

メルトバック法による Al-CuAl₂ ラメラー共晶複合材の組織制御

後藤, 正治
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

三村, 敏夫
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

吉永, 日出男
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

<https://doi.org/10.15017/17589>

出版情報：九州大学大学院総合理工学報告. 6 (1), pp.1-8, 1984-06-01. 九州大学大学院総合理工学研究科

バージョン：

権利関係：



メルトバック法による Al-CuAl₂ ラメラ 共晶複合材の組織制御

後藤正治*・三村敏夫**・吉永日出男*

(昭和59年3月31日)

Structure-Controll of an Al-CuAl₂ Lamellar-Eutectic Composite by a Melt-Back Technique

Shoji GOTO, Toshio MIMURA
and Hideo YOSHINAGA

In order to produce a lamellar eutectic Al-CuAl₂ composite with coarse colonies, a melt-back technique was used together with unidirectional solidification. Composites with coarse eutectic colonies larger than 1 cm in diameter were easily grown with the technique. The relation of $\lambda^2 R = \text{constant}$ was also verified in those colonies, where λ is the lamellarspacing and R is the growth rate. The lamellar structure produced, however, was not themally stable and quickly agglomerated into globular particles at a high temperature just bulow the eutectic point.

1. 緒 言

複合材料は製造法のちがいにより、人工型と天然型と通称されている¹⁾二つのグループに分けられる。人工型複合材料は二種類またはそれ以上の異なる物質を機械的に混合したのち、焼結などの方法で一つの材料に作り上げたもので、構成物質の種類およびその組成等を任意に選択できる利点がある反面製造中あるいは使用中に高温にさらされると相界面でたがいに反応して相間に脆弱相を形成し、機械的性質の劣化をまねくことがある。

これに対して天然型複合材料は、一方向凝固した共晶材で代表されるように、高温でも熱力学的に安定な相を複合させることができることから、耐熱材料としての使用が期待されている²⁾。

これまで、一方向凝固した共晶ラメラ材の高温における機械的性質を明らかにする目的で、いくつかの研究が行われてきたが、必ずしも一致した結果は得られていない³⁾。その原因の一つとして、一方向凝固

過程において、材料内にコロニー組織が形成され⁴⁾、そのコロニー境界がコロニー内部よりも優先的に変形することが挙げられている⁴⁾。すなわち、コロニー寸法やコロニー方位が異なるとコロニー境界すべりの効果が異なり、一致した結果が得られないことになる。また、積層強化型複合材の強度はラメラ間隔との関連において研究されることが多いが、ラメラ間隔を変えると同時にコロニー寸法も変化してしまい、どちらの効果を測定しているのかわからないことになる。

したがって、コロニー境界すべりの効果を含まない積層強化型複合材本来の高温強度を正しく評価するためには、コロニー境界のない、単結晶状の共晶ラメラ材料を用いる必要がある。しかし、市販されている通常の材料を素材にして、通常の方法で一方向凝固を行

* コロニーとは正しくは一つの結晶内でラメラ方位の異なるセル状の組織を指すが、方位の異なる結晶粒間でもラメラ方向が異なり、いずれの境界も機械的性質におよぼす効果が同じなので、両者は区別されることなくコロニーとよばれることもある。

本報では、ラメラ方位の異なる領域を一般にコロニーとよび、コロニー間の結晶方位差により小角粒界または結晶粒界（大角粒界）とよんで区別することとする。

* 材料開発工学専攻

** 材料開発工学専攻修士課程

うかぎり、コロニー境界を完全に除去することは一般にきわめて困難である⁵⁾。

著者らは、Al-CuAl₂ 共晶合金の一方方向凝固に際して、通常行われている方法に melt-back という新しい方法を併用することによって、従来法では得られない粗大な共晶ラメラ結晶粒（直径約 1 cm, 長さ約 10 cm）を容易に育成させることができることを見出した。この粗大コロニーは圧縮試験などの機械試験が可能な寸法の単結晶試験片を採取するのに十分な大きさである。

なお、この melt-back 法は結晶方位とラメラ生長方向の関係などの研究に用いられた方法であるが⁵⁾、大きなコロニー寸法の試験片の作製に応用されたのは本報がはじめてである。

2. 実験方法

2.1. 試料

共晶組成の合金を一方方向凝固すると、その凝固組織は晶出する両固相の体積分率、相間の境界エネルギーの大きさや両相に対する不純物の分配係数の差等の因子に依存して、層状組織 (lamellar structure) ある

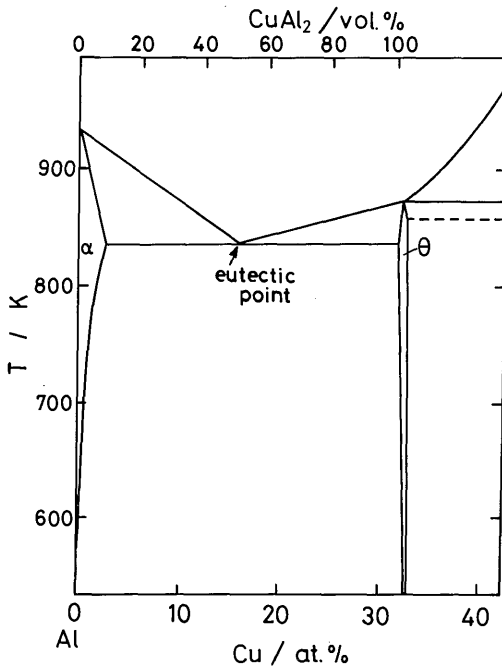


Fig. 1 Phase diagram of Al-CuAl₂ binary eutectic system.

いは棒状組織 (rod like structure) を呈する⁵⁾。また、不純物効果がなければ第二相 (体積分率の小さい方の相)の体積分率が約 30 %を越えると、異相界面の面積が減少するために、常に層状組織となるとの考え方もある⁵⁾。

Fig. 1 は Al-Cu 系の Al 側の平衡状態図を Cu の at. %と CuAl₂ の vol. %に対して示したものである。図中に矢印で示した共晶組成は Al-17.3 at.% Cu で CuAl₂ は 47.7 vol. %であるから、上述の考え方が正しければ高純度材を用いるかぎりどんな凝固条件においても α 相中に θ 相 (CuAl₂) が積層状に配列した組織となることが期待される。そこで、高純度のアルミニウム (99.99 mass %) と銅 (99.99 mass %) を素材に、これらを所定量配合し、アルミナルツボを用いて、大気溶解法により一方方向凝固用の Al-17.3 at. % Cu 共晶合金を溶製した。

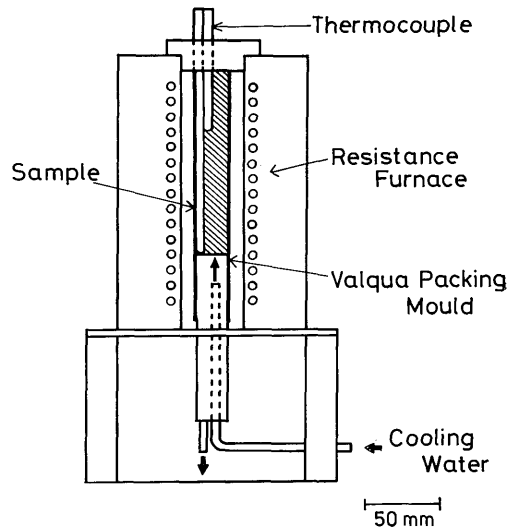


Fig. 2 Schematic illustration of the apparatus used for the unidirectional solidification.

2.2. 一方方向凝固装置および凝固方法

一方方向凝固には Fig. 2 に示す縦型の装置を用いた。この装置は、電流制御により精度の高い温度制御を行うことができる電気炉と、広い範囲の速度で底部より冷却することができるルツボ* から成り立っている。

* バルカパッキン (ゴム質) を空焼きしたもので、断熱性に優れ、安定な一方方向凝固状態を作りだすことができる。

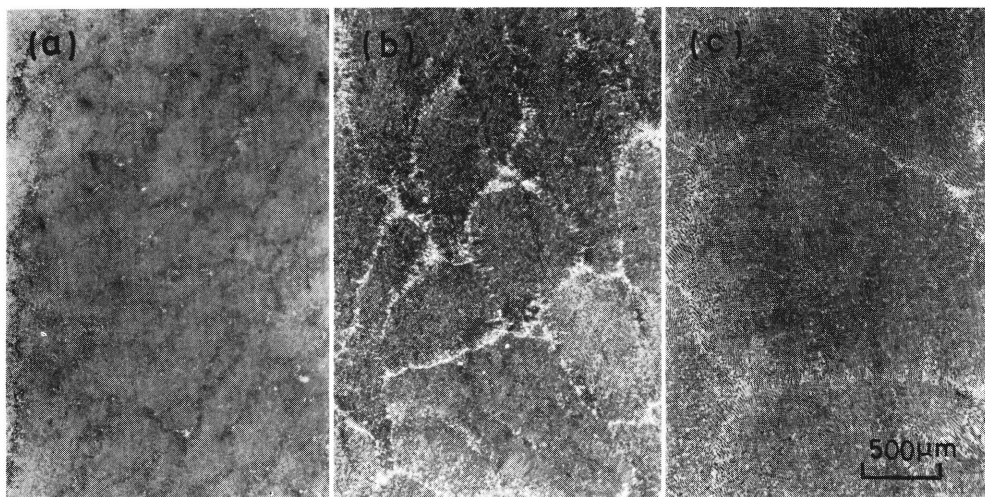


Photo. 1 The dependence of growth rate R on colony size for the Al-CuAl₂ eutectic alloy; (a) $R=2.0 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$. (b) $R=1.2 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ and (c) $R=2.1 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$.

る。なお、凝固速度を決定するために、ルツボ底部およびそれより 8 cm 上部にアルメルクロメル熱電対を固定し、一方向凝固時の温度を測定した。

前節に述べた方法によりあらかじめ作成しておいた溶湯を、それと同一温度に調節した電気炉内のルツボに鑄込み（鑄込み温度：1023K）、鑄込み後直ちにルツボ底部に冷水または冷風を吹き付けることにより、一方向凝固を行った。この際、送水または送風速度を制御することにより、いろいろな冷却速度を与えた。またこれとは別に途中まで一方向凝固させたのち、炉の電流を調節して炉内温度をわずかに上昇（約 2 K）させ、成長した凝固相の先端部を再溶解し、約 1.5 ks 後炉内温度をもとにもどし、再び凝固を進行させることにより melt-back 処理も行った。

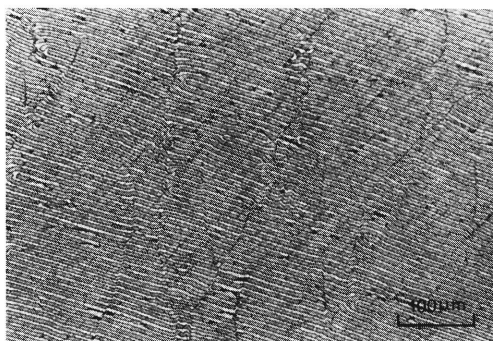
このようにして得られた一方向凝固試料を凝固の進行方向に平行および垂直方向に切断し、それらの切断面を光学顕微鏡で観察することにより、形成されたコロニー組織およびラメラ組織について melt-back 法の効果を調べた。

3. 実験結果および考察

3.1. melt-back 法の効果

Photo. 1 は種々の凝固速度で得られたインゴットの底部より約 8 cm 離れた位置における凝固方向に垂直な断面の光学顕微鏡写真である。

コロニー寸法は、通常単相合金の凝固において見ら



Proto. 2 The lamellar structure in a colony of the Al-CuAl₂ eutectic alloy; $R=2.1 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$.

れるもの⁶⁾と同様に、凝固速度 R が速いほど小さくなる傾向が認められる。これらの写真では、コロニー寸法を示すために写真の拡大率を小さくしたので共晶ラメラ組織は明瞭には見られない。しかし、**photo. 2** の拡大写真に示すように、いずれの速度で凝固したもののにも、コロニー内には共晶ラメラ組織がよく発達していた。このように、2章1節で示した積層組織形成の考え方が本実験においてはあてはまることが確認された。

1章で述べたように、積層強化型複合材料本来の強度に関する情報を得るためには、コロニー境界を含まない単結晶状の共晶ラメラ材が必要であるが、本実験の場合、通常よく行われているようにルツボの底部

から単純に一方方向凝固したものでは粗大コロニーを得ることはできなかった。

一般に不純物を含む金属の凝固において形成される小角粒界のコロニー組織は、凝固が進行する際に固液界面前方の液相内で組成的過冷却を生じ、凝固相が成長するとき、これらの不純物元素をコロニー境界に偏析しつつ進行するので、液相内における不純物元素の拡散速度がコロニー寸法を決めることになり、その結果凝固速度がおそいほど粗大なコロニーが形成されることが報告されている⁹⁾。したがって、不純物元素をほとんど含まない高純度の素材を用いるか、または不純物元素を含んでいても凝固速度 R と固液界面前方の液相内における温度勾配 G に対する比 R/G が小さく、不純物元素に対する組成的過冷却が生じなければ、コロニー境界の形成を阻止することができる。実際、Al-CuAl₂ 共晶系合金でも一方方向凝固によって数 cm ほどの直径を有する大きな、コロニー境界を含まない単結晶状の共晶ラメラ合金が得られたという報告もある⁹⁾。

ところで、Al-CuAl₂ 共晶合金の一方方向凝固で得られたラメラ組織の α 相 (Al) と θ 相 (CuAl₂) の界面での方位については、最初多数の研究によって、それぞれ異なる結果が報告された⁹⁾が、その後 Kraft らによって、この結晶方位関係は凝固開始点からの距離に依存し、凝固初期には種々の結晶方位関係があらわれるが、結晶の成長とともに整理されて、 $[101]_{\alpha} // [120]_{\theta}$ 、 $(111)_{\alpha} // (211)_{\theta}$ の方位関係のもののみが生き残り、この関係が一たん形成された後は変化しないことが明らかにされた⁷⁾。また、この安定方位関係のものは、その他の方位関係のものにくらべて熱的にも安定で、たとえば高温に長時間さらされたとき、CuAl₂ 相が球状化する傾向が著しくおくれることも報告されている⁹⁾。

すなわち、Al-CuAl₂ 共晶合金では凝固の初期から安定な方位関係の共晶相が成長するのではなく、凝固開始時には、不安定な方位関係を有するものも多数含まれている。このような場合には以下にのべるように、凝固の進行時に一時その進行を中止し、固液界面の進行方向を逆転（すなわち再溶解）したのち再び進行方向をもとにもどせば、不安定方位関係のものは熱的に不安定であるから、再凝固開始時に生き残る確率が低く、安定方位関係のものに食われるという淘汰が行なわれるものと期待される。この淘汰は再凝固開始

時に短時間ながら冷却速度の非常におそい凝固が起こる効果であると考えられることでもできるであろう。またこの方法を凝固の進行過程に数回くり返せば最終的には真に安定な方位関係を有するコロニーのみが生き残り、結果としてコロニーの粗大化が行われるものと期待される。

以上の考えのもとに、一方方向凝固の途上で数回の melt-back 処理を施した。この処理を行ったときに、インゴット底部およびそこから 8 cm 離れた位置で測定された炉内温度の一例を Fig. 3 に示す。これは $4.5 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ の凝固速度で約 3.6 ks 凝固を行ったのち、1.5 ks 内に 4 回 melt-back 処理を施し、その後再び最初で速度で一方方向凝固を行ったものである。凝固の進行途上で炉内にこのような温度変動を付加することによって、固液界面は凝固の進行方向に対して往復運動するものと推察される。このような操作を施して作成したインゴットの縦断面組織を Photo. 3 に示す。写真内で、凝固の進行方向に対して垂直な方向に走っている大きな円弧状のすじ模様は melt-back によって固液界面が往復運動した際の折返し位置を示すものである。melt-back の影響を受けていないインゴットの下部では非常に微細なコロニーが成長しているのに対し、melt-back 処理を受けた後では、コロニー寸法が著しく粗大化していることがわかる。ただし、コロニー寸法は melt-back の回数にはほとんど依存せず、一回目の melt-back ではほぼ決ってしまっている。

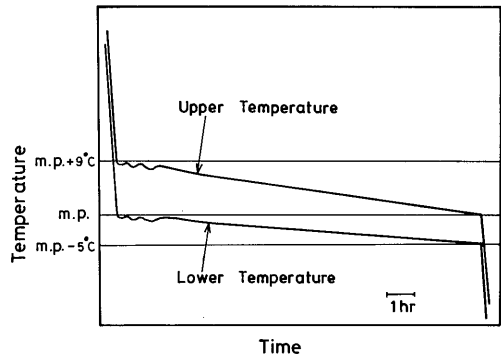


Fig. 3 Typical example of temperature vs. time curves at bottom of the mould and at a distance of 8 cm from the bottom during the unidirectional solidification with melt-back technique.

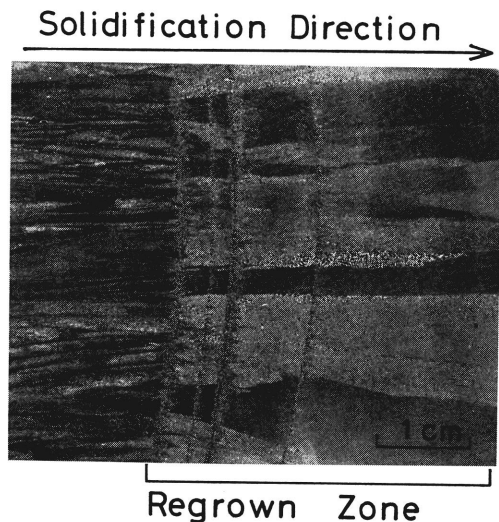


Photo. 3 Longitudinal section of the Al-CuAl₂ eutectic billet unidirectionally solidified with the melt-back technique.

Photo. 4. は Photo. 3 の一回目の melt-back 位置における組織を拡大したものである。固液界面進行の折返し点近傍の組織は非常にみだれており、melt-back 処理を施す以前に成長していたと思われるラメラ組織を確認することはできない。しかし、その後の凝固が進行した領域ではラメラ組織がよく発達している。また、この再凝固部分のラメラの根元は最初から存在していたと思われる CuAl₂ 相から成長しているようである。

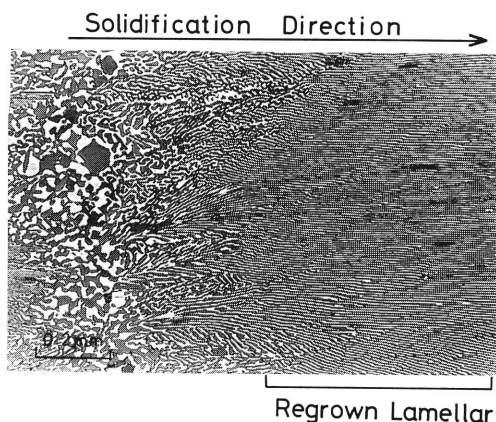


Photo. 4 Enlarged portion of photo. 3, showing the effect of melt-back.

以上の観察結果と上述のコロニー形成に対する推察および前述したラメラ組織発達に関する他の研究者等の報告⁵⁾⁶⁾⁷⁾ を考え合わせると、melt-back 処理によるコロニー粗大化の現象は次のように要約される。

本実験においては、あらかじめ組成および鑄込み温度を調整した溶湯を Fig. 2 に示したルツボに鑄込み、ルツボ底部より冷却することによって一方向凝固が開始する。このときルツボ底部では種々の結晶方位関係を有する多数の凝固相の核が同時に形成される。これらの凝固相からコロニーが生長するとき、安定度の高いコロニーが優先生長する傾向があるが、冷却速度が速いと生長の駆動力が大きいため、安定度の効果が減殺され、比較的稳定度の低いコロニーも成長し、Fig. 4 (a) に示すように微細の多数のコロニーが成長する。これに melt-back の操作を施すと、一時的に冷却速度が著るしく低下し、安定度の効果が顕在化して安定なコロニーのみが生き残り、コロニー寸法が粗大化する。その様子を Fig. 4 (b) に示す。一たんコロニーが粗大化すると、冷却速度を速くしても新たな核形成が起こり難いため、コロニー寸法が微細化することはない。小角粒界のコロニー寸法は不純物の偏析速度によって決まるので、凝固速度 R を大きくすれば再びコロニー寸法は小さくなるはずで

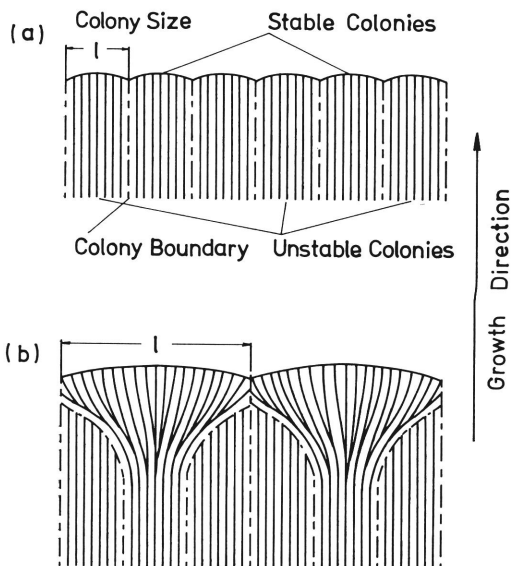


Fig. 4 Schematic illustration of the effect of melt-back on colony growth; (a) before and (b) after the melt-back.

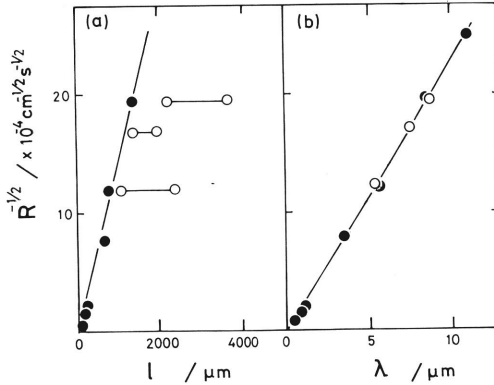


Fig. 5 Relations of (a) growth rate R vs. colony diameter l , and (b) growth rate R vs. interlamellar spacing λ ; with the melt-back technique (open circles) and without it (closed circles).

あるから、得られたコロニーは小角粒界のコロニーではなく、大角粒界の結晶粒であると考えられる。この粗大化した結晶粒の中に小角粒界のコロニーがほとんど観察されなかったのは素材の純度が高かったためであると考えられる。

Fig. 5 (a) は melt-back 処理を施さずに一方凝固させたものと、melt-back 処理を施したものについて、インゴット底部より約 8cm の位置で得られた凝固速度 R とコロニー直径 l の関係を示したものである。図中黒丸は melt-back 処理を施さずに一方凝固したもの平均サイズ、また $\circ\text{---}\circ$ で示した領域は melt-back 処理を施して得られたコロニー寸法の範囲である。同一凝固速度と比較すると、melt-back 処理を施すことにより、コロニー寸法を施さないものにくらべて数倍も大きくできることがわかる。

また、これらの試料について得られたラメラ相の間隔 λ を凝固速度 R に対してプロットした結果を Fig. 5 (b) に示す。黒丸は melt-back 処理を施さずに一方凝固させたもの、白丸は melt-back 処理を施したものである。 λ と R の間には melt-back 処理の有無にかかわらず同一の関係が成立し、従来共晶系合金の一方凝固に関して報告されている $\lambda \propto R^{-1/2}$ の関係がよく成立することを示している。

以上のことから、コロニー内における液相からの相分離過程は melt-back 処理によって影響を受けず、melt-back 処理はコロニー寸法の制御のみに有効に

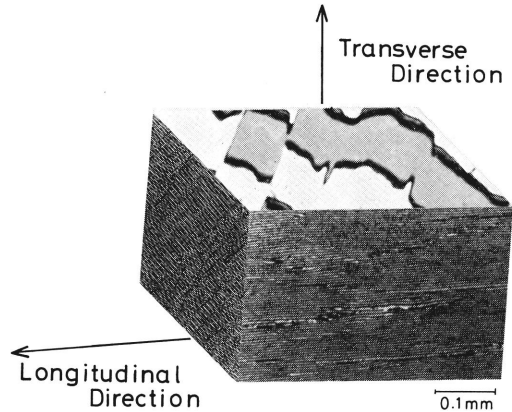


Photo. 5 Typical example of an Al-CuAl₂ eutectic composite specimen made by the melt-back technique.

作用していることがわかる。melt-back 処理を施して得られた粗大コロニーから切り出した圧縮試験用の試験片の一例を Photo. 5 に示す。ここで白色部分は CuAl₂ 相、黒色部分は α 相を示している。各構成相は比較的平行性のよい積層構造をしていることがわかる。本実験で得られたインゴットからは、この程度の大きさの試験片を約 10 個ほど切り出すことができた。

3.2. ラメラ組織のみだれ

Photo. 4 をみると、melt-back された部分とされなかった部分の境界付近にラメラ組織のみだれた領域が存在している。これは、凝固開始時にルツボの底部付近に形成された微細コロニー粒ではない。

Photo. 3 にみられるように、melt-back されなかった部分には明確な微細コロニーの成長が見られる。すなわち、このような組織のみだれは melt-back 処理を施したことによって生じたものである。melt-back 処理によって組織のみだれることに関しては、固相が融点直下に再加熱されて、いわゆる焼なまし効果によって生じたとする見方と、そうではなくて、再凝固の際にその成長方向のみだれたことによって生じたとする見方とが可能である。しかし、Photo. 3 にみられたように、このみだれた領域は非常にせまいこと、また Al-CuAl₂ 共晶材では二相間の方位関係の異なる多数のコロニーが成長し、melt-back 処理のように一時的に凝固速度が極端におそくと固液界面の形状は平滑でなくなり、ラメラ組織のみだれてくることが報告されていること⁵⁾等を考え合わせると、本実

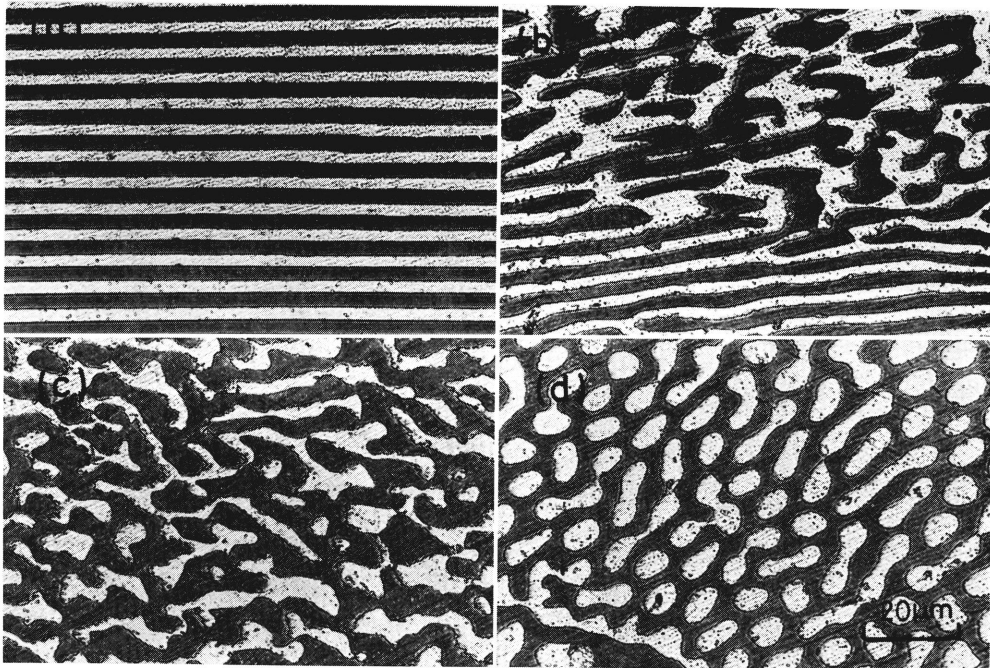


Photo. 6 Degradation of lamellar structure during annealing at a high temperature just below the eutectic point; (a) initial, (b) after 0.6 ks, (c) after 1.2 ks and (d) after 2.4 ks.

験でみられた組織のみだれも凝固相の成長の再開される時点で凝固速度が極めて小さくなり、凝固相の成長方向がみだれたことによるものと考えられる。Al-CuAl₂ 共晶合金において、凝固速度が極端におそいときにこのような組織のみだれが生ずることは、他の研究者によっても報告されている⁵⁾。

また、共晶ラメラ組織のみだれは上述の場合だけでなく、高温で長時間加熱処理することによっても生ずることが二、三の研究によって報告されている⁵⁾。本実験で得られた粗大粒内の Al-CuAl₂ ラメラ組織が熱的に安定であるか否かを明らかにするために一方凝固終了後、そのままその温度で所定時間保持してラメラ組織の変化を調べた。その結果を **Photo. 6** に示す。**Photo. 6 (a)** は一方凝固終了直後のインゴットの上端部の組織である。ラメラ組織のみだれはなく、よく発達しているのがわかる。一方、凝固終了後その温度でそれぞれ 0.6 ks, 1.2 ks, 2.4 ks 炉内に保持したのが (b), (c), (d) である。炉内保持時間が長くなるとともにラメラ組織がみだれ、CuAl₂ 相は次第に球状化する傾向があることがわかる。すなわ

ち、melt-back 処理を施して得られた安定な結晶方位関係を有すると思われるラメラ組織でも融点直下で長時間加熱すれば、次第に組織がみだれてくる。この組織のみだれる原因としては、合金の析出過程における過時効現象の場合と同様に、ラメラ組織を構成している異相界面の面積を減少して、合金全体の界面エネルギーを少なくして、より安定な状態に近づこうとするために生じたものと思われる。

とにかく、melt-back 法を併用して得られた安定な結晶方位関係を有すると思われる積層構造の本合金でも融点直下での長時間の使用は不可能であることを明記しておかなければならない。さらにまた、この種の積層強化型共晶系複合材を高温材料として実用するためには、高温焼なまし処理や熱サイクル処理など、材料の使用条件下における組織の安定性に関する知見を得ておく必要がある。

4. 結 論

Al-CuAl₂ 共晶合金を一方凝固に melt-back 法を併用してコロニー寸法の粗大化を計った。また得ら

れた共晶ラメラ組織の熱的安定性を調べた。その結果次の結論が得られた。

(1) 一方向凝固法に melt-back 法を併用するという極めて簡単な方法によりコロニー寸法を粗大化することができる。

(2) このコロニー寸法粗大化の原因は、熱的に安定でない結晶方位関係を有するコロニーが melt-back 処理によって淘汰されることにあると推察される。

(3) melt-back 処理はラメラ構造のラメラ間隔には影響をおよぼさず、ラメラ間隔 λ と凝固速度 R の間には $\lambda \propto R^{-1/2}$ の関係が成立つ。

(4) melt-back 処理を施して得られた、安定な結晶方位関係を有すると思われるラメラ組織でも融点直下では熱的に不安定であり、加熱時間が増すとともに組織がみだれてくる。

最後に、本研究の遂行にあたりアルミニウムの素材を提供された神戸製鋼所(株)土井祥生氏に深く感謝す

る。また、本研究の一部は昭和57年度科学研究費補助金によって行われたものである。ここに付記して感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) 柳沢：複合材料の現状，問題，展望，日本金属学会セミナー (1983)，49.
- 2) 中川，大友，雑賀：日本金属学会報 **17** (1978)，589.
- 3) G.A. Chadwick: Acta. Met., **24** (1976)，1137.
- 4) 三村，後藤，吉永：昭和58年度日本金属学会秋季大会講演概要，563.
- 5) G.A. Chadwick: Progress in Materials Science, **12** (1963)，99.
- 6) 岡本，鈴木訳：金属の凝固，丸善，(1971)，145.
- 7) R.W. Kraft: Trans. AIME, **224** (1962)，65.