



Title	低次状態図情報に基づくハイエントロピー合金の相平衡理解と複相合金展開 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	山中, 佟生
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第15352号
Issue Date	2023-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/89390
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Syuki_Yamanaka_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学位論文内容の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 山中 柊生

学位論文題名

低次状態図情報に基づくハイエントロピー合金の相平衡理解と複相合金展開
(Study on Stability of Phases in High-entropy Alloys Based on Lower-order Subsystem Phase
Diagrams for Multi-phase Alloy Development)

近年、複数種類の成分を高配合比率で混合した多元系合金であるハイエントロピー合金が、優れた強度-延性バランスを有する次世代の構造材料や耐熱材料の候補として注目を集めている。ハイエントロピー合金の有する成分元素、及び合金組成の高い自由度を利用し、優れた複相合金を開発するユニークな材料設計 (High-entropy alloy design) が期待されているが、逆にこの「高すぎる自由度」がハイエントロピー合金における成分元素選択を困難にしている。本論文では、詳細な実験・計算の事前段階で用いるハイエントロピー合金の成分元素選択指針の構築を目的に、熱力学的観点からハイエントロピー合金における主要な相安定性支配要因について検討し、複相合金の合金ベースとなる多元系高濃度固溶体の状態図の本質を考察した。加えて、複相合金の強化相候補である多元系化合物の安定性や、固溶体と化合物を組み合わせた複相合金の相平衡に関しても、低次状態図 (サブシステム状態図) の情報に基づく解釈を試みた。

第1章では、序論としてハイエントロピー合金の基本コンセプトや既存の成分元素選択指針について紹介し、本研究の研究動機、及び目的について述べた。

第2章では、正則溶体近似 (Brag-Williams-Gorsky 近似) と CALPHAD アプローチに基づき、多元系とサブシステムの関係性を熱力学的側面から論じた。多元系高濃度固溶体の自由エネルギー曲線に対するエンドメンバー項、混合エンタルピー項 ΔH_{mix} 、及び混合エントロピー項 ΔS_{conf} の寄与を確認し、エンドメンバー項と二元素間の混合エンタルピー ΔH_{mix} 要素が多元系高濃度固溶体の相安定性支配要因と成り得ることを見出した。本章における考察により、二元系状態図の情報を多元系に外挿し、相構成を予測する Phase diagram inspection 法に「多元系高濃度固溶体の自由エネルギーの主たる支配要素を実験状態図から評価する」という熱力学的妥当性が与えられた。

第3章では、Phase diagram inspection 法をより簡便に行う拡張 Pettifor マップを作成し、多元系高濃度固溶体の状態図の本質に迫った。第2章で得られた知見を基に、多元系高濃度固溶体のエンドメンバー項と二元素間の混合エンタルピー ΔH_{mix} 要素を間接的に評価するパラメータとして、二元一次固溶体の結晶構造と最大固溶量を用いることを着想し、これまで二元化合物の結晶構造マップとして用いられてきた Pettifor 型結晶構造マップのフォーマット上にそれらをまとめた (拡張 Pettifor マップ)。拡張 Pettifor マップを用いて既報五元系等モル合金の相構成解釈を行った結果、多元系高濃度固溶体の形成は二元一次固溶体における溶媒と溶質の固溶関係で整理可能なことを見出し、五元系等モル固溶体を形成する成分元素の組合せ条件を明確にした。この条件に基づき成分元素を選択し、9種の合金を作製した結果、6種で多元系高濃度固溶体单相を得ることに成功した。

第4章では、強化相候補である多元系金属間化合物の安定化要因を理解し、その探索方法を模索するため、 Ni_3Al-L1_2 に置換可能な複数種類の元素を組み合わせることで多元系 $L1_2$ 化合物を作製し、その安定性をサブシステム化合物との関係性から論じた。 Ni_3Al-L1_2 に対して Co、W、Mo、

X(=Ta or Nb) を添加した六元系で、 $(Co, Ni)_3(Al, W, Mo, X)-L1_2$ の作製に成功した。また、文献調査の結果より、Ni-Al、Co-Al、Co-W、及び Co-X 二元系で $L1_2$ 形成傾向があることが明らかとなった。これらの結果に基づく熱力学的な考察から、同種の二元化合物の形成傾向を持つ元素組を複数組み合わせることは、自由エネルギー曲線のベースライン(すなわち、エンドメンバー項の要素)が他の競合相よりエネルギー的に有利になることが示唆された。この有利なベースラインに対して、さらに ΔH_{mix} や ΔS_{conf} の要素が寄与するため、多元系でも化合物相が高い安定性を有することが考えられる。従って、同種の二元化合物を形成する成分元素組を明示した従来の Pettifor マップが多元系金属間化合物の探索指針として期待される。これらのことから、拡張 Pettifor マップで高濃度固溶体を探索し、それに導入可能な化合物を従来 Pettifor マップで予測する「Pettifor マップを用いた High-entropy alloy design スキーム」を提案した。

第 5 章では、CoCrFeMnNi 合金に添加元素 X(=Ti or Si) を添加した際の相平衡を調査し、実際に多元系高濃度固溶体に導入される第二相の安定性について論じた。実験結果より、CoCrFeMnNi 合金に対する Ti 添加で σ 相、Laves 相、A12 相が安定化し、Si 添加で A13 相が安定化することが明らかとなった。実験で得られた構成相の関係を明確に整理するために、サブシステム状態図の相構成に基づく投影組成断面の選択法を提案し、本章で得られた多元系の相構成情報を等モル (Co, Fe, Mn, Ni)、Cr、X を頂点とする擬三元系状態図に投影し、整理した。見いだされた第二相のうち、 σ 相と Laves 相は、第 4 章で取り扱った $L1_2$ 相のように、二元系で頻出の化合物であったことから、二元素間に働く強い化合物形成傾向(すなわち、エンドメンバー項の要素)がその安定性に大きく寄与したことが想定される。一方、A12・A13 相に関しては三元系における中間相の存在や同一結晶構造を持つ Mn 固溶体の安定性から、複数の構成元素間に働く安定化作用(すなわち、 ΔH_{mix} 、及び ΔS_{conf}) がその安定性に大きく作用したことが示唆された。

第 6 章では、多元系とサブシステム間での相平衡の関係を論じるために、Al と Ti を共添加した CoCrFeMnNi 合金における fcc- $L1_2$ - $L2_1$ 三相平衡を調査した。サブシステム状態図に基づく考察から、Ni-Al、Ni-Ti、Co-Al、Co-Ti の間には強い $L1_2$ 形成傾向があることを確認し、これが Al と Ti の共添加で $L1_2$ 相が安定化することの本質であると結論付けた。また、この合金系における fcc- $L1_2$ 二相平衡は低 Al・Ti 領域で高い安定性を有する $L2_1$ 相によって支配されることを見出し、この合金系のサブシステムである Ni-Al-X 三元系における fcc- $L1_2$ -B2 相平衡と同じ描像であることを確認した。このように、多元系の相平衡に関してもサブシステム状態図の描像を継承することが明らかとなったため、サブシステム状態図に基づく成分元素選択に強い有効性が期待された。

第 7 章では全体の総括を述べた。