

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 長 汐 晃 輔

酸化物には金属に比べて凝固の核生成が困難なものが多く、したがって大きな過冷度が期待できる。すなわち、過冷度を制御することにより凝固過程・相選択についての広範な研究が可能になる、にもかかわらず金属に比べて酸化物に関する研究は多くはない。これは大過冷状態を実現するための有効な実験手段である無容器浮遊溶融が、酸化物に対しては適用が困難であったことが一因である。本論文は、ガスジェット音波浮遊装置と CO<sub>2</sub> レーザー加熱システムを組み合わせた浮遊溶融炉により、酸化物を対象に、金属では到達し得なかった大過冷領域からの凝固とその際の相選択挙動についての研究をまとめたものであり、10 章により構成される。

第 1 章は緒言であり本研究の背景と目的、実験方法等について述べている。すなわち過冷凝固の定義から始め、大過冷状態を実現するための手段としての浮遊溶融凝固実験技術、特に著者が採用したガスジェット音波浮遊炉についてその詳細を述べている。次いで純物質・合金、共晶・包晶系等についての過冷凝固と相選択に関するこれまでの研究を概括し、本研究の位置づけと、試料として Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(YAG)、NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>(Nd123)、Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(YIG)、BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>、REFeO<sub>3</sub>(RE: 希土類元素)を用いた理由を述べている。

第 2 章、第 3 章では、YAG を含む Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系をとりあげ、過冷度と相選択、界面形態の関係を論じている。すなわち、第 2 章では、hypercooling limit( $\Delta T_{hyp}$ )を越える大過冷域からの凝固過程では、デンドライト樹間にメルトが残存しないことにより 2 次アームの発達が抑制されるという仮説を立て、著者が見いだしたデンドライトからセルへの界面形態変化はこの仮説で説明できることを述べている。また第 3 章では、これまで Liquid-liquid Transition として報告されてきた Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> メルトにおける急冷時の相変化挙動は、核生成した YAG 相の成長速度が小さいことによって生じた、アモルファスマトリックス中への YAG 相の微細分散であることを、微小領域 X 線回折により明らかにしている。

第 4 章からは包晶系における過冷度と相選択の関係を述べている。先ず第 4 章では包晶系における coupled growth の可能性を論じている。すなわち亜包晶組成の試料において、

メルトを大きく過冷させることができれば高温相と包晶相の間で coupled growth が生ずる可能性を理論的に導き、次いで Nd123 の亜包晶組成の試料( $\text{Nd}_5\text{Ba}_6\text{Cu}_9\text{O}_y$ ,  $\text{Nd}_{15}\text{Ba}_{14}\text{Cu}_{21}\text{O}_z$ )を用いた実験を行い、ラメラ状に晶出した高温相( $\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ )と包晶相( $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ )の関係が、本理論の coupled growth として定量的に説明できることを述べている。次いで第 5 章、第 6 章では、Nd123 における過冷融液からの包晶相の成長挙動を調べている。すなわち第 5 章では過冷度と成長する相の関係を、第 6 章ではスプラット急冷した場合の晶出相をそれぞれ調べ、定常成長中の界面温度が包晶温度以下になること、およびスプラット急冷温度が包晶温度以下になることが包晶相を晶出させるための必要条件であることを実験的に導いている。第 7 章、第 8 章では過冷メルトからの包晶相の直接成長機構を考察している。すなわち、高温相と包晶相の成長速度をそれぞれデンドライト成長モデルにより求め、包晶相の成長速度が高温相の成長速度を上回る場合は、絶対成長速度基準から第 5 章の条件が包晶相生成のための必要十分条件となり、高温相の成長速度が包晶の成長速度を上回る場合は、競合核生成速度基準から高温相の核生成速度を上回る冷却速度が必要になることを示し、Nd123 および YIG において実験的に論じている。

第 9 章では、過冷メルトからの急速凝固における安定相と準安定相の相選択を述べている。すなわち、 $\text{REFeO}_3$  を大過冷状態から凝固させた場合、RE のイオン半径が小さい  $\text{LaFeO}_3$  では安定相のペロブスカイトのみが生成するが、RE のイオン半径が La よりも大きい  $\text{YFeO}_3$  では、顕著なファセット面を呈する融点の低い準安定相が先に生成し、次いで融点の高い安定相が晶出し、準安定相は安定相の凝固潜熱により再融解し消失する、さらに RE のイオン半径が Y よりも大きい  $\text{LuFeO}_3$  では準安定相のみが生成することを示し、準安定相生成のメカニズムを RE と Fe のイオン半径の違いに基づくペロブスカイト構造の安定性と関連づけて論じている。

第 10 章は総括であり、酸化物の過冷凝固を凝固形態遷移と相選択の観点から総括している。

以上、要するに本論文は無容器プロセッシングという、ルツボを使わずに試料を熔融凝固させる実験手法により、酸化物における大過冷却状態のメルトからの凝固・相選択挙動を明らかにしている。これは平衡状態図にない非平衡相の探索や準安定相の生成プロセスの設計等、セラミックス材料学の進展に寄与するところが大きく、よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。