

乱流状態の溶融アルミニウム中で生成する
粒子凝集体の三次元構造の解明
**Elucidation of 3-D Structure of Particle Aggregate Generated
in Turbulently Agitated Liquid Aluminum**

李 涛, 嶋崎 真一, 成田 駿介, 谷口 尚司
Tao Li, Shin-ichi Shimasaki, Shunsuke Narita, Shoji Taniguchi

東北大学 大学院環境科学研究科
Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University

溶融金属中にある非金属介在物粒子は、強い溶融金属の乱流中において互いに衝突・合体を繰り返して、凝集体クラスターを形成する。本研究においては、溶融アルミニウム中における炭化ケイ素粒子および二ホウ化チタニウム粒子の凝集実験を行い、その凝集体クラスターの三次元構造を X 線マイクロ CT によって直接観察し、その構造を特徴付けるパラメータ群を抽出することに成功した。得られた実験結果は凝集理論と良く一致していることが確認された。

キーワード： 凝集体、アルミニウム、炭化ケイ素粒子、二ホウ化チタニウム粒子、X 線マイクロ CT

背景と研究目的：

溶融金属中には多量の非金属介在物粒子(酸化物・炭化物など)が存在している。溶融金属中で介在物は攪拌によって衝突・合体を繰り返して、次第に大型の凝集体クラスターを形成する。凝集体が大型化すれば、フィルターや気泡への付着による除去効率が向上する一方で、凝集体が最終製品に巻き込まれると製品の品質を大きく損なうので、凝集現象を解明することは金属素材の清浄化において極めて重要である。

これまで介在物凝集体の評価は、溶融金属を採取し凝固させた試料を切断・研磨して、顕微鏡下で得られる二次元画像から凝集体の平均粒子径や空隙率などを求めていた。しかしこれらの情報は二次元情報に過ぎず、本来 3 次元構造である凝集体を正確に評価できるものではなかった。凝集体の三次元構造は、液体金属の流動条件、単位粒子のサイズ、形状、濡れ性などに依存すると考えられるが、これに取り組んだ研究は見当たらない。金属素材の清浄性が強く求められる状況において、先進性が求められる介在物凝集の基礎研究の手段として、いまだに顕微鏡による試料断面の二次元情報しか得られない現状は早急に改善されねばならない。

これまでに著者らのグループでは、主にコールドモデル実験を通じて液中の固体粒子の凝集現象について研究を行っており、水溶液中のプラスチック粒子の凝集現象についてはかなり解明が進んでいる[1]。一方で、実際の溶融金属を用いた凝集実験による検証は不十分であった。その原因として、高温系での凝集実験が困難であることに加えて、上述したように介在物凝集体の有効な評価方法が欠けていることが挙げられる。

そこで、本研究においては、溶融金属としてアルミニウム、非金属介在物粒子として炭化ケイ素(SiC)粒子および二ホウ化チタニウム(TiB₂)粒子を用いて凝集実験を行い、その凝集体クラスターの三次元構造を SPring-8 の X 線マイクロ CT を用いて測定した。得られた三次元構造の情報を用いて凝集体粒子の判別法を構築し、凝集実験で得られた試料に適用して凝集理論との比較を行った[2-5]。

実験：

溶融金属を用いた凝集実験では、溶解させた Al に SiC 粒子(平均粒径 12 μm)もしくは TiB₂ 粒子(平均粒径 20 μm)を均一に分散させた状態を初期状態として、邪魔板付きの機械式攪拌槽内で粒子を乱流凝集させた(図 1 参照)。一定時間ごとに溶湯をサンプル採取し、急冷・凝固した後断面を研磨して、光学顕微鏡による観察を行った。

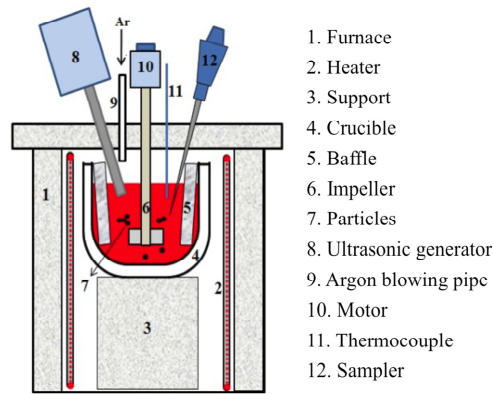


図 1. 熔融金属を用いた凝集実験装置図。

採取した試料の一部を、旋盤加工および放電加工によって直径 0.5 - 0.8 mm、長さ 5 mm 程度の円柱型に加工し、X 線マイクロ CT 用の試料とした。観察は BL20XU および同ラインに付属している高分解能検出器および精密回転ステージを用いて行った。検出器の視野サイズは 0.5 mm×0.5 mm、ピクセル数は 1024×1024 である。X 線エネルギーは、SiC 粒子の観察の場合には 18 keV、TiB₂ の場合には 20 keV とした。試料を回転ステージ上に固定し、回転させながら透過像を撮影した。再構成に用いた画像数は 1800 枚であり、1 voxel あたりの分解能は 0.5 μm×0.5 μm×0.5 μm である。

結果および考察：

光学顕微鏡で撮影された試料の断面画像の結果の一例を図 2 に示す。赤い丸で囲まれた部分に凝集体が確認されている。攪拌が開始されてから、時間が経つにつれて粒子同士が合体・凝集して凝集体が増えていく様子が分かる。

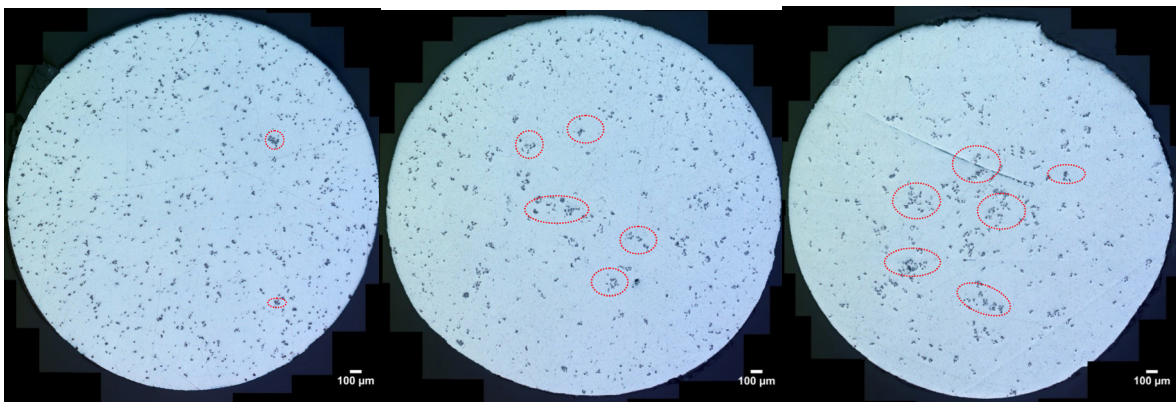


図 2. 凝集体の光学顕微鏡写真。母材はアルミニウム、粒子は SiC。

図はそれぞれ、左 : $t = 0$ s(初期状態)、中央 : $t = 180$ s、右 : $t = 720$ s。

試料の X 線マイクロ CT 断層図の一例を図 3 に示す。図中の灰色の部分 Al 母相、白い部分は SiC 粒子である。TiB₂ 粒子の場合、Al 母相との吸収係数の差が大きいため、比較的大きな試料(直径 0.8 mm)で通常の再構成を行っても十分なコントラスト差がある画像を得ることができたが、SiC 粒子の場合は TiB₂ と同じ条件では質の高い画像を得ることが困難であった。そこで、Al-SiC 系の測定では X 線エネルギーを少し低くした上で試料直径を 0.5 mm に変更し、通常の吸収係数に基づく画像再構成に加えて位相回復[6][7]による再構成を行っている。

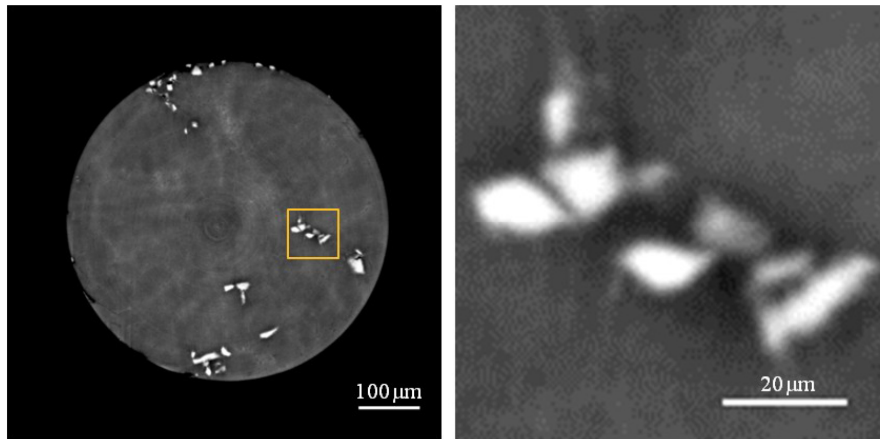


図3. Al中のSiC粒子のX線マイクロCT断面図。左は全体図、右は拡大図。

図4は、Al母相中のSiC粒子の凝集体を一つピックアップして、その三次元イメージと連続断面図を示したものである。断層図の間隔は $0.5\ \mu\text{m}$ となっている。断層図を見ると、単一の凝集体クラスターを構成している粒子群が、二次元断面上では離れて観察されることが分かる。この断面上の粒子群に対してフラクタル次元 D_f 、円形度 Cir 、充填度 $Sols$ を計算した。これらのパラメータの定義は以下の通りである。

$$S = \frac{\pi}{4} d_{\text{ave}}^{D_f, \text{ave}} \quad S = \frac{\pi}{4} d_{\text{max}}^{D_f, \text{max}} \quad Cir = 4\pi \frac{S}{\text{Peri}^2} \quad Sol = S / S_{\text{rec}}$$

ここで d_{ave} は粒子の x 方向フィレ径 d_x および y 方向フィレ径 d_y の平均、 $d_{\text{max}} = \max[d_x, d_y]$ 、 S は粒子の面積、 Peri は粒子の周囲長、 $S_{\text{rec}} = d_x d_y$ である。

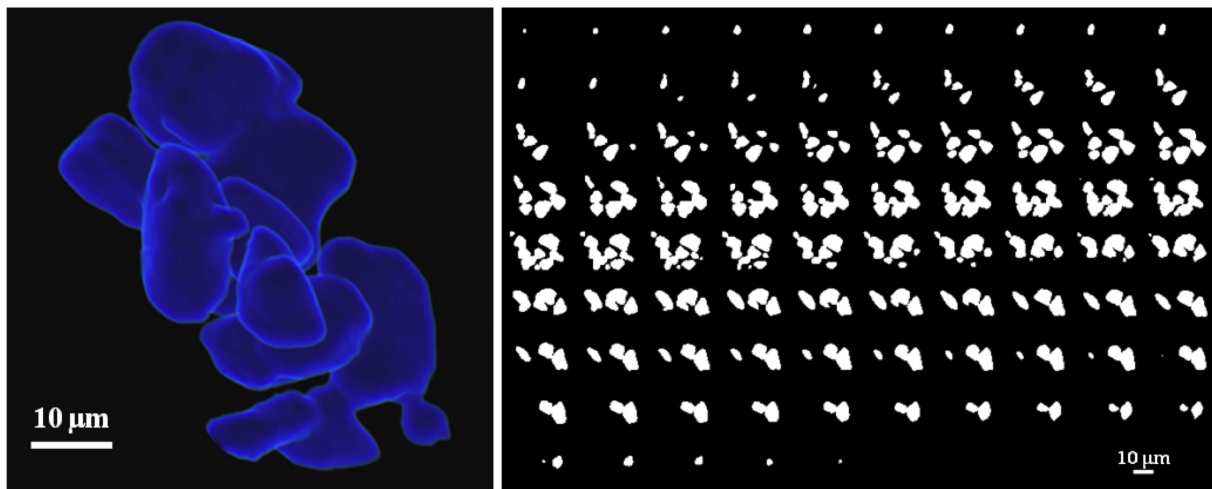


図4. Al中のSiC粒子の凝集体。左は再構成した三次元イメージ、右はその連続断面図。

図5を例にとると、凝集体クラスターの断面図には、5個の粒子断面が観察されている。この画像について、上記のパラメータを算出すると、フラクタル次元は1.73および1.69、円形度は0.14、充填度は0.23となった。同じようにして数千の断面についてパラメータを算出し、そのパラメータの95%が含まれる領域を図示したものが図5の右図となる。試料断面を光学顕微鏡で観察する時にある粒子群に対してパラメータを計算し、それぞれの値が図5右図の範囲内に含まれるときに、その粒子群はひとつの凝集体であるとする判別基準を構築した。これは、凝集体の3次元情報から得られた2次元断面上において凝集体を判別するための基準となる。本研究で構築した基準のより詳細なについては、文献[3][4][5]を参照されたい。

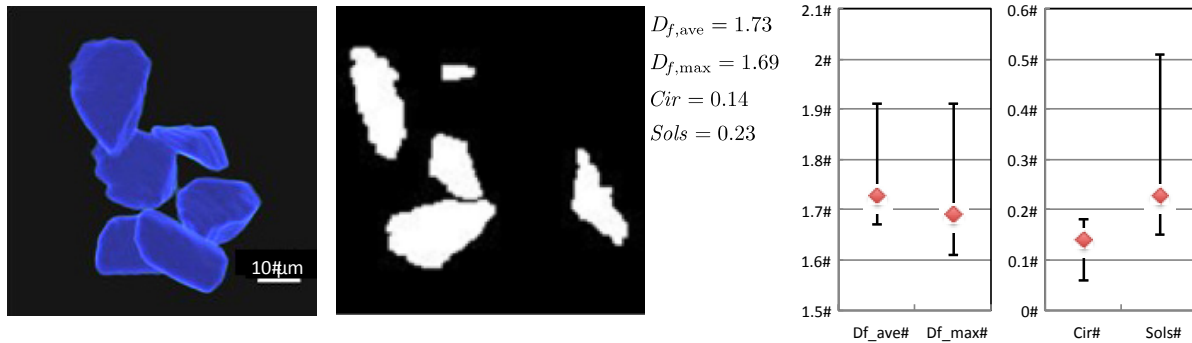


図 5. 凝集体の判別基準。左図：凝集体の三次元イメージ。6 個の粒子から構成されている。中央図：同凝集体の断面図。この断面においては、5 個の粒子が観察されている。右図：パラメータの 95%が含まれる範囲。

凝集実験によって得られた試料の光学顕微鏡観察画像に対して上述の判別基準を適用して解析することによって、凝集体の個数濃度の経時変化を得ることができる。図 5 は、Al 中における SiC 粒子の凝集曲線である。横軸は無次元化時間、縦軸は初期値で規格化した粒子(凝集体)の個数濃度である。時間の経過とともに粒子同士が合体して凝集するため、個数濃度は減少していくことが分かる。実験値と理論値は凝集後期を除いて良い一致を示している。すなわち、熔融金属中における介在物粒子の凝集現象においても、これまでに水-プラスチック粒子系に適用されてきた凝集理論が適用可能であることが実証された。これにより、金属精錬プロセスにおける凝集現象の理論モデルによる予測と、介在物のより精密な制御が可能になると期待される。なお後期で実験値が理論値から外れていくのは、凝集体が大きくなったために分裂が始まったためであると考えられる¹。

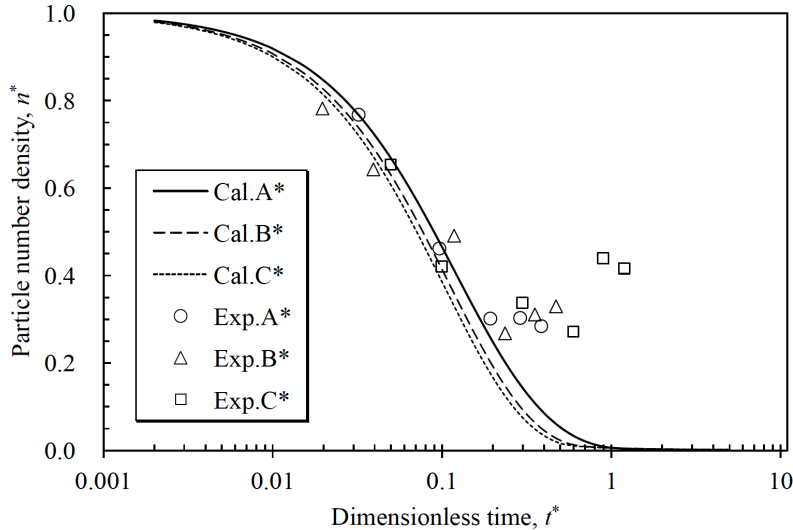


図 6. 熔融 Al 中における SiC 粒子の凝集曲線。プロットは実験値、線は理論値。

¹ 凝集体クラスターの分裂現象については、水-プラスチック粒子系においても同様に観察されているが、その現象は未だ十分にモデル化されていないのが現状である。しかし、(i)凝集の初期～中期の段階では分裂は全く見られない、もしくは分裂の影響がきわめて小さいこと、(ii)実用上重要な熔融金属系、例えば鉄中のアルミナ凝集体においては温度が高温であるために、凝集体を構成する粒子同士が焼結して強固なクラスターを形成すること、凝集後期の分裂が実プロセスの予測に与える影響は小さいものと判断される。

今後の課題：

今回の研究で構築した判別法は、測定を行った Al-SiC 系および Al-TiB₂ 系についてのみパラメータが得られており、他の系に適用することができない。今後は実用上重要な系(例えば溶鋼-アルミナ介在物など)に測定対称を拡大していく必要がある。

また今後は、粒子の濡れ性などの物性値が凝集体の形態におよぼす影響などについて、系統的な調査を進めていく予定である。

参考文献：

- [1] T. Nakaoka et al., *ISIJ Int.*, **41**, 1103 (2001).
- [2] T. Li et al., *Metall. Mater. Trans. B*, **44**, 750 (2013).
- [3] T. Li et al., *ISIJ Int.*, **53**, 1943 (2013).
- [4] T. Li et al., *ISIJ Int.*, **53**, 1958 (2013).
- [5] 李涛、東北大学博士学位論文, (2013).
- [6] 西野吉則、石川哲也、*放射光*, **19**, 3 (2006).
- [7] M. A. Beltran et al., *Opt. Express*, **18**, 6423 (2010).