

京都大学	博士 (工学)	氏名	吉田 周平
論文題目	Microstructure and mechanical properties of face-centered cubic high/medium entropy alloys: From a viewpoint of heterogeneity on atomic-scale (FCC 構造を有する高・中エントロピー合金の材料組織と力学特性: 原子スケールの不均一性の観点から)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、高・中エントロピー合金 (High/medium entropy alloy: HEA/MEA) のうち FCC 単相組織を有する合金系における材料組織や力学特性を系統的に調べ、HEA/MEA が本質的に有する原子スケールの不均一性の観点から、高濃度固溶体合金の特徴を調査・議論した研究成果を取りまとめたものであり、全5章から成っている。</p> <p>第1章は序論であり、本研究の背景と目的を示している。従来の金属系合金は、基となる純金属に少量の合金元素を添加して作られてきた。従来の希薄固溶体合金の強化・変形メカニズムに関してはこれまでに数多くの研究がなされ、それらの知見は産業界での材料設計にも広く応用されている。一方、高・中エントロピー合金 (high/medium entropy alloy: HEA/MEA) は、複数の合金元素をほぼ等原子量で固溶させた、大きな配置のエントロピーを有する新しい高濃度多元系固溶体合金である。HEA/MEA は、低温から高温の幅広い温度域において優れた強度・延性バランスを示し、様々な環境下での応用の可能性を秘めた次世代の構造用金属材料として、近年注目され、世界中で活発な研究が展開されている。しかし、HEA/MEA が何故優れた力学特性を有するのかについては、従来の希薄系合金の理論では説明できない部分が多く、本質の解明には至っていない。HEA/MEA のような高濃度多元系合金の本質を理解するには、希薄系と高濃度系の両方を包含した、より普遍的な理論を構築する必要がある。従来行われてきた HEA/MEA の研究の多くは、単一の合金を個別に調べたものが主であり、HEA/MEA と他の希薄合金や純金属を系統的に比較することで普遍的な知見を見出している研究はほとんどない。そこで本研究は、FCC 単相組織を有する様々な HEA/MEA における材料組織や力学特性を系統的に調べ、高濃度多元系固溶体合金の本質的特徴を統一的に理解するための基礎を確立する事を研究目的としている。</p> <p>第2章では、FCC 単相組織を有する種々の HEA/MEA の Hall-Petch 関係とそれにより求めた格子摩擦応力 (結晶格子中の転位の移動に対する基礎抵抗: <math>\sigma_0</math>) を実験的に精密に求めている。その結果、高濃度多元系合金の摩擦応力が純金属や希薄固溶体合金に比べて非常に大きいこと、高濃度多元系合金の高い降伏応力の大部分が摩擦応力によりもたらされていること、一方で高濃度多元系合金の摩擦応力は元素数や濃度に単純に依存するのではなく、特定の合金で高くなることを見出している。Toda-Caraballo や Leyson、Varvenne らによって考案された理論モデルと格子摩擦応力の実験値を比較することによって、HEA/MEA における強化メカニズムを議論している。その結果、高濃度多元系固溶体の摩擦応力は格子ひずみの大小により整理されるが、それに加えて原子スケールの格子の不均一性のために転位の局所的な形状が変化し、その結果として転位運動に高い格子摩擦応力が生じることを定量的に明らかにしている。</p> <p>第3章では、高い格子摩擦応力を有する <math>\text{Co}_{20}\text{Cr}_{40}\text{Ni}_{40}</math> MEA および、それと同様な材料物性 (弾性率、積層欠陥エネルギー等) と低い格子摩擦応力を有する <math>\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}</math> 二元系合金の変形挙動を比較し</p>			

京都大学

博士 (工学)

氏名

吉田 周平

ている。両合金の積層欠陥エネルギーに関しては、透過電子顕微鏡 (TEM) を用いた検証実験を自らも行い、同程度の積層欠陥エネルギーであることを確認している。Co<sub>60</sub>Ni<sub>40</sub> 合金では、結晶粒の方位によらずに転位セル組織が発達することを見出している。一方 Co<sub>20</sub>Cr<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub> MEA においては結晶方位にある程度依存して、転位セル組織のほか、平面状転位組織や変形双晶という計 3 種類の変形組織が発達することを明らかにしている。この結果は、前章で考察した高濃度多元系合金特有の転位の局所形態に応じて転位運動が困難となり、変形組織の発達に影響を与えていることを示唆している。実際にその結果として転位密度の増加速度 (加工硬化率) が高くなることを、引張変形中のその場放射光 X 線回折実験により証明し、Co<sub>20</sub>Cr<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub> MEA が Co<sub>60</sub>Ni<sub>40</sub> 合金よりも優れた強度・延性バランスを示す理由を説明している。

第 4 章では、代表的な HEA/MEA である CoCrFeMnNi 合金 (HEA) と CoCrNi 合金 (MEA) に対して、巨大ひずみ加工および焼鈍を施した際の組織形成過程を調査している。CoCrFeMnNi や CoCrNi といった高濃度多元系固溶体合金では、原子スケールの格子の不均一性に基づく転位形状の変化と転位運動の困難さのために、巨大ひずみ加工中の動的回復が抑制される。それによって再結晶の駆動力である転位密度が大きく増大するとともに、大きな局所方位差を有する極めて微細な変形組織が形成され、その結果焼鈍時に多数の再結晶粒が均一に発生すると考えられた。またこれら HEA/MEA では、結晶粒界における原子配置が局所的な偏りを生じることが分子動力学計算により示唆された。そうした粒界における局所偏析によって粒界移動が抑制されることも、従来の金属材料に比べて再結晶時の平均結晶粒径が小さくなる理由の一つであることが示唆された。これらの効果によって、CoCrNi 合金においては平均結晶粒径 80 nm という、これまでに報告されている中では最も微細な再結晶粒径を得ることに成功している。

第 5 章は総括であり、本研究で得られた結果を要約しまとめている。

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、新しい概念の高濃度多元系合金として最近注目されている高・中エントロピー合金 (High/medium entropy alloy: HEA/MEA) のうち FCC 単相組織を有する合金系における材料組織や力学特性を系統的に調べ、HEA/MEA が本質的に有する原子スケールの不均一性の観点から、高濃度多元系固溶体合金の特徴を系統的に調査・議論した研究の結果を取りまとめたものである。得られた主な成果は次の通りである。

1. FCC 単相組織を有する種々の HEA/MEA の結晶粒超微細化と粒径制御に成功し、Hall-Petch 関係と格子摩擦応力を実験的に精密に求めた。その結果、高濃度多元系合金の摩擦応力が純金属や希薄固溶体合金に比べて非常に大きいことを示した。さらに、理論モデルと格子摩擦応力の実験値を比較することによって、高濃度多元系固溶体においては原子スケールの不均一性のために転位の局所形状が変化し、転位運動に高い格子摩擦応力が生じることを明らかにした。
2. 高い格子摩擦応力を有する  $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{40}\text{Ni}_{40}$  MEA と、それと同様な材料物性と相対的に低い格子摩擦応力を有する  $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}$  合金の変形挙動を比較した。 $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}$  合金とは異なり、 $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{40}\text{Ni}_{40}$  MEA においては高濃度固溶体合金に特徴的な変形組織が方位に応じて発達し、優れた強度・延性バランスが得られることを明らかにした。この結果は、高濃度多元系合金特有の転位形状と転位運動の特徴が変形組織の発達に影響を与えていることを示唆している。
3. 代表的な HEA/MEA である  $\text{CoCrFeMnNi}$  合金と  $\text{CoCrNi}$  合金に対して巨大ひずみ加工および焼鈍を施した際の組織形成過程を調査した。これら高濃度多元系固溶体合金では、原子スケールの不均一性に基づく転位運動の困難さのために加工中の動的回復が抑制され、微細な変形組織が発達することを明らかにした。また、結晶粒界における原子配置が局所的な偏りを生じ、それによって粒界移動が抑制されることで、従来金属・合金に比べて再結晶粒径が小さくなる可能性を示した。これらの特徴により、平均粒径 80 nm という、従来の金属材料では得られなかった超微細粒再結晶組織を得ることに成功した。

以上の成果をまとめた本論文は、原子スケールの不均一性に基づいて、高濃度多元系合金である HEA/MEA においては特徴的な材料組織の形成や変形挙動が生じることを、多種類の合金を用いた系統的な実験と精緻な考察により明らかにしている。本研究から得られた知見は、新しい構造材料として期待を集めている HEA/MEA の材料組織形成や変形挙動に適用可能なものであることから、学術上、實際上寄与するところが少なくない。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、令和3年1月22日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、(令和6年3月22日までの間)当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公開可能日： 令和 3年 3月 24日以降