EDS および EELS による Lu 微量添加 Al_2O_3 の 粒界局所分析

吉田 英弘¹ 幾原 雄一² 佐久間健人¹

¹東京大学大学院新領域創成科学研究科

²東京大学工学部総合試験所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 65, No. 5 (2001), pp. 356-360
Special Issue on Materials Characterization by Analytical Electron Microscopy
© 2001 The Japan Institute of Metals

Grain Boundary Analysis of Lu-doped Al_2O_3 by EDS and EELS

Hidehiro Yoshida¹, Yuichi Ikuhara² and Taketo Sakuma¹

¹Department of Advanced Material Science, Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, Tokyo 113-8656

²Engineering Research Institute, The University of Tokyo, Tokyo 113-8656

High-temperature mechanical property in ceramics is directly related to the atomic structure and the chemical bonding strength in the grain boundaries. Transmission electron microscopy is a powerful tool to characterize the grain boundary structure. In this paper, the atomic structure and chemical bonding state at the grain boundaries in 0.05 mol%Lu₂O₃-doped Al₂O₃ polycrystalline, which shows an excellent high-temperature creep resistance, was investigated by high-resolution electron microscopy (HREM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), scanning transmission electron microscopy (STEM) and electron energy loss spectroscopy (EELS). In addition, a first principle molecular orbital calculation (MO) was made to examine the unoccupied density of states and chemical bonding state at the grain boundary.

(Received December 25, 2000; Accepted January 24, 2001)

Keywords: high-resolution microscopy (HREM), electron energy-loss spectroscopy (EELS), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), Al₂O₃, grain boundary, segregation, high-temperature creep, molecular orbital calculation (MO)

1. は じ め に

これまでの耐熱セラミックス材料設計は、他のセラミックスと同様に主として経験的手法を基礎としてきた。従来は、セラミックスの強度特性を向上させる目的で、適切な焼結助剤を添加し緻密化を促進させると共に、結晶粒の寸法や形状の制御¹⁾、さらに第二相粒子の分散²⁻⁴⁾といった設計手法が図られてきた。これに対し比較的最近、原料粉末の高純度化により焼結性の向上を図ると共に、第二相を形成する事の無い極微量の ZrO₂⁵⁾や Y₂O₃ 等^{6,7)}の添加により、Al₂O₃ 多結晶体の耐クリープ性が大幅に向上することが見出された。またこのドーパント効果は、結晶粒界をはじめとする局所的な原子構造や化学的結合状態と密接に関連していることが明らかにされている。換言すれば、セラミックスにおける結晶粒界の局所的な原子・電子構造を定量的に計測・評価することにより、耐熱セラミックス材料設計における新たな理論的指針の確立が期待される。

本報では、優れた高温クリープ特性を示す Lu₂O₃ 微量添加 Al₂O₃ 多結晶体を例に取り、結晶粒界における局所組成・状態分析の最近の結果を行う。結晶粒界という局所的な領域での分析を行うためにはナノオーダーの空間分解能が必要となることから、透過型電子顕微鏡とそれに付随する各種分析

手法が有効となる。ここでは特に、高分解能電子顕微鏡法 (HREM) を用いた粒界近傍の原子構造の観察に併せ、エネルギー分散型 X 線分光分析法 (EDS) による微小領域の組成分析、さらに電子エネルギー損失分光法 (EELS) による粒界での原子間化学結合状態の変化を評価した。また局所分析結果を定量的に解析する一助として、第一原理分子軌道計算法 (MO) による計算結果を併せて示す。

2. Lu₂O₃ 微量添加による Al₂O₃ の高温クリープ特性向上

高純度 Al₂O₃ 多結晶体および 0.05 mol%Lu₂O₃ 添加 Al₂O₃ 多結晶体について、温度 1250℃、応力 50 MPa におけるクリープ曲線を Fig. 1 に示す。これらの試料は、原料粉末として市販の高純度 (>99.99%) 易焼結性 Al₂O₃ 粉末および Lu 酢酸塩を用いており、大気中 1300~1400℃での焼結によりいずれの試料も平均粒径を約 1 μm としている。高純度 Al₂O₃ 多結晶体の高温クリープ変形は、僅か 0.05 mol% の Lu₂O₃ の添加によって大幅に低下しており、温度 1250℃における Al₂O₃ の定常クリープ速度は約 200 分の 1 に低減した。微細結晶粒を有する Al₂O₃ 多結晶体のクリープ変形は通常、粒界拡散による緩和を主体として進行するとされており⁸⁻¹²⁾、粒径が微細になるに従って粒界すべりの役割が重要

Fig. 1 Creep curves in undoped- and 0.05 mol% Lu_2O_3 -doped Al_2O_3 under an applied stress of 50 MPa at 1250°C.

Fig. 2 A bright-field transmission electron micrograph of an as-sintered 0.05 mol% Lu_2O_3 -doped Al_2O_3 .

になると考えられている¹³⁾. 粒界拡散を主体として Al_2O_3 のクリープ変形が進行する場合, Fig. 1 に示す様に, Lu_2O_3 をはじめとする希土類酸化物の極微量添加は, Al_2O_3 多結晶体におけるクリープ特性改善に極めて有効であることが分かっている^{7,14,15)}. 変形後の粒成長はいずれの試料においても殆ど認められなかったことから, 各試料における高温クリープ特性の違いは粒成長速度の差違では説明出来ない. Lu_2O_3 微量添加による高温クリープ特性向上の起源を明らかにするため, 本試料の微細構造を以下で検討する.

3. Lu_2O_3 微量添加 Al_2O_3 の結晶粒界面構造

Fig. 2 に 0.05 mol% Lu_2O_3 添加 Al_2O_3 多結晶体の明視野像を示す. いずれの材料においても, ほぼ等軸な結晶粒から成る緻密かつ均一な組織を呈していることが分かる. また, Lu_2O_3 微量添加 Al_2O_3 においては, 第二相粒子の分散は認められず, 高純度 Al_2O_3 多結晶体と同様に単相組織に見える.

Lu_2O_3 微量添加 Al_2O_3 が単相の組織を呈していることは, 次に示す高分解能電子顕微鏡観察によって示される. Fig. 3 (a) に 0.05 mol% Lu_2O_3 添加 Al_2O_3 の粒界近傍における HREM 像を示す. Al_2O_3 粒内の格子像は粒界面まで連続し

Fig. 3 A high-resolution electron micrograph of grain boundary in an as-sintered 0.05 mol% Lu_2O_3 -doped Al_2O_3 (a), together with EDS spectra taken with the probe size of about 1 nm from (b) the matrix and (c) the grain boundary in 0.05 mol% Lu_2O_3 -doped Al_2O_3 . The analyzed area is marked by the circles in the high-resolution electron micrograph.

ており、アモルファス相や第二相粒子は粒界においても認められなかった．そこで入射電子線の直径を約 1 nm に絞り、同試料の粒界面から 3 nm 離れた粒内と、粒界直上において EDS 分析を行った結果をそれぞれ Fig. 3 (b) および (c) に示す．この図から明らかな様に、粒界面直上においてのみ Lu の $K\alpha$ ピークが認められた．これらの結果から、微量 Lu_2O_3 添加 Al_2O_3 においては、添加元素は Al_2O_3 粒界に偏析していると考えられる．

Fig. 4 に、0.05 mol% Lu_2O_3 添加 Al_2O_3 の走査型透過電子顕微鏡 (STEM) 像と Lu- $K\alpha$ 像を示す．同試料は粒界第二相が存在しない単相組織を呈しているが、添加した極微量の Lu が粒界に沿って一様に偏析していることが明瞭に分かる．通常、 Lu_2O_3 の Al_2O_3 への固溶度は極めて小さく、室温から 1400°C 程度の温度域では固溶度を殆ど持たないとされている¹⁶⁾．しかしながら局所分析の結果から、本試料の様に極微量の添加量であれば、Lu は第二相を形成せず粒界に偏析することが明らかとなった．

クリープ変形後の本試料の結晶粒内には転位の活動は認められず、結晶粒は等軸を保っていた．変形の活性化エネ

ギーから Al_2O_3 多結晶のクリープ変形は粒界拡散により律速される粒界すべりを主体として進行すると考えられる^{5,7)}． Lu_2O_3 微量添加による高温クリープ特性の向上は、Lu の粒界偏析に伴う Al_2O_3 粒界拡散の抑制に起因すると解釈される^{7,15,17)}．この粒界拡散の抑制には、Lu の粒界偏析に伴う粒界原子間化学結合力の变化が関連しているものと推測される．そこで、EELS を用いて Lu 微量添加 Al_2O_3 粒界での電子状態の計測を試みた．

4. Lu_2O_3 微量添加 Al_2O_3 の粒界化学結合状態

EELS は内殻準位から非占有外殻準位への励起に対応するスペクトルである．特に EELS の吸収端近傍の微細構造 (Energy Loss Near Edge Fine Structure, ELNES) は非占有軌道の状態密度を反映していることから、試料の化学結合状態に敏感であるとされている¹⁸⁾．高純度 Al_2O_3 多結晶の粒界直上と粒内、および 0.05 mol% Lu_2O_3 添加 Al_2O_3 の粒界直上において、入射電子線の直径約 1 nm で測定した EELS スペクトルの一例を Fig. 5 に示す．EELS スペクトルには Al の L_{1-} edge および $L_{2,3-}$ edge ピークが現れている．高純度 Al_2O_3 において、粒内から得られたスペクトルと粒界直上から得られたそれとは、殆ど差異は生じていない．また、Lu 微量添加 Al_2O_3 の粒界からのスペクトルにおいても、高純度 Al_2O_3 からのスペクトルとの顕著な相違が必ずしも現れていない様に見える．しかしながら、ピークの形状を詳細に検討すると、測定を行ったいずれの Lu_2O_3 添加 Al_2O_3 粒界においても、高純度 Al_2O_3 と比較して ELNES に相違が認められた．Fig. 6 に、高純度 Al_2O_3 の粒内および微量 Lu_2O_3 添加 Al_2O_3 の粒界直上から得られた Al- L_{1-} edge ピークの EELS の吸収端近傍の微細構造を比較する．高純度 Al_2O_3 の粒内からのピークと比較して、電子線のエネルギーが 95 eV の付近で粒界からのピークに僅かにハンプが認められる．また 100 eV 以上では、粒内からのスペクトルに現れるような小さなハンプが認められず、ブロードになることが分かる．

Fig. 4 A scanning transmission electron microscope image of grain boundary in as-sintered 0.05 mol% Lu_2O_3 -doped Al_2O_3 .

Fig. 5 An experimental EELS spectra at Al- L_{1-} and Al- $L_{2,3-}$ edge taken from a grain boundary and a grain interior in Lu_2O_3 -doped Al_2O_3 with a probe size of about 1 nm.

Fig. 6 An energy-loss near-edge structure (ELNES) of Al-L₁ edge taken from a grain boundary and a grain interior, accompanied with the unoccupied density of state (DOS) for the model clusters.

この ELNES の変化は、伝導帯の状態密度 (density of states, DOS) の形状を反映しているとされている¹⁸⁾。すなわち、 Lu_2O_3 の粒界偏析に伴う電子状態の変化が ELNES に現れているものと考えられる。

この Lu 添加に伴う Al_2O_3 の DOS の変化を見積もるため、Discrete-variational (DV)-X α 法による第一原理分子軌道計算¹⁹⁾を試みた。第一原理分子軌道計算による化学結合状態の解析にあたり、純粋な Al_2O_3 のクラスターモデル $[\text{Al}_5\text{O}_{21}]^{27-}$ および Al サイトに Lu 原子が置換した $[\text{Al}_2\text{Lu}_3\text{O}_{21}]^{27-}$ クラスターを用いた^{14,20)}。純 Al_2O_3 についてのクラスターについては、実際の Al_2O_3 における電子状態をよく再現できるとされている²¹⁾。それぞれのクラスターに基づき、分子軌道計算により算出された伝導帯の状態密度 (DOS) を Fig. 6 に示す。純 Al_2O_3 クラスターから得られた DOS と比較すると、Lu 添加 Al_2O_3 モデルクラスターから算出された DOS にはエネルギー 97 eV でのピークの上昇ならびに 100 eV 近傍でピークのプロード化が認められる。これは EELS で得られた実験結果とよく対応していると言える。すなわち、 Lu_2O_3 の添加によって生じた化学結合状態の変化は、今回のクラスターモデルに基づく分子軌道計算の結果と良く対応していると考えられる。

分子軌道計算から算出される、化学結合状態に関わるパラメータとして、Bond Overlap Population (BOP) および Net Charge (NC) が挙げられる。これらのパラメータはそれぞれ、原子間の共有結合性の指標ならびに原子のイオン価数に対応する値として解釈されている^{19,22)}。Lu 添加クラスターにおいては、Al および O イオンにおける NC の絶対値が純 Al_2O_3 クラスターにおける値に比べて大きくなっていることが分かった¹⁴⁾。この結果は、Lu の添加によって Al および

O のイオン価数が増加することを示唆しており、すなわち Al イオンと O イオンとの間に働く Coulomb 力が Lu の添加に伴って上昇することを意味している。種々のドーパントを添加した Al_2O_3 多結晶体において、NC から見積もられる Coulomb 力が大きい程、実際の定常クリープ速度は小さくなる傾向が認められており^{14,20)}、この計算結果は、Lu 添加に伴うイオン結合力の増加が Al_2O_3 粒界での拡散を抑制し、その結果クリープ特性が上昇したということを示唆している。換言すれば、 Al_2O_3 多結晶体における高温クリープ特性は、局所組成・状態分析によってはじめて検出される様な、結晶粒界における化学結合状態によって決定されるということであり、こうした知見は今後、耐熱セラミックスの材料設計に理論的指針を提供するものと期待される。

本報では、優れた高温クリープ特性を示す Lu_2O_3 微量添加 Al_2O_3 多結晶体について、HREM, EDS, STEM-EDS および EELS を用いた粒界局所構造の計測・評価に基づき、そのドーパント効果の起源を明らかにした。ここで用いた局所組成・状態分析は、セラミックスの高温クリープ特性という複雑な現象を理解するための有効な手法であると言えるが、こうしたアプローチは未だその端を発したばかりである。今後、粒界における原子構造や化学結合状態に関する理論的・実験的知見を深めることで、セラミックスの粒界拡散や耐クリープ特性に対するより定量的な評価が可能となるであろうと考えられる。

5. ま と め

Al_2O_3 多結晶体の高温クリープ特性は、僅か 0.05 mol% という極微量の Lu_2O_3 の添加によって著しく向上し、定常クリープ速度は約 200 分の 1 にまで抑制される。HREM, EDS および STEM-EDS を用いた粒界構造の観察および局所組成分析の結果、添加した極微量の Lu は第二相を形成せず、粒界偏析を起こすことが明らかとなった。微量 Lu_2O_3 の添加による高温クリープ特性の向上には、Lu イオンの粒界偏析に関連しているものと考えられる。 Al_2O_3 多結晶体の粒界および粒内について EELS 測定を行った結果、Lu の粒界偏析に伴う、粒界近傍での化学結合状態の変化が認められた。DV-X α 法による第一原理分子軌道計算を行ったところ、この化学結合状態の変化が Lu イオンの添加に伴う状態密度の変化と対応しており、またこのとき、各イオンのイオン価数に相当する Net Charge と高温クリープ特性との間には良い相関性があることが分かった。 Lu_2O_3 の極微量添加によって、ドーパントの粒界偏析に伴う粒界近傍でのイオン結合力が増加した結果、 Al_2O_3 の粒界拡散が抑制され、 Al_2O_3 の高温クリープ特性の向上したものと考えられる。

本研究は文部省科学研究費 (0907647, 10450254 および 11355028) の支援を受けたことを記し、ここに謹んで謝意を表したい。

文 献

- 1) E. Dörre and H. Hübner: *Alumina*, (Mater. Res. Eng., Springer-Verlag, Berlin, 1984) p. 181.
- 2) N. Claussen: J. Am. Ceram. Soc. **59**(1976) 49–51.
- 3) K. Tukuma and K. Ueda: J. Am. Ceram. Soc. **68**(1985) C4–C5.
- 4) F. Wakai, T. Iga and T. Nagano: J. Ceram. Soc. Jpn. **96**(1988) 1206–1209.
- 5) H. Yoshida, K. Okada, Y. Ikuhara and T. Sakuma: Philos. Mag. Lett. **76**(1997) 9–14.
- 6) J. Cho, M. P. Harmer, H. M. Chan, J. M. Rickman and A. M. Thompson: J. Am. Ceram. Soc. **80**(1997) 1013–17.
- 7) H. Yoshida, Y. Ikuhara and T. Sakuma: J. Mater. Res. **13**(1998) 2597–2601.
- 8) A. E. Paladino and R. L. Coble: J. Am. Ceram. Soc. **46**(1963) 133–36.
- 9) A. H. Heuer, R. M. Cannon and N. J. Tighe: *Ultrafine-Grain Ceramics*, ed. by J. J. Burke, N. L. Reed and V. Weiss, (Syracuse University Press, Syracuse, NY, 1970) pp. 339–65.
- 10) A. H. Heuer, N. J. Tighe and R. M. Cannon: J. Am. Ceram. Soc. **63**(1980) 53–58.
- 11) H. J. Frost and M. F. Ashby: *Deformation-Mechanism Maps*, (Pergamon, Oxford, U.K., 1982) p. 98.
- 12) A. H. Chokshi and J. R. Porter: J. Mater. Sci. **21**(1986) 705–10.
- 13) A. H. Chokshi: J. Mater. Sci. **25**(1990) 3221–28.
- 14) H. Yoshida, Y. Ikuhara and T. Sakuma: Philos. Mag. Lett. **79**(1999) 249–256.
- 15) H. Yoshida, Y. Ikuhara and T. Sakuma: Key Eng. Mater. **171–174**(1999) 809–816.
- 16) S. J. Schneider, R. S. Roth and J. L. Waring: J. Research Natl. Bur. Standards **65A**(1961) 345–374.
- 17) H. Yoshida, Y. Ikuhara and T. Sakuma: J. Inorganic Mater. **1**(1999) 229–234.
- 18) D. B. Williams and C. B. Carter: *Transmission Electron Microscopy*, (Plenum Press, New York, 1996).
- 19) H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko: J. Phys. Soc. Jpn. **45**(1978) 875–883.
- 20) H. Yoshida, Y. Ikuhara and T. Sakuma: Mater. Sci. Eng. A (2000) in press.
- 21) I. Tanaka and H. Adachi: Philos. Mag. **B72**(1995) 459–473.
- 22) Y. Ikuhara, Y. Sugawara, I. Tanaka and P. Pirouz: Int. Sci. **5**(1997) 5–16.