

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2010

課題番号：19560750

研究課題名(和文) 包晶系における結晶の成長および溶解に関する研究

研究課題名(英文) A study on the growth and dissolution of crystals in a peritectic system

研究代表者

眞岩 幸治 (MAIWA KOJI)

独立行政法人物質・材料研究機構・情報通信材料研究萌芽ラボ・主任研究員

研究者番号：10343849

研究成果の概要(和文)：Sr(NO₃)₂・H₂O系の凝固過程をその場観察し、包晶形成の条件とメカニズムを生成速度の観点から明らかにした。包晶は高温で安定なα相が低温で安定なβ相に包まれた結晶組織であるが、どの温度でもα相は最初に析出し、β相はこれを核として晶出する。しかし一旦結晶が現れるとβ相の成長はα相よりはるかに速く、α相を包み込む。このように二相の核形成と成長速度に関する相反する性質が包晶形成の主な原因であると結論できる。

研究成果の概要(英文)：We aimed to elucidate the favorable conditions and mechanisms to peritectic microstructure on the basis of the in situ observations of the solidification processes in Sr(NO₃)₂・H₂O system. Although α and β phases are stable at above and below peritectic temperature, respectively, α phase nucleated initially at any temperature and β phase formed on the preexistent α phase. However, once β phase appeared, it grew much faster than α phase and envelop the α phase. These results show that contrary features in nucleation and growth of the two phases induce the peritectic microstructure.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2007年度 | 1,500,000 | 450,000 | 1,950,000 |
| 2008年度 | 700,000 | 210,000 | 910,000 |
| 2009年度 | 700,000 | 210,000 | 910,000 |
| 2010年度 | 700,000 | 210,000 | 910,000 |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,600,000 | 1,080,000 | 4,680,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：金属生産工学

キーワード：包晶、核形成、結晶成長、準安定

1. 研究開始当初の背景

(1)溶液と結晶と間の相関係には、共晶、包晶、固溶体があり、このうち包晶は、鉄合金、金属間化合物、酸化物など、様々な材料の中に広く存在する。

(2)結晶育成の点から見た包晶系の最大の特徴は、同一の溶液から複数相が晶出することであり、包晶を含む材料では、一方の相の選択成長、あるいは両相からなる複合組織育成などの組織制御技術が求められる。

(3)包晶温度の上下でそれぞれ安定な高温相と低温相は分解溶解及び包晶反応によって生成すると一般に解釈されるが、溶液が固相に対して過飽和であれば安定、準安定両相が成長可能なため、凝固組織は各固相の生成条件とその時の生成速度によって決まり、平衡な固相組み合わせになるとは限らない。

(4)以上の点を考慮すると、包晶組織を制御するためには、各固相の生成条件に応じた生成

速度を個別に調べ、包晶系に見られる共通の傾向を知ることが重要である。

2. 研究の目的

(1) 結晶の生成過程は核形成と成長からなるので、高温相及び低温相の核形成及び成長速度の測定を基に、包晶系における各過程の特徴を明らかにする。

(2) 上の結果を基に、包晶組織形成の条件とメカニズムを明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 固相、液相が透明であり、包晶温度が室温にあるため厳密な温度制御が容易であるという理由から、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ 系をモデル物質として選び、光学顕微鏡による結晶生成過程のリアルタイム観察を行う。この系は包晶温度の上下で $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (α 相) と $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (β 相) が安定である (図 1)。

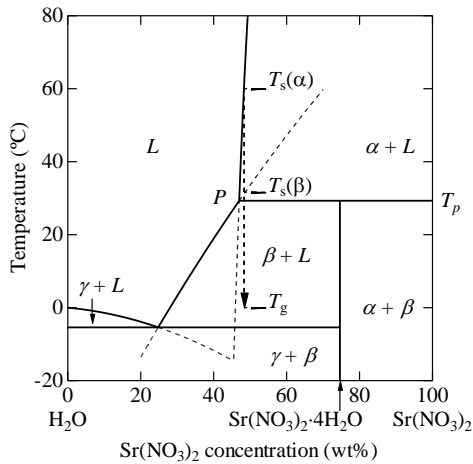


図 1 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ 系平衡状態図. α : $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. β : $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. γ : $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$

(2) 一定濃度の溶液を冷却して高温相および低温両相に対して過飽和とし (図 1, T_g)、各相が最初に現れるまでの時間を測定して核形成速度を比較する。また攪拌速度を変えて同様の測定を行い、その影響を検証する。

(3) 液相をガラス板で挟んで薄膜状にして

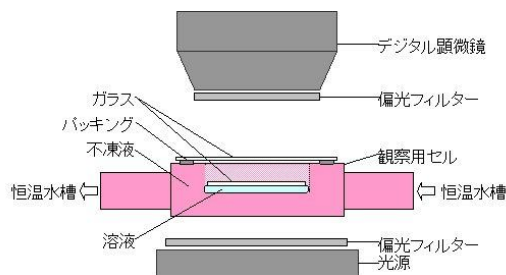


図 2 組織形成観察装置

種々の濃度、温度条件下で凝固過程をリアルタイムに観察し、凝固条件と形成組織との関係を調べる (図 2)。

4. 研究成果

(1) 核形成の待ち時間の測定では以下の結果が得られた。溶液が両相に過飽和な条件下では β 相が安定相の場合でも必ず α 相が先に生成し、 β 相はすでに成長した α 相の上に発生する。最初の結晶が現れるまでの時間 τ と生成温度 T_g との関係を図 3 に示す。 T_g の低下とともに τ は最初減少するが、ある温度以下では逆に増加に転ずる。またこの傾向は両相でほぼ同じである。 T_g 低下とともに各相の飽和温度 T_s との差が大きくなり結晶生成の駆動力である過飽和度は増加するが、反応速度に対する温度低下の効果がより大きくなるため、ある温度で τ は極小に達すると考えられる。つまり生成速度は必ずしも過冷度に比例するわけではなく、最大を迎える適当な温度があることを示している。また観察結果が示すように、安定な β 相は準安定な α 相を核として生成しており、いわゆるオストワルドの段階則によって生成する。また溶液の攪拌速度とともに τ は減少するが核形成の順序

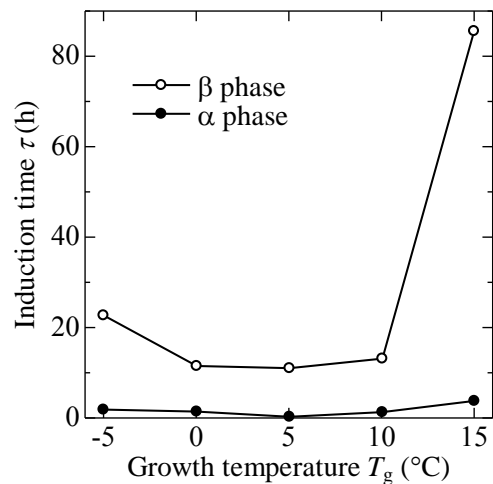


図 3 核形成の待ち時間

は変わらない。核形成速度 J は (1) 式で与えられ、 $J \propto \tau^{-1}$ の関係が成り立つと考えられる。

$$J = A \cdot \exp\left(-\frac{16\pi\omega^2\alpha^3}{3k^3T^3\sigma^2}\right) \quad (1)$$

ここで α 、 ω および σ はそれぞれ結晶の表面エネルギー、分子体積および溶液の過飽和度である。 A は溶質の移動を含むカイネティクスの項であり、 \exp の項は臨界核密度を与える項である。後者は攪拌の有無では変化しないので、核形成の順序が変わらないという結果は、この項に関する差が大きいということであり、その値は表面エネルギー α に大きく依存する。結晶の表面エネルギーと溶解熱と

の間には正の相関があることが経験的に知られており、また溶解熱は溶解度の温度による増加が小さいものほど大きいので、ここで得られた低温相が高温相より表面エネルギーが小さいという結果は、包晶系一般に成り立つと考えられる。

(2) 薄膜状の溶液中の凝固過程を、種々の溶液濃度、温度条件下で観察した結果を以下に示す。図4は観察した溶液の条件と、その条件下で結晶化した相とその現れた順序を表す。また①-④の晶出過程を連続写真で図5にそれぞれ示す。(1)の結果と同様 α 、 β 両相に対して過飽和な条件下では α 相が先に核形成し、 β 相はその上に不均一核形成する(①、②)。また α 相が初相として生じない低温もしくは低濃度の溶液でも、最初に氷(γ 相)が成長すると残液濃度が上昇し、次に α 相が核形成する。多くの場合このまま両相の

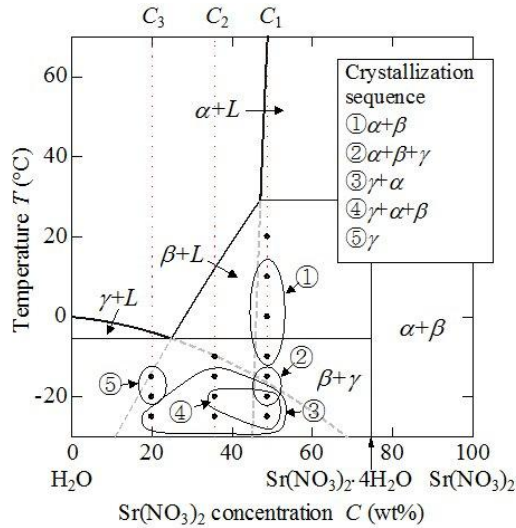


図4 固相の晶出順序

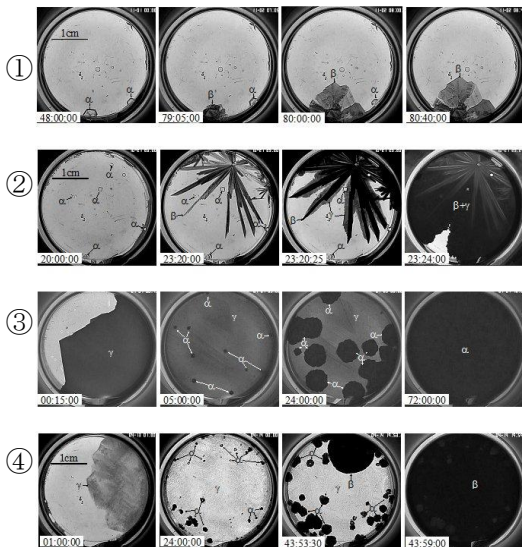


図5 組織形成過程

成長が進んで液相が無くなると、非平衡固相組み合わせのまま凝固が完了する(③)。頻度は小さいが、 γ 相、 α 相発生後、 α 相を核として β 相が成長する場合もある(④)。一方、一旦 β 相が現れると、その成長は α 相よりはるかに速く、 α 相を容易に包み込んで包晶を形成する。以上のように、核形成速度の差により、平衡状態図とは大きく異なることが組織が形成される。また包晶組織の形成には、核形成速度とは全く逆の成長速度の関係が大きな役割を果たしている。これを明確に示したのが図6である。平衡状態図上の点A、Bでの安定相はそれぞれ α 相、 β 相だが、どちらの条件でも二相に対して過飽和状態にあり、実際に二相が同時に成長する。しかし二相が成長して接触すると、A点では接触した部分から β 相が溶解し、 α 相の成長がそれに追いつかないため包晶を形成できない。これに対してB点では、 α 相が溶解する前に β 相に包有物として取り込まれて包晶となる。ある温度での安定相の飽和濃度は準安定相より低く、結晶成長表面の濃度が飽和濃度に等しいとすると、二相が接触した界面では、準安定相は部分的に不飽和な液相に接することになる。これは異なる二相間での現象だが、原理はオストワルド・ライプニングによく似ている。以上の結果より、高温相が低温そうに比べて核形成が速く、成長が遅いことが包晶組織形成の条件ということが出来る。

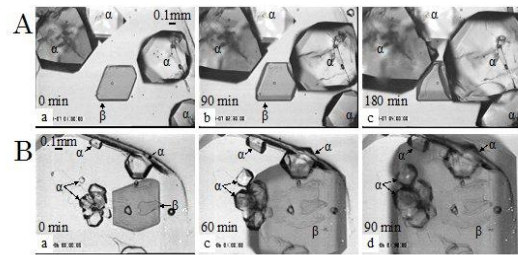
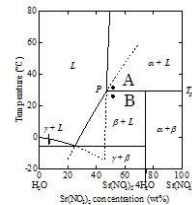


図6 包晶形成過程

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

- ① 木村秀夫、棚橋留美、ZHAO Hongyang、眞岩幸治、Crystal growth and electric-property change by rubidium or

cesium doping on potassium-sodium - niobate, Crystal Research and Technology, 46, 37-40, 2010 (査読有).

- ②木村秀夫、棚橋留美、眞岩幸治、森永礼、佐藤礼, Crystal Growth and Characterization of Ytterbium Garnet and Holmium Garnet by Fz, Journal of Crystal Growth, 311, 522-525, 2009 (査読有).
- ③木村秀夫、棚橋留美、眞岩幸治、馬場晴雄、Cheng Z.-X., Wang X.-L., Growth of K-Na-A (A: Rb, Cs) niobate single crystals and their electric properties, International Journal of Modern Physics B, 23, 3631-3636, 2009 (査読有).

[学会発表] (計16件)

- ①眞岩幸治、包晶系における結晶の核形成と成長、日本物理学会 2010 年秋季大会、2010 年 9 月 24 日、大阪府立大学。
- ②眞岩幸治、木村秀夫、中村博明、包晶凝固過程のその場観察、第 39 回日本結晶成長学会、2009 年 11 月 13 日、名古屋大学。
- ③眞岩幸治、木村秀夫、中村博明、Sr(NO₃)₂-H₂O 系における包晶組織形成のその場観察、日本鉱物科学会 2009 年年会 2009 年 9 月 9 日、北海道大学。

[産業財産権]

○取得状況 (計1件)

名称：銅および銅合金材の積層被膜

発明者：眞岩幸治、中村博明、中村龍雄、
飯島清一、関口忠志

権利者：独立行政法人物質・材料研究機構、
(株)タニタハウジング

種類：特許

番号：特願 2009-166696

出願年月日：2009 年 7 月 15 日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

眞岩 幸治 (MAIWA KOJI)

独立行政法人物質・材料研究機構・情報通信材料研究萌芽ラボ・主任研究員

研究者番号：10343849

(2) 研究分担者

木村 秀夫

独立行政法人物質・材料研究機構・情報通信材料研究萌芽ラボ・グループリーダー

研究者番号：50343843

(3) 連携研究者

なし