

論文の内容の要旨

論文題目 Interface Structures in Zirconia Ceramics
(ジルコニアセラミックスの界面構造)

氏名 柴田 直哉

ジルコニアセラミックスの優れた機能特性は、その微細界面構造と密接に関連している。通常、ジルコニアセラミックスは多結晶体として実用に供されており、各結晶粒間の界面である結晶粒界の存在がマクロな特性を支配する主要因であると考えられている。結晶粒界のどのような性質が材料全体の特性に影響を及ぼすのかを定量的に明らかにすることができれば、粒界を制御し、より高機能且つ高性能なジルコニアセラミックスを創製する指針を示すことが可能となる。本研究では、結晶方位関係及び粒界面を任意に制御することの出来る双結晶試料を作製し、ジルコニアセラミックスの粒界構造、組成、化学結合状態などを系統的且つ包括的に調べ、セラミック材料の粒界の本質を明らかにすると共に、粒界制御による材料設計の指針を示すことを目的とした。

正確に方位制御された立方晶ジルコニア単結晶($ZrO_2-9.6mol\%Y_2O_3$)同士を高温拡散接合することにより、双結晶を作製した。 Y^{3+} イオンは、高温相である立方晶相を安定化させる目的で単結晶中に添加されている。本研究では、 $[110]$ 軸及び $[001]$ 軸を共通回転軸とし、傾角を系統的に変化させた対称傾角粒界を計 19 種類作製した。これらの粒界には、小傾角粒界、低 Σ 粒界、ランダム粒界など、特徴的な方位関係を有する粒界が多数含まれている。

これらの粒界に対して、サーマルグループヴィング法に基づく粒界エネルギー測定を行った結果、粒界エネルギーは傾角に伴って大きく変化し、 $[110]$ 軸対称傾角粒界においては $\Sigma=3$, $[110]/\{111\}$ 粒界及び $\Sigma=11$, $[110]/\{113\}$ 粒界においてエネルギーカスプを取ることがわかった。一方、 $[001]$ 軸対称傾角粒界においては、低 Σ 粒界においても顕著なエネルギーカスプは観察されず、傾角軸の違いによる粒界エネルギー方位依存性の差異が観察された。このような粒界エネルギーの方位依存性は、同じ空間群を有する FCC 金属と類似する傾向にあるとい

える。

次に、これらの粒界に対して高分解能透過型電子顕微鏡法(HRTEM)を用いて、その粒界原子構造を直接観察した。その結果、すべての方位関係において粒界にはアモルファス相などの第二相は存在せず、双方の結晶が原子レベルで直接接合し粒界を形成していることがわかった。また、ジルコニアセラミックスの粒界構造は双方の結晶の方位関係及び粒界面に大きく依存していた。その代表的な例としては、まず小傾角粒界の領域において、粒界は基本的には $\mathbf{b}=a/2\langle 110 \rangle$ のバーガースベクトルを有する完全転位の周期的な配列で構成されることがわかった。しかしながら、粒界面方位が変化すると、積層欠陥と部分転位を伴う特異な構造が形成されることも明らかとなった。このような現象は、粒界における転位の周期配列に伴う弾性歪みエネルギー解析からも理論的に予測されるものであった。一方、広角側の粒界においては、 $\Sigma=9$, $[110]/\{221\}$ 粒界に代表されるような、粒界構造が構造ユニットの周期的な配列で構成されるものが存在することがわかった。また、これらの粒界には、ステップや転位状の二次構造が形成されていた。このような二次構造は正確な Σ の方位関係からのずれを緩和するために導入された DSC 転位に起因するものと考えられる。

さらに、 $\Sigma=3$, $[110]/\{112\}$ 粒界においては、粒界面を $\{112\}$ 面とするように接合したにもかかわらず、大規模な粒界移動が起こり、ファセット化することがわかった。このファセット面は $\{111\}/\{115\}$ と指数付けされることから、ファセット化の起源は $\Sigma 3$ の方位関係において、ジルコニアの安定表面である $\{111\}$ 面とそれに非常に整合性の高い $\{115\}$ 面が平行となり、安定な粒界構造を形成するためであると考えられる。また、すべての粒界に対して、透過型分析電子顕微鏡(ATEM)を用いて、粒界直上近傍の組成分析を行った結果、どの傾角の粒界にも添加物である Y^{3+} イオンの偏析が観察された。しかし、粒界への Y^{3+} イオン偏析量は各粒界において大きく異なり、 $\Sigma=9$, $[110]/\{221\}$ 粒界で最大値を、 $\Sigma=11$, $[110]/\{113\}$ 粒界で最小値を取ることが分った。

次に、粒界偏析と粒界構造の相関性を明らかにするために、 $\Sigma=3$, $[110]/\{111\}$, $\Sigma=11$, $[110]/\{113\}$, $\Sigma=9$, $[110]/\{221\}$ 粒界に対して、より詳細な HRTEM 観察及び格子静力学計算による粒界構造予測を行った。

まず、 $\Sigma=3$, $[110]/\{111\}$ 粒界について詳細な解析を行ったところ、この粒界は双方の結晶の $\{111\}$ 面を粒界面とした非常に整合性の高い粒界構造を有していること、陽イオン副格子の粒界構造は、粒界面をはさんで左右対称となること、粒界近傍には数 nm の幅で、 Y^{3+} イオンの偏析が存在することがわかった。また、格子静力学計算による粒界最安定構造の理論予測により、陽イオン、陰イオン副格子ともに鏡面对称となるが、その鏡面が互いに 2 原子面ずれたような構造が最安定構造となるという計算結果が得られた。この粒界構造モデルを用いて HRTEM 像シミュレーションを行うと、実験像と非常に良い一致を示した。また、この粒界モデルを詳細に検討すると、粒界近傍に配位数欠損を有する陽イオンサイトのみで構成された原子面が 1 面存在することがわかった。このような配位数欠損は陰イオン副格子を有するジルコニアセラミックスに特有であり、ジルコニアの陽イオン副格子と同じ

構造を持つ FCC 金属の $\Sigma 3, \{111\}$ 粒界には配位数欠損をもつ原子サイトは存在しない。FCC 金属の $\Sigma 3, \{111\}$ 粒界には溶質原子は偏析しないと報告されていることから、ジルコニアの $\Sigma 3, \{111\}$ 粒界への Y^{3+} イオンの偏析は、酸素イオン副格子の存在に伴う粒界での局所的な配位数変化をその起源とすると考えられる。

次に、同様に $\Sigma=11, [110]/\{113\}$ 粒界に対する詳細な解析を行った結果、この粒界は構造ユニットの周期的な配列で記述され、 $\Sigma 3, \{111\}$ 粒界と同様に粒界近傍に配位数欠損を有するサイトが存在することが明らかとなった。このようなサイトの出現は、共有結合結晶の粒界においてはほとんど報告されていないことから、セラミックス粒界特有の緩和モードを反映していると考えられる。

さらに、 $\Sigma=9, [110]/\{221\}$ 粒界に対しても同様の解析を行ったところ、粒界には同様に配位数欠損を有するサイトが多数形成されていることが示された。このことから、ジルコニアセラミックスの粒界では、このような配位数欠損サイトが本質的に形成されやすいと考えられる。このような配位数欠損サイトの効果を定量的に評価するために、その粒界面密度を各粒界に対して計算し比較したところ、 $\Sigma=11, [110]/\{113\}$, $\Sigma=3, [110]/\{111\}$, $\Sigma=9, [110]/\{221\}$ の順でその値が高くなることが分った。この順序は粒界エネルギー及び粒界偏析量が高くなる順序と一致しており、配位数欠損サイトの面密度と粒界エネルギー、粒界偏析量には強い相関性があることが示唆された。このような傾向は、 $[001]$ 軸周りの $\Sigma=5, [001]/\{210\}$ 粒界においても成り立つことから、ジルコニア粒界において一般性の高い法則であると考えられる。

配位数欠損サイトの形成による粒界構造の緩和は、イオン結合の特徴を大きく反映しているものと考えられる。このようなサイトの特徴として、ほぼ 8 配位の立方配位多面体を保ちながら欠損が生じていることが挙げられる。この傾向は、粒界近傍において各イオンがイオン間距離を一定に保つように配列する傾向にあることを示唆していると考えられる。イオン結合は一般にクーロン相互作用による中心力の一種であると考えられており、イオン間距離に大きく依存する。このようなイオン結合の特徴が粒界における配位数欠損サイト出現による緩和モードの主要因であると考えられる。またこのようなサイトは周囲との配位環境が異なることから、長距離のクーロン相互作用により粒内とは異なるポテンシャルを有することが予想される。つまり、このような長距離の相互作用により各サイトにおけるエネルギーに変化が生じることから、マクロな粒界エネルギーと配位数欠損サイトの面密度に強い相関性が現れたと考えられる。また、このような配位数欠損サイトは、 Y^{3+} イオンの置換エネルギーに変化を及ぼすことが考えられる。第一原理計算を用いたこれまでの研究により、このような欠損サイトに対する Y^{3+} イオンの置換エネルギーが減少する傾向にあることが示唆されている。この結果は、粒界偏析量と配位数欠損サイトの面密度に相関性が現れた大きな要因として、粒界サイトにおいて Y^{3+} イオンの選択的な置換固溶が起こっていることを示唆していると考えられる。

このように、ジルコニアセラミックスにおける粒界特性には、その方位関係が密接に関

連している。その要因は、配位数欠損サイトの形成がマクロな方位関係に影響を受けるからであると考えられる。つまり、本研究により提案された配位数欠損サイトの面密度は、ジルコニアセラミックスの粒界特性を決定付けるより本質的なパラメータであると考えられる。