

論文の内容の要旨

論文題目 アルミナセラミックス中の拡散機構に関する原子論的研究

氏名 高橋 伸彬

[緒言 (第1章)]

アルミナセラミックス ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) は、高温下における優れた機械的特性や化学的安定性を有し、高温燃焼炉の構造部材あるいは道具・治具として等、工業的にも広く実用に供されている。故にアルミナに関しては、昇温プロセスにおける特性や現象、例えば高温クリープ変形、焼結等に関して過去多くの研究が行われてきた。

一方、材料のプロセスは拡散現象と密接に関係しており、酸化還元やイオン伝導といった工業的にも重要な基礎物性を支配する素過程として、その理解および制御は極めて重要である。その中でアルミナでは特に、機械的特性向上の観点から、クリープ変形に関する研究が盛んに行われてきており、その平均粒径が小さいときには拡散クリープが支配的となることが知られている。また、粒界に代表される格子不整合領域においては、その特異な原子構造や欠陥形成に起因して、完全結晶とは異なる拡散挙動 (粒界拡散) を示すことが知られており、セラミックスのクリープ変形は粒界拡散を伴った粒界すべりによって進行するものと考えられている。

これまでの拡散研究の多くは、トレーサー法を用いた実験的手法に基づくものであった。しかしながら結晶中の拡散あるいはイオン伝導のような原子レベルのミクロな、かつダイナミックな現象を実験によって直接観察し、定量的に評価することには困難である。実際アルミナ中の拡散に関しては、過去盛んに研究が行われてきているものの、その大半が SIMS (二次イオン質量分析法) 等を用いた実験的手法による研究であり、マクロレベルでの理解にとどめられているのが現状である。一方、計算機的手法を用いることでこのような問題に対しても、原子レベルの現象を、精緻に解析することが可能である。合理的なアルミナ材料設計指針を構築する上では、材料内の欠陥形成や拡散機構について理論的にアプローチすることにより原子レベルで理解し、それらの知見を材料の開発に反映させていく取り組みが重要である。本研究ではアルミナの粒内および粒界における原子拡散機構の解明を目的とし、第一原理計算を主とした理論解析を行い、両結果の比較検討を行った。

[アルミナ粒内における陰・陽イオンの拡散機構（第2章）]

上述のようにアルミナ中の拡散に関しては、特に酸素（O）に関して実験データは多く存在するものの、原子スケールでのメカニズムに関してはほとんど理解されていないのが現状である。その一つの要因として、計算機的手法を用いた、理論的アプローチが十分になされていないためであると考えられる。一方、アルミニウム拡散に関しては、主として実験上の困難さを理由に、酸素拡散と比較すると実験研究データが極めて少ない。よって本研究のように、理論手法によってその拡散機構の予測を行うことが重要であるものと考えられる。そこでアルミナ結晶中の一つの原子（O、Al、Cr）に注目し、その原子の一回のジャンプに要するエネルギーを、Nudged elastic band（NEB）法を用いた第一原理計算により決定した。

一連の計算の結果、陽イオン（Al、Cr）に関しては、格子間機構における移動エネルギーが空孔機構におけるそれらより大きい値となることがわかり、アルミナ粒内における両イオンの支配的キャリアは格子間原子ではなく空孔であることが示唆された。また、得られたエネルギーより、Crに関しては拡散の異方性が強く、特に(0001)面に平行な方向に拡散が進行しやすいことが示唆されたが、この結果は二次イオン質量分析（SIMS）による実験結果とも一致する。一方O（酸素）に関しては、各空孔拡散パスの移動エネルギーの見積もりの結果、拡散の異方性は陽イオンに比して弱いことが示された。

また、始状態とサドルポイントにおける第一近接のOとの結合長変化を見積もった。その際、拡散パスの“空間的な広さ”をパラメータとし、移動エネルギーとの関係を検討したところ、陽イオンに関してはそれらの間に明らかな正の相関があった。一方、陰イオン（O）に関しては、第一近接のAlとの結合長変化に関しては相関が見られず、第二近接のOとの距離の変化に相関があることが示された。これらより、粒内における移動エネルギーは、移動中に生じる、イオン半径の特に大きなOとの相互作用に大きく影響を受けると考えられる。さらに、移動エネルギーの高いパスにおけるサドルポイントでは、価電子帯状態の電子が移動原子周辺に局在化していることがわかり、移動原子との強い反発が生じていることも示唆された。

[アルミナ粒界における酸素空孔の形成と拡散機構（第3章）]

過去、アルミナに関してはバルクの構造や物性、もちろん欠陥形成に関しても、第一原理計算による研究例はあるが、粒界に関してはその数は極めて少ない。本研究では、粒界構造の周期性が比較的高く、数百原子からなるスーパーセルで記述できる $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 軸（a軸）を回転軸とする粒

界面{10 $\bar{1}$ 4}の Σ 13 双晶粒界に注目し、第一原理計算による酸素空孔形成エネルギーおよび移動エネルギーの算出および、MD シミュレーションによる拡散経路の理論予測を行った。

第一原理計算の結果、粒界における空孔形成エネルギーには強いサイト依存性があり、概ね粒界面に近いサイトほど形成エネルギーが低い、すなわち空孔が形成されやすいことがわかった。本研究では、この形成エネルギーのサイト依存性の起源を理解するために、粒界における“原子構造のゆがみ”に注目し、各サイトにおける結合長の、完全結晶中のそれからのずれ (strain) を見積もった。その結果、粒界から離れるにつれ strain は減少し、形成エネルギーも同調するように小さくなっていくことがわかった。これより、アルミナ粒界における拡散の高速化の起源には、構造のゆがみに起因した内因性点欠陥形成エネルギーの低下、すなわち拡散キャリアの濃度上昇が一端となっていることが明らかとなった。

また、空孔を導入した粒界セルに対し古典 MD 計算を適用することで酸素イオンの拡散経路のシミュレーションを行ったところ、粒界コアにおける原子ジャンプは極めて選択的であり、対称性を考慮すると、わずか2種類の支配的な原子ジャンプで拡散が進行しうることが示唆された。この結果をふまえ、粒界近傍における数種の原子ジャンプの移動エネルギーの計算を第一原理計算により行った。その結果、粒界における個々のジャンプの移動は、粒内におけるそれと大きくは変わらないことがわかった。しかしながら、粒界では、粒内にはない始状態と終状態のエネルギー差、つまり点欠陥形成エネルギーのサイト依存性に起因して、その分移動エネルギーがかさ増しされ、結果的に粒内よりも粒界においての方が移動エネルギーは大きくなることが示唆された。

[アルミナ酸素粒界拡散に及ぼすイットリウム添加効果 (第4章)]

実用的には、高温構造用アルミナは通常多結晶で用いられており、粒界の特性を制御するには添加元素を利用するのが最も有効である。クリープ特性などの高温特性に対する添加物の効果に関しては、イットリウム (Y) などの希土類元素を中心として多くの研究が行われてきているが、そのメカニズムに関しては統一的な理解が得られているとは言えず、静的な構造に基づいた考察にとどまっているのが現状である。そこで、クリープ変形はしばしば粒界拡散に律速されるため、粒界拡散に対する添加物の効果を調査することは、実際の高温力学特性を理解・制御する上でも非常に重要であると考えられる。そこで本研究では、無添加および Y を添加した二通りの Σ 13 双晶粒界セルを構築し、O イオンの空孔形成エネルギーおよび移動エネルギーの第一原理計算を行い、両者の比較を行った。

形成エネルギーに関しては、Y を固溶させた粒界コア領域において、無添加に比べむしろ空孔の形成エネルギーは低くなるサイトも存在し、空孔の濃度は Y の存在に影響を受けないか、あるいは上昇する可能性が示唆された。Y₂O₃ 粒内における空孔形成エネルギーが、アルミナ粒内よりも大幅に低くなることを考慮すると、粒界において Y 周辺の結合環境が Y₂O₃ に近い状態に変化していることが予想される。さらに空孔形成のサイトによるばらつきが Y の添加により小さくなり、空孔が形成されやすい領域が無添加に比べ粒界面のごく近傍のみに限定されている。一方移動エネルギーは、Y が添加されることで大きくなることがわかった。これは過去双結晶を用いた酸素拡散実験により予想されている、Y の偏析により拡散の活性化エネルギーが増大するという傾向と一致している。すなわち本結果から、Y の偏析によるアルミナ酸素粒界拡散の抑制効果は、酸素空孔が周辺の Y と会合することで、そのモビリティが低下することに起因していると考えられる。

[総括 (第5章)]

本研究は、結晶中の拡散現象に関して、従来の実験中心のアプローチではなく、計算機を用いた理論計算を積極的に利用することで、その原子スケールでのメカニズムを解明することを目的に遂行され、以上の結果および知見を得た。原子の拡散は、非常に高頻度かつ高速に進行するため、実験でその挙動をとらえきるのは極めて困難である。その意味で、それを可能とする計算機シミュレーションにより得られた理論予測は、拡散の理解に極めて意義深いものであると言える。本研究で得られた知見は、現状ではおよそ予想・予測にとどまっているものの、今後の体系的な理論研究、あるいはそれらの実験な検証のために有用であると考えられる。