

# 液体金属合金の均一液相の過冷却 —Ni-Nb系均一液相の共晶組成近傍の小さな過冷却現象—\*1

伊丹俊夫\*2 岡田純平 渡邊勇基\*3 石川毅彦 依田真一

独立行政法人宇宙航空研究開発機構宇宙科学研究所 ISS 科学プロジェクト室

J. Japan Inst. Metals, Vol. 75, No. 12 (2011), pp. 690-696  
© 2011 The Japan Institute of Metals

## Supercooling of Homogeneous Liquid Phase of Liquid Metals and Alloys —Poor Supercooling around the Eutectic Composition of Liquid Ni-Nb System—

Toshio Itami\*2, Junpei Okada, Yuki Watanabe\*3, Takehiko Ishikawa and Shinichi Yoda

ISS Science Project Office, Institute of Space and Astronautical Science, Japan Aerospace Exploration Agency, Tsukuba 305-8505

To study the supercooling of many liquid metals with high melting temperatures, the investigation was performed for the cooling curves of electrostatic levitation (ESL) experiments, which had been originally obtained for the measurements of many physical properties. The largest supercooling over the literature values was found for liquid Ru (428 K), Ta (721 K), W (601 K), and Ir (438 K), where temperatures in the parentheses mean the supercooling of respective liquid metals. This indicates the validity of ESL for the supercooling experiments of liquid metals and alloys because of being rather free from the heterogeneous nucleation. This ESL was applied to the study of supercooling of homogeneous liquid phase in the composition range from 29 at% Nb to 71 at% Nb of eutectic Ni-Nb system, whose eutectic point is present at 40.5 at% Nb and 1448 K. The experimental result shows a poor supercooling tendency of homogeneous liquid phase around the eutectic composition in spite of large supercooling far apart from this eutectic composition. This characteristic feature was discussed based on the classical nucleation theory coupled with the knowledge recently found, the existence of concentration fluctuations in the homogeneous liquid phase near the eutectic point.

(Received July 6, 2011; Accepted September 6, 2011)

**Keywords:** liquid metals, eutectic alloys, supercooling, concentration fluctuations, containerless, electrostatic levitation

## 1. 緒 言

液体の過冷却現象は金属学や物質科学において重要である<sup>1,2)</sup>。この現象はこの分野の基礎過程である凝固や結晶化現象へも密接に関係している<sup>2)</sup>。さらに、多くの分野から注目を集めている金属ガラスにも関係している。その理由は、金属ガラスが金属液体の過冷却状態を経て、たとえば、急速冷却法により作成されているからである<sup>3)</sup>。過冷却研究は不均質核生成の影響を排除して均質核生成を実現する努力の歴史である。バルクの液体試料を多くの小さな液滴に分割する液滴法<sup>4)</sup>を用いることにより、非常に大きな過冷却が得られることが見出された。この方法では、不均質核生成は少数の液滴に限られ、大部分の液滴では大きな過冷却が実現する。Turnbullとその共同研究者<sup>1,2)</sup>は50 μmサイズの液滴を使用して多種の液体金属の過冷却を研究した。その結果、彼らは、17種の液体金属の過冷却 $\Delta T$ について、一般則 $\Delta T=0.185 T_m$ を見出している。ここで $T_m$ は融点であり、 $\Delta T$ は $\Delta T=T_m-T_c$  ( $T_c$ : 均一液相の冷却下限温度)で定義される。

Perepezko<sup>5)</sup>はこの液滴法をエマルジョン法へ発展させた。液体媒体中に10~20 μmサイズの液滴を分散させる方法(液滴分散法)である。その結果、低融点の液体金属(Sn, Pb, Biなど)に対して、さらに大きな過冷却 $\Delta T=0.3\sim 0.5 T_m$ を得ている。Devaud and Turnbull<sup>6)</sup>もまた、 $B_2O_3$ 液体中に半径0.3~0.5 mmのGe液滴を保持する実験を実施し、 $\Delta T=0.12\sim 0.34 T_m$ を得ている。これら液滴法は、適切な容器が存在しないという理由のため、これまで高融点液体金属への適用例はない。無容器実験技術は、高融点液体金属へ適用可能であり、また、試料と容器壁との接触面という主要な不均質核生成サイトを除くことができることで期待される。この方法による実験は、高真空の落下管中において液滴を自由落下させる落下管法<sup>7,8)</sup>で実施された。対象は、Ti, Zr, Mo, Rh, Hf, TaおよびPt<sup>7)</sup>、および、WおよびRe<sup>8)</sup>である。この方法は無容器および微小重力の二つの利点を持つ。無容器により、不均質核生成サイトを除去できる。また、微小重力により液体中对流がなくなれば、エンブリオが流れに運ばれてお互いに衝突合体を繰り返すことを防止できる。その結果、エンブリオが臨界核以上の大きさの核へ成長することを防止できる。微小重力科学の発展とともに、電磁浮遊法<sup>9,10)</sup>や静電浮遊法<sup>11-13)</sup>など、別の無容器実験技術も発達してきている。これらの実験技術は高温融体の熱物性の測定にも適用さ

\*1 Mater. Trans. 51 (2010) 1510-1515に掲載

\*2 Corresponding author, E-mail: itami@sci.hokudai.ac.jp

\*3 ㈱エイ・イー・エス(Advanced Engineering Services Co. Ltd.)

れている。高温融体の過冷却の実験的研究にこれら浮遊技術の適用が期待される。

すでに述べたように、特に低融点および中程度の融点を持つ単成分の液体金属についての過冷却研究はかなり存在している。しかし、液体合金系に対しては、これまで、それほど過冷却の研究例はない<sup>14,15)</sup>。液体合金の過冷却挙動は、しばしば、金属ガラス形成との関連<sup>16)</sup>で議論されてきている。共晶組成近傍の組成は金属ガラス作成のターゲットと考えられてきた。しかし、著者らの一人<sup>17)</sup>は、DSC 熱分析に液適法を適用した以前の文献の実験結果<sup>18,19)</sup>を再評価し、この方針に疑問を呈する結果を得た。すなわち、液体 Bi-Sn 系および液体 Pb-Sn 系の液相の過冷却は共晶組成で最小であることを見出した。この結果は、後述する共晶点近傍の均一液相における濃度揺らぎの存在<sup>17)</sup>を考えると理解される。すなわち、均一液相に二固相への相転移の前駆的現象として濃度揺らぎが出現し、これが内生的な結晶核として働くことで均一液相の過冷却は抑制されると解釈される。

本研究の目的は、無容器実験技術の一つである静電浮遊法により、Ni-Nb 共晶系合金(共晶点: 40.5 at%Nb, 1448 K)の均一液相の過冷却挙動を解明することである。第一段階では、高融点液体金属の液相の過冷却を研究した。この研究に使用した冷却曲線は既存のものである。すなわち、多くの高融点液体金属の物性(密度, 表面張力, 粘性, 熱伝導度, 熱容量など)の測定を静電浮遊法により実施した際<sup>11,12)</sup>の冷却曲線である。この研究から静電浮遊法が液体金属系の過冷却現象の研究に対して非常に有効であることが判明した。次の段階では、この静電浮遊法を適用して、Ni-Nb 共晶系<sup>20)</sup>の均一液相の過冷却現象の研究を実施した。共晶点近傍の均一液相には濃度揺らぎが存在しているという最近見出された知見<sup>17,21-24)</sup>との関連で、本研究の特徴的な結果である共晶組成付近の小さな過冷却傾向を議論した。

## 2. 実験

この研究で研究対象とした高融点液体金属の冷却曲線は、以前の静電浮遊(ESL)法実験<sup>11,12)</sup>で得られたものであり、その実験条件は以下に述べる液体 Ni-Nb 合金の過冷却実験とほとんど同一である。試料純度については既報<sup>11,12)</sup>を参照されたい。Ni-Nb 共晶合金の液体状態に対する過冷却実験を Fig. 1 に示す実験装置を用いて実施した。実験濃度範囲は、共晶組成 40.5 at%Nb を含む 29 at%Nb から 71 at%Nb までの範囲である。使用金属の純度は 99.9% (ニラコ株)である。静電浮遊実験前に、秤量された Ni と Nb をアーク炉で一緒に溶解凝固させることで、24~28 mg の球状試料を作成した。これら球状試料を 3 方向から投入された炭酸ガスレーザー光(100W, Synrad株)により溶解させた。液相線温度  $T_L$  よりも高い温度に保持したあと、レーザー光を遮断することで、試料を冷却した(冷却速度 40~70 K·s<sup>-1</sup>)。共晶組成に対しては、保持温度  $T_{\text{keep}}$  を共晶温度  $T_E$  よりも 500 K 高く設定した。実験後の重量ロスは最大で 0.15 mg (0.5%)であった。TEM 分析により、ESL 実験前後の試料が微細構造を保持していることを確認した。浮遊炉の真空度

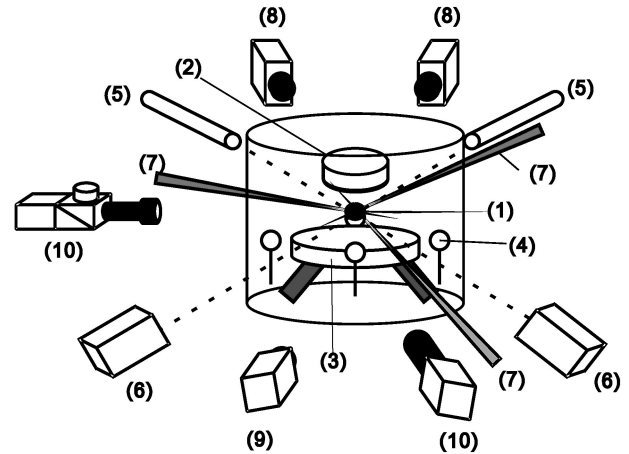


Fig. 1 Schematic view of the electrostatic levitation (ESL) apparatus; (1): sample; (2)(3): vertical electrodes; (4): horizontal electrodes; (5): He-Ne laser for position detection; (6): position sensor; (7): CO<sub>2</sub> laser for heating; (8): pyrometers; (9)(10): CCD cameras.

Table 1 The supercooling,  $\Delta T$ , and the relative supercooling,  $\Delta T/T_m$ , of liquid metals with high melting temperatures.

	Hofmeister <i>et al.</i> <sup>7)</sup>		Vinet <i>et al.</i> <sup>8)</sup>		Present work	
	$\Delta T$ (K)	$\Delta T/T_m$	$\Delta T$ (K)	$\Delta T/T_m$	$\Delta T$ (K)	$\Delta T/T_m$
Ti	350	0.18			292	0.15
Zr	430	0.20			313	0.15
Nb	480	0.18			413	0.15
Mo	520	0.18			428	0.15
Ru	330	0.13			428	0.17
Rh	450	0.20			431	0.19
Hf	450	0.18			333	0.13
Ta	650	0.20			721	0.22
W			530	0.14	601	0.16
Re			975	0.28	800	0.23
Ir	340	0.13			438	0.16
Pt	380	0.19			377	0.18

を  $5 \times 10^{-5}$  Pa 以下に保った。試料は 10 Hz の速度で回転させている。その試料の温度を単色光温度計(チノー株)を用いて測定した。測定温度の校正を、状態図<sup>20)</sup>の 3 相(二固体相と液体相)共存線との比較で実施した。試料からの放射による熱損失が少ないため、今回の実験の試料量が少ない(24~28 mg)にもかかわらず、かなり良い温度一定の領域(共存線)が得られた。

## 3. 結果

高融点液体金属に対する静電浮遊炉の冷却曲線から、液体状態の過冷却  $\Delta T$  を関係式  $\Delta T = T_r - T_c$  により評価した。この式で、 $T_r$  は復熱後の一定温度すなわち融点  $T_m$  であり、 $T_c$  は液相の冷却下限温度である。今回得られた  $\Delta T$  を文献値<sup>7,8)</sup>とともに Table 1 に示す。液体 Ni-Nb 合金の冷却曲線の典型例を Fig. 2 に示す。Fig. 2(c)によれば、Ni-71 at% Nb の試料は復熱後に一定の温度を示した。これは、過冷却

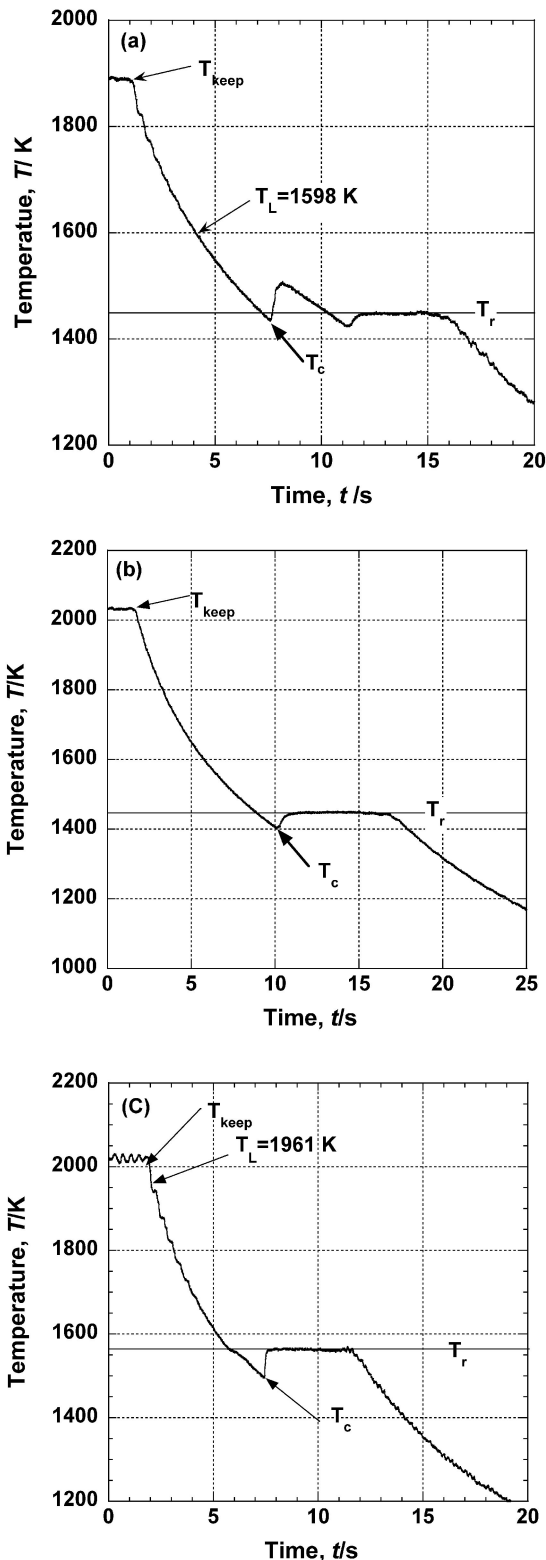


Fig. 2 The typical examples of cooling curve for Ni-Nb system; (a): Ni-35 at% Nb; (b): Ni-40.5 at% Nb (eutectic composition); (c): Ni-71 at% Nb;  $T_{\text{keep}}$ : keeping temperature before cooling;  $T_L$ : liquidus temperature;  $T_r$ : constant temperature after recalescence;  $T_c$ : cooling limit of homogeneous liquid phase.

状態の Ni-71 at% Nb 合金の均一液相が 3 相共存状態(液相, 金属間化合物 ( $\text{Ni}_6\text{Nb}_7$ ), および Nb 固相)へ, 復熱の際に変化したことに由来している. 同様に, Fig. 2(b)に示すように, 共晶組成(Ni-40.5 at% Nb)に対する均一液相の過冷

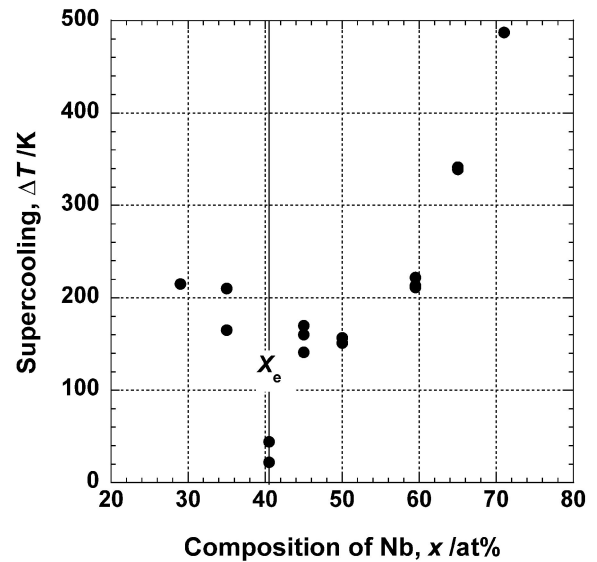


Fig. 3 The composition dependence of the supercooling,  $\Delta T$  of the homogeneous liquid phase for liquid Ni-Nb alloys. The data points are 1 for Ni-29.0 at% Nb, 2 for Ni-35.0 at% Nb, 3 for Ni-40.5 at% Nb (eutectic composition,  $x_e$ ), 3 for Ni-45.0 at% Nb, 2 for Ni-50.0 at% Nb, 3 for Ni-59.0 at% Nb, 2 for Ni-65.0 at% Nb, and 2 for Ni-71.0 at% Nb.

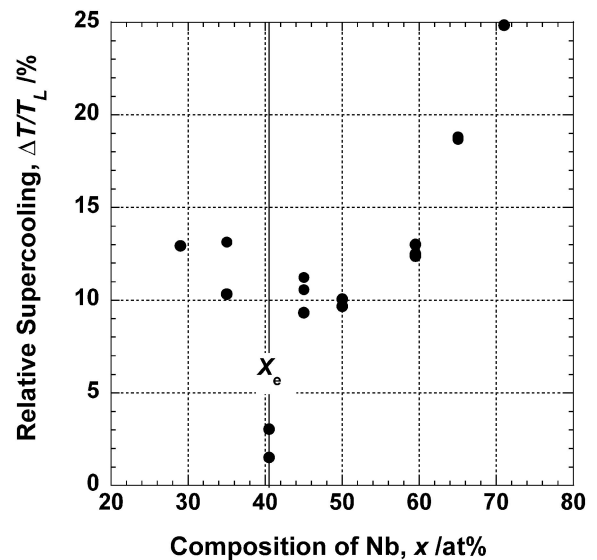


Fig. 4 The composition dependence of the relative supercooling,  $\Delta T/T_L$ , of the homogeneous liquid phase for liquid Ni-Nb alloys. The data points are 1 for Ni-29.0 at% Nb, 2 for Ni-35.0 at% Nb, 3 for Ni-40.5 at% Nb (eutectic composition,  $x_e$ ), 3 for Ni-45.0 at% Nb, 2 for Ni-50.0 at% Nb, 3 for Ni-59.0 at% Nb, 2 for Ni-65.0 at% Nb, and 2 for Ni-71.0 at% Nb.

却実験は, 復熱後, 一定温度として共晶温度 (1448 K) を示した. これもまた, 二固相および液相の 3 相共存に由来している(ギブスの相律<sup>2)</sup>). 一方, Fig. 2(a)に見られるように, Ni-35 at% Nb 合金の冷却曲線は, 共晶温度 (1448 K) に対応した一定温度を示す前に, 小さなプレピークを示した. これは, 試料に部分的な凝固が起こり, その後, その凝固潜熱により再溶解したと推定される. 引き続いて起こる液相の凝固に際して, 復熱が再度出現し, 3 相共存(二固相, および液相)の共晶温度が出現した. 同様な冷却曲線の異常は, Ni 過

剩濃度域で見られる傾向があった。いずれの場合でも、冷却曲線には均一液相の冷却下限温度  $T_c$  を明瞭に見出した。均一液相の過冷却  $\Delta T$  を  $\Delta T = T_L - T_c$  ( $T_L$ : 平衡液相温度) の関係から算出した。この際、 $T_L$  の値は文献 20) の状態図から決定した。Fig. 3 に、Ni-Nb 系の均一液相の過冷却  $\Delta T$  の組成依存性を示す。 $\Delta T$  は共晶組成  $x_e$  において最小である (“V” 型)。Fig. 4 に示すように、液相線温度に対する過冷却の比すなわち相対過冷却  $\Delta T/T_L$  もまた、共晶組成  $x_e$  において最小である (“V” 型)。

#### 4. 議 論

Table 1 は、これまでの文献値<sup>7,8)</sup>を超えて最大の過冷却が静電浮遊法により得られていることを示している。具体的に過冷却を示すと、液体 Ru については 428 K, 液体 Ta については 721 K, 液体 W については 601 K, 液体 Ir については 438 K である。これら金属の融点に対する過冷却の比すなわち相対過冷却  $\Delta T/T_m$  は、それぞれ、0.17, 0.22, 0.16, 0.16 である。さらに、液体 Rh と液体 Pt についても、431 K および 377 K の過冷却、および、0.18 および 0.19 の相対過冷却をそれぞれ得ている。これらの値は以前の真空落下管実験<sup>7,8)</sup>により得られた過冷却と同程度である。今回の静電浮遊法により大きな過冷却が得られている事実は、静電浮遊法など浮遊(無容器)技術が過冷却や均質核生成の実験的研究に適していることを示している。

この静電浮遊法の高融点液体金属の過冷却研究への有効性により、液体 Ni-Nb 合金の過冷却の実験結果について確信を持って議論することができる。Fig. 3 に示すように、過冷却は共晶組成  $x_e$  において極小を示している (“V” 型)。さらに、Fig. 4 からは、相対過冷却もまた  $x_e$  において極小を示す (“V” 型) ことが判明した。共晶組成  $x_e$  からはるかに離れた組成の試料では、相対過冷却は Turnbull<sup>1)</sup> の標準的な相対過冷却レベル 0.18 と同程度か、あるいはそれを越す大きな値を示している。過冷却の抑制は、共晶組成付近でのみ発生している。ここで強調すべきは、共晶組成  $x_e$  に対する過冷却実験については、すでに “2. 実験” でも述べたように、冷却開始前の保持温度として十分高い温度を採用していることである。この共晶組成の均一液相の過冷却の抑制傾向は、Fig. 3 および Fig. 4、あるいはそれらの図のキャプションからわかるように、十分な再現性を持って観測されている。Fig. 5 は Fig. 3 に示す過冷却が全体的な傾向として過熱度  $\Delta T_{\text{heat}}$  の増加とともに減少していることを示している。ここで、過熱度  $\Delta T_{\text{heat}}$  は  $\Delta T_{\text{heat}} = \Delta T_{\text{keep}} - T_L$  で定義され、 $T_{\text{keep}}$  は冷却開始前の保持温度、 $T_L$  は液相線温度である。さらに、Fig. 5 を詳細に見ると、同一組成に対しては、過冷却は  $\Delta T_{\text{heat}}$  の増加に対してほとんど変化していないか、増加していてもその傾向はわずかである。したがって、共晶組成の過冷却の抑制傾向は、大きな  $\Delta T_{\text{heat}}$  に起因するものでなく、共晶組成の液体の特性によるものと解釈される。この Fig. 5 の傾向は、Fig. 3 および Fig. 4 に示す過冷却挙動が冷却に際して残存する未溶解の結晶核に影響されている可能性を否定している。なぜなら、もしそのような影響があれば、

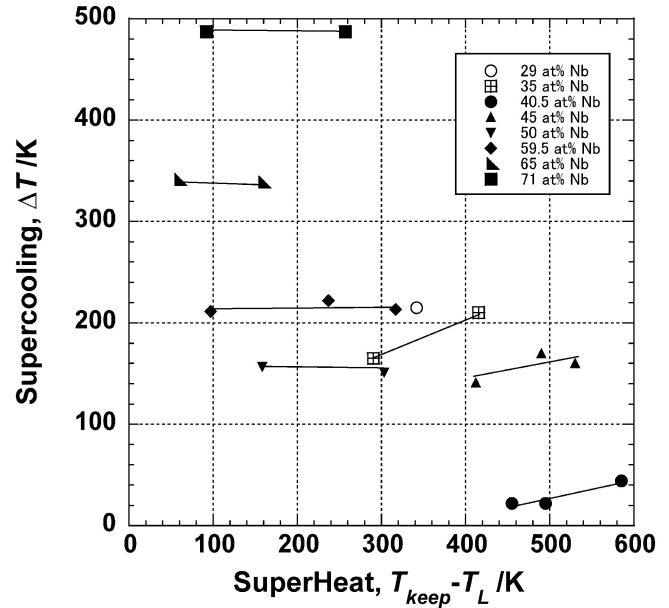


Fig. 5 The superheat,  $\Delta T_{\text{heat}}$ , dependence of supercooling,  $\Delta T$ , for liquid Ni-Nb alloys. Lines, determined by the least square method, represent respectively the  $\Delta T_{\text{heat}}$  dependence of the  $\Delta T$  for the same composition.

逆の傾向が Fig. 5 に示す  $\Delta T - \Delta T_{\text{heat}}$  の関係に見られるべきであるからである。共晶組成付近における均一液相の過冷却の抑制傾向は、共晶組成の液体の本質的な特徴に起因すると考えられる。

ここで、共晶点付近の均一液相の特徴に着目する。著者らの一人の電気抵抗測定による研究<sup>17,21-24)</sup>によれば、多くの液体共晶合金の共晶組成付近の均一液相には濃度揺らぎが存在する。評価された濃度揺らぎの体積分率  $\phi_c$  は共晶組成で最大を示す (“A” 型)。この濃度揺らぎは、均一液相から二固相への相転移に先駆けて、固体類似のドメインが微視的に出現する<sup>17,21-24)</sup> ことに対応している。この濃度揺らぎの体積分率は小さく、最大でも 7% と見積もられる<sup>17,21-24)</sup>。Ni-Nb 系の共晶組成 (Ni-40.5 at%Nb) 付近の液体に対する濃度揺らぎの状況は、液相線温度以上であっても均一液相に球状の固体類似の  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  および  $\text{Ni}_6\text{Nb}_7$  のドメインが分散しているという描像で捉えることができる。球状の固体類似の濃度揺らぎには、半径  $r_c$  を定義することができる。この  $r_c$  を用いて、Fig. 6 により濃度揺らぎの過冷却への影響を議論する。この共晶液体の均一液相における濃度揺らぎの存在の実験的証拠としては、Pd-Si 金属ガラスを対象に透過 X 線分析結果に逆モンテカルロ法の解析を加えた最近の研究<sup>25)</sup> が挙げられる。

共晶組成付近における均一液相の過冷却の抑制 (“V” 型) と濃度揺らぎとの関連について、古典的核形成理論<sup>1,2)</sup> により議論する。このため、Chalmers により書かれた教科書<sup>2)</sup> に沿って古典的核形成理論を要約する。以下の式 (1) から式 (7) に至る要約はやや冗長すぎるきらいもある。しかし、議論を明確にするためであり、著者らはこの要約自体になんらオリジナリティを主張するものではない。液体中に半径  $r$  の固体状の原子集合 (球形) が形成される際のギブス自由エネルギー変化は以下の式のように表される。

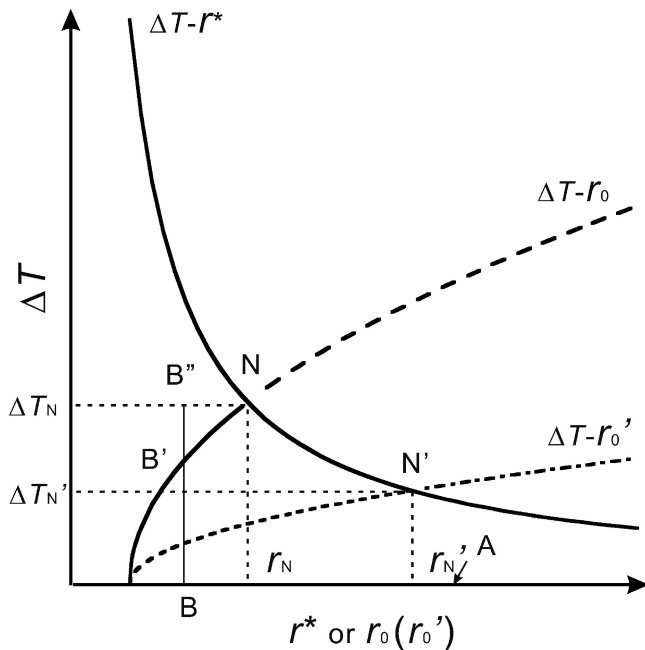


Fig. 6 The schematic figure of the relations,  $\Delta T-r^*$ ,  $\Delta T-r_0$  (no concentration fluctuations (case I)), and  $\Delta T-r_0'$  (the existence of concentration fluctuations (case II));  $\Delta T$ : supercooling of homogeneous liquid;  $r^*$ : the critical radius of embryo. In case I:  $r_0$ : the maximum radius of observable embryo; N: nucleation point;  $\Delta T_N$ : the supercooling at the onset of nucleation;  $r_N$ : the radius of embryo at the onset of nucleation. The symbol A corresponds to the situation that the radius of concentration fluctuations,  $r_{cc}$ , is greater than  $r_N$  in the extreme case of no supercooling. The B-B'-B'' corresponds to the situation that  $r_{cc}$  is close to  $r_N$  near the eutectic composition,  $x_e$ . In case II,  $r_0'$ : the maximum radius of observable embryo; N': nucleation point;  $\Delta T_N'$ : the supercooling at the onset of nucleation;  $r_N'$ : the radius of embryo at the onset of nucleation.

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma_{LS} + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_{LS} \quad (1)$$

この式で、第一項はバルク液体中に固体状の原子集合の界面が形成されるときエネルギー増加である。第一項の正の寄与は両者の間の界面エネルギー  $\sigma_{LS}$  で評価することができる。第二項はバルクの液体と比較して小さなギブス自由エネルギーを持つ固体状の原子集合の出現によるギブス自由エネルギーの減少を表す。この負のギブス自由エネルギー変化の寄与は、単位体積あたりのギブス自由エネルギーについての固体状の原子集合と液相との差  $\Delta G_{LS}$  から評価可能である。

式(1)の  $\Delta G$  は、 $r$  の変化に対して、極大値  $\Delta G^*$  を  $r=r^*$  で持つ。 $\Delta G^*$  および  $r^*$  は、それぞれ、以下のように表される。

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \pi \sigma_{LS}^3 / (\Delta G_{LS})^2 \quad (2)$$

$$r^* = -2\sigma_{LS} / \Delta G_{LS} \quad (3)$$

半径  $r^*$  を持つ固体状の原子集合は臨界核と呼ばれる。 $r > r^*$  の条件が成立するとき結晶への成長が起こり、 $r < r^*$  の条件が成立するとき個々の原子へ分解する。したがって、 $r < r^*$  の場合の固体状の原子集合はエンブリオと呼ばれ、 $r > r^*$  の場合は核と呼ばれる。

液体および固体のエントロピーの温度依存性を無視すると、 $\Delta G_{LS}$  は以下のように表される。

$$\Delta G_{LS} = \Delta H_{LS} - T \Delta S_{LS} = \Delta H_{LS} \Delta T / T_m \quad (4)$$

この式で、 $T$  は絶対温度である。 $\Delta H_{LS}$  および  $\Delta S_{LS}$  は、それぞれ、単位体積当たりのエンタルピーおよびエントロピーについて、固体と液体との差である。また、 $\Delta T$  は液相の過冷却である。液相のモル体積  $V_m$  を介して、 $\Delta H_{LS}$  の代わりにモル当たりの凝固潜熱  $L$  を使用すると、臨界核半径  $r^*$  は以下のように表される。

$$r^* = \frac{2\sigma_{LS} T_m V_m}{L \Delta T} \quad (5)$$

したがって、液相の過冷却  $\Delta T$  は  $r^*$  の減少とともに増大する。しかし、 $r^*$  自身は自在に扱える実験パラメーターでないこと、およびこの理論自体がマクロな熱力学を適用していることに注意を要する。

前述のように、エンブリオの半径が  $r^*$  を超えると直ちに核生成および結晶化が発生し得る。しかし、核生成現象は、与えられた観測時間中に観測し得る現象として、核生成速度を介して議論されなければならない。核生成速度  $I$  は  $\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  の単位で以下の式で評価される。

$$I = Z S^* n^* \quad (6)$$

この式で、 $Z$  は液体と臨界核の界面を通過する液相原子の速度であり、 $S^*$  および  $n^*$  は臨界核の表面積および数密度である。絶対反応速度論<sup>26)</sup>を適用すると、核生成速度は次のように表すことができる。

$$I = n \frac{k_B T}{h} \exp(-\{\Delta G_{\text{mig}} + \Delta G^*\} / k_B T) \quad (7)$$

因子  $k_B T / h$  ( $k_B$ : ボルツマン定数;  $h$ : プランク定数) は頻度因子であり、 $\Delta G_{\text{mig}}$  は原子が液体から臨界核へ界面を通過して移動する際の活性化ギブス自由エネルギーである。体積  $V$  の試料が観測時間  $t$  の間に核生成する条件は、 $I V t = 1$  と表される。

式(2)、(4)、および(7)から、 $\Delta T$  が小さなほど、また  $r^*$  が大きなほど核生成速度が極端に小さくなるのが容易にわかる。そのため、このような条件では、観測時間中に核生成を観測することは不可能である ( $I V t \ll 1$ )。もし、 $\Delta T$  がある臨界値を越えると、 $I$  は急激に増大して非常に大きな値を持つ。この急激な増加過程の  $I$  を測定することは実際上不可能である ( $I V t > 1$ )。この  $I$  が急激に増加する  $\Delta T$  の狭い範囲は核生成温度と定義される。この核生成温度に対応した過冷却を最大過冷却あるいは極限過冷却と呼ぶ。この最大過冷却(極限過冷却)は適切な核生成実験に対しては再現性を持つことが見出されている。

Ni-Nb 系の均一液相の過冷却の組成依存性を定性的に説明するため、核生成温度の存在を想定した Chalmers の議論<sup>2)</sup>を採用する。過冷却の進行とともに、より大きなサイズのエンブリオを観測することができる。この観測しうるエンブリオの最大半径を  $r_0$  と定義すると、過冷却  $\Delta T$  の進行とともに、 $r_0$  の値は増大する。Fig. 6 に、 $\Delta T-r^*$  (式(3)) と  $\Delta T-r_0$  (実線) を共に含む Chalmers ダイアグラムを示す。この図には別の関係、 $\Delta T-r_0'$  (点線で示す) も示すが、これを使用した議論は後に回し、まず、 $\Delta T-r^*$  (式(3)) と  $\Delta T-r_0$  (実線) を用いて議論を進める。 $\Delta T-r_0$  の関係は、与えられたサンプルサイズ、冷却速度、観測時間などの実験条件に対

して示されている。また、この  $\Delta T-r_0$  の関係には共晶液体に見出されている濃度揺らぎ<sup>17,21-24)</sup>の影響は含んでいない。この二曲線は点  $(\Delta T_N, r_N)$  で交わる。 $\Delta T_N$ 、および  $r_N$  は、核生成開始時の過冷却(核生成温度あるいは最大過冷却(極限過冷却)に対応)とそれに対応するエンブリオの半径である。別の言葉で表現すると、与えられた条件で均質核生成の出現条件は、エンブリオの半径に注目する場合、それが  $r_N$  より大きいことになる。また、 $\Delta T$  に注目すると、それが  $\Delta T_N$  よりも大きいことになる。

これまで議論してきた共晶組成付近の均一液相の濃度揺らぎは、均質核生成過程において、“自然発生的なエンブリオ”の役割を持つと考えることができる。この濃度揺らぎのドメインの半径  $r_{cc}$  は、濃度揺らぎの体積分率が最大を示す共晶組成において最大となると考えられる。さらに、共晶組成から離れた組成においては、揺らぎの体積分率の減少とともに  $r_{cc}$  は減少する。Fig. 6 において、もし共晶組成の  $r_{cc}$  が  $r_N$  よりも大きいとする(点 A)と、核生成の条件はすでに成立している。したがって、極端な場合、この  $r_{cc}$  に対して過冷却は消失する。もし、共晶組成から離れた組成で  $r_{cc}$  が  $r_N$  と比較して小さな場合(B-B'-B''), 核生成の条件は  $r_{cc}$  のみでは完全には成立していない。この場合、Fig. 6 の B'-B'' に対応した過冷却  $\Delta T$  のみは過冷却の進行により達成されなければならない。このようにして、過冷却は揺らぎのない場合の過冷却  $\Delta T_N$  と比較して抑制される。共晶組成から遠く離れた組成では、均一液相の濃度揺らぎはほとんど存在しない。したがって、 $\Delta T_N$  の達成は過冷却の進行のみで実現され、過冷却の抑制は見られない。この状況は、Fig. 3 および Fig. 4 の Ni-30 at%Nb や Ni-70 at%Nb に見られる。このようにして、過冷却の“V”型の組成依存性は、濃度ゆらぎの“A”型の組成依存性により説明される。Fig. 6 に濃度揺らぎに由来するエンブリオの影響を含む  $\Delta T-r_0'$  (点線)を導入することで過冷却の抑制は説明される。この  $\Delta T-r_0'$  (点線)は、濃度揺らぎの影響を含みぬ  $\Delta T-r_0$  (実線)と比較すると、 $\Delta T$  の小さな側に寄っている。 $\Delta T-r_0'$  と  $\Delta T-r_0$  (点線)は点  $(\Delta T_N', r_N')$  で交わる。この場合の核生成開始時の過冷却  $\Delta T_N'$  は濃度揺らぎの存在しない場合の過冷却  $\Delta T_N$  よりも小さくなる。すなわち、この場合でも、濃度揺らぎの存在で過冷却は小さくなる。いずれにしても、過冷却の抑制(“V”型)は濃度揺らぎ(“A”型)の存在を原因として発生していると考えられる。

厳密な意味では、たとえば Ni-71 at%Nb の試料が Ni-Nb 系の中で共晶系とみなせる Ni-25 at%Nb (Ni<sub>3</sub>Nb) 付近から Ni-54 at%Nb (Ni<sub>6</sub>Nb<sub>7</sub>) 付近までの組成範囲の外にあることの影響を議論する必要がある。ここで付近と表現したのは、金属間化合物 Ni<sub>3</sub>Nb および Ni<sub>6</sub>Nb<sub>7</sub> がある組成範囲を持つ不定比化合物であること、および Ni-51.2 at%Nb より Nb 高濃度側では凝固に際し一部に包晶反応域を含む Nb を初晶とする領域であることのためである。この濃度域の過冷却の特徴は、「過冷却は概して大きく、共晶組成から離れるほど(Nb 濃度が大きくなるほど)過冷却は大きくなる」傾向がある。この実験結果の傾向は、固相析出の前駆現象としての金属 Nb 的ドメインが存在して過冷却に影響を与えている可能

性を否定している。もし、そのような影響があれば、むしろ、実験結果と逆の傾向が見られるべきであるからである。また、「過冷却は概して大きく、共晶組成から離れるほど過冷却は大きくなる傾向」は以下の可能性を示唆している。

- 金属間化合物(Ni<sub>6</sub>Nb<sub>7</sub>)的ドメインが存在していて、過冷却現象に影響を与えている(「共晶組成から離れるほど過冷却が大きくなる」に対応)。
- しかし、この金属間化合物(Ni<sub>6</sub>Nb<sub>7</sub>)的ドメインは非常にわずかしかな存在していない(「過冷却は概して大きい」に対応)。

この金属間化合物(Ni<sub>6</sub>Nb<sub>7</sub>)的ドメインの存在は、共晶組成より Nb 高濃度域における 53.8 at%Nb (Ni<sub>6</sub>Nb<sub>7</sub>) の組成前後の過冷却の連続的な変化を説明する。またこの領域で金属 Nb 的ドメインよりも金属間化合物(Ni<sub>6</sub>Nb<sub>7</sub>)的ドメインが揺らぎとして均一液相に存在するのは、原子種の存在割合や安定な金属間化合物形成をもたらす比較的強い異種原子間の相互作用などの条件が働くためと考えられる。冷却過程という非平衡状態では、金属 Nb 的ドメインの発生はないためと推定される。本論文のこれまでの議論では、金属間化合物(Ni<sub>6</sub>Nb<sub>7</sub>)的ドメインの存在は共晶系とみなせる Ni-25 at%Nb (Ni<sub>3</sub>Nb) 付近から Ni-54 at%Nb (Ni<sub>6</sub>Nb<sub>7</sub>) 付近までの濃度範囲で考えられると主に議論されてきた印象を持たれるかもしれない。しかし、もともと金属間化合物(Ni<sub>6</sub>Nb<sub>7</sub>)的ドメインはこの組成の前後に存在しうるものである。このドメインは共晶点付近の低融点の均一液相では電気抵抗測定でも検出される程度の顕著な発達が見られる。しかし、Ni-54 at%Nb (Ni<sub>6</sub>Nb<sub>7</sub>) より Nb 高濃度域の均一液相では温度の上昇に伴う構成原子の運動エネルギーの増大によりこのドメインは消失する傾向を持つ。この結果、通常の測定手段では検出されない程度となる。過冷却はこのようなドメインの存在に非常に敏感であり、わずかな金属間化合物(Ni<sub>6</sub>Nb<sub>7</sub>)的ドメインを「過冷却は概して大きく、共晶組成から離れるほど過冷却は大きくなる」という形で反映していると考えられる。このようなことを考慮しても、「共晶組成付近の均一液相には固相析出を反映した濃度揺らぎが存在し、過冷却は非常に小さくなる」という本研究の重要な結論には変わりはない。

今回の実験的研究の特徴的な様相は均一液相の過冷却が共晶組成で非常に小さくなることである。この特徴は、濃度揺らぎの存在を考慮することで古典的核生成理論により説明された。このことは、共晶組成近傍の均一液相に濃度揺らぎが存在することを支持する強力な証拠と考えられる。最後に、今回の共晶組成の均一液相の小さな過冷却と伝統的に共晶組成が高いガラス形成能を持つ候補として選択されていること<sup>16)</sup>との関係について触れる。金属ガラスは、バルク金属ガラスを除いて、非常に冷却速度の大きな急速冷却技術で製造されてきた。この急速冷却条件では、核生成の効果よりも液体が流動性を失う効果の方が支配的と考えられる。おそらく、共晶組成付近の均一液相の小さな過冷却が影響を持つのは、小さな冷却速度によるガラス製造の場合であると考えられる。

## 5. 結 論

Ni-Nb 系の均一液相の過冷却が共晶組成で非常に小さくなることを見出した。これは、共晶点近傍の均一液相における濃度揺らぎの存在に対する強力な証拠と考えられる。

## 文 献

- 1) D. Turnbull: *J. Appl. Phys.* **21**(1950) 1022-1028.
- 2) B. Chalmers: *Principles of Solidification*, (Wiley, 1964).
- 3) D. E. Polk and B. C. Giessen: *Metallic Glasses*, ed. by J. J. Gilman and H. J. Leamy, (American Society of Metals, 1978) pp. 1-35.
- 4) B. Vonnegut: *J. Colloid Sci.* **3**(1948) 563-569.
- 5) J. H. Perepezko: *Mater. Sci. Eng.* **65**(1984) 125-135.
- 6) G. Devaud and D. Turnbull: *Acta Metall.* **35**(1987) 765-769.
- 7) W. H. Hofmeister, M. B. Robinson and R. J. Bayuzick: *J. Appl. Phys.* **49**(1986) 1342-1344.
- 8) B. Vinet, L. Cortella and J. J. Favier: *J. Appl. Phys.* **58**(1991) 97-99.
- 9) G. J. Abbaschian and M. C. Flemings: *Metall. Trans. A* **14**(1983) 1147-1157.
- 10) I. Egry, G. Lohöher, I. Sehan, S. Schneider and B. Feuerbacher: *J. Appl. Phys.* **73**(1998) 462-463.
- 11) T. Ishikawa, P. -F. Paradis, T. Itami and S. Yoda: *J. Chem. Phys.* **118**(2003) 7912-7920.
- 12) T. Ishikawa, P. F. Paradis, T. Itami and S. Yoda: *Meas. Sci. Technol.* **16**(2005) 443-451.
- 13) K. F. Kelton and G. D. Gangopadhyay: *Int. Centre for Diffraction Data 2005*, *Advances in X-ray Analysis* **48**(2005) 1-13.
- 14) M. C. Flemming and Y. Shiobara: *Mater. Sci. Eng.* **65**(1984) 157-170.
- 15) J. H. Perepezko and J. S. Paik: *Rapidly Solidified Amorphous and crystalline Alloys*, ed. by B. H. Kearns B. C. Giessen and M. Cohen, (Elsevier Science Publishing Co., Inc., 1982) pp. 49-63.
- 16) H. S. Chen: *Metallic Glasses*, ed. by J. J. Gilman and H. J. Leamy, (American Society of Metals, 1978) pp. 74-96.
- 17) T. Itami, H. Aoki, T. Shibata, M. Ikeda and K. Hotoduka: *J. Non-Cryst. Solids* **353** (2007) 3011-3016.
- 18) J. H. Perepezko, D. H. Rasmussen, I. E. Andersen and C. R. Loper: *Proc. Conf. on Solidification and Casting of Metals*, ed. by A. Hellawell and J. O. Ward, (Session3), (Metals Society, London, 1979) pp. 169-174.
- 19) K. P. Cooper, I. E. Andersen and J. H. Perepezko: *Proc. 4<sup>th</sup> Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals*, ed. by T. Masumoto and K. Suzuki, (Japan Institute of Metals, Sendai, 1982) pp. 107-110.
- 20) *ASM International Binary Alloy Phase Diagram*, (on CD-ROM: 2nd ed., Plus Updates version 1.0), (The Materials Information Society, 1996).
- 21) H. Aoki, T. Shibata and T. Itami: *J. Phys. Condens. Matter* **11** (1999) 10315-10322.
- 22) M. Ikeda, T. Shibata, H. Aoki and T. Itami: *J. Non-Cryst. Solids* **312-314**(2002) 217-221.
- 23) H. Aoki, K. Hotoduka and T. Itami: *J. Non-Cryst. Solids* **312-314**(2002) 222-226.
- 24) Y. Nakagawa and T. Itami: *Mater. Trans.* **46**(2005) 1794-1797.
- 25) T. Okubo and Y. Hirotsu: *Phys. Rev. B* **67**(2003) 09420(1-9).
- 26) S. Glasstone, K. J. Laidler and H. Eyring: *The Theory of Rate Processes*, (McGraw-Hill Book Company Inc., New York, 1941).