（様式第６号）

# 論　文　要　旨

2026 年　1 月　9 日

| ※報告番号 | 甲 第　393 号 | 氏　名 | 栗原健輔 |
|---|---|---|---|

主論文題名

アルミニウム合金中の溶質原子の不均一分布に起因するクラスタ強化および複雑な水酸化物皮膜形成挙動

内容の要旨


アルミニウム合金中の溶質原子は合金の機械的性質にとどまらず、表面における化学反応性や導電性、耐食性などあらゆる特性に対して影響を及ぼしている。基材中に固溶している溶質原子の分布は必ずしも一様ではなく、溶質原子クラスタの形成や合金表面における皮膜形成に伴って不均一化することが知られており、こうした不均一な溶質原子分布は様々な合金特性に大きく影響を及ぼすと考えられる。本研究では、アルミニウム合金の基材中および表面に現れる不均一な溶質原子分布に着目し，この不均一な溶質原子分布が合金強化および特異な水酸化物皮膜形成挙動の発現という異なる 2 つの現象に対して及ぼす影響の解明を目指した。

第 2 章では，合金のミクロ組織における不均一な溶質原子分布として Al-Mg-Si 合金における溶質原子のクラスタリングに注目し，ナノクラスタ内における溶質原子間の結合強さおよびナノクラスタの形成挙動について調査するため，第一原理計算に基づく結合エネルギーの算出ならびにモンテカルロシミュレーションを用いた安定構造の探索を行った。その結果、Si と空孔が強く結合すること、さらに空孔が関与した 3 体間の結合を形成することで，2 体間で結合を形成した場合よりも結合が安定化することが明らかとなった。また、ナノクラスタモデルは内部に空孔を取り込むことで安定化したことから、Si-rich クラスタでは空孔がトラップされることで高い空孔濃度を有していることが示唆された。

第 3 章では，分子動力学法を用いてナノクラスタに対して転位を通過させるシミュレーションを行った結果，ナノクラスタは転位運動に対して抵抗となることで基材強度を増大させることが明らかとなった。また，この抵抗の大きさはナノクラスタの Mg/Si 比に影響を受け，Si の割合が大きいほど転位の運動に対する抵抗が大きいことがわかった。加えて，β″相の部分構造である β″-eye 構造を有するナノクラスタでは，最大せん断応力が増大することが明らかとなった。

第 4 章では，AlO(OH)皮膜の形成に対する溶質原子の影響を議論するため，まず，AlO(OH)皮膜の形成反応場および成長挙動について詳細な調査を行った。その結果，AlO(OH)皮膜の形成に対しては液相の AlO(OH)が大きく寄与しており，結晶層／緻密層界面が元の基材表面に相当していることが明らかとなった。また，皮膜形成初期には表面で AlO(OH)の結晶核が形成され，Al3+イオンの外向拡散によって外層にあたる結晶層が，OH－イオンの内向拡散によって内層にあたる緻密層がそれぞれ成長することがわかった。

第 5 章では，純度 99.999%の高純度アルミニウムおよび高純度二元系 Al-Cu，Al-Mg および Al-Zn 合金に対して水蒸気プロセスを施し，水蒸気雰囲気中における AlO(OH)皮膜形成に対

する溶質原子の影響を調査した。高純度アルミニウムと比較して二元系合金における AlO(OH)皮膜の形成は大幅に遅滞しており，溶質原子の存在が AlO(OH)皮膜の形成を阻害していることが確認された。溶質原子種ごとの影響をみると、Cu は添加量に関わらず緻密層／基材界面で濃縮することで AlO(OH)皮膜の形成を阻害していることがわかった。また、Mg および Zn については添加量によって挙動が異なり、固溶限以上の溶質原子を添加すると，Mg、Zn ともに析出物の形成によって AlO(OH)皮膜の形成を阻害することが明らかとなった。一方、固溶限未満の Mg を添加した場合には、Mg が容易に酸化されて AlO(OH)皮膜に取り込まれることで皮膜形成を阻害せず、固溶限未満の Zn を添加した場合には AlO(OH)皮膜の形成をむしろ促進することがわかった。

本研究を通して、Al-Mg-Si 合金に形成されるナノクラスタは，β″相に比べ強化量は小さいものの，ナノクラスタの Mg/Si 比や内部の規則構造に応じて転位運動への抵抗が変化することが明らかとなった。Al-Mg-Si 合金中に形成されるナノクラスタの Mg/Si 比は合金組成に強く影響されることから，Mg および Si の添加量を制御し，クラスタ強化を狙って熱処理を施すことができれば，強度と伸びのバランスを広範に制御可能な新しい合金設計へと展開できる可能性が示唆される。また、表面における溶質原子の不均一分布，すなわち，水蒸気雰囲気下における AlO(OH)皮膜形成によって誘起される溶質原子の濃縮に目を向けると，添加元素種によって緻密層／基材界面における各相への溶質原子の分配挙動および濃度分布が大きく異なることがわかった。以上の合金内部および表面における結果を統合すると，溶質原子はアルミニウム合金中において，均一に存在するものとして扱うべきではなく，局所的な濃縮および再配列を通じて材料特性の発現を本質的に支配する因子であると理解される。すなわち，合金内部では溶質原子のクラスタリングや局所的な化学結合の変化を通じて転位運動を制御し，一方，表面においては皮膜形成に伴う溶質原子の濃縮や各相への分配を通じて反応場の性質や皮膜の成長挙動を変化させる。これらはいずれも，溶質原子の種類，固溶量および局所的な存在状態によって支配される点で共通しており，溶質原子の不均一分布を積極的に設計・制御することが，アルミニウム合金の機械的性質と表面機能を同時に最適化するための重要な設計指針となることを示している。

※印欄記入不要