卒 業 論 文

YAG レーザーを用いた金属セラミックス接合の開発

高知工科大学

物質・環境システム工学科

物質工学講座

渡邊 聖子

2001年3月

目 次

1. 序論

1-1.	これまでの金属セラミックス接合	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	2
1-2.	研究目的・・・・・・・・・	• •	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	2

2. 実験内容

2-1.	レーザーアブレーション法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4
2-2.	サンプル作製方法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	5
2-3.	AFM 観察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	6
2-4.	X 線回折実験 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	8
2-5.	SEM による表面観察、EDX による元素分析 ・・・・・・・・・・・・・・・・ 1	2
2-5.	ビッカース硬度試験・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	17
2-6.	TEM 観察、電子線回折像評価 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	19
3.	まとめ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 2	22
4.	参考文献 ••••••	23
5.	謝辞 ••••••	24
6.	付録	25

1. 序論

1-1. これまでの金属セラミックス接合

セラミックスと金属の接合体は実に様々な分野で有用に用いられており、多様性に富んでいる。両者の複合化による利用法を素材形態により分類して Table1-1.1 に示す。

るのです。ビンマンノハロ並属の小川な						
素材の形態	呼称	利用法の例				
マトリックス + 粒子(点)	海合 材料	分散強化型合金・サーメット				
マトリックス + 繊維(線)	夜口仍村	FRM(セラミックス強化合金)				
バルクェ 神時(西)	表面被履	各種コーティング				
	表面改質	メタライジング(ろう付け前処理)				
	按今,按美,按今	ハイブリッド構造の各種部品・				
ハルク + ハルク (禅)	按口"按目"按口	金属ホルダーによるセラミックスの使用例				

Table1-1.1 セラミックスと金属の利用法

これらの利用法のいずれの場合においても、接合及び接合界面における問題の解決法は次の2点に集約される。第1に、セラミックス-金属間に結合力を生じさせる方法であり、第2 に接合界面に生じる熱応力に起因するクラック発生の防止法である。接合法の概念を「バル グ同士の接合」と捉え、次のページのFig1-1.1のように示される。

この図で示すように、セラミックスと金属の接合には種々の方法がある。その中で現在最 も技術の確立が待たれているものは、耐熱構造材料としてのSi₃N₄や、SiC等の比酸化物系セ ラミックス及び高純度のA₂O₃やZrO₂等を、耐熱性の高い方法で金属と接合する技術である。 接合部に耐久性が求められる場合は、一般に高温で接合が行われる。その結果、接合後の冷 却途上に、セラミックスと金属の熱膨張差に起因する熱応力が接合界面に発生し、セラミッ クス中に亀裂が発生する原因となる。この点をいかに処理するかが安定した接合強度を得る ための重要な因子となっている。

1-2. 研究目的

我が大学が在る高知県土佐山田町は、江戸時代から「土佐打刃物」の町として、家庭用の 包丁、農作業用、材木用の鎌等の生産が盛んである。江戸時代頃、材料となる鉄は「たたら」 によって作られていたが、現在では鉄鉱石とコークスを用いた「間接製法」による鉄が用い られている。一般に「たたらによって得られた鉄は現代鉄よりも錆び難く、長持ちする」と よく言われる。しかし、刃物は普段、水気や酸、さらに、食塩等が多く存在するところで使 われ、鉄にとっては過酷な環境である。そこで、現在用いているのがステンレスである。ス



Fig1-1.1 セラミックスと金属バルグ接合法の分類

テンレスは鉄に Cr や Ni を混ぜて合金化することで、過酷な条件に耐えられるようにするの だが、やはりこれも長年使用しているうちに、効き目が薄れてくる。

そこで、最近さびない包丁を開発する上で注目され始めたのが、「セラミックス」である。 セラミックスは、ステンレスよりもはるかに硬く、融点が高く、さらに耐腐食性にも優れて いる。だが、硬いがゆえに、製品にするには非常に困難で、コストがかかる。鉄のような加 工のしやすさと、セラミックスの耐食性、耐熱性がうまく絡み合う接合材料が開発されると、 刃物用として利用できるだけでなく、産業全体で活躍できる材料となることも期待される。

しかし、現在行なわれているバルグ接合では、機械的接合強度の問題があり、接合部分の 脆化の微視的解明することが困難である。また、異質な原子結合の接合を作ることが困難で ある事も原因の一つである。

そこで本研究では、普段、セラミックスの加工に用いられるレーザーを用いて、レーザー アブレーション法でセラミックス薄膜を作り、金属のコーティング材料としての金属セラミ ックス接合を試みた。アブレーションすることで、薄膜表面の原子結合の接合での問題点が 解消されるのではないかと期待される。この機械的強度、接合面の観察等の検証をし、実用 化を目標として、研究を行った。

2. 実験内容

2-1. レーザーアブレーション法

レーザーアブレーション法とは二つの単語「Laser」と「Abrasion」から成る。Abrasion には「擦り減り、磨滅、磨耗、すり傷」などの意味があり、つまりはがすことを意味してい る。レーザーを照射することによって、ターゲットとなる物質から、その材料をはがすこと をレーザーアブレーションという。

蒸着法には CVD などの方法が使われる。CVD 法を利用すると、短時間で薄膜を作製することができるが、基板温度の変化や、蒸着の際に H₂ ガスを利用するため、非常に危険を伴う。 レーザーアブレーションは基板温度を自由変化できるでなく、積層が容易にでき、さらに、 ターゲットとなる材料の組成が崩れにくいという利点を備えているので、レーザーアブレー ション法による薄膜蒸着を行った。

使用するレーザーは YAG レーザーを用いた。YAG レーザーとはイットリウムアルミニウム ガーネットの略で、化学式 Y₃AI₅O₁₂ の透明な結晶である。この結晶の中に不純物としてネオ ジウム Nd が 0.05wt%程度含まれており、Nd³⁺イオンの励起準位 ⁴F_{3/2} から 4I_{11/2}への遷位によ り 1064nm のレーザー発振が得られる。光源としては、基本波長 1064nm の Q-swYAG レーザー と Q スイッチされた 1064nm の光を非線形光学結晶により第 2 高調波の 532nm、あるいは第 4 高調波の 266nm に波長変換した高調波の YAG が用いられいる。

今回使用したレーザーアブレーション装置の仕様は以下のとおりである。

- B.Mindustries 社製 Nd:YAG Compact Laser 5013-DNS
- ・能動媒体 Nd:YAG
- ・操作モード 電気 光学 Q-switch
- ・波長 532nm
- ・繰返し速度 10Hz
- ・外出力 > 400mJ(532nm)
- ・ビーム直径 9mm
- ・スペクトル幅 ~1cm⁻¹
- ・パルス接続時間 5~10ns

この研究で使用したサンプルは以下の手順で作製した。

基板となる材料を適当な大きさに切る。

セロハンテープなど粘着性のあるテープを用意し、基板が少しだけ隠れるように張 り合わせる。

この状態で蒸着を行なう。

蒸着が終了したら粘着テープをはがし、粘着部分を洗浄する。



Fig2-1.1 サンプル作製方法

今回の研究で作製したサンプルは次の14パターンである。

			R0C > > > >		
試料 No.	基板材料	基板温度	ターゲット	照射パワー(mJ)	照射時間
10	Glass	室温	Zr0 ₂	337	1.5
11	Glass	室温	Zr0 ₂	337	1.0
12	Glass	室温	Zr0 ₂	316	1.0
13	Glass	室温	Zr0 ₂	295	1.0
14	Glass	室温	Zr0 ₂	274	1.0
15	Glass	室温	Zr0 ₂	253	1.0
16	Glass	室温	Zr0 ₂	274	1.5
17	Glass	室温	Zr0 ₂	253	1.5
18	Glass	室温	Zr0 ₂	295	1.5
19	Glass	室温	Zr0 ₂	316	1.5
20	SUS410	400	Zr0 ₂	337	2.0
21	SUS410	室温	Zr0 ₂	337	2.0
22	SUS410	500	Zr0 ₂	337	2.0
23	SUS410	600	$Zr0_{2}$	337	2.0

Table2-1.1 作製したサンプルの一覧

基板温度を常温にして作製したサンプルのみに ~ までの処置を施した。

2-3. AFM 観察

この実験では、粘着テープを貼ることでできた試料の段差の3次元写真を撮るとともに、 試料の膜厚を測定し、レーザーアブレーション法を用いた際のレーザー照射パワーと照射時 間の関係を調べた。

AFM 装置の原理

AFM(原子間力顕微鏡)は、SPM (走査型プローブ顕微鏡)の一つ であり、探針とサンプルに間に働 く力を測定して画像化する顕微鏡 である。試料表面の凹凸を mm~ µmのスケールで3次元的に観察 することができ、その解像度は高 分解能走査型電子顕微鏡より優れ ている。大気中で測定可能で、セ ラミックスや有機物等の絶縁体や、 ゲル状の柔らかい試料も観察する ことができる。「contact mode AFM」は、AFMのなかで最も初期に 開発された測定モードである。



Fig2-2.1 AFM の原理

探針をつけたカンチレバーをサンプルに近づけると、ファンデルワールス力や斥力によって、 カンチレバーがたわみ、変位する。contact mode AFM では、カンチレバーの先端部にレーザ ー光を当て、その反射光の位置を感知することによって、カンチレバーの変位を検出する。検 出されるカンチレバーの変位は作用する力をあらわしており、その変位(すなわち力)を一 定に維持するために、フィードバックによりサンプルを乗せたピエゾ素子の Z 軸を上下に運 動させる。また同時に X,Y 方向にもピエゾ素子をラスタースキャンし、これらの X,Y,Z 軸のコントロール信号を元に3次元の表面像を描く。

実験方法

薄膜の評価は以下のようにした。

右の図のように二点取り、それぞれの点を通った直線を引く。 この2本の線が90 を取るように、線を引き、直角三角形を作る。



右の図で言うと2番目に短い辺がこの段差の値になる。

このような 2 点を 10 箇所とり、10 の測定値の平均を取った。試料 15 については膜厚が薄 すぎて測定できなかった為、今回の実験では省くことにした。測定の際、所々に凸凹が見ら れたが、測定値を選ぶ際はそのような場所は除いた。実験に用いたサンプルは以下のもので ある。

試料 No.	基板材料	基板温度	ターゲット	照射パワー(mJ)	照射時間
10	Glass	室温	Zr0 ₂	337	1.5
11	Glass	室温	Zr0 ₂	337	1.0
12	Glass	室温	Zr0 ₂	316	1.0
13	Glass	室温	Zr0 ₂	295	1.0
14	Glass	室温	Zr0 ₂	274	1.0
16	Glass	室温	Zr0 ₂	274	1.5
17	Glass	室温	Zr0 ₂	253	1.5
18	Glass	室温	Zr0 ₂	295	1.5
19	Glass	室温	Zr0 ₂	316	1.5

Table2-2.1 実験に使用したサンプルの一覧

実験結果及び考察

3D 写真で撮った薄膜表面 の写真は以下のようになった。 粘着テープで隠していた部分 を境に、くっきりと段差があ るのが解かった。所々に盛り 上がった場所が見られるが、 これは蒸着の際にできたもの と考えられる。この後、段差 の計測を行なったが、このよ うな盛り上がったところは、 除いて計測をした。



Fig2-2.2 薄膜の 3D 写真

次の Fig:2-2.3 は、薄膜蒸着量の時間変化を示している。このグラフにより ZrO2 は、ほぼ比例の関係を撮りながら、蒸着されているのが解かる。さらに、パワーが 290mJ 以上になると 蒸着量が急に増えている。一定厚さ以上の薄膜を形成させるには、ある程度のレーザーパワ - (295mJ 以上)が必要であることがわかった。



2-3 X 線回折実験

薄膜の表面構造を調べる為に、X線回析による薄膜表面構造の評価を行なった。

X 線回折の原理

X 線回折法とは、結晶などの 原子配列に関する情報を得る分 析法で、未知材料の種類を探る のに使用される。その原理は、 X線が結晶に照射された場合、 結晶格子面で反射し、お互いに 干渉(回折)しあうので、次の Braggの条件を満たす方向の回



Fig2-3.1 ブラッグ条件

折線のみ強度が増大し、他は打ち消し合って観測されない。





d:結晶の面間隔

:入射角

を測定することによってdを求め、これによって未知物質を同定する。

実験方法

実験に用いたサンプルは、以下の通りである。

サンプル名	基板材料	基板温度	ターゲット	照射パワー(mJ)	照射時間
No.10	Glass	室温	Zr0 ₂	337	1.5
No.11	Glass	室温	Zr0 ₂	337	1.0
No.18	Glass	室温	Zr0 ₂	295	1.5
No.19	Glass	室温	Zr0 ₂	316	1.5
No.20	SUS410	400	Zr0 ₂	337	2.0
No.21	SUS410	室温	Zr0 ₂	337	2.0
No.22	SUS410	500	Zr0 ₂	337	2.0
No.23	SUS410	600	Zr0 ₂	337	2.0
SUS410					
Zr0 ₂					
Glass					

Table2-3.1 実験に使用したサンプルの一覧

いずれのサンプルにも ・2 測定、2 測定の両方を行なった。サンプルの膜厚が薄い為 に、 ・2 測定では、X線が通過してしまう可能性があったため、2 測定(固定)も行 なった。これらの実験結果を基に、薄膜の表面構造を検証した。

実験結果及び考察

X線によって得られたピークサーチの結果を次に示す。Fig2-3.2、Fig2-3.3のグラフから、 ガラスを基板に用いたサンプルからは、剣のような鋭いピークがみられなかった。このサン プルの薄膜には結晶性がないと思われる。一方でステンレスを基板に用いた材料では、ステ ンレスとジルコニアのピークが見られ、薄膜がジルコニアではないかと考えられる。ジルコ ニアターゲットのピークは 111 反射が 200 反射に比べて非常に多い。しかし、作製した薄膜 のジルコニアは、111 反射と 200 反射が同じくらいのピークになって出ている為、(110)面に 対して(200)面の割合が多いことも解かった。



Fig2-3.2 ガラスを基板に用いた際の2 測定



Fig2-3.3 ステンレスを基板に用いたものと、サンプルの2 測定。

2-4. SEM による観察、EDX による元素分析 薄膜表面構造の観察と組成分析は、走査型電子顕微鏡(SEM)及びエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX)によって行った。

SEM の原理

真空中でエネルギーを与えられた電子は、 軸対称の磁場あるいは電場の電子レンズに よりその軌道を変えて、電子線を一点に収 束させることができる。すなわち、SEM(走 査型電子顕微鏡)では電子銃で発生した電 子線を2段ないし数段の電子レンズで細く 絞り、偏向コイルの磁界により偏向して試 料表面をX,Yの2方向に走査させることが できる。

電子線照射によりビームが試料入射する と試料を構成する原子と衝突して、数種の 放射線を発生する。二次電子は、検出器に 印加された 10KV(通常 SEM 観察に用いられ る加速電圧)の正の電位に引かれて、また 反射電子は自らエネルギーで、いずれも検 出器表面に塗布された蛍光面に衝突して光





に変換され、この光は光電子倍増管(PMT)で増幅される。この信号はさらに増幅されたあと 観察用および撮影用の陰曲線管(CRT)に供給される。CRT上では信号量の違いによりその輝 度を変調することができる。試料表面上の電子プローブが位置するある点と、CRT画面上の 試料像の相当するCRT内の電子ビームの位置は常に完全に正しい相対関係が保たれるので CRTの蛍光面上にSEM像をえることができる。SEM像はTEMのように像一面が一度に移される のではなく一点ごとに構成されていく。試料表面を走査する走差面の大きさはCRT画面より ずっと小さいから最終画像は試料表面の拡大像になる。

実験方法

SEM 表面の観察を行い、さらに、基板温度を室温に設定したサンプル 10~19 について、酸素とジルコニウムの元素分析を行った。そして得られたジルコニウムと酸素の存在比を基に、酸素に対するジルコニアの割合を求めて、グラフにした。そして、使用したジルコニアの元

素比も求め、点線で示した。

使用した SEM は日本電子製 JSM3510、EDX は OXFORD INSTURUMENTS 製 LINK ISIS である。 測定したサンプルはいかの通りである。

試料 No.	基板材料	基板温度	ターゲット	照射パワー(mJ)	照射時間			
10	Glass	室温	Zr0 ₂	337	1.5			
11	Glass	室温	Zr0 ₂	337	1.0			
12	Glass	室温	Zr0 ₂	316	1.0			
13	Glass	室温	Zr0 ₂	295	1.0			
14	Glass	室温	Zr0 ₂	274	1.0			
16	Glass	室温	Zr0 ₂	274	1.5			
17	Glass	室温	Zr0 ₂	253	1.5			
18	Glass	室温	Zr0 ₂	295	1.5			
19	Glass	室温	Zr0 ₂	316	1.5			
20	SUS410	400	Zr0 ₂	337	2.0			
21	SUS410	室温	Zr0 ₂	337	2.0			
22	SUS410	500	Zr0 ₂	337	2.0			
23	SUS410	600	Zr0 ₂	337	2.0			
$Zr0_2$	Abrasion する際に使用したもの							

Table2-4.1 実験に使用したサンプルの一覧

実験結果及び考察

次のページの写真は SEM で撮影した表面の写真である。

基板をガラスに用いたサンプルも、SUS410 を用いたサンプルも、基板温度を室温にして作 製したサンプルは、白い部分、黒い部分、また浮き上がった部分があり、簡単に薄膜をはが すことができたが、基板温度を上げて作製したサンプルは、比較的均一であり、SUS410 を研 磨した際の研磨跡がはっきりと見えるほど、表面に特徴はなかった。

次にグラフであるが、蒸着薄膜のジルコニウム濃度はターゲットに比べて少ない。照射時間を 1.5 時間に設定して実験を行った際は、レーザーパワーが増すと、ジルコニウム濃度が酸素に対して多くなっている。一方、照射時間が 1 時間の場合は、パワーが増すごとにその割合が減っている。この実験結果から酸素元素のほうがジルコニウム元素よりもアブレーションをしやすい材料なのではないかと考えられる。また、表面にできた特徴的な部分について、EDX で点分析を行ったが、酸素とジルコニアの原子の量に大きな変化はみられなかった。



サンプル 14



サンプル 13



サンプル 12



サンプル 11



サンプル 10



サンプル 19



サンプル 18



Fig2-4.2 ガラスを基板に用いた際の SEM 表面写真











サンプル 20











			元素	1.5hour	1.0hour
		白い郭公	0	75.33%	79.23%
			Zr	24.67%	20.63%
	点分析の結果	里山郭公	0	67.40%	
Table2-4.1		素い即力	Zr	32.60%	
		※キトがった部分	0	72.20%	
			Zr	27.80%	

先ほどの疑問に対して、ターゲットに用いたジルコニアについても SEM による表面観察を 行った。以下がその結果である。Fig2-4.4 の写真で見ると、照射前のジルコニアには、傷な どは見当たらないが、レーザーが照射された後のジルコニアは表面がひどく荒れている。ま た、点分析の結果を見ると、照射前と照射後で酸素の原子量に大きな変化が見られる。これ らのことより、レーザー照射前と照射後ではターゲットの酸素濃度が減少していることがわ かった。



レーザー照射前のジルコニア

レーザー照射後のジルコニア

Fig2-4.5 ターゲットに用いたジルコニアの SEM 観察

	0	Zr
レーザー照射前	76.4%	23.6%
レーザー照射後	62.7%	37.3%

Table2-4.2 ターゲットに用いたジルコニアの点分析

2-5. ビッカース硬度試験

できた薄膜の硬さは、ビッカース硬度試験により調べた。

ビッカース硬さの原理

右の Fig2-5.1 のような正四角錐面(対向面間角度 136) からなるダイヤモンドの圧子(ビッカース圧子)を一定荷重下 で試料に押し込み、くぼみ単位表面積当りの荷重(単位 kgf/mm₂)として硬さを求める。くぼみの対角線の長さの平均 を d、荷重の大きさを p とすると、くぼみ表面積は

$$S\frac{1}{2} \times (\frac{d}{\sqrt{2}}) \times \frac{d}{2\sqrt{2}} \sin) \times 4 = \frac{d^2}{2\sin(\frac{1}{2})}$$

となるので、
ビッカース硬さ HV は

$$HV = \frac{2P\sin(\frac{1}{2})}{d^2} \quad \text{Etas}$$

Fig2-5.1 ダイヤモンド圧子



実験

サンプル 20、22、23 を用いて行った。また、できた圧痕を SEM で観察した。

実験結果及び考察

Fig.2-5.2 硬さに変化があまりないことがわかった。これは薄膜の厚さが薄いためである。 そこで、ビッカース硬さ試験によってできた圧痕を調べた。荷重をかけた時、薄膜金属接合 が損傷されるのではないかと思ったが、Fig.2-5.3 からわかるように、この SEM 写真から見 る限りでは、基板に用いた SUS410 の圧痕と比べても、損傷はあまりひどくなかった。さらに、 基板温度が 600 のものは、500 のものよりさらに損傷が少ない。圧痕の周りは、全く損傷 を受けていない。基板温度を常温にして作製した薄膜の時には、SEM 写真でも浮き上がった ところが観察されるなど、接合強度面での弱点があったが、基板温度を上げて作製したもの については、予想以上に強い強度が得られていると考えることができる。



Fig.2-5.2 薄膜のビッカース硬度



基板温度 500 の圧痕

基板温度 600 の圧痕



SUS410 のビッカース圧痕 Fig2-5.3 ビッカース試験によってできた圧痕の TEM 写真

2-6. TEM 観察、電子線回折像評価

薄膜の結晶構造は透過型電子顕微鏡(TEM)によって調べた。

TEM の原理

TEM(透過型電子顕微鏡)は、薄片化 した試料に電子線を当て、試料を通り 抜けてきた電子を使って、試料の内部 組織や構造を試料の形状並びに、表面 構造に加え試料の凝集度合い、結晶パ ターン、格子欠陥の存在及び結晶の配 向方位 などを観察する装置である。 光学顕微鏡では光源に電球を使うが、 TEM では光の代わりに電子ビームを用 いて、観察を高真空中で行う。電子銃 から発生した電子ビームは、集束レン ズを通った後、試料に当たる。その 後、試料を通り抜けることに成功した 電子が、対物レンズ、投影レンズを経 て、蛍光スクリーンに到達し、像を形 成する。なお、TEM では、光学顕微鏡



Fig2-6.1 TEM 装置の概略

内のガラスレンズと違い、磁力で電子の動きを制御する電子レンズ(具体的には円筒状のコ イル)を使用している。試料に電子線を照射すると、そのまま試料を透過する電子(透過電 子)と相互作用によって散乱する電子(散乱電子)が生じる。通常は対物可動絞りにより散 乱電子をカットし、透過電子のみを結像させる明視野像を観察するが、一方で散乱電子を結 像させた場合、暗視野像が得られる。

実験方法

ガラスを基板に用いて作製したサンプル 11(レーザーパワー377mJ、1.0 時間レーザー照射)の薄膜をこすり落として、サンプルとし、観察をした。



Fig2-5.2 サンプル 11の TEM 写真





実験結果及び考察

ガラス基板上に室温で堆積した薄膜の TEM 写真を、Fig2-5.2、Fig2-5.3 西に示す。Fig2-5.2 では、高分解能像と電子線回折像を示している。回折像には多結晶を示すスポットがリング 状に現れている。また、高分解能像には等間隔に縞模様が現れている。このことも薄膜上に 結晶性が現れていることを示している。同じ薄膜上に Fig2-5.3 のように、縞状の模様が見え ておらず、そこの電子線回折像がハローを示すところがある。これは非晶質性であることを 示しており、このように X 線回折では非晶質構造のみを示す薄膜であっても、電子顕微鏡観 察によれば非晶質に加え多結晶もまた形成されている。

多結晶性リングについて、指数付けを行った。 右の図のように大きいリングが4つ確認された。

 $|g_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}}$ d_{hkl} : 結晶格子面の面間隔 g_{hkl} : 逆格子ベクトル



上の式は逆格子ベクトルの大きさはミラー指数(hkl)で表 される結晶格子面の面間隔 d の逆数(1/d)に等しいことを 示す。この薄膜作成時にレーザーのターゲットとして用い

たジルコニアの X 線解析と比べて、Fig2-6.4 の は円反射に相当し、その面間隔 d は 2.97 である。この値がわかっているので、それをもとに ~ の円の面間隔及び指数を調べたら、 下記のようになった。

r	角度(°)	d 値	指数
5.5mm	30.04	2.972	(1 1 1)
9.0mm	50.16	1.816	(2 2 0)
10.75mm	59.40	1.521	(3 1 1)
15.25mm		1.072	

Table2-6.1 実験で得たサンプルの d 値

この実験値を基にジルコニアの面間隔に関するデータを収集して、実験値とデータ値を比べたところ、値が似ていたため、この薄膜上の結晶はZrO₂と断定した。同時に、サンプル上にはZrO₂と断定ができない場所も存在していることがわかった。

3. まとめ

以上の実験から、基板温度を室温にして ZrO₂薄膜を作製する場合、また、基板温度を高温 に設定して実験を行う場合とで、以下の結果が得られた。

・基板温度を室温に設定して薄膜を作製する場合

薄膜は非晶質及び多結晶からなる。これは X 線回折結果は、結晶性ピークが現れないため 結晶のサイズは小さいと考えられる。さらに結晶は薄膜上全体に存在しているのではなく、 部分的に存在している。

接合強度に関しては、SEM 写真からもわかるように浮き上がったような部分、さらに SUS410 上では薄膜が剥がれた跡が見られた。これは基板がガラスでも SUS410 でも同じである。指先 やピンセットなどで薄膜表面をこすると簡単にはがれてしまうので、接合強度は小さい事が わかった。

・基板温度を高温(設定温度 400、500、600)に設定して薄膜を作製する場合 薄膜上の構造は Zr0₂結晶である。

ビッカース試験により、圧痕周りの周りにまったく損傷をうけていなかったため、強い接 合強度をもつであろう。これを証明するためには、今後定量的に接合強度を評価したい。ま た、SEM 写真より、基板温度を高くしたほうが、ビッカース圧痕部の損傷が小さいこともわ かった。

これらのことをまとめ、今後、ジルコニアをステンレスコーティング材料として使用する には、少なくとも以下の条件が提示できる。

レーザーパワーを 296mJ 以上にする。

基板温度を高くする。

ことが前提条件である。

コーティング材料として、今後実用化を目指していくには、さらに接合強度の定量的測定、 耐熱性、耐腐食性、TEM を使用した接合機構の解明、接合面形成機構・経年変化の分析と評 価などの実験が必要である。

4. 参考文献

- 1. レーザーアブレーションとその応用
- 電気学会:レーザーアブレーションとその産業応用調査専門委員会編 コロナ社 P.128
- 2. 裵哲薫(ベーちょうるふん)河本邦仁 著:セラミックス 基礎と応用 大日本図書 P.64~65、P.94
- 3. 岩本信也、宗宮重行 編
 セラミックスと金属の接合 日本における接合研究の現状 内田老鶴圃 P.266
- 4. 堂山昌男、山本良一編:材料評価システム 東京大学出版会 P.118
- 5. 田中通義、寺内正己、津田健治著 やさしい電子回折と初等結晶学 電子回折図形の指数付け 共立出版 P.53
- 6. 庄野利之、脇田久伸 編著:入門機器分析化学 三共出版 P.99 P.106
- 7. 及川哲夫:TEMの原理と装置の概要 材料化学 vol.34 No.3 1997 P.107
- 8. 新藤大輔:TEMの理論と応用 材料化学 vol.34 No.3 1997 P.114
- 9. 吉田明: SEM の原理と最近の進歩 材料化学 vol.34 No.3 1997 P.120
- 10. X 線回折の手引 改訂第4版 理学電機株式会社
- 11. 柳田博明 監修:ファインセラミックス 講談社
- 12. 増本健 監修:金属なんでも小事典 講談社
- 13. 英貢、大越昌幸、劉正新:レーザーアブレーションの最近の進歩 まてりあ vol.38 No.1 1999

5. 謝辞

本研究を行なうにあたり、株式会社穂岐山刃物様には、このようなすばらしい実験機会を 与えていただき、また試料の提供をしていただいたことを、とても感謝いたしております。

なお、本研究の御指導・ご鞭撻いただきました谷脇雅文教授、また、試料作成の際、実験 装置使用のご指導をして

頂いた、藤原弘助手、知能機械システム工学科竹内彰敏助教授、ならびに竹内研究室の皆 様には感謝の意を表します。

研究を進めていく上で、難問にぶつかることがありましたが、実験報告をまとめることが できるのは、ご協力いただいた皆様のおかげです。この経験を生かし、将来研究者として活 躍できる機会が与えられるならば、皆様の暖かいご指導を思い出し、精一杯仕事に努めたい と思います。

最後に、研究室で私を温かく迎えてくれた同期生・M1の皆様に、厚く御礼を申し上げます。

6. 付録

ジルコニア(Zr0₂)について
 一般的な Zr0₂ は Fig2-6.1 のように相転移する。

単斜晶 ~1170℃ ~900℃ 正方晶 ~2370℃ 立方晶

Fig2-6.1 ZrO₂の一般的な相転移

単結晶(5.56g/cm³)と、正方晶(6.10g/cm³)との間の相転移は、マルテンサイト型であ り、約4.6%の堆積変化を伴うため、転移温度を通過すると破壊してしまうという問題が生じ る。そこでCaO,MgO,Y₂O₃などを7~10%程度固溶させて立方晶にし、全ての温度範囲の転移の 生じないジルコニア(安定化ジルコニア)として使用される。安定化ジルコニアに対して、 結晶の全てを立方晶にせず、正方晶の一部を残したジルコニアを部分安定ジルコニア(PSZ) と呼ぶ。外力が印加され張力が働いた時に、亀裂先端のマルテンサイト変態を起こし、単斜 晶に転移することによって応力を緩和するため、高強度、高靭性を示す。

・ SUS410 について

SUS410 とは Fe に Cr を 11.5%~13.0%と、C を 0.15%以下混ぜ合わせたステンレス合金である。クロムを含むと表面に不動態皮膜が覆って Fe を保護するため、それ以上錆が進まず、光沢が損なわれにくい。機械加工性や耐食性に優れ、一般用、刃物用として利用されている。