

B

後方散乱電子回折像法 (EBSP法) によるセラミックスの組織評価

後方散乱電子回折像 (Electron backscatter diffraction pattern ; EBSP) 法とは、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^{1)~5)}。

得られた結晶方位データから相の同定や粒径評価など多様な組織解析に展開できること、走査電子顕微鏡 (SEM) を使用するため、透過電子顕微鏡を用いた組織評価と比較すると、より広範囲の評価が可能であることが特徴である。

セラミックスの組織評価へのEBSP法の適用事例は、鉄鋼やアルミなど金属材料と比べると非常に少ない。これは、セラミックスが持つ材料特性がEBSPの検出や解析を困難にしていることが理由の一つである。

本稿では、単斜晶ジルコニアおよび複相の酸化イットリウム (Y_2O_3) 添加ジルコニアの相同定および組織評価結果を例として、セラミックスへのEBSP法適用について報告する。



B-1 セラミックスへのEBSP法の適用における課題

- 1) 坂公恭 : 結晶電子顕微鏡学, (1997), p.99, 内田老鶴園
- 2) V.Randle : Microtexture determination and its application, (1992), The Institute of Materials.
- 3) Edited by B.L.Adams et al.: Electron Backscatter Diffraction in Materials Science, (2000), Kluwer Academic/Plenum Publishers.
- 4) 鈴木清一 : までりあ, Vol.40 (2001) No.7, p.612.
- 5) 与田利花ほか : R&D神戸製鋼技報, Vol.52 (2002) No.2, p.86
- 6) M.L.Mulvihill et al.: Z. Metallkd., Vol.89 (1998) No.8, p.546
- 7) Y.Yasutomi et al.: J. Ceram. Soc. Japan, Vol.106 (1998) No.10, p.980
- 8) D.Katrakova et al.: Prakt. Metallogr., Vol.39 (2002) No.12, p.644
- 9) 安富義幸ほか : セラミックス, Vol.37 (2002) No.2, p.84
- 10) D.M.Saylor et al.: Acta Mater., Vol.51 (2003) No.13, p.3663
- 11) 上辻靖智ほか : 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.

これまで、セラミックスでは、 Al_2O_3 、 SiC 、 $\beta-Si_3N_4$ 、 $BaTiO_3$ 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^{6)~11)}。また、ジルコニアについては、結晶粒径が数 μm の比較的大きな組織を持つ立方晶ジルコニアに対してKatrakovaらの報告⁸⁾がある。

これらセラミックスのおもな特性とそれに対応するEBSP法の技術課題を第1表に示す。

一般に、セラミックスは対称性の低い結晶構造であることが多く、得られるEBSPの品質 (鮮明さ) は低い傾向にある。また、絶縁体のため、試料表面にカーボンなどの導電性物質を蒸着する必要があり、EBSPは試料表面から深さ数十nmのごく浅い領域で起こる現象のため、蒸着膜の影響によりEBSPの品質はさらに低下する。

このような材料に対し、できる限り高品質のEBSPを検出するには、試料調整条件、検出条件、

SEM条件などあらゆる条件を最適化することが要求される。

また、検出に成功したEBSPを方位解析する際には、実際のEBSPと結晶構造データベース (空間群、格子定数など) から求まる計算上のEBSPとのマッチングで結晶方位を決定するので、使用するデータベースは解析試料と正確に一致している必要がある。しかしながら、多くのセラミックスでは、組成比のバリエーション、あるいは、第3元素の添加などにより、既知のデータベースとは格子定数がわずかに異なっている場合が少なくない。

以上のように、EBSP法をセラミックスに適用するには複数の技術課題を同時にクリアしなければならず、金属材料に比べると非常に難易度が高い。

第1表 セラミックスの解析における課題

材料特性	問題点	要求される技術
絶縁体	蒸着膜によりEBSP品質が低下する 連続測定中のSEM安定性が低い	EBSP品質とSEM安定性を両立する 蒸着条件、測定条件
結晶構造の対称性が低い	EBSP品質 (鮮明さ) が低い	試料調整、EBSP検出、測定、解析の 各条件の最適化
類似した物質が多い	結晶構造データベースの不一致 の場合、方位解析が不可能	最適データベースの選択、作成
ポイド、もろい	測定面の平滑化が困難	試料調整条件の最適化

B-2 ジルコニアの組織評価

Y_2O_3 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^{12)~15)}。

Y_2O_3 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硬化されることがわかっており、さらなる靱性向上のために種々の影響因子が検討されている^{12)~14)}。

- 12) 佐久間健人 : 耐火材料, Vol.138 (1990), p.9.
- 13) 八島正知ほか : 金属, Vol.66 (1996) No.3, p.203.

一方、相変態は、高湿度雰囲気中では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^{12),13),15)}。

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。

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ため、前述のような技術課題の影響が大きい。

そこで、まず、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（第2表）、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。

第2表 供試料の相構成

試料	相	材 料
M	単斜晶	純ジルコニア(99.999%)
MC	単斜晶、立方晶	3mol%Y ₂ O ₃ 添加ジルコニア
TC	正方晶、立方晶	3mol%Y ₂ O ₃ 添加ジルコニア

解析は、電界放出型走査電子顕微鏡（Field emission scanning electron microscope ; FESEM、機種名カールツァイス製LEO-1530VP）に装着したHKL Technology社のCHANNEL 5システムを使用した。

第1図(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。

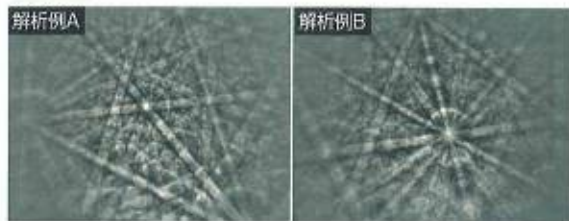
また、(b)にこれらのEBSPに対する方位解析（指数付け）結果を示す。図中の青線が、結晶構造データベースに基づいた理論上のバンド位置を表している。実際に検出されたバンドと非常に良く一致しており、データベースが適切であることを示している。

次に、5×5μmの領域をステップサイズ0.05μmで方位解析した結果を第2図に示す。

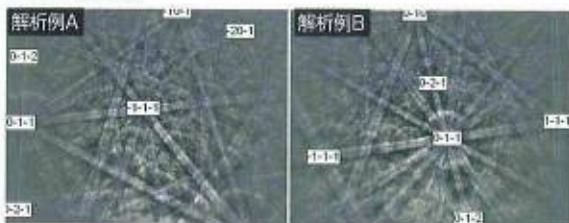
(a)のバンドコントラスト（Band contrast）はEBSPの鮮明さを表す指標であり、マップでは白色で表されている箇所ほどそこから得られたEBSPが鮮明であることを意味している。

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

(a)EBSP



(b)方位解析後

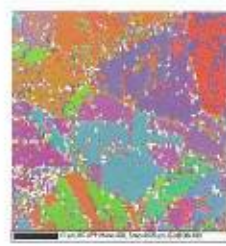


第1図 単斜晶単相ジルコニアから得られたEBSPおよび結晶方位解析の例

(a)バンドコントラスト



(b)結晶方位



第2図 単斜晶単相ジルコニアの (a)バンドコントラストマップおよび(b)結晶方位マップ

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の結晶方位の違いから、結晶粒径0.2~1μm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。

複相ジルコニアの相同定および組織解析

解析には、第2表に示すとおり、単斜晶と立方晶から成る複相ジルコニア（以後、試料MCと記す）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Y₂O₃を添加したジルコニアの焼結材である。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。

1.単斜晶/立方晶

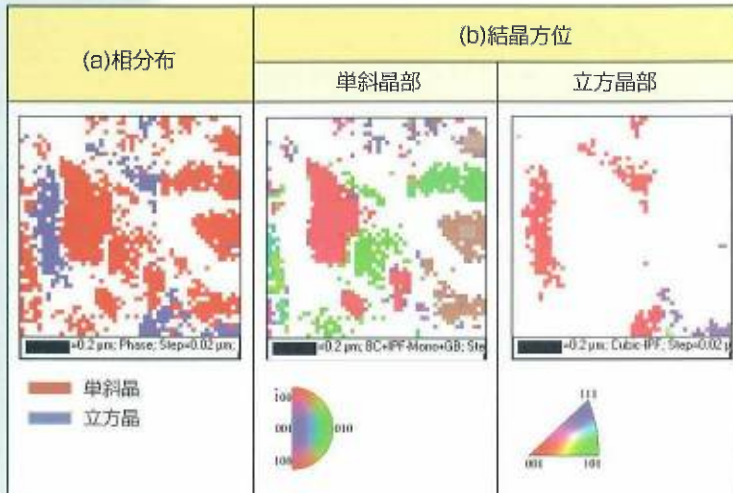
試料MCの1×1μmの領域を0.02μmステップで解析した結果を第3図に示す。

(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

14)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.
15)池田賢一ほか：BOUNDARY, Vol.18 (2002) No.11, p.8.

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。

第3図(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 $0.2\mu\text{m}$ の微細結晶粒であることがわかる。



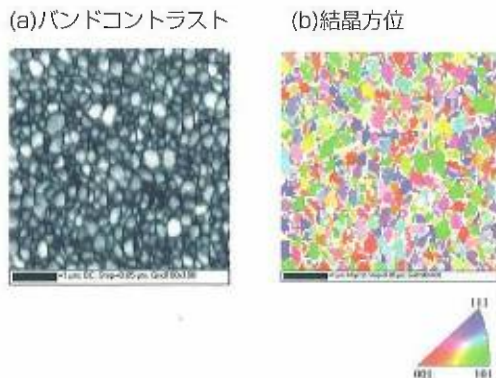
第3図 試料MCの相同定結果および各相の結晶方位

さらに、マップの左上部に存在する長さ $0.3\sim 0.4\mu\text{m}$ 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。

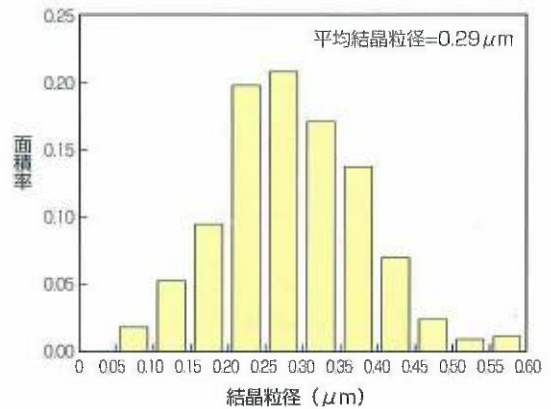
2. 正方晶／立方晶

Y_2O_3 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、現状では困難であることがわかっている¹⁶⁾。そこで試料TCに対し、立方晶単相と仮定して $5\times 5\mu\text{m}$ の領域の結晶方位解析を行った。バンドコントラストおよび結晶方位を第4図に示す。



第4図 試料TCの(a)バンドコントラストマップおよび(b)結晶方位マップ

また、結晶方位データを基に、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第5図に示す。



第5図 試料TCの結晶粒径分布

これらから、試料TCは、平均結晶粒径 $0.29\mu\text{m}$ の均一な等軸粒組織であることがわかった。

以上の結果から、正方晶／立方晶の複相材に対しては、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。

セラミックスへのEBSP法の適用例として、微細組織を有する Y_2O_3 添加ジルコニアの相同定および組織評価において、単斜晶と立方晶の判別が可能なこと、および、正方晶と立方晶の複相材に対しては粒径や形態評価に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セラミックス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、カールツァイス株式会社の立花繁明氏、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。

[加古川事業所 技術室 与田利花]

16) 与田利花ほか：R&D 神戸製鋼技報, Vol.55 (2005) No.1, p.56