寄 書

ショートドロップチューブによる
 $\text{Zr}_{63}\text{Al}_{10.5}\text{Ni}_{10.5}\text{Cu}_{16}$ 合金の無容器凝固

諏訪孝裕*† 永山勝久** 鈴木俊夫*

*東京大学大学院工学系研究科金属工学専攻

**芝浦工業大学工学部材料工学科

Containerless Solidification of $\text{Zr}_{63}\text{Al}_{10.5}\text{Ni}_{10.5}\text{Cu}_{16}$ Alloy Using a Short Drop Tube

Takahiro Suwa*†, Katuhisa Nagayama** and Toshio Suzuki*

*Department of Metallurgy, The University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

**Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Shibaura Institute of Technology, Minato-ku, Tokyo 108-8548

(Received June 29, 1998; In Final Form September 7, 1998)

Keywords: short-drop-tube, containerless solidification, zirconium-based alloy, undercooling, nucleation, amorphous

I. 緒 言

近年、宇宙材料実験に関連してドロップチューブや電磁浮遊炉などを用いた無容器凝固法による新材料開発の可能性が論議されている。このうちドロップチューブ実験では多数の試料が得られ、統計的な手法により核生成要因を検討できることが報告されている⁽¹⁾。この報告では、ドロップチューブ実験で得た試料について、その核生成要因を液滴内で生じる不均質核生成、表面不均質核生成、均質核生成に分類し、非晶質化率の試料粒径依存性よりこれを決定している。

無容器凝固を利用した新たな材料の探索では、核生成触媒の添加により望ましい晶出相を得ることが考えられる。このような核生成触媒の検討にはドロップチューブ実験が適しているものの、従来の報告では試料の大半が表面酸化物などの不均質核により結晶化するとされている⁽¹⁾⁽²⁾。このため、まずドロップチューブ実験における均質核生成を実現し、その後核生成触媒の有効性を確認する必要がある。そこで本報告では、高非晶質形成能合金を用いたドロップチューブ実験により、均質核生成の実現可能性を検討した結果を述べる。

II. 実験方法

供試材にはプラズマアーク炉により溶製した $\text{Zr}_{63}\text{Al}_{10.5}\text{Ni}_{10.5}\text{Cu}_{16}$ 合金を用いた。また、実験には真空炉を改造した長さ約 1.2 m のショートドロップチューブを用いた。チューブ上部に設置した透明石英ノズル中で試料を高周波溶解し、所定の温度で He ガスにより噴霧した。試料小滴は He 雰囲気中を落下、凝固し、粒径 100 μm ~1 mm の多

数の試料が回収された。なお、溶解温度は約 1250 K (融解温度約 1150 K) とし、噴霧時の加圧力は 0.12~0.20 MPa の範囲とした。

回収した試料の形状と表面性状を光学顕微鏡で観察し、金属光沢があり平滑な表面のものを非晶質、表面に微細なデンドライド模様の凹凸があるものを結晶と分類した。分類後の試料を径 100 μm ごとに区分けし、試料径と非晶質化の関係を求めた。なお、光学顕微鏡による非晶質試料の分類を確かめるため、X 線回折と DTA 分析を行った。この際、単一の小滴試料の解析が困難なため、顕微鏡観察により非晶質と分類した試料約 40 mg をテープに固定して X 線回折した後、DTA 分析に供した。

試料の冷却速度はニュートン冷却を仮定した数値計算により求め⁽³⁾、試料径と非晶質化率のグラフと比較することにより非晶質化の臨界冷却速度を求めた。数値計算では、液滴中の温度は一律と仮定し、外部への熱伝達・熱放射を考慮して時間と液滴温度の関係を求めた。ここで、熱伝達係数はレイノルズ数の関数とし、粒子の速度は、重力・ガスとの浮力・抗力により変化する時間の関数として求めた。

III. 結 果

回収した試料に部分的に結晶化したものは見られず、すべての試料は完全に結晶あるいは非晶質となった。Fig. 1 に試料の SEM 写真を示す。Fig. 1(a) の非晶質化試料では金属光沢のある平滑な表面が観察され、凝固収縮などはみられない。これに対し Fig. 1(b) の結晶化試料では、表面に微細な凹凸模様が観察でき、両者を容易に区別できる。X 線回折の結果では、顕微鏡観察により非晶質として分類された試料には結晶ピークがわずかに見られるものの、回折ピーク強度は完全結晶のピーク強度の約 1/60 であった。また、DTA によ

† 東京大学大学院生 (Graduate Student, The University of Tokyo)

Fig. 1 SEM images of $Zr_{63}Al_{10.5}Ni_{10.5}Cu_{16}$ droplets, of (a) amorphous and (b) crystalline.

る熱分析結果では、単ロール法により製造した非晶質試料の結晶化熱の70%以上の発熱があり、十分に非晶質化しているとわかった。これらの結果により、光学顕微鏡による観察により試料の結晶・非晶質の分類が妥当であると確認できる。

古典的核生成理論から求めた各種核生成の要因による非晶質化率の曲線と比較し、支配的な核生成要因を検討した。液滴内部での不均質核生成を考え、不均質核が液滴内部に一つでも存在する場合には、液滴は完全に結晶化すると仮定する。この場合の非晶質化確率は、液滴内部に結晶核が存在しない確率となり、不均質核一つあたりの占有領域径を $d_0(m)$ とすると非晶質化率 x は、

$$x = \exp \left[- \left(\frac{d}{d_0} \right)^3 \right]$$

となる。同様の計算により、指数関数中の試料径の指数は、液滴表面での不均質核生成で2、均質核生成で4.6となる⁽¹⁾。これらの曲線と実験値を比較することにより核生成要因を検討した。

得られた試料径と非晶質化率の関係を Fig. 2 に示す。図中の記号は実験結果、曲線は上記の理論により求めた各種核生成要因による非晶質化率を示す。本実験は粒子添加による核生成制御を想定しているため、比較的大きな径の試料が必要であるが、一回の噴霧で得られる試料中の大粒径試料数は少なく、報告結果⁽¹⁾に比べばらつきは若干大きい。なお、式

Fig. 2 The comparison of the data for $Zr_{63}Al_{10.5}Ni_{10.5}Cu_{16}$ alloys with the predictions of the three nucleation models.

中の d_0 の値によりグラフは左右に移動するが形状は変わらないので、ここでは実験値の中心にあわせた $d_0 = 820 \mu m$ の値を用いている。また、数値計算結果によると、径 $900 \mu m$ の試料では落下中に凝固が完了しないので、径 $100 \sim 900 \mu m$ の範囲のデータを理論曲線と比較した。実験結果は、均質核生成を主要な要因とした場合の曲線と一致した。また、試料内部に酸化物、介在物が存在し、これが不均質核として作用することも考えられる。しかし、表面が酸化された試料群を区別し同様の検討を行ったところ、表面不均質核生成を要因とする場合の曲線と一致した。これらの結果を総合すると、内部酸化物の影響による不均質核生成の可能性は少なく、酸化がなく正常な表面を持つ試料の核生成は、均質核生成によるものと推定できる。なお、数値計算により求めた非晶質化率 0.96 、代表試料径 $520 \mu m$ での平均冷却速度は $1.4 \times 10^3 K/s$ となり、急冷凝固実験で報告されている非晶質化臨界冷却速度とはほぼ一致する⁽⁴⁾。

IV. 結 言

高非晶質形成能合金を用いたドロップチューブ実験における試料核生成要因を試料径と非晶質化率の関係を用いて検討した。その結果、本実験の範囲では均質核生成が実現していると推定できる。また、数値計算結果より推定した、非晶質化の冷却速度は $1.4 \times 10^3 K/s$ 程度であった。これらの結果より、核生成触媒による核生成挙動を検討する方法としてのドロップチューブ実験の有効性が確認できた。

なお、本研究の経費は財団法人宇宙フォーラム「宇宙環境利用に関する公募地上研究制度」によるものであることを記し、謝意を表する。

文 献

- (1) A. J. Drehman and D. Turnbull: Scripta Metall., **15**(1981), 543.
- (2) F. Gillesen and D. M. Herlach: Mater. Sci. Eng., **97**(1988), 147.
- (3) R. F. Cochrane, P. V. Evans and A. L. Greer: Mater. Sci. Eng., **98**(1988), 99.
- (4) 秋元克夫, 永山勝久; 日本金属学会春期講演大会概要, (1996), p. 58.