技術報告

超薄切片電子顕微鏡法の酸化アルミニウム-二酸化ケイ素系 球状介在物及び六角板状酸化鉄(III) 微粒子への応用

工藤 節子[®], 進藤 大輔, 水渡 英昭*

(1994 年 2 月 23 日受理)

Al_2O_3 - SiO_2 系球状介在物 (粒径 $0.03\sim 3\ \mu\text{m}$) 及び六角板状酸化鉄(III) (粒径 $3\sim 30\ \mu\text{m}$, 厚さ $1\sim 4\ \mu\text{m}$) 微粒子に超薄切片電子顕微鏡法を応用し, 内部観察を行うとともに, 微小領域での組成を検討した. 凝固過程で鉄中に析出した介在物をマトリックス成分から分離した. 酸化鉄(III) としては, 著者らが既に $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 融剤中で合成した $2.58\ \text{mass}\%$ Al_2O_3 を含む $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を用いた. これらの微粒子をアクリル系樹脂に包埋し, 超ミクロトームで約 $50\ \text{nm}$ の薄片を作製した. 透過型電子顕微鏡像, 格子像, 電子線回折法及びエネルギー分散型 X 線分光法により, 以下の結果が得られた. 球状介在物では, 表面が Al_2O_3 - SiO_2 系非晶質相であり, 内部は Al_2O_3 を主成分とする単結晶相であった. 一方, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は主平面が $\{0001\}$ 面の単結晶であり, 粒子の極表面には Al_2O_3 が析出していないことを確認した.

1 緒 言

セラミックス, エレクトロニクス部品, 触媒, 感光材, 無機顔料などの分野で, 新しい機能性材料としての超微粒子が期待され, その物性に関心がもたれている. 一方, 材料開発以外にも基礎・応用両分野において, 粒子形態のみならず, 粒子の内部構造の観察が必要になってきた. 例えば, 鋼材の諸性質は, 鋼中の介在物の形態, 大きさ, 分布並びに化学組成によって著しい影響を受けると言われているが, 介在物粒子の断面での組成及び構造変化は, 介在物の生成機構の解明において, 重要な知見となることが期待される.

透過型電子顕微鏡 (TEM) で微粒子の内部構造を観察するには, 粉末状試料を樹脂に包埋することによって保持し, 電子線が透過する程度の薄片にしなければならない. その方法の一つが超薄切片法であり, もともと生物試料に適用されたが, 今日では高分子や金属材料にも利用されている. しかし, 無機物への応用例は少なく, 著者らの知る限り, 粉末状試料では粘土鉱物¹⁾とゲルゾル法で合成された $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ²⁾ にすぎない.

そこで著者らは, 超薄切片法を以下の 2 種類の無機系試料に適用し, 高分解能分析電子顕微鏡により観察を行うとともに, 微小領域での組成を検討した. 一つは,

$\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグを用いて, 初期の溶質 (Si, Al, O) 濃度を制御した熔融鉄を冷却・凝固させる際に生成する二次介在物であり, ほかはオストワルド熟成によって得られた含アルミニウム酸化鉄(III)³⁾⁴⁾ である. いずれもアクリル系樹脂に包埋し, ダイヤモンドナイフを用いた超ミクロトームにより, 粒子の内部観察に適した超薄片を得たので報告する.

2 実 験

2・1 試料作製法

2・1・1 Al_2O_3 - SiO_2 系介在物 1600°C , 脱酸 Ar 気流中で, $31\ \text{mass}\%$ CaO - $16\ \text{mass}\%$ SiO_2 - $53\ \text{mass}\%$ Al_2O_3 系スラグと Fe-Si 合金を Al_2O_3 るつぽを用いて溶解し, 3 時間静置して一次介在物を浮上させることにより除去した後, 急冷した. 本研究では, Fe 中の Si 濃度を $0.96\ \text{mass}\%$ とした. スラグと Fe は, それぞれ上相と下相に分離する.

凝固した Fe の一部を切り出し, $0.5\sim 1\ \text{g}$ を N_2 雰囲気中でヨウ素-メタノール法により, マトリックス成分を溶解した. これをメンブランフィルター ($0.1\ \mu\text{m}$) で濾過し, 濾過物を 60°C で約 12 時間乾燥した.

2・1・2 Al_2O_3 を含む $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ この試料は, 既に著者らによって, Todoroki ら³⁾の方法に従い, オストワルド熟成機構による結晶成長を利用して作製されたものである. すなわち Pt るつぽ中で $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 融剤

* 東北大学素材工学研究所: 980-77 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

に 24 mass% Al_2O_3 と 20 mass% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の粉末 ($0.05\sim 0.3\ \mu\text{m}$) を加え、大気下で 1000°C において、一定速度で Pt 棒を用いてかき混ぜた ($13\ \text{rad s}^{-1}$)。本実験条件下では、 Al_2O_3 は融剤中に完全に溶解するが、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は溶解度の約 1.5 倍存在する。24 時間後、試料を水中急冷し、 HCl (2+50) を用いて結晶と融剤を分離した。得られた結晶は 2.58 mass% Al_2O_3 を含む $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ³⁾ であった。

2・2 切片作製法

切片作製は、包埋剤調製→包埋→重合→整形（トリミング）→切削の順に行った。超薄切片技術については、会田ら⁵⁾、酒井⁶⁾が詳細に述べている。

包埋剤には、あらかじめヒドロキノン（重合防止剤）と水分を除去したメタクリル酸メチル（A 剤）とメタクリル酸ブチル（B 剤）⁵⁾を一定体積比で混合したものを、重合促進剤として 1.5~1.7% 過酸化ベンゾイル（BPO ペースト）⁷⁾を添加した。モノマーの脱ヒドロキノン及び脱水は、通常の方法により 5 w/v% NaOH による抽出法と CaCl_2 を用いて行った。重合促進剤を含む包埋剤に試料を分散させてカプセルに注ぎ込み、ふたをして (58 ± 2) $^\circ\text{C}$ の乾燥器に約 12 時間放置し、重合させた。著者らは A 剤と B 剤の混合比を変化させ、包埋試料の硬度を測定した。

本実験には Fig. 1 に示すような市販のカプセルが便利であり、介在物にはカプセル (c)、 Al_2O_3 を含む $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ にはカプセル (a) を使用した。カプセル (a) はゼラチン製、その他のカプセルはポリエチレン又はポリプロピレン製である。介在物は、メンブランフィルター上でその存在を肉眼で確認できないほど微量であるため、遠心分離法によってタイプ (c) の先端に試料を沈降させた。 Al_2O_3 を含む $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の場合には、結晶方位と切断の方向を考慮し^{2,5)}、カプセルを横にして重合させた。すなわち、六角板状粒子の主平面に垂直に試料を切り出すため、主平面とカプセル (a) の壁面が平行になるように粒子を固定した。

包埋試料に対して超ミクロトームを用い、初めにガラスナイフで整形し、ダイヤモンドナイフで約 50 nm の超薄切片を作製した。ダイヤモンドナイフの刃先に付いている小さなポートには、あらかじめ蒸留水を満たしてあるので切片は水面上に浮く。これらの切片をカーボン支持膜付きグリッド（銅製、400 メッシュ、外径 3 mm、カーボン膜の厚さ 5~10 nm）ですくい、水分を濾紙で吸い取らせた。更に包埋剤である樹脂をクロロホルムで溶解し、電子顕微鏡観察用試料とした。

Fig. 1 Capsules used for fixating fine particles with resin

2・3 試薬

介在物を含む鉄試料の作製には、電解鉄を使用した。メタノールは、通常、市販特級品をそのまま用いることができたが、必要な場合にはモレキュラシープス 3A 1/16 で脱水し、上澄み液に存在する約 20 nm の超微粒子を除去するため、乾燥 N_2 雰囲気下で使用直前に蒸留した。又、特級ヨウ素を文献⁸⁾に従って乾燥し、ヨウ素のメタノール溶液はグローブボックス中で調製した。特に記載しなければ、市販特級品をそのまま用いた。

2・4 装置及び測定条件

切片作製には超ミクロトーム（Research & Manufacturing 製, MT7）、包埋試料の硬度測定には金属材料の硬さ試験機（ビッカース硬度計）を用いた。電子顕微鏡観察は主として、エネルギー分散型 X 線分光器（EDX）を搭載した加速電圧 200 kV の高分解能分析電子顕微鏡（日本電子製, JEM-2010）を用いて行った。微粒子の全体像の観察には電界放射形走査電子顕微鏡（SEM, 日立製作所製, S-4100L）も用い、加速電圧 15 kV で観察を行った。

3 結果と考察

3・1 超薄切片電子顕微鏡法のための試料作製

脱ヒドロキノン及び脱水したモノマー（A, B 剤）、それらを混合して得られる包埋剤に重合促進剤を添加したものは、冷暗所に保存すれば 2~3 か月後でも使用上問題はなかった。A 剤は B 剤よりもはるかに水と混合しやすく、ヒドロキノン及び水分除去操作における回収率は低かった。そこで、A 剤の精製の際には初期の体積を $50\ \text{cm}^3$ 以上にするのが望ましい。

A 剤と B 剤の混合比、カプセルの形状によっては、包埋試料中に気泡を生じることがあったが、乾燥器の温度を $2\sim 3^\circ\text{C}$ 下げることによって解消することができ

Fig. 2 Relationship between the hardness of polymerized acrylic resin and the volume ratio of $V_A/(V_A + V_B)$

A: methyl methacrylate, B: butyl methacrylate

た。Fig. 2 に重合した樹脂の硬度測定の結果を示す。但し、横軸において、A 剤と B 剤の混合の際に生じる体積変化は補正していない。硬度は A 剤と B 剤の混合比に直線的に依存した。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子の切断には体積比 (A 剤/B 剤) が 3/7 又は 4/6 で十分であったが、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系介在物では刃からの粒子の逃げを少なくするため、6/4 のほうが良かった。

Fig. 1 のカプセル (c) は介在物のような微量試料の包埋に適しているだけでなく、特別な整形を必要とせず、ダイヤモンドナイフへの負担も少ない。但し、ヨウ素-メタノール法によるマトリックス溶解の際、Fe 化学種が析出すると包埋試料の先端 (尖った部分) がもろくなり、介在物粒子の薄片を得ることが困難になる。それを避けるためには、メタノール及びヨウ素中の水分、ヨウ素-メタノールの溶液調製及び Fe 溶解操作中の吸湿に注意する必要がある。

3・2 電子顕微鏡観察

3・2・1 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系介在物 二次介在物の形態は、球状、多面体状、層状及び微小球状集合体の 4 種類であった。一方、組成は球状介在物 (粒径 $0.03\sim 3\ \mu\text{m}$) では $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、その他は SiO_2 であり、本研究では球状粒子に注目して観察した。Fig. 3 は球状介在物の外観を示す SEM 像、Fig. 4 はその粒子断面の TEM 像の一例である。Fig. 4 には粒子を切断するとき生じたと考えられる亀裂が観察される。Fe 中の Si 濃度が 0.96 mass% の実験で得られた球状介在物について、表面近傍の高分解能電子顕微鏡像 (格子像) を Fig. 5

Fig. 3 SEM image of a sphere-type $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ inclusion particles

Fig. 4 TEM image of a sphere-type $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ inclusion particle sliced with an ultra-microtome

Fig. 5 Enlarged micrograph of the interface between (a) surface and (b) inside regions of an $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ inclusion particle

Fig. 6 EDX analysis at (a) surface and (b) inside regions given in Fig. 5

に、EDX 法による表面層と内部における分析結果を Fig. 6 に示す。Fig. 5 の高分解能像において、表面層には規則的配列が見いだされないのに対して、内部には結晶格子に対応する様な格子じまが観察される。Fig. 6 と $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ の強度比 ($I_{\text{Si}}/I_{\text{Al}}$) の比較から、表面組成は $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ であるが、内部組成はほとんど Al_2O_3 であった。なお、同一条件下で測定したときの $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ の強度比 ($I_{\text{Si}}/I_{\text{Al}}$) は、 0.30 ± 0.01 であった。従って、本研究で観察された球状介在物表面は $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系非晶質相であり、内部は Al_2O_3 を主成分とする結晶相（単結晶）であると結論できた。

3・2・2 Al_2O_3 を含む $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 既に報告したように³⁾、オストワルド熟成によって合成した Al_2O_3 を含む $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 結晶の形態としては、六角板状と擬似八面体の 2 種類が観察されたが、本研究では六角板状粒子（粒径 $3 \sim 30 \mu\text{m}$ 、厚さ $1 \sim 4 \mu\text{m}$ ）を観察した。Fig. 7 に SEM で撮影した粒子の外形を示す。Fig. 8 は、超ミクロトームで切断した六角板状粒子断面の TEM 像 (a) と電子回折図形 (b) である。回折図形が網目状の点列を示していることから、この粒子は単結晶である。電子顕微鏡像に見られる上下の平行な線 (A, B) は、この粒子の主平面对応している。Fig. 8(b) の各回折はん点は、六方晶系でのコランダム構造によって指数付けされている。矢印で示される 0003 反射は禁制反射であ

Fig. 7 SEM image of a platelet-type $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles

Fig. 8 (a) TEM image and (b) electron diffraction pattern of a platelet-type $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particle sliced with an ultra-microtome

るが、二重回折によって弱い回折強度を持っている。電子顕微鏡像と電子回折図形との対応より、この粒子の主平面は $\{0001\}$ 面であることが分かる。このように、内部構造を観察するのに理想的な、主平面对して垂直な断面が得られることが明らかとなった。又、EDX 法により $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子の極表面には Al_2O_3 が析出していないことを確認した。従来の電子線プローブ X 線マイクロアナライザー (EPMA) では、試料の極表面における組成を得ることは困難である。

3・2・3 本法の有用性 本研究では、分析電子顕微鏡の EDX 法によって、介在物球状粒子の表面と内部の組成変化を数 nm の微小電子線プローブを用いて明らかにすることができた。又、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の六角板状粒子について主平面を決定し、粒子の極表面に別相がないことを確認することができた。微細な粒子の内部構造を原子レベルで詳細に観察するには、超薄切片法の導入が不可欠である。本研究で扱った $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のように、試料

が厚い場合にも同様である。介在物粒子断面での組成及び構造変化に関する情報が, その生成機構の解明において重要であることは既に述べたが, 約 $1\ \mu\text{m}$ 以下の介在物粒子の評価法を確立するという分析化学的観点からも, 本法は大いに期待される。現在, 表面と内部の組成をより正確に評価し, その界面構造を原子レベルで明らかにしようとしている。一方, 素材粒子の微視的形態評価並びにその断面での構造評価は, 高機能性素材の開発に寄与すると考えられる。本法の無機物への適用例はまだ少ないが, 今後, 従来は困難とされてきた種々の問題を解決し得る有力な手段の一つとして注目していきたい。

超薄切片技術を御指導いただいた日本電子(株)会田嵯武朗氏並びに包埋試料の硬度測定に御協力いただいた東北大学素材工学研究所技術部佐藤史生氏に感謝致します。

(1993 年, 第 125 回日本鉄鋼協会)
講演大会において一部発表

文 献

- 1) K. Wada, N. Yoshinaga, H. Yotsumoto, K. Ibe, S. Aida: *Clay Minerals*, **8**, 487 (1970).
- 2) D. Shindo, B-T. Lee, Y. Waseda, A. Muramatsu, T. Sugimoto: *Mater. Trans., JIM*, **34**, 580 (1993).
- 3) H. Todoroki, H. Suito: *Scand. J. Metallurgy*, **20**, 211 (1991).
- 4) 工藤節子, 佐藤史生, 水渡英昭: 分析化学, **41**, T19 (1992).
- 5) 須田俊男, 下田 右, 四本晴夫, 会田嵯武朗: “粘土鉱物の電子顕微鏡写真図譜”, p. 66 (1980), (講談社).
- 6) 酒井俊男: 電子顕微鏡, **24**, 121 (1989).
- 7) 会田嵯武朗: 第 8 回分析電子顕微鏡討論会予稿集, p. 43 (1992).
- 8) 倉田茂弘: “新実験化学講座 8”, 日本化学会編, p. 10 (1976), (丸善).

Application of electron microscopy to sphere-type Al_2O_3 - SiO_2 inclusion and platelet-type hematite particles sliced with an ultra-microtome. Setsuko KUDO, Daisuke SHINDO and Hideaki SUITO (Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University, 2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi 980-77)

Transmission electron microscopy was applied to thin samples of fine particles of sphere-type Al_2O_3 - SiO_2 inclusion and platelet-type hematite (α - Fe_2O_3) sliced with an ultra-microtome. The compositions of local areas of the particles were obtained by EDX analysis. An iron sample containing sphere-type inclusions was prepared from 31 mass% CaO -16 mass% SiO_2 -53 mass% Al_2O_3 slag and Fe -0.96 mass% Si alloy at 1600°C . Also, the hematite containing 2.58 mass% Al_2O_3 was grown in a $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ flux. The two types of particles were separated from their matrix components, then fixated with acrylic resin, and finally sliced into thin plates of approx. 50 nm thickness. As a result, the inclusion particles were found to be composed of an Al_2O_3 - SiO_2 amorphous phase on the surface region and an Al_2O_3 single crystal phase in the inside region. The hematite particles were determined from their electron diffraction patterns to be single crystals with $\{0001\}$ base planes. It was also confirmed that an Al_2O_3 phase was not deposited on the very outer surface of the hematite particles.

(Received February 23, 1994)

Keyword phrases

inclusion; hematite; transmission electron microscopy; EDX analysis; electron diffraction; lattice image.