一方向凝固 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ 共晶複合材料の組織と高温強度*

村山洋之介¹ 花田 修 治¹ Jong Ho Lee² 吉 川 彰³ 福 田 承 生³

¹東北大学金属材料研究所

²Korea Institute of Industrial Technology, Daechondong 958-3, Bukku, Gwang Ju, 500-470, Korea

³東北大学多元物質科学研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 69, No. 6 (2005), pp. 488–492

© 2005 The Japan Institute of Metals

Microstructure and High-Temperature Strength of Directionally Solidified $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ Eutectic Composite

Yonosuke Murayama¹, Shuji Hanada¹, Jong Ho Lee², Akira Yoshikawa³ and Tsuguo Fukuda³

¹Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

²Korea Institute of Industrial Technology, Daechondong 958-3, Bukku, Gwang Ju, 500-470, Korea

³Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai 980-8577

The microstructures of an $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ eutectic Melt-Growth-Composite (MGC) solidified unidirectionally by the modified-pulling-down method were studied by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and electron backscattered pattern (EBSP) method. The anisotropy of strength was investigated by hardness tests and compression tests at various directions of the composite at elevated temperatures.

The eutectic MGC has strong preferred growing orientation and the constituent phases hold the orientation relationship. The eutectic MGC shows excellent high-temperature strength and can deform plastically above about 1500 K. High-temperature strength above 1500 K depends on strain rate, temperature and orientation.

(Received February 18, 2005; Accepted April 21, 2005)

Keywords: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ eutectic composite, melt-growth-composite (MGC), crystallographic texture, electron backscattered pattern (EBSP), high-temperature strength, strength anisotropy

1. 緒 言

近年、使用温度が 1800 K を超える高温構造材料の開発が、特に発電システムにおいて求められている¹⁾。発電システムにおいては、新たな高温構造材料によって、ガスタービンの熱効率が改善されることが期待されるからである¹⁾。そのような、新たな高温構造材料の中で、共晶酸化物を一方向凝固させた、Melt-Growth-Composites (MGCs) と呼ばれる複合材料は、その融点近傍まで強度が高く、耐酸化性が良く組織も安定していることから有望な候補材料となっている²⁻⁹⁾。特徴的な複雑な微細組織を持つ²⁻¹³⁾共晶 MGC は、互に入り組んだ単結晶酸化物から成り³⁻⁷⁾、優れた高温特性を持つと報告されている。

マイクロ引き下げ法 (micro-pulling-down method) で、速い凝固速度で成長させた共晶 MGC は、ブリッジマン法によるものよりより微細な組織を持ち、高温強度もより強く、組織が微細になればなるほど強度が増す¹²⁾。しかし、マイクロ引き下げ法は、径の細いファイバーの成長が可能なか

った。このマイクロ引き下げ法を改良した改良型引き下げ法によって、速い凝固速度を維持しつつバルク MGC を成長させることが可能となった¹²⁾。

ブリッジマン法で成長した共晶 MGC の高温強度の異方性は、MGC が、特徴的で複雑な微細組織である、互いに貫きあう単結晶酸化物からなるということによって説明される^{10,13)}。また MGC の強度は、マイクロ引き下げ法による組織の微細化によって、増加することが報告されている。本論文では、改良型引き下げ法により成長させた $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ 共晶 MGC の微細組織を観察し、高温圧縮強度の温度、ひずみ速度、圧縮方向の影響を調べる。得られた結果を基に、高温強度と微細組織との関連を議論する。

2. 実 験 方 法

棒状の $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ 共晶複合材料を改良型引き下げ法で成長させた。市販の高純度 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 Y_2O_3 および ZrO_2 粉末を出発原料とした。Lakiza ら¹⁴⁾に従って、共晶組成となるモル比 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Y}_2\text{O}_3 : \text{ZrO}_2 = 65 : 16 : 19$ に秤量した Al_2O_3 、 Y_2O_3 および ZrO_2 粉末を 30 kW の高周波発振機を使ってイリジウム坩堝中で溶解した。棒状の結晶を成長させる

* Mater. Trans. 45(2004) 303–306 に掲載

ために、坩堝の下端面を直径 5 mm の円弧状にしてある。種結晶として $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ 結晶を使い、 30 mmh^{-1} の引き下げ速度で、直径 5 mm の棒状の $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ 共晶セラミックスを成長させた。

微細組織を EBSD (electron backscattered pattern) 装置 (TexSEM Laboratory) の付属した電界放射形走査電子顕微鏡 (FE-SEM; FILIPS XL-30) によって観察した。微細組織観察のため、 $0.05 \mu\text{m}$ のアルミナを含む懸濁液中で振動研磨機 (vibratory polisher (BUEHLER VIBROMET 2)) を使い、試料を研磨した。SEM 観察中のチャージアップを防ぐために、試料表面はカーボン蒸着した。ところで、EBSD による方位解析は、試料の表面状態に非常に敏感であるため、EBSD 解析用の試料表面はイオンミリング装置 (GATAN 600N) によって仕上げた。また、結晶学的集合組織は X 線回折法および EBSD 解析によって調べた。

高温強度は、試験片寸法 $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ の角柱試験片で圧縮試験によって行った。圧縮試験は 1773 K 以下の温度ではテンシロンタイプの試験機 (Baldwin UTM-10T) を使い真空中で、また、 1773 K 以上の温度ではインストロンタイプの試験機 (Instron 8562) を使いアルゴン雰囲気中で、いずれもクロスヘッド速度一定の条件で行った。インストロンタイプの試験機を用いた圧縮試験の一部は、ひずみ速度 $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ から $1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ の範囲で、ひずみ速度急変試験を行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 は、改良型引き下げ法で成長させた $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ 共晶 MGC の光学顕微鏡写真 (Fig. 1(a) および (b)) と FE-SEM 写真 (Fig. 1(c) および (d)) を示している。結晶の成長方向に直交する断面の FE-SEM 写真は (Fig. 1(c)) 典型的な MGC 組織となっている。この MGC に特徴的な組織は、断面の端部近傍でラメラ間隔がやや不規則になっているものの、断面全体に渡って観察された。しかし、光顕写真

(Fig. 1(a)) におけるコントラストから、この断面は、いくつかの結晶粒からなることがわかる。共晶組織を持つ結晶粒は Fig. 1(b) に見られるように、成長方向に伸ばされている。Fig. 1(d) の FE-SEM 写真からわかるように、共晶 MGC 組織も成長方向に伸びている。

成長方向に直交する断面の結晶学的集合組織を X 線回折法および EBSD 解析によって評価した。断面中央における各相の極点図を EBSD 法により評価し、Fig. 2 に示した。 $\text{Al}_2\text{O}_3\{300\}$ および $\text{ZrO}_2\{100\}$ 極点図から、極点図垂直方向、すなわち成長方向に Al_2O_3 の $\langle 300 \rangle$ および ZrO_2 の $\langle 100 \rangle$ が平行となる極めて強い優先方位を持っていることが明確に示されている。YAG の $\{800\}$ 極点図は、成長方向からやや離れたところが $\langle 100 \rangle$ 方位となることを示している。YAG の方位の解析結果はばらついているが、これは、試料の本質的なばらつきというよりも、十分な表面の調整が難しいことによる、EBSD の解析上の問題と思われる。逆極点図によると、成長方向のメインピークは $\langle 111 \rangle$ から $\langle 123 \rangle$ 方位の間で、いくつかのピークが分布していた。

成長方向に直交する断面の X 線回折パターンを Fig. 2 に示した。和久らは、Fig. 2 に類似した X 線回折パターンから、ブリッジマン法で成長させた $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ 共晶 MGC の優先成長方位は、 $\text{Al}_2\text{O}_3\langle 300 \rangle$ 、 $\text{ZrO}_2\langle 100 \rangle$ および $\text{YAG}\langle 100 \rangle$ であると結論づけている^{6,7)}。李らは、改良型引き下げ法で成長させた $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ 共晶 MGC の Al_2O_3 の優先成長方位は $\langle 300 \rangle$ で明確であったが、 ZrO_2 と YAG に関しては明確な優先成長方位は観察されなかったとしている¹²⁾。

Fig. 3 は、成長方向に試験する圧縮試験片断面の光顕写真と、EBSD 解析による極点図を示している。成長方向に伸びた、4 つの共晶組織を持つ結晶粒が観察される。結晶粒 A の上下 3 カ所の解析結果からわかるように、共晶組織を持つ結晶粒内は場所による結晶学的方位の変化は観察されず、単結晶といえる。共晶組織を持つ結晶粒内の各相間の方位関係に変化はないが、結晶粒間の結晶学的方位は異なってい

Fig. 1 Optical micrographs, (a) and (b), and FE-SEM micrographs, (c) and (d) of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ eutectic composite. (a) and (c) are cross-sections perpendicular to the growth direction. (b) and (d) are cross-sections parallel to the growth direction.

Fig. 2 Pole figures of growth direction (G) obtained from EBSD analysis. Contours of scale levels in pole figures are obtained from the number of data points. X-ray diffraction pattern at cross-section perpendicular to the growth direction, using a molybdenum X-ray tube.

る。しかし、各極点図の成長方向の方位は Fig. 2 で示した優先成長方位と同じである。すなわち、 Al_2O_3 の $\langle 300 \rangle$ および ZrO_2 の $\langle 100 \rangle$ である。共晶組織を持つ結晶粒間の結晶方位の違いは、成長方向を軸とする結晶方位の回転によって表される違いである。Fig. 3 の極点図から共晶組織を持つ結晶粒 A および C の六方晶 Al_2O_3 の c 軸は、顕微鏡写真で示される成長方向に平行な長手方向断面の垂直方向に近い。一方で、結晶粒 B および D では c 軸が長手方向断面に平行な方向に近く、圧縮試験片の圧縮軸に垂直な横手方向における方位のばらつきは大きい。

Fig. 4 は、圧縮試験温度に対する強度を示している。1500 K 以上では 0.2% 耐力で示しているが、1500 K 未満では、巨視的な降伏を示す前に試験片が破断したので破壊応力で示している。文献から拾った MGC の強度のデータも比較のため示している。あきらかに、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ 共晶 MGC は高温まで高強度を示し、1500 K 以上で塑性変形可能となる。圧縮試験温度の上昇とともに降伏強度は減少する。李らにより引っ張り試験によって評価された $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ 共晶 MGC ファイバーの強度は⁹⁾、本実験の圧縮試験による強度よりも低い値となっている。ファイバーの組織は、本実験の棒の組織よりも微細な組織であるが、亀裂発生および亀裂成長に対する引っ張り応力の感受性が極めて高いためこのような結果になったと考えられる。Fig. 4 に、ブリッジマン法で成長させた $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ 共晶 MGC の曲げ強度の結果も示している。これらの試料は試験片全体にわたり均一な共晶組織を持つが、強度は本実験結果より低くなっている。この違いもまた、引っ張り応力の亀裂感受性の強さによるものと考えられる。ブリッジマン法による試料の曲げ強度は、1500 K 以下の温度では、マイクロ引き下げ法の引っ張り強度よりも低いにもかかわらず、1873 K という高温まで、その曲げ強度の減少が見られないということは注目される⁷⁾。これは、曲げ試験におけるひずみ速度が高いた

めに、1500 K 以下では低強度になり、1873 K の高温まで強度が減少しないものと考えられる。

高温強度の異方性を調査するために、成長方向だけでなく、成長方向に垂直な方向の角柱圧縮試験片を準備した。Fig. 2 および Fig. 3 に示したように、本実験試料の、 Al_2O_3 の成長方向は $\langle 300 \rangle$ であった。X 線回折法による成長方向断面全面の集合組織は、 Al_2O_3 相が優先方位を持ち、成長方向の $\langle 300 \rangle$ に対応する $\langle 001 \rangle$ 方位が成長方向断面内にあった。すなわち、優先方位の結晶粒が、成長方向断面内で大きな面積分率を占めていた。Fig. 3 に示したように、個々の結晶粒方位は、成長方向断面内一定ではないが、大きな面積分率を占める優先方位の結晶粒に基づいて、その $\langle 001 \rangle$ 方位を圧縮方向とする方位の試験片を T90、 $\langle 001 \rangle$ から 45° の方位を圧縮方向とする方位の試験片を T45 とした。Fig. 5 に横手方向圧縮試験片 T90 および T45 の組織と EBSD 解析による極点図を示した。Fig. 5 の極点図からわかるように、 Al_2O_3 の c 軸方向は、やはり、結晶粒間で異なり、圧縮軸方向でばらつき、一定とはならなかった。

成長方向と 2 つの横手方向、T90 と T45 方向に圧縮試験した結果を、真応力-真ひずみ曲線として Fig. 6 に示した。全ひずみに渡って、T90 と T45 の強度は同程度であり、成長方向に比べると極めて低くなった。ところで、 Al_2O_3 単結晶の高温強度は方位に強く依存するということがすでに報告されている¹⁵⁾。すなわち、 Al_2O_3 単結晶の c 軸方向は、 a 軸方向に比べると極めて強度が高く、圧縮方向が c 軸方向からずれると、直ちに強度が減少する。しかし、Fig. 6 の結果は、 Al_2O_3 相の a 軸方向に近い成長方向の強度が最も高くなったことを示している。これは、横手方向試験においては各結晶粒中の Al_2O_3 相の c 軸方向がばらついており、 c 軸方向が圧縮方向に対し傾いた結晶粒があるため、強度が低下したということを示唆している。さらに、共晶組織を持つ結晶粒の粒

Fig. 3 Compression test sample in the growth direction. Optical micrograph at a cross section parallel to the growth direction (G) and pole figures of transverse direction (TD) obtained from EBSD analysis. Contours of scale levels in pole figures are obtained from the number of data points.

Fig. 4 Relationship between yield or fracture stress and compression test temperatures. Yield stresses were evaluated by 0.2% proof stress above 1500 K. Samples were fractured before macroscopic yielding below 1500 K.

Fig. 5 Compression test samples in the transverse direction. Optical micrograph at a cross-section perpendicular to the growth direction (G) and pole figures of growth direction obtained from EBSD analysis. Contours of scale levels in pole figures are obtained from the number of data points.

Fig. 6 Anisotropy in true stress-true strain curves.

界が、成長方向試験片では圧縮軸方向に平行であったが、横手方向試験片では、多くの結晶粒界が圧縮軸方向に対し傾きを持っている。成長方向試験のひずみ速度急変試験は、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ 共晶 MGC の流動応力が 1873 K においては強いひずみ速度依存性を持つことを示している。これは、構成相内で、熱活性な転位のすべりが変形を支配していることを示唆している。

各結晶粒の高温強度の異方性を調べるために、高温ビッカース試験を行った。粒界の影響が現れないように、共晶組織を持つ各結晶粒の中央に圧痕した。Fig. 7 が、ビッカース硬度と温度との関係である。硬度試験は、成長方向に直交する断面(成長方向)および成長方向に平行な断面(横手方向)で行った。横手方向の硬度試験は、Fig. 3 の共晶組織を持つ結晶粒 A, B, C および D について行った(横手方向 A から D)。Fig. 4 に示した圧縮強度の温度依存性と同じように、温度の上昇に伴ってビッカース硬度は減少する。このような硬度の傾向は、立方晶 ZrO_2 単結晶でも報告されている¹⁶⁾。転位のすべりが巨視的な降伏に先立って活動するのではないと思われる。さらに、そのような先行があるとすると、硬度の温

Fig. 7 Relation between Vickers hardness and test temperature. Hardness tests were performed at a cross-section perpendicular to the growth direction (Growth direction), and at a cross-section parallel to the growth direction (Transverse direction). Hardness tests in Transverse direction were conducted at eutectic grains from A to D in the sample shown in Fig. 3 (Transverse direction A-D).

度依存性は、温度の上昇とともに容易となる転位の運動に関係しているのではないかと考えられる。しかし、Fig. 7 において、明瞭なビッカース硬度の異方性は観察されず、圧痕による応力状態が圧縮試験における単軸圧縮応力状態とは異なるものであるためと思われる。

4. 結 論

(1) 改良型引き下げ法で成長させた直径 5 mm の棒状 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ 共晶 MGC は、MGC 特有の複雑な共晶組織を有していた。共晶組織を持つ MGC は成長方向に伸びた結晶粒から構成されていた。

(2) 共晶 MGC の構成相は強い集合組織を有していた。優先成長方位は Al_2O_3 が $\langle 300 \rangle$ 、 ZrO_2 が $\langle 100 \rangle$ であった。YAG は明確な優先成長方位を見いだせなかった。

(3) 成長方向の圧縮強度は、試験温度の上昇とともに減少するが、全ての試験温度範囲で極めて高い値を示した。共晶 MGC は、1500 K 以上で塑性変形が可能となる。

(4) 共晶 MGC は、強い強度の異方性を示す。すなわち、横手方向に比べ成長方向の高温強度は極めて高くなった。この異方性は、構成相である Al_2O_3 単結晶の強度の異方性と、横手方向試験における結晶粒方位のばらつきに起因する。

(5) 共晶組織を示す結晶粒のビッカース硬度は、圧縮強度に似た温度依存性を示したが、大きな異方性を示すことはなかった。

本研究は文部科学省の平成 15 年度科学技術振興調整費による「MGC 材料による新規複合耐熱強度材の研究開発」の一環として行われたものである。

文 献

- 1) A. Nitta: J. JSME **99**(1996) 251-256.
- 2) T. A. Parthasarathy, T. Y. Mah and L. E. Matson: J. Am. Ceram. Soc. **76**(1993) 29-32.
- 3) Y. Waku, N. Nakagawa, H. Ohtsubo, Y. Ohsora and Y. Koutoku: J. Jpn. Inst. Mater. **59**(1995) 71-78.
- 4) Y. Waku, H. Ohtsubo, N. Nakagawa and Y. Koutoku: J. Mater. Sci. **31**(1996) 4663-4670.
- 5) Y. Waku, N. Nakagawa, T. Wakamoto, H. Ohtsubo, K. Shimizu and Y. Koutoku: Nature **389**(1997) 49-52.
- 6) Y. Waku, S. Sakata, A. Mitani and K. Shimizu: Mater. Res. Innov. **15**(2001) 94-100.
- 7) Y. Waku, S. Sakata, A. Mitani, K. Shimizu and M. Hasebe: J. Mat. Sci. **37**(2002) 2975-2982.
- 8) B. M. Epelbaum, A. Yoshikawa, K. Shimamura, T. Fukuda, K. Suzuki and Y. Waku: J. Crystal Growth **198/199**(1999) 471-475.
- 9) J. H. Lee, A. Yoshikawa, T. Fukuda and Y. Waku: J. Crystal Growth **231**(2001) 115-120.
- 10) H. Yoshida, A. Nakamura, T. Sakuma, N. Nakagawa and Y. Waku: Scripta Mater. **45**(2001) 957-963.
- 11) C. S. Frazer, E. C. Dickey and A. Sayir: J. Crystal Growth **233**(2001) 187-195.
- 12) J. H. Lee: Doctoral Thesis, Tohoku University (2001).
- 13) Y. Murayama, S. Hanada and Y. Waku: Mater. Trans. **44**(2003) 1690-1693.
- 14) S. M. Lakiza and L. M. Lopato: J. Am. Ceram. Soc. **80**(1997) 893-902.
- 15) G. S. Corman: Ceram. Eng. Sci. Proc. **12**(1991) 1745-1766.
- 16) G. M. Morscher, P. Pirouz and H. Heuer: J. Am. Ceram. Soc. **74**(1991) 491-500.