

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5243682号

(P5243682)

(45) 発行日 平成25年7月24日(2013.7.24)

(24) 登録日 平成25年4月12日(2013.4.12)

(51) Int.Cl. F I
C 2 2 C 1/02 (2006.01) C 2 2 C 1/02 5 0 3 J
B 2 2 D 21/04 (2006.01) B 2 2 D 21/04 A

請求項の数 7 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2002-532691 (P2002-532691)	(73) 特許権者	308024694
(86) (22) 出願日	平成13年9月27日 (2001.9.27)		フェロベム
(65) 公表番号	特表2004-510883 (P2004-510883A)		フランス共和国, 73000 シャンペリ
(43) 公表日	平成16年4月8日 (2004.4.8)		ー, アヴニュ ドゥ ラ ボワッス, 51
(86) 国際出願番号	PCT/FR2001/002993		7
(87) 国際公開番号	W02002/029126	(74) 代理人	100080447
(87) 国際公開日	平成14年4月11日 (2002.4.11)		弁理士 太田 恵一
審査請求日	平成20年6月18日 (2008.6.18)	(72) 発明者	マルガリア, トマ
(31) 優先権主張番号	0012508		フランス共和国, エフー74190 パシ
(32) 優先日	平成12年10月2日 (2000.10.2)		ー, アンパス デ クロ ドゥ ブアン,
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		45
		審査官	宮澤 尚之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミニウム-ケイ素系の合金の生成

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A l - S i 合金の生成方法であって、該方法が、700と850℃の間に含まれる温度で、10mmより小さい粒度の金属ケイ素の粒を液体アルミニウムに導入することによるものであり、これらケイ素の粒が、水中での造粒によって得られ、液体アルミニウムの温度に達すると、崩壊して、より小さい粒になる特性をもつことを特徴とする方法。

【請求項 2】

ケイ素の導入温度が800と850℃の間に含まれることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

利用するケイ素が、5 μmより小さいサイズの微粒子を0.1 質量%未満含むことを特徴とする、請求項1または2に記載の方法。

【請求項 4】

ケイ素が、崩壊の後、5 μmより小さいサイズの微粒子の割合を0.1 質量%未満に保つことを特徴とする、請求項3に記載の方法。

【請求項 5】

利用するケイ素が、5 μmより小さいサイズの微粒子を0.05 質量%未満含むことを特徴とする、請求項1から4のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 6】

ケイ素が、クラッシングも粉砕もされることなく、篩がけによって調製される1-10m

mの粒度分画を選択することによって得られることを特徴とする、請求項1から5のいずれか一つに記載の方法。

【請求項7】

利用するケイ素が、5 μmより小さいサイズの微粒子を減少させるために一回または相次ぐ数回の水ですすぎ洗いされ、最後に乾燥されることを特徴とする、請求項6に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の分野】

【0001】

本発明は、アルミニウム-ケイ素合金、さらに特定するとケイ素が7%を超える合金を、金属ケイ素を液体アルミニウムに導入することによって生成する方法に関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

ケイ素は、アルミニウム合金、とりわけAl-Si-Mg合金(6000系)およびAl-Si合金(4000系)において、極めて一般的な添加元素である。とくに鋳造品の製造のために使用される後者のカテゴリーの合金において、ケイ素含有量は多い可能性があり、ときには、約13%である共晶合金の含有量を超える可能性がある。これらの合金は、マグネシウム、銅、マンガン、亜鉛、またはニッケルのような、他の添加元素を含むことができる。

20

これらの合金の生成は、一般的に、燃焼炉もしくは誘導炉において、約700から800℃の温度でなされる。操作の開始からすぐに、必要な量の約75から90%に相当する金属ケイ素が、アルミニウムに加えられる。この段階で、ケイ素は、かけらの状態で充填されており、アルミニウムへのその溶解は、融解の間徐々になされるが、このことが炉の生産性を抑制することは全くない。一旦融解すると、分析用サンプルを取り出し、最終の比率にするためにケイ素の補完的な添加を行うが、この操作は、その時間が、主にアルミニウムを主成分とした合金におけるケイ素の溶解反応速度によって決まり、操作が行われる炉の生産性を制限しうるものである。

現在までに実践された技術において、この最終の添加は、インゴットから得られるケイ素の形態で行うが、該インゴットは、常に10kgを超える塊であるが、クラッシングし、次いで粉碎して、10mmより小さいかけらとし、そして1mmの篩にかけた後、1-10mmの粒度分画の生成物とする。

30

アルミニウムおよびそれらの合金における固体ケイ素の溶解反応速度は、比較的遅く、ケイ素用を選択された導入粒度にもかかわらず、操作は優に一時間続く可能性がある。例えば掻き道具で浴をかき回すことは、ケイ素を含む添加元素の溶解を促進するための一般的なやり方である。このやり方は、主な不都合として、かき回す度に、アルミニウムを主成分とした液体合金の表面に形成される保護アルミナの層を破壊し、また、それにより、炉に入れられた金属のおよそ2から3%のアルミニウムの損失を招くことがある。

固体ケイ素と、生成途中の液体アルミニウム合金との間の密度の差は非常に小さく、その結果、導入されるケイ素は、合金浴の表面に浮ぶ傾向がある。炉の空気にさらされる表面が増え、このことは、炉に入れられる金属元素の酸化、および、収量を減少させる金属屑の形成を高める結果を生む。

40

【発明の目的】

【0003】

【発明の目的】

本発明は、Al-Si系の合金、とりわけケイ素が7と13%の間の合金を、燃焼炉もしくは誘導炉で生成する方法を目的としており、ケイ素が速く溶解すること、浴のかき回しの数を減らすこと、そして、金属屑の形成をより少なくすることを可能にするものである。

本発明は、700と850℃の間に含まれる温度で、10mmより小さい粒度の金属ケイ

50

素の粒を液体アルミニウムに導入することによって、Al-Si合金を生成する方法を対象としており、ここで、ケイ素の粒は、液体アルミニウムの温度に達すると、崩壊して、より小さい粒になる特性をもつ。

好ましくは、使用する金属ケイ素の粒は、融解したケイ素を水中で造粒することによって調製する。

【本発明の説明】

【0004】

本発明は、本出願人が、アルミニウム-ケイ素合金の生成の際、インゴットの鑄造、クラッシングおよび粉碎によって得られる、通常使用されるケイ素と、水中での造粒によって得られるケイ素との間に異なる作用を確認したとに基づいている。後者のケイ素は、すなわち、特定の使用条件下で、液体アルミニウムへのケイ素の溶解にかかる時間と、酸化による金属の損失とを同時に減らすことを可能にする。

水中で造粒した金属ケイ素は、シリコンの調製に役立つハロゲン化シランの合成のために使用されるが、これは、欧州特許第0610807号明細書(Wacker Chemie)や欧州特許第0673880号明細書(Pechiney Electrometallurgie)に示されている通りである。ケイ素の水中での造粒の方法は、例えば仏国特許発明第2723325号明細書(Pechiney Electrometallurgie)に記載されている。

【0005】

本出願人は、これら二つのタイプのケイ素の粒の間の相違点を分析しようと努めた。第一の相違点は、細かい微粒子の含有量に関するものである。すなわち、クラッシングされて粒になったケイ素の中に、5 μm より小さいサイズの微粒子が無視できない量で存在することが注目される。実験によると、50 μm より小さい部分を取り出すために粉末を篩にかけても、結局、最も細かい微粒子、例えば5 μm より小さい部分を取り除くにはほぼ効力のないことが示される。これらの非常に細かい微粒子は、恐らく、生成物を調整する際に発生するもので、顕微鏡での粉末の観察によって存在が確認される。総量に対するそれらの量は、レーザー式粒度分析によって予測することができる。乾式法によって調製したケイ素の1-10 mmの粒度分画において、5 μm より小さいサイズの微粒子は、単位質量あたり、常に、およそ少なくとも0.5%見られる。

【0006】

それに反して、水中で造粒されたケイ素においては、本方法に水によるすすぎの過程を加えるために、生成物の調製形態を有効に利用することができるが、このすすぎによって、5 μm より小さいサイズの微粒子の大半を取り除くことができる。このように、5 μm より小さいサイズの微粒子を0.1%未満含む顆粒を得ることができ、さらに、すすぎを相次いで二回行えば0.05%未満にすらなる。このように調製した生成物において、50 μm および5 μm より小さい微粒子のそれぞれの割合が、液体金属の温度がのちに上昇した後、実質的に不変のままであることを注目するのも興味深い。

【0007】

本出願人が実験室で行った、液体アルミニウムへの導入試験の際、別の相違点が明らかになった。すなわち、これらの試験によって、クラッシングされたケイ素に対して、水中で造粒されたケイ素に特徴的な反応が示されたのである。粒は、融解したアルミニウム浴の表面に置かれて、突発的に破裂し、より小さい粒に粉碎され、数十センチ先に投げ出された。この反応は、残った微量の湿気の影響による可能性が考えられた。この点を解明するために、本出願人は、700℃と850℃の間に加熱されるが空である、つまり融解したアルミニウムのない、実験室の炉で試験をした。これらの条件下でこの炉に導入した、造粒されたケイ素の反応は、アルミニウムが存在する場合と同様であり、このことによって、アルミニウムと、場合によっては存在し得る、微量な湿気との間の反応による解釈は排除される。

【0008】

粒の破裂は、造粒したケイ素の一部の粒だけでなくその大半にかかわり、このことによ

10

20

30

40

50

って、これら粒のうちのいくつかに偶発する、含有された水の突然の蒸発という解釈は排除される。

【0009】

最も大きい粒の破裂は、比較的表層にとどまり、力学的に安定した中核部を残す。それに反して、10 mmより小さいサイズの粒については、それぞれの粒は崩壊するが、2から4個より多く崩壊することはほとんどない。得られた生成物は、5 μ mより小さいものと同様、50 μ mより小さい金属の粉もない。このように、5と6.7 mmの間に含まれるサイズの粒のサンプルで試験を行うと、熱処理の後に、粒の数で示される以下の組成が見出される：

5 mmを超えるサイズの粒：37%

2と5 mmの間に含まれるサイズの粒：47%

1.6と2 mmの間に含まれるサイズの粒：7%。

10

【0010】

造粒されたケイ素のこの反応の原因は、恐らく、その急速な凝固の際に金属に蓄積され、そして、液体アルミニウム中へのそれらの導入によって引き起こされる熱衝撃の折に放出される、力学的内部応力において探求されるであろう。

【0011】

10 mmを超える粒のサイズについては、現象は、さほど顕著でなく、水中での造粒で生じる最も大きい粒を再調整および粉碎することによって得られる粒の反応は、インゴットへの casting、クラッシング、および粉碎をされるケイ素の反応と混同される傾向がある。この反応は、ケイ素の不適切な熱伝導に起因している可能性があり、この不適切な熱伝導は、水中での造粒の際に急冷効果を粒の外層に制限する結果を招くもので、内部は、その温度がはるかに遅い速度で下がるにすぎない。

20

【0012】

液体ケイ素の水中での造粒は、粒度が0と30 mmの間にある生成物をもたらす可能性がある。造粒されたケイ素から、例えば篩がけによってより細かい粒度分画を選択する必要がある、10 mmより小さい分画だけにとどめる。

30

【0013】

液体アルミニウムへの導入の際に十分なケイ素の収量を得るために、特定の操作条件を遵守する必要がある。造粒された固体のケイ素と液体アルミニウムの間の密度の違いは非常に小さいので、造粒されたケイ素は、クラッシングされたケイ素同様、浴の表面に浮ぶ傾向があり、優先的に金属屑となる可能性がある。したがって、造粒されたケイ素を添加する前に、融解した浴の表面をきちんと掃除しなければならない。その上、800℃と850℃の間に含まれる温度か、あるいは標準の操作条件において用いる温度を少なくとも約50℃上回る温度で機能させることが好ましい。

【0014】

これらの条件において、以下が確認される：

— 造粒されたケイ素の溶解反応速度は、同様の粒度について比べた場合、クラッシングされたケイ素の反応速度よりも速い。造粒されたケイ素が溶解の速さにより増大できる量は、温度の上昇により増大できる量よりも多く、浴の酸化という観点からの不都合はない。

— 不可欠な浴のかき回しは、速く溶解する生成物を用いることによって、ゆっくりとしか溶解しない生成物を用いるよりも、より頻度を少なく、重要度を低くすることができる。

40

【0015】

このように、合金の生成にかかる時間およびかき回しの数を減らすことができ、このことによって、酸化による損失を、大幅に減らすことができる。このように、約100 kgの操作レベルの金属の収量で1%の増大が確認され、この増大は、5トンの操作では3%に達することができる。

50

【0016】

本発明による方法は、クラッシングされて粉碎されたケイ素を用いて調製される合金と少なくとも同じように良質である、Al-Si合金を得ることを可能にする。合金の不純物に関する質は、同じレベルであり、合金に見つけ出される不純物の数は、大きな違いはない。液体合金で測定される水素の含有量は、合金100gにつき、水素がおよそ0.1から0.2 cm³である。ケイ素の添加の際、これらの含有量は、使用するケイ素のタイプに関わらず、プラスまたはマイナス10%変化するが、このことによって、造粒されたケイ素が、著しく水素を与える訳ではないということが確認される。

【実施例】

【0017】

以下の実施例において、液体金属の不純物に関する質の検査を、K-MoldおよびLIMCA (Liquid Metal Cleanliness Analysis) テストによって行ったが、その目的は、これらのテストのそれぞれに固有の単位で示される結果を介して、酸化物の不純物の比率を定量することである。

K-Moldテストは、決められた形状の鋳型に流し込まれる試験片の破断表面で見つけ出される不純物の数を数えることにある。結果は、試験片の破裂表面にもたらされた不純物の数で示される。このテストは、大きな不純物を、典型的には50 μm-300 μmの分画において見つけ出すことができる。

LIMCA検査では、Coulter Counterと類似した機材を利用して、20 μmと150 μmの間に含まれるサイズの固体の不純物の、金属における濃度を算定することができる；結果は、金属1kg当たりの不純物の数で示される。Al-Si系の合金について、観察される値は、汚れないと見なされる合金1kgについての不純物1000から、非常に汚れている合金1kgについての不純物100,000に及ぶ可能性がある。

水素の含有量の検査は、液体合金で直接測定することができる機器、ALSCANを使って行う。結果は、合金100gに対する、温度と圧力の標準状態に換算された水素ガスのcm³で示される。

【0018】

実施例1

取鍋精錬して主にカルシウムを取り除いた、ケイ素の炉の生成物を、厚さが約10 cmのインゴット用の鋳造用鋳型に流し込んだ。

金属の分析は以下の通りであった：

Fe：0.27%；Ca：0.045%；Al：0.12%；C：0.08%；P：12 ppm

Mn：0.07%；Cr：3 ppm；Cu：1 ppm；Ti：12 ppm；Ni：4 ppm；V：8 ppm。

この生成物を、最大10 mmの粒度に粉碎し、次いで、1 mmの篩にかけて1-10 mmの部分分離した。この生成物の粒度の質を算定するために、サンプルを取り出し、次いで水で洗浄した。

洗浄水を次に乾燥して、もたらされた金属の粉を収集し、レーザー式粒度分析によって分析した。このように、元の生成物の真の粒度分析を再現することができ、この分析によって、5 μmより小さいサイズの金属の粉を0.51%含むことが明らかになった。

インゴットに鋳造され、クラッシングされ、次いで粉碎され、そして1-10 mmで篩にかけられるこの従来のケイ素は、等しく四つの山に分離され、そのうちの一つは、試験作業場で、鋳造前のAl-Si合金浴の比率にするために使用した。行われた操作は、Al-Si合金のケイ素の比率を1ポイント上げて、それぞれ0.6および12%のSiにすることであった。これらの操作は、抵抗式電気炉において、750℃で、合金100 kgの炉床で行った。添加したケイ素の溶解に必要な時間は、10から12分であった。

ケイ素添加の前と後の金属に実施したテストは、およそ10のK-Mold指数の平均増加を示した。

10

20

30

40

50

ケイ素の添加の前と後の液体金属で測定した水素の含有量は、約 $0.18 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g}$ と、ほとんど一定の結果をもたらした。金属の収量は 98.3% と概算された。

【0019】

実施例 2

実施例 1 で調製した、粉碎されたケイ素の第二の山は、A-S13 合金の製造の作業場試験の際に、鑄造前の浴の比率にするために使用した。作業は、5 トンの燃焼炉において行い、その温度は、指定値として 750°C に調整した。比率を整えるために、生成物 245 kg を添加したが、この添加と最終の鑄造との間に、47 分の時間があつた。浴の二回のかき回しを行い、作業の終わりに 16 kg のスラグを回収した。

添加の結果として生じる比率の上昇に基づいて計算されたケイ素収量は、 93% だった。

A-S13 合金の質の検査は、以下の要素を示した：

LIMCA 法によって算定した不純物に関する質： 1100 の不純物 / kg 、
水素含有量： $0.20 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g}$ 。

【0020】

実施例 3

実施例 1 で調製した、粉碎されたケイ素の第三の山は、実施例 1 の実験をやり直すために使用し、炉の温度は 810°C に操作した。添加したケイ素の溶解に必要な時間は、8 から 10 分であつたが、このことにより、温度の上昇の効果に起因する増大は、約 20% と算定することができた。

ケイ素の添加の前と後の金属で実施したテストは、およそ 15 の K-Mold 指数の平均増加を示した。

ケイ素の添加の前と後の液体金属で測定した水素の含有量は、ほとんど一定の結果をもたらし、約 $0.22 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g}$ であつた。

金属の収量は 96% と概算された。

【0021】

実施例 4

実施例 1 で調製した、粉碎されたケイ素の第四の山は、A-S13 合金の製造の作業場試験の際に、鑄造前の浴の比率にするために使用した。操作は、5 トンの燃焼炉において行い、その温度は、指定値として 810°C に調整した。比率を整えるために、生成物 179 kg を添加し、この添加の最終の鑄造との間に、28 分の時間があつた。浴の二回のかき回しが行われ、作業の終わりに 12 kg のスラグを回収した。

添加の結果として生じる比率の上昇に基づいて計算したケイ素収量は、 94% であつた。

A-S13 合金の質の検査は、以下の要素を示した：

LIMCA 法によって算定した不純物に関する質： 1400 の不純物 / kg 、
水素含有量： $0.20 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g}$ 。

【0022】

実施例 5

造粒ケイ素の製造試験は、実施例 1 の粉碎されたケイ素の調製に使用したのと同じ工業設備で行い、炉へのケイ素の量も、取鍋精錬の操作条件も変えなかった。 1530°C で融解したケイ素の取鍋の内容物は、槽型の水造粒設備で鑄造した。

造粒用の水槽において回収した生成物は、水を吹き付けることによってすすぎ洗いをし、乾燥し、次いで 10 mm の篩にかけた。 10 mm を超える部分は取り除き、他の用途に用いた。 1 mm の篩がけは行わなかった。

得られた $0 / 10 \text{ mm}$ の顆粒は、実施例 1 と同じ条件において粒度検査をした。

$5 \mu\text{m}$ より小さいサイズの金属の粉の割合は 0.03% だった。

金属の化学的な分析は以下の通りであつた：

Fe： 0.28% ；Ca： 0.038% ；Al： 0.14% ；C： 0.08% ；P： 12 ppm

Mn： 0.07% ；Cr： 3 ppm ；Cu： 1 ppm ；Ti： 14 ppm ；Ni： 4 ppm ；V： 7 ppm

このように調製した金属は、等しく二つの山に分離し、そのうちの一つは、鑄造前の A l - S i 合金の浴の比率にするために試験作業場で使用した。実施例 1 におけるように、行われた操作は、A l - S i 合金のケイ素の比率を 1 ポイント上げて、それぞれ 0. 6 および 1 2 % の S i にすることにあつた。これらの操作は、抵抗式電気炉において、7 5 0 °C で、合金 1 0 0 k g の炉床で行った。

添加したケイ素の溶解に必要な時間は、1 0 から 1 2 分であつた。

ケイ素添加の前と後の金属に実施したテストは、およそ 1 2 の K - M o l d 指数の平均増加を示した。

ケイ素の添加の前と後の液体金属で測定した水素の含有量は、ほとんど一定の結果をもたらし、約 0. 2 0 c m³ / 1 0 0 g であつた。金属の収量は 9 9. 0 % と概算された。

10

【0 0 2 3】

実施例 6

実施例 5 で調製した、造粒されたケイ素の第二の山は、A - S 1 3 合金の製造の作業場試験の際に、鑄造前の浴の比率にするために使用した。操作は、5 トンの燃焼炉において行い、その温度は、指定値として 8 1 0 °C に調整した。比率を整えるために、生成物 2 5 6 k g を添加した。この添加した分の融解および混合は、非常に速かつた；浴のかき回しはただ一度行っただけで、鑄造は、ケイ素の添加の後たった 1 9 分で始まった。操作の終わりには、たった 3. 5 k g のスラグが回収されただけであつた。

ケイ素の収量は、添加の結果として生じる比率の上昇に基づいて計算し、9 8 % であつた。

20

L I M C A 法によって算定した不純物に関する質：8 0 0 の不純物 / k g

水素含有量：0. 1 8 c m³ / 1 0 0 g。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平09-053131 (JP, A)
特開平10-182125 (JP, A)
特開平03-130330 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B22D 21/04、27/20
C01B 33/02
C22C 1/02、21/02、21/04