

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 21 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289273

研究課題名(和文)高温融体の過冷却凝固・組織形成プロセス解析システムの創製

研究課題名(英文) Development of system to analyze the undercooling solidification process of molten materials at high temperature

研究代表者

塚田 隆夫 (Tsukada, Takao)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10171969

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：溶融Cu80Co20合金の過冷却域における相分離構造に及ぼす融体内対流の影響を明らかにするために、ハイスピードカメラによる電磁浮遊試料表面の速度分布のその場観察及び凝固試料のSEM観察を行った。ここで、融体内対流は試料に静磁場を印加することにより制御した。結果として、静磁場強度1.5 Tを境に相分離構造が大きく変化すること、またこの構造変化は試料内対流の乱流-層流遷移に起因することを明らかにした。加えて、同装置を使用し、溶融Cu-Co合金の垂直分光放射率及び表面張力を測定し、各物性に及ぼすCu組成の影響を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：To investigate the effect of melt convection in molten Cu80Co20 on phase separation structures in the undercooled state, the velocity distributions on the surface of an electromagnetically levitated molten Cu80Co20 droplet were measured using a high-speed video camera, and then the structures of the solidified sample were observed by SEM, where the strength of convection was controlled by applying a static magnetic field to the droplet. As a result, it was revealed that the transition from turbulent flow to laminar one in the droplet occurs around 1.5 T at which the phase separation structure of Cu-Co alloy changes remarkably. In addition, the normal spectral emissivity and surface tension of molten Cu-Co alloys with different compositions were measured in the wide temperature range including the undercooling condition by using the same electromagnetic levitator.

研究分野：化学工学

キーワード：高温融体 合金 過冷却凝固 相分離 熱流動

### 1. 研究開始当初の背景

過冷却状態からの合金融体材料の凝固プロセスは、材料中に非平衡相/準安定相を創出し、また過冷却凝固特有の組織構造を誘起できることから、その構造に由来した新奇な電気的、磁気的あるいは力学的機能を有する新物質創成プロセスとして期待され、従来から多くの研究が行なわれている(例えば、Norman *et al.*, *Acta Mater.*, **46**, 3355 (1998), "Solidification of Containerless Undercooled Melts", D.M. Herlach and D. M. Matson (eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 2012 等)。

合金材料の凝固組織構造は、組成や過冷却度だけでなく、過冷却融体内の熱流動、凝固時の伝熱過程に強く依存することから、材料の機能発現のための凝固組織構造の精密制御に当たっては、融体内の流動・熱拡散場を正確に把握し、かつこれらマクロな場の精密な制御が必要不可欠である。しかし、従来のほとんどの実験的研究は、組成や過冷却度を変化させ、得られた凝固組織構造を観察することにより、所望の構造を得るための操作条件を探索する場合が多く、熱流動・凝固(組織構造形成)プロセスをブラックボックスとして扱うか、もしくはそのプロセスを最終的な凝固組織構造から類推するだけであった。このような方法により、最適な操作条件を探索するには、trial and error の回数が極めて多く、また材料の精緻な構造制御を望むことは難しい。精緻な構造制御に当たっては、プロセスの操作条件(装置の幾何学形状を含む)過冷却融体内の流動・熱拡散場 凝固過程(構造形成過程) 凝固組織構造の相関(以降、“プロセス-構造の相関”と呼ぶ)を正確に把握すること、そして把握するための基盤技術の構築が不可欠である。その把握手段として、最近融体内の熱流動シミュレーション、あるいはデンドライト成長をはじめとするナノ・メソスケールでの凝固組織構造形成シミュレーションが行なわれているが、いずれも数値シミュレーション単独の研究が多く、また入力データである熱物性値の整備が不十分であることから、実プロセス、特に新材料に関する“プロセス-構造の相関”を検討することは難しい。

申請者らのグループは、高温金属融体の熱物性値の高精度測定を目的として、静磁場重畳電磁浮遊技術に基づく“超高温熱物性計測システム”を最近開発した(例えば、Kobatake *et al.*, *Meas. Sci. Technol.*, **21**, 025901 (2010))。このシステムは、試料を電磁浮遊することにより無容器状態での測定が可能であり、また試料に静磁場を印加することにより試料内に発現する対流を制御・抑制できるため、融体の熱物性測定上の問題点(高温で反応性が高いため測定用の適切な容器を探すのが難しい、測定値が試料内の対流の影響を受ける)を全て解決したオンリーワンのシステムであり、過冷却域を含む広範な温度条件に

おける高温融体の比熱、熱伝導率、放射率、密度及び表面張力の測定が可能である。

### 2. 研究の目的

本研究では、前述の過冷却状態からの合金融体材料の凝固プロセスに関する背景を考慮し、静磁場重畳電磁浮遊技術に基づいた既存の“超高温熱物性計測システム”に、凝固・組織形成プロセスの観察機能を新たに付与し、“高温融体の過冷却凝固・組織形成プロセス解析システム”を開発するとともに、これを利用し合金融体の過冷却凝固に関する“プロセス-構造の相関”を解明することを目的とする。

本研究では、対象試料として  $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$  合金を取り上げるが、Cu-Co 合金は過冷却域に準安定な2液相分離域を有し、過冷却状態から凝固すると、相分離により一方の相が他方に分散した凝固組織構造が誘起でき、その構造に由来した新奇な電気的、磁気的、力学的特性を持つ材料の創製が期待できる。ここでは、開発システムを用いて  $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$  合金融体内に発現する対流(主に、電磁流体力学的(MHD)対流)及び相分離・凝固過程を観察し、数値シミュレーション結果と合わせ、対流と相分離・凝固組織構造との相関を明らかにした。また、同システムを用いて、数値シミュレーションに使用する熱物性値、例えば溶解 Cu-Co の放射率及び表面張力の組成依存性を測定した。

### 3. 研究の方法

#### 3.1 過冷却凝固実験及び試料表面の速度場の In-situ 観察

図1に静磁場重畳電磁浮遊装置の概略を示す。還元雰囲気下で高周波コイルによる交流磁場を利用し、導電性試料である  $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$  (直径5 mm)を浮遊・融解させた。その後、 $\text{He} + (\text{Ar}-5\%\text{H}_2)$  ガスを吹き付け、約 20 K/s で試料を冷却し、過冷却状態から凝固させた。凝固後の試料を2等分し、断面の凝固組織構造を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。

本研究では、冷却時の相分離・凝固過程を明らかにするために、浮遊試料(液滴)表面の様子をハイスピードカメラにより 10,000 fps にて撮影した。また、試料内及び表面の速度場を把握するために、以下の2つの測定を行った。第1の測定では、半導体レーザー(波長:807 nm, ビーム径:4 mm, 出力:27.0 W, 振幅:±18.0 W)により周波数  $\omega = 200 \sim 400$  mHz で浮遊液滴上部を周期加熱し、液滴下部の温度応答から各周波数におけるレーザー出力と温度応答の位相差  $\Delta\phi$  を求めた。第2の測定では、表面を流動する相分離 Co-rich 相液滴(直径は約 100~300  $\mu\text{m}$ )をトレーサーとして浮遊液滴の表面流速を測定した。ここで、表面流速は、ハイスピードカメラによる撮影映像から、画像解析ソフト(WinROOF, 三谷商事)を用いてトレーサーの重心の座標を解析し、3 ms 間のトレーサーの移動距離が

ら求めた。

浮遊試料内の対流は、超電導磁石により 0 ~ 4 T の静 (直流) 磁場を試料に印加することにより制御した。また、試料の温度は装置下部に設置された放射温度計により測定し、その温度補正には Cu-Co 系の包晶温度 (1385 K) を利用した。

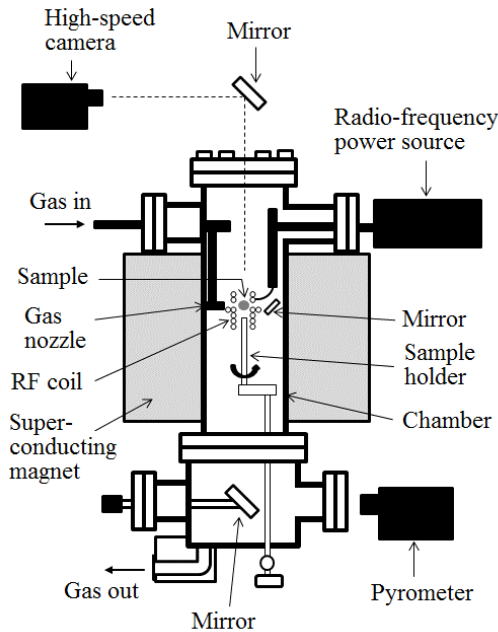


図 1 静磁場重畳電磁浮遊炉の概略図

### 3.2 放射率測定

溶融 Cu-Co 合金の垂直分光放射率の測定に先立ち、図 1 のチャンバー内に Graphite 製の擬似黒体とソレノイドコイルを設置し、放射温度計により擬似黒体の温度  $T$  を、また図 1 のハイスピードカメラの代わりに設置したスペクトロメーター (測定波長  $\lambda$  の範囲:  $780 \text{ nm} < \lambda < 920 \text{ nm}$ ) により擬似黒体から放射される光子数を測定した。この光子数と温度  $T$  をプランクの法則に代入して得られる放射輝度  $R_b$  との関係からスペクトロメーターの校正曲線を求めた。次に、試料の浮遊・融解用コイルを用いて、直径 7 mm の固体 Cu-Co 試料を浮遊・融解した後、浮遊試料から放射される光子数及び試料温度をそれぞれスペクトロメーター及び放射温度計で測定し、前述の校正曲線及び次式により垂直分光放射率  $\varepsilon(\lambda, T)$  を求めた。

$$\varepsilon(\lambda, T) = \frac{R_s(\lambda, T)}{R_b(\lambda, T)} \quad (1)$$

ここで、 $R_s$  が校正曲線から得られる試料の放射輝度である。また、浮遊試料の温度及び光子数測定を安定に行うために、超電導磁石により鉛直方向に 2.5 ~ 4.0 T の静磁場を印加し、測定中の試料の並進運動や表面振動を抑制した。測定試料は、 $\text{Cu}_x\text{Co}_{(100-x)}$ ,  $x = 20, 25, 30, 35, 40, 60, 80, 85, 90$  の 9 種類である。

### 3.3 表面張力測定

図 1 の電磁浮遊装置を用いて (ただし、静

磁場強度は 0 T), 直径 5 mm の固体試料  $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$  及び  $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$  を浮遊・融解した後、浮遊液滴試料の上方からハイスピードビデオカメラにより液滴の振動の様子を撮影した。試料の表面張力は、振動液滴の面積や半径の経時変化に対する FFT 解析により得られた周波数スペクトルから、3 種類の振動周波数モード  $\omega_0$ ,  $\omega_{\pm 1}$ ,  $\omega_{\pm 2}$  及び並進運動周波数  $\omega_x$ ,  $\omega_y$ ,  $\omega_z$  を同定し、試料に働く外力 (電磁力と重力) の影響を考慮した Cummings と Blackburn の式より算出した。

### 3.4 数値シミュレーション

3.1 の実験と同じ電磁浮遊装置を対象として、浮遊試料内の熱流動解析を行った。解析に当たり、1) 浮遊試料は球である、2) 系は軸対称である、3) 試料内の流れは層流かつ非圧縮性である、4) 浮遊試料の熱物性値は密度及び表面張力を除き温度に依存しない、を仮定し、連続の式、Navier-Stokes 方程式及びエネルギー方程式を有限差分法により解析した。なお、交流磁場による電磁力及び誘導加熱による発熱量は電磁浮遊装置内の電磁場解析により求めた。

## 4. 研究成果

### 4.1 融液内対流と相分離・凝固組織構造との相関

図 2 に凝固試料断面の相分離構造 (SEM 像、濃色: Co-rich 相、淡色: Cu-rich 相) 及び Co-rich 液滴相の Sauter 平均径に及ぼす静磁場強度の影響を示す。静磁場強度の増加に伴い、Cu-rich 相中に Co-rich 液滴相が多数分散した構造 (0 T) から、比較的大きな Co-rich 液滴が点在する構造 (3 T) に変化した。また、Sauter 平均径は静磁場強度 1.5 T を超えると急激に増大した。

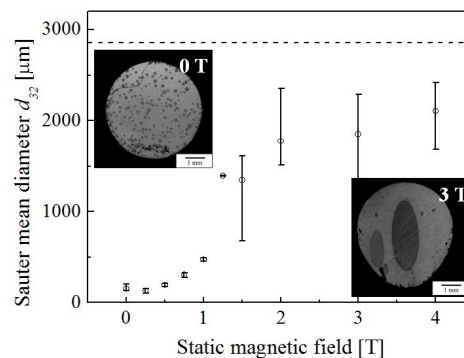


図 2 相分離構造に及ぼす静磁場強度の影響

図 3 にハイスピードカメラで側面から撮影した凝固過程における浮遊試料 (液滴) 表面の様子を示す。図中の各時間は、過冷却域で相分離した Co-rich 相の凝固に伴うリカレンス (復熱現象) 開始時からの時間を示す。静磁場強度 0 T ではリカレンスによる斑点状の輝点が試料表面全体に間欠的に現れた。この輝点の出現頻度は静磁場強度の増加に伴い減少し、1.5 T 以上では 1 点のみ輝

点が現れた。以上の相分離 Co-rich 相の凝固過程からも、静磁場強度 1.5 T 付近を境に相分離構造が大きく異なることが分かった。

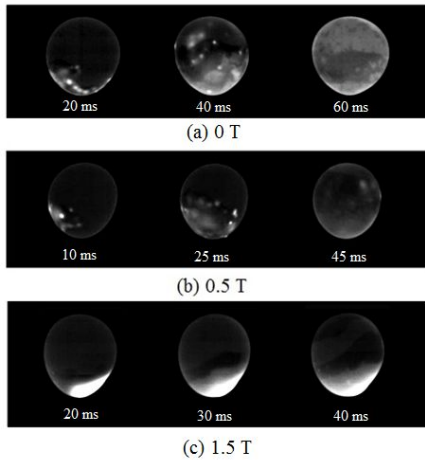


図3 試料液滴のリカレスンスに及ぼす静磁場強度の影響

本研究では、この 1.5 T 付近の相分離構造の変化を試料内対流が乱流から層流状態に遷移したためと考えた。そこで、試料内対流（乱流 - 層流遷移）に及ぼす静磁場強度の影響を検討するために、レーザー周期加熱に伴う試料の温度応答の位相差  $\Delta\phi$  を測定した。図4に位相差に及ぼす静磁場強度の影響を示す。静磁場強度 1.5 T 以下では、位相差は静磁場強度の影響をほとんど受けないが、1.5 T を超えると位相差は単調増加した。試料内の伝熱過程が対流の影響を強く受けることを考慮すると、以上の結果は 1.5 T を境に対流状態が大きく変化している、すなわち乱流から層流状態に遷移したことを示唆している。

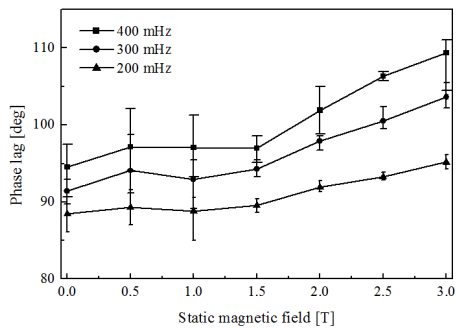


図4 位相差に及ぼす静磁場強度の影響

さらに、この試料内対流の乱流 - 層流遷移を別の方法により確認するために、過冷却域で相分離した Co-rich 液滴相をトレーサーとして、試料表面の速度分布を測定した。図5に種々の静磁場強度における試料表面の速度ベクトルの測定結果を示す。ここで、試料内対流は交流磁場起因する MHD 対流が支配的であり、表面速度は静磁場強度 0, 0.5 T ではあまり変化しないが、1 T では大きく減少した。また、0, 0.5 T では試料下方と上方

へ向かう2方向の流れが観察され、これら2つの流れは交流磁場による電磁力が最大となる位置に向かうことがわかる。なお、表面速度は試料液滴の赤道付近で最大となる。

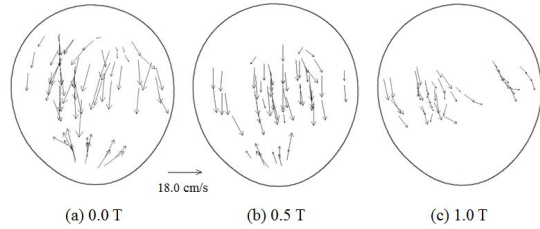


図5 表面速度分布に及ぼす静磁場強度の影響

静磁場強度 1.5 T 以上では、トレーサーとして利用できる Co-rich 相が観察できなかったため、表面速度を測定することができなかった。そこで、2~4 T に関しては、数値シミュレーションにより試料内速度場に及ぼす静磁場強度の影響を検討した。図6に速度ベクトル及び流線を示す。試料内には2つの循環流が存在し、1.0 T 以下の実験結果と同様に、試料液滴表面赤道部より下方の位置で、上下の流れがぶつかることがわかる。また、静磁場強度の増加に伴い流速は減少した。

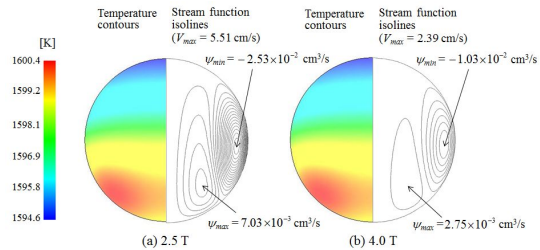


図6 熱流動場に及ぼす静磁場強度の影響

実験及び数値シミュレーションにより得られた試料の表面速度（実験：赤道における平均値，計算：最大値）を用いて Reynolds 数( $Re$ )を算出し、Hartman 数( $Ha$ )との関係を図7に示した。ここで、 $Re$  及び  $Ha$  は、 $Re = \rho U d / \mu$ ,  $Ha = (\sigma / \mu)^{1/2} d |B_0|$  で定義される。Hyers ら (*Metall Mater. Trans B*, **34B**, 29(2003))は、電磁浮遊  $Pd_{82}Si_{18}$  液滴を対象とした微小重力実験並びに熱流動シミュレーションから、電磁

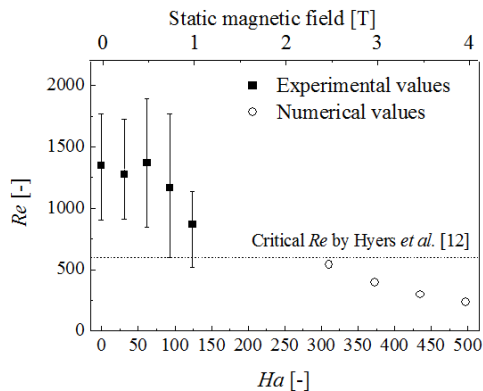


図7  $Re$  数と  $Ha$  数の関係

浮遊液滴内の MHD 対流の乱流 - 層流遷移が  $Re \approx 600$  で起こることを報告した。Hyers らの報告と本研究の実験結果を比較すると、図 7 に示すように、0~1 T における  $Re$  はいずれも  $Re = 600$  よりも大きい。従って、本研究の実験条件における試料内対流は乱流状態であり、また 1.0~1.5 T 付近で試料内対流が乱流から層流に遷移することがわかる。

#### 4.2 溶融 Cu-Co の放射率

波長 807 nm における溶融 Cu-Co 合金の垂直分光放射率の温度依存性は、ほとんど見られなかった。

図 8 に溶融 Cu-Co の垂直分光放射率の組成依存性を示す。Cu の組成が 20~80 at% のとき、垂直分光放射率の組成依存性は小さく、Cu の組成が 80 at% を超えると、垂直分光放射率は急激に減少し、純 Cu の値に至る。なお、垂直分光放射率測定における拡張不確かさは 0.0186 であった。

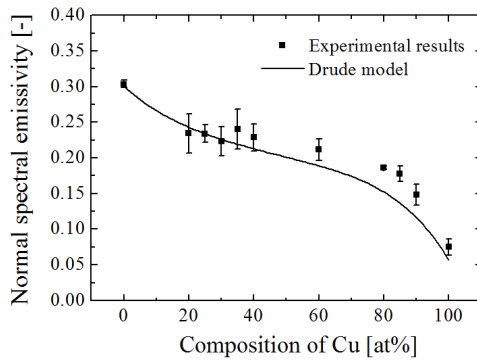


図 8 溶融 Cu-Co の放射率の組成依存性

ここで、図 8 の溶融 Cu-Co 合金の垂直分光放射率の組成依存性を、Drude model に基づき検証する。Drude model は金属中の自由電子の運動を古典力学的に考えたモデルであり、不透明な物質の複素誘電率の実部  $\varepsilon_r$  及び虚部  $\varepsilon_i$  は式(2) 及び式(3)により表される。

$$\varepsilon_r(\omega) = n^2 - k^2 = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2)$$

$$\varepsilon_i(\omega) = 2nk = \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (3)$$

ここで、 $\omega$  は電場の角周波数、 $k$  は減衰係数、 $n$  は屈折率である。また、式中のプラズマ振動数  $\omega_p$  及び緩和時間  $\tau$  は式(4) 及び式(5)で表される。

$$\tau = \frac{m}{N^* e^2 \rho_{el}} \quad (4), \quad \omega_p^2 = \frac{N^* e^2}{m \varepsilon_0} \quad (5)$$

ここで、 $N^*$  は単位体積当たりの自由電子数、 $e$  は電荷、 $m$  は電子質量、 $\varepsilon_0$  は真空の誘電率、 $\rho_{el}$  は電気抵抗率である。式(2)及び式(3)より、熱平衡状態にある不透明な物質の放射率  $\varepsilon$  は、式(6)により求めることができる。

$$\varepsilon = \frac{4n}{(n+1)^2 + k^2} \quad (6)$$

Drude model を溶融 Cu-Co 合金に適用するに当たり、電気抵抗率  $\rho_{el}$  の組成依存性は Guo ら (*Physica B*, **407**, 4108-4113 (2012)) による実測値を使用し、他の物性に関しては純 Cu 及び純 Co の値の組成平均とした。図 8 中の実線が Drude model による垂直分光放射率の計算値であるが、実験値を概ね説明できることが分かる。

#### 4.3 溶融 Cu-Co の表面張力

図 9 に溶融 Cu-Co 合金の表面張力の温度依存性を示す。プロットが測定値、実線が表面とバルク相の熱力学的平衡から導出された合金の表面張力に関する式である Butler の式による推算値である。溶融 Cu-Co 合金の表面張力は負の温度依存性を示し、Cu 組成 80 at% に比較し 90 at% の試料の表面張力の方が小さい。これは、1800 K での純 Cu (1.228 N/m) と純 Co (1.872 N/m) の表面張力を比較すると妥当な結果である。両組成の試料の推算値と実験値は概ね一致した。

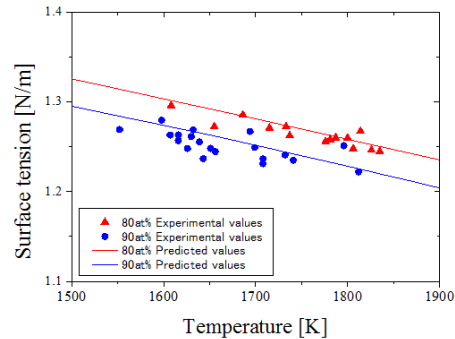


図 9 溶融 Cu-Co の表面張力の温度依存性

### 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 2 件)

T. Kitahara, K. Tanada, S. Ueno, K.-I. Sugioka, M. Kubo, T. Tsukada, M. Uchikoshi and H. Fukuyama, "Effect of static magnetic field on recalescence and surface velocity field in electromagnetically levitated molten CuCo droplet in undercooled state", *Metallurgical and Materials Transactions B*, 査読有, 46, 2706-2712 (2015)

K.-I. Sugioka, T. Inoue, T. Kitahara, R. Kurosawa, M. Kubo, T. Tsukada, M. Uchikoshi and H. Fukuyama, "Study on the effect of melt convection on phase separation structures in undercooled CuCo alloys using an electromagnetic levitator superimposed with a

static magnetic field”, Metallurgical and Materials Transactions B, 査読有, 45, 1439-1445 (2014)

研究者番号：80438233

〔学会発表〕(計 6件)

中村優基, 上野翔也, 杉岡健一, 久保正樹, 塚田隆夫, 打越雅仁, 福山博之, 「静磁場重畳電磁浮遊技術を利用した溶融 CuCo 合金の垂直分光放射率の温度及び組成依存性の測定」, 第 36 回日本熱物性シンポジウム, 2015 年 10 月 20 日, 東北大学(仙台)

多奈田紘希, 北原翼, 杉岡健一, 久保正樹, 塚田隆夫, 打越雅仁, 福山博之, 「静磁場重畳電磁浮遊技術による溶融 CuCo 合金の相分離構造に及ぼす融体内対流の影響の検討」, 第 52 回日本伝熱シンポジウム, 2015 年 6 月 3 日, 福岡国際会議場(福岡)

北原翼, 上野翔也, 杉岡健一, 久保正樹, 塚田隆夫, 打越雅仁, 福山博之, 「静磁場下での電磁浮遊溶融 CuCo 液滴の過冷却凝固」, 日本鉄鋼協会第 168 回秋季講演大会, 2014 年 9 月 24 日, 名古屋大学(名古屋)

上野翔也, 黒澤亮, 北原翼, 杉岡健一, 久保正樹, 塚田隆夫, 打越雅仁, 福山博之, 「静磁場重畳電磁浮遊法を利用した溶融 CuCo 合金の垂直分光放射率測定」, 化学工学会第 46 回秋季大会, 2014 年 9 月 17 日, 九州大学(福岡)

杉岡健一, 北原翼, 井上貴充, 黒澤亮, 久保正樹, 塚田隆夫, 打越雅仁, 福山博之, 「静磁場重畳電磁浮遊技術を利用した CuCo 合金液滴の相分離及び過冷却凝固組織構造に及ぼす融液内対流の影響の検討」, 資源・素材学会平成 26 年度春季大会, 2014 年 3 月 26 日, 東京大学(東京)

北原翼, 井上貴充, 黒澤亮, 杉岡健一, 久保正樹, 塚田隆夫, 打越雅仁, 福山博之, 「CuCo 合金融体の相分離構造に及ぼす融体内対流の影響」, 第 34 回日本熱物性シンポジウム, 2013 年 11 月 20 日, 富山県民会館(富山)

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

塚田 隆夫 (TSUKADA, TAKAO)  
東北大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：10171969

### (2)研究分担者

福山 博之 (FUKUYAMA, HIROYUKI)  
東北大学・多元物質科学研究所・教授  
研究者番号：40252259

### (3)連携研究者

久保 正樹 (KUBO, MASAKI)  
東北大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：50323069  
杉岡 健一 (SUGIOKA, KENICHI)  
富山県立大学・工学部・講師