

無容器過冷却凝固を用いた Lu-Fe-O 三元系における準安定相の探索 Exploration of metastable phases in the ternary system Lu-Fe-O

001314 岡部 明海
指導教員 日比谷 孟俊

緒言

これまで数多くの材料の特性が解明され特徴ある材料設計につながっている。現在、更なる材料の高性能化の起爆剤となる新しい機能材料が求められている。ここで非平衡過程により得られる準安定相は、従来の材料にはない特性を有する可能性がある。準安定相を作成する手段として無容器凝固法が挙げられるが、これは不均一核生成サイトである容器壁を取り除くことにより、融液を融点以下まで大きく過冷させ、熱力学的に非平衡な凝固を行うことで準安定相を生成することができる。このような無容器凝固法による、準安定相に関する研究は金属系材料を除けばこれまで余りなされておらず[1]、まだまだ未知な部分が多い。準安定相の特徴として、溶質原子の過飽和な取り込み、結晶構造の歪みの導入、さらに、磁性体の場合であれば成長誘導磁気異方性が発現する可能性等が考えられる。このように、非平衡な凝固過程による準安定相の探索及びその特性の解明は必要不可欠である。

近年、希土類鉄ガーネット($R_3Fe_5O_{12}$, R: rare earth)が磁性材料として注目されている中、ルテチウム Lu のペロブスカイト($LuFeO_3$)組成において未知の準安定相の析出が報告された[2]。この準安定相は磁性体などに応用できる可能性があるが、強磁性体として用いられてきた $Lu_3Fe_5O_{12}$ との関係が解明されていないだけでなく、この相の結晶学的構造や Lu-Fe-O 系状態図における組成範囲も明らかになっていない。

そこで本研究では、ガス音波浮遊装置(AAL; Aero Acoustic Levitator)を用いた無容器過冷却凝固法により、Lu-Fe-O 系における準安定相の探索、及びその性質の解明を試みた。

実験方法

本研究で用いた AAL は、非導電物質を浮揚することができ、その場観察が容易に行えるという特徴を持つ。ガスの動圧によって試料を浮遊させ、3 軸方向から 22kHz で放射される超音波の定在波によって位置の制御を行い、CO₂ レーザーによる加熱・熔融後、レーザー光を遮断することにより無容器凝固を達成する。

Lu₂O₃ 粉末と Fe₂O₃ 粉末を秤量し、Lu₃Fe₅O₁₂ 組成の混合粉末を準備した。この粉末を水冷銅ハース上で、CO₂ レーザーによって熔融させることにより、球形試料を作成した。この試料を AAL により浮遊・熔融・凝固させた。浮遊ガスとして酸素、空気及びアルゴンを用いた。リカレンセンス挙動を、高速ビデオカメラ(HSV)を用いて、サンプリング速度 500 Hz で観察した。試料表面の温度は、スポット径 1 mm で 0.9 μm, 1.55 μm の中心波長の 2 色放射温度計を用いて 1000 Hz で測定した。放射温度計の誤差は、測定値の ±0.5 % である。

得られた試料に関して、走査型電子顕微鏡(SEM)により組織観察を行い、粉末 X 線回折装置(XRD)及びエネルギー分散型測定装置(EDS)により相の同定と組成分析を行った。また、熱的安定性を調べるため、anneal(焼鈍)を行った。空気雰囲気中、室温から 1073 K まで 100 K/min の速度で加熱し、その温度で 1 時間保持した後、自然冷却させた。同様にして、1273K において 1 時間、1473K において 1 時間、及び 1673K において 24 時間 anneal を行った。

結果及び考察

Fig.1 に典型的なリカレンセンスを示し凝固した試料の冷却曲線を示す。核生成温度とリカレンセンス後の温度幅が 100K 程度であることから、少なくとも 100K 以上の過冷却が得られていることがわかる。

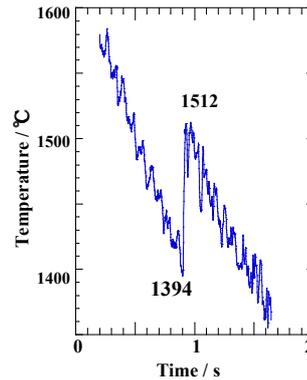


Fig.1 Cooling curve of the Lu₃Fe₅O₁₂ sample measured using two-color pyrometer.

Fig.2 に HSV によって撮影したリカレンセンス挙動を示す。酸素を雰囲気ガスとして用いた場合、過冷却融液から円盤状の相が渦巻きのように回転しながら成長する様子が観察された。図に示したように、融液は大きく過冷しているため、固体より暗いことを注意しておく。このような凝固形態をとるような報告はわずかであり、興味深い凝固過程である。また、円盤状の相の形成に伴い試料が扁平になっている。

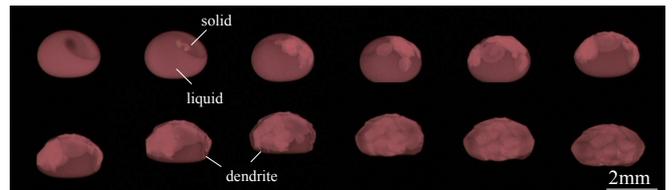


Fig.2 Recalcence behavior of the Lu₃Fe₅O₁₂ sample in O₂ flow. Each picture is shown at 0.02s interval.

Fig.3 に SEM による試料表面組織を示す。酸素雰囲気下で無容器凝固させた場合(a)と、アルゴン雰囲気下で行った場合(b)とでは、試料の外観が大きく異なる。これは初晶が異なることが考えられる。

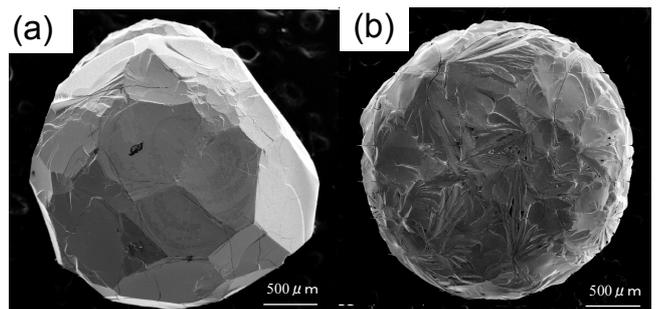


Fig.3 SEM micrographs of samples solidified under O₂ and Ar gas flow.

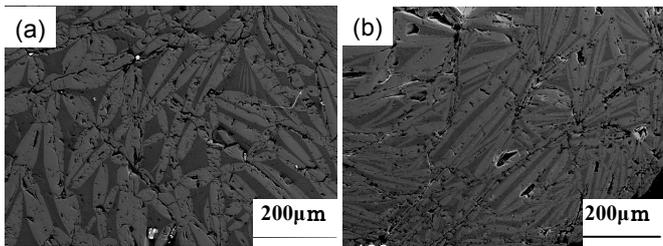


Fig.4 Cross sectional SEM micrographs of samples solidified under O₂ (a) and Ar (b) gas flow.

さらに、試料断面の組織写真(Fig.4)において白色の準安定相と黒色の Fe₃O₄ の 2 種類が観察された。しかしながら、EDS の結果から、白色の準安定相は 2 種類存在することが分かった。酸素雰囲気で作成された試料の準安定相の組成は、図中の白色の相では Lu:Fe=7:8、図でははっきりとは認められないが、体積率の小さい白色の相では 4:5 であった。

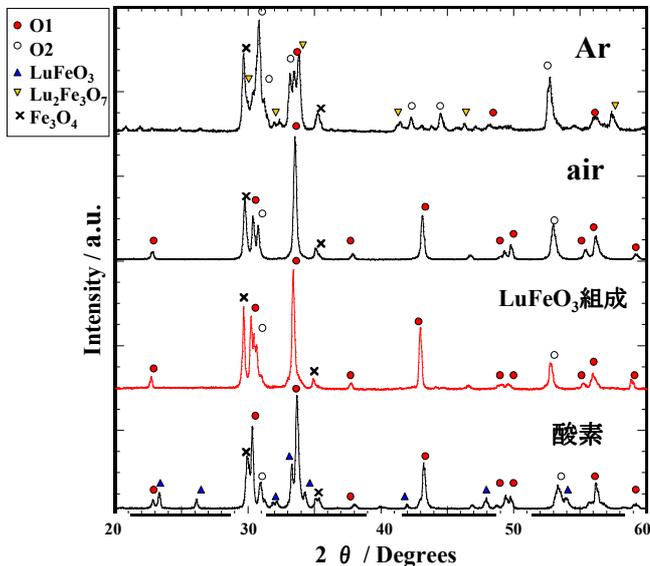


Fig.6 XRD patterns of the Lu₃Fe₅O₁₂ sample in O₂, air, Ar gas flow.

Fig.6に得られた試料のXRD結果を示す。酸素分圧の減少に伴い、黒丸印のピーク強度は減少し、白丸印のピーク強度は相対的に増加していることがわかる。このことから、黒丸のピークを有する準安定相を O1 相、白丸のピークを有する準安定相を O2 相と呼ぶことにする。この挙動は 2 種類の準安定相があることが示唆された EDS 結果とよく一致していることから、酸素雰囲気において、体積率の大きい O1 相は Lu:Fe=7:8 の組成比を有するといえる。また、以前の報告[1]では、準安定相は 1 つであると考えられていたが、組成が異なるにもかかわらず、Air 雰囲気中で凝固した試料のピークパターンと良く一致したことから、LuFeO₃ 組成においても準安定相が 2 相存在していたと思われる。LuFeO₃ 組成で報告された O1 相に一致する準安定相は Lu-rich であることから、準安定相 O1 は固溶体(Solid Solution)であることが分かる。この 2 つの準安定相の組成範囲を 3 元系状態図に示すと、Fig.7 のようになる。即ち、O1 相は酸化側で安定で、固溶体であり、O2 は還元側で安定であることがわかる。

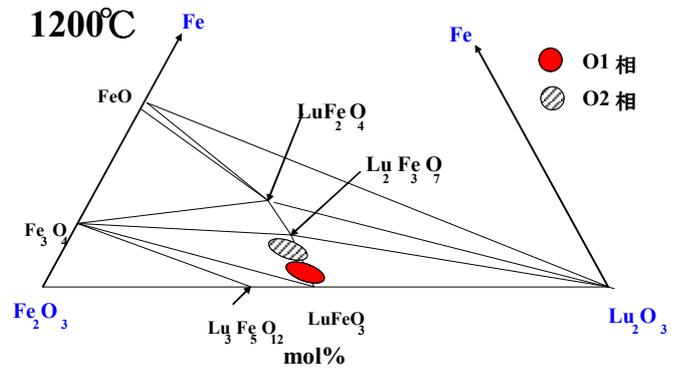


Fig.7 Phase diagram of the ternary system Lu-Fe-O.

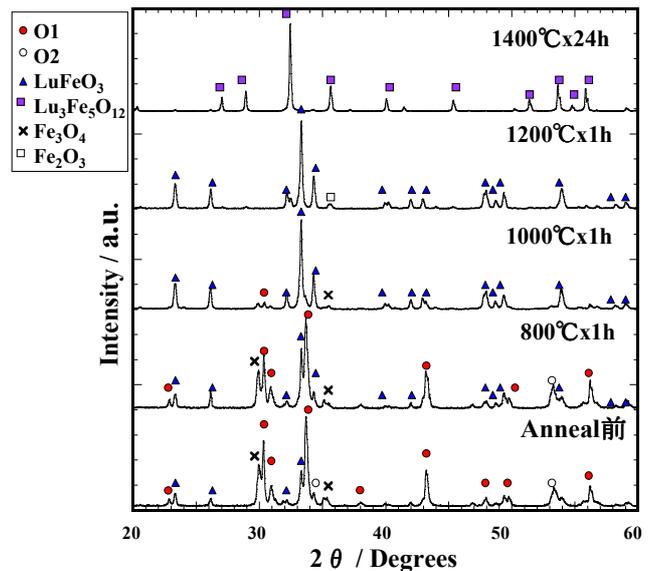


Fig.8 XRD patterns of the Lu₃Fe₅O₁₂ sample after annealing.

さらに、酸素雰囲気下で合成した試料を anneal することにより、準安定相が安定相へ変態する様子を観察した。Fig.8 に様々な温度で anneal した後の XRD 結果を示す。800°C で準安定相がペロブスカイトに変態し、それに伴い Fe₃O₄ も Fe₂O₃ に変態している。さらに 1400°C で 24 時間 anneal を行った結果、試料の初期組成であるガーネットに変態した。このことから、準安定相は、熱力学的にはガーネットが安定な領域においても Fig.7 で示したように、組成が近いいため速度論的に有利なペロブスカイトを経由してガーネットに戻る事が確認された。

結言

Lu₃Fe₅O₁₂ 組成試料を無容器過冷却凝固させることにより、準安定相 O1, O2 が晶出した。それらの準安定相は焼鈍過程で、ペロブスカイトを経由してガーネットに変態した。O1 相は酸化側、O2 相は還元側でより安定に存在し、それらの組成は Solid Solution であることが分かった。

参考文献

- [1]D.M.Herlach et al. International materials reviews **38** (1993)
- [2]K.Nagashio et al. Metastable Phase Formation from an Undercooled Rare-Earth Orthoferrite Melt T.Am.Ceram Soc.,**85** (2002)