

令和 2 年 6 月 11 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K18936

研究課題名(和文)短範囲規則性を包含した固溶強化理論の構築 - 短範囲規則「軟化」現象の検証

研究課題名(英文)Formulation of a comprehensive solid-solution-strengthening theory accounting for short-range-order softening

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) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：高エントロピー合金や2元系固溶体合金において、固溶強化量と理想格子位置からのずれ(平均原子変位量)との間に強い正の相関がある。しかし、短範囲規則性を有する合金系では、固溶強化量とランダム配列を仮定して得られた平均原子変位量の直線関係から逸脱し、従来考えられてきた短範囲規則化による強化とは逆の軟化が生じていることを示唆する結果が得られた。第一原理構造緩和シミュレーションにより、短範囲規則度が平均原子変位量に大きく影響を与えることを明らかにし、一部の固溶体合金における短範囲規則化による見かけ上の軟化現象を説明することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

身の回りの金属材料のほとんどは、純金属ではなく異種元素が原子レベルで混ざった(固溶体)合金です。異種元素が固溶することによって合金の強度がどの程度高くなるか(固溶強化量)に関して、古くから理論的研究がされてきましたが、単純な合金系や固溶元素濃度が低い場合にしか適用できません。研究代表者らは、固溶強化量を予測し得るユニバーサルな指標として構成元素の結晶格子位置からのずれ(原子変位量)を提案してきましたが、本研究では固溶元素がランダム配列している場合だけでなく、特定の優先的配列をした場合にも固溶強化量の予測指標となりうることを示しました。

研究成果の概要(英文)：The degree of solid solution strengthening in some high-entropy alloys and binary solid-solution alloys is positively correlated with the average atomic displacement of the constituent elements from the ideal lattice points. However, some binary alloys with short-range ordering are negatively deviated from the linear relationship between the degree of solid solution strengthening and the average atomic displacement derived by assuming a random solid solution, inferring that the short-range order softening could occur in those alloys unlike the traditional short-range order strengthening. We clarified that the degree of short-range ordering strongly affects the average atomic displacement by systematically performing first-principles structural relaxation, and explained the apparent short-range order softening phenomena in some binary solid solution alloys in view of the change in the average atomic displacement due to the short-range ordering.

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

様式 C - 19、F - 19、Z - 19 (共通)

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[1]や Labusch[2]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 . ましてや、構成元素数が多く等原子量の高エントロピー合金(HEA:High Entropy Alloy)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できない . そのような中、FCC 型 Cr-Mn-Fe-Co-Ni 系 HEA およびその派生等原子量合金において、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 . 図 1c 参照)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 1d)[3] . つまり、平均原子変位量は運動転位が感じる平均格子歪場を表しており、平均原子変位量を理論計算により算出しさえすれば、HEA を含む高濃度固溶体合金の固溶強化量を予測することが可能であることを示唆する . さらに、HEA のみならず多くの希薄および高濃度 2 元系固溶体合金においても、第一原理により求めた平均原子変位量と固溶体強度との間に正の相関があることを見出し(図 1e)、「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」という仮説が、HEA のみならず希薄および高濃度 2 元系固溶体合金にも拡張できることを示唆している . しかし、短範囲規則性(Short Range Ordering : SRO)を有する Cu-Zn および Cu-Al 系では、規格化固溶強化量とランダム配列を仮定して得られた規格化平均原子変位量の直線関係から逸脱し、特に Cu-Al 系では従来考えられてきた短範囲規則化による強化とは逆の軟化が生じていることを示唆する結果が得られた . これは、短範囲規則化している領域の原子変位量がマトリックス部分(完全ランダム配列に近い領域)のそれと異なるためだと考えられる .

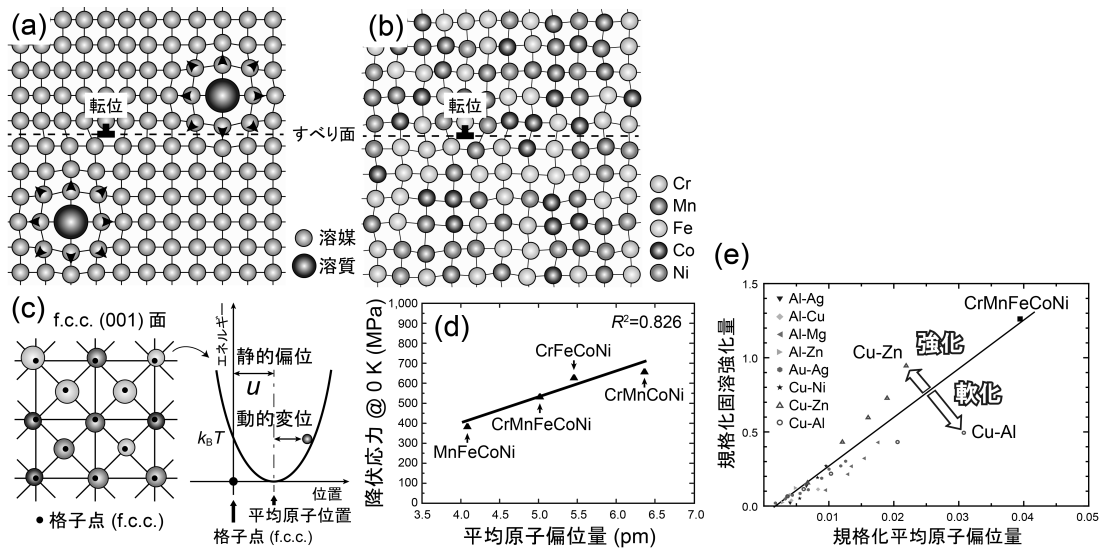


図1 . (a) 希薄固溶体合金における溶質原子周りの結晶歪場の模式図 . (b) 高エントロピー合金における原子配列の模式図 . (c) すべての原子が格子点から大きく変位している . (d) 高エントロピー合金群の平均原子変位量と 0 K に外挿した降伏強度の相関[3] . (e) 種々の2元系固溶体合金の規格化平均原子変位量と規格化固溶体強化量の相関 .

2. 研究の目的

本研究では、どのような短範囲規則が強度を支配するかを明らかにし、希薄合金にしか適用できなかった従来固溶強化理論を代替する、溶質濃度や元素数に制約されず、かつ短範囲規則性を包含した固溶強化理論の構築を目指した .

3. 研究の方法

SRO を含む可能性のある 2 元系固溶体合金の平均原子変位量について、単結晶放射光 X 線回折による実測と、第一原理計算による導出を試みた . 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．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 (25 K)に冷却して回折測定を行った．構造解析により得られた原子変位パラメータの平方根が平均原子変位量に対応し，第一原理計算で導出される平均原子変位量に対応する．有限の原子数で理想的な固溶体の相関関数を可能な限り再現する Special Quasi-random Structure (SQS)モデル[4]を採用した．単純化のため二体相互作用エネルギーのみを考え最近接原子が同種もしくは異種が優勢になるような短範囲規則性を含む構造モデルを考えた．種々の濃度および短範囲規則性を有する SQS 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量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実測は，測定精度上困難であったため，第一原理計算による平均原子変位量の算出を行った．その結果，異種原子ペアが優勢になるに従い平均原子変位が減少する(図 2)が，平均原子体積は短範囲規則度にほとんど依存しないことがわかった．規格化固溶強化量-規格化平均原子変位量のマスター直線から負に偏移する Cu-Al 系固溶体合金は，X 線回折実験により異種原子ペアが優勢な短範囲規則化が生じていることがわかっており[5]，短範囲規則化に起因する平均原子変位量減少により強度が軟化していることが説明できる．しかし一方で，マスター直線から正に偏移する Cu-Zn 系固溶体合金においても，Cu-Al 系と同様に異種原子ペアが優勢な短範囲規則化が生じていると考えられており，短範囲規則化に起因する平均原子変位量の変化では説明が不可能であった．これらより，最近接ペア相互作用だけでなく，より長範囲の相互作用・規則度が原子変位量に強く影響を与えている可能性が示唆された．

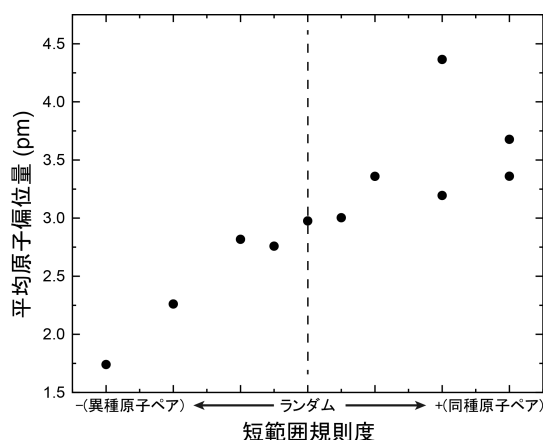


図 2. 様々な短範囲規則性を有する Cu-Al 系固溶体合金(Cu-6.4 at.%Al)SQS スーパーセルを用いて計算した平均原子変位量．

< 引用文献 >

- [1] R.L. Fleishcer, in *The Strengthening of Metals*, edited by D. Peckner (Reinhold Pub. Co. Ltd., New York, 1964).
- [2] R. Labusch, *Phys. Status Solidi*, **41**, 659 (1970).
- [3] N. L. Okamoto, K. Yuge, K. Tanaka, H. Inui, and E. P. George, *AIP Adv.* **6**, 125008 (2016).
- [4] A. Zunger, S. H. Wei, L. G. Ferreira, and J. E. Bernard, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 353 (1990).
- [5] R. G. Davies and R. W. Cahn, *Acta Metall.* **10**, 170 (1962).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Okamoto Norihiko L., Higashi Masaya, Inui Haruyuki	4. 巻 20
2. 論文標題 Crystal structure of γ -Fe ₃ Al _{7+x} determined by single-crystal synchrotron X-ray diffraction combined with scanning transmission electron microscopy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Science and Technology of Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 543 ~ 556
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1080/14686996.2019.1613174	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Sengoku Akihiro, Takebayashi Hiroshi, Okamoto Norihiko, Inui Haruyuki	4. 巻 105
2. 論文標題 Structural Change in Hot-Stamped GA Coating and Influence on Corrosion Resistance by Tempering	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Tetsu-to-Hagane	6. 最初と最後の頁 819 ~ 826
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2018-155	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 岡本範彦, 乾晴行	4. 巻 121
2. 論文標題 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	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 日本機械学会誌	6. 最初と最後の頁 12-15
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://www.jsme.or.jp/kaisi/1192-12/	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 岡本範彦, 弓削是貴, 乾晴行	4. 巻 57
2. 論文標題 FCC型等原子量ハイエントロピー合金の平均原子変位と強度特性	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 日本金属学会会報誌まてりあ	6. 最初と最後の頁 312-315
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.2320/materia.57.312	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Norihiko L. Okamoto, Tokujiro Yamamoto, Martin Luckabauer, Hiromu Watanabe, Kouichi Hayashi, Hidemi Kato and Tetsu Ichitsubo
2. 発表標題 Softening by Room Temperature Aging in High Entropy Alloys
3. 学会等名 Materials Research Society Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡本 範彦, Martin Luckabauer, 渡辺 宏眸, 山本 篤史郎, 林 好一, 加藤 秀実, 市坪 哲
2. 発表標題 高エントロピー合金の室温構造緩和
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会第123回講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡本 範彦, Martin Luckabauer, 渡辺 宏眸, 山本 篤史郎, 林 好一, 加藤 秀実, 市坪 哲
2. 発表標題 高エントロピー合金の室温構造緩和
3. 学会等名 日本金属学会第165回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡本 範彦, Martin Luckabauer, 渡辺 宏眸, 山本 篤史郎, 林 好一, 加藤 秀実, 市坪 哲
2. 発表標題 高エントロピー合金の特異な室温時効
3. 学会等名 日本材料学会第5回材料WEEK
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Makoto Asakura, Kodai Niitsu, Norihiko L. Okamoto, Koretaka Yuge, Kyosuke Kishida, Haruyuki Inui, Takashi Fukuda, and Tomoyuki Kakeshita
2. 発表標題 Possible Correlation Between Strength and Mean Square Atomic Displacement in Cr-Mn-Fe-Co-Ni High Entropy Alloys
3. 学会等名 Materials Research Society Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Norihiko L. Okamoto, Shu Fujimoto, Yuki Kambara, Marino Kawamura, Zhenghao M. Chen, Hiroataka Matsunoshita, Katsushi Tanaka, Haruyuki Inui, and Easo P. George
2. 発表標題 Micropillar Compression Deformation of Single-Crystal in CrMnFeCoNi High-Entropy Alloy
3. 学会等名 Materials Research Society Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 浅倉 誠仁, 新津 甲大, 弓削 是貴, 福田 隆, 掛下 知行, 岡本 範彦, 岸田 恭輔, 乾 晴行
2. 発表標題 Cr-Mn-Fe-Co-Ni高エントロピー合金の機械特性に及ぼす合金組成の影響
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岡本 範彦, Martin Luckabauer, 渡辺 宏眸, 山本 篤史郎, 林 好一, 加藤 秀実, 市坪 哲
2. 発表標題 高エントロピー合金の室温緩和挙動
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究代表者個人ホームページ
<http://nlokamoto.web.fc2.com/>
研究代表者所属研究室ホームページ
<http://ilab.imr.tohoku.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----