

論文の内容の要旨

論文題目 Microstructure and High-temperature Properties of
 Al₂O₃-based Oxide Eutectics
 (Al₂O₃ 基酸化物共晶体の微細組織構造と高温特性の研究)

氏 名 海 田 博 司

天然に産する岩石や人工的に作られた材料は様々な組織を持つ。それぞれの組織はその物質を特徴づけるものであり、岩石であれば形成に関する重要な情報を含み、材料であればその特性を決めるものである。こうした組織の形成メカニズムを解明することは、物質科学における重要な課題のひとつである。本研究は融液からの結晶成長法を用い、固体無機物質の組織を自在に制御し、組織と特性の関係を明らかにしようとするものである。

1950 年代初めにウィスカー状の単結晶が理論値に近い強度を持つことが報告されて以来、強度材としての複合材料の研究が盛んに行われている。こうした複合材料のうち、共晶組成を持つ融液を一端から一定速度で凝固させ(一方向凝固)、規則的な共晶組織を持つように作製されたものを一方向凝固共晶体という。このように規則的な配列をした凝固組織を持つ物質は、それぞれの成分が単独の場合や無秩序に配列した組織を持つ物質に比べて高い強度を持つ。したがって、一方向凝固共晶体は、凝固過程のメカニズムという観点からは理学的、強度発現と

いう観点からは工学的な研究対象となっている。本研究でも組織と特性との関係を明らかにするという目的から、成長物質として一方向凝固共晶体を取り上げた。

一方向凝固共晶体についての研究は 1960 年代より、合金についてその構造特性や微細組織形状が議論され、1970 年代に入り、その対象は非金属の固体無機物質へと移っていった。しかし、その微細組織の形状制御は困難であり、組織形成メカニズムの多くは未だ解明されていない。一方、1995 年および 1997 年には、制御された均一な微細組織を持つ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 共晶体、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 共晶体がそれぞれ開発され、さらに 1999 年には、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ のファイバー化が報告された。しかし、これらの研究はいずれも高温強度特性に着目しているために、微細構造などの議論は十分になされていない。

本研究では特に Al_2O_3 基酸化物共晶体に着目し、(1) マイクロ引き下げ (Micro-pulling-down method; μ -PD) 法による $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{RE-Al-O}$ (RE は希土類元素) 二元系共晶体ファイバーの希土類サイト置換体および新たな構造を持つ新規共晶体化合物の作製、(2) 同じく μ -PD 法による $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZrO}_2$ 三元系共晶体ファイバーの新規作製、(3) 作製した新規共晶体化合物の相同定、(4) 各種共晶体化合物の微細組織観察とその形状特性の比較および評価、(5) ビッカース硬さによる機械特性およびアニリングや高温での引張試験による高温特性の基礎評価、(6) 合金の強度と結晶粒径との関係の経験式である Hall-Petch の関係式が本系に適用できるかの検討、(7) コンピューターでのモデリングによる微細組織の解析、などを目的とする。

以下に実験方法を述べる。試料作製には μ -PD 法を用いた。この方法は溶融凝固法の一つであり、まず、完全に融解した原料にるつぼの下方先端に開けた小さな穴を通して種結晶を接触させ、この種結晶を下方に引き下げていくことで融液を結晶化させ、育成を行う。育成中の固液界面の様子は CCD カメラを用いて観察を行い、育成速度と温度を調節する。通常育成速度は 0.1–20 mm/min 程度であるが、物質によっては従来のバルクの結晶育成法に比べ非常に早い 30 mm/min ま

での育成が可能である。出発原料は純度 99.99 %～99.999 %の高純度酸化物を用い、評価にはX線回折装置，走査型電子顕微鏡，電子プローブ・マイクロアナライザー，マイクロビッカース硬さ試験装置，引張試験装置を用いた。また，コンピューターによる画像処理およびシミュレーションも行った。

本研究から以下のような結果が得られた。各種共晶体化合物について粉末X線回折による相同定を行い，いずれの場合も不純物を含まない回折パターンが得られた。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{RE}-\text{Al}-\text{O}$ 二元系の場合，Sm, Eu, Gd では $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{perovskite}$ 型構造，Tb から Lu および Y では $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{garnet}$ 型構造であることが明らかとなった。また，反射電子像からこの系の共晶体ファイバーはいずれも二種の物質が三次元的に絡み合った“Chinese script structure”と呼ばれる微細組織構造を持つことが分かった。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{perovskite}$ 型構造を持つ共晶体ファイバーに関しては $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{garnet}$ 系とは異なり作製が困難であり，それぞれの共晶体の微細組織はいずれも均一ではなく，形状の異なるコロニーが存在していた。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZrO}_2$ 三元系に関しても均一な組織を持つ共晶体ファイバーが作製できたが，その組織構造は Al_2O_3 と $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ の Chinese script structure 中に ZrO_2 の小粒が $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 相の周囲に分散して存在しているものであった。微細組織の大きさは育成速度により制御可能であり，速度が速いほど組織が小さくなり，組織が小さいほどビッカース硬さが大きくなることが明らかになった。さらに，作製した共晶体ファイバーの熱安定性を調べるために，アニーリング試験を行ったところ，粒成長は観察されず，高温酸化雰囲気下にも十分耐えられる特性を持つことが確かめられた。引張試験においては，これまで報告されているバルク体に比べて高い強度が得られ， $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{RE}-\text{Al}-\text{O}$ と $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZrO}_2$ を比較すると，室温から 1200 °C の範囲では後者，1500 °C 付近では前者の強度が高かった。これは，1500 °C 付近では三元系の融点に近づいたことが原因と考えられる。

これまで報告されている $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{RE}_2\text{O}_3$ 系の実験結果からは， Al_2O_3 と共晶を持つ物質は perovskite 相なのか，または garnet 相なのか，あるいはそれら以外の相な

のか解明されていなかった。しかし、本研究結果より、Gd と Tb との間に境界があり、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{perovskite}$ 型構造と $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{garnet}$ 型構造とに分かれることが明らかとなった。共晶体の微細組織は構造によって異なり、主に Chinese script 状と棒状が観察された。これは、共晶体において、ラメラ状と棒状の微細組織形状を比較した場合、より少ない物質の領域の全体に占める割合が 28%以上の時はラメラ状、それより小さい場合は棒状になることが知られているが、本系にも同様の因子が関与していると考えられる。このことはコンピューターによるモデリングによっても確かめられ、およそ 30%以下では棒状、それ以上ではラメラ状から Chinese script 状になる様子が再現できた。また、微細組織の大きさ λ は、育成速度 v と $\lambda = kv^{-1/2}$ (k : 定数) の関係があることが確かめられ、強度 σ と組織の大きさ d の関係としては、主に合金系に適用される Hall-Petch の関係式 $\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2}$ (σ_0, k : 定数) が本系にも適用可能であることが分かった。

本研究をまとめると以下のようなになる。(1) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{RE-Al-O}$ の希土類サイトを置換した各種新規共晶体ファイバー作製を $\mu\text{-PD}$ 法を用いて行い、希土類置換効果による構造の変化を系統的に追跡し、Gd と Tb の間を境に $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{perovskite}$ 型構造および $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{garnet}$ 型構造に分かれることを明らかにした。(2) $\mu\text{-PD}$ 法によって $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZrO}_2$ 三元系共晶体ファイバーを作製し、その組織構造を明らかにした。(3) 微細組織の形状変化とその容積比との関連性を明らかにし、コンピューターによるモデリングによってもその組織変化を再現できた。(4) 共晶体の作製速度と組織の大きさ、および組織の大きさと強度の関係をそれぞれ明らかにした。(5) 室温から 1500 °C の広い温度範囲で強度試験を行い、1200 °C 程度までは三元系、それ以上では二元系共晶体の強度が高いという高温特性を明らかにした。