

プロジェクト報告 構造機能先進材料デザイン研究拠点の形成

熔融凝固プロセスによる超微細組織制御と マイクロ精密成形プロセスの開発

大阪大学・工・知能機能創成工学専攻 大中逸雄、安田秀幸
杉山明、水谷予志生
大阪大学・工・マテリアル応用工学専攻 藤本慎司

1. はじめに

熔融凝固プロセスは広く工業材料の製造に用いられているプロセスであり、資源の有効利用や構造機能材料の開発にはそのプロセス開発も求められる。熔融凝固プロセスは、非平衡相・組織の形成、鋳型形状の正確な転写、自己組織化を利用した微細組織制御などの可能性を有している。しかし、ミクロン/ナノオーダで制御された構造機能材料のプロセス開発は、従来プロセスの改良では困難であり、新しいプロセス原理に基づいたプロセス開発が求められている。本研究では、(1)過冷却液体を利用したセラミックスの精密熔融成形プロセスの開発、および(2)磁場環境を利用した微細組織制御による微細で高アスペクト比を有する多孔体形成プロセスの開発を目指している。

2. セラミックスの精密成形

2-1. 本研究の背景と目的

セラミックスは、一般的に優れた耐熱性、化学的安定性、機械強度を有している。従来、多くのセラミックス材料は粉末焼結により製造されているが、多くのセラミックスは加工が困難であり、精密成形には多くのエネルギーが費やされている。一方、一方向凝固により作製された Al_2O_3 -YAG 共晶材は優れた高温特性を示すことが報告されている [1]。そこで、熔融凝固プロセスによるセラミックス材料の製造も注目されつつある。本研究では、過冷却融液を利用した超微細組織で高い成形性を有する新しい鋳造プロセスの開発を目指

している。

2-2. 加熱過程における過冷却融液形成

Al_2O_3 - Y_2O_3 系の Al_2O_3 -rich 側には平衡系である Al_2O_3 -YAG 系と準安定系である Al_2O_3 -YAP 系の二つの共晶系が存在する (Fig.1) [2]。この二つの共晶系の選択は、融液の最高保持温度により制御できることをこれまでに明らかにした [3,4]。具体的には、融液の加熱温度が 2000 K 以下で、かつ、冷却速度が 5K/s 以下の場合には平衡系 Al_2O_3 -YAG 共晶が選択される。一方、2000 K 以上に融液を加熱した場合には冷却速度によらず準安定系である Al_2O_3 -YAP 系が選択される。したがって、二つの共晶系の選択は融液の加熱・冷却過程で制御可能である。このような選択は 2000 K 付近で融液中に何らかの不可逆な反応が起こり YAG の核生成が抑制されることが示唆されるが、現在のところこの共晶系選択機構は明確

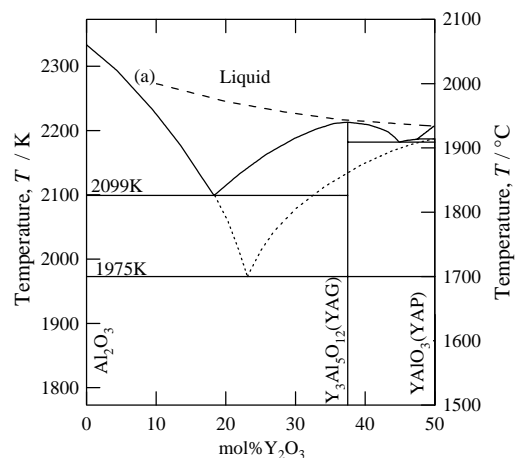


Fig.1 Phase diagram of Al_2O_3 - Y_2O_3 system.

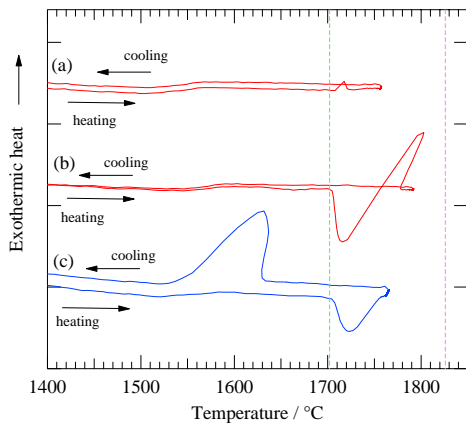


Fig.2 DTA curves in the case of heating Al_2O_3 -YAP metastable eutectic structure.

にはなっていない。

2-3. 過冷却液体の形成

二つの共晶系の選択は制御可能であり、この選択を利用した組織制御ならびに成形プロセスへの応用には興味を持たれる。Fig.2 は準安定共晶組織を準安定共晶温度以上に加熱した示差熱分析結果である。(b)、(c)のDTA曲線では、準安定共晶温度直上において吸熱反応が検出されており、準安定共晶組織の溶解を示している。この準安定組織が溶解して形成された融液は平衡系に対して過冷状態になっている。すなわち、安定相として存在する結晶相から構成された準安定共晶組織の加熱過程で過冷却融液が形成されたことを示している。さらに、DTA曲線(b)では、溶解後 Al_2O_3 -YAG系で凝固し、DTA曲線(c)では平衡系への凝固が起こらず、過冷却液体が保持され冷却過程で再び準安定系で凝固した。また、DTA曲線(a)では、準安定共晶温度直上で小さな発熱だけが見られた。このような場合、Fig.3に示すようなサブミクロンから数ミクロンの非常に微細なロッド状の Al_2O_3 -YAG系共晶組織が形成された。

この小さな発熱が検出されたケースでは、試料内部で Al_2O_3 -YAP系準安定共晶の溶解に

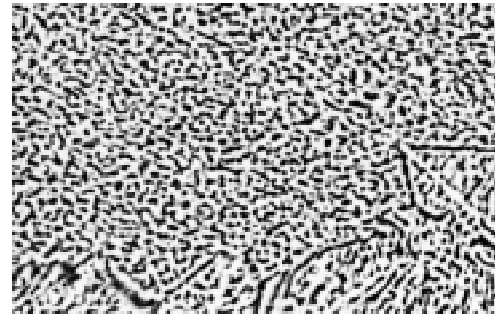


Fig.3 Al_2O_3 -YAG eutectic produced from the undercooled melt

よる吸熱と Al_2O_3 -YAG系凝固による発熱が連成していると考えられる。ここで見いだされた溶解と凝固が連成する現象は、現象そのものも興味深い、工学的応用にも魅力ある現象である。

この準安定共晶の加熱による過冷却液体からの共晶凝固といった現象には、以下のような特長がある。

- (1) 融点以下への加熱による過冷却液体形成
準安定共晶粉末試料を鋳型に充填後、平衡系共晶温度より低い温度で過冷却融液を形成できるため、複雑形状の成形に有利である。
- (2) 溶解と凝固が連成して進行
凝固による潜熱は溶解の吸熱に消費されるため、成長速度が速くなり、組織の微細化に貢献する。さらに、断熱状態でも凝固を完了できるため、凝固組織は試料寸法に依存しない。
- (3) 均一で微細な共晶組織
サブミクロンから数ミクロンの微細な組織が試料サイズに依存せず形成されるため、数 $10\ \mu\text{m}$ オーダの成形体においても等方的な力学特性が期待される。
- (4) 平衡系への変態での体積膨張
 Al_2O_3 とYAPからYAGが形成される反応には約11%の体積膨張があるため、凝固収縮に

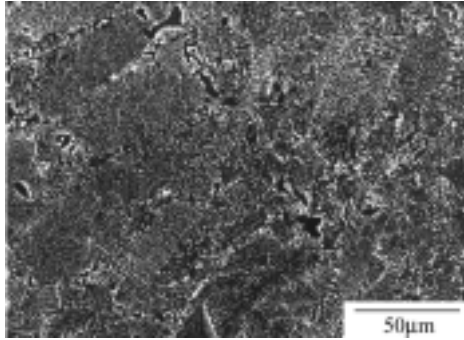


Fig.4 Microstructure of the casting produced by the undercooled melt casting.

よる鑄造欠陥が生じにくい。

このように従来にはない特徴があるため、精密溶融成形プロセスに応用できる可能性がある。そこで、この点に着目して溶融成形プロセスを開発している。

2-4. 過冷却液体を利用した溶融成形

Al_2O_3 -YAP 準安定共晶粉末 (Al_2O_3 -23.5mol% Y_2O_3) を先に述べた準安定共晶系選択の条件を利用して作製した。この Al_2O_3 -YAP 準安定共晶粉末を Mo 鑄型に充填し、Ar フロー雰囲気、約 20MPa の加圧状態で高周波加熱により準安定共晶温度以上平衡共晶温度以下に加熱し成形体を作製した。加熱・冷却条件は加熱速度 100K/min で 1750 まで加熱し、1 分間保持した後 33K/min で冷却した。Fig.4 にこの溶融成形プロセスにより作製された成形体 (6mm、高さ約 3mm) の組織を示す。黒い相が Al_2O_3 であり、白い相が YAG である。DTA で小さな発熱が得られた場合の組織と同様に、サブミクロンから数ミクロンオーダのロッド状 Al_2O_3 -YAG 平衡共晶組織が形成されている。また、過冷却液体が初期粒子同士を接合している。したがって、比較的低い加圧力でも充填率が高く、微細な共晶組織で構成された成形体を作製することが可能であった。

Fig.5 には、厚さ 300 μm 、高さ 1mm のフィ

ン形状の鑄型を用いた成形体の外観を示す。

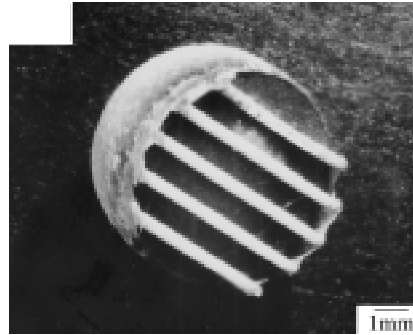


Fig.5 Fin type specimen produced by undercooled melt casting.

成形体は鑄型の形状が精密に転写され、フィン状の成形体を作製できた。この手法を用いて、数 100 μm 程度の成形体が容易に作製できることが明らかになった。

3. 磁場中組織制御による多孔体の形成

3-1. 本研究の背景と目的

これまでに凝固・結晶成長プロセスにおいて流動を抑制・制御するために磁場が利用されている。典型的な磁場の強さは 1T 以下であり、非定常な対流を抑制し、定常的な流動を実現できる。この特徴を利用して、マクロ偏析の低減などに応用されている。しかし、凝固組織を直接的に制御するために磁場が利用された例は非常に限られている。凝固組織の典型的なスケールはミクロンオーダであり、このような微小な領域では通過する磁束が少なく、1T 以下の静磁場と流動により誘導される電磁力は他の因子に比べて小さいためである。言い換えれば、強磁場環境では、微小な領域の流動が抑制され、組織制御のツールとして応用できる。

本研究では、形成される相の一つが液相である偏晶反応を伴う合金系における凝固組織に注目している。偏晶反応では反応により生成する相の一つは液相であるため、均質な凝固組織を形成することは一般的に困難である。例えば、生成した液相は密度差により浮

上・沈降しマクロ偏析を生じたり、凝固界面で液相がプッシングされるため粗大な液相がマトリックスに不均一に取り込まれたりする。一方、生成する液相は凝固後加工性の高い相であることが多い。さらに、マトリックスの凝固過程では液相であるため結晶構造に起因する異方性が凝固組織にない。したがって、このような偏晶系の凝固組織制御が可能になれば、このような特徴を生かした材料開発が期待される。その一つとして、機能化が期待できる高アスペクト比の微細多孔体成形プロセスの開発に取り組んでいる。

3-2. 偏晶系 Al-In 合金の磁場による組織制御

多孔体成形のための初期組織の形成に磁場環境を利用した。Fig.6 は過偏晶組成である Al-10at%In 合金の一方向凝固組織（成長方向は紙面に垂直）である。図の上段が $2.7\mu\text{m/s}$ の成長速度で形成された組織であり、下段が $1.36\mu\text{m/s}$ の成長速度で形成された組織である。印加磁場は 0, 2, 4, 6, 10T である。

成長速度 $2.7\mu\text{m/s}$ では、磁場を印加して

いない場合（0T）、In 相ロッドは形成されずに塊状で Al マトリックス中に不均一に分散するか、乱れたロッドが形成された。凝固過程で Al 相（固相）と In 相（液相）が形成されるが、もとの液相と偏晶反応で形成された In 相の界面は液/液界面である。この液/液界面では、界面エネルギーの濃度差・温度差依存性により流動が容易に生じる。さらに、界面エネルギーの観点では液相である In 相は Al マトリックスよりも液相に存在する方が有利であり、Al 相の凝固界面で In 液相は排除される。その結果、不規則に In 相が分散した組織され、規則的な組織は形成するのは困難である。

一方、磁場強度が増加するとともに In 相がロッド状に配列する傾向が観察される。印加する磁場強度が 2T 以上になると、In ロッドが成長方向に平行に規則的に配列する傾向が顕著になる。また、 $1.36\mu\text{m/s}$ の成長速度でも同様に、磁場を印加することにより不規則に分布していた In がロッド形状になり、規則的に配列することが明らかになった。

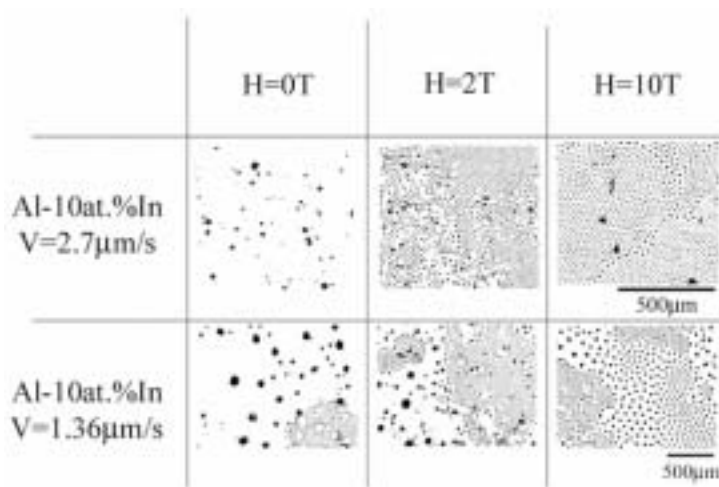


Fig.6 Solidified structure of Al-10at%In alloys.

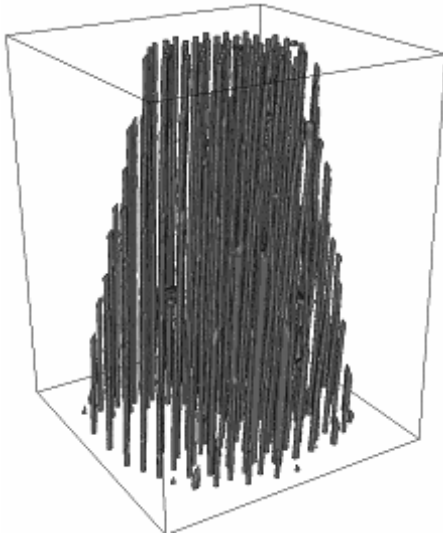


Fig.7 3D images of the In rod in the Al-10at.%In produced by the unidirectional solidification under 10T.

磁場がロッドの規則的な配列に寄与する機構には、凝固界面における In 液相の捕捉促進と界面付近の対流の抑制がある。前者では、数ミクロンから数十ミクロン径の In 液滴が凝固界面にプッシングされる際に、印加磁場は液滴背後への流動を抑制する。その結果、磁場を印加しないときに比べてより小さな径の In 液滴が凝固界面に捕捉されることになる。後者では、磁場はミクロンメートルオーダーの領域である液/液界面で生じる流動を抑制し、界面付近の物質輸送が拡散律速に近い状態になる。その結果、Al 相と In 相の協調成長モードが顕在化し、規則的な組織が形成される。

Fig.7 は、マイクロ CT を用いて再構成した 10T の磁場中で一方向凝固した Al-

10at%In 合金の 3次元像である。この3次元像では、In 相のみを抽出した像になっている。断面組織の観察では In ロッドの

連続性や径の均一さを把握できないが、マイクロ CT による 3D 構造の観察により In ロッドは mm オーダーで連続的に成長していることが明らかになった。また、In ロッド径もほぼ一定になっていることが分かる。

この Al-In 合金の規則的な組織の特徴は、(a)成長時に In 相は液相として成長するため、ロッド形状には結晶構造に起因する異方性が現れず、断面はほぼ円形になっている。(b) Al マトリックスは数個のグレインから構成されており、シーディングなどによりマトリックスを単結晶にすることも可能である。(c)Al 相、In 相とも一方の元素の固溶度は低く、いずれの相も加工性に優れており、塑性加工により相似的に微細化することが可能である。

この規則組織から In 相を選択的に除去できれば、径が数ミクロンから数十ミクロンでアスペクト比が数百以上の多孔体を作製することができることになり、多孔体形成のための初期組織として利用できる可能性がある。

3-3. 電気化学処理による多孔体形成

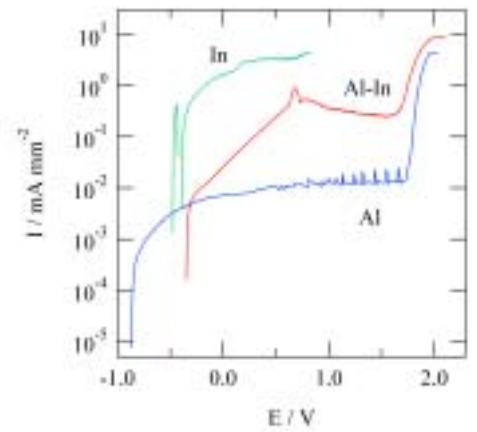


Fig.8 Polarization curves of the pure Al, pure In and Al-10at.%In alloy in 10% HNO₃ solution.

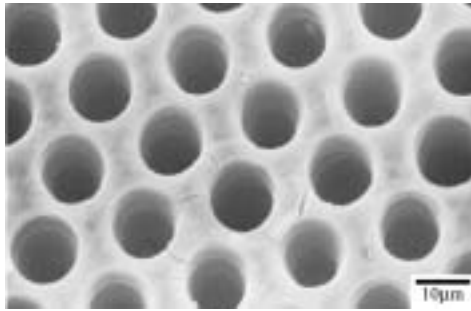


Fig.9 Transverse section of the Al-10at.%In alloy after the electrochemical processing.

Al 相と In 相は互いに化学的性質が類似しており、磁場中一方向凝固により形成された組織から In 相のみを選択的に除去させる手法を開発する必要があった。本研究では、硝酸水溶液を用いた電気化学的処理で In 相を Al 相に比べて優先的に除去できることを見いだした。Fig.8 は、硝酸 10%溶液中での Al 相、In 相、Al-In 合金の分極曲線である。この溶液では Al 相の電流密度に比べて In 相の電流密度は大きくなっており、電位を適当に選択することにより In 相を優先的に除去することが可能であった。Fig.9 は、-0.2V の電位で 12 時間電気化学的処理を行うことにより In 相が選択的に除去して作製した多孔体である。磁場中一方向凝固した組織では In 径は 5-20 μm であり、この径に対応したポアが形成されている。ポアの深さは現状では数 100 μm から 1mm 程度は可能であることが実験で確認されている。したがって、磁場中一方向凝固で得られた規則的組織を用いることで、規則的に配列したポアを形成することが可能であることが明らかになった。

3-4. 微細多孔体への展開

本研究では、磁場環境を利用した偏晶合金を用いた規則的な組織形成と電気化学的処理による特定相の除去を組み合わせることにより、アスペクト比が高く、規則的に配列した多孔体を形成できることを明らかにした。ま

た、Al-In 系では種付けなどの結晶粒の選択を凝固初期に行うことで、マトリックスが単結晶の多孔体も形成することができる。

さらに、Al 相、In 相とも加工性が高いので、線引き、溝ロール圧延などの塑性加工により組織の微細化が期待される。例えば、溝ロール圧延により In 相のロッドを 1 μm 程度に微細化することが可能であることも確認されている。加工量を調節することにより、In ロッドを所望の大きさに制御できることになる。したがって、磁場中凝固、塑性加工、電気化学処理を組み合わせることにより、従来製造が困難であった微細多孔体の成形が可能になると期待される。

4. まとめ

報告した二つの研究は、新しいセラミックスの精密成形プロセスの開発、ならびに、磁場環境を利用した微細組織制御法とその組織を利用した多孔体成形プロセスの開発である。前者では、結晶組織の加熱過程で過冷却融液が形成され、溶解・凝固が連成する現象を見だし、この現象を利用した新しい精密成形プロセスの開発を展開している。この過冷却融液形成を利用したプロセス原理は、セラミックスの溶融成形に応用できるが明らかになった。今後、応用化の可能性を明らかにするために、成形性の評価、力学特性の評価などを行う予定である。後者では、高いアスペクト比を有した多孔体の成形が磁場中凝固・塑性加工・電気化学処理を組み合わせたプロセスで可能であることを明らかにした。さらに機能性の付加やより微細なポア形成、工学的用途の開発を行う予定である。

参考文献

- [1] Y.Waku, H.Ohtubo, N.Nakagawa, Y.Kohtoku, J. Mater. Sci. **31**(1996) 4663.
- [2] J.L.Caslavsky, D.J.Viechnecki, J.Mater.Sci., **15** (1980) 1709.

[3] H.Yasuda, I.Ohnaka, Y.Mizutani and Y.Waku,
Sci. Tech. Adv. Mater., **2** (2001) 67.

[4] Y.Mizutani, H.Yasuda, I.Ohnaka and Y.Waku,
Mater. Trans., **42** (2001) 238..