

(続紙 1)

京都大学	博士（エネルギー科学）	氏名	原 康祐
論文題目	Mechanism of Phase Selection during Mechanical Milling （メカニカルミリング中における生成相決定メカニズム）		
（論文内容の要旨）			
本論文は、メカニカルミリングと呼ばれる非平衡材料プロセッシングにおける生成相決定メカニズムを論じた結果をまとめたもので、6章からなっている。 第1章は序論で、メカニカルミリングという手法の特徴・課題と、本論文の目的・構成について述べている。メカニカルミリングは、ボールミルなどの粉砕機器を用いて、化学反応や相変態、粉体の活性化を引き起こす手法である。ナノ結晶材料や準安定材料の作製が可能なことから、新材料の作製手法として注目されている。しかし、いまだ実験することなく生成相を予測することは困難である。また、多くの系において、ミリング中における生成相の決定メカニズムは明らかとなっていない。本研究では、Ti-O系とMoSi₂系においてメカニカルミリングによる準安定相生成のケーススタディを行い、そのメカニズムについて議論を行った。また、提案されたメカニズムに基づき、メカニカルミリング中における生成相の予測手法を提案した。 第2章では、Ti-O系におけるメカニカルミリングによる準安定相生成の調査結果について述べている。Ti-O系には多くの平衡相が知られているため、メカニカルミリングにより生成する相の結晶学的特徴について調査が可能であると考えられる。また、系統的な研究はこれまで行われてこなかった。酸素33.3-63.6at%の組成範囲で、Ti-TiO₂混合粉末およびTi₂O、α-TiO、α-Ti₂O₃、Ti₄O₇単相に対してメカニカルミリングを行った。粉末X線回折の結果より、33.3at%Oでは高温相であるα-Ti(O)固溶体、40-55at%Oでは高温相であるγ-TiO、60at%Oでは歪んだTi₂O₃相、63.6at%Oでは不規則積層構造のTi₄O₇が生成することが分かった。以上の準安定相生成の要因について、安定相と生成相の結晶構造を比較することで議論を行った。その結果、局所圧力・温度上昇や転位エネルギー、強制的な原子移動の生成相決定への寄与が提案された。 第3章では、MoSi₂のミリング誘起相変態についての調査結果を示している。MoSi₂はメカニカルミリングにより安定相(α)と準安定相(β)の動的平衡が達成されることが知られており、ミリング条件と動的平衡における相分率の関係から生成相を決定する要因が明らかとなることが期待される。ボールの衝突エネルギーが異なる6つのミリング条件の下で生成相を調査したところ、衝突エネルギーが小さいときはα相とβ相の動的平衡が達成され、大きいときはβ相単相が得られることが分かった。シンクロシアーに基づく相変態メカニズムにより、α相とβ相の動的平衡における相分率が説明できることが示された。また、β相単相生成の要因はFeの混入であることが分かった。密度汎関数理論に基づく第一原理計算により、Feの混入に伴って生じるSiサイトの欠陥がβ相を安定化することが示された。さらに、ミリングで得られたβ相単相を熱処理することで、Mn₅Si₃型構造の新相が生成することが明らかとなった。この新相について、粉末X線回折実験結果のRietveld解析によりその構造を決定した。 第4章では、メカニカルミリング中における生成相の予測手法について二つ提案して			

いる。一つ目の予測手法は、結晶構造に関連する指標を用いた相生成評価基準である。指標としては、原子1モルあたりの体積と既約単位胞中の原子数を用いたものである。報告されているミリング誘起多形変態および分解反応について調査を行ったところ、メカニカルミリング中においては、これらの指標の値が小さい相が生成しやすい傾向にあることが示された。もう一つの予測手法は、強圧縮変形挙動の分子動力学シミュレーションである。コバルトについて検証を行ったところ、hcpからfccへのミリング誘起同素変態をシミュレーションできることが示された。また、コバルトの結晶方位により二種類の変態モードが観察された。一つは稠密面上の滑りによるもので、もう一方はせん断変態によるものであった。

第5章で本論文の結論を述べ、最後に、第6章で今後の課題についてまとめている。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

金属材料においてメカニカルミリングにより相変化が生ずることについては従来からよく知られているが、どのような相が現れるかについて定説はこれまでほとんどなかった。一方、無機材料の開発においては結晶相を設計して作製することが困難であり、従来から経験と実験事実に基づき材料開発が行われてきた。本論文はメカニカルミリングによる材料設計の指針となるミリング中の結晶相変化に関するメカニズムを実験・計算により調査したものであり、得られた主な結果は以下のとおりである。

1. チタン－酸素系において、メカニカルミリングにより33.3-63.6at%Oの範囲であらわれる準安定相について整理した。特に63.6at%Oで得られる Ti_4O_7 相において詳細に構造解析を行った結果、一次元ランダム構造を有する特殊な相の生成を確認した。

2. $MoSi_2$ 相には α 相と β 相が存在することが知られているが、 α 相についてメカニカルミリングを施すと、 α 相と β 相が1:2の存在比で動的平衡状態になることを見出し、 $MoSi_2$ 相を構成するある結晶面が周期的に滑ることにより生ずることを解明した。また、Feの混入が β 相を安定化することを明らかにし、第一原理計算によりMoの一部がFeに置換することにより生ずるSiの欠陥がその要因であることを解明した。

3. メカニカルミリングにより生ずる多形変態について、上記の実験結果および過去に報告された事例について局所的な応力効果を代表するモル原子体積と結晶相の成長速度に影響を及ぼす結晶の複雑さを示す既約単位胞体積に基づき定性的に整理できることを示した。

4. コバルトはメカニカルミリングによりhcp構造からfcc構造に同素変態することが知られているが、上記の議論においては説明することが困難である。そこで分子動力学の手法を用いてhcp構造を高ひずみ変形することにより局所的にfcc構造が生ずることを見出し、分子動力学によりメカニカルミリングによる相変化をシミュレーションできることを示した。

以上、本論文はこれまであまり論じられていないメカニカルアロイングによる生成相決定メカニズムについて実験と計算により明らかにしようとしたもので、得られた結果は学術上、実際上有意義であると認められる。

よって、本論文は博士(エネルギー科学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成23年2月21日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。

論文内容の要旨及び審査の結果の要旨は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。特許申請、雑誌掲載等の関係により、学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降