

静電場レビテーション法を応用した 無容器レーザープロセッシングの研究

芝浦工業大学 工学部 材料工学科
准教授 正木匡彦
(平成20年度一般研究開発助成 AF-2008201)

キーワード：レビテーション，融体物性，過冷却

1. 研究の目的と背景

材料工学、特に金属工学において、過冷却液体の構造や物性は、金属ガラスなど新たな材料の創生に対して重要な知見として常に興味をもたれてきた。特に、シリコンや高融点金属など産業上重要な物質は、融点以下に大きく過冷却することが知られており、その過冷却液体状態を応用した新たな材料の創生が試みられている。

過冷却液体状態は、熱力学的に不安定な状態であり、るつぼなどを用いるような通常の熔融法では、不均一核発生サイトからの凝固の促進のために過冷却状態を長時間維持することが困難であった。近年、過冷却液体状態を維持する方法の一つとして、レビテーション法(又は無容器法)が研究されてきている。レビテーション法とは、種々の外力により試料を浮遊保持する方法であり、液体試料が他の物質に接触することがないため、不均一核発生が抑制され、過冷却液体を長時間維持することができる。無容器法の発想の原点の一つとして、宇宙空間の無重力状態に於いて球状の液体が維持できることが見出されたことがあげられる。このような無容器状態を地上重力下において実現することにより宇宙空間(無重力空間)の極限環境をシミュレートすることが可能となるため、JAXA等の宇宙機関を中心に電磁誘導法やコニカルノズル法など様々な方法が実現され、過冷却液体の実験的研究が盛ん進められている。

我々は、これまで新たな実験方法である静電力を用いたレビテーション法を中心に研究を行ってきた。静電場による超高温液滴の浮遊法(静電場レビテーション法)は、真空チャンパー(図1)内に上下ひと組の電極を配置し、その電極間に電位差(約30kV)を印加することにより帯電させた試料を浮遊保持する方法である。この際、試料位置を光学的に測定し、電極間電圧を高速フィードバック制御することにより浮遊状態を安定に保持している(図2)。浮遊した試料に対して、チャンパー外部から炭酸ガスレーザーや半導体レーザーなど高出力のレーザー光を照射することにより、真空断熱条件に於いて試料を急加熱することが可能であり、2000℃を超える高温の液体や過冷却

液体などを作り出すことができる。これに放射温度計を付加し、昇温/降温の温度履歴を測定することにより、高感度の熱分析が可能となる。一般に、浮遊状態にある液滴は、それ自身の表面張力により球状になる。この球状液滴の断面積や固有振動数、振幅の減衰係数などを画像解析により求めることで、密度や表面張力、粘性係数など様々な物性を実験的に得ることができる。静電場によるレビテーション法は浮遊液滴形状がほぼ真球になるため、画像解析による密度の計測などを高精度に、行うことができる。このような方法を用いて、これまでにタングステンをはじめとした高融点金属の物性計測などが行われている。¹⁻³⁾

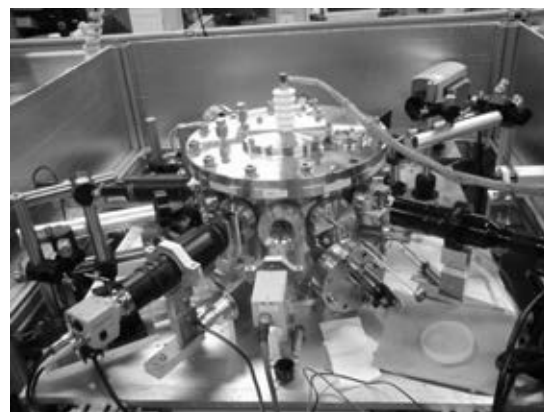


図1 静電浮遊炉の外観

一方、コニカルノズル法(ガスジェット法)は、漏斗状のノズルに流したガスの圧力差を用いて試料を浮遊させる方法であり、比較的簡易な装置でありながら大気圧下において試料の浮遊を実現することができる。このコニカルノズル法と高出力レーザーを組み合わせることにより、静電浮遊法に用いる試料の成形処理や予備的な熔融凝固実験、さらには蒸気圧の比較的高い試料の熔融凝固を行うことができる。本研究は、これらの浮遊法、高出力レーザー、放射温度計を組み合わせた新たな装置を用い、いくつかの

高融点の合金系の熱物性の取得と過冷却液体を経た浮遊凝固による新たな合金相の発現の有無を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

2・1 静電浮遊法を用いた合金融体の密度測定

静電浮遊法は、図2に示すように上下に配置した電極間に帯電させた試料を挿入し、上向きの静電力と重力をつりあわせることにより浮遊させる方法である。この際、試料の位置を拡張したヘリウムネオンレーザーの影から検出し、電極間の電位差を高速フィードバック制御することにより浮遊状態を維持している。直径2mm程度の試料に対して、重力とつりあうだけの静電力を発生させるためには、電極間には20～30kV程度の電位差を与える必要があり、今回の実験装置では放電を抑制するために電極および試料の雰囲気をも 10^{-4} Pa程度の比較的高真空に維持している。図3が浮遊状態の試料の写真であるが、この浮遊させた試料に対して高出力レーザーを照射することにより、真空断熱条件の試料を非接触加熱することができ、100W程度の半導体レーザーであっても2000℃を超える高温状態を維持することが可能である。

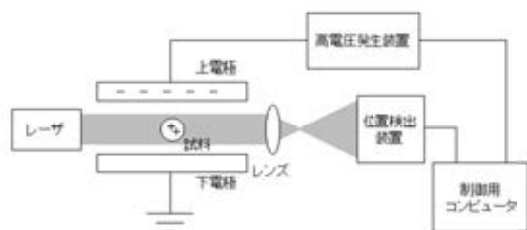


図2 静電浮遊法の原理



図3 静電力により浮遊させた溶融金属球

静電浮遊法では、試料の水平方向に視野をさえぎるものがないため、密度や粘性係数など種々の物性計測を高精度に行うことができる。たとえば、試料に対して水平方向から紫外光を照射し、その影の面積から試料体積およびその

温度変化を求めることで密度と熱膨張係数を決定することができる。本研究では、この方法を用いていくつかの合金系の融点近傍の密度、熱膨張係数、凝固による体積変化率を測定した。紫外光源（ウシオ電機、SPOT CURE）と紫外線感受CCDカメラ（SONY XC-EU50）を試料に対してそれぞれ 180° の位置に配置し、CCDカメラの画像をビデオキャプチャーボード（Interface PCI-5533）を介してコンピュータに取り込んだ。続いて、その輪郭をルジャンドル多項式を用いて関数フィッティングし、それを回転体としたときの試料の体積を算出した。今回の実験では、これらの一連画像解析と放射温度計からの温度データの取り込みを自動的に処理するプログラムを自作し、10フレーム/秒の高速な体積測定を実現した。試料体積の絶対値は、標準ペアリング球の体積の測定値と比較することにより求めた。図4は、体積の異なる標準球を用いた精度検定の結果であるが、直径2mmの試料に対して0.1%程度の高精度測定ができることが確認された。

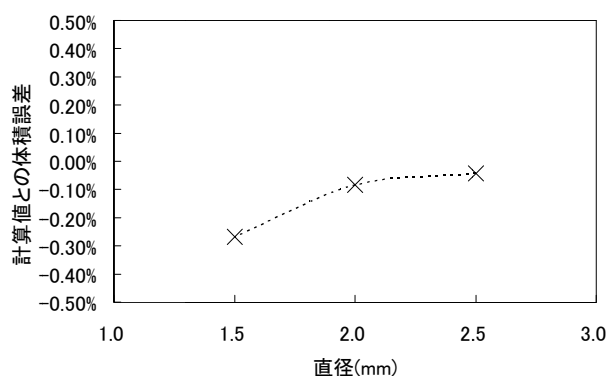


図4 リファレンス鋼球を用いた誤差の検定

今回の研究では、Nb-Zr合金とHf-Nb合金の液体状態の密度測定を中心に実験を行った。まずこれらの合金の成分を目的の組成になるように秤量し、続いて後述のコニカルノズル法を用いて直径2mm程度の球状試料に成型した後、密度測定を行った。静電浮遊させた試料をレーザー加熱により溶融した後にレーザーを切ることで冷却し、溶融状態から凝固する際の体積変化を連続的に測定した。

2・2 コニカルノズル法を用いた高融点合金の溶融凝固と合金相の観察

コニカルノズル法は、漏斗状のノズルの下部からアルゴンなどの不活性ガスを流し、球状試料をガスの停留点に捕獲することで浮遊状態を維持する方法である。上記の静電浮遊法と同様に加熱レーザーと組み合わせることにより2000℃を超える高融点の材料であっても溶融することができる。この方法は大気圧中の加熱溶融が可能であるため、静電浮遊法に用いる球状の合金試料の作成や真空中ではすぐに蒸発してしまうような高蒸気圧の試料の加熱

溶融に適した方法である。本研究では、この方法を用いて Mo-Si 合金や B₄C-C 合金のような蒸気圧の高い試料の溶融凝固を行い、得られた合金の凝固相の観察を行った。今回の実験では、図 5 に示すようにコニカルノズルと半導体レーザーを高純度アルゴンを満たしたグローブボックス中に設置し、酸素濃度を下げた雰囲気下において溶融凝固させることで試料の酸化を防止した。ノズル材料として、半導体レーザー光の吸収が小さく、かつ、高温の金属と反応しにくい窒化ホウ素を使用した。

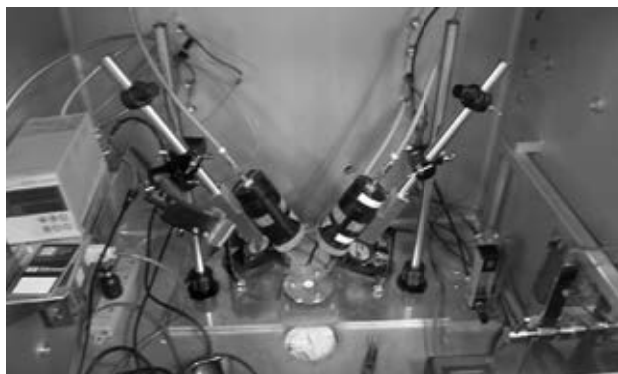


図 5 グローブボックス内の半導体レーザーとコニカルノズル

3. 結果と考察

3・1 Nb-Zr および Hf-Nb 合金の密度

測定結果の例として、Nb₆₀Zr₄₀の結果を図 6 に示す。

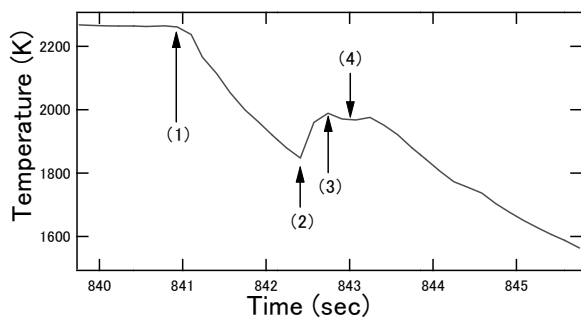


図 6 試料の温度変化

この図において横軸は時間、縦軸は温度を示している。まず、融点以上に加熱溶融させた試料に対して、図の (1) においてレーザーを切り、冷却を開始した。(2)において潜熱の放出による急速な温度の上昇とそれに続く(4)のプラトーがみられたのち、融点以下まで冷却した。浮遊させた試料の場合、つぼなどによる不均一核発生が起こりやすく、融点以下に大きく過冷却した液体が観察されることがある。今回の試料においても、プラトーを融点とした場合に約150Kの大きな過冷却が生じたことがわかる。試料の体積の温度変化についても同様に、融点以下の過冷却

液体まで連続的にかつ滑らかに体積を減少させた後、凝固において体積の不連続が発生した。実験後の試料の質量と体積の測定値から密度を算出し、その温度依存性について整理したものが図 7 である。図 7 において、1950Kの一点鎖線が融点を示しており、固相と液相の密度の不連続が測定された。また、αで示した温度域において過冷却液体の密度が得られた。

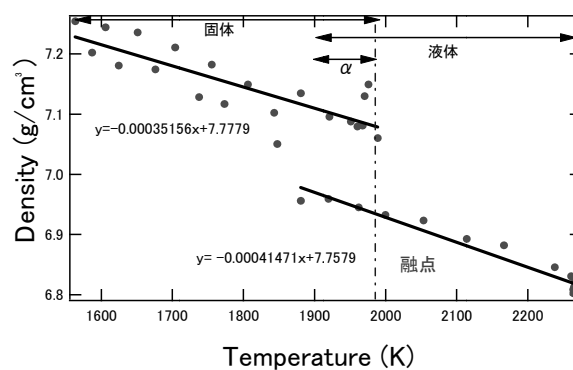


図 7 Nb₆₀Zr₄₀の密度の温度依存性

Hf-Nb 合金についても同様にして体積（密度）の温度依存性と凝固の際の体積変化が得られた。図 8 は Nb-Zr 合金系の液体状態の密度の組成依存性であるが、組成の変化に対してほぼ直線的に変化することが明らかになった。

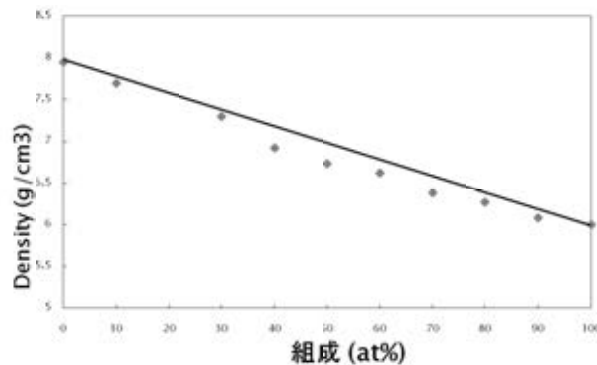


図 8 Nb-Zr 合金液体の密度の組成依存性

Nb-Zr 合金系は金属間化合物を持たないため、成分元素間の化学結合の弱い合金系ととらえることができる。さらに液相線の下に完全固溶域をもつため、液体状態においても置換型の原子配置をとることが推測され、その結果として、直線的な組成依存性を示したものと考えられる。この合金系では固溶体域の低温側（組成 10～80 atomic%Zr, 温度 620K～977K）において二相分離を示すが、その温度まで過冷却させた場合、スピノーダル分解を介した新たな凝固相の発現が期待できる。今回の実験では過冷却温度は最大

で200Kであったが、今後雰囲気の真空度などを向上させることにより過冷却度を大きく広げ、新たな凝固形態の観察を試みる。

3・2 Mo-SiおよびB4C-C合金の溶融凝固の観察

目的の組成に秤量したMoとSiをノズル上に設置し、レーザーを用いて溶融して球状試料を作成した。続いて、放射温度計をノズル上の試料に対して設置し、レーザーの出力を制御しながら加熱/冷却における温度変化を取得した。図9はMo₅₀Si₅₀の温度履歴であるが、溶融時に明瞭なプラトー（図中の(1)～(2)）が観察されており、この温度から液相線温度を決定した。また図中の(3)において過冷却液体からの凝固が起こり、急速な潜熱の放出(4)が観察された。このときの(3)と(4)の温度差を過冷却温度とし、合金系の液相線およびコニカルノズル法を用いた場合の過冷却限界線を決定することができた。

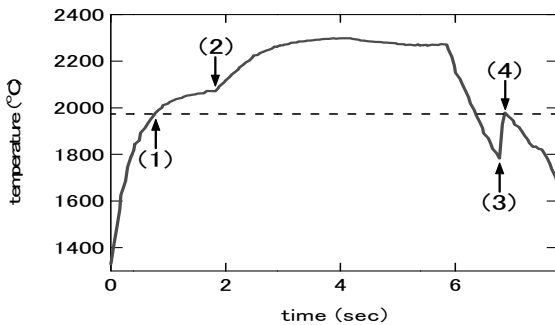


図9 Mo-Si合金の温度変化

実験後の試料の断面をSEMにより観察したところ、極めて明瞭な樹枝状組織が観察された。EDXにより組成を調べたところ、白色部はMoSi₂であり、それ以外はほぼ純粋なシリコンであった。Mo-Si系は97atomic%Siに共晶点を持つ共晶合金系であり、過冷却液体を経た急速な凝固においても、初晶のMoSi₂がデンドライト成長したためこのような明瞭な組織が形成されたものと考えられる。

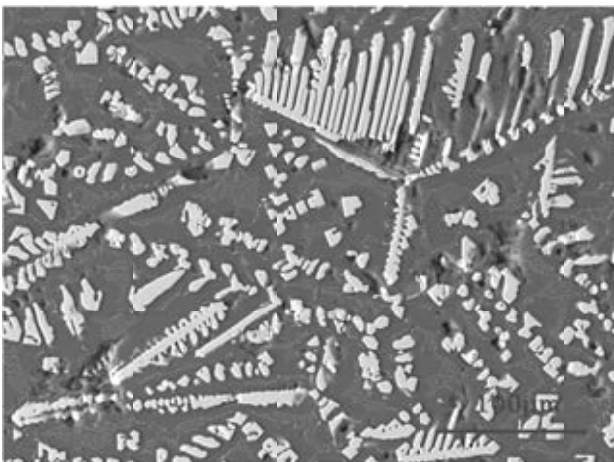


図10 Mo10Si90合金の凝固組織

同様な方法を用いて炭化ホウ素-炭素合金の溶融凝固を行った。炭素-ホウ素の二元状態図は、炭素組成30atomic%において炭化ホウ素と炭素の共晶点（共晶温度2375°C）を有している。すなわち炭化ホウ素は融点が2450°Cと極めて高いが、炭素を添加することにより融点を下げることが可能である。炭化ホウ素を坩堝加熱などの通常方法で溶融することは極めて困難であるが、非接触浮遊とレーザー加熱に加え、融材としての炭素を添加することにより、初めて溶融させることができた。得られた合金球の表面は非常に滑らかであり金属光沢を有していた。断面をSEMにより観察した結果、図11に見られるような炭化ホウ素と炭素の微細なラメラ組織が形成されており、共晶反応を伴う溶融凝固が起きていることが明らかになった。

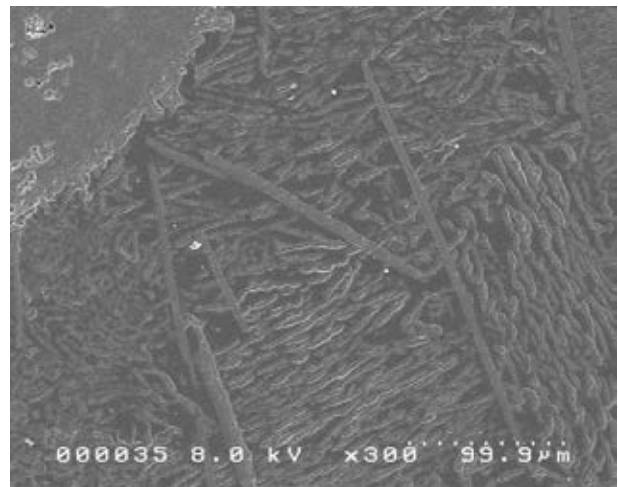


図11 B4C-C合金の凝固組織

現在、この組織に第三の元素を添加し、新たな機能を有する合金相の探索を進めている。たとえばシリコンを添加元素として加えた場合、ラメラ構造がより微細化するなどの結果が得られている。このような微細な炭素の組織はガスの吸着など様々な用途が考えられるため、今後応用を視野に入れながらこの合金の物性の研究を進める。

参考文献

- 1) T. Ishikawa, P-F Paradis, T. Itami, and S. Yoda, *Measurement of Science and Technology*, 443, 16(2005).
- 2) 正木匡彦, 石川毅彦, 依田真一, *日本マイクログラフィティ応用学会誌*, 23, 2(2006).
- 3) T. Ishikawa, P-F Paradis, *“High-Temperature Measurement of Materials”*, Chapt. 9, Springer, 2008.