

第四章

TOF-Laue 法を用いた Al₂O₃/YAG 共晶複合材料の測定

第四章 TOF-Laue 法を用いた $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶複合材料の測定

4-1 はじめに

ここまで述べてきた *Sirius* の性能

高分解能： $\Delta d/d = 0.1\%$

高強度：スーパーミラーガイド管、多数の検出器（320 本）

広い検出器立体角：約 0.5 str

を最大限に発揮するテーマが「TOF-Laue 法を用いた $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶複合材料の測定」である。*Sirius* に用いられている検出器は 1 次元位置敏感型検出器（PSD：position-sensitive-detector）であり「中性子が入ってきた場所（position mode）」と「TOF（TOF mode）」の 2 つの情報を収集することが出来る。*Sirius* の背面反射バンクにおける検出器は、PSD を平面状に敷き詰めたレイアウトであるので、position mode データを検出器レイアウトに対応させて並べると、PSD による Laue パターンを作成することが出来る。この Laue パターンは、通常の Laue 写真とは異なり、TOF の情報も含んだ 3 次元 Laue である。1-5-4 節では触れなかったが、*Sirius* に用いた PSD は、position mode で 256ch の位置分解能を持たせている。したがって長さ約 60cm の PSD では、2.3mm の幅が PSD の位置分解能である。しかし、PSD は有効な径を持つので、隣り合った PSD とは、約 1cm 間隔を置いて検出していることになる。また TOF mode における 1 element の最小単位は約 1cm であるので、TOF-Laue パターンとしての 1 pixel の大きさは、1cm×1cm となる。多岐の分野で応用されている imaging-plate (IP) の読取画素は最小で数十 μm であり、試料と検出器の距離を考慮に入れても、*Sirius* の TOF-Laue パターンとしての 1 pixel は、IP と比べるとかなり大きいものになってしまう。しかしながら、「TOF の情報も含む 3 次元 Laue である」、「TOF の分解能 $\Delta d/d = 0.1\%$ 」という特徴は、*Sirius* を用いた TOF-Laue 法の最大の強みである。

4-2 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶複合材料

最近、宇宙開発、海洋開発、原子炉、核融合炉、航空機などの先端技術分野においては、高温、高真空、大きな応力、高腐食性などの厳しい環境に耐える材料が求められている。また、開発の急がれている新エネルギーおよび省エネルギー技術においても、 1700°C 以上の超高温で長期間使用できる材料の出現が強く望まれている。かかる過酷な環境条件の下では、金属材料や有機高分子材料はすでに使用限界にあり、軽量で、高温で強度が大きく、耐熱性、耐食性、耐摩耗性などにも優れているセラミックスを使用することによって、その限界を突破しようとする試みが多くなされている。

幸いセラミックスの原料は、資源的に豊富なものが多く、石油や超合金用元素のように、その資源が世界的に特殊地域に偏在していないため、供給上の不安も少なく、コスト的にもかなり安価に供給できる可能性もある。特に、セラミックスが、現在の耐熱機械部品材料として使用されているニッケル、クロム、コバルトなどを主成分とする超合金に取って替わることができれば、これらの資源の節約上意義が大きいと考えられる。

しかし、酸化物セラミックスは、高温で容易に塑性変形するため、高負荷の作用する高温構造材料としては使えないと考えられていた。例えば、 Al_2O_3 は 1237K 以上で、 MgO は 773K 以上で5つのすべり系が活動するため、塑性変形が容易になることが知られている(表 4-1)。しかしながら、これらの酸化物セラミックスは、高温における耐酸化性ではどのタイプのセラミックスよりも優れており、高温での機械的特性さえ改善されれば、高温構造材料として幅広い分野への応用が期待できる。

表 4-1 セラミック結晶中のすべり系^{4,1)}

| 結 晶 | す べ り 系 | 独立なすべり系の数 | 備 考 |
|----------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-----------|--------------------------|
| MgO, NaCl | {110} $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ | 2 | >0.5 T_m |
| LiF | {001} $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ | } 5 | |
| | {111} $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ | | |
| Al ₂ O ₃ (コランダム) | {0001} $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{2}0 \rangle$ | 2 } 4 } 5 | >1150 °C >1600 °C |
| | {11 $\bar{2}$ 0} $\langle \bar{1}\bar{1}00 \rangle$ | | |
| | {10 $\bar{1}$ 1} $\langle \bar{1}101 \rangle$ | | |
| Ge, Si, C | {111} $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ | 5 | 高温のみ |
| TiC, UC, VC | {111} $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ | 5 | 高温のみ |
| UO ₂ , CaF ₂ | {100} $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ | 3 } 5 | >0.3 T_m |
| | {110} $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ | | |
| | {111} $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ | | |
| BeO, ZnS(ウルツァイト) | {0001} $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{2}0 \rangle$ | 2 } 4 | >0.5 T_m >0.5 T_m |
| | {10 $\bar{1}$ 0} $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{2}0 \rangle$ | | |
| | {10 $\bar{1}$ 0} $\langle 0001 \rangle$ | | |
| ZnS, (ジंकブレンド) | {110} $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ | 5 | |
| CsCl | {110} $\langle 001 \rangle$ | 3 | |
| Y ₂ O ₃ | {110} $\langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle$ | | } >0.45 T_m |
| | {100} $\langle 001 \rangle$ | | |
| MgAl ₂ O ₄ | {111} $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ | 5 | |
| MgO·3.5 Al ₂ O ₃ | {110} $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ | 2 | |
| WC(六方) | {10 $\bar{1}$ 0} $\langle 0001 \rangle$ | | |
| | {10 $\bar{1}$ 0} $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{2}0 \rangle$ | | |
| C(グラファイト) | {0001} $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{2}0 \rangle$ | 2 | |
| TiO ₂ | {101} $\langle \bar{1}01 \rangle$ | 4 | |

高温構造材料へのセラミックスの応用が期待される中、宇部興産（現超高温材料研究所所属）の和久氏によって一方向性共晶凝固 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 複合材料が開発された^{4,2)}。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶複合材料は、高温での曲げ強度、熱安定性が従来のセラミックス材料に比べて優れていて、近年注目を浴びている物質である。図 4-1 にセラミックス材料の引っ張り強度の温度依存性を示した。この図に示されるように $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶複合材料は、超高温（1700℃以上）までほぼ一定の強度を示し、熱安定性が良いことが分かる。一般的な高温鉄鋼材料は、 $\sim 1000^\circ\text{C}/\sim 1000\text{MPa}$ であるが、その特性としては、SiC fiber のように高温においてカーブを描いて強度が落ち込んでしまい、1700℃付近までの強度を示さない。また、図 4-2 には一方向共晶凝固過程の前後における $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 複合材料の曲げ強度を示した。この結果から一方向共晶凝固が、高温強度特性の優劣の発端になっていることが分かる。

一方、電子顕微鏡などによる観察から、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶複合材料は、 Al_2O_3 および YAG 相が互いに単結晶を成しており、二相の粒界にアモルファス領域などの欠陥が極めて少なく、両相の結晶粒方位が良く整列していることが分かった（図 4-3、4）。

こうした $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶複合材料の製法および高温強度特性の研究は、年々積み重ねられてきているが、高温強度特性の基本的なメカニズムは知られていない。

そこで本研究では、

- 1) TOF-Laue 法を用いて Al_2O_3 および YAG 相の組織的な構造を観測し、
 - 2) 両相の残留歪みを求め、
 - 3) 高温強度特性のメカニズムを結晶構造の観点から解明していく
- ことを目的としている。

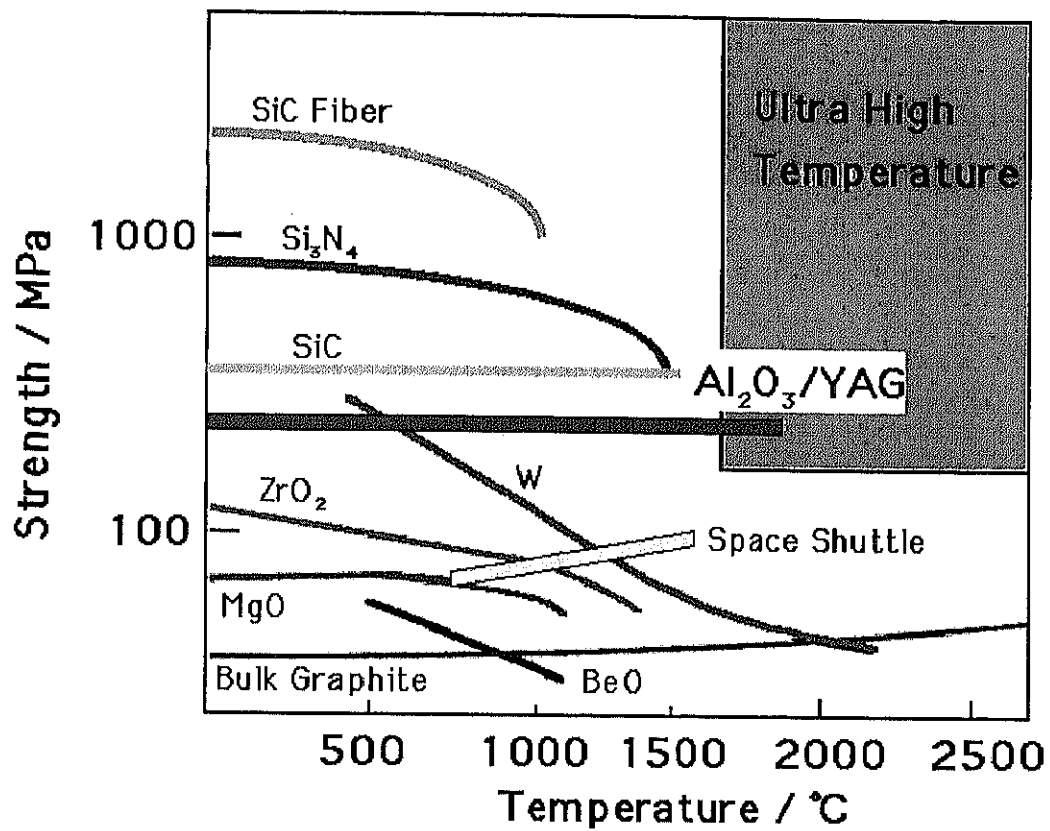


図 4-1 セラミックス材料の引っ張り強度の温度依存性

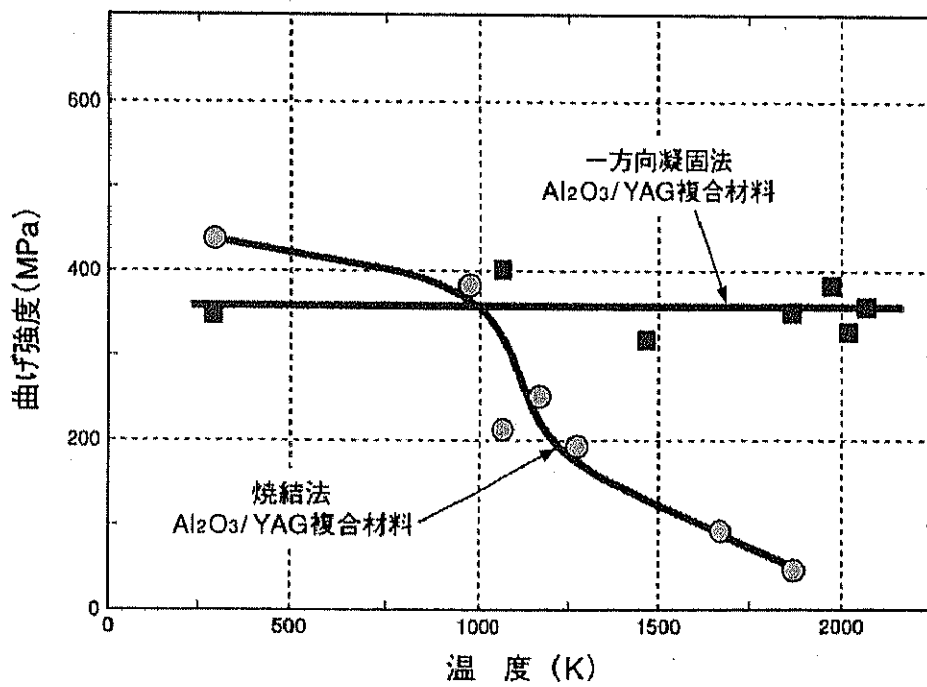


図 4-2 Al₂O₃/YAG 複合材料の曲げ強度の温度依存性



図 4-3 Al₂O₃/YAG 共晶複合材料の顕微鏡写真

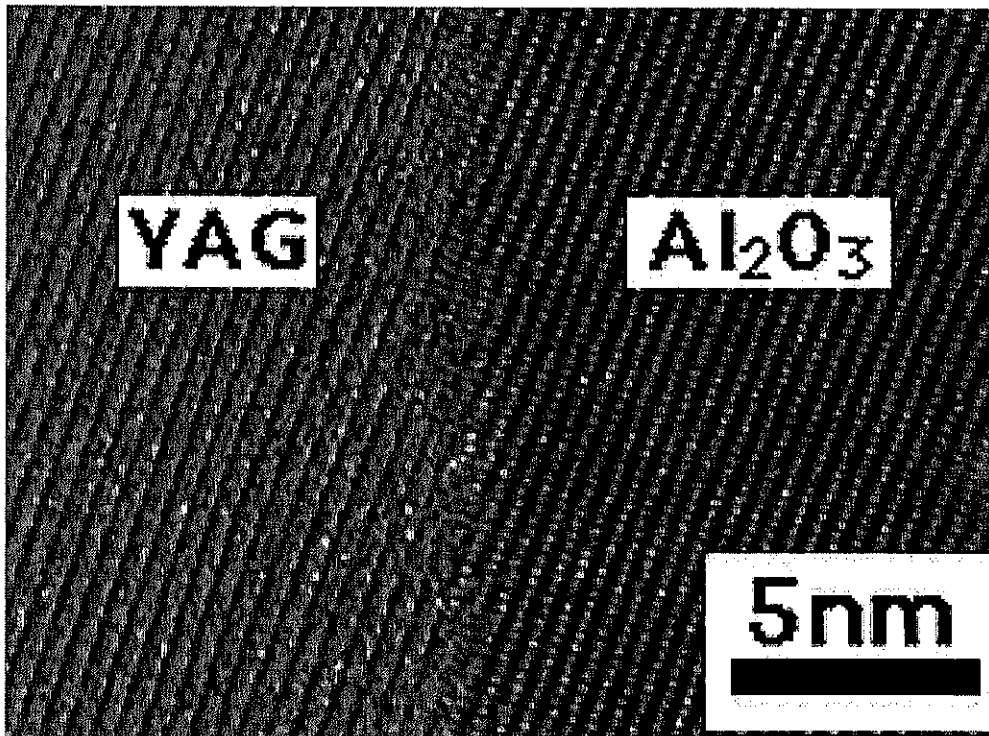


図 4-4 Al₂O₃/YAG 共晶複合材料の HRTEM image

4-3 TOF-Laue 法を用いた残留歪みの測定

測定は *Sirius* の背面反射バンクを用いて行われた。以下に、測定方法、解析手法等を説明しておく。

1) 測定試料について

測定試料は、

- ・ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶複合材料
- ・ Al_2O_3 多結晶
- ・ YAG 多結晶

の 3 種類である。いずれも形状は、 $5 \times 5 \times 50 \text{mm}^3$ である。 Al_2O_3 および YAG 多結晶は、残留歪みを求める際の reference とした。

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶複合材料の作製法を簡単に触れておくと、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末と Y_2O_3 粉末を $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Y}_2\text{O}_3 = 82 : 18$ の mol 比で混合し、打錠成形後、予備アーク溶解をする。得られた ingot を粉砕し、Mo-crucible に仕込んで一方向共晶凝固を行い $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶複合材料を得る。また、reference 用の多結晶は、真空中、1973K、50MPa 下で一時間放置した sintered 試料である。

2) 測定方法について

各試料は図 4-5 のように試料ホルダーに固定し、auto-sample-changer にセットして測定を行った。

* $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶複合材料の測定

(1) *Sirius* の backward bank には 6 つの検出器バンクが設けられ、それぞれのバンクに 48 本 (UL・UR・LL・LR) と 64 本 (ML・MR) の合計 320 本の PSD が設置されている (図 4-6)。また、試料から見た検出器立体角は、水平面内において $2\theta = 54^\circ$ である ($2\theta = \pm 5^\circ$ はビームライン上の dead area)。

(2) 一測定毎に試料を 15° 自転させ、試料の ω 角の異なる 6 つのデータセットを得た。一測定には約 2.5 時間を要した。

(3) 各測定において、position mode と TOF mode のデータ測定を同時に行っている。TOF mode では、それぞれの PSD の長さ方向を 4 分割し、各 element ごとの TOF データを収集した。

*Al₂O₃、YAG 多結晶体の測定

測定方法は、共晶複合材料と同様の条件で行った。ただし、試料は連続的に自転させた。測定には約 24 時間を要した。

3) 解析手法について

(1) 多結晶体の TOF mode のデータを用いて Rietveld 解析し、その結果から面間隔 d_{hkl} の値と Bragg 反射の指数 hkl の関係を求めておく。

(2) Al₂O₃/YAG 共晶複合材料で測定された position mode のデータを用いて、背面反射バンクの Laue パターンを作る (図 4-7-1)。

(3) Laue パターンから、ある Bragg スポットを探し、4 分割された検出器でどの範囲まで広がっているかを見積もる (図 4-7-2)。

(4) 見積もられた範囲内で TOF mode のデータを足し合わせ、回折パターンを得る。多結晶体についても、同じ範囲内で TOF mode のデータを足し合わせ、回折パターンを得る (図 4-7-3)。

(5) (4) で得られた回折パターンの Bragg ピークの面間隔 d_{hkl} を single peak fitting により求め、式 (4-1) を用いて歪みの値を見積もる (図 4-7-4)。

$$\varepsilon_{hkl} = \frac{d_{hkl} - d_{hkl}^0}{d_{hkl}^0} \dots (4-1)$$

d_{hkl} : Al₂O₃/YAG 共晶複合材料の hkl 反射の面間隔

d_{hkl}^0 : Al₂O₃ および YAG 多結晶体の hkl 反射の面間隔

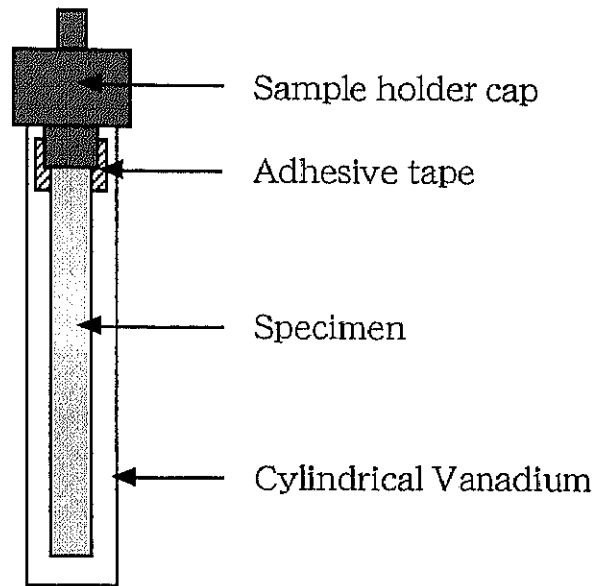


図 4-5 試料セット

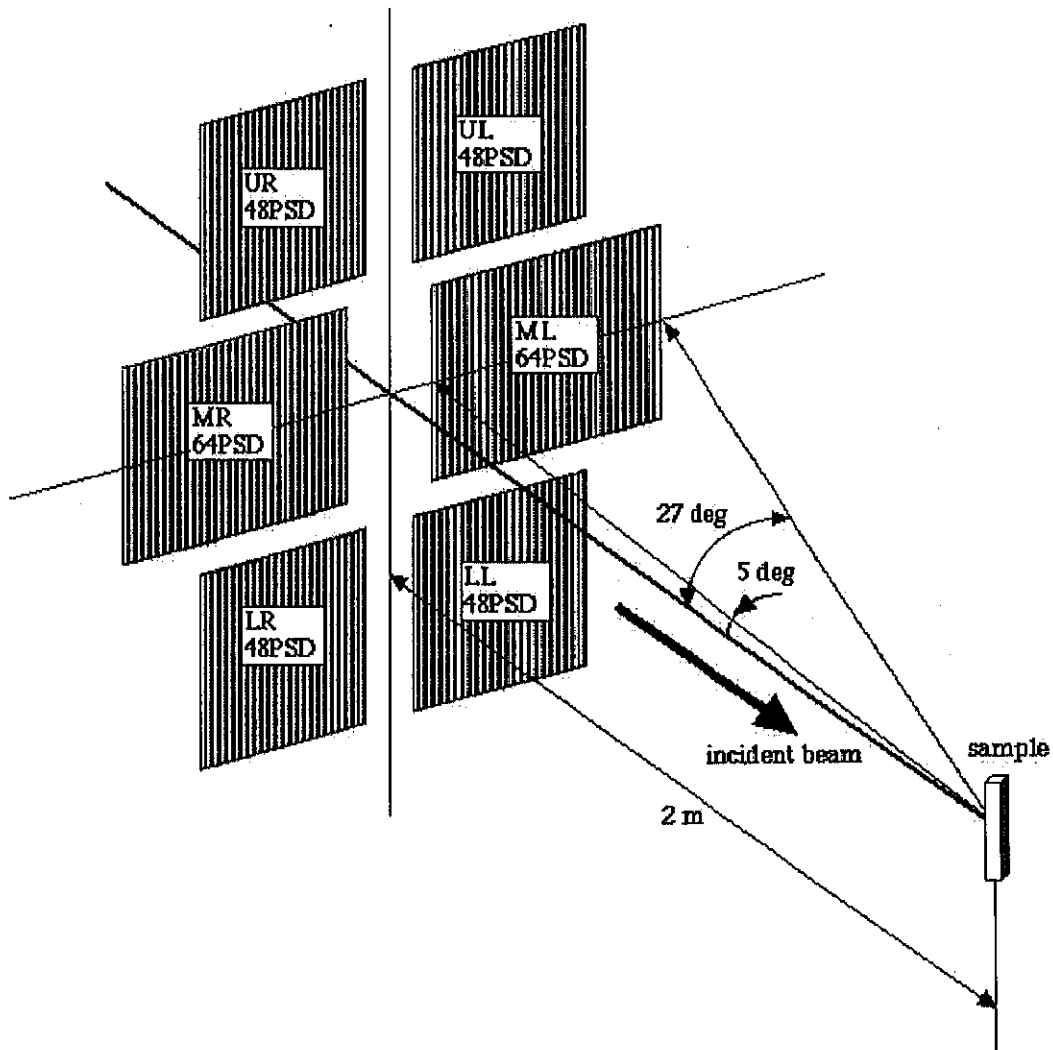


図 4-6 Sirius の背面反射バンクのレイアウト

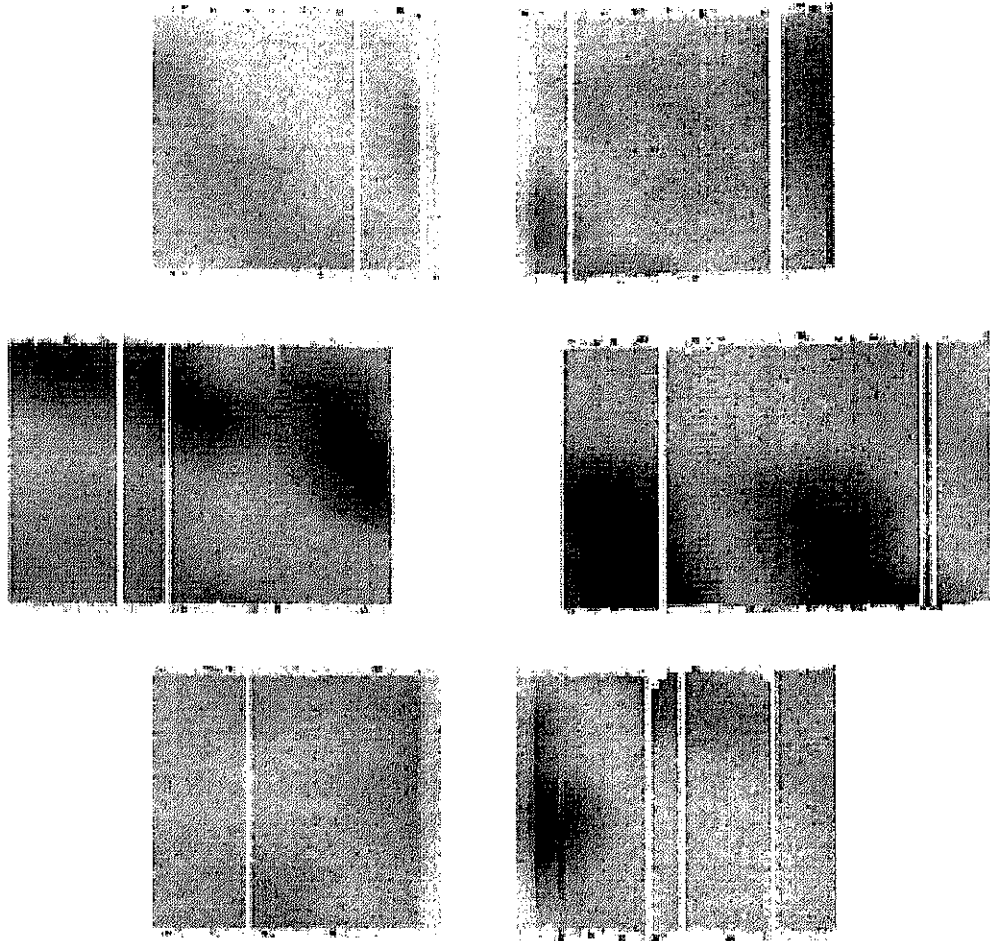


図 4-7-1 position mode から得られる Laue パターン

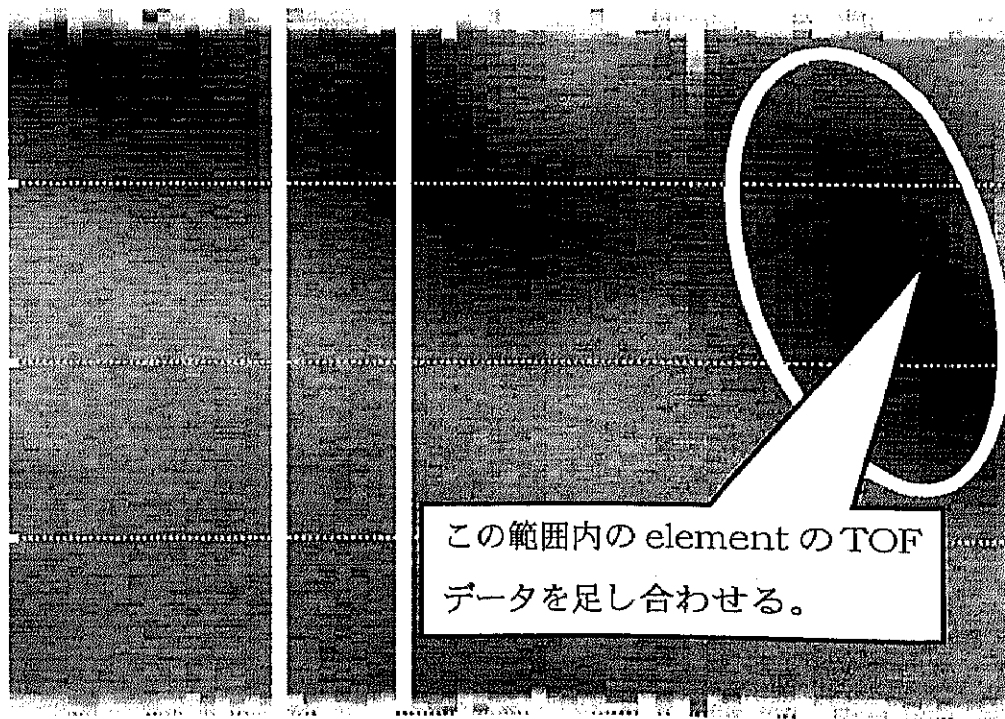


図 4-7-2 MRバンクの Laue パターン

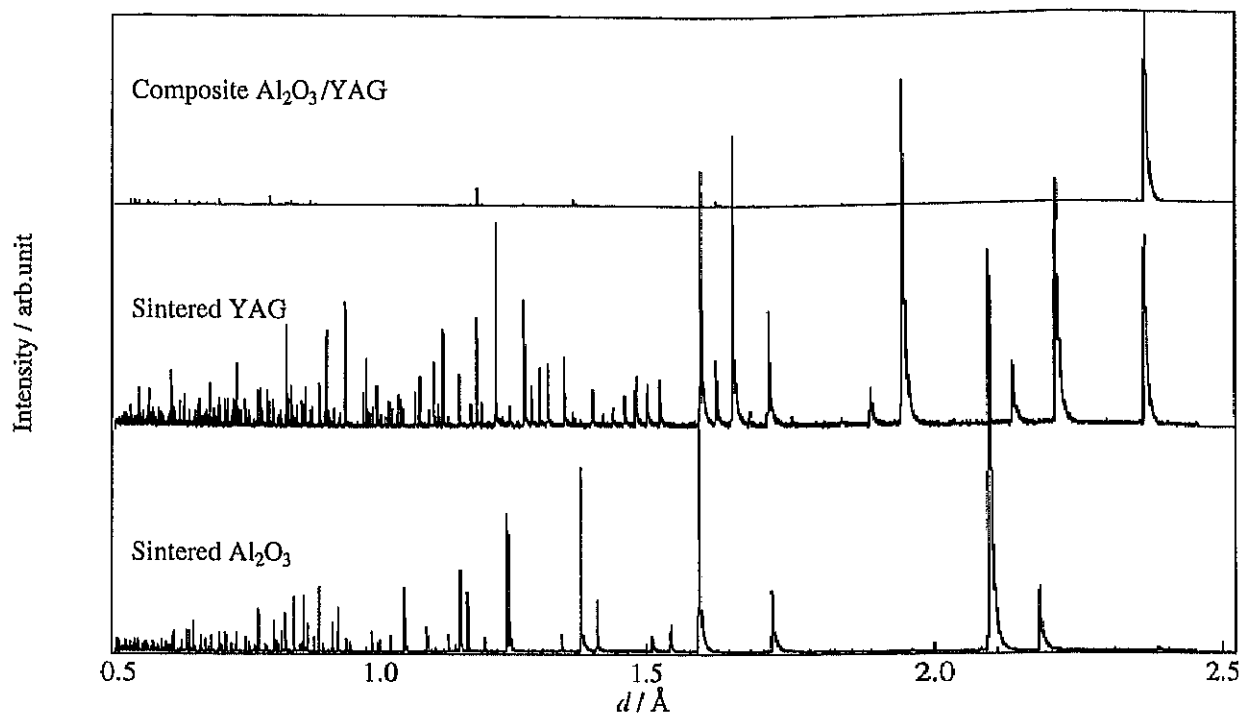


図 4-7-3 Bragg スポット内の TOF mode のデータを足し合わせた回折パターン

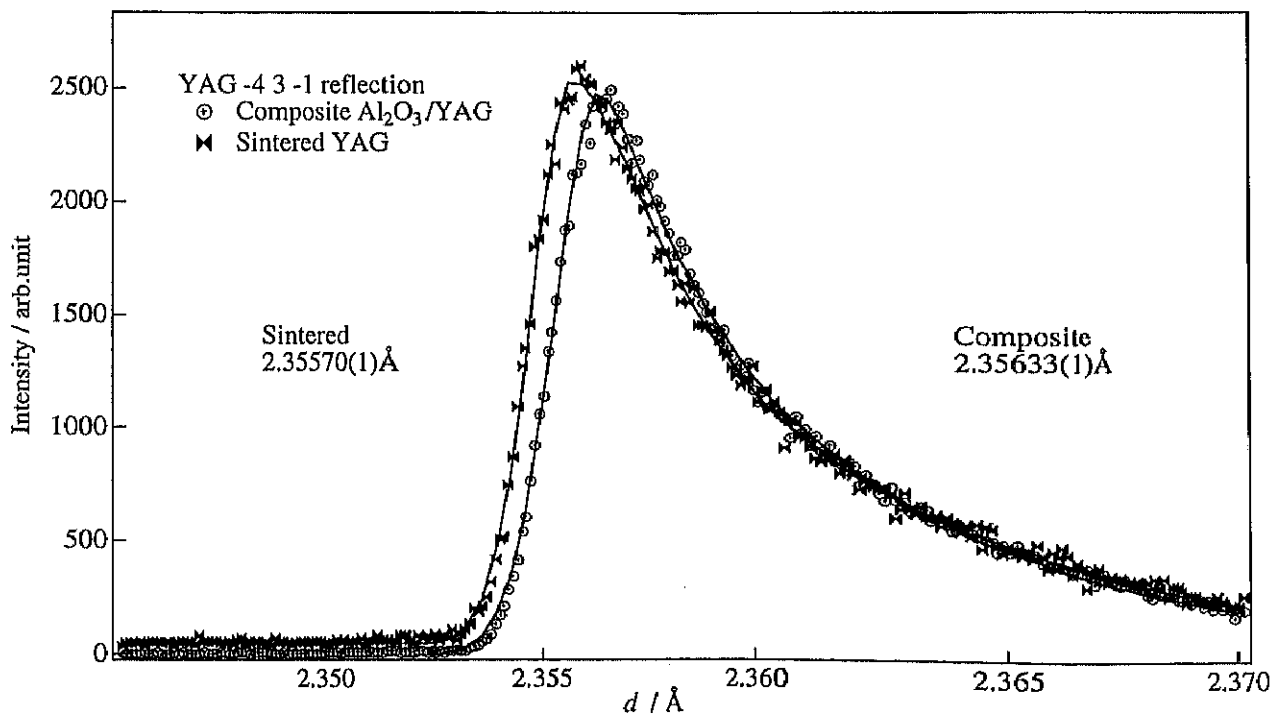
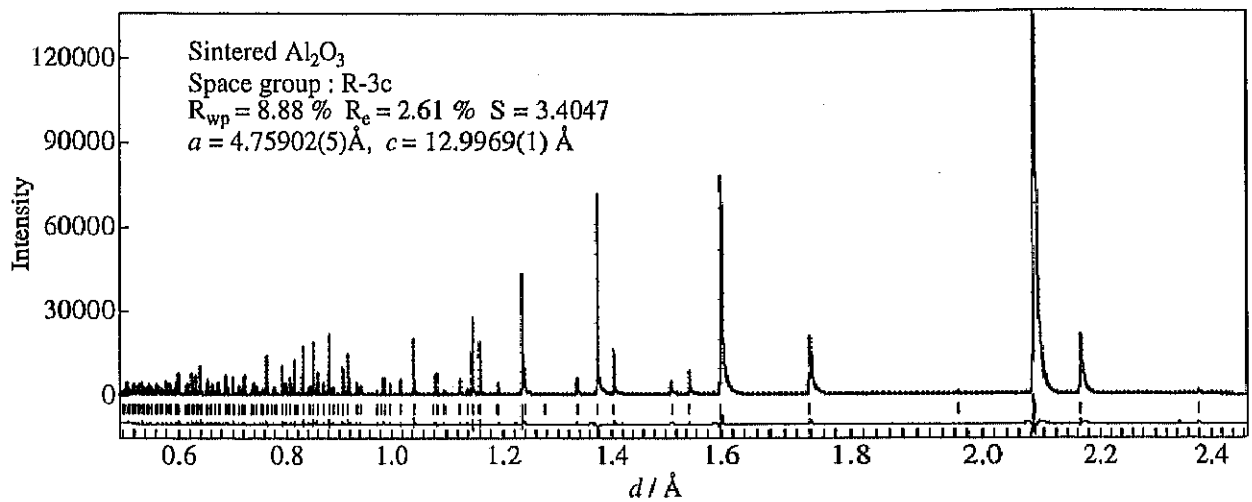


図 4-7-4 single peak fitting による面間隔の決定

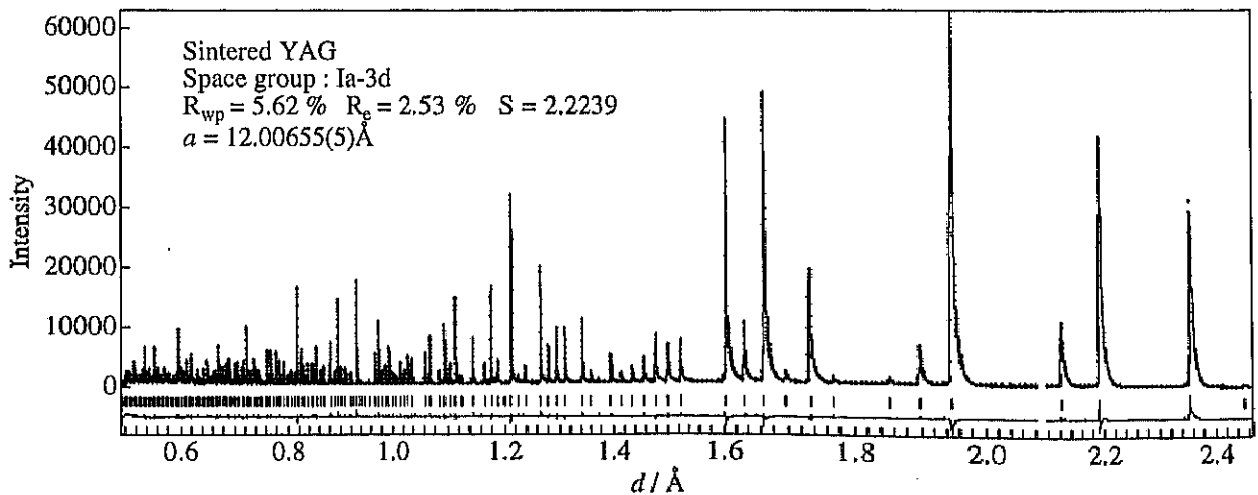
4) 実験結果および考察

*Al₂O₃、YAG 多結晶体の Rietveld 解析結果

図 4-8 に Al₂O₃、YAG 多結晶体の Rietveld 解析結果を示す。この解析結果をもとに、Bragg 反射の指数と面間隔 d_{hkl} の対応を求め、Bragg 反射の指数付けに用いた。



(A) Al₂O₃多結晶体



(B) YAG 多結晶体

図 4-8 Al₂O₃、YAG 多結晶体の Rietveld 解析結果

*Al₂O₃/YAG 共晶複合材料の Laue パターン

測定は、試料の ω 角を変化させているので 6 つの Laue パターンを得た。試料の一回の自転は *Sirius* の背面反射バンクの立体角以下に納められているので、6 つの Laue パターンは、互いに重ね合わせることができ、図 4-9 のように、連続した 1 つの図として表示できる。各 Bragg スポット内の element の TOF データをから、Bragg 反射の指数を決定している。また、ステレオ投影図を用いて、Bragg スポットの現れる位置を確認した。このステレオ投影図は、多結晶体の Rietveld 解析結果をもとに作成した (図 4-10-1、2)。

試料中の各相の方位関係は、この Laue パターンから読みとることができた。YAG の $\bar{4}40$ 、 $\bar{1}52$ 、 444 反射が水平面内に現れていることから、試料の長さ方向に YAG の $11\bar{2}$ 軸が向いていると考えられる。また YAG の $[11\bar{1}]$ 、 $[711]$ 、 $[100]$ 晶帯軸等に属する Bragg 反射が見られている。Al₂O₃ については、試料の長さ方向に $02\bar{2}\bar{5}$ 軸が向いていて、 $[1\bar{1}00]$ 、 $[10\bar{1}0]$ 晶帯軸等に属する Bragg 反射が見られた。

各 Bragg スポットは、かなり広がっており、YAG $\bar{1}61$ 反射のサイズを例にあげると $10^\circ \times 3^\circ$ であった (第 2 章で測定した単結晶 Si の Bragg スポットは、わずかに検出器の直径程度の $0.3^\circ \times 0.3^\circ$ であった)。

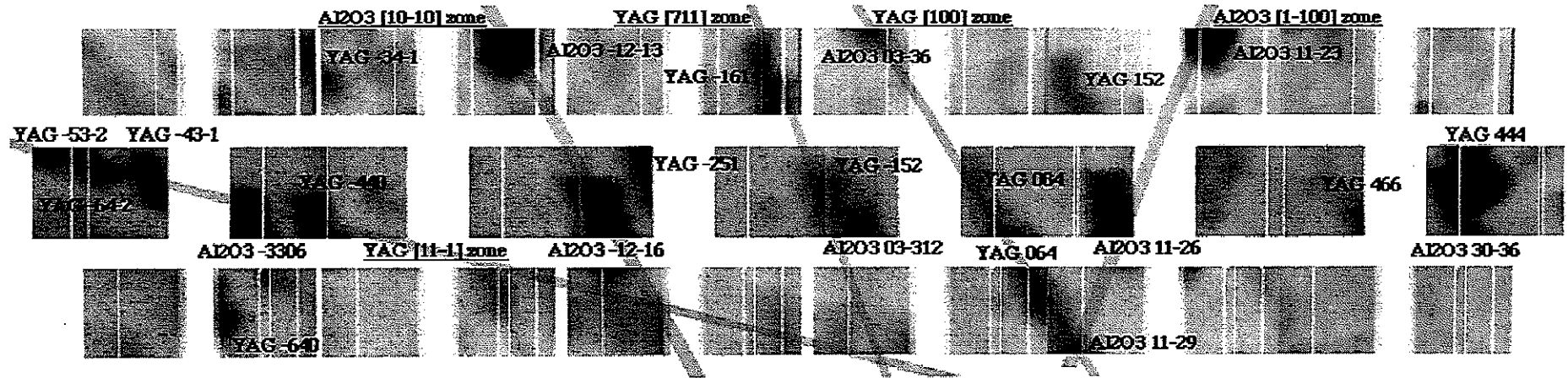
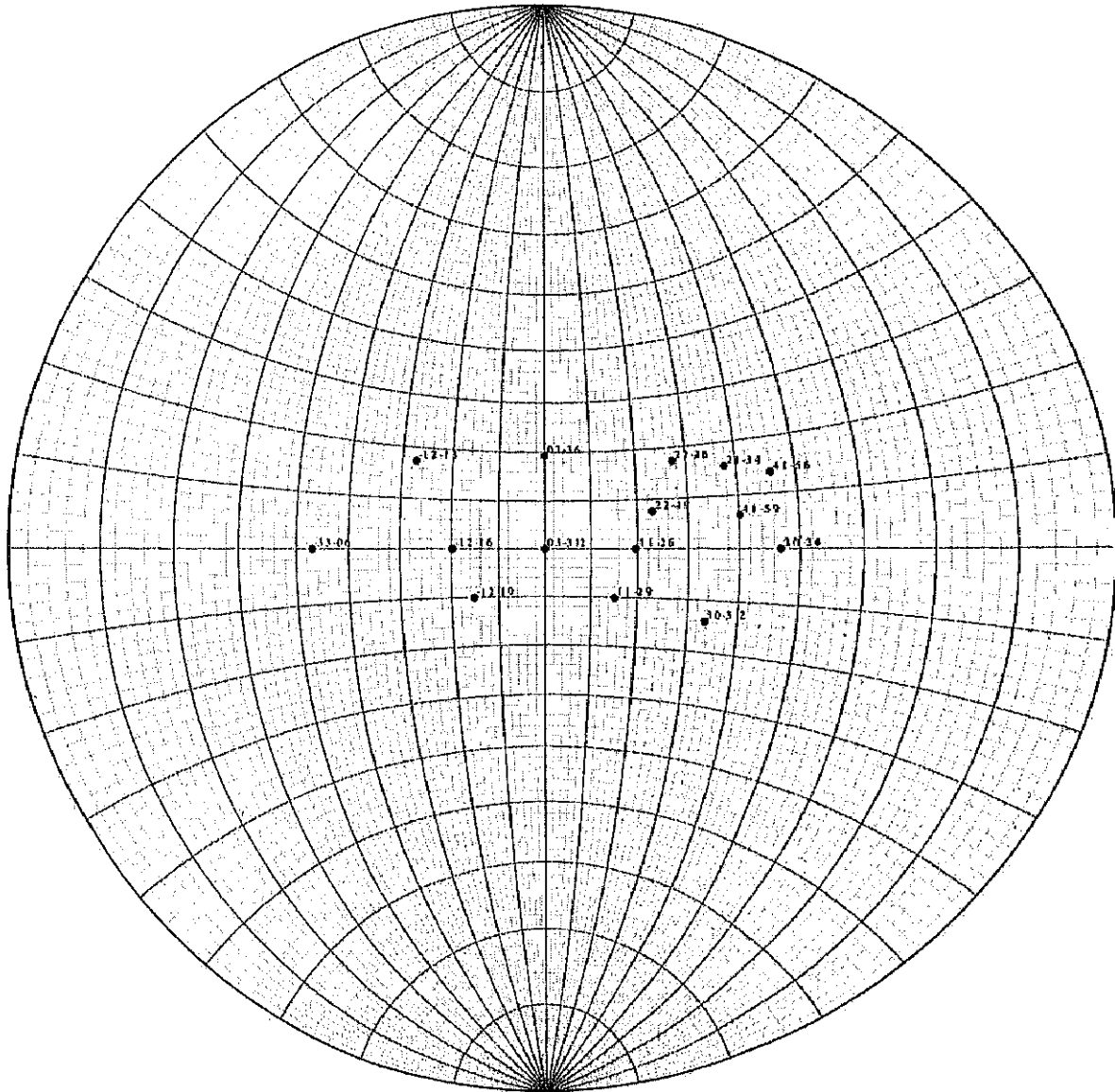
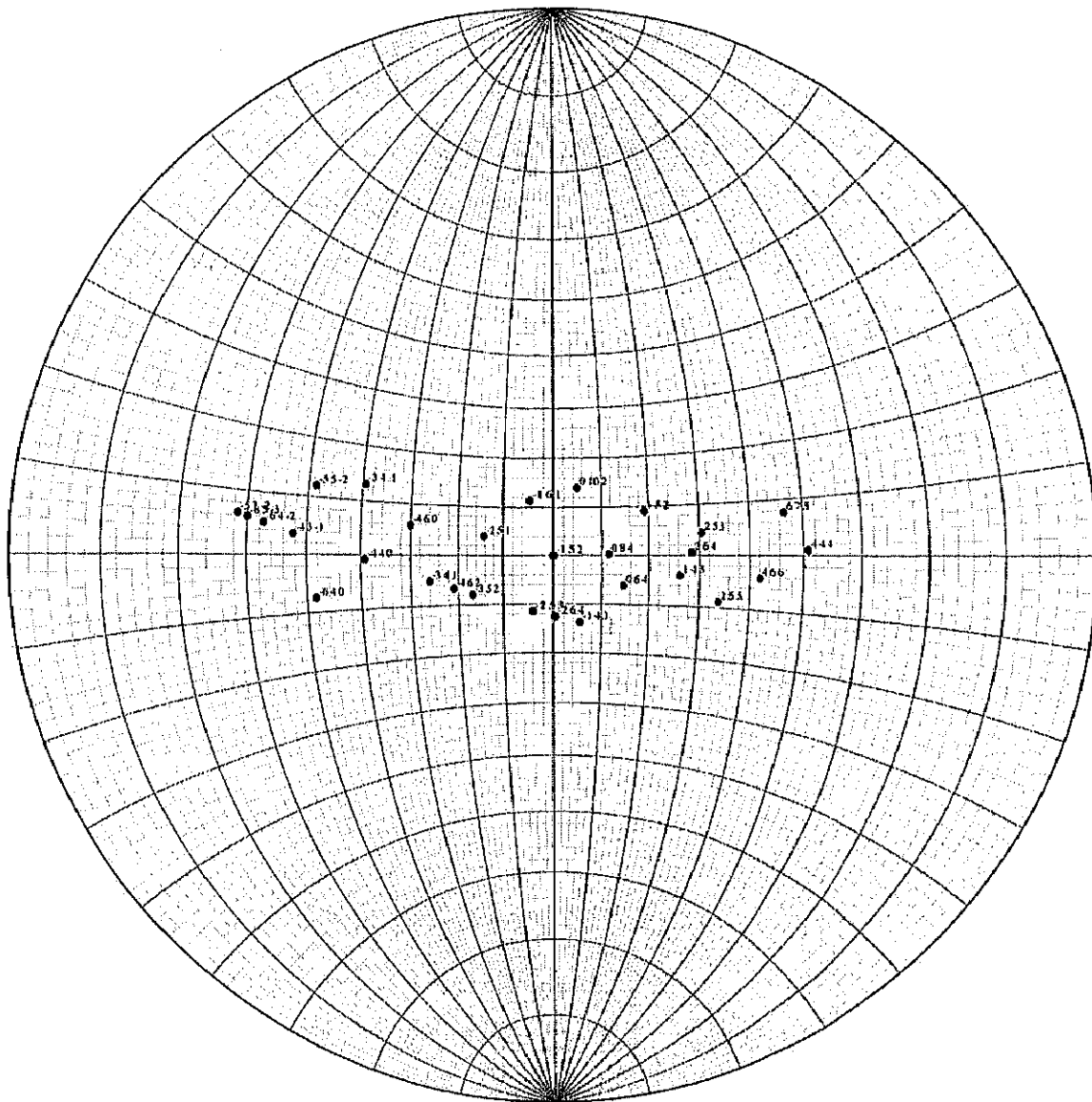


図4-9 Al₂O₃/YAG共晶複合材料のLaueパターン



0 3 12 hexagonal
 unit cell: 4.760 4.760 13.000 90.000 90.000 120.000
 (1936.5.1200)

図 4-10-1 Al_2O_3 のステレオ投影図



-152 cubic
 unit cell: 12.010 12.010 12.010 90.000 90.000 90.000
 (19.38512001)

図 4-10-2 YAG のステレオ投影図

* single peak fitting

図 4-11 に single peak fitting の結果を示した。ここで示した Bragg 反射の他、約 50 個のデータに関して single peak fitting を行ったところ、共晶複合材料中の Al_2O_3 相は、 Al_2O_3 多結晶体よりも小さな d_{hkl} を示し、YAG 相は多結晶体よりも大きな d_{hkl} を示す傾向にあった。また、single peak fitting の結果から、式 (4-1) を用いて歪み量 ε_{hkl} を計算すると表 4-2、3 のようになった。表中の「bank」という列は、 ω 角の異なる 6 回の測定 of run number (b~g) と背面反射バンクにおける検出位置 (ML、UR、etc...) を表している。また、 Al_2O_3 は $R\bar{3}c$ の六方晶であるので、 $hkil$ の 4 軸表記で反射の指数を示した (ここに、 $i = -(h+k)$)。YAG 相の結果において、歪みの正負にバラツキが見受けられるが、single peak fitting 時の Bragg ピークの統計に問題があると考えている。負の歪みを示した Bragg ピークは、正の歪みを示したピークの 1/10 程度の統計しか観測されておらず、この single peak fitting から求まる面間隔の値の信頼度は低い。したがって、本解析結果の YAG 相の歪みは正であると考えている。

以上をまとめると、共晶複合材料中の歪みの傾向として、 Al_2O_3 相は圧縮状態、YAG 相は引っ張り状態であるといえる。歪みの大きさは、 10^{-4} のオーダーであった。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \bar{3}306$ 反射と $\text{Al}_2\text{O}_3 30\bar{3}6$ 反射のように、方位が異なる面間隔 d_{hkl} に差があることから、歪みは異方的であると推測される。残留歪みを求める際、reference として多結晶体を用いている。この多結晶体には、歪みが無いものと仮定して使用している。また、共晶複合材料が単結晶的であるのに対して、reference は多結晶体を用いている。これらの事項は、解析結果の信頼性に少々の不安を残す要因となっている。したがって、歪みは異方的である様子がうかがえるが、歪みを求める際の reference の問題も含んでいるので、その異方性を議論するには至らなかった。

「reference に何を用いるか？」

「reference を用いずに歪みを議論できないか？」

といったことが、今後の検討課題としてあげられる。

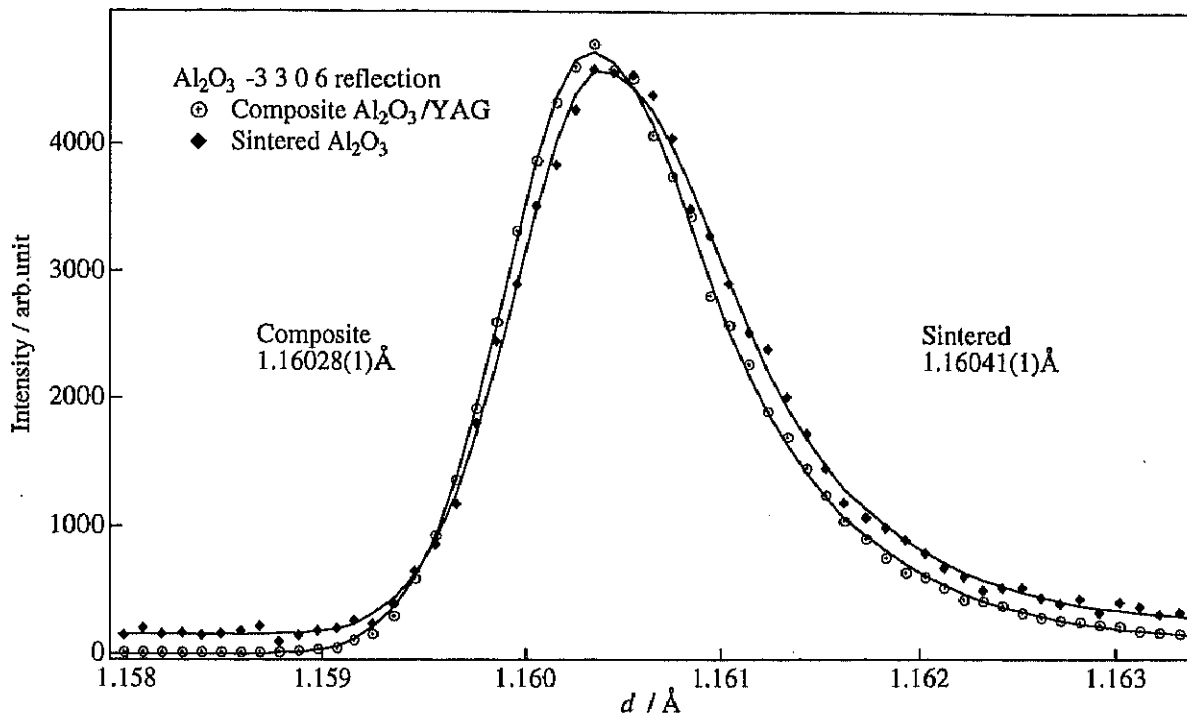


図 4-11-1 Al₂O₃ $\bar{3}306$ 反射の single peak fitting

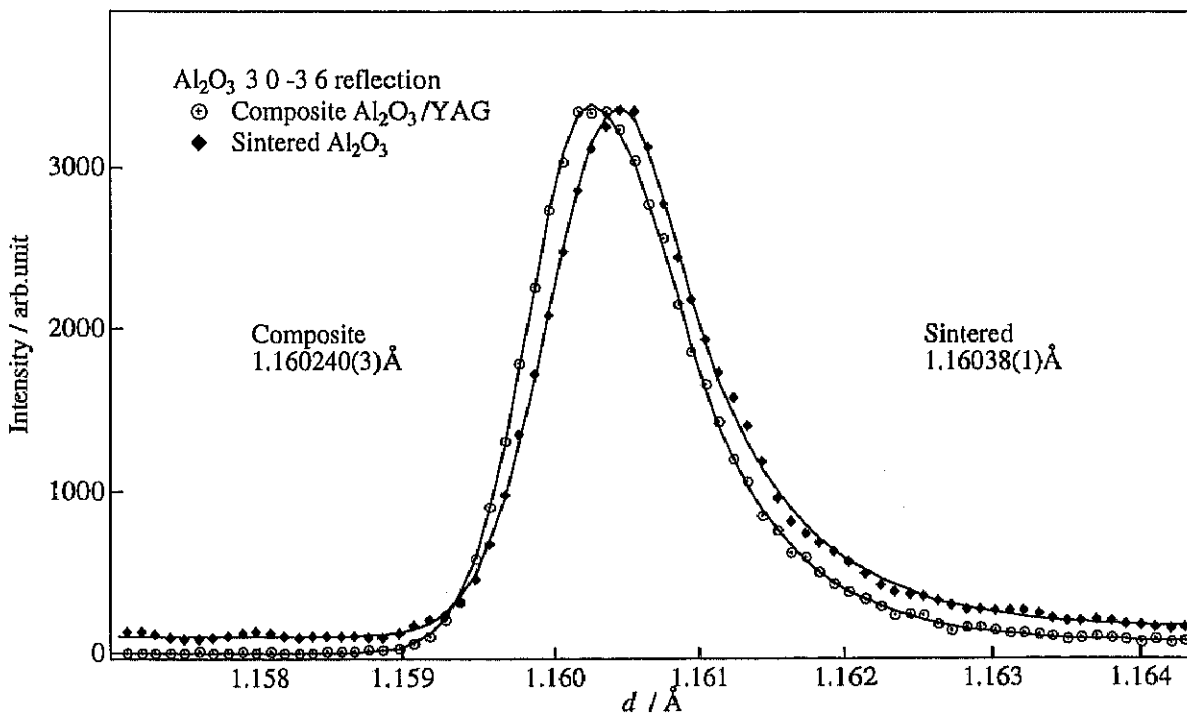


図 4-11-2 Al₂O₃ $30\bar{3}6$ 反射の single peak fitting

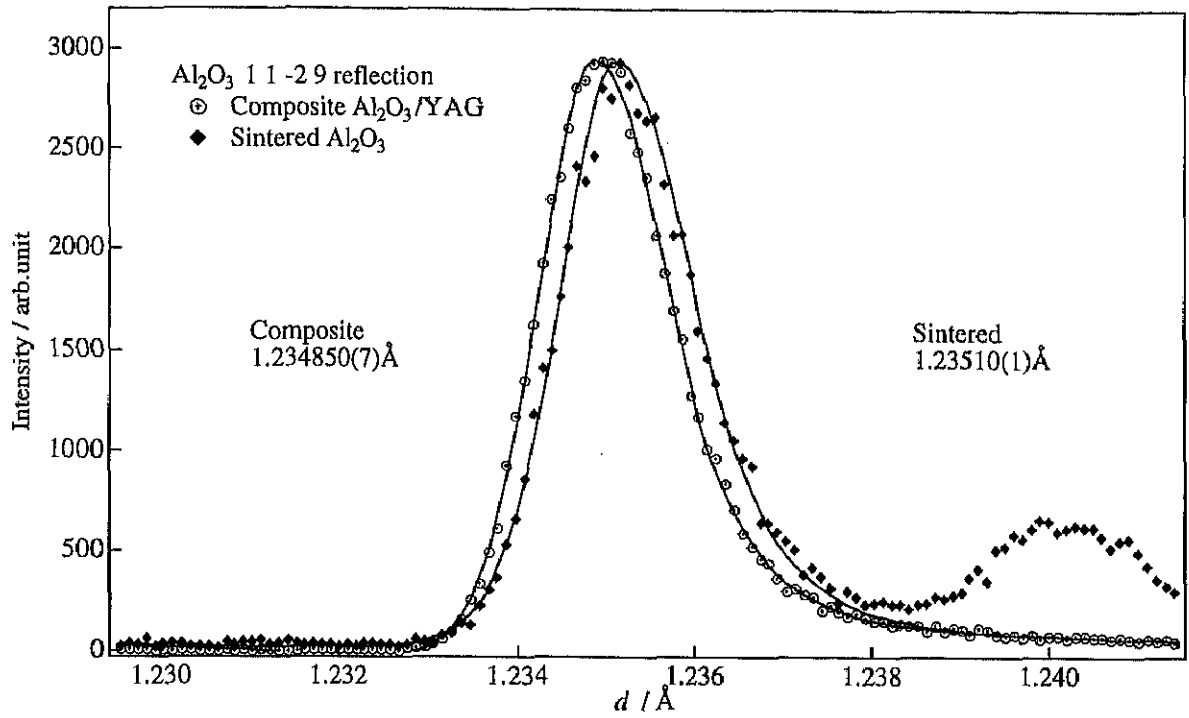


図 4-11-3 Al₂O₃11 $\bar{2}$ 9反射の single peak fitting

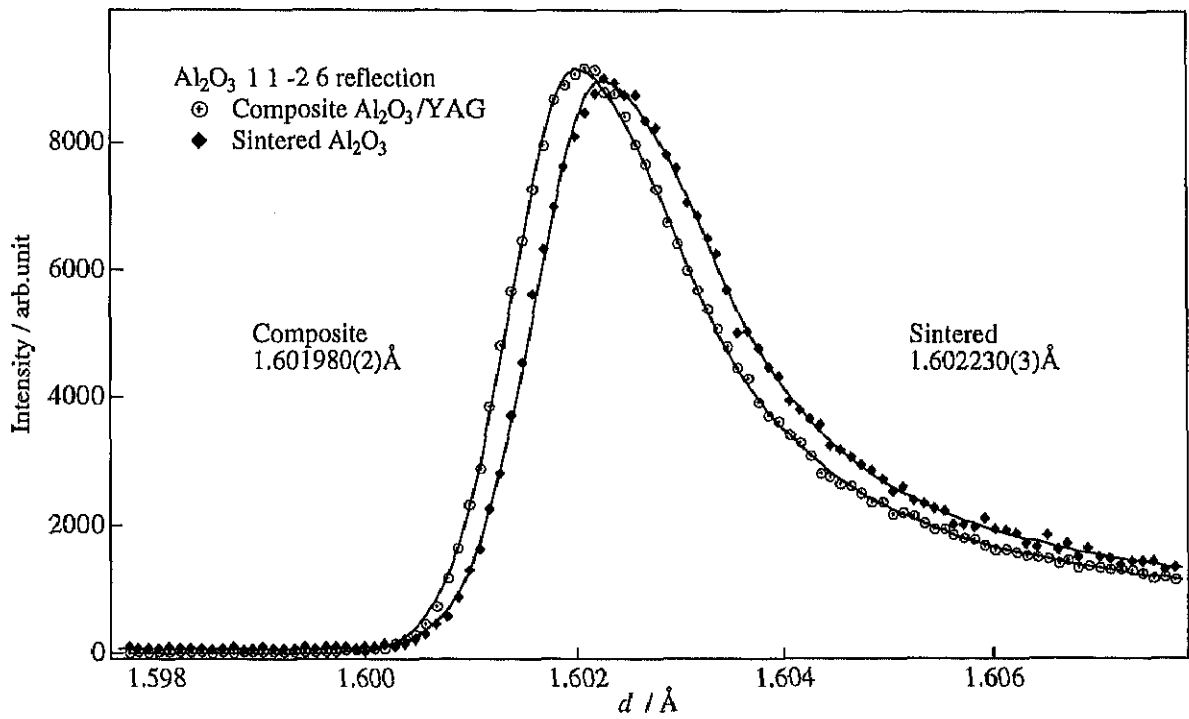


図 4-11-4 Al₂O₃11 $\bar{2}$ 6反射の single peak fitting

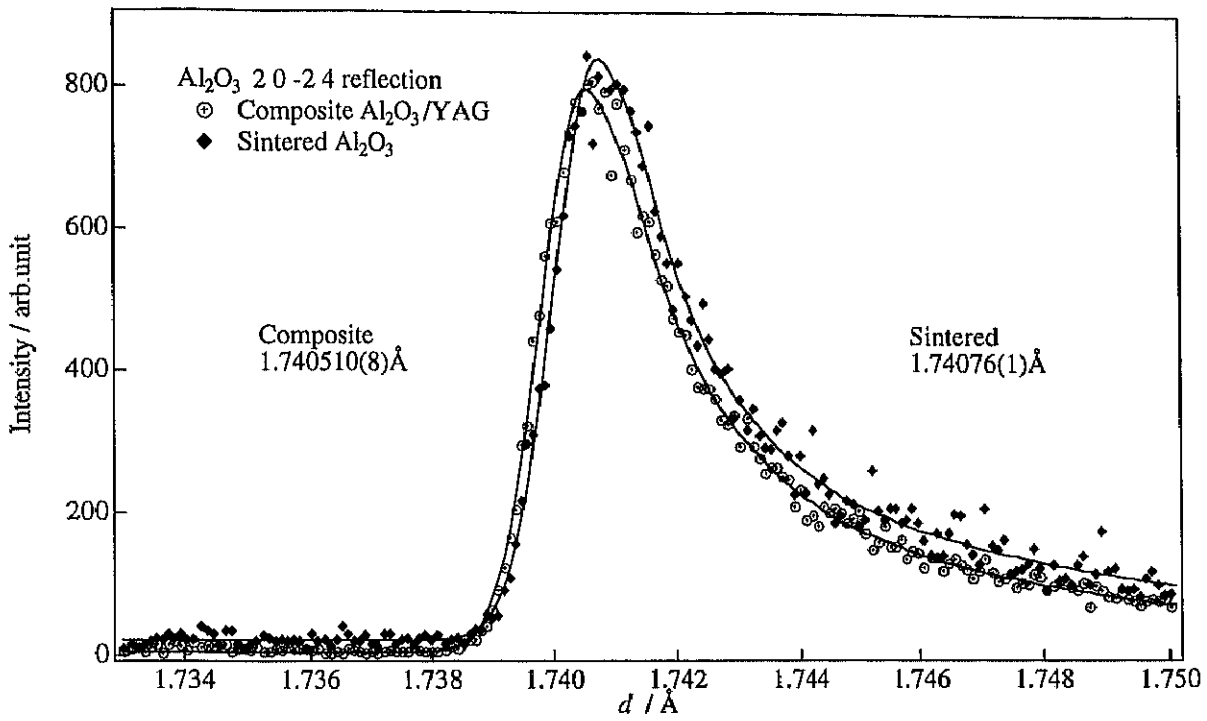


図 4-11-5 Al₂O₃ 20 $\bar{2}$ 4 反射の single peak fitting

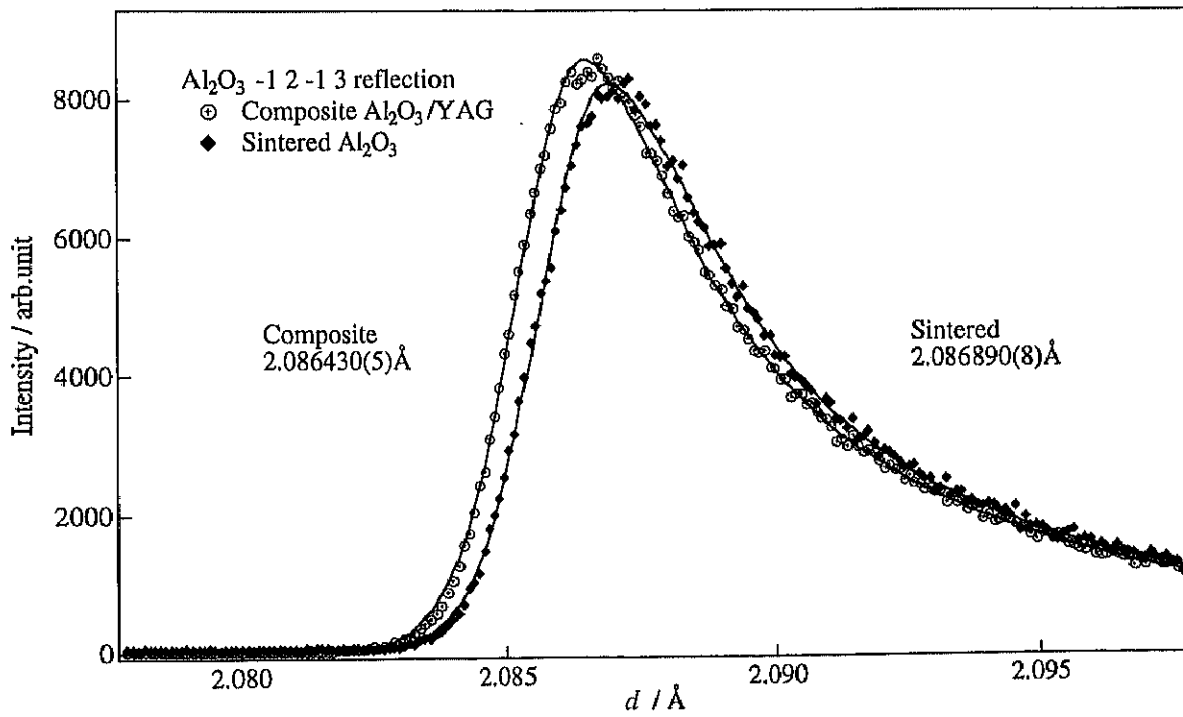


図 4-11-6 Al₂O₃ $\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 3 反射の single peak fitting

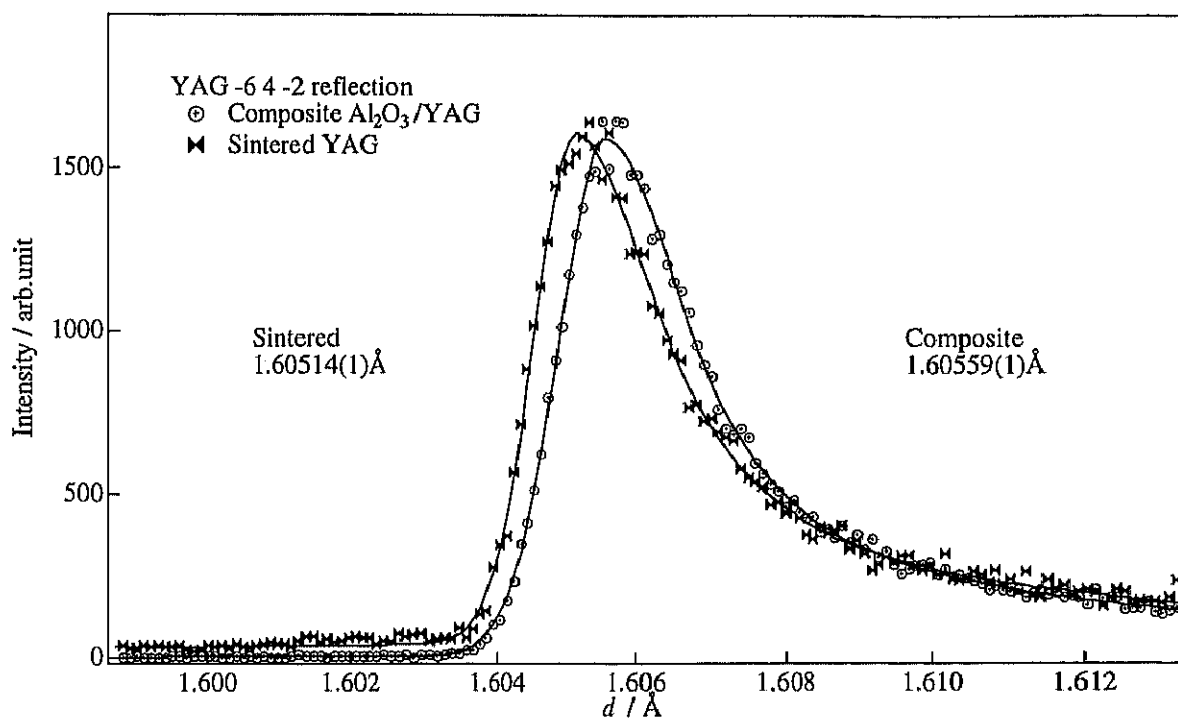


図 4-11-7 YAG $\bar{6}4\bar{2}$ 反射の single peak fitting

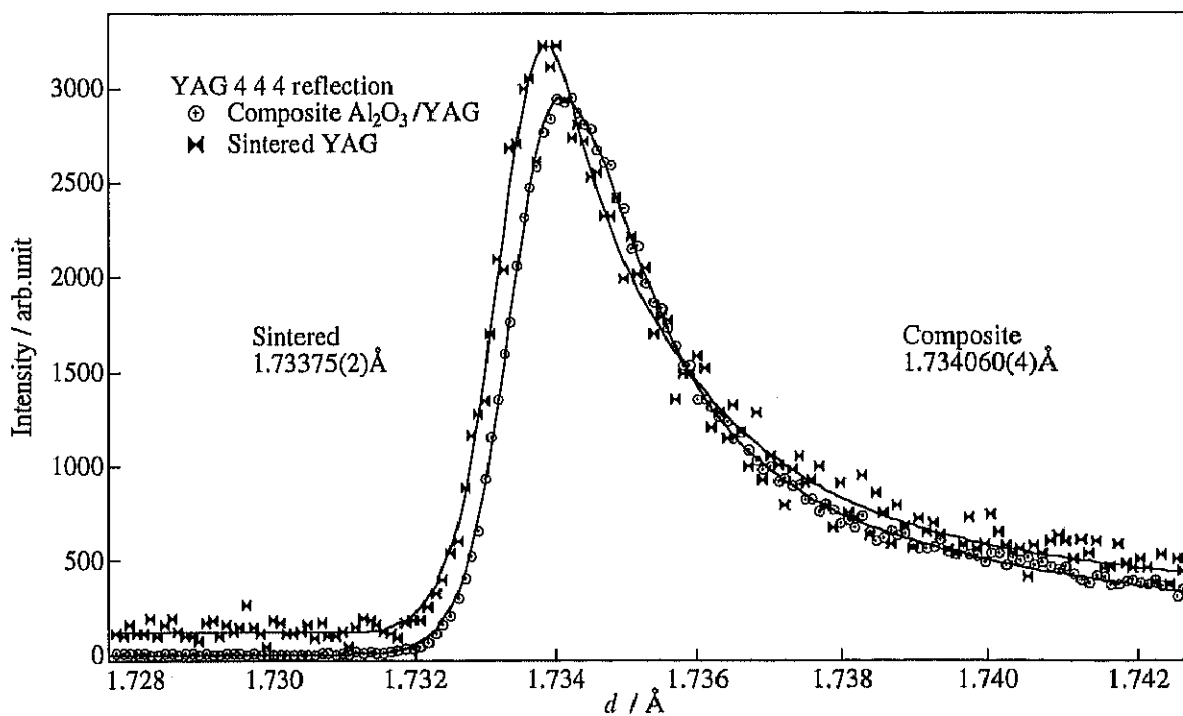


図 4-11-8 YAG444 反射の single peak fitting

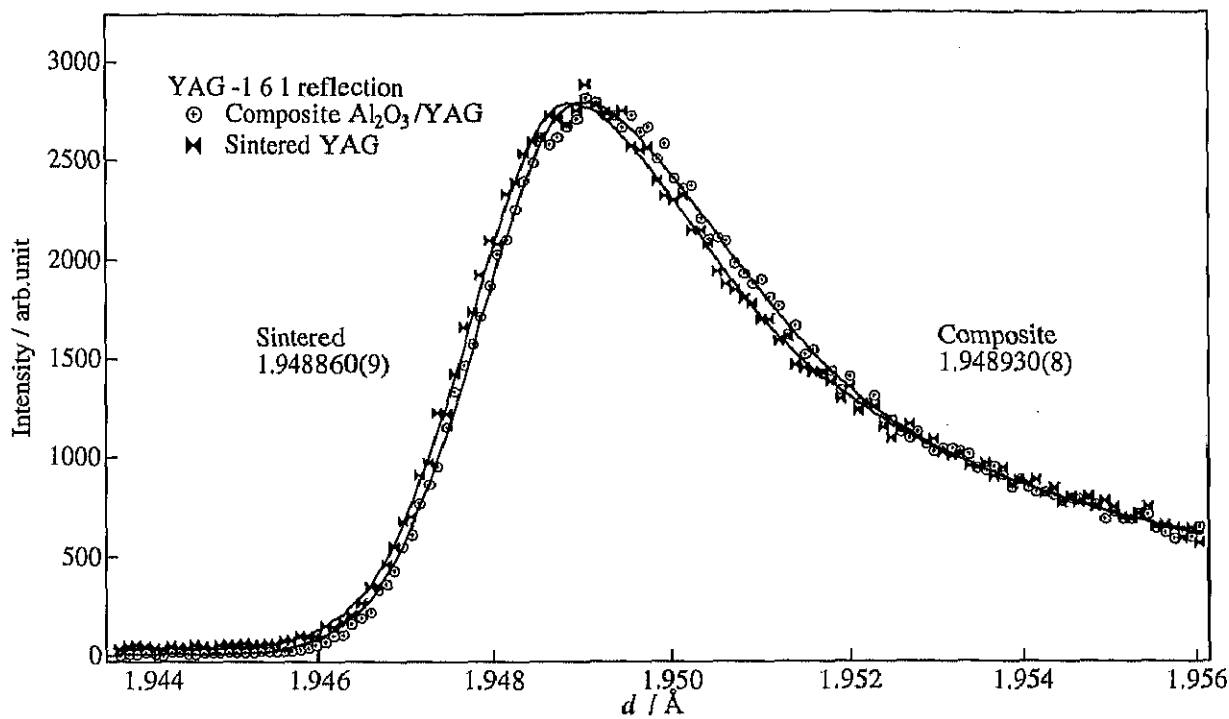


図 4-11-9 YAG $\bar{1}61$ 反射の single peak fitting

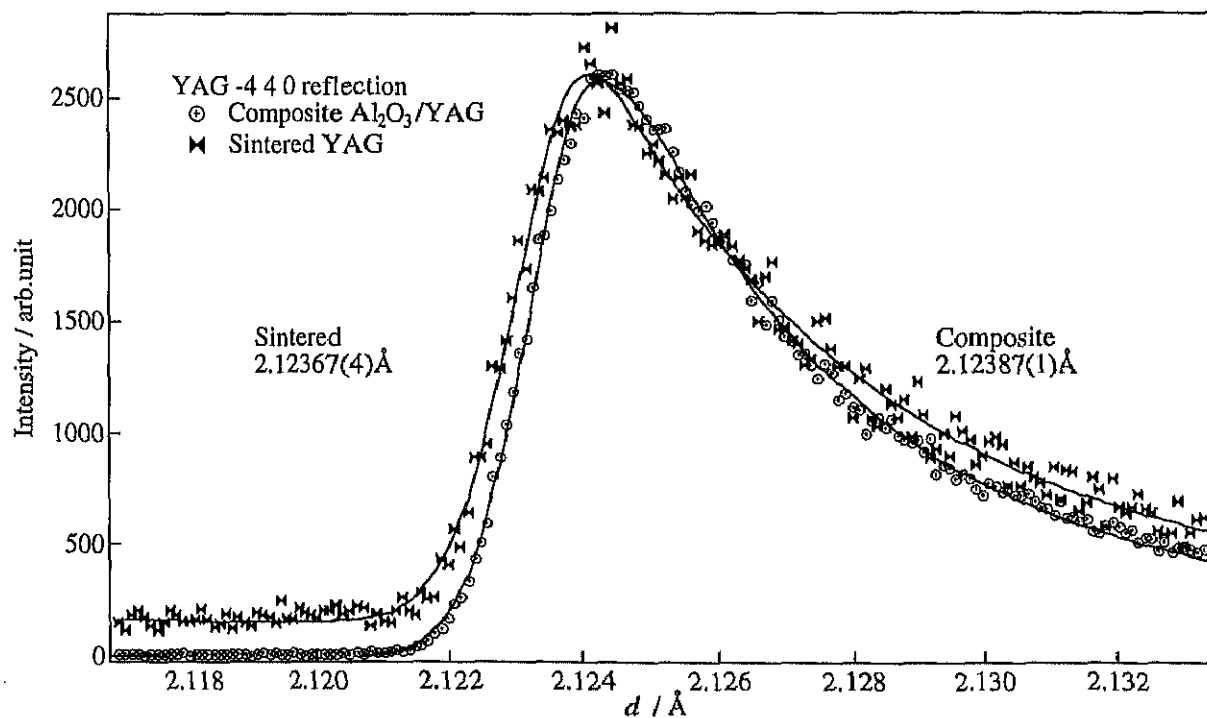


図 4-11-10 YAG $\bar{4}40$ 反射の single peak fitting

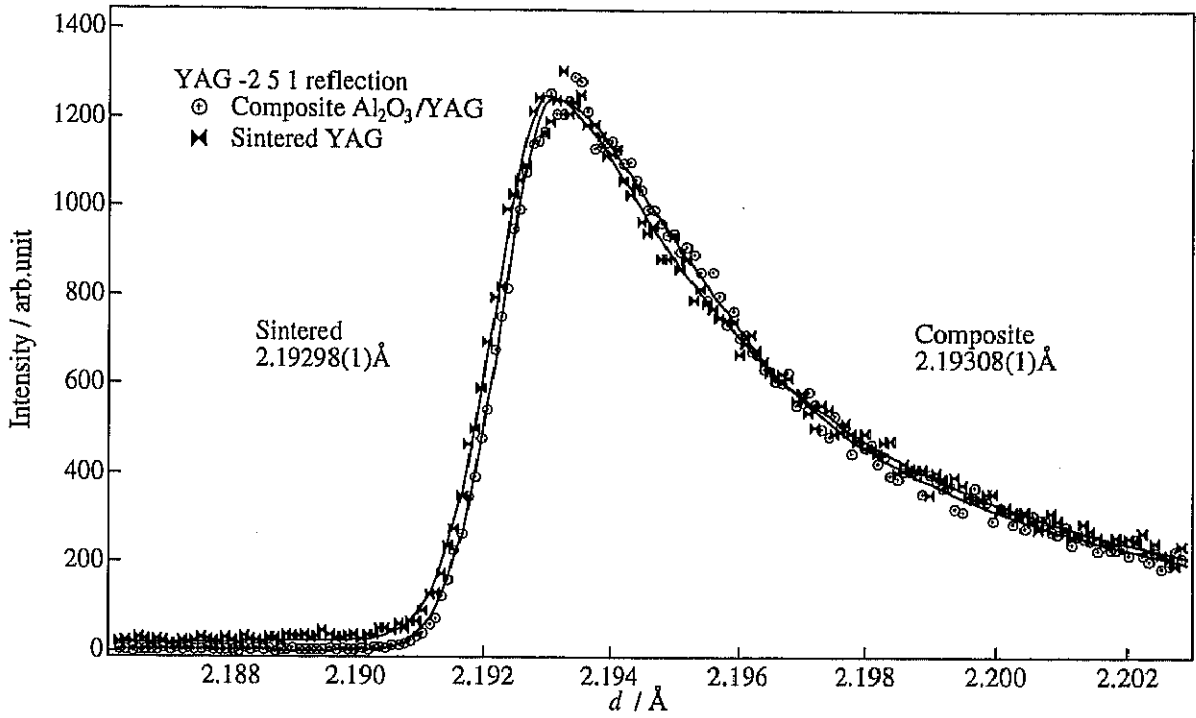


図 4-11-11 YAG $\bar{2}51$ 反射の single peak fitting

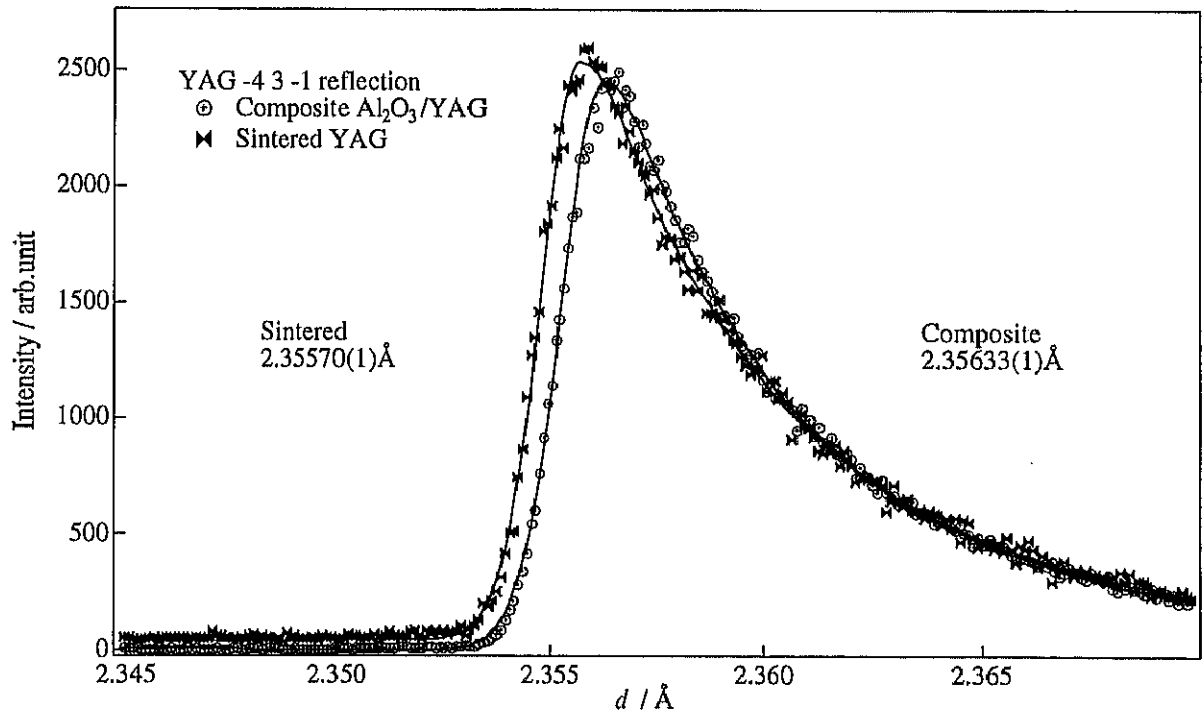


図 4-11-12 YAG $\bar{4}3\bar{1}$ 反射の single peak fitting

表 4-2 Al₂O₃相の d_{hkl} の値と歪み量 ε_{hkl}

| bank | reflection index h k i l | d -spacing / Å | | ε_{hkl} × 10 ⁻⁴ |
|------|--------------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------------------------|
| | | Composite d_{hkl} | Sintered d_{hkl}^0 | |
| g_UR | 4 1 -5 9 | 0.76351 | 0.76350 | 0.21 |
| g_UL | 4 1 -5 6 | 0.83091 | 0.83103 | -1.48 |
| g_LR | 3 0 -3 12 | 0.85055 | 0.85088 | -3.89 |
| e_MR | 0 3 -3 12 | 0.85056 | 0.85074 | -2.15 |
| d_ML | 0 3 -3 12 | 0.85076 | 0.85087 | -1.25 |
| f_UR | 2 2 -4 9 | 0.91837 | 0.91852 | -1.63 |
| f_UL | 2 2 -4 6 | 1.04285 | 1.04317 | -3.07 |
| e_UR | 0 3 -3 6 | 1.16022 | 1.16065 | -3.70 |
| g_ML | 3 0 -3 6 | 1.16024 | 1.16038 | -1.21 |
| b_ML | -3 3 0 6 | 1.16028 | 1.16041 | -1.12 |
| e_LL | 1 1 -2 9 | 1.23447 | 1.23495 | -3.89 |
| d_LR | -1 2 -1 9 | 1.23461 | 1.23496 | -2.83 |
| f_LR | 1 1 -2 9 | 1.23485 | 1.23510 | -2.02 |
| g_UR | 2 1 -3 4 | 1.40485 | 1.40517 | -2.28 |
| f_MR | 1 1 -2 6 | 1.60198 | 1.60223 | -1.56 |
| d_MR | -1 2 -1 6 | 1.60204 | 1.60232 | -1.75 |
| d_LR | -1 2 -1 6 | 1.60238 | 1.60223 | 0.94 |
| e_ML | 1 1 -2 6 | 1.60243 | 1.60265 | -1.37 |
| c_ML | -1 2 -1 6 | 1.60244 | 1.60264 | -1.25 |
| g_ML | 2 0 -2 4 | 1.74051 | 1.74076 | -1.44 |
| f_UL | 1 1 -2 3 | 2.08630 | 2.08700 | -3.35 |
| c_UL | -1 2 -1 3 | 2.08643 | 2.08689 | -2.20 |

* $i = -(h + k)$

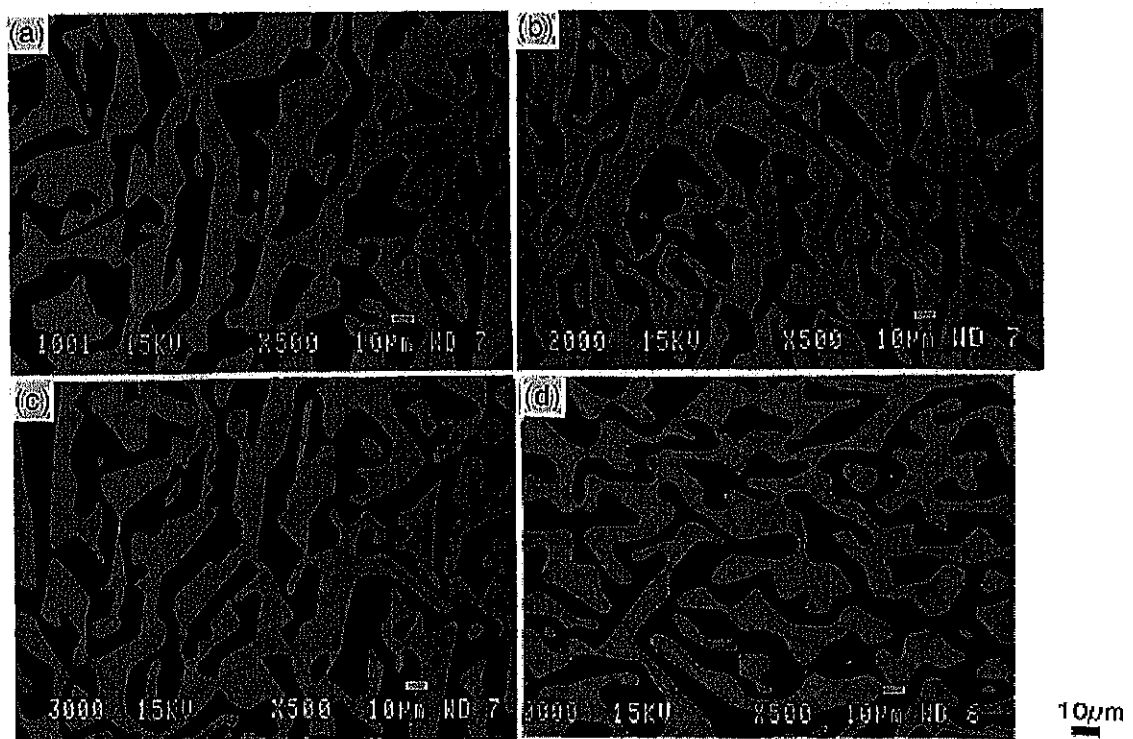
表 4-3 YAG 相の d_{hkl} の値と歪み量 ε_{hkl}

| bank | reflection index h k l | d -spacing / Å | | ε_{hkl} $\times 10^{-4}$ |
|------|------------------------------|------------------------|-------------------------|-----------------------------------------|
| | | Composite d_{hkl} | Sintered d^0_{hkl} | |
| g_UL | 6 7 5 | 1.14485 | 1.14483 | 0.17 |
| e_UR | 0 10 2 | 1.17757 | 1.17774 | -1.44 |
| b_MR | -8 5 -3 | 1.21370 | 1.21344 | 2.14 |
| g_MR | 4 6 6 | 1.28032 | 1.28030 | 0.16 |
| e_ML | 0 8 4 | 1.34276 | 1.34285 | -0.67 |
| c_LL | -4 6 2 | 1.60499 | 1.60498 | 0.06 |
| e_LR | -2 6 4 | 1.60504 | 1.60563 | -3.67 |
| f_ML | 2 6 4 | 1.60518 | 1.60506 | 0.75 |
| d_LR | -4 6 2 | 1.60553 | 1.60548 | 0.31 |
| b_MR | -6 4 -2 | 1.60559 | 1.60514 | 2.80 |
| b_UL | -5 5 -2 | 1.63436 | 1.63425 | 0.67 |
| f_LL | 2 5 5 | 1.63448 | 1.63463 | -0.92 |
| f_MR | 0 6 4 | 1.66558 | 1.66599 | -2.46 |
| c_MR | -4 6 0 | 1.66562 | 1.66555 | 0.42 |
| e_LL | 0 6 4 | 1.66569 | 1.66570 | -0.06 |
| e_ML | 0 6 4 | 1.66575 | 1.66602 | -1.62 |
| f_LR | 0 6 4 | 1.66594 | 1.66584 | 0.60 |
| b_LL | -6 4 0 | 1.66633 | 1.66597 | 2.16 |
| g_UL | 4 4 4 | 1.73359 | 1.73343 | 0.92 |
| g_ML | 4 4 4 | 1.73406 | 1.73375 | 1.79 |
| f_ML | 2 5 3 | 1.94865 | 1.94863 | 0.10 |
| g_MR | 2 5 3 | 1.94892 | 1.94896 | -0.21 |
| d_UL | -1 6 1 | 1.94893 | 1.94886 | 0.36 |
| d_LL | -2 5 3 | 1.94921 | 1.94946 | -1.28 |
| d_LR | -3 5 2 | 1.94934 | 1.94928 | 0.31 |
| b_MR | -5 3 -2 | 1.94934 | 1.94885 | 2.51 |
| c_MR | -4 4 0 | 2.12386 | 2.12371 | 0.71 |
| b_ML | -4 4 0 | 2.12387 | 2.12367 | 0.94 |
| b_LL | -4 4 0 | 2.12393 | 2.12384 | 0.42 |
| e_MR | -1 5 2 | 2.19304 | 2.19327 | -1.05 |
| d_MR | -2 5 1 | 2.19308 | 2.19298 | 0.46 |
| d_ML | -1 5 2 | 2.19349 | 2.19353 | -0.18 |
| f_UR | 1 5 2 | 2.19356 | 2.19349 | 0.32 |
| e_LR | -1 4 3 | 2.35557 | 2.35647 | -3.82 |
| f_LL | 1 4 3 | 2.35590 | 2.35571 | 0.81 |
| c_LL | -3 4 1 | 2.35620 | 2.35616 | 0.17 |
| c_UR | -3 4 -1 | 2.35628 | 2.35632 | -0.17 |
| b_MR | -4 3 -1 | 2.35633 | 2.35570 | 2.67 |
| b_UL | -3 4 -1 | 2.35720 | 2.35649 | 3.01 |

4-4 相境界のモデリング

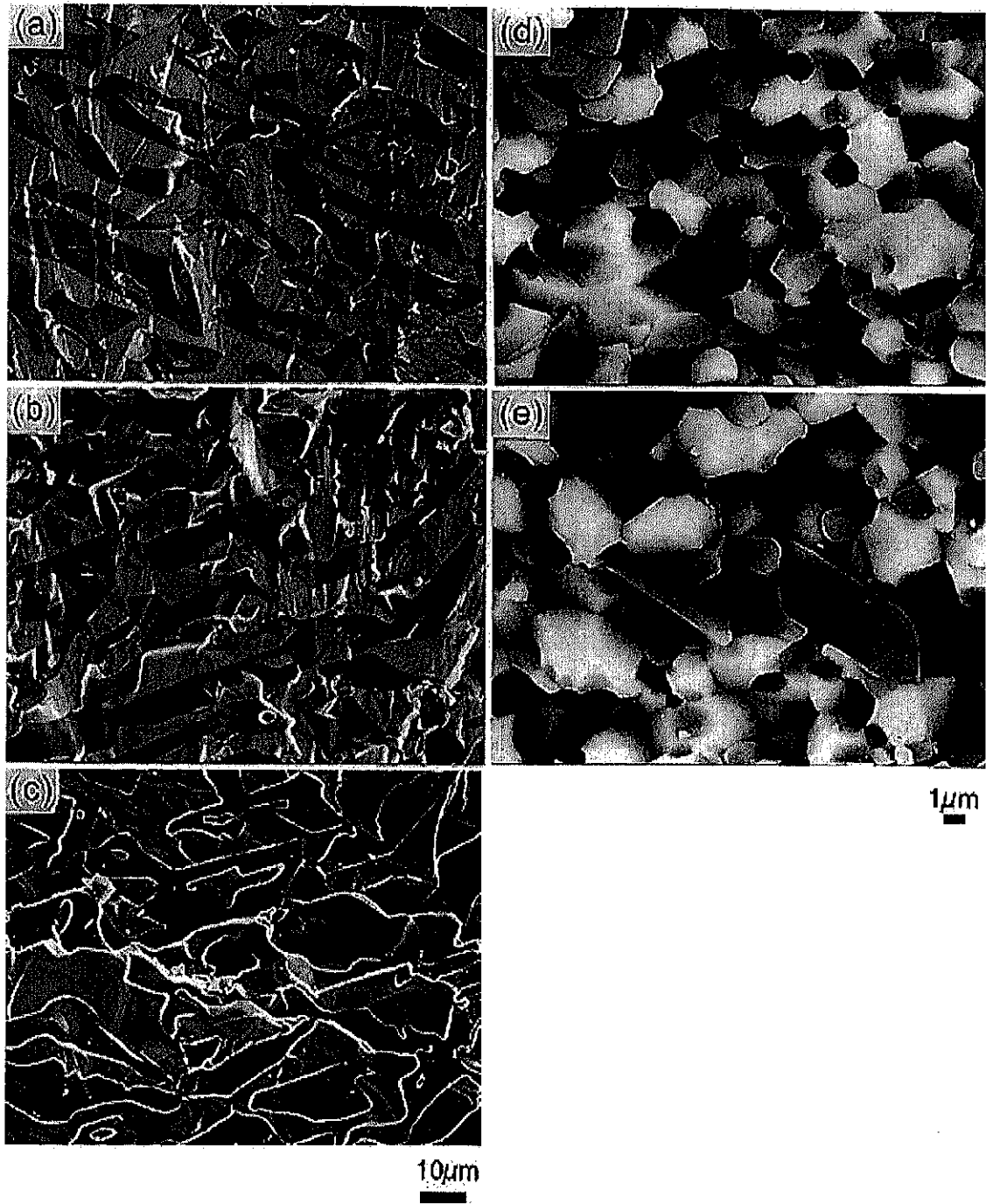
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶複合材料の開発者である和久氏より、電子顕微鏡写真を頂いたので図 4-12、13 に掲載する。これらの写真から、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶複合材料は、高温においても結晶粒成長せずに、ほぼ室温のままの状態を保っていることが分かる。図 4-13 に示される (d) (e) は、一方向性共晶凝固過程前の多結晶試料であることから、4-2 節の図 4-2 の強度特性も、この結晶粒成長と関係があると考えられる。結晶粒成長が抑えられるということは、 Al_2O_3 と YAG 相の粒界に何らかの拘束力が働くためと考えられるが、一方向性共晶凝固試料では、粒界の欠陥層が少ないということも一因であろう。実際、アーク溶解により作成した試料では、結晶粒が小さく、粒界に欠陥層が多く見られ、 1600°C で粒成長を起こし、共晶組織が変化するという報告がある^{4,3)}。

こうした事例より、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶複合材料の高温強度特性のメカニズムは、 Al_2O_3 と YAG 相の粒界と深く関係していると推測される。



Thermal stability of the microstructure of a unidirectionally solidified eutectic composite at an atmospheric temperature of 1973 K (a) as-received and after heat treatment (b) for 500 hours, (c) 750 hours, and (d) 1000 hours.

図 4-12. SEM photographs 1



SEM photographs showing fracture surface of flexural tested specimens at (a) room temperature , (b) 1873 K and (c) 2073 K for the unidirectionally solidified composites, and (d) room temperature and (e) 1673 K for the sintered composites.

图 4-13 SEM photographs 2

さて、図 4-9 の Laue パターンにおいて、YAG444 反射と $\text{Al}_2\text{O}_3\bar{3036}$ 反射が、ほぼ等しい位置で観測されている。また、 $\bar{3036}$ 反射と平行な $\text{Al}_2\text{O}_3\bar{2024}$ 反射も同じ位置に現れている。図 4-14 には、この 2 つの反射を拡大した Laue パターンを示した。各 PSD は 4 つの element に分けられているので、この Laue パターン上で 4 つの area に分けて考えることができる。図 4-15-1~4 中の上図は、各 area 内の element ごとに TOF データを並べたものであり、図 4-14 の Laue パターンの左側の element のデータが下側に位置するようにプロットしてある。また下図は、上図の TOF データの強度をイメージプロットしたものである。area 0 においては、YAG444 反射が大半を占めている。area 1、area 2 と移るに連れて、 $\text{Al}_2\text{O}_3\bar{2024}$ 反射が観測されはじめ、area 3 においては YAG444 反射はほとんど消えて、 $\text{Al}_2\text{O}_3\bar{2024}$ 反射が強くなる。この結果から、 $\text{Al}_2\text{O}_3\bar{2024}$ 反射と YAG444 反射が、ほぼ同じ位置で観測されていることを、TOF データを用いて確認することができた。

2 つの Laue スポットが、ほぼ等しい位置に現れているということは、互いの面はほぼ平行な関係にあると考えられる。つまり Al_2O_3 ($\bar{2024}$) 面と YAG (444) 面は、共晶複合材料中で平行な位置関係にあると考察される。

この 2 つの面の面間隔 d_{hkl} は、多結晶試料における解析結果によると、

| | | |
|-----------------------------------------|---|-----------|
| Al_2O_3 $\bar{2024}$ 反射 | : | 1.74076 Å |
| YAG 444 反射 | : | 1.73375 Å |

と近接している。共晶複合材料では、図 4-15-1~4 の TOF データから、近接した面間隔であることが確認できる。

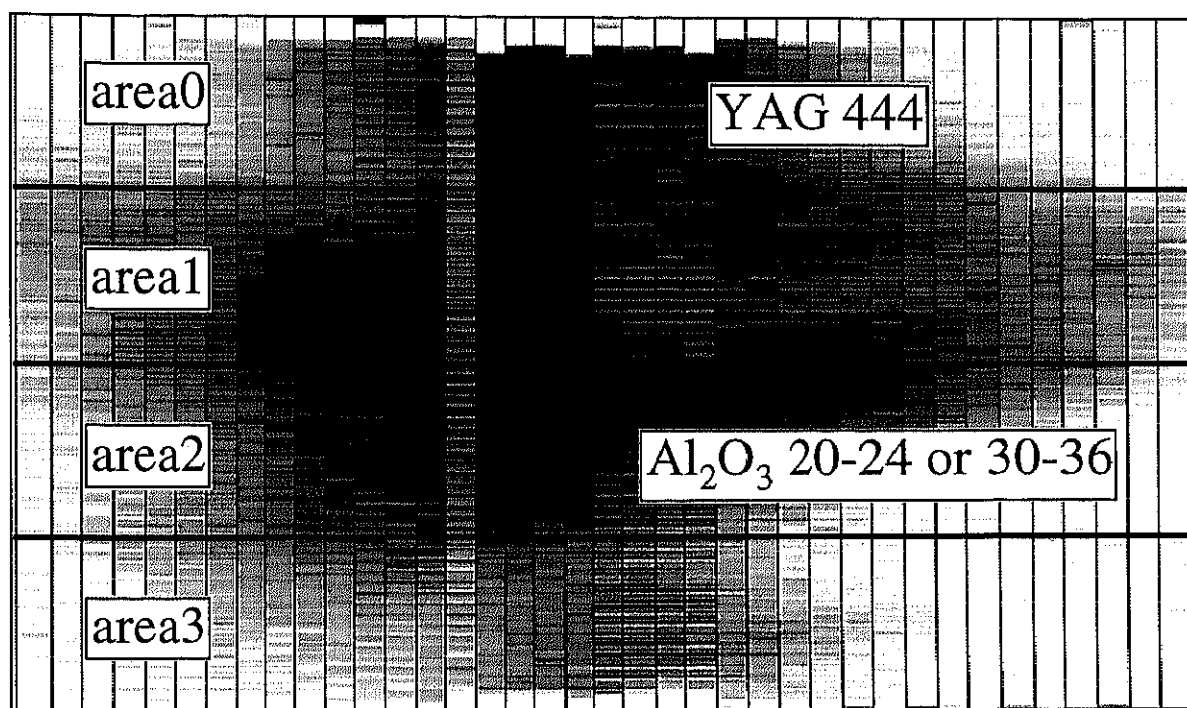


図 4-14 Al_2O_3 の $20\bar{2}4$ 反射と YAG の 444 反射の Laue パターン

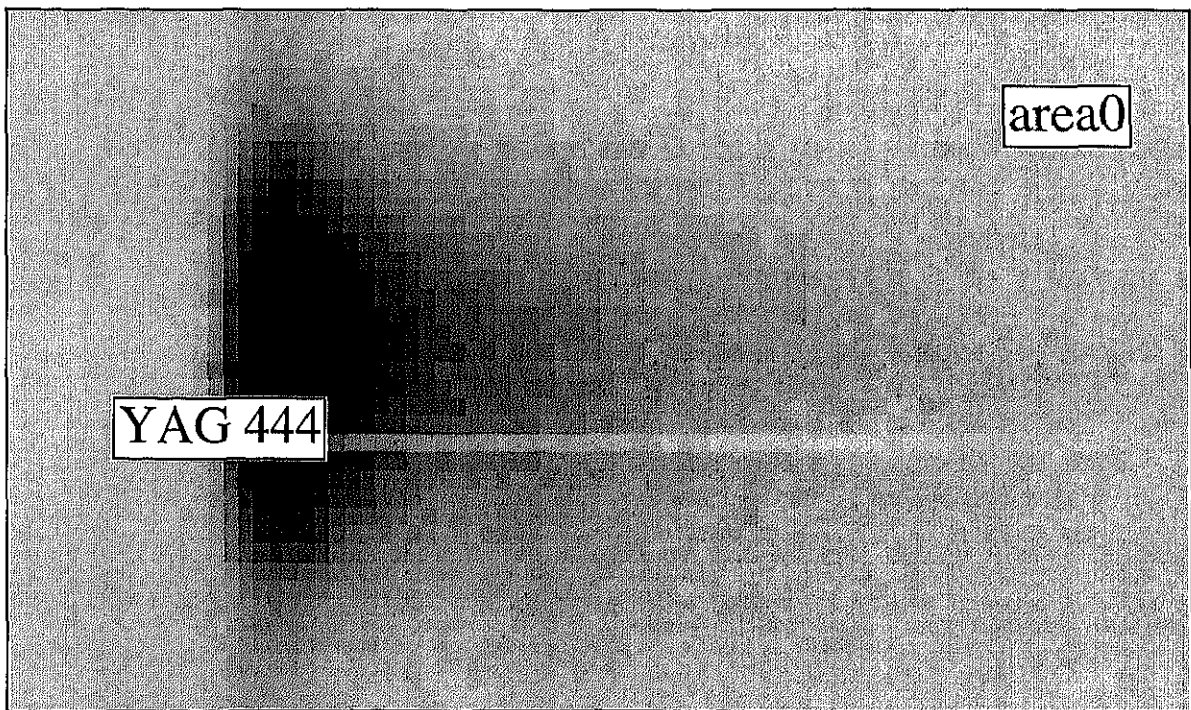
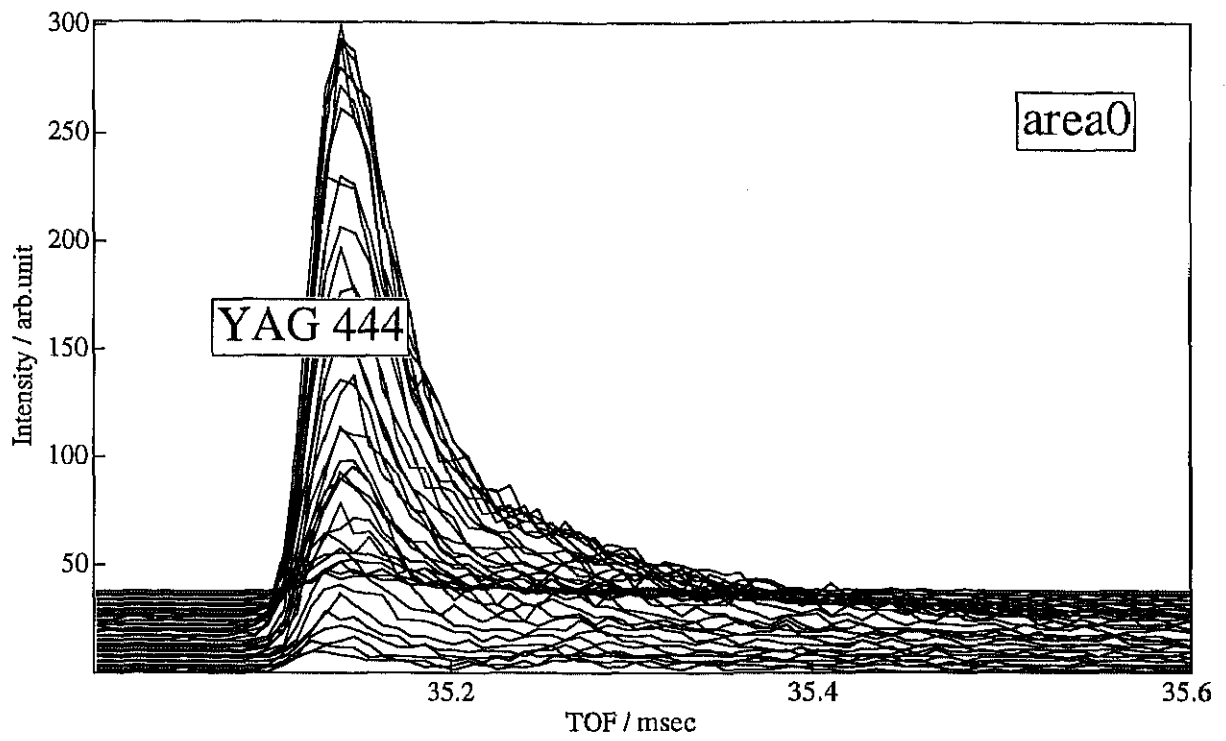


図 4-15-1 area 0 の TOF データ

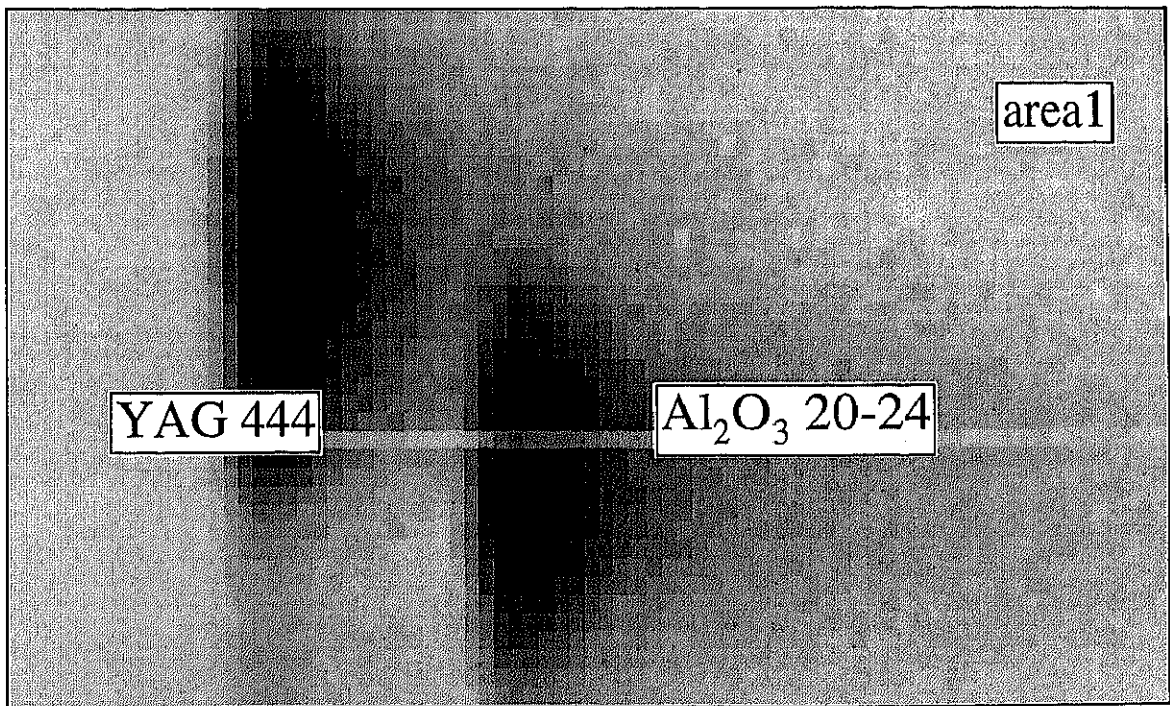
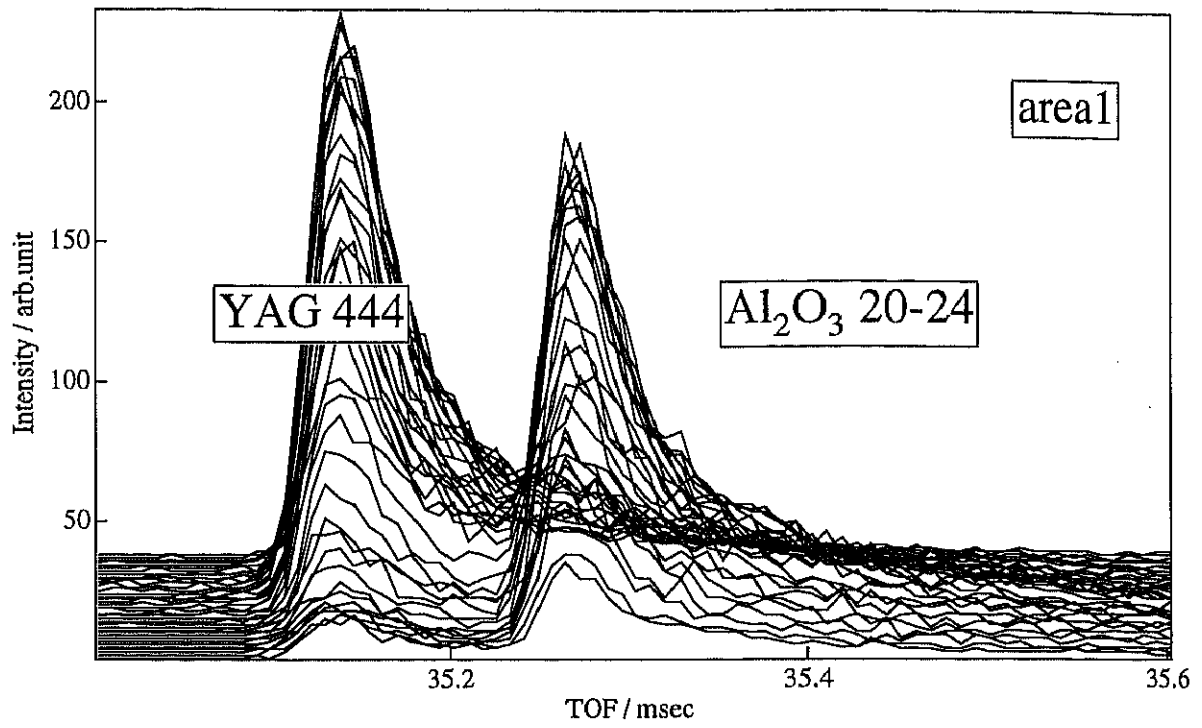


図 4-15-2 area 1 の TOF データ

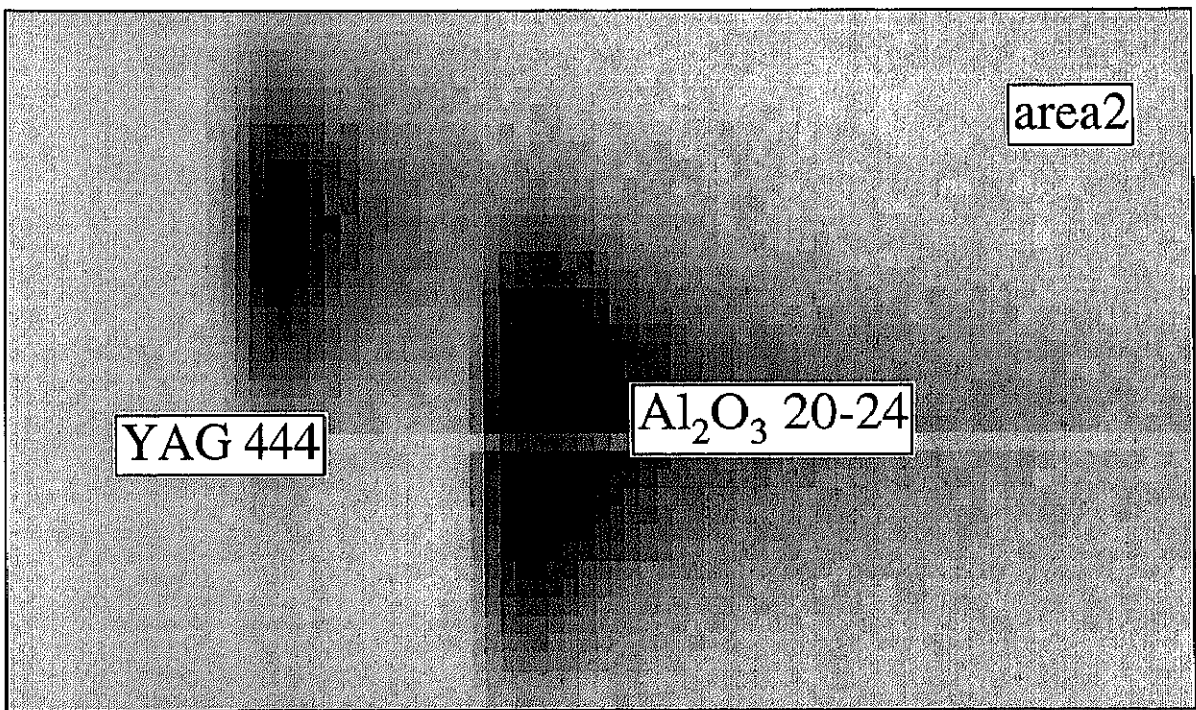
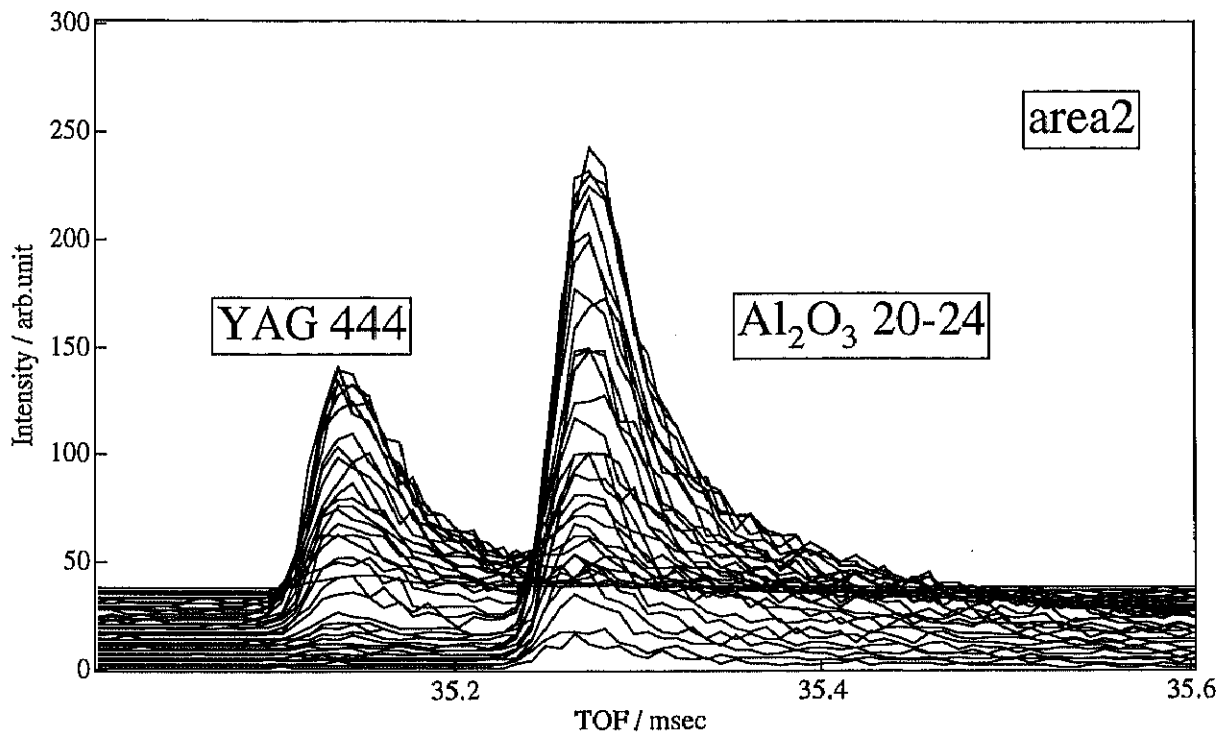


図 4-15-3 area 2 の TOF データ

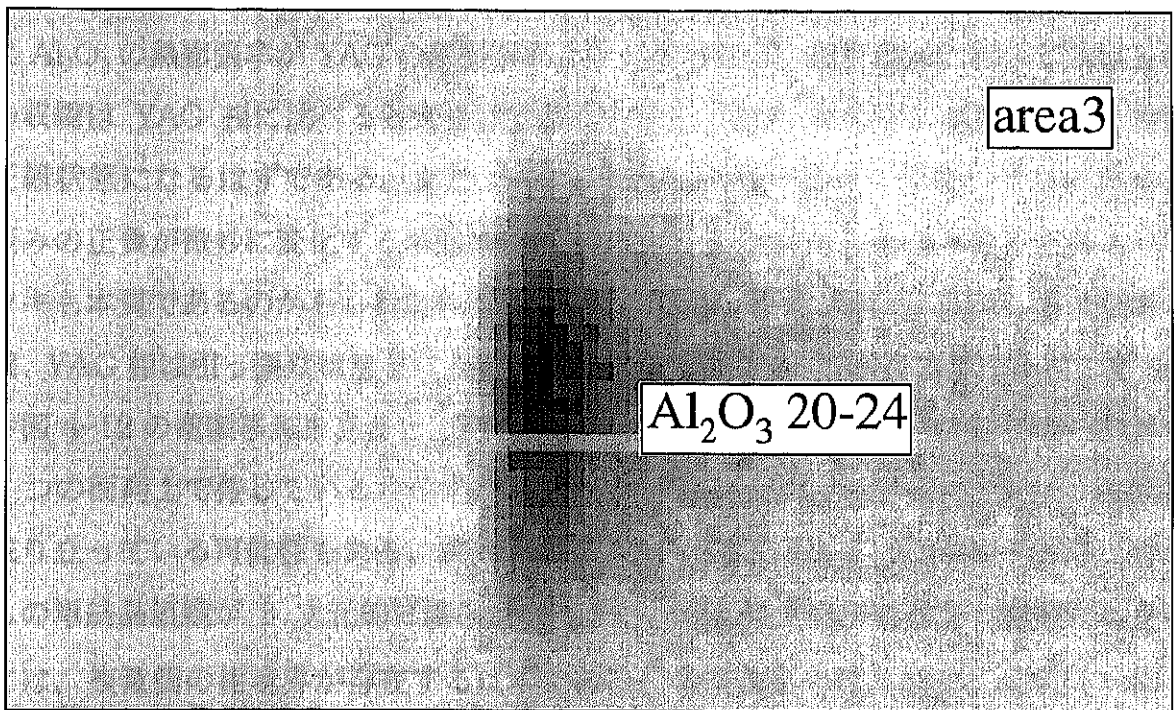
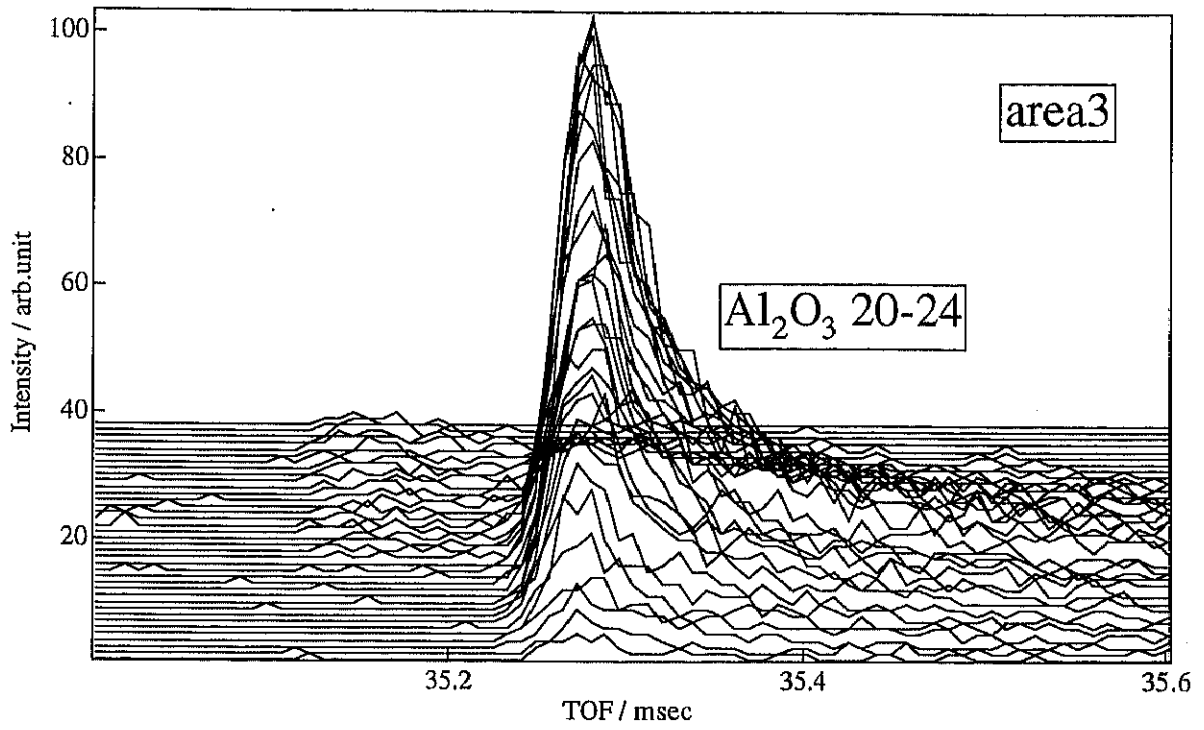


図 4-15-4 area 3 の TOF データ

こうした本実験結果と、 Al_2O_3 と YAG 相の粒界に欠陥層が少ないという事実により、 Al_2O_3 ($20\bar{2}4$) 面と YAG (444) 面は、両相の境界に存在しているのではないかと考えられる。

そこで、 Al_2O_3 相と YAG 相の境界モデルとして、2相の境界が面に垂直なモデル (A) と2相の境界が面と平行でしかも接しているモデル (B) の2つが考えられる (図 4-16)。モデル (A) は、HRTEM image から容易に発想でき、互いの面間隔の差を少なくするために、 Al_2O_3 相には圧縮、YAG 相には引っ張りの力が働く。また、モデル (B) は、 Al_2O_3 と YAG の熱膨張率の差から発生する力である。文献によると、熱膨張係数は $20\sim 1500^\circ\text{C}$ において、

$$\begin{aligned}\text{Al}_2\text{O}_3 & : 8.3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C} \cdots c \text{ 軸に垂直} \\ & : 9.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C} \cdots c \text{ 軸に平行} \\ \text{YAG} & : 8.0 \sim 8.9 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}\end{aligned}$$

と近接している。このように Al_2O_3 相の熱膨張係数が等方的ではないため、 Al_2O_3 ($20\bar{2}4$) 面と YAG (444) 面の歪みに関与する熱膨張係数は明らかではないが、仮に Al_2O_3 の熱膨張率が YAG の熱膨張率より大きければ、凝固過程において Al_2O_3 相の収縮は YAG 相に比べると大きいであろうから、YAG 相は引っ張り、 Al_2O_3 相は圧縮状態になるはずである。また、両相の熱膨張係数が極めて近接しているため、歪みの正負が微妙に変化する可能性もあり、表 4-2、3 に示した歪み量の正負のバラツキも本質であるのかもしれない。ともあれ、どちらのモデルも、 Al_2O_3 相は圧縮状態、YAG 相は引っ張り状態という解析結果の起因になりうる。しかしながら、図 4-3 や図 4-12 の電顕写真を見ると、互いの相は複雑に絡み合い、その相境界は必ずしも、1つの面同士で接しているわけではない。よって、これら2つのモデルは、同時に成り立っている可能性もある。また、 Al_2O_3 は六方晶、YAG は立方晶であり、これらの単結晶組織が3次元的に絡み合った上に、結晶粒方位が規律良く配列するためには、複数個の相境界が存在するはずである。本実験からは、 Al_2O_3 ($20\bar{2}4$) 面と YAG (444) 面の相境界を示唆する結果のみが得られたが、より広範囲に TOF-Laue を適用することで、別の相境界を見いだすことができると予想される。

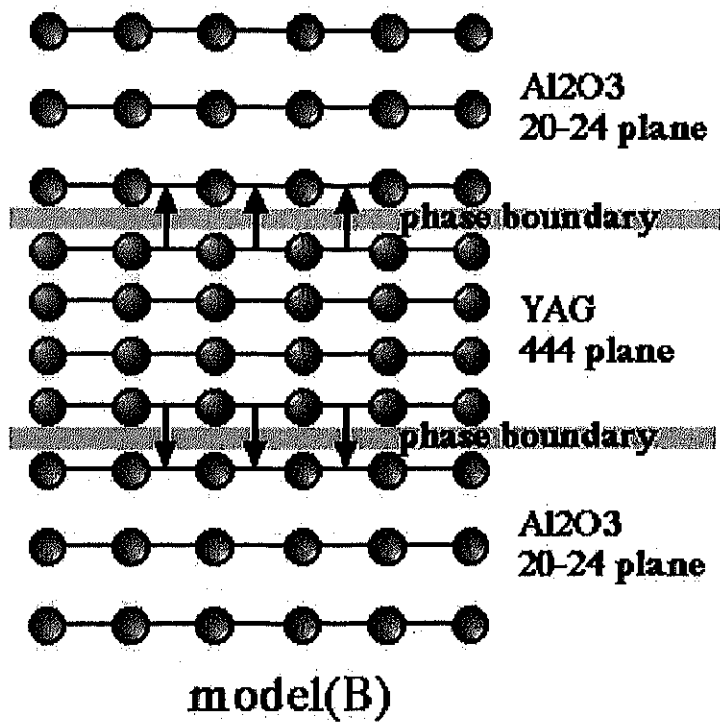
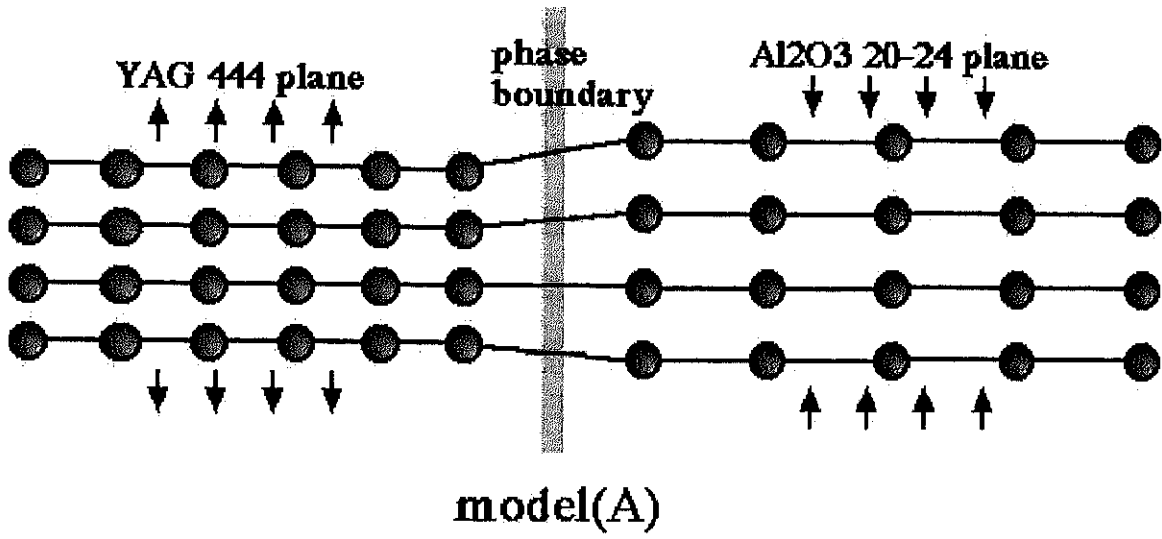


図 4-16 相境界のモデル

4-5 まとめ

TOF-Laue 法を用いた $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶複合材料の測定において、以下のような結果が得られた。

1) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶複合材料中の両相の方位関係を求めることができた。これによると、YAG 相は、試料長さ方向に $11\bar{2}$ 軸が向いており、 Al_2O_3 相は、 $02\bar{2}\bar{5}$ 軸が向いていることが分かった。

2) single peak fitting を行い両相の残留歪みを求めると、 Al_2O_3 相は圧縮状態、YAG 相は引っ張り状態の傾向にあった。また、その歪みの大きさは Bragg ピークのシフトに換算すると 10^{-4} 程度であり、*Sirius* の高分解能を発揮した測定となった。

3) 本測定の結果から、 Al_2O_3 と YAG の相境界のモデルを提案した。

共晶組織の高温での安定性は、(1) 共晶組織の配向性、(2) 共晶組織中の欠陥（転位など）の数、(3) 共晶組織のサイズ、(4) 不純物、等が影響する^{4.4)~4.6)}。本測定では、高温強度のメカニズムの解明には至らなかった。しかし、何らかの力が Al_2O_3 と YAG 相の粒界に働き、結晶粒成長を抑える事で塑性変形を防ぎ、高温強度を保つことが分かってきた。

今後の $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶複合材料の研究においては、高温下での変化を観測することが優先する。そもそも、この試料は高温構造材料であるから、高温下における測定は不可欠である。しかしながら、 1700°C 以上の超高温での実験環境を整えるのは、容易なことではない。本年度中に、*Sirius* の高温炉が立ち上がることを望むばかりである。この高温炉は、 1200°C での測定が可能であり、超高温とまではいれないが、熱膨張率などの熱力学的特性の情報が乏しい YAG の基礎パラメータを求める手助けにはなる。また、温度変化測定が行えれば、Bragg ピークのシフト量の温度依存性を求めることができ、残留歪みを議論する上で有用な情報になりうる。また *Sirius* の高強度を生かして、高温下におけるその場観察ができれば、結晶学的見地から高温強度のメカニズムの解明に繋がると期待される。