

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：32606

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760618

研究課題名(和文)凝固定常状態における液相と固相の局所構造相関

研究課題名(英文)Link between the local structures of liquid and solid phases during directional solidification of high-temperature melts

研究代表者

水野 章敏(Mizuno, Akitoshi)

学習院大学・理学部・助教

研究者番号：10348500

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、2000K以上の高温融体の凝固現象における液相構造と固相構造の相関を原子スケールで明らかにすることを目的とし、レーザー加熱型ゾーンメルト装置を用いた構造解析手法を考案した。アルミナおよびチタンをはじめとする高融点物質のゾーンメルト状態を実現し、放射光X線を用いることにより、高精度液体構造データの取得に成功した。このことにより、高融点物質の新たな液体構造解析手法として本手法の利用が有効であることを示した。また、凝固界面近傍の液相および固相の構造データの取得に成功し、凝固界面において、従来は観測されていない準安定相の析出を示唆する結果を得た。

研究成果の概要(英文)：In order to clarify a link between the local structures of liquid and solid phases during directional solidification of high-temperature melts over 2000 K, we have developed a laser-heated zone-melting equipment for synchrotron x-ray diffraction experiments. We succeeded in obtaining accurate data of liquid structure of high melting temperature materials such as alumina and Ti. In addition, we demonstrated that precipitation of a metastable phase during solidification of Ti may be detected by obtaining structure data around the interface of liquid and solid phases.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：高温融体 凝固 X線回折 液体構造 放射光

1. 研究開始当初の背景

液相から固相への相転移を伴う凝固現象は、固液界面エネルギーが支配的な現象としてよく知られている。近年では、ザロールなどの低融点透明有機物などのモデル物質を利用することにより、固液の界面形態と凝固相選択との関連を中心として基礎的理解が進みつつある。しかし、高融点の合金や化合物については、融体内部が可視光に対して不透明であるために、依然として凝固現象の観測が困難であり、多くの実用材料の凝固に関する理解は十分ではない。そのため近年では、きわめて透過力の強いプローブである放射光 X 線を利用して、凝固現象を詳細に観測するための手法が提案されている。例えば、放射光 X 線イメージング技術の開発や溶接プロセスにおける時分割放射光 X 線回折など、鉄鋼材料を中心として凝固現象をリアルタイムに観測することに成功しており、液相からの dendroライト結晶の成長過程や相変態過程における知見が得られつつある。しかし、これらの手法は鉄鋼材料を対象とした場合には有効であるが、他の高融点合金や酸化物への適用は容易ではない。

そこで本研究では、レーザー加熱を援用したゾーンメルト法を利用して、直径 1~数 mm の円柱試料の凝固現象を定常状態とし、放射光と組み合わせることにより凝固界面近傍における高精度 X 線回折データを取得することを考案した。この手法により、レーザー加熱を用いて融解の可能な高融点物質について、液相と固相、さらには境界層の各領域における構造の相関を明らかにすることを目的とした。

2. 研究の目的

本研究では、1700~2800K の高温融体の一方向凝固を利用し、凝固界面近傍における幾何学的原子配置をその場観測することにより、凝固現象における液相構造と固相構造の相関を原子スケールで明らかにすることを目的とした。具体的には、1) 放射光 X 線回折に最適化したレーザー加熱型一方向凝固法による高温融体の新たな精密構造解析手法の構築し、2) 凝固界面近傍の液相における局所構造と固相における結晶構造との関連を明らかにすることを目指した。

3. 研究の方法

放射光 X 線回折実験用に製作したレーザー加熱型ゾーンメルト装置(クリスタルシステム社製)の模式図を図 1 に示す。真空排気による雰囲気置換の可能な密閉型ステンレスチャンバーに、レーザー入射用、X 線入射用、散乱 X 線検出用、試料観測用、試料温度測定用の窓を設置した。直径 1-2mm の円柱状試料をチャンバー内の上下に設置したチャックにより固定し、モーター駆動によりそれぞれ独立に回転が可能とした設計とした。

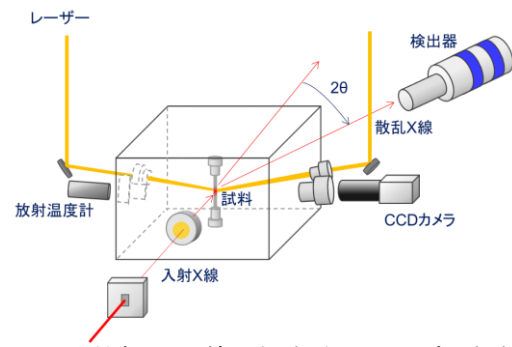


図 1 放射光 X 線回折実験用レーザー加熱型ゾーンメルト装置の模式図。

図 1 に示したゾーンメルト装置を大型放射光施設 SPring-8 の BL04B2 ビームラインの実験ハッチ内の試料ステージへと設置した。図 2 に設置した装置の様子を示す。BL04B2 ビームラインは、高エネルギー X 線(113.4 keV)の利用が可能のため、試料による X 線の吸収を少なくできることや検出散乱角範囲を狭くできるなど、液体や非晶質の回折実験に適していることから選択した。



図 2 SPring-8 の BL04B2 ビームラインの試料ステージへ設置したレーザー加熱型ゾーンメルト装置。

試料として、代表的な高融点酸化物である Al_2O_3 (融点 2345 K)の直径約 2mm のロッドを用いた。図 3 にゾーンメルト状態の実現に成功した試料の様子を示す。試料の溶融は、炭酸ガスレーザー(Synrad 社製、最大出力 200W)を用いて行い、ZnSe 製集光レンズを介した 2 方向から照射した。さらに、モーターを用いて試料を回転することにより均熱性を高めた。試料の温度は、2 色放射温度計 (Impac 社製、検出波長 0.9 μm および 1.05 μm) を用いることにより X 線照射部を標的として計測した。

試料の凝固を定常状態とした後、スリットにより 0.7mm(w)×0.2mm(h)のサイズに絞った X 線を入射した。散乱 X 線は Ge 半導体検出器により強度をカウントし、検出散乱角の範囲を 0.05°の刻みでステップスキャンによりデータを取得した。

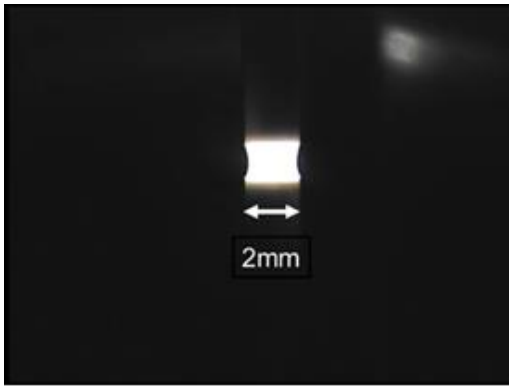


図 3 2500 K のゾーンメルト状態とした Al_2O_3 試料。

得られた X 線回折強度に吸収、偏光、バックグラウンドおよび非弾性散乱の補正を施すことにより、2500K の Al_2O_3 液体について取得した構造因子 $S(Q)$ を図 4 に示す。ここで、横軸は散乱角 2θ から X 線の入射波長 λ を使用して波数 $Q=(4\pi/\lambda)\sin\theta$ へ変換している。これまで Al_2O_3 液体の構造データを取得できる唯一の手法であったガス浮遊法(ADL 法)により取得したデータとの比較からもわかるように、従来の無容器浮遊法と遜色のない精度でデータを取得した。

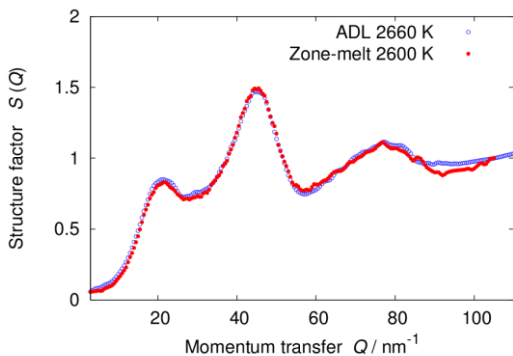


図 4 本手法(ゾーンメルト法)とガス浮遊法(ADL 法)で取得した Al_2O_3 の液体構造因子 $S(Q)$ の比較。

4. 研究成果

本研究で構築した装置を用いることにより、 Al_2O_3 をはじめとする高融点物質について、無容器浮遊法に匹敵する高精度構造データの取得に成功した。したがって、新たな液体構造解析手法として、本手法の利用が可能であることを示した。無容器浮遊法は高温融体の構造データを取得するためにきわめて優れた方法であるが、凝固過程の構造変化を取得するには高速の X 線検出器が必要であり、現状では高精度回折データの取得は困難である。そのため、本研究手法は浮遊法と相補的な無容器法としても有効となる。

本手法を用いることにより、図 5 に示すように、高融点金属である Ti について凝固界面

近傍の構造データの取得に成功した。固相側については固液共存状態のデータとなっているため、図中の Liquid/Solid-2 に見られるように、ブロードな液相の構造因子に固相の鋭いピークを示すことがわかる。しかし、より液相に近い Liquid/Solid-1 については、液相にも固相にも見られない位置 ($Q \sim 55 \text{nm}^{-1}$) にピークが見られた。このことから、凝固界面近傍で準安定相が析出している可能性があるが、現段階では同定できていない。したがって、今後の解析においては、固液間の構造相関について慎重に考察していく。その結果を用いて本研究の目的である固相と液相における局所構造の相関について定量的な解析を進めていく。

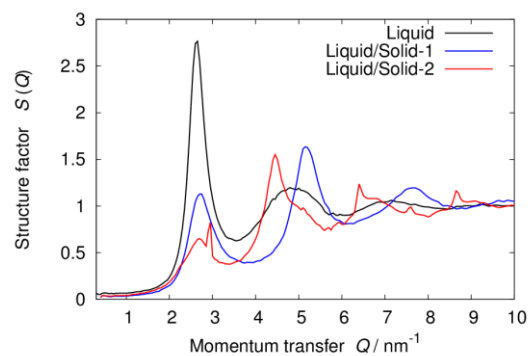


図 5 Ti の凝固界面近傍において取得した構造因子 $S(Q)$ 。液相 (Liquid) と比較して、固液共存状態 (Liquid/Solid) において得られた 2 種類のパターンを示した。

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 5 件)

1. Akitoshi Mizuno, Hiroya Kawauchi, Mitsuhiro Tanno, Kentaro Murai, Hidekazu Kobatake, Hiroyuki Fukuyama, Takao Tsukada and Masahito Watanabe, Concentration dependence of molar volume of binary Si alloys in liquid state, ISIJ International 54(9), in press.
2. N. Mattern, Y. Yokoyama, A. Mizuno, J.H. Han, O. Fabrichnaya, T. Harada, S. Kohara, J. Eckert, Experimental and thermodynamic assessment of the Nd-Zr system, CALPHAD, 46, 103–107, (2014)
3. Akitoshi Mizuno, Kentaro Murai, Hiroya Kawauchi, Mitsuhiro Tanno, Shinji Kohara and Masahito Watanabe, Density and Structure of Liquid Si-M (M=Fe, Ni, and Ge) Alloys, Materials Research Society Symposium Proceedings, 1528, VV10-05,

(2013)

4. Takeshi Harada, Akitoshi Mizuno and Masahito Watanabe, Influence of oxygen impurity on containerless solidification of quasicrystalline-forming Zr80Pt20 alloy, Materials Research Society Symposium Proceedings, 1528, VV10-10, (2013)
5. 水野章敏, 丹野光浩, 高橋竜太郎, 河内大弥, 渡邊匡人, Fe-Si 混合系融体のモル体積の組成依存性と局所構造, 熱物性 27(1),3-8, (2013).

[学会発表] (計 5 件)

1. 水野章敏, 無容器浮遊法を援用した高融点合金液体の構造解析, 日本物理学会, 第 69 回年次大会, 領域 6 シンポジウム, 東海大学 (2014 年 3 月 27 日)
2. Akitoshi Mizuno, Hiroyuki Oka, Yoshihiko Yokoyama, Shinji Kohara, Masahito Watanabe, Containerless solidification of metallic glass-forming Zr-Pd-Al alloys studied by time-resolved x-ray diffraction, THERMEC 2013, Dec. 2013, Las Vegas, USA
3. 水野章敏, 小原真司, 渡邊匡人, 二元系 Si 合金融体のモル体積と構造の組成依存性, 日本熱物性学会, 第 34 回熱物性シンポジウム, 富山県民会館 (2013 年 11 月 22 日)
4. Akitoshi Mizuno, Kentaro Murai, Hiroya Kawauchi, Mitsuhiro Tanno, Hidekazu Kobatake, Hiroyuki Fukuyama, Takao Tsukada and Masahito Watanabe, Concentration Dependence of Molar Volume and Structure of Binary Si Alloys in the Liquid State, ATPC 2013, Sep. 2013, Jeju, Korea
5. 原田剛, 水野章敏, 渡邊匡人, Zr 基 2 元系合金の無容器凝固過程における溶存酸素の影響, 日本物理学会, 第 68 回秋期大会, 徳島大学 (2013 年 9 月 26 日)

6. 研究組織

(1)研究代表者

水野 章敏 (Mizuno Akitoshi)

研究者番号 : 10348500