

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14373

研究課題名(和文)ユニバーサルな固溶強化理論の新構築 - 希薄・高濃度合金から高エントロピー合金まで

研究課題名(英文)Average atomic displacement: a universal parameter for predicting degree of solid solution strengthening in dilute and concentrated solid-solution alloys as well as high entropy alloys

研究代表者

岡本 範彦 (OKAMOTO, NORIHIKO)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：60505692

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：等原子量および非等原子量高エントロピー合金や固溶体強度の濃度依存性が実測されている希薄および高濃度2元系合金群について原子変位量の第一原理計算を系統的に行うことで、「固溶強化量は構成元素の平均原子変位量に比例する」という仮説を検証し、希薄合金にしか適用できなかった旧来の固溶強化理論にとって代わる新たな包括的固溶強化理論の構築を本研究の目的とした。剛性率により規格化した強度と、格子定数により規格化した平均原子変位量との間には強い正の相関があり、ほぼ一本のマスター直線に乗ることから、元素数・合金系・溶質濃度レベルに依らず平均原子変位量がユニバーサルな固溶強度予測指標になりうることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We have validated the conjecture that the degree of solid solution strengthening in solid-solution alloys should be proportional to the average atomic displacement of the constituent elements by systematically performing first principles calculations to estimate the atomic displacement in (non-)equiatomic high entropy alloys as well as dilute and concentrated binary alloys whose strength has been reported as a function of solute concentration. We have found that the critical resolved shear stress normalized to the shear modulus is in direct proportion to the average atomic displacement normalized to the lattice constant for the investigated solid-solution alloys, indicating that the average atomic displacement can be a universal parameter for predicting the degree of solid solution strengthening regardless of the number of elements, alloy systems, and solute concentration level.

研究分野：金属材料, 金属物性

キーワード：固溶強化 原子変位 降伏強度 固溶体合金 格子歪場 ハイエントロピー合金 単結晶X線回折

1. 研究開始当初の背景

固溶体合金における強化は、溶質原子周りの球対称歪場と転位周りの応力場の相互作用に起因し、強化量は溶媒と溶質の原子サイズミスフィットおよび剛性率ミスフィットに依存するという Fleisher や Labusch による理論モデルが著名である(図 1a)．しかし、いずれの従来理論も溶質原子同士の相互作用が無視できる希薄な固溶体でしか成立し得ず、高濃度合金では破綻する．しかも、高エントロピー合金(構成元素数が多くほぼ等原子量のため配置エントロピーの寄与が十分に大きく安定化された不規則固溶体)では、溶質原子と溶媒原子の区別ができず原子サイズミスフィットなども定義できないため(図 1b)、従来の固溶強化理論を適用することは全く不可能である．そのような中、申請者はごく最近、等原子量の FCC 型 CrMnFeCoNi 高エントロピー合金(HEA)および元素を 1 つ減じた 4 元系 HEA において、構成原子の理想 FCC 格子点からのずれ量(「平均原子変位量」と呼ぶ)と 0 K まで外挿した降伏強度との間に非常に強い正の相関があることを見出した(図 1c)．つまり、平均原子変位量を理論計算により算出しさえすれば、HEA の固溶強化量を予測することが可能であることを強く示唆している．そこで申請者は、「固溶強化量は平均原子変位という唯一の固溶体パラメータに比例する」という仮説を、HEA のみならず希薄および高濃度 2 元系合金、さらにはいかなる系・濃度の固溶体合金にも拡張することが可能なのではないかと考えるに至った．

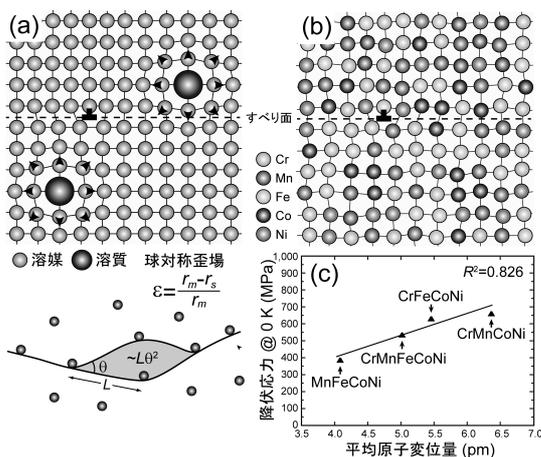


図 1. (a) 希薄固溶体合金における溶質原子周りの球対称歪場の模式図および Friedel 極限での溶質原子による転位のピン止め．(b) HEA における原子配列の模式図．すべての原子が格子点から大きく変位している．(c) 5 元系および 4 元系 HEA の平均原子変位と降伏強度の相関．

2. 研究の目的

本研究では、極低温での降伏強度の濃度依存性が実測されている一連の希薄・高濃度合金について、網羅的・系統的に平均原子変位量の放射光 X 線測定および第一原理計算を行い、固溶強化量が平均原子変位に比例するという仮説を検証するとともに、溶質濃度領域に依存しないユニバーサルな固溶強化理論を構築することを目的とする．

3. 研究の方法

(1) 単結晶放射光 X 線回折による平均原子変位量の測定

種々の濃度の合金をアーク溶解法で作製した後、均質化熱処理を行った．得られた多結晶材から直径約 20 μm 、長さ約 20 μm の微小単結晶ピラーを集束イオンビーム(FIB)法により切削加工し、SPring-8 の BL02B1 ビームラインでの放射光 X 線回折実験に供した．X 線の入射エネルギーは試料による吸収が無視できるように 35 keV(波長約 0.035 nm)を選定した．また熱振動による原子変位(動的変位)の影響がほぼ無視できる極低温(20 K)に冷却して回折測定を行った．回折積分強度のフィッティング(構造解析)を行うことにより原子変位パラメータ([m^2]の次元)が求まり、その平方根が全構成元素の平均原子変位量(静的変位:[m]の次元)である．この平均原子変位量は、第一原理計算(絶対零度)で導出される平均原子変位量に対応するものであり、CrMnFeCoNi 高エントロピー合金において両者の値はよく一致することを確かめている．

(2) 第一原理計算による平均原子変位量の算出

本研究では、有限の原子数で理想的な固体の相関関数を可能な限り再現する Special Quasi-random Structure (SQS)モデル(Zunger et al., Phys. Rev. Lett. 65, 353 (1990))を採用した．種々の濃度の SQSs をモンテカルロ的手法により探索・構築した後、VASP コードにより構造緩和し平均原子変位を得た．FCC 単位胞が $5 \times 5 \times 5$ 個の計 500 原子のスーパーセルを用いて、種々の合金系について平均原子変位の濃度依存性を調べた．計算を行った合金系の最低溶質濃度は 0.6% (500 原子中 3 個が溶質原子)であった．

4. 研究成果

高エントロピー合金以外の原子変位量が比較的小さい 2 元系合金では、放射光 X 線回折による平均原子変位量の測定は、測定精度上困難であった．一方、第一原理計算による

平均原子変位量の算出は支障なく行えた。過去に極低温(4-25K)での臨界分解応力剪断応力(CRSS)の溶質濃度依存性が報告されている8種類の二元系固溶体合金について、SQSを用いて第一原理計算により平均原子変位量を求めた。剛性率により規格化したCRSSと、パーガースペクトル(格子定数)により規格化した平均原子変位量との間には、強い正の相関があり、合金系に依らずほぼ一本のマスター直線に乗ることから、平均原子変位量が元素数・合金系・溶質濃度レベルに依らないユニバーサルな固溶強度予測パラメータになりうることを明らかにした(図2)。

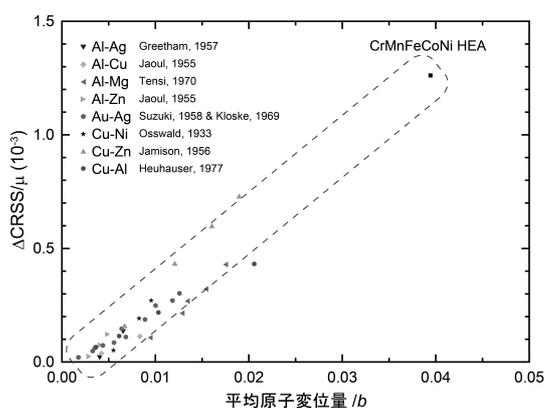


図2. 希薄および高濃度2元系FCC固溶体合金における剛性率により規格化したCRSSと、パーガースペクトルにより規格化した平均原子変位量との相関。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計5件)

高エントロピー合金の塑性変形挙動と単結晶マイクロピラー圧縮試験法による固溶強化量測定

岡本範彦, 乾晴行

特集『注目の新規金属材料「高エントロピー合金」』

日本機械学会誌, 査読無, 第121巻, 第1192号, 12-15頁 (2018).

Crystal Structure Refinement of the Γ - and Γ_1 -Phase Compounds in the Fe-Zn System and Orientation Relationships among α -Fe, Γ and Γ_1 Phases in the Coating Layer of Galvannealed Steel

Norihiko L. Okamoto, Masahiro Inomoto, Hiroshi Takebayashi and Haruyuki Inui

Journal of Alloys and Compounds, 査読有, Vol. 732, 52-63 (2018).

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.146>

FCC Metal-Like Deformation

Behaviour of Ir₃Nb with the L1₂

Structure

Norihiko L. Okamoto, Shohei Takemoto, Masatake Yamaguchi, and Haruyuki Inui

International Journal of Plasticity, 査読有, Vol. 97, 145-158 (2017).

<https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2017.05.013>

Atomic Displacement in the CrMnFeCoNi High-Entropy Alloy – A Scaling Factor to Predict Solid Solution Strengthening

Norihiko L. Okamoto, Koretaka Yuge, Katsushi Tanaka, Haruyuki Inui, and Easo P. George

AIP Advances, 査読有, Vol. 6, Issue 12, 125008 (2016).

<http://dx.doi.org/10.1063/1.4971371>

Size Effect, Critical Resolved Shear Stress, Stacking Fault Energy, and Solid Solution Strengthening in the CrMnFeCoNi High-Entropy Alloy

Norihiko L. Okamoto, Shu Fujimoto, Yuki Kambara, Marino Kawamura, Zhenghao M. T. Chen, Hiroataka Matsunoshita, Katsushi Tanaka,

Haruyuki Inui, and Easo P. George
Scientific Reports, 査読有, Vol. 6, 35863 (2016).

<http://dx.doi.org/10.1038/srep35863>

[学会発表](計13件)

マイクロピラー変形試験による格子欠陥挙動解析の最前線

岡本範彦, 乾晴行

第65回応用物理学会春季学術講演会・「結晶欠陥」関連学会合同シンポジウム, 早稲田大学, 西早稲田キャンパス, 招待講演, 2018年3月17日.

Plastic Deformation in the Equiatomic CrMnFeCoNi High Entropy Alloy with the FCC Structure

Makoto Asakura, Marino Kawamura, Norihiko L. Okamoto, Haruyuki Inui, Takashi Fukuda, and Tomoyuki

Kakeshita
Intermetallics Conference 2017,
Kloster Banz, Germany, 2017/10/2-6(3).
Ambient-temperature plasticity of
brittle intermetallics at micron-meter
size scales
Haruyuki Inui, Norihiko L. Okamoto,
and Kyosuke Kishida
Intermetallics Conference 2017,
Kloster Banz, Germany, 2017/10/2-6(6).
(invited)
Creep Properties of Co-based
Superalloys with Improved Oxidation
Resistance
Zhenghao M.T. Chen, Norihiko L.
Okamoto, Haruyuki Inui
Intermetallics Conference 2017,
Kloster Banz, Germany, 2017/10/2-6(3).
Understanding Solid Solution
Strengthening in a High-Entropy Alloy
by Micropillar Compression and
Dislocation Analysis
Norihiko L. Okamoto, Haruyuki Inui
and Easo P. George
*Materials Research Society Spring
Meeting*, Phoenix, AZ, 2017/4/17-21(18).
NM9.3.01 (invited talk 発表者 : E. P.
George)
Plastic Deformation of Single Crystals
of the CrMnFeCoNi High Entropy
Alloy
Norihiko L. Okamoto, and Haruyuki
Inui
KIM-JIM Symposium, Sapporo, Japan,
2017/9/6-8(6). (invited)
FCC 型 高 エ ン ト ロ ピ ー 合 金
CrMnFeCoNi 単結晶の塑性変形
岡本範彦, 乾 晴行
日本金属学会第 160 回大会, 首都大学東
京, 招待講演, 2017 年 3 月 16 日.
Plastic Deformation and Solid Solution
Strengthening in High Entropy Alloys
with the FCC Structure
Norihiko L. Okamoto, and Haruyuki
Inui
5th ESISM Workshop in Kyoto, Kyoto,
Japan, 2017/1/31-2/1(31). (invited)
Atomic Displacement as a Scaling
Parameter to Predict Solid Solution
Strengthening in High Entropy Alloys
with the FCC Structure
Norihiko L. Okamoto, Koretaka Yuge,

Katsushi Tanaka, Haruyuki Inui and
Easo P. George
*Materials Research Society Fall
Meeting*, Boston, MA, 2016/11/28.
MB3.1.08
平均原子変位量と固溶強化量の相関 -
高エントロピー合金から希薄固溶体合金
まで
岡本範彦, 乾 晴行
日本金属学会第 159 回大会, 大阪大学,
基調講演, 2016 年 9 月 22 日.
Solid Solution Strengthening in
Equiatomic High-Entropy Alloys with
the FCC Structure
Norihiko L. Okamoto, Koretaka Yuge,
Katsushi Tanaka, Haruyuki Inui and
Easo P. George
PRICM9, Kyoto, Japan, 2016/8/1-5(3).
Solid Solution Strengthening and
Atomic Displacements in Equiatomic
High-Entropy Alloys with the FCC
Structure
Norihiko L. Okamoto, Marino
Kawamura, Koretaka Yuge, Katsushi
Tanaka, Haruyuki Inui and Easo P.
George
THERMEC 2016, Graz, Austria,
2016/5/29-3(30). (invited)
Compression Deformation of Single
Crystals of the Equiatomic
CrMnFeCoNi High-Entropy Alloy
Marino Kawamura, Norihiko L.
Okamoto, Katsushi Tanaka, Haruyuki
Inui and Easo P. George
THERMEC 2016, Graz, Austria,
2016/5/29-3(1).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
○出願状況 (計 0 件)
○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕
ホームページ
研究者個人 HP :
<http://nlokamoto.web.fc2.com/>
所属研究室 HP :
<http://ilab.imr.tohoku.ac.jp/index.html>

6 . 研究組織
(1)研究代表者
岡本 範彦 (OKAMOTO, NORIHIKO)
東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：60505692

(2)研究分担者
該当者無し

(3)連携研究者
該当者無し