

審査の結果の要旨

氏名 中川 翼

粒界や転位などの格子欠陥に沿った原子の高速拡散は、結晶性材料における基礎的な現象の一つであり、高温下の様々な材料特性を支配する重要因子である。セラミック材料においては、複数の電荷符号の異なるイオンから構成される故の構造の複雑さ、さらに格子欠陥周辺に生じる空間電荷層の影響などから、金属・半導体材料に比べて、界面が材料のマクロな特性に及ぼす影響が大きい。しかし、そのような複雑さは、セラミック材料中の高速拡散現象の定量的な解析を困難にする一因ともなっている。一方、高速拡散の起源は、欠陥領域の特異な局所構造にあることから、拡散挙動と欠陥構造の相関性を定量的に評価することで高速拡散現象の本質的な理解を深めることが可能であると考えられる。そこで本研究では、代表的なセラミックスであるアルミナを研究対象として、欠陥構造を高度に制御したモデル試料を作製するとともにその高速拡散挙動を定量的に評価し、これまでの研究で得られている欠陥領域の原子構造との相関性を詳細に考察することによって、粒界や転位などの欠陥領域における高速拡散メカニズムを原子レベルから明らかにすることを目的として行った。本論文は以下の5章から構成されている。

第1章は序論であり、拡散係数の評価に用いた拡散モデル、二次イオン質量分析器(SIMS)を用いたトレーサー法についての説明を行っている。また、材料特性としての高速拡散の重要性、これまでのアルミナにおける拡散研究で得られた知見、および未解明な点について概説し、本研究で用いたモデル材料に対するトレーサー法による直接的な拡散測定の実用性や新規性、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、粒界方位を系統的に変化させた5種類の双結晶を作製し、各粒界における酸素及びTiの拡散挙動の系統的な調査を行っている。その結果、各元素の粒界拡散係数は粒界性格に大きく依存することが明らかとなった。また、拡散係数の粒界性格に対する傾向は酸素とTiで異なっており、これは粒界における拡散促進メカニズムの相違によるものと推察された。さらに、これまでに高分解能電子顕微鏡観察及び理論計算によって明らかにされている各粒界の原子構造から種々のパラメータを抽出し、各元素の粒界拡散係数との関係を検討した結果、酸素及びTiの粒界拡散挙動はそれぞれ、粒界におけるAl-O結合欠損の密度、粒界自由体積(粒界における体積の増加量)とよい

相関が得られることが明らかとなった。

第3章では、粒界拡散を強く抑制する添加元素である Y の効果を明らかにするため、同じ方位関係を有する無添加、及び Y 添加粒界を作製し、各粒界の酸素拡散係数の測定を行った。その結果、Y 添加によって粒界拡散係数が約一桁程度減少する一方、その活性化エネルギーは大きく変化しないことが明らかになった。また、粒界の原子構造ユニットは Y を添加しても大きな変化は無く、Y は粒界の特定のサイトに偏析していることから、Y による粒界拡散抑制のメカニズムは、その周辺の拡散を効果的に抑制するブロッキングによるものと考えられる。ブロッキングは、酸素との結合距離の長い Y による周辺の結合欠損の回復、もしくは Y が粒界に優先的に偏析することで、外因欠陥を生成する価数の異なる不純物を粒界から排除することによる効果であるという結論を得た。

第4章では、高配向かつ高密度な転位を単結晶中に導入した試料を用いて、高速拡散の最も単純なモデルである転位拡散の挙動を定量的に評価した。拡散種については、酸素、Cr 及び Ti を選択し、それぞれの拡散係数及び温度依存性を系統的に調査した。その結果、いずれの元素においても転位拡散係数は体積拡散係数に比べて 4-6 桁程度大きくなっていることが確認された。酸素の転位拡散の有効半径は、これまでに報告されている拡散係数との比較から、1nm 程度であるものと見積もられた。また3元素の中で Ti の転位拡散の活性化エネルギーが体積拡散のそれと比べて非常に小さくなるが、これは、Ti は3価の状態ではなく、転位に偏析しやすい4価の状態で拡散していることを示唆している。この結果を基に、 Ti^{4+} が偏析することで拡散のキャリアとなる Al 空孔が増加することがその拡散を促進するという新しいメカニズムを提案した。これは第3章で得られた Y によって有害不純物を押し出すという拡散抑制のメカニズムと同様、外因性欠陥が拡散に重要な役割を果たすアルミナの拡散において成立する重要な高速拡散メカニズムであると考えられる。

第5章は総括であり、本論文全体の成果がまとめられている。

以上のように、本論文は、アルミナの高温挙動を支配する高速拡散に関する系統的な調査を行い、粒界拡散を支配する粒界構造因子の抽出や、Y 添加効果のメカニズム、転位拡散の有効半径の見積もり、マトリックス元素と価数の異なる Ti の特異な転位拡散挙動など、セラミック材料の欠陥における高速拡散機構の理解に貢献する多くの新しい知見が得られており、この研究の意義は大きい。

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。