

研究論文

JIS AD12.1 アルミニウム合金溶湯の酸化に及ぼす
耐火物コーティングの影響長谷川 豊* 豊田 充潤*² 森中 真行*³

Research Article

J. JFS, Vol. 93, No. 1 (2021) pp. 003 ~ 010

DOI: 10.11279/jfes.93.003

Effect of Refractory Coating on Oxidation of JIS AD 12.1
Molten Aluminum AlloyYutaka Hasegawa*, Michihiro Toyoda*² and Mayuki Morinaka*³

In this report, the effect of refractory coating agent on the oxidation of molten aluminum alloy was investigated. Cup-shape refractories were molded, sintered, and coated. AD12.1 molten alloy was poured into them and they were observed by SEM-EDX after four and six days. The surface of the refractories was rough in the order of no-coated < Zr-coated < P-coated. Moreover, the amount of Mg oxide on the surface of the refractory increased in the same order. On the other hand, the amount of Mg in the molten metal became depleted in the same order. These findings suggest that the microscopic unevenness of the refractory surface affects the surface area of the molten metal and changes the amount of oxides produced dominantly.

Keywords : refractory, Al-Si alloy, oxidation, surface condition, phosphate cement

1. 緒 言

展伸材の場合と異なり、鋳物、ダイカストの鋳造業界ではアルミニウム合金溶湯を保持しながら連続的に使用している。そのため、多量に生成する酸化物により甚大な損害が生じているものと考えられる。このような多量の酸化物の生成には溶湯の表面積の増加や保持時間の増加に加え、溶解炉などに使用される耐火物の種類も関係している可能性がある。何故なら、溶湯は上部の空気とだけ接触しているのではなく、側部や底部の耐火物とも接触しているからである。耐火物には原料の構成上、極めて多くの気孔が形成されている。そのため、耐火物のミクロ的な表面状態が溶湯の表面積に影響を及ぼす可能性がある。この懸念から、既に耐火物と酸化物に関する優れた共同研究^{1,2)}が実施された。しかしながら、必ずしも明確な支配要因が示された訳ではない。その理由のひとつとして、調査された耐火物の骨材、バインダー、コーティング剤の組み合わせが複雑であった点を指摘することができる。そこで、本研

究ではコーティング剤に的を絞った。

コーティング剤は、耐火物に混合される耐濡れ性添加剤³⁾を上回る効果を期待して、耐火物の表面に施工されるものである⁴⁾。コーティング剤に関して、これまでにシリカ、アルミナ、マグネシアの比較試験が実施された⁵⁾。その際のバインダーとして、水ガラス、炭酸ソーダ、重曹が組み合わせられたものが使用された。その結果、この試験範囲内では、アルミナと重曹を組み合わせたものが溶湯の浸透は少ないことから良好とされた。しかしながら、この結果は事実であるものの、アルミナと重曹の組み合わせが良いメカニズムが示されていない。そのため、それ以外の組み合わせを試す際の指標が得られない。また、コーティング剤が有効に作用する期間や副作用などが明らかにされていないという問題も残っている。

そこで本研究では、素性を明確にした耐火物にコーティング剤を塗布し、溶湯を静置した場合における溶湯の酸化と表面状態の関係を調査した。そして、この条件における支配的な要因に関する検討を試みた。

受付日：令和2年6月29日、受理日：令和2年10月2日 (Received on Jun. 29, 2020; Accepted on Oct. 2, 2020)

* 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.

2. 実験方法

電気炉に設置した黒鉛るつぼ内で、Table 1 に化学成分を示す AD12.1 合金インゴットを 800°C で溶解した。この溶湯を同じ炉内で 800°C に予熱しておいた 3 種類のカップ (2 個ずつ) に、同時に注湯した。そのまま、800°C の電気炉内で 4 日間及び 6 日間の静置を行った。これは週末、あるいは長期連休などを想定したものである。そして、溶湯の化学成分の変化、及びカップ内面の損傷状況の調査を実施した。

Table 1 Chemical composition of molten metal.
供試材の化学組成.

	mass%, P-Ca:ppm								
	Si	Cu	Fe	Zn	Mg	Mn	P	Ca	Al
AD12.1	10.9	1.89	0.58	0.70	0.21	0.14	18	19	Bal.

2.1 カップの骨材の選定

通常、アルミニウム合金の溶湯向け耐火物には、主な骨材として工業用のアルミナ及びシリカが選ばれる。その配合比率が性能とコストに影響を与える。そこで耐火物の業界では、配合比率を大まかに示すためにシャモット質、高アルミナ質、アルミナ質と呼称されるグレードを用意している⁶⁾。

最も低いグレードであるシャモット質は、アルミナ < 45% とだけ定義される。そのため、アルミニウム溶湯に還元されやすいシリカを始めとする不純物が多く混入している。ただし安価であることから、溶湯に触れない場所であれば有用な骨材と思われる。逆に、アルミナ質は $\text{Al}_2\text{O}_3 > 90\%$ とだけ定義されるものの、実際にはほとんどがアルミナである。そのため、アルミニウム溶湯との還元反応はほとんど生じない。よって、汚染を嫌う展伸材の業界では、このアルミナ質の骨材が使用されている。そして、それらの中間的なグレードは「高」アルミナ質と呼ばれ、 $45\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 < 90\%$ と定義される。一定量のシリカが含まれているため、還元が生じると不純物が溶湯を汚染する可能性がある。しかしながら、鑄物の業界ではコストを優先して、この高アルミナ質の骨材を使用されることが多い⁷⁾。そこで本実験では高アルミナ質の骨材を選定した。

2.2 カップのバインダーの選定

骨材どうしを連結するために配合されるバインダーには、主にりん酸バインダーとアルミナセメントのバインダーの 2 種類がある。それらのうち、りん酸バインダーを使用したキャストブルは、平均の気孔径が $5\mu\text{m}$ 前後である⁸⁾。これは、アルミナセメントを使用したキャストブルの平均の気孔径が $0.3\mu\text{m}$ 前後であることと比較すると、10 ~ 20 倍と大きい。キャストブルを施工する際には水と混練する必要があることから、施工後には脱水、乾燥が必要とされる。その際、りん酸バインダーを使用したキャストブルは、平均の気孔径が $5\mu\text{m}$ 前後と比較的大きいことから、脱水が行われやすいという性質を有する。そのため、

早期の乾燥が可能なることにより、工期を短縮できるというコスト的な長所がある。

しかしながら操業が開始されると、りん酸は熱力学的にアルミニウム溶湯に還元される。すると、耐火物の表面はミクロ的に崩壊して行く。そして、還元された P や、大抵の場合にシリカが配合されていることから Si が溶湯を汚染する。それに加えて溶湯温度が高くなった場合にもりん酸は溶融する⁹⁾。そして、溶湯側に移行した P の影響により、改良処理の阻害¹⁰⁾、ガス吸収の促進¹¹⁾、逆偏析層の厚化¹²⁾ などの不具合が生じるという短所がある。さらに、耐火物の表面がミクロ的に崩壊することは、溶湯の表面に気孔や凹凸が生じることを意味する。これは、溶湯の表面積が増加することから、酸化物がより多く形成されることを示唆する。それにも関わらず、鑄物の業界では工期を短縮するというコストを優先することから、りん酸を使用する人が多いようである。

他方、アルミナセメントのバインダーは構成元素である Al_2O_3 、CaO とともに熱力学的に溶湯よりも安定であることから、溶湯に還元されないという長所がある。よって、展伸材の業界ではアルミナセメントのバインダーが使用されている。ただし、形成される組織が緻密で、平均の気孔径が $0.3\mu\text{m}$ と小さいことから、脱水されにくいという性質がある。そのため、比較的長い乾燥時間を要するという短所がある。ただし、今後は延性ダイカスト¹³⁾が増加すると考えられることから、本実験ではアルミナセメントを選定した。

2.3 カップの作製とコーティング剤の選定

高アルミナ質の骨材とアルミナセメントのバインダーを使用して、Fig. 1 の (a) に示す形状のカップを成形した。その化学成分を Table 2 に示した (Cup)。表中に示した高アルミナ質の骨材は、アルミニウム精錬の原料と同じポー

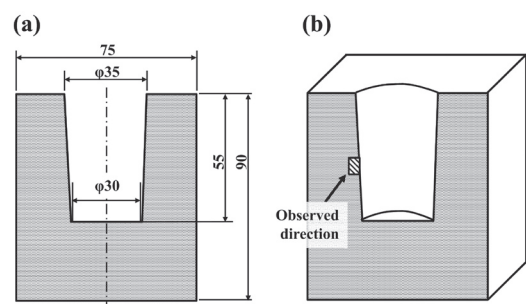


Fig. 1 (a) Dimensions of cup (mm) and (b) observed direction.

(a) カップの形状 (mm) と (b) 観察方向.

Table 2 Composition of refractory cup and coating material.

		mass%					
	Aggregate	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	ZrO_2	CaO	others
Cup	Bauxite	81.0	8.8	-	-	4.2	6.0
Zr coat	Zirconia	-	-	-	70.0	-	30.0
P coat	Tabular alumina	85.2	-	5.9	-	0.4	8.5

耐火物カップ及びコーティング剤の組成 (mass%) .

キサイト (Bauxite) である。ただし、高純度のものが耐火物に使用され、低純度のはアルミニウム精錬に適している。脱型後、110°C×24 時間の乾燥を行い、800°C×3 時間の焼成を実施した。この状態のままのカップ(以下、ノーコートと略す)と、さらに内面にコーティング剤を塗布したものを用意した。

コーティング剤には代表的な 2 種類を使用した。ひとつはジルコニア (ZrO₂) を主成分とするコーティング剤 (以下、Zr コートと略す) である。もうひとつは、りん酸バインダーと同じ成分のコーティング剤 (以下、P コートと略す) である。この P コートは一般に湯離れ性が良いと評価されている。

これらの化学組成を Table 2 に示した。いずれのコーティング剤もカップの表面に、刷毛を使用して平滑になるように塗布した。その厚さの目標値は、実際の炉における施工時の目標範囲にした。P コートは 200 ~ 2000μm, Zr コートは 50 ~ 200μm である。その後、800°C で焼成を実施した。よって、カップの内面 (溶湯に接触する面) は Table 3 に示したように、ノーコート、Zr コートと P コートの 3 種類である。

Table 3 Combination of cup and coat material.
カップとコーティング剤の組み合わせ。

No.	Cup material	Coat material
1	Bauxite	(no coat)
2	Bauxite	Zr coat
3	Bauxite	P coat

2.4 分析方法

溶湯が入った 3 種類のカップ (2 個ずつ) を、電気炉から同時に静かに取り出して室温で凝固させた。ダイヤモンドソーを使用して、鋳塊が入ったままのカップを中央で縦に 2 分割した。Fig. 1 の (b) に示した方向から、溶湯との接触部の状態を SEM-EDX により観察した。また、コーティング剤表面の粗さを示すため、画像解析によりカップ断面における溶湯との接触界面の長さを計測した。そして、ノーコートの長さを 1 として、Zr コート及び P コートの長さの比を求めた。その比を 2 乗することにより、便宜上の界面積比を算出した。発光分光分析はそれらの近傍において実施した。

3. 実験結果

3.1 耐火材のマクロ的な観察

Fig. 2 は実験後の耐火材のマクロ的な状況を示している。目視によるマクロ的な観察では、いずれのカップにおいても耐火材の損傷や酸化物の付着は見られなかった。これに関して、Al-5%Mg 合金溶湯を対象とした場合や、あるいは耐火材の材質としてシャモット系を使用した場合には、マクロ的に溶湯の接触面が損傷したり、酸化物が付着することが報告されている^{14, 15)}。しかしながら、AD12.1 合金を高アルミナ系を使用した本実験では、いずれのカップにお

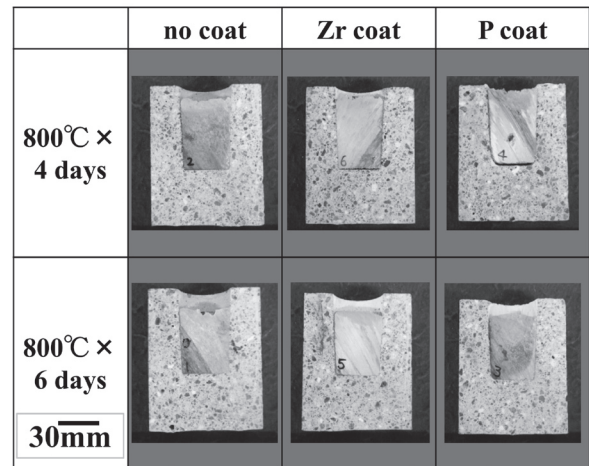


Fig. 2 Cross-section surfaces of cups after holding molten metal.

溶湯保持後のカップの断面。

いても、そのようなマクロ的な変化は生じなかった。そのため、コーティング剤は湯離れ性や耐濡れ性などの利点が認識されて、使用されているものと思われる。

3.2 耐火材と溶湯の界面のマクロ的な観察

3.2.1 ノーコート

Fig. 3 は溶湯保持を行う前のノーコートの断面の SEM 像である。図の左側はカップである。また、右側は埋め込み樹脂で、溶湯が存在していた部分である。両者の界面は比較的平滑であった。また、Fig. 4 はその SEM-EDX マッピング像を示している。カップから Al, Ca, O が検出されたことから、骨材は Al₂O₃ で、バインダーは主に CaO であることがわかる。Fig. 5 は 6 日間の溶湯保持を行ったカップの断面の SEM 像である。溶湯との接触部は平滑なままであった。Fig. 6 はその SEM-EDX マッピング像を示している。カップの表面に Mg 酸化物は形成されていない。

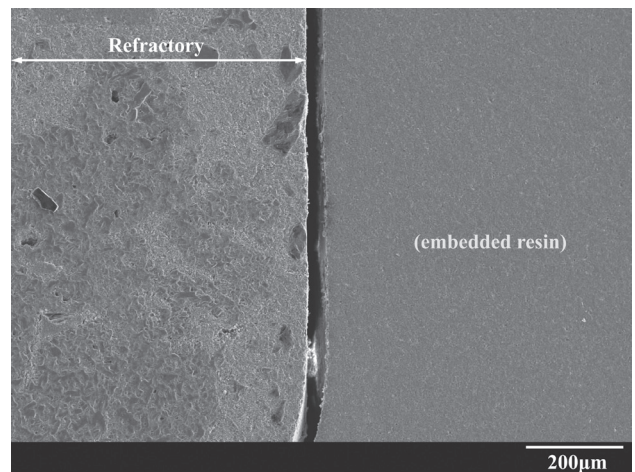


Fig. 3 SEM image of no coated cup before holding molten metal.

溶湯保持前のノーコートの断面の SEM 像。

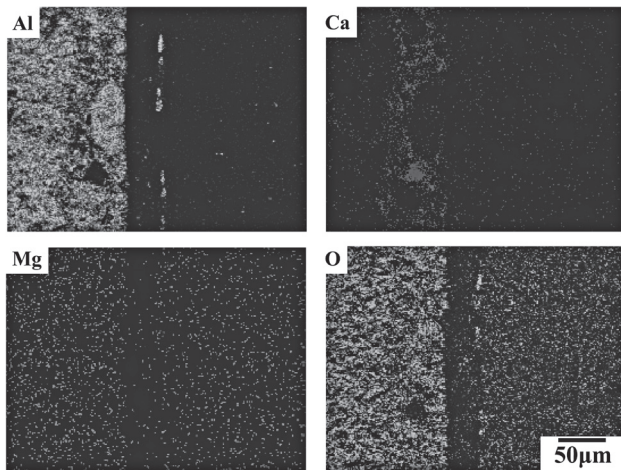


Fig. 4 SEM-EDX mapping image of non-coated cup before holding molten metal.

溶湯保持前のノーコートの断面のSEM-EDXマッピング像。

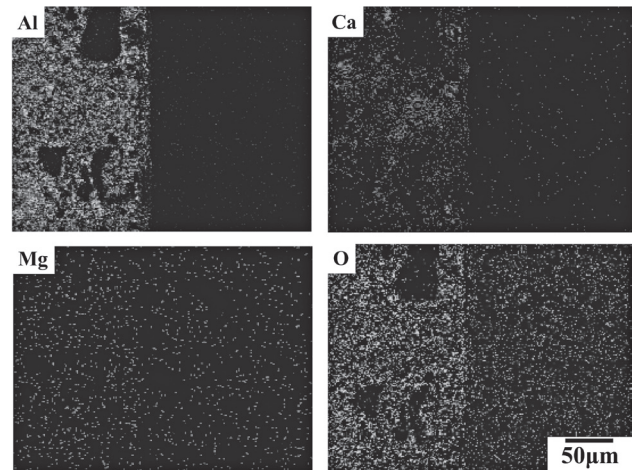


Fig. 6 SEM-EDX mapping image of non-coated cup after holding melt for 6 days (at melt interface).

6日間の溶湯保持を行ったノーコートの断面のSEM-EDXマッピング像 (溶湯との界面部)。

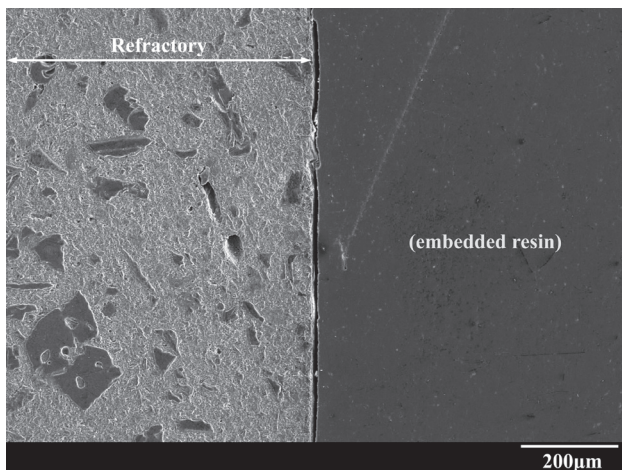


Fig. 5 SEM image of non-coated cup after holding melt for 6 days (interfacial part with the melt).

6日間の溶湯保持を行ったノーコートの断面のSEM像 (溶湯との界面部)。

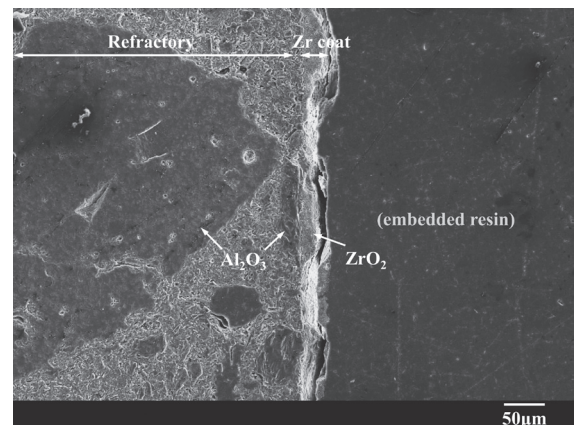


Fig. 7 SEM image of Zr-coated cup before holding molten metal.

溶湯保持前のZrコートの断面のSEM像。

3.2.2 Zr コート

Fig. 7は溶湯保持前のZrコートの断面のSEM像である。Zrコート層は50µm程度の厚さであった。ただし、ZrO₂層が薄くなっている部分も存在しており、Zrコートにはミクロ的な凹凸が形成されていた。Fig. 8はそのSEM-EDXマッピング像である。コーティング層からZrとOが検出された。

これに対して、Fig. 9は6日間の溶湯保持を行ったカップのSEM像である。画像解析の結果、溶湯と接触していた界面積はノーコートの1.2倍であった。また、図中に溶湯保持前のZrコートの厚さ(50µm)を記入した。その結果、保持を行うとZrコートは薄くなったことがわかる。また、ZrO₂粒はほとんど見られなかった。Fig. 10はSEM-EDXマッピング像である。Zrはほとんど見られなかった。ま

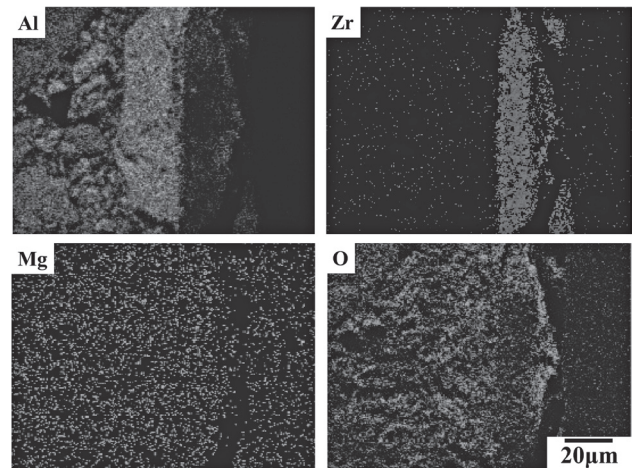


Fig. 8 SEM-EDX mapping image of Zr-coated cup before holding molten metal.

溶湯保持前のZrコートの断面のSEM-EDXマッピング像。

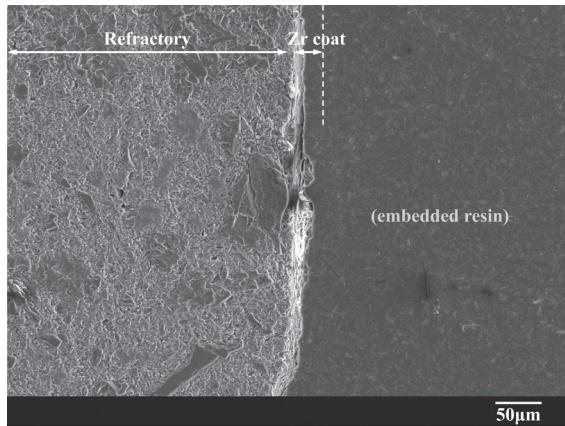


Fig. 9 SEM image of the Zr-coated cup after holding melt for 6 days (at melt interface).

6日間の溶湯保持を行ったZrコートの断面のSEM像(溶湯との界面部).

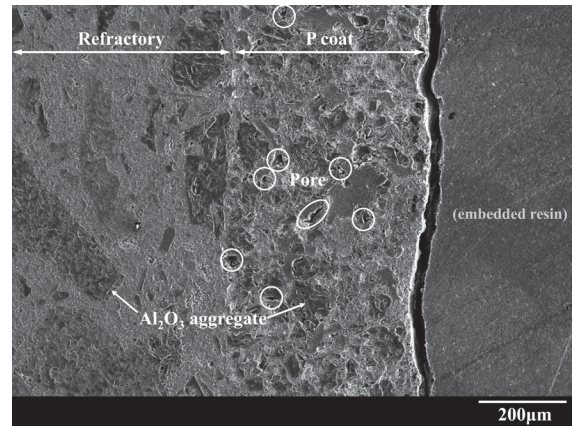


Fig. 11 SEM image of P-coated cup before holding molten metal.

溶湯保持前のPコートの断面のSEM像.

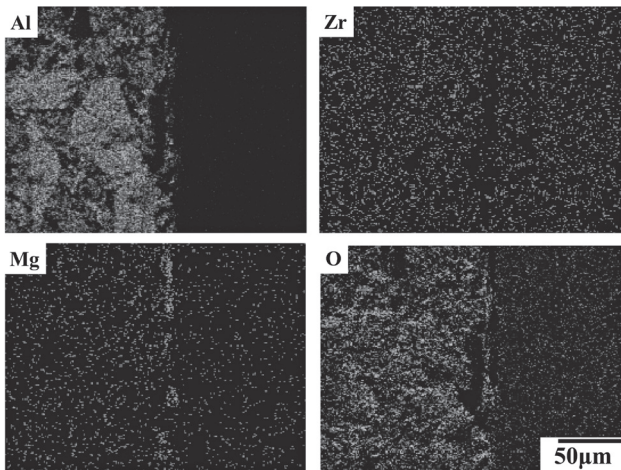


Fig. 10 SEM-EDX mapping image of Zr-coated cup after holding melt for 6 days (at melt interface).

6日間の溶湯保持を行ったZrコートの断面のSEM-EDXマッピング像(溶湯との界面部).

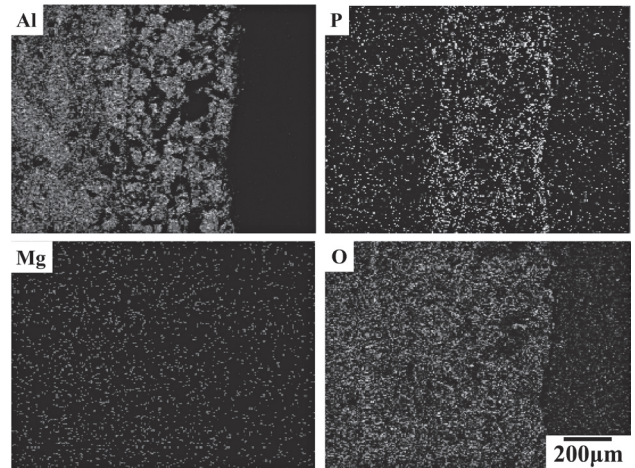


Fig. 12 SEM-EDX mapping image of cross section of P-coated cup before holding molten metal.

溶湯保持前のPコートの断面のSEM-EDXマッピング像.

た、カップの表面部からMg, Al, Oが検出された。よって、Mg酸化物(MgO/MgAl₂O₄)が形成されていた。

3.2.3 Pコート

Fig. 11は溶湯保持を行う前のPコートの断面のSEM像である。Pコート層の厚さは400µm程度であった。その表面部は平滑ではなく、ミクロ的に凹凸が形成されていた。また、内部には丸印で例示したように、5~20µm程度の孔が多く形成されていた。これらの孔は3次元的に連続していると思われることから、Pコートは焼成時の脱水性に優れる性質を有するものと思われる。Fig. 12にはSEM-EDXマッピング像を示した。

Fig. 13は6日間の溶湯保持を行ったカップの断面のSEM像である。画像解析の結果、溶湯と接触していた界面積はノーコートの1.8倍に増加していた。また、図中に

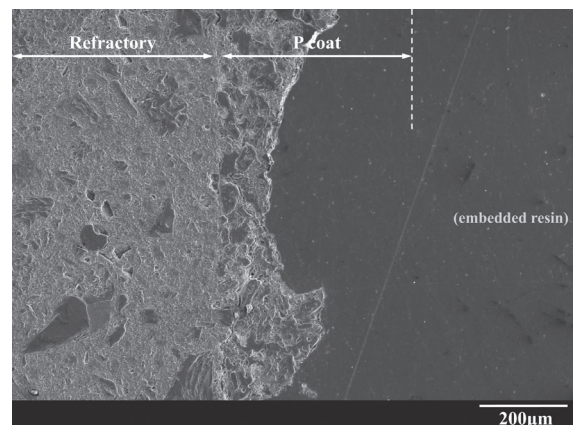


Fig. 13 SEM image of P-coated cup after holding melt for 6 days (at melt interface).

6日間の溶湯保持を行ったPコートの断面のSEM像(溶湯との界面部).

は保持前のPコート厚さ(400 μm)を記入した。これより、溶湯保持によりPコートには局所的な脱落が生じて、大きな凹凸が形成されたことがわかる。これらの凹凸の形成により、溶湯の表面積は1.8倍に増加したと思われる。Fig. 14はSEM-EDXマッピング像である。凹凸の表面部においてMgとOが検出されたことから、Mg酸化物が形成されているものと考えられる。

以上より、6日間の溶湯保持を行った耐火物表面の凹凸は、ノーコートに対して、Zrコートは1.2倍、Pコートは1.8倍と大きくなっていった。

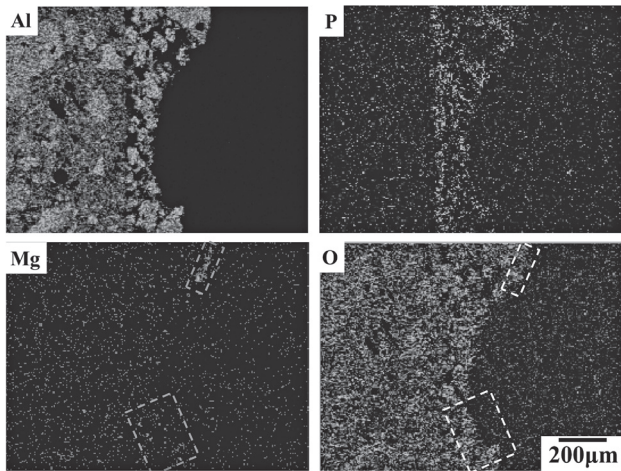


Fig. 14 SEM-EDX mapping image of P-coated cup after holding melt for 6 days (at melt interface).

6日間の溶湯保持を行ったPコートの断面のSEM-EDXマッピング像(溶湯との界面部)。

3.3 Mg量とCa量の変化

各カップに注湯を行った際の化学成分と溶湯保持後の鑄塊の化学成分を比較した結果、変化(減耗)した元素はMgとCaであった。

Mg量の測定結果をカップの種類ごとにFig. 15に示した。Mg量は初期の0.21%から、ノーコートで保持した場

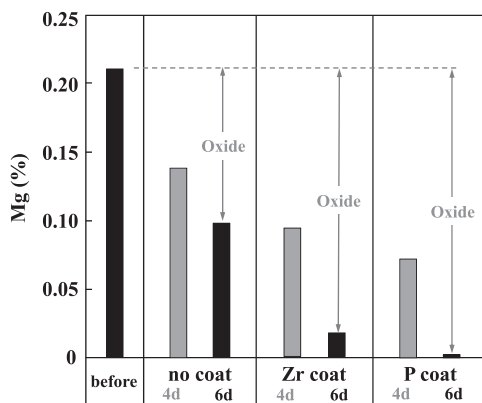


Fig. 15 Change of Mg concentration by molten metal holding (4 days and 6 days).

溶湯保持(4日, 6日)によるMg量の変化。

合には4日後に0.14%に低減し、6日後には0.10%と半分程度に減耗した。これに比較して、Zrコートで保持した場合には減耗量が多くなった。すなわち、Mg量は初期の0.21%から4日後には0.09%と約半分になり、6日後には0.02%と激減した。さらに、Pコートで保持した場合には、より大きな減耗を示した。すなわち、Mg量は初期の0.21%から、4日後には0.07%と1/3になり、6日後には0.01%とほとんど存在しなくなった。

次に、溶湯保持によるCa量の変化をカップごとにFig. 16に示した。溶湯中のCa量は初期の19ppmから、ノーコートで保持した場合には4日後に10ppmになり、6日後に9ppmと約半分に減耗した。それに対して、Zrコートの場合のCa量は若干多く減耗した。すなわち、初期の19ppmから4日後に8ppm、6日後に6ppmと少なくなった。さらに、Pコートで保持した場合には、より大きな減耗を示した。すなわち、Ca量は初期の19ppmから、4日後に6ppmと半減し、6日後には4ppmと1/3に減耗した。

以上より、保持を行った溶湯中のMg及びCaの減耗量は、いずれもノーコート<Zrコート<Pコートの順に大きくなった。溶湯中のMg量及びCa量が減耗するという事は、それらが酸化物(MgO, CaOなど)になって、おそらくは沈降したことを示唆する。よって、Fig. 15中に減耗量(酸化物量)を例示したように、前述の順に酸化物が多く形成されたものと推察される。

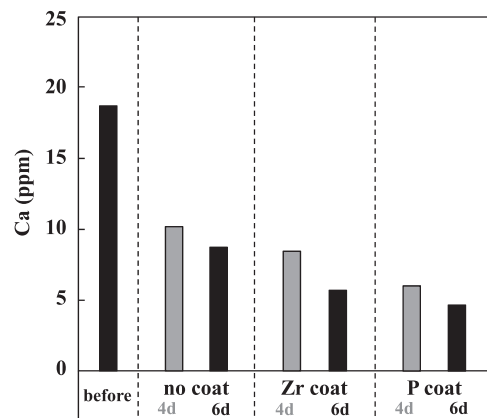


Fig. 16 Change of Ca concentration by molten metal holding (4 days and 6 days).

溶湯保持(4日, 6日)によるCa量の変化。

4. 考 察

4.1 Mg, Caの減耗とコーティング剤の表面状態の関係
溶湯保持の前後における溶湯中の化学成分を比較したところ、Mg量はノーコート<Zrコート<Pコートの順に大きく減耗していた。例えば、6日後のMg減耗量は、ノーコートの場合に0.11%(0.21%-0.10%)であったのに対し、Pコートの場合には0.20%(0.21%-0.01%)と倍増していた。

他方、カップの表面積はノーコートに対して、Zrコートは1.2倍、Pコートは1.8倍に増加していた。Fig. 17は、

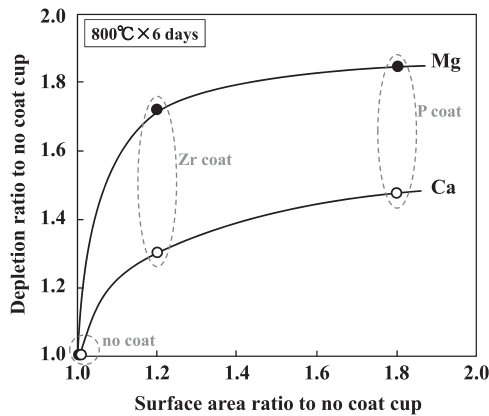


Fig. 17 Effect of coating agent on surface area ratio in cup and depletion ratio of Mg and Ca.

カップ内面積比と Mg, Ca の減耗量比に及ぼすコーティング剤の影響。

それらの関係を Ca も含めてまとめたものである。カップの表面積の増加にともない、Mg 及び Ca の減耗比が増加したことがわかる。このような溶湯の表面積の増加にともなって酸化物量が増加する現象は古くから報告されている¹⁶⁾。

4.2 コーティング層内における酸化物の生成

Fig. 14 によると、P コートの 6 日間保持後の表面部には酸化物が形成されていた。酸化物が形成されていた表面部は元々 P コート層の内部である。そこで、コーティング層内における酸化物の生成についての検討を試みた。

アルミナセメントのバインダーの平均の気孔径は $0.3\mu\text{m}$ 程度と小さいことから脱水が行われにくい。しかしながら、りん酸バインダーは Fig. 11 に丸印で示したように、平均の気孔径が $5\mu\text{m}$ 程度と大きいことから脱水が行われやすいという有用な性質を有する。この気孔の存在は比重からも説明することができる。すなわち、Table 2 に示した P コートの配合成分から算出した理論比重と実際のかさ比重とから気孔率を算出すると 30% 程度となる。よって、P コートを含む耐火物には、このように 20 ~ 30% の気孔が内包されている。そして、この気孔が $5\mu\text{m}$ 程度と大きな場合、溶湯は気孔内に侵入する。この現象は溶湯の浸透現象として従来から知られている。

浸透現象を示す一例として、P コートを塗布した操業中の炉において、スラグラインの直上の耐火物の表面から採取した酸化物の実体顕微鏡像を Fig. 18 に示す。図中の①の領域は耐火物（高アルミナの骨材 + アルミナセメントバインダー）が存在していた部分である。②の領域は P コートが塗布されていた部分で、曲がった棒状の酸化物が存在していた。③の領域は耐火物の表面に付着していた塊状の酸化物である。②の曲がった棒状の酸化物は次のように形成されたものと推察される。すなわち、溶湯が P コートの表面に付着し（③の領域）、やがて P コートに形成されている $5\mu\text{m}$ 程度の多くの気孔内に侵入したものと

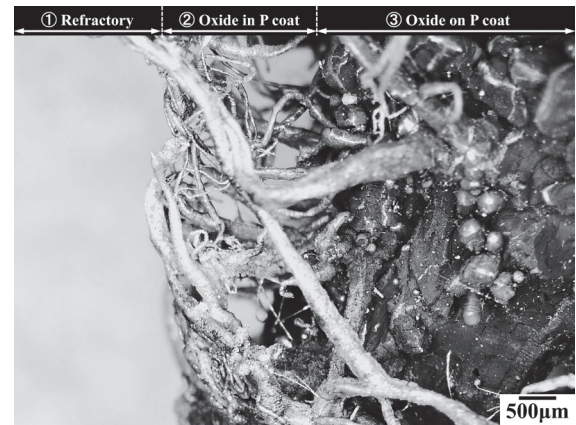


Fig. 18 Stereo microscopic image of oxide formed inside and on surface of coating agent using phosphoric acid binder.

りん酸バインダーを使用したコーティング剤の内部及び表面に形成された酸化物の実体顕微鏡像

れる（②の領域）。ただし、①の領域には侵入していなかった。これは①の耐火物にアルミナセメントバインダーが使用されたことから、気孔径が $0.3\mu\text{m}$ と小さかったためと考えられる。このように、従来から毛细管現象により、溶湯は $5\mu\text{m}$ 程度と大きな気孔に侵入するものと説明されている。そして、気孔内に侵入した溶湯が酸化したことにより、②の領域の曲がった棒状の酸化物が形成されたものと思われる。また、その体積は P コートの気孔率である 30% 程度と考えられる。

4.3 コーティング剤のミクロ的な崩壊

気孔内に侵入したアルミニウム合金溶湯が酸化する際、収縮と膨張がともなう。その体積変化の挙動により、周囲のコーティング剤を崩壊させた可能性がある。体積変化の挙動は溶湯の保護性の有無で論じられる場合が多い。酸化した被膜が保護膜となるか否かは、PB 比¹⁷⁾と呼ばれる 1mol あたりの体積比（酸化物/金属）の影響が大きいことが知られている（Pilling- Bedworth モデル）。PB 比が 1 よりも大きい場合は、酸化により体積が増加すること意味する。他方、1 よりも小さい場合は、酸化により体積が減少を意味する。アルミニウムの PB 比は $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}=1.28/1$ であることから、酸化により体積が増加する。この場合、酸化被膜は圧縮状態にあることから保護性を示す。また、Al-Mg 系合金に用いられる Be も、同様に 1 より大きい（ $1.68/1$ ）ことから保護性を示す。あるいは、ステンレス鋼の PB 比は $2.10/1$ と大きいことから著しい保護性を示す。しかしながら、多くのアルカリ/アルカリ土類金属の PB 比は 1 よりも小さい。例えば、Mg の PB 比は $\text{MgO}/\text{Mg}=0.81/1$ であることから、酸化により体積が減少する。すると、体積減少により現出した新生面が酸化する。これが繰り返されることにより、ほとんどの Mg が酸化したものと説明することができる。

この説明を本実験結果に当てはめると、初期には溶湯

に0.2%含有されているMgが酸化してMgOが形成されたものと思われる。その際、体積は2割ほど収縮した。しかしながら、後期には溶湯の90%程度と大半を占めるアルミニウムが酸化して $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を形成したものと考えられる。その際には、3割程度の大きな膨張が生じたはずである。さらには、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ から $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ への変態や、MgOと Al_2O_3 が MgAl_2O_4 に変態する際の体積変化も関係するものと思慮される。これらの体積変化の結果、気孔(棒状の酸化物)の周囲のコーティング剤を崩壊したものと推察される。そして、これらの現象が多くの気孔において生じた結果、コーティング層に比較的大きな凹凸が形成されたものと説明される。また、Mg酸化物の一部が凹凸の表面に存在していたものと解釈される。

5. 結 言

本研究では、静置したアルミニウム合金溶湯の酸化に及ぼす耐火物コーティング剤の影響を明らかにすることを試みた。得られた結果を要約すると次の通りである。

- 1) 溶湯中のMg量とCa量は、ノーコート<Zrコート<Pコートの順に、減耗が大きくなった。
- 2) 目視によるマクロ的な観察においては、いずれも耐火材の損傷は見られなかった。
- 3) SEMによるミクロ的な観察を行うと、前述の順に表面が損傷し、凹凸が大きくなっていった。また、その順に従って、耐火物の表面に付着したMg酸化物量が増加していった。

以上より、耐火物表面のミクロ的な凹凸状態は溶湯の表面積に影響を及ぼし、酸化物の生成量を増加させるものと考えられた。

参考文献

- 1) 素形材センター：アルミニウム合金鋳物・ダイカストの溶湯品質と欠陥対策(1997)
- 2) 軽金属学会：アルミニウム溶解炉における複合酸化物の異常生成 **63** (2015)
- 3) T. Okada, K. Shiraishi, H. Ohashi, H. Suzuki: J. JFS **77** (2005) 332
- 4) K. Sato: J. JFS **78** (2006) 265
- 5) H. Oikawa, K. Nishida, S. Koda: J. Jpn. Inst. Light Met. **7** (1957) 40
- 6) TAIKABUTSU 入門書(岡山セラミックス技術 振興財団)(2017)
- 7) 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)
- 8) 奈良清彦：軽金属学会 第70回シンポジウム「耐火物によるアルミニウム溶湯の汚染挙動と評価法」(2003) 15
- 9) M. Toyoda, M. Morinaka, Y. Hasegawa: J. JFS **91** (2019) 141
- 10) M. Morinaka: J. JFS **74** (2002) 383
- 11) M. Morinaka, M. Toyoda: J. JFS **86** (2014) 703
- 12) M. Morinaka, M. Toyoda: J. JFS **85** (2013) 197
- 13) M. Morinaka: Die & Mould Technology **35** (2020) 6, 23
- 14) S. Afshar, C. Allaire: JOM (1996) May 23
- 15) L. Smith, P. Treen: The Foundryman (1994) March 99
- 16) M. Takemoto, T. Yoshimoto, K. Oida, K. Yanagida: J. Jpn. Inst. Light Met. **10** (1960) 231
- 17) 腐食防食協会編：金属材料の高温酸化と高温腐食(丸善)(1982)