

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 呂 広宏

高純度 Al の入手が可能になったこと、極微量分析技術が発展したことなどから、これまで検討が困難とされていた Na, Ca, S など各種の微量元素による Al 合金の粒界破壊現象について多くの実験がなされるようになった。しかし、これらの不純物による粒界脆化について詳しい理論的な研究はなされていない。粒界脆化の機構の理論的解明には電子論的な考察が必要である。本研究では、電子構造の観点から周期表における異なるグループの元素の偏析が Al 粒界破壊に及ぼす影響が系統的に検討され、粒界破壊の微視的メカニズムをが考察されている。

論文は全 8 章から成っている。

第 1 章では、コンピュータシミュレーションの発展の歴史を概観し、金属の粒界偏析・脆化に関する最新の実験結果と理論的研究の現状および問題点を述べている。また、従来の粒界偏析による脆化メカニズムがまとめられている。不純物原子の偏析による粒界脆化のメカニズムについては大きく二通りの説が提案されている。第一は不純物原子の偏析による周囲の金属間結合、あるいは界面そのものの結合が弱まるとする「decohesion モデル」であり、第二は不純物偏析により界面の構造や結合性、原子の動きやすさが変化し、界面での転位の生成や移動が困難になるという「bond mobility モデル」である。

第 2 章では、計算方法に関して詳細に説明している。採用され第一原理分子動力学法は原子の動きの度毎に電子系についての密度汎関数理論と、局所密度近似に基づく第一原理擬ポテンシャル法バンド計算を、高速、高効率且つ少ないメモリで実行する計算技法である。

第 3 章では、擬ポテンシャルの具体的な計算方法を説明し、また、 $Al\Sigma9(2\bar{2}1)/[110]$ 傾角粒界構造を計算して、実験より得られた粒界原子配列と比較している。

第 4 章では、Na, Ca が偏析した Al 粒界の構造について述べている。不純物 Na, Ca 原子は Al 粒界に偏析すると Al 粒界が膨張し、不純物周囲および粒界面に沿う Al-Al 原子間、および

Al-不純物原子間の価電子密度が大幅に減少することが判った。このため、界面の結合が大きく弱まると考えられる。結合が弱い領域は、応力が加わった場合クラック源あるいはクラック伝播の優先経路になり、Al 粒界破壊の原因になると考えられる。

第 5 章では、Na の偏析がある場合とない場合の Al 粒界の「第一原理引張試験」のシミュレーションについて述べている。応力 - ひずみの関係により、純 Al 粒界の場合には、ひずみが 28% で最大応力は 9.9 GPa であり、Na の偏析した場合には、ひずみが 20% で最大応力は 9.3 GPa である。Na の偏析した場合の応力は純 Al 粒界に比べて低くなることが判った。これは第 4 章での「Na 偏析による Al 粒界の破壊メカニズムは decohesion モデルの一種である」という結論をさらに支持するものとなった。

第 6 章では、Ga の偏析した Al 粒界構造について論じている。価電子が Ga 近傍に集まった結果、Al-Ga 原子間の価電子密度は減少したため、Al-Ga 間の結合が弱化した。液体 Ga による Al の粒界脆化も、「decohesion モデル」の一種ではないかと結論されている。

第 7 章では、Si, S の偏析した Al 粒界構造について述べている。

Si の粒界偏析により、不純物 Si 原子と隣の Al 原子の間の価電子密度が非常に高くなり、共有結合と金属結合の混合的なボンドが形成された。このため、Al-Si 原子間のボンドは動きにくくなり、応力が加わった場合、界面で転位の生成や移動が困難になり、粒界破壊の原因となると考えられる。したがって、「bond mobility」モデルと一致すると結論されている。

S の粒界偏析により、S 原子の周囲で Al 原子との間の価電子密度が非常に高くなり、強い共有結合 - 金属結合の混合的なボンドが形成されるが、別の Al 原子との間の価電子密度は低くなり、その結合が弱化している可能性がある。この場合は、「decohesion モデル」と「bond mobility モデル」はともに働く可能性があると結論している。

第 8 章では論文の結果を総括している。

本研究は第一原理分子動力学法により、周期表における異なるグループ (I, II, III, IV, VI) の元素の偏析が Al 粒界の原子間結合に及ぼす影響について詳細に検討したものである。また、Na の偏析がある場合とない場合の「Al 粒界の第一原理引張試験」を行い、不純物偏析による Al 粒界脆化メカニズムの電子論的な解明を試みたものであつて材料工学に対する寄与はきわめて大きい。

よつて本論文は博士 (工学) の学位請求論文として合格と認められる。