察位置。

類を組み合わせた。骨材は耐火物の業界においてタービュラーアルミナと呼ばれている純アルミナ(Al_2O_3)と、耐火物の業界においてボーキサイトと呼ばれているアルミナとシリカ(SiO_2)の混合物の2種類を選択した。前者のアルミナは熱力学的に安定であることから、展伸材の業界において主に使用されているものである。後者のボーキサイトと呼ばれるアルミナとシリカの混合物は、シリカの部分が溶湯に還元される可能性があるものの、コストとの兼ね合いから展伸材業界の一部と鑄造業界の多くにおいて使用されている。

他方、バインダーに関しては少量のカルシア(CaO)を配合したアルミナセメントと、りん酸(P_2O_5)バインダーの2種類を選択した。前者のアルミナセメントは熱力学的に安定であることから、展伸材の炉で一般に使用されるバインダーである。それに対して後者のりん酸は熱力学的に不安定であるものの、内部に数 μm 程度の空孔が極めて多数形成されることから、施工時の脱水が容易に進行するという特徴がある。また、フラックス処理を行わないダイカストの場合に、溶湯が濡れにくいと信じられている。

本実験では上記の2種類の骨材と2種類のバインダーを組み合わせ、Table 1に示す3種類の耐火物カップを作製した。すなわち、略称A-Acカップはアルミナ(A)の骨材にアルミナセメント(Ac)のバインダーを組み合わせた熱力学的に安定なものである。また、Bx-Acカップはボーキサイト(Bx)の骨材にアルミナセメント(Ac)のバインダーを組み合わせたほぼ安定なものである。そして、Bx-Pカップはボーキサイト(Bx)の骨材にりん酸バインダー(P)を組み合わせた熱力学的に不安定なものである。

Table 1 Composition of refractory cup. 耐火物カップの組成。

Cup	Aggregate	Binder	(%)				
			Al_2O_3	SiO_2	CaO	P_2O_5	others
A-Ac	Alumina	Almina cement	90.0	0.2	2.9	-	6.9
Bx-Ac	Bauxite	Almina cement	81.0	8.8	4.2	-	6.0
Bx-P	Bauxite	Phosphate	88.0	3.9	-	3.2	4.9

2.2 供試溶湯と注湯

電気炉に設置した黒鉛のつぼ内で、市販の AD6.1 合金インゴットと Al-20%Mg 母合金を配合して、Table 2 に示す組成の Al-5%Mg 合金を 10kg 溶製した。これを 800°C に昇温した後、別の電気炉内で同様に 800°C に予熱した 3 種類の耐火物カップに順次注湯した。その際、いずれのカップに対しても溶湯量を 9 分目にするように留意した。そして、いずれの耐火物カップに対しても、ふたをする目的で厚さ 5mm の耐火物の板を乗せた。

Table 2 Chemical composition of molten metal.
溶湯の化学組成.

	Cu	Si	Fe	Zn	Mg	Mn	Be	P	Al
Al-5%Mg	0.08	0.67	0.37	0.20	5.16	0.33	0.003	0.0005	Bal.

2.3 溶湯保持と取り出し

振動を与えないように留意しながら、800°C で 6 日間の溶湯保持を行なった。6 日後に電気炉の電源を切り、1 日をかけて降温させた後、電気炉から耐火物カップを静かに取り出した。なお、6 日間という長時間の溶湯保持を行なった理由は、現在のダイカスト業界において行われている連続操業の再現を試みたものである。

2.4 切断と分析

ふたを除去した後、鋳塊が入ったままの耐火物カップの中央部をダイヤモンドソーで縦に切断した。ただし、Bx-P (りん酸バインダー使用) カップだけは、上部に成長した酸化物がふたを取り囲んでいたことから、ふたを外すことができなかった。そこで、ふたが付いたまま切断を行なった後、ペンチを用いてふたを強制的に外した。

鋳塊の化学成分は鋳塊の切断面において発光分光分析法により実施した。鋳塊の側面と上面の SEM/EDX 分析及び XRD 分析は、Fig. 1 に示した側面部 (Side) と上面部 (Top) の 2 箇所で行った。

3. 実験結果

3.1 化学成分の変化

6 日間の溶湯保持により含有量が大きく変化した化学成分は Mg と P であった。Mg 量は Fig. 2 に示すように、溶湯保持前の 5.16% から、いずれの耐火物カップにおいても減耗した。ただし、減耗量は耐火物カップの種類により顕著な差が生じた。すなわち、バインダーにアルミナセメントを使用した A-Ac カップと Bx-Ac カップの場合、溶湯保持後の Mg 量は 4.95% 及び 4.82% であったことから、減耗量は 0.2 ~ 0.3 ポイントと比較的少なかった。酸化物はこの減耗分の Mg により形成されたと考えると、これらの耐火物カップではいわゆる多量生成と呼ばれる現象は生じなかったものと思われる。

しかしながら、バインダーにりん酸を使用した Bx-P カップの場合、Mg 量は溶湯保持前の 5.16% から溶湯保持後の 0.76% に激減した。減耗した Mg 量は 4.4 ポイントである

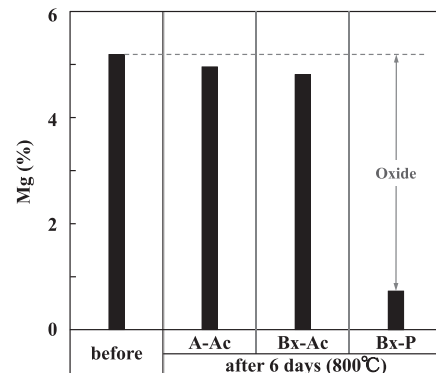


Fig. 2 Change in Mg concentration due to molten metal holding.

溶湯保持による Mg 量の変化。

ことから、保持前の溶湯内に存在した Mg の 85% が酸化物になったものと言える。よって、この場合には酸化物の多量生成の現象が生じたものと捉えることができる。

P 量の分析結果を Fig. 3 に示す。バインダーにアルミナセメントを使用した A-Ac カップと Bx-Ac カップの場合、P 量は溶湯保持前と同じ 5ppm のままで変化していなかった。しかしながら、バインダーにりん酸を使用した Bx-P カップの場合、P 量は溶湯保持前の 5ppm から、溶湯保持後には 40ppm に増加した。これは、バインダーに使用されたりん酸 (P_2O_5) が自由エネルギーの問題から、溶湯中の Al 及び Mg に還元されたためと推察される¹⁹⁾。

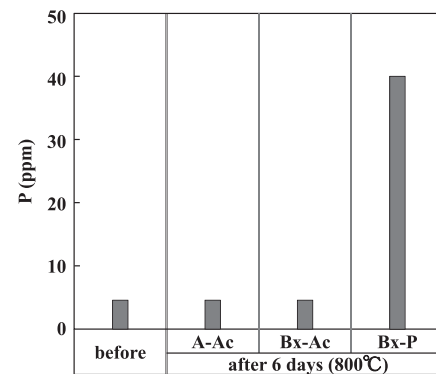


Fig. 3 Change in P concentration due to molten metal holding.

溶湯保持による P 量の変化。

3.2 鋳塊の上面部の観察

6 日間の溶湯保持を行なった鋳塊の上面部を、耐火物カップに入ったままの状態を観察した結果を Fig. 4 に示す。いずれの上面部にも酸化物が形成されていた。しかしながら、それらの態様は著しく異なっていた。すなわち、骨材とバインダーにアルミナ及びアルミナセメントを使用した A-Ac カップの場合、酸化物は生成していたものの、その量は少なかった。また、骨材にアルミナとシリカ、そしてバインダーにアルミナセメントを使用した Bx-Ac カップ

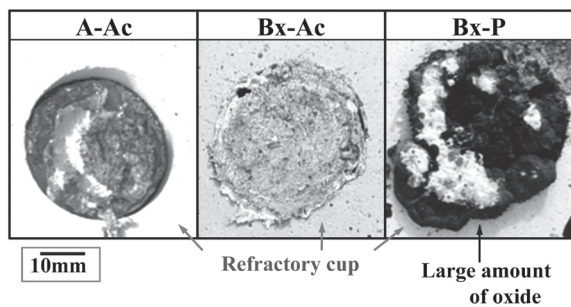


Fig. 4 Observation results of surface after holding molten metal for six days. Large amounts of oxides (black) were formed in the cup (Bx-P) using phosphate binder. The white part on the surface is a part of the removed lid.

6日間の溶湯保持後の表面部の観察結果。りん酸バインダーを使用したカップ (Bx-P) には多量の酸化物 (黒色) が形成されていた。その表面部の白色部は外したふたの一部。

の場合、生成した酸化物量は前述の A-Ac カップに比較するとやや多かったものの比較的少量であった。よって、これらにおいて酸化物の多量生成は生じていなかった。

一方、骨材にアルミナとシリカ、そしてバインダーにりん酸を使用した Bx-P カップには、著しい量の酸化物 (黒色) が形成されていた。形成された酸化物はカップ内から溢れ、耐火物カップの上面部に広がっていた。その際、ふたを押し上げていた。図中において、黒色の酸化物の一部に見られる白色部は、接合状態にあったふたを強制的に除去した際の残部である。Fig. 5 は図の奥側の一部を切断してあるものの、ふたを外す前の状態を示している。多量の酸化物 (黒色) がふたを押し上げている様子がわかる。また、Fig. 6 は、ふたを押し上げた酸化物の実体顕微鏡像である。黒色の酸化物がカリフラワー状に成長していた。左下側の切断面には光沢が見られることから、その内部の多くは金属状態であるものと思われる。以上のように、この場合には酸化物の多量生成が生じていた。

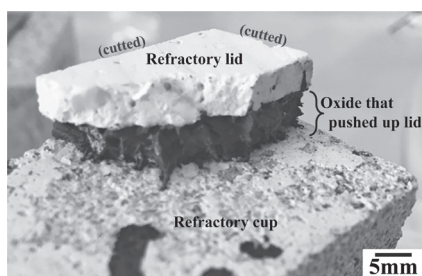


Fig. 5 State before removal of lid in cup (Bx-P) using phosphate binder (partially cut). The large amounts of oxides (black) pushed up the lid.

りん酸バインダーを使用したカップ (Bx-P) におけるふたを外す前の状態 (一部は切断)。多量の酸化物 (黒色) がふたを押し上げていた。

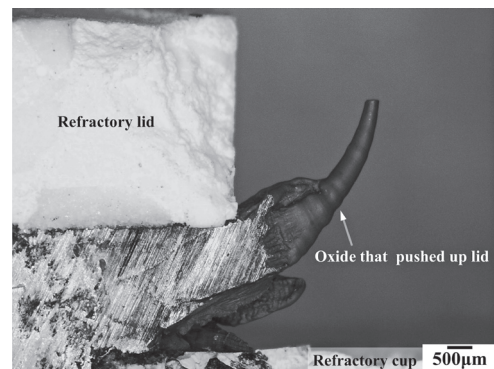


Fig. 6 Stereo microscopic image of oxide with lid pushed up in refractory cup using phosphate binder.

りん酸バインダーを使用した耐火物カップにおいてふたを押し上げた酸化物の実体顕微鏡像。

3.3 鋳塊の側面部の観察

鋳塊の断面の様子を Fig. 7 に示す。Fig. 4 に示した鋳塊の表面部の観察結果に対応して、断面においても A-Ac カップ及び Bx-Ac カップ鋳塊の上部に形成された酸化物は比較的少量であった。しかしながら、Bx-P カップ鋳塊の上部に形成された酸化物量は著しく多く、ふたを押し上げていた。ふたを押し上げていた部分の酸化物を拡大して観察した結果を Fig. 8 に示す。上面に散見される白色部は、

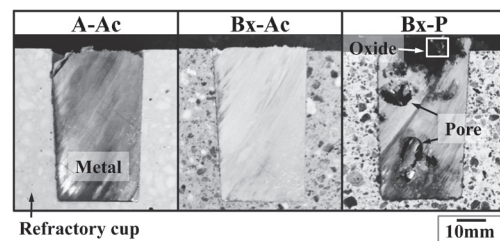


Fig. 7 Cross-section surfaces of cups after molten metal holding.

溶湯保持後のカップの断面。

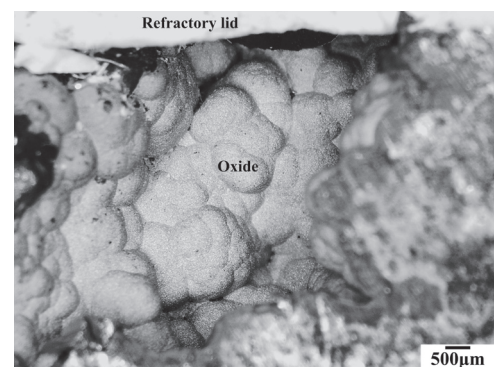


Fig. 8 Stereo microscopic image of oxide in refractory cup (Bx-P) using phosphate binder (square part in Fig. 7).

りん酸バインダーを使用した耐火物カップ (Bx-P) における酸化物の実体顕微鏡像 (Fig. 7 の四角部)。

強制的に除去したふたの残部である。酸化物はカリフラワー状に成長していた。また、鋳塊の内部には、Fig. 7に矢印で示したように粗大な複数の空洞が形成されていた。その空洞の内表面には黒色の酸化物が見られた。粗大な空洞は溶湯から上部に立ち上がったように成長した複数の酸化物 (Fig. 4 ~ 6) の間隙を、溶湯が毛細管現象により移動したために形成されたものと思われる。

3.4 SEM/EDX 分析

鋳塊を取り外した耐火物カップにおいて、Fig. 1に示した側面部 (Side) を SEM/EDX により観察した。Fig. 9は A-Ac カップの観察結果である。図中に明記した破線の左側は溶湯が存在した部分である。また、右側は耐火物カップそのものである。耐火物の溶湯側の表面部において、Mg はほとんど検出されなかった。Fig. 10は Bx-Ac カップの SEM/EDX マッピング像である。耐火物の溶湯側の表面部から少量の Mg が検出された。よって、少量の Mg 酸化物が生成したものと考えられる。他方、Fig. 11は Bx-P カップの SEM/EDX マッピング像である。この場合、耐火物の溶湯側の表面部だけでなく、500 μ m 程度内部の空洞部からも多量の Mg と P と O が検出された。よって、多

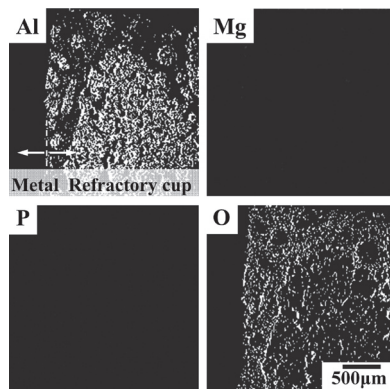


Fig. 9 SEM/EDX mapping image of cross section of A-Ac cup.
A-Ac カップの断面の SEM/EDX マッピング像。

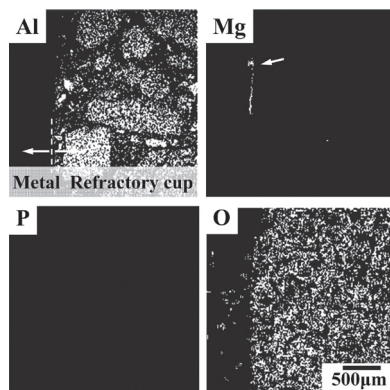


Fig. 10 SEM/EDX mapping image of cross section of Bx-Ac cup.
Bx-Ac カップの断面の SEM/EDX マッピング像。

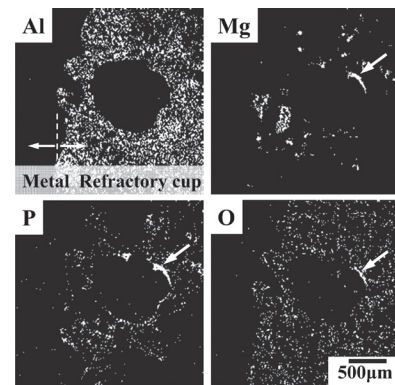


Fig. 11 SEM/EDX mapping image of the side cross section of the Bx-P cup.
Bx-P カップの側断面の SEM/EDX マッピング像。

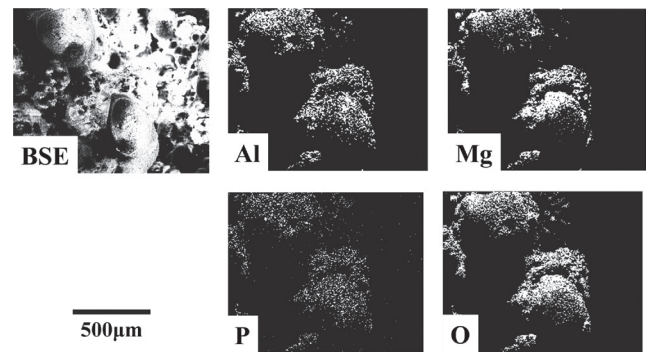


Fig. 12 SEM image and EDX mapping image in Fig. 8.
Fig. 8の SEM 像と EDX マッピング像。

量の Mg 酸化物が生成したものと推察される。また、上部 (Top) のカリフラワー状の酸化物の SEM 像と EDX マッピング像を Fig. 12に示す。カリフラワー状の部分から Al, Mg, P, O が検出された。

3.5 XRD 分析

Fig. 13は Bx-P カップ内で凝固させた鋳塊の側面部 (Side) における酸化物の X線回折結果である。形成された酸化物の多くは Al_2O_3 であった。また、少量の MgO と

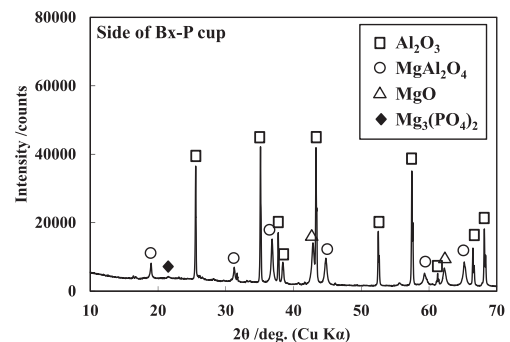


Fig. 13 Results of X-ray diffraction on sides of Bx-P cup.
Bx-P カップの側面部における X線回折の結果。

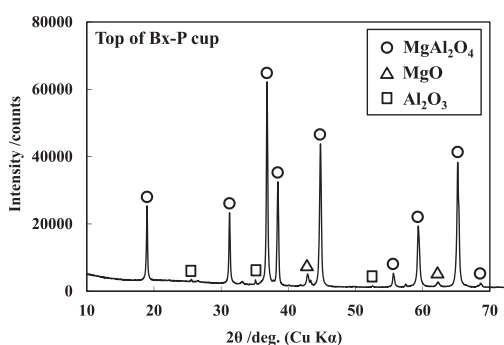


Fig. 14 X-ray diffraction results of large amounts of cauliflower-like oxides generated on upper surface of Bx-P cup.

Bx-Pカップの上面部において多量に生成したカリフラワー状の酸化物のX線回折結果。

スピネル (MgAl_2O_4) が存在した。そして、微量の $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ が検出された。

他方、Fig. 14 は Bx-P カップ内で凝固させた鑄塊の上面部 (Top) において多量に生成していたカリフラワー状の酸化物の X 線回折結果である。多量に形成されたほとんどの酸化物はスピネル (MgAl_2O_4) であった。そして、少量の MgO と Al_2O_3 が存在していた。

4. 考 察

本実験では、従来から酸化物の多量生成が生じるとされる Al-5%Mg 合金を使用して、3 種類の耐火物カップ内で長時間の保持を行なった。その結果、酸化物の多量生成はアルミナバインダーを用いた耐火物に生じず、りん酸バインダーを使用した耐火物を用いた場合に生じることが明らかになった。そこで、この現象に関する考察を試みた。

4.1 りん酸マグネシウムの生成

Table 3 は MgO 、 Al_2O_3 、 MgAl_2O_4 の予想される反応式とそれらの 800°C における自由エネルギー変化を記載したものである²²⁾。これより、Al-5%Mg 合金を例えば A-Ac カップ内で溶湯保持した場合、形成される酸化物は Al_2O_3 及び MgO と考えられる。そして、長時間の溶湯保持を行ったならば、それらが安定なスピネル (MgAl_2O_4) に変態するものと推察される。スピネルへの変態が生じやすい温度は、萩野谷⁷⁾に従えば 775°C 以上とされる。しかしながら、

Table 3 Reaction equations of MgO , Al_2O_3 , MgAl_2O_4 and their free energy at 800°C .

MgO 、 Al_2O_3 、 MgAl_2O_4 の反応式とそれらの 800°C における自由エネルギー変化。

Reaction equations	$\Delta G_{800^\circ\text{C}}(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
$\text{Mg} + 1/2\text{O}_2 = \text{MgO}$	-490
$2\text{Al} + 3/2\text{O}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3$	-1334
$\text{MgO} + 2\text{Al} + 3/2\text{O}_2 = \text{MgAl}_2\text{O}_4$	-1344

Bx-P カップ内で溶湯保持した場合には、Fig. 13 に鑄塊の側面部の XRD の結果を示したように、それらに加えて、りん酸マグネシウム ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$) が生成していた。

鑄塊の側面部 (Side) において、りん酸マグネシウム ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$) が生成した理由は以下のように考えられる。すなわち、溶湯の側面部は耐火物と接触している。耐火物のバインダーにりん酸 (P_2O_5) を使用した Bx-P カップの場合、 800°C 程度になると融点の関係から局部的な溶融 (遊離) が始まる¹⁹⁾。すると、耐火物の近傍に遊離したりん酸 (P_2O_5) は、自由エネルギー変化の問題から溶湯 (Al) に還元されて P 原子になったものと考えられる。また、溶融による耐火物の表面積の増加はこの反応を助長し²⁰⁾、溶湯中に多くの P 原子が供給されたものと推察される。実際、本実験では、溶湯中の P 量が 5ppm から 40ppm に増加していた。また、既報¹⁹⁾では 1000°C において、108ppm の P が溶湯中に溶出していた。すると、耐火物の近傍の溶湯中では Mg 原子と P 原子が存在することから、それらが優先的に酸化して、りん酸マグネシウム ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$) が生成され始めたものと考えられることができる。

4.2 多量のスピネルの成長

Table 4 に示したように、りん酸マグネシウム ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$) の室温における密度は $1.64\text{g}/\text{cm}^3$ であることから、 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 程度と思われる溶湯の密度よりも小さい。そのため、長時間の溶湯保持を行うと、耐火物の近傍 (Side) で生成したりん酸マグネシウム ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$) は溶湯の上面部 (Top) に浮上したものと思われる。Table 4 に関する酸化物の格子パラメータを示したように、りん酸マグネシウム ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$) が $b=0.82305\text{nm}$ であるのに対して、スピネル (MgAl_2O_4) の格子定数は 0.80860nm である。Turnbul ら²³⁾ が定義した不整合度 δ は (1) 式で示される。

$$\delta (\%) = (\Delta a_0 / a_0) \times 100 \quad (1)$$

ここで、 Δa_0 は核物質と今から凝固する結晶との低指数面における格子定数の差、 a_0 は今から凝固する結晶の格子定数である。この不整合度 δ が 10% 以内の場合、不均質核物質になる可能性があるとされている。そこで、りん酸マグネシウム ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$) とスピネル (MgAl_2O_4) の δ を (1) 式から算出すると 1.8% であった。これは十分に 10% 以内であることから、スピネル (MgAl_2O_4) にとって、りん酸マグネシウム ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$) は恰好の核物質とみなす

Table 4 Lattice parameters (nm) and density of related oxides.

関係する酸化物の格子パラメータ (nm) と密度。

	MgO	Al_2O_3	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	MgAl_2O_4
	Cubic	Rhombohedral	Monoclinic	Cubic
a	0.42130	0.47586	0.75957	0.80860
b	0.42130	0.47586	0.82305	0.80860
c	0.42130	1.29906	0.50775	0.80860
ρ (g/cm^3)	3.65	3.99	1.64	3.60

ことができる。あるいは、溶湯の表面 (Top) に下方の側面部 (Side) から固相である結晶が浮上して供給されたならば、独立的に MgO がスピネル ($MgAl_2O_4$) に変態するよりも、反応は容易であったものとみなすことができる。

以上より、溶湯の上面部 (Top) において、りん酸マグネシウム ($Mg_3(PO_4)_2$) を核物質として、スピネル ($MgAl_2O_4$) が容易に不均質核生成して成長したものと捉えることができる。このように考えると、Al-5%Mg 合金における酸化物の多量生成がアルミナバインダーを用いた耐火物に生じず、りん酸バインダーを使用した耐火物を用いた場合に生じた理由を合理的に説明することが可能である。

なお、鑄塊の上部において SEM/EDX で P が検出されたものの、XRD ではりん酸マグネシウムが検出されなかった。この理由は、上部に浮遊したりん酸マグネシウム ($Mg_3(PO_4)_2$) にスピネル ($MgAl_2O_4$) が不均質核生成して取り囲むように成長したことが関係しているものと推察されるが、詳細は今後の課題である。

5. 結 言

本研究では Al-5%Mg 系合金において酸化物が多量に生成したり、あるいはしなかったりする現象を、キャストブル耐火物のバインダーに着目して検討を行なった。結果は次の通りである。

- 1) アルミナセメントのバインダーを使用した場合、酸化物の生成量は比較的少なかった。
- 2) りん酸バインダーを使用した場合には、著しく多量の酸化物 (スピネル) が生成した。
- 3) りん酸バインダーを使用した場合にスピネルが多量に生成した理由を、溶湯保持の初期に形成されたりん酸マグネシウムの不均質核生成による結果と考えた。

参考文献

- 1) S. Watanabe, R. Franke: J. JFS **79** (2007) 297
- 2) D. Shimosaka, S. Kumai, F. Casarotto, S. Watanabe: J. Jpn. Inst. Light Met. **61** (2011) 262
- 3) Y. Fujita: TOYODA GOSEI TECHNICAL REVIEW **51** (2009) 9
- 4) D. Watson: Dissertation/Thesis (Brunel University, UK) (2015)
- 5) A. J. Swain: J. Inst. Metals **80** (1951-52) 125
- 6) M. Whitaker: J. Inst. Metals **84** (1955-56) 351
- 7) I. Haginoya: J. Jpn. Inst. Light Met. **24** (1974) 364
- 8) W. Thiele: Aluminium **38** (1962) 707
- 9) W. Thiele: Aluminium **38** (1962) 780
- 10) L. de Brouckere: J. Inst. Metals **71** (1945) 131
- 11) M. Whitaker: J. Inst. Metals **82** (1953-54) 107
- 12) I. Obinata: J. Jpn. Inst. Light Met. **4** (1954) 74
- 13) I. Obinata: J. Jpn. Inst. Light Met. **6** (1956) 76
- 14) T. Kanno, T. Uehara, M. Saito, T. Aoki: J. Jpn. Inst. Light Met. **9** (1959) 57
- 15) T. Kanno, T. Uehara, G. Marukawa, M. Saito, S. Mizuno, H. Kato: J. Jpn. Inst. Light Met. **11** (1961) 107
- 16) T. Ushioda: J. Jpn. Inst. Light Met. **32** (1982) 63
- 17) S. Kitaoka: Japan Utility Model No. 1206274 (1974)
- 18) JIS H 0523 (2020)
- 19) M. Toyoda, M. Morinaka, Y. Hasegawa: J. JFS **91** (2019) 141
- 20) Y. Hasegawa, M. Toyoda, M. Morinaka: J. JFS **93** (2021) 3
- 21) M. Morinaka: Die & Mould Technology **35** (2020) 6, 23
- 22) 日本金属学会: 金属データブック (1993) 86
- 23) D. Turnbull, R. Vonnegut: Ind. Eng. Chem. **44** (1952) 1292