

TED Plaza

過冷却を伴う凝固と材料プロセスへの応用



義岡 秀晃

石川工業高等専門学校 准教授
機械工学科
yoshi@ishikawa-nct.ac.jp

1. はじめに

潜熱蓄熱によるエネルギー有効利用から合金・半導体等に代表される新素材製造まで、凝固が基本となる技術分野は少なくない。凝固は本質的には分子・原子運動の凍結である。液相の自由体積は、原子の熱運動により生成・消滅を繰り返しているが、基本的にはエネルギー的にも空間的にも固相に近い状態にある。したがって凝固の速度や組織を制御するには、それだけシビアな熱操作が要求される。

潜熱蓄熱の分野では、凝固（融解）速度と関連した熱輸送、あるいは熱利用の高効率化の観点から“相変化を伴う輸送現象”が扱われており、これまでに多くの優れた研究が発表されている。

他方、鋳造や半導体製造などの材料プロセスは、緩速、中速、急速に分類される冷却操作を用いて、凝固素過程（過冷却・過飽和母相、異相核生成、異相成長、界面モフォロジーと構造生成）の中から目的に合った機能・特性を固相に組み入れるものであり、それには“輸送現象を伴う相の固定”が主眼となる。このような技術を工学によって発展させるには、凝固の本質の理解とともに、マクロな輸送現象とミクロな凝固相（モフォロジー、ミクロ偏析、結晶構造等）とを連成したミクロ速度論が必要となる⁽¹⁻⁴⁾。凝固相のミクロ性は材料の機械的・電気的特性につながるため、“ミクロ性を如何に制御するか”が課題となっている。

著者はこれまで金沢大学との共同研究のもとで合金凝固に関する研究を続けてきた。金沢大学で林先生、瀧本先生が築かれた相変化伝熱のテーマと研究室は、現在、多田先生へと受け継がれている。日々、多くのことを学ばせていただいていることに感謝申し上げたい。この度、運良く本誌 TED plaza への研究紹介の機会を戴いた。本稿では、著者らのグループの最近の研究から、基礎的立場からのマクロミクロ連成の速度論モデルによる凝固解析の一例と、その応用としての新規指向性傾斜合金の製造について紹介する。

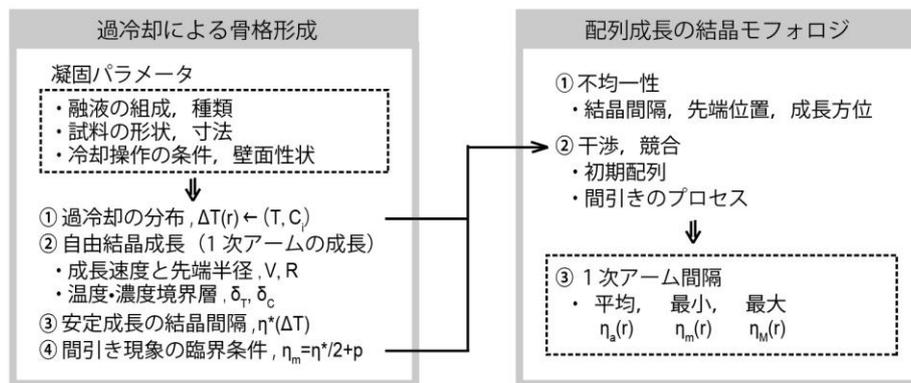
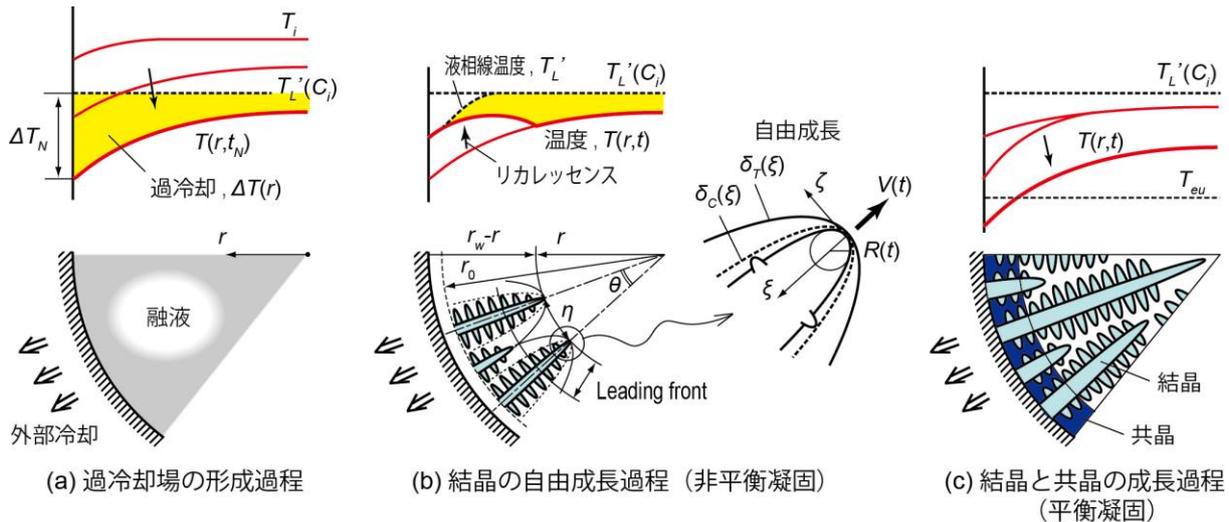
2. 速度論モデルによる凝固解析

実際の凝固操作においては、多かれ少なかれ溶融液に過冷却状態が現れる。熱的な非平衡状態である過冷却は核生成の活性化にとって必要かつ必然的な事象である。したがって過冷却を伴う凝固が基本となる。

過冷却を駆動力とする結晶の成長理論は、Lipton らのデンドライト成長モデル^(5, 6)に代表され、一様な過冷却場中を定常状態で進行する単体の成長理論として理想化されている。しかしながら速度のみならず、凝固におけるミクロ性、すなわち時間軸の上にあつて過去を取り込んだ固相のミクロを論ずるには、現に事実なるもの（非理想）を考慮した速度論モデルの構築が必要であると考える（表 1）。

Table 1 Factors affecting solidification

	(理想)	(非理想)
● 凝固の熱的原資	過冷却または外部冷却	過冷却と外部冷却 [時系列的な凝固素過程]
● 過冷却場	一様	非一様
● 結晶成長	単体	複数, 無数 [不均一性, 干渉, 競合]
● 異方性	無し	有り



(d) 1次アームの選択的成長の機序

Fig.1 Mechanism and physical coordinate system of micro-solidification with supercooling.

以下に、過冷却を伴うシリンダ形状の合金凝固に対するマイクロ凝固解析の一例^(7,8)を概説する。過冷却を伴う凝固の物理座標系と機序を図1に示す。凝固における主要なパラメータは、融液の種類・組成、試料の寸法・形状、冷却操作の条件などで構成される。外部冷却により、壁面から試料内部にかけて生じた過冷却 $\Delta T(r)$ (図1a)は、壁面での核生成と結晶の自由成長により崩壊し (図1b)、熱力学的な安定場へと移行する (図1c)^(4,9)。過冷却場での結晶主軸 (1次アーム) の成長は、速度 V と先端半径 R で規定される。主軸側面から排出された溶質と潜熱は、熱的組成的に不安定な温度濃度共存場と、それによる2次以上の横枝を誘起し、境界層の枠組みに沿って間隔 η の配列をもつ1次アームの骨格を形成する。また、試料の内部に向けた空間域の縮小が、マッシュ域 (固液共存相) の前線部となる Leading front^(2,10)での温度濃度共存場に加えて、間引き現象を助長させる。また、結晶群は本質的に配列間隔, 先端位置, 方位等において不均一なため、

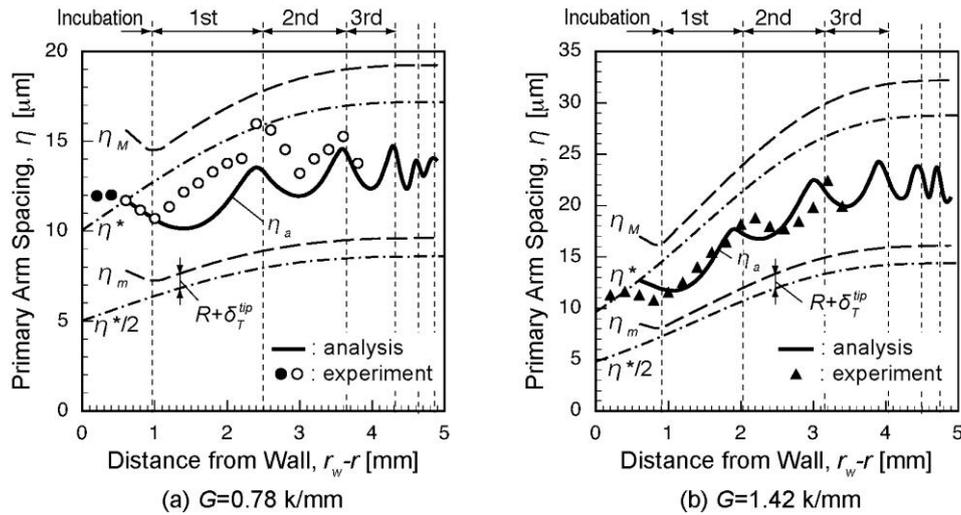


Fig.2 Change of primary arm spacing.

これら不均一性の時系列変化を加味する必要がある。すなわち、配列して成長する結晶のモフォロジーは、過冷却状態にある温度濃度共存場の干渉と空間域の縮小に、結晶先端部での不均一性の影響を考慮して結晶の選択的成長が記述され、その履歴を受けた統計量として1次アーム間隔が決定されると考えられる。

本モデルに基づいて解析された1次アーム間隔の空間変化を、実験による観測結果とともに図2に示す。マッシュ域を成長する結晶群の平均1次アーム間隔 η_a は、分布の下限 η_m と上限 η_M の間で、ボトムとピークを繰り返しながら周期的に変化していることがわかる。このことは、局所過冷却度（ひいては温度境界層の枠組み）で規定される1次アームの安定間隔 η^* に対して、集団の中で臨界距離より小さくなった部位より結晶が間引かれることに起因しており、結果として、準安定成長期と間引き成長期を繰り返す周期性が現れていると考えられる。間引きの変化周期は、過冷却勾配 G と密接に関係しており、 G が大きいときの方が長期的な1次アーム間隔の増加率も大きくなっている。これは勾配による結晶先端部（Leading front）の過冷却低下に依存して、先端半径 R の増加とともに成長速度 V が減少するため、大きく発達した温度境界層が結晶同士の干渉を促進したためであると考えられる。総合的には、比較的簡単な理論を展開したにもかかわらず、解析結果は複雑な現象を良く記述していると言える。

以上、マクロ輸送現象とマイクロ凝固を連成した手法、あるいは過冷却場における非一様性や個々の結晶先端部での不均一性などの非理想を考慮した凝固解析により、二次元凝固場における1次アームの選択的成長の全容が明らかにされた好例を紹介した。

3. 指向性傾斜合金の製造

環境調和や持続可能性を目指した次世代技術において、新しい機能や性質を備えた材料の役割は益々大きなものとなってきている。

凝固を用いた材料製造は、過冷却状態からマッシュに相変化させる非平衡凝固と、外部からの壁面冷却により固液界面を進行させる平衡凝固とに大別される。

微細組織やアモルファス等の新素材製造は過冷却によるものであり、超急速の冷却操作によって大過冷却を得るためには試料寸法の小径化を余儀なくされる。

他方、一方向凝固法や単結晶育成は外部冷却によるものであり、高秩序な結合安定性により力学的電氣的に優れた特性を得るが、規則性の高い固相を育成するには固液界面での高レベルの平衡状態の維持が必要であり、このことが合成できる組成比の制約や超緩速の凝固による生産性低下の要因となっている。

ここで紹介する過冷却凝固法（図 3a,b）は、上記の相反する特徴である過冷却と外部冷却との併用により、繊維状の微細組織を有する任意組成の指向性傾斜合金を比較的高速にバルク状態で獲得できる優れた特徴を持っている。製造の原理⁽¹¹⁾は、まず過冷却によって凝固層のマイクロ骨格組織となる結晶群を優先的に立ち上げ、続く外部冷却によってマトリックスを固定させるものである。本方法は、壁面からの冷却操作のみで固相形成させる従来法とは異なり、冷却端（ Q_1 ）と

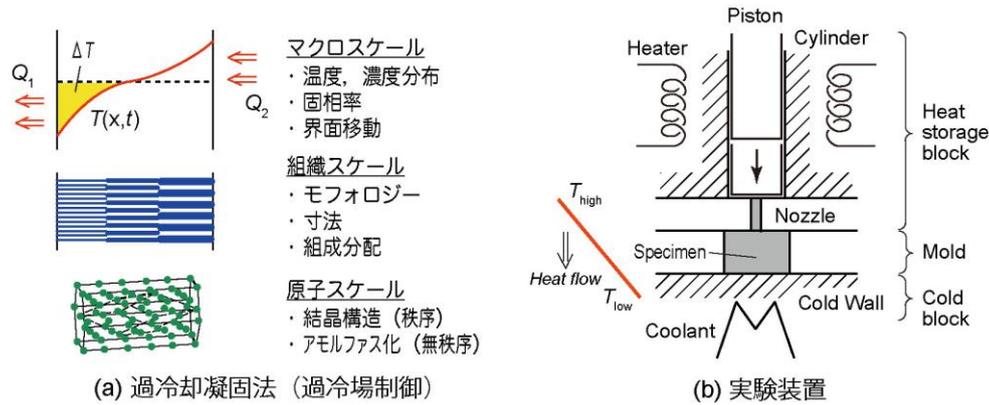


Fig.3 Presented supercooling solidification method.

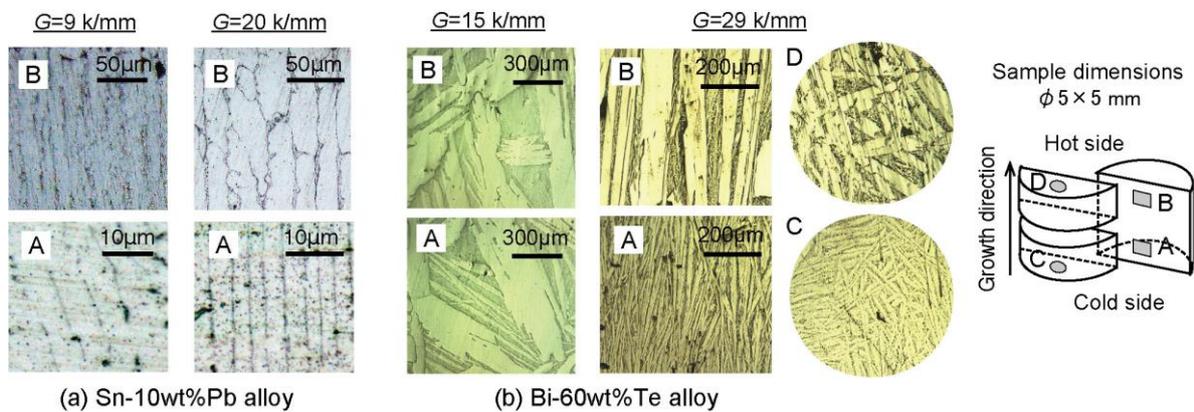


Fig.4 Microstructures.

加熱端 (Q_2) の熱流制御を用いて非一様性の強い過冷場 (ΔT) を形成させ、組織スケール (指向性、傾斜性) から原子スケール (結晶構造) に至るまでの秩序性の高い微視的構造を発現させる方法である。

以下に、Pb-Sn 合金⁽¹²⁾ならびに Bi-Te 合金^(13, 14)を供試した本方法の実施例を示す。

本方法によって得られた Pb-Sn 合金の凝固組織を図 4a に示す。組織は無数のセル状晶、あるいは主軸側部に不安定の芽 (横枝) を誘起させたデンドライト状の固溶体結晶で構成されており、間隙には共晶組成が捕捉されている。特筆すべきは、温度勾配 $G=20 \text{ K/mm}$ の場合の過冷却域 (A) に見られる構造である。この組織は極めて緻密であり、一方向共晶合金に匹敵する数マイクロオーダーの繊維状微細組織の配列構造が指向性とピッチを整えて形成されている。このことは Hall-Petch 則^(15, 16)から推測されるように機械的強度の向上につながるものである。結晶の 1 次アーム間隔は、過冷域での微細構造から過冷度の分布に呼応するように間隔を広げ、やがて非過冷域ではデンドライトの横枝の発達とともに急激に増加している。すなわち、結晶成長方向に次第に 1 次アーム間隔が変化する傾斜構造を発現させている。

結晶主軸の方向特性を、Pb-Sn 合金の場合を例に図 5 に示す。成長方位の頻度分布は、過冷却の温度勾配が比較的小さい場合 (図 5a) には、壁面付近 (過冷却域) では成長方位は比較的広い範囲に分散したものとなっている。このように通常、過冷却場においては凝固潜熱の散逸自由度が高いため、自由成長の成長方位も比較的分散したものとなる。しかし分布の範囲は壁面から離れるにしたがって徐々に縮小していることがわかる。この理由は、隣接する結晶同士の干渉によって間引きが生じ、成長にとって優位な方位にある結晶が生き残ったためであると考えられる。温度勾配が比較的大きい場合 (図 5b) には、過冷域、非過冷域にかかわらず試料全域にわたって成長方位が壁面と垂直方向に整えられており、非常に高レベルの指向性が達成されていることがわかる。

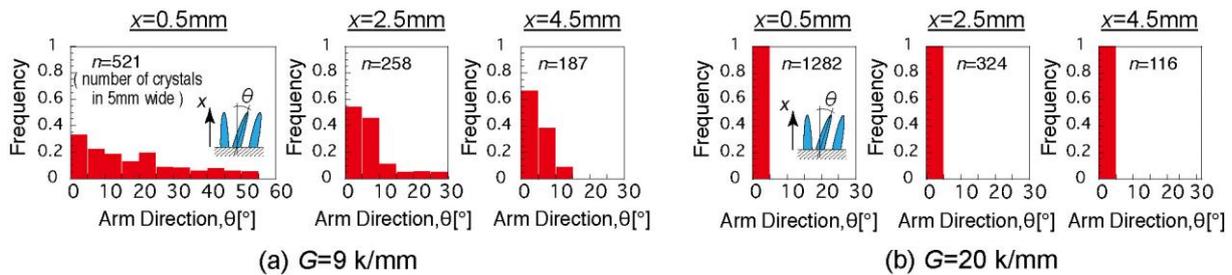


Fig.5 Frequency distribution of crystal growth direction.

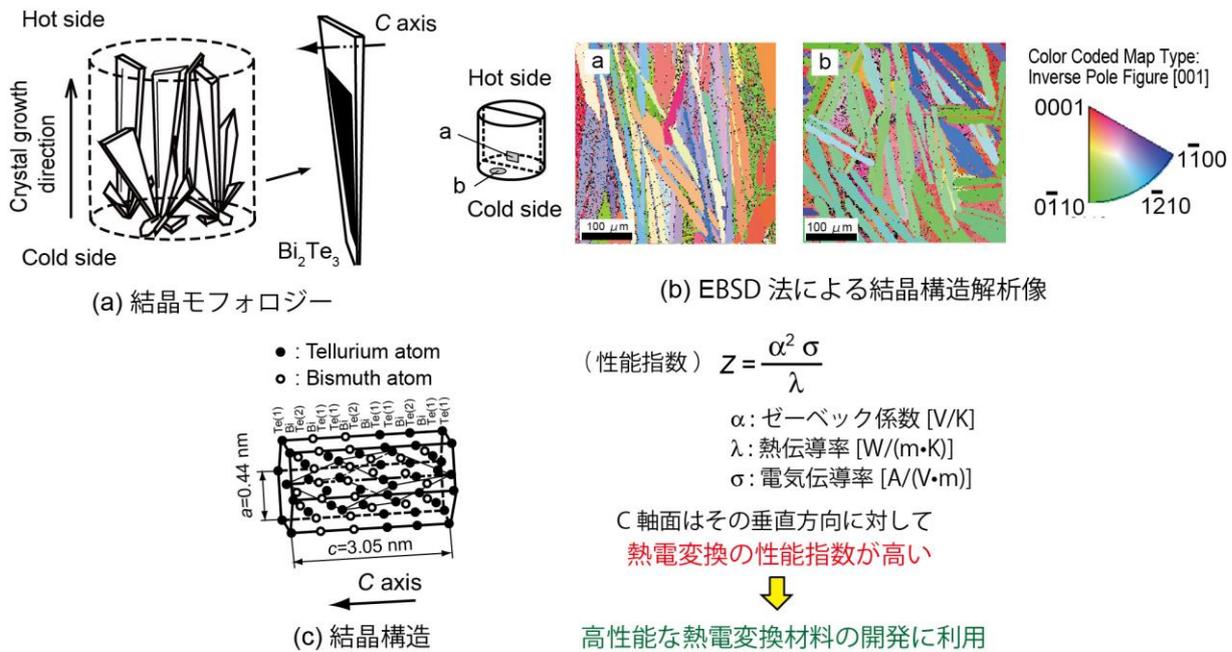


Fig.6 Crystal morphology and crystal structure in Bi-Te alloy.

熱電変換材料として知られる Bi-Te 合金の凝固組織を図 4b に示す。組織の縦断面(A,B)では、概ね反熱流方向に成長方位を整えた無数の結晶繊維から構成されており、繊維の間隔と太さは冷却壁面から離れるに従って大きくなっていることがわかる。一方、横断面(C,D)の組織は、ある一定の線長を持ちランダムな方位に分散された短繊維として観察される。X 線アナライザーを用いた組成分析から、結晶繊維は Bi_2Te_3 化合物、結晶間は共晶組成(約 84wt%Te)であると特定された。これより、テルル化ビスマス (Bi_2Te_3) のような化合物の結晶様式においても、過冷却と外部冷却とを併用し、ある一定の温度勾配以上にまで熱流の一次元性を高めることにより、微細化・指向性・傾斜性等のマイクロ特性が顕在化することが明らかにされた。

組織観察の結果を総合すると、Bi-Te 合金の結晶モフォロジーは図 6a に示すような板状のファセット形態であると推測される。このような化合物を形成するファセット成長では、固液間の構造・集合状態が大きく異なるため、融液相の拡散に加えて、界面上に到達した原子が最安定結合位置へと沿面成長し、これが律速過程となっていると考えられる。

Bi-Te 合金の凝固組織に対する EBSD 法 (Electron Back Scatter Diffraction) による結晶構造解析の結果を、図 6b に示す。凝固相のパターン形成に関して、組織スケールでの成長指向性のみならず、原子スケールにおいても配向の低次元化がある程度達成されていることがわかる。具体的には、図 6c に示すように六方晶系 (三方晶 $R\bar{3}m$ の単位胞を持つ) となる Bi_2Te_3 結晶のいわゆる C 軸 (方向指数[001])が、冷却壁面とほぼ平行となるように結晶構造が配向している。C 軸に垂直な面において熱電変換の性能指数が向上することが知られているため⁽¹⁷⁾、高性能な熱電変換材料の開発につながる可能性がある。

4. おわりに

現象を理想的な要素に分解して考える還元法は従来の科学の基本的アプローチであった。しかし材料プロセスに限らず、現代社会が抱える問題の多くは理想的要素の集合によって生じているものと考えられ、その解決には自然本来の複雑系として捉えるアプローチが必要となろう。合金凝固に関して言えば、輸送現象によって引き起こされる温度濃度共存場の不安定性と結晶モフォロジー等のマイクロ性発現は同じ現象の表と裏にあり、時系列的な成長プロセスにおける局所的な要素の相互作用が少なからず相の固定に影響を与えているものと考えられる。今後、それらのことが解明され、マイクロ速度論に基づく材料設計が可能となれば、合金等の構造用材料や半導体等の機能性材料の開発において、量産化と高性能化を兼ね備えた新しい材料プロセスの進展が期待できる。

謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費 24560246, 16K06137 の助成を受けた。ここに記し感謝を表す。

References

- (1) 林勇二郎, 義岡秀晃, 複合成成分系のマイクロ凝固とマクロ伝熱, 機械の研究, 第 50 巻 (1998), pp.1129-1137, 養賢堂.
- (2) Yoshioka, H., Tada, Y. and Hayashi, Y., Crystal growth and its morphology in the mushy zone, *Acta Mater.*, Vol.52 (2004), pp.1515-1523.
- (3) Yoshioka, H., Tada, Y., Kunimine, K., Furuichi, T. and Hayashi, Y., Heat Transfer and Solidification Processes of Alloy Melt with Undercooling: I. Experimental results, *Acta Mater.*, Vol.54 (2006), pp.757-763.
- (4) Yoshioka, H., Tada, Y., Kunimine, K., Furuichi, T. and Hayashi, Y., Heat Transfer and Solidification Processes of Alloy Melt with Undercooling: II. Solidification model, *Acta Mater.*, Vol.54 (2006), pp.765-771.
- (5) Lipton, J., Glicksman, M.E. and Kurz, W., Dendritic growth into undercooled alloy melts, *Mater. Sci. Eng.*, Vol.65 (1984), pp.57-63.
- (6) Lipton, J., Kurz, W. and Terivedi, R., Rapid dendritic growth in undercooled alloy, *Acta Metall.*, Vol.35 (1987), pp.957-964.
- (7) 義岡秀晃, 柳谷竜登, 多田幸生, 林勇二郎, 合金融液の過冷却凝固におけるマッシュ域の成長 (二次元凝固における一次アーム間隔選択に関する実験), *Therm. Sci. Eng.*, Vol.20 (2012), pp.41-49.
- (8) 義岡秀晃, 多田幸生, 柳谷竜登, 林勇二郎, 過冷却による二次元凝固におけるマッシュ域の成長 (結晶一次アームの選択的成長の理論), *Therm. Sci. Eng.*, Vol.22 (2014), pp.33-41.
- (9) 國峰寛司, 林勇二郎, 義岡秀晃, 過冷却を伴う融液凝固のマイクロ伝熱 (二次元凝固の理論), 日本機械学会論文集, Vol.61, B (1995), pp.4151-4156.
- (10) Hayashi, Y., Yoshioka, H. and Tada, Y., Microsolidification process in multicomponent system, *Microscale Thermophysical Engineering*, Vol.6 (2002), pp.253-266.
- (11) 義岡秀晃, 平野圭祐, 中村祐太郎, 多田幸生, 指向性傾斜合金の製造方法, 特願 2013-242387.
- (12) 義岡秀晃, 平野圭祐, 中村祐太郎, 多田幸生, 過冷却と外部冷却の併用による合金の微細組織制御, 50th 日本伝熱シンポジウム講演論文集, II+III (2013), pp.620-621.
- (13) 義岡秀晃, 林孝明, 中村祐太郎, 加藤亨, 多田幸生, 過冷却を伴う Bi-Te 融液のマイクロ凝固に関する研究, 51th 日本伝熱シンポジウム講演論文集, F331 (2014), CD-ROM.
- (14) 林孝明, 義岡秀晃, 加藤亨, 多田幸生, 過冷却凝固法による Bi-Te 系熱電変換材料の組織制御, 日本機械学会北陸信越支部第 53 期総会・講演会講演論文集, 1416 (2016), USB.
- (15) Hall, E. O., The deformation and ageing of steel: III Discussion of results, *Proc. Phys. Soc.*, B64 (1951), pp.747-753.
- (16) Petch, N. J., The cleavage strength of polycrystals, *J. Iron Steel Inst.*, 173 (1953), pp.25-28.
- (17) 新藤尊彦, 中谷佑二郎, 大石高志, 未利用エネルギーを有効に活用する熱電発電システム, 東芝レビュー, Vol.63-2 (2008), pp.7-10.