アルミニウム電解地金の汚染に関する研究* (第2報)

アルミニウム電解地金中のナトリウム, アルミニウムカーバイド,
およびアルミナの挙動と着色象現との関係

竹本 実** 好本 太郎***
老田 久弥*** 柳田 清実****

Study of the stain on primary aluminum* (2nd Report)

(UDC 669.713.17)

Study on behaviour of sodium, aluminum carbide and alumina in primary molten
aluminum, and its effect on the stain phenomenon

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

It has already been found out by us that if the primary aluminium is kept in a holding furnace for too long time, it is contaminated and the surface of ingots thus produced is stained.

This report is on our study to look for the causes of this phenomenon. Examination was made on Na and Al_4C_3 contained in molten aluminium immediately after it was tapped out from a reduction furnace. Al_2O_3 contained in ingot was also analysed. It was considered, however, these components are not the causes of such contamination or stain of primary metal.

It is imagined that the stain phenomenon of the surface of primary ingot is due to the small particles of metal oxide which are produced during holding operation and mixed and diffused into molten metal. Under the limited range of the present analysis system, it is impossible to find out the shape and structure of such metal oxides.

(Received May 16, 1960)

1. 緒 言

第1報に電解炉から汲取ったアルミニウム溶湯はホールディングによつて、脱ガスや夾雑物の分離が行なわれ品質が改善されるが、ホールディングが過多になると徐々に汚染される傾向を示し、地金の凝固表面が着色現象を呈することを報告した。

われわれは、これまでにアルミニウム地金の溶解にあつて、反射炉やるつば内の残湯あるいはスラブの頭部

に着色現象があらわれることをよく知つている。¹⁻⁴⁾

従来これらの着色現象の原因としてナトリウムやアルミニウムカーバイドがあげられたことがある。筆者らは電解地金のホールディング過多の場合の着色現象とこれらは同じ原因によるのではないかと考え、電解地金中のナトリウム、アルミニウムカーバイドの挙動やアルミナについて分析調査して着色現象との関係を検討した。

その結果ナトリウムやアルミニウムカーバイドはこれらの原因ではないことを確かめた。着色原因としてアル

* 一部は昭和35年6月第18回本会研究発表会(於戸畑)に発表

Partially addressed at the 18th convention of the Institute of Light Metals, June, 1960

**	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	製練課長代理
**	Sumitomo Chemical Co., Ltd.	Kikumoto Works Manager,	Production Dept.
***	Ditto	Assistant Mnager,	Production Dept.
****	Ditto	Chief, Inspection Sec.	
*****	Ditto	Assistant Chief, Reduction Sec.	

ミニウムの酸化物が考えられるが、この場合酸化物の形については疑問の点もあり、将来に問題として残されている。

2. 実験および考察

2.1 アルミニウム電解地金中のナトリウムとホールディングとの関係

アルミニウム地金の性質におよぼすナトリウムについては、一定量のナトリウム添加の影響ならびにその場合のホールディングとの関係がすでに論ぜられている⁵⁻⁷⁾。ここでは電解地金中のナトリウムの挙動について調査し着色現象との関係を検討した。

2.1.1 電解炉よりの汲取りアルミニウム中のナトリウム

2.1.1.1 電解炉の選定

現在のアルミニウム電解理論^{8) 9)}によれば必ずしも電解浴性と析出メタル中のナトリウムの関係は考えなくてもよいが、浴組成が $\text{NaF} : \text{AlF}_3 > 3$, $\text{NaF} : \text{AlF}_3 < 3$ 炉を各 5 炉選び、浴温の差はとくに考慮しなかつた。

2.1.1.2 サンプルング法

鉄鈎にて電解炉底より直接汲み、300 g 型鉄製鋳型に鋳込む。

2.1.1.3 分析法

試料を塩酸に溶解しこれを数個に分取したのちそのなかの 1 個をのぞき、他のものにナトリウム標準液を濃度別に添加し、それぞれ一定液量とする。これらの溶液を蛍光法により測定し直線外挿法によつてナトリウムを算出する。

2.1.1.4 分析結果

Table 1に示す。これらの数値はアルミニウム中のナトリウムと一部分離不十分な浴 ($3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ ベース) のナトリウムとの合計を示しているものと考えられる。この実験の例では **Cryolite ratio** > 3 の浴の炉がわずかに高い数値を示しているが電解析出メタル中のナトリウムは $0.01 \sim 0.02\%$ の order である*。

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ については検討していない。

2.1.1.5 電解炉汲取りメタル表面のフェノールフタレン反応

電解炉底からの汲取り直後のメタルは金属光沢がなく鈍色を呈するが、これは浴の分離不十分などが原因ではないかと考えられる。汲取り直後イソライト型に鋳込んだサンプルの表面について、フェノールフタレン反応を検した結果大部分のものはわずかながら赤色反応を示した。汲取りメタルをホールディングしたものや再溶解したものは反応を示さなくなる。

2.1.2 汲取りのホールディング中のナトリウムの変化

8 時間ホールディング中のナトリウムの各時間毎の変化および未ホールディング地金にたいする再溶解の影響を調査した。

2.1.2.1 サンプルング

第 1 報の **Table 1** 表照

No. 1 6 t レードルに汲取つた溶湯表面より採取

No. 2 6 t レードルよりホールディング炉に装入直後

No. 3 720°C 1 時間ホールディング後

No. 4 720°C 2 時間ホールディング後

No. 5 720°C 4 時間ホールディング後

No. 6 720°C 6 時間ホールディング後

No. 7 720°C 8 時間ホールディング後

No. 8 6 t レードルから金型に汲んだインゴットを鋳鉄するついで再溶解し 720°C で採取

2.1.2.2 分析結果

Table 2に示す。**Table 2**によれば電解炉からの汲取りメタル中のナトリウムは 6 t レードルに集約する工程ですでに 0.01% 以下に減少しており、次のレードルよりホールディング炉に装入の工程でも減少しており、さらにホールディング時間の経過とともに減少している。

未ホールディングも再溶解後は、かなりの減少を

Table 1 Analytical results of tapping aluminum from electrolytic cell.

Sample	Na % (Cryolite ratio > 3)	Na % (Cryolite ratio < 3)
No. 1	0.022	0.017
2	0.021	0.017
3	0.020	0.013
4	0.021	0.016
5	0.019	0.010

Table 2 Analytical results of aluminum in holding procedure.

Sample	Conditions	Na %
No. 1	6 t collecting ladle	0.006
2	Holding 0 hr	0.004
3	Holding 1 hr	0.003
4	Holding 2 hrs	0.002
5	Holding 4 hrs	0.002
6	Holding 6 hrs	0.001
7	Holding 8 hrs	0.001
8	Remelting of no. holding ingot from 6 t collecting ladle	0.002

* 一般には **Cryolite ratio** < 3 で操業されている。

示し再溶解はホールディングの何時間かに相当するものと考えられる。ナトリウムの減少の目的からすればホールディングを行っていないインゴットも再溶解して使用する限り十分に減少することは注目すべきである。

2.1.3 汲取りメタル中のナトリウムに対する塩素処理の影響

電解汲取りメタルにたいして塩素処理を行つたのち pig に鑄造する文献¹¹⁾もあり参考のため実験を行つたのでその一例を示す。

2.1.3.1 サンプルング

No. 1 6 t レードルより採取

No. 2 ホールディング炉装入直後溶湯表面より採取

No. 3 ホールディング炉内で塩素(1kg/t・Al)処理後溶湯表面より採取

2.1.3.2 分析結果

Table 3 に示す。

Table 3 によれば塩素処理によつてもナトリウムは減少する。

2.1.4 イソライト型サンプルの表面と内部のナトリウムの差異について

着色地金と無色地金のイソライト型サンプルについて表面と内部を別々に分析した。

分析値の一例を Table 4 に示す。これによれば徐冷したサンプルではナトリウムは内部より表面にわずかに多い傾向を示している。

2.1.5 着色原因としてのナトリウムにたいする考察

Table 2 および Table 3 によればアルミニウム電解地金中のナトリウムはホールディングあるいは再溶解塩素処理によつて漸次減少の過程をたどつてゆくことが判る。ナトリウムはホールディング過多になればますます減少の傾向にあり、逆に地金はホールディング過多に伴つて着色するので、筆者らが問題としてとりあげた地金の着色現象はナトリウムではない。

このようにナトリウムは減少の傾向を示すので、ナトリウムとガスとの関係¹²⁾は特別には考えていない。

2.2 アルミニウム電解地金中のアルミニウムカーバイドについて

2.2.1 電解炉よりの汲取りアルミニウム中のアルミニウムカーバイド

アルミニウムカーバイドの生成ならびにアルミナとカーボン間のカーバイド反応については諸研究¹³⁻¹⁶⁾があるが、実際に電解炉でアルミニウムカーバイドがどのように生成するかということは不明の点が多い。

弗化ソーダとアルミニウムカーバイドとの関係¹⁹⁾も論ぜられている。筆者らは現在の酸性浴操業においては過剰アルミナの炉底への沈澱と温度の影響を考えたが電解炉の操業範囲では影響を与えるほどの温度差もないものとする。また長期にわたる電解炉の操業期間中では程度の差はあつても、いずれも多少のアルミナの沈澱は生ずるものとする。

2.2.1.1 電解炉の選定

普通操業の炉 3 炉とアルミナを沈澱させた炉 1 炉について比較した。

2.2.1.2 サンプルング法

2.1.1.2)と同じ

2.2.1.3 分析法^{20,21)}

アルミニウム試料を昇汞溶液にて溶解し、発生する CH_4 を酸化銅触媒を用いて CO_2 にかえ、この CO_2 の吸収液の電導度変化を検出する方法による。

2.2.1.4 分析結果

Table 5 に示す。これによればアルミナ沈澱の影響は区別できなかった。

2.2.2 着色地金および無色地金中のアルミニウムカーバイドの比較

ホールディング過多によつて着色した地金と、正常のホールディングによる無色地金についてアルミニウムカ

Table 4 Analytical results of surface and inner part of stained, not stained ingots.

Sample	Na % (Inner part)	Na % (Surface)
Stained No. 1	0.001	0.003
2	0.002	—
Not stained No. 1	0.003	0.005
2	0.004	0.005

Table 3 Analytical results of aluminum treated by chlorine.

Sample	Conditions	Na %
No. 1	6 t collecting ladle	0.008
2	Holding 0 hr (after charging, in holding furnace)	0.006
3	After Cl_2 (1kg/t・Al) treatment in holding furnace	0.002

Table 5 Analytical results of tapping aluminum from electrolytic cell.

Sample	Al_4C_3 %	Remarks
No. 1	0.001	Al_2O_3 , being soluble in cell
2	0.003	
3	0.005	
4	0.003	Al_2O_3 , being over charged in cell

カーバイドを分析比較する。

分析結果を **Table 6** に示す。これによれば両者の間に差異は認められない。

2.2.3 電解炉底内析出アルミニウムカーバイド添加試験

電解炉底カーボン内に析出した黄色のアルミニウムカーバイドを採取し、これをアルミナするつば内に溶かしたアルミニウムに添加攪拌して、740°C 1時間保持後アルミニウムカーバイドの分析を行つたが差異は検出できなかった。なおこの場合添加した黄色のアルミニウムカーバイドは大部分がアルミナに変化しており、実験の意義は少ない。

2.2.4 アルミニウム地金にたいするアルミニウムカーバイド含量の増加実験ならび多量含有地金の再溶解試験

電解炉よりの汲取りメタル、ホールディング後のメタルおよびホールディング過多により着色したメタルのいずれもアルミニウムカーバイド含量の差を認めないのでどのような条件でアルミニウム地金中のアルミニウムカーバイド含量を増加させることができるか実験を行つた。

なおこの実験でえた含量の多いアルミニウム地金を再溶解した場合のアルミニウムのカーバイド変化を測定した。

2.2.4.1 実験方法

電気炉を用い、黒鉛棒をくりぬいて作つたるつばに氷晶石を溶融、またはこれに弗化ソーダ、弗化アルミを加え $\text{NaF} : \text{AlF}_3 > 3$ および < 3 の浴をつくりこれにたいして、アルミナを溶解度以内および溶解度以上に添加して、この浴中にアルミニウム地金を溶解保持後、アルミニウムをとりだしアルミニウムカーバイドを分析する。またこの実験でえられたアルミニウムカーバイド含量の多いものを再溶解した。

2.2.4.2 実験条件および結果

実験した浴組成および保持条件と分析を **Table 7** に示す。

Table 7 において配合浴組成は溶融後は熱分解のため、組成が変化しているが、アルミニウムカーバイドの生成には過剰アルミナの影響が大きいと推定できる。また温度の影響も見逃し得ない。

実際の電解炉の析出メタル中のアルミニウムカーバイドは **Table 5** に示すように少くて、**Table 7** の No. 5, 6, 7 のように多いものがないのは電解炉の操業温度が低いためではないかと考える。

またデータは少いが **Table 7** の No. 8, 9 に示すようにアルミニウムカーバイド含量の多い地金は再溶解あるいはホールディングによつて、減少する傾向が見られ

る。

2.2.5 着色原因としてのアルミニウムカーバイドにたいする考察

電解炉析出メタル中のアルミニウムカーバイドが低い値を示し、ホールディングによつて増加することはないのでホールディング過多による着色の原因としてアルミニウムカーバイドは認められない。

2.3 アルミニウム地金中のアルミナについて

アルミニウム地金中のアルミナの定量は重要な問題であり従来も分析法が研究²²⁾され

- [1] 塩化水素ガス法
- [2] 塩素ガス法
- [3] 塩化銅法
- [4] プロムメタノール法

などが発表されているが未だ確立されてないので十分な資料をえていない。したがつて分析法ならびに酸化物の形にも疑問の余地があるが、着色メタルと無色メタルと無色メタルの表面および内部についてアルミナを分析検討した。

2.3.1 分析操作²³⁾

試料2.5 gを磁製ビーカに精秤し(1:4) HNO_3 220ccと10% HgNO_3 1 ccとを加え時計皿で覆いつつ溶解する。反応が緩慢になつてから加熱して完全に溶解したのち汙過する。汙紙は温湯にて良く洗滌する(約15回)。

沈澱は汙紙とともに磁製のつばに入れ、1000°Cの電気炉にて灼熱灰化後、白金のつばに移しこれに NaHCO_3 および HBO_3 を各1 g宛加えて溶融する。これを温湯に溶解し硝子ビーカーに移してから conc HNO_3 2 ccを加え、100ccのメスフラスコに移し放冷後正確に稀釈する。これから10ccを分取して100ccのメスフラスコに入れフェノールフタレノン一滴を加え、10N- NH_4OH で中和する。

これに5N-HCl 0.5ccを加え、さらに飽和臭素水2~3滴を加えて白色沈澱を生ぜしめ、10%ヒドロキノン溶液0.5ccを加え、さらに蒸溜水40ccを加え、緩衝液($\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 156 gと NH_4Cl 108 gを水1 lに溶解)5 ccとアルミノン(0.2%)2ccを加え熱湯中で10分間加熱する。これを流水中に放冷後正確に稀釈し光電比色計にて比色定量する。

Table 6 Analytical results of stained, not stained ingots.

Sample		$\text{Al}_4\text{C}_3\%$ (Stained)	$\text{Al}_4\text{C}_3\%$ (Not stained)
No.	1	0.004	0.004
	2	0.004	0.003
	3	0.004	0.004
	4	—	0.003

Table 7 Trial conditions and analytical results of ingots on the conditions.

No.	Combinations	Holding condition	Al ₄ C ₃ % in ingot
1	Cryolite + Al ₂ O ₃ + Al 384 g 16 g 43 g 96 : 4	1000~1150° C × 5hrs holding in carbon crucible, freezing in it after holding	0.003
2	Cryolite + Al ₂ O ₃ + Al 384 g 16 g 43 g 96 : 4	1000~1150° C × 5hrs " "	0.003
3	Cryolite + excess Al ₂ O ₃ + Al 640 g 160 g 86 g 80 : 20	1000~1150° C × 5hrs " "	0.004
4	Cryolite + NaF + Al ₂ O ₃ + Al 364 g 20 g 16 g 43 g 91 : 5 : 4	1000~1200° C × 5hrs " "	0.005
5	Cryolite + NaF + excess Al ₂ O ₃ + Al 360 g 20 g 90 g 46 g 77 : 4 : 19	1100~1200° C × 5hrs " "	0.012
6	Cryolite + NaF + excess Al ₂ O ₃ + Al 640 g 32 g 160 g 86 g 77 : 4 : 19	1100~1150° C × 5hrs " "	0.008
7	Cryolite + AlF ₃ + excess Al ₂ O ₃ + Al 640 g 40 g 160 g 84 g 76 : 5 : 19	1000~1150° C × 5hrs " "	0.012
8	Remelting of No. 5 ingot	700~ 750° C × 5hrs holding	0.002
9	Remelting of No. 6 ingot	700~ 750° C × 5hrs "	0.002

2.3.2 分析結果

着色地金および無色地金の表面および内部について区別して分析した結果を **Table 8** に示す。

Table 8 によれば本分析法では長時間ホールデイングによつて着色した地金と普通の無色地金の内部のアルミナには有意差は認められない。

表面酸化皮膜を含めた試料について分析したものは、着色地金表面は無色地金表面より多く有意差があるが、F検定が有意であつて平均値の差の検定を行うことができない。これは表面を含む試料の削りとりかたが一定にならないためであろう。

3. 着色現象の原因にたいする考察

第1報のアルミニウム電解地金にたいするホールデイング過多の場合の汚染による着色現象ならびに本報告の

Table 8 Analytical results of surface and inner part of stained, not stained ingots

Sample	Al ₂ O ₃ % (Stained ingot)		Al ₂ O ₃ % (Not stained ingot)	
	Surface	Inner part	Surface	Inner part
No. 1	0.009	0.003	0.004	0.002
2	0.009	0.004	0.004	0.003
3	0.011	0.005	0.004	0.003
4	0.012	0.004	0.005	0.004
5	0.016	0.005	0.005	0.003
6	0.020	0.003	0.005	0.004
$\bar{x}$	0.013	0.004	0.005	0.003

ナトリウム、アルミニウムカーバイドの調査によつて、着色の原因はアルミニウム溶湯の表面酸化にあると考えられている。

いうまでもなく着色現象そのものは、地金表面の凝固時の oxidizing effect によるものであり、薄膜の光の干渉の原理に従うものではあるが、ホールディング過多により着色を示す溶湯はいずれの部分のサンプリングしても着色を呈するので凝固時に着色現象を生ずる因子を溶湯が持っているのではないかと考えている。すなわち、この状態の溶湯中には極めて微細な酸化物が懸濁しているのではないかと、すなわち、溶湯表面の皮膜が粗く、破れやすいので生成した酸化物が溶湯内に拡散し、つねに新しい金属面が空気にふれ酸化を促進してゆくのではないかと思う。ただこの場合生成した酸化物は従来考えている Al_2O_3 以外の形のもの^{24,25)}もありうる。

これらは現在の分析技術では詳らかにし得ない。しかしこれら広義の酸化物の捲込みが着色の制限量をこえる場合には着色を呈するか、またはこれらの酸化物を内部にもつ溶湯が空気に触れながら、凝固するとき、皮膜の厚さ、あるいは皮膜の形成に変化を与え着色を呈するのではないかと考えている。

またこれらの酸化物が溶湯中のHを H_2 に変える作用にあずかっていることも考えられるが、これらは推察の域にとどまり今後の進展にまたねばならない。

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) 大日方: 軽金属 No. 2(1952)
- 6) 大日方, 栗原: 金属学会誌 Vol. 15 No. 11

(59頁よりつづく)

3. 結 言

1 Sないし2 Sに0.5%のMgを添加した場合に起る諸現象を追求した。得られた結果を要約すると次のようになる。(1)0.5%Mgの添加によつて圧延板のH材, O材ともカタサ値が高くなるが、軟化終了は遅くなる。(2)アルマイト皮膜の化成速度が早くなり、同一条件で皮膜を化成する場合には皮膜の厚さがやや厚くなり、耐食性、耐摩耗性が良くなる。(3)食塩水による腐食試験においてもH材, O材ともに耐食性を向上する。(4)鋳塊予備加熱によつて0.5%Mgを含有するものは常に再結晶後の粒度を粗くするが、O材のカタサは低くなり、かつ軟化速度を速くする。(5)鋳塊予備加熱によつて鋳塊マクロ組織は変化し、一般に細くなり、化合物の析出が顕著に起る。

(1951)

- 7) 溝口: 軽金属 No. 4(1952)
- 8) Morris Feinleib: J. Electro Chemical Soc. Vol. 103 No. 4 (1956)231
- 9) 牧島: 工業物理化学 第1輯
- 10) 8)と同じ
- 11) A. L. Beljajew: METALLURGIE DES ALUMINIUMS
- 12) L. W. Eastwood: Gas in Light alloys
- 13) U. S. Patent: 2, 776, 884
- 14) 園田: アルミニウム Vol. 2 No. 3
- 15) H. Schunck: Z. Elektroch., Ber. Bunsenges. physik. Chem. Band 56 Nr. 7 (1952) 695
- 16) L. M. Foster: J. American Ceramic Soc. Vol. 39 No. 1(1956)
- 17) 亀山, 吉田: 電気化学 昭和18年9月
- 18) U. S. Patent: 2, 640, 760
- 19) 小野: 軽金属に紹介
- 20) 五十嵐, 中村: 軽金属 No. 1
- 21) 老田, 三木: 軽金属 No. 32 (1958)
- 22) Joseph Fisher: Z. Metellkunde, Bd(1954)
- 23) 木村: 住化社内報
- 24) Michael Hoch: J. American Chem. Soc. Vol. 76 No. 5 (1954) 2560
- 25) G. Norman Cochran: J. American Chem. Soc. Vol. 77 (1955) 2190

その程度は急冷鋳塊の方が著しい。(6)再結晶後の粒度は急冷鋳塊のマクロ組織の細かい方が細くなり、軟化速度は速くなる。また連続鋳造鋳塊における粒状晶部位の再結晶粒度が柱状晶部位のそれより細くなる。これも鋳塊組織の粗密に影響されるものと解される。

参 考 文 献

- 1) 池野, 柴田: 本誌, 9 (1959), 23
- 2) 池野, 柴田: 本誌, 8 (1958), 11
- 3) 例えば, 池野, 横本, 野原: 日本金属学会誌, 17 (1957), 581; (1), (2)etc.