

# bcc 型ハイエントロピー合金における特異な力学物性の解明

## Anomalous mechanical properties of high entropy alloys with bcc structure

新居浜工業高等専門学校環境材料工学科 准教授 當代光陽

Department of Environmental Materials Engineering, National Institute of Technology, Niihama College,

Mitsuharu Todai

### 要旨

近年、ハイエントロピー合金と呼ばれる物質群について大きな注目が集められており、精力的に研究および開発がなされている。とりわけ fcc 構造を有するハイエントロピー合金の研究は bcc 型のそれに比べて盛んであり、その特異な力学特性等が解明されつつある。本研究では、現時点において形成される組織や力学特性について未解明な部分が多い bcc 型のハイエントロピー合金について、ハイエントロピー合金化する組成域をパラメータ法により推定し、形成される微細組織について熱力学的な考察を行った。さらにこの結果を基に微細組織と特異な力学特性の制御の可能性について議論した。

### 1. はじめに

ハイエントロピー合金 (High Entropy Alloys; HEA) は原子が均一に混ざり合い、固溶体を形成する際に通常であれば無視できる混合のエントロピー効果を最大限発現させた合金である。その具体的な定義は

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \dots (1)$$

$$\Delta S_{mix} \geq 1.5 R \dots (2)$$

であることとされている[1-5]。さらにこの条件を満たすためには少なくとも 5 成分以上から構成されている必要がある。従って、一般的には

- (1) 構成元素が 5 成分以上の多成分合金
- (2) ほぼ等原子組成比
- (3) 単相固溶体を形成する

合金とされている[1-5]。この物質群は種々の原子半径によって単純な格子を組ませるため、金属ガラスやアモルファスに至らないまでも歪んだ格子となり、このことから既存の合金(固溶体、金属間化合物、金属ガラス)とは異なった力学的特性(高強度、高延性など)を示す。

ことから国内外において大きな注目を集めており、特に高温構造材料としての応用を視野に入れ、盛んに研究および開発がなされている。こうした中、ごく最近我々の研究グループでは混合エンタルピー、混合エントロピー、原子半径比、平均価電子濃度、構成元素の生体適合性等をパラメータとして組成探索し、全く新しい bcc 型の固溶体からなるハイエントロピー合金の設計および開発に成功している。開発した合金は高い強度と生体適合性を具備した合金であり、生体材料用の bcc 系 HEA として世界で初めて開発に成功している[6]。bcc 型の HEA は bcc 構造に基づく複雑な転位芯構造が予測される。しかしながら、研究および開発が先行している fcc 型のハイエントロピー合金に比べて、bcc 構造を有する HEA における活動転位、変形モードの選択性についてはほとんど未解明であるとともに、力学特性についての基礎的な知見も乏しい。そこで本研究では、我々が開発した bcc 型ハイエントロピー合金における微細組織の形成過程とこれが力学特性におよぼす影響、とりわけ生体材料用途として使用する際に重要となる降伏応力な

らびにヤング率について調査し、今後の bcc 型ハイエントロピー合金の設計指針について考察することとした。

## 2. 実験方法

本研究で使用する合金の組成はパラメータ法を用いて選択した。このパラメータ法は、実際の実験結果を統計的に整理・データベース化し、どのようなパラメータを持つ合金系で固溶体が形成されやすい傾向にあるかを系統的に整理する事で、ハイエントロピー合金を設計する手法である。多くのパラメータが提唱されているが、本研究では以下の6パラメータを指標とし、組成選択した[6, 7]。

- 混合のエントロピー,  $\Delta S_{mix}$
- 混合のエントルピー,  $\Delta H_{mix}$
- デルタパラメーター,  $\delta$
- オメガパラメーター,  $\Omega$
- Valence Electron Concentration (VEC)
- 成分元素の生体毒性

上記パラメータは以下の通りである。

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, j \neq i}^n 4\Delta H_{ij} C_i C_j \quad \dots\dots(3)$$

文献[8]より二元系の混合エンタルピーを引用しこれに基づいて、混合エンタルピー $\Delta H_{mix}$ を計算した。また、融点  $T_m$  における混合前後での自由エネルギー変化を  $\Delta G_{mix}$  とすると、 $\Delta G_{mix}$  は式(4)のように表すことができ、

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T_m \Delta S_{mix} \quad \dots\dots(4)$$

式(4)における融点は式(5)のように定義でき、

$$T_m = (\sum_{i=1}^n T_{m_i}) / n \quad \dots\dots(5)$$

混合エンタルピーに対して混合エントロピーの自由エネルギーへの寄与を見積もるパラメータ( $\Omega$ )として考慮すると、これは式(6)のように表せ、この  $\Omega$  をエントロピー・エンタルピー比と定義する。

$$\Omega = T_m \Delta S_{mix} / \Delta H_{mix} \quad \dots\dots(6)$$

原子半径比  $\delta$  の計算については文献[8]より

引用した。ハイエントロピー合金は母相となる金属が存在しないため、原子半径の平均値からのずれを原子半径比として定義し、固溶体形成能を評価した。定義式は式(7)に示す。

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n C_i (1 - r_i / r_{ave})^2} \quad \dots\dots(7)$$

さらに設計した合金の結晶構造を予測するため、価電子濃度 VEC パラメータを評価した。ある原子の価電子数を  $VEC_i$  とすると、VEC は式(8)のように表される。

$$VEC = \sum_{i=1}^n VEC_i \quad \dots\dots(8)$$

この VEC 値を基に bcc, fcc のどちらが形成されるかを予測した。以上の5条件を満たし、それぞれの成分元素が有する生体毒性を評価し、本研究では主に3組成を選択した。

合金原料として Ti(三津和化学、板状片)、Nb(三津和科学、粒)、Ta(三津和科学、粒)、Zr(Nilaco、スポンジ)、Mo(Nilaco、棒)を用いた。それぞれの純度は3N以上とした。所望の組成となるよう秤量し、真空アーク溶解炉(水冷銅ハース、タングステン電極)を用いて母合金を溶製した。溶解の際、成分元素が多いことに起因する偏析を回避するため、6分間熔融4分間冷却を1サイクルとし、完全に合金化するまでこの操作を13回以上繰り返した。インゴットの上部と下部での濃度偏析を避けるため、溶解サイクルごとに試料を反転した。溶製した母合金インゴットから放電加工機を用いて各種試験片を切り出した。試料表面は放電加工で切り出した状態から、エメリー紙にて #1000、#2000、#4000 の順で機械研磨を施し、コロイダルシリカにて鏡面に仕上げた。本研究では主に、溶解ままの As cast 状態の試料を用いて実験を行った。TiNbTaZrMo 合金のみ 1000℃、1週間(168h)の熱処理を行った熱処理材も作製した。その後、予想されたようにハイエントロピー合金化がなされているか(bcc 型の固溶体を形成しているか)を確認するため、XRD 測定による相同定、光学顕微鏡(オリンパス BX-51M)、FE-SEM(JEOL JSM-6500)、透過型

電子顕微鏡観察(JEOL JEM-3010)により内部組織観察を行った。さらに組成分析を行うため、SEM-EPMA による観察を行った。さらに観察された微細組織の形成過程を考察するため、Fact Sage 6.4 を用いて擬二元系状態図の作成と熱力学計算を行った。2 mm×2 mm×5 mm の試験片を作製し、長手方向を荷重軸とした。圧縮試験はひずみ速度  $1.67 \times 10^{-4}$  /sec にて島津製作所社製 Auto Graph を用いて行った。生体適合性の調査のため細胞播種試験を行った。播種する細胞はマウスから採取した初代骨芽細胞を用い、 $\phi = 9$  mm 基板上で行った。比較材として、実用の生体用金属材料である SUS 316L、CP-Ti(2 種相当)を使用した。試料表面は全てレーザー顕微鏡を用いて表面粗さ 100 nm 以下であることを確認した。播種から 24 時間経過後、ギムザ染色により細胞増殖能、細胞形態について調べた。ギムザ染色は光学顕微鏡観察を行い、基板上的細胞数を定量化し、それぞれの基盤の細胞密度を算出した。免疫染色を行った試料は蛍光顕微鏡により細胞の接着挙動に関する観察を行った。

### 3. 実験結果

図 1 に、TiNbTaZrMo 生体用ハイエントロピー合金 As cast 状態と 1000°C、1 週間熱処理材の XRD 測定結果を示す。XRD(図 1)において、鑄造材および熱処理材のいずれも、●で示す bcc1 相(主相)と■で示す bcc2 相(マイナー相)として指数付けが可能であった。bcc 固溶体以外の金属間化合物などに対応する回折ピークの存在は認められず、2 相の bcc 相からなるハイエントロピー合金の作製に成功した。図 2 に、TiNbTaZrMo 生体用ハイエントロピー合金鑄造材の微細組織 (SEM-BSE 像) を示す。As cast 状態においてハイエントロピー合金特有の白いコントラストを示す等軸デンドライト組織の発達が見られた。黒いコントラストを示すデンドライト樹間において、共晶組織の発達は確認されなかった。これらの組織は 1000°C、1 週間熱処理することで、白いコントラストを示すデンドライトの粗大化が観察され、また、

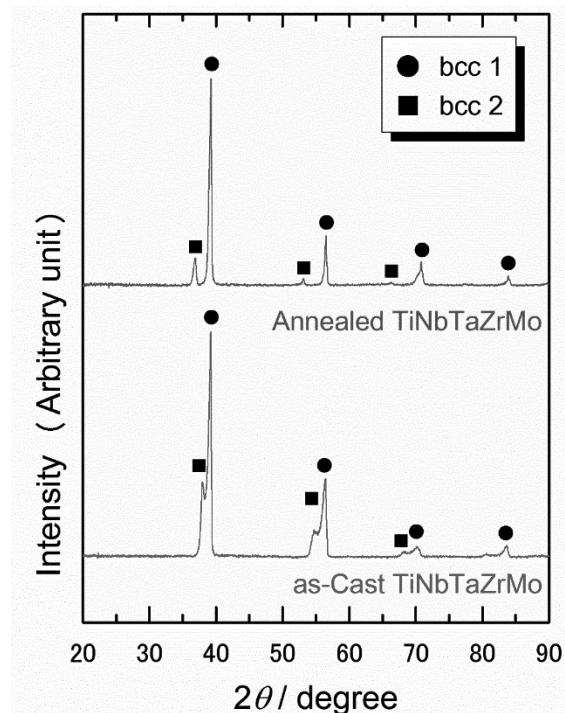


図 1. TiNbTaZrMo 合金における鑄造まま材と熱処理材の X 線回折図形。

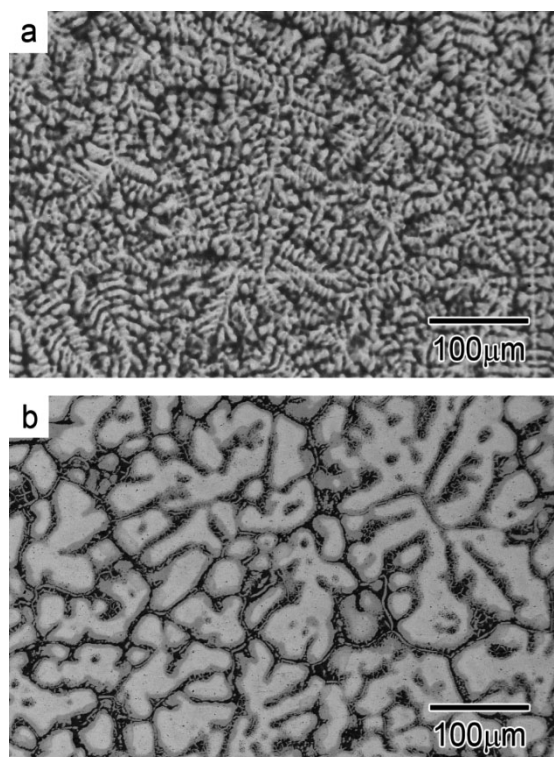


図 2. TiNbTaZrMo 合金における鑄造まま材と熱処理材の組成像図。

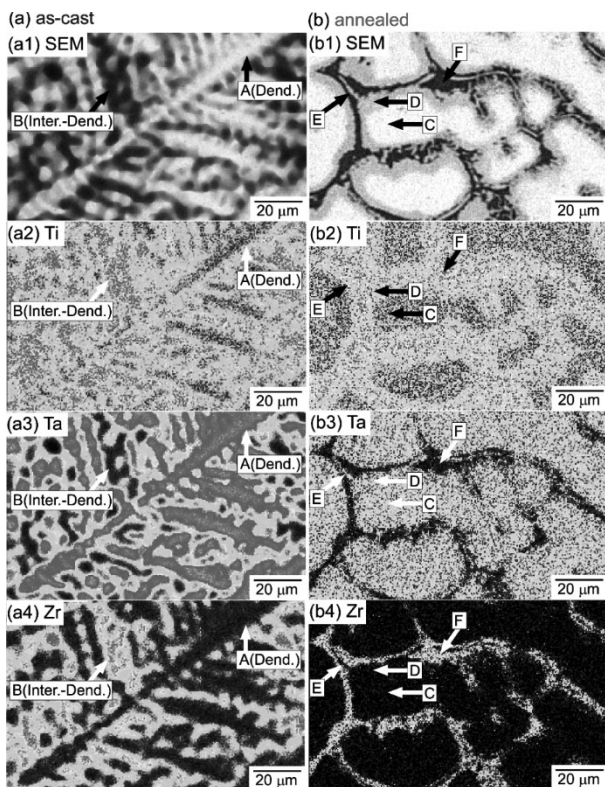


図 3. TiNbTaZrMo 合金における鋳造まま材と熱処理材の EPMA マッピング像。

黒いコントラストを示す dendrite 樹間相の割合の減少が見られた。これらの結果から XRD 測定における bcc1 相は等軸 dendrite に対応し、bcc2 相は dendrite 樹間であることが明らかとなった。

図 3 に示すように EPMA-WDS 分析の結果、鋳造材および熱処理材のいずれも、dendrite 相には Ta、Mo、Nb が濃化し、一方 dendrite 樹間には Ti と Zr が濃化した相であることが明らかとなった。これらの結果から、TiNbTaZrMo bcc 型ハイエントロピー合金の bcc1(主相)は Ta、Mo、Nb が濃化した dendrite 相、bcc2 (マイナー相) は Ti と Zr が濃化した dendrite 樹間相に対応することが説明された[6,9,10]。

この微細組織形成について熱力学計算を用いて考察した。具体的には、1つの成分元素を変化させたときの擬二元系状態図を作成し、このときの液相線温度における分配係数を算

出した[9]。

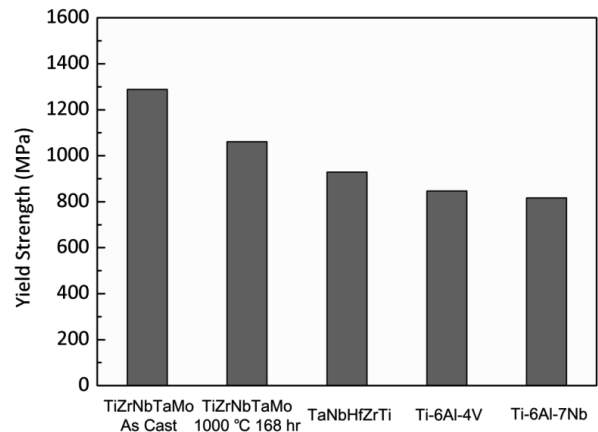


図 4. TiNbTaZrMo 合金における鋳造まま材と熱処理材の降伏応力とこれらと各種合金の降伏応力との比較[11]。

その結果、TiNbTaZrMo 合金の室温における平衡相は単相 bcc 相であり、2相の bcc が観察されたことは凝固時に分配係数の相違により偏析が生じたためであると推察できた。さらに平衡分配係数より Nb、Ta、Mo は等軸 dendrite に、Ti および Zr は dendrite 樹間に濃化することが確認でき、実験結果と良い一致を示した。

図 4 に示すように本研究で作製した TiNbTaZrMo 合金の降伏応力について調査したところ、今回開発した TiZrNbTaMo 合金の降伏応力はすでに報告されている bcc 型のハイエントロピー合金(TaNbHfZrTi 合金[11])や実用生体用 Ti 合金である Ti-6Al-4V 合金よりも高い値を示し、高い力学特性を示すことが示唆され、生体適合性についても骨芽細胞の培養実験より、純 Ti と同程度であることも確認した。さらに本研究では、bcc 型のハイエントロピー合金である TiNbTaZrMo 合金の力学特性のさらなる向上に向けて、その微細組織の観点から次の研究を提案した。具体的には、平衡分配係数によって成分元素を Ti、Zr のグループ 1 と Nb、Ta、Mo のグループ 2 に分け、このグループの組成比の変化によって、微細組織制御とこれに付随した力学特性制御の可能性の可否について検討することとした。す

なわち、グループ 1 の組成量が多い合金、等モル組成である TiNbTaZrMo 合金、そしてグループ 1 の組成比が少ない 3 組成の合金を作製し、これらの微細組織と力学特性について調査した。その結果、Ti、Zr のグループ 1 の組成の増加に伴ってデンドライト樹間の体積率が増大し、これらのグループ分けによって、As cast 状態における微細組織制御が可能であることが見出された。さらにグループ 1 の組成比が増加するにつれて、降伏応力は若干減少するが、低密度となるため、比強度は高くなる。さらに Ti、Zr のグループ 1 の組成比が高くなるにつれて破断ひずみの向上も見られたことや、ヤング率も低減する傾向にあり、生体材料用途を考慮した場合はグループ 1 の組成比が高い方が有用であることが見出された。以上の結果を基に今後は熱処理や加工を組み合わせ、bcc 型ハイエントロピー合金の力学特性の最適化ならびに、活動転位の同定など、微視的な塑性変形挙動の解明と結びつけることで、既存合金とは異なる特異な力学特性を示すハイエントロピー合金の設計法を確立すべく引き続き研究を進める予定である。

#### 4. まとめ

本研究では、我々独自のパラメータ法によって bcc 型のハイエントロピー合金を作製し、これら合金において形成される微細組織について熱力学計算により考察した。さらに以上の結果から bcc 型のハイエントロピー合金の組織制御ならびに力学特性制御の可能性が見出せ、熱処理等を組み合わせることで、今後より自在に組織・力学特性の制御が可能であることが示唆された。

#### 謝辞

本研究をご支援してくださいました公益財団法人京都技術科学センターに感謝いたします。また、本研究は大阪大学大学院工学研究科中野貴由教授、大阪大学超高压電子顕微鏡センター 永瀬丈嗣准教授との共同研究です。

#### 参考文献

- [1] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, A. J. B. Vincent, *Mater. Sci. Eng., A* 375, 213 (2004).
- [2] J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.Y. Chang, *Adv. Eng. Mater.*, 6, 299 (2004).
- [3] S. Ranganathan, *Curr. Sci.*, 85, 1404 (2003).
- [4] B.S. Murty, J.-W. Yeh, S. Ranganathan, "High-Entropy Alloys", 1st Edition, Elsevier, (2014).
- [5] M.C. Gao, J.-W. Yeh, P.K. Liaw and Y. Zhang, "High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications", 1st Edition, Springer (2016).
- [6] M. Todai, T. Nagase, T. Hori, A. Matsugaki, A. Sekita, T. Nakano: Novel TiNbTaZrMo high-entropy alloys for metallic biomaterials, *Scripta Materialia*, 129 (2017) 65-68.
- [7] 中野貴由, 永瀬丈嗣, 當代光陽: 生体用高強度ハイエントロピー合金の開発, *BIO INDUSTRY* 34 (2017) 8-20.
- [8] Akira Takeuchi, Akihisa Inoue : *Materials Transaction*, Vol. 46, No. 12(2005), 2817-2829
- [9] T. Nagase, M. Todai, T. Hori, T. Nakano: Microstructure of equiatomic and non-equiatomic Ti-Nb-Ta-Zr-Mo high-entropy alloys for metallic biomaterials, *Journal of Alloys and Compounds*, 753 (2018) 412-421.
- [10] 永瀬丈嗣, 水内潔, 當代光陽, 中野貴由: 耐熱合金・生体合金として開発がすすむ 4 族・5 族・6 族元素からなるハイエントロピー合金の凝固組織, *まてりあ* 58 (2019) 78. DOI: 10.2320/materia.58.78
- [11] D.B. Miracle, O.N. Senkov, *Acta Mater.*, 122, 448 (2017).