

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 8日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2008～2011

課題番号：20246112

研究課題名（和文）

磁気応答を利用した凝固・結晶成長工学の構築

研究課題名（英文）

Development of Solidification processing using responses to magnetic field

研究代表者

安田 秀幸（YASUDA HIDEYUKI）

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：60239762

研究成果の概要（和文）：磁場を積極的に利用した高次の組織制御手法の確立を目指した。開発した X 線イメージングによるその場観察手法により、多くの金属合金で観察が可能になった。その場観察により Al-In 合金の規則組織形成の機構を明らかにした。また、Al 合金で静磁場が対流を引き起こすことを明らかにした。さらに、斜方晶 FeSi<sub>2</sub> 微粒子の 3 軸配向を実現し、磁場により常磁性 TiO<sub>2</sub> 粒子の配列を向上できることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：This project focused on development of novel solidification processing using magnetic field effects for controlling microstructure. Time-resolved X-ray imaging developed by this project has allowed us to observe solidification in various metallic alloys. The observation showed that the regular structure was evolved during unidirectional solidification of Al-In alloys. We also found that the static magnetic field agitated convection in the mushy region for Al alloys. 3-dimensional crystallographic alignment of orthorhombic FeSi<sub>2</sub> particles was achieved by using anisotropic magnetic field. Alignment of TiO<sub>2</sub> particles with diameter of several 100nm was improved.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	11,700,000	3,510,000	15,210,000
2009 年度	8,500,000	2,550,000	11,050,000
2010 年度	8,500,000	2,550,000	11,050,000
2011 年度	7,100,000	2,130,000	9,230,000
年度			
総計	35,800,000	10,740,000	46,540,000

研究分野：凝固・結晶成長工学

科研費の分科・細目：金属生産工学

キーワード：凝固，磁気科学，組織制御，結晶配向，放射光，その場観察

## 1. 研究開始当初の背景

凝固プロセスは、多くの材料製造に利用されるプロセスであるが、その制御パラメータは多くない。図 1 に示すように、従来の凝固プロセスでは、主に温度場を制御することにより成長速度などを調整して組織制御が行われてきた。しかし、温度場のみの制御では、形成できる組織に限られる。有効な制御ツ

ルを獲得できれば、より高次の組織制御が実現すると期待される。

本研究では、非接触で作用させることができる磁場を制御ツールとして加え、従来手法では形成できなかった機能的な組織形成を実現し、さらに粒子配列の制御など従来の凝固工学の枠を超えた体系化を目指した。また、凝固現象を実証的に理解するために、時間分

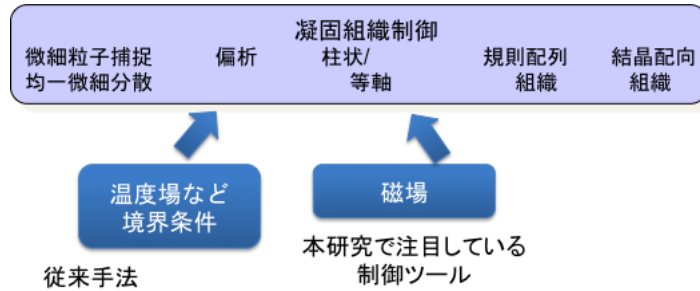


図 1. 多様な凝固組織制御のツールとして磁場を導入.

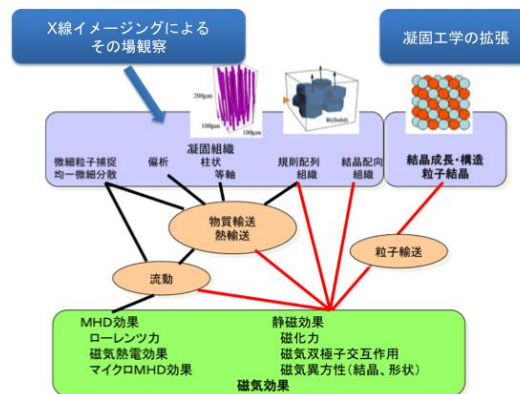


図 2. 研究の全体像.

解 X 線イメージングを開発し、それを利用した研究の展開を図った。

## 2. 研究の目的

本研究では、従来の凝固工学に、物質の磁場に対する応答を積極的に利用した手法を加えることを目指した。凝固・結晶成長過程において従来のプロセスでは実現できなかった規則配列組織、結晶方位配向組織、均一微細分散組織など高次の材料組織・構造を実現するため、磁気科学と凝固・結晶成長工学を融合させた「磁気凝固・結晶成長工学」と呼ぶことができる新しい工学体系の構築を目指す(図2)。

本研究の特徴は、A. 凝固・結晶成長過程の観察手法を開発し、現象の理解を行う点、B. 実証的な観察に基づいて、凝固・結晶成長過程における組織形成機構を解明し、さらに磁気効果の実証的解明を行う点、C. 原子から構成される一般的な結晶だけでなく、数 100nm の単一径の粒子が規則配列した結晶(以下、結晶あるいは粒子結晶)への拡張を試行する点にある。

具体的な研究項目は、以下の通りである。

### (1) 観察手法の開発

磁場印加も含めて凝固過程のその場観察技術の開発を行う。

### (2) 規則配列・均一分散組織

磁気効果を利用した偏晶系合金の規則組織・均一分散組織形成の機構を明らかにする。

### (3) 結晶配向組織

斜方晶系  $\text{FeSi}_2$  化合物の結晶配向の実験を通して、機構解明と 3 軸配向条件を明らかにする。

### (4) 粒子配列

$\text{TiO}_2$  粒子を用いて、粒子配列に及ぼす磁場の効果を明らかにし、結晶(2次元, 3次元)の試作を目指す。

## 3. 研究の方法

### (1) 観察手法の開発

可視光に不透明な金属合金の凝固過程の観察では、X線イメージングの開発が必須である。凝固組織形成を観察できる時間分解能、空間分解能を考慮し、放射光施設(SPring-8)での硬X線単色光を用いたイメージング技術の開発を行った。さらに、磁場中凝固観察装置の開発を行った。

### (2) 規則配列・均一分散組織

数 T 以上の強磁場を印加すると、Al-In 合金の一方凝固では円柱状の In 相が規則的

に配列した組織が形成する。この形成機構を明らかにするため、磁場中一方向凝固ならびにX線イメージングによるその場観察を行った。

### (3) 結晶配向組織

試料を周期的に特定の角度内で回転させる首振り磁場（異方静磁場）を利用して、斜方晶系  $\text{FeSi}_2$  化合物の3軸が配向する条件を求めた。さらに、配向機構の解明と配向条件の定量化を試みた。

### (4) 粒子配列

ゾルゲル法を利用し、数100nm程度の単分散  $\text{TiO}_2$  粒子を作製し、数T以上の静磁場は粒子配列に与える影響を明らかにした。

## 4. 研究成果

### (1) 観察手法の開発と応用

2000年前後よりX線イメージングによる凝固のその場観察は開始されてきたが、Sn, Al合金に限られてきた。そこで、応用範囲を拡大するために観察手法の開発を行い、Sn, Zn, Al, Cu, Ni, Fe合金などで観察できるようになった。実証的に金属合金の凝固を知る手法として、価値のある手法開発と考える。図3は、Fe-Si合金の観察例であるが、明瞭にデンドライトが観察されている。また、この手法は、電磁力印加による溶断現象の理解に役立つ固液共存体の変形挙動の観察にも展開されている。

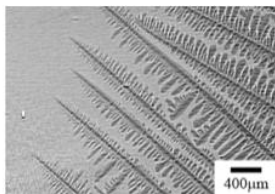


図3 Fe-0.3mass%C合金のデンドライト。

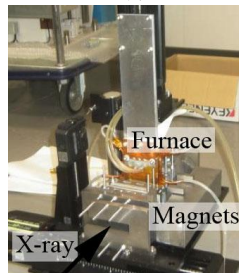


図4 磁場中凝固観察装置。

さらに、この手法を発展させ、磁場を印加できる装置の開発も行った。図4は開発した装置であり、現状では、磁場中Sn, Al合金の凝固を観察できる。さらに、高融点合金の観察は今後の課題である。

Sn-Bi合金の磁場中一方向凝固（鉛直上向き）をその場観察した。0.4T程度の静磁場で

も、数10 $\mu\text{m}$ スケールのデンドライト先端周辺の流動が抑制され、成長界面温度が低下する現象を定量的に測定できた。デンドライト成長モデルを用いて解析した結果、溶質排出により液相密度が増加し、マクロな自然対流が発生しないSn-Bi合金においても、対流が物質輸送を支配しており、磁場印加により成長条件は変化することが明らかになった。

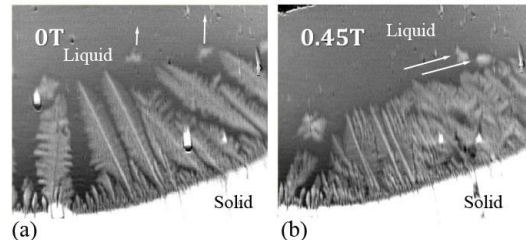


図5 Al-Cu合金の凝固観察結果。磁場強度：(a)0T, (b)0.45T。

Al-Cu合金では、磁気熱電効果により、固液共存領域周辺で対流が発生する現象を観察した。磁気熱電効果による対流を直接実証した初めての研究となる。図5は観察例である。磁場の強さ、向きを変化させて実験を実施し、磁気熱電効果による対流のモデル化も行った。

この成果を基礎に、熱電能データなどの物性値やデンドライトの液相透過率などを含めて磁気熱電効果の定量的な評価、凝固組織形成への影響をより深く議論し、凝固プロセスにおけるこの現象の寄与を明らかにする。

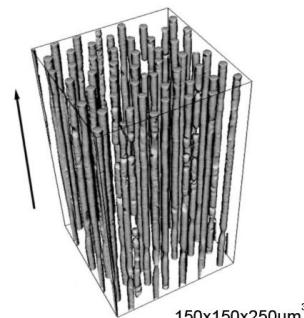


図6 Inロッドが規則配列した組織（Al-In合金からX線CTによりIn相を抽出）。

### (2) 規則配列・均一分散組織

Al-In合金の磁場中一方向凝固では、2液相分離により形成されるIn-rich相ロッドがAlマトリックス中に規則的に配列した組織が観察されていた（図6）。

本研究では、まず凝固界面のその場観察を行い、成長界面形態に関する情報を得た。図7は磁場を印加していないときのAl-In合金

の成長界面である（白：Al 固相，黒：In 固相，灰：液相）。

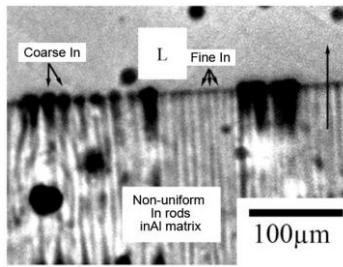


図 7 Al-In 合金の成長界面。

凝固界面では In 相は液相であり，粗大な In 液滴と微細な In ロッドが共存して成長できることが明らかになった．共存できる原因は，液相/液相界面で生じる対流が寄与していると考えられる．さらに，磁場印加により，液相/液相界面で生じる対流が抑制され，In 相同士の磁氣的相互作用も加わり，規則的にロッドが配列した組織が形成することが明らかになった．このような条件を満たす合金系では，同様の組織が形成できると期待される．

### (3)結晶配向組織

対称性の低い結晶粒子の 3 つの結晶軸の向きが配列した状態を 3 軸配向と呼ぶ．斜方晶系  $\text{FeSi}_2$  の磁化率は，

$$\chi = \begin{pmatrix} \chi_a & 0 & 0 \\ 0 & \chi_b & 0 \\ 0 & 0 & \chi_c \end{pmatrix}$$

で表され，a,b,c 軸の磁化率が違う異方性がある．また，この化合物は融液法による単結晶育成ができないため，微粒子単結晶からバルク単結晶を作製することは大きな意義がある．そこで，流体中に分散した  $\text{FeSi}_2$  微粒子の 3 軸配向を目指して研究を行った．

異方性磁場は，図 8 のように超伝導マグネットのボア内で，一定角度に首を振る回転運動により印加した．

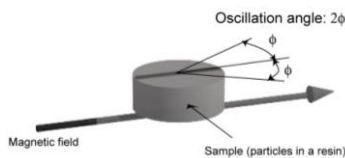


図 8 試料の首振りによる異方性磁場の印加。

固相率の低い状態で流体（ポリマー）中に分散した  $\text{FeSi}_2$  微粒子を回転磁場（楕円磁場）により 3 軸配向させることに成功した．さらに，首振り角度，磁場強度の依存性を調べ，常磁性磁化率の異方性により最適な首振り角度があることを明らかにした．また，実験条件のほとんどで静磁場強度の増加が配向度の向上につながったが，配向モデルより条件によっては最適な磁場強度があることも分かった．

配向度は，ポリマー中に分散した  $\text{FeSi}_2$  微粒子の体積分率にも依存し，配向度を低下しない条件を実現できれば，配向した  $\text{FeSi}_2$  粒子のみから形成される配向体の形成（バルク単結晶化）が可能であることも明らかになった．この研究成果にもとづいて，3 軸配向バルク単結晶の作製を目指して研究を進めている．

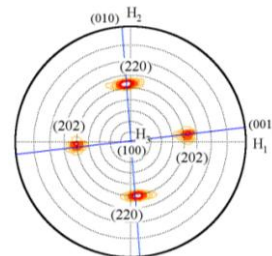


図 9 首振り角  $30^\circ$  の場合の  $\text{FeSi}_2$  結晶の (220)面，(202)面の法線ベクトルの分布。

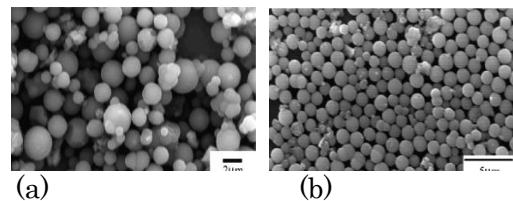


図 10 銅基板上に堆積した  $\text{TiO}_2$  粒子．(a) 0 T，(b) 10T.

### (4)粒子配列

ゾル-ゲル法により作製した粒径 100nm 程度の  $\text{TiO}_2$  単分散粒子を試料とした． $\text{TiO}_2$  は比較的高い常磁性磁化率を有しており，磁気双極子相互作用が作用する可能のある粒子である．

磁気双極子相互作用が顕在化する条件は，粒子が固定されておらず，比較的自由に運動できる環境，かつ，対流などの外乱が小さい環境と考えられる．微粒子の沈降，溶媒の蒸発過程における粒子の配列について調べた．

図 10 は銅基板上に堆積した  $\text{TiO}_2$  粒子の様子である．静磁場を印加していない場合， $\text{TiO}_2$  粒子は 3 次元的に凝集した形態になっているのに対して，10T の磁場を印加した場

合は比較的 2 次元的に配列している。これは、溶媒中を沈降する際に、磁気双極子相互作用により  $\text{TiO}_2$  粒子間には弱い斥力が作用し、凝集を抑制した結果である可能性がある。図 11 は、 $\text{TiO}_2$  粒子の 2 次元配列における最近接粒子数と印加磁場の関係である。静磁場強度を増加させると、最近接粒子数が 6 に近づく傾向が見られ、粒子間の弱い斥力でも粒子配列に影響し、配列の規則度を増加させることが可能であることが明らかになった。

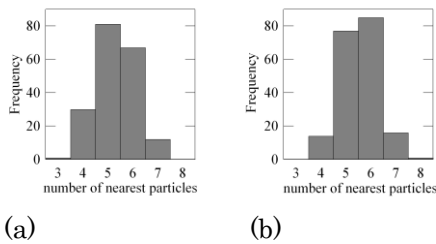


図 11 銅基板に堆積した  $\text{TiO}_2$  粒子の最近接粒子数 (2 次元). (a)5T, (b)10T.

$\text{TiO}_2$  粒子が固体壁と接触しないように、ビニルアルコールの重合過程で溶媒に分散させた  $\text{TiO}_2$  粒子ではより磁場効果が顕在化した。磁場の印加により  $\text{TiO}_2$  粒子の規則度が上昇したと考えられる。

可視光領域の吸収を測定すると、磁場中で作製した  $\text{TiO}_2$  が分散したポリビニルアルコール膜ではより明確な吸収ピークが観察された。これは、 $\text{TiO}_2$  粒子の規則度が増加し、光学干渉がより明瞭に起こった結果と考えられる。

## 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 35 件)

1. “Real-Time Radiographic Observation of Solidification Behavior of Al-Si-Cu Casting Alloys with the Variation of Iron Content”, B. K. Kim, S. H. Lee, S. M. Lee, H. Yasuda, Mater. Trans. 53 (2012) 374-379. 査読あり  
doi:10.2320/matertrans.F-M2011834
2. “Macroscopic modelling of semisolid deformation for considering segregation bands induced by shear deformation”. S. Morita, H. Yasuda, T. Nagira, C.M. Gourlay, M. Yoshiya, A. Sugiyama, Mater. Sci. Eng. (IOP Conf. Ser.), in press 査読あり
3. “Massive transformation from  $\delta$  phase to  $\gamma$  phase in Fe-C alloys and strain induced in solidifying shell”, H. Yasuda, T. Nagira,

M. Yoshiya, A. Sugiyama, N. Nakatsuka, M. Kiire, M. Uesugi, K. Uesugi, K. Umetani, K. Kajiwara, Mater. Sci. Eng. (IOP Conf. Ser.), in press 査読あり

4. “Granular deformation mechanisms in semi-solid alloys”, C. M. Gourlay, A. K. Dahle, T. Nagira, N. Nakatsuka, K. Nogita, K. Uesugi, H. Yasuda, Acta Mater., 59 (2011) 4933-4943. 査読あり  
doi: 10.1016/j.actamat.2011.04.038,
5. “In situ investigation of unidirectional solidification in Sn-0.7Cu and Sn-0.7Cu-0.06Ni”, C. M. Gourlay, K. Nogita, A.K. Dahle, Y. Yamamoto, K. Uesugi, T. Nagira, M. Yoshiya, H. Yasuda, Acta Mater., 59 (2011) 4043-4054. 査読あり  
doi: 0.1016/j.actamat.2011.03.028
6. “Direct Observation of Deformation in Semi-Solid Carbon Steel”, T. Nagira, C. M. Gourlay, A. Sugiyama, M. Uesugi, Y. Kanazawa, M. Yoshiya, K. Uesugi, K. Umetani, H. Yasuda, Scr. Mater., 64 (2011) 1129-1132. 査読あり  
doi: 10.1016/j.scriptamat.2011.03.009
7. “Development of X-ray imaging for observing solidification of carbon steels”, H. Yasuda, T. Nagira, M. Yoshiya, N. Nakatsuka, A. Sugiyama, K. Uesugi, K. Umetani, ISIJ Int., 51 (2011) 402-408. 査読あり  
doi: 10.2355/isijinternational.51.402
8. “Regular structure formation of hypermonotectic Al-In alloys”, H. Yasuda, S. Kato, T. Shinba, T. Nagira, M. Yoshiya, A. Sugiyama, K. Umetani, K. Uesugi, Materials Science Forum, 649 (2010) 131-136. 査読あり  
doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.649.131
9. “Numerical Analyses of Effectiveness of Magnetic Field on Variant Selection in FePd by Phase Field Modeling”, N. Ueshima, M. Yoshiya, H. Yasuda, ISIJ Int., 50 (2010) 1908-1913. 査読あり  
doi: 10.2355/isijinternational.50.1908
10. “In-situ observation of solidification of Al-Cu alloys under a transverse magnetic field”, K. Inoue, Y. Minami, N. Nakatsuka, H. Yasuda, M. Yoshiya, T. Nagira, A. Sugiyama, K. Uesugi, K. Umetani, Proc. 4th Asian Workshop on Electromagnetic Processing of Materials, (2010) 166-168. 査読なし
11. “Three-Dimensional Alignment of  $\text{FeSi}_2$  with Orthorhombic Symmetry by an Anisotropic Magnetic Field”, N. Nakatsuka, H. Yasuda, T. Nagira, M. Yoshiya, J. Phys.:

Conf. Ser., 165 (2009) 012021. 査読あり  
doi:10.1088/1742-6596/165/1/012021

12. "Reduced droplet coarsening in electromagnetically levitated and phase-separated Cu-Co alloys by imposition of a static magnetic field", Y. K. Zhang, J. Gao, D. Nagamatsu, T. Fukuda, H. Yasuda, M. Kolbe, J. C. He, Scripta Materialia, 59 (2008) 1002-1005. 査読あり  
doi: 10.1016/j.scriptamat.2008.07.005

13. "Challenge for Fabrication of Crystalline Lattice Consisting of Monodispersed TiO<sub>2</sub> Particles by Means of Magnetic Field", A. Nakamura, H. Yasuda, T. Nagira, M. Yoshiya, S. Nishijima, Proc 3rd Asian Workshop on Electromagnetic Processing of Materials, (2008) 123-125. 査読なし

[学会発表] (計 36 件)

1. H. Yasuda, K. Inoue, Y. Minami, N. Nakatsuka, M. Yoshiya, T. Nagira, A. Sugiyama, K. Uesugi, K. Umetani, "Convection induced by static magnetic field during solidification of Al-Cu alloys", 5th Int. Workshop on Materials Analysis and Processing in Magnetic Fields (MAP5), Autrans, France, 2012/5/13-17.

2. 安田秀幸, 井上馨亮, 南雄大, 中塚憲章, 黒川恵史, 吉矢真人, 柳楽知也, 「静磁場下での凝固現象と結晶配向現象」, 日本磁気学会 第 19 回強磁場応用専門研究会, 大阪大学, 2012/3/19.

3. H. Yasuda, Y. Kanzawa, T. Fukuda, T. Nagira, M. Yoshiya, "Influence of Convection on Dendrite Growth and Microstructure Evolution by Using AC + DC Electromagnetic Levitator", Materials Research in Microgravity, 2012 TMS Annual Meeting, Orelan, FL, USA, 2012/3/ 11-15.

4. 井上馨亮, 南雄大, 中塚憲章, 安田秀幸, 吉矢真人, 柳楽知也, 杉山明, 上杉健太郎, 梅谷 啓二, 「その場観察に基づいた静磁場下における Al-Cu 合金の固液共存領域の流動のモデル検討」, 日本金属学会 2012 年春季大会, 横浜国立大学, 2012/03/28-30.

4. 井上馨亮, 南雄大, 中塚憲章, 安田秀幸, 吉矢真人, 柳楽知也, 杉山明, 上杉健太郎, 梅谷啓二, 「Al-Cu 合金における磁気熱電効果の観察」, 第 6 回日本磁気科学学会年会, 東京大学, 2011/9/28.

5. H. Yasuda, T. Nagira, M. Yoshiya, Y. Minami, K. Inoue, N. Nakatsuka, A. Sugiyama, K. Uesugi, K. Umetani, "Convection Induced by Static Magnetic Field in Dendritic Growth", Workshop on

Dynamics, Properties, and Solidification of Liquid Alloys, Cologne, Germany, 2011/7/7-9.

9. K. Inoue, H. Yasuda, N. Nakatsuka, Y. Minami, T. Nagira, M. Yoshiya, A. Sugiyama, K. Uesugi, K. Umetani, "Time-resolve X-ray Imaging of Dendritic Solidification and Natural Convection Induced by Transverse Static Magnetic Field", The 4th International Conference on Magneto Science (ICMS2011), Shanghai, P.R. China, 2011/10/9-12.

10. N. Nakatsuka, T. Nagira, M. Yoshiya, A. Sugiyama, K. Uesugi, K. Umetani, H. Yasuda "In-situ observation of secondary arm coarsening in carbon steels", The 2nd International Symposium on Cutting Edge of Computer Simulation of Solidification and Casting (CSSC2010), Hokkaido University, Sapporo, Japan, 2010/2/3-5.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.mpd.ams.eng.osaka-u.ac.jp>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

安田 秀幸 (YASUDA HIDEYUKI)  
大阪大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：60239762

### (2) 研究分担者

吉矢 真人 (YOSHIYA MASATO)  
大阪大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：00399601

柳楽 知也 (NAGIRA TOMOYA)  
大阪大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：00379124

### (3) 連携研究者

杉山明 (SUGIYAMA AKIRA)  
大阪産業大学・教授  
研究者番号：10335375