研 究

Ag^+ イオン照射したイットリア安定化 ZrO_2 単結晶の耐亀裂性

(株)豊田中央研究所 土井 晴夫, 野田 正治, 日置 辰視
 上垣外修己

Haruo Doi, Shoji Noda, Tatsumi Hioki and Osami Kamigaito : Suppression of Crack Initiation in the Surface of Yttria-Stabilized ZrO_2 by Ag^+ Ion-Irradiation.

400KeV Ag^+ ions were irradiated to the (100) surfaces of 9.5m% Y_2O_3 stabilized ZrO_2 with the doses ranging from 5×10^{15} ions/ cm^2 to 5×10^{17} ions/ cm^2 at room temperature in order to investigate the correlations between the state of implanted Ag and the suppression of crack initiation.

- 1) Ag precipitated as particles in orienting the (200) face of Ag. The sizes of the Ag particles were ranging from 2nm (5×10^{16} ions/ cm^2) to 11nm (5×10^{17} ions/ cm^2).
- 2) Knoop hardness of the surface of ZrO_2 increased by about 20~30% by Ag^+ ion-irradiation at the doses less than 5×10^{16} ions/ cm^2 and decreased at the doses larger than 1×10^{17} ions/ cm^2 .
- 3) Vickers indentation crack at a loads of 0.25N was completely suppressed in the surface of ZrO_2 irradiated to a dose of 5×10^{17} ions/ cm^2 .
- 4) The suppression of the crack initiation may be ascribed to the influence of the nanometer composite layer containing max. 23at% Ag.

(Received January 23, 1989)

1. まえがき

セラミックスの表面はセラミックスの脆さのために、点接触荷重によって亀裂が生じ易い。セラミックスの破壊の原因の多くはこの亀裂によるとされている。セラミックスの表面改質はこの困難を軽減する可能性がある。

先にサファイアの表面に低温で Mn^+ イオンを大量(5×10^{17} ions/ cm^2)に照射すると、表面層が非晶質化し、耐亀裂性が向上することを報告した¹⁾。しかし多量に注入した金属の耐亀裂性に及ぼす影響については、十分には明らかにされていない。そこでイットリア安定化 ZrO_2 単結晶に Ag^+ イオンを多量に照射した時の、Agの存在状態と耐亀裂性の関連を調べた。

イオン照射の基板として ZrO_2 を選んだのは、非晶質化の影響をなるべく小さくしようと考えたためである。イオン照射によるセラミックスの非晶質化の傾向は、結合の共有性が大きいほど大きい²⁾。共有結合性の高いSiCは室温でも容易に非晶質化する。サファイアはイオン結合性が大きく、室温では多量にイオン照射しないと非晶質化しない。 ZrO_2 はサファイアに比べさらに結合のイオン性が大きく、非晶質化は困難であろうと考えられる³⁾。

照射イオンとして選んだ Ag^+ は、酸化物との反応性が小さいので、高温まで金属として存在し、耐亀裂性が高温まで維持されることが期待される。

2. 実験方法

試料は9.5m% Y_2O_3 安定化 ZrO_2 単結晶(CERES社製)を使用した。イオン照射面は(100)面とし、単結晶を

(100)面に平行に切断し、ダイヤモンドペーストで鏡面研磨したもの(A)と、あらかじめ鏡面にされたもの(B)を使用した。試料の大きさは約10mmx10mmで、厚さが(A)は約1mm、(B)は0.5mmであった。基板はイオン照射する前に予め1400℃で5時間アニールを行なって、研磨による残留歪を除去した(ZrO₂表面に残留歪のないことは電子チャネリングパターン(ECP)の測定により確認した)。

Ag⁺イオンの照射には日新ハイボルテージ社製の400kVイオン注入装置(NH-400RM)を使用した。加速エネルギーは400keVとし、イオン照射量は $5 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{17}$ ions/cm²の範囲で行なった。イオン照射は室温で行なった。400keVのAg⁺イオンのZrO₂中での飛程は810 Åである。またビームの電流密度は、基板(A)については0.2 μA/cm²以下、基板(B)については2.5 μA/cm²以下であった。

注入されたAgのZrO₂基板中での分布は⁴He⁺イオンを用いたラザフォード後方散乱法で求めた。後方散乱スペクトルの解析は計算機シミュレーション⁴⁾によって行なった。後方散乱はハイボルテージ社製のバン・デ・グラフ型加速器を用い、2MeVのHe⁺ビームで行なった。析出粒子の大きさはX線回折線の半価幅より求めた。この方法で求めた粒子径は大きな誤差を含んでいるので、析出粒子の相対的な大きさを比較することを目的とした。X線回折は理学電気

(株)製の強力X線発生装置(RU-3L)を使用した。電圧40kV、電流は最大80mAまで変化させて行なった。またAgの析出状態を調べるために透過電子顕微鏡観察を行なった。透過電子顕微鏡観察には日本電子(株)のJEM-200CXを使用し、加速電圧200kVで観察を行なった。

イオン照射によるZrO₂単結晶表面の機械的性質の変化を、ヌーブ硬度、ピッカース硬度及びピッカース圧子圧入に伴う亀裂の大きさの測定により調べた。これらの測定には(株)明石製作所製微小硬度計(MVK-E)を使用した。

Fig.1 RBS spectrum for the Yttria-stabilized ZrO₂ irradiated with 400keV Ag⁺ ions to a dose of 5×10^{17} ions/cm² and its simulated curves

3. 実験結果及び考察

3.1 後方散乱スペクトル

Fig. 1に単結晶ZrO₂の(100)面(基板(A))に、400keVのAg⁺イオンを室温で 5×10^{17} ions/cm²照射した時の後方散乱スペクトルとそのシュミレーション曲線を示す。またFig. 2にそのスペクトルのシュミレーションから求めた深さvs. 組成線図を示す。横軸は深さを表し、単位は 10^{15} atoms/cm²で表されている。9.5m%Y₂O₃安定化ZrO₂の場合 1×10^{15} atoms/cm²はおおよそ1.13 Åに相当する。

Fig. 1に見られるように、シュミレーション曲線は後方散乱スペクトルとよく一致している。Zrのシュミレーション曲線において、Ag⁺イオン照射によるZrの相対量の低下がZrO₂の表面下で生じているこ

Fig.2 Composition vs. depth profiles calculated from the computer simulation for the RBS spectrum which is shown in Fig.1

とから、Ag粒子はZrO₂単結晶内部に分布していることがわかる。Fig. 2に示した深さ vs. 組成線図はこのことをよりはっきりと示している。Fig. 2でAg⁺を 5×10^{17} ions/cm²照射した時のAgの最高濃度は約23at%に達している。また最高濃度を示す深さはほぼAg⁺イオンのZrO₂中での飛程(717×10^{15} atoms/cm²)に対応している。従って400keVのAg⁺イオンによるZrO₂及びAgのスパッタリングは比較的少ないと云える。

3.2 Agの粒子径および析出状態

Fig. 3に注入されたAgの粒子径の照射量依存性を示す。Fig. 3には照射後そのまま測定したものと、920℃で5時間アニールした後に測定したものが示してある(いずれも基板(B))。注入されたAg粒子はZrO₂の(100)面に対して、(200)面が配向しており、このX線回折線の広がりより粒子の大きさを求めた。注入されたAgは、照射量が 5×10^{16} ions/cm²以上でx線回折で認めうる程度(>1nm)の大きさの粒子となり、 5×10^{17} ions/cm²の照射量では約11nm程度に成長していた。

Photo. 1にAg⁺イオンを 5×10^{17} ions/cm²照射したZrO₂単結晶(基板(A))の注入層の透過電子顕微鏡写真を示す。写真にみられるように、約10nmの大きさの粒子に平行モアレがみられる。これは、Ag粒子が基板に配向して析出していることに対応していると考えられ、この粒子がAgであると考えられる。この粒子の大きさはx線回折法で求めた粒子径と良く一致している。

Photo. 2に、Photo. 1に示したAg⁺イオン注入層部分を含む表面層の電子回折パターンを示す。Photo. 2に見られるように、ZrO₂の回折スポットの周りに、小さなスポットが規則正しく配列しているのが見られる。ZrO₂の面間隔とこの小さなスポットの面間隔の比は、ZrO₂とAgの格子定数の比に一致している。Y₂O₃安定化ZrO₂もAgも同じく立方晶に属し、いずれも同じ空間群を有している。したがってこの小さなスポットはAg粒子からの回折スポットであり、Ag粒子がZrO₂に配向していることを示している。

なを電子回折のパターンにはZrO₂のハローが含ま

Fig.3 Size of the Ag particles precipitated in the surface layer of the Yttria-stabilized ZrO₂ single crystals irradiated with Ag⁺ ions as a function of ion doses

Photo.1 Transmission electron micrograph for the cross-section of the surface layer of Yttria stabilized ZrO₂ irradiated with 400keV Ag⁺ ions to a dose of 5×10^{17} ions/cm²

Photo.2 The electron diffraction pattern for the surface layer of Yttria-stabilized ZrO₂ which is shown in Photo.1

れていない。このことから Ag^+ イオンを $5 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ 照射した場合も、 ZrO_2 は非晶質化していないように見える。しかしこの点についてはより詳細な検討が必要である。

3.3 イオン照射面の機械的性質

a) ヌープ硬度

Fig. 4に ZrO_2 (100)面(基板(B))のヌープ硬度の Ag^+ イオン照射量依存性を示す。図に見られるように、ヌープ硬度はイオン照射量が $5 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$ の範囲で未照射の20~30%増大した。ヌープ硬度の増大はイオン照射によって表面層に生じた圧縮応力によるものである¹⁾。そして硬度の増大がイオン照射量に依存しないのは、この照射量の範囲内で圧縮応力が飽和しているためと考えられる。安定化 ZrO_2 に400keVの N^+ イオンを照射

した場合、ある照射量を越えると圧縮応力が飽和することが知られている³⁾。すなわち表面層の圧縮応力は低照射量ではイオン照射量に比例して増大する。しかし N^+ イオンの照射量が $1 \times 10^{14} \text{ ions/cm}^2$ を越えると圧縮応力によって菱面体晶が生成し、圧縮応力は飽和する。 N^+ イオンよりも質量の大きい Ag^+ イオン照射の場合、 $1 \times 10^{15} \text{ ions/cm}^2$ の照射量はこの圧縮応力が飽和する領域に入っていると考えられる。

イオン照射量が $1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ になると、ヌープ硬度は未照射のそれと同程度になった。このことは表面層の圧縮応力が解放されたことを示していると考えられる。圧縮応力が解放される機構として ZrO_2 の非晶質化が考えられる。しかし先にも述べたように Ag^+ イオンを $5 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ 照射した表面層を含む断面の電子回折で非晶質化は認められていない。したがって表面層の圧縮応力が解放される機構についてはさらに検討が必要である。

Fig. 4 Knoop hardness(Hk) of the Yttria-stabilized ZrO_2 (100) surfaces irradiated with 400keV Ag^+ as a function of ion doses

b) ビッカース亀裂およびビッカース硬度

Fig. 5に未照射の ZrO_2 単結晶の(100)面および Ag^+ イオンを同面に $5 \times 10^{15} \text{ ions/cm}^2$ 照射したときのビッカース圧子圧入に伴う亀裂の大きさ(C)の圧子荷重(P)依存性を示す(基板(B))。図に見られるように、イオン照射によってビッカース圧子圧入に伴う亀裂の大きさはわずかに小さくなった。

厚さd《Cの表面層に応力 σ_s が一様に分布しているとき、亀裂の大きさは σ_s に

$$\chi \frac{P}{C^{3/2}} = K_{Ic}^2 - 2\psi \sigma_s d^{1/2} \quad (1)$$

と関係づけられる⁵⁾。ここで ψ は定数($\div 1$)である。 K_{Ic} は基板の破壊靱性で $K_{Ic}^2 = \chi P/C^{3/2}$ であたえられ、材料の弾性率および硬度をEとHとして、 $\chi = 0.016 (E/H)^{1/2}$

Fig. 5 Vickers indentation crack size(C) in Yttria-stabilized ZrO_2 (100) surfaces irradiated with 400keV Ag^+ ions to a dose of $5 \times 10^{15} \text{ ions/cm}^2$ as a function of indentation loads(P)

であり、 C_0 は応力のない状態での亀裂の大きさである。式(1)から表面層に応力 σ_s が存在する時も $C \propto P^{2/3}$ の関係が成り立つことが予想され、これは実験結果を説明する。式(1)から残留表面応力を計算すると、Ag⁺イオンを 5×10^{16} ions/cm² 照射した試料について、 $d=0.16 \mu\text{m}$, $E=200\text{GPa}$, $H=16\text{GPa}$ として、 $\sigma_s=-125\text{MPa}$ と見積られる。これは先に示したヌープ硬度が、未照射の場合に比較して約30%増大したことに対応している。またこの応力レベルはイットリア安定化ZrO₂ (13.7mol%Y₂O₃) 単結晶に400keVのN⁺イオンを 1×10^{16} ions/cm² 照射したときに、ZrO₂表面に生成した応力とほぼ一致していた³⁾。

Fig. 6にAg⁺イオンを 5×10^{17} ions/cm² 照射したときのビッカース圧子圧入に伴う亀裂の大きさの圧子荷重依存性を示す。Fig. 6に一緒に示した未照射部のZrO₂単結晶の亀裂の大きさ(C)は圧子荷重(P)の2/3乗に比例する関係を満足している。しかしAg⁺イオンを 5×10^{17} ions/cm² 照射した表面の亀裂の大きさはこの関係を満足せず、ビッカース圧子圧入に伴う亀裂の抑制が表面の残留応力によるものでないことを示している。亀裂の大きさに対するイオン照射の影響は低荷重で大きく、圧子荷重0.25Nではほとんど亀裂の発生は認められなかった。高荷重ではイオン照射の影響は小さくなり、圧子荷重が3N以上になるとイオン照射の影響はほとんど見られなかった。

この時の硬度の圧子荷重依存性をFig. 7に示す。低荷重ではイオン照射した表面の硬度は未照射部のそれよりも小さく、圧子荷重とともに増大し、3N近くまでイオン照射の影響が見られた。

先に述べたように、これらビッカース圧子圧入に伴う亀裂の大きさおよび硬度に影響を与える層の厚さは、飛程の倍として約 $0.16 \mu\text{m}$ である。これに対して未照射部のZrO₂単結晶に生じる亀裂の大きさは圧子荷重が0.25Nで $7.0 \mu\text{m}$, 0.98Nで $18.3 \mu\text{m}$ である。またAg⁺イオンを 5×10^{17} ions/cm² 照射した時の圧子圧入深さは、圧子荷重0.25Nで $1.0 \mu\text{m}$, 0.98Nで $4.7 \mu\text{m}$ である。したがって表面の $0.16 \mu\text{m}$ の変質層が圧子荷重0.25Nの場合、亀裂生成の時で44倍、押し込み深さで6倍の大きさの亀裂生成、圧子圧入に影響を与えていることが分かる。この大きな影響を与える変質層は3.2で述べたように最高濃度で23 at%、粒子径が11nmのAg粒子とZrO₂のナノメータの混合層である。電子回折のところで述べたように、この時ZrO₂は非晶質層ではない可能性が高い。このナノメータ層の耐亀裂性、硬度に与える影響はたいへん興味深い。

Fig. 6 Vickers indentation crack size(C) in Yttria-stabilized ZrO₂(100) surfaces unirradiated and irradiated with 400keV ions to a dose of 5×10^{17} ions/cm² as a function of indentation loads(P)

Fig. 7 Vickers hardness(Hv) for Yttria-stabilized ZrO₂(100) surfaces unirradiated and irradiated with 400keV Ag⁺ ions to a dose of 5×10^{17} ions/cm² as a function of indentation loads(P)

Ag⁺イオンを 5×10^{17} ions/cm²照射後920℃で5時間アニールを行なうと、耐亀裂性は照射後のものと比べ小さくなり、硬度の低下の割合も小さくなった。この時のAg粒子は3.2で述べたように25nm程度に成長しており、かつ後方散乱スペクトルからAgがかなりの割合で揮散していることが認められた。したがって耐亀裂性と硬度の低下の割合の減少がどの要因によるものであるかは定かではない。しかし920℃、5時間のアニール後も耐亀裂性、硬度に対して注入層の影響がみられることから、Agの揮散がなければこの温度におけるアニールによっても、ナノメータ層の効果は持続することが示唆される。アニール時のAgの揮散は高温注入によって防げる可能性がある⁶⁾。この点についてはさらに検討が必要である。

4. まとめ

9.5m%Y₂O₃安定化ZrO₂単結晶の(100)面に400keVのAg⁺イオンを 5×10^{15} ions/cm²～ 5×10^{17} ions/cm²の範囲で照射し、Agの存在状態とZrO₂表面の機械的性質との関連について調べた。その結果、

- 1) 400keVのAg⁺イオン照射によるZrO₂のスバック量は少なかった(～ 5×10^{17} ions/cm²)。
- 2) Agは(200)面が基板に配向して析出していた(> 5×10^{16} ions/cm²)。粒子の大きさは2nm(5×10^{16} ions/cm²)～11nm(5×10^{17} ions/cm²)であった。920℃で5時間アニールすると、24nm(5×10^{17} ions/cm²)まで成長した。
- 3) ZrO₂(100)面のヌーブ硬度はイオン照射量、 5×10^{15} ～ 5×10^{16} ions/cm²の範囲内で20～30%増大した。 1×10^{17} ions/cm²以上の照射量では低下した。
- 4) 未照射、 5×10^{15} ions/cm²照射ZrO₂のビッカース亀裂の大きさ(C)は圧子荷重(P)に対して $C \propto P^{2/3}$ の関係を満たした。 5×10^{15} ions/cm²照射したときの表面の圧縮応力は125MPaと見積られた。
- 5) 5×10^{17} ions/cm²の照射量では、低荷重(P)でビッカース亀裂の発生は抑制された。
- 6) 5×10^{17} ions/cm²照射したZrO₂表面のビッカース硬度は低荷重で未照射部のそれより小さく(0.74)、圧子荷重とともに増大し、3N以上で一致した。
- 7) 920℃で5時間アニールした後も一部Agの揮散にも拘らず大量照射(5×10^{17} ions/cm²)した表面層の影響が認められた。

【謝辞】本研究を遂行するに当たり多大の協力を受けた(株)豊田中央研究所のイオングループ及びx線・電子線グループの皆さんに心から感謝致します。

文献

- 1) 日置辰視、伊藤明生、野田正治、土井晴夫、川本淳一、上垣外修己：粉体及び粉末冶金、35(1988)、271
- 2) C. J. McHargue, G. C. Farlow, G. M. Begun, J. M. Williams, C. W. White, B. R. Appleton, P. S. Sklad, and P. Angelini: Nucle. Instrum. Methods Phys. Res., Set. B, B16(1986)212
- 3) T. Hioki, H. Hasegawa, J. Kawamoto and O. Kamigaito: Advances in Ceramics, Vol. 24: Science and Technology of Zirconia III (1988) to be published.
- 4) Y. Kido and J. Kawamoto: J. Appl. Phys., 61(1987), 956
- 5) B. R. Lawn and E. R. Fuller, Jr: J. Mater. Sci., 19(1984), 4061
- 6) M. Ohkubo and N. Suzuki: Phil. Mag. Lett., 57(1988), 261