アルミニウムのフクレに関する研究 (第 1 報)

溶解, 鑄造時のガス吸収に帰因するフクレ

川島 浪夫*・山田 始**・佐藤 豊***

Study on the blistering of aluminium (1st Report)

(UDC 621.785.1:669.71)

Blistering caused by pick-up of gas during melting and casting

KAWASHIMA Namio*・YAMADA Hajime**・SATO Yutaka***

Blistering in aluminium sheet are mostly caused by hydrogen which is considered to come from water vapour. When water vapour reacts with aluminium under high temperature, atomic hydrogen is generated. Such hydrogen is absorbed into aluminium and makes blisters. It is generally known that the absorption of hydrogen takes place during the process of melting, casting and also annealing.

This is the study on the above-said phenomenon and the flux for degassing. The findings are as follows:

- (1) Blistering in sheet and porosity in ingot is in the direct proportional relation. It is considered, therefore, that the main cause of blistering is the gas contained in the sheet ingot. However, no blistering takes place when the porosity in ingot is less than 0.03%.
- (2) The porosity in sheet ingot is much affected by the humidity in atmosphere during casting process. The gas absorption is most remarkable when the absolute humidity is more than 24 g/m^3 (relative humidity: 70%, 30°C)
- (3) The humidity in the atmosphere influence much to the release of gas during casting and solidifying process.
- (4) The following fluxes are quite effective for degassing: NaCl and CaCl_2 as chlorides, and NaF as fluoride. When they are mixed at the ratio of $(\text{NaCl} + \text{CaCl}_2) : \text{NaF} = 1 : 2$, the effect for degassing gets the highest.
- (5) K_2ZrF_6 is very effective flux for degassing. It is also less hygroscopic than other fluxes.

(Received Dec. 22, 1962)

1. 緒 言

アルミニウム板に発生するフクレの大部分は、水素に帰因するものであるが、その最も大きな水素源は水蒸気である。水蒸気はアルミニウムと反応し、分解して原子状水素となり、この水素がアルミニウム中へ侵入するためである。そしてその侵入は、一般に次の過程において起るとされている。

(1) 溶解時 (2) 鑄造, 凝固時 (3) 熱処理時

このうち溶解時のガス吸収については装入物に附着している水分, 腐食生成物 $[\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}]$, 溶剤の吸湿, あるいは燃料の燃焼による水分などが水素源をなすほか, 大気中の水分が重要な水素源となる。

鑄造時のガス吸収については, 溶解時よりも溶湯がふん囲気中の水分と接触する機会が多く, また溶解時に吸収されたガスは放出される時間もあるが, 鑄造時に吸収

されたガスは, このような時間がないので, その害は著しいともいわれている。

また, 鑄塊の熱処理時におけるガス吸収については, 炉内ふん囲気中の水蒸気の多い場合には鑄塊のガス量は増加し, 反対にふん囲気中の水蒸気量が少ない場合には含有ガスの放出が行なわれるといわれている。

次に溶湯の脱ガスに対するフラックスとしては種々のものがあるが, 一般にはアルカリ金属およびアルカリ土類金属の塩化物と弗化物の混合のものが最も広く用いられているこのほか $\text{Zr}, \text{Ca}, \text{Na}, \text{Ti}$ などのような水素化物質を用いて溶湯中の水素と安定な不溶性水素化物を形成させて脱ガスしようとするものもある。本報においてはこれらについて調べたのでこの結果について報告する。

2. 試料および実験方法

使用地金は 99.99% 高純度アルミニウム地金を直接適

* 東洋アルミニウム(株) 常務取締役 研究部長 工博 Toyo Aluminium K. K.

** 同 所 研究課長 工博 ditto

*** 同 所 研究課 //

当な大きさに切つたものを用い、溶解、鑄造は密閉した部屋の中で行ない、この部屋の湿度を外部より水蒸気を送ることによって変化させ種々の異なつた湿度のもとで溶解、鑄造ができるようにした。さらに湿度の高い場合としては溶解炉内ふん囲気、あるいは鑄造ふん囲気へ直接水蒸気を吹込んだ。この場合の鑄造は鑄型を密閉した容器のなかに入れ、そのなかへ水蒸気を送り、注湯は外部に設けた湯口によつて密閉容器内に金型に鑄込むようにした。溶解は電気炉を用い、溶解温度は水素ガスの吸収を敏感にするため780℃とした。試料は130 g 溶解し、各湿度のもとで溶解した後30分間保持し、また水蒸気吹込みの場合には炉内ふん囲気へ5分間の吹込みを行なつてそれぞれ金型あるいはイソライト鑄型に鑄造して小型鑄塊を作製した。

次に鑄塊の各面を機械削りした後、鑄塊全体の比重を測定して鑄塊の気孔率を求めた。気孔率の算出は真比重—測定比重/真比重により求め、真比重としては冷間圧延した高純度アルミニウム板の焼なましを行なつたもの

の比重を用いた。鑄塊の気孔率を求めた後、一部の鑄塊はそのまま冷間圧延、他の鑄塊は真空(2 mmHg)、乾燥あるいは湿潤ふん囲気中でそれぞれ 550℃, 6 hr の加熱を行ない、その後冷間圧延によつて厚み 0.7 mm の板に仕上げた。この場合、中間なましはいずれの場合も行なわないことにした。このようにして仕上げられた板を 350℃ で仕上げなましを行ない、発生したフクレの数を板の全面について測定した。

フクレの数の測定は板の両面について行ない、これより単位面積あたりのフクレの数を算出した。また細かく無数に発生したフクレについては圧延方向に 1 cm の長さで全巾にわたり、任意の10箇所についてそのなかに含まれるフクレを拡大鏡で測定し、単位面積あたりのフクレの数に換算した。フクレの大きさは30個以上のフクレについて縦、横の直径を測定し、その平均値をもつてフクレの平均直径とした。

フラックスの吸湿性の測定はフラックス 10 g を 110℃ で 2 hr 乾燥し、これより 1 g を時計皿に採取し、40℃ で 70, 80 および 90% の湿度の恒温恒湿器中に 5 hr 保持し、フラックスの重量増加を測定した。

3. 実験結果

3.1 鑄塊の porosity および板のフレクについて

ガス含有量の測定の一方法として用いられている比重測定法は、含有ガスの凝固にともなうガス porosity の形成によるものであるから、ガス量の測定としては間接的な方法である。しかし鑄塊の porosity あるいは板のフクレの推定に対しては最も適した簡便な方法である。

Fig. 1 は鑄塊の気孔率とこの鑄塊が板になつた場合に発生するフクレの数との関係を示す。図中○, △, □印のものは金型による急冷凝固の場合、●, ▲, …, ■印はイソライト鑄型による徐冷凝固の場合の気孔率とフクレの数との関係を示すものである。いずれの場合も鑄塊の気孔率と板のフクレとの間には大体において比例関係が得られる。したがつて、板におけるフクレの大部分は鑄塊

Fig. 1 Relation between the percentage of porosity of sheet ingot and numbers of blister of rolled sheet from it, finally annealed at 350℃ for 1 hr. Percentage of porosity = (theoretical density—observed density/theoretical density) × 100 (%).

(×1)

Photo. 1 X-ray photographs of the sheet ingots being blown water vapour into the melting furnace atmosphere. (Left: metallic mould casting, Right: diatomite brick casting)

において発生した porosity によつて発生するものであることが明らかである。

しかし、含有ガスによる porosity の大きさには大、小があり、とくに凝固速度の速い場合と遅い場合とでは **Photo. 1** に示すような著しい相違を生ずる。また同じ冷却速度、気孔率であつても porosity の大きさには差があり、したがつてその数には多少の相違があるので、鋳塊の気孔率に対してフクレを単にその数だけで表わすことには問題がある。したがつてフクレの数とその平均直径との積で表わすようにしたのが **Fig. 2** である。このような表わし方になると単にフクレの数のみで表わした場合よりも個々のバラツキは少なくなり、また凝固速度による相違も減少する方向に向う。

以上のように鋳塊の気孔率と板のフクレとは密接な関係を有するが、気孔率約0.03%以下ではフクレの発生はほとんど認められない。

また、**Fig. 1, 2** における○、△、◇、□ (●、▲、◆、■)などの記号の区別は、フクレの発生に対する鋳塊の加熱ふん囲気中の水分の影響を示すもので、○、●印のものは鋳塊の加熱を行なわなかつたもの、△および▲印は2 mmHg の真空中で、◇、◆は乾燥ふん囲気中で、□、■は湿潤ふん囲気中でそれぞれ550℃、6hrの鋳塊加熱を行なつたものである。この場合乾燥ふん囲気は炉内に入る空気を塩化カルシウムによつて除湿したものであり、湿潤ふん囲気は炉内に入る空気を水中をとおすことにより湿らせたものである。この結果は図より明らかなように、金型およびイソライト鋳型のいずれにおいてもフクレの発生に対する加熱ふん囲気中の水分の影響はほとんど認められなかつた。

Fig. 3 および **Fig. 4** は porosity あるいはフクレの発生におよぼす溶解時の湿度の影響を示す。試料は種々の湿度のもとで溶解し、溶解後湯の表面の酸化膜を除去し30分間保持して、その湿度のもとで金型およびイソライ

Fig. 2 Relation between the percentage of porosity of sheet ingot and numbers of blister $\times$ average diameter of blister in Fig. 1.

ト鋳型に鋳込んだものである。図において明らかなように porosity あるいはフクレの発生におよぼす溶解時の湿度の影響は著しく、大気中の湿度が絶対湿度で約25g/m³ (R. H. 75%, 30°C) 以上になると porosity およびフクレの発生は急激に増加する。また現場操業においては大気中の湿度の増加と共に装入物の附着水あるいはフラックスの吸湿なども著しくなるので、溶解時の湿度の影響はさらに著しくなるものと考えられる。

Fig. 5, 6 は porosity およびフクレの発生におよぼす鋳造時の湿度の影響を示す。このうち **Fig. 5** は溶解ふん囲気に水蒸気を吹込んで多量のガスを含有させた湯を種々のもとで金型およびイソライト鋳型に鋳込んだ結果である。イソライト鋳型のように金型に比し凝固速度の遅い場合には、凝固に際し溶解度の減少に伴ない過剰となる水素の放出時間が長く、その量も多いので鋳造ふん囲気の湿度の影響を相当にうけ、鋳造時の湿度が高くなるに

Fig. 3 Effect of the humidity in the atmosphere during melting of the percentage of porosity of sheet ingot cast into the metallic mould and the blister of rolled sheet, finally annealed at 350°C for 1 hr.

Fig. 4 Effect of the humidity in the atmosphere during melting on the specific gravity or the percentage of porosity of sheet ingot cast into the diatomite brick mould.

したがいに、鑄塊のガス porosity の発生は著しくなる。しかし鑄造ふん囲気中へ水蒸気を吹込んだ場合のようにふん囲気中の水蒸気量が著しく多くなると鑄塊の上層部においては porosity の発生は著しくなるが、上層部より下の部分では porosity は反対に少なくなる。これは外部の水素分圧が高いために鑄塊からの水素ガスの逸出が困難となり、最上部に集積するが、鑄塊内部ではこのため溶解限の減少にともなう過剰水素の放出が減少するためと思われる。

Fig. 6 は絶対湿度 7 g/m^3 (R.H 30%, 30°C) の比較的低い湿度のもとで溶解した溶湯を種々の湿度のもとでイソライト鑄型に鑄造した場合、上層部を除いた鑄塊の気孔率を示す。この場合においても真空凝固でも porosity が発生し、溶湯中にはガスが含まれていたと考えられるが、鑄造ふん囲気中の湿度が増加するにしたがい鑄塊の porosity は増加する、しかし鑄造ふん囲気中へ水蒸気を吹込んだ場合のように鑄造ふん囲気中の水蒸気量が著しく増加した場合には前述の **Fig. 5** と同じように porosity の発生は減少する。

鑄造ふん囲気の湿度の影響としては、含有ガスの非常に少ない溶湯の場合にはふん囲気中の水分による水素の侵入ということも考えられるが、時間も比較的短いので、それよりも凝固に際し溶解限の減少に伴う過剰の水素ガスの鑄塊からの逸出の難易におよぼす影響が重要と考

えられる。とくに凝固速度の遅い場合には、このような影響が著しく、鑄造ふん囲気中の湿度が高くなるにしたがい鑄塊の porosity の発生は著しくなる。

3.2 フラックスについて

アルミニウムの脱ガスに対するフラックスとしては、一般にアルカリおよびアルカリ土類金属の塩化物および弗化物の混合組成のものが広く用いられ、30% NaCl, 47% KCl, 23% Na_3AlF_6 の組成のもの、あるいはまた Less¹⁾ によれば 50% CaCl_2 , 40% NaCl, 10% NaF なる組成のものが porosity の防止に対して著しく有効であるといわれているが、塩化物と弗化物の割合が重要であると思われる。

Fig. 7 は塩化物として 50% NaCl+50% CaCl_2 , 弗化物として NaF とからなるフラックスの脱ガス効果に対する塩化物と弗化物の比の影響を示す。用いたフラックスの量は溶湯に対して 0.3% であるが溶解ふん囲気中へ水蒸気吹込みの場合には塩化物による covering の効果も考えられるので、水蒸気吹込み前にそれぞれ 0.3% のフラックスを添加し、さらに水蒸気吹込み後 0.3% の量のフラックスで処理した。この結果、多量のガスを含む溶湯の場合には NaCl, CaCl_2 の塩化物のみでは十分に porosity の発生を防止することはできない。しかし、これに NaF が加わるとその効果は増加し、NaF の割合が増加するにしたがい脱ガス効果は顕著となり、(NaCl + CaCl_2) : NaF = 1 : 2 の場合にその効果は最も著しい。

Fig. 8 は弗化物 NaF の代わりに ZnCl_2 を混合した場合の効果を示すが、 ZnCl_2 を用いた場合にもその割合が多くなるにしたがい脱ガス効果は増加する。しかし、その

Fig. 5 Effect of moisture in the atmosphere during casting on the porosity of sheet ingots and the blistering of rolled sheets, being cast into the metallic and diatomite brick mould after melting under the water vapour atmosphere.

Fig. 6 Effect of moisture in the atmosphere during casting on the percentage of porosity of sheet ingots excepted the top side, being cast into the diatomite brick mould after melting under an absolute humidity of 7.1 g/m^3 .

Fig. 7 Effect of a ratio of NaF/NaCl+CaCl₂ in the flux on the preventing porosity and blistering. After adding the flux of 3% by weight to the molten metal the water vapour was blown into the furnace atmosphere and then the molten metal was treated by the same flux of 0.3% before casting into the metallic mould.

効果は NaF を適量混合した場合にはおよばないようである。

Fig. 8 はまた K₂ZrF₆ を混合した場合の効果を示す。ジルコニウムは水素化物形成物質の 1 つであつて 0.1 g のジルコニウムは 700℃で 18.4 cm³ の水素を除去し得るといわれている。アルミニウム合金に対するジルコニウムの脱ガス効果については Odina-Sharov²⁾ によつて研究され、Al-Mg 合金の脱ガスに対して K₂ZrF₆ の有効なことが報告されている。図において明らかなようにアルミニウムの脱ガスに対しても K₂ZrF₆ は有効で、とくに K₂ZrF₆ のみを用いた場合の効果は著しい。

Table 1 は covering フラックスおよび refining フラッ

クスの効果ならびその併用効果、あるいはまた水素化物形成物質として Na および Ce などによる脱ガス効果を示す。covering フラックスは溶湯表面を保護することにより溶湯中へ水素の侵入を防ぐことを目的としたものであるが、水蒸気吹込みの場合のように溶解雰囲気中の水分が著しい場合には、完全に水素の侵入を防止することはできない。したがつて refining フラックスによる脱ガス効果が重要となる。

また水素化物形成物質として Na および Ce などによる効果も認められるが、これらによる効果は前述の K₂ZrF₆ にはおよばない。

3.3 フラックスの吸湿性

前述において各種フラックスの脱ガス効果、あるいは covering フラックスの効果について述べたが、他方フラックスの吸湿性も溶湯のガス吸収の重要な要因の 1 つをなす。

Fig. 9 は各種フラックスの吸湿性を示すが CaCl₂, ZnCl₂ などの吸湿性は著しい。したがつてこれらを含むフラックスの防湿には十分な注意が必要である。これに対して K₂ZrF₆ の吸湿性は他のフラックスに比して非常に少なく、この点においても K₂ZrF₆ は優れている。

4. 総 括

以上の結果を総括すると

- 1) 鋳塊の気孔率と板のフクレとは大体において比例関係が成立する。したがつて板におけるフクレの大部分は鋳塊において発生した porosity によるものである。しかし気孔率約 0.03% 以下では、フクレの発生はほとんど認められない。
- 2) 溶解時における湿度の影響は、鋳塊の porosity あるいは板のフクレの発生に対して著しい影響をおよぼすし、絶対湿度約 25 g/m³ (R.H. 75%, 30℃) 以上になるとその影響は著しくなる。
- 3) 鋳造、凝固時における湿度の影響は含有ガスの放出の難易に対して重要な影響をおよぼす。
- 4) 塩化物として NaCl および CaCl₂、弗化物として NaF からなる組成のフラックスは脱ガスに対して有効である

Table 1 Fluxes used for the experiment.

Melting condition	For covering	For degasser	Porosity(%)	Blister (no. x dia.) (mm/dm ²)
Melting at A. H. 27~35 g/m ³ (R.H. 75~100% at 30℃)	—	—	0.05	1.5
	Coveral # 11	—	0.07	1.0
	—	Degasser # 190	0.03	0
Blowing a water vapour into the furnace atmosphere	—	—	1.66	350
	Coveral # 11	Coveral # 11	0.23	85.5
	Coveral # 11	Degasser # 190	0.03	1.9
	Degasser # 190	Degasser # 190	0.02	0
	Na	Na	0.29	0
	Ce	Ce	0.24	0

Fig. 8 Effect of the ratio of ZnCl₂ or K₂ZrF₆/NaCl+CaCl₂ in the preventing of porosity and blistering. Flux treatment is same as shown in Fig. 7.

が、(NaCl + CaCl₂) : NaF = 1 : 2 の場合にその効果が著しい。

5) 脱ガスに対するフラックスとして K₂ZrF₆ の効果は著しい。また、K₂ZrF₆ は他のフラックスに比して非常に吸湿性が少ない。

Fig. 9 Hygroscopic characteristics of typical fluxes in the various humidities at 40°C.

参考文献

- 1) D. Less: Non-ferrous Foundry Metallurgy p. 48.
- 2) M. F. Odina-M. V. Sharov: Liteinoye proiz. No. 9, 1961.
- 3) L. I. Sokol' Skaya: Gases in light metals.
- 4) 麻田, 小池: 軽金属 **No. 53**, (1962), 46.
- 5) 室町, 峯岸, 小島: 軽金属 **No. 24**.

×

×

×

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、チタンなど）事業に閱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、勤務先の住所、名称、地位、(4) 主な学歴（最終卒業年月日）、学位称号、(5) 主な職歴を記入した入会申込書（様式適宜）に会費 1,000 円を添えてご送付下さい。会費は小為替または振替口座（東京118744番）軽金属協会をご利用下さい。