



## 先進構造材料の結晶塑性における新展開—ハイエントロピー合金を中心に\*

乾 晴 行\*\*

## 1. はじめに

転位論を基に結晶の塑性変形挙動を理解する「結晶塑性学」という学問分野は、1960~70年代にかけて最盛期を迎えた。結晶構造ごとに変形応力の結晶方位依存性や温度依存性が明らかになり、それを担うすべり系、転位の特徴との関連が次々と解明された。また、加工硬化や固溶硬化、析出硬化についても次々と理論が提案され、「結晶塑性学」という学問分野の大枠がこの時期に構築されたといえる<sup>(1)</sup>。学部の講義で転位論に興味を持ち、「結晶塑性学」の研究室の門をたたいたのは1980年代前半であったが、既にその最盛期は過ぎており、修士課程の2年間を除いて、博士課程修了まで「結晶塑性学」とは関連するものの異なる学問分野の研究に従事した。大学に教員として奉職した頃、幸いにもTiAlをはじめとする新しい構造材料としての金属間化合物が世界的に注目され<sup>(2)</sup>、それ以降、「結晶塑性学」の観点から色々な結晶の塑性変形挙動に関する研究を行うことができた。前述の通り1960~70年代にかけて「結晶塑性学」の大枠が構築されているが、特に2000年代以降の電子顕微鏡をはじめとした精密実験機器や第一原理計算などの理論計算手法の発達が目覚しく、原子スケールでの既存理論の検証や新たな理論の提案など「結晶塑性学」に関する新たな知見が次々と追補されている。近年でも脆性材料における室温近傍の低温での変形能の発現を含むミクロンサイズの微小体積での塑性変形機構や塑性異方性の強い材料で見出されるキンク帯形成など新たな展開が見られる。これらに関する解説は別稿<sup>(3)(4)</sup>に譲るとして、本稿では、現在、世界的に最も盛んに研究がなさ

れている先進構造材料の一つであるハイエントロピー合金について、最近の筆者の研究成果を中心にその結晶塑性に関する新展開を纏めてみたい。

## 2. ハイエントロピー合金の強度とその温度依存性

ハイエントロピー合金とは、一般的には、相分離や化合物形成をもたらす混合のエントロピー項Hに比して構成元素の配置のエントロピー項S(1.5R程度; Rは気体定数)の大きな寄与のため安定化された固溶体合金を指す<sup>(5)-(7)</sup>。このような大きなエントロピー項は、等原子量合金を考えると構成元素数が5以上で達成される。実際に、CrMnFeCoNi 5元系等原子量合金がFCC単相である事が発見され、その後のFCCハイエントロピー合金研究のプロトタイプ合金となった<sup>(8)</sup>。その後、サブシステムの4, 3元系等原子量合金が同定され、3~5元系等原子量合金について降伏応力の温度依存性、引張特性などが系統的に調べられた<sup>(9)</sup>。この中で、Ni基超合金並みの高強度を持ちつつ、金属系材料で最大級の破壊靱性を示すCrCoNi 3元系等原子量合金などが見つかり<sup>(10)</sup>、新規な構造材料としてのハイエントロピー合金研究に火がついた。しかし、これらの研究は多結晶でなされたもので、定性的な傾向は解明されたものの、転位運動のための臨界分解せん断応力(CRSS: Critical Resolved Shear Stress)などを定量的に議論することはできなかった。そのため、3~5元系等原子量合金すべてについて単結晶を作製し、その塑性変形挙動を系統的に調べた。ここでは、CrMnFeCoNi 5元系<sup>(11)</sup>、CrFeCoNi 4元系<sup>(12)</sup>、CrCoNi 3元系<sup>(13)</sup>等原子量合金単結晶の研究成果を中心に述べるが、他の等原子量合金

\* 2024年3月13日、日本金属学会第174回春期講演大会にて講演。

\*\* 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻; 教授(〒606-8501 京都市左京区吉田本町)  
New Perspective and Development in Understanding Crystal Plasticity in Advanced Structural Materials—With Special Reference to High-Entropy Alloys; Haruyuki Inui (Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto)  
Keywords: high-entropy alloy, atomic structure, short-range order, strength, ductility, solid-solution strengthening, lattice distortion, dislocation, stacking-fault energy  
2023年12月7日受理[doi:10.2320/materia.63.321]

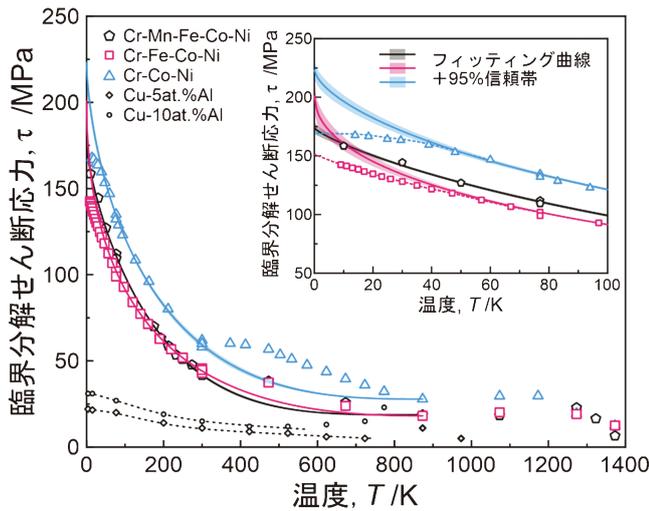


図1 5, 4, 3 元系ハイエントロピー合金の臨界分解せん断応力(CRSS)の温度依存性<sup>(12)</sup>. (オンラインカラー)

単結晶については文献<sup>(14)</sup>を参照されたい.

図1にCrMnFeCoNi 5 元系, CrFeCoNi 4 元系, CrCoNi 3 元系等原子量合金単結晶のCRSSの温度依存性を示す<sup>(12)</sup>. いずれも [123] 方位の単結晶に対して  $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  の歪速度で行った圧縮試験で得られたデータである. 活動すべり系は他の FCC 合金と同様に  $\{111\}\langle 110 \rangle$  である. 比較のため, Cu-5at.%Al および Cu-10at.%Al 合金の CRSS の温度依存性も示してある. CRSS は室温以下で温度低下とともに急激に増加し, 室温以上であり強い温度依存性を見せなくなるが, 高温 (3 種のハイエントロピー合金の場合, 873 K 以上) で温度上昇とともに増大し, 小さなピークを示したのち再び低下に転じる. この CRSS の温度依存性は, ハイエントロピー合金に特有のものではなく, Cu-Al 合金をはじめ多くの FCC 合金で見られる. ハイエントロピー合金の低温での CRSS の温度依存性は Cu-Al 合金など普通の FCC 合金に比べると非常に強く, 結果として 0 K に外挿した CRSS は桁違いに大きくなる. CRSS の温度依存性の実験データを以下の経験式でフィッティングして 0 K の CRSS ( $\tau_0$ ) を求めることができる.

$$\tau(T) = \tau_{\text{ath}} + \tau_{\text{th}} \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_a} \right)^{1/q} \right]^{1/p} \quad (1)$$

ここで  $\tau$ ,  $T$  はそれぞれせん断応力, 絶対温度,  $T_a$  はそれ以上で CRSS が温度に依存しなくなる非熱的温度 (873 K とした),  $\tau_{\text{ath}}$  は非熱的応力 (つまり  $T_a$  での CRSS),  $\tau_{\text{th}}$  は熱的応力,  $p, q$  はフィッティング・パラメーターである. ただし, 後述するように 77 K 以下の CRSS は慣性効果の影響を受けるためフィッティングから除外している. フィッティングの結果を表1に纏めて示す. 3 種のハイエントロピー合金では,  $\tau_0$  は Cr 濃度の増大とともに増加する. 著者らは, 原子半径の異なる多種の構成元素からなるハイエントロピー合金の格子の乱れ (lattice distortion) を簡便に表すパラメータとして, 構成元素位置の FCC 格子点からのズレの平均値として

表1 5, 4, 3 元系ハイエントロピー合金の Cr 濃度 ( $c_{\text{Cr}}$ ), 0 K での CRSS ( $\tau_0$ ), 比熱的温度 ( $T_a$ ), フィッティング・パラメーター ( $1/p, 1/q$ )<sup>(12)</sup>.

	$c_{\text{Cr}}$	$\tau_0$ (MPa)	$T_a$ (K)	$1/q$	$1/p$
Cr-Mn-Fe-Co-Ni	0.20	174	873	0.82	3.56
Cr-Fe-Co-Ni	0.25	200	873	0.50	2.20
Cr-Co-Ni	0.33	225	873	0.66	2.66

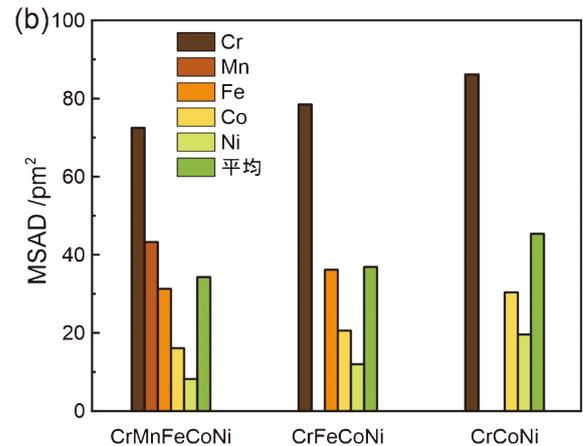
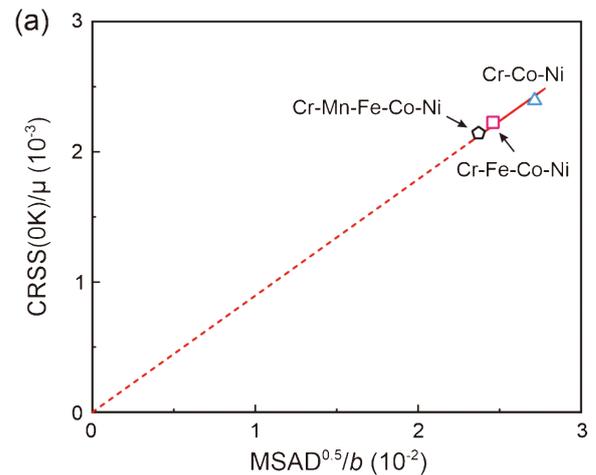


図2 5, 4, 3 元系ハイエントロピー合金の (a) 0 K での CRSS の MSAD 依存性と (b) 各合金の構成元素ごと及び平均 MSAD<sup>(12)</sup>. (オンラインカラー)

平均原子変位 (MSAD: Mean Square Atomic Displacement) を提案し, 強度と線形関係があることをハイエントロピー合金多結晶について示したが<sup>(15)-(17)</sup>, 3 種のハイエントロピー合金単結晶の  $\tau_0$  も MSAD と線形関係があり (図2(a)), MSAD が種々のハイエントロピー合金の  $\tau_0$  を予測・記述できることが分かる. ハイエントロピー合金の  $\tau_0$  を増加させるのに Cr が最も効果的であるのは, 構成元素中で Cr の原子半径が最も大きく, 元素別の MSAD でも最大であることに起因する (図2(b))<sup>(12)(15)-(17)</sup>. なお, MSAD が構成元素の原子サイズミスフィットとその濃度の積の総和と等価であることが理論的にも示されている<sup>(18)</sup>. 構成元素の原子サイズおよび剛性率ミスフィットを用いてハイエントロピー合金

の強度を表現するモデルが Curtin ら<sup>(19)</sup>, Toda-Caraballo ら<sup>(20)</sup>により提案されており, その妥当性についても議論されている. 興味のある読者は文献<sup>(12)</sup><sup>(14)</sup>を参照されたい. 図1のCRSSの温度依存性のフィッティングに話を戻すと, CrFeCoNi 4元系ハイエントロピー合金のCRSSは, 0 KではCrMnFeCoNi 5元系ハイエントロピー合金のそれよりも大きい, 室温ではわずかではあるが逆転している. 即ち, CrFeCoNi 4元系ハイエントロピー合金の方が,  $(1/p)$ 値が小さく, 強いCRSSの温度依存性を示すことが分かる. 勿論, 両合金について Basinski らが提案した固溶体合金の77 Kと室温のCRSSに関する Stress Equivalence の概念<sup>(21)</sup>は成立するが, 対数プロットでの誤差も少なからずあり, 「固溶強化が単一の機構によって支配される」との記述の厳密性には大きな疑問が残る. このような例外もあるが, CrMnFeCoNi 5元系およびその派生4, 3元系等原子量合金単結晶では, 一般論として, Crを含むハイエントロピー合金はより強いCRSSの温度依存性を示し,  $(1/p)$ 値は小さい<sup>(12)</sup><sup>(14)</sup>.

室温以下の低温でCRSSは強い温度依存性を示すが, いずれの合金も77 K以下の低温ではCRSSの温度依存性が緩慢になるのが分かる. これは古くから知られている慣性効果によるもので, 溶質元素濃度の増加とともに顕著さを失い, 高濃度合金では消滅するとされていた従来の常識を打ち破るものである<sup>(1)</sup><sup>(22)</sup><sup>(23)</sup>. 慣性効果による強度の低減は図1の3種のハイエントロピー合金ではCr濃度の増加とともに大きくなり, CrCoNi 3元系ハイエントロピー合金で最大となる. MnもCr同様に構成元素の中では大きな原子半径を持つが慣性効果の発現には支配的な役割を果たしていない. 文献<sup>(14)</sup>では, 転位運動に関する慣性効果をフォノンドラッグによるものとして論じ, Crが慣性効果の発現に支配的な役割を果たす説明を行っている.

高温でCRSSが小さなピークを示す温度領域では, ハイエントロピー合金でも応力-歪み曲線にセレーションが現れ, 運動転位と溶質原子の相互作用によるポートヴァン・ルシャトリエ効果によるものである. この高温でのCRSSのピークの大きさは, 図1の3種のハイエントロピー合金ではCrMnFeCoNi 5元系で最大であり, これと一致してCrMnFeCoNi 5元系およびその派生4, 3元系等原子量合金単結晶では, Mn(+Fe)濃度の増加とともに大きくなる<sup>(14)</sup>. Mnが最も速い拡散を示す元素である<sup>(24)</sup>ことを考慮すると, ハイエントロピー合金ではどの構成元素がポートヴァン・ルシャトリエ効果を引き起こすかは, 転位との相互作用力の大きさというより, 元素の拡散速度の大きさが支配的な因子となることを示すものである.

### 3. ハイエントロピー合金の積層欠陥エネルギーと引張延性

FCC金属・合金の引張延性は積層欠陥エネルギーと強く相関することが古くから知られている<sup>(1)</sup><sup>(25)</sup><sup>(26)</sup>. ハイエント

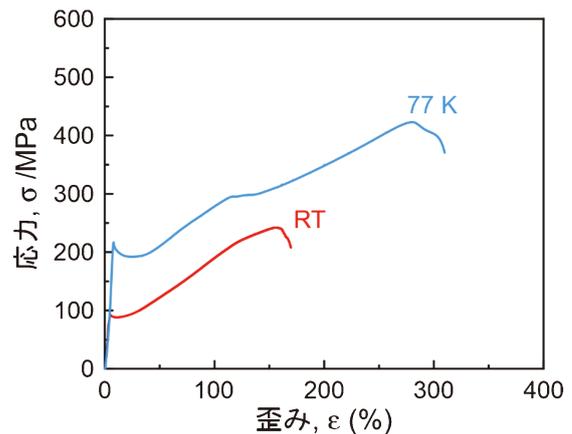


図3 CrFeCoNi 4元系ハイエントロピー合金単結晶([123]方位)の室温及び77 Kにおける引張応力-歪み曲線<sup>(12)</sup>. 矢印は図4の組織観察を行ったひずり量を示す.(オンラインカラー)

ロピー合金も例外ではなく, 他のFCC合金と同様に積層欠陥エネルギーが引張延性を支配する因子となる. 図3にCrFeCoNi 4元系ハイエントロピー合金の室温及び77 Kにおける引張試験で得られた応力-歪み曲線を示す<sup>(12)</sup>. いずれも[123]方位の単結晶に対して $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の歪速度で引張試験を行った. 室温, 77 Kのいずれの温度でも, 降伏点降下を伴う降伏が起こり, 加工硬化が顕著でないステージIを経て, 直線硬化が起こるステージIIへと移行する. 室温から77 Kに変形温度が低下すると, 圧縮変形の場合と同様に0.2%耐力として定義する降伏応力は2倍程度増加する. また, 降伏点降下も大きくなり, ステージIの長さも長くなる. 多くのFCC合金では, 殆どの場合, ステージIは僅かとも言えども加工硬化が生じるが, ハイエントロピー合金ではCrFeCoNi 4元系に限らず, 多くの場合, 下に凸の放物線を描く. この応力-歪み曲線上の特徴の起源は未だ説明されていない. 直線硬化域ステージIIの加工硬化率は殆ど温度に依存せず, 室温ではネッキング・破断へと繋がるが, 77 Kでは共役系の変形双晶がリューダース変形の形態で生じ(図4), 結果として室温よりも大きな引張延性を生じる. より低温で変形双晶が生じやすい, 変形双晶が発生するには相当量の主すべりによる変形量が必要であるなどの特徴は, 多くのFCC合金での報告と一致する<sup>(25)</sup><sup>(26)</sup>. CrMnFeCoNi 5元系, CrCoNi 3元系ハイエントロピー合金多結晶でも, 室温より77 Kでの引張延性が高く, 低温で導入される変形双晶による動的Hall-Petch効果すなわちTWIP効果のためとされている<sup>(9)</sup><sup>(27)</sup>.

FCC合金では, 合金組成の関数として積層欠陥エネルギーを表す試みが古くからなされてきた. 積層欠陥エネルギーが予測できれば, 引張延性など力学特性の予測が可能となるからである. 今日では, 多元系の高濃度合金でも第一原理計算などにより積層欠陥エネルギーの算出が可能である. 実験から積層欠陥エネルギーを求める方法にも種々あるが, 電子顕微鏡法により転位の分解幅を求めて弾性論計算から積層欠

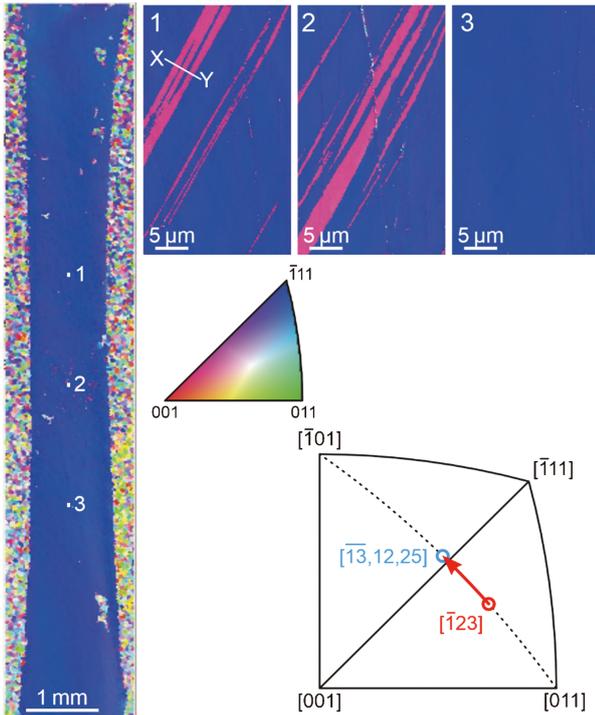


図4 CrFeCoNi 4 元系ハイエントロピー合金単結晶([111]方位)の77 Kにおける引張試験で観察された変形組織<sup>(12)</sup>. (オンラインカラー)

陥エネルギーを求めるのが最も直接的である<sup>(28)</sup>. 多くの場合、観察が室温で行われるため、求める事ができる積層欠陥エネルギーは変形温度によらず室温のものとなる. Cu や Ag 合金の場合、周期表の右側に配列する元素を添加すると1原子あたりの電子濃度の増加とともに積層欠陥エネルギーが単調に減少する事が知られている<sup>(29)(30)</sup>. CrMnFeCoNi 5 元系およびその派生 4, 3 元系ハイエントロピー合金の場合、個々の構成元素に電子濃度をあてがうのが困難なため、価電子濃度(VEC: Valence Electron Concentration)を代用して種々の組成の CrMnFeCoNi 5 元系ハイエントロピー合金で積層欠陥エネルギーの組成依存性を調査したが、平均価電子濃度との相関はあまり高くない<sup>(31)</sup>(図5(a)). これは、Cu や Ag 合金に周期表の左側に配列する元素を添加した場合、積層欠陥エネルギーの組成依存性が非常に複雑になることに対応するものと考えられる<sup>(30)</sup>. 結果的には、得られた積層欠陥エネルギーを合金組成で回帰分析する(図5(b))により以下のような積層欠陥エネルギーの組成依存性を表す式が得られた<sup>(31)</sup>.

$$SFE(mJ/m^2) = -0.78c_{Cr} + 0.91c_{Mn} - 0.43c_{Fe} - 0.15c_{Co} + 2.19c_{Ni} \quad (2)$$

$c_i$  ( $i = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ ) は構成元素の濃度(at%)を表す. この式は理論的に導かれたものではないが、CrMnFeCoNi 5 元系のみならず、その派生 4, 3 元系ハイエントロピー合金の積層欠陥エネルギーの組成依存性もかなりの精度で表すことができる<sup>(31)</sup>. Cr と Co, 中でも Cr が積層欠陥エネルギーを低下させるのに最も効果的な元素であることが分かる.

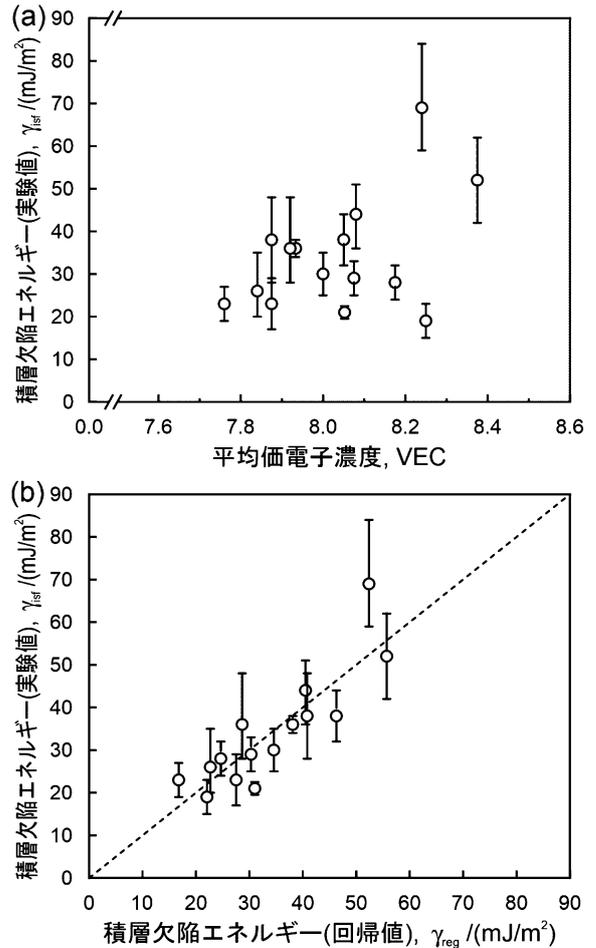


図5 CrMnFeCoNi 5 元系ハイエントロピー合金の積層欠陥エネルギーの(a)平均 VEC 依存性と(b)組成に関する回帰分析<sup>(31)</sup>.

FCC 合金では、双晶変形を開始する応力(以下、双晶応力と省略)は積層欠陥エネルギーの増加とともに増大すると考えられてきた<sup>(25)(26)</sup>(図6). 特に、Venables<sup>(25)</sup>による結論は、FCC 合金における変形双晶研究の黎明期に下されたもので、色々な研究グループによる色々な手法の研究結果(多くの場合、結晶粒径なども揃っていない多結晶データ)を纏めたものであることに留意が必要である. 先に述べたように、FCC 合金で変形双晶が発生するには相当量のすべりによる変形量が必要であり、単結晶を使った実験でも、変形双晶が発生する直前のすべりによる変形量は、試料の種類(積層欠陥エネルギー)だけではなく、変形温度、初期結晶方位によっても大きく異なる. また、変形双晶が発生するモード(共役系あるいは主すべり系)も異なる場合が頻繁に生じる<sup>(11)-(13)</sup>. CrCoNi 3 元系ハイエントロピー合金の場合、同一の変形温度でも初期結晶方位を変化させれば双晶応力は2倍以上変化する<sup>(13)</sup>. このことは、双晶応力はそれまでの変形履歴を含めて決定されるものであり、積層欠陥エネルギーのような単一の材料パラメータのみで記述できるものではないことを示唆する. にも拘らず、5, 4, 3 元系ハイエントロピー合金の双晶応力を、同一変形温度(77 K), 同一初期結

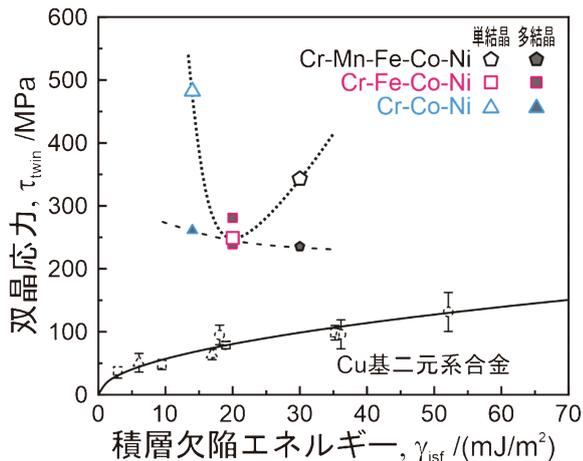


図6 ハイエントロピー合金の双晶応力の積層欠陥エネルギー依存性<sup>(12)</sup>。(オンラインカラー)

晶方位([1̄23]方位)での引張変形で得られた結果をもとに論じてみたい。いずれの場合も、共役系で変形双晶が生じている。双晶応力を積層欠陥エネルギーの関数としてプロットすると、双晶応力が積層欠陥エネルギーの増加に対して単調に増加するというのではなく、20 mJ/m<sup>2</sup>程度の積層欠陥エネルギー(CrFeCoNi 4元系ハイエントロピー合金に対応)で極小値を示すことが判る<sup>(12)</sup>(図6)。つまり、これより小さな積層欠陥エネルギーでは、その増大とともに双晶応力は減少することになる。さらに詳細な調査が必要であるが、双晶の厚さ方向の成長における分解転位の収縮過程が関与し、この応力成分が積層欠陥エネルギーに逆比例することによると推定されている<sup>(12)</sup>。近年、ハイエントロピー合金多結晶でも同様の報告がなされている<sup>(32)(33)</sup>。

#### 4. ハイエントロピー合金の短範囲規則化と力学特性

ハイエントロピー合金は、構成元素の配置のエントロピー項の大きな寄与により安定化された固溶体であるが、混合に関するエンタルピー項は構成元素の組み合わせにより異なり、このエンタルピー項の寄与により原子配列は、完全なランダム構造から偏倚し、何らかの短範囲規則構造を持つと考えられる。これは、ハイエントロピー合金に特有の話ではなく、通常のFCC合金でも起こり、長年、その原子構造およびその力学特性に及ぼす影響が議論されてきた<sup>(34)-(36)</sup>。完全なランダム構造と比較すると、短範囲規則構造では強固な原子間の結合がより多く形成されていると考えられるため、その結合を切るためより多くの応力が必要となる、すなわち、不規則状態と比較して短範囲規則化によるすべり面上の単位面積当たりのエネルギーの増大、転位のバーガースベクトルをそれぞれ $\gamma_{SRO}$ 、 $b$ と表せば、短範囲規則化により $\gamma_{SRO}/b$ の硬化が生じると多くの教科書に記述されている(例えば文献<sup>(1)(22)</sup>)。近年、これと合致する結果がCrCoNi 3元系ハイエントロピー合金で見出され、所謂、ハイ・インパクト雑誌に掲載されたため<sup>(37)</sup>、「単純な熱処理により短範囲規

則構造を調整するだけで合金強度を大きく増大できる」との趣旨で、短範囲規則化が学術的な大混乱を伴って世界のハイエントロピー合金研究の主要なテーマの一つとなった。この研究グループによれば、CrCoNi 3元系ハイエントロピー合金多結晶を1000°Cで熱処理して炉冷すれば、短範囲規則化により積層欠陥エネルギーは24 mJ/m<sup>2</sup>へと3倍増加し、降伏応力も24%もの増大を示す<sup>(37)</sup>。また、短範囲規則化は<111>方向に伸びたストリークとして電子回折で観察される<sup>(37)</sup>。これに追従する形で、CrCoNi 3元系ハイエントロピー合金あるいは他のハイエントロピー合金で、短範囲規則化により強度が大きく増大する、あるいは、その可能性があるという多くの実験・理論研究の成果が報告された。しかし、大半の実験研究の論文には、短範囲規則化が起こったことを示す確たる証拠は無く、電子回折で1/2{311}あるいは1/3{422}位置に現れる散漫散乱をその証拠とする報告が散見された<sup>(38)-(42)</sup>。ところが、Cr, Co, Niの原子散乱因子の差は非常に小さく通常のX線や電子回折で短範囲規則化の証拠を見出すのは非常に困難で、1/2{311}、1/3{422}位置の散漫散乱も薄膜効果による第1ラウエゾーンの{111}反射のスパイクによるもので、短範囲規則化とは無関係である<sup>(43)(44)</sup>。興味深いことに、<111>方向に伸びたストリークをCrCoNi 3元系ハイエントロピー合金の短範囲規則化の証拠としていた研究グループは、後にこれを自ら否定し<sup>(45)</sup>、1/2{311}位置の散漫散乱がその証拠であると新たに提案するが<sup>(42)</sup>、さらにこれも自ら否定している<sup>(46)</sup>。結局、現状では、CrCoNi 3元系ハイエントロピー合金の短範囲規則化の証拠は通常のX線や電子回折では得られておらず、その原子配列も実験的には解明されていない。

古くからFCC合金の短範囲規則化の実験研究は、X線や電子回折のみならず電気抵抗測定を通して行われてきた<sup>(47)</sup>。電気抵抗測定からCrCoNi 3元系ハイエントロピー合金の短範囲規則化は873 K以下で起こり、673 Kでピークを示す(図7(a))ことが解明された<sup>(43)</sup>。ギブスの自由エネルギーの表式からも明らかのように、短範囲規則度は低温ほど高いが、原子拡散が下限値、すなわち、ピーク温度を決定する。先述の研究グループは、最近、ナノインデンテーションにおけるポップ・イン荷重の焼鈍温度依存性から短範囲規則化のピーク温度を1173 Kとしているが<sup>(42)</sup>、ピーク温度が原子拡散により決定されるとするならば、あまりに高温である。[1̄23]方位のCrCoNi 3元系ハイエントロピー合金単結晶を用いて、室温あるいは77 Kで圧縮試験により降伏応力(CRSS)に及ぼす焼鈍温度(168時間の等時焼鈍)の効果を調べた結果を図7(b)に示す<sup>(43)</sup>。短範囲規則度は673 Kでピークを示しているはずである。1473 Kからの水冷材と比べると、1273 Kから炉冷しても、短範囲規則度を増大させる熱処理をしても、降伏応力(CRSS)は殆ど変化を受けることは無い<sup>(43)</sup>。勿論、転位の分解幅から見積もる積層欠陥エネルギーにも殆ど変化は無い<sup>(43)</sup>。このような著者らの結果が報告された後、ハイエントロピー合金の強度に短範囲規則度の変化は殆ど影響しないとの報告が相次ぎ<sup>(48)(49)</sup>、ハイエント

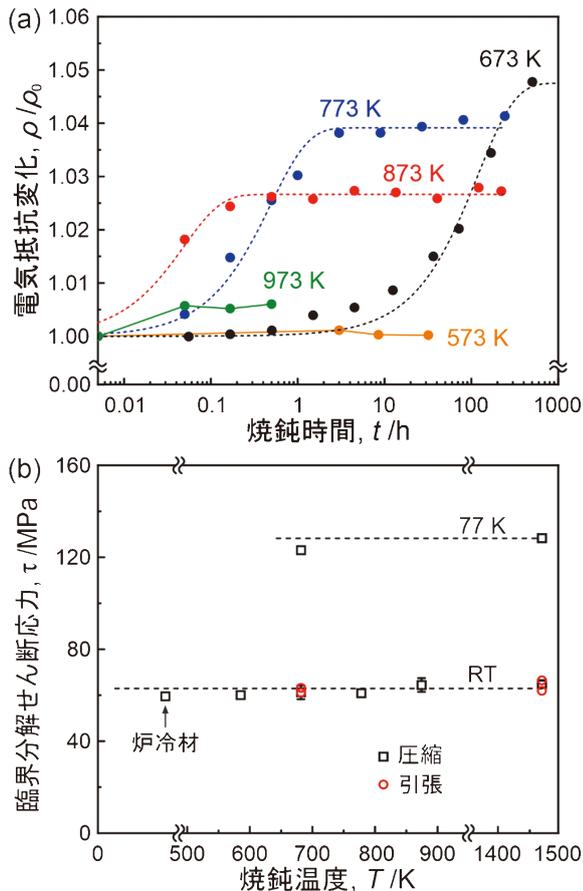


図7 CrCoNi 3 元系ハイエントロピー合金の等時焼鈍による (a)電気抵抗変化と(b)室温及び77 KでのCRSSの変化<sup>(43)</sup>。(オンラインカラー)

ロピー合金の強度に及ぼす短範囲規則化の影響に関する大混乱は収束に向かってるように思われる。更に興味深いことに、短範囲規則化により24%もの強度の増加があると報告した先述の研究グループは、その後、ハイエントロピー合金バルク材の強度に短範囲規則化が影響することは無いと、自らを否定した<sup>(42)</sup>。結果的に、この研究グループは、ハイ・インパクト雑誌に報告したCrCoNi 3元系ハイエントロピー合金の短範囲規則化の電子回折による証明、24%もの降伏強度の増加のいずれも自ら否定することとなった。

短範囲規則化により強固な原子間結合がより多く形成されていると考えられるため、 $\gamma_{\text{SRO}}/b$ の硬化が生じると教科書には記述されているが、これはすべり面を通過する最初の2, 3本の転位についての話であり、降伏が多数の転位が運動してはじめて計測されることを考えれば、その時点ですべり面は既に不規則化しているはずである。また、少なくともハイエントロピー合金のように短範囲規則化が均一に起こる場合、短範囲規則化による原子配列の変化のスケールは、転位が線張力に抗して曲がるスケールに比べてあまりに小さく、転位はその運動に際して原子配列の変化を感じていないのではないかと考えている。更なる実証が必要であることは言うまでもない。

## 5. おわりに

本稿では、現在、世界的に最も盛んに研究がなされている先進構造材料の一つであるハイエントロピー合金について、最近の筆者の研究成果を中心にその結晶塑性に関する新展開を述べた。「結晶塑性」は古くに確立された学術体系であるが、本稿に記したように、格子の乱れの程度に着目した固溶体の強度の記述方法、変形双晶の活動応力の異なる積層欠陥エネルギー依存性、短範囲規則化による原子構造の変化とその力学特性への影響など、これまで教科書に記述されていた常識とは異なる研究結果もまだまだ多数見出される可能性が高い。しかし、本稿でも取り上げたが、「熱処理により原子配列を調整し強度を飛躍的に増大させた」などで、学術的な裏打ちも殆ど無く出版される論文が多いように感じている。新しい事実を発見したとき、「転位論」や「結晶塑性」の知識を用いてその理解・解明ができれば、更に力学特性を向上させることも可能になるだろう。学術は日進月歩で進化しているが、確立された学術体系を維持・強化することも真の学術の進歩に大変重要と思われる。結晶塑性に関する研究がさらに活発になることを願うばかりである。

本稿は、文部科学省科学研究費補助金新学術領域研究「ハイエントロピー合金：元素の多様性と不均一性に基づく新しい材料の物理」のもとに行われた研究成果の一部を纏めたものであり、京都大学岸田恭輔教授、陳正昊助教、李楽博士をはじめとする多くの研究者、学生諸君との共同研究の成果によるものであり、心より感謝申し上げます。

## 文 献

- (1) 角野浩二(編)：結晶の塑性，丸善(1977)。
- (2) M. Yamaguchi, H. Inui and K. Ito: *Acta Mater.*, **48**(2000), 307.
- (3) K. Kishida, Y. Shinkai and H. Inui: *Acta Mater.*, **187**(2020), 19–28.
- (4) M. Higashi, S. Momono, K. Kishida, N.L. Okamoto and H. Inui: *Acta Mater.*, **161**(2018), 161–170.
- (5) E.P. George, D. Raabe and R.O. Ritchie: *Nature Rev. Mater.*, **4**(2019), 515.
- (6) H. Inui, K. Kishida, L. Li, A.M. Manzoni, S. Haas and U. Glatzel: *MRS Bull.*, **47**(2022), 168.
- (7) H. Inui, K. Kishida and Z.H. Chen: *Mater. Trans.*, **63**(2022), 394–401.
- (8) B. Cantor, I. Chang, P. Knight and A. Vincent: *Mater. Sci. Eng. A*, **375**(2004), 213.
- (9) Z. Wu, H. Bei, G.M. Pharr and E.P. George: *Acta Mater.*, **81**(2014), 428–441.
- (10) B. Gludovatz, A. Hohenwarter, D. Catoor, E.H. Chang, E.P. George and R.O. Ritchie: *Science*, **345**(2014), 1153.
- (11) M. Kawamura, M. Asakura, N.L. Okamoto, K. Kishida, H. Inui and E.P. George: *Acta Mater.*, **203**(2021), 116454.
- (12) L.Li, Z.H. Chen, K. Yuge, K.Kishida, H. Inui, M. Heilmaier and E.P. George: *Int. J. Plasticity*, **169**(2023), 103732.
- (13) L.Li, Z.H. Chen, S. Kuroiwa, M. Ito, K.Kishida, H. Inui and E.P. George: *Int. J. Plasticity*, **148**(2022), 103144.
- (14) L. Li, Z.H. Chen, S. Tei, Y. Matsuo, R. Chiba, K. Yuge, H. Inui and E.P. George: 投稿中。

