

平成22年6月25日現在

研究種目：基盤研究(B)  
 研究期間：2007～2009  
 課題番号：19310061  
 研究課題名(和文) 不純物含有スクラップ剤を利用した高性能合金リサイクルプロセスの開発  
 研究課題名(英文) Development of a High Performance Alloy-Recycling Process with Scrap Materials Including Impurities  
 研究代表者  
 大澤 嘉昭(OSAWA YOSHIAKI)  
 独立行政法人物質・材料研究機構・新構造材料センター・主席研究員  
 研究者番号：90354141

## 研究成果の概要(和文)：

不純物含有アルミニウムスクラップの連続 casting 実験では、実験用小型連続 casting 機を試作した。この試作機で代表的な casting 合金である Al-Si 合金を用いて超音波付加連続 casting のための基礎データ収集実験を行った。連続 casting 鋳塊は組織制御が不完全のため、溶湯温度、引き下げ速度や金型形状についてさらに検討した。また、超音波付加連続 casting として、新たに傾斜する超音波振動ホーン上を凝固過程の溶湯を流下させることで、初晶が晶出する液相線を通過時の付加で微細粒状化材の創製に成功した。

アルミニウム合金中に鉄などの不純物が大量に入ったスクラップの粉末化は、溶湯の粘性や過熱度の設定の問題から作製が難しい。そのためアトマイズガスジェットへ溶湯を供給するノズルの設計変更をして平均粒径 50 $\mu\text{m}$  の粉末の創製に成功した。

## 研究成果の概要(英文)：

We have manufactured a small prototype casting machine for continuous casting experiments with scrap aluminum which includes impurities. We have experimented using this machine to collect basic data for establishing an ultrasonic vibration continuous casting process with Al-Si alloys, which are representative casting alloys. The techniques for controlling the solidification structures of continuous casting ingots are incomplete, and thus we further have investigated the melting temperature, cooling rate, and the shape of the molds. Moreover, by additional application of ultrasound vibration to melts flowing down on an inclined cooling horn as they pass through the liquidus line where the primary crystals appear, we have succeeded in the creation of materials with ultrafine-grained structures.

It is difficult to powder aluminum alloy scraps which include a large amount of impurities such as iron, because there are problems concerning the viscosity of the melts and the degree of superheat. However, by changing the design of the nozzle which supplies the melts into an atomized gas jet, we have succeeded in the creation of powders with a mean diameter of 50  $\mu\text{m}$ .

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	6,200,000	1,860,000	8,060,000
2008年度	6,100,000	1,830,000	7,930,000
2009年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
総計	14,000,000	4,200,000	18,200,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学

キーワード：リサイクル，アルミニウム合金，不純物，超音波振動，凝固組織制御，結晶粒微細化，連続鋳造，鉄

### 1. 研究開始当初の背景

循環型社会の構築において、スクラップ中の分離不能な第3元素の存在がリサイクルを阻害する要因となる。スクラップのリサイクルを推進するためには、再利用時の不純物としての第3元素の挙動を解明すると共に、積極的な組織制御を行い不純物の微細均一化による無害化などの対策が必要となる。一般に不純物が混入している合金でも熔融状態では均一状態を保つ。しかし凝固時に第3の化合物の生成など偏析や不均質化により欠陥となる。そのため凝固時の半凝固領域で鋳造や粉末冶金の技術を用い組織制御を行い、素形材の創製を目指すことが重要になる。

自動車エンジンなどでは軽量化のためアルミニウム合金シリンダーブロックが使用されている。シリンダーはピストンの摩耗から守るため鋳鉄製シリンダーライナーを鋳ぐるみ法で複合化している。このようなアルミニウム合金と鉄系材料の複合材料では、使用後に粉砕しても複合化された部分が入り不純物含有スクラップがリサイクルされてしまう。

本研究では、アルミニウム合金の溶解凝固時に初晶として高硬度で脆い金属間化合物が針状に晶出して、圧延・押し出し時の割れの発生が生じるなど加工性を阻害する。この金属間化合物は、微細分散できた場合、耐熱性が向上すると言われており、耐熱部品などへの応用が期待される。

### 2. 研究の目的

不純物含有アルミニウムスクラップのリサイクルプロセス技術を開発することにある。本研究では①不純物含有アルミニウムスクラップの凝固組織制御研究では、アルミニウム合金スクラップに不純物の鉄が混入した回生原料を用い、凝固組織制御で鉄の金属間化合物の形状を制御する研究を行う。②不純物含有アルミニウムスクラップの超音波振動連続鋳造実験では、超音波振動付加装置を組み込んだ連続鋳造機的设计と試作を行う。③不純物含有アルミニウム合金スクラップの粉末化研究では、鉄や銅などの不純物が混入したアルミニウムスクラップを用い、急冷凝固粉末を作製し不純物を閉じこめたまま成形するプロセスの研究を行う。

### 3. 研究の方法

#### (1) 不純物含有アルミニウムスクラップの凝固組織制御研究

実験に用いた合金は、Al-X%Si-4%Fe合金としてSi量は6, 12, 18%と変化させたものを母合金として予め作製した。ここでAl-Si-Fe合金はAlSiFe金属間化合物が粗大に生成する条件として4%Fe合金を選定した。原材料は市販のAl-25%Si合金, 99.9%Al及びAl-50%Fe合金を用いた。溶解は高周波誘導炉を用い黒鉛るつぼ中で、所定の原材料2kgを

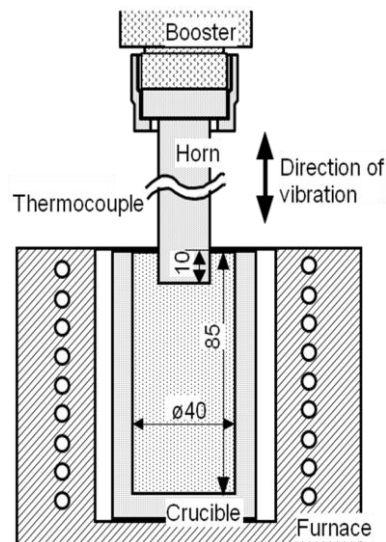


Fig.1 超音波振動実験装置のホーンと鋳型の関係

溶解させた後、数個の内径  $\phi 10 \sim \phi 25 \times 250\text{mm}$  の金型へ1123Kで鋳造した。

超音波振動実験装置は振動数19kHz、超音波振動出力1.2kW、ホーンを介して溶湯に振動を付加した。高温の熔融金属からの侵食に耐えるためホーン材質は、ファインセラミックのサイアロン(SIALON)製とし $\phi 20\text{mm} \times 288\text{mm}$ のものを使用した。ホーン先端の振動振幅は約 $20\mu\text{m}$ である。振動付加時の鋳型の冷却速度を制御するため高周波炉が設置してある。Fig.1に超音波振動実験装置のホーンと鋳型の関係を示す。

実験には先に述べた母合金を用いた。溶解は装置内の高周波炉を用い、内径 $\phi 40\text{mm} \times 85\text{mm}$ のアルミなるつぼ中で母合金240gを溶解し、ホーンを溶湯表面から10mm浸漬した。超音波振動を付加する場合、完全熔融から初

晶が晶出する液相線を挟んで付加することで核生成を促進し凝固結晶粒の微細化に効果がある。正確な液相線温度を調べた結果、液相線温度は 6%Si 合金では 948.6K, 12%Si 合金では 952.5K, 18%Si 合金では 977.2K であった。超音波振動の付加方法は、装置内の高周波炉を用いアルミナるつぼ中で溶解し 1123K になったらサイアロンセラミックのホーンを挿入した。そのまま 1123K で 300s 保持した後、冷却を開始し所定の温度範囲に超音波振動の高周波発信器の電源を入れ挿入したホーンにより振動付加を開始した。振動付加温度範囲は初晶の AlSiFe の金属間化合物が晶出する液相線温度近傍を中心に 973~923K までと、すでに初晶の AlSiFe の金属間化合物が晶出した 923~873K までの振動付加により初晶の金属間化合物の形状を調べた。超音波振動を付加し所定の温度に達したらホーンを溶湯から引き抜いた。実験後の铸塊試料は縦に 2 分割し断面を観察すると共に、中央部から試料を採取しマイクロ組織を観察した。また実験後の試料の組織について EPMA で組成解析した。

#### (2) 不純物含有アルミニウムスクラップの超音波振動連続铸造実験

超音波振動付加装置を組み込んだ連続铸造機的设计と試作を行い Fig. 2 に示す装置を作製した。一次冷却の金型は、水冷式で内径 50mm, 高さは 30~100mm, 二次冷却として金型下部は水の噴霧冷却及び冷却水タンクで連続铸塊を冷却する構造となっている。金型上部はホットトップ式としてヒーターにより黒鉛スリーブを予熱できる構造となっている。超音波振動ホーンはサイアロン製で径 20mm であり、金型上部まで下降できる。金型下部に設置したダミーバーは 150~350 mm/min で降下し連続铸塊を作製する。

実験に用いた合金は、基礎データを得るため Al-6%Si 合金とし、高周波溶解炉で 2kg を溶解後、温度制御機構のある取鍋に受け所定の温度で連続铸造機に一定量を連続して铸造した。

この方法とは別に、Fig. 3 に示す傾斜超音波振動铸造法を開発した。これはステンレス鋼製ホーン 30×80×90mm の角柱状のものを使用し、このホーンを上部に向けて振動させた。溶湯はタンディッシュからホーン上に流下して 0.087rad 傾斜しているホーン端部より落下して铸型へ集積した。ホーンは超音波振動の有無で実験した。

#### (3) 不純物含有アルミニウムスクラップの粉末化

アルミニウム合金に多量の不純物が入った粉末として、Al-16.9%Fe-40.1%Cu 合金を用いた。粉末作製には NIMS で開発したガスアトマイズ法と遠心噴霧法を組み合わせたハイブリッド粉末作製装置を用いた。装置上部

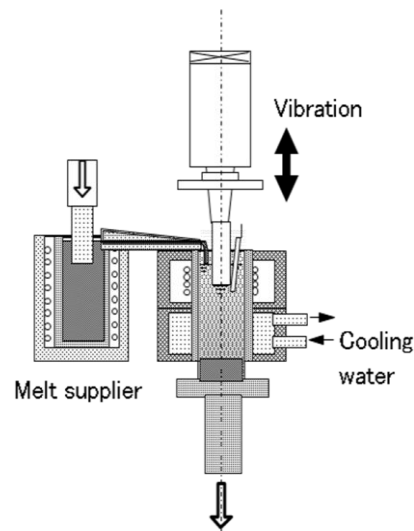


Fig. 2 超音波振動付加連続铸造機の模式図

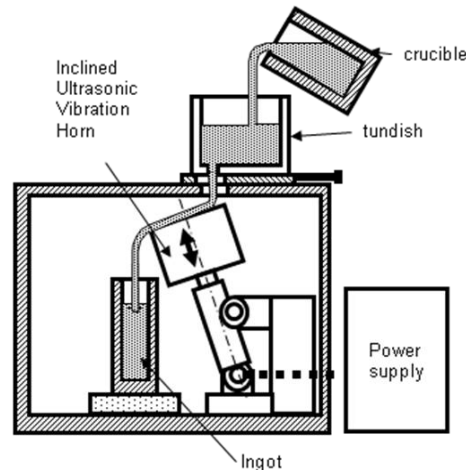


Fig. 3 超音波傾斜ホーンによる振動付加铸造装置

に設置した高周波溶解炉で 1500g の原材料を 1200℃ まで昇温し一定量を一定量を滴下させ、ガス噴霧により下部に設置された円盤上に吹き付けながら円盤を 30000rpm/min で回転させて微粉末を作製した。この粉末試料を樹脂に埋め込みスライスした後イオンミリングで加工して透過電子顕微鏡 (TEM) で観察した。

#### 4. 研究成果

本研究の結果と結論は次のとおりである。

##### (1) 不純物含有アルミニウムスクラップの凝固組織制御研究

Fig. 4 に Al-X%Si-4%Fe 合金の凝固後の铸塊試料の中心部から採取した光顕写真を示す。Fig. 3 の左側から 6%Si, 12%Si, 18%Si 合

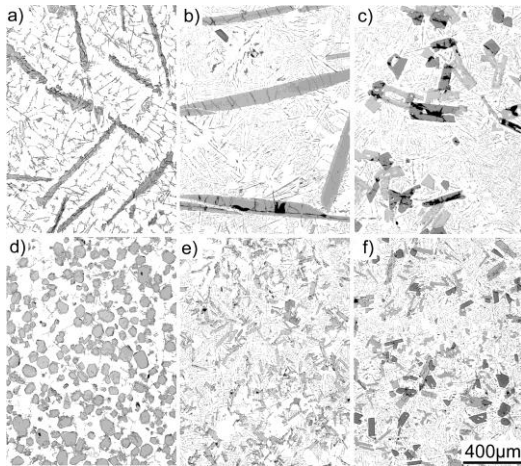


Fig.4 超音波振動を付加して凝固後の顕微鏡組織. a,b,c:振動付加無し d,e,f: 973K~873K 振動付加, a,d:Al-6Si-4Fe, b,e:Al-12Si-4Fe, c,f:Al-18Si-4Fe.



Fig.5 Al-6%Si 合金超音波振動連続铸造法で作製した铸塊. a)振動付加なし, b)超音波振動付加

金を示し、上段が超音波振動付加なし、下段は973~873Kまで超音波振動を付加した結果を示す。超音波振動を付加しない場合の6%Si、12%Siの金属間化合物では粗大針状になった。特に12%Siでは、長辺が10mmにも達した。18%Siでは、金属間化合物と過共晶Siについても粗大塊状となった。振動を付加した場合の金属間化合物を画像解析した結果、6%Siでは、顕鏡面の平均等価円直径が77 $\mu$ mの粒状となった。12%Siでは、平均等価円直径が59 $\mu$ m、18%Si合金では、平均等価円直径が65 $\mu$ mの微細な直方体形状となった。また、EPMAによる組織観察では、超音波振動付加の有無による晶出物に組成的な違いは見られなかった。

(2) 不純物含有アルミニウムスクラップの超音波振動連続铸造実験

超音波振動連続铸造実験では、まず装置の試作を行い、種々のファクターについて検討

した。Fig.5は、注湯温度660 $^{\circ}$ C引き下げ速度2.5mm/sで内径50 $\phi$ の水冷金型を用いて铸造した铸塊の外観を示す。a)は振動付加無しで、b)は超音波振動を付加した場合である。铸塊表面は、a)の方が平滑であり、超音波振動を付加した場合は、表面が段々になった。Fig.6は、Fig.5の铸塊の中央部断面から切り出した試料の铸造方向に垂直な断面の中心部マイクロ組織を示す。a)は振動付加無しでは、 $\alpha$ Al相がデンドライト組織となっているが、b)の超音波振動を付加した場合は、 $\alpha$ Al相が完全な球では無いが粒状化している。

Fig.7に傾斜超音波振動铸造法で創製した铸塊の中央部から採取した顕微鏡組織の一例を示す。a),b)はAl-6%Si合金を液相線温度近傍の896Kで铸造したもの、c),d)はAl-12%Si-4%Fe合金を液相線温度より8.3K高い963Kで铸造したものの例を示す。a),c)は、

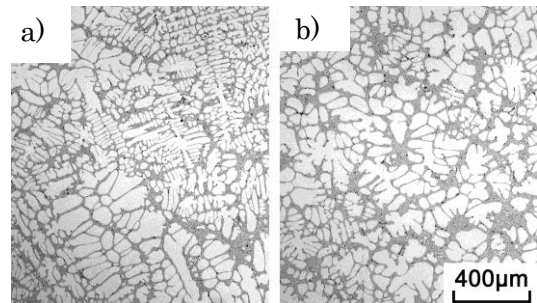


Fig.6 Al-6%Si 合金超音波振動連続铸造法で作製した铸塊断面組織. a)振動付加なし, b)超音波振動付加

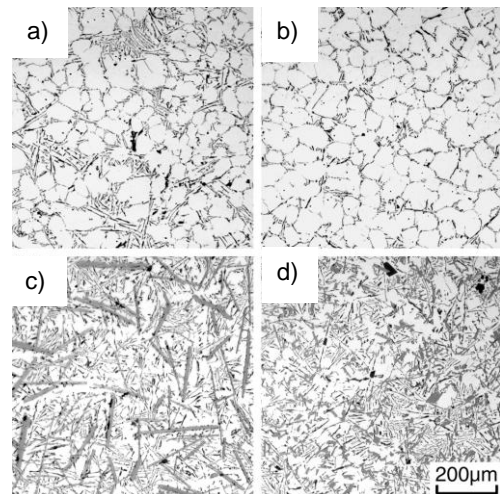


Fig.7 傾斜超音波振動铸造による Al-6%Si 合金, Al-12%Si-4%Fe 合金の凝固組織

超音波振動なしで単にホーン上を流下したものの、b),d)は、超音波振動させたホーン上を流下し集積したものである。単にホーン上を流下しただけでも急冷効果により微細化した。Al-6%Si合金の場合振動なしでは初晶の $\alpha$ アルミニウムは粒状化しているもののデンドライト状に観察できた。しかし、超音波振動を付加した場合はより粒状化している。これは液相線温度近傍のためであり、10K高い906Kで鋳造した場合は、振動の有無に関係なく粒状化した。Al-12%Si-4%Fe合金では、振動なしでは急冷効果により初晶のBAlFeSi金属間化合物が細い板状になるが、振動を付加した場合は微細粒状化した。

(3)不純物含有アルミニウムスクラップの粉末化

ハイブリッド粉末作製法では、微細球状粉末が効率よく作製できる。今回は50 $\mu$ m以下の粉末900gが作製できた。Fig.8にTEM観察した試料を示す。この観察結果から、微細化と急冷の効果により1つの粉末中に多くの結晶が観察され、この結晶の平均粒径は700nmと非常に微細粒であった。

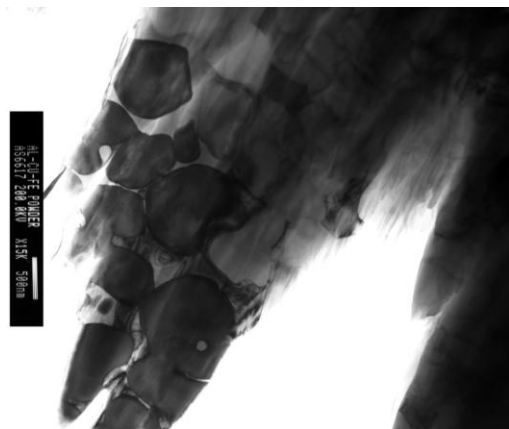


Fig.8 Al-16.9%Fe-40.1%Cu合金粉末断面のTEM観察

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① 高森晋, 青柳岳史, 向井敏司, 木村隆, 大澤嘉昭, アルミニウム鋳鉄の高温酸化における表面と内部の組織変化, 鋳造工学, Vol81,2009,70-76
- ② Hidetoshi SOMEKAWA, Alok SINGH, Yoshiaki OSAWA and Toshiji MUKAI, "Rare earth free wrought processed magnesium alloy with dispersion of quasicrystal phase" Scripta Materialia, Vol61, 2009, 705-708

- ③ Y. Osawa, X. Liu, S. Takamori, H. Somekawa and T. Mukai, "Effect of ultrasonic vibration pretreatment on microstructural evolution and mechanical properties of extruded AZ91 alloy" Material Transactions, vol49, 2008,972-975
- ④ S. Takamori, Y. Osawa, T. Kimura, X. Liu and T. Mukai, "Casting Surface of AZ91 Alloy and Its Reaction with Sand Mold Material Transactions, vol. 49, 2008, 1089-1092.
- ⑤ Y. OSAWA, S. TAKAMORI, T. KIMURA, K. MINAGAWA, H. KAKISAWA, "Morphology of Intermetallic Compounds in Al-Si-Fe Alloy and its Control by Ultrasonic Vibration" Material Transactions, vol. 48, 2007, 2467-2475.
- ⑥ 大澤嘉昭、高森晋、木村隆、皆川和己, 超音波振動によるAl-Si-Fe合金の凝固組織制御と重力偏析の制御, 鋳造工学, vol. 79, 2007, 738-744.

[学会発表] (計 9 件)

- ① 大澤嘉昭, 高森晋, 木村隆, 皆川和己, 向井敏司, 傾斜超音波振動鋳造法によるAl-Si合金の凝固組織制御, 日本鋳造工学会第155回全国講演大会(2009.10.17~10.18), 長崎大学(長崎市)
- ② 大澤嘉昭, 超音波振動によるAl合金の凝固組織の微細化, 日本鋳造工学会関東支部第80回研究講演会(2009.12.1), 日立金属(株)高輪和彊館(東京都港区)
- ③ 染川英俊、シンアロック、大澤嘉昭、向井敏司, 希土類元素フリーによる近似準結晶粒子分散マグネシウム合金の創製, 日本金属学会第144回春季講演大会(2009.3.28-2009.3.30), 東京工業大学(東京都目黒区)
- ④ 高森晋, 向井敏司, 大澤嘉昭, マグネシウム合金の砂型鋳物への適応可能性, 日本鋳造工学会第153回全国講演大会(2008.10.25~10.26), 金沢工業大学(石川県野々市市)
- ⑤ 大澤嘉昭, 染川英俊, 高森晋, 向井敏司, 押出加工した超音波振動処理AZ91Dマグネシウム合金の機械的性質, 日本金属学会第143回秋期講演大会(2008.9.23-2008.9.25), 熊本大学(熊本市)
- ⑥ 大澤嘉昭, 染川英俊, 高森晋, 向井敏司, AZ91マグネシウム合金の超音波振動付加と押出加工による組織と機械的性質, 第115回軽金属学会秋期大会, 2008/11/15, 2008/11/16, 工学院大学.(東京都新宿区)
- ⑦ 大澤嘉昭, 高森晋, 木村隆, 皆川和己, 向井敏司, 過冷現象を利用した超音波振

動による Al-Si 合金の凝固組織制御, 日本鑄造工学会第 152 回全国講演大会, 2008.5.24-2008.5.25, ポートメッセ名古屋.(名古屋市)

⑧ Yoshiaki Osawa, Xinbao Liu, Susumu Takamori, Hidetoshi Somekawa, Toshiji Mukai, “Effect of ultrasonic vibration pretreatment on microstructural evolution and mechanical properties of extruded AZ91 alloy” 2nd Asian Symposium on Magnesium Alloys, 1-3 October 2007, Fukuoka International Congress Center,, JAPAN (福岡市)

⑨ 大澤嘉昭, 高森晋, 劉新宝, 染川英俊, 向井敏司, AZ91D マグネシウム合金の超音波振動による凝固結晶粒の微細化日本金属学会第 141 回秋期講演大会, 2007.9.18 – 2007.9.21, 岐阜大学 (岐阜市)

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

大澤 嘉昭 (OSAWA YOSHIAKI)  
独立行政法人物質・材料研究機構・新構造材料センター・主席研究員  
研究者番号：90354141

### (2)研究分担者

高森 晋 (TAKAMORI SUSUMU)  
独立行政法人物質・材料研究機構・新構造材料センター・主任研究員  
研究者番号：20354136  
皆川 和己 (MINAGAWA KAZUMI)  
独立行政法人物質・材料研究機構・新構造材料センター・主幹研究員  
研究者番号：00354134

### (3)連携研究者

( )

研究者番号：