



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

High Entropy Alloys - Science of New Class of Materials Based on Elemental Multiplicity and Heterogeneity

合金とは...なに？

純金属を一種類以上の他元素を混ぜた**金属材料** -- 日本金属学会



純鉄 (実はとても柔らかい)

+

=



炭素 (粉末なので強度ゼロ)



鋼 (汎用で強靱な構造材料)

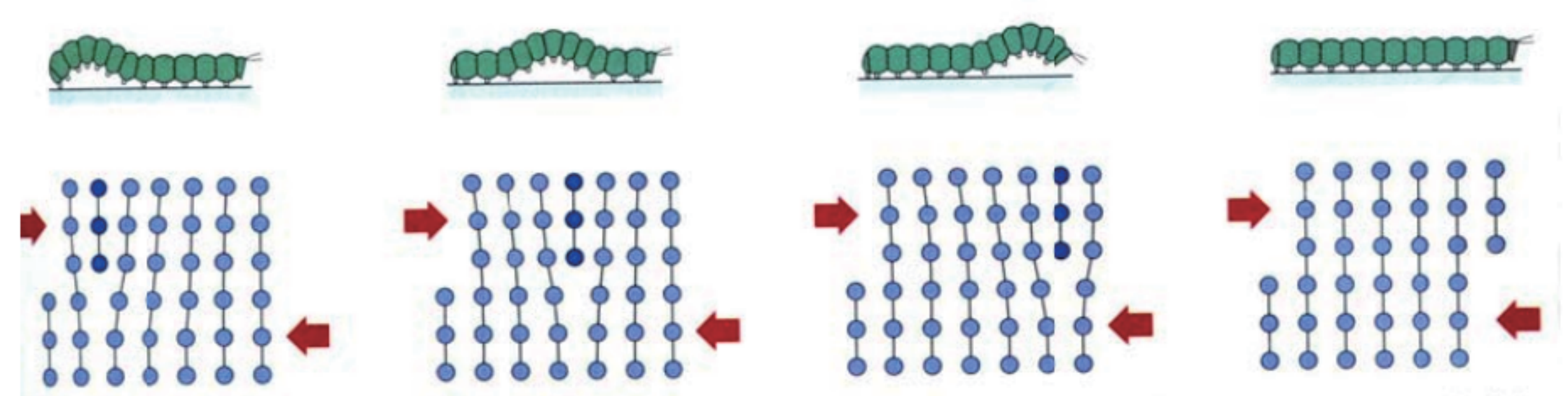
建築、自動車、日本刀... 等など

意外と知らない金属材料の素顔

・金属は堅くて強いイメージがありがちだが、実は、添加物なしの**純金属はとても柔らかく**、構造材料として使うことはほぼ無理である。

・金属 / 合金といったら、ピカピカであれば、どれも同じではないか、と思うかもしれないが、実は、合金の**種類は無限**にあって、**性質は多岐多様**である。たとえ合金の組成が同じでも、加工のプロセスがちょっとだけ変わっただけで、まったく異なる性質が出現し、使い道も変わる。

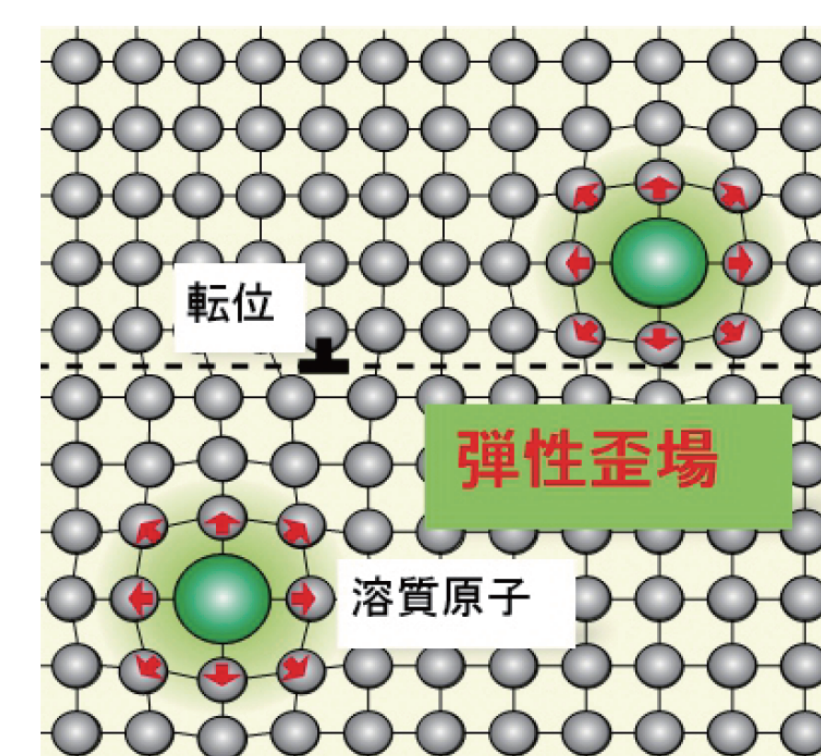
強い合金とは... 为什么呢？



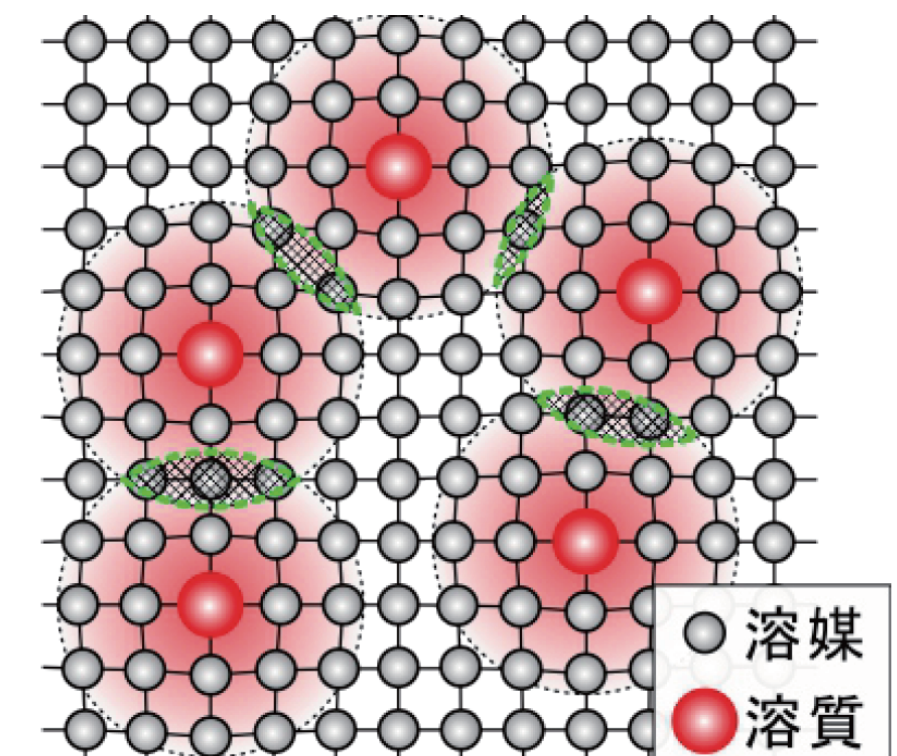
・一言でいうと、**変形への抵抗が強いほど望ましい**。

・金属が潰れる（降伏、破断）のは一瞬の出来事のように思えるが、実はすべての原子が一斉に動くのではなく、**変形が入る部分の原子列（転位）が**一列ずつ端から端まで移動する。

・金属の強化とは、**転位の移動を妨げる**こと。例えば、合金化することで、転位が溶質原子と相互作用し、動き（すべり）にくくなる。

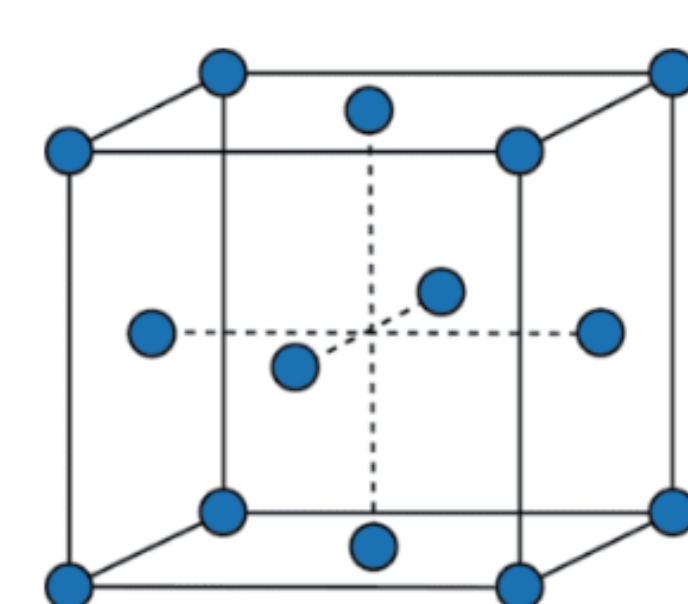


Fleischerモデル
超希薄合金
(固溶度 $c < 0.1\text{at.}\%$)



Labuschモデル
希薄合金
(固溶度 $c = 0.1 \sim \text{数at.}\%$)

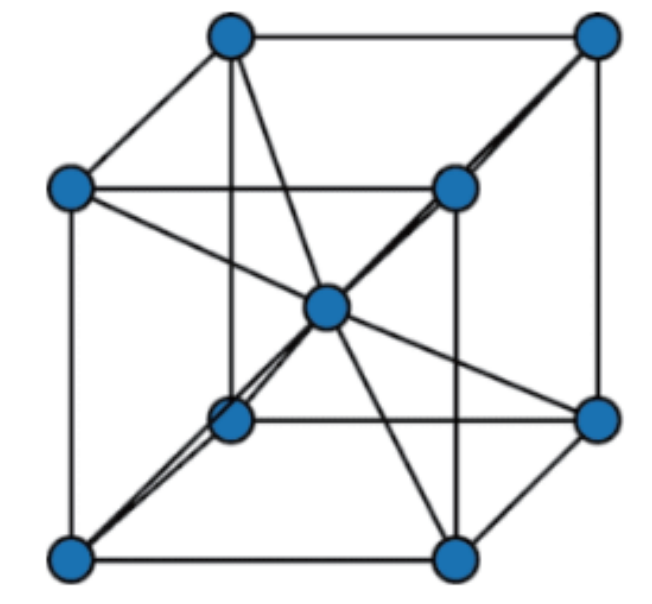
・もちろん、**結晶構造**も合金の強度に大きく影響する。



面心立方構造

(Face-Centered Cubic)

金, Al, CrMnFeCoNi-HEA...



体心立方構造

(Body-Centered Cubic)

鉄, W, VNbMoTaW-HEA...

ハイエントロピー合金は... どうやって作るの？

自由に組み合わせ

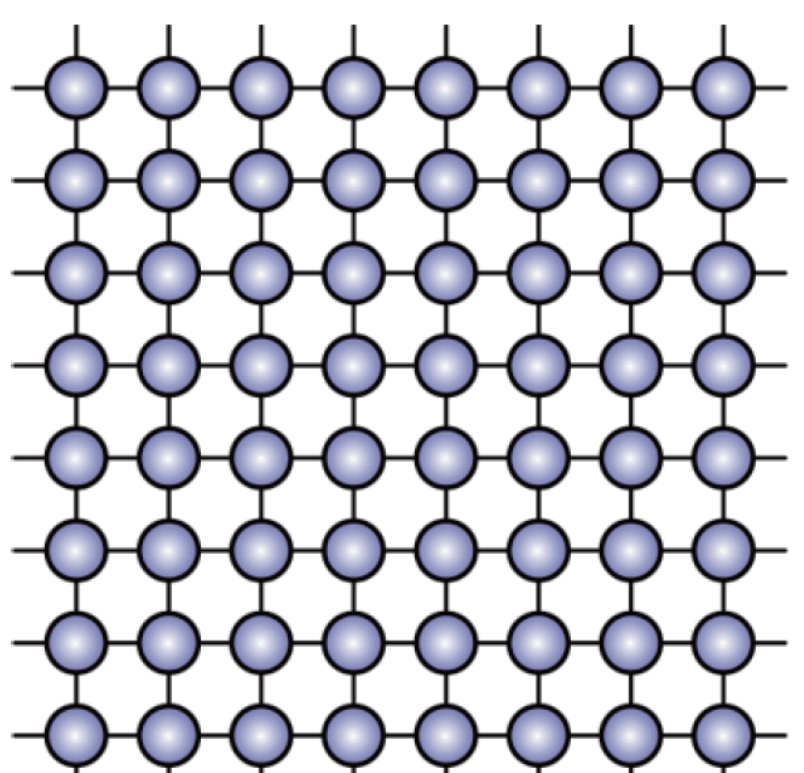
無限に合金を創る

1 H Hydrogen 1.00794	2 He Helium 4.002602
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012182
5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.0107
7 N Nitrogen 14.0067	8 O Oxygen 15.9994
9 F Fluorine 18.998403	10 Ne Neon 20.1797
11 Na Sodium 22.9898	12 Mg Magnesium 24.3050
13 Al Aluminum 26.9815	14 Si Silicon 28.0855
15 P Phosphorus 30.9738	16 S Sulfur 32.0650
17 Cl Chlorine 35.4530	18 Ar Argon 39.9480
19 K Potassium 39.0983	20 Ca Calcium 40.0780
21 Sc Scandium 44.9559	22 Ti Titanium 47.8670
23 V Vanadium 50.9415	24 Cr Chromium 51.9961
25 Mn Manganese 54.9380	26 Fe Iron 55.8450
27 Co Cobalt 58.9332	28 Ni Nickel 58.6934
29 Cu Copper 63.5460	30 Zn Zinc 65.3800
31 Ga Gallium 69.7230	32 Ge Germanium 72.6300
33 As Arsenic 74.9216	34 Se Selenium 78.9600
35 Br Bromine 79.9040	36 Kr Krypton 83.7980
37 Rb Rubidium 85.4678	38 Sr Strontium 87.6200
39 Y Yttrium 88.9059	40 Zr Zirconium 91.2240
41 Nb Niobium 92.9064	42 Mo Molybdenum 95.9600
43 Tc Technetium (98)	44 Ru Ruthenium 101.0700
45 Rh Rhodium 102.9055	46 Pd Palladium 106.4200
47 Ag Silver 107.8682	48 Cd Cadmium 112.4110
49 In Indium 114.8180	50 Sn Tin 118.7100
51 Sb Antimony 121.7600	52 Te Tellurium 127.6000
53 I Iodine 126.9045	54 Xe Xenon 131.293
55 Cs Cesium 132.9054	56 Ba Barium 137.3270
57 Fr Francium (223)	58 Ra Radium (226)
59 La Lanthanum 138.9055	60 Ce Cerium 140.1160
61 Pr Praseodymium 140.9077	62 Nd Neodymium 144.2420
63 Pm Promethium (145)	64 Sm Samarium 150.3600
65 Eu Europium 151.9640	66 Gd Gadolinium 157.2500
67 Tb Terbium 158.9254	68 Dy Dysprosium 162.5000
69 Ho Holmium 164.9303	70 Er Erbium 167.259
71 Tm Thulium 168.9342	72 Yb Ytterbium 173.0540
73 Lu Lutetium 174.9668	74 Hf Hafnium 178.4900
75 Ta Tantalum 180.9479	76 W Tungsten 183.8400
77 Re Rhenium 186.2070	78 Os Osmium 190.2300
79 Ir Iridium 192.2170	80 Pt Platinum 195.0840
81 Au Gold 196.9666	82 Hg Mercury 200.5900
83 Tl Thallium 204.3833	84 Pb Lead 207.2
85 Bi Bismuth 208.9804	86 Po Polonium (209)
87 At Astatine (210)	88 Rn Radon (222)
89 Ac Actinium (227)	90 Th Thorium 232.0381
91 Pa Protactinium 231.0369	92 U Uranium 238.0289
93 Np Neptunium (237)	94 Pu Plutonium (244)
95 Am Americium (243)	96 Cm Curium (247)
97 Bk Berkelium (247)	98 Cf Californium (251)
99 Es Einsteinium (252)	100 Fm Fermium (257)
101 Md Mendelevium (258)	102 No Nobelium (259)
103 Lr Lawrencium (260)	104 Rf Rutherfordium (261)
105 Db Dubnium (268)	106 Sg Seaborgium (271)
107 Bh Bohrium (272)	108 Hs Hassium (277)
109 Mt Meitnerium (276)	110 Ds Darmstadtium (281)
111 Rg Roentgenium (280)	112 Cn Copernicium (285)
113 Uu Ununtrium (284)	114 Fl Flerovium (289)
115 Uup Ununpentium (293)	116 Lv Livermorium (293)
117 Uus Ununseptium (294)	118 Uuo Ununoctium (294)

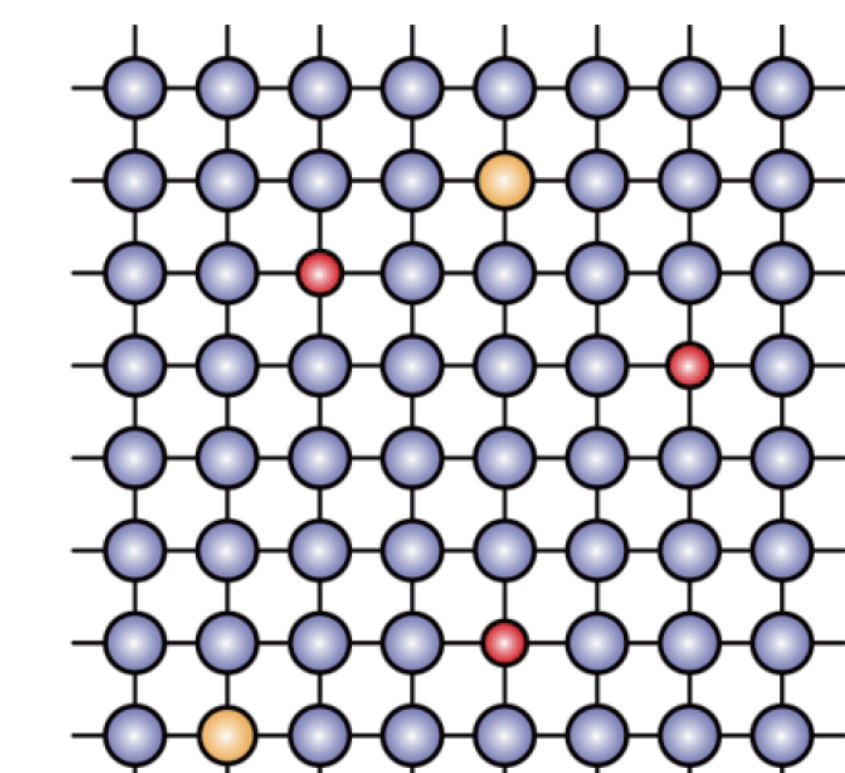
従来合金：ベースとなる一つの金属元素（溶媒）に合金元素（溶質）を少量に添加する。例：アルミをベースとしたらアルミ合金と呼ぶ。

ハイエントロピー合金：約5種類の金属元素をほぼ同量で混合し（構成元素全員が溶媒、溶質）、一つの新しい合金系を創る。

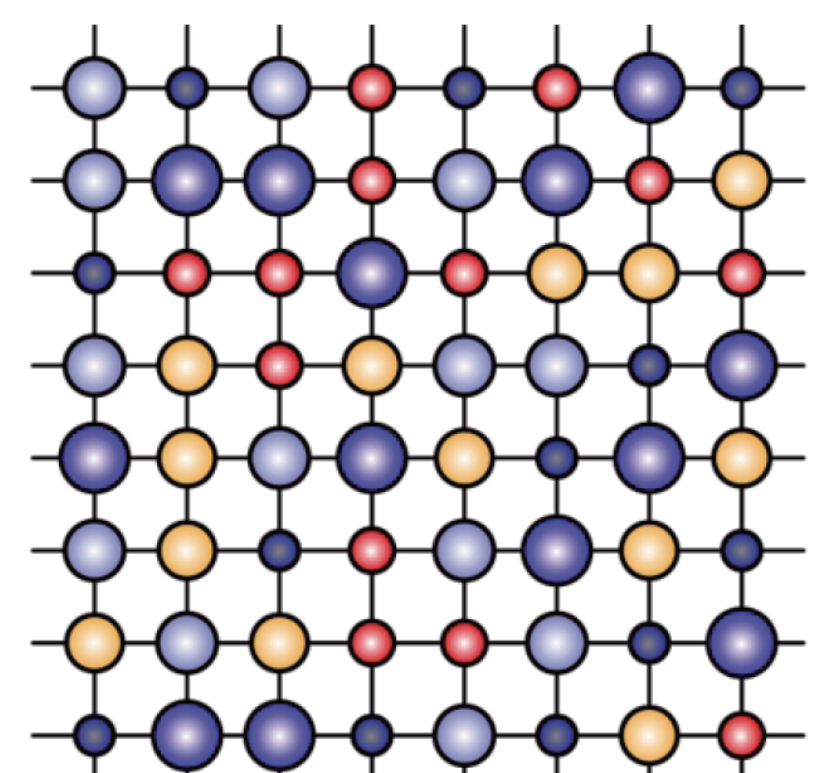
純金属



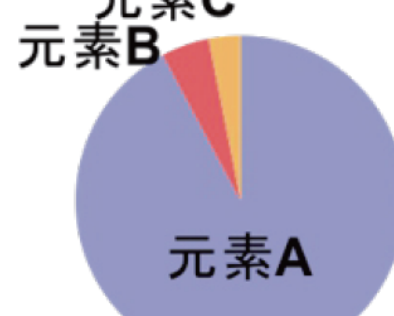
従来合金



ハイエントロピー合金



元素A



元素C

元素B

元素A



元素A

元素B

元素C

元素D

元素E

元素A

元素B

元素C

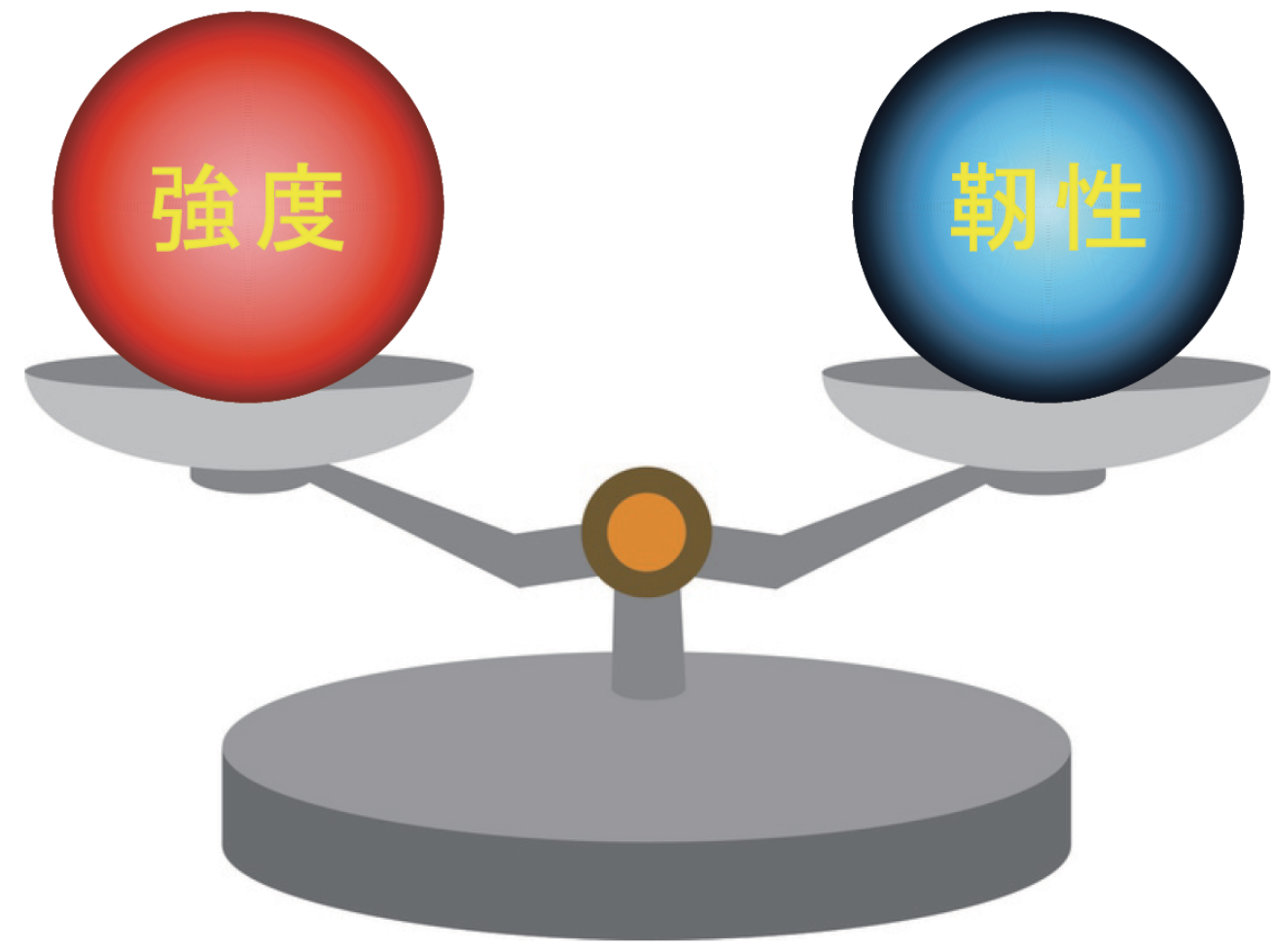
元素D

元素E

・合金の名称は **High+Entropy** の造語で、entropy は物事の混乱さを表す物理パラメーター (S) である。系全体のエネルギーは $G=H-TS$ であることから、**配置 entropy を大きく**することで、系はエネルギー的に安定になる。この理屈で従来にない合金系を新たに作る。

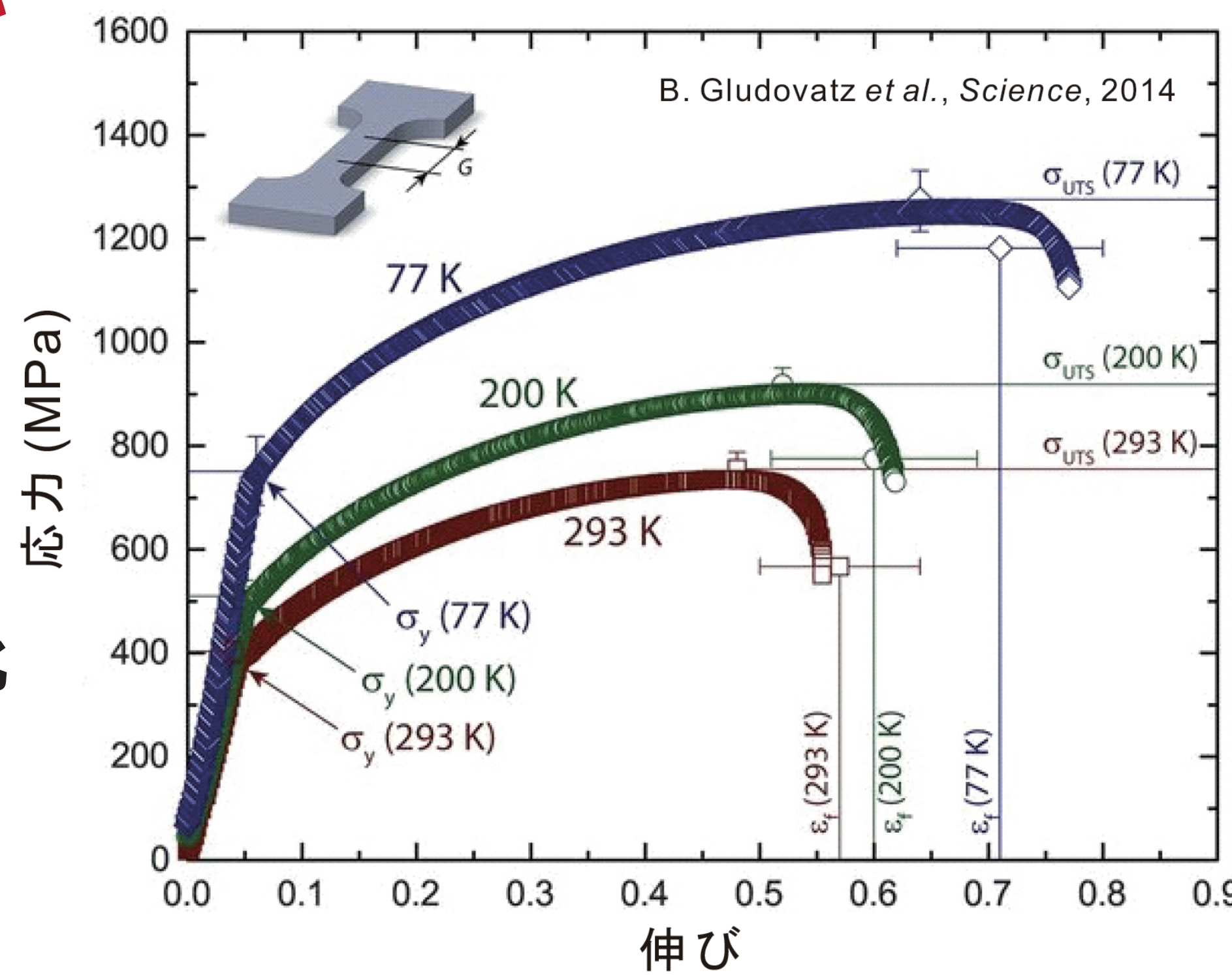
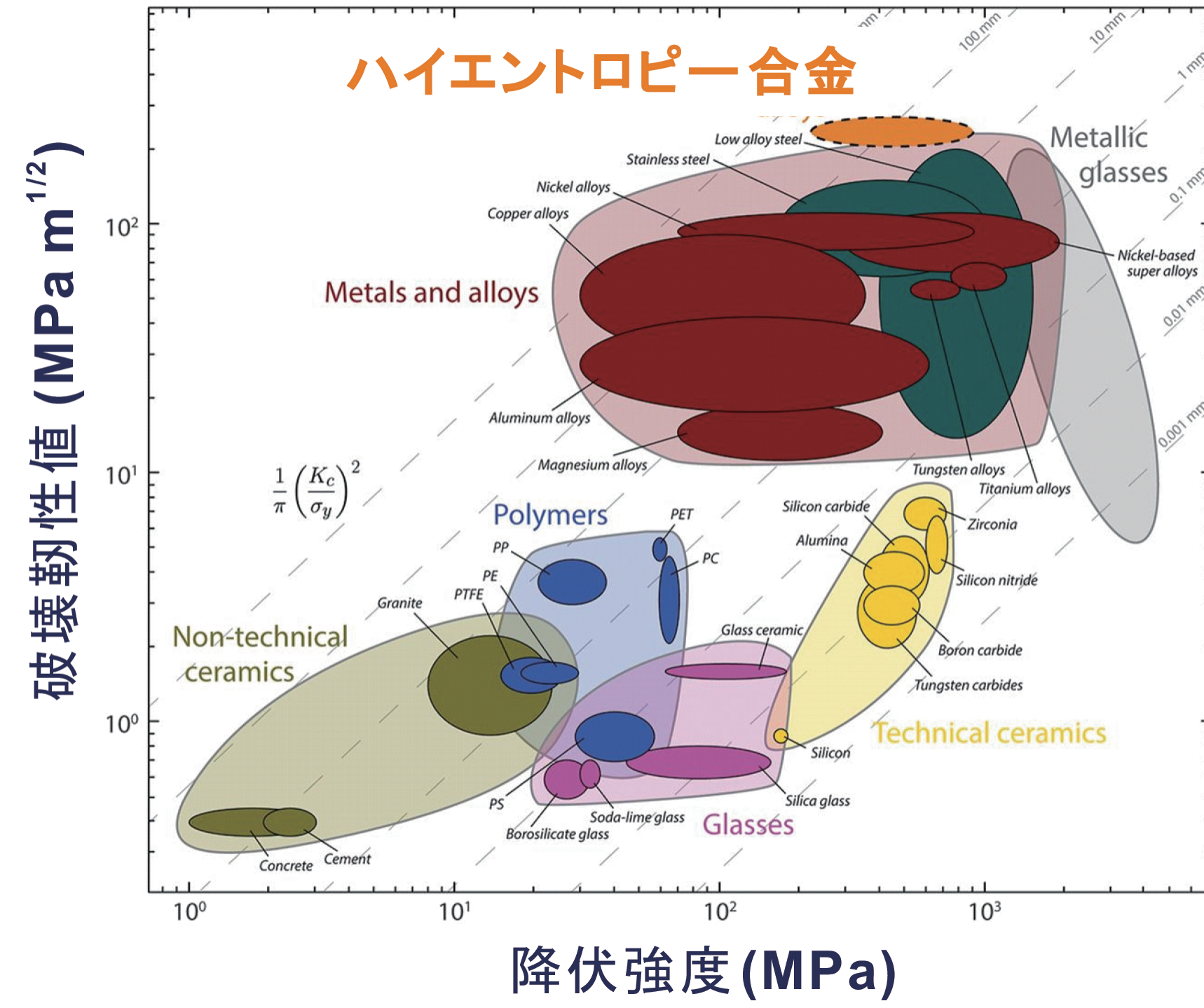
ハイエントロピー合金の魅力はどこにあるの？

例 1. 強度靱性両立の可能性 ~FCC 型 CrMnFeCoNi-HEA~

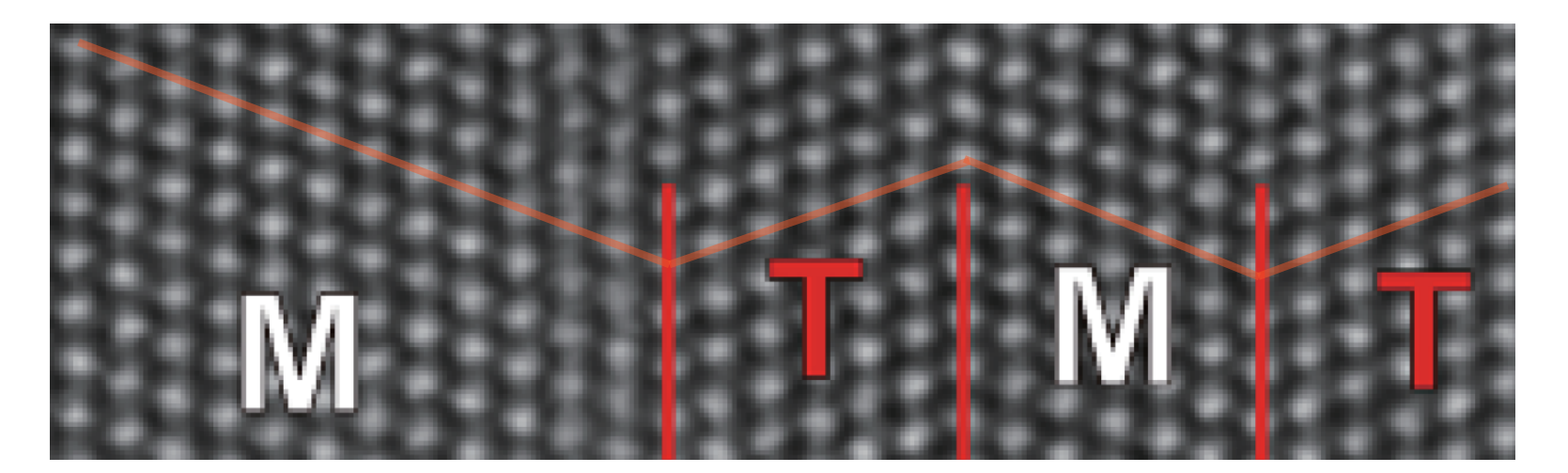
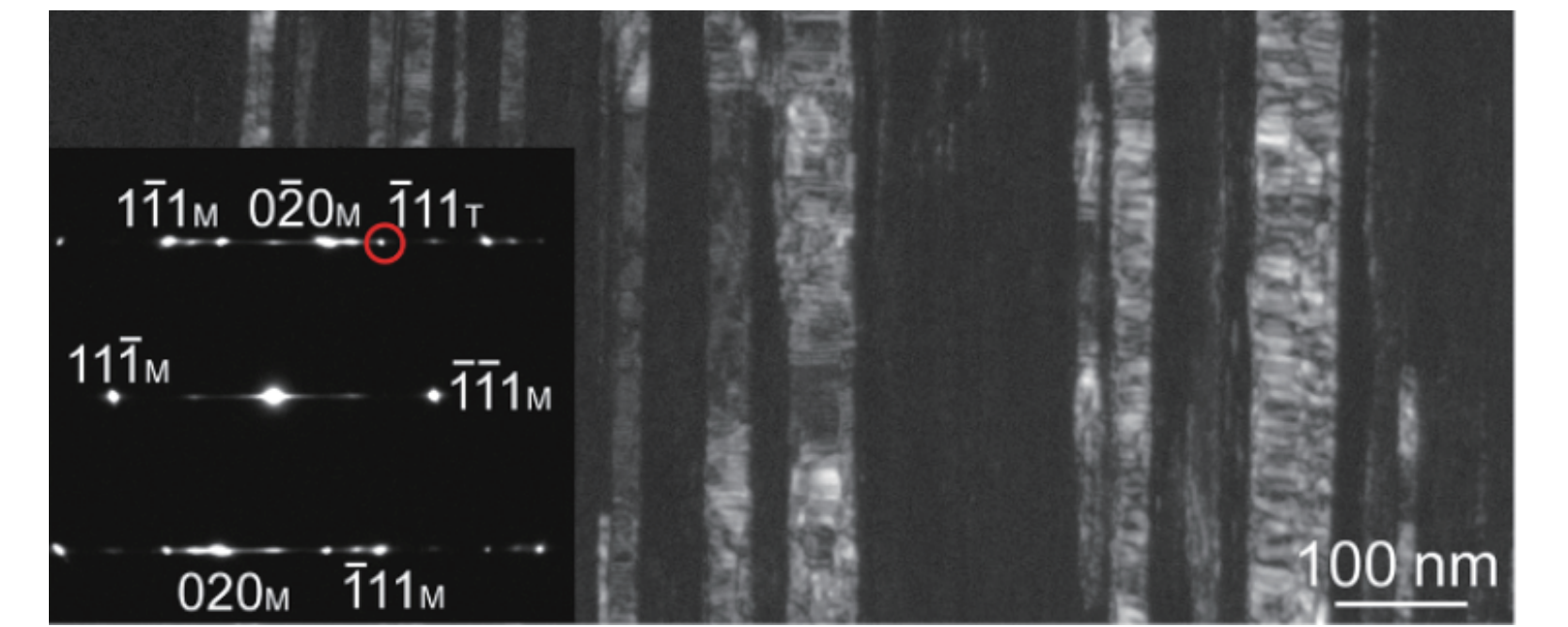


強度: 変形に抵抗する力
靱性: 破壊に抵抗する力

- ほとんどの場合、材料の**強度と靱性は両立し難い**存在とされている。例えば、陶磁器とかはとても堅いが、床に落とすと簡単に割れてしまう。反面、鋼板とかは殴られても簡単には壊れないが、表面が凹み、でこぼこになってしまう。
- 合金を強化する時は、強度を上げるような合金化は靱性を犠牲にするケースがほとんどであり、いかに**強度と靱性を同時に向上**するかは課題である。

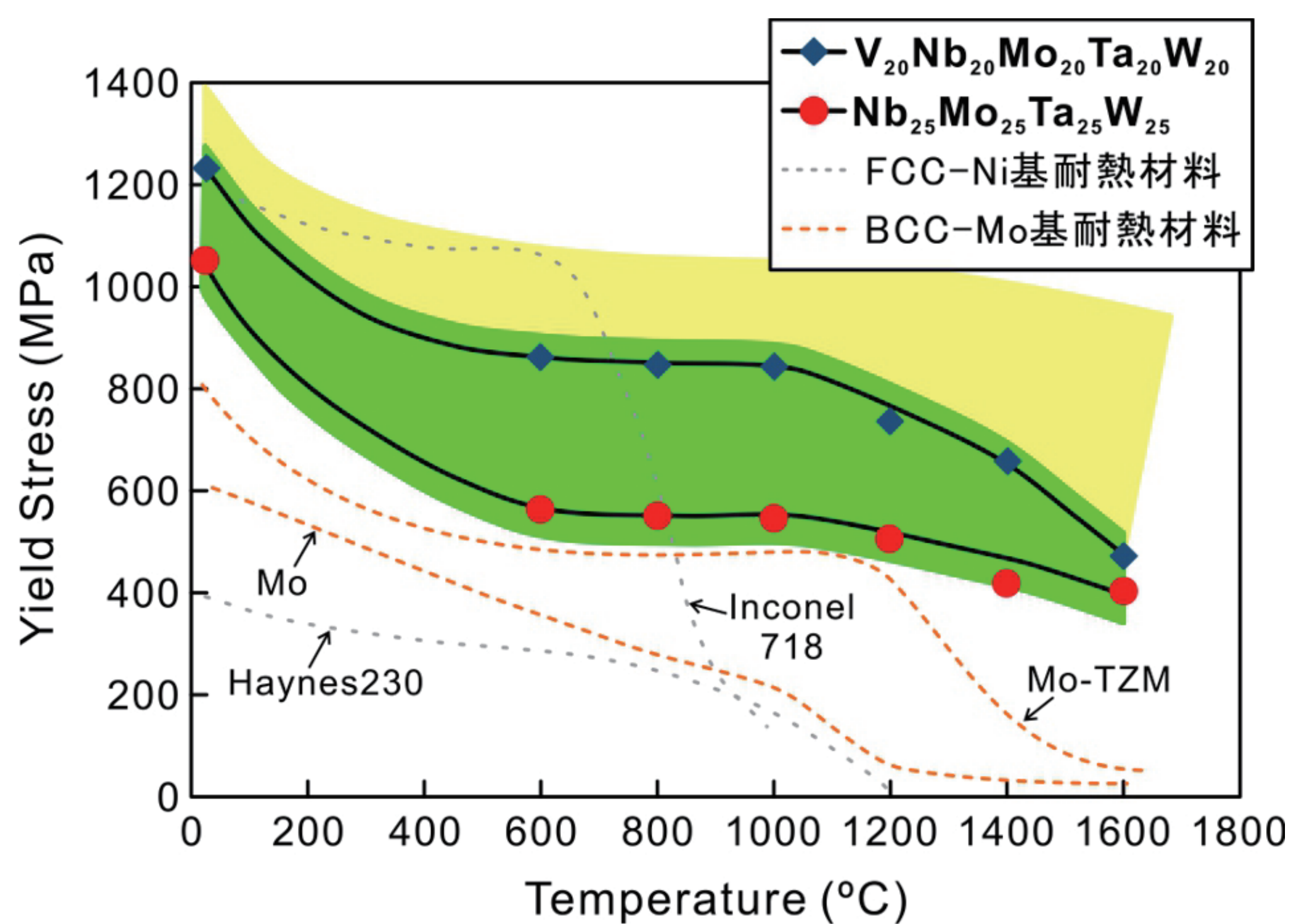


- 一般的には、材料の強度（降伏応力）は温度の低下とともに上昇する反面、延性（伸び）は低温になるほど低下する。しかし、FCC-HEAは低温になるほど、**強度・延性が同時に上昇する力学特性**を出現する。
- 私たちの研究で、**双晶変形**と呼ばれる変形機構がFCC-HEAの低温高延性に寄与していることが判明され、**双晶変形をうまく制御することで、より高い延性**が得られると期待される。

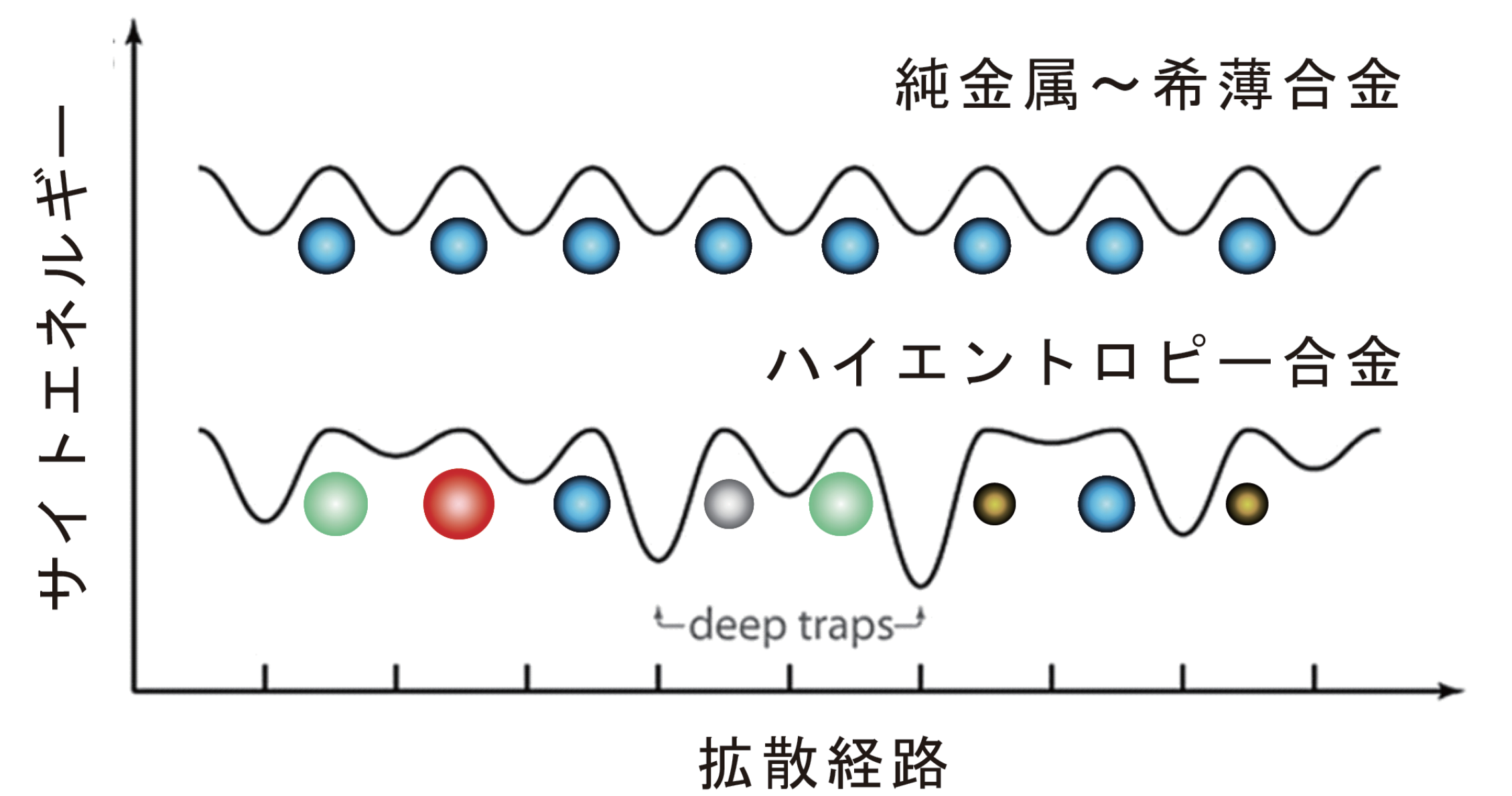


↑ 原子配列の向きが逆転している

例 2. 高温高強度実現の可能性 ~BCC 型 VNbMoTaW-HEA~



- 鉄FeのようなBCC構造の材料は、室温付近の**低温域では高い強度**を有し、構造材料として長い歴史を誇るが、温度の上昇とともに強度が急激に低下する性質があるため、発電機の高圧タービンなどが作動するぐらいの高温域では強度が不十分であり、**高温構造材料には不向き**であると、長い間考えられてきた。



- 一方、BCC-HEAは、鉄に類似する強度の温度依存性を示すものの、1000°Cを超える**高温でも高い強度**を維持する。これは、HEA特有の**トラップ効果**に起因する可能性があると考えられる。

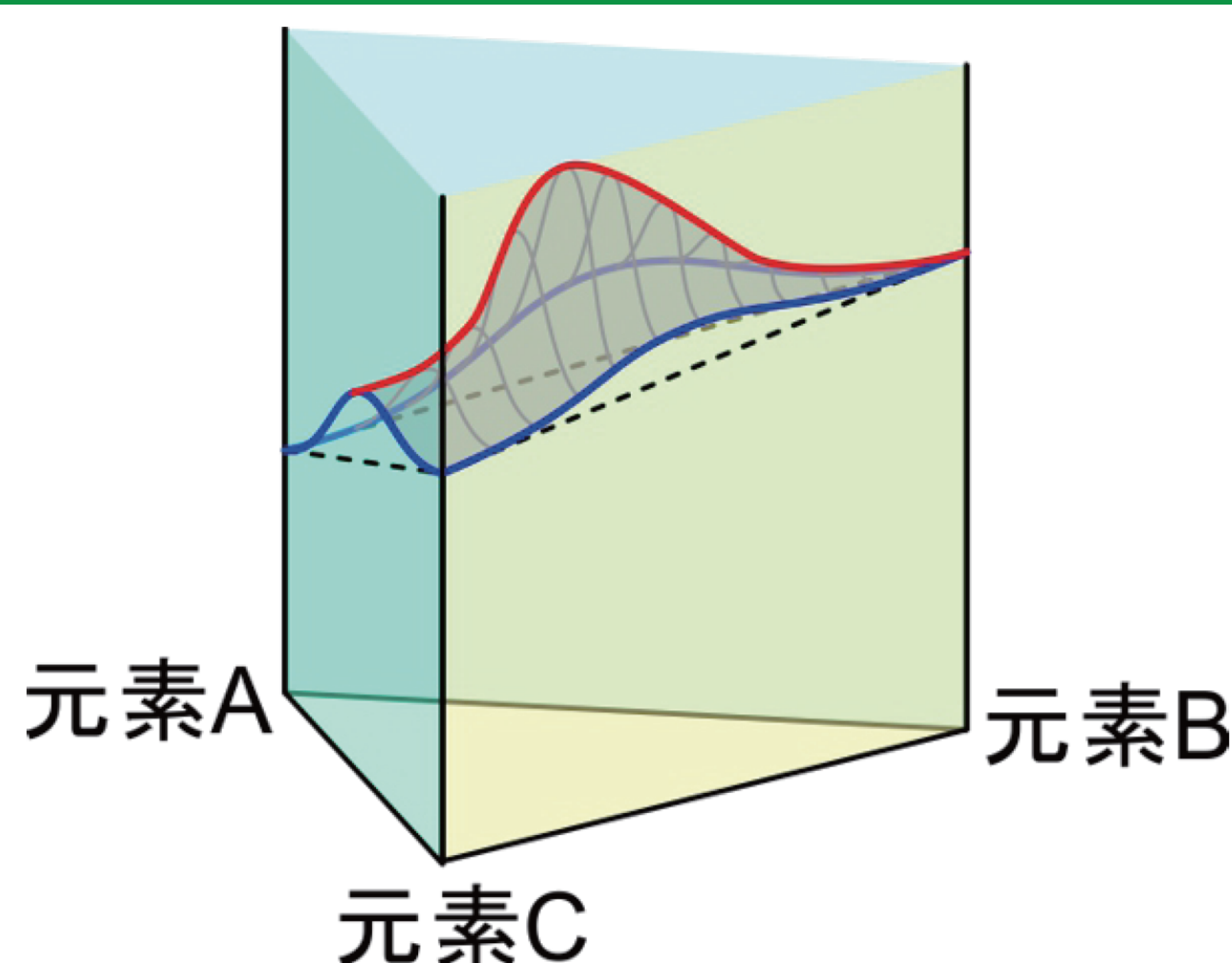
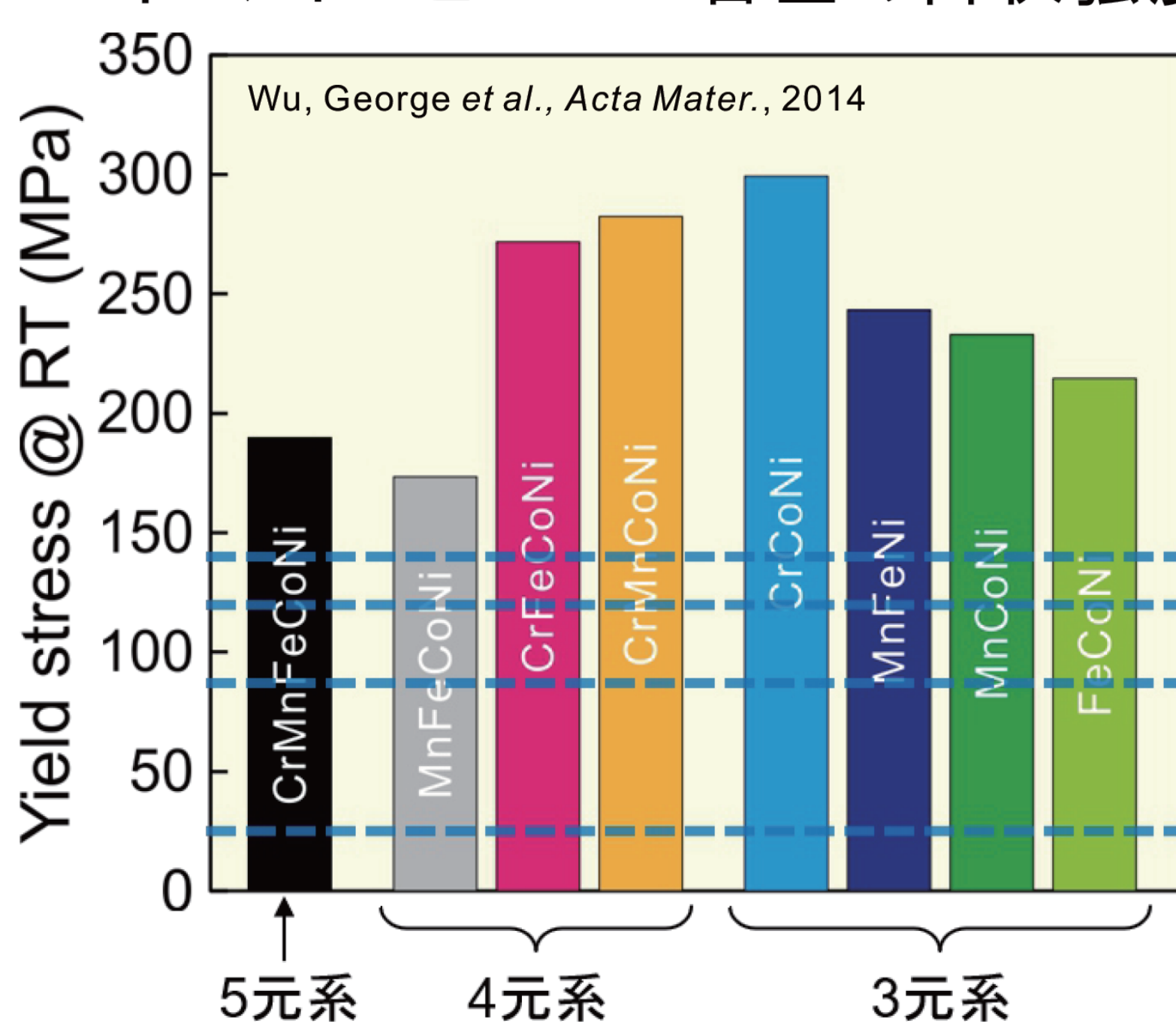
ハイエントロピー合金のコンセプトはどうやって活用するの？

A. カクテル効果の応用

- 混合則による**予測値を上回る物性**が発現する。

A=3, B=7、半分ずつ混合したら？
単純足合: $1/2A + 1/2B = 1/2(3+7) = 5$
カクテル: $1/2A + 1/2B \neq 1/2(3+7) > 5$

ハイエントロピーFCC合金の降伏強度



- 強度などの物性は、組成元素の数や種類から安易に求めることができない。数が多いほど望ましいというわけでは決していない。

- しかしながら、該当物性に影響する物理的なパラメータを探索することで予測することができ、**材料の物性への理解が深まる**。

B. 合金設計理念の革新

- 従来の合金設計では、いずれも純元素をスタートとする足し合わせの概念に捕らわれており、考えられうる組成の組み合わせは全可能性のごく一部であり、文字通り**氷山の一角**である。

- 合金設計のスタートを純元素から多元素混合状態に拡張することで、組み合わせの**可能性が爆発的に広がり**、いままでにない素晴らしい合金の候補が提案される。

