

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 桑原 彰秀

本論文は「ジルコニアセラミックスの材料特性と電子構造」と題して、正方晶ジルコニア多結晶体(TZP)の超塑性特性及び安定化ジルコニア(FSZ)の酸素イオン伝導特性の発現機構を第一原理計算の一つである DV-X α 分子軌道計算法を用いて化学結合状態の観点から解析し、ジルコニアセラミックスにおける新たな材料設計の指針を提案している。本論文は六章から構成されている。

第一章では、まずセラミックスの高温変形と固体中のイオン拡散の基礎概論に関して解説している。続いて TZP の超塑性変形と FSZ の酸素イオン伝導に関する過去の研究事例を列挙し、今日までの段階で未だ解明されていない問題点を提示している。これと対比する形で本研究の探求目標を述べており、これまで現象論に立脚して議論されてきたジルコニアセラミックスが有する機械的特性、電気的特性の支配的要因を第一原理計算に基づく電子構造解析を通じて理論的に解明することを本研究の目的としている。

第二章では、GeO₂ 及び TiO₂ 添加が 3mol% イットリア添加 TZP(3Y-TZP)の超塑性特性に与える影響を化学結合状態の観点から評価している。DV-X α 分子軌道計算法による化学結合状態の計算結果から、3Y-TZP における Zr-O 結合の結合状態は完全なイオン結合ではなく、共有結合性を有することが明らかにされている。また、GeO₂ や TiO₂ 添加に伴う 3Y-TZP の化学結合状態の変化について詳細にまとめられており、Ge や Ti イオンが周囲の酸素イオンとの間に Zr-O 結合よりも高い共有結合性の結合を形成することで、結晶場内でイオンが持つ有効電荷が大きく低下すると報告している。これにより結晶中のイオン結合性が低下することに注目し、Ge 及び Ti イオンの置換固溶によりもたらされるイオン結合力の低下が 3Y-TZP における陽イオン拡散律速の物質移動を促進し、結果として変形応力を低下させると考察している。このように、セラミックスの超塑性特性と電子構造の関係を理論計算から指摘した研究は、本論文が初めてである。

第三章ではシリカ添加 TZP の延性の支配要因を化学結合状態に着目して解析している。DV-X α 分子軌道法による計算から、TZP の結晶格子中に置換導入された Si は最隣接に配位する酸素イオンとの間に、Si3s-O2p 及び Si3p-O2p の分子軌道による非常に強い共有結合を形成すると述べている。シリカ添加 TZP における飛躍的な延性向上は、このような共有結合性の高い結合を形成する Si の粒界偏析による粒界結合力の強化と、それに伴う変形中の粒界破壊の抑制がその要因であると結論している。また、第二章と第三章の結果をまとめることで、TZP の超塑性変形における延性は第 2 相の有無に関わらず結晶中の共有結合性を用いて整理することが可能であることを見出しており、高温変形試験から求めた粒界破壊エネルギーと結晶中の共有結合性の関係を指摘している。これは、超塑性セラミックスの延性を記述する上で非常に画期的なモデルであると言える。

第四章では、原子間力顕微鏡(AFM)を用いてサーマルグルーピング法に基づき粒界グル

ーヴィング角を測定することで、種々の酸化物を添加した TZP における粒界エネルギーを測定している。また、格子静力学計算法の一つである GULP code と DV-X α 分子軌道計算を組み合わせることで、点欠陥周囲の構造緩和を考慮した精度の高い電子構造解析を行っている。実験及び理論計算の結果から、有効共有電子密度を増大させる添加元素が粒界に偏析することで、相対粒界エネルギーが低下することが明らかにされている。

第五章では、希土類酸化物添加 FSZ における、酸素イオン拡散に伴う動的な電子構造変化を格子静力学計算と第一原理分子軌道計算を用いて解析している。本章では遷移状態のような非平衡状態を記述するにはイオンの剛体球近似モデルは限界があることを明示し、隣接イオン間における原子軌道間の相互作用を第一原理計算から評価することの必要性を提唱している。また、酸素イオンの移動エンタルピーは、基底状態と遷移状態での Zr-O 間の有効共有電子密度の差に対応すると述べている。この結果を踏まえて、化学結合状態に視野を置いた高イオン伝導材料の設計指針を提案している。

第六章は総括であり、本論文全体の成果がまとめられている。

以上を要約すると、本論文はジルコニアセラミックスの有する超塑性特性及び酸素イオン伝導特性を量子論的観点から解析し、その特性を支配する要因は原子軌道間相互作用に起因する化学結合状態であることを解明している。これらの知見はジルコニアセラミックスに限らず全ての 7 無機材料の持つ機械的あるいは電気的特性に適用可能な概念であり、本論文の成果は今後の材料設計に大きく貢献するものと考えられる。本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認められる。