

Title	相変態によって起こる表面起伏のSTMによる観察：部分安定化ジルコニアの場合
Author(s)	山本, 雅彦
Citation	大阪大学低温センターだより. 1992, 80, p. 3-6
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/5183">https://hdl.handle.net/11094/5183</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

# 相変態によって起こる 表面起伏のSTMによる観察

—— 部分安定化ジルコニアの場合 ——

工学部 山本 雅彦 (吹田4413)

固体は温度、圧力、組成の変化によって、相変態を行う。相変態は大きく分けて2種類ある。拡散を伴わない変態、即ちマルテンサイト変態と拡散による変態とである。マルテンサイト変態は、例えて言うなら、将棋の駒を並べて倒すように、シアで原子移動を行う。そのため変態後、表面に起伏が出来る。

走査型トンネル顕微鏡 (STM) は、図1に示すように、探針を三軸駆動できる piezo 素子に搭載し、探針と試料間にトンネル電流を流して表面の構造を知ることが出来る。ことに固体表面の個々の原子を観察することが出来ることは既によく知られている。ここでは、STMの、原子スケールではないが、ナノメータスケールの応用研究として、マルテンサイト変態によって起こった表面起伏の観察について述べる。(1-4)

ジルコニア ( $ZrO_2$ ) にイットリア ( $Y_2O_3$ ) を少量添加すると、部分安定化ジルコニアと呼ばれるが、脆かったジルコニアが靱性を増す。セラミクスはもともと高温に強いので、今日、靱性を改善して高温材料としての使用が大いに期待されている。

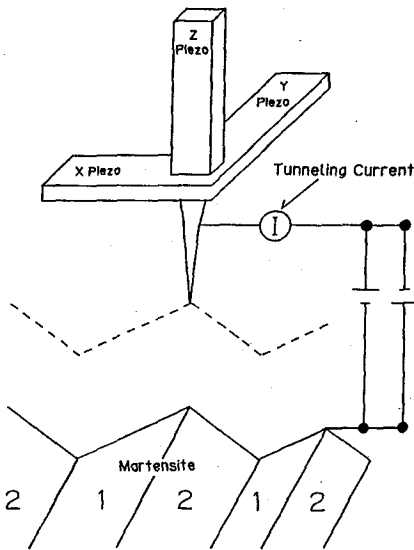


図1 走査型トンネル顕微鏡 (STM) の概略図

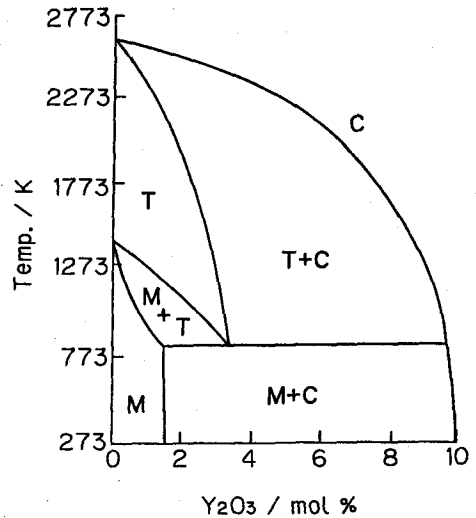


図2 ジルコニア-イットリア系状態図。  
C: 立方晶、T: 正方晶、M: 単斜晶

ところで、この部分安定化ジルコニアであるが、大気中で400から550Kで、あるいは水中なら350Kで保持すると脆化してしまうという問題が発生した。図2に示すジルコニア ( $ZrO_2$ ) とイットリア ( $Y_2O_3$ ) の状態図を見ると、2モルから3モルのイットリアを含んだジルコニアは、高温から立方晶、正方晶、単斜晶へと変態する。上述の大気中、および水中での脆化はどうやら正方晶から単斜晶への変態に関係しているということが分かってきた。この変態がマルテンサイト変態かどうか興味を持たれるようになった。

光学顕微鏡で観察すると、図3に示すように、単斜晶はヘリングボーン構造を示した。電子顕微鏡観察をして、結晶学的解析をすると、図4のような構造になっている<sup>(5)</sup>。すなわち、AバンドとBバンドの2つの領域からなっており、Aバンドはバリエント1と2で構成され、Bバンドはバリエント3と4で構成されている。AバンドとBバンドの界面は母相の正方晶の(110)であり、バリエント1と2、バリエント3と4の界面は母相の正方晶の{100}面になっている。

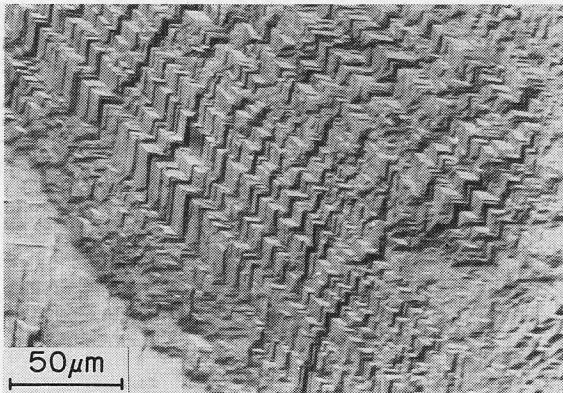


図3 部分安定化ジルコニアのヘリングボーン構造を示す光学顕微鏡写真

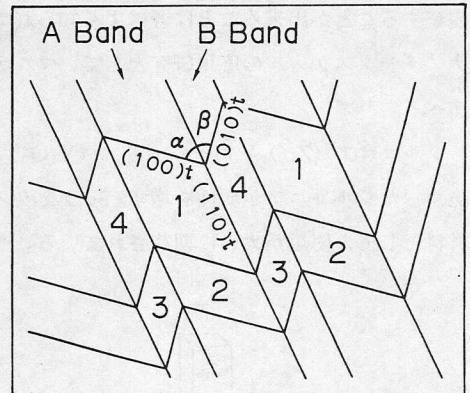


図4 ヘリングボーン構造の結晶学

ヘリングボーン構造をSTMによって観察すると、図5のように、ヘリングボーン構造を立体的に描き出すことが出来た。バリエント間の界面を挟んで断面図を描くと、図6のようになっている。一つの斜面は一つのバリエントに対応している。左端を除いて極めて平坦な面をしている。表面起伏の高さは100-300ナノメータ程度である。このような断面図より、表面の起伏角を求めると表1のような結果が得られた。

ところで、完全に理想的なマルテンサイト変態をしているとした場合の結晶学的な計算が可能で、この様な場合の計算結果を求めて、実験結果と比較するとマルテンサイトであるか否かが分かる。計算結果も併せて表1に示した。両者はよく一致している。したがって正方晶からヘリングボーン構造をした単斜晶への変態はマルテンサイト変態であることが実証できた。

一方、正方晶から単斜晶への変態中の重量変化を測定したところ増加し、また、赤外分光によると

OH<sup>-</sup>の存在が確認された<sup>(6)</sup>。この結果と上述のSTM観察結果とを併せて考えてみると、正方晶から単斜晶への変態は、結晶の骨格を形成するZrやYのようなカチオンのみがマルテンサイトの變態をしており、OH、H、Oのようなアニオンは拡散していると結論できた。

この研究例のように、STMを使用して、表面構造や表面起伏より變態前後の構造や變態の性質を明らかに出来るということは、今後この種の研究に新しい展望が開けていることを意味しており、期待される。

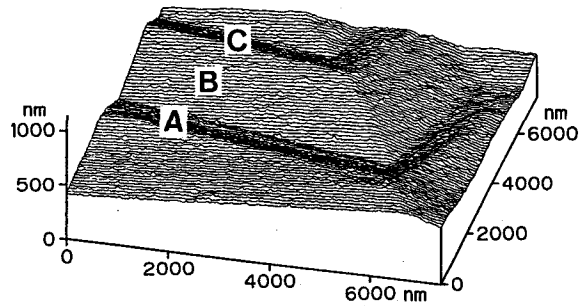


図5 ヘリングボーン構造を示すSTM立体像

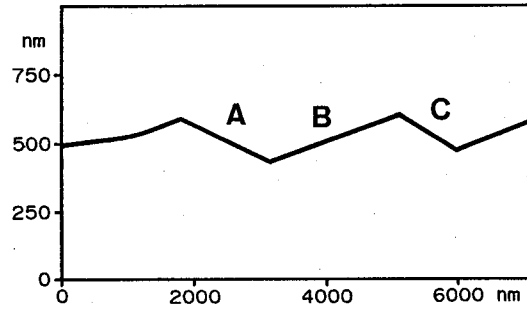


図6 ヘリングボーン構造を示すSTM断面図

表1 表面起伏の実験結果と計算結果の比較

バンド(バリエント)	表面起伏角(度)		
	STM観察結果	理論計算結果	差
Aバンド (バリエント 1,2)	12.8	12.4	+ 0.4
Bバンド (バリエント 3,4)	14.9	14.3	+ 0.6

## 参考文献

- (1) M. Yamamoto et al., Ultramicroscopy 42 (1992) 1422.
- (2) M. Yamamoto et al., Surface Science 266 (1992) 289.
- (3) 山本雅彦、金属 61 (1991) 9.
- (4) 山本雅彦、生産と技術 Vol. 44, No. 2 (1992) 57.
- (5) M. Hayakawa et al., Acta Met. Mater. 38 (1990) 1753.
- (6) M. Yoshimura et al., J. Mat. Sci. Letts. 6 (1987) 465.

## 保安組織表

低温センターで寒剤液化・供給業務を行なっていくにあたっては、高圧ガス取締法により、以下の保安管理のための組織を設けることが義務づけられています。

	吹田分室	豊中分室
保安統括者	大 路 清 嗣(工 学 部 長)	伊 達 宗 行(理 学 部 長)
"    代理	濱 口 智 尋(セ ン タ ー 長)	都 福 仁(副 セ ン タ ー 長)
保安技術管理者	綿 森 道 夫	菅 宏
"    代理	岡 田 東 一	徂 徠 道 夫
保安係員(機械)	脇 坂 義 美	鷹 岡 貞 夫
"    代理	牧 山 博 美	石 塚 守
保安係員(化学)		松 尾 隆 祐
"    代理		稲 葉 章

(平成4年10月現在)