

# ドロップチューブプロセスを用いた Fe および Nd, Gd 添加 Si 微粒子の 凝固形態と微細構造

河村 忠晴・永山 勝久

## Solidification Morphology and Microstructure of the Si Particles with Fe, Nd and Gd Additions Formed using a Short-Drop Tube Process

Tadaharu KAWAMURA and Katsuhisa NAGAYAMA

### Abstract

Using a drop tube process, single crystal formation of Si particles has been reported by K. Kuribayashi et al. However, the solidification morphology and microstructure of Si with Fe, Nd, and Gd additions has yet to be explained. In this study, we have prepared Si particles with Fe, Nd, and Gd additions using a short-drop tube apparatus with a freefall length of 2.5 m. In addition, we have investigated the effect of the additional elements upon the solidification morphology and microstructure of Si. The binary Si particles with Fe additions formed  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>. The binary Si particles with Nd or Gd additions formed eutectic structures comprising Si and NdSi<sub>1.8</sub> or Si and GdSi<sub>2</sub> silicide compound. The ternary Si particles with added Fe and Nd or Gd formed eutectic structures comprising  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> and NdSi<sub>1.8</sub> or  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> and GdSi<sub>2</sub> silicide compounds.

**Keyword(s):** Drop tube, Si particle, Crystal growth, Silicide, Eutectic structure

Received 22 December 2015, accepted 10 April 2016, published 30 April 2016

### 1. 緒言

Si の過冷凝固実験は、電磁浮遊溶融凝固プロセスを用いて行われており、過冷度  $\Delta T$  と成長速度  $V$  および成長界面形態の関係について詳細な解析がなされている<sup>1-4</sup>。それによると、Si の凝固形態は低過冷度域では成長速度の遅い沿面成長を示すのに対し、高過冷度域では成長速度の速い連続成長を示すことが報告されている。

ドロップチューブプロセスは、1 回の実験で低過冷度から高過冷度の種々の凝固形態と微細構造を有する微粒子試料が大量に作製可能であり、Si 微粒子の単結晶生成が K. Kuribayashi らのグループによって報告されており、電磁浮遊溶融凝固実験との対応から、本プロセスにおいても上述の過冷度と凝固形態の関係が適用されることを明らかにしている<sup>5</sup>。

一般に、純金属に添加物を加えた場合の成長速度は純物質に比べて低過冷度域において遅くなることが知られている。また、J. Lipton らは succinonitrile-acetone を用い

た実験により、添加物濃度と成長速度の関係を明らかにしており、低過冷度域では、添加物濃度 1mol% 付近で成長速度は最も増大し、添加物濃度の増加に伴い成長速度は遅くなることが報告されている<sup>6</sup>。しかし、S. E. Battersby らは半導体である Ge に Fe を少量添加した場合、低過冷度域だけではなく、中・高過冷度域においても成長速度が増大することを報告しているが<sup>7</sup>、Si に対して元素を添加した際の凝固形態と微細構造に関する報告はない。

本研究は、ショートドロップチューブプロセスを用いて<sup>8</sup>、Fe および Nd, Gd 添加 Si 微粒子を作製し、Si の凝固形態と微細構造に対する添加元素の効果について調査することを目的とした。

### 2. 実験方法

Ar 雰囲気中で直流アーク溶解法により、Si(99.999 at%)、Fe(99.999 at%)、Nd(99.99 at%)、Gd(99.99 at%)を用いて、Si<sub>99</sub>Fe<sub>1</sub>、Si<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>、Si<sub>99</sub>Nd<sub>1</sub>、Si<sub>90</sub>Nd<sub>10</sub>、Si<sub>99</sub>Gd<sub>1</sub>、Si<sub>90</sub>Gd<sub>10</sub>2

元および  $\text{Si}_{99}\text{Fe}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}$ ,  $\text{Si}_{90}\text{Fe}_5\text{Nd}_5$ ,  $\text{Si}_{99}\text{Fe}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}$ ,  $\text{Si}_{90}\text{Fe}_5\text{Gd}_5$  元合金を作製し母材とした。上記 Fe, Nd および Gd 添加 2 元合金は、平衡状態図上では Si が初晶として晶出した後、それぞれ Si と  $\alpha\text{-FeSi}_2$ ,  $\text{NdSi}_{1.8}$ ,  $\text{GdSi}_2$  相が共晶反応で晶出する合金系である<sup>9-11)</sup>。それに対し、Si-Fe-Nd と Si-Fe-Gd 3 元合金に関する状態図は不明であるが、2 元合金同様 Si が初晶となる合金系であると考えられる。ノズル先端穴径が  $\phi 120\mu\text{m}$  の透明石英製ノズル内に 2g 程度に加工した母材を入れ、装置上部の高周波コイル内にセットした。チューブ内を  $1.0 \times 10^2 \text{Pa}$  に排気後、He ガスで 1 気圧に充填した。高周波コイルの電磁誘導加熱により母材を熔融させ、上部から He ガスを吹き付けることで透明石英製ノズル先端より微小融液を落下・無容器凝固させた。なお、加熱時間は 30 秒間とした。また、融液噴出時の He ガス流量は 50L/min であり、噴出ガス圧は 0.02MPa とした。さらに、融液の噴出開始から噴出が完全に完了するまでの時間は 10 秒程度であった。微粒子試料は装置最下部に設置したステンレス製ボウルにより回収を行った。得られた微粒子試料は表面形態の違いから 2 種類に分類を行い、X 線回折装置 (XRD) による構造解析と電界放出型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) による微細組織観察およびエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) による元素分析を行った。

### 3. 実験結果

#### 3.1 微粒子試料の表面形態の違いによる分類

得られた Si 微粒子試料の表面形態は、2 種類に大別することができた。そこで、荒れた表面形態を有し試料表面全体に結晶 Si と微細化合物相が晶出した微粒子を「Type 1」、平滑な表面形態を有し試料表面に化合物相がほとんど晶出せず、結晶 Si の生成が支配的であった微粒子を「Type 2」とした。

なお、ドロップチューブ実験では 1 回の実験で様々な大

きさの微粒子試料を作製することができるが、先端穴径  $\phi 120\mu\text{m}$  の石英ノズルを用いた場合、2 g の母材から約 10000 個の微粒子を作製することができる。また、 $\phi 710\sim 500\mu\text{m}$  の微粒子試料が最も多く回収され、約半数にあたる 5000 個程度がこの粒子径の試料となる。そこで、実体顕微鏡を用いて本実験において最も回収量の多かった  $\phi 710\sim 500\mu\text{m}$  の微粒子試料から 500 個抽出し、表面形態観察を行い、Type 1 と Type 2 の 2 種類に分類を行った。

Table 1 に粒子径  $\phi 710\sim 500\mu\text{m}$  における各試料の Type 1 と Type 2 を示す試料の割合を示す。この表から、Si に対して Fe を 1 % または 10% 添加した 2 元試料(a), (b)において Type 1 を示す試料の回収率が他の Si 微粒子試料よりも減少することが示された。また、Nd, Gd を 1 % 添加した 2 元試料(c), (e)では、試料(a)に比べて Type 1 を示す試料の回収率が高くなることが認められた。それに対し、Nd, Gd を 10 % 添加した試料(d), (f)は試料(c), (e)に比べて Type 1 を示す試料の回収率が減少した。また、Fe と Nd, Gd を添加した 3 元試料(g), (h), (i), (j)についても、Nd, Gd 添加 2 元試料(c), (d), (e), (f)と同様に、元素の添加量を増加することで Type 1 を示す試料の回収率が減少することが認められた。

以上の結果から、Fe 1 % 添加 Si 微粒子に比べて、Nd, Gd 1 % 添加 Si 微粒子は Type 1 を示す試料の回収率が増大し、添加元素の違いにより Si 微粒子の表面形態が異なることが示唆された。また、Nd, Gd 添加量を増加することで 2 元および 3 元 Si 微粒子試料ともに Type 2 を示す試料の回収率が増大し、元素添加量の違いも Si 微粒子の表面形態に影響を与えるものと考えられる。

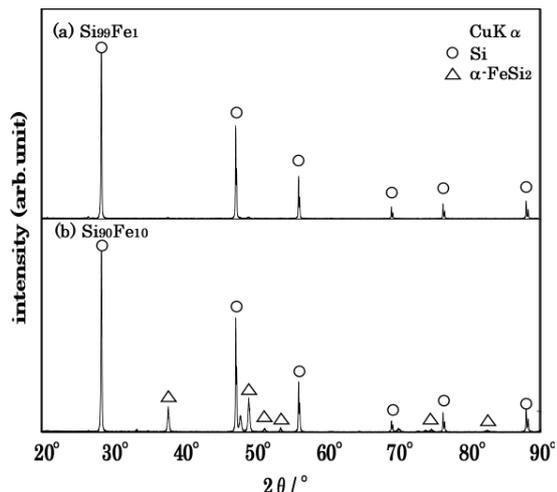
#### 3.2 Fe 添加 2 元 Si 微粒子の凝固形態と微細構造

Figure 1 に  $\text{Si}_{99}\text{Fe}_1$  (a) と  $\text{Si}_{90}\text{Fe}_{10}$  (b) 2 元微粒子試料の粉末 XRD 測定結果を示す。試料(a) は Si 相の回折線のみ検出されたが、試料(b)では、Si 相と  $\alpha\text{-FeSi}_2$  相の回折線が検出され、2 元状態図通りの 2 相共存状態を示した。

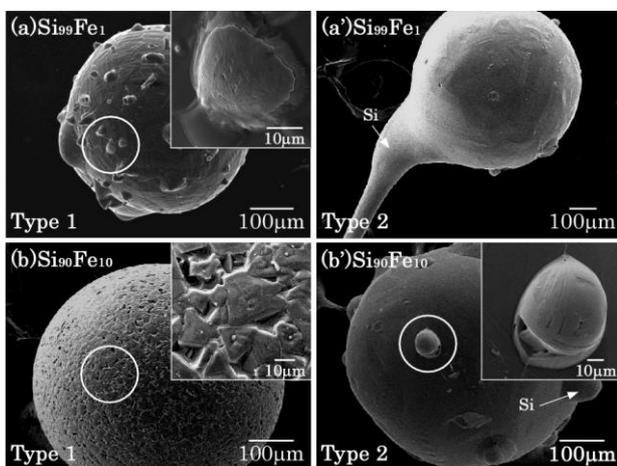
Figure 2 に  $\text{Si}_{99}\text{Fe}_1$  (a), (a') と  $\text{Si}_{90}\text{Fe}_{10}$  (b), (b') 2 元微粒子試料の SEM による表面形態観察結果を示す。なお、Fig. 2 右上に図中実線白丸部の拡大図を示す。以下図中の実線白丸部も同様にして、拡大した箇所を示すものとする。試料(a), (b)は Type 1 を、試料(a'), (b')は Type 2 を示した。試料(a)は表面に微小な突起部が多数生成されるのに対し、試料(a')においては、突起部は著しく減少し、併せて、純 Si 同様の凝固膨張による鋭い突起が観察された。しかし、試料(b)は試料(a)とは全く異なり、突起部はすべて消失した。また、試料(b')は平滑な微粒子の表面上に粗大な突起部が数個生成された。

Table 1 Ratio of Type 1 and Type 2 samples

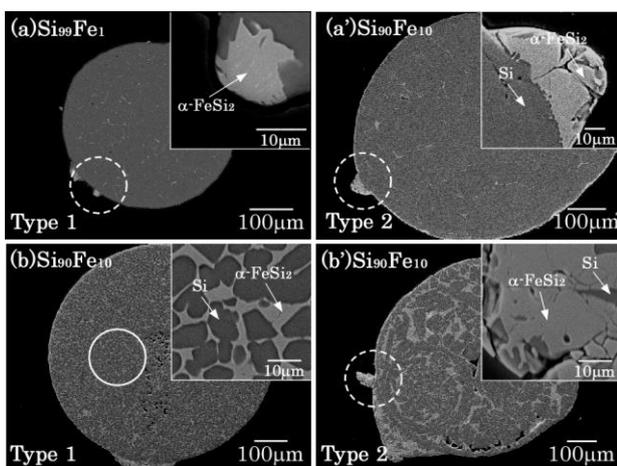
Sample	Type1	Type2
(a) $\text{Si}_{99}\text{Fe}_1$	82%	18%
(b) $\text{Si}_{90}\text{Fe}_{10}$	85%	15%
(c) $\text{Si}_{99}\text{Nd}_1$	94%	6%
(d) $\text{Si}_{90}\text{Nd}_{10}$	90%	10%
(e) $\text{Si}_{99}\text{Gd}_1$	95%	5%
(f) $\text{Si}_{90}\text{Gd}_{10}$	88%	12%
(g) $\text{Si}_{99}\text{Fe}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}$	96%	4%
(h) $\text{Si}_{90}\text{Fe}_5\text{Nd}_5$	91%	9%
(i) $\text{Si}_{99}\text{Gd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$	97%	3%
(j) $\text{Si}_{90}\text{Gd}_5\text{Fe}_5$	90%	10%



**Fig. 1** Powder X-ray diffraction spectra of the solidified  $\text{Si}_{99}\text{Fe}_1$  (a) sample and  $\text{Si}_{90}\text{Fe}_{10}$  (b) sample.



**Fig. 2** Surface structure of the solidified  $\text{Si}_{99}\text{Fe}_1$  (a), (a') sample and  $\text{Si}_{90}\text{Fe}_{10}$  (b), (b') sample by FE-SEM.



**Fig. 3** Microstructure of the solidified  $\text{Si}_{99}\text{Fe}_1$  (a), (a') sample and  $\text{Si}_{90}\text{Fe}_{10}$  (b), (b') sample by FE-SEM.

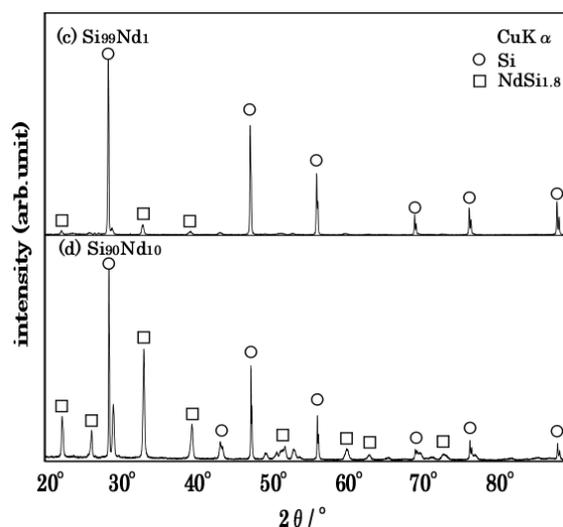
**Figure 3** に **Fig. 2**(a), (a'), (b), (b')に対応する微粒子試料の SEM による微細構造観察結果を示す. 試料(a), (a'), (b), (b')は 4 試料ともに多結晶構造を示した. XRD と EDS の対応から, すべての微粒子試料は状態図と対応し, 初晶として Si が晶出し, 粒界部に  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> 相の生成が認められた. また, 試料(a), (a'), (b)の突起部 (**Fig. 3** 点線白丸部) は  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> 相であることが同定された.

### 3.3 Nd 添加 2 元 Si 微粒子の凝固形態と微細構造

**Figure 4** に  $\text{Si}_{99}\text{Nd}_1$ (c)と  $\text{Si}_{90}\text{Nd}_{10}$  (d)2 元微粒子試料の粉末 XRD 測定結果を示す. 両試料(c), (d)ともに, Si 相と  $\text{NdSi}_{1.8}$  相の回折線が検出され, 2 元状態図通りの 2 相共存状態を示した. また, Nd 添加量の増加に伴い,  $\text{NdSi}_{1.8}$  相の回折線強度は増大した.

**Figure 5** に  $\text{Si}_{99}\text{Nd}_1$ (c), (c')と  $\text{Si}_{90}\text{Nd}_{10}$  (d), (d')2 元微粒子試料の SEM による表面形態観察結果を示す. 試料(c), (d)は Type 1 を, 試料(c'), (d')は Type 2 を示した. 試料(c)は Fe 添加 2 元試料とは異なる平坦な突起部が認められた. それに対し, 試料(c')は試料(c)に酷似した突起生成を示し, 併せて, Si の凝固膨張が観察された. また, 試料(d)は試料(c), (c')の突起部に酷似した微細組織生成を示し, Fe 添加 2 元試料とは全く異なる凝固形態を示した. それに対し, 試料(d')は最終凝固部が粗大な突起部を形成した.

**Figure 6** に **Fig. 5**(c), (c'), (d), (d')に対応する微粒子試料の SEM による微細構造観察結果を示す. XRD と EDS の対応から, 試料(c)の粒界部と突起部は Si と  $\text{NdSi}_{1.8}$  相の共晶組織により構成されていることが認められた. それに対し, 試料(c')は, 試料(c)に比べて粗大な Si 結晶粒により構成されており, 粒界部は同じく Si と  $\text{NdSi}_{1.8}$  相の共晶組



**Fig. 4** Powder X-ray diffraction spectra of the solidified  $\text{Si}_{99}\text{Nd}_1$  (c) sample and  $\text{Si}_{90}\text{Nd}_{10}$  (d) sample.

織が観察された。また、試料(d)は初晶である Si 結晶粒と Si と NdSi<sub>1.8</sub>相の共晶組織が均一に分散していることが認められた。なお、試料(d)の粗大な突起部には Si と NdSi<sub>1.8</sub>相の共晶組織が凝集していることが認められた。

### 3.4 Gd 添加 2 元 Si 微粒子の凝固形態と微細構造

Figure 7 に Si<sub>99</sub>Gd<sub>1</sub>(e)と Si<sub>90</sub>Gd<sub>10</sub>(f)2 元微粒子試料の粉末 XRD 測定結果を示す。試料(e)は Si 相の回折線が支配的となったが、試料(f)は Si と GdSi<sub>2</sub>相の回折線が検出され、2 元状態図通りの 2 相共存状態を示した。

Figure 8 に Si<sub>99</sub>Gd<sub>1</sub>(e), (e')と Si<sub>90</sub>Gd<sub>10</sub>(f), (f')2 元微粒子試料の SEM による表面形態観察結果を示す。試料(e), (f)は Type 1 を、試料(e'), (f')は Type 2 を示した。試料(e)は Figure 5(c)に示す Nd 添加 2 元試料と同様に、平坦な突起部が複数認められた。それに対し、試料(e')は試料(e)に酷似した突起生成を示し、併せて、Si の凝固膨張が認められ

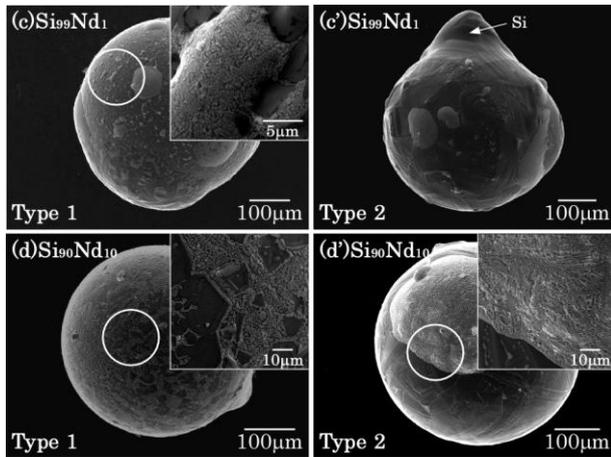


Fig. 5 Surface structure of the solidified Si<sub>99</sub>Nd<sub>1</sub> (c), (c') sample and Si<sub>90</sub>Nd<sub>10</sub> (d), (d') sample by FE-SEM.

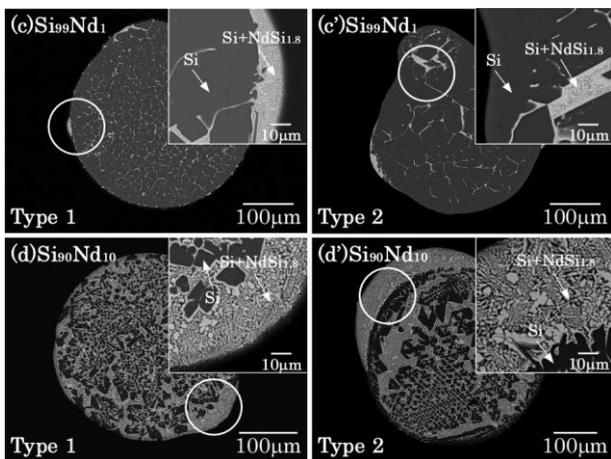


Fig. 6 Microstructure of the solidified Si<sub>99</sub>Nd<sub>1</sub> (c), (c') sample and Si<sub>90</sub>Nd<sub>10</sub> (d), (d') sample by FE-SEM.

た。また、試料(f)は Figure 5(d)で初晶 Si の周囲に見られた組織と同様の微細組織が認められ、Nd 添加 2 元試料に酷似した凝固形態を示した。これは、Figure 6(d)より Si とシリサイド化合物の共晶組織であると考えられる。なお、試料(f')は、Figure 5(d')と同様に、平滑な Si 微粒子の表面に最終凝固部が粗大な突起部を形成した。

Figure 9 に Figure 8(e), (e'), (f), (f')に対応する Si<sub>99</sub>Gd<sub>1</sub>(e), (e')と Si<sub>90</sub>Gd<sub>10</sub>(f), (f')2 元微粒子試料の SEM による微細構造観察結果を示す。XRD と EDS の対応から、試料(e)の粒界部と突起部は Si と GdSi<sub>2</sub>相の共晶組織により構成されていることが示された。それに対し、試料(e')は、試料(e)に比べて粗大な初晶 Si 結晶粒により構成されており、粒界部は試料(e)と同様に Si と GdSi<sub>2</sub>相の共晶組織が観察された。また、試料(f)は初晶 Si および Si と GdSi<sub>2</sub>相の共晶

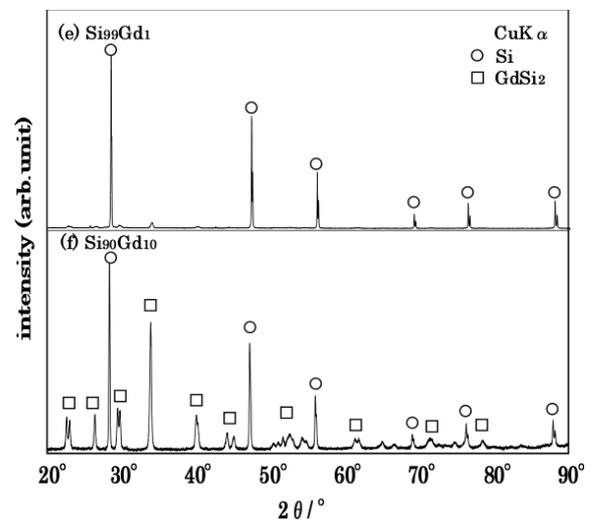


Fig. 7 Powder X-ray diffraction spectra of the solidified Si<sub>99</sub>Gd<sub>1</sub> (e) sample and Si<sub>90</sub>Gd<sub>10</sub> (f) sample.

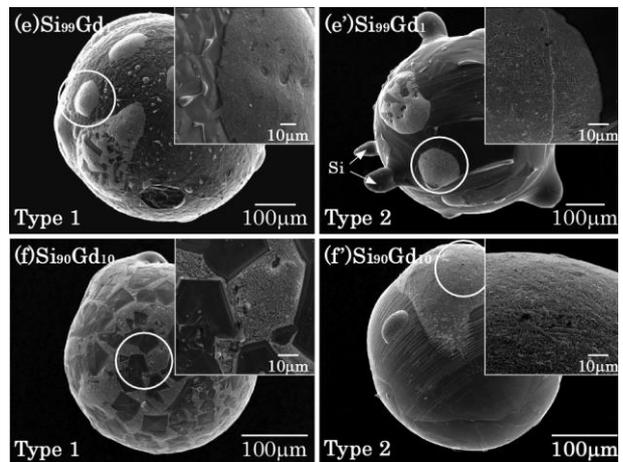


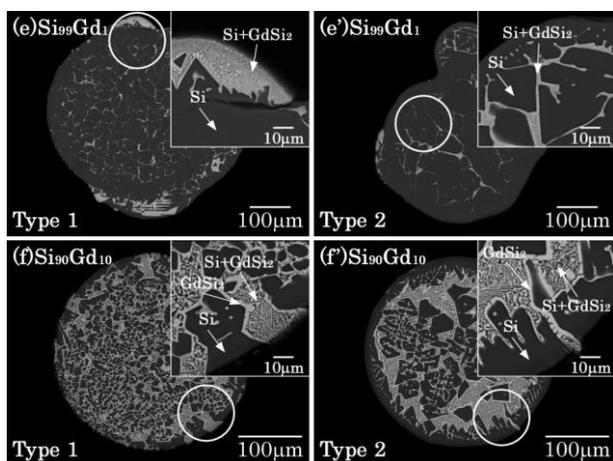
Fig. 8 Surface structure of the solidified Si<sub>99</sub>Gd<sub>1</sub> (e), (e') sample and Si<sub>90</sub>Gd<sub>10</sub> (f), (f') sample by FE-SEM.

組織が均一かつ微細に分散していることが認められたが、試料(f')においては Si と GdSi<sub>2</sub> 相の共晶組織が粗大な突起部に凝集していることが認められた。

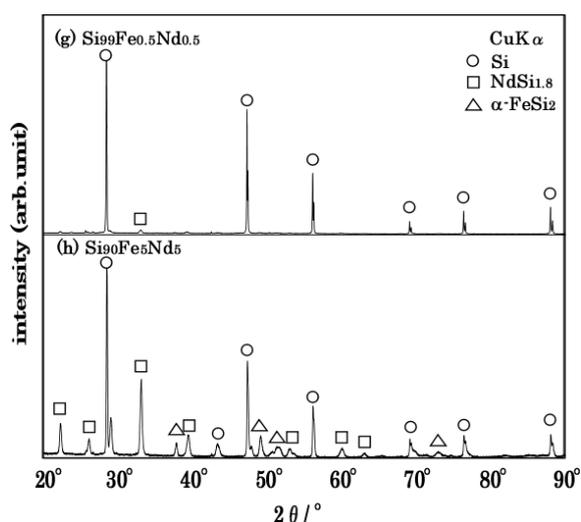
以上の結果から、Nd および Gd 添加 2 元 Si 微粒子試料は Si とシリサイド化合物が共晶組織を形成することが認められ、Fe 添加 2 元 Si 微粒子試料とは全く異なる凝固形態を示した。

### 3.5 Fe および Nd 添加 3 元 Si 微粒子の凝固形態と微細構造

**Figure 10** に Si<sub>99</sub>Fe<sub>0.5</sub>Nd<sub>0.5</sub>(g) と Si<sub>90</sub>Fe<sub>5</sub>Nd<sub>5</sub>(h) 3 元微粒子試料の粉末 XRD 測定結果を示す。試料(g)は Si 相の回折線が支配的となったが、試料(h)は Si 相と α-FeSi<sub>2</sub> 相および NdSi<sub>1.8</sub> 相の回折線が認められた。



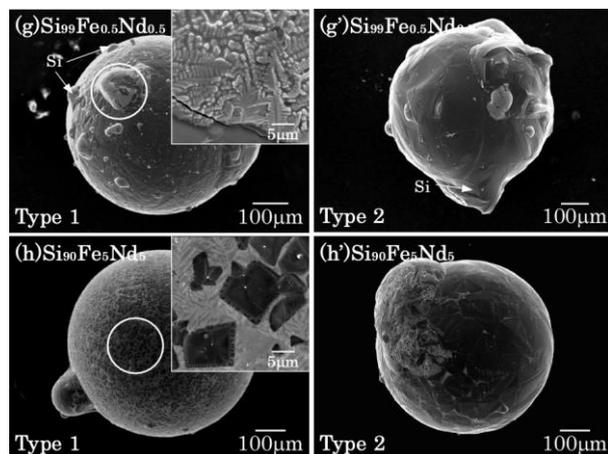
**Fig. 9** Microstructure of the solidified Si<sub>99</sub>Gd<sub>1</sub> (e), (e') sample and Si<sub>90</sub>Gd<sub>10</sub> (f), (f') sample by FE-SEM.



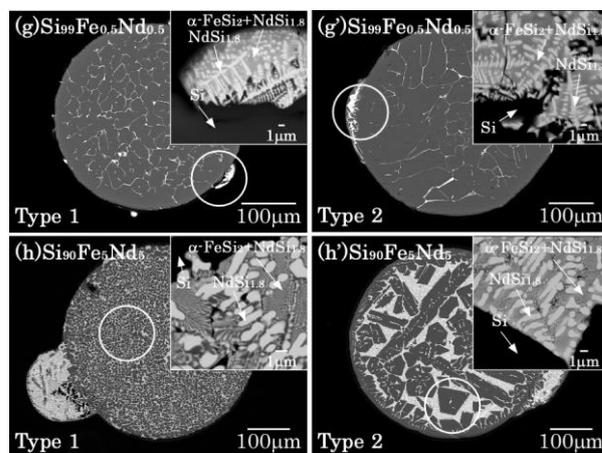
**Fig. 10** Powder X-ray diffraction spectra of the solidified Si<sub>99</sub>Fe<sub>0.5</sub>Nd<sub>0.5</sub> (g) sample and Si<sub>90</sub>Fe<sub>5</sub>Nd<sub>5</sub> (h) sample by FE-SEM.

**Figure 11** に Si<sub>99</sub>Fe<sub>0.5</sub>Nd<sub>0.5</sub>(g), (g') と Si<sub>90</sub>Fe<sub>5</sub>Nd<sub>5</sub>(h), (h') 3 元微粒子試料の SEM による表面形態観察結果を示す。試料(g), (h)は Type 1 を、試料(g'), (h')は Type 2 を示した。試料(g)は微粒子の表面に微細なデンドライトを有する突起部が生成され、併せて、Si の凝固膨張が観察された。また、試料(g')は試料(g)に酷似した突起生成を示し、同様に、Si の凝固膨張も観察された。それに対し、試料(h)は、**Fig. 5(d)** と **Fig. 8(f)** に示す共晶組織に酷似した 2 相共存状態が認められた。なお、試料(h')は Nd および Gd 添加 2 元試料と同様に最終凝固部が粗大な突起部を形成した。

**Figure 12** に **Fig. 11(g)**, (g'), (h), (h') に対応する微粒子試料の SEM による微細構造観察結果を示す。XRD と EDS の対応から、試料(g), (g'), (h), (h')は、4 試料ともに初晶として Si が晶出し、粒界部に NdSi<sub>1.8</sub> 相が認められ、その粒間に α-FeSi<sub>2</sub> 相と NdSi<sub>1.8</sub> 相の共晶組織が観察された。



**Fig. 11** Surface structure of the solidified Si<sub>99</sub>Fe<sub>0.5</sub>Nd<sub>0.5</sub> (g), (g') sample and Si<sub>90</sub>Fe<sub>5</sub>Nd<sub>5</sub> (h), (h') sample by FE-SEM.

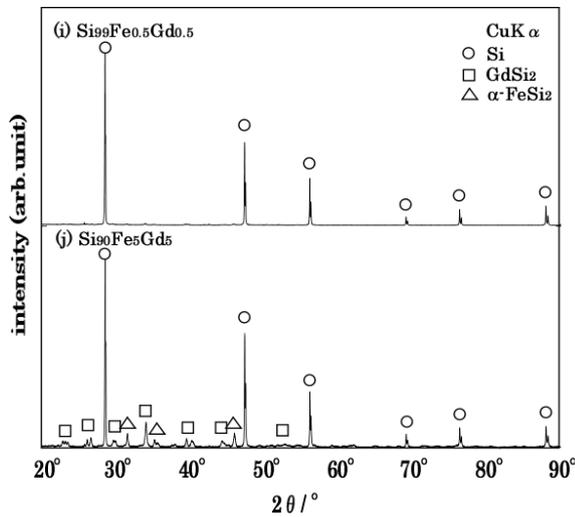


**Fig. 12** Microstructure of the solidified Si<sub>99</sub>Fe<sub>0.5</sub>Nd<sub>0.5</sub> (g), (g') sample and Si<sub>90</sub>Fe<sub>5</sub>Nd<sub>5</sub> (h), (h') sample by FE-SEM.

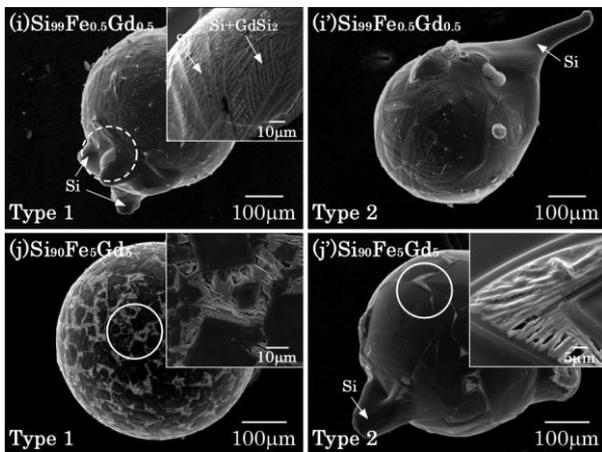
### 3.6 Fe および Gd 添加 3 元 Si 微粒子の凝固形態と微細構造

**Figure 13** に  $\text{Si}_{99}\text{Fe}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}$ (i) と  $\text{Si}_{90}\text{Fe}_5\text{Gd}_5$ (j) 3 元微粒子試料の粉末 XRD 測定結果を示す. 試料(i)は Si 相の回折線が支配的であり, 試料(j)は Si と  $\alpha\text{-FeSi}_2$  相および  $\text{GdSi}_2$  相の回折線が認められた.

**Figure 14** に  $\text{Si}_{99}\text{Fe}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}$ (i), (i') と  $\text{Si}_{90}\text{Fe}_5\text{Gd}_5$ (j), (j') 3 元微粒子試料の SEM による表面形態観察結果を示す. 試料(i), (j)は Type 1 を, 試料(i'), (j')は Type 2 を示した. 試料(i)は Fe および Nd 添加 3 元試料と同様に, 微粒子の表面にデンドライトを有する突起部 (**Fig. 14(i)**点線白丸部)が生成され, 併せて, Si の凝固膨張が観察された. それに対し, 試料(i')は, 試料(i)に酷似した突起生成を示し, 併せ



**Fig. 13** Powder X-ray diffraction spectra of the solidified  $\text{Si}_{99}\text{Fe}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}$  (i) sample and  $\text{Si}_{90}\text{Fe}_5\text{Gd}_5$  (j) sample by FE-SEM.



**Fig. 14** Surface structure of the solidified  $\text{Si}_{99}\text{Fe}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}$  (i), (i') sample and  $\text{Si}_{90}\text{Fe}_5\text{Gd}_5$  (j), (j') sample by FE-SEM.

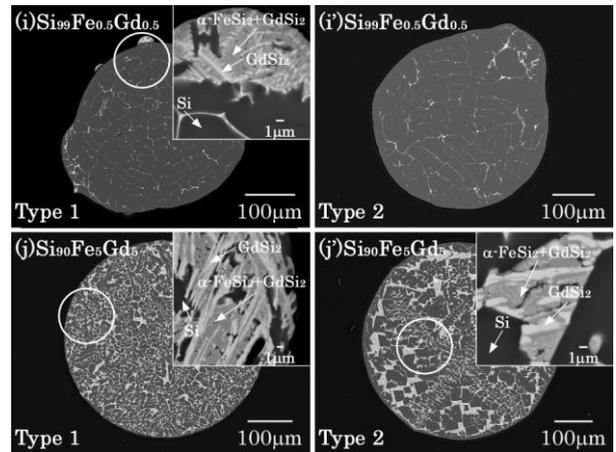
て, Si の凝固膨張による鋭い突起も観察された. また, 試料(j)は Nd, Gd 添加 2 元試料と Fe および Nd 添加 3 元試料とは異なり, 線状の結晶が認められた. さらに, 試料(j')は粒界部に試料(j)と同様の線状の結晶が認められた.

**Fig. 15** に **Fig. 16(i), (i'), (j), (j')** に対応する  $\text{Si}_{99}\text{Fe}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}$ (i), (i') と  $\text{Si}_{90}\text{Fe}_5\text{Gd}_5$ (j), (j') 3 元微粒子試料の SEM による微細構造観察結果を示す. XRD と EDS の対応から, 試料(i), (i'), (j), (j')は, 4 試料ともに, 初晶として Si が晶出し, 粒界部に  $\text{GdSi}_2$  相が認められ, その粒間に  $\alpha\text{-FeSi}_2$  相と  $\text{GdSi}_2$  相の共晶組織が観察された.

## 4. 考察

### 4.1 RE(Nd, Gd)添加 2 元 Si 微粒子における $\text{RESi}_2$ 相の晶出形態

通常, Si- $\text{RESi}_2$  のようなファセット-ノンファセット系の共晶反応では, カップルドゾーンは Si 側にずれたスキュードカップルドゾーンとなり Si が初晶となる範囲は狭くなる. その結果, 成長速度が速い場合には, 共晶組成のファセット (Si) 側であってもノンファセット ( $\text{RESi}_2$ ) 側のデンドライトが生成する<sup>12)</sup>. しかし, **Fig. 6, Fig. 9** に示した RE 添加 2 元 Si 微粒子試料(c), (d), (e), (f)では, あたかも包晶反応が生じたかのように, 初晶 Si を取り囲む形で  $\text{RESi}_2$  相が晶出している様子が認められ, その先の領域に共晶組織が生成されていることが観察された. これは, 初晶 Si 相の凝固の進行に伴い, 結晶成長界面における RE 濃度が逐次増大し, 共晶点を越えるまで濃化することにより, RE 相が初晶のように晶出したものと考えられる.



**Fig. 15** Microstructure of the solidified  $\text{Si}_{99}\text{Fe}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}$  (i), (i') sample and  $\text{Si}_{90}\text{Fe}_5\text{Gd}_5$  (j), (j') sample by FE-SEM.

## 4.2 RE 添加 2 元 Si 微粒子と Fe および RE 添加 3 元 Si 微粒子における RESi<sub>2</sub> 相の形状変化

上述の通り, RE 添加 2 元 Si 微粒子試料において, RESi<sub>2</sub> 相は包晶反応のような形状で晶出したが, Fig. 12 と Fig. 15 より, Fe および RE 添加 3 元 Si 微粒子試料(g), (h), (i), (j)は, RESi<sub>2</sub> 相がデンドライト状に生成した後,  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> 相と共晶組織を形成していることが認められた.

ここで, RESi<sub>2</sub>-FeSi<sub>2</sub>-Si の擬似 3 元状態図について考える. 2 元状態図より, FeSi<sub>2</sub>-Si は共晶点が 75%Si 付近であり, 限りなく FeSi<sub>2</sub> 側に寄った共晶系であり, Si-RESi<sub>2</sub> は共晶点が Si-NdSi<sub>2</sub> では, 83%Si, Si-GdSi<sub>2</sub> では 85%付近であり, 若干 Si 側に寄った共晶系である<sup>9-10</sup>. これに対し, RESi<sub>2</sub>-FeSi<sub>2</sub> の 2 元状態図は報告されていないが, 本実験結果から上記同様に共晶系であると予想され, 両者の融点差 (NdSi<sub>2</sub>:T<sub>m</sub>=2030K, GdSi<sub>2</sub>:T<sub>m</sub>=2373K, FeSi<sub>2</sub>:T<sub>m</sub>=1493K) から共晶点が低融点側の FeSi<sub>2</sub> 相に寄った共晶系であると考えられる. なお, 微細構造観察結果より 3 元微粒子試料の共晶組織は RESi<sub>2</sub> 相と FeSi<sub>2</sub> 相から構成されており, 以上のことから初晶 Si の凝固の進行に伴い成長界面での Si 濃度は大きく低下し, 擬似 3 元状態図における RESi<sub>2</sub>-FeSi<sub>2</sub> の領域まで到達したことが予想される. 本実験では RE と Fe は 1:1 の割合で添加しているため, FeSi<sub>2</sub> 相側に寄った共晶系であれば初晶は RESi<sub>2</sub> 相となる. したがって, 3 元微粒子試料では初晶 Si の成長界面において Si の濃度が RESi<sub>2</sub>-FeSi<sub>2</sub> の領域まで低下することにより, RESi<sub>2</sub> 相がデンドライトとして生成したものと考えられる.

## 5. 結言

- (1) ショートドロップチューブプロセスを用いて, Fe および Nd, Gd 添加 Si 微粒子を作製した結果, これらの微粒子試料は, 2 形態に分類でき, 添加元素の違いにより Si 微粒子の表面形態に影響を与えることが示された.
- (2) Fe 添加 2 元 Si 微粒子試料は, 突起部および粒界部

に  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> 相の生成が認められた.

- (3) Nd または Gd 添加 2 元 Si 微粒子試料は, Fe 添加 2 元試料とは異なり, 突起部および粒界部に Si と NdSi<sub>1.8</sub> 相または GdSi<sub>2</sub> 相の共晶組織が認められた.
- (4) Fe および Nd または Gd 添加 3 元 Si 微粒子試料は, Nd および Gd 添加 2 元試料とは異なり, 突起部および粒界部に  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> 相と NdSi<sub>1.8</sub> 相または GdSi<sub>2</sub> 相の共晶組織が認められた.
- (5) Si に Fe および Nd または Gd を添加した 2 元および 3 元 Si 微粒子試料の微細構造観察結果より, 2 元 Si 微粒子試料において RESi<sub>2</sub> 相は包晶反応のような形状で晶出するのに対し, 3 元 Si 微粒子試料では RESi<sub>2</sub> 相はデンドライト状に生成されることが認められた.

## 参考文献

- 1) T. Aoyama and K. Kuribayashi: Acta mater, **48** (2000) 3739-3744.
- 2) K. Nagashio and K. Kuribayashi: Acta mater, **53** (2005) 3021.
- 3) K. Watanabe, K. Nagayama and K. Kuribayashi: J. Japan Inst. Metals, **75** (2011) 188.
- 4) Y. Sakuda, S. Azumo and K. Nagayama: J. Jpn. Soc. Microgravity Appl, **25** (2008) 549.
- 5) K. Nagashio, H. Okamoto, H. Ando, K. Kuribayashi and I. Jimbo: J. Appl. Phys., **45** (2006) 623.
- 6) J. Lipton, M.E. Glicksman and W. Kulz: Material Science and Engineering, **65** (1984) 57.
- 7) S.E. Battersby, R.F. Cochrane and A.M. Mullis: J. of Materials Science, **34** (1999) 2049.
- 8) T. Kawamura and K. Nagayama: J. Japan Inst. Metals, **79** (2015) 419.
- 9) E. Schurman and U. Hensgen: Arch. Eisenhüttenwesen., **51** (1980) 1 (in German).
- 10) A.B. Gokhale, A. Munitz and G.J. Abbaschian: Bulletin of Alloy Phase Diagrams, **9** (1988) 575.
- 11) A.B. Gokhale and G.J. Abbaschian: Bulletin of Alloy Phase Diagrams, **10** (1989) 247.
- 12) Koki Gunji: The Iron and Steel, **80**(7) (1994) N380.