研究報告

N₂-Cl₂ 混合ガスによる脱ガス効果に関する研究 (第1報)

岩尾 修* 山田 始**

Studies on degassing efficiency of nitrogen-chlorine gas mixtures

(UDC 621. 746. 7: 54-13-185'546. 13. 17)

IWAO Osamu*, YAMADA Hajime**

Chlorine, which is one of the effective gaseous fluxing agents, has widely been used for the degassing of aluminum and its alloys. As it is very poisonous, in practice, utmost caution must be given for its operation as well as perfectness of exhausters. Moreover, degassing by chlorine gives excessive loss of metals, especially a remarkable reduction of Mg content in aluminum alloys.

In recent days, it has been replaced by gaseous mixtures of N₂-Cl₂ as harmless degassing agents, which are attracting the public attention. Though it had previously been reported that the mixture of 10% chlorine in nitrogen was effective, systematic studies of this mixture have not yet been made. The present experiments were undertaken on the efficiencies of degassing by various mixtures of chlorine with nitrogen and on those by fluxes concurrently used in combination with the gaseous mixtures.

The following results were obtained.

- (1) The degassing efficiency of nitrogen was nearly 1/5~1/10 of that of chlorine; and the efficiency of N₂-Cl₂ mixture gradually increased with the increase of the ratio of Cl₂:N₂. It is difficult to determine the ratio of Cl₂ for the highest efficiency; however, it should be generally concluded that the efficiency was comparatively high when the ratio of Cl₂ was within 20%. The efficiency of the mixture of 10% or 20% Cl₂ ratio was nearly 1/3.5 or 1/3, respectively, of that of chlorine.
- (2) It was more effective when the gas mixture was used in combination with fluxes such as NaF or ZnCl₂; however, almost no effects of chlorine ratio were given on the results of efficiency. Therefore, satisfactory results were given by a harmless mixture of small content of chlorine. NaF seemed to be more effective than ZnCl₂.
- (3) The reduction rate of Mg content in Al-Mg alloys increased in propaortion (being expressed in almost a straight line) to the ratio of chlorine.

(Received Aug 19, 1965)

1. 緒 言

アルミニウムおよびその合金の脱ガスについては古くは J. Tullis¹⁾, W. Rosenhein-J. D. Grogan²⁾ などにより塩化物の有効なことが認められ、その代表的なものとして Cl₂ が従来より一般に広く用いられている。しかし Cl₂ は非常に有毒であるので、その操作には十分な注意を要し、また装置の腐食あるいは排気ガスに対してもいろいろな障害を伴うので十分な装置を必要とする。さらに Cl₂ による脱ガス処理は metal loss も多く、とくに Mg などの合金成分の loss が著しい。また最近市内では公害防止条令の強化に伴ない有毒物である Cl₂ の使用が禁止される恐れもある。

Cl₂ による脱ガス機構は アルミニウム溶湯と反応して AlCl₃ なる化合物を形成し、AlCl₃ は溶湯温度ではガス状であるので、この化合物の溶湯からの蒸発によつて主として脱ガスが行なわれるものである。これに対し N₂ による脱ガスは Cl₂ のように metal loss を生ずるような化学反応は伴わず、また無害であるので操作も容易で、排気ガスに対する特別な考慮も必要としない利点を有する。しかし、その脱ガス効果は Cl₂ にはおよばない。これに関しては脱ガス機構の相違にもよるが、L. W. Eastwood³⁾ あるいは Y. Dardel⁴⁾ は工業的に用いられている N₂ ガスに含まれる若干の O₂ や水分によつて酸化物を生じ、水素の拡散が妨げられるためと述べている。

しかし最近、N₂ の長所を活かし、N₂ と Cl₂ との混合

* 東洋アルミニウム㈱ 研究課員 Toyo Aluminium K.K.
 ** 東洋アルミニウム㈱ 研究課長 ditto Dr. Eng.

Fig. 1 Apparatus for degassing experiments.

Fig. 2 Mould for porosity measuring.
(by G. Ohira and V. Kondic)

ガスによる脱ガス処理が注目されている。その混合比については10% Cl_2 - N_2 混合ガスが有効であるという報告⁹⁾もあるが、混合比による系統的な脱ガス効果についてはあまり明らかにされていない。したがって、本報においてはこの関係について調べたので、次にこの結果について報告する。

2. 試料および実験方法

実験に使用した試料は99.99%高純度アルミニウムおよびこれに1%Mgを添加したAl-Mg合金を用いた。

脱ガス効果については水蒸気を溶湯中に吹込んだ非常に苛酷な条件の溶湯で調べた。すなわち、1回の試料の溶解量を500gとして電気炉で溶解し、溶湯温度750°Cで一定量の水蒸気を溶湯中に吹込む。その後10分間保持した後溶湯温度730°Cで脱ガス処理を行ない、比重測

Fig. 3 Relation between clearance of the mould and density of 99.99% Al.

定法およびHycon Testerにより脱ガス効果を測定した。なお、各溶解ごとに処理前の溶湯の含有ガスの状態をチェックするため、脱ガス処理前の溶湯の一部を採取し、同様な方法で測定してチェックを行ない、この相違のとくに著しい場合には脱ガス効果に対する補正を行なった。

脱ガス処理の方法はFig. 1に示すように、ポンペから送られてきた N_2 あるいは Cl_2 を三方コック(a)を通して連通管の原理により分液ろと(b)を下降することによりシリンダ(c)中に導き、このシリンダ内で所定の混合比に混合させた。次に三方コックを炉側に開き、分液ろとを一定速度で上昇させることにより、この混合ガスの所定量を300cc/minの割合で内径4.8mmの黒鉛棒(d)を通じて溶湯中に吹込み脱ガス処理を行なった。そのうち次に述べる比重測定用金型に鋳造、あるいは溶湯の状態ではHycon Testerによる測定に供した。なお、比重測定用の金型部の温度は200°Cとした。

比重測定はG. OhiraとV. Kondic⁹⁾の方法により行なったが、この方法はFig. 2に示すような寸法の二つの円筒形の鋳型を互にずれた位置で重ね合わせたもので、鋳型には凝固時に試料が容易に抜けるようにこう配がつけられている。溶湯は上部の鋳型から注入し、試料体である下部の鋳型に鋳込む。この際上部の鋳型は同時に押湯として作用するもので、鋳造後下部の試料体と上部とを切断し、試料体切断面は1mm旋削した。

なお、予備実験の結果上型と下型とのずれaによって比重はFig. 3のように変化することが明らかとなったが、ずれaが小さくなると試料体頭部にはshrinkageが発生するようになるので、本実験ではこのずれを9mmとした。

Hycon TesterはFig. 4に示すような原理によるもので、あらかじめHeater (C)により加熱されたルツボ(A)に溶湯を注入すると同時に上蓋(B)をかぶせ、真空ポンプを作動させ、のぞき窓(D)より最初の気泡が発生するのを観察し、その時の溶湯の温度と圧力とを读取る。そ

Fig. 4 Hycon Tester for hydrogen content.

Fig. 5 Relation between porosity and volume of degassing mediums on 99.99% Al.
Flow ratio is kept at 300 cc/min.

してこの温度と圧力から Hycon Tester に付属している nomogram を用いて水素含有量を求めるものである。なお、この nomogram は Hycon Tester による読みと sub-fusion method によるガス分析値とを関連させて作られたものである。

3. 実験結果

3.1 Cl_2 および N_2 単独の脱ガス効果

Fig. 5 および Fig. 6 は高純度アルミニウムおよび Al-1% Mg 合金の脱ガスに対する Cl_2 および N_2 単独の効果を示す。 Cl_2 および N_2 は溶湯に対してそれぞれ 1000cc (0.63wt% Cl_2 および 0.25wt% N_2) まで吹込んだが、その脱ガス効果については著しい相違が認められ、 N_2 の脱ガス効果は Cl_2 の約 1/5~1/10 程度の効果しか有しないことが明らかである。

Cl_2 の脱ガス効果については処理量が増加するにしたがい急激に溶湯のガス量は減少し、ある量の Cl_2 量からはほぼ一定となり、それ以上は Cl_2 量が増加してもほとんど変化しない。一般に溶湯中の水素は 0.2cc/100g 程度は許し得るとされており、この程度の水素量にするためには溶湯に対して 0.1~0.2 wt % 程度の Cl_2 が必要であるといわれているが、本実験のように多量の水蒸気を吹込んだような苛酷な条件の溶湯の場合には約 0.48wt % (750cc) で 0.02% porosity (後述 Fig. 10 より水素含有量は 0.2cc/100g) となり、それ以上は脱ガス効果はほ

Fig. 6 Relation between porosity and volume of degassing mediums on Al(99.99%)—1% Mg.
flow ratio is kept at 300 cc/min.

Fig. 7 Variation of porosity in 99.99% Al degassed with various chlorine-nitrogen mixtures of a certain volume (300cc, 500cc).
flow ratio is kept at 300 cc/min.

ぼ一定となる。また、Al-Mg 合金に対しては Cl_2 処理は熔融状態の MgCl_2 を形成して H_2 の拡散をさらに促進させ有効であることが Dardel⁽⁴⁾ により報告されているが、本実験では純アルミニウムと比較してわずかに Al-Mg 合金の方が脱ガス効果の大きい傾向は認められるが、とくに著しい相違は認められない。

3.2 N_2 - Cl_2 混合ガスによる脱ガス効果

前述のように脱ガス剤として用いられる Cl_2 量は 0.1~0.2wt % が普通であるが、溶湯の条件が苛酷であるので、混合ガスの吹込量は 0.19wt % (300cc) および 0.32wt % (500cc) として脱ガス効果に対する Cl_2 と N_2 との混合比の影響を調べた。

Fig. 7 は高純度アルミニウムの脱ガス効果に対する Cl_2 および N_2 混合比の影響を示す。前述のように脱ガス効果が一定となる Cl_2 量は約 0.48wt % (750cc) であるので混合ガスの吹込量 300cc と 500cc とでは吹込量による脱ガス効果の相違が認められるが、脱ガス効果に対す

Fig. 8 Variation of porosity in Al (99.99%)—1% Mg alloy degassed with various chlorine-nitrogen mixtures of a certain volume (500cc). flow ratio is kept at 300 cc/min.

Fig. 10 Variation of porosity in 99.99% Al degassed with various chlorine-nitrogen mixtures (300cc) after fluxed with 0.2 wt% of NaF and ZnCl_2 .

る混合比の影響はほとんど同じ傾向を示す。いずれの場合も Cl_2 濃度が高くなるにしたがい脱ガス効果は漸次増加する。したがって、とくに有効な混合比の存在は認めがたいが、しいていえば20%内の Cl_2 混合の効果は有効である。その効果は残存する porosity より評価すれば、20% Cl_2 では Cl_2 単独の場合の約1/3であり、10% Cl_2 では約1/3.5となる。**Fig. 8** は1% Mg 合金の場合であるが、この場合も全く同じ傾向を示す。

一方、 N_2 の無害の長所を活かした脱ガス剤は10% Cl_2 の混入までで、多くてもせいぜい20%までとされている。したがって、このような Cl_2 の少ない混合ガスによって Cl_2 と同程度の脱ガス効果を得るためには Cl_2 単独の場合よりも吹込量を多くすることが必要となる。**Fig. 9** は Cl_2 単独によつて得られる最高の脱ガス効果 (Cl_2 約 750cc) に相当する 10% Cl_2 および 20% Cl_2 混合ガスの必要量を求めた結果で、その量は 10% Cl_2 の場合は約 2,600cc となり、 Cl_2 単独の場合の約 3.5倍、20% Cl_2 の場合には約 2,200cc で Cl_2 単独の場合の約 3倍となり、この量は前述のこれら混合ガスの Cl_2 に対する脱ガス能力の値とよく一致する。

3.3 フラックスを併用した場合の混合ガスによる脱ガス効果

Fig. 9 Relation between porosity and volume of degassing mixtures on 99.99% Al. flow ratio is kept at 300 cc/min.

Table 1 Zn content in 99.99% Al after fluxed with 0.2wt.% of ZnCl_2

Volume % of Cl_2 in N_2 - Cl_2 Mixture	Zn Content (%)
0	0.05
20	0.06
40	0.02
60	0.07
80	0.06
100	0.09
average	0.06

Fig. 10 は塩化物系フラックスとして ZnCl_2 またフッ化物系フラックスとして NaF をそれぞれ単独に混合ガスと併用した場合の混合ガスの脱ガス効果を示す。これらのフラックスはそれぞれ混合ガスによる脱ガス処理前に溶湯に対して 0.2wt% (1g) を用い、その後 300cc の混合ガスにて処理した。**Fig. 10** において明らかなように、これらのフラックス併用による脱ガス効果は著しい。したがって混合ガスの混合比による影響は非常に小さくなる。しかし、わずかではあるがいずれの場合においても混合ガス中の Cl_2 量の増加とともに脱ガス効果は直線的に増加する。また、フラックスとしては ZnCl_2 よりも NaF 併用の方が脱ガス効果の優れていることが認められる。さらに ZnCl_2 の場合には **Table 1** に示すように約 0.06% の Zn が溶湯中に添加されることになるので注意を要する。

フラックス併用の効果については、用いたフラックス量が前述のように 500 g の溶湯に対してそれぞれ 1 g の NaF あるいは ZnCl_2 であるので、これらが溶湯において完全に分解するとすれば理論上それぞれ約 240cc の F_2 および約 165cc の Cl_2 (N.T.P. において) を発生することになる。これらはいずれも N_2 に混合されたものではなく、吹込み前にあらかじめ用いられたものであるが、 ZnCl_2 の場合を例として考えると、これによつて生ずる約 165cc の Cl_2 はこれをさらに 300cc の混合ガス

Fig. 11 Reduction in Mg content of Al (99.99%) —1% Mg alloy degassed with constant volume of chlorine-nitrogen mixtures.

Fig. 12 Relation between porosity and hydrogen content (measured by Hycon Tester on 99.99% Al.)

に加えた場合とほぼ同じような効果となることが前述 **Fig. 7** の吹込量 500cc の場合と対応させると明らかとなる。

3.4 Al-Mg 合金の脱ガス処理後の Mg 含有量の減少に対する混合比の影響

Al-Mg 合金に対しては Cl_2 処理によつて Mg 含有量の減少を伴うので、1% Mg 合金について脱ガス処理後の Mg 含有量の減少に対する混合比の影響について調べた。

Table 2 は Mg の減少に対する N_2 および Cl_2 の影響、**Fig. 11** は混合比の影響を示すが、**Table 2** において明らかなように N_2 単独処理の場合には Mg の含有量はほとんど変化しない。これに対して、 Cl_2 処理の場合には Cl_2 の吹込量が増加するにしたがい Mg の減少率（処理前の Mg 量—処理後の Mg 量/処理前の Mg 量）は増加し、吹込量が 800cc (0.5wt%) を越すと急激に増加する。

混合ガスの場合には **Fig. 11** より明らかなように Cl_2 の混合比が増加するにしたがい Mg の減少率はほぼ直線的に増加する。 Cl_2 単独の場合と混合ガス中の Cl_2 の絶対量とが同量である場合、混合ガスの方が Cl_2 濃度は

Table 2 Effect of volume of nitrogen and chlorine as degassing mediums on Mg content in Al-1% Mg alloy.

Volume of N_2 (cc)	Mg Content (%)		Reduction of Mg content (%)
	Before fluxing	After fluxing	
200	1.01	1.01	0.0
400	1.01	1.01	0.0
500	1.02	1.01	1.0
600	1.01	1.01	0.0
800	0.94	0.93	1.0
1000	1.02	1.01	1.1

Volume of Cl_2 (cc)	Mg Content (%)		Reduction of Mg content (%)
	Before fluxing	After fluxing	
200	0.91	0.89	2.2
400	1.14	1.09	4.4
500	0.94	0.86	4.4
600	1.23	1.18	4.1
800	0.90	0.85	5.6
1000	0.90	0.81	10.0

小であるので、Mg の減少率は Cl_2 単独の場合よりも小さくなることも期待されたが、この結果よりその差はほとんど認められないことが明らかとなった。

3.5 比重測定と Hycon Tester による H_2 ガス量との関係

本実験において用いた比重測定法により得られた気孔率 (%) に対する H_2 ガス量との関係は sub-fusion 法によりガス量を測定し気孔率との関係を求めるのが正確であるが、迅速に測定できる Hycon Tester により気孔率とガス量との関係を求め、この結果を **Fig. 12** に示す。これより約 0.1cc の H_2 含有量では気孔率は 0 % となり、porosity はこれ以上の H_2 量で存在することになるが、このことは B. R. Deoras V Kondic⁷⁾ や C. E. Ransley, H. Neufeld⁸⁾ らによる実験結果とよく一致する。しかし、一般の場合には 0.2cc/100g の H_2 の含有は許し得るとされており、これは **Fig. 12** によれば約 0.02% の気孔率に相当する。また筆者などは過去の実験において本報とは異なる比重測定により 0.02~0.03% 以下の気孔率においてはフクレの発生しないことを報告⁹⁾ したが、これらの結果ともよく一致する。

4. 総 括

以上の結果を総括すると、

(1) N_2 による脱ガス効果は Cl_2 の約 1/5~1/10 程度である。

(2) N_2 - Cl_2 混合ガスによる脱ガス効果は Cl_2 の混合比が増加するにしたがい漸次増加する。したがってとく

に有効な混合比の存在は認めがたいが、しいていえば20%内の Cl_2 混入が比較的有効であり、10% Cl_2 の混合ガスの脱ガス効果は Cl_2 の約1/3.5、20% Cl_2 の場合には約1/3である。

(3) NaF あるいは ZnCl_2 などのフラックスの併用は脱ガス効果を高め、脱ガス効果に対する混合比の影響を非常に少なくする。したがって、 Cl_2 量の少ない無害の混合ガスも有効に利用し得る。また、 NaF と ZnCl_2 とを比較した場合には NaF の併用の方が有効である。

(4) Al-Mg 合金の脱ガス処理による Mg 含有量の減少率は混合ガス中の Cl_2 の濃度が増加するにしたがいほぼ直線的に増加する。

参 考 文 献

- 1) J. Tullis: J. Inst. Metals, No. 2 (1928) 55.
- 2) W. Rosenhaim, J. D. Grogan: J. Inst. Metals, No. 2 (1930) 305.
- 3) L. W. Eastwood: 'Gas in Light Alloys', John Wiley and Sons, Inc., (1946) 83.
- 4) Y. Dardel: Amer. Inst. Min. Met. Eng., Tech. Publ. No. 2247 (1947).
- 5) R. F. Bundziak, F. W. Richards: Foundry, (Nov. 1962) 150.
- 6) G. Ohira, V. Kondic: Foundry Trade J., **96** (1954), 331.
- 7) B. R. Deoras, V. Kondic: Foundry Trade J., **100** (1956), 361.
- 8) C. E. Ransley, H. Neufeld: J. Inst. Metals, **74** (1948), 599.
- 9) 川島, 山田, 佐藤: 軽金属, No. 60 (1963), 9.
- 10) R. Kümmerle: Giesserei, (Apr. 1958), 198.
- 11) G. D. Denyer: Revue de Metallurgie, (Oct. 1962), 857.
- 12) L. W. Sokol'skaya: 'Gases in Light Metals', Pergamon Press Ltd., London, (1961), 127.
- 13) A. J. Murphy: 'Non-ferrous Foundry Metallurgy', Pergamon Press Ltd., London, (1954), 48.

学 会 日 誌

軽金属学会

●第29回秋期大会 (No. 29)

11月4～6日 午前午後 発明会館

1. 研究発表講演会
2. パネルディスカッション
3. 会員懇談会
4. 工場見学会

●理事会 (No. 2)

11月5日 (金) 午後 発明会館 (7階クラブ)

1. 常任理事会の設置に関する件
2. 常任理事の選任に関する件
3. 幹事会内規の制定と運用方法に関する件
4. 常任幹事の委嘱に関する件
5. 第30回春期大会開催計画に関する件

●企画委員会 (No. 2)

11月17日 (水) 午後 当会

1. 第29回秋期大会経過報告に関する件
2. 第30回春期大会開催計画 (案) に関する件

●常任理事会 (No. 1)

11月19日 (金) 午後 製錬会会議室

1. 常任理事会の今後の運営に関する件
2. 常任理事の任期に関する件
3. 第30回春期大会開催計画に関する件
4. 常任幹事に関する件
5. 名誉会員に関する件
6. 委員会の交通費に関する件

●編集委員会

11月19日 (金) 午後 当会

1. 第75号 (1月号) 掲載論文について
2. 第75号総説について