研究論文

偏析法による溶融アルミニウムの高純度化に
関する基礎研究嶋影 和宜*・山本 裕司**
玉井 京子**・江島 辰彦***Fundamental studies on the purification of
liquid aluminum by segregation processKazuyoshi SHIMAKAGE*, Yuji YAMAMOTO**
Kyoko TAMAI** and Tatsuhiko EJIMA***

The purification behaviors of liquid aluminiums containing impurity elements have been investigated by means of segregation process which utilizes segregation phenomena of solute in the solidification of liquid metal. After liquid aluminium was unidirectionally solidified under the conditions of ultrasonic vibration and mechanical stirring, the distribution of impurity concentration was examined against the solidified length. Copper, Magnesium and iron in liquid aluminium were used as impurity elements. The experimental results obtained are summarized as follows:

(1) For each aluminium alloy, the distribution of impurity concentration after the solidification was dependent on initial impurity concentration in liquid aluminium. These behaviors could be explained by the variation of the shape in the solid-liquid interface which is presumed by constitutional supercooled theory.

(2) When aluminium alloys containing low impurity were solidified with the conditions of ultrasonic vibration and mechanical stirring, the purification of aluminium alloys proceeded in accordance with theoretical solidified curve.

(3) The effects of ultrasonic vibration and mechanical stirring on the purification of aluminium alloys having the concentration of high impurity were larger than those of aluminium alloys containing low impurity. These results may suggest that the solid-liquid interface during the solidification is fully mixed with ultrasonic vibration and mechanical stirring and impurity elements escaped from the solid transfers easily to bulk layer in melt.

Keywords: purification, liquid aluminum, segregation process, unidirectional solidification, ultrasonic vibration, mechanical stirring

(Received August 25, 1986)

1. 緒 言

近年、わが国においては電子機器産業、情報処理産業などの新分野の産業が著しい発展を遂げているが、これらの分野においては従来の実用金属の中で不純物含有量の少ない高純度の金属の需要が要求されている。金属アルミニウムにおいてもその例にもれず、磁気メモリーデバイス基板、電解コンデンサー箔、超電導線安定化材、

自動車部品、熱交換器などの用途のために高純度のアルミニウムの利用が増加する傾向にある¹⁾。現在高純度アルミニウムは三層式電解法によつて主に生産されているが、その製造コストは一次地金の製造費よりも高く、その上電力費の高騰が製品価格に反映するため、電解製精とは異つた新しい精製法の開発が要求されている。

そこで本研究においては溶融金属を凝固した場合の溶質の偏析現象²⁾に着目し、アルミニウムの精製法とし

* 室蘭工業大学工学部（室蘭市）。Faculty of Engineering, Muroran Institute of Technology (Muroran).

** 東北大学大学院（仙台市）。Graduate School, University of Tohoku (Sendai).

*** 東北大学工学部（仙台市）。Faculty of Engineering, University of Tohoku (Sendai).

て、不純物を含有したアルミニウムを一度溶融した後、機械的攪拌と超音波振動を同時に加えながら一方向的に凝固させ、不純物を最終凝固部に濃縮・除去する基礎研究を行つた。すなわち一次アルミニウム地金中に不純物として比較的多く含まれ、また精製工程中で混入する可能性も大きく、電解法では除去し難いとされている鉄、銅、マグネシウムを不純物に選び、これら不純物濃度の異なる3種類のAl-Fe、Al-Cu、Al-Mgの各合金を作製し、合金融体に超音波振動および機械的攪拌を加えて種々の凝固条件下で凝固させ、不純物濃度による凝固組織の違いを、Tiller³⁾らによつて提案された組成的過冷理論により推定し、精製におよぼす凝固組織の影響を考察するとともに、精製に対する超音波振動および機械的攪拌の有効性について検討を行つた。本報告はそれらの結果について報告するものである。

2. 原 理

2元系合金における固相と液相の平衡は通常状態図で固相線と液相線の2本の線で与えられる。このことは固相の組成が平衡する液相の組成と異なることを示唆する。ある一定温度での液相の溶質濃度 C_l とそれと平衡にある固相の溶質濃度 C_s との比として表される平衡分配係数 k ($k = C_s/C_l$) が1より小さい2元系合金を溶解し、平らな固液界面が生成する条件で、一端から一方向凝固を行うと、固相の溶質濃度分布は固相から排出された溶質が液相のバルクへいかに拡散、流動するかによつて変化し、各仮定のもとに固相率に対して Fig. 1 のように表される^{2), 4), 5)}。Fig. 1 の曲線(1)は固相中の溶質の拡散は無視できるほど小さく、液相内には流動がなく、固相から排出された溶質の移動は拡散のみによつて行われる場合で、曲線(2)および(3)は液相中で溶質の完全ある

いは部分的な混合が行われる場合であり、平衡分配係数 k と実効分配係数 k_e を用いれば凝固後の固相の溶質濃度 C_s は(1)式と(2)式で与え

$$C_s = kC_0 (1-f_s)^{k-1} \quad (1)$$

$$C_s = k_e C_0 (1-f_s)^{k_e-1} \quad (2)$$

られる。ここで C_0 は初期溶質濃度、 f_s は固相率で、 k_e は平衡分配係数を用いて、(3)式から求められる⁶⁾。

$$k_e = k/[k + (1-k)\exp(-V\delta/D)] \quad (3)$$

ここで V は固液界面の進行速度(凝固速度)、 δ は境界層の厚さ、 D は溶質の拡散係数である。このように排出された溶質の濃度分布は各条件によつて異なるが、この偏析現象を利用して溶融アルミニウムの精製を行う場合には曲線(3)のように溶質濃度を分布させるのが理想的である。

そこで本研究では固相から排出された不純物のバルク相への移動を促進し、液相と充分に混合させるために超音波振動および機械的攪拌を同時に行うことを考えた。

また前述の溶質の濃度分布は固液界面が凝固方向に垂直な平滑面として凝固する場合に対応するものであるが、セル状あるいはデンドライト状で界面が成長する場合には固相から排出された溶質がセル壁およびデンドライト間隙に捕捉・濃縮され(1)式、(2)式は成立し難くなる。そこで本研究ではTiller³⁾らによつて提唱され、平らな界面の安定性を推定することができる組成的過冷理論によつて不純物濃度の変化による凝固組織の検討を行つた*。組成的過冷理論による平らな界面の安定条件は(4)式で与えることができる。

$$G \geq -mC_0 (1-k) V/kD \quad (4)$$

ここで G は液相中の温度勾配、 m は液相線の温度勾配、 C_0 は合金組成、 V は凝固速度、 D は溶融アルミニウム中の不純物元素の拡散係数である。

3. 実験装置および方法

3.1 試 料

実験試料は市販の99.99 wt%Al, 99.9 wt%Cu, Al-7 wt%Mg 母合金, 99.9 wt%Fe をそれぞれ所定の組成に配合し、高周波溶解炉で溶解して鑄型に鑄込み、直径15 mm、長さ65 mmの丸棒に切削して作製した。これら各試料の化学分析結果を Table 1 に示す。これらの試料は不純物濃度が高いものと低いものとに分けられる。実験では各試料とも60~65 g 秤量し、石油ベンジン、エチルアルコールで充分に洗浄後、実験に使用した。

3.2 装 置

装置の概略図を Fig. 2 に示す。炉はカンタル線管状

Fig. 1 Solute distribution in unidirectional solidification. (1) Mixing in the liquid is caused by diffusion. (2) Mixing in the liquid is complete. (3) Mixing in the liquid is partial.

* 平らな界面をさらに議論するには Mullins ら⁷⁾による摂動理論があるが、精製実験であるので簡便な組成的過冷理論を用いた。

Table 1 Initial solute concentration and solidification conditions of various aluminum alloys

Sample	Cu	C ₀ (wt%) Mg	Fe	G (°C·cm ⁻¹)	R×10 ⁻⁴ (cm·sec ⁻¹)	Other conditions
No. 1	0.012	—	—	31.8	1.78	
No. 2	0.012	—	—	35.0	1.42	Ultrasonic vibration
No. 3	0.012	—	—	31.6	2.05	Ultrasonic vibration Mechanical stirring
No. 4	0.10	—	—	34.3	1.65	
No. 5	0.10	—	—	35.6	1.78	Ultrasonic vibration
No. 6	0.10	—	—	35.3	1.64	Ultrasonic vibration Mechanical stirring
No. 7	0.85	—	—	36.4	1.53	
No. 8	0.85	—	—	41.2	1.61	Ultrasonic vibration
No. 9	—	—	—	32.8	1.40	Ultrasonic vibration Mechanical stirring
No. 10	—	0.015	—	30.3	1.99	
No. 11	—	0.015	—	38.7	1.34	Ultrasonic vibration
No. 12	—	0.015	—	34.0	1.64	Ultrasonic vibration Mechanical stirring
No. 13	—	0.14	—	35.5	1.65	
No. 14	—	0.14	—	36.4	1.51	Ultrasonic vibration
No. 15	—	0.14	—	37.2	1.51	Ultrasonic vibration Mechanical stirring
No. 16	—	2.47	—	33.7	1.38	
No. 17	—	2.47	—	33.9	1.48	Ultrasonic vibration
No. 18	—	2.47	—	35.0	1.29	Ultrasonic vibration Mechanical stirring
No. 19	—	—	0.013	33.9	1.31	
No. 20	—	—	0.013	33.2	1.51	Ultrasonic vibration
No. 21	—	—	0.013	30.7	1.54	Ultrasonic vibration Mechanical stirring
No. 22	—	—	0.10	33.0	1.31	
No. 23	—	—	0.10	32.4	1.28	Ultrasonic vibration
No. 24	—	—	0.10	35.2	1.64	Ultrasonic vibration Mechanical stirring
No. 25	—	—	1.04	21.2	1.17	
No. 26	—	—	1.04	29.1	1.10	Ultrasonic vibration
No. 27	—	—	1.04	30.3	1.40	Ultrasonic vibration Mechanical stirring

G: The temperature gradient measured in this study

R: The transfer rate of solidification interface measured in this study

抵抗炉で、大きな温度勾配を得るため3段炉とした。炉の上下方向の移動はシンクロナスマータで行い、約6 mm/hrの一定速度で作動して、均一な凝固速度を得るようにした。試料を入れる黒鉛るつぼの形状は内径19 mm、深さ145 mm、長さ155 mmの試料装入部とその下部の外径20 mm、長さ65 mmのホーン接合部からなり、超音波振動の減衰を少なくするようにした。試料の温度は黒鉛るつぼ壁にけた孔にクロメル-アルメル熱電対を挿入し、アルミナセメントで固定して試料の底、底から20 mm、50 mmおよび80 mmの所で測定した。超音波発生装置は海上電機社製の多周波超音波発生装置

T-A-4014で、振動子には4202型振動子を用いた。周波数はすべて20 kHzで実験を行つた。本実験では大きな振動振幅を必要とするので、振動子に振動振幅拡大用のSUS 304ステンレス鋼製ホーンを接合し、このホーン先端に黒鉛るつぼをねじ止めして使用した。なお、振動子、ホーンを一体と考えた振動系はそれぞれが半波長共振するように、その寸法、形状を決定した。溶融アルミニウムの攪拌には直径6 mmのSSA-Sアルミナ管を使用し、ユニバーサルジョイントを経て攪拌装置に接続した。この攪拌棒は凝固界面の移動距離を測定するのに用いた。

Fig. 2 Purification apparatus for solidification.

3.3 方 法

まず、黒鉛るつぼをエチルアルコールで洗浄し、乾燥後、試料を装入してホーンをねじ止める。次に熱電対を黒鉛るつぼ壁の孔にアルミナセメントで固定し、反応管、水冷キャップ、アルミナ管を Fig. 2 のようにセットする。反応管内を真空に引いた後アルゴンを充填し、温度を上げ、所定の温度に達したら一定時間保持後、炉を一定速度で引き上げて下から試料を凝固させる。凝固条件に応じて超音波振動および機械的攪拌を行った。攪拌は 48 r.p.m. の回転速度で、凝固界面上約 2 cm の所で行うよう 20 分毎に調整した。試料の温度は凝固開始後 20 分間隔で熱電対の温度を記録して測定した。また凝固界面の移動距離は温度測定時にあらかじめ基準線を決めてある攪拌棒を凝固界面まで下げ、その時の基準線の位置をカセットメータで読み取り、その差から求めた。実験終了後、黒鉛るつぼを装置から取り出し、試料の分析を行った。

分析は凝固距離ごとに試料を採取し、エチルアルコールで洗浄した後、JIS 規格に基づく原子吸光度法⁸⁾で行った。また、Al-0.013 wt%Fe 合金試料はセイコー電子工業社製 SMA/850 型状態分析装置を用いて X 線面分析を行い、不純物の偏析状態を観測した。

4. 実験結果

各試料の精製前の不純物濃度 C_0 、凝固過程の温度勾

Fig. 3 Relation between Cu concentration and the solidified length.

Fig. 4 Relation between Cu concentration and the solidified length.

配 G および凝固界面の移動速度 R を Table 1 に示す。ここで G は黒鉛るつぼ壁の孔に装入した各熱電対の温度差を熱電対間の距離で割った値であり、 R は凝固界面の移動距離を測定時間で割って得た平均値である。

4.1 Al-Cu 合金の精製

最初に超音波振動および機械的攪拌の効果を知るため、

Fig. 5 Relation between Cu concentration and the solidified length.

Al-0.012 wt%Cu 合金, Al-0.1 wt%Cu 合金を用いて一方向的凝固を行つた場合, 凝固の際超音波振動を加えた場合および, 超音波振動と機械的攪拌を同時に与えた場合と処理条件を変えて実験を行つた。その結果を縦軸に Cu 濃度, 横軸に凝固距離を取り, Fig. 3 および Fig. 4 に示す。図から明らかなようにいずれの凝固の場合も, 最終凝固部に Cu の濃縮, 偏析が認められ, 初期凝固部で Cu は精製されていることが分かる。しかし処理条件によつて精製の度合には著しい差は認められない。そこで Al-0.85 wt%Cu 合金を用いて同様な処理条件下で実験を行つた。得られた結果を Fig. 5 に示す。Cu 濃度の高い Al-0.85 wt%Cu 合金では Cu 濃度の低い Fig. 3, Fig. 4 の結果と異なり, 処理条件の違いによつて Cu の偏析度合に差が認められ, 超音波振動と機械的攪拌を同時に与えた場合に初期凝固領域で最も精製されていることが分かる。また超音波振動を加えた場合は一方向的に凝固した場合よりも精製の度合が高く, Cu 濃度の低い Fig. 3 および Fig. 4 の結果と挙動が異なる。またこれらの凝固時の Cu の濃度変化は凝固距離に対し一様な増加を示していないが, これは凝固過程で凝固組織に変化があるからではないかと推察されている。しかしその原因の詳細は不明である。

4.2 Al-Mg 合金の精製

次に Al-Mg 合金の精製実験を行つた。Al-0.015 wt%

Fig. 6 Relation between Mg concentration and the solidified length.

Mg 合金および Al-0.14 wt%Mg 合金の Mg 濃度の低い合金では Al-Cu 合金と同様に処理条件の差によつて Mg の精製挙動に著しい変化は認められなかつた。そこで Mg 濃度の高い Al-2.47 wt%Mg 合金を用いて実験を行つた。その結果を Fig. 6 に示す。図から分かるように Mg 濃度の低い場合と異なり, この合金の処理では超音波振動と機械的攪拌を同時に与えて凝固させた場合が最も精製されており, 続いて超音波振動を加えた場合, 一方向的凝固の場合と精製の度合が低下している。この精製傾向は Cu 濃度の高い Al-0.85 wt%Cu 合金の精製挙動と同様である。また初期凝固部の凝固長さ約 0.2 付近には Mg 濃度の高い測定点も認められるが, これは凝固の初期では界面状態が不安定であること, 超音波振動の伝播が不均一であることなどに起因すると考えられる。

4.3 Al-Fe 合金の精製

続いて Al-Fe 合金試料を用い, 処理条件を変えて精製実験を行つた。Al-0.1 wt%Fe 合金の測定結果を Fig. 7 に示す。図によれば Fe 濃度は初期凝固部では初期濃度よりも著しく低く, 凝固距離の増加とともに, 次第に増加し, 最終凝固領域で極めて高い値を示す。このことはいずれの処理条件下でも Fe は最終凝固部に濃縮, 偏析することを示唆する。最終凝固領域における Fe 偏析の度合を比較すると超音波振動と機械的攪拌を同時に与

Fig. 7 Relation between Fe concentration and the solidified length.

Fig. 9 Radial distribution of Cu for the solidification with ultrasonic vibration.

Fig. 8 Relation between Fe concentration and the solidified length.

えた場合>超音波振動を与えた場合>一方向的凝固の場合の順に前者ほど大きくなる。次に Al-1.04 wt%Fe 合金の精製結果を Fig. 8 に示す。この合金処理では初期凝固部の Fe 濃度は初期濃度より低い、処理条件によつて異なつた濃度を示す。この挙動は前述した Al-Cu 合金、Al-Mg 合金の不純物濃度の高い場合と同様で、精製の度合が凝固条件によつて異なることを示している。この場合も精製の容易さは超音波振動と機械的攪拌を同時に加えた場合が最も大きい。

4.4 凝固垂直方向の不純物濃度分布

凝固方向の濃度分布と同時に試料垂直方向の不純物濃度分布を調べ、凝固試料の内側と外側で不純物濃度に差が認められるかどうかを検討した。代表的例として Al-0.1 wt%Cu 合金を用い超音波振動のみを与えた試料の結果を Fig. 9 に示す。図中の r は円柱状凝固試料の外側からの距離を表す。図から分かるように、Cu 濃度は凝固距離約 7.5 mm までは外側からの距離 r によつて殆ど変化せず、各凝固部の濃度差は認められない。しかし Cu 濃度の偏析が著しく増大する最終凝固領域では $r=5\sim6.5$ mm, $r=6.5\sim8.5$ mm で示される外側の Cu 濃度が $r=0\sim3$ mm で表される内側の濃度より若干高い値を示している。しかしこれらの結果から不純物 Cu の偏析度合を全体的に判断すると、凝固垂直方向の濃度分布は凝固方向の不純物濃度分布と同一であり、凝固試料の内側と外側で不純物濃度に差がないことが分かる。

(1) Distribution of Fe concentration

(3) X-ray analysis of Fe concentration in upper area

(2) Equi-concentration curve of Fe

(4) X-ray analysis of Fe concentration in lower area

Fig. 10 Mapping analysis of Al-0.013 wt%Fe alloy solidified.

4.5 マッピングアナライザーによる不純物元素の観察

試料中の元素の分布状態および不純物の偏析状態を明確に識別できるマッピングアナライザーを用いて、本実験の化学分析による測定結果の妥当性を検討した。凝固後の試料を縦方向に切断して、その全体の面分析を行った。不純物濃度の低い Al-0.013 wt% Fe 合金の面分析の結果を Fig. 10 にまとめて示す。Fig. 10(1) は一方向的に凝固を行った試料の下端から上端までの Fe 分布状態を濃度別にカラー表示し、試料の断面を線分析して示したものである。写真上部の赤で示されている領域に Fe が濃縮されており、試料の下部、中部領域では Fe 濃度が低いことが分る。また線分析によれば試料の外側と内側で Fe 濃度に差が認められない。Fig. 10(3) および (4) は画像分解能を上げ、Fe 濃度の分布状態を観測したものである。Fig. 10(4) の写真は下端から 3 cm 離れた部分の Fe 分布のプロファイルを示すが、線分析の結果から Fe 濃度は極めて低く、また濃度変化が少ないことが分る。これに対して上端から 0.6 cm 下部の Fe 分布を示す (3) の写真では Fe が著しく高濃度に濃縮し、線分析の結果も極めて高い値を示している。白の表示が Fe 濃度が最も高いことを示すが、その割合は上部領域の方に多く、Fe が最終凝固領域に大部分偏析し、濃縮することが示されている。この部分の Fe の等濃度線を描いた

のが Fig. 10(2) の写真である。白、赤、青の各等濃度曲線で Fe 濃度が表示されており、これらの形状から判断すると Fe が大きな粒子として存在し、偏析、濃縮が極めて大きいことが示唆される。

以上のマッピングアナライザーによる結果は化学分析による不純物の濃度分布測定結果とよく一致している。

4.6 初期不純物濃度と精製比の関係

初期不純物濃度の違いによつて精製の度合いが異なることが認められたので、精製比に及ぼす初期不純物濃度の影響を検討した。Al-Cu 合金、Al-Mg 合金および Al-Fe 合金の結果を Fig. 11~13 に示す。縦軸に精製比 (C_s/C_0) を取り、横軸に固相率 (f_s) をとつて示した。これらはいずれも超音波振動と機械的攪拌を同時に与えた場合である。これらの結果によれば、いずれの合金でも精製比は固相率の増加とともに増大し、特に固相率 0.8 以上では急激に増加する。すなわちいずれの合金でも固相率 0.6 以下では不純物が除去され、Al が精製されていることが分る。初期不純物濃度が低い合金では Al 精製の固相率は増加し、約 0.8 程度まで増大する。このように精製比は初期不純物濃度が低いほど小さい傾向が認められるが、Al-1.04 wt% Fe 合金を除いて、固相率 0.4 以下の精製比は初期不純物濃度に依存せず、大約一定値を示す。例えば Al-Mg 合金試料ではその精製比は 0.5 を示す。この挙動は Al の精製に対して超音波振動と機械的

Fig. 11 Effect of Cu concentration on the purification ratio for the solidification with ultrasonic vibration and mechanical stirring.

Fig. 12 Effect of Mg concentration on the purification ratio for the solidification with ultrasonic vibration and mechanical stirring.

Fig. 13 Effect of Fe concentration on the purification ratio for the solidification with ultrasonic vibration and mechanical stirring.

攪拌が有効に作用していることを示唆している。

5. 考 察

5.1 凝固界面形態

各合金の不純物濃度分布が初期濃度により異なる傾向を示したことは凝固が進行する際の固液界面の形態の相異によるものと推察される。そこで実験原理で述べた組成的過冷理論によつて、各処理条件における凝固界面形態を検討した。組成的過冷理論は平らな界面の安定性を推定するもので、その安定条件は(4)式を書き変えて(5)式のように表される。ここで凝固速度 V は Table 1 で示し

$$G/V \geq -m \cdot C_0 (1-k)/kD \quad (5)$$

た実測値 R から補正計算して求められる。(5)式を用いて凝固の界面形態を推定できるが、計算するに当り、 m , C_0 , k , D , G および V の値が必要である。これらの値に実測値および文献値^{9)~10)}の数値を用い、平らな界面の臨界値 G_0/V_0 および実測の G/V を求め、その結果から固液界面形態について推定を行つた。得られた結果を Table 2 に示す。この表から分るように初期不純物濃度が低い合金では平らな界面で凝固が進行すると推定され、固相から排出された不純物元素は超音波振動と機械的攪拌の効果により、バルク相へ移動し、精製されやす

Table 2 The critical value of G/V calculated from eq. (6) and the interface shape assumed

Sample	C_0 (wt%)			G_0/V_0 ($\times 10^3^\circ\text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^3$)	G/V	Interface-shape
	Cu	Mg	Fe			
No. 1	0.012	—	—	4.86	167	Planar
No. 2	0.012	—	—	4.86	209	Planar
No. 3	0.012	—	—	4.86	138	Planar
No. 4	0.10	—	—	40.5	186	Planar
No. 5	0.10	—	—	40.5	178	Planar
No. 6	0.10	—	—	40.5	191	Planar
No. 7	0.85	—	—	344	212	Cellular
No. 8	0.85	—	—	344	228	Cellular
No. 9	0.85	—	—	344	218	Cellular
No. 10	—	0.015	—	1.20	136	Planar
No. 11	—	0.015	—	1.20	251	Planar
No. 12	—	0.015	—	1.20	184	Planar
No. 13	—	0.14	—	11.2	192	Planar
No. 14	—	0.14	—	11.2	216	Planar
No. 15	—	0.14	—	11.2	221	Planar
No. 16	—	2.47	—	197	217	Planar
No. 17	—	2.47	—	197	204	Planar
No. 18	—	2.47	—	197	246	Planar
No. 19	—	—	0.013	23.9	230	Planar
No. 20	—	—	0.013	23.9	196	Planar
No. 21	—	—	0.013	23.9	176	Planar
No. 22	—	—	0.10	298	230	Cellular
No. 23	—	—	0.10	298	226	Cellular
No. 24	—	—	0.10	298	191	Cellular
No. 25	—	—	1.04	5026	164	Dendrite
No. 26	—	—	1.04	5026	241	Dendrite
No. 27	—	—	1.04	5026	194	Dendrite

C_0 : Initial concentration

G : The temperature gradient measured in this study

V : The rate of solidification

G_0/V_0 : The critical value of G/V

G/V : The measured value obtained by this study

いものと推察される。一方初期不純物濃度が高い合金では固液界面で過冷が生じやすくセル状界面で凝固が進行し、セル状偏析が起るため、精製度は平らな界面と比べれば妨げられる。セル状偏析の例は各種 Al 合金で報告されており、例えば Al-0.09 wt%Fe 合金のセル界面ではセル壁のくぼみに存在する Fe 量は初期濃度の80倍の量が偏析するという報告¹¹⁾あるいは平衡分配係数の小さい Al-0.5 wt%Zn 合金では初期濃度の5~10倍の Zn の偏析¹²⁾が認められている。このようにセル状界面で凝固が進行すると不純物元素がセル間隙に濃縮され、精製が妨げられると考えられる。

5.2 理論精製比—固相率曲線

Fig. 14 Comparison between measured and theoretical purification ratio for Al-0.012 wt% Cu alloy.

Fig. 15 Comparison between measured and theoretical purification ratio for Al-0.10 wt% Cu alloy.

平らな平面で凝固が進行すると推定された合金では原理の項で述べた液相中で部分的混合がある場合（曲線3）に対応する濃度分布と同様な挙動を示すはずである。すなわち(2)式を変形した(6)式の精製比 (C_s/C_0)—固相率 (f_s) 曲線においては

$$C_s/C_0 = k_e (1-f_s)^{k_e-1} \quad (6)$$

初期不純物濃度 C_0 が関与せず、たとえ k_e が濃度に左右される k に依存するとしてもその変化量が非常に小さいので、凝固が平らな界面で進行するならば、初期不純物濃度にかかわらず(6)式に対応する精製比—固相率曲線が得られると推察される。

Fig. 14 および Fig. 15 は平らな界面で凝固が進行したと推定される超音波振動と機械的攪拌を同時に加えた Al-0.012 wt% Cu 合金と Al-0.1 wt% Cu 合金の実験結果と(3)式、(6)式によつて与えられる理論曲線とを比較して示したものである。Fig. 14 では拡散層の厚さ $\delta = 0.01$ cm と仮定した場合に理論曲線と実験結果とがよく対応しており、この合金試料では精製が理想的に行われたことを示している。また Fig. 15 では固相率0.5付近までは実験値が理論値とよく一致しているが、固相率が増加するにしたがいその差が大きくなる傾向が認められる。

Fig. 16 はセル状界面で凝固が進行したと推定される Al-0.85 wt% Cu 合金の実験結果と理論曲線とを比較したもので、測定値のプロットは理論曲線と対応せず、精

Fig. 16 Comparison between measured and theoretical purification ratio for Al-0.85 wt% Cu alloy.

製が低下している。また Al-Mg 合金および Al-Fe 合金の場合も Al-Cu 合金と同様に初期不純物濃度が低い場合に理論曲線と実測値がよく対応したが、初期濃度が高

い場合には両者の一致の度合は低下した。以上実験結果と理論値の対応から、特に不純物濃度が低い合金の場合、超音波振動と機械的攪拌を同時に加えることは拡散層の厚さを小さくすると同時に液体の混合をより完全にするので、精製に対して効果的であると考えられる。

5.3 超音波振動と機械的攪拌の効果

初期不純物濃度が高くセル状界面で凝固が進行したと推定される Al-0.85 wt% Cu 合金, Al-2.47 wt% Mg 合金および Al-1.04 wt% Fe 合金の各試料では一方向的凝固よりも超音波振動のみを加えた方が、超音波振動と機械的攪拌を同時に加えた場合の方が一層よく精製された。この実験結果を考慮し、超音波振動と機械的攪拌の効果を検討する。超音波の特徴の一つとして強力な音波を発生することである。特に媒体が液体ならばその作用は大きく、その強力な音圧によりキャビテーションの発生、溶質の分散作用が起る。このキャビテーション、分散作用の起る周波数範囲は通常 20~50 kHz で、本実験では 20 kHz の超音波振動を与えているからこのような現象が固液界面で起ると考えられる。拡散層内で固相から排出された不純物元素はキャビテーションによる気孔の発生・消滅によつてかき乱され、圧力のサイクルに対応して拡散層内にある瞬間は液相近くへ、ある瞬間は固相近くへと振動を繰り返す。このとき、もし拡散層が薄ければ不純物の拡散層外への排出が促進される。そして機械的攪拌によつて拡散層の厚さが小さくなり、その時超音波振動が与えられていれば不純物元素のバルク相への移動が大きく、よく精製されることになる。このように考えると初期不純物濃度の高い場合に超音波振動と攪拌が各合金の精製に効果的であるという実験結果とよく対応する。なお、凝固界面形態に対する超音波と攪拌の効果については新宮らの直接観察の報告¹³⁾がある。

6. 結 言

熔融金属を凝固した場合の溶質の偏析現象に着目し、アルミニウム精製の基礎研究として、Al-Cu 合金, Al-Mg 合金および Al-Fe 合金を作製し、これらを一度溶解した後、処理条件を変えながら一方向的に凝固させ、銅・マグネシウム、鉄の濃度分布を調べ、精製に対する超音波振動および機械的攪拌の有効性を検討した。得られた結果を要約すると次のとおりである。

- (1) 各合金とも初期不純物濃度が異なると、凝固後の不純物の分布状態も変化し、精製の度合が異なることが判明した。またこれらの結果を固液界面の形態を推定できる組成的過冷理論に基づいて解析した。
- (2) 初期不純物濃度の低い合金の精製においては超音波振動と機械的攪拌を同時に与えることにより、理想的な精製比-固相率曲線を得ることができた。
- (3) 初期不純物濃度の高い合金の精製に対する超音波振動と機械的攪拌の効果は不純物濃度の低い合金の場合よりも大きかった。これは凝固がセル状界面で進行しても、超音波振動と機械的攪拌により、固液界面が一層混合状態となり不純物のバルク相への移動が促進されるからであると考えられる。

謝 辞

本研究を遂行するに当り有益なご助言を頂いた東北大学工学部金属工学科山村力博士および佐藤譲博士に対し、深く感謝致します。またマッピングアナライザーによる分析を行つて頂いたセイコー電子工業株式会社伊在氏に感謝申し上げます。

参 考 文 献

- 1) アルミニウムの現況：日本アルミニウム連盟，テキスト，昭和60年6月，p. 45.
- 2) W. G. Pfann: *Zone Melting*, John Wiley (1958).
- 3) W. A. Tiller, K. A. Jackson, J. W. Rutter and B. Chalmers: *Acta. Met.*, **1** (1953), 428.
- 4) B. Chalmers 著，岡本，鈴木共訳：金属の凝固，丸善 (1981)，121.
- 5) 神尾：軽金属，**31** (1981)，136.
- 6) J. A. Burton, R. C. Primm and W. P. Slichter: *J. Chem. Phys.*, **21** (1953)，1987.
- 7) W. W. Mullins and R. F. Sekerka: *J. Appl. Phys.*, **35** (1964)，444.
- 8) 日本工業規格：アルミニウムおよびアルミニウム合金の原子吸光分析法，H1306-1974.
- 9) 佐藤：日本金属学会会報，**18** (1979)，588.
- 10) 雄谷：軽金属，**17** (1967)，44.
- 11) 高橋，神尾，小島，グエン・アン・チュン：軽金属，**21** (1971)，463.
- 12) 高橋，神尾，小島，グエン・アン・チュン：軽金属，**20** (1970)，611.
- 13) 新宮，尾崎，平野，新井，大塚：日本金属学会秋期大会シンポジウム講演集 (1979)，p. 169.