

# 静電浮遊炉を利用した液体金属合金系の過冷却能の研究

伊丹 俊夫、岡田 純平、渡邊 勇基、石川 毅彦、依田 眞一

The study of the degree of supercooling for homogeneous liquid phase of liquid metals and alloys

*Toshio Itami<sup>1</sup>, Junpei Okada<sup>1</sup>, Yuuki Watanabe<sup>2</sup>, Takehiko Ishikawa<sup>1</sup>, Sinichi Yoda<sup>1</sup>*

*1: ISS Science Project Office, Japan Aerospace Exploration Agency of Japan, 2-1-1, Sengen, Tsukuba, Ibaraki, 305-8505, Japan*

*2: Space Development Division, Advanced Engineering Service Co., Ltd., 1-6-1, Takezono, Tsukuba, Ibaraki, 305-0032, Japan*

Abstract: The supercooling of liquid phase is important to understand and to control the solidification of casting materials. However, no significant advances have been given for its study since the period of Turnbull. This is derived from the difficulty of realization of ideal homogeneous nucleation experiment. However, at present, an ideal supercooling experiment is possible due to the advance of experimental containerless (levitation) techniques, which are now very popular experimental tools in the microgravity experiments. The supercooling is very sensitive to the concentration fluctuation of liquids. Recently by one of present authors from the electrical resistivity measurements the large concentration fluctuation has been found for the homogeneous liquid phase of many eutectic systems. This concentration fluctuation corresponds to the presolidification phenomena. In this study the supercooling experiment is performed for the Ni-Nb system with eutectic points by using the electrostatic levitation technique. It is found that the supercooling and the relative supercooling are smallest at the eutectic point. This fact strongly supports the existence of concentration fluctuation in the homogeneous liquid phase of eutectic alloy systems.

## 1. はじめに

液体の過冷却現象は非平衡現象として基礎的観点から非常に興味深い現象である。さらにこの現象は物質科学においても重要である。たとえば、凝固現象や鑄造プロセスにおいても過冷却度は重要なパラメータとなっている。特に、金属ガラスは過冷却液体状態が凍結されたものとして、その製造プロセスには過冷却状態は密接な関係を持つ[1]。しかし、1950~60年代のTurnbull一派[2]の研究以来、液相の過冷却の研究については見るべき進展があったとはいえない状況

が、現在まで続いてきている。この状況は、主に容器壁と接触しないで試料保持する理想的な均質核生成実験が困難であったところから来ている。しかし、近年、微小重力実験の発達と共に著しく進展してきた無容器(浮遊)実験技術は理想的な均質形成実験を実現可能とする点で注目される。特に静電浮遊実験装置は試料に与える流動などの攪乱を最小限にすることから期待される。

多くの金属ガラスの製造においては、ターゲットとしての合金組成は、共晶組成付近が選択されて来ている[1]。このことは、共晶

組成付近では過冷却しやすく、その結果、ガラス形成能が高いためと推察される。しかし、著者らの1人は、これまで、このような金属-半導体共晶系や金属-金属共晶系の共晶組成近傍の均一液相には、凝固における二相析出を反映した濃度揺らぎが存在していることを明らかにして来た[3-6]。この析出固相の前駆体とも言うべき濃度を持つミクロスコピックなドメインの揺らぎの存在からは、従来の常識とは逆に、共晶組成では過冷却は無い、あるいは、少ないことが期待される。本研究は、過冷却が共晶組成では少ないことを実験的に検証し、固相析出を反映した濃度揺らぎが共晶組成近傍に実在することを、静電浮遊技術による過冷却実験から証明することを目的としている。本報告の主要な内容は、1) 共晶系の既存の過冷却データの概観、および、2) 共晶系の Ni-Nb 系について実施した静電浮遊装置を用いた過冷却実験 から成っている。

## 2. 共晶合金系の既存過冷却データの概観

従来、均質核形成実験、最大過冷却実験は、試料液体を液体状態のフラックスで包んで冷却するフラックス法により実施されてきた。共晶系合金については著者らの知る限り、これまで二例の実施例が存在する。これらの原論文[7,8]では、冷却過程の液相の最低到達温度、TC、が報告されているのみである。この温度と液相線温度、TL、との差から過冷却度  $\Delta T$  を算出したところ、 $\Delta T$  は、Figs. 1、2 に示すように、共晶組成で最小となっている。しかし、これらの結果はフラックス法を採用しているとはいえ、不均質核生成の影響は皆無ではない。そこで、Ishikura ら[9]により実施されたクラスレート形成系の Ba-Ge 共晶系についての静電浮遊実験に注目した。この実験の冷却曲線から過冷却度、 $\Delta T$ 、および、相対過冷却度、 $\Delta T/TL$ 、を算出した。その結

果を Figs. 3、4 に示す。これらの結果においては、広く行渡っている状態図[10]に示される共晶組成 84at.%Ge において、過冷却度および相対過冷却度のいずれも極小となっている。しかし、この系には、83at.%Ge を共晶組成とする状態図[11]も報告されている。いずれにしても、共晶組成付近で過冷却が最小となっていることが覗かれるが、確定した状態図を持つ理想的な共晶系で浮遊冷却実験を実施する必要がある。

## 3. Ni-Nb 共晶系の過冷却実験

今回、比較的きれいな共晶系として選択した系は Ni-Nb 系である。静電浮遊装置に適合するという理由から選択されている。

### 3-1) 実験

Fig. 5 に Ni-Nb 系の状態図[10]を示す。この系には、18at.% Nb および 40.5at.% Nb の二組成に共晶点が存在する。今回の研究では後者の共晶組成の周囲を実験対象とした。冷却実験には JAXA の静電浮遊装置を使用した。真空度  $5 \times 10^{-5}$  Pa 以上の真空度に保たれたチャンバー内で、ほぼ球状に成型した 24.8~28.1 mg の試料を帯電浮遊させ、3方向からのレーザーで加熱溶解させた。液相線温度 TL 以上の高温度に保持したあと、レーザー過熱を中止し、試料冷却を実施した。冷却速度は 40~70 K/min 程度である。試料温度の測定には二色高温温度計を使用した。温度の校正は固液共存温度を基準に実施した。使用した Ni および Nb 試料は 99.9%純度 (ニラコ) である。

### 3-2) 実験結果

Fig. 6 に典型的な冷却曲線を示す。Fig. 5 の状態図から読み取った液相線温度を矢印で示す。この状態図から読み取った液相線温度、TL、と実験的に得られた液相の最低到達温度、TC、を使用して過冷却度、 $\Delta T$  ( $= TL - TC$ )、の評価を実施した。

本実験から得られた $\Delta T$  および相対過冷却度、 $\Delta T/TL$ 、を Figs.7,8 に示す。これらのグラフはいずれも正確に共晶組成において過冷却能が最小であることを示している。

#### 4. 考察

共同結晶系液体の特徴として低融点であることが挙げられる。このような低融点液体においては相対的に温度低下と共に粘性が急激に増加し、過冷却およびその進展結果のガラス化が容易と考えられる。凝固時に均一液相から異なる濃度の二種類の初晶が出現しなければならない共晶系特有の事情は、固相への変態を遅らせると推定される。これらは共晶組成の過冷却容易ということを示唆している。しかし、今回の Ni-Nb 系の静電浮遊装置による冷却実験、および、文献データの調査から得られた過冷却能はいずれも、「共晶組成において過冷却能は小さい」ことを示している。この事実は、共晶組成近傍の均一液相に固相析出の前駆現象とも言うべきミクロスケールの濃度揺らぎが出現していることを強く支持している。

#### 5. 結言

共晶近傍の均一液相には析出固相を反映した濃度揺らぎが存在している。この濃度揺らぎの存在は、核生成過程、電気抵抗など、揺らぎ構造に敏感な広い意味での物性に影響していると考えられる。今後の系統的な解明が期待される。

#### [参考文献]

- [1] P.Duwez(ed.), "Metallic Glasses" Am. Soc. Metals, Metal Parks, OHIO 44073, 1978.  
 [2] D.Turnbull, J. Appl. Phys. 21(1950), 1022.  
 [3] H.Aoki, T.Shibata and T.Itami, J.Phys. Condens. Matter, 11(1999), 10315.  
 [4] H.Aoki, K.Hodotsuka and T.Itami, J. Non-Cryst. Solids, 312-314(2002), 222.  
 [5] M.Ikeda, T.Shibata, H.Aoki and T.Itami, J. Non-Cryst. Solids, 312-314(2002), 216.

- [6] T.Itami, H.Aoki, T.Shibata, M.Ikeda, and K.Hodotsuka, J. Non-Cryst. Solids. 353(2007), 3011.  
 [7] J.H.Perzerenko, D.H.Rishmussen, D.H.Anderson, C.R.Loper Jr, Solidification Cast. Met., Proc. Conf. Solidification, 1979, London, 169.  
 [8] K.P.Cooper, I.E.Anderson, and J.H.Pezerenko, in T. Masumoto and K.Suzuki(Eds.), Proc. 4<sup>th</sup> Int. Conf. Rapidly Quenched Metals, Japan Inst. Metals, 1982, p.107.  
 [9] A.Ishikura, A.Mizuno, M.Watanabe, T.Masaki, and T.Ishikawa, J. Am. Ceramic Soc., 90(2007), 738.  
 [10] ASM International Alloy Phase Diagrams (2<sup>nd</sup> ed.).  
 [11] W.Carrillo-Cabrera, H.Borrmann, S. Paschen, M.Baenitz, F.Steglich, and Y.Grin, J.Solid Chem. 178(2005), 205.

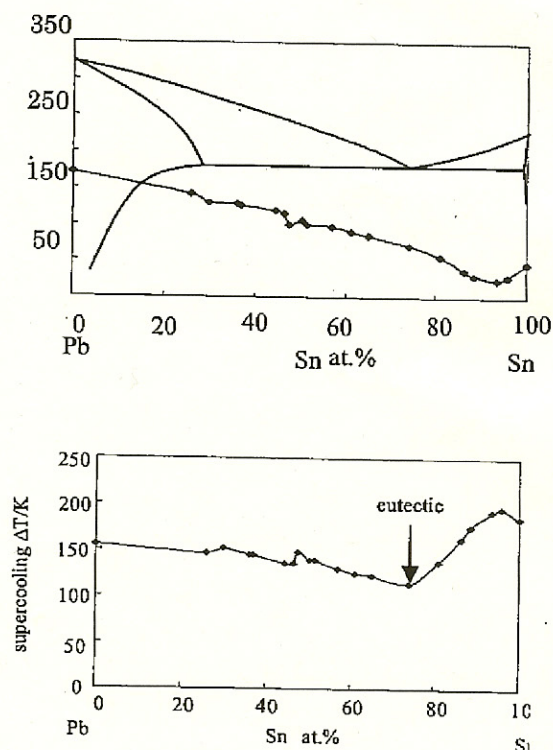


Fig.1 The supercooling of the homogeneous liquid phase for Sn-Pb system[7].

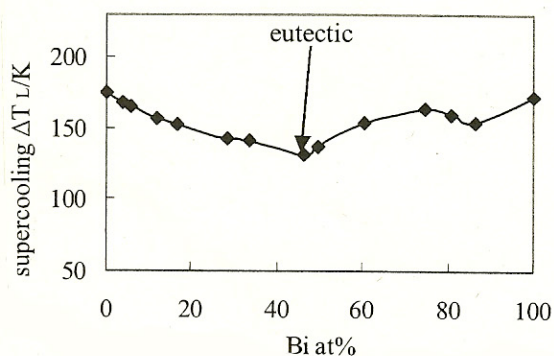
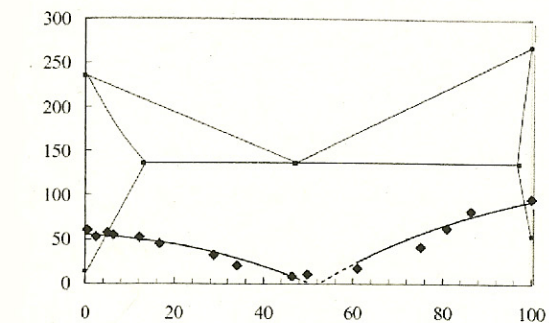


Fig.2 The supercooling of the homogeneous liquid phase for Bi-Sn system[ 8 ].

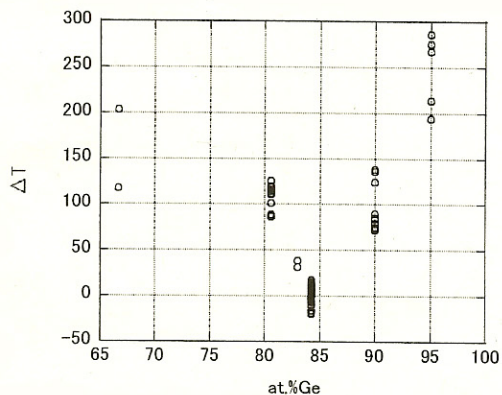


Fig.3 The supercooling of the homogeneous liquid phase for Ba-Ge system.

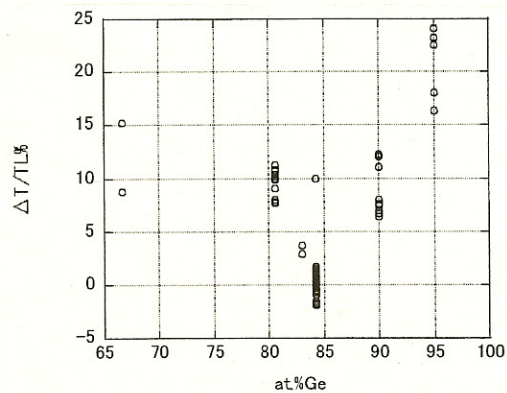


Fig.4 The relative supercooling of homogeneous liquid phase for Ba-Ge system.

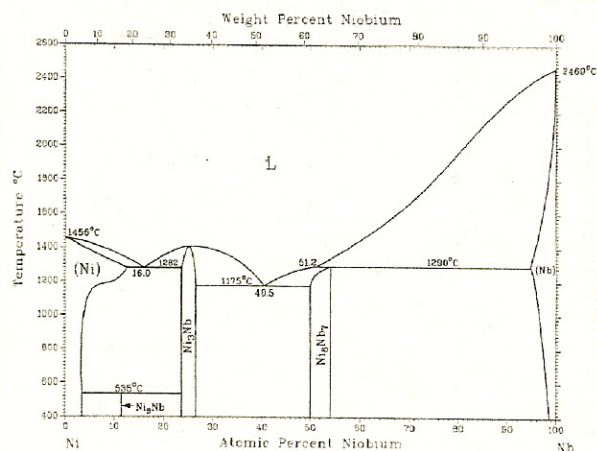


Fig.5 The phase diagram of Ni-Nb system[10].

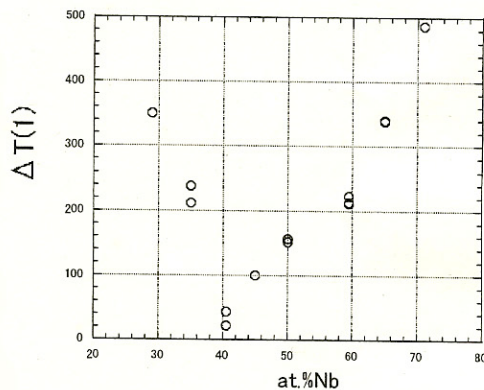


Fig.6 The supercooling of homogeneous liquid phase for Ni-Nb system.

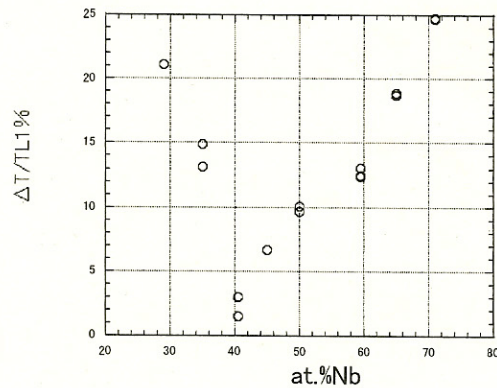


Fig.7 The relative supercooling of homogeneous liquid phase for Ni-Nb system.