

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	https://hdl.handle.net/11094/1604
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

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

次

第	1	章	序			
	§	1	緒			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		2
			~	雰囲気ガスと種々の金属材料との反応を観察する試み~		
	§	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 属材料学への応用		
	§	1.	緒			8
	§	2	万前	も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	1	0
		3 - 2	雰囲	損気カプセルを用いた試料損傷の研究	1	1
		3 - 2	-1 カ	プセル内の雰囲気圧と試料損傷	1	2
		3 - 2	-2 試	料支持膜と試料損傷	1	2
		3 - 2	-3加	速電圧と試料損傷	1	4
		3 - 2	-4 試	料損傷過程の考察	1	6
		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	1	6
		3 - 3	-2内	部酸化による金属酸化物の生成	1	8
		3 - 3	-3 A	1の窒化物生成	2	0
		3 - 3	-4 F	e粉末による焼結過程	2	0
		3 - 3	-5 F	eおよびZrにおける水素化物の生成	2	0
	§	4 新	吉 論		2	4
			参 考	文 献	2	5
第	3	章	Zr-A	1合金における水素吸蔵とアモルファス化		
	§	1	緒言		2	7
	§	2	試料お	よび実験方法	2	8

目

§	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)	α - Z r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	3 0
		3 - 2	Zr-A1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
	ŝ	4	考察	36
	§	5	結論	38
			参考文献	4 0
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Ζr₃AlのΑΕS	48
		B)	酸素吸蔵によるアモルファス化した乙r3AlのAES	50
	§	4	粘 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	α - A12 O 3粉末の焼結と結晶粒成長	56
		3 - 2	Al2O3の粒界移動とそれを利用した気孔(pore)の除去	60
		3 - 3	ZrO₂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Al2O3-ZrO2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	Al2O3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	ΖΤΑ複合材の熱処理と組織変化	7	6		
			3 - 3	Z T A 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	ΖΤΑ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	查	AloOa強靭化のためのZrOaの臨界粒径				
	210	8	1	緒言	(} 1		
		ş	2	試料および実験方法	(1		-
	-	ş	3	実験結果および考察				
		-	3 - 1	ZrO2の粒径効果	. (} 2		
			3 - 2	ZrO₂の母相粒内閉じ込めの効果	9) 2		
		•	3 - 3	正方晶乙┎О₂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	!	€ €		
		§	4	結論	1	38		
				参 考 文 献	1) ()		
	第	8	章	液体急冷法によるAl₂O₃-ZrO₂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	02		
		§	2	試料および実験方法	1	04	:	
		ş	3	実験結果				
-			3 - 1	Al2O3-ZrO2系セラミックスのアモルファス化	1	04	:	
			3 - 2	Al2O3-ZrO2系アモルファスセラミックスの結晶化	1	06	I	
		8	4	考察				

		4 - 1	Al2O3-ZrO2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	Al2O3-ZrO2アモルファスセラミックスの結晶化	• 1 :	1 3	}
	§	5	結論	1 1	1 4	f
			参考文献	1. 1	16	ì
第	9	章	ZrO ₂ -9mol%MgO液体急冷材の正方晶相とその熱的安定性			
	§	1	緒言	1 :	19)
	§	2	試料および実験方法	1 3	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 2)
		3 - 2	ZrO ₂ -9mol%MgO液体急冷材のX線回折	1 3	24	ł
		3 - 3	ZrO ₂ -9mol%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	27	
		3 - 4	ZrO₂-9mol%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	32	2
	§	4	考察	1 3	34	ŀ
	§	5	結論	1	37	1
			参考文献	1	3 9	}
第	1	0 章	総 括	1	4 1	L
			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ミクロ構造の 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ミ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(A1のような原子番号の低い材料でも<1µm)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3µm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¹⁾²⁾、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20,0KV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3μm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" ^{3) 4)} は、1965年 H. Fujitaにより開発^{3) 5)} 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 ゚シー゚シ 。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 ^{10)~13)}を始め、固体内への異種原子の注入¹⁴⁾¹⁵⁾や照射誘起結晶-非晶質遷移^{16)~18)}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<u>試料処理装置</u>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¹⁹⁾ ²⁰⁾、一定応力付加装置²¹⁾、10Kの温度まで冷却可能な極低温冷却装置²²⁾、生物体を大気中 で観察できる雰囲気カプセル装置²³⁾、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 ず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2300K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²⁴⁾²⁵⁾に、後者ではセラミックス 材料^{26)~35)}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Ruska³⁶⁾や1958年のIto, Hiziyaら³⁷⁾の研究にさかのぼることができ、現在も精力的 に開発研究が統行されている。 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1MV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1MV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、 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顕を 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超高電圧電顕用雰囲気カプセルとしては先に永田、石川ら²³⁾ ³⁸⁾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-A1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(Chemical Amorphization)について述べる^{39,40)}。

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、それ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⁴¹⁾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

超高電圧電顕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¹⁸⁾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、 是非とも電顕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顕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⁴²⁾を採 用する必要がある。 このような観点から本論文では、この超高電圧電顕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2300K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26)。 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顕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顕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,O., ZrO,や Al2O3-ZrO2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2300Kまで加熱可能な土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、A12O3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²⁷⁾³⁰⁾³³⁾、およびZrO₂の相変態挙動²⁸⁾、などの実験について述べる。 第 6,7 章ではAl2O3-ZrO2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²⁹⁾³²⁾³⁴⁾。 第8章では、第5~7章 の結果を発展させ、Al2Os-ZrO2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³⁵⁾。 また、第9章では 第6,7章で用いたZrO2固有の特異性に注目して、ZrO2-9mol%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、超高電圧電顕の最大の効用は、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 めには電顕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顕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2300K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、今後超高電圧電顕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。

- 4 -

[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, Microsopie Electronique a Haute Tension, Quatrieme Congres International 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.

- 5 -

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. 5yh Int. Conf. on HVEM, Kyoto, (1977)519-522.
- 22)M. Kiritani, N. Yoshida, N. Sumida and I. Ishikawa, 8th Int. Conf. on EM, Canbera, I (1974)172-173.

23)F.Nagata and I.Ishikawa, Jpn. J. appl. Phys., 11(1972)1239.

24)H.Fujita, N.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. JINS 4 on "Grain Boundary Structure and Related Phenomena", Supple. to Trans. JIN, (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.

- 7 -

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(1.3×10⁻⁴~10⁻⁵Pa)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^{1)~15)}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)^{16)~24)}と密閉型(Closed Type)カプセル^{13) 25) 26)}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1MV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 27)を被むり、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。

- 8 -

このような観点から、本研究では最高3MVまで加速電圧を上げて試料観察が可能な超高電圧電 顕の最大の効用である強力な物質透過能を利用して^{28,29)}、試料を数気圧のガス圧中で80~ 1200K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^{30,-32)}。

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、3MV超高電圧電顕内で試料への約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顕 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から電顕 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、スポット熔接が使用され、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1200K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 のガスと電顕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2,000~3,000ÅのA1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,A1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 μ m)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、80Kまでの試 料冷却も可能となる³³⁾。 また、この雰囲気カプセ ル装置の試料交換は、図-2-2に示すエアー・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、1Å/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。

§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(A1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0.1,1,2MV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3000ÅのA1 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0.1MV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1MV



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 2 M V の電圧で は大きいカーボン粒の他に 0.2 μ m Ø 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2 M V 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 damege)"とは別のもので、特に加速電圧に依存したものではなく、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圧と試料損傷

図-2-4は、Zn, Cu, A1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 圧を大気圧,13Pa,1.3×10⁻⁴Pa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,13Pa,1.3×10⁻⁴Paの高真空中での結果をそれぞれ示して いる。 ここで、ガスの種類は空気で、電子線の照射条件は、加速電圧が2MV, 照射強度2× 10¹⁹e/cm²・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、雰囲気圧を13Pa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1.3×10⁻⁴Pa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、雰囲気圧との関係についてグラフに表わ したもので、雰囲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A1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-2-4、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, 1.3×10 *Pa, 照射強度: 2×10¹⁹e/cm²・sec.



図-2-6. 試料支持膜と試料損傷. 支持膜にA1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、空気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 がそれぞれ支持酸カーボン,A1蒸着膜に対応しており、上段横列から下へHe,Ar+10vol%H2. 1.3×10⁻⁴Pa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それは、雰囲 気ガス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+O2→CO2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2MV, 1MVでの照射をそれぞれ示している。 この場 合の支持膜はA1蒸着膜を用い、照射強度は2×10¹⁹e/cm²・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-2-10. 種々の雰囲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;A1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. 雰囲気カプセルを用いた18/8ステンレスの高温加熱実験. 写真(a1),(a2)は高真空中での923K加熱、(b1),(b2)はAr+10vo1%H2ガ ス中での973K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(a₁), (a₂)は、高真空中における加熱前と後を、(b₁), (b₂)が1気圧のAr+10vol%H₂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(a₂)では923K、(b₂)では試料への直 接通電のため、試料が焼切れる(写真(b₂)の左下図)まで行なった。 写真で見られるように、 (a₂)の923K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(b₂)では970K以上に加熱されたにも拘わらず、加熱前の(b₁)と変わらない微細組織 を示している。 また、写真(b₁), (b₂)ではガス層の厚さが約100µm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合金を大気圧の空気中で623K×0.9ksec焼鈍した後、電解研摩 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-2-1 4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623K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(a1)~(a4), (b1)~(b4)はそれぞれ雰囲気 1.3× 10⁴Pa, 1.3Pa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Cd 0の形成はどちらのシリーズ写真でも認められず、写真(a₁)~(a₄)ではマトリックスであるAg の蒸発が、また(b₁)~(b₄)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1.3×10⁴Pa(写真(a₁), (a₂))と1.3Pa (写真(b₁)~(b₃))中で623K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623K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1.3×10⁴Pa, 1.3Pa、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。

(a1) 1.3x10⁴Pa

 (a_2)





 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1.3×10⁴Pa, 1.3Pa、温度623K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(a₁)~(a₃)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-A1₂O₃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A1₂O₃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. A | 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A1粉末を用い雰囲気ガスは1気圧のN₂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A1Nが形成されてくる。 これら のA1Nは内部酸化の実験と同様ガス圧に敏感で、1気圧以下のN₂ガス中では生成されなかった。 3-3-4. F e粉末による焼結過程³⁴⁾

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H₂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H₂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H₂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H₂ガス中と高真空中(1.3×10⁻⁴Pa)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2×10¹⁹e/cm²・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(a1)~(a3)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-A1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 β-Al2O3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. 雰囲気カブセルを用いてA1粉末を1気圧のN2 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。

- 21 -

(d)

b)

(c)

1 µm

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H₂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H₂ガス中での照 射でのみ現われるもので、Feの水素脆化の原因解明上重要であると考えられる。

ZrはTi, Laと並んでFe, A1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%H₂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(1)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(1)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(1)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。

- 22 -



図-2-19. H₂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-2-21. Zrの水素化物生成の連続観察. 1気圧のH₂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80~1200K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.Hashimato, 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. Hashimato, 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.Hashimato, 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-A1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¹⁾、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²⁾および Z r-N b合金³⁾ 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4)~8)。 これは合金を構成する元素の中で主 に2r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)ためで、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。 Gibb⁹⁹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、他の四族の金属より低い 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TiH₁₇およびZrH₁₉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A1を構成元素 とするZr-A1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。

- 27 -

§ 2. 試料および実験手順

実験に用いた Zr-A1合金¹⁰⁾は、99.6%純度 のスポンジジルコンと99.99%純度のA1棒を 素材として、 図-3-1の平衡状態図¹¹⁾から分か るように、その合金組成が①Zr-15at%A1(α -Zr-Zr₃A1)、②Zr-27at%A1(Zr₃A1-Zr₂A1)になるようにアーク溶解にて作製した¹²⁾。 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 μ mのジルコニウム箔に包んで2.7 ×10⁻⁴Paの真空中で1173K×50hr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→SiCのエメリーペーパーによる手研摩 (50~60 μ m)→酢酸:過塩素酸=4:1の混合液





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H₂ガス(99.999%純度)雰囲気で温度470~873K,加熱時間0.9~1.8k secの範囲で加熱処理をし、同一場所の電顕観察を繰り返し行なうことによって、試料①につい てはa-ZrとZr₃Al結晶、試料②ではZr₃AlとZr₂Al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125KVとH-800形 200KV高分解能電顕およびHU-3000形3MV超高電圧電顕である。

§ 3. 実験結果

3-1. Zr-A 合金の水素による組織変化と結晶構造変化

[A] α-Zr結晶の水素による組織変化

図-3-2は、試料①をH₂ガス中で順次加熱した時に α -Zr結晶中に生ずる組織変化を示した もので、573K×3.6ksec(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¹³⁾¹⁴⁾。 さらに、水素吸蔵が進むにつれ、写真(c)で見られるように α -Zr結晶粒



図-3-2. 試料①に含まれるα-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Ⅱ₂ガス中での加熱温度と時間を示している。



8 - hydrides(f.c.t.)



δ-hydrides (f.c.c.) 0.1 µm



図-3-4. 水素吸蔵により生成された α-Zr結晶中の ô -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α-Zr 結晶中の γ、 δ水素化物. (水素処理: 1気圧のH2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、 α -Zr結晶内には γ 相(f.c.t.)、 δ 相(f.c.c.)と呼ばれる2種類の水素化物が形成され δ^{15})¹⁶ 。 図-3-3(a), (b)は、これら γ , δ 相の水素化物を示しており、図-3-4 は δ 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-A|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 α-Zrと Zr₃Al、また試料②では Zr₃Alと Zr₂Al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α-Zrと Zr₃Al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 α-Zr結晶粒では前述のごとく水素吸蔵に伴なって水素化物 の形成が見られるのに対し、Zr₃Al結晶では、図中右下に示した Zr₃Al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(L12型)を持つZr3 A1と六方晶構造のZr2A1から成っていることが分かる¹⁷⁾。 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 Zr2A1で他はZr3A1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Zr3A1の場合(図-3-5)と同じくZr3A1 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Zr3A1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、Zr2A1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Zr2A1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Zr2A1結晶粒では、Zr3A1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 . 水業吸蔵による試料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 2 r₃ A 1 である。 水素吸蔵と共に a - 2 r結晶では水素化物の生成が、 2 r₃ A 1 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H₂ガス中での加熱温度、時間を示す。



1 µm

3-3-0. 試料200組織与具と結晶構造. 写真(a)で矢印をした結晶粒がZr2A1で、 その他はZr2A1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Zr₂Alで、その他はZr₃Al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こっている。



図-3-8. Zr₃Al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. Zr₃A1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こる。



図-3-11. 水素吸蔵によりアモルファス化した2r₃A1結晶中に見られる後結晶(2r₃A1)の 高分解能観察. 上の写真は、アモルファス中の2r₃A1微結晶粒で、下の写真は Aで囲まれたアモルファスー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2r3A1の方が可成り早いと結論できる。

この2r-Al合金のアモルファス化は、H2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、 2r3Alにおけるこのような様子を示したもので、図・3-8ではZr3Al結晶中に屡々形成される 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(1)、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Zr3Al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(Zr3Al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¹⁸⁾。

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、170K以下の温度で高エネルギー電子線照射(2MeV)を行なうとアモルファ ス化することが(Zr₃Al, ZrAl₃を除く)、報告されている¹⁹⁾²⁰。しかし、アモルファス化し ないZr₃Al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、Zr₃Alに513K×1.8ksecの水素吸蔵を行なった後、加速電圧2MV, Dose量6 ×10²³e/m²・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(\uparrow)ではすでにアモルファス化が優先的に起こっているが、Zr₃Al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、Zr₂Al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Zr₂Alの方が早い。



↑ 図-3-12. 水素吸蔵した Zr₃A1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Zr₂A1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Zr₃A1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めしている。

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Zr₃Al,Zr₂Alを電顕内加熱により結晶化させたときの組織変化とそれに伴な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2.7×10⁻⁵Paであ る。 図-3-14(a)のアモルファス化したZr₃A1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 ベンドコンターを持ったZr₂A1結晶と薄いコントラストの線状のZrH₂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883K×600sec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Zr₂A1の場合では図-3-14(b)のZr₃A1が十分結晶化した温度(883K)では結晶相が現わ れず、903K×600sec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Zro水素化物とは違った小さな球状のZrO₂結晶であ る。 これは、アモルファス化したZr₂A1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、953K×600sec(図-3-15(c))で先に折出したZrO₂結晶に混じって Zr₅A1₃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 Zr₃Al, Zr₂Al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。

 $\mathcal{T} \in \mathcal{V} \supset \mathcal{T} := (Zr_3Al + H_2) \quad \rightarrow \quad ZrH_2 + Zr_2Al$

 $\mathcal{T} \in \mathcal{V} \supset \mathcal{T} := (3 Z r_2 A l + H_2) \rightarrow Z r H_2 (Z r O_2) + Z r_5 A l_3$

§4.考察

2r-A1合金(特にZr₃A1)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-A1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Zr₃A1, Zr₂A1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。



Zr₃AI

図-3-14. 水素吸蔵によりアモルファス化したZr3A1の結晶化. (a)加熱前、(b)863K×600sec、(c)883K×600secの熱処理を 真空中で行なった。 アモルファス相からは、ZrH2,Zr2Al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Zr2Alの結晶化. 図-3-14同様、(a)加熱前、(b)903K×600sec、(c)953K×600sec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Zr3A1の場合よりも高 く、アモルファス相からはZrO2とZr5Al3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、Zr₃A1, Zr₂A1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²¹⁾により Zr₃Rhにおいて報告されており、そのZr₃Rhの場合もRhが電気陰性度が1.5と高く、 Zr-A1合金中のA1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ーも少なく、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Zr₃A1とZr₂A1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) α Z r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-A1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。

(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、Zr₃AlよりZr₂Alの方が早い。

この際、アモルファス化は2ェュА1の方が、2ェゥA1より容易である。

(4)水素吸蔵によりアモルファス化したZr3A1、Zr2A1を結晶化させると、Zr3A1では

 $ZrH_2 \land Zr_2 A1$ が結晶相として現われ、 $Zr_2 A1$ では $ZrO_2 \land Zr_5 A1_3$ である。

これはZr2Alの結晶化温度がZr3Alのそれより高いため、真空中の残留酸素ガスと反応

して、ZrO₂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、"金属水素化物" ーその物性と応用ー, 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", Mcgrow-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, Netall. 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 Electron Microscopy 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 ¹⁾、粒子線照射²⁾、蒸着³⁾、機械的ミキシング⁴⁾、固相反応⁵⁾、化学反応^{6) 7)}、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⁸⁾。

前の第3章では、 $Zr-Al合金を水素と反応させることにより <math>\alpha$ -Zr結晶では水素化物の生成 が、 Zr_3Al, Zr_2Al 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⁶⁾により Zr_3Rh 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-A1合金の 結晶-アモルファス化過程⁹⁾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-A1合 金を含むZr-M(M=A1, 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、主に電顕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、2.7×10⁻⁴Paの真空中での均一化焼鈍→放電加工機による切断→エメリーペーパーによ

る手研摩→電解研磨の手順で電顕用試料とした(表-4-1)。 これらの試料は、それぞれ電顕観 察後、水素吸蔵は0.5Nの硫酸と亜ひ酸ナトリウム(20ng/11)の混合液にて、試料電流密度~ $10nA/cn^2$ 、吸蔵時間1.8~7.2ksecの範囲、室温で電解吸蔵を行ない、酸素処理は純度9 9.99%の酸素ガス炉中で0.1MPa,473~673K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顕観察を行ない、水素、酸素吸蔵に伴なう組織変化を観 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顕で、 直接加熱により行なった。 この際、電顕内の真空度は約2.7×10⁻⁵Paであった。 用いた電 顕は、HU-3000形超高電圧電顕とHU-12A形125KV電顕である。 また、アモル ファス化に伴なう結合電子状態の変化については、試料にA純A1、A'酸化したA1(純A1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)、CZr₃A1、D水素吸蔵によりアモルファス化したZr₃A1、E酸素吸蔵によりアモルファ ス化したZr₃A1(電顕によりアモルファス化を確認)を用い、阪大-ULVACΦ社の共同開発 によるULVACΦ-590S形のオージェ電子分光器¹⁰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Zr₃Al, Zr₂Al結晶のみであった。 図-4-1,2はこれら

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 摩 液
① Z r ₇₃ A l ₂₇	Zr ₃ Al, Zr ₂ Al	1173×600	95%C2H50H+5%HC104
② Z r 4 3 C 0 5 7	ZrCo, Zr ₂ Co	1273×160	95%C2H50H+5%HC104
3) Z r 6 7 N i 3 3	Zr2Ni, ZrNi	1223×120	75% CH 3 OH + 25% HNO 3
④ Z r 6 2 C u 3 8	Zr ₂ Cu, ZrCu	1123×260	90% CH 3 OH + 10% HNO 3
⑤ Z r 4 5 P d 5 5	ZrPd, ZrPd ₂	1273×260	95%C₂H₅OH+5%HC10₄

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)

Zr-A1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、3.6 ksec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 $ーリングは、<math>Z1_{3}A1$ ではその結晶面 $\{1\ 1\ 1\}$ に、 $Zr_{2}A1$ では $\{2\ 1\ 1\}$ 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 $Zr_{3}A1$ からは863K×0.9 ksecの加 熱処理により ZrH_{2} と $Zr_{2}A1$ 結晶が、アモルファス化した $Zr_{2}A1$ では953K×0.9 ksecで ZrO_{2} と $Zr_{5}A1_{3}$ 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な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0.9 ksec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Zr₂A1の結晶化においてZrO₂とZr₅A1₃が折出しているが、本来Zr₃A1の場合(Zr₃A1+ H₂→ZrH₂+Zr₂A1)と同様、3Zr₂A1+H₂→ZrH₂+Zr₅A1₃の反応が起こると考えられ る。 ここでは、結晶化温度がZr₃A1の場合に比べて高く、真空中の残留ガスと反応してZrO₂ が生成したものと考えられる。

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	Anの結晶化温度 と結晶相
Zr ₃ Al(f.c.c.)	1.8ksec	Zr ₃ Alの {111}	8 6 3 K, ZrH ₂ +Zr ₂ Al(hexa)
$Zr_2Al(tetra)$	3.6 ksec	Zr ₂ A1の {211}	9 5 3 K, $Z r O_2 + Z r_5 A l_3$ (hexa)
ZrCu (hexa)	0.9ksec	一部An化	
Zr ₂ Ni(tetra)			
ZrCo(cubic)	徵 粉 化		
Z r P d(f. c. c.)			

表-4-2. Zr合金の水素との反応によるアモルファス(Am)化



図-4-1. 試料①に含まれるZr₃Al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Zr2A1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、Zr3A1よりZr2A1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の乙rPd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O2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、アモルファス化は乙r3Al結晶でまず始まり、乙r2Al結晶では乙r3Al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乙r-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乙r3Alで優先して始ま り、次いで乙r2Alで起こるが、乙r2Alでは乙r3Al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、乙r2Alでは乙r3Alよりアモルファス化した乙r3A (、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乙r3A)、乙r2Al合金の加熱に伴な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 の乙r-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乙rO2, 乙rO, Al2O3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、これら乙r合金のア

試 料(結 晶構造)	酸素吸蔵 温度(latm)	Am化(yes or no)	第一ハロー・ リングの位置	Amの結晶化(Zr O ₂ の結晶化温度)	結晶相	酸化物の生 成熱 (KJ/mol)
Zr2Al (tetra)	773K	YES	t • ZrO ₂ の (111)	983K	$ \begin{aligned} ZrO_2, \\ ZrO, \\ \alpha - Al_2O_3 \end{aligned} $	$A1_2O_3 = -1676$
Z r ₃ Al (f. c. c.)	673K	"	"	848K	$ ZrO_2, ZrO, $	
ZrCo (cubic)	533K	"	"	623K	ZrO ₂ , CoO	$\begin{array}{c} C \circ O = \\ -2 & 3 & 9 \end{array}$
Zr2Ni (tetra)	503K	"	"	553K	ZrO2, NiO	$\begin{array}{r} \text{NiO} = \\ -2 \ 4 \ 0 \end{array}$
Zr₂Cu (tetra)	483K	"		513K	Z r O 2,	$\begin{array}{c} C u O = \\ -150 \end{array}$
Z r P d (f. c. c.)	503K	NO				P dO = -85

表-4-3. Zr合金の酸素との反応によるアモルファス(Am)化

 $ZrO_2 = -1097$



図-4-4. 試料①に含まれる2r₃A1,2r₂A1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2r₂A1で、左が2r₃A1である。アモルファス化の速度は、2r₃A1 の方が2r₂A1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_3A1 , Zr_2A1 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_3A1 , Zr_2A1 を示している。 結晶化は Zr_3A1 、 $Zr_2A1の順に起こる。(写真右上の数字は、2.7×10⁻⁵Paの真空中での加熱温度と時間を示す)$



図-4-6. 酸素吸蔵によりアモルファス化した Zr_3Al, Zr_2Al の結晶化に伴なう回折図形変化. 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- $ZrO_2O(111)$ に一致している。結晶化 温度は、 $Zr_3AlO方がZr_2Al$ より低いが、結晶相は基本的に両方ともZrとAlO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-ZrO₂の{111}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¹¹。 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、A1, 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)ことが必要である、 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Zr₃Al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Zr₃A |のAES

図-4-7は、試料A.C.DのA1[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A1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Zr3A1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(1)。 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、複数の水素化物が



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



図-4-8. Zr(B), ZraAl(C), 水素吸蔵により アモルファス化したZraAl(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ZrsAl(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 Z r [3 d, 4 p, V] スペクトルの変化は、 Z r - 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Zr3AIのAES

図-4-10に試料A,A',EのA1[2p,V,V]スペクトルを示す。 A1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Al2O3によく一致しており¹²、Alを酸化させることにより、Al2O3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Zr₃Al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 Al₂O 3のピークに厳密 には一致していないが、Al2O3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ZraA1におけるA1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A1(↑)も存在していることがわかる。 図-4-11は、酸素吸蔵による2r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(↑)¹³⁾。 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2r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2r3Alでは試料B'ほど顕著ではなく、2r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(ZrOx: 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2rと酸素吸蔵によりアモルファス化した2r₃A1において2r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、電顕とオージェ電子分光法を用いて、2r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ZrsAl(E)の Zr[3d,4p,V]オージェスペクトル.







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Zr₃Al(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:

 - (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、Zr₃AlではZrH₂とZr₂Al)。

- 2.酸素吸蔵によるアモルファス化:
 - (1)Zr-A1, 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合っている。 すなわち、Zrと第二元素(A1, Co…)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Zr₃Al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Zr₃A1では、優先的なA1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, "アモルファス合金ーその物性と応用ー", アグネ, (1981)2-3.
- 4) A. Ye. Yermakov, 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^{1)~69}。 すでに、種々の温度領域で試料の引っ張り変形が可能な±10°全方位傾斜機 構付き万能試料ステージ⁷⁹、10Kまで冷却可能な±10°全方位傾斜機構付き極低温冷却試料ス テージ⁸⁹、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^{9)~129}。 しかし、これら装置の試料加熱温度の上限は、高々1300K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2300K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2300Kまで加熱することが可能となった¹³⁾。 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0.15mmφ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、

- 54 -

フィラメント電源により5~8A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~-650V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3MV超高電圧電顕 用に製作した±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¹⁴⁹。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2300K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2300Kの時でも対物レンズのボールピースの温度は、高々300~320Kに押 さえられる。

§3. 実験結果

3-1. α-Al₂O₃粉末の焼結と結晶粒成長¹⁴⁾¹⁵

ー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³⁹、電顕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 μ mの a - A1₂O₂ + 0.1 wt%MgO 試料を電顕内(真空度 1 0⁻⁴ P a)で 1 8 0 0 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気圧の空気中で同 じく処理した後、3 0 μ mまでダイヤモンドペーストにより機械的研摩し、最終的にイオンエッ チングにより電顕用試料としたものである。 この試料の比較から、前者は 1 0⁻⁴ P a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 μ mを選んで行なった。 図-5-5,6 は、それぞれ a - A1₂O₃



図-5-3. 超高温加熱装置の外観写真.



図-5-4. Al₂O₃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 a - A12O3+0.1 wt% MgO粉末を2300K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2300K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35mm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あり、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0.1μm単位の微細なAl2O3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¹⁶⁾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¹⁴⁾。 またこの現象は粒子径が小さく(0,1µm程度)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17)18)。 この機構は最小粒径が1μm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17)。 ところが、図-5-5と6を比較して見ると、2100Kまでは両者 とも粒径に大した変化がないが、2 2 0 0 KではA12 O 3の方は急速に粒成長が起こって2300 Kでは粗大化(coarsening)が著しくなっているのに較べて、0.1 wt%MgO添加のものでは22 00Kでも大差なく、2300K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. Al2O3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. Al₂O₃+0.1 *t%MgO粉末の焼結と粒成長過程. Al₂O₃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MgAl₂O₄の薄層が1800~2000Kで殆ど α -Al₂O₃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、2300K近くではそれら MgAl₂O₄の薄層が α -Al₂O₃に吸収され始める結果、界面エネルギー支配の α -Al₂O₃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、Al₂O₃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^{19),-30)}。

3-2. A | 2 O 3の 粒界移動と¹⁷⁾³¹⁾⁻³⁷⁾、それを利用した気孔(pore)の除去¹⁴⁾²⁹⁾³⁸⁾⁻⁴²⁾

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¹⁶⁾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、

$$\frac{E_1}{\sin\theta_1} = \frac{E_2}{\cos\theta_2} = \frac{E_3}{\cos\theta_3}$$
 (E₁, E₂, E₃: 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¹⁷⁾。 今粒界a-bの粒界エ ネルギー(E₃)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 界がむ動して粒界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5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ケの結晶粒(A, B)が同時に消滅することが屡々起こる。 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⁴³⁾するが、図-5-8の例ではその画面タイマーより約0.4 m/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Al2O3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1600 Kまでの温度では、焼結時の粒成長(焼結の第二段階)に伴な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2200 K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. Al₂O₃+0.1 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Al₂O₃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、粒成長に伴なう結晶粒×、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祖大化を防 ぐことも可能である。





図-5-10. Al₂O₃+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. Al₂O₃+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。

- 62 -



図-5-12. 2200KにおけるAl2O3+0.1wt%MgO粒界の移動と気孔(矢印)の消滅. 写真中結晶粒y中の3ケ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なく移動してきた粒界に接触した側から消える。

3-3. ZrO₂の相変態15)のその場観察

純粋なジルコニア(ZrO₂)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⁴⁴⁾。 単斜晶 <u>~1400K</u> 正方晶 <u>~2620K</u> 立方晶 <u>~2970K</u> 液相 (monoclinic) (tetragonal) (cubic) (melt)

立方晶は蛍石構造をしており、純ZrO₂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^{45)~47)}、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、応力集中にもとず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⁴⁸⁾⁴⁹⁾。 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⁵⁰⁾、後の章で述べるように材料の強靭化を支配する。 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⁵¹⁾⁵²⁾。

図-5-14.15は、それぞれ純乙rO2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⁴⁷⁾⁵²⁾。 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。

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)m and (100)t	~1°	0.88°
010	-0. 775527	[001]m and [001]t	< 1°	0.16°
001	-0. 115215	[010]m and [010]t	~1°	0.85°
100	-0.996597	(100)m and [001]t	~1°	0.95°
010	-0.014290	[001]m and [001]t	< 1°	0.26°
001	-0.081067	[010]m and [010]t	~1°	0.91°

表-5-1 m,t相間の方位関係(理論と実験値)⁵²⁾



図-5-14. 純ZrO2の単斜晶相(皿相)に 頻度よく見られる双晶組織の電顕写真.





図-5-15. 純ZrO2(m相)の結晶構造.



図-5-16. ZrO₂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1600K(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1400Kでt→m変態が始まり(写真(e))、 900K(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_d) マルテンサイト変態を示す。

§4.考察

3 M V 超高電圧電顕に、2 3 0 0 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 μ 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、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、Al2O3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¹⁷⁾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 A l の自己拡散係数(D_{Al})の計算"

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

物質束 Ji = $-\frac{\text{Di}\rho i \delta \mu}{kT \delta x}$

(Di: 拡散係数、 ρi: 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

 $\gamma \cdot \Delta S = 4 \pi r^2 F dr$ (γ :表面エネルギー、 F: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 $f = F / \rho_s$ (ρ_s : 面密度(atoms/cm₂))

拡散機構がA1イオンの体積拡散律速とすると(30~70μm以下の粒径のA1₂O₃の焼 結ではA1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1~10μmφ であることから、A1イオンの体積拡散律速と仮定した)

$$|J_{AI}| = \frac{D_{AI}}{kT} \cdot \frac{2}{5} \cdot \rho i \cdot \frac{F}{\rho_s} = \frac{4 D_{AI} \rho_{I} \cdot \gamma}{5 kT r} \begin{pmatrix} 係数_{5}^{2} d\iota, A 1 2 0 3 中のA 1 \\ -1 \tau \gamma \rho_{S} d\iota, A 1 2 0 3 + \rho \rho_{S} d\iota \end{pmatrix}$$

また、 $J_{AI} = \Delta t \cdot \rho$ (Δt : 半径の減少速度)

この場合 $\Delta t = (0.0625 \times 10^{-4})/4.1$ (cm/sec)

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

:.
$$J_{AI} = 0.1395 \times 10^{18} (cm^{-2}sec^{-1})$$

よって、
$$D_{A1} = 0.824 \times 10^{-10}$$
 (cm²/sec)
(ここで、a=4.7A, $\gamma = 980 \text{erg/cm}^2$, k=1.38×10⁻¹⁶ erg/degとした)

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

 $D_{AI} = 1.711 \times 10^{-10}$ (cm²/sec)

②"結晶粒の収縮"(図-5-8より)

半径0.235μmの結晶粒が5.0秒で半径0.188μmに収縮した.

 $\Delta S = 4 \pi (r^{2} - r'^{2}) = 0.519 \times 10^{-8} (cm^{2})$ $F = \frac{\gamma' \cdot \Delta S}{\Delta V} = \frac{\gamma' \cdot \Delta S}{4/3\pi (r^{3} - r'^{3})} = 7.498 \times 10^{7}$ (粒界エネルギー: $\gamma' = \gamma \times 0.7)^{53}$)

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

$$D_{AI} = \frac{5 J_{AI} \cdot kT}{2 \cdot \rho_{1} \cdot F} = 0, 4 9 8 \times 10^{-10} \text{ (cm}^2/\text{sec)}$$

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。

	本実験	トレーサー法54)	クリープ拡散法55)	Kingery等 ⁵⁶⁾
$\begin{array}{c} D_{A1} \\ (\times 1 \ 0^{-10} (\text{cm}^2/\text{sec})) \end{array}$	0.5~1.7	0.4	0.8	0.1

表-5-2. A1の自己拡散係数の比較表(温度2100K時)

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(1~10µmφ)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2300Kまで加熱可能な3MV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α-Al₂O₃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2200K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)2000~2300K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2100K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、A1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.

- 70 -

17)W.D.Kingery, "Introduction to Ceramics", 2nd ed., Jehn 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.Nichois, 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 Net., 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.

- 72 -

第6章 超高電圧電子顕微鏡によるA12〇3-

ZrO₂複合材の高温物性とその微細組織観察

§1. 緒 言

ー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¹⁾に違いがある ものの、本質的には粉末の"焼結"という過程²⁾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Al₂O₃の高温での焼結の初期から後期の粒成長過程及びZrO₂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^{3)~5)}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⁶⁾とその機械的性質⁷⁾との相関について更に詳しく研究 するため、試料にAl₂O₃-ZrO₂複合材を用いて、ZrO₂やMgO;Y₂O₃の添加物がAl₂O₃焼 結体の微細組織に及ぼす影響とそれら複合材の強度、強靭化の機構^{6) 9)}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Al₂O₃-ZrO₂複合材も、 Al₂O₃に10~25wt%ZrO₂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^{10)~16})。 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Al₂O₃単体より、それにZrO₂を添加したZTAが、高靭性ジルコニア 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、3MV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 ZrO₂, MgOさらにY₂O₃で安定化したZrO₂(Yittria Stabilized Zirconia)などがZT A複合材の微細組織に与える影響、(2)これらZTAの強靭化に関する最適熟処理条件の決定と その機械的強度の測定、などを行なった。 更に、この3MV電顕に2300Kまでの高温で変 形もできる試料処理装置^{21) 22)}を組み込むことによって、この複合材の機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 $\alpha - Al_2O_3$ (住友化学k.k.製AKP-20), MgO(三津和化学K. K.製)と純度99.9%のZrO₂(東洋ソーダK.K.製)及びZrO₂+2.5mol%Y₂O₃(日本化学陶業K.K. 製のYSZ)粉末²³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、5m m $\phi \times 5$ mmの円柱状試料① $\alpha - Al_2O_3$ 、② $\alpha - Al_2O_3 + 0.1$ wt%MgO、③ $\alpha - Al_2O_3 + 20$ wt %ZrO₂、④ $\alpha - Al_2O_3 + 20$ wt%ZrO₂+0.1wtMgO、⑤ $\alpha - Al_2O_3 + 14.5$ wt%YSZ、 ⑥ $\alpha - Al_2O_3 + 14.5$ wt%YSZ+0.05wt%MgO、⑦ $\alpha - Al_2O_3 + 15$ wt%ZrO₂の複合 材を作製し、それぞれ試料①~④,⑦については1×10⁻¹Paの真空中,1673K,1hr、 ⑤,⑥では一気圧の空気中,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 μ 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

材料	強 度* (MPa)	破壊靭性値 (MPa・m ^は)	文献		
高靭性ジルコニア	600~2500	6~15	18)		
ZTA	500~1300	5~8	18)		
A 1 2 O 3	500	4	18)		
ムライト	150	1.8	18)		
Si ₃ 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)		

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)¹⁷⁾

*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、靭性の向上が期待できる試料⑤を用い、熱処理温度16 70~2000Kの範囲で焼成を行ない、ビッカース圧子によるI.M.(Indentation Microfracture)法²⁴⁾により、その破壊靭性値を求めた。 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視野づ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. Al₂O₃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Al₂O₃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1670K×1hrである。 で見られる様に、添加物のないAl2O3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%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MgO添加がAl2O3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Al2O3に20wt%のZrO2を添加して焼結したZTA複合材では(写真(3))、 Al2O3の粒成長がZrO2粒によって妨げられるためAl2O3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、Al2O3粒とZrO2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 ZrO2粒はAl2O3粒界にそのほとんどが双晶を伴な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MgOを添加することにより、さらにAl2O3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 $2rO_2$ 粉末に代わって、 $2rO_2c2.5mol% OY_2O_3$ 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、 Al_2O_3 、 $2rO_2$ 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、 $2rO_2$ 粒の結晶構造に関しては、 $Al_2O_3-2rO_2$ 複合材の Al_2O_3 粒界上の $2rO_2$ 粒が単斜晶相(m相)の結晶構造を持っているのに 対して、 Al_2O_3-YSZ 複合材では正方晶(t相)構造を持っている。 これは Y₂O₃によりt- $2rO_2$ 粒が室温まで安定化されたためで、 $Al_2O_3-2rO_2$ 複合体に比べて、応力誘起t→mマルテ ンサイト変態機構による強靭化^{25) 26)}が更に有効に働くものと考えられる。 また、 Al_2O_3- YSZ 複合材においても $2rO_2$ 添加と同様、微量の MgO 添加は Al_2O_3 および $2rO_2$ 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、ZrO2はAl2O3の粒界に分布し、その結晶構造はm相である(写真(a))。 また、2 070Kの高い温度ではAl2O3-ZrO2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Al2O3の平均粒径。
- 図-6-3. Al2O3+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ZrO2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ZrO2の結晶構造は総てt-ZrO2である。







図-6-4. Al₂O₃+15wt%ZrO₂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1970Kで処理すると、 $2rO_2$ 粒はAl₂O₃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 $2rO_2$ 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(b₁)~(b₃)で見られるように厚い所では $2rO_2$ 粒は総てt 相であるにも拘わらず、薄い所(写真(a₁)~(a₃))ではその粒径が約0.2 μ m Ø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 $2rO_2$ 粒がAl₂O₃粒の表面か ら抜け出しAl₂O₃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、Al₂O₃粒中の $2rO_2$ 粒は総てt相であると考えられるので、この ようにAl₂O₃マトリックス内に分散した $2rO_2$ もまた2TA複合材の強靭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1870K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、Al₂O₃の粒内に閉じ込められた ZrO₂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、ZrO₂より融点の低い Al₂O₃粒の粒界移動が急速に進行し、ZrO₂粒がAl₂O₃粒内に閉じ込められたと考えられる。 このようなZrO₂がAl₂O₃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、Al₂O₃, ZrO₂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. Al₂O₃+15 wt%ZrO₂複合材におけるAl₂O₃粒内に閉じ込められた ZrO₂粒. (a₁), (a₂), (a₃)と(b₁), (b₂), (b₃)の写真はそれぞれ薄い場所と 厚い場所でのZrO₂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ZrO₂がbシリーズでは0.5μmφ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Al2O3+14.5wt%ZrO2(試料⑤)の微細組織.
 写真(a)は試料⑤を通常の焼成法で1870K×1hr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Al2O3粒内に閉じ込められた
 ZrO2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。粒をAl2O3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2300Kまで加熱可能な装置を組み込むことにより "その場観 図はいずれもV.T.R.システムにより記録したものを35mmカメラでコ 察"したものである。 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、 α -AloO3粉末に20wt%ZrO3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ZrO₂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)Al2O3およびZrO2粉末は一見それぞれ独立に焼結されるが、微細な ZrO₂粉末は丁度スケートをするように自分より大きいAl₂O₃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ZrO₂の結晶は次第にこれも焼結によって成長し たAl2O3結晶粒間に分布し、最終的には写真(e)のようにAl2O3の粒界3重点に配置される。 ii)Al2O3およびAl2O3+MgO粉末と比較して、焼結によって結合したAl2O3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、Al2O3にZrO2が僅か溶け込むことを意味し、それによってAl2O3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1970K付近ではA1203の 粒界移動が頻繁に起こり粒界上のΖrΟ₂粒は図-6-8(a)~(b)で見られる様に、Al₂O₃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)2rO2強靭化Al2O3には、 このようにA1203粒内にZrO2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の(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、Al2O3粒界上のZrO2粒のAl2O3 粒内への閉じ込めと同時にAl2O3粒界から粒内へのZrO2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、A12O3の粒界移動だけを素早く起こさせ、その後はA12O3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. Al₂O₃+20wt%ZrO₂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ZrO₂粒で、焼結によって次 第にAl₂O₃粒の粒界3重点に配置されていく。



図-6-8. Al2O3の粒界移動によるZrO2粒のAl2O3粒内への閉じ込め(VTR). これらの写真は1970Kで撮影されたものであるが、Al2O3の粒界 移動によってZrO2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))。 VI)図-6-9(a)~(c)から、 Al_2O_3 - ZrO_2 系の共晶温度は約2020K±10 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、強靭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. ΖΤΑ複合材の高分解能観察.

2 TA複合材においては、A12O3の粒界と粒内に分散した 2 rO2粒がその微細組織に重要な 役割をしている。本節では、A12O3, 2 rO2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^{27)~29)}を行なった。 図-6-10はA12O3粒の粒界上に存在する 2 rO2粒と A12O3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A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折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 Al₂O₃の粒内に閉じ込められた ZrO₂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 ZrO₂粒は 単斜晶相へ変態しており ZrO₂粒と Al₂O₃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 ZrO₂粒と Al₂O₃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. Al₂O₃+20wt%ZrO₂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ZrO₂のAl₂O₃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、 Al₂O₃とZrO₂の層状パーライト組織が現われる。



図-6-10. Al2O3+20wt%ZrO2でのAl2O3とZrO2の界面の高分解能観察.



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の乙TAを用いてその機 械的性質を評価した³⁰⁰。 図-6-13、14はその結果を示したもので、それぞれ1670~197 0 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靭 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Al2O3, ZrO2の平 均粒径は増加し、図-6-14の破壊靭性値も焼成温度の上昇と共に同様に増加する。 そして、 1970Kの焼成温度で7.5MPafmの最も高い値を示す。 これは、この試料がZrO2に Y2O3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→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、この破壊靭性値の高い試料の焼成温度が1970K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Al2O3の粒界、粒内にt-ZrO2が均一 分散した組織となって、このこともまた強靭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. Al₂O₃+14.5wt%YSZ(試料⑤) における焼結温度と結晶粒度の関係。



図-6-14. Al2O3+14.5wt%YSZ(試料⑤) における焼結温度と破壊靭性値の関係。

§4.考察

一般にセラミックス材料を高強度、強靭化するためには、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³⁾、化学的手法³⁾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]母結晶の強度と靭性改善: a)結晶粒径の微細化(<1µnφ)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(→強靭化). c)FRPやFRMによる複合化(→高強度化).</p>

d)固溶体硬化(→高強度化). e)粒界の強化(→高強度化).

ここで、ZrO₂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)粒界に靭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こり、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。 Al2O3に約15vol%ZrO2を添加(ZTA複合材)して焼成すると、その曲げ強度、破 壊靭性値がAl2O3単身のものと比べて高くなるが、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Al2O3粉末(~0.8µmµ)より一桁以上粒径の

小さいZrO₂粉末がAl₂O₃粒の上を移動し、焼結の進行と共にAl₂O₃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Al₂O₃の粒界上に分布するようになった ZrO₂粒が、焼結の中期、後期でのAl₂O₃粒の粒界移動を妨げる働きをする。 その結果、 高温でのAl₂O₃粒の異常粒成長は抑制され、最終的なAl₂O₃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、後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。

ZrO₂のAl₂O₃に対するこのような働きは、Al₂O₃とZrO₂の融点(Al₂O₃; 2323K,
 ZrO₂; 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ZrO₂粉末
 の粒子径がAl₂O₃粉末のそれより一桁以上(1/20)も小さい、原料調整時のAl₂O₃, ZrO₂
 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) ZrO2の応力誘起t→mマルテンサイト変態による応力緩和機構; Al2O3の粒界、粒内に分散したZrO2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ZrO2がm相、粒内がt相である。 原料のZrO2粉末にYSZを使用すると、Al2O3の粒界、粒内でt-ZrO2が安定化する。 その結果、外部応力は、t→mマルテンサイト変態により緩和され、ZTA 複合材の靭性が向上する。 また、この場合のZTAの組織もZrO2粒がAl2O3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→mマルテンサイト変態による歪み緩和機構は、t-ZrO2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 M V 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)A1203へのMgO, ZrO2, YSZの添加は高温におけるA1203の粒成長を一般に抑制する。
- (2)ZrO₂添加においてはAl₂O₃粒とZrO₂粒間の接合は非常によく、気孔(pore)は殆ど形 成されない。
- (3) ZTA 複合材へのMgOの微量添加は、Al₂O₃, ZrO₂の粒径にほとんど影響を与えない。
- (4)Al2O3-ZrO2複合材のAl2O3粒界上のZrO2粒が単斜晶(m相)の結晶構造を持っているのに対して、Al2O3-YSZ複合材では正方晶(t相)構造をもっている。これはY2O3によりt-ZrO2粒が室温まで安定化されたためで、Al2O3-ZrO2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)A12O3-YSZ複合材においてもZrO2添加と同様、微量のMgO添加はA12O3, ZrO2 粒径に殆ど影響を与えない。
- (6)一般にZTA複合材の最適熱処理温度は1970K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)A12O3-ZrO2系の共晶温度は約2020K±10K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. Heure, 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 Al₂O₃強靭化のためのZrO₂の 臨界粒径

§1. 緒 言

前章では、ZrO₂がAl₂O₃-ZrO₂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ZrO₂の高温安定相であるt相をY₂O₃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→mマルテンサイト変態(応力誘起マルテンサイト変態)を利用して材料の靭性改善を行なうものであり^{1)~10)}、ZTA複 合材においても、ZrO₂のこの特異な性質を利用することにより靭性を高めることが出来る^{11)~} ¹⁶⁾。 しかし、このt-ZrO₂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ZrO₂ 自体の粒径、母相セラミックスの状態、ZrO₂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-ZrO₂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¹⁷⁾。 本研究は、このような観点から前章で取り扱ったZTA複合材の強靭化の機構について更に深 く研究を進める目的で、主に超高電圧電顕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-ZrO₂の安定性"に注目して、セラミッ クス複合体の高強度・強靭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 α -Al₂O₃, ② α -Al₂O₃+0.1wt%MgO, ③ α -Al₂O₃+20wt%ZrO₂, ④ α -Al₂O₃+14.5wt%YSZ(ZrO₂+2.5mol%Y₂O₃), ⑤ZrO₂+2.5mol%Y₂O₃ (YSZ), ⑥ α -Al₂O₃+15wt%ZrO₂(各粉体の純度は、99.99% α -Al₂O₃, 99. 9%MgO, 99.5%ZrO₂)の複合材をそれぞれ試料①~③、⑥については1×10⁻¹Paの 真空中, 1673K, 3.6ks、④,⑤では空気中, 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 μ m)→イオンシンニング→薄膜 化よる歪を除去するための焼鈍(1300K, 0.6ks)→電子ビームによるチャージアップ防止

- 91 -

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5μm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¹⁸⁾。 用いた電顕は、日立HU-3000形超高電圧電顕およびH-800形200K V 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

3-1. ZrO2の粒径効果.

ー般に、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^{20)~22)}。 これは、大きな応力集中を伴なうせん断変形が起こりにくくなるためと考えられる²³⁾。 図-7-1は、試料⑥においてAl2O3粒間に分布したZrO2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0.1µm以上のZrO2粒は双晶を伴なった単斜晶(m相)の結晶構造を持っているが、粒径が約0.1µm ϕ のZrO2粒(写真(a1))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ZrO2 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¹²⁾。

これらの結果は、ZrO₂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(dc)は約0.1 μmφと考えられる。

3-2. ZrO₂の母相粒内閉じ込めの効果.

ZTA複合体の臨界粒径(dc)は、マトリックスセラミックスに対するZrO₂の分散位置によっ ても影響を受ける²¹⁾²⁴⁾²⁵⁾。 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. α-Al2O3+15wt%ZrO2(ZTA)複合材におけるZrO2粒の微細組織.
 写真(a1),(a2)は、粒径が約0.1μmφのZrO2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0.1μmφより 大きい場合の組織で、ZrO2粒はその粒内に双晶を伴なったm相を示す。



図-7-2. ZTA複合材におけるZrO2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ZrO2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Al₂O₃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 μ 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-ZrO₂粒がAl₂O₃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 ZrO₂粒はAl₂O₃マトリックスの粒界、粒内に分散した組織となり、特にAl₂O₃粒内に閉じ込 められたZrO₂粒は、写真(b')で見られるように粒径が0.5 μ m以上でも、その結晶構造はt相 のままである。 これは、ZrO₂粒がマトリックスAl₂O₃からの等方的圧力を受けるためと考 えられ、ZrO₂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 ZrO₂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²⁶⁾、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 μ 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-2rO₂粒が図-7-4で示した応力誘起によってt→n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35mnフィルムにコマ録りしたものを用いてい る)。 図-7-5(a)では、矢印で示したように、t-ZrO₂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、n相マルテンサイト晶(黒矢印)も転位線



図-7-3. α -Al₂O₃+15wt%ZrO₂(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、Al₂O₃の粒界上にZrO₂粒が分布した組織となってい るが、(b)ではZrO₂粒は、Al₂O₃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Al₂O₃の粒内に閉じ込められたZrO₂粒の高倍率観察で、粒径が約0.5 μ mφ にも拘わらず、Al₂O₃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. ZrO₂+2.5 mol%Y₂O₃(YSZ)の応力誘起t→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ZrO2粒(YSZ)の内部組織を示してい る²⁷⁾。 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ZrO2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-ZrO2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-ZrO2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、ZrO₂にY₂O₃などの添加剤を添加することにより、t-ZrO₂が化学的に 安定化されるとともに、それらt-ZrO₂粒内にはすべり変形を生じるために大きい靭性を生じる。 さらにすべり変形によってt→n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 撃応力に対しても靭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dcの増加(すなわちMs点の低下)が、ZrO₂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→m変態も起こりやすくなる。 粒径が小さく(例えば1 μm φ以下) なると²⁰⁾²³⁾²⁸⁾、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→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1μm φ以下にすることにより、ZrO 2の臨界粒径(dc)は少なくとも数倍増加すると 考えられる。

- 96 -



図-7-5. YSZにおける応力誘起t→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こっていることが分かる。



図-7-6. 暗視野法によるYSZのt→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A1203マトリックスに対する添加剤(MgO, ZrO2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, 3.6 ks大気中で行なった。 写真(a)の添加剤を何も加えないpure A1203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、A1203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ZrO2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、A1203 粒内に分布したZrO2粒が高温でのA1203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A1203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・ 強靭化に有効に働く。

§4. 結 論

ZTA複合材の高強度・強靭化には以上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-ZrO₂の安定性"として以下のように要約することができる。

1. ZrO₂の粒径効果; ZrO₂の粒径が小さくなるにつれてMs点は低くなる。

- 2. ZrO₂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。
- 正方晶乙rO₂粒の化学的安定性に及ぼす添加剤の効果; (1)Y₂O₃などの添加剤を添加す ることにより正方晶乙rO₂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→mマルテンサイト変態が起こりにくくなる。
- 母相セラミックスの粒径効果; Al₂O₃の粒径が1μmφより小さくなると変形の不均一性 は著しく減少する。

۰.

• • • • •

~ • •

- 98 -



図-7-7.クラックの進行に伴なう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 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. Al2O3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 Al2O3, Al2O3+0.1 wt%MgO, Al2O3+20 wt%ZrO2の微構造を示 しており、焼成温度と時間は総て1670K×1hr.である。 それぞれの写真の 比較から、(c)のZrO2添加の場合にAl2O3粒径が最も細かくなる。

[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. Heure, J. Am. Ceram. Soc., 63(1980)241-248.
- 3)曽我直弘,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 Net., 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. Nuller, "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Al2O3-ZrO2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SiO₂, B₂O₃, P₂O₅, GeO。やNa,O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¹⁾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 2)。 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、磁気的、熱的、電気 的、機械的、化学的性質などについて³⁾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4,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だされた。 当初は銃方式とか、ズ 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5⁵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300、熔融抽出法310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³²⁾⁻³⁵⁾、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、そのミクロ構造に関する 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 の一つに基ずいて、表-8-1には記載されていない共晶型Al2O3-ZrO2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Al2O3-ZrO2系セラミックスを選ん 常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、 強靭化できる複合材としても注目されており³⁶⁾⁻⁴²⁾、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⁴³⁾⁴⁴⁾、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⁴⁵⁾、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。

組成	特 徵	文 献
V_2O_5 , TeO ₂ , MoO ₃ , WO ₃	単一成分のガラス生成	4)
BaO-TiOz, CaO-AlzO3, K2O-TiO2系等	2成分系のガラス生成	7)
R2O-MoO3, R2O-WO3系(R=アルカリ)	2 成分系のガラス生成	8), 9)
BaO-Nb2O5, CeO2-Nb2O5, La2O3-TiO2, CeO2-Al2O3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)
Li20-Na20-K20-Ta203-Nb205系	ガラス生成、結晶化過程	17), 18)
Li2O-M2O3系(M=Al,Ga,Bi)	高イオン伝導性	19)~21)
Li2SO4-La2(SO4)3系	ガラス生成	22)
R20-WO3, R20-MoO3系(R=アルカリ)	高イオン伝導性、	23), 24)
Li20-BaO-Nb205系	高イオン伝導性、ガラス構造	25), 26)
LiNbO3-Li3PO4系	構造解析	27)
Agl-Ag2P2O7系	高イオン伝導性	28)
PbO-R₂O, PbO-R'O系 (R=アルカリ、R'=アルカリ土類)	高誘電性	29)

表-8-1. 超急冷法により得られたアモルファス材料6)

§ 2. 試料および実験方法

試料は99.99%純度のα-Al2O3粉末(住友化学K.K.製、AKP-20)と99.9%純度のZrO2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467により、共晶を含むα-Al₂O₃+25wt%ZrO₂~α-Al₂O₃+65wt%ZrO₂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(1300K×3hr)→エメリーペーパーによ る形状の成型、の手順で丸棒(10mm ø×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1mmφの横穴を超音波加工機にて加工し、白金線(0.5mmφ)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180㎜下の直 径40mmφ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20~30μm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、イオンシン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、1123~1873K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な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、Al2O3-ZrO2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. Al2O3-ZrO2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α-Al₂O₃+30wt%ZrO₂の組成を持つ試料の一部で

-104-



図-8-1。Al2OコーZrO2系セラミックスの平衡状態図。



図-8-2. 赤外線アーク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ンニング 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も分かるように、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 20μm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、α-Al2O3+30wt%ZrO2(写真(b))か らα-Al2O3+60wt%ZrO2(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、ZrO₂量が、29wt%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 α -Al₂O₃の(113)面に対応したリングが、また、 61wt%以上の試料では写真(c)のように、t-ZrO2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、A12O3-ZrO2 系セラミックスのアモルファス化の生ずる組成範囲は、α-Al2Os+30~60wt%ZrO2であ ると結論することができる。

3-2. α-Al₂O₃-ZrO₂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(α -Al₂O₃+30~60wt %ZrO₂)の中から、試料①; α -Al₂O₃+30wt%ZrO₂,試料②; α -Al₂O₃+42.6wt% ZrO₂(共晶),試料③; α -Al₂O₃+60wt%ZrO₂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、加熱に伴な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Al2O3+30wt%ZrO2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. Al₂O₃-ZrO₂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、Al₂O₃+30~60wt%ZrO₂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1163K×1.8ks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(c₁)で見られるように、直径5~10nmφの明瞭なコントラストを持つ微結晶 (ZrO₂)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(a1)で示すように、熱処理1173K×1.8ks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,)と(c,)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、A12O3とZrO2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1193K×1.8ksで も結晶化せず、1213K×1.8ks(写真(b₂))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Al2O3より量の 多い乙r02の粒成長が急速に進み、1673K×1. 8 ksの熱処理温度(写真(c4))では乙r02の 結晶粒径は、大きいものでは1μmφ程度までに至る。 また、ZrO₂粒の結晶構造も1473 K×1.8ks(写真(c3))の正方晶相(t-ZrO2)から単斜晶相(m-ZrO2)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A1203の粒成長が促進されるた め、ZrO₂粒は写真(a₄)に見られるように、数μmφまでに粒成長したAl₂O₃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ZrO₂粒径は、写真(a₄)と同一の試料を広範囲の 視野に渡って観察した結果、Al2O3粒内に分散した球状のZrO2粒の場合が、< 0.2 μ ωφ、 Al2O3の粒界上に分布した粒が<0.4μmφと、粒界に位置したZrO2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、Al2O3粒内に閉じ込められ た乙rO。粒がA120。粒内を自由に移動出来ないのに対して、粒界上に位置した乙rO。粒は Al2O3の粒成長時の粒界移動につれて移動し、ZrO2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ZrO2粒の結晶構造は、Al2O3粒内に閉じ込められたZrO2



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な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(a₁)~(a₄); Al₂O₃+30 wt% ZrO₂.
 (b₁)~(b₄);
 Al₂O₃+42.6 wt% ZrO₂.
 (c₁)~(c₄); Al₂O₃+60 wt% ZrO₂

粒がA12O3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-ZrO2であり、A12O3 粒界上のZrO。粒は特に小さい粒径のものを除いてm-ZrO。である47,48,。 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、ΖrO₂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(ao), (ba).(ca)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ー ンシ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、Al2O3に対するZrO2量の増加と共に((ao), (bo), (co)の順に)第一ハロー リングの強度がt-ZrO₂の(111)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,),(b,),(c,)から右側の写真は、各試料の結晶化に伴なう結晶構造変化を示したもの である。 この際、図(a,),(b,),(c,)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-ZrO₂とα-Al₂O₃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(c1))では、1163Kでアモルファス相を示すハローリングは完全に消え、t-ZrO2の (111)、(200)、(202)面の回折リングの強度がA1₂О₃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①では、1173Kの温度 でα-Al2O3の結晶化を示す(113)、(124)面とt-ZrO2の(111)面の回折リングが現わ れているが、t-ZrO₂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、A1シ0 シと乙r0 シの結晶化には試料①. ③ほどの違いは無い。

また、各試料の一部に δ -Al₂O₃結晶の存在が、1163K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 δ -Al₂O₃(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2.7×10⁻⁴Paの真空中で1223K×1.8Ksecの焼鈍を行なうと、 δ -Al₂O₃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、加熱により折出する結晶相の電子線回折.

写真(a₀), (b₀), (c₀)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(a₁)~(a₃), (b₁)~(b₃), (c₁)~(c₃)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、折出する結晶和はどの試料においてもα-A12O3とt-ZrO2である。



図-8-7. アモルファスの結晶化に伴なって生成するδ-Al2O3の消滅過程。 試料を大気中で焼鈍することにより、α-Al2O3結晶に混じってδ-Al2O3 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

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、

$$q = -V \cdot \rho \cdot c \, \frac{dT}{dt} \tag{1}$$

V, ρ, 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、

$$q = hA(T - Ts)$$
 (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で置き変えれば、

$$-\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = \frac{h(T-Ts)}{\mathrm{d}\rho c} \tag{3}$$

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少体積を 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、剤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Al₂O₃-ZrO₂系セラミックスで実験を行なった結 果³⁰、アモルファス化に要する冷却速度は10⁴~10⁸K/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10⁴K/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. Al₂O₃-ZrO₂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 ⁴²⁾されている。 しかし、本実験結果では、明らかにA12O3とZrO2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、A12O3に対してZrO2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っ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、A12O3-ZrO2アモルファ スセラミックスを構成しているA12O3とZrO2の組成比と、A12O3およびZrO27のの非規則 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、ZrO2よりモル濃度 の高いA12O3の結晶核生成が、また試料③ではA12O3より多いZrO2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、A12O3, ZrO2 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 α - Al₂O₃とt-ZrO₂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-ZrO₂; Δ G^{*}=-874 KJ, α - Al₂O₃; Δ G^{*}=-867KJ(1173Kの時)と、 α - Al₂O₃とt-ZrO₂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の手段となっており、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A1203-ΖrO2系 においても、図‐8‐5 (a4)の試料①で観察される組織は、第6,7章で述べたように乙rO₂粒が Al2O3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、靭性の改善が見込 まれる。 図‐8‐8は、この試料の焼鈍温度を更に上げて1873K×1.8Ksecとした時の微 細組織を示したもので、細かなΖrO₂粒が、約1~2μmφのΑ1₂O₃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(b₁), (b₂)で見られるように、粒界に分布した2rO₂粒では、外部からの歪みによりt→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→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靭化により良い寄与をするものと 考えられる。

§5.結論

Al₂O₃-ZrO₂系セラミックスを、α-Al₂O₃+25~65wt%ZrO₂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、α-Al2O3+30~60
 wt%ZrO2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(1213K)、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 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 ZrO 2とα A12O 3がほぼ同時に結晶相として 現われる。
- (4)大気中で、1163K以上の焼鈍では、いずれの試料もδ-Al2O3の析出が観察されるが、
 これらは真空中(約2.7×10⁻⁴Pa)での焼鈍では観察されないことから、δ-Al2O3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Al2O3+30wt%ZrO2(試料①)の1873K×1.8ksec焼鈍後の微細 組織. 細かなZrO2粒が、Al2O3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(b1)、(b2)は、粒界上のZrO2が外部からの歪により、 応力誘起t→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、アモルファス合金ーその応用と物性ー", 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. Electrchem. 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, 曽我直弘,

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-crstal. 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)作花済夫, "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. laussen, 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.Cevales, 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 ZrO₂-9mol%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Al203-ZrO2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、ZrO₂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→mマルテンサイト変態とそれに伴なう諸現象に関するものであった。 そこで、このZrO₂相転移のうち高温側のt ↔ c変態にも注目して、その相転移機構の解明および それに伴なう諸現象について研究を行なうことは、ZrO₂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 c変態の生ずる温度は2620K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Scott¹⁾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²⁰は、この相転移は非マルテンサイト的でマッ シブ変態の性格を持つと述べている。 また、Millerら³³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Y203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。 そしてこの相をい相と名づけ、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⁽¹⁵⁾らは、ZrO2 に0~8.7mol%Y2O3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Y₂O₃を含むZrO₂は、破壊靭性値が下 がるが、これはY2O3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、ヒ'相の形成が伺えるとしている。 また、野間⁶⁾らは3mol%Y₂O₃ 添加乙rO₂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、10⁵K∕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PSZ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、そ 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⁷⁾⁸⁾らによると、4.0 mol%Y2O3を固溶させたZrO2をアーク溶解し、その後1773 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<011>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ZrO2の高温相についての研究が、主にY2O3を固溶させたPSZ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)ZrO2に3~7mol%Y2O3を固溶したPSZ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→皿変態するのに対して、t'相で は応力誘起t'→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、マッシブ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 Y2O3添加 PSZ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、 Er_2O_3 添加PSZにおいても報告⁹⁾があり、 Y2O3添加PSZ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、Y₂O₃添加部分安定化ZrO₂(PSZ)と同様、高強度・強靭化セラミック スとしてその研究開発が進められているZrO₂-9mol%MgO(Mg-PSZ)^{10)~19)}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Y₂O₃系PSZ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-PSZにおいてはこの種 の研究報告は未だされておらず、Y₂O₃添加PSZ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ZrO₂粉末(レアメタリック社製)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²⁰⁾により、ZrO₂+0,0.5,2, 9,13,50mol%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、150~200K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(8mm Ø×100mm) 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1mm Øの横穴を超音波加工器に て加工し、白金線(0.5mm Ø)にて図-8-2(第8章の装置図参照)に示される赤外線アークイメー 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、試料の熔融と双 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²¹⁾の論文などから 10⁴~10⁵K/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20~30µmで、幅3~5mm、長 さ約20~50mm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、そのままイオンシンニング 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。



図-9-1. ZrO₂-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1473K,1573 K,1673K,1973K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、熱処理に伴な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-50X S)、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、 $2rO_2c0, 0.5, 2, 9, 13, 50mol%MgOを添加した都合6種類の試料を用意し、それらの液体急冷を行なった。$ 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 $それぞれ示している。 写真(a)は、純<math>2rO_2cm$ 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, 2mol%MgOを添加した試料 であるが、写真(a)の純 $2rO_2cm$ 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9mol%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50~200mm、長さが数 μ 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13mol%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

-122-

る。最後の写真(f)は、ZrO₂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ZrO₂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-PSZ急冷材に現われる微構造の特徴で、9mol%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→20μm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. ZrO2-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-ZrO2とMgOの共晶組織(ラメラ状組織). 3-2. ZrO₂-9mol%MgO液体急冷材のX線回折

9 mol%MgO添加PSZ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 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、 た。 (c)~(e)は1673Kの熱処理を施した試料からのもので、α相{111}の近傍である2θ= 27~29°とt相{400},{004}近傍の2θ=70~80°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(400)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=1.007~1.009)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**n**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=5.080Å、 t相: a=5.077Å, c=5.183Å)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1673К, 0.6k 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)同様乳鉢にて粉砕したもので ある。 また、熱処理方法としては、試料を予め1673K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に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

		d(A)	2 θ (degree)
Cubic (c)	(400)	1.271	74.60
Stable tetragonal (t)	(400)	1.268	74.81
	(004)	1.293	73.12
Metastable tetragonal (t')	(400)	1.268~1.271	74.6~74.8
	(004)	1.280	74.0
Monoclinic (m)	(111)	3.151	28.3

表-9-1. X線回折におけるZrO₂のc, t, 皿相に対応したピーク位置と面間隔の関係.



図-9-3. ZrOz-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)急冷母材を粉砕した試料; (a)との差は見られない、(c)急冷母材を1673K×0.6Ksec焼鈍; t'→ t相の分解が起こった、(d)試料(c)を粉砕; 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×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



-126-

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線回折のビークから、(a)で見ら れたt'相と思われる{004}t'のピークは消え、新たに安定相のt相の{004}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、{004}tのピークが滅少して、 代わってm相の{111}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、1673K,0.6ks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1673K, 1.8ksec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{004}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' →t→t相の成長→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、9mol%MgO添加PSZ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-PSZ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→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. ZrO2-9mol%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、9mol%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

-127-

試料の<1111〉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〈111)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²²⁾及び高温中性子線回 折²³⁾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、2軸方向に変位した2r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'相バリアントの存在が考えられる。 また、 それら3つのバリアントからの(112)タイプ反射が同時に回折条件を満たすのは(111)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、各バリアントの存在を確認でき 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 る。 視野像Aで見られる板状は相が明らかに3方向のバリア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〈111〉 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とは対象的に、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ィ



図-9-4. ZrO₂-9 mo1% 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. 2rO₂-9 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 つのバリアントを持つ板状t'相が観察される。
 写真Bは、電子線の入射方向を(111)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方向のバリアントが良く分かる、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{112}系暗視野像においても、 また(d)~(f)の{220}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9mol%MgO添加 PSZ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、鋼板とは反対の側から片面研摩



3 9 0. に2102桁面偽垣の換入図. ユニットセル中の8個の酸素 原子が2軸方向に変位している。

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と同様のツウィ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、foi1定 量法により行なった。分析は各バリア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)のバリアントを持つ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つのバリア ントで4個所)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0.2μmφであると予想され、求めた結果は写真下列に数字でZrO2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 バリア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個所の各バリアントについて行なったが、図-9-9で得られた結果と



図-9-7. 2rO₂-9 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、細かいツウィード状組織が観察される。
 Bは、電子線の入射方向を〈111)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ある。



図-9-8. ZrO₂-9 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、 ツウィード状組織が観察される。また、Bは電子線の入射方向を<111>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、8.0~9.2 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. ZrO₂-9mol%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1673K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 ksecにそれぞれ対応している。 なお、焼鈍時間1673K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1673K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 ().3 ks ecの焼鈍では、早くもť 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、30~60nmまでになっている。 この加熱によりt'相より折出し 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、各バリアント内で同一 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0.6ksecの加熱で観察されるように50~80mとな り、写真(c),(d)と加熱時間がより増加するにつれて、100~150nm, 150~300nm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'→t相への過程で、t'相の各バリアントの境界は、写真(c)の1.8 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n相の形成が見られる。 このt'→tの成長過程を図-9‐5 同様電子線の入射方向を試料の<111〉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 ksecを選んだ。 写真(a)~(c)の{112}系禁制反射から



図-9-9. ZrO2-9mol%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-9-10.1673K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1673Kとして、時間をそれぞれ0.3.0.6,1.8.3.6,10.8Ksec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'→t相過程が 観察されると同時に、レンズ状t相とバリア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、各板状のバリア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、塊状組織ではバリアントが存 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は先の編状組織と塊状組織の領域での熱処理(1673K×0.6ksec)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ア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折出している。 これは、t相のc軸(長軸)と母相のa軸(短軸)が一致したとき折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1673K,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(111)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)の矢印で示す個所及びレンズ状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、ZrO₂-9 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、ZrO₂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つのバリア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)各バリアントでの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つのバリアントは酸素原子の変位により形成されている、(4)1673K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×0.6 ksec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×0.6 Ksec焼鈍した後、 電子線の入射方向を〈111〉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. ZrO₂-9mol%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、ZrO₂-9mol%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'相のバリア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。





緒言でも記述したように、既に報告されている 2 r O₂-Y₂O₃系でのt'相と、その微細組織上は Mg-PSZ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であると考えられる。 $Z r O_2 - Y_2 O_3 x Ot'相, t相のtetragonality(c/a) dt、それぞれ1.006, 1.016と報告されており、$ 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-PSZでのこの種の実験は、Benderら²⁴⁰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 2 r O₂-Y₂O₃ x でのものと結晶学的に同様のものであると考えると、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らの言うマッシブ変態なのか、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、Gupta²⁵⁾や佐久間²⁶⁾²⁷⁾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^{28)~32)}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(APB)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、本論文で言うバリアントは母相t'相のinternal twin(90°twinであり、この twinはtransformation twinではなくaccomodation 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、 APB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³³⁾ 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乙軸方向への変位(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2rO₂-Y₂O₃系で既に得られている結果^{3,0,35)}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9mol%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8~9mol%であった。 本実験では、2と13mol%MgOの試料 でt'相が生成されないことを確認したが、9mol%MgO近傍の例えば5,11mol%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PSZの強靭化に有効に利用されてい る応力誘起t→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・強靭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 Y₂O₃添加PSZ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PSZ)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る発展と諸問題解決への道が広がったと言える。

§5. 結論

 $ZrO_2cc0, 0.5, 2, 9, 13, 50mol%MgOを添加した焼結体の液体急冷を、双ロー$ 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。 $その結果、<math>ZrO_2-9mol%MgOの液体急冷材中に、<math>ZrO_2-Y_2O_3$ 系で観察されるť相とほぼ類 似の特徴を持つť相が形成されることを確認した。 このことからť相形成は、 $ZrO_2-Y_2O_3$ 系に特有のものではなく、 $ZrO_2cc安定化剤を固溶させた各種のZrO_2材料(例えば、ZrO_2 CaO, ZrO_2-CeO_2etc)で起こることが考えられる。$

ここで、本実験の結果から得られたZrO2-9mol%MgO急冷材中に形成されるt'相の特徴は

-137-
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つのバリアントから構成されており、バリアント間の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、1673Kの焼鈍

では、t'→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つのバリア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, Sceince and Technology of Zirconia II, 12(1984)1.
- 3)R. A. Miller et al., Advances in Ceramics, Sceince 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.

-139-

- 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. Greggi. Jr and T. K. Gupta, Advances in Ceramics, Science and

Technology of Zirconia II, 12(1894)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顕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2300K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、A12O3, ZrO2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だ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、80~1200K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顕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-A1合金とガスとの反応に注目して、水素、酸素によりZr-A1合金が結晶-非晶質遷移を起こすことを見出だした(第3,4章)。
 (2)電顕内で種々の材料を最高2300K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、今まで電顕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)A12O3-ZrO2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)3mo1%Y₂O₃を添加した部分安定化ジルコニアでは、応力誘起t→mマルテンサイト変態が その靭性改善に有効に利用されているが、強靭化にはこの機構と塑性変形が関与していること を見出だした(第7章)。

(5)液体急冷によりA12O3-ZrO2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(A12O3+30~60wt%ZrO2)でアモルファス化することを見出だすとともに、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)ZrO2-9mol%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だした(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わ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、大阪大学超高圧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 導を賜わ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圧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。

