

ミディアムエントロピー合金の局所規則構造の原子レベル観察に成功

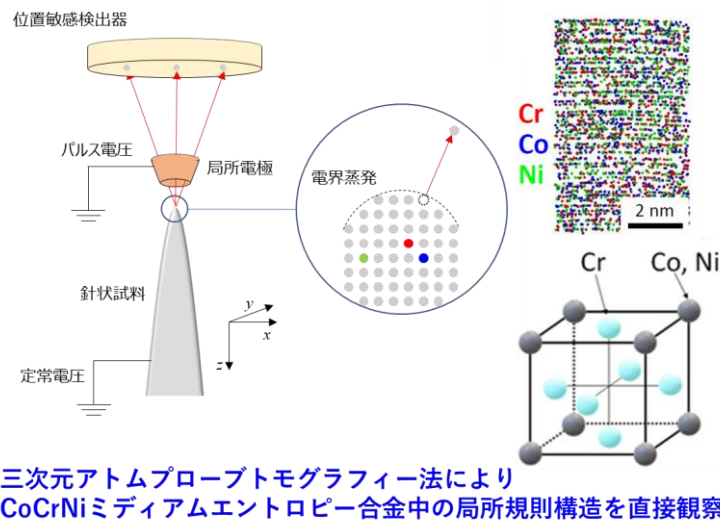
—新しい高強度合金の設計・開発に期待—

概要

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 吉田 周平 助教、辻伸泰 同教授は、東北大学金属材料研究所 井上耕治准教授とともに、CoCrNi ミディアムエントロピー合金中に形成された局所規則構造の原子レベルでの直接観察に初めて成功しました。

ハイ・ミディアムエントロピー合金 (HEA/MEA) は複数の合金元素をほぼ等原子量で混ぜた新しい高濃度多元系合金です。その中でも CoCrNi MEA は、従来の金属に比べて非常に高い強度を示します。近年の研究から同合金では、(1)合金元素の原子サイズ差に起因した格子ひずみ、および(2)合金中に形成した局所規則構造 (LCO: Local Chemical Order)によって金属の塑性変形を担う格子欠陥、転位(dislocation)の運動が妨げられ、高い強度を示すと考えられてきました。しかし、合金中の LCO の存在を直接証明することは技術的に非常に難しく、(1)と(2)のどちらが支配的な強化メカニズムであるかは近年世界の金属材料学者たちの間でも大きな論争となっていました。本研究では、三次元アトムプローブトモグラフィー法により CoCrNi MEA 中に形成した LCO を原子レベルで直接観察することに世界で初めて成功しました。LCO が形成されても CoCrNi MEA の力学特性がほとんど変化しないことから、同合金では(1)が支配的な強化メカニズムであることが分かりました。これらの成果は、高濃度多元系合金の特徴的な強化メカニズムを明らかにし、優れた特性を有する新しい合金の設計にも重要な知見を与えると考えられます。

本研究成果は、2021年8月27日に国際学術誌「Physical Review Materials」にオンライン掲載されました。



図：三次元アトムプローブトモグラフィー法によって直接観察された
CoCrNi ミディアムエントロピー合金中の元素分布と局所規則構造

1. 背景

合金は、大きな荷重に耐えうる強度（強さ）と、事故等の衝撃を吸収する延性（ねばさ）のバランスに優れており、私たちの社会のインフラを支える多くの構造物等に幅広く用いられています。従来の合金は、基本となる純金属に少量の合金元素を添加して作られてきました。一方で、ハイエントロピー合金（High entropy alloys: HEA）、ミディアムエントロピー合金（Medium entropy alloy: MEA）は、複数の合金元素をほぼ等原子量（1対1）で混合した、新しい設計思想に基づく高濃度多元系固溶体合金です。その中でも CoCrNi 三元系 MEA をはじめとした面心立方(Face-centered cubic: FCC)構造を有する HEA、MEA は、極低温から高温の幅広い温度域において従来の FCC 金属を上回る非常に高い強度を示し、様々な環境下での応用の可能性を秘めた次世代の構造用金属材料として近年注目されています。金属結晶の塑性変形は一次元の格子欠陥である転位（dislocation）のすべり運動によって支配されており、転位の運動を妨げることで金属の塑性変形に対する抵抗、すなわち強度が上昇します。近年の研究から FCC 構造を有する HEA、MEA の強化メカニズム（転位の運動を妨げる機構）として二つの説が唱えられていました。一つは(1)合金元素の原子サイズ差に起因した格子ひずみ（ミスフィット）と転位との弾性相互作用によるものです。HEA、MEA では、原子サイズの異なる様々な合金元素が高濃度で固溶することで、図1のように結晶格子に大きなひずみが生じます。このような格子ひずみが転位の運動を妨げることで材料の強度が高くなると考えられます。もう一つは、(2)合金中に形成した局所規則構造と転位との相互作用によるものです。現実の合金の結晶格子において固溶元素は完全にランダムに分布せず、元素間の相互作用によって理想的なランダム状態から多少外れた状態（元素の分布に何らかの規則がある状態）にあると考えられています。このような状態は、規則が保たれる長さのスケールによって短範囲規則、中範囲規則、長範囲規則、または総称して局所規則構造(Local chemical order: LCO)と呼ばれます。LCO は転位のすべり運動^(注1)の障害となることで、材料の強度の上昇をもたらすと考えられています。しかし、合金中の LCO を直接観察することは技術的に非常に難しく、そもそも実際に HEA、MEA 中に LCO が本当に存在するのかが不明でした。そのため、HEA、MEA において(1)と(2)のどちらが支配的な強化メカニズムであるかは世界の金属材料学者の間でも近年大きな論争となっていました。

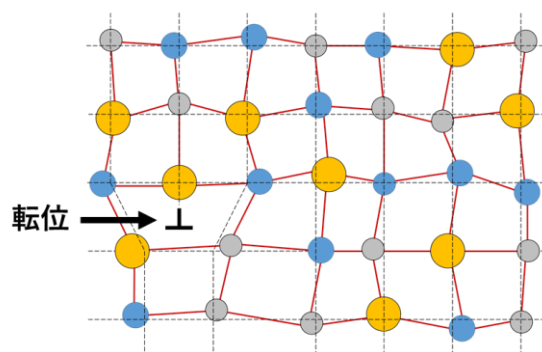


図1：HEA、MEA の大きく歪んだ格子と転位

2. 研究手法・成果

本研究では、FCC 構造を有する HEA、MEA の中でも特に高い強度を示す CoCrNi MEA に対して(1) 1100°C で1日熱処理を施し水中で急冷した試料、および(2) (1)を 700°C（融点の半分程度）で非常に長い時間（2週間）の熱処理を施し水中で急冷した試料を比較しました。一般的に(1)のように高温で熱処理を施すと合金中の元素の分布はエントロピーの効果によってランダム状態に近くなり、(2)の試料のように低い温度で長時間の熱処理を施すことで LCO が発達します。本研究では三次元アトムプローブトモグラフィー法(3D atom

probe tomography: 3D-APT)と呼ばれる実験手法により、これらの試料における元素の三次元的な分布を原子スケールで観測し、LCO の存在を確かめました。3D-APT では、図 2 に示すように合金試料を針状に加工したものの先端に対して局所的なパルス電圧を印加し、電界蒸発^(注2)と呼ばれる現象によって原子を一つ一つ検出器に向かって飛ばしていきます。検出器はどの元素が飛んできたかを見分けることが出来るため、各元素が飛んできたタイミングから逆算することで、針状試料中にどのように元素が分布していたかを三次元的に知ることが出来ます。

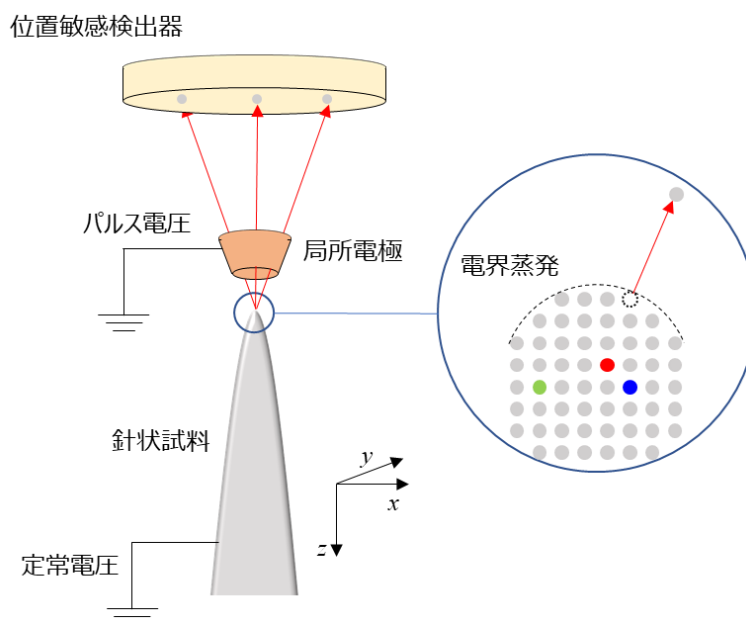


図 2 : 3D-APT の原理

3D-APT によって測定された CoCrNi MEA 中の元素の分布の例を図 3 に示します。これにより構成元素である Co、Cr、Ni 原子が 3 次的にどのように分布しているかが分かります。同様にして複数の結晶方位（結晶の向き）の針状試料中の元素分布を調べていくことで、CoCrNi MEA においては図 4 のような規則性を持った LCO が数ナノメートルの範囲で発達していることが分かりました。この構造では Co と Ni の濃度が高い原子面と、Cr の濃度が高い原子面が交互に並んでいる傾向がみられ、 $L1_2$ 構造と呼ばれる結晶構造によく似ていることが分かりました。以上のように HEA、MEA 中に形成した LCO を実験によって原子レベルで直接観察し、その構造を特定したのは世界で初めての成果です。

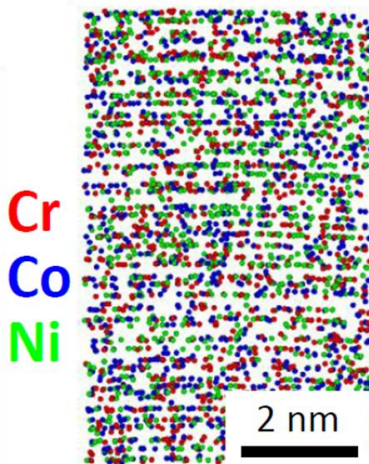


図 3 : 3D-APT によって測定した CoCrNi MEA 中の構成元素の分布

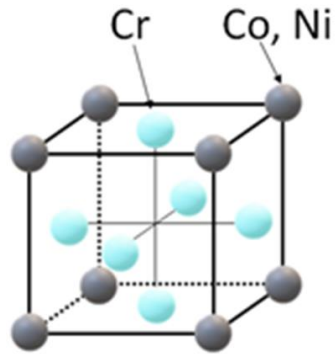


図4：CoCrNi MEA に形成した LCO の構造の模式図

また、(1) 高温で熱処理を施した試料（LCO が発達していない試料）と(2)低温で長時間の熱処理を施すことで LCO の形成が確認された CoCrNi MEA の試料に対して、室温において引張試験^(注3)を行うことで力学特性を評価しました。その結果、LCO が形成したとしても CoCrNi MEA の強度はほとんど変化しないことが分かりました。このことは、LCO は転位のすべり運動に対する主要な障害物ではない事を意味しており、合金元素の原子サイズ差に起因した格子ひずみと転位との弾性相互作用が CoCrNi MEA の強度を決定していると結論付けることが出来ました。

3. 波及効果、今後の予定

本研究は、CoCrNi MEA 中に形成した LCO を直接観察し、それが材料の力学特性に与える影響を初めて明らかにした重要な成果です。LCO が形成しても CoCrNi MEA の力学特性がほとんど変化しないことから、合金元素の原子サイズ差に起因した格子ひずみが転位の運動を妨げることと、材料の強度が上昇していることが分かりました。本研究で得られた知見は、HEA、MEA をはじめとする様々な高濃度多元系合金の力学挙動に関する理解を深めることに役立つだけでなく、高い強度を示す新しい合金の開発にも貢献できると期待されます。

HEA、MEA は従来の金属材料よりも強度が高いだけでなく、同時に高い延性を両立した特異な性質を有しています。今後は、種々の HEA、MEA の変形挙動を詳細に調べていくことで、高濃度多元系合金の特徴を明らかにし、優れた特性を有する新しい合金の設計・開発にも繋がる研究を展開していきたいと思えます。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は、文部科学省科学研究費補助金 新学術領域研究（研究領域提案型）「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 乾 晴行 京都大学教授)の支援により実施されました。同研究領域は、ハイエントロピー合金をはじめとする高濃度多元系合金が示す新奇で特異な材料物性を、様々な分野背景を有する研究者の緊密な共同研究を通じて解明し、多様な構成元素間の非線形相互作用に潜む新たな材料科学の学術領域を打立てることを目的とした研究プロジェクトです。

<研究者のコメント>

本論文の出版を通して、局所規則構造の形成と HEA、MEA の強度の関係に関する論争に対して、一石を投じることができ非常に嬉しく思っています。今回の基礎的研究成果をより深めることにより、優れた特性と安全性を有する構造用金属材料の設計・開発につなげていきたいと考えています。

<論文タイトルと著者>

タイトル Direct observation of local chemical ordering in a few nanometer range in CoCrNi medium-entropy alloy by atom probe tomography and its impact on mechanical properties (CoCrNi ミディアムエントロピー合金における局所規則構造の原子プローブトモグラフィ法による直接観察とその力学特性への影響)

著者 Koji Inoue (井上 耕治：東北大学 金属材料研究所 准教授), Shuhei Yoshida (吉田 周平：京都大学 助教), Nobuhiro Tsuji (辻 伸泰：京都大学 教授)

掲載誌 Physical Review Materials

DOI 10.1103/PhysRevMaterials.5.085007

<用語解説>

注1：転位のすべり運動とは、結晶に対して応力（力）が印加された際に、一次元の格子欠陥である転位がある特定の結晶面、方向に沿って移動する現象を指す。転位のすべり運動が起こることで、結晶中の原子間の結合が一つずつずれていき、巨視的な塑性変形が生じる。

注2：電界蒸発とは、材料の表面に対して高い電界を加えることにより、表面の原子がイオン化し、それが周囲の原子の原子核と反発することで、表面から原子が脱離する現象を指す。

注3：引張試験とは、固体試料に対して制御された変位、または荷重を与え、実際に変形させることで、材料の力学特性（降伏強度、引張強度、破断伸び等）を測定する力学試験を指す。