

京都大学	博士 (工学)	氏名	HE QIAN
論文題目	Characteristics of microstructure and mechanical properties in body centered-cubic refractory high/medium entropy alloys (BCC 耐熱高・中エントロピー合金が示す組織と力学特性の特徴)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、新しい概念の高濃度多元系固溶体合金として最近注目されている高エントロピー合金のうち、高融点元素で構成され体心立方 (body-centered cubic: BCC) 結晶構造を有する耐熱高・中エントロピー合金 (refractory high/medium entropy alloy: RHEA/RMEA) の材料組織や力学特性を系統的に調べ、BCC 単相高濃度多元系固溶体合金の特徴と力学特性の起源について考察した研究の結果を取りまとめたものであり、全6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。従来の金属材料は、ベース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。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、高い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。その中でも、元素周期表における第4、5、6族元素から成る一部の HEA/MEA は、体心立方 (body-centered cubic: BCC) 結晶構造の単相組織を形成し、高い融点を示すことが報告されている。これらは耐熱高・中エントロピー合金 (refractory high/medium entropy alloy: RHEA/RMEA) と呼ばれている。RHEA/RMEA は、室温において高い強度と延性を示し、従来の Ni 基超合金を上回る高温強度を有するため、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、近年世界で注目されている。しかし、RHEA/RMEA が示す特異な力学特性は、従来の BCC 金属に関する知見のみでは必ずしも十分に理解できず、その起源は未だ明らかになっていない。そこで本研究は、BCC 単相組織を有する種々の RHEA/RMEA における材料組織や力学特性を系統的に調べ、他の BCC 金属などと比較することで、BCC 単相高濃度多元系固溶体合金の特徴とその起源を明らかにする事を研究目的とした。</p> <p>第2章では、Hf、Nb、Ta、Ti、Zr から成る種々の四元系等モル組成 RMEA の凝固組織と室温力学特性の関係を調べている。真空アーク溶解によって作製された RMEA では、凝固中の液相・固相共存域での各相間の元素分配に起因した元素の偏析が観察され、室温において引張変形を施すと早期破断する傾向が見られた。凝固まま試料に対し高温で均質化熱処理を行った結果、元素が拡散することで凝固偏析が解消され、引張延性も大幅に改善された。固溶元素の混合エンタルピーに基づく考察から、RHEA/RMEA における元素組合せでは凝固偏析が生じやすく、力学特性に大きな影響を及ぼすことが示された。</p> <p>第3章では、BCC 単相組織を有する種々の三元、四元系 RMEA における室温力学特性の粒径依存性を調べることで、その強化機構を調査している。材料の降伏強度と結晶粒径の関係である Hall-Petch 関係の切片から格子摩擦応力 (固溶体結晶格子中の転位の移動に対する基礎抵抗) を求めた。RHEA/RMEA は、他の BCC 金属・希薄合金よりも高い格子摩擦応力を有していることが分かった。格子摩擦応力の実験値と理論モデルとの比較から、従来の BCC 金属ではらせん転位の運動が材</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	HE QIAN
<p data-bbox="172 275 1415 398">料の降伏強度を決定しているのに対し、RHEA/RMEA では、刃状転位の弾性場と合金元素サイズミスマッチとの弾性相互作用も降伏強度に大きく寄与している可能性があることが明らかとなった。</p> <p data-bbox="172 454 1415 943">第4章では、HfNbTiZr RMEA、および BCC 構造を有する純ニオブ (Nb) におけるすべり変形挙動を比較している。室温において引張変形を施した純 Nb では波状のすべり線が観察されたのに対し、HfNbTiZr RMEA では直線的なすべり線が高密度に観察された。二つの材料において実際に観察されたすべり線から、転位のすべり面を推定し、最大せん断応力面との関係を調べた。純 Nb ではすべり線が低指数面に固執する傾向が見られた。一方、HfNbTiZr RMEA では最大せん断応力面に沿ったすべり線が多く観察された。一方、最大せん断応力面に対応する高指数面は面間隔が狭く、これらが実際にすべり面となっていると考えることには無理があった。HfNbTiZr RMEA では、多種の合金元素が高濃度で固溶しているため、らせん転位の移動に対するポテンシャル障壁の分布が従来の BCC 金属の場合よりも等方的になっていると考えられる。そのため変形中に低指数すべり面間での転位の交差すべりが短距離で頻繁に起こり、巨視的には最大せん断応力面に沿った直線的なすべり線として観測されるものと考察された。</p> <p data-bbox="172 999 1415 1576">第5章では、HfNbTiZr RMEA、および純 Nb における室温での加工硬化挙動を調べている。純 Nb に比べ、HfNbTiZr RMEA は高い降伏強度と引張強度を示した。また、HfNbTiZr RMEA では変形初期に引張試験片平行部においてくびれが生じるものの、その後すぐに破断することなく拡散くびれを示して、純 Nb に比べ大きな局部伸び (post-uniform elongation) を示した。くびれ部における局所流動応力を Vickers 硬さから推定した。HfNbTiZr RMEA は、くびれ開始後に純 Nb に比べて高い加工硬化率を示し、その結果大きな局部伸びが得られることが分かった。変形組織を観察した結果、純 Nb では転位セル組織が観察され、変形中の動的回復が生じていることが示唆された。一方、HfNbTiZr RMEA では、転位が特定のすべり面に集合した平面的な転位組織が観察され、純 Nb よりも高い転位密度を示すことが確認された。第4章で考察した通り、HfNbTiZr RMEA における転位は頻繁に短距離で交差すべりを起こしていると考えられ、その結果各転位には数多くのジョグやキンクが形成されて多数の転位の蓄積につながっているものと考察された。またこれにより HfNbTiZr RMEA では変形中の動的回復が抑制され、特に応力状態が三次元的となるくびれ発生後に転位密度が大きく増大することで、高い加工硬化能と大きな不均一伸びが得られることを明らかにした。</p> <p data-bbox="201 1632 1171 1666">第6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。</p>			

(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固溶体合金として最近注目されている高エントロピー合金のうち、高融点元素で構成され体心立方 (body-centered cubic: BCC) 結晶構造を有する耐熱高・中エントロピー合金 (refractory high/medium entropy alloy: RHEA/RMEA) の材料組織や力学特性を系統的に調べ、BCC 単相高濃度多元系固溶体合金の特徴と力学特性の起源について考察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. Hf、Nb、Ta、Ti、Zr から成る種々の四元系等モル組成 RMEA の凝固組織と室温力学特性の関係を調べた。RMEA では凝固中の元素分配により元素の偏析が生じやすい傾向があり、室温において凝固まま材に対し引張変形を施すと早期破断する傾向が見られた。凝固まま試料に対し高温で均質化熱処理を行った結果、元素が拡散することで凝固偏析が解消され、引張延性が大幅に改善されることを示した。
2. BCC 単相組織を有する種々の三元系、および四元系 RHEA/RMEA の結晶粒微細化と粒径制御に成功した。それらの試料における室温降伏強度の結晶粒径依存性 (Hall-Petch 関係) から材料の格子摩擦応力を実験的に精密に求めた。理論モデルと格子摩擦応力の実験値を比較することで、RHEA/RMEA では刃状転位の弾性場と固溶元素サイズミスフィットと間の弾性相互作用が降伏強度に大きな影響を及ぼしていることを明らかにした。
3. HfNbTiZr RMEA と純ニオブ (Nb) におけるすべり変形挙動を比較した。純 Nb では波状のすべり線が生じ、それらは低指数面へ固執する傾向を示した。一方、HfNbTiZr RMEA では最大せん断応力面に沿った直線的なすべり線が多く観察された。HfNbTiZr RMEA では、最大せん断応力面に沿った転位の交差すべりが短距離で頻繁に起こり、巨視的には直線的なすべり線として観測されると推察された。
4. HfNbTiZr RMEA、および純 Nb における室温加工硬化挙動を調べた。HfNbTiZr RMEA は引張変形初期にくびれを生じ、純 Nb に比べ大きな不均一伸びを示した。HfNbTiZr RMEA では頻繁に生じる短範囲の交差すべりの結果、各転位に多数のジョグ・キンクが形成されることにより変形中の動的回復が抑制され、転位密度が大きく増大することで、高い加工硬化能と大きな不均一伸びが得られることを明らかにした。

以上の成果をまとめた本論文は、BCC 構造を有する RHEA/RMEA においては、従来の BCC 金属とは異なる組織形成、強化、変形機構により特異な材料組織や力学特性が生じることを明らかにしている。本研究で得られた知見は RHEA/RMEA のみに止まらず、幅広い高濃度 BCC 合金における材料組織形成や変形挙動の理解にも適用できると考えられることから、学術上および将来の実用上も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 4 年 1 月 27 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 7 年 4 月 1 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。