

技術論文

Al-5%Mg 合金溶湯における酸化物の成長抑制に及ぼす
耐火物用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

Technical Article

J. JFS, Vol. 97, No. 7 (2025) pp. 431 ~ 436

DOI: 10.11279/jfes.97.431

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

When molten aluminum alloy is held in a mold, oxides are formed on the surface of the molten alloy. If oxides are mixed into the product, they can cause various problems. In this study, we focused on the binders used in refractories to reduce the amount of oxides formed. We investigated the effect of the SiO₂-Sol binder in comparison with the P₂O₅ binder and Al₂O₃ cement. Molten Al-5%Mg alloy was held at 800°C for six days in cups made using each binder. The results were as follows: 1) In the P₂O₅ binder cup, a very large amount of oxides was formed at the interface with the refractory and on the upper surface of the molten alloy. 2) In the Al₂O₃ cement cup, almost no oxides were formed at the interface with the refractory, but a relatively large amount was formed on the upper surface. 3) The amount of oxides formed on the surface of the molten alloy in the SiO₂-Sol binder cup was small both at the interface with the refractory and on the upper surface. This was thought to be due to the effect of the flexible microstructure of the oxide film, realized by needle-shaped MgO, SiO₂ particles, Al₂O₃ particles, etc. bending three-dimensionally and overlapping with each other.

Keywords : Al-5%Mg alloy, refractory binder, P₂O₅, Al₂O₃, MgAl₂O₄, SiO₂-Sol

1. 緒 言

アルミニウム合金の溶解炉や保持炉などにおいて耐火物が多用されている。耐火物には溶湯に侵食されない性質が求められることから、永年にわたる研究が行われてきた。1941年に鈴木ら¹⁾は、耐火物に形成されている気孔率が侵食性に大きな影響を及ぼすことを報告した。Brondyke²⁾及びSchweinsberg³⁾は、溶湯が耐火物の気孔に侵入することにより侵食が生じるとした。また、耐火物の気孔はシリカ(SiO₂)のようにAlに還元されやすい成分がなければ形成されないとも述べた。それらのため、展伸材の溶解炉においては90%以上のAl₂O₃を主体としてりん酸(P₂O₅)やSiO₂などをなるべく少なくした高Al₂O₃レンガが1959年から使用されている例が報告されている⁴⁾。その例では7日間の乾燥後、25日間をかけて徐々に温度を上昇させて800°Cまでの焼成を実施していた。

しかしながら、アルミニウム合金鋳物、ダイカスト用の

溶解炉や保持炉などの耐火物に関しては、炉を製造する際の施工性(乾燥と焼成時間の短縮)が優先される傾向にある。そのため、乾燥が容易なP₂O₅バインダーが使用される場合がある。しかしながら前述したように、P₂O₅はアルミニウム合金溶湯に還元される可能性がある。そこで著者らはP₂O₅バインダーを使用した耐火物により溶湯を保持する試験を実施した。その結果、P₂O₅は溶湯に還元されることと、その溶出痕に溶湯が侵入することを明らかにした⁵⁾。これは1953年にBrondyke²⁾が指摘した通りであった。また、P₂O₅が配合されていない耐火物であっても、補修時にP₂O₅バインダーがコーティングされる場合がある。そこでP₂O₅コーティングした耐火物により溶湯を保持する試験を行った。その結果、コーティング層内に多数の微細な線状の酸化物が侵入することが判明した⁶⁾。さらに、P₂O₅バインダーを使用したキャストブル耐火物内で溶湯を保持する試験を実施した。その結果、著しい量のスピネル(MgAl₂O₄)が形成されることが示された⁷⁾。これら

受付日: 令和6年11月18日, 受理日: 令和7年1月9日 (Received on Nov. 18, 2024; Accepted on Jan. 9, 2025)

* カルデリス(株) Calderys Japan Co., Ltd.

*² (同) マテリアルデザイン Material Design LLC

*³ (株)MRDC MRDC Ltd.

より、耐火物に P_2O_5 バインダーを使用すると、耐火物が侵食されやすくなるとともに、溶湯表面に多量の $MgAl_2O_4$ が生成することが明らかになった。よって、アルミニウム合金鑄物、ダイカスト用の溶解炉や保持炉は、展伸材の場合と同様に P_2O_5 を使用しないことが基本と言える。

しかしながら、 P_2O_5 バインダーを使用しない耐火物を用いて鑄造用アルミニウム合金を溶解しても、ほとんどの合金に 0.4% 程度の Mg が含まれていることから溶湯上面の空気との界面に $MgAl_2O_4$ が形成しやすい。また、近年では自動車のボディ材料に使われる Magsimal-59 合金においても $MgAl_2O_4$ と思われる酸化物が形成されやすいことが報告されている⁸⁾。これは防止することのできない現象と思われているのかも知れない。特にダイカスト工場では、形成された $MgAl_2O_4$ が製品内に混入しやすいことから苦慮している^{9~11)}。このような場合に限っては、 SiO_2 がアルミニウム合金溶湯に還元されやすいという特徴を逆手にとって利用することも工学的なアプローチのひとつである。

そこでバインダーに SiO_2 -Sol¹²⁾ を使用した耐火物を焼成することにより、熱力学的に安定なクリストバライトに転移させた。また、同様に安定な Al_2O_3 粒子も耐火物材料に配合した。一方、耐火物材料に配合した SiO_2 を溶湯に還元させることにより、耐火物の表面部を瓦解させた。溶湯上部に移行した Al_2O_3 粒子とクリストバライト粒子は、溶湯側から生成した針状の MgO とともに、薄くて柔軟な酸化皮膜を形成した。本研究ではこの皮膜の効果を P_2O_5 バインダー及び Al_2O_3 セメントと比較して調査した。

2. 実験方法

2.1 耐火物カップ

Fig. 1 に示す形状のカップを作製した。Table 1 に示すように骨材はいずれも同じボーキサイトを使用した。バインダーは P_2O_5 (以下、P カップと呼ぶ) 及び Al_2O_3 セメ

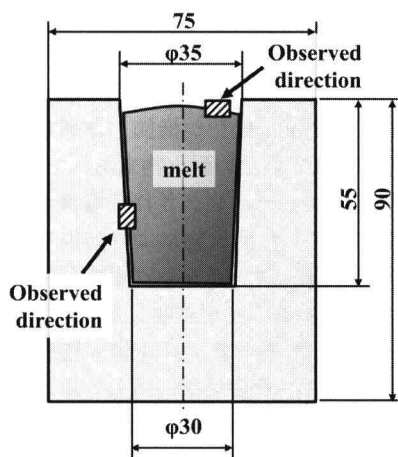


Fig. 1 Dimensions of cup (mm) and observed position.
カップの形状 (mm) と観察位置。

Table 1 Composition of refractory cups (%).
耐火物カップの組成 (%).

	Aggregate	Binder	Al_2O_3	SiO_2	CaO	P_2O_5	Anti-wet
P-cup	Bauxite	P	85.0	2.4	-	5.5	-
Ac-cup	Bauxite	Ac	81.0	8.8	4.2	-	Trace
Sol-cup	Bauxite	Sol	85.0	8.0	1.2	-	Trace

ント (以下、Ac カップと呼ぶ) を使用した。これらに対し SiO_2 -Sol (以下、Sol カップと表記する) を主体とするバインダーの効果を調査した。同表中に Anti-wet と記した濡れ防止剤は少量の CaF_2 と $BaSO_4$ を Ac カップおよび Sol カップに添加して混練した。それらの3種類のカップは $110^\circ C \times 24hr$ の乾燥後に $800^\circ C \times 3hr$ で焼成を行った。

2.2 Al-5%Mg 合金溶湯の溶製

釉薬を使用しない 10 番黒鉛るつぼを電気炉内に設置し、Al-5%Mg 合金溶湯を $800^\circ C$ で溶製した。原材料は市販の 99.99%Al と Al-20%Mg 母合金であった。Al-5%Mg 合金溶湯を3種類のカップに静かに移湯した。その際、いずれのカップにおいても溶湯面がカップの上端から 5mm 下の位置になるように留意した。そのまま $800^\circ C \times 6$ 日間の保持を行った。カップを電気炉から取り出して室温で静かに凝固させた。

2.3 鑄塊の観察と分析

凝固後の鑄塊を縦方向に2分割し、酸化物の形成状態を観察した。Fig. 1 に示す位置を SEM/EDX により観察し、ZAF 補正法により酸化物を推定した。鑄塊の化学成分は SEM 観察した近傍において発光分光分析法により分析した。

3. 実験結果

3.1 鑄塊の化学成分

3種類のカップ内において $800^\circ C$ で6日間の保持後に凝固させた鑄塊の化学成分の分析結果を Table 2 に示す。P カップにおける鑄塊 (以下、P 鑄塊と呼ぶ) の Mg 量は 2.36% と著しく減耗していた。元の Mg 量 (5%) から減耗した分 (2.64%) は酸化物になったものと考えられる。Ac カップにおける鑄塊 (以下、Ac 鑄塊と呼ぶ) の Mg 量は

Table 2 Chemical composition of molten metal (%).
鑄塊の化学成分の分析結果 (%).

	Binder	Anti-wet	Cu	Si	Fe	Zn	Mg	Mn	Ni	Ti
P-cup	P	-	<0.01	0.16	0.04	0.01	2.36	<0.01	<0.01	<0.01
Ac-cup	Ac	Trace	<0.01	0.06	0.04	0.01	4.82	<0.01	<0.01	<0.01
Sol-cup	Sol	Trace	<0.01	0.03	0.03	0.01	4.93	<0.01	<0.01	<0.01

	Binder	Anti-wet	Pb	Sn	Cr	Na	Ca	Sr	P	Zr
P-cup	P	-	<0.01	<0.01	<0.01	<0.0001	0.0005	<0.0001	<0.0005	<0.01
Ac-cup	Ac	Trace	<0.01	<0.01	<0.01	<0.0001	0.0005	<0.0001	<0.0005	<0.01
Sol-cup	Sol	Trace	<0.01	<0.01	<0.01	<0.0001	0.0006	<0.0001	<0.0005	<0.01

4.82%であったことから、わずかしこ減耗していなかった。一方、Solカップにおける鋳塊（以下、Sol鋳塊と呼ぶ）では4.93%とほとんど減耗していなかった。

溶湯中のSi量に関しては、Pカップが0.16%と最も多く増加し、Acカップは0.06%と次に多く増加していた。Solカップは0.03%とわずかしこ増加していなかった。これらは溶湯に対する耐火物の還元されやすさに対応している可能性がある。

3.2 鋳塊の態様

鋳塊の態様をFig. 2に示す。P鋳塊及びAc鋳塊の場合、形成された酸化物が耐火物の上面を超えて盛り上がっていた。しかしながら、Sol鋳塊の酸化物の高さは、元の溶湯の高さと同程度であった。

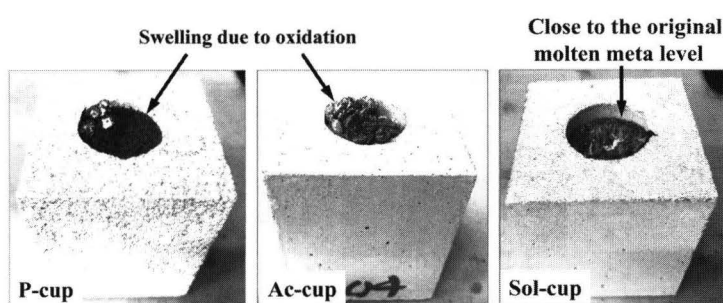


Fig. 2 Status of oxide formation at upper part of ingot.
鋳塊上部の酸化物の形成状況。

3.3 各カップの内面

いずれのカップも鋳塊とともに縦に2分した。それらの内面（鋳塊との界面）を観察した。

3.3.1 Pカップ

Pカップの場合、Fig. 3の右側に示すように鋳塊と耐火物の界面には黒色の酸化物が多量に生成して耐火物内に差し込んでいた。そのため、鋳塊を耐火物から取り外すことができなかった。そこで、これらをさらに細かく切断し、部分的に外れたものだけをFig. 3のように並べた。ま

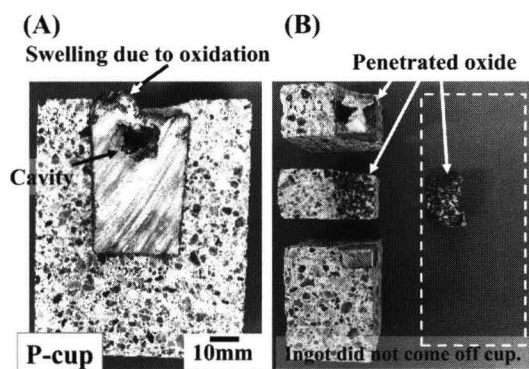


Fig. 3 (A) Observation of cross section of ingot in P-cup, (B) State of inner surface of refractory.
Pカップにおける(A)鋳塊断面の観察結果、(B)耐火物内面の状態。

た、Fig. 3の左側に示すように溶湯上面の酸化物が著しく生成し、耐火物の上面以上に盛り上がっていた。その直下には空洞が形成されていた。Pカップにおける酸化物は既報⁷⁾において同様の実験を行った結果、大部分が $MgAl_2O_4$ に変態したことがXRDにより確認された。

3.3.2 Acカップ

Acカップの場合、Fig. 4の右側に示すように鋳塊を容易に耐火物から外すことができた。よって、酸化物は耐火物に差し込んでいなかった。また、鋳塊の側表面を観察すると、酸化物は生成しているものの薄かった。しかしながら図の左側に示すように、溶湯上面では酸化物が耐火物の上面を超えて盛り上がっていた。また、直下の内部に空洞が形成されていた。この状態は既報^{5,6)}の態様よりも顕著

であった。既報では30ppmのBeが添加されていたのに対し、本実験ではBeを添加しなかったためと考えられる。

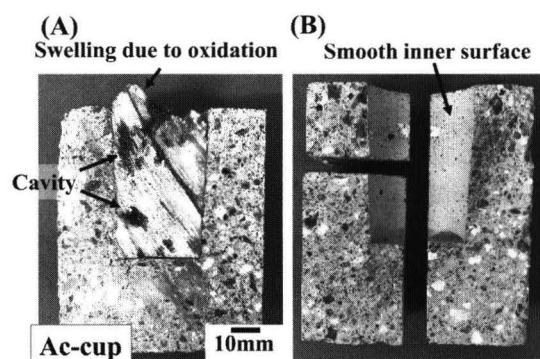


Fig. 4 (A) Observation of cross section of ingot in Ac-cup, (B) State of inner surface of refractory.
Acカップにおける(A)鋳塊断面の観察結果、(B)耐火物内面の状態。

3.3.3 Solカップ

Solカップの場合、Fig. 5の右側に示すように、鋳塊は

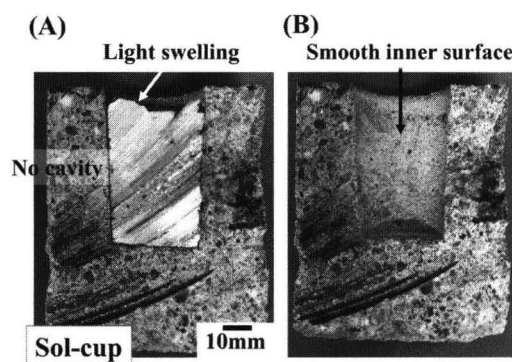


Fig. 5 (A) Observation of cross section of ingot in Sol-cup, (B) State of inner surface of refractory.
Solカップにおける(A)鋳塊断面の観察結果、(B)耐火物内面の状態。

容易に耐火物から容易に外すことができた。よって、前項の Ac カップと同様に、酸化物は耐火物に差し込んでいなかった。また、図の左側に示すように、溶湯上部の酸化物はほとんど盛り上がっていなかった。さらに、P カップ及び Ac カップのように空洞は形成されていなかった。よって、酸化物の生成量は少なかったものと捉えられる。

Table 3 は以上の結果をまとめたものである。P カップに比較して、Ac カップと Sol カップは内面の酸化物量が少なかった。さらに、Sol カップは鑄塊上部の酸化物量も少なかった。

Table 3 Oxidation status of ingot.
鑄塊の酸化状況。

	Aggregate	Binder	Anti-wet	Oxidation	
				Metal/cup interface	Metal surface
P-cup	Bauxite	P	-	many	many
Ac-cup	Bauxite	Ac	○	few	many
Sol-cup	Bauxite	Sol	○	few	few

3.4 Sol 鑄塊の側表面の観察

Sol 鑄塊の側表面を SEM/EDX により観察した。Fig. 6 は Sol 鑄塊の側表面の SEM 像である。側表面には粒径が

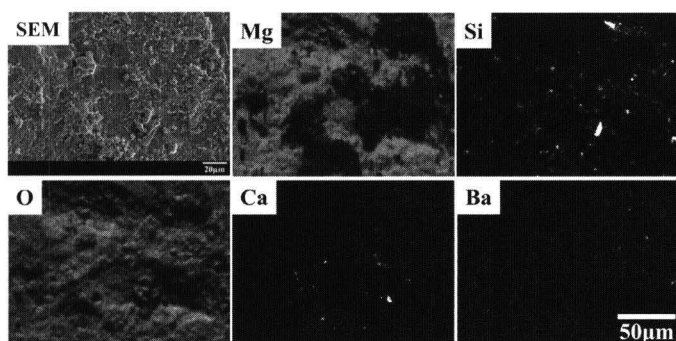


Fig. 6 SEM image and EDX mapping image at side of Sol-ingot.
Sol 鑄塊側面の SEM 像と EDX マッピング像。

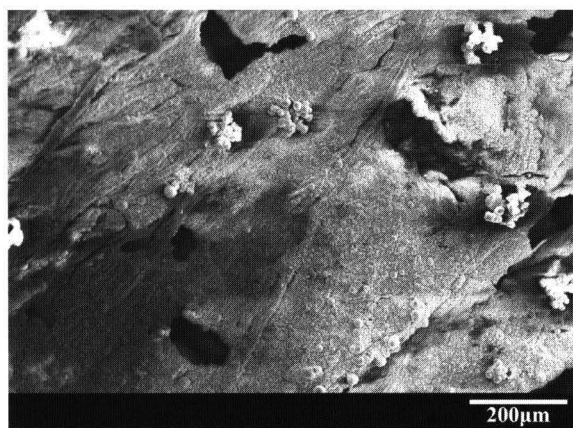


Fig. 7 SEM image at top surface of Sol-ingot.
Sol 鑄塊上面の SEM 像。

5µm 程度の粒子及び 1µm 以下の微粒子が多数付着していた。Fig. 7 はその SEM/EDX マッピング像である。付着していた粒子や微粒子は濡れ防止剤として添加した CaF_2 , BaSO_4 , 及びバインダーである SiO_2 -Sol が転移したクリストバライトと考えられる。

3.5 Sol 鑄塊の上面の観察

Fig. 8 は Sol 鑄塊上面の SEM 像である。皮膜状の物質が表面を覆っていた。また、微小な粒状物質が散見された。Fig. 9 はその SEM/ESX マッピング像である。表面を覆っていた多くの酸化物は MgO で、微小な粒状物質はクリス

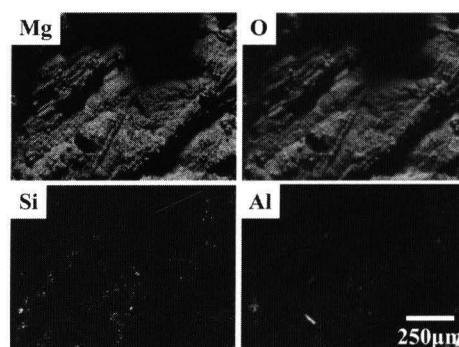


Fig. 8 SEM/EDX mapping image in Fig. 7.
図 7 の SEM/EDX マッピング像。

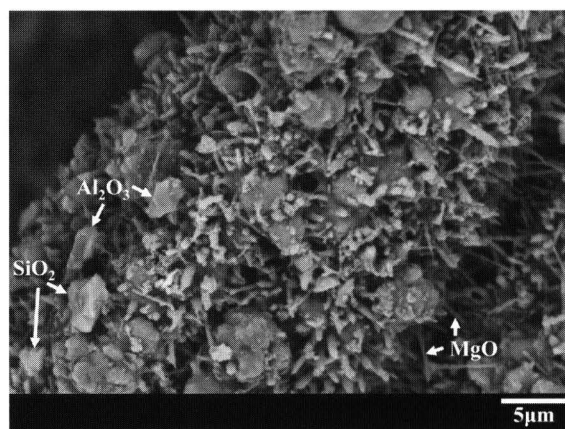


Fig. 9 Enlarged SEM image of Fig. 7.
図 7 を拡大した SEM 像。

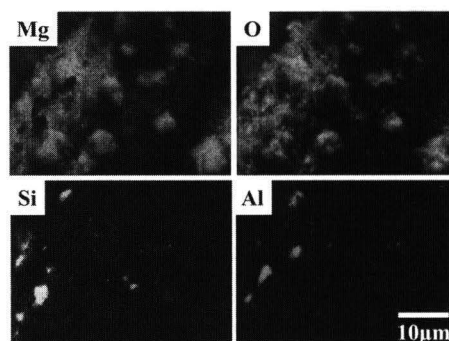


Fig. 10 SEM/EDX mapping image in Fig. 9.
図 9 の SEM/EDX マッピング像。

トバライトと思われる。Fig. 8 に示したように低倍率で皮膜状に観察された物質の表面を拡大したところ、Fig. 10 に示すように多数の針状物質が並んで観察された。また、それらの隙間には粒状物質が取り込まれていた。Fig. 11 はその SEM/EDX マッピング像である。針状物質は MgO、粒状物質は Al_2O_3 及びクリストバライトと考えられる。

3.6 酸化物の分析

鋳塊の上表面に形成された酸化物の推定結果を Table 4 に示す。P 鋳塊及び Ac 鋳塊における SiO_2 量が 1.3 ~ 1.9% と比較的少ないのに対し、Sol 鋳塊における SiO_2 量は 7.9% と 4 倍ほど多かった。

Table 4 SEM/EDX analysis results using ZAF correction method for oxides formed on upper surface of ingot.

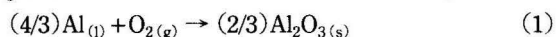
鋳塊の上表面に形成された酸化物の ZAF 補正法による SEM/EDX の推定結果。

	Binder	Anti-wet	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	CaO
P-cup	P	-	63.2	28.2	1.3	7.0	0.1
Ac-cup	Ac	○	62.8	34.6	1.9	0	0.3
Sol-cup	Sol	○	70.9	19.4	7.9	0	0.4

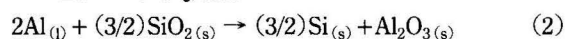
4. 考 察

4.1 P カップと Ac カップにおける酸化物の生成

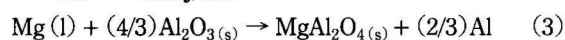
本実験では 3 種類のカップ内において Al-5%Mg 合金溶湯を 800°C で 6 日間保持した。いずれのカップにおいても初期の溶湯表面には主に MgO が皮膜状に生成した。その後、溶湯表面に形成されたいくつかの酸化物が温度と時間に応じて安定な相に変態した。最終的に P カップ及び Ac カップの溶湯表面では Fig. 3 (A) 及び Fig. 4 (A) に示されたように酸化物が成長していた。この現象に関して、式(1) ~ (3)は 1,000°C における Al の酸化、Al による SiO_2 の還元、 Al_2O_3 からスピネルへの成長時の反応式¹⁵⁾を示している。



$$\Delta G^\circ = -847\text{kJ/mol}$$



$$\Delta G^\circ = -245\text{kJ/mol}$$



$$\Delta G^\circ = -73.6\text{kJ/mol}$$

例えば (3) 式に示したように、酸化物が $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ から MgAl_2O_4 に変化すると、両者の線膨張係数は $\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 8.69 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 及び $\alpha_{\text{MgAl}_2\text{O}_4} = 9.81 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ と異なる。6 日間、このような酸化物の体積変化が様々な場所において複雑に発生していた。

P カップ及び Ac カップの溶湯表面において、最終的に形成された多くのスピネルは強固な結晶である。そのため、前述の体積変化によって結晶どうしの隙間に生じた亀裂から、内部の溶湯が酸化物の表面上に溢れ出たものと思われる。この現象は毛細管現象などの界面エネルギーによ

りもたらされ、溢れ出た溶湯は新たな酸化物を生成させるとともに鋳塊の内部に空洞を形成させた。こうして、盛り上がった酸化物と内部の空洞よりなる P 鋳塊及び Ac 鋳塊が形成された。

4.2 Sol カップにおける些少の酸化物

Sol カップ上部の酸化物の生成量は些少であった。その明確な説明は本実験結果だけでは容易でない。しかしながら、可能性のひとつに関する考察を以下に試みる。

Sol カップの作製時には、室温において骨材のボーキサイトとバインダーの SiO_2 -Sol を混練した。 SiO_2 -Sol は 110°C × 24hr の脱水操作により、多くがアモルファスになった。800°C × 3hr の焼成によりシラノール (Si-OH) 脱水¹³⁾が生じてガラス転移した後、一部は粒径 3 μm 程度のクリストバライトに転移した。そのカップに Al-5%Mg 合金溶湯が注がれ、800°C × 6 日間の保持が行われた。その際、カップ内面に存在していたクリストバライト粒子や Al_2O_3 粒子は熱力学的に比較的安定であることから、その一部は溶湯の上表面に移行した。著者らは同様の現象として、カップ内面に形成された熱力学的に安定なりん酸マグネシウム ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$) が溶湯の上表面に移行する例⁷⁾を示した。このように耐火物が瓦解することにより構成していた粒子が溶湯側に移行することは、Brondyke²⁾ 及び Schweinsberg³⁾ が指摘し、著者らも認める SiO_2 の負の効果である。

その後、溶湯内部の Mg が揮発し、初期に形成された皮膜状 MgO を破って噴出した。そして大気に接触した直後に酸化したことから、針状の MgO が多量に形成された。こうして Fig. 10 に示されたように、クリストバライト粒子や Al_2O_3 粒子を取り込んだ多くの針状 MgO がマクロ的には皮膜状に形成された。

この皮膜状に形成された層は、針状の MgO と粒状のクリストバライトや Al_2O_3 が化学的に結合することなく 3 次的に折り重なった柔軟なミクロの構造体である。そのため、前述した P カップ及び Ac カップにおける強固な MgAl_2O_4 の挙動と異なり、酸化物の体積に変化が生じた際、Fig. 8 に低倍率の SEM 像を示したように顕著な亀裂は生じなかった。すると溶湯が溢れ出なかったことから、Sol カップ上部の酸化物の生成量は些少であったと説明することが可能である。

これは亀裂の生じた α クリストバライトを昇温させて β クリストバライトに転移させると、体積膨張により亀裂が閉塞される現象¹⁴⁾に類似した現象である。よって、 SiO_2 -Sol をバインダーとして配合することにより生じる SiO_2 の正の効果と言える。今後、酸化物に対しては、より詳細な分析を XRD などで行い、今回の考察の妥当性を評価したい。

5. 結 論

本報では形成される酸化物の低減を目的として、耐火物に使用されるバインダーに着目した。そして SiO_2 -Sol バインダーの効果、 P_2O_5 バインダー及び Al_2O_3 セメントと

比較して調査した。そのために各バインダーを使用して作製したカップ内で、Al-5%Mg 合金溶湯を 800°C ×6 日間保持した。得られた結果は次の通りである。

- 1) P_2O_5 バインダーカップ内では、耐火物との界面及び上表面に極めて多くの酸化物が形成された。
- 2) Al_2O_3 セメントカップ内では、耐火物との界面に酸化物がほとんど形成されなかったものの、上表面に比較的多くの酸化物が形成された。
- 3) SiO_2 -Sol バインダーカップ内の溶湯は、耐火物との界面及び上表面とも酸化物の形成量が些少であった。これは針状 MgO, SiO_2 粒子, Al_2O_3 粒子などが 3 次元的に折り重なった柔軟なマイクロ構造体の酸化皮膜による効果と考えられた。

参考文献

- 1) S. Suzuki, Y. Fujita: *Yogyo-Kyokai-Shi* **49** (1941) 466
- 2) K. J. Brondyke: *J. Am. Ceram. Soc.* **36** (1953) 171
- 3) C. H. Schweinsberg, J. L. Dolph: *Trans Amer. Foundrymens Soc.* **69** (1961) 3
- 4) T. Isobe, T. Shida: *J. Jpn. Inst. Light Met.* **9** (1959) 6
- 5) M. Toyoda, M. Morinaka, Y. Hasegawa: *J. JFS* **91** (2019) 141
- 6) Y. Hasegawa, M. Toyoda, M. Morinaka: *J. JFS* **93** (2021) 3
- 7) Y. Hasegawa, M. Toyoda, K. Morinaka, M. Morinaka: *J. JFS* **93** (2021) 735
- 8) J. Ito, S. Kitaoka, N. Oshiro, N. Nonaka, T. Koike, M. Yoshida: *JFS* **89** (2017) 795
- 9) I. Obinata: *J. Jpn. Inst. Light Met.* **18** (1956) 76
- 10) I. Haginoya: *J. Jpn. Inst. Light Met.* **26** (1976) 131
- 11) K. Sato: *J. JFS* **78** (2006) 265
- 12) T. Takayanagi: *IMONO* **50** (1978) 611
- 13) T. Takayanagi: *IMONO* **49** (1977) 144
- 14) T. Takayanagi, M. Tsuda: *IMONO* **57** (1985) 790
- 15) C. Allaire: *J. Can. Ceram. Soc.*, **69** (2000) 14