

称号及び氏名	博士（工学）上杉徳照
学位授与の日付	平成 17 年 1 月 31 日
論文名	「Design of Structural Materials from First Principles」 （第一原理からの構造材料設計）
論文審査委員	主査 教授 東 健司 副査 教授 岩瀬 彰宏 副査 教授 森井 賢二

論文要旨

第一原理計算は量子力学にもとづき、経験的パラメータを用いずに材料の特性を再現・予測する計算手法である。材料開発には膨大な労力と時間を必要とするため、第一原理計算を活用し効率的に材料探索を行う材料設計が望まれている。しかし、期待されてから既に十年以上の年月が過ぎているが、未だに第一原理計算による材料設計は一般的なものには至っていない。近年における計算手法の革新と計算機の演算能力の向上により、第一原理計算で扱える原子数は飛躍的に増えたが、それでもなお 1000 個程度が限界である。従って、材料のナノスケール以上での実体計算は不可能である。一方、材料特性は、結合エネルギー、構成元素の種類、空孔、転位や積層欠陥といった格子欠陥、粒界構造、結晶粒組織、部材形状などの様々な異なるスケールでの因子の影響を受ける。即ち、材料特性は、電子レベルから原子、マイクロ、マクロレベルまでの各スケールでの物性の複雑な相互作用により決定されている。一般的に、第一原理計算による材料設計を阻む一因はこのような計算対象のスケールの隔たり（マルチスケール問題）にあると考えられている。このようなマルチスケール問題

への解決策として、近年では第一原理計算、古典分子動力学法、有限要素法といったような異なるスケールでのシミュレーションを融合したマルチスケールシミュレーションも提案されている。しかしながら、現状では実用的な材料設計への活用には至っていない。

本研究では、このようなマルチスケール問題をシミュレーションのみで解決するのではなく、実験的研究を中心とした従来の材料科学と連動させることで達成することを目的とした。その結果、第一原理計算から得られる材料の根源的な知識を従来の材料科学の研究で行われてきた材料パラメータと連動・融合させた「第一原理トランスファー」を構築することができた。この概念の適用結果として、一般的な構造材料であるアルミニウムとマグネシウムにおける材料特性とその合金化による影響を第一原理計算により再現・予測することが可能になった。また、その過程で幾つかの新しい合金を提案することができた。

本論文は、6つの章から構成されており、各章の概要は以下のとおりである。

第1章では、第一原理計算のマテリアルデザインに関する現在までの問題点を提示し、本研究の位置付けを明確にした。また、第一原理計算の計算手法の特徴をまとめた。

第2章では、高温時の拡散に大きく寄与すると考えられる複空孔を扱い、アルミニウム（FCC構造）とマグネシウム（HCP構造）における複空孔結合エネルギーを第一原理計算により算出した。一般的に複空孔はエネルギー的に安定な存在であると考えられているが、アルミニウムにおける第一近接型の複空孔は複空孔結合エネルギーが負の値をとりエネルギー的に不安定な存在であるという結果が得られた。ただしアルミニウムにおける第二近接型の複空孔はエネルギー的に安定な存在であった。またマグネシウムではHCP構造であるため、第一近接型の複空孔と第二近接型の複空孔はFCC構造の第一近接型の複空孔に相当

するが、第一近接型の複空孔と第二近接型の複空孔のどちらもエネルギー的に安定な存在であった。このようなアルミニウムとマグネシウムにおける複空孔の性質の違いに及ぼす結晶構造の影響を調査するため、仮想的な HCP 構造のアルミニウムと FCC 構造のマグネシウムにおける複空孔結合エネルギーを第一原理計算により算出したが、結晶構造は複空孔の安定性には影響を与えないことが分かった。さらに、アルミニウムとマグネシウムの電子密度分布を詳細に調べることによって、アルミニウムの第一近接型の複空孔が不安定になるのはアルミニウムでは空孔が形成された時に空孔周辺のアルミニウム原子間で共有結合的な方向性を有した結合が新たに形成されるという、アルミニウム固有の結合様式の特徴によるものであることを明らかにした。

第3章では、第一原理計算によりマグネシウムの変形の異方性を明らかにすることを目的とした。マグネシウムは軽量構造材料として注目されているが、底面すべりの臨界分解せん断応力は柱面すべりのそれよりはるかに小さく、変形の異方性が強く、常温での塑性加工性に優れない。このようなマグネシウムの底面すべりと柱面すべりの違いを原子レベルで明らかにするため、各すべりの Generalized Stacking Fault (GSF) エネルギーを第一原理計算から算出した。GSF エネルギーは結晶をすべり面で2つに分け、それぞれの結晶を相対的にずらしたときに得られるエネルギー変化である。この GSF エネルギーの値から安定な積層欠陥の有無が判断できるが、得られた GSF エネルギーから底面すべりの転位には安定な積層欠陥が存在するが、柱面すべりの転位には安定な積層欠陥は存在しないことが分かった。さらにパイエルス・ナバロモデルに適用することで転位が動くための最小応力(パイエルス応力)を算出した結果、得られたパイエルス応力は実験結果で報告されている底面すべりと柱面すべりの臨界分解せん断応力と良い一致を示した。これらの結果より、マグネシウムの底面

すべりと柱面すべりの変形の異方性はパイエルス応力の大小から説明できることを明らかにした。

第4章では、アルミニウム基固溶体とマグネシウム基固溶体に対して固溶強化に最適な添加元素を第一原理計算から探索することを目的とした。固溶強化の強化機構は構成元素間のサイズ効果であり、これは溶質原子周辺の溶媒原子の格子ひずみである Misfit Strain に因るものである。従来、Misfit Strain を実験的に算出することができなかつたので、Misfit Strain と比例関係にあるとされる Atomic Size Factor が固溶強化の効果を見積もるパラメータとして用いられてきた。本研究では固溶強化のパラメータとしてアルミニウムとマグネシウムにおける Misfit Strain を第一原理計算から算出した。ここでは、過飽和固溶体も含めたアルミニウム基固溶体とマグネシウム基固溶体各々に 55 元素を添加した場合の Misfit Strain を第一原理計算から算出し、固溶強化に最適な添加元素を探索した。固溶強化理論によれば Misfit Strain の絶対値が大きいほど、また固溶量が多いほど固溶強化による降伏強度の増分は増すとされている。アルミニウム基固溶体とマグネシウム基固溶体の両方とも Misfit Strain の絶対値が最も大きい元素は Cs であった。この結果より、固溶強化に最も効果がある元素は Cs であると予測された。また、アルミニウム基固溶体で固溶強化に効果がある元素は順に Cs、Ba、Rb、La、Sr であり、マグネシウム基固溶体で固溶強化に効果がある元素は順に Cs、Ir、Os、Re、Rb であった。さらに、Atomic Size Factor が固溶強化パラメータとして用いられることの妥当性を確認するため、第一原理計算で得られたマグネシウム基固溶体での Atomic Size Factor と Misfit Strain の相関性を調べた。その結果、両者には比例関係が得られ、Atomic Size Factor が固溶強化を見積もるためのパラメータとして妥当であることが確認された。

5章では、マグネシウム合金のクリープ強度に及ぼす合金化の影響を第一原

理計算から予測することを目的とした。クリープ変形には幾つか異なる変形機構が存在するが、転位の上昇運動が律速となる場合は積層欠陥エネルギーが低いほどクリープ速度が遅くなることが知られている。従って、合金化によりマグネシウム合金の積層欠陥エネルギーを低下させることができれば転位の上昇運動が律速となるクリープ変形ではクリープ強度を向上させることができるはずである。そこで、マグネシウムを対象として、Y、Al、Ca、Li、Znを各々添加したマグネシウム合金での積層欠陥エネルギーを第一原理計算より算出した。その結果、LiとZnの添加によって積層欠陥エネルギーが下がることはなかったが、Y、Ca、Alの添加により積層欠陥エネルギーは低下した。積層欠陥エネルギーを下げる効果はY、Ca、Alの順に高かったので、Y、Ca、Alの順にマグネシウム合金の高クリープ強度化に貢献すると予測された。過去の実験結果では、YとAlのマグネシウムへの添加はクリープ強度を向上させ、特にYの添加によるクリープ強度の向上が著しいことが知られている。ここで実施した第一原理計算から求めた積層欠陥エネルギーからの予測と実験結果がよく一致した。以上のことから、高クリープ強度合金の設計に対する積層欠陥エネルギーの第一原理計算の有効性を確認することができた。さらに、YやCaで特に積層欠陥エネルギーが低下した原因を明らかにするため、状態密度と電子密度分布を詳細に調べた。その結果、YとCaを添加した合金ではフェルミレベル近傍の高いエネルギーを有した電子の数が増加しており、このような電子が積層欠陥に移動することで積層欠陥エネルギーを低下させることを明らかにした。

第6章では、本研究で得られた主要な成果をまとめた。本研究で得られた成果は、第一原理計算による材料設計が一般化するための有意義な結果を含んでいると考えられる。最後に、本論文は、第一原理計算から得られる材料の根源的な知識を従来の材料科学の研究で行われてきた材料パラメータと連動・融合

させた新規の学問領域「第一原理トランスファー」の有用性を証明したものである。

本論文の基礎となる発表論文

No.	論文題目	著者名	発表誌名	本論文との対応
1	第一原理シミュレーションによる添加元素の最適化設計	上杉 徳照 東 健司	軽金属, 54 巻, 2 号, pp. 82-89 (2004)	第 1 章
2	Ab initio study on divacancy binding energies in aluminum and magnesium	T. Uesugi M. Kohyama K. Higashi	Physical Review B, Vol. 68, No. 18, 184103* (2003)	第 2 章
3	Generalized stacking fault energy and dislocation properties for various slip systems in magnesium: a first-principles study	T. Uesugi M. Kohyama M. Kohzu K. Higashi	Materials Science Forum, Vols. 419-422, pp. 225-230 (2003)	第 3 章
4	Ab initio study on the structure of Mg-Li alloys	T. Uesugi M. Kohyama M. Kohzu K. Higashi	Materials Science Forum, Vols. 350-351, pp. 49-54 (2000)	第 4 章
5	Ab initio calculation on the structure and elastic properties of a magnesium-lithium alloy	T. Uesugi M. Kohyama M. Kohzu K. Higashi	Materials Transactions, Vol. 42, No. 7, pp. 1167-1171 (2001)	第 4 章
6	Atomic size effects on Al, Ca, and Sc in Mg solid solutions from first-principles calculations	T. Uesugi M. Kohyama K. Higashi	Materials Science Forum, Vols. 426-432, pp. 599-603 (2003)	第 4 章
7	Grain boundary sliding of $\Sigma 5(001)$ twist grain boundary in aluminum bicrystal from first-principles calculations	T. Uesugi K. Tsuchiya M. Kohyama K. Higashi	Materials Science Forum, Vols. 447-448, pp. 27-32 (2004)	第 5 章
8	Effects of alloying on the creep resistance of magnesium-based solid solutions from the first-principles calculations	T. Uesugi K. Higashi	Philosophical Magazine (submitted)	第 5 章

- Article number (Total 5 pages)

審査結果の要旨

第一原理計算は量子力学的記述による材料特性の再現・予測を可能にする計算手法である。第一原理計算を活用した原理的・物理的理解による材料設計は効率的な材料探索を実現する。材料特性は電子レベルから、原子、マイクロ、そしてマクロレベルまでの各スケールでの物性の複雑な相互作用(マルチスケール問題)により決定される。本論文では、マルチスケール問題と原子数の制限に起因する第一原理計算の限界を従来の実験的研究を中心とした材料科学との連動により解決できないかどうかを詳細に検討している。

本論文では、以下に述べるような具体的研究成果を得ている。

アルミニウムとマグネシウムにおける複空孔結合エネルギーを第一原理計算により算出した結果、結晶構造は複空孔の安定性には影響を与えないことを明らかにした。さらに、アルミニウムの第一近接型の複空孔が不安定になる理由は、空孔周辺のアルミニウム原子間で共有結合的な方向性を有した結合が新たに形成されるというアルミニウム固有の結合様式の特徴によるものであることを明らかにした。

マグネシウムの変形の異方性を明らかにするため、マグネシウムの底面すべりと柱面すべりの違いを原子レベルでの各すべりの Generalized Stacking Fault (GSF) エネルギーを第一原理計算から算出した。その結果、底面すべりの転位には安定な積層欠陥が存在するが、柱面すべりの転位には安定な積層欠陥は存在しないこと、また、パイエルス・ナバロモデルとの連動により、マグネシウムの底面すべりと柱面すべりの変形の異方性はパイエルス応力の大小から説明できることを明らかにした。

アルミニウム基とマグネシウム基固溶体における最適強化元素の探索を目的として、固溶強化のパラメータである Misfit Strain を第一原理計算から直接算出した。この結果より、アルミニウム基固溶体で固溶強化に効果がある元素は順に Cs、Ba、Rb、La、Sr であり、マグネシウム基固溶体で固溶強化に効果がある元素は順に Cs、Ir、Os、Re、Rb であることを示した。

マグネシウム合金のクリープ強度に及ぼす合金化の影響を予測するために、各々の元素を添加したマグネシウム合金の積層欠陥エネルギーを第一原理計算より算出した。その結果、Y、Ca、Al の順に積層欠陥エネルギーが低下し、高クリープ強度化に貢献すると予測された。さらに、フェルミレベル近傍の高いエネルギーを有した電子数の増加とこれらの電子の積層欠陥への移動が積層欠陥エネルギー低下の理由であることを明らかにした。

以上の研究成果は、第一原理計算と従来材料科学の研究結果とを連動・融合

できる新学問領域「第一原理トランスファー」の構築とその有用性を証明したものである。この成果は、工業的にも大いに期待できる有益なものであり、材料技術の一層の高度化に貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究を行うに十分な能力と学識を有することを証したものである。

3. 最終試験結果の要旨

審査委員会は、平成 16 年 12 月 24 日、委員全員出席のもとに申請者に論文内容の説明を行わせ、関連する諸問題について試問を行った結果、合格と判定した。

4. 公聴会の日時

平成 16 年 12 月 24 日、午前 9 時 15 分～10 時 45 分

5. 審査委員会の所見

本委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。