



Title	低次状態図情報に基づくハイエントロピー合金の相平衡理解と複相合金展開
Author(s)	山中, 柊生
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第15352号
Issue Date	2023-03-23
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k15352
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/91451
Type	doctoral thesis
File Information	Syuki_Yamanaka.pdf



2022 年度(令和 4 年度)学位論文

低次状態図情報に基づく
ハイエントロピー合金の相平衡理解と複相合金展開

Study on Stability of Phases in High-entropy Alloys
Based on Lower-order Subsystem Phase Diagrams
for Multi-phase Alloy Development

北海道大学大学院工学院材料科学専攻

山中 柊生

目次

第 1 章 序論	1
1-1. ハイエントロピー合金の総論	1
1-2. 優れた機械的性質を有する多元系高濃度固溶体単相合金	4
1-3. High-entropy alloy design とその課題	5
1-4. 固溶体単相合金探索に関する先行研究	7
1-5. 研究動機 1：多元系高濃度固溶体の安定性	11
1-6. 研究動機 2：多元系高濃度固溶体基複相合金設計	13
1-7. 研究目的と各章概要	14
参考文献	22
第 2 章 ハイエントロピー合金における熱力学	25
2-1. 緒論	25
2-2. 二元系の熱力学モデル	25
2-3. 化合物相の熱力学モデル	26
2-4. 三元系以上の固溶体の熱力学モデル	29
2-5. 多元系とサブシステムの熱力学的関係性の考察	29
2-6. 小括	32
参考文献	37
第 3 章 多元系高濃度固溶体探索のための Pettifor 型結晶構造マップの拡張	38
3-1. 緒論	38
3-2. 研究方法	40
3-2-1. 二元系状態図を利用する熱力学的意味と取得したパラメータ	40

3-2-2. Pettifor 型結晶構造マップの固溶体への拡張	43
3-2-3. 実験方法	45
3-3. 研究結果および考察	46
3-3-1. 拡張 Pettifor マップの全体像	46
3-3-2. 拡張 Pettifor マップを用いた既報合金の相安定性解釈	47
3-3-3. 多元系高濃度固溶体を形成する組み合わせ	52
3-3-4. 拡張 Pettifor マップを用いた新規多元系合金探索	54
3-4. 小括	57
参考文献	92
第 4 章 金属間化合物の相安定性に及ぼす	
複数元素置換の影響.....	99
4-1. 緒論	99
4-2. 成分元素の選択	100
4-3. 実験方法	100
4-4. 実験結果および考察	101
4-5. 小括	105
Appendix. 金属間化合物の機械的性質に及ぼす複数元素置換の影響	113
参考文献	121
第 5 章 CoCrFeMnNi 基ハイエントロピー合金の相構成に与える	
Si 及び Ti 添加の影響.....	123
5-1. 緒論	123
5-2. 多元系状態図の二次元表記と成分元素の選択方針	124
5-3. 実験方法	126

5-4. 実験結果および考察	127
5-4-1. (Co,Fe,Mn,Ni)-Cr 五元系の相平衡	127
5-4-2. (Co,Fe,Mn,Ni)-Cr 五元系の相平衡に与える Ti の影響	127
5-4-3. (Co,Fe,Mn,Ni)-Cr 五元系の相平衡に与える Si の影響	128
5-4-4. Co-Cr-Fe-Mn-Ni-X (=Ti or Si)六元系の相平衡の二次元表記	129
5-4-5. 構成相の安定性	130
5-5. 小括	136
Appendix. Ti、Si の固溶が Cantor 基 fcc 相の引張特性に与える影響	158
参考文献	171
第 6 章 (Co,Ni)-(Al,Ti)-(Cr,Fe,Mn)七元系における fcc-L1₂ の二相平衡の安定性	174
6-1. 緒論	174
6-2. 実験方法	175
6-3. 実験結果および考察	176
6-4. 小括	185
参考文献	198
第 7 章 総括	201
謝辞	

第1章 緒言

1-1. ハイエントロピー合金の総論

環境問題解決に向けたゼロカーボン政策や、月面や海底などの過酷環境での資源回収操業など、持続可能社会構築のために、構造材料が超えるべきハードルは年々、高度化の一途を辿っている。これまでの金属材料においては、鉄、銅やアルミニウムなど純金属をベースに、少量の添加元素で強化した合金が主流であった。しかし、1700°C級ガスタービン用材料や、安全性の高い原子力材料などに用いる次世代の構造材料には、強度、軽量性、耐食性や耐照射性など使用用途により複数の特性が要求され、従来合金では対応が困難となってきた。例えば、耐熱金属材料には、強度と韌性といった基本的な機械的性質はもちろんのこと、融点、密度、熱膨張率、耐酸化性や排ガスに対する耐食性が要求される^[1-1]。そのような次世代材料の候補にハイエントロピー合金が注目を集めている。

ハイエントロピー合金は、従来のようなFe基、Cu基などの一つの元素を主成分とした合金とは異なり、複数の元素を主成分とした固溶体基合金である。例えば、代表的なハイエントロピー合金である $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}$ 基fcc合金^[1-2]や $\text{Hf}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}$ 基bcc合金^[1-3]は、複数の元素の組成比率が1:1:1:1:1の等モル組成近傍の固溶体単相合金である。2004年、Yehらはハイエントロピー合金の概念を提案した^[1-4]。Yehらのアイデアは式(1)に示したギブスの自由エネルギー ΔG に基づく。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S_{conf} \quad (1)$$

ΔH はエンタルピー項、 T は温度、 ΔS_{conf} は混合エントロピーである。混合エントロピーはボルツマン関係式(2)によって定義される。

$$\Delta S_{conf} = k_b \ln W \quad (2)$$

k_b はボルツマン係数、 W は組み合わせ数である。ここで、組み合わせ数 W を元素 i の個数 n_i を用いて、 $\frac{(n_1+n_2+n_3+\dots)!}{n_1! \times n_2! \times n_3! \times \dots}$ の単純組合せで記述すると、式(2)は気体定数 R と元素 i の組成 x_i を用いて式(3)のように展開できる。

$$\Delta S_{conf} = -R \sum_i^N x_i \ln x_i \quad (3)$$

Yeh は式(3)から算出される混合のエントロピー ΔS_{conf} が等組成比率の際に最大値をとり、さらに成分元素数 N に伴い増加することに注目した(Figure 1-1)^[1-4]。固溶体相は原子配列に規則性がないため、その原子配列は単純組み合わせで記述でき、式(3)で求めた値がそのまま固溶体相の ΔS_{conf} 寄与となる。一方、固溶体相と競合する化合物相は原子配列に規則性があるため、 ΔS_{conf} の寄与は固溶体相よりも小さくなる。従って、Yeh は大きな成分元素数 N を持つ多元系では、固溶体相が安定化する傾向にあると提案した^[1-4]。また、Yeh とは別の研究グループである Cantor らも「複数元素を組み合わせた新しい合金手法」という観点で研究を進めており、ハイエントロピー合金のアイデアが提案された同 2004 年、Co、Cr、Fe、Mn、Ni が等モル比率で混合した初の五元系等モル fcc 固溶体合金を報告した^[1-2]。Yeh の提案した「複数元素から成る等モル組成の固溶体単相合金」が見出されたことから、研究黎明期では、5 つ以上の元素を等モルで混合した固溶体単相合金がハイエントロピー合金と定義された。研究が進んだ 2013 年に Yeh は、ボルツマン関係式(式(3))に合金組成を代入することで算出される系(合金全体)の混合エントロピー ΔS_{conf} が 1.5R 以上の合金をハイエントロピー合金と再定義した^[1-5](Figure 1-2)。これにより、「ハイエントロピー合金」という用語は、等モル固溶体単相合金に限られた狭義なものから、複相合金や非等モル合金も含んだ多元系合金の総称となった。本論文では、2013 年以前の定義である五元系以上の等モル固溶体単相合金を「多元系高濃度固溶体」と呼称し、近年のハイエントロピー合金の定義と区別する。

数多くの研究者がハイエントロピー合金に関する研究を行い、その文献報告数は指数関数的に増加している(Figure 1-3)。このように、ハイエントロピー合金が多くの研究者の関心を集めた理由の一つには、2006 年に Yeh が提案した「多元系高濃度固溶体」に係る四大仮説 four core effects のインパクトが大きい^[1-6-8]。

1. High-entropy effect 仮説
 2. Severe Lattice Distortion effect 仮説
 3. Sluggish Diffusion effect 仮説
 4. Cocktail effect 仮説
-

1つ目の「High-entropy effect 仮説」は相安定性に関する仮説である。先述した多元系化に伴う混合エントロピー ΔS_{conf} の増加により (Fig.1-1)、多元系合金では固溶体相が安定化すると提案されている。例えば、式(3)から算出される ΔS_{conf} は二元系等モル固溶体では $\Delta S_{conf} = 0.69R$ であるのに対し、五元系等モル固溶体では $\Delta S_{conf} = 1.63R$ となり、五元系では二元系の2倍以上の ΔS_{conf} が固溶体相の自由エネルギー曲線に寄与することになる。2つ目の「Severe Lattice Distortion effect 仮説」は、特に合金の強度に関係する仮説である。多元系高濃度固溶体は、原子半径の異なる複数種類の元素をそれぞれ多量に混合された固溶体であるため、二元系の希薄固溶体と比べて、大きく歪んだ結晶格子を有すると提案されている。格子歪みは固溶体合金の強度に強く影響する固溶強化機構の本質であるため、多元系高濃度固溶体では、従来の希薄固溶体合金と比べて、大きな固溶強化が生じることが期待されている。3つ目の「Sluggish Diffusion effect 仮説」は拡散速度に関わる仮説である。Tsaiらの研究によると、多元系高濃度固溶体では、原子位置ごとに原子結合状態が異なることが想定される [1-9]。ある原子 A が初期位置“1”から他の原子位置“2”に移動(拡散)する際には、初期位置“1”の原子結合を全て切る必要がある。ここで、初期位置“1”での元素 A 周囲の全原子結合エネルギーと移動位置“2”での全原子結合エネルギーを比較した際に、初期位置“1”の方がエネルギー的に優位であれば、移動位置“2”への移動に大きなエネルギーが要求される。多元系高濃度固溶体ではこのような拡散のトラップ現象が結晶格子の至るところで生じ、低次の希薄固溶体と比べて、拡散速度が遅くなると提案されている。4つ目の「Cocktail effect 仮説」は合金特性に関わる仮説であり、これは、Ranganathan が Gum metal や金属ガラスといった多元系合金を「multimetallic cocktail」と称したことが始まりである [1-10]。これらの合金は、構成元素単体の特性から予測できない特性を発現することで知られている。例えば、Gum metal を含んだ Ti 基合金は Figure 1-4 に示したように、価電子数が 4.24 付近で、非線形的な弾性挙動を示すことが報告されている [1-11]。このような複数成分を組み合わせた際に生じる非線形的な挙動が、同じく

多元系合金であるハイエントロピー合金でも生じることが期待されている。

しかし、研究が進むにつれて、これらの core effects の存在に一石を投じるような実験結果が報告されている。「High-entropy effect 仮説」に基づけば、任意の組み合わせで高濃度固溶体単相が得られることが期待されるが、実際に研究された多元系等モル合金の多くで化合物相の導入が報告されており、やはり成分元素の組合せが重要なことがわかってきた^[1-12,13]。次に、「Severe Lattice Distortion effect 仮説」に基づけば合金元素数の増加に伴い大きな固溶強化が期待されるが、Wu らが CoCrFeMnNi 合金とその派生系合金の引張特性を評価した結果、三元系等モル CoCrNi 合金が最も高い強度を有することが報告された^[1-14]。Okamoto らは理想的な格子位置からの各原子位置のズレを表すパラメータ:MSAD (Mean Square atomic displacement)を提案し、Wu らの結果と MSAD に正の相関があることを明らかとした(**Figure 1-5**)^[1-15]。この MSAD を格子歪みと見なすのであれば、多元系化に伴い格子ひずみが必ずしも増加するわけではないことがわかる。また、別のアプローチとして、Owen らは CoCrFeMnNi 系の合金に対して中性子回折実験を行い、五元系等モル固溶体の格子歪みはその派生系合金と同程度であることを結論づけた^[1-16]。最後に、「Sluggish Diffusion effect」の有無に関しては、同じ CoCrFeMnNi 系であっても相反する実験報告があり、その有無に関して未だ決着がついていない^[1-17~19]。Four core effects の有無とその効果の本質に関してはより詳細な議論が必要である。

1-2. 優れた機械的性質を有する多元系高濃度固溶体単相合金

Four core effects 仮説のほかに、ハイエントロピー合金が多くの研究者の注目を集める理由に、非常に優れた機械的性質を有する五元系高濃度固溶体単相合金の存在がある。

五元系等モル fcc 単相合金である CoCrFeMnNi 合金(通称:Cantor 合金)は優れた強度-延性バランスで知られている。**Figure 1-6**に Otto らの報告した Cantor 合金の引張試験における応力-ひずみ曲線を示す^[1-20]。従来の fcc 固溶体合金である Fe を主成分に少量の

Cr、Niが添加されたオーステナイト系ステンレスの室温での最大引張応力は~520MPa、破断伸びは~40MPaと報告されている^[1-21]。対して、Cantor合金は室温(20°C)での最大引張応力が~600MPa、破断伸びが~60%と強度と延性のどちらも優れている。さらに、温度が低下すると(-197°C)、強度と延性のどちらも向上する。このような特性からこの合金は複相合金の母相として注目を集めている。一般的に材料の強度と延性はトレードオフの関係にあり、高延性と高強度の両立は非常に難しい。強度は、加工強化や析出強化によって改善が可能だが、延性は加工硬化挙動などの材料本来の特性に依存するため、改善が非常に難しい。従って、延性の優れたこの合金を母相に、析出物を導入し、より優れた強度-延性バランスに調整したCantor基複相合金が中低温度付近で用いる次世代構造材料として期待されている。なお、この合金に関する合金設計に関しては第5章、及び第6章で詳細に取り扱う。

より高温環境下での使用に関しては耐火金属ベースのSenkov合金が注目を集めている。Senkov合金と呼ばれる合金はHfNbTaTiZr合金^[1-3]とMoNbTaVW合金^[1-22]の二種類あり、どちらもbcc固溶体単相合金である。HfNbTaTiZr合金は優れた延性を示す一方、MoNbTaVW合金は低温での変形能は低いが、高い高温強度が報告されている^[1-3,22]。Tsengはこれら二種のSenkov合金を組み合わせたようなHfMoNbTaTiZr系合金の高温強度を調査し、いずれの固溶体合金も十分に析出強化されたNi基超合金(CSMXやInconel)に匹敵する高温強度を有することを報告した(Figure 1-7)^[1-23]。よって、これらのbcc単相合金にさらに強化相を導入することで、Ni基超合金を超える耐熱材料が期待されている。このように優れた機械的性質を有する多元系高濃度固溶体を単相合金として用いるのではなく、むしろ第二相を導入し、さらにその機械的性質を向上させる試み(High-entropy alloy design)が近年、積極的に執り行われている。

1-3. High-entropy alloy design とその課題

本節では、High-entropy alloy designの基本概念とそれに関わる課題について論じる。ハイエントロピー合金は五元系以上の合金で

あるが、簡便な説明のために **Figure 1-8** に示した仮想的な A-B-C-D 擬四元系状態図四面体を用いて、High-entropy alloy design の基本概念を説明する。従来の合金設計は一つの主要元素に対して少量の元素を添加するアプローチであり、A、B や C といった状態図の頂点から合金探索を開始した。対して、High-entropy alloy design は A-B-C 三元系組成面中央付近に存在する高濃度固溶体を出発点に成分比率の調整や追加元素 D の添加を行う。Yeh や Cantor の研究動機となったように [1-2,4]、多元系高濃度固溶体が在る状態図中央付近の組成領域は、これまでほとんど探索されてこなかったため、ここに優れた強度-延性バランスを達成可能な合金が眠っている可能性がある。

High-entropy alloy design 研究には、完全新規の材料探索のほか、従来合金をアップグレードする知見獲得の役割も期待されている。例えば、先述した良好な強度-延性バランスを有する Cantor 合金の室温での変形挙動は広い積層欠陥幅を有する拡張転位が交差すべりし難いことによる Planar slip 現象によるものであり、低温での高延性化は双晶変形に伴う動的な結晶粒微細化現象、TWIP 効果 (Twinning-induced plasticity) によるものと理解されている [1-20, 24-26]。これらの機構は多元系に特有な現象ではなく、低い積層欠陥エネルギーを有する従来合金でも確認されている [1-27-31]。このことから、Cantor 合金は成分元素の観点ではオーステナイト系ステンレスと同系の合金であるが、変形挙動の観点では TWIP 鋼などの低積層欠陥エネルギーの合金と同系である。従って、Cantor 合金の研究で得られた知見をステンレスや TWIP 鋼などの設計にフィードバックすることで、状態図の頂点からの探索では到達しえなかった発想を用いた従来合金の性能改善が期待されている。

このように、複数種類の元素を多彩に組み合わせたユニークな材料開発が期待される High-entropy alloy design であるが、逆にこの「高すぎる自由度」が成分元素選択を困難にしている。ここでの自由度とは、成分元素の組合せと、その配合比率(組成)の2点である。例えば、60種の金属から2元素を選んだ組合せは、 ${}_{60}C_2=1,770$ 組であるが、5元素を選んだ組合せ ${}_{60}C_5$ は540万組を超える。次に、それぞれの成分の配合比の組合せを10at.%刻みで考えると、二

元系では 0~100at.%の 11 組であるが、五元系では 1001 組にまで達する。これらを掛け合わせた数が全組み合わせとなるので、研究者は 10 億を超える膨大な組み合わせ候補の中から、実験・計算する組み合わせを選択しなければならない。従来の低次元合金であれば、状態図が成分元素、及び組成の決定指針となった。しかし、低次元系よりもはるかに高い自由度を有する多元系合金の状態図の作成には大きく 2 つの難題がある。1 つ目は、複数の独立成分、すなわち多軸から成る多元系状態図の表記法の課題である。この課題に関しては 1-6 節、及び第 5 章でより詳細に取り扱う。しかし、この表記法の課題をクリアしても、膨大な組み合わせ候補数が立ちはだかる。従って、従来の二元系・三元系合金に対する状態図研究で行われてきたような総当たりの研究の実施は現実的ではなく、次世代材料の早期開発のためには、研究価値の高い組み合わせ候補を短時間かつ効率的にスクリーニング可能な「ハイエントロピー合金のための成分元素選択指針」の確立が必須となる。成分元素選択指針構築にあたって、①探索の出発点となる高濃度固溶体が存在し得る系の明確化、②高濃度固溶体に導入されうる第二相の推測法、及び③多元系状態図の表記法の提案が重要と考えた。

1-4. 固溶体単相合金探索に関する先行研究

本節では High-entropy design の出発点となる多元系高濃度固溶体を探索する三つの手法を紹介する。既報の手法は、大きく、CALPHAD 系 (BWG 近似系)、第一原理計算系、経験的パラメータ手法 (機械学習法) の 3 種に分類される。

CALPHAD 法はギブスの自由エネルギーを記述する最もシンプルな BWG 近似 (Brag-Williams-Gorsky 近似) をベースに、計算で状態図を求める手法である [1-32,33]。CALPHAD 法で用いられる熱力学的モデルや BWG 近似については第 2 章で詳細に取り扱う。

CALPHAD 法では、実験で得られた相平衡情報のデータを、BWG 近似でモデリングされた自由エネルギー曲線にフィッティングし、二元素間の相互作用パラメータ Ω などの自由エネルギー曲線に関わる熱力学的パラメータを決定する。計算結果と実験結果を照合し、フィッティングで決定したパラメータの妥当性を確認した後、初め

て実験結果のない組成領域や温度の計算が可能となる。このような点で、CALPHAD法は実験事実に基づく現象論的(*Phenomenological*)なアプローチであるといえる。なお、ハイエントロピー合金の状態図計算に用いるパラメータに関しては、既にコンシューマー版の熱力学データベースがリリースされており、2022年度版では約25種の元素と500種以上の相に対する自由エネルギー計算が可能となっている[1-34,35]。CALPHAD法の計算精度を左右する熱力学データベースであるが、コンシューマー版データベース内のパラメータは企業秘密事項であり、ユーザーによる信頼性の吟味が十分にできない点が問題となっている[1-36]。

第一原理計算法もCALPHAD法と同じく計算手法であるが、実験データや変数パラメータを計算に必要としない理論的(*Theoretical*)なアプローチである。計算には結晶構造と各原子位置を占める元素種の二つの情報のインプットのみで、未知の構造や準安定構造のエネルギーを見積もることが可能である。この手法を用いて相平衡を論じる際は、無数の結晶構造それぞれについて、絶対零度($T=0\text{K}$)でのバンド構造のエネルギーを計算し、最も低いエネルギー値を持つ結晶構造(基底状態)を探索する[1-7,33,37]。原子配置がランダムな固溶体相を計算する場合は、最近接間原子対の相関が限りなく理想的なランダム構造に近くなるような疑似ランダムな構造(Special Quasi-random Structure)の検討が必要となる[1-7]。このことからわかるように、第一原理計算法で真の基底状態を見出すためには、無数の結晶構造と様々な原子配列パターンを計算する必要があるため、この手法は計算精度は高いが、計算コストも高く、大規模な探索には不向きであるといえる。さらに、第一原理計算は絶対零度に限られるため、温度増加に伴い変化する原子配列(混合のエントロピー ΔS_{conf})の効果まで考慮できない。この有限温度に関する課題を乗り越えるために、第一原理計算により求めたエネルギーをクラスター展開することで、第一近接間相互作用エネルギーなどの原子クラスターの要素を抽出し、その結果とクラスター変分法、モンテカルロ法、CALPHAD法を併用することによって、第一原理のデータだけで有限温度におけるギブスの自由エネルギーを求める手法もある[1-7,33]。特に、原子クラスターの存在確率からエネルギーとエン

トロピーを求める「クラスター変分法」と原子配列をその温度での平衡状態に近づける「モンテカルロ法」は、CALPHAD法では取り扱いが困難な短範囲規則などの局所的な原子配列の要素も扱えるため、非常に厳密性の高い方法である。しかし、これらの手法を組み合わせると、さらに計算コストが高くなってしまふことが課題となっている [1-36]。

3つ目の手法は半経験的パラメータを用いたアプローチであり、Hume-Rothery則とギブスの自由エネルギーの2種の異なるベースアイデアに基づいたパラメータが提案されている。Hume-Rothery則は、二つの元素間の原子半径差、電気陰性度差および電子濃度差の三つのパラメータが相安定性の支配要因と考えるアイデアであり [1-38]、これは Miedema 法や、第3章で取り扱う Mendeleev number など相安定性に関する様々な手法のベースとなっている。例えば、Miedema 法では、二元化合物の生成熱 ΔH_{AB}^{for} を Wigner-Seitz cell 体積 V_A の元素 A と Wigner-Seitz cell 体積 V_B の元素 B が接触した際の Wigner-Seitz cell 表面での電気陰性度変化 $\Delta\phi$ 、および cell 表面の電子濃度変化 Δn_{ws} を用いて記述する [1-39,40]。

$$\Delta H_{AB}^{for} = x_A^s x_B^s [1 + 8(x_A^s x_B^s)^2] (x_A V_A^{2/3} + x_B V_B^{2/3}) \frac{1}{(n_{ws}^{-1/3})_{ave}} \left\{ -P(\Delta\phi)^2 + Q(\Delta n_{ws}^{1/3})^2 - R \right\}$$

R 、 P 、 Q は実験結果のフィッティングにより得られた経験的パラメータであり、計算する元素の組合せごとに個別の値が与えられる。詳細な理論は文献 [1-39,40] を参照されたい。Miedema 法を用いて求めた ΔH_{AB}^{for} は多くの実験結果と良好な一致を示すため、第一原理計算などの手法が広く普及するまでよく用いられてきた。

また、ハイエントロピー合金の分野では Hume-Rothery パラメータそれぞれがその相安定性と結び付けて用いられている [1-7]。

$$\begin{aligned} VEC &= \sum_i^N VEC_i x_i \\ \delta &= \sqrt{\sum_{i=1}^N x_i \left(1 - \frac{d_i}{\sum_{j=1}^N x_j d_j} \right)^2} \\ \Delta\chi &= \sqrt{\sum_{i=1}^N x_i \left(\chi_i - \sum_{i=1}^N x_i \chi_i \right)^2} \end{aligned}$$

ここで、 VEC_i は元素 i の d 軌道の電子も含めた価電子濃度、 d_i は原子半

径、 χ_i は電気陰性度である。一方、ギブスの自由エネルギーをベースとしたアイデアとして、式(3)から算出される混合エントロピー ΔS_{conf} 、液相時の相互作用パラメータ ΔH_{AB}^{mix} を用いた“ ΔH_{mix} ”パラメータ、“ ΔH_{mix} ”パラメータと ΔS_{conf} の比を取った“ Ω パラメータ”が提案されている^[1-7]。

$$\begin{aligned} \Omega &= \frac{T_m \Delta S_{conf}}{|\Delta H_{mix}|} \\ T_m &= \sum_{i=1}^N x_i (T_m)_i \\ \Delta H_{mix} &= \sum_{i=1, i \neq j}^N 4 \Delta H_{AB}^{mix} x_i x_j \end{aligned}$$

$(T_m)_i$ は元素 i の融点である。

次に、これらパラメータの利用方法について説明する。これらの経験的パラメータ手法はいくつかの実験結果と各パラメータ値の相関から経験的に閾値を決定する。例えば、VECパラメータに関しては、Guoらのクライテリア^[1-41]がよく用いられており、合金トータルのVEC値が $VEC \leq 6.87$ まではbcc単相合金、 $6.87 \leq VEC \leq 8.0$ はfcc/bcc二相合金、 $8.0 \leq VEC$ はfcc単相合金になると提案されている。例えば、 $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}\text{V}_{20}$ 合金では、各元素のVEC値はCo:9、Cr:6、Fe:8、Ni:10、V:5であり、これを組成で重みづけ平均した合金トータルのVEC値は7.6となる。先述したクライテリア^[1-41]に基づけば、 $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}\text{V}_{20}$ 合金はfcc-bcc二相合金となることが予測される。このように経験的パラメータ手法は非常に簡便に合金の相構成を予測できるが、限られた実験結果から決定されたものであるため、一般化が難しく、またその閾値の物理的意味が欠落している点が課題である^[1-36]。例えば、 $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}\text{V}_{20}$ 合金の実際の報告例は、fcc-bcc二相合金ではなく、fcc- σ 相の二相合金である^[1-42]。よって、経験的パラメータ手法は用いるパラメータやその閾値の物理的意味合いについてより詳細に検討していく必要がある。近年では機械学習を用いた合金探索アプローチが発展し、これら経験的パラメータ手法が相平衡に関する説明変数として用いられるようになった^[1-43-45]。ビッグデータ解析により、これらの経験的パラメータの閾値を精緻化することで、その予測精度の向上が期待されるが、出力されるデータの解釈法やトレーニングデータ不足が課題となっている^[1-36]。

これらの3つの手法は紹介したように、これらの手法の基本は全てギブスの自由エネルギー $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ であるが、その精度が大きく異なる。ギブスの自由エネルギーの記述法を **Figure 1-9** にまとめた。第一原理計算はバンド理論からスタートし、理論計算だけで基底状態のエネルギーを求めることが可能だが、温度上昇に伴う原子配列の変化に対応するためには、なんらかのモデル・手法に頼る必要がある。一方、CALPHAD法では、実験結果をBWG近似にフィッティングすることで自由エネルギー曲線を記述する。実験データには第二近接間以上の相互作用も含まれているため、相互作用パラメータは組成依存性を持つ。これに対応するために、実際のCALPHAD法ではBWG近似を発展させた「準正則溶体モデル」を用いることが多い（詳細は第2章で取り扱う）^[1-32,33]。このようなPhenomenologicalなアプローチを用いるため、多量の実験データから十分にアセスメントされたパラメータは第一原理計算などのTheoreticalなアプローチよりも「真の自由エネルギー曲線」に近い自由エネルギー曲線を迅速に記述できることが期待される。

近年のCALPHAD法や第一原理計算系の進歩には目を見張るものがあるが、実際に利用するためには、各パラメータやその出力結果の妥当性に関して専門家による細かいチェックが必須であり、膨大な数に対する探索には不向きであるといえる。また、VECなどの半経験的なパラメータ手法は、機械学習との組み合わせによって、多元系空間の大規模探索へと展開できる可能性があるが、その説明変数の物理的な意味合いをさらに吟味する必要である。

1-5. 研究動機 1：多元系高濃度固溶体の安定性

前節で紹介した方法はいずれも計算、もしくは数値を用いて、ハイエントロピー合金の相構成を推測する手法であった。一方、数値を用いない定性的な手法として、状態図検証(Phase diagram inspection)と呼ばれる方法がある^[1-7]。これは二元系状態図のような低次状態図から着想を得て、多元系合金における相構成を推測する手法である。

ここで、Ir-Rh-Ru三元系状態図の類推を例に、二元系状態図を用いたPhase diagram inspection法の手順を説明する(**Figure 1-10**)。

まずは、(1)推測する多元系に対応した各二元系状態図を用意する。Ir-Rh-Ru 三元系の場合は、各二元系状態図は三元系状態図の各エッジに対応する。次に、(2)ある温度における相領域を各エッジにプロットする。最後に、(3)これらのプロットを線形に結ぶことによって、おおまかな三元系状態図を類推できる。Fig.1-10 に示したように、Ir-Rh-Ru 三元系の場合は実験状態図と比べて遜色のない状態図が記述できていることがわかる。このように、Phase diagram inspection 法は低次状態図情報の線形外挿というシンプルなアイデアながらも、多元系状態図の類推に有効性が期待できる。

Gao は、このアイデアを多元系に拡張し、経験的観点から、多元系高濃度固溶体を得るための Phase diagram inspection の5つのガイドラインを提唱している^[1-7]。なお、先述の通り、五元系以上の多元系では状態図の表記法に課題があるため、先に例示した Ir-Rh-Ru 三元系状態図のように具体的な状態図の類推はできず、成分元素選択の着想を得る程度にとどまっている。

1. すべての二元系サブシステムで連続固溶体を形成する組合せ
2. 多くの三元系等温断面図もしくは等組成断面図で連続固溶体を形成する組合せ
3. 多くの二元系サブシステムで連続固溶体形成する
+いくつかの二元系で大きな固溶限を持つ
+安定化合物や固相二相平衡がない組合せ
4. いくつかの二元系サブシステムで連続固溶体形成
+多くの二元系で大きな固溶限を持つ
+安定化合物がない
+固相二相平衡がない組合せ
5. 二元系や三元系状態図に広い中間固溶体相が存在する組合せ

この手法は、状態図集さえあれば誰でも可能という点で非常に魅力的であるが、多元系状態図の推測に低次状態図の情報を外挿して良い熱力学的根拠が明確でなく、また多元系高濃度固溶体の状態図の本質に即した探索方針が確立していない点に課題がある。さらに、この手法にかかる労力を低減させる必要がある。仮に五元系に二元系状態図を用いた Phase diagram inspection を実施しようとす

ると、二元系状態図集を開いて ${}_5C_2=10$ 種を見比べる必要がある。ゆえに、 ${}_{60}C_2=1,770$ もの大量の二元系状態図を見比べることは現実的ではなく、現状のままではこの手法は大規模な合金探索には不向きといえる。しかし、これらの点をクリアできれば、第一原理計算、CALPHAD 法、及び機械学習の勘所に精通しない研究者であっても手軽に High-entropy alloy design 研究に参入できるようになる。先述した通り、このアイデアは低次状態図の情報を多元系に外挿するものであるため、推測精度や厳密性は詳細な CALPHAD 法や第一原理計算には及ばないが、詳細な実験や計算の前段階の検討対象の決定に関しては十分有効に働く可能性を秘めている。

この手法をさらに発展させるためには、以下の3点を解決する必要がある。1つ目は二元系・三元系(以降、サブシステムと呼称)の状態図の情報を多元系に外挿可能な熱力学的妥当性を明確にすること、2つ目は、多元系高濃度固溶体の状態図本質を明確し、探索指針を精緻化すること、3つ目は、分厚い状態図集を参照せずとも Phase diagram inspection が可能となる手法を模索することである。本論文の第2章、及び第3章でこれらの課題を取り扱う。

1-6. 研究動機 2：多元系高濃度固溶体基複相合金設計

合金ベースとなる多元系高濃度固溶体の決定後は、複相合金展開や状態図研究が必要となる。例えば、従来の Ni 基超合金では、Laves 相や σ 相などの脆性相の導入を回避し、Ni-fcc 母相に fcc 規則相 Ni_3Al-L1_2 相を整合に析出させることで優れた機械的性質を発現してきた。High-entropy alloy design においても fcc- $L1_2$ 組織のような相構成を利用したいが、これまでに報告されてきた多元系化合物は、2019年の段階で Laves 相や σ 相のような脆化要因相が全体の 50% 以上を占めており [1-13]、多元系合金においても適切な元素選択が必要であることが示されている。しかし、多元系高濃度固溶体と比べて多元系化合物の相安定性に注目した研究は少ない。そこで、本研究では多元系化合物、及び多元系合金に導入される第二相の安定性について理解を試みた。これについては第4章、第5章、及び第6章で議論する。

次に、先述した多元系状態図の表記方法の課題を解決する必要が

ある。一般的に用いられる二元系状態図は、横軸に組成、縦軸に温度を取った図で表記される。三元系状態図は二元系と同じように組成と温度の関係を記述すると三角柱となるが、汎用的に用いるものは等温断面図であり、3つの成分元素を各頂点とした三角形で表記される。四元系状態図となると、温度を固定しても二次元で表記できず、4つの成分を頂点とした正四面体で三次元的に表記される。しかし、さらに多元系となると、5つ以上の独立成分を頂点に出来る多面体は存在しないため、三次元的にも表記ができない。このような多元系状態図を視覚的に理解しやすい二次元に落とし込む手段として、多元系状態図をある組成で切り取った等組成断面を用いる手法があるが、多元系では様々な等組成断面の切り方ができてしまう。例えば、CoCrFeMnNi系を擬三元系状態図で表記するのであれば、各頂点を等モル組成としても、CoCrFe-Mn-Ni、CoFe-CrMn-Niなど合計40通りの等組成断面の取り方がある。本論文では、状態図の目的に合わせた合理的な組成断面の取り方を第5章、及び第6章で提案する。

1-7. 研究目的と各章概要

本研究は、多元系高濃度固溶体基複相合金の成分元素選択指針の確立を目的に、本論文を通して、ハイエントロピー合金における安定相の本質、及び主たる相安定性支配要因の解明を目指した。

第2章では1-5節の研究動機1に基づき、Phase diagram inspectionの熱力学的妥当性を明確にするために、多元系高濃度固溶体の自由エネルギー曲線と低次系における固溶体の自由エネルギーの関係性に関して、CALPHAD法(BWG近似)に基づいた考察を行った。

第3章では、第2章で得られた熱力学的知見に基づき、二元系状態図をデータソースに二元一次固溶体の情報を単一の二次元チャートにまとめた拡張 Pettifor マップを作成した。これを用いて、既報の五元系合金の相構成解釈や合金元素探索を行い、Phase diagram inspection法と第2章での考察の有効性を確かめ、五元系等モル固溶体の状態図の本質に迫った。

第4章では1-6節の研究動機2に基づき、多元系金属間化合物の安定化要因について、多元系化合物とサブシステム化合物の関係性から論じた。また、Appendixとして、金属間化合物に対する複数元

素置換が機械的性質に与える効果を論じた。

第5章では CoCrFeMnNi-fcc 合金 (Cantor 合金) に対して、Si や Ti を添加した六元系合金の相平衡を調査し、実際に多元系高濃度固溶体と平衡する第二相の安定性についてサブシステムにおける安定相との関係性から論じた。さらに、Cantor-X 系の状態図を記述する際に最も合理的な組成断面の選択法について論じた。また、Appendix では、Cantor 基 fcc 相に Ti や Si が固溶した際の機械的性質の調査の結果を示した。

第6章では、多元系状態図とサブシステム状態図の類似性にフォーカスし、Cantor-AlTi 七元系における fcc、L1₂、L2₁ 三相の関係性とそれらの安定性の起源について論じた。また、第5章とは異なる切り口から、Cantor-AlTi 系の状態図を記述する際に最も合理的な組成断面についても提案した。

第7章では総括を述べる。

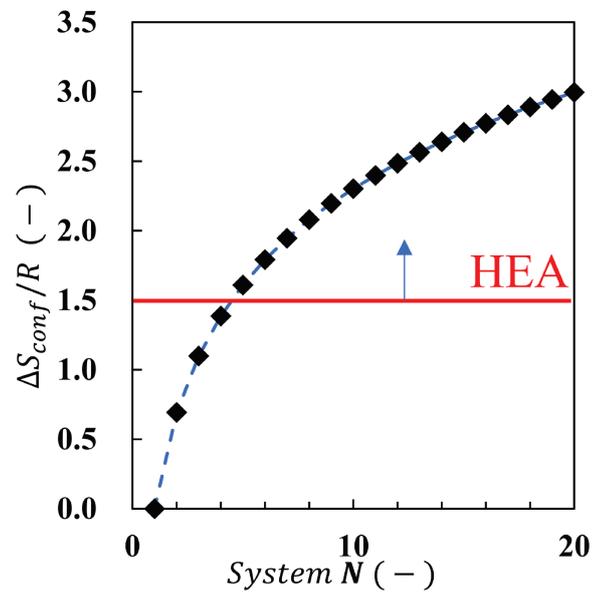


Figure 1-1

Relationship between alloy system and configuration entropy ΔS_{conf} . HEA indicates high-entropy alloys.

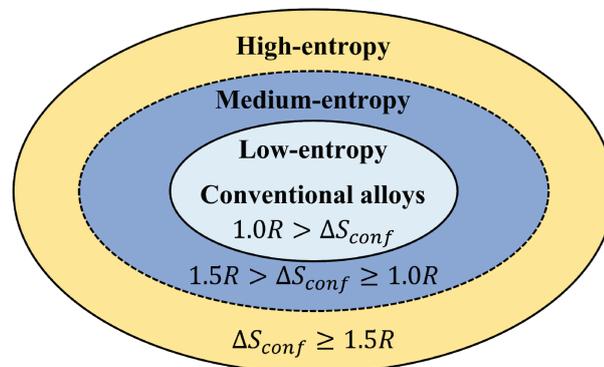


Figure 1-2

Definition of High-entropy alloys, Medium-entropy alloys and Low-entropy alloys [1-5].

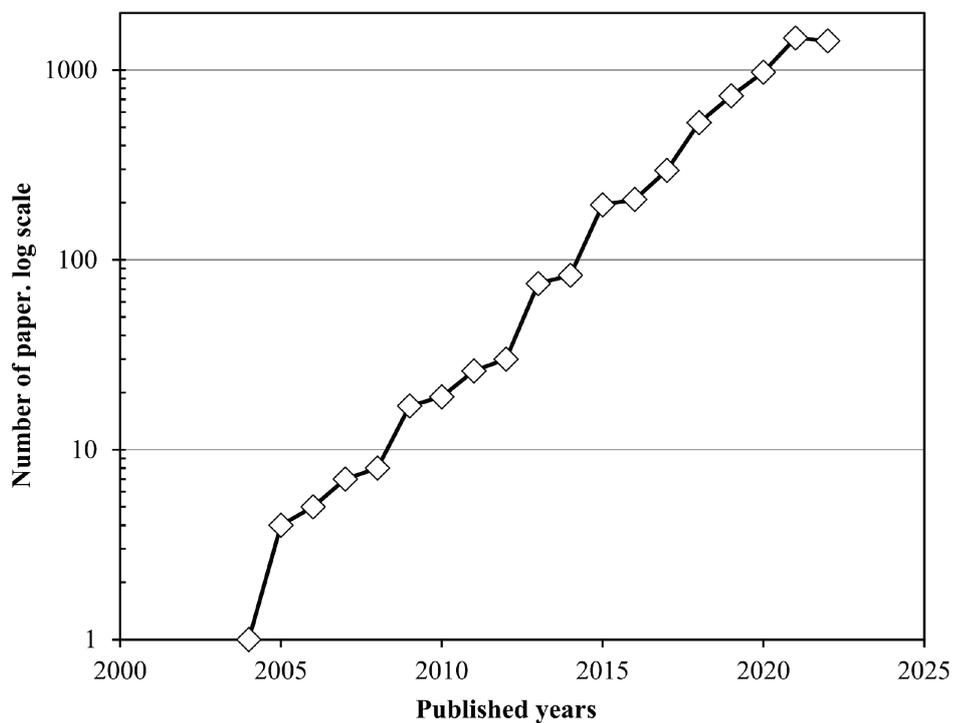


Figure 1-3

Annual publication of paper related to high entropy alloy [1-46].
(Key word “High-entropy-alloy” research date: 2022/11/21)

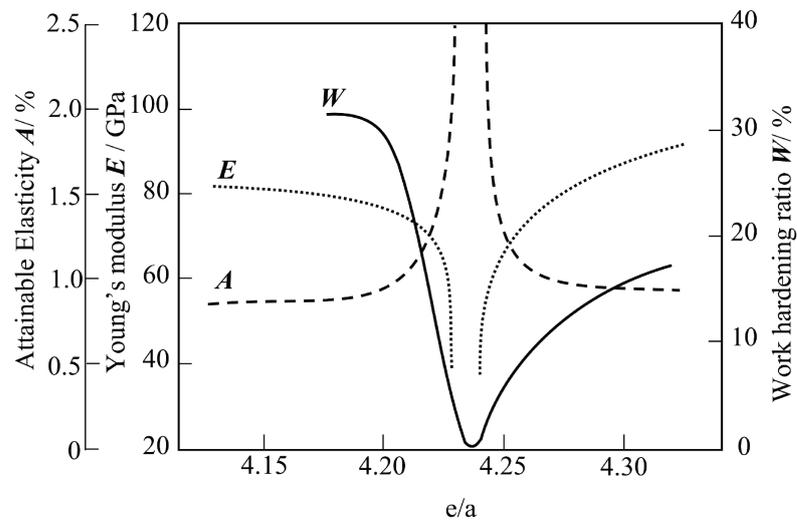


Figure 1-4

Attainable elasticity A , Young's modulus E and Work hardening ratio W of Ti-based alloys [1-11].

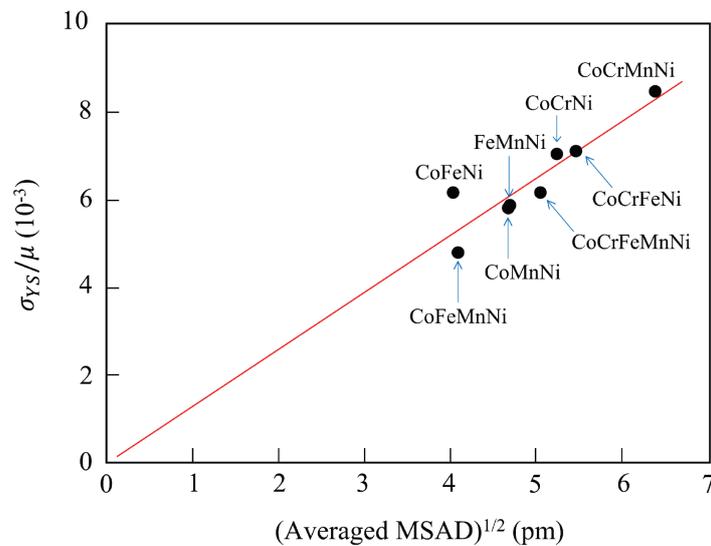


Figure 1-5

Relationship between normalized yield stress σ_{YS} at 0K and average of mean-square atomic displacements (MSAD) in CoCrFeMnNi-based derivative alloys [1-15]. μ indicates shear modulus.

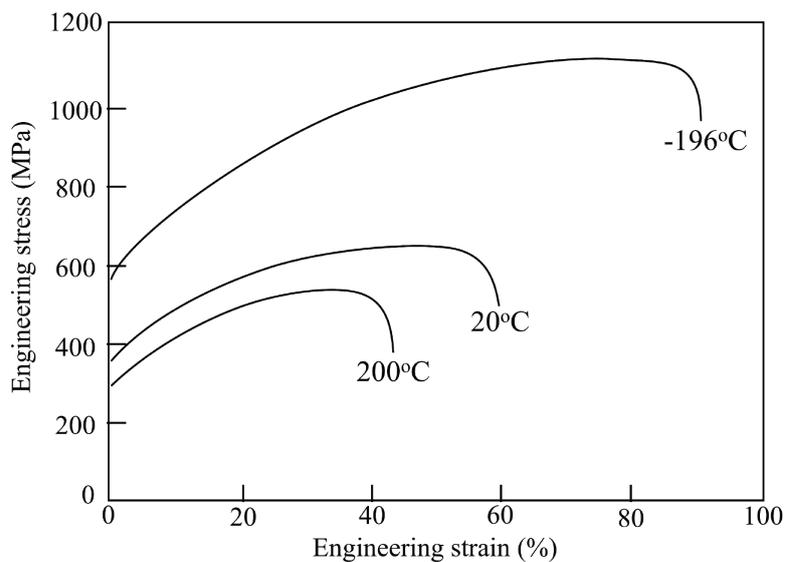


Figure 1-6

Engineering stress – strain curve of the CoCrFeMnNi high entropy alloy with grain size $\approx 4.4 \mu\text{m}$ at -196°C , 20°C , and 200°C [1-20].

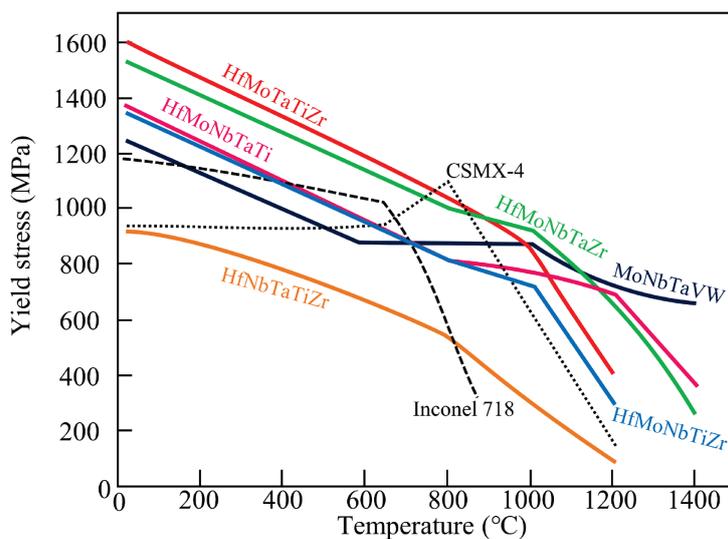


Figure 1-7

Relationship between elevated temperature yield stress and temperature in Hf-Mo-Nb-Ta-Ti-Zr-based alloys, MoNbTaVW alloy, CMSX-4 and Inconel 718 [1-22,23].

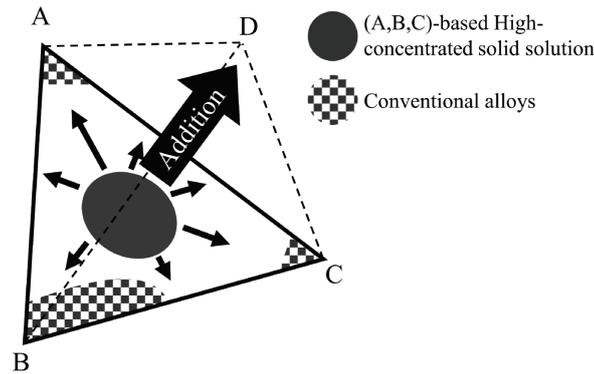


Figure 1-8

Concept of High-entropy alloy design in A-B-C-D quaternary phase diagram tetrahedra.

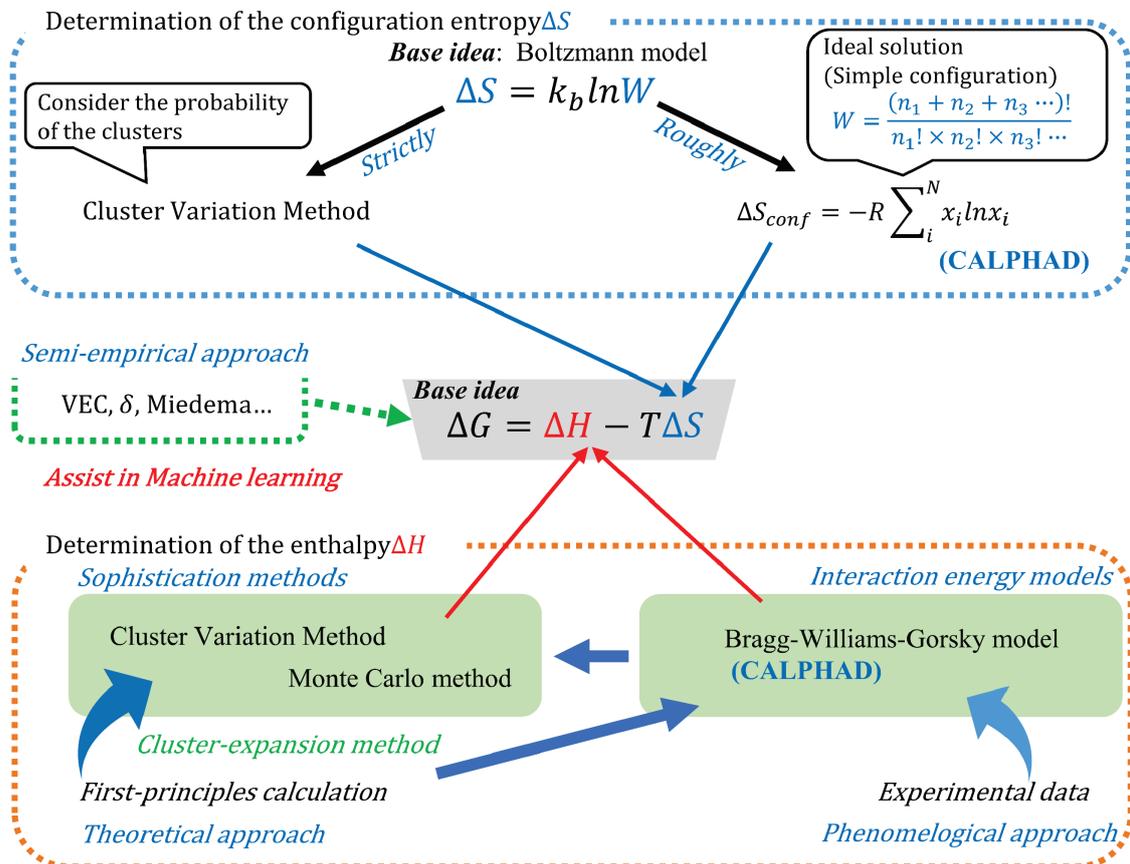


Figure 1-9

Summary of Gibbs free energy descriptions in high entropy alloy design.

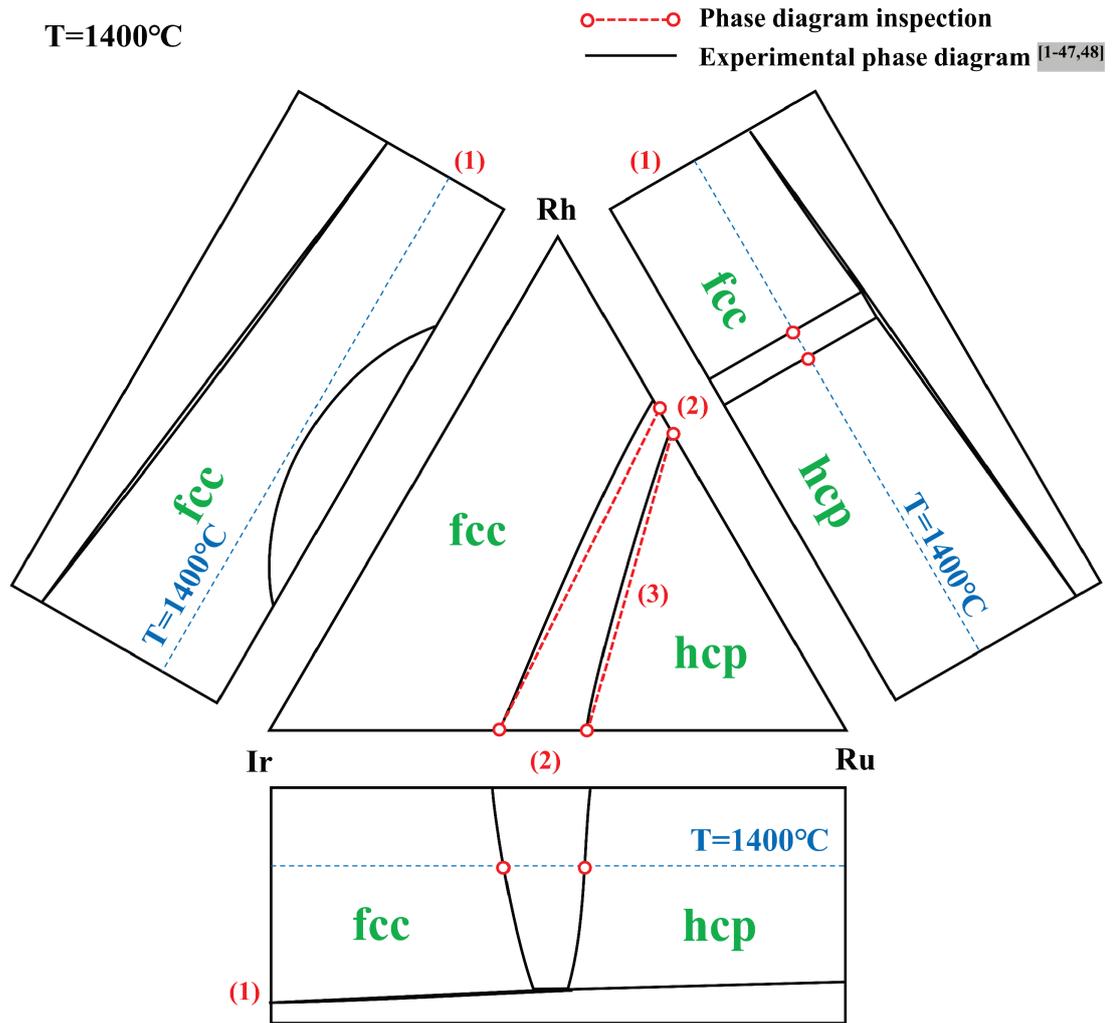


Figure 1-10
Phase diagram inspection for the Ir-Rh-Ru ternary system [1-47,48].

参考文献

- [1-1] 田中良平(2011). 特集 耐熱金属材料：発電機から航空機・自動車まで. *特殊鋼*, 60(6), 2-7.
- [1-2] Cantor, B., Chang, I. T. H., Knight, P., & Vincent, A. J. B. (2004). Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering A*, 375-377(1-2 SPEC. ISS.), 213-218.
- [1-3] Senkov, O. N., Scott, J. M., Senkova, S. v., Miracle, D. B., & Woodward, C. F. (2011). Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(20), 6043-6048.
- [1-4] Yeh, J. W., Chen, S. K., Lin, S. J., Gan, J. Y., Chin, T. S., Shun, T. T., Tsau, C. H., & Chang, S. Y. (2004). Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*, 6(5), 299-303.
- [1-5] Yeh, J. W. (2013). Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys. *JOM*, 65(12), 1759-1771.
- [1-6] Yeh, J. W. (2006). Recent progress in high-entropy alloys. *Annales de Chimie: Science Des Materiaux*, 31(6), 633-648.
- [1-7] Gao, M. C., Yeh, J. W., Liaw, P. K., & Zhang, Y. (2016). *High-Entropy-Alloys Fundamentals and Applications*. Switzerland: Springer.
- [1-8] Miracle, D. B. (2017). High-Entropy Alloys: A Current Evaluation of Founding Ideas and Core Effects and Exploring "Nonlinear Alloys." *JOM*, 69(11), 2130-2136.
- [1-9] Tsai, K. Y., Tsai, M. H., & Yeh, J. W. (2013). Sluggish diffusion in Co-Cr-Fe-Mn-Ni high-entropy alloys. *Acta Materialia*, 61(13), 4887-4897.
- [1-10] Ranganathan, S. (2003). Alloyed pleasures: Multimetallic cocktails. *CURRENT SCIENCE*, 85(10), 1404-1406.
- [1-11] 倉本 繁, 古田 忠彦, 黄 晟煥, 陳 榮, 西野 和彰, 斎藤 卓(2004). ゴムメタルの塑性変形. *まてりあ*. 43(10). 840-844.
- [1-12] Otto, F., Yang, Y., Bei, H. & George, E. P. (2013). Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys. *Acta Materialia*, 61(7), 2628-2638.
- [1-13] Tsai, M. H., Tsai, R. C., Chang, T., & Huang, W. F. (2019). Intermetallic phases in high-entropy alloys: Statistical analysis of their prevalence and structural inheritance. *Metals*, 9(2), 1-18.
- [1-14] Wu, Z., Bei, H., Pharr, G. M., & George, E. P. (2014). Temperature dependence of the mechanical properties of equiatomic solid solution alloys with face-centered cubic crystal structures. *Acta Materialia*, 81, 428-441.
- [1-15] Okamoto, N. L., Yuge, K., Tanaka, K., Inui, H., & George, E. P. (2016). Atomic displacement in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy - A scaling factor to predict solid solution strengthening. *AIP Advances*, 6(12), 125008.
- [1-16] Owen, L. R., Pickering, E. J., Playford, H. Y., Stone, H. J., Tucker, M. G., & Jones, N. G. (2017). An assessment of the lattice strain in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy. *Acta Materialia*, 122, 11-18.
- [1-17] Chen, J., Zhou, X., Wang, W., Liu, B., Lv, Y., Yang, W., Xu, D., & Liu, Y. (2018). A review on fundamental of high entropy alloys with promising high-temperature properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 760, 15-30.
- [1-18] Dąbrowa, J., Zajusz, M., Kucza, W., Cieślak, G., Berent, K., Czeppe, T., Kulik, T. & Danielewski, M. J. (2019). Demystifying the sluggish diffusion effect in high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 783, 193-207.
- [1-19] Vaidya, M., Trubel, S., Murty, B. S., Wilde, G., & Divinski, S. v. (2016). Ni tracer diffusion in CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 688, 994-1001.
- [1-20] Otto, F., Dlouhý, A., Somsen, C., Bei, H., Eggeler, G., & George, E. P. (2013). The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *Acta Materialia*, 61(15), 5743-5755.
- [1-21] 日本金属学会 (2004). 改定4版 金属データブック. 丸善株式会社.

-
- [1-22] Senkov, O. N., Wilks, G. B., Scott, J. M., & Miracle, D. B. (2011). Mechanical properties of $\text{Nb}_{25}\text{Mo}_{25}\text{Ta}_{25}\text{W}_{25}$ and $\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Mo}_{20}\text{Ta}_{20}\text{W}_{20}$ refractory high entropy alloys. *Intermetallics*, 19(5), 698–706.
- [1-23] Tseng, K. K., Juan, C. C., Tso, S., Chen, H. C., Tsai, C. W., & Yeh, J. W. (2019). Effects of Mo, Nb, Ta, Ti, and Zr on mechanical properties of equiatomic Hf-Mo-Nb-Ta-Ti-Zr alloys. *Entropy*, 21(1).
- [1-24] Gludovatz, B., Hohenwarter, A., Catoor, D., Chang, E. H., George, E. P., & Ritchie, R. O. (2014). A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications. *Science*, 345(6201), 1153–1158.
- [1-25] Laplanche, G., Kostka, A., Horst, O. M., Eggeler, G., & George, E. P. (2016). Microstructure evolution and critical stress for twinning in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy. *Acta Materialia*, 118, 152–163.
- [1-26] Joo, S. H., Kato, H., Jang, M. J., Moon, J., Tsai, C. W., Yeh, J. W., & Kim, H. S. (2017). Tensile deformation behavior and deformation twinning of an equimolar CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *Materials Science and Engineering A*, 689, 122–133.
- [1-27] Yang, C. L., Zhang, Z. J., Cai, T., Zhang, P., & Zhang, Z. F. (2015). Recovery of strain-hardening rate in Ni-Si alloys. *Scientific Reports*, 5.
- [1-28] Chang, H., Zhang, T. W., Ma, S. G., Zhao, D., Xiong, R. L., Wang, T., Li, Z. Q., & Wang, Z. H. (2021). Novel Si-added CrCoNi medium entropy alloys achieving the breakthrough of strength-ductility trade-off. *Materials and Design*, 197 109202.
- [1-29] Gutierrez-Urrutia, I., & Raabe, D. (2011). Dislocation and twin substructure evolution during strain hardening of an Fe-22 wt.% Mn-0.6 wt.% C TWIP steel observed by electron channeling contrast imaging. *Acta Materialia*, 59(16), 6449–6462.
- [1-30] Xiong, R., Peng, H., Wang, S., Si, H., & Wen, Y. (2015). Effect of stacking fault energy on work hardening behaviors in Fe-Mn-Si-C high manganese steels by varying silicon and carbon contents. *Materials and Design*, 85, 707–714.
- [1-31] 小山 元道, 澤口 孝宏, 津崎 兼彰 (2012). Fe-Mn-C オーステナイト鋼の TWIP 効果と塑性不安定条件. *鉄と鋼*, 98(6), 229-236.
- [1-32] 阿部 太一 (2019). 材料設計計算工学 計算熱力学編 CALPHAD 法による熱力学計算および解析. 内田老鶴圃.
- [1-33] 乾 晴行 (2020). ハイエントロピー合金: カクテル効果が生み出す多彩な新物性. 内田老鶴圃.
- [1-34] Thermo-Calc Software, *TSC High Entropy Alloys (TCHEA6) Technical Information* (6/3/2022 version). Electronic copies available at <https://thermocalc.com/products/databases/high-entropy-alloys/>
- [1-35] CompuTherm LLC, *Pandat™ 2022 Database Manual PanHEA* (2022 version). Electronic copies available at <https://compuharm.com/panhea>.
- [1-36] The Minerals, Metals & Materials Society (TMS), *Defining Pathways for Realizing the Revolutionary Potential of High Entropy Alloys* (2021). Electronic copies available at www.tms.org/HEApathways.
- [1-37] 前園 涼, 市場 友宏 (2020). 動かして理解する 第一原理電子状態計算: DFT パッケージによるチュートリアル. 森北出版
- [1-38] Ellner, M. and Predel, B. (1995). *Chapter 5 Bond Characterization from Thermodynamic Properties*. In Westbrook, J. H. and Fleischer, R. L. (Ed.), *INTERMETALLIC COMPOUNDS Principles and Practice Volume 1 Principles* (91-125). John Wiley & Sons, Tokyo.
- [1-39] Boer, F. R. de, Boom, R., Mattens, W. C. M., Miedema, A. R. and Niessen, A. K (1989). *Cohesion In Metals Transition Metal Alloys*. North-Holland Physics Publishing, Netherlands.
- [1-40] Zhang, R. F., Zhang, S. H., He, Z. J., Jing, J., & Sheng, S. H. (2016). Miedema Calculator: A thermodynamic platform for predicting formation enthalpies of alloys within framework of Miedema's Theory. *Computer Physics Communications*, 209, 58–
-

- 69.
- [1-41] Guo, S., Ng, C., Lu, J., & Liu, C. T. (2011). Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys. *Journal of Applied Physics*, 109(10).
- [1-42] Tsai, M.H., Fan, A.C., Wang, H.A. (2017). Effect of atomic size difference on the type of major intermetallic phase in arc-melted CoCrFeNiX high-entropy alloys. *J Alloys Compd.* 695, 1479-1487.
- [1-43] Zhou, Z., Zhou, Y., He, Q., Ding, Z., Li, F., & Yang, Y. (2019). Machine learning guided appraisal and exploration of phase design for high entropy alloys. *Npj Computational Materials*, 5(1).
- [1-44] Lee, S. Y., Byeon, S., Kim, H. S., Jin, H., & Lee, S. (2021). Deep learning-based phase prediction of high-entropy alloys: Optimization, generation, and explanation. *Materials and Design*, 197.
- [1-45] Roy, A., & Balasubramanian, G. (2021). Predictive descriptors in machine learning and data-enabled explorations of high-entropy alloys. *Computational Materials Science*, 193.
- [1-46] Clarivate Analytics, Web of Science (<https://apps.webofknowledge.com>).
- [1-47] Okamoto, H. (2010), *DESK Handbook: Phase diagram for Binary Alloys, 2nd edn.* ASM international, Ohio.
- [1-48] Villars, P., Prince, A. & Okamoto, H. (1995). *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams, vol. 9, 1st edn.* ASM international, Ohio.
-

第2章 ハイエントロピー合金の熱力学

2-1. 緒論

本章では、Phase-diagram inspection 法、すなわち低次状態図情報を多元系に外挿可能な熱力学的妥当性について論じる。第1章の Fig. 1-9 で紹介したようにギブスの自由エネルギー曲線の記述に関しては精度の異なる多くの手法がある。本章では自由エネルギー曲線を最もシンプルに記述する CALPHAD 法の理論をベースに、多元系と各構成元素から成る二元系・三元系(サブシステム)の関係性を議論する。まず、2-2 節では二元系の熱力学モデル、2-3 節では化合物相の熱力学モデル、2-4 節では三元系以上の多元系でのモデルを紹介する。2-5 節では、サブシステムと多元系間の熱力学的関係性について議論する。

2-2. 二元系の熱力学モデル

第1章でも述べた様に CALPHAD 法の基本は、①原子配列が完全にランダム、②原子間相互作用が第一近接間にのみ働くという2つの仮定の下に成立する BWG 近似 (Brag-Williams-Gorsky 近似) である^[2-1]。BWG 近似では、元素 A、B から成る二元固溶体 α 相の自由エネルギー G_m^α は次の式(4)で記述される。

$$G_m^\alpha = \sum_{i=A}^B {}^0G_m^{\alpha-i} x_i + \Delta H_{mix} - T\Delta S_{conf} \quad (4)$$

ここで、 ${}^0G_m^{\alpha-i}$ は α 構造を持つ純金属 i の標準生成自由エネルギー、 x_i は元素 i の組成(ただし、 $\sum x_i = 1$)、 ΔH_{mix} は混合エンタルピー、 T は温度、 ΔS_{conf} は第1章 式(3)で定義した混合エントロピーである。実際の CALPHAD 計算では、さらに元素の磁性によるエネルギー寄与(磁気過剰自由エネルギー)などを考慮することもあるが、本論文では元素の混合により生じる自由エネルギー変化のみを考慮する。以降、式(4)の各項をそれぞれ、エンドメンバー項、混合エンタルピー項 ΔH_{mix} 、混合エントロピー項 ΔS_{conf} と呼称する。 ΔH_{mix} 項は二元素の混合に伴う自由エネルギー変化を表す項であり、第一近接間相互

作用のみを考慮した場合、A-Bの混合によるエネルギー変化を表す相互作用パラメータ $\Omega_{A,B}$ を用いて、式(5)で記述される。

$$\Delta H_{mix} = \Omega_{A,B} x_A x_B \quad (5)$$

この場合、 $\Omega_{A,B}$ は一つの定数である。しかし、第1章でも述べた様に、CALPHAD法のデータソースである実験データには第二近接間以上の相互作用も含まれるため、各実験データより求められる $\Omega_{A,B}$ は組成依存性を有する。この課題をクリアするために、実際のCALPHAD法では、式(6)のようなRedlich-Kister級数を用いて、相互作用パラメータの組成依存性を記述する^[2-1]。

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=A}^B \sum_{j>i} x_i x_j \left[\sum_{k=0}^n L_{i,j}^{(k)} (x_i - x_j)^k \right] \quad (6)$$

ここで、 $L_{A,B}^{(k)}$ は相互作用パラメータを表しており、展開数 k 毎に異なった値 $L_{A,B}^{(k)}$ が与えられる。ここで、 $L_{A,B}^{(0)} = \Omega_{A,B}$ であり、 $n=0$ の時、式(5)は式(6)と一致する。これら、式(3)と式(5)を式(4)に代入することで、二元固溶体相の自由エネルギー曲線の記述が可能になる。

2-3. 化合物相の熱力学モデル

次に、化合物相の熱力学モデルを述べる。NaClや Al_2O_3 のような化学量論組成のみで安定な定比化合物 $A_p B_q$ 、いわゆるラインコンパウンドの自由エネルギーは $A_p B_q$ の生成熱 $\Delta H_{A_p B_q}^{for}$ を用いて以下の式(7)で記述される^[2-1]。

$$G_m^{A_p B_q} = p \cdot {}^o G_m^{\alpha-A} + q \cdot {}^o G_m^{\beta-B} + \Delta H_{A_p B_q}^{for} \quad (7)$$

${}^o G_m^{\alpha-A}$ と ${}^o G_m^{\beta-B}$ には元素AとBが単体で最も安定な相の標準生成自由エネルギーを置くことに注意されたい。また、文献によっては「化合物分子」がアボガドロ数 N_a 個ある時の $\Delta H_{A_p B_q}^{for}$ で報告されている場合があるが、本論文で生成熱に言及した際には「化合物を構成する元素の個数」が N_a 個ある場合の $\Delta H_{A_p B_q}^{for}$ で定義する。

一方、NiAl-B2相やNbCr₂-Laves相などの組成幅を有する不定比化合物においては、各サイト(副格子)内の原子混合によるエネルギー寄与 $\Delta H_{mix} \cdot \Delta S_{conf}$ を考えなければならない。先述したように、

BWG 近似はランダムな原子配列が前提となる。この BWG 近似のアイデアを原子配列に規則性を持ちつつも、各サイト内で原子混合による過剰自由エネルギーが生じる不定比化合物に適応するために、CALPHAD 法では各副格子(サイト)毎エネルギー変化を個別に計算し、それらを足し合わせることで化合物の自由エネルギーを見積もる「副格子モデル」を用いる。副格子モデルでは、系全体における構成元素*i*の組成を表すモル分率 x_i の他に、ある副格子*k*での構成元素*i*の組成分率を表すサイト分率 $y_i^{(k)}$ を考える。例えば、Ni₃Al の Ni のモル分率 x_{Ni} は0.75であるが、Ni の Ni サイト分率、及び Al サイト分率はそれぞれ $y_{Ni}^{(Ni)} = 1.0$ 、 $y_{Ni}^{(Al)} = 0$ となることに注意されたい。副格子(1)・(2)から成る組成式 $(A,B)_p^{(1)}(C,D)_q^{(2)}$ の不定比二元化合物 β の自由エネルギーは式(8)のように記述される^[2-11]。

$$G_m^\beta = \sum_{i=A}^B \sum_{j=C}^D {}^oG_{i;j}^\beta y_i^{(1)} y_j^{(2)} + \Delta H_{mix} - T\Delta S_{conf} \quad (8)$$

式(4)と同様に、不定比化合物の自由エネルギーもエンドメンバー項、エンタルピー項 ΔH_{mix} 、エントロピー項 ΔS_{conf} の3項から構成される。ただし、エンドメンバー項における ${}^oG_{i;j}^\beta$ は副格子内で複数元素の混合がないときの化合物の自由エネルギーを表している。組成式 $(A,B)_p^{(1)}(C,D)_q^{(2)}$ で表される化合物の場合、 β 構造を有する $A_p^{(1)}C_q^{(2)}$ 、 $A_p^{(1)}D_q^{(2)}$ 、 $B_p^{(1)}C_q^{(2)}$ 、及び $B_p^{(1)}D_q^{(2)}$ の4種類がエンドメンバーになる。

$(A,B)_p^{(1)}(C,D)_q^{(2)}$ 化合物の場合、 ΔH_{mix} 項は式(9)で記述される^[2-11]。

$$\Delta H_{mix} = y_A^{(1)} y_B^{(1)} y_C^{(2)} \sum_{k=0}^n L_{A,B:C}^{(k)} (y_A^{(1)} - y_B^{(1)})^k + y_A^{(1)} y_B^{(1)} y_D^{(2)} \sum_{k=0}^n L_{A,B:D}^{(k)} (y_A^{(1)} - y_B^{(1)})^k + y_C^{(2)} y_D^{(2)} y_A^{(1)} \sum_{k=0}^n L_{A:C,D}^{(k)} (y_C^{(2)} - y_D^{(2)})^k + y_C^{(2)} y_D^{(2)} y_B^{(1)} \sum_{k=0}^n L_{B:C,D}^{(k)} (y_C^{(2)} - y_D^{(2)})^k \quad (9)$$

式(9)の第一項はエンドメンバー： $A_p^{(1)}C_q^{(2)}$ - $B_p^{(1)}C_q^{(2)}$ 間で形成する $(A,B)_p^{(1)}C_q^{(2)}$ における過剰自由エネルギー寄与、すなわち(2)サイトを元素Cで固定した際の(1)サイト内での元素A、及びBの混合によるエネルギー変化を記述している。同様に、第二、三、四項は $(A,B)_p^{(1)}D_q^{(2)}$ 、 $A_p^{(1)}(C,D)_q^{(2)}$ 、 $B_p^{(1)}(C,D)_q^{(2)}$ における混合エンタルピー変化を記述しており、これら個別の混合エンタルピー変化を足し合わせ

ることで、 $(A,B)_p^{(1)}(C,D)_q^{(2)}$ における全体の混合エンタルピー変化を記述する。

ΔS_{conf} 項は、第1章にも示したように組み合わせ数 W の関数で定義される(式(2))。 $(A,B)_p^{(1)}(C,D)_q^{(2)}$ 化合物の場合、この組み合わせ数 W は(熱振動) \times (サイト(1)の組み合わせ数 W_1) \times (サイト(2)の組み合わせ数 W_2)で表される^[2-2]。ここで熱振動を無視すると、 $\Delta S_{conf} = k_b \ln W = k_b \ln(W_1 \times W_2) = k_b \ln W_1 + k_b \ln W_2$ と表記でき、最終的に各サイト内の混合エントロピーを組成比で重み付けた式(10)の形で表記される^[2-1]。

$$\Delta S_{conf} = -R \left(\frac{p}{p+q} \sum_{i=A}^B y_i^{(1)} \ln y_i^{(1)} + \frac{q}{p+q} \sum_{i=C}^D y_i^{(2)} \ln y_i^{(2)} \right) \quad (10)$$

最後に、規則-不規則変態を有する金属間化合物相の熱力学モデルを紹介する。Fe-Al系 B2相など一部の化合物には、固溶体相と同じ結晶構造を有した相がある。bcc構造(A2構造)はランダムな原子配列だが、B2相はbcc構造の体心位置とコーナー位置で原子配列が規則化している。エントロピー寄与が小さい低温では規則相B2が安定となるが、温度上昇に伴いエントロピー効果により規則性が崩れ不規則なbcc相へと変態する。CALPHAD法ではこの規則-不規則変態を有する化合物の自由エネルギーを規則相のエネルギー G^{order} と不規則相 $G^{disorder}$ のエネルギーを用いて、式(11)のように記述する^[2-1]。

$$G_m^{order} = G_m^{disorder} + \Delta G_{ex}^{order} \quad (11)$$

ΔG_{ex}^{order} は規則化に伴う過剰自由エネルギー寄与である。Figure 2-1(a)の模式的図からわかるように、規則相と不規則相の自由エネルギー差が ΔG_{ex}^{order} であり、CALPHAD法では規則相は不規則相の自由エネルギーに由来するものと捉えている^[2-1]。NiAl-B2のようにB2化合物の中には液相まで規則-不規則変態を生じないものもあるが、Figure 2-1(b)に示したように、規則-不規則変態が生ずる前に液相が安定化したと解釈すると、すべて式(11)のアイデアで解釈でき、このアイデアはbcc-B2共晶組織の記述などで用いられている^[2-3]。ランダム固溶体との間に規則-不規則の関係がある化合物は、fcc系:L1₂、L1₀、hcp系:D0₁₉、bcc系:B2、L2₁などがある。

2-4. 三元系以上の固溶体の熱力学モデル

多元系においても N 元系固溶体の自由エネルギー G_m^Y はエンドメンバー項、 ΔH_{mix} 項、 ΔS_{conf} の三項で記述される式(12) [2-2,4]。

$$G_m^Y = \sum_{i=A}^N {}^oG_m^{Y-i} x_i + \Delta H_{mix} - T\Delta S_{conf} \quad (12)$$

ここで、 ΔS_{conf} 項は第 1 章の式(3)で定義され、 ΔH_{mix} は式(13)で定義される。

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=A}^N \sum_{j>i} \Omega_{i,j} x_i x_j + G^{Higher} \quad (13)$$

実際には、Redlich-Kister 級数を用いられるがここでは簡略化のため、単純な BWG 近似で記述した。 ΔH_{mix} 項には二元系相互作用パラメータ(式(4))に加えて、三元系以上の高次の相互作用を表す G^{Higher} 項が加算されている。例えば、A-B-C 三元系固溶体では、 G^{Higher} は式(14)の形で記述される。

$$G^{Higher} = x_A x_B x_C \left[{}^{(A)}L_{A,B,C} x_A + {}^{(B)}L_{A,B,C} x_B + {}^{(C)}L_{A,B,C} x_C \right] \quad (14)$$

ここで、 ${}^{(A)}L_{A,B,C}$ は元素 A の三元素間相互作用パラメータである。現状の CALPHAD 法では四元素間の相互作用は非常に小さいと考え、N 元系の G^{Higher} 項は式(14)を拡張し、構成元素の各三元系パラメータを足し合わせたものが用いられている [2-4,5]。

$$G^{Higher} = \sum_{i=A}^N \sum_{i>j} \sum_{j>k} x_i x_j x_k \left[{}^{(i)}L_{i,j,k} v_i + {}^{(j)}L_{i,j,k} v_j + {}^{(k)}L_{i,j,k} v_k \right] \quad (15)$$

ここで、 $v_i = x_i + (1 - x_i - x_j - x_k)/3$ 、 $v_j = x_j + (1 - x_i - x_j - x_k)/3$ 、 $v_k = x_k + (1 - x_i - x_j - x_k)/3$ である。

2-5. 多元系とサブシステムの熱力学的関係性の考察

2-4 節では多元系固溶体の自由エネルギーがエンドメンバー項、 ΔH_{mix} 項および ΔS_{conf} 項の 3 項で記述できることを紹介した(式(12))。これより、各項が自由エネルギーに与える寄与について議論する。

まずは、エントロピー項 ΔS_{conf} の寄与について議論する。第1章で議論したように、 ΔS_{conf} は成分元素数 N に伴い増大する(式(3) Fig.1-1)。二元系と比べて大きなエントロピー効果を有することから、High-entropy effect 仮説が提案され^[2-6,7]、原子配列がランダムで ΔS_{conf} の効果を最も受けやすい固溶体相が最も安定になると考えられてきた。しかし、安定相選択では無数に存在する自由エネルギーのうち、最も低いものが安定相として選択されるため、固溶体相の ΔS_{conf} のみの議論では不十分である。Yehは、五元系等モル固溶体の ΔS_{conf} が $1.63R$ となり、この値はNiAl、TiAlの生成エンタルピーを融点で除した値の $\Delta S_{conf}=1.38R$ 、 $2.06R$ に匹敵することから、High-entropy effect 仮説を説いた^[2-6]。しかし、相平衡を考える上では、式(7)と(12)を比較すべきである。ここで、 $1.63R$ に温度 T を乗じ、自由エネルギーに与える寄与を計算すると、 $1000K$ で -13.4 kJ/mol、 $2000K$ で -26.8 kJ/molとなる。これを化合物の生成熱 ΔH_{ApBq}^{for} と比較してみると、例えばNiAl-B2の生成熱 ΔH_{ApBq}^{for} は -58.8 kJ/molであり^[2-8]、 $1000K$ での ΔS_{conf} 寄与の約4倍の大きさとなる。実際の相平衡を考える際には、各エンドメンバー項や ΔH_{mix} 項も入れて比較する必要があるが(式(7)・(12))、少なくとも、 ΔS_{conf} 項だけでこれら化合物相の大きな生成熱を乗り越えることは非常に困難であることがわかる。従って、全ての構成元素の組み合わせにおいて、 ΔS_{conf} 項の効果だけで固溶体単相が得られるほどの安定化作用は期待できない。

次にエンタルピー項 ΔH_{mix} の寄与を考える。注目すべきは、式(13)・(14)で各相互作用パラメータにかけられている組成要素である。二元系相互作用パラメータ Ω_{ij} には x^2 が乗されるが、三元系相互作用パラメータ ${}^{(i)}L_{i,j,k}$ には x^3v ($\approx x^4$)が乗される。ここに、五元系等モル組成である $x=0.2$ を代入すると、 Ω_{ij} には $x^2=0.04$ が、 ${}^{(i)}L_{i,j,k}$ には $x^3v\sim 0.0026$ が乗されることになる。従って、 Ω_{ij} と ${}^{(i)}L_{i,j,k}$ が同じオーダーの値であれば、二元系相互作用の寄与は多元系相互作用よりも大きな寄与を自由エネルギーに与えることとなる。Table 2-1に実際にアセスメントされた種々の系における相互作用パラメータの一例を示した^[2-9,10]。Table 2-1より ${}^{(i)}L_{i,j,k}$ の値は Ω_{ij} と同程度のオーダー、大きくとも1オーダー以内に収まっている。これに組成要素 x

が乗ざれるため、 ${}^{(i)}L_{i,j,k}$ の寄与は $\Omega_{i,j}$ よりもさらに小さくなる。現状では四元素間以上の G^{Higher} を表すモデルは提案されていないが、おそらくこの組成要素 x によってそのエネルギー寄与はさらに小さくなることが想定される。従って、二元系相互作用項 $\Omega_{i,j}$ が ΔH_{mix} の中で相対的に最も大きな寄与を与える可能性が高い。

最後に、エンドメンバー項の寄与について考える。Figure 2-2に仮想的な A-B 二元系における α 、 β および γ 相の自由エネルギー曲線を示す。これら三本の自由エネルギー曲線は式(4)に図中下部に提示した値を代入することで描画した。 α 相と γ 相では ${}^oG_m^A$ および、 $\Omega_{A,B}$ は同じ値であるが、 ${}^oG_m^B$ の値のみが異なっている。この図より、 ΔH_{mix} や ΔS_{conf} の寄与が同じでも切片に対応する ${}^oG_m^B$ によって、 β 相との相平衡が支配されることが明らかである。従って、固溶体単相のハイエントロピー合金を得るためには、 ΔH_{mix} や ΔS_{conf} の寄与だけでなく、自由エネルギー曲線のベースラインを決定するエンドメンバー項も併せて評価する必要があることがわかる。

これまでの議論をまとめると、多元系固溶体の自由エネルギーの概形は式(16)のように大まかに近似できるだろう。

$$G_m^Y = \sum_{i=A}^N {}^oG_m^{Y-i} x_i + \sum_{i=A}^N \sum_{j>i} \Omega_{i,j} x_i x_j + G^{Higher} \quad (16)$$

前述の考察より、三元系以上の相互作用 G^{Higher} が極端に大きく働かない、すなわち $G^{Higher} \approx 0$ と仮定すると、この式の各項は全て、二元系固溶体のモデルと共通した要素から構成される(式(4))。従って、多元系固溶体の自由エネルギーの概形は、エンドメンバー項の安定性と二元素間に働く相互作用 $\Omega_{i,j}$ の二元系状態図に色濃く表れる要素の足し合わせで表現できることになる。これらの考察から、二元系状態図を用いた Phase diagram inspection 法には「多元系固溶体の主たる相構成支配要因のみに注目する」という熱力学的意味が与えられる。

第1章で紹介した半経験的パラメータ手法の中には“ ΔH_{mix} パラメータ”や Hume-Rothery パラメータのように二元素間の相互作用に注目したものもあるが、これまでに自由エネルギー曲線のベースラインを決定する構成元素におけるエンドメンバー項の安定性に注目

したパラメータは提案されていない。なお、dバンドの占有率と純金属における安定構造(fcc・hcp・bcc)に相関があることがSkriverの研究で示されている^[2-11]。遷移金属のVECはdバンドの電子数と密接に関係した数値であるため、VECパラメータには「価電子数の観点から理論的に安定な結晶構造を推測する」という物理的意味が考えられ、間接的にエンドメンバー項の安定性を考慮できる可能性が期待されるが、同時に、Skriverの研究では、dバンド電子数だけでは第4周期元素における安定構造が説明できないことも示されている。一方で、本研究で注目した二元系状態図を用いたPhase diagram inspection法には、状態図という実験事実に基づき、エンドメンバー項の安定性や二元素間の相互作用を同時に評価できる点で紹介してきた経験的パラメータ手法よりも優れているといえる。もちろん、三元系でのみ安定化する化合物なども多数存在することや、相互作用パラメータに格子定数依存性を持ちうること、さらには「Severe Lattice Distortion effect 仮説」により原子間距離が異なること、すなわち原子位置ごとに二元素間相互作用項の値が異なり得ることなども考えると、全ての現象を二元系の情報のみで説明することは不可能であろう。しかし、サブシステム状態図の情報を用いて、多元系高濃度固溶体の自由エネルギー曲線を評価する手法は、複数の要素が混在する多元系における安定性を解釈する糸口として有効に働くことが期待される。多元系高濃度固溶体の自由エネルギー曲線と二元系状態図に表れる情報との対応関係、及び二元系実験状態図を用いる利点については、第3章でより詳細に述べる。

2-6. 小括

本章では、Phase diagram inspectionの熱力学的妥当性を明確にするために、CALPHAD法の自由エネルギーモデルについて紹介し、多元系固溶体の自由エネルギー曲線を構成する各項の寄与を求め(式(12))、多元系固溶体相とサブシステムとの繋がりについて考察し、以下の4点を確認した。

1. ΔS_{conf} 項の寄与を競合する化合物の生成熱と比較すると、多元系の相平衡を強力に支配する因子とは言えない。

-
2. ΔH_{mix} 項を構成する相互作用パラメータの中で、二元系相互作用パラメータ $\Omega_{i,j}$ が最も大きな寄与を与え得る。
 3. 自由エネルギー曲線の切片にあたるエンドメンバー項により、相平衡は大きく変化し得る。
 4. 1~3の知見より、多元系固溶体の自由エネルギーの概形は式(16)で近似できる。この式の各パラメータはいずれも二元系のパラメータであるため、二元系状態図を用いた Phase diagram inspection 法には「多元系固溶体の主たる相構成支配要因のみに注目する」という熱力学的意味が与えられる。
-

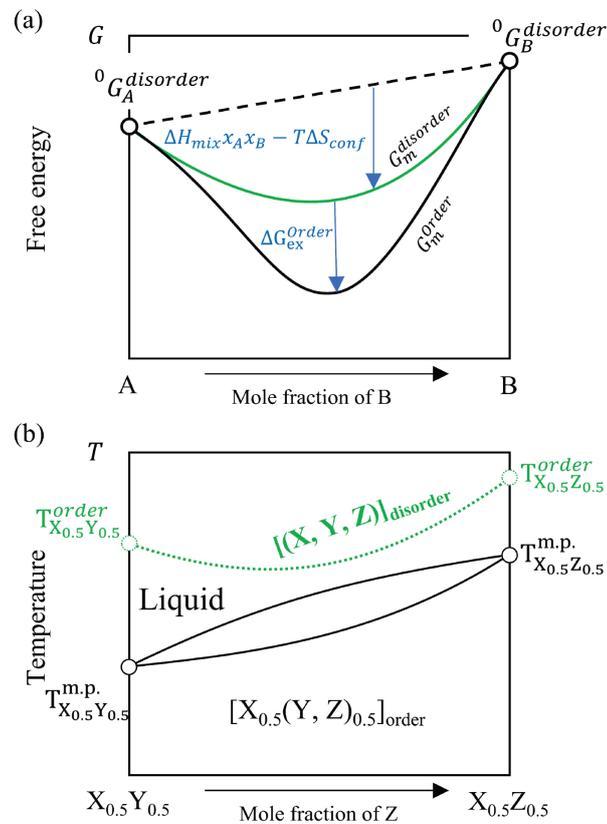


Figure 2-1

Schematic illustrations of (a) free energy curve of disorder and order phases and (b) $X_{0.5}Y_{0.5} - X_{0.5}Z_{0.5}$ pseudo phase diagram, respectively. $X_{0.5}(Y, Z)_{0.5}$ phase is an ordered structure, while (X, Y, Z) phase is a disordered structure. $T_{I_{0.5}J_{0.5}}^{m.p.}$ and $T_{I_{0.5}J_{0.5}}^{Order}$ indicates the melting temperature and the order-disorder transformation temperature of $I_{0.5}J_{0.5}$ compound, respectively.

Table 2-1

Examples of binary interaction parameters $\Omega_{i,j}$ and ternary interaction parameters ${}^{(i)}L_{i,j,k}$ at 1000 K [2-9,10].

Phase	System	Cr-Fe-Ni	kJ/mol	Phase	System	Cr-Ti-V	kJ/mol
bcc	Binary	$\Omega_{Cr,Fe}$	11	bcc	Binary	$\Omega_{Cr,Ti}$	7
		$\Omega_{Cr,Ni}$	5			$\Omega_{Cr,V}$	-12
		$\Omega_{Fe,Ni}$	-2			$\Omega_{Ti,V}$	7
	Ternary	${}^{(Cr)}L_{Cr,Fe,Ni}$	16		Ternary	${}^{(Cr)}L_{Cr,Ti,V}$	46
		${}^{(Fe)}L_{Cr,Fe,Ni}$	-9			${}^{(Ti)}L_{Cr,Ti,V}$	11
		${}^{(Ni)}L_{Cr,Fe,Ni}$	-17			${}^{(V)}L_{Cr,Ti,V}$	46
fcc	Binary	$\Omega_{Cr,Fe}$	3				
		$\Omega_{Cr,Ni}$	-5				
		$\Omega_{Fe,Ni}$	-9				
	Ternary	${}^{(Cr)}L_{Cr,Fe,Ni}$	0				
		${}^{(Fe)}L_{Cr,Fe,Ni}$	-7				
		${}^{(Ni)}L_{Cr,Fe,Ni}$	48				

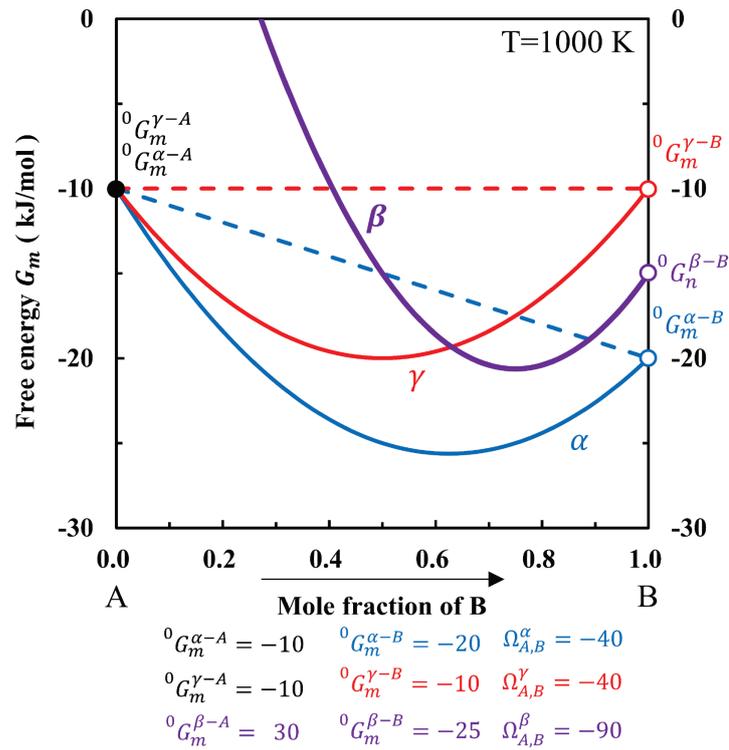


Figure 2-2

Free energy curves of α , β and γ phases at 1000K. These curves are drawn by substituting the values in the lower part of the figure into Eq.(4) and (5).

参考文献

- [2-1] 阿部 太一 (2019). 材料設計計算工学 計算熱力学編 CALPHAD 法による熱力学計算および解析. 内田老鶴圃.
- [2-2] Nishizawa, T (2008). *Thermodynamics of Microstructures*. ASM International, Ohio.
- [2-3] Tang, B., Cogswell, D. A., Xu, G., Milenkovic, S., & Cui, Y. (2016). The formation mechanism of eutectic microstructures in NiAl-Cr composites. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(29), 19773–19786.
- [2-4] Mao, H., Chen, H. L., & Chen, Q. (2017). TCHEA1: A Thermodynamic Database Not Limited for “High Entropy” Alloys. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 38(4), 353–368.
- [2-5] 乾 晴行 (2020). ハイエントロピー合金: カクテル効果が生み出す多彩な新物性. 内田老鶴圃.
- [2-6] Yeh, J. W., Chen, S. K., Lin, S. J., Gan, J. Y., Chin, T. S., Shun, T. T., Tsau, C. H., & Chang, S. Y. (2004). Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*, 6(5), 299–303.
- [2-7] Yeh, J. W. (2006). Recent progress in high-entropy alloys. *Annales de Chimie: Science Des Materiaux*, 31(6), 633–648.
- [2-8] Hultgren, H., Desai, P. D., Hawkins, D. T., Gleiser, M. and Kelley, K. K (1973). *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*. ASM International. Ohio.
- [2-9] Miettinen, J. (1999). Thermodynamic reassessment of Fe-Cr-Ni system with emphasis on the iron-rich corner. *Calphad*, 23(2), 231–248.
- [2-10] Ghosh, G. (2002). Thermodynamic and Kinetic Modeling of the Cr-Ti-V System. *Journal of Phase Equilibria*, 23(4), 310–328.
- [2-11] Skriver, H. L. (1985). Crystal structure from one-electron theory. *Phys. Rev. B*, 31(4), 1909-1923.
-

第3章 多元系高濃度固溶体探索のための

Pettifor 型結晶構造マップの拡張

3-1 緒論

第2章では BWG 近似に基づき多元系高濃度固溶体の自由エネルギー曲線について議論し、Phase diagram inspection 法の熱力学的妥当性を論じた。多元系高濃度固溶体の自由エネルギー曲線の概形はエンドメンバー項 $\sum_i^N {}^oG_m^i x_i$ と二元素間相互作用項 $\sum_i^N \sum_{j>i} \Omega_{ij} x_i x_j$ で記述可能なことを結論付け (式(16))、多元系高濃度固溶体の主たる安定性支配要因を実験状態図から読み取る Phase diagram inspection 法には、より精密な計算や実験の前段階での検討候補スクリーニングに十分な効果が期待できる。

本章では、Phase diagram inspection 法を用いた高濃度固溶体の探索方針の精緻化を行う。そのためには、多元系等モル固溶体の状態図的本質を明確にする必要がある。ここでの状態図的本質とは、多元系等モル組成で形成する高濃度固溶体の相領域と各構成元素単体ベースの固溶体（一次固溶体）との関係性である。例えば、五元系等モル固溶体の HfNbTaTiZr-bcc 合金、及び MoNbTaVW-bcc 合金^[3-1,2]では全ての構成元素が bcc 金属である^[3-3]。しかし、同じく五元系等モル固溶体である CoCrFeMnNi-fcc 合金^[3-4]では、構成元素のうち Co と Ni は fcc 金属であるが、Cr は bcc 金属であり、Fe と Mn は bcc と fcc の両方の構造を有する^[3-3]。さらに、全ての構成元素で共通した構造が安定でも、CoCuFeMnNi 合金や CrNbTaTiZr 合金のように複相合金となるケースも報告されている^[3-5,6]。このように、構成元素と多元系合金における相構成の関係は単純ではなく、自由エネルギー理論に基づいた検討が必要である。本研究では五元系等モル固溶体の状態図的本質について追及し、五元系等モル組成で高濃度固溶体を形成する構成元素の組み合わせ条件について検討を行った。

加えて、Phase diagram inspection 法をより簡便に行う方法も模索しなければならない。第1章でも述べた様に、Phase diagram inspection 法の基本はサブシステム状態図情報の外挿で、多元系状態図を類推することにある。例えば、二元系状態図を用いれば、多元系合金における成分元素の組み合わせ総数 ${}_{60}C_5 \approx 540$ 万の問題を ${}_{60}C_2 = 1,770$ まで縮小することができるが、一つの五元系合金につき、 ${}_5C_2 = 10$ 種の二元系状態図を検討しなければならない。現状のままでは状態図集を開いて個別に検討する必要がある、類推に非常に時間を要してしまう。従って、この 1,770 種の二元系状態図の情報を理解しやすい形へと視覚化して整理することが重要と考えた。視覚的に理解しやすい形で表現された成分元素選択指針は、目標の相構成となる成分元素を容易に探索可能となることはもちろん、二元系・三元系状態図のようにそれを眺めるだけで新しい材料構成を着想できるようになるだろう。そのためには、すべての情報が一つの二次元フォーマット内に収納されていることがベストである。本研究ではそのフォーマットとして、Pettifor 型結晶構造マップ^[3-7-9]に注目した。Pettifor 型結晶構造マップについては、3-2-2 節で詳細に述べる。

本章では、複数の二元系状態図の情報を単一の二次元フォーマットに収めたチャートである「拡張 Pettifor マップ」を作成した。このチャートを用いて Phase diagram inspection 法を実施することで、多元系高濃度固溶体の状態図的本質を明確化し、それに基づいた多元系高濃度固溶体の探索指針を得ることが本章の目的である。3-2-1 節では、チャートを作成する上で二元系状態図から取得する必要のある情報(パラメータ)に関して式(16)に基づいた考察を実施し、「二元系一次固溶体の結晶構造」と「その最大固溶限」の多元系高濃度固溶体の相安定性を評価する 2 つのパラメータを着想した。3-2-2 節では、取得したパラメータの視覚化に Pettifor 型結晶構造マップを用いる利点について論じた。実験状態図から得たパラメータを Pettifor 型結晶構造マップに記述したものが、「拡張 Pettifor マップ」である。3-3-2 節、及び 3-3-3 節ではこれまでに報告された五元系等モル固溶体合金について、「拡張 Pettifor マップ」を用いた解釈を行い、五元系等モル固溶体の状態図的本質に迫

り、五元系高濃度固溶体の探索指針を提案した。3-3-4節では、得られた探索指針に基づき新規合金探索を行った。

3-2 研究方法

3-2-1 二元系状態図を利用する熱力学的意味と取得したパラメータ

本節では、第2章で結論付けた多元系高濃度固溶体の自由エネルギーの概形(式(16))と Phase diagram inspection 法の熱力学的意味に基づき、多元系高濃度固溶体を探索するために取得するパラメータについて考える。

まずは、自由エネルギー曲線のベースラインを決定するエンドメンバー項 $\sum_{i=A}^N {}^0G_m^{\gamma-i} x_i$ について考える。固溶体相の場合、そのエンドメンバーは各構成元素単体(純金属)に対応する。多元系高濃度固溶体 γ のエンドメンバー項は $\sum_{i=A}^N {}^0G_m^{\gamma-i} x_i$ で表されるため、 γ 相の自由エネルギー曲線のベースラインは各構成元素における γ 構造の標準自由エネルギー ${}^0G_m^{\gamma}$ を単純に線形で結んだものになる。このことから、共通した安定構造 γ を有する元素を複数組み合わせることに、自由エネルギー曲線に与えるエンドメンバー項の寄与を高める効果があるだろう。例えば、bcc 金属を5つ混合した際の fcc・bcc・hcp の安定性を考える。式(12)をベースに考えると、まず、固溶体相の混合のエントロピー項 ΔS_{conf} はいずれの結晶構造においても同じ値をとる。ここで、混合のエントロピー項 ΔH_{mix} による過剰な寄与を結晶構造に依らずに0とした場合、純金属で bcc 相よりも不安定な fcc 相や hcp 相が多元系で安定化する要素がないことが式(12)よりわかる。すなわち、最も安定なエンドメンバーが、そのまま多元系でも安定相として選択されることとなる。

しかし、エンドメンバーの安定性のみに注目するだけでは多元系高濃度固溶体を得るためには不十分である。式(16)、及び Phase diagram inspection の考えに基づく、5つの元素 A、B、C、D 及び E が五元系等モル固溶体 α を形成するためには、同じ安定構造 α を有する元素 A が五元系等モル固溶体 α と連続固溶体を形成、すなわち、他の4元素 B、C、D、及び E がそれぞれ 20at.% ずつ元素 A の一次固溶体 α に固溶可能でなければならない。この元素 A と五元系等モル固溶体 α の連続固溶体形成を阻害する要因には、 α 相の自由エ

エネルギー曲線のみで完結する混合エンタルピー項 ΔH_{mix} によるものと、他の自由エネルギー曲線との競合によるものの二つが考えられる。**Figure 3-1**に A-B 二元系における、 $T=T_1$ での α 相の自由エネルギー曲線と、その曲線から描かれる A-B 二元系状態図を模式的に示した。溶質 B が溶媒 A の α 相に固溶した一次固溶体において、混合エンタルピー項 ΔH_{mix} が 0 もしくは負であれば、自由エネルギー曲線は U 型を描く一方で、 ΔH_{mix} が正の値をとった場合、自由エネルギー曲線は W 型となり、 α_1 と α_2 の二相平衡が生じる (**Fig.3-1(a)**)。次に、第二相との競合を考えると、 ΔH_{mix} の正負に関わらず、**Fig.3-1(b)**のように α 相よりも安定な他の一次固溶体 β の存在する場合や、**Fig.3-1(c)**のように中間相 θ を形成する場合には、それらの相が等モル組成までの連続固溶体形成を阻害する要因となり得る。

これらの考察から、多元系高濃度固溶体の探索には、各構成元素単体における固溶体相の安定性 (エンドメンバー)、元素混合した場合の相性(ΔH_{mix} 項)、及び連続固溶体形成を阻害する第二相の存在の三つの要素を同時に考慮しなければならないことがわかる。エンドメンバーにおける安定構造は安定化する多元系高濃度固溶体相の結晶構造を類推できるが、構成元素と多元系高濃度固溶体間での連続固溶体形成は担保していない。 ΔH_{mix} 項の正負や第二相の存在は構成元素同士が固溶する可能性を評価できるが、組み合わせた際に安定化する固溶体相の結晶構造までは判断できない。従って、これらの三要素を総合的に評価可能な手法が重要となる。

本研究では、これら三要素を総合的に評価法するためのパラメータとして、二元系状態図に表れる二元一次固溶体の結晶構造と、それに対する溶質元素の最大固溶量に注目した。先述したように、**式(16)**ベースのアイデアでは、元素 A が安定な α 構造を有する場合、五元系等モル固溶体 $A_{20}B_{20}C_{20}D_{20}E_{20}-\alpha$ は「B、C、D 及び E をそれぞれ 20at.%固溶した A の一次固溶体 α 」と見なせる。提案するパラメータの「二元一次固溶体の結晶構造」には間接的なエンドメンバー項の評価の意味があり、形成する多元系高濃度固溶体の結晶構造を予測するために重要となる。また、「A の一次固溶体 α に対する溶質の最大固溶量」には、元素 A に対する他の元素の多量な固溶を阻害する ΔH_{mix} 項の正負や第二相形成の有無を間接的に評価する役割

がある。例えば、A-B 二元系状態図上で A の一次固溶体 α が A_xB_y 化合物や B の一次固溶体 β と二相平衡しても (Fig.3-1)、 α が 20at.%以上の B を固溶できれば、A と B を含んだ五元系等モル組成の合金で α 単相が得られる可能性が高い。

二元系状態図を用いる Phase diagram inspection 法が優れた点は大きく 2 つある。1 つ目は、二元系状態図は複数の自由エネルギーの競合による安定相選択の「結果」を視覚的に示している点である。第 1 章、及び第 2 章で紹介した“VEC パラメータ”や“ ΔH_{mix} ”パラメータ”を用いて固溶体相の自由エネルギー曲線を記述する方法も考えられるが、これらのパラメータは周辺相の安定性までは考慮できない。2 つ目として、二元系では、ほぼ全ての系で統一フォーマットの実験状態図が確立しており、十分なデータソースから同じ密度で情報を取得できる点で優れている。

これらの考えに基づき、Figure 3-2 の周期表上に示した 63 元素から成る実験二元系状態図 1411 種^[3-31]より、二元一次固溶体の結晶構造と、その最大固溶量の情報を取得した。A-20at.%B の相平衡を参照し、高温で固相平衡する一次固溶体の結晶構造と最大固溶限を確認した。20at.%B で固相平衡する一次固溶体がない場合は、純金属の高温で安定な一次固溶体の最大固溶限を参照した。Fig. 3-1 を例にすると (b) では元素 A を溶質とした場合、(結晶構造, 最大固溶限) = (α , 40)、B を溶媒とした場合は (β , 15) となり、(c) では溶媒 A で (δ , 25)、溶媒 B で (α , 15) と評価される。さらにアディショナルなパラメータとして、連続固溶体形成阻害要因についても分類を行った。このパラメータは、ある高濃度固溶体に添加元素を添加し際に導入される第二相の相種を推測する際に有用であり、複相合金展開をする際に重要な情報となる。二元系状態図において、一次固溶体 (Primary Solid Solution) 同士が相平衡する場合は Two-P.S.S. type、化合物や中間固溶体相が一次固溶体と平衡する場合は Intermediate type と区分した。Fig. 3-1 を例にすると、(b) が Two-P.S.S. type であり、(c) が Intermediate-type となる。なお、異なる結晶構造を有する一次固溶体同士が二相平衡する場合 (例えば、Ni-Cr 二元系など^[3-31]) と、同じ結晶構造を有する固溶体同士が二相平衡する場合 (Ag-Cu 二元系など^[3-31]) で熱力学的意味が異なるが

(Fig.3-1)、本分類では分けせず、どちらも Two-P.S.S. type として取り扱った。

3-2-2 Pettifor 型結晶構造マップの固溶体への拡張

本節では、取得したパラメータの視覚化法について検討する。まずは、本研究で注目した Pettifor 型結晶構造マップの概要について説明する。Pettifor は二元化合物の結晶構造を二次元チャート上に示すために、元素が持つ特徴に着目した数値として Chemical Scale とこれを昇順に並べた元素の並び順 Mendeleev number を提案した [3-7-9]。Figure 3-2 に Mendeleev number を周期表上に示した。一般的に用いる原子番号 (Atomic number) が周期表を横断する周期を重視した並び順であるのに対し、Mendeleev number はおおまかに希ガス→アルカリ金属→アルカリ土類金属→希土類→耐火金属→遷移金属→典型元素というように周期表を縦断、族を重視した順番であることがわかる。Pettifor は縦軸と横軸に元素を Mendeleev number 順に並べたチャートを作成し、その中に様々な組成比を持つ二元化合物 A_xB_y の結晶構造をプロットした結晶構造マップ(以降 Pettifor マップ)を作成した [3-7]。Figure 3-3 に A_3B 型化合物用の Pettifor マップを示す。Fig.3-3 は Pettifor が作成したマップを Mendeleev number 49 (Zr) ~85 (Si) の範囲で主要な結晶構造の記述のみ抜粋したものであり [3-7]、縦軸と横軸に構成元素が Mendeleev number 順に並んでいる。また、図中の記号は元素 A と B が 3:1 の割合で混合した際に生成する化合物の結晶構造を示している。図より明らかのように、同じ記号、すなわち同じ結晶構造の化合物を形成する組合せが隣り合って整理されており、成分元素と形成する化合物の結晶構造を容易に対応づけられることがこの Pettifor マップの特徴である。この Pettifor マップは Fig.3-3 のほかにも AB、 A_5B_3 、及び AB_2 などの組成式の化合物でも作成され、いずれのマップでも二元化合物の結晶構造とその成分元素を明確な整理を可能としている [3-7]。

Mendeleev number とそれを用いた Pettifor マップは二元化合物と成分元素の関係の整理に有効であるが、そのベースアイデアである Chemical Scale は Pettifor の経験によって決定された値であり [3-

^{9]}、原子番号と原子の質量数の関係のような物理的な意味はわかっていない。Pettifor は Chemical Scale の決定に際して、電気陰性度、価電子濃度、原子サイズなどの各元素の持つ特徴に注目しつつも、同族元素が類似した性質を有するという Mendeleev 的特徴を重要視したと述べている^[3-9]。このことから、Chemical Scale のアイデアは第1章で紹介した Hume-Rothery 則に準拠していることが想定される^[3-10]。Figure 3-4 に価電子濃度 VEC (Valence Electron Concentration) とポーリングの電気陰性度^[3-11]、C.N.12 原子半径^[3-12]を原子番号と Mendeleev number 順に並べた結果を示す。原子番号で並べた結果 (Fig.3-4(a)) では各パラメータは周期的に変化しているのに対し、Mendeleev number 順に並べると各パラメータは比較的連続的に変化していることが解る (Fig.3-4(b))。原子半径は連続的に減少、VEC は段階的に変化など各パラメータの変化は様々であるが、Mendeleev number はこれら3つのパラメータの変化を総合的に捉えている。従って、Mendeleev number は原子番号よりも、化合物の安定性、すなわち元素間の結合力を整理する順番として適していると判断できる。

Figure 3-5 に Miedema 法を用いて計算された液相の混合エンタルピー $\Delta H_{A_{0.5}B_{0.5}}^{mix}$ を原子番号と Mendeleev number でそれぞれ整理した結果を示す。各数値は HEA の“ ΔH_{mix} パラメータ”としてよく用いられる Miedema 計算より見積もられた「元素 A と B を 1:1 の比率で混合した際の液相の混合エンタルピー $\Delta H_{A_{0.5}B_{0.5}}^{mix}$ 」を引用した^[3-13]。Fig.3-5(a) に示した原子番号による整理では、 $\Delta H_{A_{0.5}B_{0.5}}^{mix}$ は周期的に変化するが、Mendeleev number に基づき整理することで (Fig.3-5(b))、 $\Delta H_{A_{0.5}B_{0.5}}^{mix}$ の傾向を Fig.3-2 の周期表上に示した元素グループごとに明確に整理することができる。例えば、RE-MG や RE-TM の組合せでは $\Delta H_{A_{0.5}B_{0.5}}^{mix}$ は負に非常に大きく、RM-RE の組合せで $\Delta H_{A_{0.5}B_{0.5}}^{mix}$ は正に非常に大きいことが明らかである。一方、RE-RE や RM-RM などの同じグループの組み合わせでは $\Delta H_{A_{0.5}B_{0.5}}^{mix}$ が 0 に近い値をとっている。これらのことから、Mendeleev number を用いた Pettifor 型結晶構造マップは二元素間相互作用を明瞭に視覚化できることがわかる。この結果を踏まえて、本研究では Mendeleev number を二元素状態図情報の整理に適応することを考えた。先述した二元素状

態図より得た3つのパラメータを Pettifor マップのフォーマット上にプロットし、二元一次固溶体の溶媒と溶質の関係性を示したマップを作成した。以降、これを拡張 Pettifor マップと表記する。

3-2-3 実験方法

拡張 Pettifor マップの多元系高濃度固溶体の相構成予測に対する有効性を評価するために、Table 3-1 に示した組み合わせの合金をアーク溶解によって作製した。各元素の組成比率はいずれも等モルである。Series No.1 合金は先行研究で既に報告された組み合わせの再現実験のために作製され、Series No.2 合金は拡張 Pettifor マップにより探索された組合せの合金である。

アーク溶解は、原料を水冷銅ハースに設置し、チャンバー内を拡散ポンプで約 $6.7 \times 10^{-3} \text{Pa}$ まで減圧した後、約 $6.0 \times 10^4 \text{Pa}$ のアルゴン雰囲気下で実施された。全てのインゴットは少なくとも5回以上溶解し、Tiゲッターの溶解を4回の溶融するごとに実施した。

これら溶解したインゴットを、切断後樹脂に包埋したのち、SiC耐水研磨紙で粗研磨し、アルミナ混濁液及びコロイダルシリカで鏡面仕上げを行った。その後、FE-EPMA (JEOL、JXA-8530F 加速電圧 15kV、電流値 $\approx 3.0 \times 10^{-8} \text{A}$) による組成分析と組織観察を行った。本論文における相組成 (Phase composition) とは少なくとも $1 \mu\text{m}$ 以上のサイズを有する相に対して実施した複数の点分析の結果を平均化した結果であり、合金組成 (Alloy composition) とは相組成を決定した観察領域を十分にカバーするような大きなサイズのプローブ径 (直径 $50 \mu\text{m}$) で分析した結果である。合金の結晶構造を同定するため、SiC紙で少なくとも #1000 まで研磨したバルク形状のサンプルを用い、室温で XRD 測定を実施した。XRD 測定は、2種類の異なる装置を使い分けて実施した。2種類の装置の構成の違いを Table 3-2 に示す(註)。どちらの XRD 測定の結果も同じソフトウェア “HighScore Plus” (Panalytical) を用いて解析した。

(注) ヨハンソンミラーを装着した装置はプロファイルから光学的に Cu-K α 2 線が除去されるため、類似した結晶構造を有する合金の相構成の決定に向いている。一方、発散スリットを装着した装置はバックグラウンドの統計変動を抑えられるため、基本格子反射よりピーク強度が低くなる規則化反射の判別に向いている。

3-3 研究結果および考察

3-3-1 拡張 Pettifor マップの全体像

Figure 3-6 に作成した拡張 Pettifor マップの全体像を示した。マップの縦軸は溶媒元素 A、横軸は溶質元素 B であり、これらは Mendeleev number 順にソートされている (Fig.3-2)。各マス内の記号で連続固溶体形成の阻害要因を表しており、マスの色とその濃淡が一次固溶体の結晶構造と最大固溶限を表している。この図を元素のカテゴリに注目すると (Fig.3-2)、RE-MG や RE-TM の組合せではその多くが Intermediate-type の状態図、RM-RE の組合せでは Two P.S.S.-type の状態図となっており、さらに固溶限がほとんどないことから、これらの組み合わせでは多元系高濃度固溶体の形成は期待できない。反対に、RM-RM や TM-TM などの同じカテゴリの組み合わせた際には、TM 同士には濃い赤、RM 同士には濃い青で塗られた領域があり、強い連続固溶体形成傾向が確認できる。また、(溶媒,溶質) = (RM, TM)、(TM, RM) には薄く色が塗られた領域が集中しており、これらはそれぞれの溶媒に 20at.%以上の固溶を示す傾向があることが読み取れる。よって、同じカテゴリの組み合わせ、もしくは RM-TM の組み合わせを用いることで、多元系高濃度固溶体の形成が期待できる。この色が塗られた領域や固溶限のほとんど有しない組み合わせの領域を Fig.3-4(b) で示した $\Delta H_{A_{0.5}B_{0.5}}^{mix}$ のマップと見比べると、非常によく合致している。しかし、例えば、Fig.3-5 の RF-RF の組み合わせを見ると、概ね濃い青で塗られているが、その一部は化合物形成傾向にあり、固溶限がほとんどない組合せがあることがわかる。このような同じカテゴリであっても固溶限をほとんど持たない例外的組み合わせは TM-TM にも RE-RE にも存在している。Fig.3-4(b) のマップからこのような描像を読み取るためには $\Delta H_{A_{0.5}B_{0.5}}^{mix}$ の閾値を考える必要があるが、 ${}_{60}C_2$ の組み合わせ全てを満足する物理的意味を有した閾値の決定は難しいだろう。一方、拡張 Pettifor マップでは実験事実の情報から視覚的に各種一次固溶体を評価することができる。従って、本研究の拡張 Pettifor マップを用いることで、分厚い状態図集を確認せずとも、二元系の一次固溶体に係る膨大な情報の視覚的な評価 (Phase diagram inspection) が可能となったといえる。

3-3-2 拡張 Pettifor マップを用いた既報合金の相安定性解釈

本節では、拡張 Pettifor マップを用いて既報の五元系等モル合金の相構成を解釈することで、五元系等モル固溶体を形成するための成分元素の組み合わせ条件を明確化することを試みる。2020年までに溶解法で作製された五元系等モル合金 as-cast 69種を対象とした。各合金の相構成の詳細は **Table 3-3** にまとめた。ハイエントロピー合金研究の黎明期に当たる 2004~2017年までに報告された単相合金の文献情報は文献 [3-13~18] で紹介されたものを用いた。一方、2018~2020年に報告された最新の文献情報に関しては、論文データベース [3-19] を用いて、論文タイトルに「Novel」・「Phase」・「structur」・「Microstructur」・「Effect」・「Addition」・「Stability」・「Single」・「Equiatomic」を含むものを検索した。その後、ヒットした文献の中からタイトルに「cladding」・「coating」・「film」・「manufacturing」・「selective laser melting」・「powder」・「milling」・「joint」・「spray」・「mechanical alloying」・「bubble」・「wire」・「SPS」・「oxidation」・「sintering」・「irradiation」のような溶解法以外の作製法を示唆するワードを含んだ文献を除外した。これらの文献から「五元系等モル組成」かつ「溶解法で作製された」合金の相構成データをまとめたものが **Table 3-3** である。

先に議論したように、Phase diagram inspection 法のアイデアでは五元系等モル固溶体 $A_{20}B_{20}C_{20}D_{20}E_{20}-\alpha$ は「B、C、D 及び E をそれぞれ 20at.% 固溶した A の一次固溶体 α 」と見なすことができる。従って、二元一次固溶体における溶質の最大固溶量が重要なファクターとなることが期待される。そこで、各二元一次固溶体における最大固溶量に得点をつけることで、二元一次固溶体と多元系合金における相構成の関係の明確化を試みた。

得点のつけ方に関して、CoCrCuFeNi 五元系等モル合金を例に説明する (**Figure 3-7**)。まずは、(1) **Fig.3-6** から該当する構成元素の組合せのマップを抽出する。次に、(2) 抽出したマップ内に一次固溶体の最大固溶量の情報を視覚化する。その後、(3) 視覚化された各成分組の最大固溶量 M に対して得点を与える。本研究では、得点を M が 20at.% 以上で +1 点、 M が 20at.% 未満、10at.% 以上で 0

点、 M が10at.%未満で-1点と定義した。そして、(4)与えた得点を結晶構造ごとに合算し、それぞれを五元系サブシステムにおける二元一次固溶体の総数20で除した。最終的に、(5) fcc、bcc、hcpの中で最も点数が高いものをその組み合わせの得点とした。例えば、CoCrCuFeNiの組合せでは、fcc、bcc、hcpそれぞれの得点は、0.35、0.15、0.0となり、fcc-0.35が組合せとしての得点となる。与えた得点は溶質を多量に固溶可能な一次固溶体の割合と捉えることができ、得点が1.0に近いほど対応する結晶構造の固溶体が多元系で安定的に存在することが期待される。

Figure 3-8(a)に既報のAs-cast五元系等モル合金69種の相構成の報告とFig.3-7のプロセスで決定した得点の関係をまとめた。本研究で提案した「二元一次固溶体の結晶構造と最大固溶量のパラメータ」をRM-TMやRF-MGなどのできるだけ多くの元素の組み合わせに対応させるために、パラメータを取得する温度条件を定めなかった。そのため、抜粋した拡張Pettiforマップから得られる結果は、五元系等モルで組み合わせた際に高温で固溶体単相が得られる組み合わせ候補を示すことになり、中低温での固溶体単相形成までは保証しない。Fig. 3-8の検討では、様々な元素の組み合わせから成る既報合金に関して統一的な評価を行うために、最も高温における相構成の情報が得られやすいAs-cast合金の結果に注目し、整理した。Fig. 3-8(a)よりスコア：0.6~0.7に複相合金と単相合金の境界があるように読み取れるが、スコア：0.6未満の低い得点でも固溶体単相合金がいくつか報告されている。本研究ではこれら低スコアで単相報告のある合金に関してより詳細な検討を行った。これら低スコアの合金は、大きくTM基合金(Table 3-1 Series No.1合金)とRE基hcp合金(DyGdHoTbY、DyGdLuTbY、DyGdLuTbY)^[3-20,21]に二分できる。前者については再現実験を行い、その相構成を確かめた。一方、後者についてはその解釈法について再考した。

Figure 3-9に、#1~#4合金の組織と”Panalytical X’pert PRO MPD”で測定したXRDプロファイルを示す。各合金の分析組成はTable 3-4にまとめてある。Fig.3-9(a)の光学顕微鏡像から明らかのように、#1合金の組織はAg-richなRegion 1とAg-leanなRegion 2の二つの領域から構成される。また、それぞれの領域の内

部には、主として Ag から構成される“A”・“E”相と主として Co、Fe、Ni から構成される“B”・“C”相が存在する。Ag-Co、Ag-Fe 及び Ag-Ni の二元系状態図では液相で強力な二相分離が生じるため^[3-31]、#1 合金が Region 1 と Region 2 の二つの領域から構成されるのは、原料の溶け残りや溶解不足ではなく、溶湯内での液相二相分離によるものと考えられる。#2、#3 及び#4 合金では反射電子像から複数の相の存在を示す組成コントラストが観察され (Fig.3-9 (d)(e)(f))、XRD プロファイルでも fcc、hcp、及び hcp ではない様々なピークが存在することがわかる (Fig.3-9 (g))。Figure 3-10 に#5~8 合金の反射電子像、(f) "Panalytical X'pert PRO MPD"で測定した XRD プロファイルと (g) "Rigaku Smart-lab"で測定したプロファイルを示す。Fig.3-10 (g)から明らかのように、#6・#7 合金では fcc 構造のピークがスプリットしており、組成分析の結果から (Table 3-4)、Cu が濃化した“B”相と Cu が欠乏した“A”相の二つの fcc 相からなることわかった。#5 合金では、XRD の結果は単一の fcc ピークのみであったが (Fig.3-10(g))、組織観察の結果 (Fig.3-10(a))より明確なように、母相“A”と明確に組成コントラストの異なる Cu-rich な“B”相が存在していることがわかった。#5 合金の fcc 相ピークにスプリットが確認されなかったのは“B”相の体積率が小さいことによると考えられる。#8 合金では原子配列がランダムな bcc 固溶体相ではなく、その規則相である B2 相の (100)規則格子反射 { $\sim 30^\circ$ } が確認された (Fig.3-10(f))。また、Fig.3-10(e)からも明らかのように、合金組織内に微細な複相組織も確認されている。これら Fig.3-9・3-10 の結果から、Series No.1 合金のいずれも固溶体単相合金でないことが確かめられた。

次に、RE 基合金 (DyGdHoTbY、DyGdLuTbY、DyGdLuTbY) について解釈する。これら 3 種の合金は XRD と組織観察を併用した研究により、hcp 固溶体単相になることが確認されている^[3-20,21]。しかしながら、現状の拡張 Pettifor マップに基づくスコア計算では、これら合金はいずれも bcc として評価され、実験結果と大きな乖離がある (Table 3-2)。Figure 3-11(a)に Fig.3-6 から RE-RE の組合せのみ抽出したマップと、各純金属の結晶構造を示した。Lu~Ho は hcp 構造を安定構造に有し、互いに hcp の連続固溶体を形成す

る。一方、Dy~Smは低温ではhcpが安定だが高温ではbccが安定であり、こちらも互いに連続固溶体を形成する。Lu~HoとDy~Smを組み合わせた場合、Lu~Hoのhcp相とDy~Smの低温hcp相が連続固溶体を形成する。3-2-1節にも述べたように、本研究ではパラメータを取得する際に高温で安定な二元一次固溶体の相領域に注目している。そのため、Lu~Hoを溶媒としてみた際にはhcp相の安定性を評価することとなり、Dy~Smを溶媒としてみた際にはbcc相の安定性を評価することになる。そのため、描画されるマップは溶媒の取り方によって評価される一次固溶体が異なってしまう。そこで、REにおけるhcpの安定性について統一的な評価を行うため、REの低温で安定な二元系一次固溶体の最大固溶量と結晶構造をに再プロットした(**Figure 3-11(b)**)。Fig. 3-11(b)ではLu~HoとDy~Smの組み合わせでhcp連続固溶体が形成することがより明確に示されており、既報の三種のRE合金はいずれもhcp領域にあり、Fig. 3-11(b)を基に再計算したスコアはhcp:1.0となる。このような二元系状態図の描像から解釈すると、DyGdHoTbY、DyGdLuTbY、DyGdLuTbY合金^[3-20,21]も高温ではbcc単相となることが想定されるが、残念なことに、これら合金に熱処理を施した報告は未だない。RE基合金の相構成やRE-RE領域の拡張Pettiforマップの表記についてはより詳細に検討する必要がある。本章ではRE基合金のスコアに関しては実験結果と合致性の高いこちらを採用した。なお、DyGdHoTbY合金はhcp相の規則化したD0₁₉相単相の報告例もあるため^[3-22]、相反報告のままとした。

再現実験の結果および、RE基合金の再評価を受け、修正したスコアの結果をFig.3-8(b)にまとめた。修正前(Fig.3-8(a))と比べて、スコア:0.6~0.7が固溶体単相合金と複相・化合物合金の境界となり得ることが明確となった。既報合金69種のうち、スコア0.6未満の合金は41種類であり、スコア0.6以上の複相合金は8種に限られる。言い換えれば、拡張Pettiforマップは、69種の候補を28種にまでスクリーニング可能であることになる。さらに、重要なことは、単相報告のある20種はいずれも28種の候補に含まれているということである。

次に、高濃度固溶体单相報告のある 20 種に注目する。**Figure 3-12** に单相報告のある五元系等モル合金の各マップを、**Figure 3-13** にスコア:0.6 以上で複相報告のある五元系等モル合金の各マップを示した。各マップには採択したスコアを併記してある。**Fig.3-12** より、固溶体单相を形成する組み合わせのマップには大きく 2 つの傾向が確認される。**Fig.3-12(a)-(i)** では、抽出したマップの 5×5 のマスのほとんどが濃色で塗られている、すなわち五つの元素すべてが連続固溶体形成傾向にあり、各構成元素のいずれの一次固溶体とも、五元系等モル固溶体は連続固溶体を形成していることが想定される。一方、**Fig.3-12(j)-(t)** では、マップ中に紫枠で囲った 4×4 のマスが濃色で塗られている傾向にある。**Fig.3-12(k)** を例にとると、Mo、Nb、Ti 及び V にはこれら四元素間いずれも強い bcc 連続固溶体形成傾向がある。第五元素の Al を見ると、Al を溶媒としてみた際には他の四元素はほとんど固溶しないが、他の四元素を溶媒としてみたとき、Al はそれぞれの一次固溶体に 20at.% 以上の固溶が可能である。これらのことから、既報の五元系等モル固溶体单相合金の構成元素の組み合わせは、「少なくとも 4 元素の一次固溶体で連続固溶形成傾向 + 残り 1 元素が他の一次固溶体それぞれに 20at.% 以上固溶する傾向」特徴をもつことが明らかとなった。**Fig. 3-13** に示した高スコアの複相合金にも上述の条件を満たすものがあるため、この条件は必要かつ十分な条件ではないが、2020 年までに報告された主要な五元系等モル固溶体合金が全て「拡張 Pettifor マップ」で解釈可能な範疇、すなわちサブシステム二元系一次固溶体の溶媒と溶質の関係性で解釈可能であることは**式 (16)** のアイデアを支持する。従って、本研究で提案した二元一次固溶体の結晶構造とその最大固容量のパラメータ、及びそれを視覚的にわかりやすくまとめた拡張 Pettifor マップは多元系高濃度固溶体の成分元素候補スクリーニング指標として有用性が期待される。

3-3-3 多元系高濃度固溶体を形成する組み合わせ

本節では、3-3-2 節の既報合金の相構成解釈から得られた知見「少なくとも 4 元素の一次固溶体で連続固溶形成傾向 + 残り 1 元素が他の一次固溶体それぞれに 20at.%以上固溶する傾向」に基づき、五元系等モル固溶体の状態図的本質について考察する。

ここで、本章の基本となる式(16)のアイデアと、「拡張 Pettifor マップ」のベースとなる Phase diagram inspection 法について立ち返る。式(16)はエンドメンバー項と二元素間相互作用 ΔH_{mix} 項の二項から成る。多元系高濃度固溶体の安定性を考える上では、各項個別の評価ではなく、総合した評価が必要であることから、本研究では二元一次固溶体の相領域に注目した(3-2-1 節)。また、第 1 章で述べたように、二元系状態図を用いた Phase diagram inspection 法は、二元系の相領域を多元系状態図に向けて線形的に外挿することに対応する。3-3-2 節で既報の五元系等モル固溶体が「拡張 Pettifor マップ」で解釈ができた結果は、既報の五元系等モル固溶体はいずれも、同じ結晶構造を持つ構成元素の一次固溶体に他の成分元素が大量に固溶した一次固溶体であるといえる。従って、これらの合金を状態図的に表記すると、Figure 3-14(a) (b)のように記述できる。Fig.3-14 は五元系等モル固溶体 $A_{20}B_{20}C_{20}D_{20}E_{20}-\alpha$ とその構成元素の一次固溶体との関係性を状態図的に表現したものである。Fig.3-12(a)-(i)のように、5 つ成分元素いずれも連続固溶体形成傾向にある場合、四元系等モル固溶体(A,B,C,D)と第五元素 E の擬二元系状態図は Fig.3-14(a)のようになり、等モル(A,B,C,D,E)固溶体 α は(A,B,C,D)-20at.%E として表現できる。Fig.3-12(j)-(t)のような、「連続固溶体形成元素 4 つとそれに 20at.%以上固溶可能な元素 1 つの組み合わせ」も Fig.3-14(b)のように解釈できる。すなわち、元素 E は等モル(A,B,C,D)固溶体と連続固溶体を形成しないが 20at.%程度は固溶できるため、元素 A~E を等モルで混合した場合に固溶体単相として存在できる状態図が描ける。従って、3-3-2 節で見いだされた「20at.%」という閾値には、連続固溶体を形成できない異種な第五元素が他の四元素と等モル五元系固溶体を形成するために必要な最大固溶量という状態図的意味があることがわかる。このように、連続固溶体形成元素の数とそれに固溶する異種元素の

関係性を考えると、先行研究では未だ報告はないが、**Fig.3-14(c)**のような状態図が描ける組み合わせも提案される。**Fig.3-14(c)**はA、B、Cの三元素が三元系等モル固溶体(A,B,C)を形成する。第四元素Dと第五元素Eはこれらと連続固溶体を形成しない異種元素であるが、これらがそれぞれの一次固溶体に40at.%の固溶が可能な場合、(A,B,C)-20at.%D-20at.%Eのような五元系等モル固溶体単相が形成可能になる。これら**Fig.3-14(a)-(c)**のような状態図を描ける五元素の組合せに関しては、「拡張 Pettifor マップ」を用いて探索が可能である。以降、5つの構成元素組における連続固溶体形成元素数に注目し、**Fig.3-14(a)**に該当する組合せを“5”型、**Fig.3-14(b)**を“4+1”型、**Fig.3-14(c)**を“3+2”型と呼称する。

“5”型、“4+1”型、及び“3+2”型はいずれも一次固溶体相を起源とした固溶体であるため、いずれも「拡張 Pettifor マップ」を用いて解釈可能な範疇であった。しかし、特定の組成範囲で準安定な固溶体相の ΔH_{mix} 項が強力に働いた場合や、三元素間以上の相互作用 G^{Higher} が無視できないほど非常に大きい場合、二元系状態図の情報から予測できないような高濃度固溶体が形成する場合がある。非等モル組成の多元系高濃度固溶体として、 $\text{Ir}_{26}\text{Mo}_{20}\text{Rh}_{22.5}\text{Ru}_{20}\text{W}_{11.5}$ 合金や $\text{Al}_{20}\text{Li}_{20}\text{Mg}_{10}\text{Sc}_{20}\text{Ti}_{30}$ 合金が知られている^[3-23,24]。**Figure 3-15(a)**に $\text{Ir}_{26}\text{Mo}_{20}\text{Rh}_{22.5}\text{Ru}_{20}\text{W}_{11.5}$ 合金の拡張 Pettifor マップを示した。この合金はhcp単相として報告されているが^[3-23]、一次固溶体に注目した際にはhcp元素はRuしかなく、スコアを算出するとfcc:0.25となるため拡張 Pettifor マップでは解釈できない。しかし、これら組合せの二元系状態図を確認すると、X-Z (X=Mo or W)、(Z=Ir or Rh)の組み合わせで中間hcp固溶体相の形成が確認されており^[3-3]、これをマップに反映すると**Fig. 3-15(b)**のようになる。従って、この固溶体はRu一次固溶体ベースと、(Mo,W)(Ir,Rh)-hcp中間相ベースのどちらとも解釈することが可能である。この合金に関してはA頂点をRu、(B,C)頂点を(Mo,W)、(D,E)頂点を(Ir,Rh)とした擬三元系状態図(**Fig.3-14(d)**)が描け、 $\text{Ru}-80\text{at.}\% \{(\text{Mo,W})_{0.5}(\text{Ir,Rh})_{0.5}\}$ のような組成式になる。このようなケースを考えると未だ報告例はないが、**Fig.3-14(e)**のような一次固溶体を一切起源に持たない中間固溶体相のみからなる多元系高濃度固溶体が存在する可能性があ

る。Figure 3-14(c)に $\text{Al}_{20}\text{Li}_{20}\text{Mg}_{10}\text{Sc}_{20}\text{Ti}_{30}$ 合金の拡張 Pettifor マップを示した。 $\text{Al}_{20}\text{Li}_{20}\text{Mg}_{10}\text{Sc}_{20}\text{Ti}_{30}$ 合金は as-cast で fcc 単相、熱処理を施すことで hcp 単相合金になることが知られている^[3-24]。こちらでも、拡張 Pettifor マップで評価した得点は bcc: 0.10 となり一次固溶体からの解釈はできない。従って、この合金は三元素以上の混合エンタルピー効果 ΔH_{mix} によって安定化した、いずれのサブシステムとも関係を持たない多元系で初めて安定化する固溶体合金である可能性がある(Fig.3-14(f))。しかし、この合金の作製方法はボールミルを用いた粉末冶金法に限られており^[3-24]、高いエネルギーを与えたことに起因する準安定な固溶体の可能性もある。Fig.3-14(d)(e)(f)のようなタイプの高濃度固溶体は現状の拡張 Pettifor マップの対応範囲外となるため、拡張 Pettifor マップの更なる拡張、もしくは別の探索手段を模索する必要がある。

本節の検討により、多元系高濃度固溶体の状態図的本質が明確となった(Fig.3-14)。Phase diagram inspection 法を用いた一次固溶体ベースの五元系等モル固溶体の探索方針として以下が提案される。

1. 連続固溶体形成傾向にある元素 5 つ (“5”型)
2. 連続固溶体形成傾向にある元素 4 つ +
それぞれに 20at.%以上固溶可能な元素 1 つ (“4+1”型)
3. 連続固溶体形成傾向にある元素 3 つ +
それぞれに 40at.%以上固溶可能な元素 2 つ (“3+2”型)

加えて、本章で作成した拡張 Pettifor マップは、この三つの条件を分厚い状態図を開くことなしに、一枚のチャートだけで広範囲の組み合わせを視覚的に探索が可能である点に有用性がある。

3-3-4 拡張 Pettifor マップを用いた新規多元系合金探索

本節では、前節で提案した五元系等モル固溶体の探索方針に基づき、拡張 Pettifor マップを用いて新規の組み合わせを有する合金を探索した結果を提示する。RM 群、TM 群と Al の全 25 種の元素を対象に、Figure 3-16 に示したマップを用いて探索を行い、Table 3-1 に示した Series No.2 合金のような組み合わせを見出した。Fig.3-15(a)は最大固溶量の色付け閾値を 20at.%としたマップである。例

えば、Mo 溶媒に対する Re や Co に対する V のように、溶質を最低 20at.% 以上固溶が可能な二元一次固溶体は数多く存在することがわかる。一方、**Fig.3-16(b)**は最大固溶量の色付け閾値を 40at.% としたマップであり、**Fig.3-16(a)**と比べて、該当する二元一次固溶体の数は極端に少ないことがわかる。このように条件を満たす組み合わせ数が少ないことが、これまでに“3+2”型の高濃度固溶体が報告されてこなかった要因と考えられる。**Figure 3-17**に本研究で作製した各 Series No.2 合金の拡張 Pettifor マップとそのスコアを示す。それぞれ、#9・#10 合金は“5”型、#11 合金、及び#15~#17 合金は“4+1”型、12~#14 合金は“3+2”型である。

Figure 3-18に各 as-cast 合金の反射電子像と“Rigaku Smart-lab”で測定した XRD プロファイルを示す。各合金の代表的な分析組成を **Table 3-5**にまとめた。表中の“ID”、及び“DC”はそれぞれ、デンドライトコア領域とインターデンドライト領域の代表的な組成を示している。**Fig.3-18(a)(d)(f)(i)**に示した#9、#12、#14、及び#17 合金の反射電子像から、これらの合金組織には第二相が確認されず、単相合金であることがわかった。一方、**Fig.3-18(g)(h)**に示した#15、及び#16 合金の反射電子像は母相のほかに ID 領域に明確な暗いコントラストで示される第二相が確認される。**Table 3-5**に示した組成分析結果からもわかる通り、この暗いコントラストで表される相(O-rich)には酸素が 20at.% 以上濃化していることがわかり、酸化物、もしくは酸素を多量に固溶した Ti 固溶体であることが想定される。さらに、母相単相の組成も目標とする五元系等モル組成に近いほど他の元素がよく混合していることがわかる。よって、これら#15、及び#16 合金も酸素が含有しなければ単相となるといえる。**Fig.3-18(j)**に示した XRD 結果と合わせて、#9、#12、#14 合金は fcc 固溶体単相合金、#15、#16、及び#17 合金は bcc 固溶体単相合金であると決定された。#15 合金の XRD プロファイルには bcc 構造以外のマイナーピークが存在しているが、組織観察の結果からこれは O-rich 相のピークと考えられる。O-rich 相の結晶構造についてはより詳細な研究が必要である。単相であることが確認された#16・#17 合金に関して、同様の系を取り扱った研究は 2 件ある。Kang らは#16 合金と同じ AlCrMoTiV 合金の as-cast 材の相構成を

調査し、XRD で bcc 単相であることを確認した^[3-25]。しかし、TEM の回折図形からはマイナーな B2 スポットが確認されたことから、この合金は主相が bcc で、マイナーな B2 相が存在していると結論付けている。Huang らはこの合金のサブシステムである AlCrTiV 合金の熱分析を行い、bcc-B2 の規則不規則変態が存在することを明らかとし、これは Ti-Al 二元系に存在する bcc-B2 変態に起因することを指摘している^[3-26]。従って、本研究の #16 合金にマイナーな B2 相が存在していたとしても、高温では消失し bcc 単相となる可能性が考えられる。Gwalani らは Additive manufacturing 法を用いて、#17 合金と同じ AlCrFeMoV 合金を作製したが、本研究の結果と同じく bcc 単相となることを報告している^[3-27]。なお、#9、#12、#14、#15 合金の組み合わせに関しては作製された報告は確認されていない。

#10、#11、#13 合金は XRD の結果からいずれも fcc_1 - fcc_2 の二相合金となることがわかった(**Fig.3-18**)。しかし、最近、Thiel らは #10 合金と同じ組成を持つ等モル AuCuNiPdPt 合金の相構成を調査し、1100°C では fcc 単相となり、800°C では Au-rich な fcc 相と Pt,Ni-rich な fcc に分解することを明らかにした^[3-28]。この結果より、#10 合金の組み合わせは、拡張 Pettifor マップの対象とする「いずれかの温度で固溶体単相が得られる候補」の範疇であることがわかる。#10 合金が As-cast で fcc_1 - fcc_2 の二相構成となった要因に凝固時における固相-液相線の影響が考えられる。**Table 3-5** に示したように、#10 合金では fcc_1 と fcc_2 で、Au と Pt の濃度に大きな差がある。ここで、Au-Pt 二元系状態図をみると、高温の固相では Au と Pt が fcc 連続固溶体を形成するが、その固相線の組成と液相線の温度低下に伴う変化の描像が異なる^[3-3]。Au-Pt 二元系状態図上における液相線は比較的なだらかに変化するのに対し、固相線は 1200°C ~ 1400°C の温度範囲で急激に変化する。このような固相線の変化から、Au-Pt 系では凝固時にある温度で凝固する固相の組成が Pt-rich から Au-rich へと急激に変化することが想定される。固相組成の急激な変化は疑似的な凝固ギャップの形成に繋がり、XRD や組織観察結果では Au-rich な fcc と Pt-rich な fcc の二相合金のように見えてしまうだろう。Au-Pt 合金のデンドライトコアとインターデ

ンドライトで極端に濃度ギャップが生じているような凝固組織は Doerinckel の研究で確認されている [3-29]。このように考えると、同じく Au と Pt 濃度に大きな差がある #11、及び #13 合金に関しても同様のシナリオで、fcc₁-fcc₂ の二相構成となったと想定される (Table 3-5)。これらの考察から、#10、#11、及び #13 合金いずれも As-cast の結果では二相に見えるが、いずれかの温度で固溶体単相が得られる可能性が高いと判断でき、拡張 Pettifor マップで推測可能な範疇に収まっているといえる。As-cast の相構成で二つの固溶体が確認された合金の相構成を理解するためには、熱分析などを用いた詳細な実験が必要である。

Series No.2 合金の結果をまとめると、作製した五元系等モル組成合金 9 つのうち、6 つが as-cast で単相合金 (#9、#12、#14~#17 合金) となることが確認された。特に、#12、#14 合金は今までに報告されていない“3+2”型の特徴を持つ組み合わせであり、Fig.3-17(b) のようなマップを用いて探索しなければ見つけ出すことが困難な組み合わせであった。また、複相合金となった #10、#11、及び #13 合金も二元系状態図の凝固パスに注目した考察から、いずれかの温度で固溶体単相が得られることが期待された。従って、拡張 Pettifor マップは、多元系高濃度固溶体の構成元素のスクリーニングに役立つことが実証された。より相構成の予測精度を向上させるためには、Fig.3-7 で設定した得点の換算法や、二元系状態図から取得するパラメータを精緻化する必要がある。

3-4 小括

本章は、多元系高濃度固溶体の状態図的本質の明確化と、Phase diagram inspection を簡便に行うためのチャート作成を目的に、1400 種以上の二元系状態図から二元一次固溶体の結晶構造と最大固溶量の情報を取得し、それらを二次元上に整理した「拡張 Pettifor マップ」を作成した (Fig. 3-6)。本章で得られた結論は以下の 4 つである。

1. ある二元系における二元一次固溶体同士の関係性、二元系一次固溶体の固溶限とその結晶構造、および混合エンタルピー ΔH_{mix} は Mendeleev number を用いることで明瞭な整理が可能である。

これは、**Fig.3-5(b)**・**3-6**に示されている。

2. 等モル組成を有する五元系高濃度固溶体を形成する組合せの状態図として、**Fig.3-14**に示したようなパターンが想定される。
3. 一次固溶体をベースとした五元系等モル固溶体単相を得るには、「同じ結晶構造で連続固溶体形成傾向にある元素4つとそれぞれに少なくとも20at.%以上の固溶が可能な元素1つ」の組み合わせ、もしくは「連続固溶体形成傾向にある元素3つとそれぞれに40at.%以上の固溶が可能な元素2つ」の組み合わせを探索することが有効である。
4. 「拡張 Pettifor マップ」を用いて探索した9つの組み合わせのうち、6つの as-cast 等モル五元系合金は固溶体単相であることが確認され、「拡張 Pettifor マップ」を用いたスクリーニングの有効性が示された。

これらの結論から、多元系高濃度固溶体の安定性において、純金属における相の安定性(エンドメンバー)と二元素間相互作用が非常に重要な役割を占めることが示唆される。これは Phase diagram inspection 法の熱力学な妥当性を支持している。

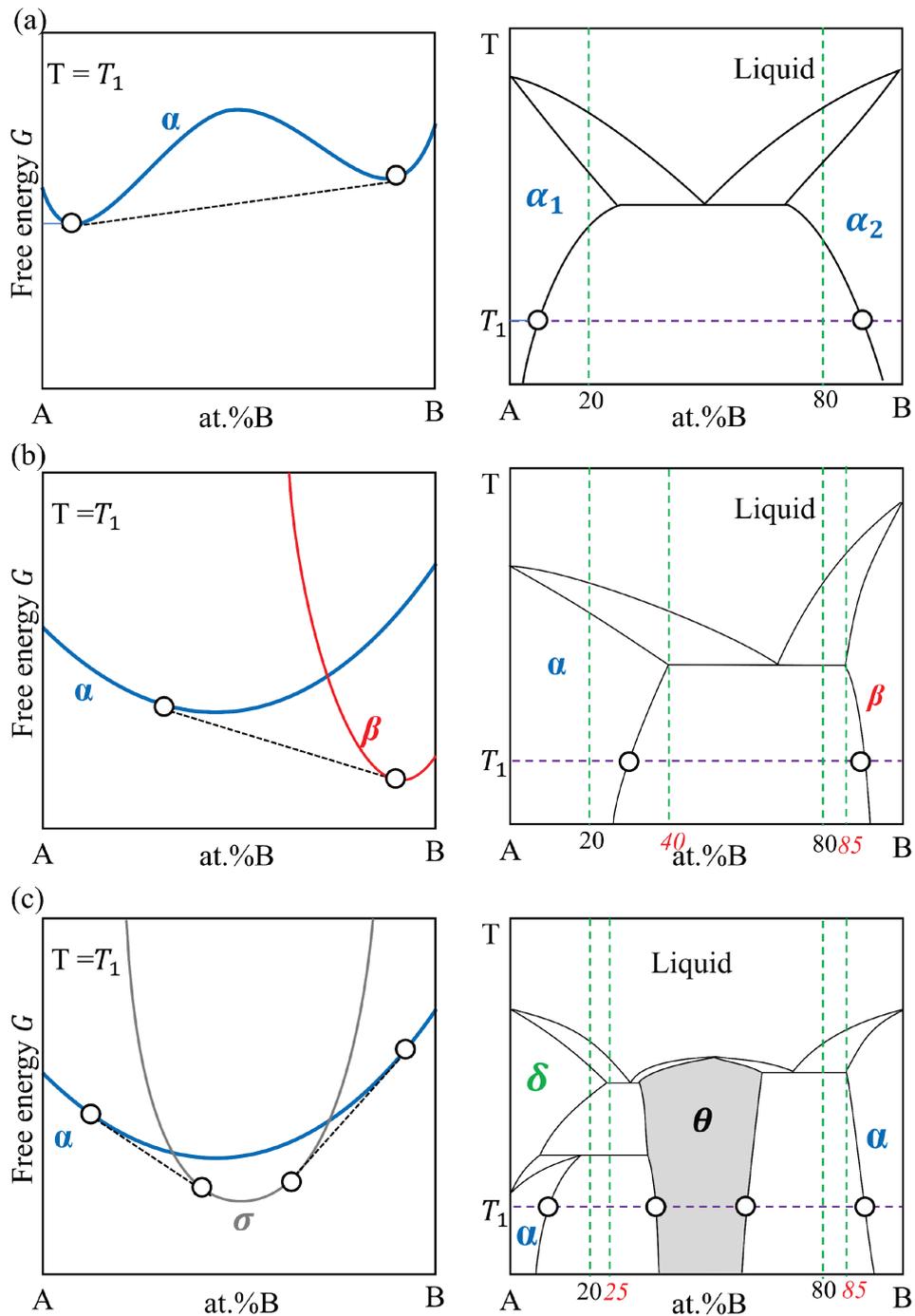


Figure 3-1

Schematic illustration of relationship between the Gibbs free energy curve at $T = T_1$ and phase diagram. (a) shows the case of two-phase equilibrium within the primary solid solution α . (b) and (c) shows the cases of presence of other primary solid solution phase β and intermediate phase θ , respectively. The red numbers in each phase diagram indicate the maximum solubility of primary solid solutions.

A_3B -type

Mendeleev number of elements B

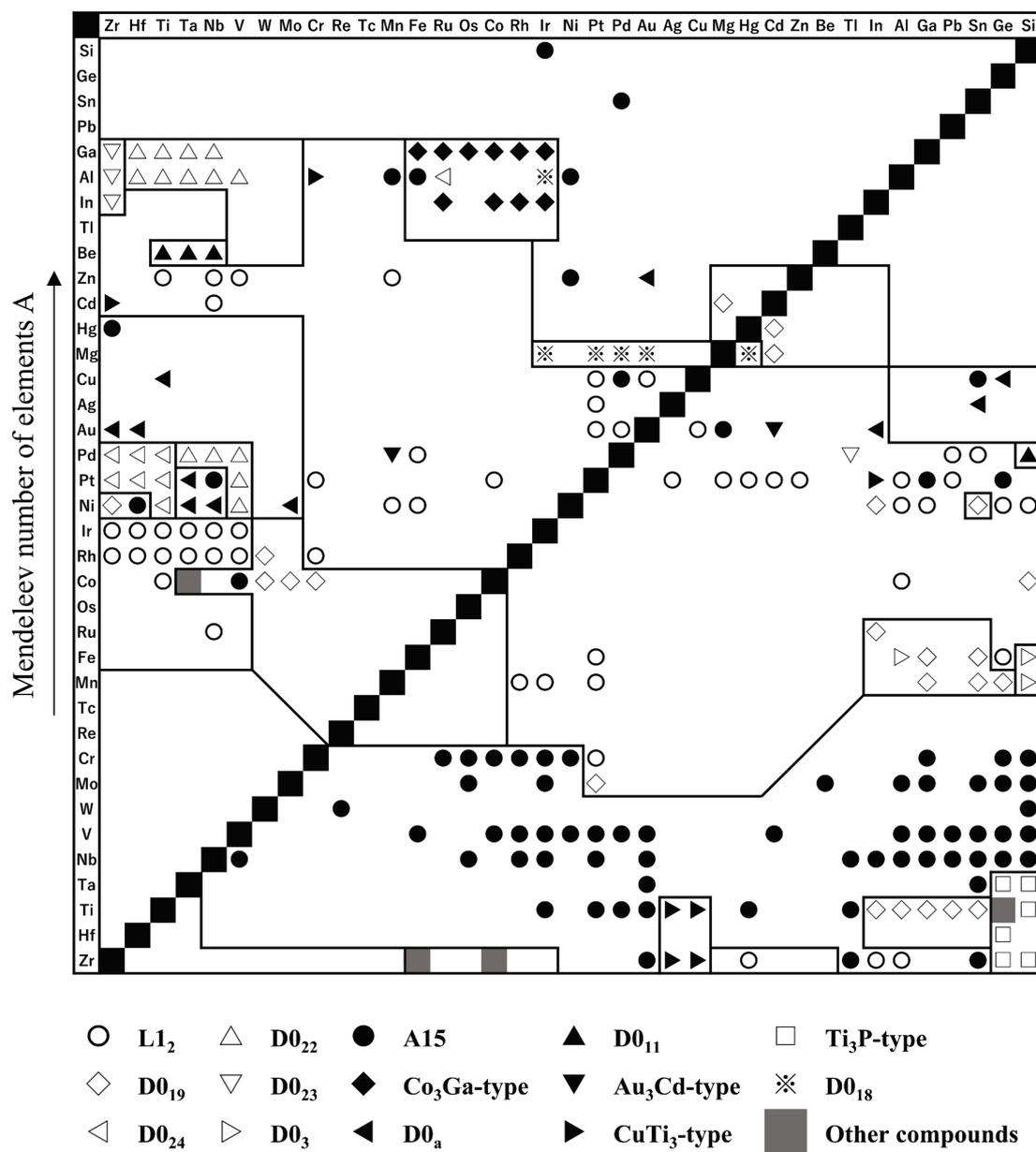


Figure 3-3

Pettifor map for A_3B -type binary compounds [3-7].

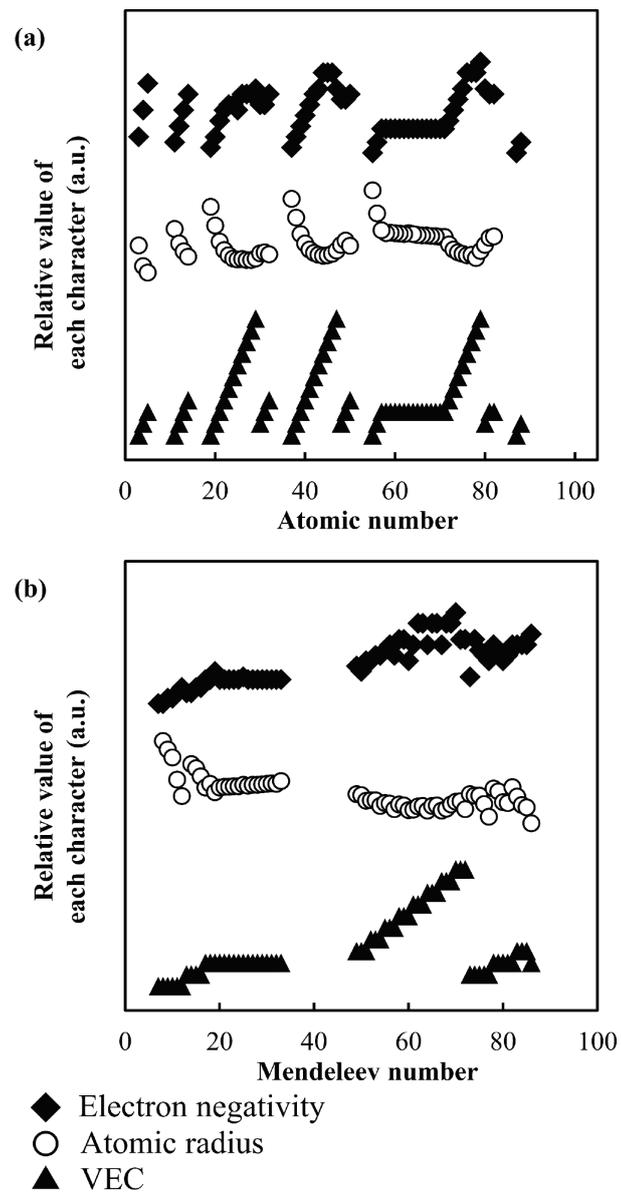


Figure 3-4

Relationship between element order and relative value of three parameters, i.e., electron negativity^[3-11], C.N.12 atomic radius^[3-12] and valency electron concentration. The order of (a) is that of atomic numbers, while that of (b) is that of Mendeleev numbers.

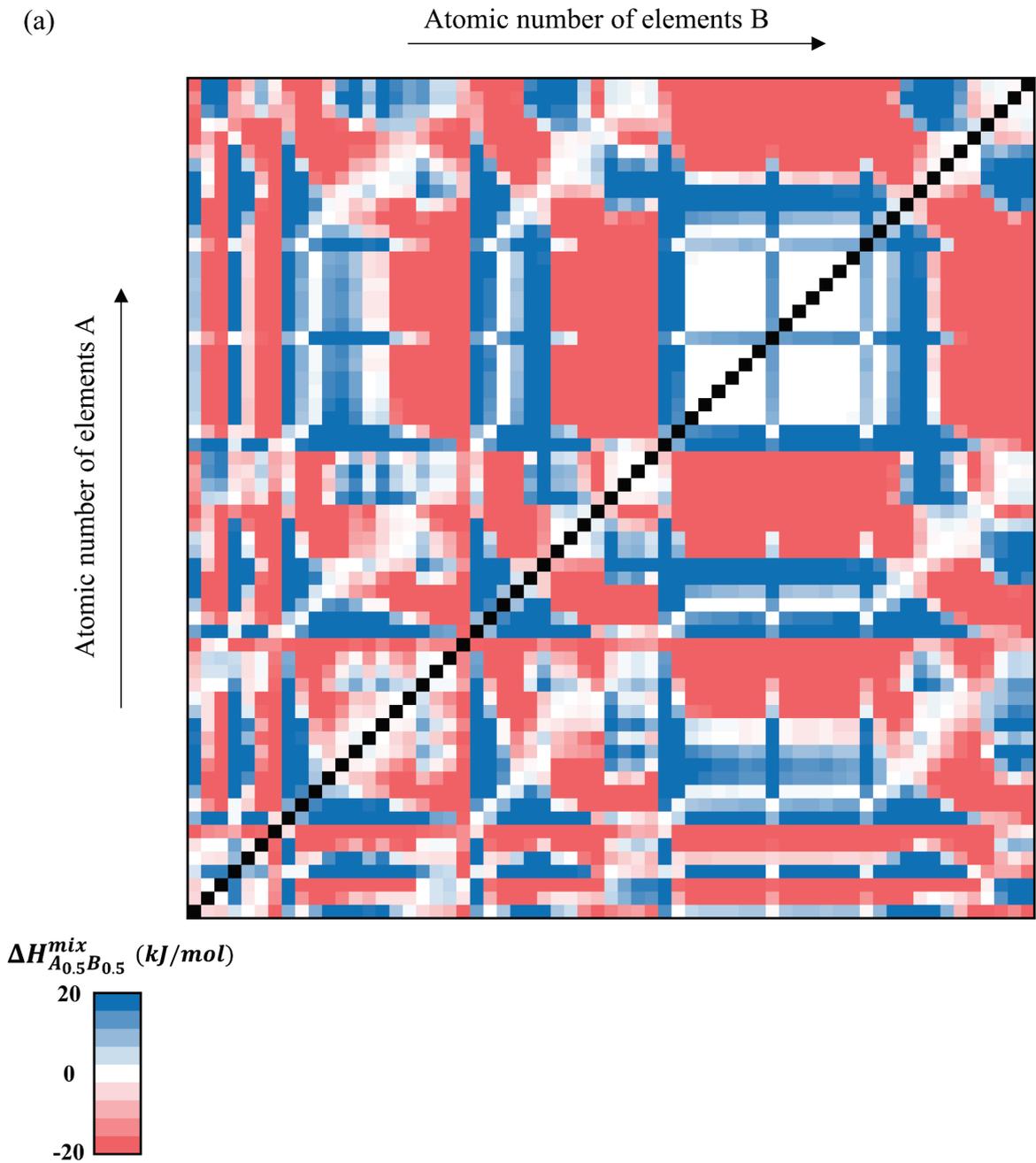


Figure 3-5

Plots of the mixing enthalpy $\Delta H_{A_{0.5}B_{0.5}}^{mix}$, which is calculated from Takeuchi et al. [3-13], in the charts based on (a) atomic numbers and (b) Mendeleev numbers, respectively.

(Figure 3-5 continued)

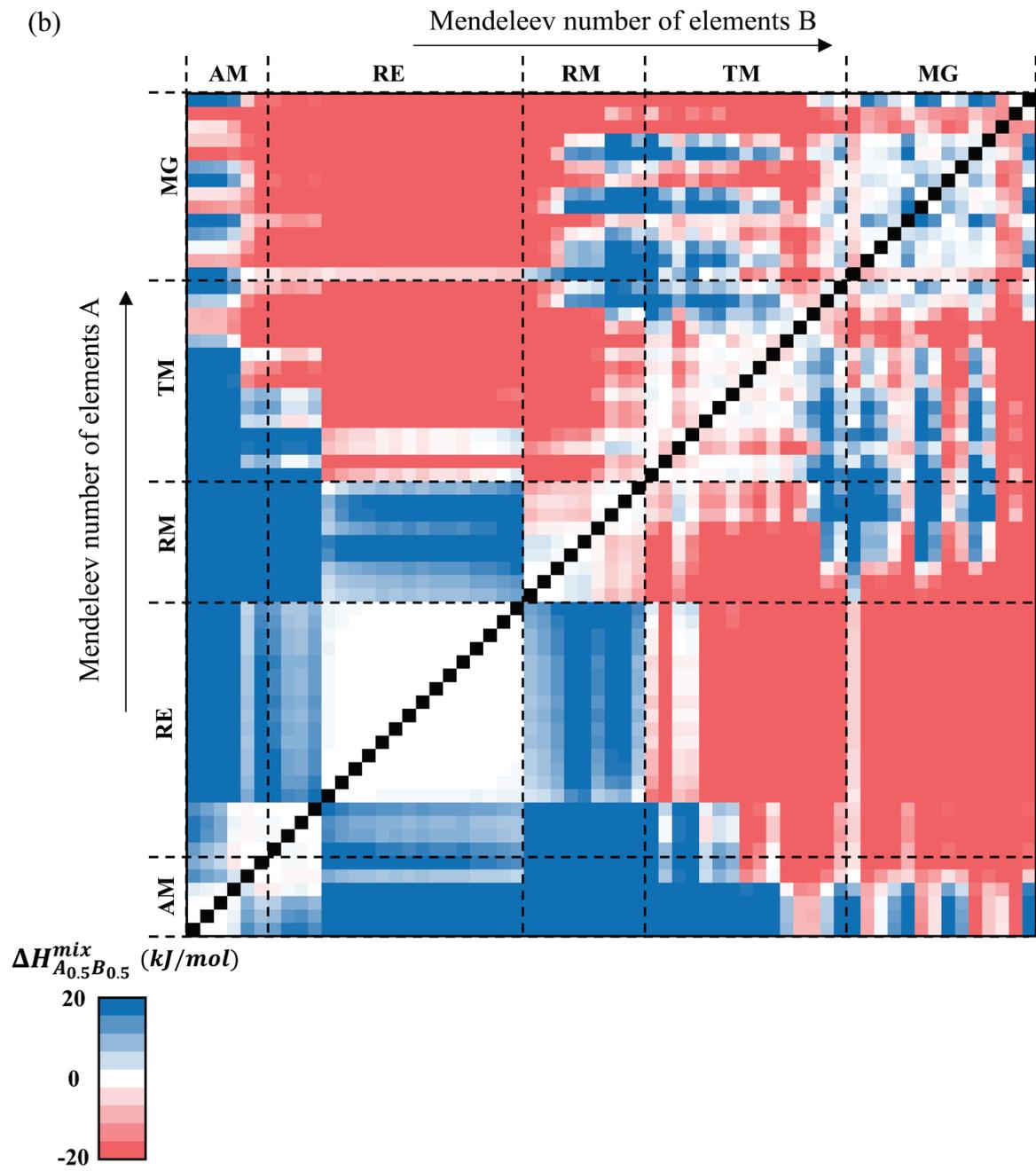


Table 3-1

Alloys prepared in this study. The ratio of each constituent elements in nominal composition is equiatomic. Series No.1 alloys is prepared to confirm the phase constituent reported in previous reports (These detailed are shown in **Table 3-3**), while Series No.2 alloys is composed of combinations explored using the expanded Pettifor map.

Series	Alloy	Elements	Phase constituent in previous reports
No.1	#1	AgCoCuFeNi	fcc
	#2	CoCuFeMoNi	fcc
	#3	CoCrFeNiTi	fcc or fcc + IM
	#4	CrCuFeMoNi	fcc
	#5	CoCuFeNiV	fcc
	#6	CoCrCuFeNi	fcc or fcc1 / fcc2
	#7	CoCuFeMnNi	fcc or fcc1 / fcc2
	#8	AlCoCrFeNi	bcc or B2
No.2	#9	CoFeNiPdPt	-
	#10	AuCuNiPdPt	-
	#11	AuNiPdPtV	-
	#12	AuCrNiPdV	-
	#13	AuCrNiPtV	-
	#14	CrNiPdPtV	-
	#15	CrMoNbTiV	-
	#16	AlCrMoTiV	-
	#17	AlCrFeMoV	-

Table 3-2

Comparison of the specifications of the two XRD instruments used in this study.

Parameter		X' pert PRO MPD	Smart Lab
Incident side	Anti-scatter slit	1 deg	-
	Soller slit	~ 2.29 deg	5.0 deg
Receive side	Anti-scatter slit	5 mm	open
	Receive slit	open	open
	Soller slit	~ 2.29 deg	5 deg
Primary monochromator		-	Johansson-type
Voltage		40 V	45 V
Current		40 mA	200 mA
X-ray tube		Cu	Cu

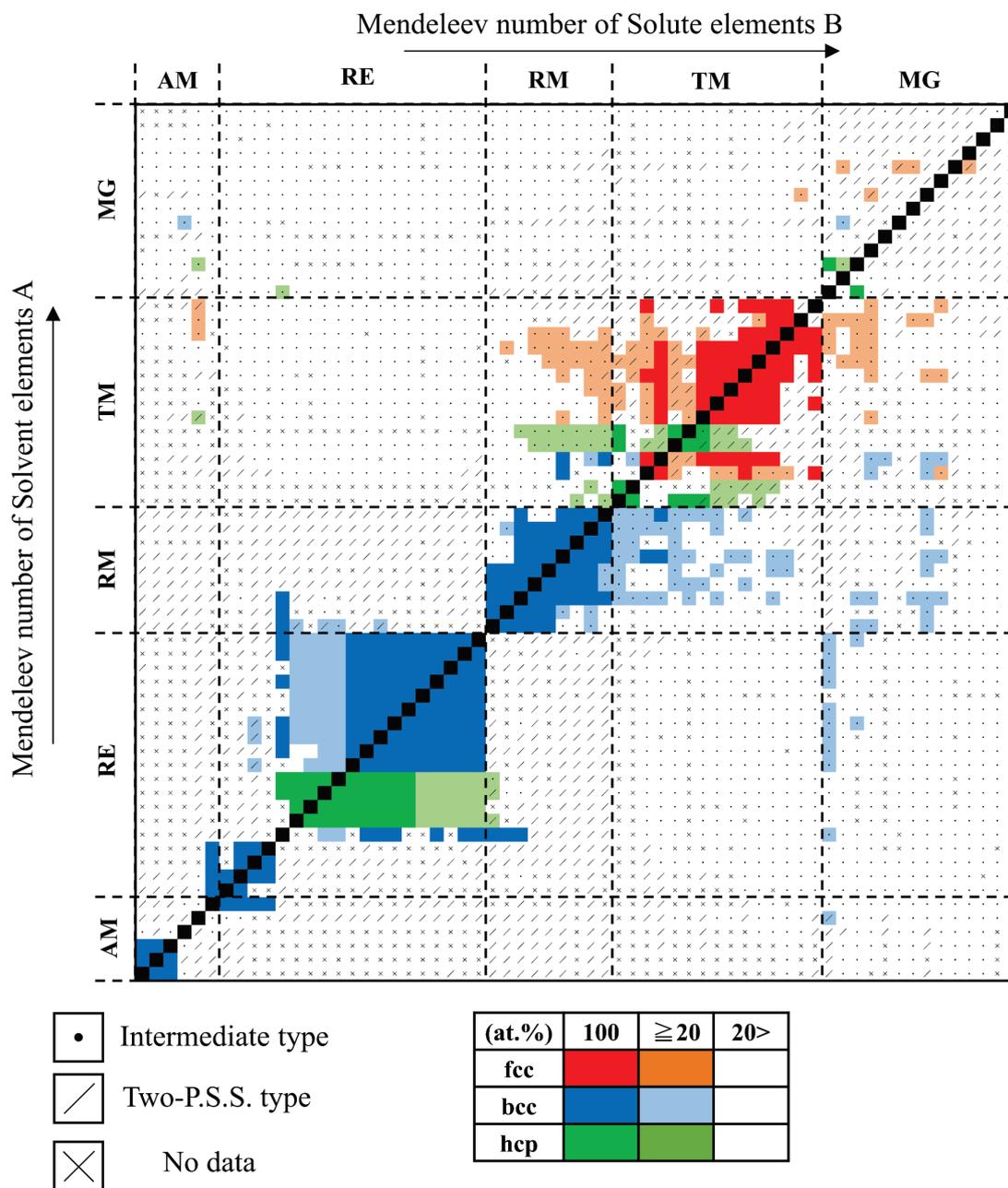
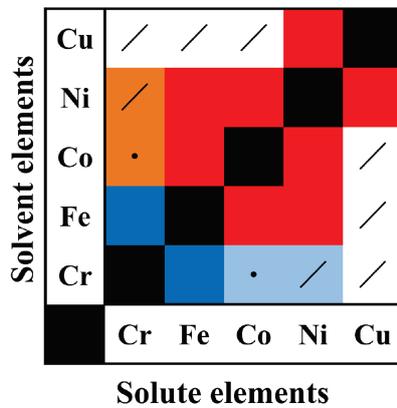
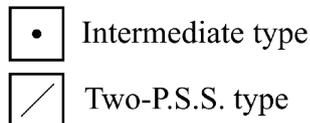
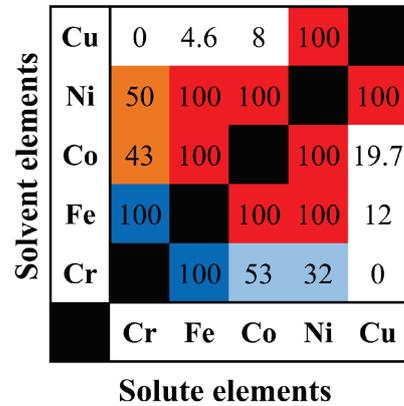


Figure 3-6

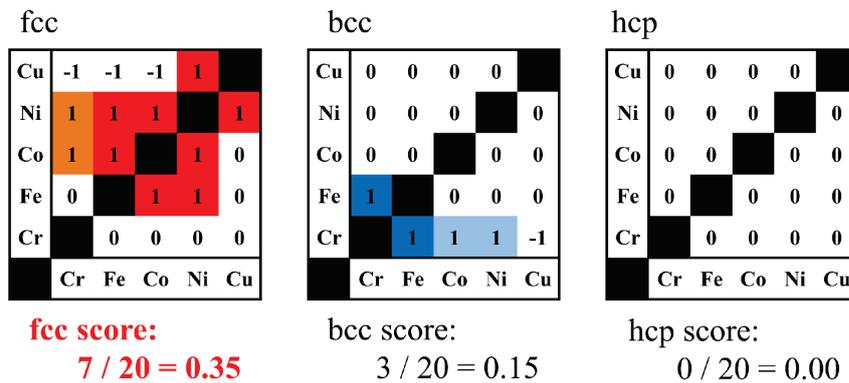
Overview of the expanded Pettifor map for the binary solid solutions.

(1) Extracting a specific map

(2) Visualizing the solubility M 

(at.%)	100	≥ 20	20>
fcc			
bcc			

(3) Determination of Score



Definition of score:

(at.%)	≥ 20	≥ 10	10>
M	+1	0	-1

Figure 3-7

Process of evaluation based on the maximum solubility of the binary solid solutions. Firstly, a specific map is extracted from Fig.3-6. Secondly, check the maximum solubility M of each primary solid solution. At third, give each solid solution score, based on the table in this figure. Finally, the total score for each crystal structure is divided by the number of elemental combinations, 20, and the largest one is determined as the alloy score.

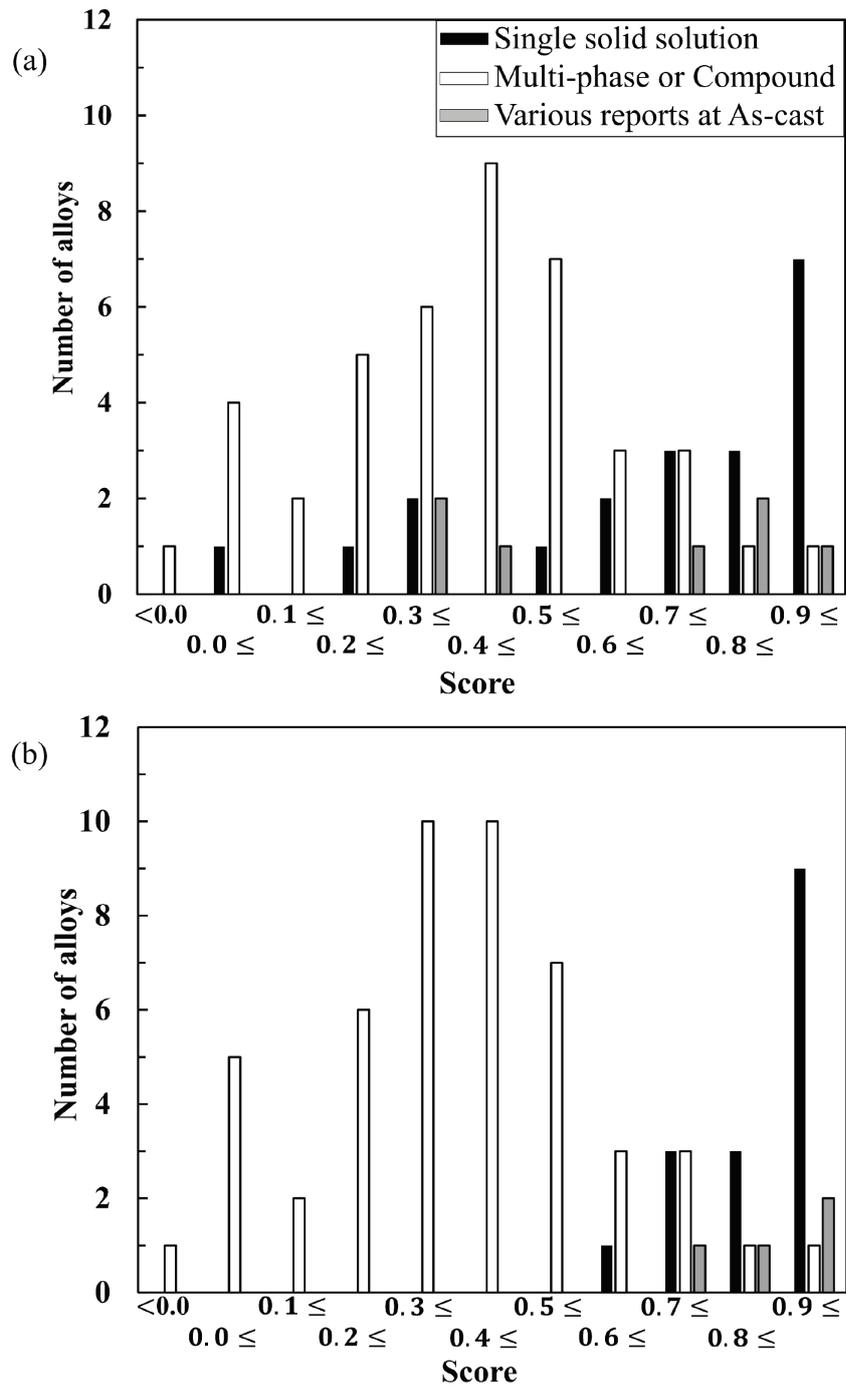


Figure 3-8

Relationship between reported phase constituent in as-cast quinary equiatomic alloys and score (Fig.3-7). (a) is the as-reported phase constituent summarized in Table 3-3, (b) is modified phase constituent based on the experimental results of this study.

Table 3-3

Lists of phase constituent, crystal structure of solid solution phase predicted from the expanded Pettifor map and its score of the equiatomic quinary alloys in various previous works. Their score is calculated by the method shown in **Fig.3-7**. IM indicates any intermetallic phases.

Alloys	Phase	Condition	Ref.	Prediction	Score
AgCoCuFeNi	fcc	As-cast	3-30	bcc	0.00
AlCoCrCuNi	fcc1 fcc2 B2	As-cast	3-31	bcc	0.10
	bcc fcc	As-cast	3-32	bcc	0.10
	bcc fcc B2	As-cast	3-33	bcc	0.10
AlCoCrFeNi	B2	As-cast	3-34	bcc	0.30
	B2	As-cast	3-35	bcc	0.30
	B2	As-cast	3-36	bcc	0.30
	bcc	As-cast	3-37	bcc	0.30
	bcc	As-cast	3-38	bcc	0.30
	bcc	As-cast	3-39	bcc	0.30
	fcc bcc	Annealed	3-40	bcc	0.30
	fcc bcc B2	As-cast	3-41	bcc	0.30
	fcc B2 sigma	Annealed	3-42	bcc	0.30
	fcc B2	As-cast	3-43	bcc	0.30
	B2 L1 ₂	As-cast	3-44	bcc	0.30
	bcc particle	As-cast	3-45	bcc	0.30
	bcc B2	As-cast	3-43	bcc	0.30
	bcc B2	As-cast	3-46	bcc	0.30
	bcc B2	As-cast	3-47	bcc	0.30
	bcc B2	As-cast	3-48	bcc	0.30
	bcc B2	As-cast	3-49	bcc	0.30

(Table 3-3 continued 1/6)

Alloys	Phase	Condition	Ref.	Prediction	Score
AlCoCuFeNi	fcc bcc	As-cast	3-50	fcc	0.15
	fcc bcc B2	As-cast	3-51	fcc	0.15
	fcc B2	As-cast	3-52	fcc	0.15
	fcc B2	Annealed	3-52	fcc	0.15
	fcc bcc	As-cast	3-53	fcc	0.15
AlCoFeMnNi	B2	As-cast	3-54	fcc	0.40
	fcc bcc	Annealed	3-54	fcc	0.40
AlCrCuFeNi	fcc fcc	As-cast	3-36	bcc	0.20
	fcc bcc	As-cast	3-55	bcc	0.20
	fcc B2 bcc	As-cast	3-56	bcc	0.20
	fcc B2 bcc	Annealed	3-56	bcc	0.20
AlCrFeMnNi	fcc bcc	As-cast	3-57	bcc	0.35
	fcc bcc	Annealed	3-57	bcc	0.35
AlCrFeMoNi	bcc B2 σ	As-cast	3-58	bcc	0.45
AlCrMnNbTi	Laves unknown	As-cast	3-59	bcc	0.35
AlCrMnNbV	Laves unknown	As-cast	3-59	bcc	0.45
AlCrMoNbTi	bcc	As-cast	3-60	bcc	0.70
	bcc Laves	Annealed	3-60	bcc	0.70
AlCrMoSiTi	B2 T1	As-cast	3-61	bcc	0.35
AlCrNbTiV	bcc Nb ₂ Al	Annealed	3-62	bcc	0.70
	bcc Laves	Annealed	3-63	bcc	0.70
	bcc Laves?	As-cast	3-64	bcc	0.70
AlCrNbTiZr	bcc Laves	As-cast	3-65	bcc	0.50
AlCrTiVZr	IM	As-cast	3-59	bcc	0.45
AlCuFeNiTi	fcc1 fcc2	As-cast	3-66	bcc	0.05
AlCuTiYZr	bcc1 bcc2 hep AlTi ₂	As-cast	3-67	bcc	-0.05
AlLiMgSnZn	fcc hep IM	As-cast	3-68	fcc	0.00

(Table 3-3 continued 2/6)

Alloys	Phase	Condition	Ref.	Prediction	Score
AlMnNbTiV	B2 Laves	As-cast	3-59	bcc	0.50
AlMoNbTiV	bcc	As-cast	3-69	bcc	0.80
AlNbTaTiV	bcc	As-cast	3-70	bcc	0.70
AlNbTaTiZr	bcc IM	As-cast	3-6	bcc	0.7
	bcc IM	As-cast	3-71	bcc	0.65
	bcc Ti ₅ Ga ₄	Annealed	3-6	bcc	0.70
AlNbTiVZr	bcc Laves	As-cast	3-73	bcc	0.65
	bcc Laves Zr ₂ Al	Annealed	3-73	bcc	0.65
AlTiVYZr	IM	As-cast	3-74	bcc	0.05
CoCrCuFeMn	fcc1 fcc2 σ	As-cast	3-75	fcc	0.25
CoCrCuFeNi	fcc	As-cast	3-76	fcc	0.35
	fcc	As-cast	3-77	fcc	0.35
	fcc1 fcc2	As-cast	3-78	fcc	0.35
	fcc1 fcc2	As-cast	3-75	fcc	0.35
	fcc1 fcc2	As-cast	3-79	fcc	0.35
	fcc bcc	As-cast	3-36	fcc	0.35
CoCrFeHfNi	bcc C36	As-cast	3-80	fcc	0.30
CoCrFeMnNi	fcc	As-cast	3-81	fcc	0.65
	fcc	As-cast	3-82	fcc	0.65
	fcc	As-cast	3-4	fcc	0.65
	fcc	As-cast	3-83	fcc	0.65
	fcc	Annealed	3-83	fcc	0.65
	fcc	As-cast	3-84	fcc	0.65
	fcc bcc sigma	Annealed	3-85	fcc	0.65
	fcc B2 L1 ₀ sigma	Annealed	3-86	fcc	0.65
	fcc sigma	Annealed	3-83	fcc	0.65

(Table 3-3 continued 3/6)

Alloys	Phase	Condition	Ref.	Prediction	Score
CoCrFeMoNi	fcc σ	As-cast	3-80	fcc	0.45
	fcc (Cr _{0.18} Mo _{0.42} Ni _{0.40})	As-cast	3-87	fcc	0.45
CoCrFeNbNi	fcc Laves	As-cast	3-80	fcc	0.35
CoCrFeNiPd	fcc	As-cast	3-88	fcc	0.75
	fcc	As-cast	3-89	fcc	0.75
CoCrFeNiTa	fcc Laves	As-cast	3-80	fcc	0.35
CoCrFeNiTi	fcc	As-cast	3-90	fcc	0.40
	fcc bcc Ti ₂ Ni B2	Annealed	3-91	fcc	0.40
	A12 Laves D0 ₂₄	As-cast	3-80	fcc	0.40
CoCrFeNiV	fcc σ	As-cast	3-80	fcc	0.50
	fcc σ	As-cast	3-92	fcc	0.50
	fcc σ	Annealed	3-93	fcc	0.50
CoCrFeNiW	fcc μ	As-cast	3-80	fcc	0.40
CoCrFeNiY	fcc PuNi ₃ Th ₂ Ni ₁₇ FeB	As-cast	3-80	fcc	0.25
CoCrFeNiZr	bcc Laves	As-cast	3-80	fcc	0.25
CoCrMnNiV	fcc σ	Annealed	3-93	fcc	0.45
CoCuFeMnNi	fcc	As-cast	3-94	fcc	0.65
	fcc1 fcc2	As-cast	3-5	fcc	0.65
	fcc	Annealed	3-5	fcc	0.65
	fcc1 fcc2 B2	Annealed	3-5	fcc	0.65
	fcc	Annealed	3-95	fcc	0.65
	fcc1 fcc2	as-cast	3-96	fcc	0.65
	fcc1 fcc2	as-cast	3-97	fcc	0.65
	fcc1 fcc2	Annealed	3-96	fcc	0.65

(Table 3-3 continued 4/6)

Alloys	Phase	Condition	Ref.	Prediction	Score
CoCuFeMoNi	fcc	As-cast	3-30	fcc	0.30
	fcc	As-cast	3-98	fcc	0.30
CoCuFeNiTi	fcc1 fcc2 bcc Laves	As-cast	3-99	fcc	0.25
CoCuFeNiV	fcc	As-cast	3-74	fcc	0.35
CoFeMnMoNi	fcc μ	Annealed	3-93	fcc	0.60
CoFeMnNiV	fcc σ	Annealed	3-93	fcc	0.65
CoFeMoNiV	fcc σ	As-cast	3-100	fcc	0.45
CrCuFeMnNi	fcc bcc	As-cast	3-36	fcc	0.45
	fcc1 fcc2 bcc	As-cast	3-75	fcc	0.45
	fcc1 fcc2 bcc	Annealed	3-101	fcc	0.45
	fcc1 fcc2 bcc	Annealed	3-102	fcc	0.45
CrCuFeMoNi	fcc	As-cast	3-36	bcc	0.20
CrCuFeNiZr	bcc IM	As-cast	3-36	fcc	0.00
CrFeMnMoNi	fcc σ	As-cast	3-103	fcc	0.40
CrFeMnNiTi	A12 Laves	Annealed	3-93	fcc	0.35
CrHfNbTiZr	bcc Laves	Annealed	3-104	bcc	0.55
CrMoTiVZr	bcc Laves	As-cast	3-105	bcc	0.55
CrMnNbTiV	Laves unknown	As-cast	3-59	bcc	0.55
CrNbTaTiZr	bcc IM	As-cast	3-71	bcc	0.60
	bcc hcp Laves1 Laves2	Annealed	3-71	bcc	0.60
CrNbTiVZr	bcc Laves	As-cast	3-6	bcc	0.55
	bcc Laves	As-cast	3-71	bcc	0.55
	bcc Laves	Annealed	3-106	bcc	0.55
CuFeMnNiPt	fcc	As-cast	3-97	fcc	0.85
DyGdHoTbY	hcp	As-cast	3-21	bcc	0.80
	D0 ₁₉ ?	As-cast	3-23	bcc	0.80
DyGdLuTbTm	hcp	As-cast	3-22	bcc	0.55

(Table 3-3 continued 5/6)

Alloys	Phase	Condition	Ref.	Prediction	Score
DyGdLuTbY	hcp	As-cast	3-22	bcc	0.65
HfMoNbTiZr	bcc	As-cast	3-107	bcc	0.90
	bcc	Annealed	3-107	bcc	0.90
	bcc	As-cast	3-108	bcc	0.90
HfMoTaTiZr	bcc	As-cast	3-109	bcc	0.90
	bcc	As-cast	3-110	bcc	0.90
HfNbTaTiZr	bcc	As-cast	3-110	bcc	1.00
	bcc	As-cast	3-111	bcc	1.00
	bcc	As-cast	3-112	bcc	1.00
	bcc	As-cast	3-113	bcc	1.00
	bcc	Annealed	3-114	bcc	1.00
	bcc	As-cast	3-115	bcc	1.00
	bcc	Annealed	3-115	bcc	1.00
	bcc	Annealed	3-1	bcc	1.00
	fcc hcp	Annealed	3-116	bcc	1.00
	fcc bcc hcp	Annealed	3-116	bcc	1.00
	bcc1 bcc2	Annealed	3-117	bcc	1.00
	bcc hcp	Annealed	3-110	bcc	1.00
HfNbTiVZr	bcc	As-cast	3-118	bcc	0.75
	bcc	As-cast	3-119	bcc	0.75
	bcc Unknown	As-cast	3-106	bcc	0.75
	bcc	Annealed	3-120	bcc	0.75
MoNbReTaW	bcc	As-cast	3-121	bcc	0.80
MoNbTaTiV	bcc	As-cast	3-122	bcc	1.00
	bcc	As-cast	3-123	bcc	1.00
	bcc Laves	As-cast	3-124	bcc	1.00

(Table 3-3 continued 6/6)

Alloys	Phase	Condition	Ref.	Prediction	Score
MoNbTaTiW	bcc	As-cast	3-125	bcc	1.00
MoNbTaTiZr	bcc hcp	As-cast	3-126	bcc	0.90
	bcc1 bcc2	As-cast	3-127	bcc	0.90
	bcc1 bcc2	Annealed	3-127	bcc	0.90
MoNbTaVW	bcc	As-cast	3-2	bcc	1.00
	bcc	As-cast	3-128	bcc	1.00
MoNbTiVW	bcc	As-cast	3-129	bcc	1.00
MoNbTiVZr	bcc IM	As-cast	3-130	bcc	0.75
MoTaVWZr	bcc1 bcc2 hcp Laves	As-cast	3-131	bcc	0.55
NbSnTaTiZr	bcc + IM	As-cast	3-6	bcc	0.55
	bcc Ti ₅ Ga ₄	As-cast	3-71	bcc	0.55
NbTaTiVW	bcc	As-cast	3-132	bcc	1.00
	bcc	As-cast	3-132	bcc	1.00
NbTaTiVZr	bcc	As-cast	3-133	bcc	0.85
	bcc	As-cast	3-6	bcc	0.85
	bcc1 bcc2	As-cast	3-71	bcc	0.85
NbTaTiWZr	bcc1 bcc2	As-cast	3-133	bcc	0.80

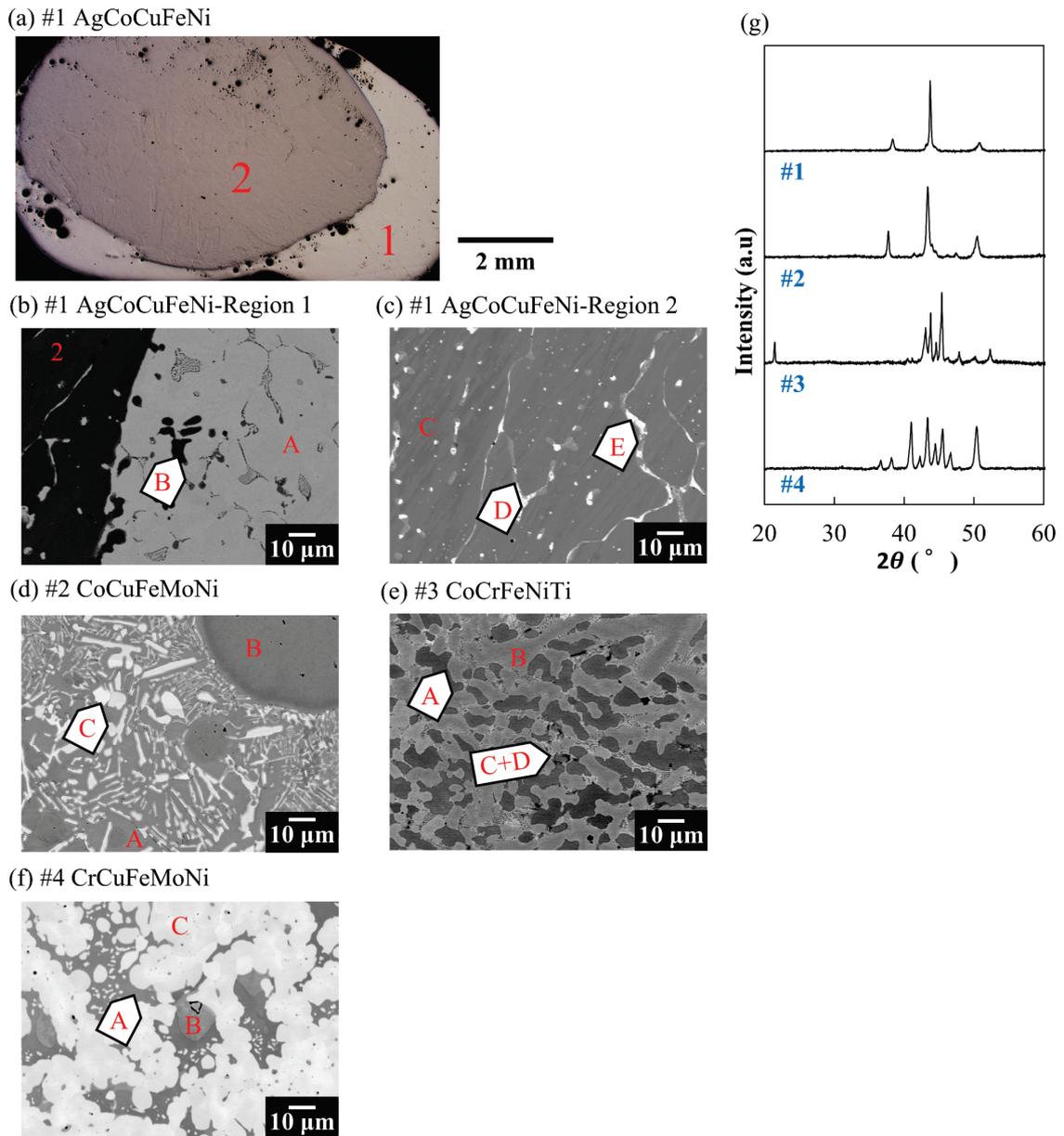


Figure 3-9

Microstructure and XRD profiles of as-cast Series No.1 alloys #1~#4. (a) is an optical microscope image of alloy #1. (b)-(f) are backscattered electron images of alloys #1~#4. (g) is XRD profile measured by the instrument with two anti-scattered slits (“X’ pert PRO MPD”).

Table 3-4

Analyzed composition (at.%) of as-cast alloys #1~#8.

#1	AgCoCuFeNi	A	88.2Ag-0.5Co-10.2Cu-0.4Fe-0.7Ni
		B	0.2Ag-28.0Co-9.5Cu-26.3Fe-36.0Ni
		C	0.1Ag-30.0Co-11.9Cu-30.3Fe-27.7Ni
		D	3.8Ag-4.5Co-80.4Cu-3.9Fe-7.4Ni
		E	76.6Ag-3.8Co-12.9Cu-3.9Fe-2.8Ni
#2	CoCuFeMoNi	Alloy.	21.8Co-20.1Cu-17.0Fe-18.4Mo-22.7Ni
		A	25.8Co-11.3Cu-21.1Fe-14.8Mo-27.0Ni
		B	3.7Co-82.8Cu-3.4Fe-0Mo-10.1Ni
#3	CoCrFeNiTi	C	25.3Co-1.2Cu-15.0Fe-44.4Mo-14.1Ni
		Alloy.	18.9Co-19.3Cr-19.3Fe-20.2Ni-22.3Ti
		A	20.6Co-15.2Cr-19.6Fe-17.1Ni-27.5Ti
#4	CrCuFeMoNi	B	18.1Co-28.3Cr-23.1Fe-14.1N-16.4Ti
		C+D	17.5Co-16.7Cr-16.9Fe-28.4Ni-20.5Ti
		Alloy.	24.3Cr-11.4Cu-21.2Fe-22.5Mo-20.6Ni
#5	CoCuFeNiV	A	20.1Cr-11.2Cu-26.7Fe-7.3Mo-34.7Ni
		B	1.6Cr-91.0Cu-1.9Fe-0.0Mo-5.5Ni
		C	28.3Cr-2.0Cu-22.8Fe-28.4Mo-18.5Ni
#6	CoCrCuFeNi	Alloy.	19.4Co-18.4Cu-20.2Fe-21.1Ni-20.9V
		A	21.6Co-11.1Cu-22.7Fe-22.5Ni-22.1V
#7	CoCuFeMnNi	B	2.7Co-88.4Cu-2.9Fe-4.7Ni-1.3V
		Alloy.	18.1Co-21.0Cr-21.5Cu-19.1Fe-20.3Ni
#8	AlCoCrFeNi	A	21.7Co-23.6Cr-10.3Cu-22.9Fe-21.5Ni
		B	3.8Co-4.1Cr-77.4Cu-4.5Fe-10.2Ni
#7	CoCuFeMnNi	Alloy.	18.8Co-20.5Cu-20.4Fe-19.7Mn-20.6Ni
		A	24.0Co-11.5Cu-27.7Fe-16.5Mn-20.3Ni
#8	AlCoCrFeNi	B	10.4Co-37.4Cu-9.9Fe-23.3Mn-19.0Ni
		A	18.5Al-20.3Co-20.4Cr-20.2Fe-20.6Ni
※ Alloy. = Alloy composition			

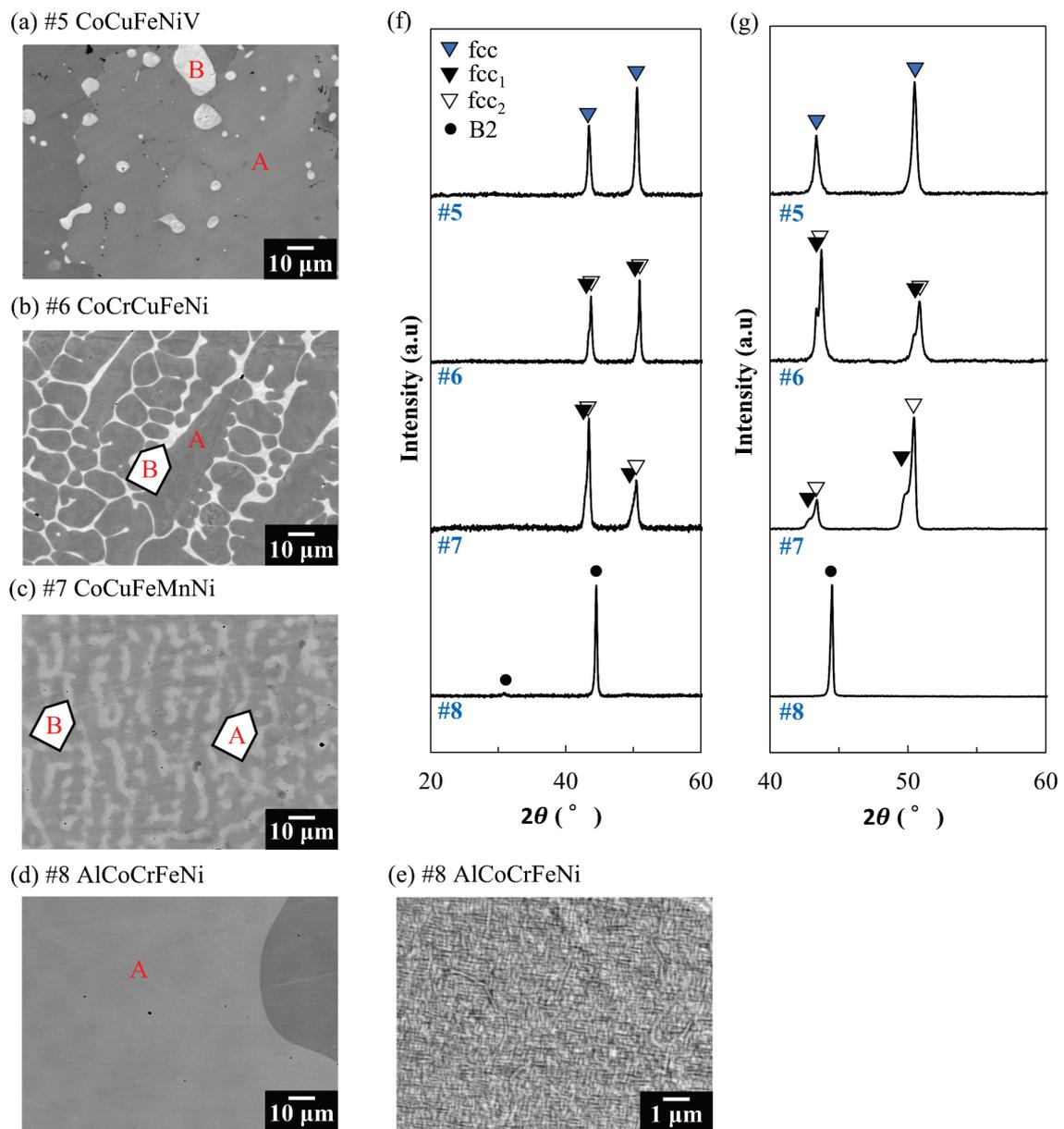


Figure 3-10

Backscattered electron images and XRD profiles of as-cast Series No.1 alloys #5~#8. (e) shows high-magnification images in as-cast alloy #8 (d). (f) is XRD profile measured by the XRD instrument with the Johansson Monochromator (“Smart lab”), while (g) is measured by the instrument with two anti-scattered slits (“X’pert PRO MPD”).

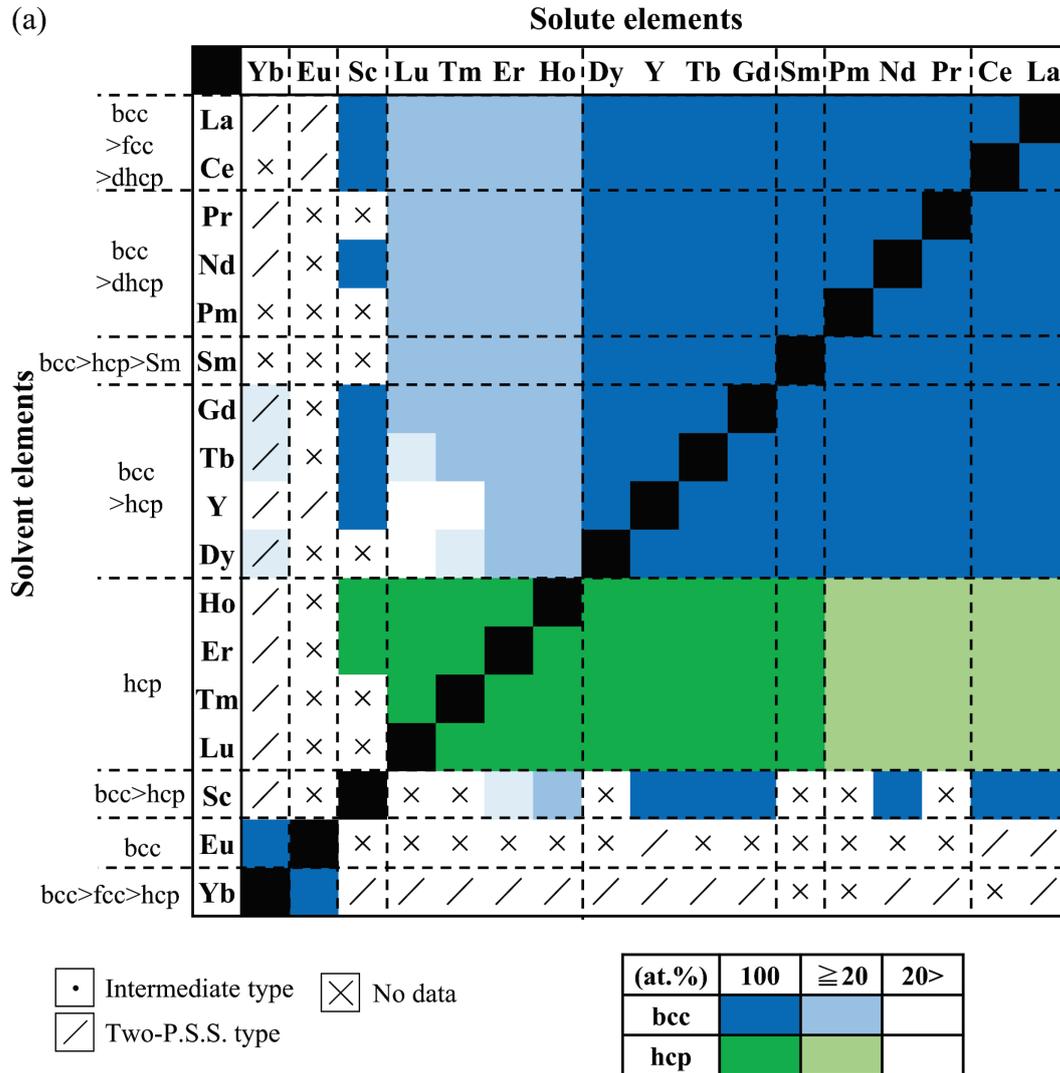
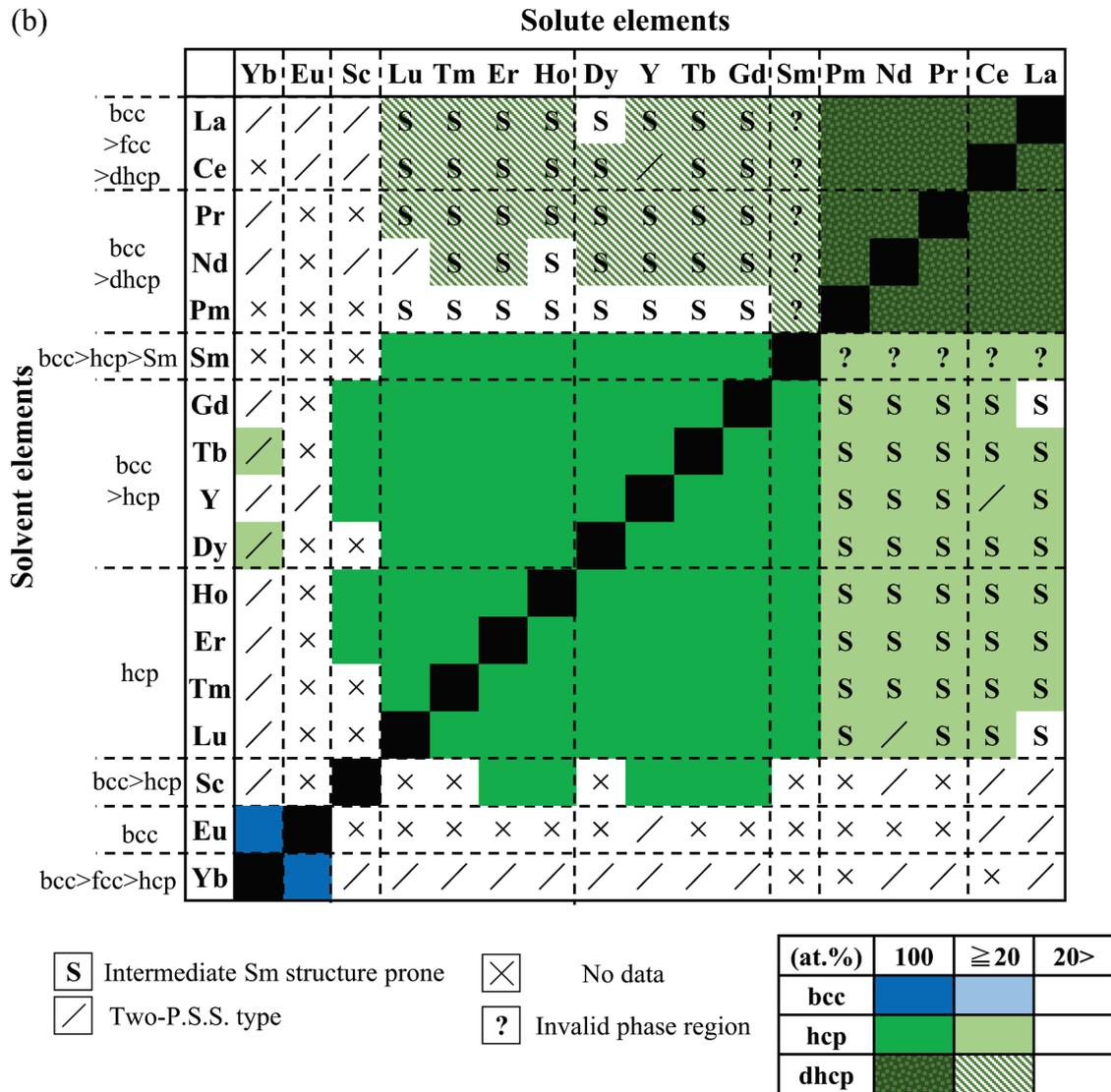


Figure 3-11

Expanded Pettifor maps for rare-earth elements (RE). (a) is extracted from overview (**Fig.3-6**), while (b) is re-summarized focusing on primary solid solution with hcp-type structure at low temperature.

(Figure 3-11 continued)



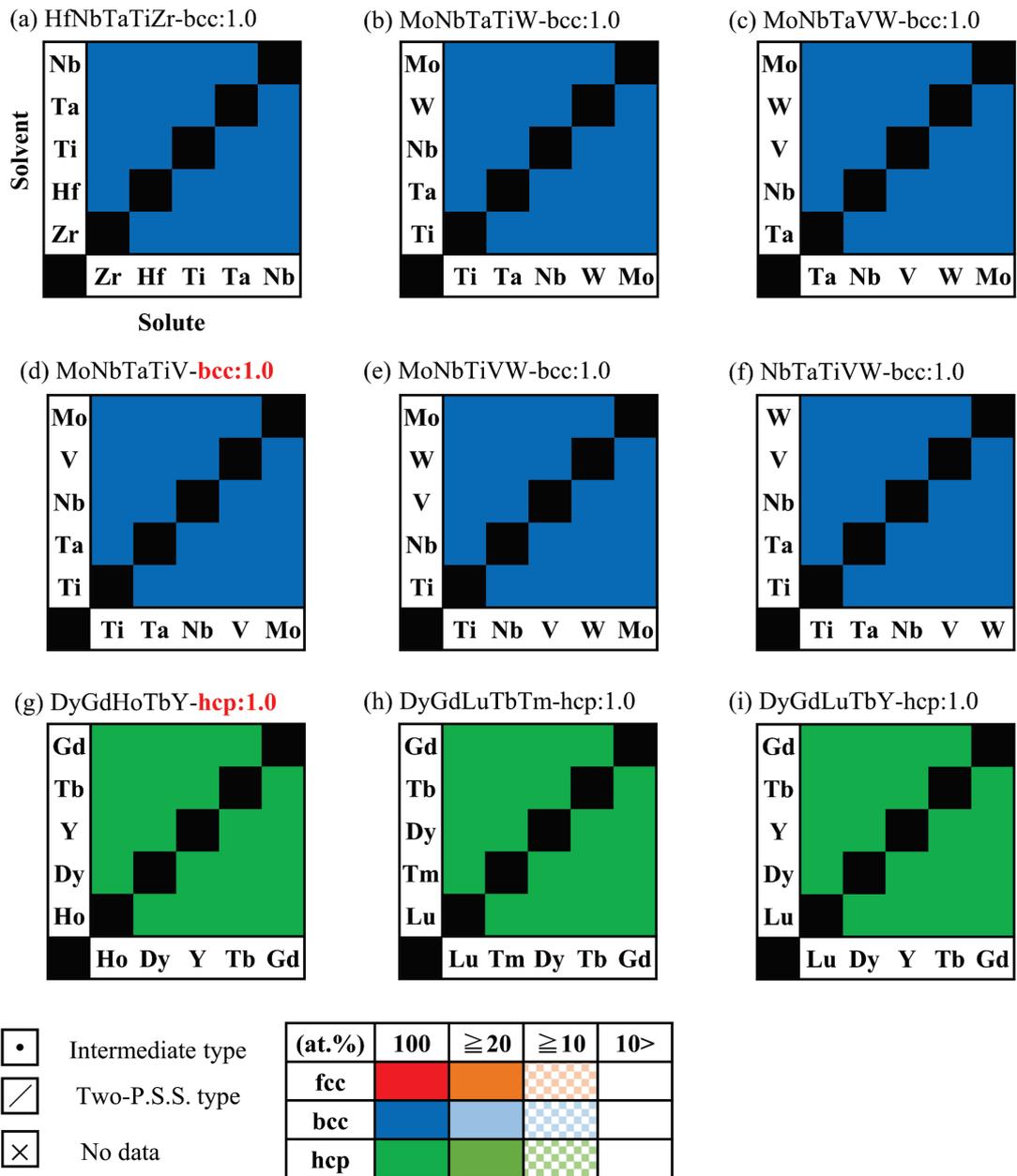


Figure 3-12

Expanded Pettifor maps for various quinary equiatomic single solid solution alloys. Some reports also consider the alloys of (d), (g), (r) and (t) as multi-phase alloys. Purple box indicates the combination with tendency of continuous solid solution formation.

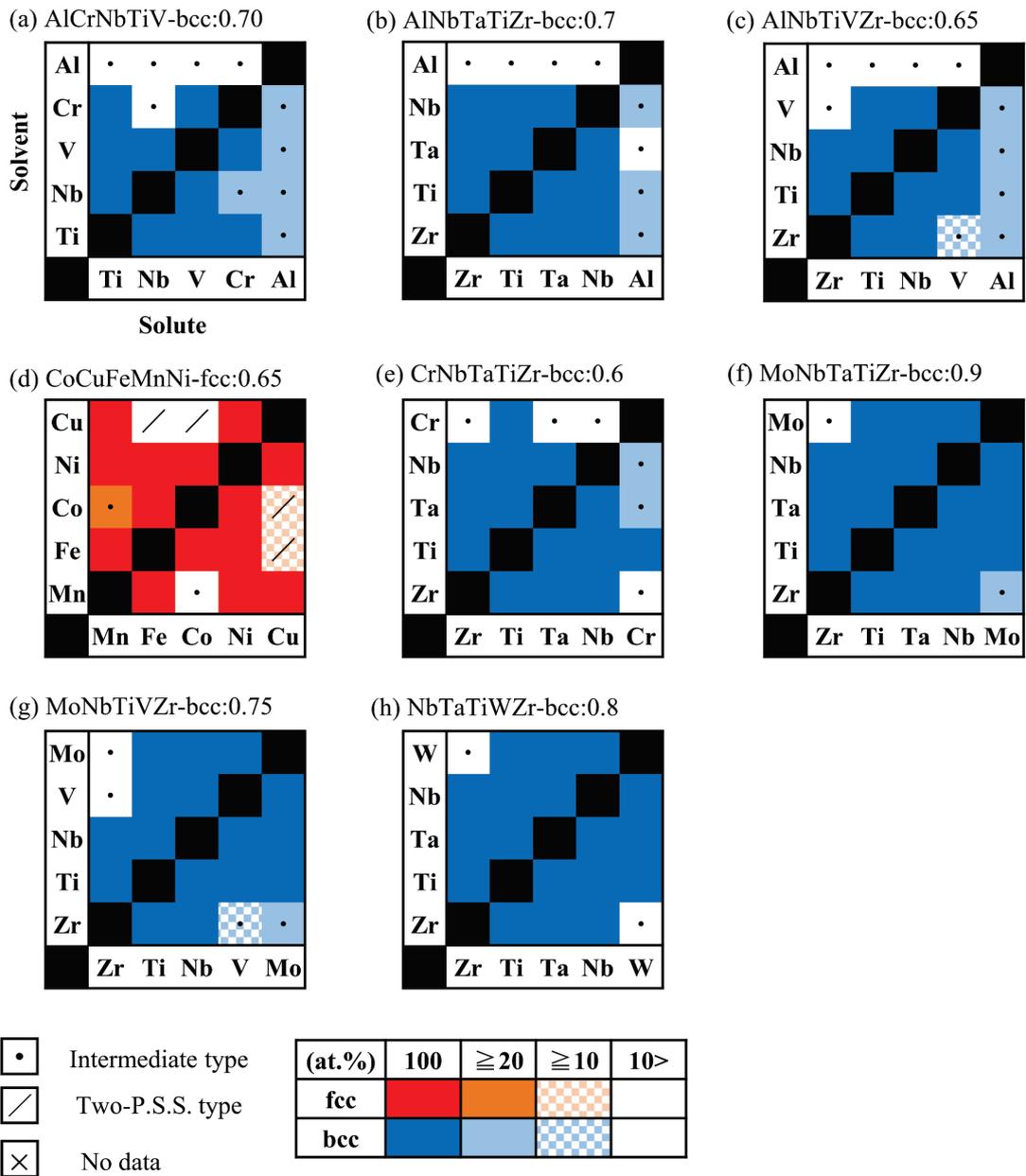


Figure 3-13

Expanded Pettifor maps for various quinary equiatomic multi-phase alloys with score larger than “0.6”.

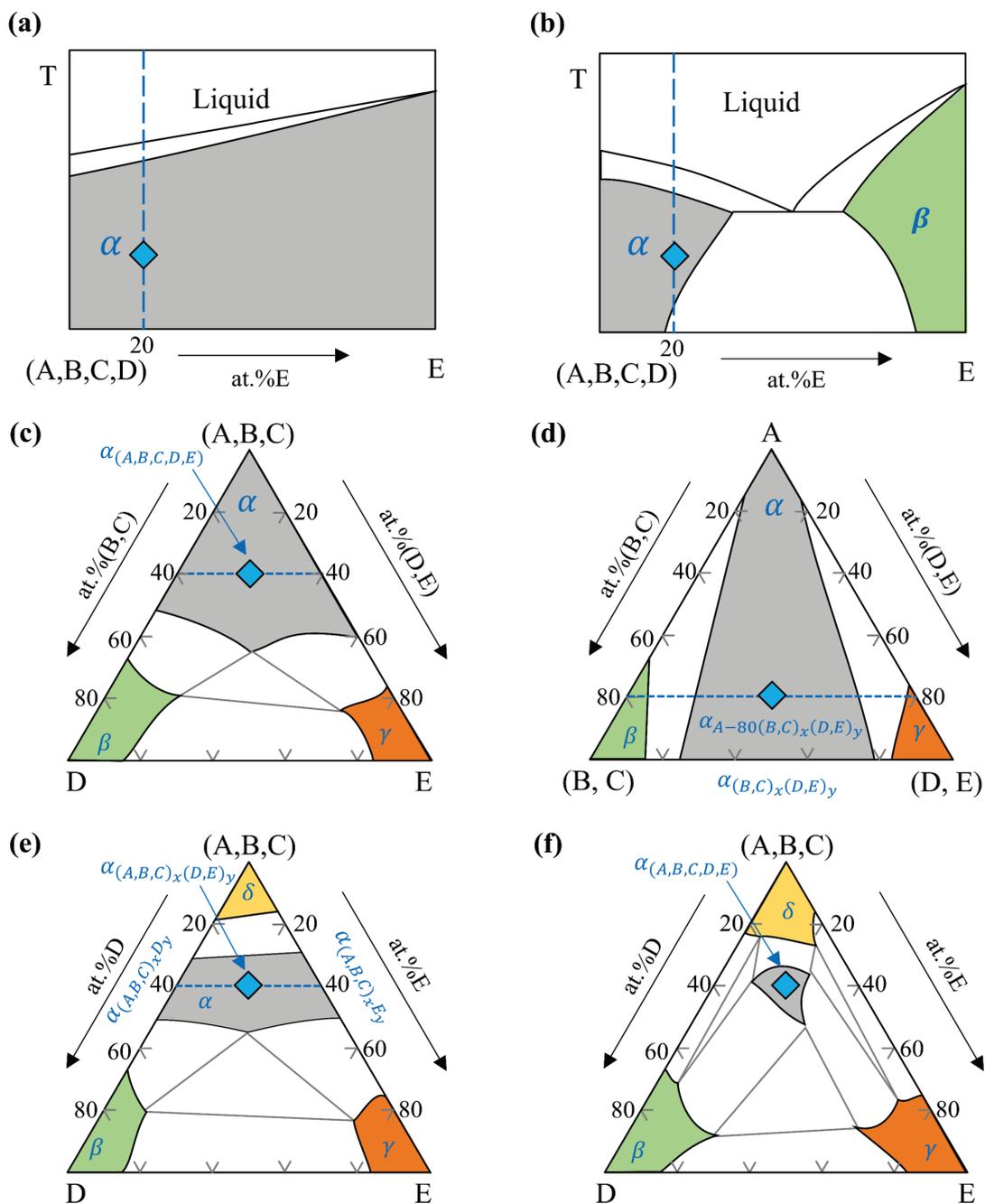


Figure 3-14

Estimated phase diagrams in the A-B-C-D-E quinary system when a quinary alloy with equiatomic composition is a single solid solution α alloy. Blue diamond plots indicate the composition of 20A-20B-20C-20D-20E (at.%).

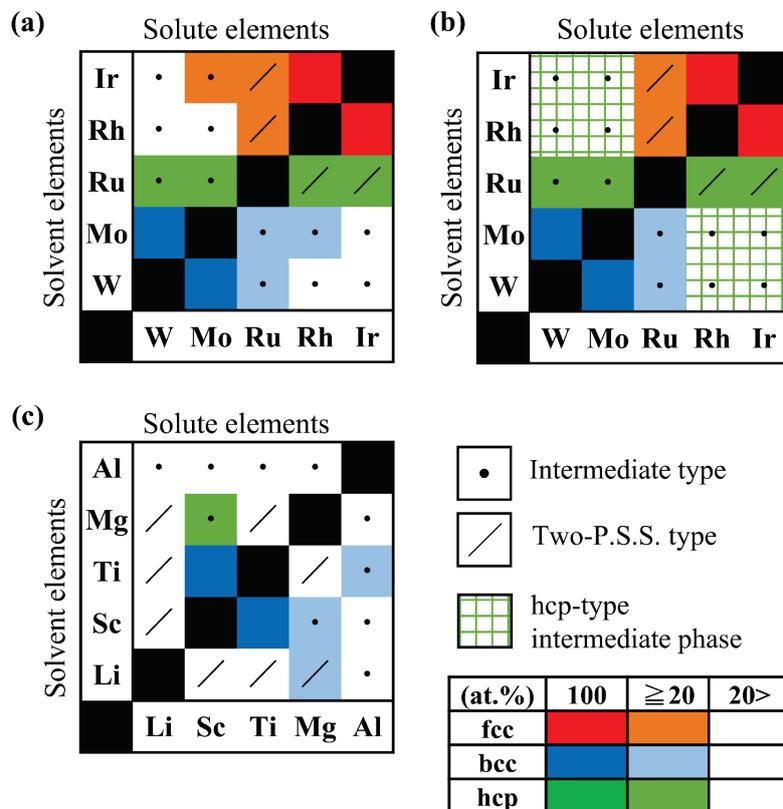


Figure 3-15

Expanded Pettifor maps of (a)(b) IrMoRhRuW and (c) AlMgLiScTi alloys. (a) and (c) are extracted from overview (**Fig.3-6**), while (b) is the (a) map with the addition of information on the intermediate hcp-type phase.

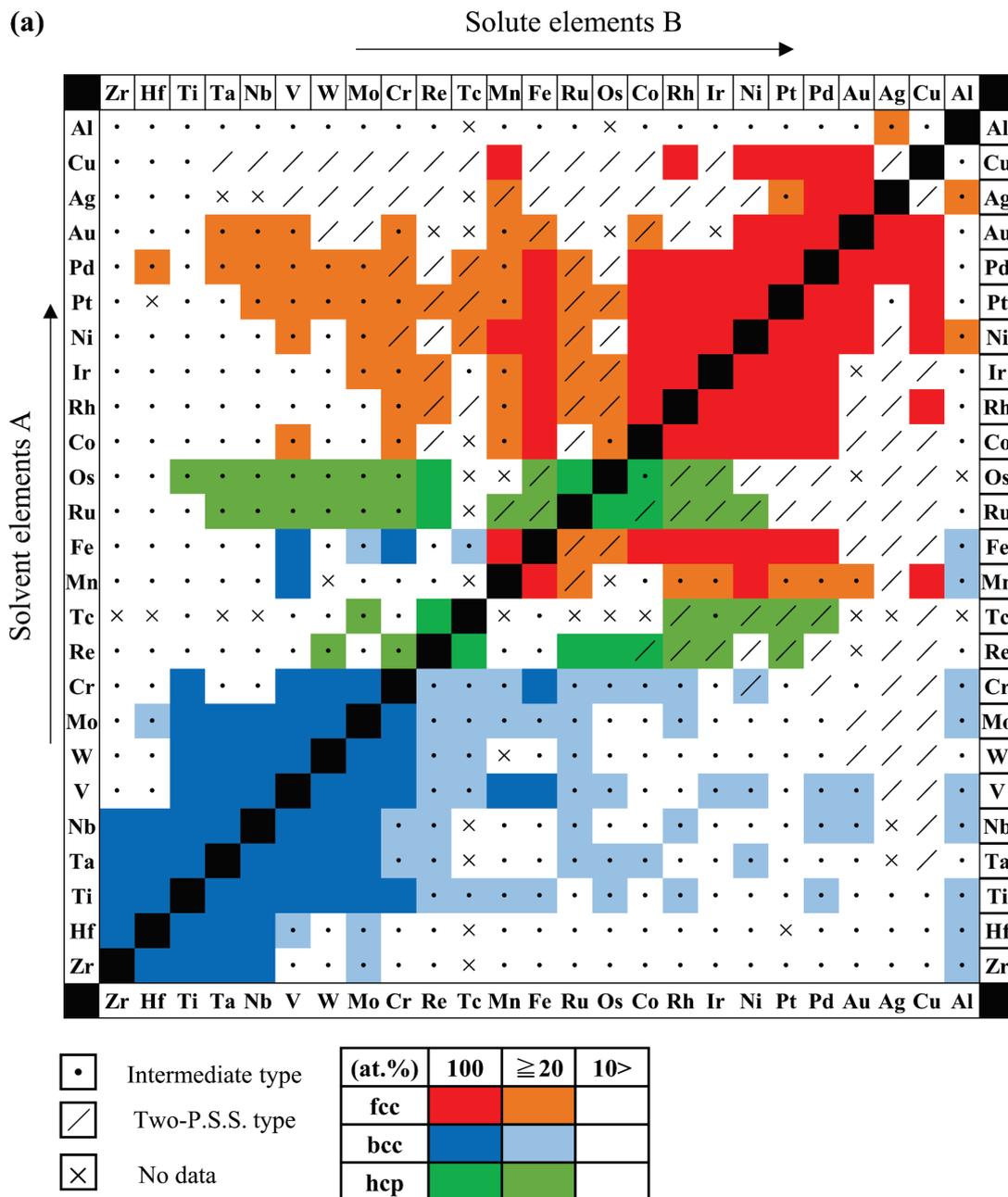
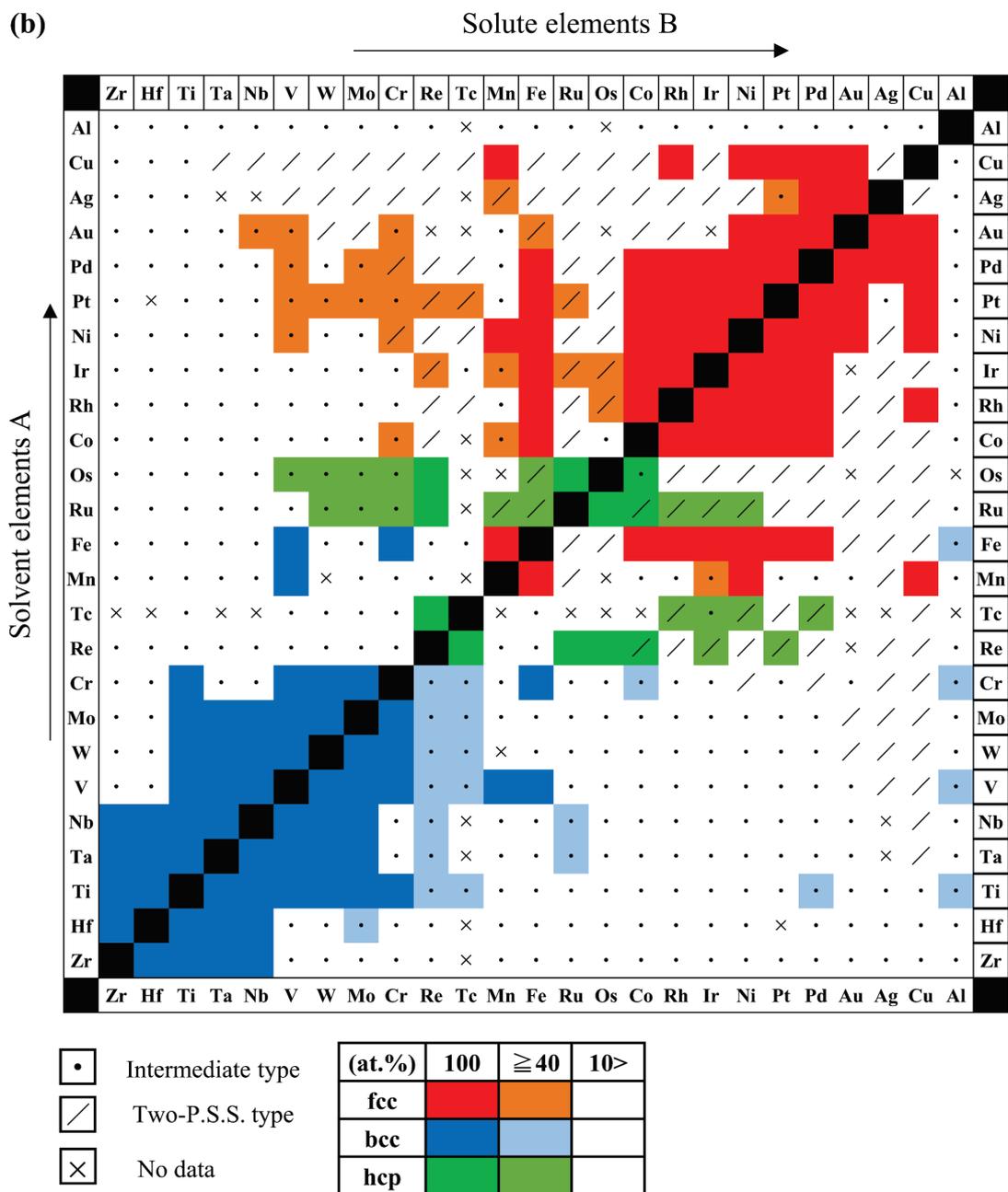


Figure 3-16

Expanded Pettifor maps for refractory metals (RM), transition metals (TM) and Al. (a) and (b) are colored by maximum solubility larger than 20at.% and 40at.%, respectively.

(Figure 3-16 continued)



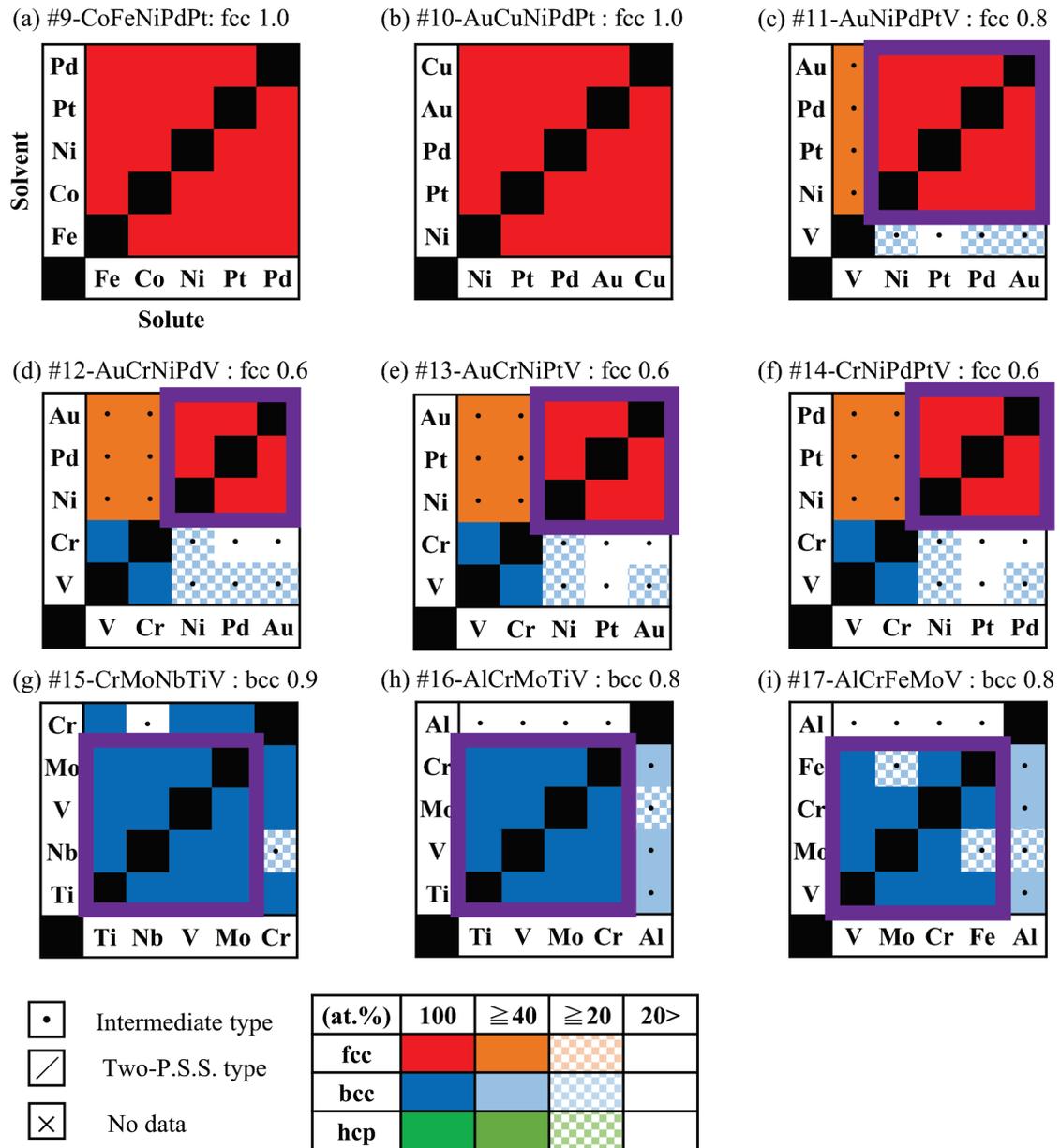


Figure 3-17

Expanded Pettifor maps and its score for Series No.2 alloys. Purple box indicates the combination with tendency of continuous solid solution formation.

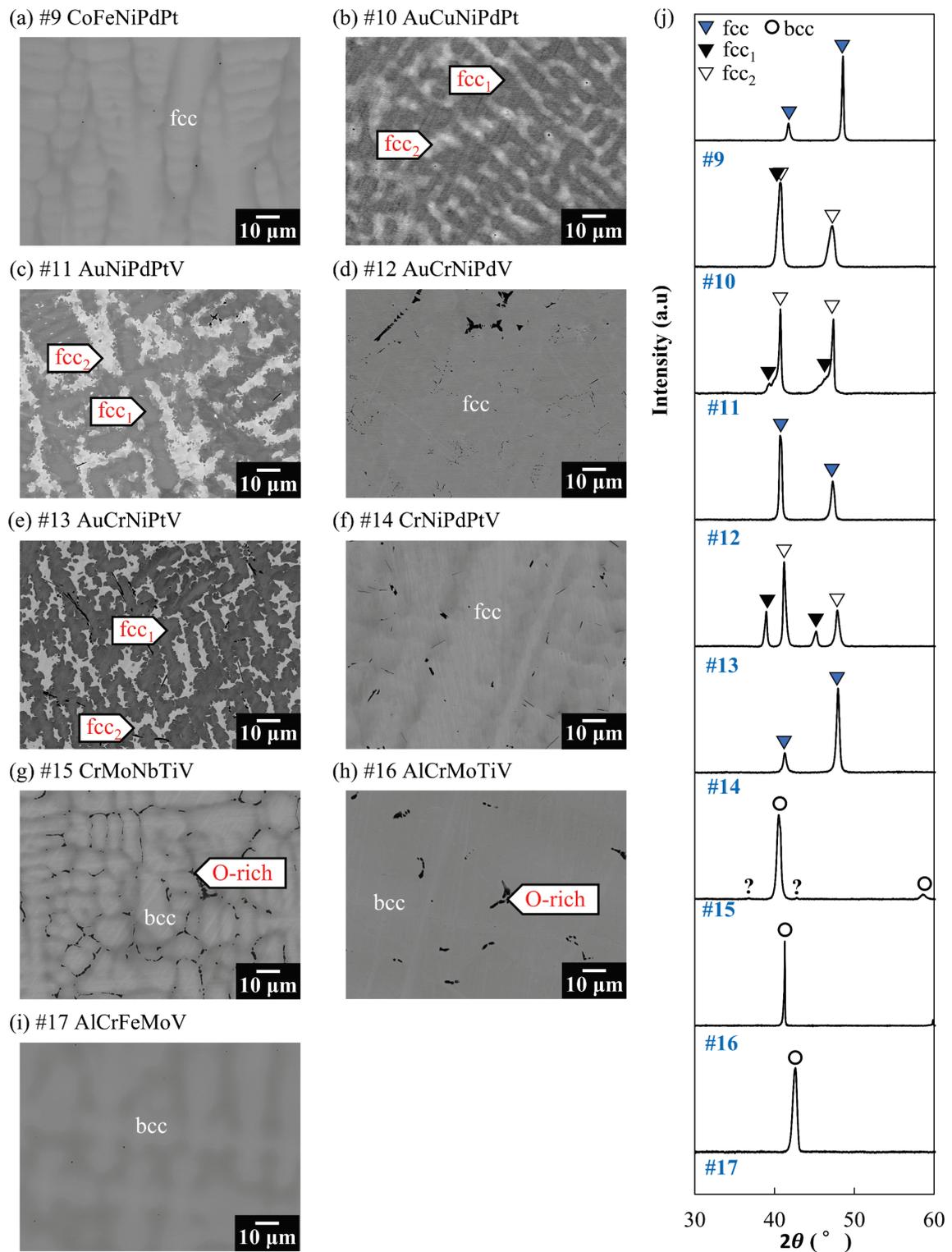


Figure 3-18

Backscattered electron images and XRD profiles of as-cast Series No.2 alloys. XRD profiles are measured by the XRD instrument with the Johansson Monochromator (“Smart lab”).

Table 3-5

Analyzed composition (at.%) of as-cast Series No.2 alloys. “DC” and “ID” indicate the typical composition of “Dendrite core region” and “Inter Dendrite region”, respectively.

#9	CoFeNiPdPt	Alloy.		19.9Co-20.3Fe-20.4Ni-19.3Pd-20.1Pt
		fcc	DC ID	20.0Co-21.0Fe-19.7Ni-16.7Pd-22.6Pt 19.5Co-18.9Fe-21.8Ni-27.9Pd-11.9Pt
#10	AuCuNiPdPt	Alloy.		21.9Au-20.8Cu-19.9Ni-18.8Pd-18.6Pt
		fcc ₁		38.9Au-26.0Cu-12.4Ni-17.3Pd-5.4Pt
		fcc ₂		12.8Au-17.9Cu-24.4Ni-18.0Pd-26.9Pt
#11	AuNiPdPtV	Alloy.		25.6Au-17.1Ni-20.0Pd-18.8Pt-18.5V
		fcc ₁	DC ID	7.8Au-15.1Ni-16.4Pd-34.0Pt-26.7V 19.5Au-17.8Ni-22.9Pd-19.2Pt-20.6V
			fcc ₂	
#12	AuCrNiPdV	fcc		20.6Au-20.8Cr-20.2Ni-19.2Pd-19.2V
#13	AuCrNiPtV	Alloy.		21.5Au-19.5Cr-20.2Ni-19.4Pt-19.4V
		fcc ₁	DC ID	6.9Au-19.6Cr-19.1Ni-29.1Pt-25.3V 10.1Au-19.0Cr-27.6Ni-20.7Pt-22.6V
			fcc ₂	
#14	CrNiPdPtV	Alloy.		20.3Cr-19.0Ni-18.0Pd-21.6Pt-21.1V
		fcc	DC ID	20.3Cr-17.2Ni-16.6Pd-24.0Pt-21.9V 20.2Cr-25.3Ni-23.4Pd-12.8Pt-18.3V
			Alloy.	
#15	CrMoNbTiV	bcc	DC ID	17.7Cr-23.3Mo-20.7Nb-17.9Ti-20.1V-0.3O 30.8Cr-8.7Mo-16.5Nb-23.2Ti-20.8V-0.0O
			O-rich	
		Alloy.		16.6Al-18.8Cr-21.8Mo-21.3Ti-21.0V-0.5O
#16	AlCrMoTiV	Alloy.		16.6Al-18.8Cr-21.8Mo-21.3Ti-21.0V-0.5O
		bcc		17.4Al-19.4Cr-22.0Mo-19.9Ti-21.3V-0.0O
		O-rich		3.1Al-4.0Cr-5.4Mo-57.6Ti-5.9V-24.0O
#17	AlCrFeMoV	Alloy.		18.6Al-20.6Cr-20.0Fe-20.0Mo-20.8V
		bcc	DC ID	17.5Al-20.4Cr-15.6Fe-24.8Mo-21.7V 19.7Al-20.7Cr-24.7Fe-15.0Mo-19.9V
			※ Alloy. = Alloy composition	

参考文献

- [3-1] Senkov, O. N., Scott, J. M., Senkova, S. V., Miracle, D. B., & Woodward, C. F. (2011). Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(20), 6043–6048.
- [3-2] Senkov, O. N., Wilks, G. B., Scott, J. M., & Miracle, D. B. (2011). Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys. *Intermetallics*, 19(5), 698–706.
- [3-3] Okamoto, H. (2010). *DESK Handbook: Phase diagram for Binary Alloys, 2nd edn.* ASM international, Ohio.
- [3-4] Cantor, B., Chang, I. T. H., Knight, P., & Vincent, A. J. B. (2004). Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering A*, 375–377, 213–218.
- [3-5] MacDonald, B. E., Fu, Z., Wang, X., Li, Z., Chen, W., Zhou, Y., Raabe, D., Schoenung, J., Hahn, H., & Lavernia, E. J. (2019). Influence of phase decomposition on mechanical behavior of an equiatomic CoCuFeMnNi high entropy alloy. *Acta Materialia*, 181, 25–35.
- [3-6] Poletti, M. G., Fiore, G., Szost, B. A., & Battezzati, L. (2015). Search for high entropy alloys in the X-NbTaTiZr systems (X = Al, Cr, V, Sn). *Journal of Alloys and Compounds*, 620, 283–288.
- [3-7] Pettifor, D. G. (1995). Chapter 18 Structure Mapping. In J. H. Westbrook and R. L. Fleischer (Ed.), *INTERMETALLIC COMPOUNDS Principles and Practice Volume 1 Principles*. John Wiley & Sons, Tokyo.
- [3-8] Pettifor, D. G. (1984). A chemical scale for crystal-structure maps. *Solid State Communications*, 51(1), 31–34.
- [3-9] Pettifor, D. G. (1986). The structures of binary compounds: I. Phenomenological structure maps. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 19, 285–313.
- [3-10] Ellner, M. and Predel, B. (1995). Chapter 5 Bond Characterization from Thermodynamic Properties. In Westbrook, J. H. and Fleischer, R. L. (Ed.), *INTERMETALLIC COMPOUNDS Principles and Practice Volume 1 Principles* (91-125). John Wiley & Sons, Tokyo.
- [3-11] Pauling, L. (1960). *The Nature of The Chemical Bond, 3rd edn.* Cornell University, George.
- [3-12] Pearson, W.B. (1972). *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys 1st edn.* Wiley, New York.
- [3-13] Takeuchi, A., & Inoue, A. (2005). Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element. *Materials Transactions*, 46(12), 2817–2829.
- [3-14] Gao M.C., Yeh, J. W., Liaw, P. K., & Zhang, Y. (2016). *High-Entropy-Alloys Fundamentals and Applications*. Switzerland: Springer.
- [3-15] Tsai, M. H., Tsai, R. C., Chang, T., & Huang, W. F. (2019). Intermetallic phases in high-entropy alloys: Statistical analysis of their prevalence and structural inheritance. *Metals*, 9(2), 1–18.
- [3-16] Ye, Y.F., Wang, Q., Lu J., Liu, C.T. and Yang, Y. (2016). High-entropy alloy: challenges and prospects. *Mater Today*, 19(6),349-362.
- [3-17] Gorsse, S., Nguyen, M.H., Senkov, O.N. and Miracle, D.B. (2018). Database on the mechanical properties of high entropy alloys and complex concentrated alloys. *Data in Brief*, 21, 2664-2678.
- [3-18] Samaei, A.T., Mirsayar, M.M. and Aliha, M.R.M. (2015). The microstructure and mechanical behavior of modern high temperature alloys. *Engineering Solid Mechanics*, 3(1), 1-20.
- [3-19] Clarivate Analytics, Web of Science (<https://apps.webofknowledge.com>).
- [3-20] Feuerbacher, M., Heidelmann, M., & Thomas, C. (2014). Hexagonal High-entropy Alloys. *Materials Research Letters*, 3(1), 1–6.
- [3-21] Takeuchi, A., Amiya, K., Wada, T., Yubuta, K., & Zhang, W. (2014). High-Entropy Alloys with a Hexagonal Close-Packed Structure Designed by Equi-Atomic Alloy Strategy and Binary Phase Diagrams. *JOM*, 66(10), 1984–1992.
- [3-22] Soler, R., Evirgen, A., Yao, M., Kirchlechner, C., Stein, F., Feuerbacher, M., Raabe, D., & Dehm, G. (2018). Microstructural and mechanical characterization of an equiatomic YGdTbDyHo high entropy alloy with hexagonal close-packed structure. *Acta Materialia*, 156, 86–96.
- [3-23] Takeuchi, A., Wada, T., & Kato, H. (2019). High-entropy alloys with hexagonal close-packed structure in Ir₂₆Mo₂₀Rh_{22.5}Ru₂₀W_{11.5} and Ir_{25.5}Mo₂₀Rh₂₀Ru₂₅W_{9.5} alloys designed by sandwich strategy for the valence electron concentration of constituent elements in the periodic chart. *Materials Transactions*, 60(8), 1666–1673.

-
- [3-24] Youssef, K. M., Zaddach, A. J., Niu, C., Irving, D. L., & Koch, C. C. (2014). A novel low-density, high-hardness, high-entropy alloy with close-packed single-phase nanocrystalline structures. *Materials Research Letters*, 3(2), 95–99.
- [3-25] Kang, M., Lim, K. R., Won, J. W., Lee, K. S., & Na, Y. S. (2018). Al-Ti-containing lightweight high-entropy alloys for intermediate temperature applications. *Entropy*, 20(5), 355.
- [3-26] Huang, X., Miao, J., & Luo, A. A. (2022). Order-disorder transition and its mechanical effects in lightweight AlCrTiV high entropy alloys. *Scripta Materialia*, 210.
- [3-27] Gwalani, B., Soni, V., Waseem, O. A., Mantri, S. A., & Banerjee, R. (2019). Laser additive manufacturing of compositionally graded AlCrFeMoV_x (x = 0 to 1) high-entropy alloy system. *Optics and Laser Technology*, 113, 330–337.
- [3-28] Thiel, F., Geissler, D., Nielsch, K., Kauffmann, A., Seils, S., Heilmaier, M., Utt, D., Albe, K., Motylenko, M., Rafaja, D., & Freudenberger, J. (2020). Origins of strength and plasticity in the precious metal based high-entropy alloy AuCuNiPdPt. *Acta Materialia*, 185, 400–411.
- [3-29] Doerinkel, F. (1907). Several Platinum Alloys. *Z. Anorg. Chem.*, 34, 333–366. In German.
- [3-30] Kurniawan, M., Perrin, A., Xu, P., Keylin, V., & McHenry, M. (2016). Curie Temperature Engineering in High Entropy Alloys for Magnetocaloric Applications. *IEEE Magnetics Letters*, 7, 6105005.
- [3-31] Rogal Ł. (2018). On the microstructure and mechanical properties of the AlCoCrCuNi high entropy alloy processed in the semi-solid state. *Materials Science and Engineering A*, 709, 139–151.
- [3-32] Yeh, J. W., Chang, S. Y., Hong, Y. der, Chen, S. K., & Lin, S. J. (2007). Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of Cu-Ni-Al-Co-Cr-Fe-Si alloy systems with multi-principal elements. *Materials Chemistry and Physics*, 103(1), 41–46.
- [3-33] Hsu, U. S., Hung, U. D., Yeh, J. W., Chen, S. K., Huang, Y. S., & Yang, C. C. (2007). Alloying behavior of iron, gold and silver in AlCoCrCuNi-based equimolar high-entropy alloys. *Materials Science and Engineering A*, 460–461, 403–408.
- [3-34] Qin, G., Xue, W., Chen, R., Zheng, H., Wang, L., Su, Y., Ding, H., Guo, J., & Fu, H. (2019). Grain refinement and FCC phase formation in AlCoCrFeNi high entropy alloys by the addition of carbon. *Materialia*, 6.
- [3-35] Zhou, Y. J., Zhang, Y., Wang, Y. L., & Chen, G. L. (2007). Solid solution alloys of AlCoCrFeNi with excellent room-temperature mechanical properties. *Applied Physics Letters*, 90(18).
- [3-36] Li, C., Li, J. C., Zhao, M., & Jiang, Q. (2009). Effect of alloying elements on microstructure and properties of multiprincipal elements high-entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 475(1–2), 752–757.
- [3-37] Zhu, J. M., Fu, H. M., Zhang, H. F., Wang, A. M., Li, H., & Hu, Z. Q. (2011). Microstructure and compressive properties of multiprincipal component AlCoCrFeNiC_x alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(8), 3476–3480.
- [3-38] Zhu, J. M., Fu, H. M., Zhang, H. F., Wang, A. M., Li, H., & Hu, Z. Q. (2010). Synthesis and properties of multiprincipal component AlCoCrFeNiSix alloys. *Materials Science and Engineering A*, 527(27–28), 7210–7214.
- [3-39] Zhu, J.M., Fu, H.M., Zhag, H.F., Wang, A.M., Li, H. & Hu, Z.Q.(2010). Microstructures and compressive properties of multicomponent AlCoCrFeNiMo_x alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 527(26), 6975–6979.
- [3-40] Kao, Y. F., Chen, T. J., Chen, S. K. & Yeh, J.W. (2009). Microstructure and mechanical property of as-cast, -homogenized, and -deformed Al_xCoCrFeNi (0 ≤ x ≤ 2) high-entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 488(1), 57–64.
- [3-41] Ferrari, V., Wolf, W., Zepon, G., Coury, F. G., Kaufman, M. J., Bolfarini, C., Kiminami, C. S., & Botta, W. J. (2019). Effect of boron addition on the solidification sequence and microstructure of AlCoCrFeNi alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 775, 1235–1243.
- [3-42] Kang, M., Lim, K. R., Won, J. W., & Na, Y. S. (2018). Effect of Co content on the mechanical properties of A2 and B2 phases in AlCo_xCrFeNi high-entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 769, 808–812.
- [3-43] Shun, T. T., & Hung, W. J. (2018). Effects of Cr Content on Microstructure and Mechanical Properties of AlCoCr_xFeNi High-Entropy Alloy. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2018.
- [3-44] Li, C., Zhao, M., Li, J. C., & Jiang, Q. (2008). B2 structure of high-entropy alloys with addition of Al. *Journal of Applied Physics*, 104(11).
- [3-45] Jiang, S., Lin, Z., Xu, H., & Sun, Y. (2018). Studies on the microstructure and properties of Al_xCoCrFeNiTi_{1-x} high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 741, 826–833.
-

-
- [3-46] Tian, Q., Zhang, G., Yin, K., Wang, L., Wang, W., Cheng, W., Wang, Y. and Huang, J. C. (2019). The strengthening effects of relatively lightweight AlCoCrFeNi high entropy alloy. *Materials Characterization*, 151, 302-309.
- [3-47] Zhang, Y., Ma, S. G., & Qiao, J. W. (2012). Morphology transition from dendrites to equiaxed grains for AlCoCrFeNi high-entropy alloys by copper mold casting and bridgman solidification. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 43(8), 2625–2630.
- [3-48] Manzoni, A., Daoud, H., Völkl, R., Glatzel, U., & Wanderka, N. (2013). Phase separation in equiatomic AlCoCrFeNi high-entropy alloy. *Ultramicroscopy*, 132, 212–215.
- [3-49] Tian, Q., Zhang, G., Yin, K., Wang, L., Wang, W., Cheng, W., Wang, Y. and Huang, J. C. (2020). High temperature deformation mechanism and microstructural evolution of relatively lightweight AlCoCrFeNi high entropy alloy. *Intermetallics*, 119, 106707.
- [3-50] Zhuang, Y. X., Liu, W. J., Chen, Z. Y., Xue, H. D., & He, J. C. (2012). Effect of elemental interaction on microstructure and mechanical properties of FeCoNiCuAl alloys. *Materials Science and Engineering A*, 556, 395–399.
- [3-51] Liu, C., Peng, W., Jiang, C. S., Guo, H., Tao, J., Deng, X., & Chen, Z. (2019). Composition and phase structure dependence of mechanical and magnetic properties for AlCoCuFeNi_x high entropy alloys. *Journal of Materials Science and Technology*, 35(6), 1175–1183.
- [3-52] Kulkarni, R., Murty, B. S., & Srinivas, V. (2018). Study of microstructure and magnetic properties of AlNiCo(CuFe) high entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 746, 194–199.
- [3-53] Zhuang, Y. X., Xue, H. D., Chen, Z. Y., Hu, Z. Y., & He, J. C. (2013). Effect of annealing treatment on microstructures and mechanical properties of FeCoNiCuAl high entropy alloys. *Materials Science and Engineering A*, 572, 30–35.
- [3-54] Karati, A., Guruvidyathri, K., Hariharan, V. S., & Murty, B. S. (2019). Thermal stability of AlCoFeMnNi high-entropy alloy. *Scripta Materialia*, 162, 465–467.
- [3-55] Jinhong, P., Ye, P., Hui, Z., & Lu, Z. (2012). Microstructure and properties of AlCrFeCuNi_x (0.6 ≤ x ≤ 1.4) high-entropy alloys. *Materials Science and Engineering A*, 534, 228–233.
- [3-56] Wang, X., & Zhang, Y. (2020). Microstructures and corrosion resistance properties of as-cast and homogenized AlFeNiCuCr high entropy alloy. *Materials Chemistry and Physics*, 254.
- [3-57] Masemola, K., Popoola, P., & Malatji, N. (2020). The effect of annealing temperature on the microstructure, mechanical and electrochemical properties of arc-melted AlCrFeMnNi equi-atomic High entropy alloy. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(3), 5241–5251.
- [3-58] Dong, Y., Lu, Y., Kong, J., Zhang, J., & Li, T. (2013). Microstructure and mechanical properties of multi-component AlCrFeNiMo_x high-entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 573, 96–101.
- [3-59] Senkov, O. N., Miller, J. D., Miracle, D. B., & Woodward, C. (2015). Accelerated exploration of multi-principal element alloys with solid solution phases. *Nature Communications*, 6.
- [3-60] Chen, H., Kauffmann, A., Gorr, B., Schliephake, D., Seemüller, C., Wagner, J. N., Christ, H. J., & Heilmaier, M. (2016). Microstructure and mechanical properties at elevated temperatures of a new Al-containing refractory high-entropy alloy Nb-Mo-Cr-Ti-Al. *Journal of Alloys and Compounds*, 661, 206–215.
- [3-61] Chang, H. W., Huang, P. K., Davison, A., Yeh, J. W., Tsau, C. H., & Yang, C. C. (2008). Nitride films deposited from an equimolar Al-Cr-Mo-Si-Ti alloy target by reactive direct current magnetron sputtering. In *Thin Solid Films* (Vol. 516, Issue 18, pp. 6402–6408).
- [3-62] Stepanov, N. D., Yu Yurchenko, N., Shaysultanov, D. G., Salishchev, G. A., & Tikhonovsky, M. A. (2015). Effect of Al on structure and mechanical properties of Al_xNbTiVZr (x = 0, 0.5, 1, 1.5) high entropy alloys. *Materials Science and Technology*, 31(10), 1184–1193.
- [3-63] Jhong, M. J., Jen, I. L., Wang, K. K., Yen, W. T., Huang, J. C., Jang, J. S. C., Hsieh, K. C., & Wu, H. J. (2020). From nano-structure to laves phase: Reduced thermal conductivity from medium-entropy alnbv to high-entropy alnbvcrTi alloys. *Materialia*, 14.
- [3-64] Zhang, X.K., Huang, J.C., Lin, P.H., Liu, T.Y., Wu, Y.C., Li, W.P., Wang, Y.N., Liao, Y.C. & Jang, J. S. C. (2020). Microstructure and mechanical properties of Ti_x(AlCrVNb)_{100-x} light weight multi-principal element alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 831, 154742.
- [3-65] Zhu, M., Yao, L., Liu, Y., Zhang, M., Li, K., & Jian, Z. (2020). Microstructure evolution and mechanical properties of a novel CrNbTiZrAl_x (0.25 ≤ x ≤ 1.25) eutectic refractory high-entropy alloy. *Materials Letters*, 272.
- [3-66] Fazakas, Zadorozhnyy, V., & Louzguine-Luzgin, D. v. (2015). Effect of iron content on the structure and mechanical properties of Al₂₅Ti₂₅Ni₂₅Cu₂₅ and (AlTi)_{60-x}Ni₂₀Cu₂₀Fe_x (x=15, 20) high-entropy alloys. *Applied Surface Science*, 358, 549–555.
-

-
- [3-67] Zhang, Z., Axinte, E., Ge, W., Shang, C., & Wang, Y. (2016). Microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of CuZrY/Al, Ti, Hf series high-entropy alloys. *Materials and Design*, 108, 106–113.
- [3-68] Yang, X., Chen, S. Y., Cotton, J. D. & Zhang, Y. (2014). Phase Stability of Low-Density, Multiprincipal Component Alloys Containing Aluminum, Magnesium, and Lithium. *JOM*, 66(10). 2009–2020.
- [3-69] Chen, S. Y., Yang, X., Dahmen, K. A., Liaw, P. K., & Zhang, Y. (2014). Microstructures and crackling noise of AlxNbTiMoV high entropy alloys. *Entropy*, 16(2), 870–884.
- [3-70] Yang, X., Zhang, Y., & Liaw, P. K. (2012). Microstructure and compressive properties of NbTiVTaAlx high entropy alloys. *Procedia Engineering*, 36, 292–298.
- [3-71] Poletti, M. G., Branz, B., Fiore, G., Szost, B. A., Crichton, W. A. & Battezzati, L. (2016). Equilibrium high entropy phases in X-NbTaTiZr (X = Al, V, Cr and Sn) multiprincipal component alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 655, 138–146.
- [3-72] Stepanov, N. D., Yu Yurchenko, N., Shaysultanov, D. G., Salishchev, G. A., & Tikhonovsky, M. A. (2015). Effect of Al on structure and mechanical properties of AlxNbTiVZr (x = 0, 0.5, 1, 1.5) high entropy alloys. *Materials Science and Technology*, 31(10), 1184–1193.
- [3-73] Yurchenko, N. Y., Stepanov, N. D., Tikhonovsky, M. A., & Salishchev, G. A. (2016). Phase evolution of the AlxNbTiVZr (x = 0; 0.5; 1; 1.5) high entropy alloys. *Metals*, 6(12).
- [3-74] Zhang, Y., Zhou, Y. J., Lin, J. P., Chen, G. L., & Liaw, P. K. (2008). Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys. *Advanced Engineering Materials*, 10(6), 534–538.
- [3-75] Oh, S. M., & Hong, S. I. (2018). Microstructural stability and mechanical properties of equiatomic CoCrCuFeNi, CrCuFeMnNi, CoCrCuFeMn alloys. *Materials Chemistry and Physics*, 210, 120–125.
- [3-76] Yeh, J. W., Chen, S. K., Lin, S. J., Gan, J. Y., Chin, T. S., Shun, T. T., Tsau, C. H., & Chang, S. Y. (2004). Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*, 6(5), 299–303.
- [3-77] Kumar, A., Swarnakar, A. K., Basu, A., & Chopkar, M. (2018). Effects of processing route on phase evolution and mechanical properties of CoCrCuFeNiSix high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 748, 889–897.
- [3-78] Tong, C.-J., Chen, Y.-L., Chen, S.-K., Yeh, J.-W., Shun, T.-T., Tsau, C.-H., Lin, S.-J., & Chang, S.-Y. (2005). Microstructure Characterization of Al x CoCrCuFeNi High-Entropy Alloy System with Multiprincipal Elements. *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A*, 36A, 881–893.
- [3-79] Li, N., Jia, C. L., Wang, Z. W., Wu, L. H., Ni, D. R., Li, Z. K., Fu, H. M., Xue, P., Xiao, B. L., Ma, Z. Y., Shao, Y., & Chang, Y. L. (2020). Achieving a High-Strength CoCrFeNiCu High-Entropy Alloy with an Ultrafine-Grained Structure via Friction Stir Processing. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 33(7), 947–956.
- [3-80] Tsai, M. H., Fan, A. C., & Wang, H. A. (2017). Effect of atomic size difference on the type of major intermetallic phase in arc-melted CoCrFeNiX high-entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 695, 1479–1487.
- [3-81] He, J. Y., Liu, W. H., Wang, H., Wu, Y., Liu, X. J., Nieh, T. G., & Lu, Z. P. (2014). Effects of Al addition on structural evolution and tensile properties of the FeCoNiCrMn high-entropy alloy system. *Acta Materialia*, 62(1), 105–113.
- [3-82] Stepanov, N. D., Shaysultanov, D. G., Salishchev, G. A., Tikhonovsky, M. A., Oleynik, E. E., Tortika, A. S., & Senkov, O. N. (2015). Effect of V content on microstructure and mechanical properties of the CoCrFeMnNiVx high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 628, 170–185.
- [3-83] Fu, J. xin, Cao, C. ming, Tong, W., & Peng, L. ming. (2018). Effect of thermomechanical processing on microstructure and mechanical properties of CoCrFeNiMn high entropy alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 28(5), 931–938.
- [3-84] Lin, L., Xian, X., Zhong, Z., Chen, C., Zhu, Z., Wu, Y., & Liaw, P. K. (2020). A multi-phase CrMnFeCoNiAl_{0.75} high-entropy alloy with high strength at intermediate temperature. *Intermetallics*, 120.
- [3-85] Klimova, M. V., Shaysultanov, D. G., Zhrebtsov, S. V., & Stepanov, N. D. (2019). Effect of second phase particles on mechanical properties and grain growth in a CoCrFeMnNi high entropy alloy. *Materials Science and Engineering A*, 748, 228–235.
- [3-86] Otto, F., Dlouhý, A., Pradeep, K. G., Kuběnová, M., Raabe, D., Eggeler, G., & George, E. P. (2016). Decomposition of the single-phase high-entropy alloy CrMnFeCoNi after prolonged anneals at intermediate temperatures. *Acta Materialia*, 112, 40–52.
- [3-87] Guo, Y., Liu, L., Zhang, Y., Qi, J., Wang, B., Zhao, Z., Shang, J., & Xiang, J. (2018). A superfine eutectic microstructure and the mechanical properties of CoCrFeNiMox high-entropy alloys. *Journal of Materials Research*, 33(19), 3258–3265.
-

-
- [3-88] Lucas, M. S., Mauger, L., Muoz, J. A., Xiao, Y., Sheets, A. O., Semiatin, S. L., Horwath, J., & Turgut, Z. (2011). Magnetic and vibrational properties of high-entropy alloys. *Journal of Applied Physics*, 109(7).
- [3-89] Tan, Y., Li, J., Wang, J. & Kou, H. (2019). *Effect of Mn Addition on the Microstructures and Mechanical Properties of CoCrFeNiPd High Entropy Alloy*. *Entropy*, 21, 288.
- [3-90] Zhang, K. B., Fu, Z. Y., Zhang, J. Y., Wang, W. M., Wang, H., Wang, Y. C., Zhang, Q. J., & Shi, J. (2009). Microstructure and mechanical properties of CoCrFeNiTiAl_x high-entropy alloys. *Materials Science and Engineering A*, 508(1–2), 214–219.
- [3-91] Zhang, K., & Fu, Z. (2012). Effects of annealing treatment on phase composition and microstructure of CoCrFeNiTiAl_x high-entropy alloys. *Intermetallics*, 22, 24–32.
- [3-92] Cao, L., Zhu, L., Shi, H., Wang, Z., Yang, Y., Meng, Y., Zhang, L., & Cui, Y. (2019). Microstructural evolution from dendrites to core-shell equiaxed grain morphology for CoCrFeNiV_x high-entropy alloys in metallic casting mold. *Metals*, 9(11).
- [3-93] Otto, F., Yang, Y., Bei, H., & George, E. P. (2013). Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys. *Acta Materialia*, 61(7), 2628–2638.
- [3-94] Liu, L., Zhu, J. B., Li, L., Li, J. C., & Jiang, Q. (2013). Microstructure and tensile properties of FeMnNiCuCoSn_x high entropy alloys. *Materials and Design*, 44, 223–227.
- [3-95] Sonkusare, R., Divya Janani, P., Gurao, N. P., Sarkar, S., Sen, S., Pradeep, K. G., & Biswas, K. (2018). Phase equilibria in equiatomic CoCuFeMnNi high entropy alloy. *Materials Chemistry and Physics*, 210, 269–278.
- [3-96] Shim, S. H., Oh, S. M., Lee, J., Hong, S. K., & Hong, S. I. (2019). Nanoscale modulated structures by balanced distribution of atoms and mechanical/structural stabilities in CoCuFeMnNi high entropy alloys. *Materials Science and Engineering A*, 762.
- [3-97] Takeuchi, A., Wada, T., & Zhang, Y. (2017). MnFeNiCuPt and MnFeNiCuCo high-entropy alloys designed based on L1₀ structure in Pettifor map for binary compounds. *Intermetallics*, 82, 107–115.
- [3-98] Soni, V.K., Sanyal, S. and Sinha, S.K. (2020). Phase evolution and mechanical properties of novel FeCoNiCuMox high entropy alloys. *Vacuum*, 174, 109173.
- [3-99] Samal, S., Rahul, M. R., Kottada, R. S., & Phanikumar, G. (2016). Hot deformation behaviour and processing map of Co-Cu-Fe-Ni-Ti eutectic high entropy alloy. *Materials Science and Engineering A*, 664, 227–235.
- [3-100] Jiang, L., Cao, Z. Q., Jie, J. C., Zhang, J. J., Lu, Y. P., Wang, T. M., & Li, T. J. (2015). Effect of Mo and Ni elements on microstructure evolution and mechanical properties of the CoFeNi_xVMoy high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 649, 585–590.
- [3-101] Shabani, A., Toroghinejad, M. R., Shafyei, A., & Cavaliere, P. (2018). Effect of cold-rolling on microstructure, texture and mechanical properties of an equiatomic FeCrCuMnNi high entropy alloy. *Materialia*, 1, 175–184.
- [3-102] Shabani, A., & Toroghinejad, M. R. (2019). Investigation of microstructure, texture, and mechanical properties of FeCrCuMnNi multiphase high entropy alloy during recrystallization. *Materials Characterization*, 154, 253–263.
- [3-103] Hu, J., Liu, Y., & Li, W. (2020). Microstructure and corrosion behavior of FeCrNiMnMox high-entropy alloys fabricated by the laser surface remelting. *Materials and Corrosion*, 71(10), 1747–1754.
- [3-104] Fazakas, E., Zadorozhnyy, V., Varga, L. K., Inoue, A., Louzguine-Luzgin, D. v., Tian, F., & Vitos, L. (2014). Experimental and theoretical study of Ti₂₀Zr₂₀Hf₂₀Nb₂₀X₂₀ (X = v or Cr) refractory high-entropy alloys. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 47, 131–138.
- [3-105] Song, H., Lee, S. and Lee, K. (2020). Microstructure and electrochemical behaviors of equiatomic TiMoVCrZr and Ti-rich TiMoVCrZr high-entropy alloys for metallic biomaterials. *Arch Metall Mater.*, 65(4), 1317-1322.
- [3-106] Yurchenko, N. Y., Stepanov, N. D., Shaysultanov, D. G., Tikhonovsky, M. A., & Salishchev, G. A. (2016). Effect of Al content on structure and mechanical properties of the Al_xCrNbTiVZr (x = 0; 0.25; 0.5; 1) high-entropy alloys. *Materials Characterization*, 121, 125–134.
- [3-107] Guo, N. N., Wang, L., Luo, L. S., Li, X. Z., Su, Y. Q., Guo, J. J., & Fu, H. Z. (2015). Microstructure and mechanical properties of refractory MoNbHfZrTi high-entropy alloy. *Materials and Design*, 81, 87–94.
- [3-108] Dong, F., Yuan, Y., Li, W., Zhang, Y., Liaw, P. K., Yuan, X., & Huang, H. (2020). Hot deformation behavior and processing maps of an equiatomic MoNbHfZrTi refractory high entropy alloy. *Intermetallics*, 126.
-

-
- [3-109] Juan, C. C., Tsai, M. H., Tsai, C. W., Lin, C. M., Wang, W. R., Yang, C. C., Chen, S. K., Lin, S. J., & Yeh, J. W. (2015). Enhanced mechanical properties of HfMoTaTiZr and HfMoNbTaTiZr refractory high-entropy alloys. *Intermetallics*, 62, 76–83.
- [3-110] Gurel, S., Yagci, M. B., Bal, B., & Canadinc, D. (2020). Corrosion behavior of novel Titanium-based high entropy alloys designed for medical implants. *Materials Chemistry and Physics*, 254.
- [3-111] Juan, C. C., Tseng, K. K., Hsu, W. L., Tsai, M. H., Tsai, C. W., Lin, C. M., Chen, S. K., Lin, S. J., & Yeh, J. W. (2016). Solution strengthening of ductile refractory HfMoxNbTaTiZr high-entropy alloys. *Materials Letters*, 175, 284–287.
- [3-112] Lin, C. M., Juan, C. C., Chang, C. H., Tsai, C. W., & Yeh, J. W. (2015). Effect of Al addition on mechanical properties and microstructure of refractory AlxHfNbTaTiZr alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 624, 100–107.
- [3-113] Eleti, R. R., Bhattacharjee, T., Shibata, A., & Tsuji, N. (2019). Unique deformation behavior and microstructure evolution in high temperature processing of HfNbTaTiZr refractory high entropy alloy. *Acta Materialia*, 171, 132–145.
- [3-114] Senkov, O. N., Pilchak, A. L., & Semiatin, S. L. (2018). Effect of Cold Deformation and Annealing on the Microstructure and Tensile Properties of a HfNbTaTiZr Refractory High Entropy Alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 49(7), 2876–2892.
- [3-115] Eleti, R. R., Raju, V., Veerasham, M., Reddy, S. R., & Bhattacharjee, P. P. (2018). Influence of strain on the formation of cold-rolling and grain growth textures of an equiatomic HfZrTiTaNb refractory high entropy alloy. *Materials Characterization*, 136, 286–292.
- [3-116] Yang, C., Aoyagi, K., Bian, H., & Chiba, A. (2019). Microstructure evolution and mechanical property of a precipitation-strengthened refractory high-entropy alloy HfNbTaTiZr. *Materials Letters*, 254, 46–49.
- [3-117] Schuh, B., Völker, B., Todt, J., Schell, N., Perrière, L., Li, J., Couzinié, J. P., & Hohenwarter, A. (2018). Thermodynamic instability of a nanocrystalline, single-phase TiZrNbHfTa alloy and its impact on the mechanical properties. *Acta Materialia*, 142, 201–212.
- [3-118] Karlsson, D., Ek, G., Cedervall, J., Zlotea, C., Møller, K. T., Hansen, T. C., Bednarčík, J., Paskevicius, M., Sørby, M. H., Jensen, T. R., Jansson, U., & Sahlberg, M. (2018). Structure and Hydrogenation Properties of a HfNbTiVZr High-Entropy Alloy. *Inorganic Chemistry*, 57(4), 2103–2110.
- [3-119] Pacheco, V., Lindwall, G., Karlsson, D., Cedervall, J., Fritze, S., Ek, G., Berastegui, P., Sahlberg, M. and Jansson, U. (2019). Thermal Stability of the HfNbTiVZr High-Entropy Alloy. *Inorg Chem.*, 58(1), 811–820.
- [3-120] Feuerbacher, M., Lienig, T., & Thomas, C. (2018). A single-phase bcc high-entropy alloy in the refractory Zr-Nb-Ti-V-Hf system. *Scripta Materialia*, 152, 40–43.
- [3-121] Hu, L., Wang, L., Lin, M. J., & Wei, B. (2021). Single Crystal Growth and Chemical Disorder Trapping of Refractory MoNbReTaW High-Entropy Alloy Solidified Under Electrostatic Levitation State. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 52(1), 167–180.
- [3-122] Ge, S., Fu, H., Zhang, L., Mao, H., Li, H., Wang, A., Li, W., & Zhang, H. (2020). Effects of Al addition on the microstructures and properties of MoNbTaTiV refractory high entropy alloy. *Materials Science and Engineering A*, 784.
- [3-123] Lee, S. and Lee, K. (2020). Microstructure and mechanical properties of equiatomic TiMoTaNbV and non-equiatomic TiMoTaNbV high entropy alloys prepared using vacuum arc remelting. *Arch Metall Mater.*, 65(4), 1311–1315.
- [3-124] Petroglou, D., Poulia, A., Mathiou, C., Georgatis, E. and Karantzalis, A.E. (2020). A further examination of MoTaxNbVTi (x = 0.25, 0.50, 0.75 and 1.00 at.%) high-entropy alloy system: microstructure, mechanical behavior and surface degradation phenomena. *Appl Phys A.*, 126(5), 1–13.
- [3-125] Han, Z. D., Luan, H. W., Liu, X., Chen, N., Li, X. Y., Shao, Y., & Yao, K. F. (2018). Microstructures and mechanical properties of TixNbMoTaW refractory high-entropy alloys. *Materials Science and Engineering A*, 712, 380–385.
- [3-126] Mathiou, C., Poulia, A., Georgatis, E., & Karantzalis, A. E. (2018). Microstructural features and dry - Sliding wear response of MoTaNbZrTi high entropy alloy. *Materials Chemistry and Physics*, 210, 126–135.
- [3-127] Nagase, T., Todai, M., Hori, T., & Nakano, T. (2018). Microstructure of equiatomic and non-w equiatomic Ti-Nb-Ta-Zr-Mo high-entropy alloys for metallic biomaterials. *Journal of Alloys and Compounds*, 753, 412–421.
- [3-128] Senkov, O. N., Wilks, G. B., Miracle, D. B., Chuang, C. P., & Liaw, P. K. (2010). Refractory high-entropy alloys. *Intermetallics*, 18(9), 1758–1765.
-

-
- [3-129] Regenber, M., Hasemann, G., Wilke, M., Halle, T., & Krüger, M. (2020). Microstructure evolution and mechanical properties of refractory Mo-Nb-V-W-Ti high-entropy alloys. *Metals*, *10*(11), 1–13.
- [3-130] Zhang, Y., Yang, X., & Liaw, P. K. (2012). Alloy design and properties optimization of high-entropy alloys. *JOM*, *64*(7), 830–838.
- [3-131] Anzorena, M. S., Bertolo, A. A., Gagetti, L., Kreiner, A. J., Mosca, H. O., Bozzolo, G., & del Grosso, M. F. (2016). Characterization and modeling of a MoTaVWZr high entropy alloy. *Materials and Design*, *111*, 382–388.
- [3-132] Yao, H. W., Qiao, J. W., Gao, M. C., Hawk, J. A., Ma, S. G., Zhou, H. F., & Zhang, Y. (2016). NbTaV-(Ti,W) refractory high-entropy alloys: Experiments and modeling. *Materials Science and Engineering A*, *674*, 203–211.
- [3-133] Nagase, T., Mizuuchi, K., & Nakano, T. (2019). Solidification microstructures of the ingots obtained by arc melting and cold crucible levitation melting in TiNbTaZr medium-entropy alloy and TiNbTaZrX (X = V, Mo, W) high-entropy alloys. *Entropy*, *21*(5).
-

第4章 金属間化合物の相安定性に及ぼす

複数元素置換の影響

4-1. 緒論

第2・3章では、多元系高濃度固溶体の相安定性にはエンドメンバー項と構成元素の二元素間における ΔH_{mix} 項の考慮が重要であることを確認し、多元系高濃度固溶体の成分元素選択指針となる「拡張Pettiforマップ」を作成した。これにより、High-entropy alloy designにおける合金ベースとなる高濃度固溶体の選択は可能となったが、強化相導入のための添加元素選択については未だ指針がない状態である。

第1章でも言及したように、これまでハイエントロピー合金で確認されてきた化合物相はLaves相や σ 相などの脆性相が半数以上を占めるため^[4-1]、適切な元素を添加しなければ材料脆化の原因となる相を導入してしまう可能性がある。これを回避するためには、成分元素の組み合わせと導入される多元系化合物の関係を明らかにする必要があるが、多元系化合物の安定性に関する研究は少なく、多元系における化合物相の安定化要因は明らかでない。Tsaiらは“Structural Inheritance”という用語を用いて、多元系合金に導入された化合物種と同種の化合物がそのサブシステム二元系・三元系に存在していることを指摘した^[4-1]。このことから、多元系高濃度固溶体の状態図的本質と同様に多元系金属間化合物に関しても、ある低次化合物に対して複数の元素が置換することで、多元系化合物が形成するシナリオが想定される。

本章では、多元系化合物とサブシステム化合物の関係性の観点から、多元系金属間化合物単体の安定性について議論する。Ni₃Al-L1₂に対して置換可能な元素を同時に添加することで多元系L1₂化合物の作製を試みた。得られた多元系化合物の主たる相安定性支配要因に関して、サブシステム化合物の安定性の観点から考察を行った。

4-2. 成分元素の選択

多元系 $L1_2$ 相作製のために置換挙動がよく調べてられている Ni_3Al-L1_2 をベース化合物として選択した^[4-2]。Figure 4-1(a)に $Ni-Al-X$ 三元系における Ni_3Al-L1_2 の置換挙動を示す^[4-2]。 Ni_3Al-L1_2 の第三元素の置換挙動はその組成領域 (Solubility lobe) の方向性によって推定することができる。 Fig. 4-1 (b)に示したように、 A_3B-L1_2 化合物に X が置換した際、Solubility lobe が Iso-A 方向に進展していれば、 X は B サイトに置換する。一方、Solubility lobe が Iso-B 方向に進展していれば、 X は A サイトに置換する。また、Solubility lobe が Iso-A と Iso-B の中間に伸展している場合は、 X は両方のサイトに分配され、 $(A,X)_3(B,X)$ が形成することが知られている。従って、 Ni_3Al においては、 Co は Ni-site に、 Ti 、 Mo 、 W 、 Nb 、 Ta は Al-site に置換し、 Ni_3Al-L1_2 相の安定化効果が期待される。一方、 Cr 、 Fe 、 Mn は両方のサイトに分配され、規則配列を崩す方向に働くため、 $L1_2$ 安定化効果は期待できない。本章では、両方のサイトに置換する Cr 、 Fe 、 Mn は添加元素候補から除外し、片方のサイトのみに優先的に分配される元素である Co 、 Mo 、 W 、 Nb 、及び Ta を添加元素として選択した。

Table 4-1 に作製した合金の公称組成を示す。これより、本章における組成の決定方針について述べる。 Co 、 Mo 、 Ta などを多数含んだ多元系 $L1_2$ 相はこれまでに報告されてないため、基本すべき合金組成が不明瞭であった。そこで、まずは A-site 元素 (Co 、 Ni) の総和が 75at.%、B-site 元素 (Al 、 W 、 Mo 、 Ta 、 Nb) の総和が 25at.% となる合金 (#1~#3) を作製・分析した。この時、A-site 元素内、B-site 元素内の配合比は等モルとした。その後、これらの分析結果を参考に $L1_2$ が高い体積率を有し得る合金組成 (#4~#6) を決定した。

4-3. 実験方法

第3章での記載と同じ手順で、アーク溶解にて合金を作製した。溶解後切出したインゴットを、十分に減圧された石英管に封入し、 $1200^{\circ}C$ -168時間の熱処理の後、速やかに水冷を行った。その後、再度、石英管に封入し、 $700^{\circ}C$ -168時間の熱処理を行った。熱処理したインゴットを切断、及び研磨後、FE-EPMA (JEOL, JXA-

8530F)により組織観察と組成分析を行い、室温での XRD 測定 (PHILIPS, X'Pert PRO MPD) により結晶構造同定を行った。

4-4. 実験結果および考察

Figure 4-2 に#1~#3 合金の反射電子像と XRD 測定結果を示す。Fig. 4-2(g)に示した XRD 結果より、これらの#1~#3 合金のいずれも L_{12} 相を構成相に持つことがわかった。次に、これらの合金の組織を見ると、Fig.4-2(a) (b)より#1 合金は、「“A”相を主相とする組織」と「少なくとも二相から成る微細組織(“C+D”)」の 2 つの組織から成り、どちらの組織内にも最も明るいコントラストで表される“B”相が存在していることがわかった。#2・#3 合金では、五相目となる“E”相も確認されたが、#1 合金と同様に“A”相主相組織と“C+D”微細組織の 2 つの組織から構成されることがわかった (Fig.4-2(c)-(f))。

これらの各相の代表的な組成を Table 4-2 にまとめた。“C+D”微細層状組織の各相は EPMA の空間分解である $1 \mu\text{m}$ をはるかに下回るサイズであったため、微細組織の平均的な組成を記載している。各合金の“A”相は比較的高い体積率を有しており、さらに Co+Ni の組成が L_{12} 相の化学量論組成である 75at.%(Co,Ni)に近いことから (Table 4-2)。“A”相を L_{12} 相と同定し、この組成を参考に組成を微調整することで#4~#6 合金の組成を決定した。

Figure 4-3 に示した#4~#6 合金の組織観察結果と XRD 結果を示した。XRD の結果より明らかなように、いずれの合金でも L_{12} 相のピークのみ確認された (Fig.4-3(e))。これらの合金の組織には、粒界付近にわずかに析出相 (“Prep.”) が確認された合金もあるが (Fig.4-3(b)(c))、粒内にはいずれの合金にも第二相の存在は確認されていない。これらのことから、 Ni_3Al - L_{12} の置換挙動に基づき成分元素を選択することにより、多元系 L_{12} 相の作製に成功したといえる。

Table 4-3 に各#4~#6 合金の L_{12} 相の分析組成結果をまとめた。興味深いことに、#4 合金はおよそ 10at.%であるのに対して、#5・#6 合金では Al 量がおおよそ 6at.%である。これらは Fig.4-1 に示した Ni_3Al に Mo や Ta を単独添加した置換挙動から想定される Al 量 (~15at.%Al) よりも非常に小さい。従って、複数元素添加により L_{12} の安定性が向上したことが期待される。

これより、これら多元系 L_{12} 化合物の安定性について、対応するサブシステム化合物の安定性を用いた理解を試みる。まずは二元系における L_{12} 相の安定性についてまとめる。今回取り扱った B-site 元素 (Al、W、Mo、Ta、Nb) のうち、Ni と安定 L_{12} 相を形成する元素は Al のみであり、Co と安定 L_{12} 相を形成する元素はない^[4-3]。しかし、準安定 L_{12} 相として、 Co_3Al 、 Co_3Nb 、 Co_3W 、及び Co_3Ta の形成が報告されている^[4-4~10]。従って、Co に対する Al、W、Ta、Nb の添加には L_{12} 安定化の効果があることがわかる。次に、Co を含んだ三元系では、 $Co_3(Al,Nb)$ 、 $Co_3(Al,Ta)$ 及び $Co_3(Al,W)$ の報告がある^[4-11~13]。 $Co_3(Al,W)$ は、2006 年に Sato らによって報告された比較的新しい準安定 L_{12} 化合物であり、Ni 基超合金に替わる Co 基超合金の強化相として積極的な研究が行われている化合物である^[4-11,4-14]。Co-Al-W 三元系状態図を **Figure 4-4(a)** に示した。Co、Al、W をおよそ Co-10Al-12W(at.%) の組成で組み合わせた際に L_{12} 相が安定化する。Kobayashi らは、 $900^{\circ}C$ -500 時間と $900^{\circ}C$ -2000 時間の 2 つの条件で $Co_3(Al,W)$ を構成相に含んだ Co 基三元合金を時効した結果、長時間時効したサンプルにおける $Co_3(Al,W)$ の体積率が 500 時間のものと比べて大幅に減少したことから、この $Co_3(Al,W)$ は準安定であると結論付けている^[4-14]。 $Co_3(Al,Ta)$ に関しては、Chen らがその安定性を調査し、 $800^{\circ}C$ -168 時間時効では主相として存在したが、720 時間時効では完全に消失したことを報告している^[4-12]。一方、 $Co_3(Al,Nb)$ は $800^{\circ}C$ では生成せず、 $700^{\circ}C$ 以下の温度に限られて安定化することが報告されている^[4-13]。なお、 $Co_3(Al,Nb)$ は 2022 年に報告されたばかりの化合物であり、より長時間で熱処理した際の安定性は未だ調査されていない。これらの研究から、Co 基の三元 L_{12} 相は二元 L_{12} 相と同様に準安定相であることが示唆される。しかし、いずれの Co 基二元 L_{12} 相も、その存在が時効の極めて初期段階に限られることを考慮すると^[4-4~10]、三元 L_{12} 相は二元 L_{12} 相よりも高い安定性を有することが伺える。

最後に、四元系では、 $(Co,Ni)_3(Al,W)$ 、 $(Co,Ni)_3(Al,Nb)$ 、 $(Co,Ni)_3(Al,Ta)$ 、及び Mo 含有 L_{12} 相の報告がある^[4-12,13,15~17]。Shinagawa らは Co-Ni-Al-W 四元系に関する状態図研究を行い、広い組成範囲で安定な $(Co,Ni)_3(Al,W)$ - L_{12} 相の存在を明らかとした^[4-15]。

従って、**Figure 4-4(b)**に示したような関係で、 Ni_3Al と $\text{Co}_3(\text{Al},\text{W})$ 間の連続固溶体の形成が想定される。同様に、 $(\text{Co},\text{Ni})_3(\text{Al},\text{Nb})$ 、及び $(\text{Co},\text{Ni})_3(\text{Al},\text{Ta})$ に関しても、対応するCo基三元 L_{12} 化合物と Ni_3Al との連続固溶体の形成が期待される。Mo含有 L_{12} 相には、 $\text{Co}_3(\text{Al},\text{Mo},\text{Nb})$ 、及び $\text{Co}_3(\text{Al},\text{Mo},\text{Ta})$ が確認されており、これは $\text{Co}_3(\text{Al},\text{Nb})$ 及び $\text{Co}_3(\text{Al},\text{Ta})$ にMoが置換しても比較的安定に存在できることを示している [4-16, 17]。さらに、これらMo含有 L_{12} 相にもNiが置換可能なことが報告されている [4-16, 18]。

これらの断片的な情報をまとめると、**Figure 4-5**のように整理できる。本章で取り扱ったCo-Ni-Al-W-Mo-X(Ta or Nb)六元系のサブシステムの多くの組み合わせで、安定、もしくは準安定な L_{12} 相が存在することがわかった。さらに興味深いことに、Co基合金では、例えば Co_3Al と Co_3W のように、二元系で L_{12} 相を形成する組合せをさらに組み合わせた三元系で比較的安定な L_{12} 相が形成することがわかる。さらに、Co基 L_{12} 相に対するNiの添加には L_{12} 相の安定化作用があることがわかった。なお、本章で見いだされた $(\text{Co},\text{Ni})_3(\text{Al},\text{W},\text{Mo})$ 、 $(\text{Co},\text{Ni})_3(\text{Al},\text{W},\text{Mo},\text{X})$ 、及びShinagawaらが見出した $(\text{Co},\text{Ni})_3(\text{Al},\text{W})$ [4-15]が安定相 or 準安定相の判断は現時点ではできない。これら L_{12} 相の安定性についてはより長時間の熱処理や拡散対実験などが必要である。

次にこれら断片的な情報を用いて、(Co,Ni)基 L_{12} 相の多元系化に伴う安定化について議論する。第2章 **式(8)**で示したように、組成幅を有する不定比な多元系化合物の自由エネルギー曲線は、固溶体相と同様に、エンドメンバー項、混合エンタルピー項 ΔH_{mix} 、混合エントロピー項 ΔS_{conf} の三項から成る。まずはエンドメンバー項の効果から考える。**式(8)**に基づけば、Co-Ni-Al-W-Mo-X(Ta or Nb)六元系におけるエンドメンバーは Ni_3Z 、及び Co_3Z であり(Z=Al, W, Mo, Ta or Nb)、このうち、安定相: Ni_3Al 、準安定相: Co_3Al 、 Co_3W 、 Co_3Ta 、 Co_3Nb が実験的に確認されている(**Fig.4-5**)。これらの知見を踏まえると、第3章で議論した固溶体におけるエンドメンバーの効果と同じアイデアで、安定な Ni_3Al と比較的安定性の高いCo基 L_{12} 相を組み合わせることには、エンドメンバー項が自由エネルギー曲線に与える影響を強める効果が期待される。**式(8)**か

らわかるように、自由エネルギー曲線のベースラインを決定するエンドメンバー項は各二元系化合物の生成エネルギーの単純な組成和であり、 ΔH_{mix} や ΔS_{conf} の寄与を無視した場合、二元系で不安定な化合物が高い安定性を持つ $L1_2$ 相よりも安定化する要素はない。そのため、エンドメンバー項の効果で他の競合相よりも有利な自由エネルギー曲線のベースラインを獲得できれば、二元系で安定な $L1_2$ 相が多元系でもそのまま安定相となる可能性が高くなるだろう。Ni 添加や、 $L1_2$ 相を形成する組合せを複数組み合わせることで、Co 基 $L1_2$ 相が安定化した要因には、このエンドメンバー項の効果が強く影響していることが考えられる。

次に、混合エントロピー項 ΔS_{conf} について考える。Table 4-3 に表れているように、本章で見いだされた $L1_2$ 相中の Co+Ni の量は化学量論組成を上回っているため、過剰な Co・Ni は B サイトに分配されていると考えられる。そこで、本研究では A サイト内は 37.5Co-37.5 at.%Ni で分配され、それよりも過剰な Co と Ni が B サイトに分配されると仮定し、式(10)に従い、混合のエントロピー ΔS_{conf} を計算した。Table 4-4 に示した#5 合金や#6 合金の $L1_2$ 相の ΔS_{conf} は $Co_3(Al,W)$ の約 4 倍にも達する。なお、この 0.96R という値は、三元系等モル固溶体の ΔS_{conf} である 1.10R に匹敵する値である。この無視できないほどの大きさを持つ混合エントロピー効果 ΔS_{conf} は、多元系化合物相の安定性を確実にアシストするだろう。

最後に、混合エンタルピー項 ΔH_{mix} の寄与について考える。第 2 章で述べた様に、これは A-site を固定した際の B-site 元素の混合、及び B-site を固定した際の A-site 元素の混合を考える必要があるため、サブシステムの情報からでは見積もることができず、具体的な寄与 ΔH_{mix} は第一原理計算などの方法を用いて詳細に議論する必要がある。しかしながら、 $Co_3(Al,W)$ 、 $Co_3(Al,Nb)$ 、 $Co_3(Al,Ta)$ がエンドメンバーである Co_3Al 、 Co_3W 、 Co_3Ta 、 Co_3Nb よりも高い安定性を有した報告を考慮すると [4-11~13]、少なくともこの化合物系における ΔH_{mix} には $L1_2$ 相を不安定化する効果はないことが想定される。

これらの議論をまとめると、以下のように整理できる。安定・準安定を問わず、複数の $L1_2$ 相がサブシステムに存在することは、自由エネルギー曲線のベースラインを決めるエンドメンバー項の観点から

非常に有利である。次に、混合エントロピー項 ΔS_{conf} は五元系等モル固溶体の $1.63R$ よりは小さくとも、多元系化合物の安定性を向上させる方向に働く。従って、化合物特有の強い結合力、すなわちエンドメンバー項の効果と、無視できないほど混合エントロピー項 ΔS_{conf} のアシストによって、多元系 $L1_2$ 相は低いAl濃度でも高い安定性の獲得に貢献したことが考えられる。この $L1_2$ 相の安定性をさらに深めるためには、混合エンタルピー項 ΔH_{mix} の考慮やより高次の規則化の有無などに焦点を当てて研究を進める必要がある。

本章の考察により、多元系化合物の安定性においてもエンドメンバー項の重要性、すなわち二元素間での化合物形成傾向の重要性が見出された。固溶体の時における議論と同様に、サブシステムで同種の二元系化合物を有する複数の元素を組み合わせることは、他の競合相よりエネルギー的に優位なベースラインから ΔH_{mix} や ΔS_{conf} の寄与を受けることができ、多元系での安定化に有利に働くだろう。従って、高濃度固溶体と平衡する化合物の探索法として、二元系化合物の存在領域を示した従来の Pettifor マップ^[4-19]がその指針として期待される。第3章で作成した「拡張 Pettifor マップ」はこの従来 Pettifor マップとフォーマットを共通するため、組み合わせることが可能である。従って、まず「拡張 Pettifor マップ」で固溶体相のスクリーニングを行い、その後、従来 Pettifor マップを用いて導入される化合物相の結晶構造を確認し添加元素を選択する、逆に従来 Pettifor マップで先に $L1_2$ 相などの強化相を探索し、その後「拡張 Pettifor マップ」でそれと平衡しそうな多元系固溶体相を探索する「Pettifor マップを用いた High-entropy alloy design スキーム」により、効率的な新規ハイエントロピー合金の成分元素選択が期待できる。なお、従来 Pettifor マップは安定相の記述に特化しているため^[4-19]、Co基 $L1_2$ 相のような準安定相は表れていない。そのため、実際に用いる際には、多元系化合物の探索用に準安定相も含めた形にアップグレードする必要があるだろう。

4-5. 小括

本章では、多元系金属間化合物とサブシステム化合物の関係性を理解することを目的に、 Ni_3Al の置換挙動に基づいた成分元素選択を

行い、多元系金属間化合物の作製を試みた。 Ni_3Al に $\text{Co}+\text{W}+\text{Mo}$ 、 $\text{Co}+\text{W}+\text{Mo}+\text{Ta}$ 、 $\text{Co}+\text{W}+\text{Mo}+\text{Nb}$ を添加した合金を作製し、 700°C の熱処理によって、 L1_2 が高い体積率を有する合金の作製に成功した。本章で得られた結論は以下である。

1. 本研究で取り扱った $\text{Co-Ni-Al-W-Mo-Ta(Nb)}$ 多元系のサブシステムの多くで、 Co 、もしくは Ni をベースとした L1_2 相が確認された。同種の化合物を形成する元素組を複数組み合わせることで、該当化合物の自由エネルギー曲線のベースラインが、他の競合相よりもエネルギー的に有利になることが期待される。
 2. 得られた $(\text{Co,Ni})_3(\text{Al,W,Mo,Ta}) \cdot (\text{Co,Ni})_3(\text{Al,W,Mo,Nb})\text{-L1}_2$ 相の混合のエントロピー ΔS_{conf} の値は $\text{Co}_3(\text{Al,W})$ の約 4 倍の値となった。一つのサイトを複数の元素を占めることで生じた混合エントロピー効果が多元系金属間化合物の安定性をアシストし得ることが示唆された。
 3. 1、2 の結論より、ある結晶構造を有する多元系化合物を得る手段として、それと同種の二元化合物を形成する元素を複数組み合わせることが提案される。
-

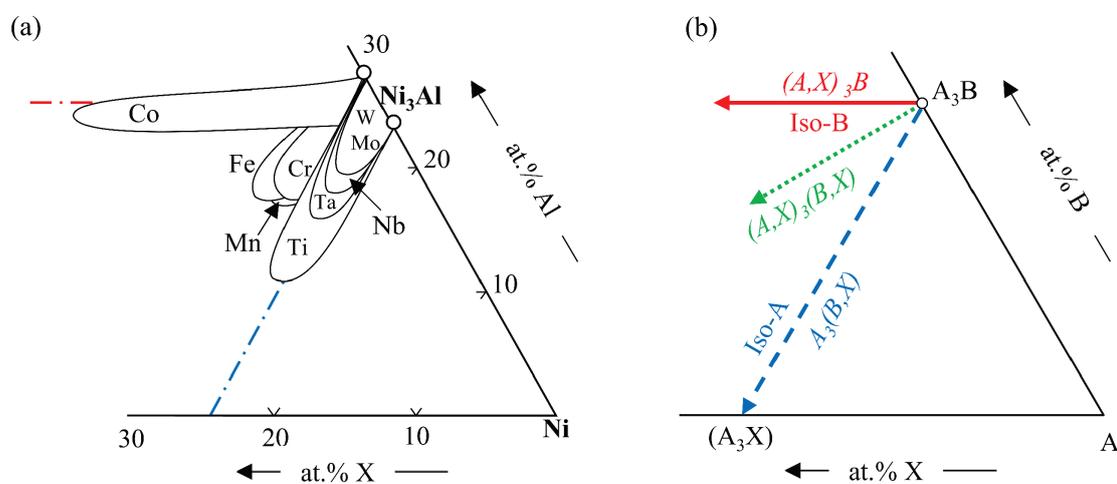


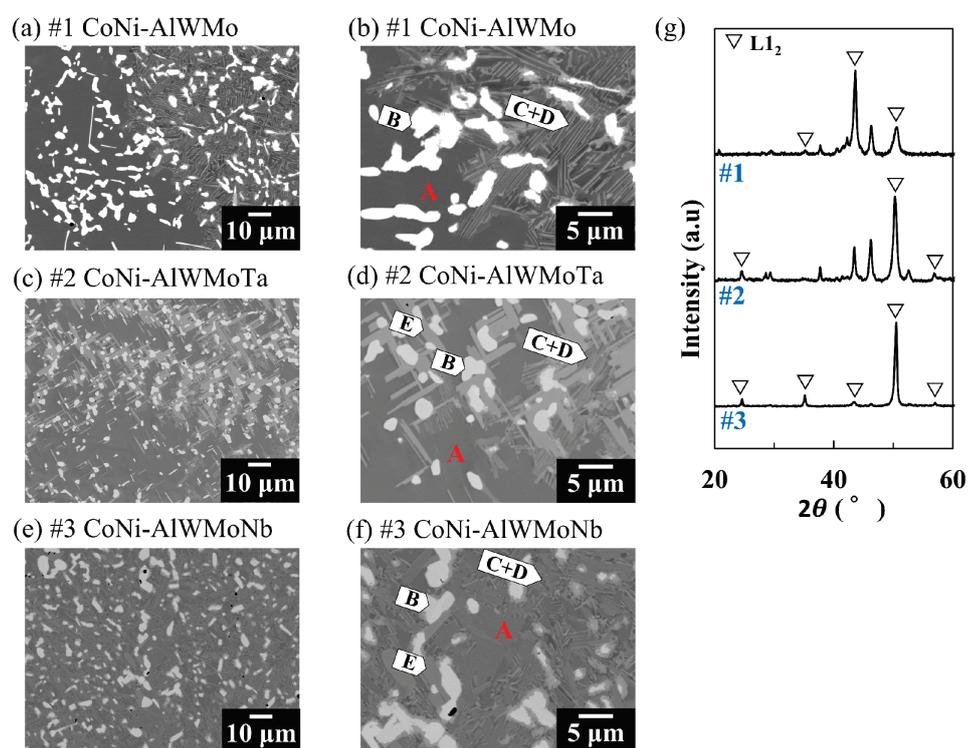
Figure 4-1

(a) Schematic substitution behavior of the third element X for the $L1_2$ compound in the Ni-Al-X ternary system [4-2]. (b) shows the substitution behavior by judging from the extension direction of solubility lobe of X in the A-B-X ternary system.

Table 4-1

Nominal compositions of alloys prepared in this study.

Alloy	Co	Ni	Al	W	Mo	Ta	Nb
#1	37.5	37.5	8.3	8.3	8.3	-	-
#2	37.5	37.5	6.3	6.3	6.3	6.3	-
#3	37.5	37.5	6.3	6.3	6.3	-	6.3
#4	38.7	41.3	9.0	5.4	5.6	-	-
#5	39.6	40.2	6.5	4.3	4.9	4.5	-
#6	38.2	41.4	6.3	4.3	4.5	-	5.3

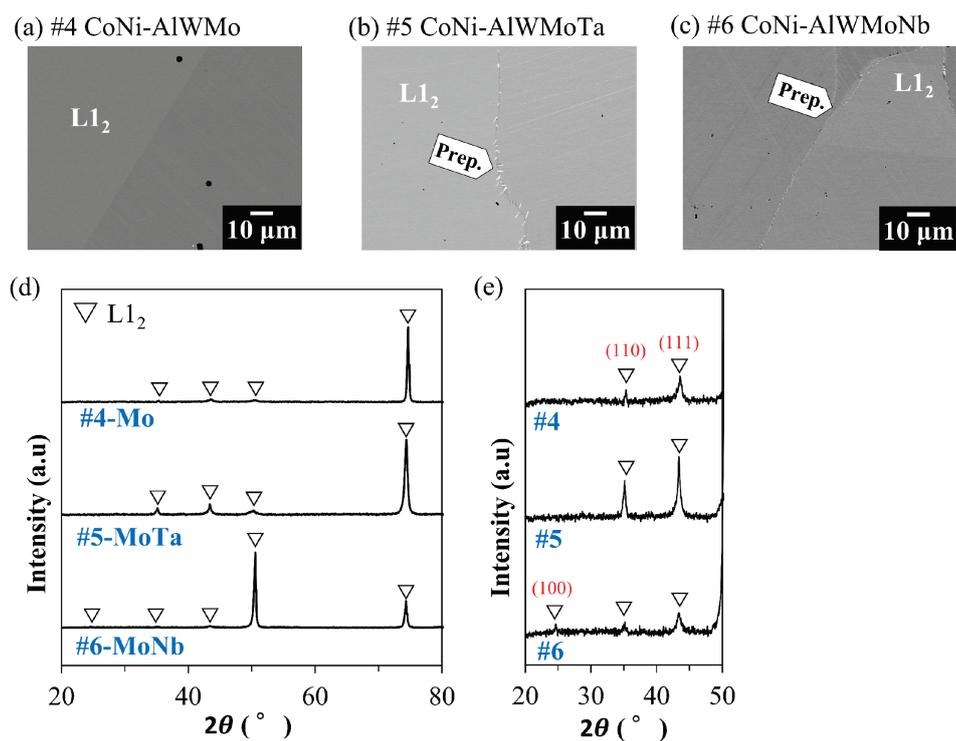
**Figure 4-2**

(a)-(f) Backscattered electron images and (g) XRD profiles of alloys #1~#3 annealed for 168 hours at 700°C, respectively. (a), (c) and (e) are overview images, while (b), (d) and (f) are high-magnification images. A part of this figure has already published in Ref.[4-28] by the author.

Table 4-2

Analyzed phase composition in alloys #1~#3 annealed for 168 hours at 700°C. The letter of each phase corresponds to that in backscattered electron images in **Fig.4-2**.

Alloy (at.%)	Phase	Co	Ni	Al	W	Mo	Ta	Nb	Co+Ni
#1- Mo	A(L1 ₂)	39.0	41.3	8.5	5.4	5.8	-	-	80.3
	B	39.7	17.5	1.3	22.9	18.6	-	-	57.2
	C+D	37.0	42.2	9.5	5.3	6.0	-	-	79.2
#2- MoTa	A(L1 ₂)	39.8	40.1	6.3	4.3	4.9	4.6	-	79.9
	B	40.8	18.4	0.9	17.3	16.6	6.0	-	59.2
	C+D	38.3	40.5	6.9	4.4	5.3	4.6	-	78.8
	E	34.1	43.2	6.1	3.4	2.5	10.7	-	77.3
#3- MoNb	A(L1 ₂)	38.2	40.8	6.9	4.0	4.4	-	5.7	79.0
	B	40.1	19.7	1.2	16.2	15.1	-	7.7	59.8
	C+D	37.7	41.0	7.0	4.1	4.6	-	5.6	78.7
	E	39.6	37.0	2.5	4.4	3.7	-	12.8	76.6

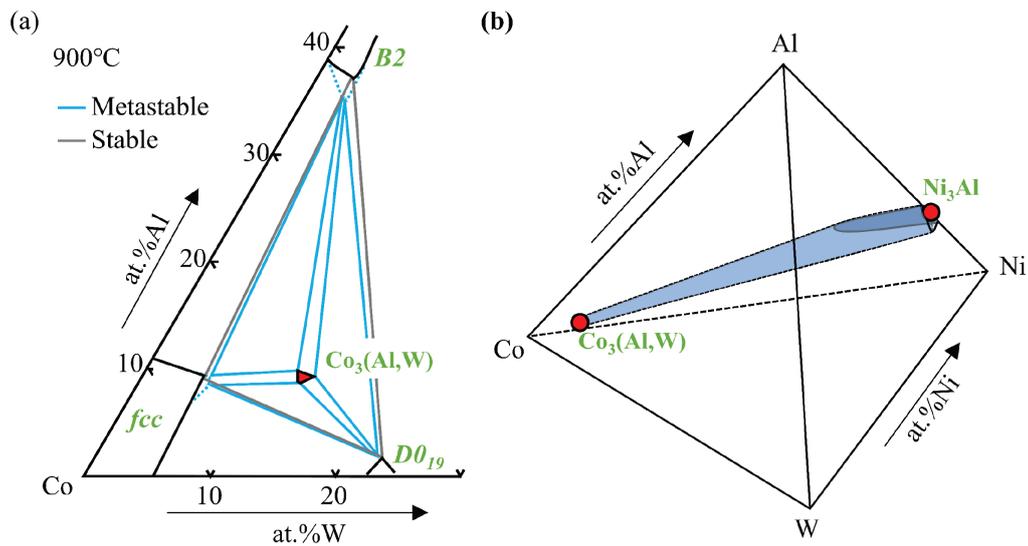
**Figure 4-3**

(a)-(c) Backscattered electron images and (d)(e) XRD profiles of alloys #4~#6 annealed for 168 hours at 700°C. “Prep.” indicates precipitation phase on the grain boundary. (d) is overview, while (e) is high-magnification profiles.

Table 4-3

Analyzed composition of L1₂ phase in alloys #4~#6 annealed for 168 hours at 700°C. A part of this table has already published in Ref.[4-28] by the author.

at. %	Co	Ni	Al	W	Mo	Ta	Nb	Co+Ni
#4-Mo	39.1	40.7	9.4	5.0	5.8	-	-	79.8
#5-MoTa	40.5	40.1	6.3	4.3	4.5	4.3	-	80.6
#6-MoNb	39.6	41.0	6.1	3.9	4.3	-	5.1	80.6

**Figure 4-4**

(a) The Co-Al-W phase diagram at 900°C reported by Sato and Kobayashi [4-11,14]. (b) Schematic illustration of the L1₂ region in the Co-Ni-Al-W quaternary phase diagram tetrahedra.

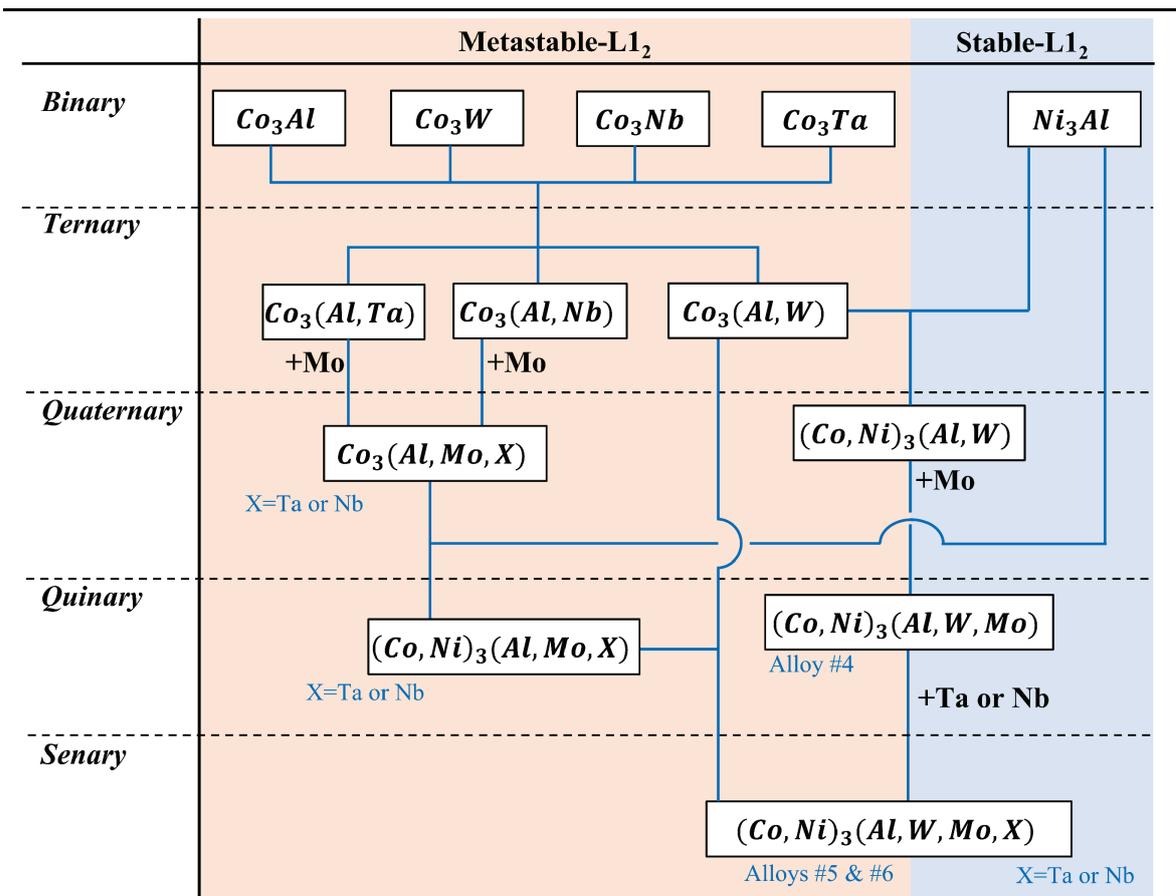


Figure 4-5

Phase relationship between senary L_{12} phases and the stable or metastable L_{12} phases in its subsystem. Phase information was obtained from Ref. [4-4~18].

Table 4-4

Value of the configuration entropy $\Delta S_{conf}/R$ of the L_{12} phase in alloys #4~5 and stoichiometric- Ni_3Al and $Co_3(Al, W)$.

Alloy	$\Delta S_{conf}/R$	Alloy	$\Delta S_{conf}/R$
Ni-25Al	0.00	#4	0.89
Co-10Al-12W	0.24	#5	0.96
		#6	0.96

Appendix.**金属間化合物の機械的性質に及ぼす複数元素置換の影響**

多元系化が金属間化合物に与える利点には、相安定性向上効果のほかに強度の増加が考えられる。ある金属間化合物 A_pB_q に第三元素 X が置換した際、置換先の元素と元素 X の原子半径が異なる場合には格子歪みが生じるため、固溶強化と同様のメカニズムで機械的性質の向上が期待できる。Mishima らは Ni_3Al 化合物の Al サイトを様々な元素で置換した三元 $L1_2$ 化合物の機械的性質を調査し、固溶体における固溶強化のように、格子歪みと降伏応力の増加量の間に関連があることを確かめた^[4-20]。従って、さらに複数の元素で置換することで、化合物中の格子歪みが増大し、より強い固溶強化が期待される。しかしながら、多元系化合物の機械的性質に関する報告は少ない。そこで、本 Appendix では、本論で見いだされた多元系 $L1_2$ 相についてナノインデンテーション試験を行い、多元系化が金属間化合物の機械的性質に与える効果を調査した。

試験サンプルとして、本論で見いだされた #4~#6 合金 -700°C 熱処理材を用いた。また、追加のサンプルとして、新たに #7-38.5Co-41.1Ni-10.9Al-9.5W(at.%) 合金を作製した。この組成は Shinagawa らの Co-Ni-Al-W 四元系状態図^[4-15]を基に決定し、#4~#6 合金と同様の手順で試験サンプルを作製した。また、文献^[4-21]の Co-10Al-12W 合金 -900°C 熱処理材と文献^[4-22]の著者によって作製された Ni-25Al 合金 -1340°C 熱処理材を比較材に用いた。加えて、#4~#7 合金の XRD 結果を基に、 $L1_2$ 相の格子定数を算出した。算出した格子定数は Cohen の方法を用いて最適化を実施した^[4-23]。ナノインデンテーション試験(Hysitron, TI-950 Triboindenter)を室温で実施し、各 $L1_2$ 相の機械的性質を確かめた。ナノインデンテーション試験は、荷重 10,000 μ N の条件で実施され、10 μ m 間隔で 5 列 \times 10 点の合計 50 点を試験した。

App.4-1 に #7 合金、Ni-25Al 合金、及び Co-10Al-12W 合金の組織と、#7 合金の XRD 結果を示す。また、組成分析結果を App.4-2 にまとめた。組織観察結果からわかるように、#7 合金と Ni-25Al 合金では第二相の存在は確認されず、また XRD の結果から #7 合金は $L1_2$ 単相合金であることが確認された。一方、Co-10Al-12W 合金で

は先行研究で報告されている $\text{Co}_3\text{W}/\text{CoAl}$ 領域のほかに^[4-21]、fcc- L1_2 二相組織と思われる領域も確認された。**Fig.4-3** からわかるように、いくつかの L1_2 基合金は完全に単相ではないことから、本章では、多数点ナノインデンテーション硬さ試験と試験後の SEM 像を対応させることで、 L1_2 相のみを試験している結果のみを抽出し、その相の硬さとした。

App.4-3 にナノインデント硬さと複合弾性率の測定結果を示す。ナノ硬さと複合弾性率の間には正の相関が確認された。 Ni-25Al 合金及び、 Co-10Al-12W 合金のナノ硬さは同程度であったが、複合弾性率は Co-10Al-12W 合金の方が大きかった。また、構成元素数の増加に伴い名の硬さが増加し、#5 合金の硬さは Ni-25Al 合金の約 1.5 倍となった。Mishima らによって、 Ni_3Al に第三元素 X を添加した際の強度の増加には、Fleisher 型の固溶強化理論が適応できることが示されている^[4-20]。そこで、本章における Ni-23Al 合金の多元系化によるナノインデント硬さの向上に関して固溶強化理論に基づき考察を行った。

希薄固溶体の固溶強化量は固溶強化元素の濃度に伴う格子定数の変化と弾性率の変化により記述される。まずは、構成元素の原子半径差に注目し、固溶強化理論を適応する妥当性を考える。 Ni 、 Co の C.N.12 原子半径はどちらも 0.125 nm であり、 Mo 、 W 、 Ta 、 Nb は 0.140、0.141、0.147、0.147 nm である^[4-24]。一方、 Al は純金属の原子半径と合金化した際の原子半径が異なることが知られている。格子定数変化から算出された Al の見かけ上の原子半径は、 Co と Ni のどちらでもおよそ 0.131 nm である^[4-25]。剛体球モデルを仮定すると、B-site 中での W 、 Mo 、 Ta 及び Nb が固溶強化元素として機能することが考えられる。また、先述の通り、得られた L1_2 相は、B-site の不足分を Co や Ni が補っていることが考えられ、これらの余剰の Co 及び Ni も固溶強化に寄与するだろう。 Ni_3Al をベース化合物とした際の固溶強化を考えると、25at.%の化学量論組成から Al の量を引いた値が B-site に対する固溶強化元素の総量として定義できる。以降、これを x_{RF} と定義する。**App.4-4** から明らかのように、ナノ硬さ、格子定数、複合弾性率のいずれも x_{RF} とおよそ正の相関がある。従って、多元系化に伴う強度の増加は B-site 由来の固溶強化に依ることが期

待される。

本章では、Mishima らの行った Ni_3Al の第三元素置換に伴う固溶強化理論での解釈を試みた^[4-20]。ナノインデンテーション試験では、硬さと同時に複合弾性率 E_r を測定することが可能であるため、その結果から、合金のおよその剛性率 G を見積もった。

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} + \frac{1 - \nu_t^2}{E_t}$$

$$G = \frac{E_s}{2(1 + \nu_s)}$$

ここで、 E_s 、 ν_s はサンプルのヤング率とポアソン比、 E_t 、 ν_t はナノインデンター圧子のヤング率とポアソン比である。本章では、 ν は濃度に依らないと仮定し、全ての合金で 0.35 を用いた。この剛性率による歪み ε_G は次のように定義できる。

$$\varepsilon_G = \left| \frac{1}{G_0} \frac{dG}{dc} \right|$$

また、格子歪み ε_a は次のように定義される。

$$\varepsilon_a = \left| \frac{1}{a_0} \frac{da}{dc} \right| \quad (\text{Ap.1})$$

ここで、 G_0 、 a_0 はベース化合物、すなわち Ni_3Al の剛性率と格子定数である。次に溶質原子が刃状転位に与える相互作用 ε_E は次のように定義される。

$$\varepsilon_E = \frac{1}{2} \left(|\varepsilon'_G + \alpha \varepsilon_a|^{\frac{m}{n}} + |\varepsilon'_G - \alpha \varepsilon_a|^{\frac{m}{n}} \right)^{\frac{n}{m}} \quad (\text{Ap.2})$$

$$\varepsilon'_G = \frac{\varepsilon_G + B \varepsilon_a}{1 + 0.5 |\varepsilon_G + B \varepsilon_a|}$$

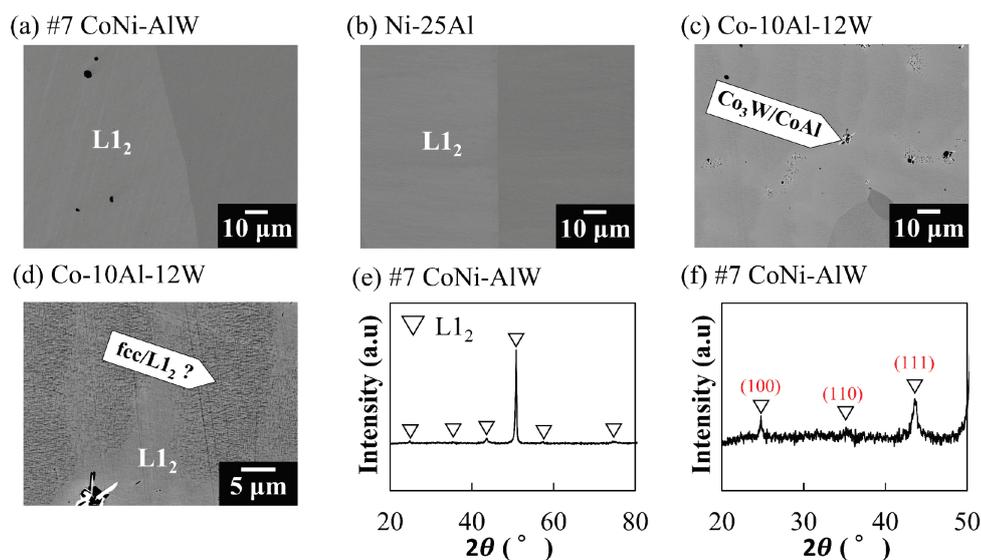
ここで、 α と A は定数であり、 $A=3.8$ 、 $\alpha=16$ と提案されている^[4-20]。これらを用いて、刃状転位に関する固溶強化量 $\Delta\sigma_{ss}$ は以下のように記述できる。

$$\Delta\sigma_{ss} = A \cdot x_{RF}^n \cdot \varepsilon_E^m$$

App.4-5 に Fleischer 提案の $(n, m) = (1/2, 3/2)$ ^[4-26]、Labusch 提案の $(n, m) = (2/3, 4/3)$ ^[4-27]、Mishima^[4-20] が検討した $(n, m) = (1, 1)$ 及び $(n, m) = (1, 2)$ を用いて、ベース化合物を Ni-25Al 合金とした際の #4~#7 合金の強化量を評価した結果を示す。本章の結果は、いずれの (n, m) ととも正の相関を示しており、特に $(n, m) = (1, 2)$ が最もよく実験結果を説明していることがわかる。多元系 $L1_2$ 化合物の固溶強化に関しては、 (n, m) や定数要素 B や α などをより厳密に検討していく必要

があるが、**App.4-5** に表れている正の相関は B-site での固溶強化が L1₂ 化合物の強度増加要因であることを期待させる。

これらと本論の議論をまとめると、以下のようなになる。エンドメンバー項や混合のエントロピー ΔS_{conf} などによって、L1₂ 相は低 Al 量でも存在可能となった。また、Al と異なる原子半径を有する複数の元素が多量に B-site に置換したことによって、強い固溶強化が生じたと考えられる。これらの二つの効果は金属間化合物の多元系化する強力なメリットであり、多元系化は高い強度を有する金属間化合物を得る一つの手法であることが示唆された。



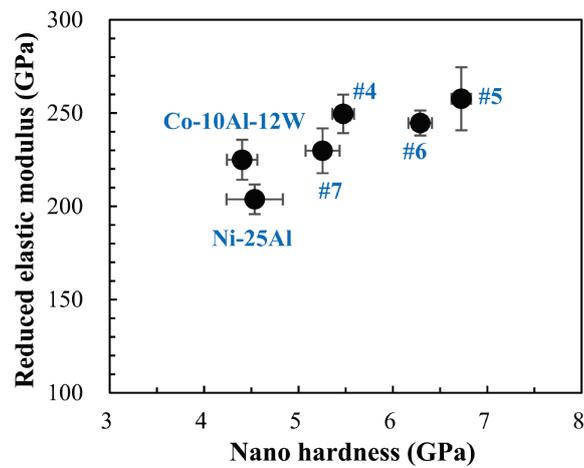
App. 4-1

Backscattered electron images and XRD profiles of (a)(e)(f) alloys #7 annealed for 168 hours at 700°C and (b) Ni-25Al and (c)(d) Co-10Al-12W alloys. (d) is high-magnification images of (c). (e) is overview, while (f) is high-magnification profiles.

App. 4-2

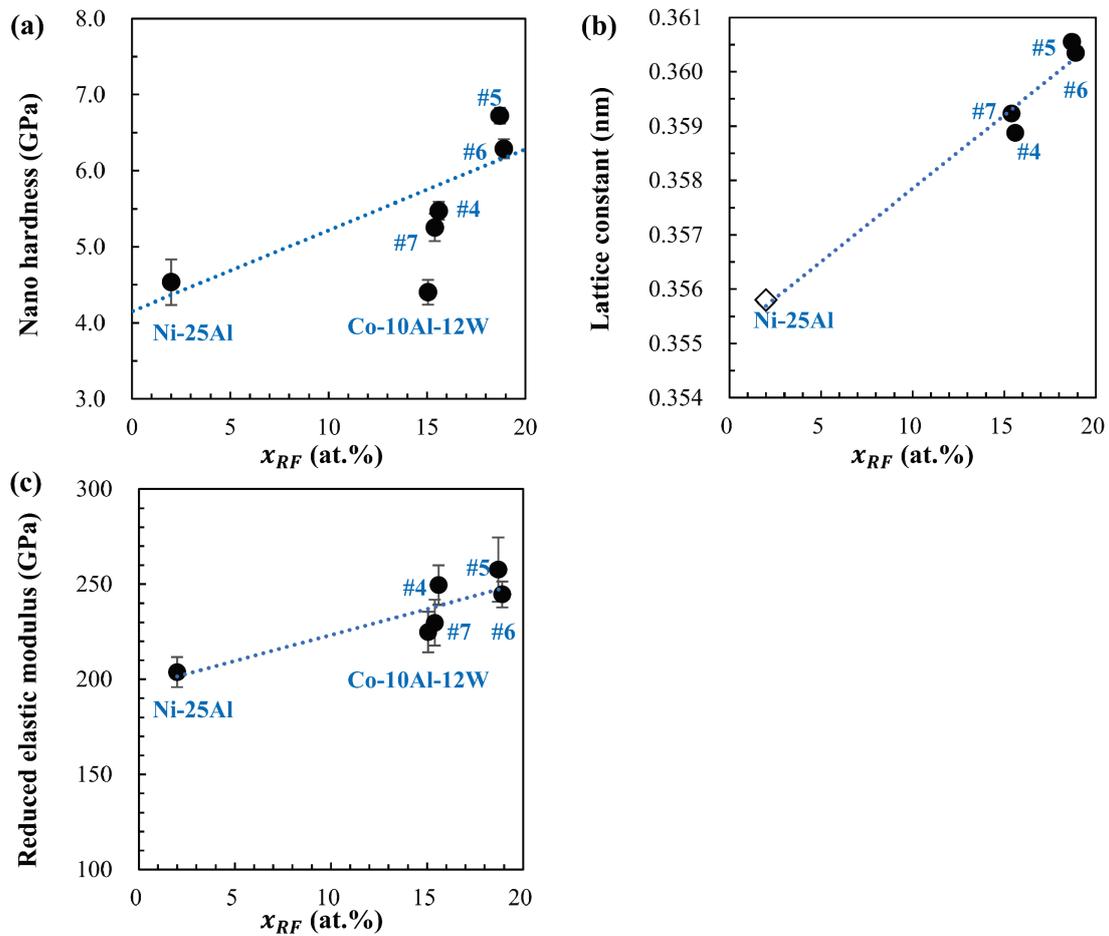
Analyzed composition of L1₂ phase in alloy #7 annealed for 168 hours at 700°C, Ni-25Al and Co-10Al-12W alloys. A part of this table has already published in Ref.[4-28] by the author.

at. %	Co	Ni	Al	W	Co+Ni
#7	40.0	41.5	9.6	8.9	81.5
Ni-25Al	-	76.6	23.4	-	76.6
Co-10Al-12W	78.2	-	9.6	12.2	78.2



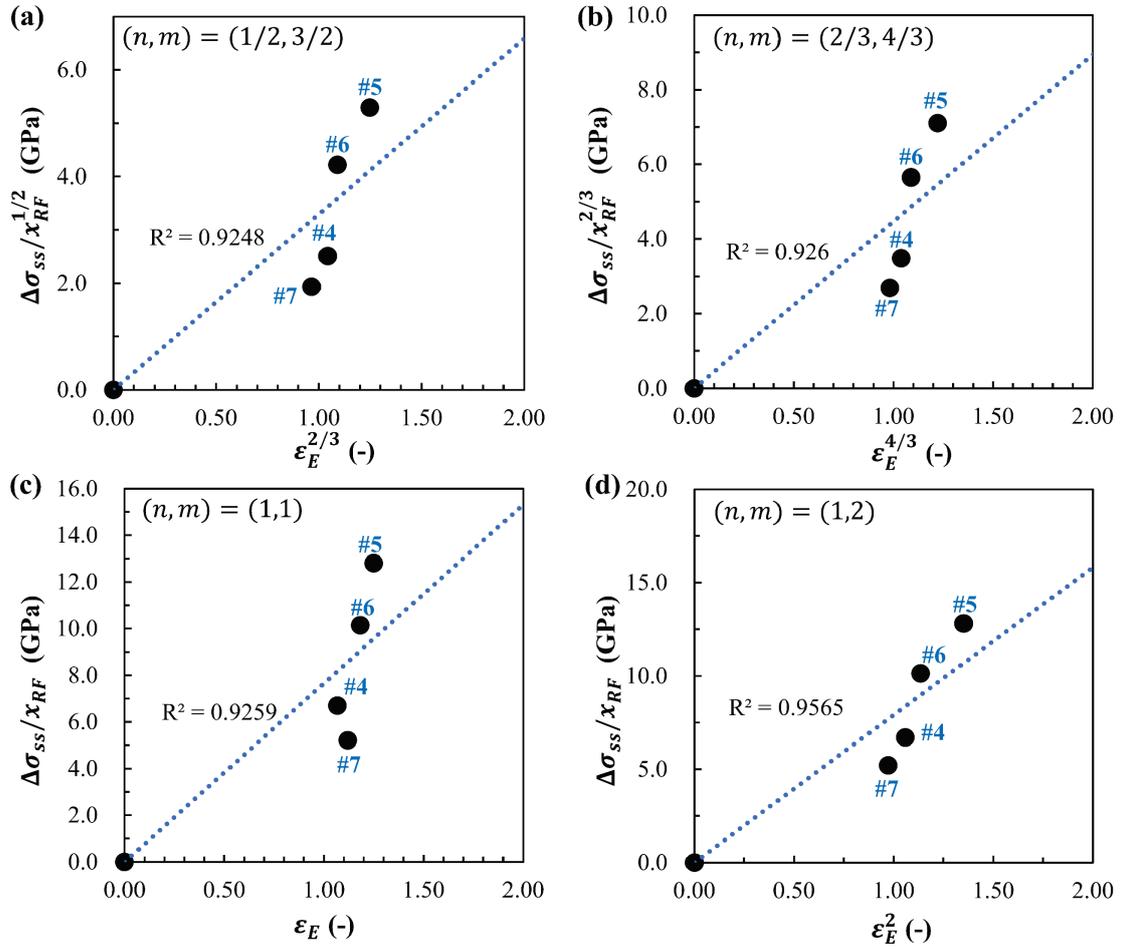
App. 4-3

Summary of nano-hardness and reduced elastic modulus for L₁₂ phase of each alloy. A part of this table has already published in Ref. [4-28] by the author.



App. 4-4

Relationship between the amount of solid solution hardening elements x_{RF} , which is total amount of elements in the B-site other than Al, and various properties in $L1_2$ phase in #4-#7, Ni-25Al and Co-10Al-12W alloys. (a), (b) and (c) are nano hardness, lattice constant and reduced elastic modulus, respectively. The lattice constant of Ni-25Al alloy is used value from Ref.[4-29]



App. 4-5

Relationship between $\Delta\sigma_{ss}/x_{RF}^n$ and ε_E^m . (a) $(n, m)=(1/2, 3/2)$, (b) $(n, m)=(2/3, 4/3)$, (c) $(n, m)=(1, 1)$ and (d) $(n, m)=(1, 2)$. $\Delta\sigma_{ss}$ show the difference of nano hardness between Ni-25Al alloy and alloys #4~#7. x_{RF} and ε_E are the amount of solid solution hardening elements and the elastic interaction involving edge dislocation defined by Eq.(Ap.1)^[4-20], respectively.

参考文献

- [4-1] Tsai, M. H., Tsai, R. C., Chang, T., & Huang, W. F. (2019). Intermetallic phases in high-entropy alloys: Statistical analysis of their prevalence and structural inheritance. *Metals*, 9(2), 1–18.
- [4-2] Ochiai, S., Oya, Y., & Suzuki, T. (1984). Alloying behaviour of Ni₃Al, Ni₃Ga, Ni₃Si and Ni₃Ge. *Acta Metallurgica*, 32(2), 289–298.
- [4-3] Okamoto, H. (2010). *DESK Handbook: Phase diagram for Binary Alloys, 2nd edn.* ASM international, Ohio.
- [4-4] Kokorin, V.V. & Chuistov, K. V. (1966). The initial stages of disintegration of Co-Ta and Co-Nb supersaturated solid solutions. *The Physics of Metals and Metallography*, 21(2), 163–167.
- [4-5] Horiuchi, T., Stein, F., Abe, K., & Yamada, K. (2017). Investigation of Precipitation and Stability of Complex Intermetallic Phases in a Co-3.9Nb Alloy. *Abstract of Intermetallics 2017*.
- [4-6] Villars, P. & Cenzual, K., *Pearson's Crystal Data - Crystal Structure Database for Inorganic Compounds* (on DVD, Release 2014/15), ASM International, Ohio
- [4-7] Dutkiewicz, J., & Kostorz, G. (1991). Structure of martensite in Co-W alloys. *Materials Science and Engineering*, 132, 267–272.
- [4-8] Shinagawa, K., Chinen, H., Omori, T., Oikawa, K., Ohnuma, I., Ishida, K., & Kainuma, R. (2014). Phase equilibria and thermodynamic calculation of the Co-Ta binary system. *Intermetallics*, 49, 87–97.
- [4-9] Dutkiewicz, J. (1990). Strengthening of cobalt-tungsten alloys upon discontinuous precipitation. *Acta Metallurgica et Materialia*, 38(11), 2283–2286.
- [4-10] Omori, T., Sutou, Y., Oikawa, K., Kainuma, R., & Ishida, K. (2006). Shape memory and magnetic properties of Co-Al ferromagnetic shape memory alloys. *Materials Science and Engineering A*, 438–440, 1045–1049.
- [4-11] Sato, J., Omori, T., Oikawa, K., Ohnuma, I., Kainuma, R., & Ishida, K. (2006). Cobalt-base high-temperature alloys. *Science*, 312(5770), 90–91.
- [4-12] Chen, Y., Wang, C., Ruan, J., Yang, S., Omori, T., Kainuma, R., Ishida, K., Han, J., Lu, Y., & Liu, X. (2020). Development of low-density γ/γ' Co-Al-Ta-based superalloys with high solvus temperature. *Acta Materialia*, 188, 652–664.
- [4-13] Cao, B. X., Xu, W. W., Yu, C. Y., Wu, S. W., Kong, H. J., Ding, Z. Y., Zhang, T. L., Luan, J. H., Xiao, B., Jiao, Z. B., Liu, Y., Yang, T., & Liu, C. T. (2022). L1₂-strengthened multicomponent Co-Al-Nb-based alloys with high strength and matrix-confined stacking-fault-mediated plasticity. *Acta Materialia*, 229, 117763.
- [4-14] Kobayashi, S., Tsukamoto, Y., Takasugi, T., Chinen, H., Omori, T., Ishida, K., & Zaefferer, S. (2009). Determination of phase equilibria in the Co-rich Co-Al-W ternary system with a diffusion-couple technique. *Intermetallics*, 17(12), 1085–1089.
- [4-15] Shinagawa, K., Omori, T., Sato, J., Oikawa, K., Ohnuma, I., Kainuma, R., & Ishida, K. (2008). Phase equilibria and microstructure on γ' phase in Co-Ni-Al-W system. *Materials Transactions*, 49(6), 1474–1479.
- [4-16] Makineni, S. K., Nithin, B., & Chattopadhyay, K. (2015). A new tungsten-free $\gamma-\gamma'$ Co-Al-Mo-Nb-based superalloy. *Scripta Materialia*, 98, 36–39.
- [4-17] Makineni, S. K., Samanta, A., Rojhirunsakool, T., Alam, T., Nithin, B., Singh, A. K., Banerjee, R., & Chattopadhyay, K. (2015). A new class of high strength high temperature Cobalt based $\gamma-\gamma'$ Co-Mo-Al alloys stabilized with Ta addition. *Acta Materialia*, 97, 29–40.
- [4-18] Migas, D., Moskal, G., & Maciąg, T. (2020). Thermal analysis of W-free Co-(Ni)-Al-Mo-Nb superalloys. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 142(1), 149–156.
- [4-19] Pettifor, D. G. (1986). The structures of binary compounds: I. Phenomenological structure maps. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 19, 285–313.
- [4-20] Mishima, Y., Ochiai, S., Hamao, N., Yodogawa, M., & Suzuki, T. (1986). Solid Solution Hardening of Ni₃Al with Ternary Additions. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 27(9), 648–655.
- [4-21] Miura, S., Ohkubo, K., & Mohri, T. (2007). Mechanical properties of Co-based L1₂ intermetallic compound Co₃(Al,W). *Materials Transactions*, 48(9), 2403–2408.
- [4-22] 本間孝義 (1998). 北海道大学大学院 修士論文
- [4-23] Cullity, B. D. & Stock, S. R (2001). *Elements of X-ray Diffraction 3rd Edition*. Prentice Hall, New Jersey.
- [4-24] Pearson, W.B. (1972). *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys 1st edn.* Wiley, New York.

-
- [4-25] Ellner, M., Kolatschek, K., & Predel, B. (1991). On the partial atomic volume and the partial molar enthalpy of aluminium in some phases with Cu and Cu₃Au structures. *Journal of Less-Common Metals*, 170, 171–184.
- [4-26] Fleischer, R. L. (1963). Substitutional solution hardening. *Acta Metallurgica*, 11(3), 203–209.
- [4-27] Labusch, R. (1970). A Statistical Theory of Solid Solution Hardening. *Physica Status Solidi (b)*, 41(2), 659–669.
- [4-28] Yamanaka, S., Ikeda, K. & Miura, S. (2019). Effect of Multi-Elements Substitution on the Mechanical Properties of Intermetallic Compound. *MRS Advances*, 4(25–26), 1497–1502.
- [4-29] Aoki K, & Izumi O. (1975). Defect Structures and Long-Range-Order Parameters in Off-Stoichiometric Ni₃Al. *Physica Status Solidi (a)*, 32, 657–664.
-

第5章 CoCrFeMnNi基ハイエントロピー合金の

相構成に与える Si 及び Ti 添加の影響

5-1. 緒論

第3・4章では多元系高濃度固溶体と化合物相の安定性について考察し、どちらもサブシステム二元系における構成相の安定性が多元系における相平衡を解釈する上で重要であることが示された。第4章で提案した「Pettifor マップを用いた High-entropy alloy design スキーム」の有効性を確かめるためにも、実際に多元系高濃度固溶体に導入される第二相の安定化要因を理解していく必要がある。本章では多元系高濃度固溶体に添加元素を添加した際の相構成を調査し、導入された第二相とそのサブシステム状態図の関係性を議論した。加えて、第1章で言及した High-entropy alloy design のネックとなる多元系状態図の表記法についても提案を行った。

ベース固溶体には等モル CoCrFeMnNi fcc 単相ハイエントロピー合金(Cantor 合金)を選択した。第1章に示した通り、Cantor 合金は非常に優れた延性で知られている^[5-1,2]。延性に優れたこの合金に強化相を導入することで、より優れた強度-延性バランスを有した材料の開発が期待されている^[5-3~9]。しかし、多くの先行研究では、第六元素を添加した際の強化相の同定や組成分析は凝固まま組織(As-cast)に限定されている。添加元素選択や組成調整には平衡状態図が必須であるが、未だ Cantor 合金に関連した実験状態図の数は少ない。これは、第1章でも言及したように、多元系状態図を適切に表す表記方法が確立されていないことに起因するだろう。そこで、本章では等組成断面へ「組成の投影」を用いることで、視覚的に理解しやすい多元系状態図の二次元表記法を提案する。第2章における検討より、多元系の相平衡における二元系自由エネルギー情報の重要性が示されたため、本研究では Cantor 合金のサブシステム二元系状態図の相平衡情報から「組成の投影」に最も合理的な等組成断面を決定した。詳細については5-2節で述べる。

Cantor 合金に添加する元素として、Ti と Si を選択した。Figure 5-1 の拡張 Pettifor マップに示したように、これらの元素は Cantor 合金の各成分元素いずれとも化合物を形成する傾向にあり、第二相を導入する可能性が高い^[5-10,11]。Ti を添加した Cantor 合金の研究では、Qin らが $(\text{CoCrFeMnNi})_{100-x}\text{Ti}_x$ ($x = 6 \sim 12$) 合金の As-cast 材において Laves 相が導入されることを報告しており^[5-6]、Shahmir が HPT を施した $(\text{CoCrFeMnNi})_{98}\text{Ti}_2$ 合金を $600\sim 800^\circ\text{C}$ で 1 時間熱処理をすることで、bcc 相と σ 相の析出を確認している^[5-5]。どちらの研究も Ti の固溶と第二相の導入により Cantor 合金の強度増加が報告されている。Si を添加した Cantor 合金に関しては、最近、Wei らが等モル Cantor 合金に 10at.%Si を添加することで第二相の導入を報告している^[5-12]。

本研究は、多元系高濃度固溶体基複相合金における構成相と構成元素間の関係を理解するために、Cantor 合金に対して Ti や Si を添加した際の相平衡を調査した。実験により、得られた組成分析結果を 5-2 節で提案する等モル (Co, Fe, Mn, Ni)、Cr、添加元素を頂点とする擬三元系組成断面に投影することで、Cantor ベースの fcc 相と導入された第二相の関係性を二次元上に整理した。加えて、Si 添加合金で見いだされた A13 相とサブシステム安定相間の組成の連続性について実験的に確認を行った。

5-2. 多元系状態図の二次元表記と成分元素選択方針

状態図は、①単相領域、②合金組成と各相組成、そして③構成相間の関係の三要素を明確に示すことが必要である。これらを満たした多元系状態図が、等組成断面、いわゆる擬二元系や擬三元系状態図である。そのような例としては $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ の擬三元系状態図が有名である^[5-13]。この系は Ca、Al、Si 及び O の四成分から成るが、 CaO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 の三つの化合物のみに注目することによって、複雑な四元系状態図を三元系状態図の形状で表現している。しかし、実際の実験では、作製した一連の多元系合金の合金組成が全て同一組成平面上にあったとしても、相平衡がその面上で完結しない、すなわち分析した各相の組成が同一平面上にない場合が想定される。従って、多元系合金の状態図を作成する上で、同一平面上

で相平衡が完結することが条件の擬三元系状態図の作成は困難である。本研究では、これを踏まえ、ある多元系状態図の組成断面に対し、作製した一連の合金の組成分析結果を投影することで、多元系における構成相の平衡を簡潔に示すことを考えた。

構成相の関係を的確に示すためには、その組成断面の選択と表記の形が重要である。本研究では等モル Cantor 合金に対して Ti 及び Si を選択した際の相構成の変化を実験的に調査する。このような場合、等モル Cantor 合金と 100at.% の添加元素を両端においた擬二元系状態図の形状も候補となる。しかし、本研究の調査によって、添加元素の添加で σ 相が安定化し、この σ 相の单相領域は等モル Cantor 合金と添加元素を結んだ組成線上にないことがわかった。この σ 相の安定性は Cantor 合金の構成元素間の相互作用と密接な関係があることが二元系状態図に表れている。**Table 5-1** に Cantor 合金の各構成元素から成る二元系状態図における fcc の安定領域を示した^[5-10]。Co、Fe、Mn、Ni は純金属で安定な fcc 相を有しているが、Cr は bcc 相のみが安定相である。fcc 元素同士の組み合わせでは、fcc の連続固溶体の形成傾向にあることが読み取れる。しかし、これら fcc 元素に対して Cr を組み合わせた場合、Co-Cr、Cr-Mn、Cr-Fe の組み合わせで σ 相を形成することがわかる。さらに、等モル Cantor 合金を低温で長時間アニールすることで、Cr-rich な σ 相の安定化が何件も報告されている^[5-14-16]。これらの研究は Cantor 合金ベースの材料開発では Cr ベースの σ 相の競合が必須であることを意味する。等モル Cantor 合金と σ 相との関係を踏まえ、本研究では、fcc 安定化元素 等モル (Co, Fe, Mn, Ni)、 σ 安定化元素 Cr、添加元素 Ti or Si を頂点とした擬三元系状態図を分析組成の投影する組成断面として選択した。

Figure 5-2 に Series No.1~Series No.3 合金の公称組成を投影した (Co, Fe, Mn, Ni)-Cr-X(Ti or Si) 擬三元系状態図を示し、**Table 5-2** に作製した合金の公称組成をまとめた。合金番号の添え字の "T" と "S" はそれぞれ、Ti 添加材、Si 添加材を意味する。Series No.1 合金の公称組成は (Co, Fe, Mn, Ni)-Cr 線上に位置しており、等モル CoFeMnNi 合金に系統的に Cr を添加した際の組成に対応する。Series No.2 合金は等モル CoFeMnNi 合金に対して Ti、Si や Cr を

添加した際の相構成を調査している。Series No.3 合金は Cantor 合金に対して添加元素(Ti or Si)を添加した際の相構成を調査している。いずれの合金の公称組成も、Co:Fe:Mn:Ni 比は等モルであり、擬三元系状態図で表す組成平面上にある。Series No.4 合金は#12T 合金の構成相の結晶構造を確認するための合金である。また、Si 添加合金で見いだされた A13 相とサブシステム安定相間の組成の連続性を調査するために、Series No.5 合金を作製した。

5-3. 実験方法

Table 5-2 に示したような公称組成を持つ合金を作製した。まずは、蒸気圧の高い Mn の蒸発と比較的高融点な Cr の解け残りを防ぐために、予めマスターインゴット 20 at.%Co- 20 at.%Cr- 20 at.%Fe-20 at.%Mn- 20 at.%Ni 合金 (#0)を高周波溶解炉によって作製した。XRF(JEOL、JSX-3100RII)を用いてインゴットの上部と下部で極端な組成偏析がないことを確認後、これを切出し、Ti、Si 及び Cr をアーク溶解で添加することで、Series No.1 #2~#6 合金、及び全ての Series No. 3 合金、#28S~#30S 合金を作製した。#1 合金及び、全ての Series No.2 合金、#27S、#31S~34S 合金は Mn 量が少ないため、いずれも原料から直接作製した。Series No.4 合金は、Cr と Mn のいずれも高濃度であるため、高周波溶解炉で作製した 13 at.%Co- 50 at.%Cr- 13 at.%Fe- 20 at.%Mn- 4 at.%Ni 合金を切出し、アーク溶解で組成を調整した。

高周波溶解は、アルミナもしくはマグネシア製の坩堝に原料を設置し、チャンバー内を拡散ポンプで約 2.7×10^{-3} Pa まで減圧した後、約 2.0×10^4 Pa のアルゴン雰囲気下で実施された。溶湯を約 10 分間保持した後、窒化ボロンでコーティングした S45C 製モールドに鑄込んだ。アーク溶解の手順は第 3 章と同様である。

溶解後切出したインゴットを、減圧された透明石英管に封入し、1000°C-168 時間の熱処理の後、速やかに水冷を行った。切断後、樹脂に包埋したのち、SiC 耐水研磨紙で粗研磨し、アルミナ混濁液及びコロイダルシリカで鏡面仕上げを行った。その後、FE-EPMA (JEOL、JXA-8530F) による組成分析と組織観察、室温 XRD 測定 (Panalytical、X'PERT MPD) を実施した。多くの XRD サンプルは

表面を SiC 紙で少なくとも #1000 まで研磨したバルク形状のサンプルを用いたが、#9T、#17S、#25T、#26T、#28S~#31S 合金に関してはバルク状態では研磨が困難なほどの脆性を示したため、WC 製モルタルとエタノール溶媒を用いて粉碎した粉末形状のサンプルを用いた。また、XRD から求めた格子定数は Cohen の方法を用いて最適化を行った [5-17]。

5-4. 実験結果および考察

5-4-1 (Co,Fe,Mn,Ni)-Cr 五元系の相平衡 (Series No.1)

Figure 5-3 に Series No.1 合金合金の代表的な反射電子像と XRD 測定結果を示す。Table 5-3 に各合金の組成分析結果をまとめてある。XRD と組成分析の結果から、#0 及び #1 合金はどちらも fcc 固溶体単相合金であることが確認され、これは先行研究と一致する結果であった [5-1,2,18-20]。Fig.5-3(a) に明確に表れているように、#2 合金は fcc 固溶体単相合金であるが、より合金中の Cr 濃度が高い #3~#6 合金では σ 相の安定化が確認された (Fig.5-3(b) (c) (d))。#4~#6 合金は fcc- σ 二相合金となったが、#3 合金では板状な σ 相のほか、fcc の結晶粒界付近に第三相の存在を確認した。体積率が小さいためか、XRD 測定では第三相に対応するピークは確認されていない。従って、本研究ではこの第三相を Unknown 相と呼称する。Cantor 合金は等モル組成の fcc 単相合金として取り扱われるが、幾つかの先行研究では σ 相以外の相の存在が報告されている [5-14~16]。例えば、Otto らは 500°C で熱処理した等モル Cantor 合金において、Ni,Mn-rich な L1₀ 相や Cr-rich な bcc 相と fcc 相の平衡を確認しており [5-14]、Klimova らは 600°C で熱処理をした Cantor 合金で bcc 相の析出を報告している [5-15]。本研究で見いだされた Unknown 相の同定も含めて、Cantor 合金周辺の相平衡については更なる研究が必要である。

5-4-2 (Co,Fe,Mn,Ni)-Cr 五元系の相平衡に与える Ti の影響

(Series No.2 No.3)

Figure 5-4 に Ti を添加した合金の代表的な反射電子像と XRD 測定結果を示す。Table 5-4 に各合金の組成分析結果をまとめてある。まずは、Series No.2 合金の相平衡について述べる。#7T、#8T 及び #9T

合金では、C14型のLaves相(Pearson symbol: hp12)がfcc相と平衡することが明らかとなった(Fig.5-4(a)(g))。#10T合金でもfccとLavesが確認されていることから、少量のCr添加では、(Co, Fe, Mn, Ni)-Ti系におけるfcc-Laves二相平衡が変化しないことがわかった。

Series No.3合金に関しては、#11T合金のみがfcc単相合金となった一方、他の#12T~#14T合金では第二相や第三相の存在が確認された。このことから、1000°Cでの等モルCantor合金に対するTiの固溶限はおよそ4at.%であることがわかる。#12Tでは、Fig.5-4(d)のCrマッピングから明らかのように、Cr濃度の低いfcc母相の中に、Cr濃化が高い相(Cr-rich相)とCr濃度が中程度の相(Cr-medium相)の2つの相が存在している。XRDの結果(Fig.5-4(g))は、#12T合金は結晶構造が σ 相とA12相(cI58)の相を有することを示しているが、体積率が同程度のためXRDだけでは判断がつかない。そこで、#12T合金のCr-rich相とCr-medium相の結晶構造を同定するために、Series No.4合金を作製した。#25T合金と#26T合金の反射電子像とXRD測定結果をFigure 5-5に、組成分析結果をTable 5-5に示す。XRDの結果より#25T合金は σ 相が主相であり、#26T合金はA12相が主相であることが明らかとなった。また、組成分析の結果(Table 5-5)より、#25T合金の σ 相と#12T合金のCr-rich相、#26T合金のA12相と#12T合金のCr-medium相の組成は一致していることから、Cr-rich相は σ 構造、Cr-medium相はA12構造を持つ相と決定した。合金中のTi濃度の増加に伴い、#13T合金(Fig.5-4(e))では σ 相が消失し、fccとA12相とはLaves相が平衡するようになった。さらに、Ti濃度が増加すると、#14T合金(Fig.5-4(f))ではfccが消失し、A12-C14の二相合金となった。

5-4-3 (Co,Fe,Mn,Ni)-Cr五元系の相平衡に与えるSiの影響

(Series No.2 No.3)

Figure 5-6にSiを添加した合金の代表的な反射電子像とXRD測定結果を示す。Table 5-6に各合金の組成分析結果をまとめてある。まずはSeries No.2合金の相平衡について述べる。低Si量な#15S合金ではC14型Laves相がfcc相と平衡したが(Fig.5-6(a))、Si量が増えるにつれ、Laves相の体積率の減少とA13相の安定化が確認され

(#16S 合金 **Fig.5-6(b)**)、最終的には少量の G 相を含んだ A13 相を主相とする合金となった(#17S 合金 **Fig.5-6(c)**)。fcc-Laves-A13 相の三相合金#16S に少量の Cr を添加した#18S 合金では Laves 相が消失し、fcc-A13 二相合金となることがわかった。Cr は#18S 合金の fcc と A13 相の両相に均等に分配されていることから(**Table 5-6**)、CoCrFeNi-Si 五元系に対する Cr の添加により、fcc 相と A13 相の両相が安定化したことが結論付けられる。

次に、Series No.3 合金の相平衡について述べる。XRD と組織観察の結果より、#20S 合金は fcc 単相合金となり、#22S 合金は fcc-A13 二相合金であることがわかった(**Fig.5-6(e)(f)(i)**)。同様に、#19S 合金も fcc 単相であり、#21S 合金も fcc-A13 二相合金であることが確認された。これらの結果より、1000°Cにおける Si の等モル Cantor 基 fcc 相に対する固溶限はおよそ 7at.%であり、A13 相の相領域は CoCrFeNi-Si 五元系からおよそ 15at.%Si の等組成線に沿って伸びていることがわかる。

fcc-A13 二相平衡に与える Cr の影響を確かめるために、より Cr 量の高い#23S・#24S 合金を作製した。代表的に示した#24S 合金の Fe マッピング(**Fig.5-6(h)**)にこれらの合金の相平衡の特徴が明確に表れており、それぞれ Fe-rich は fcc 相、Fe-medium は σ 相、Fe-poor は A13 相を示している。#23S 合金・#24S 合金のどちらにおいても σ 相の導入が確認された。

5-4-4 Co-Cr-Fe-Mn-Ni-X (=Ti or Si)六元系の相平衡の二次元表記

これまでの Series No.1~No.3 合金の構成相の関係を、等モル(Co, Fe, Mn, Ni)、Cr、添加元素(Ti or Si)を頂点とする擬三元系状態図にまとめた(**Figure 5-7**)。各プロットは実験的に得られた相組成情報を投影したものである。なお、#4 合金の Unknown 相や#15S・#16S 合金の Laves 相に関しては投影から除外してある。

Fig.5-7 は Cantor 合金の相構成に与える添加元素の影響を明確に表しており、例えば、Ti の添加で A12 相と Laves 相が安定化し、Si を添加した場合には A13 相が安定化する。また、Cr と Ti の共添加、及び Cr と Si の共添加は σ 相を安定化する方向に働くことがわかる。

Fig.5-7 のような表記方法は、三元系状態図の辺における相の関係性、例えば、(Co, Fe, Mn, Ni)-Si 五元系における Laves 相と A13 相の関係や (Co, Fe, Mn, Ni)-Cr 五元系における σ 相と Unknown 相の関係性までは正確に記述できない。しかし、Cantor 基 fcc 相に導入可能な第二相種とそのための成分調整方針を明示することが可能となった。従って、この表記法は Cantor 基複相合金開発のための添加元素選択に関する良好な指標として機能することが期待される。

5-4-5 構成相の安定性

これより、見いだされた Laves 相、 σ 相、A12 相、及び A13 相などの種々の多元系相とサブシステム状態図の関係性について議論する。C14 型 Laves 相や σ 相は、特定の元素が特定の位置 (Wyckoff position) を持つ規則構造であり、第 3 章で取り扱った L1₂ 相のようにサブシステムに存在する特定の化合物に対して、他の構成元素が特定位置の元素と置換することで存在しているだろう [5-21-23]。このような考えに基づき、本研究では以下の手順で多元系の構成相の安定化要因を考察した。まずは、サブシステム状態図情報を整理し、ベースとなりうるサブシステム相の安定性と添加元素の関係を明確化した。次に、それらの情報から集めることで、多元系における構成相の安定性を考察した。

まずは、Ti 添加により、安定化した Laves 相から議論する。AB₂ の組成式で表される Laves 化合物には、主に C14 型、C15 型、及び C36 型の三種類のバリエーションが存在するが、それらの違いは基本となる格子の積層だけであることが知られている [5-24]。Fig.5-7 より、Laves 相の組成領域は、(Co, Fe, Mn, Ni)-Ti 五元系からおおよそ一定の Ti 量で (Co, Fe, Mn, Ni)-Cr 組成線と平衡の方向に伸びていることがわかる。さらに、Co-Cr-Fe-Mn-Ni-Ti 六元系のサブシステム二元系では、Ni-Ti を除きすべての組み合わせで、TiZ₂ の組成式で表される Laves 相の存在が確認されている (Z = Co, Cr, Fe, Mn) [5-10]。従って、サブシステム二元系の除法に基づけば、この七元系で確認された Laves 相も Ti 原子が主に A サイトを占めた Ti₂(Co, Cr, Fe, Mn) であることが想定される。この Laves 相の安定性については、A サイト元素と B サイト元素の原子サイズ差がその安定性を支配すると考

えられており、A サイト元素の原子半径 r_A と B サイト元素 r_B の比が $1.05 < r_A/r_B < 1.68$ となる幅広い領域で存在することが知られている [5-24~26]。Ti 添加 Cantor 合金の各構成元素の C.N.12 原子半径は、Co:0.125 nm、Cr: 0.128 nm、Fe: 0.127 nm、Mn: 0.126 nm、Ni: 0.125 nm、Ti: 0.146 nm であり [5-27]、Ti は他の構成元素よりも大きなサイズであるが、Cantor 構成元素の間ではほとんど差はない。前述の通り、TiNi₂-Laves は二元系には存在していないが、Ni-Ti-Z 三元系状態図では、Ni が B サイトに置換した Ti(Z,Ni)₂を確認でき (Z= Co、Cr、Fe、Mn)、Ni も他の Cantor 構成元素と同様に B サイトに置換できることがわかる [5-28~33]。従って、本研究で確認された C14-Laves 相は Ti₂(Co,Cr,Fe,Mn,Ni)であり、Cantor 構成元素が Laves 相に対して比較的高濃度に置換している組成分析結果と矛盾しない (Table 5-4)。

次に、 σ 相について議論する。 σ 相の安定化はステンレス鋼や Ni 基超合金などの機械的性質を悪化させるため、その安定性について多くの研究が行われてきた [5-34~36]。 σ 相の安定性は、原子電子比 e/a に関連した平均電子空孔濃度 \bar{N}_v により支配されると考えられている [5-35]。Table 5-1 に示したように、サブシステム二元系で Cr は Co、Fe、Mn と σ 相を形成し、それらは三元系で連続固溶体を形成していることが報告されている [5-11,28,36,37]。Ni、Si、Ti は Cr との二元系で σ 相を形成しないが、Cr-Ni-Si 三元系では三元系中間相に σ 相が報告されており、Cantor 構成元素から成る種々の三元系状態図では、Ni、Ti、Si が σ 相に固溶可能であることが報告されている [5-28,37~39]。これらが、Ti や Si を添加した Cantor 合金に σ 相が導入される理由の一つと考えられる。

最後に、Ti 添加合金で確認された A12 相及び、Si 添加合金で確認された A13 相について論じる。これらの相はそれぞれ純マンガンの一次固溶体である α 相と β 相と同じ結晶構造を有している。Fig.5-7 から、A13 相は (Co,Fe,Mn,Ni)-Si 五元系にも存在する一方、A12 相は (Co,Fe,Mn,Ni)-Cr にも (Co,Fe,Mn,Ni)-Ti 五元系のどちらにも確認されていないため、(Co,Fe,Mn,Ni)-Cr-Ti 六元系で固有な中間相のように見える。ここでサブシステムにおける A12 相・A13 相の相安定性に注目しよう。二元系では純 Mn に Ti を添加すると A12 相 (α

相)の相領域が高温まで広がり、Siを添加するとA13相(β 相)の相領域が広がる^[5-10]。これは、純Mnに対してTiはA12安定化元素として働き、SiはA13安定化元素として働くことを示唆している。次に、Cr-Mn-TiおよびCr-Mn-Ti三元系をみると、A12相の幅広い相領域が形成している^[5-28,29,39,40]。加えて、先行研究では等モルCoFeMnNiTi合金でA12相の存在が報告されている^[5-41]。これらのことから、CrやFeにはMn-Ti-based A12相の安定化元素であることが示唆される。一方、Mnを含まないA12相も報告されており、原子配列がランダムな α Mn構造がCo-Cr-Ti系で、 α Mn構造が規則化した Ti_5Re_{24} 型化合物がCr-Fe-Ti系、Cr-Fe-Ni-Ti系およびCo-Cr-Fe-Ni-Ti系で報告されている^[5-11,28,42~45]。興味深いことに、これらのA12相のTi量はいずれも11~17at.%Tiと同程度である。これらのことを考えると、Co、Cr、Fe、NiとTiをある比率で組合せることで、A12相の安定性が向上することが期待される。同様に、A13相について各種状態図を確認すると、Co-Mn-Si、Fe-Mn-Si及びMn-Ni-Si三元系では幅広いMn-SiベースのA13相安定領域が形成している^[5-28,29,46]。このことから、Mn-Siに対するCo、Fe、Niの共添加にはA13相安定化効果が示唆される。実際に、本研究で作製したCo-Fe-Mn-Ni-Si五元系合金ではA13相が確認されている。A12相の場合と同様に、Mnを含まないA13相として、 β Mn構造が規則化した Au_4Al 型化合物がCr-Ni-SiおよびFe-Ni-Si三元系で報告されている^[5-11,28,46]。これらの報告に基づくと、(Cr、Ni)、及び(Fe、Ni)をそれぞれSiと組み合わせると、A13相の強い安定化効果が期待される。

これらの断片的な状態図情報から、本研究で見いだされたCoCrFeMnNiTi系A12相とMn-Ti系A12相およびCoCrFeMnNiSi系A13相とMn-Si系A13相の間には密接な関係が示唆された。本研究では、多元系とサブシステムの関係をもより明確にするために、Series No.5合金で六元系A13相と二元系A13相に係る周辺の組成領域を調査した。**Figure 5-8(a)**は等モル(Co,Fe,Ni)、Cr、Mn、Siを頂点とする四元系状態図四面体である。**Fig. 5-8(b)**は、この四元系状態図四面体の15at.%Si組成断面にSeries No.5合金の公称組成を投影したものである。5-2節で述べたように、CoCrFeMnNiSi系においてCrとSiはCantor合金の構成元素の中では異種元素として取り扱

われる。また、今回は β Mn と同じ結晶構造を持つ A13 相の安定性を議論するため、Mn は独立頂点として置き、fcc 連続固溶体を形成する Co、Fe、Ni は一つの頂点としてまとめるべきだと考えた。このようにして決定された適切な等組成状態図が **Figure 5-8(a)** に示した (Co,Fe,Ni)-Cr-Mn-Si 擬四元系状態図四面体である。しかし、これでは三次元表記となってしまうため、**Fig.5-7** との対応関係も考慮し、擬四元系状態図四面体を等 15at.%Si で切り取った **Fig. 5-8(b)** を考えた。15at.%Si で切断した理由は、#22S 合金が Si 量が ~15at.%Si の六元系 A13 相を主相とする合金であり、起源となる Mn-Si 二元系 β 相の最大 Si 量が ~15at.%Si であることを考慮したためである。図に示されているように、#27S~#31S 合金及び、Series No.3 合金の #22S 合金の公称組成は、等モル (Co,Cr,Fe,Ni)-15at.%Si (#27S 合金) と Mn-15at.%Si (#31S 合金) を結んだ等組成線上にある。また、#27S 合金と #32S~#34S 合金は等モル (Co,Fe,Ni)-15at.%Si と Cr-15at.%Si を結んだ等組成線上にある。**Figure 5-9** に #27S~#30S 合金、#32~#34S 合金の 1000°C-168 時間熱処理材、および #31S 合金の As-cast 材の組織観察結果、及び XRD 結果を示す。また、組成分析の結果を **Table 5-7** にまとめた。まずは Mn-15at.%Si と CoCrFeNi-15at.%Si 間の公称組成を持つ #27 合金~#31S 合金の結果から述べる。XRD と微細組織から明らかのように (**Fig. 5-9 (a)(b)(c)(i)**)、#28S~#30S 合金は A13 相単相合金であることが明らかとなった一方、#27S 合金は Mn を構成元素に含まないにも関わらず A13 相の存在が確認された。As-cast の #31S 合金も A13 相単相となり、これは Mn-Si 二元系状態図と一致した結果となった^[5-10]。**Figure 5-10(a)** に、#22S、#27S~#31 合金の A13 相の組成をまとめた。((Co,Cr,Fe,Ni)-15Si)-(Mn-15Si) の組成線上では、#27S 合金から #31S 合金にむけて一定の Si 量を保ちながら、各成分元素の組成が連続的に変化していることがわかる。さらに、格子定数も同様に連続的に変化している (**Fig.5-10(b)**)。従って、等モル Cantor 合金に Si を添加することで見いだされた六元系 A13 相 (#22S 合金) と純 Mn の β 相の間には連続固溶体の形成が示唆される。次に、(Co,Fe,Ni)-15at.%Si と Cr-15at.%Si 間の公称組成を持つ #32S~#34S 合金の相構成の変化を述べる。#32S 合金では A13 相は確認されず、fcc 相と Si 濃度が約 25at.% の Si-rich 相の二相合金とな

り、これに Cr を添加した合金 #33S では A13 相の安定化が確認された (Fig. 5-9 (e)(f))。#27S 合金よりも Cr の多い #34S 合金では Cr-rich 相の安定化も確認したが、A13 相は変わらず存在していた (Fig. 5-9 (g))。これらの Mn-free 合金における相構成の関係性は、fcc former の (Co,Fe,Ni)、 σ stabilizer の Cr、及び添加元素 Si を頂点とした (Co,Fe,Ni)-Cr-Si 擬三元系状態図に投影すると非常にわかりやすく整理できる (Figure 5-11(a))。Co-Fe-Ni-Si 五元系で確認された A13 相については Co-Fe-Ni-Si 五元系と Co-Fe-Ni-Si 五元系のどちらにも関係する相がないため、五元系中間相のように見える。しかし、先述したように Cr-Ni や Fe-Ni は Si と組み合わせることで、中間 A13 相が安定化することが報告されている [5-11,28,46]。従って、この五元系で見いだされた A13 相は Cr-Ni-Si と Fe-Ni-Si を組み合わせた相乗効果によって高い安定性を獲得した A13 相であることが考えられる。最後に、得られた Series No.5 合金の結果をまとめると、Fig. 5-11(b) のように整理できる。この図より、(Co, Fe, Ni)-Cr-Mn-Si 四元系状態図四面体の 15at.%Si 組成断面のかなりの領域で A13 相が安定であり、CoCrFeMnNiSi 六元系 A13 相と Mn-Si 二元系 β 相の間に連続固溶体の形成が明確に示唆される結果となった。

これまでの A12 相と A13 相に関する断片的な情報を Figure 5-12 にまとめた。二元系・三元系状態図をはじめとするサブシステムでの安定化情報に基づくことで、CoCrFeMnNi 合金に対して Ti は A12 相安定化元素として働き、Si は A13 相安定化元素として働くことが結論付けられる。Ti と Si がこれらの相を安定化させる原因や格子内の規則性については第一原理計算をはじめとした詳細な研究が必要である。

本章の考察結果により、多元系高濃度固溶体基複相合金に導入されるいずれの第二相に関しても、サブシステム状態図における安定相との間に密接な関係があることが示された (Fig.5-12)。興味深いことに、Ti 添加合金で見られた Laves 相は Co-Ti、Cr-Ti、Fe-Ti、Mn-Ti 系で確認されるサブシステム二元系で頻出の安定相であった。第4章でも議論したように、二元系で安定な同種の化合物を形成する元素を複数混合することには、2つの安定化効果を生じる。1つ目は、二元素間の強い結合力に起因する化合物の形成により多元系化合物

の自由エネルギーのベースラインが他の競合相よりも優位となること、2つ目は同一サイトへの複数元素の置換により、大きな混合のエントロピー ΔS_{conf} の効果が働くことである。ここで、Ti添加合金における Laves 相における ΔS_{conf} 効果について、第2章の式(10)を用いて算出した。AサイトをTiのみが占有し、Bサイト内での構成元素の組成比が等モルと仮定した $Ti_2(Co,Cr,Fe,Mn,Ni)$ の ΔS_{conf} は $1.07R$ となった。この値は、六元系等モル固溶体の $\Delta S_{conf}(=1.79R)$ の約60%であり、等モルCantor合金の ΔS_{conf} の $2/3$ の値である。この計算は化学量論組成で計算した結果であるが、実際にはTi量は化学量論組成である33.3at.%Tiよりも小さいため、Aサイト内にも混合エントロピーが生じ、 ΔS_{conf} はさらに大きな寄与を与えることになるだろう。このような大きな ΔS_{conf} がLaves相の安定性をアシストしていることが想定される。一方、 σ 相やA12相、及びA13相は複数のWyckoffポジションを有する相であるが、特定のサイトのみを占有する元素はないと考えられている^[5-12]。従って、もし各サイトに構成元素が等しく分配されていた場合、これらの相は原子配列がランダムな固溶体相と同じ ΔS_{conf} 値を有することになる。特に、 σ 相はCo-Cr、Co-Mn、Cr-Fe、Cr-Mnと複数の二元系で安定な相であるため、Laves相と同様、エンドメンバー項によるエネルギー的利点がある。A12相、及びA13相に関しては、Laves相や σ 相のように二元系頻出相ではないが、複数の三元系中間相の存在や、純Mnの一次固溶体に他の構成元素が固溶することで強い安定化が確認されている(Fig.5-12)。従って、エンドメンバー項の効果は小さくとも、構成元素間に働くMn構造安定化の強い ΔH_{mix} 効果と構成元素数の増加による ΔS_{conf} 効果によって多元系で安定化したことが想定される。これらの各効果に関しては、熱力学的モデルや第一原理計算を用いて、具体的な寄与を定量化する研究が必要である。

これまでの議論をまとめると、本研究では多元系構成相とサブシステム安定相の関係から、多元系で導入された相として安定化要因の異なる2種類の相が見出された。1つ目は、Laves相、 σ 相のようにサブシステム二元系での頻出な相であり、これはエンドメンバーの効果と ΔS_{conf} 効果で高い安定性を獲得したと考えられ、これらは二元系化合物のPettiforマップや二元系状態図からその導入が予測でき

る。2つ目は、A12相やA13相のように強い ΔH_{mix} 効果と ΔS_{conf} のアシストにより安定化する相である。これらの相が多元系で安定化した主要因はMnと他の構成元素の相互作用 ΔH_{mix} や、Cr-Fe-TiやCr-Ni-Si間の相互作用 ΔH_{mix} に起因するものと考えられる (Fig.5-12)。これらの安定性は二元系状態図には表れないため、単純な Pettifor マップは利用できない。しかしながら、これらの相に関してもサブシステムの状態図情報を積み重ねることで、その安定性を解釈できることが示され (Fig.4-5・Fig.5-12)、二元素間ではなくとも、サブシステム間における相互作用が多元系における相安定性を支配していることが期待される。

Figure 5-13 に、二元系平衡状態図^[5-10]より作成した A_3X 、 A_2X 、 AX の組成式を持つ化合物の Pettifor マップを示す ($X=Cr, Ti, Si$)。今回の検討では、特定の組成を持たない σ 相に関しても、 A_3X 、 A_2X 、 AX となる組成で存在していた場合、プロットした。これまでの議論で示したように、A12相やA13相の安定性は純Mnの安定性や三元素間での相互作用に起因するため、Fig.5-13の Pettifor マップからは読み取ることができない。しかし、Laves相や σ 相に関してはその形成の可能性が色濃く表れている。これらの考察から、拡張 Pettifor マップと二元系化合物の Pettifor マップを組み合わせた「High-entropy alloy design スキーム」は、Laves相のように二元系から安定な脆化相導入を実験の前段階に排除することや、B2相のように比較的多くの二元系で安定な相を強化相として選択したい場合に有効に働くことが期待される。

5-5. 小括

本章では、1000°CにおけるCo-Cr-Fe-Mn-Ni-X ($X=Ti$ or Si)六元系の相平衡を組織観察、組成分析、及びXRD測定を用いて調査した。これらの研究結果から以下の結論が得られた。

1. Cantor合金に対するTi添加は σ 相、A12相及びC14型Laves相を安定化させ、Si添加はA13相を安定化させる。Cr添加は σ 相を安定化させる。

-
2. Co-Cr-Fe-Mn-Ni-X系合金の分析した相組成を等モル(Co, Fe, Mn, Ni)、Cr、Xを頂点とする擬三元系状態図に投影することで構成相の関係性を明示した **Figure 5-7** を得た。
 3. A12相、A13相、C14型 Laves相、及び σ 相の安定性は、サブシステムにおける対応する相の安定化傾向から解釈可能である。これにより、多元系化合物相に関しても、サブシステムの対応する相の間に密接な関係があることが示唆される。
 4. (Co, Fe, Ni)-Cr-Mn-Si四元系状態図四面体の15at.%Si組成断面の広い領域でA13相が安定なことが示された(**Figure 5-11**)。これにより、Mn-15at.%Si合金におけるA13相とCoCrFeNi-15at.%Si合金におけるA13相の間には連続固溶体の形成が実験的に示唆された。
-

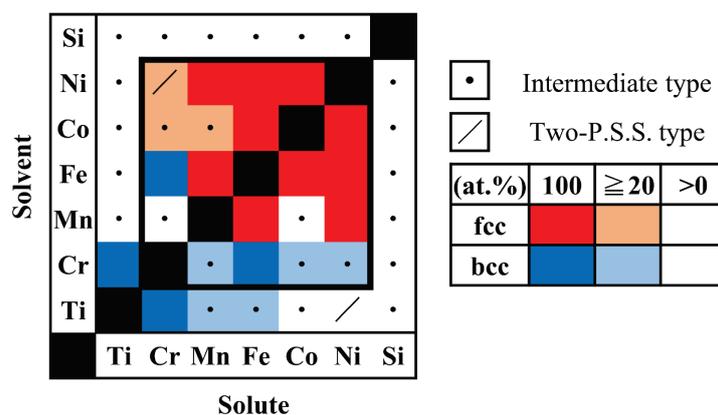


Figure 5-1

Expanded Pettifor map for Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Si and Ti.

Table 5-1

Fcc solid solution region formed by the constituent elements of CoCrFeMnNi high entropy alloy in binary system [5-10]. The value means the maximum solubility when the second column element dissolves for the second low elements. The value “100” means the formation of continuous solid solution formation. This table has already published in Ref. [5-47] by the author.

Maximum solubility (at.%)		Solvent (fcc solid solution)				
		Cr	Fe	Mn	Co	Ni
Solute	Cr		12 ^a	7 ^a	43 ^a	50
	Fe	- ^a		100	100	100
	Mn	- ^a	100		59 ^a	100
	Co	- ^a	100	5 ^a		100
	Ni	-	100	100	100	

^a : Formation of σ phase

Table 5-2

Nominal composition produced in this study. Series No.1~No.3 alloys were used to investigate phase equilibrium. Series No.4 alloys were used to reveal the constituent phases in the alloy #12T. Series No.5 alloys were prepared to investigate phase relationship in the 15at.%Si cross-section of (Co, Fe, Ni)-Cr-Mn-Si quaternary system. A part of this table have been published in Ref. [5-47] by the author, and additional information is added in this dissertation

Series	No.	Co	Cr	Fe	Mn	Ni	Ti	Si
No.1	#0	20	20	20	20	20	-	-
	#1	25	-	25	25	25	-	-
	#2	19	24	19	19	19	-	-
	#3	18	28	18	18	18	-	-
	#4	17	32	17	17	17	-	-
	#5	16	36	16	16	16	-	-
	#6	14	44	14	14	14	-	-
No.2	#7T	22.5	-	22.5	22.5	22.5	10	-
	#8T	21.25	-	21.25	21.25	21.25	15	-
	#9T	20	-	20	20	20	20	-
	#10T	20	5	20	20	20	15	-
No.3	#11T	19.2	19.2	19.2	19.2	19.2	4	-
	#12T	19	19	19	19	19	5	-
	#13T	18	18	18	18	18	10	-
	#14T	17	17	17	17	17	15	-
No.2	#15S	22.5	-	22.5	22.5	22.5	-	10
	#16S	21.25	-	21.25	21.25	21.25	-	15
	#17S	20	-	20	20	20	-	20
	#18S	20	5	20	20	20	-	15

(Table 5-2 continued)

Series	No.	Co	Cr	Fe	Mn	Ni	Ti	Si
No.3	#19S	19	19	19	19	19	-	5
	#20S	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	-	7
	#21S	18	18	18	18	18	-	10
	#22S	17	17	17	17	17	-	15
	#23S	15	35	15	15	15	-	5
	#24S	15	30	15	15	15	-	10
No.4	#25T	17.0	32.8	18.7	16.3	10.0	5.2	-
	#26T	18.9	24.1	18.8	17.3	11.6	9.3	-
No.5	#27S	21.3	21.3	21.3	-	21.3	-	15
	#28S	13	13	13	33	13	-	15
	#29S	9	9	9	49	9	-	15
	#30S	5	5	5	65	5	-	15
	#31S	-	-	-	85	-	-	15
	#32S	28.3	-	28.3	-	28.3	-	15
	#33S	25	10	25	-	25	-	15
	#34S	18.3	30	18.3	-	18.3	-	15

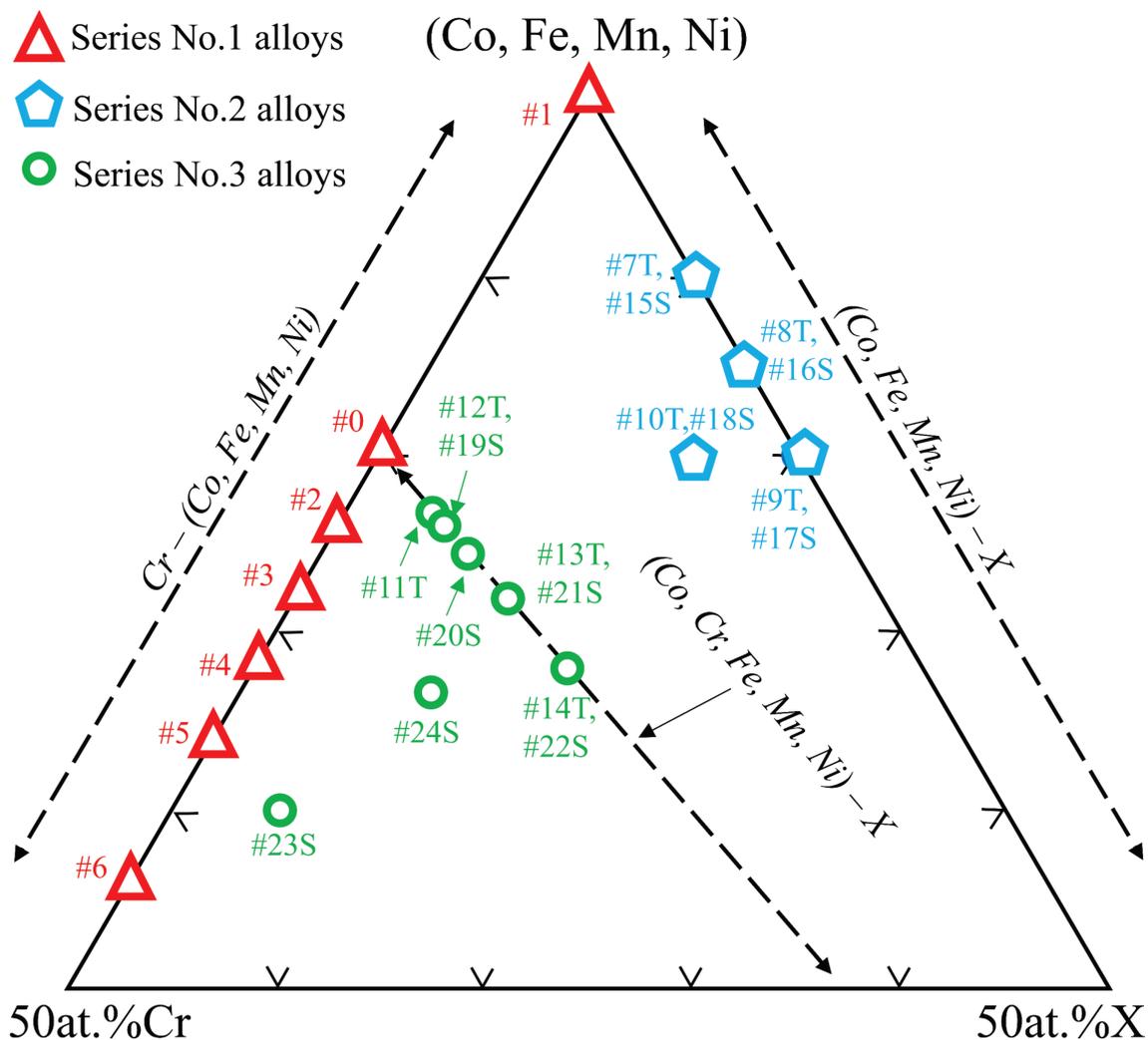


Figure 5-2

Nominal composition on the projection of a (Co, Fe, Mn, Ni)-equiatomic section of senary phase diagram with Cr and additive elements X (Ti or Si). The numbers in the figure refer to the alloy numbers in **Table 5-2**. This figure has already published in Ref. [5-47] by the author.

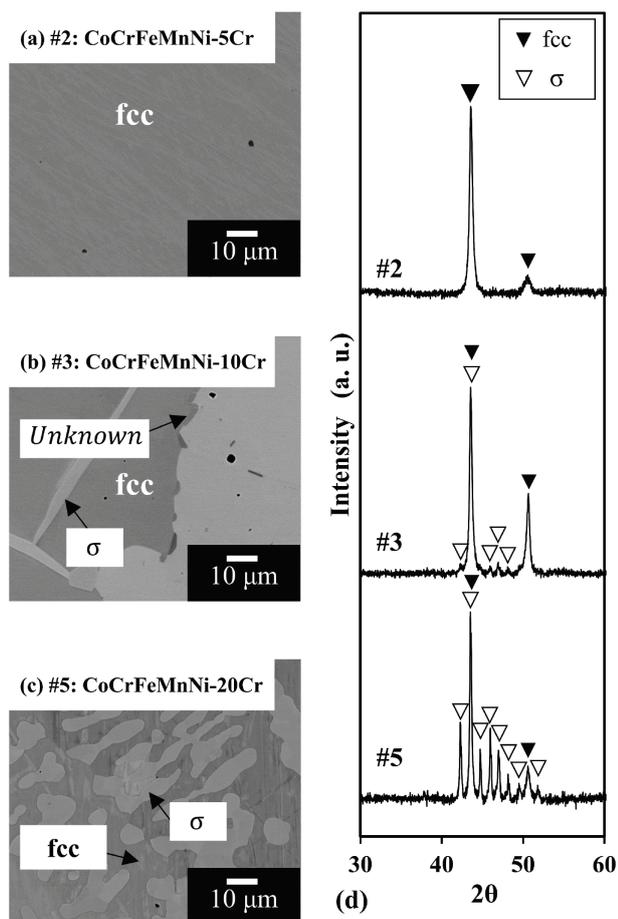


Figure 5-3

Backscattered electron images of (a) #2, (b) #3 and (c) #5 alloys annealed for 168 hours at 1000°C, respectively. XRD profiles of these alloys are shown in (d). This figure has already published in Ref. [5-47] by the author.

Table 5-3

Analyzed composition (at.%) of each phase in CoCrFeMnNi alloys (Series No.1 alloys) annealed for 168 hours at 1000°C. This table has already published in Ref. [5-47] by the author.

Series	No.	at.%	Co	Cr	Fe	Mn	Ni	
No.1	#0	fcc	19.5	20.4	20.3	20.7	19.1	
	#1	fcc	25.4	-	26.1	24.2	24.3	
	#2	fcc	18.3	25.2	19.4	18.6	18.5	
		Alloy.	17.4	29.4	18.2	17.5	17.5	
	#3		fcc	17.6	27.6	18.6	17.9	18.3
			σ	15.1	46.0	16.0	13.9	9.0
			Unknown	11.8	54.7	15.2	11.8	6.5
		Alloy.	16.7	31.9	17.7	16.6	17.1	
	#4		fcc	17.4	27.0	18.2	17.6	19.8
			σ	15.1	46.7	15.8	13.3	9.1
		Alloy.	16.1	35.4	16.7	16.2	15.6	
	#5		fcc	17.1	27.2	17.6	18.3	19.8
			σ	14.7	47.2	15.3	13.6	9.2
		Alloy.	14.2	45.1	14.8	12.0	13.9	
	#6		fcc	15.3	30.1	16.4	15.2	23.0
			σ	13.7	50.1	14.2	11.0	11.0

※ Alloy. = Alloy Composition.

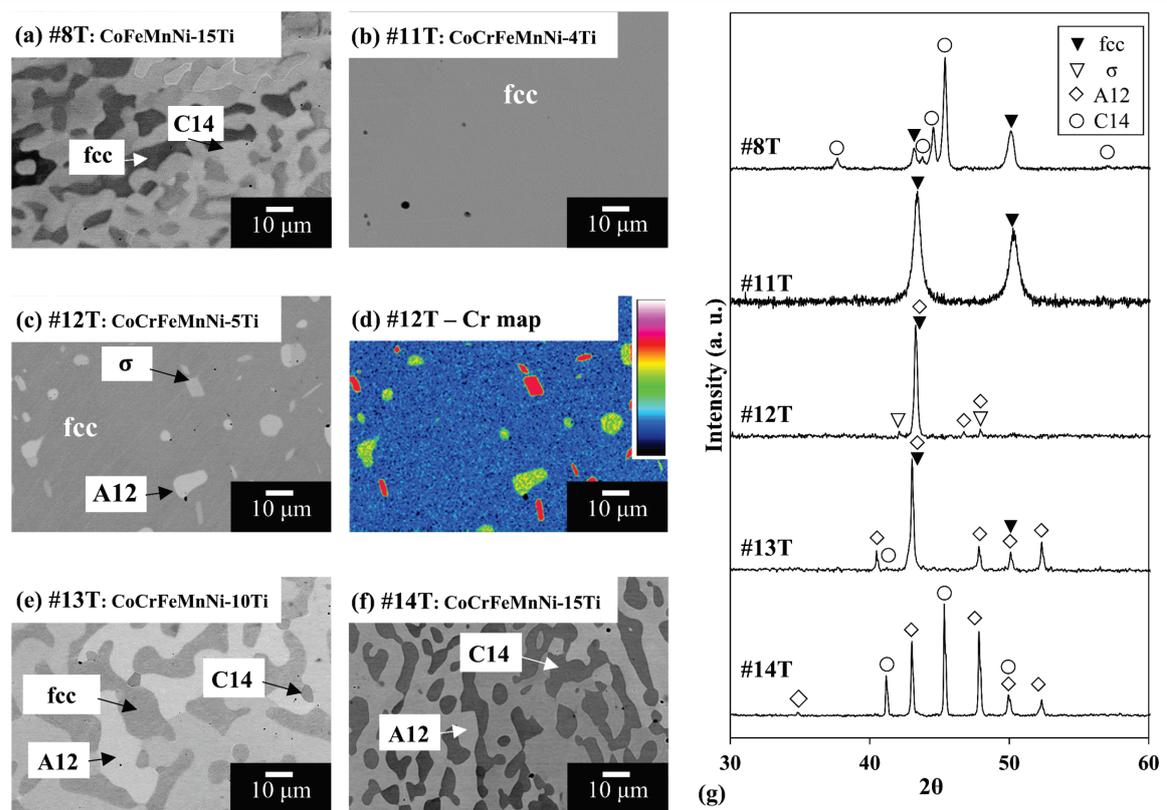


Figure 5-4

Backscattered electron images of alloys (a)#8T, (b)#11T, (c)#12T, (e)#13T, and (f) #14T, annealed for 168 h at 1000 °C, respectively. XRD profiles of these alloys are shown in (g). (d) shows WDS mapping of Cr in the same region as (c) analyzed by EPMA. The color follows the color bar on the right side of this figure where higher colors represent Cr content higher in the analytical range. This figure has already published in Ref. [5-47] by the author.

Table 5-4

Analyzed composition (at.%) of each phase in CoFeMnNiTi alloys (Series No.2 alloys) and CoCrFeMnNiTi alloys (Series No.3 alloys) annealed for 168 hours at 1000°C. This table has already published in Ref. [5-47] by the author.

Series	No.	at.%	Co	Cr	Fe	Mn	Ni	Ti
No.2	#7T	Alloy.	22.1	-	22.7	22.5	21.6	11.1
		fcc	21.1	-	23.7	23.8	23.0	8.4
		C14-Laves	25.8	-	19.2	17.2	17.1	20.7
	#8T	Alloy.	21.3	-	21.4	21.2	20.3	15.8
		fcc	18.5	-	23.4	25.7	23.8	8.6
		C14-Laves	23.4	-	20.1	18.2	18.0	20.3
	#9T	Alloy.	19.5	-	20.3	20.6	19.3	20.3
		fcc	14.5	-	21.6	30.3	25.3	8.3
		C14-Laves	19.5	-	20.4	20.3	19.3	20.5
	#10T	Alloy.	19.9	4.7	20.4	20.0	19.1	15.9
		fcc	17.4	6.2	22.5	24.2	21.9	7.8
		C14-Laves	21.7	3.8	18.9	17.5	17.5	20.6
No.3	#11T	fcc	18.7	19.4	19.6	19.1	18.8	4.4
	#12T	Alloy.	18.3	19.3	19.3	19.3	18.5	5.3
		fcc	18.7	18.1	19.6	19.4	19.2	5.0
		A12	18.9	24.1	18.8	17.3	11.6	9.3
		σ	17.0	32.8	18.7	16.3	10.0	5.2
	#13T	Alloy.	17.4	17.3	18.0	18.4	18.8	10.1
		fcc	17.0	15.1	18.2	19.5	22.8	7.4
		A12	17.8	20.8	18.7	17.5	13.9	11.3
		C14-Laves	21.1	9.2	15.0	14.5	18.6	21.6
	#14T	Alloy.	16.4	17.5	17.2	17.4	16.3	15.2
		A12	15.4	21.7	18.5	18.3	14.4	11.7
		C14-Laves	18.4	9.6	15.1	15.1	19.9	21.9

※ Alloy. = Alloy Composition.

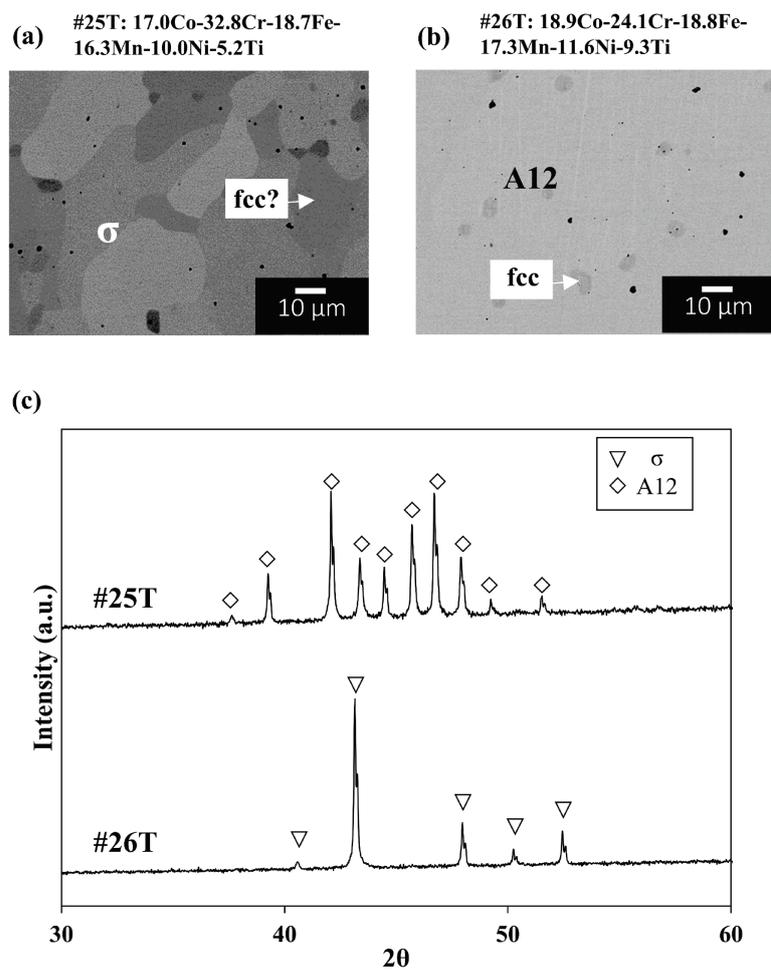


Figure 5-5

Backscattered electron images of alloys (a) #25T, and (b) #26T annealed for 168 hours at 1000°C, respectively. (c) XRD profiles of these alloys. A part of this figure has already published in Ref. [5-47] by the author.

Table 5-5

Analyzed composition (at.%) of each phase in alloys #25T and #26T.
This table has already published in Ref.[5-47] by the author.

Series	No.	at.%	Co	Cr	Fe	Mn	Ni	Ti
No.4	#25T	Alloy.	17.2	33.0	19.8	13.9	10.6	5.5
		σ	17.1	34.0	19.6	13.8	9.9	5.6
		fcc?	19.0	19.3	20.8	16.3	19.1	5.5
	#26T	Alloy.	18.8	23.0	19.5	17.0	11.7	10.0
		A12	19.0	23.0	19.3	16.9	11.6	10.2
		fcc?	18.7	17.7	20.0	18.8	19.1	5.7

※ Alloy. = Alloy Composition.

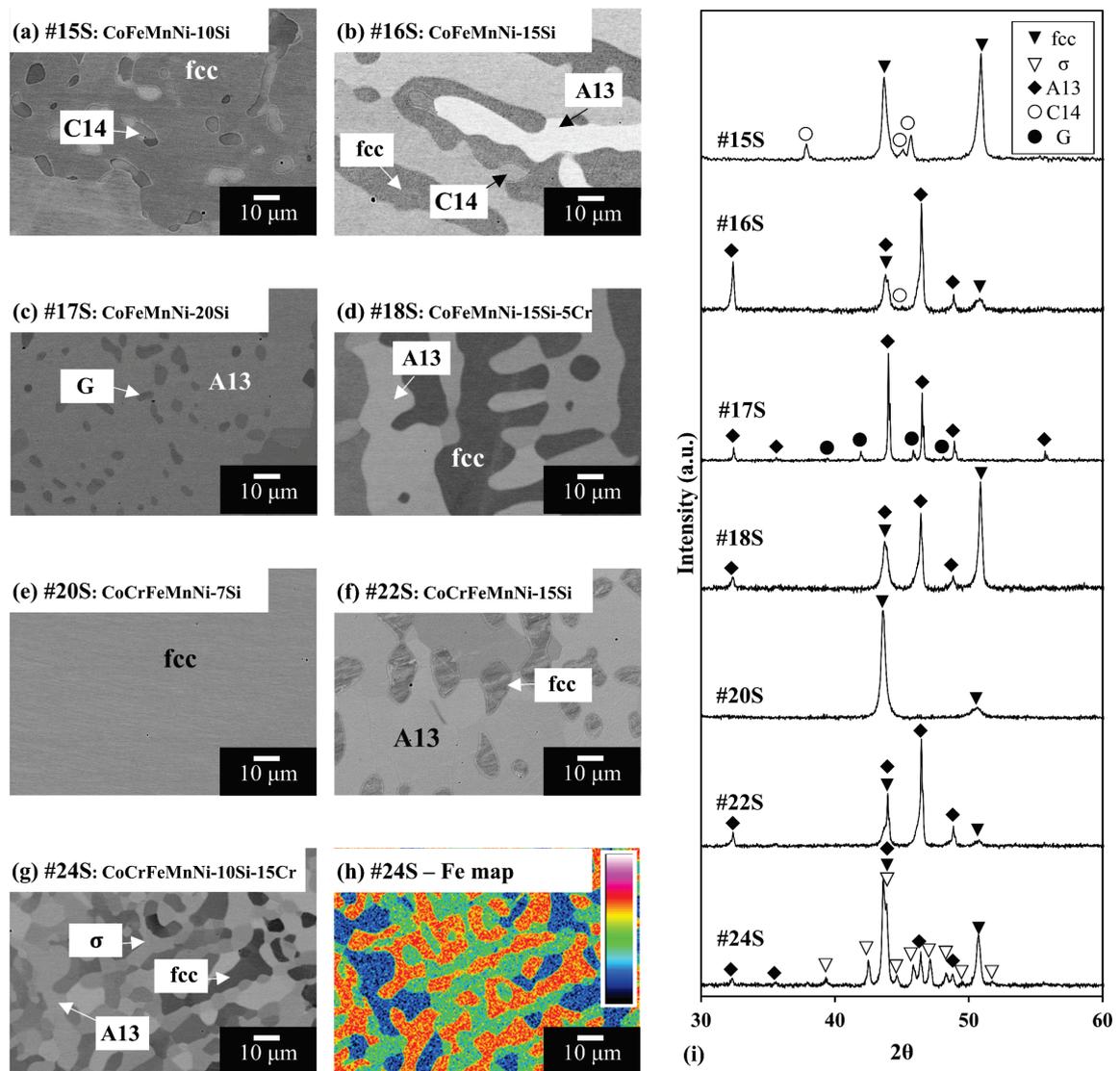


Figure 5-6

Backscattered electron images of alloys (a) #15S, (b) #16S, (c) #17S, (d) #18S, (e) #20S, (f) #22S, and (g) #24S, annealed for 168 h at 1000 °C, respectively. XRD profiles of these alloys are shown in (i). (h) shows WDS mapping of Fe in the same region as (g) analyzed by EPMA. The color follows the color bar on the right side of this figure where higher colors represent Fe content higher in the analytical range. This figure has already published in Ref. [5-47] by the author.

Table 5-6

Analyzed composition (at.%) of each phase in CoFeMnNiSi alloys (Series No.2 alloys) and CoCrFeMnNiSi alloys (Series No.3 alloys) annealed for 168 hours at 1000°C. This table has already published in Ref. [5-47] by the author.

Series	No.	at.%	Co	Cr	Fe	Mn	Ni	Si
No.2	#15S	Alloy.	21.9	-	22.3	24.1	23.0	8.7
		fcc	23.3	-	25.9	21.9	21.5	7.4
		C14-Laves	15.7	-	7.7	33.0	28.5	15.1
	#16S	Alloy.	21.0	-	21.9	22.6	20.9	13.6
		fcc	22.9	-	28.1	20.2	19.6	9.2
		A13	20.0	-	18.6	23.6	21.2	16.6
		C14-Laves	15.5	-	9.0	31.6	26.6	17.3
	#17S	Alloy.	19.8	-	20.6	21.7	19.3	18.6
		A13	20.3	-	22.0	21.5	17.7	18.5
		G	16.0	-	6.7	21.4	32.8	23.1
	#18S	Alloy.	20.3	5.3	21.3	21.3	19.6	12.2
		fcc	21.6	5.4	25.8	19.6	19.0	8.6
A13		19.1	5.2	16.8	22.7	20.0	16.2	
#19S	fcc	19.0	18.8	19.4	20.1	18.6	4.1	
#20S	fcc	17.8	18.7	18.7	19.3	18.2	7.3	
#21S	Alloy.	17.9	17.8	17.8	19.0	17.4	10.1	
	fcc	18.7	17.2	20.5	18.4	17.8	7.4	
	A13	16.6	18.5	14.2	19.7	16.5	14.5	
#22S	Alloy.	17.5	16.7	18.6	16.9	16.8	13.5	
	fcc	18.9	15.8	24.3	15.7	17.1	8.2	
	A13	16.9	17.0	16.4	17.3	16.5	15.9	
#23S	Alloy.	14.5	37.6	15.9	13.7	13.8	4.5	
	fcc	16.3	24.5	17.1	17.0	21.4	3.7	
	σ	13.7	45.0	14.1	12.3	9.5	5.4	
#24S	Alloy.	15.7	27.6	16.6	16	15.7	8.4	
	fcc	17.1	21.0	19.2	16.9	19.5	6.3	
	σ	14.0	39.0	15.8	13.3	9.6	8.3	
	A13	15.5	23.1	13.5	18.0	17.5	12.4	

※ Alloy. = Alloy Composition.

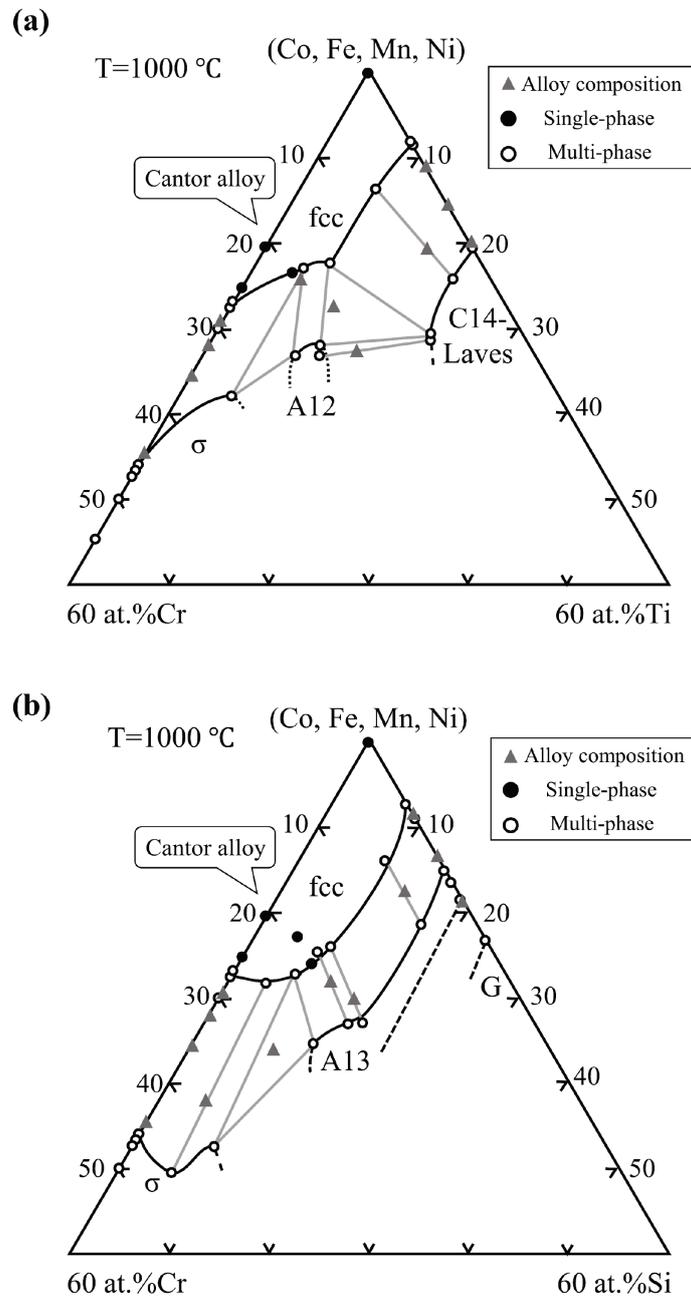
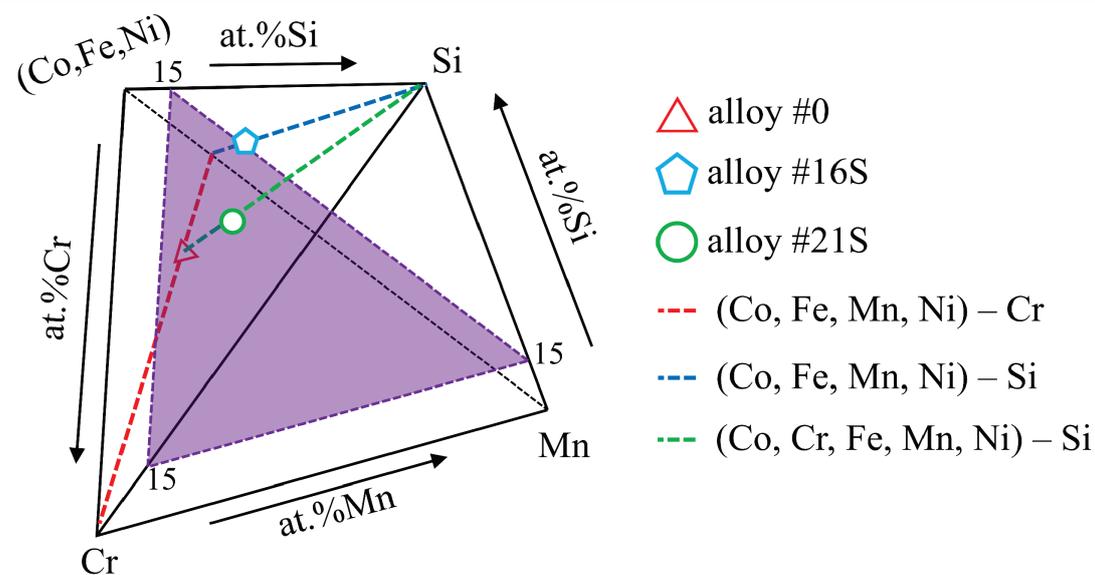
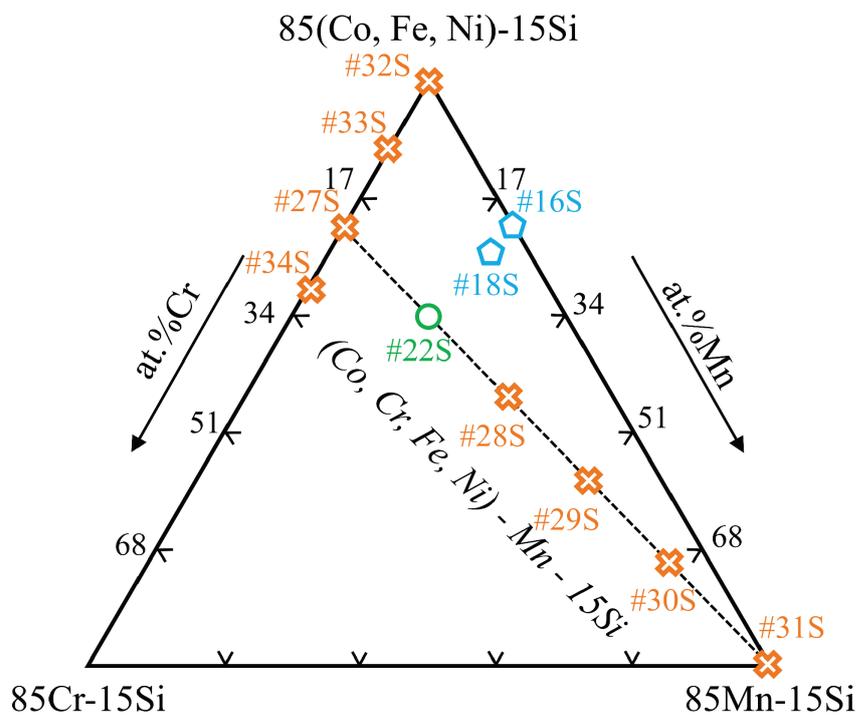


Figure 5-7

Phase relationship diagram of the alloys produced in this study. The projection of a (Co, Fe, Mn, Ni)- equiatomic section of senary phase diagram with Cr and (a)Ti, (b)Si at 1000 °C, respectively. Black dots are a plot of the phase composition in single-phase alloys. White ones are those in multi-phase alloys. This figure has already published in Ref. [5-47] by the author.



(a)



(b)

Figure 5-8

(a) Pseudo-quaternary phase diagram tetrahedron of (Co, Fe, Ni)-Cr-Mn-Si quaternary system. (b) Nominal composition of Series No.5 alloys on the 15at.%Si cross-section of (Co, Fe, Ni)-Cr-Mn-Si quaternary system. The ratio of Co, Fe, Ni are equiatomic. The numbers in the figure refer to the alloy numbers in **Table 5-2**.

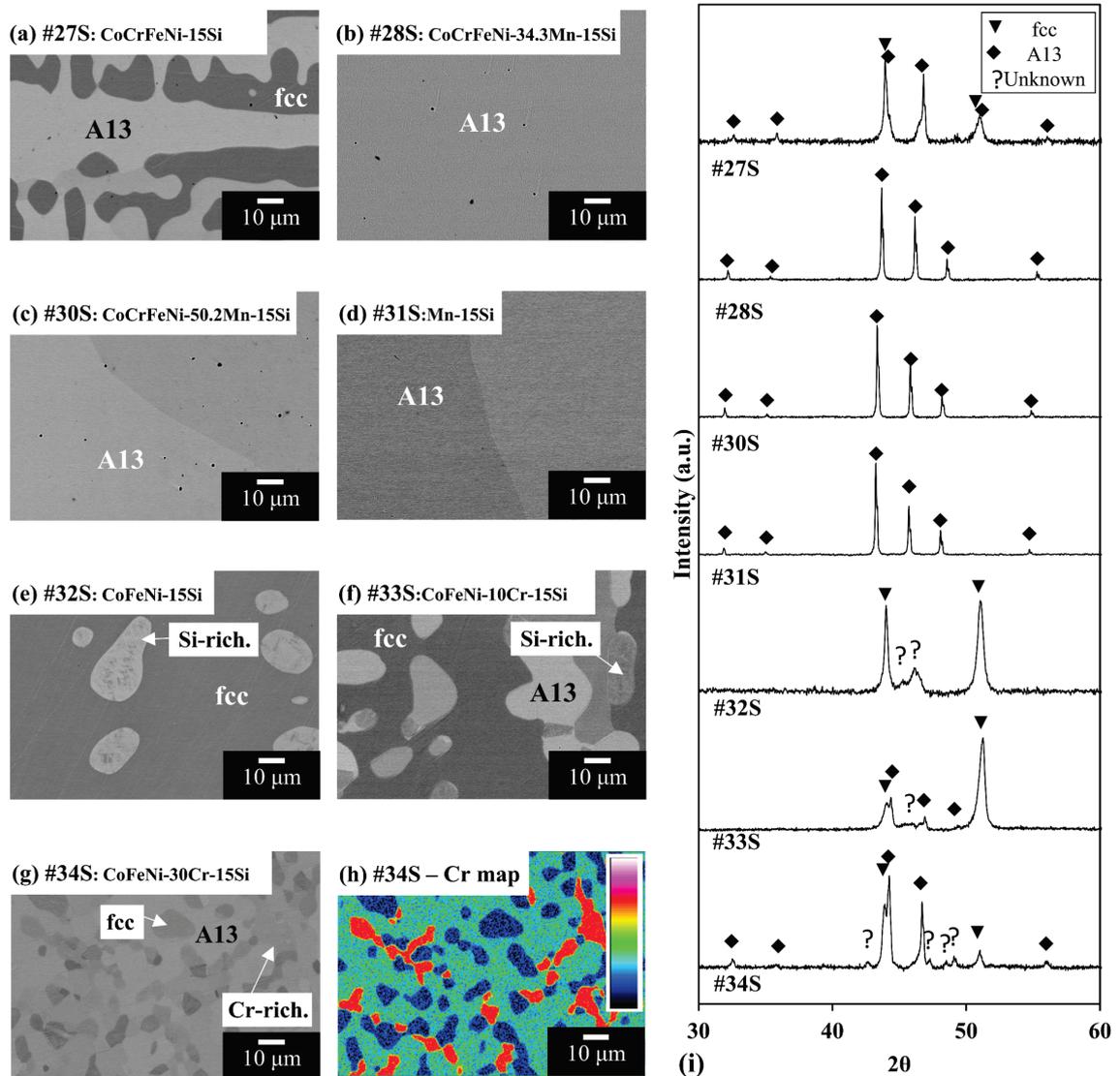


Figure 5-9

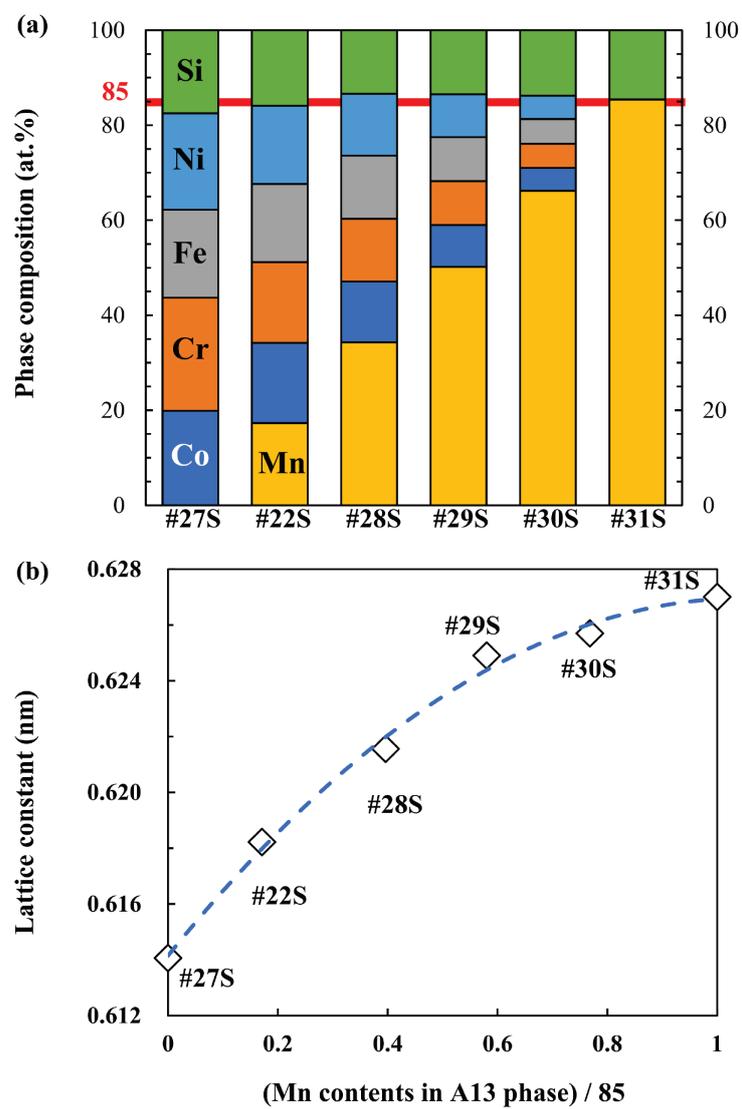
Backscattered electron images of alloys (a) #27S, (b) #28S, (c) #30S, (e) #32S, (f) #33S, (g) #34S, annealed for 168 h at 1000 °C and (d) as-cast #31S alloy, respectively. XRD profiles of these alloys are shown in (i). (h) shows WDS mapping of Cr in the same region as (g) analyzed by EPMA. The color follows the color bar on the right side of this figure where higher colors represent Cr content higher in the analytical range.

Table 5-7

Analyzed composition (at.%) of each phase in CoCrFeMnNiSi alloys (Series No.5 alloys) annealed for 168 hours at 1000°C and as-cast Mn-15Si alloy #34.

Series	No.	at.%	Co	Cr	Fe	Mn	Ni	Si
No.5		Alloy.	21.7	22.1	21.0	-	20.9	14.3
	#27S	fcc	22.8	19.4	25.3	-	22.3	10.2
		A13	19.9	23.8	18.5	-	20.3	17.5
	#28S	A13	12.8	13.2	13.3	34.3	13.0	13.4
	#29S	A13	8.8	9.2	9.3	50.2	9.0	13.5
	#30S	A13	4.8	5.1	5.2	66.2	4.9	13.8
	#31S	A13	-	-	-	85.4	-	14.6
		Alloy.	28.0	-	28.6	-	28.5	14.9
	#32S	fcc	28.8	-	30.4	-	27.6	13.2
		Si-rich	24.5	-	19.1	-	32.3	24.1
		Alloy.	24.8	10.5	25.1	-	25.2	14.4
	#33S	fcc	25.5	10.2	26.5	-	24.8	13.0
		A13	22.8	12.8	22.0	-	23.8	18.6
		Si-rich	23.1	5.7	17.9	-	29.5	23.8
		Alloy.	17.2	31.9	19.0	-	18.1	13.8
#34S	fcc	20.6	25.5	23.6	-	21.1	9.2	
	A13	17.6	30.7	16.2	-	18.0	17.5	
	Cr-rich	16.0	44.0	17.7	-	10.5	11.8	

※ Alloy. = Alloy Composition.

**Figure 5-10**

(a) Phase composition of A13 phases and (b) relationship between lattice constants of A13 phases and Mn contents in the alloys #22S, #27S~#31S

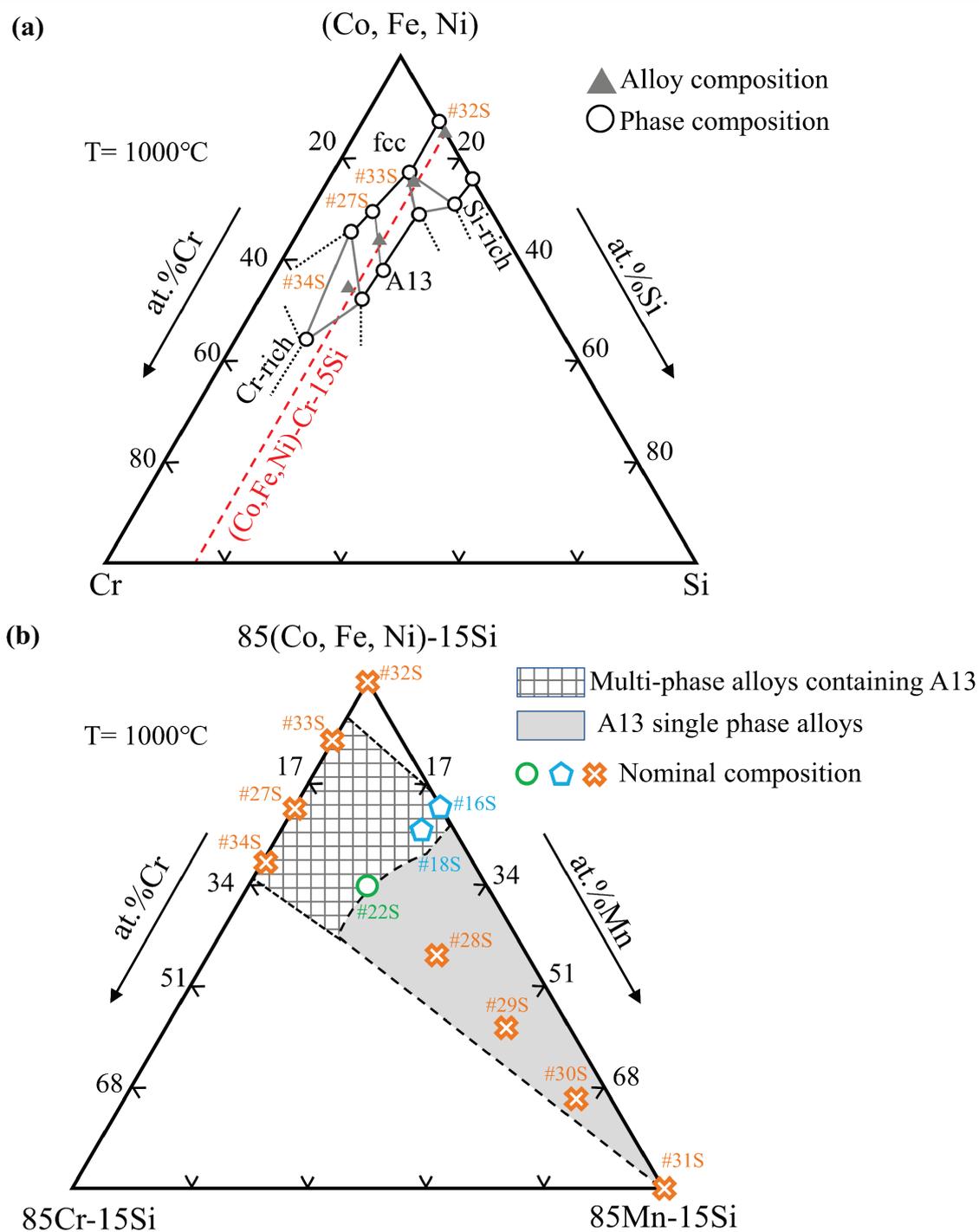


Figure 5-11

(a) Projection of a (Co, Fe, Ni)- equiatomic section of quinary phase diagram with Cr and Si at 1000 °C. (b) Schematic illustration of A13 stable region in the 15at.%Si cross-section of (Co, Fe, Ni)-Cr-Mn-Si quaternary system at 1000°C.

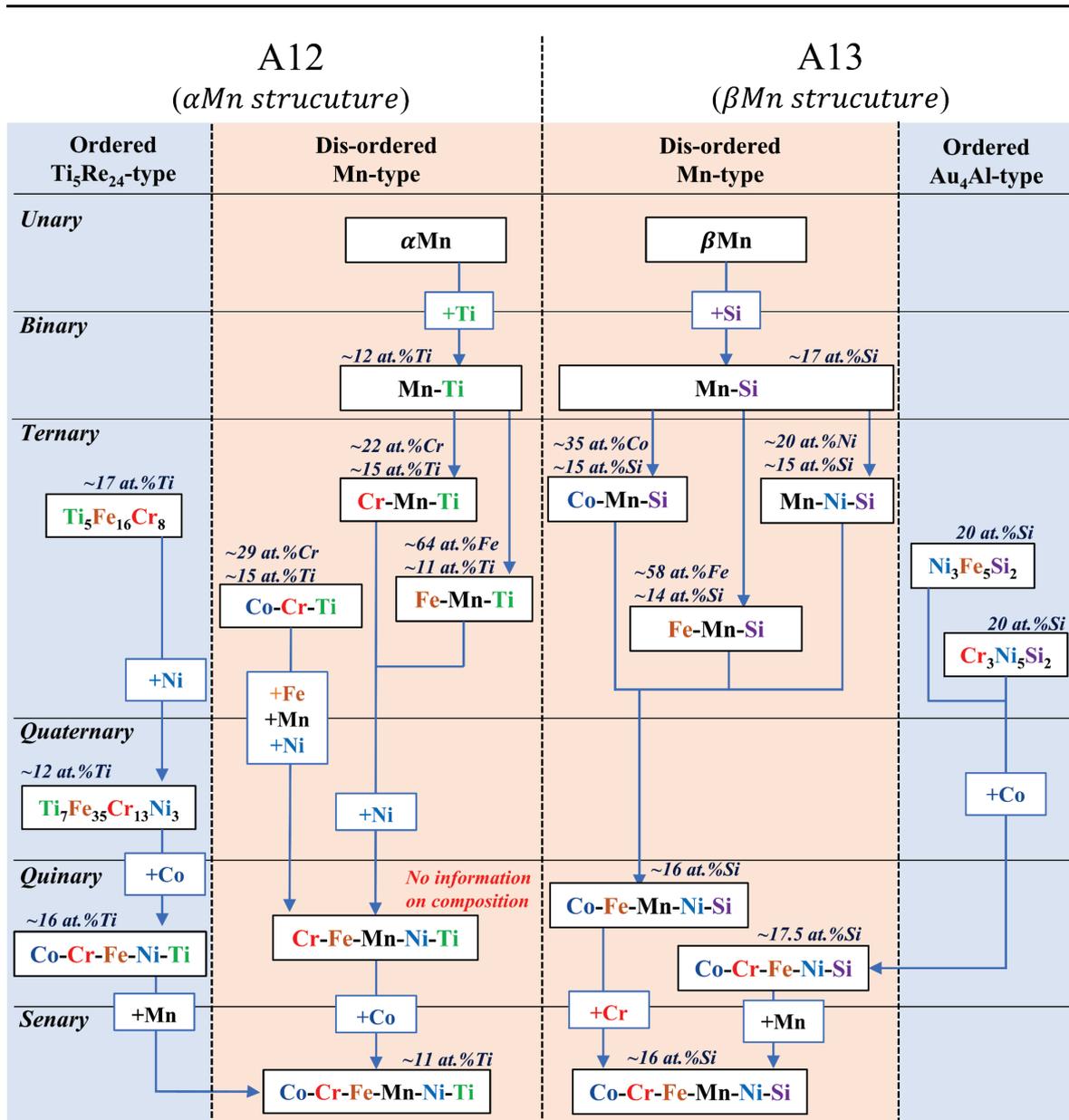


Figure 5-12

Phase relationship between senary A12 or A13 phases and their sub-system phases. A12 and A13 phases in pure-Mn can be connected to A12 and A13 phases in senary system by the dissolution of other constituent elements, respectively. Phase information was obtained from Ref. [5-10,11, 28, 29, 37~46]. A part of this table has been published in Ref. [5-47] by the author, and additional information is added in this dissertation.

(a) A_3X

A	Ni	D0 ₂₄	-	L1 ₂
	Co	L1 ₂	-	?
	Fe	-	-	D0 ₃
	Mn	?	σ	D0 ₃
	Cr	-		A15
		Ti	Cr	Si

X

(b) A_2X

A	Ni	-	-	C23
	Co	Laves	-	C23
	Fe	Laves	-	?
	Mn	Laves	-	-
	Cr	Laves		-
		Ti	Cr	Si

X

(c) AX

A	Ni	B2	-	B31
	Co	B2	-	B20
	Fe	B2	σ	B20
	Mn	?	-	B20
	Cr	-		B20
		Ti	Cr	Si

X

?: Unknown compound

- : No compounds

Figure 5-13

Pettifor maps for (a) A_3X , (b) A_2X and (c) AX compounds, where the A elements are Co, Cr, Fe, Mn and Ni and the X elements are Cr, Ti and Si. These maps are created from the information in binary phase diagram [5-

10].

Appendix.**Ti、Siの固溶がCantor基fcc相の引張特性に与える影響**

複相合金設計では、複相合金それぞれの機械的性質だけでなく、複相を構成する各相の機械的性質も重要である。強化相として韌性に乏しい化合物を選択せざる得ない場合、複相材料全体の韌性はマトリクスが担保することとなる。従って、TiやSiの元素の固溶によるCantor合金の機械的性質、特に延性に与える影響の調査は重要である。そこで、**Fig.5-7**の状態図より組成を決定したTiもしくはSiが固溶したCantor基fcc固溶体単相合金に関して、引張試験を実施した。

高周波溶解炉を用いて、#35合金(20Co-20Cr-20Fe-20Mn-20Ni)、#36T合金(19.6Co-19.6Cr-19.6Fe-19.6Mn-19.6Ni-2.0Ti)、#37S合金(19.2Co-19.2Cr-19.2Fe-19.2Mn-19.2Ni-4.0Si)を作製した。溶融後切出したインゴットを、減圧された透明石英管に封入し、1000°C-168時間の熱処理の後、速やかに水冷を行った。均質化熱処理後、約45×15×10mmのブロックに切断し、最終板厚~1.3mm(圧延率：87%)まで冷間圧延を行った。圧延は、長手方向だけでなく、短手方向にも実施し、最終的な板幅は約30mmとなった。次に、放電加工機を用いてドックボーン型の引張試験片を切出した。放電加工層をSiC紙で削り落とし、減圧した透明石英管に封入後、1000°C-15分の再結晶処理を行った。表面酸化層を除去した試験片の最終寸法は、ゲージ長さ16mm、幅1.9mm、厚さ0.9mmとなった。インストロンタイプの万能試験機(SHIMADZU、AG-50kND)を用い、室温、ひずみ速度 $1.0 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ の条件で引張試験を実施した。各合金種に付き、2本ずつ試験を実施した。クロスヘッド変位を試験片の変位として扱った。なお、2本の試験片のうち、破断伸びが大きかった方を“Specimen 1”、小さかった方を“Specimen 2”と呼称する。

これら引張試験用の合金についても、FE-EPMAを用いた組織観察と組成分析及び、XRD測定を行い、合金の相構成を確認した。加えて、再結晶組織、及び試験後の引張試験片の組織を観察するために、EBSD測定を実施した。サンプルは鏡面まで研磨したバルク形状サンプルであり、FE-SEM(JEOL、JSM-6500F)を用いて測定を实

施した。得られたパターンをソフトウェア「OIM Data Collection 7 and OIM Analysis 7 (TSL solutions)」で解析した。再結晶組織の観察にはステップサイズ： $0.1\ \mu\text{m}$ で測定した結果を、変形後組織の観察には $0.01\ \mu\text{m}$ で測定した結果を用いた。

XRD、組織観察および組成分析から、 1000°C で均質化処理を施した Sereis No.4 合金はいずれも公称組成と近い合金組成を有する fcc 固溶体単相であることを確認した (App.5-1 および App.5-2)。これらの合金に冷間圧延とその後の 1000°C -15 分の熱処理を施すことで、再結晶が完了した等軸晶組織になることを確認し (App.5-3)、切断法によって、焼鈍双晶粒界を除いた結晶粒径を算出した。その結果、#35 合金は $35.7\ \mu\text{m}$ 、#36T 合金は $32.6\ \mu\text{m}$ 、#37S 合金は $47.7\ \mu\text{m}$ となった。#35 合金と #36T 合金の粒径には大差がないが、#37S 合金はそれらよりもわずかに大きかった。次に、一つの結晶粒中の焼き鈍し双晶の数を算出した結果、#35 合金は 1.09 個、#36T 合金は 1.01 個、#37S 合金は 1.05 個となった。それぞれの合金で焼き鈍し双晶密度には大差がないことがわかる。

App.5-4 に公称応力-公称ひずみ曲線を示し、App.5-5 に 0.2% 耐力、最大引張応力及び全伸びの値をまとめた。0.2% 耐力と最大引張応力のどちらも #35 合金、#37S 合金、#36T 合金の順で増加し、#37S 合金の全伸びはほかの二つの合金よりも大きい結果となった。

これより、各合金の結晶粒微細化強化量と固溶強化量を見積もることで、各材料の強度の違いを議論する。Hall-Petch の関係は降伏応力 σ_y に対する結晶粒径の影響を表す関係としてよく知られている [5-48]。

$$\sigma_y = \sigma_0 + kd^{-0.5}$$

ここで、 k はホールペッチ係数、 d は結晶粒径、 σ_0 は切片、すなわち単結晶の強度を表す。Otto らは室温における等モル Cantor 合金のホールペッチ式 $\sigma_y = 125 + 494 d^{-0.5}$ MPa を提案している [5-1]。App.5-6 に #35~#37 合金の 0.2% 耐力と結晶粒径の関係を示した。 k の値が添加元素により大きく変化しないと仮定し、Otto の式から #36T 合金、及び #37S 合金と同じ粒径における Cantor 合金の 0.2% 耐力を算出し、それと各合金の 0.2% 耐力の差をとった結果、#36T 合金では 26.3 MPa、#37S 合金では 28.8 MPa となった。いずれの合金も析出強化や

加工硬化の影響は考えられないことから、この差は固溶強化量と見なせる。#37S 合金のほうが#36T 合金よりも添加元素量が多いにも関わらず、固溶強化量はどちらの合金でも大差がなかった。

ハイエントロピー合金の強化理論として、異種元素添加による剛性率 ε_G と格子歪み ε_a を変数とした固溶強化モデルが近年提案されているが^[5-49~52]、これらのモデルは ε_G と ε_a が固溶強化量 $\Delta\sigma_{ss}$ の本質であるという点で従来の希薄固溶体のモデルと同じである。従来の固溶強化モデルを以下に示す。

$$\Delta\sigma_{ss} = A \cdot c^n \cdot \varepsilon_a^m$$

ここで、A はテイラー因子や剛性率などのいくつかの要素を含んだ定数であり、c は添加元素の濃度、n と m は任意の数である。従来の希薄固溶体では、Fleischer が (n,m)=(1/2, 3/2)、Labusch が (n,m)=(2/3, 4/3) を提案している^[5-48,53,54]。この式の格子歪み ε_a は溶媒、すなわち Cantor 合金の格子定数 a_0 と溶質元素の固溶に伴う格子定数変化から求めることができる。

$$\varepsilon_a = \left| \frac{1}{a_0} \frac{da}{dc} \right| \quad (\text{Ap.3})$$

App.5-7 に本研究で得られた fcc 単相合金 #11T、#19S、#20S、#35~#37T の格子定数と添加元素の関係を示した。Ti 添加合金の格子定数は添加元素濃度とともに線形的に増加する一方、Si 添加合金は線形的に減少する。この関係から式 (Ap.3) を用いて各元素の添加による ε_a を求めると、Ti は $\varepsilon_a = 6.52\%$ 、Si は $\varepsilon_a = 1.91\%$ となった。

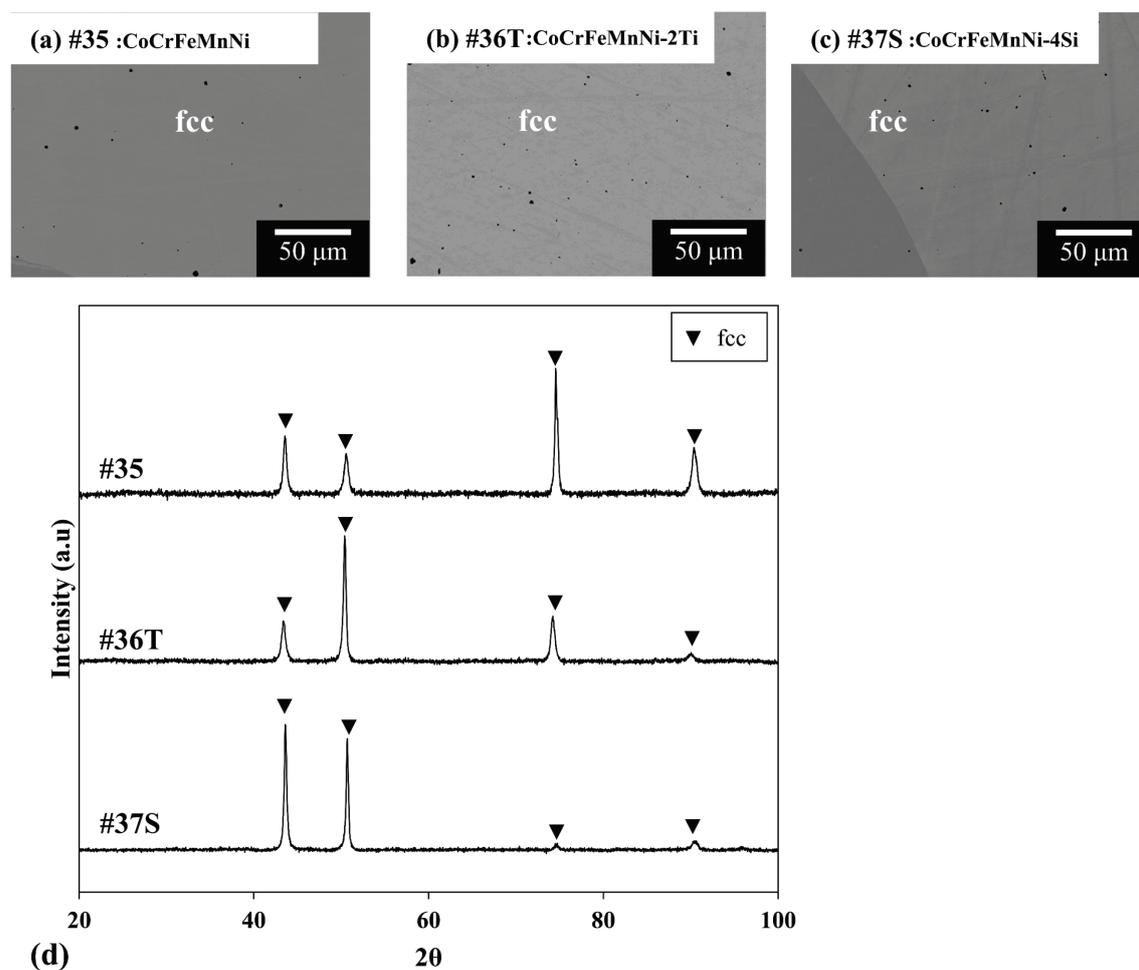
App.5-8 に本研究の結果といくつかの先行研究の結果を様々な (n,m) 値で検討した結果を示す^[5-3,5]。本研究の実験結果である 2at.%Ti 添加合金(#36T 合金)と 4at.%Si 添加合金(#37S 合金)には $\Delta\sigma_{ss}/c^n$ と ε_a^m の間に正の相関があるように見える。しかし、Shahmir らによって実験された 2at.%Ti 合金の結果より見積もられた値は本研究の結果よりも非常に大きな値となった^[5-5]。さらに、He らの Al 添加 Cantor 基 fcc 単相合金の報告から見積もられた固溶強化量もプロットすると、Al が Cantor 基 fcc に与える ε_a の値は Si や Ti のそれよりもはるかに大きい、実際の強化量は明らかに小さい^[5-3]。Al の ε_a 値は He らの報告した格子定数を用いて Si や Ti と同じ方法で算出した (**App.5-7**)^[5-3]。様々な添加元素による固溶強化量を比較した結果、どの (n,m) 値でも $\Delta\sigma_{ss}/c^n$ と ε_a^m の間には明確な相関がないことが示唆

される。この矛盾は、合金の不均一性、集合組織形成、及び短範囲規則(Short range ordering)の違いなどの転位の運動に影響を与える他の要因なども考慮し、より精緻に議論する必要がある [5-1, 55, 56]。

App.5-4 から明確なように、#36T 合金の延性は#35 合金と同程度である一方、#37S 合金の場合はこれらの合金よりも明らかに延性が向上している。塑性不安定条件の考えに基づけば、試験片の局所的なネッキングが開始する歪みは加工硬化率 $d\sigma_t/d\varepsilon_t$ と真応力 σ_t が一致する歪み ε_t とされる。**App.5-9** に“Specimen 2”の加工硬化曲線 $d\sigma_t/d\varepsilon_t$ と真応力 σ_t -真歪み ε_t 曲線を示した。加工硬化曲線と真応力-真歪み曲線の交点となる ε_t に注目すると、#35 と#36T 合金では ε_t に大差ないが、#37S 合金は交点の ε_t が明らかに大きくなっていることがわかる。さらに、交点に相当する歪み ε_t はいずれの試験片においても最大引張応力時の公称ひずみ ε_n とおおむね対応していた。これらの描像は、“Specimen 1”でも同様であった。従って、これらの合金の延性は塑性不安定によって支配されることが明らかとなり、Si 添加が交点を高 ε_t 側にシフトさせたことが期待される。

第1章でも紹介したように、Cantor 合金は 77K の極低温において変形初期から発達する変形双晶により延性が向上する TWIP 効果が知られている [5-1,2,57]。変形初期の双晶界面の増加は、転位の蓄積サイトを増加させ、真歪みの増加に伴う加工硬化率の低下を抑制し、塑性不安定条件 $d\sigma_t/d\varepsilon_t = \sigma_t$ の成立を高 ε_t 側にシフトさせる。しかし、室温の Cantor 合金では破断歪み近傍まで変形双晶が形成せず、TWIP 効果が期待できないことが知られている [5-57,58]。**App.5-10** に“Specimen 2”の破断部近傍の変形組織を示す。#35 合金と#37S 合金の変形双晶量は明らかに#36T 合金よりも大きい。これは、Si 添加を添加しても Cantor 合金の本来の双晶を伴う変形モードが維持されることを示唆する。Wei らは #37S 合金と近しい組成の $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{10}\text{Si}_{10}$ -fcc 単相合金で、同じく等モル Cantor 合金よりも高い延性を確認した [5-12]。また、この合金では等モル Cantor 合金よりも積層欠陥エネルギーが低下し、 $\varepsilon_n = 32\%$ と変形中期での変形双晶の発達を確認している [5-12]。このことから、#37S 合金も同様に変形中期の変形双晶によって塑性不安定条件の達成が遅れた可能性がある。Si 添加による延性化メカニズムに関してはより詳細な研究が必要である。

これらの研究の結果、Ti 添加と Si 添加のどちらの場合でも、Cantor 基 fcc 相の引張強度は向上することが結論付けられる。また、Ti の強化能は Si の強化能よりも強く、延性に関しては、Ti 添加合金については等モル Cantor 合金と比べて遜色のない延性を有するが、Si 添加合金の場合は延性の向上が確認された。この延性の違いは、高ひずみ域での加工硬化挙動の違いに起因することが示唆された。



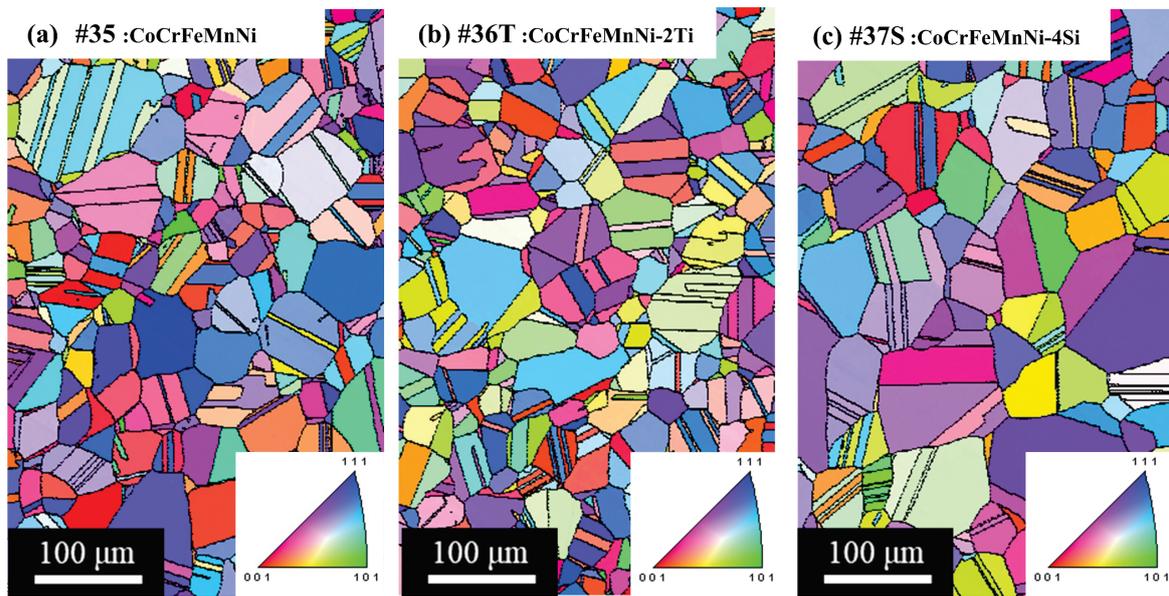
App.5-1

Backscattered electron images of alloys (a) #35, (b)#36T, and (c) #37S annealed for 168 hours at 1000°C, respectively. (d) XRD profiles of these alloys. A part of this figure has already published in Ref. [5-47] by the author, and resized in this dissertation.

App.5-2

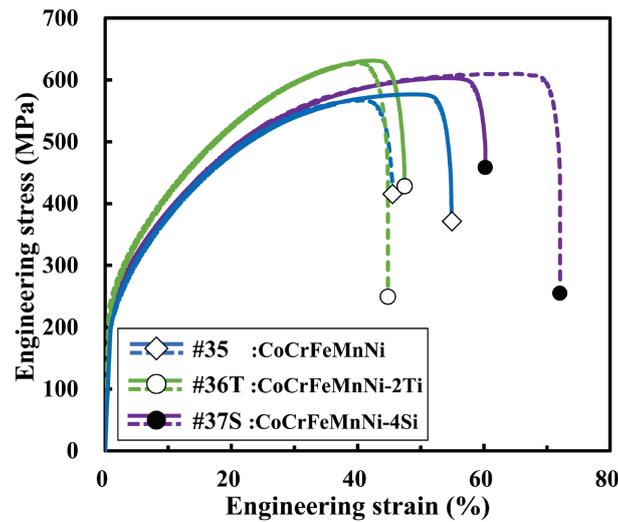
Analyzed composition (at.%) of each phase in alloys #35, #36T and #37S. This table has already published in Ref. [5-47] by the author.

Alloy.	at.%	Co	Cr	Fe	Mn	Ni	Ti	Si
#35	fcc	19.7	20.6	20.0	20.3	19.4	-	-
#36T	fcc	19.3	19.8	19.8	20.6	18.6	1.9	-
#37S	fcc	18.9	19.8	19.3	19.6	18.8	-	3.6



App.5-3

Electron backscatter diffraction images in the form of inverse pole figure maps of recrystallized microstructure in the series No.4 alloys annealed for 15 minutes at 1000°C after homogenization and cold-rolling. (a) #35, (b) #36T, (c) #37S, respectively. This figure has already published in Ref. [5-47] by the author, and resized in this dissertation.



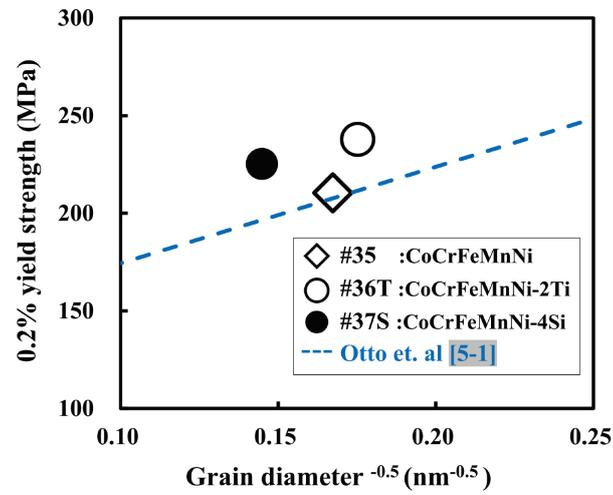
App.5-4

Engineering stress–strain curve of alloys #35, #36T, and #37S, annealed for 15 min at 1000 °C after homogenization and cold-rolling. Broken curves and solid curves indicate the results of "Specimen 1" and "Specimen 2", respectively. This figure has already published in Ref. [5-47] by the author.

App.5-5

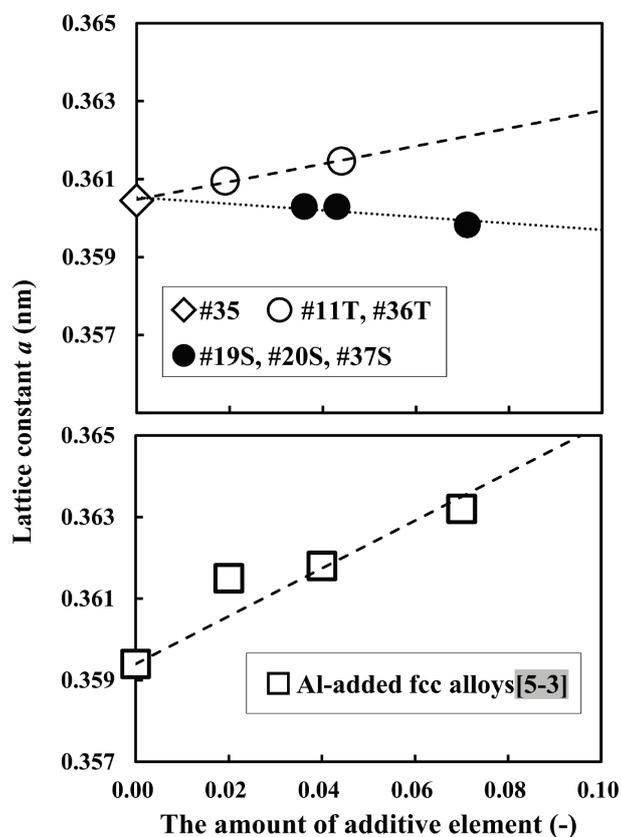
Summary of the results of tensile tests. These values are the average of two tests. Ultimate tensile strength is defined to be the maximum stress value in the engineering stress-strain curve (App.5-4). Total elongation is the plastic strain until the fracture. This table has already published in Ref. [5-47] by the author.

No.	0.2% yield stress (MPa)	Ultimate tensile strength (MPa)	Total elongation (%)
#35	210.5 ± 0.1	571.9 ± 4.8	48.6 ± 4.8
#36T	237.9 ± 1.6	629.0 ± 2.3	44.8 ± 1.0
#37S	225.3 ± 1.1	606.5 ± 3.6	64.4 ± 6.4



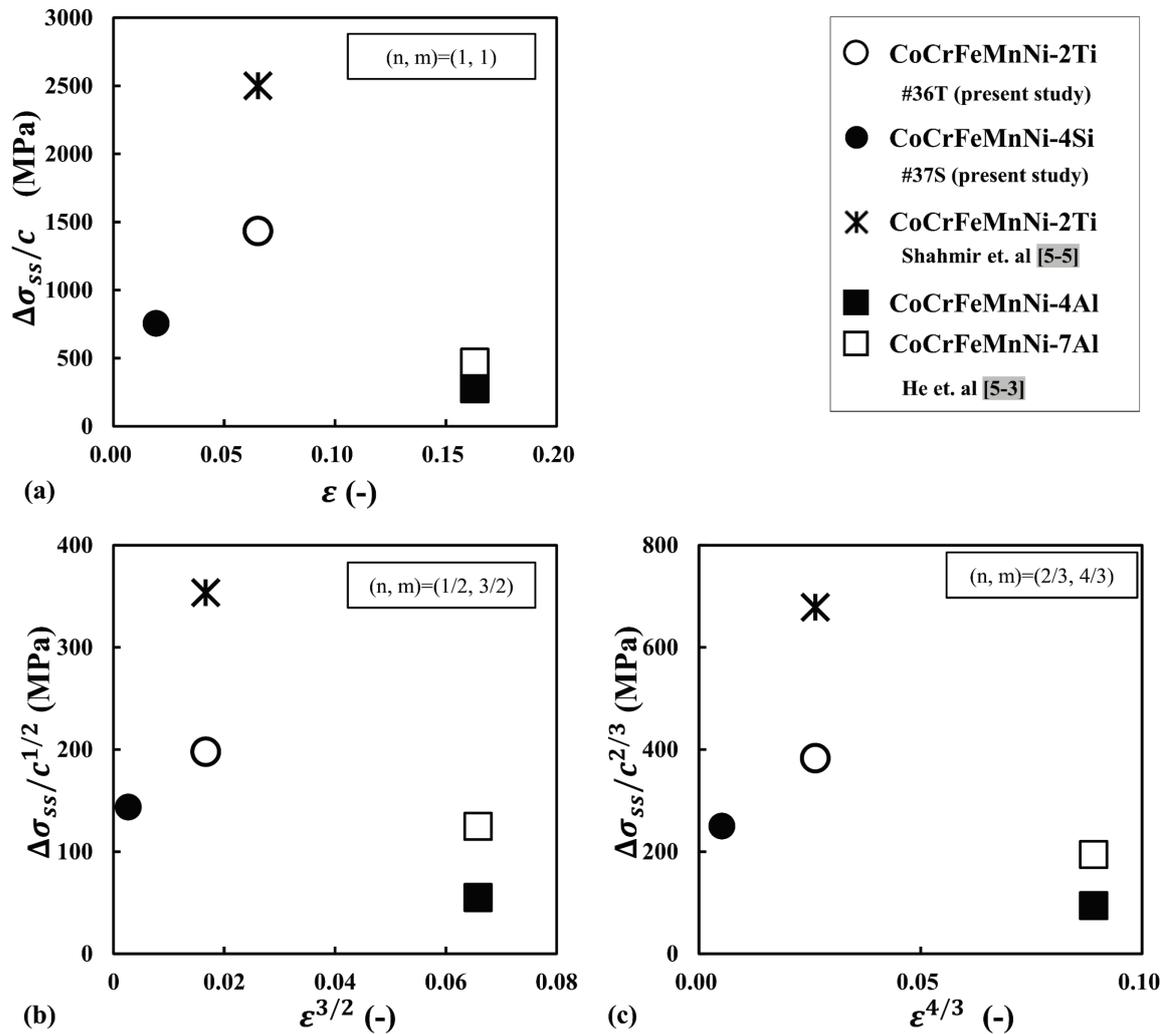
App.5-6

Hall–Petch plot of 0.2% yield strength of alloy #35, #36T and #37S. The broken line corresponds to $\sigma_y = 125 + 494d^{-0.5}$, which is the Hall–Petch relationship of the CoCrFeMnNi high entropy alloy reported by Otto et. al [5-1]. This figure has already published in Ref. [5-47] by the author.



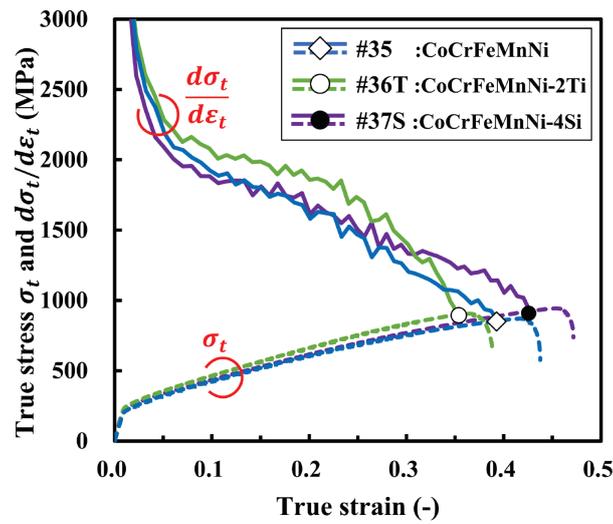
App.5-7

Liner relationship between the lattice constant and the amount of additive element in fcc single phase alloys with the equiatomic ratio of Co, Cr, Fe, Mn and Ni. The upper figure shows the results for Ti or Si-added alloys obtained in this study. The lower figure shows the results for the Al-added alloys reported by He et. al [5-3]. A part of this table has been published in Ref. [5-47].



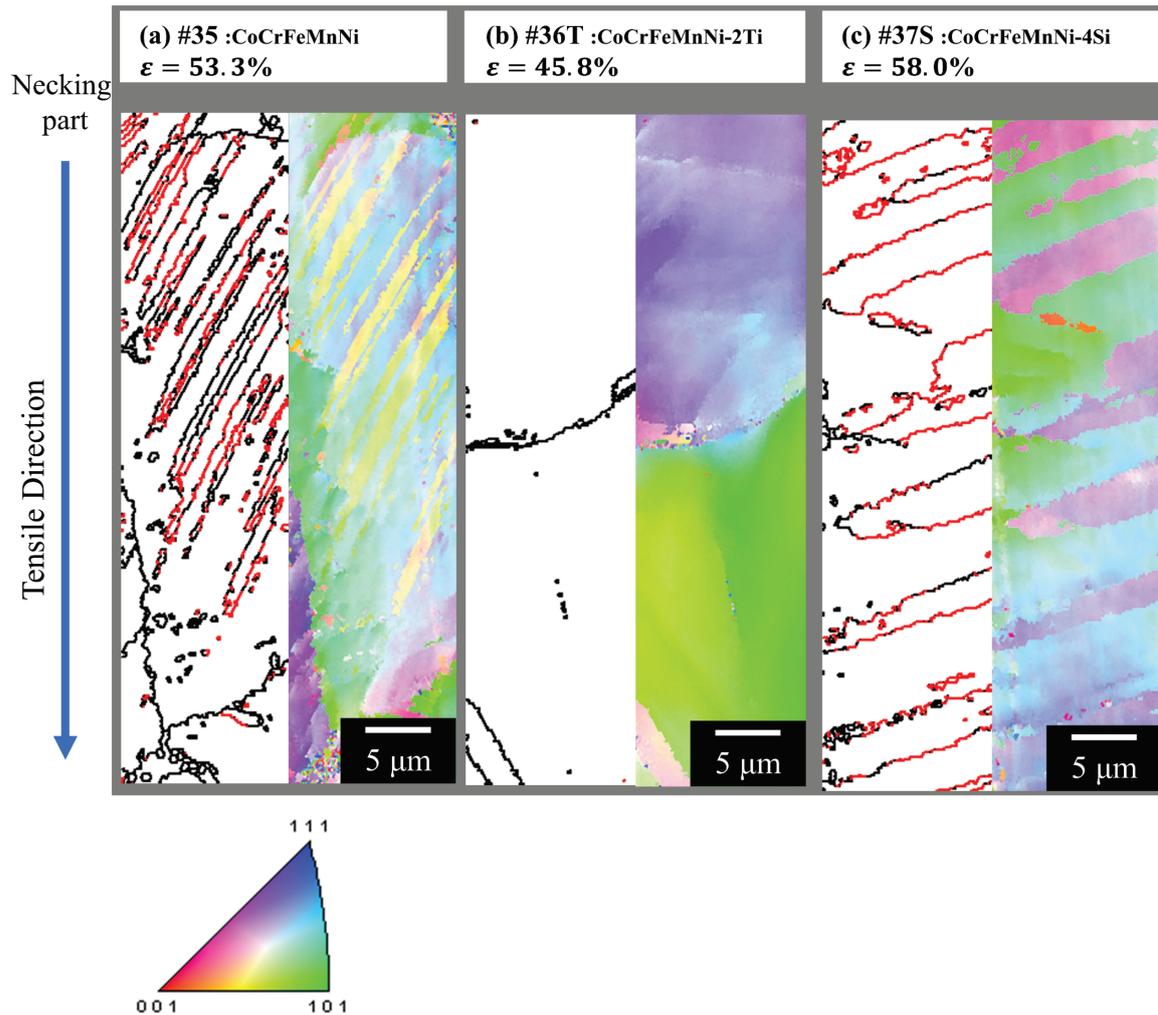
App.5-8

Relationship between $\Delta\sigma_{ss}/c^n$ and ε^m . (a) $(n, m) = (1, 1)$, (b) $(n, m) = (1/2, 3/2)$, and (c) $(n, m) = (2/3, 4/3)$. $\Delta\sigma_{ss}$ show the difference of yield stress between CoCrFeMnNi alloys and extra-element added CoCrFeMnNi alloy, excluding the effect of grain size effect, based on the result of present study and some previous work [5-3,5]. The ratio of Co, Cr, Fe, Mn and Ni is equiatomic. c and ε mean the mole fraction of additive elements and the lattice distortion, respectively. The ε was estimated from App.5-7. The ratio of Co, Cr, Fe, Mn and Ni is equiatomic. This figure has already published in Ref. [5-47] by the author and resized in this dissertation.



App.5-9

Plot of strain hardening rate $d\sigma_t/d\varepsilon_t$ on the true stress–strain curve of alloy #35, #36T, and #37S, indicated by broken curves. Each curve shows the results of "Specimen 2". Symbols indicate the intersection of strain hardening curve and true stress–strain curve. This figure has already published in Ref. [5-47] by the author.



App.5-10

Electron backscatter diffraction images in the form of grain boundary and inverse pole figure maps of surface microstructure near the necking part of “Specimen 2” in alloys (a) #35, (b) #36T, (c) #37S, respectively. These maps correspond the surface microstructure of the solid line specimens in **App.5-4**. The value of ε shows total elongation of each specimen. $\Sigma 3$ twin boundaries were high-lighted in red. This figure has already published in Ref. [5-47] by the author.

参考文献

- [5-1] Otto, F., Dlouhý, A., Somsen, C., Bei, H., Eggeler, G., & George, E. P. (2013). The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *Acta Materialia*, 61(15), 5743–5755.
- [5-2] Gludovatz, B., Hohenwarter, A., Catoor, D., Chang, E. H., George, E. P., & Ritchie, R. O. (2014). A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications. *Science*, 345(6201), 1153–1158.
- [5-3] He, J. Y., Liu, W. H., Wang, H., Wu, Y., Liu, X. J., Nieh, T. G., & Lu, Z. P. (2014). Effects of Al addition on structural evolution and tensile properties of the FeCoNiCrMn high-entropy alloy system. *Acta Materialia*, 62(1), 105–113.
- [5-4] Stepanov, N. D., Shaysultanov, D. G., Salishchev, G. A., Tikhonovsky, M. A., Oleynik, E. E., Tortika, A. S., & Senkov, O. N. (2015). Effect of V content on microstructure and mechanical properties of the CoCrFeMnNiV_x high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 628, 170–185.
- [5-5] Shahmir, H., Nili-Ahmadabadi, M., Shafiee, A., Andrzejczuk, M., Lewandowska, M., & Langdon, T. G. (2018). Effect of Ti on phase stability and strengthening mechanisms of a nanocrystalline CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *Materials Science and Engineering A*, 725, 196–206.
- [5-6] Qin, G., Li, Z., Chen, R., Zheng, H., Fan, C., Wang, L., Su, Y., Ding, H., Guo, J., & Fu, H. (2019). CoCrFeMnNi high-entropy alloys reinforced with Laves phase by adding Nb and Ti elements. *Journal of Materials Research*, 34(6), 1011–1020.
- [5-7] Qin, G., Chen, R., Zheng, H., Fang, H., Wang, L., Su, Y., Guo, J., & Fu, H. (2019). Strengthening FCC-CoCrFeMnNi high entropy alloys by Mo addition. *Journal of Materials Science and Technology*, 35(4), 578–583.
- [5-8] Wang, C., Li, T. H., Liao, Y. C., Li, C. L., Jang, J. S. C., & Hsueh, C. H. (2019). Hardness and strength enhancements of CoCrFeMnNi high-entropy alloy with Nd doping. *Materials Science and Engineering A*, 764.
- [5-9] Li, Z. (2019). Interstitial equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloys: carbon content, microstructure, and compositional homogeneity effects on deformation behavior. *Acta Materialia*, 164, 400–412.
- [5-10] Okamoto, H. (2010), *DESK Handbook: Phase diagram for Binary Alloys, 2nd edn*. ASM international, Ohio.
- [5-11] Villars, P. & Cenzual, K., *Pearson's Crystal Data - Crystal Structure Database for Inorganic Compounds* (on DVD, Release 2014/15), ASM International, Ohio
- [5-12] Wei, D., Wang, L., Zhang, Y., Gong, W., Tsuru, T., Lobzenko, I., Jiang, J., Harjo, S., Kawasaki, T., Bae, J. W., Lu, W., Lu, Z., Hayasaka, Y., Kiguchi, T., Okamoto, N. L., Ichitsubo, T., Kim, H. S., Furuhashi, T., Ma, E., & Kato, H. (2022). Metalloid substitution elevates simultaneously the strength and ductility of face-centered-cubic high-entropy alloys. *Acta Materialia*, 225, 117571.
- [5-13] E. Haccuria, T. Crivits, P.C. Hayes and E. Jak (2016). Selected Phase Equilibria Studies in the Al₂O₃–CaO–SiO₂ System. *Journal of the American Ceramic Society* 99(2), 691–704.
- [5-14] Otto, F., Dlouhý, A., Pradeep, K. G., Kuběnová, M., Raabe, D., Eggeler, G., & George, E. P. (2016). Decomposition of the single-phase high-entropy alloy CrMnFeCoNi after prolonged anneals at intermediate temperatures. *Acta Materialia*, 112, 40–52.
- [5-15] Klimova, M. V., Shaysultanov, D. G., Zherebtsov, S. V., & Stepanov, N. D. (2019). Effect of second phase particles on mechanical properties and grain growth in a CoCrFeMnNi high entropy alloy. *Materials Science and Engineering A*, 748, 228–235.
- [5-16] Laplanche, G., Berglund, S., Reinhart, C., Kostka, A., Fox, F., & George, E. P. (2018). Phase stability and kinetics of σ -phase precipitation in CrMnFeCoNi high-entropy alloys. *Acta Materialia*, 161, 338–351.
- [5-17] Cullity, B. D. & Stock, S. R. (2001). *Elements of X-ray Diffraction 3rd Edition*. Prentice Hall, New Jersey.
- [5-18] Cantor, B., Chang, I. T. H., Knight, P., & Vincent, A. J. B. (2004). Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering A*, 375–377(1-2 SPEC. ISS.), 213–218.
- [5-19] Wu, Z., Bei, H., Pharr, G. M., & George, E. P. (2014). Temperature dependence of the mechanical properties of equiatomic solid solution alloys with face-centered cubic crystal structures. *Acta Materialia*, 81, 428–441.

-
- [5-20] Wu, Z., Bei, H., Otto, F., Pharr, G. M., & George, E. P. (2014). Recovery, recrystallization, grain growth and phase stability of a family of FCC-structured multi-component equiatomic solid solution alloys. *Intermetallics*, 46, 131–140.
- [5-21] Peng, L., Takizawa, S., Ikeda, K., Horiuchi, T., & Miura, S. (2019). Effect of Si on the stability of NbCr₂ Laves phase in Cr-Mo-Nb system. *Intermetallics*, 110, 106457.
- [5-22] Raghavan, V. (2009). Al-Co-Ni-Ti (Aluminum-Cobalt-Nickel-Titanium). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 30(2), 199–200.
- [5-23] Ochiai, S., Oya, Y., & Suzuki, T. (1984). Alloying behaviour of Ni₃Al, Ni₃Ga, Ni₃Si and Ni₃Ge. *Acta Metallurgica*, 32(2), 289–298.
- [5-24] Stein, F., Palm, M., & Sauthoff, G. (2004). Structure and stability of Laves phases. Part I. Critical assessment of factors controlling Laves phase stability. *Intermetallics*, 12, 713–720.
- [5-25] Zhu, J. H., Liu, C. T., Pike, L. M., & Liaw, P. K. (2002). Enthalpies of formation of binary Laves phases. *Intermetallics*, 10, 579–595.
- [5-26] Yamanouchi, T., & Miura, S. (2018). Influence of atomic size factors on the phase stability of laves phase in Nb-Cr-Ni-Al and Nb-V-Ni-Al phase diagrams. *Materials Transactions*, 59(4), 546–555.
- [5-27] Pearson, W.B. (1972). *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys 1st edn.* Wiley, New York.
- [5-28] Villars, P., Prince, A. & Okamoto, H. (1995). *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams, vol. 7, 1st edn.* ASM international, Ohio.
- [5-29] Villars, P., Prince, A. & Okamoto, H. (1995). *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams, vol. 8, 1st edn.* ASM international, Ohio.
- [5-30] Zhou, C., Guo, C., Li, C., & Du, Z. (2018). Experimental determination and thermodynamic assessment of the Co–Ni–Ti system. *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 63, 61–76.
- [5-31] Duarte, L. I., Klotz, U. E., Leinenbach, C., Palm, M., Stein, F., & Löffler, J. F. (2010). Experimental study of the Fe-Ni-Ti system. *Intermetallics*, 18(3), 374–384.
- [5-32] Yong-heng Tan, Hong-hui, X., & Yong Du. (2007). Isothermal section at 927 °C of Cr-Ni-Ti system. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 17, 711–714.
- [5-33] Slyusarenko, E. M., Peristy, A. V., Kerimov, E. Y., Guzei, I. L., & Sofin, M. v. (1997). Ternary systems of nickel and manganese with transition metals. *Journal of Alloys and Compounds*, 256, 115–128.
- [5-34] Joubert, J. M. (2008). Crystal chemistry and Calphad modeling of the σ phase. *Progress in Materials Science*, 53(3), 528–583.
- [5-35] Seiser, B., Drautz, R., & Pettifor, D. G. (2011). TCP phase predictions in Ni-based superalloys: Structure maps revisited. *Acta Materialia*, 59(2), 749–763.
- [5-36] Sims, C. T. (1969). A contemporary view of cobalt-base alloys. *JOM*, 21(12), 27–42.
- [5-37] Villars, P., Prince, A. & Okamoto, H. (1995). *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams, vol. 6, 1st edn.* ASM international, Ohio.
- [5-38] Liu, X., Lin, M., Yang, S., Ruan, J., & Wang, C. (2014). Experimental investigation of phase equilibria in the Ni-Cr-Si ternary system. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 35(3), 334–342.
- [5-39] Chen, L. Y., Li, C. H., Wang, K., Dong, H. Q., Lu, X. G., & Ding, W. Z. (2009). Thermodynamic modeling of Ti-Cr-Mn ternary system. *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 33(4), 658–663.
- [5-40] Walnsch, A., Kriegel, M. J., Fabrichnaya, O., & Leineweber, A. (2020). Experimental Investigations of the Fe-Mn-Ti System in the Concentration Range of up to 30 at.% Ti. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 41(4), 457–467.
- [5-41] Otto, F., Yang, Y., Bei, H., & George, E. P. (2013). Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys. *Acta Materialia*, 61(7), 2628–2638.
- [5-42] Zeng, L., Liu, L., Huang, S., & Zhang, L. (2017). Experimental investigation of phase equilibria in the Ti-Fe-Cr ternary system. *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 58, 58–69.
- [5-43] Gupta, K. P. (2001). The Co-Cr-Ti System (Cobalt-Chromium-Titanium). *Journal of Phase Equilibria*, 22, 52–60.
- [5-44] Tsai, M. H., Fan, A. C., & Wang, H. A. (2017). Effect of atomic size difference on the type of major intermetallic phase in arc-melted CoCrFeNiX high-entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 695, 1479–1487.
- [5-45] Hughes, H. & Llewelyn, D.T. (1959). χ phase in the Fe-Cr-Ni-Ti system. *Journal of the Iron and Steel Institute* 192, 170.
-

-
- [5-46] Villars, P., Prince, A. & Okamoto, H. (1995). *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams, vol. 10, 1st edn.* ASM international, Ohio.
- [5-47] Yamanaka, S., Ikeda, K. & Miura, S. (2021). The effect of titanium and silicon addition on phase equilibrium and mechanical properties of CoCrFeMnNi-based high entropy alloy. *Journal of Materials Research, 36*(10), 2056–2070.
- [5-48] Hirth, J. P. & Lothe, J. (2017). *Theory of Dislocations, 3rd. edn.* Cambridge University Press, New York.
- [5-49] Toda-Caraballo, I., Wróbel, J. S., Dudarev, S. L., Nguyen-Manh, D., & Rivera-Díaz-Del-Castillo, P. E. J. (2015). Interatomic spacing distribution in multicomponent alloys. *Acta Materialia, 97*, 156–169.
- [5-50] Varvenne, C., & Curtin, W. A. (2017). Strengthening of high entropy alloys by dilute solute additions: CoCrFeNiAl_x and CoCrFeNiMnAl_x alloys. *Scripta Materialia, 138*, 92–95.
- [5-51] Agustianingrum, M. P., Yoshida, S., Tsuji, N., & Park, N. (2019). Effect of aluminum addition on solid solution strengthening in CoCrNi medium-entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds, 781*, 866–872.
- [5-52] Yoshida, S., Ikeuchi, T., Bhattacharjee, T., Bai, Y., Shibata, A., & Tsuji, N. (2019). Effect of elemental combination on friction stress and Hall-Petch relationship in face-centered cubic high / medium entropy alloys. *Acta Materialia, 171*, 201–215.
- [5-53] Fleischer, R. L. (1963). Substitutional solution hardening. *Acta Metallurgica, 11*(3), 203–209.
- [5-54] Labusch, R. (1970). A Statistical Theory of Solid Solution Hardening. *Physica Status Solidi (b), 41*(2), 659–669.
- [5-55] Ding, Q., Zhang, Y., Chen, X., Fu, X., Chen, D., Chen, S., Gu, L., Wei, F., Bei, H., Gao, Y., Wen, M., Li, J., Zhang, Z., Zhu, T., Ritchie, R. O., & Yu, Q. (2019). Tuning element distribution, structure and properties by composition in high-entropy alloys. *Nature, 574*(7777), 223–227.
- [5-56] Huang, X., Liu, L., Duan, X., Liao, W., Huang, J., Sun, H., & Yu, C. (2021). Atomistic simulation of chemical short-range order in HfNbTaZr high entropy alloy based on a newly-developed interatomic potential. *Materials and Design, 202*, 109560.
- [5-57] Laplanche, G., Kostka, A., Horst, O. M., Eggeler, G., & George, E. P. (2016). Microstructure evolution and critical stress for twinning in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy. *Acta Materialia, 118*, 152–163.
- [5-58] Joo, S. H., Kato, H., Jang, M. J., Moon, J., Tsai, C. W., Yeh, J. W., & Kim, H. S. (2017). Tensile deformation behavior and deformation twinning of an equimolar CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *Materials Science and Engineering A, 689*, 122–133.
-

第6章 (Co,Ni)-(Al,Ti)-(Cr,Fe,Mn)七元系における

Cantor 基 fcc 相と (Co,Ni)₃(Al,Ti)基 L1₂ 相の相平衡

6-1 緒言

第3~5章までは、主に多元系の構成相とサブシステムの構成相の関係性について議論してきた。しかし、第1・2章でも述べたように、安定相選別を考える際には、特定の相の自由エネルギーのみに注目するだけでは不十分であり、その周辺相との相対的な関係性に注目しなければならない。「Pettifor マップを用いた High-entropy alloy design スキーム」や Phase-diagram inspection 法をより効果的に用いるためには、相平衡に関しても多元系とサブシステムの連続性の有無について理解する必要がある。本章ではこれを理解するために、サブシステム状態図やその derivative 合金の相平衡がよく調査されている Cantor 合金を対象に研究を行った。

Cantor 合金ベースの合金設計において、L1₂相導入は非常に重要な要素である。第1章でも紹介したように、Ni 基超合金では、Ni 基 fcc 固溶体に Ni₃Al 基 L1₂を析出させることで、非常に優れた機械的性質を発現している。同様のアプローチで、Ni よりも機械的性質に優れた母相である Cantor 基 fcc に L1₂相を析出させることで、Ni 基超合金よりもさらに強度-延性バランスに優れた材料の開発が期待できる。しかしながら、第5章の結果からもわかるように、サブシステムで Ni₃Si-L1₂、Co₃Ti-L1₂などの安定 L1₂相を安定化させる Si や Ti を Cantor 合金に添加しても L1₂相は導入されず、Laves 相、σ相、Mn 構造相が導入される結果となった^[6-1]。また、安定 Ni₃Al-L1₂や準安定 Co₃Al-L1₂を安定化させる Al を Cantor 合金に添加した先行研究では B2 相の安定化が報告されている^[6-2~4]。特に、Al の添加に関しては第4章の Fig.4-1 に示したように、Ni₃Al にはいずれの Cantor 構成元素も置換可能なことが報告されているにも関わらず、その導入が確認されていない。

Cantor 基五元系では今までに L1₂相の導入に成功した報告例はないが、Co と Ni を含んだ三・四元系 Cantor-derivative 合金では、

Al や Ti を添加した合金で L_{12} 相の析出が確認されている。Table 6-1 にそれら先行研究をまとめた。Al を単独添加した系では、多くの場合、B2 相が導入されるが、 $\sim 550^\circ\text{C}$ の中温度域限定で L_{12} 相の析出が確認されている [6-5,6]。一方、Ti を単独添加した系では 1050°C の比較的高温で L_{12} 相の安定化が確認されている [6-7,8]。また、Table 6-1 から明らかのように、それぞれの単独添加よりも Al と Ti の共添加には、著しい L_{12} 相の安定化作用があることがわかる。興味深いことに、Cantor 合金も含め Mn を含んだ系では、 L_{12} 相が導入された Cantor-derivative 系と類似した組成であるにも関わらず、Al、Ti の単独添加、さらには共添加しても L_{12} 相導入の報告はない [6-1~4,7,8]。これらの先行研究結果から、Cantor-derivative 系における L_{12} 導入については、Al+Ti 共添加によるポジティブな効果と Mn 含有に伴うネガティブな効果の存在が想定される。

本章では、Cantor 五元系及び、Cantor-derivative 系における fcc- L_{12} 二相平衡の安定性、特に Al、Ti の共添加のポジティブな効果と Mn のネガティブな効果を明確化し、多元系相平衡とサブシステム相平衡の類似性について論ずる。Co-Cr-Fe-Mn-Ni 五元系合金に Al と Ti を共添加し、Cr、Fe、Mn 量を系統的に変化させた合金を作製し、(Co,Cr,Fe,Mn,Ni)-Al-Ti 七元系周辺の相平衡を明らかとした。得られた相平衡情報を七元系状態図の (Co,Ni)-(Al,Ti)-(Cr,Fe,Mn) 断面に投影し、二次元上に表記した。その組成断面とサブシステムの相平衡情報を合わせて、fcc、 L_{12} 、および競合相 L_{21} 相の関係を議論し、Al と Ti の共添加による L_{12} 相の安定化、及び Cr、Fe 及び Mn が fcc- L_{12} 二相平衡に与える影響を議論した。

6-2 実験方法

本章で作製した合金の公称組成を Table 6-2 に示した。#1~#5 合金の公称組成は組成式 $((\text{CoNi})_{(1-x)}(\text{CrFeMn})_x)_{85}(\text{AlTi})_{15}$ ($x = 0, 10, 20, 40, 60$) で表され、#5 合金の組成は等モル Cantor 合金にそれぞれ 7.5at.% の Al と Ti を共添加した際の組成と一致する。#6 合金の組成は $(\text{CoNi})_{64}(\text{CrFeMn})_6(\text{AlTi})_{30}$ の組成式で表される。#7 合金は#3 合金の構成相の結晶構造を確認するために作製された。

アーク溶解にて各合金を作製した。#5 合金以外は直接原料から作製

し、#5合金に関しては第5章で使用したマスターインゴット#0に対してAlとTiを添加した。溶解後、切断したインゴットを減圧された石英管に封じ、1000°C-168時間の熱処理を行った。熱処理後、研磨を行い、FE-EPMAによる組成分析・組織観察、2種類のXRD (“Rigaku Smart-Lab”及び“Panalytical X’pert PRO MPD”)を用いた結晶構造同定を行った。これらのアーク溶解や分析条件については第3章と同様である。“Rigaku Smart-Lab”のXRD測定は $2\theta = 20^\circ \sim 100^\circ$ の広範囲に対して実施され、全体の結晶構造同定のために実施された。また、決定された格子定数はCu-K α_1 (0.1540562 nm)を用いて計算された個別のピークの格子定数をCohenの方法で最適化したものである^[6-9]。一方、“Panalytical X’pert PRO MPD”の測定は $2\theta = 20^\circ \sim 50^\circ$ の低角側で実施され、化合物相の規則格子反射の確認のために実施された。この測定で決定された格子定数はCu-K α_{ave} (0.1541838 nm)を用いて、fccの(111)共通反射及び、L₁₂相の(100)、(110)規則格子反射に由来するピークの格子定数を個別に計算し、平均化したものである。

6-3 実験結果および考察

Figure 6-1に#1~#7合金の熱処理材のXRD測定結果を示す。2つのXRDプロファイルには大きな違いはないが、“Rigaku Smart-Lab”の測定結果 (Fig. 6-1 (a))では 43° 付近のfcc構造に共通する(111)ピークのスプリットが明確に確認され、“Panalytical X’pert PRO MPD”の測定結果 (Fig. 6-1 (b)(c))では 40° 以下における規則格子反射が明確に表れている。 $\sim 25^\circ$ 、及び $\sim 35^\circ$ 付近のピークはL₁₂構造の(100)、(110)反射に対応し、 $\sim 26^\circ$ 、及び $\sim 30^\circ$ 付近のピークはB2のderivativeであるL₂₁構造の(111)、(200)反射に対応する。Figure 6-2に#1~#5合金のfccとL₁₂相の格子定数の関係を示した。2つのXRDプロファイルから求めた格子定数は非常によい一致を示しており、fccとL₁₂相のどちらの格子定数も合金中のCr,Fe,Mn量の増加に伴い、連続的に増加することが確認された。従って、本研究では2つのXRDプロファイルの結果 (Fig. 6-1)、組織観察 (Figure 6-3)、及び組成分析結果 (Table 6-4)からすべての合金の相構成を決定した。

Fig.6-3 に示したように、#1~#3 合金では fcc と L_{12} 相、#4・#5 合金では fcc と L_{21} 相、#6 合金では L_{12} 相と L_{21} 相の平衡が確認された。#3 合金では(Fig.6-3 (c))、第三相となる最も暗いコントラストを有する相“Dark.”が確認されたが、第三相に対応するピークは Fig.6-1 に示したどちらの XRD プロファイルにも表れていない。これは、“Dark.”の体積率が小さいことに起因すると考えられる。従って、#3 合金における“Dark.”の結晶構造を確認するために、#7 合金をほかの合金と同様の方法で作製し、その相構成を調査した。Fig.6-3(g)に示したように、#7 合金には fcc- L_{12} 二相組織と思われる微細組織“fine.”が確認されたが、“Dark.”と非常に近い組成を有する L_{21} 相が主相となる合金となった(Table 6-4)。この結果に基づき、#3 合金の相構成は fcc- L_{12} - L_{21} の三相と決定した。

Table 6-4 に示したように、#1~#3 合金の fcc 相の組成はおよそ一定(Al,Ti)量(~10at.%(Al,Ti))で、(Cr,Fe,Mn)量のみが増加していることがわかる。同様に#1~#3 合金の L_{12} 相もおよそ 8at.%Al-12at.%Ti を維持したまま(Cr,Fe,Mn)量のみが増加している。この描像は Fig.6-2 に示した格子定数変化にも表れており、どちらの格子定数も滑らかに増加している。#1~#3 合金の fcc 相の格子定数は、#4、#5 合金の fcc 相の格子定数も含めて線形に増加しているため、Fig.6-2 の下側の直線が fcc 相に対応するものと判断される。この Fig.6-2 の結果より算出された fcc- L_{12} 相間の格子ミスフィットは、#1 合金では~0.7%であったのに対し、#3 合金は~0.2%となり、(Cr,Fe,Mn)量の増加に伴い減少することがわかった。

本研究によって、Mn 含有の Cantor-derivative 系であっても、 L_{12} 相の導入が可能であることが明らかとなった(#2・#3 合金)。しかしながら、見いだされた合金組成における(Cr,Fe,Mn)量は等モル Cantor 合金の約 1/3 であり(#3 合金)、より高い(Cr,Fe,Mn)量となると、 L_{12} 相が消失し、 L_{21} 相が導入され、等モル Cantor 合金に対する L_{12} 相導入は不可能であることがわかる。従って、Al と Ti の共添加は、Mn 含有した CoCrFeMnNi 五元系であっても L_{12} 導入にポジティブな効果を有するが、その L_{12} 相の安定性はそれほど高くないといえる。これより、Cantor 合金のサブシステムにおける fcc、 L_{12} 、及び $B2(L_{21})$ の相安定性や三相平衡から、Al と Ti の共添加による

L_{12} の安定化効果と、fcc- L_{12} 二相平衡に与える Mn 量の影響を議論する。

まずは、Al と Ti の共添加によるポジティブな効果について議論する。第4・5章で議論したように、多元系化合物相の安定性を理解するためには、第一に、自由エネルギーのベースラインを決定するベース化合物の安定性に注目することが重要である。Al、Ti と Co、Cr、Fe、Mn、Ni から成る二元系安定 L_{12} 相は Ni_3Al と Co_3Ti の2つがある^[6-10]。 L_{12} 相の析出が確認されている Cantor-derivative 系の先行研究では、いずれも Co と Ni を構成元素として含み、Al と Ti のどちらの単独添加でも L_{12} が導入されていることから (**Table 6-1**)、この系では Ni_3Al と Co_3Ti のどちらの安定性も重要である。まずはこれら二元系 L_{12} 化合物に第三元素 X が添加された際の Ni-Al-X、及び Co-Ti-X 三元系における L_{12} の安定性から議論を開始する。

Figure 6-4 に Ni-Al-X と Co-Ti-X の三元系状態図の L_{12} と B2 の安定領域を模式的に示した^[6-11~23]。第4章で言及したように、これら三元系における第三元素 X の L_{12} に対する置換挙動は、X が置換した際の安定領域、すなわち Solubility lobe の方向から判断が可能である^[6-11,12]。**Fig.6-4(a)(b)(c)** の L_{12} 相の Solubility lobe より、 Ni_3Al では Co、Cu が A-site、Si、Ti が B-site、Cr、Fe、Mn は両方のサイトに置換し、 Co_3Ti では Cu と Ni が A-site、Cr、Al が B-site、Fe は両方のサイトに置換することがわかる。残念なことに、Co-Ti-Mn 系における Solubility lobe は非常に小さいので、Mn が占めるサイトは判断できない^[6-12]。これらの情報をまとめると、Cr と Fe の両方が Ni_3Al と Co_3Ti の両方に置換でき、Mn は Ni_3Al にのみ置換可能ながわかる。しかしながら、**Fig.6-4** の各種三元系状態図上では、 Ni_3Al における Co や、 Co_3Ti における Ni は各 L_{12} 安定領域を大きく広げる一方で、 Ni_3Al における Ti や Co_3Ti における Al はそれほど大きくない。従って、これら三元系情報だけでは Al と Ti の共添加によるポジティブな効果や、Ti のほうが優れた L_{12} 安定化元素であることを説明できない。

次に、 Ni_3Al と Co_3Ti が合わさった Co-Ni-Al-Ti 四元系状態図に着目しよう^[6-24~27]。**Figure 6-5(a)** に Co-Ni-Al-Ti 四元系状態図四面体を模式的に示した。fcc 相はこの四面体の (Co,Ni) edge にあり、 L_{12}

相は $(\text{Co}_3\text{Al}) - \text{Ni}_3\text{Al} - \text{Ni}_3\text{Ti} - \text{Co}_3\text{Ti}$ 組成断面 (**Fig.6-5(b)**) に存在している^[6-24]。**Fig.6-5(b)**の Ni_3Al と Co_3Ti コーナーには平衡状態図上に表れる安定な $L1_2$ 相が存在し、安定な連続固溶体 $(\text{Co},\text{Ni})_3(\text{Al},\text{Ti})-L1_2$ を形成する。一方、 (Co_3Al) と Ni_3Ti コーナーでは安定 $L1_2$ 相は存在しない。しかし、 Co_3Al と Ni_3Ti のどちらも時効初期段階に $L1_2$ 相が形成される報告がある^[6-28~30]。これらの情報から、いずれのコーナーにおいても $L1_2$ 構造がある程度高い安定性を有する、すなわち Co-Al 、 Co-Ti 、 Ni-Al 、 Ni-Ti のいずれの結合においても $L1_2$ 構造を安定化させるような相互作用が働くことがわかる。第4章で議論したように、同種の化合物を複数組み合わせることは、エンドメンバー項の効果により、多元系での安定化に有利となる。さらに、**Fig.6-5(b)** において $(\text{Co},\text{Ni})_3(\text{Al},\text{Ti})-L1_2$ の安定領域は $\text{Al}:\text{Ti}$ 比が $1:1$ となる組成よりも Ti -rich な組成に広がっており、これは本研究の結果で、 $L1_2$ 相中の Ti 量が Al 量よりも多いことに合致する (**Table 6-4**)。従って、この Co-Ni-Al-Ti 四元系状態図四面体をベースに考えると、本章や Cantor-derivatibve 系合金に Al と Ti を共添加することで見出された多元系 $L1_2$ 相は、 $(\text{Co},\text{Ni})_3(\text{Al},\text{Ti})-L1_2$ をベース化合物として考えることが妥当である。

次に、本章で見いだされた fcc 、 $L1_2$ 、 $L2_1$ 相の関係性を理解する上で選択した等組成断面について説明する。第5章では Cantor 合金の構成元素間の σ 形成傾向から $(\text{Co},\text{Fe},\text{Mn},\text{Ni})-\text{Cr}-\text{X}$ 擬三元系状態図を利用することを提案した。本章では、**Fig.6-4** に示した各 $L1_2$ 相の置換挙動と Co-Ni-Al-Ti 四元系状態図四面体を加味し、**Figure 6-6** のような等組成断面が妥当であると考えられる。**Fig. 6-6** は $\text{Co-Cr-Fe-Mn-Ni-Al-Ti}$ 七元系状態図の $(\text{Co},\text{Ni})-(\text{Al},\text{Ti})-(\text{Cr},\text{Fe},\text{Mn})$ 組成断面に対して、本研究の #1~#6 合金の組成分析結果 (**Table 6-4**) を投影した図である。右下の頂点は等モル (Co,Ni) であり、 fcc 固溶体単相である^[6-31]。上頂点は (Co,Ni) に対する $L1_2$ stabilizer な等モル (Al,Ti) であり、この組成断面の $(\text{Co},\text{Ni})-(\text{Al},\text{Ti})$ edge は Co-Ni-Al-Ti 四元系状態図四面体を貫く組成線“A”に対応する (**Fig.6-5(a)**)。左下頂点は等モル $(\text{Cr},\text{Fe},\text{Mn})$ であり、これらは Ni_3Al において両方のサイトに置換する元素であり、この頂点の相構成は三元系状態図から σ 単相域であることが明らかとなっている^[6-32]。等モル Cantor 合金は

(Co,Ni)-(Cr,Fe,Mn) edge 上にあり、(Co,Ni)-fcc と連続固溶体を形成する。Table 6-2 に示した本研究の#1~#6 合金の公称組成はいずれも (Co,Ni)-(Al,Ti)-(Cr,Fe,Mn)組成平面上にあるが、実際の組成分析結果は組成平面上にないことに注意し、詳細な相組成の情報は Table 6-4 を参照されたい。Fig. 6-6 は本研究における (Cr,Fe,Mn)量に伴う相構成の変化を的確に示している。#1 合金は、(Co,Ni)-(Al,Ti) edge 上にあり、fcc-L1₂ の二相平衡が確認された。これは Fig.6-5(a) と一致する [6-25,27]。#1 合金に (Cr,Fe,Mn)が添加されると、合金組成：~17at.%(Cr,Fe,Mn)までは fcc 相は L1₂相と二相平衡可能である(#2・#3 合金)。さらに、(Cr,Fe,Mn)量が増加すると、L1₂相は消失し、代わりに L2₁相が fcc 相と二相平衡するようになり(#4 合金)、最終的には等モル(Cr,Fe,Mn)を起源とする σ 相が導入される(#5 合金)。次に、(Co,Ni)₃(Al,Ti)-L1₂ の Solubility lobe に注目すると、Iso-(Al,Ti)方向でも、Iso-(Co,Ni)方向でもなく、その中間に向けて進展している。さらに、L1₂相中の Cr:Fe:Mn 比はおよそ等モルである (Table 6-4)。従って、(Cr,Fe,Mn)は(Co,Ni)サイトと(Al,Ti)サイトの両方に分配されていることが示唆され、この挙動は Ni-Al-X 三元系における Cr、Fe、Mn の置換挙動と一致している [6-11]。この多元系化合物における各元素の詳細なサイト分配率やより高次の規則化の有無に関してはより詳細に研究を進める必要がある。

次に、Mn を含有することによる L1₂導入に対するネガティブな効果に関して議論する。第1・2章でも言及したように、相平衡を理解する上では特定の相のみの考慮は不十分である。従って、その相を含めた周辺の相平衡の考慮が重要である。まずは、サブシステムにおける fcc-L1₂-B2 の関係について議論する。

Jia らは Ni-Al-X 三元系の fcc-L1₂二相平衡における B2 相の重要性を示した [6-33]。Ni-Al edge には、Ni-fcc、Ni₃Al-L1₂、NiAl-B2 の三種の安定相があり、Ni-fcc は Ni₃Al-L1₂と二相平衡する。これに、NiAl-B2 の安定性を向上させるような第三元素 X を添加すると、低 X 側に存在する fcc-L1₂の二相平衡は X 量の増加に伴い、fcc-L1₂-B2 三相平衡となり、最終的には fcc-B2 の二相平衡に変遷する。ここで、Fig.6-4(a)(b)の Ni-Al-X 三元系状態図を見ると、X=Si、Ti では fcc-L1₂-B2 三相平衡はない一方で、X=Co、Cr、Fe、Mn、Cu では NiAl-B2 を強

く安定化し、fcc-L1₂-B2 三相平衡を生じる。三相平衡を生じる系では fcc-L1₂-B2 三相平衡時の B2 の組成 (diamond plot) が高 X 側にあるほど、L1₂相の Solubility lobe はより高 X 濃度まで伸展していることがわかる。このように、Ni-Al-X 系の fcc-L1₂相の二相平衡領域は B2 相により支配される。

Fig. 6-6 からわかるように、(Co,Ni)-(Al,Ti)-(Cr,Fe,Mn)系では L2₁相がその役割を担う。(Co,Ni)-(Al,Ti)-(Cr,Fe,Mn)系の L2₁相の起源は (Co,Ni)-(Al,Ti) edge に存在する (Co,Ni)(Al,Ti)-L2₁相である。この相は Co-Ni-Al-Ti 四元系状態図四面体の CoAl - NiAl - NiTi - CoTi 組成断面に存在する (**Fig.6-5(c)**)^[6-26]。この組成平面の各コーナーはいずれも B2 相であるが、CoAl と CoTi、及び NiAl と NiTi の間には B2 の derivative である Co₂AlTi-L2₁ と Ni₂AlTi-L2₁ が存在する。これら二種類の L2₁相が形成した連続固溶体が (Co,Ni)(Al,Ti)-L2₁相である。厳密には L2₁相構造は bcc 構造の体心位置に 1 つ、コーナー位置に 2 つの計 3 つの Wyckoff position を持つが^[6-10]、ここでは B2 相との類似性を論じるために、体心位置を (Co,Ni)サイト、コーナー位置を (Al,Ti)サイトとして取り扱う。ここで、**Fig.6-6** を見ると、(Co,Ni)(Al,Ti)-L2₁相の Solubility lobe は Iso-(Co,Ni)方向に伸長しており、また L2₁相の Co+Ni 量が化学量論組成である 50at.% に非常に近い (**Table 6-4**)。従って、(Cr,Fe,Mn)の (Al,Ti)-site への置換が示唆される (**Fig.6-4(d)**)。この低 (Al,Ti)側に伸長する L2₁相の Solubility lobe によって、#3 合金では低 (Cr,Fe,Mn)領域で fcc-L1₂-L2₁三相平衡が生じる。このことから、(Cr,Fe,Mn)には (Co,Ni)-(Al,Ti)系 L2₁相を強く安定化する作用があることがわかる。これは、先述した Ni-Al-X 三元系における fcc-L1₂-B2 三相平衡と同じ挙動である^[6-33]。

これより、この L2₁相の安定性と Mn 量の関係性について議論する。Co-Cr-Fe-Mn-Ni-Al-Ti 系の三元系サブシステム L2₁相では、Co と Ni のどちらも Al と Cr、Mn と (Co or Ni)₂(Cr or Mn)Al-L2₁相を形成し、Co は Fe と Co₂FeAl-L2₁相を形成することが報告されている^[6-10]。これは、(Cr,Fe,Mn)が (Al,Ti)-site に置換することを支持する。**Figure 6-7** に、合金中の (Cr,Fe,Mn)量と各 L2₁相の Cr、Fe、Mn の関係を示した。合金中の (Cr,Fe,Mn)量の増加とともに、L2₁相中の各構成元素の組成が増加しているが、Mn の分配量は Cr の ~4 倍、Fe

の~2倍と非常に大きい。従って、MnはL2₁相を最も強力に安定化する効果があり、これがMnのネガティブな効果の本質である。すなわち、Mnにより低(Al,Ti)側での安定性を獲得したL2₁相により、低(Cr,Fe,Mn)領域でfcc-L1₂-L2₁三相平衡に至る。

Mnが顕著なL2₁安定化効果を有する要因にNiとの相互作用の効果が考えられる。Cantor合金の構成元素のうち、MnのみがNiと中温度域でNiMn-B2を形成し^[6-10,31]、このB2相はNiAl-B2と連続固溶体を形成する^[6-34]。これは、**Fig.6-4(a)**にもよく表れており、NiAlに対するMnのSolubility lobeはNi_{0.5}Mn_{0.5}近傍まで達している。従って、MnはNiと二元系でfcc安定化元素であると同時に、B2安定化元素としての効果もある。L2₁相はB2のderivativeであるため、このMn-Ni間の強いB2形成傾向により、MnはL2₁相のanti-Niサイトである(Al,Ti)サイトに多量に分配されることが想定される。これについては各元素の詳細なSite occupancyやサイト間に働く相互作用を定量化した精緻な研究が必要である。

Figure 6-8にAlやTiを添加した種々のCantor-derivative合金の相構成情報を(Co,Ni)-(Al,Ti)-(Cr,Fe,Mn)をベースとした組成断面にまとめて投影した結果を示す。**Table 6-1**にまとめた先行研究から、Co:Ni比、Cr:Fe:Mn比がnear equiatomicな合金の組成分析結果を選択した。Cantor-derivative系におけるfcc-L1₂-B2(L2₁)相平衡の全体的な描像を理解するために、Mn-freeやCr-freeな別種の合金に関しても全て同じ擬三元系状態図に投影していることに注意されたい。また、(Al,Ti)を含んだ合金の(Al,Ti)比は必ずしも等モル比ではないことため、組成の詳細は**Table 6-1**を参照されたい。

Fig.6-8(a)は多くのAl添加合金の高温域でfcc-B2の二相平衡が生じることを合理的に説明している。(Co,Ni)-Al edgeに注目すると、1100°CではAlの増加に伴い相平衡が、(Co,Ni)-fccから(Co,Ni)Al-B2と変遷し、(Co,Ni)₃Al-L1₂は平衡相として現れない^[6-35]。しかし、550°C近傍の中温度域となると、Ni-Al-Co三元系における(Co,Ni)₃Al-L1₂のSolubility lobeは(Co,Ni)-Al組成線の極近傍まで達する^[6-18]。この(Co,Ni)₃Al-L1₂に対してCrやFeが固溶したことで、550°Cで熱処理されたCoCrFeNi-Al_{0.3}合金ではL1₂相が導入されたと解釈できる^[6-5,6]。さらに、広い範囲で調査が必要となるが、

(Co,Ni)-Al-(Cr,Fe,Mn)擬三元系状態図の相構成は Ni-Al-X 三元系と非常に類似しているため、B2 相がこの fcc-L1₂ 相の二相平衡領域を支配するものと考えられる。

Fig.6-8(b)は Ti を単独添加した合金の結果である。Mn-free な CoCrFeNi-Ti 合金や CoFeNi-Ti 合金では L1₂ 相の導入が確認されている [6-7,8]。Fig.6-8(b)に正確に記述できていないが、(Co,Ni)-Ti edge の相平衡は、Ti の増加に伴い、安定相が (Co,Ni)-fcc から、fcc-D0₂₄、Co₃V 型 (Co,Ni)₃Ti、(Co,Ni)₃Ti-B2、D0₂₄-B2 と複雑に変遷し、最終的に B2 単相域へ至る [6-23]。そのため、(Co,Ni)-Ti edge では Co₃Ti 基 L1₂ 相は平衡相として現れない。しかしながら、L1₂、D0₂₄、Co₃V 型化合物は共通の原子配列の最密面から成る積層構造(GCP 相)であるため [6-36]、Cr や Fe の添加により、Co₃V 型 (Co,Ni)₃Ti よりも積層順序に近い L1₂ 相が安定化する可能性なども考慮しなければならない。Mn 含有合金では fcc 相は Laves 相と平衡し、L1₂ 相と平衡しない [6-11]。ここで、Co-Ti-Fe、Co-Ti-Cr 三元系状態図を見ると、Co-fcc と Co₃Ti-L1₂ の二相平衡領域は Laves 相により支配される描像が確認できる [6-21,22]。このようにサブシステム状態図における相平衡から考えると、(Co,Ni)-Ti-(Cr,Fe,Mn)擬三元系における fcc-L1₂ 相平衡では B2 相よりも Laves 相の安定性が重要なファクターとなるようだ。Ti 単独添加合金で導入された L1₂ 相の安定性やその相平衡に関してはより多くの組成域での相平衡を明らかにする必要がある。

Fig.6-8(c)には、Al と Ti を共添加した合金の関係性を (Co,Ni)-(Al,Ti)-(Cr,Fe)擬三元系状態図に投影した結果を示した。CoCrFeNi-AlTi 系の三相平衡に表れているように、この系でも L2₁ 相が fcc-L1₂ 二相平衡領域を支配することが示唆される。しかしながら、**Fig.6-6**と比較すると、Mn-free な CoCrFeNi-AlTi 合金の三相平衡時の L2₁ 相の (Al,Ti)量は ~40at.% と、本研究の #3 合金における L2₁ 相の ~27at.% (Al,Ti)を大きく下回る値である。従って、CoCrFeNi-AlTi 合金では Mn を構成元素として含まないために、L2₁ 相の低 (Al,Ti)域での安定性が CoCrFeMnNi-AlTi 合金よりも低くなったことから、L1₂ 相の組成域が ~25at.% と高い (Cr,Fe)量まで到達できたと解釈できる。この (Cr,Fe)量は #3 合金の L1₂ 相における (Cr,Fe,Mn)量の約 2.5 倍に匹敵する。

これまでの議論をまとめると、AlとTiの共添加によるポジティブな効果は Co_3Ti 、 $\text{Ni}_3\text{Al-L1}_2$ が二元系安定相、かつ Co_3Al 、 $\text{Ni}_3\text{Ti-L1}_2$ もある程度高い安定性を有することによるエンドメンバーの効果により、 $(\text{Co,Ni})_3(\text{Al,Ti-L1}_2)$ が幅広い組成域で高い安定性を有することが一因であると考えられる。もちろん、同一サイトに複数元素が置換することは $\Delta H_{mix} \cdot \Delta S_{conf}$ による追加の安定化寄与を生じるため、それらの寄与に関してもより詳細に評価する必要があるが、これまでも議論してきたように、自由エネルギー曲線のベースラインを決定するエンドメンバー項の効果は、特に相平衡を大きく支配するだろう。次に、 $(\text{Co,Ni})-(\text{Al,Ti})-(\text{Cr,Fe,Mn})$ 系でも、Ni-Al-X系におけるB2相と同様に^[6-33]、 L2_1 相がfcc- L1_2 二相平衡領域を支配し、Mnの含有はこの L2_1 相を強力に安定化させる。すなわち、Mnが $(\text{Co,Ni})(\text{Al,Ti-L2}_1)$ 相の(Al,Ti)-siteに多量に置換することで、 L2_1 相のsolubility lobeを低(Al,Ti)側まで進展させ、fcc- L1_2 二相平衡を低(Cr,Fe,Mn)側に限定する。これが、Mn含有による L1_2 不安定効果の本質である。Mn-freeの $(\text{Co,Ni})-(\text{Al,Ti})-(\text{Cr,Fe})$ 系では、本研究の $(\text{Co,Ni})-(\text{Al,Ti})-(\text{Cr,Fe,Mn})$ 系と同じく L2_1 相がfcc- L1_2 二相平衡領域を支配することが示唆されるが、Mnを含まないことで L2_1 相の安定性が低く、高(Cr,Fe)域までfcc- L1_2 二相平衡が継続可能となることが示された。これらの結果は、いずれも前章までに論じてきた「サブシステムにおける二元素間の結合(相互作用)が多元素系における安定相の主たる支配要因となること」を支持する。加えて、多元素系におけるfcc- L1_2 - L2_1 の関係性が、Ni-Al-X三元系と類似していることから、相平衡に関してもサブシステムでの描像をある程度踏襲することを期待させる。従って、Phase-diagram inspection法や「Pettiforマップを用いたHigh-entropy alloy designスキーム」に成分元素選択指針としての有効性が期待される。

等モルCantor合金の機械的性質は、低い積層欠陥エネルギーに依るため^[6-37~39]、Cantor合金特有の優れた高延性を利用した合金設計のためには、より高い(Cr,Fe,Mn)量が要求される可能性がある。そのためには、fcc- L1_2 相平衡領域を支配する L2_1 相を不安定化、すなわちSolubility lobeの低(Al,Ti)側への進展を抑制し、 L1_2 の安定性をさらに向上させる追加元素が必要となる。この候補となるのは、Cu、

Ptである。これらの元素は Ni_3Al と Co_3Ti の A-site に置換可能である [6-11,12,40]。Fig.6-4(a)(c)に示したように、NiAl、及び CoTi における Cu の Solubility lobe は Iso-Al(Ti)方向に進展しているため、Cu はこれら化合物の Ni(Co)-site に置換する。これは、Pt に関しても同様な挙動が確認されている [6-40,41]。さらに、Cu を含んだ L_{21} 相には、 Cu_2CrAl 、 Cu_2MnAl 、 Cu_2TiAl が報告されており [6-10]、Cu は (Co,Ni)(Al,Ti)- L_{21} 相においても、(Co,Ni)-site への置換が期待される。従って、Cu は $(\text{Co,Ni})_3(\text{Al,Ti})\text{-L}_{12}$ を安定化しつつも、(Co,Ni)(Al,Ti)- L_{21} の Solubility lobe を iso-(Al,Ti)方向に伸ばす作用が期待される。実際に、Cu を含んだ Cantor-derivative 合金では fcc- L_{12} 二相平衡の報告がある [6-6, 42~44]。Cu、Al、Ti、Mn を全て含んだ Cantor-derivative 合金について、より詳細な研究を実施する必要がある。このようにサブシステム状態図の相平衡の知見を積み上げることで、本章の最後で追加の添加元素として Cu や Pt を提案したように、相平衡における課題を突破したよりユニークな High-entropy alloy design が期待できる。

6-4. 小括

本章では、 1000°C における (Co,Ni)-(Al,Ti)-(Cr,Fe,Mn)七元系の相平衡を組織観察、組成分析、及び XRD 測定を用いて調査した。得られた結果を、サブシステム状態図と多元系状態図の類似性に注目しながら考察し、先行研究の結果から提案される Al、Ti の共添加による L_{12} 安定化効果と Mn 含有による L_{12} 不安定効果の解明を目指した。これらの研究結果から以下の結論が得られた。

1. Co-Ni-Al-Ti 四元系では fcc- L_{12} 二相平衡が存在する。この二相平衡に (Cr,Fe,Mn) を添加すると、相構成は、fcc- L_{12} 二相平衡から、fcc- L_{12} - L_{21} 三相平衡、fcc- L_{21} 二相平衡、fcc- L_{21} - σ 三相平衡と変遷し、等モル Cantor 基 fcc 相とは L_{21} 相が平衡する。
2. Co-Cr-Fe-Mn-Ni-Al-Ti 系合金の分析した相組成を等モル (Co, Ni)、(Al,Ti)、(Cr,Fe,Mn) を頂点とする擬三元系状態図に投影することで構成相の関係性を明示した Figure 6-4 を得た。

3. Cantor-derivative 系における Al、Ti の共添加による $L1_2$ 安定化効果は、 Co_3Ti と Ni_3Al の二元系における強い安定性と、Co-Al、Co-Ti、Ni-Al、Ni-Ti 間の強い $L1_2$ 安定効果により、高い安定性を有する $(Co,Ni)_3(Al,Ti)-L1_2$ の形成に起因することが示唆される。
 4. (Co,Ni)-(Al,Ti)-(Cr,Fe,Mn)七元系では $L2_1$ 相が fcc- $L1_2$ 二相平衡領域を支配する。
 5. Mn 含有による $L1_2$ 不安定効果は、Mn が $L2_1$ 相の (Al,Ti) サイトに多量で置換することで、 $L2_1$ 相の低 (Al,Ti) 側での安定性が向上し、低 (Cr,Fe,Mn) 領域で fcc- $L1_2$ - $L2_1$ 三相平衡を生じることによって起因する。
-

Table 6-1

Phase constituent in Cantor-derivative alloys with Al and/or Ti addition. "Temp" indicates the temperature of homogenization or aging.

	Alloy	Phase	Temp.	Ref.
+Al	CoCrFeNi-Al _{0.3}	fcc L ₁₂	550°C	6-5
	CoCrFeNi-Al _{0.3}	fcc B2	700°C	6-5
	CoCrFeNi-Al _{0.3}	fcc L ₁₂	550°C	6-6
	CoCrFeNi-Al _{0.3}	fcc B2	700°C	6-6
	CoCrFeNi-Al _{0.7}	fcc B2 bcc	1250°C	6-45
	CoCrFeNi _{2.1} -Al	fcc B2	700°C	6-46
	CoCrFeNi _{2.1} -Al	fcc B2	800°C	6-47
	CoCrFeNi _{2.1} -Al	L ₁₂ B2	As-cast	6-47
	CoCrFeNi _{2.1} -Al	fcc B2	1000°C	6-48
	CoCrFeNi _{2.1} -Al	L ₁₂ B2	600°C	6-48
	Co _{1.5} CrFeNi _{1.5} -Al _{0.5}	fcc B2	900°C	6-49
	Co ₂₁ Cr ₁₈ Fe ₃₆ Ni ₁₅ -Al ₁₀	fcc B2	as-cast	6-50
+Ti	CoCrFeNi-Ti _{0.2}	fcc L ₁₂	800°C	6-7
	(CoFeNi) ₉₀ -Ti ₁₀	fcc L ₁₂ B2 η	670	6-8
	(CoFeNi) ₉₀ -Ti ₁₀	fcc L ₁₂	1050	6-8
	Co _{1.5} CrFeNi _{1.5} -Ti _{0.5}	fcc L ₁₂	750°C	6-49
+Al,Ti	(CoCrNi) ₉₄ -Al ₃ Ti ₃	fcc L ₁₂	1100°C	6-51
	(CoCrNi) ₉₄ -Al ₃ Ti ₃	fcc σ	800°C	6-51
	(CoCrNi) ₉₄ -Al ₃ Ti ₃	fcc L ₁₂	500°C	6-52
	(CoCrNi) ₉₄ -Al ₃ Ti ₃	fcc L ₁₂	700°C	6-52
	(CoCrNi) ₉₄ -Al ₃ Ti ₃	fcc L ₁₂ σ	800°C	6-53
	(CoCrNi) ₉₄ -Al ₃ Ti ₃	fcc L ₁₂	800°C	6-54
	(CoFeNi) ₈₆ -Al ₇ Ti ₇	fcc L ₁₂ L ₂₁	780°C	6-55
	(CoFeNi) ₈₆ -Al ₈ Ti ₆	fcc L ₁₂ L ₂₁	780°C	6-55
	(Co _{1.5} FeNi) ₉₀ -Al ₄ Ti ₆	fcc L ₁₂	800°C	6-56
	CoCrFeNi-(Al _{0.3} Ti _{0.2}) _{0.25}	fcc L ₁₂	800°C	6-57
	CoCrFeNi-(Al _{0.3} Ti _{0.2}) _{0.5}	fcc L ₁₂	800°C	6-57
	CoCrFeNi-(Al _{0.3} Ti _{0.2}) _{0.75}	fcc L ₁₂ B2	800°C	6-57
	CoCrFeNi-Al _{0.3} Ti _{0.2}	fcc L ₁₂ B2	800°C	6-57
	(CoCrFeNi) ₉₅ -Al ₄ Ti	fcc L ₁₂ L ₂₁	800°C	6-58
(CoCrFeNi) ₉₄ -Al ₄ Ti ₂	fcc L ₁₂ L ₂₁	650°C	6-59	

(Table 6-1 continued)

	Alloy	Phase	Temp.	Ref.
Al+Ti	(CoCrFeNi) ₉₄ -Al ₄ Ti ₂	fcc L ₁₂ L ₂₁	800°C	6-59
	(CoCrFeNi) ₉₄ -Al ₄ Ti ₂	fcc L ₁₂ L ₂₁	800°C	6-58
	(CoCrFeNi) ₉₁ -Al ₆ Ti ₃	fcc L ₁₂ L ₂₁	800°C	6-58
	(CoCrFeNi) ₈₈ -Al ₉ Ti ₃	fcc L ₁₂ L ₂₁	800°C	6-58
	Co _{1.5} CrFeNi _{1.5} -Al _{0.1} Ti _{0.4}	fcc L ₁₂	750°C	6-49
	Co _{1.5} CrFeNi _{1.5} -Al _{0.2} Ti _{0.3}	fcc L ₁₂	750°C	6-49
	Co _{1.5} CrFeNi _{1.5} -Al _{0.3} Ti _{0.2}	fcc L ₁₂	750°C	6-49
	Co ₂₅ Cr ₈ Fe ₁₅ Ni ₃₆ -Al ₁₀ Ti ₆	fcc L ₁₂	900°C	6-60
	Co ₂₇ Cr ₁₈ Fe ₁₈ Ni _{27.27} - Al _{3.31} Ti _{5.78}	fcc L ₁₂	750°C	6-61
	Co ₂₀ Cr ₁₇ Fe ₃₅ Ni ₁₂ -Al ₁₂ Ti ₄	fcc bcc L ₂₁	as-cast	6-50
+Mn	Fe ₄₂ Ni ₁₂ -Al ₈ Ti ₂ -Mn ₃₆	fcc B2	800°C	6-62
	Fe ₃₆ Ni ₁₈ -Al ₁₃ Ti ₂ -Mn ₃₃	fcc B2	as-cast	6-63
	Fe ₃₆ Ni ₁₈ -Al ₁₃ Ti ₆ -Mn ₃₃	fcc B2	as-cast	6-63
	CrFeNi-Al-Mn	fcc B2	400°C 600°C 850°C 1040°C 1200°C	6-64
	Cr ₁₈ Fe ₃₆ Ni ₁₅ -Al ₁₀ -Mn ₂₁	fcc B2 bcc	as-cast	6-50
	Cr ₁₇ Fe ₃₅ Ni ₁₂ -Al ₁₂ Ti ₆ -Mn ₂₀	bcc L ₂₁	as-cast	6-50
	CoCrFeNi-Al _{0.6} -Mn	fcc B2	1100°C	6-2
	CoCrFeNi-Al _{0.6} -Mn	fcc B2	1100°C	6-2
	CoCrFeNi-Al _{0.5} -Mn	fcc BCC	1100°C	6-3
	Co _{22.5} Fe _{22.5} Ni _{22.5} -Ti ₁₀ -Mn _{22.5}	fcc Laves	1000°C	6-1
	CoFeNi-Ti-Mn	fcc Laves	1000°C	6-1
	Co ₂₀ Cr ₅ Fe ₂₀ Ni ₂₀ -Ti ₁₅ -Mn ₂₀	fcc Laves	1000°C	6-1
Co ₁₈ Cr ₁₈ Fe ₁₈ Ni ₁₈ -Ti ₁₀ -Mn ₁₈	fcc σ A12	1000°C	6-1	
Co ₁₇ Cr ₁₇ Fe ₁₇ Ni ₁₇ -Ti ₁₅ -Mn ₁₇	fcc Laves A12	1000°C	6-1	

Table 6-2

Nominal composition produced in this study.

Alloy (at.%)	Co	Ni	Al	Ti	Cr	Fe	Mn
#1	42.5	42.5	7.5	7.5	-	-	-
#2	38.3	38.3	7.5	7.5	2.8	2.8	2.8
#3	34.0	34.0	7.5	7.5	5.7	5.7	5.7
#4	25.5	25.5	7.5	7.5	11.3	11.3	11.3
#5	17.0	17.0	7.5	7.5	17.0	17.0	17.0
#6	32.0	32.0	15.0	15.0	2.0	2.0	2.0
#7	25.3	32.6	19.2	7.9	2.1	4.1	8.8

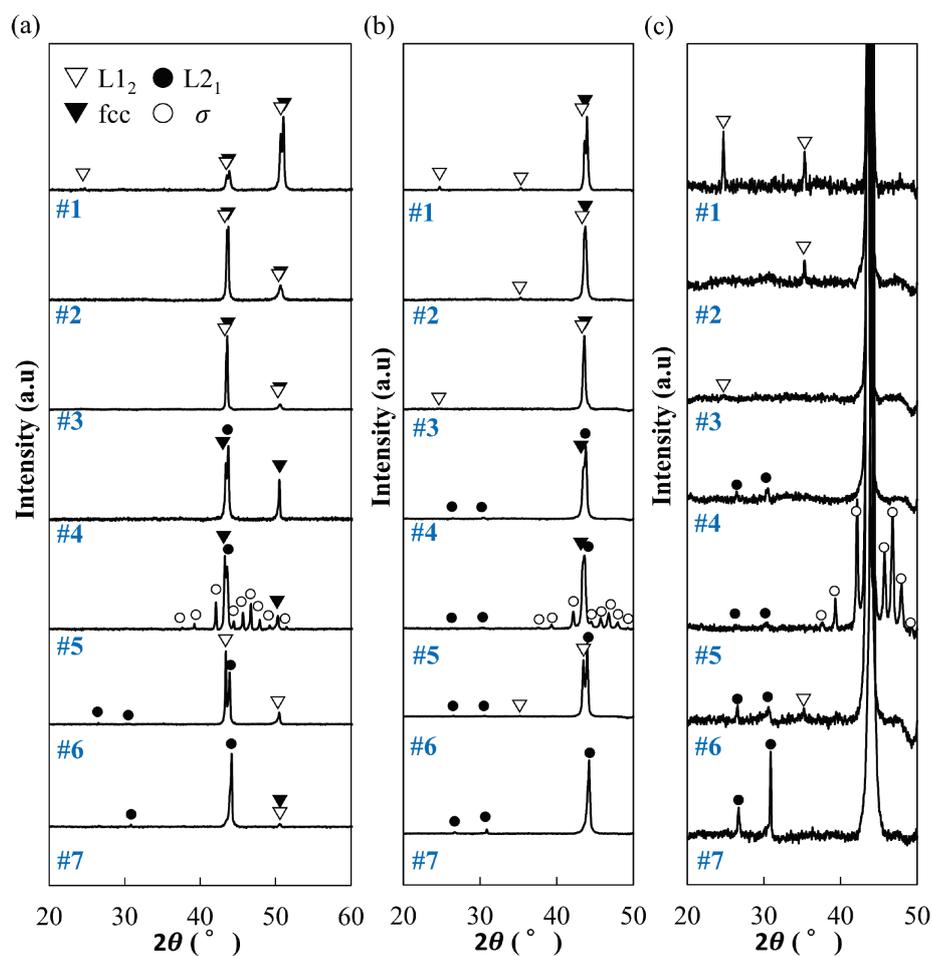


Figure 6-1

XRD profiles of alloys annealed for 168 hours at 1000°C. (a) is XRD profile measured by the XRD instrument with the Johansson Monochromator (“Smart lab”). (b) and (c) are overview and high-magnification profiles by the instrument with two anti-scattered slits (“X’pert PRO MPD”).

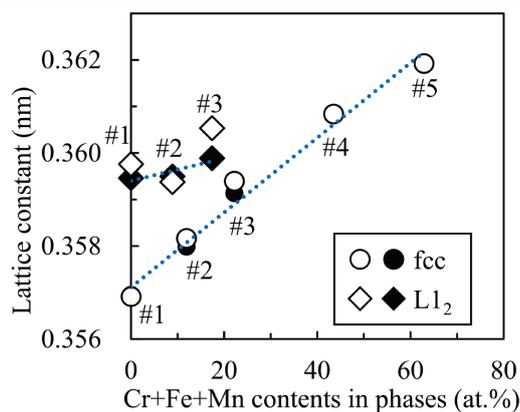


Figure 6-2

Lattice constant change with the Cr + Fe + Mn content in (a) fcc and (b) L₁₂ phases, respectively. Black plots are calculated from the XRD instrument with the Johansson Monochromator (“Smart lab”), White plots are done from the instrument with two anti-scattered slits (“X’ pert PRO MPD”).

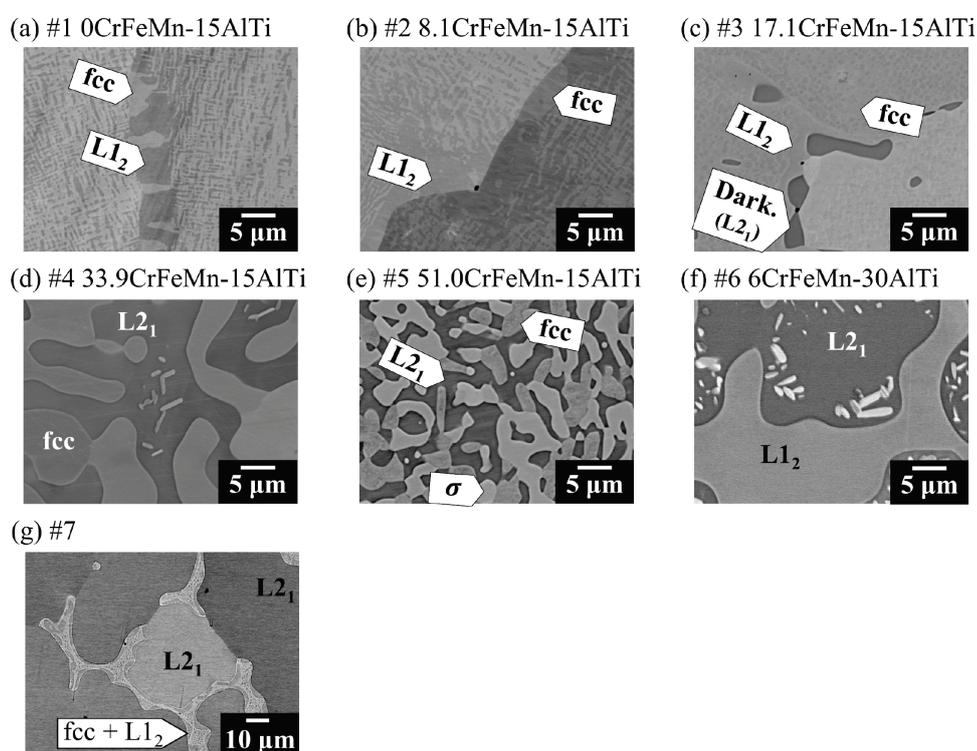


Figure 6-3

Backscattered electron images of alloys annealed for 168 hours at 1000°C.

Table 6-4

Analyzed phase composition (at.%) in alloys annealed for 168 hours at 1000°C.

No.	at.%	Co	Ni	Al	Ti	Cr	Fe	Mn	Co+Ni	Al+Ti
#1	Alloy.	43.0	42.7	6.3	8.0	-	-	-	85.7	14.3
	fcc	50.7	38.3	5.5	5.5	-	-	-	89.0	11.0
	L1 ₂	29.2	49.5	8.8	12.5	-	-	-	78.7	21.3
#2	Alloy.	38.1	38.5	6.5	8.0	3.0	2.9	3.0	76.6	14.5
	fcc	44.7	33.0	5.6	4.8	4.1	4.0	3.8	77.7	10.4
	L1 ₂	31.3	43.6	8.1	11.8	1.6	1.7	1.9	74.9	19.9
#3	Alloy.	32.9	34.8	6.6	8.3	5.6	5.9	5.9	67.7	14.9
	fcc	36.4	29.9	5.8	5.7	7.2	8.1	6.9	66.3	11.5
	L1 ₂	29.6	40.3	7.5	12.5	2.7	3.8	3.6	69.9	20.0
	Dark. (L2 ₁)	25.3	32.6	19.2	7.9	2.1	4.1	8.8	57.9	27.1
#4	Alloy.	24.3	25.8	7.5	8.9	11.0	10.7	11.8	50.1	16.4
	fcc	26.4	22.7	2.6	4.8	15.8	15.6	12.1	49.1	7.4
	L2 ₁	22.2	28.8	15.4	14.5	3.2	4.9	11.0	51.0	29.9
#5	Alloy.	16.8	17.8	6.9	8.3	18.0	16.0	16.2	34.6	15.2
	fcc	16.8	15.0	2.4	2.9	17.8	24.8	20.3	31.8	5.3
	L2 ₁	19.5	27.3	15.9	15.3	3.2	6.2	12.6	46.8	31.2
	σ	14.5	7.0	0.9	3.6	33.6	23.2	17.2	21.5	4.5

(Table 6-4 continued)

No.	at.%	Co	Ni	Al	Ti	Cr	Fe	Mn	Co+Ni	Al+Ti
	Alloy.	32.3	32.3	13.3	15.8	2.1	2.0	2.2	64.6	29.1
#6	L1 ₂	33.3	38.6	6.8	15.9	2.1	2.1	1.2	71.9	22.7
	L2 ₁	30.7	25.1	21.1	15.6	1.9	2.1	3.5	55.8	36.7
	Alloy.	26.2	32.6	16.6	8.7	2.4	4.4	9.1	58.8	25.3
#7	L2 ₁	24.9	31.9	19.0	8.4	1.9	4.1	9.8	56.8	27.4
	fcc + L1 ₂ ?	33.8	32.7	6.3	7.9	5.6	6.9	6.8	66.5	14.2

※ Alloy. = Alloy Composition

Dark. = Phase with the darkest contrast

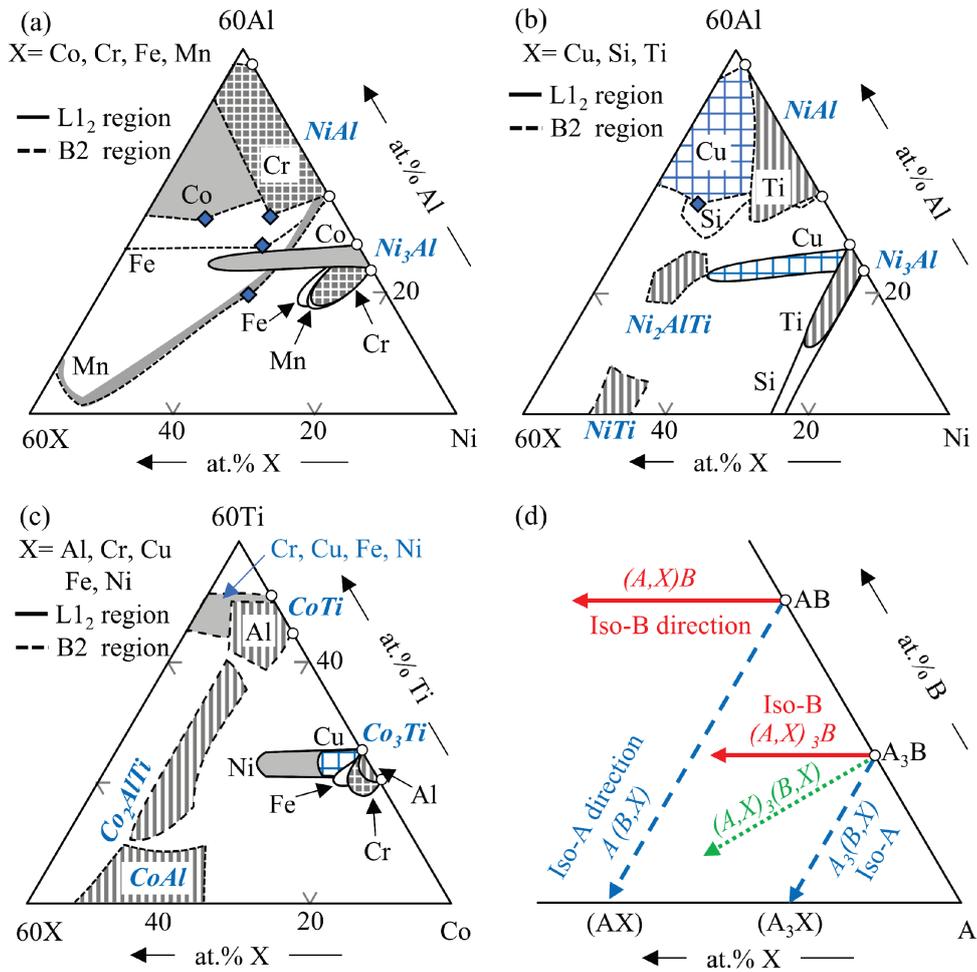


Figure 6-4

Schematic substitution behavior of the third element X for the L_{12} and B_2 compounds in the Ni-Al-X or Co-Ti-X ternary system. (a) shows that of Co, Cr, Fe and Mn, while (b) does that of Cu, Si and Ti in the Ni-Al-X system. (c) shows that of Al, Cr, Cu, Fe and Ni in the Co-Ti-X system. (d) shows the substitution behavior by judging from the extension direction of solubility lobe of X in the A-B-X ternary system. This figure was made from the phase equilibrium data in Ref. [6-11~23].

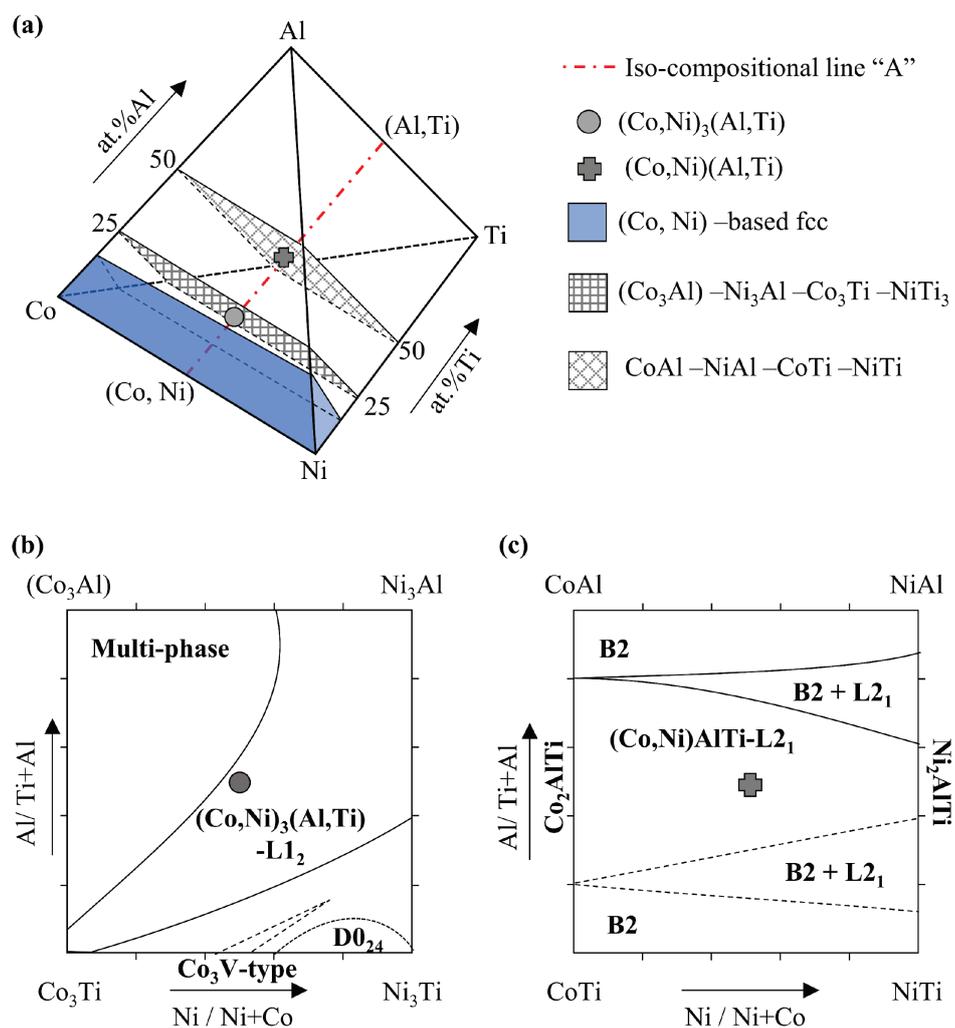


Figure 6-5

(a) Schematic illustration of the Co-Ni-Al-Ti quaternary tetrahedron. (b) the cross-section of (Co_3Al) - Ni_3Al - Ni_3Ti - Co_3Ti . (c) the cross-section of CoAl - NiAl - NiTi - CoTi . The compositional line "A" indicates the iso-compositional line from Co-50at.%Ni to Al-50at.%Ti. This figure was made from the information of phase equilibrium in Ref. [6-24~27].

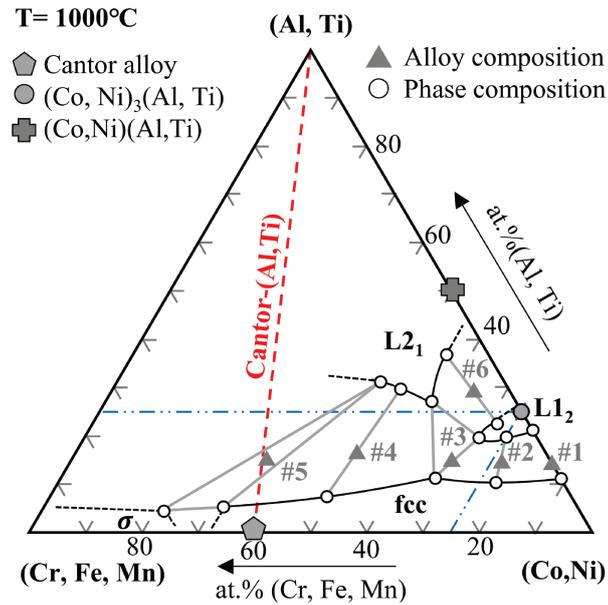


Figure 6-6

Phase relationship between fcc, the L1₂ and L2₁ phases in alloys #1~#6 at 1000 °C. Phase composition is projected on an equiatomic (Co, Ni)- (Al, Ti) - (Cr, Fe, Mn) cross-section of septenary phase diagram.

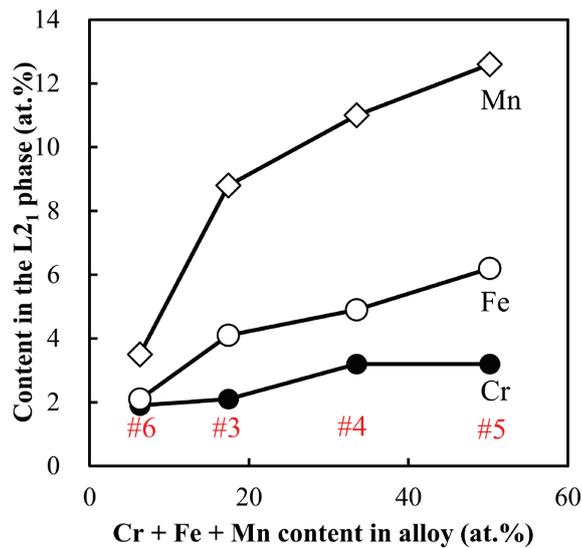


Figure 6-7

Relationship between the Cr, Fe and Mn contents in the L2₁ phases and (Cr,Fe,Mn) contents in alloy composition.

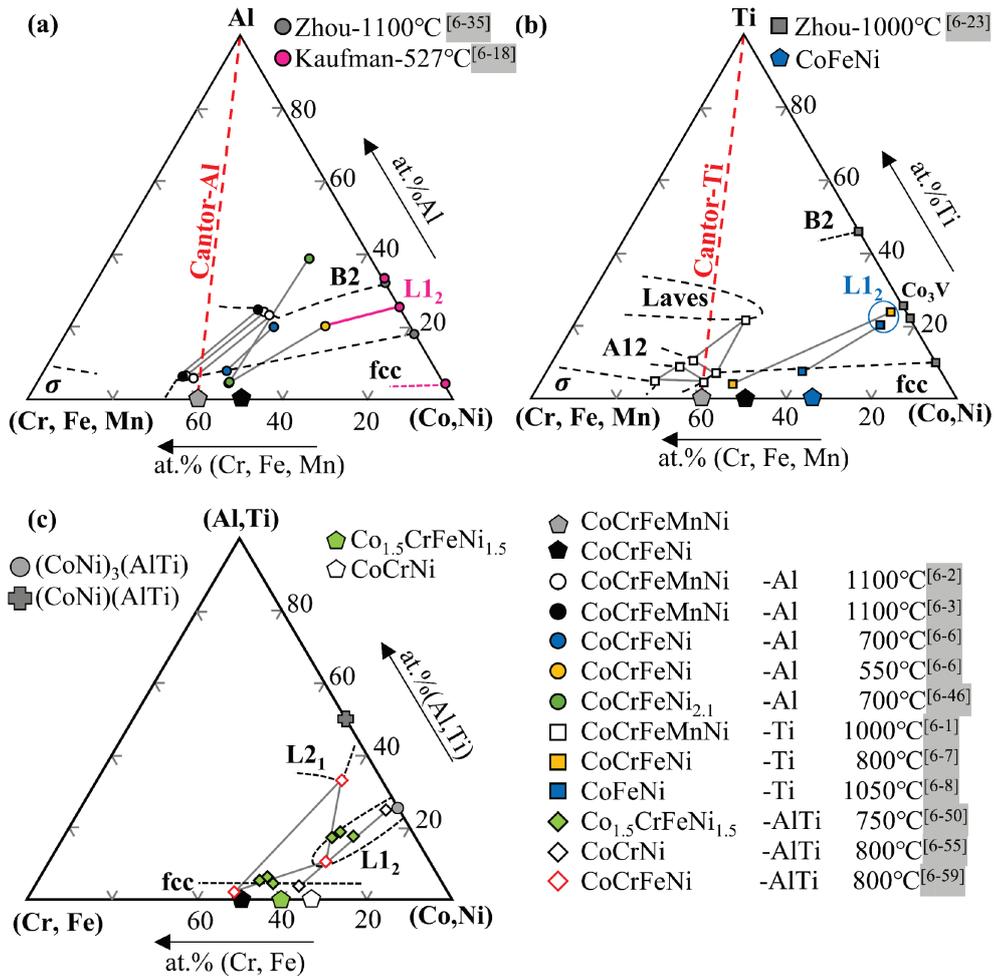


Figure 6-8

Phase relationship diagrams in (a) the (Co,Ni)-Al-(Cr,Fe,Mn), (b) the (Co,Ni)-Ti-(Cr,Fe,Mn) and (c) the (Co,Ni)-(Al,Ti)-(Cr,Fe) systems. Various results of the Cantor-derivative alloys are projected to the corresponding cross-section whose apexes are equiatomic ratio.

参考文献

- [6-1] Yamanaka, S., Ikeda, K., & Miura, S. (2021). The effect of titanium and silicon addition on phase equilibrium and mechanical properties of CoCrFeMnNi-based high entropy alloy. *Journal of Materials Research*, 36(10), 2056–2070.
- [6-2] Cao, C. M., Xu, J., Tong, W., Hao, Y. X., Gu, P., & Peng, L. M. (2019). Creep behaviour and microstructural evolution of $Al_xCrMnFeCoNi$ high-entropy alloys. *Materials Science and Technology*, 35(10), 1283–1290.
- [6-3] Kim, W. J., Jeong, H. T., Park, H. K., Park, K., Na, T. W., & Choi, E. (2019). The effect of Al to high-temperature deformation mechanisms and processing maps of $Al_{0.5}CoCrFeMnNi$ high entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 802, 152–165.
- [6-4] He, J. Y., Liu, W. H., Wang, H., Wu, Y., Liu, X. J., Nieh, T. G., & Lu, Z. P. (2014). Effects of Al addition on structural evolution and tensile properties of the FeCoNiCrMn high-entropy alloy system. *Acta Materialia*, 62(1), 105–113.
- [6-5] Gwalani, B., Soni, V., Lee, M., Mantri, S. A., Ren, Y., & Banerjee, R. (2017). Optimizing the coupled effects of Hall-Petch and precipitation strengthening in a $Al_{0.3}CoCrFeNi$ high entropy alloy. *Materials and Design*, 121, 254–260.
- [6-6] Gwalani, B., Soni, V., Choudhuri, D., Lee, M., Hwang, J. Y., Nam, S. J., Ryu, H., Hong, S. H., & Banerjee, R. (2016). Stability of ordered $L1_2$ and B2 precipitates in face centered cubic based high entropy alloys - $Al_{0.3}CoFeCrNi$ and $Al_{0.3}CuFeCrNi_2$. *Scripta Materialia*, 123, 130–134.
- [6-7] Han, B., Wei, J., Tong, Y., Chen, D., Zhao, Y., Wang, J., He, F., Yang, T., Zhao, C., Shimizu, Y., Inoue, K., Nagai, Y., Hu, A., Liu, C. T., & Kai, J. J. (2018). Composition evolution of gamma prime nanoparticles in the Ti-doped CoFeCrNi high entropy alloy. *Scripta Materialia*, 148, 42–46.
- [6-8] Chu, C., Hao, L., Chen, W., Xiong, W., Niu, J., & Fu, Z. (2022). Phase transformations and mechanical behavior in a non-equiatomic $Ti_{10}Fe_{30}Co_{30}Ni_{30}$ medium-entropy alloy. *Materials Science and Engineering A*, 832.
- [6-9] Cullity, B. D. & Stock, S. R. (2001). *Elements of X-ray Diffraction 3rd Edition*. Prentice Hall, New Jersey.
- [6-10] Villars, P. & Cenzual, K., Pearson's Crystal Data - Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (on DVD, Release 2014/15), ASM International, Ohio
- [6-11] Ochiai S., Oya Y., & Suzuki T. (1984). Alloying behaviour of Ni_3Al , Ni_3Ga , Ni_3Si and Ni_3Ge . *Acta Metallurgica*, 32(2), 289–298.
- [6-12] Liu, Y. I., Takasugi, T., & Izumi, O. (1986). Alloying Behavior of Co_3Ti . *Metallurgical transactions. A*, 17A, 1433–1439.
- [6-13] Raghavan, V. (2006). Al-Mn-Ni (aluminum-manganese-nickel). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 27(5), 493–496.
- [6-14] Raghavan, V. (2005). Al-Ni-Si (Aluminum-Nickel-Silicon). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 26(3), 262–267.
- [6-15] Grushko, B., Kowalski, W., Pavlyuchkov, D., Przepiórzyński, B., & Surowiec, M. (2008). A contribution to the Al-Ni-Cr phase diagram. *Journal of Alloys and Compounds*, 460(1–2), 299–304.
- [6-16] Cheng, G. H., & Dayananda, M. A. (1979). Multiphase Diffusion in Fe-Ni-Al System at 1000°C: I. Diffusion Structures and Diffusion Paths. *Metallurgical Transactions. A*, 10A, 1407–1414.
- [6-17] Schuster, J. C., Pan, Z., Liu, S., Weitzer, F., & Du, Y. (2007). On the constitution of the ternary system Al-Ni-Ti. *Intermetallics*, 15(9), 1257–1267.
- [6-18] Villars, P., Prince, A. & Okamoto, H. (1995). *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams, vol. 3, 1st edn*. ASM international, Ohio.
- [6-19] Raghavan, V. (2005). Al-Co-Ti (Aluminum-Cobalt-Titanium). *Journal of Phase Equilibria & Diffusion*, 26(2), 175–177.
- [6-20] Wang, Y. M., Liu, H. S., Zhang, L. G., Zheng, F., & Jin, Z. P. (2006). The isothermal section of the Co-Cu-Ti ternary system at 1023 K by using diffusion triple technique. *Materials Science and Engineering A*, 431(1–2), 184–190.
- [6-21] Zhou, P., Peng, Y., Hu, B., Liu, S., Du, Y., Wang, S., Wen, G., & Xie, W. (2013). A thermodynamic description of the Co-Cr-Ti ternary system over the entire composition and temperature range. *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 41, 42–49.
- [6-22] Pan, Y., Chen, C., Du, Y., Yuan, C., & Luo, F. (2017). Experimental Investigation and Thermodynamic Calculations of the Co-Fe-Ti System. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 38(1), 5–16.

-
- [6-23] Zhou, C., Guo, C., Li, C., & Du, Z. (2018). Experimental determination and thermodynamic assessment of the Co–Ni–Ti system. *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 63, 61–76.
- [6-24] Kawatsu S., Oya, Y., & Suzuki T. (1981). L1₂ Continuous Slid Solution of the Pseudo-Binary System Ni₃Al-Co₃Ti. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, 21, B336.
- [6-25] Mishima Y., Lee Elmer H., & Liu C. T. (1995). Microstructure, Phase Constitution and Tensile Properties of Co-Ni-Ti-Al Base Multi-Phase Intermetallic Alloys. *Materials Transactions*, 36(8), 1031–1040.
- [6-26] Ishikawa, K., Mitsui, H., Ohnuma, I., Kainuma, R., Aoki, K., & Ishida, K. (2002). Ordering and phase separation of BCC aluminides in (Ni, Co)-Al-Ti system. In *Materials Science and Engineering*.
- [6-27] Cui, C. Y., Gu, Y. F., Ping, D. H., & Harada, H. (2008). Phase constituents in Ni-Al-Co-Ti quaternary alloys. *Intermetallics*, 16(7), 910–916.
- [6-28] Omori, T., Sutou, Y., Oikawa, K., Kainuma, R., & Ishida, K. (2006). Shape memory and magnetic properties of Co-Al ferromagnetic shape memory alloys. *Materials Science and Engineering A*, 438–440, 1045–1049.
- [6-29] Cerri, A., Schonfeld, B., & Kostorz, G. (1990). Decomposition kinetics in Ni-Ti alloys. *Physical Review B*, 42(1), 958–960.
- [6-30] Garay-Reyes, C. G., Hernández-Santiago, F., Cayetano-Castro, N., López-Hirata, V. M., García-Rocha, J., Hernández-Rivera, J. L., Dorantes-Rosales, H. J., & Cruz-Rivera, J. J. (2013). Study of phase decomposition and coarsening of γ' precipitates in Ni-12 at.% Ti alloy. *Materials Characterization*, 83, 35–42.
- [6-31] Okamoto, H. (2010), *DESK Handbook: Phase diagram for Binary Alloys, 2nd edn*. ASM international, Ohio
- [6-32] Villars, P., Prince, A. & Okamoto, H. (1995). *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams, vol. 7, 1st edn*. ASM international, Ohio.
- [6-33] Jia, C. C., Ishida, K., & Nishizawa, T. (1994). Partition of Alloying Elements between γ (A1), γ' (L1₂), and β (B2) Phases in Ni-Al Base Systems. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 25A, 473–483.
- [6-34] Kainuma, R., Ise, M., Ishikawa, K., Ohnuma, I., & Ishida, K. (1998). Phase equilibria and stability of the B2 phase in the Ni-Mn-Al and Co-Mn-Al systems. *Journal of Alloys and Compounds*, 269, 173–180.
- [6-35] Zhou, Y., Nash, P., Bessa, S. M., Ferrigatto, G. T., Madureira, B. S. V. P., Magalhães, A. S., Oliveira, A., Pereira, G. C., Ribeiro, L. G., dos Santos, L. P., da Silva, A. A., Silva, J. D., Silva, A. G., de Souza, J. M., Torres, Y. S., da Silva, R. L., & de Cunha, B. F. R. F. (2017). Phase Equilibria in the Al-Co-Ni Alloy System. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 38(5), 630–645.
- [6-36] Sinha A. K. (1969). Close-Packed Ordered AB₃ Structures in Ternary Alloys pf Certain Transition Metals. *Transactions of the Metallurgical Society of AME*, 245, 911-917.
- [6-37] Otto, F., Dlouhý, A., Somsen, C., Bei, H., Eggeler, G., & George, E. P. (2013). The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *Acta Materialia*, 61(15), 5743–5755.
- [6-38] Gludovatz B., Hohenwarter A., Catoor D., Chang E. H., George E. P., & Ritchie R. O. (2014). A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications. *Science*, 345(6201), 1153–1158.
- [6-39] Laplanche, G., Kostka, A., Horst, O. M., Eggeler, G., & George, E. P. (2016). Microstructure evolution and critical stress for twinning in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy. *Acta Materialia*, 118, 152–163.
- [6-40] Hu, K., Huang, X. M., Lu, J., Liu, H. S., Cai, G. M., & Jin, Z. P. (2018). Measurement of phase equilibria in Ti-Co-Pt ternary system. *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 60, 191–199.
- [6-41] Villars, P., Prince, A. & Okamoto, H. (1995). *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams, vol. 4, 1st edn*. ASM international, Ohio.
- [6-42] Wang, Z. G., Zhou, W., Fu, L. M., Wang, J. F., Luo, R. C., Han, X. C., Chen, B., & Wang, X. D. (2017). Effect of coherent L1₂ nanoprecipitates on the tensile behavior of a fcc-based high-entropy alloy. *Materials Science and Engineering A*, 696, 503–510.
- [6-43] Choudhuri, D., Alam, T., Borkar, T., Gwalani, B., Mantri, A. S., Srinivasan, S. G., Gibson, M. A., & Banerjee, R. (2015). Formation of a Huesler-like L21 phase in a CoCrCuFeNiAlTi high-entropy alloy. *Scripta Materialia*, 100, 36–39.
- [6-44] Jones, N. G., Frezza, A., & Stone, H. J. (2014). Phase equilibria of an Al_{0.5}CrFeCoNiCu high entropy alloy. *Materials Science and Engineering A*, 615, 214–221.
-

-
- [6-45] Basu, I., Ocelík, V., & de Hosson, J. T. M. (2018). Size dependent plasticity and damage response in multiphase body centered cubic high entropy alloys. *Acta Materialia*, 150, 104–116.
- [6-46] Shi, P., Ren, W., Zheng, T., Ren, Z., Hou, X., Peng, J., Hu, P., Gao, Y., Zhong, Y., & Liaw, P. K. (2019). Enhanced strength–ductility synergy in ultrafine-grained eutectic high-entropy alloys by inheriting microstructural lamellae. *Nature Communications*, 10(1).
- [6-47] Wani, I. S., Bhattacharjee, T., Sheikh, S., Lu, Y. P., Chatterjee, S., Bhattacharjee, P. P., Guo, S., & Tsuji, N. (2016). Ultrafine-grained AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high-entropy alloy. *Materials Research Letters*, 4(3), 174–179.
- [6-48] Xiong, T., Zheng, S., Pang, J., & Ma, X. (2020). High-strength and high-ductility AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high-entropy alloy achieved via precipitation strengthening in a heterogeneous structure. *Scripta Materialia*, 186, 336–340.
- [6-49] Chang, Y. J., & Yeh, A. C. (2015). The evolution of microstructures and high temperature properties of Al_xCo_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_y high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 653, 379–385.
- [6-50] Stepanov, N. D., Shaysultanov, D. G., Tikhonovsky, M. A., & Zherebtsov, S. V. (2018). Structure and high temperature mechanical properties of novel non-equiatom Fe-(Co, Mn)-Cr-Ni-Al-(Ti) high entropy alloys. *Intermetallics*, 102, 140–151.
- [6-51] Li, Z., Zhao, P., Lu, T., Feng, K., Tong, Y., Sun, B., Yao, N., Xie, Y., Han, B., Zhang, X., & Tu, S. (2023). Effects of post annealing on the microstructure, precipitation behavior, and mechanical property of a (CoCrNi)₉₄Al₃Ti₃ medium-entropy alloy fabricated by laser powder bed fusion. *Journal of Materials Science and Technology*, 135, 142–155.
- [6-52] Wang, J., Zou, J., Yang, H., Dong, X., Cao, P., Liao, X., Liu, Z., & Ji, S. (2023). Ultrastrong and ductile (CoCrNi)₉₄Ti₃Al₃ medium-entropy alloys via introducing multi-scale heterogeneous structures. *Journal of Materials Science and Technology*, 135, 241–249.
- [6-53] Yi, H. L., Wei, D., Xie, R. Y., Zhang, Y. F., & Kato, H. (2021). A strategy for enhancing the mechanical property of the precipitation-strengthened medium-entropy alloy. *Materials Science and Engineering A*, 819.
- [6-54] Zhao, Y. L., Yang, T., Tong, Y., Wang, J., Luan, J. H., Jiao, Z. B., Chen, D., Yang, Y., Hu, A., Liu, C. T., & Kai, J. J. (2017). Heterogeneous precipitation behavior and stacking-fault-mediated deformation in a CoCrNi-based medium-entropy alloy. *Acta Materialia*, 138, 72–82.
- [6-55] Yang, T., Zhao, Y. L., Tong, Y., Jiao, Z. B., Wei, J., Cai, J. X., Han, X. D., Chen, D., Hu, A., Kai, J. J., Lu, K., Liu, Y., & Liu, C. T. (2018). Multicomponent intermetallic nanoparticles and superb mechanical behaviors of complex alloys. *Science*, 362, 933–937.
- [6-56] Yang, J., Liang, C., Wang, C., Huang, J., Qiu, B., Liang, M., Liu, W., Xie, Y., Zhang, K., & Zhou, S. (2022). Improving mechanical properties of (Co_{1.5}FeNi)_{88.5}Ti₆Al₄R_{1.5} (R = Hf, W, Nb, Ta, Mo, V) multi-component high-entropy alloys via multi-stage strain hardening strengthening. *Materials and Design*, 222.
- [6-57] Qi, W., Wang, W., Yang, X., Zhang, G., Ye, W., Su, Y., Li, Y., & Chen, S. (2022). Effects of Al and Ti co-doping on the strength-ductility- corrosion resistance of CoCrFeNi-AlTi high-entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 925.
- [6-58] He, J. Y., Wang, H., Wu, Y., Liu, X. J., Mao, H. H., Nieh, T. G., & Lu, Z. P. (2016). Precipitation behavior and its effects on tensile properties of FeCoNiCr high-entropy alloys. *Intermetallics*, 79, 41–52.
- [6-59] He, J. Y., Wang, H., Huang, H. L., Xu, X. D., Chen, M. W., Wu, Y., Liu, X. J., Nieh, T. G., An, K., & Lu, Z. P. (2016). A precipitation-hardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties. *Acta Materialia*, 102, 187–196.
- [6-60] Daoud, H. M., Manzoni, A. M., Wanderka, N., & Glatzel, U. (2015). High-Temperature Tensile Strength of Al₁₀Co₂₅Cr₈Fe₁₅Ni₃₆Ti₆ Compositionally Complex Alloy (High-Entropy Alloy). *JOM*, 67(10), 2271–2277.
- [6-61] Chang, Y. J., & Yeh, A. C. (2018). The formation of cellular precipitate and its effect on the tensile properties of a precipitation strengthened high entropy alloy. *Materials Chemistry and Physics*, 210, 111–119.
- [6-62] Wang, Z., Genc, A., & Baker, I. (2017). Direct versus indirect particle strengthening in a strong, ductile FeNiMnAlTi high entropy alloy. *Materials Characterization*, 132, 156–161.
- [6-63] Wang, Z., Wu, M., Cai, Z., Chen, S., & Baker, I. (2016). Effect of Ti content on the microstructure and mechanical behavior of (Fe₃₆Ni₁₈Mn₃₃Al₁₃)_{100-x}Ti_x high entropy alloys. *Intermetallics*, 75, 79–87.
- [6-64] Munitz, A., Meshi, L., & Kaufman, M. J. (2017). Heat treatments' effects on the microstructure and mechanical properties of an equiatom Al-Cr-Fe-Mn-Ni high entropy alloy. *Materials Science and Engineering A*, 689, 384–394.
-

第7章 総括

本論文では、多元系高濃度固溶体基複相合金に対する成分元素選択指針の構築を目的に、ハイエントロピー合金における構成相の相安定性の支配要因について熱力学的観点から考察を行い、多元系とサブシステム間における相安定性、及び相平衡の関係性について論じた。以下に各章の概要を示す。

第2章では、CALPHADアプローチに基づき、多元系高濃度固溶体の主たる相安定性支配要因について検討し、サブシステムの状態図情報を多元系に外挿することで多元系状態図を類推する Phase diagram inspection 法の熱力学的妥当性について論じた。エンドメンバー項、混合エンタルピー ΔH_{mix} 項、混合エントロピー ΔS_{conf} 項が多元系高濃度固溶体の自由エネルギー曲線に与える寄与を概算し、エンドメンバーと二元素の相互作用 $\sum_{i=A}^N \sum_{j>i} \Omega_{i,j} x_i x_j$ が自由エネルギー曲線に大きな寄与を与え得ることを明確にした(式(16))。これらの考察から、Phase diagram inspection 法には「多元系高濃度固溶体の自由エネルギー曲線の主たる支配要素を実験状態図から間接的に評価する」という熱力学的妥当性を与えられた。

第3章では、Phase diagram inspection 法を簡便に行う二次元チャート「拡張 Pettifor マップ」の作成、及び多元系高濃度固溶体の状態図的本質に基づいた五元系等モル固溶体の探索方針の提案を行った。「二元一次固溶体の相安定性を評価する」パラメータとして、二元一次固溶体の結晶構造とその最大固溶量を着想した。1,400種を超える二元系実験状態図からこれらのパラメータを取得し、Pettifor 型結晶構造図にプロットした(「拡張 Pettifor マップ」 Fig.3-6)。拡張 Pettifor マップを用いて既報五元系等モル合金の相安定性解釈を行った結果、多元系高濃度固溶体の形成は二元一次固溶体における溶媒と溶質の関係性で整理可能なことを見出し、五元系等モル固溶体を作製するための探索方針として、以下の三つを提案した。

1. 連続固溶体形成傾向にある元素5つ (“5”型)
2. 連続固溶体形成傾向にある元素4つ +

それぞれに 20at.%以上固溶可能な元素 1つ (“4+1”型)

3. 連続固溶体形成傾向にある元素 3つ +

それぞれに 40at.%以上固溶可能な元素 2つ (“3+2”型)

この探索指針に基づき、成分元素を選択し、合金探索を行った結果、これまでに報告されてこなかった“3+2”型の特徴を持つ合金 2種の作製に成功した。

第4章では、強化相候補である多元系金属間化合物の安定化要因を理解し、その探索方法を模索するため、 $\text{Ni}_3\text{Al-L1}_2$ に置換可能な複数種類の元素を組み合わせることで多元系 L1_2 化合物を作製し、その安定性をサブシステム化合物との関係性から論じた。 $\text{Ni}_3\text{Al-L1}_2$ に対して Co、W、Mo、 X(=Ta or Nb) を添加した六元系で、 $(\text{Co}, \text{Ni})_3(\text{Al}, \text{W}, \text{Mo}, \text{X})\text{-L1}_2$ の作製に成功した。また、文献調査の結果より、Ni-Al、Co-Al、Co-W、及び Co-X 二元系で L1_2 形成傾向があることが明らかとなった。これらの結果に基づく熱力学的な考察から、同種の二元化合物の形成傾向を持つ元素組を複数組み合わせることは、自由エネルギー曲線のベースライン(すなわち、エンドメンバー項の要素)が他の競合相よりエネルギー的に有利になることが示唆された。この有利なベースラインに対して、さらに ΔH_{mix} や ΔS_{conf} の要素が寄与するため、多元系でも化合物相が高い安定性を有することが考えられる。従って、同種の二元化合物を形成する成分元素組を明示した従来の Pettifor マップが多元系金属間化合物の探索指針として期待される。これらの知見に基づいて、拡張 Pettifor マップで高濃度固溶体を探索し、それに導入可能な化合物を従来 Pettifor マップで予測する「Pettifor マップを用いた High-entropy alloy design スキーム」を提案した。

第5章では、CoCrFeMnNi合金に添加元素 X(=Ti or Si) を添加した際の相平衡を調査し、実際に多元系高濃度固溶体に導入される第二相の安定性について論じた。実験結果より、CoCrFeMnNi合金に対する Ti添加で σ 相、Laves相、 A12 相が安定化し、Si添加で A13 相が安定化することが明らかとなった。実験で得られた構成相の関係を明確に整理するために、サブシステム状態図の相構成に基づく投影組成断面の選択法を提案し、本章で得られた多元系の相構成情報

を等モル(Co,Fe,Mn,Ni)、Cr、Xを頂点とする擬三元系状態図に投影し、整理した。見いだされた第二相のうち、 σ 相とLaves相は、第4章で取り扱った $L1_2$ 相のように、二元系で頻出の化合物であったことから、二元素間に働く強い化合物形成傾向(すなわち、エンドメンバー項の要素)がその安定性に大きく寄与したことが想定される。一方、 $A12 \cdot A13$ 相に関しては三元系における中間相の存在や同一結晶構造を持つMn固溶体の安定性から、複数の構成元素間に働く安定化作用(すなわち、 ΔH_{mix} 、及び ΔS_{conf})がその安定性に大きく作用したことが示唆された。

第6章では、多元系とサブシステム間での相平衡の関係を論じるために、AlとTiを共添加したCoCrFeMnNi合金におけるfcc- $L1_2$ - $L2_1$ 三相平衡を調査した。サブシステム状態図に基づく考察から、Ni-Al、Ni-Ti、Co-Al、Co-Tiの間には強い $L1_2$ 形成傾向があることを確認し、これがAlとTiの共添加で $L1_2$ 相が安定化することの本質であると結論付けた。また、この合金系におけるfcc- $L1_2$ 二相平衡は低Al・Ti領域で高い安定性を有する $L2_1$ 相によって支配されることを見出し、この合金系のサブシステムであるNi-Al-X三元系におけるfcc- $L1_2$ -B2相平衡と同じ描像であることを確認した。このように、多元系の相平衡に関してもサブシステム状態図の描像を継承することが明らかとなったため、本研究で提案するサブシステム状態図に基づく成分元素選択に強い有効性が期待された。

ハイエントロピー合金における相平衡は、そのサブシステムの構成相の相安定性に強く影響されることが本研究によって明示された。本研究で得られた知見や提案した手法は、非常に膨大な構成元素組合せ数を有するハイエントロピー合金の成分元素の高速スクリーニングや、合金設計戦略の立案に有用であり、優れた強度-延性バランスを有する多元系高濃度固溶体基複相合金の開発を強力にアシストするものとなるだろう。

謝辞

本学位論文を執筆、及び研究の遂行にあたり、北海道大学 三浦誠司教授に長きにわたり、並々ならぬご指導・ご鞭撻を頂きましたことに感謝申し上げます。加えて、北海道大学 池田賢一 准教授、及び滝沢聡 助教に多大なご助言を頂きましたことをここに謝します。また、当該研究室の学生の皆様には常日頃からのサポートを賜りました。

本研究は、JST 次世代研究者挑戦的研究プログラム JPMJSP2119 の支援を受けたものです。また、北海道大学 ナノ・マイクロマテリアル分析研究室、高エネルギー超強力 X 線回折室、光電子分光分析研究室による技術的支援を受けました。この場を借りて、感謝申し上げます。

改めて、本研究の遂行にあたり、ご指導・ご協力頂いた皆様に、感謝いたします。
