

学 位 論 文 題 名

単一金属液滴の凝固挙動に関する基礎的研究

学位論文内容の要旨

近年、半導体分野において液滴凝固を利用して球状半導体を作製する試みがなされている。液滴を作製する方法として、複数の液滴を同時に作製する方法及び単一の液滴を作製する方法がある。前者は、エマルジョン法、アトマイゼーション法であり、後者は、レビテーション法、ドロップチューブ法である。工業的な観点からは、複数の液滴を凝固させ、一度に大量の試料を得ることは有利なことであるが、個々の液滴の凝固挙動を把握することは困難である。一方、レビテーション法は、単一液滴の凝固挙動を把握することはできるが、試料の組成や大きさに制限があり、装置も大がかりである。ドロップチューブ法は、試料の大きさに制限があると同時に液滴の直接観察が出来ないことから凝固挙動の把握は困難である。

第1章では、液滴の凝固に関する研究を3種の方法系に分けて紹介している。また、上述した研究手法を紹介すると共に、その問題点を指摘している。さらに液相から単結晶を作製する方法と球体の利用法を紹介し、最後に本研究の目的を述べている。すなわち、始めに単一液滴を簡便な方法で作製するための懸垂液滴装置を考案し、それを用いて種々の金属液滴の凝固挙動を直接観察すると共に、球状化、単結晶化と凝固組織形成との相関関係さらには重力作用による凝固組織形成への影響について調査する。

第2章では、実験装置の作製条件と実験条件について述べている。装置は、電気炉、液滴作製部、ノズル付黒鉛製つば及び液滴冷却装置を内部に持つステンレス製チャンバーと真空ポンプ、温度及び液滴作製のための制御装置で構成されている。つばは、底部にノズルを持つ注射器の様な形状で、溶融した試料を押しだしてノズル先端に液滴を懸垂することができる。

試料の凝固は、二通りの冷却方法で行った。一方は、炉の電源を切り、そのまま真空チャンバー内で放冷し（懸垂凝固）、他方は、電源を切った後、冷却板を液滴の下方から接触させることで強制冷却（強制冷却凝固）させた。強制冷却凝固では、微小重力下でも実験を行った。実験に用いた試料は、大きく分けて3種類で、金属材料としてアルミニウム及びアルミニウム合金、半導体材料としてガリウム－アンチモン合金、アモルファス系材料としてマグネシウム－銅－イットリウム合金である。金属材料とアモルファス系材料は凝固収縮する系であり、半導体材料は凝固膨張する系である。また金属材料と半導体材料は液相の粘性が低く、アモルファス系材料は、粘性が高い特徴を有する。

第3章では、液滴が落下するまでの臨界大きさの調査と液滴の凝固時間の予測について述べている。水や有機物系において、単一孔から作製される液滴径の式として、 $d_p/d_0=1.62Bo^{-0.35}$ が導き出されている。ここで、 d_p は液滴径(mm)、 d_0 はノズル径(mm)、 Bo はボンド数と呼ばれる無次元数で、 $Bo=d_0^2g\Delta\rho/\gamma$ 、 g は重力加速度(m/s^2)、 $\Delta\rho$ は液滴と周囲の密度差(kg/m^3)、 γ は表面張力(N/m)である。内径 0.5mm のノズルを用いて作製した液滴の最大大きさは、高純度アルミニウムの場合、約 5mm、ガリウムアンチモンの場合、約 2.5mm であり、上式と良く一致した。この結果、同式は金属系の材料においても適用可能であることを示した。

液滴の凝固に要する時間 t_0 を液滴の凝固潜熱が対流熱伝達と輻射熱伝達で外部に放出されるとした熱バランス式を解き、 $t_0=\rho Lr/3A$ を得た。ここで、 L は凝固潜熱(J/kg)、 $A=Xh(T-T_0)+\varepsilon\sigma(T^4-T_0^4)$ 、 h は熱伝達係数、 T 、 T_0 はそれぞれ液滴、周囲の温度(K)、 ε は輻射率、 σ はステファン・ボルツマン定数($W/(m^2K^4)$)である。そ

の結果、液滴の冷却は輻射が主であり、僅かに対流も影響していることが計算と実測値との対応で示された。

第4章では、アルミニウム及びアルミニウム合金における液滴の凝固現象を述べている。懸垂凝固では、液滴は凝固した後も全て球状となっている。液滴のサイズが大きな場合では、試料の上下方向で不均一な組織となった。固相が粒子状であると仮定し、ストークスの式によって算出した移動速度は、合金系での初晶の浮上速度が8mm/sとなり、液滴の凝固中に固相が十分移動可能であることを示した。液滴の大きさを1mmまで減少させると、固相の移動が抑えられ、より均一な組織の試料が得られた。特に高純度 Al の場合では、液滴の大きさを1mmまで小さくすることで、観察視野内では単結晶試料が得られることをラウエ法で確認した。

強制冷却凝固では、太鼓状の試料形態となり、通常重力下と微小重力下で凝固した試料の組織を比較すると、後者の結晶粒が粗くなっていた。これは微小重力により固液前面での流れが抑制され、それが熱的な乱れを無くすることで、連続的な結晶成長を促進すること及び試料周りの自然対流が無くなることで輻射のみの冷却となるため、試料の冷却速度が遅くなったためと考えられる。一方、共晶組成の Al 合金では、通常重力下と微小重力下で凝固させた試料のラメラ間隔に差は認められなかった。

第5章では、ガリウム－アンチモン合金における液滴の凝固現象を述べている。懸垂凝固では、一部の組成を除き、ほとんどの試料で凝固中に突起を形成した。凝固中の突起の形成を直接観察した例は、他ではほとんど報告されておらず、非常に特異な現象である。組織観察と Electron Back Scattering Diffraction 法により、組織は1つのデンドライトで構成されていることが確認され、立方晶（閃亜鉛鉱型）の主軸と側枝とのなす角度にほぼ対応して曲がっている。すなわち、この液滴はアルミニウムと異なり大きく過冷していることから、核はノズル近傍で生成し、それが主軸となって液滴下方に成長すると共に残液相を成長前面に押しだし、その液相が無くなると他の液相領域に側枝を伸ばして凝固を終了したと考えられる。

強制冷却凝固では、全ての試料で突起の形成が抑えられ、より球形に近い形状の試料となった。強制冷却では、一方向凝固となり、液滴をノズルと冷却板で上下に拘束した形になるため、突起の形成が抑えられと考えられる。また、微小重力下で強制冷却凝固させた試料は、通常重力下で凝固させた試料よりも結晶が粗大化しており、これはアルミニウムの結果と一致している。

第6章では、比較的容易にアモルファス化する系として知られているマグネシウム－銅－イットリウム合金における液滴の凝固現象について述べている。懸垂凝固により球状形態の試料を作製できたが、組織としては、初晶と共晶および凝固後の析出物(Mg 28.5%, Cu 59.9%, Y 12.6%)が観察された。強制冷却凝固では、初晶と共晶のみが観察されたことより、これまでこの系で得られていない三元系の相形成過程を推定した。

第7章では、得られた結果のまとめを述べている。

このように液滴を利用して球形状の材料を作製するためには、体積膨張する系よりも体積収縮する系の方が有利であり、また小さくすることにより単結晶的な結晶成長を行わせることが出来こと、及び微小重力環境は単結晶作製に有利であることを明らかにした。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 工 藤 昌 行
副 査 教 授 石 井 邦 宜
副 査 教 授 野 口 徹
副 査 助 教 授 伊 藤 洋 一

学 位 論 文 題 名

単一金属液滴の凝固挙動に関する基礎的研究

近年、半導体分野において球状半導体を作製する試みがなされており、その一つに液滴凝固法がある。液滴を作製する方法として、集団的にはエマルジョン法、アトマイゼーション法があり、単一としてはレビテーション法、ドロップチューブ法がある。工業的な観点からは、複数の液滴を凝固させ、一度に大量の微小試料を得るほうが有利であるが、液滴の凝固挙動を把握することは一般に困難である。一方、レビテーション法は、単一液滴の凝固挙動を把握することに適しているが、試料の組成や大きさに制限があり、装置も大がかりである。またドロップチューブ法も、試料の大きさに制限があると同時に液滴の直接観察が出来ない等の欠点を有する。著者は、単一液滴の凝固挙動を簡便に直接観察できる装置を開発すると共に、液滴の凝固過程における球状化、単結晶化について検討したものである。

第1章は、緒言であり、これまでに報告されている液滴凝固に関する研究を述べ、問題点を指摘している。次ぎに液相から単結晶を作製する方法と球体の利用法を述べ、最後に本研究の目的を述べている。

第2章は、単一液滴を作製するための装置の作製条件と実験条件について述べている。装置は微小重力下でも実験が行えるように小型化、小電力化が必要である。実験装置は、電気炉、液滴作製部、ノズル付黒鉛製のつば及び液滴冷却装置を内部に持つステンレス製チャンバーと真空ポンプ、温度及び液滴作製のための制御装置で構成されている。るつばは、底部にノズルを持つ注射器の様な形状で、熔融した試料を押しだしてノズル先端に液滴を懸垂する。実験は二通りの冷却方法で行っている。一方は、そのまま真空チャンバー内での放冷（懸垂凝固）であり、他方は、冷却板を液滴の下方から接触させることでの強制冷却（強制冷却凝固）である。微小重力条件では強制冷却のみである。用いた試料は、金属材料としてアルミニウム及びアルミニウム合金、半導体材料としてガリウム-アンチモン合金、アモルファス系材料としてマグネシウム-銅-イットリウム合金である。

第3章は、液滴が懸垂できる最大大きさと凝固時間の予測について述べている。金属液滴の最大大きさは、水や有機物系において確立している液滴重量と懸垂時の表面張力バランスから求められた液滴径の式から予測できることを示した。凝固に要する時間は、液滴の凝固潜熱が対流熱伝達と輻射熱伝達で外部に放出する熱バランス式から求めた。これを実測値と対応させることにより、本実験の冷却は輻射が主体的であるが、一部対流伝熱も影響していることを明らかにした。

第4章は、アルミニウム及びアルミニウム合金における液滴の凝固現象を述べている。懸垂凝固では全て球状となっている。合金系の液滴では、その大きさが大きいと固相の移動により試料の上下方向で不均一な組織となるが、液滴を1mmまで減少させると、固相の移動が抑えられ、より均一な組織となった。一方、高

純度アルミニウムは、液滴の大きさを 1mm まで小さくすることで、観察視野内で単結晶となる。またこの組成の試料は液滴径が 5mm と大きくても観察視野内で単結晶化した。合金系でも微小重力下で強制冷却すると、通常重力下で凝固した結晶粒よりも粗くなった。

第 5 章は、ガリウム－アンチモン合金における液滴の凝固現象を述べている。懸垂凝固では、一部の組成を除き、ほとんどの試料で凝固中に突起を形成した。凝固中の突起の形成を直接観察した例は、これまでほとんど報告されておらず、非常に特異な現象である。この組織はほぼ 1 つのデンドライトで構成されているが、突起は主軸から側枝の成長に対応していることを、直接観察と Electron Back Scattering Diffraction 法とで明らかにした。強制冷却凝固では、全ての試料で突起の形成が抑えられ、より球形に近い形状の試料となった。これは液滴をノズルと冷却板で上下に拘束した形になるため、突起の形成が抑えられと考えられる。また、微小重力下で強制冷却凝固させた試料は、通常重力下で凝固させた試料よりも結晶が粗大化しており、これはアルミニウムの結果と一致した。

第 6 章では、容易にアモルファス化する系として知られているマグネシウム－銅－イットリウム合金における液滴の凝固現象について述べている。懸垂凝固により球状形態の試料を作製できたが、組織としては、アモルファスにならず、初晶と共晶および凝固後の析出物 (Mg 28.5%, Cu 59.9%, Y 12.6%) が観察された。一方、強制冷却凝固しても、初晶と共晶のみが観察された。この二つの凝固過程と組織観察、濃度測定からこれまで報告されていないこの系の相形成過程を示した。

第 7 章は、総括である。

これを要するに、著者は、金属および半導体材料の液滴凝固挙動を詳細に調査することにより、単一微小金属の球状化、単結晶化に関する新知見を得たものであり、凝固工学に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。