

新しい構造材料「高エントロピー合金」の強度の実験的決定に成功

概要

多種類の元素を等原子量もしくはほぼ等原子量含む合金は近年「高エントロピー合金」と名付けられ、優れた高温強度、極めて遅い拡散速度などの特異な物理特性を示すため、学術的にも工業的にも注目されています。中でも、今回扱ったクロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケルがそれぞれ 20%ずつ含まれる等原子量高エントロピー合金(CrMnFeCoNi 合金)は、温度低下とともに強度が増加するだけでなく、延性および破壊靱性が劇的に向上するという、従来金属材料では考えられないような力学特性を示します。

高エントロピー合金と呼ばれるのは、多種の原子が結晶格子に乱雑に振り分けられ(つまり配置エントロピー¹が高く)、安定な固溶体²が形成されると考えられているからです。銅やアルミニウムなどの純金属は一般的に強度が低いため、構造材料として実用するためには、異種元素を加え強化する必要があります。このような強化法は固溶強化と呼ばれ、高エントロピー合金も同様に固溶強化によって強度が高くなっていると考えられます。しかし、現在用いられている固溶強化理論は溶質が数%程度で2種の金属からなる合金を前提としているため、等原子量合金では合金の強化量を予測・評価することは困難です。またバルク単結晶が得られないため、高エントロピー合金の強度を実際に確かめることはできませんでした。

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻/構造材料元素戦略研究拠点の乾晴行教授、岡本範彦助教らのグループと米国オークリッジ国立研究所の E.P. George 教授らは、CrMnFeCoNi 系等原子量高エントロピー合金の多結晶材から 1~10 μm 程度の単結晶を微細加工し、圧縮変形試験を実施することでバルク強度を評価することに世界に先駆けて成功しました。その結果、合金を構成するニッケルの 10 倍以上もの高い強度を示すことを明らかにしました。今回開発した手法は、他の単結晶育成が困難な金属材料やセラミックス材料にも適用可能であり、広範な構造材料の基礎研究や開発に役立つと期待されます。

金属材料の強化法の一つである固溶強化法は理論的解釈が不十分であり、既存の理論では希薄な二元系合金しか取り扱うことができません。試行的に理論を単純化し、モデルを単純化することで見積もった強度は、本研究確認したバルク強度の実測値に及ばないことがわかりました。これは、高エントロピー合金の結晶中には、既存理論から予測されるよりも大きな結晶格子歪(ひずみ)³が内在することを示唆しています。この種の結晶格子歪が存在するかどうか対立する議論がされてきましたが、本研究成果はこの議論に強い方向性を与えると考えられます。

本研究成果は、2016 年 10 月 24 日(月)に、オンライン科学誌 *Scientific Reports* に掲載されました。

1. 背景

通常、純金属はあまりにも強度が低く簡単に变形してしまうために、高い強度が求められる構造材料に実用されることはありません。純金属に異なる元素を加えた「合金」が使用されるのが一般的です。人類は 5 千年以上前の青銅器時代から、金属に異なるモノ(溶質元素)を加える(合金化)とより強くなるこ

¹ 系の微視的な(原子・分子レベルでの)「乱雑さ」を表す物理量。純金属結晶では、配置エントロピーは零となるが、異種元素を固溶させると配置エントロピーは増大し、等原子量の時に最大となる。

² 異なる金属同士が原子レベルで互いに溶け合った均質な固体。

³ 純金属結晶中では各原子は結晶格子(原子配列の繰返しの単位)の頂点を占有するが、異種元素が固溶した合金では、原子サイズが異なるために結晶格子の頂点から僅かにずれた位置を占有することになる。この原子位置のずれにより、結晶格子中に局所的な歪が生じる。

とを知っていましたが、その強化に関する理論解釈については今でも未熟であると言わざるを得ません。定量的な固溶体強化モデルが提唱されたのはたかだか 70 年ほど前です。その後現在に至るまで、固溶体強化に関する様々な理論が提唱されてきましたが、溶質濃度が数%程度までの希薄な二元系合金にしか適用することができません。

近年、多種類の元素を等原子量もしくはほぼ等原子量含む高濃度多元系合金が、優れた高温強度や極めて遅い拡散速度などの特異な物理特性を示すことが明らかとなり、学術的にも工業的にも注目されています。このような多元系等原子量合金では、多種原子を結晶格子に振り分ける「場合の数」が大きく(つまり配置エントロピーが高く)、合金系のエネルギーが下がり単相の固溶体が形成されると考えられているため、「高エントロピー合金」と呼ばれています。その中でも、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケルがそれぞれ 20% ずつ含まれる等原子量高エントロピー合金(CrMnFeCoNi 合金)は、温度低下とともに強度が増加し、延性および破壊靱性が劇的に向上するという、従来金属材料では考えられないような力学特性を示します。これら高エントロピー合金では、異種元素が高濃度に固溶しているため、固溶強化によって強度が随分高くなっていると考えられます。しかし、希薄二元系合金にしか適用できない既存の固溶強化理論を、希薄二元系合金とは対極にある高エントロピー合金(高濃度多元系合金)に適用するのは不可能であり、その強度を理論予測することはできません。さらに、バルク単結晶が得られないために、強度の実測値すら得られていませんでした。

2. 研究手法・成果

本研究では、CrMnFeCoNi系等原子量高エントロピー合金の多結晶材から任意の結晶方位を有する結晶粒を選び、そこから 1~10 μm 程度のサイズの微小な角状単結晶試料を集束イオンビーム装置⁴で微細加工し(図左下写真)、ナノインデンテーション装置を用いて室温で圧縮変形試験を行いました。圧縮軸方位に関わらず試料サイズが小さくなるとともに、強度がべき乗則に従って増加しています(図左)。様々な純金属について、試料サイズが約 20~30 μm のときの強度がバルク強度に相当することが一般的に知られていることから、このべき乗則の近似曲線を 20~30 μm まで外挿することにより、CrMnFeCoNi系高エントロピー合金のバルク強度が 38 ± 5 MPaであると見積もりました。これは構成する純金属(ニッケル)の 10 倍以上もの高い強度です。

既存の固溶強化理論を高エントロピー合金に直接適用することは不可能ですが、CrMnFeCoNi 五元系合金を仮想的な 2 元系合金に単純化することにより既存理論を適用(=準用)して強度を見積もると、本研究で得られたバルク強度の実測値に及ばないことがわかりました(図右)。これは、高エントロピー合金の結晶中には、既存理論から予測されるよりも大きな結晶格子歪(ひずみ)が内在することを示唆しています。近年、高エントロピー合金中に大きな結晶格子歪が存在するかどうか対立する議論がされてきましたが、本研究成果はこの議論に強い方向性を与えると考えられます。

3. 波及効果

本研究で用いたマイクロピラー試験法は、従来、純金属の強度のサイズ依存性を純粋に学術的な観点から研究するために開発されたものですが、高エントロピー合金以外にも単結晶作製が困難な金属材料やセラミックス材料にも適用できるものであり、広範な構造材料の強度の基礎的理解および材料開発に

⁴ ガリウムなどの低融点金属のイオンを高電圧で加速し、nm オーダーの細い径に集束させたイオンビームにより、微細加工、蒸着や観察など行うことができる装置。

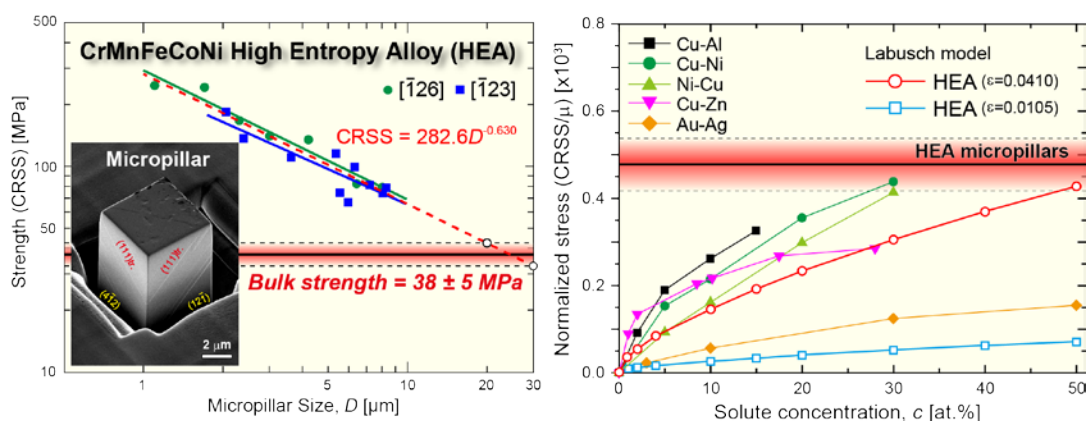
役立つと期待されます。また、高エントロピー合金の固溶強化の解釈を推し進めることにより、希薄二元系合金にしか適用できなかった従来の固溶強化理論を、元素種や溶質濃度に依らないユニバーサルな固溶強化理論に発展させられることが期待されます。

4. 今後の予定

本研究成果により、高エントロピー合金の結晶中には非常に大きな結晶格子歪が内在することが示唆されましたが、これを実証するために、SPring-8の放射光エックス線回折などの実験手法を用いて結晶格子歪量を実測します。

5. 研究プロジェクトについて

本研究は、文部科学省「元素戦略プロジェクト 京都大学構造材料元素戦略研究拠点」、科学技術振興機構「先端的低炭素化技術開発」および日本学術振興会「基盤研究(A)・挑戦的萌芽研究」の一環で実施されました。



<論文タイトルと著者>

タイトル : Size effect, critical resolved shear stress, stacking fault energy and solid solution strengthening in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy

著者 : N.L. Okamoto, S. Fujimoto, Y. Kambara, M. Kawamura, Z.M.T. Chen, H. Matsunoshita, K. Tanaka, H. Inui, and E.P. George

掲載誌 : *Scientific Reports*, Vol. 6, 35863 (2016).

DOI : 10.1038/srep35863