

論文

TiAl 金属間化合物の耐酸化性に及ぼす微量元素の影響*

熊谷正樹** 洪江和久**
金睦淳***

TiAl 金属間化合物の耐酸化性に及ぼす微量元素の影響*

熊谷 正樹** 渋谷 和久**
金 睦 淳***

Influence of Minor Elements on Oxidation Resistance of TiAl Intermetallic Compounds

Masaki Kumagai, Kazuhisa Shibue and Mok-Soon Kim

Influence of chlorine, sodium and oxygen on oxidation behavior has been studied in reactive-sintered Ti-33.5mass%Al-2.5mass%Mn made from various raw powders. As the chlorine content in reactive-sintered TiAl-Mn increase, the mass gain during oxidation test at 1223K for 86.4ks decreases. The TiAl-Mn containing chlorine more than 500ppm has excellent oxidation resistance owing to the protective Al_2O_3 film formed on the surface at an early stage of oxidation. Chlorine in the TiAl-Mn exists as NaCl particles which are introduced from Ti powder produced by Hunter method.

Moreover, halogen elements such as fluorine and bromine have been found to improve oxidation resistance of TiAl-Mn.

1. 緒 言

近年, TiAl 金属間化合物は軽量耐熱材料として期待され、活発に研究開発がなされている。このような化合物部材を高温で利用する場合、耐酸化性は最も重要な特性の一つである。TiAl 金属間化合物は1273K 近い高温でも使用可能な機械的性質を有しているにもかかわらず、1073K 以上の温度においてはNi 基超合金等に比べると、その耐酸化性ははるかに劣ると言わざるを得ない¹⁾。TiAl 金属間化合物が耐酸化性に劣るのは、 Al_2O_3 とともに TiO_2 が生成し保護的な Al_2O_3 皮膜を形成させることができないためであるといわれており²⁾、緻密で下地との密着性に富んだ連続した Al_2O_3 皮膜を形成させることができれば本化合物の耐酸化性は大幅に改善されると考えられている³⁾。これまでに、Nb⁴⁾、Si⁵⁾、Mo⁶⁾、W⁷⁾、P⁸⁾ あるいは Y_2O_3 ⁹⁾ を添加することにより本化合物の耐酸化性が向上することが報告されている。しかし、Ni 基超合金等の実用耐熱材料と比較すると、溶製法で作製されたこれらの TiAl 系金属間化合物の耐酸化性は必ずしも十分とはいえない。また、アルミナ化¹⁰⁾、低酸

素分圧下熱処理¹¹⁾、クロミアパック¹²⁾ 等の表面改質により連続した Al_2O_3 皮膜を形成させる試みがなされているが、使用中に皮膜の損傷が生じると急激に酸化が進行するという欠点を有している。

一方、著者らは形状付与性に優れることを特長とする反応焼結法を用いて、延性改善¹³⁾ とポア抑制¹⁴⁾ のため Mn を添加した TiAl 金属間化合物の開発研究を進めている^{15) 16)}。最近、ハンター法により作製された Ti 粉末と He ガスアトマイズ法により作製された Al-Mn 合金粉末を原料とし、反応焼結法にて作製した TiAl-Mn の酸化特性が、溶製材と比較して著しく優れていることを明らかにした¹⁷⁾。さらに、反応焼結材をプラズマアーク溶解して得た溶製材は通常の溶製材と同様に著しく大きい酸化増量を示すことも明らかにした。反応焼結材を溶解することにより変化する要因として、原料 Ti 粉末に含まれる塩素及びナトリウム、原料 Al 合金粉末表面に存在する酸素等の不純物量が挙げられ、これらが耐酸化性に関与していることが考えられた。

本報の研究では、反応焼結材が耐酸化性に優れる原因を明らかにするために、TiAl-Mn 中に含まれる酸素、塩素及びナトリウム等の不純物が耐酸化性に及ぼす影響について調査することを目的とした。

* 日本金属学会誌, 57-6 (1993), 721 に一部掲載

** 技術研究所金属材料第二研究部

*** 技術研究所金属材料第二研究部, 工学博士

Table 1 Raw Ti powder.

Manufacturing process	Powder size (μm)	Content (mass%)				
		O	Cl	Na	Mg	Ti
Hunter	< 149	0.08~0.14	0.10~0.15	0.08~0.12	< 0.001	bal.
Kroll-HDH	< 149	0.30~0.40	0.002~0.01	< 0.001	0.001~0.005	bal.
PREP	< 250	0.04	< 0.001	< 0.001	< 0.001	bal.

Table 2 Raw Al-Mn alloy powder.

Manufacturing process	Powder size (μm)	Content (mass%)		
		Mn	O	Al
He gas atomization	< 149	7.0	0.14	bal.
Air atomization	< 149	7.0	0.36	bal.

2. 実 験 方 法

2.1 供 試 材

酸素、塩素及びナトリウム量の異なる TiAl-Mn 金属間化合物を作製するために、Table 1 に示すハンター法によるスポンジチタン粉末（日本ソーダ㈱製）、クロール法によるスポンジチタンを水素化後に脱水素した粉末（住友シチックス㈱製）、あるいはプラズマ回転電極法（Plasma Rotating Electrode Process；以下 PREP と略称する）による Ti 粉末（住友シチックス㈱製）と、Table 2 に示す He ガスあるいは空気アトマイズ法により作製された Al-7mass%Mn 合金粉末を原料粉末として使用した。これらの粉末のうちそれぞれ 1 種類を選んで、Fig. 1 に示す方法により反応焼結材を作製した。Ti-33.5 mass%Al-2.5 mass%Mn の組成となるように Ti 粉末と Al-Mn 合金粉末を混合し、金型により密度比約 70% に圧縮し、この圧粉体を直径 92mm、肉厚 2mm、長さ 200mm の Al 合金製コンテナに挿入し、723K \times 10.8ks の条件で 1.3×10^{-3} Pa 以下の真空中で脱気を行った。脱気後、真空を保持したまま 673K で径 13mm（押出比 50）に熱間押出を行った。得られた押出材からコンテナに用いた Al 合金を外削除去し、HIP 装置を用いて 1573 K \times 7.2ks、152 MPa のアルゴンガス圧力下で反応焼結した。その後 1.3×10^{-3} Pa の真空中で、1273K \times 86.4ks の条件で均質化処理を行った。また、Cl 及び Na 量の多い試料を作製するため、平均粒径 $1 \mu\text{m}$ の NaCl 粉末を混合時に加えて反応焼結材を作製した。このようにして得られた反応焼結材から酸化試験片を採取した。比較のため、プラズマアーク溶解により Ti-33.5 mass%Al-2.5 mass%Mn のボタン鋳塊を作製し、溶製材として酸化試験に供試した。

供試材の成分分析結果を Table 3 に示す。また、反応焼結材 No. 1 及び溶製材の光学顕微鏡組織を Fig. 2 に示

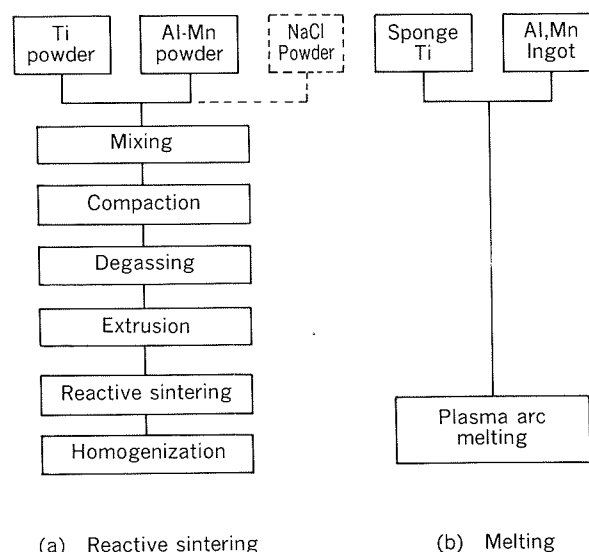


Fig. 1 Specimen preparation.

Table 3 Chemical composition for reactive-sintered TiAl-Mn prepared by various Ti and Al-Mn alloy powders. (mass%)

Specimen				Ti	Al	Mn	O	Cl	Na	Mg
No.	Ti powder	Al-Mn powder	NaCl powder							
1	Hunter	He	—	64.0	33.4	2.4	0.14	0.05	0.04	<0.001
2	Hunter	He	—	63.9	33.4	2.4	0.12	0.08	0.06	<0.001
3	HDH	He	—	63.8	33.4	2.4	0.25	0.013	<0.001	0.003
4	HDH	He	—	63.9	33.4	2.5	0.20	0.005	<0.001	0.001
5	PREP	He	—	64.0	33.5	2.4	0.08	<0.001	<0.001	<0.001
6	Hunter	Air	—	63.9	33.4	2.4	0.17	0.05	0.05	<0.001
7	Hunter	Air	—	63.9	33.3	2.4	0.26	0.06	0.06	<0.001
8	HDH	He	0.5	63.8	33.3	2.4	0.20	0.16	0.14	<0.001

す。反応焼結材は γ 粒 (TiAl) とラメラ粒 (TiAl+Ti₃Al) の 2 相からなっており、溶製材は比較的粗いラメラ粒が主であった。ハンター法による Ti 粉末を用いたものには塩素及びナトリウムが最も多く含まれていた。これはハンター法による Ti 粉末を原料とした Ti-5mass%Al-2.5 mass%Sn 合金¹⁸⁾ にみられるものと同

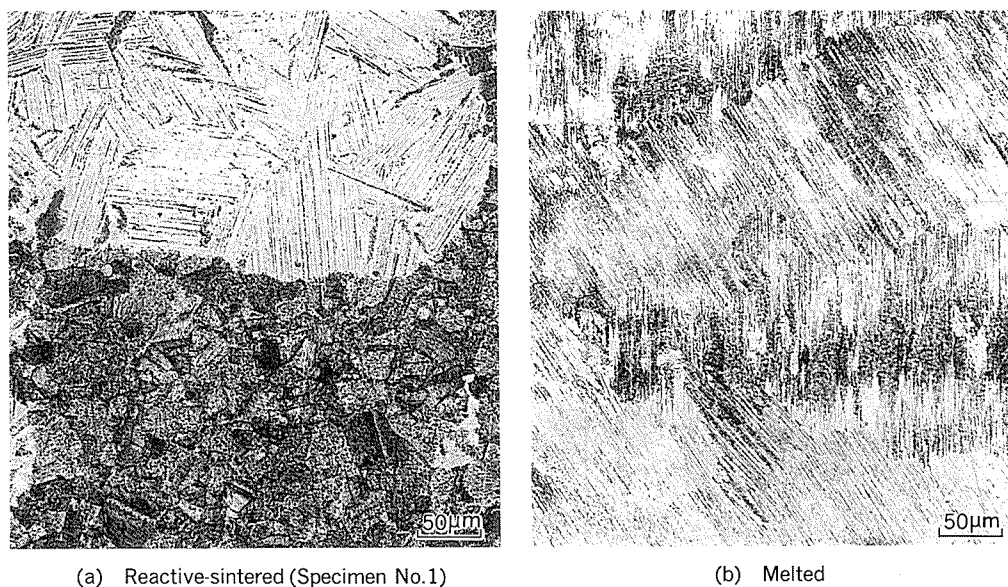


Fig. 2 Microstructures of reactive-sintered and melted Ti-33.5Al-2.5Mn.

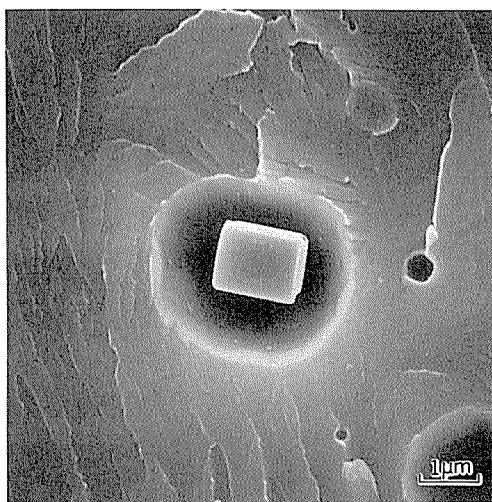


Fig. 3 SEM image of a NaCl particle in the fracture surface of reactive-sintered TiAl-Mn (Specimen No.1).

じく、本材にも NaCl 粒子が存在することによるものと考えられ、反応焼結材 No. 1 の破面を観察したところ、Fig. 3 に示すような NaCl 粒子の存在が確認された。クロールー水素化脱水素法による Ti 粉末を用いたもの、あるいは空気アトマイズによる Al-Mn 合金粉末を用いたものには酸素量が多く、PREP による Ti 粉末を用いたものは塩素、ナトリウム及び酸素量が最も少なかった。

2.2 大気酸化試験

前述の反応焼結材及び溶製材から直径 4 mm×長さ 5 mm の酸化試験片を削り出し、表面をエメリー紙で 1000 番まで研磨し、表面積を測定した。試料をアセトン洗浄後、白金のつばに入れ、Fig. 4 に示すように赤外線加熱炉を用いて大気中で 1223K×86.4ks の条件で加熱保

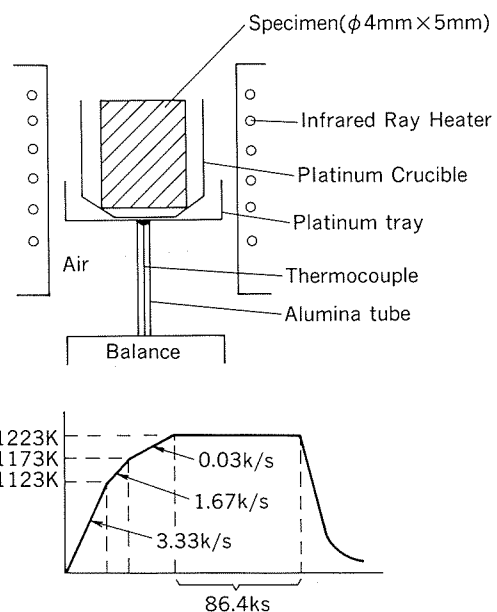


Fig. 4 Apparatus and heat pattern of oxidation test.

持し、熱天秤（リガク(株) TG-8110）にて連続して質量測定を行った。昇温速度は、1123K まで 3.33K/s、1173K まで 1.67K/s、1223K まで 0.33K/s とした。

3. 実験結果

反応焼結材及び溶製材の代表的な酸化による質量変化を Fig. 5 に示す。塩素及びナトリウム量が多い反応焼結材 No. 1 は、1223K に保持後、約 3 ks で約 6 g/m² の質量増加がみられただけで、その後の増量はほとんどなかつ

た。一方、塩素及びナトリウム量の少ない反応焼結材No.4は酸化初期の質量増加は反応焼結材No.1より小さかったが、時間の経過とともにほぼ放物線にしたがって酸化量が増加していた。この結果は溶製材とほぼ同じであっ

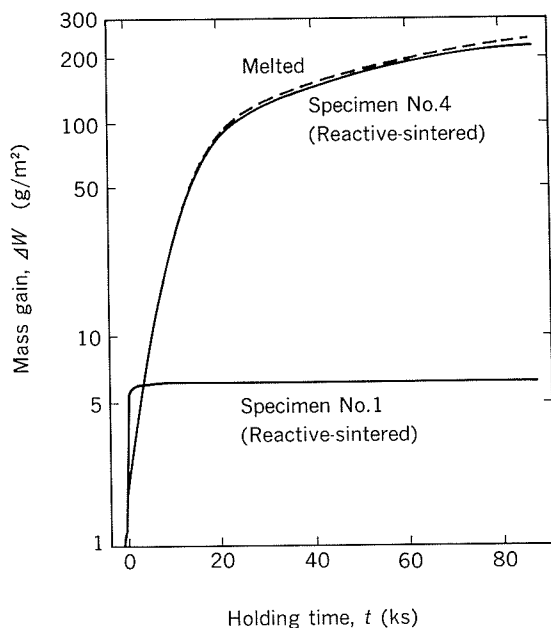


Fig. 5 Oxidation curves of TiAl-Mn at 1223K.

た。大気酸化試験後の酸化皮膜の断面形状を Fig. 6 に示す。塩素及びナトリウム量の少ない反応焼結材No.4 (Fig. 6 (a)) には厚さ約 150 μm の酸化皮膜が形成されていた。EPMA の結果によると、その構成は外側から TiO_2 層、多孔質の Al_2O_3 層、 TiO_2 と Al_2O_3 の混合層であり、その下部のマトリクスには界面に垂直な方向に Al_2O_3 内部酸化物を有する Ti 濃度の高い層がみられた。この結果は溶製材を用いた他の報告¹⁹⁾ と酷似していた。一方、塩素及びナトリウム量が多い反応焼結材No.1 (Fig. 6 (b)) の場合には厚さ約 3 μm の緻密でマトリクスと密着性のよい皮膜が形成されていた。この皮膜は EPMA の結果により Al_2O_3 であることが分かった。その下部のマトリクスには Ti 濃度の高い層が存在したが、上記のような内部酸化物は観察されなかった。

大気酸化試験後の酸化増量と酸素量の関係を Fig. 7 に示す。酸素量と酸化増量の間には相関性は認められなかった。

Fig. 8 に大気酸化試験後の酸化増量と塩素量の関係を示す。塩素量が増加するにしたがって酸化増量は減少した。塩素量が 100ppm を越える付近から酸化増量の減少は顕著になり、500ppm 以上になると酸化増量は塩素量が 100ppm 未満の場合に比べて 2 桁小さくなった。

大気酸化試験後の酸化増量とナトリウム量の関係を Fig. 9 に示す。ナトリウム量が増加するにしたがって酸

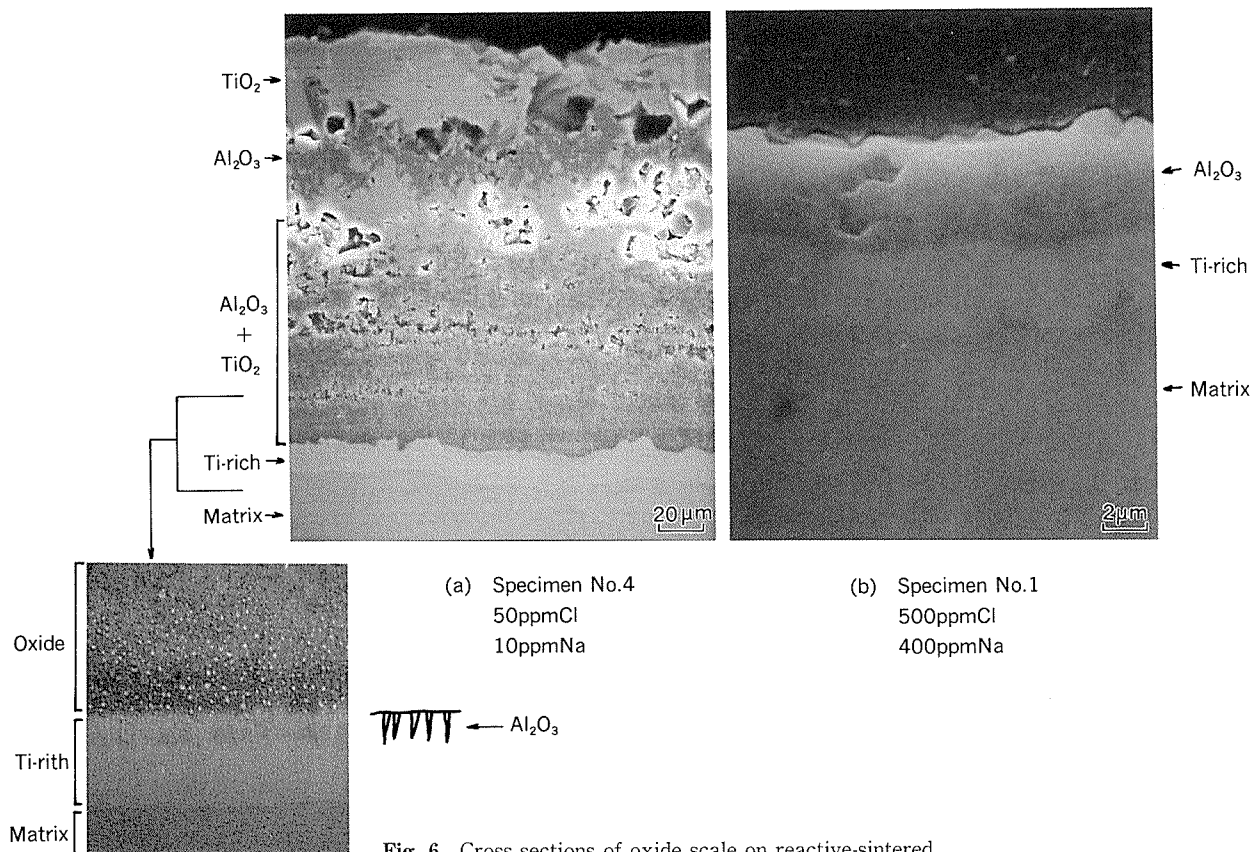


Fig. 6 Cross sections of oxide scale on reactive-sintered TiAl-Mn after oxidation at 1223K for 86.4ks.

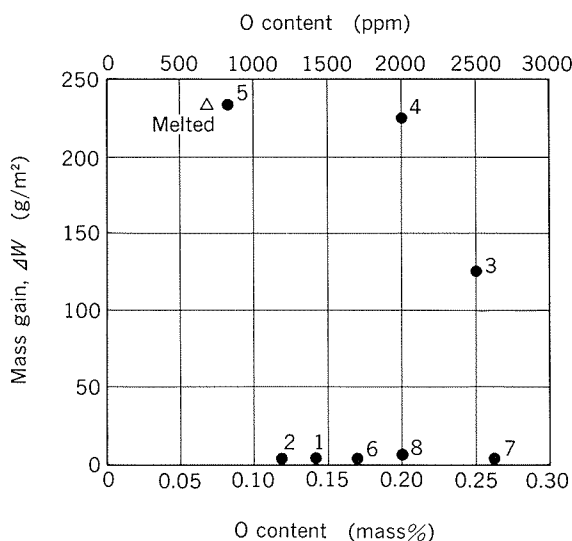


Fig. 7 Influence of oxygen content on mass gain at 1223K for 86.4ks (Specimen No. shows at the shoulder on dots).

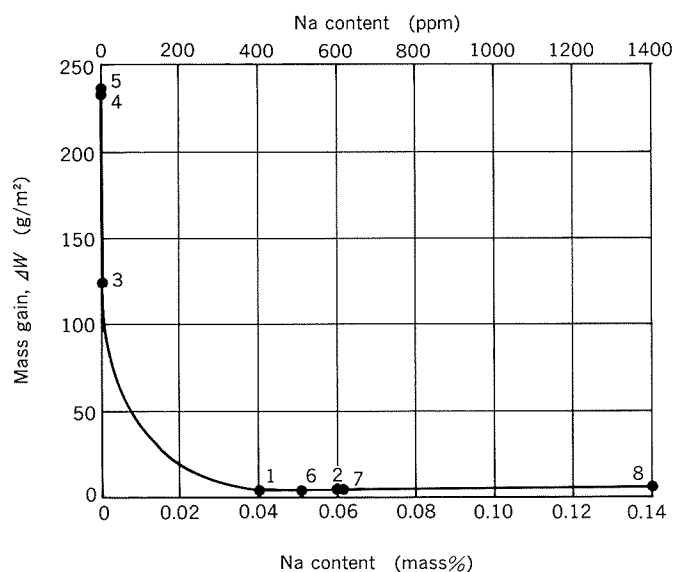


Fig. 9 Influence of sodium content on mass gain of reactive-sintered TiAl-Mn at 1223K for 86.4ks.

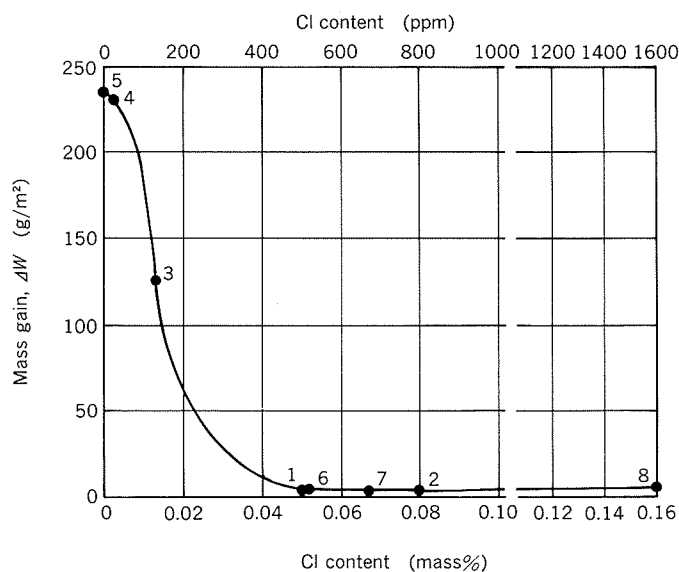


Fig. 8 Influence of chlorine content on mass gain of reactive-sintered TiAl-Mn at 1223K for 86.4ks.

化増量は減少した。しかし、詳細にみるとナトリウムをほとんど含まないものにおいても、酸化増量が 123g/m^2 のもの（反応焼結材No. 3）と $234\sim 240\text{g/m}^2$ のもの（反応焼結材No. 4，溶製材No. 5）がみられた。前者の塩素量は 130ppm ，後者の塩素量は $40\sim 0\text{ppm}$ であることから、耐酸化性の向上にはナトリウムよりも塩素が寄与している可能性が大きいものと考えられた。

4. 考 察

塩素とナトリウムの効果を明瞭に判別するために、溶製材を用いて塗布酸化試験及び塩素ガス混合雰囲気中での酸化試験を行った。

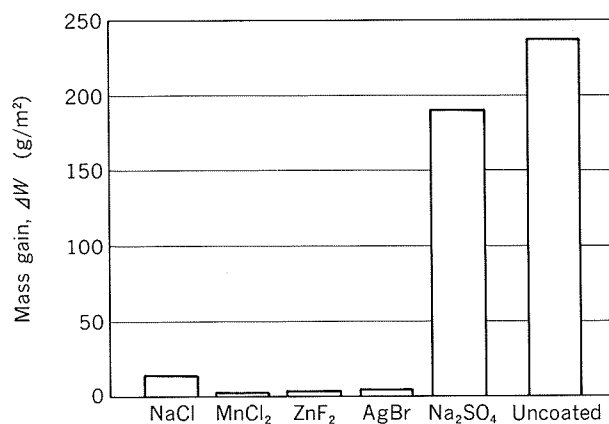


Fig. 10 Influence of coatings on melted Ti-33.5Al-2.5Mn at 1223K for 86.4ks.

4.1 塩化物塗布試験

直径 $4\text{mm}\times$ 長さ 5mm の溶製材の酸化試験片の上に、融点が酸化試験温度以下の化合物を乗せて大気酸化試験と同様の条件で酸化増量を測定した。化合物には NaCl と、塩素だけの効果をみるために MnCl_2 ，ナトリウムだけの効果をみるために Na_2SO_4 を選んだ。これらの化合物量は塩素（ Na_2SO_4 の場合はナトリウム）が試験片に対して $0.12\text{mol}\%$ （ NaCl の場合 $0.11\text{mass}\%$ ）となる量とした。

塗布酸化試験後の酸化増量を Fig. 10 に示す。 NaCl 及び MnCl_2 を塗布したものは酸化増量が $5\sim 15\text{g/m}^2$ の範囲にあり、無塗布の場合に比べて著しく少なかった。 Na_2SO_4 を塗布したものは、無塗布のものとはほぼ同じ酸化増量であった。このことから、耐酸化性の大幅な改善に寄与しているのはナトリウムではなく、塩素であることが明らかになった。

4.2 塩素を含む雰囲気の影響

直径4mm×長さ5mmの溶製材の酸化試験片を用いて、試料加熱部に塩素ガス濃度を200ppmに調整した残部が空気の混合ガスを $1.67 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ の流量で流し、大気酸化試験と同様の条件で酸化増量を測定した。

雰囲気酸化試験の酸化増量をFig. 11に示す。塩素ガスを含む空気中で試験したものの酸化増量は、塩素ガスを含まないもののそれに比べて著しく少なく、塩素を含む反応焼結材に近い値であった。Fig. 12にこの試験片の酸化皮膜の断面状況を示す。この皮膜はEPMAの結果 Al_2O_3 主体であることが分かった。塩素ガスを含む空気中で試験したものにはFig. 6(b)に示した反応焼結材に酷似した酸化皮膜が形成されており、TiAl-Mnの耐

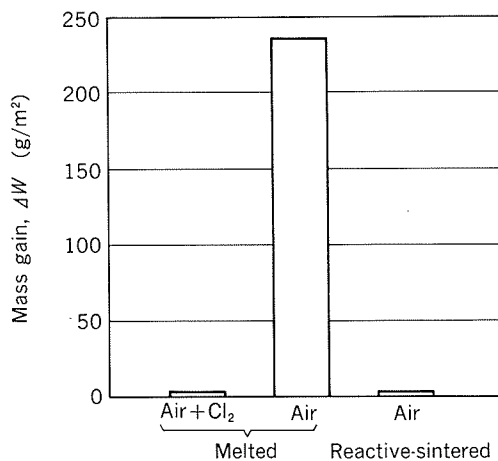


Fig. 11 Influence of test atmosphere on mass gain of melted Ti-33.5Al-2.5Mn at 1223K for 86.4ks.

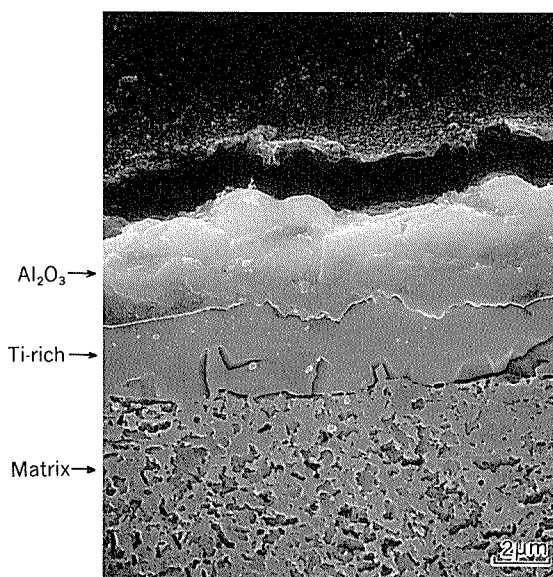


Fig. 12 Cross section of oxide scale on melted TiAl-Mn after oxidation test in air contain 200ppm chlorine gas at 1223K for 86.4ks.

酸化性に雰囲気中の塩素が寄与していることが確認された。

4.3 ハロゲンの影響

周期律表で塩素と同属のハロゲン元素であるフッ素及び臭素の影響を調査するため、前述の塗布酸化試験において化合物にフッ素を含む ZnF_2 、臭素を含む AgBr を選んで試験を行った。これらの化合物量はハロゲンが試験片に対して0.12mol%となる量とした。

塗布酸化試験後の酸化増量を前掲のFig. 10に併せて示した。塩素と同属のハロゲン元素を含む化合物を塗布したものは、酸化増量が $5 \sim 10 \text{ g/m}^2$ の範囲にあり、これも無塗布の場合に比べて著しく少なかった。この結果から、塩素と同属のフッ素及び臭素にもTiAl金属間化合物の耐酸化性を向上させる効果があることが明らかになった。

4.4 塩素の働き

一般にTiAlの耐酸化性を向上させるには、連続した Al_2O_3 皮膜を TiO_2 が生成するよりも速く形成させ、その後の皮膜の成長速度が遅く、下地との密着性が良いことが必要であると言われている。塩素を含む反応焼結材は酸化初期に少量の酸化増量があり、その後の恒温保持でほとんど酸化量の増加はみられず、緻密で密着性のよい Al_2O_3 皮膜が維持されていた。本材は、緻密な Al_2O_3 皮膜が酸化初期に形成された後は、下地表面に TiO_2 を生成するのに十分な酸素が供給されず、酸化皮膜下にTi濃度の高い部分があってもそれ以上酸化が進まないものと考えられる。塩素には酸化初期に保護性の高い Al_2O_3 皮膜が形成されるのを助ける働きがあるものと考えられる。

5. 結 論

(1) ハンター法によるチタン粉末を用いた反応焼結TiAl-Mnの優れた耐酸化性は、その中に含まれる塩素によるものであることが明らかになった。Ti-33.5mass%Al-2.5mass%Mn中の塩素量が100ppmを越える付近から耐酸化性に及ぼす効果が顕著になり、500ppm以上では1223Kにおける酸化増量が塩素を含まない場合に比べて2桁小さくなった。

(2) 溶製TiAl-Mnにおいても、塩素を含む雰囲気中で酸化させた場合、酸化増量が著しく減少することが確認された。

(3) 塩素と同属のハロゲンであるフッ素及び臭素にも、TiAl-Mnの耐酸化性を向上させる効果があることが明らかになった。

(4) TiAl-Mnの酸化特性に対して、ナトリウム量が600ppm以下ではその影響はほとんどないものと考えられた。

(5) TiAl-Mnの酸化特性に対して、酸素量が800~2600ppmの範囲ではその影響はなかった。

参 考 文 献

- 1) 吉原美智子, 田中良平: 日本金属学会会報, **30** (1991), 61.
- 2) 笠原和男, 橋本健紀, 土肥春夫, 辻本得蔵: 日本金属学会誌, **53** (1989), 58.
- 3) 谷口滋次: 日本金属学会会報, **31** (1992), 497.
- 4) 鶴見浩一, 日野春樹, 藤岡順三, 西山幸夫: 日本學術振興会耐熱金属材料第123 委員会研究報告, **29** (1988), 77.
- 5) 笠原和男, 橋本健紀, 土肥春夫, 辻本得蔵: 日本金属学会誌, **54** (1990), 948.
- 6) H. Anada and Y. Shida: Proc. of Int. Sym. on Inter-metallic Compound (JIMIS-6), Japan Inst. of Met. (1991), 731.
- 7) N. S. Choudbury, H. C. Graham and J. W. Hinze: Sym. Prop. High Temp. Alloys (1976), 668.
- 8) Y. Ikematsu, T. Hanamura, H. Morikawa, T. Tanino and J. Takamura: Proc. of Int. Sym. on Intermetallic Compound (JIMIS-6), Japan Inst. of Met. (1991), 191.
- 9) I. G. Wright and A. H. Clauer: Interim Report, **17** (1975), 2.
- 10) 武井 厚, 石田 章: 日本學術振興会耐熱金属材料第123 委員会研究報告, **31** (1990), 327.
- 11) 小林郁夫, 吉原美智子, 田中良平: 日本金属学会誌, **53** (1989), 251.
- 12) 谷口滋次, 柴田俊夫, 佐近茂俊: 日本金属学会秋期講演概要, (1990), 529.
- 13) T. Tsujimoto and K. Hashimoto: High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys III, MRS, **133** (1989), 391.
- 14) 渋谷和久: 本誌, **32** (1991), 95.
- 15) K. Shibue, M. S. Kim and M. Kumagai: Proc. of Int. Sym. on Intermetallic Compound (JIMIS-6), Japan Inst. of Met. (1991), 833.
- 16) M. S. Kim, K. Shibue and M. Kumagai: *ibid.*, 959.
- 17) 渋谷和久, 熊谷正樹, 金 睦淳: 日本金属学会誌, **56** (1992), 1457.
- 18) A. G. Jackson, J. Moteff and F. H. Froes: Met. Trans., **15A** (1984), 248.
- 19) 志田善明, 穴田博之: 日本金属学会誌, **55** (1991), 690.

論文

冷間圧延した AA5182 合金の粒界腐食*

土田 信** 田中 宏樹**

住友軽金属工業株式会社技術研究所

冷間圧延した AA5182 合金の粒界腐食*

土 田 信** 田 中 宏 樹**

Intergranular Corrosion in Cold Rolled AA5182 Aluminium Alloys

Shin Tsuchida and Hiroki Tanaka

The effects of process parameters and chemical composition on the intergranular corrosion of strain hardened AA5182 alloys have been investigated for high strength can end stock.

The sensitivity to intergranular corrosion was enhanced by annealing below 473K after the final cold rolling. However, it was reduced by the intermediate annealing at 623K and also by a large amount of cold deformation after the intermediate annealing. A slight addition of copper (approximately 0.15%) was also effective on improving the corrosion sensitivity of the hard stock.

These results have been supported by TEM observations of the β -phase (Al_3Mg_2) precipitation at the deformed grain boundaries or the T-phase ($\text{Al}_6\text{Mg}_4\text{Cu}$) in the grain matrix.

1. 緒 言

缶エンド材に使われる5182合金は、加工硬化状態では約 400N/mm^2 の引張強さを持つ非熱処理型の高強度合金である。焼なまし状態では約 300N/mm^2 の引張強さを有し成形性が良いことから、自動車ボディパネルにも利用される。マグネシウム含有量が4～5%と多いこの系の合金は、耐食性や溶接性にもすぐれるが、マグネシウムの粒界析出によって応力腐食割れが起りやすいこともよく知られている^{1)~4)}。構造用材料として使用するときの割れ防止の観点からは、E. H. Dix, Jr. らによる広範囲な研究をはじめ^{1)~4)}、焼なましした合金の応力腐食割れ機構を解明するために、そして、合金成分及び加工熱処理の影響を明らかにするために、多くの研究が行われている^{5)~13)}。

いっぽう、冷間圧延で硬質化した Al-Mg 合金板が使用される缶エンド¹⁴⁾でも、応力腐食割れは重要な問題である。最近も、J. Whitman¹⁵⁾ と、宮崎¹⁶⁾ は、応力がかかった缶エンドの腐食割れについて報告している。特に、宮崎は、5182合金で冷間圧延の後に安定化のための熱処

理を加えた硬質材で、粒界腐食が起こることを確認し、応力腐食割れの可能性を指摘している。Al-Mg 合金硬質板の粒界腐食性を改善する手がかりとして、Dixらの報告⁴⁾には、4%マグネシウムを含む合金の応力腐食割れ感受性が、焼なまし後に加えられる板厚減少率40～60%の冷間圧延で最も高まり、75%ではやや緩和されることが示されているが、詳細は検討されていない。さらに、最近では、熱間圧延と冷間圧延に続けて、途中焼なましと調質のための最終冷間圧延が行われる硬質板の製造工程において、材料強度を高めるために、板厚減少率85%以上の最終冷間圧延がなされ¹⁷⁾、また、帯板の途中焼なまし処理に、急速加熱と急速冷却を特徴とする連続熱処理炉が利用されることもある¹⁸⁾。

そこで、本研究では、5182合金硬質板の粒界腐食性に及ぼす合金成分と加工熱処理の影響を明らかにすることを目的として、まず、硬質板の腐食挙動について調査し、つづいてマグネシウム、マンガン、銅量の異なる3種類の合金の粒界腐食に及ぼす途中焼なまし及び最終冷間圧延量の影響などについて検討した。

2. 実 験 方 法

2.1 供 試 材

硬質板の腐食挙動を調査するために、Table 1 に示す

* 第76回軽金属学会春期大会 (1989年5月)、及び Materials Week '92 (TMS/ASM, Nov.1992, Chicago) にて一部発表

** 技術研究所金属材料第一研究部缶材料開発室

Table 1 Chemical compositions. (mass%)

alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Al
A	0.09	0.26	0.05	0.35	4.5	bal.
B	0.10	0.24	0.05	0.45	4.7	bal.
C	0.09	0.25	0.15	0.45	4.7	bal.

合金Bを連続鋳造し、773K×8h均質化熱処理したあと、熱間圧延と冷間圧延で厚み0.8mmとし、この厚みで723K×5sの途中焼なましをしてから冷間圧延で0.32mmにした硬質板を用意した。これを323～623Kの油浴又は塩浴中で1～1000min加熱した後、水冷して腐食試験に供した。

また、冷間圧延したままと、それを423K×5h熱処理した2種類の試験片をアノード分極特性、定電位電解特性の比較試験に使用した。

さらに、合金成分と加工熱処理条件が粒界腐食性に及ぼす影響を検討するために、Table 1に示した合金A, B, Cの連続鋳造塊を均質化熱処理のあと、厚み4.6mmに熱間圧延して、冷間圧延で0.75mm又は1.5mmとし、ここで塩浴炉によって723K×10s空冷、あるいは加熱速度40K/hで623K×2h炉冷の途中焼なましを行い、引き続いて冷間圧延で0.30mmとした硬質板を用意した。この硬質板には、粒界腐食感受性を高めるために加熱速度40K/hで453K×2hの熱処理を加えて、各種の試験に供した。

2.2 モデル液による腐食試験

塩化ナトリウム0.1%、クエン酸0.3%を脱イオン水に溶かしてpH=2.5にしたモデル液における溶解性を評価した。モデル液を368Kに加熱して、30mm×30mmに切断したアルミニウム合金試験片と共に1000mlのガラスセル中に入れて密閉し、313Kに15d放置して、期間中の試験片の溶解による質量減を測定した。室温に冷却した試験液の溶存酸素量はDOメータ測定によれば6～7ppmであった。試験片はあらかじめアセトンでよく脱脂した。また、所定期間経過後に取り出した試験片は、10%リン酸+4%クロム酸水溶液に353K×4min浸して腐食生成物を除去し、乾燥してから質量を測定した。

2.3 アノード分極測定

濃度0.1mol/dm³の塩化ナトリウム水溶液を、酢酸でpH=3.0に調整して電解液とした。対極には白金、照合電極に飽和カロメル電極を用いて、電位掃引速度10mV/minでアノード分極特性を測定した。

電解液はアルゴンガスを流量200ml/minでおよそ1h吹込むことによって脱気処理した。自然電極電位が安定するまで約30分間、試験片を浸して放置し、電位走査を開始した。アルゴンガスの吹込みは測定中も継続した。試験片は、その表面状態を一定にするために、あらかじめ10%水酸化ナトリウム水溶液で333K×30sエッチングし、30%硝酸で298K×60s中和処理した。さらに、印加

電位による溶解形態を比較するため、濃度0.1mol/dm³の塩化ナトリウム水溶液中で、白金をカソードにして定電位電解を行い、電解後の試験片の溶解部を拡大観察した。

2.4 組織観察

試験片のミクロ組織は2%フッ化水素水でエッチングし、光学顕微鏡で観察した。また、粒内及び粒界の析出物を確認するために、加速電圧200kVの電子顕微鏡で、硝酸とメチルアルコールの混合液によるジェット研磨法で作成した薄膜を透過観察した。

3. 実験結果及び考察

3.1 硬質板の腐食挙動

合金Bを板厚減少率60%の最終冷間圧延で加工硬化させた後、323～623Kで熱処理した板のモデル液による腐食試験結果をFig. 1に示す。熱処理時間が1minの場

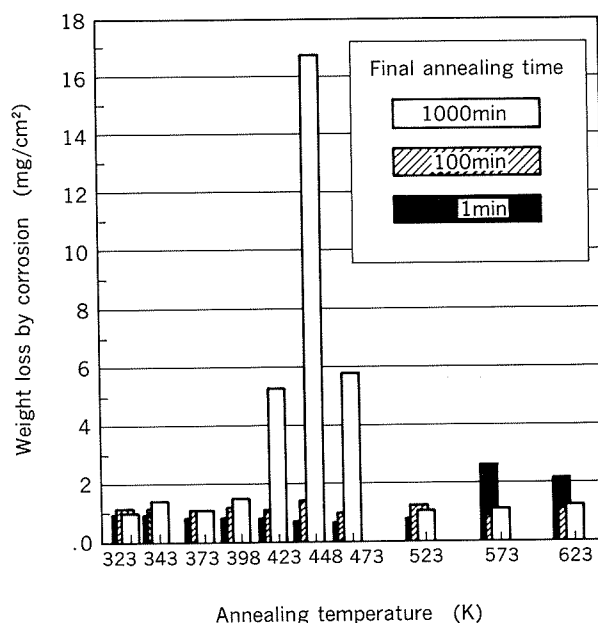


Fig. 1 Weight loss of the strain hardened AA5182 sheets in the immersion test in the model solution.

合には573K及び623Kで熱処理したときに腐食量が大いだが、1000min熱処理では423～473Kで処理したときに腐食量が増加し、448Kで処理したときに腐食量が最大になっている。473K以下の熱処理では処理時間とともに腐食量が増加するが、523Kでは100min、573～623Kでは1minの処理で極大を示している。

腐食量に顕著な差が認められた398, 448, 523Kで各1000minの熱処理をした試験片の腐食部の形態をFig. 2に示す。腐食量の最も大きかった448K×1000min処理材では、溶解は板表面から約50μmの深さまで結晶粒界に沿って進んでいる。398Kで熱処理した場合でも、板表面のごく表層に粒界の溶解がわずかに認められるが、

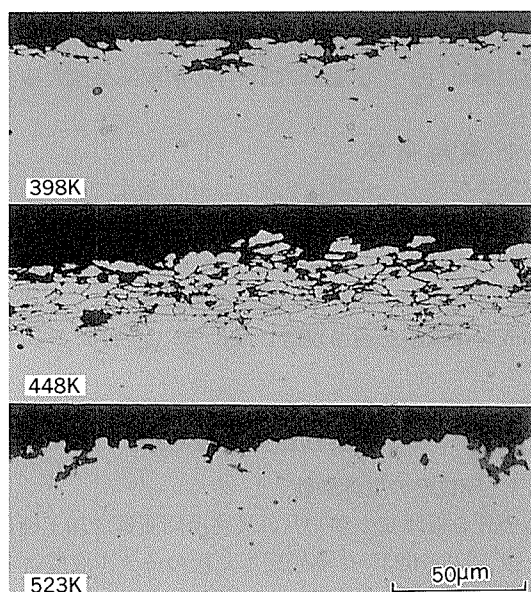


Fig. 2 Cross sections (LT-ST) of the corroded portions in the AA5182 hard sheets annealed for 1000 min.

冷間圧延したままの試験片では粒界が溶解した形跡は認められず、結晶粒の全体あるいは一部が溶解していた。448K 熱処理材が最大の腐食量を示したのは、このように粒界が優先溶解して結晶粒がつぎつぎに脱落した結果であると推定される。言い換えれば、この腐食量には粒界腐食性が強調されて反映されるので、十分に冷間圧延した板の粒界腐食性をこの方法によって比較することは妥当であると思われる。

473K 以下の熱処理で粒界に β 相 (Al_3Mg_2) が析出して粒界腐食性が高まることは、これまでの応力腐食割れに関する多くの報告^{1)~4)}で明らかにされている。本実験のように十分に冷間圧延した後に熱処理した場合でも、固溶するマグネシウムは粒界に β 相として析出する。板厚減少率60%の冷間圧延の後で423K×5hの熱処理を施した試験片に観察された β 相を Fig. 3 に示す。 β 相は途中焼なましで出来た再結晶組織の粒界上に長く板状に析出している。 β 相の自然電極電位はマトリックスに比べて著しく卑で¹⁾、塩素イオンが存在する水溶液中では、優先的にアノード溶解する。一般的に、再結晶後に板厚減少率60%以上の冷間圧延を行えば、粒内には転位セルや変形帯が形成されて^{19) 20)}、マグネシウムの析出サイトになるが、冷間圧延後の熱処理においてマグネシウムは冷間圧延前からあった粒界上に優先析出することが本結果から分かる。573K 以上の熱処理で加熱初期に腐食量が少し増えてから減少したのは、初期に析出した β 相が再溶入するからであると考えられる。

つぎに、423K 熱処理材 (マークa) と冷間圧延のままの材料 (マークb) について、測定したアノード分極曲線を Fig. 4 に示す。粒界腐食を起こしやすいa材と粒

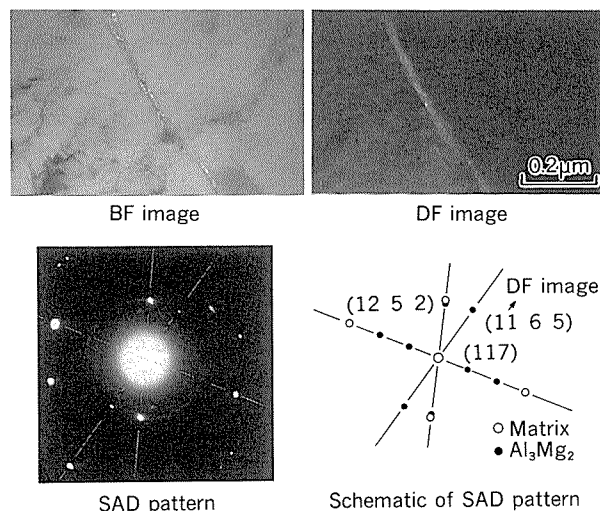


Fig. 3 β -phase precipitates along the grain boundary observed in the strain hardened AA5182 sheet.

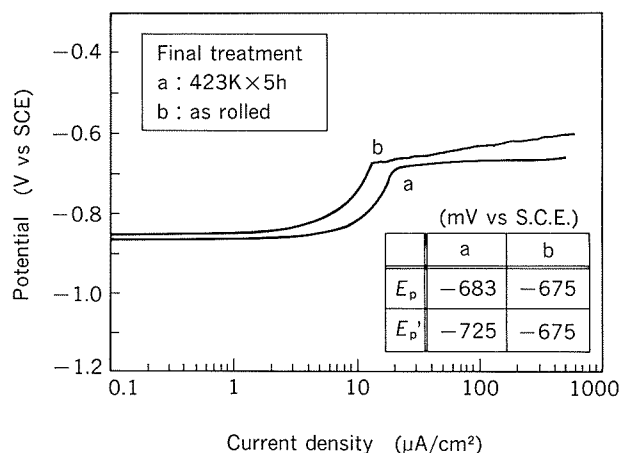


Fig. 4 Anodic polarization curves for the two AA5182 sheets in 0.1mol/dm^3 NaCl solution.

界腐食を起こしにくいb材とを比較すると、自然電極電位、孔食電位ともにa材の方が卑である。いっぽう、b材では分極曲線の曲りが比較的鋭く、孔食電位を越えた電位では電流の急激な増加と減少の繰返しを観察されている。

この分極曲線を Fig. 5 のように模式化する。ここで孔食電位 E_p は電位立上がり部分の接線と曲線右半分の孔食領域の延長線の交点として定義する。また、不動態領域での電位立上がり部分の変曲点で決定される電位を E_p' とする。Fig. 4 に示した曲線に関して得られた E_p , E_p' を同図中に示す。すなわち、粒界腐食を起こしやすいa材には E_p と E_p' の差がおよそ42mV あるのが特徴である。

この E_p と E_p' で区分される電位の範囲、Ⅰ、Ⅱ、Ⅲでの溶解挙動を確認するために、定電位電解を行ってその溶解形態を観察した。その結果を Fig. 6 に示す。電

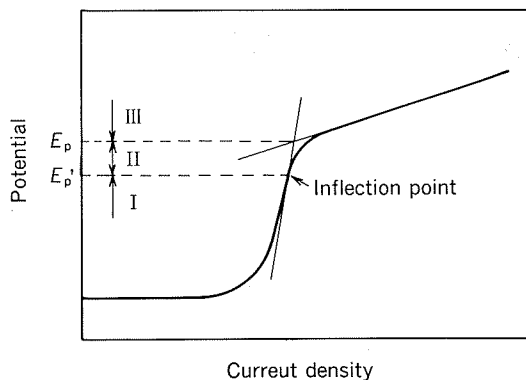


Fig. 5 Tentative definitions of the pitting potential E_p and E_p' . Three regions I, II and III are divided by E_p and E_p' .

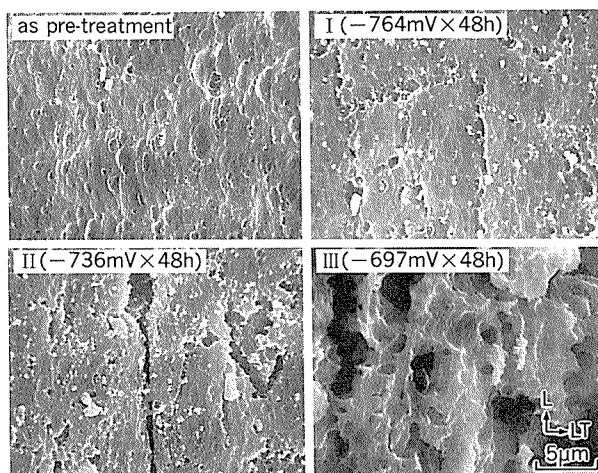


Fig. 6 The corroded surfaces after the constant potential electrolysis for the strain hardened AA5182 sheets.

位範囲Ⅰの -764mV で48h電解したとき、板表面は軽く溶解したように見られる。また、電位範囲Ⅲに相当する -697mV で48h電解した場合は、板表面はかなり多く溶解している。これらに対して、電位範囲Ⅱの -736mV で48h電解した場合には、圧延方向に平行な溝状の溶解と、電位範囲Ⅰに保持したときに見られたと同じようにマトリックスの少し溶解した跡が認められる。この溝状の溶解は途中焼なましでできた再結晶組織の粒界で起こっていて、Fig. 2に示した448K熱処理材の粒界腐食と対応している。

3.2 加工熱処理の影響

合金Aに冷間圧延の途中で異なる二つの条件で焼なまし処理を施し、そのあと板厚減少率60%の最終冷間圧延を加えた試験材について得られた、モデル液による腐食量をFig. 7に示す。723K \times 10s途中焼なまし処理材の腐食量は、623K \times 2h処理材に比べて2倍以上である。このときの腐食形態はFig. 2に示したのと同様で、途中焼なましで出来た再結晶粒の粒界に沿って溶解が進行して

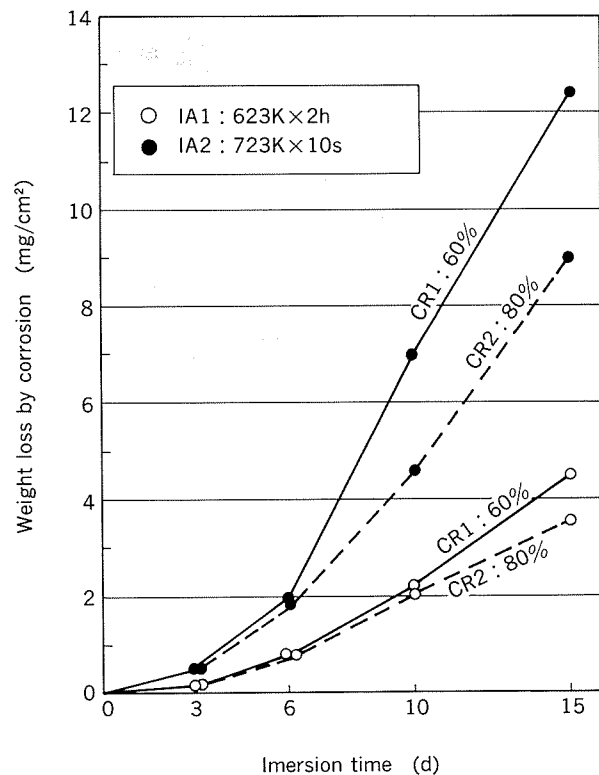


Fig. 7 Effects of process conditions on the corrosion rate of the strain hardened AA5182 sheets.

いた。また、途中焼なまし後に板厚減少率60%及び80%の冷間圧延を施した試験材の、モデル液による腐食量を同図中に併せて示した。途中焼なましの条件の如何によらず、板厚減少率60%材の方が80%材より腐食量が大きくなっている。

これらの試験材について測定したアノード分極曲線の特徴は次のようであった。まず、723K処理材では623K処理材よりも自然電極電位及び孔食電位は貴で、不動態保持電流（密度）は小さい。また、 E_p と E_p' との差は、粒界腐食の起こりにくい623K処理材の方がやや小さい。さらに、最終冷間圧延の影響についてみれば、板厚減少率60%材の方が80%材よりも自然電極電位がやや貴で、不動態保持電流が小さい。孔食電位にはほとんど差異が無いが、 E_p と E_p' の差は板厚減少率60%材と80%材でそれぞれ20mVと15mVである。

途中焼なましと冷間圧延量の粒界腐食性に及ぼす影響については、Fig. 8に示すミクロ組織と腐食形態の差異を考慮すれば、次のように考えることができる。途中焼なまし処理を623Kとした場合、40K/hの速度で加熱されるので、焼なまし前の冷間圧延で導入された粒内の変形組織上にマグネシウムが析出又は凝集化し、炉冷する段階では形成された再結晶粒界にも β 相の析出が進み、マトリックスに固溶するマグネシウムが少なくなる。その結果、冷間圧延時の変形組織が均一になり、圧延後低温で熱処理した時の β 相の析出は粒界に集中しにくい。

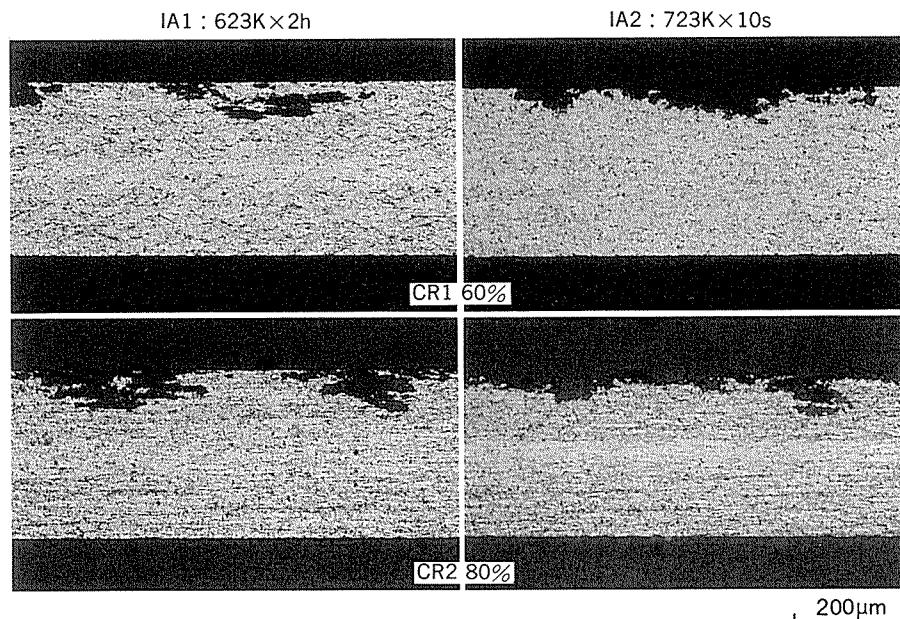


Fig. 8 Corrosion morphologies of the AA5182 sheets after the immersion tests for 15 days in the model solution.

いっぽう、723Kの短時間焼なましでは、およそ100K/sで急速に加熱されるので、変形組織上にマグネシウムの析出が少なく、さらに、高温からの急冷によって多量のマグネシウムが過飽和に固溶した状態で冷間圧延されるので、変形組織が不均一になって、最終熱処理での析出量が多く粒界に集中し、腐食量が増える。また、途中焼なまし後に加える冷間圧延の板厚減少率が大きい場合は、粒界と粒内の変形組織の差が小さくなって、圧延後の析出はより均一になると考えられたが、ミクロ組織には厚み方向に析出の不均一性が認められる。これは、板の表層と内部で変形組織の差が生じて、圧延後の熱処理で表層部分により多くの析出が進んだからであろうと考えられる。そして、変形度合いの大きい粒界は板面に平行に薄く伸ばされているので、粒界に沿った溶解は板の表層部分を横方向に進みやすく、結果として腐食速度が小さくなったと推定される。板の厚み方向に生じた変形組織の差は、圧延前の下部組織と圧延時のジオメトリの影響によるものと考えられる。

3.3 化学成分の影響

合金Aにマグネシウムとマンガンを増量した合金B、及び、さらに銅を添加した合金Cについて、途中焼なましを723K×10s、最終冷間圧延の板厚減少率を80%としてモデル液中での腐食量を比較した。その結果をFig. 9に示す。合金Aに比べて、マグネシウム、マンガンの多い合金Bでは腐食量が多いが、さらに銅を添加した合金Cでは腐食量は合金Bよりも小さくなっている。

最終冷間圧延の板厚減少率60%の場合には、板厚減少率80%の場合よりも、モデル液中での腐食量は各合金ともに増加する。その増加の割合は、合金Aで1.38倍、合

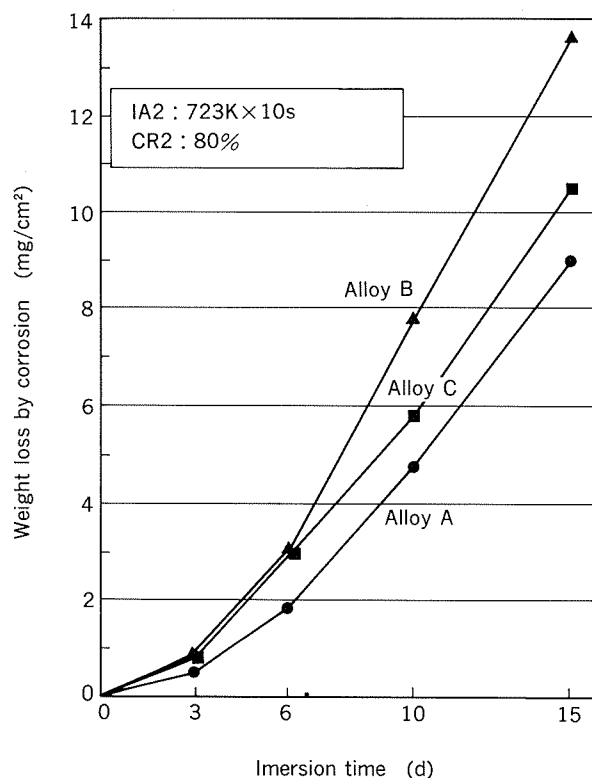


Fig. 9 Effect of chemical composition on the corrosion rate in the model solution.

合金Bで1.43倍、合金Cで1.25倍であった。また、途中熱処理が623K×2hのときは合金Aで1.33倍で、723Kの場合よりも増加の割合が小さい。

板厚減少率60%材のアノード分極曲線は、Fig.10に見

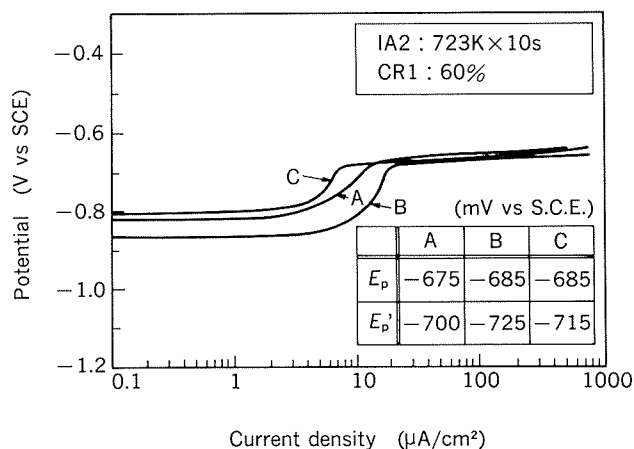


Fig. 10 Anodic polarization curves for the three AA5182 alloys.

られるように合金間で異なる。合金Aにマグネシウム、マンガンを増すことによって、自然電極電位、孔食電位はより卑になっている。さらに銅を添加すると自然電極電位は貴側に移る。このとき、孔食電位はほとんど変化せず E_p と E_p' の差が小さくなる。不動態保持電流は、マグネシウム、マンガンの添加により増加し、銅の添加により減少している。

合金Bの腐食量が多いのは、マグネシウム量が多いからであると考えられる。マンガンは鋳塊の均質化熱処理と熱間圧延において析出し、変形組織を均一化し、マグネシウムの粒界析出を緩和するが^{3) 6)}、0.3mass %多いマグネシウムの粒界析出の効果を打消すほどではないと見られる。いっぽう、0.1mass %の銅の影響は明らかである。合金Cでは粒内に多数のT相 (Al_6Mg_4Cu) の析出が確認されている。T相は β 相よりも自然電極電位が貴であるから²¹⁾、合金Cの自然電極電位が貴側に移るのはマトリックス中でのT相形成によると考えられる。また、合金Cの粒界腐食性が減少するのは、三元化合物を形成することで β 相となる固溶マグネシウムが減ることに加えて、粒内に析出したT相が、変形組織の均一化やマグネシウム析出サイトの提供などにより、マグネシウムの粒界析出を抑制するからであろうと考えられる。Al-Mg合金中の微量の銅は、473K以下で熱処理するときマグネシウム原子のクラスタリングを遅らせ、応力腐食割れ性の改良に効果のあることが知られているが^{7) 8)}、強加工した硬質板でも同様の効果のあることが確認された。

3.4 アノード分極曲線による粒界腐食性の評価

アノード分極曲線が不動態領域から孔食領域にかけて緩やかに変化するのは、溶解電位の異なる粒界とマトリックスが比率をかえて同時に溶解するからである²²⁾。本実験で得られた分極曲線では、この部分の変化率は粒界腐食性に対応するであろうと考えられる。Fig. 5で定義した電位差 $|E_p - E_p'|$ と、モデル液による15dの腐

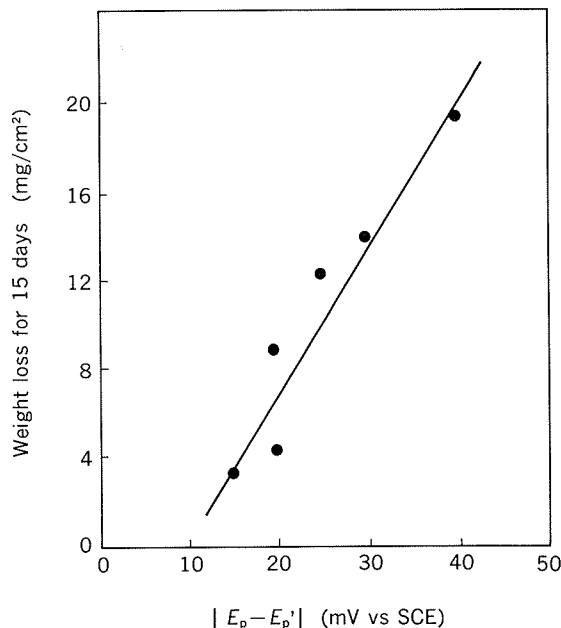


Fig. 11 Relation between the weight loss and the potential difference.

食量の関係は Fig. 11 に示すようである。これから、硬質板の粒界腐食性を電位差 $|E_p - E_p'|$ で評価することが不可能ではないことが分かる。

自然電極電位は冷間圧延の板厚減少率が多いとき卑側に移り、723Kの途中焼なましよりも623Kの途中焼なましで、より卑になる傾向が認められる。冷間圧延による自然電極電位の変化傾向は菅原ら²³⁾の報告と一致するが、自然電極電位と腐食量との関係は化学成分が異なる合金A, B, Cで一定していない。また、不動態保持電流についても同様である。これは、自然電極電位や不動態保持電流が、粒界への β 相の析出だけでなく、マトリックス中の合金元素の固溶析出状態にも依存するからであると考えられる。

4. 総 括

板厚減少率60~80%の冷間圧延で加工硬化した5182合金板の塩化ナトリウム水溶液中での腐食挙動に関する調査と実験から、加工熱処理条件、合金成分の影響に関して以下のような結果が得られた。

(1) 473K以下で熱処理を施した硬質板には粒界腐食が起こりやすい。粒界腐食性は448Kで熱処理したときに最大になる。この現象は、固溶していたマグネシウムが冷間圧延前に形成された再結晶組織の粒界に β 相 (Al_3Mg_2) として析出し、これがマトリックスよりも電気化学的に卑であることに起因する。573Kあるいは623Kで1minの短い時間熱処理したときに腐食量が一度増えてから減少するのは、 β 相の析出と再溶入に対応する現象と推定される。

(2) 硬質板を作る工程の途中で行う623K×2hの徐加熱徐冷の焼なまし処理は、723K×10sの急加熱急冷の焼なまし処理よりも粒界腐食性を小さくする。前者では、焼なまし時にマグネシウムが全面に析出して、固溶マグネシウムが少なくなる結果、冷間圧延後の熱処理ではβ相の粒界への析出が減少するからであると考えられる。

(3) 途中焼なましの後で加える冷間圧延は、板厚減少率60%よりも80%の方が粒界腐食は抑制される。板厚減少率が大きいほど粒内の変形組織上にマグネシウムが析出することに加えて、偏平になった結晶粒の粒界に沿った溶解によって腐食の進行が遅くなると考えられる。板厚減少率が大きいとき、板厚方向に析出の不均一性が生じることも腐食速度に影響している可能性がある。

(4) 合金成分として、マグネシウムとマンガンを増すと粒界腐食性は高まる。銅の微量添加は高くなった粒界腐食性を低減する。これは、電気化学的にβ相よりも貴なT相(Al₆Mg₄Cu)が粒内に形成されて、硬質板を熱処理したとき、この化合物の存在によってβ相の析出が均一化され、粒界への析出量が少なくなるからと考えられる。

(5) アノード分極特性における自然電極電位、不動態保持電流、及び孔食電位は粒界腐食性と完全には対応しない。しかし、アノード分極曲線における孔食開始点近傍での曲線形状は、硬質板の粒界腐食性と対応する。粒界腐食を起こしやすい材料では腐食電流の増加率が緩やかである。孔食開始直前の電位で定電位電解すればβ相の析出した粒界を選択的に溶解させることができる。

(謝 辞)

本研究結果の検討に際し、著者らが所属する研究所の馬場義雄博士、田部善一氏(現・㈱日本アルミ)から多くの助言を戴いた。記して謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) E. H. Dix, Jr. : Trans. AIME, **137** (1940), 11.
- 2) 馬場義雄, 萩原理樹, 浜田淳司 : 日本金属学会誌, **36** (1972), 1075.
- 3) 村上陽太郎 : 軽金属, **31** (1981), 748.
- 4) E. H. Dix, Jr., W. A. Anderson and M. B. Shumaker : Corrosion, **15** (1959), 19.
- 5) P. Brenner and W. Roth : J. Inst. Metals, **74** (1948), 159.
- 6) P. B. Niederberger, J. L. Basil and G. T. Bedford : Corrosion, **22** (1964), 68.
- 7) 馬場義雄 : 日本金属学会誌, **36** (1972), 335.
- 8) 馬場義雄 : 日本金属学会誌, **36** (1972), 341.
- 9) 馬場義雄, 萩原理樹, 浜田淳司 : 日本金属学会誌, **36** (1972), 1070.
- 10) 大崎修平, 小島 陽, 高橋恒夫 : 軽金属, **25** (1975), 173.
- 11) 堀 茂徳, 竹本 正, 森本克嗣 : 軽金属, **27** (1977), 33.
- 12) 大西忠一, 中谷義三, 坂本英和 : 軽金属, **26** (1976), 8.
- 13) 大西忠一, 中谷義三 : 軽金属, **26** (1976), 18.
- 14) W. A. Anderson : Modern Packaging, **40** (1967), 131.
- 15) J. Whitman : Annual Report No.32, Soc. of Soft Drink Tech., (1985).
- 16) 宮崎俊三 : 表面技術協会第4回例会資料, (Mar. 1990), 16.
- 17) U. S. Patent, No.3502448 :ALCOA, (1970).
- 18) D. J. Walker, R. W. Hilditch and J. C. Blade : "Aluminium Technology '86", Inst. Metals, (1986), 373.
- 19) K. Brown : J. Inst. Metals, **100** (1972), 341.
- 20) D. Kuhlmann-Wilsdorf : Mat. Sci. & Eng., **A113** (1989), 1.
- 21) W. W. Binger, E. H. Hollingsworth and D. O. Sprowls : "Aluminium vol. 1", ASM (1967), 209.
- 22) K. Nisancioglu and H. Holtan : Corrosion Science, **18** (1978), 835.
- 23) 菅原英夫, 他 : 第37回腐食防食討論会予稿集, (1990), 155.

論文

アルミニウム箔の平坦度測定方法*

武藤伸之** 伊藤 悟***
千田憲雄***

住友軽金属工業株式会社技術研究所

アルミニウム箔の平坦度測定方法*

武藤 伸之** 伊藤 悟***
千田 憲雄***

Flatness Measurement of Aluminium Foil

Nobuyuki Muto, Satoru Ito and Norio Chida

An air jet type shapemeter has been developed for aluminium foil, and practically used for several years in the foil separator of Sumikei Aluminium Foil Co, Ltd.. However, the shapemeter has the following two technical problems :

- (a) the flatness display is influenced by line tension, etc., because the displacement distribution of the foil itself is used for the indication of flatness.
- (b) the displacement sensor is located 45mm away from the air jet nozzle in the direction of the foil traveling, because the displacement at the loading point of air jet cannot be directly measured.

To solve problem (a), the distribution of the relative difference in elongation is applied to determine the indication of flatness. For this purpose, a new method calculating the relative difference in elongation using the displacement has been developed. In addition to solve problem (b), an advanced shapemeter having an improved air jet nozzle in the center of the displacement sensor has been developed.

The accuracy of measurement of the relative difference in elongation is about ± 6 I-unit, under the following conditions : air nozzle pressure : 147.1kPa ; line tension : 21~35N/mm² ; line speeds : 200~350m/min ; gap between sensor and pass line : 3.5mm.

1. 緒 言

近年、食品容器等に用いられるアルミニウム箔の平坦度に対する品質要求が益々厳しくなっている。箔圧延工程における平坦度制御はもとより、最終製品の平坦度品質管理も重要であり、下工程のセパレータや巻き取り機での平坦度測定が要求される。

アルミニウム箔及び薄板の冷間圧延機における平坦度測定には、軸方向に分割した荷重測定ロールによって張力分布を求める方法¹⁾が一般的に用いられる。しかし、これらの装置は非常に高価であり、セパレータや巻き取

り機への適用はコスト的に難しい。そこで、著者らは、エアー噴流によって生じた箔の幅方向変位分布から平坦度を測定する安価な装置を開発した²⁾。この装置は、住軽アルミ箔(株)のセパレータに設置され、数年以上の実績を有し、箔平坦度品質管理に大きく寄与している。

しかし、この装置は、直感的に分かりやすい変位分布を平坦度の指標としているため、ラインにおける張力変化等によって、変位分布が変化する問題があった。このため、特定の条件下での測定に限定されていた。

そこで、測定した変位分布から、平坦度を表す伸び差率分布に変換する方法を検討した。また、従来の装置では、変位センサの中心軸とエアーノズルの中心軸が45mmずれている問題があった。そこで、これらの軸を一致させたセンサを試作し、その適用可否を併せて検討した。

* 第83回軽金属学会秋期大会（平成4年11月、於・習志野市）で発表

** 技術研究所プロセス研究部

*** 住軽アルミ箔(株) 生産技術部

2. 測定原理及び平坦度計の構成

2.1 測定原理

拘束ロール間を走行する帯状の箔を幅方向に分割した2次元モデルをFig. 1に示す。空気噴流を加えたとき、拘束ロール上で箔が滑らないものとする、拘束ロール間の箔の自然長 l_i (mm) は、式(1)で示される。ここで、自然長とは、空気噴流による力及び張力を解放したときの拘束ロール間に存在する箔の長さを言う。

$$l_i = \frac{m_i}{1 + T_i' / (tWE)} \quad (1)$$

ここに、 m_i : 拘束ロール間の箔の見かけの長さ
(空気噴流、張力付加後)

$$= \sqrt{L^2 + 4h_i^2} \quad (\text{mm})$$

L : ロールスパン長 (mm)

h_i : 箔の変位 (mm)

T_i' : 張力 (N)

t : 箔厚 (mm)

W : 分割幅 (mm)

E : 箔のヤング率 (N/mm²)

i : 分割番号を表す添字

一方、Fig. 1の幾何学的関係より、力の釣合いは式(2)で示される。

$$F = 4 T_i' h_i / m_i \quad (2)$$

また、ノズルからの空気噴流による力 F (mN) は式(3)で示される。

$$F = C\pi (D/2)^2 \cdot P \times 10^{-3} \quad (3)$$

ここに、 D : ノズル口径 (mm)

P : ノズル背圧 (Pa)

C : 補正係数 (0.84~0.86)

式(1)及び(2)を連立させて、式(4)が得られ、 h_i の関数として l_i を求めることができる。

$$l_i = \frac{m_i}{1 + m_i F / (4 t W E h_i)} \quad (4)$$

そして、ノズル及び変位センサを箔の幅方向に走査す

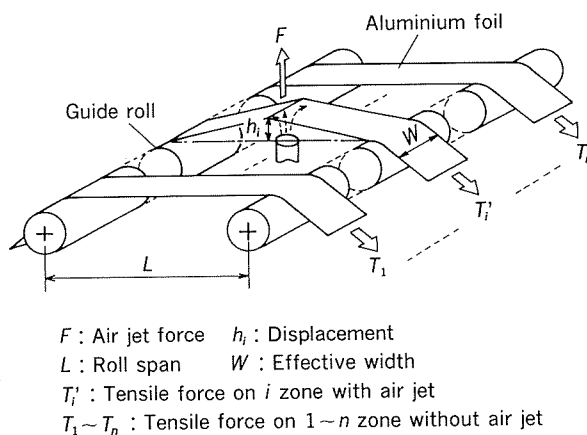


Fig. 1 Force balance.

るか、または並べて配置することによって、幅方向に分割した箔の自然長分布を求めることができる。

そこで、式(5)で示すように、 l_i の平均 \bar{l} に対する伸び差率 f_i の分布を箔の平坦度として定義した。

$$f_i = (l_i - \bar{l}) / \bar{l} \quad (5)$$

$$\text{ここに、} \bar{l} = \left(\sum_{i=1}^n l_i \right) / n$$

n : 分割数

また、空気噴流が加えられていないときの張力 T_i は式(6)で示される。

$$T_i = tWE (L - l_i) / l_i \quad (6)$$

式(4)で示した l_i を式(6)に代入して式(7)が得られる。

$$T_i = LF / 4 h_i - tWE (1 - L / m_i) \quad (7)$$

このように式(7)によって、箔の張力分布を求めることができる。

次に、2次元モデルの妥当性について述べる。まず、ノズルからの空気噴流により箔がどのように変位するかを調べた。Fig. 2は、幅方向中央に上方より空気噴流を与えたときの箔の変位を幅方向に測定した一例である。

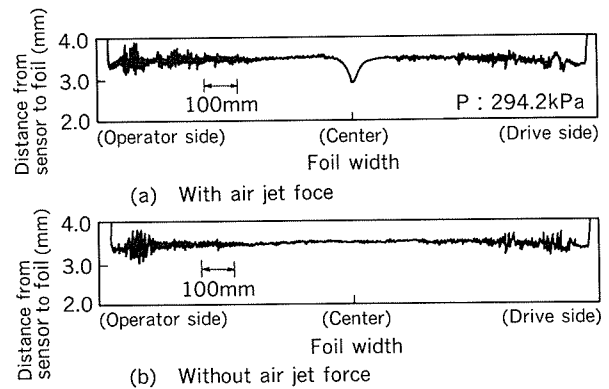


Fig. 2 Displacement distribution of aluminium foil across the width with/without air jet force on the center.

空気噴流を与えた近傍の約50~100mm幅を除き、箔が変位していないことが分かる。これは、アルミニウム箔の曲げ剛性が小さく、容易に波打つように変形し、幅方向の拘束力を緩和しているためと思われる。従って、アルミニウム箔では、Fig. 1に示した2次元モデル、すなわち、上述の式(5)及び(7)の変換式が成立すると考えられる。

Fig. 3は、変位 h_i 及び単位面積当りの張力 σ_i の関係を示したもので、箔厚 t が13 μ m、空気噴流力 F が66mN、132mN及び198mNにおける、式(7)をもとに計算した結果である。張力 σ_i が高い領域では、 $d\sigma_i/dh_i$ が大きく、 h_i の測定による σ_i の誤差が大きくなる。また、 F を増加させると、 $d\sigma_i/dh_i$ は減少する。従って、 F を可能な範囲で大きく設定することが望ましい。

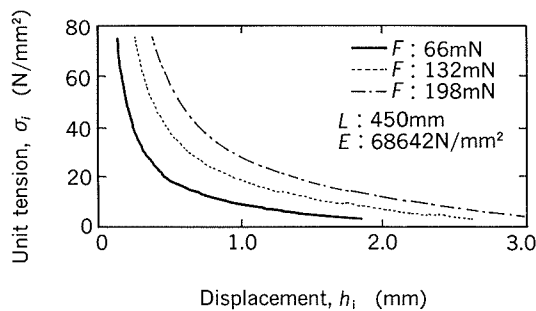


Fig. 3 Relationship between unit tension σ_i and displacement h_i .

2.2 平坦度計の構成

本平坦度計の構成を Fig. 4 に示す。本装置は制御部、駆動部及び中継盤からなる。制御部は、データ処理及びデータ表示を行うパーソナルコンピュータ、駆動部を制御するシーケンサ及び AC サーボモータドライバからなる。駆動部はセンサヘッド、AC サーボモータ及び駆動機構で構成される。中継盤には、変位センサ変換器、ノズル背圧モニター用圧力計及び供給エア開閉用電磁弁が納められている。本装置は、住軽アルミ箔(株)のセパレータに設置されている。

自動測定モードにおいては、セパレータの箔長さ計からの情報をもとに、一定長さ間隔ごとに平坦度測定を行う。センサヘッドは速度 3.6m/min で幅方向に走査し、往路で空気噴流を与えずにパスラインを測定し、復路で噴流を与えて箔の変位分布を測定する。センサヘッド位置は駆動サーボモータに供給されたパルス数から求めている。測定された変位信号は、振動雑音を除去するフィ

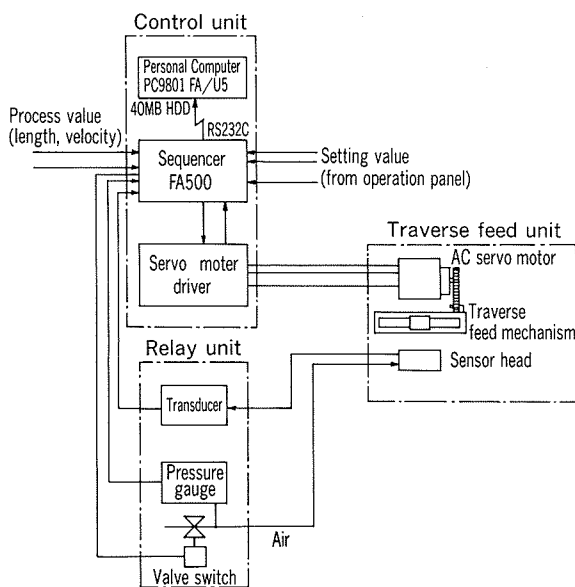


Fig. 4 Block diagram of air jet type shapemeter for aluminium foil.

ルタを通して信号処理装置に入力される。また、変位分布は、バーグラフ表示を行うために、一定幅ごとに分割し、分割幅内で測定された変位(約20点)を平均して求めている。

Fig. 5 に実験に供試したセンサヘッドの断面図を示す。前にも述べたように、変位センサの中心軸と空気噴流の中心軸を一致させるために、センサヘッド中心にノズルを配置し、その周りに渦電流式変位検出コイルを埋め込んでいる。センサヘッドの材質には、電磁遮へい効果がなく、熱膨張係数 ($3.5 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$) の小さい、加工性に優れた PPS 樹脂を用いている。センサ径は $\phi 22\text{mm}$ で、ノズル内径は $\phi 1\text{mm}$ とした。また、ノズル先端はセンサヘッド面より約 1 mm 突出させている。

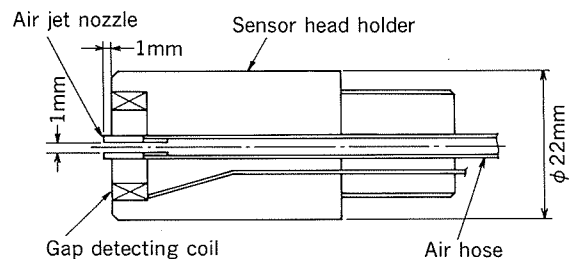


Fig. 5 Sectional view of improved sensor head.

3. 平坦度測定結果及び考察

3.1 センサヘッド位置の影響

センサヘッドとパスラインの間隔 L_1 を任意に変えて、実機にて平坦度測定を行った結果を Fig. 6 に示す。幅 1430mm、厚さ $9\mu\text{m} \times 2$ (2枚重ね) のアルミニウム箔コイルを測定に供試した。測定時のライン速度は 350 m/min、ライン張力は 27.5N/mm^2 とした。ここで、ライン張力とは、箔に付加される単位面積当りの張力で、

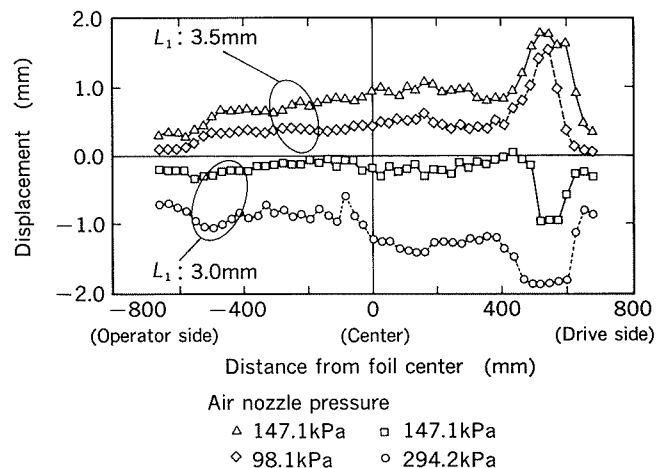


Fig. 6 Influence of sensor position on the displacement distribution of foil.

ラインで設定された値である。

$L_1=3.5\text{mm}$ の条件では、ひずみが大きく張力の低い部分が大きく変位し、張力の高い部分は小さい変位を示し、平坦度測定に適切な条件であった。測定された平坦度は、目視検査とよく対応していた。

一方、 $L_1=3.0\text{mm}$ の条件では、空気噴流で押され、箔がセンサヘッドから離れるのではなく、逆に接近する結果となった。そして、張力の低い部分が最もセンサヘッドに接近し、正規の変位分布の全く反対の分布が得られた。この現象を「吸込み現象」と称した。吸込み現象が生じた理由は、箔とセンサヘッドとの間隙がある条件を満たすと、その間隙を通過する速い空気流速によって、負圧を生じ、箔がセンサヘッド側に吸引されるためである。従って、センサヘッドはパスラインより3.5mm程度以上離す必要がある。

3.2 ライン張力の影響

実機にてライン張力を変えて、同一箔コイルの平坦度測定実験を行った。幅1356mm、厚さ $6.5\mu\text{m} \times 2$ （2枚重ね）のアルミニウム箔コイルを測定に供試した。測定実験条件は、ノズル背圧147.1kPa、ライン速度200m/min、ライン張力21.6N/mm²、28.4N/mm²、35.3N/mm²の3条件、及び $L_1=3.5\text{mm}$ とした。Fig. 7 に変位分布の測定結果を示す。測定した箔は、ドライブ側端部より少し内側に入った部分の変位が最も大きく、典型的な1/4ひずみであった。変位分布の結果は、定性的に目視と対応しているが、ライン張力の影響を大きく受けている。ライン張力が低下するに従って変位が増加し、ひずみが大きい部分（張力が低い部分）ほど変位増加率が大きくなっている。

次に、測定された変位分布を式(4)、(5)によって、伸び差率分布に変換した結果をFig. 8に示す。ただし、式中の W は60mmとしている。この結果において、伸び差率の測定誤差は、 $\pm 5.8 \text{ I-unit}$ ($\pm 5.8 \times 10^{-5}$)と小さく、ライン張力の影響をほぼ受けずに平坦度が測定されている。ただし、幅方向各点において、ライン張力3条件の伸び差率平均と各伸び差率との差を求め、その幅方

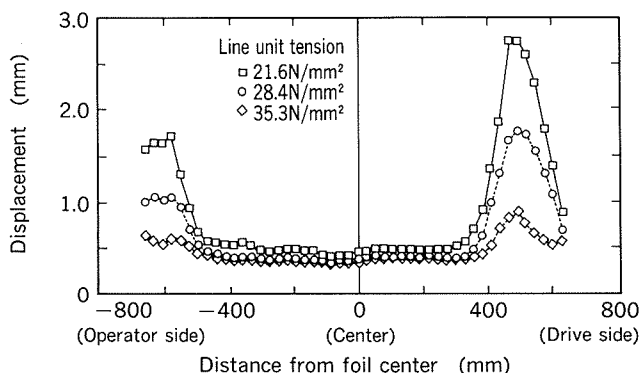


Fig. 7 Influence of line tension on the displacement distribution of foil.

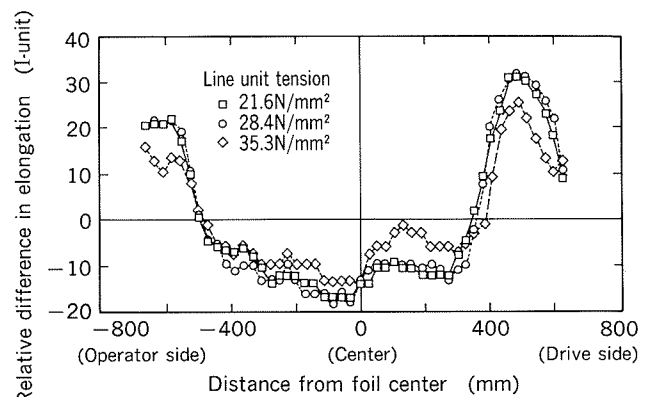


Fig. 8 Influence of line tension on the distribution of relative difference in elongation of foil.

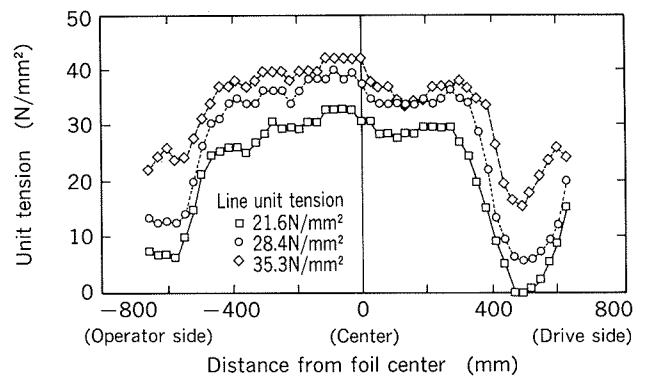


Fig. 9 Influence of line tension on the unit tension distribution of foil.

向全体の分布の標準偏差の2倍 (2σ) を測定誤差としている。また、式(7)によって、張力分布に変換した結果をFig. 9に示す。ライン張力が大きいほど張力分布全体も増加し、張力分布の平均が設定したライン張力にほぼ一致している。すなわち、新たに検討した変換方法が妥当であり、これによってライン張力の影響を受けずに平坦度及び張力分布が適切に測定できることが分かった。

3.3 ノズル背圧の影響

ノズル背圧を変えて、同一箔コイルの平坦度を測定した。幅1430mm、厚さ $9\mu\text{m} \times 2$ （2枚重ね）のアルミニウム箔コイルを測定に供試した。測定実験条件は、ライン速度350m/min、ライン張力27.5N/mm²、 $L_1=3.5\text{mm}$ 及びノズル背圧98.1kPa、147.1kPaの2条件とした。

Fig. 10 に測定された変位分布を示す。また、Fig. 11 にこの変位分布を変換して求めた伸び差率分布を示した。ノズル背圧を高くし、空気噴流力を増加させると、分布全体で変位が増加するが、ノズル背圧が分かれば、Fig. 11 に示したように、適切にノズル背圧の差の補正ができ、その影響を除去することが可能である。従って、レギュレータでノズル背圧を一定に設定しているが、1次側空気圧変動を考慮して、測定毎にノズル背圧を監視

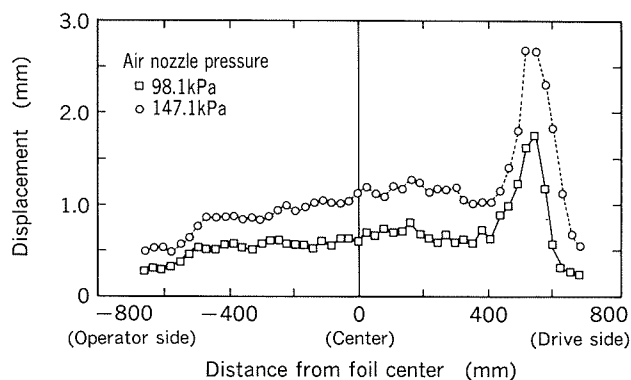


Fig. 10 Influence of air jet force on the displacement distribution of foil.

することが望ましい。

4. ま と め

拘束ロール間を走行するアルミニウム箔の平坦度または張力分布を測定する方法において、既に実用化している空気噴流式変位計測法に加えて、新たに検討した伸び差率分布による平坦度表示が有用であることが分かった。この方法によって、ライン張力の差等の影響を受けずに平坦度を測定できるようになった。ノズル背圧147.1kPa、センサヘッドとパスラインとの間隙3.5mm、ライ

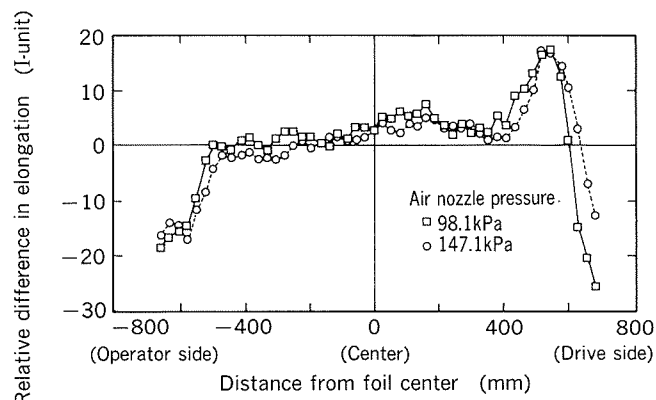


Fig. 11 Influence of air nozzle pressure on the distribution of relative difference in elongation of foil.

ン張力21~35N/mm²及びライン速度200~350m/minの条件において、伸び差率分布の測定精度は、約±6 I-unitであった。

また、併せて試作検討したノズル及びセンサ中心軸を一致させたセンサヘッドも非常に有用であることが分かった。ただし、その適用において、センサヘッドとパスラインとの間隙3.5mm以上にする制約がある。

文 献

- 1) 藤井國一：塑性と加工，20（1979），89.
- 2) 高橋伸幸，武藤伸之，阿部知一，小池国義：本誌，28（1987），167.

論文

Development of Corrosion Resistant Brazing Sheet for Drawn Cup Type Evaporators

Part 1. Alloy Development *

Shigenori Yamauchi**, Yoshifusa Shoji***, Kenji kato****,
Yuji Suzuki****, Keizo Takeuchi***** and Yasuaki Isobe*****

Development of Corrosion Resistant Brazing Sheet for Drawn Cup Type Evaporators

Part 1. Alloy Development *

Shigenori Yamauchi **, Yoshifusa Shoji ***, Kenji kato ****, Yuji Suzuki *****, Keizo Takeuchi ***** and Yasuaki Isobe *****

Extensive work was conducted to develop a corrosion resistant brazing sheet alloy and to apply it to a drawn cup type evaporator in automotive air conditioning system. The items to be investigated included the influence of chemical composition of the core alloy on corrosion resistance, suppression of erosion during the brazing cycle, and enhancement of the brazing sheet formability. Additional investigation was conducted to develop a new corrosion test method on the basis of better understanding of the mechanism of corrosion in the field and to evaluate the corrosion resistance of a evaporator fabricated from the new alloy. This paper, as Part 1, describes the results of alloy development from the metallurgical and electrochemical point of view.

1. Introduction

Drawn cup type evaporators are widely used in automotive air conditioning systems. They are mostly fabricated by vacuum brazing of aluminium alloy brazing sheets and aluminium alloy fins. Most of the brazing sheets are composed of AA3XXX alloy cores and Al-Si filler alloy claddings.

There is a strong demand for weight reduction and the improvement of the external corrosion resistance of the evaporator to enhance the overall reliability and the performance of the system. One possible method to meet this demand is to increase the strength and the corrosion resistance of the brazing sheet alloy.

Extensive work was conducted to develop a

corrosion resistant brazing sheet and to apply it to a drawn cup type evaporator. As a result, new brazing sheet with high corrosion resistance, enhanced resistance to the erosion (liquid phase penetration) during the brazing cycle, and high formability was developed, and was successfully put in service.

This paper, as Part 1, describes the results of alloy development. It includes the influence of the chemical composition of the core alloy on corrosion resistance, microstructural influence of a layer-by-layer Ti distribution on corrosion resistance, and the effects of precipitate distribution on both erosion resistance and formability.

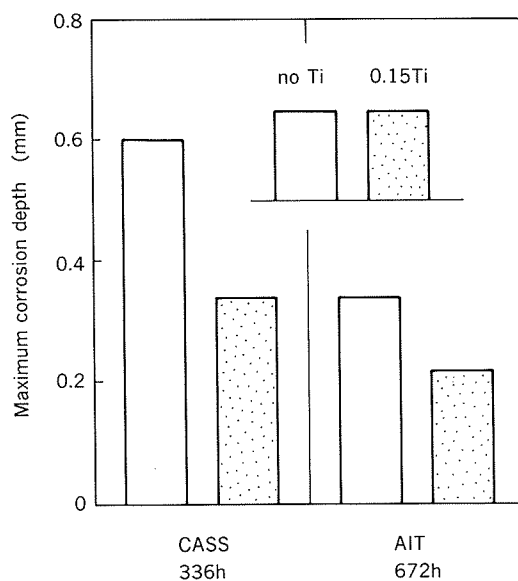
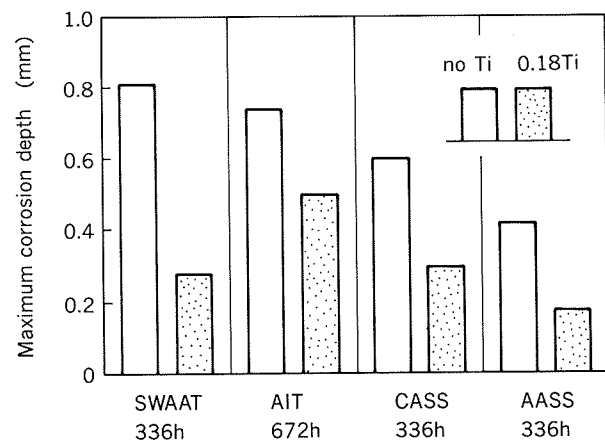
2. Improvement of corrosion resistance

In general, corrosion resistance of an aluminium alloy is influenced by chemical composition such as Mn, Mg and impurities (Fe and Si)¹⁾. And corrosion resistance of a brazing sheet is enhanced by the addition of Cu and Ti²⁾ to Al-Mn core alloy. However, mechanism of the effect of alloying addition, especially of Ti addition, is not exactly recognized so far. In the present work, chemical composition of the core alloy is optimized with looking

* This paper was presented at the 1993 SAE International Congress & Exposition, Detroit, Michigan, U.S.A., March 1-5, 1993.
 ** Production Technology Dept., Nagoya Works.
 *** No.2 Metallurgical Technology Dept., Technical Research Laboratories; Dr. of Eng.
 **** No.2 Metallurgical Technology Dept., Technical Research Laboratories
 ***** Material Eng. R&D Dept., Nippondenso Co., Ltd.
 ***** Material Eng. R&D Dept., Nippondenso Co., Ltd.; Dr. of Eng.

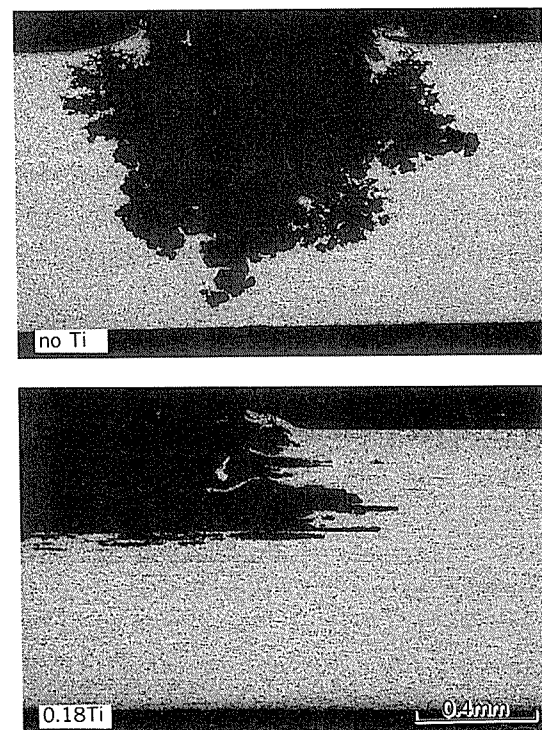
Table 1 Corrosion test methods.

Test	Solution	Condition
SWAAT (ASTM, G43-75)	Synthetic sea water, pH3	Cycle $\left\{ \begin{array}{l} \text{Spray 30min } 49^{\circ}\text{C} \\ \text{Soak 90min } 49^{\circ}\text{C, 98\%} \end{array} \right.$
AIT (Alternate immersion test)	3%NaCl, pH3	Cycle $\left\{ \begin{array}{l} \text{Immersion 30min } 40^{\circ}\text{C} \\ \text{Dry 30min } 50^{\circ}\text{C} \end{array} \right.$
CASS (JIS, D0201)	5%NaCl+0.26g/l CuCl_2 , pH3	Spray 49°C
AASS (ASTM, B287-74)	5%NaCl, pH3	Spray 35°C

**Fig. 1** Effect of Ti addition on corrosion depth of Al-1.2%Mn-0.5%Cu alloy sheet.**Fig. 2** Effect of Ti addition on corrosion depth of Al-1.1%Mn-1%Mg-0.6%Si-0.5%Cu alloy sheet.

for better understandings on the effects of alloying additions by using the various laboratory corrosion tests as shown in **Table 1**.

Influence of Ti addition on the corrosion resistance of Al-Mn alloy sheet is shown in **Figs. 1** and **2**. Addition of small amount of Ti decreases the corrosion depth for both alloys in all the corrosion tests. Ti addition to these alloys changes the corrosion morphology from pitting to lamellar type corrosion as shown in **Fig. 3**. Corrosion pits of Ti-containing alloys tend to proceed sideways as well as in the direction of wall thickness while corrosion pits of the alloy without Ti proceed in a normal direction, that is, the wall thickness direction. The lamellar type corrosion of Ti-containing alloys relates directly to the layer-by-layer distribution of Ti in the alloys as demonstrated in **Fig. 4**, which shows clearly

**Fig. 3** Cross section of corrosion pit of Al-1.1%Mn-1%Mg-0.6%Si-0.5%Cu alloy sheet after SWAAT(336h).

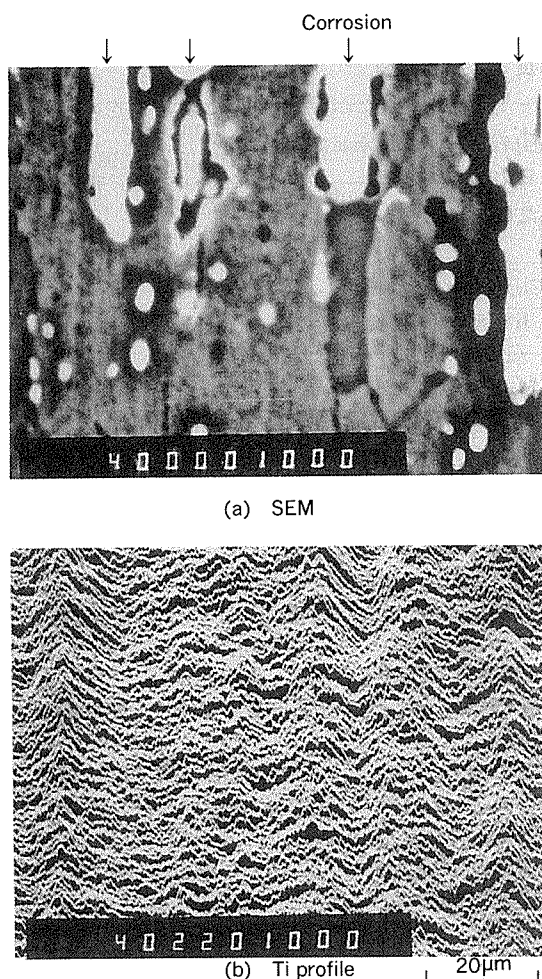


Fig. 4 EPMA line analysis of Ti in the cross section after corrosion test.
 ←→ wall thickness direction.

that the layers of low concentration of Ti corrode preferentially to the layers of high concentration of Ti³⁾. The layer-by-layer distribution of Ti as shown more clearly in Fig. 5 is attributed to remainders of peritectic segregation during slab casting because diffusion of Ti in aluminium alloy is slow⁴⁾ at temperatures of homogenization, hot rolling, annealing and brazing. The lamellar type corrosion along the layers of low concentration of Ti is ascribed to galvanic action between the low concentration layers and the adjacent high concentration layers because pitting potential of aluminium alloy moves cathodically with Ti content in solid solution as shown in Figs. 6 and 7³⁾.

Influence of Fe+Si content in the core alloy on the corrosion resistance of brazing sheet is shown in Fig. 8. Reduction of Fe+Si obvi-

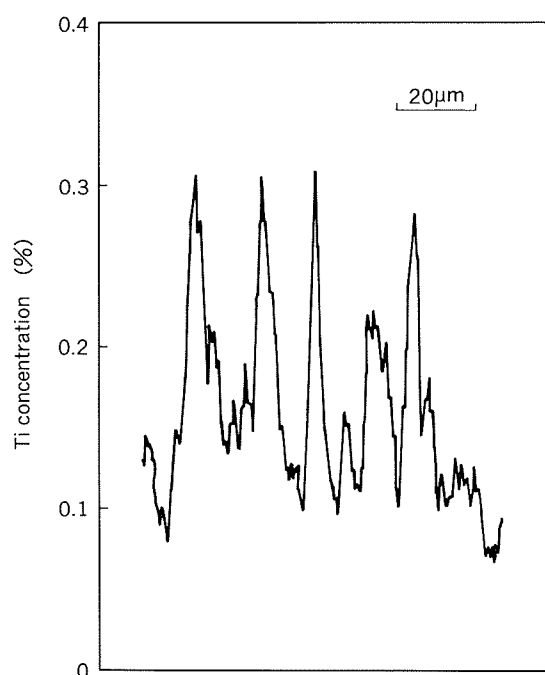


Fig. 5 EPMA line analysis of Ti in Al-Mn alloy sheet.

ously enhances the corrosion resistance of the brazing sheet. This is due to the decrease of number of intermetallic compounds which may act as the active cathodes to the adjacent matrix in corrosion reaction and accelerate the pitting corrosion of the matrix.

Table 2 shows the influence of Mg content in the core alloy on the corrosion resistance of a model cup specimen which is fabricated from brazing sheets to simulate a certain portion of drawn cup type evaporator. Time to perforation of the model cup specimen extends by Mg addition of 0.2%. This means that addition of appropriate amount of Mg improves the corrosion resistance of a brazed heat exchanger contrary to a general understanding that corrosion resistance of Mg-containing aluminium alloy such as AA3005 is inferior to Mg-free alloy such as AA3003. This phenomenon cannot be distinctly interpreted at present, but Mg seems to interact with Cu in the alloy and to mitigate an ununiform distribution of Cu which may cause during a manufacturing and/or brazing process.

Cu in a core alloy may enhance the corrosion resistance of a brazing sheet because Cu forms a certain distribution in a diffusion lay-

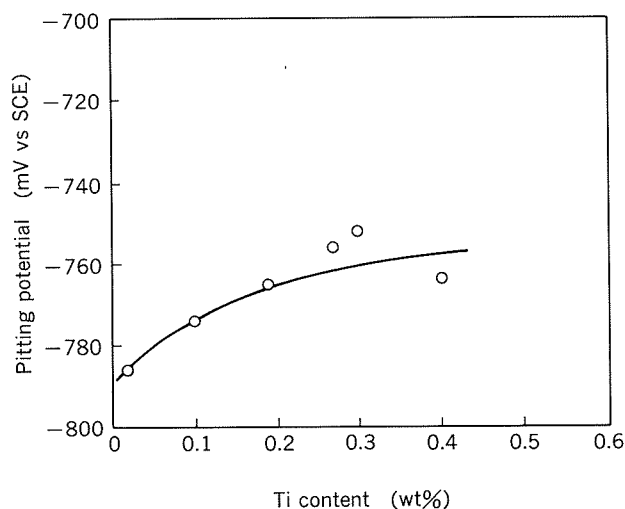


Fig. 6 Relation between pitting potential and Ti content in rapidly solidified 99.75%Al(3%NaCl, pH 3, deaerated).

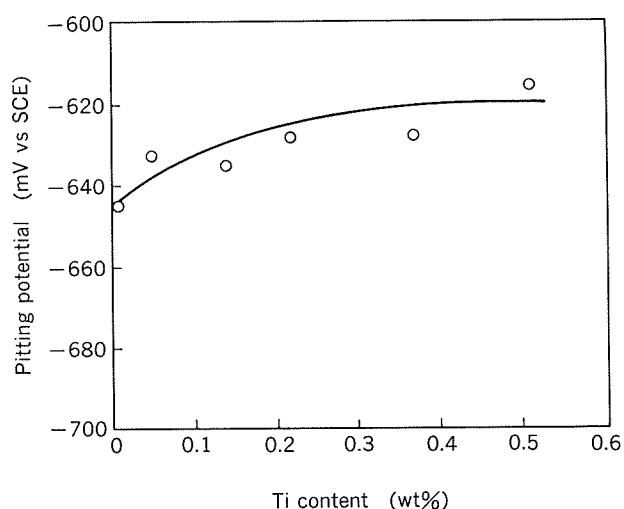


Fig. 7 Relation between pitting potential and Ti content in rapidly solidified Al-1.1%Mn-1%Mg-0.6%Si-0.3%Cu alloy(3%NaCl, pH 3, deaerated).

er after brazing cycle and forms favorable potential distribution near the surface ; the core is cathodic and the surface is anodic⁵⁾. Excessive Cu, however, is deleterious for the corrosion resistance of a heat exchanger because fillets tend to corrode due to the galvanic action between the cathodic core and the anodic fillets. Excessive Cu is also harmful for formability of a brazing sheet.

Based on the consideration discussed above, chemical composition of core alloy is optimized for a new brazing sheet. Thus the corrosion resistance of a newly developed brazing

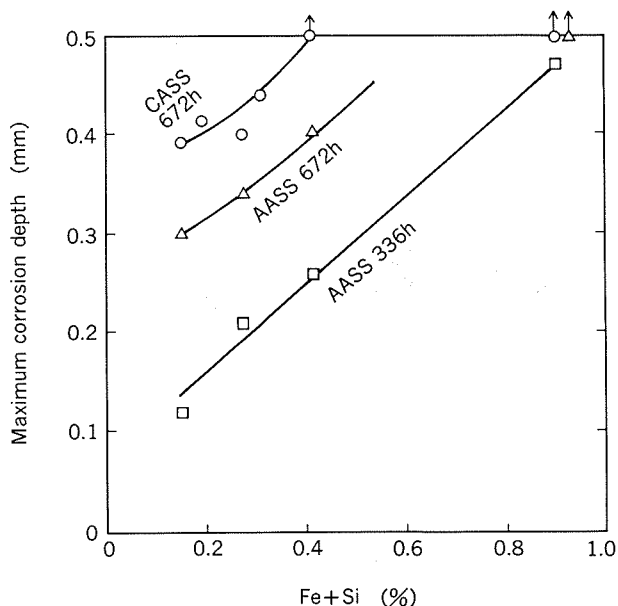


Fig. 8 Influence of Fe+Si in Al-Mn core alloy on corrosion resistance of brazing sheet.

Table 2 Effect of Mg addition to Al-Mn core alloy on corrosion resistance of model cup specimen.

Test	Mg (%)	Test duration (h)			
		250	500	750	1000
CASS	0	○	○	○	×
	0.2	○	○	○	×
	0.4	○	○	○	×
SWAAT	0	○	○	○	×
	0.2	○	○	○	×
	0.4	○	○	○	×

○ No perforation of model cup specimen

× Perforation of model cup specimen

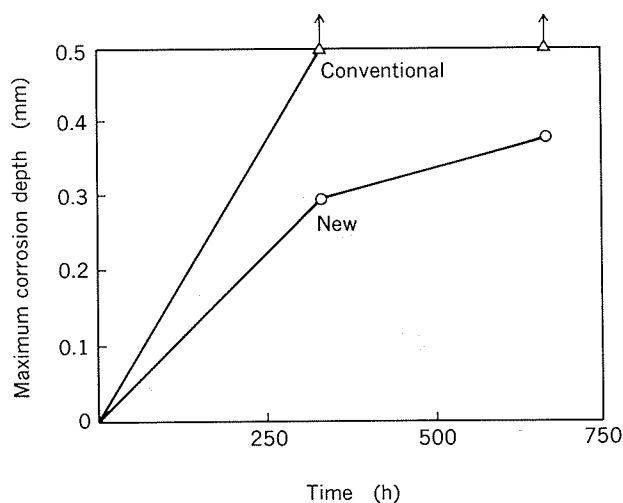


Fig. 9 Corrosion resistance of new and conventional brazing sheet (CASS).

sheet is superior to a conventional brazing sheet which is composed of AA3003 alloy core and AA4104 alloy claddings. Fig. 9 shows a comparison of the corrosion resistance between new and conventional brazing sheets.

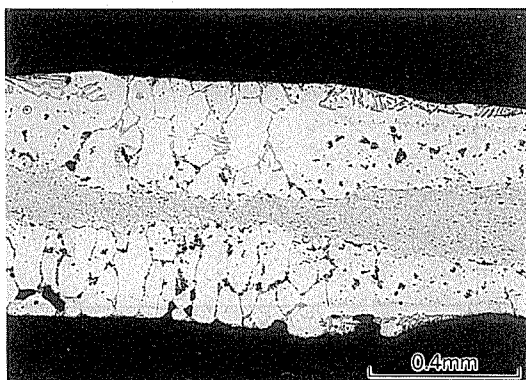


Fig. 10 Erosion of lightly deformed brazing sheet.

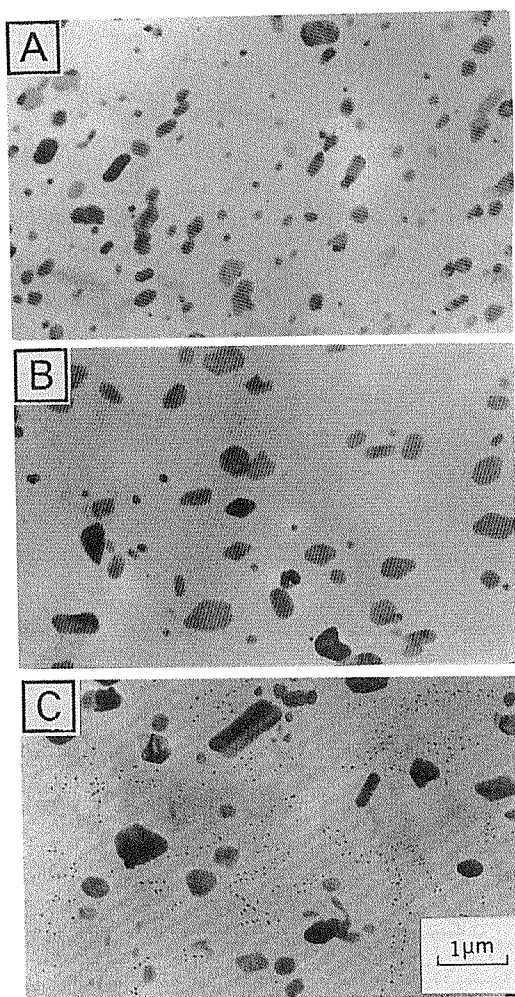


Fig. 11 TEM micrograph of Al-Mn alloy core showing precipitate dispersion.

3. Suppression of erosion during brazing

Because brazing sheet for a drawn cup type evaporator is subjected to a brazing cycle after press-forming, the core may be eroded by liquid phase of the brazing filler alloy during brazing. Cross section of an eroded portion is shown in Fig. 10. This phenomenon should be suppressed because it may result in lack of the filler metal at the joint to be brazed and in lowering of the corrosion resistance at the eroded portion.

The erosion may occur in case that the deformed structure of the core remains unrecrystallized even at melting temperature of the brazing alloy. Thus the erosion may be influenced by recrystallizability of the core, and therefore it might be affected by dispersion of fine precipitates which may retard the recrystallization of the core.

In the present work, the erosion behavior is investigated on the brazing sheets with various

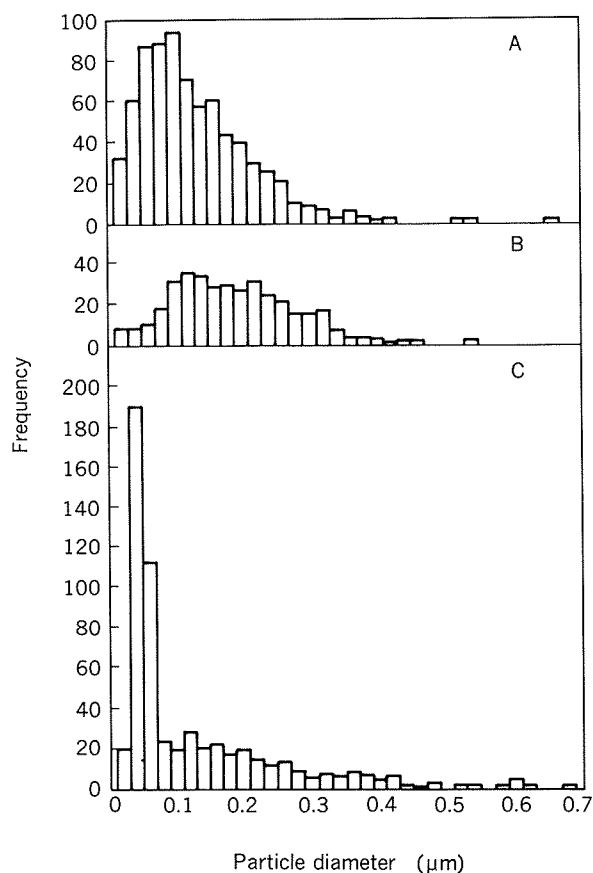


Fig. 12 Precipitate size distribution in the core shown in Fig.11.

size distributions of precipitates in the core.

Precipitate dispersion of an Al-Mn core alloy depends on the conditions of homogenization, hot rolling and annealing in the manufacturing process. Typical examples of precipitate dispersion are shown in Fig. 11 for AA3003 alloy core. Precipitate size distribution for the examples in Fig. 11 is demonstrated in Fig. 12. Specimen A includes a large number of fine precipitates, specimen B has coarse precipitates with a few fine precipitates, and specimen C contains coarse precipitates and a large number of very fine ones with the size of ca. 0.04 μm .

Erosion behavior of a brazing sheet is evaluated in the cross section⁶⁾ after it is lightly deformed by cold rolling and then subjected to a drop formation test⁷⁾ in a vacuum brazing furnace as shown in Fig. 13. Fig. 14 shows av-

erage erosion depth of brazing sheets which are composed of AA3003 alloy cores with the three types of precipitate dispersion and AA4104 alloy claddings with the clad ratio of 15% (both sides). In every specimen, erosion depth is considerable within the range of low reduction, which corresponds to unrecrystallized microstructure of the core within the same reduction range after the drop formation test. A reduction range of the considerable erosion depth is dependent on the specimen; specimens A and C suffer the erosion within comparatively wide range, while the specimen B suffers the slight erosion within the limited range. These erosion behaviors depend on the recrystallization characteristics of the core, which are predominantly influenced by the number density of fine precipitates up to ca. 0.1 μm . Fine precipitates retard the recrystallization of the core due to a dragging effect, and lead to the erosion within the considerably wide reduction range⁸⁾.

The newly developed brazing sheet has high erosion resistance similarly to the specimen B in Fig. 14, because its precipitate dispersion is well controlled by an appropriate combination of the conditions of homogenization, hot rolling and annealing.

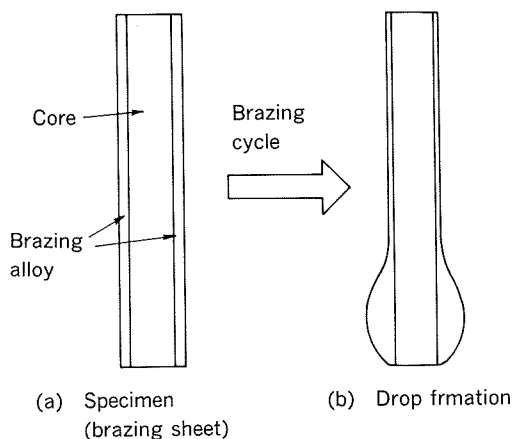


Fig. 13 Schema of drop formation test.

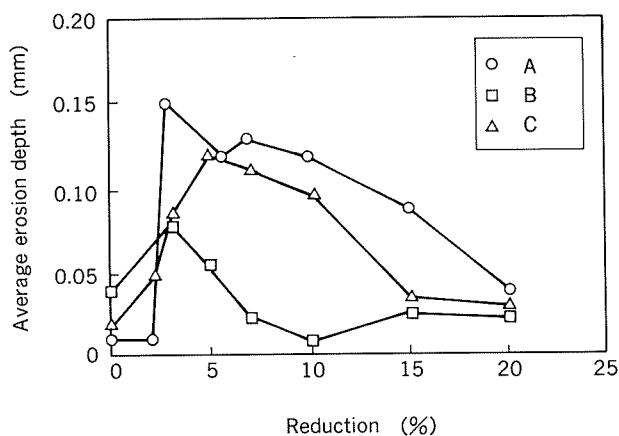


Fig. 14 Relation between cold reduction before brazing and average erosion depth.

4. Enhancement of formability

Brazing sheets are press-formed to form configurations of refrigerant passages and air passages with corrugated fins. Enhanced formability of the brazing sheet leads to an increase of a degree of freedom on the design of a heat exchanger.

Formability of the brazing sheet is predominantly influenced by grain size and dispersoid size distribution of the Al-Mn core alloy. Thus the control of the precipitate dispersion in the manufacturing of the brazing sheet is of great importance for the formability as well as the erosion resistance previously mentioned. This is the case especially for core alloys with Mg and/or Cu addition because the addition of these elements tends to lower the formability of the brazing sheet.

Forming limit diagram of the newly devel-

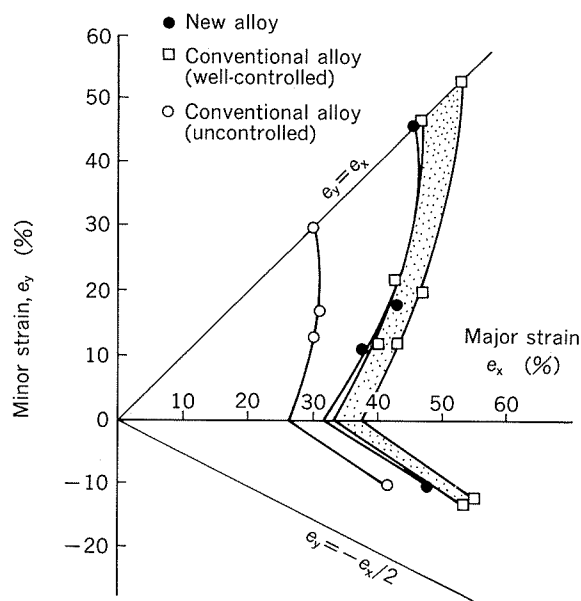


Fig. 15 Forming limit diagram of new and conventional brazing sheets.

oped brazing sheet is shown in Fig. 15, in which data of the conventional brazing sheets with and without a careful control of precipitate dispersion are included. In spite of some alloying additions in the core alloy, formability of the new sheet is enhanced to a comparable level to the well-controlled conventional sheet.

5. Conclusion

Corrosion resistance of a brazing sheet is influenced by Ti, Mg, Cu and Fe+Si in Al-Mn core alloy. Small addition of Ti, among them, enhances the corrosion resistance in a unique manner; it distributes layer by layer in the sheet wall and changes the corrosion morphology from pitting to lamellar type cor-

rosion, which is attributed to the galvanic action between the high Ti concentration layer and the low Ti concentration layer due to the pitting corrosion difference among them.

Resistance to the erosion (liquid phase penetration) during brazing cycle and formability are improved by the control of precipitate size distribution in the core alloy, which is attained by an appropriate combination of the conditions of homogenization, hot rolling and annealing in the manufacturing process of the brazing sheet.

The brazing sheet with the core alloy developed newly on the basis of above consideration is highly corrosion-resistant and has the enhanced erosion resistance and formability. It is successfully put in service as presented in Part 2.

References

- 1) P. M. Aziz and H. P. Godard : Industrial and Engineering Chemistry, 44 (1952), 1791.
- 2) K. D. Wade and D. H. Scott : *Aluminum Alloys, Their Physical and Mechanical Properties*, Vol. 2, Papers presented at the International Conference held at the University of Virginia, Engineering Materials Advisory Services Ltd., (1986), 1141.
- 3) Y. Shoji and S. Yamauchi : Sumitomo Light Metal Technical Reports, 31 (1990), 99.
- 4) L. F. Mondolfo : *Aluminum Alloys, Structure and Properties*, Butterworths, (1976).
- 5) Y. Shoji and Z. Tanabe : Sumitomo Light Metal Technical Reports, 30 (1989), 8.
- 6) S. Yamauchi and K. Kato : J. Japan Inst. of Light Metals, 41 (1991), 238.
- 7) R. A. Woods and I. B. Robinson : Weld. J., 53 (1974), 440s.
- 8) S. Yamauchi and K. Kato : *Science and Engineering of Light Metals*, The Proceedings of International Conference on Recent Advances in Science and Engineering of Light Metals (RASELM '91), The Japan Inst. of Light Metals, (1991), 635.

論文

Electrical Conductivity and Density of
 $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3 - \text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ Melts*

Katsuhisa Itoh** and Eiji Nakamura**

Electrical Conductivity and Density of $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3 - \text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ Melts*

Katsuhisa Itoh** and Eiji Nakamura**

A frequency-independent method with an all-platinum cell was developed for the measurements of the electrical conductivity of cryolite-base melts. The newly-developed method was applied to the measurements of pseudo-ternary, $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ and industrially important, pseudo-quarternary, $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3 - \text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ melts in order to reinvestigate the anomaly which was once reported to exist in the electrical conductivity of these melts in previous work. Because the density of a melt is strongly related with its structure, the density of the pseudo-quarternary melts was also measured by the hydrostatic weighing method. The results of the measurements resolve the anomaly at ca.6 mass% Al_2O_3 in the pseudo-quarternary melts of near industrial standard compositions and deny an abrupt structural change there.

1. Introduction

Cryolite (Na_3AlF_6)-base, pseudo-ternary, $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3 - \text{CaF}_2$ melts are well-known solvents for alumina (Al_2O_3) and have been the major components of the classical electrolyte¹⁾ for industrial aluminium electrolysis. The electrical conductivity and density of cryolite-base melts have long been both of theoretical interest and of practical significance. These properties of electrolytic baths possibly affect the operation of a modern aluminium cell; a variation of these properties may lead to both improved or reduced efficiency and specific consumption.

Although a number of measured values of these indispensable properties for cryolite-base, pseudo-binary and pseudo-ternary melts are available¹⁾⁻¹⁷⁾, the values vary markedly, and moreover, reliable ones are limited¹⁾³⁾⁴⁾⁶⁾⁸⁾¹²⁾, mainly because of the material problems due to the corrosive nature of the melts con-

cerned¹⁾⁸⁾ and of the frequency dispersion of the measured conductivity of fluoride melts¹⁸⁾¹⁹⁾. Regarding cryolite-base, alumina-containing, pseudo-quarternary melts of industrial importance, previous conductivity measurements are very scarce till quite recently¹⁾⁴⁾¹²⁾²⁰⁾⁻²²⁾.

In the laboratory measurements of resistivity (i.e., the inverse of conductivity) of cryolite-base melts, Gaspard et al.²⁰⁾ once reported that the measured resistivity of a bath containing 6 mass% (designated only as % from now on) CaF_2 as an additive showed an abnormal decrease at ca. 6% Al_2O_3 . This decrease reportedly became maximum when the solvent bath contained 6% AlF_3 . Gaspard et al.²⁰⁾ inferred a change of the melt structure with their anomaly also from referring to the literature dealing with the melt property variation. The anomaly of resistivity of electrolytic baths, if it really exists, may significantly influence not only the efficiency and specific consumption, but also the computer control, mostly executed nowadays based on detecting resistivity variation of a reduction cell, of the interpolar distance, the thermal balance of the cell and so on.

The bath composition where Gaspard et al.²⁰⁾ observed the most abnormal resistivity is close to both their industrial standard at

* Part of this study was published in *Denki Kagaku*, **61** (1993), 734.

The experimental work reported here was mainly done during the years 1973-1977 when the authors were still actively involved in the aluminium reduction business.

** New Metal Products Development Department, Technical Research Laboratories.

that time and the optimum composition proposed by Welch²³⁾.

The aims of this study are to obtain frequency-independent, reliable conductivity values of industrially-important, pseudo-quarterly baths, in the neighborhood of industrial standard compositions in particular, and to reinvestigate the above-described anomaly with the help of measurements of melt density which is not only valuable fundamentally but also strongly related with the melt structure.

The results, as will be shown, resolve the anomaly reported in the previous work.

2. Experimental

2.1 Materials and temperature measurements

All the chemicals used in this investigation were reagent grade (fluorides, Morita Kagaku Kogyo, Japan ; and alumina, Wako Pure Chemical, Japan). Measuring samples were previously fused in an argon atmosphere from vacuum-dried chemicals, pulverized after quenching, and then stored in a dessicator up to the time of measurements. The compositions of solvent baths (i.e., the compositions excluding alumina) were varied, in due consideration of Japanese industrial standard compositions at that time, as follows : AlF_3 3%, 6%, and 9% ; CaF_2 3%, and 6% ; and Na_3AlF_6 , the remainder. The Al_2O_3 contents of sample melts were varied within 0–8% mostly by 0.5 or 1% increments.

Melt temperature was measured with a Pt-Pt (10% Rh) thermocouple immersed directly a fixed distance in a melt. The accuracy was within $\pm 1^\circ\text{C}$.

2.2 Electrical conductivity measurements

For each conductivity measurement, we weighed a sample corresponding exactly to $3 \times 10^{-2} \text{ dm}^3$ volume-melt based on our own density data. **Figure 1** shows the experimental cell and furnace employed. We used an all-platinum conductivity cell similar to the one reported by Bajcsy et al.²⁴⁾ For our measurements, however, we used a 3 cm id, 0.5 mm thick platinum hemispherical electrode also as a container for a measuring melt in place of using

a separate crucible. With a micrometer a bright-platinum rod at only the first stage of the measurements or afterwards exclusively platinized-platinum rod (3 mm dia), which has a hemispherical lower end and a 0.5 mm dia platinum current-leading wire at the top, was lowered precisely into the melt as the other electrode. To the both electrodes, platinum lead wires were welded for the purpose of a four-lead technique in conductivity measurements with a double bridge ; more in detail, another 0.5 mm dia platinum lead wire to the rod electrode for voltage, and to the hemispherical electrode four platinum lead wires, out of which three 1 mm dia wires are welded to the points near the rim of the hemisphere for current and the other 0.5 mm dia wire to the bottom for voltage. The three platinum lead wires to the hemispherical electrode also served as a supporting means for the hemisphere and a melt in it.

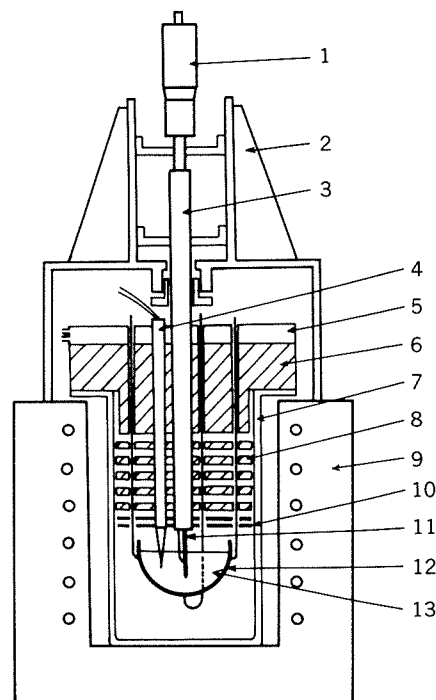


Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus for conductivity measurements.

- 1, Micrometer ; 2, Stand ; 3, Alumina tube ;
- 4, Thermocouple ; 5, Water-cooled head ;
- 6, Alumina cover ; 7, Inconel[®] retort ;
- 8, Alumina radiation shields ; 9, Electric furnace ; 10, Platinum radiation shields ;
- 11, Platinum rod electrode ; 12, Platinum crucible electrode ; 13, Melt.

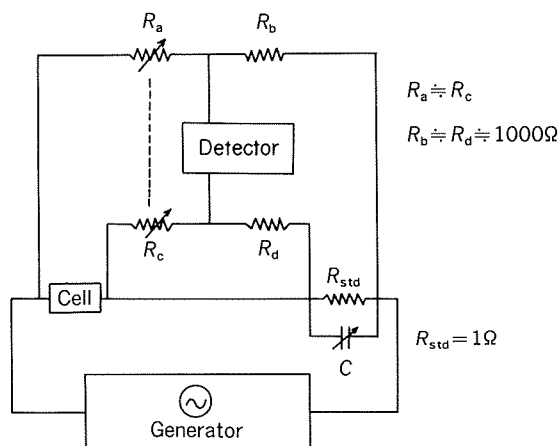


Fig. 2 Bridge circuit for conductivity measurements.

R_a and R_c , Variable resistances of the Kelvin bridge; R_b and R_d , Fixed resistances of the Kelvin bridge; R_{std} , Standard resistance of the Kelvin bridge; C , Variable capacitance.

Figure 2 shows the bridge circuit for the electrical conductivity measurements. The AC bridge used was the Kelvin bridge specially designed for this study (Shimadzu Denki Keisokuki, Japan, Type BF-902, modified further by the manufacturer for the purpose.). The bridge was driven by a sinusoidal wave (1–100 kHz) generated by an oscillator (Hewlett Packard, U.S.A., Type 204C) and bridge balance was obtained with a tuned null detector (Yokogawa-Hewlett Packard, Japan, Type 4403A).

Conductivity values were measured at six immersion depths of the rod electrode, as will be described later, mainly at only one typical temperature of 1000°C for each run.

As will be shown in Results section in detail, platinizing the platinum rod electrode for each run and balancing the reactance of a measuring melt with a variable capacitance, connected parallel to the standard resistance of the bridge (cf. Fig. 2), virtually eliminated the frequency-dependence of our measured resistance of the cell in the range of frequencies over ca. 7 kHz. Because the precision of the measuring circuit fell beyond 50 kHz and fully-tuned null detection beyond 20 kHz was impossible, we regarded later the measured resistance values only in the frequency range 6.7–20 kHz as polarization resistance-free and as “purely” ohmic. On the other hand, most of

the previous measurements employed some kinds of extrapolation procedures^{3) 9) 14) 15) 17) 25)}, which is one of the major sources of error in conductivity measurements^{18) 19)}, to obtain the resistance at infinite frequency. By the use of the Kelvin double bridge with the four-lead electrode technique, we were able to measure a small resistance of the conductivity cell here reported, such as less than 0.2 Ω, with an accuracy of ±1%, excluding a much larger lead resistance. The total error of the measurements was estimated to be within ±2–3%.

2.3 Cell constant

The cell constants of the conductivity cell were obtained at ambient temperatures at six precise (within ±0.01 mm) immersion depths, ranging from 2 to 12 mm, of the rod electrode by using exactly the same volume of 0.1 mol dm⁻³ standard aqueous KCl solutions as that of the melt at the high measuring temperatures. Next Eq. (1), first developed by Fay²⁶⁾ for alumina melts and later well applied by Taniuchi et al.⁹⁾ to fluoride melts for the crucible-type cell described above, has been established for each run between these cell constants, K_{cell} , and the measured values of the resistance, R , of the measuring melts at the corresponding immersion depths.

$$R = \rho K_{cell} + R_{lead} \quad (1)$$

where, ρ is the resistivity of the melt^{*1}, and R_{lead} , the ohmic resistance of the leads (substantially zero in our measurements by virtue of the four-leads). From the slope of Eq. (1), we can obtain the resistivity, ρ , of the sample melt.

2.4 Density measurements

For density measurements, we weighed ca. 0.25 kg of a sample for each run. The density values were measured at a series of rising and descending temperatures (0.033°Cs⁻¹) by the conventional hydrostatic weighing method using an 1 cm dia platinum sinker with a 0.3 mm dia platinum suspension wire and using a platinum crucible as well. we made corrections on the measured values only for the sticking of evaporated material(s) to the sus-

*1 In this report, we use resistivity, ρ , instead of conductivity, κ , for the comparison with the results of Gaspard et al., because Gaspard et al. mainly showed their ρ values only graphically.

pension wire. The total error of the measurements was estimated to be within $\pm 0.3\%$. We had illustrated the apparatus for density measurements and the measuring procedure in our previous paper²⁷⁾.

Since the density showed an exactly linear relationship with temperature as same as previous references showed¹⁾³⁾⁵⁾¹⁵⁾²⁷⁾, only calculated values at a given temperature with the regression equations, derived by the least-squares method, are used in the following.

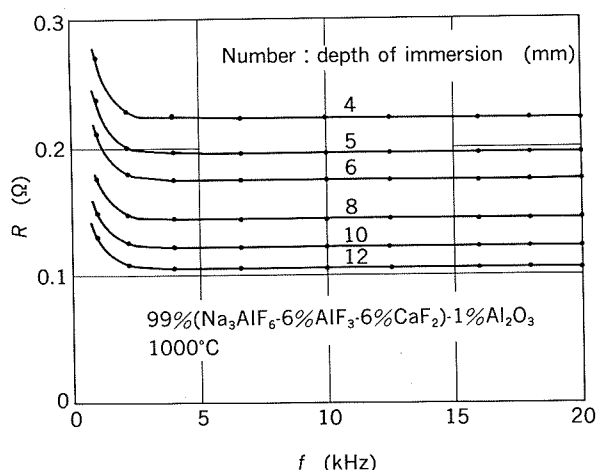


Fig. 3 Dependence of the measured resistance, R , on the frequency, f , of the measuring AC.

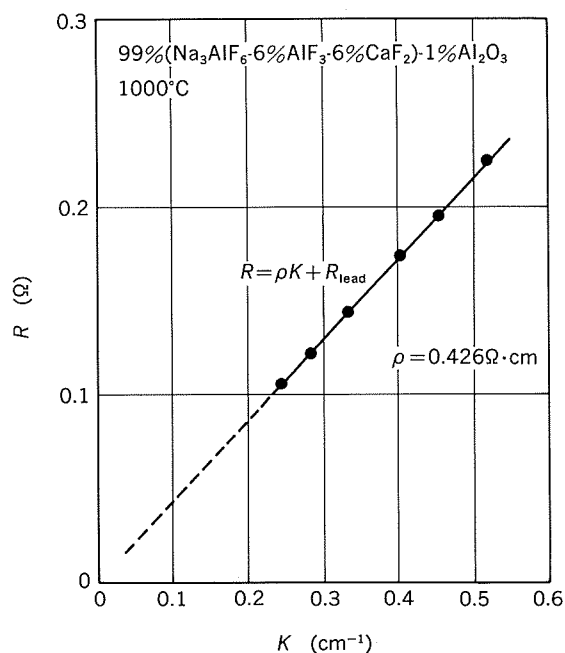


Fig. 4 Dependence of the measured resistivity values, R , on the cell constants, K .

3. Results

3.1 Preliminary experiments

Preliminary experiments with pure cryolite and some cryolite-base melts demonstrate that the measured values of electrical conductivity with a bright-platinum rod depend profoundly on frequency. Although extrapolating the values to infinite frequency by use of several procedures, e.g., plotting the values vs. the inverse frequency or vs. the inverse square root of frequency, led to some convergence, the justification remained empirical, and the obtained values at infinite frequency were erratic. Platinizing slightly the surface of the rod electrode by a conventional method before each run substantially eliminated for the first time the frequency dispersion in the range beyond several kHz, as Fig. 3 typically shows.

Figure 4 shows an example of the relation-

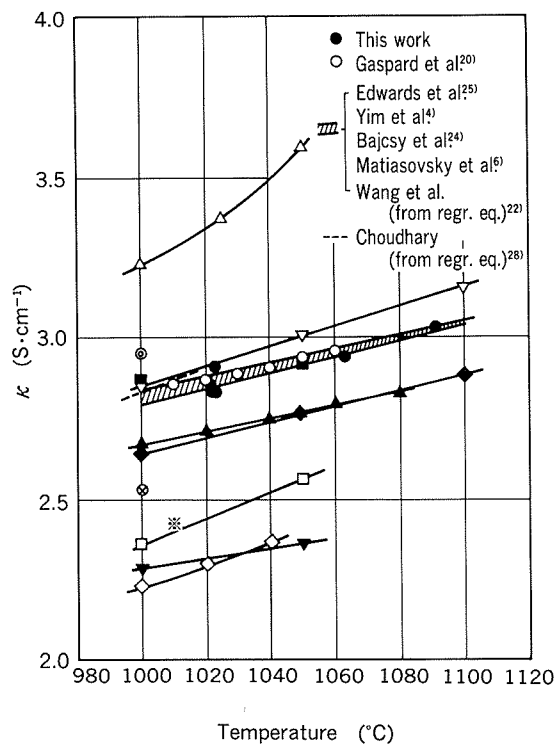


Fig. 5 Conductivity, κ , of cryolite at different temperatures.

Hatched region, most reliable values¹⁾⁴⁾⁶⁾⁸⁾¹²⁾²²⁾²⁴⁾²⁵⁾; \triangle , Batashev cited in ref. 1; \odot , Shimizu et al.¹⁶⁾; \blacksquare , Taniuchi et al.⁹⁾ and Matiašovský et al.⁷⁾; ∇ , Sato et al.¹⁵⁾; \blacktriangle , Abramov et al. cited in ref. 6; \blacklozenge , Narita et al.¹⁴⁾; \otimes , Mashovetz et al. cited in ref. 12; \ast , Edojan et al. cited in ref. 12; \square , Vajna cited in ref. 1; \blacktriangledown , Belyaev cited in ref. 8; \diamond , Arndt et al.²⁾

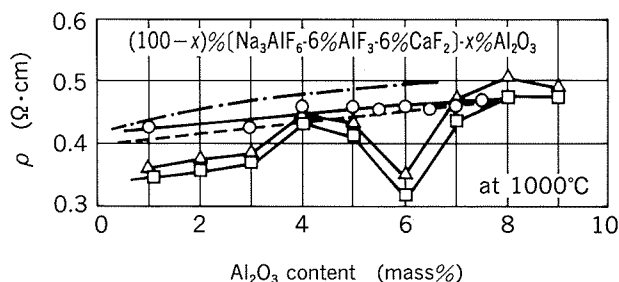


Fig. 6 Dependence of the resistivity, ρ , of $[\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-}6\%\text{AlF}_3\text{-}6\%\text{CaF}_2]\text{-}x\%\text{Al}_2\text{O}_3$ melts on the Al_2O_3 content.

—○—, This work; —△—, Gaspard et al.²⁰⁾ (at 990°C); —□—, Gaspard et al.²⁰⁾ (at 1010°C); —•—, Vidament et al. cited in ref. 12 (solvent bath: 6% AlF_3 –5% CaF_2 at liquidus temperatures); — — —, Calculated with the regression equation of Choudhary et al.²⁸⁾

ship, expressed in Eq.(1), between measured resistivity values and cell constants for a pseudo-quarternary melt. The fit of the equation with the experimental points is good.

Figure 5 compares the temperature dependence of our measured conductivity values of pure cryolite with other literature values^{1)2)6)7)9)12)14)–16)20)22)24)25)} which include the most reliable values¹⁾⁴⁾⁶⁾⁸⁾¹²⁾²²⁾²⁴⁾²⁵⁾ (shown as the hatched region in Fig. 5). Our values are close to the most reliable values, though ours show some scattering. This agreement demonstrates the validity of our treatment for obtaining conductivity values.

3.2 Measured resistivity of pseudo-quarternary and ternary melts

Figure 6 shows our resistivity values as a function of the Al_2O_3 content in the Na_3AlF_6 –6% AlF_3 –6% CaF_2 solvent bath, in which Gaspard et al.²⁰⁾ observed the most abnormal change at 6% Al_2O_3 . In Fig. 6 we also plot the values of Gaspard et al.²⁰⁾ at different temperatures and of Vidament et al. at liquidus temperatures, cited by Rolin in the literature¹²⁾, and calculated values by us with the regression equation of the conductivity, which was first derived by Choudhary²⁸⁾ and later modified for some coefficients of terms in the equation by Fellner et al.^{29) *2}, as a function of both composition and temperature from the

*2 Because the modification by Fellner et al. has no influence on the calculation for the pertinent pseudo-quarternary melt, we designate the equation as the Choudhary regression equation from now on.

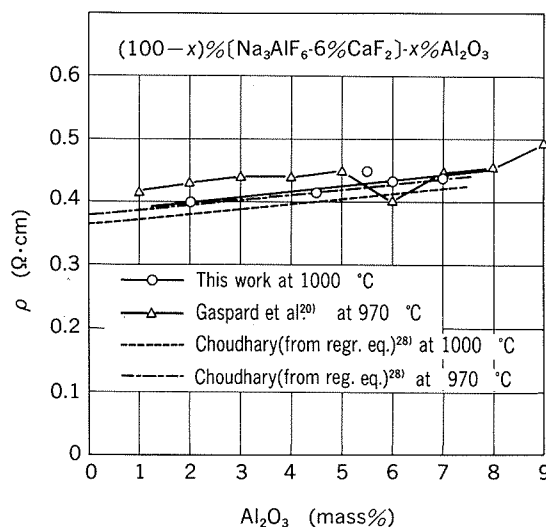


Fig. 7 Dependence of the resistivity of $[\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-}6\%\text{CaF}_2]\text{-}x\%\text{Al}_2\text{O}_3$ melts on the Al_2O_3 content.

past preferred values of various cryolite-base melts. All the curves in Fig. 6 except those of Gaspard et al. show no abnormal changes around 6% Al_2O_3 .

Figure 7 shows our values of resistivity obtained in the pseudo-ternary melt containing only 6% CaF_2 as an additive in a solvent bath together with the values of Gaspard et al.²⁰⁾ and our calculated values with the regression equation described above. In this pseudo-ternary melts, Gaspard et al.²⁰⁾ also observed a distinctly abnormal change. Our data in Fig. 7, however, show no anomaly reported by Gaspard et al. in the range and confirm the Al_2O_3 -content dependence of the resistivity values same as that of the calculated values, though ours somewhat deviate from the regression curve.

Figure 8 shows our resistivity values obtained in the solvent baths containing both 3% AlF_3 and 6% CaF_2 as additives; in the bath Gaspard et al.²⁰⁾ observed a slightly abnormal change. Our data at 1000°C show no anomaly in Fig. 8 either and demonstrate the same tendency as observed in Figs. 6 and 7.

Figure 9 shows our resistivity values measured for two solvent baths both containing 3% CaF_2 at different AlF_3 contents (6% and 9%); the contents are more similar to those in our industrial standard baths (3–4% CaF_2 and ca. 8% AlF_3) at that time than those in the baths of Gaspard et al. We observe no

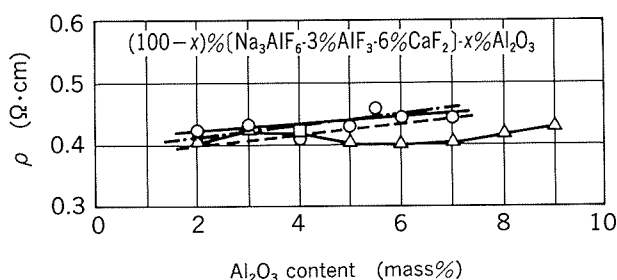


Fig. 8 Dependence of the resistivity of $[\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-}3\%\text{AlF}_3\text{-}6\%\text{CaF}_2]\text{-}x\%\text{Al}_2\text{O}_3$ melts on the Al_2O_3 content.

—○—, This work (at 1000°C); —△—, Gaspard et al.²⁰⁾ (at 970°C); —□—, Yim et al.⁴⁾ ($\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-}2.95\%\text{AlF}_3\text{-}8\%\text{CaF}_2\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ bath); — — —, Calculated with the regression equation of Choudhary et al.²⁸⁾ (at 1000°C); — · —, Calculated with the regression equation of Choudhary et al.²⁸⁾ (at 970°C).

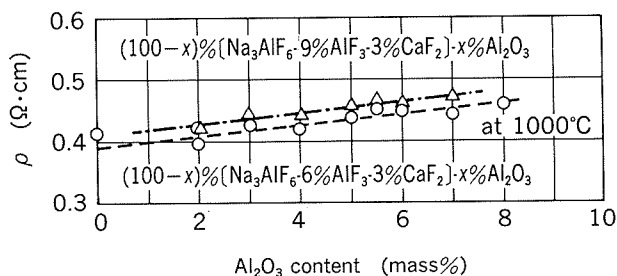


Fig. 9 Dependence of the resistivity of $[\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-}9\%\text{AlF}_3\text{-}3\%\text{CaF}_2]\text{-}x\%\text{Al}_2\text{O}_3$ melts on the Al_2O_3 content.

○, This work (solvent bath: $6\%\text{AlF}_3\text{-}3\%\text{CaF}_2$);
△, This work (solvent bath: $9\%\text{AlF}_3\text{-}3\%\text{CaF}_2$);
— — —, Calculated with the regression equation of Choudhary et al.²⁸⁾ (solvent bath: $6\%\text{AlF}_3\text{-}3\%\text{CaF}_2$);
— · —, Calculated with the regression equation of Choudhary et al.²⁸⁾ (solvent bath: $9\%\text{AlF}_3\text{-}3\%\text{CaF}_2$).

anomalies near 6% Al_2O_3 in these melts again. Our values in Fig. 9 agree well with the literature regression equation values.

3.3 Measured density of pseudo-quarternary melts

Our measured values of density demonstrate a linear relationship with temperature as typically shown in Fig. 10. Table 1 summarizes the coefficients of the regression equations obtained from our experimental data by the least-squares method.

Figure 11 shows the dependence of our density values on the Al_2O_3 content at a representative temperature of 1000°C . In Fig. 11 we also show typical literature values³⁷⁾ from rather ample references for the pseudo-binary,

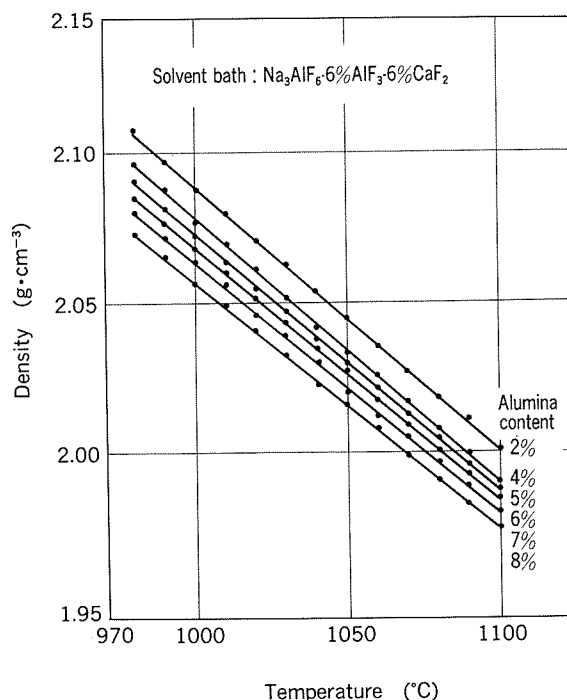


Fig. 10 Density of cryolite-base melts vs. temperature.

$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ melts and the calculated values with regression equation derived recently by Haupin³⁰⁾ *3 for multicomponent melts. All the plots in Fig. 11 demonstrate a monotonic decay with increasing Al_2O_3 content and are nearly linear around 6% Al_2O_3 .

Our density values at different temperatures and other literature density values¹⁾ except for unreliable old ones for related cryolite-base melts also demonstrate the tendency (not shown) same as that depicted in Fig. 11.

4. Discussion

A monograph dealing with high-temperature physicochemical measurements once described that platinum black sinters to platinum grey at high temperatures, although platinized-platinum electrodes are generally used³¹⁾. Another references²⁵⁾³²⁾, on the other hand, stated that platinizing electrodes were ineffective for eliminating polarization in molten salts, because the platinized surfaces were converted

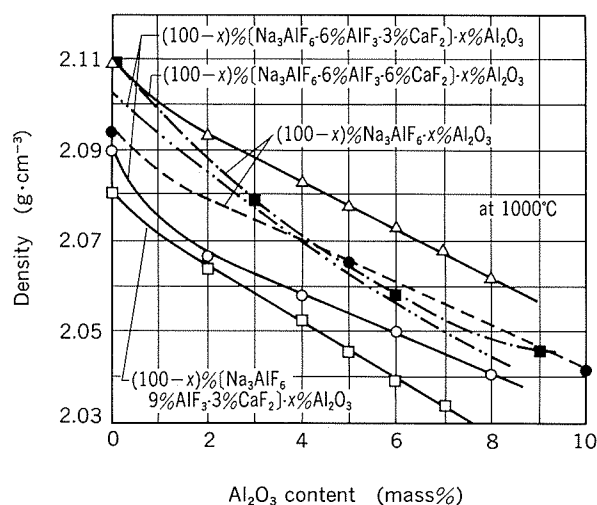
*3 In our previous work²⁷⁾, we derived a regression equation of density for the relevant pseudo-quarternary melts. Calculated values with this regression equation are not used here owing to the unjustifiable omission of the Al_2O_3 -content dependence in the coefficient of the temperature term in this equation.

Table 1 Coefficients of the regression equations for the density of cryolite-base, pseudo-quaternary melts.

$$d \text{ (g}\cdot\text{cm}^{-3}\text{)} = a - bt$$

$$t : \text{Temperature (}^\circ\text{C)}$$

Solvent bath (mass%)	Al_2O_3 content (mass%)	a ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	b ($10^{-3}\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$)	No. of measurement	Temp. range ($^\circ\text{C}$)
$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{--}6\%\text{AlF}_3\text{--}3\%\text{CaF}_2$	0	2.9701	0.8792	16	1000–1100
	2	2.9054	0.8379	12	990–1100
	4	2.9050	0.8464	19	980–1100
	6	2.8780	0.8280	25	980–1100
	8	2.8652	0.8252	22	980–1100
$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{--}6\%\text{AlF}_3\text{--}6\%\text{CaF}_2$	0	3.0366	0.9279	21	990–1100
	2	2.9679	0.8744	26	980–1100
	4	2.9571	0.8741	23	980–1100
	5	2.9264	0.8487	26	980–1100
	6	2.9094	0.8360	23	980–1100
	7	2.8993	0.8311	26	980–1100
	8	2.8842	0.8229	21	980–1100
$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{--}9\%\text{AlF}_3\text{--}3\%\text{CaF}_2$	0	3.0513	0.9711	22	990–1100
	2	2.9724	0.9085	26	980–1100
	4	2.9359	0.8838	13	980–1100
	5	2.9243	0.8786	25	980–1100
	6	2.8959	0.8565	13	980–1100
	7	2.8709	0.8371	13	980–1100

**Fig. 11** Dependence of the density of $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{--AlF}_3\text{--CaF}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{--Al}_2\text{O}_3$ melts on the Al_2O_3 content.

—○—, This work(solvent bath : 6% $\text{AlF}_3\text{--}3\%\text{CaF}_2$) ; —△—, This work(solvent both : 6% $\text{AlF}_3\text{--}6\%\text{CaF}_2$) ; —□—, This work(solvent bath : 9% $\text{AlF}_3\text{--}3\%\text{CaF}_2$) ; —••—, Calculated with the regression equation of Haupin³⁰⁾(solvent bath : 6% $\text{AlF}_3\text{--}6\%\text{CaF}_2$) ; —●—, Edwards et al.³⁾(solvent bath : no additives) ; —■—, Matiašovský et al.⁷⁾(solvent bath : no additives).

to ineffective grey deposits on heating. Our measurements clearly revealed that the platinized-platinum (platinum “black” on platinum at first) is valid for eliminating the polarization effect on the electrode in cryolite-base fluoride melts even in a period of sintering or conversion of the platinum black to platinum grey.

Since all the plots in Figs. 6–9, except those of Gaspard et al. obtained in the laboratory, demonstrate a nearly linear variation of the resistivity with the Al_2O_3 content, the change of the melt structure inferred by Gaspard et al.²⁰⁾ in the range of Al_2O_3 contents concerned is resolved. Furthermore, the data obtained by Gaspard et al.²⁰⁾ in the industrial cells support the tendency of our result. A quite-recently published report by Wang et al.²²⁾ also supports the tendency of our result, although their measurements are limited to maximum 6% Al_2O_3 in melts, and they present another modification of the Choudhary equation.

The presence of anomalies at different Al_2O_3 contents in some other physicochemical properties of the melts than resistivity has been

reported in the literature ; Gaspard et al.²⁰⁾ cited two references^{*4} regarding their resistivity anomaly. Gaspard et al. tried to attribute their resistivity anomaly at the content of 6% Al_2O_3 , at which reportedly the enthalpy curves for alumina dissolution flattened out and surface enthalpy curve exhibited a minimum as well, to the change of melt structure sustaining these "anomalous" phenomena. It is our opinion that this kind of treatment is inadequate, unless the reliability of the cited data is approved. Moreover, almost at "every" content of Al_2O_3 we can find so-called anomalies for specific physicochemical properties of Na_3AlF_6 – Al_2O_3 melts, if we do not critically evaluate these original data³³⁾.

Because all our density data as well as other pertinent literature data show no anomalies with the Al_2O_3 content, the abrupt change, inferred by Gaspard et al., of the melt structure at 6% Al_2O_3 is denied.

Although melt structure, even when alumina is added to cryolite, is not yet well established, it is widely recognized that complex ions are formed in these melts¹⁾³⁴⁾. Hence, the results obtained also seem to deny, around 6% Al_2O_3 , the abrupt change of the species of the complex ions formed.

Since sodium ions have been known as almost sole charge-carrying ions in pseudo-binary, Na_3AlF_6 – Al_2O_3 melts³⁵⁾, even though charge-carriers are not known for the pertinent pseudo-quarternary melts, it is difficult to consider that the relevant pseudo-quarternary melts, which do not seem to contain more mobile ions (like lithium ions) than sodium ions, give resistivity values, as reported by Gaspard et al. (cf. Fig. 6), far much smaller than that of pure cryolite (corresponding $0.357 \Omega \cdot \text{cm}$ at 1000°C from above-cited conductivity value) only at the specific contents of alumina. Our results throw doubt upon the existence of the abnormal resistivity.

The reason why Gaspard et al. observed the abnormally low resistivity is not clear. One possible explanation could be the low resistivity of the "activated cryolite"³⁶⁾³⁷⁾ whose existence, however, is under serious suspi-

cions³⁸⁾.

5. Conclusion

We summarize the conclusions of this investigation as follows :

(1) An electrical conductivity-measuring method using a classical all-platinum cell for fluoride melts has been modified by platinizing a smaller platinum rod electrode for each run.

(2) By using the Kelvin bridge and the platinized-platinum as electrode, we have been able to eliminate the frequency dependence of resistivity of cryolite-base melts and have been able to obtain reliable resistivity values without any extrapolation to infinite frequency.

(3) The obtained conductivity values for pure cryolite at different temperatures agree, within the limits of experimental error, with the most reliable literature values.

(4) The obtained resistivity values for the cryolite-base, pseudo-quarternary melts of nearly industrial compositions for aluminium electrolysis show a smooth change with Al_2O_3 content ; this resolves the anomaly existed in the previous work and confirms the tendency predicted from the previous regression equations, reported in the literature, for electrical conductivity.

(5) The density of the same pseudo-quarternary melts has been measured by the hydrostatic weighing method using only platinum as a material in contact with melts.

(6) The obtained density values show a strictly linear change with temperature and are expressed by linear regression equations.

(7) The dependence of the density values of the pseudo-quarternary melts on Al_2O_3 content is monotonic and nearly linear around 6% Al_2O_3 ; this also denies the abrupt change of the structure or of the ionic species of the melts at the pertinent Al_2O_3 content.

Acknowledgement : We thank Dr. A. T. Tabereaux of Reynolds Metal Company for his kind reading the original manuscript prepared for Communication in Denki Kagaku and sending us the recent report of his group on conductivity measurements.

*4 One of the references cited is incorrect to our knowledge.

References

- 1) K. Grjotheim, C. Krohn, M. Malinovský, K. Matiašovský and J. Thonstad : *Aluminium Electrolysis*, 2nd Ed., Aluminium-Verlag, Düsseldorf (1982), 58, 118–127, 128–138, 152–167 and references cited therein.
- 2) K. Arndt and W. Kalaš : *Z. Elektrochem.*, **30** (1924), 12.
- 3) J. D. Edwards, C. S. Taylor, L. A. Cosgrove and A. S. Russell : *J. Electrochem. Soc.*, **100** (1953), 508.
- 4) E. W. Yim and M. Feinleib : *J. Electrochem. Soc.*, **104** (1957), 626.
- 5) V. P. Mashovets and V. I. Petrov : *J. Appl. Chem. USSR*, **32** (1959), 1561.
- 6) K. Matiasovsky, M. Malinovsky and S. Ordzovensky : *J. Electrochem. Soc.*, **111** (1964), 973.
- 7) K. Matiašovský and M. Malinovský : *Electrochim. Acta*, **11** (1966), 1035.
- 8) K. Grjotheim and K. Matiasovsky : *Tidsskr. Kjemi Bergv., Metall.*, **26** (1966), 226.
- 9) K. Taniuchi and T. Sato : *Shibaura Kogyo Daigaku Kenkyu Hōkoku*, **16** (1968), 173. (in Japanese)
- 10) K. Matiašovský, M. Malinovský and V. Daněk : *Electrochim. Acta*, **15** (1970), 25.
- 11) M. Rolin : *Rev. Intern. Hautes Tempér. Réfract.*, **8** (1971), 127.
- 12) M. Rolin : *Electrochim. Acta*, **17** (1972), 2293 and references cited therein.
- 13) K. Matiašovský and V. Daněk : *Chem. Zvest.*, **27** (1973), 742.
- 14) K. Narita, T. Onoue, H. Yasunaka and R. Fukusato : 74th Annual Meeting of Jap. Inst. Met., Abstr. (1974), 126. (in Japanese)
- 15) Y. Sato, A. Kojima and T. Ejima : *J. Jap. Inst. Met.*, **41** (1977), 1249. (in Japanese)
- 16) F. Shimizu, Y. Ohta, K. Morinaga and T. Yanagase : *Keikinzoku*, **32** (1982), 247. (in Japanese)
- 17) P. Fellner, O. Kobbeltvedt, Å. Sterten and J. Thonstad : *Electrochim. Acta*, **38** (1993), 589.
- 18) G. D. Robbins : *J. Electrochem. Soc.*, **116** (1969), 813.
- 19) K. Matiašovský, V. Daněk and B. Lillebuen : *Electrochim. Acta*, **17** (1972), 463.
- 20) J. R. Gaspard, J. Goret and M. Ferber : *Light Metals 1975*, **1**, TMS–AIME (1975), 79.
- 21) X. Wang, R. D. Peterson and A. T. Tabereaux : *Light Metals 1992*, TMS (1991), 481.
- 22) X. Wang, R. D. Peterson and A. T. Tabereaux : *Light Metals 1993*, TMS (1992), 247.
- 23) B. J. Welch : *Proc. Symp. Recent Prog. Res. Chem. Extract. Met.*, Sydney, Feb. 1967 (1967), 145.
- 24) J. Bajcsy, M. Malinovsky and K. Matiasovsky : *Electrochim. Acta*, **7** (1962), 543.
- 25) J. D. Edwards, C. S. Taylor, A. S. Russell and L. F. Maranville : *J. Electrochem. Soc.*, **99** (1952), 527.
- 26) H. Fay : *J. Phys. Chem.*, **70** (1966), 890.
- 27) N. Tanaka, K. Fukuoka and K. Itoh : *Sumitomo Light Metal Tech. Rep.*, **16** (1975), 102. (in Japanese)
- 28) G. Choudhary : *J. Electrochem. Soc.*, **120** (1973), 381.
- 29) P. Fellner, K. Grjotheim and H. Kvande : *J. Met.*, **37**–11 (1985), 29.
- 30) W. Haupin : *ibid.*, **43**–11 (1991), 28.
- 31) J. W. Tomlinson : *Physicochemical Measurements at High Temperatures*, J. O'M. Bockris, J. L. White and J. D. Mackenzie (Eds.) Butterworths Scientific, London (1959), 249.
- 32) H. Bloom and J. O'M. Bockris : *Modern Aspects of Electrochemistry*, No.2, J. O'M. Bockris (Ed.), Butterworth, London (1959), 217.
- 33) K. Itoh : Unpublished results.
- 34) K. Itoh and E. Nakamura : *Sumitomo Light Metal Tech. Rep.*, **17** (1976), 61. (in Japanese)
- 35) W. B. Frank and L. M. Foster : *J. Phys. Chem.*, **61** (1957), 1531.
- 36) I. M. Diller : *Light Metals 1977*, **1**, TMS–AIME (1977), 263.
- 37) V. K. Garnov, L. M. Vishnevenkii, G. L. Levin and G. S. Pryaxhin : *Tsvet. Met.*, **53**–8 (1980), 32. (in Russ.)
- 38) C. F. Acton, P. C. Nordine and D. E. Rosner : *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **15** (1976), 285.

技術資料

真空ろう付技術による大型高圧熱交換器の開発と実用化*

三井 浩次郎** 安孫子 哲 男**
上田 文 生** 難波 圭 三***

真空ろう付技術による大型高圧熱交換器の開発と実用化*

三井 浩次郎** 安孫子 哲 男**

上田 文 生** 難波 圭 三***

Development and application of vacuum brazing technology for large and high-pressure aluminium heat exchangers

Kojiro Mitsui, Tetsuo Abiko, Fumio Ueda and Keizo Namba

This report describes research and development on vacuum brazing technology for large and high-pressure aluminium plate-fin type of heat exchangers, including improvement of the materials and required facilities, and it also introduces the present production capability of these exchangers by applying the results.

Main items contained are as follows :

- (1) Study on heating method in vacuum atmosphere
- (2) Computer simulation of stress distribution under fixturing load by using of FEM
- (3) Development of full-automatic feedback-control system of vacuum brazing furnace
- (4) Improvement of fin materials with high sag resistance under high heating temperature and long holding time for the brazing
- (5) Development of fin materials with strength enough to endure high pressure service and with good vacuum brazeability

According to these results, we have been able to manufacture larger cryogenic aluminium heat exchangers with 1300mm width, 1500mm height and 6700mm length for the maximum dimension, and higher-pressure heat exchangers with 9MPa for the maximum design pressure. Total weight of heat exchangers produced in 1991 amounted to 1800 tons, and we have been one of the biggest manufacturer all over the world.

1. は じ め に

アルミニウムの真空ろう付法は、コスト低減・無公害さらに設計の自由度向上の観点から、フラックスレスろう付の代表的技術として活用されてきた。その適用は、技術的制約から自動車用熱交換器等の小型品に限られていたが、筆者らは材料開発・設備技術開発を通じ、大型

高圧プレートフィン型熱交換器（1200mm 幅×1300mm 高さ×6400mm 長）の真空ろう付技術をいち早く完成させ、それによって、工業ガス製造プラントや石油化学プラント等の極低温プラント用途の大型熱交換器を製造してきた。

特に近年は、プラントプロセス上の高効率化や製造コスト低減の観点から、運転圧力の高圧化や熱交換器の大型化が求められている。

本報では、低温工業用熱交換器について用途、構造を紹介するとともに、本熱交換器製造にあたっての真空ろう付技術の開発、熱交換器の高圧化・大型化のための材料開発及び生産技術開発について報告する。

* 軽金属学会第27回小山田記念賞受賞講演（平成4年11月）を成文化したもの、軽金属、43-3（1993）、171に掲載

** 住友精密工業株式会社

*** 技術研究所応用研究部（現・住軽エンジニアリング(株)BP技術部）、工学博士

2. 低温工業用熱交換器の主な用途

低温工業用熱交換器は、原料空気を冷却・液化して酸素・窒素・アルゴンに分ける空気分離装置、ナフサを液化点の違いにより様々な組成の炭化水素に分離する石油化学プラント、さらに天然ガスからエチレン原料のエタンを回収するプラントなど、 -100°C 以下の低温を利用した深冷分離プロセス及び天然ガス、ヘリウム、水素等の液化プロセスに用いられている。

代表的な使用例として示す空気分離プロセスでは、以下のようにして工業ガスを得る。まず、原料空気を圧縮、冷却し、水分、 CO_2 を除去した後、主熱交換器で -170°C まで冷却する。その後、精留塔にて窒素、酸素、アルゴンに分離し、高純度化を繰り返して工業ガスとする。熱交換器は、このプロセスの中で、原料空気の冷却、窒素の凝縮、酸素の気化、アルゴンの凝縮を目的として使用される。

3. 低温工業用熱交換器の構造上の特徴

3.1 熱交換器の構造

主要構成要素は、コルゲートフィンとプレート（両面にろう材がクラッドされたブレイジングシート）及びスパーサーであり、ろう付接合により一体化されて熱交換機能を有する圧力容器となる。

また、コルゲートフィンの方向により、流体のフローパターンにバリエーションをつけることができるため、開口部を適切に配置すれば図1に示すような多流体同時熱交換が可能な構造となる。

3.2 コルゲートフィン

コルゲートフィンは、熱交換量、運転圧力、許容圧力損失及び相変化等の設計条件により、形状、高さ、板厚及びピッチが決められる。基本形状としては、図2に示

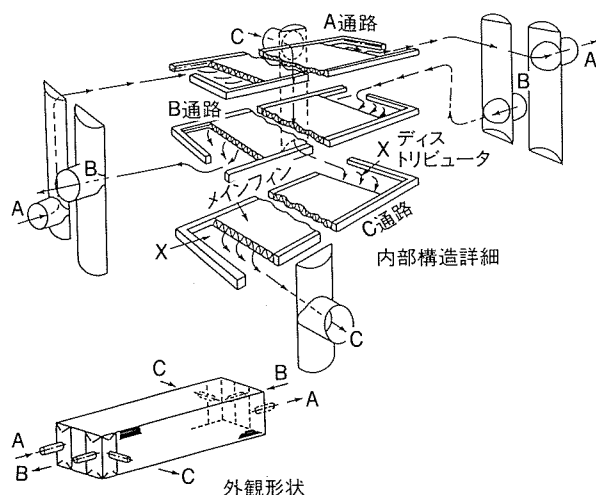


図1 熱交換器の構造

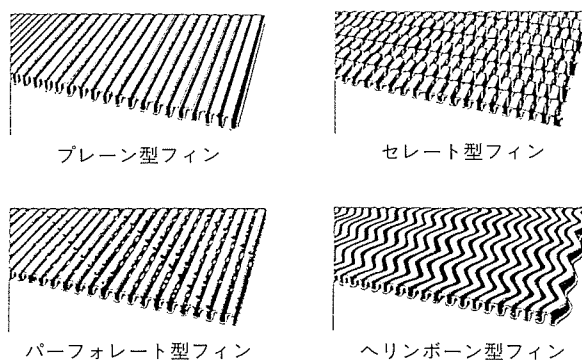


図2 コルゲートフィンの種類

すようにプレーン、セレート、パーフォレート及びヘリンボーン型があり、セレートのように切欠きにより高い熱伝達係数が得られるもの、プレーンのように圧力損失の小さいもの等、設計時にそれぞれの特徴を生かしたコルゲートフィンの選択が行われている。

4. 大型熱交換器の真空ろう付技術の開発

4.1 開発の概要

図3のフローチャートに示すように、大型熱交換器の真空ろう付技術について、加熱機構の研究、真空ろう付応用研究及び生産設備研究を開発の課題として挙げた。

加熱機構の研究については、アルミニウムのろう付は素材の融点に近い 600°C 付近に加熱し、かつ、約 20°C 幅の範囲にて処理するものであり、また、真空ろう付では輻射に頼る外面からの加熱であるにもかかわらず、大型

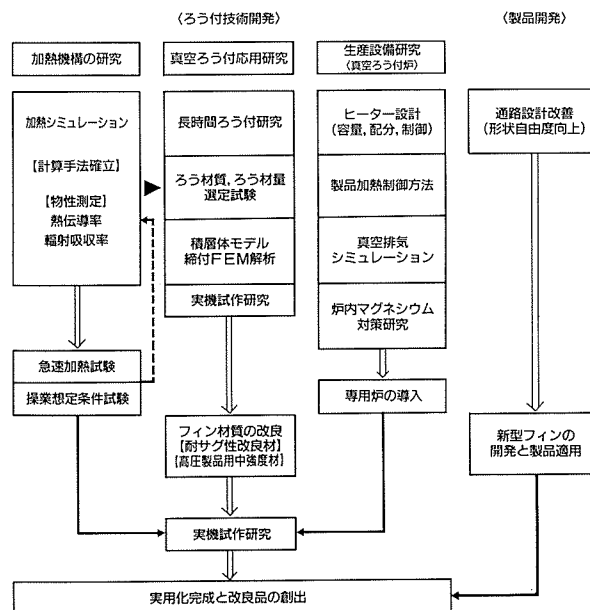


図3 真空ろう付技術開発のフローチャート

熱交換器の内部側と外部側との厳しい均熱性が要求されるため、次項に示す加熱シミュレーションと加熱実験で最適条件の検討を行った。

真空中ろう付応用研究では、加熱シミュレーションで得られた予測をベースに長時間ろう付試験を繰り返し、使用材質、ろう材材質及びろう材量の選定を行うとともに、大型で多層構造となる積層体の締付解析を実施した。

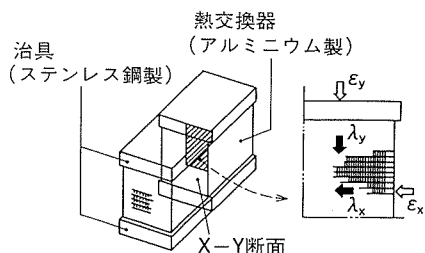
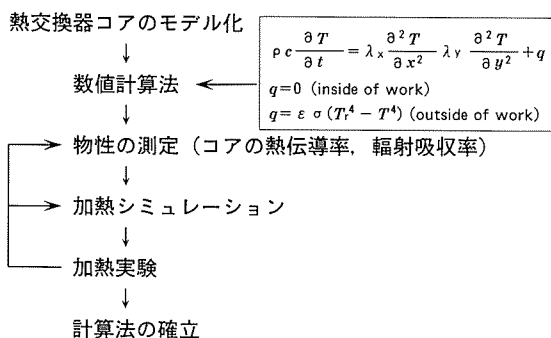
また、設備面では、加熱シミュレーションをベースにしたヒーター配置、容量配分さらに製品温度のフィードバックによる自動炉温制御システムを開発した。

これらを統合して大型熱交換器の真空中ろう付技術を完成させ、さらに実製品に近いモデルの試作試験を経て製品への移行を行った。

4.2 真空加熱シミュレーション

大型熱交換器の真空下での輻射加熱では、その内部と外部間の温度差が大きくなって、ひずみが発生しやすくなるので、徐々に加熱する必要がある。一方、ろう材の母材への過拡散防止から、ろう付時間の短縮化という相反する要求があり、これらを同時に満足するためコンピュータシミュレーションによる最適加熱条件の検討を行った。

ここでは、プレートフィン構造を異方性連続体とみなしてモデル化し、図4のような非定常熱伝導方程式で数値計算を行い、実際の大型試験体の加熱実験を繰り返し、必要な補正を加えて計算法を確立した。このとき、内部



熱交換器コアの物性測定例
(熱伝導率λ, 輻射吸収率ε)

	低压熱交換器	高压熱交換器
λ_x	130-165kcal/mh°C	150-190kcal/mh°C
λ_y	50-70kcal/mh°C	55-80kcal/mh°C
ε_x	0.07-0.23 (製品外表面)	
ε_y	0.5 (治具表面)	

[1kcal/mh°C=1.163W/(m°C)]

図4 加熱シミュレーション(真空加熱)

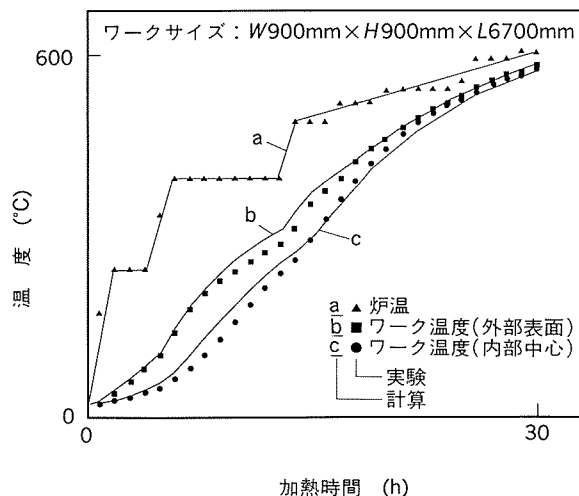


図5 真空加熱実験結果と計算の対比

の熱伝導率及び輻射吸収率といった重要な物性は実験にて得られた値を用いた。

このようにして得られたシミュレーション結果と実際の加熱実験結果との比較例を図5に示す(実線は計算結果、点のプロットは実験結果を示す)。大型熱交換器のろう付においては、ひずみの原因となる、加熱前半におけるワーク内外の温度差の抑制、及び加熱後半におけるろう材の過拡散防止のための、ろう付温度までの到達時間の短縮化が最も重要な課題である。この加熱シミュレーションによって、これらのことが事前に計算だけで予測可能となった。さらに、その結果を利用して真空炉の自動操業プログラムを作成することができた。

4.3 締付解析

大型熱交換器のろう付における、もう一つの重要なポイントであるろう付加熱中の締付について、以下に示すコンピュータシミュレーションを行った。

プレートフィン構造は、フィンとプレートの積層体であるため、ろう付加熱中は、治具による荷重によって、常に各部が一様に接触した状態が保持されなければならない。したがって、締付シミュレーションにおいては、熱交換器を弾性体にモデル化し、加熱と荷重によりワーク各段で、どのような応力が発生するかを計算させ、応力の高い部分でフィンに機械的なクラッシュが発生するかどうかを検討した。その出力の1例を図6に示す。こ

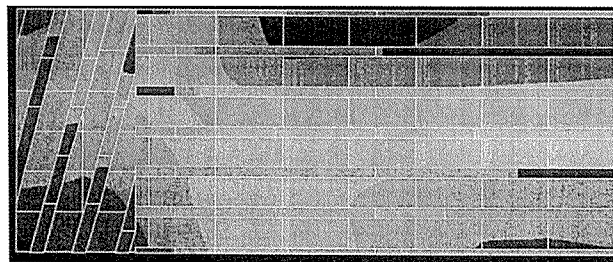


図6 有限要素法によるプレートフィン構造体の締付解析の出力例

れは、コア幅方向及び長手方向で各々2分割した部分の応力分布であり、黒くなっている程その部分での応力が高いことを示す。したがって、図6では上部中央、すなわちコアの幅中央でかつ長手1/4の位置の上側部分で、高い応力集中が観察される。そのため、この部分でフィンの座屈が予想されるので、より強度の高いフィン材を適用するか、あるいは、作業条件の検討が必要である。このようにして、構成要素や作業条件の最適化を実施した。

4.4 真空炉の制御システム

真空炉の制御システム開発にあたっては、前述の最適加熱条件の検討をベースとした、製品温度制御に重点を置いた。すなわち、均一加熱を第一に考え、製品を取り囲むヒーターを細分化し、それぞれ独立したプログラムを与え、かつ、それらは製品温度情報によりリアルタイムに自動修正（フィードバック）が可能となるシステムを開発した。

4.5 真空ろう付法切替による製造経費削減

従来、大型熱交換器は、フラックスろう付法の一つである塩浴浸漬ろう付法によって製造されていたが、1986年にコスト、品質、設計の点でより有利となる真空ろう付法に全面的に切り替えた。この真空ろう付法の利点は、フラックスやろう付後のフラックス残渣の洗浄・除去にかかる費用が不要になるだけでなく、廃ガス及び廃液を出さない無公害プロセスであること、さらに熱交換器の構造がより複雑な設計も可能となるためその性能向上が見込めること等、様々な利点を持っている。

図7は、塩浴ろう付法と真空ろう付法の製造経費を当社実績で比較した結果である。真空法は塩浴法に比べ副資材はほとんど必要なく、電力及び人件費は3分の1以下で、設備費（減価償却）にいたっては約4分の1であり、トータルとして、真空法のろう付工程に限定した製

造経費は、塩浴法の5分の1程度とすることが可能で、製造コストの点でも真空法が優れているといえる。

5. 製品性能向上への取り組み

低温工業用の熱交換器が使用されるプラントも国際競争の中で、近年、プラントとしての性能向上、コスト低減の要求が強まり、図8に示すように、プラントの高効率化のための運転圧力の高圧化や、熱交換器全体のコストやアセンブリコストの低減化のための熱交換器の大型化開発が課題となっていた。

本開発は、図8に示したとおり、ろう付条件開発と材料開発に分かれ、ろう付条件開発では、高圧に耐える高剛性フィンの締付技術と締付条件の確立が必要であり、また材料開発においては、強度が高くかつろう付性の良

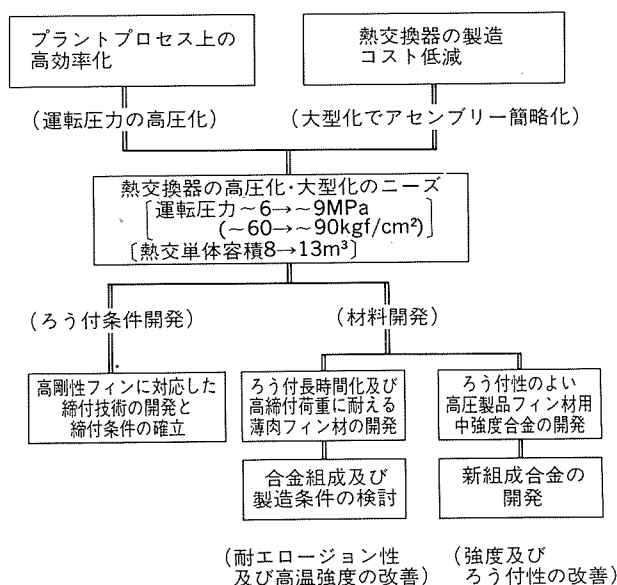


図8 製品の性能向上への取り組み

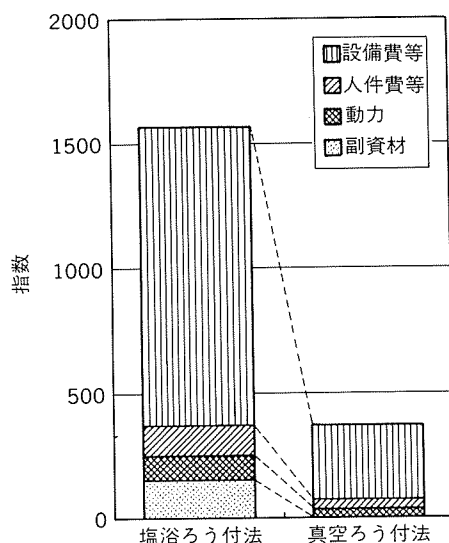


図7 塩浴法と真空法のろう付工程における製造経費の比較

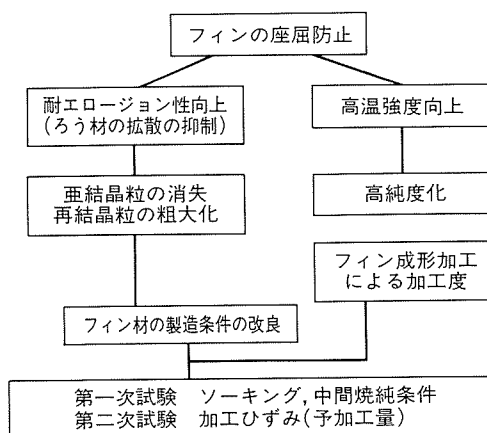


図9 耐座屈性改良フィン材開発プロセス

い高圧通路用のフィン材開発や、ろう付長時間化とより厳しい締付条件に耐える耐座屈性の高い薄肉フィン材の開発が、不可欠であった。

前者については、4.3項に示した結果を参考にして実用化を達成した。後者に関しては図9(前頁)に示したプロセスに沿って検討した。以下にはその結果を示す。

5.1 耐座屈性改良フィン材の開発

フィンの座屈現象とは、ろう付温度で長時間保持され

ると、図10に示すように、ろう材成分が拡散し母材を貫通して、フィン山部を低融点化することによってフィンがつぶれることを意味する。座屈が起こると、接合不良や通路閉塞が発生し、製品不良へつながるため、長時間加熱が不可避的な大型高圧熱交換器では、特に座屈を防止しなければならない。

このフィンの耐座屈性を改良するために、表1に示すような方針で検討を行った。

表1 改良フィン材の開発とその製造条件

フィン材 項 目	従 来 材	改 1 材	改 2 材	改 3 材
改 良 の ポ イ ン ト	—	Al-Mn 系析出物の粗大化による再結晶粒の粗大化	同左及び高純度化による高温強度の向上	予加工による亜結晶粒の消失と再結晶粒の粗大化
成 分	現 行 3003	現 行 3003	Fe, Si 半 減	現 行 3003
調 質	O	O	O	H12相当
ソーキング	低 温	高 温	高 温	高 温
中間焼純	無	中温 長時間	中温 長時間	中温 短時間
最終焼純	中 温	中 温	中 温	中 温
予 加 工	無	無	無	有
フィン成形で加わる加工度	5~20%	5~20%	5~20%	5~20%

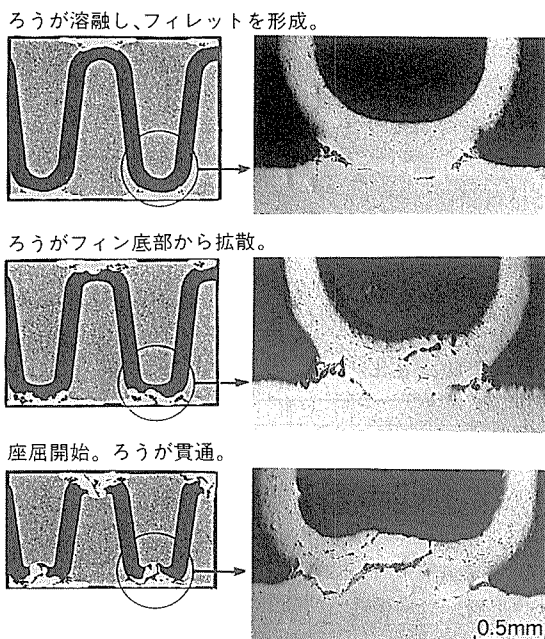


図10 ろうの拡散によるフィンの座屈現象

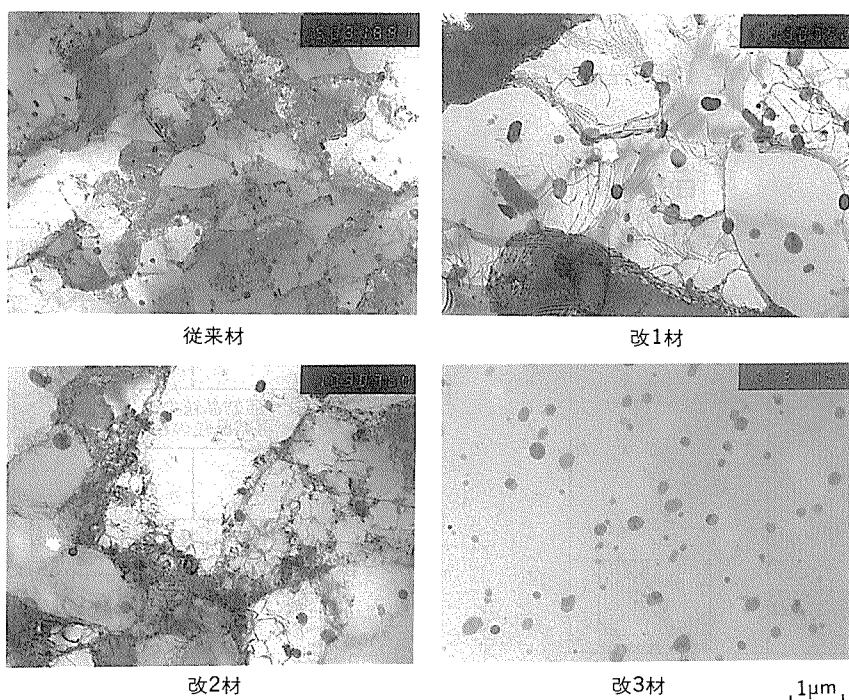


図11 9%の冷間加工後580~600℃に加熱したときのフィン材の電顕組織(TEM)

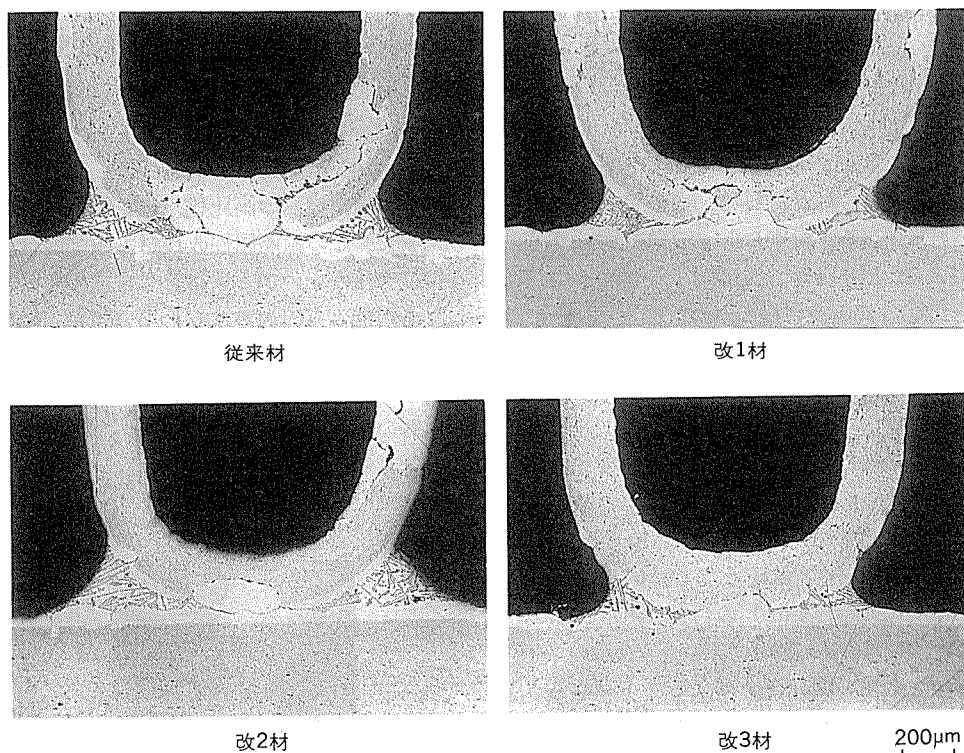


図12 フィンろう付部マイクロ組織(585~590°C, 3時間加熱後)

ろうの母材拡散を抑制(耐エロージョン性を向上)するためには、拡散経路を減らすことが効果的で、それには、ろう付加熱によって亜結晶粒の残存のない完全な再結晶組織や、再結晶粒の粗大化の得られることが必要である。

この観点から、フィン材の加工度、ろう付加熱中でのその回復及び再結晶挙動に着目し、第一次試験では、ソーキング条件、冷間圧延中の中間焼鈍条件を種々試験し、また第二次試験では、フィン成形加工時の加工度も考慮しつつ、最終段階で予加工を与えることの効果について調査した。また、高温強度向上のために、Fe, Siを減らした高純度材の効果も確認した。

表1には、耐座屈性の考え方に基づく3種類の試作材の比較を示した。改1材はAl-Mn系析出物を粗大化させ、再結晶粒を粗大化することを狙い、ソーキングと中間焼鈍条件を変化させた。改2材はそれに加えてFe, Siを現行値の半分として高純度化を図り、高温強度の向上を目標とした。また、改3材は最終焼鈍後の予加工が特徴で、素材としてH12相当の機械的性質を示している。

以上の供試材に、圧延によってフィン加工度に相当する加工を加えた後、実際の大型製品の加熱条件で、ろう付が行われる温度まで加熱した。図11は、そのときのフィン材の組織を透過型電子顕微鏡で観察した結果を示している。改1材、改2材では、Al-Mn系の粗大な析出物が認められるが、亜結晶粒が未だ少し残存している。改3材ではその析出物に加えて、亜結晶粒が完全に消失しているのが観察される。

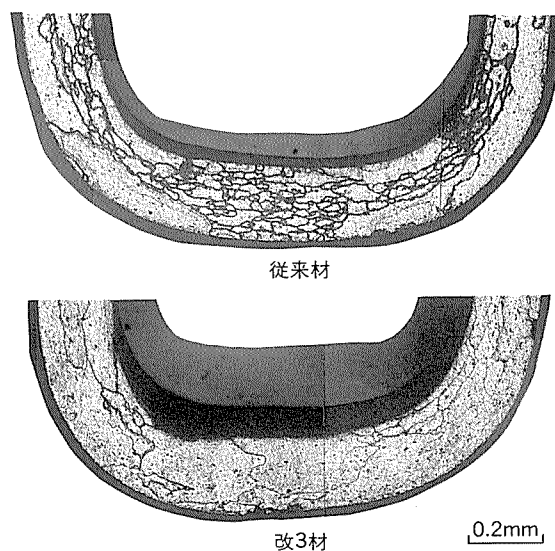


図13 580~600°C加熱後の従来材フィンと改良材フィンの結晶粒

さらに、これらの改良材でフィン成形し、実際の製品に近い大型試作品に使用し、耐エロージョン性を評価した。図12は改良材使用フィンのろう付部の断面マイクロ組織を示している。いずれの改良材もフィン座屈が起こらず目標を達成したが、ろうの拡散の程度には少し差があり、改3材の耐エロージョン性が最も優れていた。図13は、ろう付温度へ加熱後の、フィン底部断面のマクロ観察の結果であるが、改3材は従来材に比べ結晶粒が大きく成長していることが観察される。

5.2 フィン材用中強度合金の開発

高圧製品向けフィン材用中強度合金の開発フローを図14に示す。開発方針としては、従来の3003アルミニウム合金と同等のろう付性を有しながら、運転圧力の高圧化のために、強度のより高い合金を得ることである。しかし、Mgで強度向上が図られた材料は、きわめてろう付性が悪く、しかも、真空ろう付中にMgの蒸発により強度低下をきたすので、Mg以外で強度向上を図り、さらにフィン成形も可能なことを目標とした。

第一次試作では、Mn, Zr, Feの添加レベルを変化させ、強度及びろう付性を評価したが、強度が不足していたので、第二次試作ではCuを添加した。ただし、Cuは合金の融点を下げ、ろうによる母材侵食性を助長するので、耐エロージョン性の低下には特に注意した。最終的に得られた合金としては、Al-Mn-Cu-Mg-Zr系に微量のCr, Tiを添加した化学組成となり、O材での引張強さが200N/mm² (20kgf/mm²)の合金が開発された。

図15は開発合金、3004及び3003アルミニウム合金のフィンのろう付部断面を示す。開発合金によるフィンのろう付部は、3003合金とほぼ同等であり、3004合金の場合に比べ健全なろう付継手が形成され、実際のフィン破断強度も、運転圧力が9 MPa (90kgf/cm²)の高圧熱交換器の設計に合致する十分な結果が得られた。

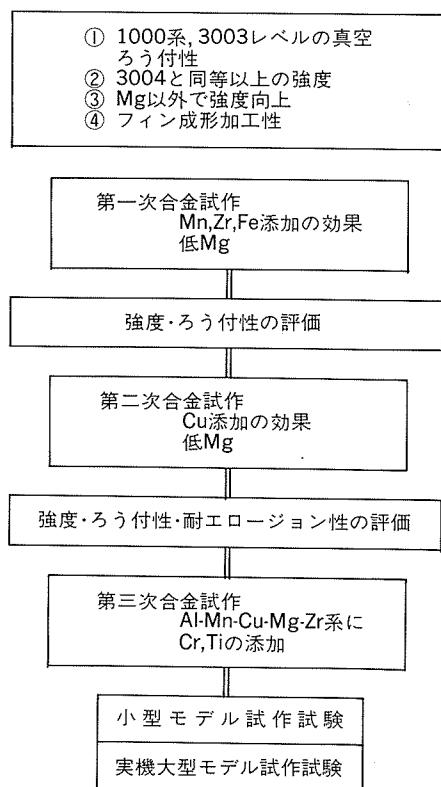
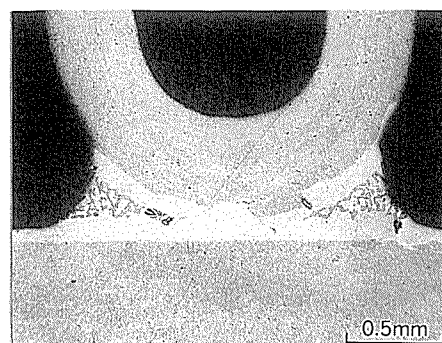


図14 高圧製品向けフィン材用中強度合金の開発

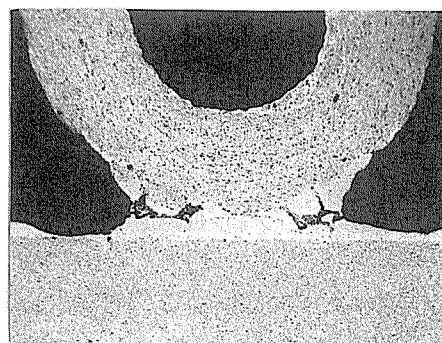
6. 材料開発の成果

5章に示した耐座屈性改良フィン材及びフィン材用中強度合金の開発によって、運転圧力が6 MPa (60kgf/cm²) から9 MPa (90kgf/cm²)、容積が8 m³ から13m³へと、熱交換器の高圧化、大型化が実現した。

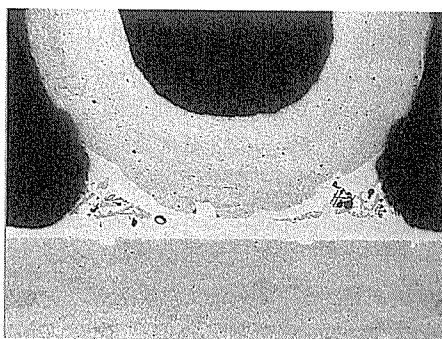
また、この耐座屈性改良材も中強度合金もそれぞれの特徴を生かし、フィン材を今までのものより薄くすることも可能となった。すなわち、開発した材料は、本報告の大型の熱交換器ばかりでなく、車両用等の小型の熱交換器においても、薄肉化によるフィンの高性能化、熱交換器の軽量化が可能となる等、広い応用性を持っていると考えている。



開発合金使用フィン



3004材使用フィン



3003材使用フィン

図15 開発合金と従来材によるフィンのろう付部マイクロ組織

7. お わ り に

大型熱交換器の真空ろう付技術の開発を通して、以下に示す様々な技術を開発することができた。

(1) 耐座屈性改良材，中強度合金の開発による運転圧力の高圧化，熱交換器の大型化及びフィンの薄肉化と高性能化。

(2) 製品温度フィードバックによる大型真空炉の完全自動制御方式の確立。

(3) 有限要素法によるプレートフィン構造体における応力分布評価方法の確立。

当社は，このような開発技術を基にして今や最大寸法1300mm 幅×1500mm 高さ×6700mm 長さの極低温ブラ

ント用大型熱交換器の製造を可能とし，その生産量も1800トン／年にも上って，世界のトップメーカーとしての地位を築いた。

また，これまでは素材産業，基幹産業の発展に寄与することで，人間生活の向上にかかわってきたが，今後は省エネルギー，エネルギーの有効利用に役立つことで，限られた地球資源を守り，地球環境を保全するという未来に向けての重要なテーマの一役を担いたいと考えている。

最後に，このたびの小山田記念賞受賞に当たり，本技術の開発，実用化に多大なるご支援，ご協力を頂いた関係各位に厚く御礼申し上げる。

技術資料

住軽テクノス株式会社の紹介

古 郡 政 一* 犬 丸 晋**
片 岡 義 典*** 井 上 敏 憲****

住軽テクノス株式会社の紹介

古 郡 政 一* 犬 丸 晋**
片 岡 義 典*** 井 上 敏 憲****

Introduction of New Premium Quality Aluminium Foundry at Sumikei Technos, Ltd.

Masakazu Furugori, Susumu Inumaru, Yoshinori Kataoka
and Toshinori Inoue

Sumikei Technos, Ltd., which was established as the affiliated company of Sumitomo Light Metal Industries, Ltd. in June 1991, started the production of premium quality aluminium alloy shape casting products in April 1992. The die tooling plant and machining products plant are scheduled to be constructed in the near future. The casting machines are highly automated squeeze casting and vacuum die casting "Vacural" equipment, which is the first to be operating in Japan. Squeeze casting produces high quality thick products and Vacural is for thin pieces.

1. は じ め に

住軽テクノス株式会社（以下、当社と記す）は高品質アルミニウム合金鋳物の製造工場として、1991年6月に設立され、1992年4月より操業を開始した。

近年、自動車、コンピュータ、家電業界において、高精度で内部欠陥の少ない高品質アルミニウム合金鋳物の需要が増加してきている。住友軽金属では、これに応えるため、長年のアルミニウム合金材料に関する幅広い経験と技術を基に、新鋭工場建設を計画し、当社の設立に至った。

アルミニウム合金鋳物の製造方法には、重力鋳造、低圧鋳造、ダイカスト等種々あるが、当社では、外観ならびに、内部欠陥の少なく生産性の高い溶湯鍛造法と真空ダイカスト法を採用した。

溶湯鍛造法は、金型に、アルミニウム合金溶湯（以下溶湯と称す）を空気を巻き込まない程度の低速で充填し、凝固が完了するまで高圧力に保つものである。そのため、ガスによるブローホールや凝固時の収縮による引け巣のきわめて少ない鋳物が得られる。当社では、既存の鋳物合金のほかに、靱性の優れた、展伸材用合金を鋳物化することのできるプロセス“SSF”（Sumikei Squeeze Forming の略）を開発している。

* 住軽テクノス(株) 取締役社長
** “ 専務取締役製造部長
*** “ 製造部次長
**** “ 製造部課長

真空ダイカスト法は我が国でも、独自に種々開発されつつあるが、当社では、ドイツの VAW-Aluminium AG と Müller-Weingarten 社の共同開発による“Vacural”を採用した。このプロセスは、真空により、溶湯を直接射出室に吸入するもので、既存のダイカストや真空ダイカストに比較して、ガス量が少なく、かつ酸化物の巻き込みも少ない。したがって、熱処理（T6）を施すことが出来る。なお、本プロセスは、我が国では当社がはじめて採用したものである。

工場は名峰、鳥海山や神秘と修験道の山、出羽三山に抱かれた豊かな穀倉地帯、庄内平野の酒田市に建設された。

以下、簡単に、工場配置、製造プロセスの概要ならびに製品の特徴について紹介する。

2. 工 場 配 置

図1に工場の配置図を、図2に工場の外観を示した。現在、第1期工事が進行中であるが、引き続いて第2期工事を進める計画である。

工場所在地 山形県酒田市大字宮海字南浜1の37

工場敷地 92000m²

建物面積 5900m²

ダイカスト工場	2800m ²
仕上工場	2000m ²
事務所等	1100m ²

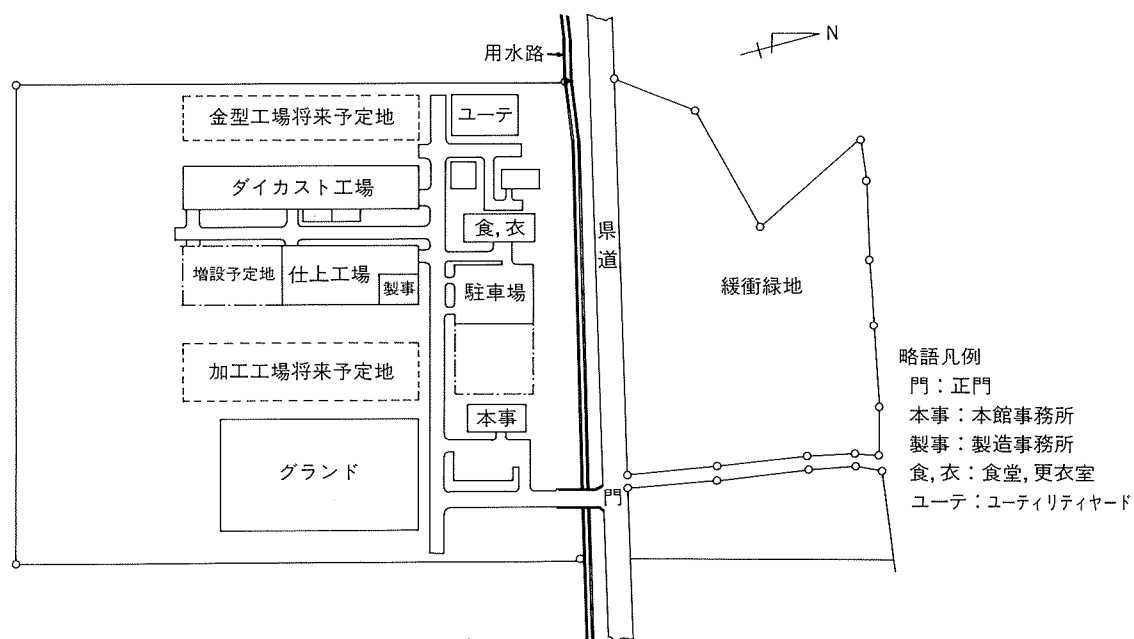


図1 工場敷地及び建家配置図



図2 住軽テクノス(株)酒田工場(手前は本館事務所)

3. 製造プロセスとその特徴

製造工程の概略を図3に示した。また、表1に、主な製造設備の仕様をあげた。

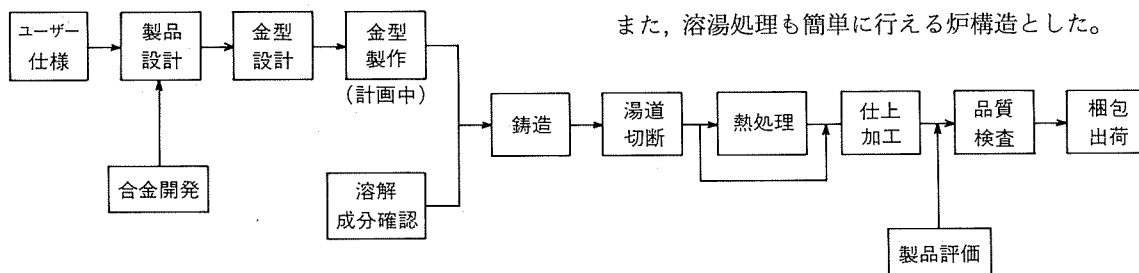


図3 製造工程

3.1 溶解保持炉

各鋳造機に、各々専用の連続式溶解保持炉を設けた。各鋳造機において、合金の種類を選択して鋳造出来るようにしたためである。合金の成分は各ロットごとに、溶湯からサンプリングして発光分光分析にかけ確認する。また、溶湯処理も簡単に行える炉構造とした。

表1 製造設備

設 備	主 な 仕 様	台 数
溶 湯 鍛 造 機	① 型締力 630トン 連続溶解保持炉 製品取り出し、スプレーロボット 湯道切断機 スクラップリターン装置	1 (4)
	② 型締力 800 ton 連続溶解保持炉 製品取り出し、スプレーロボット 湯道切断機 スクラップリターン装置	2
真空ダイカスト (Vacural)	① 型締力 320トン 連続溶解保持炉 製品取り出し、スプレーロボット 鋳ぐるみインサート用ロボット 湯道切断プレス	2 (4)
熱 処 理 設 備	溶体化処理焼入れ炉 時効処理炉 製品自動搬送装置	1 (2)
仕 上 設 備	ショットブラスト バリ抜きプレス その他、手仕上	

() 内は2期完成時

3.2 鑄造

アルミニウム合金鑄物の製造法には、前述したように種々ある。なかでも、コールドチャンバーダイカスト（一般には、ダイカストと称されている）は量産性に優れ、寸法精度もよく、コストも安いので、自動車、コンピュータ、家電等の部品に広く使われている。しかし、このプロセスにも、重大な欠点がある。溶湯が金型へ、秒速約20~100mもの高速で射出されるので、金型（移動型と固定型とで形成される製品形状の空隙：キャビティーと呼ばれている。）の空気を巻き込み、ガス孔欠陥となる。この欠点の対策として、大きく分けて2つの方向で、ダイカストが改良されつつある。

第1の方法が、キャビティーへの溶湯の流入速度（ゲート速度という）を秒速1m以下とし、溶湯を静かに、キャビティーに充填させ、高圧力で凝固させる。このプロセスを溶湯鍛造、あるいは、スクイズキャスト（Squeeze Casting）と呼ばれている。このプロセスは、比較的、ゆっくりとキャビティーに溶湯を充填（ピストンで高圧で充填させる、これを、射出という）させるので、薄肉の製品には不向きで、肉厚の厚い製品に適する。

そこで、第2の方法として、既存のダイカストの利点である高速射出による薄肉製品を生産性よく製造する特徴を生かす真空ダイカストが開発された。

当社では、これらの種々改良されつつあるプロセスの

中で、最も優れていると考えられる次に述べる2方式を採用した。

3.2.1 堅型上方射出溶湯鍛造機

当社の採用した溶湯鍛造プロセスを、図4に模式的に示した。あらかじめ、傾斜したシリンダーに、ラドルで溶湯を供給し、次に、シリンダーを垂直にし、上方にある金型と連結させ、下方のピストンで、キャビティーに溶湯を射出する。高圧力で溶湯を凝固させた後、金型（可動型）を上動かして開き、ロボットで製品を金型より取り出す。このとき、同一ロボットで離型剤を金型

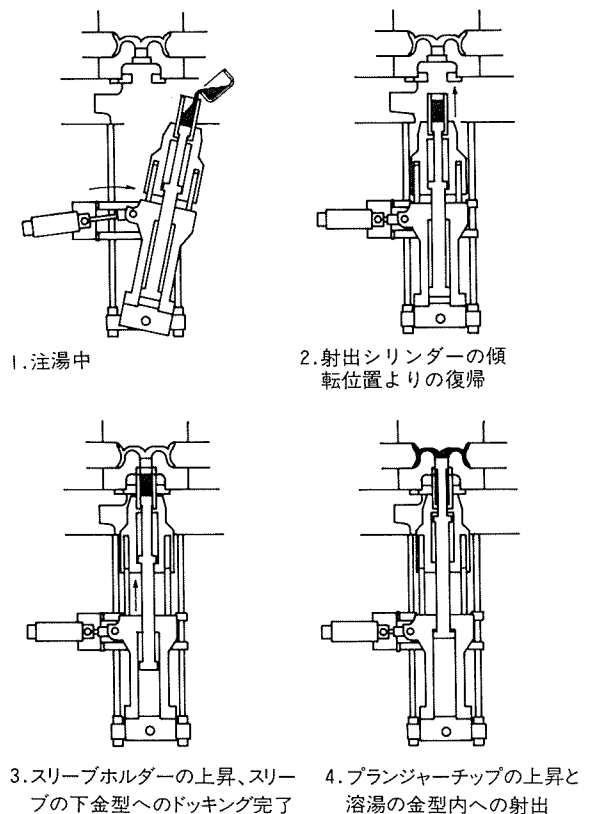


図4 堅型溶湯鍛造プロセスの原理

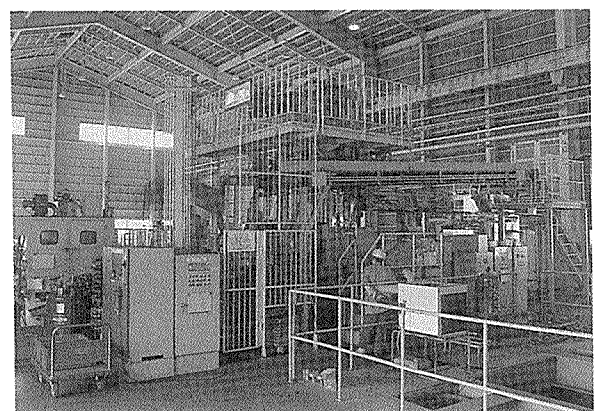


図5 溶湯鍛造機

に噴霧しコーティングする。ロボットにより取り出された製品は湯道切断機で製品とスクラップに分割される。スクラップは自動的にコンベヤーで、連続式溶解炉に戻され再利用される。これらの工程はすべて自動化されている。図5（前頁）に、溶湯鍛造機の外観を示した。この方式は故障が少なく安定した操業が出来ることと、製品には次の特徴がある。

- (1) ガスの巻き込みが少ない（0.3～0.6ml/100g）。
熱処理（T6）を施しても、ブリストーは発生しない。

い。

- (2) 引け巣やガス孔等の内部欠陥が、きわめて少ない。
- (3) 凝固速度が重力鑄造や低圧鑄造に比較して大きく凝固組織（DAS：Dendrite Arm Spacing）が微細である。このため、機械的性質が優れている。
- (4) 肉厚の厚い製品に適する。（製品部が凝固するまで加圧するため）

図6に、溶湯鍛造製品の例をあげた。また、表2にその代表的な機械的性質を示した。

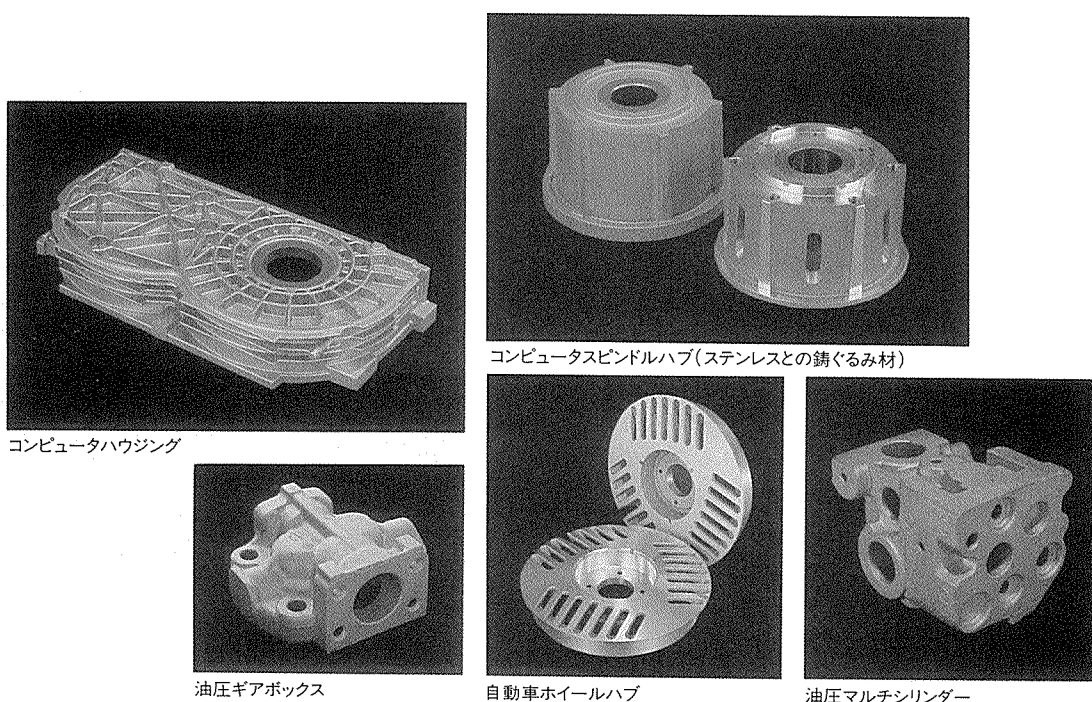


図6 溶湯鍛造製品の例

表2 溶湯鍛造品の代表的な機械的性質と主な用途

合 金			質別	機 械 的 性 質 (代表値)			主 な 用 途
				耐 力 (N/mm ²)	引張強さ (N/mm ²)	伸 び (%)	
展伸用合金 (SSF)	Al-Cu系	2017	T4	263	389	12	高強度部材（自動車、オートバイ等）
		2024	T4	294	424	9	高強度部材（自動車、オートバイ等）
	Al-Mg系	5083	O	133	303	22	耐食性、溶接性の必要な部品
	Al-Mg-Si系	6061	T6	291	330	9	高強度、耐食性部材（ホイールデスク等）
	Al-Zn-Mg系	7075	T6	498	565	5	航空機部品
			T7	434	511	10	航空機部品
鋳物合金	Al-Si系	7N01	T6	299	368	21	高強度部材（オートバイフレーム材等、溶接の必要な部材）
		AC4C	T6	243	318	10	ホイール、油圧部品
		A390	T6	—	353	0.8	耐摩耗性部品

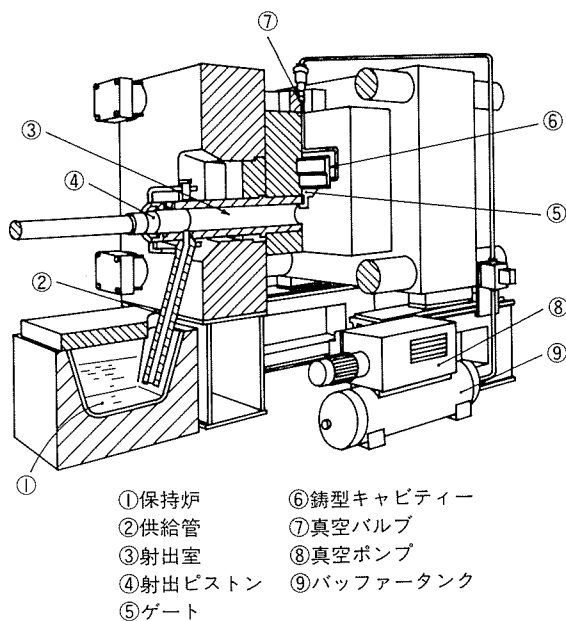


図7 Vacural プロセス

3.2.2 真空ダイカスト “Vacural”

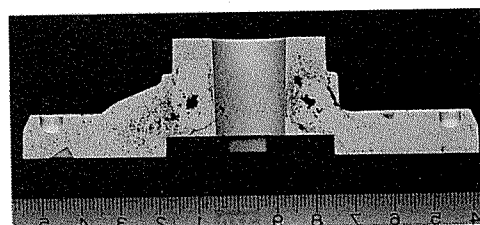
Vacural プロセスの原理を図7に模式的に示した。すなわち、保持炉の溶湯①は、真空により射出室③に特殊セラミックス製の管②を通して、外気に触れることなく吸入される。所定量の溶湯が吸入されると、射出ピストン④が作動して、キャビティー⑥に狭いゲート⑤を通して、高速で射出される。真空バルブ⑦は溶湯がキャビティーに充満する直前に自動的に閉まるよう設定されている。

凝固が完了すると可動型を水平方向に移動して開き、ロボットにて製品を取り出す。このとき、溶湯鍛造と同じく、離型剤を金型に噴霧しコーティングする。製品は水冷され、トリミングプレスで製品と湯道に分断される。このすべての工程も自動化されている。図8に Vacural 装置の外観を示した。

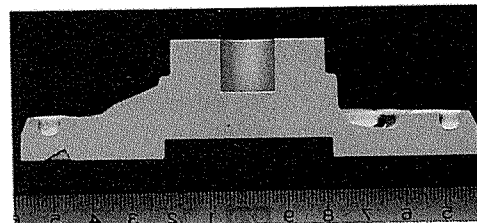
Vacural は真空中で溶湯を射出室に吸入する方式であることから、他の真空ダイカストに比較して、高真空中で操業出来る。そのため、製品には次のような特徴がある。



図8 Vacural の操業状況



(a) ダイカスト



(b) Vacural

図9 一般ダイカストとVacural製品の
ミクロポロシティーの比較

- (1) 熱処理 (T6) が可能で、高強度、高靱性の鋳物が得られる (表3)。
- (2) 耐圧性に優れている。図9に示したように、既存のダイカスト品に比較して、ガス孔欠陥が少ない。そのため、耐圧性が良好である。また、樹脂の合浸を省略出来る。

表3 Vacural 品の代表的な機械的性質と主な用途

合 金		質 別	機 械 的 性 質 (代表値)			主 な 用 途
			耐 力 (N/mm ²)	引張強さ (N/mm ²)	伸 び (%)	
Al-Si系	ADC12	F	147	225	20	気密性の必要なケース類
	ADC12+ x ⁽¹⁾	F	166	245	2.0	気密性の必要なケース類
		T6	281	358	0.8	
	A390 (ADC14)	T6	—	348	0.5	カーコンプレッサー部品、耐摩耗性部品
開 発 合 金	ADC 7	F	90	150	12	スペースフレーム継手、ステアリングホイール
		T6	100	190	19	

注 (1) x はMg, Ti等の添加成分

- (3) 溶接が可能である(図10)。
 (4) テフロン樹脂等高温焼付塗装を施しても、健全な塗装膜が得られる。
 (5) 鋳造可能な合金成分範囲が広い。熱処理と組合せると、伸び率のきわめて大きいダイカスト品が得ら

れる。

図11に代表的な Vacural 製品の例をあげた。

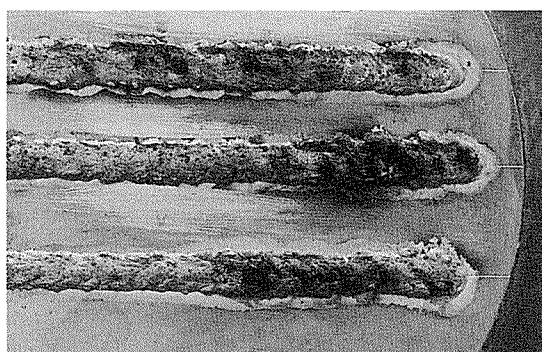
3.2.3 製造範囲

溶湯鍛造, Vacural プロセスの製造範囲を表4に示した。

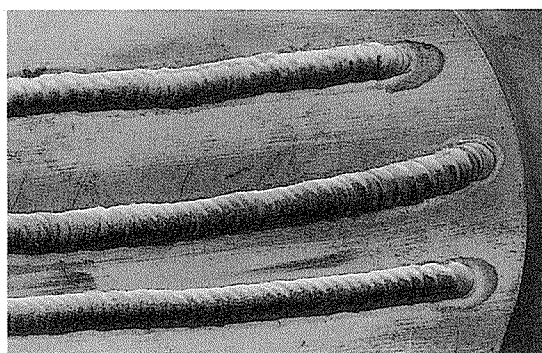
表4 製造範囲

		製 造 範 囲 ⁽¹⁾		
溶 湯 鍛 造	630 t	最大 投影面積 (cm ²)	円 型 (センターゲート)	630
			角 型 (サイドゲート)	460
		最大質量 (kg)	円 型	4.5
			角 型	
		最 小 肉 厚 (mm)		
	800 t	最大 投影面積 (cm ²)	円 型	800
			角 型	600
		最大質量 (kg)	円 型	8
			角 型	
		最 小 肉 厚 (mm)		
真 空 ダイカスト	320 t	最大 投影面積 (cm ²)	200	
		最大質量 (kg)	2	
		最小肉厚 (mm)	1.5	

注(1): 平成5年4月現在

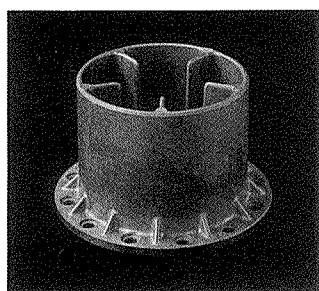


(a) コールドチャンバーダイカスト

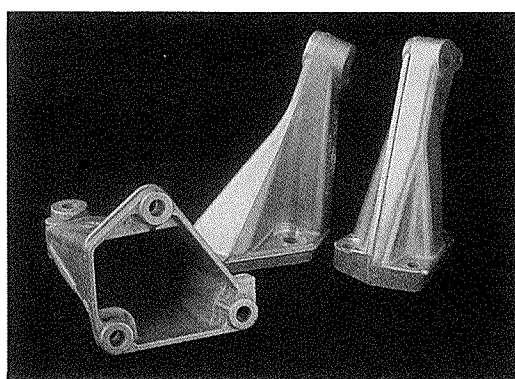


(b) 溶湯吸引式真空ダイカスト(Vacural)

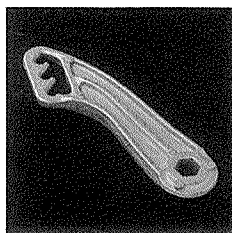
図10 ダイカストの溶接テスト例



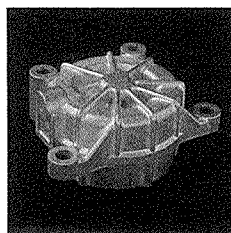
プロペラシャフト消音器ケース



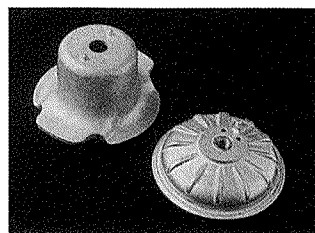
モーター台



モーターカバー固定部品



モーターカバー



スプリングケースと軸受カバー

図11 Vacural製品の例

4. 仕 上

仕上工程は、製品の種類、ユーザーの要求により最適の方法を選ぶ必要がある。また、その仕上程度も種々広範囲のものである。そこで、当社では製品により、その都度最適な工程が組めるように、仕上設備は移動が容易に行えるよう配慮した。現状は、ショットブラストを中心とするものであるが、今後、バリ取りの自動化、さらには機械加工も取り入れられるよう準備中である。図12に仕上設備の一例を示した。

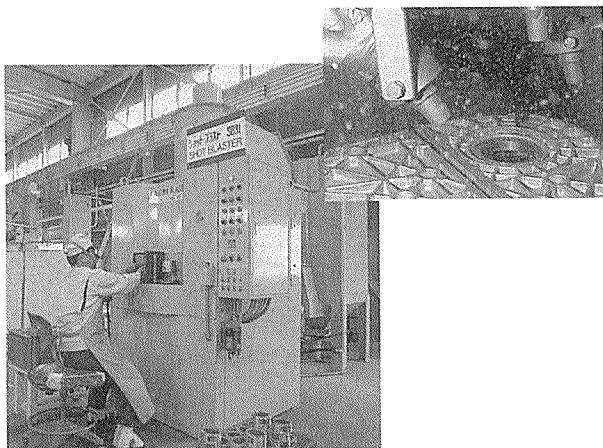


図12 仕上工場の一例(ショットブラスト)

5. 検 査 設 備

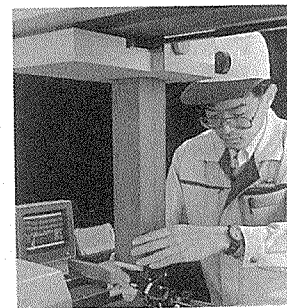
表5に、主な検査設備をあげた。図13にその一部を示した。高品質鋳物の製造に必要な検査設備、たとえば、発光分光分析、X線透過検査、三次元測定、硬度測定、あるいは表面粗さ測定等が行える最新設備を備えた。さらに、今後、実体疲労試験等、高度な製品評価が行える装置を導入する予定である。

表5 製品検査設備

設 備 名	製 造 メ ー カ ー	台 数
発光分光分析装置	島 津 製 作 所	1
三次元測定装置	ミ ッ ト ヨ (株)	1(2)
X線透過装置	島 津 製 作 所	1
硬度計(ブリネル)	東 京 試 験 機 (株)	1
硬度計(ロックウェル)	島 津 製 作 所	1
粗 さ 計	ミ ッ ト ヨ (株)	1
金属組織顕微鏡 他		



(a) X線透過試験



(b) 三次元測定

図13 検査装置の一例

6. お わ り に

以上簡単に、住軽テクノス株式会社の概要を紹介させていただいた。操業開始して、約1年、操業は順調に行われている。これから、順次、鋳造機等の設備を増設していくとともに、金型の設計製作、製品の機械加工の内製化も進めるとともに、溶湯鍛造及びVacuralに適した合金の開発を住友軽金属の技術研究所の協力を得ながら行う予定である。

さらに、鋳物分野のみならず、高品質素形材の供給センターを目指して、鍛造品の分野にも取り組む計画である。

今後とも、ユーザー各位をはじめ、関係各位のご指導、ご支援を賜りたい。

技術資料

自動車用アルミニウム合金の接着接合技術*

宇佐見 勉** 長谷川 義 文***

住友軽金属工業株式会社技術研究所

自動車用アルミニウム合金の接着接合技術*

宇佐見 勉** 長谷川 義 文***

Adhesive Bonding of Aluminium Alloys Used in Automotive Applications

Tsutomu Usami and Yoshifumi Hasegawa

This review outlines surface characterization, surface preparation and adhesive bondability of aluminium alloys used in automotive applications.

The resistance spot-welding of aluminium alloys still remains one of the most effective assembly joining methods in automobile manufacturing in spite of poor electrode life and expensive equipment. Application of Adhesive bonding of aluminium alloys has been limited mainly in non load-bearing parts. But in near future applications of structural adhesive bonding of aluminium alloys will be expected to increase and information on reliability and failure prediction of bonded joints will be required. In order to satisfy the requirement, much more effort should be needed.

1. 緒 言

自動車におけるアルミニウム合金の使用量は現状では22~131kg/台(3~10%/台)の水準であり、このうち展伸材は14%を占めているにすぎない¹⁾。自動車業界は省エネルギーあるいは地球環境問題等の社会的な要求から、大幅な燃費の改善を迫られている。例えばCAFE規制(ブライアン法案)では、1988年型モデルに対して2001年には40%の改善が提案されている。また、わが国の自動車エネルギー消費改善委員会では中間報告として、1988年度比で2010年に15%の燃費向上を目標としている²⁾。燃費の改善に対する効果的な解決策の一つは、車体質量を軽くすることであり¹⁾²⁾、自動車ボディ材に鋼板に代えてアルミニウム合金を使用することは最も直接的な解決方法である³⁾。自動車におけるアルミニウム合金の使用量は近年次第に増加しており、今世紀の末には、平均で91~270kg/台の水準に達するものと推定されている⁴⁾。

しかしながら、自動車ボディ材のアルミ化に対しては解決すべき課題も多く、接合技術もその一つである。現状ではアルミニウム合金のスポット溶接は、電極寿命が

短い、大電流を供給するために高価な装置が必要である等の問題を残している⁵⁾。従って、自動車ボディのアルミ化を量産車種にまで広げようとする、接着接合等スポット溶接以外の接合方法を併せ用いることを検討しなければならない。

自動車ボディの接合に接着接合を併用することは車体剛性や振動特性の向上にも有効であることは既に知られており⁶⁾、このような観点からも自動車ボディのアルミ化の推進に際して、接着接合の適用部分を拡大することは意義あることと考えられる。本報では、自動車用アルミニウム合金の接着接合にかかわる基本的な事項について概説する。

2. 自動車ボディに使用されるアルミニウム合金とその表面性状

2.1 製造工程と表面性状

自動車ボディ材として使用されるアルミニウム合金は主として2000系、5000系及び6000系合金である。代表的な合金名と化学組成、機械的強度等を表1及び表2に示す⁷⁾。これらの合金のうち、わが国では主に素材の成形性の観点から、5000系合金が用いられており、6000系合金の使用例は現状では多くない。米国では塗装焼き付け後の強度の観点から、2000系合金も使用されているが、

* 日本接着学会誌, 28-10 (1992), 427 に一部掲載

** 技術研究所化学研究部

*** 名古屋製造所総務部環境管理室

表1 自動車ボディパネル用合金の化学成分規格⁷⁾

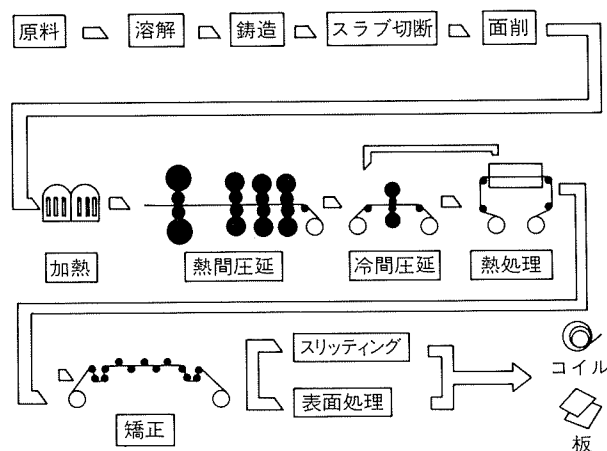
合金系	合金	化 学 成 分 (mass%)								
		Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
2000系	2002	0.35-0.8	0.30	1.5-2.5	0.20	0.50-1.0	0.20	0.20	0.20	Rem.
	2008	0.50-0.8	0.40	0.7-1.1	0.30	0.25-0.50	0.10	0.25	0.10	Rem.
	2117	0.8	0.7	2.2-3.0	0.20	0.20-0.50	0.10	0.25	—	Rem.
	2036	0.50	0.50	2.2-3.0	0.10-0.40	0.30-0.6	0.10	0.25	0.15	Rem.
	2037	0.50	0.50	1.4-2.2	0.10-0.40	0.30-0.8	0.10	0.25	0.15	Rem.
	2038	0.50-1.3	0.6	0.8-1.8	0.10-0.40	0.40-1.0	0.20	0.50	0.15	Rem.
5000系	5182	0.20	0.35	0.15	0.20-0.50	4.0-5.0	0.10	0.25	0.10	Rem.
	X5085	0.30	0.40	0.15	0.20	5.8-6.8	0.20	0.20	0.10	Rem.
6000系	6009	0.6-1.0	0.50	0.15-0.6	0.20-0.8	0.40-0.8	0.10	0.25	0.10	Rem.
	6010	0.8-1.2	0.50	0.15-0.6	0.20-0.8	0.6-1.0	0.10	0.25	0.10	Rem.
	6111	0.7-1.1	0.40	0.50-0.9	0.15-0.45	0.50-1.0	0.10	0.15	0.10	Rem.
	6016	1.0-1.5	0.50	0.20	0.20	0.25-0.6	0.10	0.20	0.15	Rem.

表2 自動車ボディパネル用合金の機械的性質⁷⁾

材 質	引張強さ (N/mm ²)	耐 力 (N/mm ²)	伸 び (%)
2002-T4	330	180	26
2008-T4	245	125	28
2117-T4	275	180	25
2036-T4	340	195	24
2037-T4	310	170	25
2038-T4	325	170	25
5182-O	275	130	26
5182-SSF	270	125	24
X5085-O	295	145	30
6009-T4	230	125	25
6010-T4	290	120	24
6111-T4	290	160	27.5
6016-T4	235	125	28.1
SPCC	315	175	42

わが国での使用例はない。ここでは5000系合金と6000系合金の接着接合の例を中心に述べる。

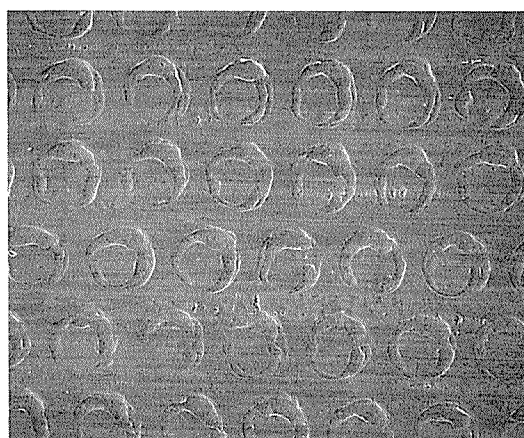
自動車ボディ用アルミニウム合金板の一般的な製造工程を図1に示す。いずれの合金系も製造の最終段階で軟化処理を行い、軟質材の状態で使用する⁸⁾。板表面はプレス成形時に油の保持性をよくするためにレーザーダル圧延あるいは梨地状圧延と呼ばれる表面程度に仕上げられる。各々の表面外観写真を図2に示す。さて、アルミニウム合金板を用いた自動車ボディの接着接合における技術課題の特徴は、基本的にはアルミニウム合金板を圧延上がりのままの状態で使用することにある。元来アルミニウムは化学的には活性な金属で、表面にできる緻密な酸化皮膜が保護皮膜となり、中性領域での耐食性を向

図1 自動車ボディ用アルミニウム合金板の製造工程⁸⁾

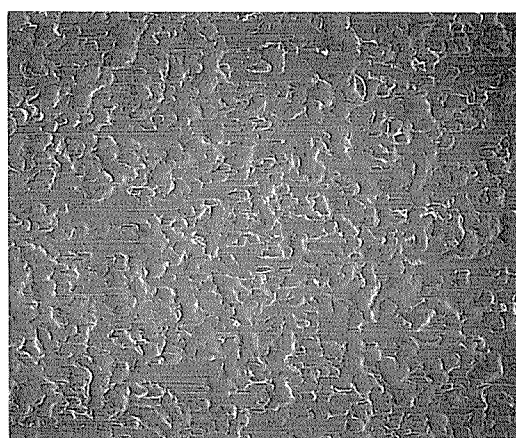
上させていることはよく知られている。しかしながら、工業的に製造されたアルミニウム合金圧延板の場合は状況はやや異なっており、接着接合を行う場合においても注意深い取扱いが必要である。

自動車ボディ用の5000系合金板の表面性状の特徴は、製造工程における軟化処理の際マグネシウムが板の表面に拡散・濃縮・酸化し、結晶性の酸化マグネシウムを主成分とする厚い皮膜を形成することにある。酸化皮膜の質量や厚さは、軟化処理条件やマグネシウム以外の添加元素にも影響されるが、図3及び図4(次々頁)に示すように、マグネシウム添加量が多いほど増加する傾向にある。

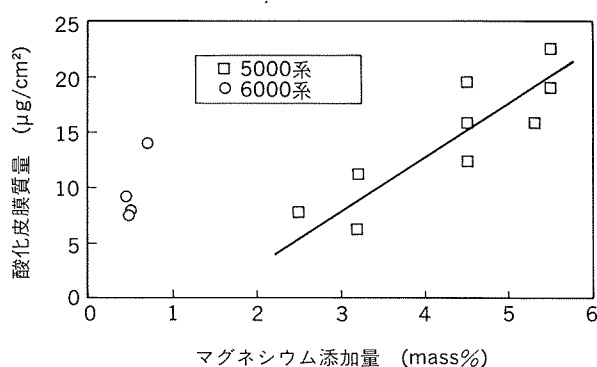
5000系合金の高温酸化機構を図5に示す。酸化マグネシウムは生成機構により2種類に分類できる。1つは酸化物/金属界面でマグネシウムが酸素と直接反応して生成するものであり、他方は、自然酸化皮膜である非晶質



(a) レーザードル圧延



(b) 梨地状圧延

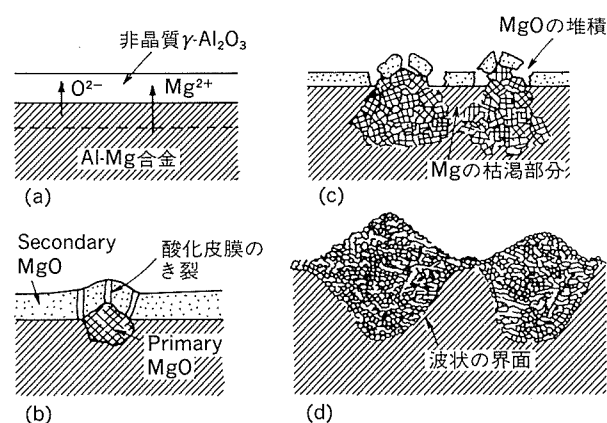
図2 自動車ボディ用アルミニウム合金板の板面⁸⁾(×45)図3 マグネシウム添加量と酸化皮膜重量の関係⁹⁾

γ - Al_2O_3 とマグネシウムの固相反応により生成するものである。酸化マグネシウムは最終的には粒状の形態で積み重なった状態になっていると考えられている。

このような機構で生成した酸化マグネシウムは皮膜としての凝集力が弱く、また化学的には容易に吸水して、水酸化物となるためにウィークバウンダリーレイヤー(WBL)となりやすく、かつ、接着剤の濡れ性が悪い。従って、圧延面をそのままの状態で接着接合を行うことは好ましくない。なお、工業的に製造されたアルミニウム合金圧延板表面には、このほかに圧延時に発生するアルミニウム粉、圧延潤滑油の残留物等が存在しており、強固な接着接合を得るためにはこのようなWBLとなり得る層を事前に除去しておく必要がある。

2.2 洗浄方法と表面性状

酸化マグネシウムを主体とした酸化皮膜は、酸性の水溶液を用いて溶解除去できる。アルミニウムは両性金属であるので、酸性水溶液中ではアルミニウムイオンとなって溶解する。また、酸化マグネシウムも酸性水溶液中でマグネシウムイオンとなって溶解する。従って酸化皮膜等の除去工程をアルミニウム合金の接着接合の下地処理として考えた場合、酸性水溶液を用いてアルミニウム合金表面を洗浄すること（以下、酸洗と呼称する）は好ま



(a) 酸化の初期段階, (b) MgOの形成と非晶質皮膜の破壊, (c) MgOの凝集・堆積, (d) 波状の界面の形成

図5 Al-Mg系合金の高温酸化機構¹¹⁾

しい方法と言える。図6に酸洗前後の表面のSEM写真を示す⁹⁾。酸洗前の表面には、粒状の酸化マグネシウムが堆積しているのに対し、酸洗後の表面には、粒状の酸化マグネシウムを溶解した跡が孔となって残っている。

酸洗したアルミニウム合金板表面は活性であるので、酸洗後は直ちに自動車用の洗浄防錆油等の塗布を行い、板表面の変質を防止する手段を講じておく必要がある。そのような変質（腐食）防止策を講じておかないと酸洗後の板表面は速やかに不均一な水酸化アルミニウム等に変化して安定した接着接合強度が得られなくなる。従って、通常、酸洗したアルミニウム合金板は洗浄防錆油を塗布してアルミニウム圧延メーカーから出荷される。酸洗に用いる酸の種類と処理条件は安全性、経済性等の観点から選定される。加温した稀硫酸、稀リン酸等を主成分とする水溶液を用いた浸漬、あるいはスプレー処理が常用される¹²⁾。酸洗後に塗布する防錆油は防錆性能、成形性能、油面接着性能、スポット溶接性能等を総合的に評価して決定される。

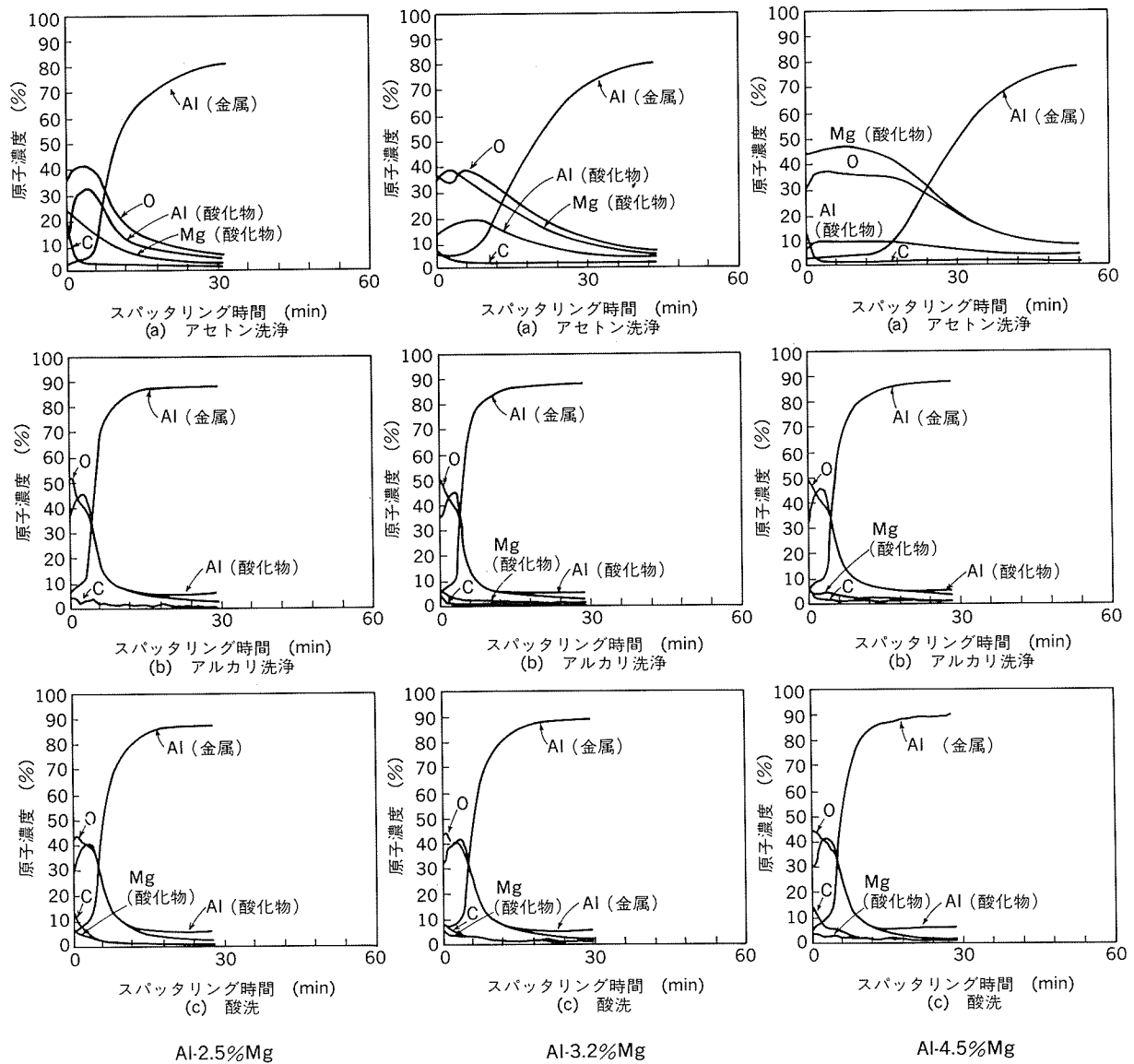


図4 各種方法で洗浄した5000系合金表面のオージェ電子分光分析による深さ方向の半定量分析結果¹⁰⁾

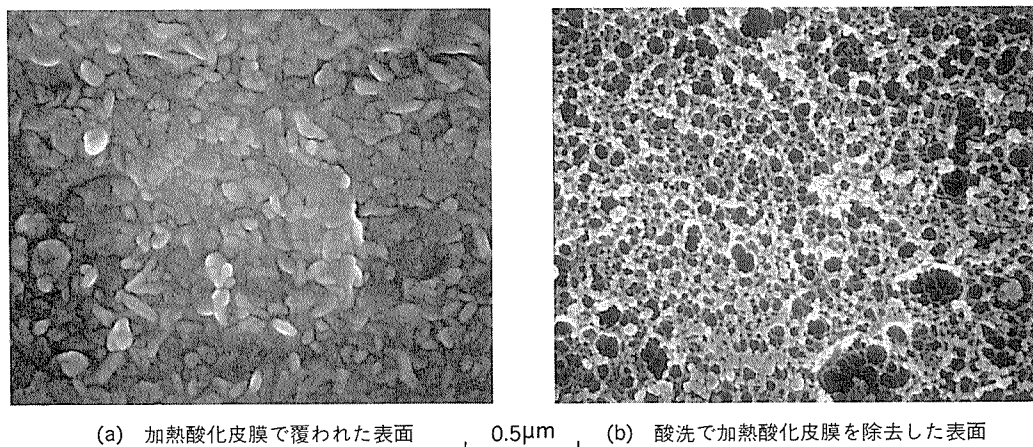


図6 Al-5.5%Mg系合金の表面SEM写真⁹⁾

ここで酸洗に代えて、アルミニウムの洗浄方法としては従来から常用されているアルカリ洗浄について考えてみる。アルミニウムはアルカリ性の水溶液中では、アルミン酸イオンとなって溶解する。一方、板表面に生成した酸化マグネシウムはアルカリ性水溶液には溶解しないが、ち密でない酸化マグネシウム層を通して液が浸入し、下層の酸化アルミニウム及び金属アルミニウムが溶解するために、図4に示したように、大部分の酸化マグネシウム層も脱落して除去されてしまう。しかしながら、5000系の軟質材を不用意にアルカリ洗浄を行うと、不均一な仕上がりが外観となることが多い。また、いったん溶解したアルミニウム及び添加元素は、板近傍のアルカリ消費によるpHの変化に伴い水和酸化物を生成し、板表面に沈着する。さらには、不溶解性の金属間化合物も混在した、いわゆる、スマットを形成し、板表面に残存することとなる。このスマットは、接着接合においてはWBLとなるので、スマットを除去するために稀硝酸等で代表される酸性水溶液による中和処理が必要となる。接着接合の観点からは中和処理によるスマットの除去は完全に行われねばならないが、スマットの残留の程度をオージェ電子分光分析による表面分析等で把握することは容易でない。以上のような理由から、5000系の軟質材の接着接合の前処理として、アルカリ洗浄を行う場合は慎重な取扱いが必要である。

一部の6000系合金についても、表面に酸化マグネシウムが濃化することが認められており、洗浄することが望ましいと言われている¹⁰⁾。

3. 自動車ボディに使用されるアルミニウム合金の接着性

3.1 アルミニウム合金の機械的性質と接着強さ

自動車にはさまざまな種類の接着剤が使用されているが、本報では、車体組立工程で使用されるマスチック接着剤、ヘミング用接着剤及び構造用接着剤に限定して述

べる。

一般的に、ヘミング用及び構造用接着剤には、電着塗装工程の後、塗装焼き付けオーブンで170℃前後の温度で硬化する1液のペースト状エポキシ接着剤が選択される⁶⁾。

自動車ボディ用アルミニウム合金は、目的により使い分けがなされるため、合金の機械的性質の接着強さに及ぼす影響を明確にしておく必要がある。一例として、ヘミング用接着剤を用いた場合の引張りせん断接着強さと接着剤硬化のための加熱後の耐力との関係を図7に示す⁹⁾。破壊形態はいずれの場合も図8に示すような接着剤の凝集破壊であった⁹⁾。

引張りせん断接着強さと合金の耐力はほぼ直線関係にあり、耐力が大きいほど接着強さは大きい。

同じ破壊形態であっても合金の耐力により接着強さが異なるのは、耐力の低い被着体の接着部分は曲げ変形が大きく、接着端部への応力集中が大きく、より小さい荷重で破壊するためと考えられる。

2重重ね合わせ継手の接着強さは、単純重ね合わせ継手のその約1.3倍であった。2重重ね合わせ継手は、接着端部の曲げ変形が、単純重ね合わせ継手のそれより小さいためである。

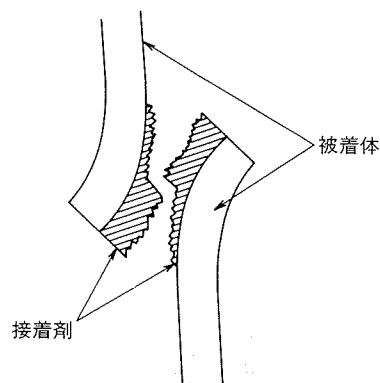


図8 引張りせん断試験片の薄層凝集破壊の模式図

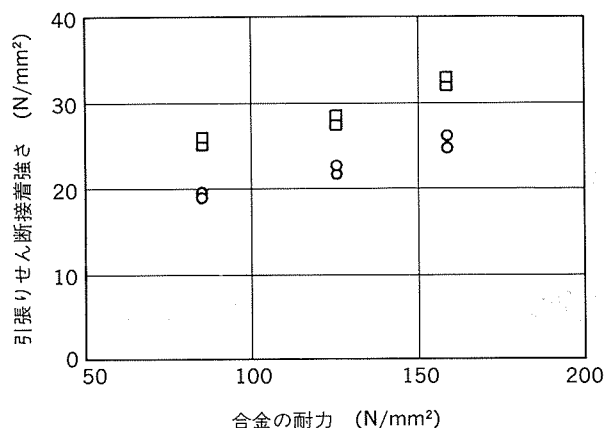
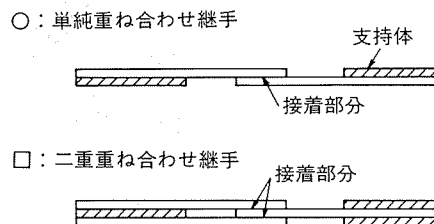


図7 合金の耐力と引張りせん断接着強さの関係⁹⁾



3.2 洗浄方法と初期接着性

図9に示すように、エンジンフードの内板と外板の接合部であるヘミング部（端部）と中央部には、それぞれヘミング用接着剤とマスチック接着剤が使用されている¹³⁾¹⁴⁾。ヘミング用接着剤は防錆、強度保持を、マスチック接着剤は防振をそれぞれ主目的としている。

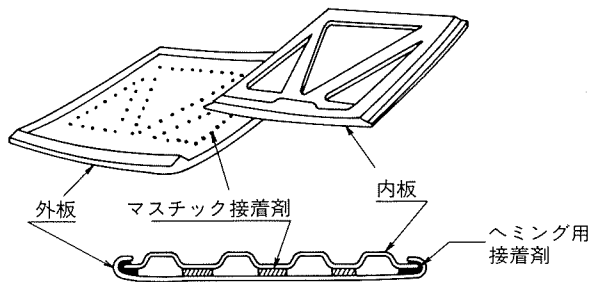


図9 フードの接着例¹⁴⁾

図10は、3種類の方法で洗浄したアルミニウム合金板を被着体とし、ヘミング用接着剤で接合した単純重ね合

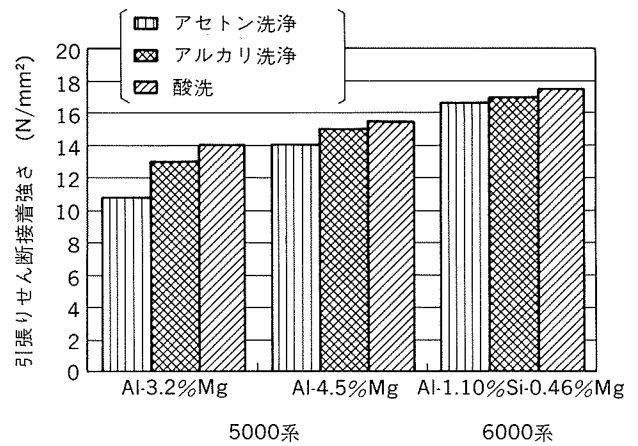


図10 洗浄方法と引張りせん断接着強さ⁹⁾

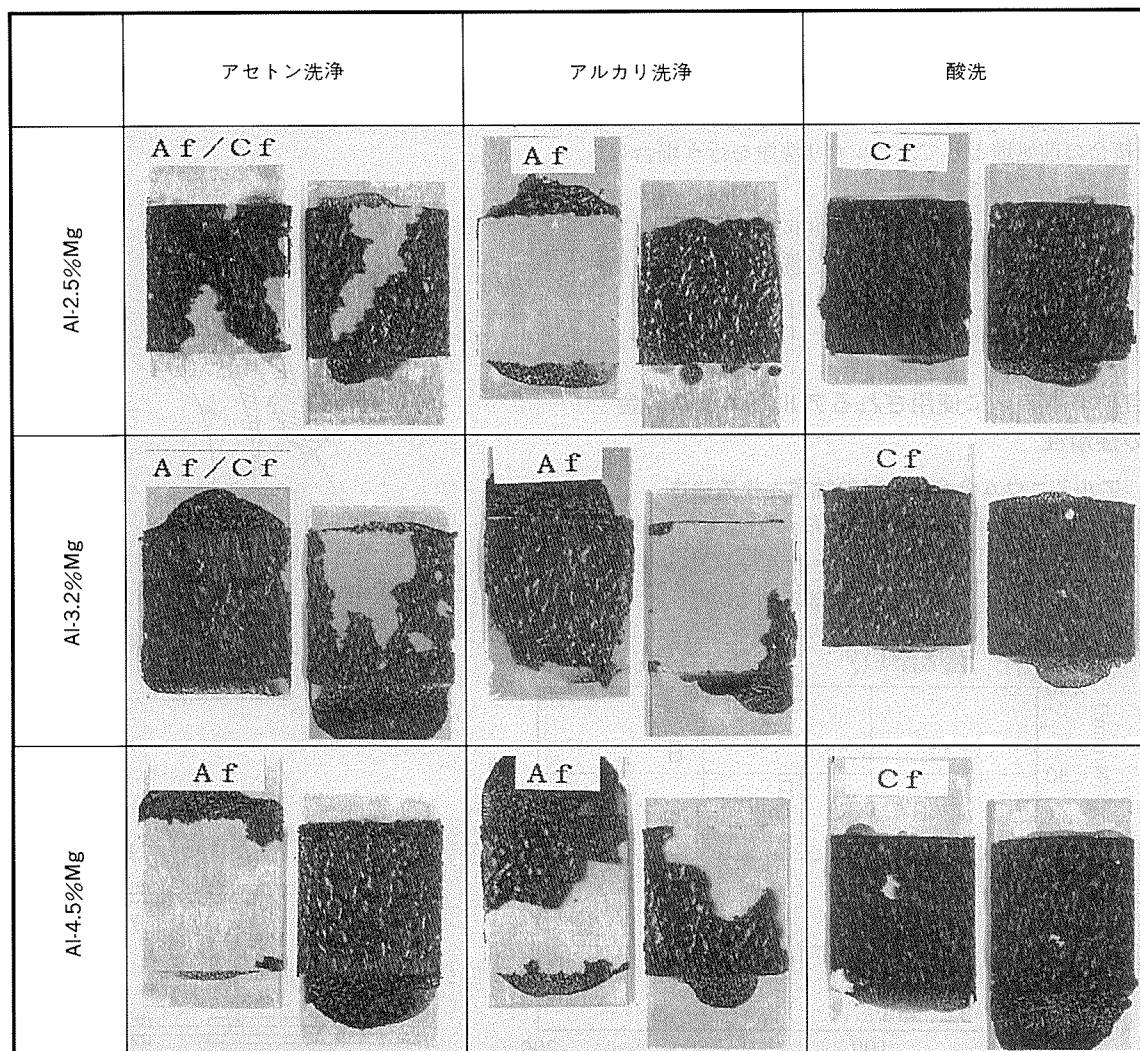


図11 マスチック接着剤で接合した引張りせん断試験片の破断面⁹⁾（黒色部分が接着剤）
Af：界面破壊、Cf：凝集破壊

わせ継手の引張りせん断接着強さを示したものである⁹⁾。それぞれの合金の接着剤硬化のための加熱後の耐力は、Al-3.2%Mg, Al-4.5%Mg, Al-1.3%Si-0.5%Mgの順に大きくなり、それぞれ、75N/mm², 125N/mm², 145N/mm²である。同じ洗浄方法の被着体であれば、耐力の大きい合金ほど接着強さも大きい。また、いずれの被着体も、接着強さはアセトン洗浄の場合に最も小さく、酸洗の場合に最も大きかった。

図11は、マスチック接着剤で接合した引張りせん断試験片の破断面を示したものである⁹⁾。アセトン洗浄した試験片は、合金中のマグネシウム添加量が増すに従って、接着剤と被着体との間で破壊する界面破壊の割合が増す。一方、アルカリ洗浄あるいは酸洗した試験片は、マグネシウム添加量に関係なく、前者は界面破壊、後者は接着剤の凝集破壊により、それぞれ破断した。破壊形態の違いは、被着体の接着剤に対する濡れやすさ及び被着体のアンカー効果の程度によると考えられる。マスチック接着剤は、強度保持を主目的にしたものではないが、長期間の耐疲労特性が要求されるため、界面で破壊するのは望ましくない。

3.3 洗浄方法と接着耐久性

構造接着部には、各種の応力が負荷されるとともに、温度、湿度、塩水等の厳しい環境に曝されるため、初期接着強さのほかに耐久性が必要である。

図12, 13に2種類の構造用接着剤で接合した試験片の40℃温水浸漬、塩水噴霧暴露による引張りせん断接着強さの経時変化を示す⁹⁾。

酸洗した試験片は、初期接着強さだけでなく、温水浸漬後の接着強さも大きい。

A社の接着剤で6000系合金を接合した試験片は、塩水噴霧暴露により、接着部の被着体が腐食し、接着強さは急激に低下するのに対し、5000系合金の場合は、このような現象は認められない。

接着剤を選択する場合には、被着体の種類、使用環境、接着剤中の防錆添加剤の種類¹⁵⁾等を考慮する必要がある。

接着剤の耐久性試験には、温水浸漬、塩水噴霧暴露のほか、耐熱、耐寒、耐湿、耐候等の環境条件、あるいは、いくつかの環境条件を組み合わせたサイクル試験が行われる。

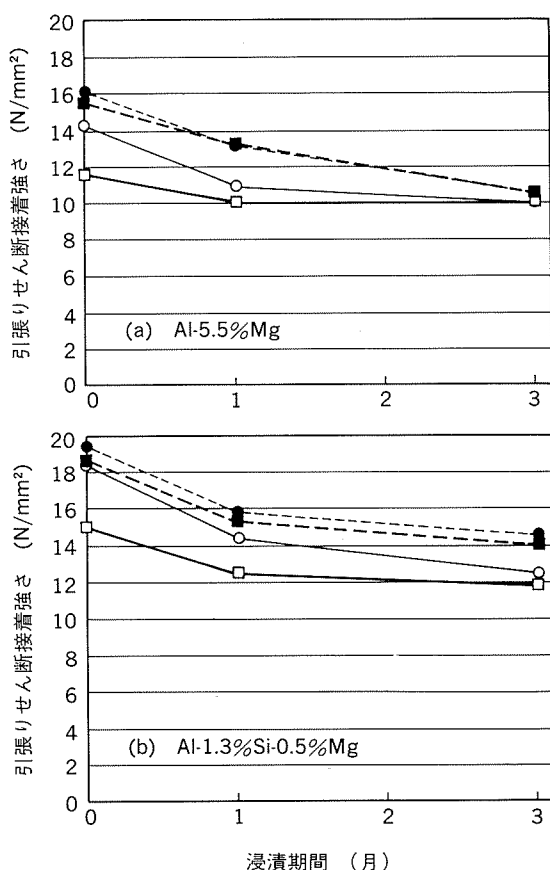


図12 40℃温水浸漬による接着強さの経時変化⁹⁾

○ : アセトン洗浄・A社接着剤
 □ : アセトン洗浄・B社接着剤
 ● : 酸洗・A社接着剤
 ■ : 酸洗・B社接着剤

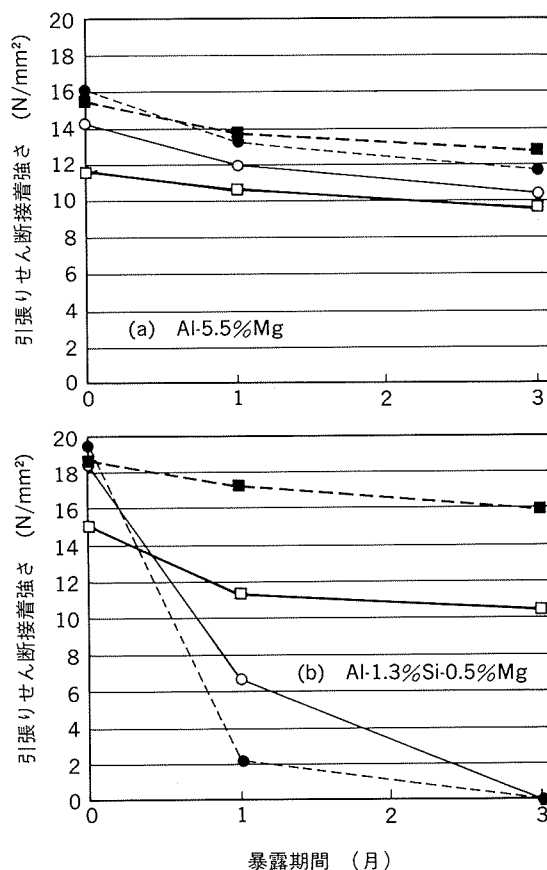


図13 塩水噴霧暴露による接着強さの経時変化⁹⁾

○ : アセトン洗浄・A社接着剤
 □ : アセトン洗浄・B社接着剤
 ● : 酸洗・A社接着剤
 ■ : 酸洗・B社接着剤

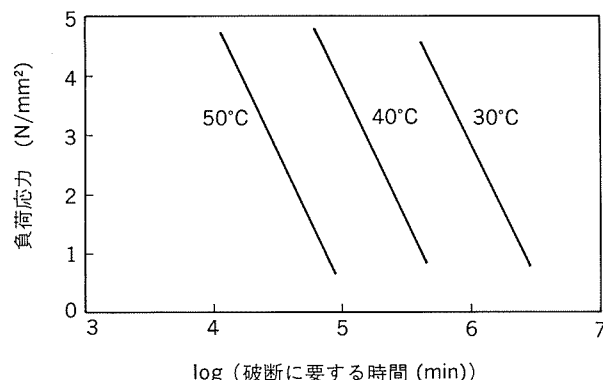


図14 負荷応力とクリープ破断時間の関係⁹⁾

図14は、構造用接着剤のクリープ特性の一例であり、応力負荷装置を用いて単純重ね合わせ継手にせん断応力を負荷した状態で、30℃、40℃、50℃の水に浸漬し、破断するまでの時間を測定した結果である⁹⁾。水温が高くなるに従って、同一負荷応力における破断時間は短くなる。

接着剤のクリープ挙動を熱力学過程として取扱いアーレニウスの式を適用して、任意の水温、負荷応力における破断時間を推定すると次式が得られる。

$$\log t = 18.6 + (7650 - 68.9\sigma) / T$$

t : クリープ破断時間 (min)

σ : 負荷応力 (N/mm²)

T : 水温 (°C)

接着接合を構造体に適用していくためには、さらに多くの経年信頼性データを蓄積するとともに、実車環境条件における寿命推定を行うことが必要であろう。

クリープ特性のほか、疲労あるいは衝撃に関する信頼性データも不足しており、構造用接着剤のみで自動車ボディを組み立てることは無理があると考えられ、ウェルドボンドあるいは機械的な接合との併用の形が現実的であると考えられる。

4. おわりに

自動車ボディ用アルミニウム合金板の接着接合について、板材の表面性状、洗浄方法、接着強さに及ぼす因子に関して概説した。

航空機産業界では、アルミニウム合金の構造接着は長い実績があり、信頼性が確立されている。このような高い信頼性は、品質設計に始まり、接着剤・アルミニウム合金製造、表面処理、接着作業の各工程が厳格な管理のもとで行われてはじめて確保できるものであり、そのまま大量生産される自動車製造には適用できないし、求められる信頼性の内容も異なるが、その考え方は参考になる。

最後に、アルミニウム合金は鋼板に比べ接着性が悪いとの話をしばしば耳にするが、それは、接着強さに及ぼす各種の要因を把握していないことによる誤解であると信ずる。

参考文献

- 1) 朝野秀次郎：第29回アルミニウム技術研修会テキスト，軽金属協会（1990）。
- 2) 長田征夫：鋼材倶楽部，防食技術セミナー [X]（1991）。
- 3) 小松泰典，伴 恵介，村岡康雄，矢羽々隆憲，安永普拓，塩川 誠：HONDA R & D Technical Review, 3（1991），27。
- 4) 軽金属協会：第15回自動車のアルミ化調査報告，（1992）。
- 5) 難波圭三，佐野啓路，水越秀雄，長谷川義文：本誌，32（1991），56。
- 6) 芦田 正：日本接着学会誌，28（1992），420。
- 7) 吉田英雄，平野清一：本誌，32（1991），20。
- 8) 宇野照生，杉江明士：本誌，32（1991），32。
- 9) 宇佐見 勉：未発表データ。
- 10) 米光 誠：私信。
- 11) D. J. Field, G. M. Scamans and E. P. Butler：Met. Trans., 18A（1987），463。
- 12) 例えば 特開平成3-140489。
- 13) 藤田勝人，榊原利盛：化学工業（1990），420。
- 14) 原 正直，村木弘治，齊藤太嘉志，畑山明広：日本接着学会誌，18（1982），83。
- 15) 友安宏秀，林 幸雄，大栗靖弘，森 正仁：日本接着学会誌，28（1992），409。

技術資料

Hydrogen in Aluminium and Aluminium Alloys (Part 3)*

Sakae Kato**

Hydrogen in Aluminium and Aluminium Alloys (Part 3)*

Sakae Kato**

The fundamental aspects of the process kinetics of hydrogen degassing from liquid aluminium and aluminium alloys are reviewed concerning the removal of hydrogen in a vacuum and by purging gases. Also, various industrial units for the degassing have been briefly mentioned.

Techniques for hydrogen determination are critically viewed.

5. Hydrogen removal from liquid aluminium and aluminium alloys

The removal of hydrogen from liquid aluminium can be accomplished principally by the two methods being vacuum treating and inert gas or actively mixed gases flush degassing. The inert gases such as nitrogen, argon, helium as well as chemically active gases such as chlorine and freon, or mixtures of these gases are used for the degassing.

Such above process involving either of the two methods is based on the mass transfer of hydrogen between the liquid aluminium and a hydrogen-dilute gas phase.

Industrially, the continuous refining methods using gases, applied usually with simultaneous metal filtration treatments, are accomplished in a series of different reactors in respect which differ to their structural and technological features for the liquid refining.

5.1 Hydrogen degassing in a vacuum

5.1.1 Vacuum degassing

There are many informations which are available on both the thermodynamics of degassing system and the overall performance of various industrial units, but the fundamental aspects of the process kinetics of hydrogen degassing from liquid aluminium are not

satisfactorily known.

(1) Kinetics

An interested study on the kinetics of hydrogen degassing from liquid aluminium has been reported by Eichenauer, Hattenbach and Witte⁸⁴⁾. It can be considered that the kinetics was mainly determined by the combination of first order diffusion and first order boundary surface reaction.

As for the degassing curve $P = P(t)$, the equation for the diffusion from infinitely expanded disk — of which thickness can be equal to the filled depth H of liquid aluminium in a cylindrical crucible — is given by^{33) 84)}

$$\frac{P_e - P}{P_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_n \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{4H^2}\right) \quad (53)$$

with $n = 1, 2, 3 \dots$.

The process of degassing of hydrogen from liquid aluminium under the given experimental conditions, can be described as following :

$$\frac{P_e - P}{P_e} = 2 \sum_n \frac{\exp\left(-\frac{Z_n^2 D t}{H^2}\right)}{\frac{Z_n}{\operatorname{tg} Z_n} + \frac{Z_n^2}{\operatorname{tg}^2 Z_n} + Z_n^2} \quad (54)$$

where P_e is the measured final pressure in the gas collecting volume of apparatus at the end of degassing under the consideration of blank pressure, P is the measured pressure in the volume at time t in the process of degassing, D is the diffusion coefficient of hydrogen in liquid aluminium, t is the time, H is the depth of liquid aluminium in a cylindrical crucible,

* Part 1 : Sumitomo Light Metal Technical Reports, 33 [3] (1992), 189.

Part 2 : ibid., 34 [1] (1993), 39.

** Technical Research Laboratories

and the coefficient Z_n is the solution of transcendental equation (55) :

$$Z_n \tan Z_n = \frac{kH}{D} \quad (55)$$

here k denotes the rate constant.

Being large value of Dt/H , the higher terms of right hand side of the equation (54) might have been neglected, so that the equation can be changed in a more simple form which is given in a time dependant law of first order

$$\frac{P_e - P}{P_e} = 2 \frac{\exp\left(-\frac{Z_1^2 Dt}{H^2}\right)}{\frac{Z_1}{tgZ_1} + \frac{Z_1^2}{tg^2 Z_1} + Z_1^2} \quad (56)$$

Fig. 31 shows the rate constant for degassing of hydrogen from the liquid aluminium (99.993wt% Al) with respect to the liquid depth of 16, 28, 39 and 168mm in the temperature range of 660~1050°C. In this apparatus the pressure over the liquid aluminium could be reduced to 10^{-4} Torr (1 Torr \approx 133.32Pa) within 15s all the experiments through.

In these measurements⁸⁴⁾, all of the degassing curves were held by the relation of exponential function :

$$\frac{P_e - P}{P_e} = A \exp(-\alpha t) \quad (57)$$

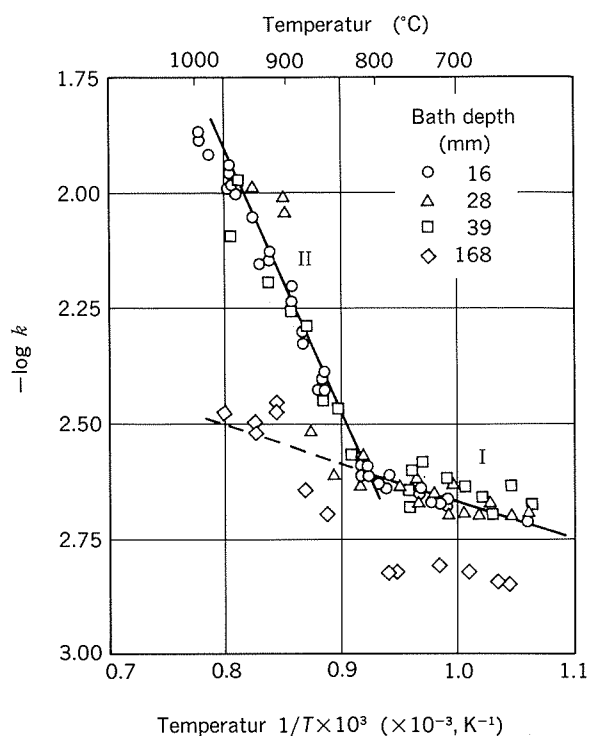


Fig. 31 Rate constant as functions of temperature and bath depth⁸⁴⁾.

The rate constants of two first order reactions have been found that one is

$$k_1 = 1.4 \times 10^{-2} \exp\left(-\frac{3700}{RT}\right) \quad (58)$$

in the temperature range between the melting point and approximately 820°C (Reaction I), and the other is

$$k_2 = 7.1 \times 10^2 \exp\left(-\frac{27000}{RT}\right) \quad (59)$$

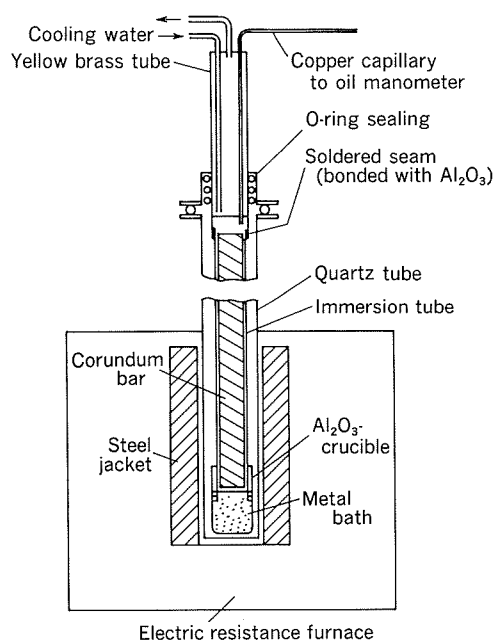
in the range of 820~1050°C (Reaction II).

Systematic deviation of the results from those which were obtained at the maximum liquid depth could be related to the diffusion of hydrogen in liquid aluminium (The value of the diffusion coefficient of hydrogen in the liquid was estimated to be $0.01 \sim 0.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

They⁸⁴⁾ have interpreted the results by assuming that the penetration of the hydrogen atoms through the surface layer is the rate-determined step. If oxygen is adsorbed at the surface the rate is determined by the reaction I, if not, the rate is determined by the reaction II.

(2) Diffusion coefficient in melt

Afterwards, the data for diffusion of hydrogen in liquid aluminium in the temperature range of 780 ~ 1000 °C were reported by Eichenauer and Markopoulos⁸⁵⁾. They achieved the experiments by a modified Sieverts' technique using carefully designed furnace as reproduced in Fig. 32, in which the corundum crucible (cylindrical form with height of 6cm and diameter of ca. 4cm) contained 100g of zone melt refined liquid aluminium (99.9999wt %). Being evacuated by a vacuum pump, the crucible was kept in a high vacuum ($P=10^{-5}$ Torr (1 Torr \approx 133.32Pa)) in the quartz tube. The corundum tube (length of 80cm, diameter of 20cm, thickness of 0.1cm) was held at the distance of few mm from the surface over the aluminium bath. But the setting of the tube sometimes might be adjusted, by an external manipulation, to a suitable distance within few cm in vertical direction without any deterioration of the vacuum. Under such conditions of evacuation by a vacuum pump, the crucible was held at the experimental temperature for about one week. Subsequently, the quartz tube was charged with high purity hydrogen gas (minimum 99.9999%) in the pres-

Fig. 32 Experimental arrangement⁸⁵⁾.

sure range of 0.5~1 atm (1 atm = 1.013×10^5 Pa). After a few hours, the liquid aluminium in the crucible had been saturated, with certainty, with the hydrogen gas. Then, the hydrogen gas was expelled rapidly from the quartz tube by vacuum pump. At the same time, the exhaustion of hydrogen from the liquid aluminium began and the hydrogen concentration in the liquid was reduced to the concentration which corresponded to the equilibrium hydrogen partial pressure of 50 Torr (1 Torr = 133.32 Pa). As the pressure attained below this threshold, the liquid aluminium, having been free from the formation of gas bubble, was quieted and the diffusion of dissolving hydrogen from the liquid occurred in series. The degassing process of hydrogen in the liquid aluminium was traced by measuring the oblique lengths risen in the differential oil manometer joined to the cylindrical metal volume in which the partial pressure of diffused hydrogen had been increasing with time.

The calculation of diffusion coefficient of hydrogen has been based on the first order equation (60) which is derived from the previous equation (53)⁸⁴⁾ with the approximation that t is large.

$$\frac{n_e - n}{n_e} \approx \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D t}{4H^2}\right) \quad (60)$$

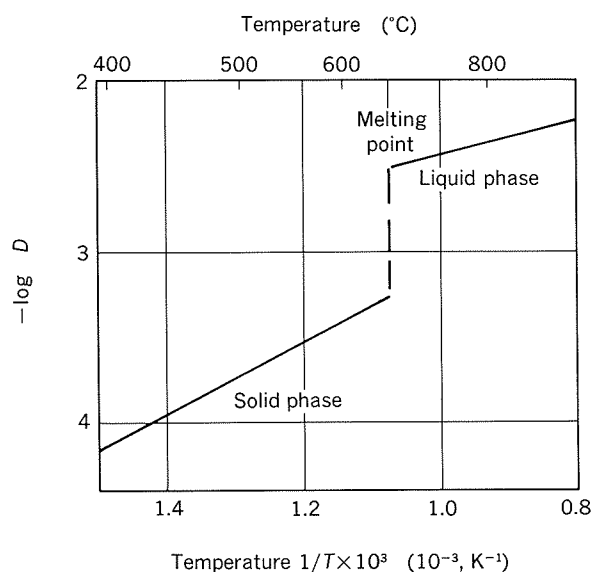
where n is the quantity of hydrogen gas collected in the immersion tube, in mol, and n_e is the total quantity of hydrogen gas, in mol, at final.

They have also confirmed that as to hydrogen degassing the experimental data had produced on skew curve in the form of

$$\frac{n_e - n}{n_e} = \exp\left(-\frac{kt}{H}\right) \quad (61)$$

Fig. 33⁸⁵⁾ shows the serial plots of the diffusion coefficients of hydrogen in the liquid aluminium with those in the solid aluminium¹²⁾ (see the Section 2.2 in Part 1), as a function of temperature.

The diffusion coefficient of hydrogen in the liquid aluminium has been given, as a function of temperature, by the equation (62).



T (°C)	T (K)	D ($\text{cm}^2/\text{s} \cdot 10^3$)	H (cm)
780	1053	4.16	3.9
806	1079	4.37	5.4
837	1110	4.40	3.9
849	1122	4.57	5.4
875	1148	4.41	3.9
875	1148	4.90	3.9
930	1203	5.62	5.4
930	1203	5.24	5.4
960	1233	5.64	3.9
1001	1274	5.88	3.9

Fig. 33 Diffusion coefficients of hydrogen in solid¹²⁾ and liquid aluminium⁸⁵⁾.

$$D = 3.8 \times 10^{-2} \exp\left(-\frac{4600 \times 4.1840 (\text{J/mol})}{RT}\right), \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (62)$$

The activation energy of diffusion of hydrogen in the liquid phase is smaller by the factor of 2 than that in the solid phase. At the melting point the rate of diffusion shows the increase of the factor of 6 in the liquid phase. If oxygen is absent the rate of degassing is no longer determined by diffusion but by a surface reaction which is more strongly temperature dependent.

There had some similar knowledges on this field to be submitted by another authors⁸⁶⁾. The lowest value of the diffusion coefficient have been used to the works of Sigworth and Engh^{86) 87)} so as to refer afterward. Where the diffusion coefficient of hydrogen in liquid aluminium D_H were expressed by the equation (63)⁸⁶⁾.

$$D_H \approx 3.85 \times 10^{-1} \exp\left(-\frac{16400 \times 4.1840 (\text{J/mol})}{RT}\right), \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (63)$$

However, these values (e.g., $D_H = 1 \times 10^{-8} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ at 1000K) should seem to be as lower as those (e.g., $D = 1 \times 10^{-8} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ at 720K²⁷⁾; see Section 2.5 in Part 1) in solid aluminium, so the values D_H should be considered to be suspect.

(3) Rate of hydrogen removal

A mathematical analysis for the kinetics of hydrogen removal from liquid aluminium has been submitted by Sigworth and Engh⁸⁶⁾. Under the vacuum condition, the hydrogen removal may be occur in series following the three steps :

- (1) By diffusion from the immediate metal surface, which is continually being renewed by convection,
- (2) By free evaporation at the surface, and
- (3) By diffusion through the gas phase.

The individual mass transfer coefficients for any one of these three steps can be related to the overall effective mass transfer coefficient k_e by the equation (64).

$$k_e = \left(\frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_3} \right)^{-1} \quad (64)$$

By way of example, it can be demonstrated

that the hydrogen removal from an induction-heated melts held in cylindrical crucible in evacuated system. In this case, the step (1) can be satisfied because, that the metal usually rises at the center, flows radially outward along the surface and sinks at the outer circumference. The available equation for the effective mass transfer coefficient has been given by Machlins quoted from the paper by Richardson⁸⁸⁾.

$$k_1 = \left(\frac{8}{\pi} \right)^{1/2} [U_R R_C D_H]^{1/2} \frac{1}{R_C} \quad (65)$$

where U_R is the radial velocity of the metal surface at the crucible edge in $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, R_C is the radius of the crucible in m, and D_H is the diffusion coefficient of hydrogen in liquid aluminium in $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Using the typical values : $U_R \approx 0.2 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, $R_C \approx 0.1 \text{m}$ and $D_H \approx 10^{-8} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ at 1000K, k_1 can be evaluated to be about $2 \times 10^{-4} \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$.

The free evaporation coefficient for hydrogen in aluminium k_2 , which could be found from the Hertz-Langmuir-Knudsen equation, has been estimated at about 10^4 times greater than the value of k_1 . Also, it can be acquired that $k_2 \gg k_1$ ⁸⁸⁾, so the mass transfer in liquid aluminium can be defined as a rate controlling, and $k_e \approx k_1$, where k_1 depends on the degree of metal stirring, and would probably be in the range of 1 to $5 \times 10^{-4} \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$.

From these consideration, the diffusion of hydrogen in liquid aluminium has been shown to be rate limiting. Therefore, the rate of hydrogen removal is first order with respect to hydrogen concentration in the liquid aluminium.

Thus for a batch reactor, the rate of hydrogen removal has been given by

$$\frac{[\text{wt}\% \text{H}]_t}{[\text{wt}\% \text{H}]_i} = \exp\left(-\frac{k_e \rho A_s}{M} t\right) \quad (66)$$

and for continuous reactor

$$\frac{[\text{wt}\% \text{H}]_i}{[\text{wt}\% \text{H}]_e} - 1 = \frac{k_e \rho A_s}{M} \quad (67)$$

where $[\text{wt}\% \text{H}]$ sub i, t, and e denote the hydrogen concentration at initial, at time t and at equilibrium, respectively, ρ is the density of liquid aluminium in $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, A_s is the melt surface area in m^2 , t is the time from start of degassing in s, M is the weight of aluminium bath in kg, and \dot{M} is the flowrate of liquid alu-

minium in continuous reactor in $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$.

5.1.2 Degassing by gas purging in a vacuum

Sigworth and Engh⁸⁶⁾ extended a mathematical analysis for the kinetics of hydrogen removal to a melt held in vacuum and purged by inert gas. In this case which operates in parallel to degas the melt, hydrogen is removed both by gas bubbles and by the surface reaction.

A mass balance equation constructed for the hydrogen leaving the section of the melt and entering inert gas phase which changes in gas composition as a bubble ascends in the melt has also been introduced by Sigworth and Engh⁸⁶⁾.

$$\Delta\left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{inert}}}\right) = \frac{k\rho\Delta A[\text{wt}\%\text{H}]}{100m_{\text{H}}2G}\left(1 - \frac{K(P_{\text{H}_2})^{1/2}}{f_{\text{H}}[\text{wt}\%\text{H}]}\right) \quad (68)$$

where P_{inert} is the pressure of inert gas in atm ($1\text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$), P_{H_2} is the partial pressure of hydrogen gas in atm, m_{H} is the molecular weight of hydrogen, G is the flowrate of inert gas in $\text{kg}\cdot\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$, k is the mass transfer coefficient for hydrogen in $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, ρ is the density of liquid aluminium in $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, A is the contact area of bubble in the melt, and K is the equilibrium constant for the reaction: $K = f_{\text{H}}[\text{wt}\%\text{H}]/(P_{\text{H}_2})^{1/2}$, f_{H} is Henrian activity coefficient of hydrogen.

For gas purging in a vacuum, the equation (68) was modified and simplified by a mathematical means to propose a certain assumption.

As for the case of diffusion control, the solution of the equation (68) can be given in the form of

$$\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{inert}}(h=h_0)} \cong [1 + \alpha]^{12/7} - 1 \quad (69)$$

where h is the distance traveled by bubble from the bottom, h_0 is the height of aluminium bath in m, and

$$\alpha = \frac{k^0\rho A^0[\text{wt}\%\text{H}]}{100m_{\text{H}}2G} \cdot \frac{P_i^0}{\rho gh_0} \cong \frac{k^0\rho A^0[\text{wt}\%\text{H}]}{100m_{\text{H}}2G} \quad (69a);$$

k^0 is the mass transfer coefficient of hydrogen at bottom of melt in $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, A^0 is the contact area of bubbles at bottom of melt in m^2 , g is the gravitational constant, h_0 is the height

of aluminium bath in m, and P_i^0 is the total pressure at the bottom of the melt in atm ($1\text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$).

And using a Maclaurin series in " a ",

$$\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{inert}}} \cong \frac{12}{7}a + \frac{30}{49}a^2 + \dots \quad (70)$$

The first term is available because " a " is less than 0.1. However " a " is greater than 0.1 only with extremely small bubbles and with high hydrogen contents.

The resultant equations which can be described for the degassing rate are:

$$\frac{[\text{wt}\%\text{H}]_t}{[\text{wt}\%\text{H}]_i} = \exp\left(-\left(\frac{12}{7}\frac{k^0\rho A^0}{M}\frac{P_i^0}{\rho gh_0} + \frac{k_1\rho A_s}{M}\right)t\right) \quad (71)$$

for a batch reactor, and

$$\frac{[\text{wt}\%\text{H}]_i}{[\text{wt}\%\text{H}]_e} - 1 = \frac{12}{7}\frac{k^0\rho A^0}{M}\frac{P_i^0}{\rho gh_0} + \frac{k_1\rho A_s}{M} \quad (72)$$

for a continuous reactor, respectively.

Here, k^0 could be calculated from the equations⁸⁶⁾ if the bubble radius were unchanged from the entering value (this should seem to be doubted how far it is practical⁸⁹⁾):

$$k = \theta_k k^0, \quad (73)$$

$$k = 0.0122 \exp\left(-\frac{5900 \times 4.1840(\text{J/mol})}{RT}\right) \quad (74)$$

$$\theta_k = \left(\frac{d}{d_0}\right)^{-1/4} \quad (75)$$

where k is the mass transfer coefficient for hydrogen to inert gas bubbles in $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, θ_k is the correlation factor for bubble expansion, d is the diameter of bubble in m, and d_0 is the original diameter of bubble at bottom of melt in m (the diameter can be experimentally estimated by using water model).

This equation proposed by Richardson, Robertson and Staples⁸⁶⁾ can be used to calculate the mass transfer coefficient for the metal baths, in which the depth is more than 5cm and has no interfacial turbulence existence, so that the melt can be stirred by the ascending bubbles.

$$k_1 = \frac{109}{d_{\text{cell}}} (D_{\text{H}} \cdot \dot{Q})^{1/2}, \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} \quad (76)$$

where d_{cell} is the effective diameter of the surface of reaction cell in m, and \dot{Q} is the volu-

metric flowrate of inert gas in $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

The two rate equations would seem to be met with the most of industrial processes, while the dissolved hydrogen remained at an ordinary state.

It can be found that the vacuum removes the equilibrium limitation present in the atmospheric process, so the low oxygen purging gas consumption is reduced large without defect of the desired hydrogen reduction.

According to Szekely and Martins⁸⁹⁾ who studied the fluid mechanics of bubble growth in liquid steel and so forth at reduced pressures, the important consequence of their findings was that significant distortion of the bubbles occurred on approaching the free surface; Furthermore, the expanded observation was much less than what one could expect from hydrostatic considerations. This would lead to a significant reduction in the available interfacial area and might explain the apparent poor efficiency of many vacuum degassing units.

5.2 Hydrogen removal by inert gas flushing

The first definitive work of the theoretical nature has been reported by Geller^{90) 91)} who considered the equilibrium behavior between purging gases and metal bath during flushing, and also considered the deviations from this ideal case.

The derivation presented by Geller^{90) 91)} is

$$V_f = \frac{224}{M_{H_2}} \left[PK^2 \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) - (C - C_0) \right] \quad (77)$$

where V_f is the volume of flushing gas in liters per kg of molten aluminium, M_{H_2} is the molecular weight of hydrogen, P is the total pressure on the system in atm ($1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$), $K = C_H / P_{H_2}^{1/2}$ is the constant; C_H is the concentration of dissolved hydrogen in molten aluminium in wt%, P_{H_2} is the partial pressure in atm of dissolved hydrogen gas in the bubble by Sievert's law, and C_0 and C are the hydrogen concentrations in wt% in initial and in flushed molten aluminium, respectively.

Pehlke and Bement⁹²⁾ studied the removal of hydrogen from molten aluminium by inert argon gas flush degassing. Considering the kinetics of the degassing process, a modified Geller's mathematical model⁹⁰⁾ can be used to

deduce the kinetics of mass transfer⁹²⁾. To analyze the experiments, an overall mass transfer coefficient, which depended on the purge gas bubble size, was introduced to correlate the observed degassing rate.

For mass transfer control, the removal of dissolved hydrogen by a single bubble through the liquid metal phase may be ascribed to the equation (78) having been assumed that the mass transfer is limited by the transport of hydrogen.

$$\frac{dn_g}{dt} = -k_L a_b (C_B - C_M) \quad (78)$$

where n_g is the moles of hydrogen being removed, k_L is the mass transfer coefficient in $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$, a_b is the area of the bubble-metal interface in cm^2 , and C_B and C_M are the concentrations of hydrogen in the metal at bubble interface and in the bulk metal, respectively, in $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Since the term C_B represents the concentration in the equilibrium with the partial pressure of hydrogen in the bubble, C_B is approximately zero if the rate of transfer of hydrogen to the bubble is small.

So a system consisting of crucible of liquid metal is exposed to a hydrogen free atmosphere, in which an inert flush gas bubble generator is immersed, that the mass transfer across the free surface of the melt in the system can be described by Fick's first law⁹²⁾:

$$\frac{dn_g}{dt} = DA_s \frac{dC_g}{dx} \quad (79)$$

where D is the diffusion coefficient of hydrogen in the liquid phase, A_s is the surface area of the melt, and dC_g/dx is the hydrogen concentration gradient which can be replaced by C_M/δ where δ is the boundary layer thickness.

Noting that n_g can be converted to concentration units by dividing by the volume of the melt V_m , the equation (80) results from the equations (78) and (79):

$$\frac{dC_g}{C_g} = -\frac{1}{V_m} \left(A_s \frac{D}{\delta} + \frac{3k_L F \tau_r}{r_b} \right) dt \quad (80)$$

where

$$n = \frac{F \tau_r}{V_b}, \quad n a_b = \frac{3F \tau_r}{r_b},$$

n is the number of bubble in the melt at any instant, F is the flow rate of the flush gas, τ_r

is the time required for a bubble to rise through the melt, V_b is the volume of a single bubble, and r_b is the bubble radius.

To integrate the equation (80), the equation (82) which expresses the instantaneous hydrogen concentration of the melt in terms of the interested variables can be obtained⁹²⁾:

$$\int_{C_0}^C \frac{dC_g}{C_g} = -\frac{1}{V_m} \int_0^t \left(A_s \frac{D}{\delta} + \frac{3k_L F \tau_r}{r_b} \right) dt \quad (81)$$

or

$$C = C_0 \exp \left[-\frac{DA_s t}{\delta V_m} - \frac{3k_L F}{V_m} \int_0^t \frac{\tau_r}{r_b} dt \right] \quad (82)$$

where C_g is the concentration of hydrogen dissolved in the melt in wt%, and C_0 and C are the concentrations of hydrogen in the melt at initial and at flushed time t , respectively.

In view of the considerations: (1) the effect of the thermal expansion of bubbles of flush gas, if the gas is not at the melt temperature upon release into the melt, and (2) the effect of expansion caused by reduced pressure head as the bubble rises, the equation (82) has been simplified and reduced to:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -\left(\frac{DA_s}{\delta V_m} + \frac{3k_L F \tau_r}{r_b V_m} \right) t \quad (83)$$

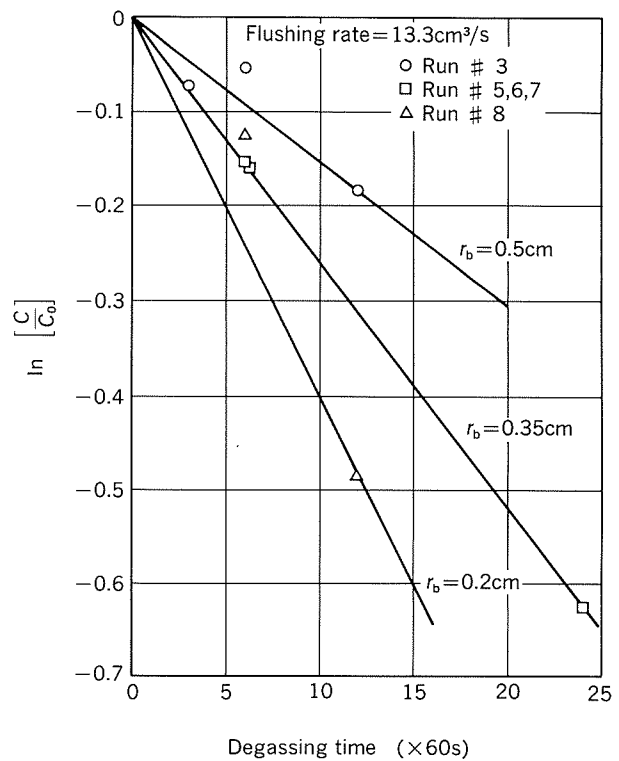
where

$$\tau_r = \frac{h}{V_t}, \quad V_t = \left[\frac{4(\rho_L - \rho_b)gd_b}{3\rho_L f} \right]^{1/2};$$

h is the height of the melt above the exit of the delivery mechanism, V_t is the terminal rise velocity of the bubble, ρ_L is the liquid density, ρ_b is the gas density in the bubble, g is the acceleration of gravity, d_b is the bubble diameter, and f is the friction factor which is defined in terms of the Reynolds number.

Figs. 34 and 35⁹²⁾ show the experimental results as for the influences of bubble size and of flushing rate of argon on the removal of hydrogen in liquid aluminium, respectively. Table 8⁹²⁾ also shows the mass transfer coefficients calculated at 700°C.

It can be found⁹²⁾ that an average value for mass transfer coefficient k_L at 700°C in a flow rate of 13.3 cm³ argon per sec. was 3.9×10^{-2} cm·s⁻¹ within the experimental accuracy which was estimated to be 25%, thus the mass transfer coefficient was larger for the higher flow



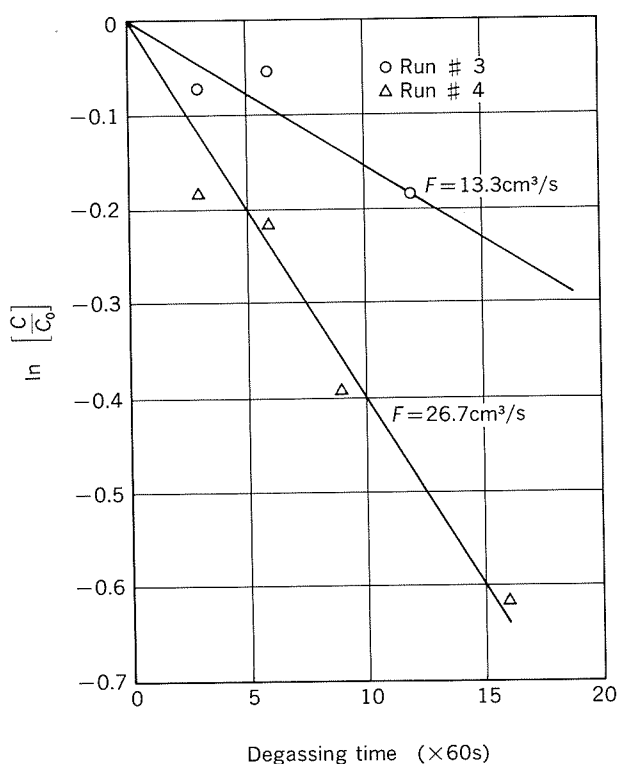
Run	Flush tube opening (mm)	Argon flow rate (cm ³ ·s ⁻¹)	Degassing time (x60s)	Concentration of hydrogen (ppm)*
#3	5	13.3	0	0.775
			3	0.72
			6	0.735
			12	0.645
#5	3.5	13.3	0	1.225
			6	1.045
#6	3.5	13.3	0	0.965
			6	0.825
#7	3.5	13.3	0	1.535
			24	0.82
#8	2	13.3	0	0.975
			6	0.86
			12	0.60

* 1ppm = 1.11cm³H₂(STP)/100g

Fig. 34 Influence of bubble size on removal of hydrogen by argon flushing⁹²⁾.

rate, which might be due to turbulence in the melt.

Dantzig, Clumpner and Tyler⁹³⁾ have developed a model which is accounted for the effects of both the diffusion of dissolved hydrogen through aluminium melt into insoluble purge gas bubbles and the chemical kinetics of hydrogen adsorption at the bubble sur-



Run	Flush tube opening (mm)	Argon flow rate (cm³·s⁻¹)	Degassing time (×60s)	Concentration of hydrogen (ppm)*
#3	5	13.3	0	0.775
			3	0.72
			6	0.735
			12	0.645
			16	0.555
#4	5	26.6	0	1.03
			3	0.855
			6	0.83
			9	0.695
			16	0.555

* 1ppm = 1.11cm³H₂(STP)/100g

Fig. 35 Influence of flushing rate on hydrogen removal for bubble radius of 0.5cm⁹²⁾.

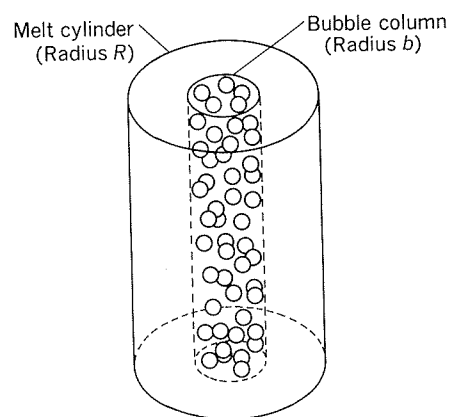
faces.

There is interested knowledge concerning the matter : the purge gas bubbles do not attain to the equilibrium hydrogen concentration during those travel through the melt in any conventional process⁹²⁾. It is reasonable to be assumed that the degassing of the bath by the bubble column is independent of vertical as well as angular position in the melt.

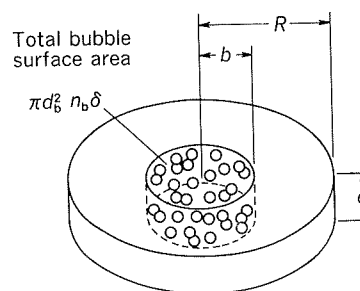
Considering these, they⁹³⁾ have modeled the degassing process of static melts which take into account the bubble column to be a cylin-

Table 8 Calculation of mass transfer coefficients (at 700°C)⁹²⁾.

Bubble radius (cm)	Bubble residence time (s)	Slope (s⁻¹)	k_L (cm per sec.)	D/δ (cm per sec.)
—	None	—	—	1.64×10^{-3}
0.5	13.3	0.356	-2.56×10^{-4}	3.7×10^{-2}
0.35	13.3	0.425	-4.35×10^{-4}	4.5×10^{-2}
0.2	13.3	0.563	-6.79×10^{-4}	3.5×10^{-2}
0.5	26.7	0.356	-6.72×10^{-4}	6.8×10^{-2}



(a) Schematic view of bubble column rising in the center of a cylindrical melt for use in modeling.



(b) Slice of thickness δ for solving diffusion equation.

Fig. 36 Schematic views of bubble column⁹³⁾.

der of radius b inside a concentric cylindrical melt radius R as shown in Fig. 36 (a). The degassing of hydrogen in the bubble column region is thought to be very rapid, so that the rate limiting step of the process is the removal of hydrogen from the melt contained in the region $b \leq \bar{r} \leq R$.

The formulation of the model as described above is as follows : In the region $b \leq \bar{r} \leq R$ for a slice of thickness δ in the vertical direction, as shown in Fig. 36 (b), the governing diffusion equation which may be find the vari-

ation of the melt hydrogen concentration with respect to the time can be written as :

$$\frac{\partial \bar{C}(\bar{r}, \bar{t})}{\partial \bar{t}} = D \left(\frac{\partial^2 \bar{C}(\bar{r}, \bar{t})}{\partial \bar{r}^2} + \frac{1}{\bar{r}} \frac{\partial \bar{C}(\bar{r}, \bar{t})}{\partial \bar{r}} \right), \quad b \leq \bar{r} \leq R \quad (84)$$

where $\bar{C}(\bar{r}, \bar{t})$ is the dimensional concentration of hydrogen in the melt at a dimensional radial position \bar{r} at dimensional time \bar{t} .

The mechanism for the uptake of hydrogen by the purge gas bubbles must be considered to pose the boundary condition on the circumference of the bubble column. Arranging the rate equation of uptake of hydrogen by a single bubble of diameter d_b for the total rate equation of hydrogen uptake and total rate equation of formation of hydrogen gas (it is equal to one-half the total flux of hydrogen atom from the melt at $\bar{r} = b$), and then, for the combination of those, the equation for the boundary condition at $\bar{r} = b$ has been derived:

$$\frac{\partial \bar{C}(b, \bar{t})}{\partial \bar{r}} = \frac{d_b^2 n_b k}{bD} [\bar{C}(b, \bar{t})^2 - \bar{C}_{eq}^2] \quad (85)$$

where n_b is the number of bubbles per unit length of bubble column, k is the rate constant for degassing reaction per unit area of bubble, b is the radius of interior bubble column, D is the diffusion coefficient of hydrogen in the melt, and \bar{C}_{eq} is the dimensional melt concentration of hydrogen in equilibrium with purge gas.

At $\bar{r} = R$ there is no flux of hydrogen atoms across this surface, so that the boundary condition is

$$\frac{\partial \bar{C}(\bar{r}, \bar{t})}{\partial \bar{r}} = 0 \quad \text{at} \quad \bar{r} = R \quad (86)$$

The primary condition of the melt concentration of hydrogen, prior to introduction of the purge gas, is assumed to be homogeneous and equal to \bar{C}_0 , so that

$$\bar{C}(\bar{r}, \bar{t}) = \bar{C}_0 \quad \text{at} \quad \bar{t} = 0 \quad (87)$$

To make the interpretation for the solution of the equations (84) to (87), the dimensionless variables are defined for

$$\text{concentration ; } C = \frac{\bar{C} - \bar{C}_{eq}}{\bar{C}_0 - \bar{C}_{eq}}, \quad 0 \leq C \leq 1$$

$$\text{time ; } t = \frac{D}{R^2} \bar{t}, \quad 0 \leq t < \infty, \text{ and}$$

$$\text{radial position ; } r = \frac{1}{R} \bar{r}, \quad 0 \leq r \leq 1.$$

Substituting these variables into the govern-

ing equations, the dimensionless system of equations can be solved as following:

$$\frac{\partial C(r, t)}{\partial t} = \frac{\partial^2 C(r, t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C(r, t)}{\partial r}, \quad \beta \leq r \leq 1 \quad (88)$$

$$\frac{\partial C(r, t)}{\partial r} - N_b C(r, t) \{C(r, t) + \alpha\} = 0 \quad \text{at } r = \beta \quad (89)$$

$$\frac{\partial C(r, t)}{\partial r} = 0 \quad \text{at } r = 1 \quad (90)$$

$$C(r, t) = 1 \quad \text{at } t = 0 \quad (91)$$

Three dimensionless groups :

$$\alpha = \frac{2\bar{C}_{eq}}{\bar{C}_0 - \bar{C}_{eq}},$$

$$\beta = \frac{b}{R}, \quad \text{and}$$

$$N_b = \frac{d_b^2 n_b k R (\bar{C}_0 - \bar{C}_{eq})}{bD},$$

appeared in the system of the equations (88) to (91) are the parameters, where α is the kinetic constant determined by the experimental conditions, β is the geometric factor which is established by the dispersion of the purge bubble columns in the melt, and N_b is the ratio of the kinetic adsorption rate of hydrogen by the bubbles to the diffusion rate of hydrogen through the melt. The N_b value is therefore a measure of the rate controlling process : Large values of N_b correspond to the conditions where diffusion controls, and conversely, at small values of N_b adsorption kinetics is the rate controlling step.

The average value of dimensionless hydrogen concentration in the melt C_{AVG} at a given time, by a degassing operation, may be obtained practically from the solution $C(r, t)$

$$C_{AVG} = \frac{2}{1 - \beta^2} \int_{\beta}^1 C(r, t) r dr \quad (92)$$

Consequently, an explicit finite difference scheme has been used to obtain a numerical solution for the system of the equations (88) to (91). Thus the analytical difficulty due to the nonlinear boundary condition at $r = \beta$ is avoided.

A great deal of small scale with the experimental and calculated data (in those cases that tests were performed in a cylindrical crucible 20.3cm diameter holding approximately 20kg of aluminium) were available for the degassing of hydrogen in 2000kg of alumin-

ium melts using nitrogen/Freon-12 (CCl_2F_2) mixtures which were arrayed into four effective treatment zones (four contiguous cylinders) inside a cylindrical furnace as shown in Fig. 37⁹³⁾.

The degassing experimental data in comparison with the theoretical predicted curve

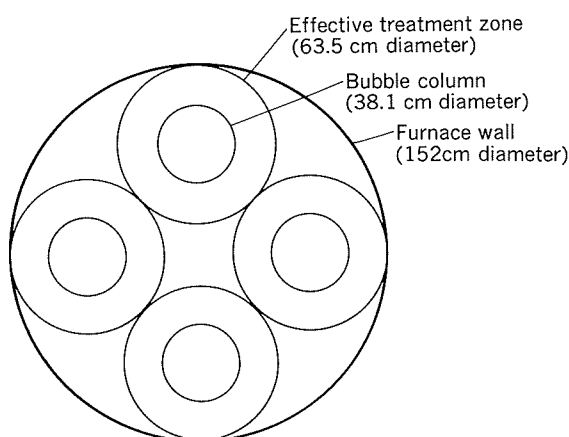


Fig. 37 Schematic view of 2000kg melt furnace showing effective treatment zones and bubble columns⁹³⁾.

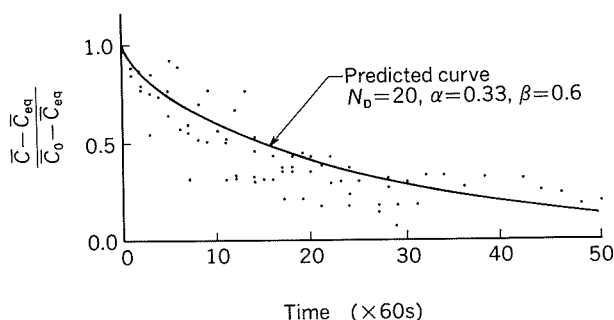


Fig. 38 Normalized hydrogen concentration vs time with predicted theoretical curve for 2000kg melts⁹³⁾.

were shown by reproducing in Fig. 38⁹³⁾. In the Tables 9 and 10⁹³⁾ those which show the supportive data for the calculation of k and the calculating dimensionless parameters in the furnace fluxing, respectively.

It can be explained that the excellent agreement could be obtained and having validated the effectiveness of the theoretical model in the case in which circulation within the melt would had been negligible.

Naturally, the model can not be applied to process where there is significant circulation of the melt by the purge gases, nor where there is appreciable melt turbulence, which would substantially alter the effective diffusivity of hydrogen.

The interesting researches, as cited above, would seem to suggest that the hydrogen degassing of molten aluminium is likely to be a nonequilibrium process controlled by mass transfer in the liquid metallic phase.

A research which concerning the kinetics of

Table 10 Data for calculating dimensionless parameters in dempsey furnace fluxing⁹³⁾.

Effective treatment zone diameter :	63.5cm
Bubble column diameter :	38.1cm
Gas flow rate per tube :	378cm ³ /s
Bubble size :	2.5cm
Bubble rising velocity :	32cm/s
Initial concentration (avg) :	0.30cm ³ H ₂ (STP)/100g
Equilibrium concentration :	0.05cm ³ H ₂ (STP)/100g
Dimensionless groups :	$\beta = \frac{b}{R} = 0.6$
	$N_D = \frac{6kFR(\bar{C}_0 - \bar{C}_{eq})}{\pi b D d_b u_b} = 20$

Table 9 Supportive data for calculation of k ⁹³⁾.

Run Nos.	R (cm)	b (cm)	β	d_b (cm)	F (cm ³ /s)	u_b (cm/s)	\bar{C}_0 (cm ³ H ₂ (STP)/100g)	$N_D = \frac{6kFR(\bar{C}_0 - \bar{C}_{eq})}{\pi b D d_b u_b}$	k (cm/s)/(cm ³ H ₂ (STP)/100g)
2,3,4	10.2	0.5	0.05	1.0	5	24	0.38	9	0.314
8,9	10.2	0.5	0.05	1.0	15	24	0.35	40	0.513
6,7	10.2	2.5	0.25	1.6	5	26	0.335	1.5	0.522
10	10.2	2.5	0.25	1.8	15	28	0.38	5	0.610

In all cases, $\bar{C}_{eq} = 0.05\text{cm}^3\text{H}_2$ (STP)/100g

$D = 0.086\text{cm}^2/\text{s}$ in liquid aluminium

Mean : 0.490

Std. dev : 0.125

* Where F is the total flow rate of purge gas, u_b is the rising velocity of the bubbles which determined experimentally, f is the frequency of bubble emission from orifice, and n_b for N_D may be substituted by the relation of

$$n_b = \frac{f}{u_b} = \frac{6F}{\pi d_b^3 u_b}$$

hydrogen degassing of molten aluminium with purging gases was carried out by Botor⁹⁴. It seemed to be taking upon to prove the validity of this hypothesis. The investigations on hydrogen degassing of about 69moles molten aluminium with a purity of 99.8mass% Al and the initial hydrogen concentration of 0.6cm³ (STP)/100g Al were performed by flushing

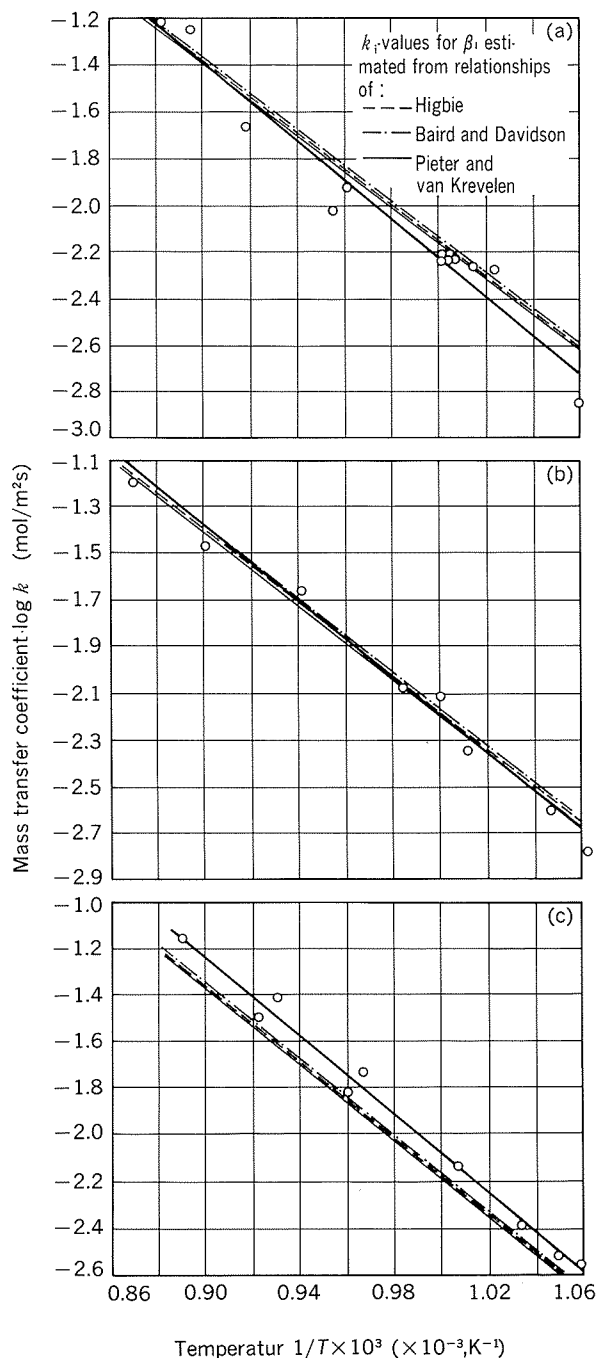


Fig. 39 Effect of temperature on the variation of the overall mass transfer coefficient of hydrogen in the refining process using nitrogen (a), using argon (b), using chlorine (C)⁹⁴.

respectively nitrogen (99.8vol%), argon (99.9 vol%), chlorine (99.5vol%), and a mixture of nitrogen and chlorine through a quartz nozzle, in dependence on the temperature ranged from 950 to 1150K, the flow rate of purge gases and the measured system geometry. In addition, hydrogen content in molten aluminium could be determined by the Dardel method with the FMA Aluschmelztester-apparatus.

Figs. 39 and 40⁹⁴ show the experimentally determined values of overall mass transfer coefficients of hydrogen in molten aluminium into the purge gas bubbles k along with its theoretical values that estimated from mass transfer coefficients in liquid and in gaseous phase.

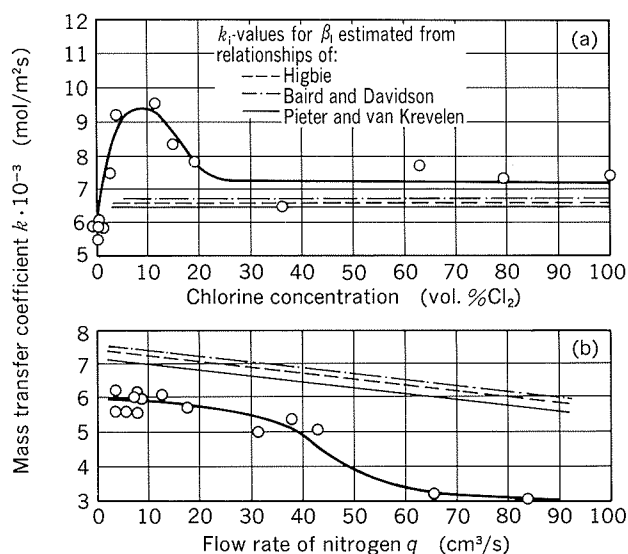
The equations which has been formulated to calculate the overall mass transfer coefficients are :

for the experimental values,

$$k = \frac{G_m}{2F} \int_{x_n^0}^{x_n^*} \frac{1}{\Delta \pi} dX_H \quad (93)$$

$$F = \frac{6qh}{Ud} \quad (94)$$

$$U = 1.02 \left(\frac{gd}{2} \right)^{0.5} \quad (95)$$



(a) Variation of the overall mass transfer coefficient in dependence on chlorine concentration in nitrogen at a temperature of 995K.

(b) Variations of the overall mass transfer coefficient of hydrogen in dependence on the flow rate of nitrogen at a temperature of 995K.

Fig. 40 Variation of the overall mass transfer coefficient⁹⁴.

$$d = 0.54(qdz^{0.5})^{0.289} \quad (96)$$

where k is the overall mass transfer coefficient of hydrogen in molten aluminium into purge gas bubbles, F is the liquid metal gas bubble interfacial area, G_m is the number of moles of metal examined in Al moles, $\Delta\pi$ is the driving modulus of the process which is consistent with the diffusion equation of Maxwell, X_H^0 is the value X_H when $\tau = 0$ in H mole/Al mole, τ is the refining time in s, q is the flow rate of gas in $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, h is the height of molten aluminium column in cm, U is the rate of bubbles ascending in $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$, d is the diameter of gas bubble in cm, g is the acceleration due to gravity in $\text{cm} \cdot \text{s}^{-2}$, and dz is the outside diameter of quartz nozzle in cm.

The theoretical values of overall mass transfer coefficient k_i have been determined from mass transfer coefficients in liquid β_l and gaseous β_g phase.

$$\frac{1}{k_i} = \frac{1}{2\beta_g} + \frac{n}{\beta_l} \quad (97)$$

where n is the interchanging factor used for recalculating the driving modulus of liquid phase expressed by concentrations specific for this phase into substitute modulus expressed by concentrations specific for gaseous phase.

The equations which have used to calculate the both two coefficients : One is, for the mass transfer coefficient of hydrogen in the bubbles of gaseous phase, the dimensionless equation of Pieter and Van Krevelen⁹⁴⁾ :

$$Sh = \frac{\beta_g d}{D_{H\cdot\text{gas}}} \cong 6.6 \quad (98)$$

where Sh is the Sherwood number, and $D_{H\cdot\text{gas}}$ is the diffusion coefficient of hydrogen in purge gas in $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (calculated based on the kinetic theory of gases when considering the interparticle-interaction forces), and the other is for the mass transfer coefficient of hydrogen in molten aluminium. From three independent equations, the first empirical relationship by the same researchers⁹⁴⁾ is

$$Sh = \frac{\beta_l d}{D_{H\cdot\text{Al}}} = 1.1 Re^{0.5} Sc^{0.5} \quad (99)$$

where $D_{H\cdot\text{Al}}$ is the diffusion coefficient of hydrogen in molten aluminium in $\text{mole} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, Re is the Reynolds number, and Sc is the Schmidt number. The second relationship based on penetration theory by Higbie⁹⁴⁾ is

$$\beta_l = 2 \left(\frac{D_{H\cdot\text{Al}}}{\pi \tau^*} \right)^{1/2} \quad (100)$$

for spherical bubbles and Re number $\gg 1$, where τ^* is the dwell time of the liquid element at the liquid-gas interface estimated as a bubble diameter ; its ascending rate ratio, in s, and the third relationship modified the penetration theory by Baird and Davidson⁹⁴⁾ is

$$\beta_l = 0.975 d^{-0.25} D_{H\cdot\text{Al}}^{0.5} g^{0.25} \quad (101)$$

being considered that the mass transfer process proceeds only through a frontal surface of deformed gas bubbles⁹⁵⁾ in the form of spherical caps⁹⁶⁾.

The diffusion coefficient of hydrogen in molten aluminium $D_{H\cdot\text{Al}}$ which was necessary to compute the mass transfer coefficients from the equations (99) to (101) had been calculated using the equation (62) given by Eichenauer and Markopoulos⁸⁵⁾.

Botor⁹⁴⁾ has found from these researches that the diffusion process of hydrogen desorption is controlled by mass transfer in the liquid aluminium. The value of real activation energy of the process of overall mass transfer has been estimated to be 38.5, 37.2 and 39.7 kJ/mole for nitrogen, argon and chlorine respectively, being of the same order as that of hydrogen diffusion in molten aluminium. Also, Botor⁹⁴⁾ has said that when using chlorine and a mixture of chlorine and nitrogen as purge gases the process of hydrogen degassing proceeds far more intensively than those by using inert gases :

From comparison at the temperature of 1000 K in Fig. 39 the values of overall mass transfer coefficient are 6.01×10^{-3} , 6.31×10^{-3} and $8.39 \times 10^{-3} \text{ mole} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ for nitrogen, argon and chlorine respectively. The effect of chlorine concentration in nitrogen, as shown in Fig. 40 (a), has indicated moreover that hydrogen degassing of metal as well as its overall mass transfer coefficient reach the maximum value at a concentration of about 10vol% of chlorine in nitrogen gas. The phenomenon was explained by the increase of the volume, that is the metal-gas interfacial area, of gas bubbles due to exothermic reaction of chlorine with aluminium. And the fall in the experimental values in the range of higher flow rate of nitrogen gas was explained by the change of hydrody-

namic conditions : For nitrogen gas flow rate from 3 to 83 cm³·s⁻¹, the equivalent diameter of bubbles was varied from 1.04 to 2.68 cm and Reynolds number underwent a change from 4200 to 17100, respectively.

No practical effect of metallostatic pressure from 18 to 63 cm on the overall mass transfer coefficient of hydrogen from molten aluminium into nitrogen purge gas bubbles was reported.

The serial mathematical analyses for the kinetics of hydrogen removal^[86)(87)(97)] and also of alkaline metals^[96)(97)] and inclusion^[97)] using purge gases have been reported by Sigworth and Engh^[86)], Engh and Pedersen^[87)], Engh and Sigworth^[96)], and Pedersen^[97)].

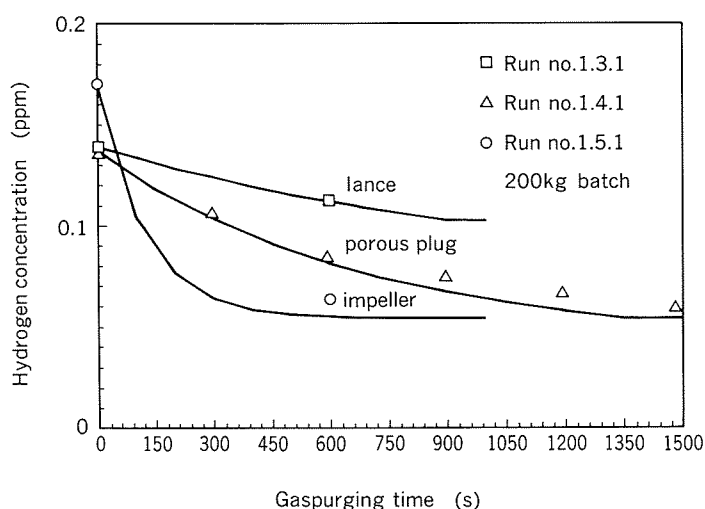
The mathematical treatment for the removal of hydrogen^[86)] would seem to be a model for another three which similar assumptions have been applied.

The equation (68) cited in prior section has been solved to describe the hydrogen removal by the use of the purging gas. These equations which have solved are :

for the hydrogen removal in batch reactor^[86)(87)(97)],

$$\frac{d[\text{wt}\% \text{H}]}{dt} = - \frac{[\text{wt}\% \text{H}]^2 \cdot Z^2}{B} - \frac{b}{B} ([\text{wt}\% \text{H}] - [\text{wt}\% \text{H}]_v) \quad (102)$$

and for the removal of hydrogen in continuous reactors^[86)(87)(97)],



Run No. 1.3.1. as a numerical example :

AlSi 7 Mg 0.5 $f_H = 1.75$

($f_H = 1$ for pure aluminium)

$A = 0.17 \text{ m}^2$

$d_b = 26 \text{ mm}$ (measured in water-models and scaled to aluminium)

$A_s = 0.20 \text{ m}^2$

$M = 200 \text{ kg}$

$\dot{G} = 4.46 \times 10^{-6} \text{ kmols}^{-1}$

$k = 2.3 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

$k_s = 1.43 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

$K = 1.2 \times 10^{-4}$

$[\text{wt}\% \text{H}]_i = 0.14 \times 10^{-4} \%$

$[\text{wt}\% \text{H}]_v = 0.14 \times 10^{-4} \%$

$B = 1.05 \times 10^{-3}$

$b = 3.48 \times 10^{-7}$

$\phi = 2.4 \times 10^{-7} = (k \cdot A \cdot P_{\text{inert}} \cdot K^2) / (4f_H^2 \cdot 100m_H \cdot \dot{G})$

$[\text{wt}\% \text{H}]_v$ is $[\text{wt}\% \text{H}]$ found in melt after long holding time with no gaspurging. Experimental value is much lower than given by eq. (a) and lower than given by eq. (b) with $P_H = 1 \text{ atm}$ ($1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$):

$$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{3} \text{Al}(l) = \frac{1}{6} \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_{\text{inAl}(l)} \quad (a)$$

$$\text{H}_{\text{inAl}(l)} = \frac{1}{2} \text{H}_2 \quad (b)$$

Fig. 41 Gaspurging with lance, porous plug and impeller in 200kg batch for the same gasflow $Q = 0.36 \text{ m}^3/\text{h}^{[87]}$.

$$([\text{wt}\% \text{H}]_i - [\text{wt}\% \text{H}]) = \frac{[\text{wt}\% \text{H}]^2 \cdot Z}{B'} + \frac{b}{B'} ([\text{wt}\% \text{H}] - [\text{wt}\% \text{H}]_v) \quad (103)$$

where

$$Z = \frac{K(P_{\text{H}_2}^0)^{1/2}}{[\text{wt}\% \text{H}] f_{\text{H}}} = \frac{[\text{wt}\% \text{H}]_e \text{ (at bath surface)}}{[\text{wt}\% \text{H}]} \quad (104)$$

$$B = \frac{M \cdot P_{\text{inert}} \cdot K^2}{200 m_{\text{H}} \cdot f_{\text{H}}^2 \cdot G} \quad (105)$$

$$b = \frac{\rho \cdot k_s \cdot A_s \cdot P_{\text{inert}} \cdot K^2}{200 m_{\text{H}} \cdot f_{\text{H}}^2 \cdot G} \quad (106)$$

Z is the variable which relates the actual partial pressure of hydrogen in the exit gas to the equilibrium partial pressure given by the metal composition, $[\text{wt}\% \text{H}]_i$ is the concentration of hydrogen at initial, $[\text{wt}\% \text{H}]_v = [\text{wt}\% \text{H}] \cdot Z$ is the gas composition which is equal to that of the escaping bubbles from the melt in the case where there should be little or no hydrogen pickup from the air, so that by blowing inert gas on the melt surface, $[\text{wt}\% \text{H}]_v \approx 0$, $P_{\text{H}_2}^0$ is the partial pressure of hydrogen gas in bubbles at melt surface in atm (1 atm = 1.013×10^5 Pa), k_s is the mass transfer coefficients to bath surface for hydrogen in $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ and the value of k_s can be obtained using the equation (65), B' is found from B by replacing M with M , and, except for the above, all symbols

are the same denotations as those which described for the equations (66) to (68).

Figs. 41 and 42 show the two numerical examples from the works by Engh and Pedersen⁸⁷⁾.

According to these conclusions, the mass transfer of hydrogen in the melt boundary layer is assumed to be rate limiting and the correspondence between calculated hydrogen level and practical Telegas instrument readings seems acceptable.

Though those models⁽⁸⁶⁾⁽⁸⁷⁾⁽⁹⁷⁾ for the removal of hydrogen have been presented, it should be noticed uncertainty that the mass transfer coefficients k and k_s are not known very accurately: For the mass transfer coefficient k for the removal of hydrogen to inert gas bubbles in aluminium at 1000K,

$$k = 1.22 \times 10^{-2} \exp\left(-\frac{5900 \times 4.1840}{RT}\right) \left(\frac{d_e}{1.37}\right)^{-1/4} \quad (107)$$

where d_e is the equivalent diameter of bubble in m, in their previous paper⁸⁶⁾ and

$$k = 4.1 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{5900 \times 4.1840}{RT}\right) \left(\frac{d_e}{1.37}\right)^{-1/4} \quad (108)$$

in the other postpaper⁸⁷⁾ have been used.

Recently, Leroy and Pignault⁹⁸⁾ have shown the article how very simple efficiency model can be used to represent for hydrogen degassing process by the use of rotating-impeller gas injector treatments, combining first-order kinetics for batch treatment and residence time distribution for in-line system, leading to realistic efficiency laws.

They have had macroscopically the kinetics of hydrogen elimination⁽⁹⁸⁾⁽⁹⁹⁾;

$$\frac{C(t) - C_\infty}{C_0 - C_\infty} = \exp(-Kt) \quad (109)$$

where $C(t)$ is the concentration at time t in min, C_0 is the initial concentration, C_∞ is the asymptotic concentration, and K is the elimination rate in min^{-1} . The two parameters K and C_∞ depend on the various treatment conditions, including rotation speed, gas flow rates, nature of alloys, temperature, rotor shape and reactor volume.

To predict the performance of an in-line reactor, the Villermux's equation was used to combine with removal kinetics and resi-

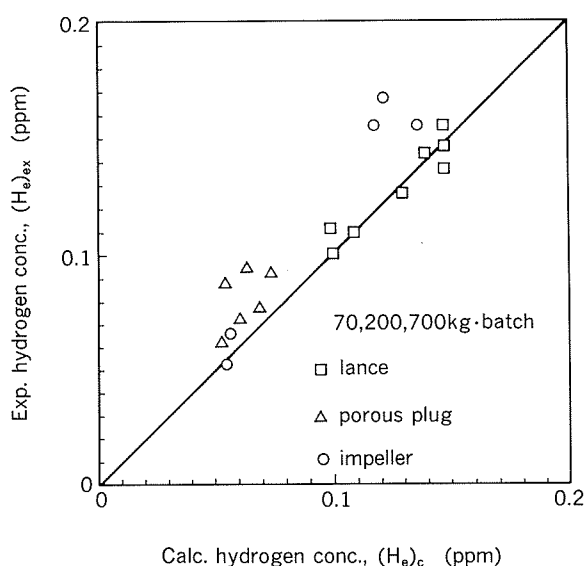


Fig. 42 Experimental and calculated hydrogen concentrations in 70, 200 and 700kg batch using lances, porous plugs and impellers⁸⁷⁾.

dence time distribution.

$$\frac{C - C_{\infty}}{C_0 - C_{\infty}} = \int_0^{\infty} \exp(-Kt) E(t) dt \quad (110)$$

where C is the output concentration, C_0 is the input concentration, and $E(t)$ is the residence time distribution.

The formula of $E(t)$ of a plug flow compartment and a perfectly stirred compartment are :

$$E(t) = \delta(t - \tau) \quad (111)$$

for a plug flow, and

$$E(t) = \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

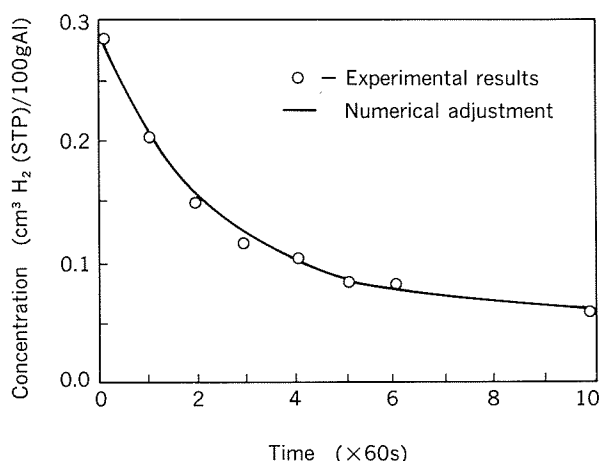


Fig. 43 An example of hydrogen removal kinetics using a batch Alpur-type process (the numerical adjustment accurately represents the experimental results.)⁹⁸⁾

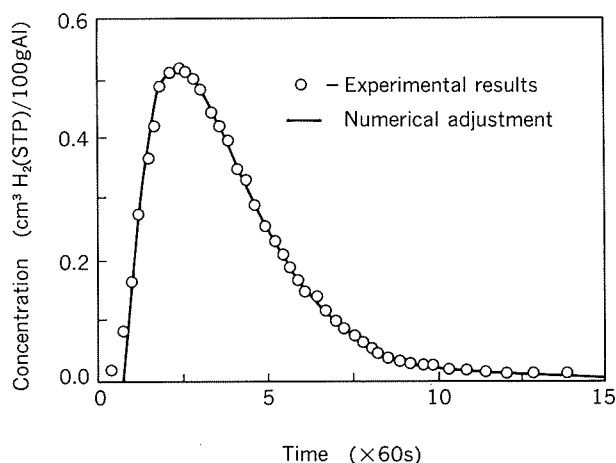


Fig. 44 Typical residence time distribution results for an industrial Alpur ladle with the theoretical response for two perfectly stirred treatment compartments and a plug-flow exit compartment in series⁹⁸⁾.

for well-stirred stage (112)

where δ is the Dirac function, and τ is the mean residence time which is equivalent to the reactor volume V divided by the metal flow rate Q .

It may be assumed that the gas-liquid reactor is, usually, perfectly stirred, therefore the elimination law is

$$\frac{C - C_{\infty}}{C_0 - C_{\infty}} = \frac{1}{(1 + K\tau)^n} \quad (113)$$

where n is the number of perfectly stirred compartments in series.

For the calculation, the values of parameters K and C_{∞} those which were obtained during the batch tests can be used. And those calculated results could be presented in Figs. 43, 44 and 45⁹⁸⁾. The numerical adjustments which have been led from the experimental data plotted in Fig. 43 have given $K = (0.43 \pm 0.05) \times 60s^{-1}$, $C_{\infty} = 0.06 \pm 0.01 cm^3 H_2 (STP) / 100gAl$, respectively.

A mathematical model for hydrogen removal in porous trough diffuser, which is used as a passive disperser in the metal transfer trough, has been developed by Stevens, Yu and Eckert¹⁰⁰⁾. Fig. 46 shows porous trough diffuser which was experimented.

The examination for the hydrogen removal was performed by the diffuser with 2770~10890kg/3.6ks of metal flow rates resulting in a range of Reynolds numbers for molten aluminium of 5000~20000 (the bulk metal velocity was greater than $1.5cm \cdot s^{-1}$), and with ar-

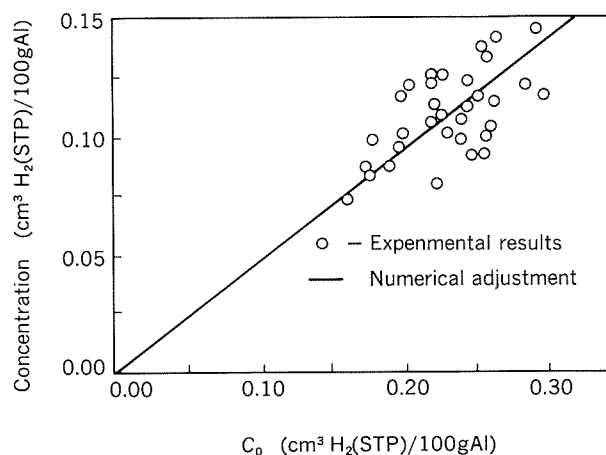
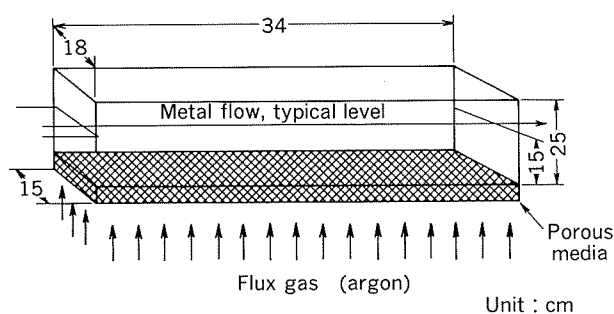


Fig. 45 An example of hydrogen removal by an in-line Alpur process for the same metal flow rate (the asymptotic concentration C_{∞} is assumed to be nil)⁹⁸⁾.

Fig. 46 Porous trough module¹⁰⁰⁾.

gon gas flow rates of 1415~4250dm³/3.6ks. In each of the trials molten zinc was added, as a tracer to estimate residence time distribution function $E(t)$, upstream of the porous diffuser section of the troughing. They had monitored upstream and downstream hydrogen contents with Telegas, and had also monitored metal and ambient temperatures, relative humidity, metal depth and argon moisture level for each drop.

Concerning those experiments, the results have shown that the Reynolds number of the metal has a large effect and that as the Reynolds number is increased, the distribution approximates that of an ideal plug flow reactor more and more closely.

From the equation of hydrogen mass balance over the control volume of thin strip of the porous trough, being based on the plug flow of the metal stream, an equation which expresses the outlet hydrogen concentration can be given :

$$H_{out} = H_{in} \int_0^{\infty} [B + M \exp(-t\nu)] E(t) dt \quad (114)$$

where

$$B = \frac{K_4 \{ \rho \nu h [H_2O]_f^{0.5} + k_s' [H_2O]_a^{0.5} \}}{H_{in} (\rho \nu h + k_s')} \quad (115)$$

$$M = \frac{-K_4 \{ \rho \nu h [H_2O]_f^{0.5} + k_s' [H_2O]_a^{0.5} \}}{H_{in} (\rho \nu h + k_s')} \times \exp\left(-\frac{Lwk_s'}{F}\right), \quad (116)$$

$$\int_0^{\infty} E(t) dt = 1,$$

for ideal plug flow,

H is the hydrogen concentration of melt and sub in and out denote inlet and outlet respectively, t is the time, and metal residence time, ν is the product of mass transfer coefficient to fluxing gas bubble, and to the bubble interfacial area, $E(t)$ is the residence time distribution function, $K_4 = K^{1/2}$ is the equilibrium constant of the reaction with moisture, ρ is the metal density, h is the metal depth, $[H_2O]_a$ is the water concentration in atmosphere, $[H_2O]_f$ is the water concentration in flux gas, k_s' is the mass transfer coefficient, L is the length of porous trough section, w is the width of trough, and F is the metal flow rate.

Table 11¹⁰⁰⁾ shows outlet hydrogen values. The values were calculated using the values of variables k_s' and ν those which were determined from plant data. The numbers indicate that, although axial diffusion is certainly occurring, plug flow is likely to be good approximation of the conditions existing in the porous trough.

It may be, those mathematical models should seem to be of limited use.

Separating from the above¹⁰⁰⁾, an inline hydrogen removal used the same porous trough diffuser has been reported by Stevenson¹⁰¹⁾. By assuming a mass transport of hydrogen to be the limiting process, the diffusional mass

Table 11 Comparison of ideal and non-ideal outlet hydrogen values¹⁰⁰⁾.

Argon gas flow rate ($\times 28.3\text{dm}^3$ (STP)/3.6ks)	Metal flow rate ($\times 0.453\text{kg}/$ 3.6ks)	Metal stream Re	Estimated outlet [H]- ideal ($\text{cm}^3(\text{STP})/100\text{g}$)	Estimated outlet [H] non-ideal ($\text{cm}^3(\text{STP})/100\text{g}$)	% Error
50	6,100	5,000	0.0798	0.0799	0.1
150	6,100	5,000	0.0798	0.0799	0.1
50	13,500	10,000	0.0846	0.0846	—
150	13,500	10,000	0.0898	0.0895	0.3
50	22,000	18,000	0.0870	0.0847	2.6

transfer that across the liquid boundary layer at bubble surface has been treated with a mass transfer coefficient as given by the equation (118).

$$G_{H_2} = kA([H] - [H]_e) \quad (118)$$

where G_{H_2} is the average hydrogen removal rate in $\text{cm}^3\text{H}_2/3.6\text{ks}$, k is the average mass transfer coefficient in $\text{g}/(3.6\text{ks} \cdot \text{unit area})$, A is the average total bubble surface area,

$[H]$ is the average upstream hydrogen concentration in $\text{cm}^3\text{H}_2(\text{STP})/100\text{gAl}$, and $[H]_e$ is the dissolved hydrogen concentration at the metal bubble interface in $\text{cm}^3\text{H}_2(\text{STP})/100\text{gAl}$. The difference of the dissolved hydrogen across the boundary layer ($[H] - [H]_e$) is the driving force.

An experiment has been made on three alloys 5052, 6061 and 3003 in the metal flow rates

Table 12 Industrially available melt treatment system.

System	Company	Description	Impurities removed:		Ref. no.
			Hydrogen	Inclusion	
FILD	British Aluminium	Filter bed of tabular alumina balls coated with salt, counter-current flow of gas bubbles generated by a perforated tube and molten salt flux cover over melt	Yes	Yes	104) 108)
469	Alcoa	Dual filter beds of tabular alumina balls and aggregate with counter-current flow of gas bubbles generated by porous media	Yes	Yes	103) 108)
DUFI	Alusuisse	Filter bed of petroleum coke with counter-current flow of gas bubbles generated by porous media	Yes	Yes	108)
SNIF	Union Carbide	Reactor chamber where small gas bubbles are generated and intimately mixed in the melt using a spinning nozzle with stator	Yes	P*	105) 108) 110) 119)
622	Alcoa	Reactor chamber where fine bubbles of gas are generated and intimately mixed in the melt with a rotary vane disperser	Yes	P*	108) 113) 120)
ALPUR	Pechiney	Reactor chamber where fine bubbles of gas are generated and intimately mixed in the melt using a rotary vane disperser	Yes	P*	106) 107) 117)
MINT®	Consolidated Aluminum	Cylindrical reactor chamber where fine gas bubbles are generated by high-pressure nozzles and are dispersed by the swirling action of the metal which is then filtered through ceramic foam of SELEE® structure	Yes	Yes	108)
GBF	Showa Aluminium	Fine gas bubbles are generated by the rotating nozzle which has unique geometry at the base of rotor. Rotating motion of melt is suppressed by the baffle plates set inside reactor	Yes	P*	115) 116)
RAM	ÅSV	Fine gas bubbles are generated from the holes inside wall of cylindrical rotor	Yes	P*	109) 118)
R.D.U	FOSECO	Purging gas is introduced at the base of unique geometry of rotor, and as the rotor is turned, so the gas stream is ejected horizontally from the orifice of the rotor	Yes	P*	111) 114)
DMC-4	Nichols-Homeshield	Two special porous plug diffuser for degassing, and melt filtration	Yes	Yes	112)
AFD	Alcan	Reactor is comprised of a fixed ceramic filter bed and a cylindrical rotor. The gas bubbles ascend upward, in a counter-current sense with respect to the molten metal flow	Yes	Yes	121)

* No positive filtration but partial removal of inclusions by flotation

of 5.25 to 10.42 kg·s⁻¹. Consequently, the results of calculated values of kA with respect to the metal flow rates for these alloys show a maximum kA at 8.56 kg·s⁻¹ for alloy 5052 and 9.44 kg·s⁻¹ for alloy 3003, respectively. However, alloy 6061 presented a much different relationship from those of the two, and the values of kA can demonstrate the loss of bubble surface area A with the increasing flux gas¹⁰²⁾ and molten metal flow rates.

Besides, the mass transfer coefficient can be served as a simplified representation for the diffusivity of hydrogen, with respect to the hydrogen chemical potential, in metal¹⁰¹⁾¹¹⁶⁾. Consequently, kA values increased in dependence of a greater magnesium content and temperature, those which would increase the hydrogen chemical potential. In other words, with all another variables held constant, the hydrogen removal rate should increase with increasing magnesium.

The industrial degassing systems available today, as given in the paper by Clumpner et al.¹⁰⁸⁾, are briefly listed in Table 12^{103)~121)}.

Considering one particular technology, for instance, the geometrical conditions of the introduction of the purge gas in these systems are uniquely varied, and as a consequence the mass transfer coefficient must be adjusted when the referred, fundamental models reviewed in the above^{84)~102)} are applied to these industrial systems and experimental conditions.

6. Techniques for hydrogen determination

Recently, techniques for determination of the hydrogen content in aluminium and its alloys have been reviewed by Anyalebechi¹²²⁾¹²³⁾.

For accurate, reproducible and quantitative evaluation of the hydrogen content in aluminium and its alloys, the well-proven accurate methods such as the Telegas instrument and Hot Vacuum Subfusion Extraction (Ransley) technique^{124)~126)} should be used for the molten metal and solid samples, respectively⁴⁾¹²²⁾¹²³⁾. The ability of these techniques to measure hydrogen content on their routine production basis implies the control of hydrogen content in molten metal or alloys prior and during

casting, and the solid state (casting and wrought products).

According to Anyalebechi¹²²⁾¹²³⁾, the Telegas instrument is the best technique for continuous determination of the hydrogen concentration in aluminium and its alloys melts during casting.

What man can afford to use (buy), does the latest version, SLM Hydrogen Determinator¹⁴⁾¹²⁷⁾, Alcoa Telegas II¹²²⁾¹²³⁾¹²⁸⁾ and AISCAN^{129)~132)}. They are also less operator dependent and almost fully automatic.

The electrochemical technique which is based on the principle of measuring the hydrogen content in molten aluminium with a galvanic cell type hydrogen sensor in the form of a solid electrolyte probe device has been reported by Yajima, Iwahara, Fukatsu, Ohashi and Koide¹³³⁾. The sensor developed by them¹³³⁾ consists of CaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3-α}-proton conducting ceramics. The hydrogen content determined by this sensor has shown good agreement with that measured by Telegas method.

Operation involves the measurement with millivoltmeter of the electromotive force (emf) induced in the probe in which standard hydrogen gas (1 vol % in He) is flowing in the standard compartment of the cell. Melt temperature is simultaneously measured with a thermocouple. The calculation of hydrogen content is based on solubility of hydrogen in pure aluminium, so that alloy correction factors, similar to those used for the Telegas instrument, are applied to correct for the difference in hydrogen solubility in the given alloy.

7. Conclusion

Hydrogen in aluminium and aluminium alloys has been briefly reviewed with the emphases on

- (1) The nature of hydrogen : hydrogen solubility, hydrogen situation, hydride formation and hydrogen diffusion,
- (2) The distribution of hydrogen : origin of porosity in castings, threshold hydrogen content for pore formation and mathematical prediction for porosity formation,
- (3) The effects of hydrogen : on mechanical properties, on surface blistering and on hy-

drogen-assisted fracture,

(4) The process kinetics of hydrogen degassing : in vacuum and by purging gases, and available various industrial units, and

(5) The techniques for hydrogen determination,

as a prerequisite for adequate, desirable control of hydrogen content through all manufacturing stages.

References

- 84) W. Eichenauer, K. Hattenbach und H. Witte : Z. Metallkde., **54** (1963), 402.
- 85) W. Eichenauer und J. Markopoulos : Z. Metallkde., **65** (1974), 649.
- 86) G. K. Sigworth and T. A. Engh : Met. Trans. B, **13 B** (1982), 447.
- 87) T. A. Engh and T. Pedersen : *Light Metals 1984*, TMS, (1984), 1329.
- 88) F. D. Richardson : *Physical Chemistry of Melts in Metallurgy*, Academic Press, New York, vol.2 (1974), 477.
- 89) J. Szekely and G. P. Martins : Trans. Met. Soc. AIME, **245** (1969), 629.
- 90) W. Geller : Z. Metallkde., **35** (1943), 213.
- 91) W. Geller : Z. Metallkde., **41** (1950), 124.
- 92) R. D. Pehlke and A. L. Bement : Trans. Met. Soc. AIME, **224** (1962), 1237.
- 93) J. A. Dantzig, J. A. Clumpner and D. E. Tyler : Met. Trans. B, **11B** (1980), 433.
- 94) J. Botor : ALUMINIUM, **56** (1980), 519.
- 95) G. A. Irons and R. I. L. Guthrie : Met. Trans. B, **9B** (1978), 101.
- 96) T. A. Engh and G. K. Sigworth : *Light Metals 1982*, TMS, (1982), 983.
- 97) T. Pedersen : *Light Metals 1991*, TMS, (1991), 1063.
- 98) C. Leroy and G. Pignault : J. Metals, Sept. (1991), 27.
- 99) F. Boeuf, O. Baud and C. Leroy : *Light Metals 1989*, TMS, (1989), 815.
- 100) J. G. Stevens, Ho Yu and C. E. Eckert : *Light Metals 1990*, TMS, (1990), 733.
- 101) D. T. Stevenson : *Light Metals 1992*, TMS, (1992), 1049.
- 102) P. E. Anagbo and J. K. Brimacombe : Met. Trans. B, **21B** (1990), 637.
- 103) L. C. Blayden and K. J. Brondyke : *Light Metals 1973*, TMS, (1973), 493.
- 104) E. F. Emley and V. Subramanian : *Light Metals 1974*, TMS, (1974), 649.
- 105) D. Kimzey : *Light Metals 1978*, TMS, (1978), 227.
- 106) J. M. H. Hicter : *Light Metals 1983*, TMS, (1983), 1005.
- 107) J. Bildstein and J. M. Hicter : *Light Metals 1985*, TMS, (1985), 1209.
- 108) J. A. Clumpner, R. E. Hershey and W. L. Hoffman : *Light Metals 1986*, TMS, (1986), 815.
- 109) F. Myrbostad, T. Pedersen, K. Venas and S. T. Johansen : *Light Metals 1986*, TMS, (1986), 861.
- 110) R. Davis and R. N. Dokken : *Light Metals 1987*, TMS, (1987), 711.
- 111) G. Snow, D. Pattle and G. Walker : *Light Metals 1987*, TMS, (1987), 717.
- 112) J. T. Bopp, D. V. Neff and E. P. Stankiewicz : *Light Metals 1987*, TMS, (1987), 729.
- 113) J. G. Stevens and Ho Yu : *Light Metals 1988*, TMS, (1988), 437.
- 114) G. P. Walker, T. A. Zeliznak and S. R. Sibley : *Light Metals 1989*, TMS, (1989), 777.
- 115) R. Otsuka, S. Tanimoto and K. Toyoda : ALUTOPIA, **16** [6] (1986), 18.
- 116) R. Otsuka, S. Tanimoto K. Toyoda and M. Sakaguchi : J. of Japan Inst. of Light Metals, **40** (1990), 290.
- 117) J. Bildstein and I. Ventre : *Light Metals 1990*, TMS, (1990), 755.
- 118) A. Aarflot : *Light Metals 1991*, TMS, (1991), 1133.
- 119) W. C. Eister and W. R. Krumme : *Light Metals 1991*, TMS, (1991), 1171.
- 120) J. G. Stevens and Ho Yu : *Light Metals 1992*, TMS, (1992), 1023.
- 121) R. Dumont, M. Litalien and P. Waite : *Light Metals 1992*, TMS, (1992), 1077.
- 122) P. N. Anyalebechi : *Light Metals 1991*, TMS, (1991), 1025.
- 123) P. N. Anyalebechi : CAST METALS, **3** [4] (1991), 182.
- 124) C. E. Ransley and D. E. J. Talbot : J. Inst. Metals, **84** (1955-56), 445.
- 125) G. C. Wood, P. N. Anyalebechi and D. E. J. Talbot : Int. Seminar on Refining and Alloying of Liquid Aluminium and Ferro-Alloys, Trondheim, Norway, Aug. 26~28 (1985), 373.
- 126) J. M. Lang, G. Berlioux et F. Degreè : Mémoires et Études Scientifiques Revue de Métallurgie, Nov. (1990), 679.
- 127) S. Kato : Unpublished, Sumitomo Light Metals, (1989).
- 128) D. A. Anderson, D. A. Granger and J. G. Stevens : *Production and Electrolysis of Light Metals*, Pergamon Press, New York, (1989), 163.
- 129) J. P. Martin, F. Tremblay and G. Dube : *Light Metals 1989*, TMS, (1989), 903.
- 130) F. Painchaud and J. P. Martin : Proc. 2nd Internat. Conf. on Molten Aluminium Processing, Orlando, Florida, Nov. (1989) ; AFS, (1989), 20-1.
- 131) C. Dupis, Z. Wang, J. P. Martin and C. Allard : *Light Metals 1992*, TMS, (1992), 1055.
- 132) L. D. Ray : *Light Metals 1992*, TMS, (1992), 1031, 1069.
- 133) T. Yajima, H. Iwahara, N. Fukatsu, T. Ohashi and K. Koide : J. of Japan Inst. of Light Metals, **42** (1992), 263.