

研究論文

Al-7%Si合金溶湯の汚染挙動に及ぼす耐火物の影響

豊田充潤* 森中真行*² 長谷川 豊*³

Research Article

J. JFS, Vol. 91, No. 3 (2019) pp. 141 ~ 147

DOI: 10.11279/jfes.91.141

Effect of Refractories on Contamination Behavior of Molten Al-7%Si Alloy

Michihiro Toyoda*, Mayuki Morinaka*² and Yutaka Hasegawa*³

This paper investigates the effect of refractory on phosphorous (P) contamination in molten Al-7%Si alloy. Four types of refractories with different aggregates and binder contents were prepared for the experiments. The refractories were formed into crucibles, filled with a molten Al-7%Si-0.0001%P alloy, and contamination experiments were carried out. The mechanism of P contamination into the molten alloy was examined by analyzing the P content of the alloy compound, observing the micro-structure of the interface between the crucible and alloy, and applying thermogravimetric-differential thermal analysis (TG-DTA) to the refractories. When phosphate was used as the binder, P contamination of the molten alloy occurred between 800 and 900°C. From the TG-DTA results, the cause of this phenomenon was identified as dissolution of the binder. Furthermore, the amount of P elution rose as the ratio of non-alumina in the aggregate increased. Based on these results, it was concluded that a complex refractory material matrix causes localized reductions in the melting point, leading to pronounced increases in P contamination.

Keywords : phosphorus contamination, refractory, corrosion resistance, Al-Si alloy, TG-DTA

1. 緒 言

工業用の耐火物には、耐火性、耐熱衝撃性、断熱性、耐食性が求められる。それらのうち、耐火性は熱によって強度を低下させないこと、耐食性は熔融金属と反応しないことを意味している。また、耐火物は Al_2O_3 、 SiO_2 などの骨材と、それらを結合させるためのバインダ、そして気泡から構成されている。これらの構成要素のうちで工業化を促進させたものは、バインダであったことが指摘される。1908年、Biedが石灰石とボーキサイトを原料としたアルミナセメント($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$)バインダの工業生産を開始した^{1,2)}。アルミナセメントは水硬性セメントの一種であり、同じく水硬性を持つポルトランドセメント(CaO-SiO_2)と比較すると早期に硬化し、かつ耐火性に優れていた。このため、耐火物のバインダに広く用いられるようになったとされる¹⁾。1950年には、オルトリン酸(H_3PO_4 :商習慣では単にりん酸と称されるため、以下りん酸と略す)を耐火

物のバインダとして利用する研究結果³⁾が報告された。りん酸は容易に熱硬化する特徴を持ち、アルミナセメントバインダと比較すると硬化時間が短い。また、相転移温度 1030°C 、融点 1290°C であるため⁴⁾、アルミニウム合金を溶解する上では耐火性は十分であると認識されてきた。そのため、徐々にアルミニウム合金向けの工業炉に広く採用されるようになり、現在に至っている。

ところで、最近では自動車の軽量化のために、鉄系部品から強靱なアルミニウム合金鋳物への置換が進められている^{5,6)}。高い靱性を持つ亜共晶Al-Si合金鋳物を製造するには、脆性であるSi相の微細化、つまり改良処理が必須となる。しかしながら、合金中に含まれる微量不純物であるPは、改良処理の効果を阻害⁷⁾する負の効果を持つ。これに加えて、ガス吸収の促進⁸⁾、逆偏析層を厚くする問題⁹⁾も指摘されている。したがって、強靱なAl-Si合金鋳物を製造するためには、Pは抑制されるべきである¹⁰⁾。そのため、我々は溶湯に直接触れる耐火物には、りん酸を用いる

受付日:平成30年8月29日, 受理日:平成30年11月30日 (Received on August 29, 2018; Accepted on November 30, 2018)

* アイシン・エィ・ダブリュ(株) AISIN AW CO., LTD.

*² (株)MRDC MRDC Ltd.

*³ カルデリス(株) Calders Japan Co., LTD.

べきではないと考えている。すなわち、溶湯へのP汚染の回避である。この考えは「P含有量に厳しい自動車産業向けアルミニウム合金の出現によって、耐火物に使用するりん酸が制限されるようになった」という1987年のHallらによる報告¹¹⁾と一致する。高靱性ダイカストが使用されたAudi社のA8¹²⁾の衝撃的なデビューの前年のことである。

このような歴史的、世界的状況にも関わらず、耐火物に関する研究は、濡れ防止剤やそれに伴う溶湯汚染に関する報告^{13~17)}が散見されるものの、P汚染に焦点を当てた報告は少ない。そこで本研究では、耐火物から亜共晶Al-Si合金に移行するPの挙動について調査することを試みた。特に、アルミナセメントバインダとりん酸バインダの違いによる、溶湯へのP汚染の差異についての調査を行った。

2. 実験方法

本実験の目的は、耐火物からのPの溶出挙動を溶湯汚染の程度により把握することである。このような場合、一般にカップテスト法¹⁸⁾が用いられている。しかしながら、カップテストは溶湯重量が270g程度と少量であることに加え、耐火物と溶湯との接触面積が小さい。そのため、耐火物/溶湯間の酸化皮膜の影響を受けやすい。また、一般にAl-5%Mg合金を用いて、界面の反応を促進させている例が多い^{14~16)}。したがって、Al-Si系合金で生じる汚染現象を必ずしも反映しているとは限らない。そこで本実験では、これらを改善するために以下の実験を試みた。

2.1 溶解用の鋳塊

実験にはAl-7mass%Si-0.0001mass%P(以下、mass%を%と略す)合金を用いた。原材料には、99.99%Al、99.9999%Siを使用した。電気炉内に設置した無塗装の黒鉛のつばに原材料を投入し、720°Cにおいて大気中で溶解を行った。その溶湯を150°Cに予熱した舟金型に鑄造した。そして、得られた鋳塊を供試材とした。その際、フラックス処理及び脱ガス処理は行わなかった。

2.2 耐火物の用意

JISでは、45%以上アルミナを含む耐火物を高アルミナ質¹⁹⁾と定義している。また、アルミナが80%以上含有する耐火物を特級と規定している。しかしながら、90%以上のものは“当事者間の協定による”との記載があるだけで、明確な規定は設けられていない。そのため、鑄造業界及び耐火物業界では、一般にアルミナ含有量が90%以上のものをハイアルミナと呼んでいる。そこで本報では、便宜上アルミナが90%以上のものをハイアルミナ、90%以下のものを工業グレードと区別して呼称することにする。

使用した耐火物は4種類である。Table 1にその配合比率を示す。骨材として、前述したようにハイアルミナを2種類、工業グレードを2種類用意した。ハイアルミナの骨材には、タービュラと呼ばれるグレードのものを使用した。これは苛性処理、仮焼処理を施したもので、アルミナの純度が99.76%以上のものである。日本国内では、純アルミニウムを含む展伸材の溶解炉に使用されることが多

Table 1 Compounding ratios of refractories.
耐火物の配合比率.

Aggregate	Binder	Compounding ratio, mass%					
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeO ₃	CaO	P ₂ O ₅	others
High Alumina	Alumina cement	98.0	0.2	0.1	1.4	-	0.3
	Phosphate	93.3	0.2	0.1	0.7	5.4	0.3
Commercial Grade	Alumina cement	81.0	8.8	0.7	4.2	-	5.3
	Phosphate	85.0	2.4	0.8	0.1	5.5	6.2

い。近年のヨーロッパでは、鑄造材でも使用されているとされる。他方、工業グレードの骨材には、焼成ボーキサイトと呼ばれるグレードのものを使用した。焼成ボーキサイトとは、採掘したボーキサイトを焼成しただけのものであり、安価であるがアルミナ、シリカ、酸化鉄などの比較的多くの酸化物が混在している。

一方、バインダとして、アルミナセメントバインダとりん酸バインダの2種類を用意した。それらを、ハイアルミナ、工業グレードの両骨材に使用した。いずれも水で混練し、型に振動を与えながらFig. 1に示するつば形状に成形した後に養生した。そして、24h以上自然乾燥させた後、脱型して大気式乾燥炉を用いて350°C×5hの保持を行った。昇温及び冷却速度は25°C/hであった。その後、大気式電気炉において750°C×8hの空焼きを行った。

以上より、Table 1に示したように、2種類の骨材と、2種類のバインダを組み合わせた4種類のつば状耐火物(以下、単にるつばと呼ぶ)を用意した。

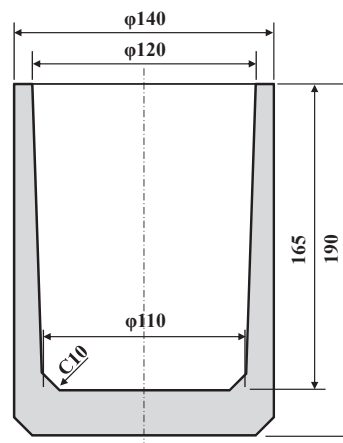


Fig. 1 Dimensions of crucibles used in molten alloy contamination experiments.

溶湯汚染実験用るつばの模式図.

2.3 溶湯汚染実験

Pを含まないAl-7%Si合金鋳塊を、作製した4種類のるつばに、それぞれ2±0.01kgずつ投入した。鋳塊とるつばは、電気炉内が常温の状態に設置し、目的の温度まで大気雰囲気中で加熱した。なお、溶湯及び耐火物の過熱を防止するため、炉内の大気雰囲気を制御することにより目的の溶湯温度まで上昇させた。その温度履歴をFig. 2に示す。700°C

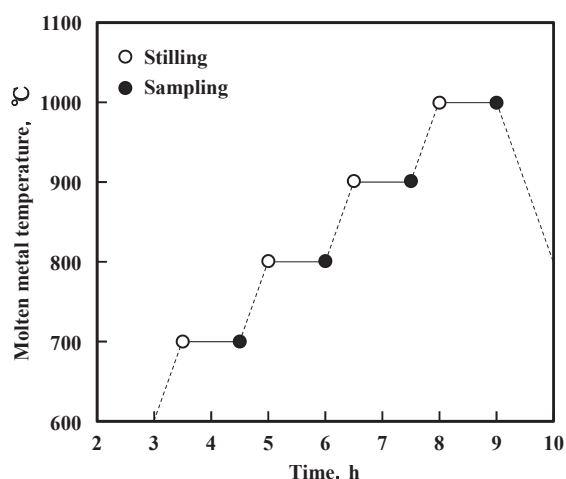


Fig. 2 Temperature history of molten alloy contamination experiments.

溶湯汚染実験における温度履歴の模式図。

から 1000°C までの間、100°C ずつ階段状に溶湯温度を上昇させた。昇温速度は約 200°C/h であった。各温度において、セラミック棒を用いて溶湯を静かに攪拌し、1h の温度保持を行った。また、成分分析用のサンプルを採取した。P 量の分析は湿式分析法により実施した。

2.4 耐火物/溶湯の界面の観察

前項に述べた昇温及び溶湯保持の終了後、そのまま炉冷を行った。その後、つばと Al-7%Si 合金との接触界面の組織観察を行った。耐火物の切断にはダイヤモンドソーを使用した。得られた断面は、耐水ペーパーを使用して研磨し、エタノールを用いて洗浄した。これらを実体顕微鏡にて観察し、界面の状態及び色相を観察した。また、界面における元素の移動挙動を調査するため、SEM-EDS 分析を行った。

2.5 TG-DTA

4 種類のつばのうち、ハイアルミナの骨材を使用したものを対象として、熱重量測定-示差熱分析 (以下、TG-DTA と略す) を行った。目的はアルミナセメントバインダとりん酸バインダの相変態挙動を調査するためである。以下、TG-DTA の実験方法を示す。

つばの内部が露出するようにハンマーを用いて 2 分割した。得られた 2 片の耐火物を共摺りして解砕した。これをめのう乳鉢に移し、エタノールを加えながら約 1h かけて粉碎した。その後、120°C で 2h の乾燥を行った。これらを Pt 製の容器に 40mg 精秤した。基準試料は α アルミナを用いた。TG-DTA の昇温速度は、常温から 1200°C まで 10°C/min で昇温した。雰囲気は大気を用い、流量は 100mL/min とした。

3. 実験結果

3.1 溶湯汚染実験の結果

4 種類のつばにおける、Al-7%Si 合金溶湯への P の溶

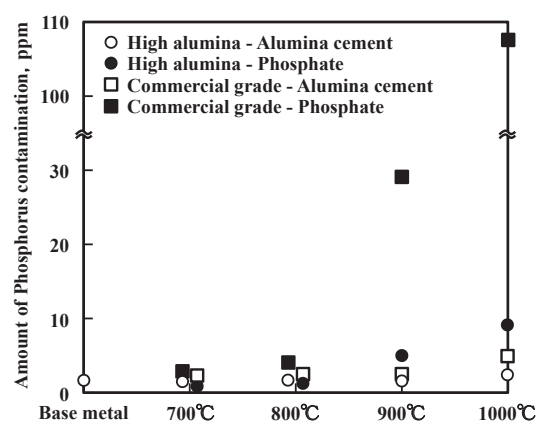


Fig. 3 Results of molten alloy contamination experiments for each refractory material.

各耐火物における溶湯汚染実験結果。

出量の測定結果を Fig. 3 に示す。骨材にハイアルミナ、バインダにアルミナセメントを使用したつばは、700°C ~ 1000°C までの温度域において、P の溶出は認められなかった。しかしながら、同じハイアルミナの骨材であっても、りん酸バインダを用いたつばは、800°C までは P の溶出は見られなかったものの、900°C では 5ppm、1000°C では 9ppm の溶出が生じた。

骨材に工業グレード、バインダにアルミナセメントを使用したつばは、700°C ~ 900°C まで P の溶出がなかったものの、1000°C において 5ppm とわずかに溶出が生じた。他方、同じ工業グレードの骨材であっても、りん酸バインダを用いたつばには、顕著な P の溶出が認められた。すなわち、800°C で 4ppm、900°C で 29ppm、そして 1000°C においては 108ppm という多量の溶出が生じた。

以上より、りん酸バインダを使用した場合、800°C ~ 900°C 以上で P の溶出が認められた。また、溶湯温度が高いほど、そして工業グレードの骨材を使用すると、P の溶出が顕著となることが判明した。

3.2 界面の実体顕微鏡による観察結果

つばと Al-7%Si 合金の界面近傍の実体顕微鏡による観察結果を Fig. 4 に示す。全体的な様相を観察すると、ハイアルミナ 2 種の骨材のものは、99.76% 以上がアルミナであることから、いずれも白色を呈していた。他方、工業グレードの骨材のものは、精製を多く経ていないことから焼ボーキサイト及び添加剤の混在により茶色、灰色、青色などの多相組織を呈していた。

Fig. 4(a) に示すハイアルミナ骨材 + アルミナセメントバインダのつばは、溶湯とほとんど反応が生じていなかった。他方、同じハイアルミナ骨材でも、りん酸バインダを用いたつばは、Fig. 4(b) に矢視したように、バインダ部にわずかに合金の差し込みが見られた。Fig. 4(c) は工業グレード骨材 + ハイアルミナバインダの組合せ、Fig. 4(d) は工業グレード骨材 + りん酸バインダの組合せである。これらの 2 種の耐火物においては、いずれも耐火物と

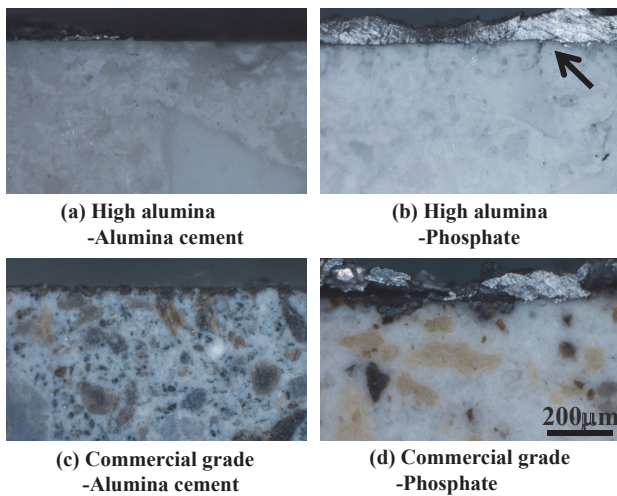


Fig. 4 Optical microscopy observation results of interface between refractories and alloy after experiments.
実験後の耐火物と合金界面の光学顕微鏡観察結果。

溶湯の接触界面が全体的に黒色に反応していた。また、場所によって深さ 100 μm 程度の反応相が認められた。

3.3 界面の SEM-EDS 分析結果

4 種の接触界面の SEM-EDS 分析結果を **Fig. 5** に示す。Fig. 5 (a) はハイアルミナ骨材 + アルミナセメントバインダ、Fig. 5 (b) はハイアルミナ骨材 + りん酸バインダの結

果である。また、Fig. 5 (c) は工業グレード骨材 + アルミナセメントバインダ、Fig. 5 (d) は工業グレード骨材 + りん酸バインダの結果である。図は反射電子像 (BSE), Al, Si, O, P, Ca の原素マッピング像を示している。

Fig. 5 (a) のハイアルミナ骨材 + アルミナセメントバインダの場合、O がるつぼの全面より検出された。不均一なサイズのアルミナを骨材とし、それらの間隙に Al, Ca が検出されることから、粒子の細かいアルミナセメントがバインダとして機能していたことがわかる。接触界面には Al-7%Si 合金が付着した。また、マイクロレベルの観察によると、界面に多少の凹凸が見られた。

Fig. 5 (b) のハイアルミナ骨材 + りん酸バインダの場合、O の検出状況及び骨材の特徴は Fig. 5 (a) とほぼ同様であった。りん酸バインダが用いられていることから、バインダ部に P が検出された。局部的には、P の濃度が高い部位も存在した。また、バインダ部から Ca が検出された。これは、るつぼ形状に成形する際、アルミナセメントを少量 (0.7%) 混練したためである。何故なら、りん酸のみでは常温で硬化しないため、りん酸をバインダとする耐火物には、水硬性を確保するためにアルミナセメントが配合されるからである。矢印 A で示したように、合金との接触界面近傍はギザギザにえぐられたような部分が存在した。

Fig. 5 (c) の工業グレード骨材 + アルミナセメントバインダの場合、アルミナ、シリカと思われる骨材を、アルミナセメントが保持していることがわかる。バインダ部には、ムライト質 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) と思われる部分が存在した。骨材がハイアルミナの耐火物と異なり、耐火物が剥離ないし脱落している部分が観察された。また意図的に P が添加されていないにも関わらず、P が点状に検出された。

最後に、工業グレード骨材 + りん酸バインダのるつぼの場合の分析結果を Fig. 5 (d) に示す。骨材部から Al, O の強い反応が見られ、わずかではあるものの Si の反応もみられた。よって、このるつぼにもムライト質の原材料が使われていたことがわかる。Fig. 5 (b) に示したハイアルミナ骨材 + りん酸バインダの場合と同様に、バインダ部におい

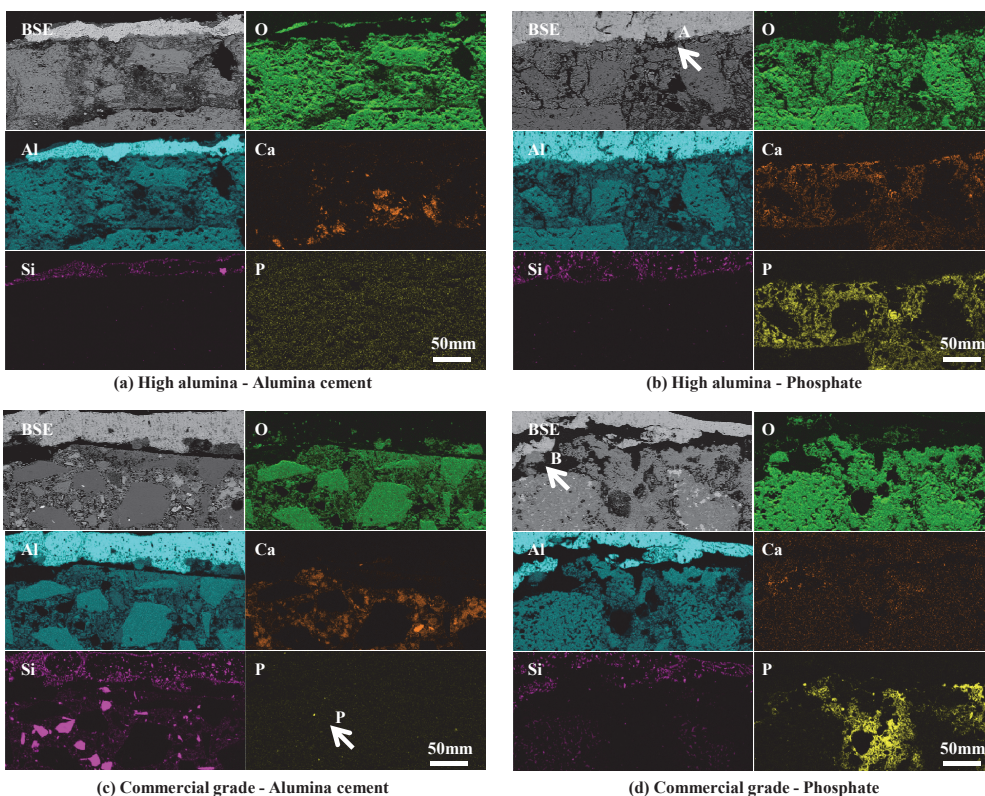


Fig. 5 Results of SEM-EDS analysis of interface between refractories and alloy after experiments.

実験に供試した各耐火物と合金界面の SEM-EDS 分析結果。

て、りん酸とは別にCaがわずかに反応していた。また、その他の耐火物と比較して、最も界面が荒れていることがこの耐火物の特徴であった。なお、随所に骨材及びバインダの脱落が見られた。

以上の結果に関連して、AdabiFiroozjaeiらは、りん酸を耐火物に添加すると、耐食性が向上すると報告した²⁰⁾。その報告のEDS分析によると、試験後のAl-5%Mg-5%Zn合金鋳塊にはPが確認できなかったとされる。そして、Pは気体生成物となって系外に排出されたと考察した。そこで、この状況を本実験において確認することを試みた。最も界面が荒れていた工業グレード骨材+りん酸バインダの試料における高倍率の観察を行った。Fig. 6はFig. 5(d)におけるB部の近傍の観察結果で、BSE, Al, Si, Pの各層を重ね合わせたイメージング像である。図中の広い面積を占める黒色の部分は樹脂埋めに使用した樹脂である。図から、Al-7%Si合金溶湯とバインダが接触して結合していることがわかる。また、図中に矢印で明記したように、バインダ中に含まれていたPが合金に移行した様子が認められる。この結果はAdabiFiroozjaeiらの結果を否定する。局部的にバインダと合金が反応していることから、りん酸バインダの耐食性は低いと言わざるを得ない。

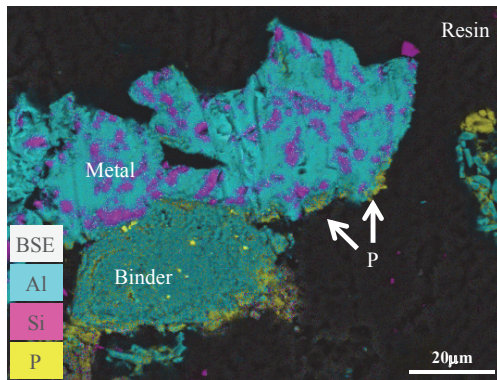


Fig. 6 EDS layer image of area after P transfer to Al-Si alloy (enlarged view of Fig. 5 (d), layer is a compound of BSE, Al, Si, and P).

Al-Si合金にPが移行した部分のEDSレイヤーイメージ。この図は図5(d)を拡大し、BSE, Al, Si, Pを合成している。

3.4 TG-DTA 結果

アルミナセメントバインダとりん酸バインダのTG-DTAの比較を行った。骨材はどちらもハイアルミナである。Fig. 7にTG-DTA曲線を示すように、アルミナセメントバインダの場合のTG曲線には、常温から200°Cまでに0.46%の重量減少が生じていた。そして、200°Cで一度重量減少が緩和された後、650°Cまで緩やかに0.90%もの重量減少が生じた。650°C以降はほとんど重量減少が生じなかった。他方、りん酸バインダの場合、常温から250°Cまで1.0%もの重量減少が生じ、そこから600°Cまで0.5%の重量減少があった。それ以降は大きな重量変化は見られなかった。これらの重量減少は、結晶水ないし自由水が蒸発

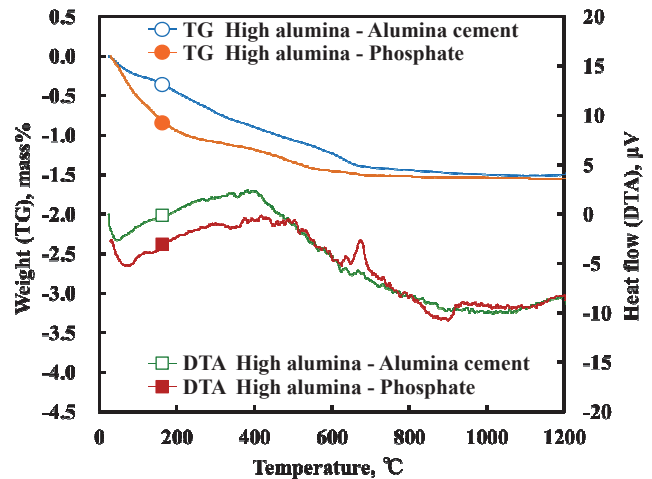


Fig. 7 Variation in TG-DTA results due to differences in binder (alumina cement and phosphate).

バインダの違い(アルミナセメント, りん酸)によるTG-DTA結果の差異。

したことにより生じたものと推定される。また、りん酸バインダの場合、200°C程度の比較的低温で、全体の約2/3もの大量の結晶水が容易に蒸発した。よって、アルミナセメントバインダの場合と比較して、結晶水の蒸発時間が短いという特徴が認められた。このため、りん酸バインダは炉の施工性に優れると言える。

また、アルミナセメントバインダの場合のDTA曲線には、明確な吸熱及び発熱ピークは認められなかった。50°C及び420°C付近で見られる屈曲は、重量減少による影響が現れたものである。しかしながら、りん酸バインダの場合、674°Cの明確な発熱ピーク、及び820°C~900°Cの間の吸熱ピークが認められた。

4. 考 察

本実験をまとめると、以下ようになる。

- ①りん酸バインダを用いたるつぼは溶湯へのP汚染が生じた。
- ②900°C以上の温度域になると、顕著なP汚染が生じ始めた。
- ③ハイアルミナよりも、多元である工業グレードの方が顕著な汚染が生じた。

これらの実験事実から、溶湯のP汚染メカニズムを考えることを試みた。

4.1 Al-Si合金溶湯へのP汚染

るつぼなどの耐火物にPが含まれていなければ、合金へのP汚染が発生しないことは明白である。しかしながら、耐火物からPを完全に除去することは工業生産の観点から容易ではないものと思われる。事実、工業グレードの骨材にりん酸を使わないバインダを組み合わせても、1000°Cにおいて5ppmのP汚染が観察された。そして、その試料のSEM-EDS分析結果(Fig. 5(c))によると、耐火物中からPが観察された。このため、元々の原材料にわずかに

含まれるPが溶湯中に溶出し、Al-7%Si合金をP汚染したものと考えられた。よって、工業グレードの耐火物は多くの精製工程を経ていないことから、微量のPが含まれているものと考えられる。

一方、耐火物の温度が900°C以上になると、P汚染が顕著になった。また、りん酸バインダのDTA曲線において、820°C~900°Cの間の吸熱ピークが認められた。これを詳しく述べると、りん酸を用いた耐火物にはアルミナセメントを用いた耐火物にはない特有のピークが見られた。まず、640°Cに小さなピーク、そして674°Cに明確な発熱ピークが見られた。これはつぼの焼成時に Al_2O_3 と反応しなかったりん酸が、脱水反応を伴いながら酸化したものと考えることができる。りん酸アルミニウム化合物には50種類以上の化合物があり³⁾、正確な組成はわからないものの、 AlPO_4 、 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 、 $\text{Al}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ などを生成した際の発熱反応の可能性が考えられる。その後、820°C~900°Cの間において吸熱反応が認められた。これは耐火物が局部的に溶解したことを示す。すると、りん酸は固相で存在するよりも液相で存在した方が、溶湯中にPが拡散し易くなるものと考えられる。よって、この結果は溶湯汚染実験のハイアルミナ骨材とりん酸バインダの組合せにおいて、900°C以上でP汚染が生じた結果と矛盾しない。

4.2 骨材の違いによるP汚染の程度

骨材にハイアルミナを採用した耐火物よりも、工業グレードの方が、P汚染は顕著であった。この理由は、耐火物を多相(多元)にしたことにより、局部的に融点が下がったためと考えられる。合金の平衡状態図からもわかるように、合金化により液相線温度は低下する。残念ながら Al_2O_3 - SiO_2 - P_2O_5 の3元平衡状態図は見つからなかったものの、酸化物においても同様のことが言える。例えば、 Al_2O_3 - P_2O_5 の共晶温度²¹⁾は1210~1215°Cであるのに対

し、これにMgOを加えた $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ ²²⁾は1055°Cに低下する。工業グレードの骨材には、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 FeO_3 、及び他の酸化物が含まれている。これらをりん酸バインダで結合させた状態にあることから、バインダ部は局部的に多元となる。その結果、バインダ部の局所的な融点は、ハイアルミナの耐火物よりも下がるものと推察される。これに関して、宮原は純アルミニウム液滴に対してアルミナ(Al_2O_3)基盤よりも、ムライト($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)基盤の方が、反応が著しいことを示した²³⁾。 Al_2O_3 と SiO_2 がそれぞれ存在するよりも、それらの化合物となると融点が低下して反応し易くなると考えられる。工業グレードにはムライト質の骨材も含まれていたことから、耐食性の悪化、つまり局所的な溶解が促進されたものと推察される。

4.3 Al-Si合金溶湯へのP汚染挙動

前項までに述べたことを総合し、溶湯と耐火物の界面の反射電子像を基に汚染挙動を考える。Fig. 8にAl-7%Si合金溶湯における耐火物からのP汚染挙動の模式図を示す。Fig. 8の反射電子像、Al, Si, Pの合成マッピング結果は、ハイアルミナにりん酸を用いた耐火物のSEM-EDS分析結果である。P汚染は、溶湯と耐火物の界面温度がある温度以下であれば生じない(Fig.8 1)。しかし、バインダ、骨材そして溶湯が近接する部分は多元となることで融点が低下し、界面の温度上昇とともにバインダの局所溶解が生じる(Fig. 8 2)。同時にPは合金側に移行すると考えられる。バインダ部の溶解はバインダ部の浸食を意味することから、耐火物は瓦解されはじめる。やがて、バインダは骨材を支えきれなくなり、骨材が耐火物から離れるものと推定される(Fig. 8 3)。また、耐火物の瓦解に伴い瓦解時に生じた隙間に溶湯が侵入することも考えられる(Fig. 8 4)。これらを繰り返すことによって、耐火物が損耗するとともに、溶湯を汚染してゆくものと思われる。このよう

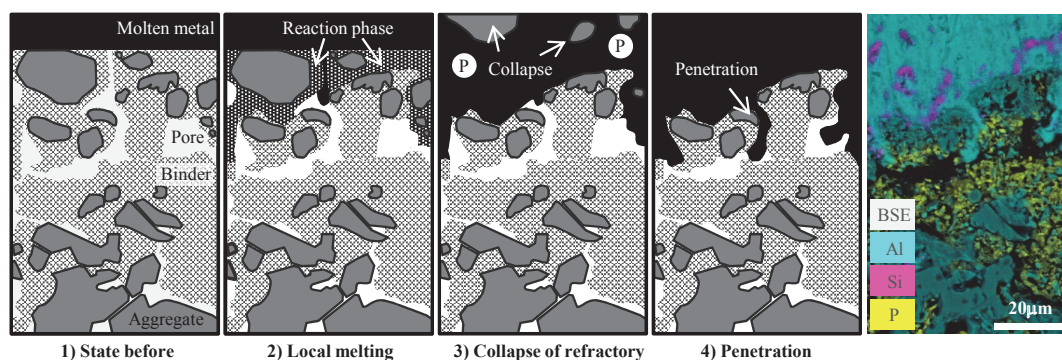


Fig. 8 Schematic illustrations of molten metal contamination behavior in molten Al-7%Si alloy, Contamination behavior was estimated based on BSE of the interface between molten metal and refractories, 1) State before molten metal and refractory react, 2) Outbreak of binder's local melting, 3) Collapse of aggregate and binder by binder's local melting, 4) Further penetration of molten metal into refractory.

Al-7%Si合金溶湯における溶湯汚染挙動の模式図。溶湯と耐火物の界面の反射電子像を基に汚染挙動を推定した。1) 溶湯と耐火物が反応する前の状態, 2) バインダの局所溶解の発生, 3) バインダの局所溶解による骨材及びバインダの瓦解, 4) さらなる耐火物への溶湯の侵入。

な現象は、溶湯温度が800°C以上にされることはないものの、炉内の雰囲気温度は900°Cを超えることから、操業炉内でも生じ得るものと考えられる。よって今後、日本国内で高靱性ダイカストを製造するためにP汚染を防止するには、ハイアルミナ骨材+アルミナセメントバインダの耐火物を使用することが必要である。

5. 結 言

Al-7%Si合金において、Pの汚染挙動に及ぼす耐火物の影響を調査した。アルミニウム合金向けの耐火物のバインダには、アルミナセメントとりん酸があることから、それらの影響を調査した。以下にその結果を示す。

- 1) りん酸をバインダに用いると800°C~900°C以上で合金へのP汚染が生じた。これはTG-DTA、接触界面のSEM-EDS結果から、バインダの局部溶解によるものと考えられた。
- 2) 工業グレードの耐火物は、Pの溶出が顕著となった。耐火物を多元にするほどに局部的な融点が低下し、汚染の程度が加速するためと推察された。
- 3) 耐火物の選定には施工性、耐火性という視点に加え、溶湯汚染を決定する耐食性も重視すべきであると考えられる。

参考文献

- 1) 山口明良：アルミナ系耐火物（岡山セラミックス技術振興財団）（2007）151
- 2) 古中康雄，平櫛敬資，山口明良，隠明寺準治，橋本由衣：TAIKABUTSU 入門書（岡山セラミックス技術振興財団）（2007）67
- 3) 西川明：新版不定形耐火物（日本プライブリコ）（1994）169, 174
- 4) T. Y. Tien, F. A. Hummel: J. Amer. Ceram. Soc., **45** (1962) 422
- 5) 山縣裕：軽金属 **53** (2003) 309
- 6) 浅井宏一：鑄造工学 **82** (2010) 407
- 7) 森中真行：鑄造工学 **74** (2002) 383
- 8) 森中真行，豊田充潤：鑄造工学 **86** (2014) 703
- 9) 森中真行，豊田充潤：鑄造工学 **85** (2013) 197
- 10) 豊田充潤，森中真行：鑄造工学 **89** (2017) 182
- 11) T. H. Hall, G. Wilson: Proc. Int. Symp. Adv. Refract. Metall Ind. (1987) 225
- 12) www.Audi-press.jp
- 13) M. N. Ibarra Castro, J. M. Almanza Robles, D. A. Cortes Hernandez, J. C. Escobedo Bocardo, J. Torres: Ceramics Int. **36** (2010) 1205
- 14) S. Afshar, C. Allaire: JOM **53** (2001) 24
- 15) 軽金属学会：耐火物によるアルミニウム溶湯の汚染挙動と評価法 **42** (2003)
- 16) 軽金属学会：アルミニウム溶湯の汚染挙動に及ぼす不定形耐火物組成の影響 **48** (2006)
- 17) 岡田民雄，白石邦彦，大橋秀明，鈴木裕之：鑄造工学 **77** (2005) 332
- 18) E. AdabiFiroozjaei, A. Saidi, A. Monshi, P. Koshy: Metall Mater. Trans., **42** (2011) 400
- 19) JIS R 2305: 2006
- 20) E. AdabiFiroozjaei, P. Koshy, C. C. Sorrell: J. Euro. Ceram. Soc., **33** (2013) 1067
- 21) P. E. Stone, E. P. Egan, J. R. Lehr, J. Amer. Ceram. Soc., **39** (1956) 89
- 22) M. I. Kuz'menkov, S. V. Plyshevskii, V. V. Pechkovskii: Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., **10** (1974) 1842
- 23) 宮原広都：液相法によるAl₂O₃ 繊維/Al合金複合材料の組織制御に関する研究（九州大学学位論文）（1993）9