

令和元年 12 月 19 日

報道機関 各位

東北大学金属材料研究所

【世界初】ハイエントロピー合金のナノポーラス化に成功 金属に多機能性をもたらす 2 つの技術の複合効果を利用し、新しい材料分野を開拓

【発表のポイント】

- 技術的に難しいとされていたハイエントロピー合金^{*1}のナノポーラス化^{*2}に世界で初めて成功
- ハイエントロピー合金は、従来の合金を凌ぐ優れた低・高温機械的特性を持つなど、その新規性が近年注目されており、これに無数の開気孔（ポーラス）を導入することでさらなる多機能化を実現
- 本技術を利用した大容量電解コンデンサや、その高い形態安定性を利用した超長寿命触媒等への応用が期待される

【概要】

東北大学金属材料研究所のジュウ・スッヒュン助教、加藤秀実教授らの研究グループは、チタン(Ti)、バナジウム(V)、モリブデン(Mo)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)の 5 成分元素から成る体心立方格子系ハイエントロピー合金^{*1}のナノポーラス化^{*2}に世界で初めて成功しました。

ハイエントロピー合金は、従来の合金を凌ぐ優れた低・高温機械的特性を持つなど、その新規性が近年注目されています。また、ナノポーラス化は、金属に無数の開気孔^{*3}（ポーラス）を導入することで比表面積を広げ、金属に新たな機能性をもたらす技術で、触媒や電極、ナノメカニクス材料などに使用されています。当研究室はナノポーラス化に関する独自の技術(金属溶湯脱成分法^{*4})を持ち、様々な物質のナノポーラス化を通して新機能性材料の開発を進めています。

本研究では、ナノポーラス化が難しいとされていたハイエントロピー合金のナノポーラス化に世界で初めて成功。金属に多機能性をもたらす 2 つの技術の複合効果を用いて新しい材料分野を開拓した点でも大変意義がある成果です。本合金は、従来のポーラス合金と比較すると開気孔のサイズが一桁ほど小さく(平均 7 nm)、それに伴い広大な比表面積(56 m²/g)を持つことが大きな特徴です。さらにこのポーラス状態は極めて安定して維持されることもわかりました。

さらに今回開発した合金は多くの弁金属^{*5}元素を含有することから、これを利用した大容量電解コンデンサや、その高い形態安定性を利用した超長寿命触媒等への応用が期待されます。成果の詳細は、Advanced Materials (独 Wiley-VCH 出版社)に 2019 年 12 月 4 日付けで掲載されました。

【詳細な説明】

○研究背景

これまでの常識：合金には主成分となる金属元素が存在する

私たちの身の回りには、鉄合金、マグネシウム合金、アルミニウム合金、ニッケル合金、銅合金など様々な合金材料があり、それぞれ、東京スカイツリー等の構造物、ノートパソコン等の筐体、航空機の機体材料、航空機エンジン材料、電子機器の接点部材など様々な分野で現代社会を支えています。従来の合金開発は、その用途に応じて、鉄、マグネシウム、アルミニウム、ニッケル、銅などの主成分元素を選択して、その特性向上や欠点改善を目的として少種少量の元素を添加した後、必要に応じて形成組織の制御を施す方法により行われてきました。例えば、航空機の機体材料では、軽量性が求められるため、まず、アルミニウムを主成分として選択し、その強度改善のためにマグネシウムや銅あるいは亜鉛を数パーセント添加して、急冷・時効により組織制御を施した材料がジュラルミンとして知られます。このように、有史以来、人類が開発して利用してきた合金材料には、必ず、主成分の金属元素が含まれているのが常識でした。

常識を覆す「ハイエントロピー合金 (HEA)」の登場

ところが、2004年に台湾清華大の Yeh らは、この常識を覆す合金、すなわち、ハイエントロピー合金(HEA: High-Entropy Alloy)の設計概念を提唱しました。この合金設計で作製される合金は、5種類以上の金属から構成される合金、いわゆる、多元系合金ですが、従来、常識としてきた合金とは異なり、HEAは主成分をもたないのが特徴です。このため、HEAではそれぞれの金属元素が個性を主張し合ってごちゃ混ぜとなり、優れた特性をもつ合金になるはずがない、というのが金属学者の大方の見解でした。ただし、熱力学観点から眺めた場合、このごちゃ混ぜ合金は元素の混合エントロピー(または、配置のエントロピー)が極大値をもつ特長があり学術的な注目を集め、HEAと命名されました。

「ハイエントロピー合金 (HEA)」の特徴

HEAは、5種類以上の成分元素を等原子数比もしくはこれに近い割合で混ぜ合わせた合金です。例えば A, B, C, D, E を異なる 5 成分元素とすれば、その等原子数比合金の組成は $A_{20}B_{20}C_{20}D_{20}E_{20}$ (原子数%)となるため“主成分”がありません。この HEA は、多元系合金であるにも拘わらず体心立方晶(BCC)、面心立方晶(FCC)や最密充填六方晶(HCP)といった通常の金属・合金でみられる単純な結晶格子(固溶体)を形成します。さらに、その結晶格子位置に成分元素がランダムに配置した、いわゆる、不規則固溶体、または、それらの混相を得ることができます。新進気鋭の HEA は、研究の進展に伴い、例えば、従来の合金を凌ぐ優れた低温延性や高温強度などが徐々に発見されてきました。

これまでの研究によってハイエントロピー合金は次の 4 つの特徴、すなわち、(1)不規則固溶体相の安定化、(2)不均一に歪んだ結晶格子、(3)遅い原子拡散、および、(4)カクテル効果を持つと考えられています。最後のカクテル効果とは、例えば、多種の飲み物をバランス良く混ぜ合わせると、時に想像以上に美味しいカクテルに仕上がるのと同様に、多種の成分元素をバランス良く混ぜ合わせてハイエントロピー化すると予想以上に優れた特性が得られる効果のことを言います。例えば、低温で非常に強度が高く、しかも、同時に靱性も高い

FCC系CrMnFeCoNi合金や、高温域においても強度が低下し難いBCC系VNbMoTaW合金等、従来の材料設計法では得られない優れた材料が実際に数多く見つかっています。

当研究グループが得意とする技術：合金の多機能性を発揮するナノポーラス化

一方、金属に無数の開気孔を導入すると、その開気孔によって付与される表面に起因して、緻密状態では得られない新たな諸機能が得られることが知られています。 その中でも気孔サイズが $1\mu\text{m}$ 以下のナノポーラス体は、その大きな比表面積を利用して触媒、電極、吸着、センサーやナノメカニクス材料として用いられます。これまで開気孔型ポーラス金属は、主に、酸・アルカリ水溶液中における合金からの脱成分反応と、これに伴う非可溶残存成分によるポーラス構造の自己組織化^{*6}を利用して作製されてきました。この方法（以降、従来法と呼ぶことにします）では、残存成分となっても腐食されない高い標準電極電位^{*7}を有する貴金属類やFe, Co, Ni等の鉄族元素において開気孔型ポーラス金属が作製されています。

しかし、これよりも標準電極電位の低い卑金属や半金属にこの従来法を適用した場合、残存成分も酸化やイオン化されてしまう結果、所望のナノポーラス体を得ることができません。5種類以上の多成分元素からなるハイエントロピー合金の設計には、貴金属元素に限らず、卑金属や半金属を含めて元素選択に高い自由度が必要不可欠であり、その実現には従来法を代替する脱成分技術が必要でした。最近、酸・アルカリ水溶液の代わりに、金属溶湯を用いた金属溶湯脱成分法（LMD）（特許5678353）が東北大学金属材料研究所の加藤秀実教授（当時、准教授）と和田武准教授（当時、助教）らによって開発され、従来法では困難であった数々の卑金属や半金属の開気孔型ナノポーラス体化に成功しています。この方法は、数百～ 1000°C 近傍の高温金属液体内で生じる高速脱成分反応を利用するため、前駆合金塊から大量の開気孔型ナノポーラス体が得られるトップダウン的製造法^{*8}であり、量産性が高いことにも大きな特徴があります。

ハイエントロピー合金をナノポーラス体化できるか？その課題と意義

もし仮に、上述のような特異な性質を呈するハイエントロピー合金をナノポーラス化したらどのような新規性質が発現するのでしょうか？この魅力的な研究課題に挑戦すべく、ハイエントロピー化とナノポーラス化の複合効果を利用した新たな材料分野の開拓を目指して、世界中の研究者が競って研究を行ってきました。本研究では、これまでは個別に研究が進められてきたハイエントロピー化とナノポーラス化を複合して、それらの相乗効果を発現させた新規材料分野を開拓および具現化した点で高い独創性を有します。

○成果の内容

体心立方格子系ナノポーラス・ハイエントロピー合金（BCC-np-HEA）の作製には、 $\text{Mg}_{90}\text{Ca}_{10}$ （原子数%）合金液体（液相線温度： 524°C ）を脱成分媒体として選択し、金属溶湯脱成分法の反応設計指針に従って、 $(\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})_{25}\text{Ni}_{75}$ （原子数%）を前駆合金としました。MgやCaに対して、Ti, V, Nb, MoおよびTaは合金化せず分離しやすい一方で、NiはMgやCaとは合金化しやすい性質を有します。よって、この前駆合金を合金液体に浸漬すれば、Ni元素が選択的に溶解し、残存するTi, V, Nb, MoおよびTa成分が合金液体中でポーラス構造を自己組織化すると期待されます。600～ 900°C の合金液体に10～120分間

浸漬して脱成分処理を施した試料を、硝酸水溶液に浸漬して Mg, Ca および Ni 成分を取り除くことにより、TiVNbMoTa 合金系の BCC-np-HEA が得られました。その中でも最も低温・短時間である 600°C, 10 分間の脱成分処理で得られた BCC-np-HEA は、約 10 nm の最も小さいリガメント^{*9} サイズで、約 7 nm を中心とした超微細孔分布を有し、比表面積は 55.7 m²/g と ポーラス金属としては極めて大きな値であることが分かりました。

これまで脱成分法によって様々なナノポーラス金属が作製されています。それらのリガメントサイズ(d)は、それが形成した脱成分反応時の原子の移動速度に依存します。その原子の移動速度は脱成分温度(T_d)に依存しますが、そもそも、融点(T_m)の高い元素ほど原子移動は遅い性質を持つことから、この二つの因子を組み合わせた換算脱成分温度 (T_m/T_d) との関係によってリガメントサイズを記述することができます (図 2)。図 2 より、脱成分法によって作製された様々なナノポーラス金属のリガメントサイズと換算脱成分温度の関係は右肩下がりの同一直線上に位置するのに対して、今回異なる温度で得られた BCC-np-HEA では、この直線から逸脱した傾きを持ち、同等の脱成分温度と比較して約一桁程度小さく成長し難いことが分かりました。

○意義・課題・展望

BCC-np-HEA の作製により、ハイエントロピー化とナノポーラス化をもたらす複合効果を利用した新たな材料開発分野を開拓しました。また、BCC-np-HEA では原子移動が極めて遅く、これをナノポーラス化した場合は、リガメントが成長し難い性質を明らかにしました。この理由として、ハイエントロピー効果の一つとして既述した「遅い拡散」が考えられますが、その存在の正当性が学会で議論の渦中にあるため現時点で断定することは出来ません。東北大学の藤田らは、ナノポーラス金(Au)の原子移動がリガメント内に形成したナノ 双晶界面^{*10} で止められる結果、リガメント成長が抑制されることを電子顕微鏡観察により明らかにしています(*Nano Letters* 14(2014)1172-1177)。そこで、本 BCC-np-HEA を観察したところ、リガメント内に明瞭なナノ双晶界面は見つかりませんでした。その代わりに、リガメント界面には 対応粒界^{*11} が多く観察され、これがナノ双晶界面と同様に原子移動の障害になった可能性が考えられます。この可否も含めた今後の学術的検証が必要です。

今回の BCC-np-HEA は多種の弁金属元素を含む合金であることから、これを部材とする大容量電解コンデンサ、および、その超微小リガメントの高い形態安定性を利用した超長寿命触媒等への応用が期待されます。今後の課題として、陽極酸化条件の最適化、および、適応触媒種の同定がそれぞれ挙げられます。

○発表論文

雑誌名: *Advanced Materials* (独 Wiley-VCH 出版社)

英文タイトル: *Beating Thermal Coarsening in Nanoporous Materials via High-Entropy Design*

全著者: Soo-Hyun Joo (東北大学), Jae Wung Bae (浦項工科大学), Won-Young Park (東北大学), Yusuke Shimada (東北大学), Takeshi Wada (東北大学), Hyoung Seop

Kim(浦項工科大学), Akira Takeuchi(東北大学), Toyohiko J. Konno(東北大学),
 Hidemi Kato(東北大学), Ilia V. Okulov(ブレーメン大学, ウラル連邦大学)
 DOI: [10.1002/adma.201906160](https://doi.org/10.1002/adma.201906160)

○図面

600°C, 10分

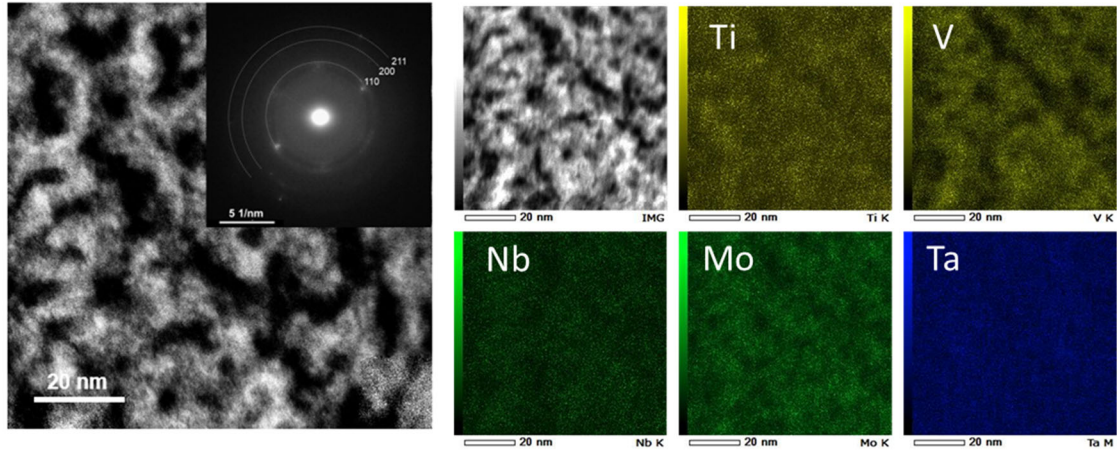


図 1: 600°C, 10 分間の脱成分処理によって作製した体心立方格子系ナノポーラス・ハイエントロピー合金の電子顕微鏡像 (挿入図は電子線回折図形) と、チタン, バナジウム, ニオブ, モリブデンおよびタンタルの成分分布を表す元素マッピング像

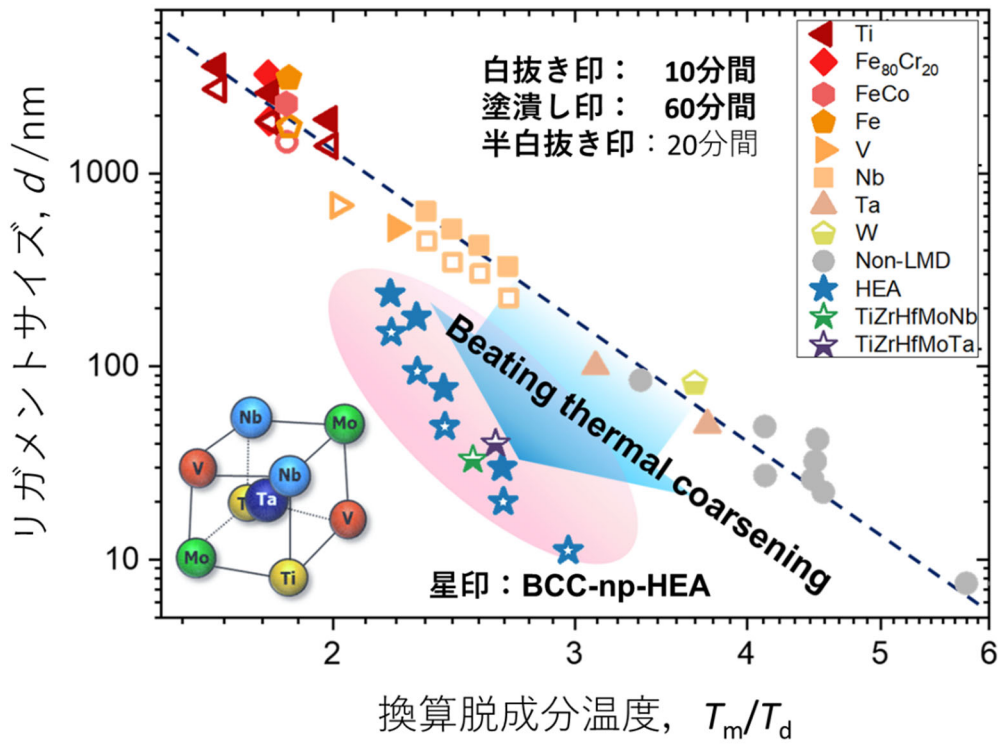


図 2 脱成分法により作製された種々のポーラス金属におけるリガメントサイズ(d)と換算脱成分温度(T_m/T_d)の関係. ☆型の印で示される今回作製した体心立方格子系ナノポーラス・ハイエントロピー合金(BCC-np-HEA)は, その他の形状の印で示される従来のポーラス金属・合金が示す青色破線の傾向から左下矢印方向にプロットされており, リガメントサイズはおよそ一桁小さいことがわかる.

○専門用語解説(注釈や補足説明など)

***1 ハイエントロピー合金(High Entropy Alloy: HEA)**

2004年に台湾清華大の Yeh らによってその概念が提案された新しいカテゴリーの合金である. 現在では複数の定義が存在するが, 狭義には, 5成分以上の多元系, 各成分が5~35原子%の範囲, 固溶体の单相もしくは混相, を同時に満たす合金として定義される. 戦略的な成分選択によって, 体心立方格子(BCC)系, 面心立方格子(FCC)系, 六方最密充填(HCP)系が得られる.

***2 ナノポーラス化**

ナノメートル寸法の気孔を大量に含む多孔質体にする. 逆に, 気孔を持たない通常の固体を緻密体という.

***3 開気孔**

多孔質体を構成する気孔において, 多孔質体の外界に繋がる気孔を開気孔と呼ぶ. 逆に, 多孔質体内部で埋もれ, 外界と繋がらない気孔を閉気孔と呼ぶ.

***4 金属溶湯脱成分(Liquid Metal Dealloying: LMD)法**

二種類以上の元素成分からなる合金固体から特定成分のみを選択的に溶出させる反応のことを脱成分反応という. この溶出媒体として金属液体を用いる場合を, 金属溶湯脱成分法と呼ぶ. 2010年に東北大学金属材料研究所加藤, 和田らによって発明された.

***5 弁金属**

表面に化学的に安定な酸化物などの不働態被膜を形成する金属のこと.

***6 自己組織化**

自律的に, ある支配法則に従って秩序構造を形成すること

***7 標準電極電位**

反応物・生成物ともに標準状態で酸化還元する反応系において, 酸化体が電子を受け取って還元体になる時の平衡電位を電極電位という. 標準状態での水素に関するプロトン, 水素ガスの参加還元反応時の電極電位を 0 V として基準化している. これより電極電位が正の金属は貴金属, 逆に, 負の金属は卑金属と分類され, 貴金属は酸化しにくい一方で, 卑金属は酸化しやすい性質を示す.

***8 トップダウン的製造法**

ナノテクノロジーの手法の一つで, 塊(集合体)を出発原料として, これに化学反応等の諸処理を施し, 原子の再編成を利用して, ナノ材料を大量に得る製造技術のこと. 量産性に優れる.

***9 リガメント**

多孔質体(ポーラス体)の気孔の外側を形づくる柱の部分のこと. これが小さいほど, 気孔も小さい

***10 双晶界面**

2次元欠陥(面欠陥)の一つであり、特定の面や軸に関して対称となる原子配列をもつ隣り合う結晶対は双晶と呼ばれる。その境界が双晶界面となる。

*11 対応粒界

二つの隣り合う結晶粒子がそれらの境界において、一定の規則に基づき互いの格子点を共有することで界面に形成されるエネルギーを低減する粒界のこと。

○共同研究機関および助成

- 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質性に基づく新しい材料の学理”(領域番号 6006 代表:乾晴行)の計画研究課題の1つである“ハイエントロピー効果に基づく新材料創製と新機能創出”(18H05450 代表:加藤秀実)に基づいて進められました。
- 韓国浦項工科大学校(POSTECH)材料工学科キム・ヒョンソプ(Hyoung Seop Kim)教授およびドイツ・ブレーメン大学・ウラル連邦大学オクロフ・イリヤ(Ilya Okulov)博士らとの国際共同研究は、東北大学金属材料研究所国際共同研究センター(ICC-IMR)の支援を受けて進められました。
- 微細組織観察は、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業東北大学ナノテク融合技術支援センターの支援を受けて進められました。

本件に関するお問い合わせ先

◆研究内容に関して

東北大学金属材料研究所

非平衡物質工学研究部門

教授 加藤 秀実(カトウ ヒデミ)

TEL:022-215-2110 FAX:022-215-2111

Email:hikato@imr.tohoku.ac.jp (=at=
を@に変換してください)

◆報道に関して

東北大学金属材料研究所 情報企画室広報班

冨松 美沙(トミマツ ミサ)

TEL:022-215-2144 FAX:022-215-2482

Email:pro-adm@imr.tohoku.ac.jp (=at=
を@に変換してください)

◆技術移転に関して

(株)東北テクノアーチ

取締役技術部長 石山 晃(イシヤマ アキラ)

Email:ishiyama@t-technoarch.co.jp
(=at=を@に変換してください)

TEL:022-222-3049 FAX:022-222-3419