

令和 4 年 6 月 3 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02493

研究課題名(和文) 多元系合金のプロセス - 相分離構造相関の解明と新たな材料プロセス設計指針の確立

研究課題名(英文) Investigation of correlation between process and phase separation structure of multicomponent alloys and establishment of guideline for new materials process design

研究代表者

塚田 隆夫 (Tsukada, Takao)

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：10171969

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,500,000円

研究成果の概要(和文)：静磁場重畳電磁浮遊技術，中性子CT技術を用いることにより，熔融Cu-CoおよびCu-Fe合金の過冷却凝固に伴う相分離構造に及ぼす静磁場強度，すなわち融体内対流の影響を明らかにした．電磁浮遊中の球形Cu-Co液滴を対象とした液滴内MHD対流の3次元直接数値シミュレーションを行い，過冷却凝固実験で観察された静磁場強度の増加に伴う相分離構造の著しい変化は，MHD対流の乱流-層流遷移に起因することを明らかにした．静磁場重畳電磁浮遊技術とレーザー周期加熱法を併用し，熔融Cu-Fe合金の熱伝導率の組成依存性を測定し，Fe組成が0 at%から20 at%にかけて熱伝導率が急激に減少することを明らかにした．

研究成果の学術的意義や社会的意義

Cu基合金の多くは過冷却域に二液相分離域を有するため，過冷却凝固に伴い二液相分離特有のマクロ，ミクロ凝固組織構造が発現し，その構造に由来した新奇な電氣的，磁氣的あるいは機械的特性を有する新材料の創製が期待される．本研究は，Cu基合金の相分離構造の制御因子に関し，これまで研究がほとんど行われていなかった融体内対流を制御因子の一つとして捉え，対流構造や強度と相分離構造との関係を実験と理論の両側面から詳細に明らかにした点に学術的意義がある．

研究成果の概要(英文)：The effect of static magnetic field (i.e., melt convection) on the phase separation structures of undercooled Cu-Co and Cu-Fe alloys solidified under a static magnetic field was clarified using an electromagnetic levitation (EML) technique superimposed with a static magnetic field and neutron CT. By direct numerical simulations of three-dimensional, unsteady magnetohydrodynamic (MHD) convection in a spherical electromagnetically levitated molten Cu-Co droplet under different strengths of the static magnetic field, it was demonstrated that the marked change in phase separation structures in undercooled Cu-Co alloys with increasing the static magnetic field was closely related to the laminar-turbulent transition of MHD convection in the levitated droplet. The compositional dependence of the thermal conductivity of a molten Cu-Fe alloy at low Fe contents was measured by combining the EML with a static magnetic field and a periodic laser heating method.

研究分野：化学工学

キーワード：多元系合金 融液内対流 相分離構造 過冷却凝固 プロセス - 構造相関

1. 研究開始当初の背景

Cu-Co および Cu-Fe をはじめ、Cu-Cr, Cu-Fe-Co, Cu-Cr-Co 等、多元系(Cu 基)合金の相分離(凝固組織)構造と機能、物性との関係に着目した研究が今日まで広く行われてきた。これらの合金の多くは過冷却域に二液相分離域を有するため、過冷却状態から冷却・凝固すると二液相分離特有のマクロ、ミクロ凝固組織構造が発現し、その構造に由来した新奇な電気的、磁気的あるいは機械的特性を有する新材料の創製が可能である。一方、2004年に提唱された高エントロピー合金は、ほぼ等原子組成の5成分以上からなる合金であり、高強度、耐摩耗性、耐熱性等に極めて優れ、汎用の溶解・鋳造設備を用いた創製が可能であることから、ここ直近の5年間で2,000件近くの論文が発表されるなど、注目度の高い金属材料である。高エントロピー合金の多くがCoCrCuを含んでいることから、組成によっては凝固時に二液相分離を発現するため、相分離構造とミクロな凝固組織構造、さらには材料の機械的特性との関係を検討した研究も多い。このような多元系合金の機能、物性の発現のためには、相分離(凝固組織)構造の精密制御が不可欠であるが、従来の研究では相分離構造の制御因子として、組成、冷却速度あるいは過冷却度に着目した研究がほとんどであった。一方、“二液相”であることを考慮すると、強制、自然対流にかかわらず、二液相分離現象が合金融体内対流の影響を受けることは自明であるが、対流、特に対流構造や強度と相分離構造との関係を詳細に検討し、対流を制御因子として捉えた研究はほとんどない。これは、過冷却域を含む広範な温度範囲で高温合金融体内の対流を制御する手段が無いためである。

最近、著者らは、図1に示す静磁場重畳電磁浮遊技術を利用し、Cu₈₀Co₂₀合金の過冷却凝固時に発現する相分離構造に及ぼす融体内対流の影響を検討した(Metall. Mater. Trans. B, 45 (2014) 1439; 46 (2015) 2706)。この技術は、電磁浮遊・加熱・溶解した合金融体試料(液滴)の無容器状態(過冷却域)での計測が可能であり、超電導磁石を用いて静磁場を印加することにより試料内の対流を制御・抑制できる。ここで、主たる融体内対流はRFコイルを流れる高周波電流に起因する電磁流体力学的(MHD)対流である。結果として、ある静磁場強度を境に相分離構造は顕著に変化し、この構造変化を融体内対流の層流-乱流遷移によると推測した。しかし、上記研究は一条件、一組成のみの結果であり、異なる組成、冷却速度、さらには他の元素からなる合金における融体内対流と相分離構造との関係は未だ不明であり、対流の遷移過程も十分に理解されていない。

2. 研究の目的

本研究では、対流制御が可能な図1に示す静磁場重畳電磁浮遊技術による過冷却凝固実験、中性子CT法による相分離構造の非接触非破壊3次元測定および数値シミュレーションを有機的にリンクし、多元系Cu基合金の融体内対流と相分離構造との相関を解明する。さらに、熔融Cu-Fe合金の熱伝導率の組成依存性を測定し、数値シミュレーションにおいて不可欠な熔融Cu基合金の熱物性値の拡充を図る。

3. 研究の方法

(1) 過冷却凝固実験

図1に示す静磁場重畳電磁浮遊装置を用いて過冷却凝固実験を行った。Ar-5vol%H₂還元雰囲気下で直径5mmのCu₈₀Co₂₀、Cu₅₈Co₄₂およびCu₈₀Fe₂₀合金試料を電磁浮遊・加熱・融解させた後、He+(Ar-5vol%H₂)ガスを吹きかけ、冷却・凝固させた。ガス流量を調節することで、冷却速度の制御を行った。印加する静磁場強度は0~10Tとした。凝固した試料の相分離構造の観察には、大強度陽子加速器施設J-PARCのパルス中性子イメージング装置RADENによる中性子CT(コンピュータトモグラフィ)を利用した。なお、Cu₈₀Fe₂₀合金の相分離構造観察には走査型電子顕微鏡(SEM)も使用した。

(2) 数値シミュレーション

電磁浮遊中の直径5mmの球形Cu₈₀Co₂₀液滴を対象として、液滴内MHD対流の3次元直接数値シミュレーションを行った。基礎式は、連続の式およびNavier-Stokes式である。Navier-Stokes式中の交流磁場由来の電磁力は、実験で使用した電磁浮遊炉内の軸対称電磁場解析結果に基づき与えた。静磁場強度は0~3Tとした。計算には、有限体積法に基づいたオープンソースCFDソフトウェアOpenFOAMを用いた。メッシュ数は1,000,140、タイムステップは10μsとした。

(3) Cu-Fe合金融体の熱物性測定

静磁場重畳電磁浮遊装置を用いて、直径6mmの固体Cu-Fe(Cu_{100-x}Fe_x, x=3, 7, 10, 20)を浮遊・

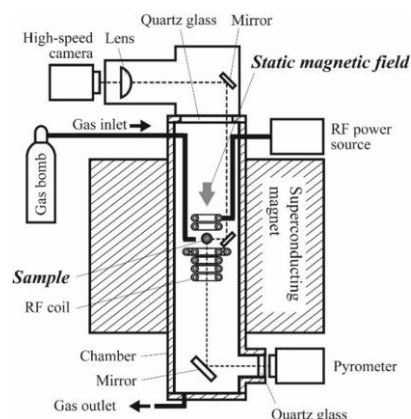


図1 静磁場重畳電磁浮遊装置

融解し、半導体レーザー(波長: 807 nm, ビーム径: 4 mm, 出力: 35 W±1 W)により周波数 0.04~0.5 Hz で試料上部を周期加熱し、試料下部の温度応答を放射温度計により測定した。レーザー出力と温度応答との位相差 $\Delta\phi$ を各周波数 ω において取得し、 $\omega-\Delta\phi$ の関係に非定常熱伝導問題を簡略化した数値解をフィッティングすることで熱伝導率を算出した。なお、熱伝導率測定時には、浮遊液滴試料内に発生する MHD 対流等を抑制するために 10 T の静磁場を印加した。

4. 研究成果

(1) 過冷却凝固実験

図 1 の静磁場重畳電磁浮遊装置を用いた過冷却凝固実験により得られた $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$, $\text{Cu}_{58}\text{Co}_{42}$ および $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{20}$ の凝固試料に対して、中性子 CT による非接触非破壊観察を試みた。図 2 に、一例として、 $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ の相分離構造に及ぼす静磁場強度の影響を示す。静磁場強度が小さい時は、相分離した Co-rich 相が多数分散した構造であったが、静磁場強度が大きくなると Co-rich 相の粗大化が進み、Co-rich 相は静磁場印加の方向に伸びた楕円形の構造となった。この傾向は $\text{Cu}_{58}\text{Co}_{42}$ でも同じであった。一方、 $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{20}$ 合金に関しては、低磁場では Cu-Co 合金と同じであったが、高磁場では粗大化した Fe-rich 相は球形に近い構造を取った。この構造の違いを考察するために、相分離した Co-rich 相および Fe-rich 相の形状を楕円体と仮定し、そのアスペクト比と magnetic Bond 数との関係を一樣静磁場下の強磁性楕円体液滴形状に関する解析解と比較したところ、実験値と理論値の傾向は概ね一致し、高磁場における両合金の minor 相の形状の違いは、体積磁化率の違いに起因することがわかった。

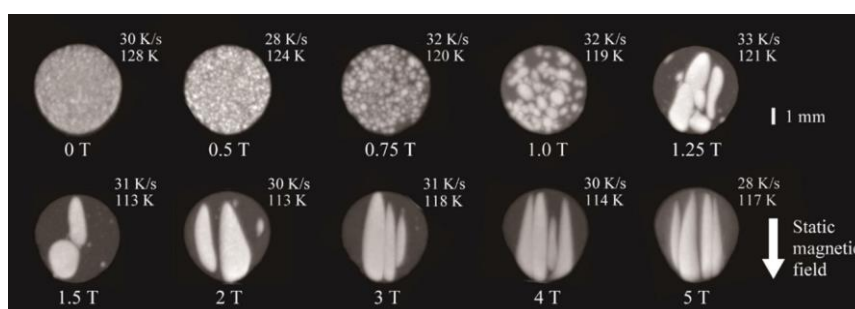


図 2 相分離構造に及ぼす静磁場強度の影響 ($\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$)

上記と同様に、静磁場重畳電磁浮遊装置を用いて、 $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{20}$ の凝固実験を行い、凝固試料内の相分離構造に及ぼす冷却速度の影響を検討するとともに、 $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ 合金と $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{20}$ 合金の相分離構造の静磁場強度依存性を比較した。なお、ここでの相分離構造の観察には SEM を利用した。冷却速度の影響に関しては、冷却速度にかかわらず、静磁場強度の増加とともに相分離した Fe-rich 相のサイズが増大したが、静磁場強度が 1.5~2.5 T で、高冷却速度の場合、低冷却速度に比べて Fe-rich 相が小さかった。これは、凝固に至るまでの冷却時間が短くなり、相分離 Fe-rich 相の成長・合体に費やす時間が短くなったためと考えられる。一方、 $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ 合金と $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{20}$ 合金の比較に関して、図 3 に両合金の相分離 minor 相の平均粒径に及ぼす Ha 数の比(Ha_{DC}/Ha_{AC})の影響を示す。ここで、 Ha 数の比は、対流抑制のための直流(静)磁場と MHD 対流の駆動力である交流磁場起因の電磁力の比として表される無次元数である。図より、 Ha_{DC}/Ha_{AC} の値が増加するとともに各 minor 相の平均粒径が増大し、その平均粒径が急激に増大し始める Ha_{DC}/Ha_{AC} の値がほぼ同様であることがわかる。

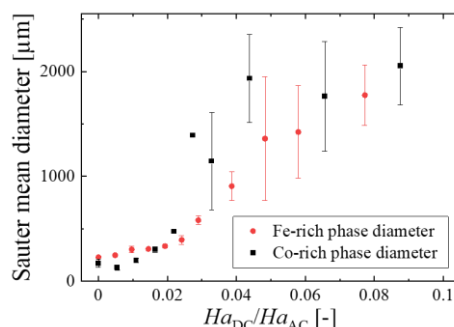


図 3 相分離 minor 相の平均粒径と Ha_{DC}/Ha_{AC} の関係 (Cu-Co 合金系の結果は、K. Sugioka et al., Metall. Mater. Trans. B, 45 (2014) 1439 による)

(2) 数値シミュレーション

図 4 にシミュレーションで得られた速度場の経時変化に基づいて計算した浮遊 $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ 液滴の中心部および赤道上的無次元乱流エネルギーと過冷却凝固実験による相分離 Co-rich 相の平均粒径に及ぼす Ha 数、すなわち静磁場強度の影響を示す。乱流エネルギーは、静磁場強度が 1 T 付近から急激に減少し、1.5 T ではほぼ 0 に達している。すなわち、静磁場強度の増加に伴い、MHD 対流は乱流から層流に遷移することがわかる。乱流エネルギーおよび相分離 Co-rich 相の平均粒径の静磁場依存性を比較すると、両者ともにほぼ同じ静磁場強度で、大きく変化していることから、過冷却凝固実験で観察された静磁場強度の増加に伴う相分離構造の著しい変化は、MHD 対流の乱流一層流遷移によることが明らかになった。

(3) Cu-Fe 合金融体の熱物性測定

図 5 に、静磁場強度 10 T において測定した溶融 Cu-Fe 合金の熱伝導率の組成依存性の結果を示す。図中には、同装置を使用して測定した純 Cu (Y. Baba et al., Meas. Sci. Technol., 23 (2012))

045103) および純 Fe (K. Sugie et al., Jpn. J. Appl. Phys., 50 (2011) 11RD04; M. Watanabe et al., Metall. Mater. Trans. A, 50 (2019) 3295-3300) の値および Terzieff ら (P. Terzieff et al., J. Phys.: Condens. Matter, 8 (1996) 7041-7048) の電気伝導率の測定結果を用いて計算した Wiedemann-Franz 則による熱伝導率の推算値も示した。溶融 Cu-Fe 合金の熱伝導率は, Fe 組成が 0 at% から 20 at% にかけて急激に減少することがわかる。Wiedemann-Franz 則による推算値においても低 Fe 組成で熱伝導率は大きく変化しており, 本研究の測定結果と傾向が一致した。

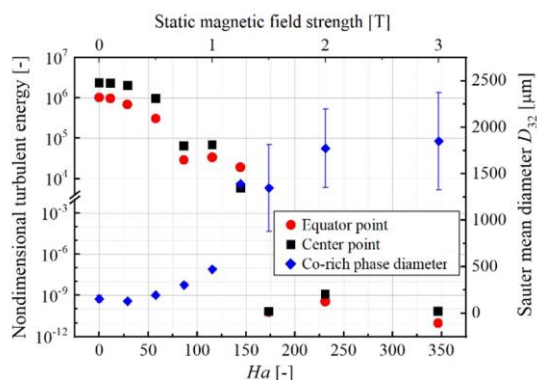


図4 乱流エネルギーおよび相分離 Co-rich 相の平均粒径に及ぼす静磁場強度の影響 (平均粒径の実験結果は, K. Sugioka et al., Metall. Mater. Trans. B, 45 (2014) 1439 による)

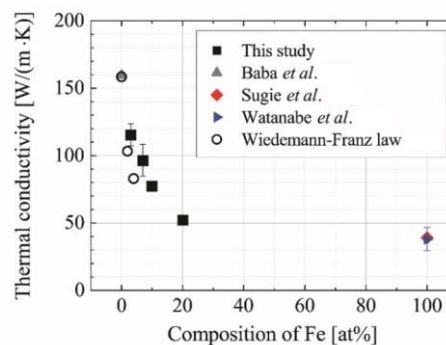


図5 溶融 Cu-Fe 合金の熱伝導率の組成依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Eita Shoji, Koki Tanada, Ryuji Takahashi, Shosei Isogai, Rikuto Susuki, Masaki Kubo, Takao Tsukada, Atsuki Komiya, Hiroyuki Fukuyama	4. 巻 52
2. 論文標題 Numerical simulation of laminar-turbulent transition in magnetohydrodynamic convection in an electromagnetically levitated molten droplet of Cu-Co alloys under a static magnetic field	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Metallurgical and Materials Transactions B	6. 最初と最後の頁 896-902
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s11663-021-02063-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Eita Shoji, Naoto Ito, Masaki Kubo, Takao Tsukada, Hiroyuki Fukuyama	4. 巻 51
2. 論文標題 Compositional Dependence of Thermal Conductivity of Molten Cu-Fe Alloy at Low Fe Contents	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Metallurgical and Materials Transactions B	6. 最初と最後の頁 2504-2509
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s11663-020-01965-y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Eita Shoji, Shosei Isogai, Rikuto Suzuki, Masaki Kubo, Takao Tsukada, Tetsuya Kai, Takenao Shinohara, Yoshihiro Matsumoto, Hiroyuki Fukuyama	4. 巻 175
2. 論文標題 Neutron computed tomography of phase separation structures in solidified Cu-Co alloys and investigation of relationship between the structures and melt convection during solidification	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 29-32
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.scriptamat.2019.08.041	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 奥山大貴, 鈴木陸人, 庄司衛太, 久保正樹, 塚田隆夫, 福山博之
2. 発表標題 静磁場下での過冷却凝固によるCu基合金の相分離構造 -Cu-CoとCu-Fe合金の比較
3. 学会等名 化学工学会第52回秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 久保正樹, 鈴木陸人, 奥山大貴, 庄司衛太, 塚田隆夫, 福山博之
2. 発表標題 静磁場重畳電磁浮遊技術を用いたCu基合金の相分離挙動に及ぼす諸因子の影響
3. 学会等名 日本マイクログラビティ応用学会 第32回学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Taiki Okuyama, Rikuto Suzuki, Eita Shoji, Masaki Kubo, Takao Tsukada, Hiroyuki Fukuyama
2. 発表標題 Study on the effect of melt convection on phase separation structures in molten Cu-based alloys using an electromagnetic levitator superimposed with a static magnetic field
3. 学会等名 2020年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 庄司衛太, 磯谷祥世, 高橋龍司, 多奈田紘希, 久保正樹, 塚田隆夫, 福山博之
2. 発表標題 静磁場重畳電磁浮遊Cu-Co液滴内のMHD対流の数値解析と相分離構造への影響評価
3. 学会等名 第56回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shosei ISOGAI, Eita SHOJI, Masaki KUBO, Takao TSUKADA, Tetsuya KAI, Takenao SHINOHARA, Yoshihiro MATSUMOTO, Hiroyuki FUKUYAMA
2. 発表標題 Investigation of correlation between phase separation structures and melt convection in Cu-Co molten alloys using neutron CT and DNS
3. 学会等名 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鈴木陸人, 磯谷祥世, 庄司衛太, 久保正樹, 塚田隆夫, 福山博之
2. 発表標題 静磁場重畳電磁浮遊技術を用いたCu-Fe合金の相分離構造に及ぼす融体内対流の影響評価
3. 学会等名 日本マイクログラフィティ応用学会 第31回学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	福山 博之 (FUKUYAMA Hiroyuki) (40252259)	東北大学・多元物質科学研究所・教授 (11301)	

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	久保 正樹 (KUBO Masaki)		
研究協力者	庄司 衛太 (SHOJI Eita)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------