

## アルミナ/YAG 一方向凝固材料の界面

宮澤昌邦・田邊靖博・石沢伸夫・浦部和順\*・中野裕美\*・和久芳春\*\*・安田栄一

東京工業大学応用セラミックス研究所, 226-8503 横浜市緑区長津田町 4259

\*龍谷大学理工学部, 520-2194 滋賀県大津市瀬田大江町横谷 1-5

\*\*宇部興産(株)研究開発本部宇部研究所, 755-8633 宇部市大字小串 1978-5

## Interface of Unidirectionally Solidified Alumina/YAG Composite

Masakuni MIYAZAWA, Yasuhiro TANABE, Nobuo ISHIZAWA, Kazuyori URABE,\* Hiromi NAKANO,\*  
Yoshiharu WAKU\*\* and Eiichi YASUDA

Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology, 4259, Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama-shi 226-8503

\*Faculty of Engineering, Ryukoku University, 1-5, Yokoya, Seta-Ohe-cho, Ootsu-shi 520-2194

\*\*Ube Research Laboratory, Ube Industries Ltd., 1978-5, Kogushi, Ube-shi, Yamaguchi 755-8633

Detailed examination on growth direction, orientation relationship between two phases and the interface structure were carried out for an alumina/YAG (Yttrium Aluminum Garnet) melt-growth composite (MGC) prepared by the Bridgman method. Transmission electron micrograph revealed that this MGC had in coherent interfaces, and that alumina had a twin. It is suggested that the interface was dominated by the growth of YAG, and that close packed planes of the both phases were well matched, being parallel to the solidification direction.

[Received August 4, 2003; Accepted December 9, 2003]

Key-words : Unidirectional solidification, Composite, Interface, Alumina, YAG, MGC, Anomalous eutectic

## 1. 緒 言

近年の省エネルギー、環境保全の気運の高まりから、あらゆる分野でエネルギー消費効率の向上が求められている。その中の一つに、発電システムや自動車、船舶、航空機エンジンなどに幅広く利用されているガスタービン動力システムのエネルギー変換効率の向上がある。タービンシステムの高効率化を図るための主要方策の一つは運転温度の高温化である。そのため、1700°Cまで高温強度が劣化しない新規の高温構造材料であるMGC (Melt-Growth Composites) が注目されている<sup>1)</sup>。MGCは、材質的にはセラミックスの一種であり、金属や高分子と比較して耐薬品性、耐熱性及び耐磨耗性などの耐環境性に優れている。また、MGCには従来の焼結セラミックスに存在するアモルファス相が形成されないため、共晶点直下の高温域でも強度が低下しないことが最大の利点であり、1997年の英科学雑誌Natureに“酸化性雰囲気中で1600°C以上の高温で使用できる材料”としてMGCが紹介<sup>1)</sup>された後はいっそう活発に研究が進められている。MGCの代表的な共晶組成は $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (以下YAG: Yttrium Aluminum Garnet) と $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$  (以下GAP: Gadolinium Aluminum Perovskite) であり、いずれの材料も1700°Cまで高温強度を維持でき、かつ耐酸化性に優れているとして世界的に評価<sup>1)</sup>されている。

この材料は二つの単結晶が三次元的に絡みあった共晶組織を有するとされている<sup>1)</sup>。よってこの材料の特性は、材料を構成する二つの結晶相の方位関係に支配された異方性を示すことが予想される。また、MGC適用の有力候補となるタービン静翼は、無冷却かつ1700°Cタービン入り口温度の過酷な条件で使用されるため、大きな熱応力の発生が想定される。二つの結晶相間の熱膨張差に起因する、残留応力は破壊の原因になり得る。したがって、二結晶相の結晶方位制御が必要となる。このためには、両相の結晶方位に関する研究が不可欠であるが、その報告は矛盾も多く十分とは言えないのが現状である<sup>2)~12)</sup>。

そこで本研究では、MGCの代表組成である $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共

晶一方向凝固材に着目し、その凝固方向、配向関係及び界面構造を精査し、両相間で形成する配向関係及び界面構造の形成機構について検証することを目的とした。

## 2. 実験方法

## 2.1 試 料

試料として宇部興産提供の $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶一方向凝固材を用いた。共晶一方向凝固材は、Mo鋳型に铸込んだ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶組成( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Y}_2\text{O}_3=82:18\text{ mol}\%$ )のアーケ溶解材をBridgman法により一方向凝固して作製した試料であり<sup>7)</sup>、熔融温度は1900~1930°C、鋳型の下降速度は5 mm/hである。試料の形状は直径40 mm、長さ70 mmの棒状であり、試料の長手方向は凝固方向と一致させた。なお本研究では便宜的に、試料の長手方向に対して平行方向の断面を縦断面、垂直方向の断面を横断面と呼ぶことにする。

## 2.2 X線回折

共晶材の凝固方向を決定するために、X線回折測定を行った。共晶材試料をホルダーに固定し、横断面及び縦断面2面からのX線回折パターンを取得した。また、共晶材の一部をアルミナ乳鉢で粉碎し、この粉末をガラススリットの上に押し固め、X線回折測定を行った。X線回折装置はRINT2000 (理学電機製)を使用した。

共晶材の配向関係を巨視的に求めるため、共晶材の四軸X線回折測定を行った。共晶材をダイヤモンドホイールカッターで一辺を約300  $\mu\text{m}$ の立方体に加工し、ガラスキャピラリーの先端にアラライトで接着して、測定試料とした。装置は単結晶自動X線構造解析装置RFC-5 (理学電機製)を用い、測定条件は、ターゲットAg, X線電圧50 kV, 電流180 mA, コリメータ1.0 mm $\phi$ で行った。

## 2.3 透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察

共晶材の凝固方向及び配向関係を微視的に調査するため、TEMによる電子回折を行った。また、界面近傍の格子像を取

得して界面構造の観察を行った。TEM 観察試料の作製方法は、まず共晶材を約  $50\text{ }\mu\text{m}$  厚まで機械研磨し、イオンミリング装置 JIT-100 (JEOL 製) で薄片にした。最後に、チャージアップ防止のためにカーボン蒸着をして、TEM 観察試料とした。TEM は JEM-2000EX (JEOL 製) 及び JEM-3000F (JEOL 製) を用い、加速電圧はそれぞれ  $200\text{ kV}$  及び  $300\text{ kV}$  で観察した。

## 2.4 レーザー顕微鏡観察

レーザー顕微鏡 1LM21 (レーザーテック製) を用いて共晶材の横断面及び二つの縦断面の微細組織観察を行った。観察された三つの断面組織について、その特徴的な微細構造を形成する界面を定量化するため、レーザー顕微鏡付属の高解像度画像処理解析ソフト「SALT」(三谷商事製) を用いて解析を行った。具体的には、まず、写真の二辺が凝固方向に正確に平行あるいは垂直になるようにして撮影した総合倍率  $1250$  倍の写真から、すべての界面を直線で近似した画像 (直線部が  $0.5\text{ }\mu\text{m}$  未満の部分については、長さ  $0.5\text{ }\mu\text{m}$  の直線として近似した) を作製した。次に、この画像中の界面を示す各直線の長さとし、傾き角度を求めた。傾き角度は、写真の二辺 (本研究では、水平方向) を基軸 ( $0^\circ$ ) とし、小数第一位を四捨五入して求めた。したがって、傾き角度は、 $-90\sim 89^\circ$  の範囲で表わすことができる。傾き角度の詳細は、3.3 節を参照のこと。この解析処理を断面組織の写真毎に行った。その断面組織写真における、ある傾き角度を有する界面の長さの総和を、全界面の総和における百分率にしてヒストグラムとして統計量を求めた。

## 3. 結果と考察

### 3.1 組織観察

図 1 に、レーザー顕微鏡による  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$  共晶一方向凝固材の棒状試料の表面組織を示す。(A) が横断面の組織で、(B) と (C) は縦断面の組織である。なお、(B) と (C) は、互いに直交している。暗い相が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  で、明るい相が YAG である。(A)、(B) 及び (C) の組織に共通して、数十  $\mu\text{m}$  オーダーでの直線的な界面が多数観察された。また横断面 (A) の組織では、両相のドメインが縦長の形状を有していることが観察された。同様に、縦断面 (B) の組織も両相が凝固方向に対して縦長に伸張した形状をしていた。以上より、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$  共晶一方向凝固材は、二相が凝固方向に対して不規則なラメラ構造を有する **anomalous eutectics** であることを確認した。またこの組織では両相が三次元的に入り組んだ構造であるとされている<sup>7)</sup>。これらのレーザー顕微鏡写真を張り合わせて作製した組織の三次元構造のモデルを図 2 に示す。

### 3.2 凝固方向と配向関係

図 3 に、粉碎した共晶材からの X 線回折パターンを示す。多数のピークが観察されたが、すべてのピークが YAG (Cubic,  $Ia-3d$ , JCPDS 33-40) 及び  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Hexagonal,  $R-3c$ , JCPDS 10-173) で指数付けを行うことができた。よって、この共晶材は YAG 及び  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の二つの結晶のみから構成されていることを確認した。尚、アルミナの指数付けに関しては六方晶系の三指数表示を用いた。また図 4 に、ロッド試料の縦断面からの回折パターンを示す。縦断面では (110) 面と平行な面からの回折のみを観測した。一方、共晶材の横断面では、X 線回折パターンは観測できなかった。また、図 4 から YAG 相が配向していること、YAG の横断面の法線方向が  $\langle 001 \rangle$  方位であることが示唆された。

図 5 に共晶材の横断面をスライスして作製した TEM 観察試料から得られた YAG 相の電子回折結果を示す。緯線は X-Tilt の試料傾斜角度を、経線は Y-Tilt のそれを示しており、原点

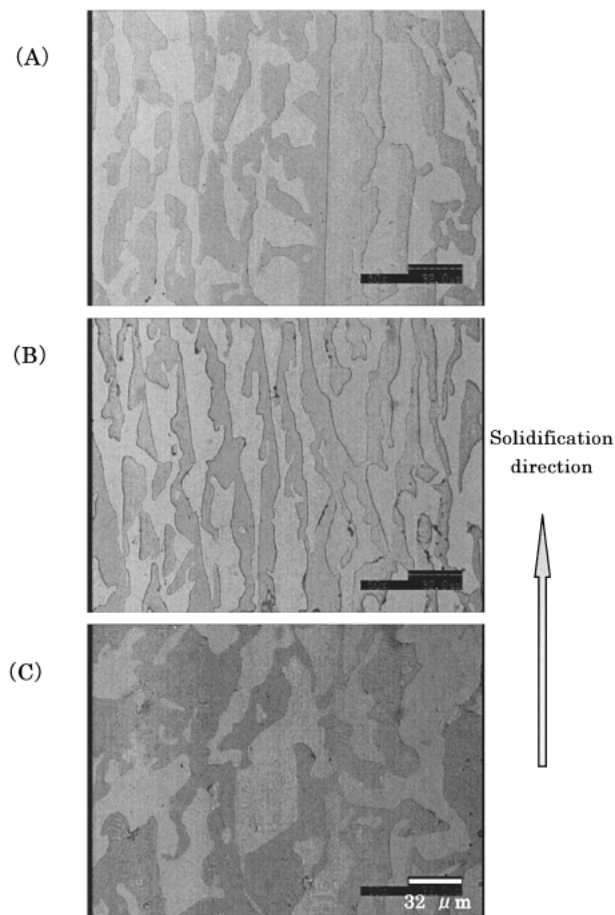


Fig. 1. Laser microscopic image of microstructure of cross section (A) perpendicular and (B), (C) parallel to the solidification direction in unidirectionally solidified  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$  eutectic crystals. Dark and bright phases indicate  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and YAG, respectively.

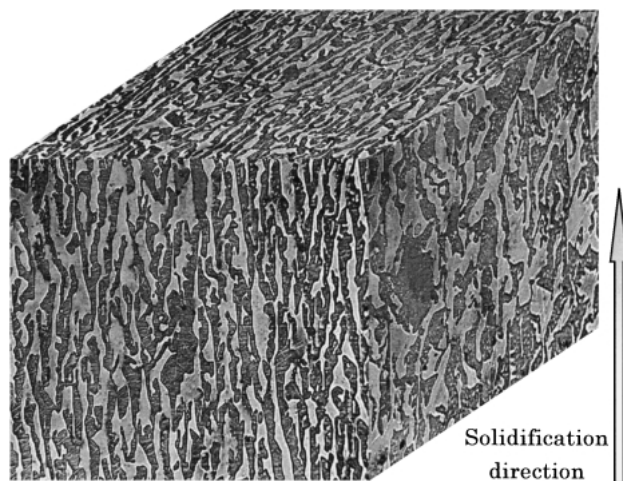


Fig. 2. Laser microscopic image of three-dimensional microstructure of a unidirectionally solidified  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$  eutectic crystals.

は試料傾斜角  $0^\circ$  を表している。グラフには YAG 相の電子回折パターンから求められた電子の入射方位の指数を記入してある。これらのパターンの中で、原点に最も近く、かつ、前述の X 線回折測定からの条件 (YAG 相の凝固方向は  $[110]$  方位に対

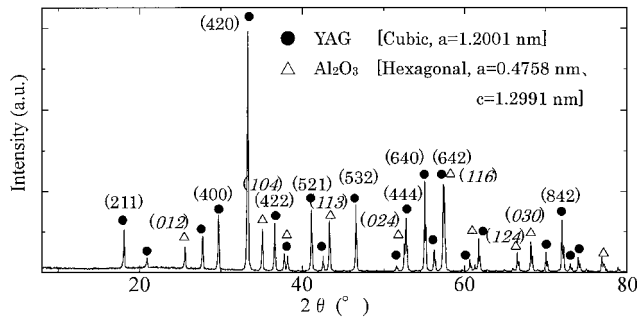


Fig. 3. Powder X-ray diffraction pattern of unidirectionally solidified  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$  eutectic crystals.

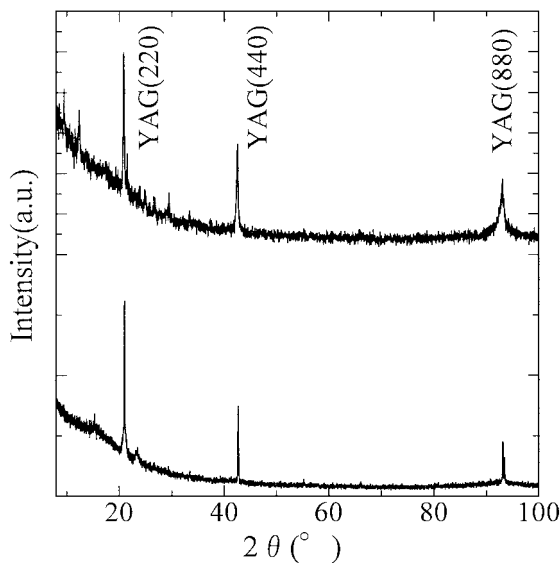


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of unidirectionally solidified  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$  eutectic crystals at two planes parallel to the solidification direction.

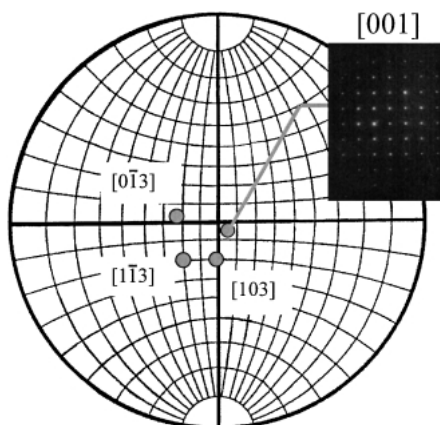


Fig. 5. Stereographic projection showing the electron diffraction used to measure growth direction of YAG.

して垂直な方位)を満たすものは $[001]$ を晶帯軸とするものである。したがって、YAG相の成長方向は $\langle 100 \rangle$ 方位であると考えられる。また、YAG相は同じ試料傾斜角度では、すべての

ドメインからの回折パターンが同一であった。つまりYAG相は単結晶と考えられる。一方で、共晶材横断面試料で、X-Tilt, Y-Tiltともに $0^\circ$ においても、YAG相の成長方向と考えられる $[001]$ 方位と同じ試料傾斜角度においても、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相の明瞭な回折パターンが得られなかった。しかし、YAG相の $[001]$ を晶帯軸とする回折パターンから、約 $7^\circ$ 傾けた位置で $[100]$ を晶帯軸とする $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相の回折パターンが観察された。つまり $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相は、YAG相の成長方位 $\langle 100 \rangle$ に対して約 $7^\circ$ 傾いて $[100]$ 方位を成長方向として成長していると考えられる。電子回折の結果から、両相の凝固方位は下記のように記述できる〔配向の詳細は、四軸X線回折測定を含めて後述する〕。

$\langle 100 \rangle_{\text{YAG}} // \text{Solidification Direction}$

$7^\circ \text{ inclination of } \langle 100 \rangle_{\text{Al}_2\text{O}_3} // \langle 100 \rangle_{\text{YAG}}$

また、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相は部分的にはあるが、同じ試料傾斜角度において二種類の電子回折パターンを示した。この二種類の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相のドメイン境界は、共晶材横断面からの観察試料では観察できなかった。しかし、共晶材の凝固方向から約 $30^\circ$ 傾けて試料を切断、薄膜化した観察試料において、この二種類のドメインの境界が観察された。これを図6に示す。境界は明視野像では判別しにくい、暗視野像では鮮明に観察された。二つの $\text{Al}_2\text{O}_3$ のドメインを便宜的に $\text{Al}_2\text{O}_3\text{①}$ 及び $\text{Al}_2\text{O}_3\text{②}$ とする。二つのドメインから得られた電子回折パターンの晶帯軸はそれぞれ $[2\bar{2}1]$ 及び $[241]$ であった。また、それぞれ $(110)$ 面と $(2\bar{1}0)$ 面が平行な関係にある(図6(a)の回折パターン中の矢印)。つまり、この二つの $\text{Al}_2\text{O}_3$ の方位関係は下記のように記述できる。

$$[2\bar{2}1]_{\text{Al}_2\text{O}_3\text{①}} // [241]_{\text{Al}_2\text{O}_3\text{②}} \quad (\text{A})$$

$$(110)_{\text{Al}_2\text{O}_3\text{①}} // (2\bar{1}0)_{\text{Al}_2\text{O}_3\text{②}} \quad (\text{B})$$

$$(\text{面法線では}) [110]_{\text{Al}_2\text{O}_3\text{①}} // [0\bar{1}0]_{\text{Al}_2\text{O}_3\text{②}} \quad (\text{B})$$

この方位関係をステレオグラフに投影すると、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{①}$ と $\text{Al}_2\text{O}_3\text{②}$ のドメインは、 $[001]$ を共軸として、 $60^\circ$ 回転した関係にあることが分かった。StofelとConradは単結晶 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 中に存在する二つの方位関係を背面反射ラウエ法により調査したところ、 $c$ 軸を中心にして $60^\circ$ 回転したTwinを形成していることを報告している<sup>13)</sup>。したがって、本研究で観察された $\text{Al}_2\text{O}_3$ の二つの方位関係は、双晶境界は特定できなかったが、Twinに起因するものであると考えられる。また、この共晶系では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の双晶がいくつか報告されている<sup>8),14)</sup>。

四軸X線回折測定の結果を用いて、より詳細な配向関係を考察する。ランダムに取得した50個の回折点を利用し、各回折点を面間隔( $d$ 値)をもとにしてYAGと $\text{Al}_2\text{O}_3$ に分類しておのの方位行列を求めた。回折点の内訳はYAGが40個、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が10個であった。以下に各相の方位行列を示す。

$$UB_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \begin{bmatrix} -0.0374855 & -0.0245542 & 0.0760306 \\ 0.2224747 & 0.0307201 & 0.010284 \\ 0.0966752 & 0.2396295 & 0.0065062 \end{bmatrix} \quad (1)$$

$$UB_{\text{YAG}} = \begin{bmatrix} 0.0644815 & -0.0530836 & -0.0000289 \\ -0.0068743 & -0.0083051 & 0.082793 \\ -0.0524136 & -0.0638203 & -0.0110243 \end{bmatrix} \quad (2)$$

方位行列より、平行になる両相の面指数を求めたところ、YAGの $(110)$ 面と $\text{Al}_2\text{O}_3$ の $(0\bar{1}0)$ 面、YAGの $(13\bar{5})$ 面と $\text{Al}_2\text{O}_3$ の $(10\bar{1})$ 面がそれぞれ平行であることが分かった。ステレオグラフ上で2点が決定されたので、両相間の配向関係を図7のように特定した。YAG $(110)$ 面と $\text{Al}_2\text{O}_3(0\bar{1}0)$ 面を中心にして低次の指数面がそれぞれ $7.0^\circ$ 傾いて配向していることが分かった。

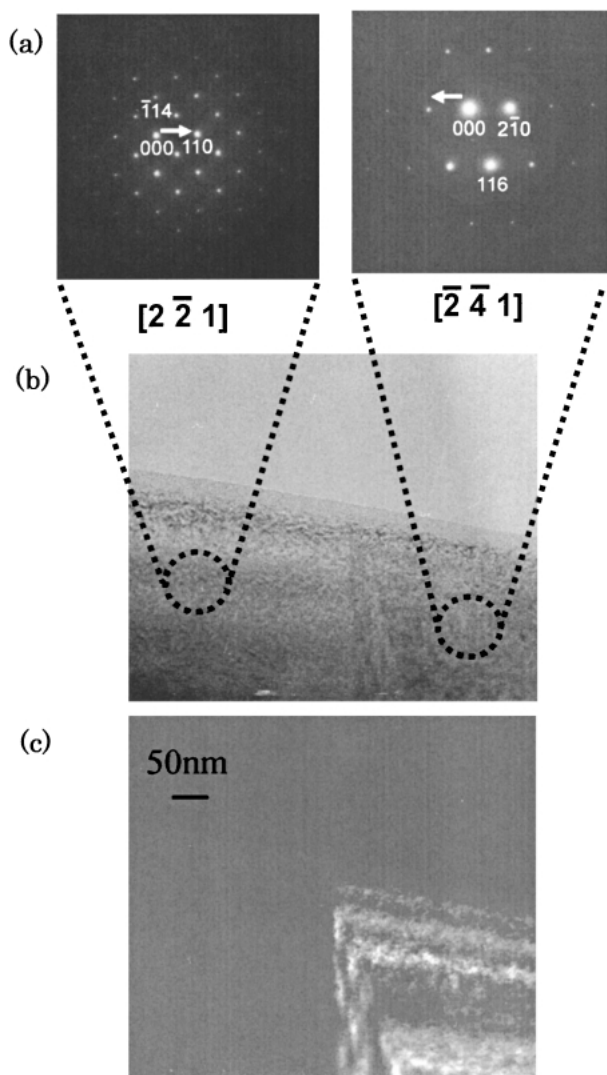


Fig. 6. Twin boundary in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  phase.  
(a) Electron diffraction, (b) bright field image, (c) dark field image.

図7中の北極に点線で囲ってあるYAG(001)面と $\text{Al}_2\text{O}_3$ (2 $\bar{1}$ 0)面(法線は $[001]_{\text{YAG}}$ と $[0\bar{1}0]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ )は、電子回折測定より求めた凝固方位に相当する。

図8に共晶材の横断面における界面の格子像を示す。この格子像は図1に見られる数十 $\mu\text{m}$ オーダーで直線的な界面について観察したものである。写真撮影は、edge-on条件で行われており、格子像は横断面試料の真上に近い方向から観察した像ということになる。図の左上と右上にはそれぞれ、edge-on条件におけるYAGと $\text{Al}_2\text{O}_3$ の電子回折パターンを示してある。前述したように、YAGの成長方向は $[001]$ であると結論付けたので、この格子像は成長方向の真上から観察したことになる。一方で $\text{Al}_2\text{O}_3$ はその電子回折パターンが一次元の回折点しか得られず、その電子入射方位を特定できなかった。格子像の界面には非晶質相のような第二相の存在は観察されず、両相の原子配列が界面近傍まで乱れないことが判明した。格子像に写っている格子はそれぞれYAG(220)面と $\text{Al}_2\text{O}_3$ (012)面であることが電子回折パターンから分かった。YAG相では、(220)面( $d=0.424\text{ nm}$ )が界面に対して $55^\circ$ 傾いて配向していた。一方、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ は(012)面( $d=0.347\text{ nm}$ )が $23^\circ$ 傾いて配向していた。この界面の模式図を図9に示す。これらの面が界面で発生させる

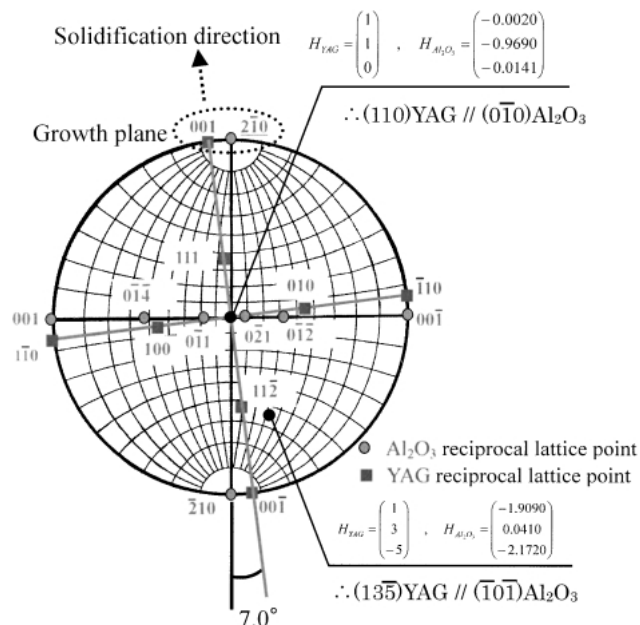


Fig. 7. Stereograph showing the orientation relationship between  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and YAG.

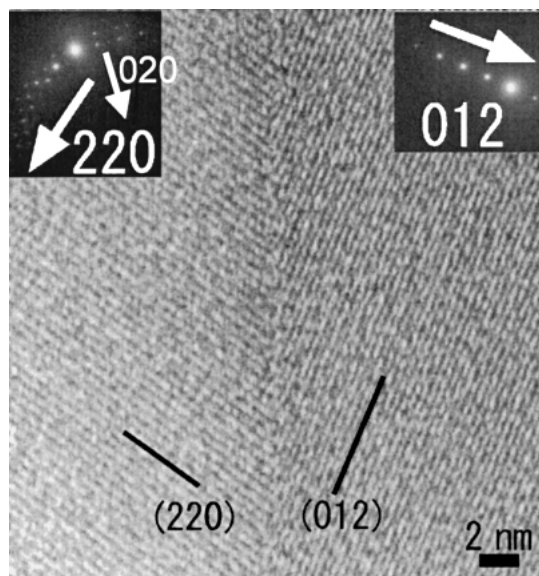


Fig. 8. Diffraction patterns and lattice image of linear interface in unidirectionally solidified  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$  eutectic crystals. The right phase is  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and the left is YAG.

格子面間隔の差は $0.370\text{ nm}$ にもなる。YAG(220)面が13枚に対して、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ (012)面が8枚配向すると、計算上格子面間隔の差は0になり解消される。計算は下記に記す。

$$0.518(\text{nm}) \times 12 = 0.888(\text{nm}) \times 7 = 6.216(\text{nm}) \quad (3)$$

図10に、図8の格子像の拡大図を示す。図中、YAG(220)面13面の間隔に対応する $\text{Al}_2\text{O}_3$ (012)面は両端を含めて8面であり、(3)式を満たしている。両相はお互いに複数の結晶面を単位として接合することで格子面間隔の差を最小に抑えていると考えられる。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ とYAG間で形成される界面は中間層を含まないという点、格子面間隔の差が最小という点で格子整合

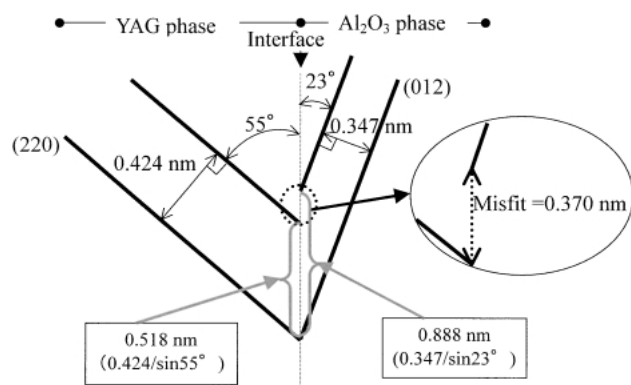
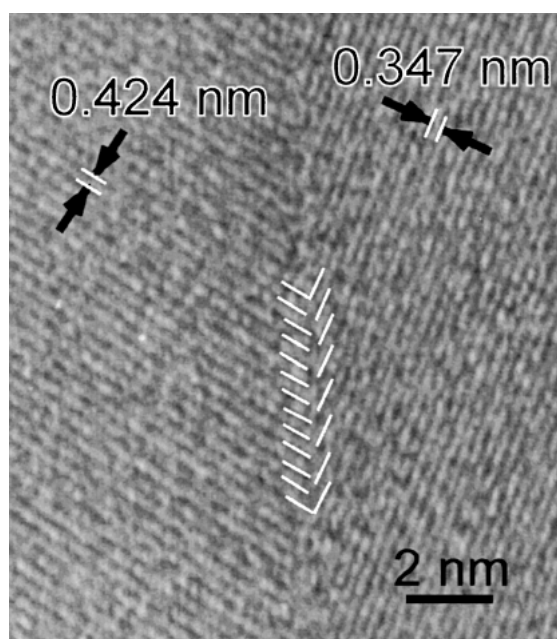


Fig. 9. Schematic illustration of misfit in Fig. 8.

Fig. 10. Magnified figure of Fig. 8. The right phase is  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and the left is YAG.

性に優れていると結論できる。

次に、三次元的に求めた両相の結晶方位と、ラメラ組織とを対応させて模式図に示す。図11の対応関係から、縦断面(B)の法線方向にYAGの $\langle 110 \rangle$ 方位と $\text{Al}_2\text{O}_3$ の $\langle 210 \rangle$ 方位が配列しているが、横断面とラメラの積層境界では両相が $7^\circ$ の傾きを持って各結晶面が配向していると考えられる。ラメラ組織として両相が巨視的に図11のように配向しているとして、横断面及び縦断面(B)及び(C)の法線方向への格子面間隔の差を見積もってみる。積層のモデルを作製するにあたり、前提として以下の二点をおく。一点は、両相の格子は直接接合している。これは、高分解能TEM観察による界面の格子像観察より両相間に非晶質相は存在しなかったことで支持される。もう一点は、YAGの結晶方位に対して $\text{Al}_2\text{O}_3$ の結晶が $7^\circ$ 傾いて結晶成長している。これは、YAGの結晶方位に電子入射方位を合わせることでedge-on条件を充足することができたことから支持される。図12に横断面の法線方向、つまり凝固方向への積層の模式図を示す。YAGの(001)面に対して $\text{Al}_2\text{O}_3$ の $(2\bar{1}0)$ 面が $7^\circ$ 傾いて配向した様子を表している。この場合、格子面間隔の差は

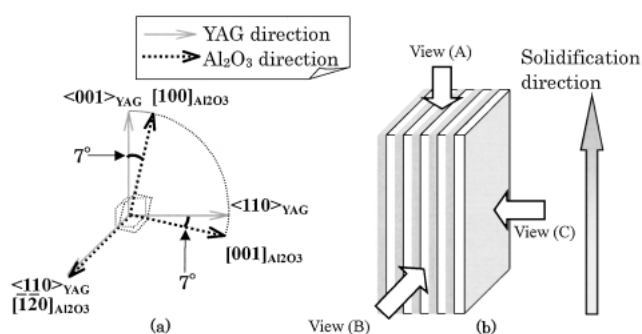


Fig. 11. Correspondence between (a) crystal direction and (b) schematic lamellar structure.

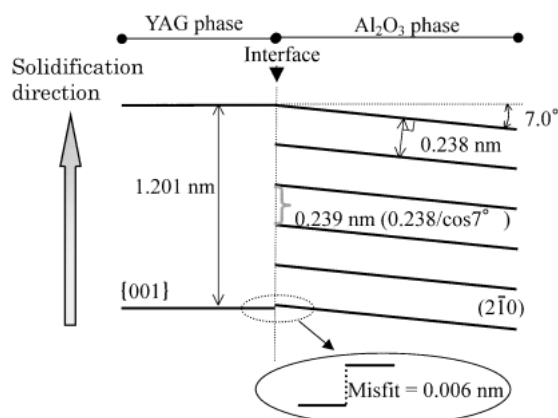


Fig. 12. Schematic of misfit along the solidification direction.

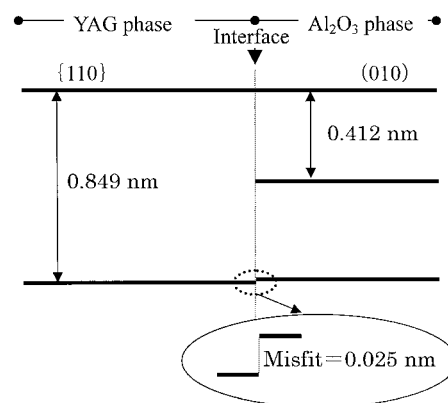


Fig. 13. Schematic of misfit along the vertical direction of longitudinal section (B).

0.006 nm となる。仮に $7^\circ$ の傾きがない場合を考え、同様に格子面間隔の差を算出すると、格子面間隔の差は0.011 nmになり傾きがない場合と比べて大きくなる。つまり傾きを持つことで格子面間隔の差を小さくしていることが示唆される。次に、縦断面(B)の法線方向の積層を図13に示す。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の(010)面の法線は $[120]$ 方位であり、図に示すように格子面間隔の差は0.025 nmであった。同じ縦断面である(C)の法線方向の積層を考える。図11(b)には、便宜上、純粋なラメラ組織を記載したが、実際の試料では視点(C)から見た場合にも、アルミナとYAG

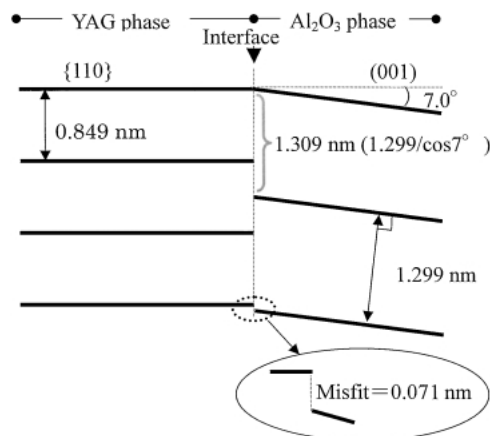


Fig. 14. Schematic of misfit along the vertical direction of longitudinal section (C).

の界面が存在している。縦断面(C)の法線方向の積層の格子面間隔の差を計算すると図14に示すように0.071 nm となり、縦断面(B)の法線方向の格子面間隔の差より大きくなった。

二つの縦断面(B)と(C)の法線は、YAG については等価な〈110〉であるにもかかわらず、図1から分かるように選択的にラメラが成長している。縦断面(B)の法線方向では(C)の法線方向と比べて、格子面間隔の差が小さく、格子面間隔の差を最小に抑えるために必要な結晶面の枚数が少ない。つまり、より短い周期で格子面間隔の差を最小にできる。等価な面が関与する場合には、これらの要素が、ラメラの成長を支配する要因となっている可能性が高い。

### 3.3 組織(界面)の定量

レーザー顕微鏡により取得した断面組織図の SALT 解析について述べる。それぞれの断面組織で数えた直線の数(つまり直線的な界面の数)は横断面(A)で1702本、縦断面(B)で1892本、縦断面(C)で1351本であった。縦断面(C)の直線の数が他の二つと比較して少なかったが、これは縦断面(C)で見られるドメインのサイズが他の二面と比較して大きいことを反映しているためと推察される。図15に各断面組織の、傾き角度に対するその直線的な界面長さの合計の百分率(相対度数)を示す。各ヒストグラムにおいて、ある特定の傾き角度で界面を形成していることが読み取れる。つまり界面はランダムに形成されるのではなく、結晶構造に起因して形成されと考えられる。また、三つのヒストグラムに比較的共同して特定の角度で形成されている。横断面(A)及び縦断面(B)では、ラメラ組織に起因する傾き角度90°の直線的な界面がそれぞれ全体の約25%を占めていた。このことは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YAG 共晶一方向凝固材が凝固方向に対して図2に示したラメラ組織で凝固することを定量的にも裏付けている。これらを更に詳しく検討する。

先に示した試料の X 線回折測定では縦断面の二面から YAG の回折が観測されている。したがって、先の結果から、図16(A)の横断面の写真の上辺を YAG (110)面、左辺を YAG (110)面と巨視的に近似することができる。また、図15(A)のヒストグラムの中で、相対度数が高い順に九つ選び、低角度側から番号を付けた。十番目以降のピークに関しては相対度数が2%以下なので、特段の検討を行わなかった。前述の近似より、各ピークが表す方位に相当する界面は、図16(A)に示す YAG の結晶面に相当することになる。⑨のピークは厳密には相当する YAG の結晶面は存在しない。しかし、⑨と記載した結晶面と

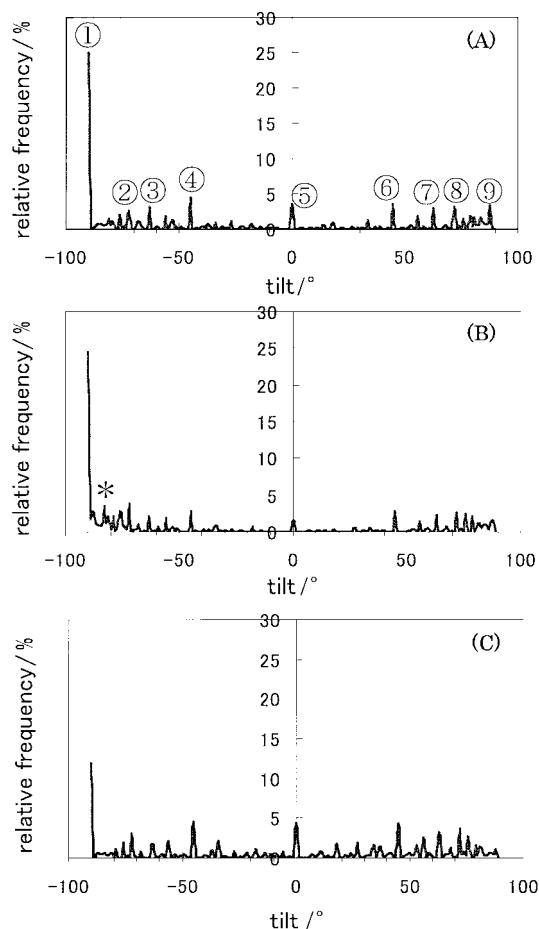


Fig. 15. Tilt angles versus the relative frequency of interfacial length. (A), (B) and (C) correspond to textures in Fig. 1.

±90°の差が2°であることを考えあわせると、横断面組織の全界面の51.7%以上が YAG の結晶面に起因して形成されていることになる。

横断面と同様、縦断面(B)及び(C)についても解析を行った。上述と同様に相対度数が2%以下のピークは検討しなかった。横断面組織と同様、主なピークは0°で対称な位置に存在し、界面は YAG の結晶面と一致していた(図16(B))。しかし-83°(図15(B)に\*で示す)のピークは YAG の結晶面の指数では説明できなかった。そこで7°の傾きを考慮して Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の面指数と照らし合わせたところ、(001)面の指数と一致した。これは、-83°の界面長の相対度数が3.5%に対して、0°対称の83°ピークの相対度数が0.6%と等しくなく、異方的である点からも Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の結晶構造によるものと推察される。縦断面(C)についても同様の結果となった。

以上より、二相間で形成される直線的な界面の大部分は YAG の結晶構造に基づいて形成されと考えられる。一方で、縦断面(B)の組織で見られたように Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の底面に基づくと考えられる界面も確認された。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の底面は単位格子の中で最稠密面となっており、界面エネルギーを最小とするために Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の底面が界面を形成することが可能となったと推察される。ここで、既往の結晶成長方位を、本研究で特定した成長方位とあわせて記述して、表1<sup>2)~12)</sup>に示す。これらの共通点として、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は最稠密面である底面が成長面になるのではなく、YAG 相に対して配向する傾向があることが読みとれる。

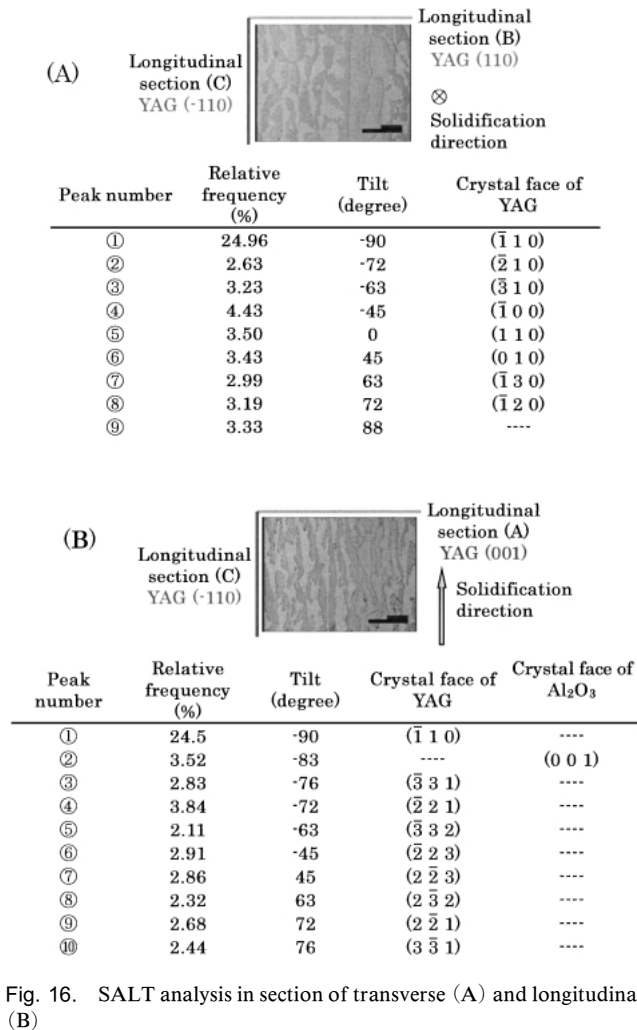


Fig. 16. SALT analysis in section of transverse (A) and longitudinal (B)

Table 1. Present and Reported Growth Direction in Unidirectional-Solidified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YAG Eutectic Crystals

| Type | Growth direction of YAG | Growth direction of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (torigonal) | Reference     |
|------|-------------------------|----------------------------------------------------------------|---------------|
| 1    | <110>                   | <110>                                                          | [2], [3]      |
| 2    | <210>                   | <110>                                                          | [4], [5]      |
| 3    | <100>                   | <100>                                                          | [6]           |
| 4    | <210>                   | <110> 14° inclined to S.D.                                     | [7]           |
| 5    | <111>                   | <110>                                                          | [8], [9]      |
| 6    | <743>                   | <110> 14° inclined to S.D.                                     | [10], [11]    |
| 7    | <??>                    | <100>                                                          | [12]          |
| 8    | <100>                   | <100> 7° inclined to S.D.                                      | Present study |

S.D. : Solidification Direction

つまり、*c* 軸が成長方向（凝固方向）ではない。一方で YAG は、その複雑な結晶構造（空間群 *Ia-3d*）から稠密面が複数存在する。YAG 単結晶の高温クリープ試験において、{112} 面と {110} 面のどちらかが主すべり面として観察される<sup>15),16)</sup>。この二面が稠密面であることは間違いない。表 1 から、YAG の成長方位は、type 6 以外は前述の二面のどちらかに対して平行な方位である。

これらすべてを総合的に考えると、まず両相間の配向関係は両結晶構造中の稠密面を向かい合わせることを優先して形成さ

れ、凝固方向はそれら稠密面に対して平行な方位の組み合わせであること、次に格子面間隔の差が小さく、格子面間隔の差を最小に抑えるために必要な結晶面の枚数が少ない面で界面を形成する傾向が強いことが結論される。

#### 4. 結 論

Bridgman 法により作製した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YAG 共晶一方向凝固材の凝固方向、配向関係及び界面構造を精査し、それらが微細構造形成に与える影響について検討したところ、下記の知見を得た。

(1) 粉末 X 線回折より、この材料が YAG 相及び Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相の二相のみから構成されていることを確認した。

(2) X 線回折測定と電子回折測定を併用し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相は YAG 相に対して 7° の傾きを保ちながら結晶成長していることが判明した。また、四軸 X 線回折測定から両相間の配向関係を特定した。

(3) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相は巨視的に見ると単結晶相であるが、TEM による部分的な観察において双晶の形成が観察された。この双晶は、稜面体晶系の *c* 軸回転に帰属すると考えられた。一方で YAG 相は、全ての測定において単結晶相であることが確認された。

(4) レーザー顕微鏡による組織観察より、共晶材は二相が凝固方向に対して不規則なラメラ構造を有する *anomalous eutectics* であることを確認した。微細組織の画像解析より、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と YAG の間で見られる直線的な界面は YAG の結晶構造に起因して形成されていた。つまり、界面形成は YAG 相が優先すると考えられた。

(5) HRTEM を用いて両相間の界面近傍の格子像を取得し検討したところ、中間層を含まないという点、格子面間隔の差が最小という点の二点で格子整合性に優れた界面であることが判明した。

(6) 既往の研究を含めて、共晶材のラメラ構造と両相の結晶方位を対応させて検討した結果、両相が互いに稠密面を凝固方向に対して水平に接合して成長するとの結論に達した。

謝 辞 実験に際し、東京工業大学応用セラミックス研究所・須田勝美技官に御協力を頂きました。また共著者である故浦部和順教授には体調不良にもかかわらず、多大なる協力を頂きました。記して感謝するとともに哀悼の意を表します。

#### References

- Waku, Y., Nakagawa, N., Wakamoto, T., Ohtsubo, H., Shimizu, K. and Kohtoku, Y., *Nature*, Vol. 389, pp. 49-52 (1997).
- JUTEMI, "A Research of High-Performing and Processing Technologies for MGC Materials," Report in PY 2000 on Development of Leading Technologies for a High-Efficiency Turbine System using MGC (2000) pp. 115-118.
- Sayir, A., "Computer-aided Design of High-Temperature Materials", Ed. by Pechenik, A., Kalia, R. K. and Vashishta, P., Oxford Univ. Press (1999) pp. 197-211.
- Yoshida, H., Shimura, K., Sugino, S., Ikuhara, Y., Sakuma, T., Nakagawa, N. and Waku, Y., *Key Eng. Materials*, Vol. 171-174, pp. 855-862 (2000).
- Yoshida, H., Nakamura, A., Sakuma, T., Nakagawa, N. and Waku, Y., *Scripta Materialia*, Vol. 45, pp. 957-963 (2001).
- Ueno, S., Takata, S., Tanabe, Y., Yoshimura, M. and Yasuda, E., *Nippon Kinzoku Gakkaishi*, Vol. 65, pp. 135-138 (2001).
- Waku, Y., Ohtsubo, H., Nakagawa, N. and Kohtoku, Y., *J. Mater. Sci.*, Vol. 31, pp. 4663-4670 (1996).
- Frazer, C. S., Dickey, E. C. and Sayir, A., *J. Cryst. Growth*,

- Vol. 233, pp. 187-195 (2001).
- 9) Dikey, E. C., Frazer, C. S., Watkins, T. R. and Hubbard, C. R., *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 19, pp. 2503-2509 (1999).
- 10) Waku, Y., Nakagawa, N., Wakamoto, T., Ohtsubo, H., Shimizu, K. and Kohtoku, Y., *J. Mater. Sci.*, Vol. 33, pp. 1217-1225 (1998).
- 11) Waku, Y. and Sakuma, T., *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 20, pp. 1453-1458 (2000).
- 12) Mah, T., Parthasarathy, T. A. and Matson, L. E., *Ceramic Eng. Sci. Proc.*, Vol. 11, pp. 1617-1627 (1990).
- 13) Stofel, E. and Conrad, H., *Tran. Meter. Soc. AIME*, Vol. 227, pp. 1053-1060 (1963).
- 14) Matson, L. E., Hay, R. S. and Mah, T., *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, Vol. 11, pp. 995-1003 (1990).
- 15) Corman, G. S., *J. Mater. Sci. Lett.*, Vol. 12, pp. 379-382 (1993).
- 16) Karato, S., Fang, Z. and Fujino, K., *J. Mater. Sci.*, Vol. 29, pp. 6458-6462 (1994).