

高耐熱性ハイエントロピー合金の 特異な力学特性の起源

都留智仁^{*1)} 韓 恕^{*1)} 陳 正昊^{**2)}
ロブゼンコ イバン^{*2)} 乾 晴行^{**3)}

1. はじめに

Ni 基超合金は、酸化性環境における高温での構造用途のための合金として発展してきた⁽¹⁾。Ni 基超合金の最も要求の厳しい用途はジェットエンジンの高圧セクション用のタービンブレードであり、燃焼ガス温度は合金の熔融温度を超えるため、断熱遮熱コーティングと流路設計による冷却の工夫がされているが耐熱温度は限界を迎えている⁽²⁾。二酸化炭素排出量削減の観点からも、エンジンと発電プラントの効率をさらに高めるには燃焼温度を上げる必要があるが、現在の運転条件においてすでに既存の材料の限界に近づいていることから、より高い熔融温度を持つ新しい合金の開発が期待されてきた。このようなクラスの合金のひとつに高耐熱性ハイエントロピー合金があり、高融点であることから、超高温用途の候補として検討されている⁽³⁾⁻⁽⁶⁾。

ハイエントロピー合金は、Yeh らにより1990年代からその枠組みが検討され⁽⁷⁾、2004年に概念が発表⁽⁸⁾されてから十数年で急速な広がりを見せ、構造材料研究の一大テーマとして世界的に研究が進められてきた。基本的な概念は、多成分系高濃度合金のギブスの自由エネルギーにおいて、秩序化や化合物形成を促進するようなエンタルピー項 H に対して、構成元素の配置のエントロピー項 S の寄与が大きくなることで安定な不規則固溶体が形成されるというものであり、一般に配置のエントロピー S が $1.5R$ (R は気体定数) 以上のものがハイエントロピー合金と定義される。多成分系の

配置のエントロピーが最大となるのは各構成元素が等原子分率で固溶している場合であり (3 元系では $1.1R$, 4 元系では $1.39R$, 5 元系では $1.61R$)、5 成分以上の元素が等原子分率に近い濃度で固溶している合金がハイエントロピー合金の定義を満たす。実際に、各構成元素を 20 at% ずつ含む等原子分率固溶体合金として、面心立方格子 (FCC) 相の CoCrFeNiMn⁽⁹⁾ や体心立方格子 (BCC) 相の VNbMoTaW⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ が発見され、単相合金であるとともに従来合金にない優れた力学特性を有していることが発見された。現在は単相固溶体合金という狭義の定義から拡大し、等原子分率から外れる高濃度固溶体合金や多相合金にまで対象を広げて研究が行われている。

BCC 相の代表的なハイエントロピー合金である VNbMoTaW は、第 5, 第 6 周期の高融点金属で構成されており、それらの合金系の融点も高いことから高耐熱性 (Refractory) ハイエントロピー合金と呼ばれている。この合金は、高融点とともに高温強度の高さから前述の Ni 基超合金に代わる新しいクラスの耐熱材料として期待されているが、室温で延性に乏しいという大きな欠点がある⁽¹¹⁾。一方、VNbMoTaW とともに BCC 相の代表的なハイエントロピー合金として知られている TiZrNbHfTa は同じく単相であり、VNbMoTaW に比べて融点は約 500°C 低いものの、他の BCC 合金に見られない室温以下の低温における優れた延性を示すことが知られている⁽¹²⁾⁽¹³⁾。VNbMoTaW と TiZrNbHfTa の二つの高耐熱性ハイエントロピー合金は、強度以外にもすべり挙動などの異なる特性を示すことが報告

* 日本原子力研究開発機構原子力基礎工学研究センター; 1) 研究主席 2) 研究員 (〒319-1195 茨城県東海村大字白方 2-4)

** 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻; 1) 博士課程学生 2) 助教 3) 教授

Origin of the Unique Mechanical Properties of Refractory High-Entropy Alloys; Tomohito Tsuru*, Shu Han**, Zhenghao Chen**, Ivan Lobzenko* and Haruyuki Inui** (*Nuclear Science and Engineering Center, Japan Atomic Energy Agency, Tokai-mura, Ibaraki. **Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto)

Keywords: refractory high-entropy alloys, temperature dependent yield stress, brittle-to-ductile transition, ψ - χ plot, mean square atomic displacement, dislocation core, first-principles calculations

2024年6月13日受理 [doi:10.2320/materia.63.695]

されているが、どのような特性が力学特性を支配しているかを理解することが、高温強度に優れかつ低温の延性を持つような高耐熱性合金などの優れた合金設計のためには不可欠である。VNbMoTaW と TiZrNbHfTa はいずれも単相合金であることを考えると、構成元素と転位などの変形の基礎となる特性の関係にその鍵があるはずである。本稿では、この二つの高耐熱性ハイエントロピー合金の力学特性の違いについて、実験、理論、計算機シミュレーションを駆使して延性と強度を制御する重要な因子について検討した結果を紹介する。

2. VNbMoTaW と TiZrNbHfTa の力学特性

(1) 降伏応力と活性化エンタルピーの温度依存性

本研究では、BCC 単相 VNbMoTaW および TiZrNbHfTa 等原子合金を作製し、バルク材とマイクロメートルサイズの微小試験片を用いて圧縮試験を行った。作成した試料の平均粒径はそれぞれ 424 と 496 μm であり、放電加工を用いて $2 \times 2 \times 5 \text{ mm}^3$ のバルク多結晶材と、集束イオンビームを用いて一辺 0.8~10 μm の単結晶マイクロピラー試験片を作成した。詳細な実験方法は文献(14)を参照されたい。

VNbMoTaW と TiZrNbHfTa バルク多結晶材の圧縮試験

から、降伏応力の温度依存性を解明した。それぞれの脆性-延性転移温度 (BDTT) の上下の温度における圧縮応力-ひずみ曲線の例を図 1 (a), (b) に示す。これまでの報告(11)-(13)と同様に、室温では VNbMoTaW は脆性的、TiZrNbHfTa は延性的な変形挙動を示すことが確認される。降伏応力の温度依存性を図 2 (a) に示す。ほぼ全温度範囲にわたって、VNbMoTaW は TiZrNbHfTa より高い強度を示した。VNbMoTaW では、塑性変形が観察される最低温度が室温であったのに対し、TiZrNbHfTa は 77 K まで塑性変形が確認された。塑性変形の開始温度には大きな違いがあるが、降伏応力の温度依存性は、他の BCC 金属(15)-(17)と同様に、この 2 つの合金でも定性的には類似している。すなわち、降伏応力は低温で急激に増加し、臨界温度 (T_{TA}) 以上では非熱的応力 (σ_{μ}) でほぼ一定の値を示す。ここで、Peierls 機構に基づく転位運動が熱活性化過程であるのに対して、熱活性化過程で乗り越えることができない力学的な変形抵抗を非熱的応力と呼ぶ。非熱的応力と臨界温度は、図 2 (a) から、VNbMoTaW では 830 MPa と 973 K、TiZrNbHfTa では 798 MPa と 700 K と決定された。図 2 (a) の降伏応力-温度曲線が次式により近似できるとすると、上記の非熱的応力と臨界温度を用いて、2 種類の合金の 0 K での有効降伏応力 $\sigma_{th}(0)$ を推定することができる。

$$\sigma(T) = \{\sigma_{\mu} + \sigma_{th}(0)[1 - (T/T_{TA})^{1/q}]^{1/p}\} \quad (1)$$

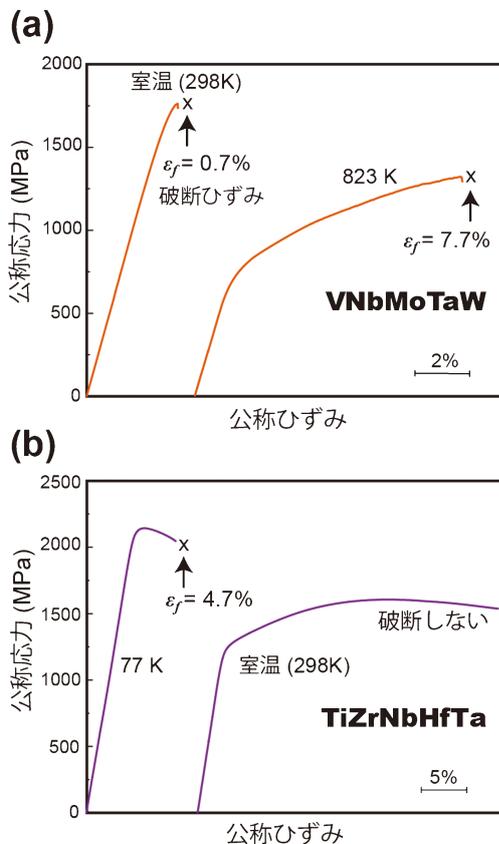


図 1 (a) VNbMoTaW と (b) TiZrNbHfTa の BDTT 以下の温度と BDTT 以上の温度で圧縮変形させたときの応力-ひずみ曲線。室温での TiZrNbHfTa を除き、すべてのケースで破断が観察され、対応する破断ひずみ (ϵ_f) を図中に示している(14)。(オンラインカラー)

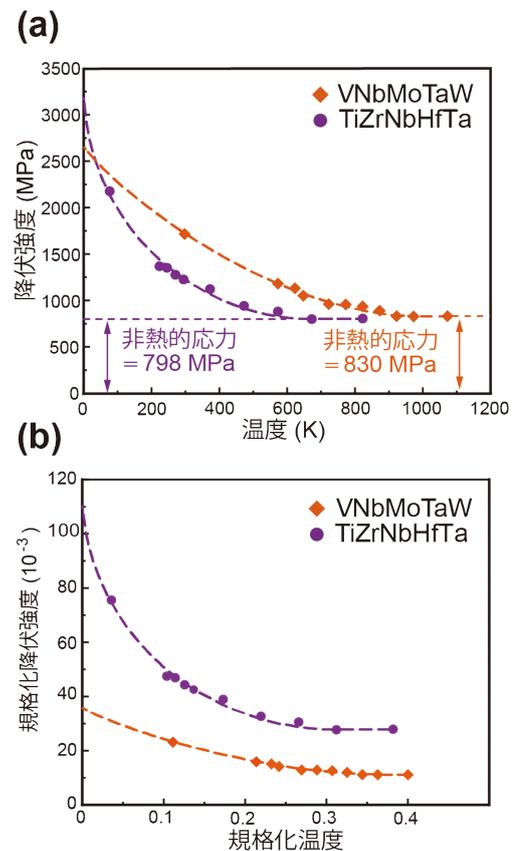


図 2 (a) 降伏強度の温度依存性と (b) せん断弾性係数で規格化した降伏強度と規格化温度 (T/T_m) の関係(14)。(オンラインカラー)

ここで、 $\sigma(T)$ は絶対温度 T における降伏応力、 $\sigma_{th}(0)$ は外挿された 0 K における降伏応力、 p および q はフィッティング定数である。図 2 (a) の外挿曲線は、極低温における TiZrNbHfTa の降伏強度が VNbMoTaW の降伏強度に比べて急峻に上昇することを示唆しており、前者の降伏強度の $\sigma_{th}(0)$ は後者の降伏強度の $\sigma_{th}(0)$ より高くなる。巨視的降伏応力は臨界分解せん断応力 (CRSS) の直交変換で表されることから、降伏応力は 0 K のせん断弾性係数 (G) で、試験温度 (T) は融点 (T_m) で規格化することができ、その結果を図 2 (b) に示す。本研究では、 $\{110\}$ 面の $\langle 111 \rangle$ 方向に沿った G を、第一原理計算を用いて 0 K で決定した。後述するように、 G は VNbMoTaW では 74.0 GPa、TiZrNbHfTa では 28.8 GPa である。融解温度 (T_m) は報告された値⁽¹⁸⁾ を引用し、それぞれ 2682 K と 2155 K とした。規格化された強度では、図 2 (a) の絶対値と異なり、すべての規格化温度 (T/T_m) で TiZrNbHfTa が VNbMoTaW より高くなることがわかった。

多くの脆性材料では、脆性-延性遷移 (BDT) は BDTT と呼ばれる比較的狭い温度範囲で起こるが⁽¹⁹⁾⁻⁽²¹⁾、BDT は、転位の易動度の上昇と活動する転位数の急激な増加によって引き起こされるため、ひずみ速度に依存する⁽¹⁹⁾⁻⁽²²⁾。低温における BCC 金属の変形の活性化エンタルピー (H^*) は、 $H^* = AkT$ の経験式に従うが、本研究では、ひずみ速度急変試験から H^* を評価した。図 3 から、VNbMoTaW と TiZrNbHfTa のいずれも A は 35 であることがわかるが、キック対の核生成および移動を伴う熱活性化プロセスに対してこの経験式は有効である。したがって、この経験式から外れる場合、その温度以上では転位の易動度が上昇し、活動する転位数が急激に増加するため、キックペア活性化が変形の律速過程でなくなることを意味しており^{(16) (23)-(26)}、この偏差が生じる温度を BDTT とすることができる⁽²⁵⁾。この方法により BDTT を予測すると、図 3 から VNbMoTaW で 627 K、TiZrNbHfTa で 247 K (それぞれ室温以上、室温以下) と見積もられる。規格化温度で見ると、BDTT は VNbMoTaW で $0.213 T_m$ 、TiZrNbHfTa で $0.098 T_m$ である。BDTT は

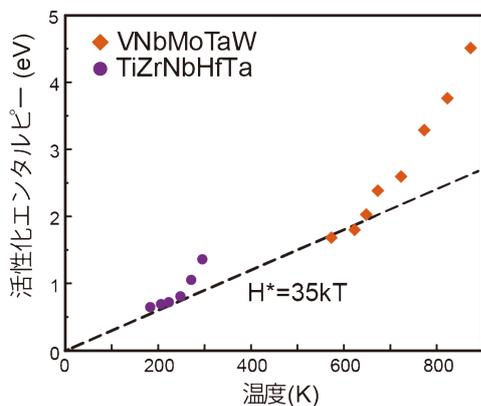


図 3 転位運動の活性化エンタルピーの温度依存性⁽¹⁴⁾。(オンラインカラー)

TiZrNbHfTa よりも VNbMoTaW の方がはるかに高く、これまでに報告された 2 つのハイエントロピー合金の引張延性の相違と一致している^{(11) (12) (27)}。なお、BDTT をはるかに下回る室温での VNbMoTaW の低い引張延性は、転位易動度が低いことに起因するものである。

(2) 高耐熱性ハイエントロピー合金の特異なすべり変形挙動の解析

一般に BCC 合金の変形において、低温ではすべりは $\{110\}$ 面に固執し、高温では $\langle 111 \rangle$ 転位が $\{110\}$ 面と $\{112\}$ 面の間で頻りに交差すべりするため、巨視的に観察されるすべり面は荷重軸に強く依存する。このすべり面の選択は、 ψ - χ 関係を用いて効果的に理解することができる。 ψ - χ 関係は、図 4 (a) に示すステレオ投影において、主すべり面 $\{110\}$ と最大せん断応力を生じる面の角度 χ と、主すべり面 $\{110\}$ と実際に観察されるすべり面の角度 ψ の関係を表したものであり、通常、BCC 金属のすべり面、すなわち $\{110\}$ 、 $\{112\}$ 、または最大分解せん断応力 (MRSS) 面の優先性を推定するために使用される⁽²⁸⁾⁻⁽³¹⁾。すべり面の優先性は転位の構造と運動と密接に関係するため、塑性変形の基本的な性質となる。本研究において、巨視的なすべり面は、図 4 (b)、(c) に示すように、電子後方散乱回折 (EBSD) 用いて 2 つの

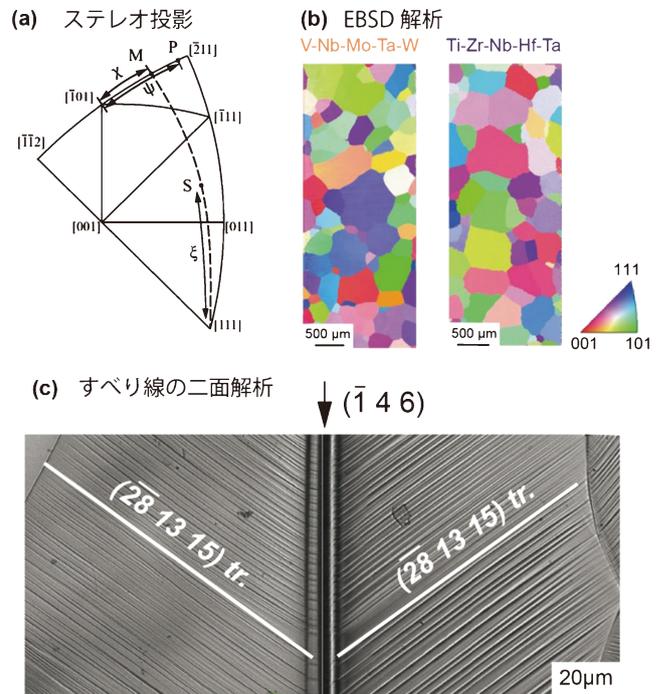


図 4 (a) BCC 金属のすべり挙動を示すステレオグラフ投影図。S は荷重軸、M は最大分解せん断応力面、P は観察されたすべり面、 χ は一次すべり面と M のなす角度、 ψ は一次すべり面と P のなす角度。(b) 圧縮試験に使用した試験片の EBSD 方位マップ。(c) 圧縮後に隣接する試験片表面に観察された典型的なすべり線の光学顕微鏡像の例。すべり線解析によって決定されたすべり面を示している。(オンラインカラー)

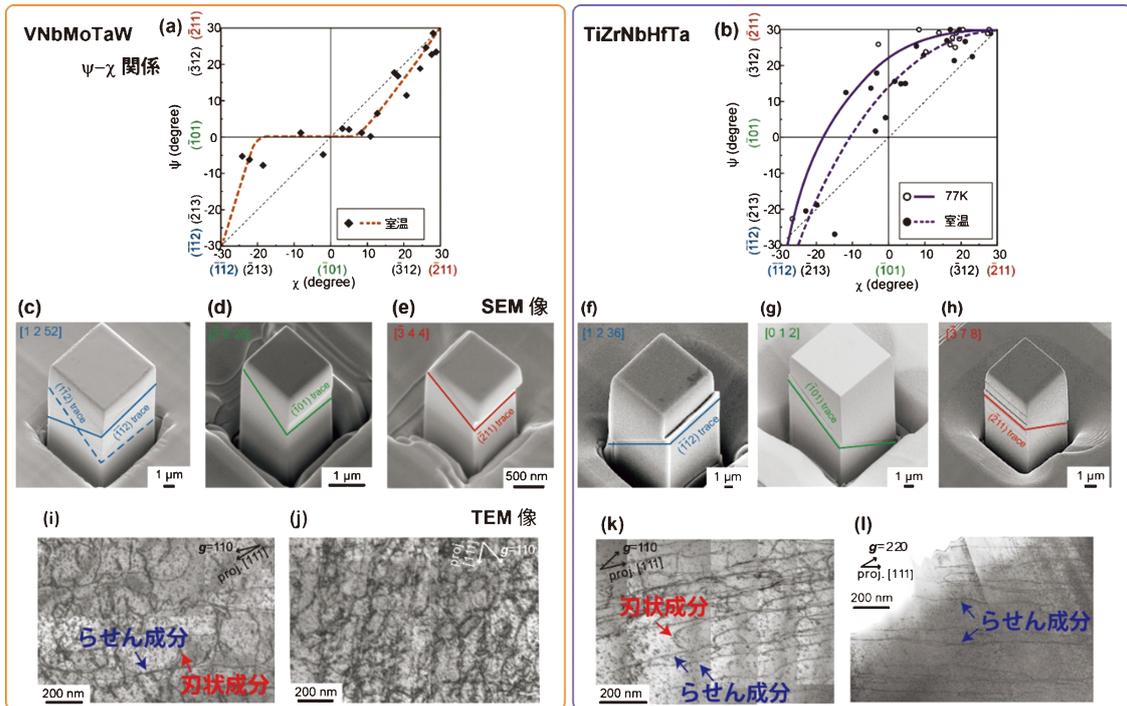


図5 VNbMoTaW と TiZrNbHfTa の 2~3% ひずみ圧縮後のすべり線と転位構造. (a) 室温における VNbMoTaW, および (b) 室温および 77 K における TiZrNbHfTa の ψ - χ 関係. (c)-(e) 荷重負荷後の VNbMoTaW のマイクロピラーの観察. (f)-(h) TiZrNbHfTa のマイクロピラーの観察. (i), (j) 室温における (211)面と (101)面すべり変形後の VNbMoTaW の変形微細構造の明視野 TEM 像. (k), (l) 室温および 77 K における TiZrNbHfTa の変形組織の明視野 TEM 像⁽¹⁴⁾. (オンラインカラー)

直交する側面に現れるすべり線の二面解析により決定した. 得られた VNbMoTaW と TiZrNbHfTa の ψ - χ 関係を図 5 (a), (b) に示す. VNbMoTaW では (101) すべりが選好されるのに対し, TiZrNbHfTa では (211) すべりが観察され, 特に後者の傾向は 77 K で顕著である. 前述の (101), (211), (112) 面のすべりを検証するために, 単結晶マイクロピラーを異なる圧縮軸方位 ($\chi = 0$ および $\pm 30^\circ$) に沿って圧縮した. 走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて, 荷重軸方向に対して 30° 傾けた観察方向に沿って撮影した顕微鏡写真を, VNbMoTaW については図 5(c)-(e) に, TiZrNbHfTa については図 5(f)-(h) に示す. バルク多結晶のすべり線(図 4 (c))とは異なり, マイクロピラー試料のすべり線は全ての直線的である. いずれの合金でも, 観察されたすべり面は, 双晶方向と反双晶方向 ($\chi = \pm 30^\circ$) では (211) と (112) である. $\chi = 0^\circ$ のせん断 ((101) が最大分解せん断応力面) では, VNbMoTaW では (101) が活動すべり面として同定されるが, TiZrNbHfTa では活動すべり面は (101) から約 $+12^\circ$ 傾いている. 圧縮マイクロピラーのすべり線解析の結果は, 図 5 (a), (b) に示すようにバルク多結晶材で得られた結果と同様に, VNbMoTaW では (101) すべり, TiZrNbHfTa では (211) すべりが優先されることが確認された. 図 5(i), (j) は, 室温で 2 つの方向 ($\chi = +30^\circ$ と 0°) から 2~3% の塑性ひずみまで変形させた VNbMoTaW の転位構造を観察した透過電子顕微鏡 (TEM) 像である. 多くの BCC 合金とは異なり, らせん転位と刃状転位は, すべり面(または)に関係なく

ほぼ等しく存在する. 一方, 図 5(k), (l) に示す TiZrNbHfTa の転位構造は, 室温でも 77 K でもらせん転位が支配的であることがわかる. これらの観察から, TiZrNbHfTa の変形はらせん転位の運動によって制御されていることが示唆される一方, VNbMoTaW の塑性変形は刃状転位とらせん転位の両方が寄与すると考えられる.

(3) 固溶強化モデルによる降伏強度の予測

ハイエントロピー合金の降伏挙動を記述するために, らせん転位または刃状転位の運動に基づくいくつかのモデルが提案されている⁽³²⁾⁻⁽³⁴⁾. これらのモデルで仮定されている強化のメカニズムは, らせん転位のキンの移動障壁と, 刃状双極子を乗り越えるための応力である. このとき, 溶質によるらせん転位の強化は次式に示すような比例関係に従う.

$$\sigma_y \propto \left(\sum_i c_i E_i^2 \right)^{2/3} \quad (2)$$

ここで, c_i と E_i は溶質 i の濃度とらせん転位芯との相互作用エネルギーである. 定数 c_i は合金の平均空孔および自己格子間形成エネルギーに依存し, これらのエネルギーの値が増加するにつれて増加する. 同様に, 刃状転位の強化はほぼ次の値に比例すると考えられる⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾.

$$\sigma_y \propto \langle \mu \rangle \left(\sum_i c_i \delta V_i^2 \right)^{2/3} \quad (3)$$

ここで, δV_i は平均的な合金の溶質 i のミスフィット体積, $\langle \mu \rangle$ は合金の平均せん断弾性係数を示す. 刃状転位強化を

評価するために必要な重要なパラメータは、平均的な合金におけるさまざまな溶質とらせん転位の相互作用エネルギー、平均空孔および自己格子間原子形成エネルギーである。刃状転位双極子による障壁を決定するには空孔および自己格子間形成エネルギーが、キンクの移動障壁を決定するには溶質とらせん転位の相互作用エネルギーが必要である。ランダム固溶状態のハイエントロピー合金の平均空孔および自己格子間形成エネルギーは、個々の元素 BCC 格子の値から混合則から見積もられると仮定し、文献(14)のパラメータを用いると、平均空孔および自己格子間形成エネルギーは、TiZrNbHfTa (2.28 および 3.79 eV) よりも VNbMoTaW (3.03 および 6.28 eV) の方が高くなる。その結果、式(2)の比例係数は VNbMoTaW が TiZrNbHfTa よりも 25% 大きくなり、TiZrNbHfTa と VNbMoTaW の室温における降伏強度はそれぞれ 800 MPa と 1242 MPa と見積もられる。刃状転位強化に基づく同様の計算では、TiZrNbHfTa と VNbMoTaW の降伏強度はそれぞれ 698 MPa と 1210 MPa と予測される。この予測は、図 5(i) の TEM 観察で示した VNbMoTaW ではらせん転位と刃状転位の強化の大きさは同程度である、すなわち刃状転位とらせん転位がほぼ同程度存在することを定性的ではあるが説明するものである。

3. 第一原理計算による力学特性評価

(1) 弾性係数と局所格子ひずみ

基本的な機械的特性と転位芯構造を検討するため、実験条件と同様に、BCC 構造を持つ等原子 VNbMoTaW および TiZrNbHfTa 合金の原子モデルを用いて第一原理計算による解析を行った。詳細な計算方法は文献(14)を参照されたい。第一原理計算を用いて得られた格子定数と弾性定数を図 6 に示す。TiZrNbHfTa の弾性定数は、VNbMoTaW よりもはるかに小さいことがわかる。ここで、 $G^{<111>}$ は前述した $<111>$ に沿ったせん断弾性係数であり、TiZrNbHfTa において $G^{<111>}$ で規格化された降伏応力が高くなる要因の一つはこの低いせん断弾性係数によるものである。

格子歪みはハイエントロピー合金の重要な特徴の一つであり、 δ パラメータ⁽³⁷⁾を用いて混合のエントロピーや相安定

	VNbMoTaW	TiZrNbHfTa
a_0 (Å)	3.19	3.40
C_{11} (GPa)	339.9	157.5
C_{12} (GPa)	163.1	108.6
C_{44} (GPa)	45.2	37.4
B (GPa)	222.1	124.9
$G^{<111>}$ (GPa)	74.0	28.8

図 6 理想的なランダム固溶モデルを用いて第一原理計算により評価された VNbMoTaW と TiZrNbHfTa の格子定数と弾性定数⁽¹⁴⁾。(オンラインカラー)

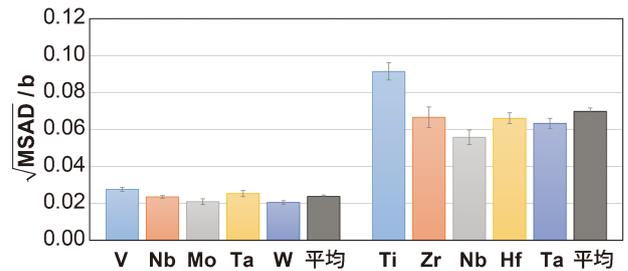


図 7 各構成元素と系の平均に対する Burgers ベクトルで規格化された格子ひずみ (MSAD の平方根)。エラーバーは標準偏差を示す⁽¹⁴⁾。(オンラインカラー)

性との関係が調査されてきた⁽³⁷⁾⁻⁽³⁹⁾。VNbMoTaW と TiZrNbHfTa の δ パラメータはそれぞれ 3.282 と 4.267 であり TiZrNbHfTa の格子ひずみが大きいことが予測されるが、 δ パラメータは構成元素の原子半径に基づく単純な予測であり、各構成元素の変位の関係を表現するには不十分である。原子シミュレーションでは、各原子の格子点からの変位が得られるため、正確な格子ひずみが得られることに加えて、構成元素毎のひずみの大きさが比較できるという利点がある。本研究では、降伏応力とよい相関を示すことが知られる平均二乗原子変位 (MSAD)⁽⁴⁰⁾ を応用し、格子ひずみを評価した。それぞれの合金の比較を図 7 に示す。ここで、各構成元素の MSAD 値とその平均値を、Burgers ベクトル b の大きさと規格化した。図から δ パラメータと比べて、2 つの合金の MSAD 値には明確な違いがあることが確認される。VNbMoTaW の MSAD は FCC HEA⁽⁴¹⁾ の MSAD に近く 2% 程度であるが、TiZrNbHfTa の MSAD は非常に大きくバーガースベクトルの 6% を超える。この大きな格子歪みは、体積歪みだけでなくせん断歪み成分にも寄与することが原子系の Green-Lagrange ひずみテンソルの解析により確認されており⁽¹⁴⁾、降伏応力を上昇させる大きな要因となる。すなわち、極めて大きな格子ひずみが、TiZrNbHfTa の低いせん断弾性係数にもかかわらず 1 GPa もの高い降伏応力を生じる要因であることが明らかになった。

(2) 第一原理計算による転位芯構造解析

VNbMoTaW と TiZrNbHfTa の転位芯構造に対する第一原理計算を行った。統計的な議論のためらせん転位双極子を 135 の等価な位置に挿入し、それぞれの可能な配置についてその形成エネルギーを計算した。2 つのハイエントロピー合金における転位芯構造の典型的な例を図 8(a), (b) に示す。転位芯は Differential displacement ベクトルを用いて同定した⁽⁴²⁾。VNbMoTaW の転位は、純 BCC 金属⁽⁴³⁾ で一般的に見られるように、転位線に沿った 3 つの原子列のみで Burgers ベクトルを受け持つようなコンパクトな転位芯を持つ一方、TiZrNbHfTa のらせん転位は $\{110\}$ 面もしくは $\{112\}$ 面に拡張することが確認される。この拡張した転位芯は、構成元素の電子構造に由来する相不安定性の傾向によるものである。図 8(c) は、VNbMoTaW と TiZrNbHfTa における 135

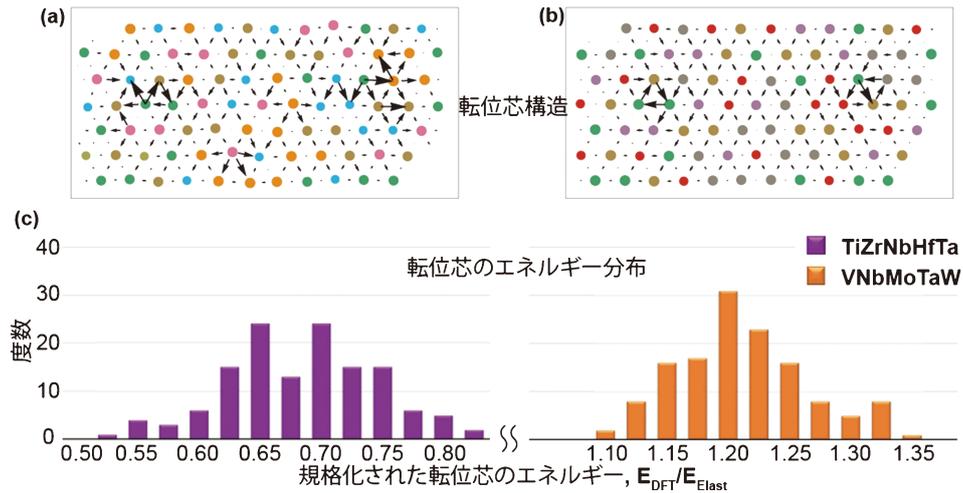
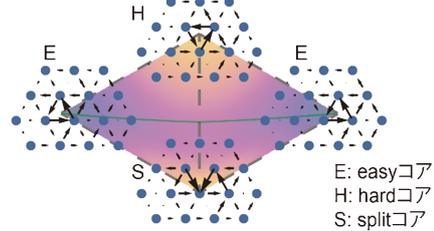


図8 (a) TiZrNbHfTa と (b) VNbMoTaW のらせん転位芯の構造. (c) 135個の双極子構成について、弾性理論によって計算されたエネルギーで正規化された転位芯のエネルギーの頻度分布⁽¹⁴⁾. (オンラインカラー)

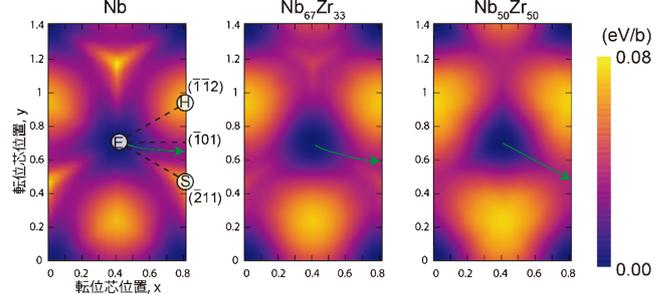
の双極子配置のエネルギーを、弾性理論に基づく双極子エネルギーで規格化したものである。ハイエントロピー合金における転位のエネルギーは、明らかに転位芯周辺の局所的な原子配列によって変化するはずであり、実際に計算された転位芯のエネルギーは広い範囲に分布することが確認できる。ここで、特に重要なことは、2つのハイエントロピー合金の規格化された平均エネルギーには大きな差があることである。TiZrNbHfTaの転位芯のエネルギーは、VNbMoTaWよりもはるかに低く、これはTiZrNbHfTaの方が転位を導入しやすいことを示している。塑性変形能(延性)は転位の形成と運動のしやすさに依存するため、この結果はTiZrNbHfTaがVNbMoTaWに比べて延性が高く、BDTTが低いという実験事実をよく説明する。

以上の結果から、TiZrNbHfTaではVNbMoTaWよりも第IV族元素の濃度が高いため、格子歪み、転位芯構造が大きく変化することが確認され、これらの特徴は他のBCC合金でも普遍的に成り立つという仮説が立てられる。残された2つの合金の違いは、2.(2)項の ψ - χ 関係で示したすべり挙動である。本研究では、純Nb、Nb₆₇Zr₃₃、Nb₅₀Zr₅₀という異なる組成の仮想Nb-Zr合金を作製し、第IV族元素濃度の増加効果に関する仮説を検証した。仮想結晶近似を用いた第一原理計算により、転位運動のエネルギー障壁を評価した。BCC金属の二次元Peierlsエネルギー曲面の概略は図9(a)のように表され、らせん転位はEasy, Hard, Splitコアと呼ばれる転位芯の状態に囲まれた三角形内を移動する。図9(b)に示す、純Nb、Nb₆₇Zr₃₃、Nb₅₀Zr₅₀の異なる組成に対するPeierlsエネルギー曲面において、エネルギー最小経路は一般に知られたすべり面($\bar{1}01$ 面)とは完全に一致せず、 $(\bar{2}11)$ 面に対してわずかに傾いていることがわかる。この傾きは、元素の種類、すなわちd軌道の電子構造に依存することが指摘されているが⁽⁴³⁾、仮想結晶近似を用いることで、d軌道の電子構造の変化がらせん転位運動の最小エネルギー経路に及ぼす影響を予測することができる。興味深いことに、

(a) 転位芯構造とエネルギー障壁の関係



(b) 仮想合金のPeierlsポテンシャル面



(c) 仮想合金のフォノン分散関係と状態密度

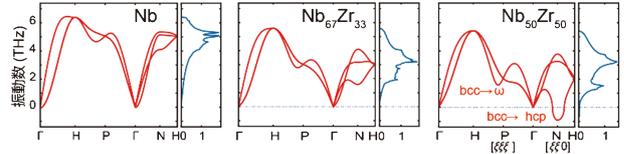


図9 らせん転位の運動に関する二次元Peierlsポテンシャルエネルギー面。(a) BCC金属の転位芯構造とPeierlsポテンシャル面の対応関係の概略図。(b) 純Nb、Nb₆₇Zr₃₃仮想合金、Nb₅₀Zr₅₀仮想合金のPeierlsエネルギー面。矢印は、転位運動の最小エネルギー経路を示す。(c) 純Nb、Nb₆₇Zr₃₃仮想合金、Nb₅₀Zr₅₀仮想合金のフォノン分散と状態密度⁽¹⁴⁾. (オンラインカラー)

Zr濃度が50at%に達すると、最小エネルギー経路は $(\bar{2}11)$ 平面に一致することが確認された。等原子分率のVNbMoTaWとTiZrNbHfTa合金では、第IV族元素を0at%と60at%含む合金であり、TiZrNbHfTaで観察される

特異なすべり異方性(低温における $\langle 211 \rangle$ すべりへの固執)は、第IV族元素濃度が高いハイエントロピー合金において、 d 軌道の電子構造によってもたらされる転位運動の本質的な特性に起因していると考えられる。

上記の仮想合金に対する、 Γ 点からBCC-HCPとBCC- ω 遷移に対応するフォノンの分散と状態密度を図9(c)に示す。TiZrNbHfTaではP点とN点におけるソフト化が観察されるが、これらはBCC-HCPとBCC- ω 遷移⁽⁴⁴⁾⁻⁽⁴⁶⁾に沿った面内変位に関連した局所的な原子変位を引き起こす。第IV族元素添加による相の安定性に由来した原子変位は、TiZrNbHfTaの大きな格子歪みにつながり、加えて第IV族元素の電子構造が低いせん断弾性係数の要因となる。BCC- ω 変態における原子変位はパーガースペクトルの方位と同じであることも興味深い点である。このことは、転位易動度と相安定性が重畳して生じることを示唆しており、上記の相変態を促進する第IV族元素の電子構造は、転位易動度、ひいては延性にも強く関係する。高濃度BCC固溶体においてこれらの特徴は普遍的であり、多成分系に限らず例えば β 型チタン形状記憶合金やTiNb系ゴムメタルの理解にも有効である⁽⁴⁷⁾⁽⁴⁸⁾。本研究の結果は、第IV族元素に起因したさまざまな特性を系統的に変化させることで、強度と延性を最適化する指針を与え、ハイエントロピー合金の膨大な設計空間において、優れた合金を戦略的に開発することを可能にするものである。

4. おわりに

本稿では、BCC構造を持つVNbMoTaWとTiZrNbHfTaの二つの代表的な高耐熱性ハイエントロピー合金に着目し、実験、理論、計算機シミュレーションを用いて様々な力学特性の違いをもたらす本質的な要因を検討した結果を紹介した。

実験によるバルク圧縮試験とマイクロピラー圧縮試験を行った結果、せん断弾性係数で規格化した降伏応力はTiZrNbHfTaがVNbMoTaWに対して全ての温度域で大きくなることがわかった。また、VNbMoTaWは室温以下で塑性変形せず極めて脆性的であるのに対して、TiZrNbHfTaは77Kまで塑性変形することを示した。ひずみ速度急変試験により見積もられたBDTTはそれぞれ627Kと247Kであり、TiZrNbHfTaには他のBCC合金にない低温で極めて大きな塑性変形能をもつことが明らかになった。

第一原理計算に基づく種々の基礎特性の解析により、TiZrNbHfTaのせん断弾性係数はVNbMoTaWに対して40%ほどの低い値であることが示された。さらに、TiZrNbHfTaのMSADに基づく格子ひずみはVNbMoTaWの3倍程度大きいことがわかり、その値は転位のBurgersに対して6%以上の値に相当することから、転位運動の応力を大きく上昇させる要因となることがわかった。また、転位芯構造解析から、TiZrNbHfTaの転位双極子のエネルギーはVNbMoTaWや他のBCC合金に比べて極めて低いことが示された。すなわち、TiZrNbHfTaにおいて、低いせん断

弾性係数にも関わらず高い降伏応力を示す要因が巨大な格子ひずみにあること、低温における優れた延性の要因が結晶中に転位が導入されやすいという性質あることが明らかになった。これらの特性は、第IV族元素によって引き起こされることも示されており、計算によるハイスループットな元素設計により優れた高耐熱性合金の開発が期待される。

本稿で紹介した研究の一部は、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」(JP18H05450, JP18H05451, JP18H05453)、基盤研究(A)(JP22H00262)、基盤研究(B)(JP22H01762)、萌芽研究(開拓)(JP23K17338)および原子力機構の大型計算機HPE SGI 8600の支援を受けて行われたものである。京都大学岸田恭輔教授、李楽助教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) R. C. Reed: The Superalloys: Fundamentals and Applications, Cambridge University Press, Cambridge, U. K. (2006).
- (2) D. C. Clarke, M. Oechsner and N. P. Padture: MRS Bull., **37** (2012), 891-898.
- (3) D. B. Miracle and O. N. Senkov: Acta Mater., **122**(2017), 448-511.
- (4) O. N. Senkov, D. Miracle, K.J. Chaput and J.-P. Couzinie: J. Mater. Res., **33**(2018), 3092-3128.
- (5) E. P. George, D. Raabe and R. O. Ritchie: Nature Rev. Mater., **4**(2019), 515-534.
- (6) E. P. George, W. A. Curtin and C. C. Tasan: Acta Mater., **188** (2020), 435-474.
- (7) K. H. Huang and J. W. Yeh: M. S. Thesis, National Tsing Hua University, Taiwan, (1996).
- (8) J.-W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau and S. Y. Chang: Adv. Eng. Mater., **6**(2004), 299-303.
- (9) B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight and A. J. B. Vincent: Mater. Sci. Eng. A, **213**(2004), 375-377.
- (10) O. N. Senkov, G. B. Wilks, D. B. Miracle, C. P. Chuang and P. K. Liaw: Intermetallics, **18**(2010), 1758-1765.
- (11) O. N. Senkov, G. B. Wilks, J. M. Scott and D. B. Miracle: Intermetallics, **19**(2011), 698-706.
- (12) O. N. Senkov, J. M. Scott, S. V. Senkova, D. B. Miracle and C. F. Woodward: J. Alloys Compd., **509**(2011), 6043-6048.
- (13) O. N. Senkov and S. L. Semiatin: J. Alloys Compd., **649**(2015), 1110-1123.
- (14) T. Tsuru, S. Han, S. Matsuura, Z. Chen, K. Kishida, I. Lobzenko, S. I. Rao, C. Woodward, E. P. George and H. Inui: Nature Commun., **15**(2024), 1706.
- (15) T. Suzuki, H. Koizumi and H. O. K. Kirchner: Acta Metall. Mater., **43**(1995), 2177-2187.
- (16) L. Hollang, M. Hommel and A. Seeger: Phys. Status Solidi Appl. Res., **160**(1997), 329-354.
- (17) D. Brunner: Mater. Trans. JIM., **41**(2000), 152-160.
- (18) O. N. Senkov, S. Gorsse and D. B. Miracle: Acta Mater., **175** (2019), 394-405.
- (19) P. B. Hirsch and S. G. Roberts: Acta Mater., **44**(1996), 2361-2371.
- (20) P. B. Hirsch and S. G. Roberts: Philos. Mag. A, **64**(1991), 55-80.

