

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18825

研究課題名（和文）高次規則構造の形成とその構造物性 - Al₅Fe₂相のナノ構造制御と物性発現の相関研究課題名（英文）Structure-property relation of higher-ordered structures - Control of nanostructure for materials properties in Al₅Fe₂

研究代表者

乾 晴行（INUI, HARUYUKI）

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：30213135

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000 円

研究成果の概要（和文）：溶融アルミメッキ鋼板の防食性金属間化合物コーティング層主構成相で工業的に重要であるAl₅Fe₂相でこれまで信じられていた斜方晶系結晶構造に加えて高次規則相が多数出現することを発見した。Al₅Fe₂相でこれまで信じられていた斜方晶系結晶構造では、Al₂Fe組成に対応した「骨格構造」とc軸方向にAl原子のみの部分占有が許されるAl₂サイト、Al₃サイトが6個連続した「部分占有Alサイトチェーン」からなる。一連の「高次規則相」は、c軸チェーンサイト内でのAlおよびFe部分占有原子の高次規則配列によるものであり、4つの高次規則構造相について結晶構造を同定し、圧縮変形能の差異の原因を究明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

一連の「高次規則相」は、Al₅Fe₂相の固溶範囲内では化合物の密度は大きく変化しないという知見から、高次規則構造は、c軸チェーンサイト内でのAlおよびFe部分占有原子の高次規則配列によるもので、この高次規則配列がFe/Al濃度、温度によりどのように決定されるか、その規則配列によってどのように物性が変化するかを実験的に評価する点に高い創造性があり、学術的意義がある。また、高次規則構造の制御により、Al₅Fe₂相金属間化合物に物性・特性の改善の可能性に繋がり、我が国発の独自技術である溶融アルミメッキ鋼板の脆化抑制に応用できる技術に直結する成果が上げられる可能性が高く、社会的意義も高いといえる。

研究成果の概要（英文）：In addition to the previously reported orthorhombic phase, we have found many higher-ordered phases for Al₅Fe₂, which is industrially very important as the major constituent phase in the coating layer of hot-dip aluminized steel. The crystal structure of the previously reported orthorhombic Al₅Fe₂ phase consists of the network structure of the Al₂Fe stoichiometry and the partially-occupied Al-site chains, in which 6 consecutive Al₂ and Al₃ sites that are allowed to be occupied by Al atoms are aligned along the c-axis. A series of higher-ordered phases are found to form with some ordered arrangements of Al and Fe atoms in the partially-occupied Al-site chains parallel to the c-axis. The crystal structures of four different higher-ordered phases for Al₅Fe₂ have been refined and the origin of differences in deformability has been elucidated.

研究分野：材料物性

キーワード：高次規則構造 結晶構造 部分占有 構造物性 溶融アルミめっき鋼板 相変態 電子顕微鏡法 X線回折

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

申請者は、これまで一貫して金属間化合物を中心とした構造材料の結晶格子欠陥のキャラクタリゼーション、制御、その特性改善への応用などを研究しているが、溶融亜鉛メッキ鋼板の Fe-Zn 系金属間化合物の構造物性に関する研究に従事した経験を持つ。亜鉛の枯渇から次世代の防食技術として注目されている我国独自技術・溶融アルミメッキ鋼板の防食性金属間化合物コーティング層の研究に最近着手したが、当該分野の研究者が疑うことなく信じている Burkhard らが決定した Al_5Fe_2 の斜方晶系結晶構造に研究開始直後から強い疑問を感じた。 Al_5Fe_2 の固溶幅 (Fe-70.6 at% Al ~ Fe-73.0 at% Al) を「部分占有 Al サイトチェーン」の Al 原子のみの部分占有率によって説明するならば、その固溶範囲で「部分占有 Al サイトチェーン」の占有率は 20.1 ~ 35.2% (約 75%)、また、 Al_5Fe_2 相化合物として密度は 3.86 ~ 4.13 g/cm³ (約 7.0%) と、非常に大きく変化する必要があるという不条理である。実際に、 Al_5Fe_2 相の固溶範囲内では化合物の密度は大きく変化しないことを突き止め、c 軸方向に 6 個連続した「部分占有 Al サイトチェーン」は Al 原子のみが占有するのではなく、組成に応じて、「部分占有 Al サイトチェーン」の占有率が大きく変化しないように Al 原子と Fe 原子の両方が占有することができる、との仮説を持つに至った。その後、Burkhard らが決定した斜方晶系構造による回折斑点に加えて、さらなる規則構造を示唆する付加斑点が出現することを電子回折により発見し、 Al_5Fe_2 相には Burkhard らが決定した斜方晶系構造を基礎としつつも、Al:Fe 組成比や温度により Al および Fe 原子が c 軸チェーンサイト内で高次に規則配列した「高次規則相」が多数存在することを確信した。高次規則構造の制御により、これまで Al_5Fe_2 相金属間化合物では知られていない新規な物性の発現や既知の物性・特性の改善の可能性に繋がり、我が国発の独自技術である溶融アルミメッキ鋼板に応用できる技術に直結する成果が上げられる可能性があるのではないかと本研究構想を着想した。

Al_5Fe_2 相の一連の「高次規則相」の形成は、組成（および温度）に応じた c 軸チェーンサイト内での Al および Fe 部分占有原子の高次規則配列によるものであり、非常に稀有な例である。このように部分占有チェーンサイトを複数の構成原子が高次の規則配列をすることで「高次規則相」を形成する例は皆無である。しかし、これまでこのような高次規則相について、部分占有する複数の構成元素（この場合、Al および Fe 原子）の規則配列がどのように決定されるのか？その規則配列によってどのように物性が変化するのか？などについて系統的な理解は殆どなされていない。このような高次規則構造の構造解析をし、その高次規則配列の起源を追及すること自身、大変、挑戦的な研究であると言える。比較すべき研究は国内外いずれも殆どなく、独自の学術領域を切り開くことができ、学術上の意義も大きい。部分占有サイトチェーン内での Al および Fe 原子の高次規則配列がどのように決定されるのか、チェーン内での Al:Fe 原子比率が変わった時に夫々どのサイトをどのような割合で占有するすか、等々、疑問は尽きないが、一方でこれらの高次規則配列の変化によって物性がどのように変化するかはさらに興味深い。c 軸チェーンサイト内での Al および Fe 原子が高次規則配列しているか不規則配列しているかで、例えば、c 軸方向の原子拡散が強く影響を受けることが想像できる。防食性金属間化合物コーティング層生成の初期過程での優先成長方向も変化し、微細組織の変化から溶融アルミメッキ鋼板そのものの加工性などが影響を受ける可能性がある。また、拡散が関与すれば、高温での防食性なども防食性金属間化合物コーティング層の相構成により大きく変化する可能性もある。同じ Al:Fe 組成比で比べれば、高次規則化により降伏応力がかなり増大すると予測され、防食性金属間化合物コーティング層の相構成により溶融アルミメッキ鋼板の強度特性、加工特性を制御できる可能性があり、この挑戦的研究は学術的にも工業的にもその意義は非常に大きいと信じる。

2. 研究の目的

溶融アルミメッキ鋼板の防食性金属間化合物コーティング層の主構成相で工業的に大変重要である Al_5Fe_2 相で最

近,これまで信じられていた斜方晶系結晶構造に加えて高次規則相が多数出現することを発見した.一連の「高次規則相」は Al 原子のみが部分占有すると信じられていた c 軸チェーンサイト内での Al および Fe 部分占有原子の高次規則配列によるものであり,この高次規則配列がどのように決定されるのか?その規則配列によってどのように物性が変化するのか?高次規則構造の制御により,これまで Al_5Fe_2 相金属間化合物では知られていない新規な物性の発現や既知の物性・特性の改善の可能性に繋がり,我が国発の独自技術である溶融アルミメッキ鋼板に応用できる技術に直結する成果が上げられる可能性が高い.これらは既報のない非常に稀有な例であり,高次規則構造の構造物性について予測性を持った系統的理解の確立を本研究の目的とする.

3. 研究の方法

種々の組成を有する Al_5Fe_2 金属間化合物を作製し,現れる高次規則構造を精密構造解析し,部分占有構成元素の高次規則配列構造を同定するとともに,高次規則構造ごとに力学特性を測定して,高次規則構造の構造物性の確立を目指す.

- (1) Al_5Fe_2 金属間化合物試料作製:種々の組成を有する Al_5Fe_2 金属間化合物試料を作製し,適切な熱処理を行い,高次規則構造相の存在する組成,温度を同定する.先行研究から,状態図の主要部分は完成しており,その精密化を行うとともに,各高次規則構造相が単相となる条件を確立し,結晶構造解析及び物性測定へ試料を供給する.
- (2) 結晶構造解析:これまで同定している 4 つの高次規則構造相のうち構造解析ができていない 2 つの相(η'' , η_M)について重点的に研究を進める.実験は,電子顕微鏡を用いた電子回折,原子分解能走査透過電子顕微鏡を用いた原子直接観察,および Spring-8 大型放射光施設での単結晶 X 線回折による複合的解析により行う.この方法の有効性は η'' 相の構造解析で実証済みである.c 軸チェーンサイト内での Al および Fe 部分占有原子の高次規則配列を定量的に解析する.
- (3) 第一原理計算による相安定性予測:上記の c 軸チェーンサイト内での Al および Fe 部分占有原子の高次規則配列を定量的に解析した高次規則構造相につき相の全エネルギーを VASP 計算により求め,実験により求めた構造の妥当性を検証するとともに,c 軸チェーンサイト内での Al および Fe 部分占有原子の高次規則配列の起源を探求する.
- (4) 力学特性評価:4 つの高次規則構造相の単相試料を用いて,すべり系およびその臨界分解せん断応力(CRSS)を測定する.これまでの経験から単結晶試料の作製は困難であるので,微小試験片を FIB により作製し,同一サイズの試験片を用いてマイクロピラー試験で測定を行う.高次規則配列とすべり系およびその CRSS の構造物性の確立を目指す.

4. 研究成果

種々の組成を有する Al_5Fe_2 金属間化合物を作製し,現れる高次規則構造を精密構造解析し,部分占有構成元素の高次規則配列構造を同定するとともに,高次規則構造ごとに安定して存在する組成および温度範囲を同定し,平衡状態図を決定した.対象とした高次規則相は η' , η'' , η''' , η_M の 4 相であり,透過電子顕微鏡, X 線回折法以外に示差熱分析も併用し,相平衡の決定を行った.その結果, η'' 相は最も Al-poor 側で 415 以下で, η''' 相は最も Al-rich 側で 405 以下で存在すること,更に温度を低下させると η_M 相が η'' 相から,また, η' 相が η''' 相から包析反応により晶出する事が明らかとなった.これまでの報告とは全く異なり, η 相 331 以下では全く存在しない事が解明された. η'' 相, η''' 相の固溶領域は温度低下とともに減少し,室温近傍では 0.2~0.3at.% Al 程度の小さな固溶領域しか持たない. η' 相の固溶領域は,温度低下とともに増大するが,室温近傍でも 0.2at.% Al 程度と小さい.一方, η_M 相の固溶領域は,温度低下とともに増大し,室温近傍では 0.8~1.0at.% Al 程度と最も大きくなる.室温近傍では,4 つの高次規則相には規則ドメインが方位バリエーションとして形成されている.方位バリエーションの数は, η' , η'' , η''' , η_M の 4 相でそれ

ぞれ, 4, 2, 2, 4 である。これは固相変態中に失った結晶対称要素の数と種類を示唆しており, 高次規則構造を精密構造解析で有効に活用する。

結晶構造解析では以下の2相を主として研究対象とした。 η'' 相では η' 相と同様に斜方晶[010]方向に構造変調および濃度変調が重畳して表れるため, モチーフ構造およびその境界変調構造の解明に重点を置いて解析を進めた。一方, η_M 相では構造変調および濃度変調が斜方晶[010]方向のみならず, もう一方向に生じる事が解明できており, 同様の戦略で構造解析を進めるが, 多重方向での構造変調および濃度変調により, 構造解析が少し困難になる事が予想される。 η''' 相は η 相斜方晶単位格子の(111),(311)面間隔が2倍となった空間群 C-1 に属するモチーフ構造をもち, 2f, 4i サイトを Al 原子が占有し, η 相斜方晶単位格子の[001]方向に7倍周期で APB が導入された構造であると決定した。また, η_M 相は, η 相斜方晶単位格子の2つの(111)面間隔が2倍となった空間群 P1 に属するモチーフ構造をもち, η 相斜方晶単位格子の2つの[111]方向に3倍周期で APB が導入された構造であると決定した。

η 相および η'' , η''' の2つの高次規則構造相の単相試料を用いて, ミクロンメートルサイズの微小試験片を FIB により作製し, 同一サイズの試験片を用いたマイクロピラー試験により, すべり系およびその臨界分解せん断応力 (CRSS) を測定した。 η 相では広い結晶方位範囲にわたり(001)<110>すべりが起こった。CRSS は試料サイズに依存し 2~3 GPa と非常に高いが, 10%歪みでも破断は起こらず, 予想に反してかなり変形能が高い。 η'' , η''' の2つの高次規則構造相でも(001)<110>すべりが広い結晶方位範囲にわたって起こり, η 相と同様の高い変形能を示した。CRSS は試料サイズに依存し 2~3 GPa と非常に高いが, 同一試料サイズで比較すると η 相および η'' , η''' の2つの高次規則構造相で大差はなかった。また, η'' , η''' の2つの高次規則構造相でも(001)<110>すべりが広い結晶方位範囲にわたって観察され, 同様に大きな変形能を持つ事が確認された。しかし, η 相では結晶方位を変えれば他のすべり系が活動可能であるのに対し, η'' , η''' の2つの高次規則構造相ではこれは可能ではなく, 結晶方位により変形能に差異が生じる事が明らかとなった。

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 2件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Kishida Kyosuke, Okutani Masaomi, Inui Haruyuki	4. 巻 228
2. 論文標題 Direct observation of zonal dislocation in complex materials by atomic-resolution scanning transmission electron microscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Acta Materialia	6. 最初と最後の頁 117756 ~ 117756
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.actamat.2022.117756	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 Kishida Kyosuke, Chen Zhenghao, Matsunoshita Hirotaka, Maruyama Takuto, Fukuyama Takayoshi, Sasai Yuta, Inui Haruyuki, Heilmaier Martin	4. 巻 155
2. 論文標題 Plastic deformation of bulk and micropillar single crystals of Mo5Si3 with the tetragonal D8 structure	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 International Journal of Plasticity	6. 最初と最後の頁 103339 ~ 103339
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijplas.2022.103339	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 該当する
1. 著者名 Kishida Kyosuke, Suzuki Hirotaka, Okutani Masaomi, Inui Haruyuki	4. 巻 160
2. 論文標題 Room-temperature plastic deformation of single crystals of -manganese - hard and brittle metallic element	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 International Journal of Plasticity	6. 最初と最後の頁 103510 ~ 103510
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijplas.2022.103510	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 Kishida Kyosuke, Okutani Masaomi, Suzuki Hirotaka, Inui Haruyuki, Heilmaier Martin, Raabe Dierk	4. 巻 249
2. 論文標題 Room-temperature deformation of single crystals of the sigma-phase compound FeCr with the tetragonal D8b structure investigated by micropillar compression	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Acta Materialia	6. 最初と最後の頁 118829 ~ 118829
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.actamat.2023.118829	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 該当する

〔学会発表〕 計16件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 岸田 恭輔, 大影 晃平, 乾 晴行
2. 発表標題 Mg-Zn-Y LPSO 相単結晶マイクロピラーにおけるキンク帯形成条件
3. 学会等名 日本金属学会2021年秋期（第169回）講演大会（オンライン開催）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Zhenghao Chen, Haruyuki Inui
2. 発表標題 Micropillar compression deformation of single crystal of Fe ₃ Ge with the L12 structure
3. 学会等名 Intermetallics 2021(Bad Staffelstein, Germany) (online) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木広崇, 奥谷将臣, 岸田恭輔, 乾 晴行
2. 発表標題 Fe-Cr 系 相における Zonal 転位の転位芯構造
3. 学会等名 日本金属学会2022年春期（第170回）講演大会（オンライン開催）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 李 楽, 伊藤充洋, 黒岩省吾, 陳 正昊, 岸田恭輔, 乾 晴行
2. 発表標題 Atomic-scale observation of chemical short-range ordering and its relation to plastic deformation behavior in equiatomic Cr-Co-Ni medium-entropy alloy
3. 学会等名 日本金属学会2022年春期（第170回）講演大会（オンライン開催）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Haruyuki Inui
2. 発表標題 Ambient-temperature Plasticity of Brittle Intermetallics at Micron-meter Size Scales
3. 学会等名 MATERIALS STRUCTURE & MICROMECHANICS OF FRACTURE (MSMF10) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 YU HUAMENG、堀江 典、陳正 昊、岸田 恭輔、乾 晴行
2. 発表標題 -Fe ₂ Al ₅ 単結晶の塑性変形挙動
3. 学会等名 日本金属学会2022年秋期(第171回)講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 森崎 睦、門田 信幸、岸田 恭輔、乾 晴行
2. 発表標題 パーライト鋼単結晶マイクロピラーの塑性変形挙動
3. 学会等名 日本金属学会2022年秋期(第171回)講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鈴木 広崇、奥谷 将臣、岸田 恭輔、乾 晴行
2. 発表標題 -Mn単結晶マイクロピラーの室温圧縮変形
3. 学会等名 日本金属学会2022年秋期(第171回)講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 伊藤 充洋、乾 晴行、岸田 恭輔
2. 発表標題 Cr ₂₃ C ₆ 単結晶マイクロピラーの室温塑性変形
3. 学会等名 日本金属学会2022年秋期(第171回)講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岸田 恭輔、鈴木 広崇、奥谷 将臣、乾 晴行
2. 発表標題 Fe-Cr系 相における特異なすべり変形
3. 学会等名 日本金属学会2022年秋期(第171回)講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岸田 恭輔、野瀬 浩晃、大影 晃平、乾 晴行
2. 発表標題 異方性結晶の単結晶圧縮試験におけるキンク帯形成
3. 学会等名 日本金属学会2022年秋期(第171回)講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kiyosuke Kishida, Masaomi Okutani, Hirotaka Suzuki, Haruyuki Inui
2. 発表標題 Direct Observation of Zonal Dislocations in α -FeCr by Atomic-Resolution Scanning Transmission Electron Microscopy
3. 学会等名 2022 MRS Fall Meeting and Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Mutsumi Morisaki, Nobuyuki Kadota, Kyosuke Kishida, Haruyuki Inui
2. 発表標題 Plastic Deformation Behavior of Single Crystalline Pearlitic Steel Investigated by Micropillar Compression Method
3. 学会等名 2022 MRS Fall Meeting and Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 森崎 睦、門田 信幸、岸田 恭輔、乾 晴行
2. 発表標題 パーライト鋼単結晶マイクロピラーの圧縮変形挙動の方位依存性
3. 学会等名 日本金属学会2023年 春期(第171回)講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 岸 達郎、陳 正昊、岸田 恭輔、乾 晴行
2. 発表標題 μ -Fe6Ta7の塑性変形挙動
3. 学会等名 日本金属学会2023年 春期(第171回)講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Haruyuki Inui, Kyosuke Kishida
2. 発表標題 Ambient-temperature Plasticity of Brittle Intermetallics at Micron-meter Size Scales
3. 学会等名 TMS 2023 Annual Meeting & Exhibition (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

京都大学 大学院工学研究科 材料工学専攻 乾研究室ホームページ
http://imc.mtl.kyoto-u.ac.jp/

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
研究分担者	岸田 恭輔 (Kishida Kyosuke) (20354178)	京都大学・工学研究科・准教授 (14301)	
研究分担者	陳 正昊 (CHEN Zhenghao) (20889109)	京都大学・工学研究科・助教 (14301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
米国	オークリッジ国立研究所	オハイオ州立大学	
ドイツ	ルール大学ボッフム校		
韓国	浦頂工科大学		