

新規高強度高延性合金の開発に成功

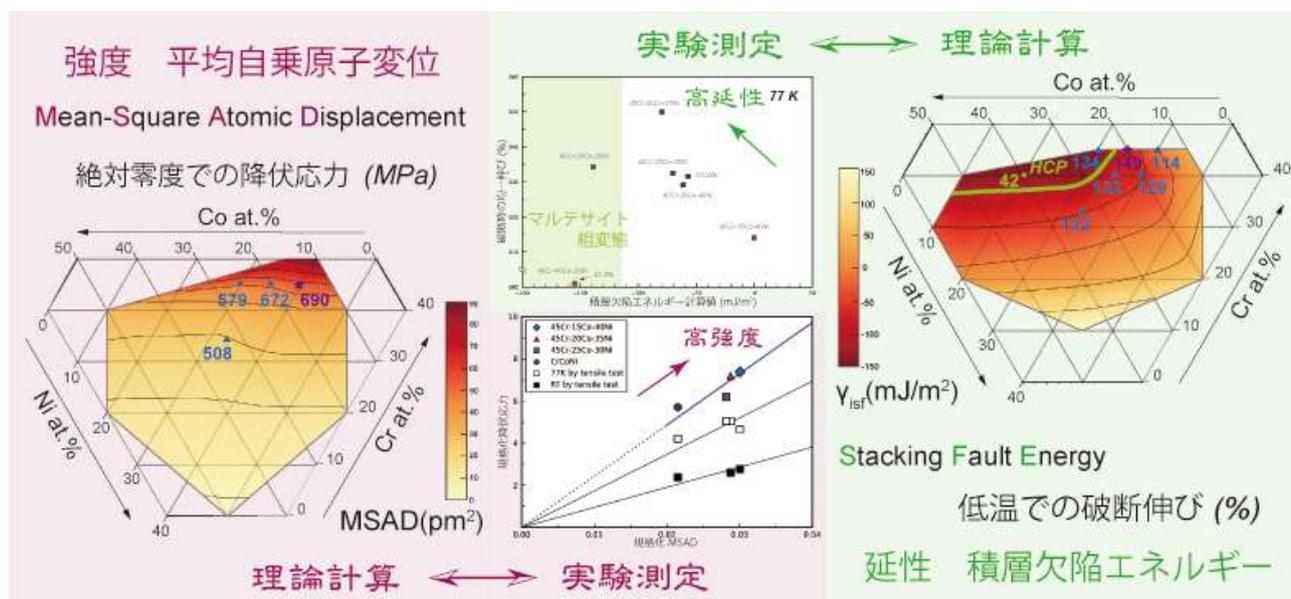
—計算と実験の融合による合金設計法の確立—

概要

近年、多種類の元素を高濃度に混合する「高エントロピー合金」の概念が提案され、従来の合金に見られない特異で優れた力学特性を発現しています。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)およびその派生合金は、室温でこの合金を構成する純金属元素（例えばニッケル）の 10 倍以上もの高強度と破断伸びが 100%を上回るほど優れた延性を示し、高強度高延性を具備した次世代の構造材料の候補と期待されています。しかし、CrMnFeCoNi 合金が示す高強度・高延性はどのような材料パラメーターに起因するのかは完全には解明されておらず、より高い強度・延性を得るための合金設計指針の確立が待ち望まれています。

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻の陳正昊 助教、乾晴行 教授らのグループ及びドイツのカルスルーエ工業大学の M.Heilmaier 教授は CrMnFeCoNi 派生合金系の一つであり派生合金の中では最も高い強度・延性を示す CrCoNi 合金系に着目し、合金組成と材料の強度・延性との関係およびその材料特性を支配する材料パラメーターを解明し、新規な高強度高延性合金の開発に成功するとともに計算と実験の融合による新たな合金設計法の確立に成功しました。

本成果は、2023 年 5 月 12 日に国際学術誌「*Journal of Alloys and Compounds*」にオンライン掲載されました。



計算と実験を融合する合金設計法の概要です。理論計算で得られた強度・延性影響の物性パラメーターと合金組成との関係が状態図上に等高線図として示されています。実験で測定した合金の強度・延性の結果（中央の図）と照らし合わせ、高強度高延性の合金組成を導き出すことができます。

1. 背景

通常、純金属はあまりにも強度が低く簡単に変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。これを克服するために、人類は純金属に異なる元素を加える「合金化」の方法を創り出しました。私たちの日常に使われる金属製品のほとんどは、このような一つの金属元素をベースに多種の元素を添加した「合金」です。合金の用途は実に多岐に渡りますが、構造材料として使われる場合、ほとんど例外なく高強度と高延性が求められています。しかし、一般的に、材料の強度が高いほど延性は低く（つまり、脆く）、逆に延性が高いと強度が低くなる傾向があり、材料の強度と延性を両立することは非常に難しいことが知られています。この強度と延性のトレードオフの関係を打開すべく数々の新規材料が提案されてきました。近年注目される「高エントロピー合金」もその一つです。高エントロピー合金は、当初、5種類以上の元素が等原子量で混合する固溶体合金として定義されました。これは、元素配置の乱雑さを示す物理量「エントロピー」が高いことに因んだ命名です。プロトタイプ合金の一つとして、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）が見出され、構成元素（例えばニッケル）の10倍以上の強度を有しながら、低温になるほど延性が増大する極めて特殊で魅力的な力学特性を示すため、ここ十数年来の世界的な研究ブームを引き起こす引き金と成りました。

私たちのグループは単結晶材を用いる高精度な実験で、プロトタイプ CrMnFeCoNi 合金および四元系・三元系の派生合金の力学特性を系統的に調査しました。CrMnFeCoNi およびその派生合金の高強度は高い固溶強化に起因し、固溶強化の起源である格子ひずみを記述する材料パラメーターとして平均自乗原子変位（Mean Square Atomic Displacement、MSAD）が最適であることを解明しました。一方、高延性は変形時に応力誘起の双晶変形に起因し、積層欠陥エネルギーと呼ばれる材料パラメーターに支配されることが分かりました。これらの結果から、合金の強度及び延性を支配する材料パラメーターを制御することで、新規な高強度・高延性 CrMnFeCoNi 系高エントロピー合金を創出する可能性が示唆されました。しかし、平均自乗原子変位および積層欠陥エネルギーといった材料パラメーターはどのように合金組成に関係するかは未だ十分には解明されておらず、高強度・高延性を具備する優れた力学特性を発現する合金の設計法の提案もこの研究の前には殆どありませんでした。

2. 研究手法・成果

本研究は CrMnFeCoNi 系高エントロピー合金およびその派生等原子量合金の中で最大の強度・延性を示すの三元系 CrCoNi 派生合金に着目し、計算と実験を融合する合金設計方法を確立し、新規な高強度高延性合金を開発することを目的としています。第一原理計算で等原子量から外れた種々の組成の Cr-Co-Ni 合金の平均自乗原子変位および積層欠陥エネルギーを計算し、合金組成との関係性を定量的に記述しました。強度の観点からは、合金の平均自乗原子変位は高いほど望ましく、Cr 濃度および Ni 濃度が高いほど平均自乗原子変位が高くなるため高強度の達成が予測されます。実験的には、多結晶試験片（ $2 \times 2 \times 5 \text{ mm}^3$ ）を用いて、 -260°C の低温から室温の温度範囲で降伏応力を測定しました。降伏応力の温度依存性に基づき、合金固有の強度に対応する絶対零度（0 K）での降伏応力を外挿的に評価しました。実験で測定した強度を計算結果に比較した結果、絶対零度（0 K）での降伏応力と平均自乗原子変位には、正の線形関係が成立し、平均自乗原子変位が高いほど強度が高いことが分かりました。また、この線形関係を用いれば、平均自乗原子変位の計算結果から強度の予測も可能である事が判明しました。等原子量 33Cr-33Co-33Ni 合金(508 MPa)に比べ、本研究で設計した 45Cr-15Co-40Ni 合金(690 MPa)の強度は約 35%も大幅に上昇しました。

一方、合金の延性は応力誘起双晶の活動に起因し、積層欠陥エネルギーにより支配されることが知られていますが、高延性が発現する積層欠陥エネルギーの範囲が明らかにされていませんでした。本研究では、電子顕微鏡法により転位の分解幅から積層欠陥エネルギーを測定し、多結晶材の引張試験により種々の合金組成の引張延性を測定しました。実験の結果、積層欠陥エネルギーが $11\text{mJ}/\text{m}^2$ 付近になる時に延性が最も高いことを明らかにしました。積層欠陥エネルギーが低いほど応力誘起双晶が発現しやすく、合金の延性が上昇する傾向が見られる一方、これが低すぎると ($11\text{mJ}/\text{m}^2$ 以下)、マルテサイト相変態が発生し、延性を急激に低下させることが分かりました。第一原理計算で計算された積層欠陥エネルギーは、実験値とよい線形相関が確認され、計算による積層欠陥エネルギーは合金の真の積層欠陥エネルギーに変換でき、合金の延性の予測にも使えることが明らかになりました。

3. 波及効果、今後の予定

本研究で取り扱った材料は CrCoNi 三元系合金ですが、合金設計で重要である事が判明した平均自乗原子変位および積層欠陥エネルギーは一般的な材料パラメーターであり、本研究で提案した合金設計法は CrCoNi 三元系合金に限らず、より構成元素が多い高エントロピー合金系にも当然、適用できます。さらに本研究で確立した計算と実験を融合する合金設計法は、従来のトライ・アンド・エラー的な方法より、実験および計算に必要な時間と労力を大幅に削減し、迅速且つ正確に複雑な多元系合金の最適合金組成の設計を可能にします。

今後の予定としては、材料パラメーターの計算手法をさらに改良し、計算のスピードを引き上げるとともに、より優れた力学特性が期待できる CrMnCoNi 四元系合金で高強度高延性合金の設計を行い、次世代構造材料としての高エントロピー合金の潜在性をさらに解明していきます。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は、文部科学省「新学術領域研究 ハイエントロピー合金：元素の多様性と不均一性に基づく新しい材料の学理（領域代表者：乾晴行・京都大学教授）」の一環で実施されました。

<用語解説>

注 1 単結晶: 試料全体が一つの結晶粒で出来ており、結晶粒界を含まない材料のことに指す。1 時間 1cm 程度のゆっくりした速度で溶湯を凝固することにより得られる。多結晶より作製に時間とコストがかかるが、強度などに及ぼす結晶粒界の影響を除外できるため、材料の基礎力学特性の研究に最適である。

注 2 固溶強化: ベースの金属に異なる種類の元素を入れることで、合金材料の強度が増加する現象。固体に添加元素が溶けた状態であることから、固溶体と呼ばれる。添加元素の原子サイズがベース金属の原子サイズと異なるほど、また、添加量が多いほど固溶強化による強度の増加が大きい事が一般的に知られている。

注 3 積層欠陥エネルギー: 結晶では特定の原子面の積層にある周期性・規則性があるが、この周期性・規則性が乱れた面上の結晶欠陥を積層欠陥と呼ぶ。この面上の結晶欠陥のエネルギーを積層欠陥エネルギーと呼ぶ。

<研究者のコメント>

この研究で開発に成功したのが一つの CrCoNi 三元系合金ですが、合金開発に通じて確立した計算と実験を融合する新しい合金設計法はより構成元素が多い高エントロピー合金、乃至高エントロピー合金以外の新規合金材料の開発にも適用でき、材料と社会の発展に貢献するものと信じます。(Z. Wang)

<論文タイトルと著者>

タイトル : A new route to achieve high strength and high ductility compositions in Cr-Co-Ni-based medium-entropy alloy: A predictive model connecting theoretical calculations and experimental measurements

(高強度高延性の CrCoNi 中エントロピー合金の合金設計－計算と実験を融合した新規な設計手法)

著 者 : Z. Wang, L. Le, Z. Chen, K. Yuge, K. Kishida, H. Inui, M. Heilmaier

掲 載 誌 : *Journal of alloys and compounds*

DOI : 10.1016/j.jallcom.2023.170555