アルミニウム熔滴の水中における凝固過程と アルミニウム粒の製造法*

大日方一司** 栗原健助'* 竹内 庸** 川西六郎**

Ichiji Obinata, Kensuke Kurihara, Yô Takeuchi and Rokurô Kawanishi: Some Observations on Solidification of Molten Aluminium Droplets in Water, Introducing a Method of Producing Spherical Granules of Aluminium. Dropping molten aluminium droplets weighing about 2 grams into water heated at various temperatures, the process of their solidification has been observed through peeping window set in the side of water tank. The results of observations may be summarized as follows: The shape of the solidified granules depends chiefly on the temperature of water rather than the distance of falling to the surface of water or the temperature of molten aluminium: If the temperature of water lies between 10° to 30°, the granules obtained showed always a irregular flat form. When the temperature of water was raised to 40~60°, the major drops solidify in a hollow spherical form; while, above 60°, keeping the drops in their molten state for a few meters of free sinking in the water, they solidify at last in a compact tad-pole form. From the above observations the present writers have devised a method of obtaining spherical granules of aluminium: The method consists essentially in rotating the molten aluminium droplets, by means of guide plates set in the water tank, during their sinking in the water heated at above 60°.

(Received November 20, 1956)

I. 緒 言

主として特殊鋼造塊の場合に、1~5 g 程度の球状に近いアルミニウム粒を投入して脱酸する方法が行われている。この種アルミニウム粒の製造法としては、連続した所要形状の金型に鑄込む方法、予め所要直径の細線としてこれを切断成形する方法、アルミニウム熔滴を水面に設けた特殊な装置によつて球状化し、水中で凝固させる方法⁽¹⁾などがある。

また低熔融金属の熔滴を水中に滴下させた場合に起る諸現象、特に得られる金属粒の形状に関する考察については長畑⁽²⁾、真島⁽³⁾らの報告があるが、水中滴下だけで球状粒

を得ることは困難である。

著者らはアルミニウム熔滴を水中に滴下させて、直径 10 mm (重量約 2 g) 程度の球状アルミニウム粒を得ようとして、種々なる実験を行つた。すなわちまずアルミニウム熔滴を種々なる条件の下で水中に滴下させた場合、どのような凝固過程をたどるかを観察し、これを基礎にして球状化に適する条件を見出し、比較的簡単に大粒の球状アルミニウム粒を得る方法を考案した。

II. 水中におけるアルミニウム熔滴の凝固過程

1. 実験方法

Fig. 1 は実験装置の縦断面図を示したものである。④は断面長方形の水槽で一側面③をガラス張りにした。③は 4 番黒鉛ルツボで、底部に円形の穴⑤をうがち、予め鋼製のストッパー⑥で封鎖しておく。この黒鉛ルツボは約 400° に予熱し、実験の直前に水面上一定距離に設けた支持台⑦の上に設置し得るようにした。この場合黒鉛ルツボ内のアル

** 東北大学金属材料研究所

* 1955 年 4 月本会東京大会に発表

(1) 例えば特許公報 昭 28-6609: 金属球の製造方法; 昭 31-1110: 粒状アルミニウム製造法。

(2) 長畑, 応用物理, 18(1949), 207.

(3) 真島, 応用物理, 21(1951), 57.

ミニウム熔湯のヘッド，ルツボ底部穴の直径および底部穴と水面までの空中落下距離はそれぞれ 60 mm, 4 mm および 150 mm とした。これらの数値はアルミニウム熔湯が底部穴より流出し，2 g 程度

- ①: Flush tank.
- ②: Graphite crucible
- ③: Stopper
- ④: Supporter of crucible
- ⑤: Flow hole
- ⑥: Molten aluminium
- ⑦: Peep glass

Fig. 1 General arrangement of the apparatus.

のほゞ球状に近い熔滴として，水中に落下するように，大気中で行った予備実験の結果から得られたものである。

使用したアルミニウム地金は純度 99.5% のもので，予め熔解炉で適量を溶解し，実験の直前に黒鉛ルツボに移し，一定量にしてストッパーを取除き，アルミニウム熔湯を滴下した。この場合のアルミニウムの滴下温度は 700~720° であった。

以上の諸条件の下で水温を常温より 90° 附近まで順次変化させて，アルミニウム熔滴が水中においてどんな凝固過程をとるかを実験した。

2. 実験結果

(1) アルミニウム熔湯を常温~30° 辺までの水中に滴下した場合

アルミニウム熔湯を 10° の水中に滴下せしめると，アル

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

Photo 1 Forms of aluminium granules solidified in water heated at various temperatures.

Temperature of water

- (a) 10° (b) 30°
- (c) 40~50° (d) 50~60°
- (e) 80°

ミニウム熔滴は水面に衝突するや直ちに扁平となり，急速な冷却をうけて，そのまゝの形状を保持し，Photo 1 (a) に示すように不規則な貝殻状に凝固する。

30° 附近の水中に滴下せしめると，Photo 1 (b) に示すようなキノコ状のアルミニウム粒が得られる。このキノコ状アルミニウム粒は水面に衝突して扁平になった熔滴の中

中央が垂れ下つて生ずるもので、水中での初期にすでにこの形状を呈し、その後変形することなくそのまま凝固し終る。この種のアルミニウム粒は扁平状のものとまじつて得られ、いずれも金属光沢を失つて灰白色を呈している。

(2) 40~60°の温水中に滴下した場合

同じ条件の下で水温を 40~60° まで変えていくと、水面上に落下するアルミニウム熔滴の形状は比較的原形をとどめ、温水中で若干の復元運動を行いつつ凝固する。この場合は Photo. 1 (c), (d) に示すような比較的球状に近いアルミニウム粒が得られるけれども、内部空洞のものが多い。(c) は 40~50°, (d) は 50~60° の場合に得られたアルミニウム粒である。

従つてこの種アルミニウム粒は一旦水中に落下しても空洞による浮力のため浮上するもの、途中で停滞するもの、再び水を含んで落下するものなどその運動は極めて不規則である。Photo. 3 (b) にはこの種空洞球の断面を示した。

(3) 70° 以上の温水中に滴下した場合

水温が 70° 以上の場合には、アルミニウム熔滴の熔融状態は温水中でも比較的長時間にわたつて保たれる。従つて温水中を落下していく熔滴の復元運動も活潑となり、前述のような空洞のアルミニウム粒とならない。

しかしながら、アルミニウム熔滴自身の自重と熔滴に沿う水の相対流によつて、落下進行方向の背後に尾を発生しそのままの形で凝固する。すなわちお玉杓子型となる。Photo. 1 (e) は水温 80° の場合に得られたお玉杓子型のアルミニウム粒である。なおその形状、大きさはかなり揃つて均一なものとなり、表面は金属光沢を保っている。Photo. 3 (a) はこの種球状アルミニウム粒の断面のマクロ組織で、内部は充実し、しかもその組織は比較的均一で柱状晶などの存在はみられない。

(4) アルミニウム熔滴の水中における凝固速度

水温の上昇と共にアルミニウム熔滴の水中における凝固時間は当然大となり、従つて凝固し終るまでの水中落下距離もまた増大する。両者の正確な測定は困難であつたが、Fig. 1 の装置を用い㊦のガラス窓を通じて観察した結果では、ほぼ Table 1 に示した程度の数値が得られる。

すなわち水温が 10~30° の場合はアルミニウム熔滴はほぼ 1 sec 以内で凝固し終り、その水中深度は 1~1.5 m 程度

Table 1 Results of observations during the solidification of aluminium droplets in water heated at various temperatures.

Temperature of water (°C)	Granules obtained		Time & distance before solidification in the flush tank	
	Form*	Colour	Time (sec)	Distance (m)
10	Mainly (a)	Greyish white	<1	~1
30	(a) & (b)	Greyish white	~1	1~1.5
40	(b) & (c)	Greyish white	~1.5	1.5~2
50	Mainly (d)	Greyish white	~2.0	2~2.5
80	Mainly (e)	Bright metallic lustre	~2.5	3~4

* Actual form of granules is shown in Photo. 1.

である。水温が 80° 前後となると、凝固終了までに 2.5 sec 程度を要し、水中落下距離は 3~4 m に達するから、水槽は充分深くなければならない。

III. 球状アルミニウム粒を得る方法

既述の如く、お玉杓子型の形状はアルミニウム熔滴が温水中に落下した初期の熔融状態において出現することを確認したので、球状の粒を得るためには熔融状態にあるアルミニウム熔滴の尾の発生防止、または除去法を講ずればよいことが判つた。そこで温水中に落下した初期のアルミニウム熔滴を温水中に設けた傾斜金属板、または適当材料の平滑板上を転落せしめたのち、一定の水中自由落下を行わしめ、熔滴の形状に復元性を与え、再び傾斜平滑板上を転落させて一定距離の水中を自由落下させ、この過程を繰返して容易に球状アルミニウム粒を得ることができた⁽⁴⁾。

実験装置としては Fig. 2 に示すように、温水槽内に 60° の傾斜角をもつた指導板 ㊦ (0.5 mm 程度の銅板) を交互に数枚水面下適当距離をおいて設置し、最終指導板と水面との距離を約 1 m にした。Photo. 2 は水温 80~90° で金属指導板を 4 枚交互に設置した場合得られた球状アルミニウム粒である。

この方法によつて得

A: Flush tank
B: Graphite crucible
C: Stopper D: Supporter of crucible. E: Flow hole
F: Molten aluminium
㊦: Guide plate. I: Hot water
Fig. 2 General arrangement of the apparatus devised in order to obtain spherical granules of aluminium.

Photo. 2 Spherical granules of aluminium obtained by the method devised by the present writers.
Temperature of water: 80~90°.

(4) 日本特許 219126 号 (昭30年).

られた球状アルミニウム粒は重量 1.8~2.4 g, 直径 9~12 mm 程度のもので, 球状粒の歩溜りは約 80 % である.

Corresponding to Photo. 1 (e). Corresponding to Photo. 1 (c).

Photo. 3 Macro-structures of the cross-section of aluminium droplets, etched with aqua reagia.

IV. 考 察

アルミニウムの熔滴は水温の上昇するに従つて不規則な貝殻状のもの, 内部空洞のもの, お玉杓子型のものなどに凝固することは前述の通りである. これらの形状の変化は熔融アルミニウムの比重, 比熱, 潜熱, 表面張力, 熱伝導などおよび水の表面張力とその冷却能によつて支配されるわけであるが, 比較的低温の水中における場合には, 水の表面張力とその急速な冷却能が著しく影響することが判る.

50° 前後の水温になると, 内部空洞のアルミニウム粒が得られる. この種のアルミニウム粒は 30° 附近より生じ始め, その初期は不規則な形状のものであるが, 水温の上昇と共に次第に円味をおびて球状化し, 50~60° ではその発生率は 60 % 程度になり, 真円に近いものとなる. それ以上の温度では, この現象は全く消滅し, お玉杓子型のソリッドアルミニウム粒に変る.

内部空洞のアルミニウム粒が得られる理由としては, 水の冷却速度が比較的大きいために熔湯の外部が比較的早期に凝固して殻を生ずるためと考えられる. 内部の熔融アルミニウムは凝固に際し, ガスを発生するために, そのガス圧により外殻が塑性的に変化して球状化するものと思われ

る. このガス圧がさらに大となれば殻を破る場合もあり得るわけで, Photo. 1 (c), Photo. 3 (b) に示されているような破裂孔を有する内部空洞の球状粒を生ずることとなる.

水温が 60° を越すと内部空洞粒の発生が減少するが, このことは水の冷却能が減少するためであろう. 著者の一人が焼入の場合の水の冷却能を調べた結果⁽⁵⁾によれば, 水温 60° 附近を境にして, 水の冷却能は不連続的に変化し, 冷却能力は著しく減少することが知られている. 水の冷却能力の減少により, アルミニウム熔滴は水中においても比較的長時間熔融状態に保たれるため, 熔滴内の温度分布も比較的均一となり, ガス放出も容易に行われる結果, 内部空洞粒の発生は阻止されるものと思われる.

V. 結 論

アルミニウム熔滴の水中における凝固過程に関する実験を行つて球状アルミニウム粒を得る方法を考案した. 実験の結果を要約すると

(1) アルミニウム熔滴を常温~30° 辺までの水中に滴下するときは, いずれも扁平不規則な貝殻状, またはキノコ状に凝固し, 金属光沢を失つて灰白色を呈するものが得られる.

(2) 50° 前後の水温の場合には, 球状に近いアルミニウム粒が得られるが, 内部空洞のものが多い. この種アルミニウム粒は 30° 附近より発生し始め, 70° 以上になると全く消滅する. この現象は水の冷却特性性によるものであらう.

(3) 70° 以上の水温のときは, お玉杓子型の単一形状のものとなり, 形状の大きさも揃つて均一性をおびたものが得られ, 表面は金属光沢を有し美肌を呈する.

(4) 球状アルミニウム粒は熔融アルミニウム滴を 70° 以上の温水中に滴下し, 温水中に設けた指導板上の廻転と水中自由落下とを繰返すことにより容易に得られる.

終りにこの研究の遂行には軽金属奨学会よりの援助が与えられたことを附記して謝意を表する.

(5) 大日方, 金属の研究, 7(1930), 161.