

氏名	伊藤 修
学位(専攻分野)	博士 (工学)
学位記番号	論工博第 3473 号
学位授与の日付	平成 11 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文題目	Studies on the Analysis of the Chemical Bonding State for the Development of Metal and Alloys 金属及び合金の開発のための化学結合状態の解析に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 足立裕彦 教授 山口正治 教授 立花明知

論文内容の要旨

本論文は、金属及び合金の表面、粒界の原子間の化学結合状態、結晶構造の相対的な安定性に及ぼす添加元素の影響を、量子化学に基づく解析により考察した一連の研究結果をまとめたものであり、6章からなっている。

第1章は序論であり、研究の目的と動機に関連して、材料シミュレーション技術の階層性を述べている。添加元素の挙動は、原子間の化学結合状態、すなわち電子の関与する原子軌道間の結合状態を直接反映するものであり、量子化学に基づく材料シミュレーション技術の階層内に本研究を位置付けて示している。

第2章では、Ni 基合金の γ , γ' 相表面に Nb, Re, Cr を添加した場合の、合金表面と酸素、硫黄分子との結合性を解析し、酸化、硫化の進行に影響を与える添加元素の効果を電子論的に解析した結果について述べている。酸化においては、Cr は、Ni よりも d 軌道準位が高いため、Cr が優先的に酸素分子と結合し酸化され、Ni の酸化を抑制することを明らかにした。硫化においては、Nb, Re の d 軌道準位が低く、硫黄分子から電子を供与されて結合し、Ni の硫化を抑制することを明らかにした。

第3章では、鉄の表面方位と酸素の化学吸着性の関係について、(110), (211) の二つの表面方位と、酸素との結合性について解析し、鉄表面の構造について電子論的に相違点を述べている。(110) 表面では、原子が密に配列し、この面における酸素との結合は鉄の一層目のみが関与する可能性が高く、その結果生成する酸化膜は表層にとどまることを明らかにした。(211) 表面においては、欠陥のない表面でも鉄の一層目、及び二層目が露出するので、その両層が酸素との結合に関与し、酸化は内部へ進行する可能性が高いことを示した。

第4章では、Nb₃Al において、A 15, L1₂型結晶構造の相対的な安定性に及ぼす添加元素の影響について解析し、L1₂相の安定化に有効な添加元素に関して電子論的解析からの結果を述べている。結合の強さは、原子間の共有結合に関与する電子数を示す結合次数を用い、置換原子のない Nb₃Al での結合次数の比較から、実在する A 15 型のほうが、L1₂型よりも結合次数が大きいことを示した。Zr 及び Mo について、その置換量を変えたクラスタモデルで結合次数を計算した結果、Mo 置換量が増加しても、常に A 15 型の結合次数が大きいものに対し、Zr 置換量を増やすと、所定量で A 15, L1₂型の結合次数の大小が逆転することを明らかにした。Zr の Nb との置換により L1₂相が安定化する可能性があることが示された。

第5章では、Ni₃Al 粒界について $\Sigma 5$ (310) <001> 対称粒界を対象とし、量子化学的に共有、イオン結合状態の強さを算出し、電子論から結合状態機構を考察し、粒界強化に有効な添加元素について述べている。添加元素のない $\Sigma 5$ (310) <001> 対称粒界の解析から、原子の密な部分では、原子の種類に関係なく共有結合が形成され、クーロン結合状態の解析からは、Ni と Al の間の電荷移動の影響が粒界で顕著に表れることが明らかとなった。粒界では原子配列の乱れにより同種原子が隣接するので、クーロン反発を生じ、かつ Al は Ni に比べて電荷移動量が大きく、Al-Al 間のクーロン反発が顕著であることを示した。そして、粒界で Al 同士が近接することが、粒界の結合力減少につながることを見出した。さらに、粒界に添加元素 B, C, P, S を添加した解析を行った結果、B が存在する場合にのみ、Al-Al 間に結合エネルギーが生じ、C, P, S を添加

した場合、Alからの電荷の移動量が増加しAlとAlの間のクーロン反発が増大し、その結果としてAlとAlの間の結合エネルギーが減少することを示した。Bの添加がNi₃Al粒界の脆性改善に有効であるのは、同種原子間、特にAl-Al間のクーロン反発を緩和しつつ、粒界で結合エネルギーを形成できることであることを明らかにした。

第6章は総括であり、本論文で得られた成果について総括している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、金属及び合金の表面、粒界での原子間の化学結合状態、及び結晶構造の相対的な安定性に及ぼす添加元素の影響を、量子化学に基づく解析により考察した一連の研究結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. Ni基合金 γ , γ' 相にNb, Re, Crが添加されると、酸化過程においては、Crは、Niよりもd軌道準位が高いので、優先的に酸素分子と結合し酸化され、Niの酸化を抑制することを見出した。硫化過程においては、Nb, Reは、硫黄分子から電子が供与されて結合し、Niの硫化を抑制することを見出した。

2. 鉄の表面方位と酸素との化学吸着性の関係について、鉄(110), (211)表面の、酸素との結合性の相違について解析した結果、(110)表面では、密な原子配列のため酸素との結合は鉄一層目のみに関与し、酸化が表層でのみ進行する可能性があることを見出した。(211)表面においては、無欠陥表面であっても鉄の一層目、さらに二層目が露出し、両層が酸素との結合に関与し、酸化が鉄内部へ進行する可能性を示した。

3. Nb₃Alにおいて、A15とL1₂型結晶構造との相対的な相安定性について、Zr及びMoについて、Nbとの置換量を変化させたクラスタモデルにより結合次数を比較した結果、Mo置換量が増加しても、A15の結合次数が大きいのに対し、Zrの置換量を所定量まで増やすと、L1₂型の結合次数がA15より大きくなり、Zr置換によりL1₂相が安定化する可能性を見出した。

4. Ni₃Al粒界の脆性に関して、 $\Sigma 5$ (310) <001> 対称粒界について、共有、及びイオン結合状態を解析した結果、NiとAlの間の電荷移動により、粒界では同種原子のクーロン反発が生じ、粒界の結合力の低下につながることを示された。さらに、粒界にB, C, P, Sを添加した結果、Bが存在する場合にのみ、Al-Al間に結合エネルギーが生じることを見出した。C, P, Sを添加した場合、AlとAlの間のクーロン反発が増大し、その結果としてAlとAlの間の結合エネルギーが減少するが、Bを添加すると、Al-Al間のクーロン反発を緩和しつつ、粒界で結合エネルギーを生じることを明らかにした。

以上要するに本論文は、金属及び合金の化学結合状態に及ぼす添加元素の影響を電子論的に明らかにしたものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また平成11年10月4日、論文内容とそれに関連した試問を行った結果合格と認めた。