アルミニウム合金 (AC 8 A, AC 8 B) の溶湯の フラックス処理の研究

麻 田 宏* 小 池 吉 蔵**

Study on flux processing for molten aluminium alloys (AC8A and AC8B)

(UDC 621.745.4: 669.715.782.24)

ASADA Hiroshi*, KOIKE Kichizo**

This report is on the corporate study about fluxes, various kinds of degassers, grain refinement agents and modification agents for aluminium alloys (JIS-AC8A and AC8B) and is also on the control standard for gas contents in the molten alloys for permanent mold casting, which is correlative with the size of shrinkage cavity and the gas porosity.

Sixteen fluxes selected by the combination shown in Table 1 are used. And the change in gas content with the progress of flux treatment is measured by use of vacuum solidification method.

The relation between gas content and distribution of porosity is measured, through microscopic and X-ray radiographic inspections, on the finished section of a piston which has been cast by use of the permanent mold casting machine produced in the Fiat Company.

Through the above mentioned experiments, the followings are found out:

(1) The combinations of fluxes which are most effective and reliable for the refining action are:

For covering	KCl + NaCl
For refinement	K_2TiF_6 + KCl + NaCl
For degassing	Dry N_2 gas
For modification	NaF + KCl + NaCl

(2) Shrinkage cavity, which takes place in the skirt of piston, is tended to concentrate locally when the gas content gets lower. For dispersing the cavities, therefore, some content of gas is required.

When the gas content is above the fifth grade — the gas content grades are decided on the test pieces for vacuum solidification method — the pin holes are observed, but when the content is below the fourth grade, the pin holes can not be observed through macroscopic inspection.

On the other hand, as the fluidity of molten metal is inversely proportionate to the gas content, the gas content is required to be kept below the third grade to avoid the unfilling defect.

(Received Mar. 1, 1962)

1. 目 的

アルミニウム合金の鋳造作業においてすぐれた成績をあげるためには、鋳造 porosity に関連する事項を総合的に検討することが必要である。アルミニウム合金の砂型鋳物においては局部的収縮により不健全な組織が溶解鋳造技術の未熟な段階においてしばしば生ずるが、この問題は型設計および押湯法の改善により解決できると考えられてきた。ところが最近鋳造 porosity が溶湯のガス吸収のみによるとは限定されないようないくつかの事実が明らかになり、現在改めてこの問題は論及されてい

る。

ガス吸収に基づく欠陥は良く知られるごとく気孔の発生となつてあらわれる。溶湯に含まれるガスは大部分が水素ガスであり、脱ガス法としては

- (a) 真空溶解法
- (b) 再溶解法
- (c) 活性ガス吹込み法
- (d) 不活性ガス吹込み法
- (e) 塩類による方法
- (f) 特種溶解炉の使用

などが実施されてきたが、現場作業の場合では、大部分

* 東京大学航空研究所教授 工博

Aeronautical Research Institute, Univ. of Tokyo Prof., Dr., Eng.

** 古河電気工業(株)日光電気精銅所 工博

Furukawa Electric Engineering Co., Ltd., Nikko Works, Dr., Eng.

(c), (d)および(e)の方法に限られる。

活性塩素ガスを溶湯中に通ずる脱ガス法は、最も効果的であることがいくつかの実験により確認されているが、人体および機械設備に有害なガスが処理工場に満されてきて、これの完全な排気がむづかしいことおよび過度に塩素処理した場合には鋳組織の粗大化を招来し、これにともなつて機械的性質の低下と Feeding の不良による欠陥および割れの原因ともなることが認められ、この方法を採用する傾向は漸次減少しつつある。

不活性ガスによる方法としてはチツ素あるいはアルゴンガスを溶湯中に通じ、溶解ガスおよび浮遊ガスを溶解平衡の破壊によつて、あるいは機械的に放出させる方法がある。一部には再溶解法あるいは塩素系塩類と併用すればすぐれた脱ガス効果があると報告され、一方ある限界量以上のガスを吸収した溶湯に対しては効果がないとも報告されている。

塩類を使用する方法は揮発性有機塩類、溶剤性塩類を添加した塩化物を用いる脱ガス法で、これらはいずれも効果あるものとされ、それらの分解発生する塩素による結晶粒の粗大化の問題は、粗大化を防止するような元素が溶湯中に残留するような塩類を選定することによつてさけている。揮発性塩類としては C_2Cl_6 と AlCl_3 を主成分とし微細化作用をなす B, Ti の塩類を添加したものが市販されている。750°C の作業温度では C_2Cl_6 は 30% の塩素を放出し、残りは CCl_4 となるが、この脱ガス効果は AlCl_3 や ZnCl_2 より良好であるといわれる。

不揮発性の NaF, NaCl および KCl などの混合塩類も合金系（たとえば Lantal 系）によつては多用されている。

以上のようにみえてくると溶湯を溶剤で覆い溶湯表面を大気と遮断し、これに微細化処理をほどこしてのち、揮発性塩類あるいは不活性ガスによる脱ガス、つづいて沈静によつて酸化物を除去するのが一般的な溶湯処理法と考えられる。

AC8A および 8B の場合にはさらに組織の改良処理した場合、ガス量の増加をきたさないような処理方法の選定が要求される。

溶湯ガス量を評価するには現在つぎの方法がとられている。

- (a) 破面検査
- (b) ガス分析
- (c) 非破壊検査
- (d) 比重試験
- (e) 徐冷凝固試験
- (f) 減圧凝固試験
- (g) 顕微鏡試験

従来、現場的に多用されてきた方法は徐冷凝固試験で

ある。操作の迅速容易の長所はあるが、ガス量がある程度以上でないとは検出はむづかしく、かつ判定には熟練を要する。最も効果的に迅速、測定容易、かつ費用のかからない試験法は真空凝固法によるパンケーキ試験である。この方法は一部の大企業を除きわが国では溶湯のガス量管理にほとんど用いられてはいないが、1953 年に Sparham および Mouet がこの方法を採用し、第 2 次大戦末期までに採用された色々の脱ガス方法を検討することにより溶湯ガスの現場試験としての減圧試験法の効果を認め、B.N.F.M.R.A. の脱ガス法もこの結果にもとずいて変更されたことを報告している。

このような溶湯ガス管理の結果、普通生産の溶湯に対し完全な脱ガスは piping を増加するので上りの径を大きくしたり、押し湯の高さをますことが必要となるので望ましくないことが判明した。

1948年に Brace などは Hexachlorethane を主体とする脱ガスを実施したがその効果は一定しなかつたので、塩素吹込み処理についても検討し、その結果未処理のものに比し全体的にはち密であるが、厚肉部に空洞を生じたり、長い porosity があらわれることを認めた。その他これに類似した二、三の報告があるが、過度の脱ガスにより新たに収縮による Shrinkage porosity を生じ易いことがわかり、この発見によりガス量管理が重要な問題となつてきた。

実験室的には有効であつた脱ガス処理も、ある工場で有効とするのに他の工場においては効果がなかつたり、その効果は偶発的で不確実であつたため、現在までわが国の脱ガス方式は確定しなかつた。その原因は脱ガス処理により含有ガスが除去されても鋳込みまでの保持時間の長短、鋳型を含めた鋳造用具よりのガス吸収が一定しなかつたため現場操業としての効果を確信しえなかつたことと、完全に脱ガスしたために生ずる Shrinkage porosity をガス porosity と混同したため、結論的には脱ガス効果なしと判断されたことにある。

この研究では溶湯ガスの管理法に減圧凝固法を採用し、その結果から各種脱ガス処理法、微細化剤および改良剤の優劣を比較検討することにより最も現場操業に適した溶湯処理方法を選定するとともに、Shrinkage の大きさとガス porosity の分布に対応した適正溶湯ガス量の管理規準の設定を目的とする。

2. 実験方法

AC8A および 8B を 20kg (60% Virgin, 40% Return) を 730°C でつぼ炉で溶解し、これに結晶粒微細化処理、脱ガスおよび改良処理をおこない。この間のガス量の変化を調べた。これと並行して piston 実体および棒状金型試料の X 線 Radiography 試験を行なつた。

原則としてフラックス処理行程は溶け落ち→フラックススカバー→微細化用フラックス→脱ガス処理→改良用フラックスの順でおこなった。

実験に用いた flux は **Table 1** に示され、各 Flux の組合せは **Table 2** のごとくである。

N₂ gas は塩化カリおよびシリカゲルをつめた乾燥筒で脱水し、ボンベ圧が10気圧以下では使用しなかつた。他の flux は添加前に炉上で加熱乾燥させた。C₂Cl₆ は吸湿性に従弱であるのでデシケータ乾燥のまま用いた。

減圧凝固装置の飽和真空度は 30~20mmHg である。鉄るつばの内面はうすく塗型し、型温は 250~300°C とし、飽和真空度に達するまでは熔融状態であるように考慮した。減圧凝固後の試料は中央部より切断し、旋削面の気孔量の大きさの比較により gas grade を判定した。便宜上 gas grade は10段階に区分し、各 grade の標準は AC8B について **Fig. 2** のごとく規定した。

3. 実験結果

Fig. 3~28 は 8B 溶湯に対する fluxing の進行にともなう gas grade の変化を示している。

Fluxing 行程の優劣は統計的な取扱いにより判断されねばならないが、各行程を 2 回づつ実施した。このため

便宜上脱ガス性の優劣の判定を G^2/G_0 なる parameter で行なうこととする。G₀ および G はそれぞれとけ落ち後第 1 回目のパンケーキ試験および最終試験の gas grade である。**Table 3** は各 Fluxing 行程の G^2/G_0^* を

Fig. 1 Apparatus for vacuum solidification.

Table 1 Fluxes used for the experiment

for covering	for grain refinement	for degasser	for modification
(K ₂ SiF ₆) + NaCl + KCl (1 : 1) 1~1.5% Coveral #11	K ₂ TiF ₆ + NaCl + KCl (0.15% Ti) Nucleant #2 0.25%	Degasser #190 ZnCl ₂ C ₂ Cl ₆ N ₂ gas	NaF + NaCl + KCl (1 : 2 : 2) 0.5% Coveral #36A 1% P + KCl (0.005% P)

Table 2 Experimental flux processing.

flux processing	covering	refinement	degasser	modification
No. 1	K ₂ SiF ₆ + KCl + NaCl	Nucleant #2	C ₂ Cl ₆	Coveral #36A
No. 2	K ₂ SiF ₆ + KCl + NaCl	K ₂ TiF ₆ + KCl + NaCl	N ₂ gas	Coveral #36A
No. 3	Coveral #11	Nucleant #2	C ₂ Cl ₆	Coveral #36A
No. 4	Coveral #11	Nucleant #2	N ₂ gas	NaF + KCl + NaCl
No. 5	Coveral #11	K ₂ TiF ₆ + KCl + NaCl	C ₂ Cl ₆	NaF + KCl + NaCl
No. 6	K ₂ SiF ₆ + NaCl + KCl	K ₂ TiF ₆ + KCl + NaCl	C ₂ Cl ₆	NaF + KCl + NaCl
No. 7	Coveral #11	K ₂ TiF ₆ + KCl + NaCl	N ₂ gas	Coveral #36A
No. 8	K ₂ SiF ₆ + NaCl + KCl	Nucleant #2	N ₂ gas	NaF + KCl + NaCl
No. 9	K ₂ SiF ₆ + NaCl + KCl	K ₂ TiF ₆ + KCl + NaCl	Degasser #190	P + KCl
No. 10	Coveral #11	Nucleant #2	ZnCl ₂	P + KCl
No. 11	K ₂ SiF ₆ + KCl + NaCl	Nucleant #2	ZnCl ₂	P + KCl
No. 12	Coveral #11	K ₂ TiF ₆ + KCl + NaCl	Degasser #190	P + KCl

(注) * 脱ガス性能はいろいろな方法で表現できる。たとえば $G - G_0$ 、 $(G - G_0)/G$ などでも比較しうるが、行程終了後の gas grade と溶けおち後の gas grade の差のみでは一般的な評価とはならない。

Fig. 2 Samples to decide the grade of gas contained in the molten alluminium alloy.

示す。26 回の実験でえられた G_0 の平均値は 4.1 である。したがって 4.1 以下はガス吸収のすくない行程、以上はガス吸収の大きい Fluxing 行程であることを意味する。

Table 3 よりわかるごとくガス吸収のすくない行程は Table 4 の No. 4 および No. 8 である。

Table 3 Comparison of G_2/G_0 for individual flux processing.
 G_0 and G are convenient values correspond with gas content of the molten metals before and after flux processing.

No. of flux processing	G^2/G_0 (average)
1	14.95
2	16.4
3	16.5
4	1.13
5	4.93
6	7.5
7	4.125
8	1.94
9	7.825
10	8.4
11	5.49
12	9.575

これに反し極わめてガス吸収の著しい行程は No. 1, 2 および 3 で、この行程には改良剤として Coveral 36A を用いていることが共通している。

脱ガス剤自体の脱ガス効果は Fig. 7(C_2Cl_6), Fig. 9 (N_2 gas), Fig. 25($ZnCl_2$) および Fig. 28 (Degasser #190) に示されるごとく、 C_2Cl_6 , N_2 gas $ZnCl_2$ および degasser #190 いずれの場合にもみとめられるが、 $ZnCl_2$ の場合は他の脱ガス剤よりもその効果は多少弱いようにみうけられる。

No. 1, 2 および 3 の行程で coveral 36A が共通していることをすでに指摘したが、恐らく coveral 36A の添加がガス吸収量の増大の原因をなすであろうことは Fig. 7 より指摘できる。図に示されるごとく C_2Cl_6 で脱ガスすることによつてガス grade は急激に低下するが、coveral 36A の添加によりガス量を急増し、holding してもガス量の減少はおこらない。同様の事柄は $P+KCl$ についても指摘できる。すなわち、Fig. 28 に示されるように $P+KCl$ の添加後ガス量は急増している。したがって $P+KCl$ を改良剤とする行程 No. 9, 10, 11 および 12 の G^2/G_0 の値はよくない。

脱ガス剤自体の脱ガス効果はそれほど大差がないと考ええると行程終了後の gas grade は主として最終処理の flux によつてほぼきまると考え、改良剤のそれぞれについての G^2/G_0 の平均値を求めると Table 5 のごとくな

Table 4 Flux processing being less gas absorption.

flux processing	cover	refinement	degasser	modification
No. 4	Coveral #11	Nucleant #2	N_2 gas	$NaF+KCl+NaCl$
No. 8	$K_2TiF_6+NaCl+KCl$	Nucleant #2	N_2 gas	$NaF+KCl+NaCl$

る。この結果からも改良剤としてガス吸収の最も大きいのは coveral #36A であり、ついで P+KCl であろうことが推定される。

このように Fluxing 行程の優劣は個々の flux 吸湿性の大小によって大きな影響をうけることが判明したので、さらに AC8A について、それぞれの flux 処理ごとに減圧試験をおこない、個々の flux のガス吸収におよぼす効果を検討した。えられた結果を Fig.29~Fig.35 に示す。

Fig. 29 では cover 用として NaCl+KCl を添加してもガス量の変化はないが、 K_2TiF_6 +NaCl+KCl を用いることにより gas grade は極大値に達する。したがって K_2TiF_6 がガス量急増の原因であることが指摘される。また、すでに指摘したごとく coveral #36A の添加がガス量の急増をもたらすことが明瞭に示されている。

Fig. 30 においては coveral #11, Nucleant #2 および NaF がガス量増大の原因であることが示されている。

Fig. 31 においては K_2TiF_6 と NaF がガス量増大の原因であり、 C_2Cl_6 に脱ガス効果があることが指示されている。

このように個々の fluxing の行程ごとにガス量の増減を比較すれば、脱ガス剤の脱ガス性および flux の吸湿性の目安として Table 6 に示されるような結果がえられる。これに示されるごとく、NaF, coveral #36A, K_2TiF_6 はガス吸収を助長する flux であり、脱ガス剤としては N_2 gas, C_2Cl_6 が最もすぐれ、ついで degasser #

190, $ZnCl_2$ の順であることが示されている。

gas grade 5 以上では piston 実体の仕上げ加工面に pinhole をみとめうるが、4 以下では肉眼ではこれを検出しえない。Fig. 38 のごとくスカート部に生ずる Shrinkage porosity は gas grade の低下するほど局所的に集中する傾向がある。この cavity を分散させるためにはある程度溶湯中にガスを含ませる必要がある。したがって鑄造開始時の gas grade は 4 におさえるのが妥当と考えられるが、溶湯の金型内の湯廻り性は吸収ガス量に反比例するから金型内の湯廻り不良をさけることを考慮すれば gas grade は 3 におさえるのが望ましい。

4. 総 括

以上の実験でえられた結果を総括すれば以下の結論をみちびくことができる。

1. 脱ガス効果の安定しているのは N_2 gas 吹込法で、 C_2Cl_6 および degasser #190 にも効果がみとめられる。 $ZnCl_2$ の脱ガス効果はあまりない。
- 2) (K_2TiF_6 +NaCl+KCl) は散布後においてもガス

Fig. 3 D-132 20 kg (Virgin: Return 6: 4) fluxing procedure No. 1.

Fig. 4 D-132 20 kg (Virgin: Return 6: 4) fluxing procedure No. 1.

Fig. 5 D-132 20 kg (Virgin: Return 6: 4) fluxing procedure No. 2.

Table 5 G^2/G_0 by fluxes for modification.

flux	G^2/G_0 (mean value)
NaF+KCl+NaCl	3.62
Coveral #36A	13
P+KCl	7.82

Table 6 G^2/G_0 by individual flux processing.

fluxes	G^2/G_0
NaF+KCl+NaCl	22.8
Coveral #36A	17.5
K_2TiF_6 +NaCl+KCl	15.3
Nucleant #2	9.7
Coveral #11	7.7
P+KCl	7.42
K_2SiF_6 +KCl+NaCl	3.53
$ZnCl_2$	2.45
Degasser #190	1.82
N_2 gas	0.82
C_2Cl_6	0.8

Fig. 6 D-132 20 kg (Virgin: Return; 6: 4) fluxing procedure No. 2.

Fig. 7 D-132 20 kg (Virgin: Return; 6: 4) fluxing procedure No. 3.

Fig. 8 D-132 20 kg (Virgin: Return; 6: 4) fluxing procedure No. 3.

Fig. 9 D-132 20 kg (Virgin: Return; 6: 4) fluxing procedure No. 4.

Fig. 10 D-132 20 kg (Virgin: Return; 6: 4) fluxing procedure No. 4.

Fig. 11 D-132 20 kg (Virgin: Return; 6: 4) fluxing procedure No. 5.

Fig. 12 D-132 20 kg (Virgin: Return; 6: 4) fluxing procedure No. 5.

Fig. 13 D-132 20 kg (Virgin: Return; 6: 4) fluxing procedure No. 6.

Fig. 14 D-132 20 kg (Virgin: Return; 6: 4) fluxing procedure No. 6.

Fig. 15 D-132 20 kg (Virgin: Return; 6: 4) fluxing procedure No. 7.

Fig. 16 D-132 20 kg (Virgin: Return; 6: 4) fluxing procedure No. 7.

Fig. 17 D-132 20 kg (Virgin: Return; 6:4) fluxing procedure No. 8.

Fig. 18 D-132 20 kg (Virgin: Return; 6:4) fluxing procedure No. 8.

Fig. 19 D-132 20 kg (Virgin: Return; 6:4) fluxing procedure No. 9.

Fig. 20 D-132 20 kg (Virgin: Return; 6:4) fluxing procedure No. 9.

Fig. 21 D-132 20 kg (Virgin: Return; 6:4) fluxing procedure No. 10.

Fig. 22 D-132 20 kg (Virgin: Return; 6:4) fluxing procedure No. 10.

Fig. 23 D-132 20 kg (Virgin: Return; 6:4) fluxing procedure No. 11.

Fig. 24 D-132 20 kg (Virgin: Return; 6:4) fluxing procedure No. 11.

Fig. 25 D-132 20 kg (Virgin: Return; 6:4) fluxing procedure No. 11.

Fig. 26 D-132 20 kg (Virgin: Return; 6:4) fluxing procedure No. 11.

Fig. 27 D-132 20 kg (Virgin: Return; 6:4) fluxing procedure No. 12.

Fig. 28 D-132 20 kg (Virgin: Return; 6:4) fluxing procedure No. 12.

Fig. 29 Low-Ex 20 kg (Virgin: Return; 6:4) fluxing procedure No. 2.

Fig. 30 Low-Ex 20 kg (Virgin: Return; 6:4) fluxing procedure No. 4.

Fig. 31 Low-Ex 20 kg (Virgin: Return; 6:4) fluxing procedure No. 6.

Fig. 32 Low-Ex 20 kg (Virgin: Return; 6:4) fluxing procedure No. 7.

Fig. 33 Low-Ex 20 kg (Virgin: Return; 9:1) fluxing procedure No. 8.

Fig. 34 Low-Ex 20 kg (Virgin: Return; 6:4) fluxing procedure No. 9.

Fig. 35 Low-Ex 20 kg (100% Virgin) fluxing procedure No. 11.

Fig.36 X-ray radiographs for gravity die-cast pistons.

The gas content of the individual molten metals before casting are shown in Table. 7

量をまさない点で cover 用としてすぐれている。coveral #11 は吸収ガス量をます危険があるので、十分に焼かない限り使用をさける方が得策である。(KCl+NaCl) といえども雨天にさいしては十分に乾燥させないと危険である。

No. of sample	gas grade
0	6 ~ 5
1	5
2	5
3	4
4	4
5	4
6	3
7	2
8	2
9	1

3. 微細化剤として nucleant #2 の使用は添加後にガス量をますので、使用はさけねばならない。(K₂TiF₆+KCl+NaCl) を使用する場合、K₂TiF₆ は吸湿性であるので完全に焼いて脱水しなければならない。

4. 改良剤としての coveral #36, (NaF+KCl+NaCl) はいずれもガス吸収の原因となる。これらの Flux を使用する場合には乾燥に十分留意しなければならない。

軽金属研究会入会手続

軽金属研究会は軽金属（アルミニウム、マグネシウム、チタニウムなど）事業に閑歴または関係ある個人は誰れでも入会できます。会員は“軽金属”に投稿し無償頒布を受け各種会合催し物にも出席できます。

御希望の方は、(1)氏名、(2)生年月日、(3)自宅、(4)勤務先の住所、名称、地位、(5)主な学歴（最終卒業年月日）、学位称号、(6)主な職歴を記入した入会申込書（様式適宜）に会費600円を添えて御送付下さい。会費は小為替または振替口座（東京118744番）軽金属協会を御利用下さい。