

加熱鋳型式連続鋳造法(OCC プロセス)で作製した Al-In 合金の凝固組織*1

小澤俊平^{1,2,*2} 茂木徹一² 栗林一彦¹

¹宇宙航空研究開発機構宇宙科学研究本部

²千葉工業大学工学部機械サイエンス学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 69, No. 2 (2005), pp. 263-266

© 2005 The Japan Institute of Metals

Solidified Structures of Al-In Monotectic Alloys Produced by Ohno Continuous Casting

Shumpei Ozawa^{1,2,*2}, Tetsuichi Motegi² and Kazuhiko Kuribayashi¹

¹Institute of Space and Astronautical Science, Japan Aerospace Exploration Agency, Sagamihara 229-8510

²Department of Mechanical Engineering and Science, Chiba Institute of Technology, Narashino 275-0016

Al-In alloys with monotectic and hyper-monotectic compositions were produced by vertical Ohno Continuous Casting (OCC) technique. The resultant alloys had a diameter of 8 mm and a length of 400 mm. A very beautiful surface and a unidirectional macrostructure were obtained by controlling the mold temperature and solidification velocity regardless of the alloy compositions. Even in the hyper-monotectic composition samples the Al-In alloys exhibited a good distribution of β -In particles throughout all sections without any segregation of β -In phase. The morphology of the microstructure depended on the growth velocity and temperature gradient of the melt.

(Received October 27, 2004; Accepted December, 6, 2004)

Keywords: unidirectional solidification, Ohno Continuous Casting, monotectic alloy, microstructure, immiscible alloy

1. 緒 言

Al-In 合金や Cu-Pb 合金などの過偏晶系合金の特徴は、液相状態で非混合領域を持つ¹⁾。そのため、過偏晶組成のメルトを均一液相温度から冷却すると、メルトは組成および密度の異なる液相に分解し、その密度差のために上下に分離してしまう¹⁻³⁾。その結果、通常の溶解凝固では、均質な組織を有する過偏晶合金を作製することは、極めて困難である。現在までに、均質な過偏晶合金を作製する目的で、一方方向凝固法や急冷凝固法、微小重力環境下での凝固など、多くの試みが行われているが³⁻¹⁰⁾、これらの方法は偏晶組成では有効であったものの、過偏晶組成ではほとんど効果がなかった。

様々な均質な純金属および合金を作製する方法の一つとして、OCC プロセスと呼ばれる加熱鋳型式連続鋳造法が知られている¹¹⁻¹⁷⁾。この方法では、加熱された鋳型が鋳壁上での核生成を完全に抑制し、メルトの抜熱は初期にはダミーバーによる冷却により、次いで鋳型出口端から一定の場所での冷却によって行われる。それゆえ、得られたインゴットは、単結晶または鋳造方向に沿った一方方向凝固組織となる。加えて、メルトは鋳型と接触せずにその外側で凝固するため、インゴットは非常に平滑美しい表面を持つ。このように、OCC プロセスは非常に有用であるにもかかわらず、未だ偏

晶系合金に適用されたとの報告はない。仮にこの方法が偏晶系合金に適用できるなら、非常に均質な合金を作製できることが予想できる。

本研究では、OCC プロセスによって Al-In 偏晶系合金の鋳造を試み、得られた組織の形態と、 β -In の分散傾向を調査して、この方法が偏晶系合金の組織に及ぼす影響について調査した。また、この方法によって均質な過偏晶合金の作製を試みた。

2. 実験方法

Fig. 1 に Al-In 合金の状態図を示す。本研究では、偏晶組成の Al-17.3 mass%In および過偏晶組成の Al-20 mass%In および Al-25 mass%In を用い、これらは図中に矢印で示してある。

Fig. 2 に実験装置の概略を示す。装置は電気炉、黒鉛製の加熱鋳型、ステンレス鋼製のダミーバー、Al₂O₃ 製湯面制御ブロックから構成される。まず、99.99%のアルミニウムおよびインジウムを Al₂O₃ 製のるつぼに入れ、電気炉を用いてアルゴンガス雰囲気下で溶解させた後、均一液相温度+100 K で保持した。このとき、メルトと黒鉛製鋳型の温度は、K 型熱電対によって測定した。次にダミーバーをメルト中になお挿入した後、これをゆっくりと引き上げた。メルトはダミーバーとの表面張力によって、連続的に加熱鋳型の外へ引き出され、連続的に凝固した。同時に、湯面の高さを一定

*1 Mater. Trans. 45(2004) 353-356 に掲載

*2 現在: German Aerospace Center (DLR)

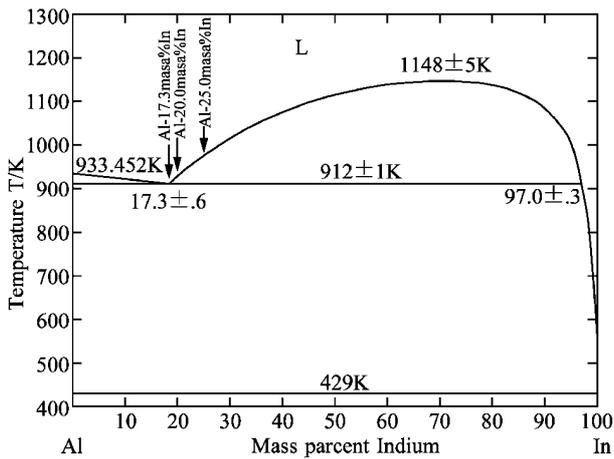


Fig. 1 Al-In binary phase diagram.

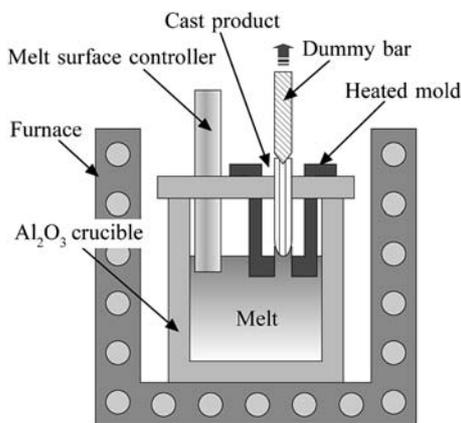


Fig. 2 Schematic diagram of vertical OCC process.

に保つために、湯面制御棒をメルト中に挿入した。得られたインゴットは直径 8 mm, 長さ 400 mm であった。

インゴットは凝固方向に沿って、中心から切断した後、研磨および塩化第二銅 30% 水溶液による腐食を行い、マクロ組織を観察した。また、ミクロ組織は光学顕微鏡を用いて、腐食なしで行った。さらに β -In の分散傾向は、1 mm × 1 mm の領域 10 カ所について、粒子の数を大きさごとにカウントすることで行った。

3. 結 果

Fig. 3 は OCC プロセスで作製した Al-In インゴットの外觀を示す。試料組成に関係なく、インゴットの表面状態は、平滑美麗なもの、くびれがあるもの、クラックがあるものの 3 つに分類された。平滑美麗な表面は、適切な铸造速度と铸型温度を選ぶことによって得ることができ、この条件では、メルトの凝固先端は铸型の外に位置するとともに、铸造速度は凝固速度と釣り合っていた。しかし、この条件よりも铸造速度が大きい場合や铸造温度が高い場合は、凝固先端は铸型外部に位置するものの、铸造速度と凝固速度が釣り合っていないため、くびれのある形状となった。逆に、最適铸造条件よりも铸造速度が小さい場合や、铸型温度が低い場合には、凝固先端が铸型内部に位置し、インゴットの表面は铸型との

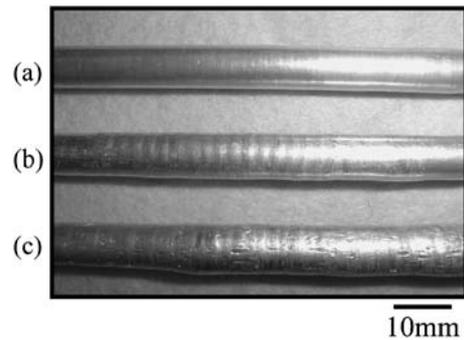


Fig. 3 Al-In alloy ingots produced by OCC process. (a) beautiful surface, (b) constricted surface, and (c) cracked surface.

接触摩擦によってクラックのあるものとなった。

次に、得られた合金の In 含有量について検討した。偏晶系合金を作製する上で最も重要な課題は、第二相の偏析である。液相分離領域で分離した各液相は、通常異なる密度を持っているため、重力方向への偏析が起こる。したがって、通常の一方方向凝固法では、目的組成の偏晶系合金を作製するのが困難である。そこで、OCC プロセスで作製した Al-In 合金中の In 含有量について調査するために、次式を用いて試料の組成を計算した。

$$w = w_{\text{Al}} + w_{\text{In}} \quad (1)$$

$$V = \frac{w_{\text{Al}}}{\rho_{\text{Al}}} + \frac{w_{\text{In}}}{\rho_{\text{In}}} \quad (2)$$

$$P = \frac{w_{\text{In}}}{w} \times 100 \quad (3)$$

ここで、 w は試料質量、 w_{Al} および w_{In} は試料中のアルミニウムと鉛の質量、 V は試料の体積、 ρ_{Al} と ρ_{In} はアルミニウムと鉛の密度、 P は In の含有量である。Table 1 に、インゴットの様々な位置から切り出した、長さ 20 mm の試料についての計算結果を示す。試料組成および切り出した位置に関係なく、計算結果は目標組成に非常に近い値であった。これは、OCC プロセスで作製した Al-In 合金には、 β -In の大きな偏析がないことを示している。

Fig. 4 は平滑美麗なインゴットの縦断面マクロ組織である。マクロ組織は、ダミーバーから 50 mm と 300 mm の二つの位置で観察した。試料組成に関係なく、50 mm の位置でははっきりとした一方方向凝固組織は観察されなかったが、300 mm の位置では、一方方向組織が観察された。これは、加熱铸型が铸壁上およびメルト中での核生成を抑制し、競争成長によって結晶の数が減少したためと思われる。また、ゾーンメルト法やブリッジマン法のような従来の一方方向凝固で作製した偏晶組成の合金では、バンド組織や重力偏析などのマクロ偏析がしばしば観察されるが^{2,5)}、本研究で作製したインゴットでは、過偏晶組成であっても、そのようなマクロ偏析は一切観察されなかった。このことから、OCC プロセスが β -In の大きな偏析を抑制することが確認された。

Fig. 5 は、平滑美麗な表面を有する Al-In 合金の、ダミーバーから 300 mm の位置のミクロ組織で、各々 Fig. 4 の (a)-(c) に対応する。白い領域が α -Al で、黒い領域が β -In である。試料組成にかかわらず、組織は全ての観察位置で非

常に均質であった。また、過偏晶組成であっても、 β -In の大きな粒子や凝集も全く観察されなかった。上述したように、得られた合金の組成は目標組成とほとんど同じであることから、OCC プロセスは、非常に均質かつ目標組成を持つ Al-In 合金を作製する方法として有効であると言える。

また、マクロ組織観察では、全ての組成で一方向凝固組織

Table 1 Estimated composition of Al-In alloys produced by the OCC process in sections 100, 200 and 300 mm from the dummy bar.

Target composition	Estimated indium content at various sections (mass%)		
	100 mm	200 mm	300 mm
Al-17.3 mass%In	17.01	16.47	16.60
Al-20.0 mass%In	19.99	20.09	19.79
Al-25.0 mass%In	24.60	25.02	24.68

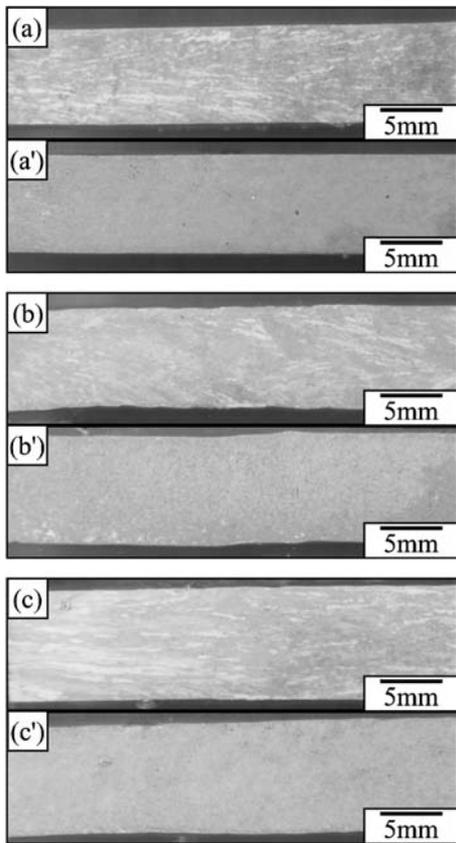


Fig. 4 Macrostructures of (a) Al-17.3 mass%In, (b) Al-20.0 mass%In, and (c) Al-25.0 mass%In alloys produced by OCC process at 50 mm from dummy bar. (a'), (b') and (c') depict those at 300 mm from dummy bar.

となっていたが、マイクロ組織観察では、Al-17.3 mass%In および Al-20 mass%In 合金で α -Al の等軸晶とランダムに分散した β -In 粒子が、Al-25 mass%In 合金では α -Al の柱状晶とそれに沿った β -In 粒子が観察され、Al-25 mass%In 合金を除いてははっきりとした一方向マイクロ組織は観察されなかった。これはマイクロ組織観察では観察位置が限られているため、mm オーダーの観察では、 α -Al と β -In は凝固方向に沿って何らかの方向性を持っていると思われる。なお、このようにマイクロ組織が組成によって異なっている原因については、次項で説明する。

次に、OCC プロセスで作製した Al-In 合金中の β -In 粒子の分散度を明らかにするため、粒子サイズの傾向について調査した。Fig. 6 にその結果を示す。直径 0-5 ミクロンの粒子の割合は、Al-17.3 mass%In 合金で最も多く、合金の In 組成が増加するに従ってその割合は減少した。逆に 15-20 ミクロンの比較的大きな粒子は、Al-17.3 mass%In 合金では全く観察されなかったが、In 組成が増加するに従ってその割合は増加した。Al-17.3 mass%In 合金は包晶組成であるため、メルトから直接 α -Al と β -In 液滴が生成する。しかしながら、Al-20 mass%In および Al-25 mass%In 合金は過偏晶組成であるため、メルトは α -Al の晶出前に 2 液相分離領域を通過し、そこで β -In 液滴が凝集および衝突する。さらに、In 組成が増加するにつれ、2 液相分離領域での In 液滴の割合が増加するだけでなく、均一液相線温度も上昇し、2 液相分離領域が広がる。その結果、In 濃度が大きいほど、

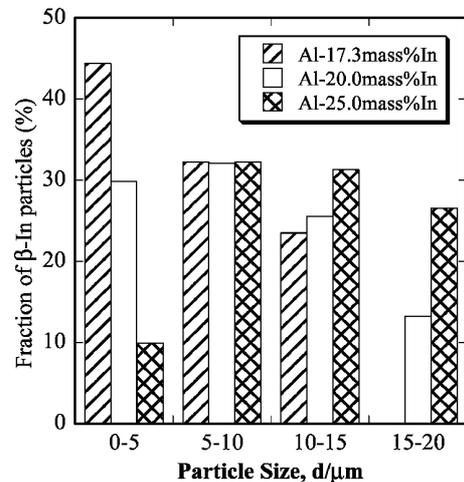


Fig. 6 Size distribution of β -In particles of Al-In alloys produced by OCC process.

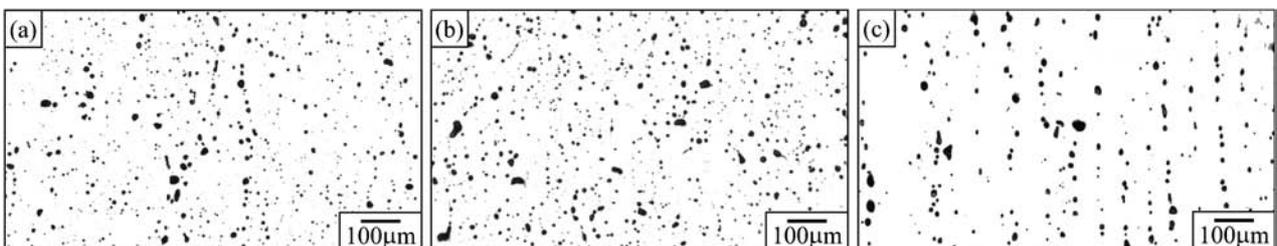


Fig. 5 Microstructures of (a) Al-17.3 mass%In, (b) Al-20.0 mass%In, and (c) Al-25.0 mass%In alloys produced by OCC process.

β -In 液滴はより大きくなると予想される。

4. 考 察

上述したように、OCC プロセスは、非常に均質な組織を有するだけでなく、目標組成に非常に近い Al-In 合金を作製できることが明らかとなった。しかしながら、Fig. 5 で示したように、組織が合金によって異なっており、Al-17.3 mass%In および Al-20 mass%In 合金では等軸晶に、Al-25 mass%In 合金では、一方向の柱状晶となっていた。過去の研究から、ブリッジマン法で一方向凝固させた Al-In 合金の組織は、凝固速度 R と温度勾配 G に大きく影響されることが明らかとなっており^{4,5)}、 G/R の値が 10^{-9} Ks m⁻² よりも小さい場合、 β -In 粒子がランダムに分散した組織となる。また、この値で凝固した場合は、 β -In 粒子が凝固方向に沿ってきれいに整列する。そして、この値より大きい場合には、 α -Al と β -In は繊維状の複合組織となる。そこで OCC プロセスで得られた合金についても、この凝固組織と温度勾配について検討した。本研究で得られた G/R の値は、Al-17.3 mass%In 合金で 4.6×10^8 Ks m⁻²、Al-20 mass%In 合金で 4.4×10^8 Ks m⁻²、Al-25 mass%In 合金で 3.3×10^9 Ks m⁻² であった。この結果を見ると、OCC プロセスで作製した Al-In 合金の組織形態と G/R の関係は、ブリッジマン法のものに非常に似ていることが分かる^{5,6)}。したがってブリッジマン法での組織形態と G/R の関係は、OCC プロセスにも当てはまると思われる。ただし、ブリッジマン法では、この関係は包晶組成にのみ適用され、過偏晶組成では大きな偏析を有する組織となるが、OCC プロセスでは過偏晶組成でも適用出来ることを強調しておく。

そこで次に問題になるのは、OCC プロセスとブリッジマン法で、ほとんど同じ G/R の値が得られているにもかかわらず、なぜ OCC では均質な過偏晶合金を作製できるかである。OCC ではブリッジマン法よりも遙かに大きな凝固速度を得ることが出来る。例えば、本研究で示したインゴットの凝固速度は、Al-17.3 mass%In で 6.7×10^{-5} ms⁻¹、Al-20 mass%In で 8.0×10^{-5} ms⁻¹、Al-25 mass%In で 8.5×10^{-5} ms⁻¹ であり、これらの値は、ブリッジマン法よりも 10 倍以上大きい⁵⁾。このような大きな凝固速度が、凝固中の β -In の沈降を抑制するものと思われる。つまり、偏晶系合金の凝固組織制御を行うには、 G/R の値だけでなく、凝固速度にも注意を払う必要がある。

このことをよりはっきりと証明するためには、組織と G/R の値、成長速度の関係を理論的に説明する必要があるが、現在までに行われている古典的 Jackson Hunt モデル¹⁸⁾を拡張した研究では^{19,20)}、それらの結果は実験結果と大きく異なっており、より一層の研究を待たざるを得ないのが現状である。

これまで述べてきたように、OCC プロセスは、過偏晶組成においてさえも非常に均質な合金を作製できるので、他の一方向凝固法に比べて非常に有用である。また、 G/R と成長速度を選ぶことで、組織制御も可能となるとと思われる。本研究では縦型 OCC プロセスを用いたため、インゴットの冷

却が困難で、これらの値を制御することが出来なかったが、水平型 OCC プロセスでは、メルトの冷却速度を制御することができる。したがって、今後これを用いることで、Al-In 合金の組織と G/R および成長速度の関係が明らかに出来るだろう。

5. 結 言

本研究では、OCC プロセスを用いて、偏晶組成の Al-17.3 mass%In 合金および、過偏晶組成の Al-20.0 mass%In, Al-25.0 mass%In 合金を作製した。その結果以下のことが明らかとなった。

- (1) インゴットの表面は、铸造速度と加熱鋳型温度によって、平滑美麗なもの、くびれがあるもの、クラックのあるものの三つに分類される。
- (2) 質量および体積から求めたインゴットの組成は、目標組成とほぼ同じである。
- (3) 組成に関係なく、インゴットは一方向マクロ組織を有する。
- (4) いずれの組成も、全ての観察位置で非常に均質なミクロ組織を有する。
- (5) In 組成が増加すると、 β -In 粒子はわずかに大きくなる。
- (6) 組織形態は、 G/R の値と成長速度に依存する。

文 献

- 1) L. Ratke and S. Diefenbach: Mater. Sci. Eng. **R15**(1995) 263-347.
- 2) I. Aoi, M. Ishino, M. Yoshida, H. Fukunaga and H. Nakae: J. Crys. Growth **222**(2001) 806-815.
- 3) S. Shah, R. N. Grugel and B. D. Lichter: Metall. Trans. A **19A**(1988) 2677-2680.
- 4) A. Kamio, S. Kumai and H. Tezuka: Mater. Sci. Eng. A **A146**(1991) 105-121.
- 5) A. Kamio, H. Tezuka, S. Kumai and T. Takahashi: J. Japan Inst. Metals. **48**(1984) 78-83.
- 6) A. Kamio, H. Tezuka, S. Kumai and T. Takahashi: J. Japan Inst. Metals **48**(1984) 84-90.
- 7) C. Cao and B. Wei: J. Mater. Sci. Technol. **18**(2002) 73-76.
- 8) A. C. Sandlin, J. B. Andrews and P. A. Curreri: Metall. Trans. A **19A**(1988) 2665-2669.
- 9) R. N. Grugel and R. Poorman: Mater. Sci. Forum **50**(1989) 89-100.
- 10) R. N. Grugel: Metall. Trans. B **22B**(1991) 339-348.
- 11) A. Ohno: J. Metals **36**(1986) 14-16.
- 12) H. Soda, Q. Xia, A. McLean, A. K. Pramanick and G. Motoyasu: Mater. Sci. Eng. **A216**(1996) 61-68.
- 13) H. Soda, A. McLean, J. Shen Q. Xia, G. Motoyasu, M. Korotkin and K. Yan: J. Mater. Sci. **32**(1997) 1841-1847.
- 14) H. Soda, A. McLean, Z. Wang and G. Motoyasu: J. Mater. Sci. **30**(1995) 5438-5448.
- 15) G. Motoyasu, M. Kaneko, H. Soda and A. McLean: Metall. Mater. Trans A **32**(2001) 589-593.
- 16) G. Motoyasu, H. Kadowaki, H. Soda and A. McLean: J. Mater. Sci. **34**(1999) 3893-3899.
- 17) G. Motoyasu, H. Kadowaki and H. Soda, J. Japan Inst. Metals. **63**(1999) 669-674.
- 18) K. A. Jackson and J. D. Hunt: Trans. Metall. AIME **236**(1966) 1966-1129.
- 19) B. Derby and J. J. Favier: Acta Metall. **31**(1983) 1123-1130.
- 20) S. R. Coriell, W. F. Mitchell, B. T. Murray, J. B. Andrews and Y. Arikawa: J. Crys. Growth **179**(1997) 647-657.