

平成22年5月10日現在

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20760506
 研究課題名（和文） 準安定系/平衡系の相変態を利用したセラミックスの創成と成形プロセスの応用
 研究課題名（英文） Formation of ceramics using transformation from metastable system to equilibrium system and its application
 研究代表者
 柳楽 知也（NAGIRA TOMOYA）
 大阪大学大学院・工学研究科・助教
 研究者番号：00379124

研究成果の概要（和文）：

世界に先駆けて見出した過冷融液形成を伴う準安定系/平衡系の相変態の現象を利用して新しいセラミックスの形成プロセスを開発する目的で、結晶方位解析および三次元構造観察により、準安定系から平衡系への相変態モードおよび組織形成機構を明らかにした。また、センサーデバイスのための組織制御手法の開発、力学特性および微細成形性の評価を行い、成形プロセスへの応用の可能性を示した。

研究成果の概要（英文）：

The purpose of this study is to develop the new ceramics formation process using the undercooled melt produced by melting of the metastable system. The transformation mode from the metastable eutectic to the equilibrium eutectic and the mechanism of the eutectic growth from undercooled melt were clarified by the crystallographic orientation analysis and the three-dimensional observation. The microstructural control for the application of our process was performed, and the mechanical properties and the formability were investigated.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：①過冷融液 ②共晶セラミックス ③準安定

1. 研究開始当初の背景

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系には、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAP}$ 準安定共晶系と $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ 平衡共晶系が存在する。準安定共晶系を準安定共晶温度(1702℃)以上、平衡共晶

温度(1826℃)以下に加熱すると、準安定共晶が溶解し、過冷融液が形成され、平衡共晶系で凝固することを初めて発見した。この時、準安定共晶の溶解と平衡共晶の凝固が連成するため、

ほぼ断熱状態で凝固が進行し、力学特性にとって有利な均一で微細な共晶組織を形成する。また、平衡系への変態の際、約10%の体積膨張によって鑄造欠陥を抑制できるため、緻密な成形体が作製できる。過冷融液形成および体積膨張を伴う準安定系/平衡系の相変態を利用した凝固プロセスは、国内外に報告例はない。

これまでの研究により、 Al_2O_3 -YAG平衡共晶組織形態および平衡系への変態モードは、出発材料である Al_2O_3 -YAP準安定共晶の粒子径に依存していた。粒子径の減少により共晶組織が変化し(①)、粒子径500 nmでは、準安定共晶が溶解(溶融凝固)することなく、固相変態($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{YAP} = \text{YAG}$)により平衡系への相変態が起こり、さらに共晶組織が変化した(②)。

申請者は、 Al_2O_3 -YAP準安定共晶の粒子径を変化させることにより、多様な Al_2O_3 -YAG平衡共晶組織を作製することが可能であり、また、平衡系への変態モードを溶融凝固か固相変態かを自由に選択出来る本プロセスの応用として下記の3点を提案する。

- (1) Al_2O_3 -YAG平衡系への変態の際、体積膨張だけでなく、溶融凝固(①)であれば過冷融液が存在すること、固相変態(②)であれば、ナノ粉末を用いるので、いずれの変態モードも微細成形性に優れている可能性があり、セラミックス部品のニアネットシェイプ成形が期待できる。
 - (2)一方向凝固法によって作製した Al_2O_3 -YAG共晶セラミックスが、1800°Cの高温下まで優れた力学特性を示すことを報告し、有望な高温高強度材料として世界的に注目されている。本プロセスにおいても多様な微細組織を有する Al_2O_3 -YAG成形体の高温力学特性に興味を持たれる。
 - (3) ZrO_2 を添加した Al_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 の3元系においても2元系と同様に、準安定共晶の溶解によって形成した過冷融液から Al_2O_3 -YAG-YSZ平衡共晶で凝固する。 ZrO_2 は平衡系で凝固する際、酸素イオン導電性を有するYSZ(安定化ジルコニア)を形成するため、組織制御によりYSZ母相の成形体を作製し、(1)と組み合わせれば酸素センサーデバイスのニアネットシェイプ成形が期待できる。
- (1)-(3)の応用を実現するには、それぞれに適合した Al_2O_3 -YAG平衡共晶の組織形態・変態モードを選択する必要がある。ただし、異なる Al_2O_3 -YAP準安定共晶の粒子径によって得られたそれぞれの成形体の Al_2O_3 -YAG共晶成長機

構は明らかになっていない。

2. 研究の目的

第一に Al_2O_3 -YAG共晶成長に関する基礎研究を行い、 Al_2O_3 -YAG平衡共晶の組織形態および変態モードが Al_2O_3 -YAP準安定共晶の粒子径に依存する要因を明らかにする。共晶成長機構の解明に繋がる2相の連続性、成長方位関係、結晶粒分布および共晶グレインの大きさは力学特性に、過冷融液形成の有無は、精密成形性に密接に関連しているため、共晶成長や過冷融液形成に関する知見を得ることは、高温構造材料の開発および精密部品やセンサーデバイスの開発を行う上で重要である。また、準安定共晶の溶解と平衡共晶の凝固が連成する特異な溶解凝固現象による共晶成長機構を明らかにすることは学術的にも興味深い。

第二に基礎研究で得られた知見から上記で挙げた応用にとって最適な組織形態および変態モードの選択を行い、成形プロセスの応用研究を行う。

3. 研究の方法

Al_2O_3 -YAP準安定共晶粉末の粒子径による Al_2O_3 -YAG共晶成長機構の違い・特徴および成長方向に対する Al_2O_3 -YAG共晶成長機構を明らかにする。 Al_2O_3 -YAG共晶成長過程を知るには、成長方向の時間発展の情報を得る必要がある。そこで一方向凝固 Al_2O_3 -YAP準安定共晶を作製し、成長方向(結晶方位関係)を維持したまま、一方向凝固法により、平衡系へ変態させる。結晶方位解析、三次元構造観察により、組織形成機構を明らかにする。YSZ母相の Al_2O_3 -YAG- ZrO_2 の3元系共晶セラミックスの作製において、YSZ母相と成るように組織を制御する。溶融凝固による変態モードを利用したプロセスにより、様々な複雑形状の成形体を作製し、緻密性、精密成形性の観点から最適な作製手法を確立する。

4. 研究成果

4.1 準安定系の溶解と平衡系の凝固が連成した一方向溶解・凝固

融液からの冷却速度を変えることによってラメラ間隔の異なる準安定共晶のバルク体を作製した。表1の上段が準安定共晶組織の断面写真であり、左が急冷、右が10 mm/hで成長した場合である。それぞれ、ラメラ間隔は0.3-0.5 μm 、10-20 μm であり、約二桁の差

表 2 準安定共晶の溶解速度が平衡共晶組織に与える影響

	微細組織	粗大組織
Al_2O_3 -YAP 準安定共晶 黒: Al_2O_3 白: YAP		
引き下げ速度	4000 mm/h	
Al_2O_3 -YAG 平衡共晶 黒: Al_2O_3 白: YAG	 (ラメラ間隔: 0.3 - 1 μm)	 (ラメラ間隔: 3 - 7 μm)

があった。これらの試料を引き下げ速度 400 mm/h で一方向に準安定共晶の溶解と平衡共晶の凝固を行った。表 1 の下段に示すように、どちらの場合も全てのグレインは一方向に成長した指向性のある凝固組織をしていることが分かった。すなわち、本凝固プロセスにおいても一方向での溶解・凝固が可能であることが明らかとなった。

4.2 準安定共晶の溶解速度が平衡共晶組織に与える影響

準安定共晶組織は Al_2O_3 相と YAP 相が交互に並んだラメラ状の組織である。準安定共晶組織が準安定共晶温度以上で溶解することを考慮すると、固相内の拡散によって準安定共晶組成となる Al_2O_3 相と YAP 相との界面において最初に過冷融液が形成されると考えられる。したがって、 Al_2O_3 相と YAP 相のラメラ間隔が大きくなれば、準安定共晶の溶解速度は遅くなると考えられる。そこで、冷却速度の異なる二種類の準安定共晶のバルク体を用いた。次にこれらの試料を一方向に溶解・凝固して作製した Al_2O_3 -YAG 平衡共晶の

表 1 一方向での準安定共晶の溶解と平衡共晶の凝固

	微細組織	粗大組織
Al_2O_3 -YAP 準安定共晶 黒: Al_2O_3 白: YAP		
引き下げ速度	400 mm/h	
Al_2O_3 -YAG 平衡共晶 黒: Al_2O_3 白: YAG		

断面写真が表 2 の下段である。急冷および 10 mm/h で成長させた準安定共晶を用いた場合、得られた平衡共晶のラメラ間隔は、それぞれ 0.3-1 μm 、3-7 μm となり、準安定共晶のラメラ間隔が小さいと平衡共晶のラメラ間隔も小さいことが分かった。すなわち、 Al_2O_3 -YAG 共晶のラメラ間隔は、 Al_2O_3 -YAP 準安定共晶の溶解速度に依存していることが明らかとなった。

4.3 Al_2O_3 -YAG 平衡共晶の凝固速度が平衡共晶組織に与える影響

Al_2O_3 -YAG 平衡共晶の凝固速度は試料の引き下げ速度を変えることによって制御した。融液から冷却速度 10 mm/h で作製した Al_2O_3 -YAP 準安定共晶のバルク体を引き下げ速度 400, 4000, 12000 mm/h において一方向に溶解・凝固して Al_2O_3 -YAG 平衡共晶を作製した。引き下げ速度が速くなるにつれて Al_2O_3 -YAG 共晶のラメラ間隔が小さくなっていくことが分かった。さらに引き下げ速度が 4000 mm/h を超えると平衡共晶の組織形態がネットワーク状からラメラ・ロッド状に遷移していることが分かった。これは、凝固速度が速くなったために、YAG 相および Al_2O_3 相がファセット成長できず、固液界面が平滑なノンファセット成長となり、組織形態がラメラ・ロッド状の規則的な共晶組織に遷移したと考えられる。引き下げ速度の増加による組織遷移は従来の一方向凝固法においても同様に報告されている。以上の結果から Al_2O_3 -YAG 平衡共晶のラメラ間隔および共晶組織の形態は、 Al_2O_3 -YAG 平衡共晶の凝固速度に依存していることが明らかとなった。

次に準安定共晶のバルク体の引き下げ速度と平衡共晶のラメラ間隔の関係を調べた。

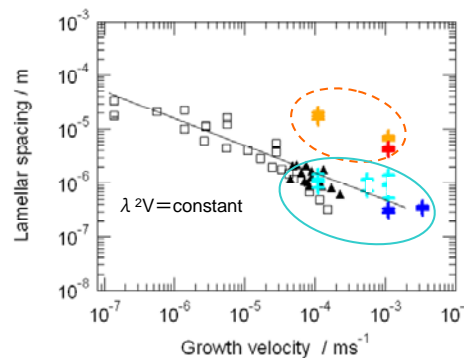


図 1 Al_2O_3 -YAG 平衡共晶のラメラ間隔と成長速度の関係

従来の一方向凝固法や過冷凝固によって作製した Al_2O_3 -YAG 共晶組織において共晶組織のラメラ間隔(λ)と成長速度(V)との間には Jackson-Hunt による界面過冷度を最小とする成長条件である $\lambda^2 V = \text{const}$ の関係が成立することが分かっている。本研究において得られた結果を準安定共晶のバルク体の引き下げ速度と平衡共晶の成長速度が一致していると考え、同様にプロットした。ラメラ間隔の小さい準安定共晶組織を用いた場合は、他の一方向凝固、過冷凝固の場合と同様に $\lambda^2 V = \text{const}$ の関係に従うことが明らかとなった。

一方、ラメラ間隔の大きい準安定共晶組織を用いた場合は、 $\lambda^2 V = \text{const}$ の関係から逸脱した結果となった。準安定共晶の溶解と平衡共晶の凝固の連成した凝固プロセスにおいても平衡共晶の凝固速度とラメラ間隔が $\lambda^2 V = \text{const}$ の関係に必ず従うと仮定すると、準安定共晶組織のラメラ間隔が大きかったために、準安定共晶の溶解速度が遅くなり、平衡共晶の凝固速度と引き下げ速度が一致しなかったと考えられる。したがって、準安定共晶のラメラ間隔、言い換えれば準安定共晶の溶解速度に応じた試料の引き下げ速度を考える必要があることが明らかとなった。

4.4 組織形成機構の解明

Al_2O_3 -YAP 準安定共晶を引き下げ速度 40 mm/h で作製した Al_2O_3 -YAG 平衡共晶に対して結晶方位解析を行った。 Al_2O_3 相と YAG 相の逆極点図から、YAG 相は結晶方位の異なる約 $1\mu\text{m}$ のグレインから成っていることが分かる。グレイン間の結晶方位差を調べたところ、約 8 割のグレイン間で 30° 以上の方位差が存在していることが明らかとなった。一方、 Al_2O_3 相は、二つの結晶方位の異なる領域が観察されたが、これらの二つの領域には $\{1\bar{1}02\}$ 双晶の関係があることが明らかとなった。従って、 Al_2O_3 相は連続的に双晶を形成しながら成長していることが示唆される。また、詳細な結晶方位解析により、 Al_2O_3 -YAP 準安定共晶の溶解と Al_2O_3 -YAG 平衡共晶の凝固が連成して形成される Al_2O_3 -YAG 平衡共晶において、 Al_2O_3 相だけでなく、YAG 相も双晶を形成しながら連続的に成長していることが明らかとなった。準安定共晶の溶解によって得られる過冷融液は YAG 相に対して過冷しており、YAG 相が連続的に成長する

結果は、状態図からも矛盾なく説明できることが明らかとなった。

4.5 微細成形性の評価

成形体作製には、過去の研究で最も微細成形に優れていると報告のある粒径 $20\mu\text{m}$ 以下の準安定共晶の粉末を用いた。成形体の作製時に変えられる条件として、Mo 鋳型への粉末の充填の仕方、焼結時の圧力がある。鋳型が、 $100\sim 200\mu\text{m}$ の太さの剣山状の構造を有し

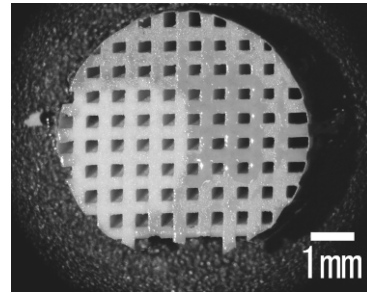


図2 ポーラス状の成形体

ているため、粉末の充填には、初期粉末をエタノールでスラリー状にして用いると鋳型の変形が抑えられた。 $200\mu\text{m}$ の穴が空いた厚さがおよそ $500\mu\text{m}$ の試料を作製した。作製できる限界の $100\sim 150\mu\text{m}$ 程度の剣山状の鋳型でも圧力 10MP で成形体の作製を行った。 $100\sim 150\mu\text{m}$ 程度の穴は規則的に空いており、その厚さは $300\mu\text{m}$ 程度であった。10MPa の圧力を用いれば、 $100\sim 200\mu\text{m}$ の規則的な穴の空いた厚さ $300\sim 500\mu\text{m}$ の成形体の作製は可能であった。

4.6 酸素センサーの開発のための組織制御

Al_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 系において、酸素イオン導電性を有する YSZ 相の体積分率を増加させるために、準安定共晶に YSZ 粉末を添加して組織制御を行った。2 元系と同様に、準安定共晶から平衡共晶への変態によって Al_2O_3 -YAG-YSZ 相の成形体を得ることができた。YSZ 相の体積分率を 37%まで増加させることに成功した。空隙率は 1%であり、緻密な成形体を得ることが出来た。高温力学特性は YAG 相を増加させても低下せず(1000°C で約 300MPa)、酸素センサーとして実用化するには十分な特性であった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕 (計 3 件)

- (1) Tomoya Nagira, Hideyuki Yasuda, Satoshi Takeshima, Takumi Sakimura, Yoshiharu Waku, Kentarou Uesugi, "Chain structure in the unidirectionally solidified Al₂O₃-YAG-ZrO₂ eutectic composite," J. crystal growth 311 (2009)3765-3770. 査読有
- (2) Tomoya Nagira, Hideyuki Yasuda and Masato Yoshiya, "Formation and Microstructure of Al₂O₃-YAG eutectic Ceramics by Phase Transformation from Metastable system to Equilibrium system," Journal of Physics; Conference Series 165 (2009)012006. 査読有
- (3) Tomoya Nagira, Hideyuki Yasuda, Masato Yoshiya and Takeharu Katou, "High temperature strength of the Al₂O₃-YAG eutectic composite by using transformation from metastable eutectic to equilibrium eutectic," Proceedings of the 3rd International Conference of Processing Materials for Properties(PMP- III)(2009) 977-982. 査読有

〔学会発表〕 (計 10 件)

1. T. Nagira, R. Hatano, M. Maeno, M. Yoshiya and H. Yasuda: Unidirectional solidification of Al₂O₃-YAG from an undercooled melt produced by melting of Al₂O₃-YAP metastable eutectic, Directional Solidified Eutectic Ceramics 3, (Spain, Seville, 2009, 11/10-13).
2. 柳楽知也、秦野了輔、安田秀幸、吉矢真人、加藤丈晴「結晶方位解析による準安定共晶の溶解を利用した Al₂O₃-YAG 共晶の組織形成の理解」日本金属学会 2009 年秋期大会 京都大学吉田キャンパス、(2009)9/15-9/17.
3. 前野光彦、秦野了輔、柳楽知也、安田秀幸、吉矢真人「Al₂O₃-M₂O₃(M= Dy, Ho, Er)系における準安定共晶の再溶解を利用した平衡共晶組織の作製」日本金属学会 2009 年秋期大会 京都大学吉田キャンパス、(2009)9/15-9/17.
4. T. Nagira, H. Yasuda, M. Yoshiya, T. Katou, "High Temperature Flexural Strength of the Al₂O₃-YAG Eutectic Composites Produced By Using Transformation From Metastable Eutectic to Equilibrium Eutectic," The Third International Conference of Processing Materials for Properties(PMP-III)MMIJ Session, Sapporo, September 7, 2009.
5. T. Nagira, H. Yasuda, M. Yoshiya K. Uesugi, T. Katou, "Temperature Dependence of Flexural

Strength of Al₂O₃-YAG Eutectic Composites Produced By Transformation From Metastable Eutectic to Equilibrium Eutectic," International Conference on Processing and Manufacturing of Advanced Materials Processing, Fabrication, Properties, Applications(THERMEC'2009), Berlin, Germany, August 25-29(2009).

6. 秦野了輔、柳楽知也、安田秀幸、吉矢真人「Al₂O₃-YAG 系における準安定共晶溶解と平衡共晶凝固が連成した一方向溶解・凝固Ⅱ」日本金属学会 2009 年春期大会 東京工業大学大岡山キャンパス、(2009)3/30.
7. 柳楽知也、秦野了輔、安田秀幸、吉矢真人、上杉健太郎「Al₂O₃-YAG 平衡共晶の組織形成に及ぼす Al₂O₃-YAP 準安定共晶の影響」日本金属学会 2009 年春期大会 東京工業大学大岡山キャンパス、(2009)3/30.
8. Tomoya NAGIRA, Hideyuki YASUDA, Masato YOSHIYA, Kentarou UESUGI "Application of high-resolution imaging tomography for Al₂O₃ based eutectic ceramics" , 1st Workshop on Micro- and Nano-tomography. SPring-8, 2008/11/17.
9. 秦野了輔、柳楽知也、安田秀幸、吉矢真人、古澤寛顕「Al₂O₃-YAG 系における準安定共晶溶解と平衡共晶凝固が連成した一方向溶解・凝固」日本金属学会 2008 年秋期大会 熊本大学黒髪キャンパス、(2008)9/23-9/25.
10. 柳楽知也、秦野了輔、安田秀幸、吉矢真人、古澤寛顕、上杉健太郎「準安定共晶を利用した一方向溶解・凝固 Al₂O₃-YAG 共晶の組織形成」日本金属学会 2008 年秋期大会 熊本大学黒髪キャンパス、(2008)9/23-9/25.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

柳楽 知也 (Nagira Tomoya)
大阪大学大学院・工学研究科・助教
研究者番号： 00379124

(2) 研究分担者 なし ()

研究者番号：

(3) 連携研究者 なし ()

研究者番号：