琉球大学学術リポジトリ

一方向凝固させたAl-Cu共晶合金の組織および強度

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 琉球大学理工学部 公開日: 2013-10-01 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 平敷, 兼貴, 糸村, 昌祐, Heshiki, Kenki, Itomura, Shosuke メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/26605

一方向凝固させたAl-Cu共晶合金の組織および強度

平敷兼貴*　　糸村昌祐*

Microstructure and Tensile Strength at Room Temperature of Unidirectionally Solidified Al-Cu Eutectic Alloy

Kenki HESHIKI　　Shosuke ITOMURA

SUMMARY

This paper is a report of an attemption to controll the micro structure of the Al-Cu eutectic alloy by means of unidirectional solidification in the Nickel-Chrome wire wound vertical electric resistance furnace to study the relationship between the solidification condition and the microstructure and the tensile strength of the controlled eutectic specimen.

The experimental valiables ; solidification rate (R cm/hr) and thermal gradient in the liquid at the liquid-solid interface (G ℃/cm) are changed from 10.9cm/hr to 0.6cm/hr and 52℃/cm, 77℃/cm, respectively.

The main results are obtained as follows: 1) It is able to controll the microstructure to be appropriate parallel to the direction of solidification. 2) If the ratio of the thermal gradient in the liquid (G) to the solidification rate (R) during unidirectional solidification was over a certain critical value (at this experiment, that value was 77.6) a eutectic colony microstructure was not formed. 3) There is a special relationship between the solidificaton rate (R) and the interlamellar spacing (λ), ie $\lambda \propto R^{-n}$: n has a value of 0.49. 4) At higher solidification rate, the strength of unidirectional solidified specimen is higher than that of raw material solidified in the metal mould, but at lower conditions, for example 0.6cm/hr in this work, the strength of the test specimen is less than that of raw material because of the faults of lamellar structure and the decreasing of strengthening effect of $CuAl_2$ phase.

1 緒　論

繊維強化プラスチック(Fiber Reinforced Plastics)いわゆるFRPの実用化の成功と、各種ウイスカーあるいは金属および非金属繊維の開発、高比強度の材料や、耐熱材料としての新合金の要望などに刺激されて、近年繊維強化複合金属(Fiber Reinforced Metals)

受付：1975年4月30日
*琉球大学理工学部機械工学科

いわゆるＦＲＭが注目され、これらＦＲＰやＦＲＭの総称としての複合材料という言葉も現在では耳新しい言葉ではなくなってきている。ＦＲＭの製作法としては、あらかじめ製造された金属系あるいは非金属系の繊維を強化材として用い、これを母材に埋め込み接合する方法[1)~6)]と、共晶合金を一方向凝固させ、共晶の各相を整列させる方法との２つに大別される。共晶合金の一方向凝固による方法は、繊維を組み込む場合と比較して、次のような特徴がある。すなわち、凝固条件のコントロールだけで複合材料を作成することができ、微細な強化相の均一な分布が得られ、しかも強化相と母材間の結合が非常によく、化学的平衡に近い状態で得られることから、熱的安定性が高く、第２相が強力な金属間化合物や炭化物からなるときは、高強度で耐熱性のある材料が得られるなどである。しかしこの方法は、合金の相変化を利用するという点から、状態図に左右され、強化相の形状や体積比を、自由に変化させられないことや、耐酸化性など性質の改良が自由にはできないなど、種々の拘束を受け、これらの問題をいかにして克服するかについて、検討されており、また種々の共晶系合金について研究が進められている[7)~13)]。本報告は、共晶合金系の複合材料に関する研究の第一段階として、方向性凝固の基礎的な資料を得ることを目的とし、Al-Cu 共晶合金を供試材として、温度勾配、凝固速度が、一方向凝固組織および室温における抗張力にどのような影響を与えるかを調べたものである。

2　実験装置および方法

公称品位99.99％のアルミニウムと電解銅（99.96％>Cu）を材料として、共晶組成（67％Al、33％Cu）の実験用試料を、電極用黒鉛から切り出した黒鉛るつぼ中で溶解し、金型に鋳込んで試料とした。溶解にあたっては、はじめにアルミニウムを溶解し、750℃前後に保持した後、銅を添加し、比重の違いによる偏析を防ぐため、石英管を用いて攪拌し、充分均一になるよう心掛けた。共晶組成となっているかどうかは、金型に鋳造後、一部を切り出して、顕微鏡組織を観察することにより確認した。鋳放しの試料は下端が流線形にとがった、高さ130㎜、巾150、厚さ10㎜の板状で、これから実験用試料として 130×10×2㎜厚さの大きさに切断し供試材とした。この供試材を高純度黒鉛質黒鉛板から切出した容器内に挿入し（容器内形状は供試材がぴったり入るように巾10.05㎜、深さ2.05㎜のくぼみを一方の板につけ、３㎜厚さの平板で上から試料を覆うようにしてある）、自製のたて型ニクロム線管状炉内につるして再溶解させ、鉛直下方に容器を移動させることにより一方向凝固させた。炉内は試料および、黒鉛容器の酸化を防ぐため窒素ガス雰囲気とした。

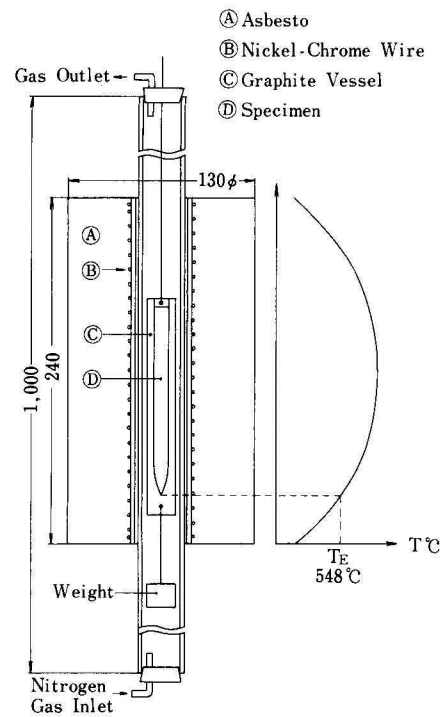


Fig. 1　Rough sketch of experimental apparatus and temperature distribution in the furnace.

図１に本実験で用いた一方向凝固炉の概略図および、炉に対応させた炉内温度分布の概略を示す。炉内の温度分布を利用して、黒鉛容器を鉛直下方に移動させることにより、共晶温度の位置で凝固し、順次試料が降下するにつれて、固液界面が熱流と逆方向、すなわち上方に移動して一方向凝固するわけである。この際炉の中心温度を変えることにより、凝固温度位置（Al-Cu

共晶で548℃）が変わり、また、固液界面から高温側1cmの位置の温度と、界面温度（共晶温度）との温度差を温度勾配と定義して、この温度勾配も、先の凝固温度位置の場合と同様、中心温度の変化により変ってくるわけである。今回の実験においては1号炉、2号炉の2つの一方向凝固炉を用いた。1号炉は特別な温度制御を行なわず、入力を一定にして、CA熱電対を用いて自動記録させている炉内最高温度が、飽和状態となったと判断した後、試料を降下させはじめた。

黒鉛容器を最初につるしておく位置は、供試材の先端が、炉内凝固位置より1cm程度高温側になるような位置とした。黒鉛容器の表面に、0.3mm直径のCA熱電対を、感熱部が試料先端から4cm～5cmの位置になるようにセットし、この熱電対によって測定される冷却曲線から、試料の温度勾配を求めた。この方法による温度勾配の測定は、厳密には試料金属中の温度勾配を測定していることにはならず、改良する予定であるが、炉内温度分布をそのまま採用するよりは、正確であると判断した。この方法によって得られた1号炉の温度勾配は、炉内最高温度880℃に対し、52℃/cmであった。

2号炉は、入力に白金・白金ロジウム熱電対の起電力を用いたデジタル制御の、電子式温度制御器を用いて、実験中の炉内温度変動を極力押さえるように心掛け、さらに温度勾配を大きくするため、炉の下方に水タンクを取り付け一定量の水を流すようにした。2号炉においては、炉内最高温度を900℃に設定して実験を行ない、この際の温度勾配は77℃/cmであった。黒鉛容器の降下には、低速モーターとウォームギャー、プーリーを用いた自製の減速機を用いて10.9cm/hr～0.6cm/hr の範囲で数種類の降下速度で実験を行なった。この実験での黒鉛容器の降下速度は、上述のごとく比較的おそいので、固液界面の移動速度（凝固速度）が、降下速度に対応しているものと判断し、降下速度をもって凝固速度とした。

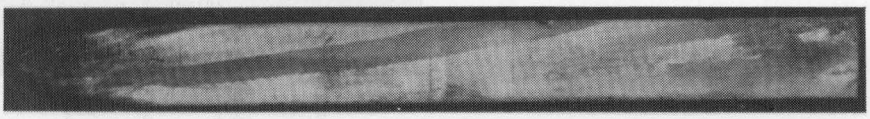
上述の方法で得られた試料を研磨した後、0.1規定の水酸化ナトリウム溶液で腐食して、光学顕微鏡で表面組織を観察し写真撮影を行なった。その後、試料中央部で破断が起こるように、刃先半径10mmのフライスカッターで、両側から2mmずつ削り取り、巾6mmの引張供試材としてインストロン型引張試験機にて、引張速度1mm/min で室温において引張試験を行ない抗張力を求め、破断後の試料について、破断点附近の横断面を撮影して、共晶層間隔（α-Alと$CuAl_2$とが層状組織となる）を測定し、凝固速度と層間隔および抗張力との関係を求めた。

3　実験結果および考察

3.1　マクロ組織

2－a　raw material cast in metal mould

2－b　R=1.75cm/hr　G=77℃/cm



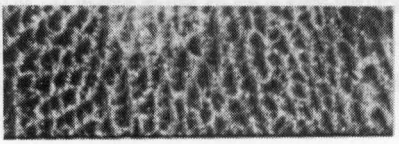
2－c　R=0.99cm/hr　G=77℃/cm

Fig. 2　Surface macro structure.　× 1

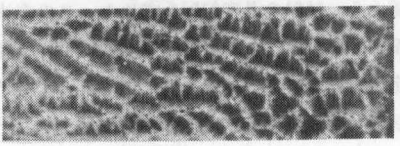
図２に供試素材および一方向凝固させた試料の、代表的な表面のマクロ組織を示す。素材は前述のごとく金型に鋳込んであるため、凝固時に急速に鋳型壁方向に熱を奪われ、端面から試料中心部へと結晶が成長し、柱状晶帯が形成されていることがわかる。すなわち、素材においては、試料の長手方向に対して垂直に結晶が成長している。この素材を一方向凝固させると、比較的凝固速度が大きい条件下では、図２－ｂにみられるような、長手方向（凝固方向）にほぼ平行なコロニー組織が観察された。同図において試料中央部が両側から削られているのは、引張試験用に試料を加工した状態を示している。図2-cは凝固速度R＝0.99 cm/hr、温度勾配G＝77℃／cmの場合の試料であるが、このように凝固速度が小さくなるとコロニー組織は認められなくなり、試料の先端付近（凝固開始点）では、いくつかの結晶粒が凝固方向に向って成長しているが、凝固終期にはほぼ単結晶になっている様子がうかがえる。

一方向凝固した共晶合金は、最初に凝固する先端部分に小さな結晶粒が数多く晶出するが、その中でいくつかが、次第に隣接した結晶粒を押えて成長し始め、ついには図2-cに見られるごとく、１つか２、３の結晶粒で凝固方向に向って成長するようになる。２相の整列方向が、固液界面と直角になった結晶粒の成長が最も容易であり、この結晶粒の成長速度が他の結晶の成長速度より大きいため、最後に残る結晶粒内の組織は、ほぼ凝固方向に平行となるわけである。

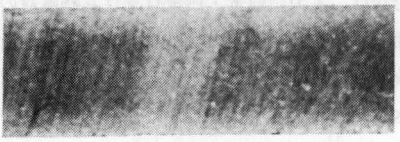
R＝10.9cm/hr



R＝4.9cm/hr



R＝2.45cm/hr

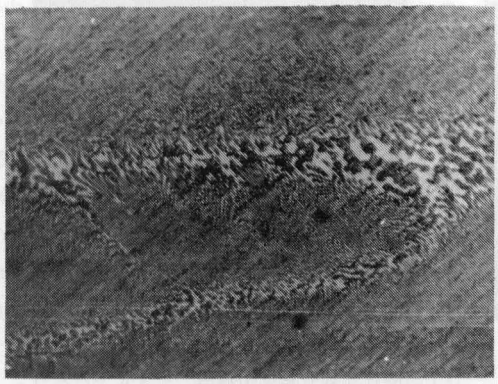


R＝0.84cm/hr

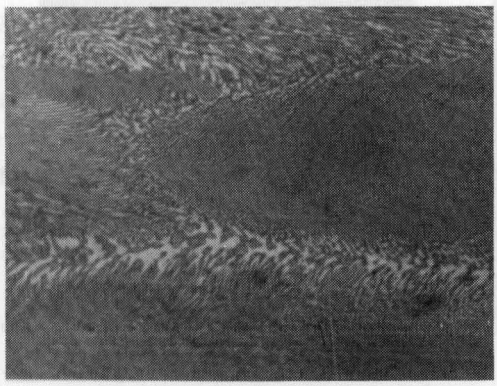
Fig. 3　Cross section macro structure
G＝77℃／cm　×8.5

図３に引張試験後に観察した試料横断面のマクロ組織の例を示す。いずれも温度勾配G＝77℃／cm の場合の試料である。この場合、凝固方向は紙面に垂直な方向となっているが、コロニー組織が断面でどのようになっているかが、図２の写真よりも一層明確にわかり、さらにコロニー組織の認められない低速凝固の試料の断面と比較して、その違いが明瞭に観察される。

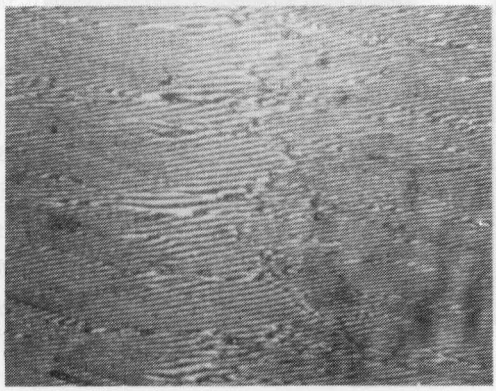
3.2 ミクロ組織



4－a　$\frac{G}{R} = \frac{52}{10.9} = 4.77$



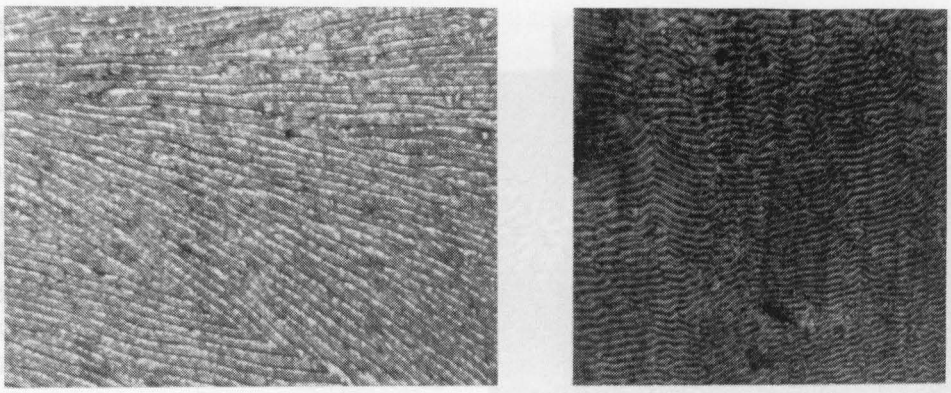
4－b　$\frac{G}{R} = \frac{52}{4.9} = 10.6$



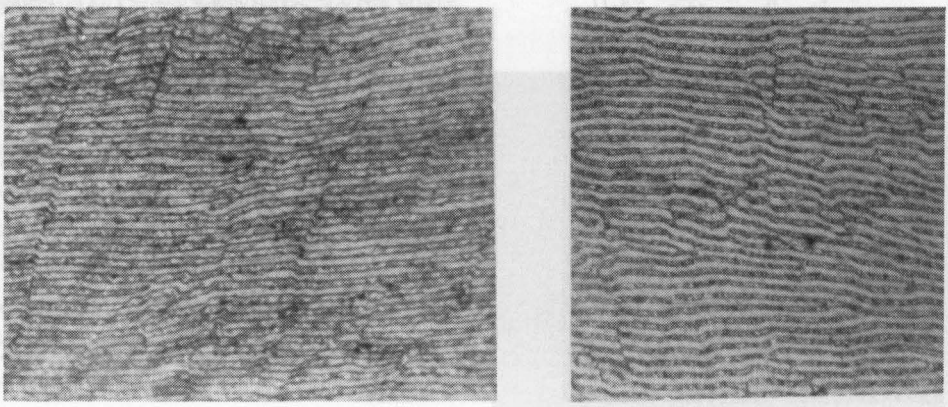
4－c　$\frac{G}{R} = \frac{77}{0.99} = 77.8$

＋ Fig. 4 Surface structure × 100

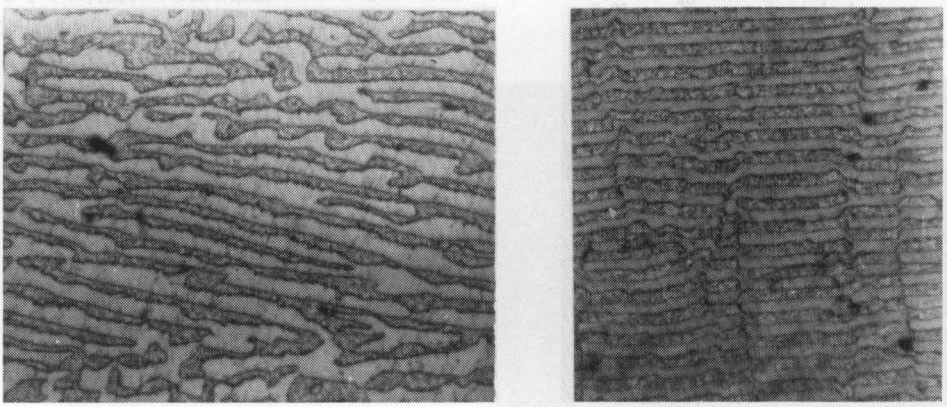
図4 は表面組織を 100 倍で観察したものである。図4-aはR＝10.9cm/hr、G＝52℃/cm、図4-bはR＝4.9cm/hr、G＝52℃/cmの試料であるが、これらの組織で白く見える部分が、マクロ組織でうろこ状のコロニー組織として見られた部分に相当する。それに対し、図4-cはR＝0.99cm/hr、G＝77℃/cmの試料で、層状組織が多少くずれてはいるが、コロニー組織は認められない。このコロニー組織は、共晶組織上にセル状組織を重ね合わせたものであるとTiller[14]が提案しているが、生成原因としては、微量の不純物の存在、温度勾配と凝固速度との比G/Rが小さいときに、組成的過冷[15]が起こり、固液界面が不安定となりセル状組織が形成されることなどが考えられている。本実験における素材純度は超高純度とは言えず、不純物の影響も当然考えられるが、G／Rの値で、コロニー組織の現われているものと、そうでないものとを分類してみると、実験で得られた試料中、G＝77℃/cm、R＝0.99cm/hr、すなわちG／R＝77.6より大きな値をもつような試料（今回の実験では上記の条件のものを含めG／R＝52/0.6＝85.8とG/R＝77/0.84＝91.7 の3種）ではコロニー組織は現われなかった。したがって低速凝固の試料では、G／Rの値が充分大きく組成的過冷をおこすにはいたらない、すなわち界面の安定性が良かったため、コロニー組織が見られなかったと判断される。コロニー組織の現われた試料のうちG／Rが大きいものはG／R＝77/1.75＝44の試料で、G／Rが44から77の間の実験を行なっておらず、今回の実験に用いた原材料の純度で、どの程度の凝固条件から、コロニー組織がみられなくなるかについては、さらに実験を続けて報告する予定である。



5－a　G=52℃/cm,　R=8.9cm/hr



5－b　G=77℃/cm,　R=1.75cm/hr



5－c　G=52℃/cm,　R=0.6cm/hr

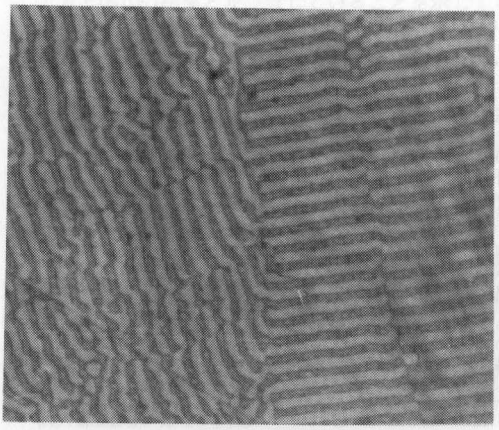
Surface　　Cross section

Fig. 5　Micro structure of the specimen.　× 400

図5に400倍で撮影した顕微鏡組織を示す。左側に試料中央部表面組織、右側に同一試料を引張試験によって破断させた後の、破断点付近の横断面組織を対応させている。表面組織については、凝固方向は写真の左から右の方向となっている。写真中に黒っぽく見える部分が$CuAl_2$相であり、地の部分がα Al相である。

400倍の組織写真は、後で述べる凝固条件と層間隔との関係を求めるため、コロニー部分を避け、できるだけ層状組織の現われている部分を撮影しているので、凝固速度の大きい試料については、図4で示した100倍の写真と多少異なった感じを与えるものもある。図5－aについてみると、組織中央部が凝固方向に平行で、全体としては凝固方向に扇状に広がっているのが観察される。これは固液界面が、セル状に突出した形態となり、共晶相が界面に垂直方向になるように曲がりながら成長したことを示している。

表面組織と横断面組織を対応させることにより、Al-Cu合金の共晶組織は、ベニヤ板のように板状の2相が隣接した層状組織であることがわかる。凝固速度が小さくなるにつれて、コロニー組織の影響によりラメラーが扇状に広がる傾向は少なくなり、層間隔が大きくなってきていることがうかがえる。また$CuAl_2$相が凝固中を通して、一枚の板状に連続成長するだけではなく、分岐あるいは消滅・生成により、結晶の転位模型にみられるようなくい違いを起こしながら、成長していることがわかる。図5-cはG=52℃/cm、R=0.6 cm/hrの試料であるが、このように凝固速度が遅くなると、不規則なくずれた組織となっている。これは不純物元素の影響もあるが、凝固速度が小さくなり、それに伴なって層間隔が大きくなると、同一相間の第2相の固液界面（これまで述べてきた固液界面はマクロ的な界面であるが、ここでいう第2相の固液界面はミクロ的なものである）の形状が不安定となり、また層と層の間の境界も不安定となって、組織がくずれていくことを示している。[16) 17)]



Cross section

Fig. 6　An example of bi-crystal structure.
G=77℃/cm　　×400
R=0.84 cm/hr

図6にG=77℃/cm、R=0.84cm/hrの試料の横断面組織を示す。この試料はコロニー組織が現われず、試料中央部で2つの結晶粒だけが存在する状態がマクロ表面組織で観察された。横断面組織において、結晶の成長方向とラメラーの方位関係とが明らかに違った境界が観察され、双結晶の様子が明瞭である。

3.3　層間隔と凝固速度との関係

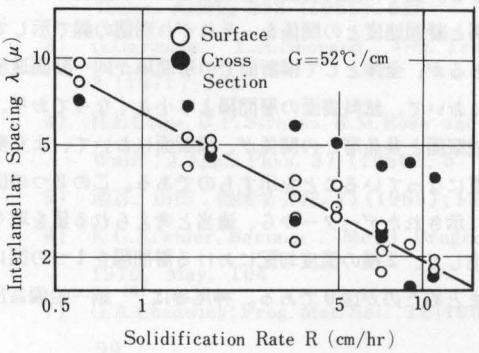


Fig. 7　Relationship between solidification rate and interlamellar spacing

400倍で撮影した顕微鏡組織写真から、できるだけ平行な同一相間の間隔を測定し層間隔とした。図7にG＝52℃/cmの場合の凝固速度と層間隔の関係を、それぞれ横軸、縦軸に対数目盛で示す。この試料は1号炉で得たものであり、前述の通り、機器を用いた温度制御を行なっていないため、実験中に多少の温度変動があり、この影響およびコロニー組織形成による影響等で、横断面の層間隔にばらつきが見られるが、凝固速度が小さくなると、層間隔が大きくなる傾向が明瞭である。電子式温度制御器を用いた2号炉での実験で得られたG＝77℃/cmの場合の関係を同様に図8に示す。

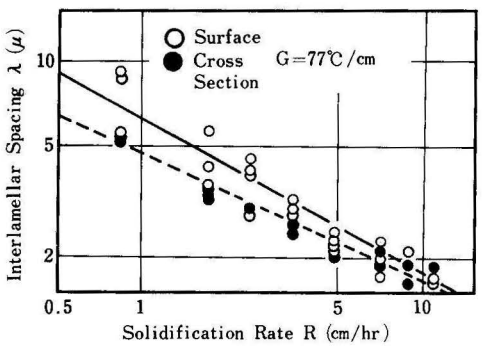


Fig. 8　Relationship between solidification rate and interlamellar spacing.

図7と比較して温度制御の効果がはっきりとうかがえる。図中に試料表面の層間隔および横断面での層間隔と凝固速度との関係を、それぞれ別個の線で示してあるが、全体として横断面での層間隔が同一凝固速度において、試料表面の層間隔より小さくなっており、観察面と共晶層との関係が、横断面において、より垂直になっていることを示すものである。この2つの図に示されたデーターから、適当と考えられる値を取り出して、2種の温度勾配における層間隔を1つの図にまとめたのが図9である。神尾等は[18] 銅—鉛偏晶反応系の合金についての一方向凝固実験を行ない、温度勾配が大きいと棒状鉛相の間隔が狭くなり、形状が乱れ、長さが短かくなると報告しているが、一方Chadwick[19] Yue[20] らの共晶反応系合金による実験では、液体中の温度勾配は、層間隔に対して観察できるほどの影響を与えないとの報告があり、Al-Cu 共晶合金系における図9に示される結果から、本実験においては温度包配による層間隔の変化は、それほど認められず、図中に示すように

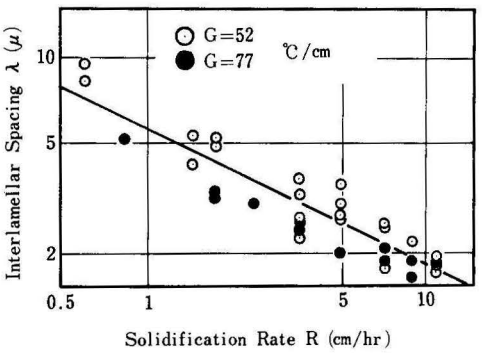


Fig. 9　Relationship between solidification rate and interlamellar spacing.

$$\lambda = A \cdot R^{-0.49}$$

なる関係が、層間隔と凝固速度の間に得られた。これはJacksonとChalmersの理論解[21] として知られている、$\lambda^2 R$＝constantと非常によく一致している。なお温度勾配は前述のコロニー組織の項で述べたごとく、界面の安定性つまり全体としての凝固組織形態そのものには、G／Rという因子で影響を与えているわけである。

3.4 室温における引張強度と層間隔との関係

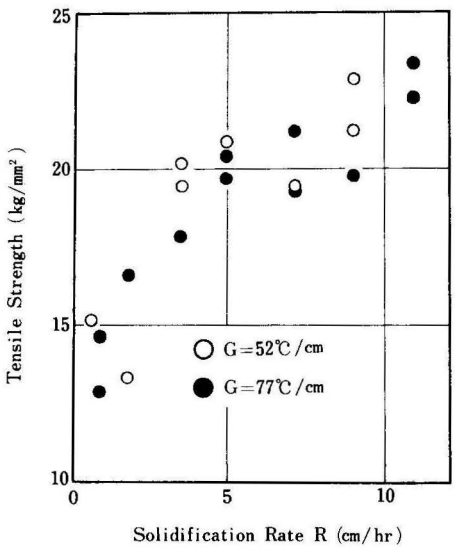


Fig. 10　Relationship between solidification rate and tensile strength.

室温における抗張力と層間隔との関係を図10に示す。本実験の凝固速度の範囲内では、凝固速度と強度とは比例しているが、強度に上限があることは当然のことである。金型に鋳込んだ素材強度は、前述のごとく長手方向（引張試験における引張方向）とほぼ直角に柱状晶帯が形成されていることもあって、13.5kg/mm^{2}程度であったことから、凝固速度の比較的大きい試料では、コロニー組織が形成されはするが、全体として試料に方向性が生ずるため、凝固方向に平行な方向への強度は増加しているといえる。しかし凝固速度が小さくなると、素材強度より逆に弱くなっているものもみられる。これは層間隔が広くなるにつれて、同一体積中での強化相（この場合$CuAl_2$相）と地の組織との接触表面積が減少するため、強化相の効果が弱まることと、図5-dに見られるように、層状組織自体がくずれてきて、強化相そのものがウィスカーほどの強さを示さなくなるためと考えられる。図10においても温度勾配の影響は顕著ではなく、複合材料の強度が繊維間隔に影響されること[22]を考えれば、図9で述べた考え方と図10の結果とが一致していることを示している。

4 総　括

Al-Cu 共晶合金の板状素材を、温度勾配、凝固速度を変えて鉛直方向に一方向凝固させ、凝固条件と組織との関係および室温における抗張力を調べ、次のような結論を得た。

1）一方向凝固させることにより、共晶組織を凝固方向にほぼ平行となるように制御することができた。

2）温度勾配(G)と凝固速度(R)との比G／Rが、77.6（℃・hr/cm^2）以上では、コロニー組織のない層状共晶組織が得られた。

3）層間隔(λ)と凝固速度との間には$\lambda = A \cdot R^{-0.49}$の関係がある。

4）組織制御に伴なって、素材よりも強度は増加し凝固速度と抗張力は比例するが、凝固速度が極端に小さい場合は強化相の効果は弱まり、素材より強度が低下する。

本研究の遂行に協力した玉城次雄、長田紀久雄の両君ならびに、黒鉛容器の材料を提供して下さった短期大学部村山哲朗教授に感謝の意を表します。

参 考 文 献

1）三浦、本間、平野：金属学会誌、33（1969）、1171
2）D.L.McDanels, R.W.Jech, J.W.Weeton: Trans. AIME, 233（1965）、636
3）G.Garmong, L.A.Shepard：Met. Trans. 2（1971）、175
4）H.E.Cline, B.P.Strauss, R.M.Rose and J. Wulff：J.Appl. Phys. 37（1966）、5
5）酒谷、山田：機械学会誌。71（1968）、1509
6）K.G.Kreider, Berinan：Metal Progress 1970, May, 104
7）G.A.Chadwick: Prog. Mat. Sci.：12（1964）99
8）D.D.Double, A.Hellawell：Acta. Met. 17（1969）, 1071
9）R.W.Hertzberg, F.D.Lemkey, J. A.Ford：Trans. AIME, 233（1965）, 342

10) D.J.S.Cooksey, D.Munson, M.D.Wilkinson A.Hellawell :Phil. Mag. 10 (1964), 745
11) 三浦、浜中：金属学会誌. 36 (1972), 1218
12) H.Nieswaag, J.Zuithoff : AFS Cast Met. Res. J. 6 (1970), 21
13) 幸田：金属学会報、13 (1974), 558 集録
14) W.A.Tiller : Liquid Metals and Solidification, ASM Cleveland (1958), 276
15) 岡本、鈴木共訳、金属の凝固（丸善）1971
16) R.M.Jordan, J.D.Hunt :J.Crystal Growth 11 (1971), 141
17) W.W.Mullins, R.F.Sekerka :J.Appl. Phys. 35 (1964), 444
18) 神尾、雄谷：金属学会誌、33 (1969), 60, AFS Cast Met. Res. J., 6 (1970), 161
19) G.A.Chadwick :J. Inst. Met. :91 (1963) 169
20) A.S.Yue : Trans. AIME, 224(1962)、1010
21) G.A.Chadwick : Prog. Mat. Sci. 12 (1964) 118
22) A.Kelly, W.R.Tyson :High Strength Materials, ed. V.F.Zackay, John-Wiley & Sons. Inc., (1965), 578