

令和 4 年 6 月 10 日現在

機関番号：82626
研究種目：若手研究
研究期間：2018～2021
課題番号：18K14038
研究課題名（和文）機械振動付与による非平衡初晶晶出メカニズムの解明とリサイクルプロセスへの応用
研究課題名（英文）Clarification of crystallization mechanism of non-equilibrium primary alpha-Al by applying mechanical vibration and application to recycling process
研究代表者
村上 雄一郎（MURAKAMI, Yuichiro）
国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員
研究者番号：50455432
交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：アルミニウム合金のリサイクルは、アルミニウム製品のライフサイクルにおける温室効果ガス排出量を削減するために有効な手法である。本研究では、電磁攪拌を用いた分別結晶法により、共晶組成に近いAl-Si合金から不純物元素の除去を試みた。電磁攪拌は、液相から固液共存温度まで冷却する間に付与した。その後、固液共存状態のアルミニウムスラリーを圧搾することにより、 α -Al相粒子と液相を分離した。電磁攪拌を付与することにより、 α -Al相粒子の総出力が増加し、この α -Al相粒子のSi含有量は2.0%以下であった。圧搾後、Si含有量は元の材料より減少させることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

アルミニウム材料は軽量部材として温室効果ガス排出量低減に有効な材料であるが、製造時、特に製錬における温室効果ガス排出量が多いことが課題であった。本研究は、これまでは鋳造材へカスケードリサイクルされていた低品位スクラップを有効に利用するための基礎技術となるものである。学術的にもこれまで不可能であると考えられてきた、分別結晶法の高不純物元素濃度材料への適用が可能となった点で有意義である。現在、企業と共同で大型化に向けた実証試験に取り組んでおり、社会実装に向けた取組を進める予定である。

研究成果の概要（英文）：Aluminum smelting results in extremely high greenhouse gas emissions. Recycling of aluminum alloy is a key issue for decreasing the carbon footprint of aluminum products. To recycle aluminum scrap, impurity elements such as silicon, copper, etc. will become an obstacle. In this study, removing impurity elements from casting aluminum alloy, which has near eutectic composition was attempted by using a fractional crystallization method with electromagnetic stirring (EMS). EMS was implemented during cooling from the liquid phase to the solid-liquid coexistence temperature. Then the semi-solid aluminum slurry was obtained. After that by squeezing aluminum slurry, α -aluminum phase particles and the liquid phase were separated, and the number of α -phase particles were increased by applying EMS. The Si contains in α -phase was less than 2.0%. After squeezing, Si contains could be reduced from the original material.

研究分野：金属材料、組織制御、リサイクル

キーワード：アルミニウム 資源循環 固液共存 分別結晶法 リサイクル

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

申請者らは、高品質部材の成形方法として期待されているセミソリッド成形法において、液相状態から固液共存温度まで急冷する際に機械的振動を加えることによって固液共存状態のスラリーを迅速に作製する方法を開発している。これにより、ダイカストのサイクルタイムに近い時間でセミソリッドスラリーの作製が可能となった。この機械振動法を ADC12 合金に適用したところ、振動条件のうち速度振幅の増加に伴い粒子状の相の量が増加することを見いだした。この現象の原因については壁面付近から凝固核が供給されるためと推測しているが、未解明点が多い。一方、晶出した相はアルミニウムの純度が高いことから、溶融状態のアルミニウム合金から相のみを取り出すことにより、リサイクルプロセスなどへの応用が可能となる。このためには、本現象のメカニズムを明らかにし、相を効率よく晶出させる技術を開発することが望まれる。

2. 研究の目的

近年、地球温暖化が大きな問題となっている。アルミニウム合金は、軽量部材として温室効果ガス排出量低減に貢献できる材料であり、アルミニウム合金、特に展伸材の需要が高まっている。さらに、アルミニウム合金はリサイクル性が高いことでも知られている。しかし、アルミニウムスクラップの多くは、様々な合金元素、特にシリコンを含んでいることから、鑄造合金にリサイクルするのが一般的である。Si は鑄造工程での流動性を高めるが、製品の延性を低下させる。そのため、リサイクルされたアルミニウムは鍛造合金として使用することが困難である。

アルミニウム合金の純化技術として分別結晶法がある。金属材料において、このプロセスは溶融した合金を液体状態から固体状態に冷却する際、高純度の金属が最初に凝固する現象を利用したものである。このプロセスは、アルミニウム合金の最終製錬工程[5]に利用されるだけでなく、リサイクル工程への適用も目指されている。しかし、このプロセスは不純物元素濃度が高い場合は固液共存状態の温度範囲が狭く、また初晶の晶出量が減少するため、共晶組成に近い材料への適用が困難であった。

我々は、これまでに機械振動を利用した半凝固高圧ダイカスト法を開発し、このプロセスを近共晶 Al-Si 組成を有する ADC12 アルミニウム合金 (ASTM383 合金相当) に適用することに成功している。これまでの研究で ADC12 の固相率を制御することができ、半固体スラリー中の固相状態は低 Si 濃度の α -Al 相であることがわかった。このことは、分級晶析法が共晶に近い合金に適用できることを示している。本研究では、分別結晶法における凝固過程において、ADC12 アルミニウム合金に電磁攪拌を適用することにより α -Al の晶出量を制御し、Si 元素の分離を検討した。

3. 研究の方法

本研究では、一般的にダイカスト法で使用される ADC12 アルミニウム合金 (ASTM 383 合金に相当) を使用した。この合金は共晶に近い Al-Si 組成 (Al - 10.7 mass% Si - 1.9 mass% Cu) であり、初晶 α -Al 相の晶出量は体積分率で 0.12 以下である (Pandat Version 2018.1, CompuTherm LCC による計算)。また、この合金は一般的に再生地金が利用されている。

本実験の模式図を Fig. 1 に示す。三相コイルにより電磁攪拌を加えた。630 の ADC12 アルミニウム溶湯をコイルの内径で半固体温度 573 まで冷却し、冷却中に電磁攪拌を作用させ

た。三相コイルに印加する電流の周波数は 80Hz であった。そして、攪拌速度は最外周部で 15.1m/s であった。攪拌方向は周期 $T=0.5$ 秒で周期的に反転させた。溶融合金の流れは、温度の低下により凝固が進むにつれて遅くなる。合金の流れが止まった後、ハンドプレスを用いて $\phi 1\text{mm}$ の穴のあいたパンチングメタルで材料を圧搾、合金中の液相がパンチングメタルを通して分離した。パンチングメタルを通過できなかった部分を精製部分とし、パンチングメタルを通過した合金を不純物元素が濃縮されていると考えられる残渣部分とした。

精製部分と残渣部分の試料を光学顕微鏡で観察した。試料は室温に置いてエポキシ樹脂でモールドイングし、SiC 研磨紙によって研磨、ダイヤモンドペーストで研磨した後、0.5% HF 溶液でエッチングを行った。また、EDX により試料の組成を分析した。

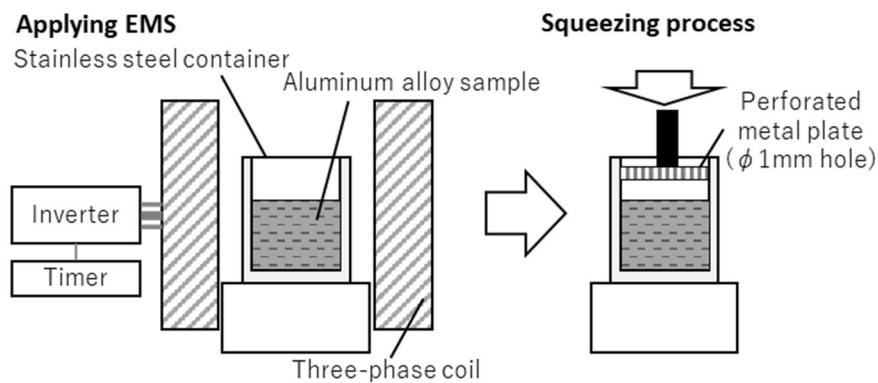


Fig. 1 Schematic image of the present experimental setup.

4 . 研究成果

Fig. 2 は、ADC12 アルミニウム合金の冷却中に電磁攪拌を適用した場合の組織である。電磁攪拌の条件は、三相コイルに流す電流の周波数が 80Hz、攪拌の最大速度が 15.1m/s であり、攪拌方向は 0.5 秒周期で反転させた。この組織は、 α -Al 初晶と Al-Si 共晶から構成されている。画像解析で求めた α -Al 粒子の面積分率は 0.48 であり、Pandatac によって計算された初晶 α -Al 相の分率 0.12 より大きい。したがって、電磁攪拌を適用することにより、非平衡 α -Al 相を結晶化させることができた。EDX で分析した凝固中の電磁攪拌適用試料の α -Al 相と共晶相の組成を Fig. 3 に示す。 α -Al 相の Si 濃度は 1.7% であり、Al-Si 系過共晶合金の平衡凝固における α -Al 相の Si 濃度 1.6% とほぼ同じである。

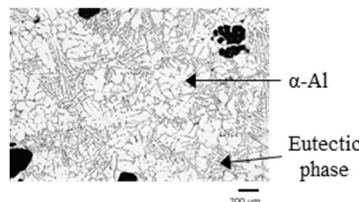


Fig. 2 Microstructures of ADC12 aluminum alloy applying EMS (maximum stirring velocity was 15.1 m/s, stirring direction was periodically reversed with cycle 0.5 s) during cooling



Fig. 3 Composition of α-Al and Eutectic phase in the samples applying EMS during solidification

Fig. 4 は、圧搾後の試料の微細組織写真である。この図において、残渣部分は 1 mmパンチングシートを通過した部分、精製部分はパンチングシートを通過しなかった部分である。両者とも α-Al 相と Al-Si 共晶相を含むが、そのミクロ組織は両者で異なっている。精製部分 (Fig. 4 (a)) では、圧搾前 (Fig. 2) に比べて α-Al 相の量が多くなっていることが確認された。一方、残渣部分 (Fig. 4 (b)) では α-Al 相が少なく、粗大な Si 相の粒子が観察される。Fig. 5 は、試料、圧搾前の ADC12、精製部分、残渣両分の組成を示したものである。精製部分中の Si 濃度は 4.9%、残留部分中の Si 濃度は 22.1%であり、スクイーズにより Si を分離することが可能であった。固液共存状態のアルミニウム合金を圧搾した際に、α-Al 粒子は固相、共晶相は液相であったとそれぞれ推測される。したがって圧搾の際、Si 元素を多く含む液相のみがパンチングシートを通過したものと考えられる。また、圧搾により α-Al 粒子を多く含む部分を分離することができた。

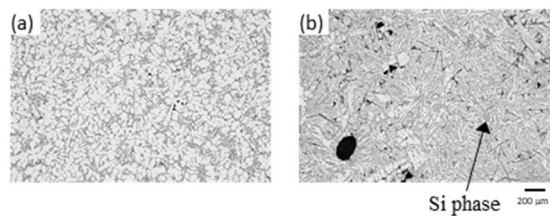


Fig. 4 Microstructures of the samples after squeezing, (a) purified fraction and (b) residue fraction

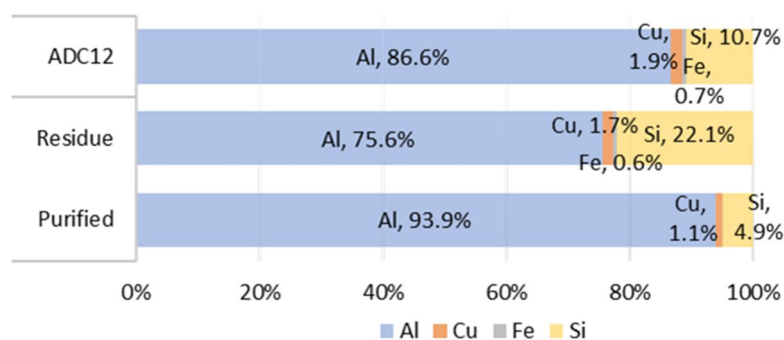


Fig. 5 Comparison of the composition of samples original ADC12 alloy, purified and residue fraction

分別結晶法による精製プロセスの性能を評価する際に、精製効率 と呼ばれる指標が用いられる [15]。これは次のように定義される。

$$\eta = 1 - \frac{C_{B,r}}{C_{B,u}}$$

ここで、 $C_{B,r}$ and $C_{B,u}$ はそれぞれ精製部分と残渣部分に含まれる成分 B の濃度である。本研

究における精製効率は ≈ 0.54 となった。文献[1]に示された先行研究との比較ではこの値は突出したものではないが、本研究ではこれら先行研究に比べ精製前の合金成分中に含まれる Si が最も多く、共晶に近い組成であることがわかる。

Si 含有量が多く共晶に近いスクラップの場合、分別結晶法は適用が困難であった。しかし、この方法では、凝固時に電磁攪拌を適用することで、共晶組成に近い Al-Si 合金の純化が可能となった。

[1] W. Sillekens, D. Verdoes, W. Boender, Refining aluminium scrap by means of fractional crystallisation: Status and prospects for development, METALL-BERLIN- 56(7/8) (2002) 468-473.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Yuichiro Murakami, Kazutaka Suzuki, Isao Matsui, Naoki Omura
2. 発表標題 Effect of Electromagnetic Stirring on Morphology of β -Al Phase in Near Eutectic Al-Si Alloy
3. 学会等名 TMS2020 Annual Meeting & Exhibition (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 金属スクラップの精製方法	発明者 村上 雄一郎, 尾村 直紀, 松井 功	権利者 産業技術総合研 究所
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-229252	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------