

「極限環境状態における現象」  
平成9年度採択研究代表者

戸叶 一正

(金属材料技術研究所 総合研究官)

## 「超過冷却状態の実現と新機能材料創製」

### 1. 研究実施の概要

本研究の目的は、材料を溶融凝固させる際に従来に無い大きな過冷却状態を実現させ、この状態から非平衡状態で存在する新たな物質や材料を創製することにある。平成11年度は、技術開発として静電浮遊溶解炉、電磁浮遊炉、ガス音波浮遊炉とその急冷装置を用いて、金属、セラミックス、半導体の溶融、凝固実験を行うと同時に、ドロップチューブの開発に新たに着手した。材料実験に関しては、NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub> (Nd123)、Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>x</sub> (Bi-2212)、RE-TM-B-C (RE=希土類、TM=遷移金属)等の超伝導体を主な対象にして、溶融、凝固実験を行った。その結果、超高速急冷による無組織Nd123未知相の生成、Bi-2212の帯状及びひげ状結晶の生成、Si、Ge半導体の球状結晶の生成に成功するなどし、過冷却状態からの凝固が各種機能材料の新たな生成手段として有効なことを示した。平成12年度からは、超伝導、半導体材料以外にも、磁性、光学材料を含め、さらに幅広い研究を行っていく。

### 2. 研究の内容

#### (1) 無接触溶解技術の開発

溶解、凝固プロセスによる準安定相の創成で重要なことは、リカレッセンスによる温度上昇があっても、なおかつ凝固進行時の固液界面温度が準安定平衡温度以下に保たなければならない。そのためには予めメルトの過冷却度を十分大きくすることは勿論であるが、さらにスプラットクエンチといった方法により強制的に抜熱することや、液滴をむしろ小さくし液滴表面からの抜熱速度を大きくするといったことも有効な手段である。このような観点から、静電浮遊炉、電磁浮遊炉、ガス音波浮遊炉に加えて、これらに付随するスプラットクエンチ装置や、さらに平成11年度からは新たにドロップチューブ(落下管)の開発を開始した。静電浮遊溶解炉に関しては装置が完成し、平成11年度から本格的な浮遊溶解実験を行っている(図1)。装置は、上下の対向電極型で試料加熱は紫外線と4方向からのYAGレーザー加熱によって行う。容器は10<sup>-8</sup>Torrの高真空にすることが可能である。金属、酸化物試料で80mgまでの安定な浮遊に成功しているが、現在さらに各種の金属、合金試料を用いて紫外線単独、および紫外線とレーザーの併用加熱

による浮遊と過冷却凝固実験を行っている。

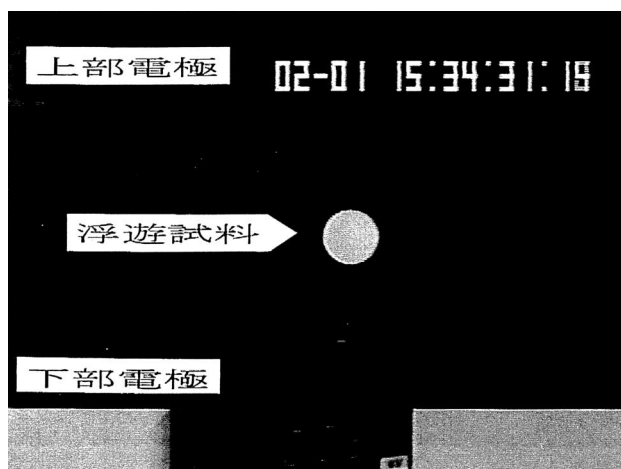


図1 静電浮遊溶解炉で溶解中の試料

一方、ドロップチューブの開発では、サブミリサイズの液滴を自由落下させることにより大過冷却状態からの準安定相の創成を目指している。平成11年度は、内径200mm、自由落下長さが12m、到達真空度 $10^{-6}$ Torr台のドロップチューブを建設した。引き続き25mに延伸させることにより、サブミリから数mmに至る広い範囲の液滴を対象とした大過冷却実験を計画している。

## (2) 過冷却現象と結晶成長機構に関する基礎的研究

昨年度に引き続き、RE123 (RE=Y, Nd, etc.) 系酸化物高温超伝導体に関して過冷却状態からの溶融、凝固現象について研究を行っている。平成11年度は、過冷却液体から超高速で急冷してRE123系ではまだ成功例が無いアモルファス化の可能性について検討した。実験はガスジェット音波浮遊炉とピストン・アンビルを組み合わせた手法により液相線温度以上からNd123融液を急冷した。その結果Nd123組成を有する極めて無模様な未知相が観察された(図2(a))。この未知相がアモルファスであるかは現在検討中であるが、包晶点温度以下から急冷した結晶組織(図2(b))とは全く異なる。この相は加熱により一旦BaCuO<sub>3</sub>相に分解し、固相拡散により700°CでNd123相を形成することが明らかとなった。引き続き急冷凝固相の同定と、急冷凝固相からNd123への相変化の詳細を明らかにすることを計画している。

一方電磁浮遊炉を用いて、最近注目されている球状半導体結晶の育成研究を始めた。SiとGeの過冷却凝固時の成長速度測定と固液界面形状観察から、過冷度と成長挙動の関係は3つの領域に区分され、低過冷度では沿面成長、中過冷度では連続成長、高過冷度では微細で密なデンドライトネットワークの形成が起こること

が分かった。今後は引き続き球形の単結晶を得る条件を確立する。

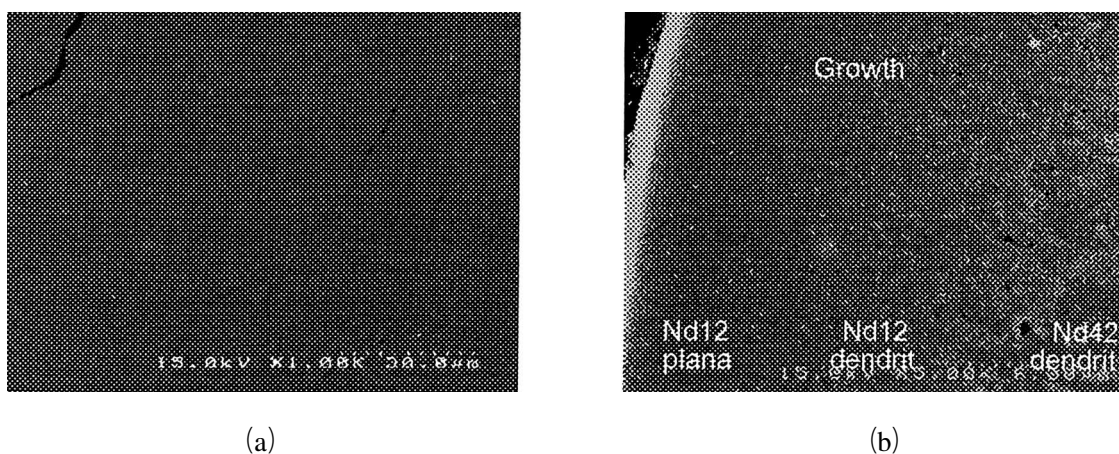


図2 Nd-123試料を超急冷（スプラットクエンチ）によって過冷却凝固させた組織  
(a) 液相線温度以上から急冷した場合  
(b) 包晶点温度以下から急冷した場合

### (3) 機能材料の生成および特性評価に関する研究

本研究項目では、機能材料のうちビスマス系（BiSrCaCuO）高温超伝導体を対象にした過冷却、溶融凝固の実験を行っている。まず前年度に引き続き、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  (Bi-2212) の調和成長に関連して銀基板上での帯状結晶の成長の研究を行った。銀基板上でBi-2212相を特定の条件で溶融凝固させると、銀基板上に濡れた融液から直接Bi-2212の帯状結晶が生成される。また、過冷却状態から急冷してアモルファス化した試料からBi-2212のひげ結晶の成長を試みた。これらの帯状あるいはひげ結晶は、デバイス素子としての応用が考えられたため、高品質化のための生成条件の適正化を図っている。今後は、成長機構の解明やデバイスとしての基本特性の確認等を行う予定である。

また、新たな金属間化合物超伝導体であるRE-TM-B-C（RE=希土類、TM=遷移金属）の硼素炭素系超伝導体についても、温度勾配制御帯域浮遊炉を用いた結晶育成や種々の基礎物性測定を行い、基盤データの収集を行っている。次年度以降はさらに幅広い材料を対象にして過冷却実験を行っていく予定である。

### 3. 主な研究成果の発表（論文発表）

K. Togano, H.Kumakura, H.Kitaguchi, H.Fujii, H.Miao, Y.Hishinuma, Y.Nemoto, M.Okada, J.Sato and T.Hasegawa; Microstructure Controls and Their Effects on the Properties of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$  Superconductors, Bulletin of Materials Science, 22(1999) 233-238.

T. Aoyama, Y. Takamura and K. Kuribayashi; Emissivity Change and Adiabatically

Solidified Structure during Rapid Solidification in Semiconductor, *Metallurgical and Materials Transaction A*, 30A(1999) 3013-3016.

K. Nagashio, Y. Takamura and K. Kuribayashi; Coupled Growth in the Peritectic Nd-Ba-Cu-O System from Highly Undercooled Melt, *Scripta Materialia*, 41(1999) 1161-1167

M. Kuznietz and H. Takeya; Two-step magnetic ordering in as-cast and annealed DyNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C samples, *J. Phys.* 11(1999) 1.

H. Miao, H. Kitaguchi, H. Kumakura, K. Togano, T. Hasegawa and T. Koizumi, Optimization of melt-processing temperature and period to improve critical current density of Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub>/Ag multilayer tapes, *Physica C* 320(1999) 77-86.

S. Arisawa, H. Miao, H. Fujii, A. Ishii, S. Labat, T. Hatano, K. Togano; Preparation and Superconducting Properties of Extremely Thin Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>x</sub> ribbon-like Films on Silver Substrates, *Physica C* 314(1999)155-162.

Shunichi Arisawa, Hanping Miao, Hiroki Fujii, Akira Ishii, Yoshihiko Takano, Stephane Labat, Takeshi Hatano and Kazumasa Togano; In-situ Observation of the Growth of Ribbon-like Thin Films of Bi-2212 on Ag Substrate, *J. Low Temp. Phys.* 117(1999)629-633.