

無容器レーザープロセッシングを用いた急冷凝固装置の開発

宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所

助教 岡田純平

(平成 24 年度一般研究開発助成 AF-2011213)

キーワード：無容器、過冷却液体、急冷凝固

1. 研究の目的と背景

液体の温度がその物質固有の融点以下に下がる現象を過冷却と呼ぶ。過冷却液体の中では固相の核が生成消滅を繰り返している。融点からの温度低下が大きければ、固相核の成長が容易になり、その大きさが臨界サイズを超えたところで固体へ相変態する。臨界サイズは熱力学的考察から数 nm と見積もられる。凝固過程には必ず結晶核の発生とその成長が随伴するため、過冷却は、すべての液体で見られる現象であると言える。しかし、普通の坩堝（るつぼ）を用いる凝固では、坩堝の壁との接触や坩堝から混入した異物を媒介とした不均一核発生が容易に起きるため、通常は、さほど大きな過冷却を起こすことなく、平衡状態図から想定される通りの相が生成される。これに対して、本研究では、以下に述べる容器を用いない方法、すなわち、静電的に液体試料を真空中に浮遊させる方法を用いて、融点以下数百度におよぶ大きな過冷却状態の実現を試み、この過冷却状態を急冷凍結する装置を開発することにより、通常では得られないような新しい相や、新しい機能を持つ材料の創製を目指すことを目的とする。

2. 実験方法

2.1 静電浮遊法

静電浮遊法 (Electrostatic Levitation Technique: ESL) は、静電力を用いて試料を浮遊させる。図 1 に示すように、帯電した試料に静電場をかけ重力と釣り合わせることによって、試料を 2 枚の電極間の任意の位置に浮遊できる [1]。浮遊させた試料をレーザー加熱することにより溶解する。標準的な電極間距離は約 10 mm、試料サイズは約 2 mm である。電極間には 10~20kV の電圧が印加される。放電を防ぐためチャンバー内は真空雰囲気

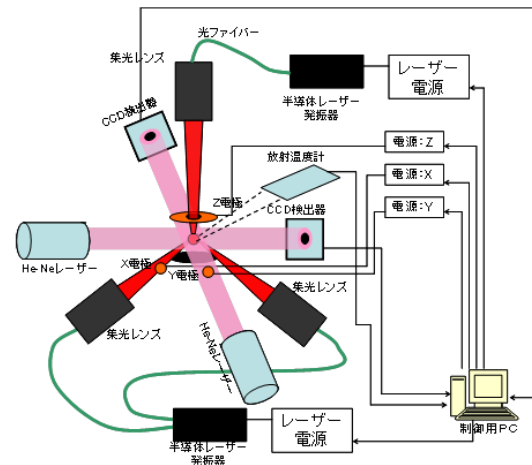


図 1 静電浮遊溶解装置の概略

気 (10^{-5} Pa) に保たれる。2 台の CCD 位置検出器を用いて試料の 3 次元的な位置を測定する。測定した位置情報を用いて PID 制御で電極間の電圧を調整し、試料位置を $\pm 10 \mu\text{m}$ 以内の精度で安定化させる。温度測定は放射温度計を用いる。

静電浮遊法では、試料が帯電すれば金属・絶縁体を問わず浮遊できる。紫外光の照射により試料を正に帯電させる。加熱レーザーの出力を変えることで試料温度を調整する。レーザーの出力を上げれば、液体タングステン (3700K) の熱物性測定も可能となる。図 2 は静電浮遊により保持した金属球を示す。

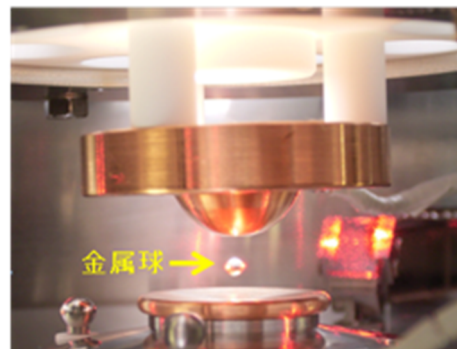


図 2 静電浮遊法を用いて真空中で浮遊させた金属球

2.2 液体急冷機構の開発

図 3 に示す液体急冷機構を作製し、静電浮遊熔解装置組み込んだ。試料の急冷手順は以下の通りである。

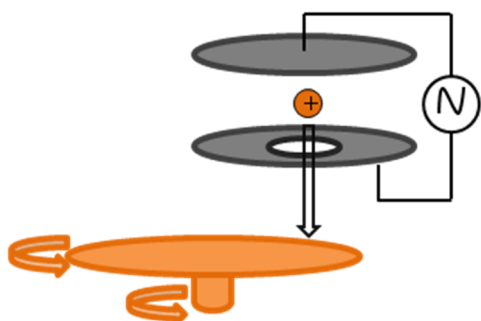


図 3 急冷機構の概略

- ① 試料に加熱レーザーを照射し、試料を融解する。融点より 100K 以上高温で保持し、試料を完全に融解する。その後、レーザー出力を弱め、液体の温度を融点以下の過冷状態まで下げる。
- ② 試料の温度が目標とする過冷却度に達した段階で、試料浮遊のために印可している電圧を切断する。試料は、下電極中央の穴 (ϕ 4mm) を通り、回転銅円盤へ落下する。円盤 (ϕ 200mm) の回転速度は 500~4000rpm である。
- ③ 試料は遠心力により回転する銅円盤の上を広がり、フィルム状に急冷される。

図 4 に、液体急冷機構を備えた静電浮遊熔解装置の外観を示す。回転銅円盤に接触して急冷された

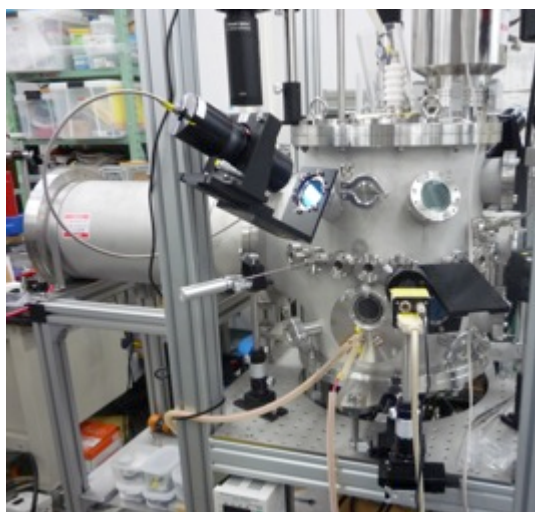


図 4 液体急冷装置の外観

フィルム状の試料が、飛行管（水平方向に延びる

円筒）の中に落下し回収される。

2.3 急冷能力のテスト

液体急冷装置の冷却能力を確認するために、 $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{15}$ 合金の急冷実験を行った。この合金は、合金液体を急冷するために一般に用いられる、石英管中で合金を溶融し回転銅円盤に吹き付ける方式を用いる液体急冷装置でアモルファスが得られる合金系である。図 5 に示すように、融点より 100K 上の $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{15}$ 合金液体を回転速度 2000rpm の回転銅円盤上に落下させたところ、アモルファスが得られた。これにより、本研究で作製した静電浮遊法を用いる液体急冷装置が十分な冷却能力を用いる事を確認することができた。

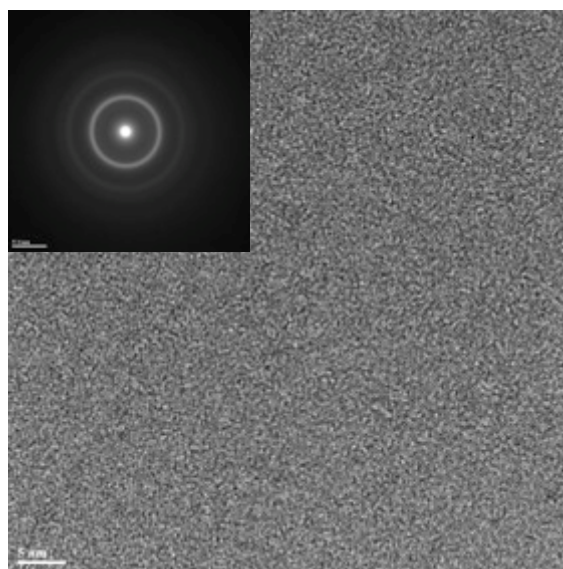


図 5 $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{15}$ 急冷試料の TEM 像

3. 結果及び考察

3.1 過冷却ボロンの急冷実験

過冷却ボロンの液体急冷実験について述べる。試料は超高純度ボロン（純度 99.9999%）を約 2mm ϕ の球状に整形したものをを用いた。試料を静電浮遊熔解装置内で浮遊させ、100W の加熱レーザーを 2 方向から照射する（合計出力 200W）ことにより、試料を溶融させる。溶融後、加熱レーザーの出力を切断すると、図 6 に示すように冷却温度曲線のように試料は冷却される。過冷却液体 B の温度が約 2300K まで下がった時点で、試料を浮遊させるために印可している電圧を遮断し、試料を回転銅円盤上（回転速度 1600rpm）に落下させ、過冷却

液体 B を急冷した。

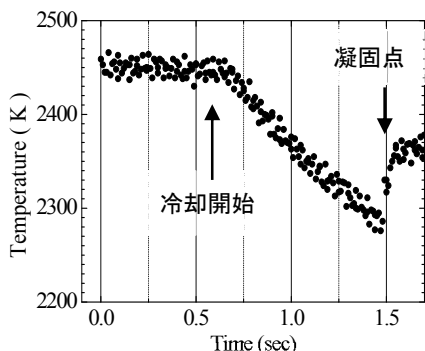


図 6 B の自然冷却温度曲線

図 7 に急冷ボロンの粉末 X 線回折測定結果を示す。得られた回折ピークは、残念ながら全て既知の β -B 結晶由来のピークであった。しかし、急冷

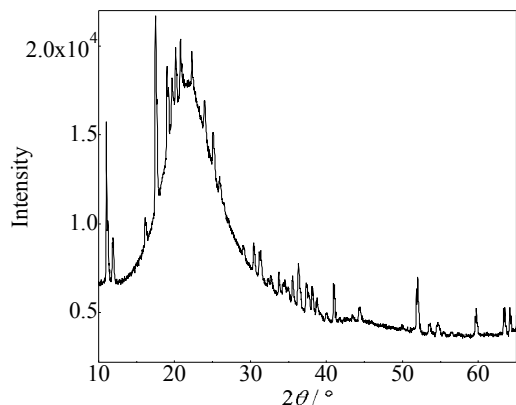


図 7 急冷 B の粉末 X 線回折測定結果

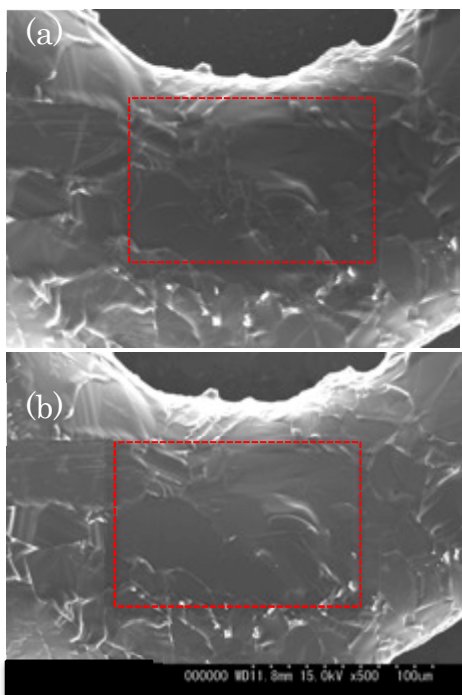


図 8 急冷 B の SEM 観察写真

実験では非平衡相が局所的に形成されることが多いため、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて、得られた急冷ボロン試料を観察した (図 8)。SEM 写真の左右の幅が約 $200 \mu\text{m}$ である。興味深い点は、図 8(a)の中央部分に示すように、白い糸上の模様が見られることである。組成分析 (EDX) を行ったところ、この領域に B 以外の物質は存在しなかった。多成分系の SEM 観察によって、類似の縞模様が観察されることはあるが、単一成分系では珍しい。この領域に 15kV の電子線を 2 時間照射し続けたところ、(b)に示すように、糸状の模様は消滅した。糸状の模様が電子線照射によって消滅したことは、この模様が B の未知の準安定相と関連する可能性がある。糸状の模様の詳細について明らかにするためには、顕微ラマン分光測定など様々な角度から調べる必要があり、今後の課題である。

3.2 過冷却シリコンの急冷実験

よく知られているように、固体 Si は代表的な半導体であるが、溶けると金属的性質をもつようになる。つまり、液体 Si は金属である。最近の理論研究によれば、液体 Si の温度を融点 (1683K) より 451K 低い 1232K まで下げると、高温の液体 Si とは性質の全く異なる未知の準安定の液体相が出現するという興味深い予測がなされた[2]。通常、高温の液体金属中では、原子は激しく運動し、原子間の結合は均質であると考えられるが、この理論によれば、液体 Si の温度を 1232K まで下げると過冷却状態の液体 Si 中に新たに半導体の領域が出現し、金属領域と半導体領域が共存するという、

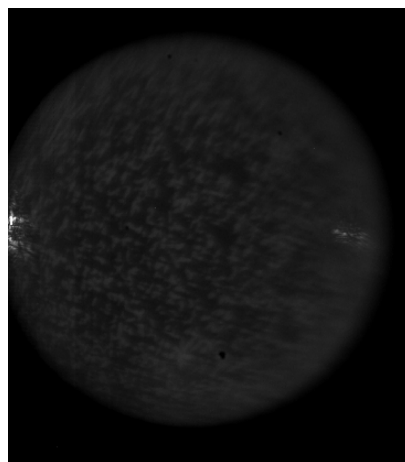


図 9 過冷却シリコン中に固相が生成した瞬間の写真

これまでに考えられなかった特異な液体状態が現れる。過冷却液体 Si を急冷凍結することができれば、金属・半導体領域が共存する準安定の固体 Si を得られる可能性がある。

図 9 に、過冷却液体シリコン(温度 1450K)中に固相が生成した瞬間を、高速度カメラで撮影した写真を示す。球状の試料の直径は 2mm であり、超高純度 Si(純度 99.99999999%)を用いた。シリコンは、固体の放射率が液体の放射率よりも大きいので、図 9 中において白い部分が固相、暗い部分が液相である。試料表面に一様に固相が生成されている。

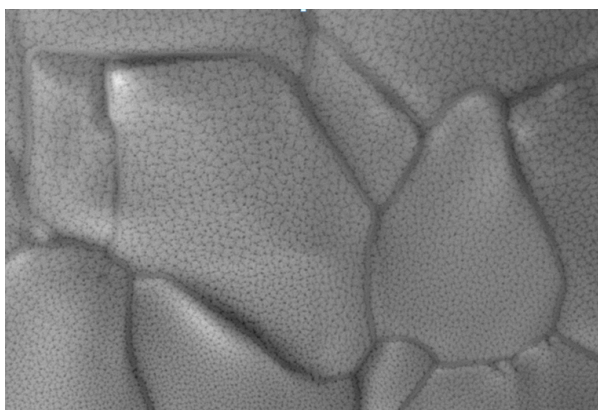


図 10 過冷却 Si の急冷試料の SEM 観察写真。スケールは写真の横幅が $80\mu\text{m}$ 。入射 X 線のエネルギーは 25kV、倍率 1500 倍。

図 10 に、過冷却液体 Si の急冷試料の SEM 観察写真を示す。 $1\mu\text{m}$ 程度の微細な組織が形成されている。この領域の組成分析では Si 以外の元素は検出されなかった。したがって、この微細な組織は Si 由来と考えられる。液体 Si の急冷実験により、図 10 のような微細組織が観察されたのは、我々が知る限り初めてである。図 8 のボロン試料の場合

と同様に、TEM 観察など様々な測定を行うことにより微細組織の本質を解明することが今後の課題である。

4. まとめ

過冷却液体を急冷凍結し、新しい準安定相を作るために、静電浮遊溶解法を用いる液体急冷装置を作製した。浮遊法を用いる事により、反応性に富み、これまで保持容器の存在しなかった高温液体を安定に保持し、さらに、融点以下の過冷却状態を実現する事が可能になった。過冷却液体 B および Si の急冷実験により得られた試料には、通常の凝固では観察されない興味深い微細組織の存在が確認された。これまで高温の過冷却液体の急冷凝固実験は殆ど行われておらず、新しい準安定相が発見される可能性がある。本研究によって作製した無容器液体急冷装置を用いて、今後の研究を展開させる予定である。

謝辞

本研究は、公益財団法人天田財団平成 23 年度一般研究開発助成により実施しました。同財団に深く感謝致します。また本研究は、石川毅彦教授 (JAXA 宇宙研)、横山嘉彦准教授 (東北大金研)、木村薫教授 (東大新領域)、七尾進名誉教授 (東大生研) との共同研究として行われました。

参考文献

- [1] W.-K. Rhim, S.-K. Chung, D. Barber, K.-F. Man, G. Gutt, A. A. Rulison and R. E. Spjut, *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 2961 (1993)
- [2] P. Ganesh and M. Widom, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 075701 (2009)