

## 無容器過冷却凝固法を用いた Lu-Fe-O 三元系における未知準安定相の生成

庭田健司<sup>1,2</sup>, 長汐晃輔<sup>2</sup>, 日比谷孟俊<sup>1,2</sup>, 栗林一彦<sup>1</sup><sup>1</sup>首都大学東京, <sup>2</sup>ISAS/JAXA

## Formation of Metastable phases in the ternary system Lu-Fe-O by containerless solidification method

Kenji Niwata<sup>1,2</sup>, Kosuke Nagashio<sup>2</sup>, Taketoshi Hibiya<sup>1,2</sup>, Kazuhiko Kuribayashi<sup>2</sup><sup>1</sup>Tokyo Metropolitan University, 6-6 Asahigaoka, Hino, Tokyo 191-0065<sup>2</sup>Institute of Space and Astronautical Science, 3-1-1 Yoshinodai, Sagami-hara, Kanagawa 229-8510

E-Mail: kenji@astan1.tmit.ac.jp

Abstract: The containerless solidification of the ternary Lu-Fe-O system was carried out using an aerodynamic levitator in order to explore new metastable phases with magnetic properties. Two kinds of new metastable phases were found in the sample with the initial composition of Lu:Fe=3:5 by the powder X-ray diffraction method. The micro-focus X-ray diffraction using the collimator with 10  $\mu\text{m}$  diameter was applied to the mixed microstructure of both phases and succeeded to separate the characteristic peaks for each metastable phase. This resulted in the determination of crystal structure of one of metastable phases. In this paper, many information of the other metastable phases are also shown.

## 1. 緒言

希土類元素を含む鉄系酸化物は磁性材料として広く利用されている。Kimizukaらは、従来法である粉末焼結法により、Lu-Fe-O系において、 $\text{REFeO}_3$ 、 $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 以外に $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ 化合物の存在を発見し[1,2]、精力的な研究により、3元系平衡状態図を確立している[3]。さらに、これらの新規化合物の磁性特性も報告している[4,5]。しかしながら、熱平衡状態に近い粉末焼結法による新規機能性材料探索は、重要な系では研究し尽くされており、今後の進展はあまり期待できない。

ところで、宇宙環境利用実験の進展に伴い注目されるようになった無容器凝固法では、容器壁を優先サイトとする不均一核生成が抑制されるため、過冷却状態からの非平衡凝固が可能であり、熱力学的に準安定な相が生成される可能性がある。このような準安定相には、従来の材料を超える機能を有する可

能性があり、新しい機能性材料としての期待が持たれている。

Goldschmidtの提案したtolerance factor[6]によるペロブスカイト構造の安定性の議論から、無容器凝固により $\text{LuFeO}_3$ 組成の試料において、未知の準安定相が報告された[7]。しかしながら、準安定相の組成、結晶構造、材料的特性等は未解明のままである。またLu-Fe-O系において実験が行われたのは、 $\text{LuFeO}_3$ 組成のみであり、この系において、出発組成に応じてどのような準安定相が生成するかについては明らかにされていない。

本研究では、ガスジェット浮遊炉(Aerodynamic Levitator, ADL)を用いた実験を行い、既往の研究で報告された準安定相の組成と結晶学的構造、および材料的特性の解明を主な目的とする。また融液の出発組成を変えることにより、更なる準安定相の探索を行い、Lu-Fe-O三元系における準安定相の生成メカニズムの解明を試みた。

## 2. 実験方法

鉄系酸化物におけるFeは2価と3価を取りうるため、酸素雰囲気で行うことでLu-Fe-O三元系状態図をFig.1に示すような $\text{Lu}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 擬二元系へと簡略化した。

純度99.9%  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ 粉末と99.99%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粉末を所望の組成比となるよう秤量し、混合粉末を準備した。この粉末を水冷銅ハース上で、 $\text{CO}_2$ レーザーによって溶解させることにより、Fig.1に示す4種類の組成比を持つ直径約2mmの球形試料を作製した。

Fig.2に実験装置の概要図を示す。ADL下部より

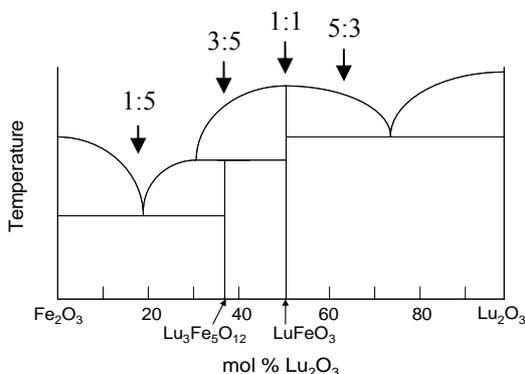


Fig.1 Expected quasi-binary phase diagram in the  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Lu}_2\text{O}_3$  system. Experimentally investigated compositions were indicated by arrows. The phase diagram for this system has not been reported.

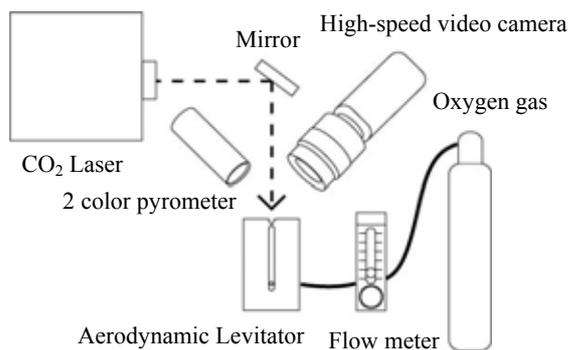


Fig.2 Schematic of aerodynamic levitation system.

浮遊ガスとして酸素を流すことによって、円錐形ノズル内の試料周りに気圧差が生じ、その結果試料は空中に浮遊保持される。浮遊した試料をCO<sub>2</sub>レーザーにより加熱・溶融し、レーザー光を遮断することにより過冷却させた。リカレッセンス挙動を高速ビデオカメラを用いて、サンプリング速度 500 Hz で観察した。試料表面温度は、スポット径 1 mmφ、中心波長 0.9 μm、1.55 μm の 2 色放射温度計を用いて 1000 Hz で測定した。放射温度計の誤差は、測定値の±0.5 % である。

得られた試料に関して、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) により組織観察を行い、粉末 X 線回折装置 (X-ray Diffractometer, XRD) およびエネルギー分散型測定装置 (Energy Dispersive X-ray Spectrometer, EDS) により相の同定と組成分析を行った。準安定相の固有 X 線ピークを解明するために本研究では微小部回折装置 (micro-focus XRD) を用い、X 線ピーク分離を行った。10 μmφ のコリメーターにより約 30 μmφ の局所領域の回折パターンを得ることが可能である。

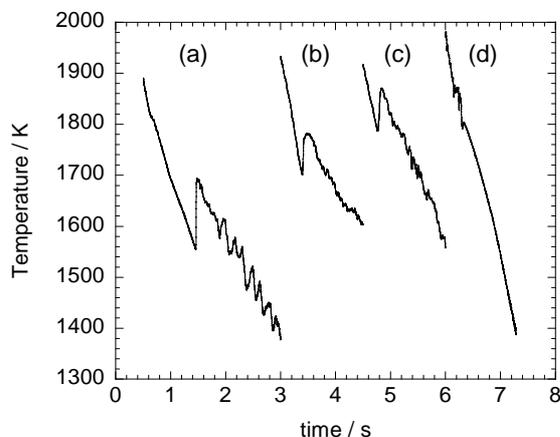


Fig.3 Typical cooling curves for samples with different compositions; Lu:Fe=(a)1:5, (b)3:5, (c)1:1 and (d)5:3.

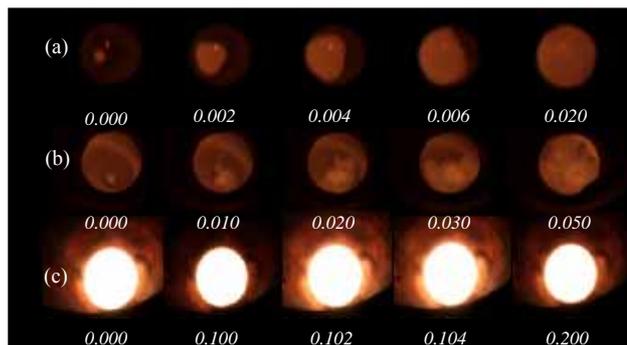


Fig.4 Recalescence behavior captured by HSV for samples with different initial compositions; Lu:Fe=(a)1:5 (b)3:5 (c)1:5. The unit of time is second.

また得られた試料において、管状炉を用い酸化雰囲気下において 1073 K から 1673 K まで温度を変えて 1 時間および 24 時間焼鈍を行った。粉末 XRD により焼鈍後の相の同定を行った。

### 3. 実験結果および考察

Lu:Fe=1:5, 3:5, 1:1, 5:3 組成試料の冷却曲線を Fig.3 に示す。以後、試料の組成は、Lu:Fe の比で表す。1:5 組成試料から Lu 濃度の増加に伴い、核生成温度が増加した。また、リカレッセンス中の温度上昇は、1:5 組成試料が最も大きく 150 K 程度であった。5:3 組成試料ではこの実験で用いた 2 色放射温度計の測定可能温度域内 (873~1873 K) でのリカレッセンスは認められなかった。

Fig.4 に高速ビデオカメラによって撮影した凝固挙動を示す。(a)1:5 組成試料では固液界面が明確で、成長速度は~70 mm/s であったのに対し、(b)3:5 組成試料では固液界面は明確ではないものの、ファセット的な成長が見られ、成長速度は~30 mm/s であった。また、(c)5:3 組成試料においては、放射温度計

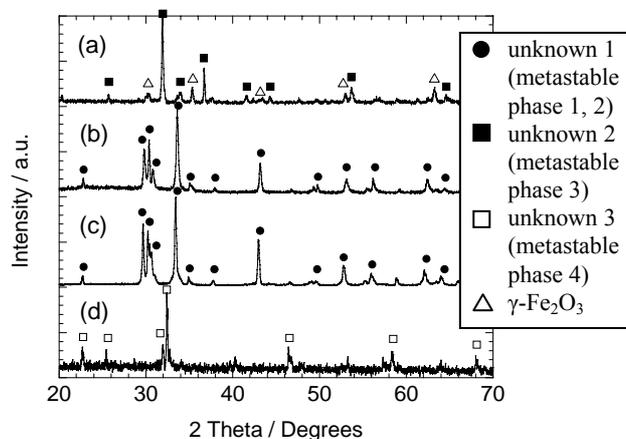


Fig.5 XRD results of samples with different compositions, Lu:Fe=(a)1:5, (b)3:5, (c)1:1 and (d)5:3.

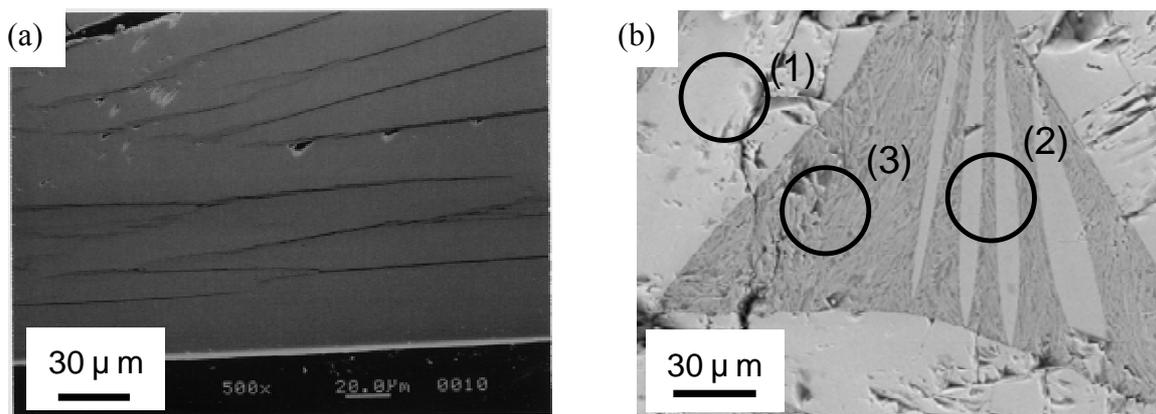


Fig.6 Cross-sectional SEM images of samples with (a) 1:1 composition and (b) 3:5 composition. The numbers indicate the places where micro-focus XRD was carried out.

の観測ではリカレンスを認めることができなかったが、ビデオ撮影では明瞭なりカレンスを観測できた。従って 2000 K 以上の高温域で凝固していることが推測される。

Fig.5 に過冷凝固によって得られた試料の XRD 結果を示す。各組成について、それぞれ従来の安定相とは異なる未知の X 線ピークが得られたことから、未知準安定相が晶出したことがわかる。ここで、すでに報告した 1:1 組成におけるピークパターン [7] は、3:5 組成から得られた試料のものと良く一致した。したがって 3:5 組成試料において晶出した準安定相は、既往の研究で報告されている準安定相と同一のものであると言える。

Fig.6 (a) に 1:1 組成試料、Fig.6 (b) に 3:5 組成試料の凝固後の断面 SEM 写真をそれぞれ示す。Fig.6 (a) では、ほぼ単相から構成されているが、Fig.6 (b) では (1) および (2) に示すように大小の白色の単相と、(3) に示す黒っぽい共晶組織が形成されている。しかしながら、明らかに組織が異なるにも関わらず、XRD 結果が一致することから、この未知 X 線ピークパターン中には複数の準安定相が存在すること

が示唆される。そこで (b) 中の 3 種類の局所領域について、micro-focus XRD による回折を行った。その結果を Fig.7 に示す。(1) は大きな単相領域の回折結果であり、白丸で示したピークを大きな単相の固有 X 線ピークとまず仮定する。(2) は小さな単相と共晶組織を含む領域の回折結果であり、(3) は共晶組織領域の回折結果であるが、それぞれ大きな単相のピークを含んでいることがわかる。また (2) と (3) を比べると、共晶組織の体積率が増えると相対的に大きな単相のピークが減少していることがわかる。したがって、大小の単相は同一の準安定相であり、この準安定相は共晶組織にも含まれているといえる。また共晶組織に含まれる黒色の相が、もう一つの準安定相となる。以降、前者を準安定相 1 とし、後者を準安定相 2 とする。さらに同様な実験を繰り返すことにより 2 つの準安定相の固有 X 線ピークを Fig.8 のように分離した。分離後のピークパターンも既存の化合物相のものとは一致していないことを注意しておく。

準安定相 1, 2 の組成を解明するために、EDS による組成分析を行った。その結果、準安定相 1 の組

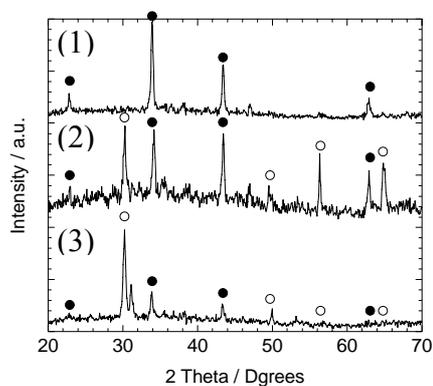


Fig.7 Micro-focus XRD results for the 3 different places shown in Fig.6(b).

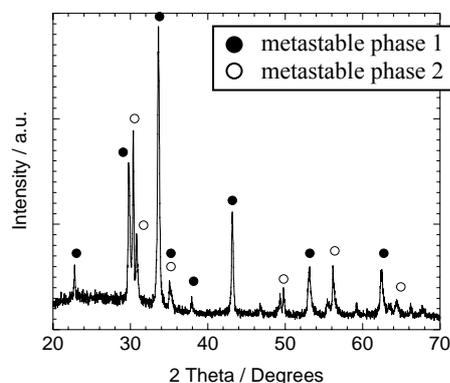


Fig.8 XRD peak patterns for metastable phases 1 and 2.

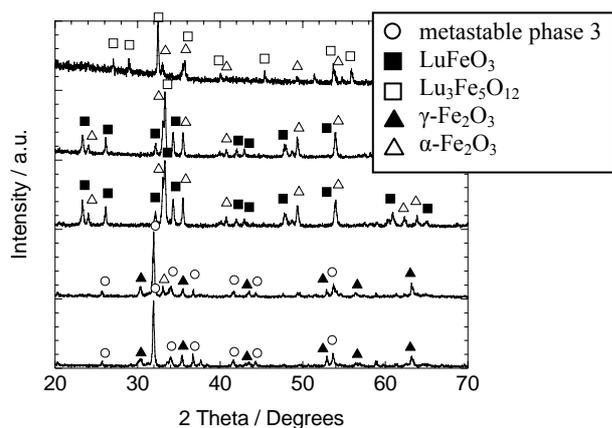


Fig.9 XRD results for samples with 1:5 composition. The samples were heated in the tube furnace at 1073 and 1273 K for 1 hour and at 1473 and 1673 K for 24 hour under oxygen gas flow.

成比は Lu:Fe=1:1 であった。準安定相 2 は EDS の空間分解能以下の大きさのため、個別の組成分析は困難である。そこで共晶組織の巨視的な平均組成を分析したところ、Lu:Fe=1:3 であった。またこの共晶組織の 2 次元画像から準安定相 1, 2 の体積分率を 45:55 と求めた。これより準安定相 2 の組成比は Lu:Fe=1:5 と求まる。

EDS 結果から、準安定相 1 は安定相ペロブスカイトと同じ組成であり、結晶構造が異なるといえる。安定相ペロブスカイトは斜方晶であり、それ以外の結晶構造は報告されていない。しかし最近、有機溶媒を用いた低温合成法により準安定六方晶  $\text{YFeO}_3$  が報告された[8]。この六方晶  $\text{YFeO}_3$  の X 線ピークパターンは、準安定相 1 のものと非常に良く一致していることがわかった。この結果から希土類元素の類似性を考慮すると、準安定相 1 は過冷却融液からの非平衡プロセスにより生成した六方晶  $\text{LuFeO}_3$  と結論づけられる。

また Fig.5 で示した unknown2, 3 をそれぞれ準安定相 3, 4 とする。一連の解析の結果、準安定相 3 の組成比は 1:3 であることがわかり、準安定相 4 については正確な組成解明に至っていないが、Lu-rich の組成であることが推測される。

各準安定相の熱的安定性を解析するために、管状炉を用いて準安定相を酸素雰囲気下で焼鈍した。一例として Lu:Fe=1:5 組成融液から得られた準安定相 3 および同じく準安定相である  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  からなる試料の様々な温度での焼鈍後の XRD 結果を Fig.9 に示す。1073 K において 1 時間の焼鈍により、わずかに  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  への変態が見られるが、準安定相 3 は安定に存在することが確認された。1273 K で 1 時間焼鈍したところ、準安定相 3 は安定相である  $\text{LuFeO}_3$  へ

と変態しており、1673 K で 24 時間焼鈍したところ、状態図上で最も安定な  $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  および  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  への相変態が確認された。

準安定相 1, 2 についても酸素雰囲気下での焼鈍を行ったところ、準安定相 3 と同様に 1073 K までは安定に存在し、1273 K で  $\text{LuFeO}_3$  へ変態し、1673 K では状態図に従って最も安定な相へと変態することがわかった。また DTA による示差熱分析の結果、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Lu}_2\text{O}_3$  の固相線温度は 1781 K であることを確認しており、準安定相から安定相への相変態は固相拡散によって進んでいることが理解できる。

#### 4. 結論

ガスジェット浮遊法を用いた無容器過冷却凝固により、Lu-Fe-O 三元系において未知準安定相の晶出を確認し、組成および固有 X 線ピークの解明を行った。

micro-focus XRD により、Nagashio and Kuribayashi による既往の研究で報告されていた準安定相は、準安定相 1, 2 から成り立つことを確認し、それぞれの固有 X 線ピークを決定した。その結果既知物質との比較が可能となり、準安定相 1 は六方晶系であることが解明された。

融液の出発組成を変え一連の実験を行うことで、新たに二つの未知準安定相の晶出を確認した。EDS によってそれぞれの組成を決定し、管状炉を用いた焼鈍の結果、各準安定相は 1073 K まで安定に存在することがわかった。

#### 参考文献

- [1] N. Kmizuka et al., Solid State Com., **15**, 1199 (1974).
- [2] N. Kmizuka et al., Solid State Com., **15**, 1321 (1974).
- [3] T. Sekine and T. Katsura, J. Solid State Chem., **17**, 49 (1976).
- [4] T. Sugihara, et al., J. Phys. Soc. Jpn., **54**, 1139 (1985).
- [5] J. Iida, et al., J. Phys. Soc. Jpn., **56**, 3746 (1987).
- [6] V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII, Die Gesetze der Krystallochemie, Math.-Naturv. Kl., Oslo, Norway, 1926.
- [7] K. Nagashio and K. Kuribayashi, J. Am. Ceram. Soc., **85**, 2550 (2002)
- [8] M. Inoue, T. Nishikawa, and T. Inui, J. Mater. Res., **13**, 856 (1998).