

## 論文の内容の要旨

論文題目 アルミナセラミックスの粒界原子構造と高温変形挙動

氏名 西村 仁志

一般に扱われる材料はそのほとんどが多結晶体である。多結晶体には様々な微細構造が含まれており、それらが材料特性を決める要因となっている。その中でも特に結晶粒と結晶粒の界面である粒界には昔から注目が集まっており、数多くの研究が成されている。しかしながら粒界が及ぼす様々な現象に対する本質的な理解という面では未だ不明な点が数多く残されている。その一因となっているのが、粒界性格による粒界の多様性である。つまり粒界を形成する結晶粒の方位関係や粒界面が異なれば、粒界構造やその性質そのものまで異なるものとなる。このような情報を様々な粒界が含まれている多結晶体から得ることはほとんど不可能であるが、これを解決するために特に金属材料の分野では双結晶を用いた研究が成されてきた。双結晶では粒界性格を制御した粒界を自由に作製できるため、粒界性格と粒界構造・特性との関連を明らかにすることができる。それに加え、近年、TEMをはじめとする電子顕微鏡技術等や分析技術の進歩から原子・電子レベルで材料の情報を得ることができるようになってきた。よって多様な性格を有する「粒界」の構造や特性を本質的に理解することができるようになりつつある。

本研究で取り扱ったアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) セラミックスは高温強度や耐クリープ特性などが優れている代表的な高温構造用セラミックスである。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  のこれらの特性は結晶そのものだけでなく粒界の構造や性質に依存していることが知られている。例えば、その変形特性は粒界すべりや粒界拡散といった粒界現象と密接に関連している他、粒界への不純物偏析によって特性を大きく変えることも明らかとなってきた。こうした現象の本質的な理解を得ることが、今後のさらなる  $\text{Al}_2\text{O}_3$  セラミックスの応用につながると言える。そこで本研究では  $\text{Al}_2\text{O}_3$  双結晶を用いて粒界原子構造と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の最も重要な特性の1つである高温特性との関連を明らかにすることを目的とし、新規材料設計の指針を得ることを目指した。

アルミナ粒界の原子構造と粒界すべり挙動とを関連付けるに当たり、まず粒界原子構造を明らかにし、その特徴を明確にすることを目的とした。系統的に[0001]軸回りのアルミナ対称傾角粒界を作製し、HRTEM 観察を行ったところ、双結晶粒界にはアモルファス相等の第二相は見られず、原子レベルで直接接合していることが確認された。

[0001]小傾角粒界は粒界転位が周期的に導入された構造で構成されており、傾角が大きくなるほどその間隔は狭くなっている様子が観察された。その転位は完全転位ではなく、分解した2つの部分転位 (バーガースベクトル:  $1/3[10\bar{1}0]$ ,  $1/3[01\bar{1}0]$ ) と積層欠陥から形成された転位列によって記

述することができる。そしてその分解距離は転位間に働く弾性反発力と積層欠陥領域を縮めようとする引力とのバランスによって決定される。Near  $\Sigma 3$  粒界もまた転位列によって構成されており  $\Sigma 3$  方位関係の DSC ベクトルに相当する  $1/3[10\bar{1}0]$  の転位が周期的に導入されていることが明らかとなった。

7 種類の対応粒界の粒界原子構造解析を HRTEM 及び格子静力学計算を用いて行った。その結果、HRTEM 像と計算から得られた原子モデルは良く一致しており、実際の構造を理論的に上手く再現できたと言える。また、解析を行った全ての粒界は幾何学的には対称傾角粒界であるが、粒界方向に並進成分を持つため原子レベルでは非対称な構造を有していることが明らかとなった。これは粒界を形成する両結晶面の電氣的な反発を緩和するために粒界に沿った剛体変位が生じた結果である。その結果、 $\Sigma 7/\{4510\}$  粒界以外の 6 種類の粒界は粒界構造中に原子の存在しないスペースを含むこととなった。これは格子のひずみではなく安定状態へ剛体変位した結果であるので、原子スペースの有無と構造の安定性が直接関連することはない。さらに等価な粒界面を持つ  $\Sigma 7$  及び  $\Sigma 21$  粒界を詳細に比較、検討したところ、等価な粒界面で形成された粒界は  $\Sigma$  値が異なっても非常に類似した構造を持つことが明らかとなった。つまり、粒界構造は  $\Sigma$  値よりもむしろ粒界面に強く依存していることが示唆されたと言える。

このように粒界原子構造はその粒界性格によって全く異なっており、粒界エネルギーもまたそれに強く依存していることが明らかとなった。これまで粒界を整理する指標として  $\Sigma$  値が一般的に用いられてきた。しかしながら、粒界構造や粒界の基本的な特性の 1 つである粒界エネルギーは  $\Sigma$  値ではなくそれを形成する粒界面と密接な関係があることが本研究によって示唆された。よって粒界を起源とする様々な材料特性もまた粒界を形成する粒界面に着目して理解することが重要であると思われる。

アルミナ多結晶体の最も重要な高温変形メカニズムの 1 つである粒界すべり挙動に関する本質的な理解を得るため、粒界すべり挙動を原子レベルから明らかにすることを目的とした。7 種類の  $[0001]$  対称傾角粒界を有する双結晶において圧縮クリープ試験を行い、第二章で考察した粒界原子構造との相関性を検討した。実験では粒内の転位の活動を抑え、粒界すべりのみが起こる条件を採用した。その結果、粒界すべりのみがクリープ変形に寄与するように変形させることに成功した。またその挙動は粒界性格によって異なる挙動を示していたが、 $\Sigma$  値や傾角といった幾何学的なパラメータでその挙動を整理することはできなかった。これに対して粒界原子構造に注目すると、第二章で明らかとなった構造が類似している粒界は、粒界すべり挙動も類似していることが分かった。さらに粒界原子構造とすべり挙動との関係を調べると、その構造中に原子スペースを含む粒界のほうが粒界すべりが容易であるという傾向が得られた。そこで、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の粒界拡散を律速すると考えられている Al の粒界原子密度を見積もった。すると粒界極近傍の原子密度とすべり速度との間に相関性が見られ、粒界を形成する原子密度が小さいほどクリープ変形が起こりやすいことが明らかとなった。よって粒界すべり挙動は粒界原子構造と直接関連があるものと考えられる。

変形後の粒界の状態を光学顕微鏡、SEM によって観察したところ、多くの粒界で粒界に沿ったポ

アが観察され、粒界拡散による変形が生じていることを伺わせた。また  $\Sigma 7/\{4510\}$  粒界はマクロレベルで見て粒界移動が起こっていることが明らかとなった。変形後の  $\Sigma 31$  粒界を詳細に観察するため TEM による観察を行ったところ、粒界及びその周辺で転位はほとんど観察されなかった。つまり、この変形が粒界転位を主機構とした現象ではないことが示唆された。また HRTEM 観察の結果、原子レベルでは粒界が waving していることが明らかとなった。この粒界移動現象は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の低エネルギー面である (1120) 面に沿って起こっているものと思われ、Ashby によって提案されている粒界すべりモデルに準じたメカニズムによって進行しているものと考えられる。

以上のように、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の粒界すべり挙動は粒界原子構造と直接関連があり、構造中の原子の移動といった粒界拡散現象によって進行することが示唆された。今後、粒界性格に着目した材料開発技術が確立した時に、本研究で得られた知見が重要な指針となることを期待する。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  粒界への不純物効果を明らかにするため、Y、Ti といった不純物が原子レベルで粒界原子構造やすべり挙動に及ぼす影響に関して新たな知見を得ることを目的とした。Y もしくは Ti を偏析させた  $\text{Al}_2\text{O}_3$  双結晶を作製し、HRTEM 観察や圧縮クリープ試験を行った。Y 添加  $\Sigma 31$  粒界の粒界すべり速度は無添加  $\Sigma 31$  粒界と比較して約二桁小さくなることが分かった。よって単一粒界そのもののすべり抵抗が Y 添加によって高くなると考えられる。また Y の偏析によって粒界原子構造はほとんど変化していないことが分かった。格子静力学計算によると Y は粒界の原子スペース近傍に偏析することが明らかとなり、それによって粒界構造が変化しないことも理論的に示された。 $\Sigma 7/\{4510\}$  粒界は比較的原子が密に詰まった粒界である。この粒界に Y を添加した場合、Y は粒界上で比較的 Al が乱雑なサイト及びその近隣のサイトに偏析することが分かった。この場合でも構造変化はあまり起こらずクリープ変形も  $\Sigma 31$  と同様に抑制される。以上より Y の偏析は粒界構造を変化させることなくクリープ変形を抑制する。これは Yoshida らによって提案されているように Y 周辺の Al-O 間のイオン結合力を増加させることで、粒界拡散を抑制し粒界すべりを困難にしているものと推測される。

Ti 添加  $\Sigma 7/\{4510\}$  粒界では Y の場合と同様の方法を用いたにも関わらず、TEM-EDS によって Ti を検出することはできなかった。Ti は Y よりもわずかだが粒内への固容量が多いことがその原因であると思われる。しかしながら長時間クリープにおいては無添加の場合と比べてかなりクリープ変形が大きくなったことから、EDS 検出限界以下ではあるが Ti が粒界に存在し粒界すべりを抑制していることものと予想される。また言い換えるとその程度の Ti 偏析量でも十分粒界すべり抑制効果があることを示唆している。HRTEM 像からは Ti 添加による構造の変化は認められなかった。よって構造変化なしに粒界すべりを抑制しているものと思われる。Ti は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中ではたいてい 4 価で存在するが、この場合電気的中性を保つため点欠陥が導入される。よって粒界拡散の促進は Ti による Al-O イオン結合力の低下、もしくは点欠陥導入によるもののどちらかであると思われる。