

高強度・高延性を有するハイ・エントロピー合金の作製

—ヘテロ・ナノ組織制御による優れた力学特性の実現—

概要

Tilak Bhattacharjee 京都大学構造材料元素戦略研究拠点 (Elements Strategy Initiative for Structural Materials: ESISM、拠点長：田中功・京都大学教授) 特定研究員、辻伸泰・工学研究科材料工学専攻教授・ESISM Principal Investigator (PI) は、インド工科大学・ハイデラバード校、スウェーデン・チャルマース工科大学、シエンタ・オミクロン株式会社の共同研究者らとともに、高い強度と大きな引張延性を有するハイ・エントロピー合金を作製することに成功しました。ハイ・エントロピー合金とは、5種類以上の異なる元素をほぼ等原子数ずつ混ぜ合わせて作製される新しい概念の合金です。今回は、アルミニウム (Al)、コバルト (Co)、クロム (Cr)、鉄 (Fe)、ニッケル (Ni) から成り、鑄造・凝固状態では2種類の異なる板状金属間化合物 (平均サイズ 200~250 nm) が交互に並んだラメラ状組織を有するハイ・エントロピー合金に対し、液体窒素温度での極低温圧延と焼鈍を施すことによって、引張強さ 1562 MPa、引張延性 14%という優れた室温力学特性を得ることができました。これは従来報告されている種々のハイ・エントロピー合金の中でも最高の強度と、最も優れた強度・延性バランスに相当します。詳細な組織観察の結果、優れた力学特性を示した試料は、再結晶により二つの相が等軸化した領域とラメラ組織を維持した領域により構成される複雑な不均一ナノ組織 (ヘテロ・ナノ組織) を持つことが明らかとなりました。本成果は、不均一ナノ組織を制御することによって優れた力学特性を有する構造材料を実現するという、金属材料の新しい可能性を拓く重要な成果です (図1)。

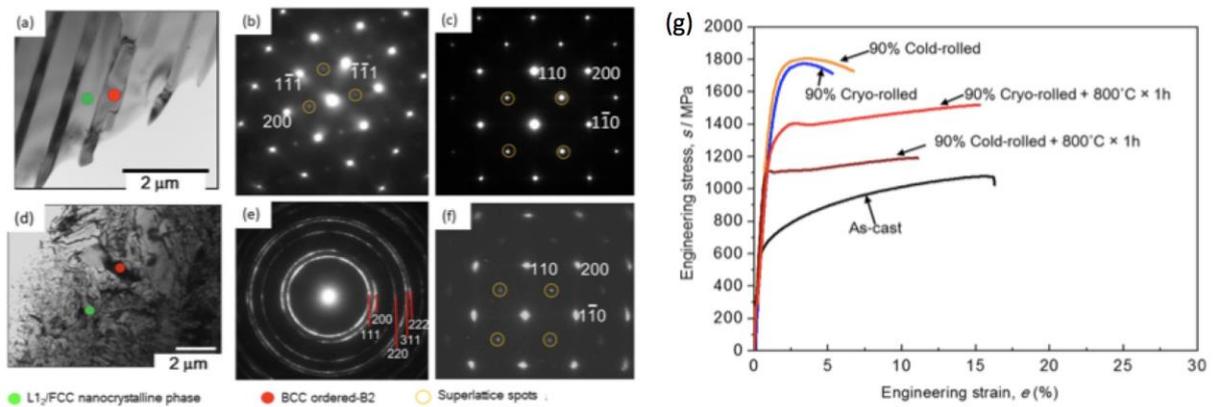


図1 本研究で用いたハイ・エントロピー合金の鑄造・凝固材 (a-c) および極低温圧延材 (d-f) の電子顕微鏡写真と、(g) 応力-ひずみ曲線。極低温圧延・焼鈍材 (90% Cryo-rolled + 800°C x 1h) は高強度と高延性を両立している。

本研究成果は、2018年2月19日（月）午前10時（ロンドン時間）に、Nature グループのオンライン科学誌 Scientific Reports に掲載されました。

1. 背景

構造材料は、社会を支え、我々の生活の安全を保証する重要な材料です。一般に材料は、その強度を上げると伸びやねばさが失われるというトレードオフの関係を示し、強度と延性を両立させることは容易ではありません。しかし、巨大地震などの災害時や事故時の安全性の確保、化石燃料の使用抑制と地球温暖化の阻止といった要求の下、構造材料の強度と延性に対する要求はますます厳しくなっています。京都大学構造材料元素戦略研究拠点（ESISM）では、様々な構造材料の変形と破壊の基礎を徹底的に探求し、明らかにすることを通じて、強度と延性を両立させた究極の構造材料実現を目標とした研究を行なっています（<http://esism.kyoto-u.ac.jp>）。

我々が用いている金属材料のほとんどは、異なる元素を混ぜ合わせることにより作製される合金（alloy）です。従来の合金は、鉄合金（鉄鋼材料）、アルミニウム合金、チタン合金などのように、ある1種類の金属をベースとして、そこに相対的に少量の合金元素を加えることにより作製されてきました。しかし2004年にYehら[1]およびCantorら[2]が、5種類以上の異なる元素を同じ原子分率（等モル量）ずつ混ぜ合わせるという新しい合金の概念を提案しました。これらの新しい合金は、原子の配置エントロピーが高いことから、ハイ・エントロピー合金（High Entropy Alloys: HEAs）と呼ばれています。図2にハイ・エントロピー合金の模式図を示します。ハイ・エントロピー合金は、従来にない新しい合金として材料科学における基礎的興味を喚起するとともに、異なるサイズの原子で構成される結晶格子の大きな歪みに由来した高い強度や、原子の拡散が抑制されることによる高温での安定性などから、未来の高強度材料、高温材料としての応用も大いに期待され、世界中で活発な研究が行われています。

こうした事柄を背景に、本研究では、ナノ組織制御によって従来最高強度と大きな引張延性を有するハイ・エントロピー合金を作製することに成功しました。

2. 研究手法・成果

本研究では、アルミニウム（Al）、コバルト（Co）、クロム（Cr）、鉄（Fe）、ニッケル（Ni）という5種類の元素を1:1:1:1:2.1の原子比率で混ぜ合わせたハイ・エントロピー合金（AlCoCrFeNi_{2.1}合金）を用いました。この合金は、鑄造・凝固状態では、面心立方格子を基本とした規則相であるL1₂相と体心立方格子を基本とした規則相であるB2相の二種類の相の板状金属間化合物（平均サイズ200~250 nm）が交互に並んだラメラ状組織を有し、共晶ハイ・エントロピー合金（Eutectic High Entropy Alloy: E-HEA）と呼ばれるもので

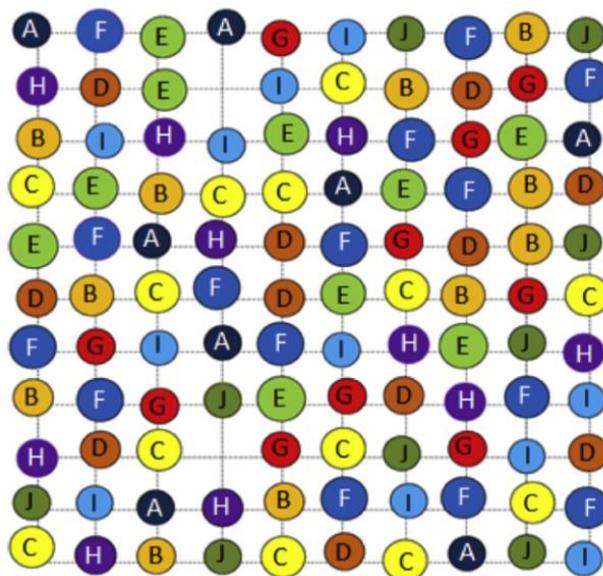


図2 多種類の異なる元素から成るハイ・エントロピー合金の模式図。

す[3]。ナノ硬さのマッピング測定により、B2相はL1₂相よりも1.5倍以上硬い(強度が高い)ことが分かりました。合金における金属間化合物は脆いのが普通ですが、二相の金属間化合物から成る本合金は高い延性・加工性を有し、圧延による強加工が可能であることが判明しました。このこともハイ・エントロピー合金の特徴と考えられ、興味深い結果です。そこでこの合金に対し、板厚減少率90%の強圧延加工を室温または液体窒素温度で行い(それぞれ冷間圧延、極低温圧延と呼ぶ)、また圧延材に対して種々の温度での焼

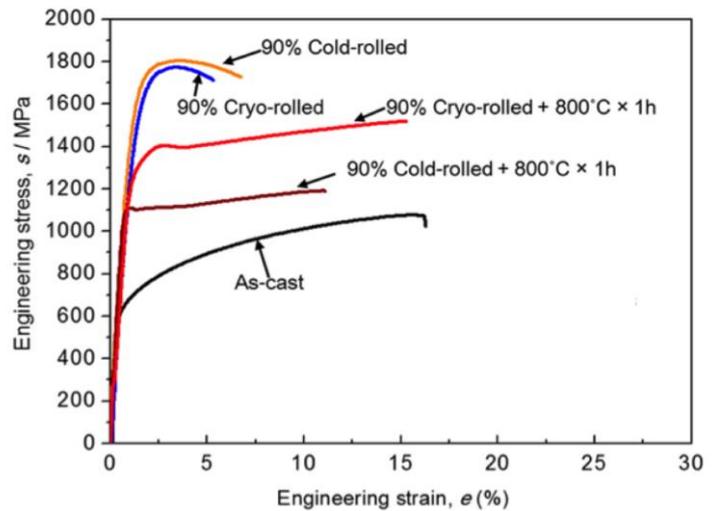


図3 種々の処理を施されたAlCoCrFeNi_{2.1}ハイ・エントロピー合金の室温引張試験により得られた応力-ひずみ曲線。

鈍熱処理を施しました。様々な処理を施した本合金の室温引張試験により得られた応力-ひずみ曲線を図3に示します。鑄造・凝固材(As-cast)は16%程度の引張延性を有しますが、引張強さは1000 MPa程度にとどまっています(ただし従来合金と比較すれば十分に高い強度です)。冷間圧延材(90% Cold-rolled)、極低温圧延材(90% Cryo-rolled)の強度はともに約1800 MPa程度まで増加しますが、伸びが5~7%程度まで減少してしまいます。これは典型的な強度と延性の「トレードオフ関係」です。一方、圧延材に800℃焼鈍を施すことにより、延性は大きく回復します。しかしその力学特性は冷間圧延の場合と極低温圧延の場合で大きく異なり、極低温圧延・焼鈍材(90% Cryo-rolled + 800°C x 1h)は、1562 MPaの引張強さと14%の引張延性を示しました。この強度は従来研究されてきたハイ・エントロピー合金の中で最も高いレベルであり、また14%の伸びは鑄造・凝固材と同等で、多くの実用を考えた場合に十分な数値です。

冷間圧延・焼鈍材および極低温圧延・焼鈍材のミクロ組織を電子顕微鏡により観察した結果を図4に示します。鑄造材に存在した二種類の金属間化合物相のうち、L1₂相は圧延時の塑性変形によって不規則化し、面心立方晶(FCC)固溶体に変化することが明らかとなりました。冷間圧延材は焼鈍時に再結晶が生じ、等軸形状の微細なFCC相とB2相からなるmicro-duplex組織を示しました(図4(c))。一方極低温圧延材の場合には、再結晶により等軸化した領域もあるものの、ラメラ状の加工組織も多く残存し、不均一かつ複雑なナノ組織を有することが明らかとなりました(図4(a,b))。極低温圧

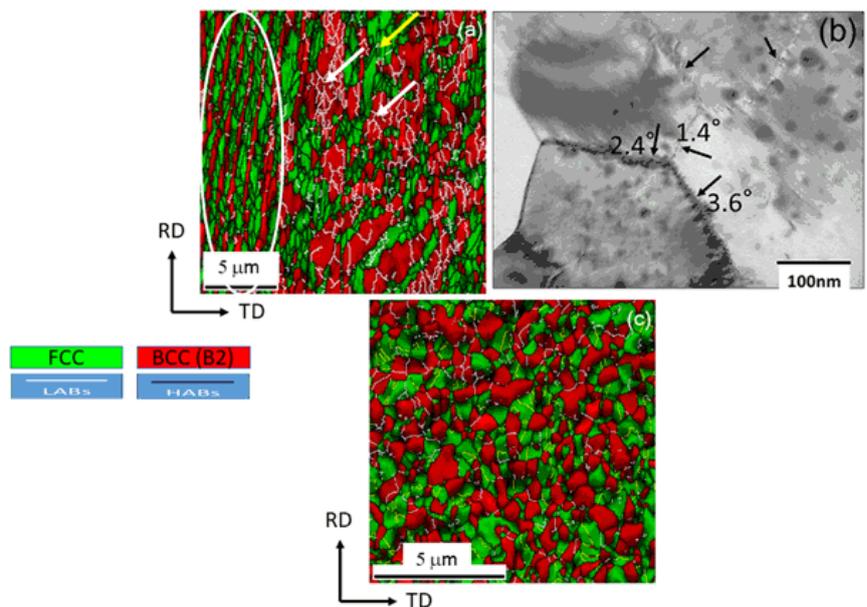


図4 極低温圧延・焼鈍材(a,b)および冷間圧延・焼鈍材のSEM-EBSD組織(a,c)とTEM組織(b)。

延の場合にのみなぜこのような組織が形成されるのか、不均一微細組織（ヘテロ・ナノ組織）がなぜ高い強度と延性を両立できるのか、といった点の詳細については今後さらなる検討が必要ですが、本研究はハイ・エントロピー合金さらには強度の異なる二相材料の新しい組織制御の可能性を示唆する重要な結果であるといえます。

3. 波及効果、今後の予定

従来の合金では、均一なミクロ組織を作り込むことが求められてきましたが、本研究で得られたヘテロ・ナノ組織のような不均一組織が最も優れた力学特性を示したという事実は大変興味深いものです。今後は、ハイ・エントロピー合金の極低温圧延・焼鈍材でヘテロ・ナノ組織が形成された理由や、ヘテロ・ナノ組織が高い強度と大きな延性を両立した理由を基礎的に明らかにして行きます。本研究で得られた高い強度と十分な延性は、種々の実用合金と比べても優れたものであり、高強度部材としてのハイ・エントロピー合金の可能性を大きく拓くものであると考えています。

4. 研究プロジェクトについて

文部科学省元素戦略プロジェクト・研究拠点形成型「京都大学構造材料元素戦略研究拠点 (Elements Strategy Initiative for Structural Materials: ESISM)」

参考文献

- [1] J.W.Yeh, S.K.Chen, S.J.Lin, J.Y.Gan, T.S.Chin, T.T.Shun, C.H.Tsau, S.Y.Chang: **Adv. Eng. Mater.**, 6 (2004), pp.299-303.
- [2] B.Cantor, I.T.H.Chang, P.Knight, A.J.B.Vincent: **Mater. Sci. Eng. A**, 375-377 (2004), pp.213-218.
- [3] Y.Lu, Y.Dong, S.Guo, L.Jang, H.Kang, T.Wang, B.Wen, Z.Wang, J.Jie, Z.Cao, H.Ruan, T.Li: **Scientific Reports**, 4 (2014), 6200.

<論文タイトルと著者>

タイトル : Simultaneous Strength-Ductility Enhancement of a Nano-Lamellar AlCoCrFeNi_{2.1} Eutectic High Entropy Alloy by Cryo-Rolling and Annealing.

著者 : Tilak Bhattacharjee (京都大学構造材料元素戦略研究拠点特定研究員) , I.S.Wani (インド工科大学・ハイデラバード校博士課程学生)、S.Sheikh (スウェーデン・チャルマース工科大学)、I.T.Clark (シエンタ・オミクロン株式会社)、T.Okawa (大川登志郎 : シエンタ・オミクロン株式会社)、S.Guo (スウェーデン・チャルマース工科大学)、P.P.Bhattacharjee (インド工科大学・ハイデラバード校准教授) and Nobuhiro Tsuji (辻 伸泰 : 京都大学教授)

掲載誌 : Scientific Reports ; DOI: 10.1038/s41598-018-21385-y