

# Crystallographic studies on the melt growth YAG/corundum eutectic composite

## 融液成長 YAG/コランダム共晶体複合材料の結晶学的研究

2005.02.21

D3 中井宗紀

### はじめに

一方向凝固酸化物共晶体は耐熱・耐酸化強度材料として注目されている。酸化物共晶体は一般に 3 次元的に相互に入り組んだ特徴的な微細組織をもつ。この微細組織は界面に異相が析出しない、結晶方位がそろっている、単位体積あたりの界面密度が大きく効果的に転移の伝播を止めるなどの特徴があり、このことが機械的強度を支配する重要な要素と考えられている。本材料の強度特性を最大限に引き出すためには、この微細組織と結晶方位を評価することが不可欠となる。中でも相転移による体積変化を伴わず、各相の熱膨張係数に大きな差がない YAG/コランダム( $Y_3Al_5O_{12}/Al_2O_3$ ) 共晶体はその筆頭候補である。一連の関連化合物はコランダム相と YAG 相が相互に入り組んだ 'Chinese script structure' とよばれる特異な微細構造を示す。本博士論文では、YAG/コランダム共晶体関連物質の微細組織と結晶方位を研究した。

### 実験

合成: 共晶体ファイバーサンプルは micro-pulling down ( $\mu$ -PD) 法で合成した。 $\mu$ -PD 法は Ar 雰囲気下で Ir りつぼ内の融液を穴から種結晶を用いて引き下げる。短時間で解析に適した大きさの結晶が得られる便利な合成法である。引き下げ速度で微細組織のサイズを、また種結晶で結晶方位を制御できる利点がある。YAG/コランダム共晶組成は 81mol% $Al_2O_3$  と 19mol% $Y_2O_3$  である。この基本組成における  $Al_2O_3$  の 3%、5% および 10% を  $Cr_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$  および  $Sc_2O_3$  で置換したサンプルを合成した。

観察: 無置換のサンプルについて、バルク全体の結晶方位は X 線回折、主としてプレセッション写真とラウエ写真を用いて解析した。同時に、方位決定を容易にするため回折パターンを再現するソフトを作製した。置換サンプルにおいては後述する各々のコーニー間で結晶方位が異なるため、電子線後方散乱 (EBSP) をもちいて、個々のドメインの結晶方位決定を行った。微細組織は SEM で観察した。

### 結果と考察

(1) 基本的な YAG/コランダムの場合。

合成したサンプルは典型的な "Chinese script structure" を示した。コランダム  $\langle 001 \rangle$

種結晶からファイバーの成長方向に沿ってコランダム相の結晶方位の変化を測定した。成長開始点では共晶体ファイバーのコランダム相の結晶方位は種結晶と完全に一致した。ところが、シードからさらに離れた点において、 $\langle 001 \rangle$  軸は成長方向に垂直になることが観察された。

共晶組成からコランダムリッチ側にずらした組成の試料の観察から、この方位変化が引っぱり速度の変化に伴い最大温度勾配が変化したことによるものであることが分かった。コランダムの  $\langle 001 \rangle$  は常に最大温度勾配と垂直になる。

ガーネットとの方位関係については、ファイバーの大半を占める部分で、 $\langle 001 \rangle_{\text{コランダム}} // \langle 112 \rangle_{\text{YAG}} \perp$  成長方向の結晶方位関係がみられた。 $\mu$ -PD 法で合成したコランダム、YAG それぞれの単結晶の晶癖から、コランダムの  $\langle 001 \rangle$  と YAG の  $\langle 112 \rangle$  は、成長の遅い軸であることが分かった。そして、共晶体中では、これらの 2 軸が成長過程で最も温度勾配の小さい方向を向くように一致することが示唆された。奈良県二上山で採取された砂中からも、 $\{001\}$  コランダムと  $\{112\}$  ガーネットが観察された。天然鉱物でもある一定条件下でこれらの 2 軸が成長の遅い方向となることが示された。コランダム多結晶を種結晶として共晶体を合成してもこの方位関

係が確認できた。この方位関係に関する知見は、既報文献とも一致し、この共有軸をキーポイントにコランダム相とYAG相の方位関係が整理されることが示唆できた。またこの方向において、 $\langle 112 \rangle$  YAG ( $29.4 \text{ \AA}$ ) $\approx 9/4 \times \langle 001 \rangle$ コランダム( $13.0 \text{ \AA}$ )の関係が認められた。

他の酸化物共晶体の文献値をもとに結晶方位関係が界面の整合性で決まっているものと優先成長方位で決まっているものとに分類した。例えば、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{MgO}$  は前者であり、 $\text{mZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  は後者である。

コランダムの高温で活性化されるすべり面は $\{001\}$ である。これがファイバーと平行になることは、引っ張り強度における破断において転位が通過しなければならない距離が最大になることを意味する。これは強度発現において望ましいことと考えられるが、 $\{001\}$ すべり面をファイバーと垂直にできれば、さらに強度を向上できる可能性がある。そこで方位を制御する試みを行った。共晶点で晶出させる限り体積比、温度は変えられない。そこで、不純物元素を系に添加することにより微細組織と結晶方位を修飾した。

(2)元素置換 YAG/コランダムの場合。

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 成分の3, 5 および 10mol%を $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  および  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  で置換すると、典型的な”Chinese script structure”中にコロニー状構造が形成された。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ はコランダム相、ガーネット相の双方に分布した。 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ はガーネット相のみに分布した。還元されたFeOは hercynite  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  相を生成し、かつ hercynite相にのみ取り込まれた。 $\langle 001 \rangle$ コランダム// $\langle 112 \rangle$ YAG  $\perp$ 成長方向の結晶方位関係は置換体でも個々のコロニー内で維持される

傾向が認められた。

しかし、10mol%以上の $\text{Al}_2\text{O}_3$ を $\text{Sc}_2\text{O}_3$ で置換したサンプルでは微細構造と結晶方位に顕著な変化がみられた。微細組織はYAG初生相がロッド状にファイバー方向に晶出し、共晶体部分は不均一なコロニー状構造になった。また、課題である $\langle 001 \rangle$ コランダム// $\langle 100 \rangle$ ガーネット//ファイバー方向の結晶方位関係が観察され、Scの添加により両相の優先成長方位が変化したことが明らかとなった。X線構造解析により、このロッド状YAG初生相ではScは8配位サイトを置換することが分かった。しかし微細組織のコロニー化を伴うため、強度の向上には至っていない。

最近 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZrO}_2$ 系で、ガーネット相の晶癖を反映する’geometric structure’を示し、 $\langle 001 \rangle$ コランダム// $\langle 100 \rangle$ ガーネットの方位関係を持つ共晶体が発見された。この共晶体は、同組成でコランダムc軸がファイバー方向と直行する’Chinese script structure’を示す共晶体よりもはるかに高い機械的強度を示す。このgeometric structureタイプの共晶体の微細組織は、ガーネット相がロッド状に初生相として晶出した後も優先的に成長し、その後コランダムとジルコニアの二元系共晶体が晶出したことを示唆している。これらを参考に、今後はScを添加するなどガーネット相を初生相として晶出させ、かつ系に平衡状態を与えないような条件での合成が高い機械的強度を示す共晶体の開発に有望であると考えている。

下図左:  $\mu$ PD法

下図右: 典型的な Chinese script structure

