

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 8 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2010～2011

課題番号：22686070

研究課題名（和文）

準安定組織の溶解による相変態を利用した機能組織制御

研究課題名（英文）

Microstructural control using transformation from metastable structure

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）：過冷融液(融点以下で液体)形成を伴う準安定組織から平衡組織への相変態の現象を利用して機能組織制御手法を開発する目的で、準安定組織が溶解して平衡組織が形成する機構解明のための基礎研究として、準安定組織の種類が過冷融液形成に与える影響の検討および変態によって生じる歪エネルギーを考慮した熱力学的観点による考察を行った。また、光学特性を有する蛍光体への利用を目指した応用研究を行った。

研究成果の概要（英文）：The paper aims to produce the new ceramics fabrication process through the transformation from the metastable to the equilibrium eutectic structure. The mechanism for the metastable/equilibrium transformation was discussed based on a thermodynamic approach including the strain energy. In the eutectic system which has Al_2O_3 and perovskite and garnet phases, the effect of kinds of perovskite on the transformation was also examined. The Ce doped eutectic casting was demonstrated to be used as a phosphor.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	3,900,000	1,170,000	5,070,000
2011年度	6,400,000	1,920,000	8,320,000
年度			
年度			
年度			
総計	10,300,000	3,090,000	13,390,000

研究分野：凝固・結晶成長

科研費の分科・細目：材料工学、金属生産工学

キーワード：相変態、準安定組織、過冷融液

1. 研究開始当初の背景

セラミックスの作製手法は、粉末を焼き固める焼結法が主流であり、その加工には多大なエネルギーが費やされている。これまでに申請者は過冷融液を利用した新たな製造プロセスを提案してきた。 Al_2O_3 - Y_2O_3 系には、 Al_2O_3 -YAP 準安定共晶組織と Al_2O_3 -YAG 平衡共晶組織が

存在する。準安定共晶組織を加熱すると、過冷融液が形成され、平衡共晶組織として凝固することを発見した。準安定共晶組織の溶解と平衡共晶組織の凝固がほぼ同時に起きるため、均一で微細な組織を形成する。また、平衡系への変態の際、過冷融液の形成と約10%の体積膨張が起きるため、複雑形状の鋳型でも緻密な成形体

が加工なしで作製できる。過冷融液形成を伴う準安定系/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。学術的に興味深い新しい凝固現象によって凝固組織が形成されるため、相変態機構、組織形成機構に関しては未知な点が多い。

以下に本研究に向けての課題を述べる。

(1) 過冷融液形成を伴う準安定共晶組織から平衡共晶組織への相変態は、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系でのみしか観察されておらず、準安定組織の形成条件や過冷融液形成の条件など不明な点が多い。この現象の一般的な理解や他の材料への応用のためには、原子種を変化させた系統的な研究が必要である。

(2) 数 μm 以上の粒径の準安定共晶を用いた場合、準安定共晶は準安定共晶温度で溶解し、平衡共晶に対する過冷融液が形成され、平衡共晶で凝固する。一方、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系においては 500 nm の粒径の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAP}$ 準安定共晶を用いた場合、過冷融液は生成されず、準安定共晶温度以下で $\text{Al}_2\text{O}_3+3\text{YAlO}_3\rightarrow\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ の反応により固相変態で平衡共晶へと変態することが報告されている。相変態には準安定共晶の粒径が依存している可能性があるがそのメカニズムは不明である。

(3) 一方向で準安定共晶の溶解によって平衡共晶を凝固させると、数ミリの試料サイズで 100nm-1mm のラメラ間隔を有した二相の規則配列組織を形成することが可能である。発光特性のある YAG 相を含む $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ 共晶材料を構造化した蛍光体として利用できる可能性がある。

2. 研究の目的

本研究では、準安定共晶から平衡共晶への相変態の理解を目指した基礎研究と蛍光体としての利用を目指した応用研究を行う。

(1) Al_2O_3 相とペロブスカイト相、ガーネット相の三つの相を含む $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ 系において、

準安定共晶の作製を試み、準安定共晶の再溶解による過冷融液から平衡共晶が凝固するか否かを調べる。また、成長速度と共晶組織の関係について議論する。

(2) 準安定共晶の溶解と平衡共晶の凝固の連成し過冷融液が形成される機構には、 Al_2O_3 相とペロブスカイト相からガーネット相を形成する場合に起こる体積膨張が関係している。弾性ひずみエネルギーはガーネット相が成長するにつれて大きくなるため Al_2O_3 相、ペロブスカイト相、ガーネット相の熱力学的な相平衡関係に影響を及ぼす可能性がある。そこで、 Al_2O_3 相とペロブスカイト相からガーネット相が形成する反応を弾性ひずみエネルギーを考慮した熱力学的観点から議論する。ガーネット相の大きさや形状によって弾性ひずみエネルギーが Al_2O_3 相、ペロブスカイト相、ガーネット相の相平衡関係に与える影響について調べ、準安定共晶の加熱過程で平衡系に変態せず過冷融液が形成される、その機構を明らかにする。

(3) 準安定共晶系から平衡共晶系への相変態を利用して、Ce 添加によるラメラ組織を有した $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}(\text{Ce ドープ})$ 共晶組織の作製を試み、蛍光特性を評価する。

3. 研究の方法

準安定共晶組成の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と $\text{Y}_2\text{O}_3(\text{Dy}_2\text{O}_3, \text{Ho}_2\text{O}_3, \text{Er}_2\text{O}_3)$ の混合粉末を、 Mo るつぼ中で高周波溶解し、2300 K から冷却することによって $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAP}(\text{DyAlO}_3, \text{HoAlO}_3, \text{ErAlO}_3)$ 準安定共晶のバルク体を得た。これを準安定共晶温度以上平衡共晶温度以下となるように高周波炉内の温度を設定し、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAP}$ 準安定共晶のバルク体を上方から一方向にステップモータを使用して一定速度で高周波炉内へと引き下げた。Ce 添加の蛍光体の作製の場合、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-23.5mol\% Y}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_3$ となる

ように粉末をそれぞれ秤量した。

4. 研究成果

4.1 原子種が相変態に与える影響

Al_2O_3 -25mol%Dy₂O₃、 Al_2O_3 -25mol%Ho₂O₃、 Al_2O_3 -25mol%Er₂O₃ のいずれの試料においても準安定共晶の再溶解により平衡共晶が凝固することを明らかにした。 Al_2O_3 -Dy₂O₃ 系において準安定共晶組織を加熱した場合の熱分析の結果を図1に示す。加熱および冷却ともに速度は10K/sである。加熱過程の準安定平衡共晶温度付近において僅かな発熱反応が検出されている。これは、 Al_2O_3 -Y₂O₃ 系と同様に準安定共晶の溶解と平衡共晶の凝固が同時に起こったため、凝固による発熱反応と溶解による吸熱反応がほぼ相殺されたことによると考えられる。溶解凝固界面の移動速度は $10^{-4}\sim 10^{-3}\text{ms}^{-1}$ のオーダーであり、準安定共晶温度における平衡共晶温度に対する過冷度とは無関係であった。

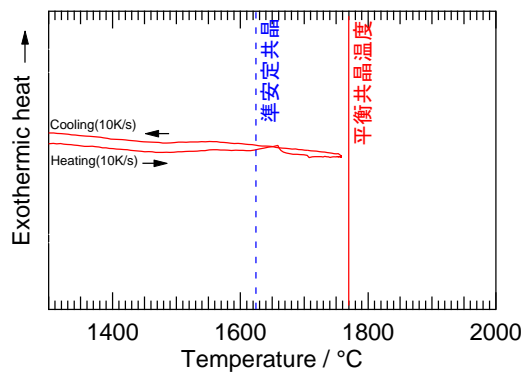


図1. Al_2O_3 -Dy₂O₃ 系において準安定共晶を加熱した場合の熱分析

4.2 相変態における歪エネルギーを考慮した熱力学的観点による考察

(1)の結果から、 Al_2O_3 -M₂O₃(M=Y, Dy, Ho, Er) のいずれの系においても同様の溶解・凝固現象が起こることが明らかとなった。ここでアルミナ相とペロブスカイト相からガーネット相を形成する場合に約10%の体積膨張が起きている。この点から、体積膨張が準安定

共晶内部での固相変態によるガーネット相の成長を抑制する要因の一部である可能性がある。ガーネット相が生成する場合に体積膨張が起こるため、 Al_2O_3 相とペロブスカイト相に拘束され圧縮の内部応力により、弾性ひずみエネルギーが蓄積されると考えられる。

準安定共晶から平衡共晶への変態において、平衡共晶 Al_2O_3 +YAG の YAG 相の形成は、固相変態



の反応式で表される。準安定共晶 Al_2O_3 +3YAP は YAG 相に変態する方向に反応は進むが、変態に11%の体積膨張を伴うため YAG 相が準安定共晶 Al_2O_3 +3YAP 中で成長すると弾性ひずみエネルギーが上昇すると考えられる。そこで、弾性ひずみエネルギー変化と Gibbs 自由エネルギー変化を比較することで相の安定性を検討する。

弾性ひずみエネルギーは

$$E=-\frac{1}{2}C_{ijmn}(S_{mnkl}\epsilon_{kl}^*-\epsilon_{mn}^*)\epsilon_{ij}^*V_{\Omega}$$

と書ける。弾性定数 C、Eshelby テンソル S、eigen ひずみ ϵ^* 、介在物 Ω の体積 V_{Ω} が分かれば求めることができる。相変態において11%の体積膨張が起きる点から eigen ひずみを以下のように定義した。

$$\epsilon^*=\frac{\Delta V}{3}=\frac{0.11}{3}$$

弾性定数 C、Eshelby テンソル S はそれぞれ過去の文献で報告されている値を用いた。母相が介在物と同じく YAG の場合の弾性ひずみエネルギーを dG(Elastic)、等価介在物による Al_2O_3 、YAP を母相としたときの eigen ひずみを用いて計算した弾性ひずみエネルギーをそれぞれ dG(alumina)、dG(YAP)とし、gibbs 自由エネルギーと和を取り計算を行った。

球、扁平楕円体、円盤状楕円体の形状の計算結果では成長に伴い自由エネルギーは増加し、熱力学的には固相変態は進行しないと

いう結果となった。偏長楕円体においては長軸と短軸の比率 $a_2/a_1 < 0.5$ の領域、すなわちロッド状に近い形状においては自由エネルギーが減少すること分かった。今回計算に用いた形状では球、扁平楕円体、円盤状楕円体、偏長楕円体の順でエネルギー的に安定な傾向が見られた。

円盤状楕円体と偏長楕円体においてそれぞれの長軸を共晶間隔と仮定し、短軸方向のみに成長方向を取った場合、円盤状楕円体では極大値を持ちエネルギー障壁を持つような自由エネルギー曲線となった。次に介在物の成長方向を変化させ界面の影響を模式的に導入した。円盤状楕円体ではエネルギー障壁を持ち、偏長楕円体では固相変態により YAG が生成するがある大きさになると成長が止まるという実験結果がある r の値までエネルギーが減少し、その後上昇する傾向であった。つまり偏長楕円体の場合においては、固相変態により YAG が生成し、ある大きさになると成長が止まるという実験結果を平衡論から説明することができた。

Cockayne らは融液中で YAG の均質核生成は殆ど起こらず、YAG 結晶を融液成長させるには種結晶が必要であることを報告している。YAG の結晶構造の複雑さがその困難な核生成挙動と関係しているのかもしれないと指摘している。このことから YAG は Al_2O_3 -YAP 中でも核生成が困難である可能性がある。核生成視点で考えると融液中の核生成が困難である点から過冷融液が形成され保持される理由を説明できる。しかし、粒径の違いによる依存や YAG の成長が止まる理由は説明できない。

核生成視点ではなく速度論の視点で考えると、 Al_2O_3 -YAP 中の YAG の成長速度は非常に遅いことから、粒径の違いによる依存を説明できる。しかし、YAG が成長しているにもかかわらず過冷融液が形成される理由は説明できない。

次に平衡論で考えると、弾性エネルギーを考慮した場合、 Al_2O_3 相、YAP 相、YAG 相の三相の平衡関係が成立している可能性がある。弾性エネルギーを考慮すると自由エネルギーが極小値を持ち、固相中である大きさになると系の自由エネルギーが増加する状態になれば、YAP の成長が止まることを説明できる。また、粒径が小さくなると自由エネルギーが極小値をとる大きさに近づくことになる。その値が粒径に十分近づけば弾性エネルギーが増加すること無く YAG が成長でき、粒径による依存を説明できる。本計算結果は、この平衡論の議論を証明することが出来た。

4.3 蛍光体を目指した応用研究

Ce ドープをした Al_2O_3 - Y_2O_3 系において、準安定共晶の選択および準安定共晶の溶解と平衡共晶の凝固の連成が起きることが確認できた。平衡共晶組織の試料の外観の色は黄色に変化していた。EPMA による組成分析により、 Ce^{3+} は、YAP 相もしくは第三相として存在しており、変態後の平衡共晶組織においては YAG 相に存在していることが分かった。次に分光光度計を用いて蛍光特性を評価した。Ce ドープした試料からは可視光吸収スペクトルのピークが約 490 nm の波長で検出された。文献にある Ce ドープ YAG のピークの波長の値と一致した。このことから、 Al_2O_3 -YAG 平衡共晶の YAG 相において Ce^{3+}

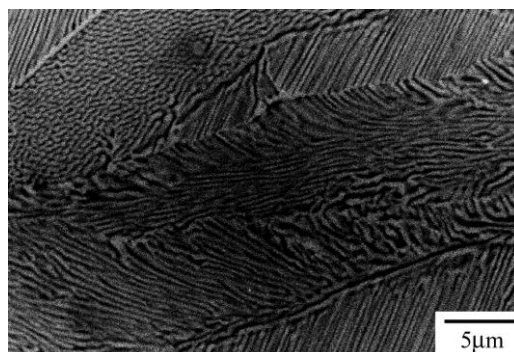


図2 8000 mm/h で引き下げて作製した Al_2O_3 -YAG 平衡共晶の SEM 画像

が置換されており、Ce ドープした共晶組織が蛍光特性を有することが分かり、蛍光体としての応用の可能性を示すことが出来た。

一方向に準安定共晶の溶解および平衡共晶の凝固を行った。引き下げ速度、6000 mm/h と 8000 mm/h で行った所、ラメラ組織を有する Ce ドープ Al₂O₃-YAG 平衡共晶が作製することができた。図 2 に 8000 mm/h の引き下げ速度で作製した Al₂O₃-YAG 平衡共晶組織を示す。Al₂O₃ と YAG が交互に配列したラメラ状の組織を得ることが出来た。それぞれラメラ間隔を測定したところ、6000 mm/h と 8000 mm/h においてそれぞれ 250 nm、150 nm 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 2 件)

- (1) Tomoya Nagira, Hideyuki Yasuda, Takumi Sakimura, Kentarou Yoshida, “Solidification of Al₂O₃-YAG Eutectic Composites with Off-metastable Eutectic Composition from undercooled melt produced by melting Al₂O₃-YAP eutectics,” J. Eur. Ceram. Soc. 32 (2012)2137-2143. 査読有
- (2) Tomoya Nagira and Hideyuki Yasuda, “Fabrication of Al₂O₃-YAG equilibrium eutectic composites via transformation from fine Al₂O₃ and YAP powder mixtures,” Materials Transactions Vol.53 No.6 (2012) 1124-1129. 査読有

[学会発表] (計 2 件)

- (1) 原広憲、柳楽知也、秦野了輔、安田秀幸、吉矢真人「一方向凝固 Al₂O₃-YAG 共晶系に形成される粗大共晶組織の形成」、日本

金属学会 2011 年秋期大会(第 149 回)、沖縄コンベンションセンター、沖縄県宜野湾市、2011/11/7

- (2) Tomoya Nagira, Hideyuki Yasuda, Satoshi Takeshima, Takumi Sakimura, Yoshiharu Waku, Kentaro Uesugi “3 D chain structure of unidirectionally solidified eutectic Al₂O₃-YAG-ZrO₂ ceramic composite” 7th International Conference on Synchrotron Radiation in Materials Science (SRMS-7), Oxford, U.K. 2010/07/11-14.

[その他]

ホームページ等

<http://www.mpd.ams.eng.osaka-u.ac.jp/nagira/>

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