水素吹き込みによるアルミニウム溶湯中の介在物除去*

今林 守**・郭 曙勤***・市村 稔**

Removal of inclusions in aluminum melt by hydrogen fluxing*

UDC: 669.71: 621.746.5

Mamoru IMABAYASHI**, Shu Quin GUO*** and Minoru ICHIMURA**

The effectiveness of hydrogen fluxing on removal of inclusions in an aluminum melt has been studied. Based on the scheduled conditions, hydrogen gas was blown into the melt through an alumina tube whose tip had been filled up with porous alumina. The effect of the fluxing treatment was evaluated by optical microscope observation for the electropolished surface of the sample which represents the melt.

Oxide particles in the melt are removed effectively by hydrogen fluxing. While significant increase in hydrogen content of the melt is accompanied by hydrogen fluxing. Directional solidification of the melt treated with hydrogen attains both the removal of oxide and the low level of hydrogen content.

(Received May 2, 1984)

1. 緒 言

アルミニウム溶湯中の介在物は、溶存ガスとともに、展伸材用鋳塊および鋳物の品質を低下させる大きな要因と考えられている。アルミニウム溶湯中の介在物の主たるものは地金の酸化物であり、これを除去するために、脱ガスを兼ねて塩素ガスあるいは塩素と窒素の混合ガスによるフラキシング処理が濾過方式とともに広く行われており、これらに関する報告は多数見受けられる^{1)~9)}。しかしながら水素によるフラキシング処理に関しては、水素がアルミニウムに対して不活性であり、窒素のように窒化物を生ずることがなく、また塩素のように廃ガスによる環境汚染のおそれがないにもかかわらず、処理にともなう水素吸収を懸念するため報告は見当らない。本報は水素によるフラキシング処理がアルミニウム溶湯中の酸化物および水素量におよぼす影響を調べた結果について述べる。

2. 実験方法

純アルミニウム (99.99 mass%Al) を大気雰囲気中で溶解し、1023 K に保持しながら水素吹き込み処理を施した後、引続いて大気中で同温度に保持した。水素吹き

込み前、吹き込み中および吹き込み後の所定時間毎に水冷金型¹⁰⁾を使用して、吸上げ法により、11 mmφ×80 mm の試料棒を採取した。これらの試料棒を旋盤により、10 mmφ×25 mm に切削加工して水素分析および酸化物量測定用の試料とした。また、Fig. 1(A) に示す装置を使用して、約190 g の純アルミニウム (99.99 mass%Al) を窒素雰囲気中で溶解し、水素吹き込み処理を行った後、あるいは水素吹き込み処理を行いながら一方向凝固させた。Fig. 1(A) において、溶解用の黒鉛するつぼは水冷銅台上に取付けられ、側面に埋め込んだ4本の熱電対によって上下方向の温度勾配を検出できるようになっている。炉を一定速度で引き上げることにより、溶湯はるつぼ下端から上方に向ってほぼ一定の速度で一方向に凝固する。凝固速度は4本の熱電対の温度記録チャートを解析することによって知ることができるが、水素吹き込み用アルミナ管の先端を随時凝固界面面で降ろして、界面の位置を測ることによって直接知ることができる。水素吹き込み用アルミナ管は炉と同じ速度で上昇するようになっているので、水素を吹き込みながら一方向凝固を行わせることも可能である。ただし、炉の引上げ速度と凝固速度は必ずしも一致しないので、アルミナ管先端の位置補正は適宜行う必要がある。

* 軽金属学会第60回春期大会 (56-5) にて一部発表。

** 茨城大学工学部 (日立市)。Faculty of Engineering, Ibaraki University (Hitachi)。

*** 中国四川汽車製造工廠 (中国重慶市)。China Sichuan Automobile Factory (China Chungking City)。

一方向凝固させた鋳塊は、Fig. 1(B) に示すように、頭部を 5~10 mm 残して 8 等分し、底部から数えて偶

Fig. 1 Experimental apparatus for unidirectional solidification (A) and the ingot* obtained (B). *Ingot was divided into 8 pieces. Each piece was numbered as shown. The pieces of even number were submitted to the test. ① graphite crucible. ② alumina tube for hydrogen fluxing. ③ copper stand water cooled. ④ furnace. ⑤ furnace tube. ⑥ thermocouples.

数番目に当る 4 個の円柱 (25~27 mm ϕ ×15 mm) に側面から軽く冷間加工を施し、長径が約 30 mm の楕円柱状にして前述の寸法 (10 mm ϕ ×25 mm) を切り出しやすいようにした。これらを旋盤により所定寸法に切削して水素分析用試料とした。水素分析用の試料は真空固相抽出法で含有水素量を測定した後、冷間圧延により厚さ 0.6 mm 幅約 12 mm の板に圧延して酸化物量測定用の試料とした。

酸化物量の測定は、電解研磨した試料表面を光学顕微鏡によつて観察し、一定面積中に認められる酸化物数を数える方法によつて行つた。すなわち、幅 8.2 mm、長さ 11.5 mm の長方形の窓を開けたステンレス板を試料表面に置き、倍率 100 の視野を窓の幅方向に移動させながら、接眼レンズに刻まれた枠内に認められた酸化物数を数え、単位面積当りの酸化物粒子数を求めた。観察面積は窓の幅方向への視野の走査回数を 10 回以上としたので、接眼レンズの枠内に収る試料面の幅 0.831 mm に視野の移動距離 8.2 mm×10 を乗じて 68.14 mm² 以上となる。光学顕微鏡による観察では、疵や微小気孔を酸化物と誤認しやすいので注意を要する。本研究では、誤認を避けるために、微分干渉による観察のほか、一部の試料については EPMA 観察を行つた。また、一部の試料については、臭素メタノール法⁽¹⁾による酸化物の分析を行つた。

Table 1 に実験条件を示す。水素の吹き込みは内径 4 mm の高アルミナ質保護管の先端 (チップ) を少量の水ガラスを混ぜたアルミナ粉末で封じ、1573 K で焼成したものを通して行つた。粒度分布の異なるアルミナ粉末を使用することによつて、吹き出し気泡径の異なる 4 種類の水素吹き込み用管を用意した。水素および窒素は精

Table 1 Experimental conditions

Run No.	Fluxing				Solidification	S.R. (cm/h)	Atmosphere
	F.T.	P(kg/cm ²)	V(cm ³ /S)	t(min)			
A-1	a	1.113	0.73	10	Chill cast	—	air
A-2	b	1.403	0.36	40	"	—	"
D-1	c	1.263	0.41	40	D.S.	6.0	dry N ₂
D-2	"	1.243	0.32	*	"	20.2	"
D-3	"	1.263	0.41	*	"	10.8	"
D-4	—	—	—	—	"	10.8	"
D-5	d	1.383	0.07	*	"	10.8	"
D-6	d	1.533	0.30	40	"	10.8	"

F.T.: fluxing tube through which fluxing gas was blown. Pore sizes in tip of these tube were in the following order, a>c>b>d.

P: pressure of fluxing gas. V: flow rate of fluxing gas.

t: fluxing time. S.R.: mean solidification rate.

D.S.: directional solidification.

*: Fluxing was continued during solidification.

製装置を通して、水蒸気および酸素を除いたものを使用した。

3. 実験結果および考察

0.5 kg の純アルミニウムをアルミナるつぼ（内径 50 mm, 深さ 140 mm）を用いて大気中で溶解し、水素を 10 min あるいは 40 min 吹き込んだ後、引続いて大気中で保持した場合の溶湯中の酸化物および水素量の変化状況を Fig. 2 に示す。酸化物は 10 min の水素吹き込みにより急速に減少し、以後も吹き込みを継続すれば徐々に減少するが、吹き込み終了後は徐々に増加することがわかる。これは吹き込んだ水素気泡に伴われていつたん浮上した酸化物粒子が、溶湯表面で水素の一部を分離して、再び沈降するためと考えられる。また実験 A-1 と実験 A-2 では、吹き込み水素の流量に大きな差があるにもかかわらず酸化物除去作用は同程度であることから、気泡径がある程度微細であれば、 $0.36 \text{ cm}^3/\text{s}$ 程度の吹き込みでも十分な効果を期待しうることがわかる。一方、溶湯の水素含有量は、 $0.73 \text{ cm}^3/\text{s}$ の水素吹き込みにより、1023 K, 1 atm の平衡溶解度 $8.97 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}^{(12)}$ に近い値にまで増加するが（実験 A-1）、 $0.36 \text{ cm}^3/\text{s}$ の吹き込み（実験 A-2）では、水素含有量の増加は少なく、吹き込み終了後の水素含有量の減少も比較的急速であることがわかる。

Fig. 3 は水素を吹き込んだ後、あるいは吹き込みながら一方向凝固させた鋳塊中の酸化物および水素の分布状

Fig. 2 Effect of fluxing on oxide and hydrogen in the melt.

態を示す。凝固速度の遅い実験 D-1 の酸化物分布は他に比べて低いことがわかる。しかもこの場合、水素吹き込み終了後に一方向凝固させているので、鋳塊の下部から上部に向かって酸化物量が増加しているのは、実験 A-1 および実験 A-2 におけると同様、一度浮上した酸化物の沈降によると考えられる。しかしながらその増加傾向は、鋳塊の凝固時間が 103 min であったことを考慮すれば、実験 A-1 および A-2 におけるよりかなり緩やかであると判断してよい。これは凝固の進行にともなうて、界面の上方に形成される水素の濃縮層が酸化物を核とする気泡の発生を助け、沈降してきた酸化物の一部を再び浮上させるためと考えられる。このことは水素吹き込みを行わない実験 D-4 において、凝固の進行につれて酸化物量がわずかであるが減少していることから裏付けられる。水素吹き込みを行いながら一方向凝固させた実験 D-2 および D-3 における酸化物除去効果が期待に反して、水素吹き込み後一方向凝固させた実験のそれと同程度にとどまった原因として次のことが考えられる。すなわち、吹き込み時間を必要以上長くしてもある限度以上の効果は得られないこと、および凝固界面上方に吹き込まれた水素ガスによつて溶湯が攪拌されて界面上方の水素濃化層の厚さが減少し⁽¹³⁾、微細な酸化物を核

Fig. 3 Distribution of oxide and hydrogen in the ingot solidified unidirectionally. (A) stands for the original ingot.

Photo 1 EPMA observations of oxide. Sample; Run No. A-1 before fluxing. (a) Secondary electron image. (b) O-K α image.

Photo 2 Optical micrographs of oxide. (a) Sample; Run No. A-1 before fluxing. (b) Sample; Run No. A-1 after fluxing.

とする自発的な水素気泡の発生，生長が阻害されることである。また，水素吹き込み量を極端に抑えた実験 D-5 では，水素吹き込み処理なしで凝固させた実験 D-4 と同程度か，あるいはこれより幾分劣る程度の脱酸化物効果しか与えないことがわかる。

実験 D-2 および実験 D-3 については，酸化物粒子の大きさを光学顕微鏡によって測定した結果が示されている。水素吹き込みにより大きい酸化物がまず除去され，残留する酸化物の平均的な大きさは $15\sim 20\ \mu\text{m}$ であることを示している。

Photo 1 は顕微鏡下で認められる介在物が酸化物であることを示す EPMA 写真である。**Photo 2** および **Photo 3** から大きい酸化物程表面の凹凸が多く，溶湯の表面張力によって溶湯との界面に空隙を生じやすい形をしていること，および水素吹き込みにより大きい酸化物がまず除去され， $10\sim 30\ \mu\text{m}$ 程度の微小酸化物の一部が

残留していることがわかる。

水素含有量は凝固速度の速い実験 D-2 の場合，鋳塊中に管状気泡が残留するため，通常の鋳塊のそれと同程度の値を示すが，実験 D-1 および実験 D-3～D-6 のように，凝固速度が遅くなれば，真空中で脱ガスした場合に匹敵する低い値を示すことがわかる。

Fig. 4 は顕微鏡観察によって求めた酸化物粒子数と，臭素メタノール法によって行つたアルミナの化学分析の結果との対応を，実験 D-2 について示したものである。化学分析は顕微鏡観察用の試料をとつた残りの圧延板から約 2 g の試料をとり，決められた手順に従つて行つた。ただし，アルミニウムイオン濃度の測定は，10 ml にした試料溶液について原子吸光法によって行つた。鋳塊上端付近を除けば，顕微鏡観察による酸化物粒子数は化学分析の結果と傾向的に一致している。ただし，溶解する前の鋳塊中に含まれる酸化物の分析値は，顕微鏡観

Photo 3 Optical micrographs of oxide. (a) Sample: original ingot of Run No. D-2. (b) Sample: No. 2 piece of the ingot of Run No. D-2.

Fig. 4 Comparison of oxide distribution observed under light microscope with those obtained by chemical analyses. (A) stands for the original ingot.

察の結果から推定される値よりかなり低目であるので、両者の対応に関して厳密な考察をするには、今後さらに実験を行う必要がある。

アルミニウム溶湯中の酸化物量と水素量の間には正の相関関係があるといわれている^{(14), (15)}。さらに W. Bunk⁽¹⁶⁾は、酸化物はアルミニウム溶湯の水素吸収を助け、脱水素を困難にすると報告している。Fig. 2において、実験 A-1 の酸化物粒子数が実験 A-2 のそれより全般的に多く、水素量も実験 A-1 の方が高くなっているという事実は、定性的には上記の報告と一致している。しかしながら、示されている酸化物粒子数の差によって両者の間の水素量の差を説明することは、標準状態で酸化物体積の約100倍に相当する水素が酸化物粒子に吸着されることを想定するか、あるいは錯化合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}$ の形成を想定⁽¹⁴⁾しない限り、以下の理由によって困難である。

本実験においては、湯湯中に含まれる酸化物はその大部分が前述したように 10~30 μm 程度の大きさであつ

た。そこで湯湯中に含まれる酸化物がすべて直径 20 μm の球状であつたと仮定する。また、酸化物粒子数の測定を行った試料は平均加工率93%の冷間圧延を施した結果、顕微鏡観察を行った圧延面は平均して14倍に拡大され、一方、板の側面は0.69倍に縮小されている。したがって、圧延面の 1 mm^2 当り n 個の酸化物粒子が観察された場合、圧延前の酸化物粒子の分布が均一であり、圧延による試料の変形が一樣であるならば、1 個の酸化物粒子によって占有される圧延面の面積は $1/n \text{ mm}^2$ となる。一方、板の側面において 1 個の酸化物粒子が占有する面積は、14倍に拡大された圧延面における占有面積が $1/n$ であることから、 $0.69/14 n \text{ mm}^2$ と見積ることができる。試料は板幅を増すためにクロス圧延を交えたので、板幅は平均して圧延前の幅*の1.4倍に広がり、長さは平均10倍に、厚さは平均0.07倍*となつた。

したがって、板の側面での厚さ方向の平均粒子間距離を d とすれば、 d と 1 個の酸化物粒子が占有する面積 $0.69/14 n$ との間には次式が成立つ。

$$(10/0.07)d^2 = 0.69/14 n \text{ mm}^2$$

これより d を求めると、 $0.0186/\sqrt{n} \text{ mm}$ となる。

以上より、1 個の酸化物によって占有されるアルミニウムの体積 v は次式によって求められる。

$$v = (1/n)d = 0.0186/n\sqrt{n} \text{ mm}^3$$

Fig. 1 より、実験 A-1 の酸化物粒子数を1.2、実験 A-2 のそれを0.7とにおいて、それぞれについて上式より v を求めると、

$$v_{A-1} = 0.014 \text{ mm}^3, v_{A-2} = 0.032 \text{ mm}^3$$

アルミニウムの比重を2.7として試料中に含まれる酸化物粒子数を求めると、

* 圧延前の素材は 10 mm ϕ ×25 mm の円柱形であるが、ここでは同じ断面積を持つ 0.89 mm×0.89 mm×25 mm の角柱を基準にして圧延板の幅広がりや板厚の減少を論じている。

$$N_{A-1}=2.65 \times 10^7 \text{ kg}^{-1}, N_{A-2}=1.16 \times 10^7 \text{ kg}^{-1}$$

ここで、酸化物粒子が水素気泡を伴って溶湯中に浮遊しているために酸化物を多く含む溶湯の水素量が多くなると考えてみる。酸化物の比重を3.7, 溶湯の比重を2.3とすると、直径 $20 \mu\text{m}$ の酸化物粒子を溶湯中に浮遊させるには $2.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^3$ 程度の水素気泡を付着させる必要がある。実験 A-1 および実験 A-2 の試料中に含まれる酸化物粒子のそれぞれに $2.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^3$ の水素が付着していたとして、これによる試料中の水素の増加分を推定すると、前述の酸化物数を乗じ、 $H_{A-1}=6.6 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ および $H_{A-2}=2.9 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ という値が得られる。これらの値は溶湯の表面張力の影響を無視し、また標準状態への換算も行っていないが、実験 A-1 と実験 A-2 の間の水素量の差より約2桁小さい値であり、たとえ酸化物粒子数を数倍多く見積つたとしても実験結果を説明することはできない。

酸化物への水素の吸着あるいは $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}$ の形成を想定することなく実験結果を説明するためには、酸化物粒子に付着している水素気泡の径を5倍近く大きく見積る必要がある。しかしながら、このような大きい気泡を伴った酸化物は溶湯中を浮遊することは困難で、浮上して溶湯表面付近に偏在することになる。溶湯表面付近に大きい気泡を伴った酸化物粒子を多数含む溶湯では、その表面から大気中に水素が放散されて表面付近の溶存水素が減少すれば、これらの気泡からの水素の溶解も活発となり、全体的に水素吹込処理後の水素の減少速度は遅くなると考えられる。水素吹込処理前の酸化物数の多かった実験 A-1 において溶湯保持中の水素減少速度が遅いのはこのようにして説明される。また実験 A-1 において、水素吹き込みに伴う水素含有量の増加が実験 A-2 のそれに比べて大きいことに関しては、次のように説明できる。吹き込まれた水素ガスに触れた酸化物粒子はその表面に水素気泡を形成させる。これらの気泡のうち比較的微小なものは浮上過程で周囲の溶湯へ水素を供給し、自らは表面張力のためにしぼむ。水素吹込量が多い実験 A-7 の場合（溶湯中の酸化物量が多い場合も同じことであるが）、吹き込まれた水素ガスと酸化物粒子とが接触する機会が増え、酸化物粒子が水素の担体となる確率が増加し、その結果として溶湯中の水素量が高い水準を保つようになる。もちろん、吹き込んだ水素気泡から直接溶湯中に溶解する水素も考えられるが、本実験に使用した吹き込み用アルミナ管により水中に水素ガスを吹き込んだ場合の気泡半径が a チップで $1 \sim 2 \text{ mm}$, b チップで $0.5 \sim 1 \text{ mm}$ 程度であつたことから、吹き込んだ水素気泡の上昇速度はかなり早く、溶湯との接触時間

を考えれば、酸化物粒子に付着した水素気泡を介しての溶解の方が主であろうと考えられる。

4. 結 言

純アルミニウム溶湯に水素によるフラキシング処理をほどこした場合の効果について検討し、次のような結論を得た。

(1) 水素の吹き込みによりアルミニウム溶湯中の酸化物をかなり減少させることができる。しかしながら、溶湯保持時間が長くなると酸化物は再び増加する傾向がある。

(2) 水素の吹き込みにより溶湯中の水素含有量は顕著に増加し、溶湯保持による自然減少の速度は緩慢である。

(3) 水素吹き込み後一方向凝固させることによつて、酸化物除去と脱水素を同時に効果的に行うことができる。

(4) 酸化物除去効果に及ぼす吹き込み水素の流量および気泡寸法の影響は、本実験の範囲では明確に把握できなかった。今後の検討課題としたい。

本研究の一部は昭和56年度文部省科学研究費補助金によつて行われたことを付記し、謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 神尾彰彦：日本金属学会会報，20-6 (1981)，505.
- 2) 北岡山治：総合鋳物，24-8 (1983)，10.
- 3) 村中恵一，木下真：金属，50-4 (1980)，9.
- 4) K. J. Brondyke and P. D. Hess: *Trans. AIME*, 230 (1964), 1542.
- 5) K. J. Brondyke and P. D. Hess: *Trans. AIME*, 230 (1964), 1553.
- 6) J. E. Dore: *Light Metals 1977, vol. 2, AIME*, (1977), 171.
- 7) 小高幹雄，佐藤鉄男，木村康夫：軽金属，30-1 (1980)，31.
- 8) L. C. Blayden: *J. Metals*, 26 (1974)，25.
- 9) A. G. Szekely: *Met. Trans.*, 7B (1976)，259.
- 10) 今林守：軽金属，23 (1973)，38.
- 11) アルミニウム中の酸化アルミニウム定量方法（ブロム・メタノール法）軽金属協会規格，LIS A09-1-1971.
- 12) W. Eichenauer, K. Hattenbach and A. Pebler: *Z. Metallkd.*, 52 (1961)，682.
- 13) M. Imabayashi, M. Ichimura and Y. Kanno: *Trans. JIM*, 24 (1983)，93.
- 14) 津村善重，広野久雄：芝浦工業大学大学院研究報告，5 (1977)，43.
- 15) 軽金属学会研究委員会：研究部会報告書，No. 2 (1980).
- 16) W. Bunk and H. B. Zabiensky: *Z. Metallkd.*, 59 (1968)，757.