

金属、合金の拡散の理論計算と計算機シミュレーション

学位論文内容の要旨

金属、合金中における様々な現象において、その速度やメカニズムを考える上で原子拡散の知識は不可欠である。析出、再結晶や酸化等、実用的に重要なプロセスにおける速度とメカニズムを決定するのは物質の拡散特性である。金属、合金における拡散は微視的に見れば、原子移動の熱活性化過程であり、活性化エネルギーによってその速度を特徴づけることができる。一方、巨視的には、濃度勾配、より厳密には化学ポテンシャル勾配を駆動力とした、連続体の濃度プロファイルの変化として捉えられる。このように、スケールの違いによって拡散特性を決定する因子も異なる。そこで、本論文では金属、合金中の拡散現象の理論計算及びシミュレーションを三つの異なるスケールにおいて行い、各スケールにおける拡散現象を考察することを目的とした。本論文は 6 章から構成されており、各章の概要は以下の通りである。

1 章では本研究の背景と目的を述べた。

2 章では fcc 金属と bcc 金属の活性化エネルギーの理論計算を行った。fcc 金属は遷移状態理論に基づく理論計算により、活性化自由エネルギーの評価を行った。これまでの活性化エネルギーの計算では温度依存性を考慮せず、絶対零度における計算が主であったが、本研究では活性化自由エネルギーの温度依存性と振動の非調和性の効果に焦点を当て、調和近似と準調和近似による計算結果を比較し、その評価を行った。準調和近似の計算結果は、内部エネルギーは高温ではエネルギーの等分配則に従い、非調和性の影響を受けず、非調和性はエントロピー項に由来することを示した。またその結果、高温では非調和性は活性化自由エネルギーを大きくすることもわかった。一方で、絶対零度での、static activation energy は体積の膨張とともに減少し、振動の自由エネルギーと逆の傾向を示した。そのため、二つの寄与は相殺し、活性化自由エネルギーはほぼ一定となり、その結果ほとんど温度依存性が現れないことがわかった。

bcc 金属の自己拡散の多くが、アレニウス則に従わないことが知られており、異常拡散と呼ばれる。異常拡散は古くから研究されているが、本研究では鞍点エネルギーの揺らぎに基づいた新しい異常拡散のモデルを構築し、実験値との比較をして、モデルの妥当性を検討した。

3 章と 4 章ではモデル A-B 二元系、 $L1_0$ 、 $L1_2$ 規則相中の原子拡散の on-the-fly kinetic Monte Carlo simulation(on-the-fly kMC)を行った。合金では原子配列に移動エネルギーが

依存するため、非常に多数の移動エネルギーが存在する。従来の kMC では移動エネルギーを入力パラメータとして扱っており、移動エネルギーの原子配列依存性を厳密に考慮することが困難であった。on-the-fly kMC ではシミュレーション中に逐次、移動エネルギーを計算するため、原子配列依存性を厳密に評価することができる。これは、規則合金の拡散の微視的なメカニズムを明らかにするために非常に重要である。規則合金中の原子拡散の理論的研究は現在までに数多く行われているが、そのほとんどが完全規則状態や、移動エネルギーを定数とするなど、単純化した場合である。本研究では on-the-fly kMC により、近似をできる限り導入せず、原子拡散のシミュレーションを行った。

L1₀ 相の拡散においては、原子種に依存して拡散のメカニズムが異なることがわかった。活性化エネルギーの組成依存性は A、B 原子で大きく異なり、それぞれの拡散メカニズムから説明できることを示した。B 原子のみが強い拡散の異方性を示し、これは実験的に報告されている傾向と定性的に一致した。拡散異方性の組成依存性について考察し、本研究の場合では、B アンチサイト原子の濃度で説明できることを示した。

L1₂ 相の拡散においては、メジャー原子 (L1₂ 相は A と B の組成比が 3:1 であり、メジャー原子とは組成の大きな A を指し、マイナー原子は B を指す) の拡散が速いという Cu₃Au-rule が本研究でも成立していることが示された。マイナー原子の拡散はメジャー原子の拡散に律速されており、マイナー原子だけが活性化エネルギーの強い組成依存性を示した。これは L1₂ の構造上、マイナー原子の拡散はアンチサイト原子が必然的に伴うためであることがわかった。また化学量論組成からのずれに依存して原子拡散の挙動は大きく異なることがわかった。特にメジャー原子のアンチサイト濃度が高いときには、マイナー原子の拡散に大きな影響を与え、両原子の拡散が密接に関連していることを示した。

5 章では Ti-Al 拡散対の反応拡散の解析を行った。Ti-Al 二元系には多くの中間相が存在するにもかかわらず、Ti-Al 拡散対の反応拡散では TiAl₃ 相のみ形成されることが知られている。化学ポテンシャル勾配下の拡散では、拡散係数は移動度と熱力学因子の積で与えられる。本研究では、第一原理電子状態計算と Monte Carlo simulation から求めた熱力学因子を用いて、拡散方程式を数値的に解き、反応拡散を解析した。その結果、TiAl₃ 相のみが現れるのは、熱力学因子が TiAl₃ 周辺の組成で大きいことに 1 つの原因があることがわかった。熱力学因子の大きさは規則相の生成エネルギーと関係付けることができ、隣接する規則相間の生成エネルギーの相対差が TiAl₃ 相の熱力学因子を大きくしていることがわかった。

6 章は本論文の総括である。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 毛 利 哲 夫

副 査 教 授 矢久保 考 介

副 査 准教授 大 野 宗 一

学 位 論 文 題 名

金属、合金の拡散の理論計算と計算機シミュレーション

金属、合金中における機械的特性や機能特性を解析・設計するに際して原子拡散の知見が不可欠である。拡散現象は、ミクロスケールにおける個々の原子の移動過程がマクロスケールにおける濃度変化や相変態過程として捉えられるものであるが、これを理論的に考察するためには、離散格子から連続体に至るマルチスケールの解析が必須である。本論文は、統計力学、固体電子論、連続体力学の立場から、分子動力学やモンテカルロ法等の数値計算の手法を用いて、固体における拡散現象についてマルチスケール解析を行ったものである。以下に本論文の6つの章において得られた知見を要約する。

第1章では本研究の背景と目的を述べている。

第2章では遷移状態理論に基づく理論計算によって、プロトタイプ fcc 結晶の活性化自由エネルギーの評価を行っている。特に調和近似と準調和近似による計算結果を比較し、非調和性の影響を論じ、さらに bcc 金属の異常拡散について新しいモデルを提案し、実験値と比較してその妥当性を検討した。内部エネルギーは高温ではエネルギーの等分配則に従い、準調和近似の範囲内では非調和性の影響を受けないこと、非調和性はエントロピー項に由来し、高温で調和近似よりもエントロピー差を大きくすること、static activation energy と振動の自由エネルギーの寄与が相殺し、活性化自由エネルギーはほぼ一定となり、その結果、ほとんど温度依存性が現れないことなどを明らかにした。又、bcc 金属の異常拡散のアレニウス則からのずれを再現すべく、鞍点エネルギーの揺らぎに基づいた新しいモデルを提唱している。

第3章と第4章ではモデル A-B 二元系規則相 $L1_0$ 相と $L1_2$ 相中の原子拡散の on-the-fly kinetic Monte Carlo simulation を行い、拡散の微視的なメカニズムを明らかにしている。 $L1_0$ 相の拡散においては、結合の強い方の原子種は副格子内をほぼランダムに移動し、他方の原子種は副格子間を ASB(Anti Structural Bridge) メカニズムにより拡散していることを示した。又、アンチサイト濃度と相関係数から、活性化エネルギーの組成依存性が説明できることを明らかにしている。 $L1_2$ 相の拡散においては、メジャー原子の拡散が速いという Cu_3Au -rule が妥当であることを示した。又、マイナー原子の活性化エネルギーの強い組成依存性が、 $L1_2$ 相の構造上、必然的に付随するアンチサイト原子に起因することを明らかにしている。

第5章では、Ti-Al 拡散対の反応拡散を ASW (Augmented Spherical Wave) 法による第一原理電子状態計算と、Monte Carlo simulation から求めた熱力学因子を用いて拡散方程式を解くことで解析している。Ti-Al 拡散対において、 TiAl_3 相のみが現れるのは熱力学因子が TiAl_3 周辺の組成で

大きいことが一つの要因であること、又、熱力学因子の大きさは規則相の生成エネルギーと関係付けることができ、隣接する規則相間の生成エネルギーの相対差が TiAl_3 相の熱力学因子を大きくしていることを示した。

第6章は総括である。

このように、純金属の自己拡散、規則相中の原子拡散、拡散対の濃度変化に対して、計算材料科学の諸手法を駆使し、ミクロからマクロに至る理論計算及びシミュレーションが極めて有効であることを示した。これは、拡散現象の理解に有益なだけでなく、計算材料科学という新しい学問手法の確立に対しても大きな歩を進めるものである。

これを要するに、著者は金属、合金の固体内拡散について、微視的過程から巨視的過程に至る拡散機構について新知見を得たものであり、材料科学、材料工学に対して貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。