

(論文)

後方散乱電子回折像法(EBSP法)によるY₂O₃添加ジルコニアの組織評価

Microstructural Analysis of Y₂O₃-stabilized Zirconia by EBSP (Electron backscatter diffraction pattern)



与田利花*
Rika Yoda



大西 隆*(工博)
Dr. Takashi Onishi



工藤高裕**
Takahiro Kudou

The EBSP technique was applied to the microstructural analysis of 3mol% Y₂O₃-stabilized zirconia which has a very fine microstructure. It was found that the phase identification of monoclinic and cubic zirconia was possible with this technique. However, it was difficult to distinguish tetragonal zirconia from cubic zirconia with a high confidence. The results also showed that the EBSP technique is useful for the evaluation of various microstructural characteristics such as grain size, morphology or crystal orientation.

まえばき = Y₂O₃ を添加した部分安定化ジルコニアは、耐熱性・耐摩耗性に優れ、高強度かつ高靱性を有することから、構造用材料や電子部品材料、生体材料として注目されている^{1)~4)}。Y₂O₃ 添加ジルコニアでは、正方晶から単斜晶への相変態によって強靱化されることがわかっており、より靱性を向上させるために、Y₂O₃ など安定化剤の種類や濃度、結晶粒径、組織形態などが影響因子として検討されている^{1)~3)}。一方、相変態は、高湿度雰囲気中で 200 ~ 300 の等温保持をした場合にも発生し、強度が低下する低温劣化の原因となっていることもわかっており、この場合には、相変態を抑制することが要求される^{1), 2), 4)}。このように、相変態の制御は Y₂O₃ 添加ジルコニアの材料開発において重要な課題であり、それとともに、相変態後の材料の相同定や組織形態を正確に評価する組織評価技術も重要になってくる。

現在、相同定や組織形態の観察には透過電子顕微鏡 (TEM) がおもに用いられているが、TEM には観察視野が狭いというデメリットがある。これに対し、後方散乱電子回折像 (Electron backscatter diffraction pattern; EBSP) を用いた組織解析法 (以後、EBSP 法) は走査電子顕微鏡 (SEM) を使用するため、広範囲の組織評価が可能である。EBSP 法の原理や解析システムについては、これまでに多くの解説や書籍が発行されているので^{5)~9)}、ここでは詳細説明を省くが、電子線が照射された点から発生する EBSP の図形的特徴が、結晶構造 (結晶系、空間群、格子定数など) および結晶方位によって一義的に決まるという原理を利用した解析法である。得られた結晶方位データから、相の相同定や粒径評価など多様な組織解析に展開できることが特徴である。

これまで、セラミックスでは、Al₂O₃、SiC、-Si₃N₄、

BaTiO₃ などを対象に EBSP 法を用いて方位解析を実施した例が報告されている^{10)~15)}。また、ジルコニアについては、結晶粒径が数 μm の比較的粗大な組織を持つ立方晶ジルコニアに対して Katrakova らの報告¹²⁾ がある。

本稿では、単斜晶ジルコニアおよび複相の Y₂O₃ 添加ジルコニアの相同定および組織評価に EBSP 法を適用した結果を報告する。

1. 単斜晶ジルコニアの方位解析

複相ジルコニアを EBSP 法によって相同定するためには、各相の正確な結晶構造データベース (空間群、格子定数など) が必要となる。特に、単斜晶は結晶構造の対称性が低いので、格子定数によって形成される EBSP が大きく異なることから、より正確な情報が必要となる。さらに、実際の EBSP とデータベースから求まる計算上の EBSP との比較で解析するので、十分に鮮明な EBSP が得られるかどうか非常に重要である。

そこで、単斜晶単相材を使用して単斜晶ジルコニアの方位解析を試みた。解析には、市販の高純度 (99.999%) ジルコニア粉末を原料とした焼結材を使用し (表 1)、試料表面をコロイダルシリカ研磨によって平滑かつ研磨による外的ひずみを除去した状態に仕上げた後、カーボン蒸着を施した。解析は、電界放出型走査電子顕微鏡

表 1 供試料の相構成
Table 1 Phase composition of specimens

Specimen	Phase	Material
M	Monoclinic	Pure zirconia (99.999%)
TC	Tetragonal (75%) Cubic (25%)	3mol%Y ₂ O ₃ -stabilized zirconia
MC	Monoclinic (75%) Cubic (25%)	3mol%Y ₂ O ₃ -stabilized zirconia

* 鋼コベルコ科 加古川事業所 ** 技術開発本部 材料研究所

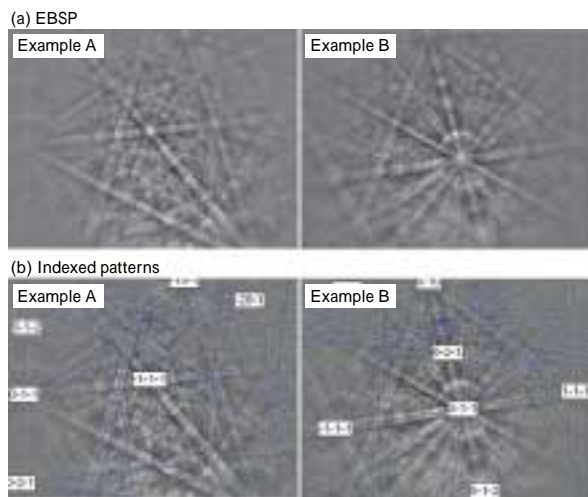


図1 単斜晶単相ジルコニアから得られたEBSPおよび結晶方位解析の例

Fig. 1 Examples of EBSP from monoclinic zirconia
(a) EBSP images, (b) Indexed patterns

(Field emission scanning electron microscope; FESEM, 機種名カルツァイス製 LEO-1530VP) に装着した HKL Technology 社の CHANNEL 5 システムを使用した。

図1(a)に、単斜晶単相ジルコニア材から得られたEBSPの一例を示す。鮮明なバンドが10本以上検出されていることが確認でき、単斜晶からも非常に質の良いEBSPを得ることに成功した。また、(b)にこれらのEBSPに対する方位解析(指数付け)結果を示す。図中の青線が、結晶構造データベースに基づいた理論上のバンド位置を表している。実際に検出されたバンドと非常に良く一致しており、データベースが適切であることを示している。

次に、 $5 \times 5 \mu\text{m}$ の領域をステップサイズ $0.05 \mu\text{m}$ で方位解析した結果を図2に示す。(a)のBand contrastはEBSPの鮮明さを表す指標であり、マップでは白色で表されている箇所ほどそこから得られたEBSPが鮮明であることを意味している。結晶粒界ではEBSPが不鮮明になることから、黒色の点が連なっている線状の領域を結晶粒界と見なすことができる。これらの図から、測定領域に含まれる多数の結晶粒のほぼすべてから非常に鮮明なEBSPが得られたこと、さらに、これらの結晶粒はそ

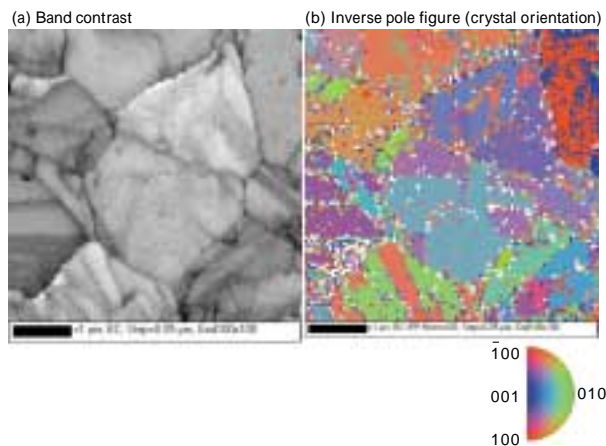


図2 単斜晶単相ジルコニアの(a)Band contrast マップおよび(b)結晶方位マップ

Fig. 2 (a) Band contrast map and (b) inverse pole figure map for monoclinic zirconia

の結晶方位の違いから、結晶粒径 $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ 程度の微細組織であるということがわかる。

以上の結果から、単斜晶ジルコニアに対してEBSP法が適用可能なことが検証された。

2. 複相ジルコニアの相同定および組織解析

解析には、表1に示す通り、単斜晶と立方晶から成る複相ジルコニア(以後、試料MC)および正方晶と立方晶の複相ジルコニア(試料TC)の2種類を使用した。いずれも、3mol%の Y_2O_3 を添加したジルコニア(東ソー製TZ-3YB)の焼結材である。試料MCは、試料TCと同等の材料を、オートクレーブにて 120°C 、 0.48MPa 、100%RHの水蒸気雰囲気下で相変態させることによって得られた材料であり、X線回折および状態図から単斜晶が75%、立方晶が25%であることがわかっている。試料調整方法、解析装置は前述の単斜晶単相ジルコニアの場合と同様である。

2.1 単斜晶/立方晶

まず、試料MCの任意の点から得られるEBSPに対して、単斜晶/立方晶の相同定信頼性を検証した。その一例を図3に示す。ここで、MAD(Mean angular deviation)

	Indexed pattern	Phase	MAD
Example A		Monoclinic	0.785
		Cubic	No solution
Example B		Cubic	0.622
		Monoclinic	1.424

図3 試料MCの相同定解析の一例
Fig. 3 Examples of phase identification for specimen MC

とは、解析結果の精度を表す数値である。実際に検出されたEBSPのバンドと理論上のバンドとの角度差を表しており、MADが小さいほど解析結果の精度が良いことを表す。

解析例Aでは、得られたEBSPは立方晶とは判定されず、単斜晶としてMAD=0.785と信頼性のある解析結果が得られた。また、解析例Bに対しては、立方晶、単斜晶のいずれの解も算出されたが、単斜晶としての解はMADが1.424と解析精度が低く、MAD=0.622の立方晶を正しい解であるとみなすことができる。これらの結果より、検出されるEBSPに対する単斜晶/立方晶の同定においては、誤った同定はされず信頼性が高いことを検証できた。

そこで次に、試料MCの1×1μmの領域を0.02μmステップで解析した結果を図4に示す。(a)は相同定結果を示しており、単斜晶として同定された箇所を赤色で、立方晶を青色で表している。白色部は相同定や方位解析が不可能であった領域であり、EBSPが不鮮明となる、結晶粒界あるいは相変態によるひずみの高い領域に対応していると考えられる。図4(b)にそれぞれの相の結晶方位を示すが、これらの図から、単斜晶は約0.2μmの微細結晶粒であることがわかる。さらに、マップの左上部に存在する長さ0.3~0.4μmの2つの立方晶は同色であり、同一の結晶方位であることを意味している。し

たがって、これらは相変態前にはひとつの結晶粒であった可能性が高く、結晶粒の一部が単斜晶に相変態したものと考えられる。このような組織形態がEBSP法によって観察されたことは非常に興味深く、今後、相変態時の母相と析出相の方位関係の解析などにも応用できるものと期待できる。

2.2 正方晶/立方晶

まず、前述の単斜晶/立方晶と同様に、正方晶/立方晶の相同定信頼性を検証した。図5に、試料TCから得られたあるEBSPおよびそれに対する解析結果を示す。解1は、正方晶として、解2は立方晶としてそれぞれ解析されている。MADは正方晶のほうが0.445と低い値となっており、正方晶として同定した解1が正しい解析結果であるようにみえる。しかしながら、立方晶のMADも0.529と低い値で、かつ、正方晶のMADとの差も僅かである。さらに、実際のEBSPのバンドと理論上のバンド(赤線)の比較においても非常に良く一致していることがわかる。したがって、正しい解が立方晶である可能性を完全には否定できない。以上の結果から、現在の技術では、Y₂O₃添加ジルコニアの正方晶と立方晶を精度良く判別するのは困難であることが明らかとなった。

そこで試料TCに対し、立方晶単相と仮定して5×5μmの領域の結晶方位解析を行った。Band contrastおよび結晶方位を図6に示す。また、結晶方位データを基に、

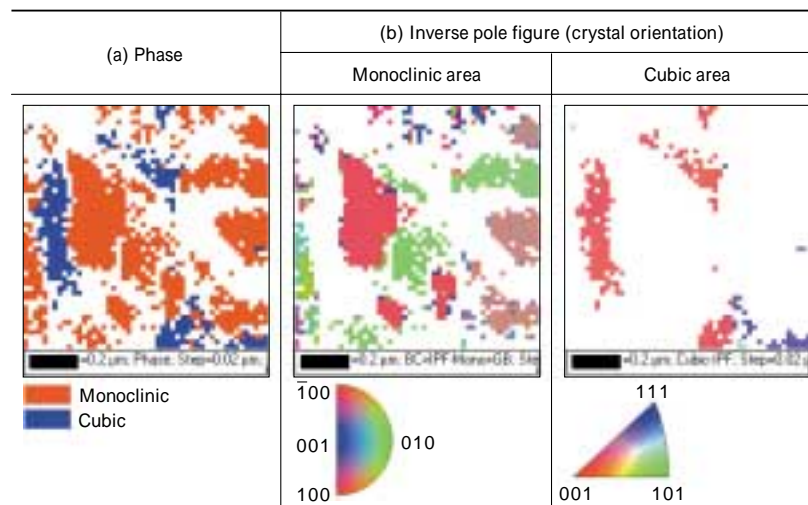


図4 試料MCの相同定結果および各相の結晶方位

Fig. 4 (a) Phase identification map and (b) inverse pole figure maps for specimen MC

EBSP	Solution 1	Solution 2
Phase	Tetragonal	Cubic
MAD	0.445	0.529

図5 試料TCから得られたEBSPに対する相同定結果の例

Fig. 5 Example of phase identification for specimen TC

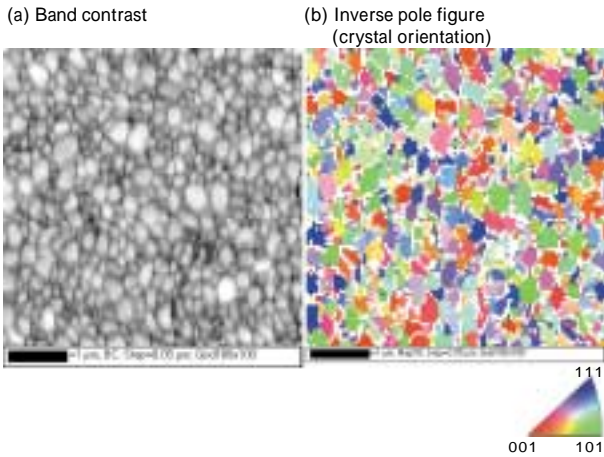


図6 試料TCの(a)Band contrast マップおよび(b)結晶方位マップ

Fig. 6 (a) Band contrast map and (b) inverse pole figure map for specimen TC

方位差が5°以上の境界を結晶粒界とみなして結晶粒径分布を算出した結果を図7に示す。これらから、試料TCは、平均結晶粒径0.29 μmの均一な等軸粒組織であること、特別な配向性を持っていないことがわかった。

以上の結果から、正方晶/立方晶の複相材に対しては、相同定は困難なものの、組織形態や結晶粒径の評価などにEBSP法が有効であることがわかった。

むすび = 微細組織を有するY₂O₃添加ジルコニアの相同定および組織評価にEBSP法を適用し、単斜晶と立方晶の判別が可能なこと、および、正方晶と立方晶を精度良く判別することは困難であるものの、粒径や形態評価には有効であることを明らかにした。

EBSP法は比較的新しい解析法であり、検出カメラの高感度化や解析システムの高度化など、装置機能は年々著しく向上している。また、試料調整を含めた測定解析技術にも技術開発の余地が多く残されており、今後、解析精度の向上にともなってEBSP法の適用範囲も拡大するものと思われる。ジルコニアのみならず多くの微細組織材料の組織解析にとって有効な解析法となることが大いに期待される。最後に、測定および解析にご協力いただいた、カールツァイス株の立花繁明氏、海老澤正晴氏、HKL Technology A/SのDr. Patric Trimby、Dr. Ali Gholiniaに感謝の意を表す。

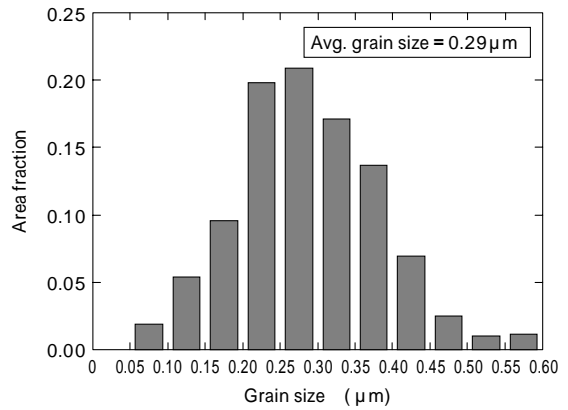


図7 試料TCの結晶粒径分布

Fig. 7 Grain size distribution of specimen TC

参考文献

- 1) 佐久間健人：耐火材料，Vol.138（1990）p.9.
- 2) 八島正知ほか：金属，Vol.66, No.3（1996）p.203.
- 3) 阿部富士雄ほか：金属材料技術研究所研究報告集，Vol.22,（2000）p.435.
- 4) 池田賢一ほか：BOUNDARY，Vol.18, No.11（2002）p.8.
- 5) 坂公恭：結晶電子顕微鏡学，（1997）p.99, 内田老鶴園
- 6) V. Randle：Microtexture determination and its application,（1992）The Institute of Materials.
- 7) Edited by B. L. Adams et al.:Electron Backscatter Diffraction in Materials Science,（2000）Kluwer Academic/Plenum Publishers.
- 8) 鈴木清一：まてりあ，Vol.40, No.7（2001）p.612.
- 9) 与田利花ほか：R&D 神戸製鋼技報，Vol.52, No.2（2002）p.66.
- 10) M. L. Mulvihill et al.：Z. Metallkd., Vol.89, No.8（1998）p.546.
- 11) Y. Yasutomi et al.：J. Ceram. Soc. Japan, Vol.106, No.10（1998）p.980.
- 12) D. Katrakova et al.：Prakt. Metallogr., Vol.39, No.12（2002）p.644.
- 13) 安富義幸ほか：セラミックス，Vol.37, No.2（2002）p.84.
- 14) D. M. Saylor et al.：Acta Mater., Vol.51, No.13（2003）,p.3663.
- 15) 上辻晴智ほか：日本機械学会関西支部定時総会講演会講演論文集，Vol.78th,（2003）,p.5.25.