

論文の内容の要旨

論文題目 無容器凝固における酸化物の凝固形態及び相選択

長汐 晃輔

酸化物は一般に結晶構造が金属に比べて複雑であることから、核生成の活性化エネルギーが大きく、大きな過冷度が得られると予測される。すなわち、凝固形態・相選択の研究の更なる展開が期待できる。にもかかわらず、一連の無容器凝固実験は金属に関して行なわれたものであり、酸化物に関してはほとんど報告されていない。これは無容器凝固の研究を担ってきた電磁浮遊炉は、電気伝導性の低い酸化物には転用不可能であることに起因する。今回、ガスジェット音波浮遊炉と CO₂ レーザー加熱システムを組み合わせることにより、酸化物を試料とする無容器凝固実験を行なった。金属では到達し得なかった過冷領域での実験において、凝固形態・相選択における興味深い結果が得られた。

1. Y₃Al₅O₁₂ ガーネット(YAG)の Hypercooling limit でのデンドライトからセルへの遷移

YAG はガーネット構造という複雑な結晶構造を有しているために、大きな過冷度を得ることができる。得られた最大過冷度は 1060 K であり、酸化物材料で初めて Hypercooling limit($\Delta T_{hyp}=769$ K)以上に過冷させることに成功した。ここで、 ΔT_{hyp} とは、凝固潜熱が過冷融液に抜熱される臨界過冷度であり、これ以上に過冷した場合リカレッセンス後の温度は融点に復熱しないためリカレッセンス中に形成された非平衡凝固組織は最融解することなく保存される。そこで、様々な過冷度で強制的に核生成・成長させた試料の組織を詳細に観察した結果、図 1 に示すように ΔT_{hyp} 近傍においてデンドライトからセルへの遷移を観察した。リカレッセンス中に全体積が凝固するとき、デンドライト間の融液は存在し得ず、2 次アームの発達を抑制し、セル状で凝固することが理解される。

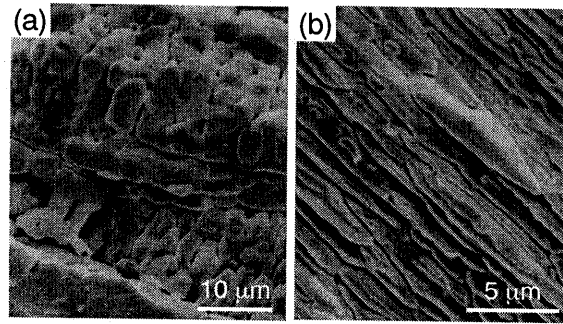


図1 試料破断面の SEM 写真. (a) $\Delta T=746$ K, (b) $\Delta T=862$ K.

2. 包晶相の過冷融液からの直接成長の達成とその成長機構の解明

Nd 系酸化物超伝導体(Nd123)は包晶系状態図を示す. すなわち, その成長速度は包晶反応によって律速されてしまう. そこで無容器凝固プロセスを適応し, 包晶組成を有する試料の融液を包晶温度以下まで過冷させ凝固させた. 図2に示すように, Nd123相は dendritic 成長していることから, 包晶反応を避け, 過冷融液から直接 Nd123 が成長したといえる. 得られた試料は, 95.1K の超伝導転移温度を示した. また, 無容器凝固と Splat Quenching を組み合わせることにより, Nd123 アモルファス薄膜の作製に成功した. さらに, 包晶系における相選択理論を過冷凝固に適応し, 図3に示すように, 過冷度と成長速度の関係を理論的に計算した. 過冷度が増加するに従い, Nd422相の成長速度よりも Nd123相の成長速度が速くなっていることがわかる. 速度論の観点から見た場合, 初期組成からずれのない Nd123相の方が速く成長することができる. このため包晶相が優先的に成長したことが理解できる. この成長理論は, 包晶相が直接成長し得る臨界過冷度を指摘するため, 他の包晶系にも応用が可能である. この相選択理論に基づき $Y_3Fe_5O_{12}$ についても同様な議論を行い, 適応可能であることを示した.

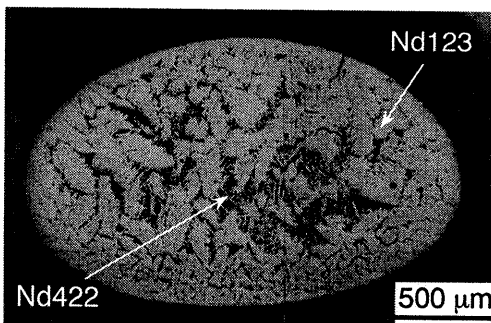


図2 自発的に核生成成長した Nd123 試料の断面写真.

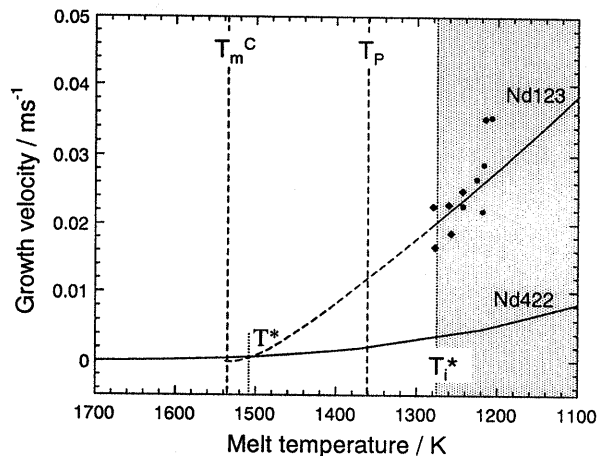


図3 融液温度と Nd123, Nd422 の成長速度の関係.