

令和 6 年 6 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2022～2023

課題番号：22K20473

研究課題名（和文）難加工性合金の高速形状制御単結晶化技術における動的接触角の速度依存性の実験的検証

研究課題名（英文）Experimental verification of velocity dependence of dynamic contact angle in high-speed shape-controlled single-crystallization technology of refractory alloys

研究代表者

村上 力輝斗（Murakami, Rikito）

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：30963665

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：濡れ性の低い系におけるマイクロ引下げ法（Dewetting μ -PD法）は、近年開発された表面張力を利用した高速な形状制御単結晶育成法であり、従来は機械加工が不可能とされた難加工性材料をシングルプロセスで高速に線材化することが可能な手法である。本手法では、従来法と異なり結晶径が引下げ速度に対して正の依存性を有する等の特徴が見られることから、前進接触角の速度依存性が影響していると予想された。本研究では、Growth angleの実測を通じて前進接触角の影響を裏付け、さらに理論値と結晶育成試験から予測される値のずれを比較することで、前進接触角およびその速度依存性が系によって異なることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

濡れ性の低い系におけるマイクロ引下げ法（Dewetting μ -PD法）によれば、IrやRuといった融点が2,000 を超える合金の単結晶長尺線材をシングルプロセスで製造することができる。工業的な水準として、線径0.8 mmに対して $\pm 10 \mu\text{m}$ 以下の形状制御性が求められてきたが、Dewetting μ -PD法では従来の結晶育成法における形状制御の指針が適用できないことが課題であった。本研究によって、Growth angleと前進接触角の速度依存性を考慮することにより、目的の線径を得るための結晶育成条件の最適化を行うことが可能となった。

研究成果の概要（英文）：The micro-pulling-down method in a low-wettability system (dewetting μ -PD method) is a recently developed high speed, shape controlling, surface tension based single crystal growth method that enables rapid wire production in a single process of difficult-to-machine materials previously thought to be impossible to machine.

Unlike conventional methods, this method exhibits features such as a positive dependence of crystal diameter on pulling rate, which was expected to be influenced by the rate dependence of the advancing contact angle. In this study, the influence of the advancing contact angle was confirmed by measuring the growth angle, and by comparing the deviation between the theoretical value and the value predicted from the crystal growth test, it was shown that the advancing contact angle and its velocity dependence varied depending on the system.

研究分野：結晶工学

キーワード：マイクロ引下げ法 接触角 Growth angle メニスカス 濡れ性 形状制御 合金線材

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

濡れ性の低い系におけるマイクロ引下げ法

(Dewetting μ -PD 法、図 1)によれば、Ir や Ru といった融点が $2,000^{\circ}\text{C}$ を超える合金の単結晶長尺線材をシングルプロセスで製造することができる。高融点合金線材は、スパークプラグ、超高温計測用熱電対、有機 EL 蒸着用メタルヒータ、単結晶育成用部材、耐食性電極といった様々な用途に応用されるが、加工性の問題によって元素選択の幅が小さいことが課題とされてきた。例えば Ru および Ru を多く含む合金は粒界破壊を示すことにより極めて脆性であることが知られ、魅力的な特性に加え Ir や Rh に比べ 1/10 のコストを有するにもかかわらず普及してこなかった。一方で、Dewetting μ -PD 法では線材を単結晶として作製できるために、粒界破壊を根本的に抑制でき、室温での延性を付与することができる。工業的な水準としては、線径 0.8 mm に対して $\pm 10\ \mu\text{m}$ 程度の形状制御性が求められるが、Dewetting μ -PD 法では従来の結晶育成法における形状制御の指針が適用できず、 $\pm 50\ \mu\text{m}$ 以上の線径誤差が発生することが課題であった。

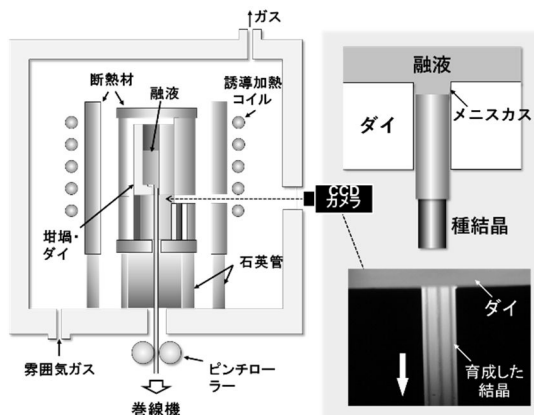


図 1 Dewetting μ -PD 法の概念図

工業的な水準としては、線径 0.8 mm に対して $\pm 10\ \mu\text{m}$ 程度の形状制御性が求められるが、Dewetting μ -PD 法では従来の結晶育成法における形状制御の指針が適用できず、 $\pm 50\ \mu\text{m}$ 以上の線径誤差が発生することが課題であった。

2. 研究の目的

Dewetting μ -PD 法は、融液の表面張力を利用する単結晶育成法 (Capillary shaping techniques, CST) の一種であり、凝固界面およびメニスカスの状態を把握することが形状制御を行う上で重要である。しかし、Dewetting μ -PD 法では従来の μ -PD 法と異なり、融液がるつぼ底部の穴を有するダイの外部に露出しないため、ダイを抜けてきた結晶の状態からダイ内部の状態を推定し、結晶育成条件へフィードバックする必要がある。Dewetting μ -PD 法ではいくつかの特徴的な挙動が見られることが経験的に知られており、たとえば結晶径が引下げ速度に対して正の依存性を有し、特定の条件下では数百 mm/min に達する引下げ速度においてもダイ内径と同等の線径を維持するという優れた形状制御性を発現しうる。典型的な静的接触角や Growth angle から予想されるメニスカス形状ではこうした挙動を説明することは出来ず、接触角の動的な変化が影響していると予想された。

そこで本研究では、メニスカス端点における角度条件から予想される結晶育成に応じた線径の理論値と結晶育成試験を通じて実現される結晶径から予測される値のずれを比較し、前進接触角およびその速度依存性を検証した。

3. 研究の方法

線材の育成は軸対称場と仮定できるため、静的なメニスカス形状は凝固界面の端点とダイと融液との接触点を結ぶ曲線として Young-Laplace 方程式を用いて表現できる。図 2 はダイの穴半径 r_d^* によって無次元化された Dewetting μ -PD 法の軸対称モデルであり、従来の検討によれば、無次元結晶半径 r_c が r_d に漸近するための必要条件は、 $\alpha + \theta = \pi$ で表される^[1]。Growth angle α_{gr} は気液固三重点において表面エネルギーの釣り合いによって表現される角度であり、 θ は融液のダイとの接触角である。 θ を実測することは困難であることから、本研究では第一に、テトラアーク引き上げ法による Growth angle の実測を行った。なお対象物質としては、ジルコニアや銅といった周辺部材との反応性が低く、蒸気圧が低い Ir, Ru, Pt を対象とした。直径 2 mm 以下の結晶を引上げ、水平方向から CCD カメラによって観察し、画像解析によって α_{gr} を得た。つづいて Dewetting μ -PD 法

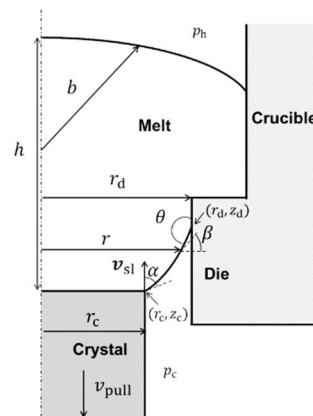


図 2 軸対称モデル

による線径 $2r_c$ の引下げ速度依存性について、Ir, Ru, Ru-Pt, Ru-W, Ru-Mo 等の結晶育成を実施した。結晶育成中の状態は CCD カメラによって観察し、さらに二色式放射温度計によって温度状態の観察を行った。得られた温度分布をもとに有限要素法による温度場の解析を行い、また育成した結晶の表面状態を、走査電子顕微鏡を用いて観察した。

4. 研究成果

(1) Growth angle の実測

テトラアーク引き上げ法を用いて計測した Growth angle の例を図 3 に示す。Ir, Ru における α_{gr} はいずれも $4 \sim 6^{\circ}$ の値であることが明らかとなった^[2]。結晶と融液の三重点はしばしば仮

想的な固定端として振る舞うため、接触角のヒステリシスにおけるアナロジーから、引下げに伴って減少することが予想される。一方でメニスカスの動的安定条件から、引下げ速度が固液界面の端点における結晶成長速度と等しいとき、 $\alpha = \alpha_{gr}$ であり、 α は 0 以上である。よって実験的に得られた Growth angle の値は、 $\alpha + \theta = \pi$ の線径飽和条件に対して α_{gr} がほとんど寄与しないことを意味している。多結晶ジルコニア基板の上に蒸着した Ir, Ru の観察から得られた静的接触角は典型的に 130° 程度であり、静的メニスカス形状の観点からは $r_c < 0.7r_d$ となることが予想されるが、後述するように実験的には $r_c > 0.9r_d$ の値が典型的に得られることから、 θ を π に漸近させるメカニズムとして、前進接触角の作用を裏付ける結果が得られた。Growth angle は接触角に比べ非常に報告例が少ないことに加え、純物質でない場合は凝固形態によって値が一意に定まらないといった課題があるが、実用的な合金の線材化にあたってはさらなる知見の蓄積が望まれる。

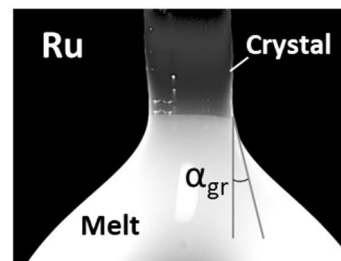


図3 Growth angle の計測

(2) 結晶径の引下げ速度依存性

Dewetting μ -PD 法により Ir, Ru 等の線材を作製し、線径の変化を追跡した。図4(a),(b)はそれぞれ Ru と Ir における結果であり、Ru では r_c は 20 mm/min でほぼ飽和し、60 mm/min に到達した後に線径が不安定化して破断した。Ir では、10 mm/min での引下げ開始直後は線径が安定せず、20 mm/min に増大することで r_c が 0.95 程度まで急激に増大し、50 mm/min 以上では線径が r_d と同等になり飽和する挙動が見られた。この線径増加の挙動は再現性を有し、Ru では早期に $r_c = r_d$ に達した後破断し、典型的に Ir の最大到達速度は Ru よりも大きかった。これらの挙動に対しては、前進接触角の速度依存性が影響していると考えられる。引下速度に対する線径の変化率は、引下速度に対する前進接触角の増加率に依存し、また最大引下速度は、 $\alpha + \theta$ が π を超えない前進接触角の最大値に依存する（無次元圧力 $P < 1$ の場合）。またこの動的な挙動は系によって特有であり、Ru に対して合金元素を添加した結晶では、前進接触角の速度依存性が大幅に低下する挙動が見られた。工学的には、いくつかの異なる結晶育成条件に対して取得することで、適正な結晶育成条件を最適化することが容易になる。

有限要素法による温度場の解析によれば、引下げ速度の増減に応じた凝固界面位置の変化が発生するが、ダイ内部のエッジによる固定端条件のみを仮定する場合は、結晶育成条件によっては動的に安定なメニスカスが存在しないことになってしまう。しかし、前進接触角とその速度依存性が作用すると考えることによって、融液とダイは壁面においてヒステリシスをもって固定端条件を満たしうることもまた明らかとなった。

以上より、本研究では、Growth angle の実測を通じて前進接触角とその速度依存性の影響を裏付け、さらに理論値と結晶育成試験から予測される値のずれを比較することで、前進接触角およびその速度依存性が系によって異なることを示し、Dewetting μ -PD 法における形状制御の指針を導くに至った。

参考文献

- [1] R. Murakami, K. Oikawa, K. Kamada, and A. Yoshikawa, "Investigation of Crystal Shape Controllability in the Micro-Pulling-Down Method for Low-Wettability Systems," *ACS Omega*, vol. 6, no. 12 (2021) 8131–8141.
- [2] R. Murakami, K. Oikawa, K. Kamada, S. Itoi, and A. Yoshikawa, "Effects of crystal growth rate and pressure on shape controllability in the dewetting micro-pulling-down method," *J. Cryst. Growth*, vol. 629, no. December 2023, (2023) 127565.

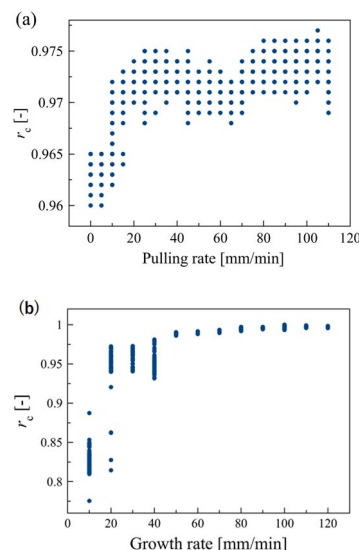


図4 Growth angle の計測

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Murakami Rikito, Kamada Kei, Umetsu Kenichi, Yoshioka Takashi, Oikawa Katsunari, Kido Junji, Yoshikawa Akira	4. 巻 114
2. 論文標題 High-toughness/resistivity ruthenium-based refractory alloy wires	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 International Journal of Refractory Metals and Hard Materials	6. 最初と最後の頁 106235 ~ 106235
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijrmhm.2023.106235	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Murakami Rikito, Oikawa Katsunari, Kamada Kei, Itoi Shiika, Yoshikawa Akira	4. 巻 629
2. 論文標題 Effects of crystal growth rate and pressure on shape controllability in the dewetting micro-pulling-down method	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of Crystal Growth	6. 最初と最後の頁 127565 ~ 127565
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcrysgr.2023.127565	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12件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 8件）

1. 発表者名 村上 力輝斗, 及川 勝成, 鎌田 圭, 吉川 彰
2. 発表標題 濡れ性の低い系でのマイクロ引き下げ法における合金線材の形状制御凝固 (1)
3. 学会等名 第51回結晶成長国内会議
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 村上 力輝斗, 及川 勝成, 鎌田 圭, 吉川 彰
2. 発表標題 濡れ性の低い系でのマイクロ引き下げ法における合金線材の形状制御凝固 (2)
3. 学会等名 第51回結晶成長国内会議
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Rikito Murakami, Kei Kamada, Kenichi Umetsu, Shiika Itoi, Hiroaki Yamaguchi, Takashi Yoshioka, Katsunari Oikawa, Junji Kido, Akira Yoshikawa
2. 発表標題 Development of Ruthenium-Based Alloy Wire for Highly Efficient OLED Vacuum Deposition
3. 学会等名 The Minerals, Metals & Materials Society 2023 Annual Meeting & Exhibition (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Rikito Murakami, Shiika Itoi, Kotaro Yonemura, Kei Kamada, Akira Yoshikawa
2. 発表標題 Single crystal growth of Ru-Mo-W-Re alloy wire by the dewetting micro-pulling-down method
3. 学会等名 The 32nd Development of Materials Science in Research and Education (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Rikito Murakami, Katsunari Oikawa, Kei Kamada, Akira Yoshikawa
2. 発表標題 Experimental investigation of shape control criteria for wire fabrication of alloys by the dewetting micro-pulling-down method
3. 学会等名 20th edition of the International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Rikito Murakami, Katsunari Oikawa, Kei Kamada, Akira Yoshikawa
2. 発表標題 Investigation of shape control criteria for wire fabrication of alloys by the dewetting micro-pulling-down method
3. 学会等名 20th edition of the International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Rikito MURAKAMI, Shunsuke KUROSAWA, Masao YOSHINO, Takahiko HORIAI, Akihiro YAMAJI, Yasuhiro SHOJI, Kei Kamada, Yuui YOKOTA, Akira YOSHIKAWA
2. 発表標題 Luminescence and scintillation properties of Tb,Ce co-doped (Gd,La)2S12O7 for radiation imaging
3. 学会等名 9th International Symposium on Optical Materials (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Rikito Murakami, Shiika Itoi, Kotaro Yonemura, Kei Kamada, Akira Yoshikawa
2. 発表標題 Crystal growth of long Ru-Mo-W alloy single crystal wires by the dewetting micro-pulling-down method equipped with a continuous feeding system
3. 学会等名 The 11th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 村上力輝斗, 糸井椎香, 米村虎太郎, 鎌田圭, 吉川彰
2. 発表標題 Ru-Mo-W-Re合金結晶線材のDewetting マイクロ引き下げ法による育成および評価
3. 学会等名 2023年第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 村上力輝斗, 山口大聡, 糸井椎香, 鎌田圭, 吉川彰
2. 発表標題 Ru-Mo-W合金結晶の作製と超臨界水および無機酸に対する耐食性評価
3. 学会等名 2024年第71回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Kotaro Yonemura, Rikito Murakami, Shiika Itoi, Kei Kamada, Takahiro Horiai, Takashi Hanada, Akihiro Yamaji, Masao Yoshino, Hiroki Sato, Yuji Ohashi, Shunsuke Kurosawa, Yui Yokota, Akira Yoshikawa
2. 発表標題 Effect of impurity Zr contamination on properties of Ru-Mo-W alloys grown by the dewetting micro-pulling-down method
3. 学会等名 The 11th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kotaro Yonemura, Rikito Murakami, Shiika Itoi, Kei Kamada, Takahiro Horiai, Takashi Hanada, Akihiro Yamaji, Masao Yoshino, Hiroki Sato, Yuji Ohashi, Shunsuke Kurosawa, Yui Yokota, Akira Yoshikawa
2. 発表標題 Relationship between resistivity and composition of Ru-Mo-W system and single crystal wire grown by the dewetting micro-pulling-down method
3. 学会等名 The 32nd Development of Materials Science in Research and Education (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計10件

産業財産権の名称 化合物、被膜、容器材料および管材	発明者 村上力輝斗、吉川 彰、鎌田圭、山口大 聡、糸井椎香、庄子	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願20220198274	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 超臨界流体または亜臨界流体用耐食部材	発明者 村上力輝斗、吉川 彰、鎌田圭、山口大 聡、糸井椎香、庄子	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-198275	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 製造装置及び結晶成長方法	発明者 村上力輝斗、吉川 彰、鎌田圭、山口大 聡、糸井椎香、庄子	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2023-075899	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 処理装置および方法	発明者 村上力輝斗、吉川 彰、鎌田圭、糸井 椎香	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2023-195964	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 金属部材および製品	発明者 村上力輝斗、吉川 彰、鎌田圭、糸井 椎香、庄子育宏	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2023-208246	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 金属部材および製品	発明者 村上 力輝斗、吉川 彰、鎌田 圭、糸井 椎香、庄子 育宏	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2023-208247	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 金属部材および製品	発明者 村上 力輝斗、吉川 彰、鎌田 圭、糸井 椎香、庄子 育宏	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2023-208249	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 金属部材および製品	発明者 村上 力輝斗、吉川 彰、鎌田 圭、糸井 椎香、庄子 育宏	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2023-208251	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 金属部材および製品	発明者 村上 力輝斗、吉川 彰、鎌田 圭、糸井 椎香、庄子 育宏	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2023-208252	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 組成物、及び、抵抗発熱体	発明者 村上 力輝斗、吉川 彰、鎌田 圭、糸井 椎香、庄子 育宏	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2023/038229	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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

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		
米国	The University of Tennessee		