

審査の結果の要旨

氏名 柴田 直哉

セラミック材料の種々の機能特性は、その材料中に存在する微細界面構造と密接に関連している。近年、材料の高機能・高性能・高密度化、また新たな機能発現を目指し、こうした微細界面構造を原子・電子のスケールで任意に制御する材料設計・プロセス研究が盛んに行われている。しかしながら、原子・電子レベルでの材料制御は、特にセラミック材料の場合、現象の複雑さから未だ統一的な理解が得られておらず、多分に試行錯誤的に行われているのが現状である。高機能セラミック材料の開発をさらに飛躍的に発展させるためには、その微細界面構造に対するサブナノスケールでの基礎的な理解とそれに基づいた合理的な材料設計指針を得る必要がある。本研究では、代表的なエンジニアリングセラミックスであるジルコニアセラミックスに着目し、その機能特性に大きな影響を及ぼすと考えられている結晶粒界に対して、系統的にモデル材を作製するとともに高分解能透過型電子顕微鏡法(HRTEM)及び理論計算による定量的な評価・解析を行い、粒界特性と粒界原子構造との相関性を考察したものである。本論文は7章からなる。

第1章は緒言であり、これまでのジルコニアセラミックスにおける粒界研究について概説し、材料開発における微構造の制御及びその解析の必要性と重要性について述べている。また、その中で、本研究位置づけ、必要性、新規性、独創性などについて記述し、本研究の目的について述べている。

第2章では、ジルコニアセラミックスの粒界に対する系統的な研究を行うためのモデル材として、粒界の方位関係を任意に制御することのできる双結晶試料を作製し、[110]及び[001]対称傾角粒界のエネルギー、粒界原子構造、粒界偏析挙動といった粒界特性を原子間力顕微鏡法(AFM)及びHRTEMを用いて系統的に評価・解析している。その結果、これらの粒界特性は粒界の方位関係及び粒界面に大きく依存し、イオン結晶であるジルコニアセラミックスの粒界は、金属・共有結合性物質とは異なる挙動を示すことが明らかとなった。このような解析は、従来の多結晶材料を用いた実験では困難であったが、本実験により、ジルコニアセラミックスの粒界方位と構造およびエネルギーとの相関性を初めて明らかにすることができた。

第3章では、さらに粒界原子構造とエネルギー、偏析の関係を詳細に解析し、HRTEM観察から得られた粒界原子構造像と、格子静力学計算により理論的に予測された安定構造モデルとを比較考察している。その結果、エネルギー、偏析と粒界原子構造には密接な関係があることが明らかとなり、粒界コア近傍に存在する配位数欠損サイトと粒界エネルギー及び粒界偏析に強い相関性が存在することが分かった。このような解析により、

セラミック材料の粒界における方位関係、原子構造、エネルギー、偏析の相関性を初めて定量的に理解することが可能となった。

第4章では、 $[110]$ 軸と $[001]$ 軸の対称傾角粒界において、傾角軸が異なるものの粒界原子構造が類似した $\Sigma=11$, $[110]/\{113\}$ 粒界と $\Sigma=5$, $[001]/\{210\}$ 粒界に着目し、傾角軸の効果について考察している。詳細な構造解析の結果、傾角軸の違いは構造緩和のモードに大きな影響を及ぼすことが分かった。また、第3章で用いた配位欠損サイト数による定量化は、傾角軸の異なる粒界においても成り立つことが明らかとなり、その一般性が示される結果となった。

第5章では、 $\Sigma=3$, $[110]/\{112\}$ 粒界におけるファセット化現象の起源とそのメカニズムについて、各種電子顕微鏡法と理論計算を組み合わせた解析を行っている。その結果、ファセット化は粒界における構造ユニット内部のイオン間相互作用と密接に関係しており、微小な原子変位のみにより協同現象的に起こることが示された。また、ファセットの周期は双方の粒の方位ずれに起因する粒界転位と同じ周期を有し、方位制御によりその周期を制御し得る可能性が示されている。

第6章では、ジルコニアセラミックスの小傾角粒界に対する系統的な研究が示されており、小傾角粒界の転位構造と傾角及び粒界面の関係を系統的に解析している。その結果、転位構造は粒界面と密接に関連しており、粒界面によっては部分転位と積層欠陥からなる特異な構造が出現することが明らかとなった。また、転位の弾性論的解析からこのような粒界転位構造出現の可能性を検討し、その妥当性を検証している。

第7章は総括である。

このように、本論文はジルコニアセラミックスのマクロ特性に大きな影響を及ぼす結晶粒界に対して、粒界の方位関係と、構造、エネルギー、偏析の関係を系統的且つ定量的に明らかにし、ジルコニア粒界の粒界特性発現に寄与する因子の抽出に成功している。また、粒界原子構造の詳細な解析から、各粒界に共通する構造的特徴と構造緩和機構についても明らかにしており、これまでのセラミックス粒界の研究には無い新たなモデルを提案している。本論文はそれらの内容を包括的に纏めたものである。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。