

高・中エントロピー合金の系統的比較による高濃度固溶体合金の本質的特徴の解明

材料工学専攻 材料物性学講座 構造物性学分野 辻研究室

博士後期課程3年 吉田 周平

1. 構造用金属材料に求められる特性

構造用材料は、私たちの生活の安全を支える重要な材料です。例えば車のボディには、人や物を載せても壊れずに形を保つことができる十分な強度と、事故の際に適度に変形して衝撃を吸収することができる変形のしやすさ(延性)が理想的には求められます。しかし、強度の高い(硬い)材料(例: ガラス)ほど脆くて変形しにくく、変形しやすい材料(例: ゴム)ほど強度が低い(柔らかい)というふうに、一般的に材料の強度と延性にはトレードオフの関係があります。このトレードオフ関係を打破し、優れた力学特性(強度と延性のバランス)を有する構造用材料が実現すれば、事故や災害に度々見舞われている私たちの社会をより安全・安心なものにしていくことができます。この世にある物質の中でも、鋼(鉄系合金)やアルミ合金をはじめとする金属材料は強度と延性のバランスに優れており、材料の組成や加工・熱処理プロセスを制御することで、その力学特性を大きく向上させることができる可能性を秘めています。従来産業界では、時間をかけ大量の試行錯誤を繰り返すことで金属材料の特性改善を行ってきました。しかし、その試行錯誤の裏に隠されたサイエンスが分かれば、もっと効率的に、そして従来のやり方では実現しなかった、優れた力学特性を有する究極の構造用金属材料を実現することができます。そこで構造用金属材料の研究者たちは、金属の変形の背景にあるサイエンスを読み解くことで、構造用金属材料における強度と延性のトレードオフ関係を打破するヒントを得ることを試みてきました。

2. 金属材料(結晶材料)における塑性変形の物理

室温大気中において金属材料は、金属元素の原子が周期的に配列した結晶の状態を有しています。例えば、純鉄は体心立方構造、純アルミや純ニッケルは面心立方構造の結晶です。このような結晶が大きな変形(塑性変形)を起こすには、原子同士の結合を一度切って、隣の原子へと結合をつなぎ変える必要があります。しかし、何十万、何百万とある原子同士の結合を同時に切断し繋ぎ変えるという過程には非常に大きなエネルギー(力)が必要で、現実ではまず起こりません。その代わりに金属の結晶では、図1のように一原子面ずつ結合を切り、隣の原子面につなぎ変えるという過程を繰り返すことで、結晶を変形させようとします。このように結晶が一原子面ずつずれている部分は**転位**と呼ばれ、転位の動きにくさが金属の強度に大きく寄与することが知られています。この転位が金属材料の中でどのように振舞うかについて、理論モデルや、電子顕微鏡、X線回折、計算機シミュレーション等様々なアプローチを用いて調べることで、優れた力学特性を有する構造用金属材料を実現するためのヒントが得られます。

3. 高・中エントロピー合金の特異な性質と従来の研究の問題点

従来、金属材料の特性を変えるためには、ベースとなる金属材料(例: 鉄)に少量の合金元素(例: クロム等)を添加するという方法が用いられてきました。このような合金は希薄固溶体合金と呼ばれています。一方で、多量の合金元素を加えて作られた高濃度固溶体合金というものも存在します。その中でも高・中エントロピー合金は複数の合金元素をほぼ 1:1 に近い比率で混合した合金(例: $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}$ (at. %))であり、もはやベースとなる元素が定義されない高濃度固溶体合金の極限形ともいえる金属材料です。このような高・中エントロピー合金は 2004 年に最初に報告され、従来の金属材料に比べて優れ

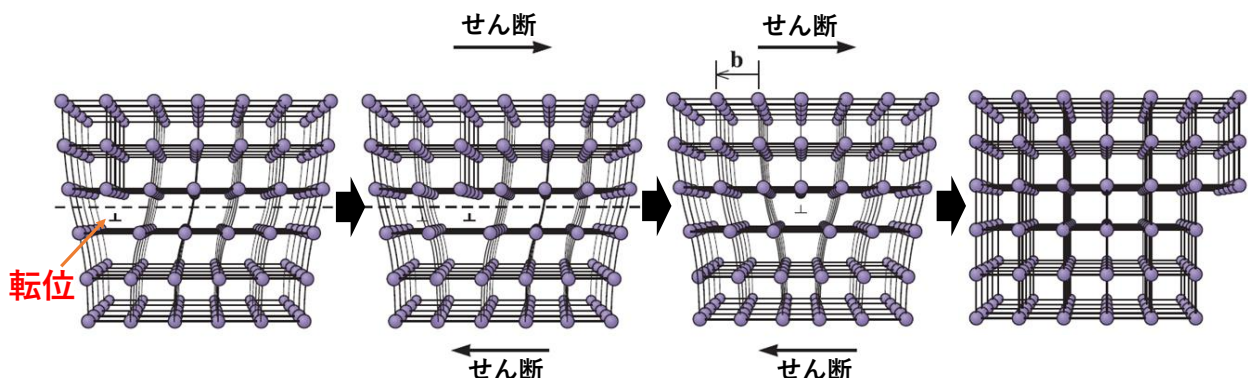


図1：結晶中をすべり運動する転位と塑性変形 (W.D. Callister, D.G. Rethwisch, Materials Science and Engineering, Ninth Edition, WILEY, 2014.)

た強度・延性バランスを有する特別な材料として世界の注目を集めました。一般に、高濃度固溶体合金は希薄固溶体合金に比べて優れた力学特性を示すことが知られていましたが、定量的な研究が行われてこなかったため、その理由は明らかになっていませんでした。そこで私の博士論文の研究では、様々な種類の高・中エントロピー合金の変形挙動を系統的にかつ定量的に比較することで、なぜ合金化が金属材料の特性を向上させることができるのか、その理由を明らかにしました。

4. 高濃度固溶体合金の本質的特徴

私たちは、高・中エントロピー合金が変形する際に結晶中の転位にどれほどの移動抵抗が発生しているか、実験的に精密測定を行う方法を確立しました [1]。図 2 では、その方法によって求められた転位の移動抵抗(すなわち材料の強度: Normalized strength)を縦軸に、平均原子サイズミスフィット(Average atomic size misfit)という量を横軸にとり整理しました [2]。この平均原子サイズミスフィットは、結晶格子がどれほど歪んでいるかを表している量です。転位の移動抵抗(材料強度)と平均原子サイズミスフィットにはきれいな正の相関関係があることが分かりました。高・中エントロピー合金では、サイズの異なる様々な元素が混ざり合っているため、図 3 のように結晶格子が大きく歪んでおり、原子一つ一つのスケールでは材料が不均一であると言えます。このような状態では、転位が動きにくく、合金の強度が上昇することが明らかになりました [1–4]。また、高・中エントロピー合金における原子レベルの不均一性は、転位の原子構造自体にも影響を与えることによって、従来の希薄固溶体合金よりも優れた力学特性が発現することが明らかになりました。

5. 今後の展望

以上のように、私の博士論文の研究を通じて、合金化することで金属材料の力学特性がどのように変化するかが定量的に明らかになりました。一方、合金化だけでなく、加工やその後の熱処理によっても金属材料の特性は大きく変化することが知られています。本研究で得られた知見は、加工・熱処理時の材料特性の変化にも大きく関与している可能性があります。今後は金属材料の合金化と加工・熱処理プロセスの関係を明らかにしていくことで、合金元素濃度に関係なく金属材料の性質を説明することが可能なユニバーサルな理論を確立し、究極の構造用金属材料の実現に大きく貢献できると考えられます。

参考文献

- [1] S. Yoshida, T. Bhattacharjee, Y. Bai, N. Tsuji, Scr. Mater. 134 (2017) 33–36.
- [2] S. Yoshida, T. Ikeuchi, T. Bhattacharjee, Y. Bai, A. Shibata, N. Tsuji, Acta Mater. 171 (2019) 201–215.
- [3] B. Yin, S. Yoshida, N. Tsuji, W.A. Curtin, Nat. Commun. 11 (2020) 2507.
- [4] S. Yoshida, T. Ikeuchi, T. Bhattacharjee, Y. Bai, A. Shibata, N. Tsuji, Funtai Oyobi Fummatu Yakin/Journal Japan Soc. Powder Powder Metall. 67 (2020) 113–120.

謝辞

本研究の遂行にあたり、指導教員である辻伸泰教授や、共同研究者であるXiaoxu Huang教授(デンマーク工科大学、重慶大学)、William Curtin教授(スイス連邦工科大学ローザンヌ校)をはじめ、非常に多くの関係者の方々の支援を賜りました。また、以上の研究活動は日本学術振興会特別研究員制度(DC1)、京都大学馬詰研究奨励賞による経済的援助のもと実施されました。この場を借りて御礼申し上げます。

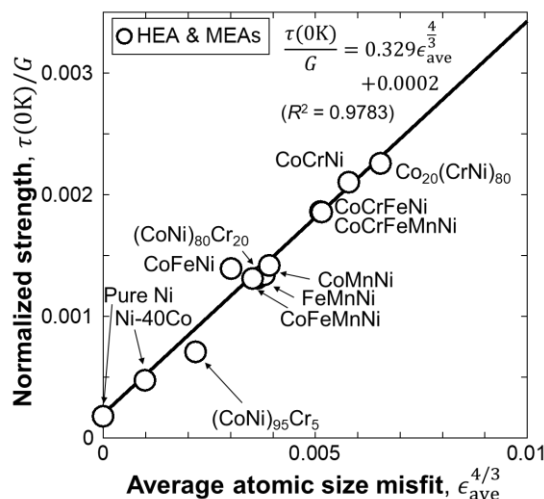


図 2 : 転位の移動抵抗(すなわち材料の強度: Normalized strength)と平均原子サイズミスフィット(Average atomic size misfit)(格子ひずみ)の関係

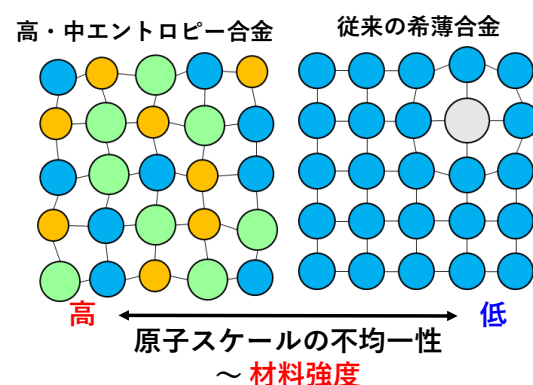


図 3 : 材料の強度と原子スケールの不均一性の関係