アルミナ系セラミックスの粒界ガラス相の分子動力学計算

本多 淳史 松永 克志 松原 秀彰

財団法人ファインセラミックスセンター

J. Japan Inst. Metals, Vol. 64, No. 11 (2000), pp. 1113-1119
© 2000 The Japan Institute of Metals

Molecular Dynamics Simulation of an Intergranular Glass Phase in Alumina Based Ceramics

Atsushi Honda, Katsuyuki Matsunaga and Hideaki Matsubara

Japan Fine Ceramics Center, Nagoya 456-8587

Molecular dynamics simulations were performed to study grain boundaries of α -alumina (Al_2O_3) with a glassy phase of anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). We calculated atomic structures and excess energies of the grain boundaries with different thicknesses of the glassy film. It was found that the grain boundary energies readily decreased with increasing film thickness, while increased for thicknesses of more than 2 nm. In other words, excess energies exhibit a minimum at a thickness around 1 nm. In this range of film thicknesses, the atoms in the glassy film show a short-range ordered structure and slow diffusion rather than the random structure and rapid diffusion expected for a liquid phase. These results are thought to correspond to an observation of an equilibrium thickness for intergranular glassy films in ceramics.

(Received June 2, 2000; Accepted September 19, 2000)

Keywords: alumina, anorthite, glass film, molecular dynamics, grain boundary energy, film thickness

1. 緒 言

アルミナ(Al_2O_3)は工業用材料として用途が広く、機械的性質や光学の性質などの材料特性に関する研究はもちろん、微構造や原子・電子構造に関する基礎研究に至るまで多くのデータが蓄積されている材料である。多結晶アルミナまたは不純物・添加物を含むアルミナ系材料の特性は粒界や界面などの構造によって大きく影響されることから、粒界や界面の構造、エネルギー状態を知ることは材料特性を理解する上で重要であると同時に、アルミナの焼結や粒成長などの製造プロセスを考える上でも重要な情報である¹⁾。しかし、このような粒界や界面の構造やエネルギーは、当然のことながら粒界・界面での原子配列や方位関係、不純物の種類、量、分布状態などの多くの因子によって複雑に変化するため、実験的手法のみによってそれらを求めることは極めて困難である。粒界・界面の構造・エネルギーを知るためには実験的手法(特に構造解析)とシミュレーション(特に原子レベル)の両方からのアプローチが必要であると考えられる。

アルミナの粒界構造については、高分解能透過型電子顕微鏡(HREM)を用いた実験や、電子・原子レベルシミュレーション手法を用いた研究が行われている。Kenway²⁾は、純アルミナの対応粒界についてHREM観察とstatic lattice計算による結果を比較し、粒界エネルギーを求めている。Mo³⁾も同様に純アルミナの対応粒界について第一原理計算による研究を行っている。

焼結助剤や不純物成分が含まれる系では、アルミナ固相とガラス相の界面が形成されたマイクロ組織が観察され、このよ

うなガラス相は数ナノメートルの幅を持って固相粒子間に存在することが実際に観察されている⁴⁻⁶⁾。固相粒子間のガラス相の幅については、Clarke⁴⁾による「平衡厚み」の理論がよく知られており、 Si_3N_4 系の粒界ガラス相の説明に用いられている⁵⁾。しかし「平衡厚み」理論ではコロイド化学をベースとした連続体モデルが用いられており、ガラス相内および固相/ガラス界面の原子配列は直接には取り扱われていない。 Si_3N_4 粒子間の SiO_2 ガラス相の平衡厚みは原子配列や組成に敏感に影響を受けることが報告されており⁶⁾、ガラス相の原子構造との関係をより詳細に検討する必要がある。

純アルミナの表面・粒界構造とそれらのエネルギー⁷⁾、さらにはアルミナ粒界にMgなどの微量不純物が偏析した場合の粒界エネルギー⁸⁾に関して二体ポテンシャル関数を用いた分子動力学(MD)研究により、アルミナの高温状態(焼結時に対応)における粒界構造や、粒界過剰エネルギー、拡散挙動などを解析する手段としてMD法が有効であることが示されている。Blonski⁹⁾およびLitton¹⁰⁾は、アルミナ結晶/ガラス相界面についてMD計算を適用し、アルミナ粒界に幅1~2 nmのシリカガラス相が存在する系の界面エネルギーにおよぼすガラス中のNaやCa組成の影響を報告している。以上のことから、MD計算はセラミックスの粒界ガラス相に関する原子構造やエネルギーなどの重要な問題を解析可能な研究手法であると考えられる。

本研究では、アルミナ粒界にガラス相が存在する系の構造とエネルギーについてのMD法による解析を、anorthite組成($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)のガラスを対象として行う。anorthiteガラスは高温下でアルミナ粒界によく浸入し、アルミナbasal(0001)面で薄膜を形成する性質を持つことが報告されてい

る^{11,12)}．このような系に対して，ガラス相を幅約 0.3 nm ～5.0 nm の広い範囲で変化させ，原子構造，過剰エネルギー，ガラス相内の拡散挙動(平均二乗変位)などと，ガラス相厚みとの関係を解析した．

2. 計 算 方 法

2.1 ポテンシャル関数

本研究では，原子間ポテンシャル(V_{ij})として次式に示すイオン性二体ポテンシャル関数を用いた．

$$V_{ij} = q_i q_j r_{ij}^{-1} - C_i C_j r_{ij}^{-6} + f(B_i + B_j \exp[(A_i + A_j - r_{ij})/(B_i + B_j)]) \quad (1)$$

右辺第一項はイオン間のクーロン項，第二項はファンデルワールス項，第三項は反発項である．式(1)中の q_i , A_i , B_i , C_i はそれぞれ原子種 i に対する有効電荷，反発係数，ソフトネス係数，ファンデルワールス係数であり， r_{ij} は原子種 i と j の原子間距離を意味する． f は定数として $41.84 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-1}$ の値を用いた．Table 1 に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (コランダム構造)および anorthite(単斜晶， $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)に対する各パラメータの値を示す．これらは Matsui¹³⁾によって提案されているものであり， $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系化合物の結晶および融体の構造，弾性率，熱膨張率などを同一の関数で再現するよう求められたものである．また式(1)において短距離相互作用となる第二，三項についてのカットオフ距離は 0.7

nm とした．

2.2 計算条件

本研究における MD 計算には，市販の MD ソフトウェア(富士通製，Masphysc)を用いた．原子数(N)・温度(T)・圧力(P)一定のアンサンブル(NTP)で，MD 計算に用いる基本セルに三次元周期境界条件を課して計算を行った．圧力は常に 0.1 MPa と設定し，1 ステップ当たりの時間間隔は 0.2 fs(フェムト秒， 10^{-15} s)とした．

anorthite ガラス相を含むアルミナ粒界の MD 基本セルを構築する前に，anorthite ガラス構造を別途に MD 計算により作成した．まず，anorthite 構造のユニットセル16個からなる基本セルを用い，温度を 3000 K に設定し MD 計算を行った．得られた anorthite の構造を Fig. 1 に示す．この温度条件は実際の anorthite 結晶の融点(1830 K)¹⁴⁾より十分高い温度であり，本計算でも anorthite 結晶構造の周期性が乱れ，計算セル中で溶融状態になっていることがわかる．このようなランダム構造を anorthite 組成のガラス相として以下に述べる粒界モデルに導入した．

ガラス相を含むアルミナ粒界の MD 基本セルの初期配置についての概略図を Fig. 2 に示す．まず，ガラス構造を直方体形状の基本セルの中央に配置し，その両端に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 結晶を配置するようにした．ガラス領域に向き合う Al_2O_3 の結晶面は(0001)面としている．アルミナ領域の原子数は合計720個とした． Al_2O_3 結晶の領域とガラス領域の間には 0.2 nm 幅の隙間を空けた．これは， Al_2O_3 表面とガラス領域表面に位置する原子同士が，初期配置を構築する段階で極度に接近することによる MD 計算の発散を避けるためである．

ガラス相を含むアルミナ粒界の構造およびエネルギーに対するガラス相厚みの影響を調べるために，ガラス領域中の原子数を調整する方法を採った．本節の始めに述べたような別

Table 1 Parameters for two-body interatomic potentials used in this study.

	$q/ e $	A/nm	B/nm	$C/\text{nm}^3 \text{ kJ}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$
Ca	0.9450	0.11720	0.0040	0.04500
Si	1.8900	0.07204	0.0023	0.04930
Al	1.4175	0.07852	0.0034	0.03682
O	-0.9450	0.18215	0.0138	0.09061

Fig. 1 (a) Crystalline and (b) amorphous structures of anorthite generated by MD simulation.

Fig. 2 Schematic illustration of initial configuration of a simulation cell used in this study.

途の MD 計算で得たガラス構造の中から、電気的中性と anorthite 組成 ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) を保つようにカチオンおよびアニオンをランダムに取り去り、Fig. 2 と同様にアルミナ間に配置にした。ガラス中の原子数は13~832個の範囲で変化した。このときアルミナ領域の原子数は720個の一定数としている。

以上のような基本セルを用いて、合計50000ステップ (=10 ps, ピコ秒, 10^{-12} s) の計算を行った。系の温度 (T) スケジュールは、まず $T=300$ K で1000ステップ (0.2 ps) 保持し、さらに4000ステップ (0.8 ps) 間に $T=1900$ K まで昇温した後、 $T=1900$ K で45000ステップ (9.0 ps) 間保持した。系の内部エネルギー等の解析には $T=1900$ K における諸値の平均から求めた。また、ガラス中の原子数が91と312個のモデルについては、上記の条件の下さらに100000ステップ (20 ps) の追加計算を行い、ガラス相原子の平均二乗変位 (msd) の算出を行った。

2.3 粒界過剰エネルギーおよびガラス相厚みの計算方法

ガラス相を含むアルミナ粒界の MD 計算から、粒界形成による過剰エネルギーを算出した。まず、ガラス相を含む系の内部エネルギーの総和 (U_{total}) を求め、かつそれらと同じ原子数の Al_2O_3 単結晶およびガラス単体の内部エネルギーの総和 ($U_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, U_g) を計算した。これらを用いて粒界形成による単位面積あたりの過剰エネルギー (γ_{ig}) を次式によって求めた。

$$\gamma_{\text{ig}} = \frac{U_{\text{total}} - U_{\text{Al}_2\text{O}_3} - U_g}{A_{\text{ig}}} \quad (2)$$

A_{ig} は Al_2O_3 $\langle 0001 \rangle$ 方向に対して垂直な基本セルの断面積、即ち粒界の面積である。Fig. 2 の基本セル中には2つのアルミナ/ガラス界面が含まれるが、本計算におけるガラス相の厚みはナノオーダーであるため、2つのアルミナ/ガラス界面ではなく、ガラス相を含む1つのアルミナ粒界と取り扱うべきであるという観点から、粒界過剰エネルギーを式 (2) のように定義した。ガラス領域の幅 (d_{ig}) については、 Al_2O_3 とガラスを含む基本セルの全体積 (V_{total}) からアルミナ結晶部分の体積を差し引き、近似的にガラス領域の体積 (V_{ig}) を求めることにより見積もった。いま、アルミナ結晶間のガラス領域の体積 V_{ig} は、

$$V_{\text{ig}} = V_{\text{total}} - U_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad (3)$$

によって得られる。 $V_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ は、同原子数の Al_2O_3 単結晶の体積である。このような体積を持つガラス領域は Fig. 2 に模

式的に示すように直方体形状と近似できる。よってガラス領域の Al_2O_3 $\langle 0001 \rangle$ 方向の厚み d_{ig} は、粒界断面積 A_{ig} を用いて

$$d_{\text{ig}} = V_{\text{ig}} / A_{\text{ig}} \quad (4)$$

で計算し、これをアルミナ粒界におけるガラス相厚みと定義した。

2.4 ガラス相原子の平均二乗変位 (msd) の計算方法

ガラス原子数が91と312個のモデルについて、ガラス相内の原子の拡散挙動を表す尺度として式 (5) により平均二乗変位 (msd) を算出した。

$$msd = \frac{1}{N} \langle |r(t_0) - r(t_0 - t)|^2 \rangle \quad (5)$$

N はガラス相内の原子数、 r は原子座標、 t は時間、 t_0 は計算の起点となる時間を示す。サンプリング数を増やすためガラス相内の全ての原子の時間-座標データに関して、時間間隔 t に対して t_0 をずらしながら式 (5) の値を平均化した。また同様の計算を anorthite ガラス (バルク) と anorthite 単結晶についても行い、アルミナ粒子間ガラス相の msd と比較した。

3. 計算結果と考察

3.1 粒界形成とガラス相構造

ガラス相を含むアルミナ粒界が形成されていく様子を明らかにするため、代表例として初期に導入したガラスの原子数が221個である場合を Fig. 3 に示す。Fig. 3(a) は基本セル中の初期配置であり、中央部分のガラス領域が左右の α - Al_2O_3 結晶に挟まれた配置となっていることがわかる。これらの基本セルの上下、左右、紙面方向は周期境界となっている。Fig. 3(b)~(d) はそれぞれ、MD 計算開始から (b) 0.1 ps 後、(c) 1.0 ps 後、(d) 10.0 ps 後におけるスナップショットである。MD 計算開始後、 Al_2O_3 結晶の (0001) 面上の原子配列はあまり乱されることなく、ガラスとの間に速やかに Al-O 結合もしくは Si-O 結合を形成する。またガラス中に含まれる Ca は、 Al_2O_3 /ガラス界面およびガラス中の Al-O 結合と Si-O 結合によるネットワーク構造の隙間に存在する傾向が見られる。ガラス相が含まれる粒界の形成過程はガラス量が異なる場合についても同様であった。

Fig. 4 は初期に導入したガラス中の原子数と Al_2O_3 結晶に挟まれたガラス相厚み d_{ig} の関係を示している。ガラス中の原子数が増加するにつれほぼ直線的に d_{ig} も増加している。Fig. 4 より、本研究で取り扱ったガラス相中の原子数13~832個は、粒界ガラス相厚み 0.3~5.0 nm に相当することがわかる。

Fig. 5 はガラス相領域の原子配列を解析するため、計算基本セルの Al_2O_3 粒界に垂直な方向 (α - Al_2O_3 の $\langle 0001 \rangle$ 方向) を横軸にとり、 $\langle 0001 \rangle$ 軸と垂直な各面上における酸素の原子数密度をプロットしたものである。横軸の原点はガラス相の中心としている。Fig. 5(a) はガラス相を含まない Al_2O_3 単結晶の場合である。単結晶では結晶構造の周期性により、一定間隔で酸素原子数密度がピークを示すことがわかる。

Fig. 3 Structural changes of grain boundary with glassy phase. (a) initial, (b) after 0.1 ps, (c) 1 ps, (d) 10 ps.

Fig. 4 Calculated thicknesses of anorthite glassy layers between Al_2O_3 crystals.

Fig. 5 Density profiles of oxygen atoms along the $\langle 0001 \rangle$ direction. (a) is the case of an Al_2O_3 single crystal. Thicker lines indicate profiles in regions of anorthite glassy layers. Numbers of atoms in anorthite are shown in parentheses.

Fig. 5(b)~(h)はガラス相を含む場合であり、ガラスとして導入した原子数の順となっている。例えば Fig. 3(d)は Fig. 5(f)に相当する。ここで注目すべき点は、ガラス内領域における酸素原子数密度のピークである。いずれの場合も、 Al_2O_3 の(0001)面とガラスが接する界面に相当する所では酸素分布のピークが存在する。特に Fig. 5(c)~(g)でこのようなピークの存在がはっきりとわかる。これは Al_2O_3 の(0001)面上で周期的に配列しているAl原子と結合形成するガラス中のO原子によるものである。一方ガラス相内部領域については、もしガラス領域の構造が全くランダムの場合には、Fig. 5(h)のようにガラス相内部でO原子の分布について明確な分布ピークを示さないと考えられる。しかし Fig. 5(e)や(f)の場合、ガラス相の間にも酸素原子の強いピークが生じている。この結果は、初期に導入したガラス量が40~260個程度の場合、 Al_2O_3 /ガラス界面のみならず、ガラス相内部の原子配列にある程度の規則性があることを意味している。Fig. 5(d)や(e)におけるガラス相内部の酸素原子分布のピーク間隔を調べたところ、いずれの場合においても約0.25 nmであった。ガラス相内部でSiまたはAlがOイオンと四面体を形成していると考えたとき、 SiO_4 四面体および AlO_4 四面体の高さはそれぞれ0.21 nmと0.23 nm程度である。Fig. 5のガラス相内部の酸素原子密度のピーク間隔はこれら四面体の大きさに相当するため、粒界ガラス相領域では SiO_4 や AlO_4 の四面体構造ユニットによる原子配列周期性がある程度存在するといえる。

このようなガラス領域の構造をより明確に示すため、ガラス原子数が182個である場合について SiO_4 と AlO_4 四面体を示したものが Fig. 6である。同図において、左右の Al_2O_3 /ガラス界面の Al_2O_3 (0001)面上に AlO_4 四面体ユニットが優先的に配列している様子がわかる。これは、 Al_2O_3 /ガラス界面を形成する際、初期の Al_2O_3 (0001)面上にガラス中のAl

Fig. 6 Example of atomic arrangement in an anorthite glassy layer 1.1 nm thick, showing tetrahedral units of AlO_4 (green) and SiO_4 (blue).

が引き寄せられ Al-O 結合を形成することがエネルギー的にも有利であるためと考えられる。そして、 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 面上に形成された AlO_4 四面体に続き、ガラス相内部で 3 層程度 SiO_4 もしくは AlO_4 四面体が連結した構造が存在している様子が見られる。

粒界ガラス相内の構造については、Tanaka⁵⁾や Kleebe⁶⁾が $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ 系を中心としてその構造モデルを示している。この場合二つの Si_3N_4 結晶粒子間における SiO_4 四面体のネットワーク構造の存在が示されている。本研究の場合 SiO_4 四面体に加えてガラス相自体に AlO_4 四面体が含まれているが、Fig. 6 の結果は従来からの粒界ガラス相に対する描像と良く一致している。Fig. 5 および Fig. 6 で示したような、ガラス中の原子配列に規則性が存在する場合に注目すると、そのときのガラス相厚みは、 $0.3 \text{ nm} < d_{\text{ig}} < 1.8 \text{ nm}$ の範囲であることがわかった。

3.2 粒界過剰エネルギー

本節では粒界ガラス相形成による過剰エネルギーについて解析した結果について述べる。まず Fig. 3 の初期構造から粒界ガラス相形成時における過剰エネルギー γ_{ig} の時間変化を Fig. 7 に示す。同図は最終的なガラス相幅 d_{ig} が (a) 0.6 nm, (b) 2.0 nm の場合についてのものである。MD 計算開始から 3.0 ps 程度の間 (a), (b) 共に γ_{ig} が大きく変動していることがわかる。これは基本セル内の初期原子配置からの構造緩和過程によるものである。その後も γ_{ig} 値が細かく増減しながら時間的に変動しているが、約 7.0 ps から γ_{ig} 値変動の様子も一定となる傾向が見られた。本計算の MD ステップ数は必ずしも十分であると言えないが、ここで注目すべきことはガラス構造の組成は (a), (b) と同じであるにもかかわらず、粒界ガラス相形成による過剰エネルギーに差が生じていることである。7.0~10.0 ps 間の平均から求められる γ_{ig} 値は、(a) $1.8 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$, (b) $2.8 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ であった。

Fig. 8 は Al_2O_3 結晶に挟まれた状態のガラス量を変化させて計算を行ったときの、ガラス相幅 (d_{ig}) と粒界過剰エネルギー (γ_{ig}) の関係をプロットしたものである。ガラス相幅 d_{ig} が最も小さい場合 γ_{ig} は最大値を示しているが、 d_{ig} が増加するにつれ約 $2.0 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ まで急激に減少することがわかる。しかし d_{ig} が約 2 nm を越えると γ_{ig} は再び上昇し、その後 d_{ig}

Fig. 7 Time dependence of excess grain boundary energies and temperature during MD simulation, (a) layer thickness of 0.6 nm, and (b) 2.0 nm.

Fig. 8 Excess grain boundary energies as a function of layer thickness.

が増加しても γ_{ig} 値は約 $2.6 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ の一定値となる傾向が見られた。つまり d_{ig} が 0.5~1.8 nm の範囲に粒界過剰エネルギーが局所的に安定となる領域があることがわかった。Clarke⁴⁾は Al_2O_3 や Si_3N_4 などについて粒界シリカガラス相が存在する時の平衡厚みを約 2.0 nm と見積もっている。また Si_3N_4 についてはガラス相厚みについて比較的多くの研究がなされており^{5,6)}、ガラス相の組成にも影響されるが平衡厚みとして 0.8~1.5 nm 程度の値が報告されている。従来研究で得られている粒界ガラス相平衡厚みの値は、Fig. 8 に示した γ_{ig} の低い領域での d_{ig} とよく一致する。本研究は Si_3N_4 ではなく Al_2O_3 を対象とした結果であるが、MD 計算を用いた d_{ig} と γ_{ig} の関係の解析により、粒界ガラス相平衡厚みの存在を示唆する結果を得たものと考えられる。

本研究における粒界過剰エネルギーは式(2)の内部エネルギー差から見積もったものであり、自由エネルギー差から

得られる Al_2O_3 粒界・界面エネルギーの実験値と直接比較することは厳密な意味では正しくない．実験的には Flaitz ら¹¹⁾が, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{anorthite}$ 系について界面エネルギーを $0.462 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ と報告している．本研究ではガラス相幅が厚い領域での粒界過剰エネルギーは約 $2.6 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ であった．このとき計算セル内に 2 つのアルミナ/ガラス界面が含まれるとみなすと, 界面過剰エネルギーは $1.3 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ である．本計算結果と Flaitz らによる実験値との差は, MD セルの原子数による影響や, $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)/$ ガラス界面のみを取り扱った計算を行ったことなどに起因すると考えられるが, 本質的には高温でのエントロピー項($T\cdot S$)を考慮していないことによると考えられる．本計算結果($1.3 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$)と Flaitz らの実験値($0.462 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$)の差に相当するエントロピー量は, 1900 K について $T\cdot S$ 項から見積もると約 $4.4 \times 10^{-4} \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ であり, この値は NiO や Al_2O_3 粒界に対する実験値(それぞれ 1.1×10^{-4} , $6.1 \times 10^{-4} \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$)^{2,15)}とオーダー的には一致する．しかしこのようなエントロピーを考慮した自由エネルギー差を, 複雑な粒界・界面構造に対して MD 計算から定量的に見積もるには, より厳密な計算解析が必要と考えられる¹⁶⁾．本研究ではガラス相厚みと粒界過剰エネルギーの関係を MD によるエンタルピー差の観点から議論することを目的としており, より定量的なエネルギーの見積もりは今後の課題であると考えている．

3.3 原子配列と粒界過剰エネルギーの関係

次にガラス領域の原子配列と粒界過剰エネルギー(γ_{ig})の関係について考察を加える．まず Fig. 8 からわかるように, ガラス相幅 $d_{\text{ig}} = 0.5 \sim 1.8 \text{ nm}$ の範囲で γ_{ig} は低い値となった．また Fig. 5 に示したガラス相内部の酸素原子分布からわかるように, ガラス相内で AlO_4 と SiO_4 四面体がある程度整列した状態の d_{ig} 範囲もやはり $0.5 \sim 1.8 \text{ nm}$ である．このような四面体配列の規則性は, $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 面とガラスが界面を形成する際に両端の $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 面の構造に影響を受け, さらにその後ガラス内部の構造が再配列した結果であると考えられる．一方 d_{ig} が 2.0 nm 以上になると, Fig. 5(h) からわかるように四面体の周期性が失われる傾向にある． $d_{\text{ig}} < 2.0 \text{ nm}$ 範囲のような四面体が比較的配列した状態に比べて, よりランダムな四面体配列の方がエネルギー的に高くなると予測されるので, $d_{\text{ig}} = 2.0 \text{ nm}$ 付近を境にして粒界過剰エネルギー γ_{ig} が大きくなると推察される．今回計算を行った中で d_{ig} が最小の場合には, γ_{ig} が非常に大きくなっている．このときガラスとして Al_2O_3 結晶間に挟んだ原子数は 13 個であり, Al_2O_3 結晶間に Ca , Si が偏析した状態に近いと言える． d_{ig} が 1 nm 付近の時のような四面体ネットワーク構造が存在すれば, 四面体連結部分で適度に構造緩和し, またイオン半径の大きな Ca もネットワーク構造の隙間に入り込むことで安定な状態になることが可能である．しかし極めて微量の偏析状態では Al_2O_3 結晶間で構造緩和可能なネットワークが形成されず, イオン半径の大きな Ca も Al_2O_3 結晶間に取り残される結果, 粒界過剰エネルギーが大きくなると解釈できる．実際, Fig. 5(b) を Fig. 5(c) と比較しても, ガラス領域での酸素原子数密度が小さくなっており, 四

Fig. 9 Mean square displacement (msd) of atoms in (a) bulk amorphous anorthite, (b) 2.0 nm thick glassy layer, (c) 0.6 nm thick glassy layer, and (d) crystalline anorthite, averaged over one formula unit.

面体ネットワークが不完全な状態であることがわかる．

3.4 ガラス相中原子の拡散挙動

Fig. 9 はガラス相領域中の原子の 1900 K における平均二乗変位(msd)をガラス相の構成原子(O , Al , Si , Ca)の組成平均値としてプロットしたものである．Fig. 9(b), (c) はガラス相領域の原子数が 312 個, 91 個である場合を示しており, それぞれガラス相が厚い状態(2.0 nm)と薄い状態(0.6 nm)に相当する．Fig. 9(a), (d) は別途計算した anorthite 組成のガラス(バルク)と anorthite 単結晶の最小二乗変位である．Fig. 9(b), (c) を比較すると, ガラスの組成が同じであるにもかかわらずガラス相の厚みが異なることにより平均二乗変位が大きく異なる様子がわかる．Fig. 9(b) が Fig. 9(a) に近い傾きを持っていることから, 十分な厚みをもつガラス相の状態はバルクガラスと同等であると考えられる．一方, Fig. 9(c) は Fig. 9(a), (b) と比較するとその傾きが非常に小さく, むしろ anorthite 単結晶(Fig. 9(d))に近くなる傾向にあることから, ガラス相が薄い領域においてはその性質は高温の液相(非晶質状態)ではなくむしろ固相(結晶質状態)に近いと考えられる．これらのことは, 粒界ガラス相の状態はその厚みの減少に伴い, 液相から固相に近い状態へと変化することを示唆している．

Clarke の「平衡厚み」理論ではガラス相を液相として取り扱い, ガラス相を介したファンデルワールス力とガラス相の立体的反発力の釣り合いで平衡厚みの存在が説明されている．しかし Fig. 9 の msd からガラス相の性質を考えると, 1 nm 以下の厚みを持つ粒子間ガラス相はいわゆるバルクガラスとしての液相ではなく, むしろ固相に近い状態であると考えられる．このような厚みの薄いガラス相の性質は, Clarke モデルの起源となる液相の概念とは大きく異なるため, 粒子間ガラス相の平衡厚みに対しては原子配列やエネルギーなどの因子に立脚した解釈が必要であると考えられる．本研究では MD 計算により原子配列, 粒界過剰エネルギーに着目し

整理することで、セラミックス粒界ガラス相の平衡厚みについて概ね解釈することができたと言える。

4. 結 論

α - Al_2O_3 と anorthite 組成のガラスによって形成されるガラス相を含む粒界の構造を、二体ポテンシャル関数に基づく分子動力学法によって計算した。得られた結果をまとめると以下のようになる。

(1) Al_2O_3 (0001) 面に挟まれたガラスの量を変化させ、粒界の幅および原子配列について解析した。ガラス相厚み 0.3 ~ 1.8 nm の範囲では、ガラス相内部で SiO_4 や AlO_4 の四面体構造による比較的規則性を持った構造となることがわかった。

(2) ガラス相厚み 0.5 ~ 1.8 nm の範囲で粒界過剰エネルギーが極小値をとることがわかった。これは(1)で判明したガラス相内部構造の特徴が反映されたものと考えられる。

(3) ガラス相中原子の最小二乗変位を解析したところ、ガラス相厚み 2.0 nm ではバルクガラスとほぼ同等の値を示し、厚み 0.6 nm では結晶に近い値を示した。ガラス相中の原子配列が規則性を持ち、粒界過剰エネルギーが極小値をとる領域においては、ガラス相中原子の拡散挙動は液相(非晶質)ではなく固相(結晶質)に近い状態となることがわかった。

(4) 上記の結果はセラミックス粒界ガラス相の平衡厚みの

概念に相当するものと考えられ、平衡厚みの存在について MD 法を用いた原子論的な解釈が可能であることが示された。

文 献

- 1) H. Matsubara: *Ceramics Japan*, **30**(1995), 385-394.
- 2) P. R. Kenway: *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(1994), 349-355.
- 3) S. D. Mo and W. Y. Ching: *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(1996), 627-633.
- 4) D. R. Clarke: *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(1987), 15-22.
- 5) I. Tanaka, H. J. Kleebe, M. K. Cinibulk, J. Bruley, D. R. Clarke and M. Ruhle: *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(1994), 911-914.
- 6) H. J. Kleebe: *J. Ceram. Soc. Japan*, **105**(1997), 453-475.
- 7) H. Suzuki, H. Matsubara, J. Kishino and T. Kondoh: *J. Ceram. Soc. Japan*, **106**(1998), 1215-1222.
- 8) H. Suzuki and H. Matsubara: *J. Ceram. Soc. Japan*, **107**(1999), 727-732.
- 9) S. Blonski and S. H. Garofalini: *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(1997), 1997-2004.
- 10) D. A. Litton and S. H. Garofalini: *J. Mater. Res.*, **14**(1999), 1418-1429.
- 11) P. L. Flaitz and J. A. Pask: *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(1987), 449-455.
- 12) M. P. Mallamaci and C. Barry Carter: *Acta Materialia*, **46**(1998), 2895-2907.
- 13) M. Matsui: *Phys. Chem. Minerals*, **23**(1996), 345-353.
- 14) R. C. Weast, M. J. Astle and W. H. Beyer: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 69th ed., CRC Press, Inc., Florida, (1988), B-79.
- 15) P. Nikolopoulos: *J. Mater. Sci.*, **20**(1985), 3993-4000.
- 16) L. Q. Chen and G. Kalonji: *Philos. Mag. A*, **60**(1989), 525-544.