

機関番号：14301

領域設定期間：平成30年度～令和4年度

領域番号：6006

研究領域名（和文） 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物理

研究領域名（英文） High Entropy Alloys: Science of New Class of Materials Based on Elemental Multiplicity and Heterogeneity

領域代表者

乾 晴行 (INUI Haruyuki)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：30213135

交付決定（予定）額（領域設定期間全体）：（直接経費）1,169,100千円

研究の概要

ハイエントロピー合金は、狭義には「5種類以上の構成元素から成る等原子分率単相固溶体合金」を指すが、近年では「多元系状態図中央付近の組成を持つ等原子分率から外れた高濃度固溶体合金や析出物を含む多相合金」にまで対象が広がりつつある。このような広義の意味でのハイエントロピー合金には、従来合金には見られない特異で優れた材料特性を示すものが多く、多様な構成原子間の相互作用による単純な混合則では表現できない物性発現に関するカクテル効果に起因すると考えられる。本領域は、ハイエントロピー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指して研究を推進している。

研究分野：理工系

キーワード：ハイエントロピー合金，多元系等原子量合金，高次固溶体，カクテル効果，材料強度，破壊靱性，固溶強化，相安定性，トラップ効果，元素多様性，元素不均一性

1. 研究開始当初の背景

従来の合金は、ある1種類の特定元素を主要元素とし、そこに少量の合金元素を添加したものであり、Fe基合金、Ni基合金などと呼ばれる。これに対して近年、ハイエントロピー合金（図1左下図）と呼ばれる新しいコンセプトの高濃度多元固溶体合金系が注目されている。ハイエントロピー合金は、構成元素の種類と濃度の大きさに起因した大きな配置のエントロピーにより安定化された不規則固溶体と考えられ、多様な構成原子間の非線形相互作用に起因する（単純混合則では表現できない）物性発現に関するカクテル効果などの所謂「ハイエントロピー効果」を持つと言われている。ある元素の組み合わせにより得られるハイエントロピー合金には、従来合金には見られない特異で優れた力学特性を示すものが多く、低温で非常に強度が高く、同時に靱性も高いFCC型CrMnFeCoNi合金や、高温になっても強度が殆ど減少しないBCC型VNbMoTaW合金などがよく知られている。これらはハイエントロピー効果の一つ「歪んだ結晶格子」に起因する特性と考えられているが、概念的・定性的なものが多く、発見された特異な力学特性の基礎的メカニズムは殆ど解明されていない。しかし、優れた力学特性は、これまで探索が行なわれなかった未開の多元系状態図の中央近傍領域の化学組成（図1右下図）の合金で見出されたものであり、状態図における角隅の化学組成近傍で探索されたある1種の特定元素を主要元素とする従来合金とは根本的に異なり、探索を続けることで更に優れた力学特性を示す未知の合金系が数多く見つかる可能性は非常に高い。カクテル効果を考えれば、複数の物理的非線形相関により、力学特性だけでなく熱電特性や磁性など様々な機能特性でも特異な挙動を示す合金が見つかる可能性も高い。学理に基づいた指導原理に従って新規な化学組成のハイエントロピー合金を探索することによって、既存の従来合金では示しえない優れた力学特性・機能特性を持つ新材料が開発できる可能性が高いと考え、研究計画を着想するに至った。

2. 研究の目的

本領域では、ハイエントロピー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ている。従来合金とは異なり、未開の多成分系状態図の中央近傍の化学組成を持つハイエントロピー合金を研究対象に、それらが示す新奇で特異な材料物性を(1)物性解析,(2)材料設計,(3)材料創製という3つの研究項目のもと、実験と理論計算にまたがるさまざまな分野背景を有する研究者が最先端の研究手法を駆使し連携して、ハイエントロピー合金に特有のハイエントロピー効果の本質を明らかにし、多様な構成原子間の非線形相互作用(カクテル効果)に潜む新たな材料科学の学術領域を打ち立て、従来型材料を越えた新規材料を開発・提供し得る新領域を創成することを本領域研究の目的としている。

3. 研究の方法

上記の目的を効果的に達成するために、次の三つの研究項目を立てて研究を推進する。総括班による研究統括(企画, 調整, 運営)の下, 各研究項目を, それぞれ2班の計画研究班が担当し, 研究を強力に推進する。

- ・研究項目A01 新材料・機能創出と物性発現機構解明
- ・研究項目A02 物性発現モデリングと合金設計
- ・研究項目A03 相安定性原理解明とナノ・マイクロ組織制御

研究項目A01では, ハイエントロピー合金の特異な力学特性の支配因子を解明するとともに, ハイエントロピー効果に基づく新材料創製と新機能創出を行う。研究項目A02では, 計算材料科学によるハイエントロピー合金の力学特性の解明と制御を行うとともに, 計算熱力学と計算組織学の融合によるハイエントロピー合金設計の加速研究を推進する。研究項目A03では, 合金に内在する元素間相互作用と相安定性原理の実験的解明を行いつつ, 先端プロセスによるハイエントロピー合金の作製とナノ・マイクロ組織制御に関する研究を推進する。項目を超えた共同研究を通してハイエントロピー合金の学理確立と新規機能導出に取り組む。

4. 研究の進展状況及び成果

いずれの研究項目でも, 当初計画の予測を上回る進展状況を示している。各研究項目毎の主な研究成果を以下に示す。

(1) A01班: 力学及び新規材料特性の発現メカニズム解明

①5元系およびその派生4, 3元系等原子量合金単結晶を用いた研究から, 強度は構成原子の格子点からの平均原子変位で記述できること, 延性(韌性)は変形双晶の活動と密接に関連し, 積層欠陥エネルギーが支配因子となることが解明された。

②上記と同じ構成元素からなる5元系合金でも, 等原子量組成から変位させFCC-HCC相対相安定性を制御することにより, 優れた形状記憶特性を持つ新規合金を見出すことができた。また優れた機能特性を持つハイエントロピー合金, 金属ガラス, セラミックス, 触媒も多数見出された。

(2) A02班: 計算科学による力学物性・相安定性の学理解明

①ハイエントロピー合金の高精度分子動力学解析の最大のボトルネックである原子間相互作用の問題を解決するために, 新たにニューラルネットワークを活用した世界初の原子間相互作用が構築でき, 第一原理計算の精度を保ちつつ大規模な分子動力学計算が可能となった。これにより, BCCハイエントロピー合金の転位芯構造の計算に世界で初めて成功した(図2)。

②5元系合金を構成する3ないし4元系固溶体のギブスエネルギーをクラスター展開・変分法から評価し, 三元系合金を対象として遺伝的アルゴリズムによる安定構造の探索を行い, 5~3元系合金固溶体の安定性傾向を解明した。

(3) A03班: 材料創製プロセスとナノ・マイクロ組織制御

①ハイエントロピー合金の凝固を含めた組織形成機構を系統的に調査し, ハイエントロピー合金では結晶粒超微細化が生じやすいメカニズムを解明するとともに, 平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の完全再結晶超微細粒組織や超微細粒組織がネットワーク状に連結した調和組織の作製に成功した。

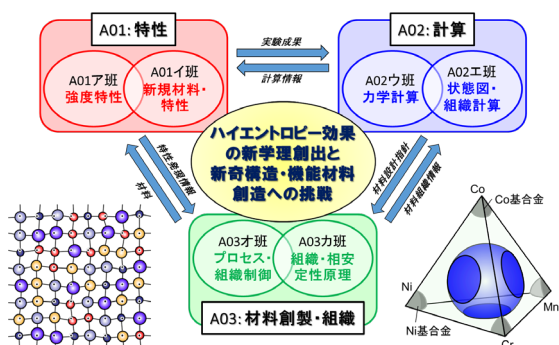


図1. 研究組織の構成

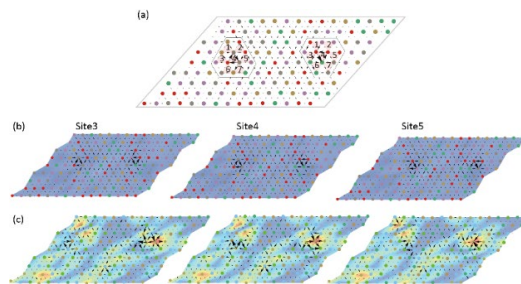


図2. BCCハイエントロピー合金の転位芯構造.

②ハイエントロピー合金における元素間相互作用によって誘起される規則化と相分離の重畳現象の解明, 合金に内在する元素間相互作用の実験的解明に成功するとともに, 陽電子寿命法により 5 元系ハイエントロピー合金中の空孔の拡散挙動は各構成元素のそれと比較して顕著な差は見られないことを見出した.

5. 今後の研究計画

各研究項目毎に, 以下に示す重点研究項目を中心とした研究計画を推進する.

(1) A01 班: 力学及び新規材料特性の発現メカニズム解明

①短範囲規則化 (SRO) などハイエントロピー合金中の特徴的な欠陥構造の定量的解明およびその力学特性との相関の解明を進める. また, 極低温での降伏強度及びその温度依存性から解析を進め, SRO が強度に及ぼす影響について転位と溶質原子の相互作用の本質からの解明を目指す.

②金属, セラミックス, 結晶質, 非晶質の様々な材料において, 熱力学計算と連携したハイエントロピー材料の組成探査の加速や, 構造解析とも連携しハイエントロピー材料の組成や内部構造と機能性の関係を明らかにすることで新機能の創出を達成する.

(2) A02 班: 計算科学による力学物性・相安定性の学理解明

①構築したニューラルネットワークポテンシャルなどの新規原子論的解析手法を駆使し, 各種合金組成を有するハイエントロピー合金の短距離秩序構造の特性や, それが合金中の欠陥構造や力学特性に与える影響を根源的に明らかにする.

② HEA 状態図における熱力学パラメータおよび拡散係数などの材料定数等の整備を, 順問題および逆問題手法の双方から継続的に進める. また機械学習ノウハウを当該分野に広く展開し, 必要な情報を効率的に抜き出す各種最適化技術を高度化する.

(3) A03 班: 材料創製プロセスとナノ・マイクロ組織制御

①現時点までに得られた各種プロセッシング中に生じるハイエントロピー合金の特異なナノ・マイクロ組織形成の機構を明らかにし, 優れた特性を有するハイエントロピー合金実現のための指導原理とプロセス条件を, 領域内共同研究および国際共同研究により解明する.

②隠れた‘元素’である原子空孔の実験および理論解析を BCC 系に拡大するとともに, FCC 高合金への窒化の応用により相安定性におよぼす侵入型元素の影響について検討する. また SANS 解析との比較, 合金特性のハイスループット解析の結果も参考に対象の選別を行う.

6. 主な発表論文等 (受賞等を含む)

(1) 主な発表論文 (研究期間中の発表論文数: 269 編)

- ・「ハイエントロピー合金ーカクテル効果が生み出す多彩な新物性」, 乾 晴行 (編著), 内田老鶴圃 (2020.4.23 発刊).
- ・ Yield strength and misfit volumes of NiCoCr and implications for short-range-order, Binglun Yin, Shuhei Yoshida, Nobuhiro Tsuji, W.A.Curtin: Nature Comm., (2020) in press.
- ・ Natural-mixing guided design of refractory high-entropy alloys with as-cast tensile ductility, Shaolou Wei, Ji Yun Kang, Yong Zhang, Sang Jun Kim, Yongjie Zhang, Tadashi Furuhashi, Eun Soo Park, and Cemal Cem Tasan, Nature Materials, (2020) in press.
- ・ Controlled growth of single-crystalline metalnanowires via thermomigration across a nanoscale junction, D.-G. Xie, Z.-Y. Nie, S. Shinzato, Y.-Q. Yang, F.-X. Liu, S. Ogata, J. Li, E. Ma, Z.-W. Shan: Nature Comm., **10** (2019), 4478-1-8.
- ・ Missing-Linker Metal-organic Frameworks for Oxygen Evolution Reaction”, Z. Xue, K. Liu, Q. Liu, Y. Li, Manrong Li, C. Su, N. Ogiwara, H. Kobayashi, H. Kitagawa, M. Liu, G. Li: Nature Comm., **10** (2019) 5048.
- ・ Nitinol powders generate from Plasma Rotation Electrode Process provide clean powder for biomedical devices used with suitable size, spheroid surface and pure composition”, T.-I. Hsu, C.-M. Wei, L.-D. Wu, Y.-P. Li, A. Chiba, *M.-H. Tsai, Sci. Rep., **8** (2018) 13776.
- ・ Phase transformation assisted twinning in a face-centered-cubic FeCrNiCoAl_{0.36} high entropy alloy, P. Yu, R. Feng, J.-P. Du, S. Shinzato, J. P. Chou, B. Chen, Y.-C. Lo, P. K. Liaw, S. Ogata, A. Hu.; Acta Materialia, **181** (2019), 491-500.

(2) 受賞等 (研究期間中の受賞数: 37 件)

- ・「本多フロンティア賞」, 乾 晴行, (公財) 本多記念会 (2019.5).
- ・「増本量賞」, 乾 晴行, (公社) 日本金属学会 (2019.3).
- ・「まてりあ論文賞」, 乾 晴行, (公社) 日本金属学会 (2019.9).
- ・「第 43 回研究進歩賞」, 加藤秀実, 和田武, “金属溶湯脱成分法を用いたポーラス金属粉末の開発”, (一社) 粉体粉末冶金協会, 2019.06.
- ・ Best Poster Award, MRS 2018 Fall Meeting, K. Ehara, M. Asakura, K. Niitsu, K. Kishida, H. Inui,” Plastic Deformation of Single Crystals of a Cr-Co-Ni Equiatomic Medium Entropy Alloy”, 2018.11.28.
- ・ 優秀ポスター賞, 鎌田峻輔, 和田 武, 加藤 秀実, “金属ガラスの Si 負極集電体への応用”, 日本金属学会 2018 年秋季講演大会, 東北大学, 2018.9.20.

ホームページ等

<http://www.hightropy.mtl.kyoto-u.ac.jp>