

静磁場と交流電流の印加制御による 錫-鉛合金の結晶配向

臼井 学*・岩井 一彦*²・浅井 滋生*²

Crystal Alignment of Sn-Pb Alloy by Controlled Imposition of a Static Magnetic Field and an Alternating Electric Current during Solidification

Manabu USUI, Kazuhiko IWAI and Shigeo ASAI

Synopsis : In this study, a new process for a crystal alignment of an alloy during solidification has been proposed in which the imposing periods of a static magnetic field and an alternating current are controlled. In the initial stage of the solidification both the magnetic and electric fields are imposed on the alloy to break dendrites into pieces and to spread them to the whole area of the sample. In the next stage, only the static magnetic field was applied for the sample. The function of the static magnetic field in this stage is not only the rotation of the crystals to magnetically stable direction but also the suppression of the disturbance such as liquid motion. The principle of this process was experimentally confirmed by using a Sn-10mass%Pb alloy. In the X-ray diffraction pattern of the sample solidified without the static magnetic field, the first and second highest peaks were (101)-plane and (200)-plane. That is, the crystal direction is random. On the other hand, only the peaks corresponding to a,b-plane were observed in the sample solidified under the imposition of the controlled electromagnetic field. Therefore, this process is useful for the crystal alignment of alloy.

Key words : solidification; crystal alignment; electromagnetic processing of materials.

1. 緒言

異方性の結晶構造を有する物質は、電気特性、磁気特性、熱特性などの諸特性に対して異方性を示す。結晶配向はこれらの物理特性の異方性を強化することができるので機能性材料作製プロセスとして大変魅力的である。例えば、従来品と比べて鉄損を著しく低減させるために磁化容易軸である〈001〉を圧延方向に配向させた{110}〈001〉結晶構造を有する磁性鋼板が開発されてきた^{1,2)}。また、フェライト磁石の残留磁束密度は結晶配向度に比例するので、その磁気特性向上に結晶配向は有用である³⁾。六方晶構造のグラファイトは平均熱伝導率がアルミや銅より数倍大きいので抜熱部材に適している⁴⁾が、*a*軸の熱伝導率は*c*軸のそれより約200倍大きいので結晶配向により抜熱特性を著しく向上させることができる。

しかしながら、従来の結晶配向プロセスにはいくつかの問題点がある。圧延などの機械的結晶配向プロセスは工業的に利用されてはいるものの⁵⁾、特定の結晶方向にしか配向できない。磁場中スリップキャストイングを用いればセラミックスの結晶配向が可能であるが⁶⁾、生産性はかならずしも高くない。薄膜成長に使われるエピタキシャル成

長⁷⁾によるバルク体の製造は困難である。

一方、超伝導技術の発展に伴い静磁場は結晶配向プロセスにおける重要なツールとして認識されてきた^{8,9)}。静磁場利用の結晶配向プロセスでは、結晶が磁氣的に安定な方向へ回転可能な環境が必要である。しかしながら、金属、あるいは合金の凝固において固相が鑄壁から発達する場合は、結晶の回転は困難である¹⁰⁾。従って、急冷後に再加熱して結晶配向に適した半凝固状態とするプロセスが提案されるとともに、本プロセスで作製されたBi-Mn合金の磁気特性の向上が図られた¹¹⁻¹³⁾。

本研究では、静磁場と交流電流とを凝固中に重畳印加して結晶配向させるプロセスを提案するとともに、Sn-10mass%Pbを用いて行った実験で凝固組織の微細化、および初晶の結晶配向に成功したので、それについて報告する。

2. 結晶配向の原理

磁束密度 $B = \mu_0 H$ (H は磁場 (A/m)) が印加された非磁性結晶の単位体積当たりの磁気エネルギー、 U は近似的に次式で与えられる。

原著論文 : ISIJ Int., Vol. 46 (2006), No. 6, pp. 859-863

平成19年1月9日受付 平成19年2月14日受理 (Received on Jan. 9, 2007; Accepted on Feb. 14, 2007; originally published in ISIJ Int., Vol. 46, 2006, No. 6, pp. 859-863)

* 名古屋大学大学院生 (Graduate Student of Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku Nagoya 464-8603)

*² 名古屋大学工学研究科マテリアル理工学専攻 (Department of Materials, Physics and Energy Engineering, Nagoya University)

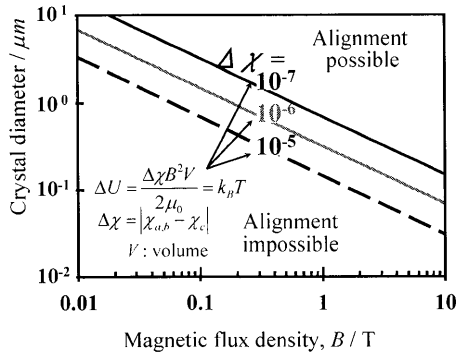


Fig. 1. Relationship between minimum crystal diameter and critical magnetic flux density for crystal alignment.

$$U \approx \frac{\chi B^2}{2\mu_0} \dots\dots\dots(1)^{14)}$$

ここで、 χ は印加磁場と平行な方向の磁化率、 μ_0 ($=4\pi \times 10^{-7}$ H/m) は真空の透磁率である。磁化率が最大となる結晶軸と印加磁場方向が平行なときに磁気エネルギーは最小となるので、磁気異方性を有する結晶はその向きへ回転する。結晶回転が起きるためには、結晶磁気異方性に起因する磁気エネルギーは熱擾乱より大きくなければならない。熱擾乱 ($k_B T$) は $T=492$ K, のときに約 10^{-21} J と計算される。ここで、 k_b はボルツマン定数である。従って、磁気異方性を有する結晶が配向するための最小サイズは印加磁場と次式で関係づけられる¹⁴⁾。

$$\frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 > \frac{2k_B T \mu_0}{|\Delta\chi| B^2} \dots\dots\dots(2)$$

ここで d は球状単結晶の直径、 T は絶対温度、 $|\Delta\chi|$ は結晶軸間の磁化率差である。

異なった磁気異方性材料に対する。結晶配向可能な最小結晶直径、 d と臨界磁場強度との関係を Fig. 1 に示す。但し、温度は 492K とした。結晶サイズの増加に伴い臨界磁場強度は低下する。磁化率差、 $|\Delta\chi|$ が 10^{-7} (-) である結晶の場合、6.4 T の磁場強度に対して最小直径は 10^{-7} m となる。

3. 結晶配向プロセス

ここで提案する結晶配向プロセスについて以下に述べる。本プロセスは Fig. 2 に示すように二段階に分かれる。まず初期段階で液相中に多数の単結晶を浮揚させ、第2段階で液相流動等の外乱を抑制した状態で結晶を磁氣的に安定な方向に回転させるものである。第1段階では、以前に著者らが提案した静磁場と交流磁場とを試料に重畳印加する方法¹⁶⁻¹⁸⁾ によって凝固の初期段階で dendrite の破断により多数の単結晶を生成させるとともに、試料全体に結晶を分散させる。第2段階では交流電流を止め静磁場の

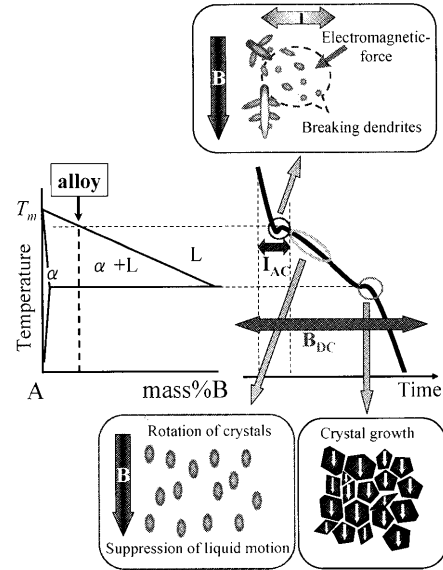


Fig. 2. Concept of crystal alignment process.

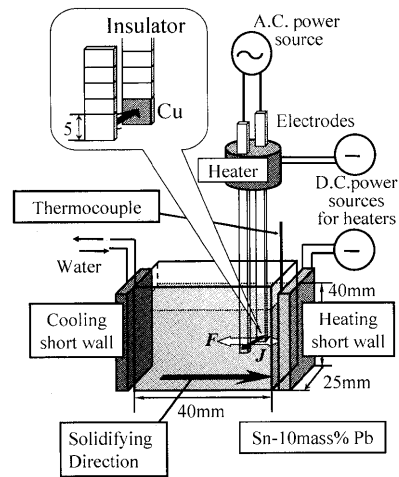


Fig. 3. Schematic view of experimental apparatus.

みを引き続き印加し続ける。静磁場により流動などの擾乱を抑制する¹⁹⁾ とともに磁氣的に安定な方向へ結晶を回転させる。そのまま凝固させることにより各単結晶は成長し配向組織が得られることとなる。この方法は初晶が磁気異方性を有する系に適用可能である。本研究で用いられた Sn-10mass%Pb 合金はこの条件を満足する。

4. 実験方法

純スズの磁化率は a 軸が 2.476×10^{-6} (-), c 軸が 2.212×10^{-6} (-) である。本研究で用いられた合金は Sn-10mass%Pb であり、液相線温度、共晶温度はそれぞれ 232°C と 183°C である。本実験系における初晶の組成は純スズに極めて近いので初晶の磁化率が純スズの値と同じとすれば、直径 100 nm の結晶を配向するのに必要な磁場強度は 3.9 T と計算される。

実験装置は以前報告したもの^{16,17)} と同一である。Fig. 3

に示すように0.3 kg の Sn-10mass%Pb 合金を注いだ長さ40 mm, 幅25 mmの矩形ガラス容器を, 最大7.5 Tの鉛直方向磁場が発生可能な超伝導磁石のボア内に設置した。容器の短辺近傍には交流電流印加用の一対の銅電極を挿入してある。銅電極は先端の5 mm角四方を除いて絶縁体で覆った。交流電流の実効値と周波数はそれぞれ 80 A, 2 kHz である。試料内の温度分布を制御するために, 一方の短辺は加熱し, 他方の短辺は冷却した。更に試料から電極を通しての抜熱を防ぐために銅電極の加熱を行った。この実験装置を用いて, 交流電流, 静磁場の印加条件が異なる四つの試料を作製した。試料 I は静磁場, 交流電流ともに無印加で凝固させた。試料 II は静磁場を印加せず交流電流のみを凝固時に印加した。試料 III, 試料 IV はともに凝固時に静磁場と交流電流を同時印加した。試料 I, II, III は空冷により凝固させる一方, 試料 IV はリカレンスの最中, あるいは直後に水冷した。これらの実験条件を Table 1 にまとめた。

試料温度測定位置は加熱短辺近傍の底面から 20 mm 上部である。測定結果を Fig. 4 に示す。試料 I, II の過冷度はそ

れぞれ, 20K, 18K である。一方, 試料 IV の過冷度は3K であり試料 III では過冷は観測されなかった。すなわち, 静磁場と交流電流との重畳印加による電磁振動によって過冷度が大きく低減することが分かる。

5. 実験結果

5.1 マクロ組織

凝固後に電極下の部分を切り出して0.05 μm アルミナバフ研磨を行った後に, マクロ組織観察, およびX線回折を行った (Fig. 5)。各実験条件におけるマクロ組織を Fig. 6 に示す。この図上に 10 mm・10 mm の正方形を描き, 対角線と粒界との交点の個数から平均粒径を評価した。その結果を Fig. 7 に示す。交流電流も静磁場も印加しない場合 (試料 I), 以前の報告^{16,17)}と同様に粗大な粒が観察される。他

Table 1. Experimental condition.

	Electric current	Magnetic field	Quench
Sample I	Without	Without	Without
Sample II	On : 250°C Off : 180°C	Without	Without
Sample III	On : 250°C Off : 180°C	With	Without
Sample IV	On : 250°C Off: before quenching	With	With

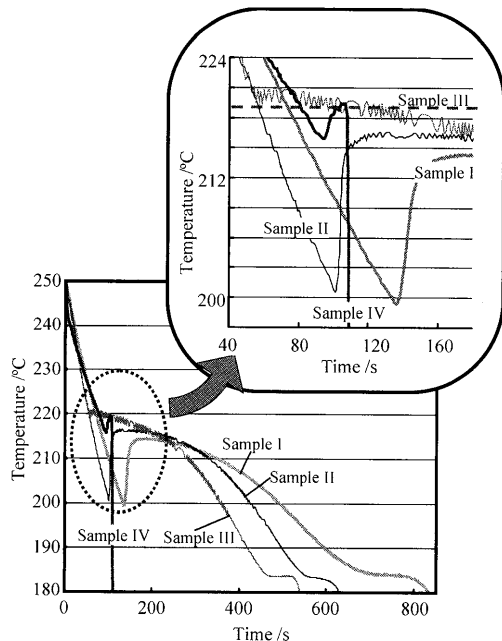


Fig. 4. Cooling curve of each sample.

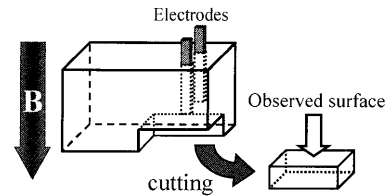


Fig. 5. Observed surface for optical microscopy and X-ray diffraction.

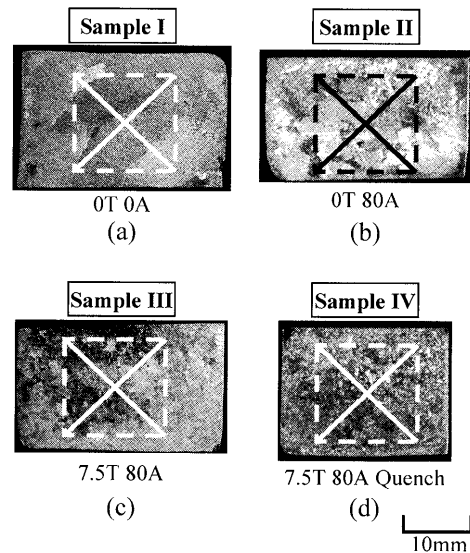


Fig. 6. Macrostructure of each sample and diagonals for crystal size evaluation.

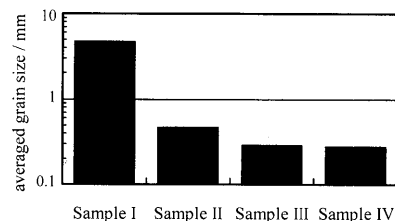


Fig. 7. Average grain size.

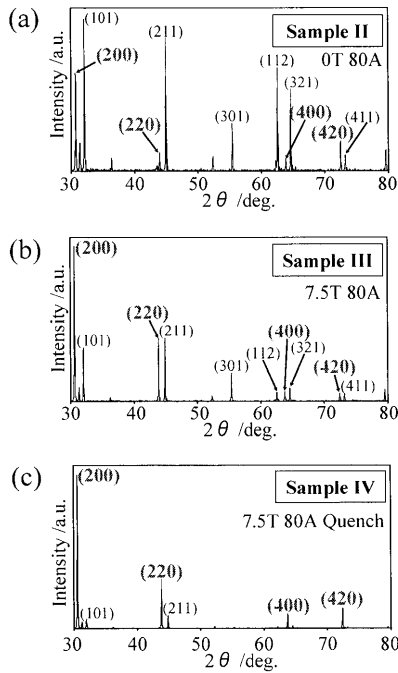


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of samples II, III and IV.

方、交流電流と静磁場とを同時印加した試料 III, IV は観察領域全体に渡って微細化されている。試料 II は試料 III, IV よりも粗大組織ではあるが微細化効果が現れている。

5・2 結晶配向

試料の結晶配向評価方法として X 線回折を用いた。その結果を Fig. 8 に示す。X 線の照射領域は約 10 mm 四方である。試料 I の X 線回折図が載っていないのは、照射領域内の結晶個数が少なく、結晶配向を評価するには不相当と判断したからである。また、いずれのピークも初晶のスズであり、鉛のピークは観察されなかった。磁気エネルギーの観点からは観察面に (200), (220), (400), (420) 等の a 面のピークが強く現れれば結晶配向したと言える。試料 II (凝固時に交流電流のみ印加した試料) は第 1 ピークが (101)、第 2 ピークが (211) であり、結晶配向はしていない。試料 III (凝固時に交流電流と静磁場を同時印加した試料) は、試料 II と比較して (200), (220), (400) 等の a 面ピークが強く表れ、(101), (211) 等の他のピークは弱くなっている。従って、試料 III は初晶が磁氣的に安定な方向へ結晶配向した組織となっていることが分かる。試料 IV (凝固時に交流電流と静磁場を同時印加して凝固の初期段階で急冷した試料) で観察されるピークは a 面のみで他のピークはほぼ消滅している。これらの結果から、凝固の初期段階で急冷することにより配向度は向上することが分かる。その原因は今後の課題である。

6. 結言

凝固の初期に交流電流と静磁場とを重畳印加し、その後静磁場のみを印加する新たな結晶配向プロセスを提案した。この手法によって、Sn-10mass%Pb 合金を微細化するとともに、初晶を磁氣的に安定な方向へ配向することに成功した。また、凝固初期に急冷することで配向度を著しく向上することができた。

本研究の一部は日本鉄鋼協会補助金、日本学術振興会アジア研究教育拠点事業 材料電磁プロセッシングの世界拠点の構築の補助金によって行われました。ここに謝意を表します。

記号

- B : 磁束密度 (T)
- H : 磁場 (A/m)
- k_B : ボルツマン定数 (J/K)
- T : 絶対温度 (K)
- U : 磁気エネルギー (J/m^3)
- V : 結晶の体積 (m^3)
- $\Delta\chi$: ($=\chi_a - \chi_c$) 結晶軸間の磁化率差 (-)
- μ_0 : 真空の透磁率 (H/m)
- χ : 磁場と平行な方向の磁化率 (-)

文献

- 1) Y.Ushigami: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **4** (1999), 363.
- 2) N.P.Goss: U.S.Patent No. 1965559, (1934).
- 3) K.Masuzawa: *Electronic Monthly*, (1998), 11.
- 4) H.O.Pierson: *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond, and Fullerenes*, Noyes Publications, Park Ridge, N.J., (1993).
- 5) K.K.Jee, W.Y.Jangl and Y.H.Chung: *J. Phys., IV France*, **112** (2003), 365.
- 6) J.Akiyama, M.Hashimoto, H.Takadama, F.Nagata, Y.Yokogawa, K.Sassa, K.Iwai and S.Asai: *Mater. Trans., JIM*, **46** (2005), 203.
- 7) T.Watanabe, H.Funakubo, K.Saito, T.Suzuki, M.Fujimoto, M.Osada, Y.Noguchi and M.Miyayama: *Appl. Phys. Lett.*, **81** (2002), 1660.
- 8) Y.Sakka and T.Suzuki: *J. Ceram. Soc. Jpn.* **113** (2005), No. 1, 22.
- 9) T.Kimura, T.Maeda, H.Sata, M.Yamato and E.Ito: *Polym. J.*, **27** (1995), 247.
- 10) H.Yasuda: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **9** (2004), 789.
- 11) H.Yasuda, I.Ohnaka, T.Fukuda, K.Watanabe and K.Shimamura: *Proc. Japan-France Cooperative Science Seminar on New Aspect of Electromagnetic Processing of Materials*, (1999), 88.
- 12) H.Yasuda, I.Ohnaka, Y.Yamamoto, A.S.Wismogroho, N.Takezawa and K.Kishio: *Mater. Trans.*, **43** (2003), 2550.
- 13) H.Yasuda, I.Ohnaka, Y.Yamamoto, K.Tokieda and K.Kishio: *Mater. Trans.*, **43** (2003), 2207.
- 14) 浅井滋生: 入門 材料電磁プロセッシング, 内田老鶴圃, 東京, (2000), 89.
- 15) T.Kimura: *Polym. J.*, **35** (2003), 832.
- 16) K.Sugiura and K.Iwai: *ISIJ Int.*, **45** (2005), 962.
- 17) K.Sugiura and K.Iwai: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 1410.
- 18) T.Takagi, K.Iwai and S.Asai: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 842.
- 19) 浅井滋生: 入門 材料電磁プロセッシング, 内田老鶴圃, 東京, (2000), 50.