

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長汐晃輔, ¹栗林一彦, ²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日本原子力研究開発機構

概要

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最大2000Hz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、レーザー遮断と同時に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。

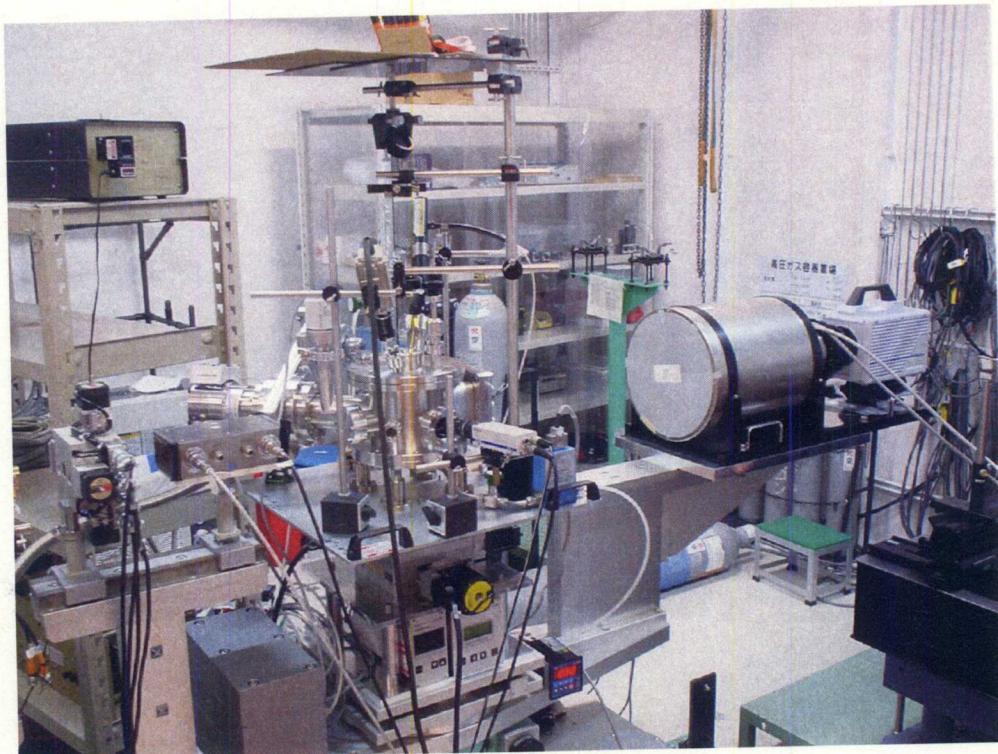


図1. 実験のセットアップ。

3. 研究成果および考察

1. X線ディテクターの高速化 2

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ために時間分解能が不足している。そこで、前期において高速ビデオ(HSV)に変更することにより250Hzまでの高速化を達成した。今回、さらに新規にフォトロン社製の高速ビデオカメラSA1を導入した。空間分解能10254*1024(12bit)5400Hzの高速・高分解能タイプである。光学レンズを最適化し、ディフラクションパターンの高速撮影に成功した。今回P-43タイプのX線IIでは、残光特性が1msであるため、1000Hzが最高速度となるが、実際の実験では2000Hzにおいてもきちんと回折パターンの動きを確認することができた。

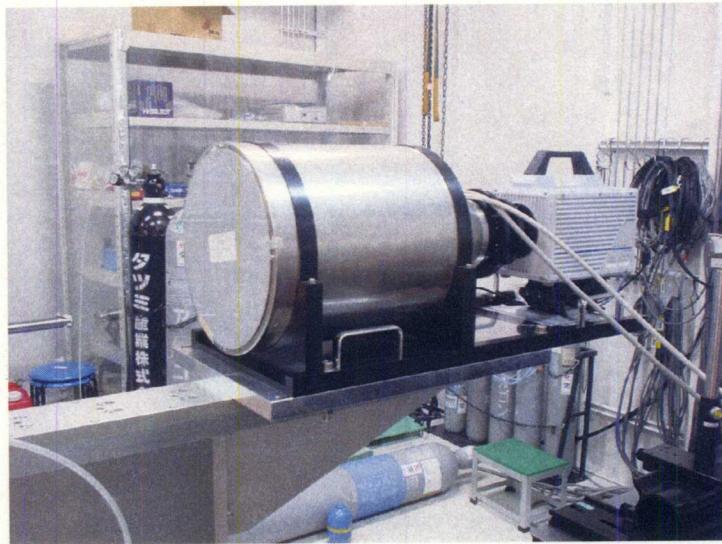


図2. X線II-HSVシステム。

2. 準安定相のディフランクションパターンの取得[2]

図3に高速ビデオで捉えた凝固挙動(右欄)とほぼ同時刻におけるX線ディテクターの回折パターン(左欄)を示す。準安定相の形成により液体の弱いハローパターンの中に丸印で示すように回折スポットが観察された。さらに、安定相の形成に伴い多くの回折スポットが観察された。図4に、これらの回折パターンの構造解析結果をしめす。安定相のピークプロファイルとは一致せず、準安定相はLu系の準安定相の構造と一致していることがわかる。この結果から六方晶系であることがわかった。安定相のペロブスカイト構造の<111>軸を伸展させた場合、六方晶系が形成されることから、結晶構造的に非常に類似しており、常に準安定相上に安定相が核生成した高速ビデオ(t=0.051s)との結果を良く説明している。

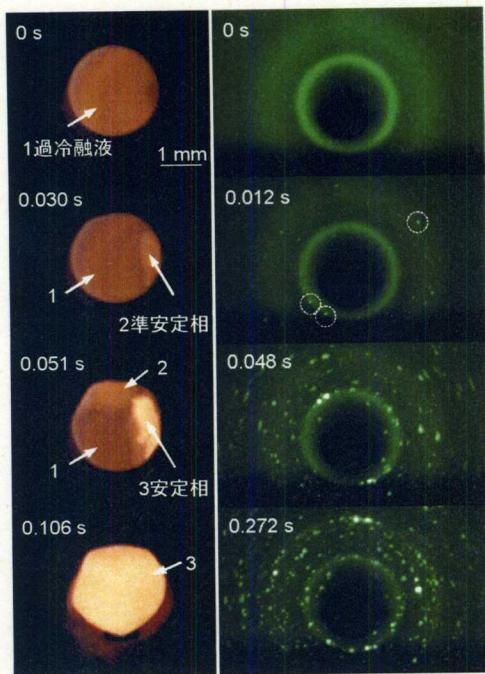


図3. 凝固挙動と回折パターン.

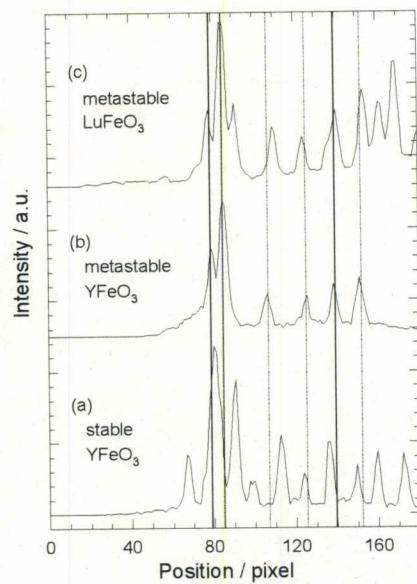


図4. 解析により得られたピークプロファイル.

5. 引用(参照)文献等

- [1] K. Nagashio and K. Kuribayashi, J. Am. Ceram. Soc., 2002, **85**, 2550-2556.
- [2] K. Nagashio, K. Kuribayashi, M. S. Vijaya Kumar, K. Niwata, T. Hibiya, A. Mizuno, M. Watanabe, Y. Katayama, "In-situ identification of the metastable phase during solidification from the undercooled YFeO_3 melt by fast X-ray diffractometry at 250 Hz", Appl. Phys. Lett. 2006, **89**, 241923.