研究報告

アルミニウム電解地金の汚染に関する研究* (第1報)

アルミニウム電解地金のホールディング 過多と着色現象について

竹本 実** 好本 太郎***
老田 久弥*** 柳田 清実***

Study of the stain on primary aluminum* (1st Report)

(UDC 669.713.17)

Stain phenomenon on the surface of aluminum ingot in case of excess holding

TAKEMOTO Minoru** YOSHIMOTO Tarō***
OIDA Kyuya**** YANAGIDA Kiyomi*****

The effect of the holding process to primary aluminum ingot has long been studied on. When the holding is more too long, the molten metal gets gradually contaminated and the surface of ingot made of such metal is coloured in yellow, grey or violet. It is learnt from the above fact that the holding time must be limited, and the appropriate holding time is dependent upon the ratio between the surface area and quantity of the molten metal. The higher the ratio is, the sooner the ingot is stained. Similar phenomenon is observed on sheet ingots and residual metal in crucibles.

Regarding the mechanical properties, any difference is seen between thus stained ingot and normal one. But it has been found that such stained ingot absorbs more gas than normal one.

(Received May 16, 1960)

1. 緒 言

筆者らはアルミニウム地金メーカーの立場から、どんな性状の地金が加工メーカーでの再溶解にさいして、最適の状態になるかということを中心として研究してきた。この間、これまであまり触れられていないアルミニウムの溶融状態の酸化の問題に注目した。

すなわち、電解炉の操業条件とかかわりなく汲取りメタルは、ホールディング炉で長時間ホールディングする

だけで酸化によつて漸次汚染され、ある限界時間をこえると連続的に着色することを見出した。

この着色の現象は、日常アルミニウム屑を溶解したインゴットやるつぼなどの残湯の凝固表面にみられる着色現象に類似している。

このホールディング時間の限界は、溶湯の量にたいする表面積の比率によつて異なり、この比率が大きいほど限界時間は早くなることが判明した。

これらの結果にもとづいて地金の取扱いかたについて

* 一部は昭和32年11月第13回本会研究発表会に発表

Partially addressed at the 13th convention of the Institute of Light Metals, November, 1957

** 住友化学工業株式会社 菊本製造所 第一製造部長

*** 同 所 第一製造部長代理

**** 同 所 検査課長

***** 同 所 製錬課長代理

** Sumitomo Chemical Co., Ltd. Kikumoto Works Manager, Production Dept.

*** Ditto Assistant Manager, Production Dept.

**** Ditto Chief, Inspection Sec.

***** Ditto Assistant Chief, Reduction Sec.

も考察を加えた。

ホールディングのこの限界をこえると、程度の差はあるが一次地金も漸次二次地金の性状に近づいていく傾向にあるものと考えられる。溶融状態の酸化の問題はひとり電解地金のホールディングだけでなく、一般に地金を溶解する場合も同様に考慮する必要がある、また使用地金の前歴との関係も生じてくる。

ここに掲げた溶湯の汚染は、従来「粗悪なインゴットあるいはガスの多いスラブの頭部の着色現象」というような表現で指摘^{1~4)}されているものと同じ性質のものであり、本研究はこれらの現象の解析手段にもなりえた。

実験はおおむね次の順序で行った。

〔1〕 予備実験：アルミニウム地金の汚染による着色現象の観察

- a. 着色の有無観察用サンプルの作りかた。
- b. 着色サンプルの例と、ロット内の着色要因の分布
- c. 着色実験
- d. 無色地金にたいする着色地金の配合溶解実験

〔2〕 アルミニウム電解炉操業条件別、汲取り地金のホールディング時間と着色現象との関係

〔3〕 着色地金にたいする二、三の脱色実験

〔4〕 ホールディング過多による汚染地金の機械的性質

〔5〕 アルミニウム地金の着色現象とガス

2. 実 験

2.1 予備実験：アルミニウム地金の汚染による着色現象の観察

地金表面の着色状況を観察するにあたっては、色調がいわゆる銀白色のものは無色とし、これにたいして黄金色、灰黒色、濃紫色などの色を示すものを一括して着色として両者を区別した。したがって着色の中では色調に差はあつても、電解炉からの汲取直後のもののように浴などの分離不十分のときに示す鈍青色のもののほかに、特別にことわらない限り区別していない。

2.1.1 着色の有無観察用サンプルの作りかた

まず地金の表面の着色現象は、少なくとも凝固中の表面の oxidizing effect に関係があるものと推定した。この場合は冷却速度の影響が大きい。したがって冷却速度の影響の程度をあらかじめ検討して再現性のある条件を基礎として本実験を行った。

すなわち **Photo. 1** に示すようにイソライト製の開放鋳型に700~720°Cで鋳込み、厚さ約10mm 頭部の直径約60mmのおたまじやくし型の鋳塊とし、表面の色を観察する。

Photo. 1 Cast sample in isolite mould.

凝固時間は **Photo. 1** の約100 g のサンプルの場合、アルミニウムの純度やイソライト型の温度によつて多少の差があるが約3.5分である。イソライト型は使用前予熱して湿気の影響を防ぐ。このようにすれば操作上の差異は問題にならずに再現できる。徐冷条件では着色を呈する要因を少しはもっているものでも金型や水冷鋳造のような急冷条件では無色を呈することを認めたので、標準としてイソライト型の徐冷方式を採用した。

再溶解メタルにたいするサンプリングでは、溶けおち直後の低温では溶湯の流動性が悪くドロスの分離も悪く、鈍色を呈し金属光沢もなく、汚染による着色との区別がつきにくいので700~720°Cをサンプル鋳込温度の標準とした。

またホールディング炉内溶湯表面からサンプリングする場合は、表面に存在する電解浴などの影響をうけ着色しているように見え判別しにくいので、溶湯の内部から採取した。

本文中に溶湯の着色とあるのは、いずれも溶湯からサンプリングしてイソライト型に鋳込んだサンプルが着色するという意味であつて、溶湯表面そのものの色の意味ではない。

実験にあたっては容量0.5 t のホールディング試験炉を設け、主としてこれを用いて電解炉からの汲取りメタルを対象にして数十回の実験を行い、その他の炉を補助的に併用して着色の観察、再現性の問題、ロット内の着色要因の分布、およびホールディング過多による汚染の問題を調査した。このように大型の試験炉を用いたのは、実験の性質上、少量のメタルを取扱う場合におこりうる判定の過誤を避ける目的とともに、実験結果を操業用の炉に適用するのに便ならしめたためである。

実験に使用した炉

- a. ホールディング試験炉

0.5 t 傾転式電気炉

炉底内法 0.6×1.1m

アルミナをライニングして煉瓦から入るゲイ素の影響を除く

b. 操業用ホールディング炉

20 t 固定式電気炉

炉底内法 2.5×6m

c. 反 射 炉

3 t 重油燃焼式

炉底内法 1.6×2.8m

d. 鋳鉄るつぽ炉

20kg 電熱式

アルミナライニング

鋳鉄るつぽは主として再溶解用使用する。ホールディング経過時間中の溶湯からとつたイソライト型サンプルと、同じ時間に併行して金型にとつたインゴットを再溶解した場合との関係を調査するために用いた。

本文中の再溶解のデーターは、とくにことわりなき限り全部このるつぽ炉による。

2.1.2 着色サンプルの例とロット内の着色要因の分布

反射炉にアルミニウム線屑 2 t を溶解し、この溶湯の流し始め、中間、および終りから各10回、計30回サンプリングして直接イソライト型に鋳込んだものと、併行して金型に鋳造したインゴット10kgを別々に30回再溶解してこれをイソライト型に鋳込んだものを観察したが、いずれも全部着色した。

また10kgインゴットを再溶解したるつぽ内の溶湯を1つのロットとして1個のるつぽから5個サンプルをとつたがいずれも着色した。

同様の実験を2回繰返したが全部着色した。

これらの実験によつて着色現象の要因をなすものを考えた場合、これのロット内の分布はほぼ均一であつてこのような実験方法で着色要因をもつロットと、そうでないロットを区別することができることを確認した。

2.1.3 着 色 実 験

鋳鉄るつぽ中の無色の溶湯をベースにしてこれにたいし如何なる操作を行うと着色に変化するか定性的に実験した。

すなわち次の操作によつて着色す。

- 〔1〕 長時間700～750°Cで保持する
- 〔2〕 酸素を吹込み bubbling をおこす
- 〔3〕 鉄棒で強く攪拌する
- 〔4〕 水蒸気を吹込み bubbling をおこす
- 〔5〕 ナトリウムを一定量以上添加す
- 〔6〕 カルシウムを一定量以上添加す
- 〔7〕 硼弗化ソーダ処理により bubbling をおこす

これらの定性的実験から着色現象は日常操作の範囲内でもおこる可能性のあることが判明した。

2.1.4 無色地金にたいする着色地金の配合溶解実験

無色を確認したインゴット100にたいし、着色を確認したインゴットの配合率を10～60の範囲で変えて溶解したのからイソライトサンプルをとり、色を観察した。

この場合、配合した着色メタルがもっている着色要因の強弱によつて異なるものと考えるが、4回の実験では無色メタル100にたいし着色メタル30以上を配合溶解するとおおむね全体が着色に変化する傾向を示した。

2.2 アルミニウム電解地金のホールディング時間と着色現象との関係

2.2.1 ホールディング実験のサンプリングの対象となる主要工程

Table 1 に示す。

2.2.2 ホールディング試験炉よりのサンプリング

ホールディング試験炉に毎回約400kgの溶湯を電解炉から汲んで装入し、700～750°Cでホールディングして経過時間毎にイソライトサンプルをとり着色状況を観察する。

また同じ時間に併行して、約10kgの溶湯を金型に汲みこれを鋳鉄るつぽで再溶解したときの着色状況を調査した。

2.2.3 操業用ホールディング炉によるロット内の着色要因の分布例

操業用ホールディング炉によつてロットの大きさ16 t のもの2回、20 t のもの1回、無色の溶湯についてどこの部分からサンプリングしても無色を示すか、着色を示す部分はないかどうか調査した。

溶湯は8t/hrの割合で鋳造したが、この鋳造中流し始め、中間、終りの3段階に分け各10kg宛10回金型に鋳込み、これを別々に全部再溶解してイソライトサンプルを作つた。この場合30個いずれも無色を示した。

以上により無色とみなした溶湯はそのいずれの部分からサンプリングしてもロットを推定できることをあらかじめ確認した。以後の実験にあたつては1回に3個イソライトサンプルをとりロットの着色状況を推定した。

2.2.4 ホールディング試験炉による長時間ホールディング実験

2.2.4.1 溶性別電解炉の汲取りメタルに対する実験
酸性浴 (Cryolite ratio<3) 操業の電解炉を任意に40炉選んで40回、アルカリ浴 (Cryolite ratio>3) 操業の電解6炉、弗化カルシウム添加浴の電解炉1炉について、それぞれ1回、各300～500kgを取汲りホールディング試験炉に装入して、700～750°Cで24～40時間までホールディングを行なう。

Table 1 Sampling procedure for tests from tapping to casting.

このホールディング経過中に適宜イソライトサンプルを採取した。

ホールディング時間と着色現象との関係は、浴性にかかわらず **Table 2** に示すように、はじめは浴などの分離不十分のためか鈍色を呈するが、ホールディング時間の経過とともに無色になり光沢をも生じ、さらに長時間になると漸次着色してゆく傾向を示す。

このように多くの電解炉を対象にして実験を行つたのは、着色要因の検討にあたってホールディング時間と関係のない要因をすでに電解炉内の析出時に持っているかどうか調査するためである。

この実験で24時間ホールディングのサンプルが全部着色する原因として、ホールディング経過中すでに24時間までに数回におよんで、杓で溶湯を汲むのでその操作で酸化物を溶湯内に混入させて着色の原因を作っているのでは実験の趣旨に反するので、これを確認するために装入後6時間のとき1回だけサンプリングしてその溶湯が無色であることを、あらかじめ確認しておき、その後は24時間まで溶湯に触れずにおいて24時間のときに次のサンプリングを行う方法でさらに15回実験したが、この場合も24時間では着色した。

以上の実験でホールディングが過多になると一次地金でも着色することを確認した。

2.2.4.2 長時間ホールディング経過中の直接サンプルと再溶解サンプルの比較

2.2.4.1の実験に併行して各経過時間のサンプリング時に10kg採取しインゴットとし、これを再溶解した溶湯よりイソライトサンプルをとり、この着色状況との比較を行つた。

この一例を **Photo. 2** に示す。

Photo. 2 はホールディング40時間までの実験の例である。**Photo. 2**の上段はホールディング試験炉より溶湯をサンプリングしてイソライト型に直接鋳込んだもので左から 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 15, 16, 18, 20, 21, 22, 23, 28, 40の各経過時間のサンプルを示す。

下段は6, 8, 15, 19, 21, 23の各時間の同じ溶湯から汲んだインゴットを鉄るつぽで再溶解してイソライト型に鋳込んだものを示す。

上段のサンプルは2時間のものは少し鈍い色を示し、

Table 2 Relation between holding time and stain phenomenon by 0.5t experimental holding furnace.

Holding time	Stain phenomenon
1 hr	Not brightened, covered with electrolyte
4 hrs	Not stained, metallic brightness
6 hrs	" "
8 hrs	" "
15 hrs	Rarely stained slightly
24 hrs	Stained
Above 24 hrs	"

Upper : Direct casting of molten metal from experimental holding furnace. (Stained after 20 hrs holding)

Under : Remelting of the ingot cast from experimental holding furnace. (Stained after 15 hrs holding)

Upper : Direct casting of molten metal from experimental holding furnace. (Stained after 20 hrs holding)

Under : Remelting of the ingot cast from experimental holding furnace. (Stained after 15 hrs holding)

Photo. 2 Stain phenomenon by excess holding.

6~18時間のものは無色の金属光沢を示すが、20時間以後のものから着色しており、この現象は時間とともに連続的变化をしている。

下段のサンプルは6, 8時間は無色であるが、15時間のものよりわずかに着色の傾向を示し、19, 21, 23時間でははつきり着色していることを示している。

すなわち再溶解サンプルの方が直接サンプルより着色へ変化する時間が早い傾向を示す。

これは再溶解時の酸化がその原因ではないかと考えている。この実験では再溶解の量を10kgとしたが、この量によつても異なることが予想され大量に再溶解する場合は両者の時間の差は少なくなるのではないかと思う。またインゴットの形状も影響するであろう。

長時間ホールディングにより着色を認めた溶湯のロット内の着色要因の分布もまた均一でどの部分をサンプリングしても着色を示した。

2.2.4.3 100時間ホールディング実験

100時間のように極端に長いホールディングはもちろん実際的ではないが、とくに着色との関係を調査するために2回実験を行った。

24時間までは2.2.4.1の実験結果と同じで24時間以後48, 72, 100時間いずれも着色したままで変化を認めない。

2.2.4.4 電解溶性以外の電解炉操業条件との関係

電解炉の操業にあたっては炉底にアルミナの沈澱が多い状態は、スラツヂの発生、アルミニウムカーバイドの生成助長などの点から避けるべきであるが、とくに実験のため操業を甚だしくさまたげない程度で、余分にアルミナを沈澱させた電解炉2炉を対象として、各炉5回宛計10回汲取りメタルについて24時間ホールディング試験を行ったが、その結果は2.2.4.1の結果に準じとくに差異は認められない。

2.2.5 操業用ホールディング炉による着色現象と装入量との関係

ホールディングを15時間で一定にして装入量を変えて実験す。

実験結果を **Table 3** に示す。

これにより同じ炉では挿入量によつて着色に変化するホールディング時間の限界に差があることを確認した。

2.2.6 3t 反射炉によるホールディング実験

結果は **Table 4** に示すが2.2.4.1の実験と同じ傾向を示す。

2.2.7 鋳鉄るつぽ炉によるホールディング実験

10kgの溶湯について実験したが、長時間ホールディングによつて着色の傾向を示す。

無色を確認した地金を再溶解した溶湯をそのままホールディングする場合も同様の傾向を示した。

2.2.8 装入量および炉の大きさ、形状と着色現象との関係

0.5t ホールディング試験炉, 20t 操業用ホールディング

Table 3 Relation between quantity of charged metal and stain phenomenon by 20t holding furnace.

Quantity	Holding time	Repeated number of test	Stain phenomenon
6 t	15 hrs	10	Stained
20 t	15 hrs	50	Not stained

Table 4 Relation between holding time and stain phenomenon by 3t reverberatory furnace.

Quantity	Holding time	Repeated number of test	Stain phenomenon
3 t	6 hrs	20	Not stained
3 t	24 hrs	20	Stained

Table 5 Relation between stain phenomenon and the ration of free surface area by quantity of charged metal by several furnaces.

Furnace	Quantity of charged metal (t)	Bath depth (cm)	Free surface area (m ²)	Free surface area by quantity of charged metal (m ² /t)	Critical holding time of stain phenomenon (hr)
20t holding furnace	4	17	9.8	2.5	<15
	6	23	10.9	1.8	<15
	8	29	11.5	1.4	15 about
	10	36	11.6	1.2	>15
	12	43	11.6	1.0	<24
	14	49	11.9	0.9	>15
	20	60	13.9	0.7	<24
0.5t experimental holding furnace	0.5	31	0.7	1.3	>15
3t reverberatory furnace	3	28	4.4	1.5	<24
					15 about

グ炉および3 t 反射炉による実験によつて、電解メタルが無色から着色に変化するホールディング時間の限界は装入量と炉の大きさ、形状によつて異なることが判明した。炉が一定の場合は量によつて異なる。

すなわちホールディングの限界時間は溶湯の単位量当りの表面積に関係があり、この比率が大きい程、短かい時間で着色に変化する。

Table 5に実験に用いた炉別の長時間ホールディング経過中の地金の再溶解サンプルの着色限界と装入量と表面積の関係を示す。

Table 5によればこの20 t 炉に8 t 以下の量を装入して使用するときには15時間以内に限界があるので、15時間以内にホールディングを中止せねばならぬことを示す。それをこえるとホールディング過多による汚染の傾向を示す。ホールディングの限界時間の精度については色の観察が定性的であるため、ある巾を考へねばならぬが各炉の実験結果の間に普遍性が認められる。

溶湯の単位量当りの表面積とホールディングの限界時間との関係を **Fig. 1** に示す。

大きな炉に薄い層で溶湯をホールディングする場合、限界時間が短いので注意を要する。薄い層で溶湯をホールディングする場合は脱ガスは短時間で終われやすい^{5, 6)}のでホールディングも短時間でとどめるべきである。

2.2.9 未ホールド地金の再溶解ならびにホールディング実験

輸入の未ホールド地金および当方で電解炉から汲取り直接インゴットに鋳造したものについて実験した。

いずれも再溶解直後は700~720°Cでも鈍青色を呈するが、るつぽ内でそのまま保持すると光沢のある無色のものになり、さらに長時間経過すると汲取りメタルのホールディングの長時間の場合と同じ経過をたどり着色に変る。

Fig. 1 Relation between critical holding time and stain phenomenon.

このことから逆に再溶解した未知の地金のインソライトサンプルの光沢色調によつてその地金のホールディングの有無あるいはホールディングの程度をも推定できる。

2.3 着色地金にたいする二、三の脱色実験

2.3.1 着色地金の真空溶解試験

あらかじめ着色を確認した地金を真空溶解炉で溶解して着色の変化を調べた

溶解量：150 g

真空度： 10^{-4} mm/Hg

温度：720°C

るつぽ：アルミナ質

真空系内で鋳造凝固させたが、色調の変化はあるが着色は残存した。

2.3.2 着色地金にたいする溶剤処理試験

着色の原因はアルミニウムの酸化物に関係あるものと考えられるが、ちなみに

50 : 35 : 15

の溶剤で着色地金の溶湯の処理を行つたが色調の変化は見られたが着色は残存した。

2.3.3 着色地金にたいする塩素処理試験

色調の変化は見られるが着色は残存する。

2.4 ホールディング過多による汚染地金の機械的性質

2.4.1 ホールディング試験炉による実験

第1回実験：

装入量：500kg

成分：Fe % Si % Al %

0.11 0.06 99.83

試験片鋳込温度：725°C

試験片用鋳型温度：50~70°C

ホールディング：24時間

実験結果を **Table 6** に示す。

Table 6では4時間と24時間に有意差はない。

第2回実験

装入量：400kg

成分：Fe % Si % Al %

0.12 0.09 99.79

試験片鋳込温度：725°C

試験片用鋳型温度：50~70°C

ホールディング：100時間

実験結果を **Table 7** に示し、シャルピー試片の状況を **Photo. 3** に示す。装入直後の試片は折損し、そのほかは屈曲して破壊しない。したがって完全には折損しないので、シャルピー値については **Table 7** の数値は参考値にすぎない。

有意差検定を **Table 7** について行なうと

		抗張力	伸び	衝撃
ホールディング	0～6時間	あり	あり	あり
"	0～48時間	あり	なし	分散に有意
"	6～100時間	あり	なし	なし
"	48～100時間	なし	なし	分散に5%有意

第3回実験

装入量：450kg

成分：Fe% Si% Al%

0.13 0.12 99.75

試片鑄込条件は第1回実験に同じ

ホールディング：100時間

実験結果 Table 8 に示す

6時間と100時間の間に有意差は認められない。第2回、第3回の実験よりすれば長時間ホールディングの機

械的性質におよぼす影響は判然としない。

2.4.2 操業用ホールディング炉による実験

装入量：13.6t

成分：Fe% Si% Cu% Al%

0.17 0.10 tr 99.73

試験片鑄込温度：700°C

試験片用鑄型温度：100±20°C

実験結果を Table 9 に示す。操業炉の場合は多数の電解炉から汲取つたものを6tレードル(Table 1参照)3個に集めホールディング炉に装入するので、全部装入後は同じロットとしてデーターを比較することができるが、Table 9の電解炉および1個のレードルからとつたサンプルの数値は、全量装入後のホールディング時間との関係数値とは同じロットでないから比較は意味をもっていないが、同じ級の品位のものとして参考に掲げた。

Table 6 Mechanical properties and holding time(24hrs).

No.	Holding 4 hrs			Holding 24hrs (stained)		
	Tensile strength kg/mm ²	Elongation %	Charpy value kg-m/cm ²	Tensile strength kg/mm ²	Elongation %	Charpy value kg-m/cm ²
1	6.0	74	6.6	5.7	79	6.9
2	5.5	73	6.3	5.7	75	7.2
3	6.1	80	6.0	6.1	69	6.9
4	5.9	73	6.6	5.6	—	6.7
5	6.2	73	6.5	5.6	—	6.3
$\bar{x}$	5.9	74	6.4	5.7	74	6.8

Table 7 Mechanical properties and holding time (100hrs).

No.	Holding 0 hr			Holding 6 hrs			Holding 48hrs (stained)			Holding 100hrs (stained)		
	Tensile strength kg/mm ²	Elongation %	Charpy value kg-m/cm ²	Tensile strength kg/mm ²	Elongation %	Charpy value kg-m/cm ²	Tensile strength kg/mm ²	Elongation %	Charpy value kg-m/cm ²	Tensile strength kg/mm ²	Elongation %	Charpy value kg-m/cm ²
1	6.5	40	3.4	6.8	52	6.5	6.0	50	6.0	6.2	50	5.8
2	6.6	42	3.5	7.2	58	6.0	6.0	52	6.0	5.7	54	5.9
3	6.2	46	2.9	7.0	53	5.6	6.2	47	6.1	6.5	51	6.0
4	6.0	40	2.9	7.1	55	6.4	5.9	60	6.0	6.1	48	6.4
5	5.7	39	3.0	6.7	48	6.2	5.9	54	6.2	6.1	52	5.9
$\bar{x}$	6.2	41	3.1	7.0	54	6.1	6.0	53	6.1	6.1	51	6.0

← Holding 0 hr (Cracked)

← Holding 6 hrs (Bent)

← Holding 48 hrs (Bent)

← Holding 100 hrs (Flat)

Photo. 3 Charpy test pieces

しかしレードルから採取の未ホール地金の再溶解データは、Table 9 の(1)のレードルと同じロットのものである。

屈曲試験を含む試片の状況を Photo. 4~9 に示す。

Table 9 および Photo. 4~9 によるとホールディングをしていないインゴットも再溶解するだけで性質が改善されることがわかる。また電解炉より汲取つた状態のもののシャルピー値が高く、屈曲にもたえているのに比較してレードルおよびホールディング炉に装入直後の値が低い原因は、汲取り直後の約900°Cの高温の溶湯の取扱い操作中に急激なガス吸収があるためと考えられている。

2.4.3 鉄るつぽによる実験

装入量：7 kg

成分：Fe% Si% Al%

0.37 0.08 99.55

試験片鑄込温度：700°C

試験片用鑄型温度：50~70°C

ホールディング：120時間

シャルピー値だけ試験す。実験結果を Table 10 に示す。

120時間後も屈曲にたえ折損せず。

2.5 アルミニウム地金の着色現象とガス

2.5.1 長時間ホールディングとガスについて

電解地金の含有ガス量とホールディングの関係については、すでに多くの研究^{7, 8)}があり本誌にも発表⁹⁾されている。電解地金中のガス量については分析法，すなわち，真空溶解抽出法，真空溶解放電抽出法，比重法などによつてその絶対値は異なるが，ガスの挙動に関する傾向はホールディングとともにも減少することが明らかにされているのでこれについては省略する。Photo. 10 に示す減圧凝固装置による放出ガスと減圧度との関係を調査することによつても容易にホールディング中のガスの減少の経過を知ることができる。

ホールディング試験炉による 100 時間の特殊な長時間ホールディング実験にさいし，比重法によつてガス孔を測定したのでTable 11 に示す。

Table 8 Mechanical properties and holding time (100hrs)

No.	Holding 6 hrs			Holding 100hrs (stained)		
	Tensile strength kg/mm ²	Elongation %	Charpy value kg-m/cm ²	Tensile strength kg/mm ²	Elongation %	Charpy value kg-m/cm ²
1	6.2	49	6.3	6.6	50	6.1
2	6.5	50	6.4	6.6	—	6.2
3	6.0	52	6.2	7.0	49	6.2
4	6.3	50	6.4	6.8	52	6.3
5	6.6	52	6.5	6.6	50	6.2
$\bar{x}$	6.3	51	6.4	6.7	50	6.2

Table 9 Mechanical properties of primary aluminum in procedure of tapping, remelting and holding (20hrs).

No.	Example of the tapping metal (99.7%Al) from cell			Example of the metal (99.7 %Al) in collecting ladle (1)			Remelted example of the metal in collecting ladle		
	Tensile strength kg/mm ²	Elongation %	Charpy value kg-m/cm ²	Tensile strength kg/mm ²	Elongation %	Charpy value kg-m/cm ²	Tensile strength kg/mm ²	Elongation %	Charpy value kg-m/cm ²
1	6.4	60	7.0	6.4	41	2.6	7.0	57	7.3
2	5.6	44	6.6	6.3	39	2.6	6.8	49	7.3
3	5.5	47	6.4	6.3	36	2.5	6.8	58	7.4
4	6.0	40	6.7	6.4	40	2.9	7.0	52	7.4
5	5.9	54	6.8	6.2	38	2.6	7.0	58	7.4
$\bar{x}$	5.9	49	6.7	6.3	39	2.6	6.9	55	7.3

No.	Holding 0 hr			Holding 6 hrs			Holding 20hrs		
	Tensile strength kg/mm ²	Elongation %	Charpy value kg-m/cm ²	Tensile strength kg/mm ²	Elongation %	Charpy value kg/mm ²	Tensile strength kg/mm ²	Elongation %	Charpy value kg-m/cm ²
1	6.9	43	3.6	6.9	54	7.4	6.8	57	7.1
2	6.3	38	1.3	6.8	50	7.4	6.6	64	7.1
3	6.4	40	3.1	6.6	51	7.1	6.8	52	7.2
4	7.2	40	2.6	7.1	54	7.3	6.7	55	7.1
5	6.4	40	3.4	7.2	56	7.3	7.8	52	—
$\bar{x}$	6.6	40	2.8	6.9	53	7.3	6.9	56	7.1

Photo. 4 Test pieces of the tapping metal from cell.

Photo. 5 Test pieces of the metal in collecting ladle.

Photo. 6 Test pieces of remelting metal of the ingot cast from collecting ladle.

Photo. 7 Test pieces of holding 0 hr metal from holding furnace.

Photo. 8 Test pieces of holding 6 hrs metal from holding furnace.

Photo. 9 Test pieces of holding 20 hrs metal from holding furnace.

Table 11 に示す絶対値は6時間ホールディングのサンプルを真空溶解炉で 10^{-4} mm/Hg 中で溶解凝固させたものを基準にして定めた。**Table 11** の6時間ホール

ディングの 0.16cc/100g. Al は真空抽出法による場合の 0.5cc/100g. Al におおむね相当する程度のものである。

Table 11 の数値は絶対値としての精度は少ないが比較

Table 10 Mechanical property (Charpy value) and holding time (120hrs) by small crucible.

No.	Holding 120hrs Charpy value kg-m/cm ²
1	7.0
2	6.7
3	6.8
$\bar{x}$	6.8

Table 11 Gas cavity and holding time (100hrs)

Holding time hr	Cavity cc/100g·Al
0	0.27
6	0.16
48	0.16
100	0.17

値として参考にすることができる。これによれば長時間ホールディングだけでは着色の要因は発生してもガスはただちには増加しない。

2.5.2 着色地金とガスについて

2.5.1 に述べたように長時間ホールディングだけでは溶湯にはガスは増加しない。しかしこのように着色する溶湯は、これを鑄造操作のため樋のうえを流したり、攪乱を伴うような作用を与えると非常にガスを吸収しやすい性状を示す。この現象はすでに現場でも見られ着色地金はガスが多く処置が困難とされている。

しかし溶湯中にガスを多くするだけでは着色現象は発生しない。たとえば、新しい溶解炉で初期の乾燥不十分の状態で溶解する場合、ガスは非常に増加するが着色現象は必ずしも生じない。

着色自体はその地金をスラブに鑄造し圧延する場合はスラブの表面だけの現象にとどまり、板に色がつくということではないから問題はないが、このガスを吸収しやすい状態になるという事実は重要な現象である。たとえば

Photo. 10 に示す減圧凝固試験においても着色地金は、ガス放出を伴うものが大部分である。

この現象を避けるためのホールディングはいかにあるべきかという究明が本研究の主要目的の1つでもある。この現象の解明は今後に残されており、溶湯表面の酸化膜形成の機構が判明しなければ結論は得られないが、着色を生ずる溶湯は表面被膜が破れやすく、ガス吸収を生じやすいとか、あるいは着色の因子と推定される色々の形の微細な酸化物がガス吸着の核となり、また $2H \rightarrow H_2$ の反応を助長するのではないかと考えている。

これらは将来の解析法の進歩によって解明されるものと考えられる。

Photo. 10 Solidifying apparatus in reduced pressure.

3. 考 察

3.1 アルミニウム電解地金にたいするホールディングは適正であれば効果はあるが、ホールディング時間は長いほど良いというようなものではない。ホールディングの適正時間というものは、装入量と坩の大きさ、形状によって変化する。ホールディングが過多になると効果よりもむしろ溶湯の汚染によると考えられる着色現象を生ずる。

この着色現象は単位溶湯量当りの表面積の比率に関係し、この比率が大きい程汚染による着色への変化までの時間が早い。すなわち溶湯を浅く保持するほど早く汚染されることになる。このことはひとり電解地金のホールディングにかぎらず一般に溶融アルミニウムを取扱う場合に共通のことである。

3.2 アルミニウム電解地金のホールディング過多によつて生ずる着色現象は、一般の反射炉やるつぼの残湯が着色する現象と相通ずるものと考えられる。

3.3 厳密な意味では電解地金のホールディングなどの前歴の条件と、次の再溶解時の汚染着色現象との間に関連性を生ずる。

3.4 線屑などのように表面積の多いものだけを溶解する場合はその溶湯は着色しやすい。これら着色の因子をもつ素材を一次地金に添加する場合は100にたいし30以上を加えると全体の溶湯が着色する傾向が判明した。このことは実際操作の問題として、ホールディングとは関係なく参考になる。

3.5 ホールディング過多により著しく着色した一次地金も機械的性質については、とくに差異は確認し得ない程度である。

3.6 地金表面の着色現象は冷却速度に左右される。従つてイソライト型のように徐冷の場合に着色するもののなかには金型のように冷却が強くなると無色になるものがあり金型の温度が低いときは無色を呈するが、金型の温度が上がるに従つて少しづつ徐冷になるために着色を呈することもある。着色の因子が強くなつた状態では金型の温度が低い場合でも着色を呈する。

3.7 電解炉から汲取り直後の高温の溶湯を取扱う場合、一時的にガス吸収が多くなり、機械的性質にも影響を与えるほどであり、その後のホールディングで改良はされるが取扱ひ中できるだけ静かに扱うべきである。

3.8 電解炉から汲取り直後固めた未ホールディングのインゴットも再溶解だけで機械的性質など改良される。このことは、従来ホールディングの効果について強調されすぎたきらいがあり、未ホールディングのインゴットもつぎの溶解処理を適当に行うことによりホールディングを行つた地金と同様の品質を保持できることを示しているものと考ええる。

3.9 ホールディング過多によつて着色を呈するようになつてもその溶湯中にはただちにはガスは増えないがこの溶湯を樋などで移動させたり、一度凝固したものを再溶解する場合、非常にガスの多い状態になり実際的には問題が多い。この現象および原因の検討は今後アルミニウム中のガスを論ずる重要な点になるものと考えている。筆者らは溶湯中に拡散した微細なアルミニウムの酸化物(Sub-oxideをも含む)とガスとの関係として今後に残している。

3.10 電解炉の操業条件と汲取り地金の着色現象との関係は見出せなかつた。着色現象は汲取り後の取扱ひに原因するものと考えられる。

4. 結 語

本研究により一次アルミニウムを対象にして汚染による着色現象を究明することができた。汚染によつて着色

した地金の処理法は未だ不明であるが、汚染による着色を未然に防ぐ方法を見出すことができた。

電解地金のホールディングに限らず、アルミニウムの溶湯を取扱う場合、空気による溶湯表面からの酸化の問題について、酸化物の拡散の問題をも含めて一層考慮すべきであることを提言したい。

すなわち溶湯を取扱う場合、単位量にたいし空気に接触する面積が大きい程問題が多い。

本研究結果はまた、地金メーカーと加工メーカーの間において地金の品質につながるのあることを考慮して、操業するべきであることをも示している。

本研究にあたり御指導戴いた京都大学森田志郎教授、御協力戴いた住友軽金属工業山田史郎技師長ほか関係の各位に深甚なる謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 大谷, 潮田: 昭和26年春期金属学会
- 2) 池野: 金属, 昭和30年7月
- 3) 川島, 佐藤: 軽金属, No. 4 (1952)
- 4) 森永, 関, 池野: 軽金属, No. 2 (1952)
- 5) 池野: 軽金属, No. 12 (1954)
- 6) 下城, 平岡, 清水: 軽金属, No. 24
- 7) 岩村
- 8) 西原: 金属学会講演
- 9) 片岡, 磯部, 上島: 軽金属, No. 6

(46頁より続く)

参 考 文 献

- 1) 山田: 軽金属, No. 38 (1959), 17
- 2) 同 : 同 , 23
- 3) Metals Handbook (1948), 1168
- 4) 清水・中谷: 軽金属, No. 17 (1955), 15
- 5) 同 : 同 No. 41 (1960), 22
- 6) 寺井・馬場: 同 No. 40 (1960), 24
- 7) 池野・柴田: 同 No. 35 (1959), 23