3 MV 電子顕微鏡による Al_2O_3 - ZrO_2 複合材の 高温物性とその微細組織観察

小松 正雄・藤田 広志・竹野 史郎*

(大阪大学 超高压電子顕微鏡センター)
*大阪大学大学院

A Study of High Temperature Behavior and Microstructures of Al_2O_3 - ZrO_2 Composites with a 3MV High Voltage Electron Microscope

Masao KOMATSU, Hiroshi FUJITA and Shirou TAKENO*

(Research Center for Ultra-High Voltage Electron Microscopy, Osaka University)
Yamada-oka, Suita-shi 565
*Graduate School, Osaka University

Al_2O_3 - ZrO_2 composites have been extensively investigated with a 3 MV electron microscope on the effect of oxide additives such as ZrO_2 , MgO and Y_2O_3 on microstructures and determination of the most suitable heat treatment conditions to increase the toughness. The results obtained are: (1) MgO and ZrO_2 additive powders generally suppress the growth of Al_2O_3 grains, (2) voids are almost completely eliminated by ZrO_2 addition due to not only enhancement of sintering around very fine ZrO_2 powders but also good affinity between Al_2O_3 and ZrO_2 , (3) grain sizes of both Al_2O_3 and ZrO_2 in Al_2O_3 - ZrO_2 composites are not affected with a small amount of MgO , (4) ZrO_2 in Al_2O_3 + ZrO_2 composites is monoclinic at room temperature, but ZrO_2 in Al_2O_3 + YTZ (Yttria Toughened Zirconia) composites is tetragonal in general, (5) grain sizes of both Al_2O_3 and ZrO_2 in Al_2O_3 + YTZ composites are not sensitive to the addition of a small amount of MgO . Furthermore, in the present experiment, using a very-high temperature stage, annealing and mechanical phenomena of Al_2O_3 - ZrO_2 composites have been studied up to 2300 K by in situ experiments with a 3 MV electron microscope. [Received February 13, 1986]

Key-words: Al_2O_3 - ZrO_2 composite, Electron microscopy, Microstructure, In situ experiment

1. 緒 言

一般に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添加物を加えて焼成することが頻繁に行われている。本実験に用いられた Al_2O_3 - ZrO_2 複合材も Al_2O_3 に 10~25 wt% ZrO_2 を加えることによりその機械的強度を向上させようとするもので、Zirconia Toughened Alumina (ZTA) として知られている^{1)~3)}。本研究では 3 MV 超高压電子顕微鏡 (HU-3000 型)^{4)~6)} と高分解能電子顕微鏡 (H-800 型) を用いて、これら ZTA 複合材の微細組織を観察することにより、(1) 添加物である ZrO_2 , MgO 更に Y_2O_3 で安定化した ZrO_2 (Yttria Toughened Zirconia) などが ZTA 複合材の微細組織に与える影響、(2) これら ZTA の強靱化に関する最適熱処理条件の決定、などを行った。更に、この 3 MV 電子顕微鏡に 2300 K までの高温で変形もできる試料処理装置^{7), 8)} を組み込むことによって、広範な条件で ZTA 複合材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した。

2. 試料並びに実験方法

試料は① 99.99% 純度の α - Al_2O_3 , ② α - Al_2O_3 + 0.1

wt% MgO , ③ α - Al_2O_3 + 20 wt% ZrO_2 , ④ α - Al_2O_3 + 20 wt% ZrO_2 + 0.1 wt% MgO , ⑤ α - Al_2O_3 + 14.5 wt% YTZ (ZrO_2 + 2.5 mol% Y_2O_3), ⑥ α - Al_2O_3 + 14.5 wt% YTZ + 0.05 wt% MgO , ⑦ α - Al_2O_3 + 15 wt% ZrO_2 の複合体をそれぞれ試料①~④, ⑦については 1×10^{-1} Pa の真空中, 1673 K, 1 h, ⑤, ⑥では一気圧の空气中, 1873 K, 1 h 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 μm) → イオンシンニングと順次施して電子顕微鏡用試料とした。なお電子顕微鏡内加熱用試料には③の粉末を用い、モリブテン 200 メッシュにコロジオン膜を張り、その上に分散させた。その後これらの試料の 3 MV 超高压電子顕微鏡及び H-800 型高分解能電子顕微鏡による組織観察、更に 3 MV 電子顕微鏡用高温加熱装置によるその場観察を行った。また、それぞれの試料の結晶粒径の測定には、それぞれの試料について 8 視野ずつの異なる場所の電子顕微鏡写真から粒径を求めた。粒径 R は、 $R = \sqrt{A/N}$ (A : 1 視野の面積, N : 1 視野中の粒の数) として規格化した。

3. 実験結果

3.1 Al_2O_3 を中心としたセラミックス複合体における添加材の影響

図1は上記試料①～④の電子顕微鏡写真で下段シリーズは上段シリーズの高倍率観察で、図2は図1の写真より測定された各試料の平均粒径である。図1(1)及び図2で見られるように、添加物のない Al_2O_3 では多数の気孔(pore)の形成と異常粒成長が起こっている。これに0.1 wt% 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(図1(2))、微量のMgO添加が Al_2O_3 の高温における粒成長を抑制していることが分かる。次に Al_2O_3 に20 wt%の ZrO_2 を添加して焼結したZTA複合材では(図1(3))、 Al_2O_3 の粒成長が ZrO_2 粒によって妨げられるため Al_2O_3 の粒径は図1(2)より更に細かく均一なものとなっている。なお、 Al_2O_3 粒と ZrO_2 粒間の接合は非常によく、気孔もほとんど形成されない。また、図1(3)下図で見られるようにこの温度で焼結されたZTA複合材の ZrO_2 粒は Al_2O_3 粒界にそのほとんどが双晶を伴った単斜晶相として分散している。図1(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、より Al_2O_3 粒の微細化と均一化を図ろうとしたものであるが、その微細組織は図1(3)のそれと大差はなかった。

図3は試料⑤、⑥の電子顕微鏡写真である。(a)、(b)はそれぞれ試料③、④で用いた ZrO_2 粉末に代わって、

Fig. 2. Effect of additional elements on the average grain size of Al_2O_3 and its composites.

ZrO_2 に2.5 mol%の Y_2O_3 を固溶体として添加したYTZ粉末を用いてZTA複合材としたものである。図3で見られるように、 Al_2O_3 、 ZrO_2 粒相互の粒径やその分布状態については図1(3)、(4)と大きな違いは認められない。しかし、 ZrO_2 粒の結晶構造に関しては Al_2O_3 - ZrO_2 複合材の Al_2O_3 粒界上の ZrO_2 粒が単斜晶相(m相)の結晶構造を持っているのに対して、 Al_2O_3 -YTZ複合材では正方晶(t相)構造をもっている。これは Y_2O_3 によりt- ZrO_2 粒が室温まで安定化されたため、 Al_2O_3 - ZrO_2 複合材に比べて強靱化が応力誘起t→mマルテンサイト変態機構により更に有効に働くものと考えられる。また、 Al_2O_3 -YTZ複合材においても

Fig. 1. Effect of additional oxides on microstructures of Al_2O_3 composites. All specimens were annealed at 1670 K for 1h. Specimens 1, 2, 3 and 4 are pure Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3+0.1\text{wt}\%\text{MgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3+20\text{wt}\%\text{ZrO}_2$ and $\text{Al}_2\text{O}_3+20\text{wt}\%\text{ZrO}_2+0.1\text{wt}\%\text{MgO}$, respectively. Lower micrographs are enlargements of upper ones.

Fig. 3. Effect of MgO addition on formation of intergranular ZrO_2 particles in $\text{Al}_2\text{O}_3 + 14.5 \text{ wt\% YTZ} (\text{ZrO}_2 + 2.5 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3)$ composite. ZrO_2 grains, which show a black contrast, are distributed at multi-fold nodes of Al_2O_3 grain boundaries.

Fig. 4. Effect of thermal treatments on microstructures of $\text{Al}_2\text{O}_3 + 15 \text{ wt\% ZrO}_2$ composites. Lower micrographs are enlargements of upper ones.

ZrO₂ 添加と同様、微量の MgO 添加は Al₂O₃ 及び ZrO₂ 粒径にほとんど影響を与えない (図 3 (b)).

3.2 ZTA 複合体の熱処理と組織変化

図 4 は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 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 (図 4 (a)). また 2070 K の高い温度では Al₂O₃-ZrO₂ 共晶反応によりラメラ組織となる (図 4 (c)). ところが焼成温度を共晶温度直下の 1970 K で処理すると ZrO₂ 粒は Al₂O₃ の粒界、粒内の両方に分布するようになる (図 4 (b)). 図 5 はこのような粒内の ZrO₂ を試料の薄い領域と厚い領域にわたって電子顕微鏡観察したもので、図 5 (b₁)~(b₃) で見られるように厚い所では ZrO₂ 粒はすべて t 相であるにもかかわらず薄い所 (図 5 (a₁)~(a₃)) ではその粒径が約 0.2 μmφ 以上になると粒内に双晶をとまなげて m 相に変態してい

る。これは試料の薄い場所では ZrO₂ 粒が Al₂O₃ 粒の表面から抜け出して 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ためと考えられる。しかし実際のバルク材では、Al₂O₃ 粒中の ZrO₂ 粒はすべて 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 ZrO₂ もまた ZTA 複合材の強靱化に有効に働くものと考えられる。

3.3 ZTA の焼結、粒成長及びその高温挙動の“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 ZrO₂ 粒を Al₂O₃ 粒の粒間、粒内に分布させることができることを示した。図 6~8 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子顕微鏡に 2300 K まで加熱可能な装置を組み込むことにより“その場観察”したものである。図はいずれも V.T.R. システムにより記録したものを 35 mm カメラでコマ録りしたもので、画面下の数字は時、分、秒、1/10 秒を示

Fig. 5. Effect of constraining force on crystal structure of ZrO₂ particles. These enclosed ZrO₂ particles in Al₂O₃ grains take the tetragonal structure, as seen in series (b), which were taken in thick regions, even when their size is about 0.5 μm φ. The crystal structure of these enclosed ZrO₂ particles, however, changes to the monoclinic one in thin regions of the same specimens, as seen in series (a).

Fig. 6. Sintering and successive grain growth of $\text{Al}_2\text{O}_3 + 20\text{wt}\% \text{ZrO}_2$ powders. Fine ZrO_2 powders (black contrast) move along the surface of Al_2O_3 powders, and then coagulate each other to form large powders in gaps among sintered Al_2O_3 powders.

Fig. 7. Formation process of enclosed ZrO_2 particles. The boundary of Al_2O_3 rapidly migrates at 1970 K from the lower left to the upper right side. The boundary, however, easily moves through the ZrO_2 particles because of its high migration speed, so that the latter is enclosed into an Al_2O_3 grain.

Fig. 8. Eutectic reaction of $\text{Al}_2\text{O}_3 + 20 \text{ wt}\% \text{ZrO}_2$ composite. The ZrO_2 grains are gradually absorbed into Al_2O_3 grains along the boundaries at about 2000 K, and then grain growth of Al_2O_3 grains rapidly occurs, as seen in (a)~(d). (f) shows pearlite structures formed by cooling of the specimen (e).

している。図 6 は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末に 20 wt% ZrO_2 粉末を加えたものの焼結と以後の結晶粒成長を示しており、図 6 (a) で細かい黒い粉末が ZrO_2 粉末である。このような混合粉末を加熱すると次のような現象が現れる。(i) Al_2O_3 および ZrO_2 粉末は一見それぞれ独立に焼結されるが、微細な ZrO_2 粉末はちょうどスケートをするように自分より大きい Al_2O_3 粉末の表面を滑らかに移動して合体する。その結果、焼結によって成長した ZrO_2 の結晶は次第にこれも焼結によって成長した Al_2O_3 結晶粒間に分布し、最終的には図 6 (e) のように Al_2O_3 の粒界 3 重点に配置される。(ii) Al_2O_3 及び $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$ 粉末と比較して、焼結によって結合した Al_2O_3 結晶粒間の結びつきは強固で、粒間の隙間は消滅しやすく、粒界上に pore を残すことがほとんどない。このことは (i) の現象と同じく、 Al_2O_3 に ZrO_2 がわずかに溶け込むことを意味し、それによって Al_2O_3 の界面エネルギーを低下させた結果と考えられる。(iii) 共晶温度近くの 1970 K 付近では Al_2O_3 の粒界移動が頻繁に起こり粒界上の ZrO_2 粒は図 7 (a)~(d) で見られるように、 Al_2O_3 粒界を引きずりながら粒内にその形を球状に変えつつ閉じ込められる。(iv) ZrO_2 強化 Al_2O_3 には、このように Al_2O_3 粒内に ZrO_2 粒の一部が閉じ込められるようになった状態 (図 7 (d) 又は図 4 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 Al_2O_3 粒界上の ZrO_2 粒の Al_2O_3 粒内への閉じ込めと同時に Al_2O_3 粒界から粒内への ZrO_2 粒の固溶も起こり始める。したがって、実際の ZTA 複合材を焼成するときにはこの温度への加熱速度を速くするとともに、この温度での保持時間を極めて短時間に止どめ、 Al_2O_3 の粒界移動だけを素早く起こさせ、その後は Al_2O_3 の粒成長が起こらない温度領域まで急速に冷却することが重要である。(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 8(a)~(c))、 Al_2O_3 粒の粗大化が急に進行する (図 8 (d))。(vi) 図 8 (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。(vii) 図 8 (a)~(c) から、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 系の共晶温度は約 $2020 \text{ K} \pm 10 \text{ K}$ であることが分かる。また、この共晶温度での Al_2O_3 粒界は ZrO_2 と溶け合った液体で占められ、高温強度は低下する。

以上の結果から、この系の平衡状態図、強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等がこのその場観察法で確かめられる。

3.4 ZTA 複合材の高分解能観察

ZTA 複合材においては、 Al_2O_3 の粒界と粒内に分散した ZrO_2 粒がその微細組織に重要な役割をしている。

Fig. 9. High resolution micrograph of Al_2O_3 - ZrO_2 interface in an Al_2O_3 +20 wt% ZrO_2 .

Fig. 10. High resolution micrograph of a twinned intragranular $m\text{-ZrO}_2$ particle in an Al_2O_3 matrix.

Fig. 11. Lattice matching between Al_2O_3 and $m\text{-ZrO}_2$ crystals by formation of interfacial dislocations.

本節では、 Al_2O_3 、 ZrO_2 結晶粒の相互関係について高分解能電子顕微鏡により原子レベルでの観察を行った。

図9は Al_2O_3 粒の粒界上に存在する ZrO_2 粒と Al_2O_3 粒の界面の格子像写真である。図中央の3重点を中心に数Å程度の粒界アモルファス相が見られ、粒界に不純物原子等が偏析していることを示唆している。

図10は図5で示された Al_2O_3 の粒内に閉じ込められた ZrO_2 粒の格子像写真で、図中右下の写真は白く囲われた部分の拡大写真である。試料厚さが極めて薄いため ZrO_2 粒は単斜晶相へ変態しており ZrO_2 粒と Al_2O_3 マトリックスとの界面は連続的な球面ではなく、階段上になってつながっていることが分かる。また別の視野図11(a)では、その模式図(b)が示すように単斜晶相の ZrO_2 粒と Al_2O_3 マトリックスが界面転位を導入することによって部分的に整合しているのが観察された。

4. 総 括

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

(1) Al_2O_3 への MgO 、 ZrO_2 、 YTZ の添加は高温における Al_2O_3 の粒成長を一般に抑制する、

(2) ZrO_2 添加においては Al_2O_3 粒と ZrO_2 粒間の接合は非常によく、気孔 (pore) はほとんど形成されない、

(3) ZTA 複合材への MgO の微量添加は、 Al_2O_3 、 ZrO_2 の粒径にほとんど影響を与えない、

(4) Al_2O_3 - ZrO_2 複合材の Al_2O_3 粒界上の ZrO_2 粒が単斜晶 (m 相) の結晶構造を持っているのに対して、 Al_2O_3 - YTZ 複合材では正方晶 (t 相) 構造をもっている。

これは Y_2O_3 により t- ZrO_2 粒が室温まで安定化されたため、 Al_2O_3 - ZrO_2 複合材に比べて強靱化が応力誘起 t→m マルテンサイト変態機構により更に有効に働くものと考えられる、

(5) Al_2O_3 - YTZ 複合材においても ZrO_2 添加と同様、微量の MgO 添加は Al_2O_3 、 ZrO_2 粒径にほとんど影響を与えない、

(6) 一般に ZTA 複合材の最適熱処理温度は 1970 K 付近であるが、その温度制御が重要な要因となっている、

(7) Al_2O_3 - ZrO_2 系の共晶温度は約 2020 K±10 K である、

などが明らかにされた。

謝 辞 終わりに、本研究の試料作製に当たり、試料①～④についてはダイジェット工業 (株) の沢田明男氏、また⑤～⑦は日本化学陶業 (株) の大西宏司氏の御好意により作製していただいたものである。ここに特記して深甚な謝意を表す。

文 献

- 1) A. G. Evans and A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 241(1984).
- 2) N. Claussen, M. Rühle and A. H. Heuer (Edt.), *Proc. 2nd Int. Conf. on the Science and Technology of Zirconia*, "Advance in Ceramics" Vol. 12(1984).
- 3) A. H. Heuer, N. Claussen, W. M. Kriven and M. Rühle, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 642(1982).
- 4) H. Fujita, T. Taoka and NIRIM-500 kV EM Group, *J. EM, Jpn.*, **14**, 307(1965).
- 5) H. Fujita, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **21**, 1605(1966).
- 6) H. Fujita, T. Tabata, K. Yoshida, N. Sumida and S. Katagiri, *J. Appl. Phys.*, **6**, 214(1967).
- 7) M. Komatsu, N. Sumida and H. Fujita, *Proc. 5th Int. Conf. on HVEM, Kyoto*, 141(1977).
- 8) M. Komatsu, H. Fujita and H. Matsui, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**, 1233(1982).