

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 16 日現在

機関番号：82645

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420780

研究課題名(和文) 無容器浮遊溶融法による希土類元素フリーのマルチフェロイックコンポジットの創製

研究課題名(英文) Fabrication of rare-earth element free multiferroic composite by means of containerless processing

研究代表者

栗林 一彦 (KURIBAYASHI, KAZUHIKO)

国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所・名誉教授

研究者番号：70092195

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：いくつかの材料においてメルトを融点以下に過冷させると準安定相が生成する。LuFeO₃では準安定六方晶系相(h-LnFeO₃)が形成することからトレランスファクターTFとの関連が予測された。LnFeO₃(Ln：ランタノイド)で実験したところ、Smでは安定相のみであったがLuからEuで準安定相が直接凝固することが分かった。これらの実験結果を説明するために六方晶を形成するためのイオン半径の幾何学的条件を解析したところ、TFの臨界値として0.87が得られた。EuFeO₃とSmFeO₃のTFの値がそれぞれ0.870と0.874であることから、この幾何学的条件は実験結果とよく符合することが分かった。

研究成果の概要(英文)：When the melt of some materials supercools below the melting temperature, the melt may solidify to metastable phases. Applying this method to LnFeO₃ (Ln: Lanthanide), we reported the forming of metastable hexagonal phase (h-LnFeO₃). Furthermore, we predicted that the geometrical condition of constitutive ions for forming h-LnFeO₃ are strongly related to the tolerance factor TF. Based on this idea, we performed the containerless solidification of LnFeO₃ and observed that the metastable phase solidifies directly from undercooled melts in the range from LuFeO₃ to EuFeO₃. However, in SmFeO₃, the stable phase was only observed. In order to verify these experimental results, we consider the geometrical condition of the ionic radii of constitutive ion for forming hexagonal phase, and derived 0.87 as the critical value of TF. This result well agrees with the experimental result because the values of TF in EuFeO₃ and SmFeO₃ are 0.870 and 0.874, respectively.

研究分野：材料プロセッシング

キーワード：無容器凝固 過冷却 準安定相 ペロブスカイト

1. 研究開始当初の背景

2010年、東シナ海での中国漁船の違法操業に端を発する中国政府の希土類金属の輸出規制は、同元素を必要とする我が国の産業分野に深刻な影響を及ぼした。この問題は、筆者らの研究においても例外ではなく、これまで報告してきたマルチフェロイックナマテリアルの候補になる準安定な六方晶 LnFeO_3 ($h\text{-LnFeO}_3$, Ln: (重)希土類元素, 空間群: $P6_3cm$) (*J Am, Ceram. Soc.*, **85** (2002), 2550) の生成に大きな影を落とすことが懸念された。この点から代表者らは希土類イオンを使わない系の探索は喫緊の課題と考え、本研究の申請に踏み切った。しかしながら希土類金属市場の冷え込みは我が国のみならず、中国においても大きな社会問題となり、輸出規制は漸次解消され、市場は落ち着きを取り戻した。このため申請当初に考えていた研究の必要性は、本申請が採択された時には、かなり希薄になっていたというのが研究開始当初の背景である。

2. 研究の目的

希土類金属市場の混迷は比較的短時間で収まったとは言え、同金属、特に重希土類はレアメタルの筆頭格であり、使用量の低減あるいは代替品の探索は資源の有効利用の観点からも極めて重要な課題と考えられる。この点から本研究では、いずれ希土類イオンを使わない系の探索に繋げるべく、まずは $h\text{-LnFeO}_3$ が生成される条件、特に Ln に求められる条件を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

$h\text{-LnFeO}_3$ は準安定相であることから、実験には準安定相の生成を容易にする無容器浮遊溶解凝固法、すなわち融液を融点以下に大きく過冷させ、その状態から凝固させる手法を用いた。Fig. 1 はそのための装置、すなわちガス浮遊炉(ADL: Aerodynamic Levitator)の模式図である。

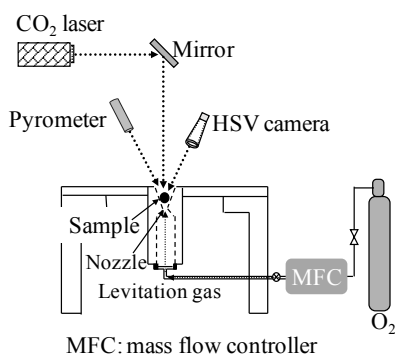


Fig. 1. Schematic illustration of aerodynamic levitator, ADL.

試料に用いる LnFeO_3 は所謂 ABO_3 で表される sesqui oxide の変種であり、ペロブスカイト(Perovskite)を代表格とする。Perovskite は斜方晶($o\text{-LnFeO}_3$)であり、その構造安定性

は、A, B, O のイオンの半径をそれぞれ r_A , r_B , r_O とする以下のトレランス因子(TF)で表され、 $TF \geq 0.8$ では Perovskite 構造、 $0.8 > TF$ ではイルメナイト(Ilmenite)構造が安定とされている。

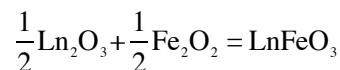
$$TF = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

これまでに筆者らは $h\text{-LnFeO}_3$ の生成はこの TF と関わりがあることを報告しており、また先に述べたように本研究では $h\text{-LnFeO}_3$ が生成し得る Ln の条件を明らかにすることを目的とすることから、Ln としてすでに明らかにしている Lu に加えて、Yb, Tm, Eu, Sm およびこれらの一部を Sc に置換することにより実効的に TF を変化させた系について実験を行った。

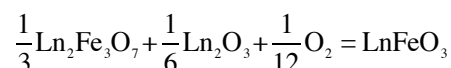
試料は純度 99.9%以上の Ln_2O_3 と Fe_2O_3 の粉末を、Ln と Fe のモル比が 1:1 になるように混ぜ、銅製炉床上でレーザーにより加熱溶解して直径 2 mm の球状試料を先ず作成した。次いでこの試料を ADL のノズルに乗せ、浮遊させながらレーザーにより溶解した。溶解後、レーザーを遮断、冷却時の試料の様子を高速度ビデオ(HSV)で、試料の温度を波長の異なる二つのピロメータで記録した。 $h\text{-LnFeO}_3$ は界面エネルギーの異方性によりファセット面からなる多面体を呈することから、準安定相の生成の有無は HSV の画像から判断した。

本実験のように溶解状態から凝固させる場合、得られる酸化物は酸素分圧 PO_2 の影響を受けると思われることから、先ずは LnFeO_3 の化学的安定性を検討した。

LnFeO_3 が関わる反応としては様々な反応式が考えられるがすべての Ln について比較検討できる反応は次式のみである。



上式の標準生成自由エネルギー(- ΔG)は、Katsura ら(*J. Solid State Chem.*, **23** (1978), 43)によれば LuFeO_3 において最も小さいことから、 PO_2 の影響については LuFeO_3 の化学的安定性を調べればよいことになる。Sekine ら(*J. Solid State Chem.*, **17** (1976), 49)は、 LuFeO_3 の化学反応



について、1473 K における ΔG を -20273 J/mol と報告している。したがって ΔG を温度 T の一次関数 $\Delta G = A + BT$ で近似すると、 A は反応のエンタルピー変化 ΔH , B はエントロピー変化 ΔS に対応する。上式において ΔS を酸素 1/12 モルの消失によるエントロピーの減少 (-17.09 J/mol·K) に等しいと仮定すると、 ΔH は -45447 J/mol と得られる。この反応は固相に関するものであるが、液相へも適用できると仮定すると、理想気体を仮定した酸素 1 気

圧下 ($PO_2 \approx 10^5$ Pa) において, 上式の反応が平衡する温度は 2659 K となる. したがって $PO_2 \approx 10^5$ Pa において $LnFeO_3$ の単相組織を生成するための加熱温度はもとより凝固温度 (融点) の目安としても 2600 K 以下であることが条件になる.

4. 研究成果

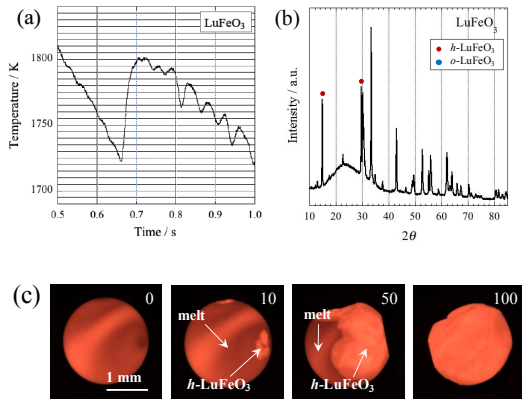


Fig. 2. (a) Typical $T-t$ curve of $LuFeO_3$ that solidified containerlessly in ADL; (b) Corresponding X-ray diffraction pattern; (c) HSV-images captured during recalescence. Frames are taken at time intervals of 0.5 msec and numerals shown at the top right of the photographs are the time (msec) elapsed from the onset of solidification.

Fig. 2 は O_2 を浮揚ガスとした $LuFeO_3$ の温度(T)-時間(t)曲線と対応する X 線回折 (XRD) パターンおよび HSV のスナップ写真である. なお試料の放射率は 1.0 とした. HSV 画像の右肩の数字は核生成時を原点とする経過時間(msec)である. $T-t$ 曲線から明らかなように核生成温度は ~ 1720 K, 融点は ~ 1800 K と, 先の条件を満たしている. また液相状態では球形であるのに対して凝固後は多面体を呈する等, 凝固相は $h-LnFeO_3$ であることを示唆している. 実際, XRD は $h-LnFeO_3$ の存在を裏付ける 2θ で 15° と 29° 近傍に顕著なピークを示している.

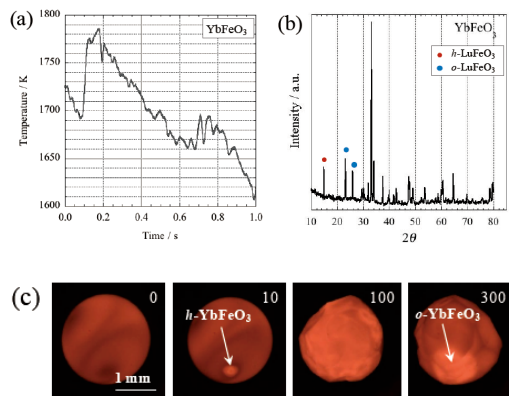


Fig. 3. (a) Typical $T-t$ curve of $YbFeO_3$ that solidified containerlessly in ADL; (b) Corresponding X-ray diffraction pattern; (c) HSV-images captured during recalescence.

一方 $YbFeO_3$ では Fig. 3 に示すように

$LuFeO_3$ の場合と同様, $T-t$ 曲線は $h-LnFeO_3$ の生成条件を満たし, HSV 画像も多面体を示しているが, 凝固後の冷却時にも温度を上昇させる 2 段階の復熱過程 (two-step recalescence) を生じている (Fig. 3). XRD からはピークは観察されるものの 29° のピークは減少し, 替わって $o-LnFeO_3$ の生成を示唆する 23° と 26° 近傍に顕著なピークを見せている. これらの結果は液相からは $h-LnFeO_3$ がまず生成するが, 凝固後の冷却過程で $o-LnFeO_3$ に固相変態することを示唆している. すなわち Lu よりもイオン半径の大きな Yb では, 準安定相の生成条件は満たされるが本手法での冷却速度では完全には凍結できないことを物語っている.

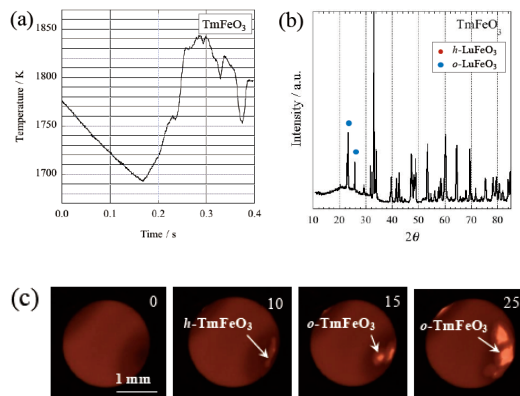


Fig. 4. (a) Typical $T-t$ curve of $TmFeO_3$ that solidified containerlessly in ADL; (b) Corresponding X-ray diffraction pattern; (c) HSV-images captured during recalescence.

Fig. 4 は $TmFeO_3$ についての結果である. $TmFeO_3$ では準安定相の核生成から時間差にして数 msec の遅れで安定相が生成する二重復熱過程 (double recalescence) が観察される. 最初の recalescence は $h-LnFeO_3$ の生成であり二番目 recalescence は $o-LnFeO_3$ の生成である点は $YbFeO_3$ の場合と同じであるが, 液相が残った状態での $o-LnFeO_3$ の生成である点が異なっている. この結果は $h-LnFeO_3$ と液相の界面を優先サイトとする $o-LnFeO_3$ の異質核生成を示唆する. $o-LnFeO_3$ の融点は $h-LnFeO_3$ よりも高いことから, 液相が共存するこの場合は, $h-LnFeO_3$ は融解し凝固後は $o-LnFeO_3$ の単相組織となると考えられる. 実際, XRD からは $h-LnFeO_3$ はほぼ消滅し $o-LnFeO_3$ が支配的になっていることが分かる.

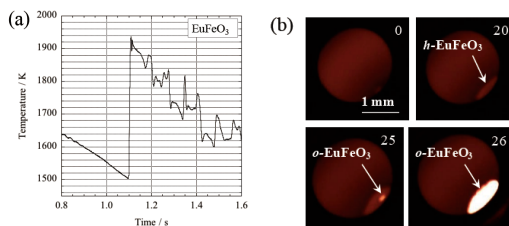


Fig. 5. (a) Typical $T-t$ curve of $EuFeO_3$ that solidified containerlessly in ADL; (b) HSV-images captured during recalescence.

この結果は Fig. 5 に示すように EuFeO_3 までと同様であるが、 SmFeO_3 では準安定相の生成はなく、過冷却誘掖から $o\text{-LnFeO}_3$ が直接に生成していることが分かる (Fig. 6). すなわち LnFeO_3 において過冷却融液から $h\text{-LnFeO}_3$ が生成するのは Lu から Eu までであり、イオン半径として Shannon の値 (CD: 9) を用いれば TF は、 LuFeO_3 の 0.840 から EuFeO_3 の 0.870 までとなり、0.874 の SmFeO_3 は準安定相の生成条件を満たしていないことになる。

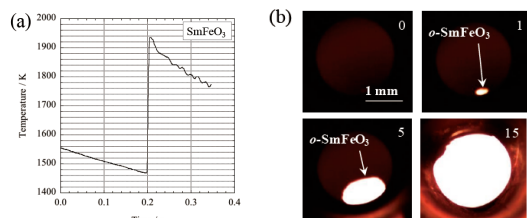


Fig. 6. (a) Typical $T-t$ curve of SmFeO_3 that solidified containerlessly in ADL; (b) HSV-images captured during recalescence.

先に述べたように筆者らは LnFeO_3 において六方晶の準安定相である $h\text{-LnFeO}_3$ の生成はその系の TF と関係していると考えている。この点を明らかにすべく R^{3+} , Fe^{3+} および O^{2-} により $P6_3cm$ の高温相である $P6_3/mmc$ について、イオン配列を考えてみよう。

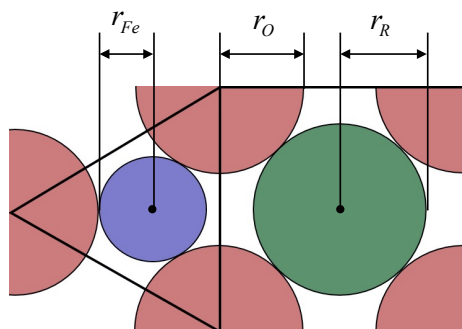


Fig. 7. Geometrical configuration among Ln^{3+} (CN=6), Fe^{3+} (CN=5), and O^{2-} in a space group of $P6_3/mmc$, in which the constituent ions are packed with no space between neighboring ions. The $h\text{-LnFeO}_3$ phase will be the ideal at $TF = 0.870$.

$P6_3/mmc$ のイオン配列は、まず O^{2-} のパッキングが ABCACB の稠密構造をとり、 Ln^{3+} と Fe^{3+} がそれぞれ、6 配位 (ctahedral Coordination:) と 5 配位 (Trigonal Bipyramidal Coordination) に位置する。Fig. 7 はこの 6 配位と 5 配位の幾何学的な関係を示している。すなわち Ln^{3+} は正八面体の中心に位置し、 Fe^{3+} は 5 配位サイトを構成する一対の四面体の共通の底面の中心に位置している。図から分かるように、この構造は $TF = 3^{1/2}/2 \approx 0.87$ の場合に理想的な配置 (NASA/CP, 217466 (2012) 128-135) となり、 $TF > 0.87$ では、 Ln^{3+} が 6 配位に入るには大きすぎるために Perovskite 構造をとると考えられる。一方、 $TF < 0.87$ では Fe^{3+} を 5 配位の中心から一方の側の四面体の中心

方向へ移動させることによって構造は維持できると思われる。Fig. 8 は LuFeO_3 において Lu よりもイオン半径の小さい Sc に置換した ($\text{Sc}_{0.6}\text{Lu}_{0.4}$) FeO_3 の $T-t$ 曲線と HSV のスナップ写真である。

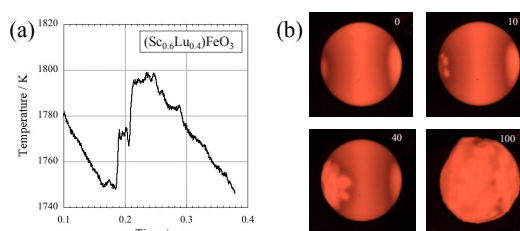


Fig. 8. (a) Typical $T-t$ curve of $(\text{Sc}_{0.6}\text{Lu}_{0.4})\text{FeO}_3$ that solidified containerlessly in ADL; (b) HSV-images captured during recalescence.

Lu の 60% を Sc に置換した結果、 TF は 0.817 まで減少するが、凝固形態は Fig. 3 と同様、多面体を呈しており、 $h\text{-LnFeO}_3$ の生成が窺える。ただし Ln のすべてを Sc に置換した場合、すなわち ScFeO_3 では安定相はビクスピアイト (Bixbyite) になるため、 TF が準安定相生成の指標となるかは目下のところ明らかにはできていない。それでも $TF = 0.870$ の EuFeO_3 では準安定相の生成が認められるのに対して、 $TF = 0.874$ の SmFeO_3 では安定相が直接に生成することは Fig. 7 のモデルの妥当性を示唆しているとは言えるだろう。

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 4 件)

- ① K. Kuribayashi, R. Takahashi, Y. Inatomi, S. Ozawa and M. S. Vijaya Kumar
“Containerless Processing of Metastable Multiferroic Composite in R-Fe-O System (R: Rare-earth element)”
Int. J. Microgravity Sci. Appl. **33** (2016), 330215, pp. 1-7. (Refereed)
DOI: 10.15011/jasma.33.330215.
- ② S. Ozawa, Y. Kawanobe, T. Nagasawa, and K. Kuribayashi
“Calibration of Zirconia Oxygen Pump and Sensor by Oxidation-Reduction Reaction of Solid Metals”
Int. J. Microgravity Sci. Appl. **33** (2016), 330214, pp. 1-4. (Refereed)
DOI: 10.15011/jasma.33.330214
- ③ K. Kuribayashi, H. Kato, K. Nagayama, Y. Inatomi and M. S. Vijaya Kumar
“An Experimental Verification of a Criterion for Forming Metastable Phases in Containerless Solidification”
Journal of Applied Physics, **119** (2015), 154905, pp. 1-7. (Refereed)
DOI: 10.1063/1.4918542
- ④ M. S. Vijaya Kumar, K. Kuribayashi, J. Yu,

J. T. Okada and R. Ishikawa,
“Microstructure and Magnetic Properties of
Metastable RFeO₃ (R: Rare-earth element)
Formed from Undercooled Melt”,
Journal of the American Ceramic Society,
96 (2013), pp. 995-1002. (Refereed)
DOI: 10.1111/jace.12127

[学会発表] (計 7 件)

- ① S. Ozawa, Y. Takei, M. Nishimura and K. Kuribayashi,
“Influence of Oxygen Partial Pressure on
Surface Tension for Molten Copper
Measured by Oscillating Deoplet Method
Using Electromagnetic Levitation”,
ISPS-6 & ITTW 2015, Sept. 14-18, 2015,
Kyoto, Japan.
- ② K. Kuribayashi, M. S. Vijaya Kumar and Y.
Inatomi,
“Containerless Processing of Metastable
Multiferroic Composite in R-(Mn, Fe)-O
System (R: rare-earth element)”,
ISPS-6 & ITTW 2015, Sept. 14-18, 2015,
Kyoto, Japan.
- ③ M. Nishimura, S. Ozawa and K. Kuribayashi,
“Surface Tension of Molten Silver in
Consideration of Oxygen Activity by
Electromagnetic Levitation Technique”,
ISPS-6 & ITTW 2015, Sept. 14-18, 2015,
Kyoto, Japan.
- ④ Y. Kudo, S. Ozawa and K. Kuribayashi,
“Surface Tension of Liquid Titanium
Measured by Electromagnetic Levitation
Combined with a Laser Heating”,
ISPS-6 & ITTW 2015, Sept. 14-18, 2015,
Kyoto, Japan.
- ⑤ K. Kuribayashi and M. S. Vijaya Kumar,
“Experimental Verification of Criterion for
Metastable Phases Formation in
Containerless Solidification”,
ISPS-5, Nov. 3-8, 2013, Orland, Florida,
USA.
- ⑥ M. S. Vijaya Kumar and K. Kuribayashi,
“Fabrication of Multiferroic NiFe₂O₄ by
Levitation Process”,
ISPS-5, Nov. 3-8, 2013, Orland, Florida,
USA.
- ⑦ S. Yoneyama and K. Kuribayashi,
“Rapid Solidification of Levitated and
Undercooled Ge-Sn Alloy Melt”,
ISPS-5, Nov. 3-8, 2013, Orland, Florida,
USA.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

栗林 一彦 (KURIBAYASHI KAZUHIKO)
宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所・
名誉教授
研究者番号：70092195

(2) 研究分担者

小澤 俊平 (OZAWA SHUMPEI)
千葉工業大学・工学部・准教授
研究者番号：80404937