

令和 4 年 5 月 11 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2021

課題番号：17H03375

研究課題名(和文)スクリーニング仮説と統計的決定理論に基づく高エントロピー合金の設計と新合金創製

研究課題名(英文) Alloy Design of High-Entropy Alloys Based on Screening Hypothesis and Statistical Decision Principle and Fabrications of New Alloys

研究代表者

竹内 章 (Takeuchi, Akira)

兵庫県立大学・産学連携・研究推進機構・教授

研究者番号：40250815

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、熱力学計算および価電子濃度制御により、高エントロピー合金(HEA)の合金設計を確立した。代表的な成果は、臨界直径が18mmの新規高エントロピーバルク金属ガラス(HE-BMG)、Ir-Rh-Ru-W-Mo合金系でhcpおよびfcc単相のHEAの創製の成功である。さらに、実在するHEAの混合エントロピー( $S_{mix}$ )を熱力学的に精緻に算出ることにより、従来知られているHEAの中で、一部の合金は、 $S_{mix}$ が配置のエントロピー( $S_{config}$ )を凌駕する $S_{mix} > S_{config}$ となる関係が成立することを明らかにした。本研究課題の遂行により、HEAの根幹であるエントロピーの真理を解明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、従来、作製が困難であった稠密六方構造を有する高エントロピー合金(HEA)の作製に連続して成功した点で学術的意義をもつ。さらに、HEAの語源の由来となっているエントロピーについて、従来、紋切型に配置のエントロピー( $S_{config}$ )で分類されていた常識に疑問を呈するとともに、熱力学的に精緻に混合エントロピーを計算して、HEAにおけるエントロピーの根源に迫る研究を展開した。現在、世界中で研究が隆盛をきわめている人工知能(AI)、マテリアルズインフォマティクス、機械学習などの基礎データに関する深遠な理解を与えるものであり、きわめて高い学術的意義を有する。

研究成果の概要(英文)：An alloy design for high entropy alloys was established in the present study by combining thermodynamic calculations and valence electron concentration control. Representative achievements were high entropy bulk metallic glass (HE-BMG) with critical diameter of 18 mm, and a single hcp and fcc HEA in Ir-Rh-Ru-W-Mo alloy system. Furthermore, precise thermodynamically calculations revealed that there exists a relationship of mixing entropy ( $S_{mix}$ ) being greater than configuration entropy ( $S_{config}$ ) as  $S_{mix} > S_{config}$  in some of existing HEAs. The present study revealed the truth of entropy, which is the basis of HEAs.

研究分野：材料科学

キーワード：高エントロピー合金 稠密六方構造 価電子濃度 合金設計 配置エントロピー 混合エントロピー 理想エントロピー 高エントロピーバルク金属ガラス

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 1. 研究開始当初の背景

(1)【国内・国外の研究動向】 高エントロピー合金(High-Entropy Alloy: HEA)は、英国のCantorら[引用文献]および台湾のYehら[引用文献]が先駆者となって開発された等原子分率もしくはそれに近い合金組成の多元系合金であり、例えば A-B-C-D-E 合金の場合、 $A_{20}B_{20}C_{20}D_{20}E_{20}$  (at.%)の合金組成をもつ。HEAは、多元系合金であるにも係らず、bcc単相、fcc単相あるいはそれらの混相の固溶体として作製される点、および、高耐食性、耐照射損傷特性、高温昇温時における機械的強度の耐劣化特性等の物性が特徴的な合金である。HEA合金の研究動向としては、国内では申請者らは学会発表、論文発表で先駆者的な活動を続けており、国外ではアジア(台湾、中国、韓国、インド)および米国を中心として精力的に研究が展開されている21世紀の先端合金材料のひとつである。

(2)【着想に至った経緯】 申請者らは、HEAがアモルファス合金(金属ガラス)と同じ方式の合金設計で開発される類似性に着目して、2011年に世界初のセンチメートル級の $Pd_{20}Pt_{20}Cu_{20}Ni_{20}P_{20}$ 高エントロピーバルク金属ガラス[引用文献](HE-BMG: High-Entropy Bulk Metallic Glass)を報告し、2014年には主に重希土類元素から成る世界初のhcp単相のHEA[引用文献]の開発に成功した。さらに、5から10元素の等原子分率合金に対して、HEAが生成する際の物理的および熱力学的量の必要条件の研究を行っている[引用文献]。この引用文献の知見は、hcp単相のHEAの発見[引用文献]に影響を与えており、本研究課題で掲げるスクリーニングおよび統計的決定理論の雛形的方式であり、その原型は本研究課題開始前の申請者らの業績に起点をもつことを踏まえ、本究計画の着想に至った。

## 2. 研究の目的

本研究では、合金で生じる二次固溶体に分類される多元系等原子分率合金、すなわち、高エントロピー合金(HEA: High-Entropy Alloy)に対する合金設計を確立するとともに、実験、理論および計算機科学の多面的アプローチによりHEAの固溶体生成機構を解明し、その相安定性の学理を究明する。HEAの開発指針としては、汎用性の高いMiedemaの半経験的手法を用い、73元素から5元素を選ぶ組合せ数、 ${}_{73}C_5=15,020,334$ 種類の候補から、混合エンタルピー、原子寸法差、価電子濃度などの熱力学量、物理量をパラメータとして、統計的決定理論を背景とした絞り込み(スクリーニング)を施して、bcc、fcc、hcp、diamond、準結晶およびアモルファス相の新規HEAを予測する。さらに、実験的検証および計算機支援による解析等を行いHEA開発を加速化する。

## 3. 研究の方法

本研究では、3つの研究項目、すなわち、(1)合金設計指針の構築、(2)実験的実証(合金探査)および(3)測定・分析・解析を遂行し、新規高エントロピー合金(HEA)の開発を加速化させる。(1)合金設計ではMiedemaの半経験的手法に基づく15,020,334種類の候補から統計的な絞り込み(スクリーニング)により候補合金を予測して、この予測結果を(2)実験的に検証することにより相互フィードバックを図る。さらに、(3)解析として得られたHEAの基礎物性を明らかにするとともに、解析の一環として計算機支援によるGibbs自由エネルギー評価および分子動力学シミュレーション解析等を行い固溶体相の安定性を解析・評価する。総合的にHEAの設計指針を確立し、HEA生成の真理、すなわち、HEAの固溶体生成機構を解明する。

## 4. 研究成果

主要な研究成果として、1.新規HEAの合金設計および開発、2.HEAの混合エントロピーの熱力学的導出および3.その他の基礎的研究の概略を以下に述べる。

### (1) 新規HEAの合金設計および開発

#### (1-1) Zr-Hf-Ti-Al-Co-Ni-Cu 7元系合金

ガラス相生成のための臨界直径( $D_c$ )が18mmでの新規HEAの開発に成功した(図1(c)、5.主な発表論文等(7)、Wadaら、Materialia、2019年)。この7元系HE-BMGは、HEAの広義の定義に倣い非等原子共晶組成をもつように設計されており、かつ、Be非含有である点において、従来、高いガラス系性能を示す合金としてPd基とともによく知られているBeを含有するZr基ガラスとは異なる。この7元系HE-BMGの開発に至るまでには、プロトタイプとして、直径5mmのアーケ溶解サンプルがガラス相として生成される4元

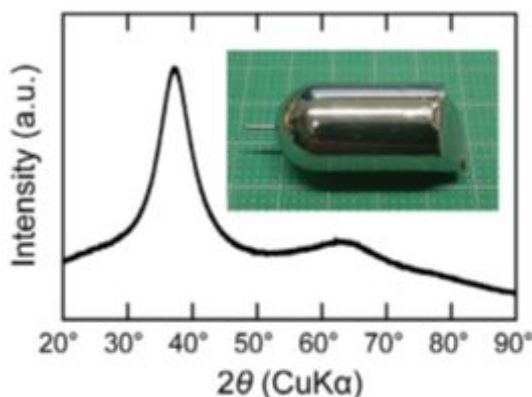


図1 傾角鋳造法で作製した直径18mmの $Zr_{35}Hf_{17.5}Ti_{5.5}Al_{12.5}Co_{7.5}Ni_{12}Cu_{10}$ 合金の鋳造棒材中X線回折図形および外観写真。(5.主な発表論文等(7)、Wadaら、Materialia、2019年)

系  $Zr_{30}Hf_{25}Al_{20}Co_{25}$  HE-BMG、および、 $D_c=12mm$  の 6 元系  $Zr_{30}Hf_{25}Al_{20}Co_{10}Ni_{10}Cu_5$  合金棒材を事前実験で開発した。この 7 元系 HE-BMG の換算ガラス化温度、すなわち、ガラス遷移温度( $T_g$ )と液相温度( $T_l$ )の比 ( $T_g/T_l$ ) は、典型的なガラスよりも低いにも拘わらず、 $D_c=18mm$  の優れたガラス形成能力を示す。

### (1-2) Ir-Rh-Ru-W-Mo 合金系

Thermo-Calc および TCHEA3 データベースを用いて包括的な計算を行った結果、Ir-Rh-Ru-W-Mo 合金系で bcc, hcp および fcc 単相の HEA が生成される可能性が示された (図 2)。この計算機予測を検証するために、実験を行った結果、広い合金組成範囲で hcp 構造単相の HEA を新規に見出すことに成功した (5. 主な発表論文等(6)および(5)、Takeuchi ら、Materials Transactions, 2019 年、第 60 巻、2267~2276 および 1666~1673)。さらに、意図的に、純金属の結晶構造が hcp 構造以外の 2 種類の構造として、bcc 構造と fcc 構造の元素を選択して、それらを構成元素を合金組成的に挟み込む (サンドウィッチ) することにより、多元系合金で hcp 構造の HEA を設計する手法を確立した (5. 主な発表論文等(5)、Takeuchi ら Materials Transactions, 2019 年、第 60 巻、1666~1673)。

### (2) HEA の混合エントロピーの熱力学的導出 (5. 主な発表論文等(4)Takeuchi, 2020 年)

Thermo-Calc および TCHEA3 データベースを用いて精緻な熱力学計算を行い、実在する HEA の混合エントロピー ( $S_{mix}$ ) を計算した。その結果、図 3 に示されるように、bcc 構造単相の HEA は、ほとんどの合金で  $S_{mix}$  は理想エントロピー ( $S_{ideal}$ ) に達していないことを示した (5. 主な発表論文等(4)、2020 年)。一方、fcc 構造単相の HEA は、 $S_{mix} > S_{ideal}$  を示すことが新たに明らかになり、HEA の固溶体相安定化機構の解明にとって、新たなステージを開拓した。

### (3) その他の基礎的研究

電子線照射による固相アモルファス化の研究において  $Al_{0.5}TiZrPdCuNi$  合金の研究を行った (5. 主な発表論文等(11)、Nagase ら、2018 年)。また、準結晶を含有する HEA の開発に初めて成功した (5. 主な発表論文等(10)、Takeuchi ら、2018 年)。さらに、HEA の原子配列が臨界パーコレート (浸潤) 状態にあることを分子動力学シミュレーションにより明らかにした (5. 主な発表論文等(9)、Takeuchi ら、Materials Transactions, 2019 年、第 60 巻、245~250)。

以上を纏めると、本研究では、熱力学計算および価電子濃度制御により、高エントロピー合金 (HEA) の合金設計を確立した。代表的な成果は、臨界直径が 18mm の新規高エントロピーバルク金属ガラス (HE-BMG)、Ir-Rh-Ru-W-Mo 合金系で hcp および fcc 単相の HEA の創製の成功である。さらに、実在する HEA の混合エントロピー ( $S_{mix}$ ) を熱力学的に精緻に算出ることにより、従来知られている HEA の中で、一部の合金は、 $S_{mix}$  が配置のエントロピー ( $S_{config}$ ) を凌駕する  $S_{mix} > S_{config}$  となる関係が成立することを明らかにした。本研究課題の遂行により、HEA の根幹であるエントロピーの真理を解明した。上述の研究成果の中で、1 および 2 は、現在、世界中で研究が隆盛をきわめている人工知能 (AI)、マテリアルズインフォマティクス、機械学習などの基礎データに関する深遠な理解を与えるものであり、きわめて高い学術的意義を有する。

### < 引用文献 >

- B. Cantor et al., Mat. Sci. Eng. A375 (2004) 213-218.
- J.W. Yeh et al., Adv. Eng. Mater., 6 (2004) 299-303.
- A. Takeuchi et al., Intermetallics, 19 (2011) 1546-1554.
- A. Takeuchi et al., JOM, (2014) 1984-1992.
- A. Takeuchi et al., Mater. Trans. 55 (2014), 165-170.

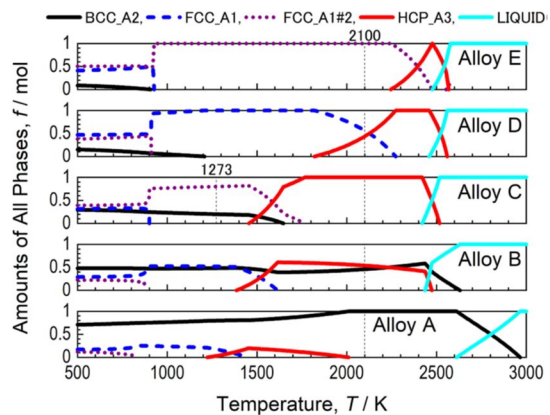


図 2 Ir-Rh-Ru-W-Mo 多元系合金の合金組成線 ( $Ir_{0.415254(100-2x)}Rh_{0.415254(100-2x)}Ru_{0.169492(100-2x)}W_xMo_x$ ) に位置する A から E の 5 種類の合金に対する Thermo-Calc 2019a および TCHEA3 データベースの安定性の計算結果 (5. 主な発表論文等(6)Takeuchi ら、2019 年)。

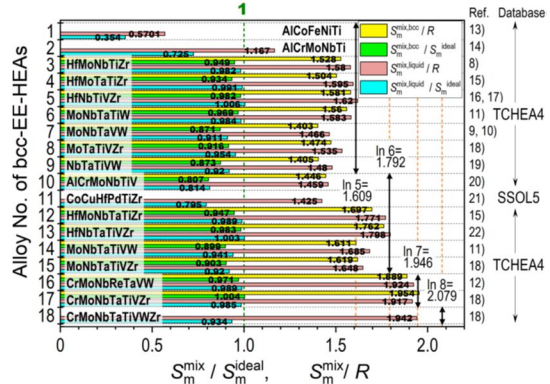


図 3 Thermo-Calc の計算で、1600K で単相の bcc 構造、4000K で単相の液相を示す完全等原子分率高エントロピー合金の混合エントロピーと理想エントロピーの比 ( $S_{mix}/S_{ideal}$ ) および気体定数 ( $R$ ) で規格化した  $S_{mix}/R$  の値 (5. 主な発表論文等(4)Takeuchi, 2020 年)。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 11件／うち国際共著 2件／うちオープンアクセス 8件）

1. 著者名 Takeuchi Akira, Wada Takeshi, Nagase Takeshi, Amiya Kenji	4. 巻 63
2. 論文標題 Ultra-High Mixing Entropy Alloys with Single bcc, hcp, or fcc Structure in CoCrVFeX (X= Al, Ru, or Ni) Systems Designed with Structure-Dependent Mixing Entropy and Mixing Enthalpy of Constituent Binary Equiatomic Alloys	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials Transactions	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MT-M2022004	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Takeuchi Akira, Wada Takeshi	4. 巻 63
2. 論文標題 Os-Free Fe <sub>12</sub> Ir <sub>20</sub> Re <sub>20</sub> Rh <sub>20</sub> Ru <sub>28</sub> High-Entropy Alloy with Single hcp Structure Including Fe from Late Transition Metals	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials Transactions	6. 最初と最後の頁 7~15
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MT-M2021150	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Takeuchi Akira	4. 巻 62
2. 論文標題 Adsorption of Cs <sup>+</sup> Ion into Di- and Tri-Octahedral Vermiculites as Demonstrated by Classical Molecular Dynamics Simulation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Transactions	6. 最初と最後の頁 469~478
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MT-M2020274	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Takeuchi Akira	4. 巻 61
2. 論文標題 Mixing Entropy of Exact Equiatomic High-Entropy Alloys Formed into a Single Phase	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Transactions	6. 最初と最後の頁 1717~1726
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MT-M2020141	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Takeuchi Akira, Wada Takeshi, Kato Hidemi	4. 巻 60
2. 論文標題 High-Entropy Alloys with Hexagonal Close-Packed Structure in Ir <sub>26</sub> Mo <sub>20</sub> Rh <sub>22.5</sub> Ru <sub>20</sub> W <sub>11.5</sub> and Ir <sub>25.5</sub> Mo <sub>20</sub> Rh <sub>20</sub> Ru <sub>25</sub> W <sub>9.5</sub> Alloys Designed by Sandwich Strategy for the Valence Electron Concentration of Constituent Elements in the Periodic Chart	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials Transactions	6. 最初と最後の頁 1666 ~ 1673
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.M2019037	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Takeuchi Akira, Wada Takeshi, Kato Hidemi	4. 巻 60
2. 論文標題 Solid Solutions with bcc, hcp, and fcc Structures Formed in a Composition Line in Multicomponent Ir-Rh-Ru-W-Mo System	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials Transactions	6. 最初と最後の頁 2267 ~ 2276
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MT-M2019212	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Wada Takeshi, Jiang Jing, Yubuta Kunio, Kato Hidemi, Takeuchi Akira	4. 巻 7
2. 論文標題 Septenary Zr-Hf-Ti-Al-Co-Ni-Cu high-entropy bulk metallic glasses with centimeter-scale glass-forming ability	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materialia	6. 最初と最後の頁 100372 ~ 100372
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mtla.2019.100372	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Joo Soo Hyun, Bae Jae Wung, Park Won Young, Shimada Yusuke, Wada Takeshi, Kim Hyoung Seop, Takeuchi Akira, Konno Toyohiko J., Kato Hidemi, Okulov Ilya V.	4. 巻 32
2. 論文標題 Beating Thermal Coarsening in Nanoporous Materials via High Entropy Design	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 1906160 ~ 1906160
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adma.201906160	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する



1. 著者名 Takeuchi Akira, Yubuta Kunio, Wada Takeshi	4. 巻 60
2. 論文標題 Critically Percolated States in High-Entropy Alloys with Exact Equi-Atomicity	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials Transactions	6. 最初と最後の頁 330 ~ 337
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.M2018216	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Takeuchi A., Amiya K., Yubuta K.	4. 巻 210
2. 論文標題 Partially-devitrified icosahedral quasicrystalline phase in Ti 33.33 Zr 33.33 Hf 13.33 Ni 20 and Zr30Hf30Ni15Cu10Ti15 amorphous alloys with near equi-atomic compositions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Materials Chemistry and Physics	6. 最初と最後の頁 245 ~ 250
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matchemphys.2017.10.057	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nagase Takeshi, Takeuchi Akira, Amiya Kenji, Egami Takeshi	4. 巻 210
2. 論文標題 Solid state amorphization of metastable Al0.5TiZrPdCuNi high entropy alloy investigated by high voltage electron microscopy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Materials Chemistry and Physics	6. 最初と最後の頁 291 ~ 300
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matchemphys.2017.07.071	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計9件 (うち招待講演 8件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 竹内 章
2. 発表標題 金属ガラスと高エントロピー合金の類似性を利用した合金開発と 混合エントロピー
3. 学会等名 日本物理学会2021秋季大会液体・アモルファス・準結晶 - 複雑系が共創する物質科学 (一般シンポジウム講演) (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 竹内 章
2. 発表標題 高エントロピー合金の熱力学データ群の構築と合金設計および合金開発
3. 学会等名 第7回材料WEEK ワークショップ3 金属ガラス・ハイエントロピー合金のメタラジー (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 竹内 章
2. 発表標題 TCHEA3データベースの利用と合金組成最適化による新奇高エントロピー合金の予測と実証
3. 学会等名 Thermo-Calcカンファレンス2019 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 竹内 章
2. 発表標題 平均価電子濃度による高エントロピー合金の構造制御
3. 学会等名 金属学会シンポジウム ハイエントロピー合金の材料科学 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 竹内 章
2. 発表標題 熱力学的アプローチによる 高エントロピー合金の予測と検証
3. 学会等名 第24回関西大学先端科学技術シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 A. Takeuchi, K. Yubuta, T. Wada, K. Amiya
2. 発表標題 Critically- and Polychromatically-Percolated AlxCoCrFeNi and AlxCoCrCuFeNi High-Entropy Alloys Demonstrated by Molecular Dynamics Simulations
3. 学会等名 International Conference on PROCESSING & MANUFACTURING OF ADVANCED MATERIALS Processing, Fabrication, Properties, Applications (THERMEC'2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 竹内 章
2. 発表標題 高エントロピー合金の材料設計
3. 学会等名 日本金属学会2018年秋期大会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 竹内 章、湯蓋邦夫、和田 武、網谷健児
2. 発表標題 4元および5元系完全等原子分率高エントロピー合金に対する分子動力学シミュレーションによる構成元素の臨界サイトパーコレーションの検証
3. 学会等名 日本金属学会2017年秋期(第161回)講演大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 A. Takeuchi, K. Yubuta, T. Wada and K. Amiya
2. 発表標題 Site Percolations in Exact Equi-Atomic High-Entropy Alloys Demonstrated by Molecular Dynamics Simulations
3. 学会等名 International Union of Material Research Societies International Conference in Asia, IUMRS ICA 2017 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017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	網谷 健児  (Amiya Kenji)  (30463798)	東北大学・金属材料研究所・特任准教授   (11301)	
研究分担者	湯蓋 邦夫  (Yubuta Kunio)  (00302208)	九州大学・工学研究院・学術研究員   (17102)	
研究分担者	和田 武  (Wada Takeshi)  (10431602)	東北大学・金属材料研究所・准教授   (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------