研究論文

分子動力学法によるアルミナ-ガラス系における界面エネルギーと拡散の解析

松本 修次^{1,2*}, 松原 秀彰^{1,3}, 本多 淳史²¹ 東北大学大学院環境科学研究科, 〒980-0845 仙台市青葉区荒巻字青葉 468-1.² (株)村田製作所, 〒617-8555 長岡京市東神足 1-10-1.³ (一財)ファインセラミックスセンター, 〒456-8567 名古屋市熱田区六野 2-4-1.

Analysis of Interfacial Energy and Diffusion for Alumina-Glass System by Molecular Dynamics

Shuji MATSUMOTO^{1,2*}, Hideaki MATSUBARA^{1,3} and Atsushi HONDA²¹ Graduate Schools of Environmental Studies Tohoku University, 468-1 Aramaki-aza-Aoba, Aoba-ku, Sendai 980-0845, Japan.² Murata Manufacturing Co. LTD., 1-10-1 Higashikotari, Nagaokakyo 617-8555, Japan.³ Japan Fine Ceramics Center, 2-4-1 Mutsuno, Atsuta-ku, Nagoya 456-8587, Japan.

Received January 14, 2019; Revised February 18, 2019; Accepted March 1, 2019

ABSTRACT

Molecular dynamics simulations were performed to study six grain boundaries of α -alumina (Al_2O_3) with a glassy phase of anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) composition. We calculated excess energy, diffusion constant and ratio of excess volume with different thickness of the glassy film. It was found that excess energy for some grain boundaries exhibited a minimum. When the thickness of the glassy film was thick adequately, excess energy corresponded to the energy of alumina-glass interface and they were different for each interface. Diffusion constants depended on the thickness of the glassy film. The diffusion constant of thin film was smaller than that of thick film. Excess volume was the maximum when the thickness of the glassy film was 0.2–0.3 nm. When the atomic arrangement of the crystals didn't fit each other, the excess volume of the grain boundary with the glassy film was smaller than that of the pure grain boundary. When the glassy film width was nm order, the atomic arrangement of the glassy phase was regular and the atomic diffusion behavior was approached that of a solid (crystalline) phase. We need to consider not only solid-liquid interface but also solid-solid (crystalline) interface for the structure of ceramics made by liquid phase sintering.

KEY WORDS

molecular dynamics, simulation, alumina, glass, interface

1 緒 言

多くのセラミックス系の材料は、粉末を原料として成形し焼結するという製造プロセスによって作られている。そのようなセラミックスにおける界面（粒界、表面を含む）の制御技術の重要性は年々高まっている。材料の特性・機能そのものが界面構造に支配されるだけでなく、材料の製造プロセスが界面構造の形成と密接に関係している場合が多い。例えば、セラミックスの焼結プロセスを液相存在下（液相焼結）で行う場合、固相/液相あるいは固相/粒界相/固相といった異なる界面を考えなくてはならない。そのような界面形成は、高温下での原子・分子の複雑な移動（拡散）現象に基づいて生じるものである。電子顕微鏡観察や拡散実験などの研

究は、界面形成挙動の解析や設計にとって極めて有用であるが、すべてを実験的手法によって求めることは時間的および労力的に困難である。実験的手法を補う形での計算研究が最近活発化している。分子動力学（MD）法による計算研究は、原子・分子の高温における移動を直接的に取り扱える手法である。それはセラミックスの界面形成挙動の解析に極めて有用である。

Garofalini らは MD 法を用いて窒化ケイ素の粒界に存在するガラス相における La の特異配位¹⁾やガラス相を構成する元素の違いによる歪の変化²⁾を報告している。またアルミナに対し、ケイ酸カルシウムへの溶解挙動³⁾やガラス相に存在する元素の動径分布関数⁴⁾について報告しており、粒界ガラス相に関する原子構造などの重要な課題を解析可能な手法であると考えられる。

* Corresponding author, E-mail: matumoto@murata.com

著者らは、アルミナ基材料を対象にした界面構造のMD法の研究を、純アルミナの粒界・表面からはじめ⁵⁾、次いでMgO等粒界偏析のアルミナ⁶⁾、さらにアルミナ-ガラス相(anorthite組成)系における界面に発展させた⁷⁾。液相焼結材料では、固相粒子間のガラス相および粒界相の存在状態がしばしば重要な議論の対象となる。固相粒子を取り囲むように存在するガラス相あるいは粒界三重点に存在するガラス相は、焼結時に液相として存在するとしてよい。しかし、そのような液相状ガラス相の他に、固相粒子間にナノメートルオーダーの薄いフィルム状の粒界相が存在することが電子顕微鏡等の観察によって明確に示されている⁸⁻¹⁰⁾。このフィルム状粒界相の解釈の一つとしてClarke⁸⁾による「平衡厚み」理論がしばしば引用される。これが焼結時に液相として振る舞うのか、あるいは固相状態に近い形で挙動するのかは、液相焼結時の物質移動、とくに粒成長現象のメカニズムを考える上で極めて重要な論点である。

前報⁷⁾では、アルミナの二つのbasal(0001)面の間にanorthite組成($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)の粒界ガラス相を厚さ約0.3~5.0 nmの範囲で変化させ、1900 Kにおける原子構造、過剰エネルギー、拡散挙動などを分子動力学法によって解析した。粒界過剰エネルギーはガラス相厚み1 nm程度の範囲で極小となること、1 nm厚さの粒界ガラス相中の原子は配列に規則性を示し、液相ではなく固相に近い拡散挙動を示すことなどの重要な知見を得ることができた。しかし、そのような構造・拡散挙動は粒界方位関係によって影響されると考えられ、basal(0001)面以外を対象とした他の粒界についての、より詳しい研究が必要である。

本研究では前報の知見をさらに深めるために、6種のアルミナ粒界について解析した。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)、過剰体積などを主にガラス相厚みとの関係について考察した。

2 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。

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

Table 1 Characteristics of grain boundaries and total number of atoms of alumina phase and glass (anorthite) phase used in the simulation.

Grain boundary	GB planes	Rotation axis	$N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	N_{glass}	$\gamma_{\text{gb}}/\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$	$\gamma_{\text{ig}(3\text{ nm})}/\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$
basal	(0001)//(0001)	—	720	13~520	—	1.7
near $\Sigma 11$	($\bar{1}101$)//($1\bar{1}01$)	$[11\bar{2}0]/35.2^\circ$	3840	26~2288	1.2	2.4
random	(0001)//($\bar{1}012$)	$[2\bar{1}\bar{1}0]/57.6^\circ$	7440	260~3840	2.6	1.7
$\Sigma 3$	($11\bar{2}0$)//($\bar{2}110$)	$[0001]/60.0^\circ$	4320	26~2730	0.7	6.1
$\Sigma 7$	($\bar{1}102$)//($1\bar{1}02$)	$[11\bar{2}0]/64.8^\circ$	3840	26~2600	1.5	2.2
$\Sigma 13$	($\bar{1}104$)//($1\bar{1}04$)	$[11\bar{2}0]/103.5^\circ$	2880	26~1872	4.0	4.1

$N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$: Total number of atoms in alumina phase

N_{glass} : Total number of atoms in glass(anorthite) phase

γ_{gb} : Excess energy of grain boundary

$\gamma_{\text{ig}(3\text{ nm})}$: Excess energy of grain boundary with glassy film thickness of 3 nm

パラメータはMatsui¹¹⁾によって提案されているものを使用した。また式(1)において短距離相互作用となる第二、第三項についてのカットオフ距離は0.95 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, WinMASPHYC2.0 Pro)を用いた。原子数(N)・温度(T)・圧力(P)一定のアンサンブル(NPT)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前報⁷⁾では0.2 fs(フェムト秒, 10^{-15} s)としたが、今回はシミュレーション時間を長くするため、1 fsとした。なお1 fsを0.2 fsとしても計算結果に大きな差は見られなかった。

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. 1に示す。高温のMD計算によって溶融状態としたanorthite組成のガラスを直方体形状の基本セルの中央および右端に配置した。そのガラスの間に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 結晶を配置するようにした。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 結晶の方位関係、計算に使用した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 結晶の原子数およびガラス中の原子数をTable 1に示す。これらの粒界は実験的にも観察されたものである¹²⁻¹⁴⁾。このうちbasalについてはFig. 1のモデルではなく前報⁷⁾のモデルを使用した。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、Table 1に示すようにガラス量(N_{glass})を変更した。また粒界にガラスを含まない場合(以下純アルミナ粒界とよぶ)の計算も同時に行なった。なおこのTable中の γ_{gb} および $\gamma_{\text{ig}(3\text{ nm})}$ については後述する。

Fig. 1 Schematic illustration of initial configuration of a simulation cell used in this study.

以上のような基本セルを用いて, 合計 136000 ステップ (=136 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, $T=300$ K で 5000 ステップ (5 ps) 保持し, さらに 1000 ステップ (1 ps) 間に $T=1700$ K まで昇温した後, $T=1700$ K で 10000 ステップ (10 ps) 間保持した. near $\Sigma 11$ 粒界および random 粒界については平均二乗変位 (msd) を算出するため, さらに 120000 ステップ (120 ps) の計算を行った. 系の内部エネルギー等の解析には $T=1700$ K における諸値の平均から求めた.

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

前報と同様, 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 α - Al_2O_3 単結晶及びガラス単体の内部エネルギーの総和 ($U_{Al_2O_3}$, 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.

$$\gamma_{ig} = \frac{U_{total} - U_{Al_2O_3} - U_g}{2A_{ig}} \quad (2)$$

ここで A_{ig} は粒界の面積である. 今回の計算では単位セル中にガラス相を含む 2 つのアルミナ粒界があることから, 粒界過剰エネルギーを式 (2) のように定義した. ガラス相の幅 (d_{ig}) については, α - Al_2O_3 とガラスを含む基本セルの全体積 (V_{total}) からガラスを含まない粒界構造の体積 (V_{gb}) を引き, 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. すなわち, α - Al_2O_3 結晶間のガラス領域の体積 V_{ig} は,

$$V_{ig} = V_{total} - V_{gb} \quad (3)$$

によって得られる. 粒界に垂直な方向の厚み d_{ig} は, 粒界断面積 A_{ig} を用いて

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

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.

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

またその傾きから以下の式を用いて拡散係数 (D) を算出した

$$D = \frac{d(msd)}{dt} \frac{1}{6t} \quad (6)$$

2.5 過剰体積率の計算方法

ガラス相を含むアルミナ粒界の MD 計算の体積 (V_{total}) と, その構造と同じ原子数の α - Al_2O_3 結晶 ($V_{Al_2O_3}$) およびバルク状態のガラス相 (V_{glass}) のそれぞれの体積から, ガラス相を粒界に存在させたことにより生じた過剰体積率を算出した.

Fig. 2 Excess energy of grain boundary with intergranular film as a function of time, (a) 1700 K, (b) 1900 K.

$$\text{過剰体積率 (\%)} = \frac{V_{total} - (V_{Al_2O_3} + V_{glass})}{V_{Al_2O_3} + V_{glass}} \times 100 \quad (7)$$

2.6 シミュレーションの温度設定について

前報⁷⁾では Table 1 に示す basal 粒界について 1900 K で 10 ps のシミュレーションを行なっている. 本報では, まず温度・時間設定のため, basal 粒界および near $\Sigma 11$ 粒界について, 1700 および 1900 K の温度下で 136 ps までのシミュレーションを行ったときの γ_{ig} の時間変化を調べ Fig. 2 を得た. この図を見ると明らかなように, 1900 K では計算時間が進むに従い, γ_{ig} が上昇している. basal 粒界でも同様の傾向であるが, 前報ではシミュレーション時間を短くしたため, そのような傾向を捉えられなかった. 本研究においては, γ_{ig} の厚み依存性および平均二乗変位について正確な評価をするためには, 計算時間を長くする必要があると考えた. 計算温度を 1700 K とし, 計算を行ったところ, γ_{ig} は安定していたため, 本研究では 1700 K を採用した.

3 結 果

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 Fig. 3 に示す. この図において (a) は基本セルの初期配置であり, 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. (b)~(d) はそれぞれ, 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. シミュレーションの進行と共に, アルミナ/ガラス間の隙間がなくなり, 界面を含むネットワーク構造が形成されることがわかる. このような状況は前報⁷⁾の場合とほとんど同じ傾向にあり, シミュレーション温度や 1 ステップあたりの時間間隔の違いによる差は見られなかった.

同様に near $\Sigma 11$, $\Sigma 7$, $\Sigma 3$, $\Sigma 13$ 粒界の 10 ps 後のスナップショットを Fig. 4 に, random 粒界においてガラスの原子数を 130, 260, 520, 650 個とした場合の 10 ps 後のスナップショッ

Fig. 3 Structural changes of basal grain boundary with glassy phase. (a) initial, (b) after 0.1 ps, (c) 1 ps, (d) 10 ps. Temperature is constant at 1700 K in this study.

Fig. 4 Grain boundary structures after 10 ps. (a) near $\Sigma 11$, (b) $\Sigma 3$, (c) $\Sigma 7$, (d) $\Sigma 13$.

Fig. 5 Random grain boundary structures after 10 ps. (a) 0.2 nm, (b) 0.4 nm, (c) 0.8 nm, (d) 1.1 nm.

トを Fig. 5 に示す。これらについても、ネットワーク構造形成は上記 basal 粒界の場合と同様であった。

3.2 粒界過剰エネルギー

Fig. 6～8 は α - 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、 d_{ig} と γ_{ig} をプロットしたものである。 γ_{ig} は計算時間 126～136 ps における平均値である。basal 粒界 (Fig. 6), near $\Sigma 11$ 粒界 (Fig. 7) および random 粒界 (Fig. 8) の場合は d_{ig} が最も小さい場合、 γ_{ig} は極大値を示しているが、 d_{ig} が増加するにつれ徐々に γ_{ig} は減少し basal 粒界は約 $1.3 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$, near $\Sigma 11$ 粒界は約 $2.1 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$, random 粒界は約 $1.4 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ まで低下することがわかる。basal 粒界では d_{ig} が 1.7 nm を越えると γ_{ig} は再び上昇し、その後 d_{ig} が増加しても γ_{ig} 値は約 $1.7 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ の一定値となる傾向が見られた。同様に near $\Sigma 11$ 粒界は d_{ig} が 1 nm を越えると約 $2.4 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$, random 粒界は d_{ig} が 2 nm を越えると約 $1.7 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ の一定値となる傾向が見られた。つまり basal 粒界は d_{ig} が 1.0～1.7 nm, near $\Sigma 11$ 粒界は 0.5～1.0 nm, random 粒界は 1.0～2.0 nm の範囲に γ_{ig} が局所的に安定となる領域があることがわかった。前報⁷⁾では basal 粒界, 1900 K での計算を行っているが、その場合、Fig. 6 に示すように d_{ig} が 0.5～1.8 nm で γ_{ig} が安定となり、今回の結果はその結果とよく似ている。

それぞれの粒界については純アルミナ粒界の過剰エネルギー (γ_{gb}) も同時に示している。near $\Sigma 11$ 粒界の場合は γ_{gb} が低く、ガラスを導入することにより、過剰エネルギーが上

Fig. 6 Excess energy of basal grain boundary as a function of film thickness.

Fig. 7 Excess energy of near Σ11 grain boundary as a function of film thickness.

Fig. 8 Excess energy of random grain boundary as a function of film thickness.

昇していることがわかる。一方 random 粒界では純アルミナ粒界よりもガラスを導入した方が過剰エネルギーが低下している。また極小値も near Σ11 粒界の $2.1 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ に比べ、random 粒界では $1.4 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ とより低くなっている。このことは near Σ11 粒界はガラスがなくても安定に存在するが、random 粒界ではガラスを粒界に導入させることにより安定化していることを意味している。

Fig. 9～11 には Σ3, Σ7, Σ13 粒界についての結果を示す。ただし計算時間 11～16 ps における γ_{ig} の平均値である。Σ3 粒界では d_{ig} が 0.5～1.0 nm の間で若干 γ_{ig} が低下し、安定な領域が存在するが、Σ7, Σ13 粒界では上述の 3 例と異なり、 γ_{ig} が局所的に安定となる領域が存在しないことがわかった。またガラス相厚みが厚い場合は γ_{ig} がそれぞれ 6.1, 2.2, $4.1 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ の一定値となることがわかった。既述の Table 1 中には、 γ_{gb} およびガラス相厚みが 3 nm と厚い場合の γ_{ig} の値を 6 種の構造について示している。

Fig. 9 Excess energy of Σ3 grain boundary as a function of film thickness.

Fig. 10 Excess energy of Σ7 grain boundary as a function of film thickness.

Fig. 11 Excess energy of $\Sigma 13$ grain boundary as a function of film thickness. Fig. 13 Diffusion constant of oxygen atoms in near $\Sigma 11$ grain boundary. Fig. 12 Mean square displacement (msd) of atoms in (a) bulk amorphous anorthite, (b) 2.4 nm thick glassy film of near $\Sigma 11$, (c) 0.4 nm thick glassy film of near $\Sigma 11$, and (d) crystalline anorthite, averaged over one formula unit.

3.3 ガラス相中原子の拡散挙動

Fig. 12はガラス相領域中のイオンの1700 Kにおける平均二乗変位 (*msd*) をプロットしたものである。(b), (c) は near $\Sigma 11$ 粒界のガラス相領域の原子数が1001個, 169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 (2.4 nm) と薄い状態 (0.4 nm) に相当する。(a), (d) は別途計算した anorthite 組成のガラス (バルク) と anorthite 単結晶の中の各イオンの最小二乗変位である。(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, いずれのイオン種でも平均二乗変位が大きく異なる様子がわかる。(b) が (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, (c) は (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 (d) に近くなる傾向にある。ガラス相が薄い領域においてはその性質は高

Fig. 14 Diffusion constant of oxygen atoms in random grain boundary.

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。

Fig. 13, 14には, α - 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, d_{ig} と *msd* より計算したガラス相中の酸素イオンの拡散係数 (D) との関係を示す。near $\Sigma 11$ 粒界 (Fig. 13) では, d_{ig} の増加と共に拡散係数は直線的に上昇する。random 粒界 (Fig. 14) では, d_{ig} がおよそ 0.2 nm で極大, 1.0 nm 前後で極小をとる。その後は厚さと共に上昇し, 3 nm 付近では緩やかになっているがわかる。 γ_{ig} の変化と比較することにより, これらの粒界では γ_{ig} が極小値をとる付近では拡散係数も比較的小さいことがわかった。またその他の粒界でも同様の傾向が得られている。

3.4 過剰体積率

Fig. 15, 16には, それぞれ near $\Sigma 11$ 粒界および random 粒界の過剰体積率のガラス相厚み依存性を示す。また合わせ

Fig. 15 Excess volume ratio of near $\Sigma 11$ grain boundary.

Fig. 16 Excess volume ratio of random grain boundary.

て、純アルミナ粒界の過剰体積率もプロットしている。near $\Sigma 11$ 粒界 (Fig. 15) では d_{ig} が 0.3 nm までは非常に大きな過剰体積率となっている。 d_{ig} が 1.0 nm 程度までは減少し、それ以降はほぼ一定となる。また random 粒界 (Fig. 16) では 0.3 nm 程度で極大値を持つ傾向は near $\Sigma 11$ 粒界の場合と同様であるが、 d_{ig} が 1.3 nm 程度になるまでは減少し続ける。それ以降はほぼ一定となる。また near $\Sigma 11$ 粒界と random 粒界の大きな違いは純アルミナ粒界と、 d_{ig} が 3.0 nm 程度と十分に厚い場合の過剰体積率の差である。near $\Sigma 11$ 粒界では純アルミナ粒界よりもガラス相があるほうが若干大きくなるのに対し、random 粒界ではガラス相を含むことで、過剰体積率は純アルミナ粒界よりも著しく低下している。

4 考 察

本研究では、6 種のアルミナ粒界について、 γ_{ig} 、拡散挙動、

過剰体積率と d_{ig} との関係を詳しく調べ、6 種粒界間で共通した状況と、粒界種類によって異なる状況を明らかにすることができた。以下では、 γ_{ig} 、拡散挙動、過剰体積率の順に、主要な結果について考察する。

γ_{ig} に関しては、いずれの粒界でも、純アルミナ粒界に対してガラスを入れたと、まずは過剰エネルギーが増加することは共通した状況といえる。そして、basal, $\Sigma 11$, random, $\Sigma 3$ の粒界では、ガラス相が増えていくにつれて、いったん上昇し、その後減少し、ある厚みで極小値をとり、その後再び上昇し、最終的には一定値となる、といういわば象徴的な厚み依存性を示した。この傾向は以下のように説明できる。ガラス相が極端に薄い場合、すなわちガラス量が少ない場合は、ガラス成分が粒界に偏析することにより、 γ_{ig} が上昇する。その後ガラス量が増えると、エネルギー的に最も安定な厚み (平衡厚み) をとる状態が存在する。そして、最終的には固相粒子を取り囲むように存在するガラス相あるいは粒界三重点に存在するガラス相といった液相焼結で取り扱う通常の構造となる。

他方、 $\Sigma 7$ 粒界および $\Sigma 13$ 粒界では、そのような平衡厚みは観察されなかったことについては何らかの説明が必要であろう。これらの純アルミナ粒界の値は、やや高めである (特に $\Sigma 13$ 粒界) が、そのような場合にはガラス相を介在させても、それほど構造変化が起こりにくいとも考えられる。しかし、 $\Sigma 7$ 粒界は random 粒界よりエネルギーは低く、そのような解釈は成り立たない。 $\Sigma 7$ および $\Sigma 13$ の粒界を構成する面は、それぞれ (1102) および (1104) であることが関係しているかもしれない。これらの構成面では安定な状態への移動が起こりにくい可能性があるが、構成面の位置関係なども含めて今後検討が必要である。

d_{ig} が厚い場合の γ_{ig} の値は、平衡厚みの議論の他に別の重要な意味をもっている。この場合、ガラス相が無限に厚くても γ_{ig} が一定であると仮定すると、それぞれの結晶面における固液界面エネルギーを推定することができる。Table 2 にその結果を示す。このうちエネルギーの低い (0001) と (10 $\bar{1}2$) はガラスによく濡れる面であることが知られており^{15,16)}、本研究の妥当性を示唆していると思われる。

次にガラスの平衡厚みと拡散挙動について考察を加える。 msd より算出したガラス中のイオン (酸素) の拡散係数は d_{ig} が厚くなるにつれ、大きくなり、また γ_{ig} が最も低くなる付近で拡散係数は小さな値となった。このことはガラスが平衡厚みをとっている状態では、もはやガラスは液相ではなく、

Table 2 Interface energies (γ_{sl}) and surface energy (γ_{sv}) for different surfaces.

Surface	$\gamma_{sl}/\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$	$\gamma_{sv}^{5)/\text{J}\cdot\text{m}^{-2}}$
(0001)	0.8	2.1
($\bar{1}101$)	1.2	2.6
(11 $\bar{2}0$)	3.0	2.3
(10 $\bar{1}2$)	1.1	2.0
($\bar{1}104$)	2.0	2.5

固相に近い状態であることを示している。さらにガラスが薄くなると、拡散係数が大きくなる場合があるが、 γ_{ig} が増加して（存在が不安定になって）しまうので、実際にはそのような状態にはなりにくいと考えられる。

ガラスがある程度の厚さを持つ場合の拡散挙動についても少し言及する必要がある。前報⁷⁾で示しているように、ガラス中の酸素の原子数密度と位置との関係を調べると、アルミナとの界面に近いガラスの場所（領域）では、酸素の存在する位置（配列）にある程度の規則性があることが分かる。このことから、アルミナとの界面に近いガラスの場所では、ガラスの内部（例えば中央）に比べて、酸素の拡散が起こりにくくなっていると考えられる。本研究では、ガラス層全体の酸素の *msd* を求めているので、ガラス層が厚くなるほどアルミナ界面での酸素（拡散しにくい）の影響が薄れていくという解釈も可能であると思われる。いずれにしても、これらのことから γ_{ig} とガラスの拡散挙動の間には相関があり、前報⁷⁾で得られた知見をさらに明確にすることができた。

次に過剰体積率について考察する。near $\Sigma 11$ 粒界および random 粒界の過剰体積率のガラス相厚み依存性については、同様な挙動をとっており、ガラス相厚みが非常に小さい場合、過剰体積率は大きくなった。その時の d_{ig} は粒界によらず 0.2~0.3 nm 付近である点が挙げられる。ガラス相を構成する最大のユニットは、anorthite 組成のガラスの場合 SiO_4 四面体、 AlO_4 四面体であり、その高さはそれぞれ 0.21 nm, 0.23 nm 程度である。これらの四面体の高さは過剰体積率が極大値となるガラス相厚みと同等である。このことは、対向するアルミナ結晶面の原子配列の不整合性は、 SiO_4 , AlO_4 四面体の 1 層からなる粒界ガラス相では緩和できていないことを示している。anorthite 組成のガラス内では SiO_4 , AlO_4 四面体の結合角がランダムであり、結合角がランダムであることが緩和層として作用する要因の一つである。ガラス相厚み 0.2~0.3 nm では粒界に SiO_4 , AlO_4 四面体が 1 層しか存在しえず、アルミナ結晶面の原子配列の不整合性を緩和するためのランダムさが存在しないため、過剰体積率が極大値をもったと考えられる。

各粒界における過剰体積率の挙動の相違点は、ガラス相厚み 2 nm 以上ではほぼ一定値となる過剰体積率は、near $\Sigma 11$ 粒界では純アルミナ粒界より大きく、random 粒界では小さくなったという点である。対向するアルミナ結晶面の最表面での原子配列の周期性が同じである near $\Sigma 11$ 粒界においては、粒界にガラス相を導入することで周期性が失われ、かえって過剰体積率が上昇する。一方、random 粒界の場合は対向するアルミナ結晶面の最表面での原子配列の周期性が異なるため純アルミナ粒界での整合性が悪く過剰体積率が大きい。ガラス相を導入することで周期性の差異に起因する不整合性が解消され、過剰体積率が純アルミナ粒界より低下している。

d_{ig} が薄い領域では過剰体積率と γ_{ig} の d_{ig} 依存性はその挙動が酷似しており、過剰体積率が小さいことと γ_{ig} が低いことが対応していることを既に述べた。このことから、原子配列に高い周期性を持ち整合性が比較的高い対称傾角粒界へのガ

ラス相の浸入は生じにくく、原子配列の周期性が異なる結晶面からなり整合性が低い random 粒界へのガラス相の浸入が優先的に生じると考えられる。これは高エネルギー粒界へのガラス相浸入が優先的に生じるという液相焼結における一般論に矛盾しない。

最後に、セラミックスの液相焼結プロセスの観点からの考察を加える。本研究結果は、一口に液相焼結（正確には液相存在下の固相粒子の焼結）といっても、液相（ガラス相、粒界相）の厚みや、結晶（粒界）方位関係によって複数の異なった安定構造や拡散挙動が生じることを示唆している。セラミックスが液相焼結される系において nm オーダーのフィルムが観察される場合があるが、それを厚めの液相と同様の状態であると解釈することは危険である。液相を形成する成分は、構造的にも拡散挙動においても固相状態に近い挙動を示すと考えられる。このことは、いうまでもなく、液相の体積率が少ない（例えば 10% 以下）のセラミックスでは、より顕著に現れる。そのような状況下では、固相/液相界面と固相/固相粒界（液相成分が存在・偏析する）の両方を考える必要がある。このことは、いわゆる二面角、固相接着度等の形態学的な議論にも関係する。また、液相焼結系だからといって、固相粒子の成長に対して単にオストワルド成長の機構をあてはめるのも乱暴な解釈といえる。そこでは、固相の粒成長（粒界移動）とオストワルド成長の混合モード（しかも相互作用あり）の機構からの議論が必須であろう。

5 結 論

アルミナ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 結晶と anorthite 組成のガラスによって形成されるガラス相を含む異なる粒界の構造を、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ようになる。

- (1) 6 種の粒界に挟まれたガラスの量を変化させ、原子構造や粒界過剰エネルギーについて解析した。basal, $\Sigma 11$, random 粒界の場合は、nm オーダーの厚さで粒界過剰エネルギーが極小値をとるが、 $\Sigma 3$, $\Sigma 7$, $\Sigma 13$ 粒界については極小値を持たないことがわかった。
- (2) ガラス相厚みが十分に厚い場合、粒界過剰エネルギーはアルミナ結晶のある結晶面と anorthite 組成ガラスの固液界面エネルギーに相当し、結晶面によってガラスとの界面エネルギーに差が存在することがわかった。
- (3) ガラス相中原子の最小二乗変位を解析し、拡散係数を算出したところ、ガラス相厚み依存性があり、near $\Sigma 11$ の場合はほぼ直線的に拡散係数が上昇するが、random 粒界の場合、粒界過剰エネルギーが極小値をとる付近で拡散係数も極小値をとることがわかった。いずれにしても、ガラス相厚みが小さい場合の拡散挙動は、厚い場合に比べて小さい傾向にあることが示された。
- (4) 過剰体積率はガラス相厚みの増加に従い極大値をとるが、その時のガラス相厚みは粒界によらず 0.2~0.3 nm 付近である。また原子配列の周期性が異なる結晶面からなり整合性が低い random 粒界ではガラス相を導入することで周期性の差異

に起因する不整合性が解消され、過剰体積率が純アルミナ粒界より低下していることがわかった。

- (5) 液相を形成する成分は、固相粒子間に存在し、かつその厚さが nm オーダーになった場合には、構造的にも拡散挙動の点からも固相に近い状態となる。このような知見から、液相焼結によって得られるセラミックスの構造形成（焼結や粒成長等）では、固相／液相界面と固相／固相粒界（液相成分が存在・偏析）の両方の挙動を考える必要がある。

文 献

- 1) Y. Jiang, S. H. Garofalini: J. Am. Ceram. Soc., **93** (2010) 3886-3892.
- 2) S. Zhang, S. H. Garofalini: J. Am. Ceram. Soc., **93** (2010) 235-240.
- 3) G. K. Lockwood, S. Zhang, S. H. Garofalini: J. Am. Ceram. Soc., **91** (2008) 3536-3541.
- 4) S. Zhang, S. H. Garofalini: J. Phys. Chem. B, **110** (2016) 2233-2240.
- 5) H. Suzuki, H. Matsubara, J. Kishino, T. Kondo: J. Ceram. Soc. Japan, **106** (1998) 1215-1222 [in Japanese].
- 6) H. Suzuki, H. Matsubara: J. Ceram. Soc. Japan, **107** (1999) 727-732 [in Japanese].
- 7) A. Honda, K. Matsunaga, H. Matsubara: J. Japan Inst. Metals, **64** (2000) 1113-1119 [in Japanese].
- 8) D. R. Clarke: J. Am. Ceram. Soc., **70** (1987) 15-22.
- 9) I. Tanaka, H. J. Kleebe, M. K. Cinibulk, J. Bruley, D. R. Clarke, M. Ruhle: J. Am. Ceram. Soc., **77** (1994) 911-914.
- 10) H. J. Kleebe: J. Ceram. Soc. Japan, **105** (1997) 453-475.
- 11) M. Matsui: Phys. Chem. Minerals, **23** (1996) 345-353 [in Japanese].
- 12) J. H. Choi, D. Y. Kim, B. J. Hockey, S. M. Wiederhorn, C. A. Handwerker, J. E. Blendell, W. C. Carter, A. R. Roosen: J. Am. Ceram. Soc., **80** (1997) 62-68.
- 13) H. Crimmer, R. Bonnet, S. Lartigue, L. Priester: Philos. Mag., **61** (1990) 493-509.
- 14) P. R. Kenway: J. Am. Ceram. Soc., **77** (1994) 349-355.
- 15) S. C. Hansen, D. S. Phillips: Philos. Mag. A, **47** (1983) 209-234.
- 16) H. Song, R. L. Coble: J. Am. Ceram. Soc., **73** (1990) 2086-2090.
- 17) M. P. Mallamaci, C. B. Carter: Acta Mater., **46** (1998) 2895-2907.