

### 第3章 無容器浮遊溶融プロセス

宇宙科学研究所 栗林 一彦

材料プロセスにおける無容器の効果は、ルツボ(容器)からの不純物の混入を回避できること、ルツボ壁を優先サイトとする不均一核生成を抑制できること、二点に集約される。このため化学的に活性な物質や高純度物質の処理が可能となり、また大過冷却状態からの核生成や急速凝固、新しい相の非平衡凝固といったプロセスが可能になる。特に本章では、先ずこのような無容器プロセスを実現するための実験手法を概説し、次いで、核生成、凝固、球状結晶の育成に関して概説する。

#### 1 無容器プロセス実験法

後述するように融液から凝固核を生成する過程は融液を保持するためのルツボの壁や融液中の介在物といった異物質との濡れ性に大きく依存する。均一核生成を実現するには異物質との濡れ角を大きくするか、あるいは異物質そのものを減らすしかない。無容器プロセスとはこのような観点から考えられた実験手法であり、疑似的な手段も入れて、分散法、フラックス浸析法、浮揚法、ドロップチューブ法の4種類が知られている(図1.1)。

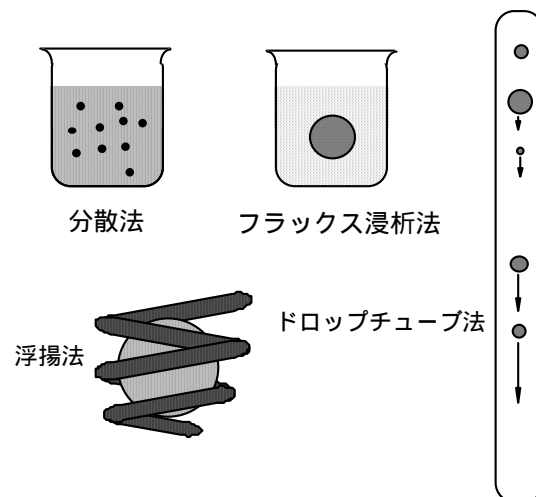


図 1.1 不均一核生成を抑制するための実験法

分散法とは融液を不均一核生成サイトの数よりも多くの細かい液滴に分割し、不均一核生成サイトを含まない液滴を作ることにより、その液滴を過冷却させた際の最大過冷却度を測る方法である。多くの純金属の最大過冷却度がこの方法によって $\Delta T/T_E = 0.2$ と測定されたことから、以前は $\Delta T/T_E = 0.2$ は均一核生成の限界と考えられていたが、その後、分散された液滴を不活性乳濁液に入れることにより $\Delta T/T_E > 0.2$ となる結果も報告されており、未だ定まっていない。

フラックス浸析法とは、核生成を誘発させる作用の小さいフラックスで試料を覆うことにより、試料と容器の接触を避け不均一核生成サイトを低減する方法である。この方法により $\Delta T/T_E \sim 0.18$ という結果が Fe と Ni のバルク試料において報告されている。

浮揚法とは、文字通り坩堝を使わずに液滴を空中に浮揚保持するプロセスであり、無容器プロセスという述語の語源にもなった実験手法である。容器を用いずに溶融試料を空中に保持するには、電磁力、ガスの動圧、超音波、磁化力といった、重力に打ち勝つための外力の付加を必要とする。これまでに実用化されている浮揚保持の手法は、大きく分けて導電性物質に用いられる電磁浮揚と非導電性のセラミックス材料への適用が可能なガス浮揚、音波浮揚の3種類である。なかでも電磁浮揚は浮揚力が大きく制御も比較的容易なところから、金属、合金、半導体などに広く用いられている。これらも手法以外にも、静電力を利用した

静電浮揚、磁化力を利用した磁気浮揚が現在試みられており、ガス流と超音波を組み合わせたハイブリッド型の浮揚炉も一部では使われている。

ドロップチューブ法とは液滴を自由落下させ落下中に冷却凝固させる方法であり、主に過冷却と核生成、準安定相およびガラス化に関する研究に用いられている。この方法の特徴は浮揚法に比べて試料内部の擾乱を抑制できることと、試料サイズと冷却速度の関数として核生成・成長の相選択の統計的解析を行うことができることにある。しかしながら落下中の試料の温度を直接測ることが困難なため、通常は落下から凝固開始までの時間を測定し、その間の熱収支を計算することにより間接的に冷却曲線を求めることが行われている。このためドロップチューブは浮揚実験の補助的手段と考えられている。

本章ではこれらのなかから代表的な浮遊法として電磁浮遊とガス浮遊、音波浮遊を採り上げ、以下に概説する。

### 電磁浮遊

磁場  $H$  中に導電性の物体が置かれたとき、電磁流体力学で取り扱う限り以下のマクスウェル方程式が成り立つ。

$$\nabla \times H = J \quad (1.1)$$

$$\nabla \times E = -\frac{\partial B}{\partial t} \quad (1.2)$$

$$\nabla \cdot B = 0 \quad (1.3)$$

$$\nabla \cdot J = 0 \quad (1.4)$$

$$B = \mu H \quad (1.5)$$

運動の影響を加味したオームの法則：

$$J = \sigma(E + v \times B) \quad (1.6)$$

ここで  $E$  は電場、 $B$  は磁束密度、 $J$  は電流密度、 $\mu$  は透磁率、 $\sigma$  は導電率、 $v$  は導体の速度である。式(1.6)に回転演算( $\nabla \times$ )を施し式(1.1)、(1.2)、(1.3)、(1.5)を代入すると、

$$\frac{\partial B}{\partial t} = \frac{1}{\mu\sigma} \nabla^2 B + \nabla \times (v \times B) \quad (1.7)$$

が得られ、これから導電性物質内の磁場分布を求めることができる。簡単のため物体の運動を無視し( $v = 0$ )、磁場の時間変化の影響のみを考える。また  $B$  は  $x$  成分のみを有し、 $z$  のみの関数と仮定すると式(1.7)は

$$\frac{\partial^2 B_x}{\partial z^2} - \mu\sigma \frac{\partial B_x}{\partial t} = 0 \quad (1.8)$$

となる。交流磁場を加えたとき  $B$  の時間変化は角振動数  $\omega$  の正弦関数で与えられるので、式(1.8)の拡散方程式の解は

$$B_x(z, t) = \text{Re} \left[ B e^{-z/\delta} e^{j(\omega t - z/\delta)} \right] \quad (1.9)$$

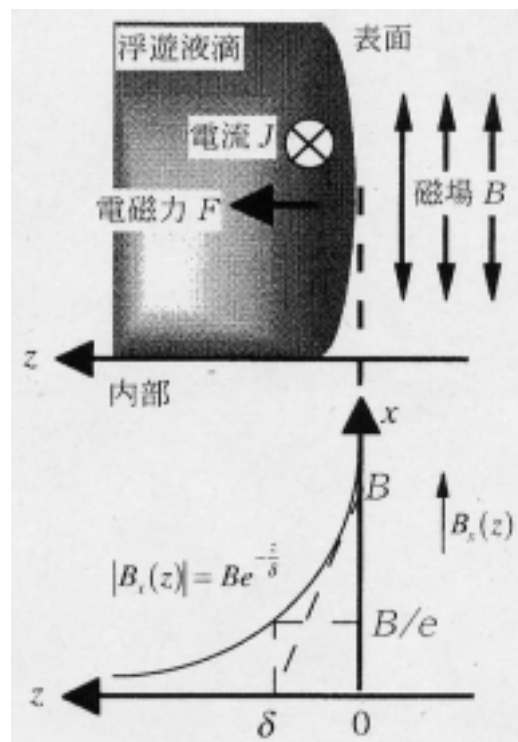


図 1.2 浮遊液滴に働く電磁力と表皮効果

$$\text{ただし, } \delta = (2 / \omega \mu \sigma)^{1/2} \quad (1.10)$$

となる。ここで Re、j はそれぞれ実数部、虚数単位である。式(1.9)、(1.10)より、導体内部の磁場は一様ではないこと、すなわち表面で最も大きく試料中心部に向かって指数関数的に減少することが分かる。磁場が表面の 1/e にまで減少するときの z を表皮厚さ(skin depth)と呼びδで表す(図 1.2 参照)。導体の単位体積あたりに作用する電磁力(ローレンツ力)は、式(1.1)、(1.5)より次のように導かれる。

$$\begin{aligned} F &= J \times B \\ &= \frac{1}{\mu} (\nabla \times B) \times B \\ &= \frac{1}{\mu} (B \cdot \nabla) B - \frac{1}{2\mu} \nabla (B \cdot B) \end{aligned} \quad (1.11)$$

式(1.11)に回転演算(∇×)を施すと右辺第2項は0になるので、第1項が試料の回転や変形を担う回転力項、第2項が試料表面に垂直に(磁力線に垂直かつ磁力線密度の減少する方向に)働く圧縮力を担う非回転力項であることが分かる。試料表面に沿った x 方向に代表長さ l (試料サイズ)を取り、式(1.9)を用いて各成分を書き直すと

$$\text{(第2項)} \approx \frac{B^2}{\mu \delta} e^{-\frac{2z}{\delta}} \quad (1.12)$$

$$\text{(第1項)} \approx \frac{B^2}{\mu l} e^{-\frac{2z}{\delta}} \quad (1.13)$$

となる。すなわち両者の比は、(非回転力)/(回転力) ≈ l / δ で近似でき、交流電磁場の周波数が大きいほど非回転力が支配的となり試料液滴表面を成型する力が働くことが分かる。

上述のように電磁浮遊法は必然的にジュール熱による加熱を伴うため浮遊状態での急冷は容易ではない。ジュール熱を抑え、かつ大きな浮遊力を得る方法としては、磁束密度の絶対値を小さくし磁束

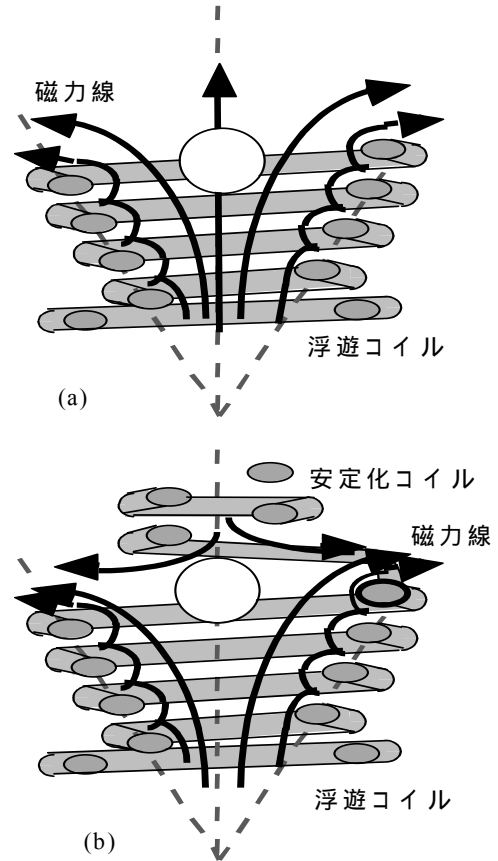


図 1.3 コイルと磁力線の関係

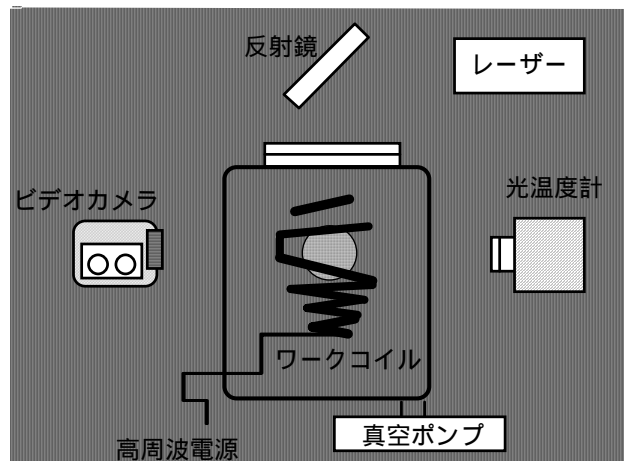


図 1.4 レーザー照射を併用した電磁浮揚炉 (EML)の模式図

密度勾配を大きくすることが有効であることを式(1.11)は示している。

試料の体積を  $V$  とすると、この導体中には磁界がほとんど侵入しないので、これにより排除されるエネルギー  $U$  は次式で与えられ

$$U = \iiint (H \cdot dB) dv = \frac{1}{2} \mu H^2 V \quad (1.14)$$

周波数  $f$  の高周波により発生する磁界  $H = H_0 \cos 2\pi ft$  内では

$$U = \frac{V}{1/f} \int_0^{1/f} \frac{1}{2} \mu \{H_0 \cos(2\pi ft)\}^2 dt = \frac{\mu}{16\pi} H_0^2 V \quad (1.15)$$

となる。したがって図 1.3 のように磁界が不均一で勾配を持つような場合、磁力線に垂直にそして磁力線密度の減少する方向  $i$  に次式で表される力  $F_i$  が働く。

$$F_i = \frac{\partial}{\partial i} U \quad (1.16)$$

図 1.3(a) のような場合、垂直方向の力は浮揚力として作用するが水平方向の安定性はなく、導体は磁界の拘束範囲より飛び出し易い。そこで図 1.3(b) のようなコイルが考えられている。これは電流  $I$  の流れる浮遊コイルの上部にこれと  $180^\circ$  位相の異なった電流が流れる安定化コイルを設けたもので、安定化コイルの方が浮遊コイルに比べて巻き数は少なくなっている。この場合磁力線分布は定性的に図のようになると考えられ、導体は磁力線密度極小部近傍において自重と浮力が釣り合った位置で安定する。

図 1.4 は著者らが使用している電磁浮揚炉 (Electro-magnetic Levitator; EML) の模式図である [2]。試料上部からのレーザー ( $\text{CO}_2$  レーザー) 照射は予備加熱用であり、半導体のように固体状態の電気伝導度が小さい物質の浮揚溶融に用いている。

### ガス浮揚

電磁浮揚炉は浮揚力が大きく浮揚位置の制御も比較的容易であるが、導電性物質に限られる。また、磁気浮揚は反磁性物質に限られ大型の磁石を必要とするなど、汎用的とは言い難い。その点、次に述べるガス流の差圧を利用した浮揚炉は、汎用性の高い簡便な浮揚法として知られている。

図 1.5 はディフューザー型浮揚装置とディフューザーのスロート

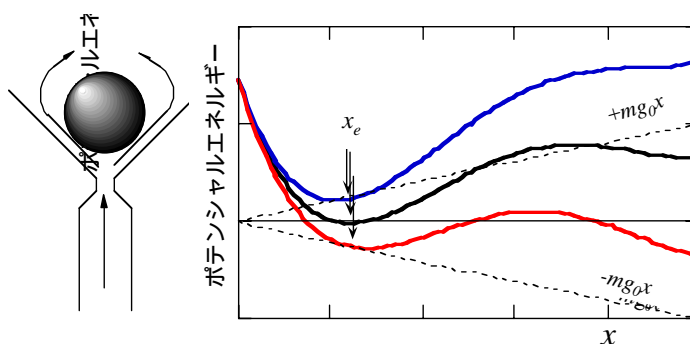


図 1.5 ディフューザー型浮揚装置(ATF)と物体が受けるポテンシャルの模式図

部において物体が受けるポテンシャルの模式図である。図中の  $x$  はディフューザーの入り口からの距離、 $m$  は

物体の質量、 $g_0$  は重力加速度である。ディフューザーではスロート両端の圧力差とガスの動圧のバランスにより、ポテンシャルがミニマムになる  $x$  ( $=x_e$ ) が存在する。ポテンシャルの深さと  $x_e$  はディフューザーの方向に依存する、すなわち図に示すようにディフューザーを上向きにした場合は位置のポテンシャル( $+mg_0x$ )が加わるため、ポテンシャルは深くなり  $x_e$  は減少する。逆に、ディフューザーを下向きにした場合はポテンシャルは浅くなり  $x_e$  は増加する。もとよりポテンシャルの深さと  $x_e$  は物体の密度にも依存するが、ディフューザーを用いれば、上向き下向きを問わず、試料を無容器状態で保持できる可能性のあることが分かる。これにレーザー照射を加えればエアロダイナミクス浮揚炉(Aerodynamic Trapping Furnace; ATF)になり、酸化物や直径が 2~3mm 以下の液滴といった、電磁浮揚が適用できない試料の無容器プロセス用の強力な武器となる。なおディフューザーは様々な形状が可能である。

### 音波浮揚

ガスや水といった媒質中を音波が進むと、これに伴って波動のエネルギーの流れが生ずる。これを物体で遮ると、その物体は音波の進行方向に圧力を受ける。この圧力は放射圧と呼ばれ、媒質自身の流れによる圧力とは異なった力である。超音波浮揚とはこの放射圧により物体を空間に非接触で浮揚保持する手法である。その際の音場としては定在波音場が使われることが多い。定在波音場において物体が放射圧により浮揚保持される位置は、音圧分布の「節」にあたる場所である。その理由は、放射圧は「腹」から「節」の方向に働くからである。したがって1波長の長さで定在波をつくると浮揚位置は2カ所となる。この位置は、媒質速度の分布では「腹」の位置になる(図 1.6)。

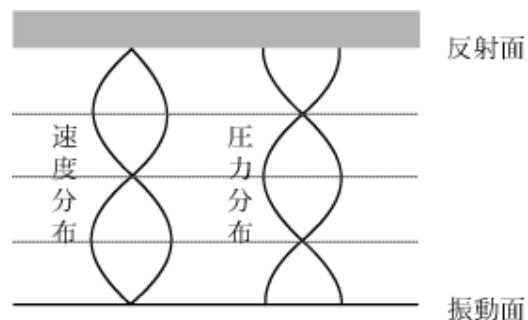


図 1.6 振動子と反射板の間隔を1波長としたときの定在波の音圧および媒質速度の分布

音波の波長 $\lambda$ により十分に小さい球状の物体を定在波音場においた場合、物体が受ける放射圧  $F_s$  は次式で近似される、

$$F_s = \frac{2pr^2 \dot{p}}{rl c^2} \quad (1.17)$$

ただし  $r, p, \rho, c$  はそれぞれ物体の半径、物体近傍の音圧、媒質の密度、音速である。放射圧が物体の重量より大きければ、すなわち  $F_s > mg_0$  ( $m$ 、物体の質量、 $g_0$ 、重力加速度)であれば物体は音圧分布の「節」の位置に保持される。式から明らかなように大きな放射圧を得るには大きな音圧すなわち大振幅で、周波数の高い音波を必要とする。

音波浮揚装置(Acoustic Levitator; AL)は振動子(またはスピーカー)と反射板のみで作ることができ容易に安定な保持が得られるなど、多くの利点があるが、試料の振動は原理的に不可避であり、また加熱や冷却に伴う媒質の温度の変化は音速の変化をもたらし、保持位置の移動や不安定化を招く。振動子と反射板の間隔や周波数を制御する試みも行われてはいるが、急熱や急冷を必要とする実験には適さない。この点を改善する

方法として、反射板の代わりに同じ振動子を用いて、対称的に、しかも多方向から音圧を付加することによって試料を保持することが試みられている。今までに最大で 20 個の振動子を使った AL が報告されている [1]。

図 1.7 は著者らが用いている音波浮遊炉の概念図である[2]。本装置は、試料位置から数 cm 下部のノズルから放出されるガス流の動圧差を浮揚力とした ATF と、3 方向に対称的に取り付けられた 6 個の振動子から放出される超音波の音圧によって浮揚位置を制御する AL を組み合わせたハイブリッド型の浮揚炉(Aero-acoustic Levitator; AAL)である。特にガス流を ~ 400 に加熱することにより試料周りに低レイノルズ数の層流を生じさせ、熱境界層を薄くすることによって試料加熱時の音速の変化を小さくしている。さらにレーザー光で試料位置を検出し、浮遊中心からの偏倚に応じて3軸の音波の圧力を制御するように設計されている[3]。AAL は AL と同様、非導電性物質に適用できる反面、ガス流の動圧と試料の表面張力とのバランスが難しく、また振動、回転といった、試料に与える擾乱は、AL と同様であり EML などとも比べてもかなり大きい。ただし、核生成のためのトリガ機構やスプラットクエンチ機構といった様々な付属装置を取り付けることができることは、AAL の大きな特長である。

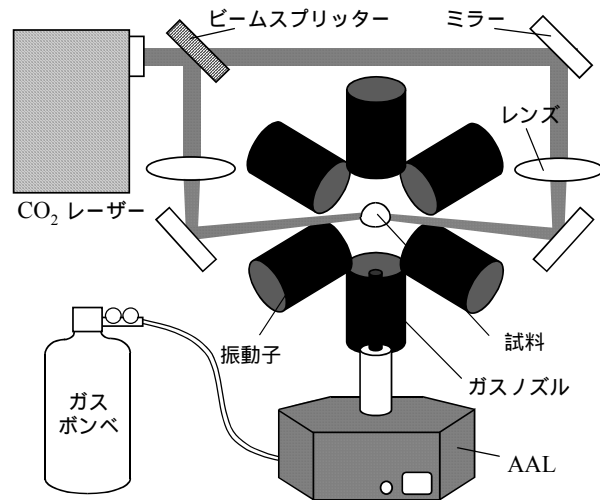


図 1.7 ガス音波浮揚装置(AAL)の模式図

#### 参考文献

- [1] Bobin, F., Gagne, J. -M., Paradis, P. -F., Coutures, J. -P. and Rihlet, J. -C., *Microgravity sci. technol.*, VII/4 (1995), 283.
- [2] Kuribayashi, K., Takamura, Y., Nagashio K. and Shiohara, Y., *JASMA*. 15, Supplement II, (1998), 556.
- [3] Weber, J. K. R., Hampton, D. S., Merkley, D. R., Rey, C. A., Zatarski, M. M. and Nordine, P. C., *Rev. Sci. Instrum.*, 65 (1994), 456.