

## マグネシウムおよびマグネシウム合金中のガス

今 林 守, 富 田 耕 平

### *Gases in magnesium and its alloy*

MAMORU IMABAYASHI and KOHEI TOMITA

**Abstract:**— The hycon-tester method has been recommended for determination of gases in light metals in practical conditions, by reason of its simplicity and convenience. This method has been applied successfully for aluminium and its alloys, but few application has been attempted for magnesium and its alloys.

In the present study, the gas content of the melt of pure magnesium and magnesium alloy were determined by vacuum extraction method, and the initial bubbling pressure of the same melts were also determined by hycon-tester method. From these results, the relation between gas content and initial bubbling pressure of the melts were discussed.

Moreover, the gas content of the melt and of 7kg ingot produced from the same melts were determined respectively.

The results obtained were as follows:

- (1) Square root of initial bubbling pressure of the melts of magnesium and AZ-91 alloy linearly increase with gas content of the same melts.
- (2) The gas content of 7kg ingot of pure magnesium is equal to that of the melt, but in AZ-91 alloy, gas content of 7kg ingot is less than that of the melt.
- (3) The gas extracted from pure magnesium and its alloy (AZ-91) consist almost entirely of hydrogen.

### 1. 緒 言

アルミニウムおよびアルミニウム合金溶湯中に含まれるガス量については多くの報告がある。またその現場的な測定には、溶湯を包む雰囲気徐徐に減圧しながら溶湯から気泡が発生し始める時の圧力（発泡開始圧）を測定し、その結果から含有ガス量を求める方法（いわゆる Hycon-tester 法）が簡便で精度のよい測定法として一般に用いられている。

しかしながら マグネシウムおよび マグネシウム 合金溶湯中に 含まれるガス量について

は、その測定が困難なことから、報告された例は極めて少ない。またアルミニウムおよびアルミニウム合金溶湯に対して効果的に適用できた Hycon-tester 法も、マグネシウムおよびマグネシウム合金溶湯に対しては適用が困難であるといわれている。その理由は、これらの溶湯の酸化皮膜がアルミニウムおよびアルミニウム合金溶湯のそれのように緻密でなく、容易に水素を透過するため、雰囲気減圧過程でかなりの量の水素が溶湯から放出され、正確な発泡開始圧の測定ができないからであると説明されている。

本研究はマグネシウムおよびマグネシウム合金溶湯中のガス量を Hycon-tester 法により正確に測定できるかどうかをたしかめる目的で、脱ガス処理あるいはガス吸収処理をほどこして含有ガス量を変えた若干の純マグネシウムおよびマグネシウム合金 (AZ-91) 溶湯の発泡開始圧を Hycon-tester で測定した値と、同一溶湯から Ransley の金型に採取した試料棒中のガス量を真空抽出法で測定した値との対応性を検討した。また試料中のガス量と、同じ溶湯を 7kg インゴットに鋳造した場合のインゴット中のガス量との対応性についても検討した。

## 2. 実験方法

抵抗炉を使用して純マグネシウムおよび AZ-91 合金を銅製ルツボ中で溶解し、それぞれ 8kg の溶湯をえた。この溶湯に (1) 精錬処理、(2) 精錬後溶湯攪拌、(3) 精錬、攪拌後アルゴンガスによる脱ガスをどをほどこす。それぞれの処理をほどこした溶湯を発泡開始圧測定用ルツボおよびガス測定試料用銅製金型 (Ransley's chill mould) に同時に注湯し、溶湯の発泡開始圧および試料棒の含有ガス量を測定した。また吸湿した水酸化マグネシウムの所定量を溶湯に装入することにより、ガス含有レベルの異なる 4 種の溶湯をえた。これらの溶湯を発泡開始圧測定用ルツボ、ガス測定試料用金型および 7kg インゴットに同時に分注し、溶湯の発泡開始圧、試料棒および 7kg インゴットの含有ガス量を測定した。なお二三の試料について、含有ガス中の水素分析を行なった。

本実験での溶湯の処理温度および注湯温度は、純マグネシウム、AZ-91 合金とも、すべて 700°C とした。Table 1 に使用した純マグネシウムならびに AZ-91 合金の分析結果を示す。

Table 1 Chemical composition of pure magnesium and AZ-91 alloy.

| Sample  | Chemical composition (%) |                 |                   |                 |                 |                   |                   |
|---------|--------------------------|-----------------|-------------------|-----------------|-----------------|-------------------|-------------------|
|         | Al                       | Si              | Mn                | Fe              | Zn              | Cu                | Ni                |
| Pure Mg | 0.002<br>~0.007          | 0.003<br>~0.004 | 0.0011<br>~0.0025 | 0.003<br>~0.007 | 0.006<br>~0.009 | 0.0002<br>~0.0005 |                   |
| AZ-91   | 8.9~9.8                  | 0.007<br>~0.011 | 0.17<br>~0.18     | 0.012<br>~0.017 | 0.82<br>~1.09   | 0.001             | 0.0001<br>~0.0008 |

### 2.1 発泡開始圧の測定

Fig. 1 に示す装置を使用し、つぎの手順で発泡開始圧を測定した。

(1) 真空ポンプを作動させる。(2) バルブ  $V_1$ ,  $V_2$  を閉じ、 $V_3$  を開き、バリアブルリークバルブを予想される溶湯のガス量に応じて調整する。(3) 700°C に予熱した銅製ルツ

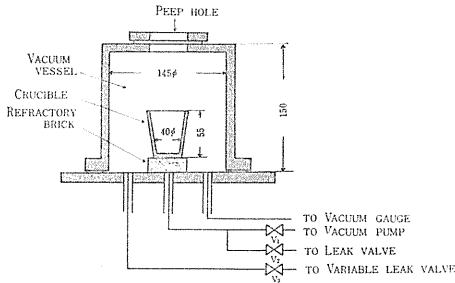


Fig. 1 Apparatus for the determination of gas content of molten magnesium and its alloy by the principle of the first bubble.

ボを耐火レンガ台の上に置く。(4) 鋼製ルツボ中に溶湯を注ぐ。(5) 上蓋をセットする。(6)  $V_1$  を開き容器内を排気する。(8) 発泡開始時の圧力をマノメータで読み取る。

## 2.2 ガス量の測定

試料棒および7kgインゴット中に含まれるガス量の測定はすべて真空抽出法<sup>2)</sup>によった。この場合試料はすべて規定寸法に旋盤加工し、ステンレス鋼(SUS27)で作製したカプセルに封入し

て、ガス抽出過程でのMgおよびZnの蒸発を防止した。

ガスの抽出条件は純マグネシウム、AZ-91合金とも $620^{\circ}\text{C} \times (100 \sim 120)\text{min}$ とした。この条件では、純マグネシウムは固相抽出であり、AZ-91合金は溶融抽出になる。

ガス抽出にともなう測定装置内の圧力変化はマクレオド真空計およびピラニー真空計で測定した。

含有ガス中の水素分析は、ガス抽出完了後パラジウム管を $510 \sim 530^{\circ}\text{C}$ に加熱し、抽出ガス中の水素を分離する方法により行なった。ガス抽出曲線の一例をFig. 2に、ガス抽出後の試料の外観をFig. 3に示す。

### 2.2.1 試料

ガス測定用試料はすべて“dry turning”により、約 $9\text{mm}\phi \times 25\text{mm}$ の大きさに仕上げた。この場合の試料重量は2.8~3gであった。切削のさいは試料の表面を汚損しないよう十分注意し、試料の取扱いは常に清浄なピンセットを介して行なった。また大気との接

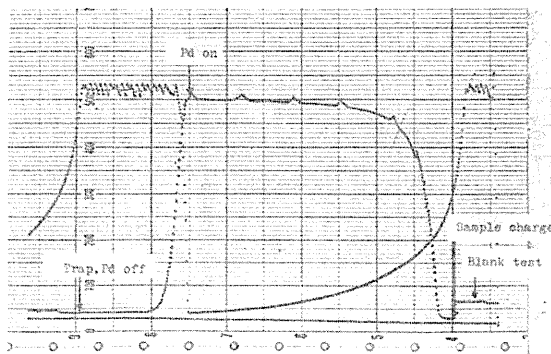


Fig. 2 Extraction curve for a pure magnesium cast into Ransley's chill mould. (extraction temp.:  $620^{\circ}\text{C}$ )

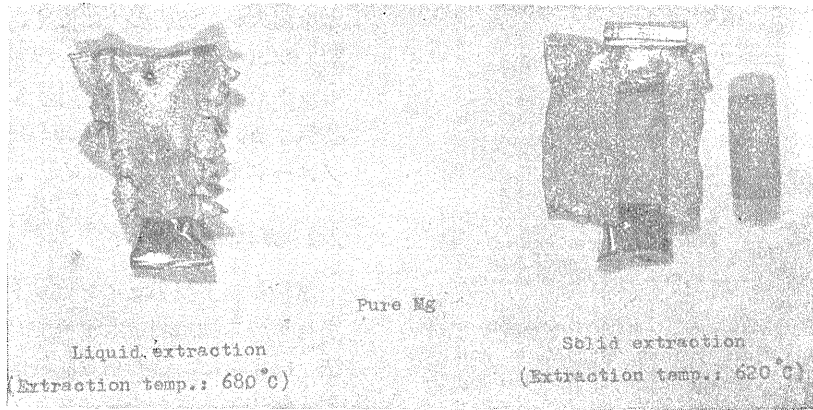


Fig. 3 Appearance of sample and capsule after gas extraction.

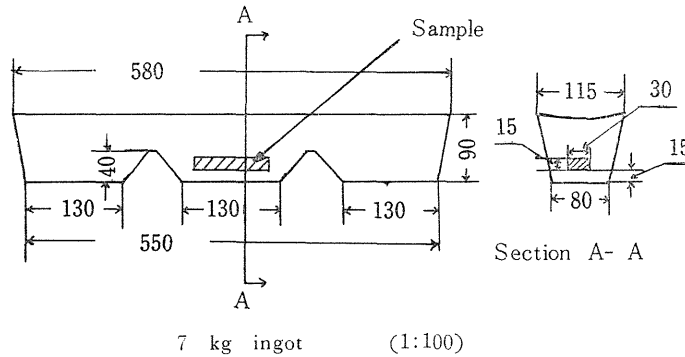
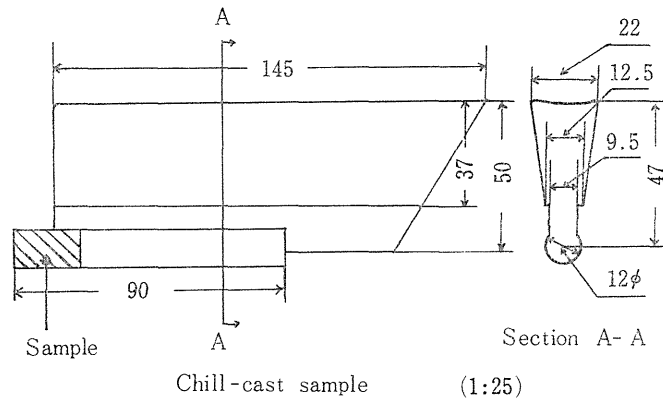


Fig. 4 Diagram showing the position from which sample for determination of gas was taken.

触により生ずる表面汚損を避けるため, 試料は切削後 5min 以内にガス測定装置内に装入して真空中に保持した。なおガス量測定用試料を切り出した位置を試料棒および 7kg イングットについて Fig. 4 に示す。

### 2.2.2 カプセル

カプセルは外径 13.8mm, 内径 3.5mm のステンレスパイプ (SUS-27) から, 内径 10.0mm, 肉厚 0.17mm, 長さ 60mm に旋盤加工したものを使用した。規定の寸法に仕上げたカプセルはリグロインで脱脂洗滌したのち, 真空中で脱ガス焼鈍を行なった。焼鈍条件は  $900^{\circ}\text{C} \times 3\text{hr}$ , 真空度は  $10^{-4}\text{mmHg}$  であった。このようにしてえられたカプセルのブランク試験の結果を Fig. 5 に示す。このブランク値は, 本実験で測定した試料からのガス放出による装置内の圧力変化量が  $10 \sim 40 \times 10^{-2}\text{mmHg}$  であることから, 試料からの抽出ガス量の約 1/100 に相当する値であった。Fig. 6 にガス測定用試料およびカプセルの外観を示す。

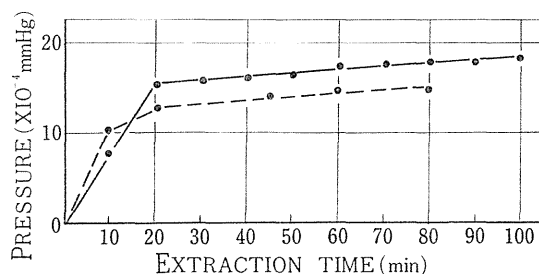


Fig. 5 Blank values for capsule made from stainless steel (SUS-27).

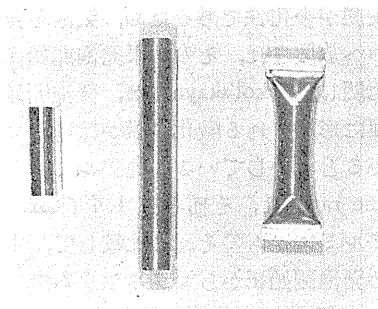


Fig. 6 Appearance of sample and capsule.

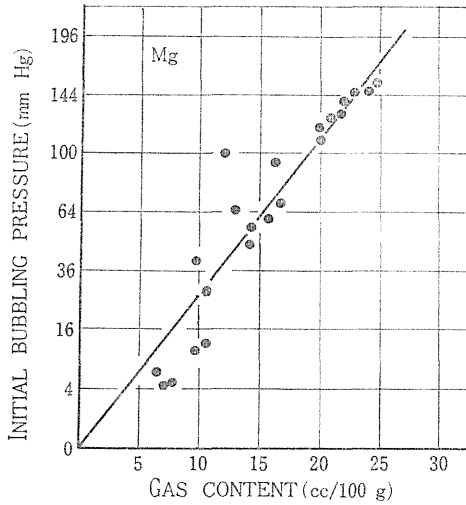


Fig. 7 Relation Between initial bubbling pressure and gas content.

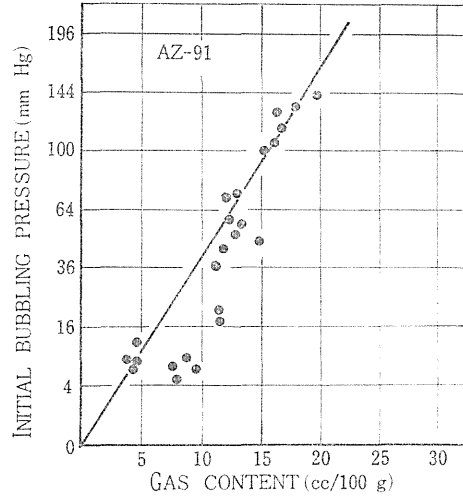


Fig. 8 Relation between initial bubbling pressure and gas content.

### 3. 実験結果および考察

純マグネシウムおよび AZ-91 合金溶湯の発泡開始圧とガス量の間をそれぞれ Fig. 7 および Fig. 8 に示す。

溶湯中のガス量 (S) は Sieverts の法則,  $S = k \sqrt{PH_2}$  から, 水素分圧の平方根に比例することが知られている。本実験の結果は Fig. 7, 8 から明らかなように発泡開始圧の平方根とガス量の間は, ほぼ直線関係にあり, Sieverts の法則を満足することがわかる。しかし, 純マグネシウム, AZ-91 合金ともガス量の低い範囲では, それぞれのガス量に対して, 発泡開始圧が低い値を示している。これは純マグネシウムおよび AZ-91 合金の溶湯表面に形成される酸化皮膜が多孔性であるため, 気泡を発生するまでの減圧過程で溶湯中の水素の一部が雰囲気中へ放散され, その結果発泡開始圧を実さいより低く測定したものと考えられる。この点に関し, Sokol'skaya<sup>1)</sup> は, 発泡開始圧から含有ガス量を求める方法は原則として, 溶湯表面に形成される酸化皮膜が緻密な金属, すなわちアルミニウムおよびその合金に最も適していると報告している。純アルミニウムおよび純マグネシウムに形成される酸化皮膜の volume ratio は, それぞれ 1.49 ( $\gamma \text{ Al}_2\text{O}_3$ ), 0.81 (MgO) であり, マグネシウムの酸化皮膜はアルミニウムのそれに比較して, 水素を容易に外部へ放散することが考えられる。このため発泡開始圧からマグネシウム中の含有ガス量を求める場合には, 圧力の測定法, 雰囲気中の減圧速度などを十分検討する必要がある。Gudohenko は, この点に関する一つの解決策として, 含有ガス量の間でわかっているアルミニウム浴中にマグネシウム試料<sup>1)</sup>を装入することにより, 発泡開始圧を正確に測定することが可能であると報告している。本実験で得られた結果を発泡開始圧 760mmHg に外挿し, このときの純マグネシウムおよび AZ-91 合金の含有ガス量を求めると, それぞれ約 53cc/100g S. T. P. お

よび約 43cc/100g. S. T. P. となる。この値は, Koeneman ら<sup>4)</sup> の報告した 1 気圧の水素雰囲気での純マグネシウムの水素溶解度の値 (54cc/100g S. T. P.) とほぼ一致することがわかる。

純マグネシウムおよび AZ-91 合金溶湯の含有ガス量と 7kg インゴットの含有ガス量の関係をそれぞれ Table 2 および Table 3 に示す。

Table 2 Comparison of the gas content of chill-cast sample with that of 7kg ingot (for pure Magnesium).

| Sample No. | Bubbl. press. (mmHg) | Gas content (cc/100g) |            |
|------------|----------------------|-----------------------|------------|
|            |                      | Chill-cast sample     | 7kg ingot  |
| GM-4       | 146                  | 24.2                  | 24.2, 23.2 |
| GM-5       | 118                  | 20.0                  | 19.1, 19.6 |
| GM-6       | 60                   | 15.9                  | 15.3, 15.7 |
| GM-7       | 48                   | 13.7                  | 13.7, 13.9 |
| GM-8       | 5                    | 7.70                  | 7.60, 8.14 |
| GM-9       | 5                    | 7.24                  | 7.69, 8.74 |

Table 3 Comparison of the gas content of chill-cast sample with that of 7kg ingot (for AZ-91 alloy).

| Sample No. | Bubbl. press. (mmHg) | Gas content (cc/100g) |                     |
|------------|----------------------|-----------------------|---------------------|
|            |                      | Chill-cast sample     | 7kg ingot           |
| GMZ-3      | 116                  | 16.8                  | ( 6.11 5.75<br>6.59 |
| GMZ-4      | 142                  | 20.1                  | ( 7.00 6.41<br>7.00 |
| GMZ-5      | 52                   | 12.8                  | ( 8.03 9.85<br>7.25 |
| GMZ-6      | 36                   | 11.3                  | (10.00 11.1<br>9.99 |
| GMZ-7      | 7                    | 4.48                  | 4.33 4.69           |
| GMZ-8      | 8                    | 4.53                  | 4.99 5.10           |

Table 2, 3 から明らかなように, 7kg インゴットの含有ガス量は, 純マグネシウムにおいては溶湯の含有ガス量とほぼ同じ値を示しているが, AZ-91 合金の場合は, 発泡開始圧の高い範囲で, インゴットの含有ガス量の方がかなり低い値を示している。これは純マグネシウムと AZ-91 合金の凝固様式のちがいによるものであり, AZ-91 合金の場合は純マグネシウムに比べ, 広い凝固区間 (128°C) をもつため, 凝固過程でかなりの量のガスが外部へ放散されたためと考えられる。

二三の試料について, 含有ガス中の水素分析を行なった結果を Table 4 に示す。含有ガス量の多少に関係なく, 純マグネシウム, AZ-91 合金ともその99%以上が水素であることが明らかになった。

Table 4 The percentage of the hydrogen in extracted gases from pure magnesium and AZ-91 alloy.

| Sample  | Bubble. press.<br>(mm Hg) | Extracted gas (cc/100g) |          | Hydrogen (%) |
|---------|---------------------------|-------------------------|----------|--------------|
|         |                           | total gas               | hydrogen |              |
| Pure Mg | 140                       | 22.2                    | 22.0     | 99.2         |
| Pure Mg | 10                        | 9.55                    | 9.50     | 99.5         |
| AZ-91   | 132                       | 18.0                    | 17.9     | 99.4         |
| AZ-91   | 9                         | 4.00                    | 3.90     | 97.5         |

#### 4. 結 言

1) 溶湯の発泡開始圧の平方根と含有ガス量の関係は、純マグネシウムおよび AZ-91 合金ともほぼ直線関係が得られた。

2) 溶湯中のガス量と 7kg インゴット中のガス量は、純マグネシウムではほぼ一致する値を示したが、AZ-91 合金では、インゴット中のガス量の方が低くなる傾向を示した。

3) 純マグネシウムおよび AZ-91 合金中に含まれるガス量の99%以上は水素であることが明らかになった。

4) Hycon-tester 法による純マグネシウムおよびマグネシウム合金溶湯の含有ガス量測定は、発泡開始圧の高い範囲（含有ガス量の多い範囲）では精度のよい測定結果を与えるが、発泡開始圧の低い範囲では実さいより低い測定結果を与える傾向がある。

本研究に行なうにあたって溶解ならびに発泡開始圧の測定に関して宇部興産 K. K. の協力をえたことを付記して感謝の意を表します。

#### 参 考 文 献

- 1) Sokol'skaya : Gases in light metals, Pergamon press, (1962)
- 2) 今林, 富田, 大内, 岩村 : 軽金属 15, 73, (1965)
- 3) Kubaschewski and Hopkins : Oxidation of metals and alloys, Butterworths, (1962)
- 4) Koeman and Metcalfe : Trans. A. S. M., 51 (1959), 1072