

氏 名	ゆ げ これ たか 弓 削 是 貴
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2887 号
学位授与の日付	平 成 20 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 材 料 工 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Statistical thermodynamics calculations on structure and phase stability of multicomponent alloys (多元合金の構造と相安定性の統計熱力学計算)
論文調査委員	(主 査) 教 授 田 中 功 教 授 乾 晴 行 教 授 河 合 潤

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は2元系合金の表面および多元系セラミックス合金における構造と相安定性について、高精度の電子論計算と統計熱力学計算を組み合わせた手法を開発したうえで、それに基づいて3つの系についての具体的な理論計算を行った成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、合金表面やバルクの多元系合金の構造と相安定性に対する従来の理論計算の問題点を挙げている。そこでは、合金表面では表面の基底状態の原子配置や有限温度での原子配置の規則化の傾向およびそれらとバルクの相安定性との関連が、またバルクの多元系合金では、安定な中間相の存在の可能性が十分に考慮されていない。これらの問題点を解決するため、構造と相安定性を精確に予測する包括的な理論計算のプログラムを開発した上で、現実の系にこれを適用し、定量的な評価と議論を行うことを本論文の研究目的としている。

第2章では、Pt-Rh系合金(111)表面の偏析挙動および基底状態の原子配置について議論している。従来の表面のクラスター展開法では不可能であった、バルクの組成変化に対する表面の組成変化の評価を行うため、実用上の新しい表面モデルの概念を導入している。この新しい概念に基づく理論計算から表面偏析挙動を求め、これを実験報告と比較することで計算による研究手法の有効性を確認している。この結果、 $T=1400\text{K}$ 付近の高温では全てのバルク組成に対して表面第一層にはPtが、第二層にはRhが偏析することが示されている。この偏析挙動は、PtとRhの表面エネルギー差に起因するPtの最表面への偏析が、表面の混合のエンタルピーの寄与により抑制された結果であることを示している。同時に、表面偏析の精確な予測のためには、従来の理論計算では無視されていた表面の混合のエンタルピーの寄与を考慮することが極めて重要であることを明らかにしている。さらに、 $\text{Pt}_{25}\text{Rh}_{75}$ 及び $\text{Pt}_{50}\text{Rh}_{50}$ 合金の基底状態について、過去に報告例のない表面特有の規則構造を有することを理論計算から明らかにしている。

第3章では、 $\text{Cu}_{75}\text{Pt}_{25}$ 合金(111)表面の偏析挙動、原子配置の規則化の傾向、基底状態の原子配置及び電子状態を定量評価し、それらの関連性を議論している。この合金表面の高温での偏析挙動・原子配置の規則化の傾向は試料の作成条件に極めて敏感であり、平衡状態での表面の構造および相安定性は十分に議論されていなかった。そこで第2章で用いた理論計算を同様に $\text{Cu}_{75}\text{Pt}_{25}$ 合金(111)表面に適用し、その構造と相安定性を明らかにすることを試みている。この結果、高温では表面第一層と第三層にはPtが、第二層にはCuが偏析することを示している。特に第二層の偏析について、Pt原子の第二層への負の偏析エネルギーが、表面の混合のエンタルピーの寄与により優先偏析原子種がCuに逆転するという重要な知見を得ている。さらに最表面の原子配置は緩やかな短範囲の規則化を示し、これが最表面が有する $p(2\times 2)$ 規則構造の傾向と、最表面へのPt原子の偏析及び最表面と第二層以降の原子の相互作用との競合により解釈できることを明らかにしている。また、取りうる全ての表面の原子配置に対する表面の混合のエンタルピーの理論計算から、 $\text{Cu}_{75}\text{Pt}_{25}$ 合金表面の基底状態は最表面が $p(2\times 2)$ および $p(1\times 2)$ 規則構造の2相共存であることを確認し、従来からの推測とは原子配置が大きく異なることを示している。これらの表面の基底状態についての電子論計算から、表面に局在する電子状態は表面の原子配置に強く依

存するという重要な知見を得ている。

第4章では、3元系の一例として、立方晶の窒化ホウ素（c-BN）とダイヤモンドの平衡状態図及び固溶体の原子配置について議論している。この系では固溶限及び中間相の可能性を含め、構造と相安定性に関して十分な議論がなされていない。そこで第2、3章で用いられたクラスター展開に基づく手法を多元系に拡張し、構造と相安定性の定量評価を試みている。この結果、取りうる全ての原子配置に対する形成エネルギーは正の値をとり、全ての組成に対して安定な中間相は存在せずc-BNとダイヤモンドに2相分離することが示されている。さらに各相中での固溶限の理論計算から、従来の推測とは異なり、融点以下では全率固溶しないことを明らかにしている。また固溶体中の原子配置について定量評価し、理想的な無秩序状態にある固溶体中の原子配置の規則化傾向と大きく異なることを明らかにしている。

第5章はAppendixであり、本論文で用いた計算手法のうち、まず格子振動の状態密度及び自由エネルギーを、2次モーメント近似に基づいて計算するために必要な理論の説明と具体的な式の導出が第1節に記述されている。第2節では多元系合金に対するクラスター展開法の基本的な理論と式の導出、および2元系、3元系での具体的な式の解釈について記述されている。第3節はクラスター展開法に基づく統計熱力学計算を行う際に、特に重要となる統計熱力学の理論に関する具体的かつ詳細な式の導出及び概念の説明が記述されている。

第6章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は2元系合金の表面および多元系セラミックス合金における構造と相安定性について、高精度の電子論計算と統計熱力学計算を組み合わせた手法を開発したうえで、それに基づいて3つの系についての具体的な理論計算を行った成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. Pt-Rh系合金（111）表面における偏析挙動及び基底状態の原子配置について、電子論計算と格子振動計算で得られた結果をクラスター展開法に基づいた統計熱力学計算に適用し、その定量的評価を行っている。この結果、従来の表面の混合エンタルピーの寄与を無視したモデルでの表面偏析の評価は不十分であることを示している。また過去に報告例のない、基底状態での表面特有の原子配置を明らかにしている。さらに表面のクラスター展開についての実用上の新しい概念を導入し、従来不可能であったバルク組成の変化に対する表面組成の変化の定量的評価を可能にしている。
2. $\text{Cu}_{75}\text{Pt}_{25}$ 合金（111）表面における偏析挙動、原子配置の規則化の傾向、基底状態の原子配置及び電子状態を評価し、さらにそれらの関連性を吟味している。表面の混合のエンタルピーの計算から、基底状態の表面の原子配置は最表面が $p(2\times 2)$ および $p(1\times 2)$ 規則構造の2相共存であることを示し、従来からの推測とは原子配置が大きく異なることを示している。また有限温度における最表面の原子配置の短範囲規則化は、基底状態の最表面の原子配置の傾向を強く反映していることを示している。さらに表面に局在化した電子状態が表面近傍の原子配列に強く依存することを明らかにしている。
3. 3元系の一例として、立方晶の窒化ホウ素（c-BN）とダイヤモンドの平衡状態図及び固溶体の原子配置について評価している。その結果、立方晶構造を持つ安定な中間相は存在せず、c-BNとダイヤモンドに2相分離することを示している。また各相中での固溶限の評価から、従来の推測とは異なり、融点以下では全率固溶しないことを明らかにしている。さらに固溶体中の原子配置について定量評価し、理想的な無秩序状態にある固溶体中の原子配置の規則化傾向と大きく異なることを明らかにしている。

本論文は多元合金の構造と相安定性を定量的に議論するために、高精度の第一原理計算と統計熱力学計算を組み合わせた手法を開発したうえで、多くの新しい知見を得たものである。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20年1月28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。