

Title	複雑環境下におけるセラミックスを中心とした材料物性の超高電圧電顕による動的研究
Author(s)	小松, 正雄
Citation	大阪大学, 1989, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/1604">https://hdl.handle.net/11094/1604</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

複雑環境下におけるセラミックスを中心とした  
材料物性の超高電圧電顕による動的研究

平成元年 7 月

小 松 正 雄



複雑環境下におけるセラミックスを中心とした  
材料物性の超高電圧電顕による動的研究

平成元年 7 月

小 松 正 雄

## 目 次

第 1 章	序 論	
§ 1	緒 言	1
§ 2	超高電圧電子顕微鏡による雰囲気中試料観察の研究 ～雰囲気ガスと種々の金属材料との反応を観察する試み～	2
§ 3	超高電圧電子顕微鏡による酸化物セラミックスの研究	3
§ 4	本研究の目的およびその意義	4
	参考文献	5
第 2 章	超高電圧電子顕微鏡用雰囲気カプセルの開発と その金属材料学への応用	
§ 1	緒 言	8
§ 2	万能雰囲気カプセルの構成とその諸特性	9
§ 3	実 験 結 果	
3-1	像コントラストの加速電圧依存性	10
3-2	雰囲気カプセルを用いた試料損傷の研究	11
3-2-1	カプセル内の雰囲気圧と試料損傷	12
3-2-2	試料支持膜と試料損傷	12
3-2-3	加速電圧と試料損傷	14
3-2-4	試料損傷過程の考察	16
3-3	雰囲気カプセルの金属材料への 2, 3 の応用(その場観察)	
3-3-1	ステンレスの高温における蒸発抑制	16
3-3-2	内部酸化による金属酸化物の生成	18
3-3-3	Alの窒化物生成	20
3-3-4	Fe粉末による焼結過程	20
3-3-5	FeおよびZrにおける水素化物の生成	20
§ 4	結 論	24
	参 考 文 献	25
第 3 章	Zr-Al合金における水素吸蔵とアモルファス化	
§ 1	緒 言	27
§ 2	試料および実験方法	28



§ 3	実験結果	
3-1	Zr-Al合金の水素による組織変化と結晶構造変化	28
	A) $\alpha$ -Zr結晶の水素による組織変化	28
	B) Zr-Al合金の水素吸蔵によるアモルファス化	30
3-2	Zr-Al合金の水素吸蔵と高エネルギー電子線照射	34
3-3	水素吸蔵によりアモルファス化したZr-Al合金の結晶化	35
§ 4	考察	36
§ 5	結論	38
	参考文献	40
第4章	ジルコニウム系金属間化合物の化学反応(水素、酸素)によるアモルファス化	
§ 1	緒言	42
§ 2	試料および実験方法	42
§ 3	実験結果および考察	
3-1	Zr合金の水素によるアモルファス化と結晶化	43
3-2	Zr合金の酸素によるアモルファス化と結晶化	46
3-3	オージェ電子分光法による測定	48
	A) 水素吸蔵によるアモルファス化したZr <sub>3</sub> AlのAES	48
	B) 酸素吸蔵によるアモルファス化したZr <sub>3</sub> AlのAES	50
§ 4	結論	50
	参考文献	53
第5章	超高電圧電子顕微鏡用超高温加熱装置の開発とその材料学への応用	
§ 1	緒言	54
§ 2	超高温加熱装置の構成とその諸特性	54
§ 3	実験結果	
3-1	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 粉末の焼結と結晶粒成長	56
3-2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の粒界移動とそれを利用した気孔(pore)の除去	60
3-3	ZrO <sub>2</sub> 相変態のその場観察	64
§ 4	考察	66
§ 5	結論	69
	参考文献	70

第 6 章	超高電圧電子顕微鏡による $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ 複合材の 高温物性とその微細組織観察	
§ 1	緒 言	7 3
§ 2	試料および実験方法	7 4
§ 3	実 験 結 果	
3-1	$\text{Al}_2\text{O}_3$ を中心としたセラミックス複合材における添加材の影響	7 5
3-2	ZTA複合材の熱処理と組織変化	7 6
3-3	ZTAの焼結、粒成長およびその高温挙動の“その場観察”	8 0
3-4	ZTA複合材の高分解能観察	8 2
3-5	ZTA複合材の機械的性質	8 5
§ 4	考 察	8 6
§ 5	結 論	8 8
	参 考 文 献	8 9
第 7 章	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 強靱化のための $\text{ZrO}_2$ の臨界粒径	
§ 1	緒 言	9 1
§ 2	試料および実験方法	9 1
§ 3	実 験 結 果および考 察	
3-1	$\text{ZrO}_2$ の粒径効果	9 2
3-2	$\text{ZrO}_2$ の母相粒内閉じ込めの効果	9 2
3-3	正方晶 $\text{ZrO}_2$ の化学的安定性に及ぼす添加材の効果	9 4
3-4	母相セラミックスの粒径効果	9 6
§ 4	結 論	9 8
	参 考 文 献	1 0 0
第 8 章	液体急冷法による $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ 系アモルファス セラミックスの作製とその電顕観察	
§ 1	緒 言	1 0 2
§ 2	試料および実験方法	1 0 4
§ 3	実 験 結 果	
3-1	$\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ 系セラミックスのアモルファス化	1 0 4
3-2	$\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ 系アモルファスセラミックスの結晶化	1 0 6
§ 4	考 察	

4-1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> 系セラミックスのアモルファス化と冷却速度	1 1 2
4-2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> アモルファスセラミックスの結晶化	1 1 3
§ 5	結 論	1 1 4
	参 考 文 献	1.1 6
第 9 章	ZrO <sub>2</sub> -9 mol%MgO 液体急冷材の正方晶相とその熱的安定性	
§ 1	緒 言	1 1 9
§ 2	試料および実験方法	1 2 1
§ 3	実 験 結 果	
3-1	液体急冷材の溶質(Mg)濃度の相異による微細組織変化	1 2 2
3-2	ZrO <sub>2</sub> -9 mol%MgO 液体急冷材の X線回折	1 2 4
3-3	ZrO <sub>2</sub> -9 mol%MgO 液体急冷材中に形成される準安定t'相の 電顕観察とそのEDX分析	1 2 7
3-4	ZrO <sub>2</sub> -9 mol%MgO 液体急冷材中に形成される準安定t'相の 熱処理による微細組織変化	1 3 2
§ 4	考 察	1 3 4
§ 5	結 論	1 3 7
	参 考 文 献	1 3 9
第 1 0 章	総 括	1 4 1
	謝 辞	1 4 2

# 第 1 章 序 論

## § 1. 緒 言

一般に電子顕微鏡(以下、電顕)は生物体を始め有機、無機材料などあらゆる物質のマイクロ構造の解析に各分野で有効に利用されている。しかし、これら一般の電顕で使用できる電子の加速電圧は高々200KVまでであり、例えば電顕にて材料のマイクロ構造の研究を行なう場合には、目的の試料厚さを極めて薄く(Alのような原子番号の低い材料でも $< 1 \mu\text{m}$ )して観察を行なわねばならない。ところが、材料本来の性質を格子欠陥の尺度で研究するためには、それらの微細組織がバルク材と同じ挙動を示す条件下で観察する必要がある。その条件とは各現象に対応する格子欠陥の平均自由行程より必ず厚い試料を使用することである。一般に $3 \mu\text{m}$ 以上の厚さの試料を用いるとこの条件をほぼ満足するが<sup>1)2)</sup>、もしもこの厚さ以下の試料で実験を行なった場合には、上述の格子欠陥の挙動はバルク試料のものとは著しく異なったものとなり、バルク試料で起こっている現象すら起こらなくなる場合が多い。それに対し、電子の加速電圧を市販されている通常の200KV級以下の電顕に比べて大幅に高めた超高電圧電顕では、観察可能な試料厚さがWとかAuのごとき電子線を透過しにくい材料でも常に $3 \mu\text{m}$ より厚いので、あらゆる物質に生ずる諸現象を直接動的に、しかも格子欠陥の尺度で研究できる画期的な効用を発揮する。この超高電圧電顕によるいわゆる“その場観察法”<sup>3)4)</sup>は、1965年H. Fujitaにより開発<sup>3)5)</sup>されたもので、現在までにこの手法により広範な研究分野で次々と有益な成果が挙げられている<sup>6)~9)</sup>。また、この他超高電圧電顕では最高3MVの加速電圧を利用して材料の電子照射損傷<sup>10)~13)</sup>を始め、固体内への異種原子の注入<sup>14)15)</sup>や照射誘起結晶-非晶質遷移<sup>16)~18)</sup>による新材料開発にも有効に応用されている。

ところで、超高電圧電顕の最大の効用を利用したその場観察法では、生物体を含む種々の材料を電顕内で直接動的に観察するための各種試料処理装置が不可欠となる。また、それら試料を広範な条件下に処理できる処理装置の性能が、この種の実験の成否を左右すると言っても過言ではない。既に3MV超高電圧電顕では種々の温度範囲で試料に引張り、圧縮応力を付加できる

加熱、引張り、圧縮用の試料処理装置を始め、これらを組み合わせた万能複合試料傾斜装置<sup>19)</sup>、<sup>20)</sup>、一定応力付加装置<sup>21)</sup>、10 Kの温度まで冷却可能な極低温冷却装置<sup>22)</sup>、生物体を大気中で観察できる雰囲気カプセル装置<sup>23)</sup>、などが開発され各研究分野で利用されている。

本論文では、この超高電圧電顕によるその場観察法を更に材料学に発展させるため、既に開発済みの生物体用雰囲気カプセルを基本に、生物体のみならず種々の材料にも使用可能な密閉型万能雰囲気カプセルと試料温度を最高2300 Kまで高めることが出来る傾斜機構付超高温加熱装置を開発するとともに、それらを用いて前者では主に金属材料<sup>24) 25)</sup>に、後者ではセラミックス材料<sup>26) ~35)</sup>にそれぞれ適用して応用実験を行なった。以下これらについて述べる。

## § 2. 超高電圧電子顕微鏡による雰囲気中試料観察の研究

### ～雰囲気ガスと種々の金属材料との反応を観察する試み～

前述のごとく超高電圧電顕では高い物質透過能力を利用して種々の材料の研究が行なわれているが、雰囲気中での試料観察もそれを利用した研究の1つである。この雰囲気中での試料観察及びガスと試料との反応を直接観察する試みは“Environmental Cell”と呼ばれ、古くは1942年のRuska<sup>36)</sup>や1958年のIto, Hiziyaら<sup>37)</sup>の研究にさかのぼることができ、現在も精力的に開発研究が続行されている。現在までのところEnvironmental Cell(ここでは“雰囲気カプセル”と呼ぶ)には大別して開放型(Open-type)と密閉型(Closed-type)があり、これらの先駆的研究は、殆どが加速電圧1 MV以下の電顕にて行なわれている関係上、開放型雰囲気カプセルがその主流となっている。開放型では電顕本体と試料回りのガスとを隔てる隔壁膜は使用せず、小さな小穴を試料上下に幾重にも設けることにより、出来る限り鏡体内へのガス漏れを少なくする方式で、試料回りのガス圧は0.5気圧以上に高めることは困難であるが、隔壁膜がなくガス圧も低いことからガスによる電子線の散乱も少なく、電子線の透過力の低い加速電圧1 MV以下の電顕での使用に有効である。しかし、生物体を“生”のまま、または“生きた”状態で観察するためには液体を制御できることが必要であり、また金属材料における酸化、還元、触媒反応などガスとの反応を直接観察するためには、これらの反応がガス圧と温度の関数として進行する関係上、1気圧以上にガス圧を高めることが不可欠となる。このような条件を満足するためには密閉

型雰囲気カプセルの開発が必要である。しかも最高3MVの加速電圧を有する超高電圧電頭を用いれば、隔壁膜と1気圧以上のガス層や液体の透過までもが可能となり、密閉型雰囲気カプセルの開発も容易となる。3MV超高電圧電頭用雰囲気カプセルとしては先に永田、石川ら<sup>23)</sup><sup>38)</sup>により生物用カプセルが開発されており、本研究の密閉型雰囲気カプセルはそれを基本に発展開発したもので、新たな仕様は以下のように決定した。

(1) 試料回りのガス圧は、約2気圧まで高めることが出来、液体の導入も可能である。

(2) 試料温度は、80Kの低温から1200Kの高温まで任意に変えることが出来る。

(3) 試料の交換が容易である。

このような仕様にもとずき、次章の第2章ではその開発の詳細とそれを用いた金属材料への応用例について述べ、第3,4章では第2章で得られた結果のうち特にZrと水素との反応に注目して、その研究を更に発展させるため試料にZr-Al合金を中心とするZr系金属間化合物を用い、水素との反応による水素化物生成、さらには水素、酸素との反応によるこれら化合物のアモルファス化(Cheical Amorphization)について述べる<sup>39) 40)</sup>。

なお、今回の研究により新たに開発された密閉型雰囲気カプセルは生物体の研究用としても有効に利用でき、その応用として生物を“生”のまま、あるいは“生きた”状態で観察する実験を行なったが、本論文の主旨と特に相関が薄いと考えられるのでそれらについては別の文献<sup>41)</sup>にて述べる。

### § 3. 超高電圧電子顕微鏡による酸化物セラミックスの研究

超高電圧電頭によるセラミックスの研究は、その微細組織観察を中心に電子照射損傷<sup>18)</sup>など電子線を利用した研究へと幅広く行なわれている。しかし、これらの観察ではその殆どが室温での観察であり、試料の加熱を行なう場合でもその温度は高々1200Kまでとなっている。

それ故、高温材料としてのセラミックスの高温物性などについてミクロな研究を行なうためには、是非とも電頭内で試料温度をセラミックスの融点近くまで上げることの出来る処理装置の開発が不可欠である。§1の緒言でも述べたように、現在までに超高電圧電頭では高い物質透過能を材料学へ有効に応用するため種々の試料処理装置が開発されているが、これらの諸装置での最高加熱温度は1100K以下であり、それ以上の加熱温度を得るためには新しい加熱方式<sup>42)</sup>を採

用する必要がある。このような観点から本論文では、この超高電圧電頭を用いてセラミックスやTa, W, Nb, Moなどの高融点材料の高温物性について最高2300 Kの温度まで研究を行なうことの出来る電子ビーム加熱方式による傾斜機構付超高温加熱装置を新たに開発した<sup>26)</sup>。このような電子ビームによる試料加熱装置の開発は超高電圧電頭の高い加速電圧と広い試料室を利用して始めて可能となるもので他の電頭では到底完成することは困難であると考えられる。更に、本研究では新たに開発されたこの超高温加熱装置によるその場観察を、主にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>やAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>複合材などに応用し、以下に述べる各章の研究へと発展させた。即ち第5章では試料を室温から2300 Kまで加熱可能な±8°全方位傾斜機構付超高温加熱装置開発の概要と、その材料への応用として、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末の焼結過程を焼結の初期から後期の異常粒成長にまで渡って連続観察した例<sup>27) 30) 33)</sup>、およびZrO<sub>2</sub>の相変態挙動<sup>28)</sup>、などの実験について述べる。第6, 7章ではAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>複合材について同じく高温でそれら材料中に現われる諸現象、並びにその機械的性質改善のための諸因子について述べる<sup>29) 32) 34)</sup>。第8章では、第5～7章の結果を発展させ、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>のアモルファス材作製を液体急冷法を用いて行ない、得られたアモルファスセラミックスの微構造について詳細な研究を行なった<sup>35)</sup>。また、第9章では第6, 7章で用いたZrO<sub>2</sub>固有の特異性に注目して、ZrO<sub>2</sub>-9 mol%MgO部分安定化ジルコニアの超急冷により、その材料中に生成する準安定高温相(t'相)の熱安定性についての結果を述べる。

#### § 4. 本研究の目的およびその意義

前述のごとく、超高電圧電頭の最大の効用は、材料を始めあらゆる物質内に起こる諸現象を格子欠陥の尺度で直接動的に研究できることである。それ故、この特徴を最大限に発揮させるためには電頭内で種々の試料処理のできる装置を備えることが重要となる。このような観点から、本研究では超高電圧電頭による新しい効用の開発とそれを生物及び材料学に応用する目的で、密閉型万能雰囲気カプセルと最高2300 Kまで加熱可能な傾斜付超高温加熱装置をそれぞれ開発することに成功した。また、それらを主に材料学に応用することにより以下の各章で述べるような新しい実験事実が得られ、今後超高電圧電頭を用いた各分野の研究活動に幅広く利用され、今まで観察することが困難であった諸現象についても研究できる新しい道を開いたと言える。

[参考文献] (第1章)

- 1) 藤田広志, 触媒, 16(1974)59-70.
- 2) 藤田広志, セラミックス, 窯業協会, 11(1975)43-53.
- 3) H. Fujita, T. Taoka and NRIM-500KV EM Group, Jpn. J. EM., 14(1965)307.
- 4) H. Fujita, T. Tabata, K. Yoshida, N. Sumida and S. Katagiri,  
Jpn. J. appl. Phys., 11(1972)1522.
- 5) H. Fujita, Jpn. J. Phys. Soc., 21(1966)1605.
- 6) 藤田広志, 日本金属学会会報, 21(1982)915-924.
- 7) H. Fujita, Microscopie Electronique a Haute Tension, Quatrieme Congres Inter-  
national Toulouse, (1975)237-242.
- 8) H. Fujita, T. Tabata and T. Aoki, Proc. 5th Int. Conf. on HVEM,  
Kyoto, (1977)439-442.
- 9) H. Fujita, J. Electron Microscopy Tech., 3(1986)243-304.
- 10) 桐谷道雄, 日本金属学会会報, 13(1974)115-124.
- 11) N. Sumida, M. Kiritani and H. Fujita, Microscopie Electronique a Haute Tension,  
Quatrieme Congres International Toulouse, (1975)233-236.
- 12) T. Tabata, H. Fujita, H. Ishii, K. Igata and M. Isshiki, Scripta Metall.,  
14(1981)1317-1321.
- 13) H. Inui and H. Fujita, Proc. XIth Int. Cong. on EM, Kyoto, II (1986)1135-1136.
- 14) N. Sumida, A. Yamamoto, Y. Fukui, H. Fujita and T. Kawano, Proc. XIth Int. Cong.  
on EM, Kyoto, II (1986)999-1000.
- 15) 藤田広志, 森 博太郎, 日本学術振興会第132委員会, 第99回研究会資料,  
(1987)20-25.
- 16) H. Mori and H. Fujita, Proc. Yamada Conf. IX on Dislocations in Solids, Univ.  
of Tokyo Press, Tokyo, (1985)563-566.



- 17) H. Mori and H. Fujita, In Situ Experiments with HVEM, Research Center for UHVEM Osaka Univ., Osaka(1985)465-491.
- 18) 乾 晴行, 博士論文, 大阪大学, (1988).
- 19) H. Fujita, Proc. 2nd U.S. -Japan Seminar on HVEM, (1971)77-82.
- 20) 井村 徹, 藤田広志, 電子顕微鏡, 10(1975)59-73.
- 21) T. Tabata, Y. Nakajima, T. Kida and H. Fujita, Proc. 5th Int. Conf. on HVEM, Kyoto, (1977)519-522.
- 22) M. Kiritani, N. Yoshida, N. Sumida and I. Ishikawa, 8th Int. Conf. on EM, Canberra, I (1974)172-173.
- 23) F. Nagata and I. Ishikawa, Jpn. J. appl. Phys., 11(1972)1239.
- 24) H. Fujita, M. Komatsu and I. Ishikawa, Jpn. J. appl. Phys., 15(1976)2221-2228.
- 25) M. Komatsu and H. Fujita, Proc. 5th Int. Conf. on HVEM, Kyoto, (1977)151-154.
- 26) M. Komatsu, H. Fujita and H. Matsui, Jpn. J. appl. Phys., 21(1982)1233-1237.
- 27) H. Fujita and M. Komatsu, Proc. 7th Int. Conf. on HVEM, Lawrence Berkeley Lab., Univ. of California, Berkeley, (1983)371-376.
- 28) 藤田広志, 小松正雄, 新材料研究会, 特殊無機材料研究会特別講演録, (1985)1-24.
- 29) M. Komatsu and H. Fujita, In Situ Experiments with HVEM, Research Center for UHVEM Osaka Univ., Osaka, (1985)175-182.
- 30) M. Komatsu and H. Fujita, Proc. JIMS 4 on "Grain Boundary Structure and Related Phenomena", Supple. to Trans. JIM, (1986)465-472.
- 31) H. Fujita and M. Komatsu, Int. Sympo. on Fundamental Res. Strategy in the Development of New Materials for Efficient Energy Conversion, Osaka Univ., Osaka, (1986)80-83.
- 32) 小松正雄, 藤田広志, 竹野史郎, 窯業協会誌, 94(1986)748-755.

- 33) H. Fujita and M. Komatsu, Proc. Int. Sympo. on Scie. and Tech. of Sintering, Tokyo, (1987)168-169.
- 34) 小松正雄, 藤田広志, 日本セラミックス協会学術論文誌, 96(1988)41-46.
- 35) 小松正雄, 藤田広志, 吉久一志, 日本セラミックス協会学術論文誌, 97(1989)302-308.
- 36) E. Ruska, Kolloidzeitschrift, 100(1942)212.
- 37) T. Ito and K. Hiziya, J. EM., 6(1958)4.
- 38) 永田文男, 石川 潔, 日本結晶学会誌, 15(1973)216.
- 39) 藤田広志, 小松正雄, 日本学術振興会アモルファス材料第147委員会, 第12回研究回資料, 札幌, (1986)7-12.
- 40) M. Komatsu, H. Itoh, H. Nakayama and H. Fujita, Proc. XIth Int. Cong. on EM, Kyoto, II (1986)997-998.
- 41) P. H. Hashimoto, T. Gotow, H. Takagi, M. Komatsu and H. Fujita, Proc. 9th Int. Cong. on EM, Toronto, Canada, II (1978)16-17.
- 42) M. Komatsu, N. Sumida and H. Fujita, Proc. 5th Int. Conf. on HVEM, Kyoto, (1977)141-144.

## 第 2 章 超高電圧電子顕微鏡用雰囲気カプセル の開発とその金属材料学への応用

### § 1. 緒 言

通常電子顕微鏡を用いて種々の物質を観察する場合、それらの試料は電顕本体の機構上、極めて低い圧力( $1.3 \times 10^{-4} \sim 10^{-5}$  Pa)下に保持したまま観察される。そこで、大気中に置かれた実際の材料や各種材料の作製時に常に起こっている酸化、還元、種々の液体との化学反応、触媒反応、など“複雑環境下の物性”を格子欠陥の尺度でより詳細に研究するためには、電顕の鏡体内で液体を含む雰囲気ガスの制御を行なうことが必要となる。従来より、電顕内でこのような気体や液体などの雰囲気と種々の物質(生物体を含む)との相互作用について直接動的に観察する試み<sup>1)~15)</sup>が行なわれており、そのための装置は一般に、“雰囲気カプセル(Environmental Cell)”と呼ばれている。第 1 章緒言の 2 節でも述べたように、現在このカプセルには大別して開放型(Open Type)<sup>16)~24)</sup>と密閉型(Closed Type)カプセル<sup>13) 25) 26)</sup>の 2 つのタイプがあり、前者の開放型がその主流となっている。その主たる原因としては、開放型では試料回りの圧力を 1 気圧以上に高めることは困難である反面、密閉型と比べて試料の加熱、冷却、引っ張り、傾斜などの機構を組み込むことが比較的容易であること、一般に使用されている電顕の加速電圧が高々 1 MV 以下であり、電子ビームの通過経路に雰囲気密閉用の薄膜や 1 気圧以上の高密度ガス(または液体)が存在していると電子ビームがそれらからの散乱<sup>27)</sup>を被わり、試料の観察が十分行なえない、などの理由があるためである。しかし、開放型では、液体や高密度ガスを導入できないことは勿論、ガスのリークによる電顕本体側の真空度の低下を防止するための差動排気系(Differential Pumping System)が必要で、装置が複雑で大掛かりになるなどの欠点も多い。しかし、生物体を含む殆どの実用物質は、1 気圧以上の雰囲気下での使用に供されており、それらの物質と液体、気体との反応もガス圧と温度の関数として進行する。それ故、電顕内で雰囲気カプセルを用いてこのような研究を行なう場合には、是非とも 1 気圧以上のガス圧下で広範な温度条件にて試料観察を行なうことが出来る 雰囲気カプセル装置の開発が必要となる。

このような観点から、本研究では最高3 MVまで加速電圧を上げて試料観察が可能な超高電圧電頭の最大の効用である強力な物質透過能を利用して<sup>28) 29)</sup>、試料を数気圧のガス圧中で80～1200 Kまでの温度範囲に保ちながら、そこに現われる諸現象を直接動的に観察できる密閉型万能雰囲気カプセルの開発とそれを利用した材料学への応用を試みた<sup>30) 32)</sup>。

本研究で開発された密閉型カプセルを用いることにより、3 MV超高電圧電頭内で試料への約2気圧の気体はもちろん液体の導入も制御でき、生物体を含めたあらゆる物質を複雑環境下で電頭内その場観察することが可能となった。

## § 2. 万能雰囲気カプセルの構成とその諸特性

図-2-1 (a)は、今回新しく開発された密閉型万能雰囲気カプセルの概略図で、(b)はその試料支持部の拡大図である。ガス(又は液体)は、図-2-1 (a)で示すパイプ1から流入させ、ガス密閉用の上下2枚のメッシュ(カプセル膜)間にセットされた試料周辺を通り、パイプ2から電頭外の大気中へ流出される。図(a)で示されるヒーター端子は、片側がカプセル全体にアースされ(図では左側)、もう一端は絶縁されており(図中右側)、試料が粉末の場合はNiメッシュに、また試料がバルク材の場合には試料に直接通電して試料加熱を行なう。ここでヒーター端子への試料又はNiメッシュの取り付けは、スポット溶接が使用され、直接通電による試料の最高加熱温度は、雰囲気や試料の種類によって異なるが、1気圧の酸素ガス中でのNiメッシュにおいては、約1200 Kまで加熱できる。また、図(b)の試料支持部の拡大図では、粉末の試料がNiメッシュ(y)の上にセットされている様子を示しており、(x)、(z)で示すメッシュは試料回りのガスと電頭本体内の高真空とを隔てる隔壁用カプセル膜で、コロジオン膜を貼付したCuの200～300メッシュ(200～300bars/in.)に厚さ約2,000～3,000 ÅのAlが蒸着されている。カプセル膜はステンレス製のカプセル上下にエポキシ系樹脂の接着材でそれぞれ張り付けられ、約2気圧のガス圧に耐えることが出来る。一方、(y)で示す試料支持用Niメッシュの表面層コーティングは、観察の目的に応じてC, SiO, Al蒸着膜などを選択する。これらの結果、カプセル内に入った電子ビームは、(x)、(y)、(z)の3枚のメッシュ、試料とそのギャップ(約30～100 μm)間

に存在する最大2気圧のガスをそれぞれ透過した後、対物、中間、投射レンズにより拡大され、蛍光板に像を結ぶことになる。更に、Niメッシュが取り付けられているヒーター端子を液体窒素タンクからの銅ワイヤーに接続することにより、80 Kまでの試料冷却も可能となる<sup>33)</sup>。また、この雰囲気カプセル装置の試料交換は、図-2-2に示すエア・ロックシステムにより、電顕本体の真空度を損なわずに僅か数分間で行なうことが出来る。このように構成された万能雰囲気カプセルの室温での試料ドリフトは、 $1 \text{ \AA} / \text{sec}$ 以下であり、本装置を用いることにより生物体を含む種々の材料が液体およびガス雰囲気中で広範な温度範囲で電顕観察可能となった。なお、本実験に用いた電顕は、すべて日立製作所製HU-3000形超高電圧電顕である。

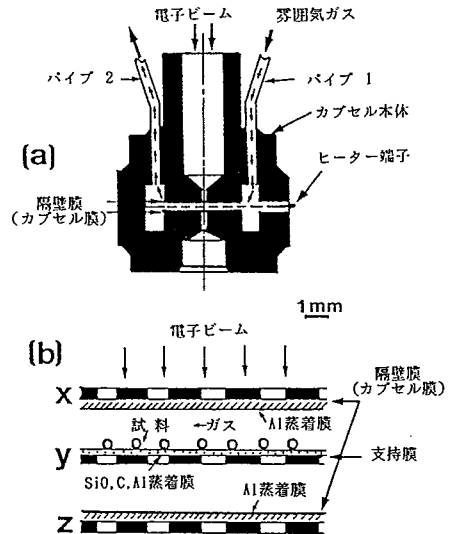


図-2-1. 超高電圧電顕用万能雰囲気カプセルの概略図。

図(a)はカプセル全体図で、  
 (b)はその試料室の拡大図である。

### § 3. 実験結果

#### 3-1. 像コントラストの加速電圧依存性

雰囲気カプセル内にセットされた試料の電顕像コントラストは、上下2枚のカプセル膜(Al蒸着膜)や導入された雰囲気ガスもしくは液体により著しく低下することが予想される。しかし、この散乱による像コントラストの低下も加速電圧の増加と共に向上すると考えられる。

図-2-3は、加速電圧とこの像コントラストの関係について調べたもので、写真(a)~(c)は、それぞれ0.1, 1, 2 MVの加速電圧による観察例である。用いた試料は、カーボンブラックで、それを支持する下地膜(図-2-1(b)の(y))とカプセル膜((x), (z))には厚さ $3000 \text{ \AA}$ のAl蒸着膜を使用し、雰囲気は1気圧の空気である。それぞれの写真の比較から分かるように、写真(a)の加速電圧が0.1 MVでは、カーボンブラックの電顕像はもとより、それを支持しているCuメッシュのエッジ部もガスによる散乱を受けてぼやけた像となっている。写真(b)の1 MV



図-2-2. 万能雰囲気カプセルの外観写真。  
試料交換はエアロックシステム  
により簡便に行なうことができる。

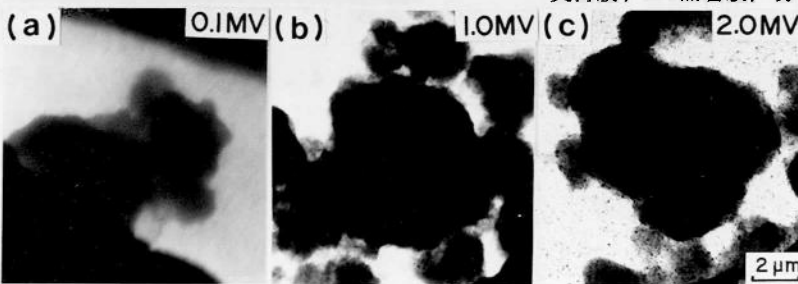


図-2-3. 雰囲気カプセルを用いた像コン  
トラストの加速電圧依存性。  
試料; カーボンブラック,  
支持膜; Al蒸着膜, 雰囲気; 大気中。

では試料支持用Cuメッシュの像は(a)と比べてやや明瞭になってきてはいるが、試料自体はその影絵が見られるだけで微細組織を見ることは困難である。しかし、写真(c)の2MVの電圧では大きいカーボン粒の他に $0.2\ \mu\text{m}$ 以下の微細な組織が一面に認められるようになる。

このことから、密閉型雰囲気カプセルを1気圧以上のガス中で使用するためには、試料観察時の加速電圧を2MV以上に設定することが必要である。よって、以下の実験では、電子ビームの加速電圧をすべて2MVにして試料の観察を行なった。

### 3-2. 雰囲気カプセルを用いた試料損傷の研究

一般に粉末などの試料を支持膜の上に乗せて電顕観察を行なうと、電子ビームの照射に起因する試料の蒸発や溶解といった“試料損傷”が起こる。この損傷は、通常試料観察中の電子ビームの加速電圧が試料特有の敷居値電圧(Threshold voltage)より高いときに試料中に生ずる“照射損傷(Knock-on damage)”とは別のもので、特に加速電圧に依存したのではなく、試料回りの雰囲気ガスの種類や試料の熱伝導性の良否に強く関係している。ここでは、前者の試料損傷に着眼して以下の実験を行なった。

### 3-2-1. カプセル内の雰囲気気圧と試料損傷

図-2-4は、Zn, Cu, Alの各粉末試料をカーボン蒸着膜上に分散させ、試料回りの雰囲気気圧を大気圧、13 Pa,  $1.3 \times 10^{-4}$  Paと変化させた時、電子線照射によりそれぞれの試料に現われる組織変化をカプセルを用いて調べたものである。写真はそれぞれ縦の2枚が一組で、左側3組から右列へ大気中、13 Pa,  $1.3 \times 10^{-4}$  Paの高真空中での結果をそれぞれ示している。ここで、ガスの種類は空気、電子線の照射条件は、加速電圧が2 MV, 照射強度  $2 \times 10^{19} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{sec}$  で、照射面積はそれぞれの写真上で白く囲われた領域で行ない、照射時間はそれぞれの写真右肩に表示してある。大気中の照射(写真左列)では、照射時間が5~10分と経過しても試料の損傷は認められないが、雰囲気気圧を13 Paまで下げるとそれらの金属粉末は僅か2秒で蒸発又は溶解してしまう。更に、圧力を  $1.3 \times 10^{-4}$  Paまで下げると今度は試料の蒸発よりむしろ溶解が起こる。図-2-5は、このような実験を繰り返し行なうことにより、試料の形態の変化量の大きさを試料損傷の度合として、雰囲気気圧との関係についてグラフに表わしたもので、雰囲気気圧によって試料損傷の度合が大きく異なることが分かる。

### 3-2-2. 試料支持膜と試料損傷

前節では、試料支持膜がカーボンの場合について雰囲気気圧と試料損傷の度合について調べたが、図-2-6, 7では、試料の支持膜にAl蒸着膜を使用した場合について同じく示している。写真から見られるように、各金属粉末において、どの雰囲気気圧に対しても、長時間照射にもかかわらず図-2-5で見られたような蒸発や溶解は生じていない。

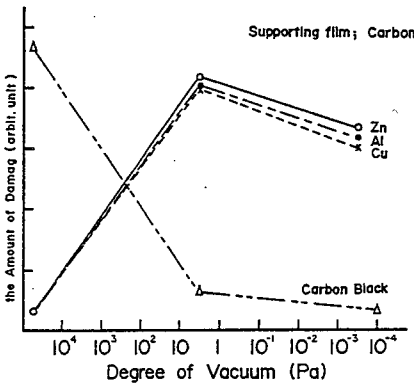


図-2-5. 雰囲気気圧と試料損傷の度合。  
支持膜; カーボン蒸着膜。

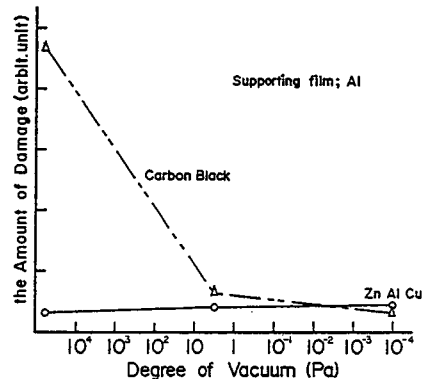


図-2-7. 雰囲気気圧と試料損傷の度合。  
支持膜; Al蒸着膜。

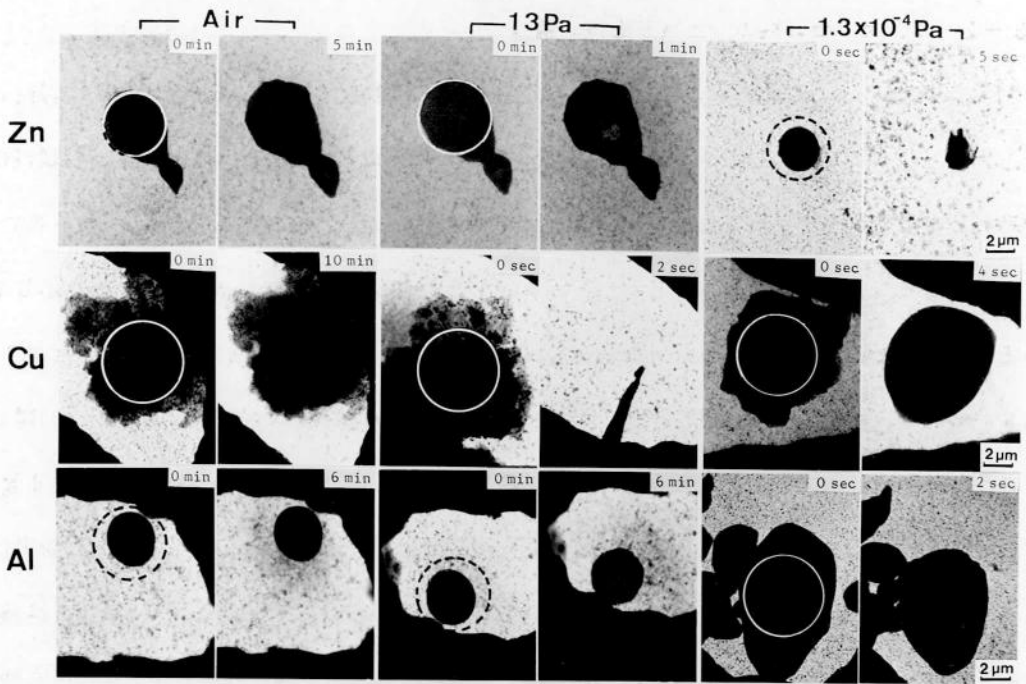


図-2-4. カプセル内の雰囲気圧と試料損傷. 試料; Zn, Cu, Al, 支持膜; カーボン蒸着膜、雰囲気圧; 写真左列より大気, 13Pa,  $1.3 \times 10^{-4}$ Pa, 照射強度;  $2 \times 10^{19} \text{e}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ .

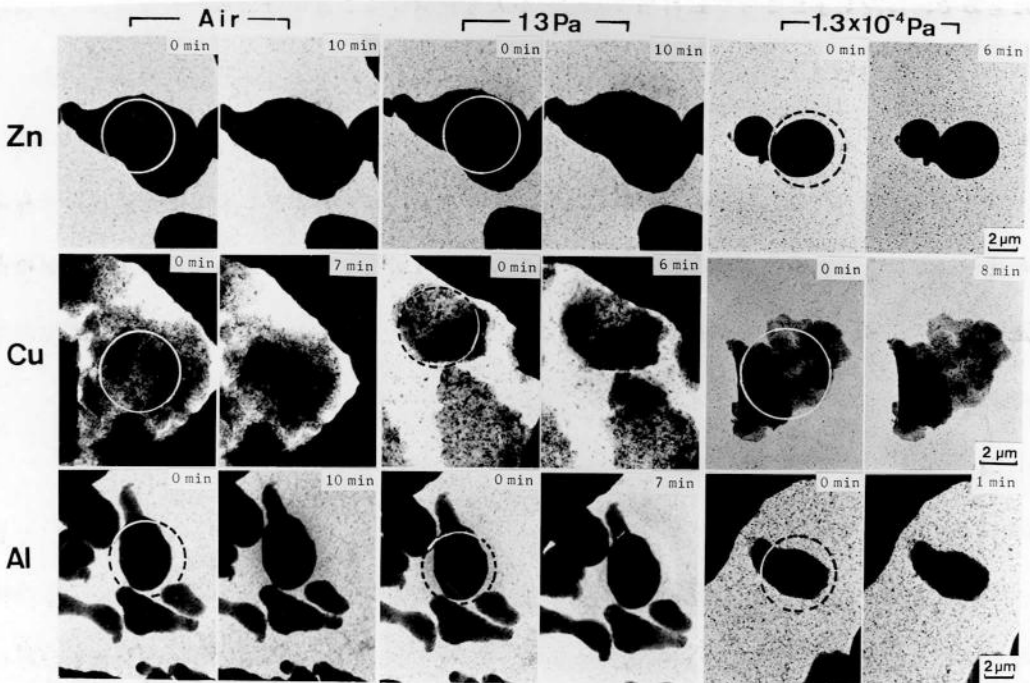


図-2-6. 試料支持膜と試料損傷.

支持膜にAl蒸着膜を用いて、図-2-4と同様の条件下で照射実験を行なった。



図-2-8は、更に支持膜をSiO<sub>2</sub>蒸着膜にした場合について示している。この場合は、図-2-4のカーボン膜のときと同様の現象が起こり、空气中以外の照射では溶解と蒸発が起こっている。このことは、この種の金属粉末の試料損傷が下地支持膜の熱伝導性の良否にも関係しており、熱伝導性の減少とともに試料損傷が大きくなることを示している。

一方、図-2-9は、試料を金属粉末からカーボンブラックに変えて図-2-4, 6と同様の下地とガス圧並びにガスの種類について調べたものである。写真で、中央より左側9枚、右側9枚がそれぞれ支持膜カーボン、Al蒸着膜に対応しており、上段横列から下へHe, Ar+10vol% H<sub>2</sub>, 1.3 × 10<sup>-4</sup> Paの高真空中の順である。また、ここで右下の3枚は、支持膜の温度を853 Kまで高めた場合の高真空中での照射損傷を示している。これらの写真より、最下段列の高真空中以外、ガス中の照射ではどのシリーズにおいても試料損傷が起こっており、金属粉末の試料損傷が雰囲気気圧と試料支持膜の種類に相関していたのに対し、カーボンブラックのそれは、雰囲気ガスの種類と圧力に依存していることが分かる。図-2-10は、カーボンブラックの試料損傷が支持膜の種類にあきり関係しないことから、その支持膜にカーボンを選び、雰囲気ガスの種類と圧力が試料損傷に与える影響について示したもので、また、ガス圧と支持膜の種類の関係については、図-2-5, 7にそれぞれプロットした。これらの結果から、カーボンブラックの損傷は、雰囲気ガス中の酸素分圧に関係しており、C + O<sub>2</sub> → CO<sub>2</sub>の化学反応が電子ビームの照射により起こっていると考えられる。一方、金属粉末では、電子ビームによる熱と蒸気圧とが相互作用しており、たとえ蒸気圧が高くても下地による熱の拡散が速く起こり、ビームによる試料の温度上昇を抑えることができれば蒸発することを抑制することが可能となる。

### 3-2-3. 加速電圧と試料損傷

図-2-11は加速電圧を変化させたときに、カーボンブラックが受ける試料損傷の違いについて調べたものである。写真で上列から2 MV, 1 MVでの照射をそれぞれ示している。この場合の支持膜はAl蒸着膜を用い、照射強度は2 × 10<sup>19</sup> e/cm<sup>2</sup> · sec、照射領域は写真上で白丸で囲んだ領域でそれぞれ行なった。上下の写真から、試料損傷は照射時間と共に同程度に進行しており、加速電圧による損傷度合に差は認められない。このことは、この種の試料損傷が加速

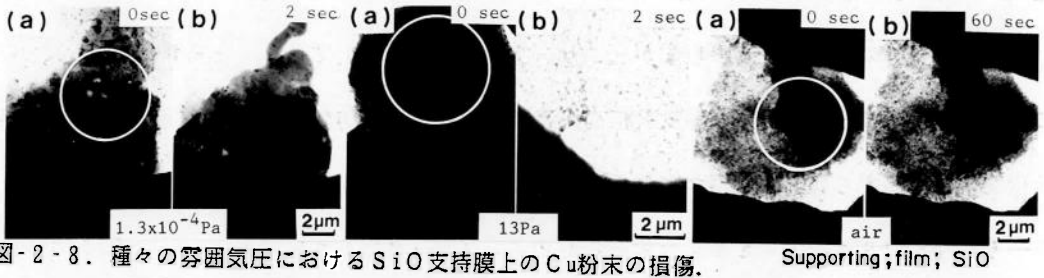


図-2-8. 種々の雰囲気気圧におけるSiO<sub>2</sub>支持膜上のCu粉末の損傷。 Supporting; film; SiO<sub>2</sub>  
 大気中の照射では、雰囲気による試料冷却効果のため損傷されない。

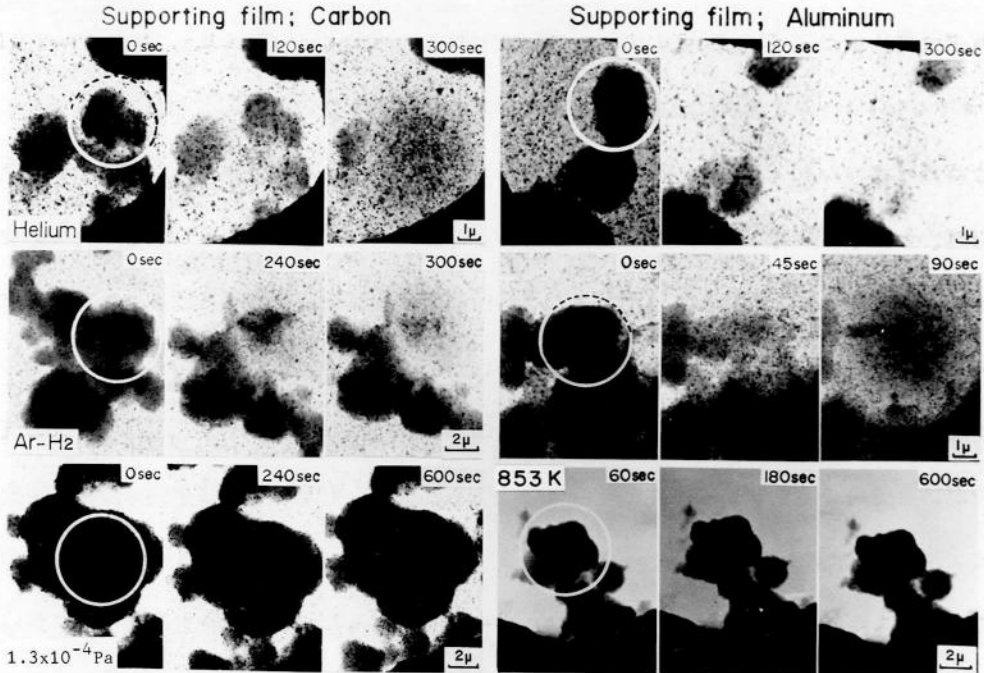


図-2-9. 種々の条件下におけるカーボンブラックの損傷。 支持膜は左側と右側の写真でそれぞれカーボンとAl蒸着膜である。カーボンブラックは高真空中では853 Kの温度における照射でも変化しない。

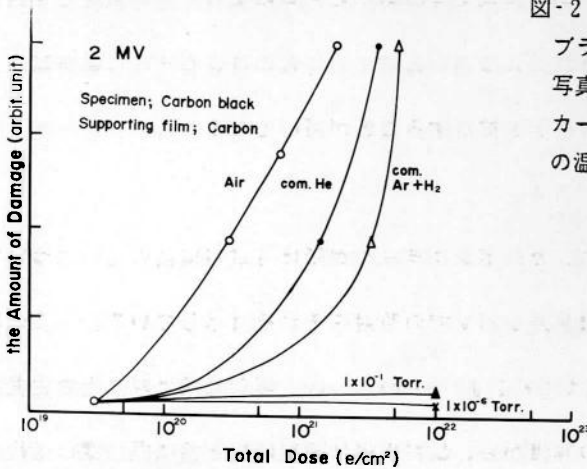


図-2-10. 種々の雰囲気気下におけるカーボンブラックの損傷度合。

電圧にはそれ程敏感でないことを示している。

#### 3-2-4. 試料損傷過程の考察

3-2-1~3までの実験結果から、金属やカーボンブラック粉末の試料損傷が雰囲気カプセル内で電顕観察中に起こる過程について考察を加える。

まず雰囲気中での観察では、これら試料に次のような変化が順次生ずると考えられる。1)試料表面の酸化→2)生成した酸化物により支持膜との熱伝導が低下→3)電子ビーム照射による試料温度の上昇→4)試料の蒸発又は溶解。この過程において、項目3)は項目1), 3)を更に助長することになり、特に下地支持膜の熱伝導性が悪い場合、これらの反応が急速に進行することが考えられる。しかし、金属の酸化速度は室温では非常に小さく、もし支持膜の熱伝導率が高く試料との密着性が良い場合には、項目1)はそれほど急速には起こらない。更に、試料中に蓄積された熱の放出は支持膜以外の雰囲気による冷却も重要な役割を担っていると考えられる。例えば図-2-4の場合、雰囲気ガスの冷却によりそれらの試料損傷は殆ど見られない。即ち、このような状況下では項目1)が抑制される結果、試料損傷は減少する。

一方、試料自体の表面が酸化に対して非常に活性である場合、その速度は雰囲気中の水分や酸素分圧により支配される。本実験ではカーボンブラックの損傷がこの例であり、ガス中では室温でも損傷を被るのに対し、高真空中でさえあれば試料温度を853Kに上げた状態(図-2-9の右下写真)でもその損傷は起こらない。これは正しく、項目1)-3)が容易に進行したことに対応している。以上のことから、雰囲気カプセルを用いて種々の材料の研究を行なう場合には、その雰囲気ガスの種類と圧力、試料を乗せる下地支持膜の種類、試料の酸素に対する活性度と生成酸化物の蒸気圧、などを考慮する必要がある。

#### 3-3. 雰囲気カプセルの金属材料への2, 3の応用(その場観察)

##### 3-3-1. ステンレスの高温における蒸発抑制

ステンレスなどの合金を電顕内で高温に加熱して観察すると、合金構成成分の中で蒸気圧の高い元素、例えばCrなどの蒸発が他の元素より優先的に起こり、試料観察が十分に出来ない場合がある。このような場合、雰囲気カプセルによる観察が効果的である。図-2-12は、雰囲気

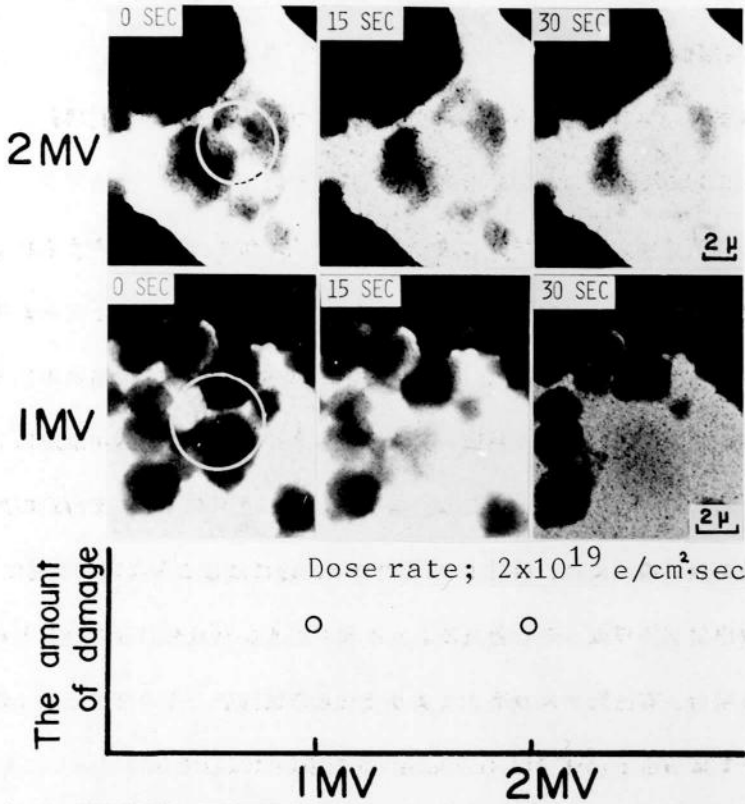


図-2-11. 試料損傷の加速電圧依存性. 試料;カーボンブラック, 支持膜;Al蒸着膜  
加速電圧が変化しても試料損傷の度合は変わらない。

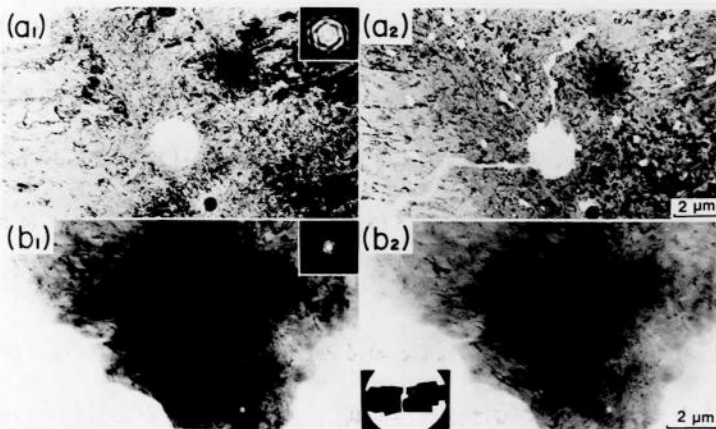


図-2-12. 雰囲気気カプセルを用いた18/8ステンレスの高温加熱実験.

写真(a<sub>1</sub>), (a<sub>2</sub>)は高真空中での923 K加熱、(b<sub>1</sub>), (b<sub>2</sub>)はAr+10vol% H<sub>2</sub>ガ  
ス中での973 K加熱をそれぞれ示す。ガス中では試料の損傷は見られない。

カプセルの使用により加熱中に生ずるステンレスの蒸発を抑制できる例を示したものである。

写真(a<sub>1</sub>), (a<sub>2</sub>)は、高真空中における加熱前と後を、(b<sub>1</sub>), (b<sub>2</sub>)が1気圧のAr+10vol% H<sub>2</sub>ガス中での加熱前後のそれぞれ組織写真である。加熱温度は(a<sub>2</sub>)では923 K、(b<sub>2</sub>)では試料への直接通電のため、試料が焼切れる(写真(b<sub>2</sub>)の左下図)まで行なった。写真で見られるように、(a<sub>2</sub>)の923 K加熱では既に試料の至るところに穴が空いて、Crが蒸発したことを示している。ところが(b<sub>2</sub>)では970 K以上に加熱されたにも拘わらず、加熱前の(b<sub>1</sub>)と変わらない微細組織を示している。また、写真(b<sub>1</sub>), (b<sub>2</sub>)ではガス層の厚さが約100 μmもあるが、それらの像コントラストは極めて明瞭であり、細部に渡って組織を研究することが可能である。

### 3-3-2. 内部酸化による金属酸化物の生成

金属、合金における内部酸化はガス反応の一種で、その反応速度はガス圧に敏感であり、1気圧より低いガス圧では極めて起こりにくくなる。図-2-13, 14は、試料にAg+10wt% Cdを用いてガス圧を変化させたときの内部酸化過程の変化について調べたものである。図-2-13は、バルク材のAg+10wt% Cd合金を大気圧の空气中で623 K×0.9 ksec焼鈍した後、電解研磨により電顕試料として観察したもので、左右の写真はそれぞれの暗、明視野像である。右の写真で見られるように、立方晶の結晶構造を持つCdOが形成されていることが分かる。図-2-14は雰囲気カプセルを用いてAg-Cd合金の薄膜試料を雰囲気圧を変えて623 Kまで加熱したときに現われる組織変化を示している。写真(a<sub>1</sub>)~(a<sub>4</sub>), (b<sub>1</sub>)~(b<sub>4</sub>)はそれぞれ雰囲気1.3×10<sup>4</sup> Pa, 1.3 Paのときの内部酸化過程の連続観察である。図-2-13で見られたようなCdOの形成はどちらのシリーズ写真でも認められず、写真(a<sub>1</sub>)~(a<sub>4</sub>)ではマトリックスであるAgの蒸発が、また(b<sub>1</sub>)~(b<sub>4</sub>)ではCdが溶解して黒い球状粒子として試料エッジに凝集してくる過程が見られた。同様の現象はAg-Al合金においても起こる。図-2-15はAg+0.015wt% Al合金の電顕用薄膜試料を図-2-14と同様、雰囲気圧1.3×10<sup>4</sup> Pa(写真(a<sub>1</sub>), (a<sub>2</sub>))と1.3 Pa(写真(b<sub>1</sub>)~(b<sub>3</sub>))中で623 Kまで加熱したときの組織変化である。この例ではどちらの雰囲気圧においてもマトリックスのAgの蒸発が観察された。図-2-16は雰囲気圧を1気圧の大気にして同じくカプセル中で623 Kまで加熱したときの組織変化を示している。

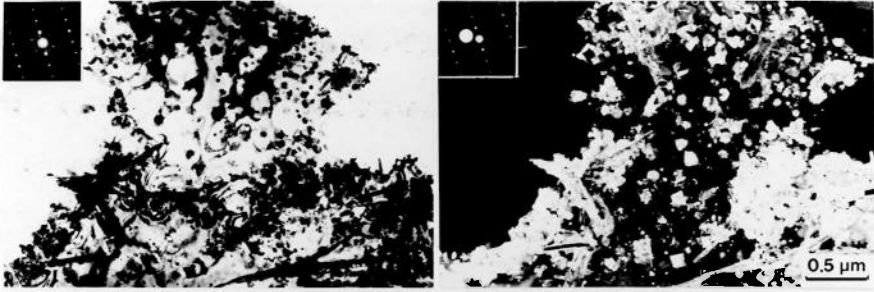


図-2-13. Ag+10wt% Cd合金の内部酸化. 左右の写真は内部酸化後の明視野、暗視野像である。試料中に立方晶構造のCdO酸化物が多数生成されている。

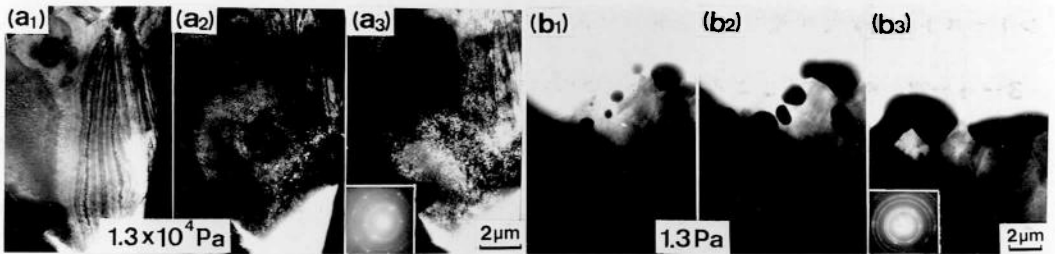


図-2-14. Ag+10wt% Cd合金の低真空中における内部酸化. シリーズ写真(a), (b)はそれぞれ雰囲気圧が $1.3 \times 10^4$  Pa, 1.3 Pa、温度623KにおけるAg-Cd合金薄膜試料の組織変化を示している。低真空中の加熱では図-2-13のようなCdO酸化物は生成されない。

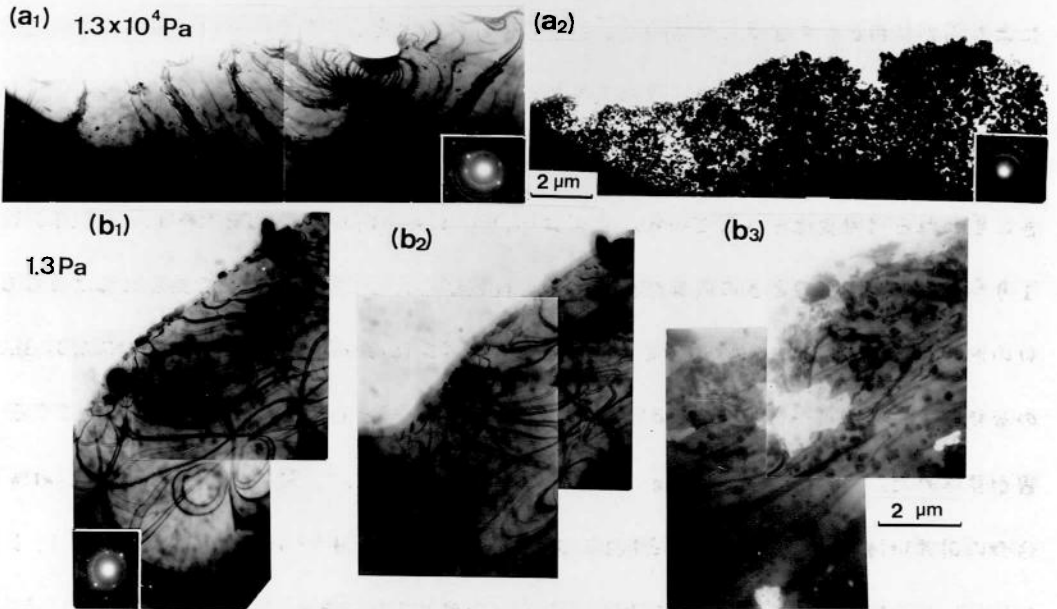


図-2-15. Ag+0.015wt% Al合金の低真空中における内部酸化. シリーズ写真(a), (b)はそれぞれ雰囲気圧が $1.3 \times 10^4$  Pa, 1.3 Pa、温度623 KにおけるAg-Al合金薄膜試料の組織変化を示している。写真(a), (b)共、試料の蒸発が起こっている。

写真(a<sub>1</sub>)~(a<sub>3</sub>)で見られるように、大気圧中では図-2-14,15のような試料の蒸発は全く無く、試料エッジにβ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>酸化物(黒い球状粒子)の形成が見られた。図-2-17は、このような大気圧での加熱実験より得られたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>酸化物を、カプセルより試料を取り出して再び電顕にてステレオ観察したものである。写真より酸化物が試料内部や表面に多数生成しており、特に内部に生成したこれらの酸化物はTetrahedral状に集合した独特の組織となっていることが分かる。以上の結果は、電顕内で薄膜合金の内部酸化を観察するためには加熱以外に1気圧以上の雰囲気圧力が必要であり、またその際のガス反応は主に試料表面から起こることを示している。

### 3-3-3. Al窒化物の生成

図-2-18は雰囲気カプセル中での窒化アルミニウムの生成過程を連続観察したものである。試料には純Al粉末を用い雰囲気ガスは1気圧のN<sub>2</sub>ガス、加熱温度は973Kである。写真(a)~(d)で見られるように、加熱時間の増加と共に細かい針状のAlNが形成されてくる。これらのAlNは内部酸化の実験と同様ガス圧に敏感で、1気圧以下のN<sub>2</sub>ガス中では生成されなかった。

### 3-3-4. Fe粉末による焼結過程<sup>34)</sup>

一般に、金属粉末の焼結では粉末粒子の酸化が問題となる。粒子表面に一度酸化物が生成すると焼結温度が上昇し、最終的な焼結体の機械的性質にも影響を与える。また、酸化を防ぐ為に高真空中で焼結を行なうと金属粒子の蒸発が起こる。これらの観点から、金属粉末の焼結にはガス中焼結が最も良く、その過程における焼結機構の解明には雰囲気カプセルの使用が効果的である。図-2-19は1気圧のH<sub>2</sub>ガス中でFe粉末の焼結過程を連続観察したもので、温度は約1273Kまで上昇させた。写真(a)~(d)で示すように、小さなFe粉末粒子は1気圧のH<sub>2</sub>ガスにより酸化することも蒸発することもなく、それぞれのギャップ間を埋めていく過程が連続観察される。

### 3-3-5. FeおよびZrにおける水素化物の生成

図-2-20は電子線照射によるFe薄膜試料とH<sub>2</sub>ガスとの反応を示している。写真(a), (b)はそれぞれ湿気を含んだ約1.5気圧のH<sub>2</sub>ガス中と高真空中(1.3×10<sup>-4</sup>Pa)での電子線照射による組織変化で、照射強度は写真(a), (b)とも加速電圧2MVでの2×10<sup>19</sup>e/cm<sup>2</sup>・secで、1.8

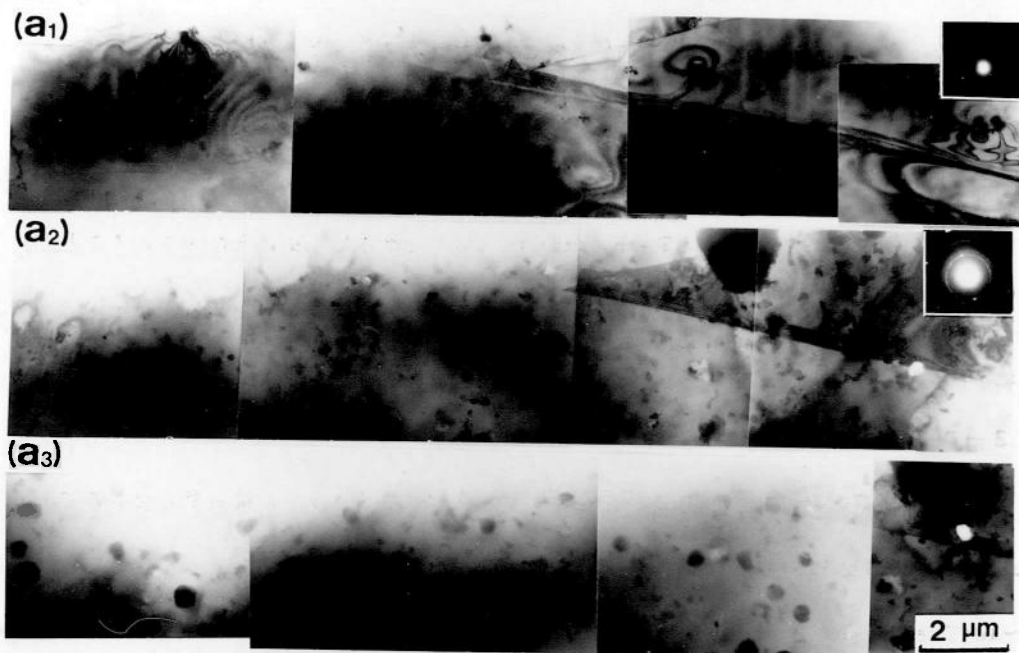


図-2-16. Ag-Al合金の大気圧中における内部酸化.

写真(a<sub>1</sub>)~(a<sub>3</sub>)で見られるように、623Kの加熱により試料エッジに酸化物が生成される。

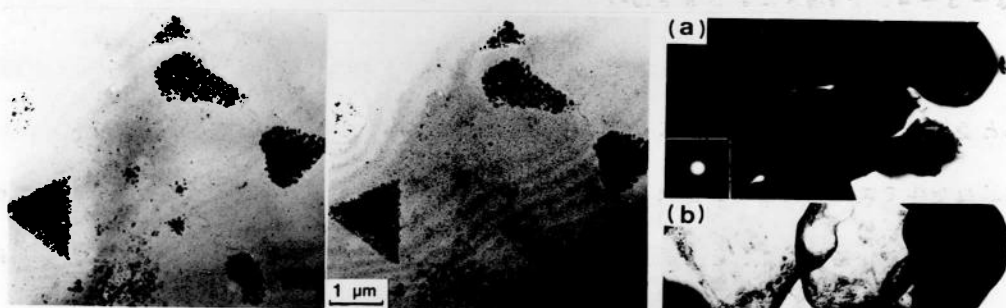
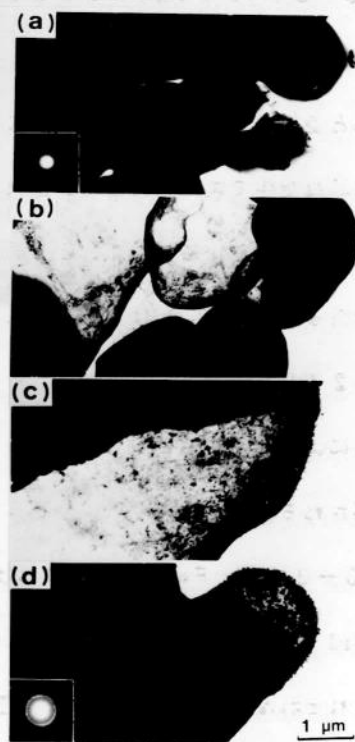


図-2-17. Ag-Al合金中に生成される酸化物のステレオ観察。内部酸化により生成された $\beta$ - $Al_2O_3$ 酸化物をステレオ観察した。

図-2-18. 窒化アルミニウムの生成過程。

雰囲気カプセルを用いてAl粉末を1気圧の $N_2$ ガス中で973Kまで加熱した。写真(D)では細かい針状のAlN結晶が多数生成されている。





ksecの時間室温にて行なった。また、写真(a'), (b')は(a), (b)で四角形で囲われた領域の拡大写真である。それぞれの写真で線状に見える組織は転位であるが、写真(b)の高真空中での電子線照射ではこれら転位の周囲に優先して多数の照射2次欠陥が現われている。これに対し写真(a)のH<sub>2</sub>ガス中の照射では、その拡大写真(a')でも見られるように、Feの水素化物と思われるシダ状組織が転位線の回りに出来ている。このような組織は1気圧以上のH<sub>2</sub>ガス中での照射でのみ現われるもので、Feの水素脆化の原因説明上重要であると考えられる。

ZrはTi, Laと並んでFe, Alなどより遥かに水素と反応しやすい金属である。図-2-21はZrの水素化物生成を連続観察したもので、写真(a)でA~Fと記るされた6個のZr結晶粒についての変化をV. T. R.によって録画している。各写真下部の数字はそれぞれ時間、分、秒、1/100秒単位の時間経過を示している。反応は1気圧の純度99.999% H<sub>2</sub>ガス中にてZr薄膜を直接通電により加熱して行なった。ガスからの散乱を受けて電顕像がややぼやけているが、試料温度の上昇と共にまず写真(b)の結晶粒A, B, Cの粒界付近から島状の暗いコントラストの水素化物(↑)が現われ、それぞれの粒内へ広がって行く。そして、その数秒後の写真(c)では、結晶粒A, D, Fの粒界3重点から水素化物(↑)が現われA結晶粒中へ広がり、その後は写真(d)で見られるように、結晶粒A, C, D, Fの数個所の粒界から同様に水素化物が生成してそれぞれの粒内へと広がって行く。更に写真(e)では、A結晶粒内を埋め尽くした水素化物が結晶粒A, E, Dの3重点(↑)を起点としてE結晶粒内に広がる。かくしてB結晶粒から始まった水素化物生成は、最後の写真(e)では結晶粒A~F全体に渡って起こっている。なお、この間の時間は画面タイマーより66秒である。この連続観察の結果から、Zrにおける水素化物生成は、まず結晶粒界付近に優先して起こり、次いで粒内へとその反応が進行することが分かる。このようなZrと水素との反応については、次の第3章で更に詳しく述べる。

以上の実験結果から、万能雰囲気カプセルを金属材料へ応用することにより、材料とガスとの反応、結晶成長、電子線とガスそして材料との相互作用など幅広い材料の複雑環境下の物性研究が可能となった。



図-2-19.  $H_2$ ガス中におけるFe粉末の焼結過程. ガス圧; 1気圧, 温度; 室温~1273K

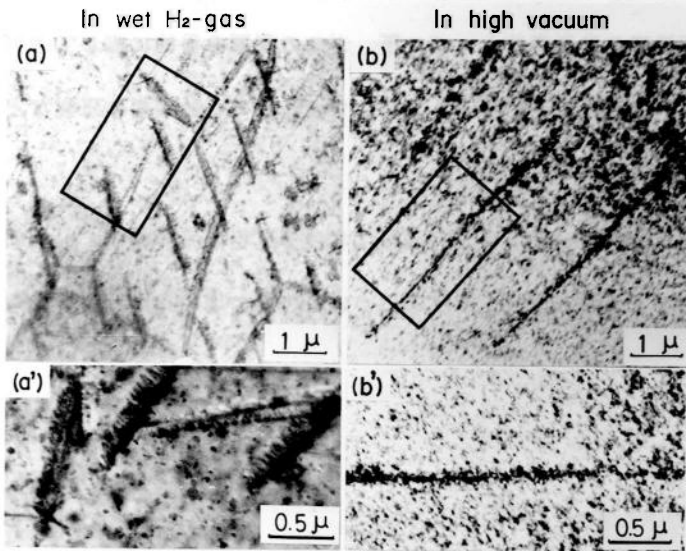


図-2-20.  $H_2$ ガス中のFe薄膜試料に形成される水素化物.

写真(a)とその部分拡大写真(a')では、1.5気圧の $H_2$ ガス中のFe試料に電子線照射を行なうことにより、シダ状組織を持つ水素化物が生成される。写真(b)の高真空中照射では照射2次欠陥のみが生成されている。

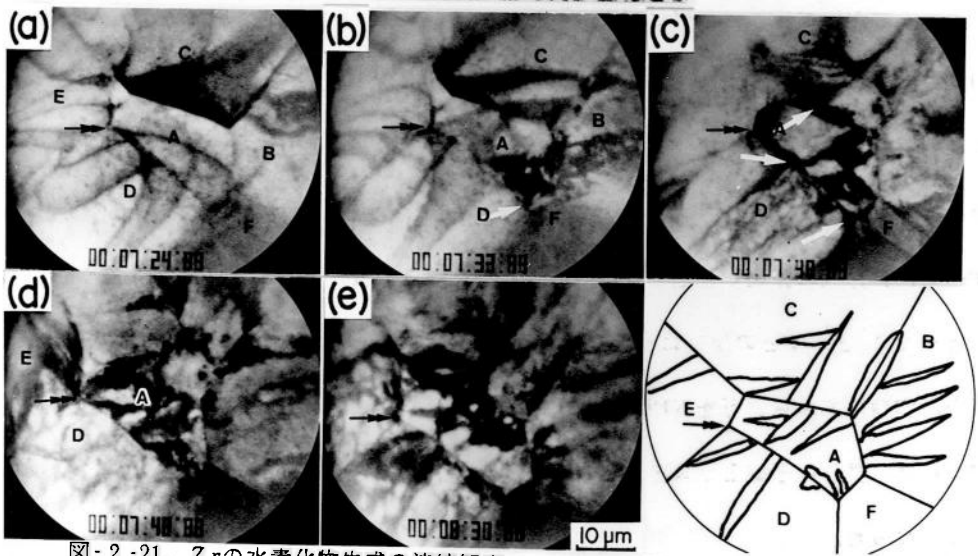


図-2-21. Zrの水素化物生成の連続観察. 1気圧の $H_2$ ガス中でZr薄膜試料を加熱すると、板状組織のZr水素化物が生成する。

#### § 4. 結 論

本研究により超高電圧電顕用万能雰囲気カプセルを開発し、それを2,3の材料に応用した。

そして、その結果は次のようにまとめることができる。

- (1) 超高電圧電顕用万能雰囲気カプセルを用いることにより、種々の材料を液体を含む1気圧以上のガス雰囲気中に保ったまま、約80～1200 Kの温度範囲でそこに起こる諸現象を直接動的に研究できる。
- (2) 雰囲気カプセルを金属粉末に応用すると、金属粉末のガス中観察では試料損傷が問題となるため、試料を支持する下地膜の熱伝導性と、ガス圧、ガスの種類を目的に応じて選択する必要がある。そして、最適の観察条件が整えば、ガス中での粉末の焼結機構の研究などに適応出来る。
- (3) 雰囲気カプセルを金属薄膜試料に用いた場合、a)高温における試料蒸発の抑制、b)内部酸化や窒化物、水素化物生成、など金属とガスとの反応についてのその場観察が容易に出来る。

[参考文献] (第2章)

- 1) I. G. Stroyanova, Bull. Acad. Sci. USSR, 23(1959)472.
- 2) H. G. Heide, Naturwissenschaften, 47(1960)313.
- 3) G. Dupouy, F. Perrier and L. Durrieu, CR Acad. Sci., 251(1960)2836.
- 4) J. Escaig and C. Sella, Proc. 6th Int. Cong. for EM, Kyoto, 1(1966)177.
- 5) A. Fukami, K. Adachi and M. Katoh, Proc. 6th Int. Cong. for EM, Kyoto, 1(1966)263.
- 6) H. Hashimoto, T. Naiki, T. Eto and K. Fujiwara, Jpn. J. appl. Phys., 7(1968)946.
- 7) K. F. Hale, M. H. Brown and D. L. Allinson, Proc. 7th Int. Cong. for EM, Grenoble, 1(1970)297.
- 8) F. S. Feates, H. Morley and P. S. Robinson, Proc. 7th Int. Cong. for EM, Grenoble, 1(1970)295.
- 9) A. Fukami, T. Etoh, N. Ishihara, M. Katoh and K. Fujiwara, Proc. 7th Int. Cong. for EM, Grenoble, 1(1970)171.
- 10) D. L. Allinson, Proc. 7th Int. Cong. for EM, Grenoble, 1(1970)169.
- 11) H. Hashimoto, A. Kumao, T. Etoh, K. Fujiwara and M. Maeda, Proc. 7th Int. Cong. for EM, Grenoble, 2(1970)461.
- 12) P. Sung, The Review of Science Instruments, 42(1971)1731-1732.
- 13) F. Nagata and I. Ishikawa, Jpn. J. appl. Phys., 11(1972)1239.
- 14) 深見 章, 村上 悟, 電子顕微鏡, 9(1974)4-19.
- 15) P. R. Swann, Proc. 4th Int. Conf. on HVEM, Toulouse (Societe Francaise de Microscopie Electronique, Paris, (1976)299.
- 16) V. R. Matricardi, G. G. Hausner and D. F. Parsons, Proc. 28th EMSA Meeting, (1970)542.
- 17) V. R. Matricardi, R. C. Moretz and D. F. Parsons, Science, 177(1972)268.
- 18) V. R. Matricardi, J. Subjeck and D. F. Parsons, Proc. 30th EMSA Meeting (1972)180.

- 19) D. F. Parsons, V. R. Matricardi, J. Subjeck, I. Uydess and G. Wray, *Biochim. Biophys. Acta*, 290(1972)110.
- 20) S. W. Fui and D. F. Parsons, *Proc. 31th EMSA Meeting*, (1973)340.
- 21) P. R. Swann and N. J. Tighe, *Jernkont. Ann.*, 155(1971)497.
- 22) P. R. Swann and N. J. Tighe, *Proc. 5th European Cong. on EM*, (1972)360.
- 23) N. J. Tighe, H. M. Flower and P. R. Swann, *Proc. 31th EMSA Meeting* (1973)18.
- 24) P. R. Ward and R. F. Mitchell, *J. Physics E: Sci. Instr.* 5(1972)160.
- 25) 永田文男, 石川 潔, *日本結晶学会誌*, 15(1973)216.
- 26) E. F. Fullam, *Rev. Sci. Instr.*, 43(1972)245.
- 27) A. Fukami, T. Etoh, N. Ishihara, M. Katoh and K. Fujiwara, *Proc. 7th Int. Cong. on EM*, 1(1970)171.
- 28) H. Fujita, Y. Kawasaki, E. Furubayashi, S. Kajiwara and T. Taoka, *Jpn. J. appl. Phys.*, 6(1967)214.
- 29) H. Fujita, T. Tabata, K. Yoshida, N. Sumida and S. Katagiri, *Jpn. J. appl. Phys.*, 11(1972)1522.
- 30) 小松正雄, 吉田清和, 藤田広志, *日本電子顕微鏡学会第30回学術講演会予稿*, (1974)150.
- 31) H. Fujita, M. Komatsu and I. Ishikawa, *Jpn. J. appl. Phys.*, 15(1976)2221-2228.
- 32) M. Komatsu and H. Fujita, *Proc. 5th Int. Conf. on HVEM, Kyoto*, (1977)151-154.
- 33) P. H. Hashimoto, T. Gotow, H. Takagi, M. Komatsu and H. Fujita, *Proc. 9th Int. Conf. on EM, Toronto, Canada*, 2(1978)16-17.
- 34) H. Fujita and K. Yashida, *Jpn. J. Phys. Soc.*, 37(1974)986.

### 第 3 章 Zr-Al合金における水素吸蔵と アモルファス化

#### § 1. 緒 言

ジルコニウム合金は、原子炉燃料被覆材等を中心とする核エネルギー用炉芯材料としてその研究開発が進められており<sup>1)</sup>、一般にはジルカロイと呼ばれるZrにSn, Fe, Cr, (Ni)を加えた合金<sup>2)</sup>およびZr-Nb合金<sup>3)</sup>などが広く使用されている。しかし、これらの金属は原子炉用材料として用いた場合、熱中性子の吸収が少ないなど優れた特性を持つ反面、水素吸蔵による材料の脆化、いわゆる水素脆性が問題となってくる<sup>4)~8)</sup>。これは合金を構成する元素の中で主にZrが水素と反応して脆い水素化物を材料中に生成する(添加元素にNiを加えるとNiも容易に水素化物を生成する)ため、特に機械的強度を常に必要とする箇所での使用では問題となる。そもそもこの材料の水素脆性の主たる要因となっている水素化物の生成は、殆どの元素において水素との反応により合成されるもので、中でも金属水素化物生成の難易は、一部の例外を除き元素の電気陰性度によって説明される。Gibb<sup>9)</sup>は、金属水素化物を金属の電気陰性度の値によって分類し、その値が1.35以上になると水素(電気陰性度2.1)とその金属との直接反応は困難になると報告している。それ故、1.35以下の金属はMo(1.30)を除きいずれも高温において容易に水素と化合する。ここで、Pd(1.35)はその境界線上にあり、他のⅧ族の金属より低い値を持つが、その中で唯一水素化物を作る(その他、1.35より大きい値を持つ元素の例外としてV(1.45), Gr(1.56)では反応する)。特に、1.35より低い値を持つ金属の中でも、希土類、アクチニウム系はもとよりTi, Zrは水素と容易に反応してTiH<sub>17</sub>およびZrH<sub>19</sub>のような組成の非化学量論的水素化物を生成する。

そこで本研究では、この水素と反応しやすいZrと、水素とは直接反応しにくいAlを構成元素とするZr-Al合金を用いて、これら合金の水素吸蔵による脆化過程ならびにこの現象と結晶粒界、双晶および各種格子欠陥との相互作用さらにそれによる微細組織、結晶構造変化などを、主に超高電圧電子顕微鏡(以下、電顕)を用いて調べた。

## § 2. 試料および実験手順

実験に用いた Zr-Al 合金<sup>10)</sup> は、99.6% 純度のスポンジジルコンと 99.99% 純度の Al 棒を素材として、図-3-1 の平衡状態図<sup>11)</sup> から分かるように、その合金組成が① Zr-15 at% Al ( $\alpha$ -Zr-Zr<sub>3</sub>Al)、② Zr-27 at% Al (Zr<sub>3</sub>Al-Zr<sub>2</sub>Al) になるようにアーク溶解にて作製した<sup>12)</sup>。溶解後のそれぞれの試料は焼鈍中の酸化を防ぐために厚さ 30  $\mu$ m のジルコニウム箔に包んで 2.7  $\times 10^{-4}$  Pa の真空中で 1173 K  $\times$  50 hr の焼鈍を行ない、その後放電加工機による 0.3 mm 厚の切り出し  $\rightarrow$  SiC のエメリーペーパーによる手研磨 (50 ~ 60  $\mu$ m)  $\rightarrow$  酢酸:過塩素酸 = 4:1 の混合液

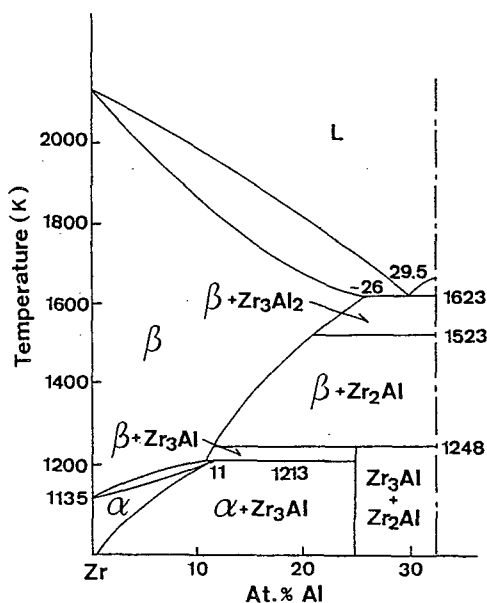


図-3-1. Zr-Al の平衡状態図.

によるジェット研磨を施し、電顕用試料とした。これらの試料はそれぞれ室温で電顕観察後、一気圧の H<sub>2</sub> ガス (99.999% 純度) 雰囲気中で温度 470 ~ 873 K, 加熱時間 0.9 ~ 1.8 k sec の範囲で加熱処理をし、同一場所の電顕観察を繰り返すことによって、試料①については  $\alpha$ -Zr と Zr<sub>3</sub>Al 結晶、試料②では Zr<sub>3</sub>Al と Zr<sub>2</sub>Al 結晶の水素吸蔵による試料の変化をそれぞれ観察した。なお観察に使用した電顕は日立 HU-12A 形 125 KV と H-800 形 200 KV 高分解能電顕および HU-3000 形 3 MV 超高電圧電顕である。

## § 3. 実験結果

### 3-1. Zr-Al 合金の水素による組織変化と結晶構造変化

#### [A] $\alpha$ -Zr 結晶の水素による組織変化

図-3-2 は、試料①を H<sub>2</sub> ガス中で順次加熱した時に  $\alpha$ -Zr 結晶中に生ずる組織変化を示したもので、573 K  $\times$  3.6 ksec (写真(b)) で早くもマトリックス内に縞状の細かな水素化物の生成が観察される<sup>13) 14)</sup>。さらに、水素吸蔵が進むにつれ、写真(c)で見られるように  $\alpha$ -Zr 結晶粒

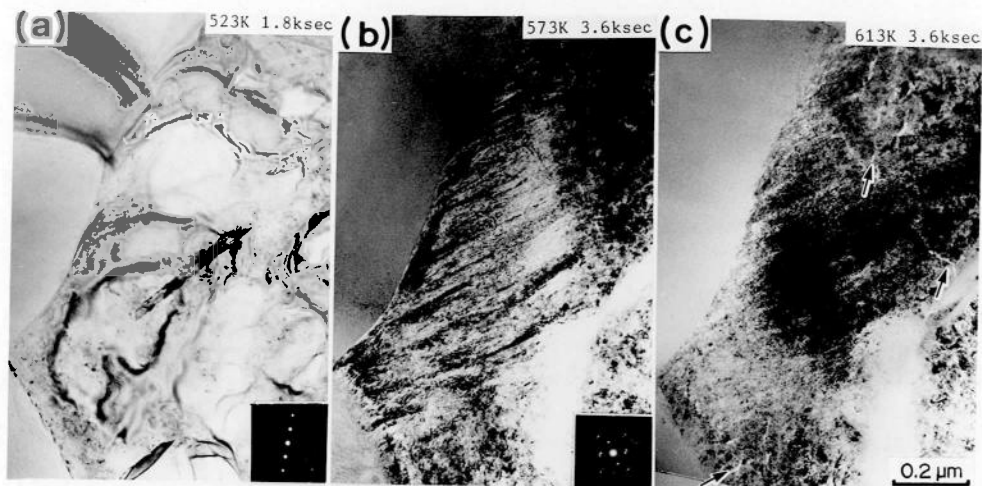


図-3-2. 試料①に含まれる $\alpha$ -Zr結晶の水素吸蔵による組織変化.

水素吸蔵により水素化物の生成(写真b)とクラックの発生(写真c)が観察される。  
 なお、写真右上の数字は、1気圧の $H_2$ ガス中での加熱温度と時間を示している。

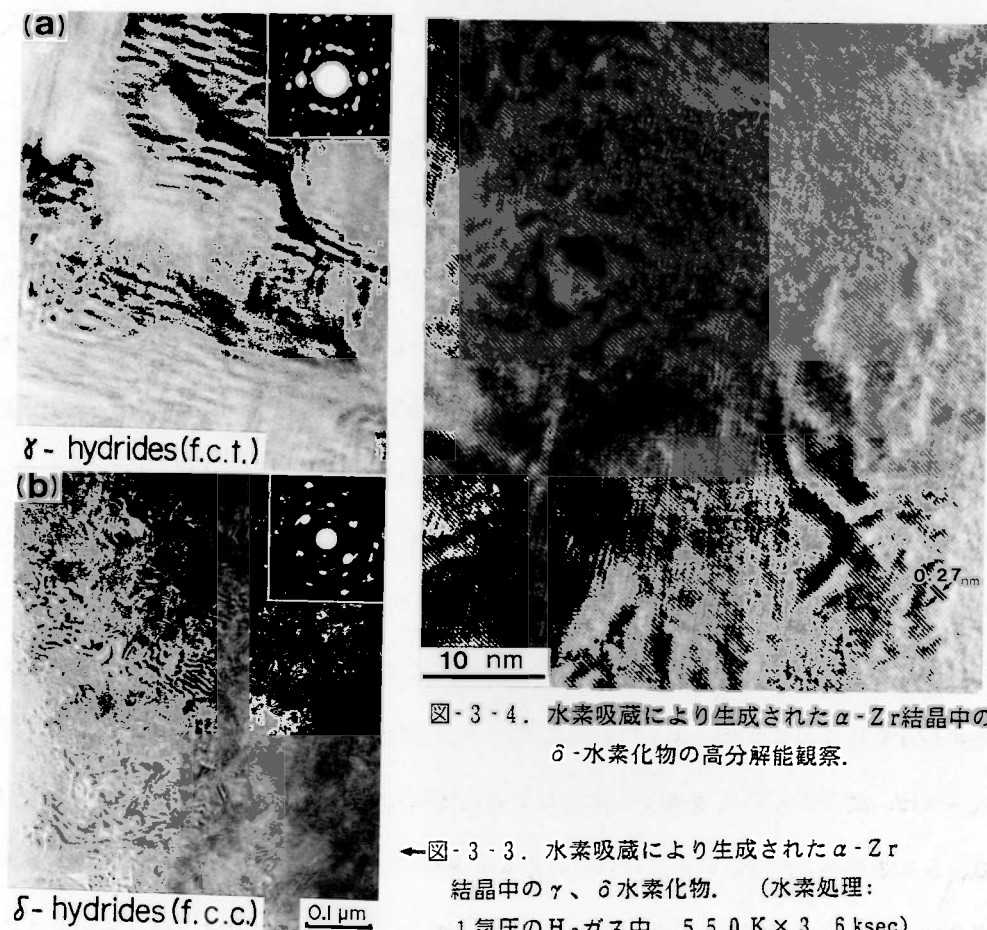


図-3-4. 水素吸蔵により生成された $\alpha$ -Zr結晶中の $\delta$ -水素化物の高分解能観察.

←図-3-3. 水素吸蔵により生成された $\alpha$ -Zr結晶中の $\gamma$ 、 $\delta$ 水素化物。(水素処理:  
 1気圧の $H_2$ ガス中、550K×3.6ksec)



内に割れ(↑)の発生が観察される。これは水素吸蔵に起因する材料の体積変化によると考えられるもので、無応力下にも拘わらず結晶粒内のいたる所に多数のクラックが生じている。またこの際、 $\alpha$ -Zr結晶内には $\gamma$ 相(f. c. t.)、 $\delta$ 相(f. c. c.)と呼ばれる2種類の水素化物が形成される<sup>15)16)</sup>。図-3-3(a),(b)は、これら $\gamma$ 、 $\delta$ 相の水素化物を示しており、図-3-4は $\delta$ 相の高分解能写真で、(111)面(0.27nm)に対応した格子縞が観察される。

#### [B] Zr-Al合金の水素吸蔵によるアモルファス化

本実験で用いたZr-Al合金は、試料①では $\alpha$ -Zrと $Zr_3Al$ 、また試料②では $Zr_3Al$ と $Zr_2Al$ 結晶がそれぞれ含まれている。図-3-5は、試料①の代表的な組織写真で $\alpha$ -Zrと $Zr_3Al$ 結晶が観察される。また、それぞれの写真の右肩に示された温度、時間は水素ガス炉中での水素吸蔵条件である。写真の $\alpha$ -Zr結晶粒では前述のごとく水素吸蔵に伴って水素化物の形成が見られるのに対し、 $Zr_3Al$ 結晶では、図中右下に示した $Zr_3Al$ からの回折図形からも分かるように、水素吸蔵により迅速にアモルファス化していることが分かる。

図-3-6は試料②の代表的組織と結晶構造を示したもので、図中A、Bと記るされた領域からの制限視野回折像より、試料作製時の包折反応によって出来た立方晶構造(L1<sub>2</sub>型)を持つ $Zr_3Al$ と六方晶構造の $Zr_2Al$ から成っていることが分かる<sup>17)</sup>。このような試料を用いて試料①と同様に水素ガス中加熱による組織の変化を調べたのが図-3-7で、図中Aと記るされた結晶粒が $Zr_2Al$ で他は $Zr_3Al$ である。図-3-7(a)は水素吸蔵前の組織写真であり、丸で囲んだ領域に見られるような欠陥がすでに観察される。このような試料を773~873Kの温度範囲で水素吸蔵させたのが写真(b)~(d)で、試料①に含まれる $Zr_3Al$ の場合(図-3-5)と同じく $Zr_3Al$ の各結晶粒において水素吸蔵によって急速にアモルファス化が起こり、図-3-7(b)では一部結晶相が残ってはいるものの、(c),(d)と水素吸蔵が進むにつれて $Zr_3Al$ 全体が完全にアモルファス相へと構造変化を起こしている。しかし、 $Zr_2Al$ の結晶(A印)では、図-3-7(c)で見られるように試料エッジ部の極めて薄い所(写真の下部)では $Zr_2Al$ でもアモルファス化が同時に進行しているが、試料がやや厚い所(右中央部)の $Zr_2Al$ 結晶粒では、 $Zr_3Al$ がすでにアモルファス化しているにも拘わらず、後期まで結晶相のコントラストを持っていることから、水素による

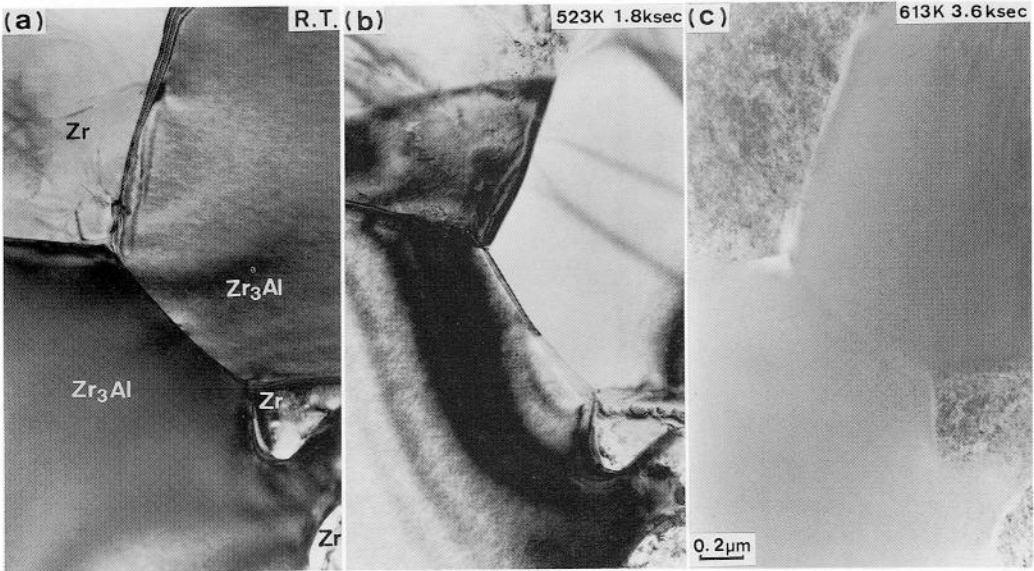


図-3-5. 水素吸蔵による試料①の組織変化.

写真(a)は、試料①の水素吸蔵前の組織写真で、右上、左下の結晶粒が  $Zr_3Al$  である。水素吸蔵と共に  $\alpha$ -Zr 結晶では水素化物の生成が、 $Zr_3Al$  では組織のアモルファス化が観察される。また、写真右上の数字は1気圧の  $H_2$  ガス中での加熱温度、時間を示す。

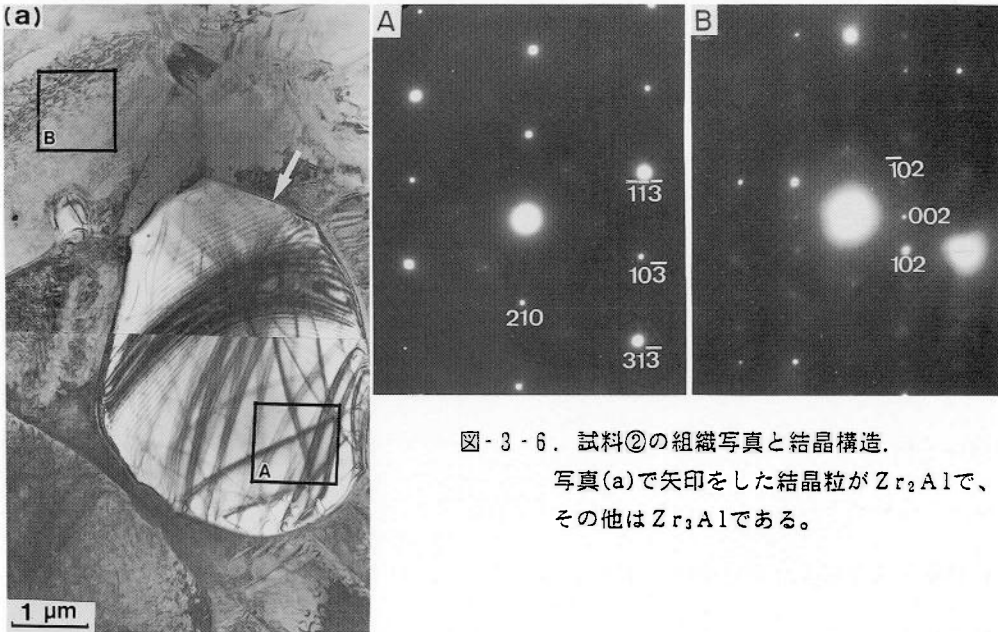


図-3-6. 試料②の組織写真と結晶構造.

写真(a)で矢印をした結晶粒が  $Zr_2Al$  で、その他は  $Zr_3Al$  である。

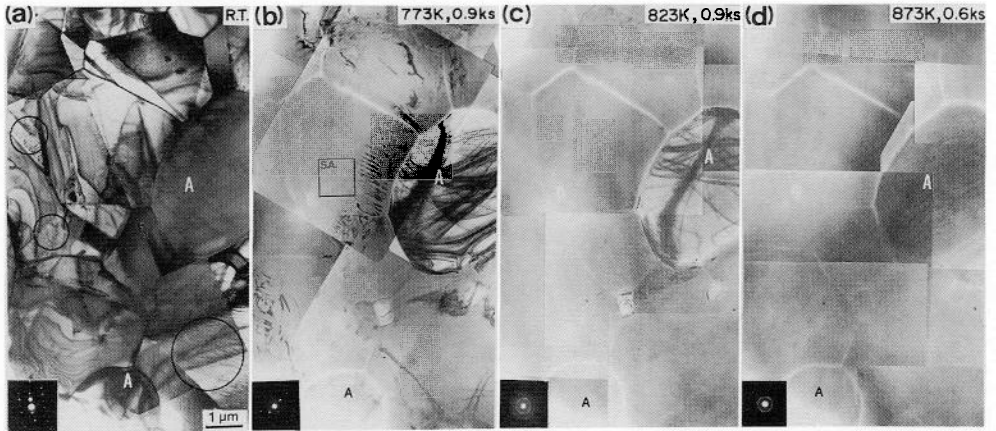


図-3-7. 水素吸蔵による試料②の組織変化.

写真(a)は水素吸蔵前の組織でAと印された結晶粒が $Zr_2Al$ で、その他は $Zr_3Al$ である。  
写真右上に示された水素中の熱処理により組織のアモルファス化が起きている。

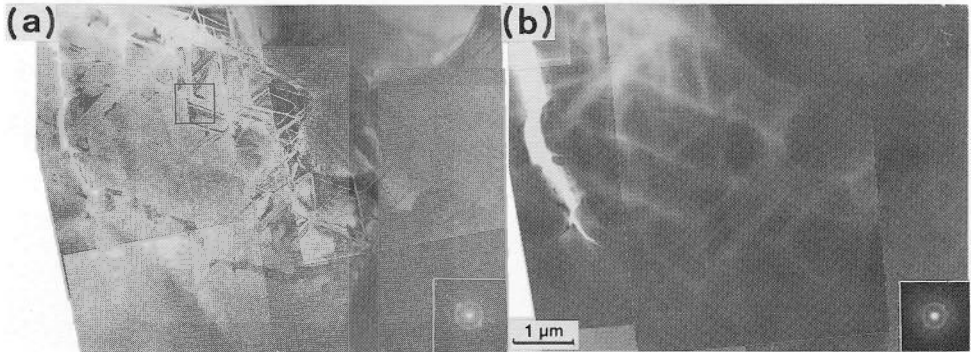


図-3-8.  $Zr_3Al$ 結晶中のウィッドマンステッテン組織と水素吸蔵.

水素吸蔵によるアモルファス化は、ウィッドマンステッテン組織に優先して起こる。

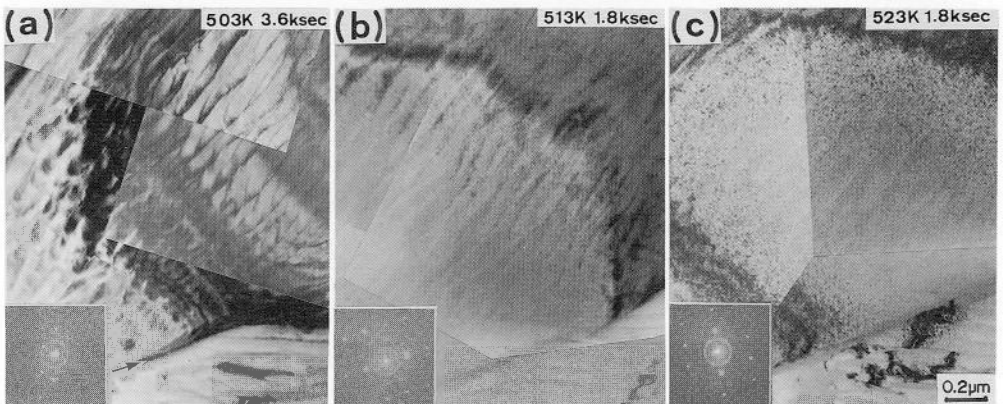


図-3-9.  $Zr_3Al$ の粒界(↑)、転位に優先した水素吸蔵とアモルファス化.

水素は粒界、転位などの格子欠陥に優先して吸蔵されるため、それによるアモルファス化もこれら格子欠陥に沿って逸速く起る。

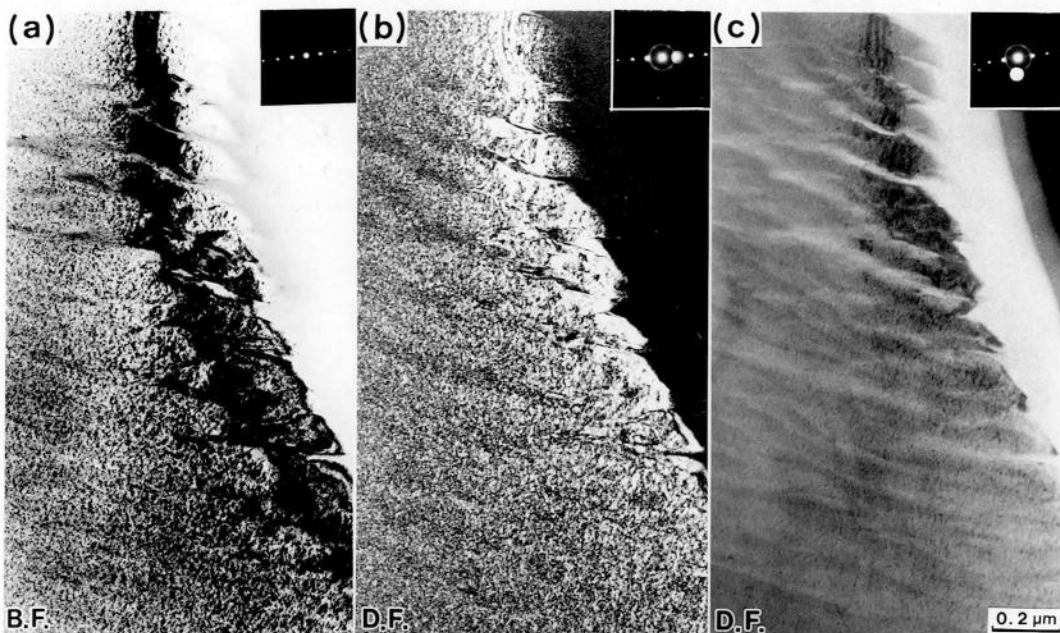


図-3-10.  $Zr_3Al$ 結晶中の転位に優先したアモルファス化.

結晶相およびアモルファス相からの暗視野像(それぞれ(b), (c))より、細かな $Zr_3Al$ 微結晶の存在と、転位に優先したアモルファス化が観察される。

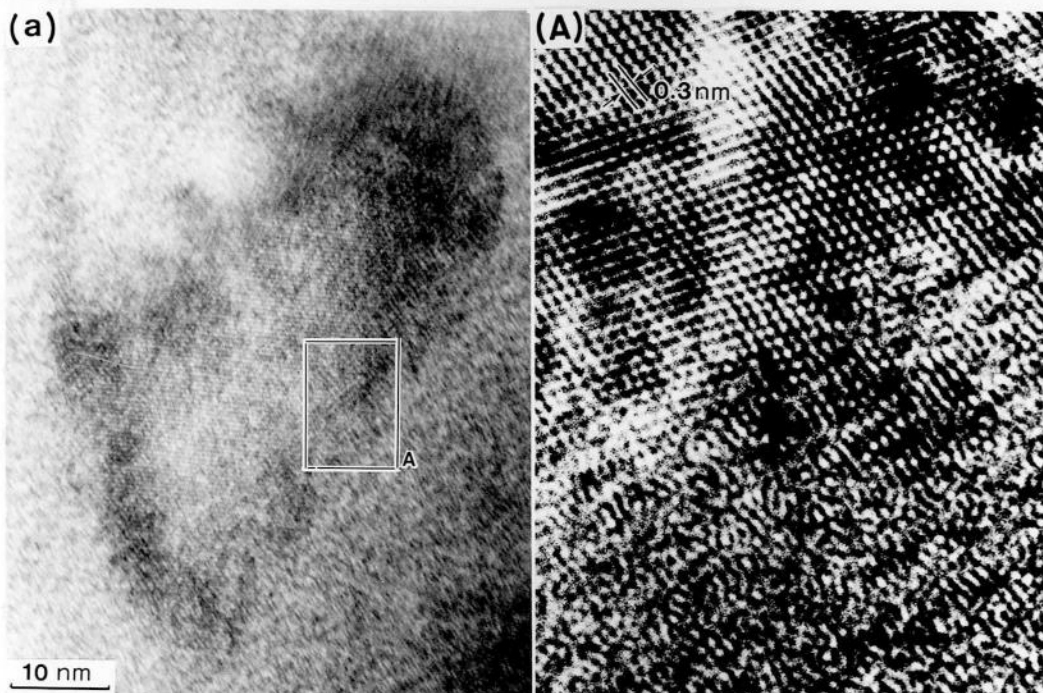


図-3-11. 水素吸蔵によりアモルファス化した $Zr_3Al$ 結晶中に見られる微結晶( $Zr_3Al$ )の高分解能観察。上の写真は、アモルファス中の $Zr_3Al$ 微結晶粒で、下の写真はAで囲まれたアモルファス-結晶の界面部分の拡大観察像である。

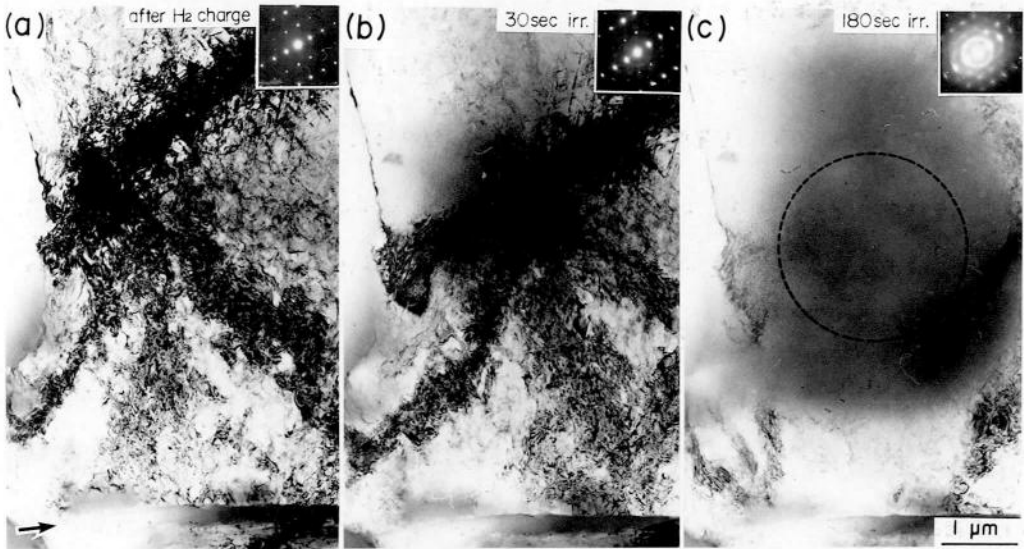
アモルファス化の速度は $Zr_3Al$ の方が可成り早いと結論できる。

この $Zr-Al$ 合金のアモルファス化は、 $H_2$ の拡散が優先する表面、粒界、異相界面、転位線など、格子の乱れの多い箇所に優先的に起こり、次第に結晶全体に及ぶ。図-3-8~10は、 $Zr_3Al$ におけるこのような様子を示したもので、図-3-8では $Zr_3Al$ 結晶中に屢々形成されるウィッドマンステッテン組織にそった急速な水素吸蔵によるアモルファス化が、図-3-9では粒界(↑)、転位に沿ったアモルファス化がそれぞれ観察される。また、図-3-9(c)で暗いコントラストを示す無数の斑点状のものは、同じく転位に優先したアモルファス化を示す図-3-10(b)の結晶相からの回折斑点ならびに(c)のハローパターンからの暗視野像で判定できるように、微細な元の結晶粒である。図-3-11はこのような $Zr_3Al$ のアモルファス化の状態を高分解能電顕で撮影したもので、アモルファス中に微結晶( $Zr_3Al$ 結晶)の粒子の存在が観察される。また、その微結晶とアモルファス部との界面は、それを拡大観察した(A)下部写真で見られるように、非常に不連続な境界となっている。このような微結晶は、アモルファス部のいたる所に分布しており、既に報告されている高エネルギー電子線を用いて行なわれた材料のアモルファス化と同様 critical sizeのあることを示唆している<sup>18)</sup>。

### 3-2. $Zr-Al$ 合金の水素吸蔵と高エネルギー電子線照射

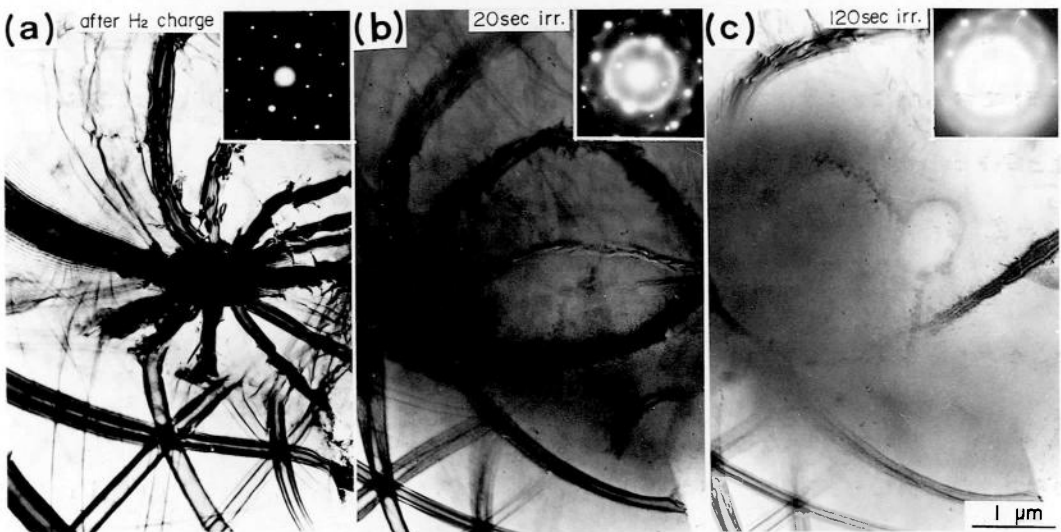
$Zr-Al$ 合金は、170 K以下の温度で高エネルギー電子線照射(2 MeV)を行なうとアモルファス化することが( $Zr_3Al$ ,  $ZrAl_3$ を除く)、報告されている<sup>19) 20)</sup>。しかし、アモルファス化しない $Zr_3Al$ も水素吸蔵後の電子線照射では、室温で容易にアモルファス化する。図-3-12はその例で、 $Zr_3Al$ に $5.13 K \times 1.8 ksec$ の水素吸蔵を行なった後、加速電圧2 MV, Dose量 $6 \times 10^{23} e/m^2 \cdot sec$ の電子線照射を行なった時の組織及び構造変化を示している。図-3-12(a)で、粒界(↑)ではすでにアモルファス化が優先的に起こっているが、 $Zr_3Al$ 結晶粒内では結晶相のままである。しかし、電子線照射を30秒(写真(b))、180秒(写真(c))と続けて行なうと、その回折図形に見られるように、電子ビームが強く照射された結晶の中央部より急速なアモルファス化が生じる。このようなアモルファス化は、図-3-13に示されるように、 $Zr_2Al$ でも同様に生じるが、アモルファス化の速度は同じ照射条件下では $Zr_2Al$ の方が早い。





↑ 図-3-12. 水素吸蔵した $Zr_3Al$ の電子線照射による組織変化。写真(a)は照射直後に撮影した組織で、(b)~(c)と照射時間の経過と共にアモルファス化が起こる。

↓ 図-3-13. 水素吸蔵した $Zr_2Al$ の電子線照射による組織変化。  
図-3-12同様、アモルファス化が起こるが、その速度は $Zr_3Al$ より早い。



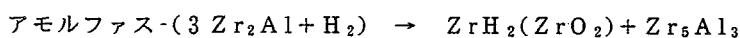
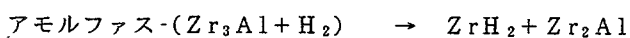
これらの結果は、結晶に固溶した水素が電子線照射によりはじき出された原子の拡散に大きな影響を与えることを示している。

### 3-3. 水素吸蔵によりアモルファス化した $Zr-Al$ 合金の結晶化

図-3-14,15は、試料②において水素吸蔵によりアモルファス化した $Zr_3Al$ ,  $Zr_2Al$ を電頭内加熱により結晶化させたときの組織変化とそれに伴う電子線回折図形変化を示している。

加熱に際しては、電子ビームによる照射の影響を避けるためにビームを止めて行ない、十分試料が冷却した後に写真撮影を行なった。また、加熱中の電顕内の真空度は  $2.7 \times 10^{-5}$  Paである。図-3-14(a)のアモルファス化した  $Zr_3Al$  では水素処理の際に付着したと思われる汚れが試料表面に見られるが、結晶化させた写真(b) (863K×600sec) ではそれも消失し、代わって黒いバンドコンターを持った  $Zr_2Al$  結晶と薄いコントラストの線状の  $ZrH_2$  結晶が結晶相として現われてくる。そして、これらの結晶は 883 K×600 secの加熱(写真(c))で更に明瞭なコントラストを持った結晶相として試料全体に広がってくる。一方、図-3-15のアモルファス化した  $Zr_2Al$  の場合では図-3-14(b)の  $Zr_3Al$  が十分結晶化した温度(883 K)では結晶相が現われず、903 K×600 secの加熱処理で初めて結晶相が現われる。しかし、この結晶は図-3-15(b)で見られるように、図-3-14(b)の  $Zr$  の水素化物とは違った小さな球状の  $ZrO_2$  結晶である。これは、アモルファス化した  $Zr_2Al$  の結晶化温度が高いために、 $Zr$  が真空中の残留酸素ガスと反応して  $Zr$  の水素化物が分解して  $Zr$  の酸化物になったものと考えられる。更に加熱温度を上げると、953 K×600 sec(図-3-15(c))で先に析出した  $ZrO_2$  結晶に混じって  $Zr_5Al_3$  が結晶化して来る。

これらの結果より、水素吸蔵によりアモルファス化した  $Zr_3Al$ ,  $Zr_2Al$  の結晶化では基本的に以下のような化学反応が起こっているものと考えられる。



#### § 4. 考 察

$Zr-Al$ 合金(特に  $Zr_3Al$ )は多くの金属間化合物の中では比較的延性に富む材料であることから実用材への使用が期待されている。それ故、ガスとの反応に関する研究は、極めて重要であると考えられる。本実験では  $Zr-Al$ 合金と水素との反応によって  $Zr$ 結晶で水素化物の生成、その他の  $Zr_3Al$ ,  $Zr_2Al$ 結晶では結晶相からアモルファス相への結晶構造変化が起こった。このことは材料の機械的性質の劣化を示すもので、その機構と原因解明が課題となる。

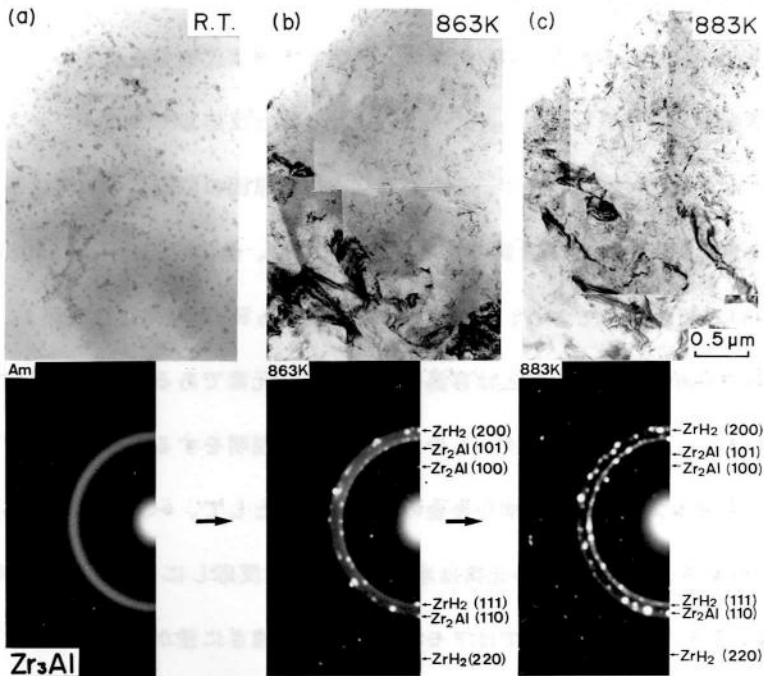


図-3-14. 水素吸蔵によりアモルファス化した  $Zr_3Al$  の結晶化.

(a)加熱前、(b)  $863\text{ K} \times 600\text{ sec}$ 、(c)  $883\text{ K} \times 600\text{ sec}$  の熱処理を真空中で行なった。アモルファス相からは、 $ZrH_2$ 、 $Zr_2Al$  が結晶化している。

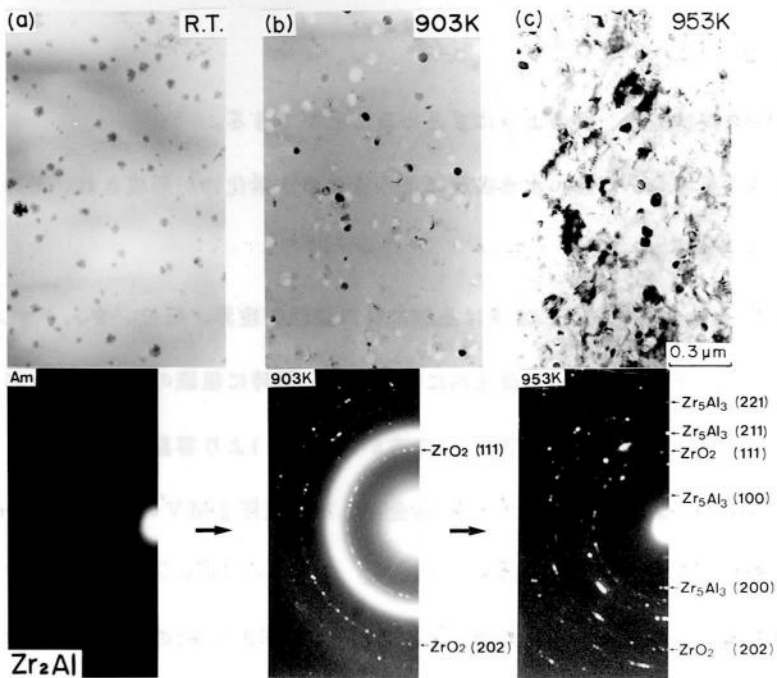


図-3-15. 水素吸蔵によりアモルファス化した  $Zr_2Al$  の結晶化.

図-3-14同様、(a)加熱前、(b)  $903\text{ K} \times 600\text{ sec}$ 、(c)  $953\text{ K} \times 600\text{ sec}$  の熱処理をそれぞれ真空中で行なった。結晶化温度はアモルファス化した  $Zr_3Al$  の場合よりも高く、アモルファス相からは  $ZrO_2$  と  $Zr_5Al_3$  が結晶化している。



そこでこれらの結果のうち、Zr結晶の水素化物生成については§1の緒言でも述べたように、Zrの電気陰性度(1.2)が小さく、容易に水素と反応して水素化物を生成することから当然の結果として理解できる。しかし、 $Zr_3Al$ 、 $Zr_2Al$ が水素と反応してアモルファス化する現象は本実験により始めて発見されたことで、その過程ならびに原因の詳細については不明な点が多い。このような水素との反応による金属のアモルファス化は、他にW. L. Johnson等<sup>21)</sup>により $Zr_3Rh$ において報告されており、その $Zr_3Rh$ の場合もRhが電気陰性度が1.5と高く、Zr-Al合金中のAlと同様、水素とは容易に反応しない元素である。現在ではこのアモルファス化の現象の機構についてはデータも少なく、明確な説明をすることは困難であるが、これらの結果から、アモルファス化しやすい合金の組み合わせとして、一方の元素が水素と容易に反応しやすく(本実験ではZr)、他方の元素は水素とはむしろ反応しにくいことが考えられるが、本実験においても $Zr_3Al$ と $Zr_2Al$ ではアモルファス化の速さに差があるなど、結晶構造や合金の組成比にも敏感であることが考えられ結論には至らない。

## §5. 結論

以上の観察結果は、次のようにまとめることができる。

- (1)  $\alpha$ -Zr結晶においては、水素吸蔵により複数の水素化物が形成され、その体積膨張により破断にまで至る。
- (2) Zr-Al合金においては、水素は急速に材料表面や粒界、転位、ウィッドマンステッテン組織などの格子欠陥に沿って優先的に吸蔵され、同時に組織のアモルファス化が起こる。この際、アモルファス化は $Zr_3Al$ の方が、 $Zr_2Al$ より容易である。
- (3) 極く僅かに水素吸蔵させたZr-Al合金に、加速電圧2MVの高エネルギー電子線照射を行なうと、アモルファス化は促進される。このとき、アモルファス化の速度は、 $Zr_3Al$ より $Zr_2Al$ の方が早い。
- (4) 水素吸蔵によりアモルファス化した $Zr_3Al$ 、 $Zr_2Al$ を結晶化させると、 $Zr_3Al$ では $ZrH_2$ と $Zr_2Al$ が結晶相として現われ、 $Zr_2Al$ では $ZrO_2$ と $Zr_3Al_3$ である。

これは  $Zr_2Al$  の結晶化温度が  $Zr_3Al$  のそれより高いため、真空中の残留酸素ガスと反応して、 $ZrO_2$  が結晶化したものと考えられる。

【参考文献】（第3章）

- 1)永井信行, 角間 孜, 化学工業, 3(1983)247-253.
- 2)E.Tenckhoff, "Zirconium in the Nuclear Industry", ASTM, STP, 745(1982)5-24.
- 3)R.G.Fleck, Can. Metall. Q., 18(1979)65.
- 4)日本金属学会セミナー・テキスト, "金属と水素", (1974).
- 5)J.S.Bradbrook, G.W.Lorimer and N.Ridley, J. Nuclear Mater., 42(1972)142-160.
- 6)V.Perovic, G.C.Weatherly and C.J.Simpson, Acta Met., 31(1983)1381-1391.
- 7)G.G.Libowitz, "The Solid State Chemistry of Binary Metal Hydrides",  
W.A.Benjamin, Inc., New York, (1965)12.
- 8)大角泰章, "金属水素化合物" - その物性と応用 -, 化学工業社, (1986).
- 9)T.R.P.Gibb, Jr., "Progress in Inorganic Chemistry", Interscience Publishers,  
New York, III(1962)315.
- 10)L.M.Howe, M.Rainville and E.M.Schulson, J. of Nuclear Mater.,  
50(1974)139-154.
- 11)Hansen, "Constitution Of Binary Alloys", McGraw-Hill Book Company, Inc.,  
New York, (1958)153.
- 12)E.M.Schulson, J. of Nuclear Mater., 56(1975)38-46.
- 13)W.N.Muller et al, "Metal Hydrides", Academic Press, (1968).
- 14)C.D.Cann and A.Atrens, J. of Nuclear Mater., 88(1980)42-50.
- 15)M.P.Cassidy and C.M.Wayman, Metall. Trans. A., 11A(1980)47-56.
- 16)G.C.Weatherly, Acta Met., 29(1981)501-512.
- 17)J.F.R.Ambler, E.M.Schulson and G.P.Kiely, J. of Nuclear Mater.,  
50(1974)107-110.
- 18)H.Fujita, J. of ElectronMicroscopy Technique, 3(1986)45-56.

- 19)H. Mori and H. Fujita, Int. Sympo. on In Situ Experiments with HVEM,  
Osaka Univ., (1985)465-471.
- 20)H. Mori, M. Nakajima and H. Fujita, Proc. XIth Int. Cong. on Electron Microscopy,  
Kyoto, (1986)1101-1102.
- 21)X. L. Yen, K. Samwer and W. L. Johnson, Appl. Phys. Lett., 42(1983)242.

## 第 4 章 ジルコニウム系金属間化合物の化学

### 反応(水素、酸素)によるアモルファス化

#### § 1. 緒 言

アモルファス材料がその特異な物性と原子構造から注目を浴びているが、それらは液体超急冷<sup>1)</sup>、粒子線照射<sup>2)</sup>、蒸着<sup>3)</sup>、機械的ミキシング<sup>4)</sup>、固相反応<sup>5)</sup>、化学反応<sup>6) 7)</sup>、およびこれらの手法を組み合わせることによって生成されることが報告されている。これらアモルファス材の生成過程およびその原子構造については今までに多数の報告がなされているが、必ずしも明確な結論が得られているとは言えない。しかし、最近では実験手法ならびに測定方法の急速な発達によって、次第に確実な結果が積み重ねられつつあり、アモルファスの原理についても可なり明確な予測が可能となりつつある<sup>8)</sup>。

前の第 3 章では、Zr-Al合金を水素と反応させることにより $\alpha$ -Zr結晶では水素化物の生成が、Zr<sub>3</sub>Al, Zr<sub>2</sub>Al結晶では組織のアモルファス化が起こった。この化学反応によるアモルファス化は、先にW. L. Johnson等<sup>6)</sup>によりZr<sub>3</sub>Rh合金で水素ガスとの反応により同じくアモルファス化することが見出だされており、“Chemical Amorphization”と呼ばれている。

本研究では、前章でこの化学反応によるアモルファス化が始めて見出だされたZr-Al合金の結晶-アモルファス化過程<sup>9)</sup>並びにその機構について更に詳細に調べる目的で、試料にZr-Al合金を含むZr-M(M=Al, Co, Ni, Cu, Pd)金属間化合物を用いて、これら試料と水素及び酸素との化学反応によるアモルファス化について、主に電頭とオージェ電子分光法を用いて実験を行なった。

#### § 2. 試料ならびに実験方法

試料は、純度99.6% Zr、99.5% Co、99.9% Ni、99.99% Cu、Pd、Alを用いて、それぞれZr-①27at.% Al, ②57at.% Co, ③33at.% Ni, ④38at.% Cu, ⑤55at.% Pd合金になるようにAr雰囲気中でのアーク溶解により作製した。これらの試料は、 $2.7 \times 10^{-4}$  Paの真空中での均一化焼鈍→放電加工機による切断→エメリーパーパーによ

る手研磨→電解研磨の手順で電頭用試料とした(表-4-1)。これらの試料は、それぞれ電頭観察後、水素吸蔵は0.5Nの硫酸と亜硫酸ナトリウム(20mg/1l)の混合液にて、試料電流密度 $\sim 10\text{ mA/cm}^2$ 、吸蔵時間1.8 $\sim$ 7.2ksecの範囲、室温で電解吸蔵を行ない、酸素処理は純度99.99%の酸素ガス炉中で0.1MPa、473 $\sim$ 673Kの温度範囲で1時間行なった。処理後それぞれの試料の同一場所での順次電頭観察を行ない、水素、酸素吸蔵に伴う組織変化を観察した。更に、アモルファスが生成した試料についてはその結晶化をいずれも超高電圧電頭で、直接加熱により行なった。この際、電頭内の真空度は約 $2.7 \times 10^{-5}\text{ Pa}$ であった。用いた電頭は、HU-3000形超高電圧電頭とHU-12A形125KV電頭である。また、アモルファス化に伴う結合電子状態の変化については、試料にA純Al、A'酸化したAl(純Alを一気圧の酸素中で673K,1hr加熱)、B純Zr、B'酸化したZr(純Zrを一気圧の酸素中で673,1hr加熱)、C $Zr_3Al$ 、D水素吸蔵によりアモルファス化した $Zr_3Al$ 、E酸素吸蔵によりアモルファス化した $Zr_3Al$ (電頭によりアモルファス化を確認)を用い、阪大-ULVAC社の共同開発によるULVACΦ-590S形のオージェ電子分光器<sup>10)</sup>を用いて測定した。

### § 3. 実験結果および考察

#### 3-1. Zr合金の水素によるアモルファス化と結晶化

試料①～⑤のZr合金のうち、電解水素チャージにより、バルク材のまま完全にアモルファス化が観察されたのは試料①に含まれる $Zr_3Al$ 、 $Zr_2Al$ 結晶のみであった。図-4-1, 2はこれら

表-4-1. 用いた試料(Arガス雰囲気中でアーク溶解にて作製)

母材 (5gボタン材)	試料に含まれる 結晶相	熱処理 (K×ksec)	電解研磨液
① $Zr_{73}Al_{27}$	$Zr_3Al$ , $Zr_2Al$	1173×600	95% $C_2H_5OH$ +5% $HClO_4$
② $Zr_{43}Co_{57}$	$ZrCo$ , $Zr_2Co$	1273×160	95% $C_2H_5OH$ +5% $HClO_4$
③ $Zr_{67}Ni_{33}$	$Zr_2Ni$ , $ZrNi$	1223×120	75% $CH_3OH$ +25% $HNO_3$
④ $Zr_{62}Cu_{38}$	$Zr_2Cu$ , $ZrCu$	1123×260	90% $CH_3OH$ +10% $HNO_3$
⑤ $Zr_{45}Pd_{55}$	$ZrPd$ , $ZrPd_2$	1273×260	95% $C_2H_5OH$ +5% $HClO_4$

Zr-Al合金のアモルファス化とその結晶化を示したもので、それぞれ1.8、3.6ksecの電解水素チャージにより急速にアモルファス化している。この際、アモルファス化を示す第一ハローリングは、 $Zr_3Al$ ではその結晶面 $\{111\}$ に、 $Zr_2Al$ では $\{211\}$ に対応した位置に表われる。また、加熱による結晶化ではアモルファス化した $Zr_3Al$ からは $863K \times 0.9ksec$ の加熱処理により $ZrH_2$ と $Zr_2Al$ 結晶が、アモルファス化した $Zr_2Al$ では $953K \times 0.9ksec$ で $ZrO_2$ と $Zr_5Al_3$ 結晶がそれぞれ結晶化している。

図-4-3は、試料④に含まれるZrCu結晶の水素吸蔵に伴う組織変化を示している。写真(a)は水素吸蔵前で、マルテンサイト組織となっている。吸蔵を0.9ksec行なった写真(b)ではその電子線回折図形にアモルファス化を示すハローリングが一部現われているが、水素吸蔵による粒界割れのため、これ以上の組織変化は観察できなかった。また、その他のZr合金についても水素チャージにより試料の微粉化が生じ、電顕によるアモルファス化過程は観察出来なかった。表-4-2はこれらの結果をまとめたものである。ここで、水素によりアモルファス化した $Zr_2Al$ の結晶化において $ZrO_2$ と $Zr_5Al_3$ が析出しているが、本来 $Zr_3Al$ の場合( $Zr_3Al + H_2 \rightarrow ZrH_2 + Zr_2Al$ )と同様、 $3Zr_2Al + H_2 \rightarrow ZrH_2 + Zr_5Al_3$ の反応が起こると考えられる。ここでは、結晶化温度が $Zr_3Al$ の場合に比べて高く、真空中の残留ガスと反応して $ZrO_2$ が生成したのと考えられる。

表-4-2. Zr合金の水素との反応によるアモルファス(A<sub>m</sub>)化

試料(結晶構造)	電解吸蔵時間(室温)	第一ハロー・リングの位置	A <sub>m</sub> の結晶化温度と結晶相
$Zr_3Al$ (f. c. c.)	1.8 ksec	$Zr_3Al$ の $\{111\}$	863 K, $ZrH_2 + Zr_2Al$ (hexa)
$Zr_2Al$ (tetra)	3.6 ksec	$Zr_2Al$ の $\{211\}$	953 K, $ZrO_2 + Zr_5Al_3$ (hexa)
ZrCu (hexa)	0.9 ksec	一部A <sub>m</sub> 化	
$Zr_2Ni$ (tetra)			
ZrCo(cubic)			
ZrPd(f. c. c.)			

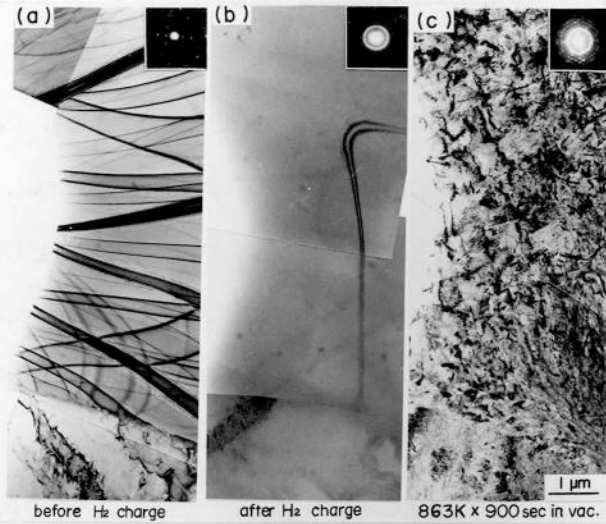


図-4-1. 試料①に含まれる $Zr_3Al$ の水素吸蔵によるアモルファス化と結晶化.

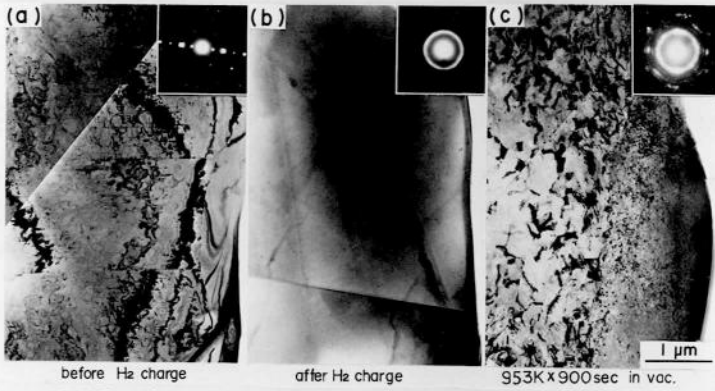


図-4-2. 試料①に含まれる $Zr_2Al$ の水素吸蔵によるアモルファス化と結晶化.

電解水素チャージによるアモルファス化の速度は、 $Zr_3Al$ より $Zr_2Al$ の方が遅い。

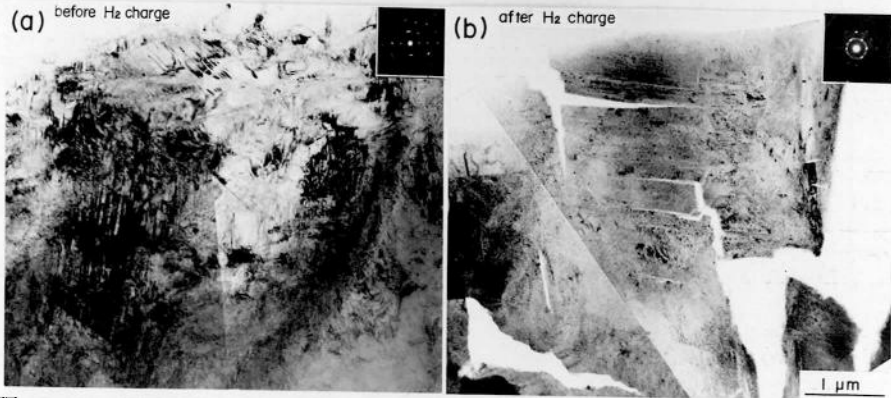


図-4-3. 試料④に含まれる $ZrCu$ の水素吸蔵によるアモルファス化.

電解水素チャージにより、組織のアモルファス化と多数のクラックによる破断が同時に起こる。



### 3-2. Zr合金の酸素によるアモルファス化と結晶化

酸素吸蔵処理によりアモルファス化した試料は①～④で⑤のZrPdはアモルファス化しなかった。図-4-4は、試料①を用いて酸素吸蔵を行なった代表例である。図中写真の右肩に示された温度、時間は0.1MPaのO<sub>2</sub>ガス中での加熱処理条件を示している。写真(b)～(d)で明らかな様に、アモルファス化はZr<sub>3</sub>Al結晶でまず始まり、Zr<sub>2</sub>Al結晶ではZr<sub>3</sub>Alが十分アモルファス化した後に進行する。図-4-5は、このような処理によりアモルファス化したZr-Al合金の加熱による結晶化過程を示したものである。加熱温度、時間は、図-4-4同様写真右上に示す。結晶化は、十分アモルファス化していない一部結晶領域やZr<sub>3</sub>Alで優先して始まり、次いでZr<sub>2</sub>Alで起こるが、Zr<sub>2</sub>AlではZr<sub>3</sub>Alで十分に結晶化が終わった後もまだ細かな微結晶が析出している程度である。すなわち、Zr<sub>2</sub>AlではZr<sub>3</sub>Alよりアモルファス化しにくく、また結晶化温度も高い。図-4-6は、このような酸素によってアモルファス化したZr<sub>3</sub>Al, Zr<sub>2</sub>Al合金の加熱に伴う結晶化の詳細を回折パターンによって示したものである。両方のZr-Al合金で結晶化温度に差はあるものの、それぞれ基本的にはZrO<sub>2</sub>, ZrO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が析出している。表-4-3は、このような酸素吸蔵によるアモルファス化、結晶化の実験を、試料②～⑤についても行ないそれらの結果をまとめたものである。表より、これらZr合金のア

表-4-3. Zr合金の酸素との反応によるアモルファス(A<sub>m</sub>)化

試料(結晶構造)	酸素吸蔵温度(1atm)	A <sub>m</sub> 化(yes or no)	第一ハロー・リングの位置	A <sub>m</sub> の結晶化(ZrO <sub>2</sub> の結晶化温度)	結晶相	酸化物の生成熱(KJ/mol)
Zr <sub>2</sub> Al (tetra)	773 K	YES	t・ZrO <sub>2</sub> の(111)	983 K	ZrO <sub>2</sub> , ZrO, α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = -1676
Zr <sub>3</sub> Al (f.c.c.)	673 K	"	"	848 K	ZrO <sub>2</sub> , ZrO, κ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
ZrCo (cubic)	533 K	"	"	623 K	ZrO <sub>2</sub> , CoO	CoO= -239
Zr <sub>2</sub> Ni (tetra)	503 K	"	"	553 K	ZrO <sub>2</sub> , NiO	NiO= -240
Zr <sub>2</sub> Cu (tetra)	483 K	"	"	513 K	ZrO <sub>2</sub>	CuO= -150
ZrPd (f.c.c.)	503 K	NO				PdO=-85

ZrO<sub>2</sub>=-1097

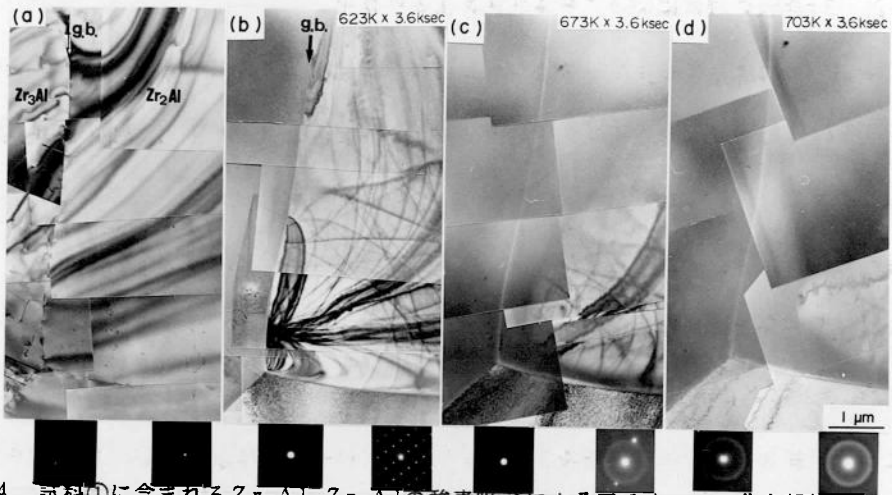


図-4-4. 試料①に含まれる  $Zr_3Al$ ,  $Zr_2Al$  の酸素吸蔵によるアモルファス化と組織変化。(a)で粒界(↓)より右の結晶が  $Zr_2Al$  で、左が  $Zr_3Al$  である。アモルファス化の速度は、 $Zr_3Al$  の方が  $Zr_2Al$  より早い。(写真右上の数字は、0.1MPaの酸素ガス中での加熱温度と時間を示す)

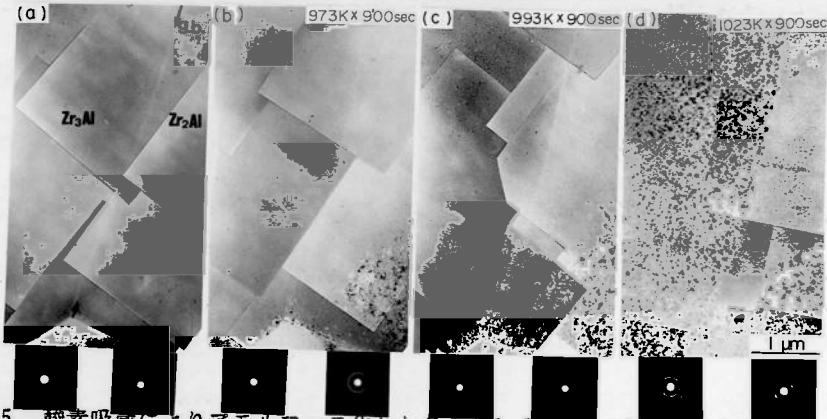


図-4-5. 酸素吸蔵によりアモルファス化した  $Zr_3Al$ ,  $Zr_2Al$  の結晶化と組織変化。(a)は酸素吸蔵により完全にアモルファス化した  $Zr_3Al$ ,  $Zr_2Al$  を示している。結晶化は  $Zr_3Al$ ,  $Zr_2Al$  の順に起こる。(写真右上の数字は、 $2.7 \times 10^{-5}$ Paの真空中での加熱温度と時間を示す)

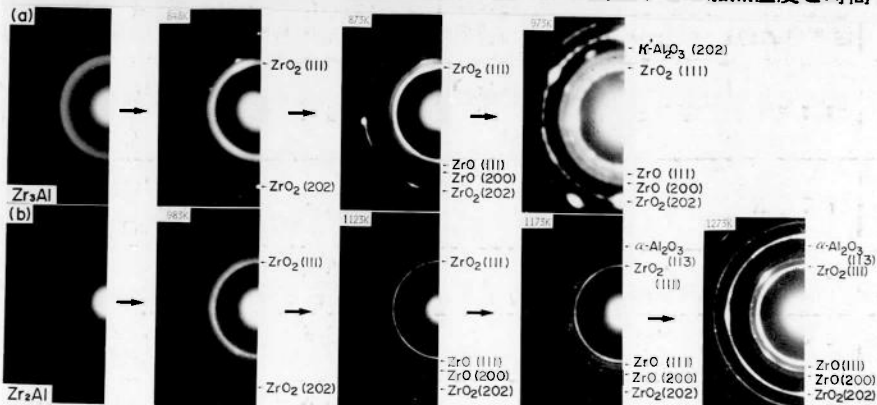


図-4-6. 酸素吸蔵によりアモルファス化した  $Zr_3Al$ ,  $Zr_2Al$  の結晶化に伴う回折図形変化。アモルファスの第一ハローリングの位置は、両結晶とも  $t-ZrO_2$  の(111)に一致している。結晶化温度は、 $Zr_3Al$  の方が  $Zr_2Al$  より低いが、結晶相は基本的に両方とも  $Zr$  と  $Al$  の酸化物である。

モルファス化に関しては、(1)アモルファスの第一ハローの位置はすべて $t\text{-ZrO}_2$ の(1 1 1)と一致する、(2)結晶化温度は試料①～④の順に低くなる。したがって、形成されたアモルファスの安定性は試料④～①の順に高くなる、(3)電子線照射によるアモルファス化の結果から周期率表で遠く離れた族の金属から成る二元系にはアモルファス化しやすい化合物が形成されることが分かっている<sup>11)</sup>。水素吸蔵によるアモルファス化ではこの可能性が強いが、酸素吸蔵によるアモルファス化にはこのルールは当てはまらない、(4)以上の結果から、Al, Co, …の酸化物生成エンタルピーを比較することにより、アモルファス化のためには第二元素の酸化物生成エンタルピーが第一元素の酸化物生成エンタルピーの15%以上である(表-4-3)が必要である、などが結論づけられる。

### 3-3. オージェ電子分光法による測定

オージェ電子分光法(AES)は、合金や化合物の組成分析はもとより構成原子の局所的電子状態を測定することが可能であり、水素・酸素によりアモルファス化するZr合金のアモルファス化機構を考える上で重要である。本実験では、水素、酸素によりアモルファス化した $Zr_3Al$ 合金において、Zr, Al原子と水素、酸素原子との結合状態や電子状態の変化について調べた。

#### [A]水素吸蔵によりアモルファス化した $Zr_3Al$ のAES

図-4-7は、試料A, C, DのAl[2P, V, V]( $V = 3s, 3p$ )スペクトルである。試料Cでは高エネルギー側にZrとの合金化によると考えられる形状変化と低エネルギー側へのピークシフトが見られる。しかし、試料C, Dとでは試料Dで低エネルギー側に多少の形状変化が生じているものの、ピーク位置の変化は少なく、水素吸蔵によりAl原子はほとんど影響を受けていないことを示している。図-4-8は、水素のZr原子への影響を調べたもので、試料B, C, DのZr[3d, 4d, V]( $V = 5s, 5d$ )スペクトルである。試料B, Cでは、ピークシフトや形状変化はほとんど見られないが、試料Dの水素によりアモルファス化した $Zr_3Al$ では、低エネルギー側でピーク形状の変化が起こっている(↑)。これは、図-4-8から得られる積分 $N(E)$ スペクトル(図-4-9)でより顕著となる。すなわち、試料B, Cのスペクトルに比べ、試料Dでは価電子の深い位置での変化が見られる。ジルコニウムは水素との結合力が強く、複数の水素化合物が

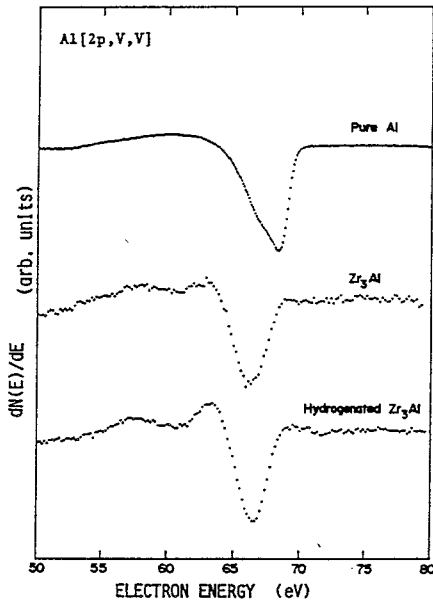


図-4-7. Al(A),  $Zr_3Al$ (C), 水素吸蔵によりアモルファス化した $Zr_3Al$ (D)のAl[2p, V, V]オージェスペクトル。

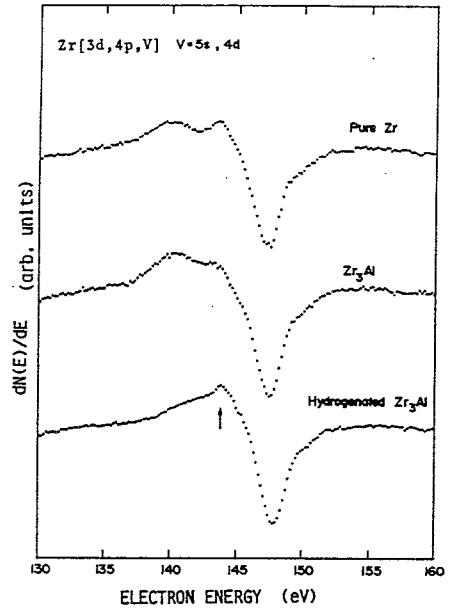


図-4-8. Zr(B),  $Zr_3Al$ (C), 水素吸蔵によりアモルファス化した $Zr_3Al$ (D)のZr[3d, 4p, V]オージェスペクトル。

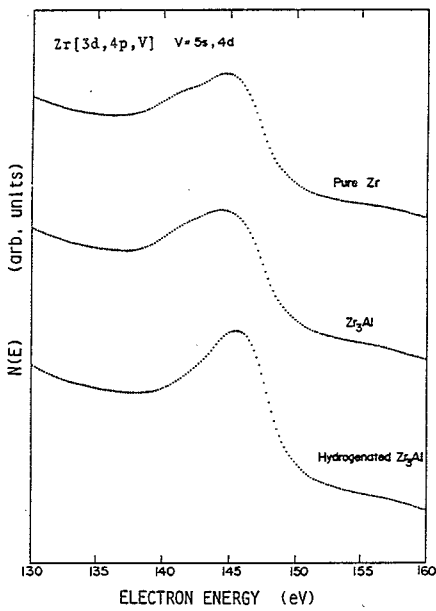


図-4-9. 図-4-8の積分形スペクトル。

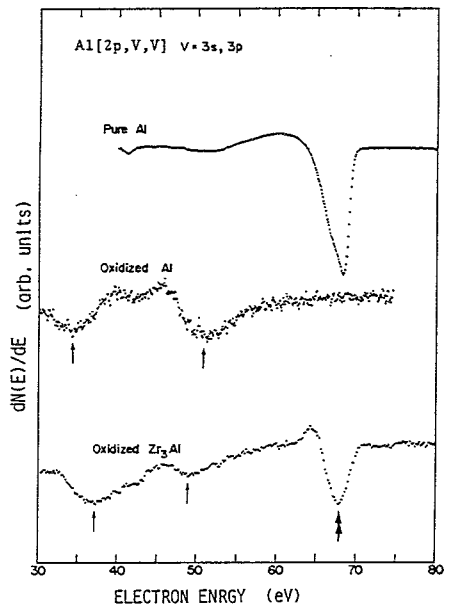


図-4-10. Al(A), 酸化したAl(A'), 酸素吸蔵によりアモルファス化した $Zr_3Al$ (E)のAl[2p, V, V]オージェスペクトル。

存在する。したがって、このZr[3d, 4p, V]スペクトルの変化は、Zr-Hの強い結合を示している。

#### [B]酸素吸蔵によりアモルファス化したZr<sub>3</sub>AlのAES

図-4-10に試料A, A', EのAl[2p, V, V]スペクトルを示す。Alが酸化すると68eVの[2p, V, V]スペクトルはなくなり、35eV, 51eVに新たなピーク(↑)を生じる。この2つのピークはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>によく一致しており<sup>12)</sup>、Alを酸化させることにより、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が形成されたことを示している。一方、試料Eの酸素によりアモルファス化したZr<sub>3</sub>Alでは、pure Al(↑)と酸化物のピーク(↑)とに分かれる。この酸化物のピークは試料A'のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のピークに厳密には一致していないが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の配位数に近い酸化物と考えられる。したがって、酸素吸蔵によりアモルファス化したZr<sub>3</sub>AlにおけるAl原子は、その一部は酸化されるが、酸化の影響をほとんど受けないAl(↑)も存在していることがわかる。図-4-11は、酸素吸蔵によるZr原子の価電子の変化を調べたもので、試料B, B', EのZr[3d, 4p, V](V=5s, 4d)スペクトルを示している。pure Zrが酸化すると低エネルギー側に酸化物のピークがあらわれる(↑)<sup>13)</sup>。一方、試料EではB, B'とそのピーク位置のシフトはあるものの、pure Zr(↑)とその酸化物(↑)のピークとに分かれる。これは図-4-12のN(E)スペクトルを見るとより顕著となる。試料B'の酸化したZrでは低エネルギー側(価電子帯の深い位置)への電荷の移動がおこっているが、酸素吸蔵によりアモルファス化したZr<sub>3</sub>Alでは試料B'ほど顕著ではなく、Zr原子回りの酸素の配位数が少なくなっていることが考えられる(ZrO<sub>x</sub>: xは広範囲に分布)。さらに、図-4-13は、Zr[3d, V, V]スペクトルを示しているが、試料B', Eにおいてピーク形状の変化、ピークシフトが見られ、酸化Zrと酸素吸蔵によりアモルファス化したZr<sub>3</sub>AlにおいてZr原子回りの酸素の配位が異なっていることが、このスペクトルからも分かる。

#### § 4. 結 論

主に、電頭とオージェ電子分光法を用いて、Zr系金属間化合物の水素・酸素の吸蔵によるアモルファス化について実験を行ない、以下の結果を得た。

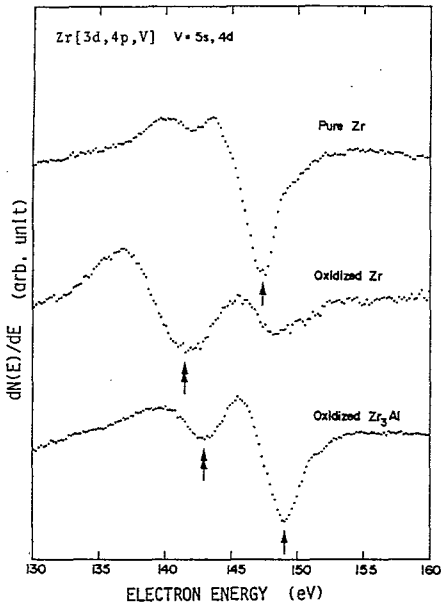


図-4-11. Zr(B), 酸化したZr(B'), 酸素吸蔵によりアモルファス化したZr<sub>3</sub>Al(E)のZr[3d, 4p, V]オージェスペクトル。

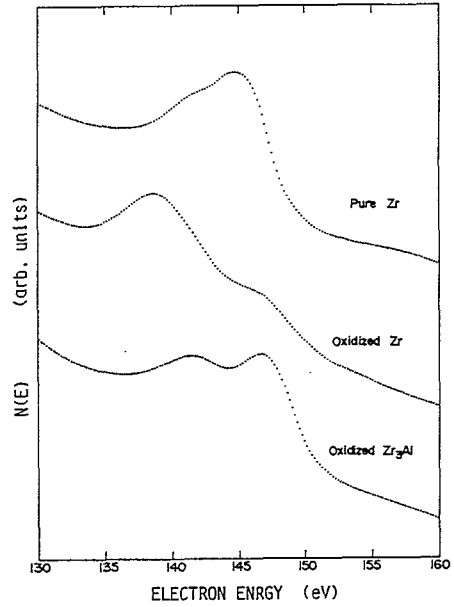


図-4-12. 図-4-11の積分形スペクトル。

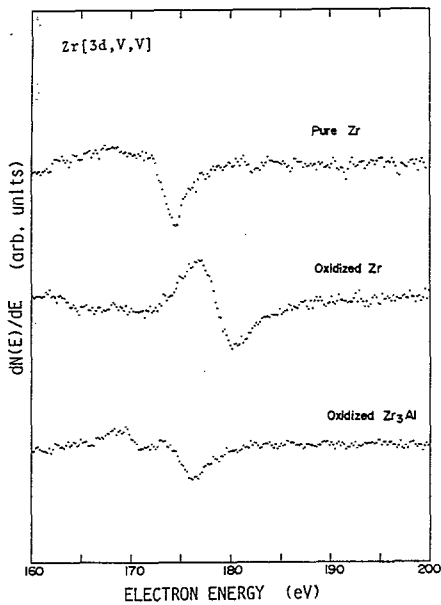


図-4-13. Zr(B), 酸化したZr(B'), 酸素吸蔵によりアモルファス化したZr<sub>3</sub>Al(E)のZr[3d, V, V]オージェスペクトル。

1. 水素吸蔵によるアモルファス化:

(1)  $Zr_3Al$ ,  $Zr_2Al$ ,  $ZrCu$ 合金で、アモルファス化が観察されたが、他の合金では試料の微粉化が生じた。

(2)アモルファス化したこれら合金を真空中加熱により結晶化させると、基本的にはZrの水素化物とZr合金にわかれて結晶化する(例えば、 $Zr_3Al$ では $ZrH_2$ と $Zr_2Al$ )。

2. 酸素吸蔵によるアモルファス化:

(1)  $Zr-Al$ ,  $Zr-Co$ ,  $Zr-Ni$ ,  $Zr-Cu$ 合金でアモルファス化が観察されたが、 $Zr-Pd$ 合金ではアモルファス化しなかった。

(2)このアモルファス化は、Zrとその第二元素の酸化物生成エンタルピーとが深く関係している。すなわち、Zrと第二元素( $Al, Co\cdots$ )の酸化物生成エンタルピーが近い値を持つ合金ほど安定なアモルファス相を形成する。

(3)これらのアモルファス化したZr合金を真空中加熱により結晶化させると、表-3で示されるように、基本的にZrの酸化物とそれぞれ合金の第二元素の酸化物とが結晶相として現われる。

3. オージェ電子分光の結果から、

(1)水素吸蔵によりアモルファス化した $Zr_3Al$ では、水素原子はZr原子に優先的に配位している。

(2)酸素吸蔵のよりアモルファス化した $Zr_3Al$ では、優先的なAlの酸化物形成のため、Zr回りの酸素の配位数は広範囲に分布しており、不完全なZrの酸化物が形成されている。

[参考文献] (第4章)

- 1) P. Duwez, *Nature*, 187(1960)869.
- 2) H. Mori and H. Fujita, *Jpn. J. appl. Phys.*, 21(1982)L494-496.
- 3) 増本 健, 深道和明, “アモルファス合金—その物性と応用—”, アグネ, (1981)2-3.
- 4) A. Ye. Vermakov, *Phys. Met. Metall.*, 52(1981)50.
- 5) R. B. Schwarz and W. L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.*, 51(1983)415.
- 6) X. L. Yeh, K. Samwer and W. L. Johnson, *Appl. Phys. Lett.*, 42(1983)242.
- 7) K. Samwer, X. L. Yeh and W. L. Johnson, *J. Non-cryst. Solids*, 61&62(1984)631.
- 8) H. Fujita, *J. Electron Microscopy Technique*, 3(1986)45-56.
- 9) M. Komatsu, H. Itoh, H. Nakayama and H. Fujita, *Proc. XIth Int. Cong. on EM, Kyoto, II* (1986)997-998.
- 10) H. Nakayama and H. Fujita, *In Situ Experiments with HVEM, Research Center for UHVEM Osaka Univ., Osaka*, (1985)417-420.
- 11) H. Mori, H. Fujita, M. Tendo and M. Fujita, *Scripta Met.*, 18(1984)783-788.
- 12) H. H. Madden and D. W. Goodman, *Surf. Scie.*, 150(1985)39.
- 13) G. N. Krishnan et al, *J. Electrochem. Soc.*, 128(1981)191.



## 第 5 章 超高電圧電子顕微鏡用超高温加熱装置の開発とその材料学への応用

### § 1. 緒言

超高電圧電顕における最大の効用である“その場観察法”は、電顕内で試料を冷却、加熱、引っ張り、雰囲気ガスなどの種々の環境下に保ちながらそこに現われる諸現象を動的に研究できることである<sup>1)~6)</sup>。すでに、種々の温度領域で試料の引っ張り変形が可能な $\pm 10^\circ$ 全方位傾斜機構付き万能試料ステージ<sup>7)</sup>、10 Kまで冷却可能な $\pm 10^\circ$ 全方位傾斜機構付き極低温冷却試料ステージ<sup>8)</sup>、雰囲気カプセル(第2章参照)などの開発により、それら装置による材料学への応用が行なわれている<sup>9)~12)</sup>。しかし、これら装置の試料加熱温度の上限は、高々1300 Kまでに限られており、最近その研究開発が重要視されている高融点金属、セラミックスなどの高温材料中に起こる相変態、再結晶、回復、焼結機構、などの高温物性を幅広く研究するためには、これ以上の温度領域に試料を加熱できる装置の開発が不可欠である。現在加熱ステージの最高加熱温度を制限している主要因は、加熱ヒーターにタングステンコイルを使用しているためで、発熱部と雰囲気との酸化反応や試料保持台とヒーター間の熱伝導率の低さなどが考えられる。そこで本研究では、これらの点を考慮して、従来の加熱方式とは全く違った電子ビーム加熱方式を用いて電顕内で最高2300 Kまで加熱可能な超高温加熱ステージの開発を試み、セラミックスを中心とする高融点材料に応用した。

### § 2. 超高温加熱装置の構成とその諸特性

本装置は、電顕用試料加熱方式として従来にない全く新しい電子ビーム加熱を採用した。これにより、電顕内で試料を最高2300 Kまで加熱することが可能となった<sup>13)</sup>。図-5-1は、この加熱方式の基本原理となるシステムの電気回路構成である。図で試料は、試料筒の先端部(フィラメントと同じ位置)に置き、電気的にアース電位とする。そして、円形の一重フィラメントに0.15 mmφのトリエテッドタングステン・ワイヤーを用い、試料筒に同心円状にセットし、

フィラメント電源により5～8 Aの直流電流を通電し、フィラメントを加熱する。次に高圧直流電源により-50～-650 Vの範囲でフィラメントと試料筒間に負電圧を印加することにより、赤熱したフィラメントより放出された熱電子が加速され試料筒にたたき付けられて、試料の温度が上昇する仕組みである。これは2極真空管の原理そのもので、温度の制御はフィラメント電流とそれに印加される負電圧を変化させることにより行なわれる。また、直接電子ビームにより加熱される試料筒及びフィラメント支持台の材質は、タンタルが用いられ、高電圧の絶縁には耐熱、耐絶縁性の高いマコール・セラミックスが加工部品として組み込まれている。

図-5-2および図-5-3は、このような電子ビーム加熱方式を用いて、実際の3 MV超高電圧電頭に製作した±8°全方位傾斜機構付きの超高温加熱ステージの概略図と外観写真である<sup>14)</sup>。図-5-2において、試料はタンタル製の試料ホルダー先端部(フィラメント部)にネジ(タンタル製)で締め付けてセットされ、熱電対(W/Re5%-26%)

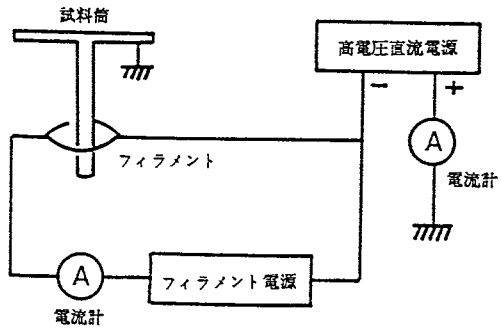


図-5-1. 超高温加熱装置の加熱方式。

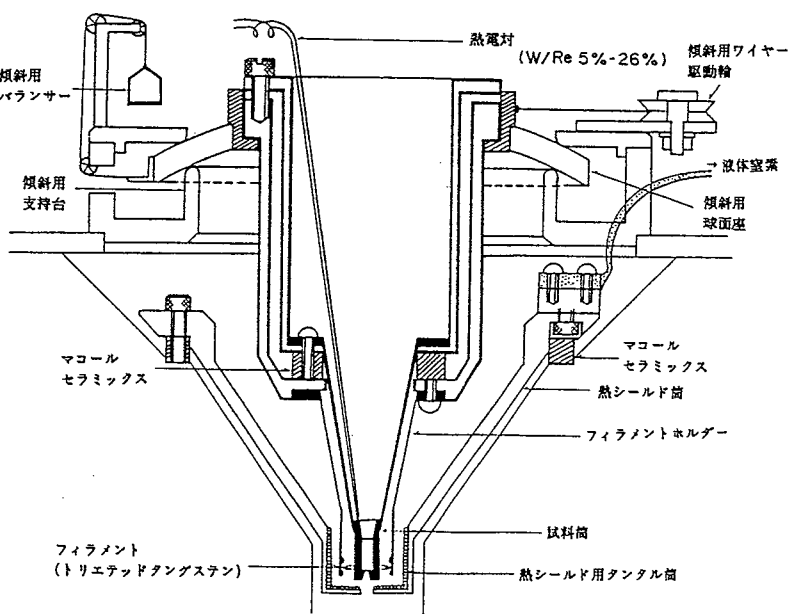


図-5-2. ±8°全方位傾斜機構付き超高温加熱装置の断面図。

により試料温度を測定しながら、図-5-1と同方式の制御システムにより電子ビーム加熱される。試料傾斜機構は、その曲率半径の中心が試料ホルダー先端の試料位置にあるような球面座を用いて、試料筒全体をその上に乗せて、小形直流モーターとステンレスワイヤーにより球面座上を滑らせて傾斜させる方式で、この機構により、試料は全方位に最大±8°まで傾斜可能である。

また、最高2300 Kまで温度上昇する試料先端部から対物レンズを保護するために、タンタル板とコーン状ステンレスシールドが設けられており、このシールドは液体窒素の入った容器に銅の帯で接続され、対物レンズ、対物絞りなどを高温から保護している。このシールドにより、試料温度が2300 Kの時でも対物レンズのポールピースの温度は、高々300～320 Kに押さえられる。

### § 3. 実験結果

#### 3-1. $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末の焼結と結晶粒成長<sup>14) 15)</sup>

一般にセラミックスは硬度も高く、耐熱性、耐食性、絶縁性などに優れているが、脆いことが大きい欠点である。これはセラミックスの多くが、粉末焼結によって形成されることに依存しており、この過程で形成される無数の気孔や粒界構造などの格子欠陥、材料固有の化学結合が深くかかわり合っている。しかし、このような材料の機械的性質を左右する焼結機構を研究するためには金属材料でなされてきたように<sup>9)</sup>、電頭内で物質本来の性質を再現するのに必要な厚さの試料を種々の環境下に保ちながら観察することが必要である。図-5-4は、本研究で行なわれた実験が、十分厚い(バルク材)試料で現われる現象と同じものであることを示した一例である。写真(a)は、厚さ約5  $\mu\text{m}$ の $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ +0.1 wt% MgO 試料を電頭内(真空度 $10^{-4}$  Pa)で1800 K, 1.8 ks焼鈍したもので、写真(b)は厚さ約0.5 mmの同種試料を1気圧の空气中で同じく処理した後、30  $\mu\text{m}$ までダイヤモンドペーストにより機械的研磨し、最終的にイオンエッチングにより電頭用試料としたものである。この試料の比較から、前者は $10^{-4}$  Pa程度の真空中処理にも拘わらず、後者と粒度及びその形状とも殆ど差は認められない。よって、以後の実験においても、試料厚さは約5  $\mu\text{m}$ を選んで行なった。図-5-5, 6は、それぞれ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

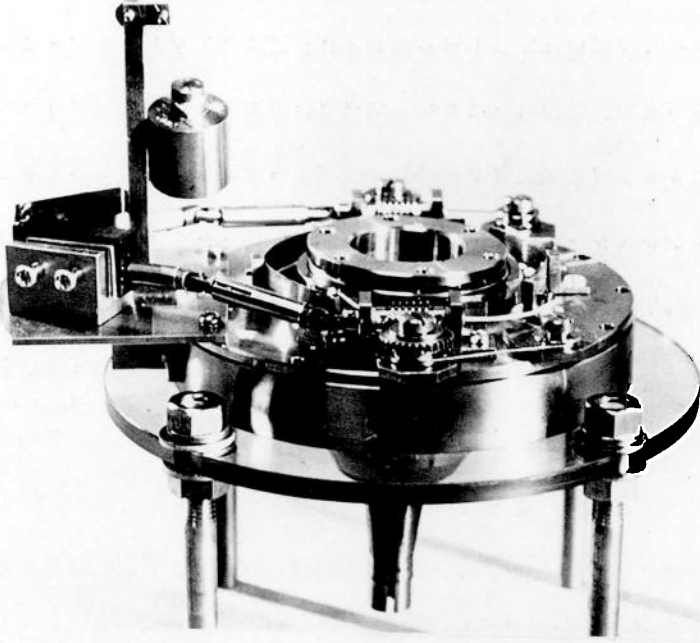


図-5-3. 超高温加熱装置の外観写真.

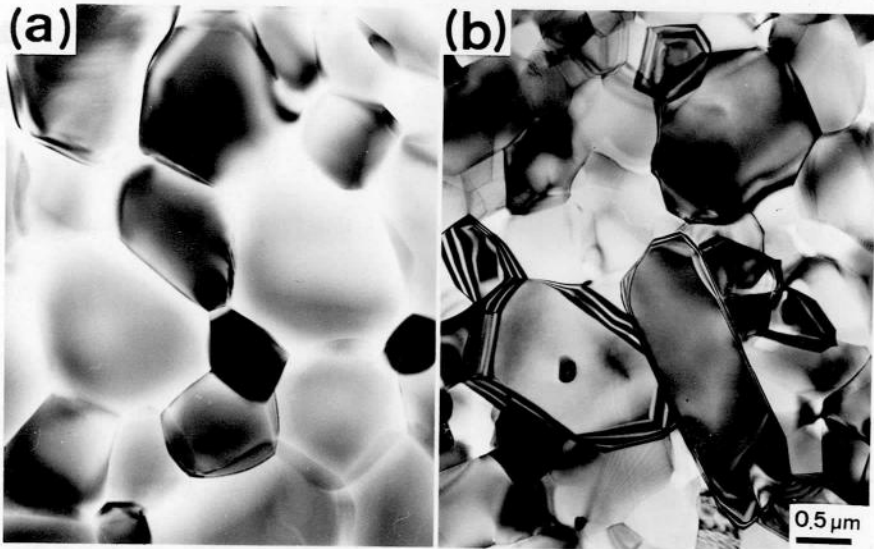


図-5-4. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の焼結ならびにその後の粒成長に対する試料厚さ効果.

および  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0.1 \text{ wt}\% \text{MgO}$  粉末を  $2300 \text{ K}$  まで加熱したときに生ずる焼結とその後の粒成長について示したものである。加熱は常温より  $2300 \text{ K}$  まで順次高めて行き、目的の現象が現われ始めるとその温度に止めて連続観察を行なった。また、これらの写真は、いずれも VTR で直接録画した (1 コマ 1/30 秒) ものをモニター画面上で  $35 \text{ mm}$  フィルムに接写して、その代表的なものを並べて作成しており、各写真の右上隅に各段階の試料温度を示してある。

以後の連続写真はいずれもこれと同様にして作成したものである。

図-5-5, 6 で共通に言えることは、焼結の初期では  $0.1 \mu\text{m}$  単位の微細な  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子を核として、それに接触しているそれより大きい粒子が順次核となっている粒子の方位に等しくなるように再結晶を起こす (epitaxial recrystallization) 現象<sup>16)</sup> がまず現われ、試料の各所に同一方位の粉末集団が形成される<sup>14)</sup>。またこの現象は粒子径が小さく ( $0.1 \mu\text{m}$  程度) になるとその内部の格子欠陥が外部へ逃げ去り易くなるか、または転位などは表面に垂直に分布することによって、その粒子の蓄積エネルギーを著しく減少させる。すなわち回復が容易に起こって熱的に安定化する。したがってこのような微粒子は自分に接触している大きい隣接粒子 (この場合には上述と反対の理由で粒子は十分格子欠陥を含んで蓄積エネルギーは大きい状態にある) の中に自分が核となって再結晶を誘発する役目を果たす。図-5-5, 6 の (a) で一見 1 個の粒子のように見えているものの多くはこの粉末集団である。この粉末集団は方位を同じくしているため、その後の相互拡散は粒界を通じて容易にかつ迅速に行なわれ、粉末集団はそれぞれ 1 個の結晶粒に併合される。以上の過程が焼結の第一段階である<sup>17) 18)</sup>。この機構は最小粒径が  $1 \mu\text{m}$  程度で、周囲の粒との大きさの差が大きく、しかも各粉末粒子が何等かの意味で弾性的な蓄積エネルギーを有する場合に効果的に起こるが、一度再結晶が完了した後の粒成長の駆動力は接合界面の界面エネルギーによって支配される。この過程が焼結の第二段階であり、後刻部分的に結晶の粗大化の走る現象が三段階となる<sup>17)</sup>。ところが、図-5-5 と 6 を比較して見ると、 $2100 \text{ K}$  までは両者とも粒径に大した変化がないが、 $2200 \text{ K}$  では  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の方は急速に粒成長が起こって  $2300 \text{ K}$  では粗大化 (coarsening) が著しくなっているのに較べて、 $0.1 \text{ wt}\% \text{MgO}$  添加のものでは  $2200 \text{ K}$  でも大差なく、 $2300 \text{ K}$  でやっと部分的な成長が始まっている。このことは、後者

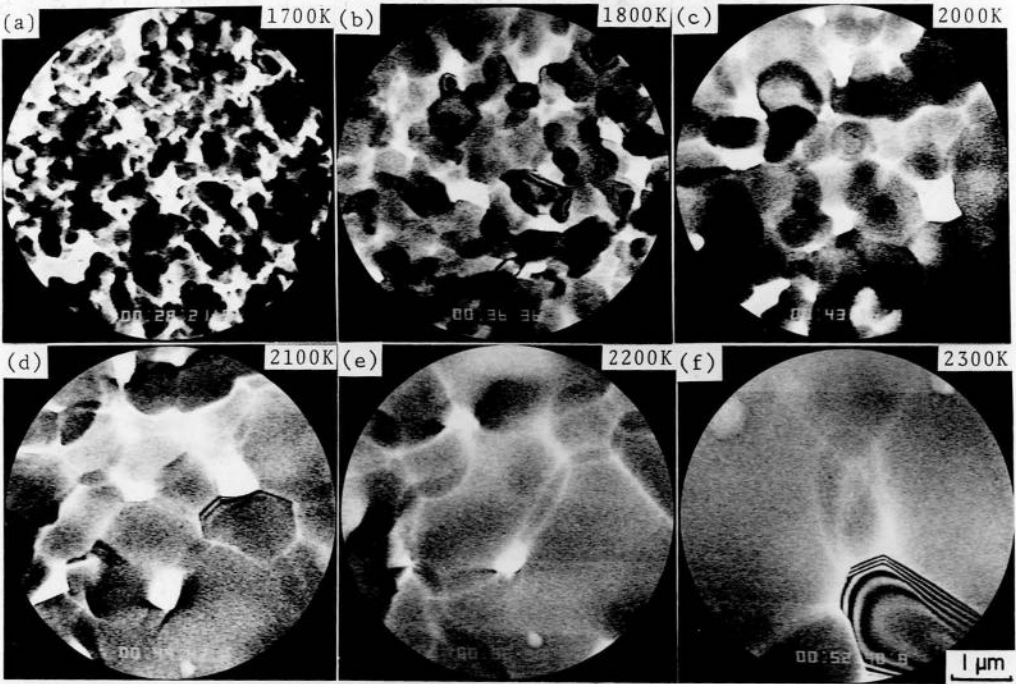


図-5-5.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末の焼結および粒成長過程. 右上隅の値は加熱温度を示している。結晶粒が温度とともに成長していることが分かる(VTRより転写。)

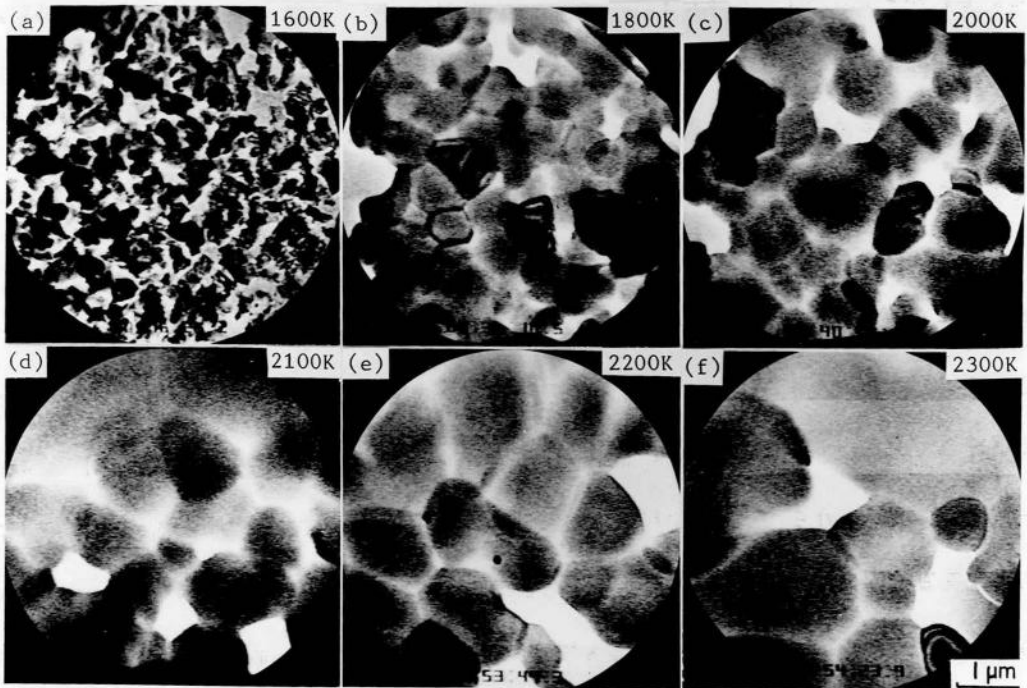


図-5-6.  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.1 \text{ wt}\% \text{MgO}$ 粉末の焼結と粒成長過程。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の結晶粒は1800~2200Kまで大きい変化がない(VTRより転写。)

では熱的に安定なスピネル構造の $MgAl_2O_4$ の薄層が $1800 \sim 2000 K$ で殆ど $\alpha-Al_2O_3$ 粒子を包むようになり、そのために粒成長を制御しているが、 $2300 K$ 近くではそれら $MgAl_2O_4$ の薄層が $\alpha-Al_2O_3$ に吸収され始める結果、界面エネルギー支配の $\alpha-Al_2O_3$ 粒の成長が急速に起こることを示している。ただし、この場合にも $MgO$ の作用によって各粒界エネルギーの減少と均一化が起こり、 $Al_2O_3$ のみの場合よりは粒併合による粗大化の速度は抑制される<sup>19)~30)</sup>。

### 3-2. $Al_2O_3$ の粒界移動と<sup>17) 31)~37)</sup>、それを利用した気孔(pore)の除去<sup>14) 29) 38)~42)</sup>

既述のごとく高温における結晶粒界の移動は粒界エネルギーによって支配され、いわゆる粒界反応<sup>16)</sup>によって進行する。図-5-7はこの粒界反応を図示したもので、例えば粒界3重点aでの粒界エネルギーは、

$$\frac{E_1}{\sin \theta_1} = \frac{E_2}{\cos \theta_2} = \frac{E_3}{\cos \theta_3} \quad (E_1, E_2, E_3: \text{粒界エネルギー})$$

の関係によりつり合いが保たれている。即ち、 $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = 120^\circ$ のときが最も安定な粒界点で、それより角度が小さくなるにつれてそのバランスは崩れる<sup>17)</sup>。今粒界a-bの粒界エネルギー( $E_3$ )が他の粒界のそれらより高いときには図中の符号①→②→③→④の順に全部の粒界が移動して粒界a-bの代わりによりエネルギーの低い粒界(c-d)が新たに形成される。図-5-8は、この一例であるが、粒形断面が五角形になった粒は急速に収縮することが理論通りに起こり、そのため図のように隣接した2ヶの結晶粒(A; B)が同時に消滅することが屢々起こる。また、このような高温での粒界移動の速度および方向は負荷応力に強く依存<sup>43)</sup>するが、図-5-8の例ではその画面タイマーより約 $0.4 \mu/s$ である。

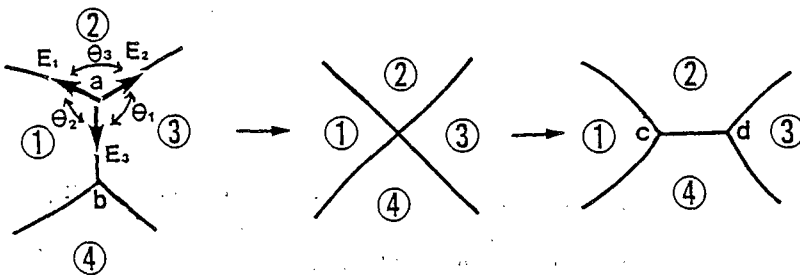


図-5-7. 結晶粒の成長過程における粒界の移動。

一方焼結で形成される気孔(pore)は、焼成後のセラミックス材料の機械的性質に直接影響を与えるもので、高温でのその挙動解明は極めて重要である。 図-5-9は、1570~1800Kの比較的低い温度範囲での $Al_2O_3$ 中の気孔挙動を観察したものである。 写真(a)では、すでに粒内、粒界に数個の気孔が見られるが、矢印(↑)で示された粒界上の2つの小さな気孔は、温度の上昇と共に粒界上を移動して合体し(写真(b))、1個の気孔に成長する。 このように1600Kまでの温度では、焼結時の粒成長(焼結の第二段階)に伴う気孔の発生と成長が各所で起こる。そして、さらに温度を上げるとこれら粒界上の気孔の消滅が始まり、1640Kでは(写真(d))粒界上の殆どの気孔が消滅している。しかし、粒内に閉じ込められた気孔(↑)は、この温度ではもちろん1800K(写真(e))でも消滅していない。 図-5-10,11は、さらに温度を2200Kまで上げることにより、このような粒内に閉じ込められた気孔の高温での挙動を調べたものである。 図-5-10で見られるように、このような高温では小さな気孔は粒内を移動(↑)し、

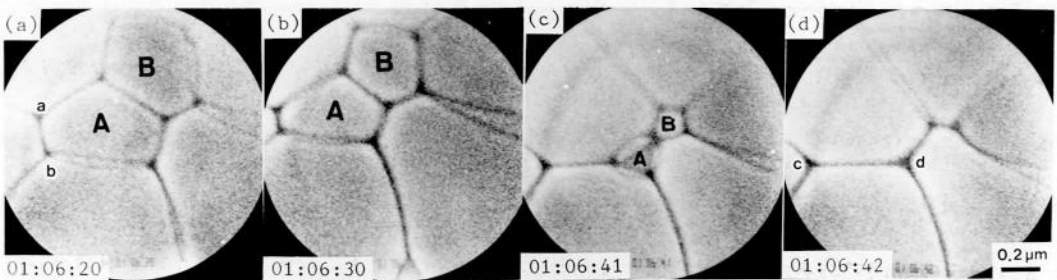


図-5-8.  $Al_2O_3 + 0.1 \text{ wt\% MgO}$  結晶粒の2200Kにおける成長。写真でAおよびBの結晶粒が同時に消滅している(VTR)。

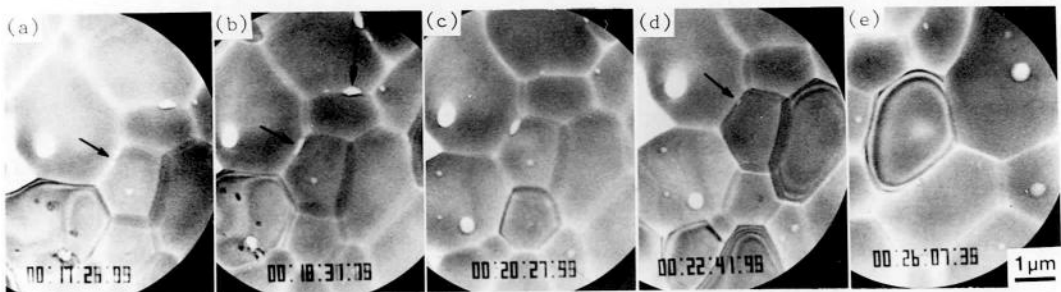


図-5-9. 1570~1810Kにおける $Al_2O_3$ 中の気孔の生成とその成長過程の連続観察。1600Kまでの温度では、粒界上の気孔の移動と合体(写真(a), (b))が起こり、温度の上昇につれて粒界上の気孔は消滅する(写真(c), (d))が、粒成長により既に粒内に閉じ込められた気孔(写真(e))は、残留気孔となり、容易には消滅しない。



大きな気孔と遭遇すると合体する。また図-5-11では、表面近くの気孔(↑)が表面へ上昇運動して消滅している過程が見られる。しかし、このような移動により消滅する気孔の数は少なく、粒内気孔の殆どが残留気孔として残る。

このような気孔を消滅させるには前述の粒界移動を用いると効果的である。図-5-12はこの一例で、前述のごとく写真(a)では、粒成長に伴う結晶粒x, yの収縮が始まりつつあるが、矢印で示した3個の気孔(a, b, c)が粒成長により移動(結晶粒yの収縮)する近傍の粒界と接触して、それに次々と吸収されて消滅することが分かる。図-5-13はこの気孔の消滅過程を1個の気孔(図-5-12の気孔c)に注目し、VTRをコマ送りして詳細に解析したものである。写真(a)~(d)で見られるように、球状気孔は最初に粒界と接触した下部の方から消滅し始め、次いで上側へと続く。この間の時間は、僅か1秒以内である。この現象は放射線損傷などで形成されるvoidなどの除去にも効果的に利用できるもので、筆者らは異種原子を加えてその化学反応を利用するものを“内科的手法”と呼び、それに対してこの手法を“外科的手法”と呼んでおり、今後広範に利用できる手法である。またこの手法によって、粗大化した結晶粒は高温加工による動的再結晶を用いると微細化も容易に行なえるし、また負荷応力を制御することによって最初から粗大化を防ぐことも可能である。

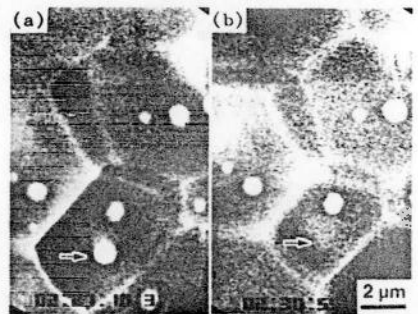
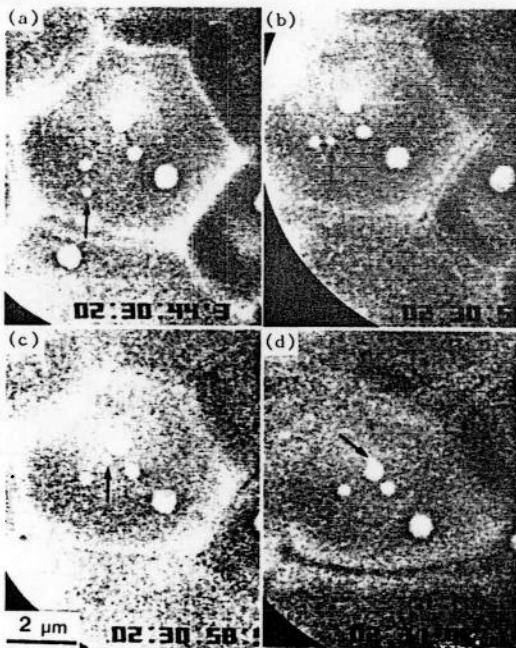


図-5-10.  $Al_2O_3 + 0.1wt\% MgO$  焼結体の粒内に閉じ込められた気孔(残留気孔)の2200Kにおける挙動。このような高温では、小さな気孔は粒内を移動し、別の気孔と遭遇すると互いに合体する。

図-5-11.  $Al_2O_3 + 0.1wt\% MgO$  焼結体の2200Kにおける残留気孔の試料表面への消滅。結晶粒の表面近くの気孔は、鏡像力により表面へ移動して消滅する。

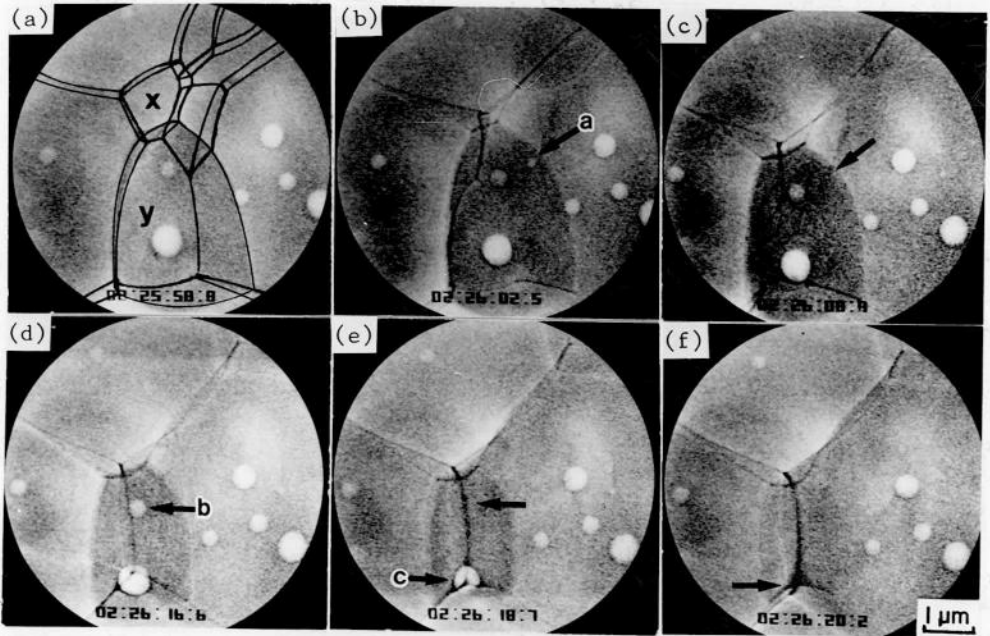


図-5-12. 2200 Kにおける $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.1 \text{ wt}\% \text{MgO}$ 粒界の移動と気孔(矢印)の消滅。写真中結晶粒y中の3ヶの気孔が粒界移動により次々と消滅している。

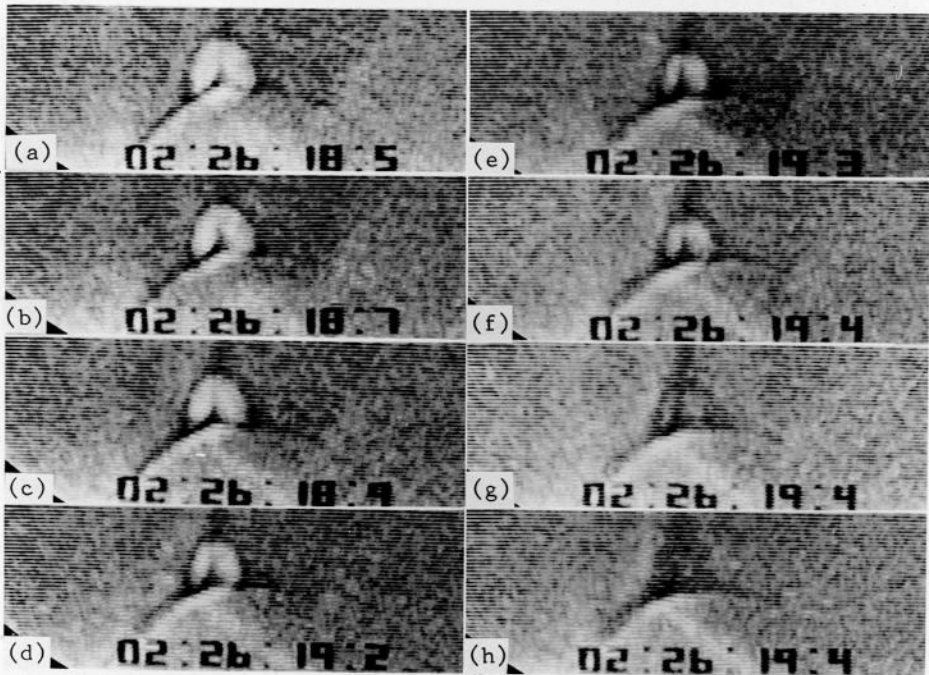
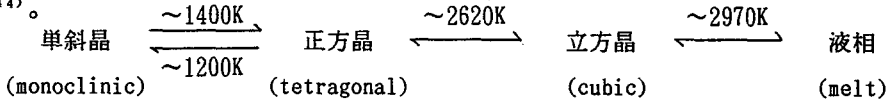


図-5-13. 粒界移動による気孔の消滅過程の解析。前図中写真(e), (f)で見られる気孔の消滅に注目して、その過程をVTRをコマ送りして詳細に観察した。消滅は、気孔全体が均一に収縮して消えるのではなく移動してきた粒界に接触した側から消える。

### 3-3. ZrO<sub>2</sub>の相変態<sup>15)</sup>のその場観察

純粋なジルコニア(ZrO<sub>2</sub>)には3つの結晶相が知られており、それらの転移温度は次のようである<sup>44)</sup>。



立方晶は螢石構造をしており、純ZrO<sub>2</sub>の立方晶(c)→正方晶(t)転移は変位型ではあるがマルテンサイト型ではないと考えられている。しかし、正方晶(t)→単斜晶(m)転移はマルテンサイト型であり<sup>45)~47)</sup>、構成元素の無拡散転移であるため、転移は転移核発生の難易度に左右される。転移核発生の頻度を規定するt相の粒径、応力集中にもとづく転移発生を助長する結晶粒形状、核発生の引き金となる格子欠陥・粒界での結晶学的不整合性とそれらの密度などが、転移挙動・転移温度(Ms)に関与する<sup>48) 49)</sup>。またt→m変態には、約4%の体積膨張と、15%のせん断歪みが伴ない<sup>50)</sup>、後の章で述べるように材料の強靱化を支配する。さらにm相とt相との両相間には表-5-1に示す結晶学的相関がBansalとHeuerらにより見出だされている<sup>51) 52)</sup>。

図-5-14,15は、それぞれ純ZrO<sub>2</sub>の室温で安定なm相の典型的な微細組織(TEM写真)とその結晶構造を示したもので、t→m変態時に現われる双晶構造がその微構造の特徴となっている<sup>47) 52)</sup>。図-5-16はこのようなt→mマルテンサイト変態を超高温加熱ステージを用いて電顕内でその場観察したものである。写真(a)の温度ではm相の典型的な双晶組織が見られるが、温度を上げることにより約1300K(写真(b))で部分的な双晶の消滅が起こり、m→t変態が始まる。

表-5-1 m, t相間の方位関係(理論と実験値)<sup>52)</sup>

Bain対応	晶へキ面	面と方向の並行関係	実測値	理論からの予測値
100	-0.620470	(100) <sub>m</sub> and (100) <sub>t</sub>	~1°	0.88°
010	-0.775527	[001] <sub>m</sub> and [001] <sub>t</sub>	< 1°	0.16°
001	-0.115215	[010] <sub>m</sub> and [010] <sub>t</sub>	~1°	0.85°
100	-0.996597	(100) <sub>m</sub> and [001] <sub>t</sub>	~1°	0.95°
010	-0.014290	[001] <sub>m</sub> and [001] <sub>t</sub>	< 1°	0.26°
001	-0.081067	[010] <sub>m</sub> and [010] <sub>t</sub>	~1°	0.91°



図-5-14. 純 $ZrO_2$ の単斜晶相(m相)に頻度よく見られる双晶組織の電顕写真.

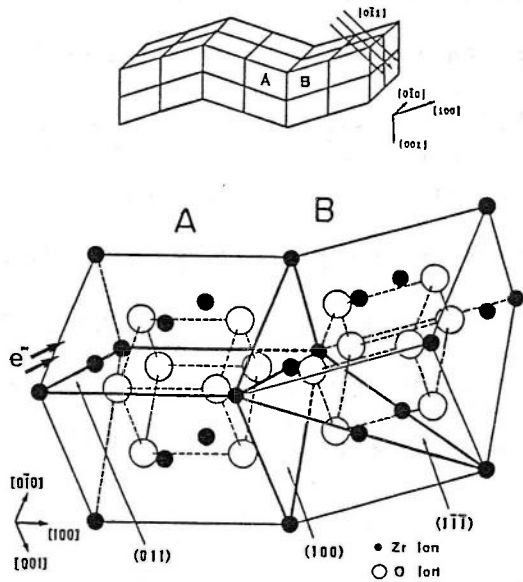


図-5-15. 純 $ZrO_2$ (m相)の結晶構造.

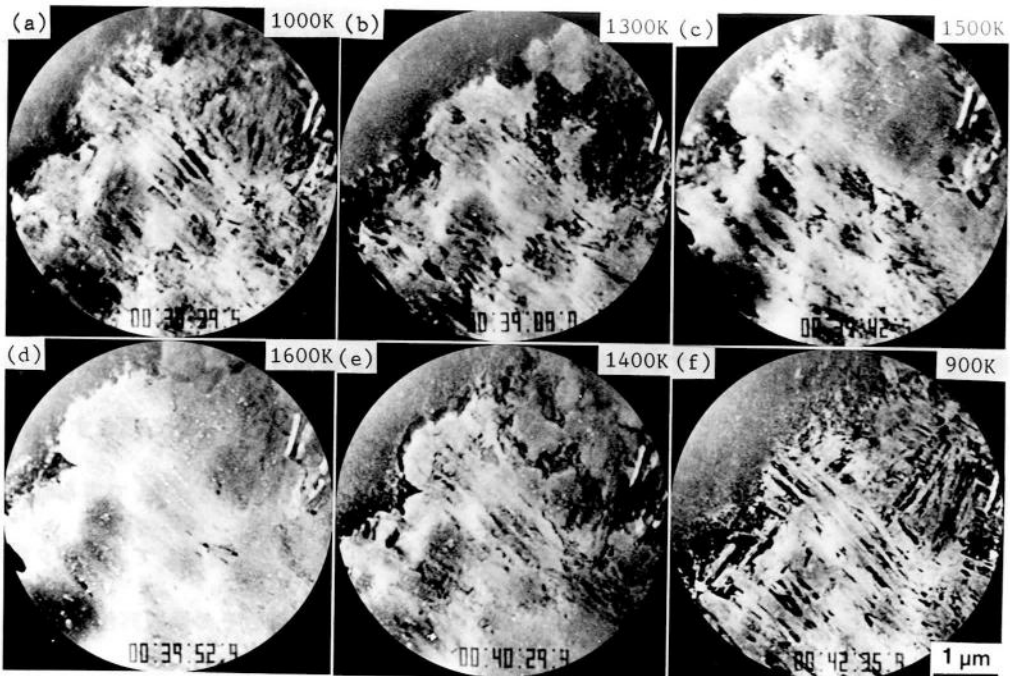


図-5-16.  $ZrO_2$ における熱サイクルによる正方晶→単斜晶変態の連続観察(VTR).

さらに試料温度を増加させると1600 K(写真(d))では双晶も完全になくなりt相への変態が完了する。次にこの状態から、温度を下げると今度は約1400 Kでt→m変態が始まり(写真(e))、900 K(写真(f))でほぼ終わる。またm→tとt→m変態とで、変態温度(Ms)に多少のヒステリシスがあるが、熱サイクルでm↔t変態を繰り返した場合には、ほぼ同じ場所に、同じ形状の細かい板状マルテンサイトが形成されたり消滅したりする。そして、その消失速度は非常に速く、マルテンサイト変態特有の音速程度であると考えられる。なお、このt→mマルテンサイト変態の変態温度は応力に敏感であり、応力の増加とともに上昇して典型的な応力誘起(変態温度:M<sub>d</sub>)マルテンサイト変態を示す。

#### § 4. 考 察

3 MV 超高電圧電顕に、2300 Kまで試料を加熱できる試料処理装置を組み込むことによって、広範な条件下で各種セラミックス内で起こる諸現象を格子欠陥の尺度にまで立ち入って動的に研究することが可能となった。しかし、セラミックスの性質も他の材料同様に格子欠陥を始めとする微細組織の挙動に左右されている関係上、それら微細組織が材料本来の性質を表わすバルク試料と同じ挙動を示す条件で観察しなければならない。その条件とは各現象に対応する格子欠陥の平均自由行程より必ず厚い試料を使用することである。一般に3 μm以上の厚さの試料を用いるとこの条件をほぼ満足するが、もしもこの厚さ以下の試料で実験を行なった場合には、上述の格子欠陥の性質を決定している格子欠陥まわりの歪場が緩和されるために格子欠陥の挙動はバルク試料のものとは著しく異なったものとなり、バルク試料で起こっている現象すら起こらなくなる場合が多い。そこでこれについて本実験を考察するため、前節3-2.で得られた結果のうち、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の粒界上での気孔の消滅及び結晶粒の収縮過程などに着眼して、バルク試料で一般に求められている拡散係数を求めることにより、本実験すなわちその場観察法の評価を行なった。すなわち図-5-10~13の結果を用いて、気孔の消滅速度から物質移動速度を計算し、拡散係数を求める。まず本実験で行なわれたような高温(2100K)では、その拡散機構はAlイオンの体積拡散が律速と仮定<sup>17)</sup>すると、実験で得られた3つの結果より以下のように計算できる。

①“気孔の消滅を利用したAlの自己拡散係数(D<sub>Al</sub>)の計算”

(その1) 半径r=0.34 μmの気孔が2.1秒で0.0625 μmだけ半径の収縮が生じた(温度2100K).

$$\text{物質束 } J_i = - \frac{D_i \cdot \rho_i \cdot \delta \mu}{kT \cdot \delta x}$$

(D<sub>i</sub>: 拡散係数、 ρ<sub>i</sub>: 体積密度、 μ: 化学ポテンシャル)

気孔収縮の駆動力を表面エネルギーの減少とすると、面積の減少は、

$$\Delta S = 4 \pi r^2 - 4 \pi (r-dr)^2 = 8 \pi r dr$$

表面エネルギーの減少と気孔がまわりに対して行なった仕事とは等しいので

$$\gamma \cdot \Delta S = 4 \pi r^2 F dr \quad (\gamma: \text{表面エネルギー、 } F: \text{単位面積に働く力})$$

$$\therefore F = \frac{\gamma \cdot 8 \pi r dr}{4 \pi r^2 dr} = \frac{2 \cdot \gamma}{r}$$

1原子に働く力 f = F / ρ<sub>s</sub> (ρ<sub>s</sub>: 面密度(atoms/cm<sup>2</sup>))

拡散機構がAlイオンの体積拡散律速とすると(30~70 μm以下の粒径のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の焼結ではAlイオンの体積拡散が律速とされているが、本実験での粒径も1~10 μmφであることから、Alイオンの体積拡散律速と仮定した)

$$|J_{Al}| = \frac{D_{Al}}{kT} \cdot \frac{2}{5} \cdot \rho_i \cdot \frac{F}{\rho_s} = \frac{4 D_{Al} \rho_i \gamma}{5 kT r} \quad \left( \begin{array}{l} \text{係数} \frac{2}{5} \text{は、Al}_2\text{O}_3 \text{中のAl} \\ \text{イオンのみに働く力を示す} \end{array} \right)$$

$$\therefore D_{Al} = \frac{5kT \cdot r \cdot J}{4 \rho_i \cdot \gamma} \quad \rho_i: \text{線密度(atoms/cm)}$$

また、 J<sub>Al</sub> = Δt · ρ (Δt: 半径の減少速度)

この場合 Δt = (0.0625 × 10<sup>-4</sup>)/4.1 (cm/sec)

$$\rho_{Al} = 4.688 \times 10^{22} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$$

$$\therefore J_{Al} = 0.1395 \times 10^{18} \text{ (cm}^{-2}\text{sec}^{-1}\text{)}$$

よって、 D<sub>Al</sub> = 0.824 × 10<sup>-10</sup> (cm<sup>2</sup>/sec)

(ここで、a=4.7Å, γ=980erg/cm<sup>2</sup>, k=1.38×10<sup>-16</sup>erg/degとした)

(その2) 半径 $r=0.30\mu\text{m}$ の気孔が1.0秒で $0.07\mu\text{m}$ だけ半径収縮が生じた(2100K).

$$J_{A1} = 0.3282 \times 10^{18}$$

$$D_{A1} = 1.711 \times 10^{-10} \quad (\text{cm}^2/\text{sec})$$

②“結晶粒の収縮”(図-5-8より)

半径 $0.235\mu\text{m}$ の結晶粒が5.0秒で半径 $0.188\mu\text{m}$ に収縮した.

$$\Delta S = 4\pi(r^2 - r'^2) = 0.519 \times 10^{-8} \quad (\text{cm}^2)$$

$$F = \frac{\gamma' \cdot \Delta S}{\Delta V} = \frac{\gamma' \cdot \Delta S}{4/3\pi(r^3 - r'^3)} = 7.498 \times 10^7$$

(粒界エネルギー:  $\gamma' = \gamma \times 0.7$ )<sup>53)</sup>

$$J_{A1} = 0.1097 \times 10^{18}$$

$$D_{A1} = \frac{5 J_{A1} \cdot kT}{2 \cdot \rho \cdot r \cdot F} = 0.498 \times 10^{-10} \quad (\text{cm}^2/\text{sec})$$

以下表-5-2に、本手法により得られたA1の自己拡散係数の値と他の方法によるものとの比較を示す。

表-5-2. A1の自己拡散係数の比較表(温度2100K時)

	本実験	トレーサー法 <sup>54)</sup>	クリープ拡散法 <sup>55)</sup>	Kingery等 <sup>56)</sup>
$D_{A1}$ ( $\times 10^{-10}(\text{cm}^2/\text{sec})$ )	0.5~1.7	0.4	0.8	0.1

表-5-2の比較から、本手法による拡散係数の値が他の手法で求められた値と大筋で一致していることから、本実験のような微細粒(1~10 $\mu\text{m}\phi$ )の拡散機構は、A1イオンの体積拡散が律速していると考えられる。またこのような“その場観察法”においても、目的を限定することによりある程度の定量的な取り扱いが可能であり、観察される諸現象についてもバルク材で頻度良く見られるものと同一のものであることがわかる。

## § 5. 結 論

全く新しい加熱方式を用いた最高2300 Kまで加熱可能な3 MV超高電圧電顕用の±8°全方位傾斜機構付き超高温加熱ステージを開発することにより、セラミックスを始めとする高融点材料などの焼結、結晶粒成長が電顕内で直接動的に研究することが可能となった。そして、特に $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を用いてこれらの諸現象について実験を行ない、以下の結果を得た。

- (1) 焼結初期における再結晶は、小さな粉末粒子から優先的に起こり、その時隣接した粒子間の相互拡散は粒径の小さな粉末粒子の方位にそれより大きい粒子の方位が一致(epitaxial recrystallization)した後に始まる。
- (2) 焼結粒子間のギャップは、徐々に気孔(pore)へと変化し、加熱中に粒界に沿ってゆっくり移動する。このようにして生成された気孔の移動速度は、小さな気孔ほど大きく、移動中に他の気孔と遭遇すると合体する。また粒界と接触することにより容易に粒界に吸収されるが、粒内に孤立した気孔は2200 Kの高温ですら消滅できず、残留気孔として粒内に閉じ込められる。
- (3) 2000~2300 Kの高温における粒界反応は、粒界3重点における粒界エネルギーのつり合いが主な駆動力となっており、その粒界エネルギーを低下させるような粒界反応が常に起こる。すなわち結晶粒の形が5角形以下のものは収縮する方向へ、また7角形以上の粒は成長する方向へ粒界移動が起こり、6角形の粒が最も安定である。
- (4) 温度2100 Kでの気孔の消滅及び結晶粒成長過程を詳細に解析することにより、Alの自己拡散係数を求めることができる。その値はバルク材で従来より求められている値とほぼ一致した。



[参考文献] (第5章)

- 1) H. Fujita, T. Tabata and NRIM-500kV EM Group; J. EM, Japan., 14(1965)307.
- 2) H. Fujita, Japan. J. appl. Phys., 5(1966)729.
- 3) H. Fujita, J. Phys. Soc. Jpan., 21(1966)1605.
- 4) H. Fujita, Y. Kawasaki, E. Furubayashi, S. Kajiwara and T. Taoka,  
Japan. J. appl. Phys., 6(1967)214.
- 5) 藤田広志, 日本電顕学会関西支部, セミナーテキスト, (1971)149-163.
- 6) H. Fujita, T. Tabata, K. Yushida, N. Sumida and S. Katagiri,  
Japan. J. appl. Phys., 11(1972)1522-1536.
- 7) H. Fujita, T. Tabata, N. Sumida and K. Yoshida,  
3rd Int. Conf. on HVEM, Oxford, (1973)426-435.
- 8) M. Kiritani, N. Yoshida, N. Sumida and I. Ishikawa,  
8th Int. Cog. on EM, Canberra, I(1974)172-173.
- 9) H. Fujita, T. Tabata, N. Sumida and K. Yoshida, Proc. Int. Conf. on the Physical  
Metallurgy of Reactor Fuel Elements, Berkeley, England, (1973)207.
- 10) 井村 徹, 藤田広志, 電子顕微鏡, 10(1975)59-73.
- 11) 藤田広志, 半導体研究, 11(1975)217-227.
- 12) H. Fujita, T. Tabata, N. Sumida, M. Kiritani, H. Mori, K. Yoshida, M. Komatsu and  
I. Ishikawa, Microscopie Electronique a Haute Tension, Quatrieme  
Cong. Int., Toulouse, (1975)345-348.
- 13) M. Komatsu, N. Sumida and H. Fujita, Proc. 5th Int. Conf. on HVEM, Kyoto, (1977)141.
- 14) M. Komatsu, H. Fujita and H. Matsui, Japan. J. appl. Phys., 21(1982)1233-1237.
- 15) H. Fujita and M. Komatsu, Proc. 7th Int. Conf. on HVEM, Lawrence Berkeley Lab.,  
Univ. of California, Berkeley, (1983)371-376.
- 16) H. Fujita and K. Yoshida, J. Phys. Soc. Japan., 37(1974)986-993.

- 17) W. D. Kingery, "Introduction to Ceramics", 2nd ed., John Wiley & Sons (1976).
- 18) 守吉佑介, 池上隆康, "化学工業", 44(1980)528-533.
- 19) J. W. Nelson and I. B. Cutler, J. Am. Ceram. Soc., 41(1958)406.
- 20) J. W. Cahn, Acta Met., 10(1962)789-798.
- 21) P. J. Jorgensen and J. H. Westbrook, J. Am. Ceram. Soc., 47(1964)332-338.
- 22) R. J. Brook, Scripta Met., 2(1968)375.
- 23) H. L. Marcus and M. E. Fine, J. Am. Ceram. Soc., 55(1972)568.
- 24) G. Rossi and J. E. Burke, J. Am. Ceram. Soc., 56(1973)654.
- 25) W. C. Johnson and R. L. Coble, J. Am. Ceram. Soc., 61(1978)110.
- 26) A. H. Heuer, J. Am. Ceram. Soc., 62(1979)317.
- 27) D. R. Clarke, J. Am. Ceram. Soc., 63(1980)339.
- 28) M. J. Bannister, J. Am. Ceram. Soc., 63(1980)229.
- 29) J. E. Burke, K. W. Lay and S. Prochazka, Material Sci. Resea. G. C. Kuczynski Ed, Plenum Press N. Y., 13(1980)417.
- 30) A. M. Glaeser and J. C. Chen, J. Am. Ceram. Soc., 65(1982)C-98.
- 31) J. E. Burke, J. Am. Ceram. Soc., 40(1957)80.
- 32) W. D. Kingery and B. Francois, J. Am. Ceram. Soc., 48(1965)546.
- 33) M. Hillert, Acta Met., 13(1965)227.
- 34) F. A. Nichols, J. appl. Phys., 37(1966)4599.
- 35) F. A. Nichols, J. Am. Ceram. Soc., 51(1968)468.
- 36) H. Gleiter, Acta Met., 17(1969)853.
- 37) C. Greskovich and K. E. Lay, J. Am. Ceram. Soc., 55(1972)142.
- 38) R. J. Brook, J. Am. Ceram. Soc., 52(1969)56.
- 39) F. M. Carpay, J. Am. Ceram. Soc., 60(1977)82.
- 40) C. H. Hsueh, A. G. Evans and R. L. Coble, Acta Met., 30(1982)1269.

- 41) M. A. Spears and A. G. Evans, *Acta Met.*, 30(1982)1281.
- 42) 橋本謙一, 浜野健也, “セラミックスの基礎”, 共立出版、(1975)216-298.
- 43) H. Fujita and K. Toyoda and H. Hino, *Trans. JIM*, 21(1980)325.
- 44) E. C. Subbarao, *Adv. Ceram.*, 3(1981)1.
- 45) G. M. Wolten, *J. Am. Ceram. Soc.*, 46(1963)418.
- 46) E. C. Subbarao, H. S. Maiti and K. K. Srivastava, *Phys. stat. sol.*, 21(1974)10-40.
- 47) J. E. Bailey, *Proc. Roy. Soc. A*, 279(1964)395-412.
- 48) M. Ruhle and A. H. Heuer, *Adv. Ceram.*, 12(1984)14.
- 49) A. H. Heuer and M. Ruhle, *Acta Met.*, 33(1985)2101.
- 50) W. M. Kriven, W. L. Fraser and S. W. Kennedy, *Adv. Ceram.*, 3(1981)81.
- 51) G. K. Bansal and A. H. Heuer, *Acta Met.*, 20(1972)1281-1287.
- 52) G. K. Bansal and A. H. Heuer, *Acta Met.*, 22(1974)409-417.
- 53) 鈴木弘茂, “セラミックス材料技術集成”、産業技術センター, (1979)63-85.
- 54) A. E. Paladino and R. L. Coble, *J. Am. Ceram. Soc.*, 46(1963)133.
- 55) A. E. Paladino and W. D. Kingery, *J. Chem. Phys.*, 37(1962)957.
- 56) Y. Oishi and W. D. Kingery, *J. Chem. Phys.*, 33(1960)905.

## 第6章 超高電圧電子顕微鏡による $Al_2O_3$ -

### $ZrO_2$ 複合材の高温物性とその微細組織観察

#### §1. 緒言

一般に種々のセラミックス材料の作製は、原料の調整や成型などその作製手順<sup>1)</sup>に違いがあるものの、本質的には粉末の“焼結”という過程<sup>2)</sup>を経ることによって行なわれている。それ故、その過程により形成されるセラミックスの微構造及びそれによる組織制御は、焼成後のセラミックス材料の機械的性質を左右する重要な要素となっている。前章では、この現象を正確に理解する目的で、主に  $Al_2O_3$  の高温での焼結の初期から後期の粒成長過程及び  $ZrO_2$  の基本的性質である相変態の挙動について、超高電圧電顕内その場観察法<sup>3)~5)</sup>にて動的な研究を行なった。本章では、これらセラミックスの微構造<sup>6)</sup>とその機械的性質<sup>7)</sup>との相関について更に詳しく研究するため、試料に  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  複合材を用いて、 $ZrO_2$  や  $MgO$ 、 $Y_2O_3$  の添加物が  $Al_2O_3$  焼結体の微細組織に及ぼす影響とそれら複合材の強度、強靱化の機構<sup>8) 9)</sup> について実験を試みた。

通常、市販のセラミックス材料では、その機械的性質改善を目的として種々の焼結助材や添加物を加えて焼成することが頻繁に行なわれており、本実験に用いられた  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  複合材も、 $Al_2O_3$  に 10~25 wt%  $ZrO_2$  を加えることによりその機械的強度を向上させようとするもので、Zirconia Toughened Alumina (ZTA) として知られている<sup>10)~16)</sup>。表-6-1は、このような複合材の機械的性質について、他の代表的な金属、セラミックス材料との比較を行なったもので、この表からも  $Al_2O_3$  単体より、それに  $ZrO_2$  を添加した ZTA が、高靱性ジルコニアと類似の優れた機械的特性を持っていることが分かる。そこで本研究では、3 MV 超高電圧電顕と高分解能電顕を用いて、これら ZTA 複合材の微細組織観察を主として、(1) 添加物である  $ZrO_2$ 、 $MgO$  さらに  $Y_2O_3$  で安定化した  $ZrO_2$  (Yttria Stabilized Zirconia) などが ZTA 複合材の微細組織に与える影響、(2) これら ZTA の強靱化に関する最適熱処理条件の決定とその機械的強度の測定、などを行なった。更に、この 3 MV 電顕に 2300 K までの高温で変形もできる試料処理装置<sup>21) 22)</sup> を組み込むことによって、この複合材の焼結機構および高温挙動

を広範な条件で、格子欠陥の尺度まで立ち入って動的に研究した。

## § 2. 試料および実験方法

試料の原料粉末は、純度99.99%の $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (住友化学k. k. 製AKP-20),  $\text{MgO}$ (三津和化学K. K. 製)と純度99.9%の $\text{ZrO}_2$ (東洋ソーダK. K. 製)及び $\text{ZrO}_2+2.5\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ (日本化学陶業K. K. 製のYSZ)粉末<sup>23</sup>を使用し、それぞれボールミルによる混合と294MPaの圧粉により、5mm $\phi$ ×5mmの円柱状試料① $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、② $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3+0.1\text{wt}\% \text{MgO}$ 、③ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3+20\text{wt}\% \text{ZrO}_2$ 、④ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3+20\text{wt}\% \text{ZrO}_2+0.1\text{wt}\% \text{MgO}$ 、⑤ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3+14.5\text{wt}\% \text{YSZ}$ 、⑥ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3+14.5\text{wt}\% \text{YSZ}+0.05\text{wt}\% \text{MgO}$ 、⑦ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3+15\text{wt}\% \text{ZrO}_2$ の複合材を作製し、それぞれ試料①~④、⑦については $1 \times 10^{-1} \text{Pa}$ の真空中、1673K、1hr、⑤、⑥では一気圧の空气中、1873K、1hr焼結したものを用い、それぞれの試料をダイヤモンドペーストによる機械研磨(約30 $\mu\text{m}$ )→イオンシンニング→電子ビームによるチャージアップ防止用のカーボン蒸着(試料両面)と順次施して電顕用試料とした。なお、電顕内加熱用試料には試料③の粉末を用い、モリブデン200メッシュにコロジオン膜を張り、その上に分散させ、3MV電顕用超高温加熱装置によるその場観察を行なった。また、熱処理温度の相異による微細組織変化の観察には試料⑦を用い、焼鈍温度1870K、1970K、2070Kの焼成につ

表-6-1. 代表的セラミックスと金属材料の機械的性質(室温)<sup>17)</sup>

材 料	強 度* (MPa)	破壊靱性値 (MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$ )	文 献
高靱性ジルコニア	600~2500	6~15	18)
ZTA	500~1300	5~8	18)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	500	4	18)
ムライト	150	1.8	18)
$\text{Si}_3\text{N}_4$	600~800	5~6	18)
SiC	500~900	3~5	19)
鋳鉄(FC 25)	~240	80~100	19)
マルエージ鋼	1800~2000	90~170	20)
強力アルミ合金	500	40	20)

\*セラミックスでは曲げ強度、金属では引張強度

いて他の試料同様、その微細組織観察を行なった。更に、これら複合材の機械的強度を見積もるために、試料①～⑦の中で最も強度、韌性の向上が期待できる試料⑤を用い、熱処理温度 1670～2000 K の範囲で焼成を行ない、ピッカース圧子による I.M. (Indentation Microfracture) 法<sup>24)</sup>により、その破壊韌性値を求めた。また、それぞれの試料の結晶粒径の測定には、それぞれの試料について 8 視野ずつの異なる場所の電顕写真から粒径を求めた。粒径は、 $R = A/N$  ( $A$ : 1 視野の面積、 $N$ : 1 視野中の結晶粒の数) として規格化した。なお、本実験に用いた電顕は、日立製作所 H-3000 形超高電圧電顕(観察時の加速電圧; 2MV) と組織の高分解能観察用として同じく H-800 形 200KV 透過電顕を使用した。

### § 3. 実験結果

#### 3-1. $Al_2O_3$ を中心としたセラミックス複合材における添加材の影響。

図-6-1 は、上記試料①～④の電顕写真で下段シリーズは上段シリーズの高倍率観察で、図-6-2 は図-6-1 の写真より測定された各試料の平均粒径である。図-6-1 (1) 及び図-6-2

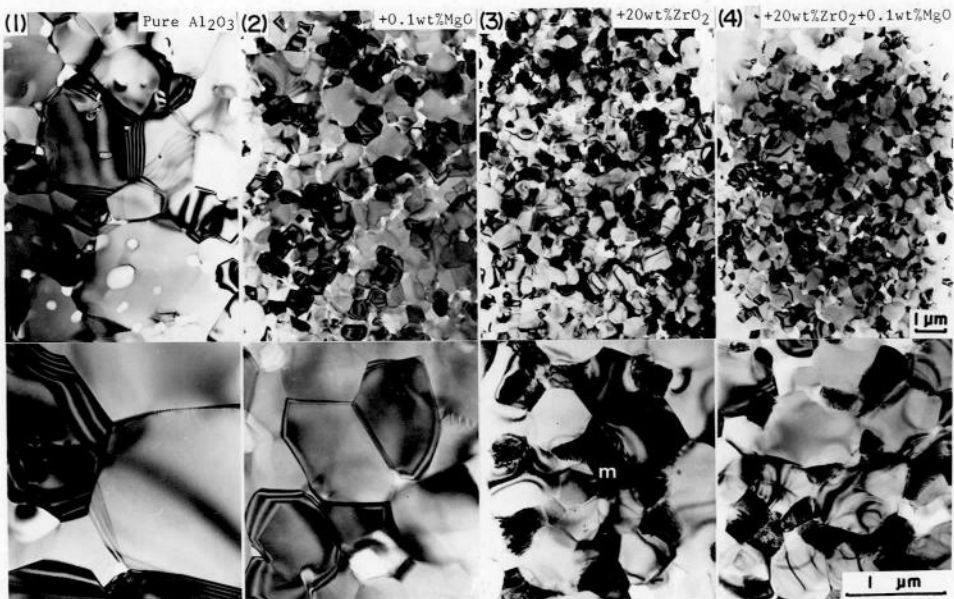


図-6-1. 添加材の相異による  $Al_2O_3$  の微細組織変化。

写真(1)～(4)はそれぞれ試料①～④に対応しており、下段の写真はそれぞれ上段写真の一部拡大である。ここで試料①～④の焼成温度は 1670 K × 1 hr である。

で見られる様に、添加物のない $\text{Al}_2\text{O}_3$ では多数の気孔(pore)の形成と異常粒成長が起こっている。これに0.1 wt% $\text{MgO}$ を添加すると、多少の気孔はあるものの粒径は均一な分布をするようになり(写真(2))、微量の $\text{MgO}$ 添加が $\text{Al}_2\text{O}_3$ の高温における粒成長を抑制していることがわかる。次に $\text{Al}_2\text{O}_3$ に20 wt%の $\text{ZrO}_2$ を添加して焼結したZTA複合材では(写真(3))、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の粒成長が $\text{ZrO}_2$ 粒によって妨げられるため $\text{Al}_2\text{O}_3$ の粒径は、写真(2)より更に細かく均一なものとなっている。なお、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒と $\text{ZrO}_2$ 粒間の接合は非常によく、気孔も殆ど形成されない。また、写真(3)下で見られるように、この温度で焼結されたZTA複合材の $\text{ZrO}_2$ 粒は $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒界にそのほとんどが双晶を伴った単斜晶相として分散している。

写真(4)はこのようなZTA複合材に微量の $\text{MgO}$ を添加することにより、さらに $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒の微細化と均一化を計ろうとしたものであるが、その微細組織は写真(3)のそれと大差はなかった。

図-6-3は試料⑤,⑥の電顕写真である。写真(a),(b)はそれぞれ試料③,④で用いた $\text{ZrO}_2$ 粉末に代わって、 $\text{ZrO}_2$ に2.5 mol%の $\text{Y}_2\text{O}_3$ を添加したYSZ粉末を用いてZTA複合材としたものである。写真で見られるように、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 粒相互の粒径やその分布状態については、図-6-1(3),(4)と大きな違いは認められない。しかし、 $\text{ZrO}_2$ 粒の結晶構造に関しては、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ 複合材の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒界上の $\text{ZrO}_2$ 粒が単斜晶相(m相)の結晶構造を持っているのに対して、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YSZ複合材では正方晶(t相)構造を持っている。これは $\text{Y}_2\text{O}_3$ によりt- $\text{ZrO}_2$ 粒が室温まで安定化されたためで、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ 複合材に比べて、応力誘起t→mマルテンサイト変態機構による強硬化<sup>25) 26)</sup>が更に有効に働くものと考えられる。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YSZ複合材においても $\text{ZrO}_2$ 添加と同様、微量の $\text{MgO}$ 添加は $\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{ZrO}_2$ 粒径に殆ど影響を与えない(写真(b))。

### 3-2. ZTA複合材の熱処理と組織変化.

図-6-4は、試料⑦において焼成温度を変えて焼結したときの微細組織変化を示したもので、図-6-1同様下段のシリーズは上段シリーズの高倍率観察である。図より焼成温度が1870 K以下では、 $\text{ZrO}_2$ は $\text{Al}_2\text{O}_3$ の粒界に分布し、その結晶構造はm相である(写真(a))。また、2070 Kの高い温度では $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ 共晶反応によりラメラ組織となる(写真(c))。ところが

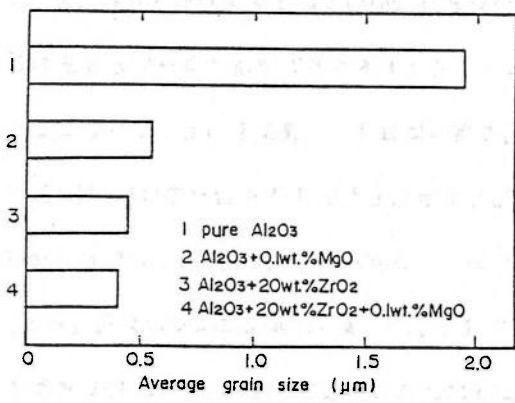


図-6-2. 図-6-1から求められた試料①~④でのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の平均粒径。

図-6-3. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+14.5wt%YSZ(試料⑤)におけるMgO添加の影響。

写真(a), (b)はそれぞれ試料⑤, ⑥の微細組織で、写真中粒界3重点に暗いコントラストとして現われているのがZrO<sub>2</sub>粒である。写真(a), (b)の比較から、MgO添加による組織変化は認められない。また、粒界上のZrO<sub>2</sub>の結晶構造は全てt-ZrO<sub>2</sub>である。

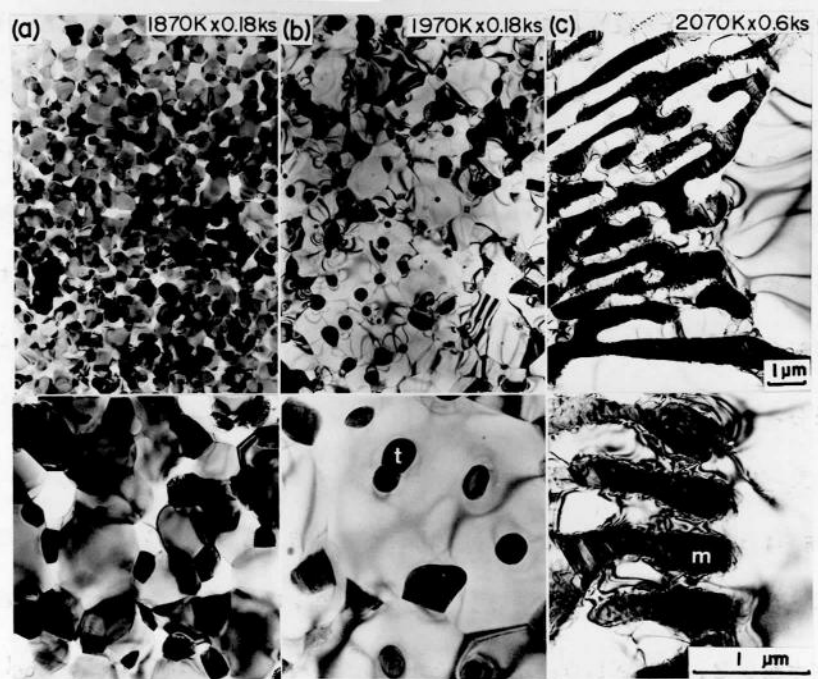
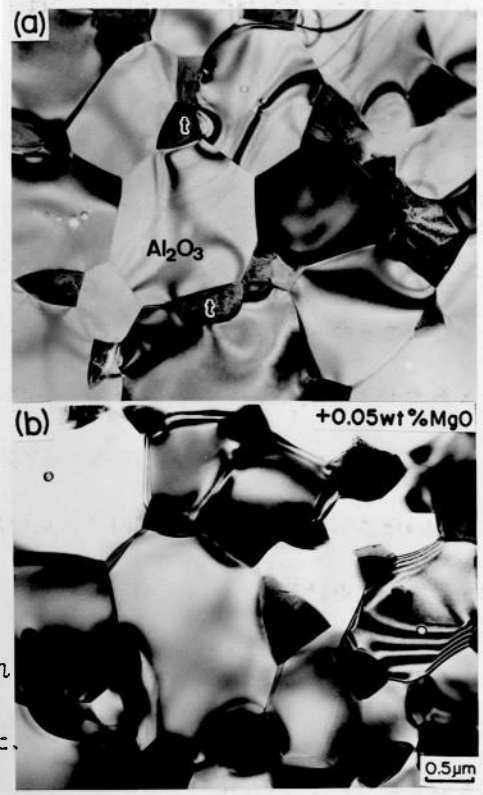


図-6-4. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+15wt%ZrO<sub>2</sub>の焼結温度による微細組織変化。下段写真は上段写真の一部拡大である。



焼成温度を共晶温度直下の1970 Kで処理すると、 $ZrO_2$ 粒は $Al_2O_3$ の粒界、粒内の両方に分布するようになる(写真(b))。図-6-5はこのような粒内の $ZrO_2$ を試料の薄い領域と厚い領域に渡って電顕観察したもので、写真(b<sub>1</sub>)~(b<sub>3</sub>)で見られるように厚い所では $ZrO_2$ 粒は総てt相であるにも拘わらず、薄い所(写真(a<sub>1</sub>)~(a<sub>3</sub>))ではその粒径が約0.2 μmφ以上になると粒内に双晶を伴ってm相に変態している。これは試料の薄い場所では $ZrO_2$ 粒が $Al_2O_3$ 粒の表面から抜け出し $Al_2O_3$ マトリックスからの等方的圧力を受けなくなっている為と考えられる。しかし、実際のバルク材では、 $Al_2O_3$ 粒中の $ZrO_2$ 粒は総てt相であると考えられるので、このように $Al_2O_3$ マトリックス内に分散した $ZrO_2$ もまたZTA複合材の強靱化に有効に働くものと考えられる。

これまでの試料焼成のための熱処理方法は、最初室温の炉内へ試料をセット→773 K/1 hrの速さで焼成温度まで昇温→所定の時間保持→自然炉冷後試料の取り出し、という手順で行なっている。しかし、熱処理の方法を変えると、その微構造もまた変化することが考えられる。そこで試料の急熱、急冷という方法により、それによる微細組織変化を調べた。この方法は、既に1870 Kという温度に昇温済みの大気炉中へ試料を挿入し、焼鈍時間(1 hr)が終了すると同時に炉外へ出し強制空冷をする方法である。図-6-6は、そのような焼成法の相異による試料の微細組織の違いについて試料⑥を用いて行なったもので、写真(a)、(b)が従来の方法と急熱、急冷法にそれぞれ対応している。写真(a)、(b)の比較から、 $Al_2O_3$ の粒内に閉じ込められた $ZrO_2$ 粒が写真(a)では殆ど見られないのに対し、急熱、急冷法(写真(b))では随所に観察される。これは、急熱により試料の焼結とそれによる粒成長が急激に起こり、 $ZrO_2$ より融点の低い $Al_2O_3$ 粒の粒界移動が急速に進行し、 $ZrO_2$ 粒が $Al_2O_3$ 粒内に閉じ込められたと考えられる。このような $ZrO_2$ が $Al_2O_3$ の粒界、粒内に分布した組織は、図-6-4と同様、ZTA複合材の機械的性質改善上、重要なものである。また、 $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$ の粒径の比較では、写真(a)、(b)で見られるようにそれほど大差はなく、粒径が昇温速度よりむしろ焼成温度と時間に依存していることが分かる。

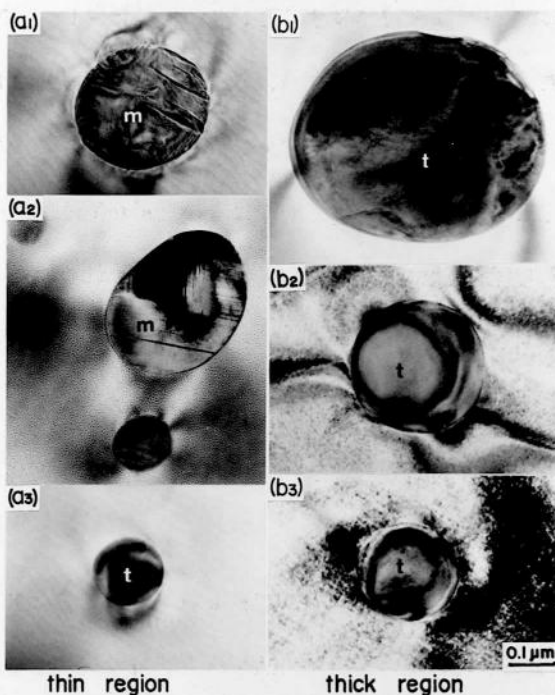


図-6-5.  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1.5 \text{ wt}\% \text{ZrO}_2$  複合材における  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒内に閉じ込められた  $\text{ZrO}_2$  粒。 (a<sub>1</sub>), (a<sub>2</sub>), (a<sub>3</sub>) と (b<sub>1</sub>), (b<sub>2</sub>), (b<sub>3</sub>) の写真はそれぞれ薄い場所と厚い場所での  $\text{ZrO}_2$  粒の内部構造を示したもので、aシリーズでは既に単斜晶に変態している  $\text{ZrO}_2$  が bシリーズでは  $0.5 \mu\text{m}$  φ のものも正方晶を示している。

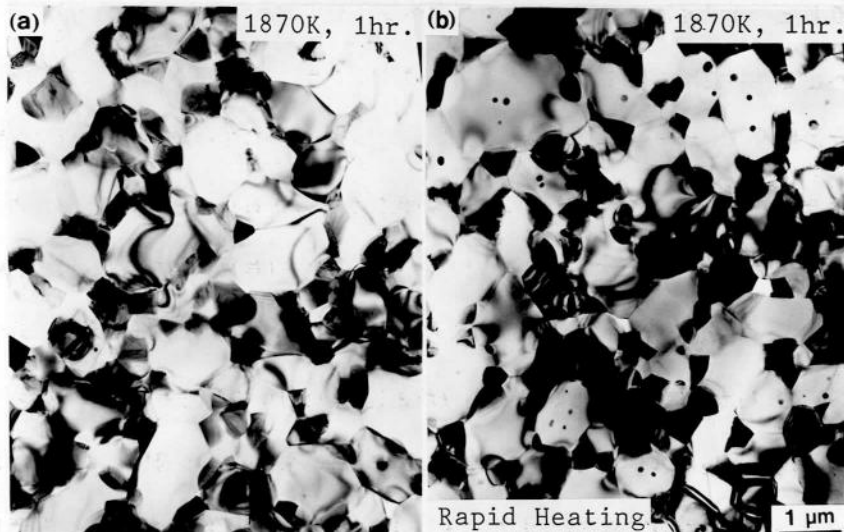


図-6-6. 急熱、急冷法により焼成した  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1.5 \text{ wt}\% \text{ZrO}_2$  (試料⑤) の微細組織。写真(a)は試料⑤を通常の焼成法で  $1870 \text{ K} \times 1 \text{ hr}$  焼成した時の組織で、(b)は急熱、急冷により同じく焼成した時の組織である。(b)では  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒内に閉じ込められた  $\text{ZrO}_2$  粒が多数観察される。

### 3-3. ZTAの焼結、粒成長およびその高温挙動の“その場観察”.

前節では、適当な熱処理条件を選ぶことにより  $ZrO_2$  粒を  $Al_2O_3$  粒の粒間、粒内に分布させることが出来ることを示した。図-6-7~9は、この系の焼結、粒成長、高温における組織変化などの物性を超高電圧電顕に2300 Kまで加熱可能な装置を組み込むことにより“その場観察”したものである。図はいずれもV. T. R. システムにより記録したものを35 mmカメラでコマ録りしたもので、画面下の数字は時、分、秒、1/10秒を示している。図-6-7は、 $\alpha-Al_2O_3$  粉末に20 wt%  $ZrO_2$  粉末を加えたものの焼結と以後の結晶粒成長過程を示しており、写真(a)で細かい黒い粉末が  $ZrO_2$  粉末である。このような混合粉末を加熱すると次のような現象が現われる。i)  $Al_2O_3$  および  $ZrO_2$  粉末は一見それぞれ独立に焼結されるが、微細な  $ZrO_2$  粉末は丁度スケートをするように自分より大きい  $Al_2O_3$  粉末の表面を滑らかに移動して合体する。その結果、焼結によって成長した  $ZrO_2$  の結晶は次第にこれも焼結によって成長した  $Al_2O_3$  結晶粒間に分布し、最終的には写真(e)のように  $Al_2O_3$  の粒界3重点に配置される。ii)  $Al_2O_3$  および  $Al_2O_3 + MgO$  粉末と比較して、焼結によって結合した  $Al_2O_3$  結晶粒間の結びつきは強固で、粒間の隙間は消滅し易く、粒界上にporeを残すことが殆どない。このことはi)の現象と同じく、 $Al_2O_3$  に  $ZrO_2$  が僅か溶け込むことを意味し、それによって  $Al_2O_3$  の界面エネルギーを低下させた結果と考えられる。iii) 共晶温度近くの1970 K付近では  $Al_2O_3$  の粒界移動が頻繁に起こり粒界上の  $ZrO_2$  粒は図-6-8(a)~(b)で見られる様に、 $Al_2O_3$  粒界を引きずりながら粒内にその形を球状に変えつつ閉じ込められる。iv)  $ZrO_2$  強靱化  $Al_2O_3$  には、このように  $Al_2O_3$  粒内に  $ZrO_2$  粒の一部が閉じ込められる様になった状態(図-6-8(d))または図-6-4, 6(b)が最もよく、最適熱処理条件をこの種の実験で決定することができる。

この際、このような高温では粒界拡散が優先的に働くため、 $Al_2O_3$  粒界上の  $ZrO_2$  粒の  $Al_2O_3$  粒内への閉じ込めと同時に  $Al_2O_3$  粒界から粒内への  $ZrO_2$  粒の固溶も起こり始める。従って、実際のZTA複合材を焼成する時にはこの温度への加熱速度を速くすると共に、この温度での保持時間を極めて短時間に止どめ、 $Al_2O_3$  の粒界移動だけを素早く起こさせ、その後は  $Al_2O_3$  の粒成長が起こらない温度領域まで逸速く冷却することが重要である。また、このような動的な

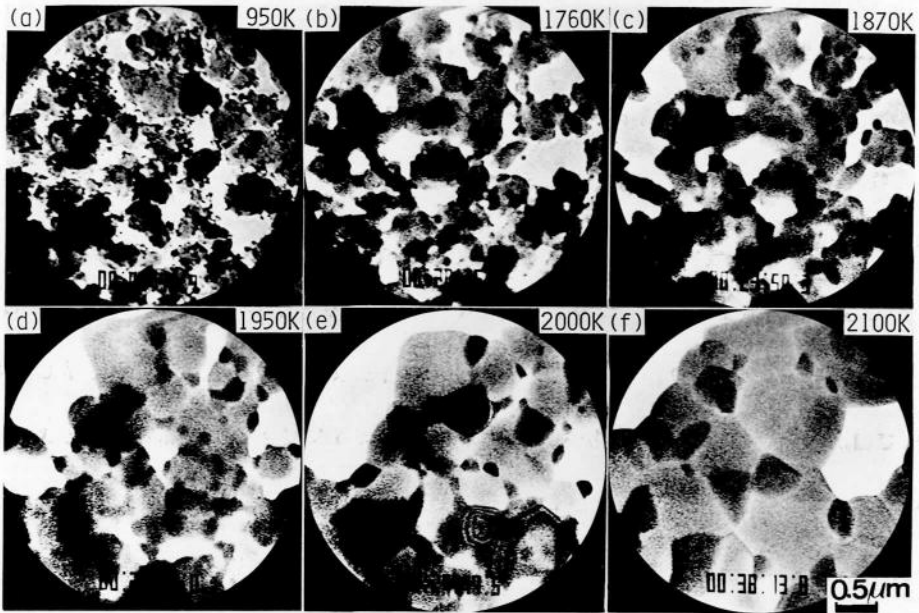


図-6-7.  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2.0 \text{ wt}\% \text{ZrO}_2$  粉末の焼結と粒成長過程の連続観察(VTR).  
 写真中暗いコントラストとして現われているのが  $\text{ZrO}_2$  粒で、焼結によって次第に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒の粒界3重点に配置されていく。

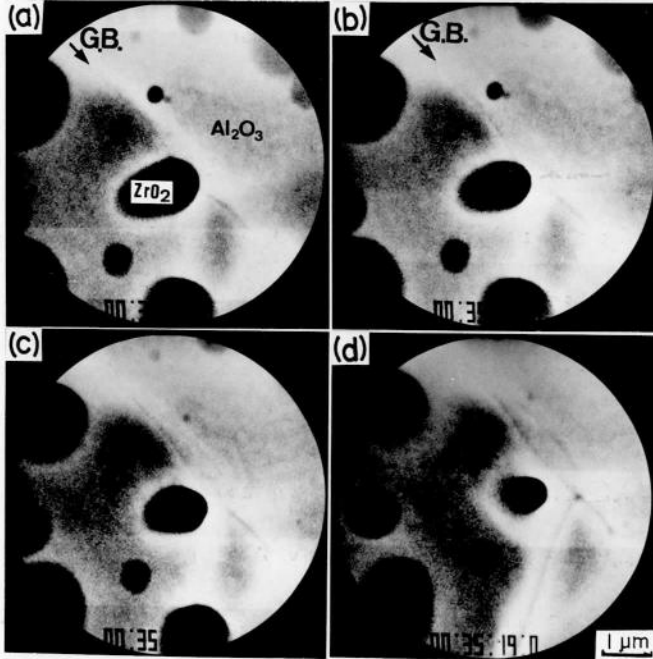


図-6-8.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の粒界移動による  $\text{ZrO}_2$  粒の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒内への閉じ込め(VTR).  
 これらの写真は  $1970 \text{ K}$  で撮影されたものであるが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の粒界移動によって  $\text{ZrO}_2$  粒が閉じ込められる過程がすぐ分かる。

観察から、前節の図-6-6において急熱、急冷法により作製された試料で、 $ZrO_2$ 粒が $Al_2O_3$ 粒の中へ閉じ込められた組織(写真(b))が頻度よくみられたその理由が理解できる。v)更に加熱を続けると、 $Al_2O_3$ 粒の粒界3重点に配置された $ZrO_2$ 結晶が $Al_2O_3$ に溶け込み(図-6-9(a)~(c))、 $Al_2O_3$ 粒の粗大化が急に進行する(写真(d))。vi)図-6-9(e)の状態より試料を冷却すると $Al_2O_3$ 結晶粒中にそれぞれ $Al_2O_3$ と $ZrO_2$ からなる層状のパーライト組織が形成される(写真(f))。vii)図-6-9(a)~(c)から、 $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ 系の共晶温度は約 $2020\text{K} \pm 10\text{K}$ であることが分かる。また、この共晶温度での $Al_2O_3$ 粒界は $ZrO_2$ と溶け合った液体で占められ、高温強度は低下する。

以上の結果から、この系の平衡状態図、強靱化のための最適熱処理法の決定、高温における組織変化とか強度などの物性、などがこのその場観察法で確かめられる。

#### 3-4. ZTA複合材の高分解能観察.

ZTA複合材においては、 $Al_2O_3$ の粒界と粒内に分散した $ZrO_2$ 粒がその微細組織に重要な役割をしている。本節では、 $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 結晶粒の相互関係について高分解能電顕により原子レベルでの観察<sup>27)~29)</sup>を行なった。図-6-10は $Al_2O_3$ 粒の粒界上に存在する $ZrO_2$ 粒と $Al_2O_3$ 粒の界面の格子像写真である。図中央の三重点を中心に数Å程度の粒界アモルファス相が見られ、粒界に不純物原子などが偏析していることを示唆している。

図-6-11は図-6-5で示された $Al_2O_3$ の粒内に閉じ込められた $ZrO_2$ 粒の格子像写真で、図中右下の写真は白く囲われた部分(A)の拡大写真である。試料厚さが極めて薄いため $ZrO_2$ 粒は単斜晶相へ変態しており $ZrO_2$ 粒と $Al_2O_3$ マトリックスとの界面は連続的な球面ではなく、階段上になってつながっていることが分かる。また別の視野、図-6-12(a)では、その模式図(b)が示す様に単斜晶相の $ZrO_2$ 粒と $Al_2O_3$ マトリックスが界面転位を導入することによって部分的に整合しているのが観察された。

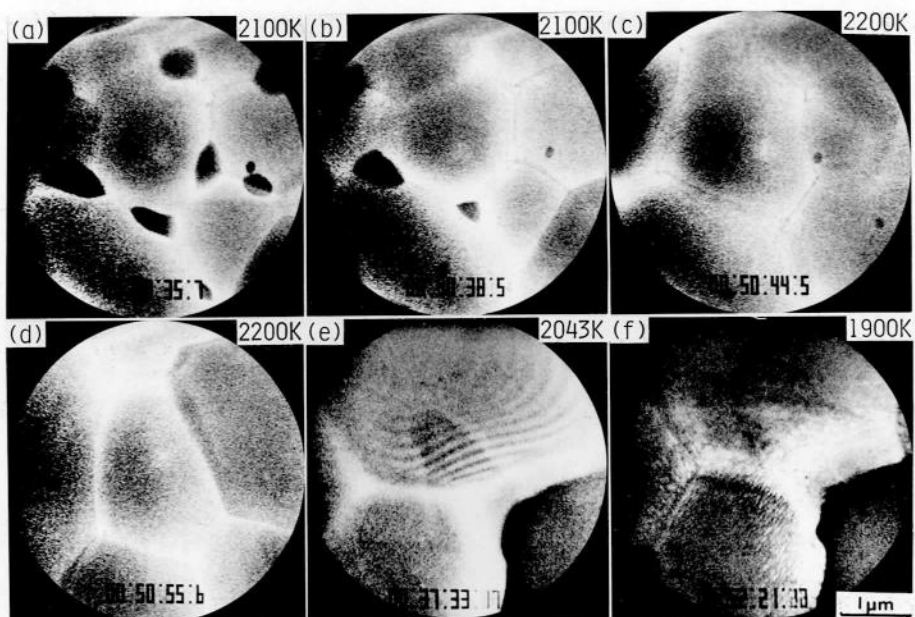


図-6-9.  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 20\text{wt}\% \text{ZrO}_2$  の共晶反応のその場観察 (VTR).

写真(a)~(f)は共晶温度(約2000K)における $\text{ZrO}_2$ の $\text{Al}_2\text{O}_3$ への溶け込みと、それに続く結晶粒の粗大化が、(f)は(e)の状態から冷却したもので、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{ZrO}_2$ の層状パーライト組織が現われる。

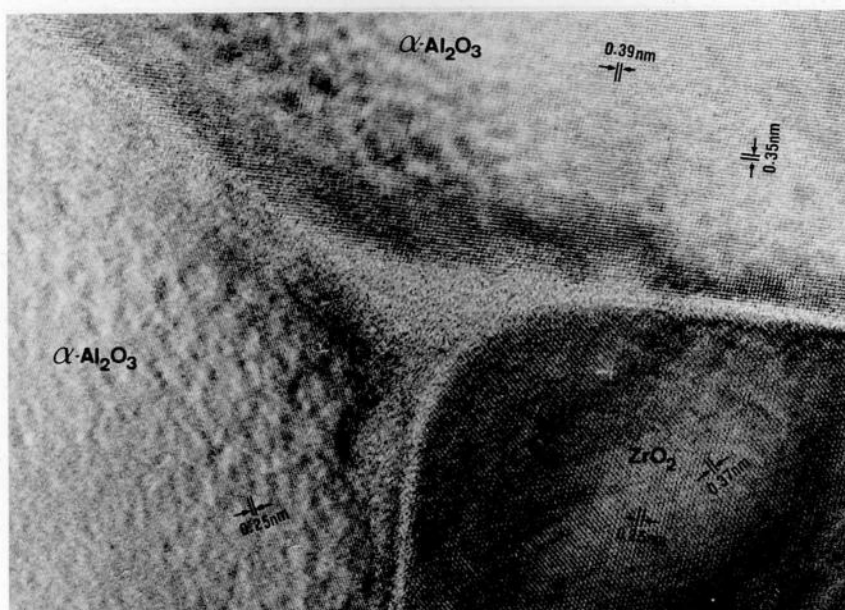


図-6-10.  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 20\text{wt}\% \text{ZrO}_2$  での $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{ZrO}_2$ の界面の高分解能観察。

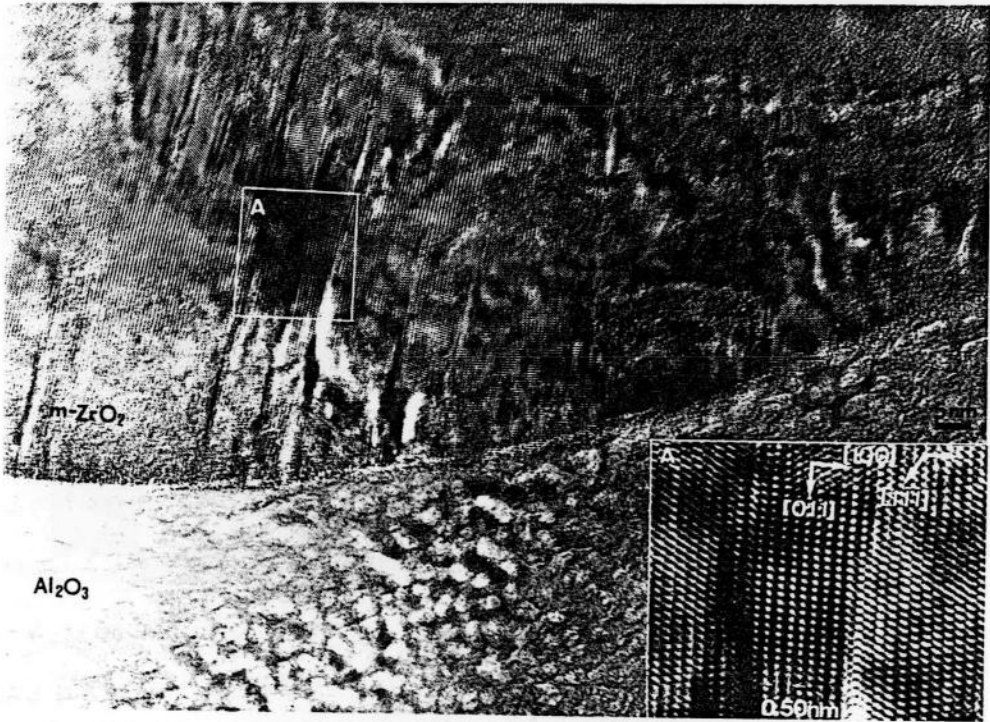


図-6-11.  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1.5\text{ wt}\% \text{ZrO}_2$  の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒内に閉じ込められた単斜晶  $\text{ZrO}_2$  粒内に形成された双晶構造の高分解能観察。

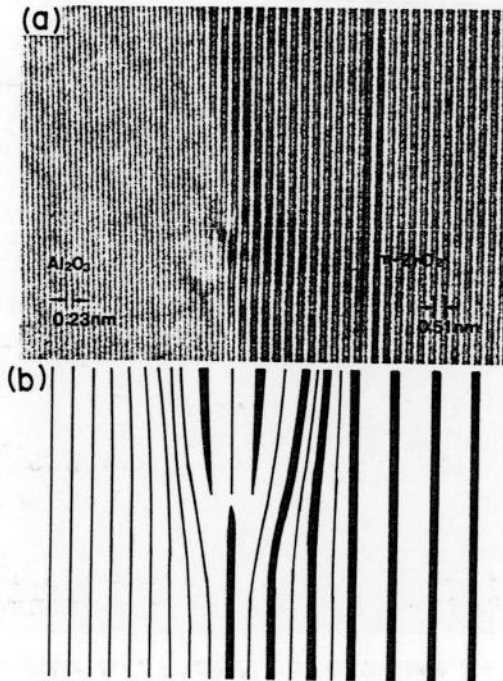


図-6-12.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒内の  $\text{ZrO}_2$  粒と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  マトリックスとの界面。両者の格子間隔の違いが界面転位に置き換わることがよく分かる。

### 3-5. ZTA複合材の機械的性質

以上、電顕による微細組織観察により得られた結果に基づき、試料⑤のZTAを用いてその機械的性質を評価した<sup>30)</sup>。図-6-13、14はその結果を示したもので、それぞれ1670~1970 Kの温度範囲で作製された4種類の試料の各焼成温度に対する粒径分布とそれら試料の破壊靱性値を示している。図-6-13で見られるように、焼成温度の上昇と共に $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$ の平均粒径は増加し、図-6-14の破壊靱性値も焼成温度の上昇と共に同様に増加する。そして、1970 Kの焼成温度で7.5 MPa $\sqrt{m}$ の最も高い値を示す。これは、この試料が $ZrO_2$ に $Y_2O_3$ を添加したYSZを含むことから、YSZの結晶粒径の増大につれて外部からの応力に対し応力誘起 $t \rightarrow m$ マルテンサイト変態を起こしやすくなり、それによる歪み緩和機構が働くためと考えられる。更に、この破壊靱性値の高い試料の焼成温度が1970 Kであることから、この試料の微構造が3-2節の図-6-4 (b)で見られるような $Al_2O_3$ の粒界、粒内に $t-ZrO_2$ が均一分散した組織となって、このこともまた強靱化に寄与する要因の一つとなっているものと考えられる。

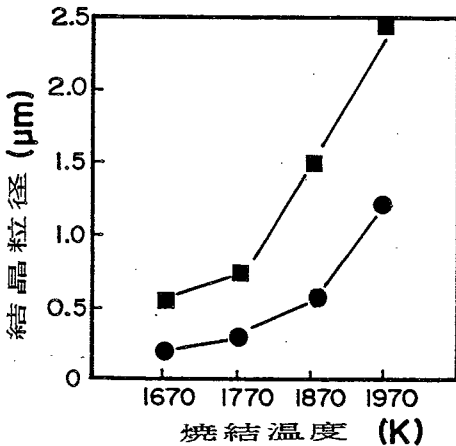


図-6-13.  $Al_2O_3 + 14.5 \text{ wt\% YSZ}$  (試料⑤) における焼結温度と結晶粒度の関係。

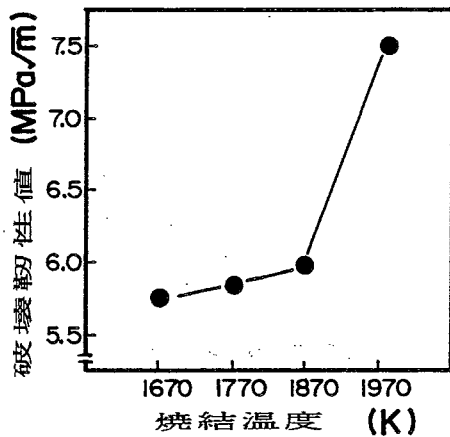


図-6-14.  $Al_2O_3 + 14.5 \text{ wt\% YSZ}$  (試料⑤) における焼結温度と破壊靱性値の関係。



#### § 4. 考 察

一般にセラミックス材料を高強度、強靱化するためには、その材料中にクラックの発生と伝播がより高い応力まで生じないことが条件となる。そこで、クラックの発生と伝播については、以下のようにまとめることが出来る。

##### 【クラックの発生】

- [A] 応力集中の除去：応力集中は、材料中の気孔、不純物、介在物、ギャップや粒界、非晶質層などに発生するが、それらは機械的<sup>3)</sup>、化学的手法<sup>3)</sup>により除去することが可能である。
- [B] 母相結晶間の整合性向上：少量の添加剤(または焼結助剤)は、母相結晶粒の整合性を高める働きがある。これはまた、[A]項の化学的手法とも密接に関係している。
- [C] 母結晶の強度と靱性改善：a)結晶粒径の微細化( $< 1 \mu\text{m}\phi$ )と組織の均一化。 b)母相に他の材料を添加し複合化すると応力集中が緩和される。この時、添加する材料は外応力の負荷に対して、(1)塑性変形、(2)双晶変形、(3)応力誘起マルテンサイト変態、などを起こす材料であること(→強靱化)。 c)FRPやFRMによる複合化(→高強度化)。 d)固溶体硬化(→高強度化)。 e)粒界の強化(→高強度化)。

ここで、 $\text{ZrO}_2$ やYSZ結晶は、項目[A], [B], [C]-a), b), c)に、MgOは、[C]-a), d), e)にそれぞれ効果的に寄与している。

##### 【クラックの伝播】

- [A] クラック先端での応力集中の緩和：クラック先端で塑性変形、双晶変形、マルテンサイト変態が起これると応力集中が緩和できる。
- [B] クラック先端の静水圧によるクラック伝播の抑制：材料を構成している結晶が、クラック先端で大きな体積変化を起こすと静水圧は増加する。
- [C] 多数粒界への応力分散：母相に微結晶を高密度に分布させると、界面の増加により多数方向へ応力集中が分散される。
- [D] 母相結晶とその粒界の強化：これは、a)結晶粒径の減少、b)結晶粒の均一化、c)固溶体硬化と複合化、d)粒界に靱性の高い結晶相を分布させる。

[E] 応力集中の除去: 一度クラックが発生するとそこに応力集中が起り、急速にクラックが進行する。それを抑制するためには、応力と変形の均一化が必要であり、特に結晶粒径の微細化は不可欠である。

以上のことから、本実験のZTA複合材の場合におけるその機械的性質向上について考察を加える。 $Al_2O_3$ に約15 vol%  $ZrO_2$ を添加(ZTA複合材)して焼成すると、その曲げ強度、破壊靱性値が $Al_2O_3$ 単身のもの比べて高くなるが、これには以下の2つの要因が考えられる。

(1)組織の微細化と均一化; 焼結の初期において $Al_2O_3$ 粉末( $\sim 0.8\mu m$ )より一桁以上粒径の小さい $ZrO_2$ 粉末が $Al_2O_3$ 粒の上を移動し、焼結の進行と共に $Al_2O_3$ 粒間のギャップを埋めるため気孔(pore)の発生を防ぐ。これより後 $Al_2O_3$ の粒界上に分布するようになった $ZrO_2$ 粒が、焼結の中期、後期での $Al_2O_3$ 粒の粒界移動を妨げる働きをする。その結果、高温での $Al_2O_3$ 粒の異常粒成長は抑制され、最終的な $Al_2O_3$ の粒径は小さく、気孔のない均一な組織となる。このように最適な熱処理が施され、微細化と均一化が達成された組織では、外部からの応力集中とクラックの発生を抑えるためより高い強度が得られる。

$ZrO_2$ の $Al_2O_3$ に対するこのような動きは、 $Al_2O_3$ と $ZrO_2$ の融点( $Al_2O_3$ ; 2323K,  $ZrO_2$ ; 2973K)に相当な差があること、またこの系が共晶であること、原料の $ZrO_2$ 粉末の粒子径が $Al_2O_3$ 粉末のそれより一桁以上(1/20)も小さい、原料調整時の $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ 粉末の分散性が良い、ことも重要な要因となっていると考えられる。

(2) $ZrO_2$ の応力誘起 $t \rightarrow m$ マルテンサイト変態による応力緩和機構;  $Al_2O_3$ の粒界、粒内に分散した $ZrO_2$ 粒の結晶構造は、一般にその粒径に依存しており、粒界上の $ZrO_2$ が $m$ 相、粒内が $t$ 相である。原料の $ZrO_2$ 粉末にYSZを使用すると、 $Al_2O_3$ の粒界、粒内で $t-ZrO_2$ が安定化する。その結果、外部応力は、 $t \rightarrow m$ マルテンサイト変態により緩和され、ZTA複合材の靱性が向上する。また、この場合のZTAの組織も $ZrO_2$ 粒が $Al_2O_3$ の粒界、粒内に均一分散した組織であることが必要で、熱処理温度と時間が重要な要素となっている。しかし、この応力誘起 $t \rightarrow m$ マルテンサイト変態による歪み緩和機構は、 $t-ZrO_2$ 自身の変態点(Md)以下の温度でのみ有効で、それ以上の高温ではやはり(1)項の組織の微細化と均一

化がより有効である。

## § 5. 結 論

3 MV 超高電圧電顕を用いて各種 Z T A 複合材の微細組織の観察とその高温挙動を調べることにより以下の結果を得た。

- (1)  $Al_2O_3$  への  $MgO$ ,  $ZrO_2$ , Y S Z の添加は高温における  $Al_2O_3$  の粒成長を一般に抑制する。
- (2)  $ZrO_2$  添加においては  $Al_2O_3$  粒と  $ZrO_2$  粒間の接合は非常によく、気孔 (pore) は殆ど形成されない。
- (3) Z T A 複合材への  $MgO$  の微量添加は、 $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$  の粒径にほとんど影響を与えない。
- (4)  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  複合材の  $Al_2O_3$  粒界上の  $ZrO_2$  粒が単斜晶 (m 相) の結晶構造を持っているのに対して、 $Al_2O_3$ -Y S Z 複合材では正方晶 (t 相) 構造をもっている。これは  $Y_2O_3$  により t- $ZrO_2$  粒が室温まで安定化されたため、 $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  複合材に比べて応力誘起 t→m マルテンサイト変態機構による強靭化が更に有効に働くものと考えられる。
- (5)  $Al_2O_3$ -Y S Z 複合材においても  $ZrO_2$  添加と同様、微量の  $MgO$  添加は  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$  粒径に殆ど影響を与えない。
- (6) 一般に Z T A 複合材の最適熱処理温度は 1970 K 付近であるが、その温度制御が重要な要因となっている。
- (7)  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  系の共晶温度は約  $2020 K \pm 10 K$  である。

などが明らかになった。

[参考文献] (第6章)

- 1) 素木洋一, “ファインセラミックス製造技術”, 技報堂出版, (1984).
- 2) 日本化学会編, “固体の関与する無機反応”, 学会出版センター, 9(1975)237-262.
- 3) H. Fujita, T. Taoka and NIRIM-500KV EM Group, J. EM. Jpn., 14(1965)307.
- 4) H. Fujita, J. Phys. Soc. Jpn., 21(1966)1605.
- 5) H. Fijita, T. Tabata, KYoshida, N. Sumida and S. Katagiri, J. Appl. Phys., 6(1967)214.
- 6) 窯業協会編, “セラミックスのキャラクタリゼーション技術”, 窯協, (1987).
- 7) 窯業協会編, “セラミックスの機械的性質”, 窯協, (1979).
- 8) 吉永日出男, “材料強度物性学”, オーム社, (1984)25-34.
- 9) 鈴木弘茂, 井関孝善訳, “セラミックスの強度と破壊”, 共立出版, (1982).
- 10) A. G. Evans and A. H. Heure, J. AM. Ceram. Soc., 63(1984)241.
- 11) S. Hori, M. Yoshimura and S. Somiya, Proc. 2nd Int. Conf. on the Science and Technology of Zirconia II, Advances in Ceramics, 12(1984)794.
- 12) A. H. Heure, N. Claussen, W. M. Kriven and M. Ruhle, J. Am. Ceram. Soc., 65(1982)642-650.
- 13) D. J. Green, J. Am. Ceram. Soc., 65(1982)610-614.
- 14) N. Claussen, J. Steeb and R. F. Pabst, J. Am. Ceram. Soc., 56(1977)559-602.
- 15) P. F. Becher, J. Am. Ceram. Soc., 64(1981)37-39.
- 16) F. F. Lange, J. Am. Ceram. Soc., 66(1983)396-398.
- 17) 須藤 一, 佐久間健人, 日本金属学会会報, 22(1983)887-893.
- 18) 奥宮正太郎, 桑原清治, セラミックス, 窯協, 17(1982)446.
- 19) U. S. Stubican, R. C. Hink and S. P. Ray, J. Am. Ceram. Soc., 61(1978)17.
- 20) C. E. Curtis, J. Am. Ceram. Soc., 30(1947)180.
- 21) M. Komatsu, N. Sumida and H. Fujita, Proc. 5th Int. Conf. on HVEM, Kyoto, (1977)141.
- 22) M. Komatsu, H. Fjita and H. Matsui, Jpn. J. Appl. Phys., 21(1982)1233.
- 23) 河波利夫, セラミックス, 窯協, 20(1985)518-523.

- 24)西田俊彦, 安田栄一編, “セラミックスの力学的特性評価”, 日刊工業新聞社, (1986)80-92.
- 25)M. Ruhle and A. H. Heuer, Proc. Int. Conf. on HVEM, Berkely, California,  
(1983)359-364.
- 26)M. Ruhle and N. Claussen, Proc. Int. Conf. on the Science and Technology of  
Zirconia II, Advances in Ceramics, 12(1984)352-370.
- 27)S. P. Kraus-Lanteri, T. E. Mitchell and A. H. Heuer, J. Am. Ceram. Soc., 69(1986)256-258.
- 28)L. Mazerolles, D. Michel and R. Portier, J. Am. Ceram. Soc., 69(1986)252-255.
- 29)A. H. Heuer, S. Kraus-Lanteri, P. A. Labun, V. Lanteri and T. E. Mitchell, Ultramicroscopy,  
18(1985)335-348.
- 30)K. Ohnishi, T. Kawanami, M. Komatsu and H. Fujita, Proc. of the Zirconia II '86, Tokyo,  
(1986)209-215.

## 第7章 $Al_2O_3$ 強靱化のための $ZrO_2$ の 臨界粒径

### § 1. 緒言

前章では、 $ZrO_2$ が $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ 系セラミックス(ZTA)複合材の機械的性質改善に有効に利用されていることについて述べた。これは、本来 $ZrO_2$ の高温安定相であるt相を $Y_2O_3$ などの添加物を加えて室温まで準安定化し、外応力によって誘起されるt $\rightarrow$ mマルテンサイト変態(応力誘起マルテンサイト変態)を利用して材料の靱性改善を行なうものであり<sup>1)~10)</sup>、ZTA複合材においても、 $ZrO_2$ のこの特異な性質を利用することにより靱性を高めることが出来る<sup>11)~16)</sup>。しかし、このt- $ZrO_2$ の安定性は室温ではそれほど高くなく、安定化のためには $ZrO_2$ 自体の粒径、母相セラミックスの状態、 $ZrO_2$ の化学的組成といった要因を厳密に制御しなければならない。また、t- $ZrO_2$ の塑性変形などの現象とも深く関係し合っていると考えられる<sup>17)</sup>。

本研究は、このような観点から前章で取り扱ったZTA複合材の強靱化の機構について更に深く研究を進める目的で、主に超高電圧電頭によるその場実験法を用いて、その微細組織およびその変化の動的観察を行ない、これらZTAに含まれる“t- $ZrO_2$ の安定性”に注目して、セラミックス複合体の高強度・強靱化を左右する諸因子を明らかにする。

### § 2. 試料および実験方法

試料は① $\alpha$ - $Al_2O_3$ 、② $\alpha$ - $Al_2O_3$ +0.1wt%MgO、③ $\alpha$ - $Al_2O_3$ +2.0wt% $ZrO_2$ 、④ $\alpha$ - $Al_2O_3$ +14.5wt%YSZ( $ZrO_2$ +2.5mol% $Y_2O_3$ )、⑤ $ZrO_2$ +2.5mol% $Y_2O_3$ (YSZ)、⑥ $\alpha$ - $Al_2O_3$ +1.5wt% $ZrO_2$ (各粉体の純度は、99.99% $\alpha$ - $Al_2O_3$ 、99.99%MgO、99.5% $ZrO_2$ )の複合材をそれぞれ試料①~③、⑥については $1 \times 10^{-1}$ Paの真空中、1673K、3.6ks、④、⑤では空气中、1873K、3.6ks焼結したものを用い、それぞれの試料をダイヤモンドペーストによる機械研磨(約30 $\mu$ m) $\rightarrow$ イオンシニング $\rightarrow$ 薄膜化による歪を除去するための焼鈍(1300K、0.6ks) $\rightarrow$ 電子ビームによるチャージアップ防止

用カーボン蒸着(試料両面)、を順次施して電顕用試料とした。このようにして作製された電顕用試料の厚さは約 $5\mu\text{m}$ であり、転位や粒界、双晶などの格子欠陥をバルクの状態として観察するに十分な厚さである<sup>18)</sup>。用いた電顕は、日立HU-3000形超高電圧電顕およびH-800形200KV電顕で、前者では主に試料の変形などその場観察を、後者では高分解能観察をそれぞれ行なった。

### § 3. 実験結果および考察

ZrO<sub>2</sub>の応力誘起t→mマルテンサイト変態は、ZrO<sub>2</sub>またはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>複合材などの高強度、強靱化に有効に働いていることが明らかとされている<sup>19)</sup>。そのためには、t-ZrO<sub>2</sub>を室温まで安定化することが必要であるが、このZrO<sub>2</sub>の安定化には、以下の4つの要因が重要な役割を果たしている。

#### 3-1. ZrO<sub>2</sub>の粒径効果.

一般に、変態温度(Ms)は結晶粒径と深い関係があり、粒径が減少するにつれて著しく低くなる<sup>20)~22)</sup>。これは、大きな応力集中を伴うせん断変形が起こりにくくなるためと考えられる<sup>23)</sup>。図-7-1は、試料⑥においてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒間に分布したZrO<sub>2</sub>粒の微細組織写真である。写真(b), (c)で見られるように、粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以上のZrO<sub>2</sub>粒は双晶を伴った単斜晶(m相)の結晶構造を持っているが、粒径が約 $0.1\mu\text{m}$ φのZrO<sub>2</sub>粒(写真(a<sub>1</sub>))では正方晶(t相)の結晶構造を持っている。図-7-2(a), (b)は、それぞれ図-7-1で見られるm相、t相を持ったZrO<sub>2</sub>粒の高分解能写真で、(a)では双晶構造が明瞭に現われている<sup>12)</sup>。

これらの結果は、ZrO<sub>2</sub>におけるt→m変態のMs点がその結晶粒径の減少とともに低くなることを示しており、室温でt相を保つための臨界粒径(d<sub>c</sub>)は約 $0.1\mu\text{m}$ φと考えられる。

#### 3-2. ZrO<sub>2</sub>の母相粒内閉じ込めの効果.

ZTA複合体の臨界粒径(d<sub>c</sub>)は、マトリックスセラミックスに対するZrO<sub>2</sub>の分散位置によっても影響を受ける<sup>21) 24) 25)</sup>。図-7-3(a)~(c)は焼成温度がZTA複合体の微細組織に及ぼす影響を調べるため、試料⑥を1870K, 1970K, 2070Kでそれぞれ焼成した時の微細組織写真であり、写真(b')は、(b)の条件で得られる組織の部分拡大である。1870Kの

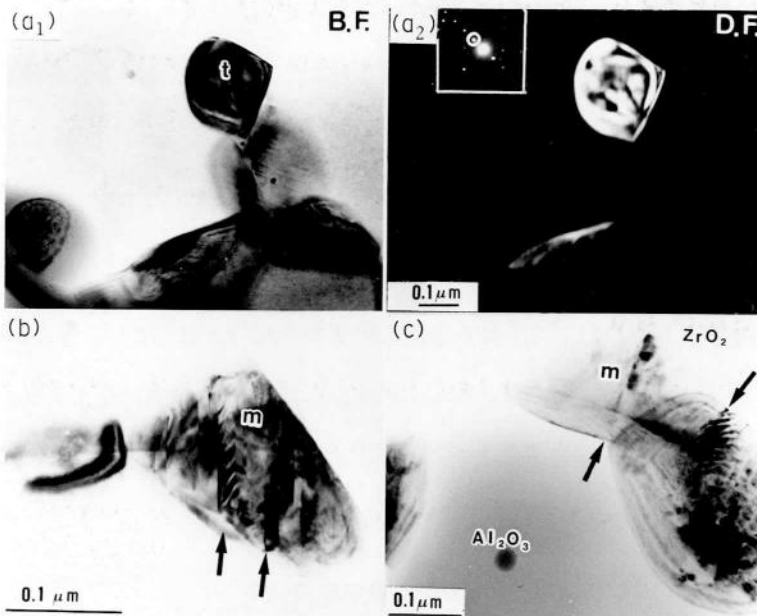


図-7-1.  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 + 15 \text{ wt}\% \text{ ZrO}_2$  (ZTA) 複合材における  $\text{ZrO}_2$  粒の微細組織。写真(a<sub>1</sub>), (a<sub>2</sub>)は、粒径が約  $0.1 \mu\text{m}$  の  $\text{ZrO}_2$  粒の明視野像と暗視野像で、t相の結晶構造を持っている。写真(b), (c)は、その粒径が  $0.1 \mu\text{m}$  より大きい場合の組織で、 $\text{ZrO}_2$  粒はその粒内に双晶を伴ったm相を示す。

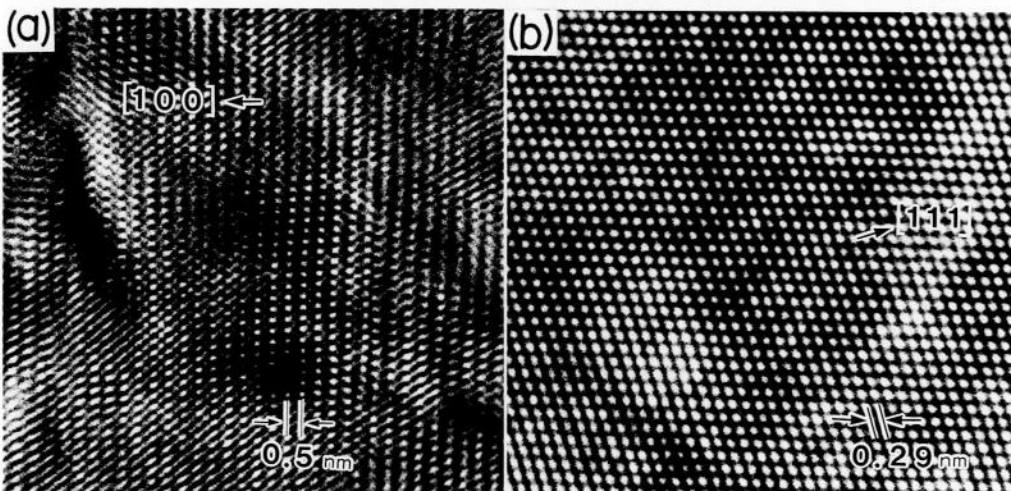


図-7-2. ZTA 複合材における  $\text{ZrO}_2$  粒の高分解能観察。写真(a), (b)は、それぞれm相(双晶構造)、t相の結晶構造を持つ  $\text{ZrO}_2$  粒についての格子像観察を示している。



焼成では、写真(a)で観察されるように、 $ZrO_2$ 粒(黒いコントラストの粒)は一般に $Al_2O_3$ マトリックスの3重点に分布しており、その結晶構造は特に小さい粒(約 $0.1\mu m$ )を除いてm相である。また、焼成温度がこの試料の共晶温度より高い $2070K$ では、m- $ZrO_2$ 粒が $Al_2O_3$ マトリックスに層状に晶出した組織となる(写真(c))。しかし、共晶点直下の $1970K$ での焼成では $ZrO_2$ 粒は $Al_2O_3$ マトリックスの粒界、粒内に分散した組織となり、特に $Al_2O_3$ 粒内に閉じ込められた $ZrO_2$ 粒は、写真(b')で見られるように粒径が $0.5\mu m$ 以上でも、その結晶構造はt相のままである。これは、 $ZrO_2$ 粒がマトリックス $Al_2O_3$ からの等方的圧力を受けるためと考えられ、 $ZrO_2$ のt→m変態がマトリックスセラミックスに対する分散位置によっても影響を受けることを示している。

### 3-3. 正方晶 $ZrO_2$ の化学的安定性に及ぼす添加物の効果.

この効果の一つは平衡状態図から予想される相の化学的安定化であり<sup>26)</sup>、そのような添加物により $ZrO_2$ のdcは増加する。図-7-4は $Y_2O_3$ 添加により安定化された試料⑤のt- $ZrO_2$ 結晶粒が熱歪誘起によりt→mマルテンサイト変態する過程を示している。この熱歪誘起は、セラミックスが熱伝導度の悪いことを利用して電顕の中で局所的に電子ビームを絞って照射し、それによって急激な温度差を生ぜしめて行なう。図-7-4(a),(b)で見られるように、微量の $Y_2O_3$ 添加によって、平衡状態図から予想されるようにマルテンサイト変態点が下がり、t相が室温まで安定化され、それらが常温での変形によってm相に変態していくことが分かる。

また、この場合のt- $ZrO_2$ 粒径は $1\mu m$ 程度まで常温で安定となる。

添加物の効果には今一つ、すべり変形の発生がある。図-7-5,6は、t- $ZrO_2$ 粒が図-7-4で示した応力誘起によってt→m変態を起こすまでの過程を、超高電圧電顕その場観察法によりVTRシステムで詳細に観察したもので、図-7-5は明視野像、6は暗視野像による観察例をそれぞれ示している(写真はすべてTVモニターを35mmフィルムにコマ録りしたものをういてい)。図-7-5(a)では、矢印で示したように、t- $ZrO_2$ 粒内で多くの転位が発生しており、時間とともに画面中央(二重矢印)より転位が発生して行く(写真(b)~(f))。また、図-7-6の暗視野法による観察では、写真(a)で見られるように、m相マルテンサイト晶(黒矢印)も転位線

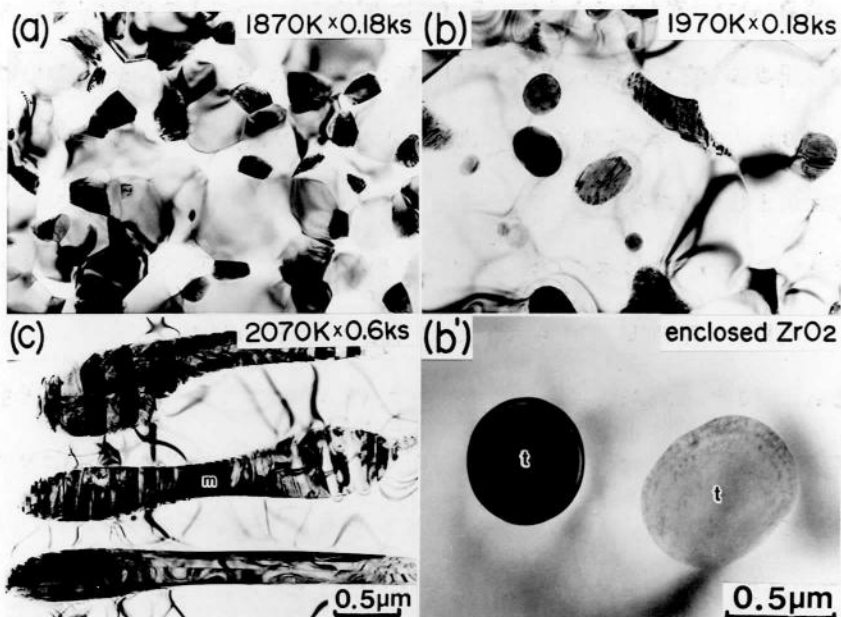


図-7-3.  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1.5 \text{ wt}\% \text{ZrO}_2$  (ZTA) 複合材の熱処理による微細組織変化。写真(a)の焼成温度では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の粒界上に $\text{ZrO}_2$ 粒が分布した組織となっているが、(b)では $\text{ZrO}_2$ 粒は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の粒界、粒内の両方に分散している。更に、(c)の共晶温度以上の焼成では、ラメラ状組織となる。ここで、写真(b')は(b)で見られる $\text{Al}_2\text{O}_3$ の粒内に閉じ込められた $\text{ZrO}_2$ 粒の高倍率観察で、粒径が約 $0.5 \mu\text{m}$ にも拘わらず、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒からの等方的圧力によりt相の結晶構造を維持している。

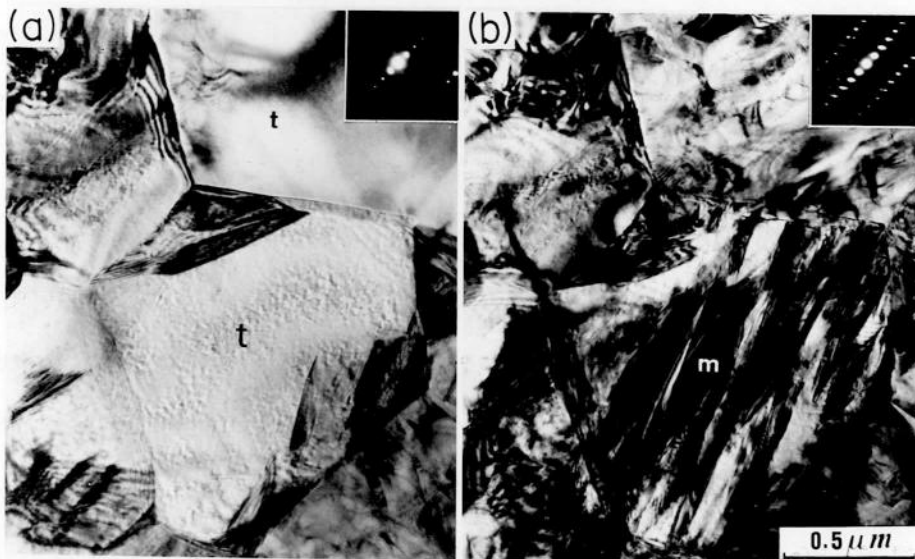


図-7-4.  $\text{ZrO}_2 + 2.5 \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$  (YSZ) の応力誘起t $\rightarrow$ mマルテンサイト変態。写真(a)のt相YSZに電子ビームを強く照射することによって熱歪みを生ぜしめると(b)のごとくm相にマルテンサイト変態する。

(白矢印)も明かるいコントラストとして画面に現われており、図-7-5と同様、転位はマルテンサイト晶の成長に連れて、画面左下方向へ動いていく(写真(a),(b))。この転位の移動は、マルテンサイト晶からの歪みの影響と考えられ、更にマルテンサイト晶の成長が進むと、写真(d)~(f)の矢印で示すように、マルテンサイト晶とマトリックスの界面からも転位が発生し、今度は画面左方向へ移動していく過程が観察される。図-7-7は、試料④の複合材において電顕内で引張り応力を加えることにより出来たクラック近傍の $ZrO_2$ 粒(YSZ)の内部組織を示している<sup>27)</sup>。図-7-7(a),(b)で見られるように、クラックに隣接した多くの $ZrO_2$ 粒はその双晶組織から $m$ 相に変態していることが分かる。しかし、写真(c)とその枠で囲った部分の拡大写真Aで見られるように、 $m$ 相への変態が抑制されている $t-ZrO_2$ 粒では、その粒内に多くの転位が観察される。図-7-5,6,7のその場観察法によるこのような結果は、クラックの発生・伝播した常温において、 $t-ZrO_2$ 結晶中にすべり変形が起こっていることを意味する。

以上の結果から、 $ZrO_2$ に $Y_2O_3$ などの添加剤を添加することにより、 $t-ZrO_2$ が化学的に安定化されるとともに、それら $t-ZrO_2$ 粒内にはすべり変形を生じるために大きい靱性を生じる。さらにすべり変形によって $t \rightarrow m$ 変態が起こり難くなるために、より低温まで、またより大きい衝撃応力に対しても靱性を発揮することが結論される。しかし、セラミックスの機械的強度改善に対して、このような添加剤による $d_c$ の増加(すなわち $M_s$ 点の低下)が、 $ZrO_2$ 本来の高温特性の低下をもたらすので注意が必要となる。

#### 3-4. 母相セラミックスの粒径効果.

一般に母相セラミックスの粒径が大きくなると、その結晶粒内での変形が容易に起こり、同時に隣接 $ZrO_2$ 粒の応力誘起 $t \rightarrow m$ 変態も起こりやすくなる。粒径が小さく(例えば $1 \mu m$ 以下)なると<sup>20) 23) 28)</sup>、結晶粒間の相互作用によって内部応力も均一化し、母相セラミックスの降伏応力も増加する。その結果、セラミックス複合材の強度は増加し、母相セラミックス内に閉じ込められた $t-ZrO_2$ などの応力誘起 $t \rightarrow m$ 変態も起こり難くなる。すなわち、母相セラミックスの粒径を約 $1 \mu m$ 以下にすることにより、 $ZrO_2$ の臨界粒径( $d_c$ )は少なくとも数倍増加すると考えられる。

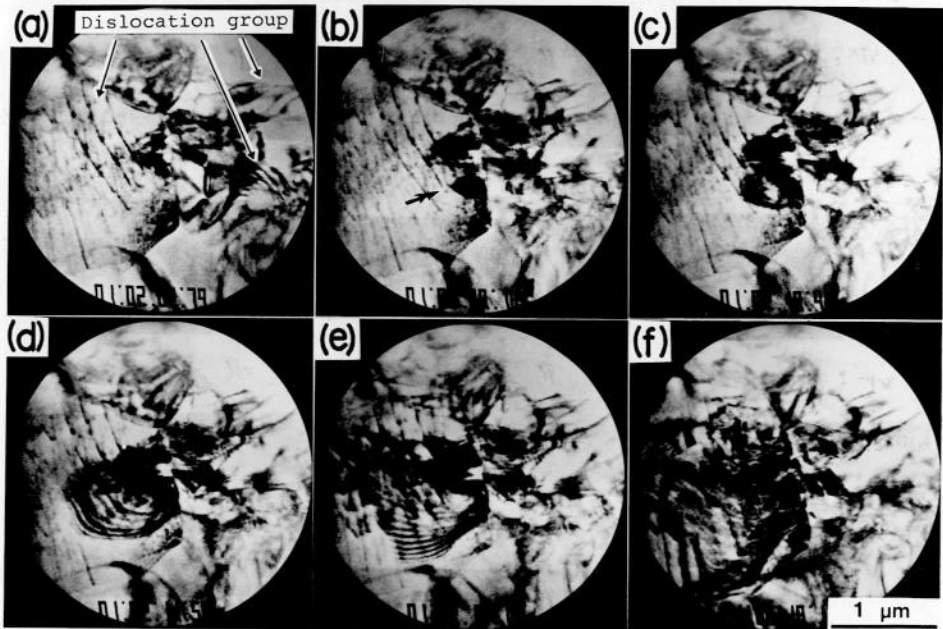


図-7-5. YSZにおける応力誘起 $t \rightarrow m$ マルテンサイト変態のその場観察(VTR).  
連続写真(a)~(f)で見られるように、変態に先立って転位が発生しており、優先的な塑性変形が起きていることが分かる。

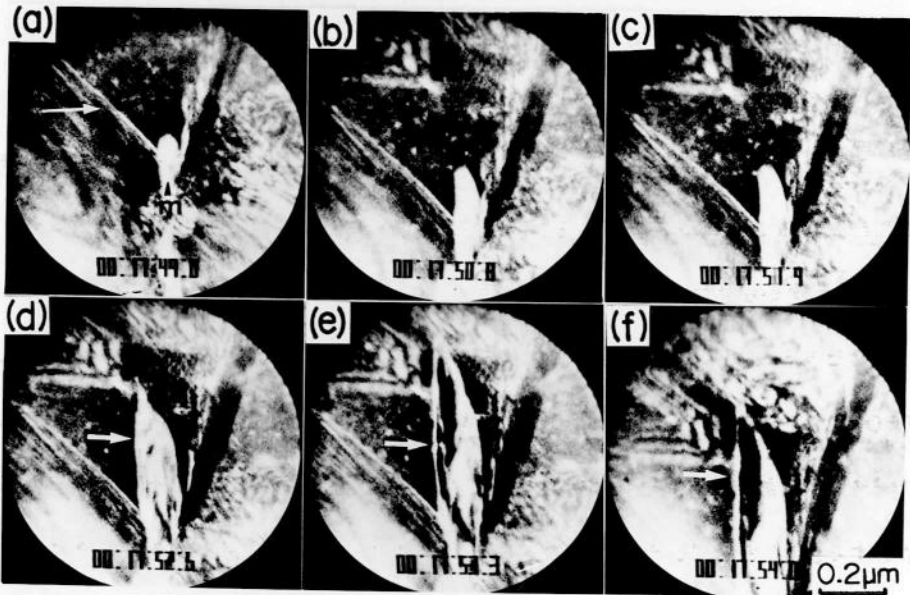


図-7-6. 暗視野法によるYSZの $t \rightarrow m$ マルテンサイト変態の連続観察。  
図-7-5と同様の現象を暗視野像で連続観察した。写真(a)と写真(d)~(f)で示す転位(白い矢印)がマルテンサイト変態の進行と共にYSZ粒内を移動して行く過程がその場観察される。

図-7-8は $Al_2O_3$ マトリックスに対する添加剤(MgO,  $ZrO_2$ など)が、その粒径に及ぼす効果について示した一例である。図-7-8(a)~(c)は、それぞれ試料①, ②, ③に対応しており、焼成条件は総て1673K, 3.6ks大気中で行なった。写真(a)の添加剤を何も加えないpure  $Al_2O_3$ では、結晶粒径も不均一で、残留気孔も多く含んでいる。しかし、(b)の微量のMgO添加では多少の気孔はあるものの、 $Al_2O_3$ の場合に比べて粒径も小さく均一となっている。更に(c)の $ZrO_2$ 添加では、粒径はより小さくなり気孔も殆どなくなっている。これは、 $Al_2O_3$ 粒内に分布した $ZrO_2$ 粒が高温での $Al_2O_3$ の粒成長を抑制するためであり、このようなマトリックス $Al_2O_3$ の微細化が変形の不均一性を著しく抑制し、これらセラミックス複合材の高強度・強靱化に有効に働く。

#### § 4. 結 論

ZTA複合材の高強度・強靱化には以上4つの諸因子が重要な役割を果たしており、これらの結果は、“t- $ZrO_2$ の安定性”として以下のように要約することができる。

1.  $ZrO_2$ の粒径効果;  $ZrO_2$ の粒径が小さくなるにつれてMs点は低くなる。
2.  $ZrO_2$ の母相粒内閉じ込めの効果; 母相からの等方的圧力により臨界粒径が大きくなる。
3. 正方晶 $ZrO_2$ 粒の化学的安定性に及ぼす添加剤の効果; (1) $Y_2O_3$ などの添加剤を添加することにより正方晶 $ZrO_2$ が化学的に安定化される。(2)すべり変形により外応力が緩和されるため、t $\rightarrow$ mマルテンサイト変態が起こりにくくなる。
4. 母相セラミックスの粒径効果;  $Al_2O_3$ の粒径が $1\mu m\phi$ より小さくなると変形の不均一性は著しく減少する。

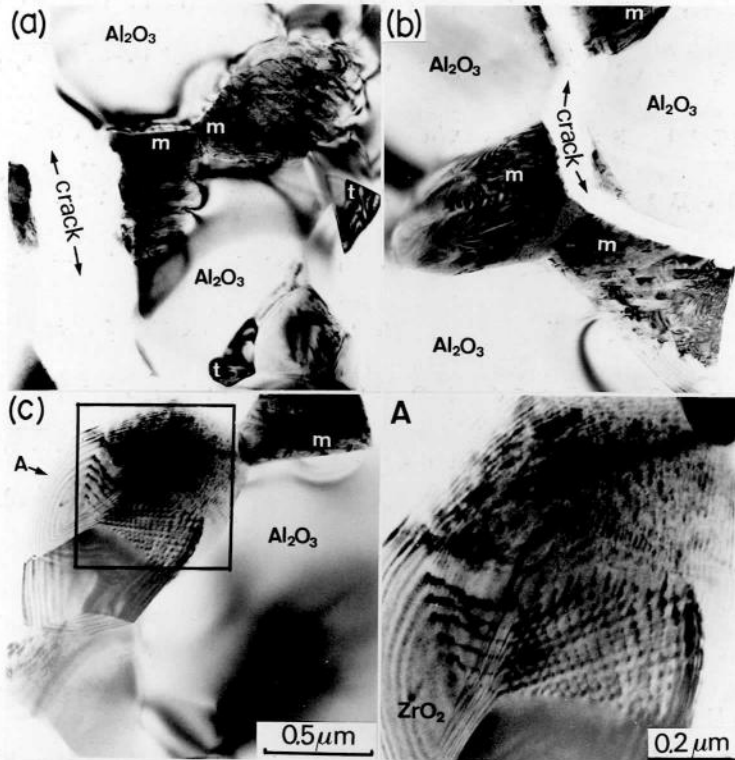


図-7-7. クラックの進行に伴うYSZ粒の組織変化。

写真(a), (b)は、クラックに隣接したYSZの微細組織を示したもので、総てm相に変態している。ところが、写真(c)とその部分拡大写真Aで示すクラックから少し離れたYSZ粒では、粒内に多くのすべり転位が観察される。

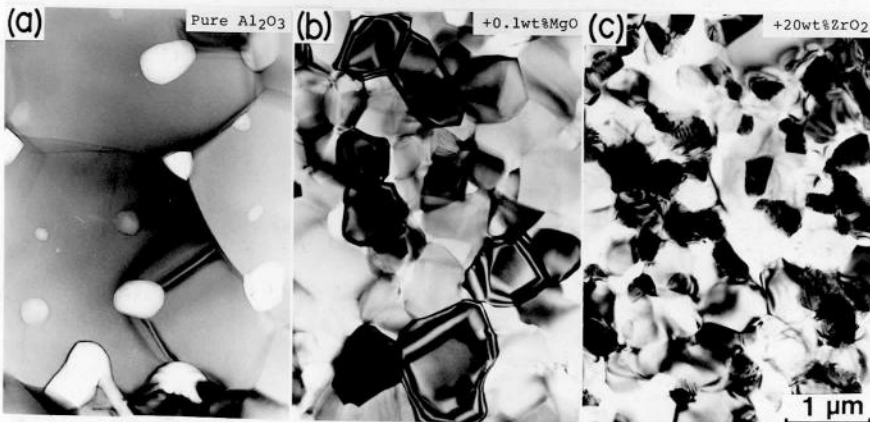


図-7-8.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ マトリックスに及ぼす添加剤の影響。

写真(a), (b), (c)は、それぞれ pure  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.1 \text{ wt}\% \text{ MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 20 \text{ wt}\% \text{ ZrO}_2$ の微構造を示しており、焼成温度と時間は総て  $1670 \text{ K} \times 1 \text{ hr.}$ である。それぞれの写真の比較から、(c)の  $\text{ZrO}_2$ 添加の場合に  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒径が最も細くなる。

[参考文献] (第7章)

- 1) R. M. Mcmeeking and A. G. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65(1982)242-246.
- 2) A. G. Evans and A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 63(1980)241-248.
- 3) 曾我直弘, 塩野剛司, “ジルコニアセラミックス 4”, 内田老鶴圃, (1985)17-30.
- 4) 河波利夫, 大西宏司, *ibid.*, (1985)31-45.
- 5) I. -Wei Chen, *ibid.*, (1985)55-79.
- 6) S. T. Song, Z. Wang and H. Y. Pang, *ibid.*, (1985)81-92.
- 7) 中島紀一, 正木孝樹, “ジルコニアセラミックス 8”, 内田老鶴圃, (1987)33-43.
- 8) 浦部和順, 野間竜男, 佐伯 淳, 吉村昌弘, 宗宮重行, *ibid.*, (1987)45-62.
- 9) 中西典彦, 重松利彦, 杉村俊和, 沖中秀行, *ibid.*, (1987)71-85.
- 10) N. Claussen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 61(1978)85-86.
- 11) N. Claussen, “Advances in Ceramics 12”, *A. Ceram. Soc. Inc.*, (1983)325-351.
- 12) 堀 三郎, 栗田龍一, 吉村昌弘, 宗宮重行, “ジルコニアセラミックス 4”, 内田老鶴圃, (1983)1-15.
- 13) 守吉佑介, 千田幸雄, 池上隆康, 山村 博, 渡辺明男, “ジルコニアセラミックス 1”, 内田老鶴圃, (1983)97-108.
- 14) P. F. Becher, *ibid.*, (1983)151-159.
- 15) F. F. Lange and M. M. Hirlinger, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67(1984)164-168.
- 16) A. H. Heuer, N. Claussen, W. M. Kriven and M. Ruhle, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65(1982)642-650.
- 17) M. Komatsu and H. Fujita, *Proc. Int. Sympo. on In Situ Experiments with HVEM*, Osaka Univ., (1985)175-182.
- 18) M. Komatsu, H. Fujita and H. Matsui, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 21(1982)1233-1237.
- 19) M. Ruhle and D. Waidelich, *Proc. Int. Sympo. on In Situ Experiments with HVEM*, Osaka Univ., (1985)157-168.
- 20) H. Fujita and S. Miyazaki, *Acta Met.*, 26(1978)1273-1281.

- 21) M. Ruhle and A. H. Heuer, Proc. of 7th Int. Conf. on HVEM, Berkeley, (1983)359-364.
- 22) I. Muller and W. Muller, "Advances in Ceramics 12", Am. Ceram. Soc., Inc.  
(1983)443-454.
- 23) S. Miyazaki and H. Fijita, Trans. JIM, 19(1978)438-444. 20(1979)603-608.
- 24) W. M. Kriven, "Advances in Ceramics 12", Am. Ceram. Soc., Inc. (1983)64-77.
- 25) B. W. Kibbel and A. H. Heuer, "Advances in Ceramics 12", Am. Ceram. Soc., Inc.  
(1983)415-424.
- 26) 宗宮重行, 吉村昌弘, "ジルコニアセラミックス 2", 内田老鶴圃, (1983)149-174.
- 27) M. Ruhle, A. Strecker and D. Waidelich, "Advances in Ceramics 12",  
Am. Ceram. Soc., Inc. (1983)256-274.
- 28) S. Miyazaki, K. Sibata and H. Fujita, Acta Met., 27(1979)855-862.



## 第 8 章 液体急冷による $Al_2O_3 - ZrO_2$ 系

### アモルファスセラミックス形成の電顕観察

#### § 1. 緒 言

アモルファスセラミックスの歴史は古く、一般には“ガラス”という言葉で知られ、広く我々の生活の中で親しまれ利用されている。これらのガラスは、主に  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $GeO_2$ , や  $Na_2O$  などまたはそれらを構成成分とした無機化合物から成っている。また、このガラスを構成するこれら種々の化合物は、数十グラム以上を融解したのち、それらを炉から取り出して自然に冷却させても結晶に変わらずにガラス(アモルファス)になるもので、“ガラス形成酸化物”と呼ばれている。しかし、1960年頃<sup>1)</sup>から、貴金属、遷移元素、希土類などの合金を液体から超急冷してアモルファス金属を作製する手法が開発され、これらも従来からのガラスと基本的に同じ性質を持つ材料で、ガラスと呼んで差し支えの無いものであることも示された<sup>2)</sup>。そして現在では、アモルファス作製法として超急冷法以外に、本論文第3, 4章に記述されているガス反応法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタ法、化学気相反応法、またはそれらの組み合わせによる方法などが広く用いられ、アモルファス材の構造、磁氣的、熱的、電氣的、機械的、化学的性質などについて<sup>3)</sup>研究開発が進められている。液体からの超急冷によるアモルファス作製が酸化物系の材料にも適用されたのは1967年で<sup>4)</sup>、これまでガラスになるとは考えられなかった多くの酸化物もガラスになることが見出された。当初は銃方式とか、スプラット冷却法と呼ばれる方法が用いられていたが、1970年Chenら<sup>5)</sup>が高速で回転している二つの金属ローラー間に熔融体を落下させ急冷するいわゆる双ロール法を用いることにより、帯状薄板試料を得ることに成功して、これがロール法によるアモルファスセラミックス材料開発のきっかけとなり、超急冷による材料開発に大きなインパクトを与えた。表-8-1は、これらの手法によりこれまでに得られたアモルファスセラミックス材料とその特徴を列記したものであるが、現在ではその他、ガスアトマイズ法<sup>30)</sup>、熔融抽出法<sup>31)</sup>などの種々の方法により、その作製が試みられている。

このようにアモルファス材料作製は、多種多様の材料、手法により行なわれ、その特異な性質を利用した用途も開発され<sup>32)~35)</sup>、一般に広く使用されるまでになっているが、アモルファスが形成される合金の種類、組成比またアモルファスの本性となる原子配列など、そのマイクロ構造に関する一般則など、現在でも不明な点が未だ多く問題として残されている。そこで本研究では、平衡状態図が深い共晶型の谷を持つ合金系はアモルファス化が容易であるというこれまでの経験的知見の一つに基づいて、表-8-1には記載されていない共晶型 $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ 系セラミックスを選んで、液体超急冷法によるアモルファスの作製を試みた。この $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ 系セラミックスは、第6章で既述したように、その組成の割合と組織の微構造を制御することにより、材料を高強度、強硬化できる複合材としても注目されており<sup>36)~42)</sup>、その平衡状態図が典型的な共晶型を示すことから、合金系と同様に<sup>43)~44)</sup>、アモルファス化が比較的容易であることが考えられ、アモルファス相の微視的構造の解明、結晶化による結晶相とその微細組織制御、更には高温用アモルファスセラミックス材料としての開発、研究が期待される。

ここではアモルファス作製法として、キセノンランプによる赤外線アークイメージ炉と双ロール法を組み合わせて<sup>45)</sup>、共晶組成のみならずこの系での広範囲の組成領域でアモルファス材の作製を行なった。その結果、主として電顕を用いて、[A] この系でアモルファス化の生ずる組成範囲の決定、[B] 得られたアモルファスセラミックスの微構造観察および結晶化温度、結晶相の同定、などを行った。

表-8-1. 超急冷法により得られたアモルファス材料<sup>6)</sup>

組成	特徴	文献
$V_2O_5$ , $TeO_2$ , $MoO_3$ , $WO_3$	単一成分のガラス生成	4)
$BaO$ - $TiO_2$ , $CaO$ - $Al_2O_3$ , $K_2O$ - $TiO_2$ 系等	2成分系のガラス生成	7)
$R_2O$ - $MoO_3$ , $R_2O$ - $WO_3$ 系(R=アルカリ)	2成分系のガラス生成	8), 9)
$BaO$ - $Nb_2O_5$ , $CeO_2$ - $Nb_2O_5$ , $La_2O_3$ - $TiO_2$ , $CeO_2$ - $Al_2O_3$ 系等	2成分系のガラス生成	10)
$LiNbO_3$ , $LiTaO_3$ ,	強誘電性、高イオン伝導性	11), 12)
$LiNbO_3$ , $PbTiO_3$	高誘電性、結晶化過程	13), 14)~16)
$Li_2O$ - $Na_2O$ - $K_2O$ - $Ta_2O_5$ - $Nb_2O_5$ 系	ガラス生成、結晶化過程	17), 18)
$Li_2O$ - $M_2O_3$ 系(M=Al, Ga, Bi)	高イオン伝導性	19)~21)
$Li_2SO_4$ - $La_2(SO_4)_3$ 系	ガラス生成	22)
$R_2O$ - $WO_3$ , $R_2O$ - $MoO_3$ 系(R=アルカリ)	高イオン伝導性、	23), 24)
$Li_2O$ - $BaO$ - $Nb_2O_5$ 系	高イオン伝導性、ガラス構造	25), 26)
$LiNbO_3$ - $Li_3PO_4$ 系	構造解析	27)
$AgI$ - $Ag_2P_2O_7$ 系	高イオン伝導性	28)
$PbO$ - $R_2O$ , $PbO$ - $R'O$ 系 (R=アルカリ, R'=アルカリ土類)	高誘電性	29)

## § 2. 試料および実験方法

試料は99.99%純度の $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末(住友化学K.K.製、AKP-20)と99.9%純度の $\text{ZrO}_2$ 粉末(レア・メタリック社製)を用い、図-8-1に示されるこの系の平衡状態図<sup>46)</sup>により、共晶を含む $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2.5 \text{ wt}\% \text{ZrO}_2 \sim \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6.5 \text{ wt}\% \text{ZrO}_2$ の組成範囲で湿式混合を行なった。混合後の粉体は、ラバープレス→大気中での仮焼結(1300 K × 3 hr)→エメリーペーパーによる形状の成型、の手順で丸棒(10mm $\phi$  × 100mm)を作製した。それぞれの組成の丸棒は、その一端に穴径約1mm $\phi$ の横穴を超音波加工機にて加工し、白金線(0.5mm $\phi$ )にて、図-8-2に示されるキセノンランプ赤外線アークイメージ炉の焦点に丸棒試料のもう一端が位置するように吊し、試料の熔融を行なった。双ロールへの急冷は、外部のスクリーンにより試料先端部の加熱状態を直接観察しながら、キセノンランプの電源出力を徐々に増加させ、試料が十分熔融したことを確認し数分間その熔融状態を保った後、ランプ出力を更に上昇させて、試料部より180mm下の直径40mm $\phi$ の双ロール(回転数3,000RPM)に落下させた。この方法により得られたセラミックスフィルムは、厚さが20~30 $\mu\text{m}$ で、巾~5mm、長さ~30~80mm、の透明もしくは白濁したリボン状薄板であった。双ロールにより急冷された試料は、イオンシニング装置により電顕用薄膜試料とし、チャージアップ防止用のカーボン蒸着を施した後、その微細組織の電顕観察を行なった。また、電顕によりアモルファス相の形成が確認された試料の結晶化過程の観察を行なうため、その代表的な試料3種類を選んで、1123~1873 Kの温度範囲で、大気中、1.8 ksの焼鈍を行なった。このような熱処理を施した試料は、前述と同方法で薄膜化し、電顕観察を行なうことによりそれら試料の結晶化に伴う微細組織変化を逐次詳細に調べた。なお、用いた電顕は、日立H-800形透過・走査電顕で、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ 液体急冷試料の各組成分析は堀場製作所のEMAX-3000形EDX分析器を使用した。

## § 3. 実験結果

### 3-1. $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ 系セラミックスのアモルファス化.

図-8-3は、本手法により得られた $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3.0 \text{ wt}\% \text{ZrO}_2$ の組成を持つ試料の一部で

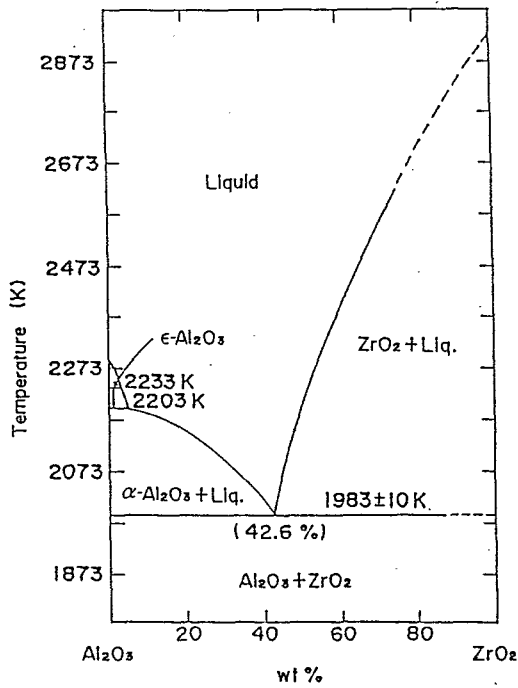


図-8-1.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ 系セラミックスの平衡状態図。

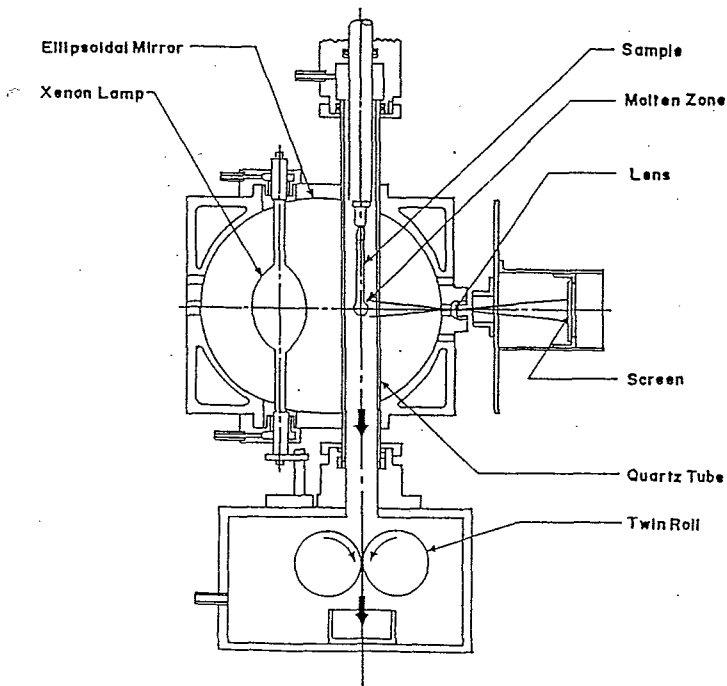


図-8-2. 赤外線アーキイメージ炉と双ロールを組み合わせた液体急冷装置の概観図。

写真(a)~(c)は、これをそれぞれ実体顕微鏡、透過形電顕(TEM)、走査形電顕(SEM)観察したものである。写真(a)で見られるように、急冷試料はリボン状のフィルムで、その中央部が白く、その廻りが透明な膜となっている。この白く見える部分は、双ロールの際、フィルムの中央部の膜厚が、端の部分よりやや厚くなるため、冷却時にロールにより試料表面が鱗状に削り取られ、それが表面に付着して白く見えている。写真(b)は、この中央部をイオンシニング装置により、フィルムの両面から薄くしてTEM観察したもので、膜厚の減少と共に白濁部は消失して、フィルム周囲と同様、透明な膜となった。また、この部分の組織は、写真(b)の右肩に示された電子線回折図形がハローリングであることから分かるように、完全にアモルファス化している。写真(c)は、このアモルファスフィルムの断面をSEM観察したもので、膜厚が約 $20\mu\text{m}$ となっていることが分かる。図-8-4は、このようなアモルファスフィルムの得られるアルミナとジルコニアの組成範囲を示したもので、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 30\text{wt}\%\text{ZrO}_2$ (写真(b))から $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 60\text{wt}\%\text{ZrO}_2$ (写真(d))の組成範囲で作製した15種類の試料すべてにおいて得られた。また、 $\text{ZrO}_2$ 量が、 $29\text{wt}\%$ 以下の試料では、写真(a)の電子線回折図形で示されるように、その薄いハローリングの外側に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の(113)面に対応したリングが、また、 $61\text{wt}\%$ 以上の試料では写真(c)のように、 $t\text{-ZrO}_2$ の(111)面のリングが明瞭に現われる。また、それぞれの明視野像も結晶相のコントラストを示しており、これらの試料では本手法によってアモルファス化出来ないと考えられる。よって、本実験の手法においては、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 系セラミックスのアモルファス化の生ずる組成範囲は、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 30\sim 60\text{wt}\%\text{ZrO}_2$ であると結論することができる。

### 3-2. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 系アモルファスセラミックスの結晶化.

本手法によりアモルファスセラミックスの生成が確認された試料( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 30\sim 60\text{wt}\%\text{ZrO}_2$ )の中から、試料①;  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 30\text{wt}\%\text{ZrO}_2$ , 試料②;  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 42.6\text{wt}\%\text{ZrO}_2$ (共晶), 試料③;  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 60\text{wt}\%\text{ZrO}_2$ の3種類のアモルファスフィルム試料を選んで、加熱による結晶化の実験を行なった。図-8-5は、加熱に伴うこれら試料の微細組織変化とそれに対応した電子線回折図形をそれぞれ示したもので、図の上列から下へ、試料①、

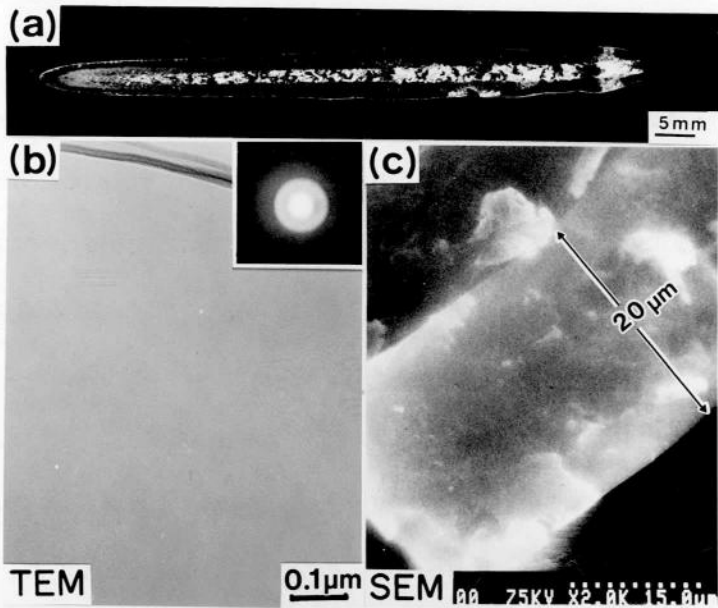


図-8-3. 液体急冷法により作製されたアモルファス $\text{Al}_2\text{O}_3 + 30\text{ wt}\% \text{ZrO}_2$ 試料。  
写真(a), (b), (c)は、アモルファスフィルムを光学顕微鏡，透過電顕，  
走査電顕にて、それぞれ観察したものである。

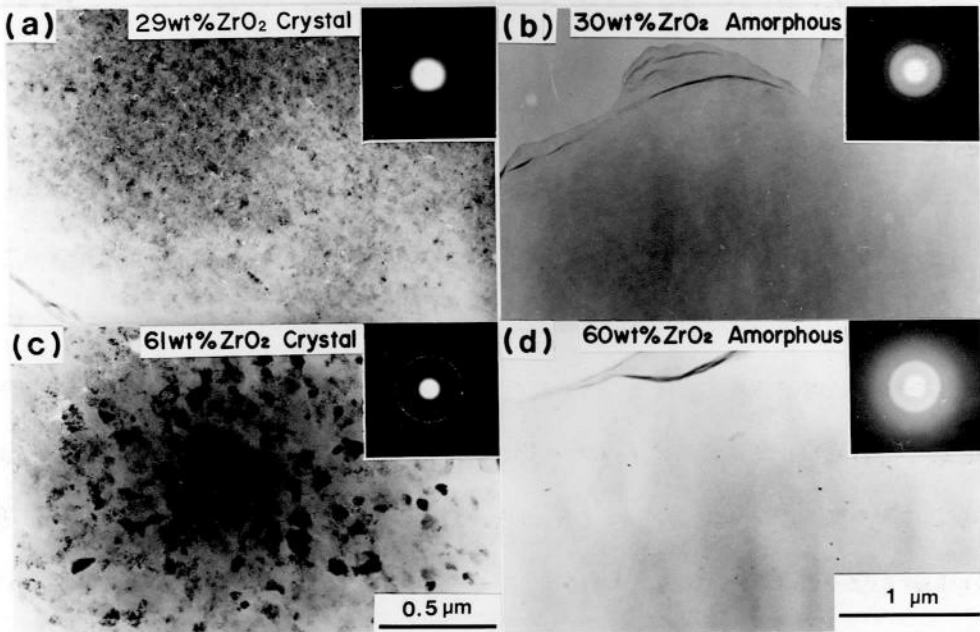


図-8-4.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ 系セラミックスにおいて、液体急冷法により  
アモルファスが形成出来る組成範囲の決定。  
写真(a)~(d)より、 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 30 \sim 60\text{ wt}\% \text{ZrO}_2$ の組成  
範囲でアモルファス化することが分かる。

②、③の順である。また、それぞれの写真上部に示した数字は、熱処理の温度と時間を示している。結晶化は、まず  $1163\text{ K} \times 1.8\text{ ks}$  の熱処理を施すことにより試料③で始まる。試料③では写真(c<sub>1</sub>)で見られるように、直径  $5 \sim 10\text{ nm}$  の明瞭なコントラストを持つ微結晶 ( $\text{ZrO}_2$ ) が試料全体に渡って現われている。また、その電子線回折図形でもアモルファス相を示すハローリングが消失して、結晶相の回折リングのみが明瞭に出ている。次に結晶化が始まるのが試料①で、写真(a<sub>1</sub>)で示すように、熱処理  $1173\text{ K} \times 1.8\text{ ks}$  で、その回折図形に結晶相を示すリングが一部出ている。また、その明視野像にもわずかながら結晶相のコントラストが現われている。このように写真(a<sub>1</sub>)と(c<sub>1</sub>)との比較でも分かるように、試料①と③においてアモルファス相から最初に結晶化した際の微細組織に差が見られることは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{ZrO}_2$  の組成比の相異によると考えられる。試料②では、この温度ではもちろん  $1193\text{ K} \times 1.8\text{ ks}$  でも結晶化せず、 $1213\text{ K} \times 1.8\text{ ks}$  (写真(b<sub>2</sub>)) の熱処理において結晶化が始まる。すなわち、これら3つの試料における結晶化温度は、低いものから試料③、①、②の順で、共晶組成における結晶化温度が最も高い。更に各試料の熱処理温度を上げると、試料③では  $\text{Al}_2\text{O}_3$  より量の多い  $\text{ZrO}_2$  の粒成長が急速に進み、 $1673\text{ K} \times 1.8\text{ ks}$  の熱処理温度(写真(c<sub>4</sub>))では  $\text{ZrO}_2$  の結晶粒径は、大きいものでは  $1\text{ }\mu\text{m}$  程度までに至る。また、 $\text{ZrO}_2$  粒の結晶構造も  $1473\text{ K} \times 1.8\text{ ks}$  (写真(c<sub>3</sub>)) の正方晶相(t- $\text{ZrO}_2$ ) から単斜晶相(m- $\text{ZrO}_2$ ) へと変化する。結晶化温度が試料③の次ぎに低い試料①では、試料③の場合とは逆に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の粒成長が促進されるため、 $\text{ZrO}_2$  粒は写真(a<sub>4</sub>)に見られるように、数  $\mu\text{m}$  までに粒成長した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の粒内、粒界に均一分散した微細組織となる。また、この時の  $\text{ZrO}_2$  粒径は、写真(a<sub>4</sub>)と同一の試料を広範囲の視野に渡って観察した結果、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒内に分散した球状の  $\text{ZrO}_2$  粒の場合が、 $< 0.2\text{ }\mu\text{m}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の粒界上に分布した粒が  $< 0.4\text{ }\mu\text{m}$  と、粒界に位置した  $\text{ZrO}_2$  粒の粒径が粒内のそれよりも大きくなっている。これは、既に第6章で既述したように、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒内に閉じ込められた  $\text{ZrO}_2$  粒が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒内を自由に移動出来ないのに対して、粒界上に位置した  $\text{ZrO}_2$  粒は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の粒成長時の粒界移動につれて移動し、 $\text{ZrO}_2$  粒同士が合体したため大きくなったと考えられる。また、この場合の  $\text{ZrO}_2$  粒の結晶構造は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒内に閉じ込められた  $\text{ZrO}_2$

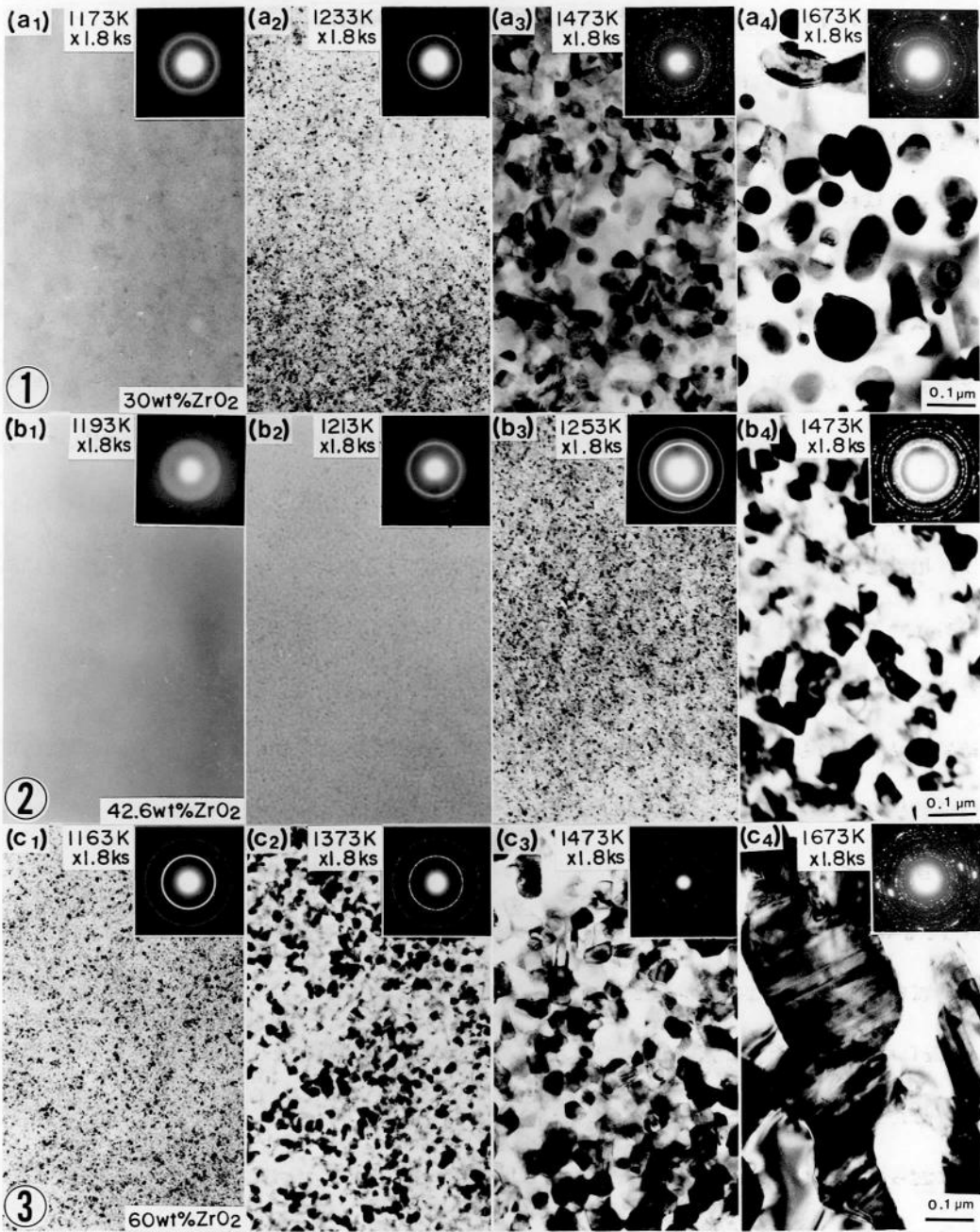


図-8-5. 熱処理による試料①～③の結晶化過程の電顕観察。

それぞれのシリーズ写真は、アモルファス相の結晶化に伴う微細組織変化を示しており、組成比の違いが、最終的な組織の相異となって現われている。

また、写真右肩の数字は、大気中での焼鈍温度と時間を示している。

写真(a<sub>1</sub>)～(a<sub>4</sub>); Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+30 wt% ZrO<sub>2</sub>, (b<sub>1</sub>)～(b<sub>4</sub>);

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+42.6 wt% ZrO<sub>2</sub>, (c<sub>1</sub>)～(c<sub>4</sub>); Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+60 wt% ZrO<sub>2</sub>



粒が $\text{Al}_2\text{O}_3$ マトリックスからの等方的圧力を受けているために、総て $t\text{-ZrO}_2$ であり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒界上の $\text{ZrO}_2$ 粒は特に小さい粒径のものを除いて $m\text{-ZrO}_2$ である<sup>47) 48)</sup>。一方、最も結晶化温度の高い共晶組成の試料②では、結晶粒の成長速度も遅く、 $\text{ZrO}_2$ 粒径も、同一温度での他の試料との比較では、最も小さい。図-8-6は、図-8-5の結晶化の際現われる結晶相について、電子線回折により詳細に示したもので、図-8-5に対応して列記している。左列の図-6(a<sub>0</sub>), (b<sub>0</sub>), (c<sub>0</sub>)は、加熱前の各試料から得られた電子線回折図形で、アモルファス相を示すハローリングが出ている。それぞれの写真右側の図は、これらのハローリングの強度分布をマイクロデンストメーターにより測定したものである。これら3つのハローリングは、写真上ではその差が明確ではないが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ に対する $\text{ZrO}_2$ 量の増加と共に((a<sub>0</sub>), (b<sub>0</sub>), (c<sub>0</sub>))の順に)第一ハローリングの強度が $t\text{-ZrO}_2$ の(1 1 1)面に対応した位置で相対的に増加していることがわかる。図-8-6(a<sub>1</sub>), (b<sub>1</sub>), (c<sub>1</sub>)から右側の写真は、各試料の結晶化に伴う結晶構造変化を示したものである。この際、図(a<sub>1</sub>), (b<sub>1</sub>), (c<sub>1</sub>)の回折リングで見られるように、それぞれの回折強度において相対的な相異があるものの、アモルファス相からの最初の析出相としては、どの試料においても $t\text{-ZrO}_2$ と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ がほぼ同時に結晶相として現われる。最も結晶化温度の低い試料③(写真(c<sub>1</sub>))では、1 1 6 3 Kでアモルファス相を示すハローリングは完全に消え、 $t\text{-ZrO}_2$ の(1 1 1)、(2 0 0)、(2 0 2)面の回折リングの強度が $\text{Al}_2\text{O}_3$ の結晶化を示すリングよりも強く現われている。これに対して、そのつぎに結晶化温度の低い試料④では、1 1 7 3 Kの温度で $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の結晶化を示す(1 1 3)、(1 2 4)面と $t\text{-ZrO}_2$ の(1 1 1)面の回折リングが現われているが、 $t\text{-ZrO}_2$ の強度は弱く、ハローも残っている。また、最も結晶化温度の高い試料②では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{ZrO}_2$ の結晶化には試料①, ③ほどの違いは無い。

また、各試料の一部に $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 結晶の存在が、1 1 6 3 K以上の熱処理で見られるが、これは図-8-7で示されるように、既に $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (矢印)結晶が現われている(写真(a)とその回折図形)試料③を、約 $2.7 \times 10^{-4}$  Paの真空中で1 2 2 3 K × 1. 8 Ksecの焼鈍を行なうと、 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ はその明視野像と回折図形から完全に消失する(写真(b))ことから、大気中の水分の作用によって析出したものと考えられる。

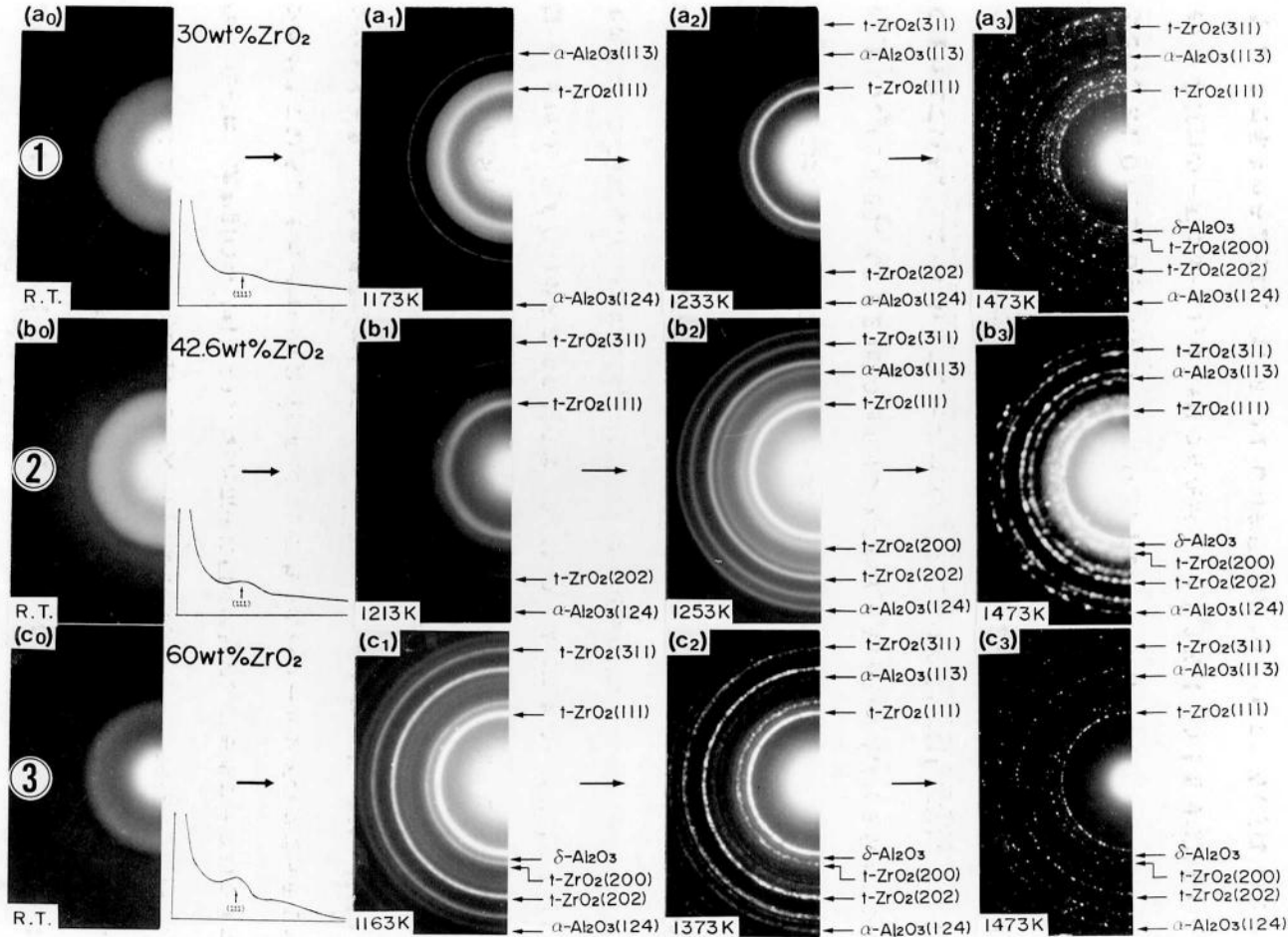


図 8-6. 試料①～③において、加熱により析出する結晶相の電子線回折。

写真(a<sub>0</sub>), (b<sub>0</sub>), (c<sub>0</sub>)のハローリングは、試料①～③の加熱前の回折図形をそれぞれ示しており、写真の右図はマイクデンシトメータによるそれらハローリングの強度分布である。また、写真(a<sub>1</sub>)～(a<sub>3</sub>), (b<sub>1</sub>)～(b<sub>3</sub>), (c<sub>1</sub>)～(c<sub>3</sub>)は図 8-5 の明視野像にそれぞれ対応している。結晶化の容易さは試料③①②の順で、析出する結晶相はどの試料においても  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と t-ZrO<sub>2</sub> である。

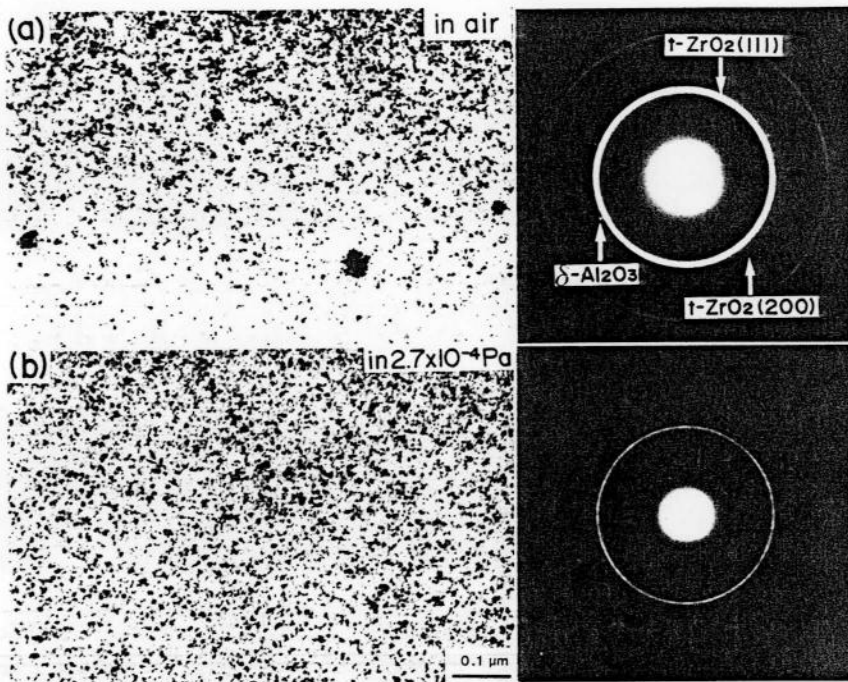


図-8-7. アモルファスの結晶化に伴って生成する $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の消滅過程。  
 試料を大気中で焼鈍することにより、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 結晶に混じって $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ が生成されるが(写真(a))、真空中の焼鈍により、それは消滅する(写真(b))。

#### § 4. 考 察

##### 4-1. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 系セラミックスのアモルファス化と冷却速度.

アモルファス化では、融液の冷却速度がアモルファス相形成の重要な要因となっている。

一般に、このような双ロールによる冷却速度は、超急冷がニュートン冷却が支配的であると仮定すると、次のように求めることが出来る。

ニュートンの法則によって熱損失速度は、

$$q = -V \cdot \rho \cdot c \frac{dT}{dt} \quad (1)$$

$V$ ,  $\rho$ ,  $c$  は、各々体積, 密度, 定圧比熱である。

双ロールと融液界面の熱伝導率 $h$ によって、熱損失速度は経験的に、

$$q = hA(T - T_s) \quad (2)$$

と表現することも出来る。ここでAは接触面積、Tは融液温度、Tsは双ロールの温度である。

(1)、(2)式を等しいとおき、V/Aを膜厚dで置き換えれば、

$$-\frac{dT}{dt} = \frac{h(T-T_s)}{d\rho c} \quad (3)$$

が得られる。双ロールの場合、両面からの冷却を考慮に入れると、冷却速度は(3)式の2倍となる。ただし、実際の強制冷却では温度勾配が発生しているが、ここでは融液内に微小体積を想定し、そこでは温度勾配がないとした。この式に数値を代入すれば冷却速度を求めることが出来るが、融液の状態やhなどの物性値は、現在のところ明確な値が求まっておらず、融液温度も赤外線イメージ炉の場合、測定が困難であるため、これも確かな冷却速度を算出できない。

しかし、過去に他の方法により、共晶組成のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>系セラミックスで実験を行なった結果<sup>30)</sup>、アモルファス化に要する冷却速度は10<sup>4</sup>~10<sup>8</sup>K/secであり、今回の実験でも同様にアモルファスを得ていることから、本実験における冷却速度も少なく見積もっても10<sup>4</sup>K/sec以上であると考えられ、この系でのアモルファス化には十分であると考えられる。

#### 4-2. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>アモルファスセラミックスの結晶化.

一般に、その平衡状態図で共晶型の組成を示す金属合金から得られるアモルファス材の結晶化温度は、その系の共晶温度で決定されているもので、合金系の組成比などには依存しないと報告<sup>42)</sup>されている。しかし、本実験結果では、明らかにAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とZrO<sub>2</sub>の組成比によりその結晶化温度が変化しており、金属合金系で報告されている結果とは違った結果が得られている。

確かに試料①と試料③では、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対してZrO<sub>2</sub>の量は倍も違っており、むしろそれらのアモルファス間で結晶化温度に相異があつて自然であると考察される。このように3つの試料間で結晶化温度に差が生じ、最初の結晶化過程にも違いがあることは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>アモルファスセラミックスを構成しているAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とZrO<sub>2</sub>の組成比と、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびZrO<sub>2</sub>分布の非規則性の度合(アモルファス度)によると考えられる。すなわち、試料①では、ZrO<sub>2</sub>よりモル濃度の高いAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の結晶核生成が、また試料③ではAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>より多いZrO<sub>2</sub>の結晶核生成が共晶組成の試料②より容易となるため、試料①、③で試料②より結晶化温度は低くなり、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>

の組成比の違いが、結晶化過程の相違となって現われている。

また、析出する結晶相の  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $t$ - $\text{ZrO}_2$  が、どのアモルファス試料においても同じ温度でほぼ同時に現われることは、それらの標準生成自由エネルギーが、 $t$ - $\text{ZrO}_2$ ;  $\Delta G^\circ = -874$  KJ,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\Delta G^\circ = -867$  KJ (1173 Kの時) と、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $t$ - $\text{ZrO}_2$  でほぼ同程度であることから理解できる。

さらに、このようなアモルファス材からの結晶化を利用すると材料の機械的性質の向上が期待できる。即ち、一般のセラミックス材の作製法では、原料粉末や種々の添加剤および焼結助剤の混合とその後の粉体焼結が主な作製的手段となっており、粉体の混合過程では、組成の不均一性が常に問題となる。しかし、アモルファス材では、一度材料の融解過程を経るため、組成のより均一な混合が実現され、それにより作製された急冷材を用いて、適当な熱処理を行なうと、粉体焼結では困難である微細組織の均一化が可能となる。例えば、本実験の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  系においても、図-8-5 (a<sub>4</sub>) の試料①で観察される組織は、第6, 7章で述べたように  $\text{ZrO}_2$  粒が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の粒界、粒内に均一分散した組織となっており、この材料での強度、韌性の改善が見込まれる。図-8-8は、この試料の焼鈍温度を更に上げて  $1873\text{ K} \times 1.8\text{ Ksec}$  とした時の微細組織を示したもので、細かな  $\text{ZrO}_2$  粒が、約  $1 \sim 2\ \mu\text{m}$  の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒の粒界、粒内に均一分散した微構造が得られており、材料の強度改善には理想的な組織制御が達成されている。また、写真(b<sub>1</sub>), (b<sub>2</sub>)で見られるように、粒界に分布した  $\text{ZrO}_2$  粒では、外部からの歪みにより  $t \rightarrow m$  マルテンサイト変態が起こっており、これも第7章で述べたように応力誘起  $t \rightarrow m$  マルテンサイト変態による歪緩和機構が働き、組織の均一化と相まって材料の強靱化により良い寄与をするものと考えられる。

## § 5. 結 論

$\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  系セラミックスを、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2.5 \sim 6.5\ \text{wt}\% \text{ZrO}_2$  の組成領域で液体急冷することにより、アモルファスセラミックスの作製を行なった。更に、得られたアモルファスセラミックスについて、加熱による結晶化の実験を行なった結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 本手法によりアモルファスセラミックスが得られる組成範囲は、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 30 \sim 60$  wt%  $\text{ZrO}_2$ である。
- (2) これらアモルファス試料の結晶化温度は、共晶組成のものが最も高く(1213 K)、成分がそれよりづれるほど結晶化温度は低下する。すなわち、アモルファス化の容易なもののほど、結晶化温度も高くなる。
- (3) 結晶化に際しては、いずれの試料も正方晶  $\text{ZrO}_2$  と  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  がほぼ同時に結晶相として現われる。
- (4) 大気中で、1163 K以上の焼鈍では、いずれの試料も  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  の析出が観察されるが、これらは真空中(約  $2.7 \times 10^{-4}$  Pa)での焼鈍では観察されないことから、 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  の析出は大気中の水分によるものと考えられる。

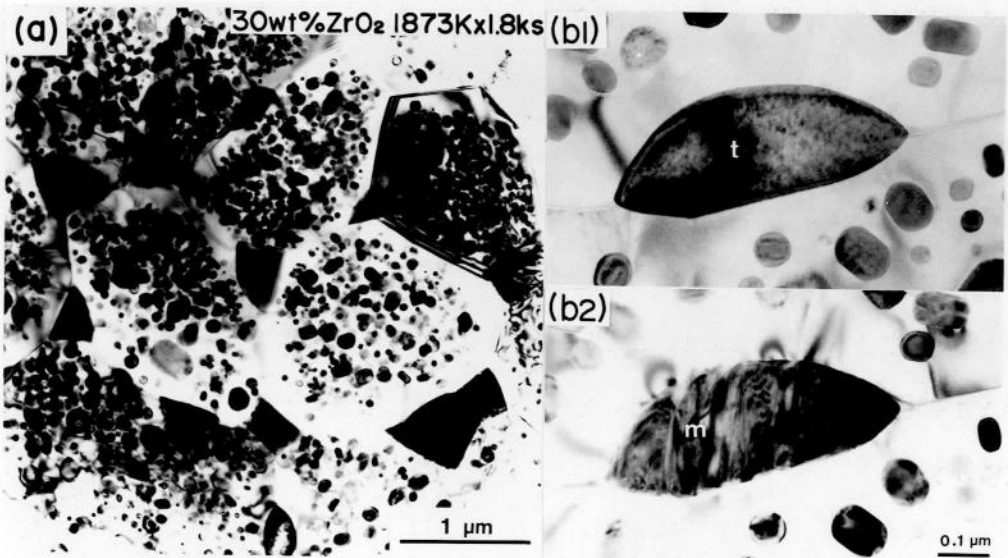


図-8-8. アモルファス  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 30 \text{ wt} \% \text{ZrO}_2$  (試料①)の1873K×1.8ksec焼鈍後の微細組織。 細かな  $\text{ZrO}_2$  粒が、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒の粒界、粒内に均一分散した組織となっている。 また、写真(b<sub>1</sub>)、(b<sub>2</sub>)は、粒界上の  $\text{ZrO}_2$  が外部からの歪により、応力誘起  $t \rightarrow m$  マルテンサイト変態することを示している。

[参考文献] (第8章)

- 1) W. Klement, R. H. Williams and P. Duwez, *Nature*, 187(1960)869.
- 2) H. S. Chen and D. Turnbull, *J. Chem. Phys.*, 48(1968)2560.
- 3) 増本 健, 深道和明、アモルファス合金—その応用と物性—, アグネ, (1981).
- 4) P. T. Sarjeant and R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, 50(1967)500.
- 5) H. S. Chen and C. E. Miller, *Rev. Sci. Inst.*, 41(1970)1237.
- 6) 南 努, “セラミックス”, 窯業協会, 17(1982)278—283.
- 7) T. Takamori and R. Roy, “Advances in Nucleation and Crystallization in Glass”, ed. L. L. Hench and S. W. Freiman, *Am. Ceram. Soc., Columbus Ohio*(1971)173.
- 8) R. J. H. Gelsing, H. N. Stein and J. M. Stevels, *Phys. Chem. Glasses*, 7(1966)185.
- 9) R. G. Gossink, *Phil. Res. Rep. Suppl.*, 3(1971)1.
- 10) T. Suzuki and A. Anthony, *Mater. Res. Bull.*, 9(1974)745.
- 11) A. M. Glass, M. E. Lines, K. Nassau and J. W. Shiever, *Appl. Phys. Lett.*, 31(1977)249.
- 12) A. M. Glass, K. Nassau and T. J. Negran, *J. Appl. Phys.*, 49(1978)4808.
- 13) 津屋 昇, 荒井賢一, 応物, 47(1978)1159.
- 14) N. Tsuya and K. Arai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 18(1979)461.
- 15) M. Takshige, T. Nakamura, H. Ozawa, R. Uno, N. Tsuya and K. Arai, *ibid.*, 19(1980)L255.
- 16) M. Takshige, T. Nakamura, N. Tsuya, K. Arai, H. Ozawa and R. Uno, *ibid.*, 19(1980)L555.
- 17) K. Nassau, C. A. Wang and M. Grasso, *J. Am. Ceram. Soc.*, 62(1979)74.
- 18) K. Nassau, C. A. Wang and M. Grasso, *J. Am. Ceram. Soc.*, 62(1979)503.
- 19) K. Nassau and M. Grasso, *J. Non-Cryst. Solids*, 34(1979)425.
- 20) K. Nassau, *ibid.*, 42(1980)423.
- 21) A. M. Glass and K. Nassau, *J. Appl. Phys.*, 51(1980)3756.
- 22) K. Nassau and A. M. Glass, *J. Non-Cryst. Solids*, 44(1981)97.
- 23) K. Nassau, A. M. Glass, M. Grasso and D. H. Olson, *J. Electrochem. Soc.*, 127(1980)2743.

- 24) M. Tatsumisago, I. Sakono, T. Minami and M. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids*, 46(1981)119.
- 25) 辰巳砂昌弘, 浜田 陽, 南 努, 田中雅美, 昭和56年窯協年会予稿集, (1981)74.
- 26) 辰巳砂昌弘, 浜田 陽, 南 努, 田中雅美, 第20回窯業基礎討論会講演要旨集、(1982)73.
- 27) 太田英一, 長谷川 洋, 安井 至, 今岡 稔, 第19回窯業基礎討論会講演要旨集, (1981)20.
- 28) 鈴木健之, 幸田倫明, 橋本康治, 昭和56年窯協年会予稿集, (1981)218.
- 29) 吉本 護, 那須弘行, 平尾一之, 大田陸夫, 曾我直弘,  
日化第44秋季年会予稿集, III (1981)1780.
- 30) N. Claussen, G. Lindemann, G. Petzow, *Ceram. Int.*, 9(1983)83-86.
- 31) J. McKittrick, G. Kalonji, T. Ando, *J. of Non-crystal. Sol.*, 94(1987)163-174.
- 32) 牧島亮男他, “無機アモルファス材料”, 日本化学会, (1983).
- 33) 作花濟夫, “ガラス非晶質の科学”, 内田老鶴圃, (1985).
- 34) 堂山昌男, 山本良一編, “アモルファス材料”, 東大出版会, (1985).
- 35) 増本 健編, “アモルファス金属の基礎”, オーム社, (1982).
- 36) P. F. Becher, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64(1981)37-39.
- 37) D. J. Green, *ibid.*, 65(1982)610-614.
- 38) N. C. Claussen, W. M. Kriven, M. Ruhle, *ibid.*, 65(1982)642-650.
- 39) F. F. Lange, M. M. Hirlinger, *ibid.*, 67(1984)164-168.
- 40) 守吉佑介, 千田幸雄, 池上隆康, 山村 博, 渡辺明男, “ジルコニアセラミックス1”  
内田老鶴圃, (1983)97-108.
- 41) 堀 三郎, 栗田龍一, 吉村昌弘, 宗宮重行, “ジルコニアセラミックス4”,  
内田老鶴圃, (1985)1-15.
- 42) M. Ruhle, *J. Vac. Sci. Technol.*, A3, (1985)749-756.
- 43) T. B. Massalski, *Proc. 4th. Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals*, eds. T. Masumoto and K. Suzuki, (1981)203.



- 44)水谷宇一郎, 星野善樹, 山田 裕, “アモルファス合金作成の手引き”,  
アグネ技術センター, (1986)22-28.
- 45)M. Tatsumisago, T. Minami and M. Tanaka, J. Am. Ceram. Soc., 64(1981)C-97.
- 46)G. Cevalles, Ber. Deut. Keram. Ges., 45(1968)217.
- 47)小松正雄, 藤田広志, 竹野史郎, 窯協., 94(1986)748-755.
- 48)M. Komatsu, H. Fujita, Proc. Int. Sympo. on In Situ Experiments with HVEM Osaka  
Univ., (1982)175-182.

# 第9章 $ZrO_2-9\text{ mol}\%MgO$ 液体急冷材の 正方晶相とその熱的安定性

## §1. 緒言

本論文第5章～第8章において、ジルコニアセラミックスの結晶学的に特異な性質とそれを利用した $Al_2O_3-ZrO_2$ 系複合材の機械的性質改善、更にはその系の液体からの超急冷効果などについて述べた。しかし、それらは第5章3-3節で記述されているように、 $ZrO_2$ がその融点に至る温度範囲の中で基本的に持つ3つの結晶相(単斜晶相(m), 正方晶相(t), 立方晶相(c))のうち、低温側に発現する $t \rightarrow m$ マルテンサイト変態とそれに伴う諸現象に関するものであった。そこで、この $ZrO_2$ 相転移のうち高温側の $t \leftrightarrow c$ 変態にも注目して、その相転移機構の解明およびそれに伴う諸現象について研究を行なうことは、 $ZrO_2$ の特性に対する理解をさらに深めるために重要であると考えられる。しかし、この $t \leftrightarrow c$ 変態の生ずる温度は2620 Kの高温であるため、この機構解明は容易ではなく、その研究の歴史も浅く未だ未解決の問題を多く含んでいる。この研究に関しては、最初1975年にScott<sup>1)</sup>がこの相転移が無拡散的に起こることを報告したことに端を発しており、以後Heuer, Ruhleら<sup>2)</sup>は、この相転移は非マルテンサイトのマッソップ変態の性格を持つと述べている。また、Millerら<sup>3)</sup>は、プラズマスプレー法で作製した粉体試料中には、非平衡的に $Y_2O_3$ を多く含んだ正方晶相を生成すること、及びこれが容易には単斜晶相には相転移しにくいことなどを見出だした。そしてこの相を $t'$ 相と名づけ、従来の単斜晶相へマルテンサイト変態する正方晶相とは区別している。一方、佐久間<sup>4) 5)</sup>らは、 $ZrO_2$ に0～8.7 mol%  $Y_2O_3$ を添加し、アーク溶解法でボタン試料を作製して、機械的性質と微構造の関係を述べている。そして、その中で4 mol%以上 $Y_2O_3$ を含む $ZrO_2$ は、破壊靱性値が下がるが、これは $Y_2O_3$ を多く固溶している正方晶相は、外部応力誘起により単斜晶相に相転移し難くなるためと考えられ、 $t'$ 相の形成が伺えるとしている。また、野間<sup>6)</sup>らは3 mol%  $Y_2O_3$ 添加 $ZrO_2$ をアークイメージ炉とハンマーアンビル装置を用いて、融体を液体急冷することによりフィルム状試料を作製し、その試料中に $t'$ 相の存在を確認している。この操作による試料の

冷却速度は、 $10^5 \text{K/sec}$ を越えており、得られた試料の生成相の同定を粉末X線回折法により行なった結果、生成相は正方晶相のみであり、これは外部応力により単斜晶相へは変態しないことを示している。

これらP S Zの高温相の研究には、一般に一旦融体化して作製した試料が用いられているが、これらの試料では組成が均一であるが、結晶粒は巨視的な大きさに発達することもある。例えば佐久間<sup>7)</sup>らによると、 $4.0 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$ を固溶させた $\text{ZrO}_2$ をアーク溶解し、その後 $1773 \text{ K}$ で10分間加熱処理を行なった試料を、電子線の入射方向を $\langle 011 \rangle$ として電顕観察すると、しばしば試料中に等間隔の濃淡の縞模様が2方向に表われることが報告されている。彼等はこれを変調構造(modulated structure)と呼び、この生成機構はスピノーダル分解と関連しているとしている。以上 $\text{ZrO}_2$ の高温相についての研究が、主に $\text{Y}_2\text{O}_3$ を固溶させたP S Zを液体急冷もしくはそれを焼鈍した試料を用いて行なわれており、得られた結果は以下のように要約できる。(1) $\text{ZrO}_2$ に $3 \sim 7 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$ を固溶したP S Z試料をその高温安定相であるc相以上の温度域から急冷すると、その急冷試料中にc相から無拡散的に変態したと思われる $t'$ 相が現われる。(2)この $t'$ 相は、従来の粉末焼結により得られた試料で一般に観察される結晶相( $t$ 相)とは僅かに異なった結晶構造を持ち、 $t$ 相が外部からの応力誘起により $t \rightarrow m$ 変態するのに対して、 $t'$ 相では応力誘起 $t' \rightarrow m$ 変態は容易には起こらない。また、その微構造も $t$ 相とは違った特異な形態を示す。(3)熱力学的には、 $t'$ 相は準安定相であると考えられ、適当な熱処理を施すことにより $t$ 相に転移する。(4) $t'$ 相の生成機構は、基本的にはc相からの無拡散的な変態と考えられているが、これをマルテンサイト変態とする報告と、マッシュ変態とする報告があり未だ結論には至っていない。以上が現在までに報告されている $\text{Y}_2\text{O}_3$ 添加P S Zの高温相に関する実験結果の概要である。この他 $t'$ 相の生成については、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 添加P S Zにおいても報告<sup>9)</sup>があり、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 添加P S Z以外においてもその生成の可能性を示唆している。

そこで本研究では、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 添加部分安定化 $\text{ZrO}_2$ (P S Z)と同様、高強度・強靱化セラミックスとしてその研究開発が進められている $\text{ZrO}_2$ - $9 \text{ mol\% MgO}$ (Mg-P S Z)<sup>10)-19)</sup>を試料に用い、前述の従来から多くの報告がなされている $\text{Y}_2\text{O}_3$ 系P S Zの実験結果を参考に、この試料を融体

から急冷することにより、組成的により均質な試料を作製し、その高温相の結晶構造及び微細構造、さらに焼鈍によるその後の微細構造の変化を調べた。なお、Mg-P S Zにおいてはこの種の研究報告は未だされておらず、 $Y_2O_3$ 添加P S Zの場合との関連について考察することは意義深いことである。

## § 2. 試料および実験方法

試料は、99.99%純度の $ZrO_2$ 粉末(レアメトリック社製)と99.99%純度のMgO粉末(三津和化学薬品製)を用い、図-9-1に示されるこの系の平衡状態図<sup>20)</sup>により、 $ZrO_2 + 0, 0.5, 2, 9, 13, 50$  mol% MgOの6種類の組成でメチルアルコールによる湿式混合を行なった。混合後の粉体は、150~200 Kの温度で大気中乾燥を行ない、ラバープレス→大気中での仮焼結(1973K×2hr)→エメリーペーパーによる形状の成型、の手順で丸棒試料(8 mmφ×100 mm)を作製した。それぞれの組成の丸棒試料は、その一端に穴径約1 mmφの横穴を超音波加工器にて加工し、白金線(0.5 mmφ)にて図-8-2(第8章の装置図参照)に示される赤外線アーキイメージ炉の焦点に丸棒試料の穴が加工されていない側の一端が位置するように吊し、試料の熔融とダブルロール法による液体超急冷(この方法の詳細については第8章§2を参照)を行なった。この時の冷却速度は、吉村ら<sup>21)</sup>の論文などから $10^4 \sim 10^5$  K/secと推定される。このような方法により得られた試料は、その厚さが20~30 μmで、幅3~5 mm、長さ約20~50 mmの透明フィルムに白色が混じったリボン状の薄板であった。これらの試料は、そのままイオンシニング装置により電頭用薄膜試料とし、チャージアップ防止用のカーボン蒸着を施した後、その微細組織の電頭観察を行なった。

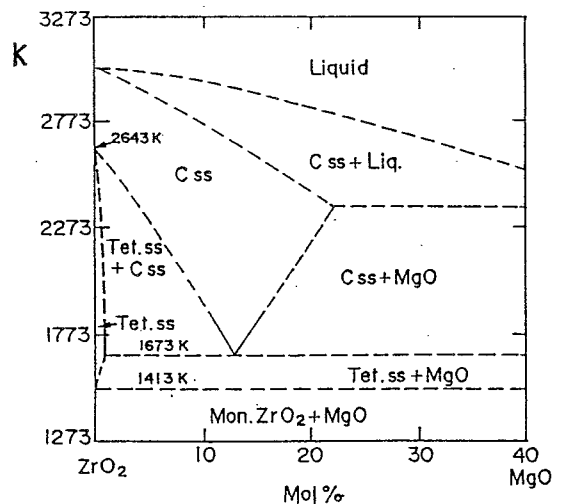


図-9-1.  $ZrO_2$ -MgO系の平衡状態図。

また、これらの試料のうち準安定相( $t'$ 相)が観察された試料は、大気炉中で1473 K, 1573 K, 1673 K, 1973 Kの各温度で種々の時間熱処理を行ない、前述と同様の方法で薄膜を作製して、熱処理に伴う微細組織変化の電顕観察を詳細に行なった。更に、この試料の熱処理前後での生成相の同定を行なうため、粉末X線回折法を用いて結晶相の解析を行なった。

なお、本実験に用いた主な装置は、試料の熔融：ニチデン機械製アークイメージ炉(SC-50XS)、試料の仮焼及び熱処理：ニチデン機械製モリブデン炉、結晶相の同定：島津製作所X線回折装置XD-7A形、微構造観察：日立HU-3000形H-800形透過電顕であり、各試料の組成定量分析には、堀場製作所のEMAX-3000形EDX分析器を使用した。

### § 3. 実験結果

#### 3-1. 液体急冷材の溶質(Mg)濃度の相異による微細組織変化

この系において超急冷により室温でも安定に存在できる高温結晶相( $t$ ,  $c$ 相またはそれに関連した相)の生成する組成領域とその条件を決定するため、 $ZrO_2$ に0, 0.5, 2, 9, 13, 50 mol%MgOを添加した都合6種類の試料を用意し、それらの液体急冷を行なった。

図-9-2は、それら液体急冷により得られたフィルム状試料中に観察される典型的な微細組織をそれぞれ示している。写真(a)は、純 $ZrO_2$ で $m$ 相特有の双晶が各所に見られ、その回折斑点からも $m$ 相であることが分かる。写真(b), (c)は、それぞれ0.5, 2 mol%MgOを添加した試料であるが、写真(a)の純 $ZrO_2$ の組織と大きな差はなく、写真(c)においてその双晶組織が前者2つの試料より少し細かくなった程度で、それぞれの回折斑点はやはり $m$ 相のみを明瞭に示している。ところが写真(d)の9 mol%MgO添加の急冷試料では、写真で見られるように、母相中に幅50~200 nm、長さが数 $\mu$ m以下の細長い板状晶組織の生成が観察される。そして、その回折斑点からも完全に $m$ 相が消え、tetraganalityを持った立方晶系の結晶構造が確認できる。更にMgO添加量を増加させると、写真(e)の13 mol%MgO添加では、図-9-1の平衡状態図からも読み取れるように、立方晶相が安定化されており、その微構造は欠陥の少ない粗大化した結晶粒となっている。また、回折斑点にもPSZの $c$ 相特有に観察される散漫散乱が現われてい

る。最後の写真(f)は、 $ZrO_2$ と $MgO$ のモル濃度比を同じにして急冷した試料の組織で、その平衡状態図は現在のところまだ作製されていないが、図-9-1からc相 $ZrO_2$ 固溶体と $MgO$ の共晶組成付近から急冷したものと予測される。したがって、その微構造も共晶組織を反映したラメラ状組織となっている。

以上が本実験で用いた6種類の $Mg$ - $P$  $S$  $Z$ 急冷材に現われる微構造の特徴で、9 mol% $MgO$ 添加(写真(d))の急冷試料にのみ、この系での高温の結晶相であると思われる板状晶相が現われ、その他の試料では状態図より予測される安定相のみが得られ、アモルファス相などの生成はどの試料においても観察されなかった。また、液体急冷により得られたこれらの試料の厚さは、 $MgO$ の量の増加とともに $50 \rightarrow 20 \mu m$ と薄くなり、試料の色も白色からしだいに透明度が増してくる。これは $MgO$ 量の減少とともに材料自身の融点が高くなり、急冷しにくくなるためと考えられる。

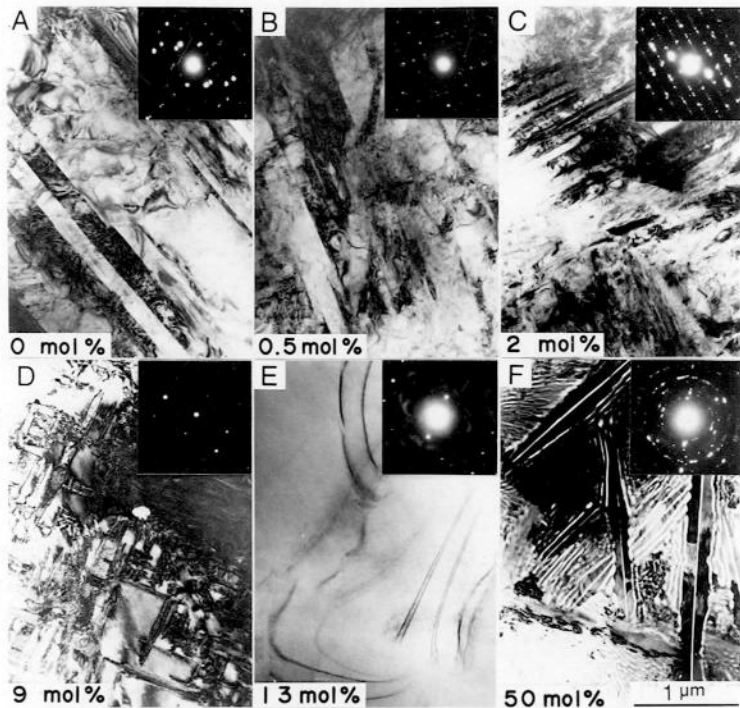


図-9-2.  $ZrO_2$ - $MgO$ 系液体急冷材の溶質( $Mg$ )濃度の相異による微細組織変化。  
 $MgO$ の添加量(それぞれの写真左下に表示)の違いにより、 $m$ 相の双晶構造、組織は、基本的に以下のように変化する。写真(a)~(c);  $m$ 相の双晶構造、(d);  $t'$ 相、(e);  $c$ 相、(f);  $c$ - $ZrO_2$ と $MgO$ の共晶組織(ラメラ状組織)。

### 3-2. $ZrO_2$ -9 mol% MgO 液体急冷材の X 線回折

9 mol% MgO 添加 P S Z の液体急冷材において、細長い板状の結晶が電顕により観察された。そこで、その結晶相の同定と熱処理によるその後の結晶構造変化を X 線回折装置を用いて行なった。図-9-3 は、それら試料についての測定結果を示したもので、図(a), (b)は液体急冷母材、(c)~(e)は 1 6 7 3 K の熱処理を施した試料からのもので、 $m$ 相 {1 1 1} の近傍である  $2\theta = 27 \sim 29^\circ$  と  $t$ 相 {4 0 0}, {0 0 4} 近傍の  $2\theta = 70 \sim 80^\circ$  の角度範囲での回折ピークを現わしている。また、表-9-1 はその時の回折ピーク位置の値を表にしたものである。図の(a)は、急冷薄膜試料をそのまま測定したものであるが、安定相である  $c$ 相 {4 0 0}  $c$  のピーク以外に、明らかに高温結晶相と思われる  $t'$  相 ( $c/a = 1.007 \sim 1.009$ ) の散漫なピークの存在が認められる。(b)は、この薄片を乳鉢で機械的にすり潰して粉末にした試料から同じく X 線測定を行なったもので、(a)同様  $m$ 相のピーク自体には特に変化は認められない。従って、液体急冷母材に含まれる結晶相は、室温での機械的応力によっては相変態しないことが分かる。また、これらの結晶を従来から高温安定相として広く認められている  $c$ ,  $t$  両相の結晶格子定数 ( $c$ 相:  $a = 5.080 \text{ \AA}$ ,  $t$ 相:  $a = 5.077 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.183 \text{ \AA}$ ) と比較することにより、急冷母材中に現われている相が安定な  $t$ 相と一致していないことも分かる。図(c)は、(a)の急冷母材試料に大気中で 1 6 7 3 K, 0.6 k sec の熱処理を施したもので、図(d)は、その熱処理後の試料を(b)同様乳鉢にて粉碎したものである。また、熱処理方法としては、試料を予め 1 6 7 3 K の温度に設定された炉内へ急速に挿入し、処理時間が経過した後は再び急速に室温の大気中に出すといった手段を用い、除冷に

表-9-1. X 線回折における  $ZrO_2$  の  $c$ ,  $t$ ,  $m$  相に対応したピーク位置と面間隔の関係。

		d(Å)	$2\theta$ (degree)
Cubic (c)	(4 0 0)	1.271	74.60
Stable tetragonal (t)	(4 0 0)	1.268	74.81
	(0 0 4)	1.293	73.12
Metastable tetragonal (t')	(4 0 0)	1.268 ~ 1.271	74.6 ~ 74.8
	(0 0 4)	1.280	74.0
Monoclinic (m)	(1 1 1)	3.151	28.3

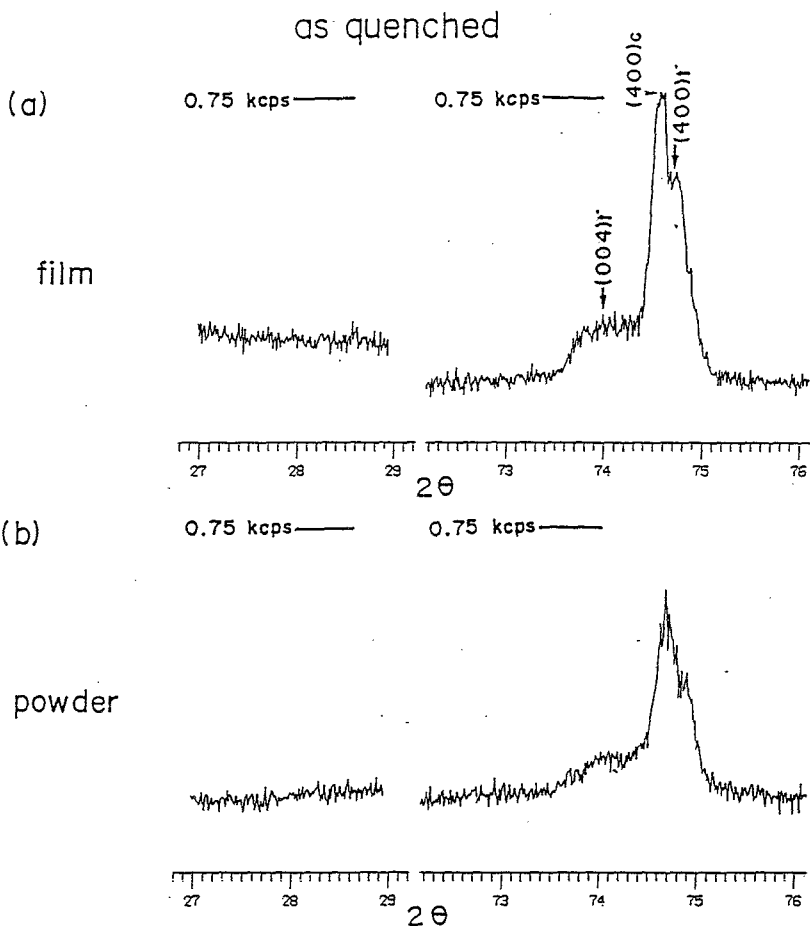
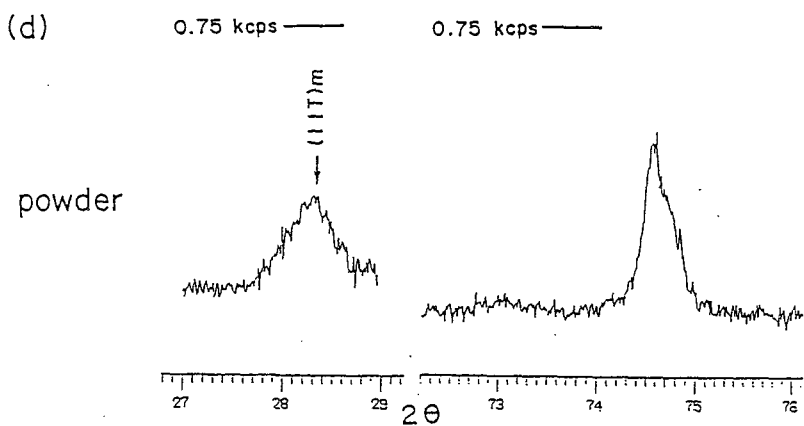
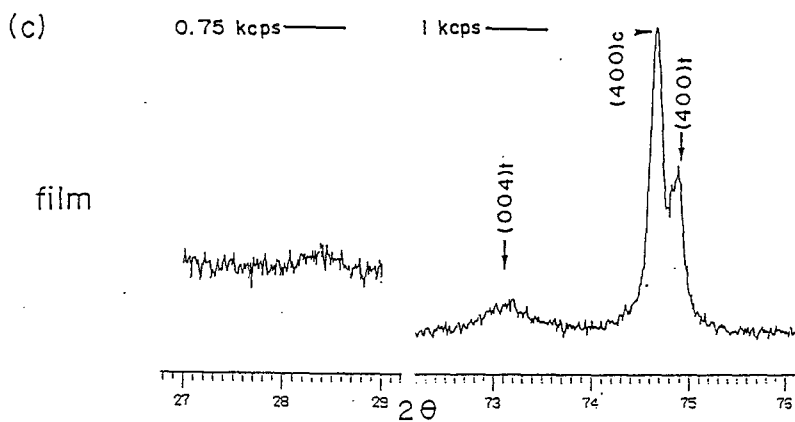


図-9-3.  $ZrO_2-9mol\%MgO$  液体急冷材のX線回折。

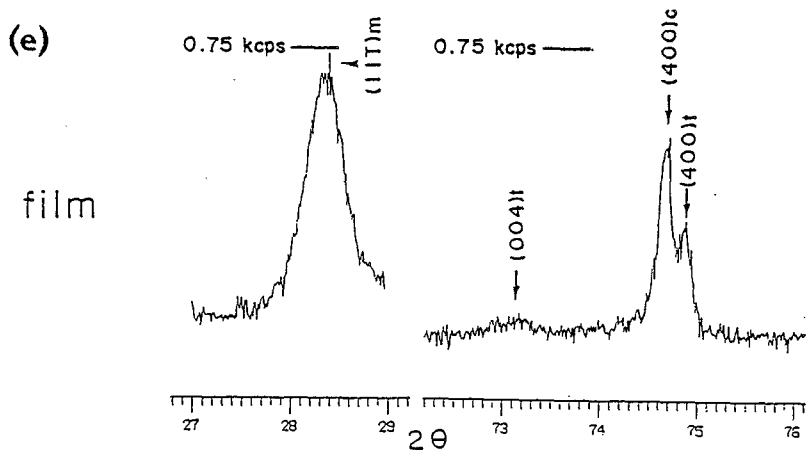
(a) 液体急冷母材；c, t'相の生成を示している、(b)急冷母材を粉碎した試料；(a)との差は見られない、(c)急冷母材を $1673K \times 0.6Ksec$ 焼鈍；t'→t相の分解が起こった、(d)試料(c)を粉碎；応力誘起によるt→m相の相転移が起こっている、(e)試料(c)を $1673K \times 1.8ksec$ 焼鈍；熱処理によりt'→t→m相の分解が起こっている。



1673K 10min. annealed



1673K 30min. annealed



よる結晶相の変化を極力少なくした。その結果、図(c)ではX線回折のピークから、(a)で見られた $t'$ 相と思われる $\{0\ 0\ 4\}t'$ のピークは消え、新たに安定相の $t$ 相の $\{0\ 0\ 4\}t$ のピークが認められる。そして、その粉末化した試料からのX線回折(d)では、 $\{0\ 0\ 4\}t$ のピークが減少して、代わって $m$ 相の $\{1\ 1\ 1\}m$ ピークが現われている。これは、熱処理によって現われた $t$ 相がまさしく従来より認められている外部からの応力により $m$ 相に変態する安定相の $t$ 相であることを示すもので、図(a)で示した急冷母材中に熱力学的に準安定な $t'$ 相を含んでいることを示唆している。すなわち、状態図(図-9-1)から、1673 K, 0.6 ksの焼鈍により急冷母材中の $t'$ 相は、 $c+t$ 相に分解したことが分かる。図(e)は、更に熱処理時間を増加して、急冷母材に1673 K, 1.8 ksecの熱処理を前回と同じ熱処理方法により行なった場合のX線回折ピークを示している。図(c)と同様、 $t'$ 相のピークは認められず若干の $\{0\ 0\ 4\}t$ のピークと、そのピークの大きさから量の増加が見込まれる $m$ 相のピークが明瞭に見られる。これは、熱処理時間の延長により、 $t' \rightarrow t$ 相の成長 $\rightarrow$ 冷却時に $t$ 相が $m$ 相へ相転移、の変化が起こったためと考えられる。このようにX線回折の結果は、9 mol% MgO添加P S Zを液体急冷することにより、その試料中に従来から認められているMg-P S Zの安定相である $t$ 相以外の $t'$ 相が生成することを示している。さらに、この $t'$ 相は、熱力学的に準安定相と考えられ、適当な熱処理により安定な $t$ 相に転移すること、また、 $t$ 相が室温で応力誘起 $t \rightarrow m$ マルテンサイト変態するのに対して、 $t'$ 相は応力によっては容易に相変態しないことも確認された。

### 3-3. ZrO<sub>2</sub>-9 mol% MgO液体急冷材中に形成される準安定相 $t'$ の電顕観察と

#### そのEDX分析

X線回折の実験により、9 mol% MgO添加の液体急冷試料において、この系で今まで報告例のない $t'$ 相の生成が確認された。そこで、その $t'$ 相の微構造とその熱処理による組織変化を調べるため、その試料の詳細な電顕観察を行なった。図-9-4は、まずこの試料のマクロ観察を光学顕微鏡にて行なったもので、この試料の組織が、写真上で右上から右下斜めに走る筋で構成される縞状組織と縞のない塊状組織の2つの部分に大別されることが分かる。この2つに代表される組織のうち、縞状組織の部分を電顕観察したのが図-9-5で、写真Aは電子線の入射方向を

試料の $\langle 111 \rangle$ 方向に一致させて観察した $t'$ 相の明視野像で、Bはその回折図形である。

また、写真(a)~(c)と(d)~(f)は、Bの回折図形において示されるそれぞれ3つの $\{112\}$ と $\{220\}$ の反射から得られた暗視野像に対応している。ここで、この $t'$ 相の電顕観察を行なう際、電子線の入射方向として結晶の $\langle 111 \rangle$ を選択することは、 $t'$ 相の構造解析をする上で非常に重要であり、それは以下のごとく説明される。一般に高温X線回折<sup>22)</sup>及び高温中性子線回折<sup>23)</sup>の結果から、 $t$ 相の構造は図-9-6に示される模式図のようにユニットセル中の8個の酸素原子(白丸)が、Z軸方向に変位したZr原子(黒丸)に引きずられ、ちょうどシャッフリングを起こしたように変位(Z軸方向)したものとなっている。その結果、電子線回折において螢石型構造(flourite型構造)で禁制反射である筈の $(112)$ の反射が励起されることになる。従って、この $t'$ 相が $c$ 相を経て生成されたものであるとすると、 $c$ 相の3つの主軸方向(図中X, Y, Z)に応じて、それぞれの方向にC軸を持つ異なる3つの $t'$ 相バリエントの存在が考えられる。また、それら3つのバリエントからの $(112)$ タイプ反射が同時に回折条件を満たすのは $\langle 111 \rangle$ 方向のみと考えられ、 $\{112\}$ 系反射の暗視野像を得ることにより、各バリエントの存在を確認できる。以上のことから、図-9-5で3つの $\{112\}$ の暗視野像である写真(a)~(c)を見ると、明視野像Aで見られる板状 $t'$ 相が明らかに3方向のバリエントを持っていることが分かり、明視野像Aがこれら3つの暗視野像をたしあわせることにより構成できることも注目すべき点である。また、写真よりこれら $t'$ 相の板状組織の晶癖面は、 $\{110\}$ であることも同時にわかる。

一方、写真(d)~(f)は、 $\{220\}$ 反射からの暗視野像である。この反射が $c, t$ 両相より生じている反射であることから、それらの暗視野像では、全領域で明かるいコントラストを持った像となって現われている。

次に、光学顕微鏡によるマクロ観察(図-9-4)で、塊状組織の部分を電顕観察したのが図-9-7である。図-9-5と同様、写真Aはその明視野像で、Bは電子線の入射方向を試料の $\langle 111 \rangle$ に一致させたときに得られる回折図形、写真(a)~(c)、(d)~(f)は、回折図形Bでの $\{112\}$ 、 $\{220\}$ 系の暗視野像にそれぞれ対応している。この写真では板状の $t'$ 相が観察された図-9-5とは対比的に、そのような組織の存在はどの場所にも認められず、試料全体に細かいツウイ

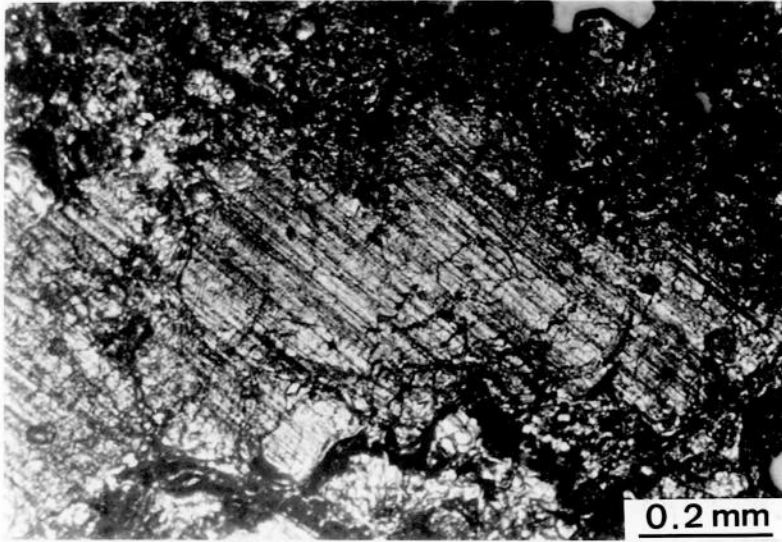


図-9-4.  $ZrO_2-9\text{ mol}\%MgO$  液体急冷材の光学顕微鏡写真。  
写真は、左上から右下へ走る縞状組織とそれ以外の塊状組織とから成っている。

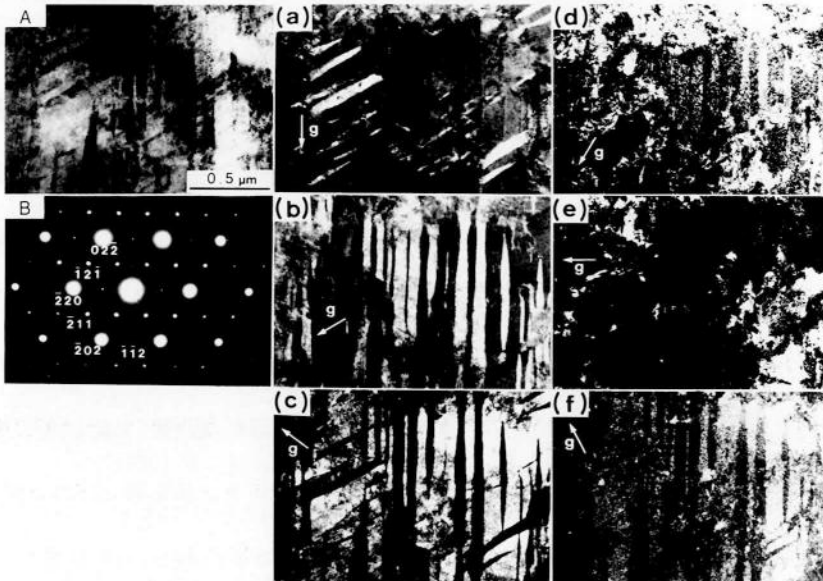


図-9-5.  $ZrO_2-9\text{ mol}\%MgO$  液体急冷材中に形成される縞状組織の電顕観察。  
写真Aは、図-9-4で縞状組織となっている領域の明視野像で、3つのバリエーションを持つ板状 $t'$ 相が観察される。写真Bは、電子線の入射方向を $\langle 111 \rangle$ にしたときの回折図形である。また、写真(a)~(c)は、 $\{112\}$ 系禁制反射による暗視野像で、 $t'$ 相の3方向のバリエーションが良く分かる、写真(d)~(f)は、 $\{220\}$ 系反射による暗視野像である。

ード状の組織が分散したものとなっている。

写真(a)~(c)の{1 1 2}系暗視野像においても、

また(d)~(f)の{2 2 0}系のそれにおいても、

これらの組織が分散して明かるいコントラストを

持っているだけで、組織間の結晶学的な相関など

は確認できない。このように9 mol% MgO添加

P S Zの液体急冷材中に2つの縞状、塊状組織が

観察されることは、双ロールの際の試料片の冷却

速度や応力状態の不均一さがその原因と考えられ

る。図-9-8は冷却法として双ロールを使用せ

ず、液体窒素で冷却された銅板上に自然落下させ

た半球状試料を、銅板とは反対の側から片面研磨

して、銅板に付着した側の急冷試料のみを前述と同じ方法で電顕観察したものであるが、図-9-7と同様のツイード状組織が得られており、板状のt'相生成にはかなりの冷却速度が必要であることが推測できる。

これまでの結果で、t'相生成は極めて高い冷却速度とその組成比が重要な要因となっていることが判明したが、更に詳細に調べるため、t'相のMgO濃度測定をEDX分析器を用いて、foil定量法により行なった。分析は各バリエントについて行なったが、図-9-9はその一例である。

写真(a)は分析前のt'相の明視野像で2方向(上下、左右)のバリエントを持つt'相が観察できる。

分析点は、写真(b)に示されるA~P(分析による試料の汚染が見られる)の各位置(1つのバリエントで4箇所)で行ないその平均を求めた。また、この場合の分析領域は、入射ビームのスポット径より約0.2 μmφであると予想され、求めた結果は写真下列に数字でZrO<sub>2</sub>に対するMgO

のモル濃度として表示してある。そして、これらの値は装置の測定精度を考慮に入れると、各バリエントの溶質濃度がほぼ同じであるとして理解できる。更に、このような測定は、試料の

場所を移動させて合計50個所の各バリエントについて行なったが、図-9-9で得られた結果と

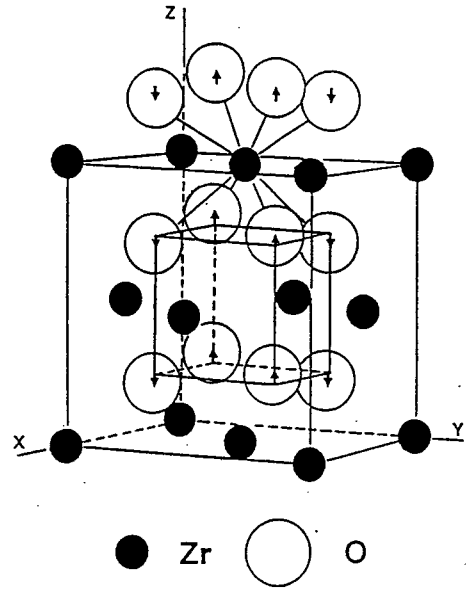


図-9-6. t-ZrO<sub>2</sub>結晶構造の模式図。  
ユニットセル中の8個の酸素  
原子がZ軸方向に変位している。

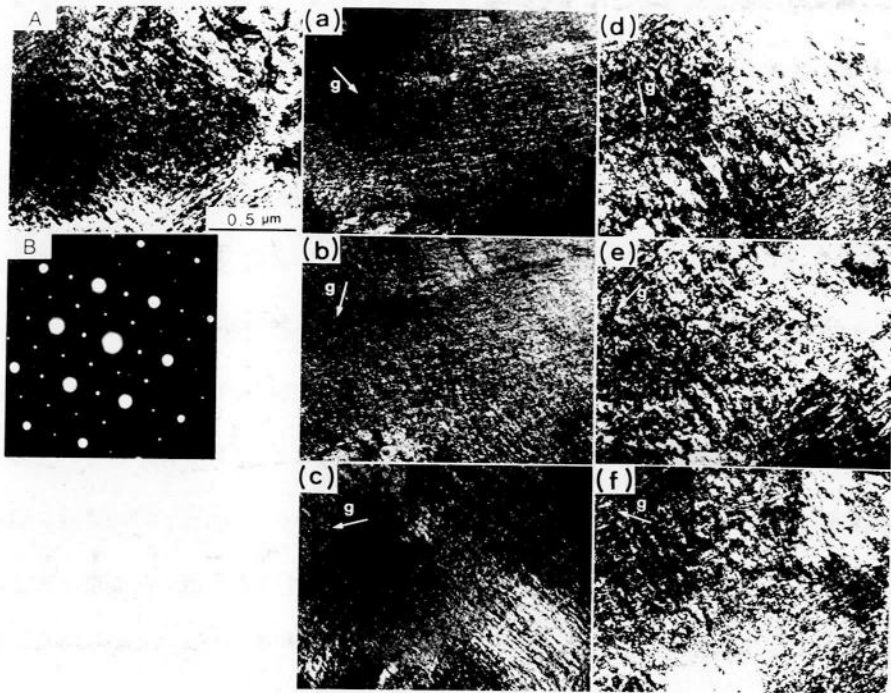


図-9-7.  $ZrO_2$ -9 mol%MgO 液体急冷材中に形成される塊状組織の電顕観察。

写真Aは、図-9-4で塊状組織として見えている領域の明視野像で、細かいツウード状組織が観察される。Bは、電子線の入射方向を $\langle 111 \rangle$ とした時の回折図形である。また、写真(a)~(c)は、 $\{112\}$ 系禁制反射による暗視野像で、(d)~(f)は、 $\{220\}$ 系反射による暗視野像である。

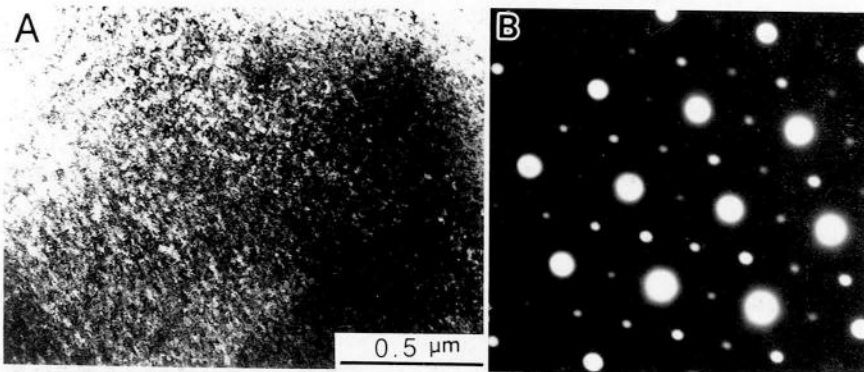


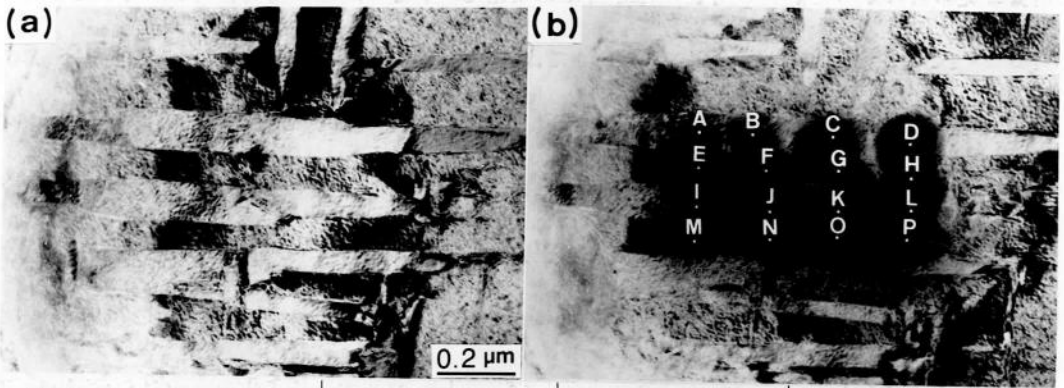
図-9-8.  $ZrO_2$ -9 mol%MgOを銅板上に液体急冷した場合の微細組織観察。

写真Aは、急冷法として試料を銅板上に落下させる手法を用いて急冷材を作製した時、その試料中に形成される微細組織を示している。図-9-7と同様、ツウード状組織が観察される。また、Bは電子線の入射方向を $\langle 111 \rangle$ としたときの回折図形である。

相異は見られなかった。一方、 $t'$ 相以外の塊状組織(図-9-7)での分析値も、 $8.0 \sim 9.2 \text{ mol \% MgO}$ であり、本EDX分析器の定量精度では、急冷材全体で溶質濃度はほぼ均一であると考えられる。また、このような $t'$ 相のMgO濃度は、熱的に安定な $t$ 相よりも高い。

#### 3-4. $ZrO_2$ -9 mol% MgO 液体急冷材中に形成される $t'$ 相の熱処理による微細組織変化

前述のX線回折の結果より、液体急冷により生成された $t'$ 相は、熱的に不安定であると考えられる。そこで、熱処理による $t'$ 相の微細組織変化を詳細に電顕観察した。図-9-10は焼鈍温度を $1673 \text{ K}$ として、焼鈍時間を変化させた場合の $t'$ 相の組織変化を示しており、写真(a)~(e)は、大気中での焼鈍時間 $0.3, 0.6, 1.8, 3.6, 10.8 \text{ ksec}$ にそれぞれ対応している。なお、焼鈍温度 $1673 \text{ K}$ は、その平衡状態図(図-9-1)から $t+c$ 相と $t+MgO$ の2相領域の境界付近の温度であり、 $t'$ 相が加熱により変化する過程を観察するのに適した温度である。また、焼鈍方法としては、前節3-2と同様あらかじめ $1673 \text{ K}$ にまで昇温された炉内へ、予定の時間だけ急冷材試料を出し入れする急熱急冷を用いた。このような処理により写真(a)の $0.3 \text{ ksec}$ の焼鈍では、早くも $t'$ 相から細かいレンズ状 $t$ 相の成長する様子が見られ、そのときのレンズ状 $t$ 相の長軸方向の長さは、 $30 \sim 60 \text{ nm}$ までになっている。この加熱により $t'$ 相より析出した $t$ 相には、写真(a)でも見られるように、成長の方向に規則性が見られ、各バリエーション内で同一方向にレンズ状の長軸を揃えて成長している。更に焼鈍時間が長くなると、レンズ状の長軸長さに象徴される $t$ 相の成長は、写真(b)の $0.6 \text{ ksec}$ の加熱で観察されるように $50 \sim 80 \text{ nm}$ となり、写真(c), (d)と加熱時間がより増加するにつれて、 $100 \sim 150 \text{ nm}, 150 \sim 300 \text{ nm}$ と成長して行く。特に(e)では、長軸方向へ成長したレンズ状 $t$ 相同士が相互に衝突して、その方向にはもはや成長出来なくなり、短軸方向へその厚みを増加させている過程が観察できる。また、この $t' \rightarrow t$ 相への過程で、 $t'$ 相の各バリエーションの境界は、写真(c)の $1.8 \text{ ksec}$ の時間まではまだはっきりと確認できるが、それ以後の写真(d), (e)では不明瞭となって、その結晶構造も写真(e)ではその回折図形に、 $t$ 相に混じって $m$ 相の形成が見られる。この $t' \rightarrow t$ の成長過程を図-9-5同様電子線の入射方向を試料の $\langle 111 \rangle$ 方向と一致させて観察したのが図-9-11で、加熱時間は図-9-10の写真(b)と同じ $0.6 \text{ ksec}$ を選んだ。写真(a)~(c)の $\{112\}$ 系禁制反射から



MgO (mol%)	A- 8.9	B- 8.3	E- 9.2	F- 8.7	I- 8.8	J- 8.2	M- 9.8	N- 8.1
	C- 9.0	D- 9.5	G- 10.0	H- 8.7	K- 9.3	L- 8.1	O- 8.1	P- 8.6
	Ave. 9.0		Ave. 9.2		Ave. 8.6		Ave. 8.7	

図-9-9.  $ZrO_2$ -9 mol% MgO 液体急冷材中に形成される  $t'$  相の EDX 分析。

写真(a), (b)は、スポット分析前後の  $t'$  相をそれぞれ示している。(b)では、分析による試料の汚染が見られる。また、右端列A~Pは写真(b)で示すそれぞれの分析値である。

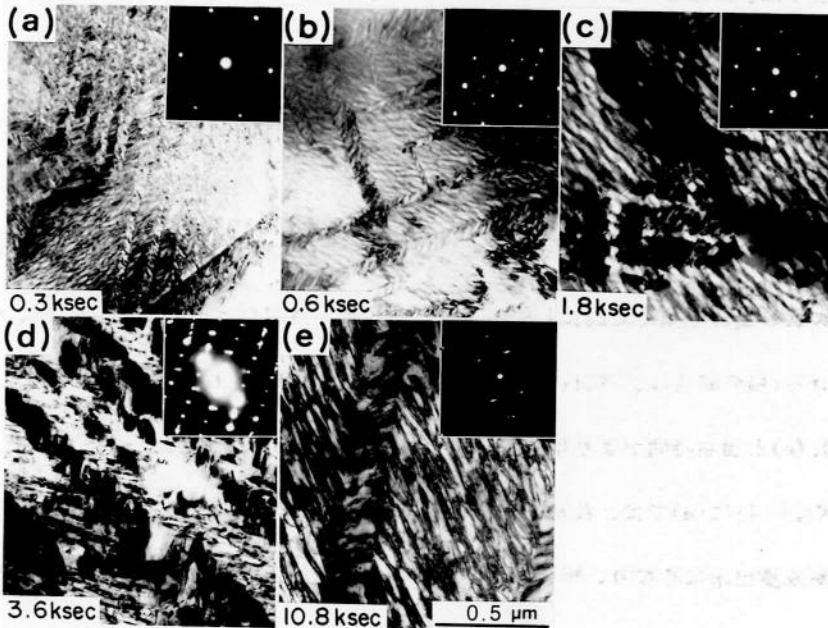


図-9-10. 1673 Kの熱処理による  $t'$  相の微細組織変化。

写真(a)~(e)は、焼鈍温度を1673 Kとして、時間をそれぞれ0.3, 0.6, 1.8, 3.6, 10.8 Ksecにした時の  $t'$  相の変化を示している。写真より、熱処理による  $t' \rightarrow t$  相過程が観察されると同時に、レンズ状  $t$  相とバリエント間に結晶学的相関があることも分かる。



得られた暗視野像から分かるように、各板状のバリエント全領域が明かるいコントラストとして現われており、安定相のtも、母相のt'もこの反射を保っている。このことは、t', t相とも酸素イオンの変位が同様に起こっていることを示している。一方、塊状組織ではバリエントが存在しないため、熱処理によるその微細組織変化も縞状組織の部分とは違ったものとなる。図-9-12は先の縞状組織と塊状組織の領域での熱処理(1673 K × 0.6 ksec)による微細組織変化の違いを比較したもので、それぞれ写真(a), (b)に対応している。写真(b)の塊状組織の領域では、写真(a)で見られるようなt相の長軸方向とバリエント晶壁面との間に相関があるような組織は観察されず、レンズ状t相の長軸が母相(c相)のa軸と一致するように析出している。

これは、t相のc軸(長軸)と母相のa軸(短軸)が一致したとき析出相の非整合歪が最も小さくなることで理解され、従来より他の金属合金、セラミックスで一般に認められている現象である。

図-9-13は、t'相が観察される縞状組織の試料を更に長く1673 K, 1.8 ksec焼鈍した時の微細組織を示しており、写真(a), (b)は、それぞれ電子線の入射方向 $\langle 111 \rangle$ での明視野像と $\{112\}$ 系禁制反射による暗視野像で、Bはその回折図形である。暗視野像(b)で見られるように、 $\{112\}$ 系の反射を生じない領域が写真(a)の矢印で示す箇所及びレンズ状t相の間に観察されるようになってきている。これは加熱時間の増加と共にt'相が分解し、その一部がc相になったためと考えられる。

#### § 4. 考 察

以上の実験結果より、 $ZrO_2$ -9 mol% MgO 液体急冷材中に形成されるt'相について考察を加える。X線回折及び電顕観察による実験から、 $ZrO_2$ に9 mol% MgOを添加したPSZを熔融状態の液体から超急冷すると、その急冷材中に3つのバリエントを持つ熱力学的には準安定相と考えられるt'相が形成される。そして、このt'相は、(1)外部からの応力によりm相へは変態しない、(2)各バリエントでのMgO濃度はほぼ均一であり、c相から無拡散的に変態したと考えられる、(3)3つのバリエントは酸素原子の変位により形成されている、(4)1673 Kの焼鈍を続けることにより、安定相のt相とc相に分解する、などの特徴を持っている。これは§1の

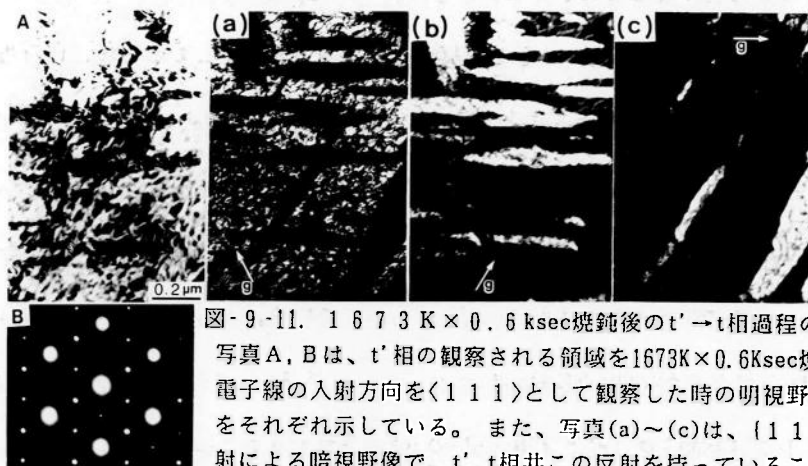


図-9-11. 1673K×0.6ksec焼鈍後のt'→t相過程の電顕観察。  
 写真A, Bは、t'相の観察される領域を1673K×0.6Ksec焼鈍した後、電子線の入射方向を $\langle 111 \rangle$ として観察した時の明視野像と回折図形をそれぞれ示している。また、写真(a)~(c)は、 $\{112\}$ 系禁制反射による暗視野像で、t', t相共この反射を持っていることが分かる。

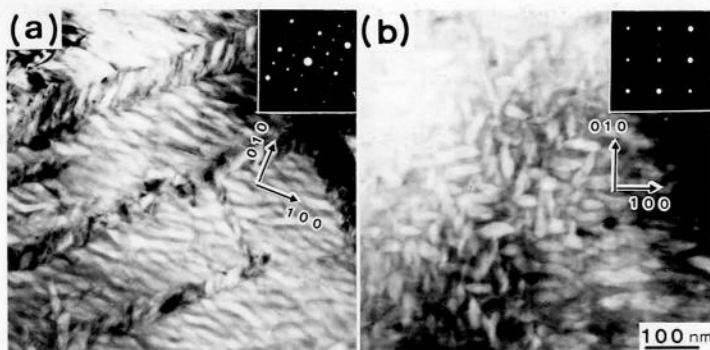


図-9-12.  $ZrO_2$ -9mol%MgO液体急冷材中の縞状、塊状組織での熱処理による微構造変化の違い。写真(a), (b)は、 $ZrO_2$ -9mol%MgO液体急冷材を1673K×0.6Ksec焼鈍した際、縞状(t'相)、塊状組織に現われる微構造変化をそれぞれ示している。写真(b)では、(a)で見られるようなt'相のバリエントと焼鈍により現われたレンズ状t相間の結晶学的相関は観察されない。

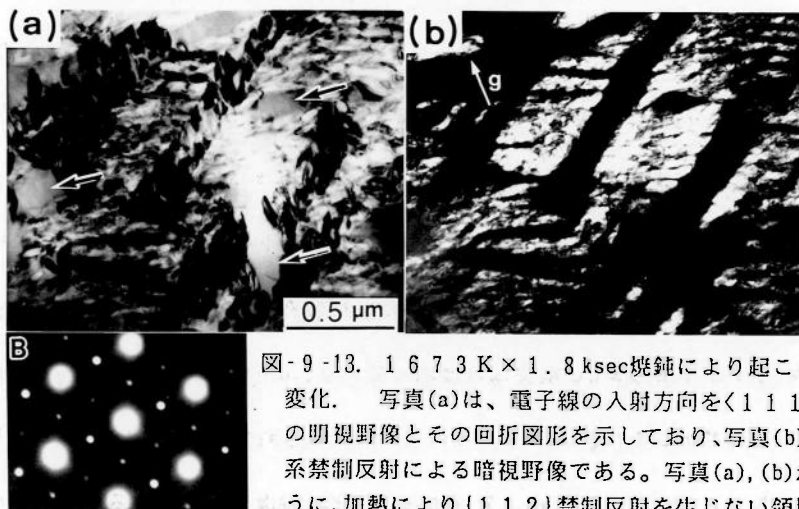


図-9-13. 1673K×1.8ksec焼鈍により起こるt'相の組織変化。写真(a)は、電子線の入射方向を $\langle 111 \rangle$ とした時の明視野像とその回折図形を示しており、写真(b)は、 $\{112\}$ 系禁制反射による暗視野像である。写真(a), (b)から分かるように、加熱により $\{112\}$ 禁制反射を生じない領域(写真(a)の矢印)が出来ており、t'→t+c相の分解が起こったと考えられる。

緒言でも記述したように、既に報告されている  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ 系での  $t'$ 相と、その微細組織上は Mg-P S Z 独特の性格を持っているものの結晶構造的にはほぼ同様のものと考えられる。 $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ 系での  $t'$ 相,  $t$ 相の tetragonality ( $c/a$ ) は、それぞれ 1.006, 1.016 と報告されており、本実験の値よりも少し小さいが、溶質原子の違いによると解釈できる範囲のものである。

Mg-P S Z でのこの種の実験は、Benderら<sup>24)</sup>により既に試みられている(冷却速度: 約 5,000~35,000K/sec)が、 $t'$ 相の存在は報告されていない。そこで、本実験で認められた  $t'$ 相が  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ 系でのものと結晶学的に同様のものであると考え、それらで議論されている問題がこの場合にも同じく問題となってくる。すなわち、 $t'$ 相の生成機構と結晶学及びその組織に関する諸問題である。 $t'$ 相は急冷により  $c$ 相から無拡散的に変態して生成したとしても、はたして Heuerらの言うマッシュ変態なのか、それともマルテンサイト変態なのか、また、生成した  $t'$ 相の母相が何であるのか、本実験からも必ずしも明確な結論を示しているとは言えない。

例えば、図-9-5で見られる組織の母相が、Gupta<sup>25)</sup>や佐久間<sup>26), 27)</sup>が述べているように  $c$ 相であるならば、 $t'$ 相は  $c$ 相が部分的に変態をして形成されたもので典型的なマルテンサイト変態の機構によると考えられる。本実験結果からは、板状  $t'$ 相の先端での母相との境界が、かなり明瞭なコントラストを持っていることから、組織上マルテンサイト変態により形成されたと考えられるが、母相からも  $\{112\}$ 禁制反射が生じており、安定な  $c$ 相とは考え難い。

Lanteriら<sup>28)~32)</sup>は、母相の  $\{112\}$ から得られる暗視野像に、規則合金で見られるような anti-phase domain boundary (A P B) に似たコントラストが現われると報告し、これらの組織は総て  $t'$ 相であり、本論文で言うバリエーションは母相  $t'$ 相の internal twin ( $90^\circ$  twin であり、この twin は transformation twin ではなく accommodation twin) であるとしている。更に、高指数反射を解析することにより、回折斑点の微少なスプリットを観察することができるとしている。

しかし、本結果で母相と思われる領域からも  $\{112\}$ 系の禁制反射が生じている点は確であるが、A P B のような組織や回折斑点のスプリットは観察されなかった。また最近、杉山・久保ら<sup>33)</sup>が指摘しているように、母相は立方対称を維持したまま酸素原子の Z 軸方向への変位(シャッフリング)が生じている ( $c'$ 相) と仮定すると、禁制反射が出現することを説明できるとしており

本実験結果とも矛盾しないように考えられるが、確定的証拠は得られていない。

以上が  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ 系で既に得られている結果<sup>34) 35)</sup>に基づいた本実験の考察であるが、この他本実験には今後以下の諸問題が残されている。(1)  $t'$ 相生成の条件: 本実験では液体急冷法として双ロールを用いているため、急冷時にロールから試料に相当な圧縮応力が付加され、 $t'$ 相生成の主要因が急冷効果のみによるものか、応力の効果にも起因するのかが区別出来にくい。

(2)  $t'$ 相生成のための溶質濃度の影響:  $t'$ 相は 9 mol% MgO 濃度の試料にのみ観察され、EDX 分析の結果からもその濃度は 8 ~ 9 mol% であった。本実験では、2 と 13 mol% MgO の試料で  $t'$ 相が生成されないことを確認したが、9 mol% MgO 近傍の例えば 5, 11 mol% MgO の試料での生成が可能であるか否かの確認が必要である。(3)  $t'$ 相が機械的性質に及ぼす効果:  $t'$ 相は外部応力により容易には  $m$ 相へ変態しないため、一般に P S Z の強靱化に有効に利用されている応力誘起  $t \rightarrow m$  マルテンサイト変態による応力緩和機構は働かない。そこで、何等かの熱処理が必要と考えられるが、はたして材料の高強度・強靱化に結び付けることができるものか、今後の課題である。しかし、このような未解決の問題を残しているとはいえ、本研究により初めて  $Y_2O_3$  添加 P S Z 以外の系でも液体急冷を行なうことにより  $t'$ 相が得られることが明白となり、MgO 以外の系 (CaO 添加 P S Z) においても同様の  $t'$ 相が得られる可能性が非常に高く、今後この問題に対する新たな発展と諸問題解決への道が広がったと言える。

## § 5. 結 論

$ZrO_2$  に 0, 0.5, 2, 9, 13, 50 mol% MgO を添加した焼結体の液体急冷を、双ロール法を用いて行ない、それにより得られたフィルム状試料の微細組織観察及び結晶構造を調べた。その結果、 $ZrO_2$ -9 mol% MgO の液体急冷材中に、 $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ 系で観察される  $t'$ 相とほぼ類似の特徴を持つ  $t'$ 相が形成されることを確認した。このことから  $t'$ 相形成は、 $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ 系に特有のものではなく、 $ZrO_2$ に安定化剤を固溶させた各種の  $ZrO_2$ 材料(例えば、 $ZrO_2$ -CaO,  $ZrO_2$ - $CeO_2$  etc)で起こることが考えられる。

ここで、本実験の結果から得られた  $ZrO_2$ -9 mol% MgO 急冷材中に形成される  $t'$ 相の特徴は

次のように結論づけられる。

- (1)  $t'$  相の生成には、大きな冷却速度が必要であるが、その他冷却の際の 3 次元的な圧縮応力もその生成機構に関与していると考えられる。
- (2) 生成された  $t'$  相は、熱力学的には準安定相と考えられるが、外部からの応力により  $m$  相には容易に変態しない。
- (3)  $t'$  相は 3 つのバリエントから構成されており、バリエント間の MgO 濃度は均一である。  
また、その濃度は安定相のレンズ状  $t$  相の値より高い。
- (4)  $t'$  相は、熱的には不安定な相で、焼鈍により容易に分解する。例えば、1673 K の焼鈍では、 $t' \rightarrow c + t$  相の分解が起こり、その時得られる  $t$  相の方位は元の履歴を示す。
- (5)  $t'$  相に 3 つのバリエントが存在することは明らかであるが、母相の存在とその結晶相については、 $c$ ,  $t'$ ,  $c'$  相などが提案されており、今後なお検討が必要である。

[参考文献] (第9章)

- 1) H. G. Scott, *J. Mater. Sci.*, 10(1975)1527.
- 2) A. H. Heuer and M. Ruhle, *Advances in Ceramics, Science and Technology of Zirconia II*, 12(1984)1.
- 3) R. A. Miller et al., *Advances in Ceramics, Science and Technology of Zirconia*, 3(1981)241.
- 4) T. Sakuma, Y. Yoshizawa and H. Suto, *J. Mater. Sci.*, 20(1985)2399.
- 5) T. Sakuma, Y. Yoshizawa and H. Suto, *J. Mater. Sci. Letters*, 4(1985)29.
- 6) 野間竜男, 吉村昌弘, 加藤雅治, 宗宮重行 et. al, 窯業協会昭和61年年会講演予稿集, 2(1986)83.
- 7) T. Sakuma, Y. Yoshizawa and H. Suto, *J. Mater. Sci.*, 20(1985)1085.
- 8) T. Sakuma, Yoshizawa and H. Suto, *J. Mater. Sci.*, 21(1986)1486.
- 9) 吉村昌弘, 八島正知, 野間竜男, 宗宮重行, 窯業協会昭和62年年会講演予稿集, 3(1987)887.
- 10) D. L. Porter and A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 60(1977)183.
- 11) D. L. Porter and A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 62(1979)298.
- 12) J. Lankford, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66(1983)C-212.
- 13) M. V. Swain, R. R. Hughan, R. H. J. Hannik and R. C. Garvie, “ジルコニアセラミックス 2”、内田老鶴圃, (1984)117.
- 14) N. Bhathena and R. G. Hoagland, *Scripta Met.*, 18(1984)179.
- 15) R. Chaim and D. G. Brandon, *J. Mater. Sci.*, 19(1984)2934-2942.
- 16) N. Bhathena, R. G. Hoagland and G. Meyrick, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67(1984)799-805.
- 17) J. Lankford, *J. Mater. Sci.*, 20(1985)53-59.
- 18) M. V. Swain, *Acta Met.*, 33(1985)2083-2091.
- 19) S. M. Sim and V. S. Stubican, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70(1987)521-526.

- 20) C. F. Grain, *J. Am. Ceram. Soc.*, 50(1967)289.
- 21) 吉村昌弘, 金子昌史, 宗宮重行, 窯業協会誌 95(1987)202.
- 22) G. Teufer, *Acta Crystal.*, 15(1962)1187.
- 23) P. Aldevert and J. P. Traverse, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68(1985)34.
- 24) B. Bender, R. W. Rice and J. R. Spann, *J. Mater. Sci. Letters*, 4(1985)1331.
- 25) C. A. Andersson, J. Gregg, Jr and T. K. Gupta, *Advances in Ceramics, Science and Technology of Zirconia II*, 12(1984)78-85.
- 26) 佐久間 他, 窯業協会昭和61年年会講演予稿集, 2(1986)89.
- 27) 佐久間 他, 窯業協会昭和62年年会講演予稿集, (1987)891.
- 28) V. Lanteri, A. H. Heuer and T. E. Mitchell, *Advances in Ceramics, Science and Technology of Zirconia II*, 12(1984)118-130.
- 29) R. Chaim, M. Ruhle and A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68(1985)427.
- 30) V. Lanteri, R. Chaim and A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69(1986)C-258.
- 31) A. H. Heuer, R. Chaim and V. Lanteri, *Acta Metal.*, 35(1987)661.
- 32) V. Lanteri, T. E. Mitchell and A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69(1986)564.
- 33) 杉山, 佐藤, 久保, *Proc. of the ICOMAT*, (1986)1155.
- 34) 浦部和順, 野間竜男, 佐伯 淳, 吉村昌弘, 宗宮重行, “ジルコニアセラミックス 8”, 内田老鶴圃, (1987)45-62.
- 35) 芝田めざめ, 瀬戸浩志, 加藤雅治, 野間竜男, 吉村昌弘, 宗宮重行, “ジルコニアセラミックス 8”, 内田老鶴圃, (1987)87-98.

## 第 10 章 総 括

本研究では、材料科学における超高電圧電頭の新しい効用の開発の一貫として 1) 万能雰囲気カプセル、2) 最高 2300 K まで加熱可能な傾斜付超高温加熱装置の 2 つの試料処理装置を新たに研究開発すると共に、それらを主に金属、酸化物セラミックス材料に応用した。更に、これらの結果に基づき、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  を中心とする酸化物セラミックスの高温物性と微構造に関する研究へと発展させた。

以下、本研究により特に新しく見出された諸結果を列記して本論文の末語とする。

- (1) 密閉型万能雰囲気カプセルを開発することにより、80～1200 K の広範な温度範囲で生物体を含む種々の材料とガスおよび液体との反応について電頭内で直接動的に研究することが可能となった(第 2 章)。更に、この研究から発展して Zr-Al 合金とガスとの反応に注目して、水素、酸素により Zr-Al 合金が結晶-非晶質遷移を起こすことを見出した(第 3, 4 章)。
- (2) 電頭内で種々の材料を最高 2300 K まで加熱できる傾斜機構付超高温加熱装置を開発した。この種の加熱装置は世界でも例がなく、今まで電頭内で観察されたことのないセラミックスの焼結過程、相変態などの高温挙動をその場観察することが可能となった(第 5, 6 章)。
- (3)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  複合材における機械的性質改善とそれを決定している諸因子ならびに微細組織との相関関係について明確な結論が得られた(第 6, 7 章)。
- (4) 3 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  を添加した部分安定化ジルコニアでは、応力誘起  $t \rightarrow m$  マルテンサイト変態がその靱性改善に有効に利用されているが、強靱化にはこの機構と塑性変形が関与していることを見出した(第 7 章)。
- (5) 液体急冷により  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  系(共晶)セラミックスの超急冷を行なった。その結果、広範な組成領域( $\text{Al}_2\text{O}_3 + 30 \sim 60 \text{ wt}\% \text{ZrO}_2$ )でアモルファス化することを見出すとともに、アモルファス材の結晶化温度は、組成比のよって変化することも確認された(第 8 章)。
- (6)  $\text{ZrO}_2$ -9 mol%  $\text{MgO}$  部分安定化ジルコニアを液体急冷することにより、準安定高温相と考えられる  $t'$  相が生成されることを見出した(第 9 章)。



## 謝 辞

本研究を行なうにあたり終始御懇切な御指導ならびに御鞭撻を賜りました大阪大学工学部教授、超高電圧電子顕微鏡センター長 藤田広志先生に心からお礼申し上げます。

本論文の作成にあたり、有益な御教示、御討論を賜りました大阪大学工学部教授 幸塚善作先生、永井 宏先生ならびに大阪大学溶接工学研究所教授 岩本信也先生に深く感謝の意を表します。

本研究の計画、遂行にあたり終始適切な御指導と有益な御討論を戴きました大阪大学工学部助教授 角田直人先生、大阪大学超高压電子顕微鏡センター助教授 森 博太郎先生に厚くお礼申し上げます。 また、本研究により開発された超高電圧電顕用万能雰囲気カプセル、超高温加熱装置の作製については、日立建機(株)の石川 潔氏の御協力を戴いたものであり、その開発、改良は大阪大学工学部助教授 角田直人先生とともに協同開発したものであります。 ここに心からお礼申し上げます。

本論文第4章の研究を遂行するにあたり、大阪大学工学部助手 中山 弘先生の御協力と御指導を賜りましたことに心からお礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり、いろいろ御協力いただきました大阪大学超高压電子顕微鏡センター技官 吉田清和氏、坂田孝夫氏、並びに大阪大学工学部藤田研究室技官 田口英次氏に心からお礼申し上げます。

また、本研究では、日本化学陶業(株)の河波利夫氏、大西宏司氏、ダイジェット工業(株)沢田明男氏に試料の御提供戴きました。 ここに深く感謝の意を表します。

最後に本論文作成にあたり大阪大学工学部材料工学科卒業生の松井秀樹氏、伊藤宏志氏、竹野史郎氏、石垣佳之氏、朝子浩文氏、吉久一志氏ご協力に感謝致します。

