

京都大学	博士（工学）	氏名	LI Le
------	--------	----	-------

論文題目	Deformation mechanisms of the equiatomic Cr-Co-Ni medium-entropy alloy (等原子量 Cr-Co-Ni ミディアムエントロピー合金の塑性変形機構)
------	--

(論文内容の要旨)

本論文は、面心立方構造を有する CrCoNi 三元系等原子量中エントロピー合金単結晶を作製し、14~1373 K の広汎な温度範囲で圧縮および引張試験を行い、降伏応力、引張延性、活動変形モード、変形・転位組織の温度依存性などを実験により系統的に調査し、中エントロピー合金単結晶の変形機構の解明を行った結果を取り纏めたものであり、5章からなっている。

第1章は序論であり、本研究の研究背景および研究方針について纏められている。三種以上の構成元素が等原子量に近い組成で形成された高/中エントロピー合金は、従来の合金では見られない特異な性質を持つことが知られている。中でも、面心立方(FCC)構造を有する五元系 CrMnFeCoNi 高エントロピー合金やその派生合金である三元系 CrCoNi 中エントロピー合金は、温度の低下とともに、降伏強度と破断伸びが同時に増大する特異な性質を示し、次世代の実用構造材料としても注目されている。しかし、高/中エントロピー合金がこのような優れた力学特性を示す理由については未だに解明されていない部分が多い。本研究は、FCC 構造を有する中エントロピー合金 CrCoNi 単結晶の塑性変形挙動を調査することで、この種の合金の強度や延性などの力学特性を支配する要因を考察し、更なる高強度・高靱性を付与するための合金設計指針を提案することを目的とするものである。

第2章では、面心立方構造を有する CrCoNi 三元系等原子量中エントロピー合金単結晶の変形機構を調査する方法とその結果が纏められている。単一すべり方位を有する CrCoNi 単結晶は、室温以下で特に強い降伏強度の温度依存性を示し、温度低下とともに強度が著しく増大する。しかし、50 K 以下では温度低下とともに生じる強度の増大の程度は減少し、いわゆる慣性効果が発現する。室温以上では降伏強度は温度上昇とともに緩やかに減少するが、1073 K を越えると応力-歪曲線にはセレーションが現れ、ポルトヴァン・ル・シャトリエ効果により緩やかな強度の逆温度依存性が発現する。いずれの温度でも活動すべり系は、他の面心立方金属と同様に{111}<110>すべり系である。各温度で転位が運動する活性化体積を評価した結果、これら中エントロピー合金に見られる強い強度の温度依存性は多くの FCC 固溶体と同様に転位運動の熱活性過程によるもので、高/中エントロピー合金が示す高強度は固溶強化に起因することを解明した。積層欠陥エネルギーは非常に低く、引張変形を行うと、液体窒素温度のみならず室温でも変形双晶が発生する。液体窒素温度では、変形双晶は主すべりによる大歪みが生じてから共役系で発現するが、室温では、主すべりによる大歪みに次いで共役系すべりが生じ、その後主すべり系で変形双晶が発生する。このことから、変形双晶は低温ほど発現しやすく、その発現により引張延性を向上させることができることを明らかにした。いずれの温度でも引張伸びは非常に大きく、積層欠陥エネルギーが非常に低いことに起因した変形双晶の発生が大きな引張延性をもたらす事が明らかとなった。

京都大学	博士（工学）	氏名	LI Le
<p>第3章では、面心立方構造を有する CrCoNi 三元系等原子量中エントロピー合金単結晶の変形挙動に及ぼす短範囲規則構造の影響を調査する方法とその結果が纏められている。構成元素の X 線および電子に対する原子散乱因子の差が非常に小さく、回折的手法で短範囲規則構造を解明することは困難であるが、電気抵抗から短範囲規則構造の変化を追跡できることを解明した。短範囲規則構造は 300~600°C の温度範囲で出現し、温度が低いほど短範囲規則構造が飽和に達する時間が長く、飽和時の短範囲規則構造の発達度が高い。短範囲規則構造がもっとも発達する条件を確認しつつ、単一すべり方位を有する CrCoNi 単結晶の変形挙動が短範囲規則構造の出現によりどのように変化するかを調査した。短範囲規則構造は降伏応力、降伏時に現れる応力降下などの力学特性には全く影響を及ぼすことはなく、理論的に提案されているすべりの局所化や積層欠陥エネルギーの増大などの現象もまったく見られなかった。加えて、変形双晶の発生する応力や歪み量なども短範囲規則構造の出現には殆ど影響されることはなかった。CrCoNi 三元系合金に出現する短範囲規則構造の形態は、極めて疎に分散する大きさ数 nm のクラスターであり、合金の力学特性に影響できるほどの体積率ではないと考えられた。これらの結果に基づき、CrCoNi 三元系等原子量中エントロピー合金の変形挙動に及ぼす短範囲規則構造の役割を推定した。</p> <p>第4章では、CrCoNi 三元系等原子量中エントロピー合金に加えて、五元系 CrMnFeCoNi 高エントロピー合金やその派生合金である四元系 CrFeCoNi、三元系 FeCoNi 中エントロピー合金の変形挙動について考察を行った。強度の温度依存性の原因となる転位運動の熱活性化解析および絶対零度での強度を決定する材料因子について考察し、その結果を纏めている。他の面心立方構造を有する五元系、四元系および三元系等原子量高/中エントロピー合金単結晶の実験結果も合わせて考察すると、転位組織の熱活性化に及ぼす構成元素のサイズミスフィットの影響が支配的であり、溶質原子と刃状転位の相互作用若しくは平均二乗原子変位の観点により固溶強化の程度が予測できることも確認した。また、いずれのモデルにおいても、固溶強化の程度は Cr 添加によって効果的に増加し、強度の向上に効果的であることを解明した。一方、積層欠陥エネルギーが双晶変形の発現を支配し、引張延性を決定することが明らかとなったが、変形双晶の活動開始応力と積層欠陥エネルギーには必ずしも相関関係があるわけではなく、変形双晶の活動を支配する因子の解明に向けて更なる研究が必要である。</p> <p>第5章は結論であり、本論文で得られた成果について要約するとともに、将来の合金設計についての提言を行っている。</p>			

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、面心立方構造を有する CrCoNi 三元系等原子量中エントロピー合金単結晶の力学特性について系統的に調査を行った結果を取り纏めたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. CrCoNi 三元系合金は室温以下で強い降伏強度の温度依存性を示し、温度低下とともに強度が著しく増大する。転位運動の活性化体積評価は、これら中エントロピー合金に見られる強い強度の温度依存性は多くの FCC 固溶体と同様に転位運動の熱活性化過程によるもので、高/中エントロピー合金が示す高強度は固溶強化に起因することを解明した。
2. CrCoNi 三元系合金では積層欠陥エネルギーが非常に低く、引張変形を行うと、液体窒素温度のみならず室温でも双晶変形が発生する。いずれの温度でも引張伸びは、同一方位の CrMnFeCoNi 五元系合金よりも高く、変形双晶の出現は引張延性を大きく向上させることを解明した。
3. CrCoNi 三元系等原子量中エントロピー合金では低温の熱処理により短範囲規則構造が出現する事が電気抵抗測定により確認できるが、降伏応力や双晶発生応力など力学特性には大きな影響は生じない。
4. 五元系 CrMnFeCoNi 高エントロピー合金やその派生四元系、三元系合金では、平均二乗原子変位により固溶強化の程度が予測できる。これは、高性能高/中エントロピー合金の設計において特筆すべき成果である。

以上のように本論文は、面心立方構造を有する CrCoNi 三元系等原子量中エントロピー合金単結晶の変形機構の詳細を示したもので、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4年8月2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。