

千葉工業大学
博士学位論文

アルミニウム合金 OCC 線材の
凝固組織の形成機構と機械的特性

2020 年 3 月

澤谷拓馬

Abstract

The Ohno Continuous Casting (OCC) process is net or near net shape technique which can produce a single crystal or unidirectional solidified cast rod and wire with smooth surface. In this process, a heated mold, maintained slightly above liquidus temperature of cast metals and alloys, prevent a nucleation on the mold wall. The melt is solidified just outside of the mold because the heat of melt is extracted only through a dummy bar and cast products. As a result, number of crystals is decreased by its competitive growth during solidification. Although there are several studies that the influence of cast velocity on the macro- and microstructures of cast rod prepared by the OCC process, the detail of its solidification mechanism has not been sufficiently clarified.

The purpose of this study was to investigate the solidification mechanism of aluminum alloys rod produced by the OCC process. Furthermore, it was examined mechanical properties of aluminum alloys rod prepared by the OCC process. Homogeneous microstructures obtained by the OCC process was expected to be advantageous to improve mechanical properties of aluminum alloys

The first chapter of this thesis opens with the background of the study and further described the classical theory of nucleation and dendrite growth of molten metals and alloys. After explanation of the principle of the OCC process followed by the research purpose. The chapter concludes with the organization of the thesis.

The second chapter discusses the competitive growth during solidification by measuring the crystal orientation of the structure of pure aluminum OCC wires. The competitive growth of the crystal was found to be due to the preferential growth of the $\langle 001 \rangle$ crystal. Clearly indicated that when a small amount of Ti is added to pure aluminum OCC wire, the crystal orientation of the unidirectional solidification structure changes from $\langle 001 \rangle$ to $\langle 101 \rangle$. It was found that as the amount of added Ti increased, equiaxed crystals formed from undissolved TiAl_3 particles were included in the unidirectional solidification structure.

The third chapter discusses the solidification mechanism of Al-Fe and Al-Mn alloy OCC wires by measuring the temperature during solidification and observing their microstructure. The unidirectional solidification structure of the Al-Fe and Al-Mn alloy OCC wires was composed of α -aluminum dendrite and eutectic structure. Dendrite primary arm spacing decreased exponentially with increasing solidification rate and temperature gradient. Furthermore, it was found that the solute was excessively dissolved in α -aluminum by increasing the solidification rate and suppressing the diffusion of the solute. The OCC process has been shown to produce alloys without forming primary intermetallic compounds that cannot be produced by conventional methods.

The fourth chapter discusses the mechanical properties of Al-Fe and Al-Mn alloy OCC wires. It has been found that increasing the ratio of α -aluminum dendrites in the OCC wire structure increases its tensile elongation. It was found that the tensile strength of OCC wire depends on the shape of α -aluminum dendrites. In other words, when the shape of α -aluminum changes from cellular to secondary branch, its tensile strength increases.

The fifth chapter provides the conclusions of the study.

目次

第1章	序論	- 1 -
1-1	本研究の背景	- 1 -
1-2	凝固組織の形成	- 6 -
1-3	アルミニウム及びアルミニウム合金について	- 12 -
1-4	OCC プロセスに関する過去の研究	- 14 -
1-5	本研究の目的	- 15 -
1-6	本論文の構成	- 16 -
	参考文献	- 17 -
第2章	OCC プロセスにおけるマクロ的な凝固機構の検討	- 19 -
2-1	緒言	- 19 -
2-2	実験方法	- 20 -
2-3	実験結果	- 28 -
2-4	考察	- 48 -
2-5	結言	- 53 -
	参考文献	- 54 -
第3章	共晶系アルミニウム合金 OCC 線材の凝固組織	- 55 -
3-1	緒言	- 55 -
3-2	実験方法	- 58 -
3-3	実験結果	- 67 -
3-4	考察	- 138 -
3-5	結言	- 151 -
	参考文献	- 152 -
第4章	アルミニウム合金 OCC 線材の機械的特性	- 154 -
4-1	緒言	- 154 -
4-2	実験方法	- 155 -
4-3	実験結果	- 157 -

4-4 考察	- 171 -
4-5 結言	- 173 -
参考文献	- 174 -
第5章 結論	- 175 -
本研究に関する研究論文 本研究に関する学会発表	- 177 -
謝辞	- 181 -

第1章 序論

1-1 本研究の背景

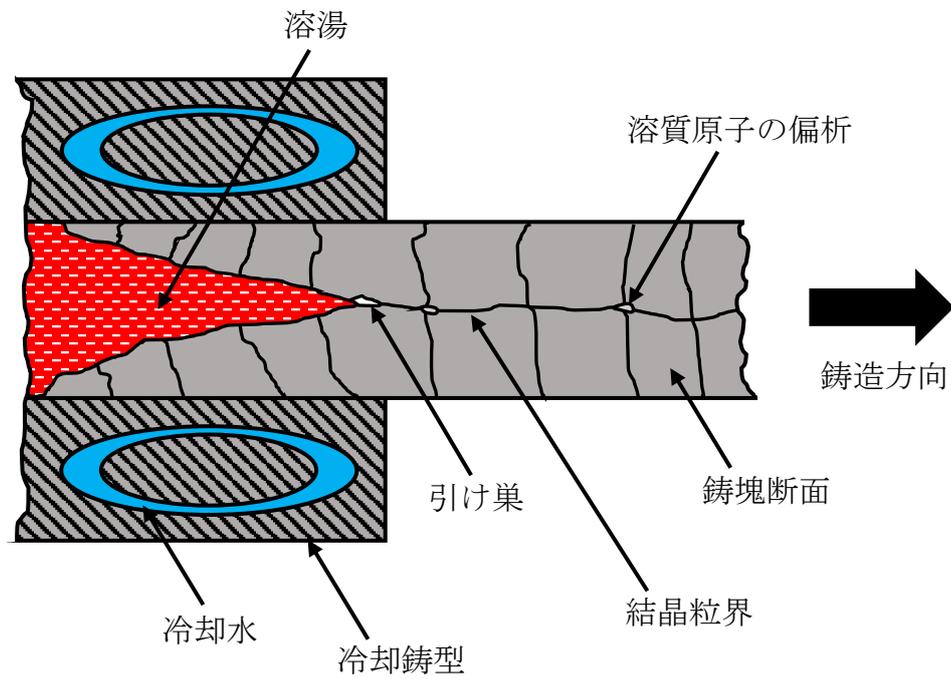
OCCプロセスの特徴

OCCプロセス（Ohno Continuous Casting Process）は、加熱鋳型を用いて行う連続鋳造法である^{1),2)}。この方法は、等軸晶生成機構の一説である結晶遊離説³⁾に基づき、大野篤美氏により考案された。図1-1に従来の連続鋳造法とOCCプロセスの原理を比較した概略を示す。

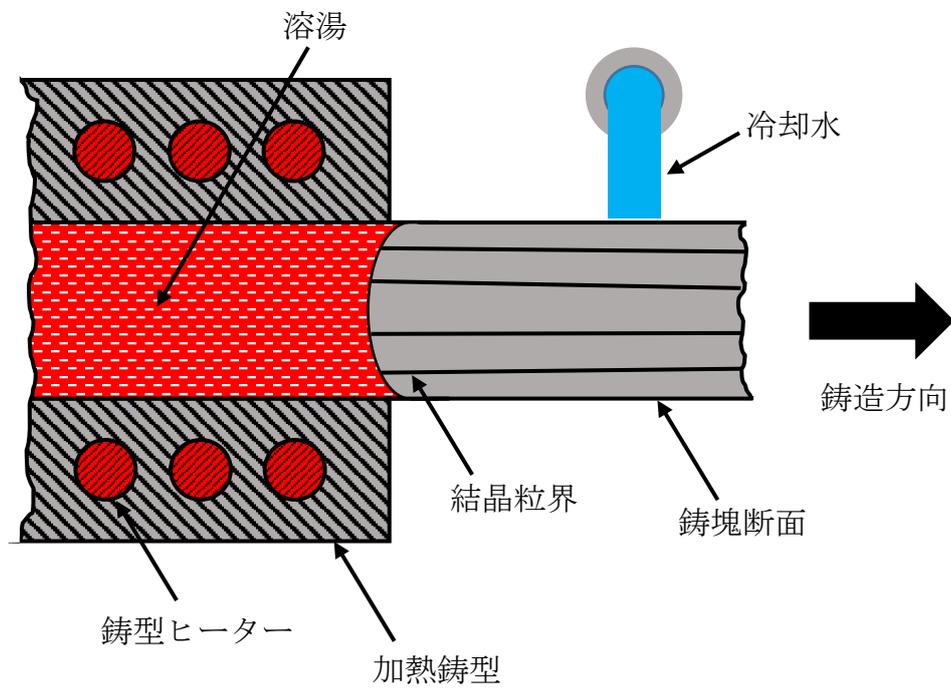
従来の連続鋳造法は、冷却された鋳型を用いる。その手順は、冷却鋳型に溶融金属を注湯し、鋳型による冷却で凝固した鋳塊を引き出す^{4,5)}。この時の抜熱方向は溶湯から鋳型の方向である。そのため、鋳塊は鋳型から凝固し、鋳塊の中心部が最終凝固部となる。この方法は大型化が容易であり生産性に優れるが、組織制御という側面ではいくつかの問題点を抱えている。例えば、鋳型から引き出した際に鋳塊表面にできる傷や割れの発生で、鋳造速度が速くなると発生しやすい。すなわち、生産性を高くしようとすると品質が低下してしまうためトレードオフの関係になる。これに関しては、鋳造後に表面切削を施すことにより、歩留まりは悪くなるが、品質の低下を抑制することができる。他にも最終凝固部が鋳塊の中心部となることから、鋳塊中心部における溶質の濃化や凝固収縮による内引け巣が発生しやすい。このような鋳造欠陥は鋳造後の加工や熱処理で完全に取り除くことは難しく、最終製品に履歴として残ってしまう。また、装置の大型化に伴い、鋳塊の外周部と内部では冷却速度等に差が出てしまうため、凝固組織の均質性に欠けてしまう。

一方、OCCプロセスでは、溶湯の凝固温度以上に加熱された鋳型を用いる。その手順は、溶融金属を鋳型に注湯し、鋳型の出口部で鋳塊ダミーに接触させる。その後、鋳塊ダミー及び溶融金属を鋳型の外に引き出しつつ冷却することで、鋳型外部にて溶融金属を凝固させる。この時、溶融金属は鋳型の形状を保ったまま凝固される必要があるため、表面張力が保たれる程度とする。この時の抜熱方向は溶湯から鋳塊の方向である。そのため、鋳塊から溶湯の方向に凝固し、最終凝固部は鋳塊の終端部となる。この方法は、溶湯を一方向に凝固させる一方向凝固法の一つである。本法は大型化による生産性の向上は難しいが、組織制御の面においては多くの可能性を持っている。例えば、OCC鋳塊は鋳型の壁面と直接接触することがないため、鋳型との摩擦による傷や割れが発生せず、金属光沢を持つ表面となる。また、最終凝固部は鋳塊の終端部となるため、鋳塊内部に内引け巣が発生せず、溶質の濃化も抑制することができる^{6)~10)}。

このように、OCCプロセスは、溶湯が鋳塊との界面から絶えず凝固が進行するため、溶質原子の偏析が起り難く鋳造欠陥の少ない長手の鋳塊を得ることが出来る。



(a)



(b)

図 1-1 (a)従来の連続鋳造法及び(b)OCC プロセスの概略

一方向凝固法としての OCC プロセスの位置づけ

一方向凝固法は溶湯の抜熱方向を一方向に制御し、一方向凝固組織または単結晶組織を作製する鋳造法である。

一般的に知られている手法としては、るつぼの底部のみを冷却することにより、溶湯をるつぼの下部から上部にかけて凝固させるという単純な手法のものである¹¹⁾。図 1-2 にるつぼ底部冷却による一方向凝固の模式図を示す。この手法は冷却方法にもよるが、その凝固速度は 0.15~6mm/min 程度である。一方で、過度な冷却はるつぼ側面からの核生成・結晶成長に繋がり、るつぼの下部と上部で冷却速度が異なるという点から、一方向凝固組織のみとはならず等軸晶が発生することがあり、やや不均質さを残す手法である。

図 1-3 にブリッジマン法による一方向凝固の模式図を示す。ブリッジマン法は、温度勾配をつけた炉の中でるつぼや炉を移動させることにより凝固方向を制御する手法である¹²⁾。その凝固速度は 0.7~2.6mm/min 程度であり、不純物を最終凝固部へ偏析させることが可能なため、高純度化技術や単結晶組織作製技術として利用される。

図 1-4 にチョクラルスキー法による一方向凝固の模式図を示す。チョクラルスキー法は、種結晶を温度制御された溶湯に導入し、その後ゆっくりと引き上げていく手法である¹³⁾。非常に遅い凝固速度であり、0.04~0.06mm/min 程度である。単結晶組織作製法として知られ、半導体の材料であるシリコン単結晶の作製技術として利用される。

図 1-5 にゾーンメルティング法による一方向凝固の模式図を示す。ゾーンメルティング法は、試料の一端を加熱し溶解部を作り、これを試料の他端に向けてゆっくりと移動させる手法である¹⁴⁾。加熱温度や溶融部の移動速度により凝固速度は変化するが、0.16~0.33mm/min 程度である。また、溶融部に不純物が偏析するため、繰り返し操作することで高純度化することができる手法である。

これらの一方向凝固法は、るつぼ内で行う間欠鋳造あるいは非常に厳密に温度制御された炉内でゆっくりと行われるものである。一方、OCC プロセスは比較的速い冷却速度で連続的に鋳塊を得ることのできる方法である。そのため、他の一方向凝固法と比較し、生産性が高い方法といえる。また、鋳型が鋳造金属の凝固点以下とならないため、等軸晶のない純粋な一方向凝固組織を得ることができる。さらに、鋳造速度は数十~数百 mm/min と幅広く変化させることができるため、冷却速度も可変である。凝固速度を速くすることができるため、ブリッジマン法等で発生する最終凝固部への溶質の拡散・偏析も発生しづらいという特徴がある。したがって、合金の一方向凝固組織を得ようとする場合、OCC プロセスが最も適していると考えられる。OCC プロセスは、オーディオケーブルへの適用により、ノイズのほとんどない音を出す音響機器等の作製を可能とした¹⁵⁾。他にも Cu-Al-Ni 系合金の形状記憶合金の製造¹⁶⁾や鋳造欠陥のないステライト No.6 溶接棒の製造^{17~20)}を可能とした。このように、OCC プロセスで得られる鋳塊は幅広い分野に応用できるため、多くの可能性を秘めた一方向凝固法であるといえる。

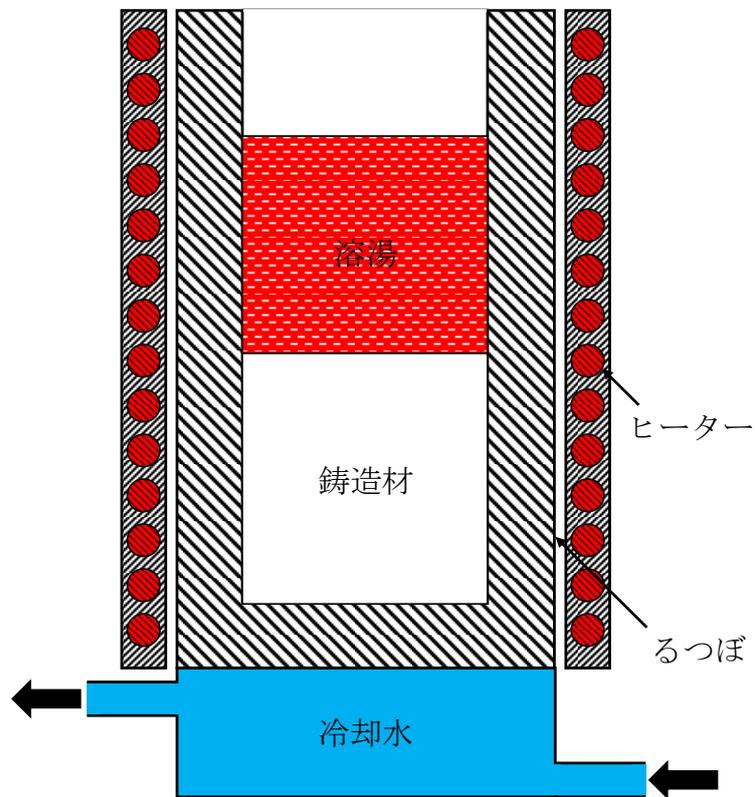


図 1-2 るつぼ底部冷却による一方向凝固

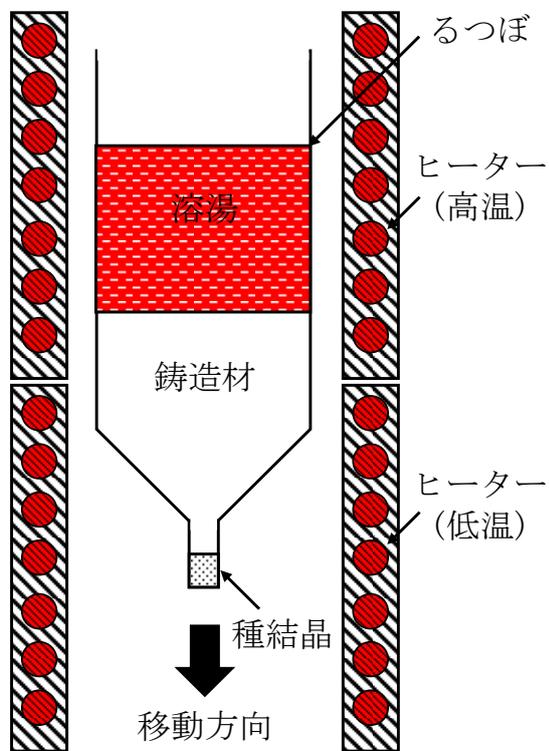


図 1-3 ブリッジマン法による一方向凝固

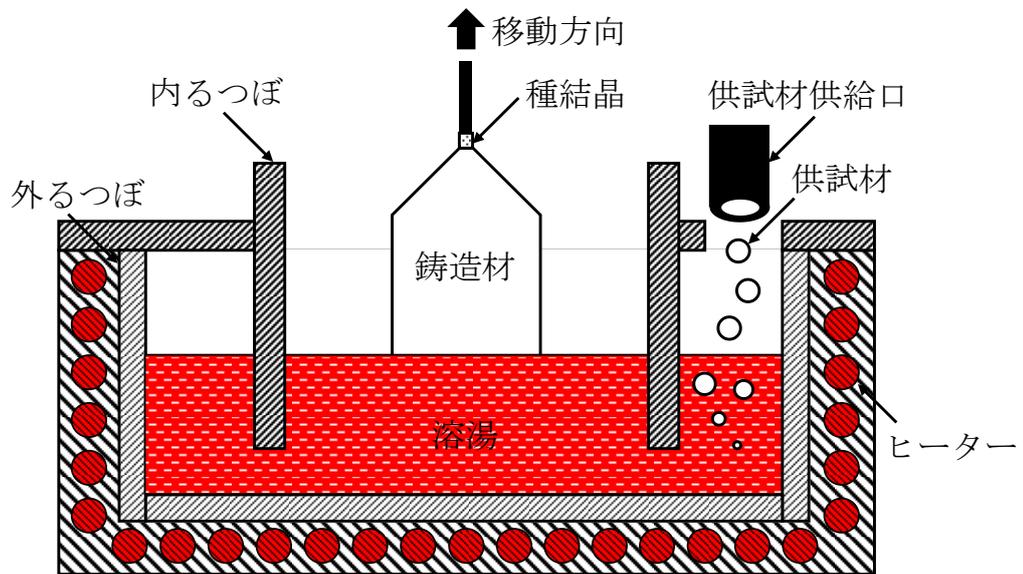


図 1-4 チョクラスキー法による一方向凝固

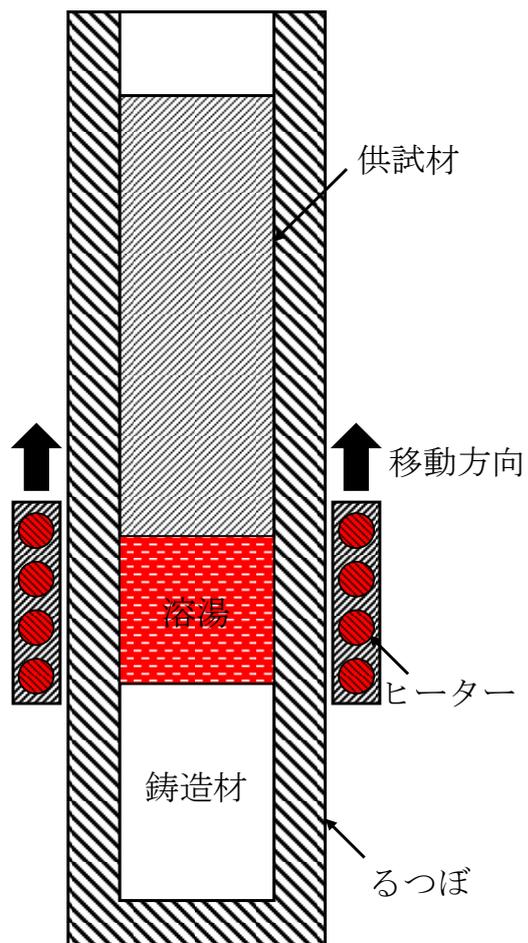


図 1-5 ゾーンメルティング法による一方向凝固

1-2 凝固組織の形成

核生成について

金属の凝固は核生成、成長によって成り立っている。核は液相に存在する原子群(クラスター)が確率により固相原子配列となったエンブリオ(Embryo)から生成される²¹⁻²³⁾。エンブリオが核となるためには、エンブリオと液相の界面に発生する表面自由エネルギーを超える体積自由エネルギーが必要である。すなわち、体積自由エネルギーの方が大きければ、エンブリオは固相原子配列を維持し核となる。これが均質な液相中で発生する場合を均質核生成という。図 1-6 に均質核生成の模式図を示す。凝固が開始するためには、熱力学的には液体の自由エネルギーより固体の自由エネルギーの方が低い状態、すなわち凝固点以下であることが必要条件となる。しかし、凝固点直下では核生成は起こりにくく、実際には凝固点よりさらに温度低下(過冷)しなければ、エンブリオが核となることができない。核が生成されるためには、先に述べたように、その表面自由エネルギーや体積自由エネルギーを考慮する必要がある。エンブリオ全体の自由エネルギー変化を ΔG として(1-1)式に表すと、

$$\Delta G = V\Delta G_V + S\Delta G_S \quad (1-1)$$

となる。ここで、 V をエンブリオの体積、 ΔG_V を体積自由エネルギー変化、 S をエンブリオの表面積、 ΔG_S を表面自由エネルギー変化である。エンブリオの形状が球であれば、

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma \quad (1-2)$$

となる。ここで r はエンブリオの半径、 σ は固液界面エネルギーである。 ΔG_V 及び σ に関しては、物質、温度、圧力によって変化するため一義的に決めることはできないが、(1-2)式を模式的に表すと、図 1-7 のようになる。 ΔG は r の増大に伴って増加するが、とある r で極大となった後減少する。この ΔG 極大時の r を臨界半径 r^* とし、 r が r^* 以上となれば体積が増大した方が自由エネルギー的に安定となり、核生成する。また、過冷度の増大により、 ΔG_V が増大する²¹⁾。そのため、臨界半径 r^* は過冷度の増大によって減少し、核生成が容易になる。

また、均質核生成の他に、核生成のしやすい箇所から起こる不均質核生成がある^{22), 23)}。図 1-8 に不均質核生成の模式図を示す。不均質核生成の場合は、液相中に存在する固相や鑄壁等の表面で核生成するため、完全な球状とならないため、均質核生成より必要とするエネルギーが少なく、臨界過冷度より高い温度で核を生じる²⁴⁾。例えば、平坦な鑄壁面で核生成するため、より小さな r においても核生成する。そのため、一般的な鑄造法においては不均質核生成する確率が極めて高い。なお、本研究で取り扱う OCC プロセスにおいては、鑄造初

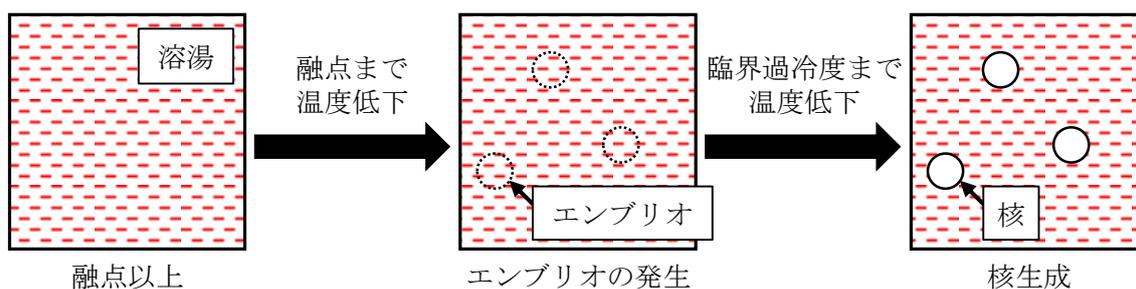


図 1-6 均質核生成

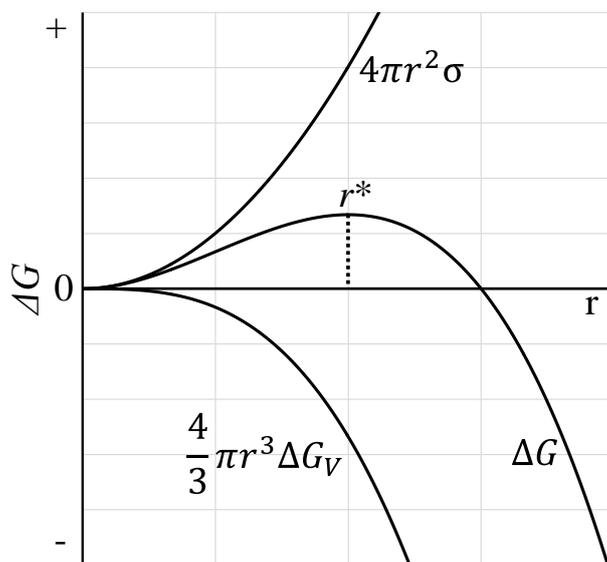


図 1-7 エンブリオ半径 r と体積自由エネルギー・表面自由エネルギーの関係

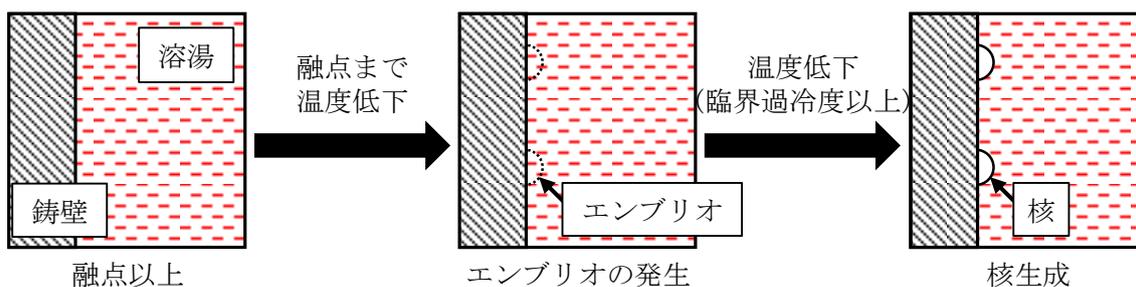


図 1-8 不均質核生成

期の鑄塊ダミーのみで核生成したあとは、鑄壁での新たな核生成は発生せず、初晶の成長のみで凝固が進行するとされる。

共晶系合金の凝固組織について

図 1-9 に共晶系合金の代表的な凝固組織の模式図を示す。共晶系合金の一般的な凝固組織は大きく 2 つに分けることができる。一つは、液相から α 相と β 相が同時に晶出(共晶反応)

することで得られる純共晶組織で、共晶組成(共晶点)と呼ばれる合金組成にのみ見られる凝固組織である。もう一つは、液相から α 相または β 相が先に晶出(初晶の晶出)し、その後共晶反応により α 相または β 相の間隙を埋めるように共晶組織が形成されるという組織である。この場合、先に晶出した α 相または β 相から溶質の排出が行われ、液相の組成が共晶点となった時に共晶反応する。また、固相と比較して液相の液相線温度が低いいため、見かけ上、固相側の温度が低く、液相側の温度が高くなっている。これを組成的過冷といい、この温度差を過冷度という²⁵⁾。

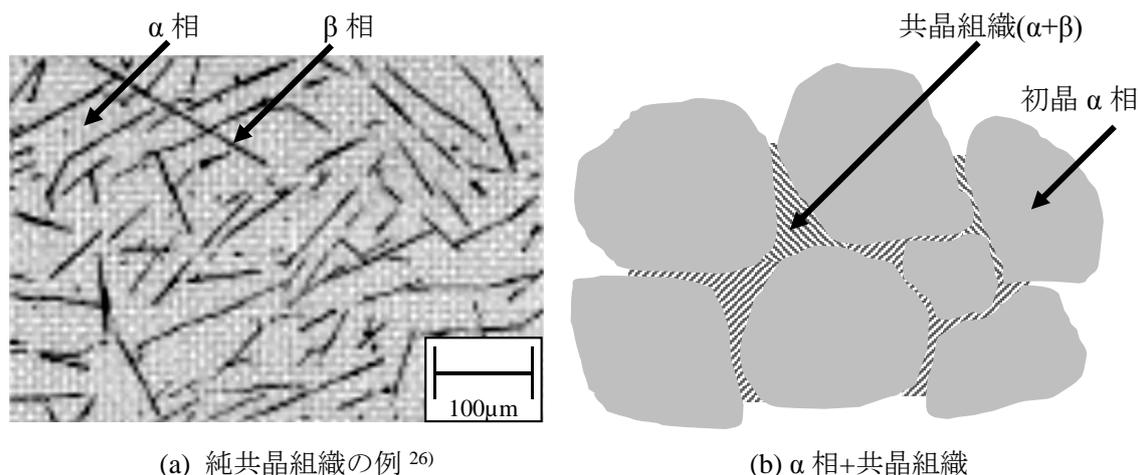


図 1-9 共晶系合金の凝固組織一例

デンドライトと一方向凝固組織について

図 1-10 にセルラーデンドライト組織及びデンドライト組織の模式図を示す²⁷⁾。セルラーデンドライト組織は、抜熱方向の逆方向のみに結晶が成長する。その先端形状は、面心立方格子型の金属の場合では八面体尖端となる²⁸⁾。また、八面体の表面は原子密度が最密である(111)となり、成長方位としては $\langle 001 \rangle$ を示す。デンドライト組織は、抜熱方向の逆方向に結晶が成長しながら、垂直方向にも結晶が成長する。この時のセルラーデンドライト組織及びデンドライト組織の結晶の軸部分をデンドライト一次アームと呼び、デンドライト組織

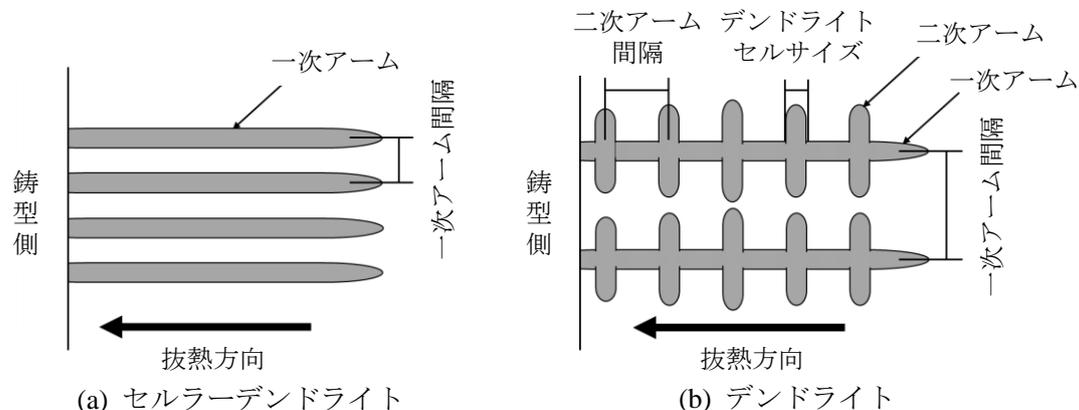


図 1-10 デンドライト組織

の垂直に成長した部分をデンドライト二次アームと呼ぶ。複数のデンドライトが整列して成長する場合、結晶の一次アーム同士の軸間距離を一次アーム間隔と呼び、デンドライト二次アーム同士の軸間距離を二次アームと呼ぶ。

デンドライト組織は初晶の形態の一つであり、その先端部にて溶質の拡散が行われる。そのため、デンドライト先端部の液相には溶質濃化層が発生する。溶質の拡散は、デンドライト先端の曲率半径や成長速度によって拡散方向や量割合が変化する²⁵⁾。また、固液界面が完全な平面状の場合では、溶質の拡散が成長方向にのみ発生し、液相が界面前方のみ存在することになる。すなわち、デンドライト一次アームの垂直方向への成長(ライブニング)²⁷⁾や二次アームの形成がされない。一方、固液界面が波打つ場合では、成長方向と垂直な方向にも溶質の拡散がされ、デンドライト形成が可能となる。また、溶質の拡散により、融点が低下することで、デンドライト間隙の液相部にて一次アームのライブニングや二次アームの形成がされる。そのため、溶質の拡散層の厚さにより、二次アームの有無やデンドライト一次アーム間隔や二次アーム間隔が支配される²⁵⁾。

柱状晶は一方向に成長したデンドライト組織の集合であり、金属の凝固時に固液界面前方にある液体中の温度勾配が小さく、結晶の成長速度が速いと結晶はデンドライト形態に成長しやすいと知られている²⁹⁾。また、優先方位の異なるデンドライト組織が成長を続けたとき、熱流方向との角度差が大きいデンドライトが消滅し、熱流方向の角度に近いデンドライトのみが残り一方向に凝固した柱状晶を形成する³⁰⁾。

図 1-11 に一方向凝固組織の模式図を示した。一方向凝固組織とは、凝固時に抜熱方向を一方向にすることで得ることができる連続的な柱状晶組織である³¹⁾。また、OCC プロセスでは一方向凝固組織を得ることができる。

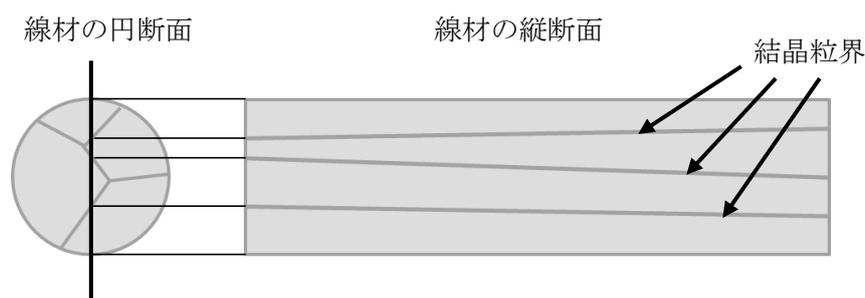


図 1-11 OCC 線材の一方向凝固組織

結晶粒界について

結晶粒界とは、二つ以上の結晶粒がある角度をもって接している境界のことである。一般的な金型鋳造でよく見られるような初晶の異なる結晶粒が作り出す結晶粒界を凝固粒界という。周期性のない結晶粒界の中で方位の角度差が 15° を超えるものを大角粒界といい、 15° 以下のものを小角粒界という³²⁾。また、図 1-12 の様に結晶の成長方向を回転軸として回転方向のみに傾いたものを傾角粒界といい、これに対しらせん転位によってできた結晶粒界

をねじり粒界という。傾角粒界の中で刃状転位の並びによって数学的に説明できる最大の角度差は 15° であり、これを基準に 15° 以下の傾角粒界を小傾角粒界、 15° を超える傾角粒界を大傾角粒界といわれる。このことは(1-3)式で説明される。

$$\theta = b/D[\text{rad}] \quad (1-3)$$

ここで b はバーガースベクトル、 D は転位間隔である。転位間隔は最小で $5b$ だといわれている。

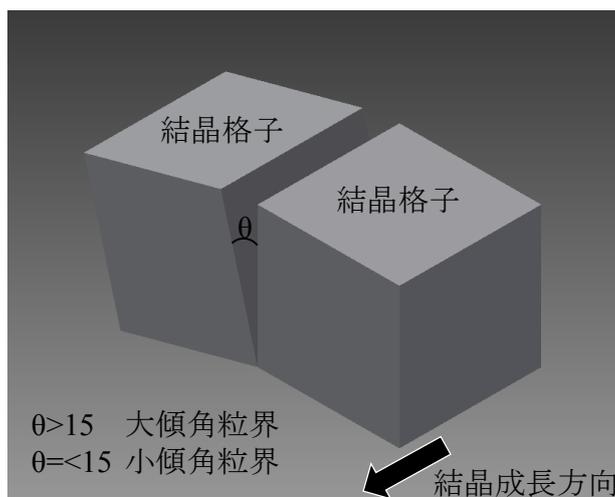
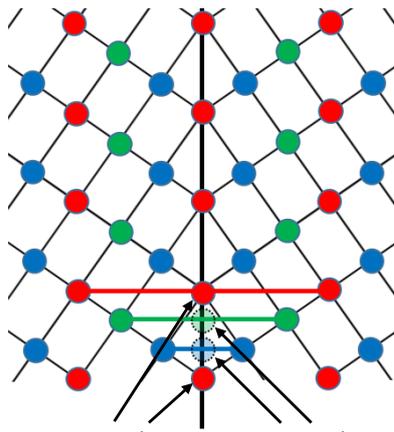
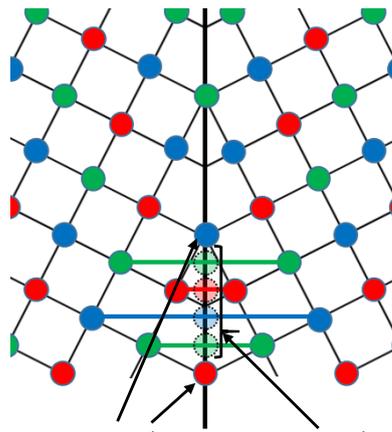


図 1-12 傾角粒界

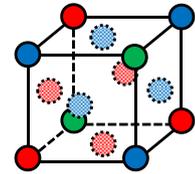
周期性のない小角粒界や大角粒界に対して、周期性のある結晶粒界は対応粒界 (coincidence boundary) と呼ばれる^{33),34)}。対応粒界は隣り合う二つの結晶粒が周期的に原子を共有しているという特徴を持つ。図 1-13 に対応粒界の模式図と fcc 構造の模式図を併せて示した。fcc 構造の模式図は最密面に存在する原子を同じ色で示したものであり、対応粒界の模式図と対応している。この図の(a)では 3 格子ごとに原子を共有し、(b)では 5 格子ごとに原子を共有している境界であることがわかる。格子点のうち $1/n$ が隣の結晶の格子点と一致するとき、 Σn 対応粒界と表現する。対応粒界は、その性質上二つの結晶粒に特定の方位関係を持ち、回転軸と回転角によって説明することができる³⁵⁾。例えば、図 1-13(a)の $\Sigma 3$ 対応粒界の場合は、基準となる結晶粒の結晶格子から $[111]$ 軸を回転軸(双晶軸)にして 60° 回転 (120° 、 180° 回転の時と等しい)した結晶格子をもつ結晶粒と境界を形成していると説明でき、図(b)の $\Sigma 5$ 対応粒界の場合は、 $[100]$ 軸を 36.9° 回転していると説明することができる。また、 $\Sigma 3$ 対応粒界の境界面は双晶面と呼ばれる。対応粒界の Σ 値は、1,3,5,7,9,11,13... と奇数のみ存在し、その中でも $\Sigma 1$ 対応粒界に関しては単結晶のことを指すため、表現として使われることは少ない。また、 $\Sigma 3$ 対応粒界は文献^{34),35)}によって双晶境界や整合双晶粒界という表記をすることがあるが、本論文では $\Sigma 3$ 対応粒界で統一した。



一致 不一致
(a) $\langle 101 \rangle$ から見た $\Sigma 3$ 対応粒界



一致 不一致
(b) $\langle 001 \rangle$ から見た $\Sigma 5$ 対応粒界



fcc構造の模式図

図 1-13 対応粒界

1-3 アルミニウム及びアルミニウム合金について

アルミニウムは原子番号 13 番の元素であり、実用金属元素としては Mg に次いで 2 番目に軽い元素である。また、アルミニウムは成形性・加工性・強度・耐食性の高い金属元素であり、地表に存在する元素割合クラーク数としては酸素、シリコンに次いで 3 番目に多い元素である³⁶⁾。さらに、アルミニウムはリサイクル性が高く、アルミニウムの原料となるボーキサイトからアルミニウムを製錬するエネルギーと比較して約 3% のエネルギーで再生可能である³⁷⁾。このように、資源が豊富で安価、軽量かつ高強度なアルミニウムが注目を浴びており、合金元素や作製方法等を変化させ、多種多様な形で展開している。さらに近年、環境負荷低減のため、輸送機器の軽量化やエネルギー効率の向上が求められていることから、鉄鋼材料や銅等の重い金属材料からアルミニウムへの代替が推進されており、今後も活躍が期待されている元素であるといえる。

一方、アルミニウムは単体では強度が不足し、構造材に適さないが合金化や組織制御によって強度を向上させ、適用範囲を広げている。そのため、アルミニウムやアルミニウム合金の開発、組織制御等の研究が重要視されている。

純アルミニウムに含まれる主な不純物元素としては鉄とシリコンが挙げられる。これは、ボーキサイトに Fe と Si が含まれることや、近年の輸送機器等の複合材料化とそのリサイクルが主な要因である³⁸⁾。アルミニウムに Fe が含まれる場合では、微量であれば金型への焼き付き防止等の有効性を示すが、多量に含まれていると、粗大な共晶、あるいは初晶金属間化合物の晶出による機械的性質が著しく低下する³⁹⁾。また、アルミニウムに Si が含まれる場合に関しては、微量であれば鋳造時の流動性向上や熱膨張・引け抑制等の有効性を示すが、多量に含まれていると、粗大な板状共晶化合物の晶出により、靱性を低下させる³⁹⁾。そのため、アルミニウムのリサイクル時には、鉄とシリコンの分離が重要視されている⁴⁰⁾。

アルミニウム合金は主に 2 種類のタイプに分けられる。一つは熱処理型合金であり、Al-Cu 系合金(A2000 系)や Al-Mg-Si 系合金(A6000 系)、Al-Zn-Mg 系合金(A7000 系)が挙げられる。その名の通り、熱処理によって組織を制御し、機械的性質を向上させる合金であり、例えばジュラルミンの名前で知られている A2000 系合金は温度制御による析出強化で機械的性質を向上させている。もう一つのタイプは、非熱処理型合金であり、純アルミニウム系(A1000 系)や Al-Mn 系合金(A3000 系)、Al-Si 系合金(A4000 系)、Al-Mg 系合金(A5000 系)が挙げられる。非熱処理型合金は、熱処理による組織制御が難しいため、加工硬化によって機械的性質を向上させている。そのため、加工硬化型合金とも呼ばれる。

このように、アルミニウムは合金化や組織制御により機械的性質を向上させ、輸送機器の軽量化等のため、鉄や銅などの代替材料として今後も活躍が見込める金属である。また、アルミニウムの更なる適用範囲拡大のため、合金開発や組織制御等の研究が盛んに行われている。

また、アルミニウムに微量の Ti を添加することによって微細な等軸晶を生成することが判明しており、例えば 0.04% 程度の Ti を添加し金型鑄造を行うと微細な等軸晶が得られ⁴¹⁾、また、Ti 添加量の増加に伴い等軸晶の粒径が減少することが知られている⁴²⁾。一方で、その微細化機構については未だに解明されておらず、微細化機構の説は主に三つ挙げられる。

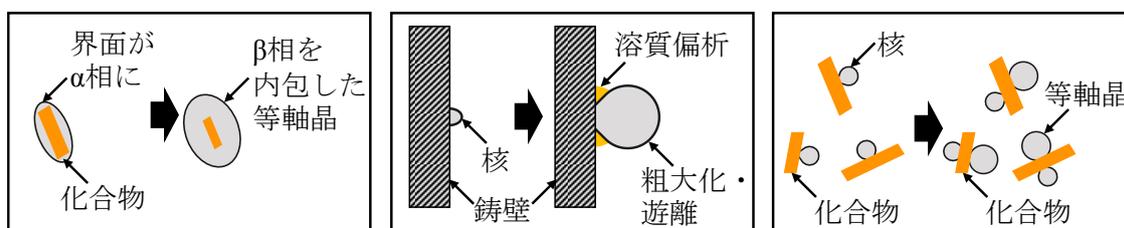
図 1-14 に微細化材添加による結晶微細化機構の模式図を示す。

1 つ目は、1951 年に Crossley 氏が報告した包晶反応による微細化であり、包晶微細化説といわれる⁴³⁾。包晶微細化説は初晶として晶出した金属間化合物を核に包晶反応を起こし、核の周りに α 固溶体を析出して包まれることにより等軸晶が生成されるという説である。Al-Ti 合金の場合、図 1-14(a) に示したように、0.11% 以上の Ti 添加により、初晶として TiAl_3 が晶出し、それを核として包晶反応を起こし、 α アルミニウム固溶体に包まれることで等軸晶が生成されると報告した。

2 つ目は、1981 年に茂木氏が報告した溶質偏析による結晶遊離促進効果による微細化である⁴⁴⁾。等軸晶は鑄型壁面で核生成した結晶が溶湯中の対流や攪拌作用によって遊離することでも生成する。結晶遊離は図 1-14(b) で示したように、結晶が鑄型壁面から成長する時に鑄壁面に沿って溶質偏析が発生し、根元がくびれることで結晶遊離が促進され、等軸晶が生成されやすくなることが考えられる。また、茂木氏はそれに加えて添加した母合金が完全に溶解しなかった TiAl_3 についても微細化効果を持ち、包晶反応を起こすと報告した。

3 つ目は、1982 年に堀氏が報告した準平衡 TiAl_3 による異質核生成である⁴⁵⁾。準平衡 TiAl_3 はアルミニウムとのミスフィットが小さいために、異質核として働きやすいとした上で、未溶解 TiAl_3 や晶出した平衡 TiAl_3 には微細化効果はないとした。異質物核生成は図 1-14(c) のように、溶湯中に存在する TiC などの不純物や溶け残った母合金中の TiAl_3 などの未溶解溶質を核にして等軸晶が生成されると考えられる。

このように Ti をアルミニウムに添加することで微細化する機構についていくつかの説が存在するが、どのような機構で微細化するのかははっきりと解明されていない。これを解明することで、アルミニウムの組織制御や機械的特性の操作がより簡単にできるようになると考えられる。また、通常の鑄造では全て等軸晶になってしまうため、微細化機構の解明が難しい。一方で、OCC プロセスでは加熱鑄型を用いるため、鑄型壁面からの結晶遊離を阻止することができるため、結晶粒微細化機構の解明の手掛かりとなる可能性がある。



(a) 包晶微細化

(b) 結晶遊離促進

(c) 異質核生成

図 1-14 微細化材添加による結晶微細化機構

1-4 OCC プロセスに関する過去の研究

1987年に大野氏は、純スズ及び純アルミニウムを対象としたOCCプロセスに関する研究を報告した⁴⁶⁾。OCC線材は、凝固開始端付近のみ放射状に伸びた組織であり、凝固開始端から離れていくにつれてマクロ的な単結晶となる。また、純アルミニウムの場合では、凝固開始端から80m離れた位置ではマクロ的な単結晶となることを示した。これは結晶の競争成長によって一つの結晶に収束していくことで単結晶となっていると考察した。1990年には、Al-Mg合金OCC線材の強度特性に関して報告した⁴⁷⁾。一回曲げ試験を行った際に普通鋳塊にのみ表面割れが観察されたのは、曲げ試験時の引張方向に対して結晶粒界が垂直にあるためと考察した。

1989年に本保氏は、Al-Cu合金OCC線材に関して報告した⁴⁸⁾。Al-1.0~50%Cuの範囲で変化させても、鋳造方向に一方向凝固組織を示すことを示した。また、金型によって得られるような鋳塊と引張強さ、伸び、硬さ、抗折強さを比較して、総合的にOCC線材の方が優れていることを示した。1991年には、Al-1.0%Cu合金の変形能をねじり試験を用いて調査した⁴⁹⁾。OCC線材は普通鋳塊と比較して破断しにくい素材となった。これはOCC線材の場合単結晶であるため、普通鋳塊で見られるような多結晶体とは異なり変形が材料全体で均一に起こると考察した。1998年には、Al-33%Cu合金OCC線材が1700%程度の伸びを持つ超塑性材料となることを報告した⁵⁰⁾。マイクロ組織観察を行ったところ、ラメラ状のAl-CuAl₂共晶組織が引張方向に対し水平に整列していたため、破断せずに変形し続けたと考察した。

1998年に早田氏は、Al-Y合金OCC線材に関して報告した⁵¹⁾。Y含有量や鋳造速度によって凝固形態が変化することを示した。また、凝固組織から凝固時の冷却速度を推定し、 $10^2 \sim 10^4$ °C/s程度と算出された。

アルミニウム合金以外では、1997年に早田氏は、純銅OCC線材に関して報告した⁵²⁾。加熱鋳型温度を融点+30°C程度とすることで表面光沢を持ち、マクロ的に単結晶の鋳塊が作製できることを明らかにした。また、ECP(Electron Channeling Pattern)法による結晶方位測定が行われた。

1997年にLisboa氏は、OCCプロセスの原理を利用した光ファイバへのアルミニウム厚膜処理を報告した⁵³⁾。熔融アルミニウム浴から光ファイバを引き出すことで連続的に厚膜を施すことに成功した。

1998年に本保氏はCu-Al-Ni合金OCC線材に関して報告した¹⁶⁾。形状記憶合金として知られるCu-14.1%Al-4.2%Ni合金のAf温度は鋳造速度の増大によって低下することを示した。これは、鋳造・鋳塊冷却時の冷却速度と γ_2 相の晶出量との関係であると考察した。1999年には、純亜鉛OCC線材に関して報告した⁵⁴⁾。ECP法によって結晶方位測定を行ったところ、鋳造速度によって成長方位が変化することを示した。また、劈開面の方向からも成長方位の考察を行った。

1-5 本研究の目的

現在までに、OCCプロセスのマクロ的な組織形成や、ECPによる結晶の成長方位の測定、プロセス条件と凝固組織の関係は明らかにされつつある。また、純銅 OCC 線材はオーディオケーブル等への適用や、光ファイバへの厚膜処理のための応用、形状記憶合金等のアプリケーションを狙った研究等が多くなされている。そして、アルミニウム合金の機械的性質に関しても調査されており、多くの場合で OCC 線材が機械的性質に優れていることが明らかとなっている。

一方、純金属の組織形成に関してはマクロ組織観察を中心に行われており、未だに詳細な解析が行われていない。また、合金の機械的性質の向上は一方向凝固組織であることが大きな要因であることから、一方向凝固組織形成の詳細な解析が必要であると思われる。これを明らかにするためには、凝固開始端の結晶方位変化を観察するために広範囲の結晶成長方位の測定を行う必要があると考えた。また、Al-Mg 系や Al-Cu 系合金等の比較的固溶限の大きな実用合金や Al-Y 系合金等の非実用合金が多く取り上げられてきた。一方、非熱処理型の実用合金を OCC プロセスに適用した例はなく、これを調査することで、OCC プロセスの適用範囲拡大とともに非熱処理型アルミニウム合金の機械的性質の向上に繋がると考えた。

そこで本研究では、主に二つの内容を明らかにすることを目的とした。一つ目は、純アルミニウム OCC 線材の凝固組織の詳細な形成機構を明らかにすることである。この時、純アルミニウムに微量のチタンを添加させることで純アルミニウムの詳細な凝固組織の形成機構が明らかにできると考えた。二つ目は、非熱処理型アルミニウム合金、すなわち、Al-Fe 系及び Al-Mn 系合金に OCC プロセスを適用し、その凝固組織の形成機構及び機械的性質を明らかにすることである。

1-6 本論文の構成

本論文は5つの章で構成されている。

第1章では、OCCプロセスの原理・特徴や一方向凝固法としての位置づけについてまとめ、OCCプロセスが様々な分野で活躍できる可能性があることを述べた。また、OCCプロセスの凝固機構について考察するために、金属凝固の古典的な理論や凝固組織の見方について述べた。そして、本研究で取り扱うアルミニウム及びアルミニウム合金について基礎的な情報と工業的利用のための組織制御法について述べた。さらに現在までに実施されてきたOCCプロセスに関する研究例を挙げ、本研究の意義及び目的について述べた。

第2章では純アルミニウムをOCCプロセスで作製することにより、OCCプロセスにおける一方向凝固組織の形成機構について明らかにした。また、純アルミニウムOCC線材に、アルミニウムに対して結晶粒微細化材となるTiを添加することで、そのプロセス条件から導き出される等軸晶生成機構やOCCプロセスにおける一方向凝固組織が形成される条件について明らかにした。

第3章では、共晶系アルミニウム合金をOCCプロセスで作製し、その凝固組織について明らかにした。本研究では、非熱処理型合金の中でも特に組織制御が難しく、溶質の多量添加により機械的性質の低下が発生してしまう、Al-Fe合金及びAl-Mn合金を対象にした。そして、その凝固組織に与える溶質含有量や鑄造速度の影響について明らかにした。また、共晶系アルミニウム合金OCC線材の凝固組織のミクロ的な形成機構について検討した。

第4章では、OCCプロセスで作製した非熱処理型合金OCC線材が従来法で作製された線材と比較して、機械的性質が優れていることを明らかにした。調査を行う試料は第3章で取り扱ったAl-Fe合金及びAl-Mn合金であり、硬さ試験及び引張試験から評価した。さらに、変形・破壊後の組織観察により破壊形態について検討した。

第5章では本実験の成果をまとめ、本論文を総括した。

参考文献

- 1) 大野篤美: 日本金属学会会報, 23 (1984), 773-778.
- 2) 大野篤美: 軽金属, 39 (1989), 735-740.
- 3) 大野篤美: 日本金属学会誌, 35 (1971), 11-16.
- 4) 本間梅夫, 佐藤純一, 神尾彰彦: 軽金属, 27 (1977), 246-260.
- 5) 松尾守: 軽金属, 39 (1989), 524-538.
- 6) 本保元次郎, 大野篤美, 早田博, A. McLean: ふえらむ, 8 (2003), 35-42.
- 7) 本保元次郎, 大野篤美: 軽金属, 39 (1989), 38-44.
- 8) 本保元次郎, 大野篤美: 軽金属, 41 (1991), 84-88.
- 9) 本保元次郎, 茂木徹一, 大野篤美: 日本金属学会誌, 51 (1987), 935-940.
- 10) H. Soda, A. Mclean, H. Kadowaki and G. Motoyasu: The Bulletin of the Bismuth Institute, 75 (2000), 1-4.
- 11) 中谷義三, 大西忠一: 軽金属, 28 (1978), 336-342.
- 12) 渡辺徹, 中田毅: 表面技術, 45 (1994), 1100-1105.
- 13) 末岡浩治, 芝世式, 福谷征史郎: 日本機械学会論文集 A 編, 72 (2006), 801-808.
- 14) 中田一郎: 化学教育, 12 (1964), 269-274.
- 15) 澤田和夫, 中井由弘, 白石肇, 尾嶋正樹, 大野篤美: 日本金属学会会報, 27 (1988), 388-390.
- 16) 本保元次郎, 金子道紀, 藤原靖幸, 早田博: 鑄造工学, 70 (1998), 635-640.
- 17) 山崎裕之, 大野篤美, 本保元次郎, 清水亨, 早田博: 日本金属学会誌, 57 (1993), 190-194.
- 18) 山崎裕之, 大野篤美, 清水亨: 日本金属学会誌, 58 (1994), 37-42.
- 19) 山崎裕之, 大野篤美, 清水亨: 鑄物, 66 (1994), 751-756.
- 20) 山崎裕之, 大野篤美, 清水亨: 日本金属学会誌, 58 (1994), 1061-1066.
- 21) 岡本平, 鈴木章: 金属の凝固, 丸善, (1971), 59-85.
- 22) 郡司好喜: 鉄と鋼, 80 (1994), N176-N186.
- 23) 藤田英一: 金属物理-材料化学の基礎-, アグネ技術センター, (1996), 131-143.
- 24) 大野篤美: 金属凝固学, 地人書館, (1978), 9-15.
- 25) 岡本平, 鈴木章: 金属の凝固, 丸善, (1971), 119-172.
- 26) 中谷義三, 大谷忠一: 軽金属, 28 (1978), 336-342.
- 27) 岸武勝彦, 岡本平: 鉄と鋼 63 (1977), 425-431.
- 28) 須藤一, 田村今男, 西澤泰二: 金属組織学, 丸善出版, (1972), 18.
- 29) 大野篤美: 金属凝固学, 地人書館, (1978), 113-117.
- 30) 郡司好喜: 鉄と鋼, 80 (1994), N266-N280.
- 31) 日本金属学会: 金属便覧 改定 5 版, 丸善株式会社, (1995), 278, 169-172.
- 32) R. S. Wagner and W. C. Ellis: Appl. Phys. Lett., 4 (1964), 89-90.

- 33) 岡本平, 鈴木章: 金属の凝固, 丸善株式会社, (1971), 179-212.
- 34) G. A. CHADWICK, D. A. SMITH: Grain Boundary Structure and Properties, Academic Press, (1976), 93-106,121-123,139-154,353-372.
- 35) 大川章哉: 結晶成長, 裳華房, (1995), 92-94.
- 36) 糸山直之: 日本船用機関学会誌, 34 (1999), 565-573.
- 37) 大西忠一: 軽金属, 46 (1996), 525-532.
- 38) 小菅張弓: 軽金属, 38 (1988), 292-308.
- 39) 小菅張弓: 軽金属, 30 (1980), 217-226.
- 40) 津村善重: 軽金属, 29 (1979), 313-314.
- 41) 大野篤美: 金属凝固学, 地人書館, (1978), 77-84.
- 42) 軽金属学会: アルミニウムの組織と性質, (1991), 346-350.
- 43) F. A. Crossley, L. F. Mondolfo: Trans. AIME, 191 (1951), 1143-1144.
- 44) 茂木徹一, 大野篤美: 軽金属, 31 (1981), 415-421.
- 45) 堀茂徳, 田井英男, 成田幸郎: 軽金属, 32 (1982), 596-603.
- 46) A. Ohno, G. Motoyasu: Procdceeding of Int. Conf. of Solidification Processing, (1987), 416-419.
- 47) 大野篤美, 本保元次郎, 河合秀信: 軽金属, 40 (1990), 817-821.
- 48) 本保元次郎, 大野篤美: 軽金属, 39 (1989), 38-44.
- 49) 本保元次郎, 大野篤美: 軽金属, 41 (1991), 84-88.
- 50) G. Motoyasu, H. Soda, A. McLean, T. Shimizu: J. of Materials Sci. Letters, 16 (1998), 566-568.
- 51) H. Soda, A. McLean, J. Shen, Q. Xia, G. Motoyasu, M. korotkin, K. Yan: J. of Materials Sci., 32 (1998), 1841-1847.
- 52) H. Soda, G. Motoyasu, A. McLean, S. D. Baghari, D. D. Perovic: J. of Cast Metals Research, 9 (1997), 37-44.
- 53) O. Lisboa, H. Soda, C. K. Jen, G. Motoyasu, A. McLean: Smart Materials and Structures, 5 (1997), 187-195.
- 54) 本保元次郎, 角脇英基, 早田博: 日本金属学会誌, 63 (1999), 669-674.

第2章 OCC プロセスにおけるマクロ的な凝固機構の検討

2-1 緒言

第1章で述べたように、OCC プロセスでは等軸晶のない一方向凝固組織のみで構成された鋳塊を得ることができるとされている。それは結晶遊離説に則って考えると、鋳壁の温度は鋳造金属の融点以上に加熱されているため、鋳造中に新たな核生成が起こらず、結晶の成長のみとなるからであると説明されている。第2章では、本研究の一つ目の目的である OCC プロセスを用いて純アルミニウムを鋳造し、鋳造初期の凝固組織や結晶方位、鋳造速度による凝固組織変化を調査し、OCC プロセスによる一方向凝固アルミニウム線材の組織形成機構について明らかにする。また、加熱鋳型の温度が鋳造金属の液相線温度以上であるため、結晶遊離が発生せず等軸晶が生成しないとされている。そこで、偏析係数の大きな Al-Ti 系合金を取り上げ、溶質濃度すなわち液相線温度の異なる合金を OCC プロセスで鋳造することで、液相線温度と加熱鋳型温度、凝固組織の関係について検討し、凝固組織の詳細な形成機構を明らかにする。

図 2-1 に Al-Ti 系合金の状態図を示す¹⁾。Al-Ti 合金は典型的な包晶系合金の状態図である。Al-0~0.11%Ti 合金では初晶として α アルミニウムが晶出する。Al-0.11~1.0%Ti 合金では、初晶として TiAl_3 が晶出し、663°Cまで温度が降下すると α アルミニウムが安定相となり包晶反応を起こす。包晶温度 663°Cにおける Ti の最大固溶限は 1.0%であるが、温度低下によって固溶限は減少し、600°Cにおいては 0.75%程度まで減少する。

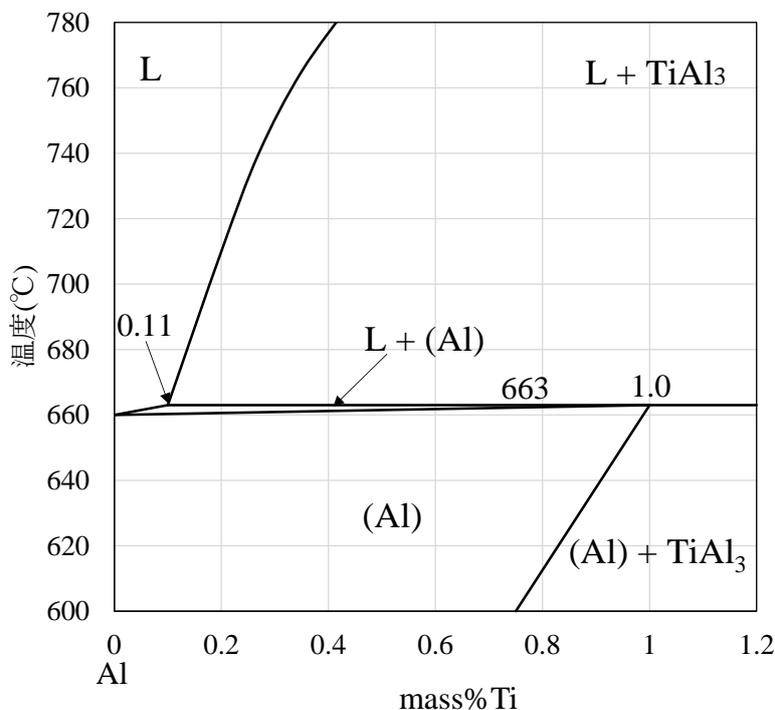


図 2-1 Al-Ti 系合金平衡状態図(0~1.2%Ti)

2-2 実験方法

供試材

供試材は 99.9%Al 及び Al-10%Ti 母合金を用いた。Al-0.14, 0.22, 0.29%Ti 合金の 3 組成の線材を作製した。表 2-1 に各合金の成分分析結果を示す。

表 2-1 Al-Ti 合金線材の成分分析結果

		Ti	Fe	Si	Cu	Mn	Mg
Original alloys	99.9% Al	0.01>	0.05	0.02	0.01>	0.01>	0.01>
	Al-10% Ti	9.95	0.07	0.03	0.01>	0.01>	0.01>
Cast wires	Al-0.14% Ti	0.14	0.04	0.02	0.01>	0.01>	0.01>
	Al-0.22% Ti	0.22	0.07	0.03	0.01>	0.01>	0.01>
	Al-0.29% Ti	0.29	0.05	0.03	0.01>	0.01>	0.01>

OCC プロセスによる連続鋳造

図 2-2 に水平式 OCC 鋳造装置の概略図を示し、図 2-3 に実際に使用した水平式 OCC 鋳造装置の外観写真を示す。この装置は、溶解保持炉、湯面制御棒、給湯管、加熱鋳型、水冷装置、及び鋳造線引き出し用のピンチローラーから構成されている。なお、加熱鋳型の内径は 6mm とした。図 2-4 は、鋳造時の加熱鋳型付近の外観写真となっている。加熱鋳型には黒鉛を用い、ダミーバーには外径 6mm、内径 4mm の真鍮管を用いた。また、水冷装置は冷却水をダミーバー及び鋳造線の上部 20mm 地点から下向きに流し、鋳造方向軸に水平移動させることで冷却能をコントロールする装置となっている。

鋳造手順は、供試材 380g を溶解保持炉内の黒鉛るつぼ内にセットした後、800℃まで昇温させ供試材を溶解させた。供試材の溶解を確認した後、溶解保持炉内の温度を 730℃、加熱鋳型の温度を 700℃となるように調整し、温度一定のまま 1 時間保持した。Ti を添加する場合には、所定の合金組成となるように、厚さ 200μm 程度の Al-10%Ti 母合金を秤量し、1.0g のアルミホイルに包んだ。そして、熔融した 99.9%Al に母合金を添加・攪拌し、溶解保持炉温度 730℃で保持した。この時の溶湯保持時間を 5min、30min、60min の 3 パターンとし、溶湯保持後に再び溶湯の攪拌を行った。その後、ダミーバー先端部を加熱鋳型の鋳型口に接触させ、湯面制御棒を降下して溶湯を押し上げて給湯管及び加熱鋳型に導入させた。鋳型口に接触しているダミーバーに溶湯が接触したことを確認(ダミーバー表面の変色)した後、湯面制御棒を 10mm 程度上昇させて鋳型出口端にかかる溶湯圧を低くした。その後、直ちに冷却水を流し、ピンチローラーを所定の速度で回転させてダミーバー及び鋳造線を引き出すことにより、直径 6mm、長さ 1000mm 以上の長手の鋳造線材(以下、OCC 線材と略す)を作製した。この時のダミーバー及び鋳造線の引き出し速度を鋳造速度とし、純アルミニウムの場合では、20, 50, 80, 100, 120, 150, 200, 250, 300mm/min の計 9 段階とし、Al-Ti 合金の場合では、鋳造のしやすい中間の速度である 150mm/min とした。鋳型口からの冷却距離は鋳造速度に応じて変更し 25~120mm の範囲で行った。冷却水量を 600mL/min とし、冷却水温は 21.6±3.0℃(常温)で行った。

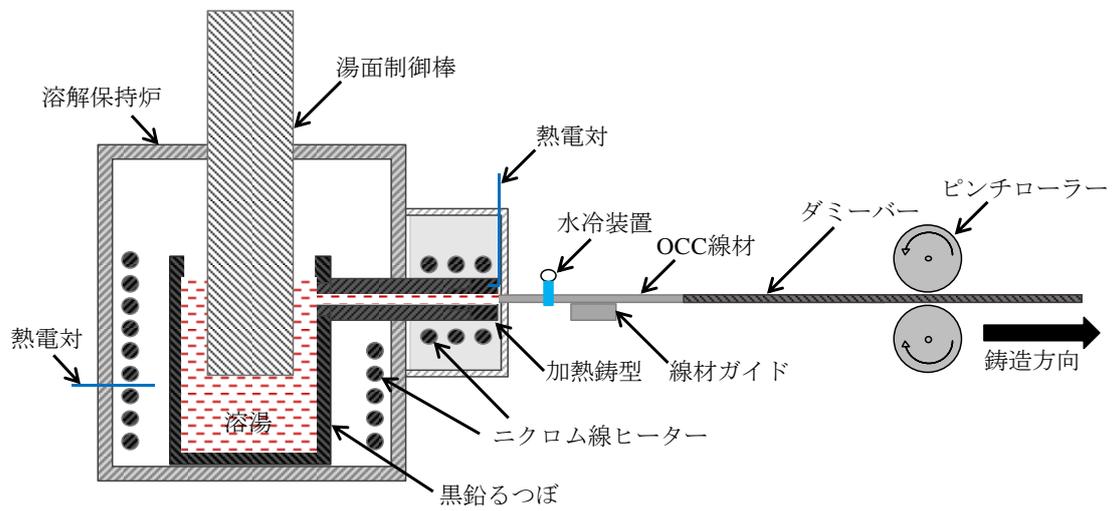


図 2-2 水平式 OCC 鋳造装置

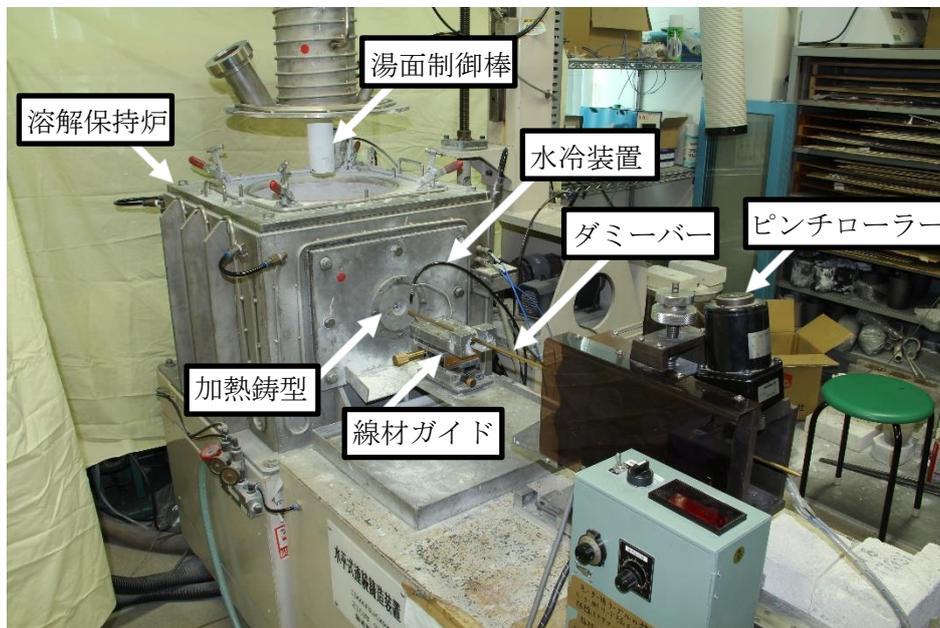


図 2-3 水平式 OCC 鋳造装置全体の外観

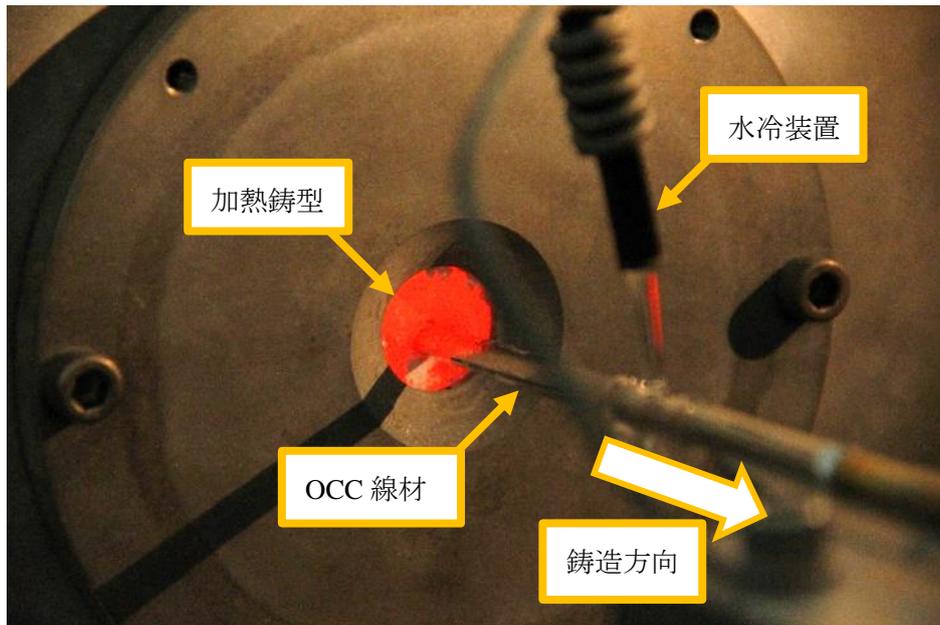


図 2-4 水平式 OCC 鋳造装置の加熱鋳型付近の外観

図 2-5 に本実験で用いた Ti 濃度および OCC プロセスにおける溶湯保持炉温度、鋳型温度を記した Al-Ti 合金平衡状態図を示す。各合金の液相線温度は、Al-0.14%Ti 合金では 680°C (溶解保持炉温度以下、加熱鋳型温度以下)、Al-0.22%Ti 合金では 720°C (溶解保持炉温度以下、加熱鋳型温度以上)、Al-0.29%Ti 合金では 750°C (溶解保持炉温度以上、加熱鋳型温度以上)であった。

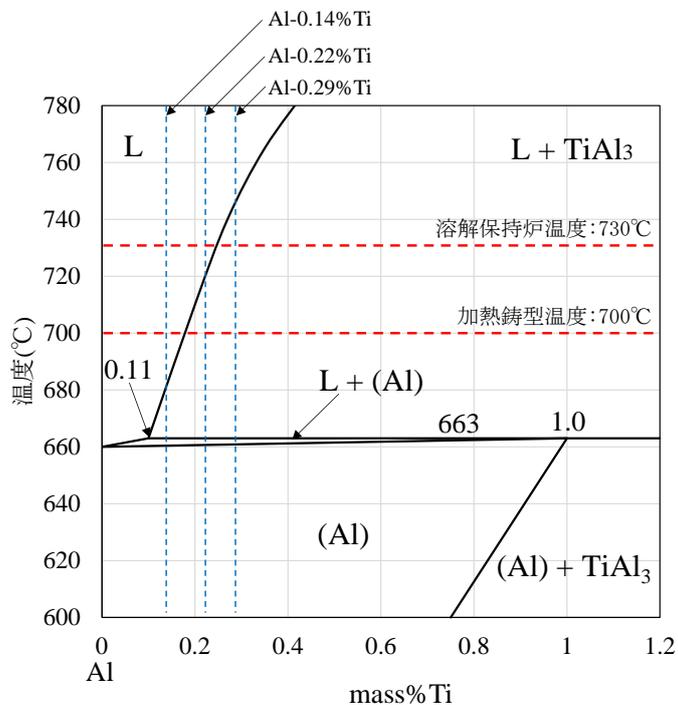


図 2-5 Al-Ti 合金平衡状態図

金型線材及び再鑄造線材の作製

OCC 線材の凝固組織との比較のため、一般的な金型鑄造を行った。

図 2-6 に実験で使用した二つ割り金型の図面を、図 2-7 に二つ割り金型の外観を示す。99.9%Al を 100g るつぼに入れ、電気炉にて 730℃で溶解した。完全に溶解したことを確認後、温度一定のまま 1 時間保持し、電気炉からるつぼを取り出した。Ti を添加する場合には、るつぼ内に厚さ 200μm 程度に圧延した Al-Ti 母合金を所定の合金組成となるように添加した。その後、ステンレス製の攪拌棒で攪拌、酸化膜の除去を行い、溶湯温度が 700℃の時に二つ割り金型に鑄造した。そして、5 分後に金型から直径 6mm の線材を取り出した。

再鑄造線材は、各 Al-Ti 合金 OCC 線材を 30 g になるよう切り出し、るつぼに入れ、電気炉にセットし、電気炉内を 730℃に加熱することで溶融した。溶融したことを確認すると、直ちに電気炉からるつぼを取り出し、攪拌・酸化膜除去した後、700℃の時に二つ割り金型に鑄造した。そして 5 分後に金型から直径 6mm の線材取り出した。

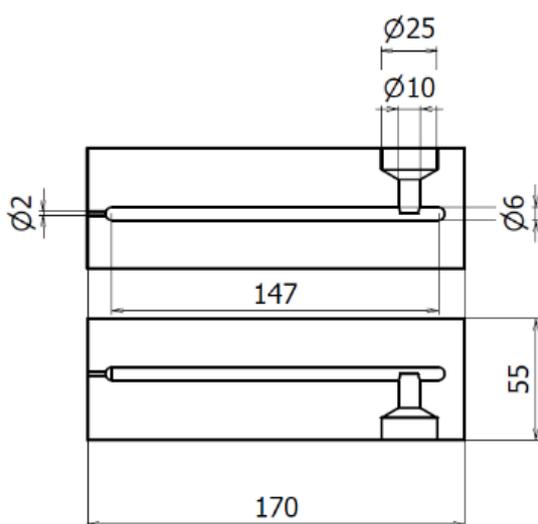


図 2-6 二つ割り金型の図面

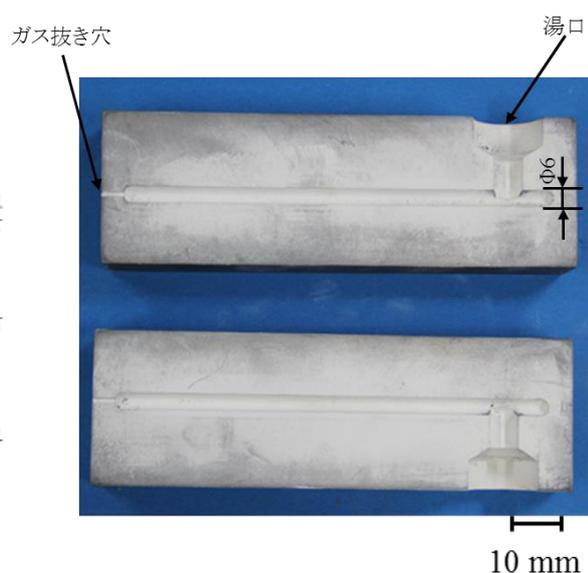


図 2-7 二つ割り金型の外観

組織観察及び結晶方位測定試料の前処理方法

OCC 線材、金型線材及び再鑄造線材の凝固組織を観察するために、観察面に対して機械研磨を施した。また、OCC 線材に関しては表面観察、鑄造方向に垂直な断面(以下、円断面)の観察及び水平な断面(以下、長手方向断面)の観察を行った。

表面観察は鑄造のままの OCC 線材表面を観察した。円断面観察は、線材を長さ 20mm に糸鋸で切断し、鑄造方向に垂直に研磨されるようにエポキシ樹脂で作製したホルダーに固定した後、機械研磨した試料を使用した。長手方向断面観察は、線材を長さ 30mm に糸鋸で切断し、機械研磨した試料を使用した。表 2-2 に線材の円断面及び長手方向断面の機械研磨条件を示した。

また、結晶方位の測定を行う円断面試料に関しては、機械研磨終了後に加工変質層を完全に除去するために電解研磨を施した。結晶方位の測定は表面から深さ 30~50nm の情報を用いるため研磨の傷等による試料表面の加工変質層を除去し、格子の歪みなどの影響を小さくすることが必要である。そこで、機械研磨のみでは試料の加工変質層を完全に除去できないため、電解研磨を施した。

このときの電解研磨条件は電解液を過塩素酸 140mL、酢酸 260mL、電解液温度を 5℃、カソードをステンレス、アノードを試料、電極間距離を 10mm、電圧 20.0V、研磨時間を 240 秒とした。電流は円断面の場合 1.0A(電流密度約 3.5A/cm²)、長手方向断面の場合 1.5A(電流密度約 1.0A/cm²)であった。図 2-8 に電解研磨装置の概略図を示した。

表 2-2 機械研磨条件

	研磨バフ	砥粒・砥粒サイズ	荷重/個 (lbs)	回転数 (RPM)	時間 (秒)
粗研磨	耐水紙研磨	炭化ケイ素 34μm	3.0	150	面が出る まで
		炭化ケイ素 15μm			120
中間仕上	バフ研磨	ダイヤモンド 9μm	5.0		300
		ダイヤモンド 3μm			240
最終仕上		コロイダルシリカ 0.04μm			180

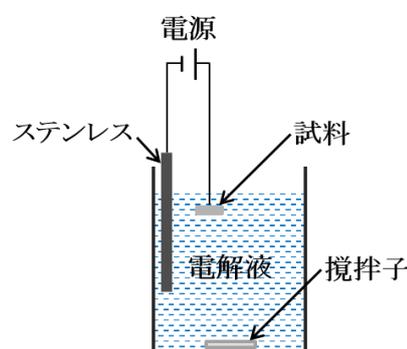


図 2-8 電解研磨装置

マクロ組織観察

機械研磨の後、試料にマクロ腐食を施し、円断面と長手方向断面の観察を行った。腐食液には塩化第二銅水溶液(5.0%)を使用して、円断面の場合 10 秒程度、長手方向断面の場合 20 秒程度腐食させた²⁾。その後、試料表面に析出した銅を水道水で洗い流し、除去できなかった銅を硝酸で酸洗した。組織観察には実体顕微鏡(KEYENCE 製 VHX-600)を用いた。

EBSD 法による結晶方位測定・結晶粒界解析

本研究では、後方電子散乱回折法(Electron Back-Scatter Diffraction、以下、EBSD 法)を用いて結晶方位の測定を行った。

EBSD 法とは、試料の結晶方位を解析する方法の一つである。その原理は、電子線を試料に照射したときに試料表面で発生する反射電子から得られる EBSD パターンを画像解析することで、その照射点の結晶方位を決定するというものである³⁾。

従来の結晶方位解析方法として、ECP(Electron Channeling Pattern)法や X 線回折法、透過型電子顕微鏡を用いた電子線回折法が挙げられる。しかし、多結晶材料の結晶方位分布状態を評価するためには、数十~数百個以上の結晶粒の測定、解析が必要とされるため、X 線回折法や電子線回折法では観察視野が小さいことから、多くの結晶粒について方位測定、解析

を行うとなると多くの時間を要する。それと比較して EBSD 法は観察視野が広く、測定を自動化することでより高速に解析することができる。ただし、解析精度は X 線回折法や電子線回折法のほうが高いため、EBSD 法は広域に広がる結晶粒の方位解析に適しているといえる。

電子線を照射することによって得られる EBSD パターンは 10~30°の角度をもって得られる。そのため、試料観察面は水平から 70°傾けた状態にして電子線を走査させる。EBSD パターンは、結晶内で非弾性散乱された電子がブラッグの法則に従って回折することで発生する干渉図形のことであり、結晶相と結晶方位によってパターンが決まる。EBSD パターンを蛍光スクリーン投影して高感度カメラで取り込み、画像解析が行われ、既知の結晶系を用いたシミュレーションによるパターンとの比較によってその照射点の結晶方位が決定する。また得られた方位情報はオイラー角として扱い電子ビーム照射点と関連付けることで結晶方位マップの解析に用いることができる。

EBSD 装置は日本電子株式会社製電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope、以下、SEM) JSM-6510 に取り付けられた OXFORD INSTRUMENT 社製の Nordlys 型 EBSD 検出器を用いた。また、AZtecHKL EBSD ソフトを用いて結晶方位情報の収集を行い、HKL CHANNEL5 データ解析ソフトを用いて粒界解析を行った。

結晶方位の測定条件は、純アルミニウムの場合、加速電圧を 20kV、WD を 26mm、観察倍率を 17 倍、ステップサイズを 50 μ m、測定範囲を試料円断面全域とし、Al-Ti 合金の場合、マクロ的な結晶方位評価は観察倍率を 17 倍、ステップサイズを 50 μ m、測定範囲を試料円断面全域とし、ミクロ的な結晶方位評価は観察倍率を 1000 倍、ステップサイズを 4 μ m、測定範囲を 400 \times 400 μ m、測定箇所を円断面中央部とし、測定面を水平より 70°傾けた状態で測定を行った。

結晶粒界解析に関しては、局所方位差マップの作図を行った。局所方位差は、ある測定点と隣り合う測定点(上、下、左、右、斜め右上、斜め左上、斜め右下、斜め左下の 8 点)の角度差の平均値である。局所方位差の算出式を(2-1)式及び(2-2)式に示す。

$$g = \begin{bmatrix} \cos\psi\cos\varphi - \sin\psi\cos\theta\sin\varphi & \cos\psi\sin\varphi + \sin\psi\cos\theta\cos\varphi & \sin\psi\sin\theta \\ -\sin\psi\cos\varphi - \cos\psi\cos\theta\sin\varphi & -\sin\psi\sin\varphi + \cos\psi\cos\theta\cos\varphi & \cos\psi\sin\theta \\ \sin\theta\sin\varphi & -\sin\theta\cos\varphi & \cos\theta \end{bmatrix} \quad (2-1)$$

$$\Delta g_{AB} = g_A g_B^{-1} \quad (2-2)$$

ここで g はオイラー角の回転操作、 ψ は Z 軸を軸とした回転角度、 θ は X 軸を軸とした回転角度、 φ は Z 軸を軸とした 2 回目の回転角度である。

初めに、測定した三次元のオイラー角情報を(2-1)式を用いて行列変換する。その後、(2-2)式により、測定点 A および B のなす角を算出することで局所方位差を得ることができる。また、算出された角度差をカラーキーに従って測定面上に表示させ、局所方位差マップを作

図することにより、視覚的に角度差の分布が判断できるようになる。

また、ミクロ的な結晶方位測定データを用いて対応粒界解析を行った。対応粒界解析は、ある測定点と隣り合う測定点(上、下、左、右、斜め右上、斜め左上、斜め右下、斜め左下の8点)との関係について特定の方位差があり、なおかつ回転軸と回転角がとある対応粒界の条件と合致したときにその対応粒界であると判定した。

透過型電子顕微鏡による結晶方位測定・結晶粒界観察

透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope、以下TEM)は材料中の格子欠陥や析出物などの観察をすることが出来る。TEMはSEMと同じく電子線を用いて試料を観察する装置であるが、SEMが走査型であるのに対して、TEMは透過型の電子顕微鏡である。

電子線の透過能は非常に低く、TEMで観察可能な試料の厚さは0.1 μm 程である為、薄片化(0.1 μm 以下)あるいは電子を透過するフィルムに薄肉化した試料を貼り付けて解析を行う。また電子線はX線と同様に結晶により散乱・回折を起こすので、回折した電子線を解析することで、数 \AA 程度の領域について成分分析や結晶構造も調べる事ができる。

TEMでは試料の結晶方位を観察できる回折像や試料の転位や介在物を観察できる明視野像などを得ることが出来る。回折像は、試料に電子線を照射し回折した透過電子線を光点として投影して得られる像で、試料の結晶方位によってその光点の配列が決定する。明視野像は、透過電子のみで得られる像で、像の明るい箇所は電子線が透過している箇所であり、像の暗い箇所は電子線が透過していない箇所である。電子線が透過しない要因としては以下の二つが挙げられる。

(1)電子線が回折を起こして対物絞りを通過出来ないために、回折を起こした部分が暗くなる。転位や格子面の歪みや試料全体の湾曲などが原因で起こる。これによってできた明暗を回折コントラストという。

(2)電子線が試料に吸収されて透過されない部分は暗くなる。試料が厚い場合や析出物がある場合などに起こる。これによってできた明暗を吸収コントラストという。

本研究では試験片作製および観察を外部の機関に依頼した。装置は JEM-2100(日本電子製)を用いた。また、測定条件は加速電圧を 200kV とし、観察方向は円断面方向とした。

表 2-3 に試験片作製工程を示した。

表 2-3 TEM 観察用試験片作製工程

工程	寸法形状等	加工方法
1 切断	0.5mmt	ワイヤーカット
2 減肉	0.1mmt	エメリーペーパー
3 打ち抜き	0.1mmt \times 3mm ϕ	ハンドパンチ
4 電解研磨 (Twin Jet法)	穴があくまで	電解液:硝酸90mL+エタノール360mL 電解液温度:-20 $^{\circ}\text{C}$ 以下 電圧:20V 電流:0.08A

走査型透過型電子顕微鏡による組織観察及び元素分布分析

走査型透過電子顕微鏡(Scanning Transmission Electron Microscope、以下STEM)は基本的な原理としてはTEMと同じであるが、電子ビームを二次元的に走査させることで、SEMのように広範囲の観察を可能にしたものである。さらにSTEMの特徴として、環状の検出器を用いることにより、散乱した透過電子を検出することができる。そのため、回折コントラストによる明暗は小さくなる一方で、組成によるコントラストが大きくなる。この効果により、TEMでは試料の結晶性に関する情報を、STEMでは組成に関する情報を取得したい場合に使い分けられる。本実験では、微小なTiAl₃を検出するため、STEMを用いた。

本研究では試験片作製および観察を外部の機関に依頼した。測定条件は加速電圧を 200kV とし、観察方向は円断面方向とした。観察範囲は 5.75×4μm とし、明視野像と合わせてエネルギー分散型元素分析(Energy dispersive X-ray spectrometry、以下 EDS)による原子分布分析を行った。EDS は試料に電子線を照射した際に得られる特性 X 線のスペクトルを利用した分析の一つである。特性 X 線は元素によってそのスペクトルが異なるため、元素同定を行うことができ、さらにそのスペクトルの強度から簡易定量分析が可能である。TEM 観察用試料は OCC 線材を 4 mm 角、1 mm 厚にダイヤモンドカッターで切り出し、その中央に幅 20 μm×深さ 15μm の TEM ブロックを作製したものを使用した。

2-3 実験結果

(1)純アルミニウム OCC 線材の凝固組織

凝固開始端の線材表面外観及びマクロ組織

図 2-9 は例として、 casting speed 100mm/min で作製した純アルミニウム OCC 線材の凝固開始端の線材表面外観を示している。図 2-9 より、真鍮製のダミーバーの先端から純アルミニウムが凝固し、加熱鋳型の内径、ダミーバーの外径と同じφ6の線材となっていることがわかる。また、OCC 線材の表面は、鋳型内壁面との摩擦による傷や割れ等の欠陥がなく、鋳型外で凝固していることが推測できる。

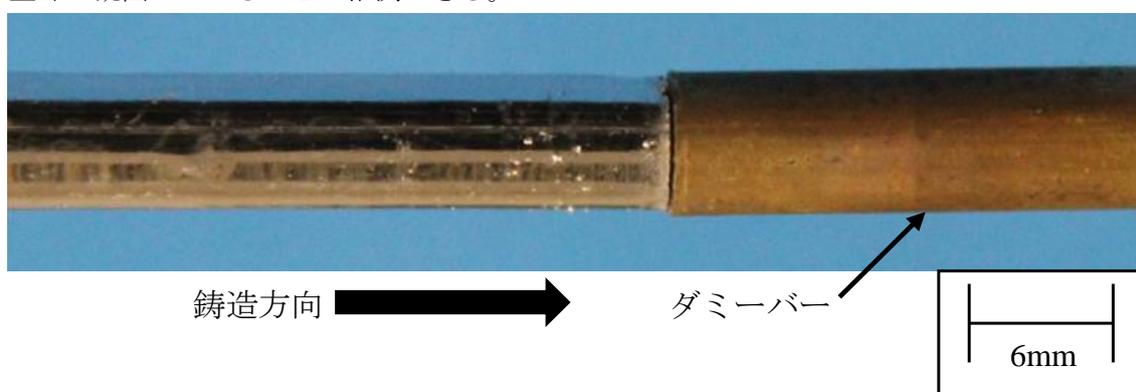


図 2-9 純アルミニウム OCC 線材の凝固開始端付近の表面外観(casting speed 100mm/min)

図 2-10 は casting speed 100mm/min で作製した純アルミニウム OCC 線材の凝固開始端のマクロ組織を示している。図 2-10 より、溶湯はダミーバー内部まで導入され凝固していることがわかる。また、ダミーバー内部の凝固組織はダミーバーから成長した柱状晶で構成され、 casting start 直前の冷却により固着していると考えられる。凝固開始端付近に着目すると、ダミーバーの先端にも溶湯が固着し、そこを起点として一方向凝固が進行していた。

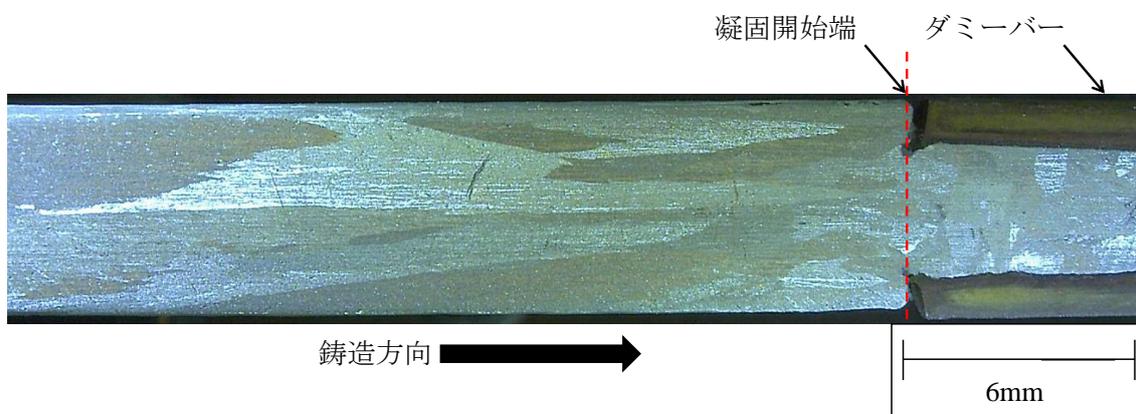


図 2-10 純アルミニウム OCC 線材の凝固開始端付近のマクロ組織(casting speed 100mm/min)

凝固開始からの結晶方位変化

図 2-11 は、EBSD 法の IPF(Inverse Pole Figure)カラーにより示した凝固開始端からの铸造するに従っての円断面の結晶方位マップの変化の一例を示している。この時の铸造速度は、比較的速い 200mm/min である。なお、铸造方向に平行な方向の結晶方位が Z 軸、垂直な方向の結晶方位が X 軸となっている。また、図 2-11 及び以後の図に示す結晶方位マップについて、赤色はアルミニウムの優先成長方向⁴⁾の<001>に対応し、緑色は<101>、青色は<111>に対応している。

铸造方向 (Z 軸) に着目すると、铸造開始端から 0mm の位置では多くの結晶が観察され、それらの結晶方位に規則性が見られなかった。一方で、铸造開始端から 15mm 離れた位置では、アルミニウムの優先成長方向である<001> (赤色) が多く占めるようになり、部分的に<101> (緑色) や<001>と<101>の中間方位 (橙色) が観察された。30mm、45mm と铸造が進むと<001>以外の方位が減少していく。そして铸造開始端より 60mm の位置では、铸造線表面層に一部異なる方位が見られるが、ほぼ全体が<001>となっている。このように、铸造開始から比較的早い段階で、铸造方向は結晶同士の競争成長により優先成長方向に揃った。一方、铸造方向に垂直方向 (X 軸) の結晶方位は、铸造が進行しても<001>だけとはならず、<101>、また<001>と<101>の中間方位が混在した結晶方位であった。铸造開始端で生成した多くの結晶のうち、铸造方向と平行な方位 (Z 軸) がアルミニウムの優先成長方位の<001>となる結晶は複数存在する。それらの複数の結晶は、铸造方向に平行な方位は<001>で一致するが、垂直方向 (X 軸) の方位は必ずしも一致しない。このような铸造方向、言い換えると結晶の成長方向に同じ方位を持つ結晶は、熱的条件を一定と仮定した場合は同じ成長速度を持つものと考えられる。一方、铸造開始端から離れるに従って铸造方向と垂直方向は異なる結晶同士の競争成長について G/R (G: 液中の温度勾配、R: 凝固速度) が比較的小さい場合は垂直方向の結晶方位に影響されず、G/R が大きい場合は垂直方向の結晶方位に影響

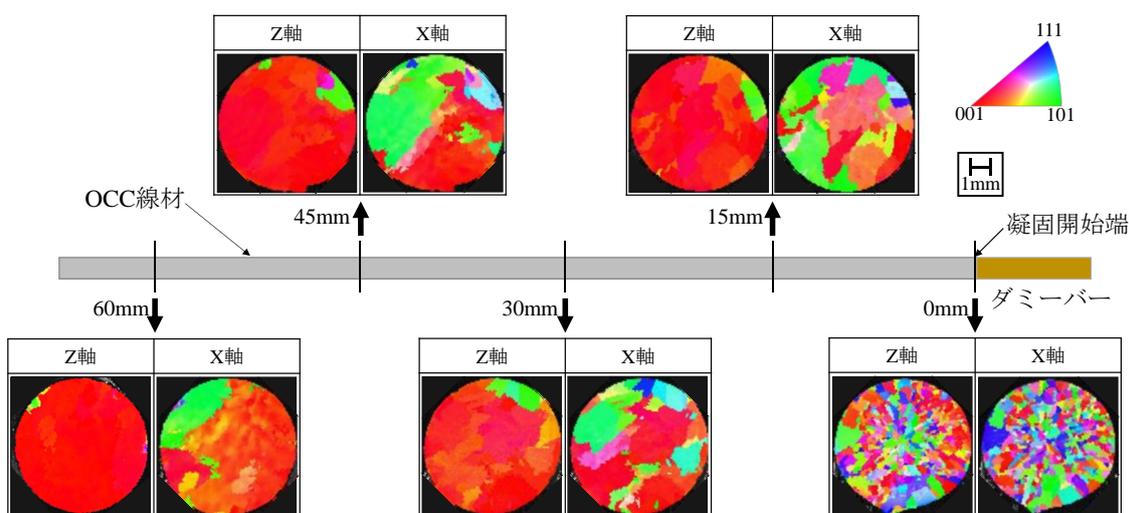


図 2-11 純アルミニウム OCC 線材の凝固開始端付近の結晶方位(铸造速度 200mm/min)

されることが報告されている^{5),6)}。本実験では、液中の温度勾配を測定していないため、直接には対比させることができない。しかしながら、優先成長方向を持つ結晶同士の競争成長において、一方向への結晶成長過程で結晶数が減少していったことは、鑄造方向に垂直な結晶方位が影響したものと思われる。

図 2-12 には、図 2-11 に示した試料の局所方位差像と角度差の頻度のグラフを示している。ここで、一般に周期性のない結晶粒界の中で結晶方位の角度差が 15 度を超えるものは大角粒界と言われ、15 度以下のものを小角粒界といわれる。また、傾きが 15 度以下の小角粒界のうち、より低角度側を亜粒界としている。アルミニウムでの亜粒界の角度差の上限については明確にはされていないが、他の結晶系や物質では 2.0~2.8 度程度以下と考えられている^{7),8)}。そのため、今回の局所方位差像では、局所方位差が 15 度を超える大角箇所を黒点で示し、黒点のつながりを大角粒界とした。次に、2~15 度の小角箇所を緑点とし、そのつながりを小角粒界とした。そして、2 度未満の箇所を青点で表示している。どの試料においても、2 度未満の角度差の小さい青点が多いため、全体的に青くなっている。そして、その中に小角粒界と大角粒界が観察された。

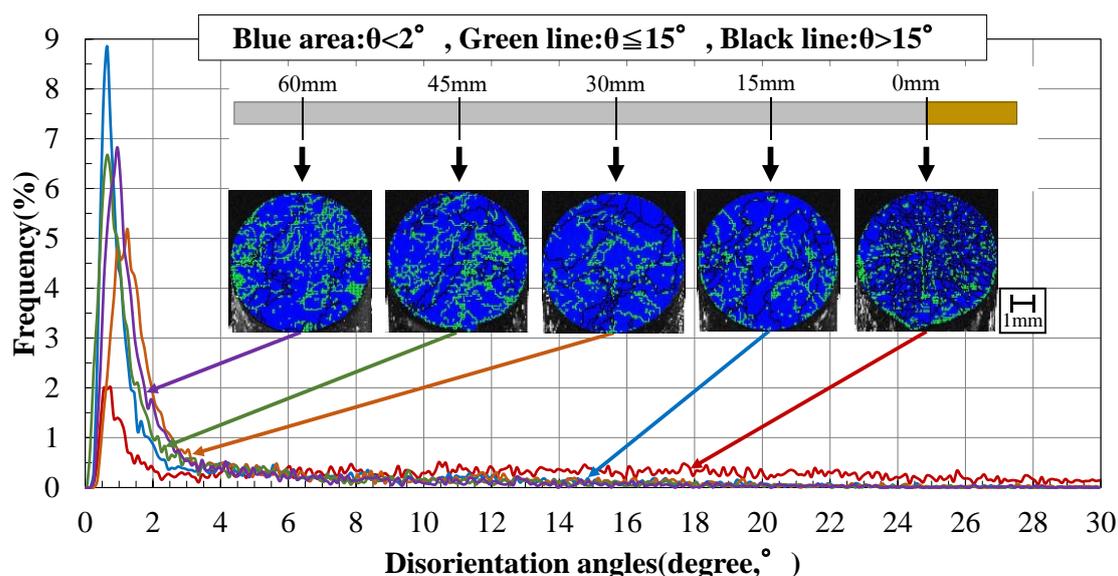


図 2-12 純アルミニウム OCC 線材の凝固開始端付近の局所方位差(鑄造速度 200mm/min)

鑄造開始端では、鑄造線全体に黒線が多く見られほとんどが大角粒界であった。鑄造開始端では、円断面に大角粒界を持つ結晶粒が 217 個であったのに対し、鑄造開始端から 15mm 離れた位置では大きく結晶数が減少し 32 個となった。それ以降の 30mm では 28 個、45mm では 20 個、そして 60mm では 17 個と少しずつ結晶数が減少していった。このように、結晶数が凝固の進行に伴い減少していくことから、一方向凝固中の新たな核生成はなかったものと思われる。なお、鑄造開始直後の結晶数の減少は、前述したように優先成長方向<001>を持つ結集が優先的に成長したためと考えられる。また、15mm 以降においては、優先成長

方向を持つ結晶同士の競争成長となり、結晶数がそれほど減少しなかったものと考えられる。

一方、局所方位差の角度差頻度グラフから、鑄造開始端から離れるにつれて小角粒界の割合が増加する傾向が見られた。これは、大角粒界が減少したことにより、見かけ上、小角粒界の存在割合が増加したことが一因と考えられる。

純アルミニウム OCC 線材のマクロ組織に及ぼす鑄造速度の影響

図 2-13 に純アルミニウム OCC 線材及び金型線材の円断面と長手方向断面のマクロ組織を示す。円断面に着目すると、OCC 線材の場合では、鑄造速度に関わらず粒界等が観察されず、マクロ的な単結晶のような組織であった。一方、金型線材の場合では、結晶が鑄塊外周部から中心部に伸びた結晶が観察された。

長手方向断面に着目すると、鑄造速度 20mm/min においては粒界が観察されず、単結晶のような組織であった。鑄造速度 50mm/min においては鑄造方向と平行に筋状の組織が観察された。また、鑄造速度 80~300mm/min においても鑄造速度 50mm/min と同様に、鑄造方向と平行に筋状の組織が観察され、鑄造速度が増大すると筋状の組織が細くなるように観

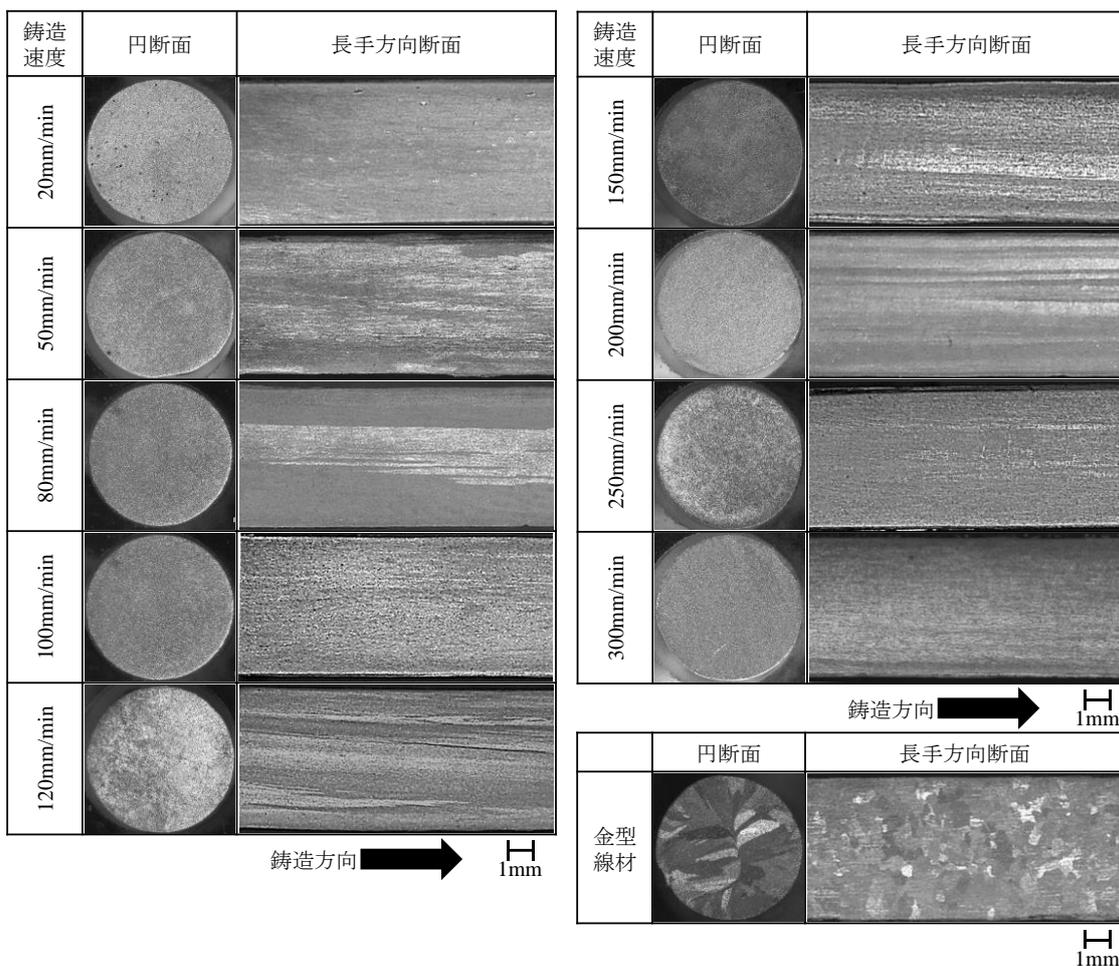


図 2-13 純アルミニウム OCC 線材のマクロ組織に及ぼす鑄造速度の影響

察された。一方、金型線材の場合では、柱状晶と直径約 0.5~2mm の等軸晶で構成された組織であることがわかる。

円断面と長手方向断面を合わせて考えると、OCC 線材の場合、鑄造速度に関わらず鑄造方向と平行に結晶粒が成長し、一方向凝固組織を形成しているものと考えられる。また、鑄造速度が増大するに伴って、より多くの結晶が成長しているものと推測できる。円断面方向から組織が観察されないのは、鑄造方向に結晶方位が揃っているため腐食が優先的に進行した領域が少なかったためと考えられる。金型線材の場合、金型の鑄壁から核生成・結晶成長し、多結晶組織を形成したものと考えられる。

このように、金型線材では結晶が鑄型壁面より凝固し中心部に向かって成長している多結晶組織であるが、OCC 線材は金型のような多結晶組織ではなく鑄造方向に組織が伸び一方向凝固組織を構成していた。また、鑄造速度が下がるにつれて OCC 鑄造棒の結晶数は少なくなっていることがわかる。鑄造速度が低い場合は結晶の競争成長により一つの結晶に淘汰されていくが、鑄造速度が高い場合では結晶の競争成長が進行しにくく、複数の結晶粒が成長しているものと考えられる。

純アルミニウム OCC 線材の結晶方位に及ぼす鑄造速度の影響

線材の円断面に対し、結晶方位測定を行った結果を示す。図 2-14 及び図 2-15 に Z 軸方向(鑄造方向)の結晶方位マップ、X 軸方向(鑄造方向に対して垂直方向)の結晶方位マップ、{100}極点図を示す。{100}極点図は、中心(ND)にあたる位置が Z 軸方向(鑄造方向)である。

鑄造方向(Z 軸)の結晶方位に着目すると、鑄造速度の変化に関わらず、円断面全域がアルミニウムの優先成長方位である<001>に配向していることがわかった。一方、鑄造方向に垂直な方向(X 軸)の方位に着目すると、鑄造速度 20mm/min では円断面全域が<001>に配向しているが、鑄造速度の増大に伴って<001>や<101>、<001>と<101>の中間の結晶方位の面積割合が増加していた。{100}極点図から、鑄造速度 20mm/min では、鑄造方向と鑄造方向に

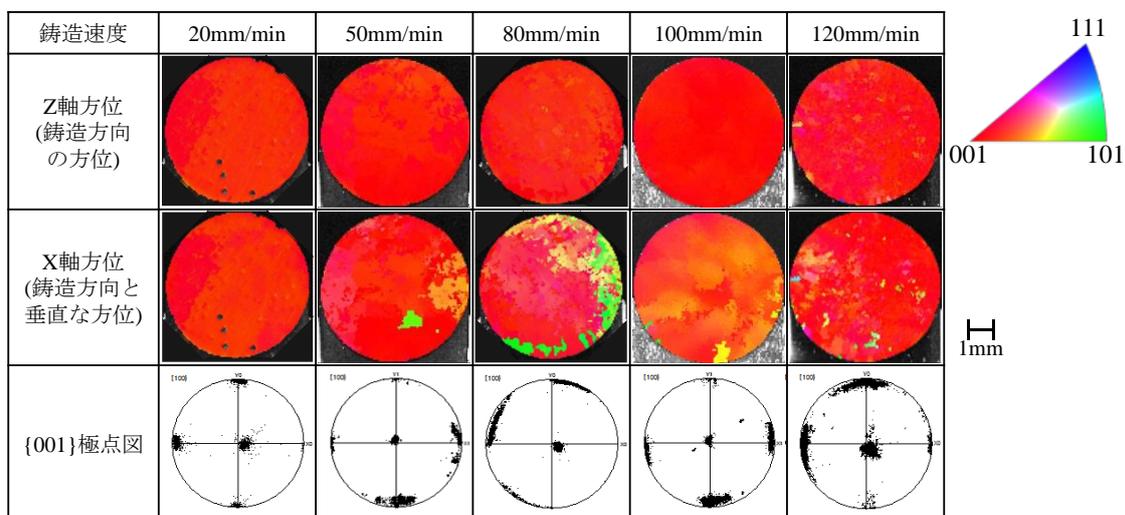


図 2-14 純アルミニウム OCC 線材の結晶方位マップ及び極点図(20~120mm/min)

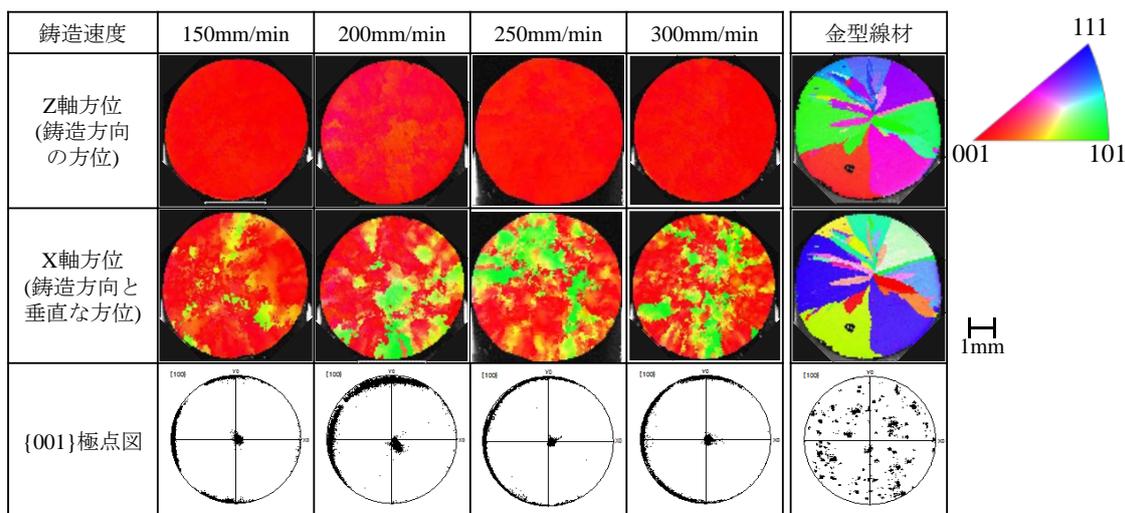


図 2-15 純アルミニウム OCC 線材の結晶方位マップ及び極点図(150~300mm/min)

垂直な方向が<001>に収束していることがわかる。一方、铸造速度が増大していくと、铸造方向に関しては铸造速度 20mm/min と同様に<001>に収束していたが、铸造方向に垂直な方向に関しては<001>への収束度が下がり、結晶方位が分散していることがわかる。

これらの傾向から、铸造速度を 20~300mm/min の間で変化させても、铸造方向には<001>に配向することが明らかとなった。一方で、铸造速度が増大するに伴って铸造方向に垂直な方向の結晶方位が<001>に配向しなくなり、铸造方向の<001>を回転軸とした他の結晶方位が増加することがわかった。これは铸造速度の増大により、結晶の競争成長が十分に起こらず、一つの結晶粒に淘汰されなかったということが考えられる。

一方で、遅い铸造速度で铸造した場合、铸造方向に垂直な方向(X 軸方向)に関しても結晶粒の競争成長が発生し、一つの方位に集束したと考えられる。

また、どの铸造速度においても铸造方向に結晶方位が揃っていることから、铸造方向を回転軸とした傾角粒界が形成されると考えられる。

図 2-16 に EBSD 法によって得られた方位情報を解析した結晶粒界マップとその粒界角度差グラフを示す。なお、表示法に関しては図 2-12 と同様である。铸造速度 20mm/min の粒界マップを見ると、円断面全体がほとんど青色の領域となっており、そのなかに不規則な緑線、小角粒界が表示されていることがわかる。また、黒線で示される大角粒界は存在していないことがわかる。一方、铸造速度が増大すると、不規則な緑線が増加し、青色の領域が減少しているように見える。また、铸造速度 50mm/min 以上では、黒線の大角粒界が円断面内部に見られた。

金型線材では、円断面外周部から中心部にかけて大角粒界や小角粒界が形成されていることがわかる。

粒界角度差グラフに着目すると、铸造速度 20mm/min では、角度差の存在割合のピークは 1°付近に見られる。これと同様に、铸造速度 50~80mm/min においても角度差の存在量のピ

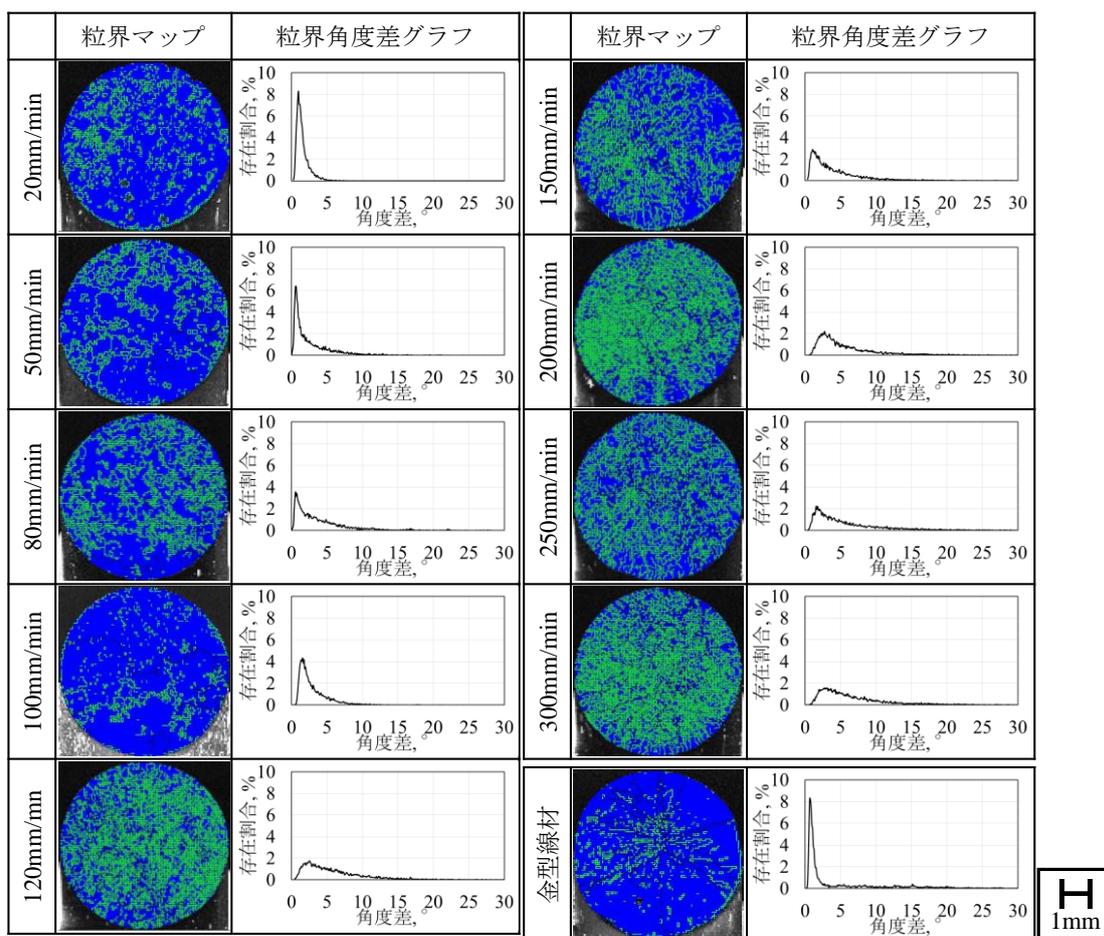


図 2-16 純アルミニウム OCC 線材及び金型線材の結晶粒界マップ及び粒界角度差グラフ

ークは1°前後に見られた。 casting speed 100mm/min では角度差の存在量のピークは1.5°に見られる。 casting speed 120mm/min では角度差の存在量のピークは2°前後に見られる。 casting speed 150mm/min では角度差の存在量のピークは1~1.5°に見られる。 casting speed 200mm/min の角度差の存在量のピークは2~3°前後に見られ、250mm/min の角度差の存在量のピークは1.5~2°前後に見られ、300mm/min では2~3°前後に角度差の存在量のピークが見られた。 casting speedが増大すると、粒界角度差グラフのピーク高さが小さく、ピーク幅が大きくなっており、また、ピーク箇所が高角度側に推移していることから、角度差の大きな粒界が増加していると考えられる。

金型線材では、角度差の存在割合のピークは1°付近に見られる。そのピーク幅は casting speed 20mm/min のものと同様に小さいものであったが、角度差5~20°の範囲内にも小さなピークが複数見られる。また、金型線材には大きな結晶が複数存在しており、その粒内においては角度差の小さい領域が多いが、大きな結晶同士の境界は大角粒界が形成されていることがわかる。

ここで、15°以上の大角粒界に囲まれた領域を一つの結晶粒として判断した場合、 casting speed 20mm/min では1個、 casting speed 150mm/min では6個、 casting speed 300mm/min では31個と

鑄造速度の増大に伴って結晶粒の数が増加した。また、金型線材は33個となり、鑄造速度300mm/min とほぼ同数となったが、粒界の分布は OCC 線材のものと異なる傾向であった。

また、前述の結晶方位マップと局所方位差像を照らし合わせてみると、OCC 線材に見られる結晶粒界は、小傾角粒界及び大傾角粒界であると考えられる。

図 2-17 は透過型電子顕微鏡によって得られた回折像(図の上段)及び明視野像(図の下段)を示している。回折像では、回折波の干渉によってできた光点の配列によって結晶方位が判断できる。図 2-18 に回折像で見られる光点のパターンの一例⁹⁾を示す。明視野像では、黒点または黒細線の部分は転位が存在している箇所である。各鑄造速度の回折像と図 2-18 の回折パターンの一例を見比べると、どの鑄造速度においても、回折パターンから(100)を示していることがわかる。これは EBSD 法での鑄造方向の結晶方位の解析結果とも一致した結果となった。

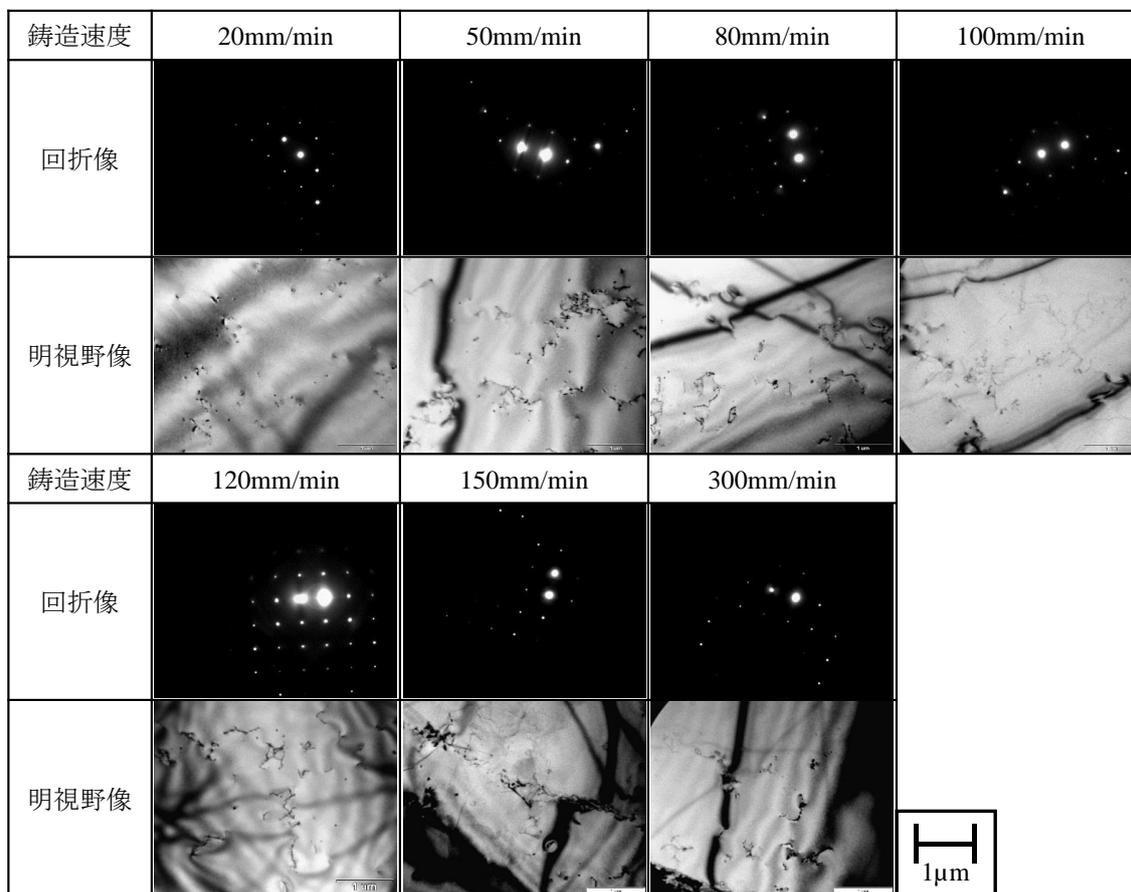


図 2-17 純アルミニウム OCC 線材の回折像及び明視野像

また、明視野像からは全ての試料に転位の導入が認められることがわかる。一方で、鑄造速度と転位の導入量については明確な差異はないように思われる。鑄造速度が上がっていくにつれて結晶の成長速度が上がり、また凝固速度・凝固収縮などの関係から転位の導入量が増加し、転位粒界などが観察されることが予想されたが、明視野像からは鑄造速度と転位の導入量との明確な関係性は認められなかった。

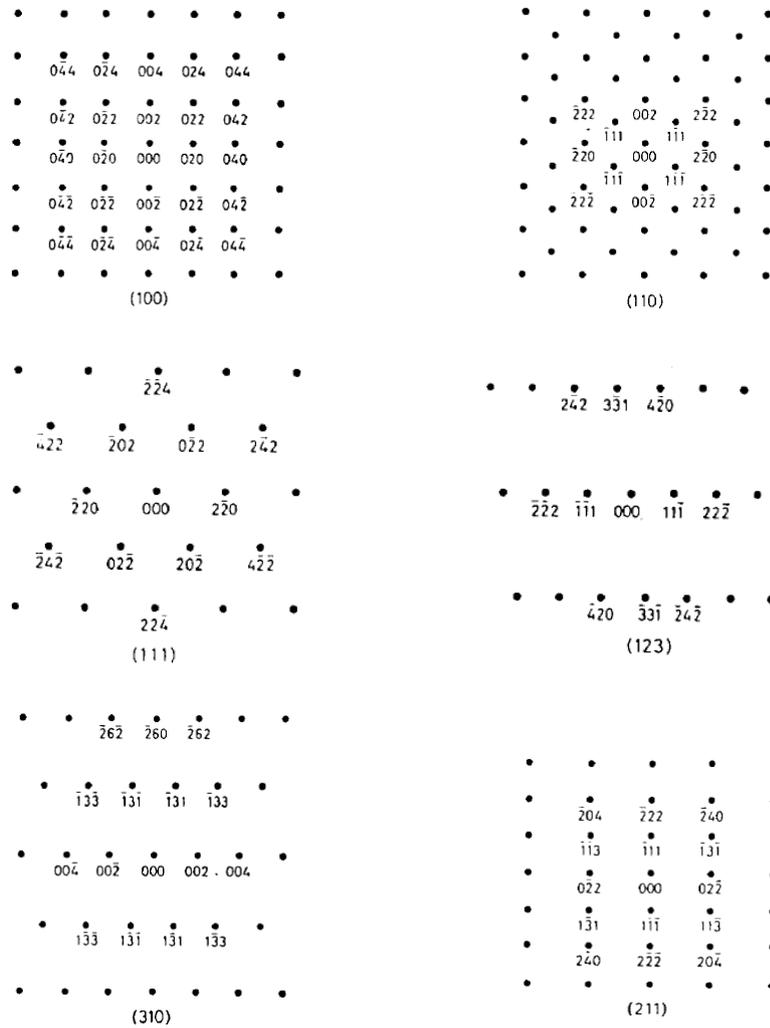


図 2-18 回折像の光点の配列パターン一例¹⁴⁾

(2)純アルミニウム OCC 線材の凝固組織に及ぼす Ti 添加の影響

OCC 線材の表面外観とマクロ組織

図 2-19 に溶湯保持時間 5min の Al-0.14%Ti 合金 OCC 線材の外観を示す。また、他の条件の Al-Ti 合金 OCC 線材も同様な外観であったので、溶湯保持時間 5 min の Al-0.14%Ti 合金 OCC 線材のみを示した。作製した線材は全長 1000mm 程度でφ6 の円柱形であった。線材の表面は平滑で金属光沢があり、Ti 添加による影響は見られなかった。

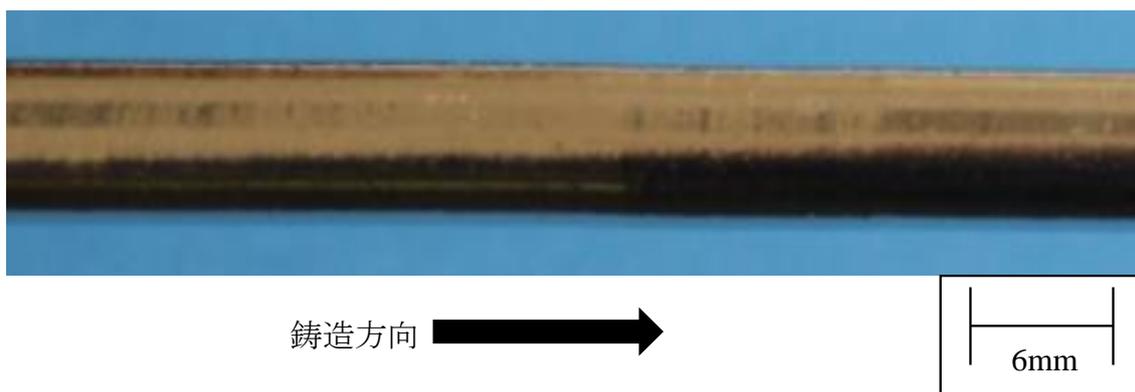


図 2-19 OCC プロセスで作製した Al-Ti 合金線材の外観

図 2-20 に Al-Ti 合金 OCC 線材のマクロ組織、図 2-21 に金型線材及び再鑄造線材のマクロ組織を示す。溶湯保持時間 5min の場合、Al-0.14%Ti 合金では鑄造方向に平行な一方向凝固組織中に約 0.1mm の等軸晶が観察された。Al-0.22%Ti 合金においても等軸晶が観察され、Al-0.14%Ti 合金と比較して数が増加していた。Al-0.29%Ti 合金においても等軸晶が観察され、Al-0.22%Ti 合金と比較してさらに増加していた。溶湯保持時間 30min の場合、Al-0.14%Ti 合金では一方向凝固組織のみが観察された。Al-0.22%Ti 合金においても Al-0.14%Ti 合金と同様に一方向凝固組織のみが観察された。一方、Al-0.29%Ti 合金においては等軸晶が観察された。溶湯保持時間 60min の場合、Al-0.14%Ti 合金では一方向凝固組織のみが観察された。Al-0.22, 0.29%Ti 合金においても Al-0.14%Ti 合金と同様な組織であった。

図 2-20 より、Ti 含有量が増加すると一方向凝固組織中に含まれる等軸晶が増加する傾向であることがわかる。また、溶湯保持時間が増加すると、等軸晶が少なくなる傾向であった。

アルミニウムに Ti を直接添加した組織に着目すると、Al-0.14%Ti 合金では、粒径約 0.2～0.5mm の等軸組織を示した。Al-0.22, 0.29%Ti 合金においても、Al-0.14%Ti 合金と同様に粒径約 0.2～0.3mm の等軸組織を示した。この結果から、0.14～0.29%Ti の添加範囲においてはアルミニウムの結晶が微細化することが確認できた。

Al-Ti 合金 OCC 線材を再鑄造した線材においても、Ti を直接添加した組織と同様な組織を示し、等軸組織となっていた。この結果より、等軸晶が見られなかった OCC 線材においても再溶解・鑄造を行うと等軸組織を示すことがわかった。

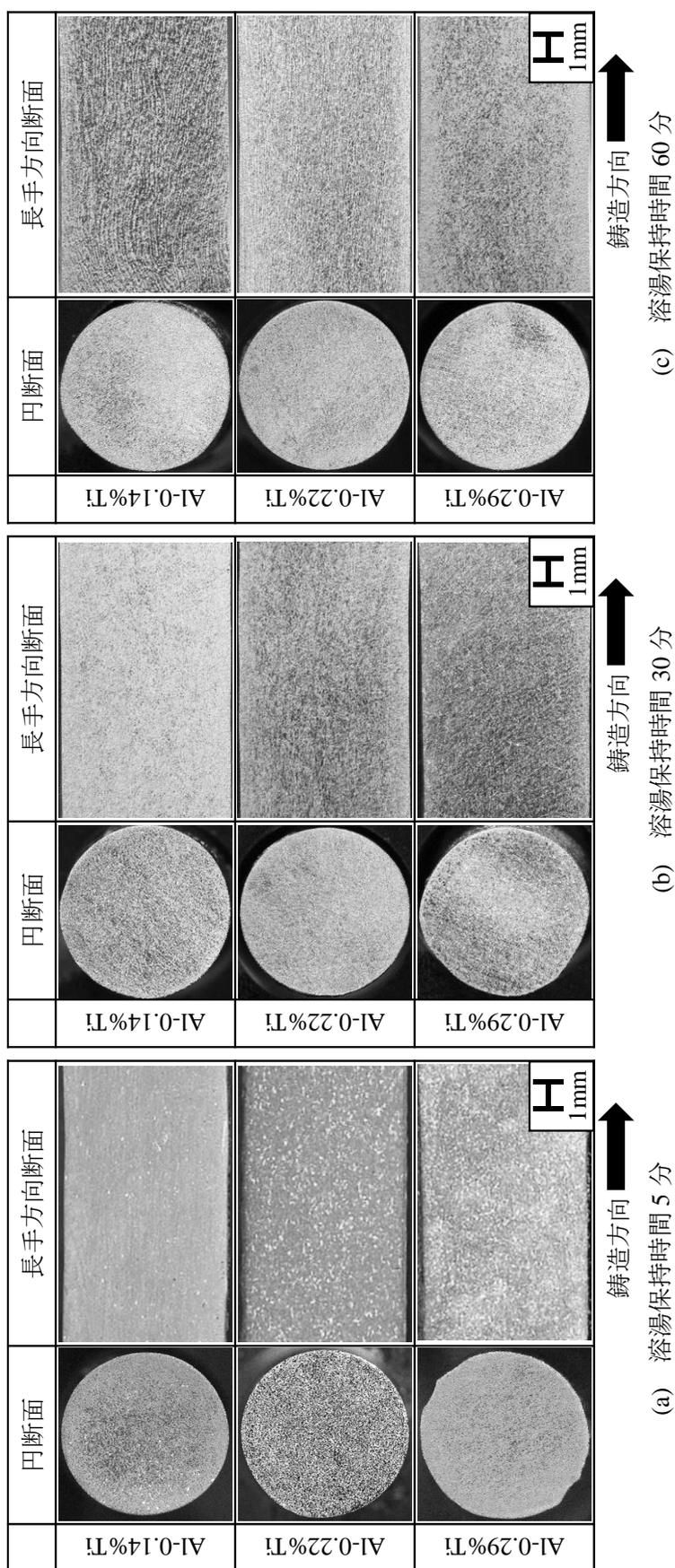
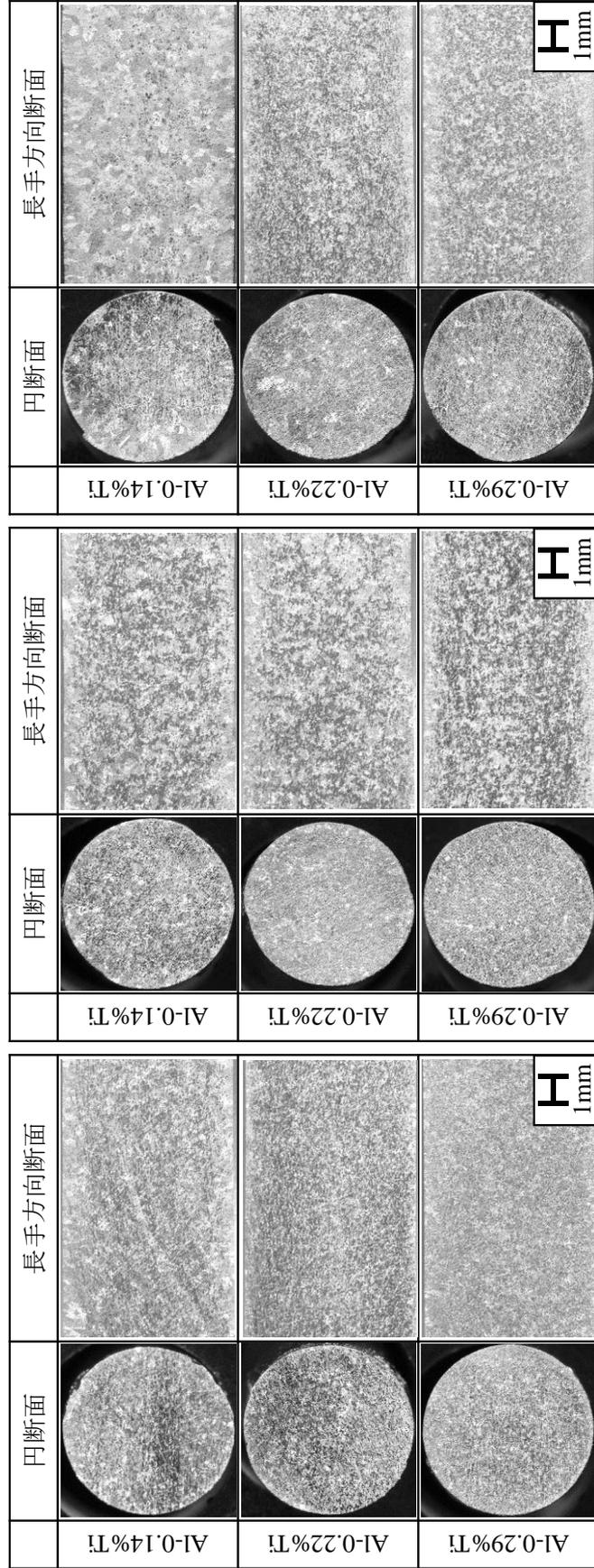


図 2-20 Al-Ti 合金 OCC 線材のマクロ組織に及ぼす溶湯保持時間と Ti 添加量の影響



(a) 直接添加

(b) 溶湯保持時間 30 分

(c) 溶湯保持時間 60 分

図 2-21 Ti を直接添加した金型線材及び Al-Ti 合金 OCC 線材を再铸造した金型線材のマクロ組織

Al-Ti 合金 OCC 線材の結晶方位測定結果

図 2-22 に比較用の純アルミニウム OCC 線材の円断面、長手方向断面の結晶方位マップを示す。なお、結晶方位の解析方向は円断面では Z 軸方向、長手方向断面では X 軸方向としており、どちらも casting 方向に配向する結晶方位を示している。

純アルミニウム OCC 線材の結晶方位に関しては、すでに前項で取り扱っているが、図 2-22 を見ても、円断面から casting 方向に線材全体が $\langle 001 \rangle$ に配向していることが改めてわかり、長手方向断面からも、等軸晶のない一方向凝固組織であることが確認できる。

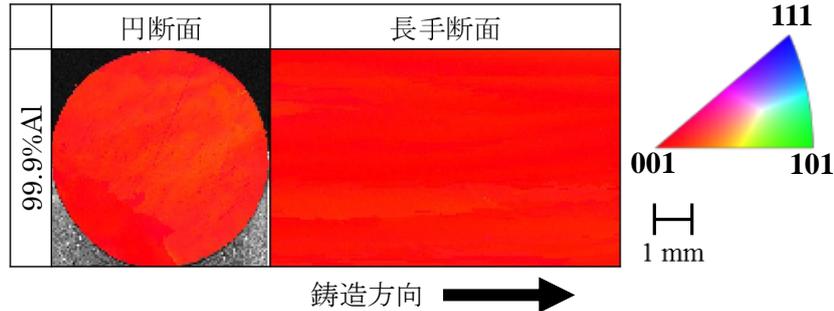


図 2-22 純アルミニウム OCC 線材の結晶方位マップ

図 2-23 に Al-0.14%Ti 合金 OCC 線材の結晶方位マップを示す。この図は縦軸に溶湯保持時間、左列には円断面全体、中央列には円断面中央部、右列には長手方向断面を示している。また、円断面中央の結晶方位マップには、 $\Sigma 3$ 対応粒界が確認された箇所に赤線を重ねて表示した。

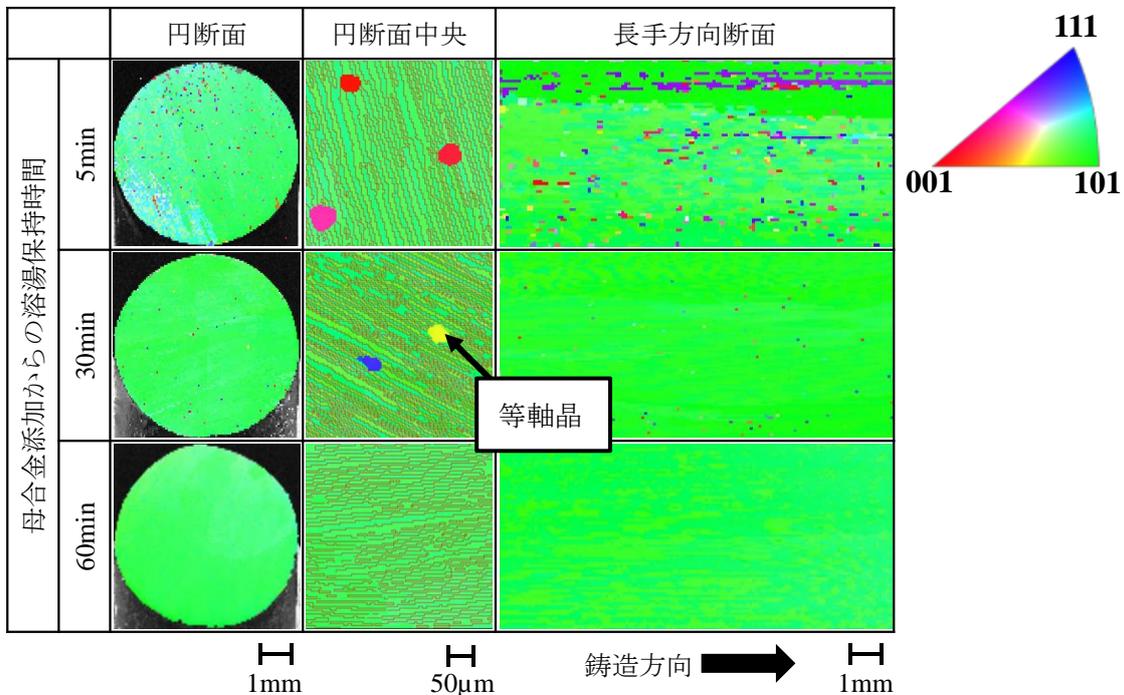


図 2-23 Al-0.14%Ti OCC 線材の結晶方位に及ぼす溶湯保持時間の影響

Al-0.14%Ti 合金 OCC 線材は、溶湯保持時間 5 min の場合では鑄造方向に大部分が<101>に配向していた。また、<101>の中に様々な方位に配向した箇所が全体に点在していた。円断面中央部の結果を見ると、<101>に配向している組織は赤線によって示されたΣ3 対応粒界を含む層状の組織となっていた。また、結晶方位の異なる箇所は約 50μm の大きさであることがわかる。長手方向断面の結果を見ると、結晶方位の異なる箇所は不連続であることから、等軸晶であると推測できる。溶湯保持時間 30 min の場合も同様に、全体が<101>に配向し、その中に等軸晶が点在していた。円断面中央部より Σ3 対応粒界を含む層状の組織であることがわかる。溶湯保持時間 60 min の場合、全体が<101>に配向しており、等軸晶は見られなかった。円断面中央部より Σ3 対応粒界を含む層状の組織であることが確認された。

図 2-24 に Al-0.22%Ti 合金 OCC 線材の結晶方位マップを示す。Al-0.22%Ti 合金 OCC 線材では、溶湯保持時間 5 min の場合、全体が粒径 50~80μm の等軸組織となっていることがわかる。また、わずかに<101>に配向した箇所が存在した。溶湯保持時間 30 min の場合、大部分が<101>に配向し、その中に等軸晶が点在した組織であった。円断面中央部より<101>に配向した組織はΣ3 対応粒界を含んだ層状組織であることがわかり、等軸晶の大きさは約 40μm であった。溶湯保持時間 60 min の場合、全体が<101>に配向していたが、粒径 10~20μm の等軸晶が点在していた。

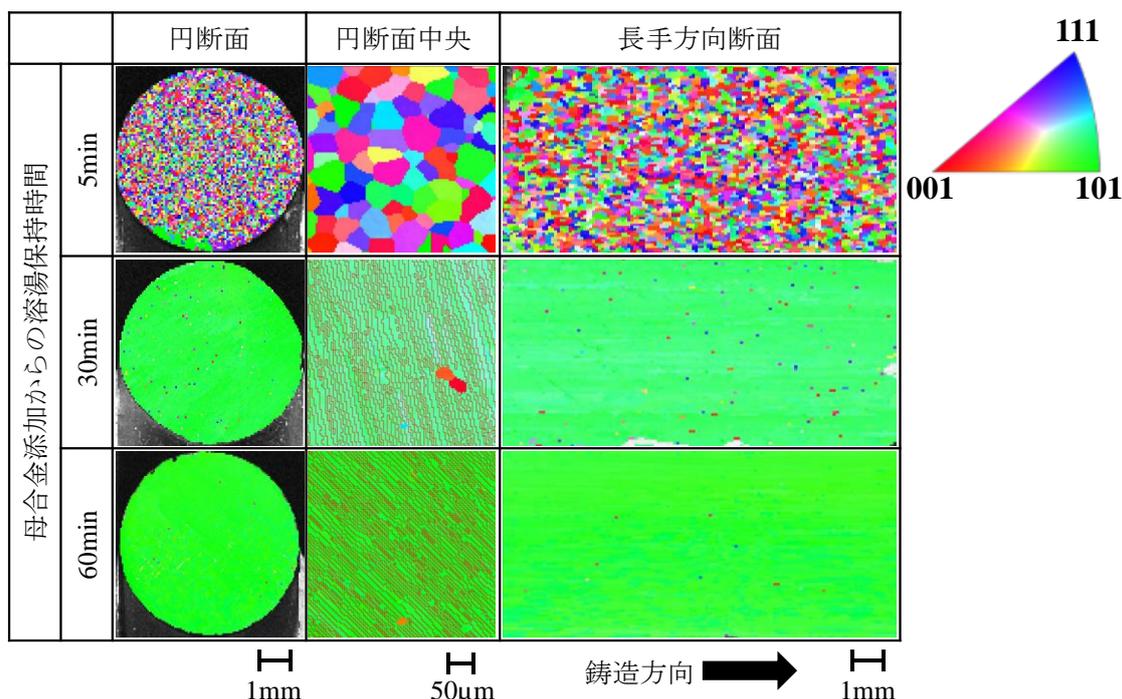


図 2-24 Al-0.22%Ti OCC 線材の結晶方位に及ぼす溶湯保持時間の影響

図 2-25 に Al-0.29%Ti 合金 OCC 線材の結晶方位マップを示す。Al-0.29%Ti 合金 OCC 線材では、溶湯保持時間 5 min の場合、全体が粒径 50~80μm の等軸組織となっていることがわかる。溶湯保持時間 30 min の場合、大部分が<101>に配向していたが、その中に粒径 50

～80 μm の等軸晶が分散していた。溶湯保持時間 60 min の場合、 $\langle 101 \rangle$ に配向する組織の中に、粒径 50 μm 程度の等軸晶が点在していた。

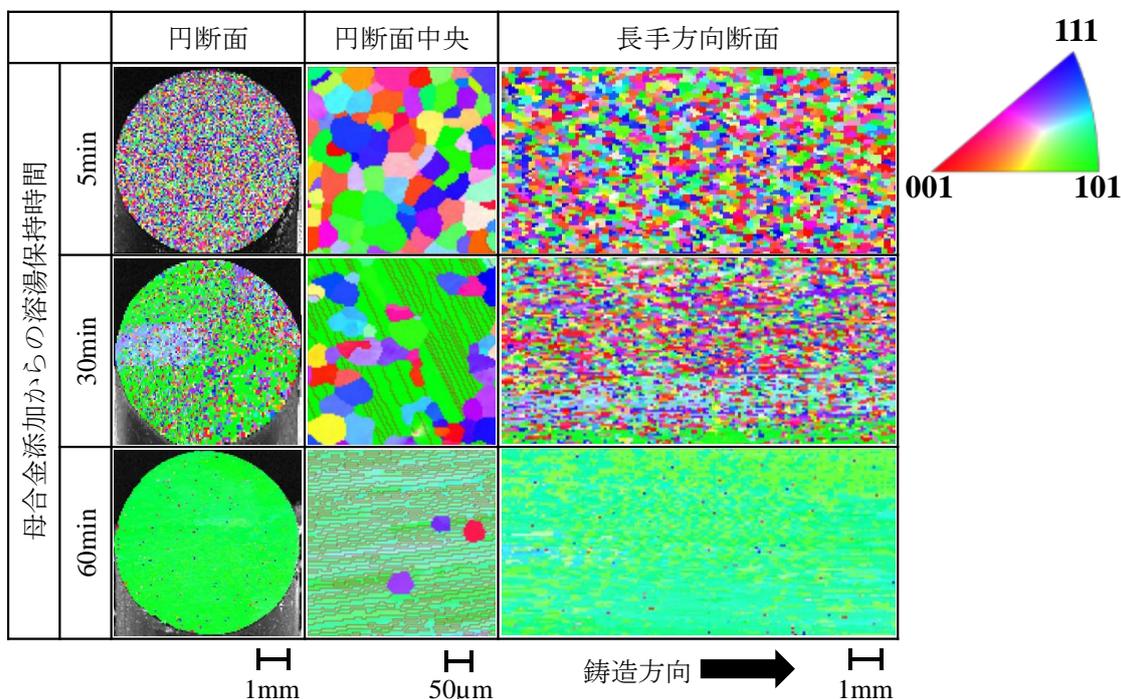


図 2-25 Al-0.29%Ti OCC 線材の結晶方位に及ぼす溶湯保持時間の影響

これらの結果から 99.9%Al OCC 線材が $\langle 001 \rangle$ に配向することに対して、Al-Ti 合金 OCC 線材は铸造方向に $\langle 101 \rangle$ に配向し、 $\Sigma 3$ 対応粒界を含んだ層状の組織となっていた。

図 2-26 に Al-Ti 合金 OCC 線材の円断面の結晶方位マップまとめを示す。Al-Ti 合金 OCC 線材の円断面を比較すると Ti 添加量が増加するに伴って等軸晶の数が増加しているように見えた。また、Ti 添加からの溶湯保持時間で比較すると溶湯保持時間が延長すると等軸晶の数が減少しているように見えた。そこで、円断面中央の結晶方位マップデータを用い、単位面積当たりの等軸晶の数を測定した。

図 2-27 に溶湯保持時間と 1 mm² あたりの等軸晶の個数の関係をグラフにして示す。1 mm² あたりの等軸晶の個数は 100 倍に拡大した結晶方位マップで HKL CHANNEL5 データ解析ソフトを用いた。結晶方位の角度差が 15°以上を粒界とし、また、 $\Sigma 3$ 対応粒界を粒界としない設定として等軸晶の個数を測定し、測定面積で除することで求めた。さらに、等軸晶が密集している箇所がある試料は拡大して測定した結晶方位マップに切片法を用いて等軸晶の平均粒径を求めた。等軸晶が少ないものは拡大して測定した結晶方位マップの等軸晶の粒径を直接測定して平均を求めた。

1 mm² あたりの等軸晶の個数を測定したところ、Ti 添加量が増加するに伴って等軸晶の個数が増加することがわかる。また、Ti 添加からの溶湯保持時間による等軸晶の個数の変化を見ると溶湯保持時間が延長すると等軸晶の個数が減少していることがわかる。

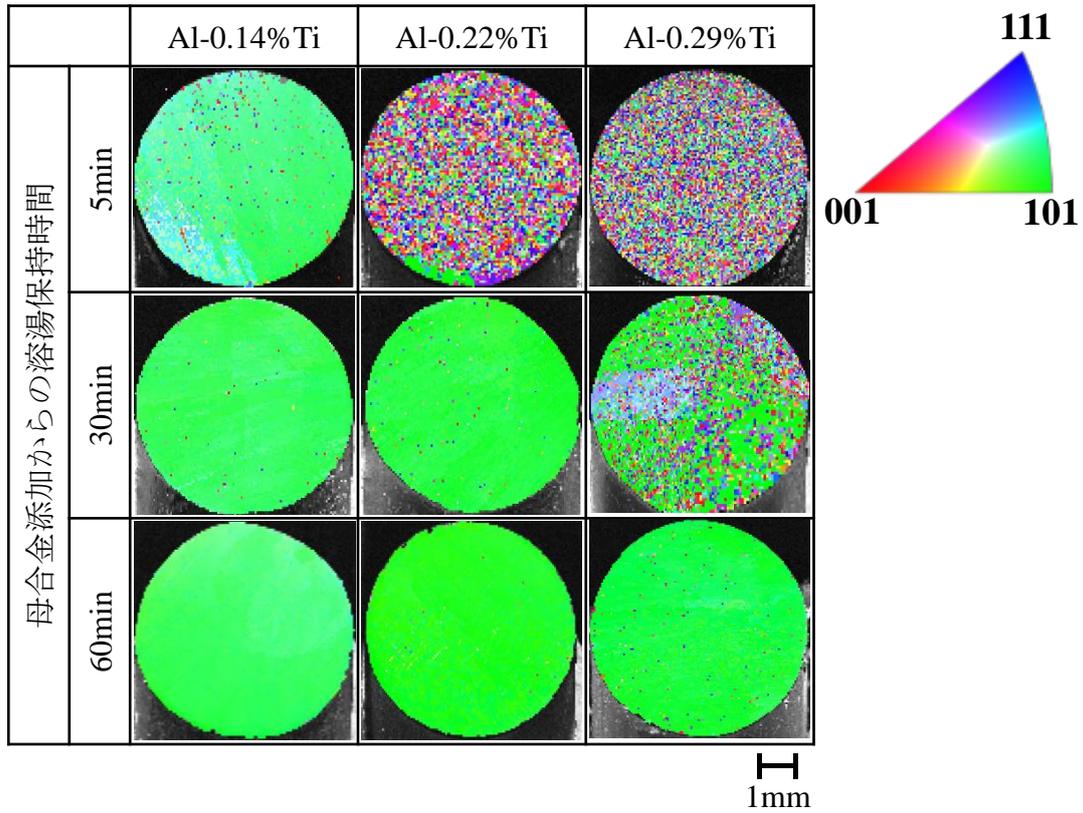


図 2-26 Al-Ti 合金 OCC 線材の結晶方位に及ぼす Ti 添加量と溶湯保持時間の影響

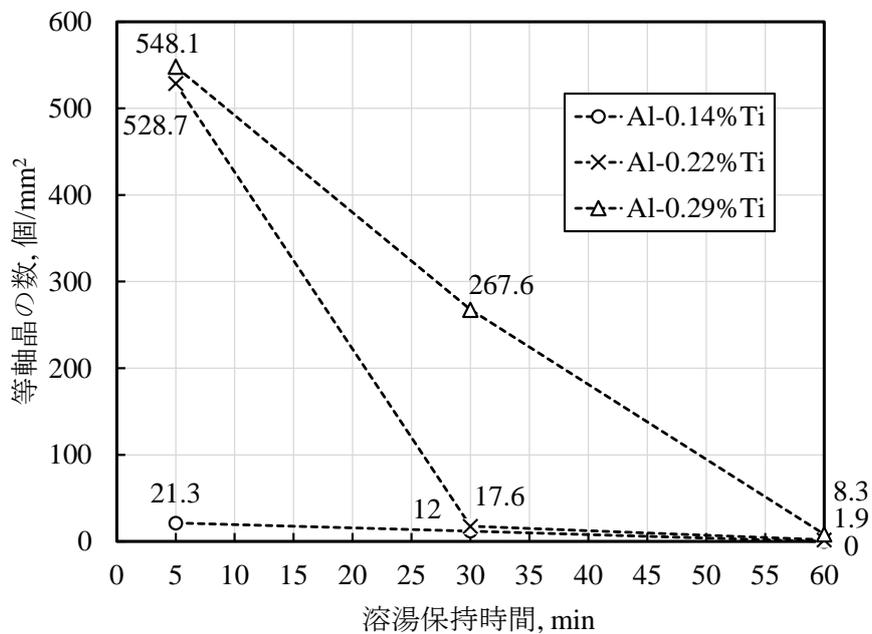


図 2-27 Ti 添加からの溶湯保持時間と 1mm² あたりの等軸晶の数の関係

金型線材及び再鑄造線材の結晶方位測定結果

Al-Ti 合金 OCC 線材を溶解して金型鑄造した線材がどのような組織になるか調べるため結晶方位測定を行った。

図 2-28 にアルミニウム溶湯に Ti を直接添加した金型線材と溶湯保持時間 30 min 及び 60 min で作製した再鑄造線材の線材円断面の結晶方位マップを示す。Ti を直接添加した線材は一般的に知られているように等軸組織を示していた。一方、再鑄造線材の結晶方位マップを見てもわかるように、溶湯保持時間に関わらず等軸組織を示した。

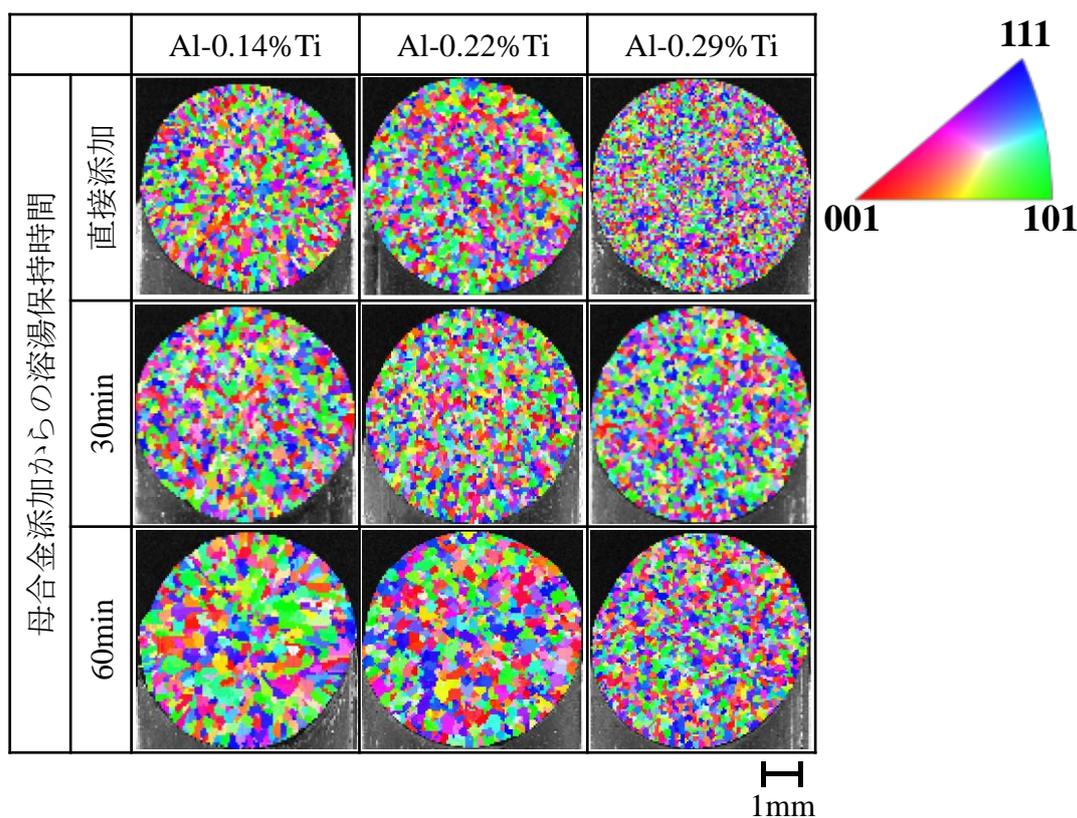


図 2-28 Ti を直接添加した金型線材及び再鑄造線材の結晶方位

また、Ti を直接添加した線材と再溶解材との微細化能力に変化がないか調べるために、等軸晶の平均粒径を切片法¹⁰⁾を用いて測定した。図 2-29 に Al-Ti 合金線材の等軸晶の平均粒径のグラフを示す。Ti を直接添加した線材においては、Ti 添加量の増加に伴って等軸晶の平均粒径は減少した。また、再溶解材も同様に Ti 添加量の増加に伴って平均粒径は減少した。一方、Al-0.14%Ti 合金に着目すると、平均粒径は Ti 直接添加の場合 107 μ m、溶湯保持時間 30min の再溶解材の場合 67 μ m、溶湯保持時間 60min の再溶解材の場合、115 μ m となり、溶湯に Ti が添加されてからの時間と微細化能力との関係は見出すことができなかった。

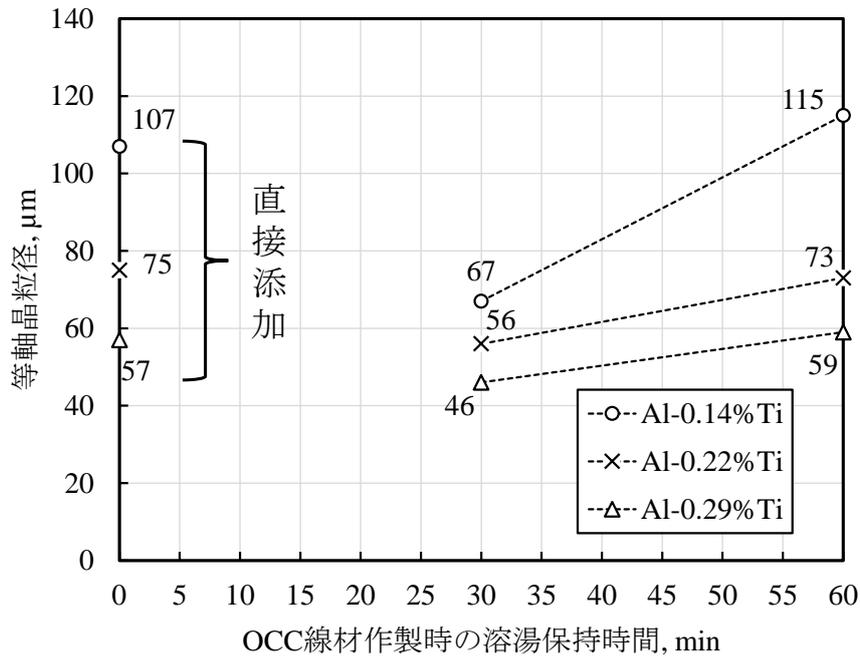


図 2-29 Ti を直接添加した金型線材及び再鑄造線材の溶湯保持時間と平均結晶粒径の関係

STEM による組織観察・原子分布分析結果

図 2-30 に長手方向断面の透過電子像を示す。STEM による観察には溶湯保持時間 5min の Al-0.29%Ti 合金 OCC 線材を用いた。透過電子像は試料を透過した電子を検出して作図を行っており、透過電子が多いほど明るく、少ないほど暗くなるように画像に表れる。電子が透過しにくい原因として結晶の方位が異なることや結晶のひずみが挙げられる。すなわち、TiAl₃ の存在箇所は暗く写ると考えられる。透過電子像より多結晶組織となっていることがわかる。また、EBSD の結果より、溶湯保持時間 5min の Al-0.29%Ti 合金 OCC 線材の組織は全体が等軸組織であったため、この組織が等軸晶であるとわかる。

図 2-31 に図 2-30 の透過電子像の一部を拡大した画像を示す。また、図 2-32 は EDS によって得られた特性 X 線のスペクトル線図を示し、図 2-33 に Al 及び Ti の結晶相分布測定した結果を示す。TiAl₃ が存在すると考えられる暗い箇所を拡大して EDS 分析を行った。

図 2-31 及び図 2-32 より、暗く写る結晶を含む箇所を測定した結果、アルミニウムと銅のスペクトルが多く検出された。これは本実験で使用した STEM 装置の試料を設置するための台座に銅で作製されているため、銅のスペクトルがわずかに検出されたと考えられる。

また、カラーマップを見ると、アルミニウムがほぼ全面から検出された。チタンも検出信号が得られたが、特に偏析は見られなかった。これは STEM の観察領域によるものであると考えられる。EDS 分析を行った際の観察領域が狭かったために Ti が検出されなかったことが考えられる。また、Ti 添加量が微量であり、測定範囲に TiAl₃ 等が存在しなかったと考えられる。

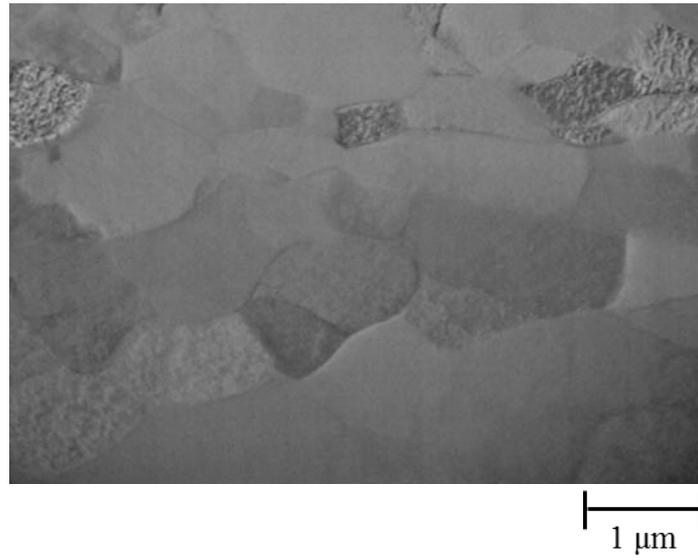


図 2-30 溶湯保持時間 5min の Al-0.29%Ti 合金 OCC 線材の長手方向断面の透過電子像

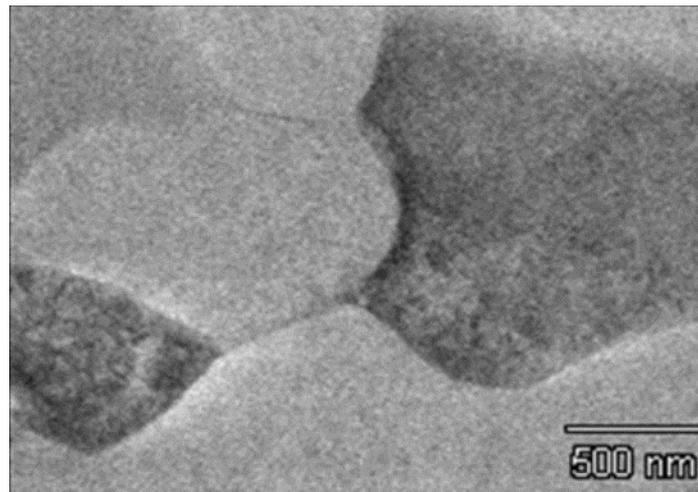


図 2-31 EDS 分析範囲の透過電子像

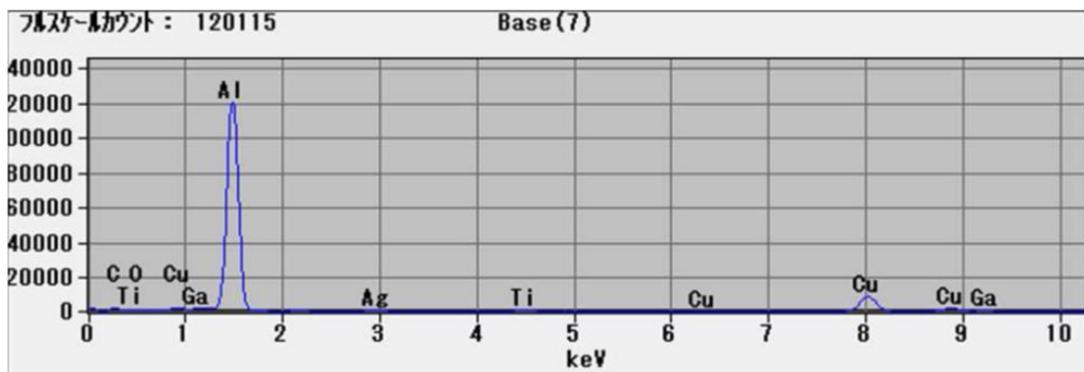
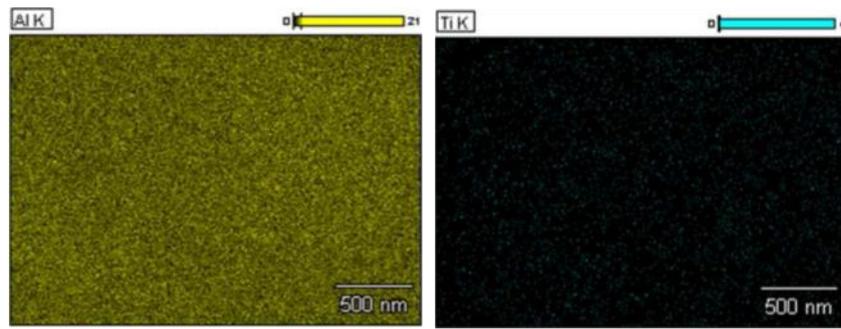


図 2-32 特性 X 線のスペクトル



Al のカラーマップ

Ti のカラーマップ

図 2-33 溶湯保持時間 5min の Al-0.29%Ti 合金 OCC 線材の元素分析マップ

2-4 考察

アルミニウム OCC 線材の一方方向凝固組織の形成

図 2-11 の純アルミニウムの結晶方位測定結果より、鑄造開始端から 0mm では複数の結晶が様々な方向に成長していたが、鑄造の進行に伴って $\langle 001 \rangle$ の結晶の面積割合が増加していた。また、図 2-14 や図 2-15 から鑄造速度が 20~300mm/min の範囲で変化させても鑄造方向には $\langle 001 \rangle$ に配向した。ここで、セルラーデンドライトやデンドライトの成長方位は $\langle 001 \rangle$ であり、抜熱方向に対して逆方向に成長することを考えると、図 2-34 のように凝固が進行していると考えられる。鑄造開始直前において、溶湯をダミーバーに固着させる際、金型鑄造のように様々な方向に結晶が付着する。この時の抜熱はダミーバーによって行われると考えられるが、加熱鑄型による熱の影響やパイプ内に侵入した溶湯の熱の影響を受けるため、温度が一樣にならない。そのため、抜熱方向は複雑になり、様々な方位に結晶が成長する。次に、ダミーバーに冷却水を接触させることによって、加熱鑄型側から冷却水接触部に向けて強い抜熱が行われる。その後、鑄造を開始し、溶湯の供給と凝固部の引き出しが同時に行われるが、温度分布や抜熱方向は常に一定となる。その結果、抜熱方向と逆向きに結晶が成長しやすく、また、その時の結晶成長方向は $\langle 001 \rangle$ となるため、OCC 線材は $\langle 001 \rangle$ に配向した一方方向凝固組織となると考えられる。

一方で、Al-0.14~0.29%Ti 合金の場合では鑄造方向に $\langle 101 \rangle$ に配向した。これは、デンドライト形成時に $\Sigma 3$ 対応粒界が形成されていることが要因と考えられる。図 2-35 は(111)を双晶面とした $\Sigma 3$ 対応粒界を $\langle 101 \rangle$ から見た模式図を示している¹¹⁾。この模式図は fcc 格子の最密面に存在する原子をそれぞれ同じ色で表している。また、赤色の原子は双晶面となっている。このように、双晶面を対象面とし、規則的原子配列となっていることがわかる。ア

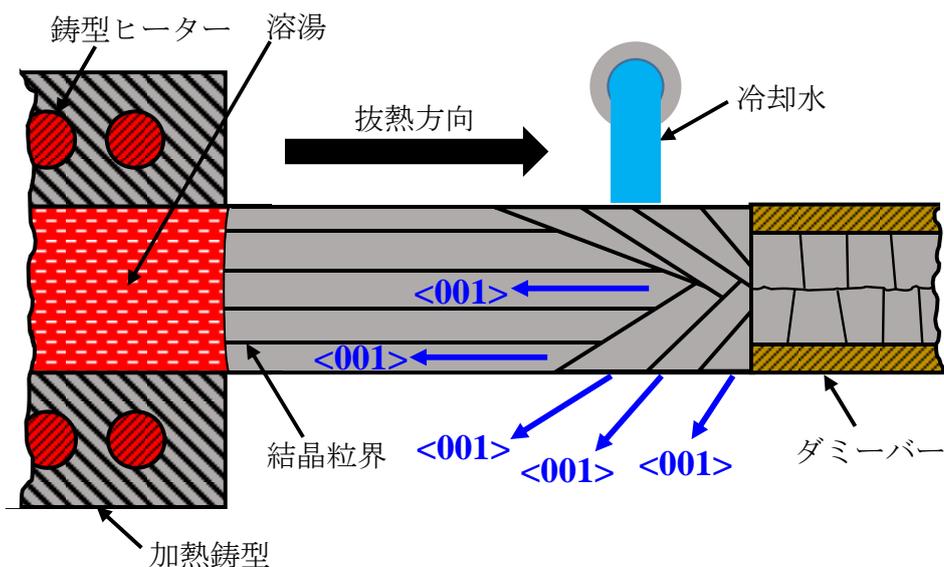


図 2-34 OCC プロセスによる一方方向凝固組織の形成機構

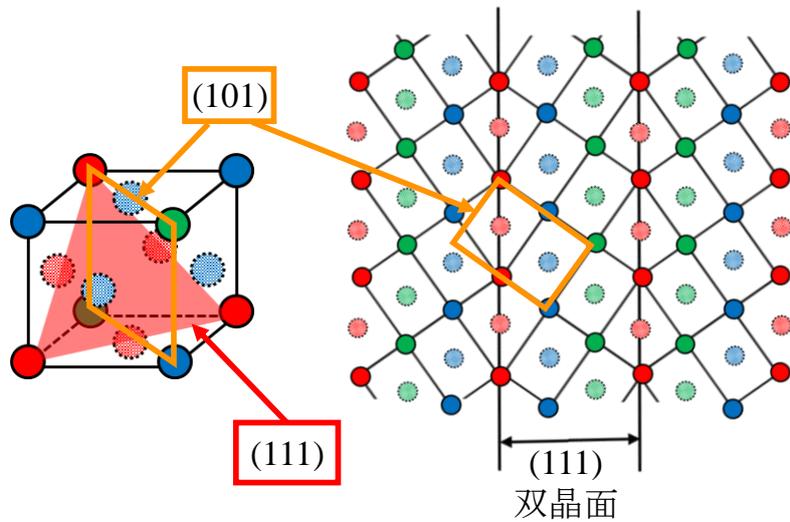


図 2-35 $\langle 101 \rangle$ から見た $\Sigma 3$ 対応粒界

ルミニウムやアルミニウム合金を凝固させる際に、不純物等を起点として $\Sigma 3$ 対応粒界を形成しながら凝固(成長双晶や羽毛状晶ともいわれる)することがある¹²⁻¹⁴。また、 $\Sigma 3$ 対応粒界がデンドライトの成長中に形成される場合、デンドライトの一次アームが双晶面となる¹⁵。デンドライトの成長方向が鋳造方向と平行な時には、ミクロ的には図 2-36 のような原子配列になっていると思われる。初めにデンドライトの軸に(111)を双晶面として $\Sigma 3$ 対応粒界が形成される。そのデンドライトがライプニングする際、二次アームの形成と同様に $\langle 001 \rangle$ に成長していくと考えられるため、一次アームの成長方向に対して一定の傾きを持つことになる。その結果、全てのデンドライトが図のような原子配列となり、鋳造方向に対して線材全体が $\langle 101 \rangle$ を示すようになると思われる。

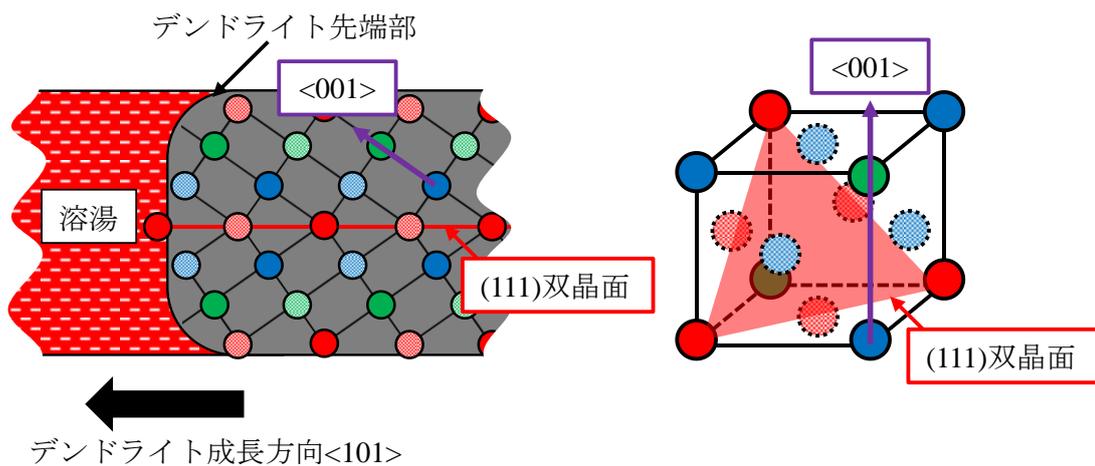


図 2-36 (111)を双晶面とする $\Sigma 3$ 対応粒界とデンドライトの成長方向の関係

Ti 添加による等軸晶生成の機構について

溶湯保持時間 5min と 30min の Al-0.14, 0.22, 0.29%Ti 合金、溶湯保持時間 60min の Al-0.22, 0.29%Ti 合金 OCC 線材で等軸晶が観察された。これは合金の液相線温度と溶解保持炉及び 鋳型温度の関係であると考えられる。

Al-0.14%Ti 合金は、液相線温度が 680℃であり、溶解保持炉温度や鋳型温度を下回っている。仮に等軸晶生成は結晶遊離によるものだけであるとすれば、平衡状態であれば加熱鋳型による核生成阻止により、等軸晶が存在しないと考えられる。一方、溶湯保持時間が 5, 30min と比較的短い場合では、等軸晶を含む組織となり、溶湯保持時間が 60min と比較的長い場合では、等軸晶を含まない組織となっていた。つまり、溶湯保持時間の増加によって核生成サイトである $TiAl_3$ が完全に溶解し、結晶遊離による等軸晶生成も阻止された結果、等軸晶のない組織となったと考えられる。逆に溶湯保持時間が短い場合では、**図 2-37** のように核生成サイトとなる $TiAl_3$ が完全に溶解せず、包晶反応の核あるいは異質核として働いたと考えられる。

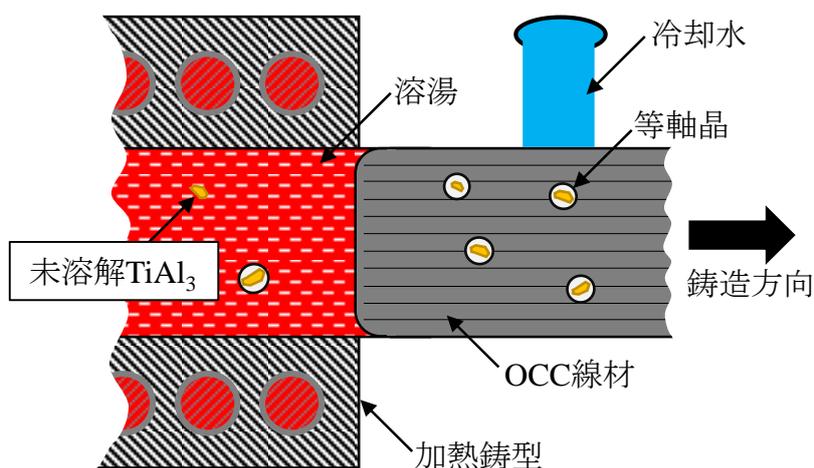


図 2-37 OCC 線材に見られた未溶解 $TiAl_3$ の包晶反応による等軸晶生成

Al-0.22%Ti 合金は、液相線温度が 720℃であり、溶解保持炉温度を下回るものの、鋳型温度を上回っている。つまり、溶湯保持時間が長く、溶解保持炉内で $TiAl_3$ が完全に溶解されている場合であっても、鋳型壁面での晶出が可能であるため、等軸晶が生成されるはずである。

Al-0.29%Ti 合金は、液相線温度が 750℃であり、溶解保持炉温度を上回っている。そのため、溶湯保持時間を長くしても、 $TiAl_3$ は完全に溶解せず、包晶反応の核あるいは異質核として働くと考えられる。

また、Al-Ti 合金 OCC 線材中の等軸晶の数は Ti 添加量に伴って増加していた。これは、Ti 添加量増加により液相線温度が高くなり、未溶解の $TiAl_3$ が増加したこと、結晶遊離促進効果が向上したためと考えられる。

図 2-38 に溶湯保持時間 60min の Al-0.14%Ti 合金 OCC 線材とその線材を金型再鑄造した線材を比較した図を示した。Al-0.14%Ti 合金 OCC 線材の結晶方位マップに等軸晶が観察されないことに対して、再鑄造線材では全体に等軸晶が観察された。これらのことから等軸晶のない Al-Ti 合金 OCC 線材であっても、融点以下の鑄型を用いて再鑄造を行うと等軸晶が生成されることがわかった。それぞれの鑄造法の特徴を考慮すると、OCC プロセスでは加熱鑄型では結晶遊離が起らず、冷却鑄型では結晶遊離が起るため、この再鑄造で観察された等軸晶は Ti 添加による結晶遊離の促進によるものであると考えられる。この現象は固溶限以下の Ti 添加量でも起こることが確認されている¹⁶⁾。

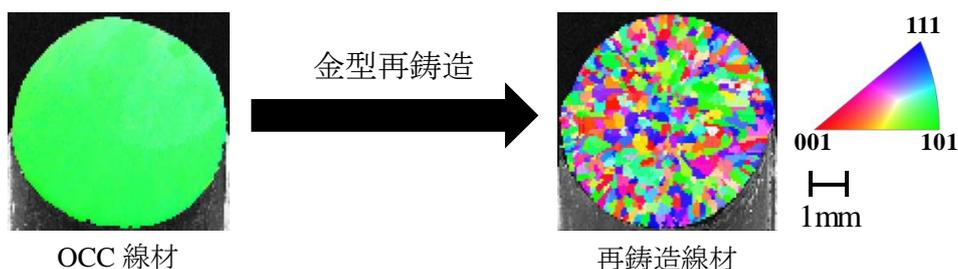


図 2-38 溶湯保持時間 60min の Al-0.14%Ti 合金 OCC 線材とその再鑄造線材の比較

ここまでいくつかの考察をしてきたが Ti 添加による OCC 線材の凝固組織への影響で特に目立ったものは、Ti 添加量の増加に伴って等軸晶の数も増加することと、溶湯保持時間が長いほど等軸晶が減少したことである。考察ではこの2つの現象に対して、どちらも包晶反応の核となる未溶解 TiAl_3 と晶出 TiAl_3 の存在する量によるものだと考えた。しかし、これは未溶解 TiAl_3 か晶出 TiAl_3 のどちらか片方のみが微細化能力を持っていることも考えられる。

そこで、未溶解 TiAl_3 と晶出 TiAl_3 の微細化効果を調査するため、2つの追加実験を行った。はじめに OCC の鑄型温度による影響を調査するために鑄型温度を 730°C にして鑄造を行った。

図 2-39 に溶湯保持時間 60 min の Al-0.22%Ti 合金 OCC 線材の鑄型温度 700°C と 730°C の結晶方位マップを示す。2つの OCC 線材を比較すると、鑄型温度 700°C の組織と比較して、鑄型温度の高い 730°C の OCC 線材の方が等軸晶の数が減少していた。

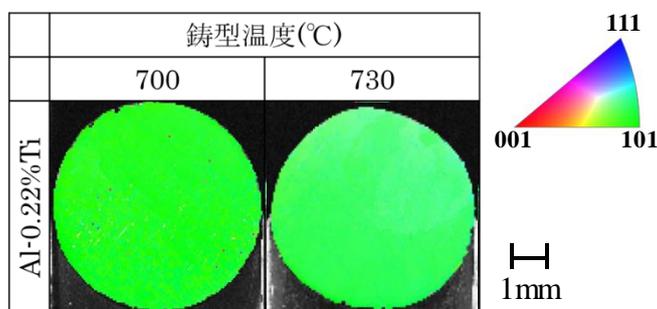


図 2-39 Al-0.22%Ti 合金 OCC 線材の組織に及ぼす鑄型温度の影響

次に、溶湯保持時間の影響を調査するために溶湯保持時間を 120 min にして Al-0.22%Ti 合金の鋳造を行った。図 2-40 に溶湯保持時間 60 min と 120 min の Al-0.22%Ti 合金 OCC 線材の結晶方位マップを示す。溶湯保持時間に関わらず OCC 線材も等軸晶を含む組織となることがわかる。また、溶湯保持時間 120min の試料は 60min と比較して等軸晶が多く存在していた。

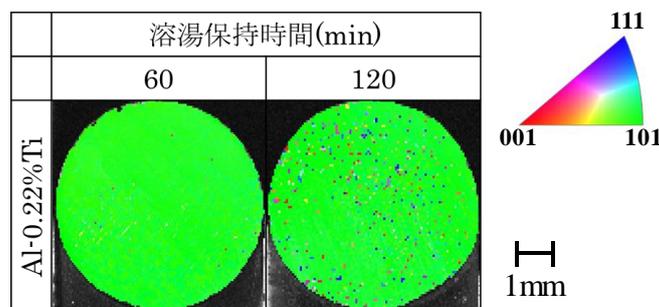


図 2-40 Al-0.22%Ti 合金 OCC 線材の組織に及ぼす溶湯保持時間の影響

以上の 2 つの追加実験の結果では鋳型温度の上昇に伴って等軸晶が減少していた。また、溶湯保持時間を延長しても等軸晶が存在していた。Al-0.22%Ti は鋳型温度 730°C で液相であるため、鋳型壁面からの結晶遊離による TiAl_3 や α アルミニウムは晶出ししない。そのため、鋳型温度 730°C で鋳造された OCC 線材に見られる等軸晶は、未溶解 TiAl_3 が包晶反応の核となったと考えられる。また、 TiAl_3 が完全に溶解したと考えられる、溶湯保持時間を延長した場合においても、等軸晶が見られた。この等軸晶は未溶解 TiAl_3 ではなく、結晶遊離による晶出 TiAl_3 あるいは α アルミニウムであると考えられる。また、結晶遊離によるものであるとすれば、溶湯保持時間に関わらず、等軸晶の数が増減する原因は鋳型温度の若干の変動によるものであると推測される。

また、 TiAl_3 が完全に溶解し、かつ鋳型温度が合金の液相線温度以上である条件では等軸晶が見られなかった。一方、その試料を再溶解し、金型鋳造した場合、等軸組織となった。そのため、試料内にわずかに存在する TiAl_3 の包晶反応や異質核生成による等軸晶生成だけでは説明がしにくく、結晶遊離による等軸晶生成が主に発生していたと考えられる。

これらの結果から、アルミニウムに Ti 添加をした時の影響は、未溶解 TiAl_3 を包晶核あるいは異質核とした等軸晶生成と結晶遊離による等軸晶生成促進効果の二つの効果により結晶粒が微細化されると推測される。

2-5 結言

本研究は OCC プロセスを用いて 99.9%Al 及び Al-0.14, 0.22, 0.29%Ti 合金線材を、鑄造速度を 20~300mm/min の範囲での変化、Ti 添加からの溶湯保持時間、溶解保持炉温度、鑄型温度を変化させて鑄造し、さらに作製した Al-Ti 合金 OCC 線材を再溶解・金型鑄造した。得られた線材に対し、組織観察、EBSD 法による結晶方位の測定、結晶粒界解析、透過型電子顕微鏡及び走査型透過電子顕微鏡による組織観察・原子分布分析を行った結果から以下のことが明らかとなった。

(1)純アルミニウム OCC 線材は、鑄造開始直後では複数の結晶が様々な方向に成長するが、鑄造の進行に伴ってその結晶数は減少し、 $\langle 001 \rangle$ に配向した結晶のみが成長することで一方凝固組織が形成された。

(2)純アルミニウム OCC 線材は、鑄造速度が 20~300mm/min の間で変化しても鑄造方向に $\langle 001 \rangle$ に配向した。一方で、鑄造速度の増大に伴って鑄造方向に垂直な結晶方位の分散度合いが増加した。

(3)Al-0.14~0.29%Ti 合金 OCC 線材は鑄造方向に $\langle 101 \rangle$ に配向し、 $\Sigma 3$ 対応粒界を含む一方凝固組織となった。また、加熱鑄型の温度が鑄造金属の液相線温度以上であれば、鑄型からの等軸晶生成は完全に抑制された。

参考文献

- 1) Japan Science and Technology Corporation: Material Phase Data System, (2002).
- 2) Gunter Petzow: 金属エッチング技術, 株式会社アグネ, (1982), 1-44.
- 3) 長嶋晋一: 集合組織, 丸善株式会社, (1984), 1-29.
- 4) 日本金属学会: 金属便覧 改定 5 版, 丸善, (1995), 278.
- 5) 須藤亮, 秀野晃, 本間梅夫, 雄谷重夫: 軽金属, 28 (1978) 169-173.
- 6) 雄谷重夫, 須藤亮, 松本敏: 軽金属, 30 (1980) 135-139.
- 7) G. M. Pennock, M. R. Drury, C. J. Spiers: J. Struct. Geol., 27 (2005), 2159-2170.
- 8) 日本金属学会: 金属便覧改訂 4 版, 丸善, (1982), 85-86.
- 9) 藤田広志: 日本金属学会会報, 7 (1968), 396-404.
- 10) 軽金属学会鑄造・凝固部会: 軽金属, 38 (1988), 54-60.
- 11) B.D.CULLITY, 松村源太郎: X 線回折概要, アグネ, (1978), 56.
- 12) 松石藤夫, 本間梅夫, 雄谷重夫: 軽金属, 19 (1969), 287-298.
- 13) 中尾善信, 古沢敦郎: 軽金属, 12 (1962) 170-185.
- 14) 穴田博, 中根秀行, 多々静夫, 堀茂徳: 軽金属, 39 (1989) 81-87.
- 15) A. M. Shams El Din, G. Wranglen: Electrochem. Acta, 7, (1962), 79.
- 16) 茂木徹一, 大野篤美: 軽金属, 31 (1981), 415-421.

第3章 共晶系アルミニウム合金 OCC 線材の凝固組織

3-1 緒言

第3章では、本研究の二つ目の目的である、非熱処理型アルミニウム合金を OCC プロセスに適用した際の凝固組織について明らかにする。また、非熱処理型合金の中でも、特に組織制御が難しく、溶質の多量添加により機械的性質の低下が発生してしまう、Al-Fe 合金及び Al-Mn 合金を対象にすることとした。

Al-Fe 合金について

図 3-1 に Al-Fe 系平衡状態図¹⁾を示した。この状態図から、共晶温度が 655°C、共晶点が 1.8%Fe であり、また、655°Cでの α アルミニウムの鉄固溶度が 0.05%Fe であることがわかる。また、Al-0.05%Fe から Al-40.8%Fe までの組成範囲では、共晶反応及び初晶化合物として Al_3Fe (Al-40.8%Fe)が平衡相として晶出する。なお、この平衡相は文献^{1~6)}によって Al_3Fe や Al_7Fe_2 、 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 、 θ 相などと呼ばれるが、本論文では Al_3Fe で統一した。

また、Al-Fe 合金は、冷却速度によって晶出する相が変化する。工業的に製造される鋳塊は、平衡状態図を作成する場合の冷却速度に比べて著しく速い範囲の冷却速度(0.1~500°C/s)で凝固する。代表的な工業的鋳造法の DC 鋳造ではその冷却速度は 0.1~20°C/s であり、双ロール鋳造では 100~500°C/s である²⁾ので、Fe は平衡状態図から予想される固溶限以上に Al 中に固溶している。また、平衡相に加えて、平衡状態図には現れない準安定相が生成する³⁾。

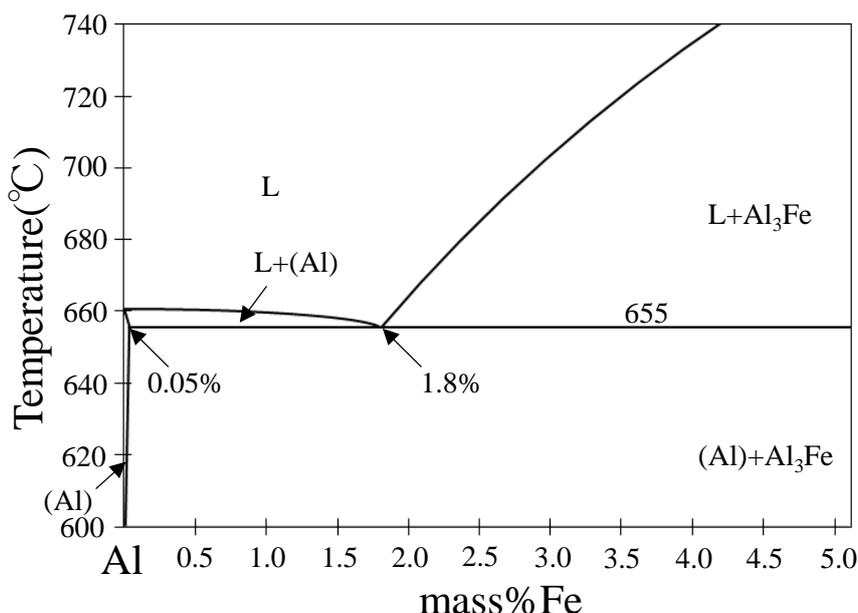


図 3-1 Al-Fe 系平衡状態図(0~5%Fe)

表 3-1 に Al-Fe 系に生成する相と冷却速度との関係を示す。表 3-1 に示した準安定相の中で、3~12°C/s の冷却速度範囲で得られる Al₆Fe は、α アルミニウムの格子定数(a=4.04934 Å)とのミスフィット歪が小さい(a=6.492 Å)ため、合金中の Fe 含有量増加につれて Al-Al₆Fe 共晶の割合が増加する⁴⁾。また、これらの準安定相が晶出した場合でも、500°C以上の熱処理によって Al₃Fe 相へと相変化する。

表 3-1 冷却速度と生成する金属間化合物相^{4,5)}

冷却速度	<1°C/s	3~12°C/s	0.7~6°C/s	>12°C/s
生成相	Al ₃ Fe	Al ₆ Fe	Al _x Fe ^{※1}	Al _m Fe ^{※2}

※1 x=5 や 5,5 等の報告がある

※2 m=4.4 や 4 等の報告がある

一方、アルミニウムのリサイクル材に多く含まれている元素は Fe や Si であり、アルミニウムに対して鉄が多く含まれていると、粗大な板状の金属間化合物や粗い共晶組織が晶出する⁵⁾。これらの粗い組織は合金の機械的性質を著しく下げてしまう要因である。そのため、初晶化合物の晶出を抑制して高延性を得られ、または、急凝固などで Fe 層の微細な分散を図ることにより高強度が得られる。さらに、Fe 化合物の微細分散により、200~300°Cの範囲での高温強度にすぐれた材料として Ti 合金の代替などを狙っている。しかし、初晶化合物の晶出を抑制するためには 10⁵~10⁶°C/s の冷却速度範囲で凝固させる必要があり^{6,7)}、組織制御が非常に難しいと考えられる。

Al-Fe 合金の適応材料としては、その平衡固溶限の低さから、Al の電気伝導性を低下させずに強度増加を図ることができるため、軽量の電気導線が挙げられる。現在、最も導電線材料として使用されている銅と比較してもアルミニウムは 62%IACS 程度の電気伝導率を持っており、Fe 添加による電気抵抗率の増加も化合物を形成する場合、1%当たり 0.058μΩ・cm⁸⁾と非常に小さい。そのため、Al-Fe 合金はより軽量の導電線材料として注目されている。しかし、前述の理由により導電線として必要な機械的強度や組織とすることが難しく、合金の組織を制御できる Fe 添加量は最大でも 1%Fe 程度に留まっている。

このように、Al-Fe 合金は多くの可能性を秘めた材料でありながら、初晶化合物や粗い共晶組織などの課題が残されており、有効的に利用できていない。いいかえると、このような課題を解決することができれば Al-Fe 合金の用途拡大をすることができると同時に、アルミニウムのリサイクル性の向上などが見込めると考えられる。

Al-Mn 合金について

図 3-2 に Al-Mn 系合金平衡状態図を示す⁹⁾。Al-Mn 合金の共晶組成は Al-1.95%Mn、共晶温度は 658°Cである。また、共晶温度におけるアルミニウムに対する Mn の最大固溶限は約 1.4%であり、遷移金属の中では最も固溶限が大きい¹⁰⁾。一方、過共晶合金においては、Al-1.95~4.5%Mn 合金の範囲では、Al₆Mn(Al-25.4%Mn)金属間化合物が初晶として晶出し、Al-

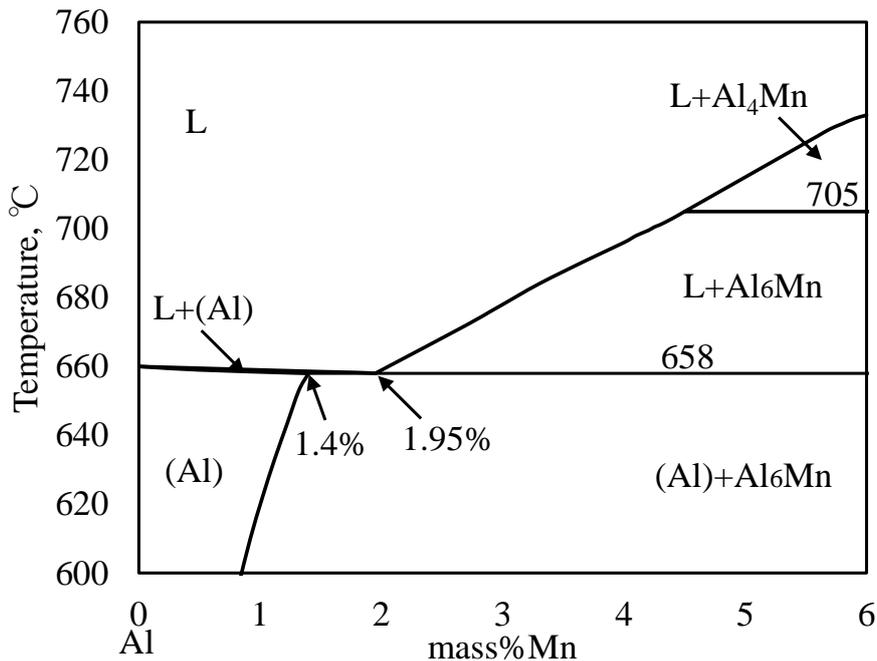


図 3-2 Al-Mn 系合金平衡状態図(0~6%Mn)

4.5~33.7%Mn 合金の範囲では、Al₄Mn 金属間化合物が初晶として晶出する。また、α アルミニウムとは Al₆Mn 金属間化合物と共晶反応を起こす。

Al-Mn 合金は A3000 系合金として知られており、その強度の高さ、耐食性の高さから、建築用材や缶胴材等に広く用いられている。A3000 系合金は非熱処理型合金であり、加工硬化による材料の強化を行っているが、これは熱処理による固溶、析出制御が難しいためである¹⁰⁾。また、A3000 系合金には 1~1.5% 程度の Mn が添加されているが、これは Mn を多量添加してしまうと、組織制御が難しく、脆く粗大な板状金属間化合物が晶出するためである¹¹⁾。一方で、粗大な金属間化合物の晶出を抑制し、化合物相を合金中に微細に分散させる、あるいは過飽和固溶体を作製することができれば、合金の機械的性質を更に向上させることができると考えられる。

目的

第 2 章で示したように、OCC プロセスにより得られた鑄造線は、連続した指向性凝固により一方向凝固組織となること、マクロ的な溶質偏析や鑄造欠陥が発生しにくいこと、鑄造速度を速くすると組織が細くなることなどが明らかとなった。この OCC プロセスを用いて、粗い共晶組織や粗大な金属間化合物の晶出が問題となる Al-Fe 合金や Mn の多量添加による粗大な金属間化合物が晶出してしまふ Al-Mn 合金を作製すれば、これらの課題を解決し均質な材料が作製可能であると考えた。

そこで本章では、OCC プロセスを用いて Al-Fe 系及び Al-Mn 系合金線材を作製し、その凝固組織に与える Fe, Mn 含有量や鑄造速度の影響を明らかにすることを目的とした。

3-2 実験方法

供試材

供試材は、Al-Fe 合金の場合、99.9%Al 及び Al-5%Fe 母合金を用いて、**図 3-3** の Al-Fe 系平衡状態図上に示す Al-0.7%Fe, 1.6%Fe 亜共晶合金、Al-1.9%Fe 共晶合金、Al-3.0%Fe 過共晶合金の 4 つの合金組成を作製した。Al-Mn 合金の場合、99.9%Al と Al-10%Mn 母合金を用いて、**図 3-4** の Al-Mn 系合金平衡状態図上に示す Al-1.0%Mn 亜共晶合金、Al-1.9%Mn 共晶合金

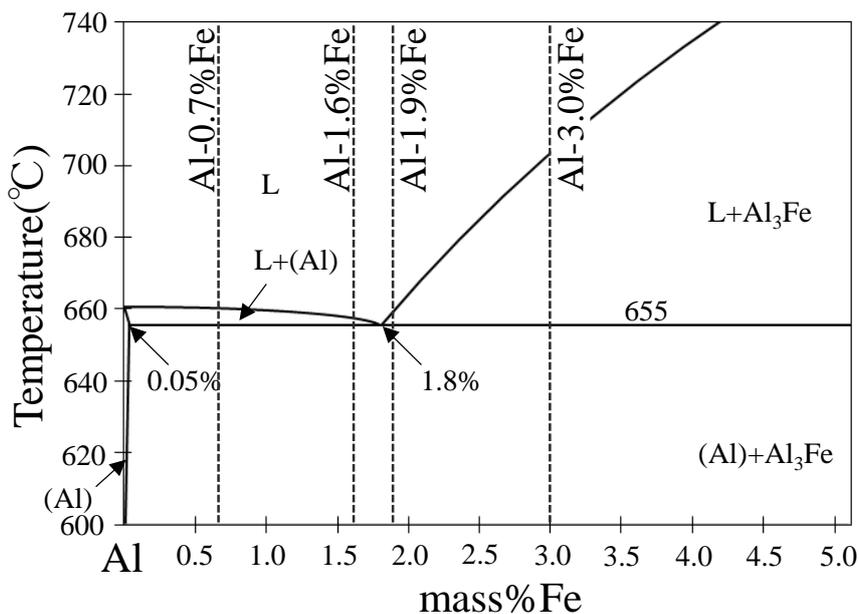


図 3-3 Al-Fe 系平衡状態図(0~5%Fe)

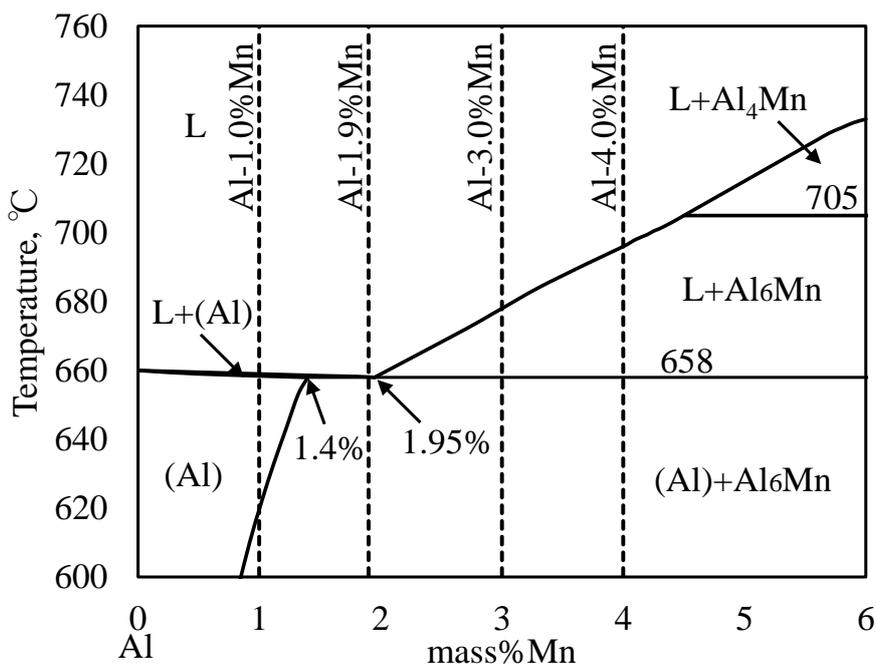


図 3-4 Al-Mn 系合金平衡状態図(0~6%Mn)

表 3-2 Al-Fe 合金の成分分析結果

		Fe	Si	Cu	Mg
Original alloys	99.9% Al	0.05	0.02	0.01>	0.01>
	Al-5% Fe	5.00	0.12	0.01	0.01>
Cast wires	Al-0.7% Fe	0.71	0.03	0.01>	0.01>
	Al-1.6% Fe	1.58	0.03	0.01>	0.01>
	Al-1.9% Fe	1.93	0.04	0.01>	0.01>
	Al-3.0% Fe	3.02	0.04	0.01>	0.01>

表 3-3 Al-Mn 合金の成分分析結果

		Mn	Fe	Si	Cu	Mg
Original alloys	99.9% Al	0.01>	0.05	0.02	0.01>	0.01>
	Al-10% Mn	9.77	0.08	0.04	0.01>	0.01>
Cast wires	Al-1.0% Mn	0.96	0.06	0.03	0.01>	0.01>
	Al-1.9% Mn	1.92	0.06	0.03	0.01>	0.01>
	Al-3.0% Mn	2.99	0.06	0.04	0.01>	0.01>
	Al-4.0% Mn	3.95	0.07	0.04	0.01>	0.01>

金、Al-3.0, 4.0%Mn 過共晶合金の4つの合金組成を作製した。なお、Al-Fe 合金の共晶組成は Al-1.8%Fe であり、Al-Mn 合金の共晶組成は Al-1.95%Mn であるが、本実験では、共晶組成に近い Al-1.9%Fe 合金及び Al-1.9%Mn 合金を共晶組成として扱った。表 3-2 に Al-Fe 合金線材、表 3-3 に Al-Mn 合金線材の成分分析結果を示す。

OCC プロセスによる連続鋳造

鋳造には水平式 OCC 鋳造装置を用いた。鋳造条件は、供試材が 380g、溶解保持炉温度を鋳造合金の液相線温度+50℃、加熱鋳型の温度を液相線温度+30℃、鋳造速度を 50, 100, 200, 300, 400, 500 mm/min の計 6 段階とし、直径 6mm、長さ 1000mm 以上の OCC 線材を作製した。また、鋳型口からの冷却距離は鋳造速度に応じて変更し 78~18mm の範囲で行った。冷却水量を 600mL/min とし、冷却水温は 21.6±3.0℃(常温)で行った。

連続鋳造中の冷却曲線の測定

図 3-5 に連続鋳造中の温度測定の様式図を示す。連続鋳造中のある定点の温度変化を測定するために、K 型熱電対を用いて鋳造開始から室温付近までの冷却曲線を得た。供試材の Al-Fe 合金 380g を、溶解保持炉内の黒鉛るつぼ内にセットした後、800℃まで昇温させ供試材を溶解させた。供試材の溶解を確認した後、溶解保持炉内の温度を液相線温度+50℃、加熱鋳型の温度を液相線温度+30℃となるように調整し、温度一定のまま一時間保持した。K 型熱電対をダミーバーである真鍮管内に挿入し、K 型熱電対の先端(アルメル-クロメル溶接部)をダミーバーの先端部から 50mm 程度突出させた。その後、K 型熱電対の先端部が加熱

鋳型、給湯管内に挿入されるようにダミーバーの先端部を加熱鋳型の鋳型口に接触させ、温度が一定($800\pm 20^{\circ}\text{C}$)となるまで保持した。温度が一定であることを確認後、データロガー(株式会社キーエンス製 NR-1000)による温度履歴の記録を開始し、湯面制御棒を降下して溶湯を押し上げて給湯管及び加熱鋳型に導入させた。鋳型口に接触しているダミーバーに溶湯が接触したことを確認後、湯面制御棒を 10mm 程度上昇させて溶湯圧を低くした。その後、直ちに冷却水を流し、ピンチローラーを所定の速度で回転させてダミーバー、K 型熱電対及び鋳造線を引き出し、200mm 以上鋳造したら湯面制御棒を上昇させてデータロガーによる温度履歴の記録を終了した。

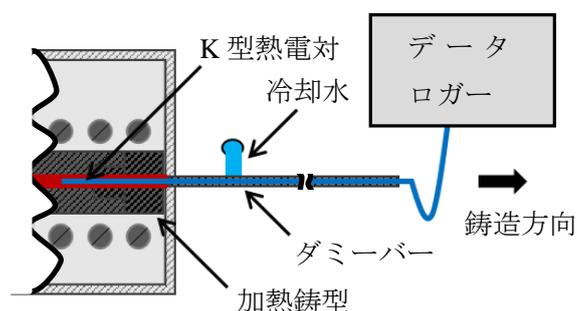


図 3-5 連続鋳造中の温度測定

線材再溶解実験

冷却速度や凝固速度などの鋳造条件によって凝固組織が変化し、平衡状態図通りの組織となりにくい。通常、平衡状態図は低速での冷却・凝固をさせることにより作製されるため、工業的な生産速度では非平衡凝固をするのが一般的である。

OCC プロセスにおいても平衡状態図を作成するような冷却・凝固と比較しても生産速度が速いため、非平衡凝固していると考えられる。そのため、以下の手順によって線材を平衡状態に近い凝固をさせて、凝固組織の違いを確かめた。

初めに、OCC 線材を長さ 40mm 程度で切断し、電気炉内で 800°C まで加熱溶解した。電気炉内の温度が 800°C になったら温度一定のまま一時間保持し、その後電気炉の電源を切つて炉冷凝固させた。この時の冷却速度は $0.04^{\circ}\text{C}/\text{s}$ であった。

組織観察及び結晶方位測定試料の前処理方法

OCC 線材、再溶解材の凝固組織を観察するために、観察面に対して機械研磨を施した。また、OCC 線材に関しては表面観察、長手方向断面及び円断面の観察を行った。

表面観察は鋳造のままの OCC 線材表面を観察した。長手方向断面観察は、OCC 線材を長さ 30mm に糸鋸で切断し、鋳造方向に沿って研磨されるようにエポキシ樹脂に埋め込み、機械研磨した試料を使用した。円断面観察は、OCC 線材を長さ 20mm に糸鋸で切断し、鋳造方向に対し垂直に研磨されるようにエポキシ樹脂で作製したホルダーに固定した後、機

機械研磨した試料を観察した。炉凝固材観察は、炉凝固材を 20mm 角となるように糸鋸で切断し、機械研磨した試料を観察した。機械研磨は表 2-2 と同様な条件で行った。

また、結晶方位の測定を行う円断面試料に関しては、機械研磨終了後に電解研磨を施した。このときの電解研磨条件は電解液を過塩素酸 140mL、酢酸 260mL、電解液温度を 5°C、カソードをステンレス、アノードを試料、電極間距離を 10mm、電圧 20.0V、電流 1.0A(電流密度約 3.5A/cm²)、研磨時間を 240 秒とした。

マクロ組織観察

機械研磨終了後、試料を腐食させ OCC 線材の円断面組織と長手方向断面のマクロ組織の観察を行った。腐食液はケラー氏液(蒸留水 175mL,硝酸 20mL,塩酸 3mL,弗化水素酸 2mL の混酸)¹²⁾を用いて 60~120 秒程度腐食させたのち、直ちに流水で洗浄した。組織観察には実体顕微鏡(KEYENCE 製 VHX-600)を用いた。

ミクロ組織観察

本研究では、SEM を用いて各試料の組織観察を行った。SEM は真空中で絞った電子線(入射電子)で試料表面を走査し、その時試料から出てくる情報から像を構築し表示する。また、試料から出てくる情報は数種類あるため、その中から選択的に検出することでさまざまな特徴を持つ像を得ることができる。その中でも特によく使用される像は、二次電子から得られる SEM-SEI 像(二次電子像、SEM 像)、反射電子及び二次電子から得られる SEM-BSE 像(組成像、COMPO 像)、反射電子から得られる TOPO 像(凹凸像)である。SEM-SEI 像は組成や凹凸、傾斜などの情報となるため、原子分布と試料形状を観察する場合に適し、SEM-BSE 像は、凹凸や傾斜の情報を打ち消し、組成や結晶方位などの情報となるため、原子分布と結晶方位差を観察する場合に適し、TOPO 像は、組成情報を打ち消して凹凸のみの情報となるため、試料形状のみを観察する場合に適している。

また、電子線により試料から出てくる特性 X 線の強度から元素分析が可能な EDS 法(EDX)、特性 X 線の波長から元素分析が可能な WDS 法(EPMA)、オーグエ電子から元素分析が可能な AES 測定法があり、これも SEM の原理を利用した測定方法である。

電子顕微鏡は日本電子株式会社製 JSM-6510 を用いた。観察条件は、加速電圧を 10kV、作動距離(Working Distance : WD)を 10mm とし、アルミニウムや鉄、マンガンの分布がわかりやすい SEM-BSE 像を用いて観察を行った。観察倍率は OCC 線材表面、長手方向断面、円断面を 1000 倍、再溶解材を 100 倍で行った。また、長手方向断面観察像を用いて α アルミニウムデンドライト一次アーム間隔の測定を行った。

α アルミニウム中の溶質固溶量の推定

α アルミニウムデンドライト中の Fe, Mn 固溶量推定は、フェノール溶解ろ液法による調査を行った。フェノール溶解ろ液法とは、アルミニウム合金中に含まれる固溶元素の定量測

定法の一つである^{13~15)}。一般的に Al 合金中に含まれる Fe, Mn の固容量測定は電気抵抗から固容量を推定する電気抵抗法を用いることが多いが、電気抵抗法の場合は目的とする元素以外の第三元素や種々の不純物、格子歪みによって電気抵抗の測定値に影響を及ぼすことが考えられる。

電気抵抗法に比べフェノール溶解ろ液法は、アルミニウム合金中の α アルミニウム相のみをフェノールに溶解させることで、金属間化合物相と α アルミニウム相との分離が可能な方法である。そのため、高精度な固容量調査を行うことができる。本研究では、測定値の信頼性の高いフェノール溶解ろ液法による固容量の推定を行った。なお、予備実験の際に、Al-1.9%Mn を超える Mn 量の場合に、試料がフェノールに分解されなかったため、Al-Mn 合金に関しては、電気抵抗法による固容量の推定もあわせて行った。

フェノール溶解ろ液法

フェノール溶解ろ液法の原理としては、アルミニウム合金を脱水したフェノールに溶解させることで、 α アルミニウム相及び固溶元素のみがフェノールに溶け込むため、溶液をろ過することでアルミニウム合金中のフェノールに溶解しない金属間化合物粒子は残渣として残る。その後、ろ液を ICP または、原子吸光分析により測定することで α アルミニウム中に固溶している元素を定量的に測定できる。また、フェノール溶解ろ液法は金属間化合物の溶解が少ないため、多くの金属間化合物の残渣抽出が可能であるとされている。

実験手順は、初めに、フェノールへの溶解時間短縮のため、Al-Fe, Mn 合金 OCC 線材を約 0.2mm に圧延し、金属ハサミを用いて約 2mm 幅で切り、表面積を増加させた。その後、0.400g になるよう秤量し、煮沸付近まで加熱して脱水したフェノール 80mL に試料を投入し、溶解するまで待機した。試料が完全に溶解したことを確認後、フェノール固化防止のためにベンジルアルコール 60mL を添加し、溶液が室温程度になるまで冷却した。その後、分液ロートに溶液を移し、10%クエン酸水溶液 60mL を加えて 10 分間振盪させた後、上澄み液(有機層)と下澄み液(水層)に分離するまで放置した。最後に、下澄み液(水層)をメンブレンフィルタ(ポアサイズ 0.1 μ m)によりろ液と残渣に分離し、ろ液を 100mL に希釈して分析溶液を調整した。

その後、発光分光分析法(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, 以下 ICP-AES)を用いて、分析溶液中に含まれる Fe 及び Mn 量を測定し、固容量を算出した。

ICP-AES は、誘導結合プラズマ高いエネルギーの光源部に試料を導入し、光源のエネルギーによって発生する原子発光をとらえて溶質原子の種類や濃度を測定する方法である。原子に外部からエネルギーを与えられると、最外殻電子が軌道遷移を起し励起状態になる。励起状態の原子は、基底状態に戻る際に励起によって得られたエネルギーを光として放出する。このとき発生する光は、元素固有の波長 λ をもっており、 c を光速度、 h をプランクの定数とするとそのエネルギー(ΔE)は次の通り示される。

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} \quad (3-1)$$

軌道遷移のエネルギーは固有の振動数をとるので、分光器で観察される光は元素ごとに固有の波長をもつことになる。軌道遷移の値及び放出エネルギーのパターンは非常に多くあるため、一つの元素からの発光線の数、強度の弱いものを含めると多数になることが一般的である。この性質を用いて ICP-AES では、溶質原子から発生したエネルギーのスペクトル線の波長のパターンから定性分析を、スペクトル線の強度から定量分析を行うことができる。図 3-6 に ICP-AES の模式図を示す。

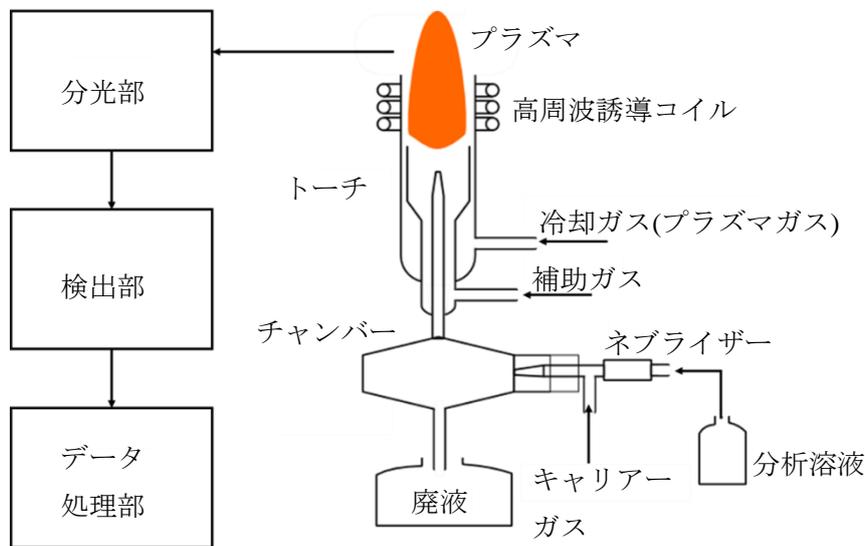


図 3-6 ICP-AES の構造

実験装置は株式会社パーキンエルマー製 Optima 8300 ICP 発光分光分析装置を用い、標準液は Fe 0、5、10、20mg/L の 4 濃度を用いた。

また、ICP によって得られる分析値は、希釈溶液中の Fe 含有量のため、 α アルミニウム中の Fe 含有量は次式にて求められる。

$$s = \frac{d}{M \times C_{Al-Fe,Mn}} \quad (3-2)$$

ここで、 s は α アルミニウム中の溶質固溶量、 d は分析値、 M はフェノールに添加した量、 $C_{Al-Fe, Mn}$ は線材の Fe または Mn 組成である。

電気抵抗測定法

電気抵抗測定は二端子測定法と四端子測定法がある。しかし、二端子測定法では測定用の配線自体の抵抗、および試料との接続部の接触抵抗を測定誤差として含まれてしまう。その

ため、これらの測定誤差を回避することが出来る四端子測定法を用いることにした。電気抵抗測定には、横河メータ&インスツルメンツ株式会社製 2769-10 型携帯用ダブルブリッジ装置を用いた。

実験方法は、Al-Mn 合金 OCC 線材を Rx 端子に接続し、倍率切換プラグを 0.001 倍に設定後、BA スイッチを ON にした。その後、GA 押ボタンスイッチを瞬時押しし、検流計の振れが生じたらダイヤル値を調整し、指示が零になるまでこの動作を繰り返した。また、この動作で得られたダイヤル値×倍率切換プラグ値が電気抵抗値となる。電気抵抗値測定後、(3-3)式で電気抵抗率を求めた。

$$\rho = R \times A / L (\text{m}\Omega \times \text{mm}) \quad (3-3)$$

ここで ρ は電気抵抗率、 R は電気抵抗値、 A は線材の断面積、 L は電圧端子間距離である。電気抵抗率を求めた後、(3-4)式で Mn 固容量を推定した。

$$S = \rho_{\text{Mn}} - (\rho_{\text{text}} + \rho_{\text{Al}} + X \times C_{\text{Al-Mn}}) / Y \quad (3-4)$$

ここで S は Mn 固容量の推定値、 ρ_{Mn} は Al-MnOCC 線材の電気抵抗率、 ρ_{text} は文献¹⁶⁾による純 Al の電気抵抗率、 ρ_{Al} は純 AlOCC 線材の電気抵抗率、 X は Mn1%あたりの抵抗率増大量、 Y は固溶 Mn1%あたりの電気抵抗率増大量である。なお、 X と Y は文献¹⁶⁾から算出し、 $X=0.0008, Y=0.54$ を用いた。

EDS による金属間化合物同定

本研究では金属間化合物相の同定を行うためにエネルギー分散型元素分析 (Energy dispersive X-ray spectrometry、以下 EDX)を用いて点分析を行った。

特性 X 線のスペクトルを利用した分析には大きく二種類に分けられる。一つはエネルギー分散型分光器 (Energy Dispersive X-ray Spectrometer、以下 EDS)もう一方は波長分散型分光器 (Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer、以下 WDS)である。

WDS を利用した EPMA は、SEM に X 線検出器を追加したものであり、特性 X 線の波長と強度から構成元素を分析することが可能である。EPMA では試料に細く絞った電子線を照射することで、表面分析、元素分布、化学結合状態分析などの分析が可能である。また、WDS は電流値が $10^{-6} \sim 10^{-8} \text{A}$ と比較的大きいためエネルギー分解能と微量元素検出能力が高くなり微量元素、あるいは軽元素分析に有利である。WDS の測定原理は電子線を試料に照射し、発生した X 線をブラッグ (Bragg) の回折条件よって分光結晶を用いて波長ごとに異なる角度に回折させる。分光結晶は分光する X 線の波長範囲に合わせて格子定数の異なる数種類のものを使用する。しかし、分光結晶によるエネルギー損失が大きいため、検出器の設定や試料の前処理を厳密に行う必要がある。

それに対しEDSを利用したEDXはX線の検出感度が高いことから、電流値 $10^{-10} \sim 10^{-12} \text{A}$ と比較的少ない電子ビーム電流での分析が可能であり、電子ビームによる試料へのダメージが少ない。また、分析時間に関しては、WDSでは20~120分であるのに対して1~5分と比較的短い。その反面、バルク(塊状)試料では検出限界が低いため、合金中の高濃度原子分析に向いているといえる。

本実験では線材に含まれる金属間化合物相の組成分析を行うため、高濃度原子分析に優れているEDXを利用した。EDX装置はSEM(JSM-6510)に取り付けられたEX-230**BUを用いて行い、加速電圧を20kV、WDを10mmで行った。

X線回折による金属間化合物同定

X線回折(X-Ray Diffraction、以下XRD)は、結晶などの原子の配列に関する情報を得るための分析法である。図3-7にX線回折の原理図を示す。X線が結晶に照射されると、結晶格子面で反射し、互いに干渉しあい、(3-5)式を満たす方向の回折線のみ強度が増大し、それ以外は打ち消しあって観測されない。

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3-5)$$

波長 λ が一定の単色X線を照射して θ を観測し、上の式から面間隔 d を求める。ここで、 θ は入射X線と格子面のなす角、 2θ は散乱角である。 n は干渉しあう位相の差で、 $n=0,1,2,\dots$ の場合をそれぞれ0次、1次、2次、...の回折線と呼ぶ。ここで、主としてとりあげる粉末や多結晶質の試料では、反射の次数はわからないので $n=1$ として d を求める。図3-7の赤線で示した光路差 $AB+BC$ は、三平方の定理より $2d\sin\theta$ と表すことができる。この面間隔 d は物質固有の値で、ある物質のいくつかの d とそれに対応する回折X線の相対強度が観測できれば、その物質を同定することができる。

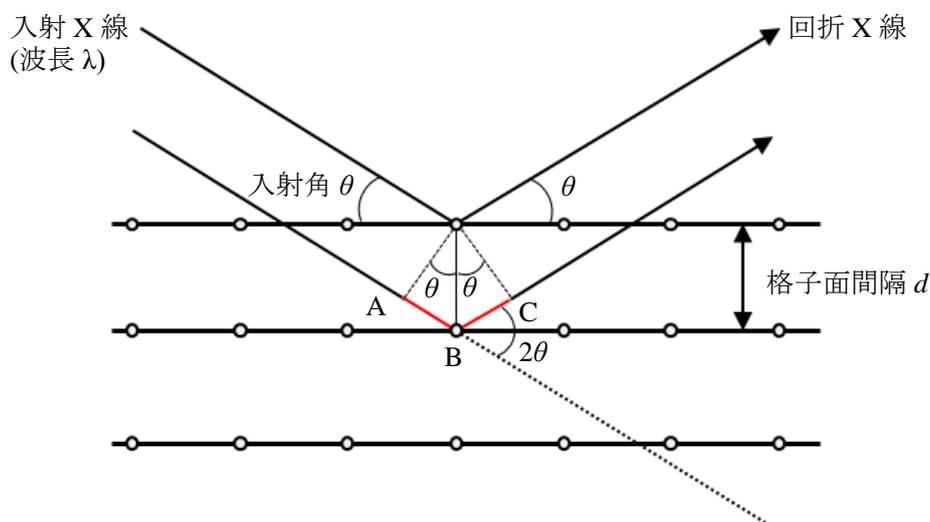


図 3-7 X線回折の原理

本実験では、Al-Fe 合金及び Al-Mn 合金 OCC 線材がどのような金属間化合物相が含まれているかを調査するため、X 線回折を行った。X 線回折装置は株式会社リガク製全自動水平型多目的 X 線回折装置 SmartLab を用いた。XRD 前の試料の前処理は、XRD 測定時の測定幅を広げつつ、結晶の配向性の影響を小さくする目的で、線材に圧延加工を施した。その後、試料ホルダー(試料部 20mm×20mm×1mm)に合わせて切断した試料を測定に用いた。測定条件は、X 線は CuK α ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$)を用い、測定範囲は $2\theta=3\sim 90^\circ$ 、測定間隔を 0.02° 、回折角の角速度を $4^\circ/\text{min}$ とした。

結晶方位測定及び結晶粒界解析

試料円断面の結晶の成長方位配向性について調査を行うため、EBSD 法を用いて結晶方位測定を行った。

EBSD 装置は SEM(JSM-6510)に取り付けられた OXFORD INSTRUMENT 社製の Nordlys 型 EBSD 検出器を用いた。また、AZtecHKLEBSD ソフトを用いて結晶方位情報の収集を行い、HKL CHANNEL5 データ解析ソフトを用いて粒界解析を行った。

結晶方位の測定条件は、加速電圧を 20kV、WD を 26mm とし、測定面を水平より 70° 傾けた状態で測定を行った。また、マクロ的な結晶方位評価は観察倍率を 17 倍、ステップサイズを $50\mu\text{m}$ 、測定範囲を円断面全域とし、ミクロ的な結晶方位評価は観察倍率を 1000 倍、ステップサイズを $0.5\mu\text{m}$ 、測定範囲を円断面中央部とした。

粒界解析に関しては、ミクロ的な結晶方位測定データを用いて対応粒界解析を行った。対応粒界解析は、ある測定点と隣り合う測定点(上、下、左、右、斜め右上、斜め左上、斜め右下、斜め左下の 8 点)との関係について特定の方角差があり、なおかつ回転軸と回転角がとある対応粒界の条件と合致したときにその対応粒界であると判定した。

3-3 実験結果

(1) Al-Fe 合金 OCC 線材の凝固組織

OCC 線材の外観及び断面マクロ組織

図 3-8 に OCC 線材の表面外観を示す。なお、OCC 線材の外観に関してはどの casting 条件においてもほとんど同じ外観をしているため、Al-0.7%Fe, casting 速度 300mm/min の線材を一例として示している。

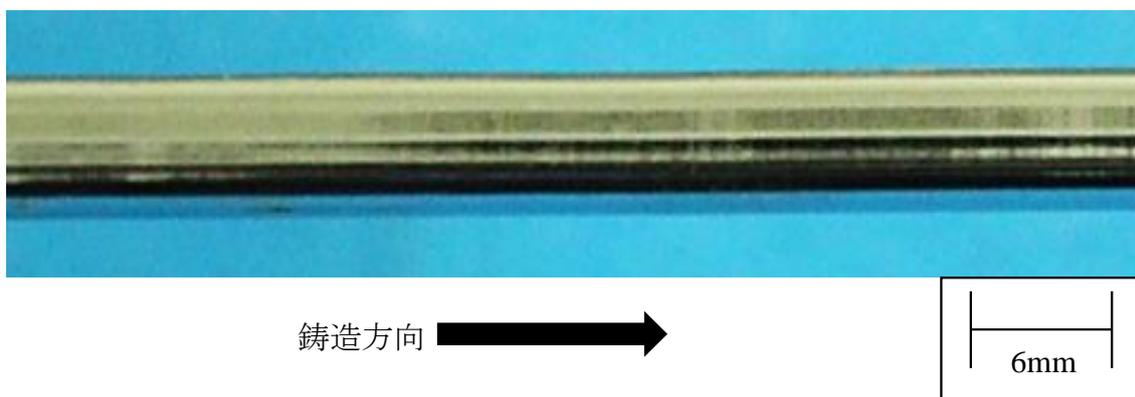


図 3-8 Al-0.7%Fe, casting 速度 300mm/min の OCC 線材の外観

OCC 線材は、casting 出口端形状と同様に 6mm の円形をしており、casting 内壁面との摩擦により発生する割れや傷は観察されず、表面光沢を持っていることがわかる。また、一部に周期的な円形の模様が観察された。周期的な円形の模様に関しては、damper と線材を引き出す pinch roller の振動によるものと考えられる。OCC は casting 外直近にて溶湯が凝固するため、damper や線材の中心軸が casting 口の中心軸から外れてしまうと途中で軸のずれた線材になってしまう。本実験では、pinch roller の振動に関して特別な対策をとれなかったため、その影響と思われる。そのため、後述の組織観察や結晶方位測定を行う試料に関しては、円形の周期的模様の少ない箇所を選択して切り出した。

次に、図 3-9 に Al-0.7%Fe 合金、図 3-10 に Al-1.6%Fe 合金、図 3-11 に Al-1.9%Fe 合金、図 3-12 に Al-3.0%Fe 合金の OCC 線材の円断面及び長手方向断面マクロ組織を示す。

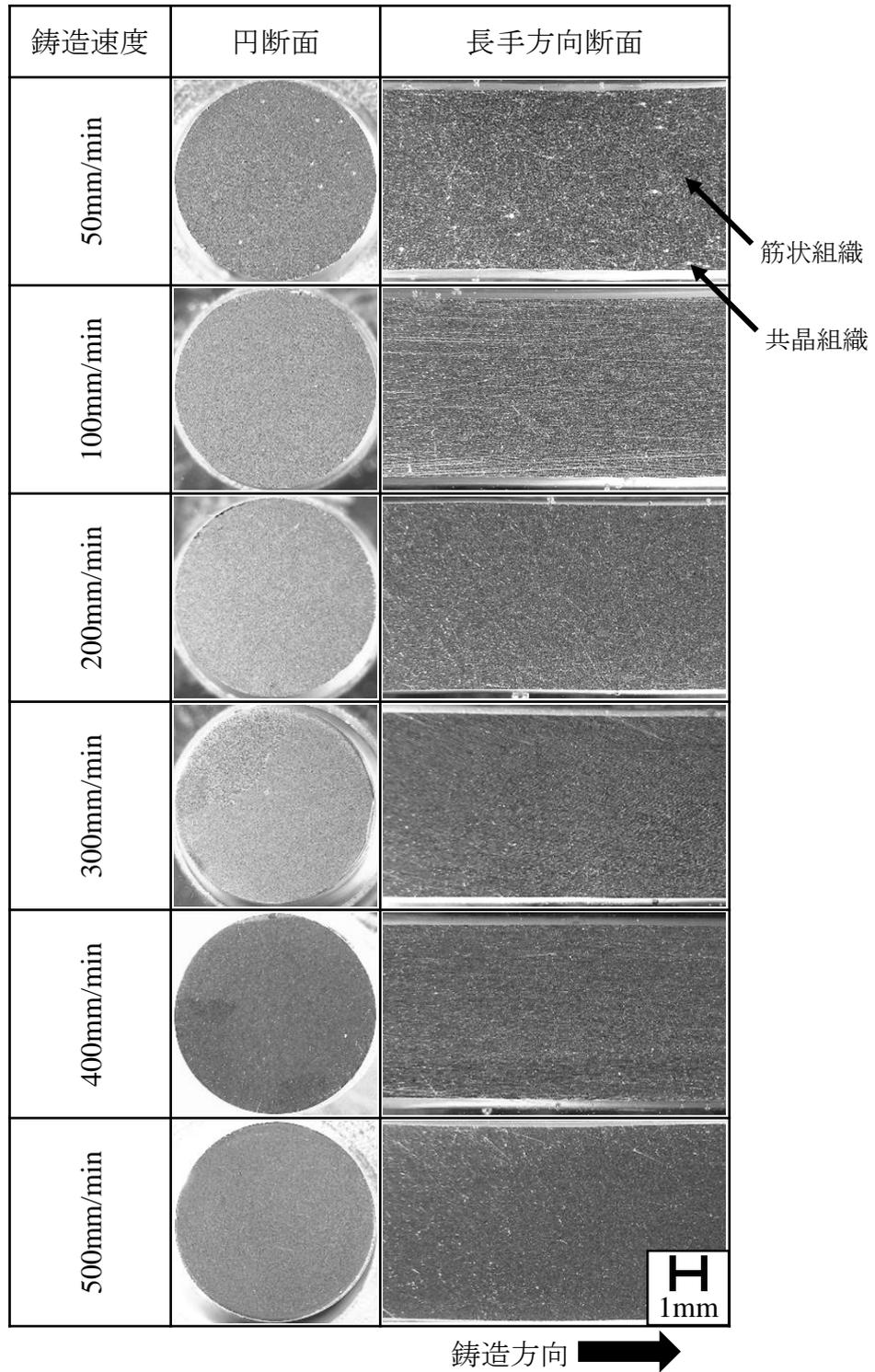


図 3-9 Al-0.7%Fe 合金 OCC 線材の断面マクロ組織に及ぼす铸造速度の影響

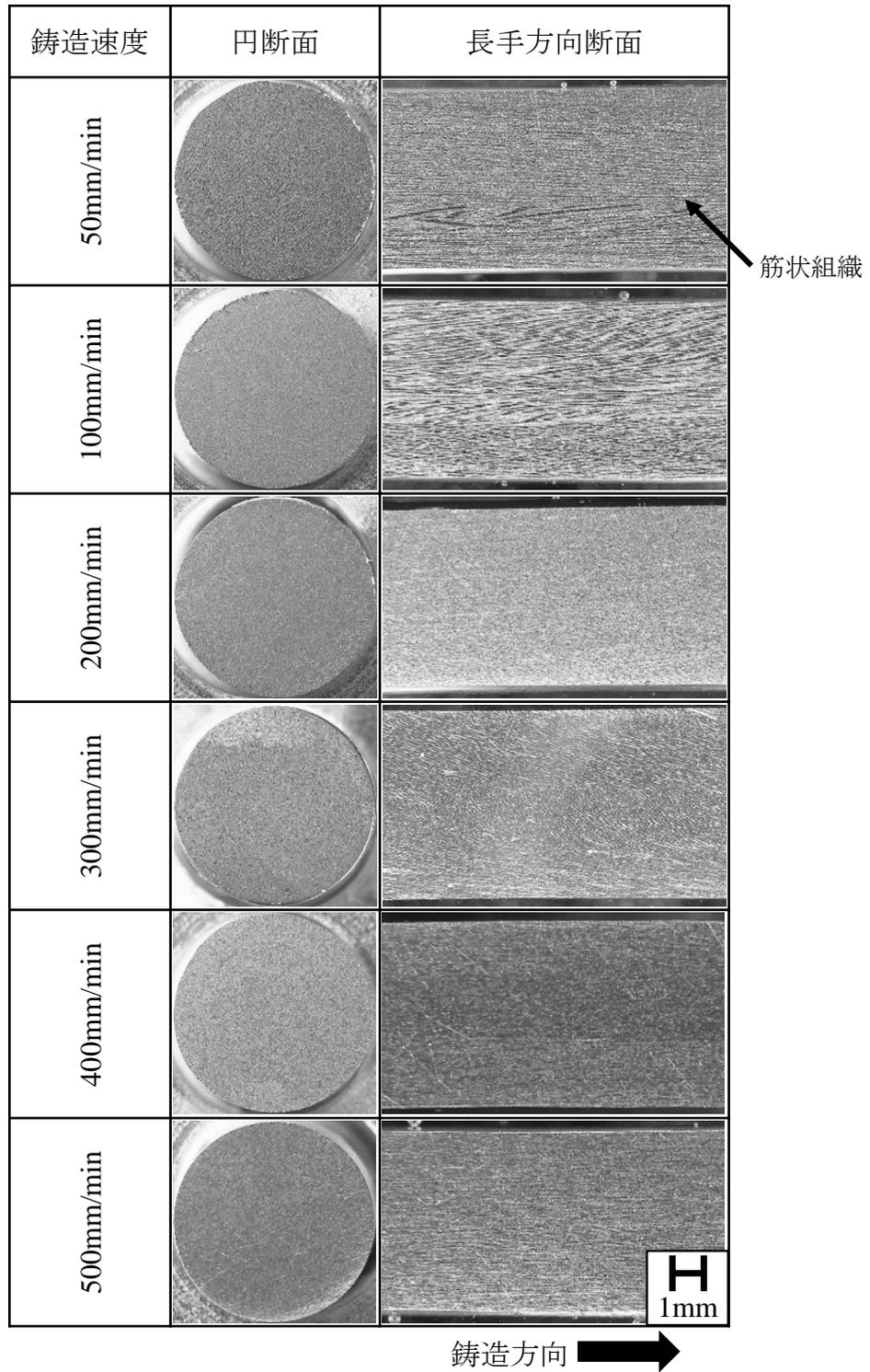


図 3-10 Al-1.6%Fe 合金 OCC 線材の断面マクロ組織に及ぼす鑄造速度の影響

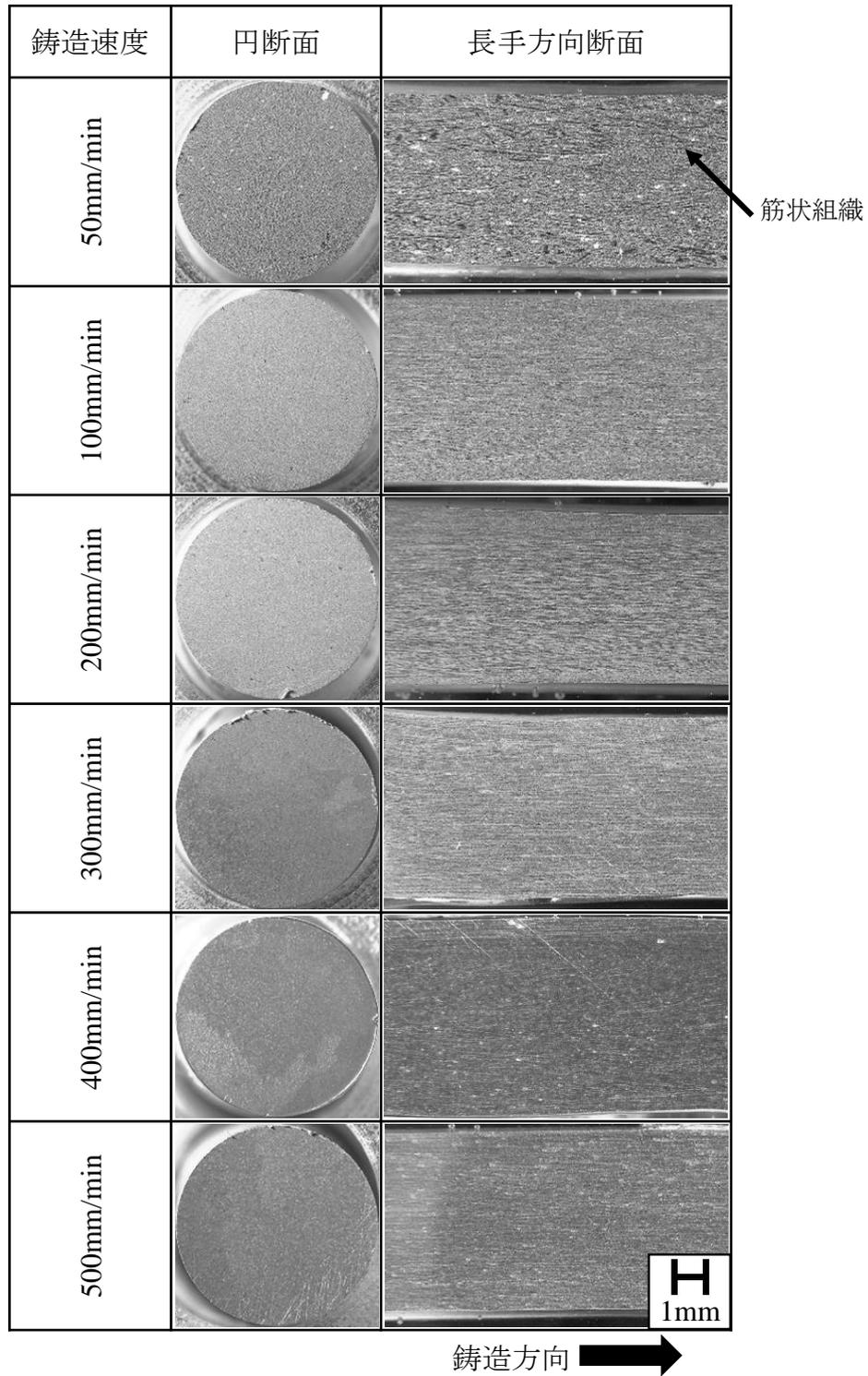


図 3-11 Al-1.9%Fe 合金 OCC 線材の断面マクロ組織に及ぼす鑄造速度の影響

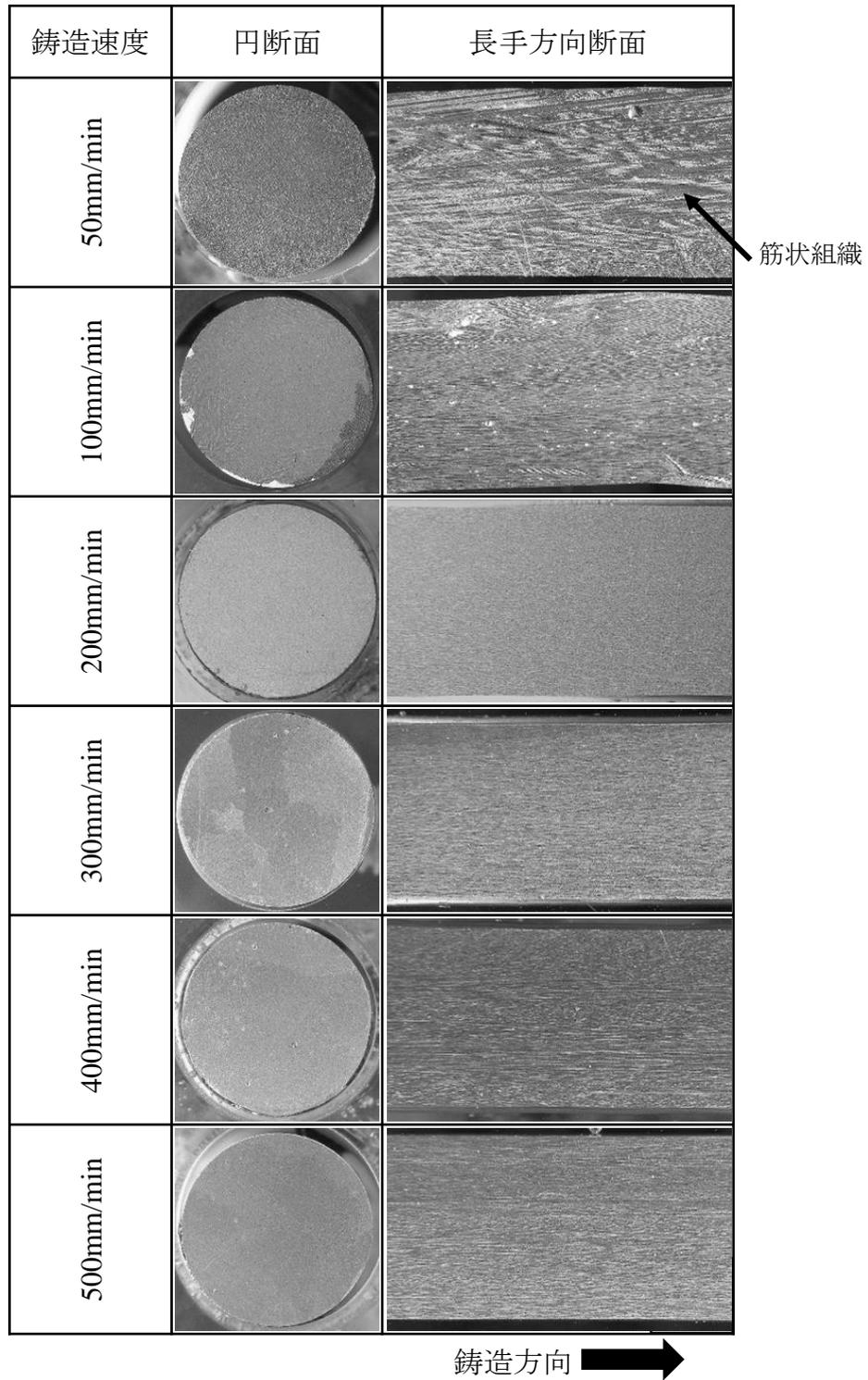


図 3-12 Al-3.0%Fe 合金 OCC 線材の断面マクロ組織に及ぼす鑄造速度の影響

円断面に着目すると、Al-0.7%Fe 合金では、結晶粒界などの凝固組織の観察はできず、マクロ的に単結晶のようにも観察された。Al-1.6%Fe 合金では、鑄造速度 50,100mm/min において細かいラメラ状組織が円断面全域を占めていた。鑄造速度 200mm/min 以上では凝固組織が観察できず、マクロ的に単結晶のように観察された。Al-1.9%Fe 合金では、鑄造速度 50mm/min においてラメラ状の共晶組織が円断面全域を占めていた。鑄造速度 100mm/min 以上では組織をはっきりと観察することができなかったが、鑄造速度 300mm/min 以上ではいくつかの粗大な結晶粒があり、境界が曖昧になっていた。Al-3.0%Fe 合金では、鑄造速度 50,100mm/min においてラメラ状の共晶組織が円断面全域を占めていた。鑄造速度 200mm/min 以上でははっきりと組織が観察されず、鑄造速度 300mm/min のみ結晶粒界のはっきりしない結晶粒が複数観察された。

長手方向断面に着目すると、Al-0.7%Fe 合金では、鑄造方向と水平に細かい筋状の組織が観察されることがわかり、鑄造速度の遅い 50, 100mm/min においては OCC 線材の表面付近のみ共晶組織が観察された。鑄造方向と水平な筋状の組織は鑄造速度の増大に伴って細くなる傾向があったが、鑄造速度 300mm/min 以上になると視認できなくなるほど細かい組織となっていた。Al-1.6%Fe 合金では、鑄造速度 50,100mm/min において、鑄造方向と水平な筋状組織の中に少し乱れた組織が観察された。鑄造速度 200mm/min 以上では乱れた組織はなくなり、鑄造速度の増大に伴って細くなる鑄造方向と水平な筋状組織のみ観察された。Al-1.9%Fe 合金では、鑄造速度 50mm/min において鑄造方向と水平な筋状組織と乱れた組織が観察され、直径 0.1~0.2mm の気孔が見られた。鑄造速度 100mm/min 以上では乱れた組織及び気孔は観察されなくなり、鑄造速度の増大に伴って細くなる鑄造方向と水平な筋状の組織のみ観察された。Al-3.0%Fe 合金では、鑄造速度 50mm/min において鑄造方向に対して $\pm 5^\circ$ 程度傾いた方向性のある共晶組織が観察された。鑄造速度 100mm/min においては、OCC 線材の表面付近に部分的に粗い共晶組織、中心部が比較的細かい共晶組織が観察された。また、この共晶組織は鑄造方向と水平に伸びていた。鑄造速度 200mm/min 以上では、鑄造速度の増大に伴って細くなる鑄造方向と水平な筋状の組織が観察された。

円断面と長手方向断面のマクロ組織を観察した結果、合金中の Fe 含有量が多くなると、鑄造速度の遅い条件でラメラ状の共晶組織が見られるようになっていた。一方、鑄造速度が速い条件では円断面からはっきりとした組織が観察されず、長手方向断面を見ると鑄造方向と水平な筋状の細かい組織であったことがわかった。この結果より、鑄造速度が遅く、Fe 含有量が多いほどラメラ状の共晶組織となりやすく、鑄造速度が速いと Fe 含有量と関係なく鑄造方向と水平な筋状の組織となり、鑄造速度の増大に伴って細くなる傾向があった。また、鑄造速度の遅い場合に見られた気孔は、線材の中心になく、半球状の形状からガス気孔だと考えられる。本実験では、溶湯の脱ガス処理を行っておらず、大気中で溶湯を保持していたため、特に長時間溶湯を保持してしまう鑄造速度の遅い条件でガスが巻き込まれたと考えられる。また、全ての鑄造条件において引け巣やマクロ偏析は観察されなかった。

Al-Fe 合金 OCC 線材のミクロ組織

図 3-13 に Al-0.7%Fe 合金、図 3-14 に Al-1.6%Fe 合金、図 3-15 に Al-1.9%Fe 合金、図 3-16 に Al-3.0%Fe 合金の OCC 線材表面組織(SEM-BSE 像)を示す。また、各図の下部に casting speed を示した。

線材の表面を観察した結果、全ての casting condition において、casting direction に沿って一方向に伸びた組織となっていることがわかった。

Al-0.7%Fe 合金の場合、casting speed 50mm/min では、 α アルミニウム(像暗部)と Al-Fe 系金属間化合物(像明部)が細かく層状になった共晶組織が多く観察された。casting speed 100mm/min では、 α アルミニウムデンドライトと α アルミニウムデンドライト同士の間隙を埋めるように細かい共晶組織が観察された。casting speed 200~500mm/min では、 α アルミニウムセルラーデンドライトと細かい共晶組織による lamellar structure を成していた。

Al-1.6%Fe 合金の場合、casting speed 50,100mm/min では、lamellar structure の共晶組織が観察され、casting speed の増大に伴って共晶組織のセルが細かくなっていた。casting speed 200,300mm/min では、 α アルミニウムデンドライトと共晶組織が観察された。また、白い矢印で示すような割れも見られた。casting speed 400,500mm/min では、 α アルミニウムセルラーデンドライトとその間隙に共晶組織が観察された。

Al-1.9%Fe 合金の場合、casting speed 50,100mm/min では、lamellar structure の共晶組織が観察された。casting speed 200,300mm/min では、 α アルミニウムデンドライトと共晶組織が観察された。casting speed 400mm/min では、 α アルミニウムデンドライトとセルラーデンドライトが混在し、その間隙に共晶組織が観察された。casting speed 500mm/min では、 α アルミニウムセルラーデンドライトと共晶組織が観察された。

Al-3.0%Fe 合金の場合、casting speed 50~200mm/min では、lamellar structure の共晶組織が観察された。casting speed 300~500mm/min では、 α アルミニウムデンドライトとその間隙に共晶組織が観察された。

全体を見ると、casting speed の遅い場合に全体に lamellar structure を成した共晶組織が見られ、casting speed が速くなると α アルミニウムデンドライトも観察されるようになった。casting speed がさらに速くなると α アルミニウムデンドライトは、一次アームのみが成長したセルラーデンドライト形状となることがわかり、casting speed の増大に伴って、組織が細かくなっていく傾向があった。また、Fe 含有量が多くなるにつれて共晶組織のセルサイズが大きくなっていくように観察された。

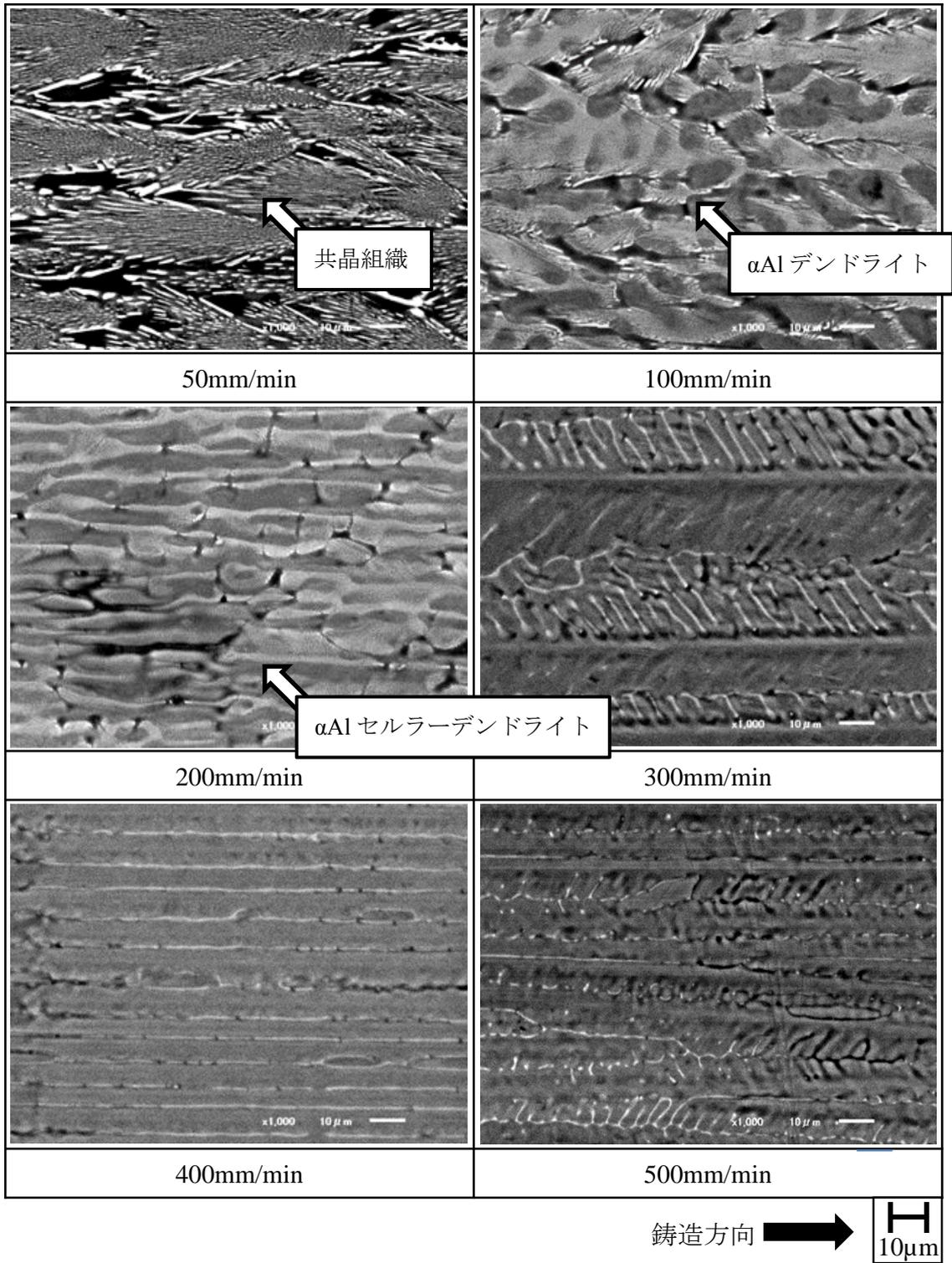


図 3-13 Al-0.7%Fe 合金 OCC 線材の表面マイクロ組織に及ぼす铸造速度の影響

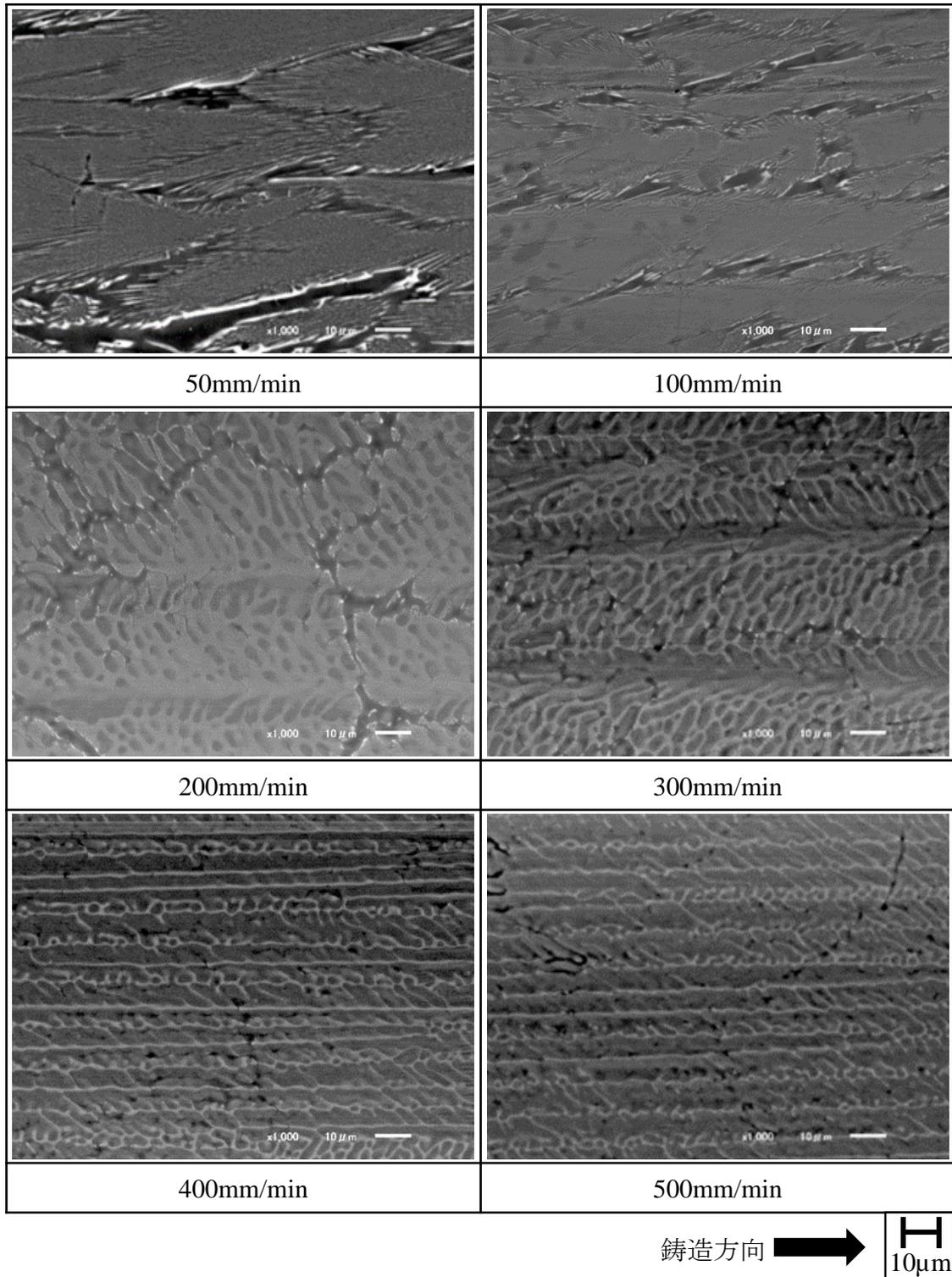


図 3-14 Al-1.6%Fe 合金 OCC 線材の表面マイクロ組織に及ぼす铸造速度の影響

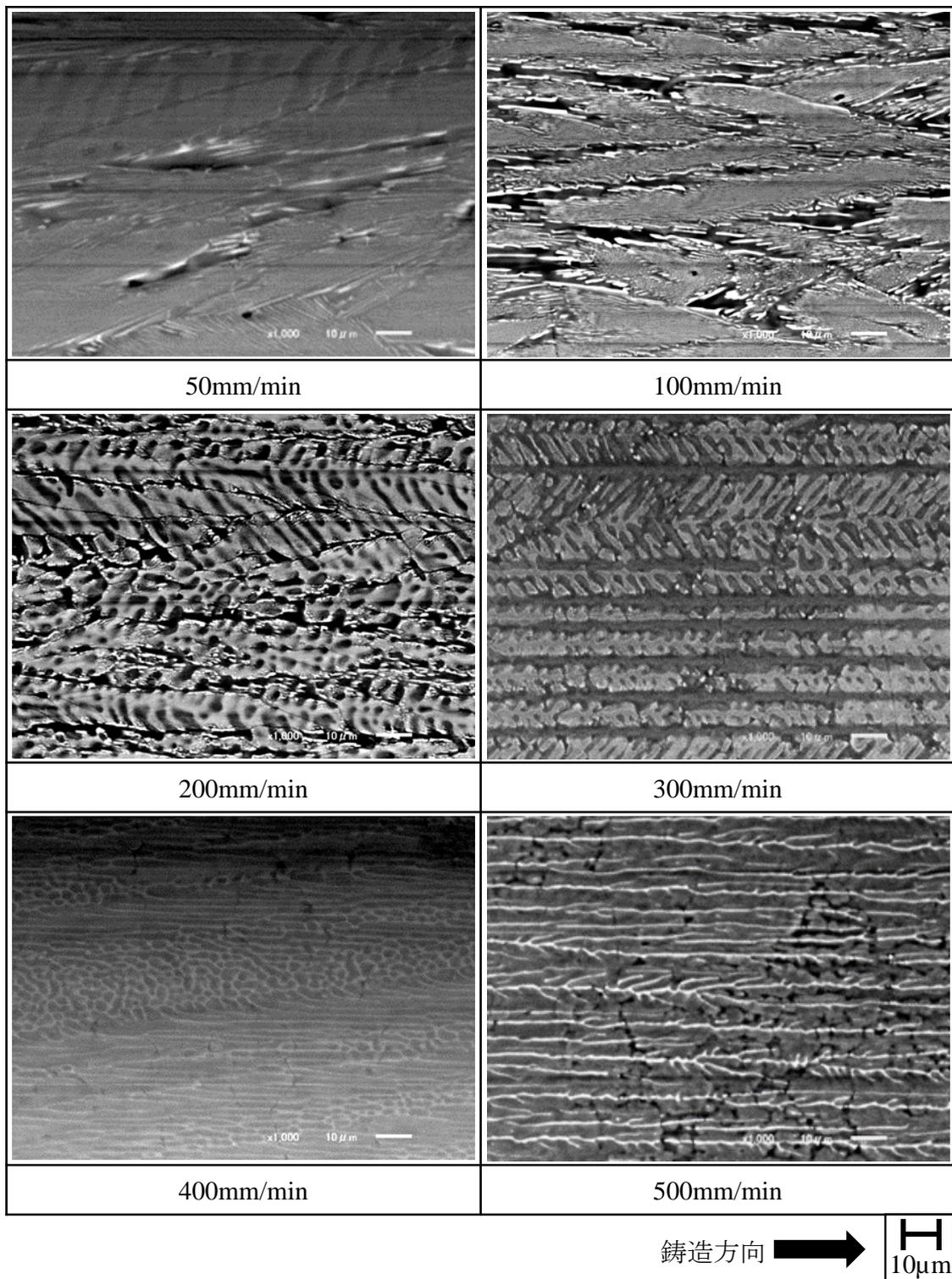


図 3-15 Al-1.9%Fe 合金 OCC 線材の表面マイクロ組織に及ぼす铸造速度の影響

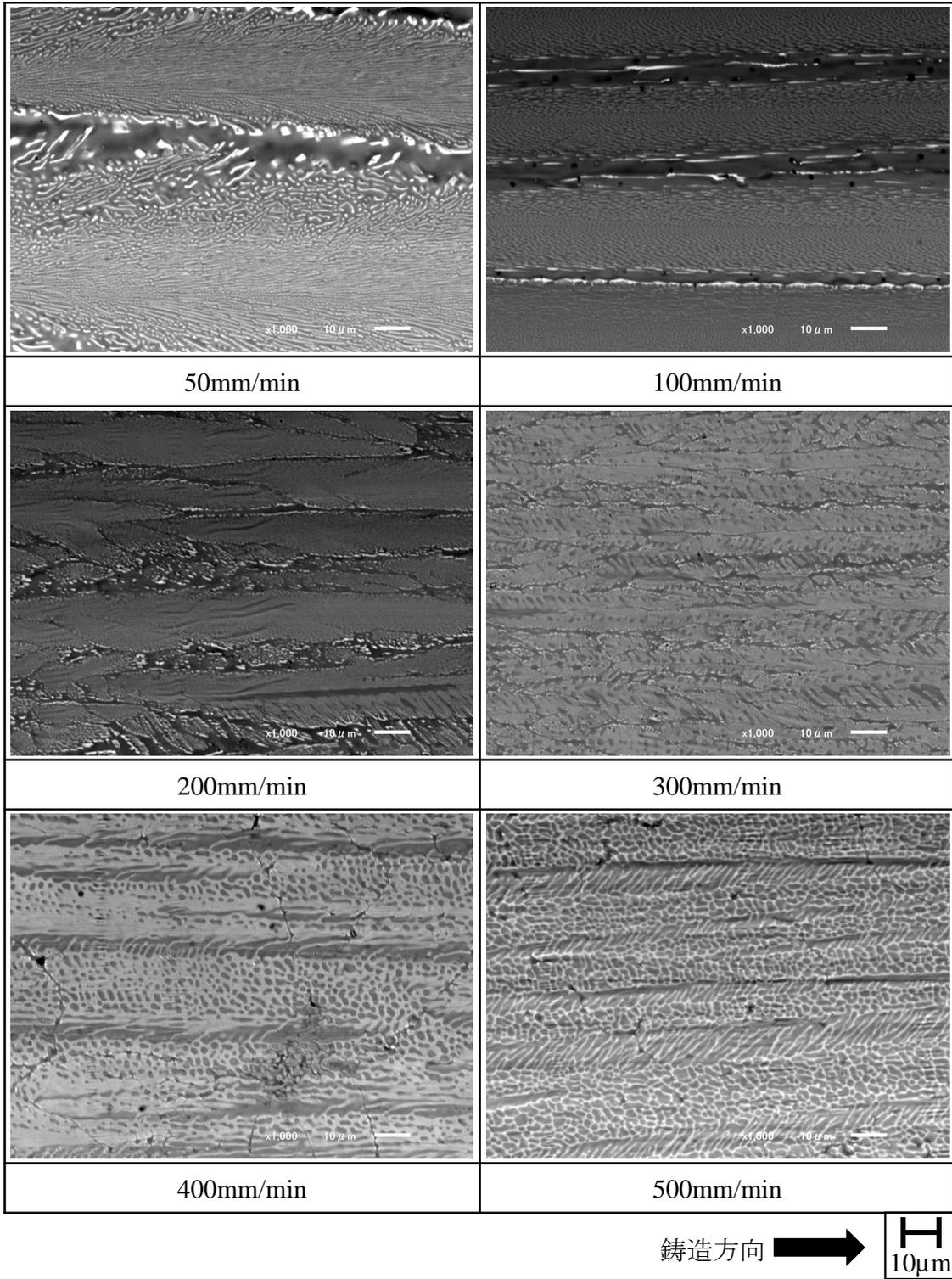


図 3-16 Al-3.0%Fe 合金 OCC 線材の表面マイクロ組織に及ぼす铸造速度の影響

図 3-17 に Al-0.7%Fe 合金、図 3-18 に Al-1.6%Fe 合金、図 3-19 に Al-1.9%Fe 合金、図 3-20 に Al-3.0%Fe 合金の OCC 線材長手方向断面組織(SEM-BSE 像)を示す。また、各図の下部に 鋳造速度を示した。

線材の長手方向断面を観察した結果、表面組織と同様に全ての鋳造条件において、鋳造方向に沿って一方向に伸びた組織となっていることがわかった。

Al-0.7%Fe 合金の場合、全ての鋳造速度において α アルミニウムセルラーデンドライトとその間隙に共晶組織が観察された。鋳造速度の増大に伴って、共晶組織は細くなっていき、 α アルミニウムセルラーデンドライトの一次アーム間隔は小さくなっていった。

Al-1.6%Fe 合金の場合、鋳造速度 50,100mm/min では、 α アルミニウムデンドライトと共晶組織が観察され、鋳造速度 200~500mm/min では、 α アルミニウムセルラーデンドライトと共晶組織が観察された。

Al-1.9%Fe 合金の場合、鋳造速度 50,100mm/min では、 α アルミニウムデンドライトと共晶組織が観察され、鋳造速度 200~500mm/min では、 α アルミニウムセルラーデンドライトと共晶組織が観察された。

Al-3.0%Fe の場合、鋳造速度 50,100mm/min では共晶組織とその間隙にわずかに α アルミニウムデンドライトが観察された。鋳造速度 200~300mm/min では、 α アルミニウムデンドライトと共晶組織が観察され、鋳造速度 400,500mm/min では、 α アルミニウムセルラーデンドライトと共晶組織が観察された。

Al-0.7, 1.6%Fe 合金においては、初晶 α Al と共晶組織が観察されたため、おおよそ状態図通りの凝固をしていると考えられる。それに対して 1.9~3.0%Fe の共晶組成、過共晶組成において、平衡状態図から予想される組織とは異なり、亜共晶組成のような組織をしていることがわかった。また、Fe 含有量が多くなるにつれて、共晶組織の面積割合が大きくなる傾向があり、鋳造速度の増大に伴って、共晶組織が細くなる傾向があった。

また、図 3-21 に Al-3.0%Fe 合金、鋳造速度 50mm/min の長手方向断面を示す。Al-3.0%Fe 合金、鋳造速度 50mm/min は長手方向断面のほとんどが共晶組織の領域となっていたが、図 3-21 に示したような共晶組織に挟まれるようにして不連続な Al-Fe 金属間化合物が一部に観察された。

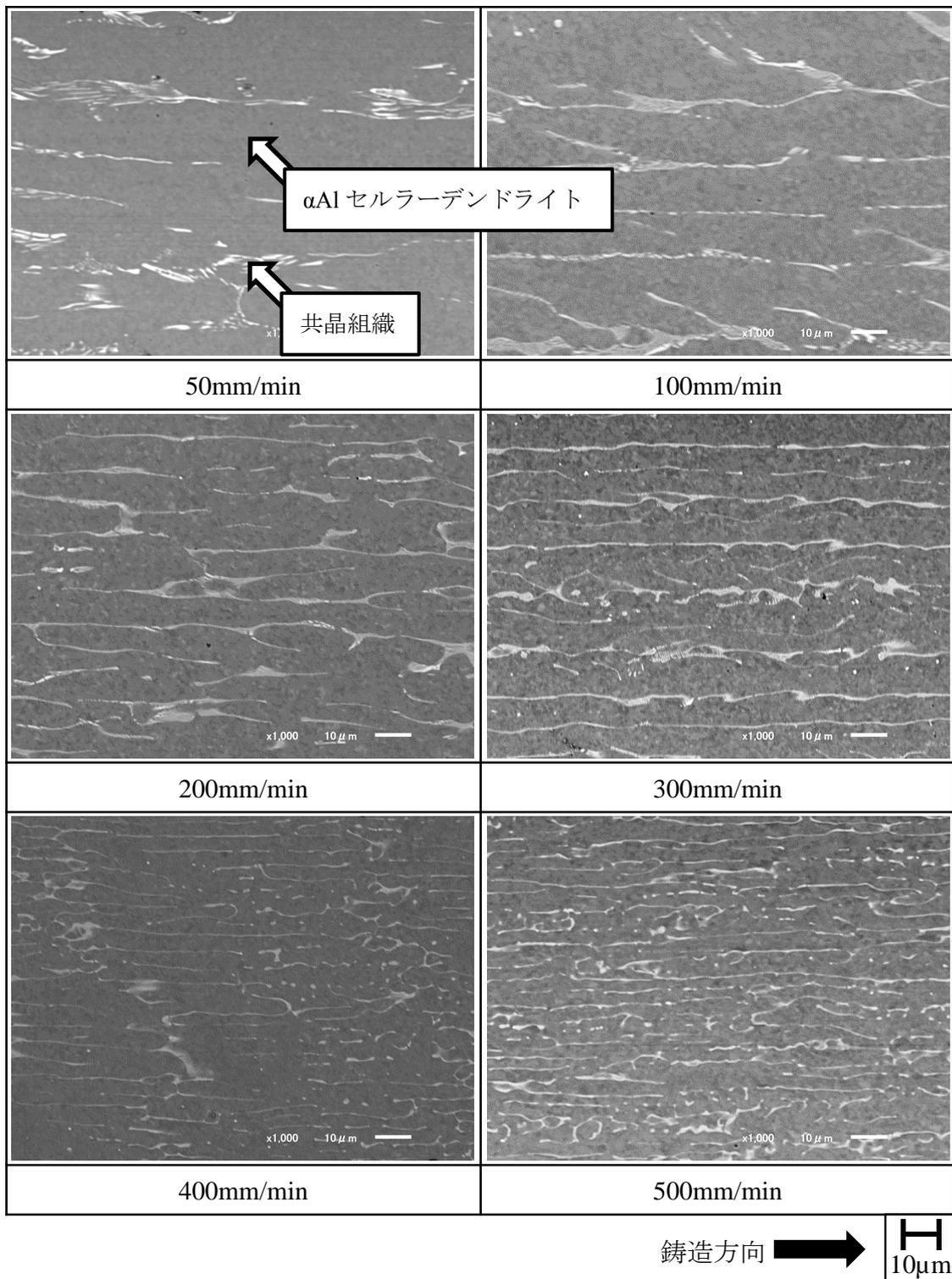


図 3-17 Al-0.7%Fe 合金 OCC 線材の長手方向断面マイクロ組織に及ぼす casting 速度の影響

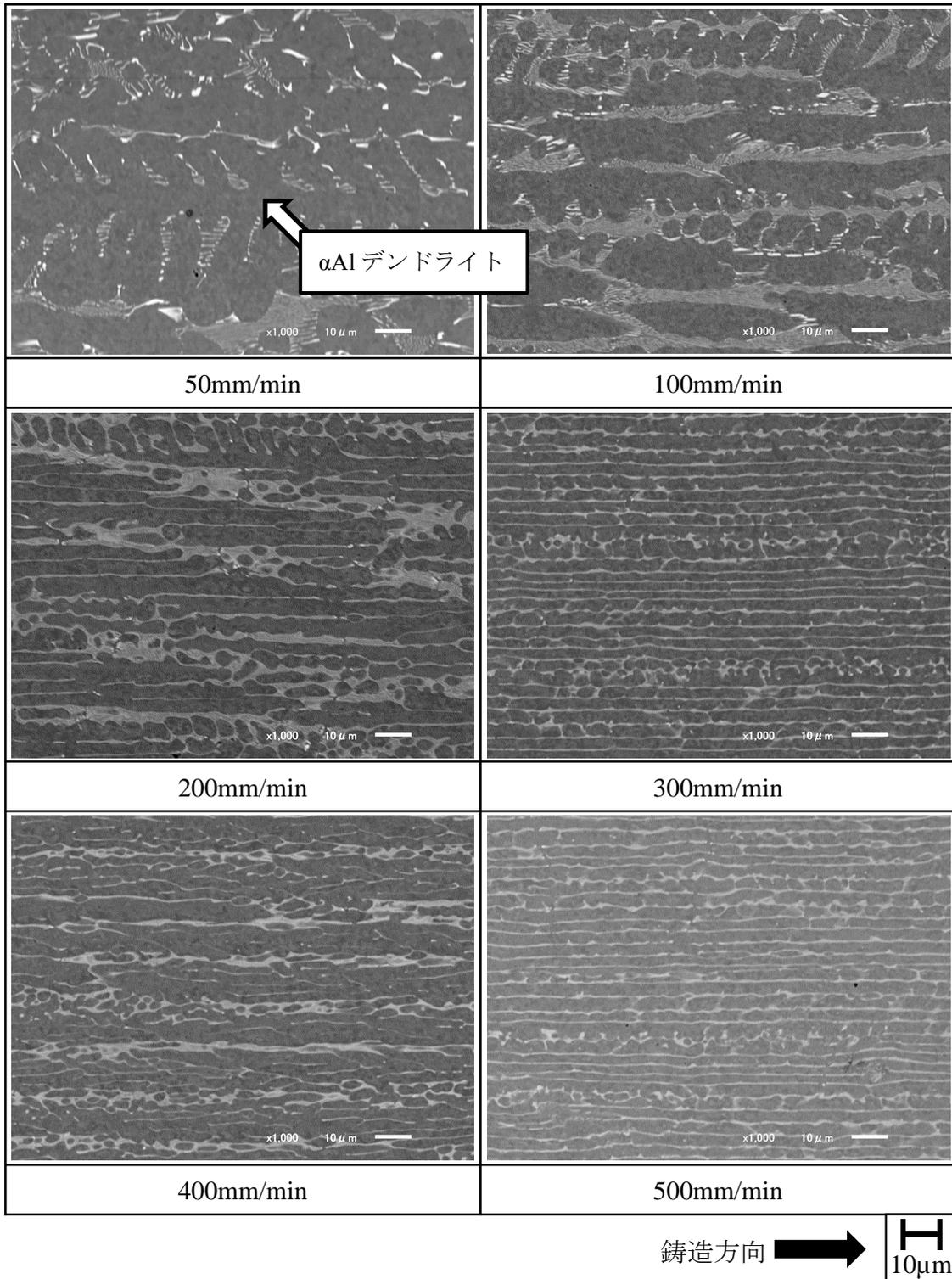


図 3-18 Al-1.6%Fe 合金 OCC 線材の長手方向断面マイクロ組織に及ぼす casting 速度の影響

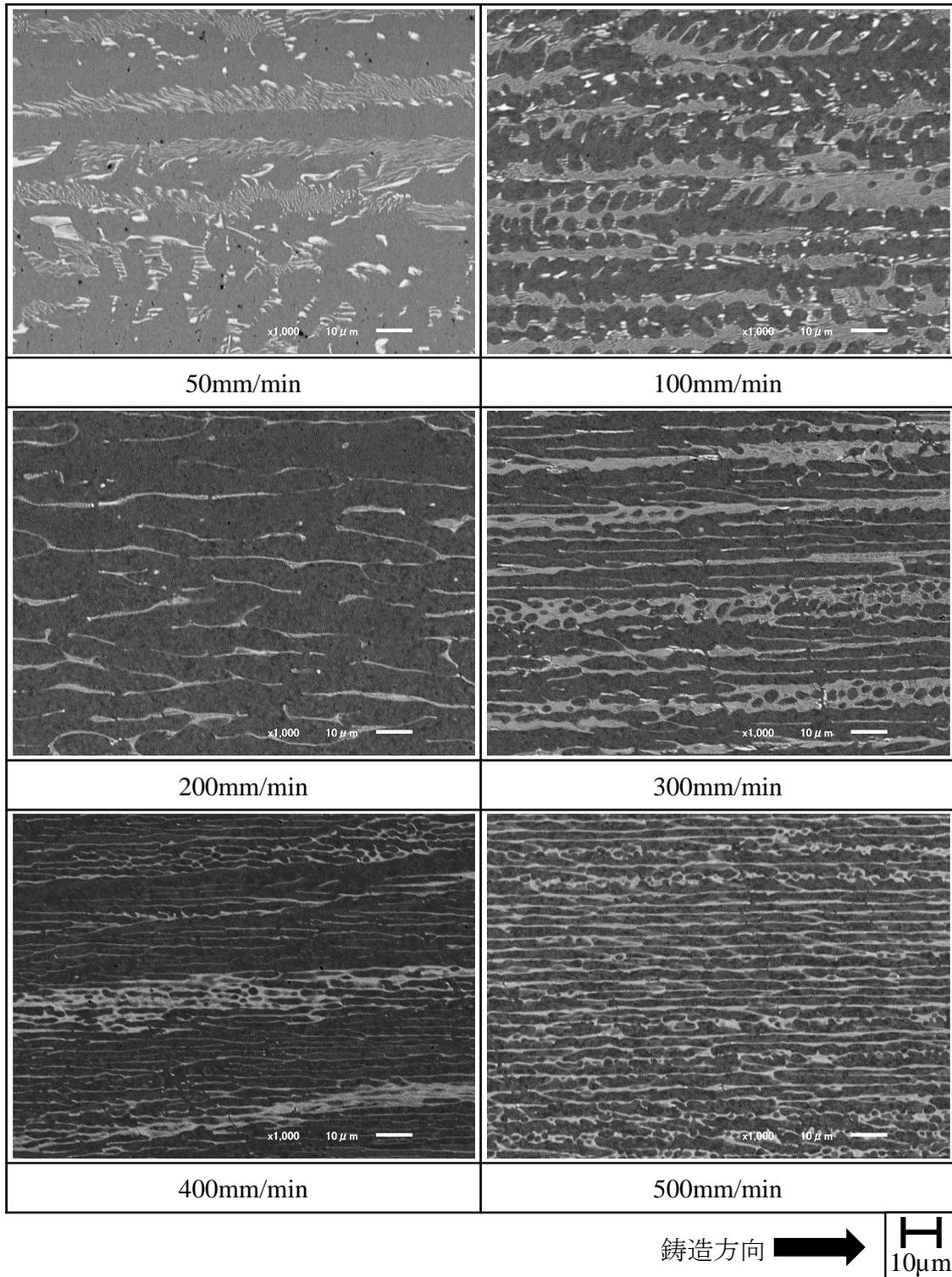


図 3-19 Al-1.9%Fe 合金 OCC 線材の長手方向断面マイクロ組織に及ぼす casting 速度の影響

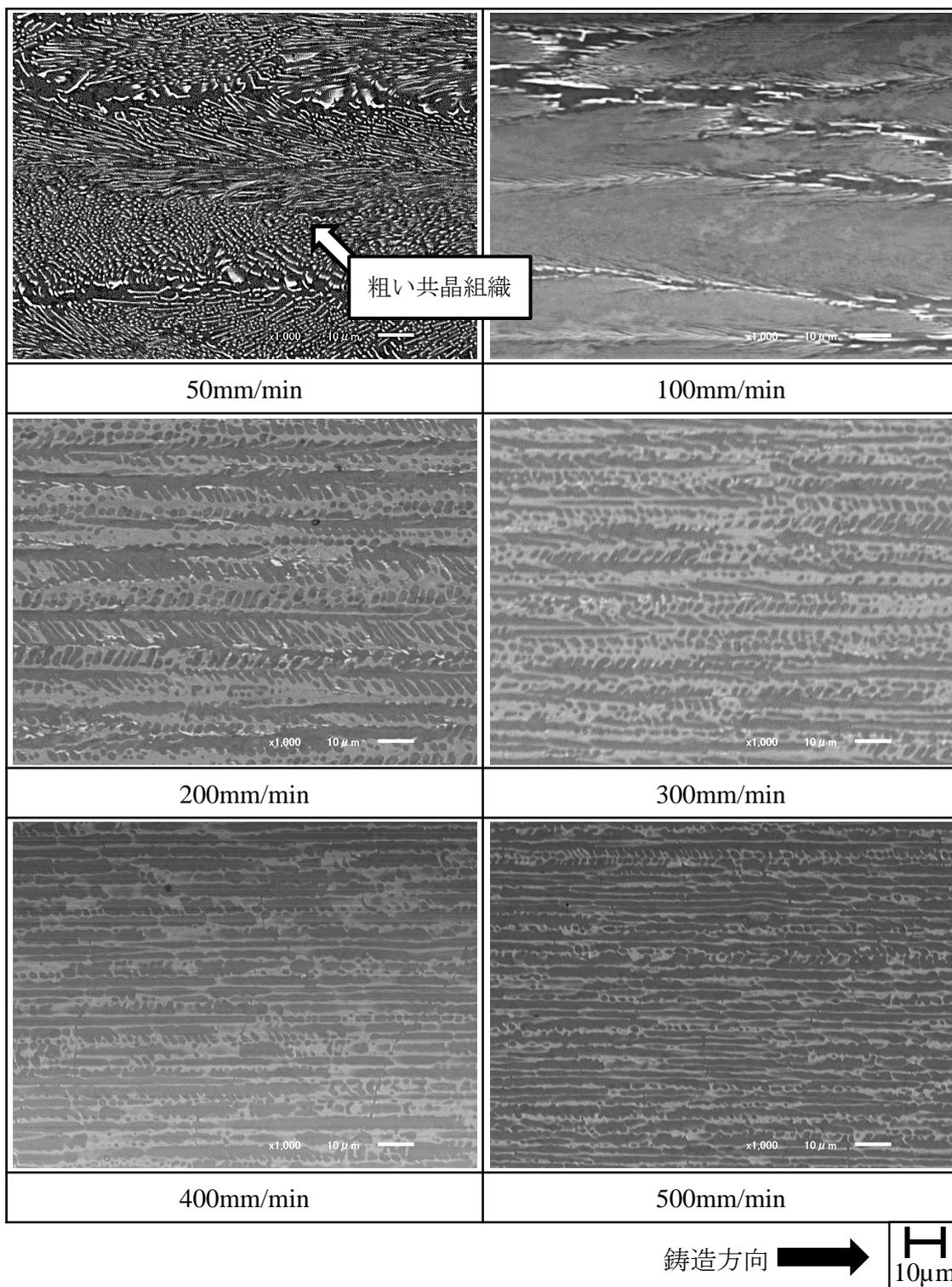


図 3-20 Al-3.0%Fe 合金 OCC 線材の長手方向断面マイクロ組織に及ぼす casting 速度の影響

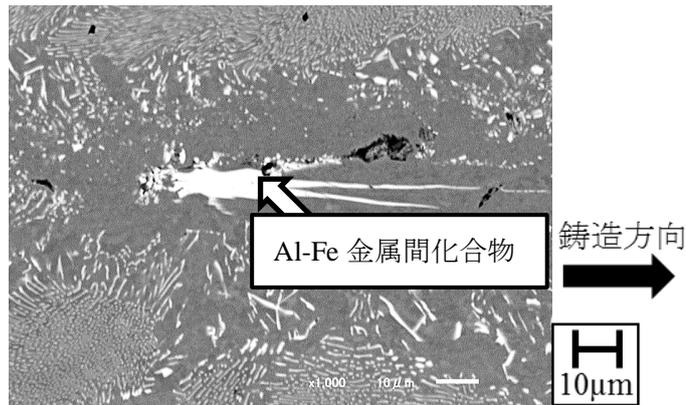


図 3-21 Al-3.0%Fe 合金、 casting 速度 50mm/min の長手方向断面マイクロ組織

図 3-22 は Al-3.0%Fe 合金の長手方向断面を示している。図 3-22 は図 3-20 のものよりも高倍率で観察したものである。 casting 速度 50mm/min では、ラメラ状の共晶組織が casting 方向と平行に伸びていることがわかる。 casting 速度 300mm/min では、二次アームの成長した α アルミニウムデンドライトとその間隙にラメラ状の共晶組織が見られる。 casting 速度 500mm/min では、 α アルミニウムセルラーデンドライトとその間隙に共晶組織が見られる。また、 α アルミニウムセルラーデンドライト中にも約 $0.1\mu\text{m}$ の微小な金属間化合物と思われる白い箇所が多数観察されることがわかる。また、共晶組織のラメラ間隔は casting 速度 50mm/min で $1\sim 0.2\mu\text{m}$ 、 casting 速度 300mm/min で $0.1\mu\text{m}$ 、 casting 速度 500mm/min で $0.1\mu\text{m}$ と casting 速度の増大によって細かくなっていることがわかる。

Al-0.7%Fe 合金では全ての casting 速度でセルラーデンドライト組織が観察されたが、Al-1.6,1.9,3.0%Fe 合金においては、 casting 速度の遅い 50mm/min, 100mm/min でデンドライト組織が観察され、 casting 速度 200mm/min \sim 500mm/min ではセルラーデンドライト組織が観察された。これは Al-0.7%Fe 合金よりも Fe 含有量が多いため、 α アルミニウムデンドライトの間隔が広くなり二次アームの成長ができたためデンドライト形状となったと考えられる。

また、デンドライト形状となる場合に、二次アームの成長方向はデンドライト一次アームに対して 60° 程度の傾きがあり、 casting 速度の増大に伴って二次アームが短くなる傾向があった。一方、セルラーデンドライト形状となる場合に、デンドライト一次アームと共晶組織の境界が波打ったような形状となる傾向があった。

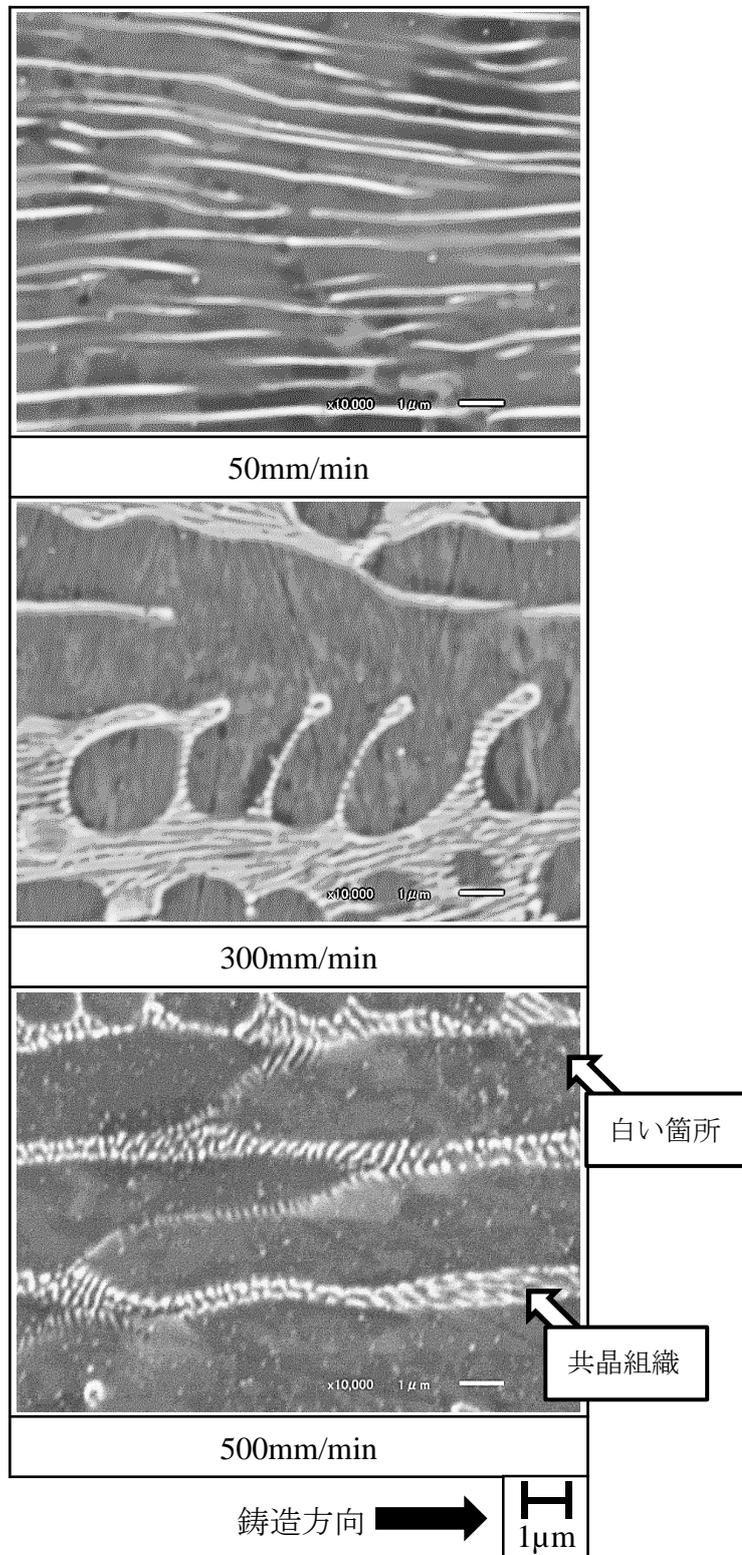


図 3-22 Al-3.0%Fe 合金 OCC 線材の長手方向断面マイクロ組織に及ぼす铸造速度の影響

図 3-23 に Al-0.7%Fe 合金、図 3-24 に Al-1.6%Fe 合金、図 3-25 に Al-1.9%Fe 合金、図 3-26 に Al-3.0%Fe 合金の OCC 線材円断面組織(SEM-BSE 像)を示す。また、各図の下部に casting speed を示した。

Al-0.7%Fe 合金では、 α アルミニウムデンドライトとその周りを囲うように共晶組織が観察された。 casting speed 50mm/min では、 α アルミニウムデンドライトの配列は不規則で、デンドライトサイズは 10~20 μ m 程度の範囲で不均一であった。 casting speed 100mm/min では、 α アルミニウムデンドライトが整列していた。 casting speed 200mm/min では、 α アルミニウムデンドライトの整列は見られなかったが、 casting speed 300~500mm/min では、 α アルミニウムデンドライトの整列が認められた。

Al-1.6%Fe 合金では、 α アルミニウムデンドライトとその周りを囲うように共晶組織が観察された。 casting speed 50mm/min では、 α アルミニウムデンドライトの配列は不規則な箇所と整列している箇所が混在していた。 casting speed 100~500mm/min では、 α アルミニウムデンドライトの整列が見られ、 casting speed の増大に伴ってより規則的に整列していた。

Al-1.9%Fe 合金では、 α アルミニウムデンドライトとその周りを囲うように共晶組織が観察された。 casting speed 50~100mm/min では、不規則な箇所も見られるが α アルミニウムデンドライトの整列が見られた。 casting speed 200~500mm/min では、 α アルミニウムデンドライトが整列していた。

Al-3.0%Fe 合金では、 casting speed 50mm/min では、粗い共晶組織とその間隙に α アルミニウムが観察された。 casting speed 100mm/min では、 α アルミニウムデンドライトと粗い共晶組織が観察された。 casting speed 200~500mm/min では、 α アルミニウムデンドライトとその周りを囲うように共晶組織が観察され、 α アルミニウムデンドライトが整列していた。

線材の円断面を観察した結果、長手方向断面と同様に共晶組成、過共晶組成においても亜共晶組成のような組織となる casting condition があつた。また、 α アルミニウムデンドライトの周りを囲うように共晶組織が多く見られ、 α アルミニウムデンドライトが整列していた。 casting speed の増大に伴って、 α アルミニウムデンドライトのセルサイズが小さくなっていき、それを囲う共晶組織も網目状に微細に分散していた。

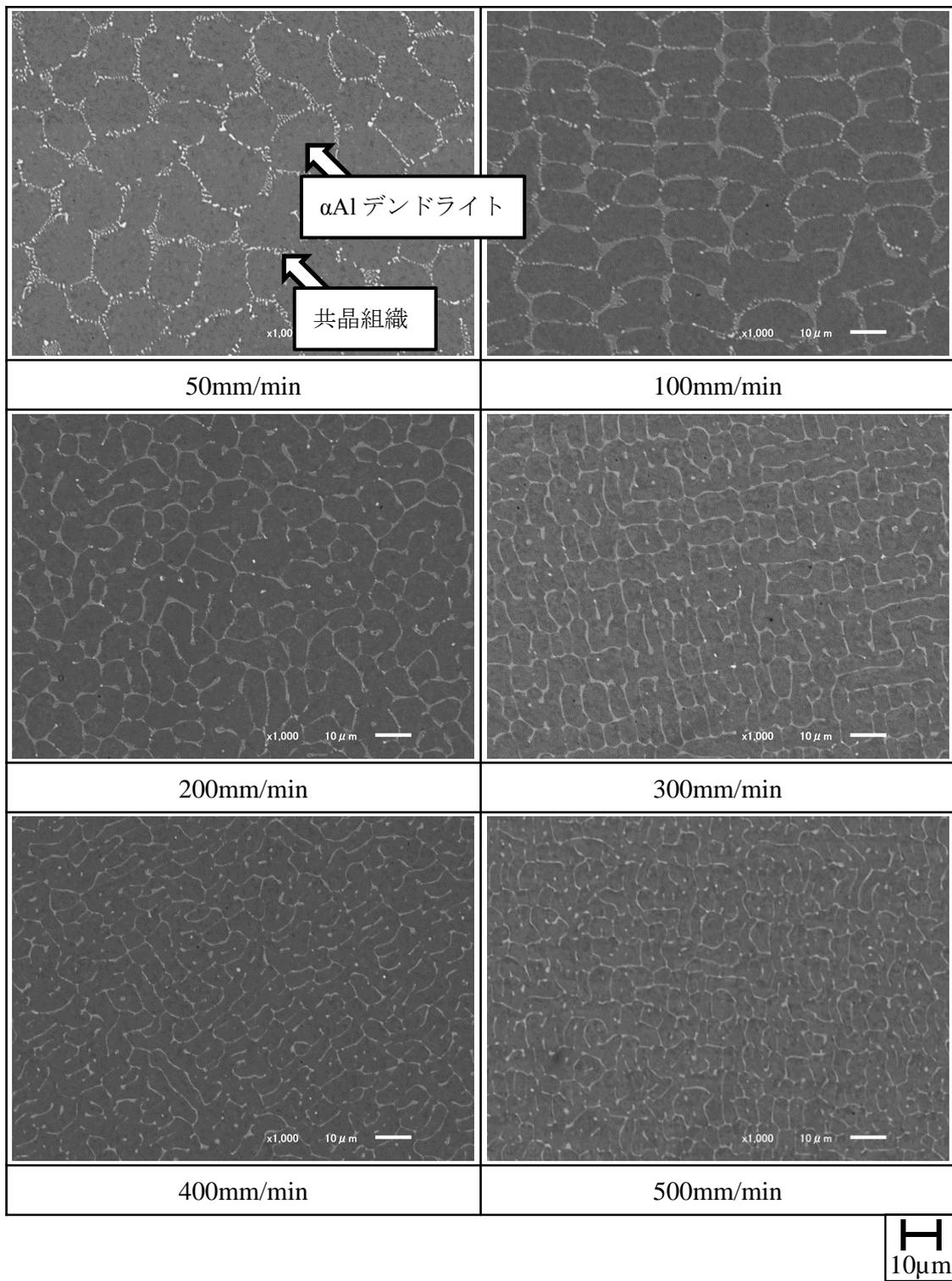


図 3-23 Al-0.7%Fe 合金 OCC 線材の円断面マイクロ組織に及ぼす鋳造速度の影響

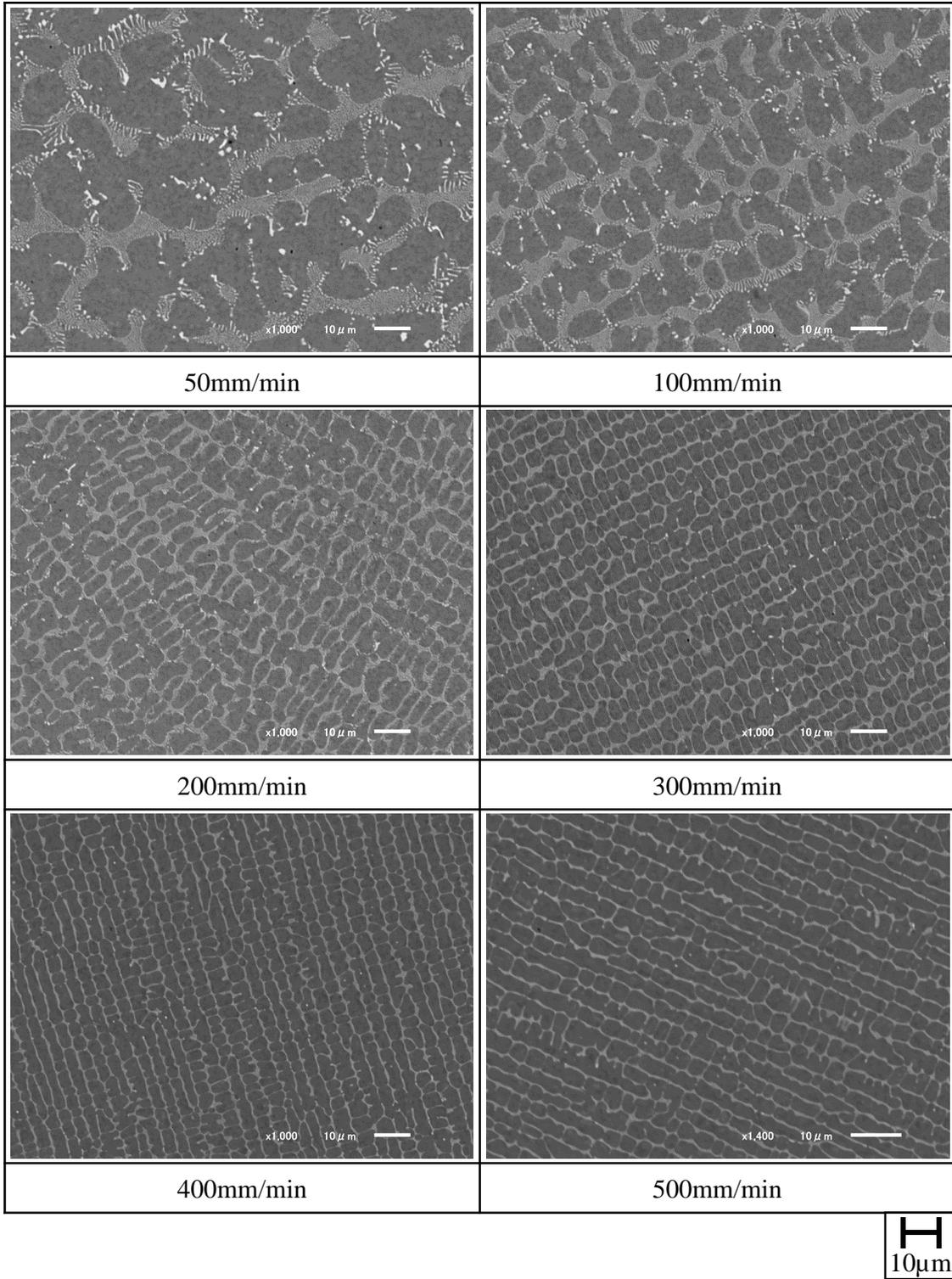


図 3-24 Al-1.6%Fe 合金 OCC 線材の円断面マイクロ組織に及ぼす鋳造速度の影響

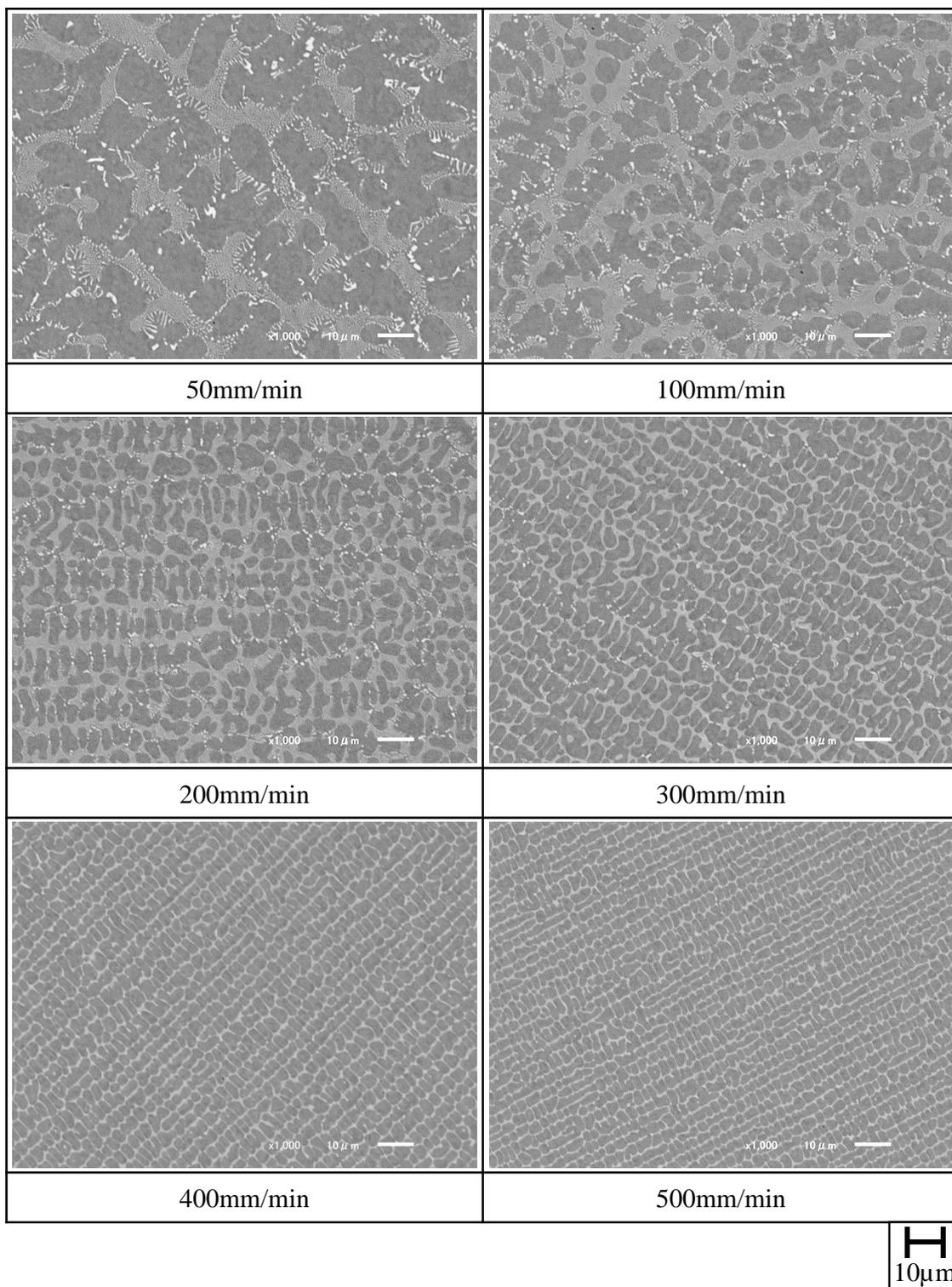


図 3-25 Al-1.9%Fe 合金 OCC 線材の円断面マイクロ組織に及ぼす鋳造速度の影響

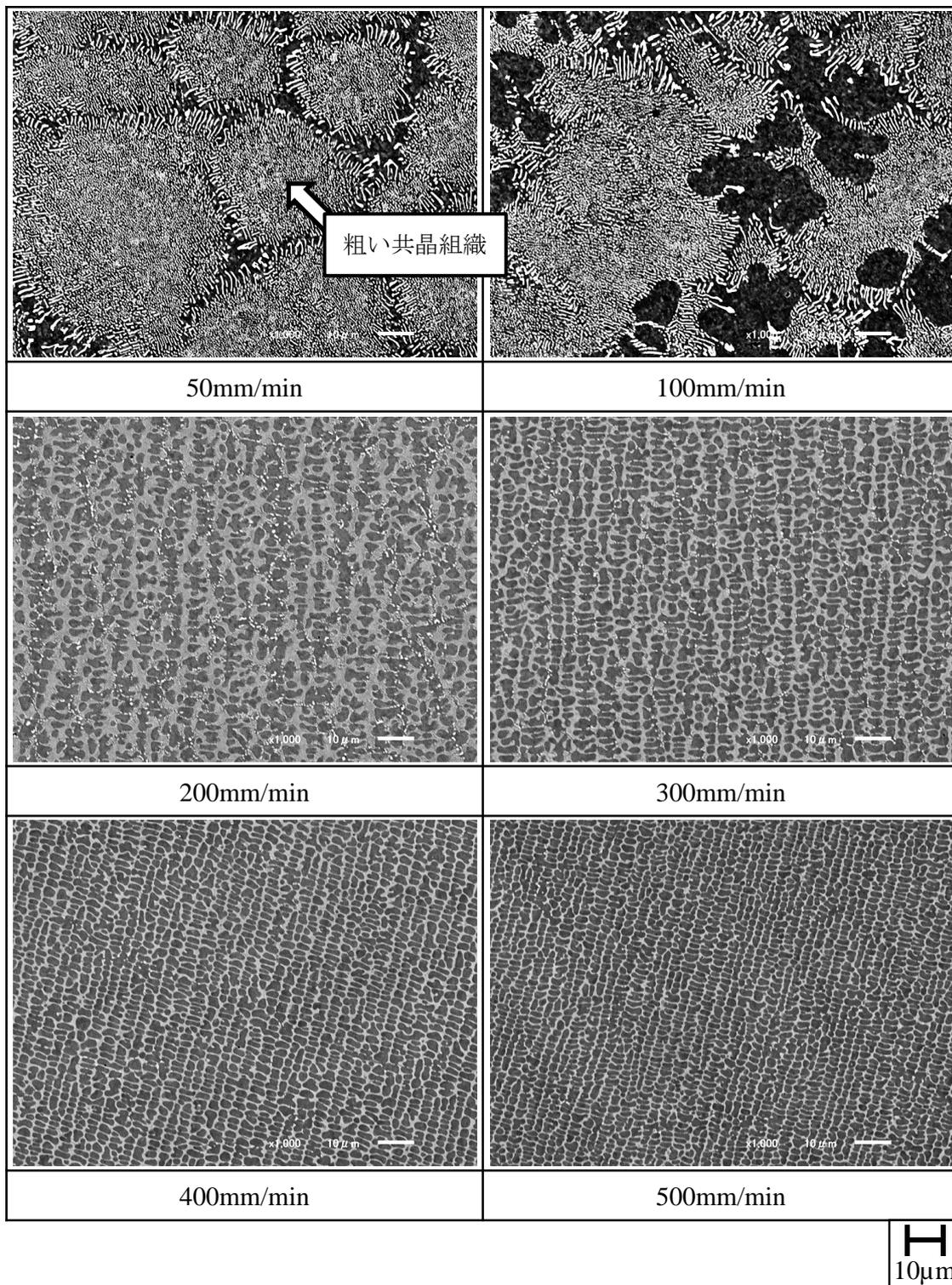


図 3-26 Al-3.0%Fe 合金 OCC 線材の円断面マイクロ組織に及ぼす鋳造速度の影響

図 3-27 に各合金組成における再溶解材の凝固組織(SEM-BSE 像)を示す。また、各図の下部に合金組成を示した。

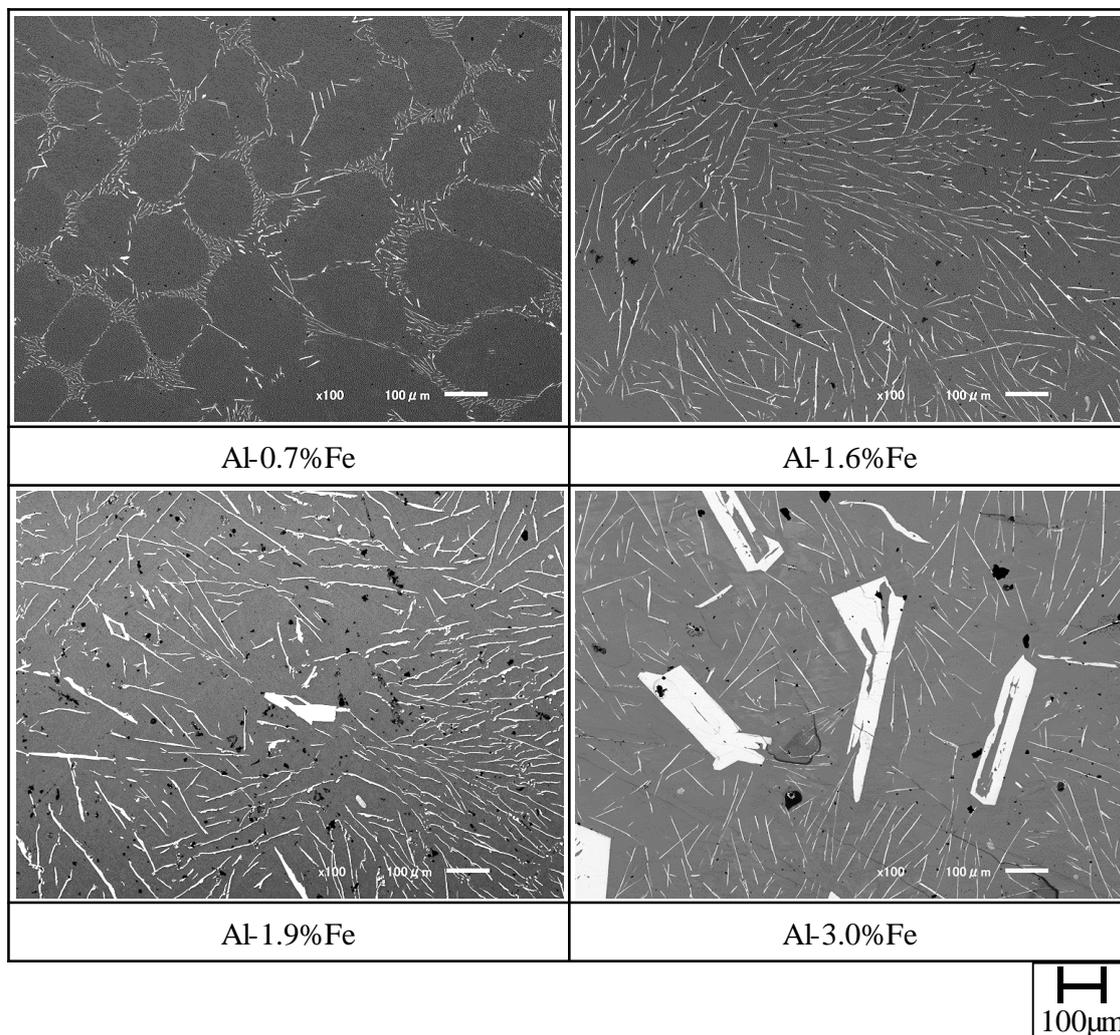


図 3-27 Al-Fe 合金再溶解材のマイクロ組織に及ぼす Fe 含有量の影響

Al-0.7%Fe 合金の場合、状態図上では亜共晶側であり、初晶となる α アルミニウムデンドライトが観察され、その間隙に共晶組織が観察された。Al-1.6%Fe 合金の場合、状態図上では共晶点に近い亜共晶組成であり、共晶組織が多く観察され他方向に伸びた α アルミニウムデンドライトが観察された。Al-1.9%Fe 合金及び Al-3.0%Fe 合金の場合、状態図上では過共晶側であり、初晶に Al_3Fe 相と比較的粗い共晶組織が観察された。再溶解材は全ての合金組成において平衡状態図から推測される組織とほぼ同様の結果が得られた。

線材のマイクロ組織を観察した結果、Al-Fe 合金 OCC 線材は全ての鑄造条件において鑄造方向に平行な一方向凝固組織となっていた。また、長手方向断面や円断面のような線材内部の組織と比較して、線材の表面に共晶組織が多く見られたため、線材表面が最終凝固部となっていることがわかった。

線材内部の組織に着目すると、Al-3.0%Fe 合金、鑄造速度 50, 100mm/min を除いては、 α アルミニウムデンドライトとそれを囲うように共晶組織が観察された。これは共晶組成や過共晶組成においても状態図に則らない非平衡な凝固をしたため亜共晶組織となったと考えられる。これに関してはいくつかの可能性が挙げられる。 α アルミニウムデンドライト中への Fe の過飽和固溶、平衡相でない金属間化合物の晶出、冷却速度の変化による組織変化が考えられる。これらの可能性に関してはいくつかの実験を行ったため、次項から記す。

Al-3.0%Fe 合金においては、鑄造速度の遅い場合に Al-Fe 系金属間化合物が観察された。この金属間化合物に対して EDX による点分析を行ったところ、Al が 61.7%、Fe が 38.3% となったため Al_3Fe が晶出したと考えられる。また、同組成において鑄造速度を速くすると、 Al_3Fe が観察されなくなり、 α アルミニウムデンドライトが観察されるようになった。このことより、Al-3.0%Fe 合金のようなアルミニウム中の Fe 含有量が高い合金においても鑄造速度を速くすることで Al_3Fe 等の粗大金属間化合物の晶出を抑制することができると考えられる。

そして、鑄造速度が速くなるにつれて整列した α アルミニウムデンドライトの一次アームの間隔が小さくなっていった。これは鑄造速度の増大に伴って凝固時間が短くなっているため、デンドライトの二次アームの成長が抑制されたためと考えられる。

Al-Fe 合金 OCC 線材は、炉冷凝固材と比較してもわかるように、細かい組織であることがわかり、粗大な金属間化合物の晶出も鑄造速度を速くすることによって抑制可能であることがわかった。また、炉冷凝固材の共晶組織の金属間化合物間の間隔は 10~50 μ m であるのに対して、OCC プロセスでは 2~0.2 μ m 程度と細かく晶出物も小さいため、合金の機械的性質の改善もされている可能性があった。

α アルミニウム中の Fe 固溶量

図 3-28 に鑄造速度と Fe 固溶量の関係を示す。Al-0.7%Fe 合金では、鑄造速度の増大に伴って Fe 固溶量が増加していることがわかる。Al-1.6%Fe 合金では、鑄造速度 50mm/min において、Al-Fe 合金の 655°C における固溶限(0.05%Fe)に近い 0.056%であったが、鑄造速度 300, 500mm/min においては、0.072%, 0.082% と固溶限を超えて過飽和に固溶していた。Al-1.9, 3.0%Fe 合金においても、Fe 固溶量が 0.05% を超え、過飽和に固溶していることがわかる。

Fe 固溶量調査により、Al-Fe 合金の固溶限である 0.05% を超えて過飽和に固溶しており、鑄造速度が増大すると、Fe 固溶量も比例関数的に増大することが明らかとなった。

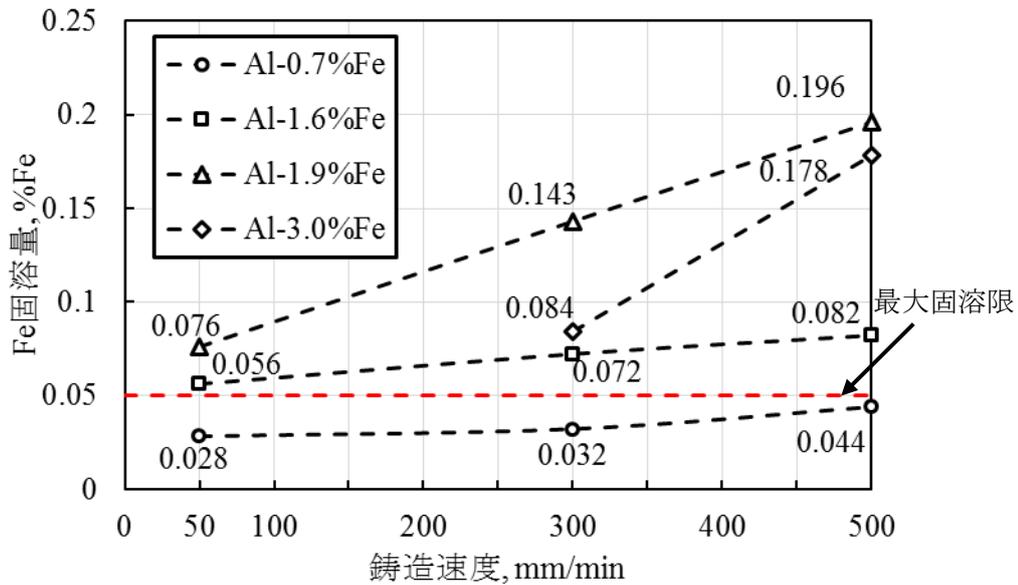


図 3-28 鋳造速度と Fe 固溶量の関係

鋳造速度と生成する金属間化合物

図 3-29 に Al-0.7%Fe 合金、図 3-30 に Al-1.6%Fe 合金、図 3-31 に Al-1.9%Fe 合金、図 3-32 に Al-3.0%Fe 合金 OCC 線材の XRD によって得られた回折ピークを示す。また、図の右下部に Al 及び Al-Fe 金属間化合物の XRD ピーク位置を示す凡例を示し、各 XRD ピークの下部に鋳造速度を示した。

図 3-29～図 3-32 に示した XRD ピークを解析し、Al や Al-Fe 金属間化合物のピークと同定されたピーク位置には、各図の右下に示した凡例通りに示した。なお、XRD 回折の前処理として線材を圧延し測定面積を広げているため、Al のピークは完全には消えていない。そのため、Al 以外のサブピークに着目できるように、回折ピーク強度の表示幅を変更した。

XRD 回折を行った結果、全ての鋳造条件において 38.5, 44.5, 65.5, 78.3°付近に Al の強度の高いピークが見られた。これは、XRD 測定の前処理として粉体化せずに線材を圧延しているため、Al の配向を完全には除去できず、強度の高いピークとなっているためだと考えられる。しかし、本実験の狙いは金属間化合物相の同定のため、Al のピークやその強度を相同定や簡易定量の算出には用いないこととした。そのため、Al のピークについてはこれ以上の説明を行わない。

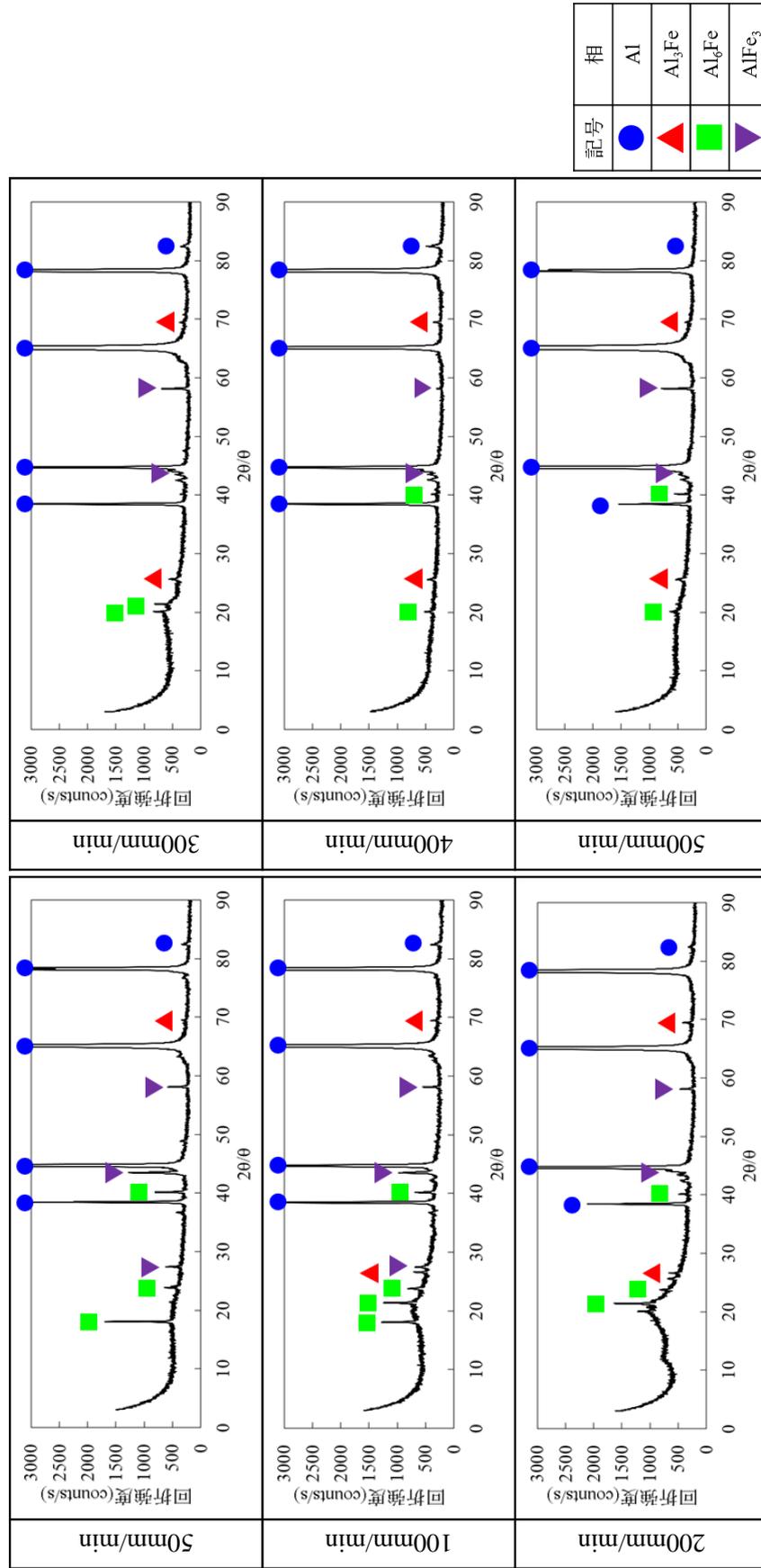


図 3-29 Al-0.7%Fe 合金 OCC 線材の XRD 回折ピークに及ぼす鑄造速度の影響

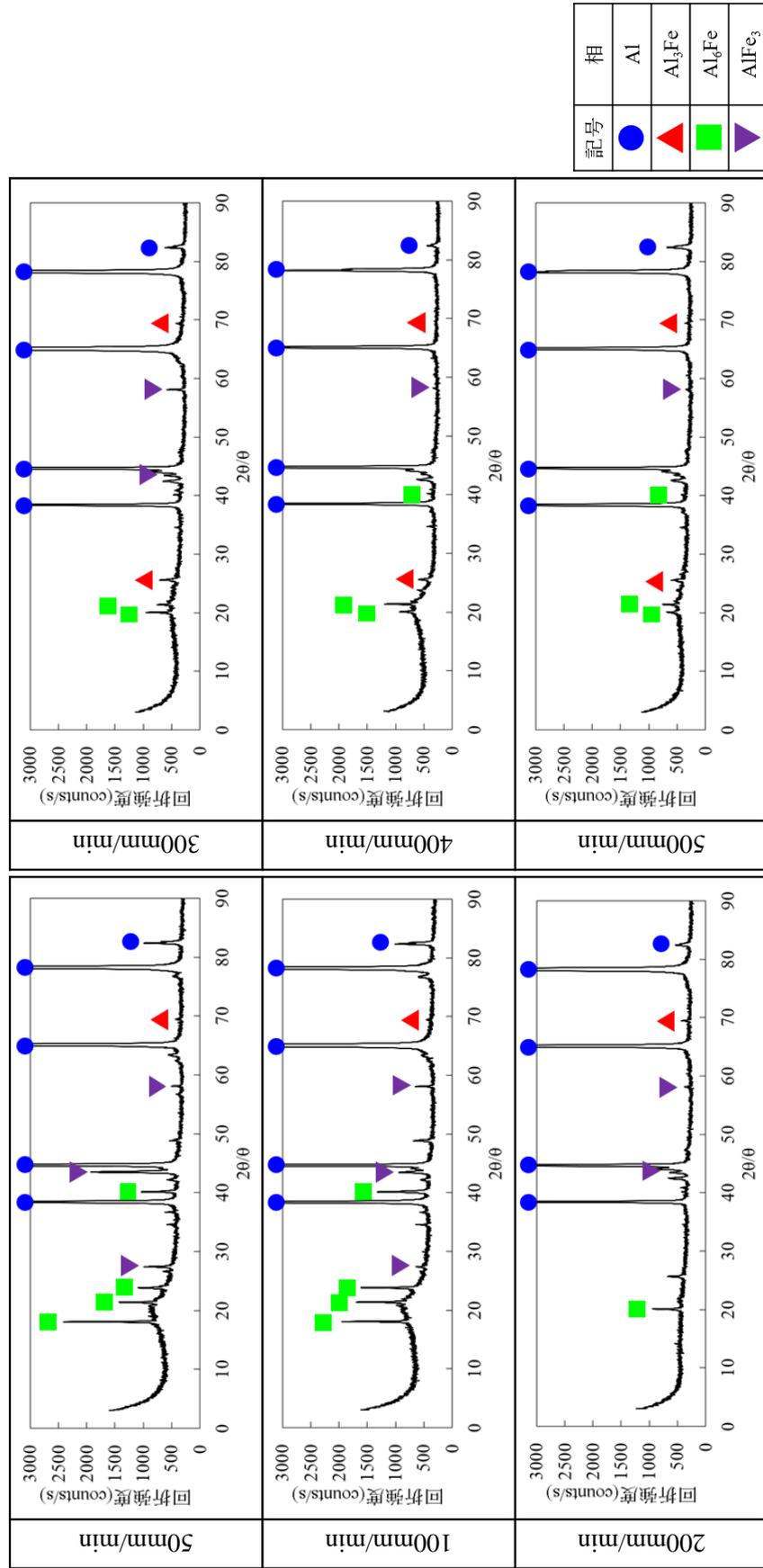


図 3-30 Al-1.6%Fe 合金 OCC 線材の XRD 回折ピークに及ぼす铸造速度の影響

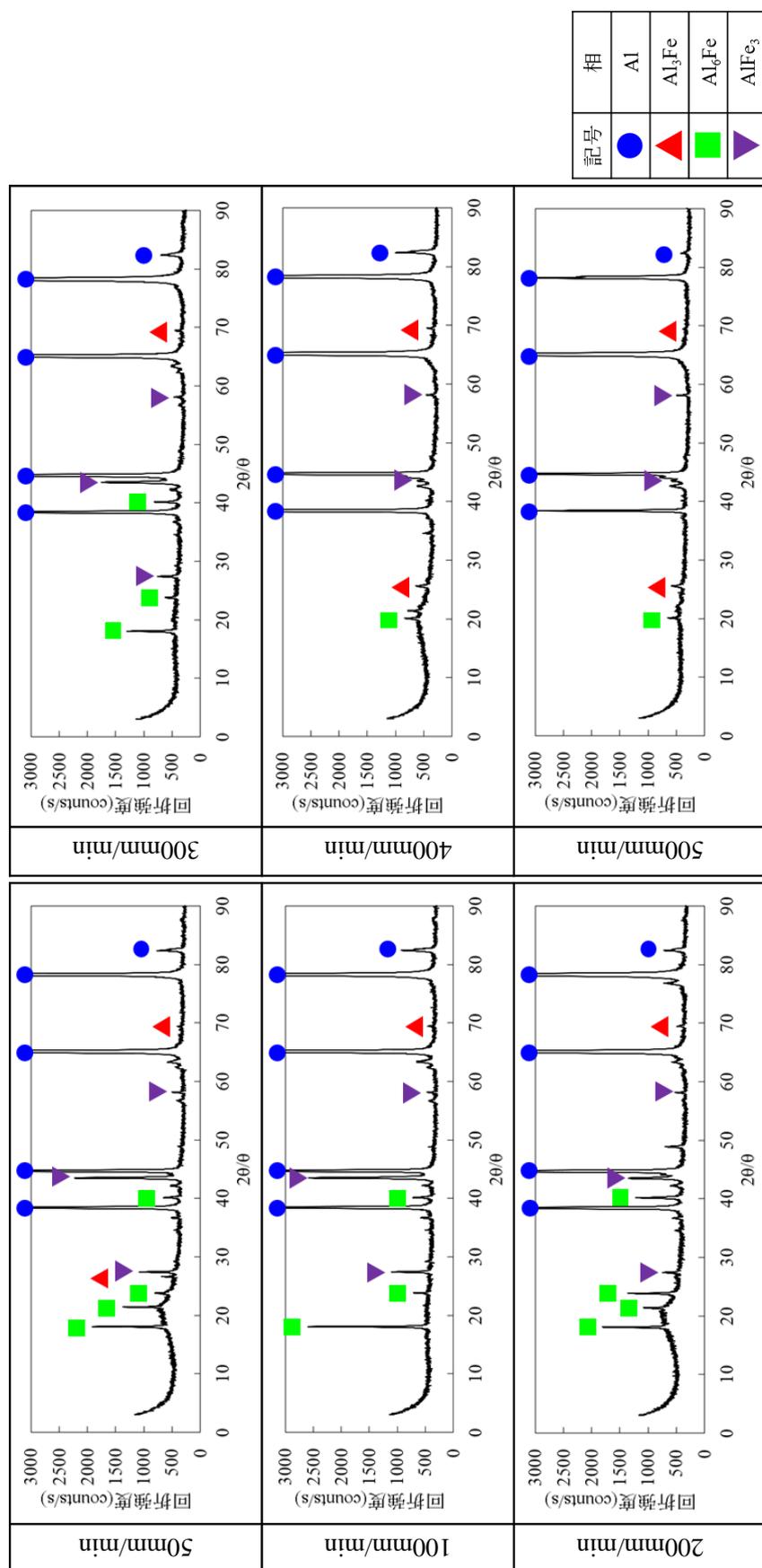


図 3-31 Al-1.9%Fe 合金 OCC 線材の XRD 回折ピークに及ぼす铸造速度の影響

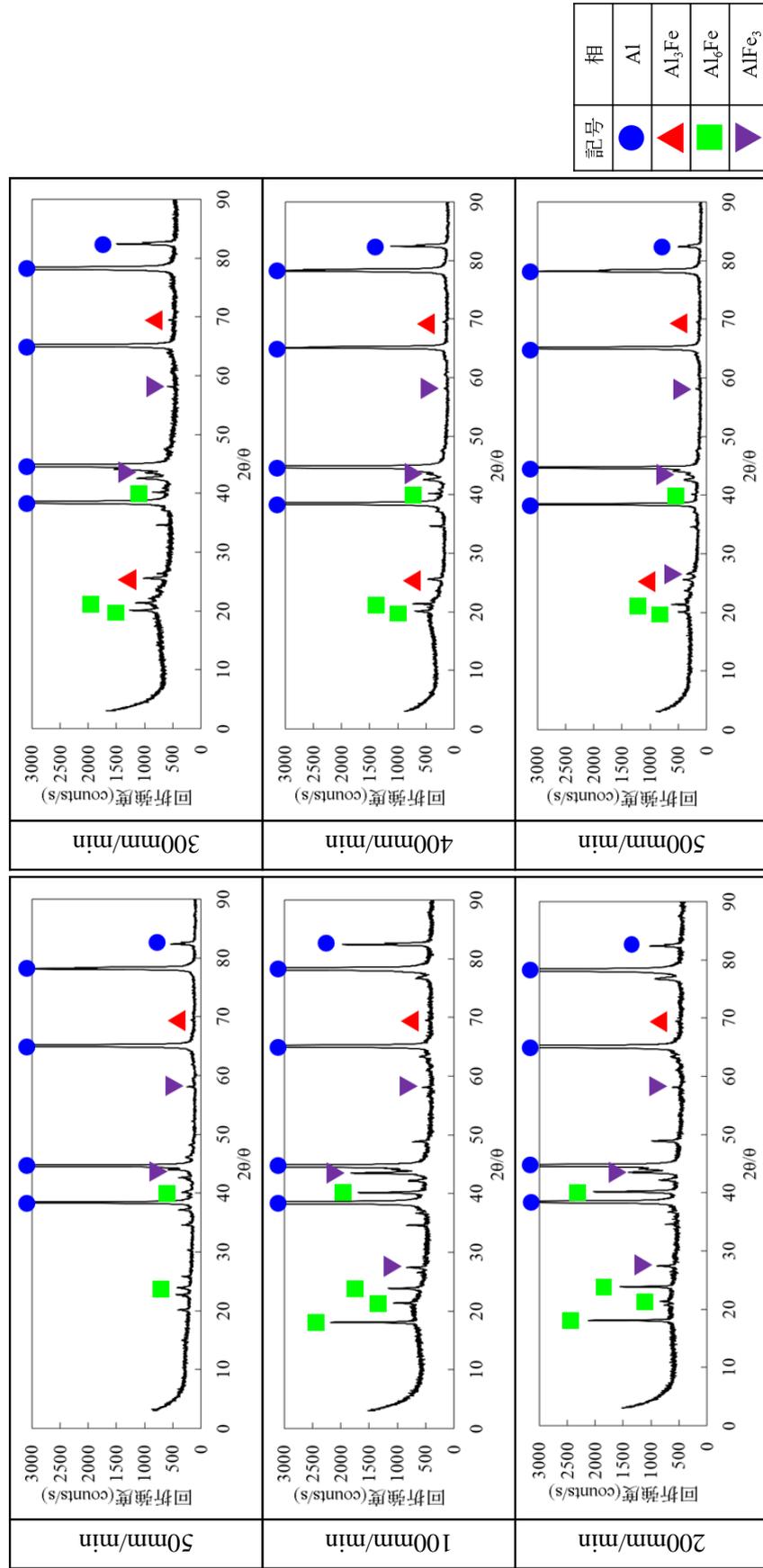


図 3-32 Al-3.0%Fe 合金 OCC 線材の XRD 回折ピークに及ぼす铸造速度の影響

図 3-29 から、鑄造速度 50mm/min の場合、69.5°付近に Al_3Fe のピーク、18.1°付近に Al_6Fe のピーク、43.5°付近に AlFe_3 のピークが見られた。その他にも多数のサブピークが見られたが、 Al_6Fe や $\text{AlFe}_3, \text{Al}_3\text{Fe}$ に該当したものがほとんどであった。鑄造速度 100~500mm/min の場合においてもサブピークの数や強度比に多少の差は出ているが、鑄造速度 50mm/min と同様な傾向があり、 $\text{Al}_6\text{Fe}, \text{AlFe}_3, \text{Al}_3\text{Fe}$ に該当したものがほとんどであった。

図 3-30 から、鑄造速度 50mm/min の場合、69.5°付近に Al_3Fe のピーク、18.1°付近に Al_6Fe のピーク、43.5°付近に AlFe_3 のピークが見られた。これは図 3-29 の鑄造速度 50mm/min と同じ傾向であり、鑄造速度 100~500mm/min の場合においても同様であった。

図 3-31 から、図 3-29 と同じ傾向であり、鑄造速度 50mm/min の場合、69.5°付近に Al_3Fe のピーク、18.1°付近に Al_6Fe のピーク、43.5°付近に AlFe_3 のピークが見られた。また、鑄造速度が変化してもほとんど同様な傾向であった。

図 3-32 を見ても、図 3-29 と同じ傾向であり、鑄造速度 50mm/min の場合、69.5°付近に Al_3Fe のピーク、18.1°付近に Al_6Fe のピーク、43.5°付近に AlFe_3 のピークが見られた。また、鑄造速度が変化してもほとんど同様な傾向であった。

これらのピーク強度や傾向をより理解しやすくするため、表 3-5 に各鑄造条件における金属間化合物の簡易定量値を示す。この簡易定量値は各金属間化合物相のピーク強度を相同定できたピークの合計で除算して求めた値であり、Al 及び相同定できなかった不明なピークを除外し、バックグラウンドを除去して算出した値となっている。

表 3-5 から、Al-0.7%Fe 合金、鑄造速度 50mm/min では、 Al_3Fe が 0.0%、 Al_6Fe が 61.8%、 AlFe_3 が 38.2%となっていた。 Al_3Fe が 0.0%となっているのは、 Al_3Fe 以外のピーク強度が高いため、計算上の丸め誤差の影響が出てしまっていると考えられる。今回同定できた3つの金属間化合物の中では、 Al_6Fe が 61.8%と最も高い値を示した。その他の鑄造条件においても、全体の 50~80%程度を Al_6Fe が占めていたが、非平衡相である AlFe_3 も 5~50%程度存在していた。この AlFe_3 の存在割合については合金組成や鑄造速度による傾向を見出すことはできなかったが、多くの鑄造条件において Al_6Fe が多く存在し、次いで Al_3Fe や AlFe_3 が存在していることが明らかとなった。

連続鑄造中の冷却曲線

図 3-33 に Al-0.7%Fe 合金、図 3-34 に Al-1.6%Fe 合金、図 3-35 に Al-1.9%Fe 合金、図 3-36 に Al-3.0%Fe 合金 OCC 線材の連続鑄造中の冷却曲線について、K 型熱電対を用いて直接測定した結果を示した。この冷却曲線は横軸に経過時間(秒)、縦軸に温度(°C)をとったグラフである。縦軸の経過時間の値に関しては、各 Fe 含有量における液相線温度到達から共晶温度到達までの経過時間(以下、凝固時間と記す)が明確になるよう、液相線温度到達時の経過時間を 0 秒として表記した。また、液相線温度と共晶温度を破線で示している。

表 3-4 各鑄造条件における金属間化合物の簡易定量値

合金組成	鑄造速度	金属間化合物の簡易定量値(%)		
		Al ₃ Fe	Al ₆ Fe	AlFe ₃
Al-0.7%Fe	50	0.0	61.8	38.2
	100	0.0	67.3	32.7
	200	12.9	77.1	10.0
	300	16.9	60.0	23.1
	400	20.5	67.2	12.3
	500	14.4	47.4	38.2
Al-1.6%Fe	50	1.5	65.1	33.4
	100	2.2	78.5	19.3
	200	30.9	44.2	24.9
	300	21.5	53.3	25.2
	400	11.2	70.3	18.5
	500	27.2	72.8	0.0
Al-1.9%Fe	50	1.3	54.3	44.3
	100	1.8	47.9	50.3
	200	3.3	84.4	12.3
	300	4.2	47.0	48.8
	400	29.5	62.0	8.5
	500	33.5	43.5	23.0
Al-3.0%Fe	50	24.0	65.2	10.8
	100	1.6	69.9	28.5
	200	1.7	74.0	24.3
	300	26.7	73.3	0.0
	400	20.7	76.5	2.8
	500	21.0	74.6	4.5

図 3-33 の Al-0.7%Fe 亜共晶合金の冷却曲線に着目すると、液相線温度から共晶温度到達までの凝固時間は、鑄造速度 50mm/min で 0.52s、100mm/min で 0.29s、200mm/min で 0.21s、300mm/min で 0.080s、400mm/min で 0.045s、500mm/min で 0.037s となっており、鑄造速度が増大するに従って凝固時間が短くなった。他の鉄含有量においても同様の結果が得られた。

また、Al-0.7%Fe 亜共晶合金、鑄造速度 50mm/min においては 657.0℃付近、鑄造速度 100mm/min においては 655.2℃付近に変曲点が見られ、Al-1.9%Fe 過共晶合金、鑄造速度 50mm/min においては 655.6℃付近にわずかに変曲点と思われる箇所が見られた。なお、通常凝固時に見られる共晶温度での等温凝固は見られなかった。

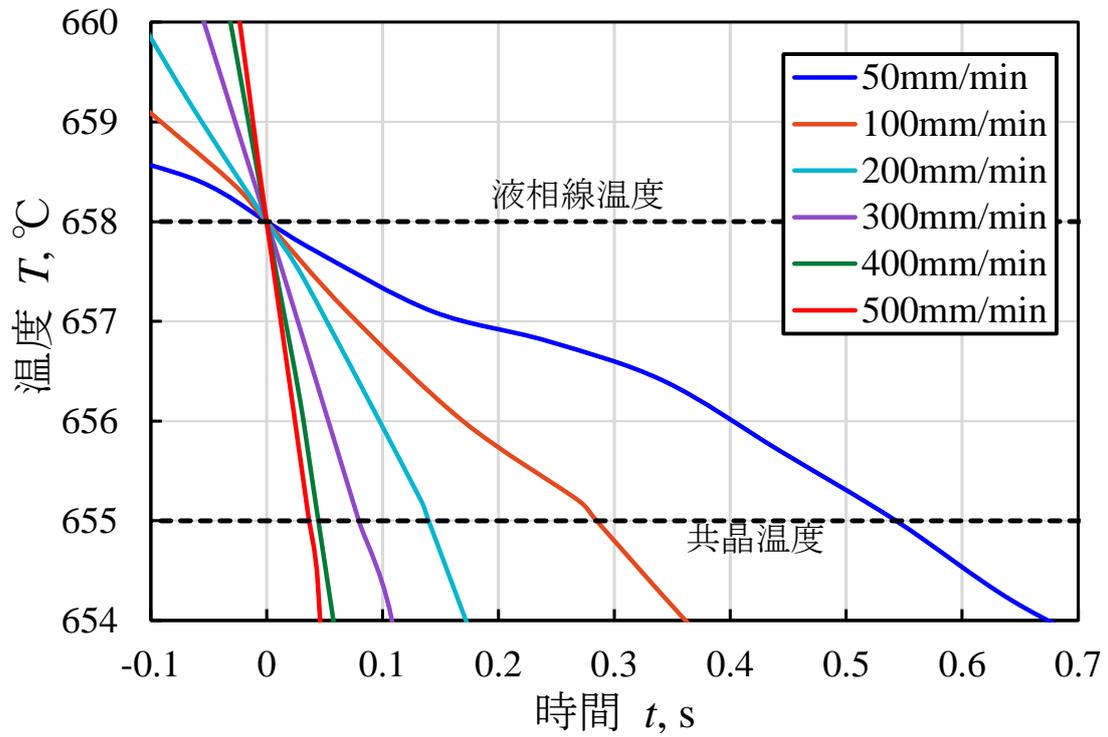


図 3-33 Al-0.7%Fe 合金 OCC 線材の冷却曲線に及ぼす鋳造速度の影響

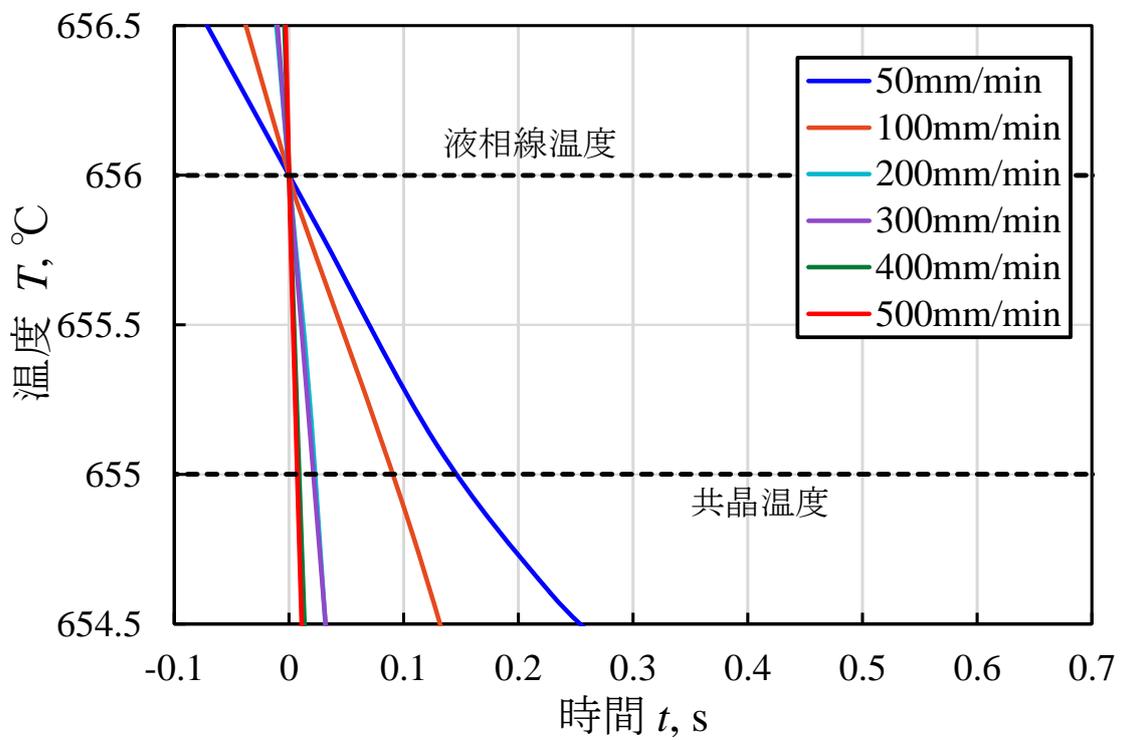


図 3-34 Al-1.6%Fe 合金 OCC 線材の冷却曲線に及ぼす鋳造速度の影響

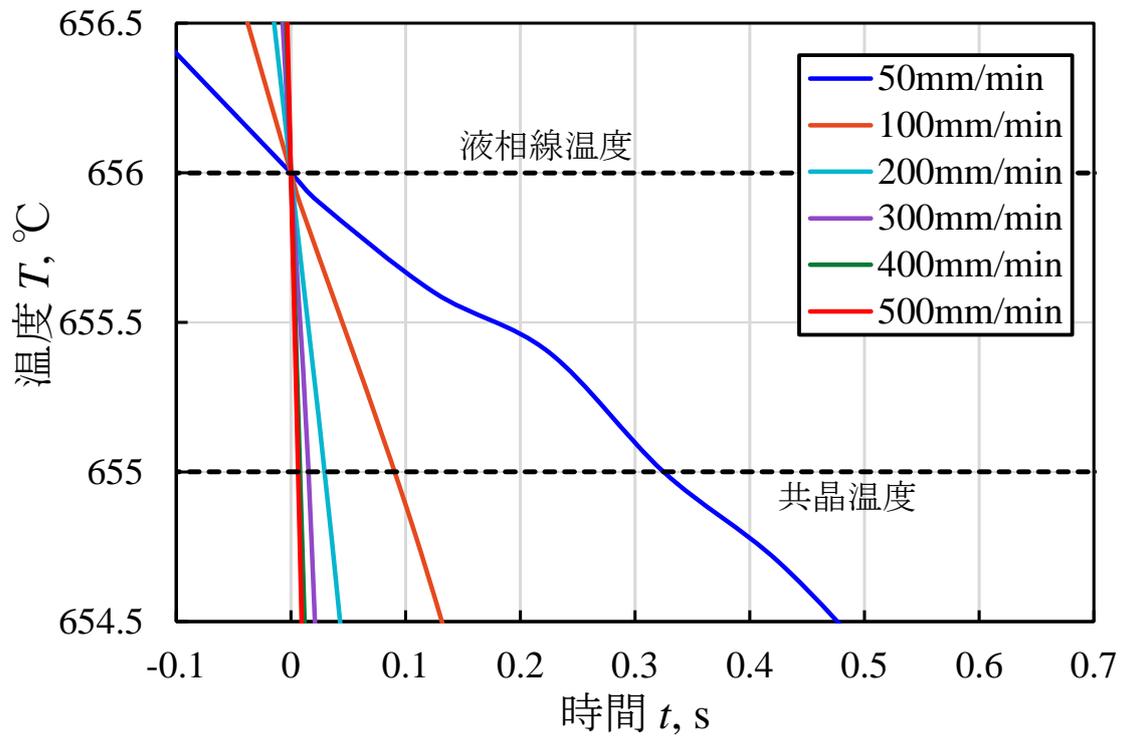


図 3-35 Al-1.9%Fe 合金 OCC 線材の冷却曲線に及ぼす鋳造速度の影響

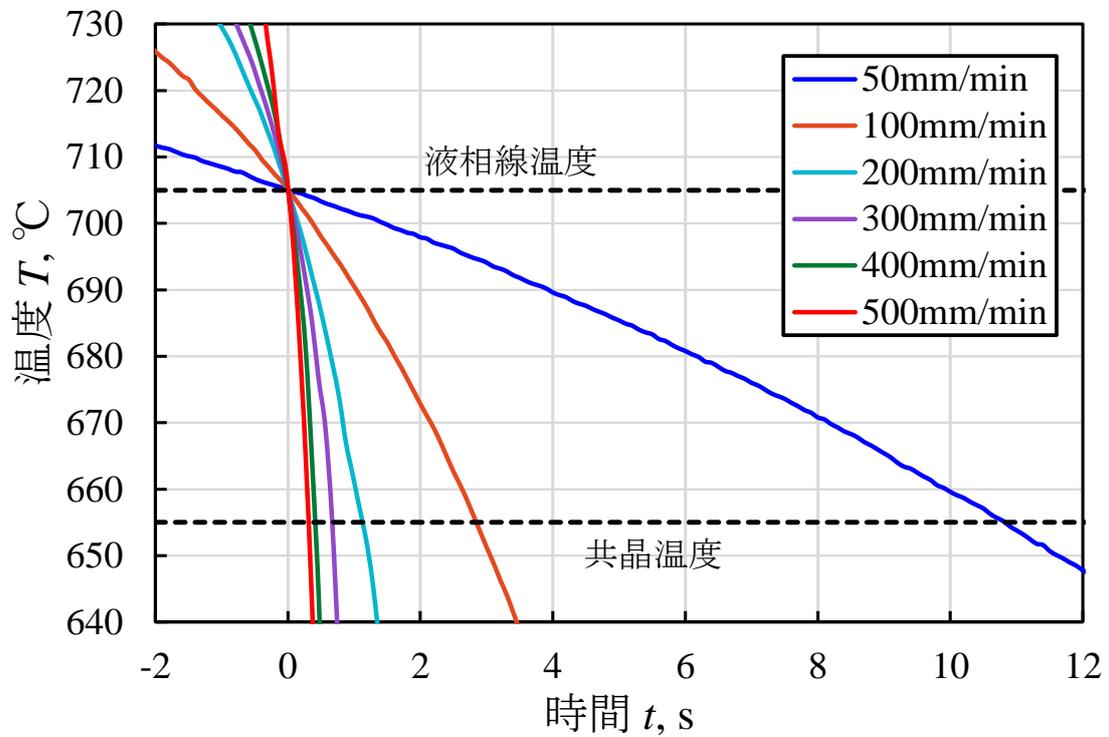


図 3-36 Al-3.0%Fe 合金 OCC 線材の冷却曲線に及ぼす鋳造速度の影響

鑄造速度が速くなると凝固時間が短くなる要因としては、鑄型口からの水冷距離が考えられる。図 3-37 に鑄造速度と鑄型口からの水冷距離との関係を示し、図 3-38 に一例として Al-3.0%Fe 合金の凝固時間と鑄型口からの水冷距離との関係を示す。

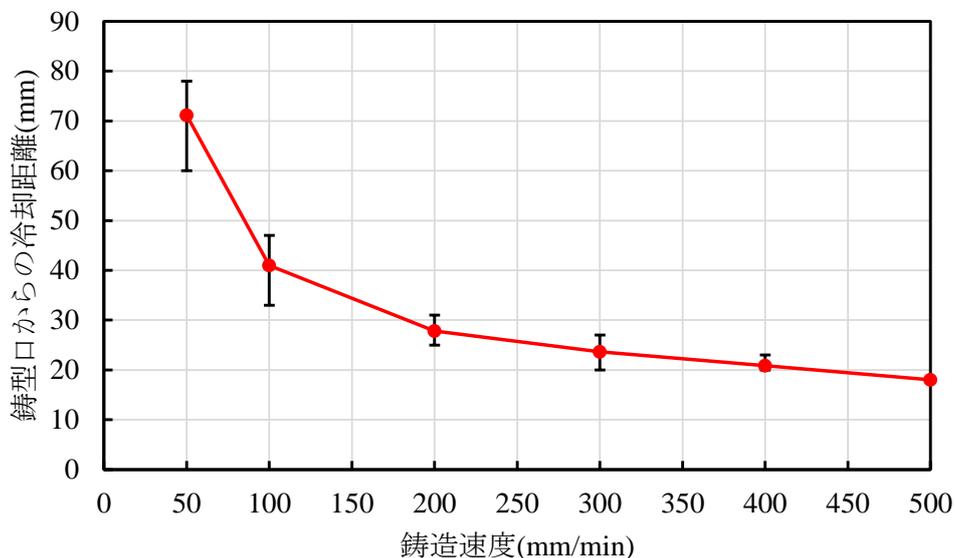


図 3-38 鑄造速度と水冷距離との関係

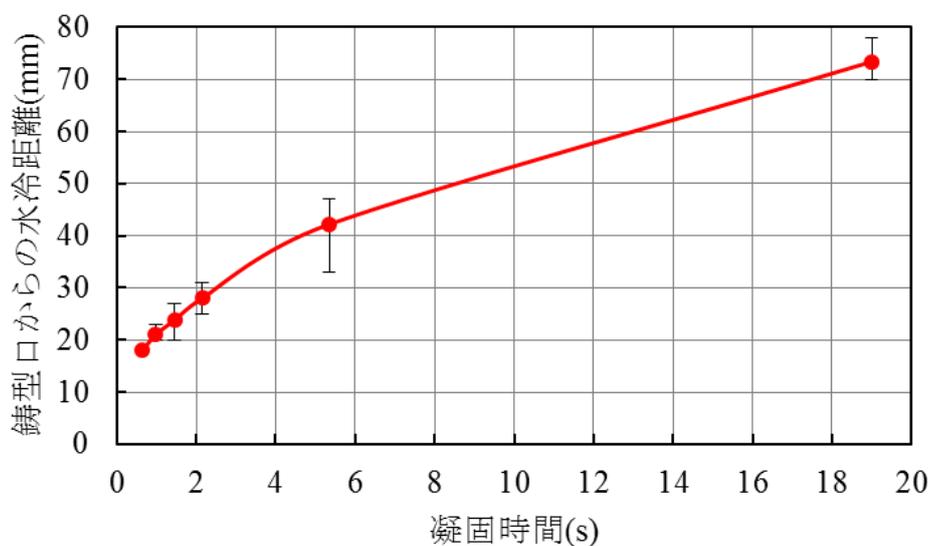


図 3-37 凝固時間と水冷距離との関係

OCC プロセスにおいて鑄造速度を変化させて鑄造するためには、鑄造時の冷却を調整するか、加熱鑄型の温度を調整する必要がある。具体的には、前者の場合、鑄造速度が速い時は冷却水を流す位置を鑄型口に近付ける、あるいは冷却水を低温にすることによって調整され、鑄造速度が遅い時はその逆である。すなわち、鑄造速度が速い場合は、遅い場合と比較して固液界面の温度勾配を大きくする。後者の場合、鑄造速度が速い時は、鑄型温度を低くし、鑄造速度が遅い時はその逆である。本実験では、加熱鑄型の温度を一定とし、図 3-18

のように鋳型口からの水冷位置を鋳造速度毎に調整して鋳造した。水冷距離が鋳型口から近いほど固液界面の温度勾配も高くなるため凝固速度が大きく、**図 3-38** のように鋳造速度の速い=水冷位置の近い場合に凝固時間が短くなったと考えられる。

図 3-39 に Al-3.0%Fe 合金の各鋳造速度における鋳型位置と温度の関係を示す。この図では、鋳型出口端を 0mm とし、鋳型外の方に正の値を取ったグラフとなっている。鋳造速度によって、固液界面の位置は若干異なるが、鋳型出口端から 2.0 ± 1.5 mm の範囲で液相線温度に到達していることがわかる。また、液相線温度到達から共晶温度到達までの移動距離、すなわち固液界面の幅は、鋳造速度 50mm/min で約 9.0mm、100mm/min で約 4.7mm、200mm/min で約 3.7mm、300mm/min で約 3.3mm、400mm/min で約 2.7mm、500mm/min で約 2.6mm となり、鋳造速度の増大に伴って、固液界面の幅が小さくなる傾向であることがわかった。一方、鋳型出口端からの液相線温度到達時の位置や、共晶温度到達時の位置についてはばらつきが大きく、鋳造速度との関係性を見出すことができなかった。

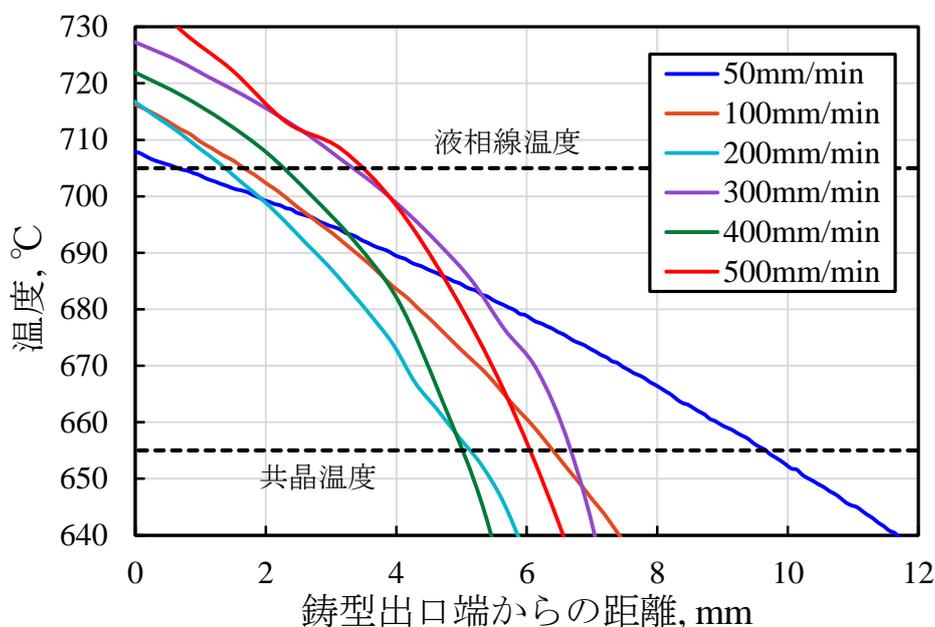


図 3-39 Al-3.0%Fe 合金の各鋳造速度における鋳型位置と温度の関係

図 3-40 に鋳造速度と固液界面の温度勾配との関係を示す。この図は、液相線温度と共晶温度の差を固液界面の幅で除算したものである。固液界面の温度勾配は、Al-0.7%Fe 合金では、鋳造速度 50mm/min で $7.0^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ 、500mm/min で $9.9^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ 、Al-1.6%Fe 合金では、鋳造速度 50mm/min で $8.2^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ 、500mm/min で $19.4^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ 、Al-1.9%Fe 合金では、鋳造速度 50mm/min で $3.6^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ 、500mm/min で $19.2^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ 、Al-3.0%Fe 合金では、鋳造速度 50mm/min で $5.5^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ 、500mm/min で $19.3^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ となり、鋳造速度の増大に伴って固液界面の温度勾配も大きくなる傾向があった。

連続鋳造中の冷却曲線を測定し、凝固時間や固液界面の位置、温度勾配などを算出した結果、OCC プロセスは、ダミーバー及び鋳造線の引き出し速度と溶湯の凝固速度が釣り合う

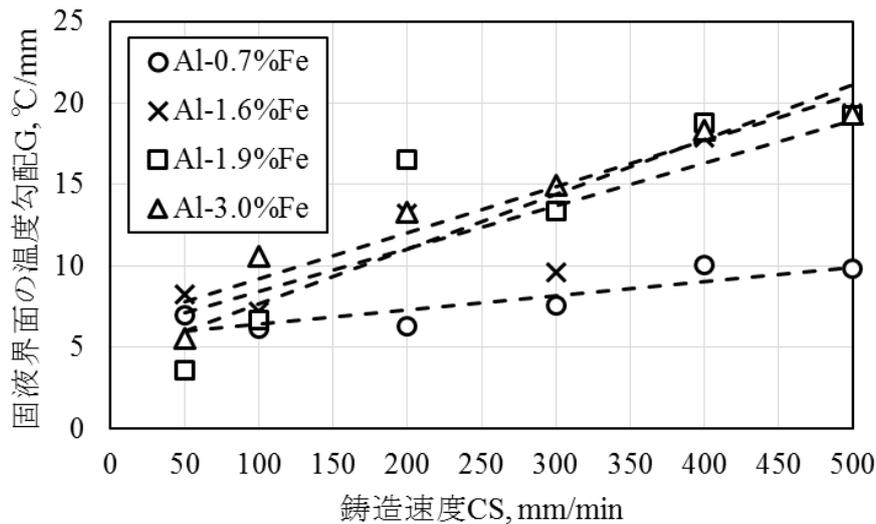


図 3-40 鋳造速度と固液界面の温度勾配の関係

ように冷却位置等による温度勾配の調整を行って、固液界面が鋳型出口端の外となるように連続的に凝固させていく方法であることがわかった。

鋳造速度と結晶方位及び結晶粒界

図 3-41 に Al-0.7%Fe 合金、図 3-42 に Al-1.6%Fe 合金、図 3-43 に Al-1.9%Fe 合金、図 3-44 に Al-3.0%Fe 合金 OCC 線材の円断面の結晶方位を測定・粒界解析した結果を示している。縦軸には上段から円断面全体の結晶方位マップ、円断面中央部の結晶方位マップ、粒界の角度差(存在割合)を示している。円断面全体の結晶方位マップ及び円断面中央部の結晶方位マップに関しては、Z 軸方向(鋳造方向)の結晶方位表示となっている。また、円断面中央部の結晶方位マップには、 $\Sigma 3$ 対応粒界が確認された箇所に赤線を重ねて表示した。粒界の角度差(存在割合)に関しては、隣り合う測定点がどのような方位差を有しているかをグラフ表示したものであり、縦軸に存在割合(方位差のないデータを含めて 100%となる)を表し、横軸に角度差を表している。この角度差についてはアルミニウムの結晶構造が fcc 構造であるため、幾何学的に最大角度差 60° で説明できる。そのため、横軸の角度差については 60° を上限とした。なお、測定不良点(IPF カラー表示がない箇所)については粒界の角度差(存在割合)の計算から除外されている。

図 3-45 には、各鋳造条件の配向性を比較するために、円断面全体の結晶方位マップのまとめを示した。

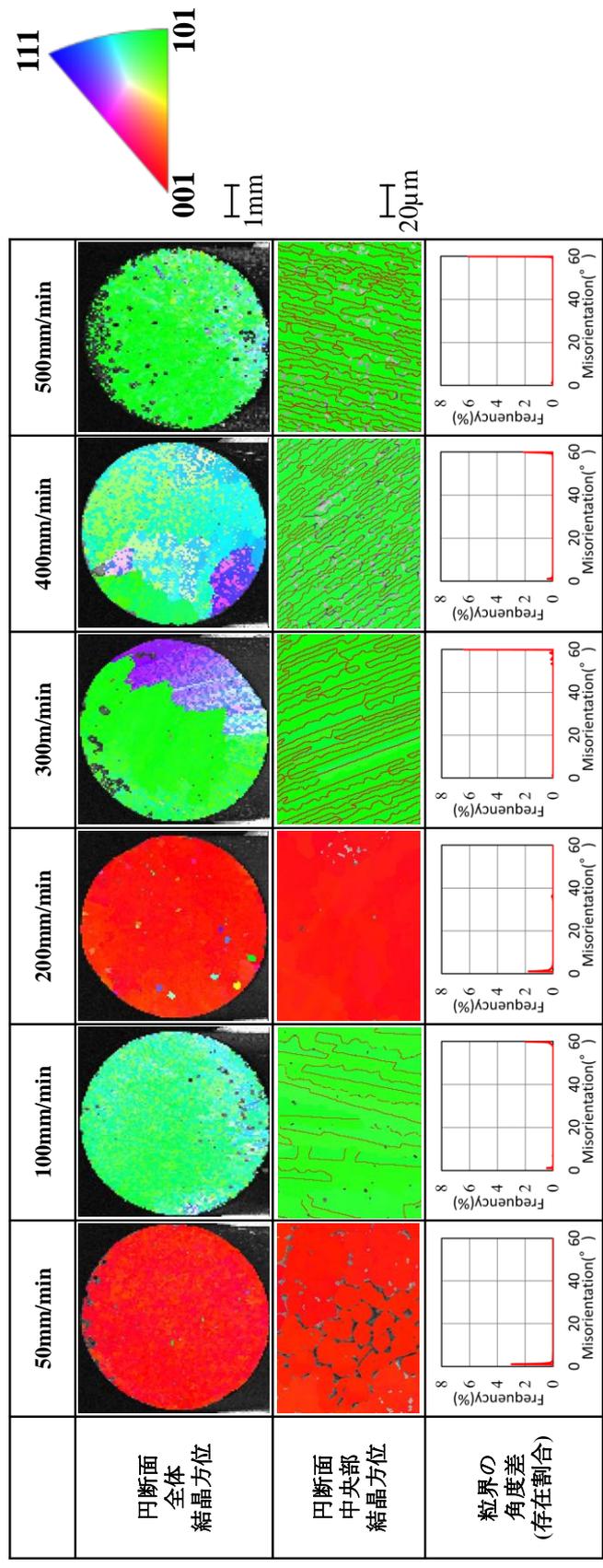


図 3-41 Al-0.7%Fe 合金線材の結晶方位及び結晶粒界に及ぼす製造速度の影響

図 3-41 より、鑄造速度 50mm/min では、円断面全体が純アルミニウムの優先成長方向である<001>に近い方位を示していたが、中央部結晶方位を見ると測定不良点が網目状に見られた。この測定不良点は、共晶組織となる箇所に集中しているため、結晶方位測定間隔やタングステンフィラメントの空間分解能不足により結晶粒の細かい共晶組織を測定できなかったと考えられる。

また、この鑄造条件以外にも網目状に見られる測定不良点が多数見受けられた。これに関しては、結晶粒の細かい共晶組織を測定したためだと考えられる。

粒界の角度差グラフから、角度差 1°付近にピークが見られた。この角度差 1°付近のピークに関しては、結晶粒界としては角度差が小さく、また、結晶方位の結果を見ても、同じ<001>に近い方位でも若干の色の違いがあるため、結晶粒内に歪みを含んでいると考えられる。この試料以外にも角度差 1°付近にピークが見られることがあったが、結晶粒内の歪みであると考えられる。また、対応粒界解析をした結果、対応粒界は観察視野内では観測されなかった。

鑄造速度 100mm/min では、<101>に近い方位に配向し、6~16 μ m 程度の間隔で直線状の Σ 3 対応粒界が観測された。また、粒界の角度差グラフから、角度差 1°付近と角度差 60°付近にピークがあることがわかる。この角度差 60°とは Σ 3 対応粒界の回転角 60°と一致しているため、 Σ 3 対応粒界の存在を示しているものと考えられる。

鑄造速度 200mm/min では、<001>に近い方位に配向し、粒界の角度差グラフから、角度差 1°付近にピークが見られた。また、鑄造速度 100mm/min で見られたような直線状の Σ 3 対応粒界は見られなかった。

鑄造速度 300mm/min では、<101>と<112>に近い方位が混在して配向していた。中央部結晶方位は<001>を示しており、3.2~8 μ m 程度の間隔で直線状の Σ 3 対応粒界が観測された。粒界の角度差グラフから、角度差 60°付近にピークが見られた。

鑄造速度 400mm/min では、<101>と<112>に近い方位が混在して配向していた。中央部結晶方位は<101>を示しており、4 μ m 程度の間隔で直線状の Σ 3 対応粒界が観測された。粒界の角度差グラフから、角度差 1°付近と角度差 60°付近にピークが見られた。

鑄造速度 500mm/min では、<101>に近い方位に配向し、4 μ m 程度の間隔で直線状の Σ 3 対応粒界が観測された。粒界の角度差グラフから、角度差 60°付近にピークが見られた。

Al-0.7%Fe 合金では、鑄造速度 50,200mm/min の場合に<001>に配向し、鑄造速度 100,300~500mm/min の場合に<101>や<112>に配向することがわかった。また、<101>に配向している箇所に関しては直線状の Σ 3 対応粒界が観測され、鑄造速度の増大に伴ってその間隔が小さくなっていく傾向があった。

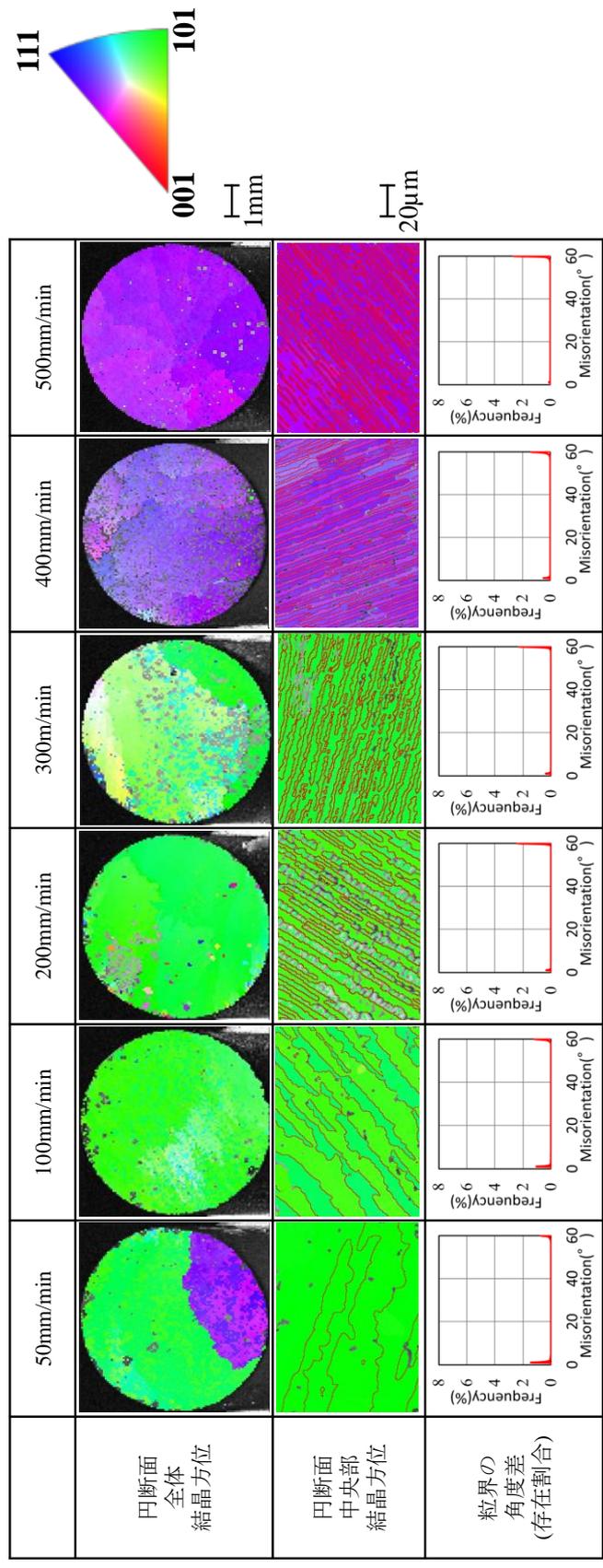


図 3-42 Al-1.6%Fe 合金線材の結晶方位及び結晶粒界に及びばす铸造速度

図 3-42 より、鑄造速度 50mm/min では、 $\langle 101 \rangle$ と $\langle 112 \rangle$ に近い方位が混在して配向していた。中央部結晶方位は $\langle 101 \rangle$ を示しており、6~20 μm 程度の間隔でやや乱れが生じた直線状の $\Sigma 3$ 対応粒界が観測された。粒界の角度差グラフから、角度差 1°付近と角度差 60°付近にピークが見られた。

鑄造速度 100mm/min では、 $\langle 101 \rangle$ に近い方位に配向し、4~8 μm 程度の間隔でやや乱れが生じた直線状の $\Sigma 3$ 対応粒界が観測された。また、粒界の角度差グラフから、角度差 1°付近と角度差 60°付近にピークが見られた。

鑄造速度 200mm/min では、 $\langle 101 \rangle$ に近い方位に配向し、3~6 μm 程度の間隔で直線状の $\Sigma 3$ 対応粒界が観測された。粒界の角度差グラフから、角度差 1°付近と角度差 60°付近にピークが見られた。

鑄造速度 300mm/min では、 $\langle 101 \rangle$ に近い方位に配向し、3 μm 程度の間隔で直線状の $\Sigma 3$ 対応粒界が観測された。粒界の角度差グラフから、角度差 1°付近と角度差 60°付近にピークが見られた。

鑄造速度 400mm/min では、 $\langle 112 \rangle$ に近い方位に配向し、2.5 μm 程度の間隔で直線状の $\Sigma 3$ 対応粒界が観測された。粒界の角度差グラフから、角度差 1°付近と角度差 60°付近にピークが見られた。

鑄造速度 500mm/min では、 $\langle 112 \rangle$ に近い方位に配向し、2 μm 程度の間隔で直線状の $\Sigma 3$ 対応粒界が観測された。粒界の角度差グラフから、角度差 60°付近にピークが見られた。

Al-1.6%Fe 合金では、鑄造速度 50~300mm/min の場合に $\langle 101 \rangle$ に配向し、鑄造速度 400,500mm/min の場合に $\langle 112 \rangle$ に配向していた。また、どちらの結晶方位に配向する場合も直線状の $\Sigma 3$ 対応粒界が観測され、鑄造速度の増大に従って乱れが少なくなり、その間隔が小さくなる傾向があった。

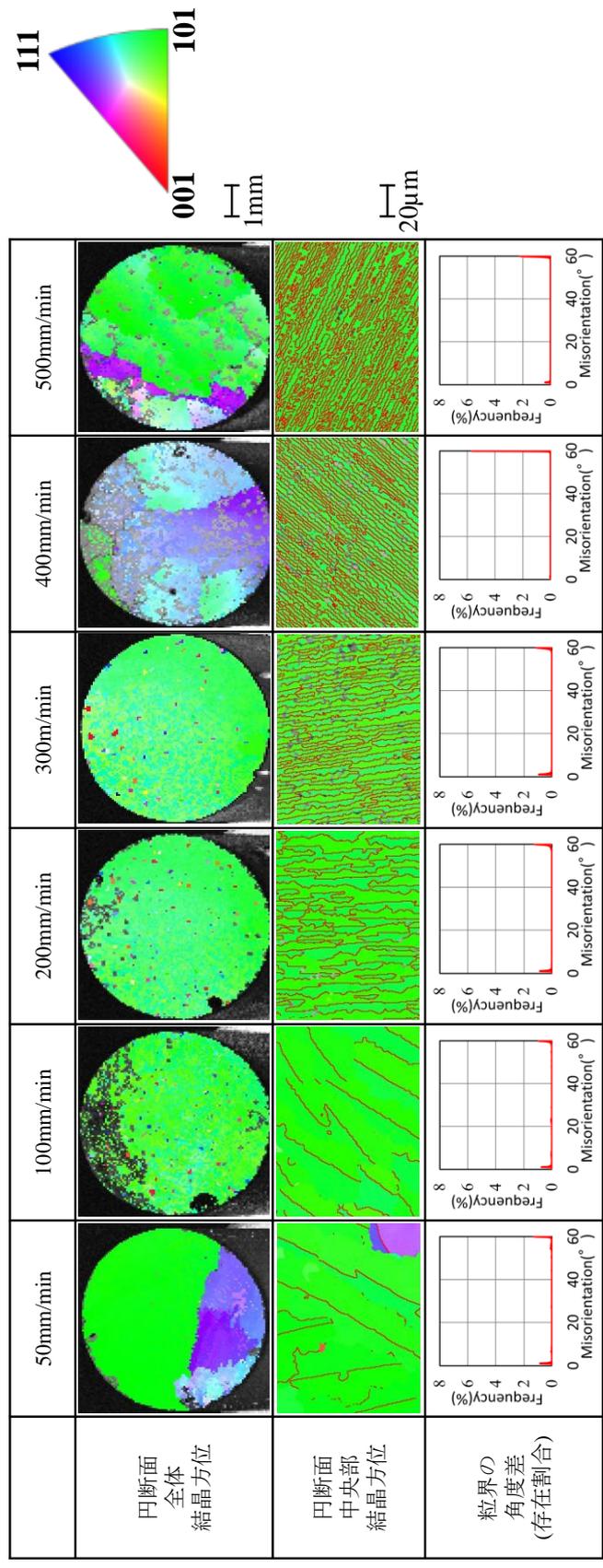


図 3-43 Al-1.9%Fe 合金線材の結晶方位及び結晶粒界に及びばす铸造速度

図 3-43 より、鑄造速度 50mm/min では、 $\langle 101 \rangle$ と $\langle 112 \rangle$ に近い方位が混在して配向していた。中央部結晶方位は $\langle 101 \rangle$ と $\langle 112 \rangle$ を示しており、12~30 μm 程度の間隔でやや乱れが生じた直線状の $\Sigma 3$ 対応粒界が観測された。粒界の角度差グラフから、角度差 1°付近と角度差 60°付近にピークが見られた。

鑄造速度 100mm/min では、 $\langle 101 \rangle$ に近い方位に配向し、12~20 μm 程度の間隔でやや乱れが生じた直線状の $\Sigma 3$ 対応粒界が観測された。また、粒界の角度差グラフから、角度差 1°付近と角度差 60°付近にピークが見られた。

鑄造速度 200mm/min では、 $\langle 101 \rangle$ に近い方位に配向し、4~8 μm 程度の間隔で直線状の $\Sigma 3$ 対応粒界が観測された。粒界の角度差グラフから、角度差 1°付近と角度差 60°付近にピークが見られた。

鑄造速度 300mm/min では、 $\langle 101 \rangle$ に近い方位に配向し、3 μm 程度の間隔で直線状の $\Sigma 3$ 対応粒界が観測された。粒界の角度差グラフから、角度差 1°付近と角度差 60°付近にピークが見られた。

鑄造速度 400mm/min では、 $\langle 101 \rangle$ と $\langle 112 \rangle$ に近い方位が混在して配向していた。中央部結晶方位は $\langle 101 \rangle$ を示しており、2.5 μm 程度の間隔で直線状の $\Sigma 3$ 対応粒界が観測された。粒界の角度差グラフから、角度差 60°付近にピークが見られた。

鑄造速度 500mm/min では、 $\langle 101 \rangle$ と $\langle 112 \rangle$ に近い方位が混在して配向していた。中央部結晶方位は $\langle 101 \rangle$ を示しており、2 μm 程度の間隔で直線状の $\Sigma 3$ 対応粒界が観測された。粒界の角度差グラフから、角度差 60°付近にピークが見られた。

Al-1.9%Fe 合金では、鑄造速度に関わらず $\langle 101 \rangle$ に配向し、 $\langle 112 \rangle$ が混在している鑄造速度も見られた。また、 $\langle 101 \rangle$ や $\langle 112 \rangle$ に配向する箇所には直線状の $\Sigma 3$ 対応粒界が観測され、鑄造速度の増大に従って乱れが少なくなり、その間隔が小さくなる傾向があった。

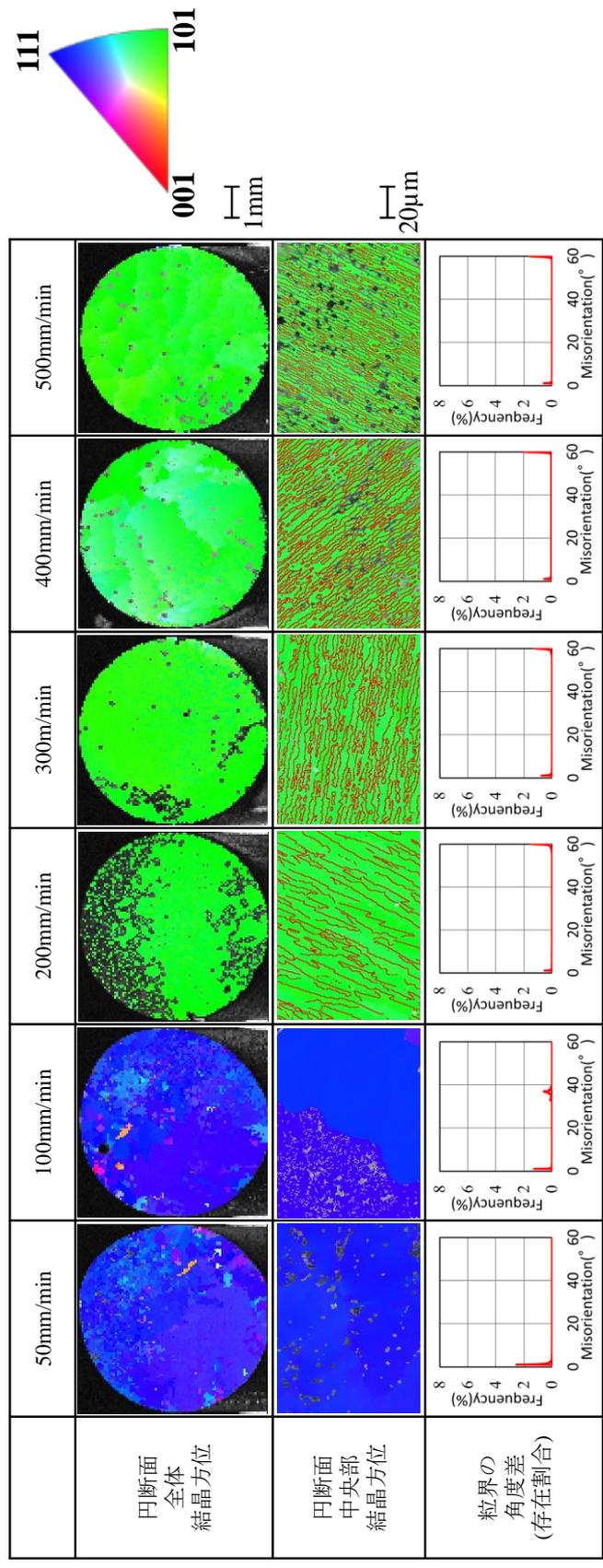


図 3-44 Al-3.0%Fe 合金線材の結晶方位及び結晶粒界に及ぼす鑄造速度

図 3-44 より、鑄造速度 50mm/min では、 $\langle 111 \rangle$ に近い方位に配向していた。粒界の角度差グラフから、角度差 1° にピークが見られた。また、対応粒界解析をした結果、対応粒界は観察視野内では観測されなかった。

鑄造速度 100mm/min では、 $\langle 111 \rangle$ に近い方位に配向していた。粒界の角度差グラフから、角度差 1° 付近と付近 35° 付近にピークが見られた。この 35° 付近に見られたピークは対応粒界解析を行ったところ対応粒界とは判定されなかったため、大角粒界であると考えられる。

鑄造速度 200mm/min では、 $\langle 101 \rangle$ に近い方位に配向し、 $4\sim 8\mu\text{m}$ 程度の間隔で直線状の $\Sigma 3$ 対応粒界が観測された。粒界の角度差グラフから、角度差 1° 付近と角度差 60° 付近にピークが見られた。

鑄造速度 300mm/min では、 $\langle 101 \rangle$ に近い方位に配向し、 $3\mu\text{m}$ 程度の間隔で直線状の $\Sigma 3$ 対応粒界が観測された。粒界の角度差グラフから、角度差 1° 付近と角度差 60° 付近にピークが見られた。

鑄造速度 400mm/min では、 $\langle 101 \rangle$ に近い方位に配向し、 $2.5\mu\text{m}$ 程度の間隔で直線状の $\Sigma 3$ 対応粒界が観測された。粒界の角度差グラフから、角度差 1° 付近と角度差 60° 付近にピークが見られた。

鑄造速度 500mm/min では、 $\langle 101 \rangle$ に近い方位に配向し、 $2\mu\text{m}$ 程度の間隔で直線状の $\Sigma 3$ 対応粒界が観測された。粒界の角度差グラフから、角度差 1° 付近と角度差 60° 付近にピークが見られた。

Al-3.0%Fe 合金では、鑄造速度 50,100mm/min の場合に $\langle 111 \rangle$ に配向し、鑄造速度 200~500mm/min の場合に $\langle 101 \rangle$ に配向していた。 $\langle 111 \rangle$ に配向している試料には対応粒界が観測されず、大角粒界を含む箇所もあった。また、 $\langle 101 \rangle$ に配向する箇所には直線状の $\Sigma 3$ 対応粒界が観測され、鑄造速度の増大に従ってその間隔が小さくなる傾向があった。

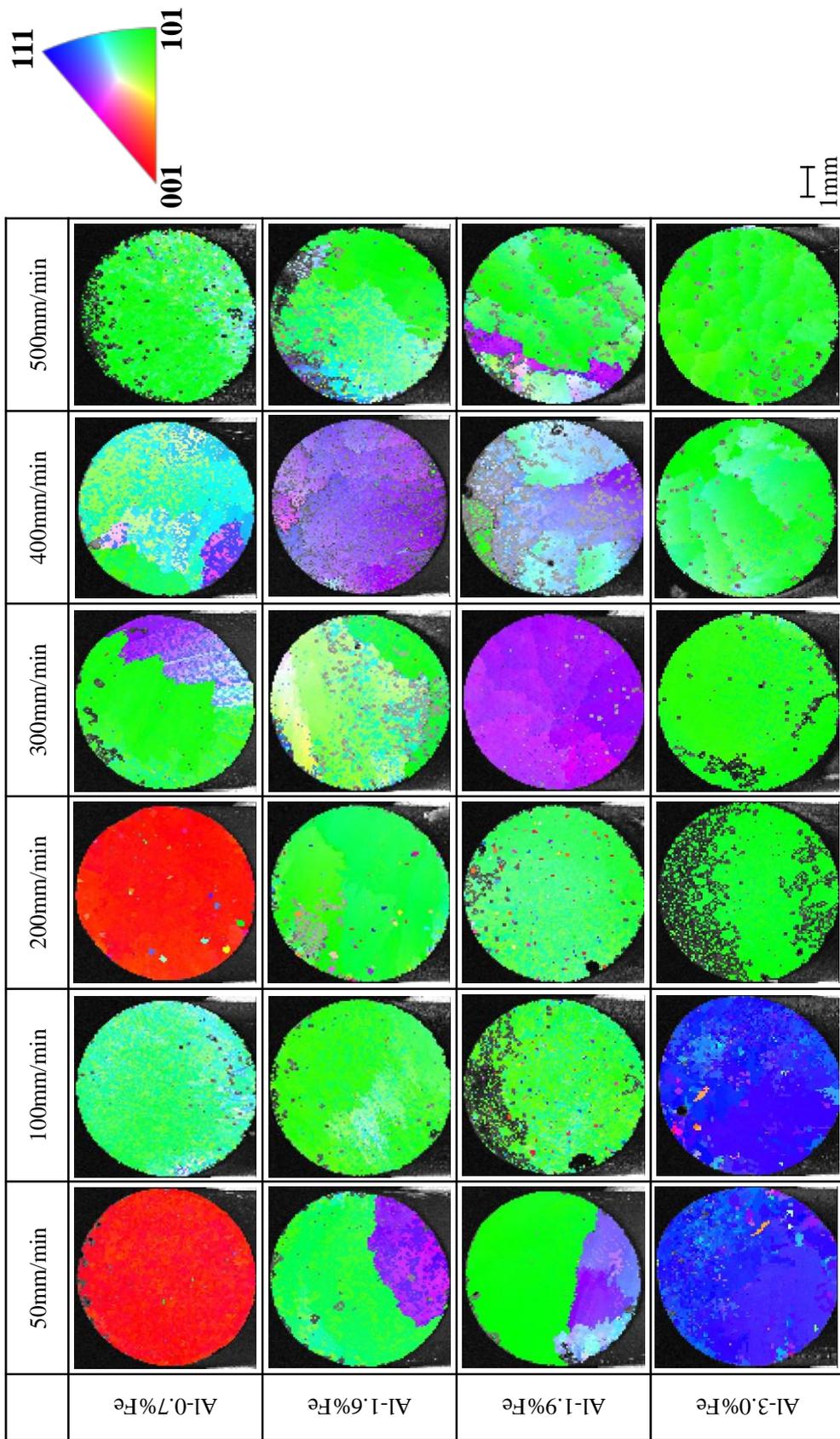


図 3-45 円断面全体の結晶方位に及ぼす Fe 含有量と鑄造速度の影響

図 3-45 より、Al-0.7%Fe の casting speed 50, 200mm/min では<001>に近い方位を示していた。合金中の Fe 含有量が少ない、なおかつ casting speed が遅い場合に<001>に配向する傾向があったが、これは α アルミニウムデンドライトの優先成長方向が<001>であるため、Fe 等の影響を受けにくい条件下においてデンドリチック成長ができたと考えられる。

一方、Fe 含有量の多い Al-3.0%Fe の casting speed 50, 100mm/min では<111>に近い方位を示していた。この casting condition は円断面マイクロ組織を観察した結果、粗い共晶組織の占める割合が大きかった casting condition である。また、共晶組織の間隔が比較的に粗いため、今回の測定間隔でも測定できたと考えられる。その他の casting condition では<101>や<112>、またはその両者が両立するという方位を示していた。この二つの結晶方位を示す時、決まって直線状に $\Sigma 3$ 対応粒界が観測されたため、第 2 章で取り扱った Al-Ti 合金 OCC 線材のように、 $\Sigma 3$ 対応粒界の形成が方位決定の一因となっていると考えられる。また、直線状の $\Sigma 3$ 対応粒界の間隔は casting speed の増大に伴って小さくなっていく傾向があった。

(2)Al-Mn 合金 OCC 線材の凝固組織

OCC 線材の外観及び断面マクロ組織

図 3-46 に Al-1.0%Mn 合金 OCC 線材の外観写真を示す。OCC 線材の外観に関しては他の組成であっても同様な外観となっていたため、Al-1.0%Mn 合金、 casting 速度 500mm/min のものを示す。OCC 線材は、 casting 出口端形状と同様に 6mm の円形をしていることがわかった。また、OCC 線材には、 casting 内壁面との摩擦により発生する割れや傷等は観察されず、表面光沢を持っていることがわかる。

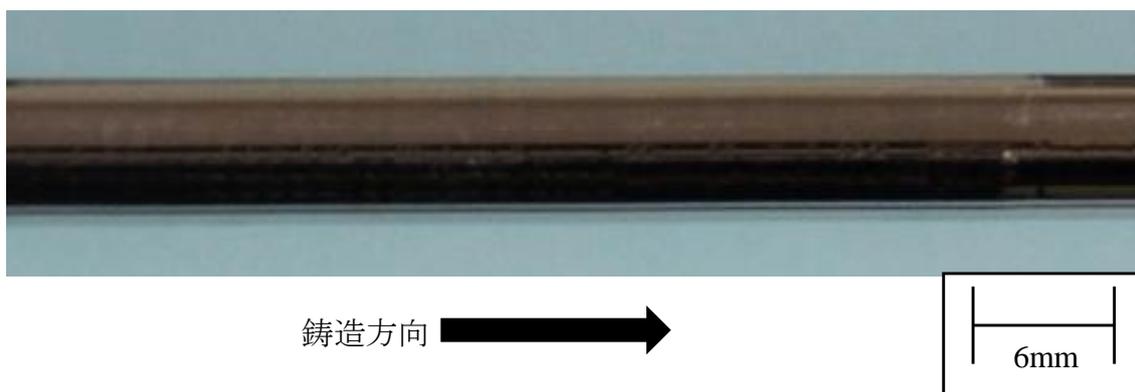


図 3-46 Al-1.0%Mn 合金 OCC 線材の表面外観(casting 速度:500mm/min)

図 3-47 に Al-1.0%Mn 合金、図 3-48 に Al-1.9%Mn 合金、図 3-49 に Al-3.0%Mn 合金、図 3-50 に Al-4.0%Mn 合金 OCC 線材の断面マクロ組織を示す。

円断面に着目すると、Al-1.0%Mn 合金では、結晶粒界などの凝固組織は観察できず、マクロ的に単結晶のようにも観察された。Al-1.9%Mn 合金においても、Al-1.0%Mn 合金と同様な組織であり、結晶粒界や偏析の見られない組織であった。Al-3.0%Mn 合金では、 casting 速度 50mm/min において、0.1mm 未満の黒く見える箇所が点在していた。これを拡大観察したところ、気孔のようであった。これは、 casting 速度が遅い場合に溶湯の凝固中に大気が接触する時間が長く、ガスが巻き込まれたために発生したガス欠陥と思われる。 casting 速度 100~500mm/min では、結晶粒界や偏析は見られなかった。Al-4.0%Mn 合金では、結晶粒界や偏析は見られなかった。

長手方向断面に着目すると、Al-1.0%Mn 合金では、 casting 速度 50mm/min において、 casting 方向と平行な筋状組織が見られた。また、白く見える箇所は半球状の凹部であることから、ガス巻き込みによるガス気孔であると思われる。本実験では、溶湯の脱ガス処理を行っておらず、大気中で溶湯を保持していたため、特に長時間溶湯を保持してしまう casting 速度の遅い条件でガスが巻き込まれたと考えられる。 casting 速度 100mm/min においても筋状組織が観察され、 casting 速度 50mm/min と比較をすると組織が細くなった。 casting 速度 200~500mm/min においても casting 方向と平行な筋状組織が観察され、 casting 速度の増大に伴って組織が細くなる傾向であった。Al-1.9%Mn 合金の場合、Al-1.0%Mn 合金と同様に casting 方向と平行な筋状

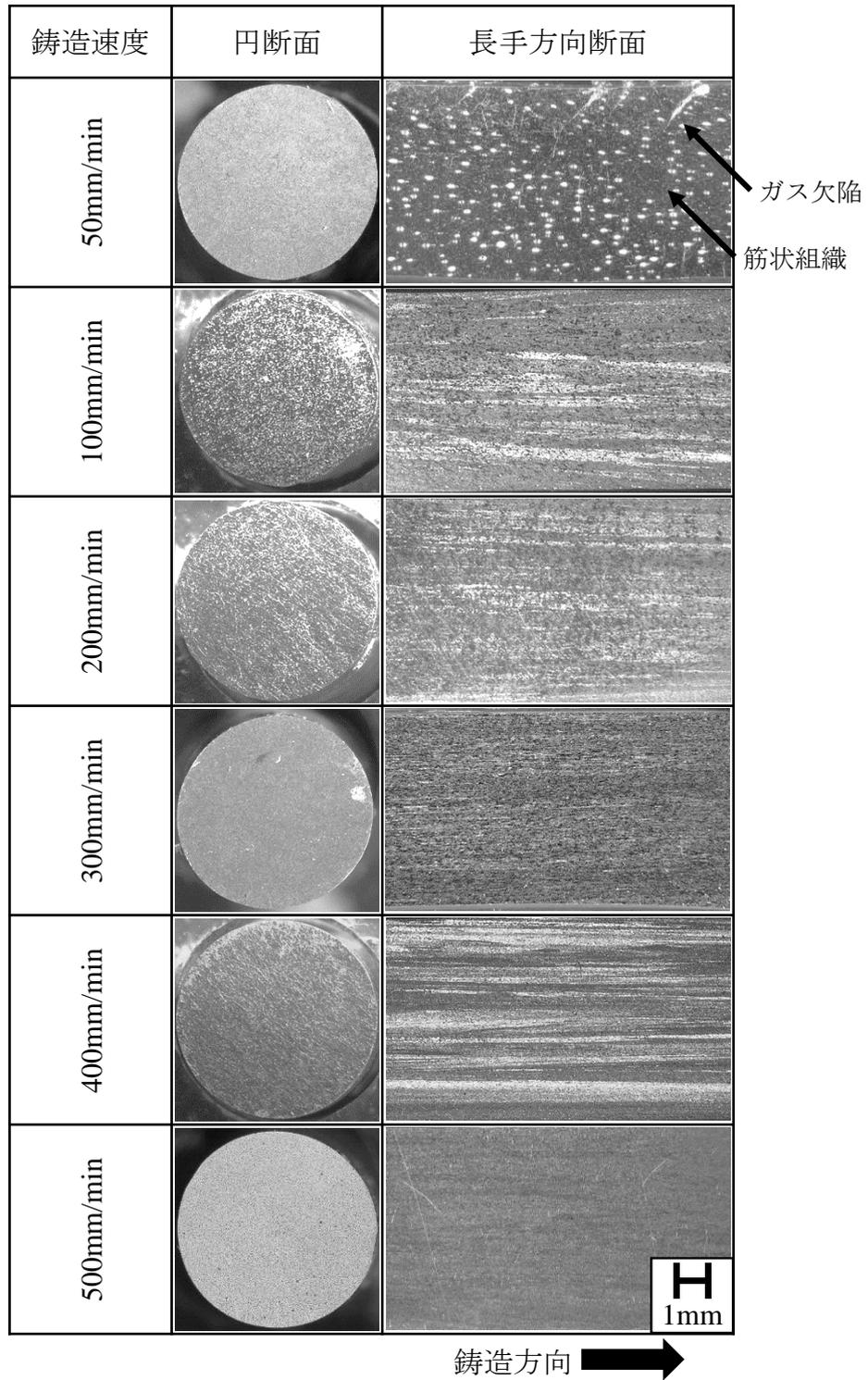


図 3-47 Al-1.0%Mn 合金 OCC 線材の断面マクロ組織に及ぼす铸造速度の影響

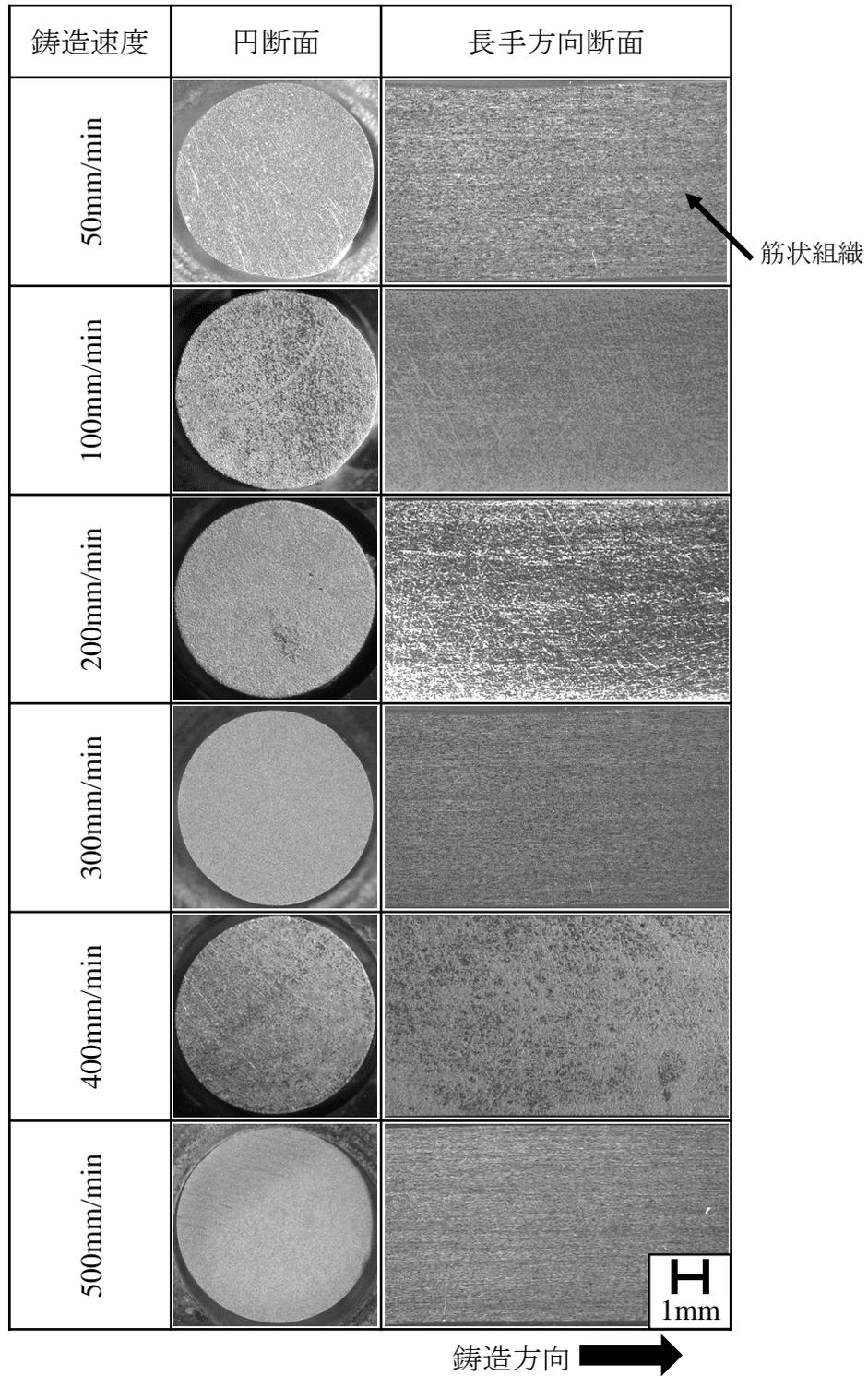


図 3-48 Al-1.9%Mn 合金 OCC 線材の断面マクロ組織に及ぼす鑄造速度の影響

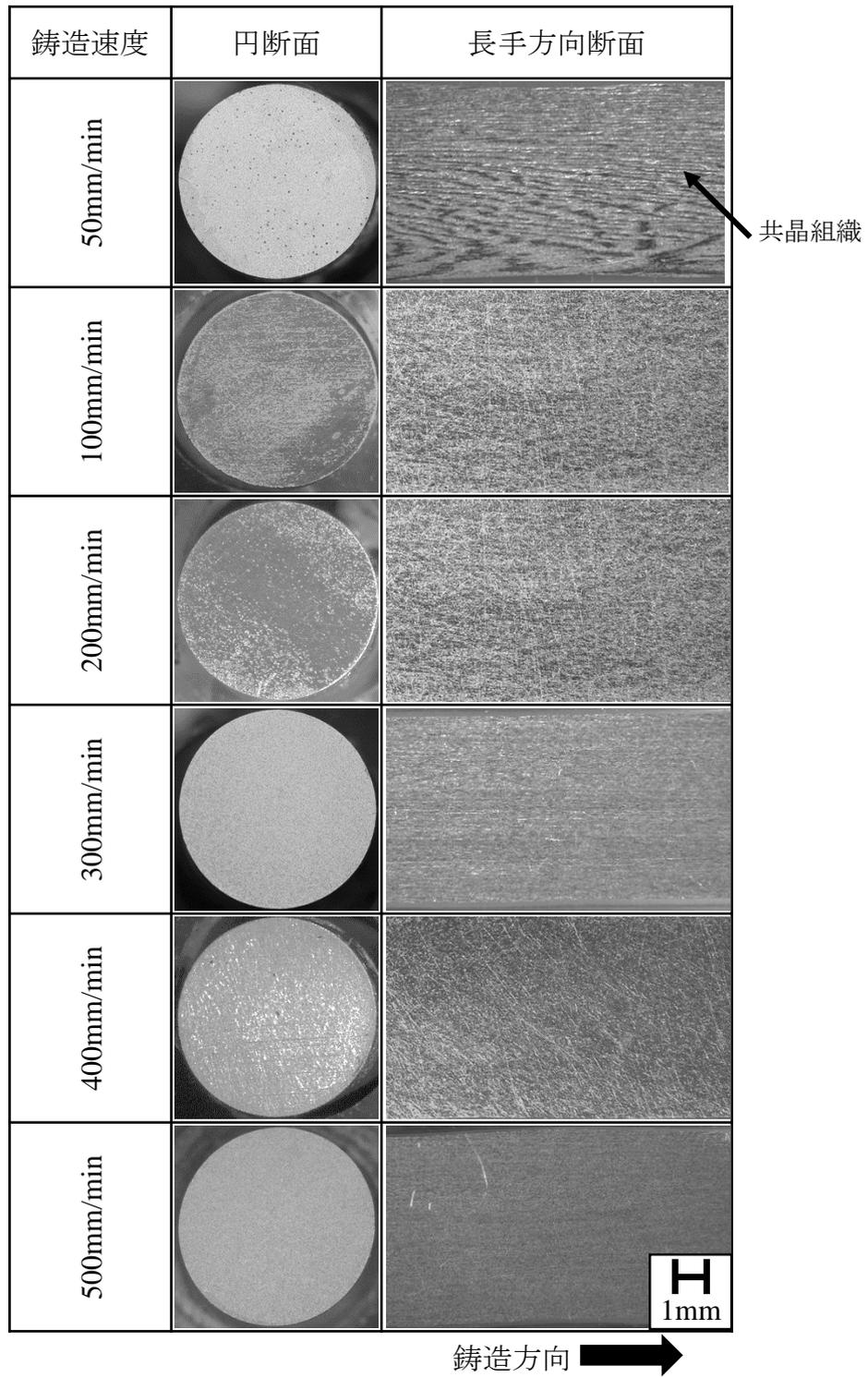


図 3-49 Al-3.0%Mn 合金 OCC 線材の断面マクロ組織に及ぼす铸造速度の影響

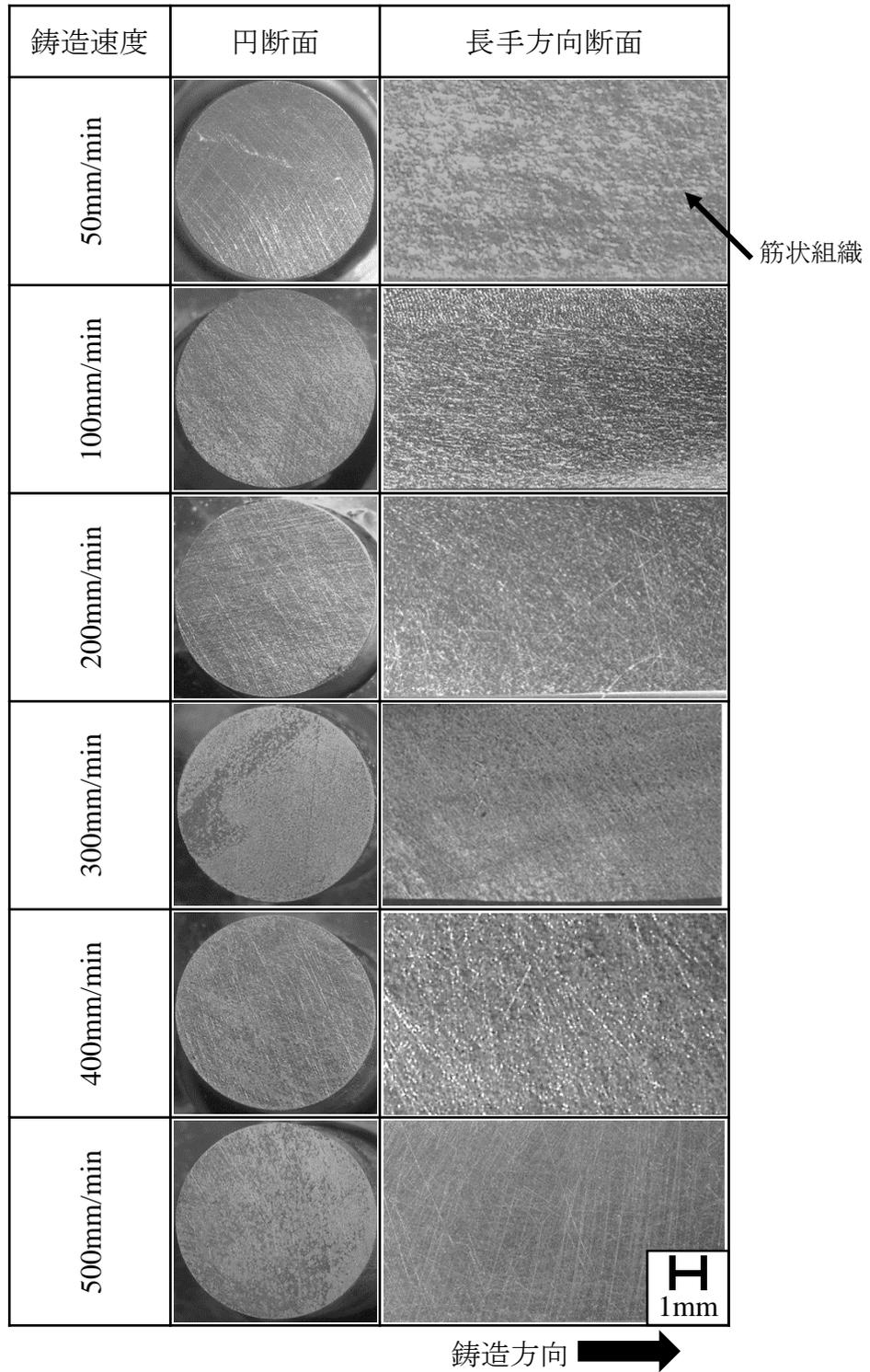


図 3-50 Al-4.0%Mn 合金 OCC 線材の断面マクロ組織に及ぼす鑄造速度の影響

組織が観察された。一方で、鑄造速度 100~500mm/min においては、組織が細かいため、鑄造速度による影響は観察できなかった。Al-3.0%Mn 合金の場合、鑄造速度 50mm/min において、鑄造方向に対し、約 1°の傾きを持った放射状共晶組織が見られた。この共晶組織は線材の表面付近に近いほど粗いものとなっていた。鑄造速度 100~500mm/min においては、Al-1.9%Mn 合金と同様な筋状組織が観察された。Al-4.0%Mn 合金の場合、鑄造速度 50, 100mm/min において鑄造方向と平行な筋状共晶組織が観察された。また、この共晶組織は線材の表面に近いほど粗いものとなっていた。鑄造速度 200~500mm/min においては、Al-1.9%Mn 合金と同様な筋状組織が観察された。

これらのマクロ観察から、鑄造方向と平行に組織が伸びており、線材全体が一方向凝固組織となっていた。また、鑄造速度の増大に伴って筋状組織が細くなる傾向であった。Mn 含有量の多い Al-3.0, 4.0%Mn 合金では、鑄造速度の遅い場合に共晶組織が見られた。

Al-Mn 合金 OCC 線材のミクロ組織

図 3-51 に Al-1.0%Mn 合金、図 3-52 に Al-1.9%Mn 合金、図 3-53 に Al-3.0%Mn 合金、図 3-54 に Al-4.0%Mn 合金 OCC 線材の長手方向断面組織(SEM-BSE 像)を示す。また、各図の下部に鑄造速度を示した。

線材の長手方向断面を観察した結果、全ての鑄造条件において、鑄造方向に沿って一方向に伸びた組織となっていることがわかった。

Al-1.0%Mn 合金の場合、全ての鑄造速度において α アルミニウムセルラーデンドライトとその間隙に共晶組織が観察された。鑄造速度の増大に伴って、共晶組織は細くなっている、 α アルミニウムセルラーデンドライトの一次アーム間隔は小さくなっていた。

Al-1.9%Mn 合金の場合、全ての鑄造速度において α アルミニウムセルラーデンドライトと共晶組織が観察された。

Al-3.0%Mn 合金の場合、鑄造速度 50mm/min では、共晶組織のみが観察された。また、共晶組織の形成方向は鑄造方向から 0~5°程度傾いていた。一方、鑄造速度 100~500mm/min では、 α アルミニウムセルラーデンドライトと共晶組織が観察された。

Al-4.0%Mn の場合、鑄造速度 50~200mm/min では共晶組織とその間隙にわずかに α アルミニウムが観察された。鑄造速度 300~500mm/min では、 α アルミニウムセルラーデンドライトと共晶組織が観察された。

Al-1.0%Mn 合金においては、初晶 α Al と共晶組織が観察されたため、おおよそ状態図通りの凝固をしていると考えられる。それに対して Al-1.9~4.0%Mn 合金の共晶組成、過共晶組成において、平衡状態図から予想される組織とは異なり、亜共晶組成のような組織をしていることがわかった。また、Mn 含有量が多くなるにつれて、共晶組織の面積割合が大きくなる傾向があり、鑄造速度の増大に伴って、 α アルミニウムデンドライト間隔や共晶組織が細くなる傾向があった。

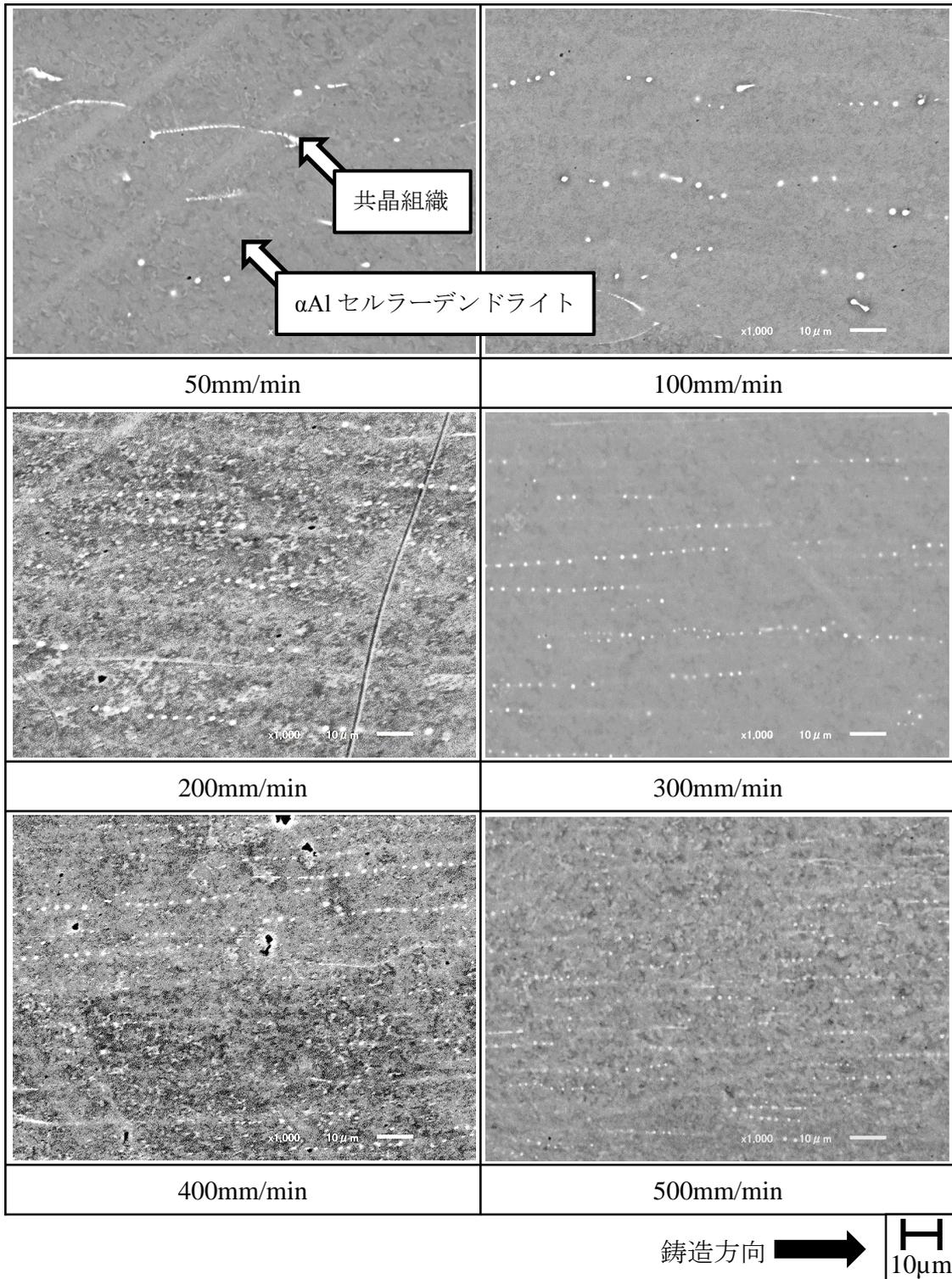


図 3-51 Al-1.0%Mn 合金線材の長手方向断面マイクロ組織に及ぼす铸造速度の影響

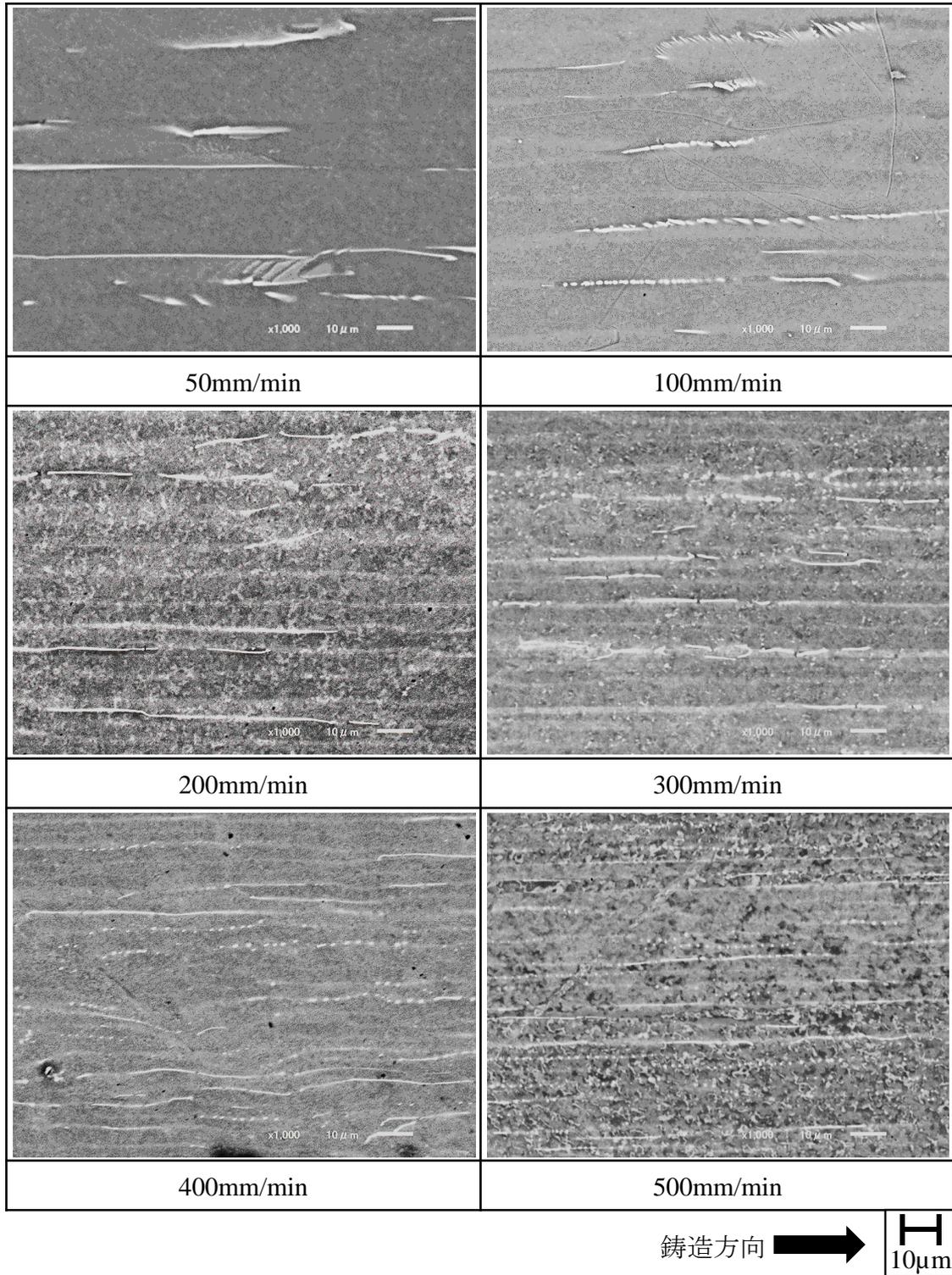


図 3-52 Al-1.9%Mn 合金線材の長手方向断面マイクロ組織に及ぼす casting 速度の影響

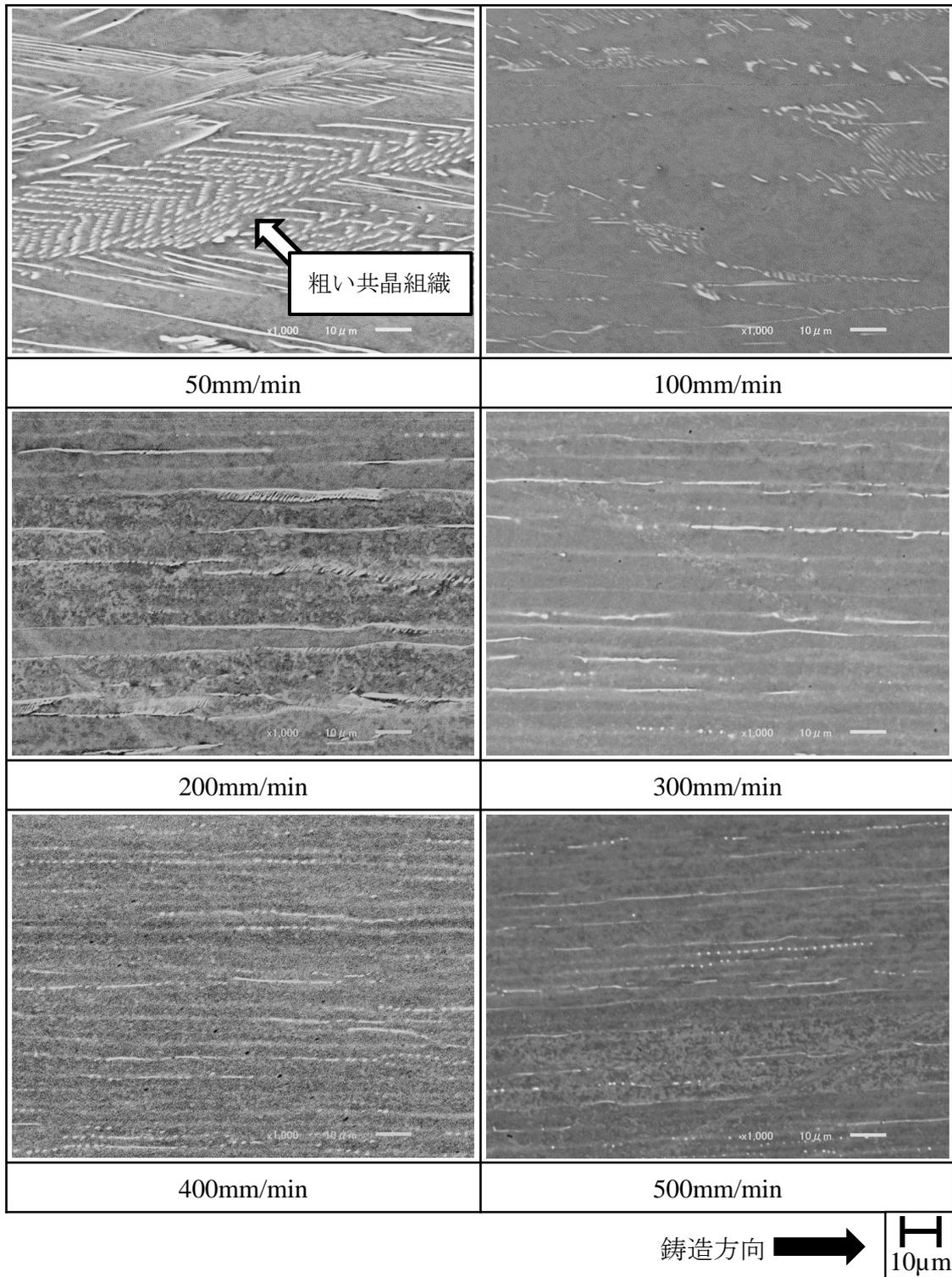


図 3-53 Al-3.0%Mn 合金線材の長手方向断面マイクロ組織に及ぼす casting 速度の影響

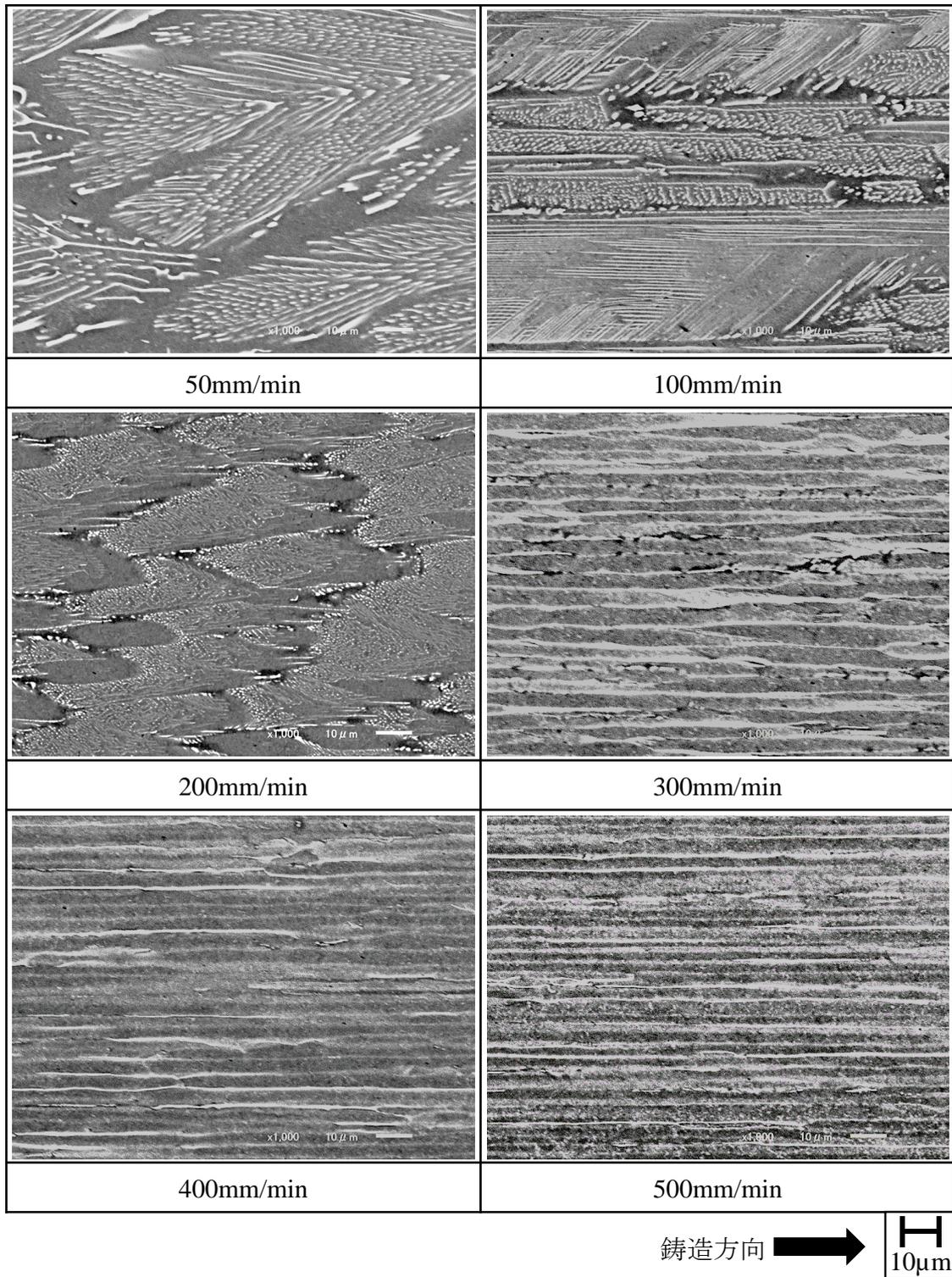


図 3-54 Al-4.0%Mn 合金線材の長手方向断面マイクロ組織に及ぼす casting 速度の影響

図 3-55 に Al-1.0%Mn 合金、図 3-56 に Al-1.9%Mn 合金、図 3-57 に Al-3.0%Mn 合金、図 3-59 に Al-4.0%Mn 合金 OCC 線材の円断面組織(SEM-BSE 像)を示す。また、各図の下部に鑄造速度を示した。

Al-1.0%Mn 合金の場合、鑄造速度 50mm/min では、六角形の α アルミニウムデンドライトの辺や頂点部に共晶組織が存在していることがわかる。鑄造速度 100~500mm/min では、六角形 α アルミニウムデンドライトの頂点に共晶組織が多く観察された。また、六角形 α アルミニウムデンドライト及び共晶化合物のサイズは鑄造速度の増大に伴って小さくなっていった。

Al-1.9%Mn 合金の場合、鑄造速度 50, 100mm/min では、六角形の α アルミニウムデンドライトの辺や頂点に共晶組織が観察された。鑄造速度 200~500mm/min では、六角形 α アルミニウムデンドライトの頂点部に共晶組織が観察された。

Al-3.0%Mn 合金の場合、鑄造速度 50mm/min では、円断面全域が共晶組織のみで構成されていた。共晶組織は α アルミニウムと Al-Mn 系金属間化合物がラメラ構造を呈しており、角型のセル状となっていた。鑄造速度 100mm/min では、形状が不均一な α アルミニウムデンドライトの間隙に共晶組織が観察された。鑄造速度 200~500mm/min では、六角形 α アルミニウムデンドライトとその辺や頂点部に共晶組織が観察された。

Al-4.0%Mn 合金の場合、鑄造速度 50mm/min では、形状が不均一のラメラ状共晶組織で構成されていた。鑄造速度 100~200mm/min では、角型セル状のラメラ状共晶組織が観察された。鑄造速度 300~500mm/min では、六角形 α アルミニウムデンドライトとその辺に共晶組織が観察された。

線材の円断面を観察した結果、長手方向断面と同様に共晶組成、過共晶組成においても亜共晶組成のような組織となる鑄造条件があった。また、 α アルミニウムデンドライトの周りを囲うように共晶組織が多く見られ、 α アルミニウムデンドライトが整列していた。鑄造速度の増大に伴って、 α アルミニウムデンドライトセルサイズが小さくなっていき、それを囲う共晶組織も網目状に微細に分散していた。

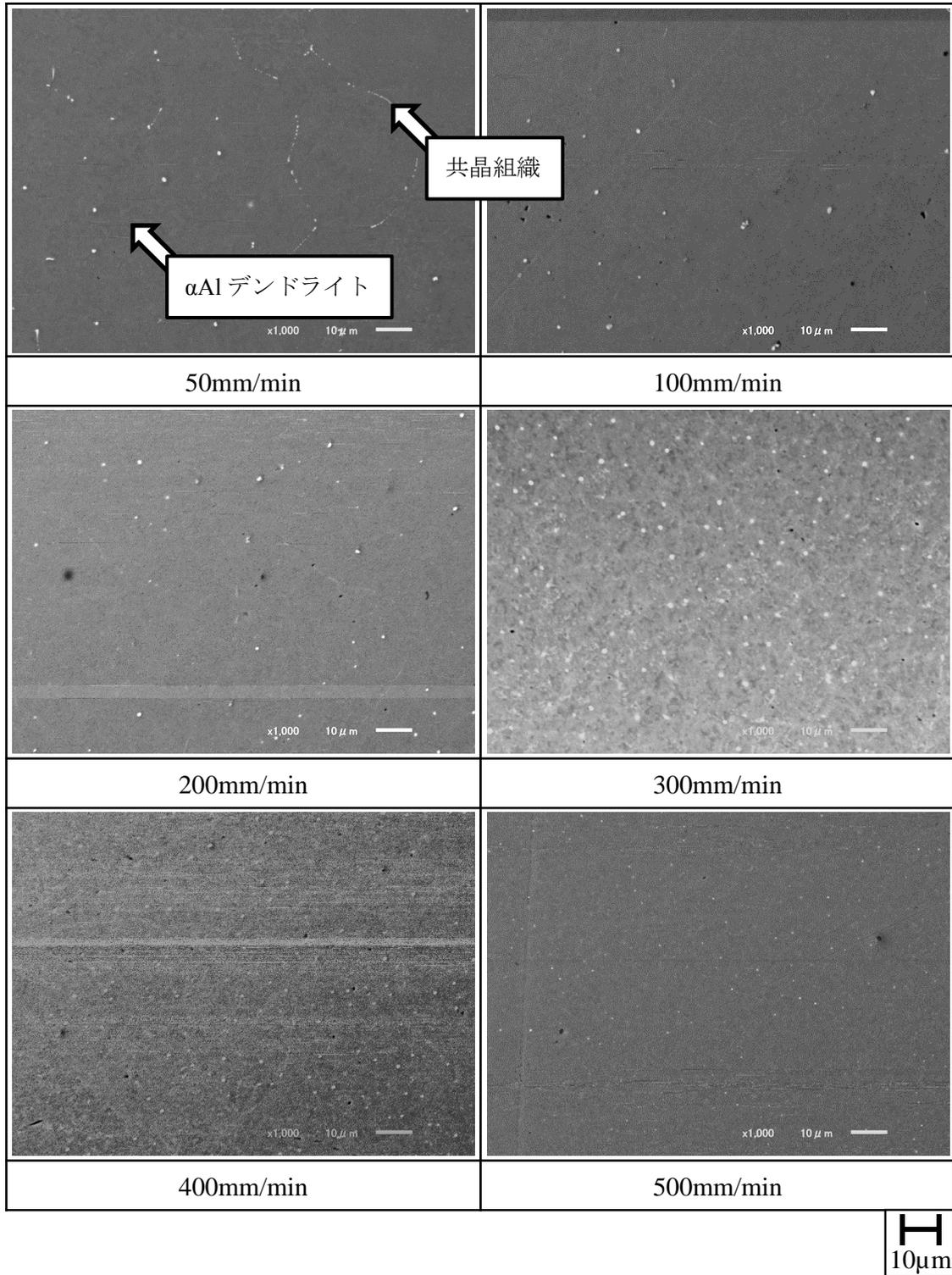


図 3-55 Al-1.0%Mn 合金線材の円断面マイクロ組織に及ぼす casting 速度の影響

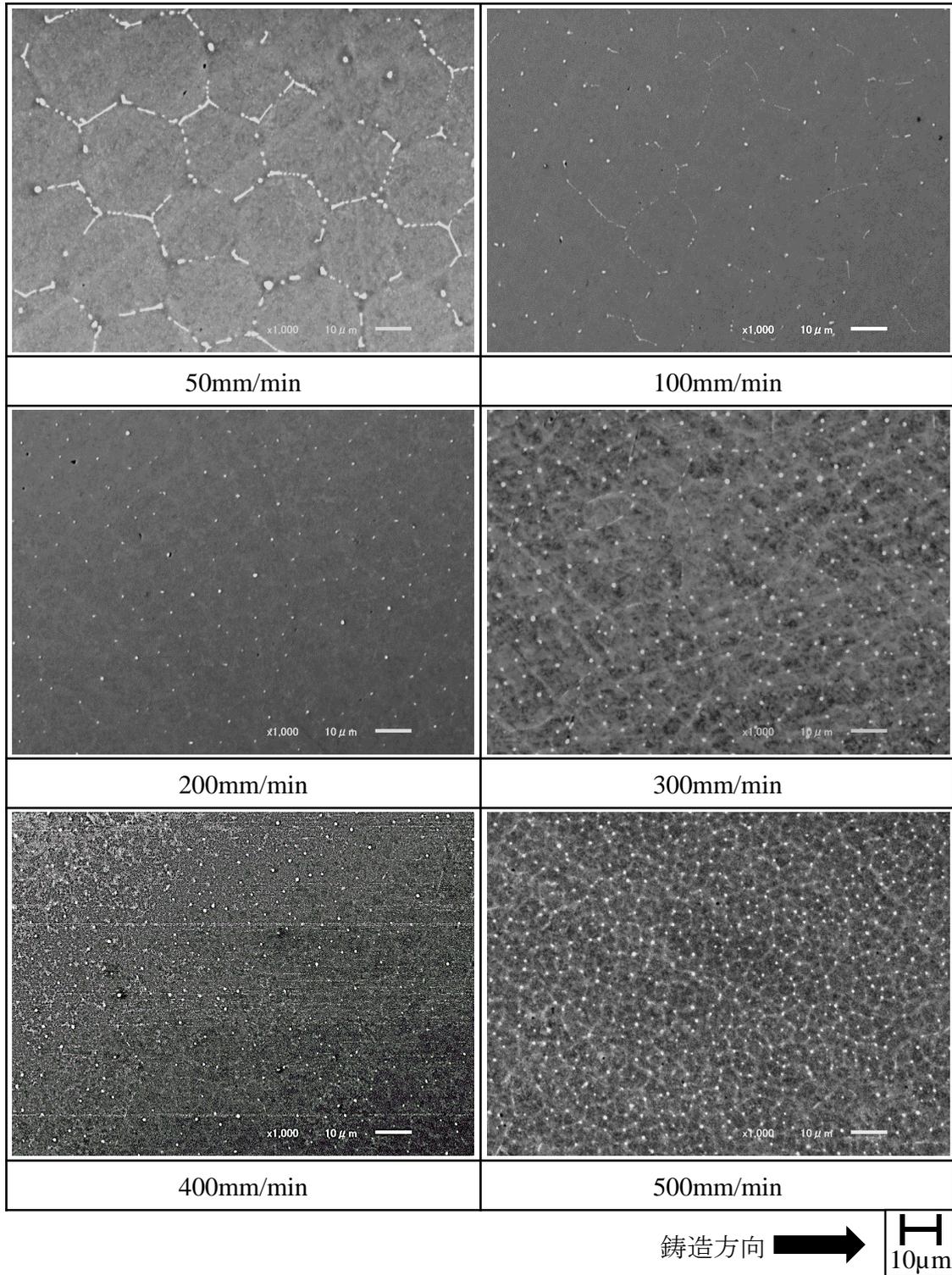


図 3-56 Al-1.9%Mn 合金線材の円断面マイクロ組織に及ぼす铸造速度の影響

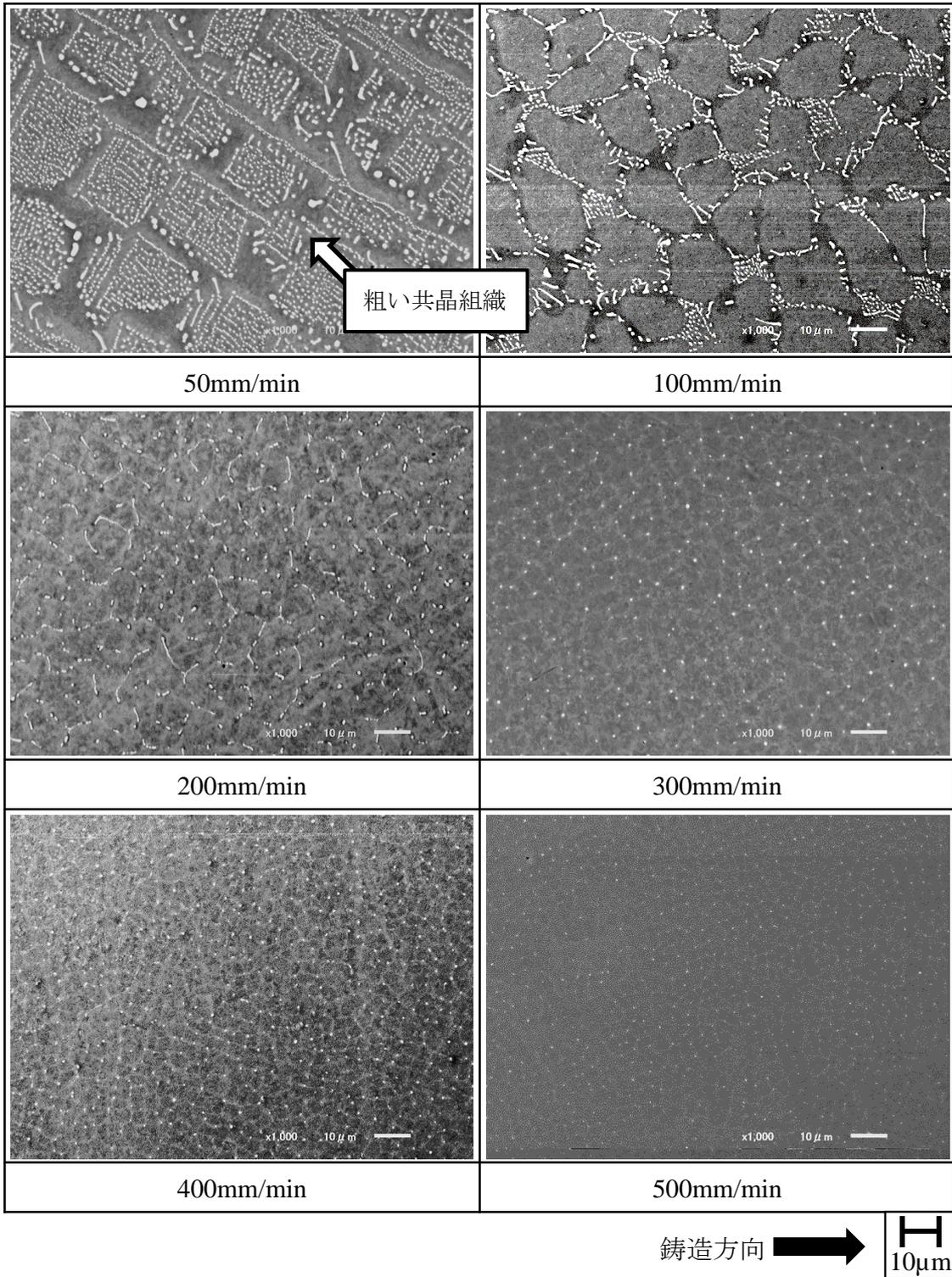


図 3-57 Al-3.0%Mn 合金線材の円断面マイクロ組織に及ぼす casting 速度の影響

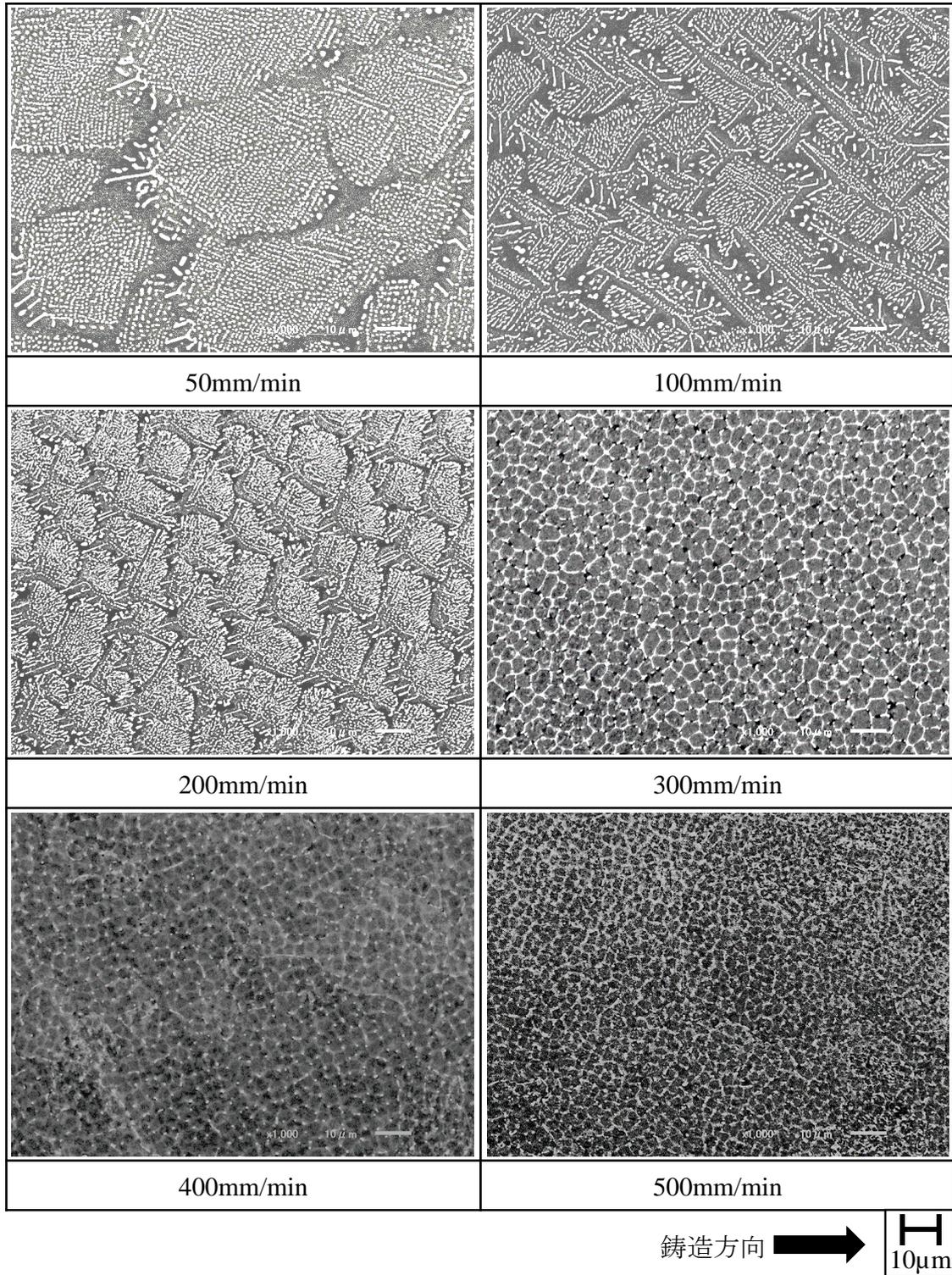


図 3-58 Al-4.0%Mn 合金線材の円断面マイクロ組織に及ぼす casting 速度の影響

図 3-59 に OCC 線材の再溶解材のマイクロ組織を示す。また、各図の下部に合金組成を示した。Al-1.0, 1.9%Mn 合金では、初晶となる α アルミニウムデンドライトとその間隙に共晶組織が観察された。Al-3.0, 4.0%Mn 合金の炉冷凝固材では、初晶の Al-Mn 系金属間化合物と粗い共晶組織が観察された。Mn 含有量が増加することで共晶組織や初晶金属間化合物が粗大となり、Al-4.0%Mn 合金では、200 μ m を超えるサイズとなっていた。また、Al-Mn 系金属間化合物の周辺部は α アルミニウムが偏在していることがわかる。これは、金属間化合物が形成される時に Mn が金属間化合物に偏析するため、その周辺部の残液は Mn 濃度が低い状態で凝固するためと考えられる。

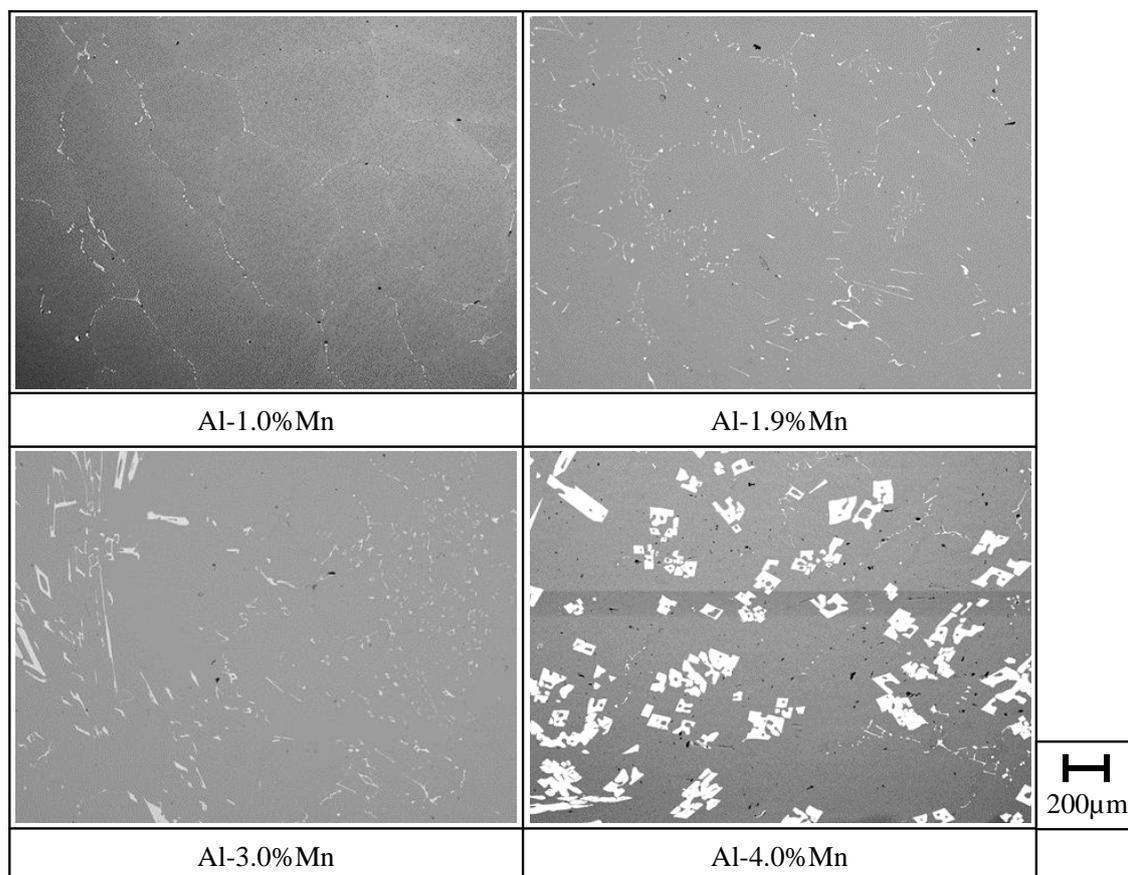


図 3-59 Al-Mn 合金の線材再溶解材のマイクロ組織に及ぼす Mn 含有量の影響

OCC 線材のマイクロ組織を観察した結果、Al-Mn 合金 OCC 線材は全ての casting 条件において casting 方向に平行な一方向凝固組織となっていた。また、Mn 含有量が増加すると共晶組織の割合が増加し、Al-3.0, 4.0%Mn 合金では角型の共晶セルが形成されていた。一方、casting 速度が増大すると、共晶組織の面積割合が減少し、 α アルミニウムデンドライトの割合が増加した。また、 α アルミニウムデンドライトは六角形のセル状となり、その間隙に共晶組織が形成されていた。これは、初めに α アルミニウムデンドライトが晶出し、Mn がデンドライトの外側に排出・濃化することで、デンドライト間隙にて共晶反応した組織であると考えられる。

α アルミニウム中の Mn 固溶量

図 3-60 にフェノール溶解ろ液法によって得られた、鑄造速度と Al-Mn 合金 OCC 線材の Mn 固溶量の関係を示す。なお、フェノール溶解ろ液法を試みた際、Al-1.0%Mn 合金ではフェノールによって分解されたが、Al-1.9~4.0%Mn 合金においてはフェノールに分解されなかった。その要因は、Al-Mn 合金の Mn 固溶量による化学的性質や加熱温度、溶解時間などの実験条件の不一致によるものだと考えられるが、明らかにできなかった。そのため、Al-1.0%Mn 合金のみの Mn 固溶量の測定を行った。

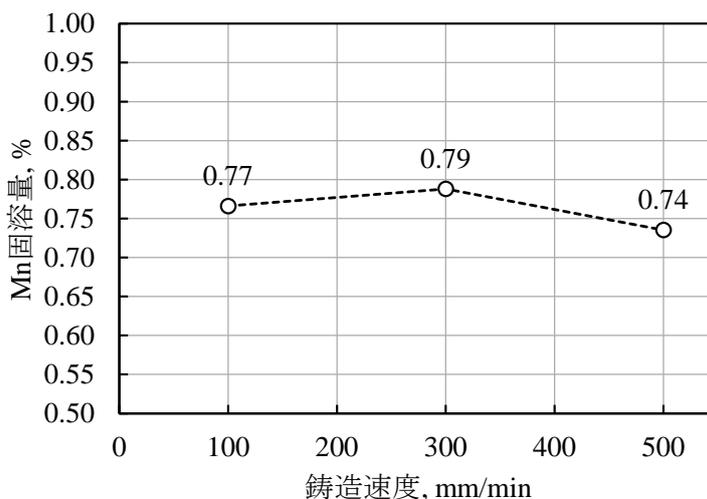


図 3-60 Al-1.0%Mn 合金 OCC 線材の Mn 固溶量と鑄造速度の関係

鑄造速度 100mm/min では 0.77%Mn、鑄造速度 300mm/min では 0.79%Mn、鑄造速度 500mm/min では 0.74%Mn となった。鑄造速度 100~300mm/min にかけては鑄造速度の増大により、Mn 固溶量が 0.02%増加していたが、鑄造速度 300~500mm/min にかけては 0.05%減少していた。ミクロ組織観察の結果から、Al-3.0, 4.0%Mn 過共晶合金に関しては、鑄造速度が増大することにより、α アルミニウムデンドライトが晶出しており、また、他の合金組成においても鑄造速度が増大することにより α アルミニウムデンドライトの面積割合が増加していたことから、α アルミニウム中の Mn 固溶量が増加しているものと予想されたが、そのような傾向は見られなかった。また、全体を見ても $0.76 \pm 0.03\% \text{Mn}$ 以内であり、鑄造速度との関係性を見出すことができなかった。

一方、平衡状態図によると、600°Cにおける Mn 固溶限が 0.76%であり¹⁸⁾、α アルミニウム中に Mn が過飽和に固溶していることが明らかとなった。

図 3-61 に Al-Mn 合金 OCC 線材の電気抵抗率と鑄造速度の関係を示す。このグラフは、縦軸に電気抵抗率($\text{m}\Omega \times \text{mm}$)、横軸に鑄造速度を示している。

Al-1.0%Mn 合金線材に着目すると、全ての鑄造速度において電気抵抗率は $0.6 \pm 0.1 \text{m}\Omega \times \text{mm}$ を示しており鑄造速度による電気抵抗率への影響は見られなかった。Al-1.9%Mn 合金線材では、鑄造速度 50mm/min では $1.013 \text{m}\Omega \times \text{mm}$ だが、鑄造速度 100~500mm/min では、

0.9±0.1mΩ×mm を示しており、鑄造速度の増大によってわずかに電気抵抗率が減少する傾向であった。Al-3.0%Mn 合金線材では、鑄造速度 50mm/min では 0.941mΩ×mm だが、鑄造速度 100~500mm/min では、1.1±0.1mΩ×mm を示しており、鑄造速度の増大によってわずかに電気抵抗率が增加する傾向であった。Al-4.0%Mn 合金線材においては、鑄造速度 50mm/min では 0.931mΩ×mm を示し、鑄造速度 500mm/min では 1.699mΩ×mm となり、鑄造速度の増加に伴って、電気抵抗率が增加する傾向であった。

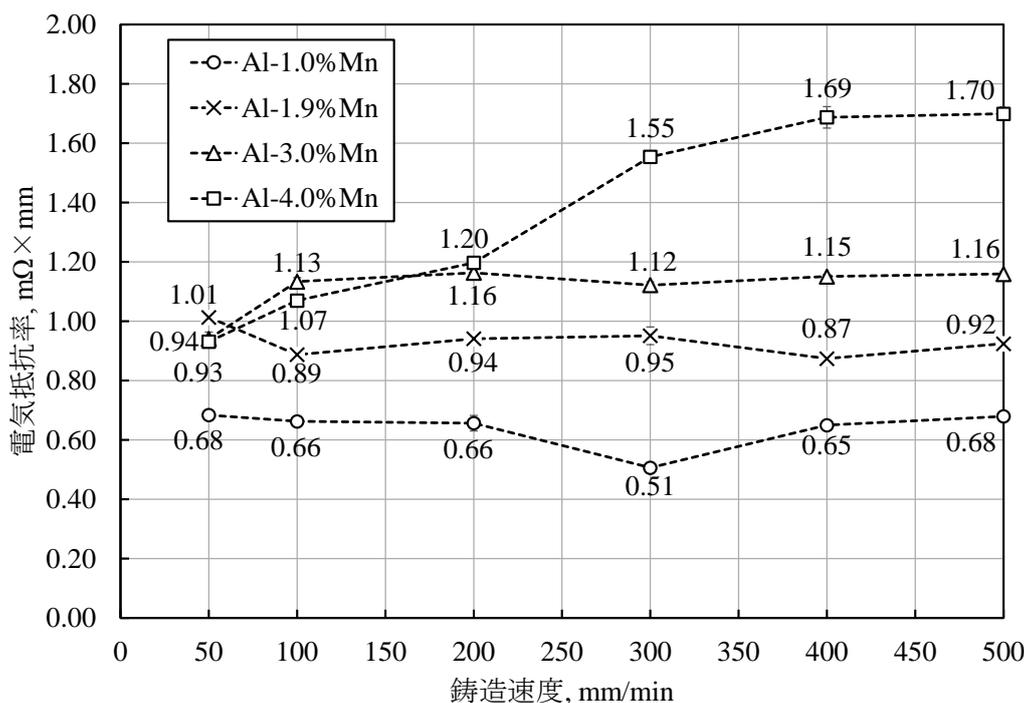


図 3-61 Al-Mn 合金 OCC 線材の鑄造速度と電気抵抗率の関係

OCC 線材電気抵抗率の結果から、Mn 含有量を求めた。図 3-62 に電気抵抗率から推定した Mn 固溶量の結果を示す。このグラフは、縦軸に Mn 固溶量(%)軸に鑄造速度(mm/min)を示している。Al-1.0%Mn 合金線材では、全ての鑄造速度において Mn 固溶量は 0.4±0.2% となり、鑄造速度による Mn 固溶量への影響は見られなかった。Al-1.9%Mn 合金線材では、鑄造速度 50mm/min では 1.17%Mn、鑄造速度 100~500mm/min では、0.5±0.1%Mn となり、鑄造速度の増大によって Mn 固溶量が減少する傾向であった。Al-3.0%Mn 合金線材では、鑄造速度 50mm/min では 1.04%だが、鑄造速度 100~500mm/min では、1.4±0.1%となり、鑄造速度の増大に伴って Mn 固溶量が増加する傾向であった。Al-4.0%Mn 合金線材では、鑄造速度 50mm/min では 0.91%Mn、鑄造速度 500mm/min では 2.32%Mn となり、鑄造速度の増大に伴って、Mn 固溶量が増加する傾向であった。Mn 固溶量を推定した結果、亜共晶組成である Al-1.0%Mn 合金線材に着目すると、鑄造速度の変化では Mn 固溶量は変わらないと考えられる。また、フェノール溶解ろ液法では、Mn 固溶量が 0.7±0.1%となり、電気抵抗測定法では、Mn 固溶量が 0.5±0.1%となった。数値の差が生じた原因は、フェノール溶解ろ液法で、

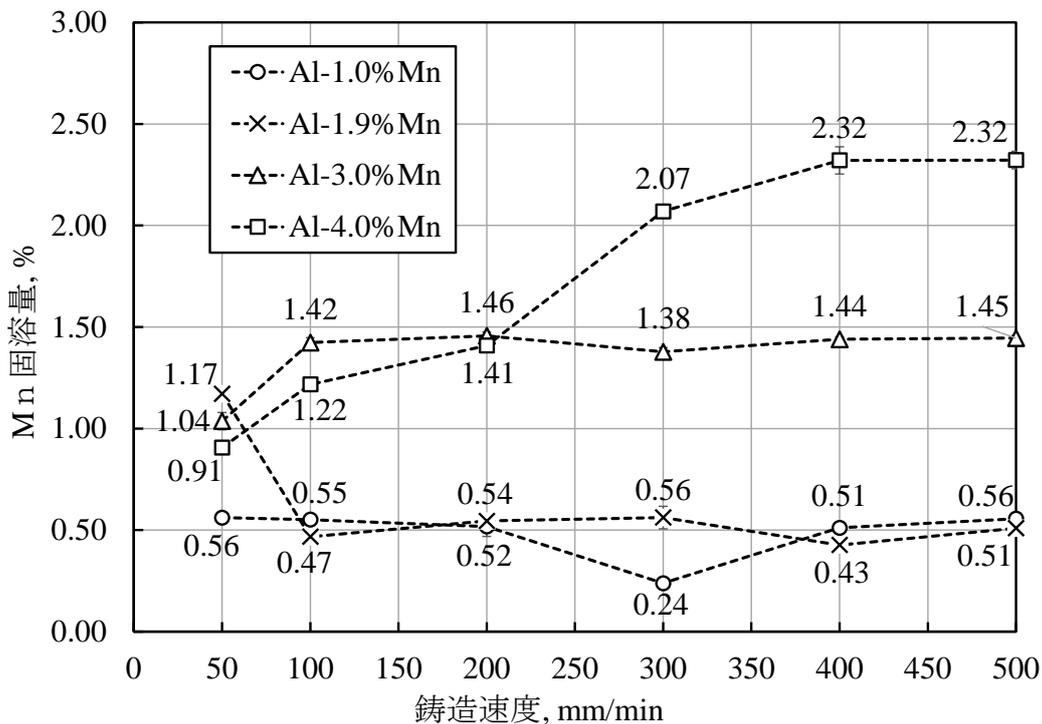


図 3-62 Al-Mn 合金 OCC 線材の casting 速度と電気抵抗率から推定した Mn 固溶量の関係

ろ液と残渣に分離した時、 $0.1\mu\text{m}$ 以下の化合物がメンブレンフィルタを通ったことで Mn 固溶量が高い結果となった可能性がある。また、乾式である電気抵抗測定法では、Al-Mn 中の不純物や結晶のひずみが結果に影響し、Mn 固溶量が低い結果となった可能性がある。共晶組成である Al-1.9%Mn 合金線材に着目すると、casting 速度 50mm/min の時は Mn 固溶量が多い結果となった。

Al-3.0%Mn 合金線材の Mn 固溶量推定値とマイクロ組織の観察の項で述べた組織を比較すると、casting 速度 50mm/min では、共晶組織であり、 α アルミニウム中の Mn 固溶量が増加した casting 速度 $100\sim 500\text{mm/min}$ では、亜共晶組織となっている。これは、casting 速度が増加したことによって、Mn 固溶量が増加し、 α アルミニウムデンドライトが主体となる亜共晶組織に変化したのだと考えられる。よって、非平衡凝固組織が形成される要因の一つであると考えられる。Al-4.0%Mn 合金線材の Mn 固溶量推定値とマイクロ組織の観察の項で述べた組織を比較すると、casting 速度が増加したことによって、凝固時の冷却速度が速くなり、Mn が α アルミニウムに強制固溶する。よって、Mn が過飽和に固溶し、亜共晶組織となったと考えられる。

X 線回折による金属間化合物の同定

図 3-63 に Al-1.0%Mn 合金、図 3-64 に Al-1.9%Mn 合金、図 3-65 に Al-3.0%Mn 合金 OCC 線材の X 線回折の結果を示す図 3-63～図 3-65 は縦軸に X 線回折強度(count/s)、横軸に回折角度(2θ)をとったグラフである。なお、X 線回折の前処理として OCC 線材を圧延し測定面

積を広げているため、Al のピークは完全には消えていない。そのため、Al 以外のサブピークに着目できるように、回折強度の表示幅を変更した。また、グラフ上に Al のピーク位置に赤色の円形を、Al₆Mn のピーク位置に青色の三角形を示した。

図 3-63 から、全ての鑄造条件において、回折強度の大小はあるものの、38.5, 44.5, 65.5, 78.3, 82.6°付近に Al のピークが見られた。Al-1.0%Mn 合金の場合、鑄造速度 50mm/min では、Al のピークに加えて、21.4, 40.2, 58.2°付近に Al₆Mn 金属間化合物のピークが見られた。鑄造速度 300, 500mm/min の場合においても、鑄造速度 50mm/min と同様な傾向であり、Al のピークと Al₆Mn 金属間化合物のピークが見られた。

Al-1.9%Mn 合金の場合、鑄造速度 50mm/min において、Al のピークに加えて、Al₆Mn 金属間化合物のピークが見られた。17.9, 43.4°付近に見られたピークは Al-Mn 系の金属間化合物のピークと思われるが、相同定することはできなかった。鑄造速度 300, 500mm/min においても鑄造速度 50mm/min と同様な傾向であり、Al と Al₆Mn のピークが見られた。

Al-3.0%Mn 合金の場合、鑄造速度 50mm/min において、Al のピークに加えて、Al₆Mn 金属間化合物のピークが見られた。鑄造速度 300mm/min では、Al と Al₆Mn 金属間化合物のピークに加えて、26.8°付近にピークが見られたが、相同定することはできなかった。鑄造速度 500mm/min では、Al と Al₆Mn 金属間化合物のピークのみが見られた。

X 線回折の結果、相同定できた金属間化合物は Al₆Mn のみであった。他にも、本実験では特定することができなかったが、Al と Al₆Mn 以外のピークが見られたことから、非平衡状態の金属間化合物が晶出している可能性がある。この不特定なピークは特定の鑄造条件のみで見られていたが、鑄造条件との関係を見出すことはできなかった。一方で、全ての鑄造条件において Al₆Mn が同定されており、ピークの強度も高いことから共晶組織を構成する金属間化合物は Al₆Mn であると推測された。

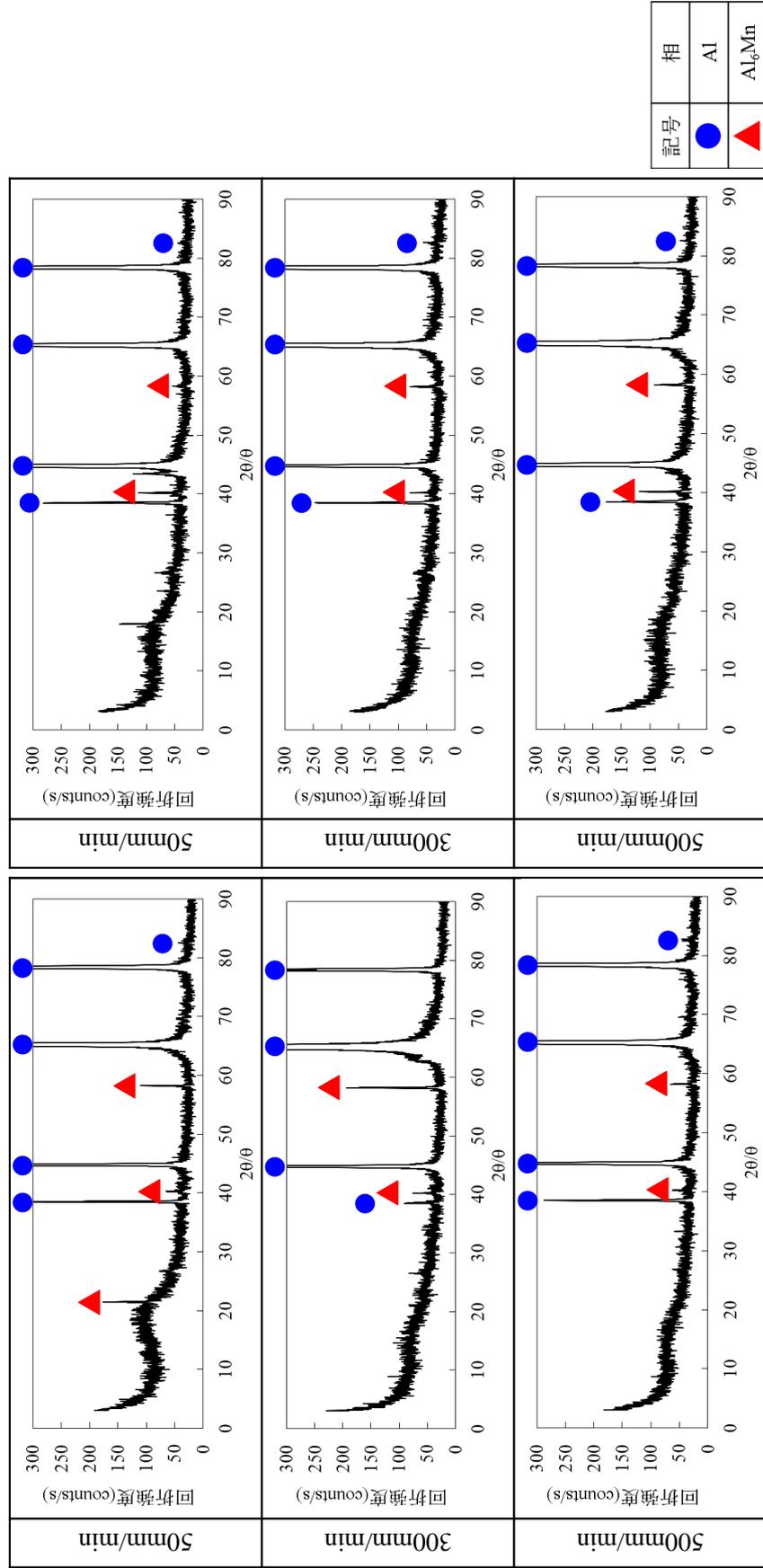


図 3-63 Al-1.0%Mn 合金 OCC 線材の X 線回折ピーク
に及ぼす鋳造速度の影響

図 3-64 Al-1.9%Mn 合金 OCC 線材の X 線回折ピーク
に及ぼす鋳造速度の影響

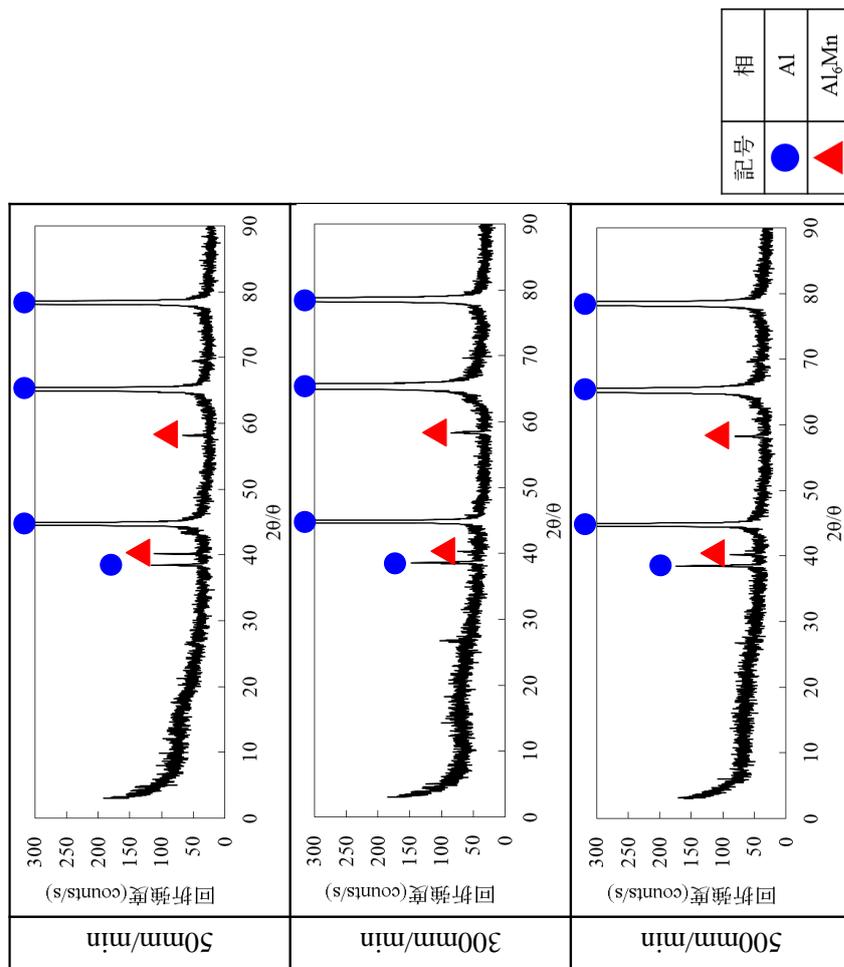


図 3-65 Al-3.0%Mn 合金 OCC 線材の X 線回折ピーク
に及ぼす製造速度の影響

鋳造方向の結晶方位

図 3-66 に Al-Mn 合金 OCC 線材の円断面全体の結晶方位を示す。なお、縦軸には Mn 含有量、横軸には鋳造速度を示している。円断面全体の結晶方位マップ及び円断面中央部の結晶方位マップに関しては、Z 軸方向(鋳造方向)の結晶方位表示となっている。

Al-1.0%Mn 合金、鋳造速度 50mm/min に着目すると、円断面全体が赤色の<001>に配向していることがわかる。これは、アルミニウムの優先成長方向と一致する結果となった。鋳造速度 100~500mm/min においても、鋳造速度 50mm/min と同様な傾向であり、円断面全体が<001>に配向する結果となった。

Al-1.9%Mn 合金においても、Al-1.0%Mn 合金と同様な傾向であり、全ての鋳造速度で円断面全体が<001>に配向していた。

Al-3.0%Mn 合金の場合、鋳造速度 50mm/min では、円断面全体が<111>に配向していた。この鋳造条件の円断面のマイクロ組織は角型の共晶セルが形成されていたため、この共晶組織の成長方位が(111)_{Al}に平行であることを示唆する結果となった。一方で、鋳造速度 100~500mm/min では、円断面全体が<001>に配向していた。

Al-4.0%Mn 合金の場合、鋳造速度 50mm/min では、<101>や<112>、<001>が混在し、明確な配向性を示さなかった。この鋳造条件の円断面マイクロ組織は、不均一な共晶セルが形成されており、ある程度は鋳造方向に平行に組織が配列したものの、その成長方位は不規則であったと推測される。鋳造速度 100~200mm/min では、円断面全体が<001>に配向していた。一方、この鋳造条件の円断面のマイクロ組織は、角型の共晶セルが形成されていた。そのため、Al-3.0%Mn 合金、鋳造速度 50mm/min と同様に<111>に配向すると予想されたが、異なる結果となった。これは鋳造速度が増大することによって共晶セルの成長方位が α アルミニウムの優先成長方向に近い成長方位に変化したと考えられるが、明らかにできなかった。一方、鋳造速度 300~500mm/min では、円断面全体が<001>に配向していた。

α アルミニウムデンドライトが晶出する鋳造条件の場合においては、<001>に配向することがわかった。また、全体が共晶組織で構成される場合は、アルミニウムの優先成長方向から外れ、<111>に配向または不特定の方位に成長することがわかった。

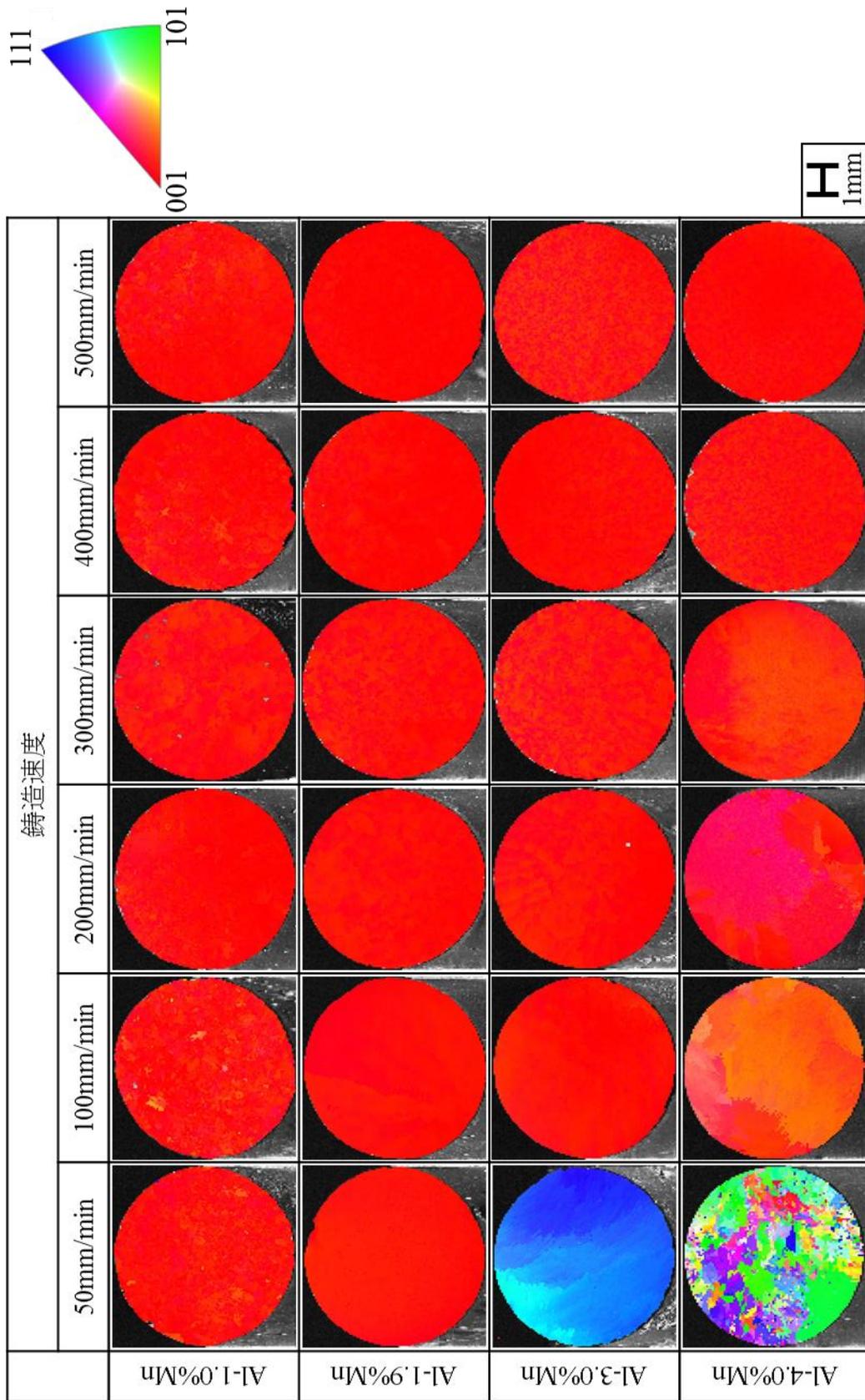


图 3-66 Al-Mn 合金 OCC 线材的结晶方位に及ぼす Mn 含有量と铸造速度の影響

3-4 考察

鑄造速度と冷却速度の関係

図 3-67 に(a)Al-3.0%Fe 合金凝固時の予想される冷却曲線と、(b)鑄造速度 50mm/min 及び(c)300mm/min の実際の冷却曲線を示す。過共晶合金を液相状態から冷却すると、液相線温度で初晶が晶出し、冷却曲線には変曲点が現れる。その後、共晶温度まで初晶の割合が多くなり、共晶温度まで到達すると残液が共晶反応し、冷却曲線には変曲点が現れる。共晶反応開始から終了まで温度が一定となり、凝固が終了すると温度が再び下がり始める。そのため、結晶構造の変化などの相変化が起こらない限り、図 3-67(a)に示したように大きく 3 つの変曲点が見られるはずである。

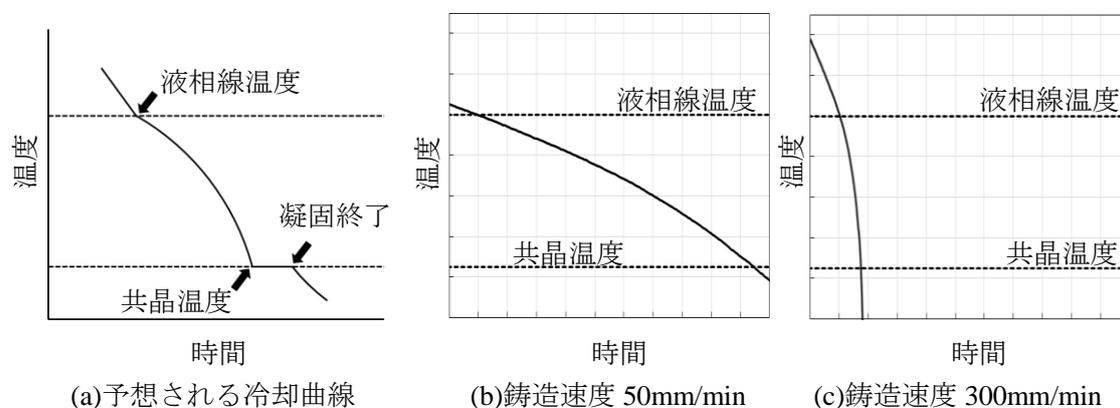


図 3-67 Al-3.0%Fe 過共晶合金の冷却曲線

しかし、(b)や(c)では、液相線温度や共晶温度付近においても変曲点が見られず、放物線のような曲線となっていた。第 1 章にて取り扱った純アルミニウムを OCC プロセスで作製した結果から、鑄造開始端(ダミーバー先端)のみ無数の初晶が生じ、鑄造が進行するに従って結晶の成長競争によって一方向凝固あるいは単結晶組織となったことから、一方向凝固中の新たな核生成がないと思われた。今回の実験においても一方向凝固中の核生成がなかったと考えると、核生成に必要な過冷却による温度変化もないと考えることができる。また、OCC プロセスは、一方向凝固法の中でも比較的速く凝固していることから、初晶の成長と共晶組織の形成が段階的に行われずに同時に成長しているため、変曲点のない冷却曲線となっていると推測される。

また、連続鑄造中の冷却曲線から、液相線温度と共晶温度の温度差を各鑄造速度の凝固時間で除算し、液相線温度到達から共晶温度到達までの平均冷却速度として算出した。図 3-68 に鑄造速度と平均冷却速度との関係を示す。図 3-68 から、鑄造速度が速くなるにつれて平均冷却速度も速くなっていく傾向が見られた。また、鑄造速度に対して平均冷却速度は一次関数的に変化し、近似式を求めると、合金組成によって比例係数が前後するが、平均冷却速度 $=0.16\sim 0.29\times$ 鑄造速度となり、OCC プロセスの鑄造速度と平均冷却速度には、比例関係があることがわかった。

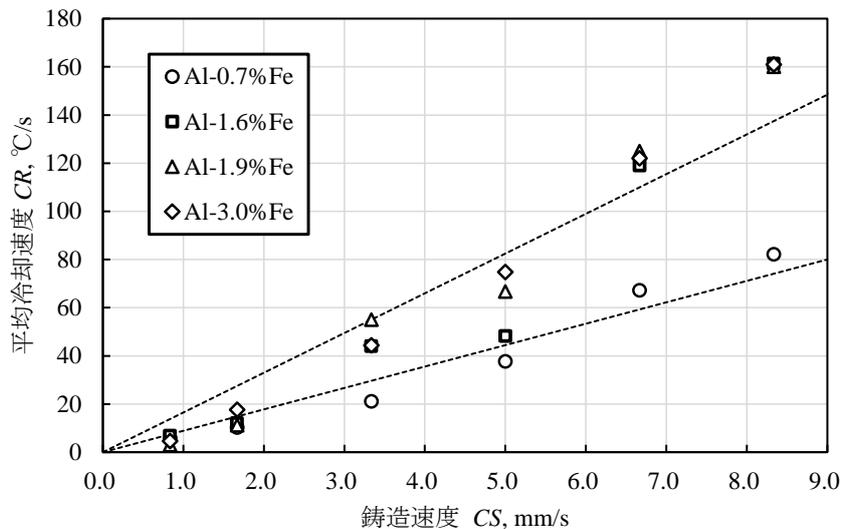


図 3-68 鋳造速度と平均冷却速度の関係

非平衡凝固組織の形成

一般的に、共晶系合金は凝固時の界面過冷度によって晶出相が変化し、また、過冷度と晶出相との関係を、カップルドゾーンを用いて表される¹⁹⁻²¹⁾。特に、ノンファセット-ファセット共晶系の場合においては、カップルドゾーンがファセット相側に傾く、すなわち過共晶組成においても界面過冷度が増大するに従って、共晶組織、亜共晶組織へと晶出相が変化していく。Al-Fe合金の場合では、Al-Al₃Fe共晶はノンファセット-ファセット共晶であるため、界面過冷度が大きいと共晶組成や過共晶組成でも、亜共晶組成のαアルミニウムが初晶として晶出する。図3-33～図3-36の冷却曲線を見ると、Al-1.9%Fe共晶合金、鋳造速度50mm/minにおいて、液相線温度から約0.4Kで変曲点が見られることから、過冷凝固によって晶出相が亜共晶側に変化したと考えられる。しかし、鋳造速度100～500mm/minにおいては変曲点が見られず、具体的な過冷度に関しては明らかにならなかった。

一方、界面過冷度は凝固速度の1/2乗に比例して大きくなる²²⁾ことが報告されている。これに従えば、鋳造速度(凝固速度)が速くなったことにより、界面過冷度が大きくなり、晶出相が亜共晶組織に変化したと考えられる。一方、この共晶凝固理論に従って、Adamら^{23),24)}により作図されたAl-Al₃Fe共晶の界面過冷度と晶出相の関係を模式的に表したカップルドゾーンを参考にして概算すると、Al-3.0%Fe過共晶合金においては、共晶セルが観察された鋳造速度50, 100mm/minでは共晶温度から13～26°C程度、αアルミニウムと共晶組織が観察された鋳造速度200～500mm/minでは27～58°C程度の界面過冷が算出された。

また、溶融アルミニウム中の鉄原子の拡散係数については、文献²⁵⁾を参照したところ、Al-1.415%Fe合金、973～1173Kの範囲においては、

$$D = 3.7 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{4000}{RT}\right) \quad (3-6)$$

であった。ここでの R は気体定数であり、 T は絶対温度である。本研究の鉄濃度は 0.7~3.0% であり、若干の差があったが、近似できるものとした。

凝固界面からの距離 X における液相中の溶質濃度 C_L は(3-7)式で表される²⁶⁾。

$$C_L = C_a + C_0 \left\{ 1 + \frac{1 - k_0}{k_0} \exp \left(-\frac{R}{D} X \right) \right\} \quad (3-7)$$

ここで、 C_a は合金全体の溶質濃度、 C_0 は固体の溶質濃度、 k_0 は平衡分配係数、 R は凝固速度である。マイクロ組織観察より、鑄造方向に垂直な方向のみに濃度差が見られたため、垂直方向の鉄の拡散を算出した。 C_a は 1.9% とし、 C_0 は α アルミニウム中の鉄固容量 $\times \alpha$ アルミニウムの中のデンドライトの面積割合とし、 R は垂直方向に成長した距離(DAS/2)/凝固時間と仮定した。

α アルミニウムデンドライトの中心から共晶組織までの距離(DAS/2)を X に代入したときの C_L は、DAS の測定箇所によって若干の変動はあるものの、3.6~3.7%Fe の過共晶組成の範囲となった。すなわち、 α アルミニウムデンドライト中に鉄が過飽和に固溶されることや、共晶点の 1.8%Fe を超えて共晶組織が形成されることによって、過共晶組成においても亜共晶組織となっていると考えられる。

また、鑄造速度の増大による鉄固容量の増大に関しては、鑄造速度すなわち凝固速度が速くなることで、溶質元素がデンドライトの外側に十分に拡散する前にデンドライトの形成時に取り込まれるためであると考えられる。

一方で、溶融アルミニウム中の鉄の拡散係数は、合金中の初期鉄含有量の増大により減少する¹⁹⁾。そのため、鑄造線の鉄含有量の増大によって α アルミニウムデンドライトの成長時に拡散しづらくなり、鉄固容量も増大したと推測される。

また、XRD の結果より、OCC 線材には平衡相である Al_3Fe 相、準平衡相である Al_6Fe 相の他に、全ての鑄造条件では見られなかったが非平衡相である $AlFe_3$ が存在していた。これを凝固組織と結びつけて考えると、初めに Al-3.0%Fe 合金、鑄造速度 50mm/min で見られた粗大な金属間化合物を EDX による点分析を行った結果、Al が 61.7%、Fe が 38.3% となり、 Al_3Fe 相(Al が 59.2%、Fe が 40.8%)に近い組成を示したことから、 Al_3Fe 相が晶出したと考えられる。一方、それ以外の鑄造条件においては共晶組成、過共晶組成においても亜共晶組成のような組織となっており、亜共晶組成以外の合金組成においても α アルミニウムデンドライトが成長していた。図 3-69 に一方向凝固法での溶質原子の濃化の模式図を示す。図 3-69(a)は、一般的な一方向凝固法となっており、比較的凝固速度が遅い方法である。それに対し図 3-69(b)は、OCC プロセスとなっており、比較的凝固速度が速い方法である。図 3-69(a)の場合では、初晶デンドライトの成長に従って、デンドライトの一次アーム、二次アームの成長方向に溶質原子が排出し、拡散することで液相側へと濃化していく。そのため、一般的な一方向凝固法では、供試材よりも純度の高い鑄塊が作製される²⁷⁾。それに対して OCC 線

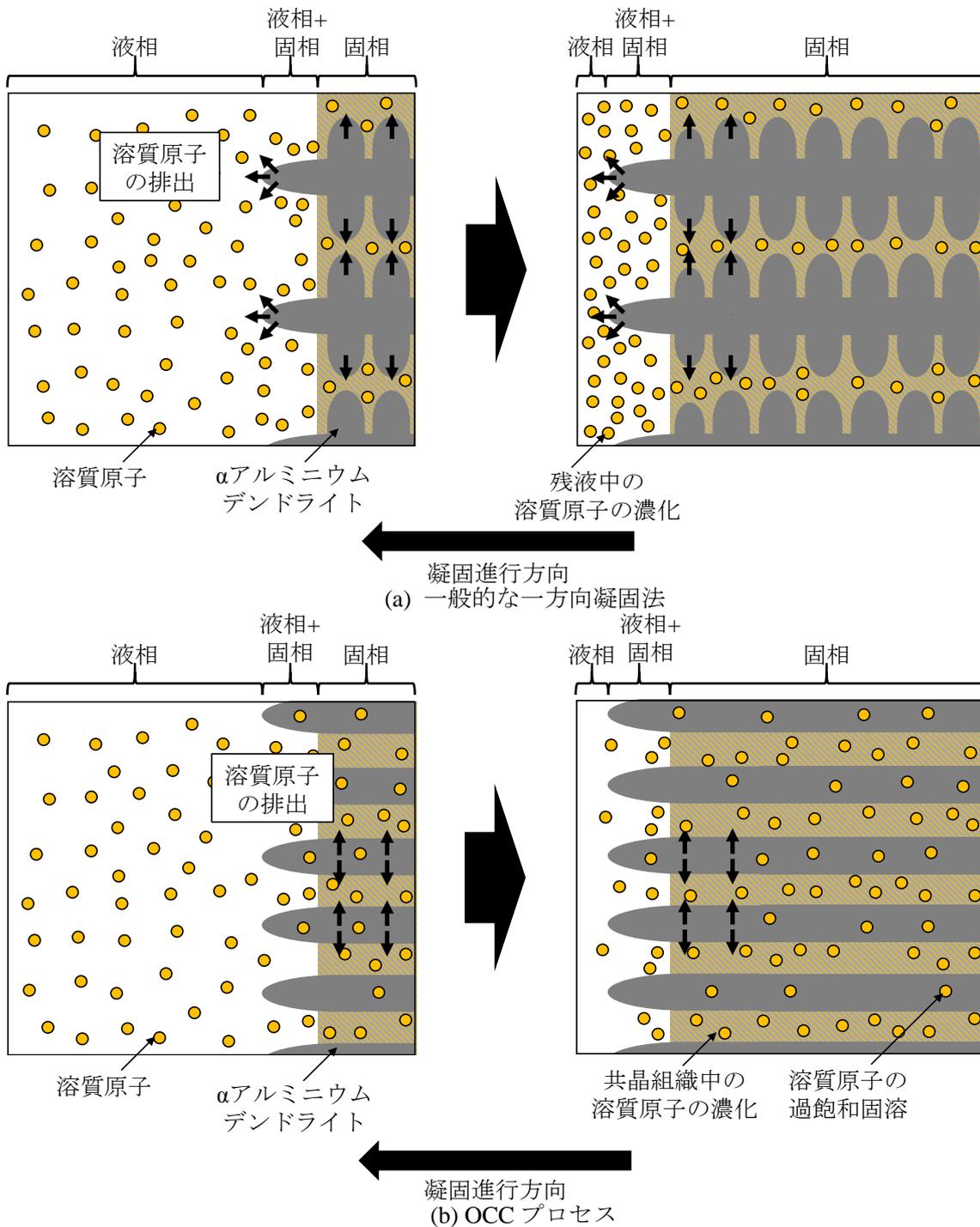


図 3-69 一方向凝固法での溶質原子(Fe 原子)の濃化

材では、溶質原子を巻き込みながら凝固すると考えられるため、図 3-69(b)のように、凝固速度が速いため溶質原子が液相側へと拡散しきらず、一部はデンドライト中に固溶して残りはデンドライト同士の間隙に排出されて溶質濃度の高い共晶組織が形成されることが考えられる。その結果、 Al_3Fe 相や Al_6Fe 相という Fe 濃度の低い金属間化合物の他に、 AlFe_3 相

という Fe 濃度の高い金属間化合物を形成したと考えられる。しかし、共晶組織を EDX による点分析を複数箇所行くと、Al が 78.9~88.0%、Fe が 12.0~21.1% となり、Al₆Fe 相(Al が 74.4%、Fe が 25.6%)に近い組成を示した。本実験では、AlFe₃ がどこに存在しているかを特定することができなかったが、金属間化合物の簡易定量の結果からも、Al₆Fe 相が多く存在していたため、共晶組織中の金属間化合物は、大部分が Al₆Fe 相であり、部分的に AlFe₃ 相が形成されたと考えられる。また、相同定できなかった X 線ピークも多数見られたため、他にも非平衡相が存在している可能性がある。

また、Al-3.0%Fe 合金、鑄造速度 500mm/min においては、α アルミニウムデンドライト中に 0.1μm 程度の金属間化合物と思われる箇所が観察されたことから、鑄造によって Fe が一度過飽和に固溶し、一部の Fe は凝固後の冷却過程において金属間化合物となって析出したものと推測される。

凝固組織と鑄造速度の関係

図 3-17~図 3-20 及び図 3-51~図 3-54 で示した OCC 線材長手方向断面マイクロ組織から、鑄造速度の増大に伴って組織が細くなる傾向が見られた。表 3-5 に Al-Fe 合金 OCC 線材の α アルミニウムデンドライト一次アーム間隔の測定結果を示し、表 3-6 に Al-Mn 合金 OCC 線材の α アルミニウムデンドライト一次アーム間隔の測定結果を示す。なお、α アルミニウムデンドライトが観察されなかった Al-3.0%Fe 合金、鑄造速度 50, 100mm/min 及び Al-3.0%Mn 合金、鑄造速度 50mm/min、Al-4.0%Mn 合金、鑄造速度 50, 100, 200mm/min は除外したデータとなっている。鑄造速度の増大に伴って α アルミニウムデンドライト一次アーム間隔が小さくなっていることがわかる。また、このデータを用いて、鑄造速度と α アルミニウムデンドライト一次アーム間隔との関係グラフを作図した。

表 3-5 Al-Fe 合金 OCC 線材の α アルミニウムデンドライト一次アーム間隔測定結果

合金組成	鑄造速度(mm/min)					
	50	100	200	300	400	500
Al-0.7%Fe	18.7	16.4	9.8	7.7	7.4	6.3
Al-1.6%Fe	14.5	11.6	8.6	6.9	5.3	3.6
Al-1.9%Fe	11.7	7.9	6.3	4.5	3.2	2.8
Al-3.0%Fe	-	-	4.6	4.2	3.5	2.9

表 3-6 Al-Mn 合金 OCC 線材の α アルミニウムデンドライト一次アーム間隔測定結果

合金組成	鑄造速度(mm/min)					
	50	100	200	300	400	500
Al-1.0%Mn	20.9	9.6	6.7	6.7	5.0	5.1
Al-1.9%Mn	17.1	13.7	10.6	7.4	4.6	4.3
Al-3.0%Mn	-	15.2	7.4	3.6	3.6	3.1
Al-4.0%Mn	-	-	-	4.3	3.5	2.7

図 3-70 に Al-Fe 合金、図 3-71 に Al-Mn 合金 OCC 線材の casting speed and α aluminum dendrite primary arm spacing relationship graph is shown.

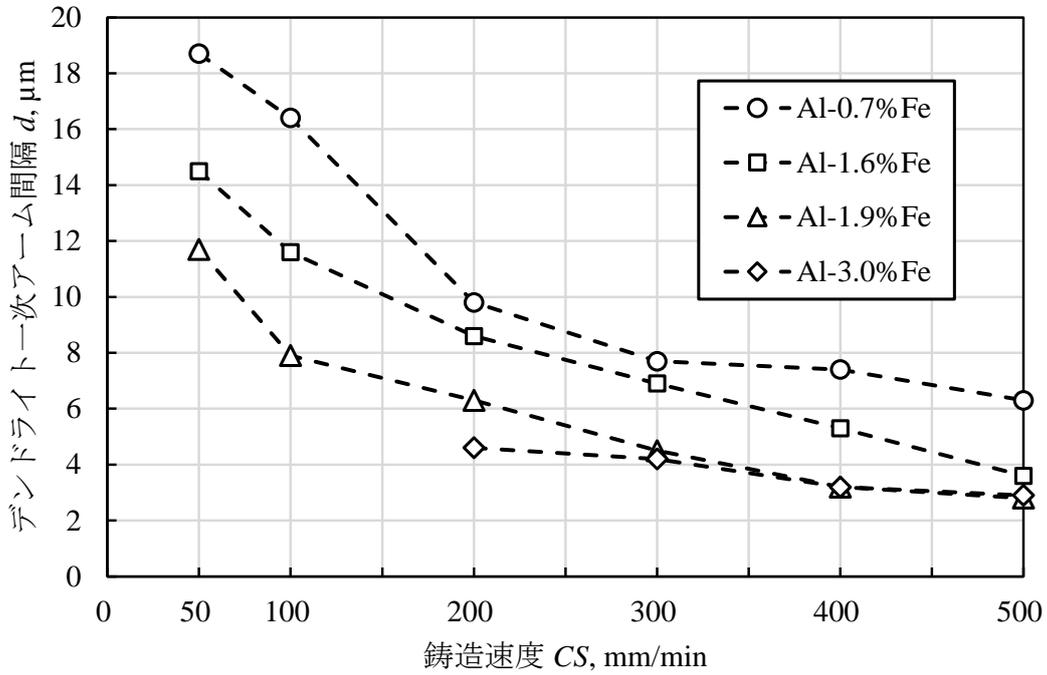


図 3-70 Al-Fe 合金 OCC 線材の α アルミニウムデンドライト一次アーム間隔と casting speed の関係

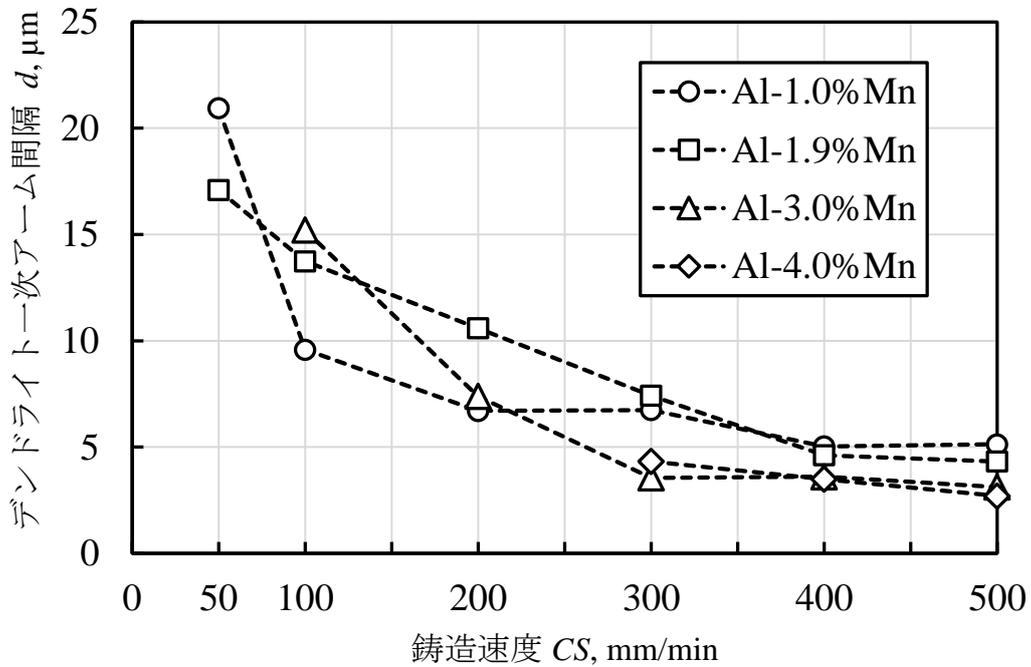


図 3-71 Al-Mn 合金 OCC 線材の α アルミニウムデンドライト一次アーム間隔と casting speed の関係

Al-0.7%Fe 合金に着目すると、鑄造速度 50mm/min では 18.7 μ m、鑄造速度 500mm/min では 6.3 μ m であった。Al-1.6%Fe 合金では鑄造速度 50mm/min で 14.5 μ m、鑄造速度 500mm/min で 3.6 μ m であった。Al-1.9%Fe では鑄造速度 50mm/min で 11.7 μ m、鑄造速度 500mm/min で 2.8 μ m であった。Al-3.0%Fe 合金では鑄造速度 200mm/min で 4.6 μ m、鑄造速度 500mm/min で 2.9 μ m であった。

Al-1.0%Mn 合金に着目すると、鑄造速度 50mm/min では 20.9 μ m、鑄造速度 500mm/min では 5.1 μ m であった。Al-1.9%Mn 合金では鑄造速度 50mm/min で 17.1 μ m、鑄造速度 500mm/min で 4.3 μ m であった。Al-3.0%Mn では鑄造速度 100mm/min で 15.2 μ m、鑄造速度 500mm/min で 3.1 μ m であった。Al-4.0%Mn 合金では鑄造速度 300mm/min で 4.3 μ m、鑄造速度 500mm/min で 2.7 μ m であった。

このことより全ての合金組成において鑄造速度の増大に伴って α アルミニウムデンドライト一次アーム間隔が小さくなる傾向があった。一次アーム間隔の減少傾向は合金組成によって少し異なっており、Al-0.7%Fe 合金では鑄造速度 50mm/min から 200mm/min にかけて、Al-1.6, 1.9%Fe 合金では 50mm/min から 100mm/min にかけて大きく減少した。また、Al-1.0%Mn 合金では鑄造速度 50mm/min から 100mm/min にかけて一次アーム間隔が大きく減少した。また、Fe 含有量や Mn 含有量が多くなるにつれてデンドライト一次アーム間隔が小さくなる傾向があった。

図 3-72 に溶質の拡散から推測される鑄造速度の増大に伴う α アルミニウムデンドライト一次アーム間隔の減少の原理を示す。図 3-39 から、鑄造速度の増大によって固液界面の幅が減少することが明らかとなった。また、(3-7)式から、凝固速度の増大により溶質の拡散層が減少する。溶質の拡散層が減少することで、デンドライトが形成される際に排出される液相の溶質濃度はより高いものとなる。その結果、共晶反応が発生するまでの拡散距離が短くなり、デンドライトの二次成長が抑制される。その結果、より多くのデンドライトが成長し、また、デンドライト一次アーム間隔が減少すると考えられる。

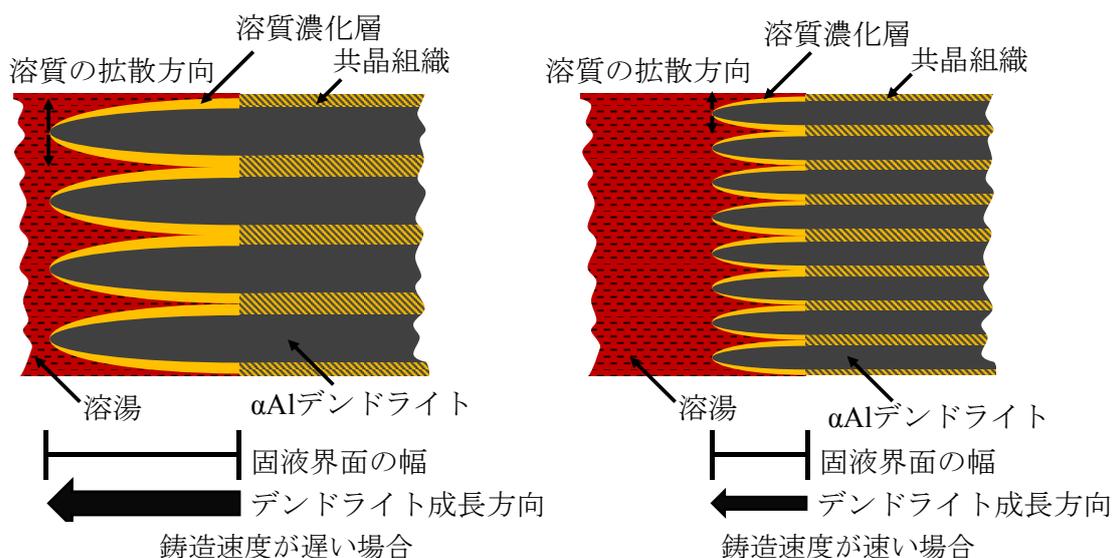


図 3-72 鑄造速度の増大に伴う溶質の拡散層の変化

凝固中の冷却速度を推定する手法の一つとして、デンドライトアーム間隔から推測する手法がある。なお、この手法はデンドライト二次アーム間隔を用いて算出される場合が多いが、今回は一次アーム間隔の測定結果を用いて算出した。その推定式²⁸⁾は

$$d = 50A^{-0.33} \quad (3-8)$$

であり、ここで d はデンドライト間隔、 A は冷却速度である。表 3-7 に α アルミニウムデンドライト間隔から推定された冷却速度の算出結果を示し、図 3-73 に casting 速度とデンドライト間隔から推定された冷却速度との関係を示す。デンドライト間隔の大きい Al-0.7%Fe 合金、casting 速度 50mm/min では 19°C/s、デンドライト間隔の小さい Al-1.9%Fe 合金、casting 速度 500mm/min では 5694°C/s と算出された。

表 3-7 α アルミニウムデンドライト間隔から推定された冷却速度

合金組成	铸造速度(mm/min)					
	50	100	200	300	400	500
Al-0.7%Fe	19	28	133	274	308	500
Al-1.6%Fe	41	80	197	381	840	2679
Al-1.9%Fe	78	254	500	1372	2915	5694
Al-3.0%Fe	-	-	1284	1687	3815	5125

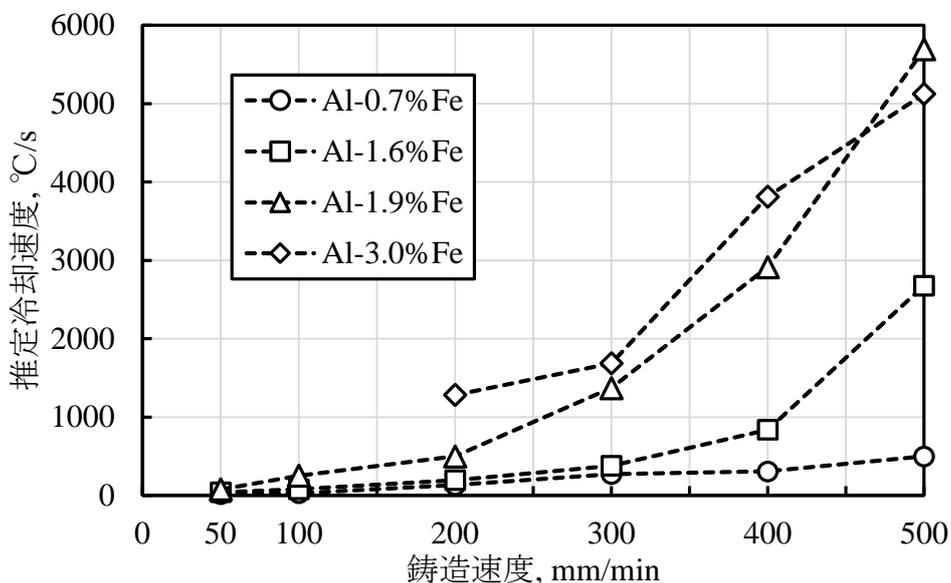


図 3-73 铸造速度とデンドライト間隔から推定された冷却速度の関係

図 3-73 を見ると、铸造速度の増大に伴って推定冷却速度が二次関数的に増大する傾向であった。また、図 3-68 に示した冷却曲線から算出した平均冷却速度と比較をすると、デンドライト間隔から推定される冷却速度の方が大きな値を示している。これにより、OCC プ

プロセスでは、実際の温度履歴から予想される組織よりも細かい凝固組織を作製できることが明らかとなった。

また、指向性凝固におけるデンドライトアーム間隔は、一般的に固液界面の温度勾配 G に凝固速度 R をかけた GR と関係があるといわれている^{29~31)}。以下にデンドライトアーム間隔と GR との関係式を示す。

$$d = b(GR)^{-n} \quad (3-9)$$

ここで d はデンドライトアーム間隔、 b は定数であり、 n はデンドライト一次アームに対してはおおよそ 1/2 になるとされている。

固液界面の温度勾配 G に関しては、凝固開始(液相線温度到達)から凝固終了(共晶温度到達)までを固液界面とし、液相線温度から共晶温度の差を凝固時間中の casting distance (凝固時間× casting speed) で除算した値を用いた。凝固速度 R に関しては、OCC プロセスにおける凝固速度は凝固界面が常に一定の位置にあるため、casting speed と凝固速度 R は等しいと仮定した。よって GR 値の算出に用いた式は、

$$GR = \frac{\text{液相線温度} - \text{共晶温度}}{\text{凝固時間} \times \text{铸造速度}} \times \text{铸造速度} \quad (3-10)$$

$$GR = \frac{\text{液相線温度} - \text{共晶温度}}{\text{凝固時間}} \quad (3-11)$$

となり、 GR は平均冷却速度と同じ単位となる。図 3-74 に平均冷却速度と α アルミニウムデンドライト一次アーム間隔との関係を示す。図 3-74 の中には、 n に 1/2 を代入し、 b に任意の値を代入した際の(3-9)式を破線で示した。平均冷却速度の増大に伴ってデンドライト一次アーム間隔が小さくなっていることがわかる。

GR 値との関係を検討すると、Al-0.7%Fe 亜共晶合金に関しては、 $b=55$ の場合の破線とよく一致し、Al-1.6%Fe 亜共晶合金に関しては、 $b=47$ の場合の破線とよく一致する結果となっている。Al-1.9%Fe 共晶合金に関しては、冷却速度の速い領域においては $b=42$ の場合の破線とよく一致しているが、冷却速度の小さい、すなわち casting speed の遅い場合に、破線と大きく外れる結果となった。Al-3.0%Fe 過共晶合金では、 $b=34$ の場合の破線とよく一致している。

Al-1.9%Fe 共晶合金は、平衡状態であれば α アルミニウムデンドライトが晶出せず、共晶組織のみが晶出するはずである。 α アルミニウムデンドライトが晶出する理由を、前述の界面過冷度で説明できるとすると、凝固速度の増大によって晶出する α アルミニウムデンドライトの体積割合が増加すると考えられる。すなわち、凝固速度が速い場合では遅い場合と比較してより亜共晶組成の組織に近付き、 b 値が増大する。一方で、casting speed が遅い場合に

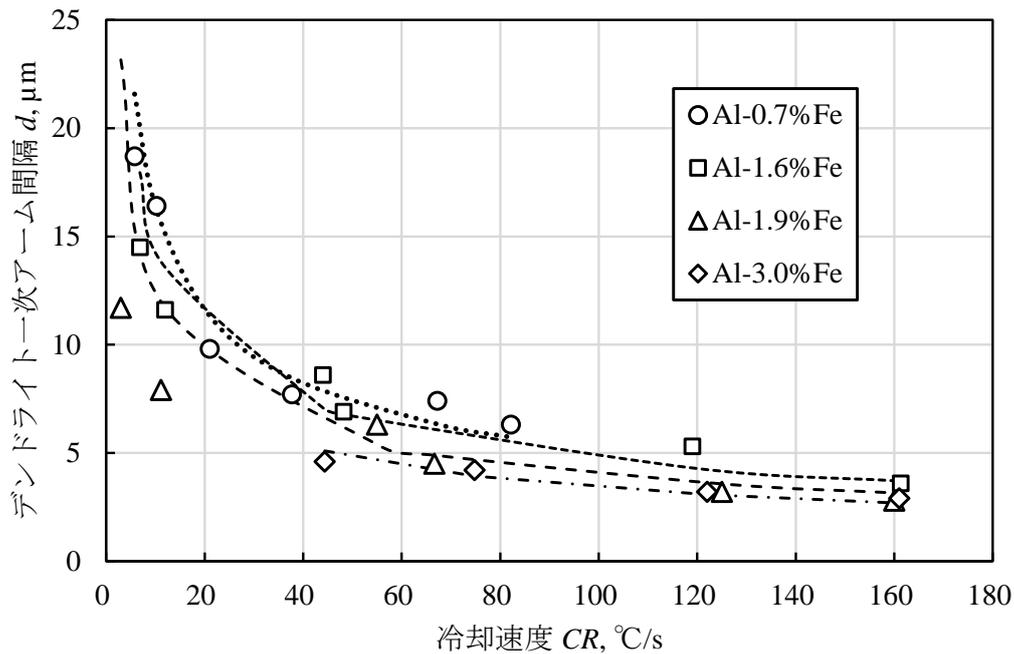


図 3-74 平均冷却速度とデンドライト一次アームとの関係

においては、共晶組成の組織に近付き、 b 値が減少すると考えられる。また、Al-0.7, 1.6%Fe 合金に関しては、亜共晶組成であるため、平衡状態と等しく考えることができ、DAS と GR 値との関係も大きな誤差なく説明できると考えられる。

また、定数 b を鉄濃度 w_{Fe} の関数として近似すると、

$$b = -8w_{Fe} + 58.2 \quad (3-12)$$

となり、鉄濃度が增大すると b 値は一次関数的に減少する関係となった。

凝固組織と結晶方位の関係

本実験において鑄造条件によって Al-Fe 合金の場合では $\langle 001 \rangle$, $\langle 101 \rangle$, $\langle 112 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ に配向し、Al-Mn 合金の場合では $\langle 001 \rangle$ や $\langle 111 \rangle$ に配向することが明らかとなった。

円断面組織と比較をするために代表的なもの抜粋して図 3-75 に Al-Fe 合金 OCC 線材円断面組織とミクロ的な結晶方位測定結果を示す。なお、組織観察試料と結晶方位測定試料は同じ円断面試料であるが、前処理の関係上同じ位置での観察及び測定はできなかった。

$\langle 001 \rangle$ に配向した試料では、大きさが不揃いな α アルミニウムデンドライトとその周りを囲うように共晶組織が存在していることがわかる。これに関しては、アルミニウムの優先成長方位は $\langle 001 \rangle$ であるため、優先成長方位に近いデンドライトが成長を続け、円断面全体が $\langle 001 \rangle$ に配向していると考えられる。また、Al-Mn 合金 OCC 線材に関しても α アルミニウ

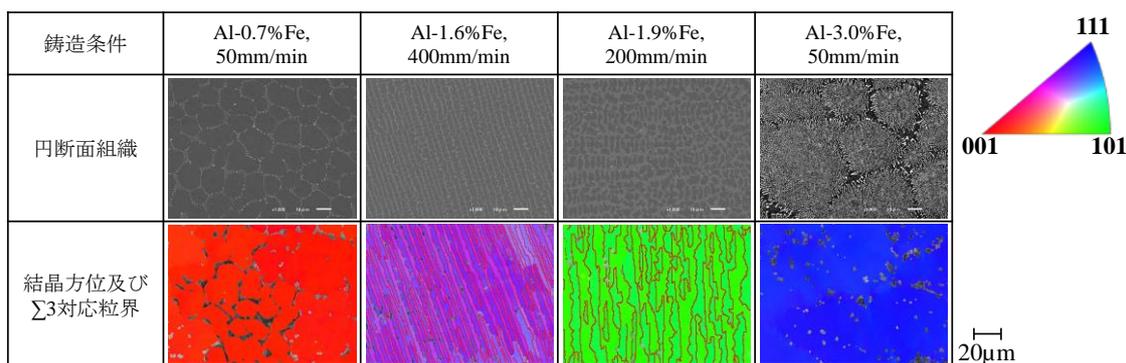


図 3-75 凝固組織と結晶方位の比較

ムデンドライトが晶出する条件においては、全て<001>に配向していたため、これも同様な理由であると考えられる。

<101>に配向した試料に関しては、ミクロ的な結晶方位測定及び粒界解析をした結果、直線的な $\Sigma 3$ 対応粒界が多数観測された。また、円断面組織を見ると、 α アルミニウムデンドライトと共晶組織が観察されるが、 α アルミニウムデンドライトのサイズが揃っており、それらが整列していることがわかる。本実験で得られた<101>に配向する試料においても、 α アルミニウムデンドライトが直線状に整列していることから、 α アルミニウムデンドライト同士が $\Sigma 3$ 対応粒界を形成しながら成長(双晶成長)していると考えられる。第 2 章で取り扱った Al-Ti 合金 OCC 線材においても、铸造方向に<101>に配向する結果となったが、これと同様な原理であると考えられる。

また、デンドライト二次アームは、デンドライト一次アームの背骨部分に $\Sigma 3$ 対応粒界の双晶面が形成される場合、 60° もしくは 120° に傾いて成長する³²⁾ことがある。OCC 線材に見られたデンドライト二次アームにおいても、一次アームに対して 55° 程度の傾きを持っていた。これは $\Sigma 3$ 対応粒界の(111)双晶面から<001>方向に二次アームが成長すると、幾何学的に 54.7° の傾きとなるためであると考えられる。この傾いた二次アームを切断し、铸造方向の結晶方位を測定することによって結果として<101>という方位になると考えられる。

また、<112>に配向する試料に関しても同様なことがいえ、<112>は<101>に対して<111>軸を回転軸として 90° 回転させた方位である³³⁾ことから、 $\Sigma 3$ 対応粒界を形成しながら成長したため、円断面全体が<112>に配向していると考えられる。

<111>に配向した試料に関しては、円断面全体に粗い共晶組織が観察された。そのため、結晶方位測定においても共晶組織中の α アルミニウムを測定・評価していると考えられる。共晶組織中の α 相と β 相は互いの結晶構造や方位関係に従って成長する³⁴⁾ため、この共晶組織の成長方位が(111)_{Al}に平行であることを示唆する結果となった。

OCC 線材の凝固界面形状と組織の関係

OCC プロセスでは、過去の研究³⁵⁾によると、引け巣ができず、なおかつ鑄塊の中心部と外周部との溶質濃度の差により、鑄塊の内側から外側に向かって凝固が進行していると推測されたことから、加熱鑄型に向かって凸な凸型レンズ状の凝固界面であるという説明がされている。そこで、本実験では実際に内側から外側に向かって凝固が進行しているかどうか、凝固界面の形状はどうなっているのかを考察した。

マイクロ組織観察結果より、OCC 線材の表面と長手方向断面で組織に違いがあった。そのため、比較のために図 3-76 に線材の表面、表面付近の長手方向断面、内部の長手方向断面を鑄造速度ごとに示した。鑄造速度 50mm/min では、線材表面に共晶組織が観察されるが、線材表面付近の長手方向断面を見るとその共晶組織は 10~20 μm 程度の厚みを持った層であることがわかる。線材内部の長手方向断面を見ても線材の表面に共晶組織が多いことがわかり、線材の表面のみ凝固の条件が異なっていると考えられる。鑄造速度 300mm/min では、線材表面の共晶組織の面積割合が減っており、線材表面付近の長手方向断面を見ても共晶組織の層が 5 μm 以下の厚みとなっていた。線材内部の長手方向断面を見ると線材表面付近の長手方向断面の表面以外のマイクロ組織と同様な組織が観察された。鑄造速度 500mm/min では、線材表面の共晶組織の面積割合がさらに減じ、細かくなっており、線材表面付近の長手方向断面を見ても共晶組織の層が視認できず、組織に乱れが生じていた。線材内部の長手方向断面を見ると、内部の組織は乱れのない一方向凝固組織であることがわかる。

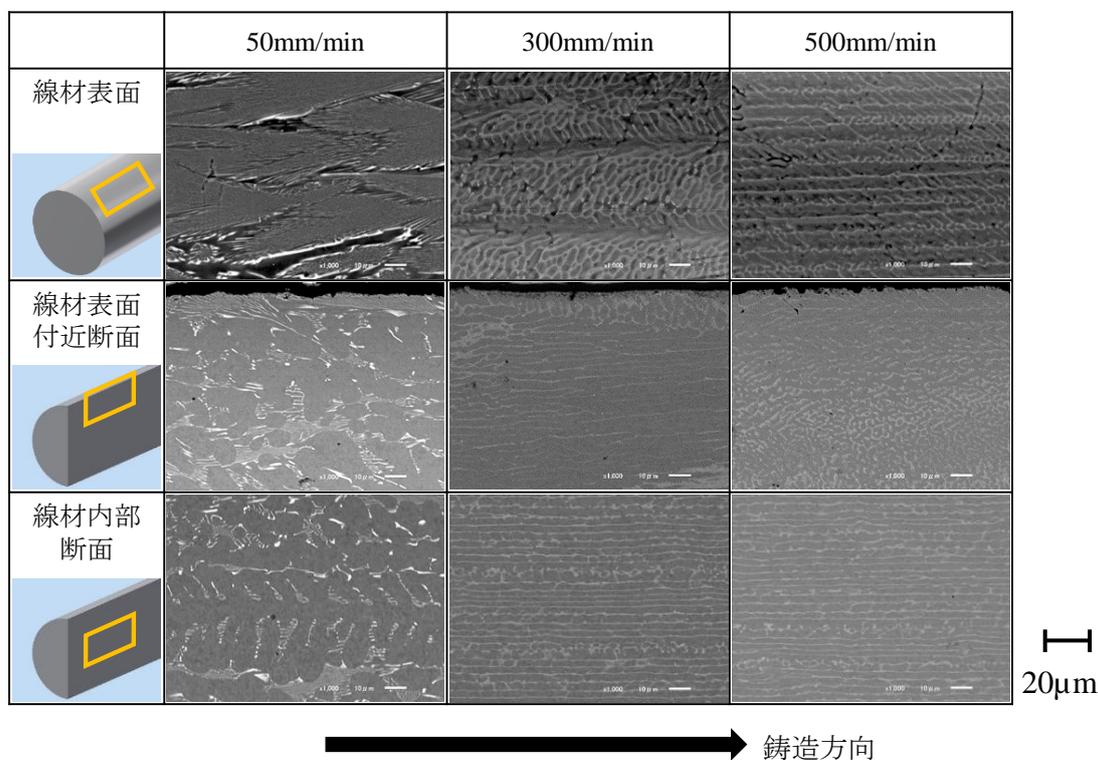


図 3-76 Al-1.6%Fe 合金の各観察位置におけるマイクロ組織の比較

連続鋳造中の冷却曲線の結果より、鋳造速度に関わらず加熱鋳型の内部で液相線温度に達し、加熱鋳型の外部で共晶温度に達していた。この結果より、鋳型の内部で凝固開始し、最終凝固は鋳型の外部であったことが考えられ、加熱鋳型の温度が液相線温度+30°Cとなっていたことから、線材の内部から凝固が開始し、線材の表面部が最終凝固部と考えられる。ここで凝固界面の形状を考えると、図 3-77(a)のように鋳型口をまたぐように凸型レンズ状となっていると考えるのが自然である。しかし、線材内部の組織は鋳造方向に水平に伸びており、レンズ状凝固界面の影響をほとんど受けていないように思われる。また、線材の表面のみに共晶組織が見られたことから図 3-77(b)のような、凝固界面モデルが考えられる。図 3-31(b)は凸型レンズ状ではなく、中心部が鋳型内部において鋳型壁面に垂直で、外周部のみ鋳型の外部まで到達した凝固界面である。中心部においては、複数の α アルミニウムデンドライトが鋳造方向と垂直方向に整列して成長し、 α アルミニウムデンドライトの成長によって排出された Fe 濃度の高い残液が共晶反応して共晶組織がその間隙に形成し、外周部においては α アルミニウムデンドライトの成長による残液の Fe 濃度の上昇と、中心部と比較して凝固時間が長いために平衡状態に近い状態であることが相まって共晶組織の形成が盛んになっているものと考えられる。

一方で、デンドライト形状からミクロ的な固液界面を考えると、デンドライト先端部は液相側に凸な形状、共晶組織にあたる箇所に関しては組成的過冷によって、固相側に凸な形状と考えられ、波打った形状をしていると推測される³⁰⁾。

また、デンドライトの二次アームは一次アームに対して 55°程度の傾きを持っていた。これは $\Sigma 3$ 対応粒界の(111)双晶面から $\langle 001 \rangle$ 方向に二次アームが成長すると、幾何学的に 54.7°の傾きとなるためであると考えられる。この二次アームの傾きもミクロ的には波状界面と考えられる要因の一つであるが、ミクロ的な界面形状に関しては明らかにならなかった。ミクロ的な界面を明らかにするためには、凝固を中断するような実験を行い、直接組織観察することが望まれる。

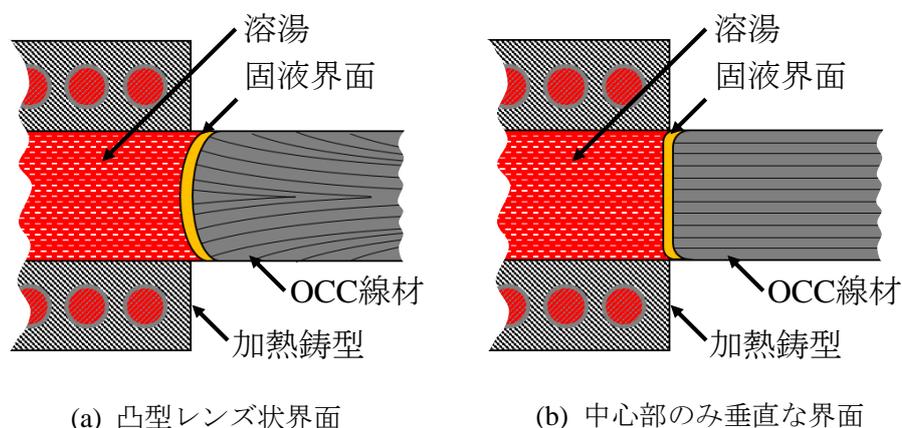


図 3-77 実験結果より推測される OCC プロセスの凝固界面(固液界面)の形状

3-5 結言

本研究は水平式 OCC 鑄造装置を用いて 50~500mm/min の範囲で鑄造速度を変化させながら Al-Fe 系及び Al-Mn 系合金線材を作製し、その時の冷却曲線を得ることに成功した。また、合金組成や鑄造速度ごとに SEM による組織観察や ICP-AES による組成分析、XRD による金属間化合物の同定、EBSD 法による結晶方位の測定及び結晶粒界解析等を行った結果から以下のことが明らかとなった。

(1) Al-Fe 系及び Al-Mn 系合金 OCC 線材は、鑄造方向と平行な一方向凝固組織を示し、鑄造速度の増大によって、共晶セル組織、二次アームの発達したデンドライト組織、セルラーデンドライト組織に変化した。また、過共晶合金においても初晶金属間化合物が晶出せず、共晶組織や亜共晶組織を示した。

(2) 連続鑄造中の冷却曲線から、加熱鑄型の外部 1~12mm にかけて固液共存部があると推測され、凝固温度範囲における平均冷却速度は鑄造速度の増大により増大し、正の相関であった。また、通常の凝固時の冷却曲線に見られるような過冷曲線や変曲点等は検出されなかった。

(3) 鑄造速度の増大に伴って、セル状共晶組織のセル径や α アルミニウムデンドライト一次アーム間隔が小さくなる傾向があった。また、溶質含有量の増大に伴って α アルミニウムデンドライト一次アーム間隔が小さくなる傾向があった。

(4) Al-Fe 合金では、鑄造条件によって $\langle 001 \rangle$, $\langle 101 \rangle$, $\langle 112 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ に配向した。また、 $\langle 101 \rangle$ 及び $\langle 112 \rangle$ に配向する組織には $\Sigma 3$ 対応粒界が検出された。一方、Al-Mn 合金では α アルミニウムデンドライトの成長方位は純アルミニウムの優先成長方向である $\langle 001 \rangle$ に配向した。

参考文献

- 1) Lendvai A.: Journal of Materials Science Letters, 5, (1986), 1219-1220.
- 2) 三木功, 小菅張弓, 長浜勝介: 軽金属, 25 (1975), 1.
- 3) R. M. K. Young and T. W. Clyne: Scripta Met., 15 (1981), 1211.
- 4) 小菅張弓: 軽金属, 30 (1980), 217.
- 5) 軽金属学会: アルミニウムの組織と性質, (1991), 159-188.
- 6) E. Blank: Z. Metallkde., 63, (1972), 315,324.
- 7) P. Furrer and H. Warlimout: Z. Metallkde., 64, (1973), 236.
- 8) W. A. Dean: Aluminum, vol. 1, ASM, (1967), 163.
- 9) T. B. Massalski: Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition, ASM International, Materials Park, Ohio, (1990) 171-174.
- 10) 軽金属学会: アルミニウムの組織と性質, (1991) 217-230.
- 11) 市川理衛, 大橋照男: 軽金属 16 (1966), 127-133.
- 12) Gunter Petzow: 金属エッチング技術, 株式会社アグネ, (1982), 1-44.
- 13) 松尾守, 村松俊樹, 浅沼彰, 小松伸也, 池田勝彦: 軽金属, 47 (1997), 15-20.
- 14) 久留須一彦, 露木孝一, 鈴木寛, 東海林了, 山元寿美: 分析化学, 47 (1998), 49-53.
- 15) 小松伸也, 村松俊樹: 軽金属, 50 (2000), 518-526.
- 16) 軽金属学会: アルミニウムの組織と性質, (1991), 217-229.
- 17) I. L. Rogelberg and E. S. Shpichinetsky, Zavodskaya Lab., 14, 1948, 1216-1218.
- 18) W. Kurz and D. J. Fisher: Fundamentals of Solidification, Trans Tech Publications, (1984), 51.
- 19) T. S. Plashett, W. C. Wingard: Can. J. Phys., 38 (1960), 1077-1088.
- 20) R. E. Spear, G. R. Gardner: Trans AFS, 71 (1963) 209-215.
- 21) 郡司好喜: 鉄と鋼, 80 (1994), N371-N385.
- 22) C. McL. Adam, L. M. Hogan: J. Aust. Inst. Metals, 17 (1972), 81-90.
- 23) J. H. Perepezko, D. U. Furrer: Dispersion strengthened ALUMINUM ALLOYS, TMS, (1988), 77-102.
- 24) 加藤誠, 蓑輪晋: 鉄と鋼, 52 (1966), 32-41.
- 25) 岡本平, 鈴木章: 金属の凝固, 丸善株式会社, (1971), 119-170.
- 26) 平林良次: 真空, 10 (1967), 210-224.
- 27) H. Soda, A. Mclean, J. Shen, Q. Xia, G. Motoyasu, M. Korotkin, K. Yan: J. Mater. Sci., 32 (1997), 1841-1847.
- 28) T. S. Plashett and W. C. Wingard: Can. J. Phys., 38 (1960), 1077-1088.
- 29) R. E. Spear, G. R. Gardner: Trans AFS, 71 (1963), 209-215.
- 30) M. C. Flemings: Solidification Processing, McGraw·Hi11, (1974), 146-154.
- 31) A. M. Shams El Din, G. Wranglen: Electrochem. Acta, 7, (1962), 79.

- 32) 別宮宣克, 本間梅夫, 雄谷重夫: 軽金属, 22, (1972), 211.
- 33) 岡本平, 鈴木章: 金属の凝固, 丸善株式会社, (1971), 179-212.
- 34) 本保元次郎, 大野篤美, 早田博, A. McLean: ふえらむ, 8 (2003), 35-42.

第4章 アルミニウム合金 OCC 線材の機械的特性

4-1 緒言

アルミニウムスクラップや二次合金といったリサイクル材に多く含まれている元素は鉄やシリコンであり、特にアルミニウムに対して鉄が多く含まれていると、粗大な板状の金属間化合物や粗い共晶組織が晶出する¹⁾。これらの粗い組織は合金の靱性を著しく低下させてしまう要因であることから、アルミニウムのリサイクル時には鉄の分離が重要視されている。一方で、粗大な金属間化合物の晶出を抑制し、微細化合物や過飽和固溶体として分散できれば、鉄の無害化を図ることができる^{2),3)}。

近年、アルミニウム中に存在する粗大金属間化合物の無害化方法として、試料に強加工を施し、第2相粒子の分断・固溶を促す方法等が研究されている^{4),5)}が、これを鑄造段階で行えば生産工程の簡略化やより品質の高い製品に展開することが可能と考える。

また、Al-Mn 合金のような非熱処理型合金は熱処理による過飽和固溶体の作製は $10^4 \sim 10^6 \text{C/s}$ という早い冷却速度が必要であり、組織制御が難しいとされている⁶⁾。一方で、Mn を過飽和に固溶させたアルミニウム合金が簡単に作製可能であれば、後の熱処理により微細な金属間化合物を析出させ、熱処理型合金のような強化機構が非熱処理型合金においても可能になると考える。

第3章で取り扱った Al-Fe 合金 OCC 線材および Al-Mn 合金 OCC 線材の凝固組織は、鑄造速度を増大させることによって過共晶合金においても粗大な初晶化合物が観察されず、 $0.5 \mu\text{m}$ 程度の微細な共晶化合物や $0.1 \mu\text{m}$ 程度の析出物として α アルミニウムデンドライト中に存在していることを明らかにした。この結果はアルミニウム合金中の鉄の無害化の可能性を示唆する結果となった。

そこで本章ではアルミニウム合金中の鉄の無害化や Al-Mn 合金の更なる機械的特性の向上の可能性について検討するため、OCC プロセスによって作製された Al-Fe 合金線材及び Al-Mn 合金線材の機械的性質について調査し、凝固組織との関係について明らかにすることを目的とした。

4-2 実験方法

鑄造方法

供試材を Al-0.7, 1.6, 1.9, 3.0%Fe 合金の 4 組成及び Al-1.0, 1.9, 3.0, 4.0%Mn 合金の 4 組成の計 8 組成とした。

鑄造は水平式 OCC 装置を用い、直径 6mm、長さ 1000mm 以上の鑄造線を作製した。鑄造条件は、溶解保持炉の温度を鑄造合金の液相線温度+50~70℃、鑄型温度を鑄造合金の液相線温度+20~40℃とし、鑄造速度を 50, 100, 200, 300, 400, 500mm/min の 6 段階とした。また、鑄型出口端からの冷却距離を 18~60mm の範囲、冷却水量を 600mL/min、冷却水温を 21.6±3.0℃(常温)とした。

機械的性質の測定及び組織観察で用いる試料は、得られた線材の凝固開始端、すなわちダミーバーから 500~800mm 離れた位置のものを使用した。

また、比較として二つ割り金型に鑄造した線材(以下、金型線材)を作製し、機械的性質の測定や組織観察を行った。

組織観察

金型線材の円断面及び長手方向断面のマイクロ組織、引張試験後の試験片の破断面及び破断面付近の長手方向断面のマイクロ組織に関しては、観察面に対して機械研磨を施した後に、SEM(日本電子株式会社製 JSM-6510)を用いて組織観察を行った。機械研磨は表 2-2 と同様な条件で行った。

硬さ試験

線材の円断面のビッカース硬さを測定した。試験装置は MATSUZAWA SEIKI 製 DMH-1 を用いた。試験条件は任意の箇所に試験荷重 300gf、荷重保持時間 5s で行い 20 点平均とした。なお、このときの測定方法は JIS Z 2244 に準拠して行った。

引張試験

図 4-1 は Al-Fe 合金の引張試験片の模式図を示している。全長 90mm に切断した線材に肩部 R30、平行部長さ 30mm、平行部直径 4mm になるように旋盤で加工し引張試験片とした。試験装置はインストロンジャパン製 5587 型電気機械式万能試験機を用いた。

試験条件はチャック間距離を 50mm、初期ひずみ速度を $5.56 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ とした。引張強さ及び破断伸びの値は 3 点平均とした。

Al-Mn 合金の場合では、円柱状の引張試験片の作製を試みた際に、材料が軟らかいため旋盤加工が困難であった。そこで、Al-Mn 合金線材は放電ワイヤー加工による板状試験片を作製することとした。図 4-2 は Al-Mn 合金の引張試験片の模式図を示している。全長 75mm に切断した線材に肩部 R15、平行部長さ 21.6mm、平行部断面形状 4×2mm の板状引張試験

片に加工し引張試験片とした。試験装置はインストロンジャパン製 5587 型電気機械式万能試験機を用いた。

試験条件はチャック間距離を 50mm、初期ひずみ速度を $7.72 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ とした。引張強さ及び破断伸びの値は 3 点平均とした。

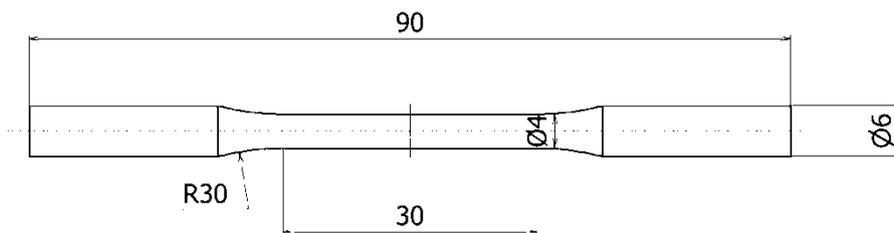


図 4-1 Al-Fe 合金線材の引張試験片形状

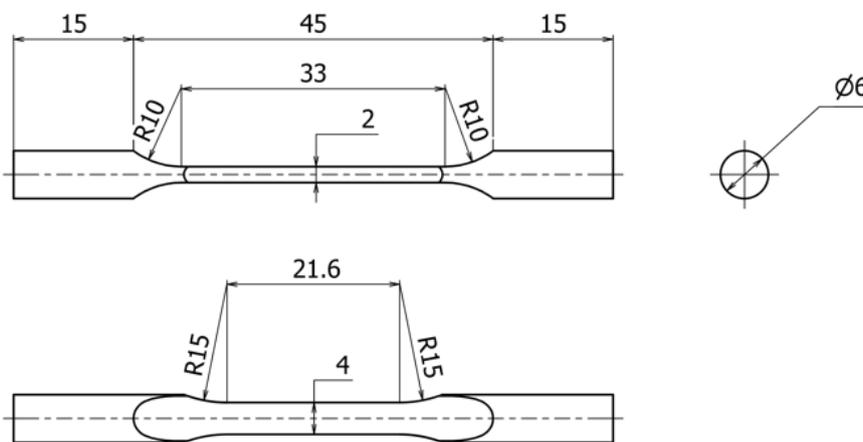


図 4-2 Al-Mn 合金線材の引張試験片形状

4-3 実験結果

金型線材の凝固組織

図 4-3 に Al-Fe 合金の金型線材のマイクロ組織を示す。Al-1.6%Fe 亜共晶合金の場合、 α アルミニウムデンドライトと共晶組織で構成された組織であり、様々な方向に成長していることがわかる。また、組織は不均質であり、 α アルミニウムデンドライトと共晶組織が共に偏析を起こしていた。Al-1.9%Fe 共晶合金の場合も Al-1.6%Fe 亜共晶合金と同様に、 α アルミニウムデンドライトとその間隙を埋めるように共晶組織が成長した組織であることがわかる。Al-3.0%Fe 過共晶合金の場合も α アルミニウムデンドライトとその間隙を埋める共晶組織で構成された組織であった。共晶組成、過共晶組成においても亜共晶組織が見られたのは、凝固時の冷却速度が約 220°C/s と速く、ノンファセット相の α アルミニウムが優先的に晶出したため⁷⁻⁹⁾であると考えられる。

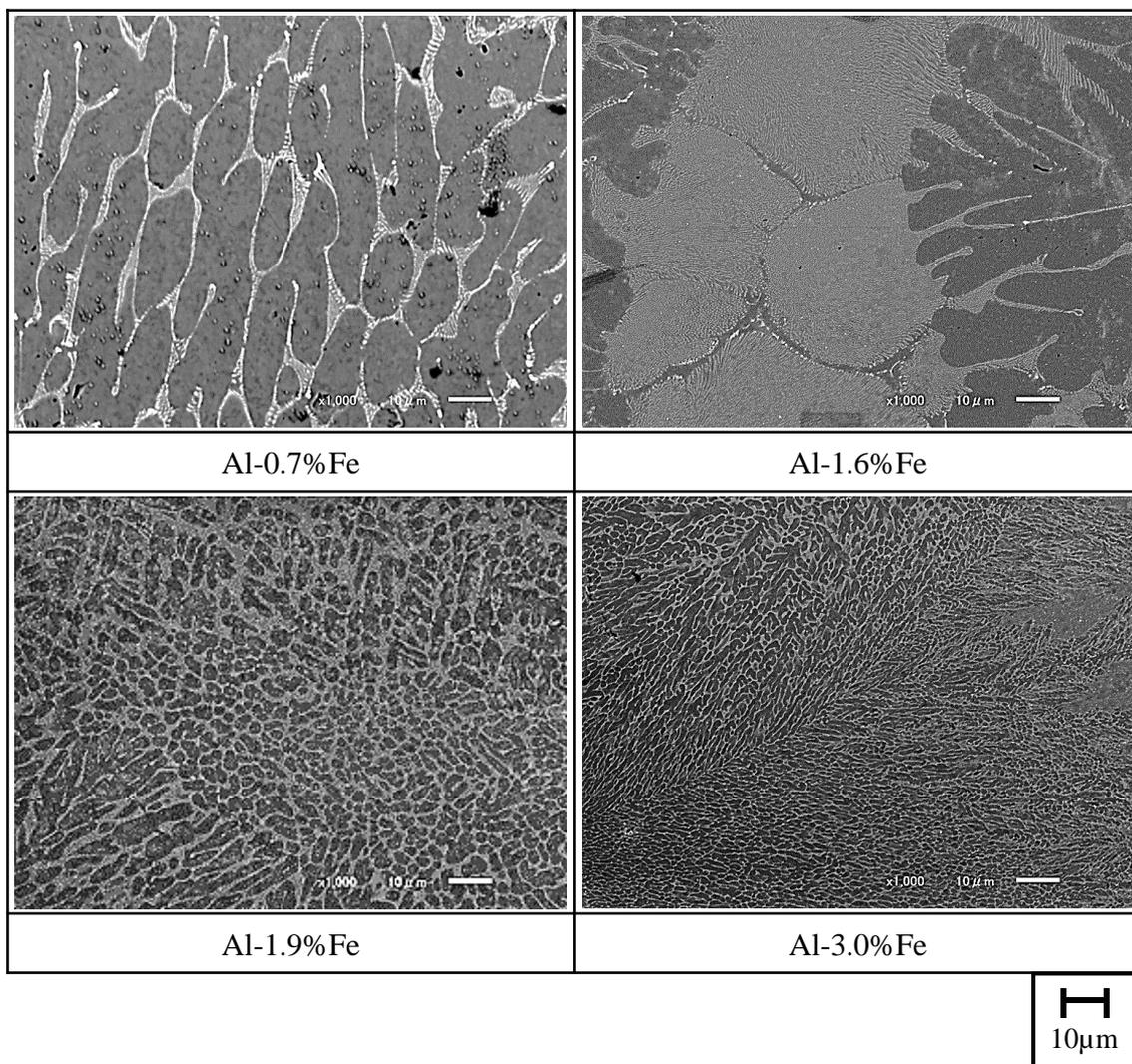


図 4-3 Al-Fe 合金金型線材のマイクロ組織に及ぼす Fe 含有量の影響

図 4-4 は Al-Mn 合金の金型線材のマイクロ組織を示している。Al-1.0%Fe 亜共晶合金の場合、 α アルミニウムデンドライト中に $1\mu\text{m}$ 程度の共晶化合物が点在している組織である。Al-1.9%Mn 共晶合金の場合も Al-1.0%Mn 亜共晶合金と同様に、 α アルミニウムデンドライト中に $1\sim 5\mu\text{m}$ 程度の共晶化合物が点在している。Al-3.0%Mn 過共晶合金では、 α アルミニウムデンドライトとその間隙を埋める共晶組織で構成される組織である。Al-4.0%Mn 過共晶合金においては、 α アルミニウムデンドライトとその間隙を埋める共晶組織、されには、 $10\mu\text{m}$ 程度のサイズの Al-Mn 系金属間化合物が混在した組織である。Al-Fe 合金と同様に、共晶組成、過共晶組成においても亜共晶組織が見られたのは、凝固時の冷却速度が約 $220^\circ\text{C}/\text{s}$ と速く、ノンファセット相の α アルミニウムが優先的に晶出したためであると考えられる。

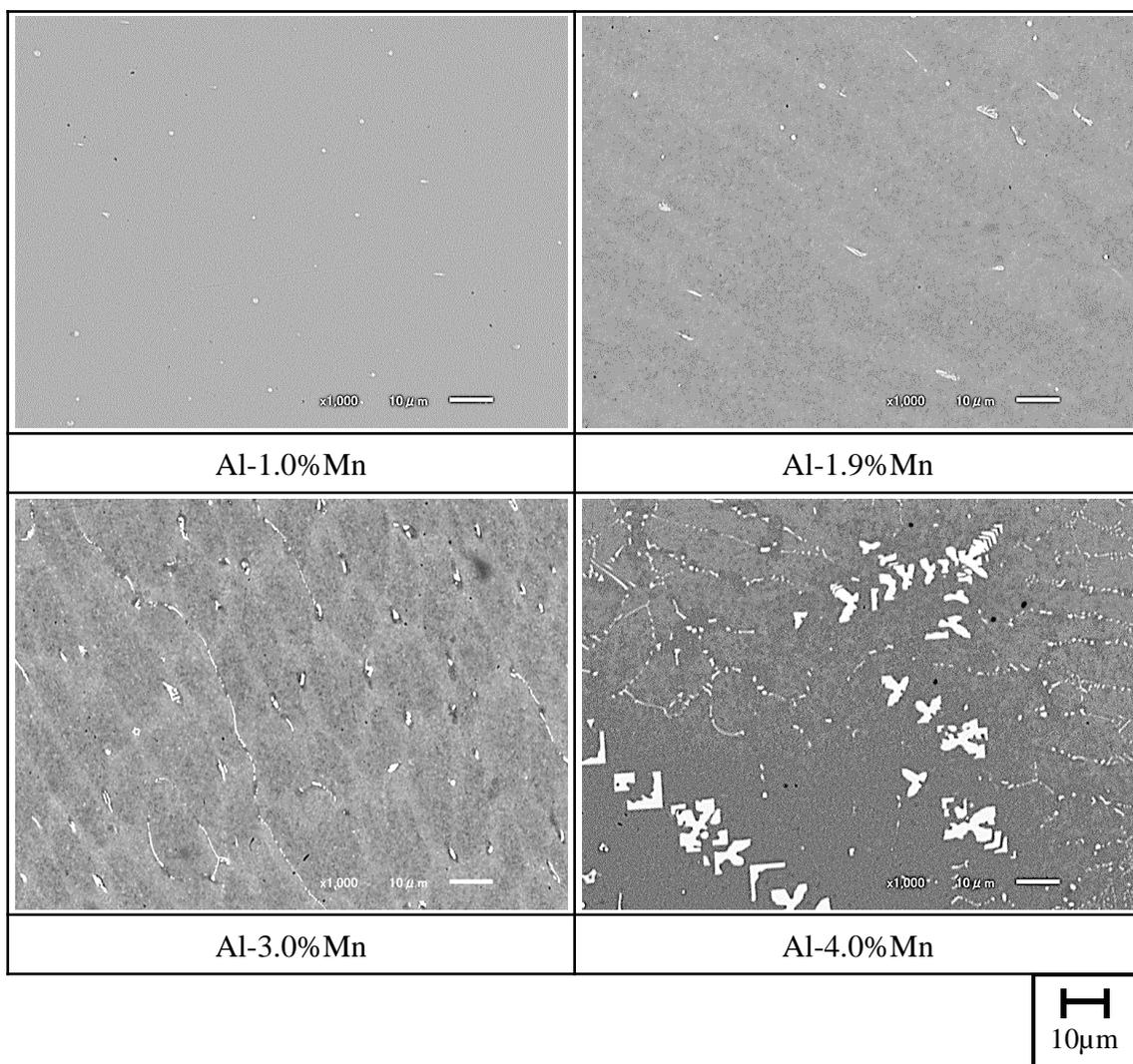


図 4-4 Al-Mn 合金金型線材のマイクロ組織に及ぼす Mn 含有量の影響

Al-Fe 合金線材のビッカース硬さ

図 4-5 は Al-Fe 合金線材のビッカース硬さと鑄造速度の関係を示している。金型線材のビッカース硬さは、Al-0.7%Fe では 28.3Hv、Al-1.6%Fe では 35.0Hv、Al-1.9%Fe では 44.9Hv、Al-3.0%Fe では 59.6Hv であり、Fe 含有量が多くなるにつれて硬さが増大した。

一方、OCC 線材のビッカース硬さは、鑄造速度 50mm/min の場合、Al-0.7%Fe 合金では 29.3Hv、Al-1.6%Fe 合金では 38.9Hv、Al-1.9%Fe 合金では 43.8Hv、Al-3.0%Fe 合金では 64.7Hv となり、やはり Fe 含有量が多くなるにつれて硬さが増大した。これは、Fe 含有量が増大することによって共晶組織の晶出割合が増加し、硬さも増大したと考えられる。

また、鑄造速度 500mm/min では Al-0.7%Fe 合金では 34.7Hv、Al-1.6%Fe 合金では 44.6Hv、Al-1.9%Fe 合金では 51.2Hv、Al-3.0%Fe 合金では 61.8Hv となり、Al-0.7~1.9%Fe 合金で最大の値を示したが、Al-3.0%Fe 合金は鑄造速度 50mm/min と比較してもほとんど変わらないか低い値を示した。

Al-1.6, 1.9%Fe 合金に関しては、鑄造速度の増大に伴ってビッカース硬さが上昇する傾向が見られた。鑄造速度が速くなると組織が細かくなり、共晶組織も微細に分散していたことから微細化強化^{10), 11)}が考えられる。また、鑄造速度が速くなると Fe 固溶量も増加していたため、固溶強化¹²⁾によっても硬さが増大していると考えられる。

一方、Al-3.0%Fe 合金では、鑄造速度の増大に伴って硬さが低下している傾向であり、鑄造速度 50mm/min が最も硬い鑄造条件となった。Al-3.0%Fe 合金においても Al-1.6, 1.9%Fe 合金のように組織が細かくなることによる微細化強化が予想されたが、鑄造速度 50mm/min

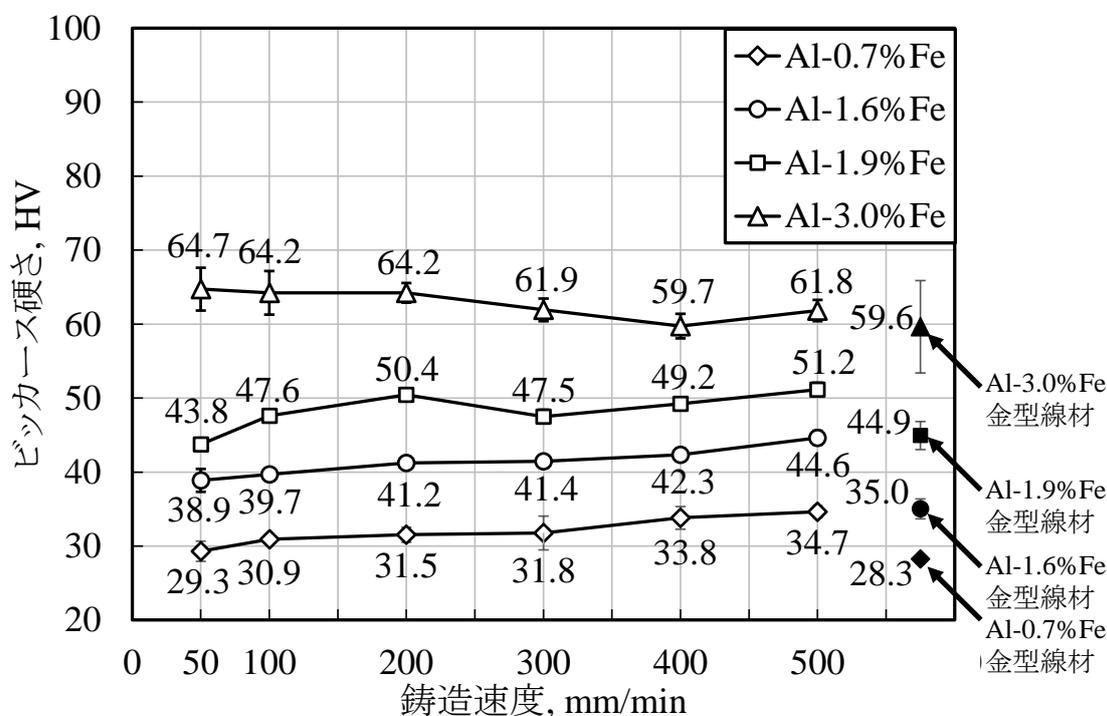


図 4-5 Al-Fe 合金線材の鑄造速度とビッカース硬さの関係

は線材全体が共晶組織であり、 casting 速度 200~500mm/min の時に見られた亜共晶組織と比較して硬くなったと考えられる。

Al-Mn 合金線材のビッカース硬さ

図 4-6 は Al-Mn 合金線材のビッカース硬さと casting 速度の関係を示している。金型線材のビッカース硬さは、Al-1.0%Mn 合金では 25.9Hv、Al-1.9%Mn 合金では 37.2Hv、Al-3.0%Mn 合金では、44.7Hv、Al-4.0%Mn 合金では 56.6Hv であり、Mn 含有量の増加に伴って硬さが増大した。

一方、OCC 線材のビッカース硬さは、 casting 速度 50mm/min の場合、Al-1.0%Mn 合金では 27.2Hv、Al-1.9%Mn 合金では 34.3Hv、Al-3.0%Mn 合金では、48.3Hv、Al-4.0%Mn 合金では 62.1Hv であり、やはり Mn 含有量の増加に伴って硬さが増大した。これは、Mn 含有量が増加することにより、硬い共晶組織の晶出割合が増加し、硬さが増加したと考えられる。

また、 casting 速度 500mm/min では、Al-1.0%Mn 合金では 27.3Hv、Al-1.9%Mn 合金では 35.4Hv、Al-3.0%Mn 合金では、48.1Hv、Al-4.0%Mn 合金では 67.2Hv となり、Al-1.0~3.0%Mn 合金では、 casting 速度の影響をあまり受けないように思われる。一方で、Al-4.0%Mn 合金においては、わずかではあるが、 casting 速度の増大によりビッカース硬さが増大した。これは、 casting 速度の増大により、組織が微細になっていたことから、微細化強化によるものや、 α アルミニウム中の Mn 固溶量が増加していたことから、固溶強化の影響であると考えられる。

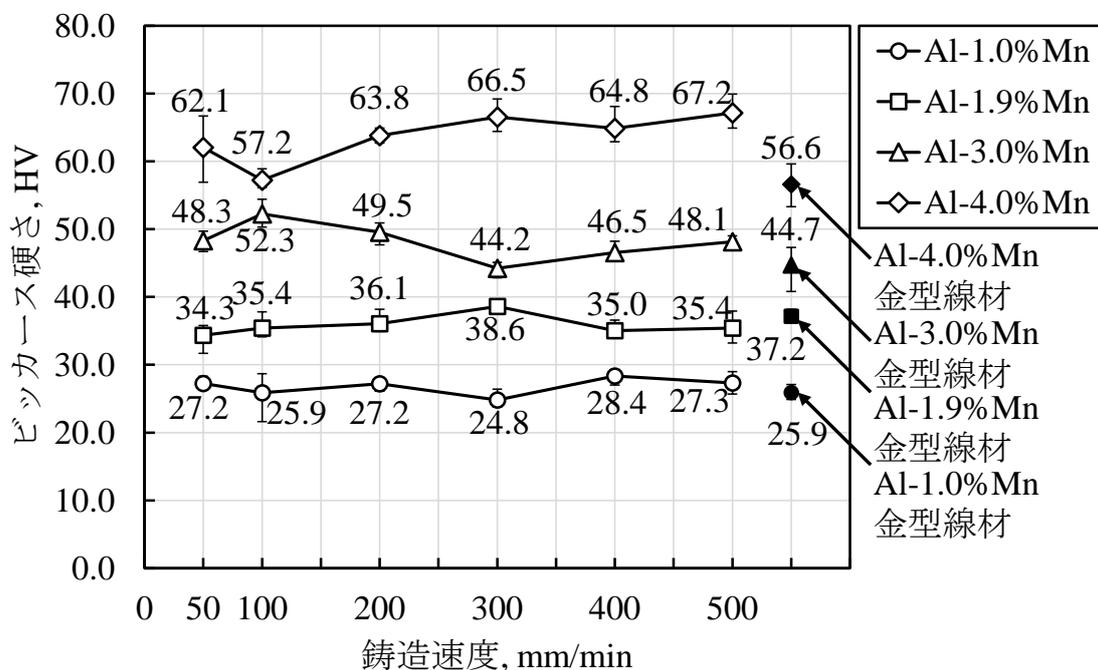


図 4-6 Al-Mn 合金線材の casting 速度とビッカース硬さの関係

Al-Fe 合金線材の引張特性

図 4-7 は Al-1.6%Fe 合金線材の公称応力-公称ひずみ線図の一例を示している。鑄造速度 50mm/min では、引張強さ約 145MPa、約 19%で破断し、鑄造速度 100mm/min では、引張強さ約 160MPa、約 19%で破断し、鑄造速度 200mm/min では、引張強さ約 170MPa、約 21%で破断し、鑄造速度 300mm/min では、引張強さ約 150MPa、約 22%で破断し、鑄造速度 400mm/min では、引張強さ約 140MPa、約 27%で破断し、鑄造速度 500mm/min では、引張強さ約 170MPa、約 23%で破断していた。また、鑄造速度 400, 500mm/min では高ひずみ域で、局部伸びによる応力低下が見られる。一方、金型線材では、引張強さ約 120MPa、約 23%で破断していた。

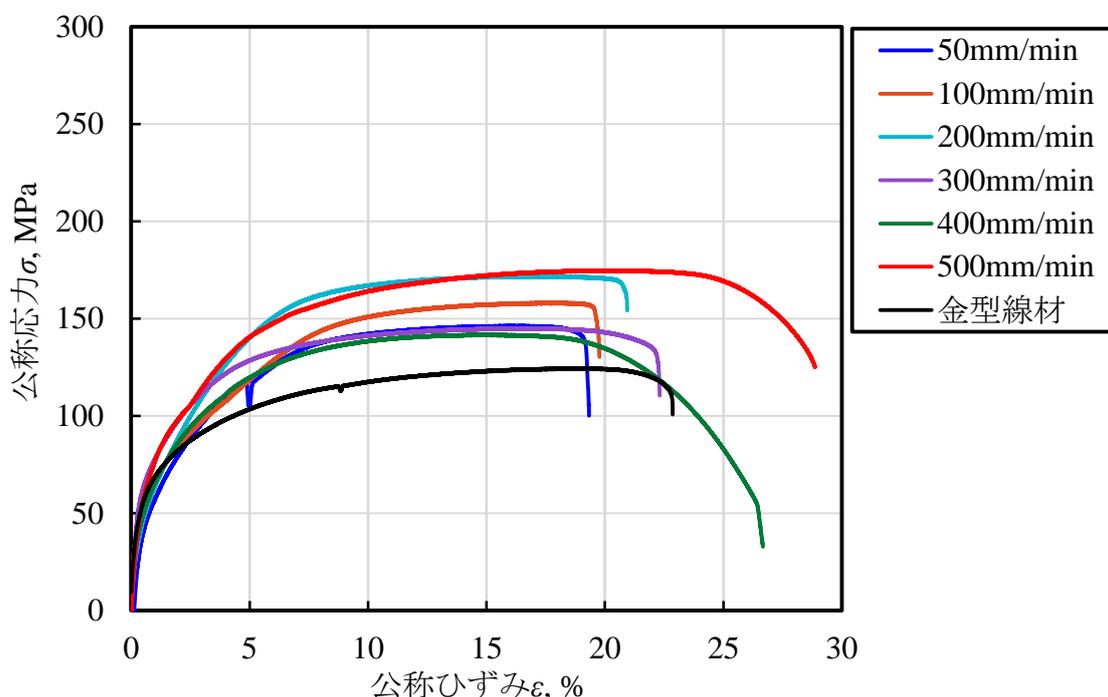


図 4-7 Al-1.6%Fe 合金線材の公称応力-公称ひずみ線図の一例

図 4-8 は Al-2.9%Fe 合金線材の公称応力-公称ひずみ線図を示している。鑄造速度 50mm/min では、引張強さ約 150MPa、約 11%で破断し、鑄造速度 100mm/min では、引張強さ約 155MPa、約 18%で破断し、鑄造速度 200mm/min では、引張強さ約 205MPa、約 21%で破断し、鑄造速度 300mm/min では、引張強さ約 220MPa、約 19%で破断し、鑄造速度 400mm/min では、引張強さ約 165MPa、約 29%で破断し、鑄造速度 500mm/min では、引張強さ約 185MPa、約 27%で破断していた。また、鑄造速度 400, 500mm/min では高ひずみ域で、局部伸びによる応力低下が見られた。一方、金型線材では、引張強さ約 145MPa、約 19%で破断していた。

図 4-9 は Al-3.0%Fe 合金線材の公称応力-公称ひずみ線図を示している。鑄造速度 50mm/min では、引張強さ約 180MPa、約 10%で破断し、鑄造速度 100mm/min では、引張強さ約 200MPa、約 15%で破断し、鑄造速度 200mm/min では、引張強さ約 265MPa、約 18%で

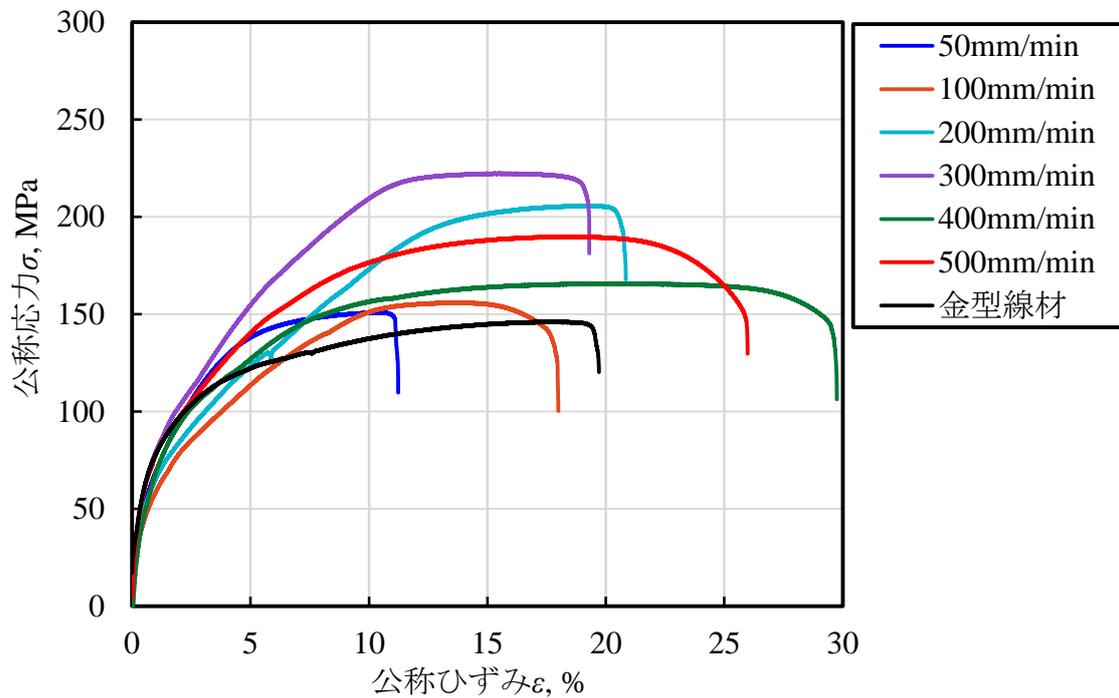


図 4-9 Al-1.9%Fe 合金線材の公称応力-公称ひずみ線図の一例

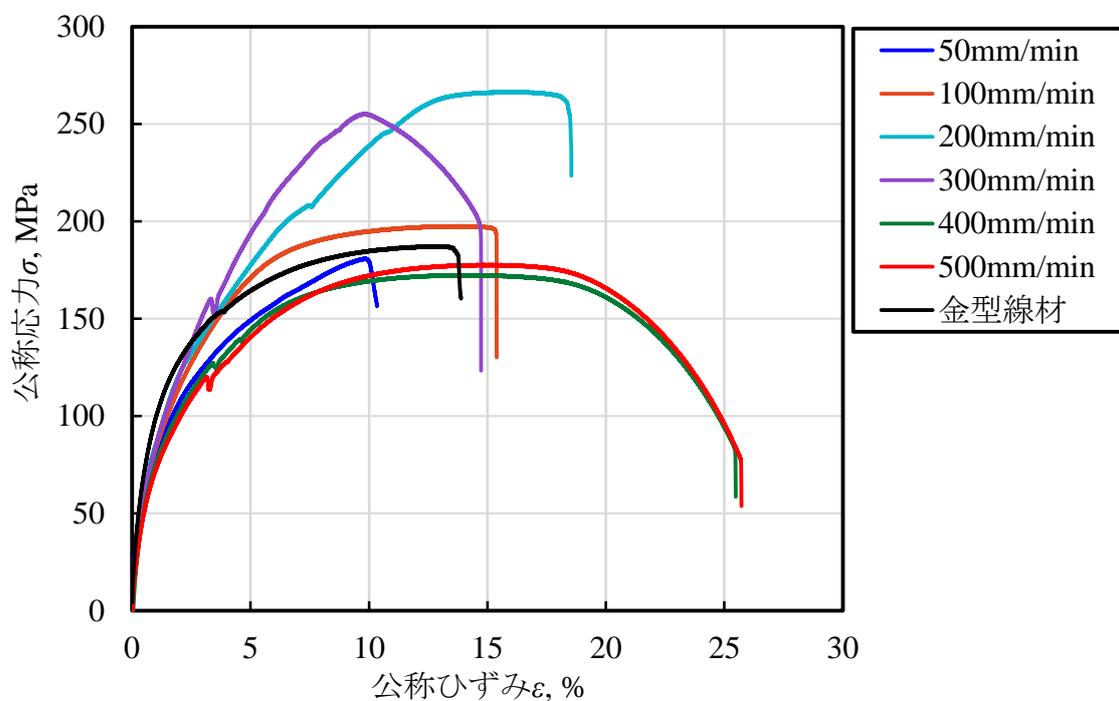


図 4-8 Al-3.0%Fe 合金線材の公称応力-公称ひずみ線図の一例

破断し、鑄造速度 300mm/min では、引張強さ約 255MPa、約 15%で破断し、鑄造速度 400mm/min では、引張強さ約 170MPa、約 26%で破断し、鑄造速度 500mm/min では、引張強さ約 175MPa、約 26%で破断していた。また、鑄造速度 300~500mm/min では、高ひずみ域で局部伸びによる応力低下が見られた。一方、金型線材では、引張強さ約 185MPa、約 13%で破断していた。

図 4-10 は Al-Fe 合金線材の引張強さと鑄造速度の関係を示している。なお、このプロットは試験片 3 本の平均であり、上下にエラーバーを付記している。

Al-1.6%Fe 合金は、鑄造速度が増大すると引張強さが増大する傾向であり、Al-1.9, 3.0%Fe 合金は、鑄造速度 50mm/min から 300mm/min にかけて引張強さが増大し、鑄造速度 400, 500mm/min で減少した。また、Fe 含有量が増大すると、引張強さが増大する傾向であるが、鑄造速度 500mm/min では Fe 含有量の影響が見られない。一方、金型線材は Fe 含有量が増大すると引張強さが増大する傾向である。

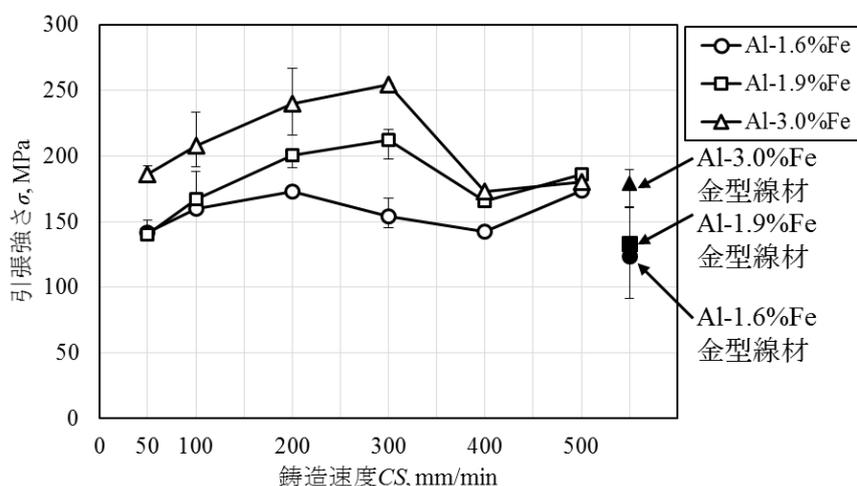


図 4-10 Al-Fe 合金線材の引張強さと鑄造速度の関係

図 4-11 は Al-Fe 合金線材の破断伸びと鑄造速度の関係を示している。なお、このプロットについても試験片 3 本の平均であり、上下にエラーバーを付記している。

全ての Fe 含有量において鑄造速度の増大によって破断伸びが増大する傾向である。また、Fe 含有量が増大すると、破断伸びが減少する傾向であるが、鑄造速度 500mm/s では Fe 含有量の影響が見られない。一方、金型線材は Fe 含有量が増大すると、破断伸びが減少する傾向である。

図 4-12 は引張試験後の試験片の破断面外観を示している。OCC 線材の場合、Al-3.0%Fe 過共晶合金、鑄造速度 500mm/min を除いては、全体が引張方向に対して約 45°にせん断破壊していた。Al-3.0%Fe 過共晶合金、鑄造速度 500mm/min に関しては、引張方向に対して垂直にせん断破壊し、チゼルポイント型¹³⁾をしていた。一方、金型線材の場合、延性破面と脆性破面が混在しており、破断の方向は引張方向に対して垂直に破断していた。

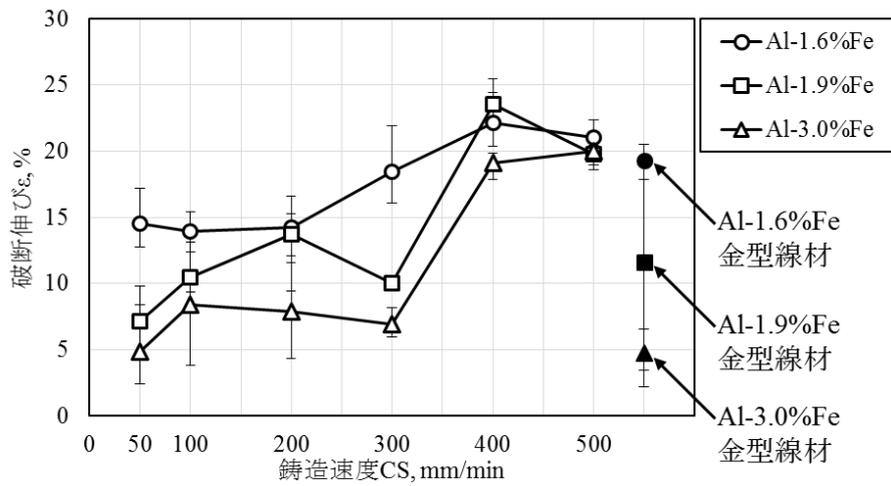


図 4-12 Al-Fe 合金線材の破断伸びと鋳造速度の関係

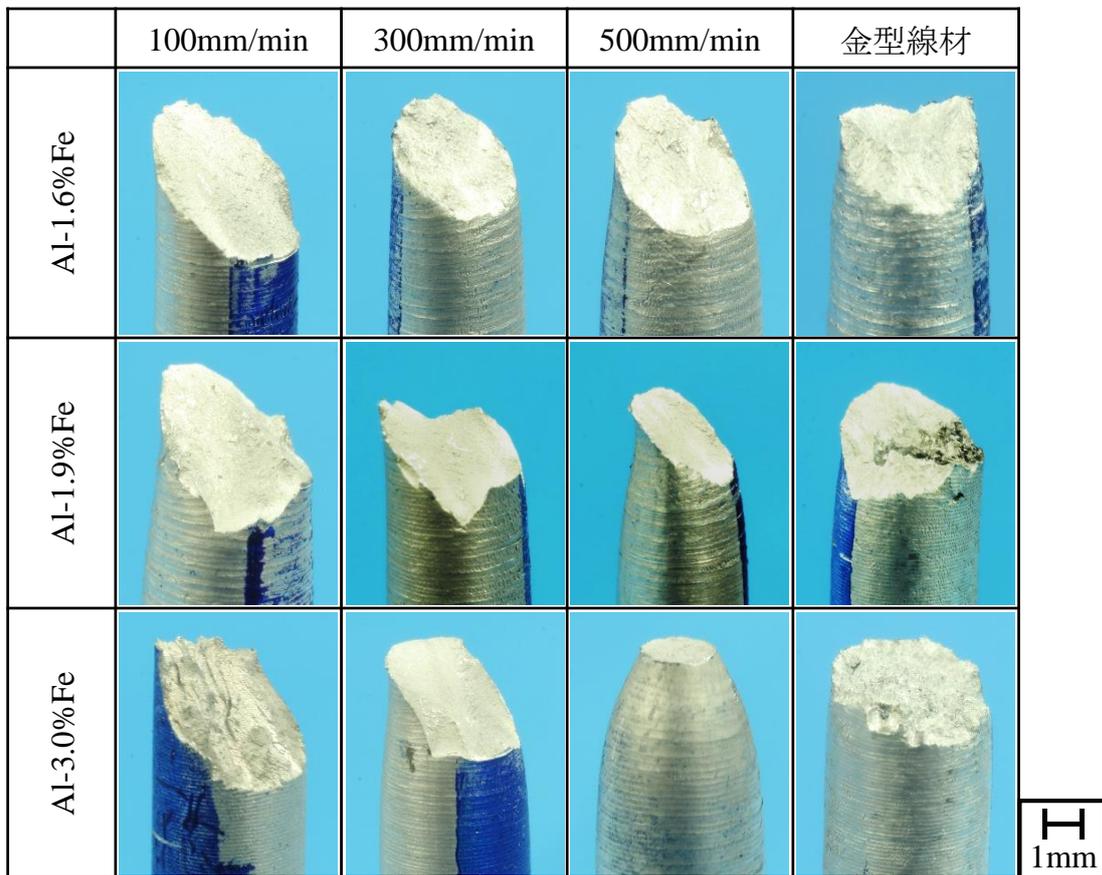


図 4-11 Al-Fe 合金線材の引張試験後の破断面外観

また、OCC 線材の場合、鋳造速度が増大するほど破断面付近の試験片直径が減少しているように観察される。この破断面付近の直径変化を定量化するために破断部の断面減少率として算出した。

図 4-13 は casting speed と破断部の断面減少率との関係を示している。図 4-13 から、OCC 線材の場合、どの Fe 含有量においても casting speed が增大すると破断部の断面減少率は減少することがわかる。 casting speed 100mm/min に着目すると、Fe 含有量が增大するほど断面減少率が減少していることがわかる。一方で、 casting speed 500mm/min に着目すると Al-3.0%Fe 過共晶合金が最も断面減少率が高いことがわかる。

一方、金型線材の場合では、Fe 含有量が增大することによって破断部の断面減少率が減少することがわかる。

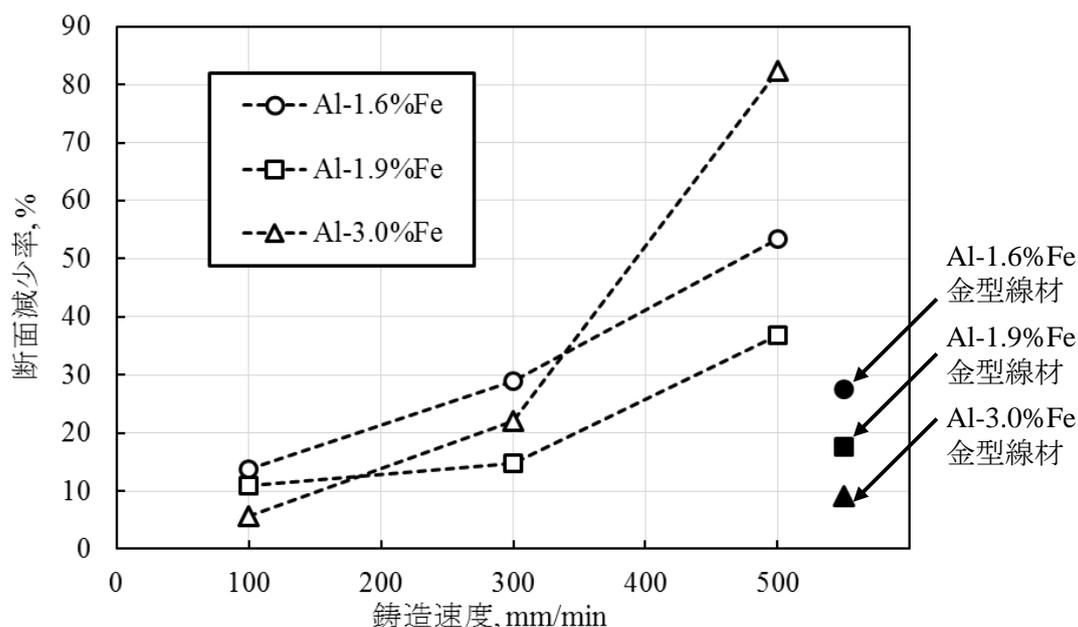


図 4-13 Al-Fe 合金線材の casting speed と断面減少率の関係

図 4-11 及び図 4-12 から、金型線材の場合、Fe 含有量が增大することによって延性が低下することがわかる。また、OCC 線材の場合においても casting speed の遅い 50, 100mm/min では Fe 含有量が增大すると、延性が低下した。これは Fe 含有量が增大したことにより、共晶組織の晶出量が増大した影響であると考えられる。特に Al-3.0%Fe 過共晶合金、 casting speed 100mm/min の場合では、全体が共晶組織であった。共晶組織は α アルミニウムと金属間化合物の境界が多く、変形時にボイドが発生しやすいため、ボイドや共晶組織に含まれる粗大な金属間化合物を起点として早期に脆性破壊すると考えられる。

一方で、 casting speed が增大すると Fe 含有量の影響が少なくなり延性が上昇するといえる。そこで、Al-Fe 合金線材の破壊形態についてより詳しく調査するために α アルミニウム dendrite の形状に着目し、Al-1.9%Fe 合金の破断面の micro 組織観察を行った。

図 4-14 は Al-1.9%Fe 合金の破断面及び破断面付近の長手方向断面 micro 組織を示している。 casting speed 100mm/min では、破断面にディンプル¹⁴⁾と①の矢印で示す平坦な破面の両方が観察され、長手方向断面を見ると、②の矢印で示すように硬い共晶組織に沿って破断していることがわかる。 casting speed 300mm/min では、破断面にディンプルのみが観察され、長手

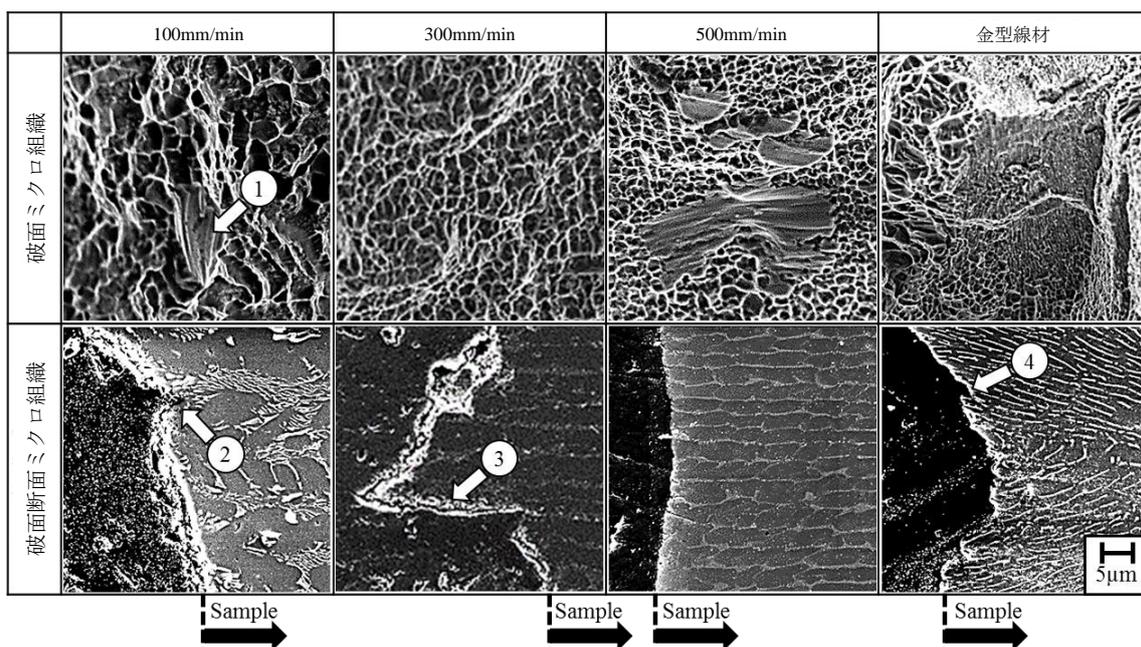


図 4-14 Al-Fe 合金線材の破面及び破面付近の断面マイクロ組織に及ぼす casting 速度の影響

方向断面を見ると、 casting 方向に並んだ組織に対して垂直に破断しているが、一部③の矢印で示すように α アルミニウムデンドライト間隙に存在する共晶組織に沿って破壊していることがわかる。 casting 速度 500mm/min では、破断面にディンプルとせん断破断面が観察され、 casting 方向に並んだ組織に対して全て垂直に破断していた。また、 casting 速度 500mm/min の長手方向断面には casting 速度 300mm/min に見られたような共晶組織に沿った破壊の痕は見られなかった。一方、金型線材では、脆性破壊している箇所が多く見られ、10 μ m 程度の粗いディンプルと1 μ m 程度の細かいディンプルも混在していた。長手方向断面を見ると、④の矢印で示すように共晶組織の金属間化合物に沿って破断していることがわかる。また、粗いディンプルは α アルミニウムデンドライト部分、細かいディンプルは共晶組織中の α アルミニウム部分であると思われる。

破断面組織から、ディンプルの面積割合を推定したところ、 casting 速度 100mm/min で 96.8%、 casting 速度 300mm/min で 100%、 casting 速度 500mm/min で 80.1%、金型線材で 51.8%であった。 casting 速度 100mm/min と比較して casting 速度 300mm/min のディンプル領域は増大していたが、 casting 速度 500mm/min では減少していた。これらの結果により casting 速度の増大により延性が上昇するものの、ディンプルの面積割合との関係は見られなかった。また、長手方向断面から、共晶組織や金属間化合物に沿って破断していることが明らかとなったが、破断面観察においてはディンプルの形成が主であった。そのため、OCC 線材の破壊の起点に関しては、ボイドの結合が破壊の起点となったのか金属間化合物の割れが破壊の起点となったのか判断することができなかった。一方で、金型線材の場合、破断面に脆性破壊した箇所が多く見られ、長手方向断面から、共晶組織の金属間化合物に沿って割れが見られることから、共晶組織が破壊の起点となったと考えられる。

Al-Mn 合金の引張特性

図 4-15 は Al-1.9%Mn 合金線材の公称応力-公称ひずみ線図を示している。鑄造速度 50mm/min では、引張強さ約 125MPa、約 22%で破断し、鑄造速度 100mm/min では、引張強さ約 150MPa、約 24%で破断し、鑄造速度 200mm/min では、引張強さ約 125MPa、約 22%で破断し、鑄造速度 300mm/min では、引張強さ約 110MPa、約 23%で破断し、鑄造速度 400mm/min では、引張強さ約 110MPa、約 24%で破断し、鑄造速度 500mm/min では、引張強さ約 110MPa、約 22%で破断していた。また、どの鑄造速度においても高ひずみ域で、局部伸びによる応力低下が見られる。一方、金型線材では、引張強さ約 95MPa、約 26%で破断していた。

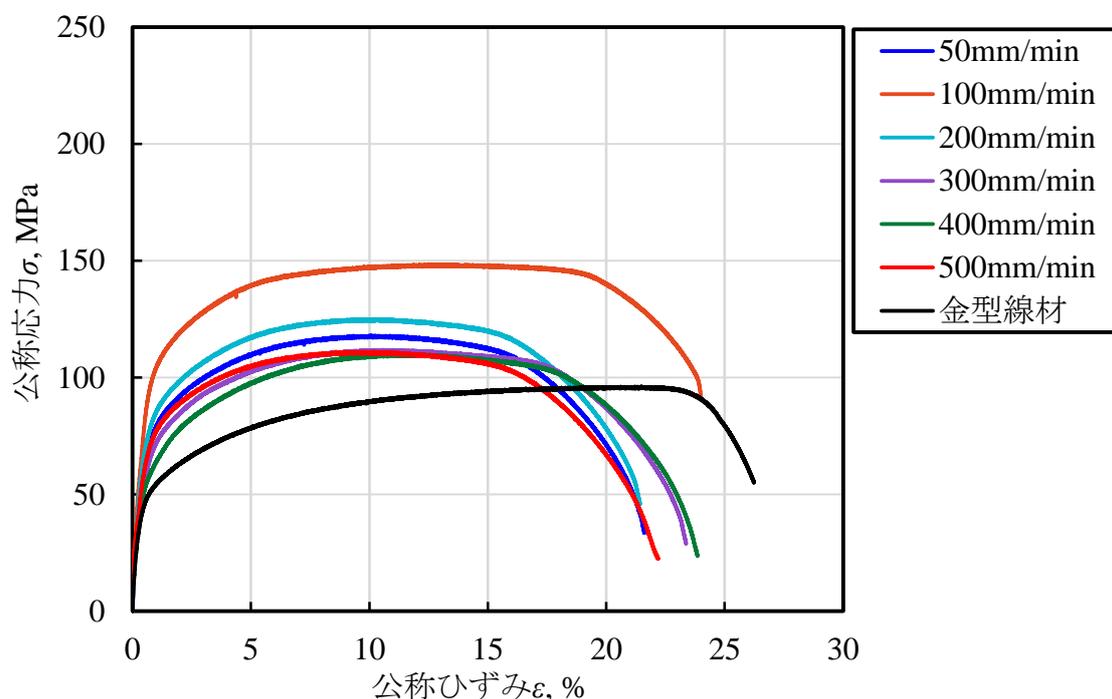


図 4-15 Al-1.9%Mn 合金線材の公称応力-公称ひずみ線図の一例

図 4-16 は Al-3.0%Mn 合金線材の公称応力-公称ひずみ線図を示している。鑄造速度 50mm/min では、引張強さ約 160MPa、約 18%で破断し、鑄造速度 100mm/min では、引張強さ約 130MPa、約 23%で破断し、鑄造速度 200mm/min では、引張強さ約 135MPa、約 19%で破断し、鑄造速度 300mm/min では、引張強さ約 145MPa、約 21%で破断し、鑄造速度 400mm/min では、引張強さ約 150MPa、約 26%で破断し、鑄造速度 500mm/min では、引張強さ約 150MPa、約 22%で破断していた。また、鑄造速度 100~500mm/min では高ひずみ域で、局部伸びによる応力低下が見られた。一方、金型線材では、引張強さ約 115MPa、約 21%で破断していた。

図 4-17 は Al-4.0%Mn 合金線材の公称応力-公称ひずみ線図を示している。鑄造速度 50mm/min では、引張強さ約 200MPa、約 12%で破断し、鑄造速度 100mm/min では、引張強さ約 180MPa、約 21%で破断し、鑄造速度 200mm/min では、引張強さ約 200MPa、約 23%で

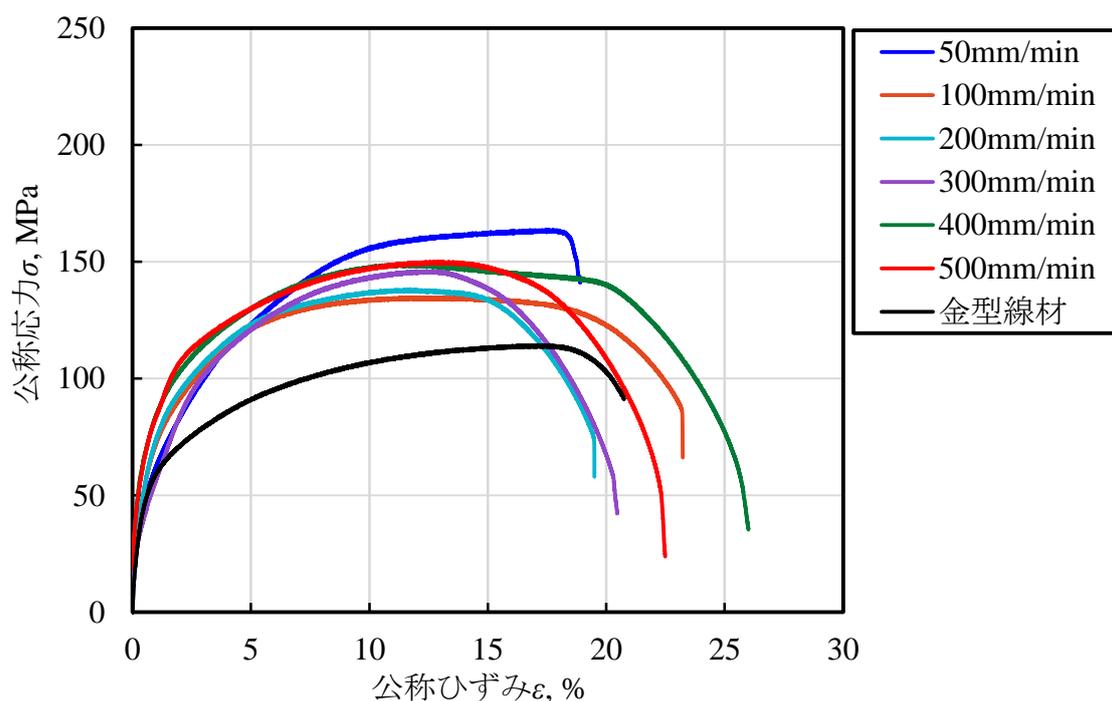


図 4-17 Al-3.0%Mn 合金線材の公称応力-公称ひずみ線図の一例

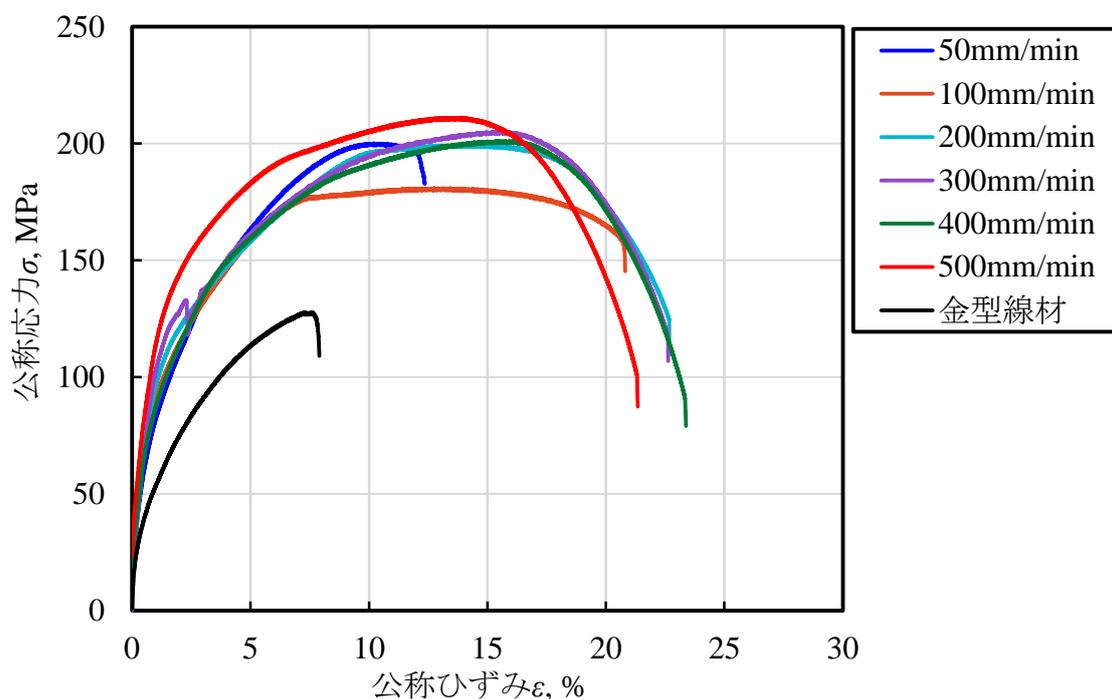


図 4-16 Al-4.0%Mn 合金線材の公称応力-公称ひずみ線図の一例

破断し、 casting speed 300mm/min では、引張強さ約 205MPa、約 23%で破断し、 casting speed 400mm/min では、引張強さ約 200MPa、約 23%で破断し、 casting speed 500mm/min では、引張強さ約 215MPa、約 22%で破断していた。また、 casting speed 200~500mm/min では、高ひずみ

域で局部伸びによる応力低下が見られた。一方、金型線材では、引張強さ約 130MPa、約 8% で破断していた。

図 4-18 は Al-Mn 合金線材の引張強さと鑄造速度の関係を示している。なお、このプロットは試験片 3 本の平均であり、上下にエラーバーを付記している。

Al-1.6%Fe 合金は、鑄造速度によって引張強さが 110~130MPa の範囲で変化しているが、鑄造速度との関係性はあまりないと思われる。Al-3.0%Mn 合金においては、鑄造速度 50mm/min の時に引張強さが最大となっているが、鑄造速度の影響はあまりないものと考えられる。Al-4.0%Mn 合金では、鑄造速度 100mm/min のみ低い値を示しているが、全体を見ると、鑄造速度による影響はあまりないと思われる。一方、Mn 含有量が増加することによって、引張強さが増大する傾向であった。

また、金型線材においても、Mn 含有量の増加に伴って引張強さが増大する傾向であった。

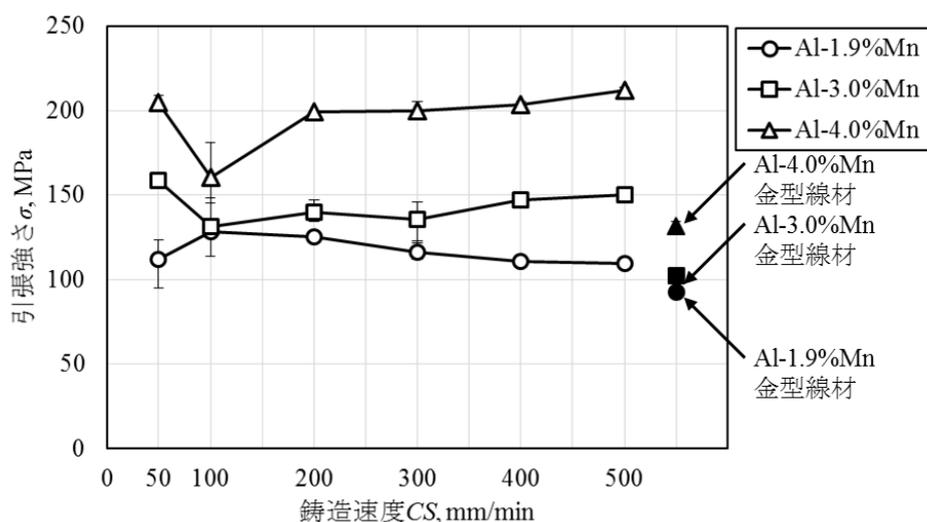


図 4-18 Al-Mn 合金線材の引張強さと鑄造速度の関係

図 4-19 は Al-Mn 合金線材の破断伸びと鑄造速度の関係を示している。なお、このプロットについても試験片 3 本の平均であり、上下にエラーバーを付記している。

Al-1.9%Mn に着目すると、鑄造速度 50~100mm/min にかけては、鑄造速度の増大に伴って破断伸びが増加する傾向であるが、鑄造速度 100~500mm/min の範囲ではあまり変化は見られない。Al-3.0%Mn 合金に着目すると、鑄造速度 50~100mm にかけては、鑄造速度の増大に伴って破断伸びが増加したが、鑄造速度 100~400mm/min では変化せず、鑄造速度 500mm/min においては破断伸びが減少した。Al-4.0%Mn 合金に着目すると、鑄造速度の増大に伴って破断伸びが増加していた。

一方、金型線材では、Mn 含有量の増加に伴って破断伸びが減少した。

Mn 含有量の増大によって引張強さが増加したことは、硬い共晶組織の晶出割合が増加したことで、変形に対する抵抗が大きくなったと考えられる。一方、引張強さは鑄造速度の影

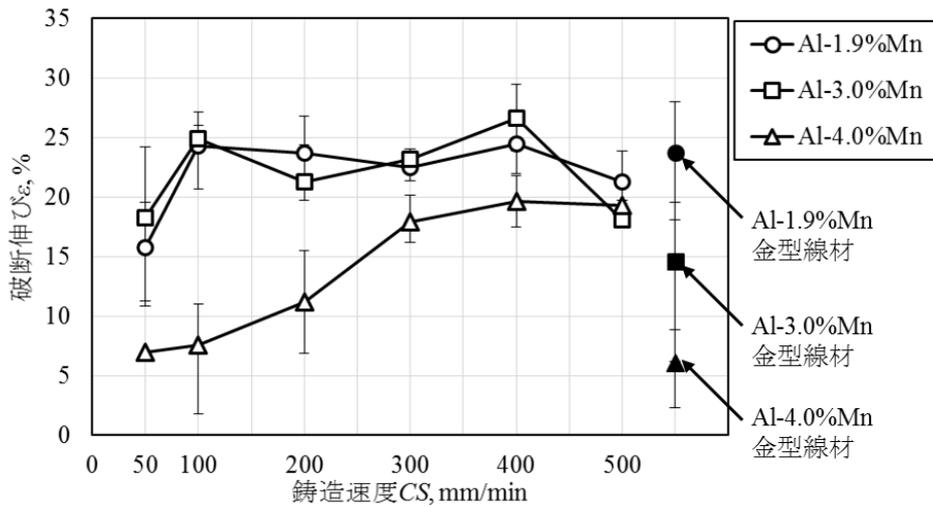


図 4-19 Al-Mn 合金線材の破断伸びと鋳造速度の関係

響をあまり受けていないように思われる。Al-1.9%Mn 合金に関しては、鋳造速度の増大によって組織が細くなる傾向であったが、その形態はどの鋳造速度においても α アルミニウムセルラーデンドライトと共晶組織であった。また、 α アルミニウム中の Mn 固溶量に関しても大きな変化がなかったことから、引張強さにはあまり影響しなかったと思われる。一方で、鋳造速度の増大によって、破断伸びは増加したことに関しては、共晶組織を構成する金属間化合物のサイズが小さくなったことで、応力集中が起こりづらくなったことや、 α アルミニウムデンドライトの晶出割合が増加したことで変形しやすくなったと考えられる。Al-3.0%Mn 合金に関しては、鋳造速度 50mm/min の場合のみ共晶セルで構成されていることから、引張強さの値も最大の値になっていると考えられる。その一方で、破断伸びは最も低い値を示していたが、これは共晶組織の α アルミニウムと金属間化合物の境界が最も多いと推測されるため、 α アルミニウムと金属間化合物の弾性率の差によりボイドが発生しやすく¹²⁾ 早期に破断したためと考えられる。Al-4.0%Mn 合金の場合では、鋳造速度 100mm/min の時のみ引張強さが低下しているが、これに関しては組織が関係しているのか、実験条件の問題であるのか明らかにできなかった。一方で、鋳造速度の増大によって破断伸びが増加する傾向であったが、これに関しても、共晶化合物のサイズ減少や α アルミニウムデンドライトの晶出割合が増加し、変形しやすくなったことが要因と考えられる。

4-4 考察

アルミニウム合金 OCC 線材の凝固組織と硬さの関係

Al-Fe 合金線材の硬さや引張強さが増大する要因として、硬い金属間化合物が含まれる共晶組織の増大が考えられる。共晶組織が増大する鑄造条件は Fe 含有量を増大させることや、鑄造速度の遅い場合に共晶組織の面積割合が増大することが挙げられる。実際に Al-3.0%Fe 過共晶合金の鑄造速度 50, 100mm/min では線材全体が共晶組織であり、他の鑄造条件と比較して硬さが高くなっていた。しかし、Al-1.6, 1.9%Fe 合金においては鑄造速度が増大することによって硬さが増大した。これに関しては、組織の微細化による強化を考慮すると、鑄造速度の増大によって組織が微細になっていることから、硬さの増大は微細化強化^{7),8)}によるものと説明できる。

また、Al-Mn 合金に関しても、Mn 含有量が増加することによって、硬さが増加した。これについても、硬い共晶組織の面積割合が増大したことが主な要因と考えられる。一方で、鑄造速度の増大によって硬さが増大したのは Al-4.0%Mn 合金のみであったが、これに関しては、鑄造速度の増大により、 α アルミニウム中に固溶する Mn 量が増加していたため、固溶強化であると考えられる。なお、鑄造速度の増大により、他の Mn 含有量においても組織が細くなる傾向であったが、硬さの増加は認められなかった。

Al-Fe 合金 OCC 線材の凝固組織と引張強さの関係

鑄造速度の増大により、組織が細くなり、硬さが増加したことに関しては、比較的単純な強化機構であるように思われる。その一方で、Al-1.9, 3.0%Fe 合金において、最も細かい組織であるにも関わらず、鑄造速度 500mm/min で見られた引張強さの減少は説明できない。

図 4-20 は、Al-Fe 合金のマイクロ組織と図 4-14 で示した破断部のマイクロ組織観察から推測される引張試験時の破壊機構の模式図を示しており、(a)は二次アームが成長したデンドライトの場合、(b)はセルラーデンドライトが成長した場合、(c)はセルラーデンドライトが成長しそれらの DAS が小さい場合、(d)はランダムな方向にデンドライトが成長した場合を示している。

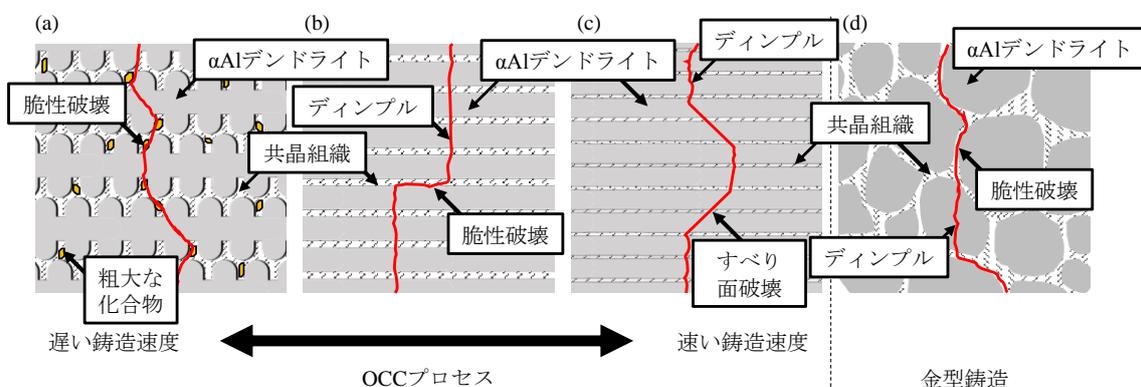


図 4-20 実験結果から推測される Al-Fe 合金線材の引張破断機構

鑄造速度が遅い場合に(a)のような二次アームが成長したデンドライトとその間隙に共晶組織が形成される。この場合は、 α アルミニウムの二次アームと共晶組織との境界は、引張変形方向に対して垂直である。そのため、それらの境界部にボイドが発生しやすい¹⁵⁾ため、デンドライト二次アーム間の共晶組織に沿って破断したと推測される。

一方、鑄造速度が増大すると二次アームが減少し、(b)のようなセルラーデンドライトとその間隙に共晶組織が形成される。セルラーデンドライトが形成されている場合、引張方向と垂直な粒界が少ないことから脆性破壊が抑制されていると考えられる。また、共晶組織の体積割合が減少し軟らかい α アルミニウムの晶出量が増大していることや共晶組織に含まれる金属間化合物のサイズも減少しているため、 α アルミニウムと金属間化合物の境界で空孔が発生しづらくなると考えられる。これらのことから応力集中が起こりづらくなり、軟らかい α アルミニウムデンドライトが変形し、完全に加工硬化しきったところで粒界破壊すると考えられる。

さらに鑄造速度が増大すると、(c)のような DAS の小さいセルラーデンドライトが形成され、この場合には伸びが増大し、引張強さが減少していた。また、その破断面には、 α アルミニウムデンドライトのサイズを超える 10~30 μm 程度のせん断破断面が観察された。すなわち、 α アルミニウムデンドライトと共晶組織が双方ともせん断変形していたと考えられる。引張強さが最大となった鑄造条件の組織と比較すると共晶組織の面積割合にはあまり変化が見られないが、共晶組織に含まれる金属間化合物のサイズは 0.5 μm 程度まで微細化していた。そのため、共晶組織に含まれる金属間化合物の影響が少なくなることで共晶組織の脆性破壊が発生せず、単結晶のような変形をすると考えられる。すなわち、 α アルミニウムデンドライト及び共晶組織に含まれる α アルミニウムのすべり面が活動することで引張強さの値は減少し、破断伸びの値が増大すると考えられる。

また、破断伸びに関して鑄造速度 500mm/min において、Fe 含有量の影響が見られなかった。これは Al-Fe 合金線材のマイクロ組織から分かるように、鑄造速度 500mm/min においては Fe 含有量に関わらず全て α アルミニウムセルラーデンドライトが形成されていることや、前述の α アルミニウムのすべり面の活動が発生しているため、Fe 含有量による差が見られなかったと推察される。

一方、金型鑄造では(d)のようなランダムな方向にデンドライトが成長し、その間隙に共晶組織が形成される。この場合は、引張変形方向に対して様々な結晶方位が存在するため、転位が移動しやすく応力集中が発生しづらい。その反面、引張変形方向に対して垂直な結晶粒界が多数存在するため、 α アルミニウムデンドライトの加工硬化がある程度まで進行すると粒界部で脆性破壊すると考えられる。そのため、局部伸びが発生せずに早期に破断したと考えられる。

4-5 結言

本研究ではさまざまな鑄造速度で作製された Al-0.7~3.0Fe 合金及び Al-1.0~4.0%Mn 合金 OCC 線材に対し、SEM による組織観察、ビッカース硬さ試験、引張試験を行った結果、以下のことが明らかとなった。

(1)OCC プロセスを用いて作製された Al-Fe, Mn 合金鑄造線は、溶質含有量の増大によって硬さが増加した。Al-0.7~1.9%Fe 合金及び Al-4.0%Mn 合金 OCC 線材は、鑄造速度の増大に伴って硬さが増加した。Al-3.0%Fe 合金に関しては共晶組織の面積割合が増大する鑄造速度 50mm/min で作製された鑄造線が最も硬い条件となった。

(2)溶質含有量の増大に伴って引張強さが増大した。Al-1.6%Fe 合金に関しては、鑄造速度の増大によって引張強さが増大した。一方、Al-1.9, 3.0%Fe 合金に関しては、鑄造速度の増大に伴って、鑄造速度 50~300mm/min では引張強さが増大し、鑄造速度 300~500mm/min では引張強さが減少した。Al-Mn 合金に関しては、鑄造速度によって引張強さはあまり変化しなかった。

(3)鑄造速度の増大に伴って金属間化合物相が細くなり、脆性破壊が抑制されることで破断伸びが増大した。また、鑄造速度 500mm/min はすべり面破壊が発生し、局所伸びが増大した。

参考文献

- 1) 小菅張弓: 軽金属, 30 (1980), 217-226.
- 2) 大西忠一: 軽金属, 53 (2003), 454-456.
- 3) 里達雄, 手塚裕康, 小林郁夫: ふえらむ, 17 (2012), 22-27.
- 4) アルミニウムの不純物無害化・マテリアルリサイクル技術開発 (事後評価) 分科会資料, 新エネルギー・産業技術総合開発機構, (2005).
- 5) 里達雄: 軽金属, 66 (2016), 433-443.
- 6) G. Falkenhagen, W. Hofmann: Z. Metallk., 43 (1952), 69.
- 7) W. Kurz and D. J. Fisher: Fundamentals of Solidification, Trans Tech Publications, (1984), 51.
- 8) T. S. Plashett, W. C. Wingard: Can. J. Phys., 38 (1960), 1077-1088.
- 9) R. E. Spear, G. R. Gardner: Trans AFS, 71 (1963) 209-215.
- 10) E. O. Hall: Proc. Phys. Soc. London, B64 (1951), 747.
- 11) N. J. Petch: J. Iron Steel Inst., 174 (1953), 25.
- 12) 高木節雄: 塑性と加工, 54 (2013) 868-872.
- 13) A. S. Tetelman: Fracture of structural materials, New York, Wiley, (1967), 40-45.
- 14) 小林英男: 破壊力学, 共立出版株式会社, (2011), 11-40.
- 15) 加藤康司, 前川一郎, 小野陽: 機械材料学, (2003), 92-102.

第5章 結論

加熱鋳型式連続鋳造法 OCC プロセスは、等軸晶生成機構の一説である結晶遊離説に基づいて発明され、現在に至るまで様々な研究がなされてきた。これらは、マクロ的な鋳造欠陥のない単結晶組織または一方向凝固組織を作製する研究を始めとした基礎的研究や形状記憶合金を作製する研究等のアプリケーションを狙ったものである。一方、本法における凝固組織の形成機構に関して基本的には述べられているものの、詳細な調査は行われていない。また、製品への応用も不十分で、工業化に向けた更なる研究が必要であると考えられる。そこで本研究では、近年輸送機器の軽量化のために需要が高まるアルミニウムを取り上げ、本法による凝固組織の形成機構解明や工業化に向けた組織制御について検討した。

第1章では、OCC プロセスの原理・特徴及び一般的な鋳造法としての位置づけに関して示した。また、金属の凝固に関する古典的な理論及びアルミニウムの工業的な利用に関して合わせて示した。そして、過去に行われた OCC プロセスに関する研究内容及び本研究の目的について示した。

第2章では、純アルミニウム OCC 線材のマクロ的な凝固機構について検討した。OCC プロセスの鋳造初期では複数の結晶粒がランダムな方向に成長しているが、鋳造の進行に伴って結晶粒の数が減少し、全ての結晶粒が鋳造方向に $\langle 001 \rangle$ に配向することを突き止めた。また、鋳造速度の増大に伴って成長結晶の数が増加することや、結晶粒界の角度差が増大することを明確にした。また、Al-Ti 合金 OCC 線材の凝固組織に及ぼす Ti 添加量と溶湯保持時間の影響について検討した。Al-Ti 合金の場合、結晶の成長方位が $\langle 101 \rangle$ に変化し、それがデンドライト中に形成された $\Sigma 3$ 対応粒界に起因することを突き止めた。また、加熱鋳型温度を液相線温度以上にすることで Al-Ti 合金においても等軸晶のない一方向凝固組織が形成されることを明らかにした。

第3章では、粗大な金属間化合物の晶出が問題となる非熱処理型アルミニウム合金である Al-Fe 系及び Al-Mn 系合金 OCC 線材を作製し、その凝固組織の形成機構や鋳造速度の影響について検討した。Al-Fe 系及び Al-Mn 系合金 OCC 線材は α アルミニウムデンドライトと共晶組織で構成される一方向凝固組織が形成されることを明確にした。また、溶質含有量が増加すると、共晶組織の占める割合が増加する。一方、Al-3.0%Fe 過共晶合金や Al-4.0%Mn 過共晶合金においても、粗大な初晶金属間化合物は晶出せず、 α アルミニウム中に過飽和に固溶する、あるいは微細な共晶化合物となることを発見した。また、鋳造速度が増大することにより、亜共晶組成の初晶である α アルミニウムデンドライトの晶出割合が増加し、さらにデンドライト一次アーム間隔が細くなることを明らかにした。

第4章では、硬さ試験及び引張試験による共晶系アルミニウム OCC 線材の機械的性質について検討した。Al-3.0%Fe 合金、鑄造速度 500mm/min で得られた OCC 線材は、引張強さが約 190MPa となり金型線材の約 1.3 倍の強度、破断伸びは約 20%となり金型線材の約 1.4 倍の伸びを示すことを見出した。また、Al-4.0%Mn 合金、鑄造速度 500mm/min で得られた OCC 線材は、引張強さが約 215MPa となり金型線材の約 1.7 倍の強度、破断伸びは約 19% となり金型線材の約 3 倍の伸びを示すことを明らかにした。

これらの研究成果により、アルミニウム合金 OCC 線材の凝固組織形成機構に関する基礎的な知見を得ることができ、その特性を明確にできた。これにより、OCC プロセスを利用した新しい材料開発の指針となることが期待できる。また、従来法で作製された線材と比較し、OCC 線材は機械的性質にも優れていることから、工業製品に向けた応用開発にも期待できるものである。

本研究に関する研究論文 本研究に関する学会発表

研究論文

1. 澤谷拓馬, 安川直孝, 本保元次郎: Al-Fe 合金 OCC 線材の機械的性質に及ぼす凝固組織の影響, 鑄造工学, 91 (2019), 730-736.
2. 澤谷拓馬, 本保元次郎: OCC プロセスにより鑄造した Al-Fe 系合金線材の凝固形態に及ぼす冷却速度の影響, 鑄造工学, 91 (2019), 14-20.
3. 澤谷拓馬, 本保元次郎: OCC プロセスにより作製した過共晶 Al-Fe 合金鑄造線の凝固組織に及ぼす鑄造速度の影響, 軽金属, 67 (2017), 611-616.

その他の研究論文・Proceedings 等

1. Takuma Sawaya, Naotaka Yasukawa, Genjiro Motoyasu: Structure-Property Relationships in Al-Fe Alloy Wires Produced by OCC Process, International Aluminum Conference 2019 (INALCO2019), (2019).
2. Takuma Sawaya, Genjiro Motoyasu, Hiroshi Soda, Alexander McLean: Generation of Al-3.7mass%Fe Hypereutectic Alloy Wires with Unidirectional Morphology Using the Ohno Continuous Casting Process, Liquid Metal Processing and Casting Conference 2017 (LMPC2017), (2017).
3. Takuma Sawaya, Genjiro Motoyasu, Yousuke Tamura, Hiroshi Soda, Alexander McLean: Continuously Cast Al-Fe Alloy OCC Wires with Unidirectional Morphology, The 9th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM9), (2016).
4. 新藤英毅, 澤谷拓馬, 田村洋介, 本保元次郎: OCC プロセスにより作製した 99.9%アルミニウム鑄造線の組織と結晶方位に及ぼす鑄造速度の影響, 軽金属, 66 (2016), 413-418.
5. Hideki Shinto, Takuma Sawaya, Masatoshi Takane, Genjiro Motoyasu, Yousuke Tamura, Hiroshi Soda, Alexander Mclean: Continuous cast unidirectional solidified aluminum wires and their crystalline structures, The 13th Asian Foundry Congress (AFC13), (2015).

学会発表

1. Takuma Sawaya, Naotaka Yasukawa, Genjiro Motoyasu; 「Structure-Property Relationships in Al-Fe Alloy Wires Produced by OCC Process」, 14th International Aluminum Conference (INALCO 2019), 日本, 東京, 伊藤国際学術研究センター, 2019年11月13-15日.
2. 澤谷拓馬, 本保元次郎; 「Al-Mn 合金 OCC 線材の機械的性質に及ぼす凝固組織の影響」, 軽金属学会, 第137回秋期大会, 東京農工大学小金井キャンパス, 2019年11月1-3日.
3. 澤谷拓馬, 本保元次郎; 「Al-Mn 合金 OCC 線材の凝固組織と機械的性質」, 鑄造工学会, 第174回全国講演大会, 福岡国際会議場, 2019年9月27-30日.
4. 澤谷拓馬, 森田純斗, 柳堀陽介, 本保元次郎; 「Al-Mn 合金 OCC 線材の凝固組織に及ぼす鑄造速度の影響」, 軽金属学会, 第136回春期大会, 富山国際会議場, 2019年5月10-12日.
5. 澤谷拓馬, 木下祐希, 龍鎮源, 本保元次郎; 「アルミニウム OCC 線材の一方向凝固組織に及ぼす Ti 添加の影響」, 軽金属学会, 第135回秋期大会, 芝浦工業大学豊洲キャンパス, 2018年11月9-11日.
6. 澤谷拓馬, 安川直孝, 本保元次郎; 「Al-Fe 合金 OCC 線材の凝固組織と機械的特性」, 鑄造工学会, 第172回全国講演大会, 石川県地場産業振興センター, 2018年10月13-14日.
7. 澤谷拓馬, 本保元次郎; 「Al-Fe 合金 OCC 線材の Fe 含有量と凝固組織の関係」, 鑄造工学会, 第171回全国講演大会, 神戸国際会議場, 2018年5月19-20日.
8. 澤谷拓馬, 本保元次郎; 「OCC プロセスによって得られた Al-Fe 合金線材の凝固組織」, 日本金属学会, 2018年春期大会, 千葉工業大学新習志野キャンパス, 2018年3月19-21日.
9. 澤谷拓馬, 中村太一, 本保元次郎; 「Al-Fe 合金 OCC 線材の凝固組織に及ぼす Fe 含有量の影響」, 軽金属学会, 第133回秋期大会, 宇都宮大学陽東キャンパス, 2017年11月4-5日.
10. 澤谷拓馬, 本保元次郎; 「Al-Fe 合金 OCC 線材の凝固組織に及ぼす Fe 含有量と鑄造速度の影響」, 鑄造工学会, 第170回全国講演大会, 秋田大学手形キャンパス, 2017年9月29日-10月2日.

11. Takuma Sawaya, Genjiro Motoyasu, Hiroshi Soda and Alexander McLean; 「Generation of Al-3.7mass%Fe Hypereutectic Alloy Wires with Unidirectional Morphology Using the Ohno Continuous Casting Process」, Liquid Metal Processing and Casting Conference 2017 (LMPC2017), アメリカ, ペンシルバニア, ハイアットアットザベルビュー, 2017年9月10-13日.

12. 澤谷拓馬, 保戸塚一輝, 村上直輝, 本保元次郎; 「Al-3.8mass%Fe 過共晶合金 OCC 線材の凝固組織に及ぼす casting 速度の影響」, 鑄造工学会, 第 169 回全国講演大会, 東京都市大学世田谷キャンパス, 2017年5月26-29日.

13. 澤谷拓馬, 保戸塚一輝, 村上直輝, 本保元次郎; 「Al-3.8mass%Fe 過共晶合金 OCC 線材の凝固組織と結晶方位に及ぼす casting 速度の影響」, 軽金属学会, 第 132 回春期大会, 名古屋大学東山キャンパス, 2017年5月19-21日.

14. 澤谷拓馬, 本保元次郎; 「Al-Fe 合金 OCC 線材の casting 速度と凝固組織の関係」, 鑄造工学会, 第 2 回関東支部 学生講演会, 日立金属高輪和彊館, 2016年12月9日.

15. 澤谷 拓馬, 保戸塚 一輝, 村上 直輝, 本保 元次郎; 「Al-Fe 合金 OCC 線材の casting 速度と凝固組織の関係」, 軽金属学会, 第 131 回秋期大会, 茨城大学水戸キャンパス, 2016年11月5-6日.

16. 澤谷拓馬, 保戸塚一輝, 村上直輝, 本保元次郎; 「OCC プロセスによって得られた Al-Fe 合金線の凝固組織に及ぼす casting 速度の影響」, 鑄造工学会, 第 168 回全国講演大会, 高知市文化プラザかるぼーと, 2016年9月23-26日.

17. 澤谷拓馬, 保戸塚一輝, 村上直輝, 本保元次郎; 「OCC プロセスによる Al-Fe 合金 casting 線材の凝固組織」, 軽金属学会, 第 5 回若手研究者ポスター発表会, 東工大蔵前会館くらまえホール, 2016年8月29日.

18. Takuma Sawaya, Genjiro Motoyasu, Yousuke Tamura, Hiroshi Soda and Alexander McLean; 「Continuously Cast Al-Fe Alloy OCC Wires with Unidirectional Morphology」, The 9th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, 日本, 京都, 国立京都国際会館, 2016年8月1-5日.

19. 澤谷拓馬, 秋山柁夫, 湯浅諒, 本保元次郎; 「Al-Fe 合金 OCC 線材の凝固組織」, 軽金属学会, 第 130 回春期大会, 大阪大学吹田キャンパス, 2016年5月27-29日.

20. 澤谷拓馬, 秋山柁夫, 湯浅諒, 本保元次郎; 「OCC プロセスによる Al-Fe 合金連続鋳造線の一方向凝固組織」, 軽金属学会, 第 129 回秋期大会, 日本大学生産工学部津田沼キャンパス, 2015 年 11 月 21-22 日.

謝辞

本研究を行うにあたり、研究室に配属されてからの 6 年間、恵まれた環境を与えて下さり、多大なるご指導・ご鞭撻頂きました千葉工業大学 本保元次郎教授に心より深く感謝致します。

本論文の執筆に対し多くのご助言を頂いた、千葉工業大学 田村洋介教授、小澤俊平教授、寺田大将准教授、日本大学 久保田正広教授に対して心より感謝申し上げます。

EBSD 法による結晶方位測定・解析に関して多くのご助言をして頂いたオックスフォード・インストゥルメンツ株式会社の森田博文氏に感謝申し上げます。

TEM や STEM 観察に際しご尽力して下さった島津サイエンス東日本株式会社の土屋孝行氏に感謝申し上げます。

OCC 装置作製や引張試験片の加工、その他加工に関して多くのご助言をして頂いた千葉工業大学の工作センターの皆様感謝申し上げます。

黒鉛製の鋳型・給湯管作製のために加工装置を貸し出して下さった千葉工業大学 和田豊准教授に感謝申し上げます。

線材の成分分析やフェノール溶解法のための器具、測定装置を貸し出して下さった千葉工業大学 小山和也教授、永井崇准教授に感謝申し上げます。

研究活動を通じて協力いただきました本保研究室の卒業生、在学生の皆様、その他研究に携わって下さった多くの皆様に心より感謝申し上げます。

最後に、千葉工業大学に入学してからの 9 年間、経済面や健康に気を遣って下さり、温かい目で見守ってしてくれた家族、辛い時に心の支えとなって下さった大切な友人たちに心より感謝致します。