Al-Cu 合金の半凝固圧下による溶質濃度分布制御

名古屋大学　大学院工学研究科材料デザイン工学専攻
教授　原田　寛
（2023 年度 一般研究開発助成 AF-2023011-B2）

キーワード：半凝固圧下，溶質分配，凝固組織

１．研究の目的と背景

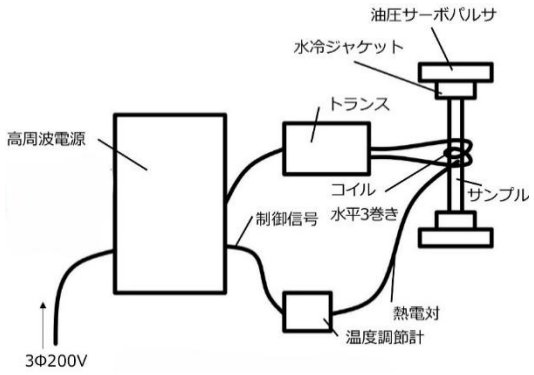
アルミニウムの電解製錬においては大電力を必要とするため製造時の CO_2 負荷が大きい．一方，スクラップを原料としてアルミニウム溶湯を溶製する場合の CO_2 負荷は電解製錬時の約 1/30 に減少する．しかしながら，スクラップ中への Si, Fe, Cu 等，不純物の混入が避けられないため用途は鋳造材に限定されるのが現状である．そこで，Al スクラップを原料として展伸材等，高純度アルミニム合金材を製造するには溶湯段階での高純度化と高清浄度化が必要となり，様々な方法が検討されている [1]．Flemings らはアルミ合金中の上記不純物の平衡分配係数が 1 より十分小さいことに着目し，凝固時の固相間に排出された濃化液相を圧搾によって除去する Fractional Melting, Fractional Solidification 法を提案した [2,3]．さらに，Murakami らは攪拌による洗浄効果を活用し固相から液相側への溶質分配を高め，かつ圧搾によって濃化液相を効率よく排出することを報告している [4]．鋼の連続鋳造における中心偏析はデンドライト樹間の濃化液相がバルジング等の流動によって最終凝固部に集積することで形成する．すでにデンドライトによってネットワークが形成されているため，半凝固状態で圧下をすることで，フィルターを用いることなく濃化液相を系外に排出できる可能性がある．そこで，本研究では図 1(a)に示す高周波加熱装置と油圧サーボパルサを組合せた半凝固圧下装置を新たに検討し，A2017 合金を対象として半凝固状態で圧下を行ったサンプルを作成し，凝固組織，溶質濃度の分布を調査した [5,6]．

２．実験方法と条件

2.1　実験装置の概要

アルミニウムは非磁性・高電気伝導・高熱伝導材のため，誘導加熱効率は低い．そこで，本実験装置においては十分な加熱能力を持たせるため，加熱部分を図 1(b)に示す構造とした．具体的にはステンレス製のベースの上に S45C 製加熱ジャケットを配置し，加熱ジャケット周囲に 3 ターンの加熱コイルを配置する．その加熱ジャケットの内部にφ10mm のアルミニウム丸棒を設置し，加熱ジャケットからの輻射伝熱によって試料を加熱する．加熱ジャケット内壁には K 熱電対を取付けており，温度調節器に入力し電源出力を調整する．また，試料の加熱部中心にも K 熱電対を取付けており，試験中の温度を記録する．事前実験としてφ10mm の純アルミニウム丸棒を用いて模擬実験を行った際の状況を図 2 に，またその際の温度変化を図 3 に示す．本実験装置を用いてアルミニウムの融点まで昇温した後に圧下できた．

(a)



(b)

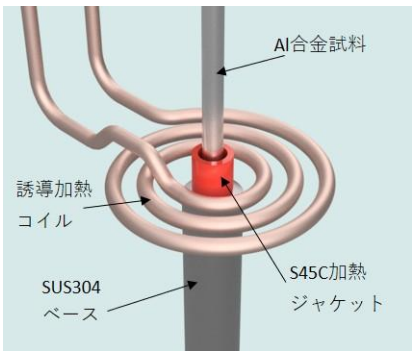


図 1　(a)半凝固圧下装置の構成と(b)誘導加熱部の構造



図 2　実験時の状況

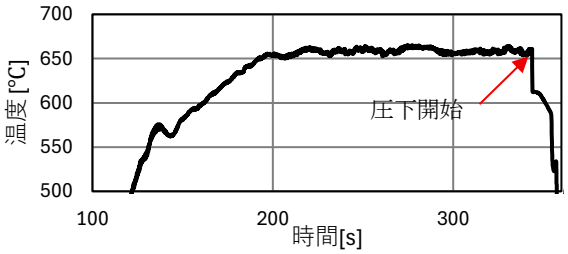


図 3　純アルミ加熱圧下時の温度変化

2. 2　実験条件と実験結果

表 1 に示す組成の A2017 アルミニウム合金丸棒(φ10mm)を用いて実験を行った．本材料の熱分析を行い，液相線温度は 645℃，固相線温度は 625℃と推定した．表 2 に実験条件を示す．Case1 は 640℃まで昇温後に加熱を停止しステンレス製ベースを上昇し試料に接触するのみとした条件，Case2 は接触後 0.6mm/s で 5 秒間圧下を継続する条件とした．一方, Case3 は試料を液相線温度以上(650℃)に昇温した後に加熱を停止し，試料が 640℃になった時点でステンレスベースを上昇し，接触後 0.6mm/s で 5 秒間圧下を行う条件である．

表 1　実験に用いたアルミ合金の組成(A2017)　(mass%)

Cu	Mn	Mg	Si	Fe	Cr	Zn	Ti
4.0	0.7	0.7	0.6	0.28	0.01	0.03	0.02

表 2　実験条件

	Case1	Case2	Case3
加熱温度 (℃)	640	640	650
圧下温度 (℃)	—	640	640
圧下量　(mm)	0.0	3.0	3.0

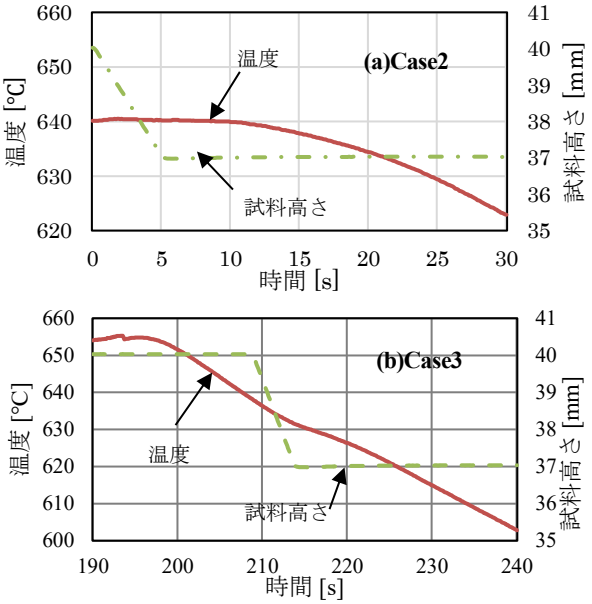
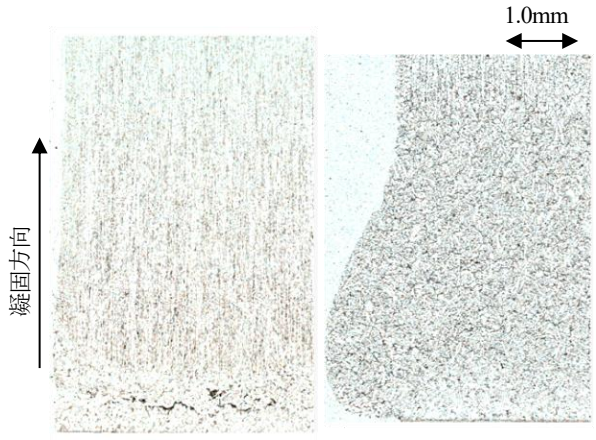


図 4　圧下時の試料の温度履歴と圧下量変化の比較
(a)Case2，(b)Case3

Case2，Case3 の圧下前後の温度履歴，試料高さの変化を図 4(a)，(b)にそれぞれ示した．また，実験後，試料中心軸を通る断面で切断し，凝固組織，溶質濃度分布を調査した．

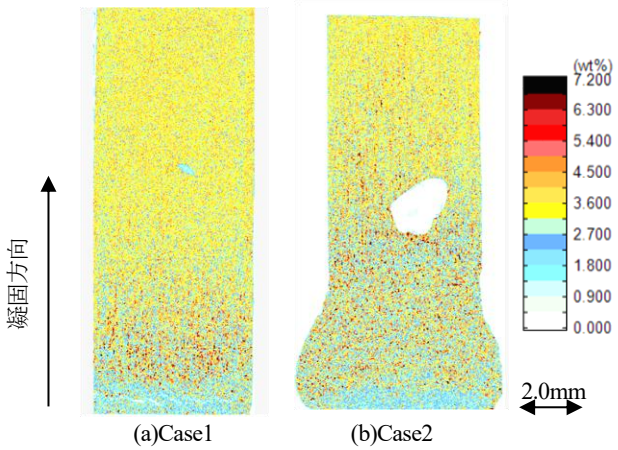
Case1,2 いずれも半凝固温度(640℃)まで加熱後，冷却する条件において，圧下の有無による凝固組織の違いを調査した結果を図 5(a),(b)にそれぞれ示す．Case1 の条件では加熱により一部が融解した領域が形成されたのちに下部からの冷却を受け一方向に成長したデンドライトが観察される．一方，圧下を行った Case2 では試料が変形するとともに組織が等軸晶化していること，加えて，その等軸晶が幅広く分布していることが観察される．

Case1,Case2 それぞれの条件について，Cu 濃度分布の違いを比較した結果を図 6(a)，(b)にそれぞれ示す．圧下を行わない Case1 では図 5(a)に示した底面から鉛直方向に成長したデンドライトの周囲に高 Cu 濃度の領域が限定していることがわかる．一方，圧下を行った Case2 では，図 5(b)に示したように等軸晶が幅広く分布していることに対応し，固相に加え高濃度液相も試料上方まで輸送されることが確認



(a)　Case1　　(b)Case2

図 5　半凝固圧下が鉛直断面の凝固組織に及ぼす影響
(a)Case1，(b)Case2



(a)Case1　　(b)Case2

図 6　半凝固圧下が鉛直断面の Cu 濃度分布に及ぼす影響
(a)Case1，(b)Case2.

される．加えて，図 6(a)，(b)ともに試料底面はステンレス製ベースと直接接触し凝固が開始するため，微細な凝固組織が形成され，また，低 Cu 濃度領域の形成が観察される．

図 7 に Case3 の鉛直断面の凝固組織を示す．Case3 では液相線温度を越えた 650℃まで加熱されるため，初期組織の影響はなくなり凝固時の冷却速度によって組織が形成される．Case3 では凝固開始時，試料底面はベースと接触せず空冷状態で保持されたため，冷却速度が遅く，図 5(b)に示した Case2 と比較して粗大な凝固組織となった．加えて，凝固組織の形態は分岐デンドライトが観察される．さらに，図 8 に試料鉛直方向の Cu 濃度分布について Case2,Case3 を比較した結果を示す．底面での冷却速度の違いにより，Case2 と Case3 で最表層の Cu 濃度が異なっており，Case2 では約 2.5mass%，Case3 では約 3mass%の固相が形成され，濃化液相は凝固末端に輸送されることがわかる．

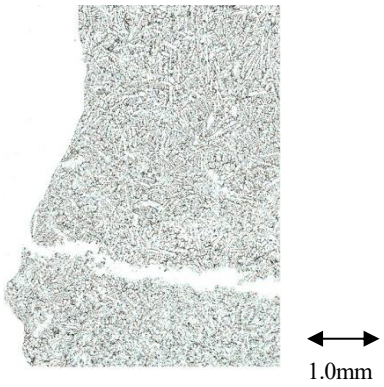


図 7　半凝固圧下時の鉛直断面の凝固組織　(Case3)

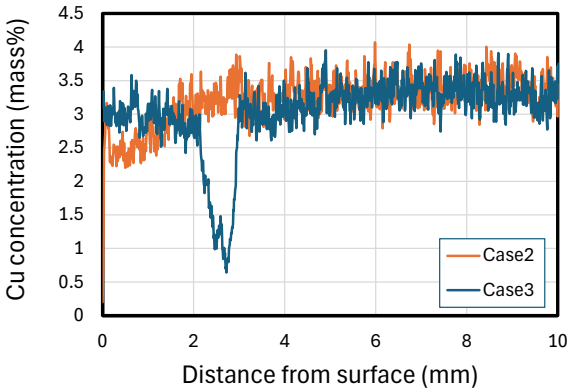


図 8　加熱温度の違いが Cu 濃度分布に及ぼす影響．
加熱温度 Case2：640℃　Case3：650℃

3．考　察

3.1　凝固組織の等軸晶化が透過率に及ぼす影響

図 6 に示したように圧下によって凝固組織が柱状晶から等軸晶に変化したことで Cu 濃度分布が大きく変化した原因について透過率の観点から検討する．半凝固状態の流動挙動は(1)式に示す Darcy 則に従い議論される．また，(1)式の透過率K_pは固相の形態によって異なり，等軸晶のように粒径 D の固相が存在する条件では(2)式に示す Kozeny-Carman の式[7]，柱状晶の場合，(3)式に示す Poirier の式[8]を用いて透過率，すなわち流動のしやすさが議論される．

$$U = (1-f_s)u = -\frac{1}{\eta}K_p\frac{\partial P}{\partial x} \cdots (1)$$

$$K_p = \frac{D^2}{180}\frac{(1-f_s)^3}{{f_s}^2} \cdots (2)$$

$$K_p = 5.86\times10^{-16}\times{\lambda_I}^{2.18}{\lambda_{II}}^{-0.282}(1-f_s)^{1.98} \cdots (3)$$

ここで,D：粒径，f_s：固相率，P：圧力，K_p：透過率，λ_I；一次アーム間隔(μm)，λ_{II}：二次アーム間隔(μm)，η：粘度

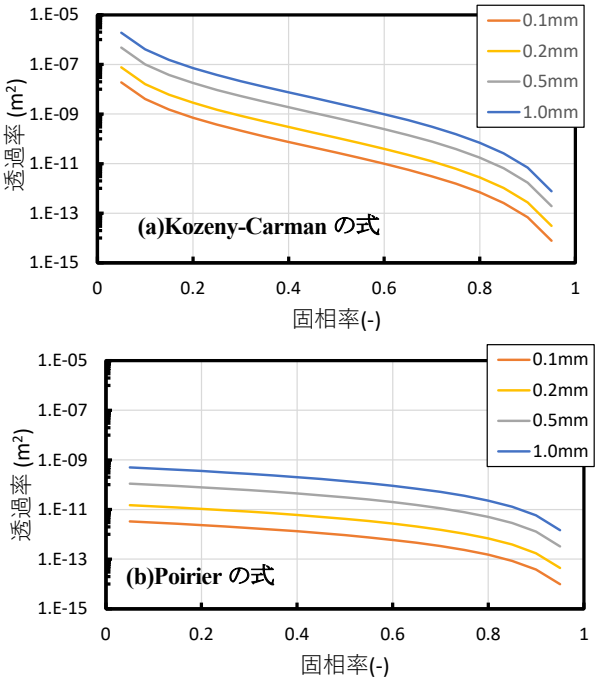


図 9　透過率の固相率依存性が凝固組織による変化
(a)Kozeny-Carman の式，(b)Poirier の式

等軸晶の条件では粒径 D が変化した場合，柱状晶の条件では一次アーム間隔λ_1が変化した場合，それぞれについて，固相率による透過率の変化を比較した結果を図 9(a),(b)にそれぞれ示す．縦軸の透過率は値が大きいほど流動抵抗が小さいことを意味する．等軸晶，柱状晶ともに固相率とともに透過率は減少するが，低固相率側において等軸晶の条件での透過率が大きい，すなわち，流動抵抗が小さいことがわかる．圧下によりデンドライトが機械的に溶断され，等軸晶が溶湯中に分散することで流動抵抗が小さくなることが理解される．その結果，固相とともに液相の輸送領域が拡大することで，高 Cu 濃度の領域が拡大したと推定される．

3.2　半凝固圧下時の溶質分配挙動のモデル化

半凝固状態での圧下による溶質分配を，鍋島らの半凝固

圧下時の溶質分配のモデル[9]を用いて検討する．図 10 にモデルの概要を示す．全体の体積V，初期濃度C_{I}の溶湯から体積V_{S}，濃度$\overline{C_{\mathrm{S}}}$の固体と体積$V_{\mathrm{L}}$，濃度$C_{\mathrm{L}}$の液相が生成する．ここで，圧下による液相の排出率をεとし，$\varepsilon V_{\mathrm{L}} C_{\mathrm{L}}$の量の高濃度液相を系外に排出した場合，残存部の平均濃度C_{ave}が低下，すなわち純度が向上すると考えることができる．C_{ave}は固相率f_sを用いて以下の(4)式で表現される．

$$C_{ave} = \frac{f_s \cdot \overline{C_S} + (1-\varepsilon)\cdot(1-f_S)\cdot C_L}{f_s + (1-\varepsilon)\cdot(1-f_S)} \cdots (4)$$

ここで，C_{L}：液相濃度，$\overline{C_{\mathrm{S}}}$：固相濃度，$C_{ave}$：圧下後の平均濃度，$f_s$：固相率，$\varepsilon$：排出率

次に，凝固時の固液間での溶質分配については，てこの法則に従うとし，排出率 ε ,固相率f_sを変数として平均濃度C_{ave}に及ぼす影響について検討した結果を図 11 に示す．排出率 ε を高めることで平均濃度は低くなることがわかる．今回，圧下は 640℃で行ったが，てこの法則に基づくと圧下時の固相率は 0.4 と推定される．図 11 から排出率 ε のみならず，圧下時の固相率f_sによって最小値を示す液相濃度が変化することがわかる．

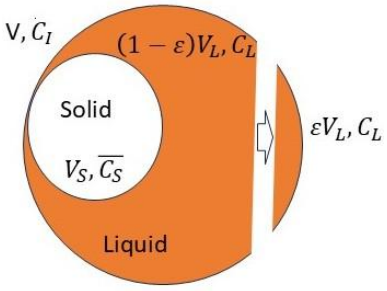


図 10　半凝固圧下時の溶質分配のモデル

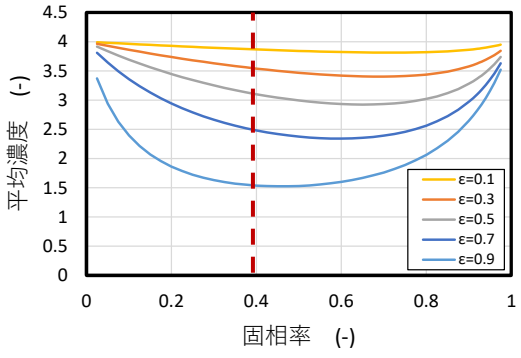


図 11　半凝固圧下時の溶質分配モデルによる解析結果

木内は種々の金属材料を対象に固液共存域における変形抵抗を調査した[10]．高固相率側では流動応力を，低固相率側ではトルクメータを用いて測定した粘度をもとに求めたせん断抵抗，これら 2 つの変形抵抗を固相率 1.0 での 4%ひずみの流動応力で規格化し両者を比較，議論している．A6061 合金における検討結果を図 12 に示す．固相率が 0.4～0.6(40~60%)の間で固相から液相に挙動が変化することが確認される．今回，圧下を行った固相率は 0.4(40%)であり，半凝固状態であるものの液相に近い領域であることがわかる．図 11 に示したように，同じ排出率 ε であっても固相率f_sによって溶質分配が異なることがわかる．加えて，固相率の温度依存性は線形ではなく，凝固時の固液分配によることから，圧下時の固相率に着目して継続して実験評価を進めている．

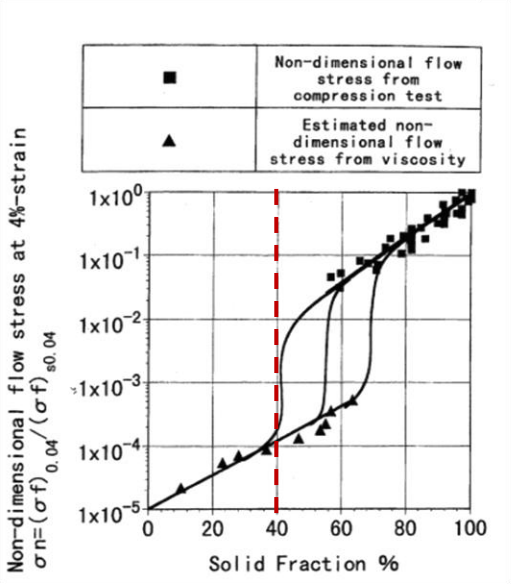


図 12　固相率による規格化した流動応力，粘度の変化（A6061 合金）[10].

4．結　言

高周波誘導加熱装置と油圧サーボパルサを組合せた半凝固圧下装置を新たに構築し，Al-Cu 合金の半凝固状態での圧下試験を行い圧下の影響，凝固条件の影響について検討した．半凝固圧下により凝固組織が等軸晶化し，濃化液相が凝固末端部に輸送されること，凝固初期の強冷却部で低 Cu 濃度域が形成され，凝固条件により Cu 濃度が変化することが今回行った実験により明らかとなった．現在，継続して凝固条件（固相率）や圧下条件が凝固組織，溶質濃度分布に及ぼす影響について調査を進めている．

謝　辞

本研究は，公益財団法人天田財団からの一般研究助成により実施した研究に基づいていることを付記するとともに，同財団に感謝いたします．

参考文献

1) 熊井真次：軽金属,73(2023),456.
2) A.L.Lux and M.C.Flemings : Met. Trans. B,10(1979),71.
3) A.L.Lux and M.C.Flemings : Met. Trans. B,10(1979),79.
4) Y.Murakami and N.Omura: Light Metals2021: 50th

Anniversary Edition, Springer International Publishing, (2021), 818.
5) 高瀬有登，原田寛 : 軽金属学会第 149 回秋期大会講演概要(2025),138.
6) 高瀬有登，原田寛 : 軽金属学会第 150 回春期大会講演概要(2026),41.
7) C. P. Carman: Flow of gases through Porous Media, Academic Press (1956).
8) D.R. Poirier: Metall. Trans. B, 18(1987),245.
9) 鍋島誠司,中戸参,藤井徹也，櫛田宏一,溝田久和,藤田利夫：鉄と鋼, 79(1992), 479.
10) 木内学：生産研究,52(2000),367.