

原研課題番号 06A-E01 過冷却融液から凝固時に形成される準安定酸化物相の同定
Identification of metastable phase formed during solidification from the undercooled melt

¹長沢晃輔, ¹栗林一彦, ²水野章敏, ²渡辺匡人, ³片山芳則

Kosuke NAGASHIO, Kazuhiko KURIBAYASHI, Akitoshi MIZUNO, Masahito WATANABE, Yoshinori KATAYAM

¹宇宙航空研究開発機構, ²学習院大学, ³日本原子力研究開発機構

過冷凝固時に形成される準安定相は、安定相の形成により再融解してしまう。これをX線IIと高速ビデオを組み合わせることにより250Hzの時間分解能でのディフラクションの取得を可能にし、準安定相の同定に成功した。

キーワード：準安定相, 時間分解X線回折, 過冷凝固

1. 目的

希土類-鉄酸化物(REFeO_3)では、過冷却状態からの凝固過程において、まず準安定相が形成され0.2秒後に安定相が形成されることが高速ビデオカメラの連続写真から確認されている[1]。しかしながら、安定相の潜熱により最初に形成された準安定相は最融解してしまい凝固後の粉末X線回折からは準安定相の存在を確認することはできない。そこで今回、時間分解能の良いX線CCDカメラを用いて過冷融液から最初に形成される準安定相の構造を決定することを目的とする。

2. 方法

図1に実験のセットアップを示す。ガス浮遊炉を用いて直径2mm弱の REFeO_3 試料を浮遊させ、レーザーにより上部から加熱・溶融させる。その後、レーザー遮断とともにX線IIディテクターの録画を開始し、ディフラクションを時間分解能よく取得する。

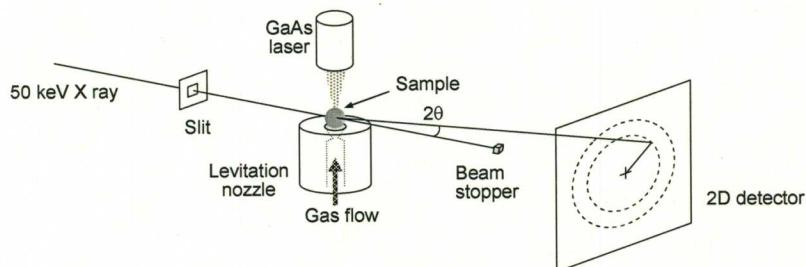


図1. 実験のセットアップ。

3. 研究成果および考察

1. X線ディテクターの高速化

既存のX線II-CCD(C4880)ディテクターの最高速度は、5.7Hzである。この場合、上記目的の結果を得るのに時間分解能が不足している。そこで、図2に示すようにX線II後部にフォトロン社製の高速ビデオカメラ(HSV, 最大10kHz)を導入した。HSVでは、画素サイズがC4880と比較してほぼ半分であるため、実験時にX線II-試料間距離を265mm(ゴニオステージθ軸利用)から100mmに近くすることで対応した。これにより、250Hzでのディフラクションパターンの撮影に成功した。



図2. X線II-HSVシステム。

2. 準安定相のディフラクションパターンの取得

図3に高速ビデオカメラで捉えた YFeO_3 試料の凝固過程を示す。0.068sにおいて、準安定相が板状に形成されていることがわかる。その後0.104sにおいて、輝度の強い安定相が凝固開始し、0.142sには完全に安定相のみになっている。図4にX線II-HSVにより捉えたディフラクションパターンの経時変化を示す。0sにおいては、過冷却液体であるが、0.012s時には数個のディフラクションスポットが観察される。図3と試料が異なるため時間をそのまま比較することはできないが、それほど時間のずれは観察されていないことから、準安定相のスポットであると考えられる。準安定相は、液滴内に3~5個しか形成されないため、スポットが観察されたことと一致している。また0.052s時には、かなりスポットが増加しており、安定相の凝固が開始したと考えられる。0.252s時には完全に準安定相は融解し、安定相のみのディフラクションになっていると思われる。まだきちんとした解析が必要であるが、この結果から準安定相の構造の決定につながることが期待できる。



図3. YFeO_3 試料の凝固過程。

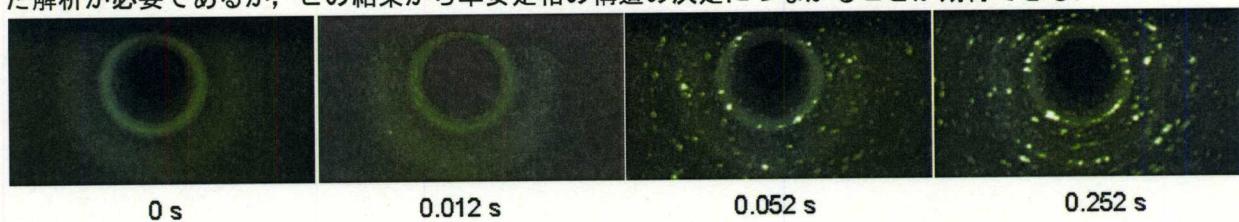


図4. X線II-HSVにより250Hzで捉えたディフラクションパターン。

5. 引用(参照)文献等

- [1]K. Nagashio and K. Kuribayashi, J. Am. Ceram. Soc., 2002, **85**, 2550-2556.