

ナノ結晶セラミックの高分解能電子顕微鏡観察

High Resolution Electron Microscopy of Nanocrystalline Ceramics

木塚 徳志*・市野瀬 英喜*・石田 洋一*

Tokushi KIZUKA, Hideki ICHINOSE and Yoichi ISHIDA

はじめに

耐熱性や強度などの面ですぐれた材料であるセラミックスは低い加工性や靱性不足がその用途を限定してしまう。組織の超微細化は超塑性現象の発現を促し¹⁾、クラックの発生・伝播を抑制する²⁾。また、両方の短所の改善が期待されるだけでなく焼結性を向上させ硬度を上昇させる³⁾。超微細化がもたらす粒界の増加とその構造がこのような特性改善の大きな要因であることは、金属のナノ結晶の場合⁴⁾と変わらない。しかしセラミック(チタニア, TiO_2)ナノ結晶の粒界構造は、中性子小角散乱⁵⁾やラマン散乱⁶⁾によれば、金属のナノ結晶の実験をもとに構築された構造モデル⁷⁾では解釈できないと報告されている。粒界構造の議論には局所性にすぐれた電顕格子像による解析がより正確な情報を与えてくれる。

著者らはすでに銀ナノ結晶の高分解能電子顕微鏡観察^{8),9)}、陽電子消滅¹⁰⁾などを行ったが、今回はセラミックナノ結晶を高分解能電子顕微鏡で観察し、ナノ結晶の構造を原子尺度で解明することを本研究の目的とした。

実験方法

セラミックの材質としてはチタニア(TiO_2)とマグネシア(MgO)を選択した。それぞれ試料作製について述べる。

(1) ナノ結晶チタニア (n- TiO_2)

二酸化チタン超微粒子(住友セメント社, anatase, 99.9%, 平均粒径 $\sim 20\text{nm}$)を室温, 真空中(10^{-8}Torr)で圧縮成形(50MPa \sim 2GPa)して試料を得た。

(2) ナノ結晶マグネシア (n- MgO)

容器を真空(10^{-8}Torr)にした後, ヘリウムと酸素の混合ガスを導入し, マグネシウムを加熱してマグネシア超微粒子を生成し, 液体窒素温度に冷却した金属筒上に捕集した。再び容器を真空にしてマグネシア超微粒子を削り落とし圧縮成形(2GPa)した。

*東京大学生産技術研究所 第4部

それぞれ得られた試料を粉砕法, イオン研磨法によって電子顕微鏡観察用薄膜とした。使用した高分解能電子顕微鏡はJEM200CX, JEM4000EXである。

またそれぞれについて等時焼鈍(30min.)をして電子

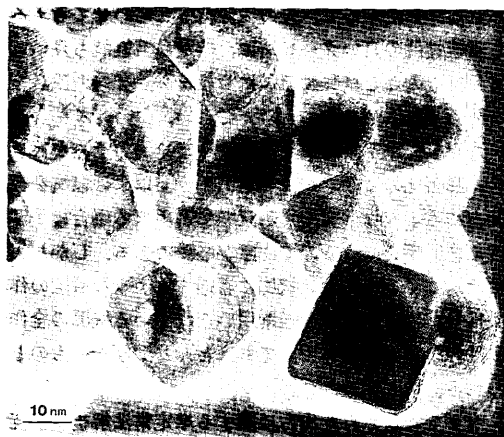


図1 チタニア超微粒子の高分解能観察格子像

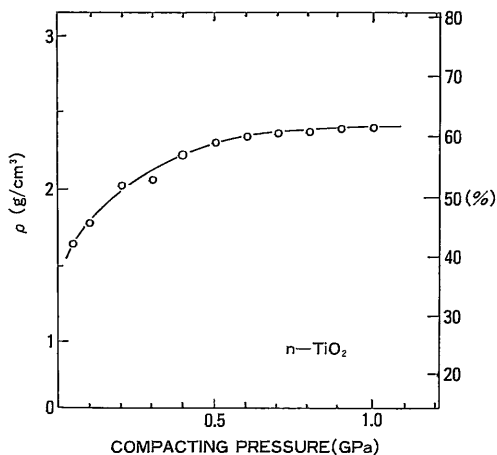


図2 成形圧力と平均的相対密度の関係

顕微鏡観察, X線回折を行った。

結 果

チタニア超微粒子の高分解能観察像を図1に示す。(101), (100)で囲まれた晶癖を示すものが多かった。700個の粒子について測定した粒径(最大径と最小径の平均)は15~25nmであった。

成形圧力を変えたときの平均的な相対密度の変化を図2に示す。平均的な相対密度は~800MPaで飽和しその値はバルクに対し約60%であった。平均的な相対密度の飽和した試料の表面には1~10 μ mの欠陥が観察されたが、その多くは試料を取り出すときに生じたものであった。また、その量も60%という低い相対密度を説明できるものではなかった。このような密度が飽和状態(成形圧力2GPa)に達した試料を高分解能観察したのが図3である。各結晶粒は圧縮成形前の超微粒子で観察されたものと同じ晶癖を示すものが多く、圧縮成形時に粒の大きな塑性変形や原子の表面(界面)拡散による外形の変化は生じていないことを示唆している。各粒は部分的に結合しポイド(空隙)が密に観察されている。2GPaで圧縮成形した試料の焼鈍に伴うX線パターンの変化を図4に示す。~700°Cでanataseからrutileの遷移が起こり750°Cではすべてrutileになる。電子顕微鏡観察から圧縮成形

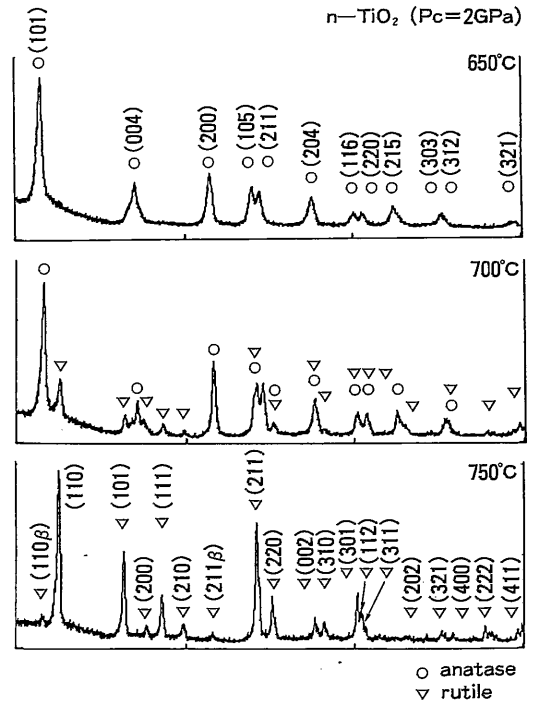


図4 ナノ結晶チタニアのX線回折パターンと焼鈍による変化

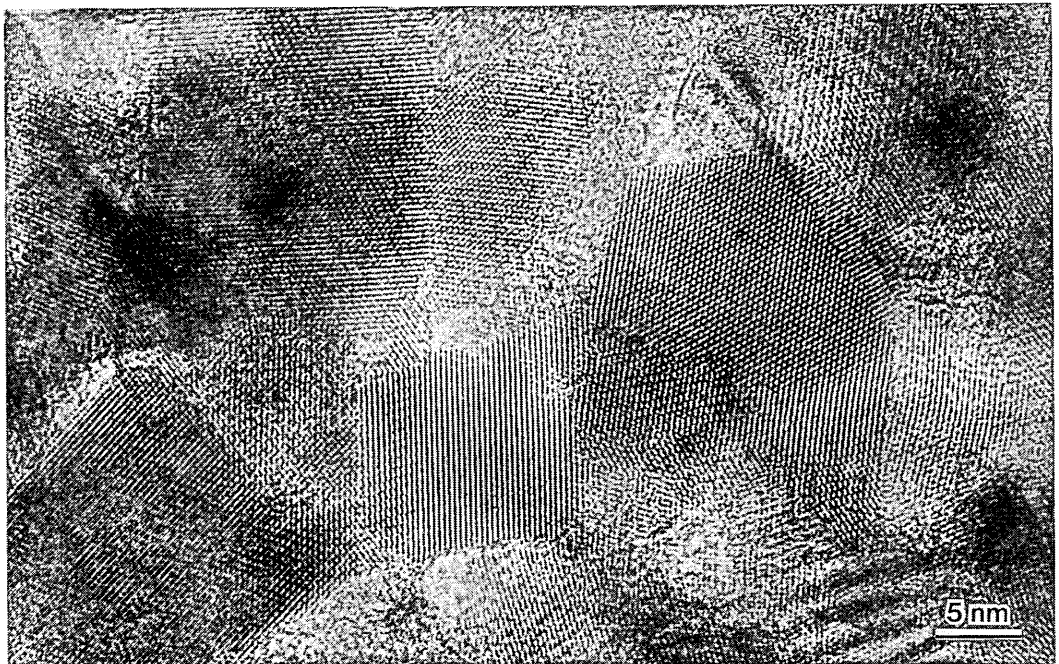


図3 ナノ結晶チタニアの高分解能観察格子像

研究速報

時の図2のような構造は500°Cで焼鈍した試料でも大きく変化しなかった。anataseからrutileの遷移がおこると粒径は増加し1000°Cでは1000nmになった。このような焼結挙動は結晶形がrutileの場合でも変わらない^{9),11)}。

マグネシア超微粒子の電顕観察像を図5に示す。マグ



図5 マグネシア超微粒子の電子顕微鏡観察像

ネシア特有の(200)で囲まれた立方体状の晶癖がみられる。500個の粒子について測定した粒径(最大径と最小径の平均)は2~50nmであった。粒子はほとんどが単結晶であるがごくまれに双晶粒子が観察される。

図6にn-MgOのX線回折パターンを示す。マグネシア以外のピークやアモルファス相の存在を示すハローパターンは検出されない。マグネシアはセラミックの中では比較的蒸気圧が高いのでタングステンボードでの直接加熱によっても超微粒子が得られるが、この方法では酸化タングステン(WO_x)が共に生成し混入してしま

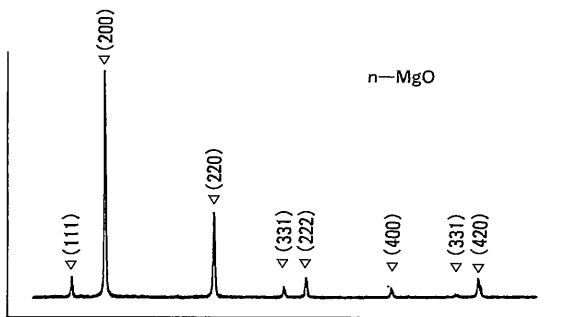


図6 ナノ結晶マグネシアのX線回折パターン

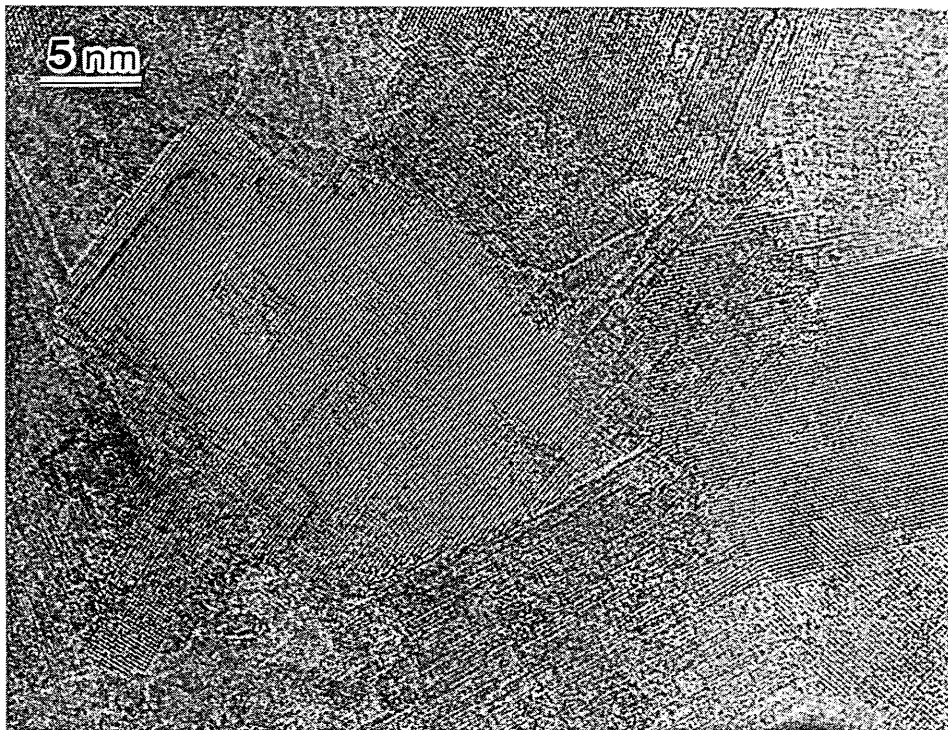


図7 ナノ結晶マグネシアの高分解能観察格子像

研究速報

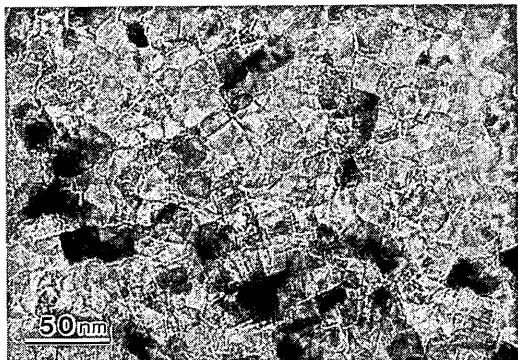


図8 ナノ結晶マグネシア800°Cで焼鈍した後の電子顕微鏡観察像

う¹²⁾。

2GPaで圧縮成形した試料の高分解能観察結果を図7に示す。粒の形は超微粒子で観察されたものと同様であり、n-MgOもn-TiO₂と同じく圧縮成形による粒の大きな塑性変形は生じていない。各粒は部分的に結合しボイド(空隙)が密に観察されていることもまた同じである。600°Cの焼鈍ではこうした構造に大きな変化がみられなかった。800°Cの焼鈍では粒径が20~50nmになり、粒はきれいな立方体状ではなくなっていた(図8)。この温度で大きな拡散が生じ、粗粒化が起きている。

考 察

n-TiO₂の平均的な相対密度は完全に致密化するのではなく60%という値で飽和する。これは結晶形がrutileの場合でも同様である¹¹⁾。相対密度を低下させるものとしてあげられるのは表面上の大きな(1~10μm)欠陥、粒内の格子欠陥(酸素の不足)⁹⁾と高分解能観察されたボイド(空隙)などである。前者の2つはともに相対密度の60%という低い値を説明できるものではない。圧縮成形に伴う大きな粒子の塑性変形が観察されないことをあわせて考えると相対密度の減少に支配的なのはボイドであるといえる。つまり高分解能観察されたボイドはn-TiO₂に実際に存在するものであると結論される。n-MgOの場合も得られる試料が小さいために精度のよい相対密度の測定はできないがn-TiO₂の実験結果を考慮すると観察されたボイド(空隙)はn-MgO中に存在するものといえる。ナノ結晶にとってボイドの存在は単に相対密度を下げるというよりも内部表面をつくり粒界を減少させるという点で問題となる。また粒界の幅(Pdナノ結晶では1nm¹³⁾、n-TiO₂では0.5nm⁹⁾)だけでは粒界の割合を見積ることができなくなる。n-TiO₂のラマン散乱のスペクトルに3~30%の粒界の量の変化に対応する粒径

の依存性がみられない⁹⁾のもボイドの存在の効果が現れているせいかもしれない。ナノ結晶の粒界の構造を平均的な手法で解析する際にはボイド(内部表面)の存在を考慮することが重要であろう。セラミックナノ結晶の機械的性質を論じる際にもボイドの存在は考慮されるべきである。特にこのような組織の材料の塑性変形²⁾には単に拡散クリープを適用できないであろう。

おわりに

ナノ結晶セラミック(ナノ結晶チタニア、ナノ結晶マグネシア)を作製しその高分解能観察を行った。

ナノ結晶チタニア、ナノ結晶マグネシアのいずれにおいても圧縮成形にともなう粒の大きな塑性変形はみられず、各粒は部分的に結合しボイド(空隙)が密に存在する。ナノ結晶の粒界に歪の大きな構造をつくり、特異な性質を発現させるには、粒径を小さくするだけでなくボイドを消滅させることが必要である。

(1990年9月25日受理)

参 考 文 献

- 1) F. Wakai, S. Sakaguchi and Y. Matsuno, *Advanced Ceramic Materials* 1 (1986) 259
- 2) J. Karch, R. Birringer, H. Gleiter, *Nature* 330 (1989) 556
- 3) R.W. Siegel, S. Ramasamy, H. Hahn, Li Zongqun, Lu Ting and R. Gronsky, *J. Mater. Res* 3 (1988) 1367
- 4) R. Birringer, U. Herr and H. Gleiter, *Trans. Jpn. Inst. Met. Suppl.* 27 (1986) 43
- 5) J.E. Epperson, R.W. Siegel, J.W. White, T.E. Klippert, A. Narayanasamy, J.A. Eastman and F. Trouw, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 132 (1989) 15
- 6) C.A. Melendres, A. Narayanasamy, V.A. Maroni and R.W. Siegel, *J. Mater. Res.* 4 (1989) 1246
- 7) E. Jorra, H. Franz, J. Peisl, G. Wallner, W. Petry, R. Birringer, H. Gleiter and T. Haubold, *Phil. Mag.* B60 (1989) 159
- 8) 木塚徳志, 市野瀬英喜, 石田洋一, *生産研究* 9月号 p549.
- 9) 木塚徳志, 市野瀬英喜, 石田洋一, *生産研究* 10月号 p594.
- 10) 木塚徳志, 大端 通, 金沢育三, 市野瀬英喜, 岩下彪, 村上英興, 石田洋一, *生産研究* 11月号 p657.
- 11) H. Hahn, J. Logas and Averbach, *J. Mater. Res.* 5 (1990) 609
- 12) J.A. Eastman, Y.X. Liao, A. Narayanasamy and R. W. Siegel, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 155 (1989) 255
- 13) T. Müttschele and Kirchheim, *Scripta Metall* 21 (1987) 315, 1101