一方向凝固による Al-Si 共晶繊維複合合金の組織について*

三 浦 維 四** 浜 中 人 士**

Ishi Miura and Hitoshi Hamanaka : Microstructures of Al-Si Eutectic Fibrous Composites Produced by Unidirectional Solidification. Unidirectional solidification of eutectics offers a simple, inexpensive approach to the production of composite materials. The authors and co-workers have studied the production of fiber strengthening composite materials by various methods. In this paper, an attempt has been made to prepare Al-Si eutectic fibrous composites by means of unidirectional solidification. The main results are follows:

(1) In order to produce continuous structures of Al-Si eutectic alloys, it was found that solidification rate was less than 1.5 mm/hr by using four or five nine aluminum and semi-conductor-grade silicon as materials.

(2) The cross section of silicon colonies showed four-fold symmetry and side branching, and individual silicon colonies extended over several millimeters in the growth direction. Wavy patterns of silicon phase were observed among straight silicon colonies in a cross section parallel to the growth direction.

(3) The growth mechanism of Al-Si eutectics seemed to differ from that of lamellar and rod-like structures, as silicon had a highly preferred growth direction. So the two phases did not exhibit any consistent orientation relationship.

(4) Impurities of materials have a considerable effect on the growth of silicon phases. So, if the factors which effect the growth of silicon phases is found, the shape of silicon colonies may be controlled, for example, by adding the third element to Al-Si eutectics.

(Received February 27, 1968)

1. 緒 言

共晶合金を一方向凝固することにより整列組織が得られることが最近知られるようになったが、この方法を応用して複合合金を作る方法が注目されている⁽¹⁾⁽²⁾。これは凝固の際に第二相を整列させることができるということから、取扱いの困難な繊維を複合材料に組込む手間が省けること、および二相間の結合状態のよいものが得られるからである。この方法によつてすでにいくつかのすぐれた性質を持つ複合合金が得られている。また一方向凝固法は凝固機

構の解明に役立つことが知られている。この方法を応用して、いろいろな共晶合金の組織制御の研究が行なわれると同時に凝固機構の解明がなされつつある。Al-Si 共晶合金は非連続共晶として分類されていたが⁽³⁾、Bell ら⁽⁴⁾によつて連続組織が得られることが報告された。

著者らおよびその共同研究者はこれまで繊維強化合金作製についていろいろな方法を試みてきたが^{(5)~(8)}、共晶合金の組織整列化による共晶繊維複合合金の研究も進めている⁽⁹⁾。

** 東京医科歯科大学医工器材研究所 (Institute for Medical and Dental Engineering, Tokyo Medical and Dental University, Tokyo)

* 1967 年 10 月本会札幌大会に発表; 金属組織と機械的性質の關係について (第 10 報)

(1) R. W. Hertzberg : *Fiber Composite Materials*, Am. Soc. Metals, Ohio, (1965), 77.

(2) M. Salkind et al : *Advanced Fibrous Reinforced Composites*, SAMPE, 10 (1966), F 35.

(3) G. A. Chakwick : *Progress in Materials Science* 12, 97.

(4) J. A. Bell and W. C. Winegard : *J. Inst. Metals*, 93 (1965), 318.

(5) 三浦, 太田, 本間, 佐々木 : 本誌, 30 (1966), 655.

(6) 三浦, 佐々木 : 本誌, 30 (1966), 1099.

(7) 三浦, 本間 : 本誌, 31 (1967), 475.

(8) 三浦, 本間 : 本誌, 31 (1967), 607.

(9) 三浦, 岩出, 太田 : 本誌, 30 (1966), 1005.

この論文では一方向凝固法による Al-Si 共晶合金の組織を整列化するための条件を検討するとともに、凝固機構についても考察を試みた。

II. 実験方法

Fig.1 はここで用いた一方向凝固炉の主要部分の断面図

Fig.1 Schematic diagram of the apparatus

である。試料の溶解および一方向凝固は graphite tube の中で行なうが、この graphite tube に十分温度勾配をつけ、熱の流れを強制的に一方にするため、一端を水冷した銅の丸棒に取り付けた。雰囲気は $10^{-5} \sim 10^{-6}$ mmHg 程度の真空とし、graphite tube の加熱は石英管の外側からニクロム抵抗炉によつて行なう。ニクロム抵抗炉の温度制御は SCR 回路を用いて、温度変化を $1/50^\circ\text{C}$ 以下とした。一方向凝固はこの炉を一定速度で移動することによつて行なう。

graphite tube は原子炉用 高純度黒鉛を内径 10 mm, 外径 14 mm に加工したものである。

用いた材料は主に 99.999% Al (Cu 1~2, Fe 1~2, Si 0.5~1, Mg < 0.5 ppm) と半導体用 Si (eleven nine の純度があるといわれる) であるが、これらの他に比較のため 99.99% Al (Fe 0.001%, Si 0.001%, Cu 0.001% 以下) および 98.8% Si (Fe 0.62%, Ca 0.19%, Al 0.04%) も用いた。

これらの材料を Al-11.7 wt% Si 共晶組成で溶解し、 700°C で 20 hr 保持した後に、所定の温度勾配をつけ、一方向凝固処理を行なつた。用いた凝固条件は、凝固速度 $0.8 \sim 15$ mm/hr, 温度勾配 $8^\circ \sim 25^\circ\text{C}/\text{cm}$ である。このようにして長さ $8 \sim 9$ cm の試料を作り、1 cm 間隔で切断し成長方向に平行な断面および直角断面の組織を観察した。また Al matrix の結晶方位を調べるためエッチビット法により Al の {100} 面の観察を行なつた。

III. 結果

凝固速度約 1.5 mm/hr 以下では Al matrix 中に Si colony の整列した組織を得ることができた。Photo.1 はその代表的な組織である。凝固方向に平行な断面では Si 相は平行に整列し、それぞれの Si colony は $3 \sim 6$ mm の長さにも達した。直角断面では、Si colony の断面形状は円形となり、Si 相の板状部分での厚みは $2 \sim 3 \mu$ であり、板状の間の距離は $20 \sim 30 \mu$ である。しかし同一試料の他の部分には、Photo.2 に見られるような変つた組織が観察され、また試料の先端部分には Photo.3 のような組織が見られる。

凝固速度が 1.5 mm/hr 以上になると整列度は悪くなる。Photo.4 は温度勾配 $15^\circ\text{C}/\text{cm}$ で凝固速度を変化させた場合の組織の変化を示す。凝固速度の増加に伴ない Si colony 間に別の Si 相が晶出し整列度は悪くなる。凝固速度を 1.5 mm/hr 以下にした場合は組織の変化はほとんど認められない。0.8 mm/hr まで調べたが Si colony 間の距離、組織の差は認められなかつた。

Photo.1 Typical structures of Al-Si eutectic composites
(a) longitudinal section ($\times 100 \times 2$) (b) transverse section ($\times 50 \times 2$)
Solidification rate: 1 mm/hr; Temperature gradient: $10^\circ\text{C}/\text{cm}$
Unetched, aluminum matrix-white, silicon-dark

温度勾配の影響については $8^{\circ}\sim 25^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ の範囲にわたって調べたが、ほとんど影響は認められなかった。このよ

(a)

(b)

(c)

growth direction
↓

Photo.2 Wavy patterns of silicon phase in a longitudinal section of the same specimen as Photo.1.

Unetched (a) ($\times 50 \times 2$); (b), (c) ($\times 100 \times 2$)

(a)

(b)

growth direction
↓

Photo.3 Structures in initial portions. Unetched (a) ($\times 100 \times 2$); (b) ($\times 100 \times 2$)

うな非常に遅い凝固速度では、温度勾配に対してあまり敏感でないように思われる。

Photo.5 は 1 mm/hr で凝固している途中で炉を取り去り、急速に凝固させたときの境界面付近の組織である。Si colony の間に針状の Si が晶出し、この部分の凝固が Si colony の成長よりも遅れていることが考えられる。また **Photo.6** は 1 mm/hr で凝固している途中から 30 mm/hr に速度を変化させたときの組織の変化を示している。

Photo.7 は 99.999% Al の代りに 99.99% Al を用いた場合の凝固方向に直角な断面の組織である。平行断面での組織はあまり差がないが、直角断面においてはこのように

かなりの差があらわれ、Si colony の断面は枝分れする数も多くなり、不規則で角の部分が丸味を帯びてくる。さらに材料中の不純物が多くなると **Photo.8** のような組織となる。これは 99.99% Al と 98.8% Si を材料として用いた場合であるが、Si colony は連続でなくなり、断面の形状もすつかり変ってくる。

IV. 考 察

Al-Si 共晶合金を一方向凝固することにより複合金を作ることができたが、繊維強化の目的が達せられるためには連続した繊維を整列させる必要があり、そのためには約 1.5 mm/hr 以下という非常に遅い凝固速度が必要であった。これはこれまで連続組織の得られている他の共晶

合金と比較するとかなり遅い。一般に共晶合金を整列化すると、第二相の体積比が $30\text{ vol}\%$ までは棒状組織、 $30\sim 50\text{ vol}\%$ では層状組織となることがいわれている。Al-Si 共晶合金では Si 相の体積比は $13.3\text{ vol}\%$ であるが、 π 形状の断面の Si 相が整列した。また連続組織となる場合、直線状にばかりでなく波形組織となる部分もあらわれた。

凝固速度、温度勾配などの凝固条件の組織におよぼす影響についても他の合金系とはかなり異なっている。層状あるいは棒状組織においては、第二相の間隔は凝固速度によつて支配されることが報告されているが、Al-Si 共晶合金ではこのような関係があてはまらないと思われる。たとえ

ば、凝固速度については、約 1.5 mm/hr 以上では Si colony の間に別の Si 相が晶出し、整列度が悪くなるだけであり、

このように Al-Si 共晶合金の整列凝固は、層状あるいは棒状の整列組織とは相違点が多い。これは凝固のメカニズ

(a) solidification rate 4 mm/hr ($\times 50 \times 2$)

(b) solidification rate 6 mm/hr ($\times 100 \times 2$)

growth direction

(c) solidification rate 11 mm/hr ($\times 50 \times 2$)

Photo.4 Typical structures showing effect of growth rate in longitudinal sections

Si colony の間隔とは関係がなく、この速度以下についてもほとんど関係はないと思われる。また温度勾配についての影響もここで用いた範囲内では、ほとんど認められなかった。

二相間の結晶方位関係についてもほとんど関係づけられないと思われる。Si 相は $\langle 100 \rangle$ という非常に優先した成長方位をもちほとんどがこの方位に成長することが知られている。Al matrix との結晶方位関係を求めるためエッチピット法を用いて個々の Al matrix の結晶方位を観察した。Photo.9 はそのうちの代表的なものを示したものであるが、これらの間にはかなりの相違があり、Al matrix と Si 相との方位関係を決定づけられなかった。

Composite Quenched

growth direction

Photo.5 Quenched interface in a longitudinal section. Unetched ($\times 50 \times 2$)

growth direction

Photo.6 Change in a structure due to the increase in solidification rate from 1 mm/hr to 30 mm/hr ($\times 100 \times 2$)

Photo.7 Transverse section in a specimen produced from 99.99% Al and semi-conductor-grade Si solidification rate 1 mm/hr, temperature gradient $10^\circ\text{C}/\text{cm}$ Unetched ($\times 100 \times 2$)

ムがこれらのものとはかなり相違していることによるものと思われる。

Al-Si 共晶合金の一方向凝固している途中で急冷すると Photo.5 のような組織が得られ、Si 相の方が Al 相よりも先行していることが考えられる。また Photo.6 は途中から

30 mm/hr の凝固速度に変化したものであるが、このような速い凝固速度では Si 相は連続組織とはならないが、こ

が $\langle 100 \rangle$ 方位へ突き出すが、凝固速度が遅いので、凝固方向ばかりでなく他の $\langle 100 \rangle$ family direction へも成長

(a) growth direction (b)
Photo.8 Structures in a specimen produced from 99.99% Al and 98.8% Si
Solidification rate 1 mm/hr, Temperature gradient $10^\circ\text{C}/\text{cm}$
(a) longitudinal section (b) transverse section Unetched ($\times 50 \times 2$)

longitudinal section ($\times 400 \times 2$)

transverse section ($\times 400 \times 2$)

Photo.9 Etch pits on a aluminum matrix. (100) planes are developed

のように Si colony に引続いてかなり速く成長することが観察された。

これらのことから Al-Si 共晶合金の整列凝固を支配している最も大きな要因は Si 相の成長であると考えられる。Al-Si 共晶合金において Si 相は $\langle 100 \rangle$ 優先方位に成長することが知られているが、整列凝固のメカニズムとして Fig.2 のようなモデルが考えられる。凝固界面で Si colony

していく。Si colony の断面が直角に枝分れするのはこのためであるが、他にも双晶によるとと思われる 120° の方向への枝分れもかなり観察される。枝分れた部分はある距離進むと隣りの Si colony との関係で成長が止まるが、そこからまた横方向へ他の $\langle 100 \rangle$ 方向へ成長し、Si colony の断面全体としては π 形状になる。Photo.4 の途中で急冷した組織において、Si colony の先端部が不揃いになっているのは Fig.2 のようなメカニズムによつて成長しているからであると考えられ、固液界面も他の共晶合金のように平らか、それに近いものではないことが考えられる。Al 相はこのように Si 相を晶出しながら成長するのだが、Al-Si 合金において Si 相の晶出は比較的容易であることが知られており、少し凝固速度が速くなると簡単に別のところへ晶出してしまふ。このように不規則方向へ向いた Si 相が晶出してしまふと Al matrix の成長も妨げられ、Si 相の成長も連続になりにくくなる。Al-Si 共晶合金において整列組織が得にくいのは、Si 相が簡単に晶出し、しかも Si 相の成長方向は $\langle 100 \rangle$ 優先方位であり、熱流によつて変化せず、この方向が凝固方向と一致したものは長く伸

びるが、凝固方向とある角度をもつものは成長が止まり、連続組織の成長を妨げてしまうことによると考えられる。このため整列組織を得るには、Si 相の成長方位と凝固方向の一致したものだけを成長させるように十分に時間をかけて凝固しなければならない。

凝固速度が非常に遅い場合、Si 相の成長方向と試料の凝固方向が一致しなくても連続組織となり得る場合がある。

これは Photo.2 に見られるような波形の規則正しい繰返し組織となることによつて試料の凝固方向へ成長することが

Fig.2 Proposed mechanism of growth of the Al-Si eutectic alloy
(a) plane figure
(b) schematic sketch

できるからである。波形模様の大部分は直角のジグザグであるが、晶出した Si 相が凝固方向と 45° かこれに近い場合、ある距離まで成長が進むとその部分の Si 原子はすでに隣りの Si 相へ拡散してしまい Si 原子濃度は低く、それ以上成長できないが、反対方向へは Si 原子濃度は高く反対方向への成長がはじまる。反対方向へ成長する場合 $\langle 100 \rangle$ family direction へ成長し、またある距離進むと同じようにひき返してくる。これを繰返すことによつて波形模様となるが、波形模様の大部分が直角のジグザグとなるのはこのように Si の $\langle 100 \rangle$ family direction への成長を交互に繰返すためと思われる。角の部分に丸味を帯びているのは表面エネルギーの関係で、後に丸くなったものと思われる。しかし中には双晶によると思われる非常に変わった波形模様もあるが数は少ない。このような波形組織についての報告はあまりないようであるが、このような組織となるのも Si が $\langle 100 \rangle$ という非常に優先した方位を持つことによると思われる。このように Al-Si 共晶合金の凝固のメカニズムは他の共晶合金とは少し異なっているが、これは第二相として晶出する Si が非金属に近い性質をもつと

いうことによると思われる。

Al-Si 共晶合金の組織におよぼすもう一つの要因として、材料中の不純物の影響があげられる。材料として four nine Al を用いた場合、凝固方向と直角な断面の形状はかなり異なっている。さらに材料中の不純物の量が増加すると組織はすっかり変ってくる (Photo.8)。材料中に不純物が入ると Si colony の断面形状が変わるばかりでなく、波形組織もあらわれなくなる。このように第三元素、あるいはその他が存在することによつて Si 相の成長は抑制されると思われるが、どの元素が、どのようなメカニズムによつて Si の成長を妨げるのかは検討中である。第三元素を添加することによつて Si colony の形状を適当に制御することも可能であると考えられる。

V. 総 括

一方向凝固法を用いて、Al matrix 中に Si colony の整列した複合金を作り出す研究を行なつたが、ここで得られた結果を総括するとつぎのようになる。

(1) Al-Si 共晶合金の整列組織を得るためには five nine Al あるいは four nine Al と超高純度 Si を材料として用いた場合 1.5 mm/hr 以下の凝固速度が必要であつた。温度勾配については調べた範囲内ではあまり影響が認められなかつた。

(2) 得られた整列組織は π 形状の断面をもつ Si colony が Al matrix 中に平行に整列したものであるが、整列組織の間にはめずらしい波形のジグザグ模様があらわれた。

(3) Al-Si 共晶合金の凝固機構は層状あるいは棒状組織のそれとはかなり異なっていると思われる。また Al matrix と Si colony の間の結晶学的な方位関係は見出されなかつた。これは第二相の Si が非金属の性質に近く、しかも $\langle 100 \rangle$ という非常に優先した成長方位をもっていることによるものと思われる。

(4) 材料中に不純物が存在すると Si colony の形状は大きく影響を受ける。どの元素がどのように影響をおよぼすかはわからないが、第三元素の添加によつて Si colony の形状を制御することも可能であると考えられる。

終りに、この研究を進めるにあたつて、有益な御助言をいただいた東京大学 相山正孝教授に、高純度 Si を提供下さつた小松電子金属株式会社 倉富龍郎社長、および実験に協力していただいた高橋和子君に厚く感謝の意を表したい。