

# 形状記憶効果を示すハイエントロピー合金を開発

配布日時:2019 年 10 月 16 日 14 時 国立研究開発法人 物質·材料研究機構

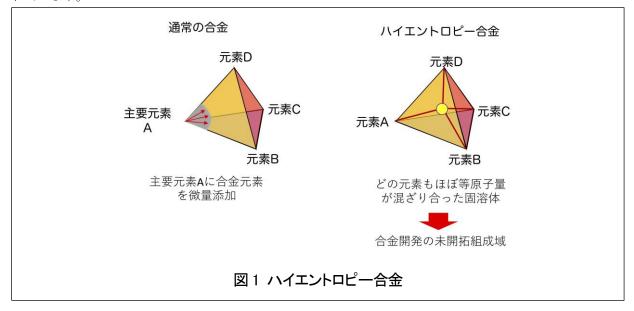
### 概要

- 1. NIMS はソウル国立大学と共同で、形状記憶効果を示すハイエントロピー合金を開発しました。従来の合金よりも広い温度範囲で形状記憶効果が得られ、チタン・ニッケル合金よりも高温での形状記憶効果が示された事で、今後、高温用アクチュエータなどへの応用が期待されます。
- 2. ハイエントロピー合金とは 5 種類以上の元素を等モル比で混合して得られる固溶体合金およびその周辺組成の合金の総称で、近年、国際的に非常に盛んに研究されており、欧米、韓国、台湾などで国家プロジェクトが進行しているほか、我が国でも昨年度から文部科学省科学研究費補助金「新学術領域研究(研究領域提案型)」"ハイエントロピー合金一元素の多様性と不均一性に基づく新しい材料の学理"による研究プロジェクトが開始しました。これまでの合金探索は1種類の元素を主要元素とし、それに少量の異種元素を添加した合金が殆どでしたが、ハイエントロピー合金では多元系かつ高濃度の合金組成を持つ合金であり、これまでに開拓されてこなかった組成範囲を探索するもので、これまでに無い優れた特性や新たな機能をもつ材料の発見が期待されています。
- 3. 今回、研究チームは、Cr, Mn, Fe, Co, Ni が 20% ずつ混合したカンター合金と言われる fcc 合金の周辺 組成の合金について熱力学計算を行い fcc 相と hcp 相の安定性について検討する事で、温度変化により可逆的に相変態するハイエントロピー合金を見いだしました。 さらにこれらの合金を変形後、加熱する事で元の形状が回復する形状記憶効果を示す事を明らかにしました。
- 4. 従来の形状記憶合金では形状記憶効果が得られる温度範囲が限られているという問題がありましたが、ハイエントロピー合金では合金組成を変える事で様々な温度に対応する事が可能です。
- 5. 今後は形状記憶効果に与える熱処理や加工組織の影響を明らかにし、さらに優れた特性の合金開発を 行い、パイプ継ぎ手や高温アクチュエータなどへの応用を目指します。
- 6. 本研究は、国立研究開発法人物質・材料研究機構若手国際研究センター(ICYS) Jein Lee ICYS 研究員(現 釜山大学 assistant professor)と土谷浩一センター長(構造材料研究拠点耐食合金グループグループリーダー併任)、ソウル国立大学 Eun Soo Park 教授らの研究チームによって行われました。また本成果は、文部科学省科学研究費補助金「新学術領域研究(研究領域提案型)」"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"の一環として行われました。
- 7. 本研究成果は、Scientific Report 誌の 2019 年 9 月 11 日 online 版に掲載されました。

#### 研究の背景

ハイエントロピー合金とは5種類以上の元素を等モル比で混合して得られる固溶体合金<sup>(1)</sup>およびその周辺組成の合金の総称です。この様な組成の合金では自由エネルギーの配置のエントロピーが大きくなるため、規則合金<sup>(2)</sup>に比べて固溶体が安定になる事が予想されます。

これまでの合金探索は1種類の元素を主要元素とし、それに少量の異種元素を添加した合金が殆どでしたが、ハイエントロピー合金では多元系かつ高濃度の合金組成を持つ合金であり、これまでに開拓されてこなかった組成範囲を探索するもので、これまでに無い優れた特性や新たな機能の材料の発見が期待されています。



ハイエントロピー合金は現在国際的に非常に盛んに研究されており、欧米、韓国、台湾などで国家プロジェクトが進行しているほか、我が国でも昨年度から文部科学省科学研究費補助金「新学術領域研究(研究領域提案型)」"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"による研究プロジェクトが開始しました。しかしその研究は高強度-高延性の材料開発や、変形機構などの力学特性に関するものが殆どです。

#### 研究内容と成果

Jein Lee ICYS 研究員らは最も良く知られた fcc 系ハイエントロピー合金である CrMnFeCoNi 合金(通称カンター合金)に着目し、その周辺で組成を変化させた時の fcc 相と hcp 相のギブス自由エネルギーを Calphad 法により計算し、その結果 Ni を Co で置換する事で fcc 相と hcp 相のエネルギー差が非常に小さくなること、また約 1000K 以上で広い fcc 相安定組成域が存在する事を見いだしました。

この計算結果に基づいて  $Cr_{20}Mn_{20}Fe_{20}Co_{40-x}Ni_x$  (x=0~40)という一連の合金を作製し、特性を調べた結果、特に x=0,5 の合金が可逆的な fcc-hcp マルテンサイト変態<sup>(3)</sup>を示す事、さらに室温で変形後、加熱する事で元の形状が回復する形状記憶効果を示す事を見いだしました (図 2)。



図 2 Cr<sub>20</sub>Mn<sub>20</sub>Fe<sub>20</sub>Co<sub>35</sub>Ni<sub>5</sub> 合金の形状記憶効果. 平板試料を室温で変形後、加熱した時の形状変化

形状記憶合金としてはすでに NiTi 合金、Fe-Mn-Si 合金などが知られており、これらの既存の合金は形状回復温度の範囲が限られていますが、今回見いだされたハイエントロピー合金では広い組成域で fcc 固溶体が得られるため、形状回復温度を低温から高温まで幅広く変えられる可能性があります(図 3)。また  $Cr_{30}Mn_{10}Fe_{20}Co_{40}$  合金では NiTi 合金では 373K が上限である形状回復温度を 700K まで向上する事ができました。 NiTi 合金について高温で形状記憶効果を得るには Pd などの貴金属や Hf などの希土類元素の添加が必要でしたが、開発合金は比較的安価な遷移金属元素のみからなっており、材料コスト的にも有利と考えられます。

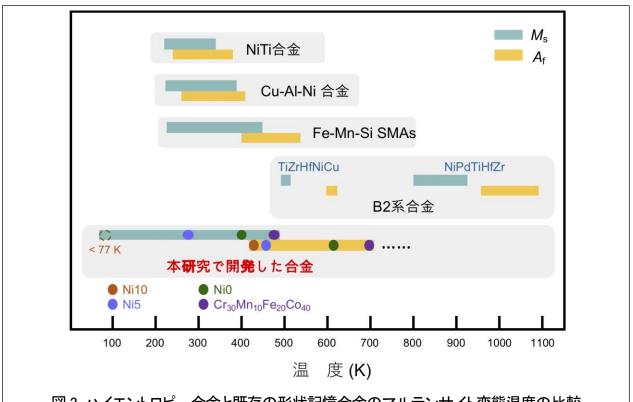


図3 ハイエントロピー合金と既存の形状記憶合金のマルテンサイト変態温度の比較 M:マルテンサイト変態開始温度、A:マルテンサイト逆変態終了温度(形状回復温度)

## 今後の展開

今後はさらに詳細な研究、特に熱処理や微細組織制御により形状記憶特性や繰り返し特性の向上に向けた研究開発を進める必要があります。

#### 掲載論文

題目: A strategy of designing highentropy alloys with high temperature shape memory effect

著者: Jein Lee, Koichi Tsuchiya, Dr. Wataru Tasaki, Dr. Hyun Seok Oh (Seoul National University), Takahiro Sawaguchi, Dr. Hideyuki Murakami, Dr. Takanobu Hiroto, Dr. Yoshitaka Matsushita, Prof. Eun Soo Park (Seoul National University)

雜誌: Scientific Report

掲載日時: 2019年9月11日 (オンライン版)

### 用語解説

- (1) 固溶体合金:結晶内で複数の成分の原子が均一かつ無秩序に分布している単相の固体。
- (2) 規則合金:結晶内で異なる成分原子が規則正しく配列している合金
- (3) マルテンサイト変態:合金において結晶格子中の各原子が拡散を伴わずに連携的に移動することにより新しい結晶構造となる相変態。

## 本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 若手国際研究センター(ICYS)

センター長 土谷浩一(つちや こういち)

E-mail: tsuchiya.koichi@nims.go.jp

TEL: 029-859-2117

URL: https://samurai.nims.go.jp/profiles/tsuchiya\_koichi

(報道・広報に関すること)

国立研究開発法人 物質·材料研究機構 経営企画部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

E-mail: pressrelease@ml.nims.go.jp

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

## (補助事業に関する問い合わせ先)

文部科学省科学研究費補助金「新学術領域研究(研究領域提案型)」"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"

領域代表 乾晴行 (京都大学大学院工学研究科 材料工学専攻 教授)

606-8501 京都府京都市左京区吉田本町

Tel: 075-753-5467

e-mail: inui.haruyuki.3z@kyoto-u.ac.jp