

アルミナ グラファイト質耐火レンガにおける $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ 界面の理論的構造解析

ANALYSIS OF THEORETICAL STRUCTURE OF $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ GRAIN BOUNDARY IN ALUMINA-GRAPHITE REFRACTORY

本泉 光¹⁾ 片岡 洋右²⁾
Hikaru Honzumi, Yosuke Kataoka

¹⁾ 法政大学大学院工学研究科物質化学専攻修士 2 年
²⁾ 法政大学工学部物質化学科

We examined electronic structure and atom arrangement in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ grain boundaries of alumina-graphite refractory by Molecular Orbital method. Computational results showed it is energetically stable when C atoms set on O atom of O grain boundary in Al_2O_3 , and makes strong bonds with both covalent and ion binding property between O and C atoms. The C atoms bond to O grain boundaries in alumina-graphite refractory.

Keyword : grain boundaries , alumina-graphite refractory , Molecular Orbital method

1. 緒言

近年、鉄鋼業の技術革新が進み、連続鑄造法など粘土系の耐火物では対応できなくなり、これまで様々なカーボンボンド系の耐火物が開発されている。その一つに、アルミナ グラファイト質耐火レンガという物質がある。これはアルミナとグラファイトを主原料とし、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂や金属粉を添加し、焼結することで製造できる。添加された樹脂は数千何百度で焼成されることにより、炭素以外の元素、すなわち水素や酸素等がまわりの炭素と化合して二酸化炭素、メタン等の分解ガスとなり放出される。よって、最後に炭素の網目骨格だけが残り、アモルファスカーボンとなって、それがアルミナとグラファイトを結合させる重要な役割を果たしているのではないかと考えられているが、その構造についてはまだ明らかにされていない。

そこで本研究では分子軌道法を用いて、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ 界面の電子構造や原子配列について考察した。

2. 方法

これまでに透過電子顕微鏡の観察結果からアルミナの c 軸に直交な面と炭素が結合していることが分かっている。またアルミナは c 軸方向に Al 原子と O 原子の層が交互に重なった周期的な構造を持っているため、どちらかの層が炭素との結合を形成しているものと考えられる。

まず、Al 原子と O 原子それぞれの層が露出する面ができるように、アルミナのユニットセル（結晶の繰り返し単位）から一部分を切り取り、アルミナクラスターを作る(Fig.1)。

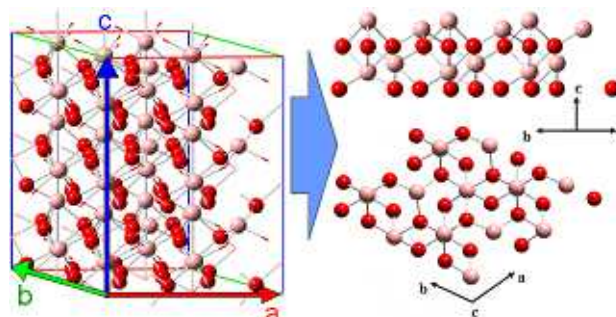


Fig.1 アルミナユニットセルとアルミナクラスター

原稿受付 2008 年 02 月 29 日

発行 2008 年 03 月 31 日

法政大学情報メディア教育研究センター

Copyright © 2008 Hosei University

Al 原子の層が露出する面 (Al 界面) と O 原子の層が露出する面 (O 界面) それぞれに、C 原子 12 個を適当な位置に平面的に配置し、そこから、C 原子 12 個を同時に 0.1 ずつ *c* 軸方向に遠ざけ、各構造でのポテンシャルエネルギーを計算し、その計算結果から次式でアルミナと炭素の相互作用エネルギー E_i を求めた (Fig.2,3,4)。

$$E_i = E_{Al_6O_{24}+12C} - (E_{Al_6O_{24}} + E_{12C})$$

今回使用したソフトは Gaussian03W で、これらの計算は Hartree-Fock 法、基底関数は 6-31G(d)、また、Scan キーワードを用いて各構造でのポテンシャルエネルギーの計算を 10~13 回行った。

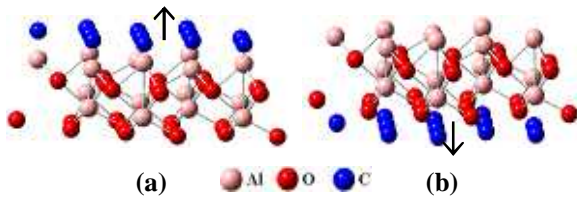


Fig.2 アルミナクラスターの Al 原子上に、(a)Al 界面と、(b)O 界面に C 原子 12 個を配置した図

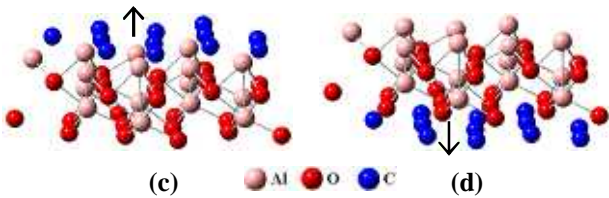


Fig.3 アルミナクラスターの中間層の O 原子上に、(c)Al 界面と、(d)O 界面に C 原子 12 個を配置した図

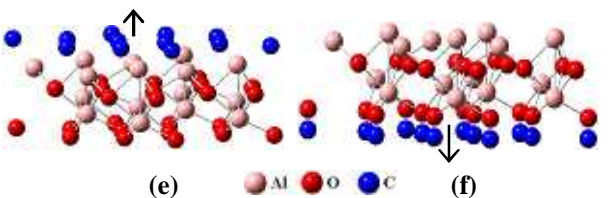


Fig.4 アルミナクラスターの O 界面の O 原子上に、(e)Al 界面と、(f)O 界面に C 原子 12 個を配置した図

3. 結果

Fig.5,6,7 に、それぞれの面と C 原子の距離と相互作用エネルギーの関係を示す。また、それぞれの構造において相互作用エネルギーが最も高かった点に印をつけた。

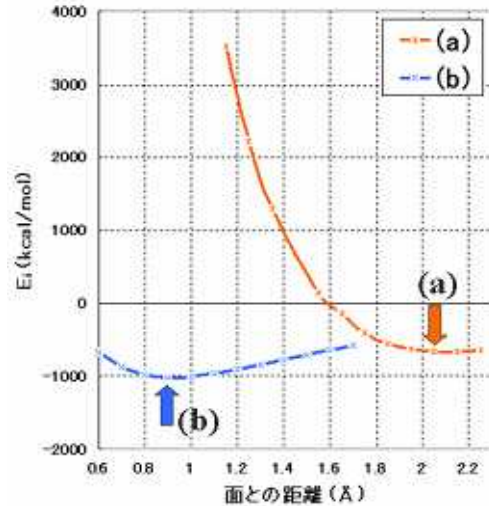


Fig.5 (a)Al 界面、(b)O 界面と C 原子の距離と相互作用エネルギーの関係

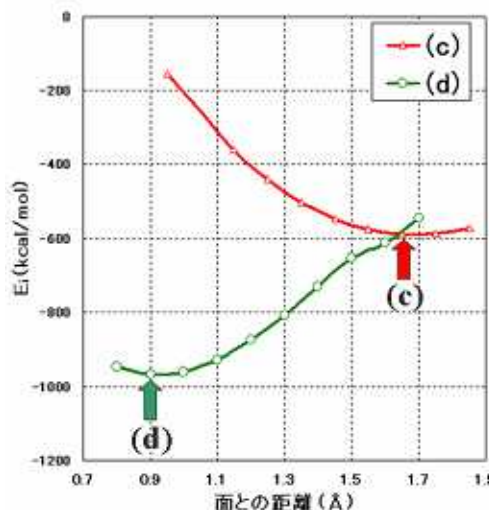


Fig.6 (c)Al 界面、(d)O 界面と C 原子の距離と相互作用エネルギーの関係

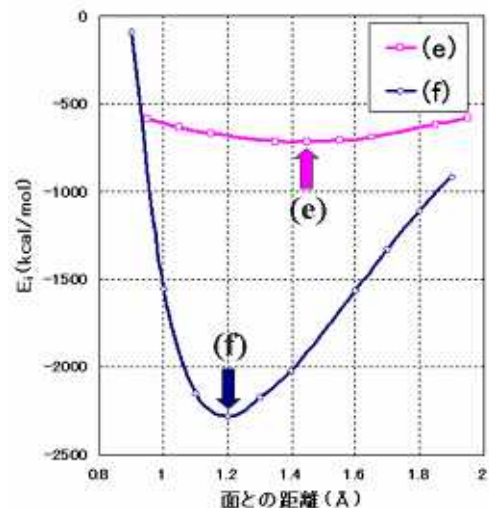


Fig.7 (e)Al 界面、(f)O 界面と C 原子の距離と相互作用エネルギーの関係

アルミナクラスターの Al 原子上に C 原子を 12 個配置した場合、相互作用エネルギーが最も高かった点において、Al 界面では約 656.7kcal/mol、O 界面では約 1024.5kcal/mol になった。次にアルミナクラスターの間層の O 原子上に C 原子を 12 個配置した場合、Al 界面では約 588.3kcal/mol、O 界面では約 969.2kcal/mol になった。最後に O 界面の O 原子上に C 原子を 12 個配置した場合 Al 界面では約 715.2kcal/mol、O 界面では約 2280.4kcal/mol という大きな値が得られた。よって C 原子 12 個をどの位置に配置しても Al 界面より O 界面に配置した方が相互作用エネルギーの値が大きくなり、エネルギー的にも安定になることが分かった。

また、O 界面において C 原子が O 界面の酸素原子上にきたとき相互作用エネルギーの値がとて高くなったことから、界面 O 原子の真上に C 原子がきて O 原子が三配位になる構造が最安定だといえる。

ここで、それぞれの界面において、エネルギー的に安定であった、(e)と(f)の相互作用エネルギーが最も高かった構造の電子密度を Fig.8 に示す。

電子密度の表示方法は Gauss View を用いて chk ファイルを開き、Surfaces から Cube Actions の New Cube を選択し、Kind を Total Density にして OK。

次に Isovalue for new surfaces を今回は 0.1 にして、Surface Action により、New Surface で表示される。

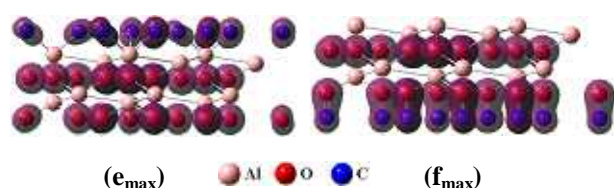


Fig.8 (e),(f)の最も相互作用エネルギーが高かった構造の電子密度

紫色の球はある一定の値以上存在する電子の存在確率を示している。

アルミナはイオン結晶なので、Al 原子の電子の存在確立が低いことが見て分かる。

(e_{\max})において、Al 界面と C 原子の間の電子の存在確立は低い、Al 原子層から C 原子に電荷の移動が見られたことから、Al-C ボンドが若干の共有結合性とイオン結合性を持っていると考えられる。

逆に(f_{\max})において、O 界面と C 原子の間の電子の存在確立は高く、また、電荷の移動も見られたので、共有結合性とイオン結合性を合わせ持つ強い結合が

生じているようである

4.まとめ

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ 界面において Al 界面と O 界面の二種の界面で原子配列や電子構造、エネルギーが大きく異なることが分かった。

Al 界面よりも O 界面に C 原子を配置した方が相互作用エネルギーは大きく、共有結合性とイオン結合性を合わせ持つ強い結合が生じたことから、アルミナ グラファイト質耐火レンガの構造において、O 界面に C 原子が結合しているのではないかと考えられる。

また、O 界面の O 原子上に C 原子を配置した時に相互作用エネルギーの値がとて大きくなったことから、C 原子が O 界面の O 原子上に配置されるような構造をしているのではないかと考えられる。

今後の展望としては、界面付近の炭素がアモルファスカーボンとして存在していると考えられているので、炭素の数を増やすことで界面付近の炭素の構造について明らかにしていきたいと思う。

参考文献

- [1]浅沼文彦, “アルミナ カーボン系レンガにおけるアルミナと炭素の相互作用エネルギーの検討” 法政大学大学院工学研究科物質化学専攻修士論文、2005 年
- [2]幾原雄一, “セラミック材料の物理”、日刊工業新聞社、1999 年
- [3]James B.Foresman, Eileen Frish, 田崎健三(訳), “電子構造論による化学の探求”、Gaussian, Inc., 1998 年