解説

宇宙空間での偏晶系合金の凝固

高橋 恒夫*・神尾 彰彦*
手塚 裕康*・熊井 真次**

Solidification of monotectic alloys in space

Tsuneo TAKAHASHI* Akihiko KAMIO* Hiroyasu TEZUKA*
and Shinji KUMAI**

1. はじめに

微小重力を利用した初期の実験は、真空の塔の中で物体を自由落下させることによって行われた。この方法によって得られる重力加速度はおおよそ $10^{-3}g$ 程度で、またその時間は数秒間にすぎなかったが、微小重力状態での液体の挙動¹⁾や液体の燃焼についての研究が行われた。この時すでに非混合合金として偏晶系 Bi-75 wt%Ga の凝固に関する材料実験が行われている²⁾。

最初の本格的な宇宙材料実験は、1971年から1973年にかけて米国、NASAのアポロ計画の一環として行われた。そこではアポロ司令船の中に実験装置が持ち込まれ、微小重力下での熱流や対流に関する実験^{3),4)}とともに金属とSiC ウィスカーの複合材料製造実験⁵⁾⁻⁷⁾などが行われた。宇宙実験室をアポロと同じサターンロケットで打上げて実験を行ったものがスカイラブ計画であり、1973～1974年に3回の打上げによって14テーマの材料実験が行われた⁸⁾。ここでの実験は主として InSb などの半導体材料の製造実験⁹⁾や電子ビーム溶接に関するもので^{10),11)}、Au-Ge、Pb-Zn-Sbなどの非混合合金の製造実験¹²⁾も試みられた。1975年7月には、アポロ司令船とソ連のソユーズ司令船がドッキングし、11テーマの材料実験が共同して行われた。これはアポロソユーズテスト計画(ASTP)である。気相や融液からの結晶成長の実験¹³⁾や Zn-Pb 系非混合合金の凝固に関する実験¹⁴⁾がなされた。

宇宙船を利用した微小重力下での材料実験は1975年7月をもって終了したが、その後、米国は小型ロケットを利用した微小重力実験(SPAR 計画)を継続して行っている。1年間に1～2機のロケットが打上げられ、その都度、数テーマの材料実験が行われてきた。小型ロケットを利用することにより $10^{-4}g$ 以下の微小重力状態を約5分間程度得ることができる。SPAR 計画においては、合金凝固装置、エピタキシャル成長装置、電磁浮遊装置などをはじめとする14種類の実験装置が使用され、これらの装置によって、これまで数多くの材料実験が行われてきた。非混合合金に関しては1976年に Al-In合金の偏析および凝固に関する実験¹⁷⁾⁻¹⁹⁾、1979年と1981年には Al-In 合金の方向性凝固が試みられている。

ヨーロッパにおいては11カ国が加入しているヨーロッパ宇宙機関 ESA がスペースラブを開発している。西ドイツは SPAR計画と同程度の規模の小型ロケットによる実験を1977年より実施している。これは TEXUS計画と呼ばれており、ここでも1977年に Al-Pb合金²⁰⁾、1978年に Zn-Bi および Zn-Pb 合金の凝固に関する実験²¹⁾が行われている。

我が国においてもここ数年、材料実験用小型ロケットの開発が進み、宇宙開発事業団によって1980年にその1号機である TT-500 A-8が種子島で打上げられた。この場合は搭載した実験装置の機能確認が主たる目的であり、ロケットの自転が完全に止まらなかったため $10^{-2}g$ が5分間得られたにすぎなかったが、その後の打上げに

* 東京工業大学金属工学科 (東京都)。Department of Metallurgical Engineering, Tokyo Institute of Technology (Tokyo).

** 東京工業大学大学院 (東京都)。Graduate Student, Tokyo Institute of Technology (Tokyo).
(受理日 昭和59年5月21日)

おいては 10^{-4} g 程度の微小重力状態が安定して得られるようになり、11号機で Ni-TiC 複合材料の製造実験、12号機で Si-As-Te アモルファス化合物半導体ならびに Pb-Sn-Te 薄膜結晶の製造実験が試みられている²²⁾。そして1983年8月には13号機によつて著者らも参画した Al-In 系偏晶合金の溶解・凝固実験が行われた²³⁾。

さて液相状態で2相に分離し、固相でも相互にほとんど固溶度をもたず、かつ密度差や融点差の大きい元素で構成される非混合合金の凝固に際しては、地上では、密度差やマクロのおよびミクロの対流による分離、偏析など重力によるじょう乱が極めて大きく、非混合合金の合金化、混合相の均一分布ならびに組織制御は非常に難しい。しかし宇宙における微小重力下で非混合合金の凝固を行えば、このようなじょう乱が極めて少なく、理想的な定常状態に近い凝固・成長が行われると考えられる。従つてマトリクス中に第2相が均一微細に分散した地上では得られない均一な複合組織をもつ材料が得られることが期待されている。このような観点から微小重力を利用した宇宙実験のテーマとして偏晶系非混合合金が数多くとり上げられてきた。ところが現在までのところ、予想されたような均一微細な複合材料が得られたという報告はなく、同時に液-液混合(エマルジョン)および固-液混合(分散)の微小重力下での挙動はそれほど単純ではないことがわかつてきた。本報では、過去に行われた数多くの宇宙材料実験のうち、特に微小重力下における偏晶系非混合合金の凝固に関するいくつかの実験について、著者らの研究も含めてその内容および結果を紹介する。代表的な偏晶系合金を表1に示す。

表1 代表的な偏晶系合金の例

合金系	偏晶点		Miscibility gap		密度 (g/cm ³)
	C _M (wt%)	T _M (°C)	組成範囲 (wt%)	共融温度	
Al-In	17.5	639	17.5~96.8	945(°C)	Al: 2.70
Al-Pb	1.52	659	1.52~99.66	1427	In: 7.30
Al-Bi	3.4	657	3.4~98.1	1297	Pb: 11.24
Cu-Pb	36	955	36~87	991	Bi: 9.80
Zn-Bi	1.9	416	1.9~84.5	600	Cu: 8.96
Zn-Pb	0.9	418	0.9~98	798	Zn: 7.14

2. 過偏晶合金の合金化実験

(1) ASTP による Zn-Pb 合金

1975年, Lancy と Ang¹⁶⁾は ASTP において、微小重力下での溶解・凝固により Zn マトリクス中に微細な Pb 相を均一分散させることを目的として、Zn-Pb 偏晶系非混合合金の実験を行つた。試料としては Zn-44.2 wt% Pb 合金を地上で、高純度の Zn と Pb を図1²⁴⁾の状態図に示す miscibility gap より上の 850°C で10分間保持して

図1 Zn-Pb 系平衡状態図

溶製した。その後の冷却により Zn と Pb が重力偏析によつて上下2層に分かれた組織をもつて試料が得られた。これを供試材として黒鉛製のつばに挿入した。このつばは 316ステンレス製のカートリッジに収められて電気炉内に設置された。

微小重力下での実験は、この試料を miscibility gap の 40°C 上の温度で1.5時間加熱して再溶解し、その後加熱炉の電源を切ることにより放冷する方法で行われた。また同様の実験が地上でも行われ、比較試料が作製された。それらの組織を図2に示す。地上実験試料では、予想されたように Pb と Zn の密度差により著しい重力偏析を生じた。一方、微小重力下で溶解・凝固した試料では Zn マトリクス中に細かい Pb 相粒子が観察されるものの Pb 相と Zn 相の大部分は供試材と同じ形で残っていた。彼らは、この偏析の理由を Zn-Pb 系平衡状態図が不正確であるためとしている。つまり溶解温度が Zn-Pb 系の実際の miscibility gap より低かつたため、加熱・溶解時において均一組成の Zn-44.2 wt% Pb 合金融液が得られなかつたのではないかと推測した。

(2) SPAR による Al-In 合金の溶解・凝固

1976年, Löhberg と Dietle¹⁷⁾ならびに Gells と Markworth^{18), 19)}らによつて、2テーマの Al-In 系非混合合金の溶解・凝固実験が行われた。これらは小型ロケットを利用した SPAR 計画宇宙実験において、約5分間の 10^{-4} g 以下の微小重力のもとで実施された。前述の ASTP に比べて、ロケット実験の場合、微小重力状態の得られる時間は非常に短く、そのため短時間に効率よく実験が行われることが要求された。

図2 Zn-44.2 wt% Pb 合金の凝固組織

図3 Al-In 系平衡状態図

図4 ロケット飛行における温度—時間曲線¹⁷⁾

最初に Löhberg¹⁷⁾の実験について述べる。彼らは前述した Lancy¹⁸⁾の実験結果を考慮して、飛行前に特に、(i)状態図(特に miscibility gap)の確認、(ii)均一合金融液を得るために必要な加熱、保持時間、(iii)ロケット搭載用試料容器(るつぼ)の材質について予備試験を行った。予備試験の結果、状態図に誤りがないことが確認された。図3²⁴⁾に Al-In 系状態図を示した。

実験に用いられた合金組成は、Al-35wt% In および Al-73.9 wt% In であった。ロケット実験においては、合金試料は打上げ前に均一液相温度で加熱保持され、均質化される計画であったが、ロケットに搭載されている他の実験装置に損傷を与えないように均質化温度での保持時間はできる限り短縮することが要求された。Löhberg らは地上実験により合金の均質化のために必要な最小限度の保持時間をおよそ30分間と見積もった。しかし NASA の技術的な問題から、最終的には、ロケット打上げ前の均質化は 925°C で 15~20 分間行われることになった。るつぼの材質は、SiO₂ を多く含有するものでは 900°C 以上で Si が Al 中へ溶出し、また黒鉛は Al とカーバイドを生成するという事も考慮して、99.7% Al₂O₃ の焼結アルミナが選ばれた。ステンレス製のカートリッジに収められた Al₂O₃ るつぼ中に高純度の Al と In を上

(a) Al-35wt% In 合金

1000μm

(b) Al-73.9wt% In 合金

1000μm

図5 微小重力下で溶解・凝固した Al-In 合金のミクロ組織¹⁷⁾白色部: Al, 黒色部: In.

図 6 Al-73.9 wt%In 合金の微小重力下での凝固過程モデル

部が In, 下部が Al となるように層状に積重ねた形で挿入され、宇宙実験に供せられた。図 4 にロケット飛行中の温度-時間曲線を示す。熱電対は試料カートリッジに取付けられており、合金融液の温度を直接示していない。打上げ後150秒からおよそ 250 秒間にわたって $10^{-5}g$ 程度の微小重力が得られており、その微小重力下で均一液相温度から He ガス吹付けによりおよそ $17.5^{\circ}C/s$ の冷却速度で冷却が行われた。得られた試料のマイクロ組織を図 5 に示す。図 5(a)のように Al-35 wt%In では粗大で、かつ不定形をした In 相が Al マトリクス中に分布しており、それらの体積率は上側の方が多くなっていた。また試料全体は In の薄膜あるいは粒子によつて取囲まれていた。一方、図 5(b)の Al-73.9 wt%In では、Al 相は厚い In 相に囲まれており、また Al 相中には種々の形状をした In 相が偏在して分布した。しかし、これを別な断面で観察した結果、これらは粗大な In 相の一部で、外側の In 層と繋がっていることがわかった。Löfberg らは、この実験により Al-In 合金の二液相分離ならびに結晶化過程について調べることを目的とし、かつ Al-35 wt%In では核生成と成長、Al-73.9 wt%In ではスピノーダル分解の機構により Al マトリクス中に In 粒子が均一微細分散した組織が得られることを期待したが、このようにいずれの場合にも著しい偏析が生じ、また地上実験のように一つの方 (重力方向) に層状に重なった組織にもならなかった。彼らは、冷却開始前に均一液相は確実に得られ、かつロケットの自転など微小重力を乱す条件はなかったとして、これらの組織の形成過程を次のように解釈した。Al-35 wt%In 合金においては偏晶反応温度において試料容器底部から固相の生成が起こったため、均一液相より分離生成していた In 富な L_2 相粒子は固相の凝固界面によつて上方へ押出され、試料容器上部に凝集した。また Al-73.9 wt%In 合金の場合には図 6 に示すような過程で組織が形成されたと考えられる。いずれの場合においても In 相が Al 相を取巻いているが、この理由については、Al 富な L_1 相と In 富な L_2 相との異なった表面エネルギーならびに界面エネルギーに起因するものとしている。彼らは、

$$\gamma_{Al-Al_2O_3} - \gamma_{In-Al_2O_3} = \gamma_{In} - \cos \theta_1 - \gamma_{Al} \cos \theta_2 > 0$$

の関係を導き、試料表面に In 相が存在して Al_2O_3 と接触

図 7 試料カートリッジと供試材料の挿入方法¹⁸⁾

する場合、合金融液- Al_2O_3 間のエネルギーが最低になることを示した。ここで $\gamma_{Al-Al_2O_3}$, $\gamma_{In-Al_2O_3}$ は各々 Al- Al_2O_3 , In- Al_2O_3 の界面エネルギー, γ_{Al} , γ_{In} は Al, In の表面エネルギー, θ_1 , θ_2 は In, Al の Al_2O_3 へのぬれ角である。

一方, Gells と Markworth¹⁸⁾ は非混合合金の凝固組織に及ぼす重力、冷却速度ならびに組成の影響を調べるために Al-40 wt%In, Al-70 wt%In 各合金を使用して微小重力下での溶解・凝固実験を行った。図 7 に示すように Al_2O_3 のつばに収められた各組成の合金はロケット打上げ開始15分前から溶解・保持され、ロケット打上げ後もさらに154秒間、均一液相温度に保持された。図 8 は、ロケット飛行中の温度-時間曲線を示す。図 7 に示すように熱電対が試料の極近傍に設置されているため、合金融液の温度変化が明瞭に現れている。微小重力に達した後、合金融液は He ガス冷却によりおよそ $15^{\circ}C/s$ で冷却された。しかし、この場合も期待されたような In が Al 相中

図8 ロケット飛行における温度-時間曲線¹⁸⁾

図9 微小重力下で溶解・凝固した Al-In 合金のミクロ組織¹⁸⁾

に均一微細分散した試料は得られず、図9に示すような著しい偏析が見られた。またその偏析の挙動は図5に示した Löhberg らの結果と同様の傾向を示した。Gells らは、これらの偏析の原因として次の2つを挙げた。

- (i) 微小重力下で発生する融液流動
- (ii) 表面および界面エネルギーを最低にする条件

(i)については(a)ロケットの自転、(b)マランゴニ効果、(c)密度差によって起こる対流、(d)表面張力流動について検討している。まず(a)のロケットの自転が融液の流動に

及ぼす影響については、Lacyの解析結果を利用してゐる。すなわちロケットの自転の damping time T は;

$$T = 0.074 d^2 \nu^{-1}$$

ここで d は試料容器の直径、 ν は合金融液の動粘性係数である。これによると Al-40 wt% In 合金で T は34秒、Al-70 wt% In 合金で T は55秒となる。実際のロケット飛行の damping time は74秒であり、これらの値より大きいのでロケットの自転の影響は無視できる。(b)のマランゴニ効果は、融液がある温度勾配下におかれた場合に、各々の位置での表面張力の差に起因する流動によるもので、次式で表される。

$$Ma = S(\Delta T)d/\alpha\eta$$

ここで S は表面張力の温度係数、 ΔT は融液層間の温度差、 d は融液層の深さ、 α は熱拡散係数、 η は融液の粘度である。 ΔT を約5°Cとすると、 $Ma(\text{Al-40 wt\% In}) = 229$ 、 $Ma(\text{Al-70 wt\% In}) = 500$ となり、これらの値は大きな融液流動を起こすのに十分な値であることが示された。(c)の融液中の密度差によって引起こされる融液流動速度 U は、Grashof number Gr によって支配される²⁵⁾。

$$Gr = g\Delta\rho d^3/\rho\nu^2$$

ここで $\Delta\rho$ は $\rho_{\text{In}} - \rho_{\text{Al}}$ 、 ρ は合金融液の平均密度、 d は試料容器の直径、 g は加速度レベルである。

$$U = \sqrt{Gr\nu/d}$$

$$U = \sqrt{g\Delta\rho d/\rho}$$

$10^{-5}g$ の微小重力下では、Al-40 wt% In 合金の場合、 $U = 0.113 \text{ cm/s}$ Al-70 wt% In 合金では $U = 0.098 \text{ cm/s}$ となる。先に示した冷却速度では、合金融液が二液相分離温度領域を通過するのに約10秒を要した。従つて流動の影響が及ぶ範囲としては1cmのオーダーとなつて、図7に示したロケット実験試料の大きさを考慮すれば、この効果の偏析への寄与が十分に考えられる。(d)は重力加速度と表面張力との相対的な大きさを評価する Bond number B_0 によって推定できる²⁶⁾。

$$B_0 = \rho g d^2 / \sigma$$

ここで σ は表面エネルギーである。表面張力の効果は $10^{-5}g$ で極めて重要であることがわかる。

一方、(ii)に関しては凝固組織における Al 相と In 相の最も安定な位置関係を求めるために、Al の体積率 (V_{Al}) の関数として、表面および界面エネルギーの総和が計算された。ただしこの場合は、るつぽ容器が存在しないという仮定の上で計算されている。エネルギー状態が、

- (i) 球状の In を Al が取囲む場合
- (ii) 球状の Al を In が取囲む場合
- (iii) 球状の Al と球状の In が存在する場合

の3つの場合について計算され、それらは各々の次式で示される。

$$\begin{aligned}
 (i) \quad & 4\pi \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{2/3} \gamma_{Al} + 4\pi \left(\frac{3}{4\pi} [1 - V_{Al}]\right)^{2/3} \gamma_{Al-In} \\
 (ii) \quad & 4\pi \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{2/3} \gamma_{In} + 4\pi \left(\frac{3}{4\pi} V_{Al}\right)^{2/3} \gamma_{Al-In} \\
 (iii) \quad & 4\pi \left(\frac{3}{4\pi} \gamma_{Al}\right)^{2/3} \gamma_{Al} + 4\pi \left(\frac{3}{4\pi} [1 - V_{Al}]\right)^{2/3} \gamma_{In}
 \end{aligned}$$

ここで、 γ_{Al} , γ_{In} は各々 Al, In の表面エネルギー、 γ_{Al-In} は Al-In 間の界面エネルギーである。800°C における γ_{Al} , γ_{In} は各々 850 erg/cm², 490 erg/cm², γ_{Al-In} については知られていないが、他の非混合系のものと同程度だと考えると、およそ 100 erg/cm² かそれ以下と考えられる²⁷⁾。図10にその計算結果を示した。すなわち、もし $\gamma_{Al-In} < 360$ erg/cm² なら V_{Al} 全体にわたって Al を In が取囲んだ状態が安定であり、 $\gamma_{Al-In} = 500$ ergs/cm² ならば $\gamma_{Al} = 0.72$ まで Al を In が取囲んだ状態が安定であることを示している。この結果は、容器と融液がぬれない場合に、特に適用できると考えられ、表面エネルギーの低い融液が表面エネルギーの高い融液を取囲む傾向があるとしている²⁷⁾。なお Gells らは、この現象を確認するためにスペースシャトルを利用した宇宙実験を計画している²⁸⁾。

(3) TEXUS による Zn-Bi 合金の溶解・凝固

図10 Al の体積率による表面エネルギーと界面エネルギーの総和の変化

図11 Zn-Bi 系平衡状態図

(a) 冷却速度：3.6°C/S (b) 冷却速度：2.4°C/S

図12 ロケット飛行における温度—時間曲線²⁹⁾

これまで述べたような宇宙実験の結果をふまえて、Carlberg と Fredriksson²⁹⁾は、1978年、TEXUS 計画において Zn-Bi系非混合合金の溶解・凝固実験を行った。ここでは Zn-8, 24, 38 wt%Bi 合金が微小重力下で溶解され、加熱保持後、2種類の冷却速度で冷却された。図11に Zn-Bi系状態図、図12に飛行実験中の温度—時間曲線を示す。宇宙実験用の試料は直径 6 mm、高さ 5 mm の円柱状であり、従来の微小重力下での実験に用いられた試料と同様の形状であった。しかし彼らの実験では、ロケット打上げ以前に合金融液を均一液相温度以上に加熱・保持するプログラムはなく、ロケット打上げ後に加熱を開始した。比較的短時間に均一な合金融液が得られるようにするため、供試材料は Al と In を層状に積み重ねたものではなく、所定の組成の合金融液を均一液相温度から銅製金型に鋳造し、およそ 120°C/s の冷却速度で急冷凝固させて作成した試料が使用された。

図13に供試材料のマイクロ組織を示す。Bi 組成が低い合金では Zn マトリクス中に Bi 相粒子が微細に分布しているが、Bi 組成が増加するにつれて Bi 相粒子は粗大となり、かつ凝集が見られる。Miscibility gap の頂点の組成では Bi 相マトリクス中に Zn 相粒子が、また Zn 相マトリクス中には Bi 相の帯状の組織が観察される。いずれの組成の場合も地上で再溶解・凝固すると、Bi の著しい重力偏析を生じた。図14は、微小重力下で溶解・冷却された各組成の合金試料のマイクロ組織である。8 wt% 組成の合金では Zn マトリクス中に細かい Bi 相が分散しているが、その分布は均一でなく、場所によつては Bi 相がほとんど観察できない。また試料は Bi 相の膜で覆われ、この膜の厚さは冷却速度によつて変化した。Bi 組成の高い 24 および 38 wt% Bi 合金では試料全体が Bi 富相に取囲まれ、また試料中央部には粗大な Bi 相が観察された。また、この粗大な Bi 相は試料表面の Bi 層と繋つて確認された。

彼らは miscibility gap を通過する際の Bi 富相の生成とその成長に関して、それらが拡散律速であるとした場合の成長速度を計算した。これによつて示された Bi 相粒子の最大径は、実際に宇宙実験で得られた試料の組織中に見られる Bi 相粒子の大きさに比べてかなり小さく、

図13 供試材料のマイクロ組織²⁹⁾ (均一液相温度から純銅製金型に鋳造し、急冷凝固して作製された) 白地: Zn相, 黒地: Bi相

図14 微小重力下で溶解・凝固した Zn-Bi 合金のマイクロ組織²⁹⁾

このことは Bi 相粒子相互の衝突などによる粗大化が粒子の大きさや分布を決める役割を果たすことに起因すると結論している。また試料を取囲んでいる Bi 相の膜については、微小重力下においても、やはり沈降現象は起こり得るとして Stokes migration を用いて説明している。

さらに高 Bi 組成の試料に見られた著しい Bi 相の粗大化と偏析を説明するために簡単な均質化のモデルを使用して、宇宙実験において冷却開始以前に本当に均一液相が得られたかどうか計算を行った。そして 8 wt%Bi 合金の均質化は、1 秒以内で終了するが、24 wt%Bi 合金

の均質化には40秒を要するとの結果を得た。つまり彼らのロケット実験におけるおよそ25秒間の均質化時間では、高 Bi 組成の合金では二液相分離状態が残存し、均一な合金融液は得られていなかったため、加熱・溶解の過程において不均一のまま残った Bi 富相が凝集して著しい偏析を呈したと述べている。

3. 過偏晶合金融液の均一化

以上述べたように過去の宇宙実験においては均一な混合組織をもつ偏晶系非混合合金材料は得られていない。

図15 Al-40 wt% In 合金の均質化³⁰⁾

宇宙実験の結果得られた偏析の大きな凝固組織は、合金融液と試料容器とのぬれ性や微小重力下でも生じる表面張力対流効果等に起因するとしてその解釈がなされている。しかし、それ以前の問題として、冷却の開始時において合金融液が均一な液相になっていたかどうかについては明らかではない。Potardら³⁰⁾は図15に示すように層状に重ねて装入した Al と In を溶解し、融液の密度を測定することによって均一合金融液が得られるのに必要な時間を求めた。これによると合金融液の均質化には12時間を要することになる。

著者らは Al 基および Cu 基偏晶系合金の均一融液を得るための実験を行っており、不活性ガスバブリングを行いながら密度の大きな金属の細片を少量ずつ添加することによって均一融液を得ることができた^{31), 32)}。しかしながら、宇宙実験ではこの方法による均一化操作を行うことは難しい。非混合合金の場合には、短時間で均一な合金融液を得ること自体が難しいし、微小重力下では地上で生ずる密度差による対流が抑えられるため、より長時間の拡散溶解時間が必要である。この時間を短縮するには、最初の挿入材料を可能な限り地上で均一な組成のものにすることおよび溶湯を強制的に攪拌することが必要であると考えられる。溶湯の攪拌方法としては、インペラーによる方法、ガス吹き込みによる方法、超音波振動攪拌等が考えられる。超音波振動攪拌については、これまでに地上実験ならびに Clancy らによる低組成の Zn-Pb合金の攪拌実験³³⁾において、マトリクスに対して第2相の量が比較的低比率ならば溶液のエマルジョン化や粒子の分散化に効果的で、凝集作用を阻止できることが一般に確認されている。超音波振動攪拌作用の機構の主たるものは、図16³³⁾に示すように振動面付近のキャビテーション、すなわち空洞の消滅に伴うジェット流と衝撃波ならびに音響的に誘起されるマクロ流およびマイクロ流である。超音波振動による攪拌効果は周波数と強度に

図16 キャビテーション領域と超音波振動子前方に励起される融液の流動³³⁾

依存し、キャビテーションレベル以下では攪拌効果はなく、キャビテーションレベルよりかなり高くなると逆に凝集効果がでてくるが、適切な周波数と強度を選ぶことによって、良好な攪拌効果を期待することができる。

4. TT500A 型ロケットによる Al-In 合金の溶解・凝固

1983年8月に宇宙開発事業団によって打上げられた TT 500 A 型ロケット13号機には石川島播磨重工(株)により試作された超音波振動攪拌装置付電気炉が搭載され、Al-30 wt% In合金の溶解、凝固実験が行われた²⁹⁾。ロケットの飛行により $10^{-4}g$ 程度の微小重力が得られる時間はおよそ6分間である。ロケットの性能上、打上げ開始前から合金試料を均一液相温度に加熱・保持することは不可能であるため、合金試料の加熱、溶解、超音波振動攪拌および冷却、凝固というプロセスをこの6分間に終了しなくてはならない。電気炉の性能としてはロケットを打上げてスピンを止めて $10^{-4}g$ が達せられた後、電気炉の電源を ON にしてから試料の温度が偏晶温度、すなわち Al の溶解が開始する温度に達するにはおよそ50秒、所定の均一液相温度領域である溶解温度 ($950^{\circ}C \pm 50^{\circ}C$) に達するにはおよそ80秒を要する。試料の冷却は He ガス冷却によるが、この方法では、溶解温度から Al の固化する温度まで冷却するのに少なくとも2分間が必要である。よってロケット飛行において実際に試料が均一液相温度に保持される時間は2分間、そして超音波振動攪拌が可能なのは試料が溶融状態にあるおよそ3分間である。

短時間に均一合金融液を得るのに必要な超音波振動条件を見いだすために、ロケットに搭載される電気炉と同様の能力をもつ電気炉で、次の点について地上予備実験が行われた。

(i) 昇温過程のどの時点で超音波振動攪拌を開始するか?

(ii) 振動子先端の位置

(a) 装置全景

(b) 装置上部, 振動子を取付けたところ

(c) 装置中央部, 黒鉛るつぼ容器
電気炉を降ろしたところ

図17 地上予備実験装置の外観 (石川島播磨重工)

(iii) 供試材料の調整

図17, 18に地上予備実験装置の外観ならびに装置の模式図を示した。

図18 地上予備実験装置の模式図

(1) 超音波振動搅拌の開始時期

Al-30 wt%In 合金を均一液相温度から内径10 mm の黒鉛製鑄型に铸造し, 急冷凝固した試料を供試材料として使用した。図19(a)にそのマイクロ組織を示す。図19(b)は, この試料を黒鉛製のるつぼ容器中で910℃の均一液相温度まで加熱し, 10分間加熱・保持した後, 液相状態での偏析の状況を再現するために抜熱能力に優れた純銅製金型に铸造して急速に凝固させたものである。図19(c)は, 10分間の加熱・保持後, 2分間超音波振動搅拌を行った試料である。なお振動搅拌は出力5~15W, 発振周波数25~50 kHz 内の任意の条件で行った。一方, 図19(d)は, Al固相が溶解する温度, すなわち偏晶点近傍まで試料の温度が上昇した時点から約7分間超音波振動搅拌を行い, 急冷凝固した試料のマイクロ組織を示す。このように均一液相温度に達してから搅拌するのに比べ, 昇温過程での搅拌は, 搅拌時間を長くすることができること, Alの溶け落ち直後, つまり熔融AlとInの完全分離が起こる前から搅拌していることのため, 極めて効果的でAlマトリックス中にIn粒子が均一微細に分散した組織が得られた。このことは均一な合金溶液が得られていたことを示すものである。

(2) 振動子先端の位置

超音波振動搅拌が最も効果的に行われるための振動子先端の位置を決めるために, 振動子先端をるつぼ容器底面から各々 $1/10h$, $1/3h$, $1/2h$ (h はるつぼ容器の高さ) だけ離して設置し, 搅拌能力を比較した。その結果, $1/3h$ と $1/2h$ との間には顕著な差が見られなかったが, $1/10h$

図19 地上予備実験の Al-30 wt%In 合金のミクロ組織 白色部: Al, 黒色部: In.

- (a) 均一液相温度から黒鉛製鋳型に鋳造して作成した供試材料
- (b) 910℃で10分間加熱・溶解した後、急冷した試料。超音波振動攪拌は行っていない
- (c) 910℃で10分間加熱・溶解した後、2分間超音波振動攪拌を行った試料
- (d) Al 固相の溶け落ち直後から超音波振動攪拌を行った試料

図20 Al-30 wt%In 合金融液の均質化に及ぼす供試材料の組織の影響

の場合、図19(d)と同様の組織が得られた。このことは振動子先端の位置がるつぼ容器の底に近いほど攪拌が効果的に行われることを示す。ところがロケット搭載用電気炉ならびに超音波振動子の構造上の問題から、宇宙実験における振動子先端の位置はるつぼ容器の底面から7/10h

と定められた。

(3) 供試材料の調整

上述したようにロケット実験において合金の再溶解、均熱保持ならびに振動攪拌に許容される時間は極めて短時間であり、かつ振動攪拌の条件もかなり制限される。

このような条件の下で均一合金溶液を得るには供試材料をどのように調整するかが重要である。そこで次の3種の供試材料について検討を行った。

- (a) Al 板 2 層, In 板 2 層を交互に重ねて Al-30 wt% In 組成にしたもの
- (b) Al 板 3 層, In 板 3 層を交互に重ねて Al-30 wt% In 組成にしたもの
- (c) 均一液相温度から黒鉛製鑄型に鑄造して作成した

図19(a)に示したような組織をもつ Al-30 wt% In 合金

これらの試料は昇温開始後50秒より3分間超音波振動攪拌され、その後純銅製金型に鑄造された。攪拌条件は宇宙実験で予定されている出力15W、発振周波数50 kHz、 Al_2O_3 製の振動子先端の位置は $7/10 h$ とした。図20に示すように Al と In を層状に重ねた試料では、In の沈殿層と粗大な In の凝集相とが認められるが、分散組織をもつ試料では、ほぼ均一に微細な In 粒子が分散した組織が得られた。これより宇宙実験で許容される加熱・攪拌時間では供試材料として、ある程度分散組織をもった Al-30 wt% In 合金を使用する必要があることが明らかになった。

(4) 飛行実験結果

微小重力下での溶解・凝固実験に用いた電気炉および超音波振動子の外観を図21および図22に、高純度黒鉛製るつぼの形状、寸法を図23に示す。るつぼの開口側には Al_2O_3 製の $\phi 4 \text{ mm}$ の振動子を挿入する孔を有したネジ式蓋が用いられ、装入材料の先端を軽く押しつけてロケ

図21 電気炉の外観；超音波振動子を取付けたところ

図22 超音波振動子の外観

図23 TT500A 型ロケット13号機搭載用るつぼと装入材料 供試材料 (Al-30 wt% In) は、溶解時の膨張を考慮して加工されている

ット打上げ時の衝撃に耐えられるように材料を固定した。供試材料である Al-30 wt% In 合金は前述した In 相の分散試料で、溶解時の体積膨張を考慮して加工されている。るつぼ底部の小さな孔は熱電対挿入孔である。

TT 500 A 型ロケット13号機における電気炉の昇温、保持加熱、冷却に伴う試料の温度変化および超音波振動攪拌操作時間を図24に示す。電気炉電源を ON にしてから31秒後の548℃で振動を開始し、80秒後に974℃に昇温した。この温度で160秒間(保持加熱期間中わずかに温度が上昇し、160秒後に989℃になった)、振動開始から209秒間振動攪拌させた。その後直ちに電源を OFF にして He ガスを電気炉内に導入し、るつぼ蓋側に吹きつけて冷却を開始した。139秒後、反対側のるつぼ底温度が490℃になつてから He ガス冷却を停止し、その後は放冷した。

微小重力下で溶解・凝固した Al-30 wt% In 合金試料の長手方向、中心縦断面のマクロ組織ならびに光学顕微鏡による低倍率のミクロ組織を図25に示す。図25(a)のマクロ組織は、He ガス吹きつけにより合金融液の熱が振動子挿入口側から優先的に抽出され、全体の約1/2の距離

図24 TT500A ロケット13号機における加熱—振動—冷却過程の温度測定結果

(a) マクロ組織

(b) ミクロ組織

図25 微小重力下で溶解・凝固された Al-30 wt% In 合金の組織 左端の長方形の部分は超音波振動子の先端である

まで柱状結晶を形成した。それ以降は時間とともにつば側壁からの冷却が大きくなり、側壁で生成した等軸結晶が共存した。振動子挿入口と反対側の最終凝固部は、凝固に伴う体積収縮のために大きく引けている。989°Cの溶解温度から639°Cの偏晶反応凝固を経て、全体の凝固組織がほぼ決定した600°Cまでの冷却速度は3.6°C/sであった。

図25(b)のミクロ組織は次のことを示している。Al-30 wt% In 合金融液が989°Cから冷却して、770°C以下の2液相に分離する温度領域になると、均一合金融液LはAl基の L_1 液相とIn基の L_2 液相に分離する。分離した L_2 液相は L_1 液相に比べ、高温でつばの材質である黒鉛にぬれやすいため、つば壁近傍の L_2 液相が黒鉛のつばの内壁に付着して凝固する。黒鉛とAl-In合金の L_1 および L_2 液相との界面エネルギーの値は報告されていないが、真空中800°Cでの溶融Alの黒鉛へのぬれ角は

157°, 溶融Inのそれは142°であり、温度の上昇とともに急激に90°以下になる³⁴⁾。分離した L_2 液相は黒鉛壁にぬれて薄い層を形成し、さらに L_2 液相粒が L_2 層にデポジットしている。In基 L_2 液相の黒鉛のつばへのぬれの現象は、地上でもある程度観察できるが、微小重力下では他の現象が抑えられるため顕著に現れるものと考えられる。ミクロ組織中、右端の最終凝固位置に大きなIn相の凝集が観察されるのは、凝固収縮による溶融合金の局部的移動のため、液相であつた外周部の L_2 液相が吸引作用で引けた凹部に集まって、幾分多量のIn相部となつたと思われる。従つて、このIn相部は地上での凝固における重力偏析によるIn相の堆積現象とは全く異なつたものであり、いわゆる非混合現象ではない。また振動子に接して粗大なIn相粒子が観察されるが、これは L_2 液相が L_1 液相に比べて Al_2O_3 にぬれやすいため¹⁷⁾、昇温時の溶解初期に供試材料中の粗大In融液が振動子にぬれて粗粒となり、付着したまま残存したものである

図26 微小重力下で溶解・凝固した Al-30 wt% In 合金試料内の In 相の分布

図27 宇宙実験と同じ溶解・凝固条件で得られた地上実験試料の組織 Al-30 wt% In 合金

と考えられる。図26に宇宙実験試料における Al マトリクス中の In 量の分布測定図を示す。図27に地上で宇宙実験と同じ実験条件で溶解、振動撹拌し、同じ冷却速度で凝固して得られた Al-30 wt% In 合金のマイクロ組織を比較して示した。

以上のことより偏晶系非混合合金を微小重力下で溶解する際、超音波振動撹拌は効果的であり、短時間の加熱・撹拌で均一合金融液が得られたものと考えられる。これまでの偏晶系非混合合金の実験結果と比べると、本実験では比較的良好な均一合金化が達せられた。

均一合金融液からの冷却では、 L_2 相粒子の完全な均一微細分布が期待されるが、従来の宇宙実験の結果にも見られたように、微小重力下では重力偏析、対流等による融液の乱れが生じないため、その分溶解金属と容器および振動子とのぬれの現象が顕著に現れ、微小重力下特有の偏析を呈することが明らかになった。

5. おわりに

微小重力下で偏晶系合金を溶解・凝固して完全に均一微細な分散型複合組織材料を得ようという試みは、いまだ成功していない。微小重力下では構成元素間の密度差による偏析は軽減されるものの地上では重力の影響のためマスクされている合金融液と容器とのぬれ性や表面張力対流効果に起因する偏析が顕著に現れ、その凝固現象が決して単純でないことが明らかになってきた。

日本での小型ロケットを利用した宇宙実験は TT 500A-13号機で一応終了したが、NASA および ESA では、その後も偏晶系合金の凝固を宇宙実験のテーマとして採用了続けている。特に最近のテーマは、分散型の複合材料の作製を直接的に目的としたものではない。それらは合金組成を変化させた凝集相の分布挙動を調べたり²⁸⁾、ま

た組成をわずかに過偏晶組成にした合金を用いて、界面張力や融液中のオストワルド成長について調べ³⁵⁾、微小重力下での二液相分離の挙動ならびに凝固界面への L_2 相のとり込みの挙動³⁶⁾ など凝固現象に関する基礎的な知見を得ようとするものであり、少しずつではあるが微小重力下での凝固現象が明らかにされつつある。

従来の宇宙実験、特に小型ロケットを利用した宇宙実験は、ロケットの安全性、電力、微小重力が短時間しか得られないこと、実験終了後のロケットの回収等々の問題から非常に制約の多い条件で行われていた。また実験は一度限りで、いわゆる 1 テーマ、1 試料、1 実験での結果であり、実験の再現性に関して大きな問題を残している。しかし、今後スペースシャトルを利用した宇宙実験室³⁷⁾ (スペースラブ) や近い将来実現するであろう宇宙ステーションにおいて、より理想的な実験条件で繰返し実験が行われるようになれば、偏晶合金の微小重力下での凝固現象がさらに明らかになると考えられる。

謝 辞

TT 500 A-13号機による実験は、宇宙開発事業団によって行われたものである。搭載された振動子付電気炉での地上予備実験については、石川島播磨重工業株式会社エンジンエンジニアリング室・遠藤部長、森氏、技術研究所応用物理部・池上課長、兼子氏にお世話になりました。また文献収集に関して東京工業大学工業材料研究所・澤岡教授にご尽力いただきました。厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) S. Ostrach and A. Pradhan: *AIAA Journal*, **16** (1978), 419.
- 2) L. L. Lacy and G. H. Otto: *AIAA Journal*, **13** (1975), 219.
- 3) T. C. Bannister et al.: *NASA TMX-64772* (1973).
- 4) P. G. Grodzka and T. C. Bannister: *Science*, **176** (1972), 506.
- 5) I. C. Yates: *NASA TMX-64641* (1971).
- 6) A. D. Little: *NASA CR-61369* (1971).
- 7) W. H. Stuerer and S. Kaye: *NASA CR-61368* (1971), 3-1~3-8.
- 8) 高橋仙之助: 日本金属学会会報, **14** No. 10 (1975), 747.
- 9) H. U. Walter: *Skylab. results*, **1** (1974), 257.
- 10) J. G. Garland and D. McKeown: *ESRO SP-101* (1974).
- 11) J. R. Williams: *Third space processing symposium*, **1** NASA M-74-5 (1974), 33.
- 12) J. L. Reger: *NASA M-74-5* (1974), 133.
- 13) W. T. Anderson: *TRW 22457-6017-RU-00* (1975).
- 14) H. Wiedemeiner et al.: *NASA SP-412*, **1** (1977), 471.

- 15) M. D. Lind: *AIAA Journal*, **16** (1978), 458.
- 16) L. L. Lacy and C. Y. Ang: *NASA SP-412* (1977), 403.
- 17) K. Löhberg and V. Dietl: *NASA TM* 78125 (1977), VIII-1.
- 18) S. H. Gells and A. J. Markworth: *NASA TM* 78125 (1977), VI-1.
- 19) S. H. Gells and A. J. Markworth: *AIAA Journal*, **16** (1978), 431.
- 20) H. M. Steeg: *Final report project TEXUS-I DFVLR-BPT* (1978).
- 21) H. Fredriksson: *Final report project TEXUS-II* (1978), 146.
- 22) 園山重道: マイクログラビティ (微小重力) 利用に関するシンポジウム・プロシーディング, (1983), 13.
- 23) 高橋, 神尾, 手塚, 熊井: NASDA-PSPC-2769 成果報告書, SS58-105 (1983), 13.
- 24) "Metals Handbook" American Society for Metals, Metals Handbook Committee, **8** (1973), 261.
- 25) S. Ostrach: *19th plenary meeting COSPAR* (1976).
- 26) E. W. Otto: *Aerospace Chemical Engineering*, **62** (1966), 158.
- 27) L. E. Mun: *Interfacial Phenomena in Metals and Alloys*, Addison Wesley publishing company (1975), 101.
- 28) S. H. Gells, A. J. Markworth and C. E. Mobley: *Proc. of the 4th European Symposium on Material Sciences under Microgravity*, (1983), 307.
- 29) T. Carlberg and H. Fredriksson: *Met. Trans.*, **11A** (1980), 1665.
- 30) C. Potard: *Proc. of the 3rd European Symposium on Material Sciences in Space*, (1979), 255.
- 31) 高橋, 神尾他: 第2回宇宙実験研究者全体会議予稿集, (1981), 37.
- 32) 神尾, 手塚, 熊井, 高橋: 軽金属, **33** No. 4 (1983), 179.
- 33) P. F. Clancy: *Proc. of the 4th European Symposium on Material Sciences under Microgravity*, (1983), 99.
- 34) Yu. V. Naidich and G. A. Kolesnichenko: *Phenomena in metallurgical process. Proc. of an International Conference*, (1965), 218.
- 35) A. Kneissl and P. Pfefferkorn: *Proc. of the 4th European Symposium on Material Sciences under Microgravity*, (1983), 55.
- 36) B. Derby: 同上 (1983), 277.
- 37) 斉藤進六: 日本化学会第45春季年会講演予稿集Ⅲ, (1982), 1446.