

安定化ジルコニア粒界近傍におけるイオン伝導の再検討

○ 澤口 直哉¹、岩満 信²、佐々木 眞¹¹ 室蘭工業大学大学院 工学研究科 (〒050-8585 室蘭市水元町 27-1)² 室蘭工業大学 工学部 機械航空創造系学科 (同上)

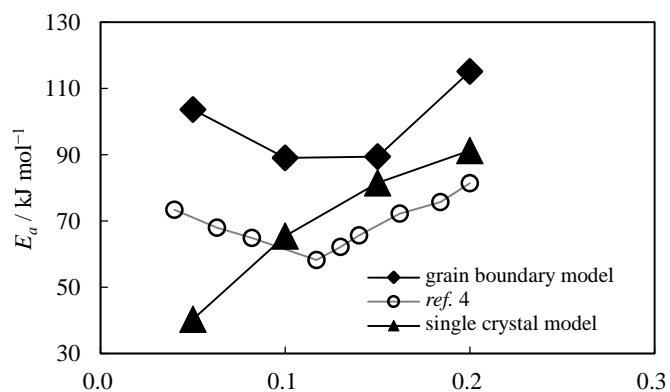
【緒言】 室温で単斜晶であるジルコニア ZrO_2 に2価あるいは3価の陽イオンを混合すると、高温で安定な立方晶が低温でも安定化されることが知られている¹⁾。このようにして”安定化”したジルコニアは酸化物イオン(O^{2-})伝導性を呈し、酸素センサの素子材料として用いられている。我々は安定化ジルコニアの単結晶モデルおよび粒界モデルを構築し、分子動力学(MD)計算を利用して O^{2-} イオンの拡散機構の解析・検討を行ってきた。そして、イットリア安定化ジルコニア(YSZ)の単結晶モデルについての MD 計算から求めた O^{2-} イオンの拡散係数が、イットリア混合比の増加に対して極大を示す、電気伝導度の測定結果と整合的な結果について報告してきた。さらに粒界モデルについての MD 計算より、粒界は O^{2-} イオンの拡散を阻害すると考えられることなどを示してきた。本研究では、カルシア安定化ジルコニア(CSZ)について YSZ との類似性を検証した結果を報告する。

【計算方法】 $xCaO-(1-x)ZrO_2$ ($0 \leq x \leq 1$)で表わす CSZ を対象に、NPT 一定の MD 計算を行った。圧力は 0.1 MPa とし、温度は室温から 2573 K の範囲に設定し、特に高温における O^{2-} イオンの拡散を調査した。2体間力で構築された原子間相互作用関数を試行錯誤で調整して用いた。ソフトウェアは MXDORTO²⁾を用いた。単結晶モデルに加えて、YSZ の対称傾角粒界の構造解析³⁾を参考に、 $\Sigma 5$ 粒界の粒界モデルを作成し、シミュレーションを行った。

【結果と考察】 CSZ 中の Ca と Zr は結晶構造学的に等しいサイトを占有するが、周囲に存在する酸素空孔濃度には差があり、 $0 < x \leq 0.2$ の範囲では Ca の酸素配位数が Zr の配位数よりも大きくなった。これは YSZ の Y と Zr と同様である。CSZ 単結晶モデルから求めた O^{2-} イオンの自己拡散係数 D_0 は $x = 0.1$ で極大を示し、CSZ の $\Sigma 5$ 粒界モデルから得られた D_0 も同じ組成で極大を示した。これは YSZ の単結晶モデルおよび $\Sigma 5$ 粒界モデルについてのシミュレーション結果と同様である。各モデルの D_0 の温度変化から求めた O^{2-} イオンの拡散の活性化エネルギー、 E_a を Fig. 1 に示した。ここで、焼結体試料の電気伝導度測定から導出された E_a は x が 0.1 近傍で極小を示しているが、MD 計算では粒界モデルの E_a のみ極小をもつ傾向を示した。これまでの報告では、 E_a は x の増加に伴い単調に増加するとしていたが、これは単結晶モデルに特有の可能性が示唆された。

参考文献

- 1) V.S. Stubican, J.R. Hellmann, "Science and Technology of Zirconia", A.H. Heuer, L.W. Hobbs eds. (1981) 25 (Am. Ceram. Soc.).
- 2) K. Kawamura, MXDORTO, JCPE, #29 (1996).
- 3) E.C. Dickey, *et al.*, J. Am. Ceram. Soc., **84**, (2001) 1361.
- 4) T.Y. Tien, J. Am. Ceram. Soc., **47**, (1964) 430.

Fig. 1 Activation energy E_a of oxide ion diffusion in CSZ.