超塑性セラミックスの粒界構造と結合状態

東京大学大学院工学系研究科 幾原 雄一 佐久間健人

Fig. 1 SiO₂-TZP 焼結体の TEM 明視野像.

Fig. 2 SiO₂-TZP 焼結体の粒界の高分解能電子顕微鏡像(写真中の点列は EDS 分析を行った領域).

Fig. 3 SiO₂-TZP 焼結体における(a) $\Sigma 17$ 粒界の構造モデル, (b) シミュレーション像(試料厚さ 5 nm, デフォーカス値 -42 nm)および(c) 高分解能像.

Fig. 4 (a) SiO₂-TZP 焼結体の粒界近傍における Y と Si の EDS プロファイルおよび(b) 酸素 K 吸収端の ELNES.

微細粒の TZP (Tetragonal Zirconia Polycrystal; 正方晶ジルコニア多結晶) は超塑性を示すことが知られているが, 特に SiO₂ をドーブした TZP は 1000% を越える大きな超塑性のびを発現することが見出されている⁽¹⁾. Fig. 1 に 5 質量% の SiO₂ をドーブした TZP の微細組織を示す. 写真中, 黒いコントラストの粒子が ZrO₂ 結晶粒子で, 粒界多重点の白いコントラスト

の相がアモルファス SiO₂ である. 高温変形の素過程を考慮する上で, 粒界にアモルファス相が存在するかどうかの確認が重要となる. Fig. 2 に本試料の粒界の高分解能電子顕微鏡像を示すが, アモルファス相などの第二相は観察されない⁽²⁾. Fig. 3 に, Fig. 2 の(a) 粒界の構造モデルとその(b) シミュレーション像を示す. Fig. 3(c) は Fig. 2 の拡大像であるが, 矢印で示したように 1.1 nm の周期性を有する白いコントラスト(チャンネルング)が粒界に沿って観察されており, シミュレーション像と良く一致している⁽³⁾. Fig. 2 の粒界を横切る点列は, 直径約 0.5 nm のプローブを用いて 1 nm 間隔で EDS 分析を行った領域を示す. Fig. 4(a) はその EDS プロファイルであるが, Y と Si が共に粒界近傍に偏析している様子が分かる. Si は ZrO₂ 中には固溶しないと報告されているが, この観察結果は ZrO₂ の粒界極近傍においては Si が固溶することを示唆している. Fig. 4(b) は, 粒界近傍における酸素の K 吸収端の ELNES (Energy Loss Near Edge Structure) である. これより, 粒界直上において酸素の K 吸収端のピークが数 eV 高エネルギー側にシフトしているのが観察される. このスペクトルは酸素の 1s 軌道にある電子が非占有の 2p 軌道に遷移する過程に対応しており, 粒界における化学結合状態が変化していることを示唆している. このことが本試料の大きな超塑性と関連している⁽²⁾.

文 献

- (1) K. Kajihara, Y. Yoshizawa and T. Sakuma: Acta metall. mater., **43** (1995), 1235.
- (2) Y. Ikuhara, P. Thavorniti and T. Sakuma: Acta mater., **45** (1997), 5275.
- (3) Y. Ikuhara, I. Tanaka, P. Thavorniti and T. Sakuma: J. Electro. Micro., **46** (1997), 467.

(1998年9月7日受理)

Grain Boundary Structure and Chemical Bonding State of Superplastic Ceramics; Yuichi Ikuhara*, Taketo Sakuma** (Department of Materials Science, The University of Tokyo, Tokyo)

Keywords: tetragonal zirconia polycrystal; TZP, grain boundary, superplasticity

TEM specimen preparation: ion milling TEM utilized: Topcon-002BF (200 kV)