

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月 6日現在

機関番号：32619
 研究種目：挑戦的萌芽研究
 研究期間：2011～2012
 課題番号：23656469
 研究課題名（和文）無容器浮遊溶融凝固熱分析装置の試作

研究課題名（英文） Manufacturing of Apparatus for Differential Thermal-analysis during Containerless Solidification

研究代表者

栗林 一彦（KURIBAYASHI KAZUHIKO）
 芝浦工業大学・工学部・教授
 研究者番号: 70092195

研究成果の概要（和文）：無容器過冷却凝固法により得られる六方晶の準安定 $RFeO_3(h-RFeO_3, R:希土類元素)$ の生成条件に関して、代表者らの提案した「過冷したメルトからの凝固においては平衡相よりも高エントロピーの相、すなわち融解エントロピーの小さな相が優先する」という、エントロピーと過冷度についてのクライテリオン(Entropy-Undercooling Regime Criterion, *Material Science and Engineering A*, **449-451** (2007) 675)の検証を目的とする実験装置を試作し、同クライテリオンの妥当性を示した。

研究成果の概要（英文）：On the thermo-dynamical condition for metastable phases formation from undercooled melt in containerless state, we had proposed a criterion, that is, crystals showing a smaller entropy of fusion than that in the equilibrium crystals can be preferentially formed (*Material Science and Engineering A*, **449-451** (2007) 675). In the present investigation, the validity of this criterion was experimentally verified.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,600,000	780,000	3,380,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：無容器凝固、準安定相、ガス浮遊炉、希土類鉄酸化物

1. 研究開始当初の背景

これまでに代表者らは $RFeO_3(R:希土類元素)$ において無容器過冷却凝固法により近年 multiferroic material の有力な候補として注目されている六方晶 ($h-RFeO_3$) の生成を報告してきた。さらに代表者らは $h-RFeO_3$ は準安定相であることからその生成条件に関して「過冷したメルトからの凝固においては平衡相よりも高エントロピーの相、すなわち融解エントロピーの小さな相が優先する」との仮説を立て、エントロピーと過冷度についてのクライテリオン (Entropy-Undercooling Regime Criterion, *Material*

Science and Engineering A, **449-451** (2007) 675) を提唱した。このモデルでは、 ΔS_f 、 ΔT をそれぞれ融解のエントロピー、過冷度、また下付文字の s 、 ms を、それぞれ安定な平衡相、準安定な相とすれば

$$\frac{\Delta S_{f,ms}}{\Delta S_{f,s}} < \left(\frac{\Delta T_{ms}}{\Delta T_s} \right)^2 \quad (1)$$

が満たされた場合に、準安定相が安定相に替って出現するというものである。

図1は、液相(L)、安定相(S_s)、準安定相(S_{ms}) の自由エネルギーの温度依存性の模式図であ

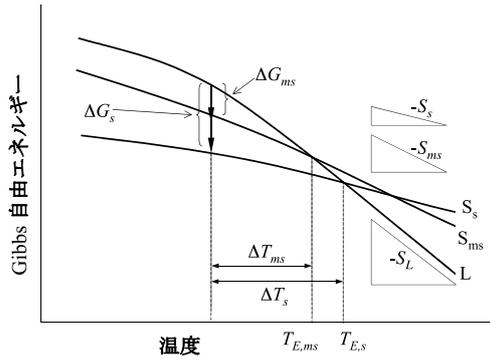


図1. 液相(L)、安定相(S^s)、準安定相(S^{ms})の自由エネルギーの温度依存性の模式図。

る。図から明らかなように準安定相の(仮想的)融点は平衡相のそれよりも低い。また圧力一定の下での Gibbs の自由エネルギーの温度による微係数はエントロピーに負号を付したものであるから、三相のエントロピー S_L , S_s , S_{ms} の間には $S_L > S_{ms} > S_s$ の関係があり、したがって ΔS_f には、 $\Delta S_{f,s} > \Delta S_{f,ms}$ の関係が成り立つ。すなわち、準安定相は平衡相よりも低融点で高エントロピーの相となる。一方、核生成の古典論によれば臨界核生成のためのエネルギー障壁 ΔG^* は次式

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{\Delta G_v} f(\theta) \quad (2)$$

で与えられ、固液界面エネルギー γ が支配因子となることが知られている。この γ について Spaepen らは負のエントロピーモデル (*Scripta Metall*, **10**, 1976, 257-263) を提唱、 γ は無次元化パラメータ α でスケールされ、fcc 結晶では 0.86、bcc 結晶では 0.71 となることを報告した。同モデルはオーステナイト系ステンレス鋼における相選択現象をよく説明するところから、fcc/bcc の相選択の解析に多く用いられてきた。しかしながら同モデルは荒れた界面を前提としており、原子レベルで平坦なファセット界面には適用できないことは明らかであろう。この点から代表者らはファセット界面を有するイオン結晶、半導体では、 γ は α ではなく、融解・凝固におけるエントロピー変化 ΔS_f そのものに支配されるとの仮説を提唱した。この仮説に基づけば、異質核生成サイトとの濡れ性の指標である $f(\theta)$ が安定相と準安定相で等しいとすれば、準安定相が生成されるための条件 $\Delta G_s^* > \Delta G_{ms}^*$ は

式(1)で与えられる、というのが同モデルの主旨である。式(1)は、さらに書き下すと

$$\Delta T_s \geq \frac{(\Delta S_{f,s})^2 (T_{E,s} - T_{E,ms})}{(\Delta S_{f,s})^2 - (\Delta S_{f,ms})^2} \quad (3)$$

となり、

$$\overline{\Delta T} = \frac{\Delta T_s}{T_{E,s}}, \quad \overline{\Delta S_f} = \frac{\Delta S_{f,ms}}{\Delta S_{f,s}}, \quad \overline{T_{ms}} = \frac{T_{E,ms}}{T_{E,s}}$$

により無次元化すれば

$$\sigma_{st} = \frac{\overline{\Delta T} \left\{ 1 - (\overline{\Delta S_f})^2 \right\}}{1 - \overline{T_{ms}}} \geq 1 \quad (4)$$

となる。すなわち準安定相が生成する際の過冷度 ΔT と、安定相と準安定相の融点 $T_{E,s}$, $T_{E,ms}$ 、および融解に伴うエントロピー変化 $\Delta S_{f,s}$, $\Delta S_{f,ms}$ が明らかになれば同クライテリオン σ_{st} が評価できることになる。

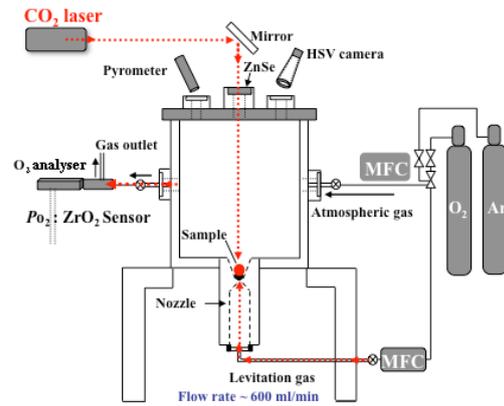


図2. ADL(Aerodynamic levitator) の模式図。

2. 研究の目的

以上、本モデルは、半導体、酸化物等のファセット界面を呈する物質への適用を念頭に提唱されたものであるが、これまでどころモデルの妥当性を裏付ける実験データを得るには至っていなかった。この点から本研究では、無容器過冷却凝固時の準安定相の融解エントロピーの測定を可能にするべく、示差熱分析の手法を取り入れ、同装置による準安定相生成についての上記クライテリオンの妥当性の実験的検証を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

図2は本研究で使用した浮遊溶融装置 (Aero-dynamic Levitator: ADL)の模式図である。原理はノズルの入り口と出口の流速差に基づく流体圧力差を利用して試料をノズル開口部にトラップし、ノズルの上部から炭酸ガスレーザー光を照射して溶融するというものである。試料温度は2色のパイロメーターにより計測し、 PO_2 は高純度のアルゴンと酸素の混合により調節する構造となっている。さらに本研究では $RFeO_3$ において絶対的な安定相である斜方晶(o - $RFeO_3$)を得る目的で、ADLのノズルを模したCu-hearthを使った凝固も併用した。

図3は、ADLにより過冷却凝固を行った際の温度(T)と時間(t)の関係の模式図である。

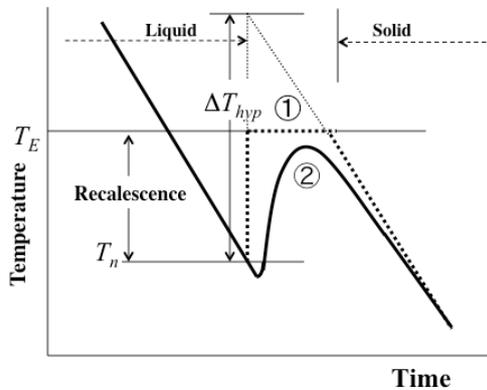


図3 浮遊炉により酸化物の過冷却凝固を行った際の温度(T)と時間(t)の関係。○ $\partial H/\partial t = \text{const.}$ と仮定した場合。○実際の凝固過程。

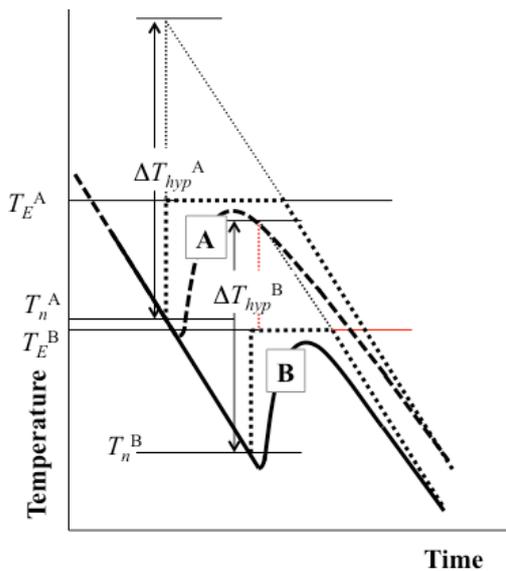


図4. 示差熱測定の手法を応答したデータの例。Aは参照用(標準)試料、Bは実験試料である。

Dulong-Petit 則および $\partial H/\partial t = \text{const.}$ すなわち $\partial T/\partial t = \text{const.}$ を仮定すれば $T-t$ 曲線は○の点線のように表され核生成温度 T_n 、融点 T_E 、さらには固相側の冷却曲線を延長することにより ΔT_{hyp} が得られる。しかしながら、酸化物では、ほとんどの場合、○のようになり、 ΔT_{hyp} はともかく T_n 、 T_E は見かけ上低下する。ところが式(3)から明らかなように、解析に必要な諸量の多くは安定相と準安定相のそれぞれの絶対値ではなく、それらの値の差、または比である。すなわち、図4のように $\partial T/\partial t = \text{const.}$ の条件を課せば示差熱測定の手法を取り入れることで解析は可能になるというのが本研究のそもその動機である。

試料には、準安定相の生成に関してこれまでに報告してきた $LuFeO_3$ を用い、併せて、安定相を生成する $GdFeO_3$ 、 $YFeO_3$ 、 $ErFeO_3$ 、 $YbFeO_3$ を用いて、データの補間を行った。解析の手順としては、まず ADL による無容器過冷却凝固時の $T-t$ 曲線を測定し、次いで T_n 、 T_E を求め、そして過冷却度 ΔT および ΔT_{hyp} を求めた。また ΔS_f は次式より求めた。

$$\Delta S_f = \frac{C_p}{T_E} \Delta T_{hyp} \quad (5)$$

なお C_p としては Dulong-Petit 則、すなわち $25 \text{ J/g} \cdot \text{atom}$ とした。

4. 研究成果

$LuFeO_3$ において、図5に代表的に示すように ADL による無容器凝固試料はいずれも h - $RFeO_3$ 単相を示した。 $T-t$ 曲線からは h - $RFeO_3$ の $T_{E,ms}$ 、 $\Delta T_{hyp,ms}$ はそれぞれ 1792 K 、 85 K と得られ、したがって $\Delta S_{f,ms} = 1.18582 \text{ J/g} \cdot \text{atom}$ と得られた。また安定相の o - $RFeO_3$ については Cu-hearth 上で ADL とほぼ同じ冷却速度での凝固においても単相は得られなかった。このため次に述べる方法により $T_{E,s}$ 、 $\Delta T_{hyp,s}$ の推定を行った。

A^{3+} 、 B^{3+} から成る ABO_3 で記述される 3:2 酸化物 (sesqui oxide) の構造安定性は A^{3+} 、 B^{3+} 、 O^{2-} のイオン半径 (それぞれ r_A 、 r_B 、 r_O) から成る寛容性因子 (tolerance factor: t)

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (6)$$

で表され、 $t > 0.9$ では立方晶が安定であるが、 t の減少と共に斜方晶から三方晶へと歪んだ構造に変化することが知られている。もしもこの構造歪みが結晶の構造安定性に関係するならば、 $RFeO_3$ の T_E は、 t 、すなわち R^{3+} のイオン半径と一意の関係にあると考えることができるだろう。この点から o - $LuFeO_3$ の T_E について、 o - $RFeO_3$ が得られる他の試料、すなわち t の異なる $GdFeO_3$ 、 $YFeO_3$ 、 $ErFeO_3$ 、

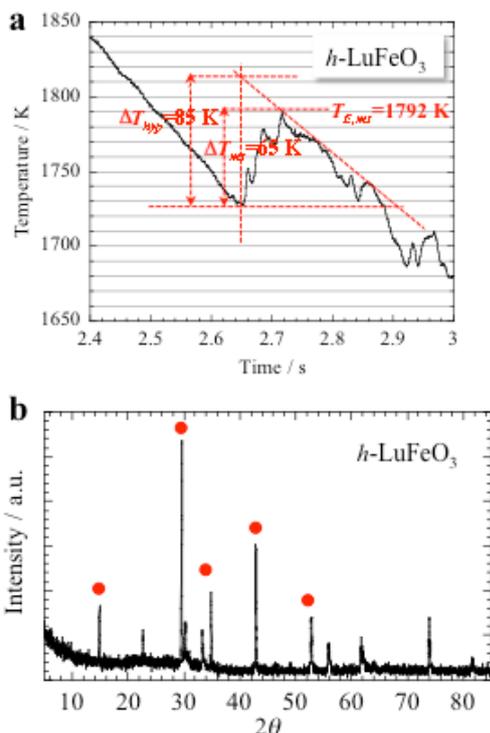


図5. a: $LuFeO_3$ におけるADLによる T - t 曲線。b: 同試料のXRDパターン。●は h - $RFeO_3$ の代表的回折ピーク。

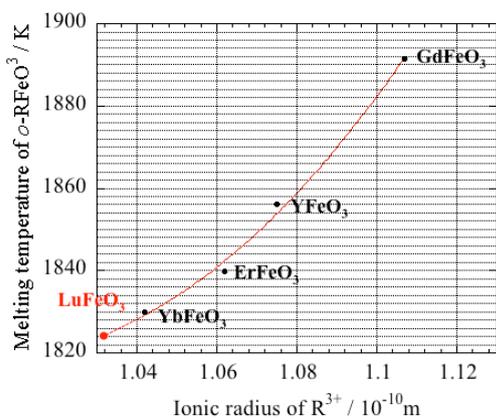


図6. T_E と R^{3+} のイオン半径の関係。イオン半径はShannonのCN=9を用いた。

$YbFeO_3$ についてADLによる値を $LuFeO_3$ に外挿することにより推定したのが図6である。図から明らかなように R^{3+} のイオン半径の減少と共に T_E は低下、すなわち構造歪みの増大と共に T_E は低下することが示唆される。これにより o - $LuFeO_3$ では1824Kと求められた。

なおADLによる $YbFeO_3$ では o - $RFeO_3$ と

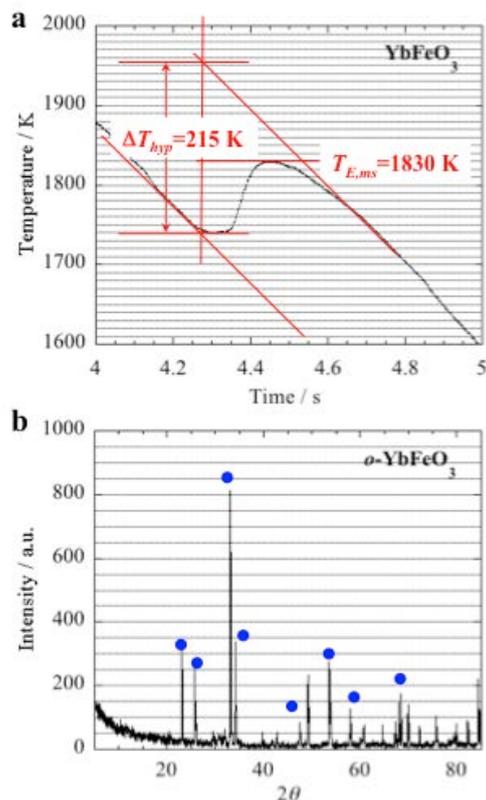


図7. a: Cu-hearth上で凝固した $YbFeO_3$ の T - t 曲線。b: 同試料のXRDパターン。●は o - $RFeO_3$ の代表的回折ピーク。

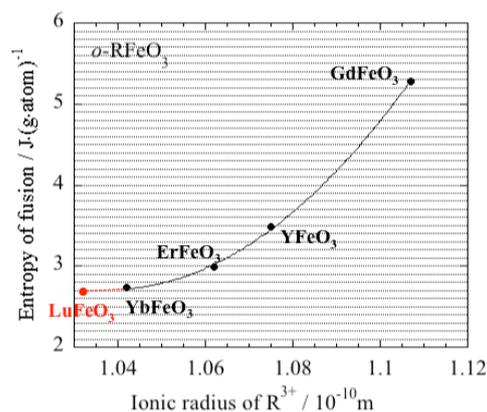


図8. ΔS_f と R^{3+} のイオン半径の関係。イオン半径はShannonのCN=9を用いた。

h - RFeO_3 の混在組織となったため、Cu-hearth による実験から $T_E \approx 1830\text{K}$ を得た(図 7)。

同様に ΔS_f についても GdFeO_3 、 YFeO_3 、 ErFeO_3 、 YbFeO_3 の値を LuFeO_3 に外挿したのが図 8 である。この結果、 o - LuFeO_3 の ΔS_f は $2.7\text{J/g}\cdot\text{atom}$ と推定された。

表 1 はこのようにして求めた諸量から式(4) に準じて計算した σ_{st} を示している。値にはばらつきがあり、 $\sigma_{st} > 1$ を満たさないものもあるが、概ね 1 前後の値を示しており、パイロメーターによる温度計測の精度、ADL の宿命である試料内温度の不均一性など、実験誤差を考えれば定性的ではあるが、当該のモデルの妥当性は検証できたとと言えるだろう。

表 1. 準安定相生成のクライテリオン計算

	$T_{E,ms}/$ K	$T_{n,ms}/$ K	$\Delta T_{hyp,ms}/$ K	$\Delta T_s = T_{E,s}$ $-T_{n,ms}$	$\Delta S_{f,ms}/$ J/g·atom
1	1782	1734	73	90	1.02413
2	1786	1716	72	108	1.00783
3	1785	1720	79	104	1.10644
4	1792	1727	85	97	1.18582
5	1784	1714	92	110	1.28923

	$\Delta T_s/T_{E,s}$	$\Delta S_{f,ms}/\Delta S_{f,s}$	$T_{E,ms}/T_{E,s}$	σ_{st}
1	0.049342	0.3793	0.97697	0.823
2	0.05921	0.37327	0.97916	1.1053
3	0.05701	0.40979	0.97861	0.9591
4	0.053179	0.43919	0.98245	1.022
5	0.060307	0.47749	0.97807	0.84973

$T_{E,s}$: 1824 K、 C_p : 25 J/g·atom

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 8 件)

(1) M. S. Vijaya Kumar, K. Kuribayashi, J. Yu, J. T. Okada and R. Ishikawa, Microstructure and Magnetic Properties of Metastable RFeO_3 (R: Rare-earth element) Formed from Undercooled Melt,

Journal of the American Ceramic Society, **95**

(2012), pp. 1-8. (査読有り)

DOI: 10.1111/jace.12127

(2) Y. Ishibashi, K. Kuribayashi and K. Nagayama, Rapid crystallization of levitated and undercooled semiconducting material melts,

JOM, **64** (2012), pp. 1102-1108. (査読有り)

DOI: 10.1007/s11837-012-0423-0

(3) M. S. Vijaya Kumar, K. Kuribayashi, K. Nagashio, T. Ishikawa, T. Okada, J. Yu, J. S. Yoda and Y. Katayama,

Real-time x-ray diffraction of metastable phases during solidification from the undercooled LuFeO_3 melt by two-dimensional detector at 1 kHz,

Applied Physics Letters **100** (2012), 191905. (査読有り)

DOI: 10.1063/1.4712124

(4) K. Kuribayashi and M. S. Vijaya Kumar, Crystallographic Stability of Metastable Phase formed by Containerless Processing in REFeO_3 (RE: Rare-earth Element)

The proceedings of the 2012 Symposium on Materials Research in Microgravity, *NASA/CP-201-217466*, 2012, pp. 128-135. (査読無し)

<http://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=20120015582>

(5) K. Watanabe, K. Nagayama and K. Kuribayashi,

Morphological transition in crystallization of Si from undercooled melt,

Journal of Physics: Conference Series **327** (2011), 012018. (査読有り)

DOI: 10.1088/1742-6596/327/1/012018

(6) K. Kuribayashi and M. S. Vijaya Kumar, Metastable phase formation from undercooled melt of oxide material,

Journal of Physics: Conference Series **327** (2011), 012019. (査読有り)

DOI: 10.1088/1742-6596/327/1/012019

(7) M. S. Vijaya Kumar, N. Higaki, K. Kuribayashi, T. Hibiya and S. Yoda,

Formation of Orthorhombic and Multiferroic Hexagonal Phases from an Undercooled RMnO_3 (R=Rare-Earth Element) Melt Using a Containerless Technique,

Journal of the American Ceramic Society, **94**

(2011), pp. 281-288. (査読有り)

DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.04042.x

(8) 石橋裕輔、永山勝久、栗林一彦、
無容器浮遊溶融法によるGeの過冷凝固
日本金属学会誌、**76** (2012), pp. 380-384. (査読有り)

<http://www.jim.or.jp/journal/j/76/06/380-384.html>

〔学会発表〕 (計9件)

① 栗林一彦、西谷学人、加藤寛隆、M. S. Vijaya Kumar、準安定相晶出の Criterion の実験的検証、

2013年日本金属学会春季大会、2013年3月28日、東京理科大学神楽坂キャンパス

② 米山 覚、栗林一彦、永山勝久、
Siの過冷凝固に及ぼすSnの影響

2013年日本金属学会春季大会、2013年3月28日、東京理科大学神楽坂キャンパス

③ M. S. Vijaya Kumar, 石川毅彦、岡田純平、渡辺勇基、栗林一彦、

Formation and Optical Properties of Rare-earth Aluminates Glass by Aerodynamic Levitation

日本マイクログラビティ応用学会第26回学術講演会、2012年11月21日、九州大学西新プラザ

④ K. Kuribayashi and M. S. V. Kumar,
Crystallographic Stability of Metastable Phase Formed by Containerless Processing in REFeO₃ (RE: Rare-Earth Element) (招待講演),
2012 TMS Annual Meeting & Exhibition, 12-14, March 2012, Orlando, FL.

⑤ 大内良晃、高杉茉莉、栗林一彦、永山勝久、M.S.Vijaya Kumar、

無容器プロセスによるマルチフェロイック材料の創製

日本マイクログラビティ応用学会第26回学術講演会、2012年11月21日、九州大学西新プラザ

⑥ 栗林一彦 M.S.Vijaya Kumar
準安定六方晶 REFeO₃(RE: 希土類元素)の構造安定性

2011年日本金属学会秋季大会、2011年11月7日、沖縄コンベンションセンター

⑦ 大内良晃 栗林一彦 M. S. Vijaya Kumar 永山勝久

準安定六方晶 REFeO₃(RE: 希土類元素)の構

造安定性

2011年日本金属学会秋季大会、2011年11月7日、沖縄コンベンションセンター

⑧ K. Kuribayashi and M. S. V. Kumar,
Metastable Phase Formation from Undercooled Melt of Oxide Material,
4th Int. Symposium on Physical Sciences in Space, 11-15 July 2011, Bonn-Bad Godesberg, Germany

⑨ M. S. V. Kumar, Ju Jianding, M. Kaneko, K. Kuribayashi and S. Yoda,

Influence of Oxygen Partial Pressure on the Formation of Metastable Phases in the R-Fe-O System (R=rare-earth) by Levitation Technique
4th Int. Symposium on Physical Sciences in Space, 11-15 July 2011, Bonn-Bad Godesberg, Germany

〔図書〕 (計1件)

(1) K. Kuribayashi,
Solidification of Containerless Undercooled Melts (ed by Dieter M. Herlach and Douglas M. Matson), WILEY-VCH, 2012.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

栗林一彦 (KURIBAYASHI KAZUHIKO)
芝浦工業大学・工学部・教授
研究者番号: 70092195