ニューセラミックスの機能と微細組織 —透過電顕観察を中心として—

無機材質研究所 松 井 良 夫

1. 序 論

セラミックス材料の機能は化合物としての構造（結晶構造、分子構造等）とこれに直接的に付随した諸物性に基本的に依存しているが、実際に材料を構成する結晶粒・不純物の大きさやその集合組織（Texture）といったいわば二次的要因にも大きく影響される。ニューセラミックスの開発ではこうした「組織の制御」が「新化合物の探索」と並んで、重要な役割を果たすとされている¹⁾。微細な原料粉末を高温で焼結して得られる多くのセラミックス材料の組織は μm オーダーの結晶粒から成る結合組織であり、しばしば Micro-structure（微細組織又は微細構造）の名で表現される。即ち原子間距離のオーダー（ 10^{-10}m ）と人間の視覚のオーダー（ 10^{-2}m ）のちょうど中間の 10^{-6}m オーダーでの構造・組織である。こうした μm オーダーの領域の構造研究は原子レベルで精密構造解析を行っている結晶学者からみれば大雑把すぎて学問的でなく、一方実際に材料を製品として使う立場からは細かすぎて実用的でないということになる。このように微細組織研究の分野は基礎と応用の中間領域であり、その重要性にもかかわらず、実験・解析手法が必ずしも確立していないためもあって、一つの学問分野として成立しているとは言い難い状態にある。それでも最近では、個々の実用材料について、微細組織を詳細に観察し材料機能との関連を調べてゆくという地道な研究が多くなっているのは心強い限りである。

材料の微細組織を実際に観察する為には個々の結晶粒、粒界や微小な不純物等を μm 以下の細かさで局所的に調べる必要があり、一般に光学顕微鏡の分解能（約 $0.2\mu\text{m}$ ）では不足である。このため微細組織の研究には透過型電子顕微鏡（TEM）

や走査型電子顕微鏡（SEM）といった電子光学機器が用いられることが多い。微細組織と材料機能を関連づけるのは現実には難しい作業であるが、様々のセラミックス材料の微細組織を観察していると、結晶構造としてはありふれた物質でもその製法・履歴によっては思いもよらぬ興味ある形態や組織を呈し驚かされることがある。本稿では無機材質研究所の透過型電子顕微鏡²⁾によるデータを中心として、ニューセラミックス材料の微細組織の観察例を紹介する。

2. ニューセラミックスの微細組織

セラミックス材料は単結晶、焼結体、薄膜、微粒子等様々の形で利用される。単結晶（状）試料といえども完全ではなく、転位等の格子欠陥や不純物相の析出、双晶、ドメイン、気泡、クラック等を内包しているのが普通でありこの意味で微細組織を有する。まして微細な原料粉末を高温で焼結して得られる大部分のセラミックス材料では粒界というやっかいな要素が加わり、微細組織は複雑で評価・制御しにくいものとなる。焼結体の微細組織の例を模式的に第1図に示す。試料は結晶粒(A)からなるが、不純物(B)、気泡(C)クラック(D)等が見られる。結晶粒(A)内には種々の欠陥構造（転位、面欠陥等）やその集合組織があり、また結晶表面(E)には内部とは異なった特殊な構造（例えば表面超構造や生成物）を生じることもある。

こうした微細組織を設計・制御することによって新しい材料性能を得ることができるが、その典型的な事例としてジルコニア・セラミックス³⁾を挙げることができる。従来ジルコニアは電気炉等の発熱体として、またCaO等をドーピングして立方晶を室温で安定化させた「安定化ジルコニア」は高い酸素イオン伝導性を有する「超イオン伝導材

第1図 セラミックスの典型的な微細組織の模式図

料」の一つとしてセンサー等への応用が期待されていた。ところが最近では第2図(I)の様に立方晶結晶マトリックス中に非平衡相の正方晶を部分的に析出させた「部分安定化ジルコニア」(PSZ)や逆に第2図(II)の様に正方晶を主体とした「正方晶ジルコニア多結晶体」(TZP)、あるいは第2図(III a & b)の様にアルミナやムライト等の中に正方晶ジルコニアを分散させた「ジルコニア強化セラミックス」等が登場し、セラミックスの最大の泣きどころとされる「脆さ」を克服した「靱性セラミックス」の最も有望な候補として注目を集めている。その特徴は外部からの衝撃のエネルギーを正方晶ジルコニアの単斜晶へのマルテンサイト変態によって吸収し、耐衝撃性の向上を計ろうとするものである。

3. 微細組織の電子顕微鏡観察

ここではニューセラミックスの微細組織を構成する様々の要素の中から、透過型電子顕微鏡による観察が特に有効な分野として、①格子欠陥とその集合体、②界面・粒界、③微粒子・繊維及び④表面の四つを取り上げ具体的観察例を紹介したい。

3.1 格子欠陥とその集合組織

一般に格子欠陥の種類としては、点欠陥(空孔、格子間原子等)、転位、面欠陥(積層欠陥、反位相境界等)が挙げられる。格子欠陥自体は必ずし

第2図 種々のジルコニア・セラミックスの微細組織の模式図(Claussen³⁾). Iは部分安定化ジルコニア(PSZ)、IIは正方晶ジルコニア多結晶(TZP)、IIIはジルコニア強化セラミックス(ただし、aは粒界析出、bは粒内析出)。dは正方晶粒子のサイズ

も微細組織と考えられるものではないが、格子欠陥が何等かの形で集合することによって微細構造に発展することがある。例えば金属材料に中性子等を照射して非平衡的に導入された点欠陥(空孔)は、アニール過程で局所的に集合してボイドを形成して機械的強度の低下をもたらすが⁴⁾、こうしたボイド形成は格子欠陥の微細組織への発展として位置付けられよう。

転位は金属材料は勿論、セラミックス材料においてもその高温機械強度等を決める一つの重要な要因である⁵⁾。超伝導酸化物 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$ (BYCO)の刃状転位の高分解能電顕像を第3図に示す⁶⁾。バーガースベクトルは $[100]$ で、転位芯の上部と下部で (100) 格子面の数が異なっている。写真中央部では (100) 格子面はほとんど半周期ずれており、また上下方向には少しふくらんでいる。このことから転位芯部分では本来の構造に加えて CuO_2 層が局所的に導入されたと解釈された。超伝導酸化物ではこうした転位を始めとする格子欠陥は磁束のピン止め機構と関連して注目されている。転位はしばしば集合して一種の結晶粒界である転位網を形成するが(ポリゴニゼーション)、こうした二次元的広がりを持った網目構造は微細組織と位置付けられよう。セラミックスにおける転位網の観察例として MgO のサブ粒界の電子顕微鏡像を第4図に示す⁷⁾。

積層欠陥は炭化珪素を始めとしてセラミックス材料では極めて広範に観察される。特に複合酸化物(二種以上の金属を含む酸化物)の多くはいわゆる層状構造、即ち2次元的に広がった単位層が

第3図 超伝導酸化物 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$ の刃状転位の高分解能電子顕微鏡像 (松井⁶⁾)

第4図 MgO のサブ粒界における転位網の透過電顕像 (守吉他⁷⁾)

垂直方向に規則的に積層する構造を有し、この積層規則の局所的な破れ、即ち積層欠陥はこうした複合酸化物では頻繁に観察される。また積層欠陥が規則的に導入されることにより、積層様式の異なる多形（ポリタイプ）が形成されることもしばしばある。また単位層の厚みの異なる類似構造が数十nm オーダーの巾で共存する微細組織（インターグロース）もしばしば出現する。ビスマス系超伝導体 ($T_c \sim 110\text{K}$) では異なる厚みのペロブスカイト層を持った層状構造が互いにインターグロ

31.2-18

ースしていることが知られているが⁸⁾、鉛 (Pb) をドーピングすることによりインターグロースを大幅に抑制できることが知られている⁹⁾。

3.2 界面・粒界

界面あるいは粒界は多くのセラミックスにおいてその機能を支配する重要な因子と考えられている¹⁰⁾。最近の高温超伝導研究の様に主として新化合物探索の段階にある場合は別として、例えば窒化物系耐熱セラミックスの様にほとんど既知の化合物を焼結材料として仕上げてゆく段階になると、如何に結晶界面（粒界）の接合性を高めるかが最大のポイントとなる。こうした研究の基礎として、結晶界面近傍の原子配列を精密に調べる必要があるが、そのための最も有効な手法は高分解能電顕法であろう。界面研究における高分解能電顕法の有用性を如実に示したのが GaAs を始めとする半導体超格子構造の断面観察の飛躍的發展であった。電顕像は組成の異なる各格子層の厚みを正確に示すと共に、界面におけるステップや格子ミスフィットによる積層欠陥や双晶等の状況を原子レベルで解明することに貢献した¹¹⁾。こうした成功は、半導体超格子では各結晶層が互いにエピタキシャル

成長しておりほとんど同一の結晶方位を有することによっている。この様にある特定の結晶面を介してほぼ連続的に連なる界面（ここでは整合界面と呼ぶ）は電子顕微鏡で比較的容易に観察可能であり、セラミックスでも、双晶、反位相境界、ドメイン構造等様々の観察例がある。第5図はSrTiO₃基板の(110)面上にスパッタ法で成長させたBYCO超伝導薄膜の断面電顕像である¹²⁾。

第5図 SrTiO₃上のBa₂YCu₃O_y薄膜の断面TEM像（富田他¹²⁾）Ba₂YCu₃O_yは直交Ba₂YCu₃O_yは直交ドメイン構造を有している（記号A, B等で示す）

基板とBYCOの界面にはガラス等の析出物はなく非常に良く接合している。BYCO内部にはc軸の方向が互いに90度ずつ異なる複数のドメイン（記号A, B等で示す）からなっており、こうした微細構造が薄膜超伝導酸化物の臨界電流(J_0)等の特性に大きく影響していると考えられる。イットリウム系超伝導体ではこうした直交ドメインの他、双晶、反位相境界等も観察されておりその超伝導性能との関連が注目される¹³⁾。

焼結体の粒界は一般には特定の方位関係を持たないため、粒界構造を電子顕微鏡法で観察するのは必ずしも容易ではない。第1図には粒界の典型的様式と考えられている三種類が示してある。即ち1は粒界偏析で、はっきりした粒界析出物はな

いが添加元素が粒界近傍に集中している。一方2と3では粒界に析出物（第2相）が存在するが、前者では粒界の全面に比較的薄く層状に、後者では局所的に粒状に析出している。析出相は結晶の場合とガラスの場合がある。ガラス相が局所的に析出した例としてY₂O₃を焼結助剤とした窒化珪素セラミックスの微細組織を第6図(a)に示す¹⁴⁾。黒いコントラストの析出物はイットリア含有量の多い低融点のガラス相であり、これが高温での機械的強度を低下させる原因となる。類似の窒化珪素系セラミックスで、結晶・ガラス間の粒界及び結晶同志の粒界を高分解能電顕で撮影した例を第6図(b)¹⁵⁾及び(c)¹⁶⁾に示す。写真(b)では界面で結晶相が単原子レベルのステップ構造（矢印）を持つことが分かる。一方写真(c)では結晶の比較的低次の結晶面が粒界となる傾向が観察されている。これが一般的現象といえるか否かは明確ではないが、例えばイットリウム系超伝導体の粒界でも一方の粒子の(001)面が粒界を形成する傾向があるとされている¹⁷⁾。

電子セラミックスの分野では粒界の特殊な物性を積極的に活用して新材料を創出しようとする傾向が強いが、その代表例としてBiO等をドーピングしたZnO焼結体すなわち酸化亜鉛バリスターが挙げられる。エネルギー分散型X線分光(EDX)による粒界近傍の局所分析によれば、Bi等の添加元素が粒界近傍に集中していることは間違い無いが、これが薄い粒界層によるものとする説と単なる粒界偏析であるとする説に分かれている¹⁸⁾。

なお粒界と関連して、セラミックスの機械的性質を大きく左右する要素として微小クラックがあげられる。ここではその観察例として、β-アルミナの高分解能電子顕微鏡像を第7図に示す。β-アルミナ系セラミックスは高いNa⁺イオン伝導性をもつ「超イオン伝導体」として知られ、例えばナトリウム-硫黄電池（電気自動車、電力貯蔵）の固体電解質材料として期待されている¹⁹⁾。結晶はNaイオンを含む「伝導面」とスピネル層がc軸方向に交互に積層している。第7図のクラックはβ-アルミナ中のNaイオンが電子線照射で放出され、結晶格子がc軸方向に局所的に収縮した結果導入されたものであり、このためクラックはc面にそって導入されている。こうしたクラック生成はβ-アルミナ系セラミックスの材料劣化の問題

第6図 (a)：酸化イットリウム (Y_2O_3) を焼結助剤とした窒化珪素セラミックスの微細組織 (板東¹⁴⁾)。粒界にYに富んだガラス相が析出している。(b)：結晶相とガラス相の界面の高分解能電顕像 (堀内他¹⁶⁾) (c)：二つの結晶相の界面の高分解能電顕像 (守吉¹⁶⁾)

と密接に関連していると考えられている。

3.3 微粒子・繊維の微細組織

セラミックス微粒子・粉体は焼結の原料としてその形態や微細構造が重要であるばかりでなく²⁰⁾、微粒子そのものの特性が例えば触媒、センサーとして利用されるためその重要性はますます増大している。微粒子の特殊構造の典型例として多重双晶があげられる²¹⁾。第8図は(111)面で多重双晶した気相ダイヤモンド微粒子の電子回折像(a)と明視野電顕像(b)である²²⁾。本微粒子は{111}面で囲まれた5個の四面体が{111}双晶を繰り返して5角形となっているが、このことは(c)の暗視野電顕像(①~③)で良く分かる。{111}面間の理想的角度は約70.5°であるためこれが5回繰り返されると1番目と5番目の四面体は約7°のミスフィットをもつことになり、(a)に矢印で示す様に回折点の一部が分裂する。また(b)に矢印で示す様にミス

フィットを生じている界面近傍は形状的にも他の界面とは異なっている。

微粒子と並んで、繊維状のセラミックス材料も断熱材料等として期待されている²³⁾。繊維状無機物質の特殊な形態の例としては円筒状格子のアスベストが良く知られているが²⁴⁾、ここでは繊維状窒化ほう素(BN)の電顕観察結果を第9図に示す²⁵⁾。一般にグラファイト類似構造の六方晶BNはc面の発達した板状結晶となる傾向が強いが、写真左のBN結晶は徳利状の単位粒子が縦に連結した繊維状に発達している。各徳利状粒子はBN結晶板を徳利状に湾曲させた形になっていることが、a~cの各部の極微小電子線回折(写真右側)の結果判明した。

3.4 表面の微細組織

結晶表面もセラミックスの機能を大きく左右し、

第7図 β -アルミナ系セラミックスの微小クラック． $c = 4.8\text{ nm}$

第8図 (a): ダイヤモンド多重双晶粒子の電子線回折像. 矢印の回折点が分裂している. (b): ダイヤモンド微粒子の明視野電顕像. (c): ダイヤモンド粒子の暗視野電顕像. ①から③は(a)の①～③の回折点による (松本他²²⁾)

これを制御することはニューセラミックス開発において極めて重要である. 非常に良く制御された清浄表面の原子レベルでの構造解析は, STM²⁶⁾, イオン散乱分光²⁷⁾あるいは電子顕微鏡²⁸⁾による直接観察等の手法が進展しており, 今後セラミックスへの適用例も増大してゆくと思われる. 電子顕微鏡によるセラミックスの表面過程の観察例として, 銀 β -アルミナに電子線を照射して, 結晶表

面に銀が析出する過程を観察した結果²⁹⁾を第10図に示す. 銀の代りにナトリウムを含んだNa β -アルミナの場合には電子線照射によってナトリウムが表面から真空中に飛び去り, その跡に面欠陥構造が形成されたが³⁰⁾, 銀 β -アルミナでは, 電子線により還元されて生成した銀粒子が表面あるいは結晶格子内部に析出する様子が原子レベルで観察されている. この様に結晶表面での様々の現象

を原子レベルで、しかも動的に観察することが可能になりつつある。

金属あるいは有機材料等の表面をセラミックスで被覆することにより、耐食性や耐摩耗性に優れた新しい複合材料が得られる³¹⁾。その一例として第11図には金属アルミニウム表面の着色コーティング膜を電子顕微鏡観察した結果を示す³²⁾。良く知られている様に金属アルミを希硫酸や磷酸等の中で陽極酸化すると耐食性に優れた多孔質の酸化被膜（非晶質）が生成する（いわゆるアルマイト被膜）。この孔中にメッキ的手法を用いて様々の金属微粒子を析出させることが出来るが、酸化被膜と金属微粒子の組合せに応じて種々の色彩を呈する。第11図はしゅう酸によるアルマイト被膜にニッケルを析出させたアルミナ着色被膜の微細組織をTEM観察したもので、(a)はマイクロトーム法による断面像であり、一方(b)は被膜をアルミから剝離させて上面から観察したものである。金属アルミと非晶質アルミナの界面の高分解能電顕観察も行われているが、金属アルミニウム結晶から非晶質酸化物へ極めて急激に移行し、中間層的なものは無いとされている³³⁾。

第9図 繊維状窒化ほう素 (BN) の電顕像 (左) と各部 (a, b & c) の微小領域電子回折像 (右) (石井他²⁶⁾)

第10図 銀 β -アルミナの電子線照射により、結晶表面や結晶格子内部に析出した銀粒子の高分解能電顕像 (松井²⁹⁾)

第11図 アルミニウムの着色被膜の透過電顕像
(a)は断面像、(b)は被膜の上面からの電顕像である(和田他³²⁾)

4. おわりに

以上ニューセラミックス材料の様々の微細組織について電顕による観察例を用いて紹介した。現実の材料の微細組織は複雑で、履歴に大きく依存するためこれを学問的に解釈するのは一般には困難な作業であるが、微細組織の原因やその物性への影響を考える基礎となるのは、例えば相平衡、相変態、化学組成と結晶構造、微粒子のモルフォロジー、表面構造等のしっかりした知見であり、この点で結晶学が微細組織研究に果すべき役割は今後も多大であると考え。

本稿をまとめるにあたって貴重な電顕写真を提供して頂いたNTTの富田雅人氏、及び無機材質31.2-24

研究所の守吉佑介、堀内繁雄、板東義雄、北見喜三、和田健二、松本精一郎、石井敏彦、佐藤忠夫の各氏に深く感謝致します。

文 献

- 1) 斎藤進六、白崎信一編：「ニューセラミックスの時代」(工業調査会)(1984)。
- 2) 松井良夫：エレクトロニク・セラミックス 18, 5 (1987)。
- 3) N. Claussen: Engineering Ceramics 1984, ed. M. Ish-Shalom and D.G. Brandon (Elsevier, London), p23 (1984)。
- 4) 竹山太郎：電子顕微鏡 18, 66 (1983)。
- 5) 守吉佑介：材料科学 16, 10 (1979)。
- 6) 松井良夫：セラミックス 23, 226 (1988)。
- 7) Y. Moriyoshi, T. Ikegami, S. Matsuda, Y. Bando, Y. Sekikawa and S. Shirasaki: Z. Phys. Chem. Neue Folge, Bd. 118, 187 (1979)。
- 8) Y. Matsui, S. Takekawa, H. Nozaki, A. Umezono, E. Takayama-Muromachi and S. Horiuchi: Jpn. J. Appl. Phys. 27, L1241 (1988)。
- 9) M. Takano, J. Takada, K. Oda, H. Kitaguchi Y. Miura, Y. Ikeda, Y. Tomii and H. Mazaki: Jpn. J. Appl. Phys. 27, L1041 (1988)。
- 10) 石田洋一：日本金属学会報 25, 413 (1986)。
- 11) 横田康広：電子顕微鏡 21, 133 (1986)。
- 12) M. Tomita, T. Hayashi, H. Takaoka, Y. Ishii, Y. Enomoto and T. Murakami: Jpn. J. Appl. Phys. 27, L636 (1988)。
- 13) 松井良夫：日本結晶学会誌 29, 374 (1987), 及び表面科学 9, 500 (1988)。
- 14) 板東義雄：セラミックス 17, 625 (1981)。
- 15) S. Horiuchi and M. Mitomo: J. Mater. Sci. 14, 2543 (1979)。
- 16) 守吉佑介：セラミックス 23, 197 (1988)。
- 17) H. W. Zandbergen, R. Gronsky and G. Thomas: Physica C153-155, 1002 (1988)。
- 18) 一ノ瀬昇, 塩崎忠：エレクトロセラミックス, 技報堂(1984)。
- 19) 松井良夫：日本結晶学会誌 24, 165 (1982)。
- 20) 鈴木弘茂他, 特集「ニューセラミック原料粉

- 末の現状」：セラミックス 22, 2 (1987). 55, 1036 (1986).
- 21) 井野正三：応用物理 41, 388 (1972). 29) 松井良夫：無機材質研究所研究報告書第56号, 68 (1988).
- 22) S. Matsumoto and Y. Matsui: J. Mater. Sci. 18, 1785 (1983). 30) Y. Matsui and S. Horiuchi: Acta Cryst. A 37, 51 (1981).
- 23) 藤木良規：セラミックス 23, 56 (1988). 31) 玉井康勝他，特集「コーティングにおける最近の話題から」：材料科学 23, 345 (1986).
- 24) K. Yada: Acta Cryst. 23, 704 (1967). 32) 和田健二：化学工業 30, 998 (1980).
- 25) T. Ishii, T. Sato, Y. Sekikawa and M. Iwata: J. Cryst. Growth 25, 285 (1981). 33) R.S. Timsit, W.G. Waddington, C.J. Humphreys and J.L. Hutchison: Appl. Phys. Lett. 46, 830 (1985).
- 26) 小野雅敏他：電子顕微鏡 22, 69 (1987).
- 27) 青野正和：応用物理 51, 887 (1982).
- 28) 八木克道，谷城康真，高柳邦夫：応用物理