

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 21 日現在

機関番号：35406

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420794

研究課題名(和文) 純度7Nレベルの超高純度アルミニウムを目標とする帯溶融精製法の高精度・高能率化

研究課題名(英文) Improvement of precision and efficiency in the zone refining method for the ultra-high-purity aluminum of a purity of 7N level

研究代表者

李木 経孝 (SUMOMOGI, Tsunetaka)

広島国際学院大学・工学部・教授

研究者番号：10136129

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：純度7Nレベルのアルミニウム材を安定的に精製する技術を開発することを目的として、帯溶融精製実験と精製材の分析・評価、精製過程のシミュレーションを行い、帯溶融精製法の精製メカニズムを考察した。シミュレーションにより、5パス程度の精製では溶融幅200mm前後にすると効率よく高純度化できると推測されるが、一方で、温度計測により、溶融幅を長くすると最高温度が上昇することが確認できた。したがって、純度5Nの高純度アルミニウムの帯溶融精製において、溶融幅を150mm程度とすることにより、5パス程度の少ないパス回数で、純度7Nレベルに高純度化できることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：In order to develop a technology for purifying aluminum materials stably at a purity of 7N level, we carried out the experiments of zone melting purification, the evaluation of purified specimens and the simulation of the purification process. Also we discussed purification mechanism of zone melting refining method. By simulation, with a melting width of 200mm it is estimated to be able to efficiently purify in the purification of about 5 path. On the other hand, by the temperature measurement, it was confirmed that the maximum temperature rises as the melting width becomes long. Accordingly, by a melting width of about 150 mm, it became clear that zone melting purification is achieved to a purity of 7N level from 5N level aluminum with a small number of passes of about 5.

研究分野：材料工学

キーワード：帯溶融精製 超高純度 アルミニウム 残留抵抗比 GDMS分析

### 1. 研究開始当初の背景

超高純度アルミニウムの精製は、従来から帯溶融精製法が研究されており、Bratsbergら<sup>1)</sup>に始まり、Kinoら<sup>2)</sup>により5N素材からの精製における移動速度、溶融幅、パス回数など諸条件と精製効率の関係が詳細に考察されている。しかしながら、これらの純度評価は電気抵抗測定から得られる残留抵抗比が中心であり、各溶質(不純物元素)の詳細な分布が把握できていないため、精製メカニズムの解明や精製効率の改善には限界があった。このため、工業化への道筋が明らかとなっていないのが現状である。

### 2. 研究の目的

ここでは、帯溶融精製実験、各溶質の詳細分析と高精度な残留抵抗比測定、さらに精製過程のシミュレーション計算を行い、帯溶融精製法の精製メカニズムを検討する。これにより、10回以下のパス回数により、純度7N(99.99999%)レベル、残留抵抗比(RRR)が100,000以上のアルミニウム材を安定的に精製する技術を開発することを最終目的とする。

### 3. 研究の方法

帯溶融精製実験、精製材の分析・評価及びシミュレーション計算を行い、帯溶融精製の諸条件と精製効率の関係を検討する。次に、溶融域の温度分布測定方法を確立し、純度7Nレベルに至る精製メカニズムの解明及び適正精製条件の指針を明らかにする。

帯溶融精製実験では、純度5Nの高純度アルミニウム(18×18×900mm)を素材として、帯溶融精製装置(到達真空度 $1 \times 10^{-7}$ Pa、高周波出力100kHz 5kW)を用いて、溶融幅、溶融域移動速度、パス回数等の諸条件と精製効果の関係を調べ、少ないパス回数で高い精製効果が得られる溶融幅を究明する。

精製材の分析・評価では、精製後の試料を長さ60mm間隔で切断し、この各部分から得られた電気抵抗測定用試料(1.7×1.7×60mm)を4.2K及

び300Kで電気抵抗測定し、RRRを求める。また、試料各部分について、各溶質(35~40元素)の濃度分布を、GDMS(VG9000、検出限界0.001mass-ppm)で分析する。

シミュレーションでは、すでに開発済みの帯溶融過程のシミュレーション計算プログラムを用いて、パス回数の進展に伴う、各溶質の濃度分布の変化を求める。

### 4. 研究成果

#### (1) シミュレーション

7Nレベルの高純度化が達成できた5N7素材の帯溶融精製において<sup>3)</sup>、パス回数を少なくし、かつ高純度化が望めるような条件を模索することを目的として、シミュレーションによりパス回数と溶融幅の影響について検討した。

分配係数 $k < 1$ の29元素については、Si、Fe、Cu、Mg以外の25元素はSi、Fe、Cu、Mgの平均値を用い、 $k > 1$ の6元素については、Ti、V、Cr、Zr以外の2元素はTi、V、Cr、Zrの平均値を用いた。それぞれの $k$ (表1-)を用いて、初期濃度 $C_0$ 、移動率 $q$ 0.6、試料長1000mm、拡散域幅0.2mm、溶融幅50~400mmで、パス回数20まで計算した後、素材濃度(表1-)を用いて、溶融後の溶質濃度分布を求めた。

この計算結果(各元素、各パス、各位置の溶質濃度)に対して、各元素の抵抗寄与率(表5-)をかけたものを積算し(35元素合計比抵抗)、RRR(27330/35元素合計比抵抗)を求め、溶解後のRRR分布を求めた。

表1 シミュレーションに用いた物性値

5N7							
$k < 1$ Elements				$k > 1$ Elements			
Element	Concentration, C/at-ppm	Distribution coefficient, $k$	Specific Resistivity, $\rho$ m-atppm <sup>-1</sup>	Element	Concentration, C/at-ppm	Distribution coefficient, $k$	Specific Resistivity, $\rho$ m-atppm <sup>-1</sup>
Mg	0.94	0.51	0.39	Ti	0.003	2.1	5.30
Si	0.58	0.14	0.65	V	0.002	3.3	7.20
Fe	0.053	0.03	5.80	Cr	0.005	1.7	7.90
Cu	0.20	0.14	0.80	Zr	0.000	2.6	6.10
Subtotal of other 25 elements (Li, Be, Mn, Ni, Co, Ga, Ag, In, Ba, La, Ce, Pb, etc.)	<0.39	0.21	1.9	Subtotal of other 2 elements (Se, Mo)	<0.003	2.4	6.60
Total composition, C/at-ppm	<2.2				<0.013		

求めた溶質濃度分布及び RRR 分布の一例として、溶融幅 100mm の場合を、図 1 及び図 2 示す。なお、図中のプロット (ZR110303) は、溶融幅 100mm でパス回数 10 回の場合の実験結果である。溶質濃度分布及び RRR 分布とも、実験結果のレベルと形状はシミュレーションによる 4~6 パスに近いことがわかる。

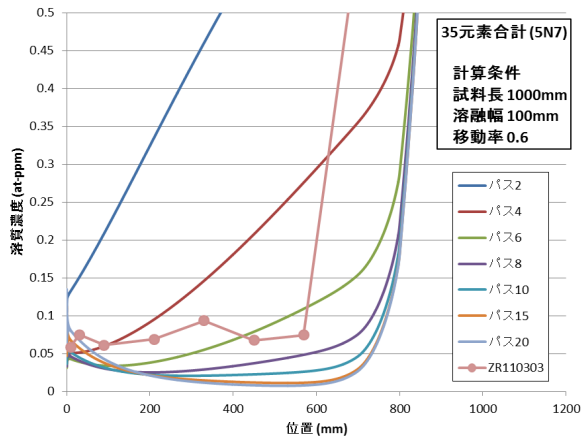


図 1 溶融幅 100mm の溶質濃度分布

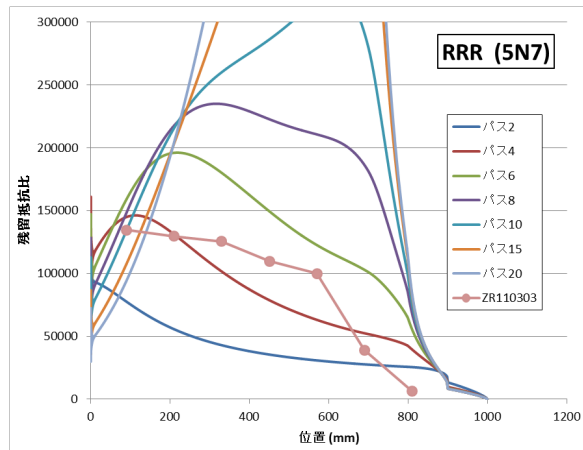


図 2 溶融幅 100mm の RRR 分布

溶融幅が短い場合には、両端まで (特に後端まで) 高純度化が可能であるが、そのためには多くのパス回数が必要である。一方、溶融幅が長い場合には、少ないパス回数で高純度化が可能であるが、両端 (特に後端) が犠牲になる。

全試料中で高い RRR が得られる領域は、概ね 200mm ~ 600mm の範囲である。そこで、この範囲の RRR 計算結果の平均値 (RRRa) を求めた。この RRRa と溶融幅の関係を図 3 に示す

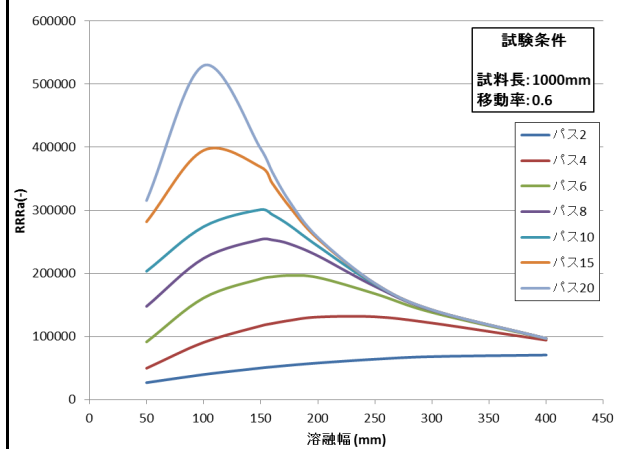


図 3 RRRa と溶融幅の関係

パス回数が小さくなるにつれて、RRRa が最大値を示す溶融幅が長くなることがわかる。すなわち、15~20 パスでは 100mm 付近、8~10 パスでは 150mm 付近、4~6 パスでは 200mm 付近で RRRa が最大値を示す。さらに溶融幅が長くなると、一方方向凝固に近づく。この考察から、5 パスの精製では溶融幅を 200mm 前後にすることにより、効率よく高純度化できるものと推測される。

## (2) 精製実験

溶融幅 100mm、5 パスの条件 (ZR121129)、溶融幅 140mm、5 パスの条件 (ZR121214) 及び溶融幅 190mm、5 パスの条件 (ZR131127) で帯溶融精製実験を行った。

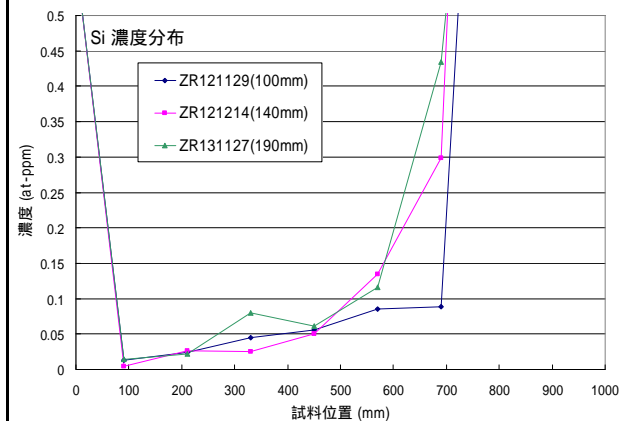


図 4  $k < 1$  元素 (Si) の濃度分布比較

この結果について、 $k < 1$  元素 (Si) の分布を図 4 に、 $k > 1$  元素 (Ti) の分布を図 5 に、RRR (計算値、測定値) の分布を図 6 に示す。

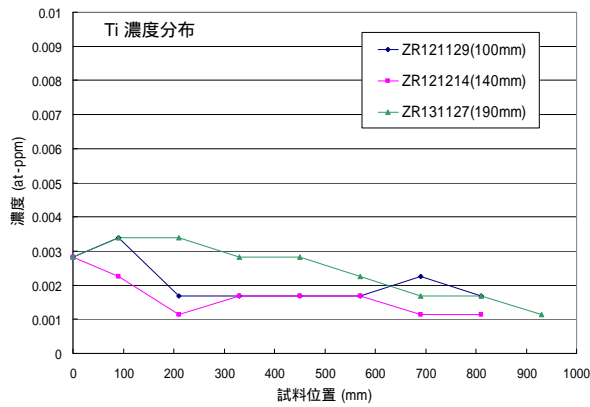


図5 k>1 元素 (Ti) の濃度分布比較

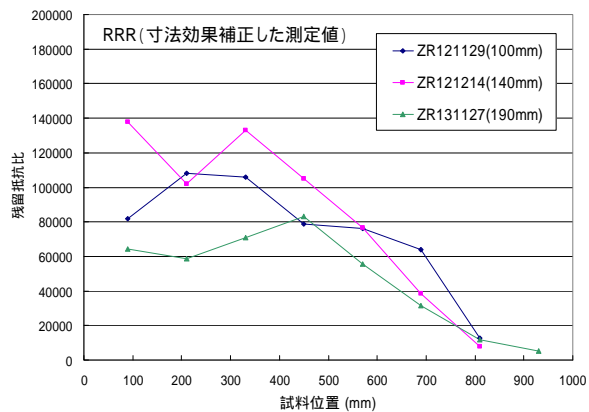
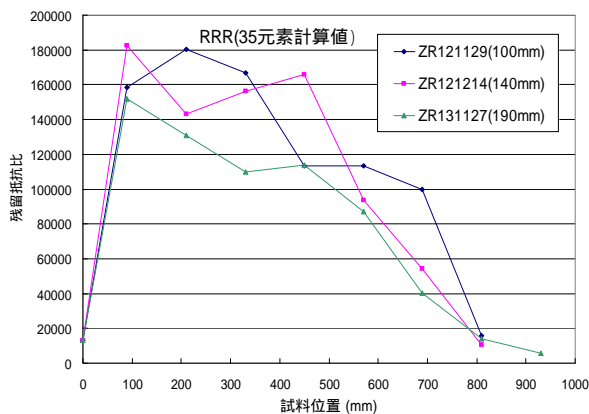


図6 残留抵抗比分布の比較

(上: 35 元素計算値、下: 電気抵抗測定値)

溶融幅 100 mm から 140 mm では、5 パス程度で 7N 前後に高純度化が可能であり、溶融幅を長くすることにより精製効果が向上する傾向は、前節のシミュレーションと符合している。しかしながら、溶融幅 190 mm にすると、逆に精製効果が劣る結果となった。

この原因として、精製中の溶融帯の温度分布が考えられる。本実験で用いた高周波コイルの幅

(試料長手方向) は 53mm を使用している。このコイルで溶融幅を 190mm 前後に維持するためには、投入する高周波電力を溶融幅 100 ~ 140mm の場合より高くする必要があり、必然的に溶融帯中央の温度が高くなる (50 前後と推定される)。この結果、温度レベルや温度勾配が大きくなったことによる凝固現象の変化が精製効果を阻害した可能性が考えられる。

### (3) 溶融部の温度分布の測定

将来、超高純度アルミニウムを産業に適用していくには、精製条件をさらに適正化していく必要があり、この検討において溶融帯の温度分布の把握は重要な因子である。

帯溶融実験中の試料温度について、熱電対と赤外線サーモグラフィによる測定を行った。前者は、温度定量性があるものの、常時計測は不可能である。後者は、溶融中の試料表面から出ている赤外線放射エネルギーを検出し見かけの温度に変換して、温度分布を画像表示するものであり常時計測可能である。

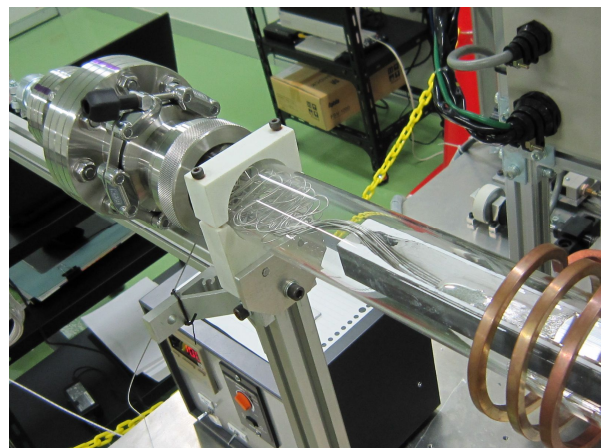


図7 温度測定の外観

図7に示すように、試料とカーボンポート間に 1mm シース K 熱電対 (アルメル - クロメル) を 15 点設置した。一方、石英管上部に赤外線サーモグラフィ (Apiste 製 FSV1200) を設置し加熱コイルと同期して動く構造した。これら測定データは USB 経由で PC に蓄積・処理した。

これらの測定結果として、溶融幅 100 mmを図 8 に、溶融幅 150 mmを図 9 に、溶融幅 200 mmを図 10 に示す。接触状態不良と推定される測定点が認められるが、全体的には試料底部の温度を把握している。最高温度は溶融幅 100mm で 715 、溶融幅 150mm で 745 、溶融幅 200mm で 760 を示し、溶融幅を長くすると温度が上昇している。

以上から、純度 5N の高純度アルミニウムを素材とした帯溶融精製において、溶融幅を 150 mm程度とすることにより、5 パス程度の少ないパス回数で、残留抵抗比 100,000、すなわち純度 7N レベルに高純度化できることが明らかとなった。

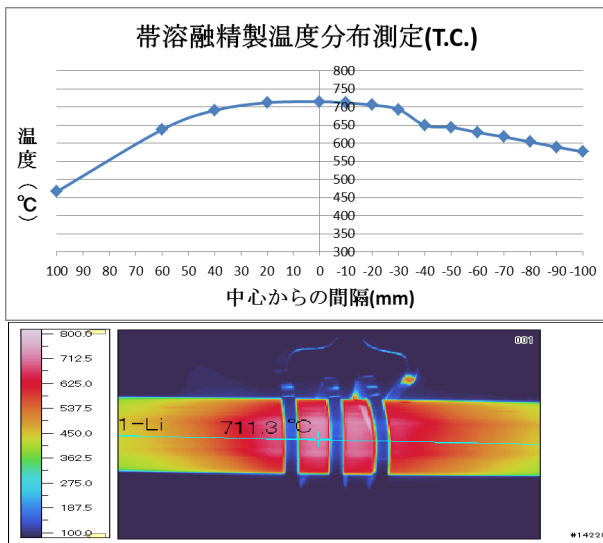


図 8 溶融幅 100mm のときの温度分布

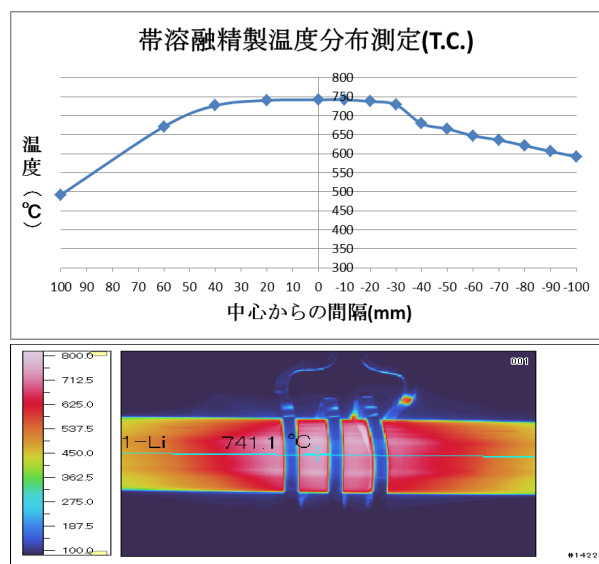


図 9 溶融幅 150mm のときの温度分布

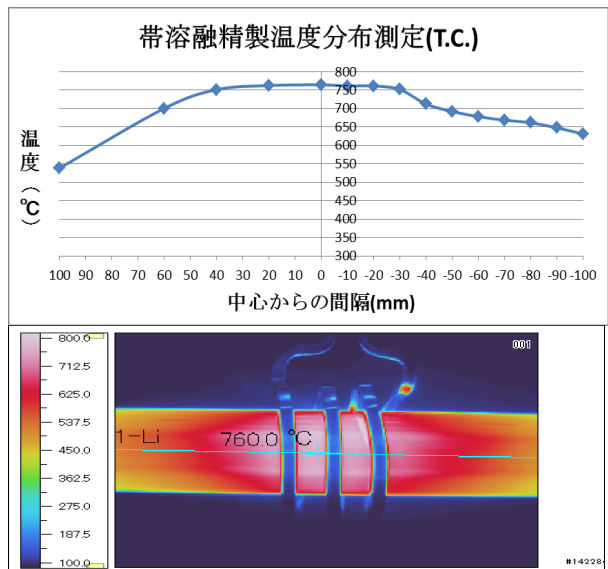


図 10 溶融幅 200mm のときの温度分布

< 参考文献 >

- 1) H. G. Bratsberg, D. Foss and O. H. Herbjornsen: Rev. Sci. Instrum., 34 (1963) 777.
- 2) T. Kino, N. Kamigaki, H. Yamasaki, J. Kawai, Y. Deguchi and I. Nakamichi: Trans. JIM, 17 (1976) 645.
- 3) 中村格芳, 渡邊真彦, 田中喜三郎, 李木経孝, 星河浩介, 田中一郎: 残留抵抗比 100,000 以上を目標としたアルミニウムの帯溶融精製, 日本金属学会 2013 年春期大会講演会講演概要 (2013) 5-16E

5 . 主な研究発表等

- 1) M. Nakamura, M. Watanabe, K. Tanaka, A. Kirihata, T. Sumomogi, H. Hoshikawa and I. Tanaka: Mater. Trans. 55 (2014) 664.
- 2) 李木経孝: アルミニウムの超高純度化、日本金属学会 2014 年秋季講演大会、2014 年 9 月 25 日、名古屋大学

6 . 研究組織

- (1) 研究代表者  
李木 経孝 (SUMOMOGL, Tsunetaka)  
広島国際学院大学・工学部・教授  
研究者番号: 10136129
- (2) 研究分担者  
渡邊 真彦 (WATANABE, Mahiko)  
広島国際学院大学・工学部・教授  
研究者番号: 70341188
- (3) 研究分担者  
中村 格芳 (NAKAMURA, Masayoshi)  
広島国際学院大学・工学部・准教授  
研究者番号: 80412295