

令和 2 年 4 月 14 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2019

課題番号：18K18949

研究課題名（和文）カクテル効果に由来するハイエントロピー合金単結晶の変形挙動、形状記憶・超弾性効果

研究課題名（英文）Deformation, shape memory and superelastic effects of high entropy alloy single crystals based on cocktail effect

研究代表者

安田 弘行 (Yasuda, Hiroyuki)

大阪大学・工学研究科・教授

研究者番号：60294021

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,300,000円

研究成果の概要（和文）：bcc型ハイエントロピー合金であるHfNbTaTiZr合金について、粗大結晶粒から単結晶試料を作製することに成功し、その力学特性を調査した。その結果、室温では1000MPa近い降伏応力を示すとともに、600℃でhcp相の析出に伴い高強度を示した。また、非等量配合の(TiZrHf)<sub>100-x</sub>(NbTa)<sub>x</sub>合金、V添加の合金の変形挙動についても調査したところ、同合金の各温度における相構成、相変態はTi合金、Zr合金等に類似するものの、チタン合金でみられる弾性異常、形状記憶・超弾性効果は現時点では確認されなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

申請者の知る限り、HfNbTaTiZrハイエントロピー合金のバルク単結晶を用いて、その変形挙動に関する研究を行ったのは、申請者らが世界で初めてである。さらに、HfNbTaTiZr合金を初めとするbccハイエントロピー合金をチタン合金に見立てて、構成元素を(TiZrHf)と(NbTa)とに分けて考え、形状記憶・超弾性合金としての可能性を探るアイデアは、申請者が世界で最初に提案したものである。学会発表などを通じて、こうしたアイデアが広まり、新しい研究開発の潮流が生まれている。

研究成果の概要（英文）：Single crystalline specimens of bcc-HfNbTaTiZr high entropy alloys can be obtained from the coarse grains and the deformation behavior was investigated. As a result, the single crystals exhibit a high yield strength around 1000MPa at room temperature. It is also noted that high strength can also be obtained at 600℃ due to the precipitation of the hcp phase. The deformation behavior of non-equiatomic (TiZrHf)<sub>100-x</sub>(NbTa)<sub>x</sub> and V-doped alloys was also examined. The phase constituent and phase transformation of the non-equiatomic alloys are found to be similar to those of Ti-based and Zr-based alloys. However, at present, elastic anomaly, shape memory effect and superelasticity which are typical in Ti alloys cannot be observed.

研究分野：材料強度学

キーワード：ハイエントロピー合金 カクテル効果 形状記憶合金 超弾性

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

5種類以上の合金元素をほぼ等量ずつ配合した「ハイエントロピー合金(HEA)」では、配置のエントロピー項を増大させることで化合物相の形成が抑制され、単純な結晶構造を有する高濃度固溶体合金が形成される。現時点では、その耐食性を活かした応用(耐照射材料、拡散バリア層等)が検討されているが、まだまだ未知の部分が多い材料である。近年、HEAの力学特性について、延性に難がある金属間化合物とは異なり、高強度と高延性を併せ持つことがいくつか報告されている。しかし、その高強度の起源については、構成元素の原子サイズの違いによるミクロ歪ならびにナノクラスター構造の影響等が検討されているが、現時点で未解明のままである。特に、HEAの力学特性試験は、デンドライトなどの凝固組織を含んだままの試料を用いて実施されていることが多く、このことが変形挙動の解明を困難にしている。

一般に、結晶性材料の変形挙動の解明には、単結晶試料の利用が有効である。我々は、fcc型HEA単結晶( $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ )の作製に成功し、その力学特性について世界で初めて系統的な研究を行った。その結果、特定の溶質元素が転位と相互作用することで、特異な動的歪時効が発現することを明らかにしている。しかしながら、bcc型HEA単結晶の変形挙動に関する知見は皆無である。一般に、bcc型HEAは高融点金属から構成されているため、単結晶の育成は困難であった。しかしながら、bcc型HEAの変形挙動の本質を捉えるためには、単結晶を用いた系統的な研究が不可欠であると考えた。

他方、我々は、 $\text{HfNbTaTiZr}$ 合金について多結晶を用いた予備実験を行い、室温で1GPaを超える降伏応力を示すこととともに、高温で熱処理すると、bcc相の2相分離、hcp相の析出といったチタン合金と類似の相変態を確認している。このため、例えば $(\text{TiZrHf})_{75}(\text{NbTa})_{25}$ といった非等量配合の組成では、チタンと類似の弾性異常やマルテンサイト変態に伴う形状記憶効果・超弾性が生じる可能性があると考えた。

### 2. 研究の目的

本申請課題では、上記の背景に基づき、fcc型HEA単結晶を用いた変形挙動解明に関する実績を活かして、 $\text{HfNbTaTiZr}$ 系bcc型HEA単結晶の変形挙動を解明するとともに、非等量配合の $(\text{TiZrHf})_{100-x}(\text{NbTa})_x$ 合金の弾性異常、形状記憶効果・超弾性といった機能発現の可能性を探る。さらに、研究課題遂行中に、 $(\text{TiZr})_{100-y}(\text{NbTaV})_y$ 合金の組織と変形挙動についても、調査を行うこととした。

### 3. 研究の方法

アーク溶解法により、 $(\text{TiZrHf})_{100-x}(\text{NbTa})_x$ 合金を溶製した。なお、かっこ内の元素については、等量とした(例: $x=10$ の場合、 $\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{30}\text{Hf}_{30}\text{Nb}_5\text{Ta}_5$ )。単結晶化については、光学式浮遊帯域溶融法、ブリッジマン法、高周波誘導加熱帯溶融法(超高温材料研究センター、山口)等の手法を用いて複数回トライした。得られた結晶から、背面反射ラウエ法を用いて結晶方位を同定し、圧縮試験片を作製した。それと並行して、多結晶体を均質化熱処理後、冷間圧延可能な試料については、冷間圧延したのち、再結晶処理を施した。その後、各種温度で熱処理を施した試料について、XRD、SEM-EBSD-EDS等で組織解析するとともに、ピーカース硬さ試験機にて硬さ測定を行った。上記で得られた単結晶および多結晶について、 $-180 \sim 1000$ の温度範囲で、圧縮試験ならびに引張試験を行うことで力学特性の調査を行った。なお、高温変形中の試験雰囲気は真空である。変形組織の解析には光学顕微鏡、TEMを用いた。なお、bcc金属特有のすべり変形を解析するために、 $\sigma - \epsilon$ 曲線を作成した。さらに、 $(\text{TiZr})_{100-y}(\text{NbTaV})_y$ 合金多結晶についても同様の調査を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) $\text{HfNbTaTiZr}$ 単結晶および多結晶の変形挙動

等量配合の $\text{HfNbTaTiZr}$ 合金について、複数回単結晶化を試みた。その結果、直径10mm程度の丸棒について、全面を単結晶化することは不可能であったが、粗大粒の育成には成功した(図1)。ちなみに、通常の凝固では、同合金には著しい凝固偏析が生じ、単結晶化は極めて困難であることが確認されている。しかし本研究では、粗大粒の一部から、単結晶圧縮試験片(2x2x5mm)を複数個切り出すことに成功した。次に、得られた $\text{HfNbTaTiZr}$ の単結晶ならびに多結晶を $-180 \sim 1000$ の温度範囲で圧縮試験を行った。その結果、単結晶ならびに多結晶の降伏応力は室温にて1000MPa程度の値を示すものの、600℃までの温度範囲では、変形温度の上昇とともに減少した。これは、通常のbcc金属と同様で、変形応力の温度依存性が強いことを示している。しかしながら、興味深い点として、600℃で降伏応力の増加が認められた(図2)。このとき、応力-歪曲線状には動的歪時効に伴うセレーション等は発生せず、歪速度感受性も正の値を示した。一方で、600℃程度で歪速度を極端に低下させ



図1  $\text{HfNbTaTiZr}$ 合金の粗大粒多結晶

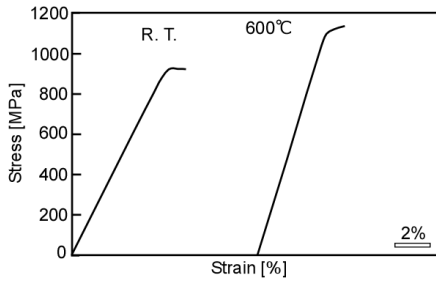


図2 HfNbTaTiZr 単結晶の  
応力-歪曲線

た場合に、流動応力の増加が顕著であった。さらに、600 程度で長時間熱処理すると、hcp 相の析出が認められ(図3)、これに伴い室温での硬さも増加することから、hcp 相の動的な析出による応力増加が示唆される結果となった。一方、800 では bcc 相の2相分離が生じるものの、強度に対する影響はほとんど認められなかった。また、単結晶ならびに多結晶ともに、bcc 金属特有の $\langle 111 \rangle$ すべりが生じ、 $1/2\langle 111 \rangle$ らせん転位の運動が変形を律速するとともに、すべり面が荷重軸方位に依存して変化していることも確認されている(図4)。なお、図4では、赤点が単結晶のデータ、黒点が多結晶のデータで、多結晶の場合、試験片のコーナーに接する結晶粒のすべり線とレースからすべり面を決定している。以上のように、代表的な bcc 型 HEA である HfNbTaTiZr 合金の変形挙動は、600 での応力増加を除き、基本的には bcc 金属の  $1/2\langle 111 \rangle$ らせん転位に由来する変形挙動を示すことが明らかとなった。

(2) 非等量配合  $(\text{TiZrHf})_{100-x}(\text{NbTa})_x$  合金の組織と変形挙動

非等量配合  $(\text{TiZrHf})_{100-x}(\text{NbTa})_x$  合金の微細組織は  $x$  ならびに熱処理温度に強く依存した。具体的には、高温側の bcc 相の2相分離、低温側での hcp 相の析出を初めとして、Zr-Nb、Hf-Ta といった二元系合金の状態図と類似の相構成を示している(図5)。したがって、 $x=10\sim 20$  で、チタン合金と類似の変形挙動を示す可能性が高いと考え、変形挙動の  $x$  依存性を調査した。その結果、 $x=10$  では、変形前から hcp 相が存在

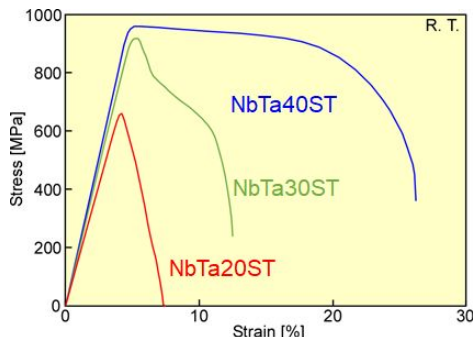


図6  $x=20\sim 40$  の多結晶溶体化材の  
室温における応力-歪曲線

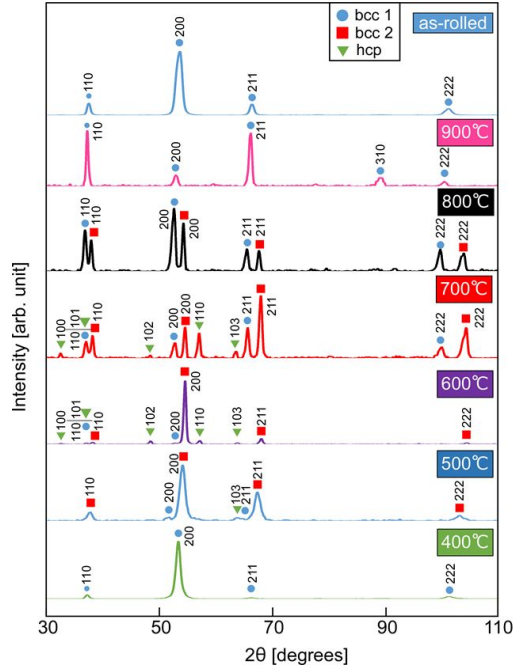


図3 熱処理後の XRD パターンと構成相

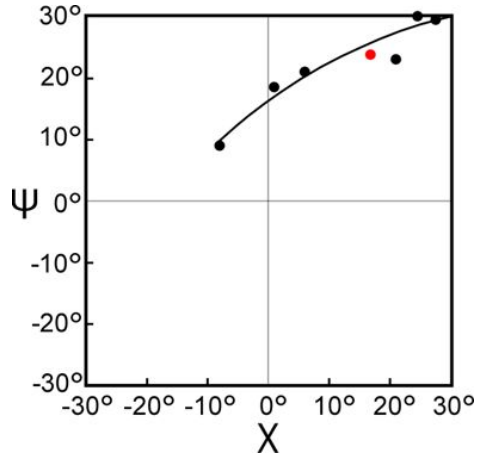


図4 HfNbTaTiZr 単結晶ならびに  
多結晶の室温における  $\psi$ - $\chi$  曲線

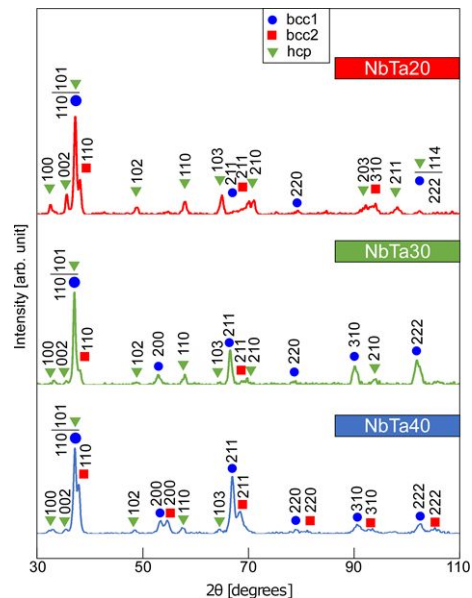


図5 600 における bcc 相の2相分離と  
hcp 相の析出

し、形状記憶・超弾性効果等は期待できない。一方、 $x=20\sim 40$  では溶体化処理後に bcc 単相となったものの、室温において、弾性異常、形状記憶・超弾性効果の発現は確認できなかった。さらに、 $x=40$  を除き、変形が局在化し、伸びが大幅に減少した(図 6)。この変形の局在化の原因は、現時点で未解明である。いずれにせよ、同合金系で弾性異常、形状記憶・超弾性効果を生じさせるためには、組成の更なる最適化や第 6 元素の添加が必要と考えられる。一方で、等量配合の  $x=40$  では、優れた強度-延性バランスが得られることがわかった。

なお、近年、他の研究者が本合金においてマルテンサイト変態の存在を示唆している報告がある。しかしながら、本合金では、組織の均質化が極めて困難であり、均質化が十分でない場合、組成の偏りによって局所領域にマルテンサイト変態が生じる場合があり、この点には十分に注意が必要である。いずれにせよ、本申請課題では、bcc 型 HfNbTaTiZr 合金の変形挙動について、単結晶を用いて明らかにするとともに、非等量配合時の  $x$  の変化に伴う微細組織ならびに力学特性の変化について知見を得ることに成功した。

### (3) $(\text{TiZr})_{100-y}(\text{NbTaV})_y$ の組織と変形挙動

次の方策として、Hf を安定化元素である V に置き換えた合金についても、追加で調査を実施している。V を添加した合金では、鑄造ままの状態、著しい凝固偏析が確認されたが、均質化により、微細な凝固組織を取り除くことに成功している。等量配合の場合(NbTaTiVZr)では、高温まで bcc の 2 相分離領域が広がっているため、bcc 単相を得ることが困難であったが、 $(\text{TiZr})_{100-y}(\text{NbTaV})_y$  とし、 $y=50$  の合金では、溶体化により bcc 単相が得られている。V を添加した合金でも、HfNbTaTiZr 系合金と同様に、bcc 相の 2 相分離、hcp 相の析出等が観察されている。このうち、hcp 相の析出は室温での硬さを著しく増加させる。bcc 単相に溶体化が可能であった合金組成について、曲げ試験によって、弾性異常、形状記憶・超弾性効果の有無を調査した。しかし、残念ながら、弾性率は 100GPa 程度で、低弾性率化などは確認されず、形状記憶・超弾性効果については、現時点で確認できなかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 山田祐介、趙研、永瀬丈嗣、安田弘行
2. 発表標題 HfNbTaTiZr 合金の相変態挙動および力学特性に及ぼす 安定化元素の影響
3. 学会等名 日本金属学会2018年秋期大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	趙 研  (Cho Ken)  (00633661)	大阪大学・工学研究科・講師    (14401)	