

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14194

研究課題名(和文) 超音波振動が創るマクロ/ミクロ対流を利用した新規凝固組織制御手法の開発

研究課題名(英文) Control of solidification microstructure using macro/micro scale melt flow induced by ultrasonic vibration

研究代表者

柳楽 知也 (Nagira, Tomoya)

大阪大学・接合科学研究所・准教授

研究者番号：00379124

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、時間分解X線イメージングを利用して、Sn-Bi合金を対象として超音波振動下でのデンドライト成長のその場観察手法の開発を行った。デンドライト先端において音響流によるマクロな対流の発生と同時に20Hzの低周波数の固相の振動が起こった。デンドライト先端では、成長形態が樹枝状からセル状へと変化するため、アームの溶断は起こらなかったが、固液共存領域では、マクロな対流と固相の振動による攪拌効果により、アームの溶断が顕著に起こった。固液共存領域において、流入する液相の溶質濃度の違いが、固相率の変化、デンドライトアームの溶断、マクロ偏析など組織形成に影響を及ぼすことが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Time-resolved X-ray imaging was developed to directly observe the microstructural evolution under the influence of ultrasonic vibration in Sn-21mass%Bi alloys. Simultaneously with a circulating convection ahead of dendrite tips, the longitudinal oscillation of dendrites at a low frequency (20 Hz) occurred immediately after an imposition of ultrasonic vibration. The growth morphology changed from dendritic to cellular at the dendrite tip, where the fragmentation rarely occurred. In the mushy region, the dendrite fragmentation frequently occurred at the downstream side. This is likely due to the agitation of liquid induced by the dendrite oscillation as well as the circulating convection. The solute concentration in flowing into the mushy zone was different depending on the direction of acoustic streaming flow, caused the remarkable microstructural changes such as the change in solid fraction, dendrite fragmentation, and channel segregation.

研究分野：凝固工学

キーワード：超音波振動 その場観察 音響流 X線イメージング

1. 研究開始当初の背景

一般的に、鑄造プロセスにおける凝固組織の微細化手法として、急冷凝固法、核生成を促進させる接種剤の添加、デンドライトアームの溶断を促進させる電磁攪拌・機械攪拌などが挙げられる。近年、凝固組織の微細化が期待できるとして、超音波振動の印加が注目されている。これまでに、Al合金やMg合金などへの適用が行われ、キャビテーションによる核生成の誘起、音響流やキャビテーションによるデンドライトアームの溶断といった微細化機構が提案されている。しかしながら、超音波振動の効果を直接観察・測定することは困難であり、確固たる微細化機構が存在しないのが現状である。

融液に超音波振動を印加すると、超音波振動子から融液中に超音波が伝播すると同時に、超音波を融液に伝達するホーンを源とした音響流が生じる。つまり、超音波振動をデンドライト成長過程の融液に印加すると、超音波の周波数でデンドライトが振動すると同時に、デンドライト先端から背後の固液共存領域に音響流(対流)が生じる。前者は、1次効果、後者は2次効果と呼ばれる。

一次効果では、振幅は小さいが周波数は高く、粘性の低い融液はデンドライトの振動と一致しないため、デンドライト近傍の溶質輸送に影響を及ぼす可能性がある。一方、2次効果では、音響流によって誘起された固液共存領域の流動は、デンドライトアームのスケールを超えて、熱・物質を輸送するため、マクロな温度場や濃度場を変化させ、デンドライト成長やデンドライトアームの溶断に影響を及ぼすと考えられる。従来の凝固後の組織観察では、1次効果と2次効果を区別することは困難である。これらの影響を個々に検証することが出来れば、微細化機構の解明だけでなく、実証的な知見に基づいた新たな凝固組織制御手法の提案にも繋がると期待される。

近年、第三世代放射光施設において、時間分解 X 線イメージングを利用して金属合金のデンドライト成長、溶断、相変態などの様々な凝固現象が可視化可能となってきた。さらに、電磁場、超音波振動などの様々な外場下での組織形成のその場観察も活発に行われ、その適用範囲は拡大している。ただし、超音波振動下でのその場観察に関しては、キャビテーションの挙動解明やキャビテーションの微細化への寄与といった研究に限定されている。

2. 研究の目的

本研究では、放射光 X 線イメージングを利用して、超音波振動下で Sn-Bi 合金の組織形成の時間分解その場観察を行い、先に述べた一次効果と二次効果の内、後者の音響流が凝固組織に及ぼす影響について調べた。

また、超音波振動下での固液共存領域の濃

度分布を透過 X 線強度の変化から評価し、凝固組織形成との関係についても報告する。

3. 研究の方法

Sn-21mass%Bi 組成となるように秤量し、アルミナ坩堝中で真空溶解させ、母合金を得た。Sn の吸収端以下である 29 keV 以下の単色光を用いた透過 X 線像では、Sn リッチの固相と Bi リッチの液相の間に大きなコントラストが生じ、凝固組織の観察が容易である。

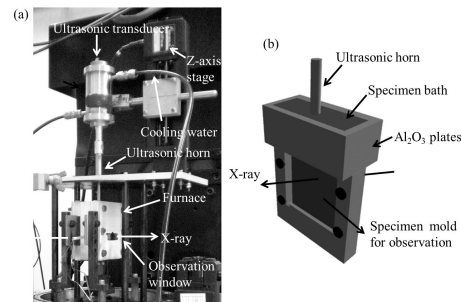


図 1(a)超音波振動下での組織形成のその場観察の実験装置の外観(b)試料セル(論文リスト 1-2)

超音波振動下でのその場観察用の装置の外観を図 1(a)に示す。カーボンヒータを用いた炉、Z 軸ステージと連結した超音波振動子、超音波ホーンから成る。超音波振動子は、温度上昇による損傷を防止するために、水冷されている。炉には、X 線ビームを通過させるために上流側と下流側に穴が設けてあるが、観察領域では、下部から上部に向かって高温となり、鉛直上向きに一方向凝固が可能となっている。超音波印加下で、組織形成を観察するための試料セルの模式図を図 1(b)に示す。試料セルは、超音波ホーンを溶湯中に浸漬させるための上部の試料浴と下部の観察用試料から成る。セル内部で試料浴と観察用試料は、連結されており、超音波ホーンからの振動が、下部の観察領域に伝播される。実験中、試料浴は全て液相である。

観察領域の下部から Sn-Bi 合金の試料を冷却速度 5 K/min で凝固させ、柱状晶のデンドライトの先端が、超音波ホーンのチップ先端から約 2 mm まで達した時、20 kHz の周波数 (f) の超音波振動を印加した。波長 ($\lambda = c/f$) は、200 μm での Sn-Bi 合金における音速 ($c \approx 1900 \text{ m/s}$) を用いると、約 100 μm である。試料の長手方向の長さ (23 mm) よりも大きいため、本実験の試料セル内には、定在波は形成しない。

時間分解 X 線イメージングを利用したその場観察の実験は、放射光施設 SPring-8 のビームライン 20XU で行った。透過像のコントラストが最良となるように、X 線エネルギーを 29.0 keV に設定した。CMOS 型カメラを用いたビームモニタにより透過像を撮影した。ピクセルサイズは 6.49 μm 、観察視野は約 5.0 mm 角、フレームレートはおよそ 100 fps であ

る。

4. 研究成果

4.1 超音波振動下での dendrait 成長

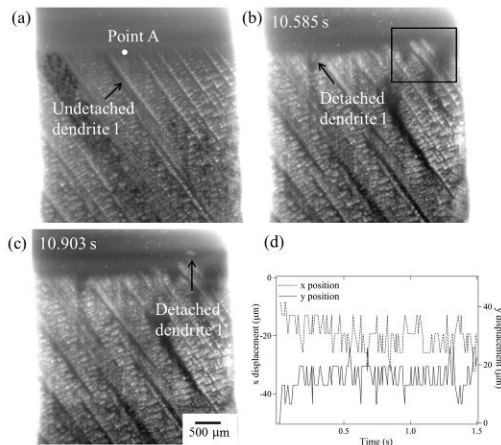


図 2(a-c)超音波振動下での dendrait 成長のその場観察(d)超音波印加中の溶断した dendrait の x と y の変位(論文リスト 2)

図 2(a)に、超音波振動印加前の X 線透過像を示す。観察視野は、試料幅(4 mm)よりも大きいので、幅方向は、試料の全体を観察している。Dendrait の一次アームが、鉛直方向に対して約 30° 傾斜して、成長している。平均の一次アームおよび二次アーム間隔(先端から約 500 μm 下方の領域で測定)は、それぞれ 400 μm、40 μm である。超音波振動を印加すると同時に、Dendrait エンベロープ(Dendrait 先端を結んだ境界)前方の音響流の発生と、Dendrait の振動が起こった。ただし、気泡の発生・破裂といったキャピテーションは観察されなかった。超音波振動印加から 10.585 秒において、図 2(b)に示すように、先端から約 170 μm の位置で Dendrait の一次アームが溶断し(Detached dendrite 1)、溶断した Dendrait アームが、図 2(c)のように固液界面前方の対流に沿って、右方向に直線的に移動した。本実験において、溶断した Dendrait アームが定期的な移動する速度は、およそ 10 mm/s であり、定常状態では溶断した Dendrait の移動速度と液相の流動速度は等しいことから、Dendrait エンベロープ付近の音響流の速度は、10 mm/s と評価された。過去の研究で、水溶液中で測定された音響流の流速よりも一桁程度小さい値であった。試料厚さが 300 μm であるため、壁面による粘性抵抗が大きくなっているため、音響流の流速が低下している可能性がある。

図 2(a)に示す溶断していない Dendrait (Undetached dendrite 1)の運動を解析した。透過像において、水平右方向を+x 方向、鉛直上向きを+y 方向として、超音波印加直後からの Dendrait の x、y 位置の時間変化を図 2(d)に示す。x、y 位置ともに、約 10 μm の振幅で

変動しており、反時計方向に傾斜して振動していた。また、この振動の周期は、約 20 Hz であった。Dendrait の振動は、図 2(d)と同じであるとする、振幅(A)10 μm、周波数(f)20 Hz から、Dendrait アームの振動の最大速度($V_{max} = A \times 2\pi f$)は、約 1.2 mm/s である。振動の速度は、音響流の流速の約 1/10 であり、この観察領域では、音響流による物質移動が支配的であると考えられる。

超音波印加前は、ほぼ一定の速度で、Dendrait 先端の位置は上昇した。この時の界面の移動速度は、約 6 μm/s であった。超音波振動印加後、Dendrait の先端位置は、低温側の下部へと後退した。これは、音響流によって、Dendrait エンベロープ前方からの熱の輸送量の増加によって、Dendrait 先端が溶解したためである。超音波振動の印加開始から約 11 秒後に界面の溶解は、ほぼ停止し、その後 Dendrait 先端位置が再び上昇した。界面の移動速度は約 0.6 μm/s であり、超音波印加前と比べて約一桁小さい値であった。

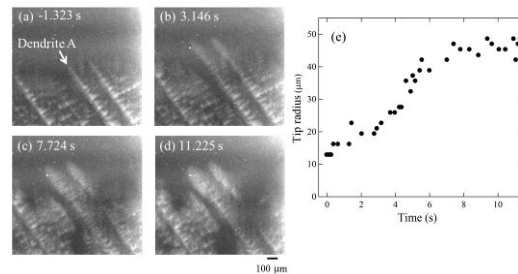


図 3(a-d)超音波印加中の dendrait 先端の成長(e) dendrait 先端の曲率の時間変化(論文リスト 2)

超音波印加後、図 3(a)-(d)に示すように Dendrait 先端付近において、超音波印加前の Dendrait 状の形態から、セル状に近い形態へと変化していた。超音波印加後、二次アームなど高次のアームが発達せず、一次アームの先端が粗大なセル状の形態に変化していた。また、流動に対して、ほぼ垂直方向に成長していた。図 3(a)の Dendrite A と示した Dendrait 先端の曲率半径の時間変化を図 3(e)に示す。超音波印加前の曲率半径は、約 13 μm であったが、超音波印加後に、曲率半径は時間経過とともに線形的に増大し、約 8 秒後にはほぼ一定値(約 46 μm)を示した。超音波印加直前と比べて、約 3.5 倍大きくなった。

超音波振動の印加により、Dendrait 先端の曲率半径が増大した原因の可能性として二つ挙げられる。一つは、上部からの熱流束の増加による Dendrait の成長速度の低下である。もう一つは、Dendrait エンベロープ付近の音響流による固液界面前方に排出された溶質 Bi の輸送量の促進、つまり、みかけの拡散係数の増加である。一般的に Dendrait 先端の曲率半径は、中立安定条件

の波長と相関している。速度 V の低下および拡散係数 D の増加は、いずれも先端の濃度勾配を低下させ、曲率半径を増加させる。その場観察では、デンドライトの成長速度は、超音波の印加により、1/10 になっており、曲率半径は、約 3 倍程度になると推定される。その場観察では、図 3(e)に示すように、3.5 倍となっており、上部からの熱流入による成長速度の低下だけでなく、みかけの拡散係数の増加の寄与も含まれている可能性がある。

4.2 超音波振動下でのデンドライトアームの溶断

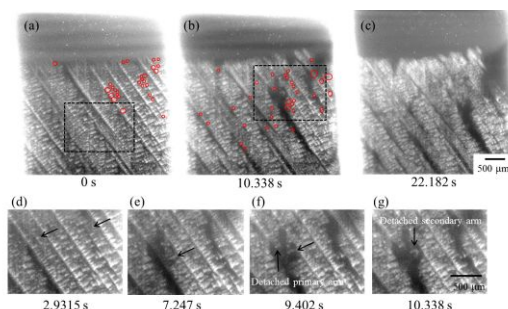


図 4(a-c)超音波印加前後の X 線透過像(d-g)デンドライトアームの溶断(論文リスト 2)

図 4(a), (b), (c)に超音波印加直後(0 秒)、10.338 秒後および 22.182 秒後の X 線透過像をそれぞれ示す。図 4(a), (b)中の丸印(赤)は、それぞれ 0 秒から 10.338 秒間、および 10.338 秒から 22.182 秒間にデンドライトアームが主に溶断した箇所である。溶断頻度の高い領域は、対流の下流側であった。対流によって、下流側では、 Bi 濃度の高い液相が輸送されたことが、下流側にデンドライトアームの溶断が集中している理由である。デンドライト先端の領域は、超音波印加後、対流によって促進された熱流束の影響により、デンドライト先端の領域が溶解し、その後、デンドライトアームが発達していないセル状に近い組織が徐々に発達する。デンドライト先端が溶解する間(超音波印加から約 10 秒後)に、わずかに溶断は、観察されたが、約 10 秒後以降は、図 4(b)の溶断箇所の分布(約 10 秒から 20 秒間)から分かるように、セル状に近い組織が発達すると、先端付近では、ほとんど溶断が起こらなくなった。つまり、対流による溶質輸送や粗大化が起こっているが、デンドライトの形態を保持した固液共存領域で溶断が頻繁に起きていた。図 4(b)中の点線枠内で発生した主な溶断過程のスナップショットを図 4(d)-(g)に示す。図中の矢印が主に溶断した箇所である。二次アームの溶断が優先的に起こり(図 4(d)-(e))、溶断したデンドライトアームは、固液共存領域内の対流に沿って、右方向に徐々に移動した。二次アームが溶断した領域の液相率が増加するため、その領域での流動が促進された結果、一次アームの溶断や周囲の二次アームの溶断が起こった。本実験に

おけるデンドライトアームの溶断機構は、過去の研究と同様に、アーム根元での再溶解であると考えられる。デンドライトエンベロープ付近では、音響流は、左から右に向かう流れである。試料の左側では、高温側から低温側に向かう流れであり、デンドライトエンベロープ前方から、溶質濃度の低い液相が固液共存領域に輸送される。また、固液共存領域中では、高温側の溶質濃度の低い液相が低温側に輸送される。一方、試料の右側では低温側から高温側に向かう流れが形成され、固液共存領域では、溶質濃度の高い液相が輸送される。この時、固液共存領域内では、デンドライトアームの根元などの相対的に曲率半径の小さい領域で、溶質の濃化により局所的に再溶解が起こり、根元のくびれが加速度的に促進され、最終的にデンドライトアームの溶断に至る。

超音波振動の場合、音響流による溶質の輸送に加えて、低周波数のデンドライトの縦振動によって、固液共存領域内において、液相の局所的な攪拌が起こり、溶質分布に影響を与える。Liotti らは、パルス電磁場によって誘起された 1 Hz の振動がデンドライトアームの溶断に与える影響について調べている。振動効果による固液共存領域内での液相の局所的な運動が、アームの根元の再溶解を促進させ、溶断頻度が増加したと報告している。流動がない場合、くびれの速度は、界面付近の拡散が律速する。観察された $10 \mu\text{m}$ 程度の振幅の振動は、デンドライトアームのスケールで液相の攪拌を起こすため、アームの溶断を促進すると考えられる。従って、本研究では数十 Hz 程度の低周波数のデンドライトの振動もアームの溶断に寄与していると考えられる。

4.3 固液共存領域での流動と振動

溶断したデンドライトアームの移動から流動を間接的に評価できる。溶断したデンドライトアームは、周囲のデンドライトに拘束されて、その周辺で留まるか、もしくは対流に沿って、下流側に移動し、デンドライトエンベロープ前方へと上昇する二種類のケースがあった。図 5(a), (b)に、溶断したデンドライトアームが留まった場合と、移動した場合における x と y 位置の時間変化をそれぞれ示す。図 5(a)に示した約 $70 \mu\text{m}$ の大きさの溶断したデンドライトアーム(Detached dendrite 1)は、周囲のデンドライトと衝突しながら、振動していた。図 5(c)に示すように、 x 位置は、2.5 秒後に音響流の下流方向に $25 \mu\text{m}$ 程度移動したのみである。 y 位置は、 $30 \mu\text{m} \sim 40 \mu\text{m}$ 範囲で変動しており、20-50 Hz の周期で運動していた。これは、3.1 節で述べた振動と一致している。一方、図 5(b)に示した約 $90 \mu\text{m}$ の大きさの溶断したデンドライトアーム(Detached dendrite 2)は、時間とともに下流側に移動していた。この時の移動の軌跡を同図中に示す。図 5(d)に示すように、 y 方向

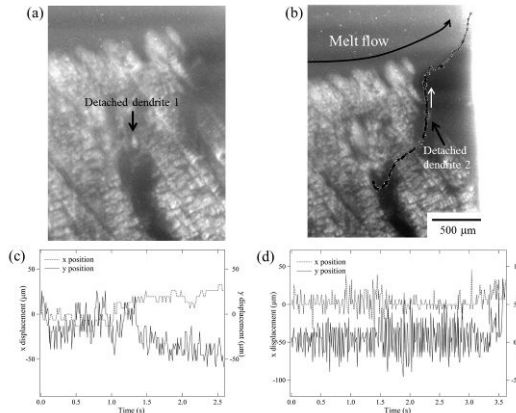


図 5(a-b)超音波印加中の溶断したデンドラ
とアームの運動超音波印加前後の X 線透
過像(c-d)溶断したデンドラアームの x
と y の変位 (論文リスト 2)

は周期的に変動しており、約 30 Hz で縦振動
していた。デンドラアームの運動の軌跡
は、常に縦振動しながら、対流に沿って、徐々
に右方向に移動した後、デンドラエンベ
ロープ前方に移動した。このデンドラ内
部での右方向への移動速度は、約 0.6 mm/s
であり、デンドラエンベロープ前方の音響
流の対流と比較して、約一桁小さい値であ
った。溶断したデンドラアームが音響流に
沿って、単純に移動するだけでなく、振幅が
大きい低周波数の振動が起こり、凝固組織形
成に影響を及ぼすことが明らかとなった。

透過 X 線強度から算出した固相率は、約
20%であり、固液共存領域の液相透過率は、
比較的高く、容易に流動が起こる領域である。
ここで、固液共存領域内におけるデンドラ
アームの振動による流動を考える。振幅 10
μm、周波数 20 Hz のデンドラの振動の場
合、最大速度は、約 1.2 mm/s である。周波数
20 Hz でデンドラが縦振動している場合、
平板表面の流速の境界層厚さ(δ)は、400 μm
での Sn-Bi 合金の粘度(約 1.4 mPa·s)、200 μm
での Sn-21mass%Bi の液相密度(7.4 × 10³ kg/m³)
を用いると、境界層厚さは、約 55 μm となる。
デンドラの一次アーム間隔の 1/13 程度
であり、二次アーム間隔(40 μm)よりも大きい。
この時、一次アーム間の物質輸送は、拡散律
速から流動律速に変化し、デンドラア
ームの振動も攪拌に寄与できることが分かる。

4.4 超音波振動印加による液相濃度分布、固 相分布の変化

線吸収係数の相対的な変化から、液相濃度
分布および固相分布を評価した。図 6(a)、(b)
に、超音波振動印加直前の X 線透過像と超音
波振動印加から 22.182 秒の X 線透過像をそ
れぞれ示す。X 線透過像は、入射 X 線強度で
規格化している。右端のデンドラエンベ
ロープ付近の領域は、溶断したデンドラ
アームが固液界面上方へと移動したこと
によって、溶質が濃化した液相に変化している。
図 6(c)、(d)に、平均質量分率の液相に対する
線吸収係数の相対的な変化を示す。試料周辺

の厚さが薄くなっている領域(図の縁の青色
の領域)を除いて、液相濃度、固相分布を反映
したコンター図となっている。デンドラ
エンベロープ前方では、 $\Delta\mu/\mu$ が 0.01 程度増加
しており、わずかに Bi 濃度が増加している。
デンドラエンベロープの背後において、
試料左側では、固相が増加し、試料右側で固
相は減少している。また、デンドラエン
ベロープから数 mm 下部の領域において、複
数の一次アーム間で液相が集中している。い
ずれの現象も音響流に起因した固液共存領
域の流動が引き起こした現象である。

デンドラアームの溶断は、試料の右側
で頻繁に発生しており、高濃度の液相の流入
が溶断の促進に寄与している。また、右端の
溶断により、固相がなくなった領域の線吸収
係数の相対的な変化は、0.03 程度であり、こ
の領域の Bi の質量分率は、平均質量分率に比
べて、0.01-0.02 程度増加している。

デンドラエンベロープから数 mm 下部
の領域において、一次アーム間に液相が集中
している傾向は、チャンネル偏析の生成機構
と基本的に同じである。固液共存領域の流動
では、粘性抵抗が低くなる流路が形成され、
さらに流路に液相が流入することにより、流
路が拡大する。音響流により生じた固液共存
領域においてもこのような現象が生じて、特
定の一次アーム間を優先的に流動する組織
変化が生じたと考えられる。

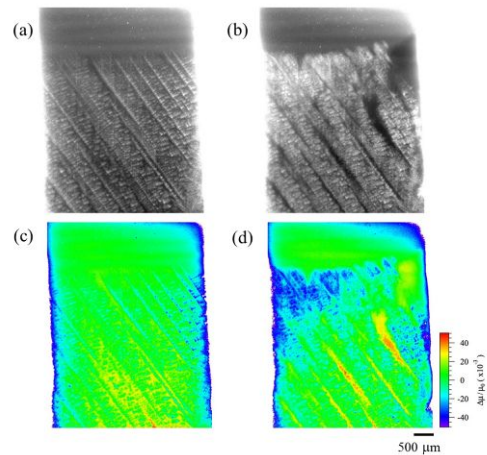


図 6(a-b)超音波印加前後の X 線透過像(c-d)
超音波印加前後の液相の濃度分布 (論文リス
ト 2)

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に
は下線)

〔雑誌論文〕(計 3 件)

1. 岩井一彦、嶋崎真一、上野和之、大笹憲
一、棗千修、柳楽知也、丸山明日香、“電
磁振動印加時の物理現象” ふえらむ
21(2016)536-540.査読有.
2. 柳楽知也、中塚憲章、安田秀幸、上杉健
太郎、竹内晃久、“時間分解 X 線イメー

ジングを利用した超音波振動下での Sn-Bi 合金のデンドライト成長のその場観察”、鉄と鋼 102 (2016) 170-178. 査読有
<http://dx.doi.org/10.2355/tetsutohagane.TE-TSU-2015-080>.

3. T. Nagira, N. Nakatsuka, H. Yasuda, K. Uesugi, A. Takeuchi and Y. Suzuki, "Impact of melt convection induced by ultrasonic wave on dendrite growth in Sn-Bi alloys", *Mater. Lett.*, 150 (2015) 135-138. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2015.02.069> 査読有.

〔学会発表〕(計 5 件)

1. 柳楽知也、安田秀幸、宇野木諒、中塚憲章、上杉健太郎、竹内晃久、「Sn-Bi 合金における超音波振動による一次効果が凝固組織に与える影響」日本金属学会 2016 年秋期講演大会、(2016/09/21-23)、大阪大学豊中キャンパス、大阪府
2. T. Nagira, N. Nakatsuka, H. Yasuda, K. Uesugi, A. Takeuchi, "In situ observation of dendrite growth in Sn-Bi alloys under ultrasonic vibration", 9 th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM9) Kyoto International Conference Center, Kyoto, Aug. 1-5, 2016.
3. 柳楽知也、中塚憲章、安田秀幸、上杉健太郎、「X 線イメージングを利用した超音波振動下での組織形成のその場観察」高温プロセス部会「電磁振動印加時の物理現象解明」研究会 最終報告会「電磁振動印加時の物理現象解明」、(2016/03/25)東京理科大学葛飾キャンパス、東京都
4. (招待講演)柳楽知也、中塚憲章、安田秀幸、上杉健太郎「放射光を利用した超音波振動下でのデンドライト成長のその場観察」日本鑄造工学会関西支部談話会、(2016/01/26)、たかつガーデン、大阪府.
5. 柳楽知也、安田秀幸、中塚憲章、上杉健太郎、竹内晃久、「Sn-Bi 合金において超音波振動がデンドライト成長に与える影響」日本金属学会 2015 年秋期講演大会、(2015/09/16-18)、九州大学伊都キャンパス、福岡県

〔その他〕

ホームページ等
特になし

6. 研究組織

(1)研究代表者

柳楽 知也 (NAGIRA Tomoya)
大阪大学・接合科学研究所・准教授
研究者番号：00379124