

令和2年8月31日

報道機関 各位

東北大学金属材料研究所

金属 3D プリンターを用いたハイエントロピー合金の耐食性向上 — 先端分野の融合による高機能金属材料の開発に成功 —

【発表のポイント】

- 金属 3D プリンター※¹を用いて作製したハイエントロピー合金※²において、既存材を上回る耐食性を得ることに成功
- 複雑な熱履歴を経て形成するナノ組織により不動態皮膜※³が強化されることを見出し、耐食性が向上するメカニズムを解明
- 金属部材の安全性・信頼性向上や金属 3D プリンターを用いた新材料開発への展開が期待

概要

ハイエントロピー合金は異なる5種類以上の元素を同程度ずつ含む多成分合金であり、従来合金にない特異な材料特性を示すことから、世界中で大きな注目を集めています。一方、3D プリンターは既存の製造プロセスでは困難な複雑形状の造形が可能な革新的な製造技術として社会実装も急速に進んでいます。

東北大学金属材料研究所の山中謙太准教授、白鳥浩史大学院生（研究当時、現：株式会社日立製作所）、千葉晶彦教授、同新素材共同研究開発センターの大村和世技術専門職員、仙台高等専門学校の森真奈美准教授は、株式会社日立製作所との共同研究において、金属 3D プリンターを用いて作製したハイエントロピー合金において既存材を上回る優れた耐食性が得られることを見出しました。

本研究成果は、過酷な腐食環境で使用される金属部材の安全性や信頼性向上への貢献や金属 3D プリンターを用いた新材料開発への展開が期待されます。

本研究成果は、2020年8月11日（英国時間）に Nature Publishing Group が発行する npj Materials Degradation にオンライン掲載されました。

【詳細説明】

○研究背景

従来の金属材料では、基本となる金属元素に対して目的に応じて少量の添加元素を合金化することにより特性改善が行われてきました。したがって、既存の金属材料は鉄鋼材料やチタン合金、Ni 基超合金のように、主要元素に基づいて呼ばれています。これに対し、2004 年に提案されたハイエントロピー合金 (high entropy alloy) は、一般に 5 種類以上構成元素を等モル組成、あるいはそれに近い組成で含む多元系合金です。主要元素を持たない従来合金とは異なる合金組成に由来し、大きな固溶強化や低温における優れた破壊靱性、高い配置エントロピーに起因した固溶体^{※5}相の安定化など、種々の特異かつ優れた材料特性が明らかになっています。最近では、単純な固溶体合金だけでなく、金属化合物が形成した多相合金 (chemically complex alloy) を含めて、広義のハイエントロピー合金に関する活発な研究が行われています。

一方、材料を積層することにより構造部材を作製する 3D プリンターは、格子構造のような従来技術では困難であった複雑形状が成形可能なことから、革新的な製造技術として大きな注目を集めています。2013 年にアメリカ・オバマ大統領が一般教書演説において 3D プリンターに言及して以来注目度は一気に高まり、現在では産学を問わず世界各国で研究開発がなされ、試作 (プロトタイプング) から部材製造・量産へと展開し、名実ともに "Additive Manufacturing" (AM、付加製造) として産業分野における役割は高まりつつあります。当初、安価な高分子材料用の 3D プリンターの普及し、一般的に広く知られるようになりましたが、2000 年代に入り金属材料を対象とした 3D プリンターが急速な発展を遂げ、主に航空機産業における実用化への期待に牽引される形で研究開発が大きく進展しています。

東北大学金属材料研究所の加工プロセス工学研究部門では、2010 年に国内の公的機関として初めて EBM 装置を導入し、チタン合金、Ni 基超合金等の種々の材料への応用と基礎学理の構築に取り組んできました。また、2014 年より金属 3D プリンターに関する国家プロジェクト (TRAFAM) にも参画し、産学官連携研究により国産装置の開発にも取り組んでいます。2016 年には、金属 3D プリンターを活用したベンチャー企業の設立を通して AM 技術の普及にも貢献してきました[1]。これらの取り組みを通して、当研究部門は我が国における AM 分野を代表する研究室の一つとして、世界的にも認識されています。

当研究部門と株式会社日立製作所では、2014 年より金属 3D プリンターを用いたハイエントロピー合金の造形に関する共同研究に取り組んできました。これまでに、代表的なハイエントロピー合金の一つである等モル組成の AlCoCrFeNi 合金を対象に、世界初となるハイエントロピー合金の EBM 造形に成功し、優れた力学特性とそのメカニズムを明らかにしてきました[2]。また、成果の一部については、実用化にも成功しています[3]。

[1] 東北大学プレスリリース (<https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2017/11/press20171113-02.html>)

[2] T. Fujieda et al., First demonstration of promising selective electron beam melting method for utilizing high-entropy alloys as engineering materials, Mater. Lett., 159 (2015) 12–15.

[3] 東北大学プレスリリース (<https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2016/02/press20160215-02.html>)

○成果の内容

本研究では、EBM により作製した等原子比組成の AlCoCrFeNi 系ハイエントロピー合金の腐食挙動について調べました。図 1(a)は、EBM 材および鑄造法により作製した既存材の 3.5 wt.%NaCl 水溶液中における分極試験^{※6} により耐食性を評価した結果を示したものです。EBM 材については、試験片の上部と下部（以下、"Top"および"Bottom"と呼称）において測定を行いました。Bottom 部は、鑄造法により作製した既存材に比較して電流密度が低く、耐食性に優れることを示しています。また、図 1(b)に示した分極試験後の試験片表面では、局所的な溶解により形成した孔食が観察されましたが、Bottom 部と鑄造材に比べて溶解部のサイズが小さく、分極挙動と対応する結果が得られました。一方、Top 部は明確な不動態化挙動を示さず、耐食性に劣ることがわかりました。

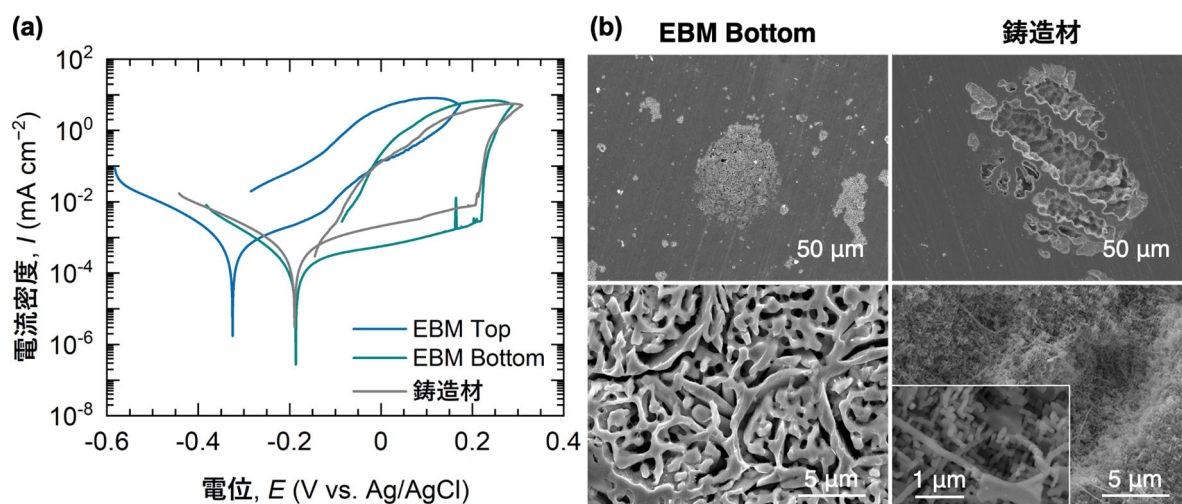


図 1 (a) 3.5 wt.%NaCl 水溶液中における往復分極試験結果および(b)試験後の表面観察結果。

EBM 材の優れた耐食性のメカニズムを明らかにするため、電気化学インピーダンス測定^{※7} により、水溶液中で試料表面に形成する不動態皮膜の評価を行いました（図 2）。EBM 材（Bottom 部）は Nyquist プロットにおいて Top 部や鑄造材と比較して大きな半円を描いており、等価電子回路を用いた解析により、Bottom 部では試料表面に水溶液中において緻密かつ安定性に優れる不動態皮膜が形成していることがわかりました。

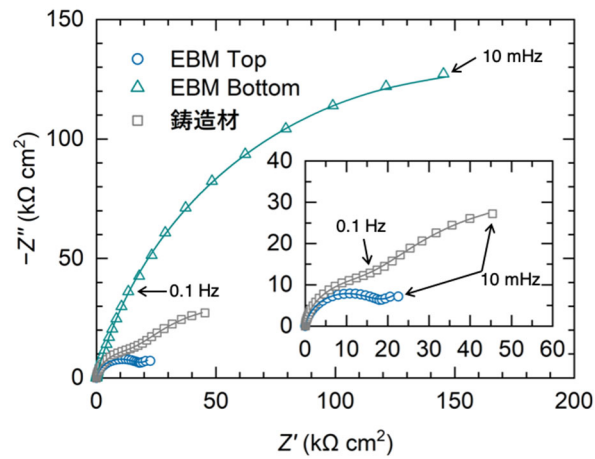


図2 3.5 wt.%NaCl 水溶液中における電気化学インピーダンス測定により得られた EBM 材および鑄造材に対する Nyquist プロット。

一方、本研究にて用いた等原子比の AlCoCrFeNi 系ハイエントロピー合金は、一般に体心立方 (BCC) 構造の固溶体相と BCC 構造をベースとした規則構造を有する B2 相からなる組織を有しています。図 3 に示した電子線後方散乱回折 (EBSD) 測定結果より、EBM 材は鑄造材と同様に BCC/B2 の 2 相組織を有していますが、結晶粒組織が微細で、結晶粒界には面心立方 (FCC) 構造の析出物が形成していました。これらの構成相は互いに異なる化学組成を有していますが (図 4)、B2 相は不動態皮膜の形成において重要な Cr 濃度が BCC 相や FCC 相に低く、当該合金の腐食は B2 相の選択的溶出により起こります (図 1(b))。走査透過電子顕微鏡 (STEM) を用いた EBM 材の組織観察および元素マッピングでは、Bottom 部に形成した B2 相の Cr 濃度は Top 部よりも高いことがわかりました。すなわち、Bottom 部では B2 相の表面により安定な不動態皮膜が形成し、優れた耐食性を示すと理解することができます。

以上より、EBM の特徴である急凝固と高温保持からなる複雑な熱履歴に起因したナノ組織形成により腐食環境において形成する不動態皮膜が強化されるため、Bottom 部では優れた耐食性が得られると理解することができます。一方、Cr は時間と共に B2 相に濃化するため、同じ EBM 材でも Top 部では元素分配が不完全で、十分な耐食性が得られないことがわかりました。

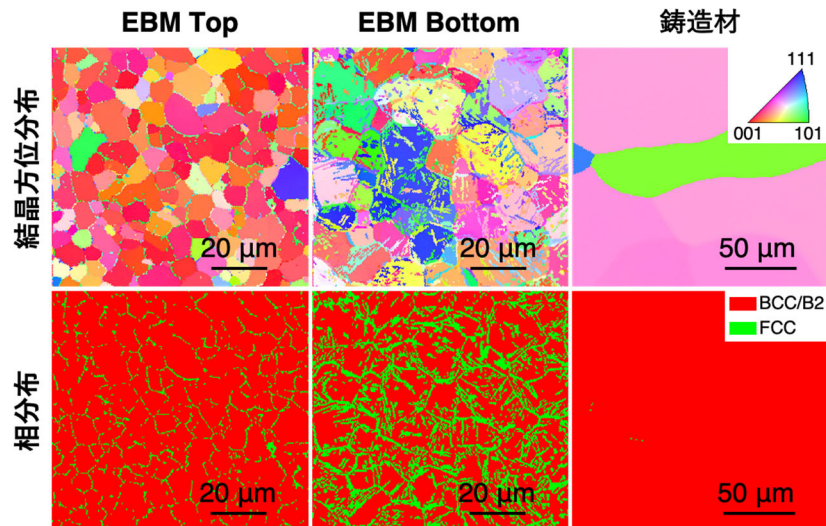


図3 EBSD法により得られたEBM材および鑄造材の結晶方位分布と同視野における相分布。

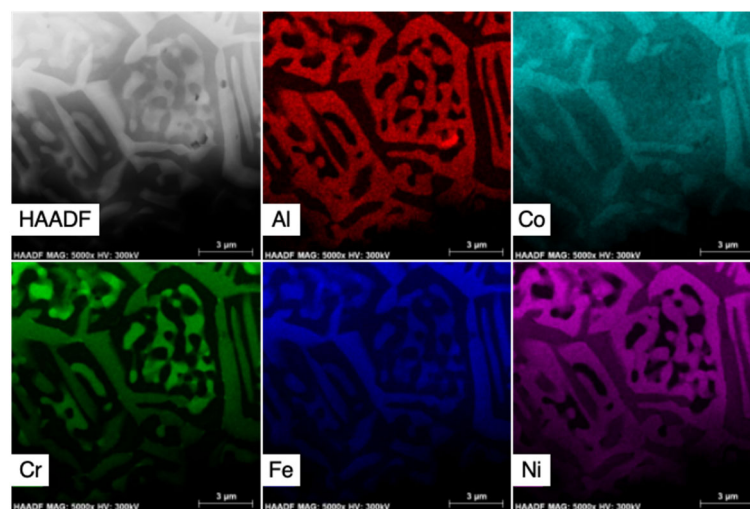


図4 EBM材（Bottom部）に対するHAADF-STEM像と同視野におけるEDSによる元素分布マッピング結果。HAADF-STEM像では平均原子番号（組成）を反映したコントラストが得られる。

○意義・課題・展望

これまで単一の固溶体相からなるハイエントロピー合金において既存合金を上回る耐食性が獲れることは知られていましたが、複数の固溶体相・金属間化合物を含む場合には耐食性は著しく低下するのが一般的です。本研究成果は、未解明な部分の多い多相ハイエントロピー合金の腐食メカニズムの理解と制御において重要な成果と言えます。また、先行研究においてEBMにより作製したAlCoCrFeNi系ハイエントロピー合金において優れた力学特性が得られることを見出しましたが[4]、今回の研究において当該合金の耐食性が向上することを明らかにするとともに、造形中のナノ組織形成との関係からそのメカニズムを解明することができました。一連の研究に「プロセス-組織-材料特性の関係」に関する系統的な理解が可能となります。また、先端分野の融合により材料特性と形状の両面から高機能な金属部材の製造が可能となることを示し、ハイエントロピー合金、AM技術の双方の普及と発展において重要な成果です。これにより、化学プラントや石油・天然ガス井の掘削設備などの部品等、過酷な腐食環境で使用される金属部材の安全性や信頼性の向上に貢献することができます。また、本研究の成果はハイエントロピー合金に限らず、複雑組織を有する既存合金に対しても応用することが可能です。

一方、EBM 材の Top 部では既存材よりも耐食性が劣ることがわかりました。現状、このような部分は造形物の上部数 mm 程度にしか存在しないことがわかっていますが、実際の部材製造では材料組織のより厳密な制御が必要です。今回は単純形状の試験片に対して研究を行いました。今後は複雑な部材形状に対しても最適な組織を作り込み、より信頼性の高い部材を製造するための技術開発が必要です。

- [4] H. Shiratori et al., Relationship between the microstructure and mechanical properties of an equiatomic AlCoCrFeNi high-entropy alloy fabricated by selective electron beam melting, Mater. Sci. Eng. A, 656 (2015) 39–46.

○発表論文

雑誌名	npj Materials Degradation
論文タイトル	Corrosion mechanism of an equimolar AlCoCrFeNi high-entropy alloy additively manufactured by electron beam melting
著者	Kenta Yamanaka, Hiroshi Shiratori, Manami Mori, Kazuyo Omura, Tadashi Fujieda, Kosuke Kuwabara, Akihiko Chiba
DOI	10.1038/s41529-020-00127-4

○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

5 種類程度の元素を等モル比（あるいはそれに近い組成）で含む多元系合金。種々の興味深い材料特性を示すことが明らかになっており、基礎・応用の両面で興味深い特徴を有しています。2004 年に台湾清華大学の Yeh らとオックスフォード大学の Cantor らによって独立にその概念が提案されて以降、新しい合金設計指針として大きな注目を集めており、世界的に活発な研究が行われています。

※2 金属 3D プリンター

金属材料を対象とした 3D プリンター。材料を除去することにより形状を得る既存の製造プロセスに対し、材料を垂直方向に積層することにより 3 次元構造を造形します。これまでに種々の方法が提案・開発されていますが、現象として金属粉末を使用する場合が多く、材料の溶融を含む高温プロセスであるため装置価格は汎用な高分子材料を対象とした 3D プリンターに比べ高価です。ジェットエンジンのタービンブレードや人工関節など、航空宇宙分野や医療機器分野を中心に実用化も進みつつあります。

※3 不動態皮膜

金属表面に形成した耐食性を有する酸化皮膜のこと。一般に金属材料では水溶液中において腐食による材料劣化が起こりますが、不動態皮膜が安定に存在することにより内部の金属を腐食から保護します。貴金属を除いた耐食性金属材料は不動態皮膜により耐食性が付与されており、ステンレス鋼に代表されるように主に Cr 酸化物 (Cr_2O_3) を用いられています。

※4 電子ビーム積層造形 (Electron Beam Melting: EBM)

金属 3D プリンターの一つで、金属粉末を薄く敷いて形成したパウダーベッドに電子ビームを CAD モデルに基づいて選択的に照射して形成した金属層を積層することにより 3 次元形状を得る方法です。高エネルギーの電子ビームを用いることで高品質な造形体を得ることが可能です。また、造形物はプロセス中に高温(チタン合金では 700℃程度)に長時間保持されるため、組織制御や残留応力の低減による割れや変形を抑制することができる点に特徴があります。

※5 固溶体

2 種類以上の元素が互いに溶け合い、全体が均一の固相となっている状態を指します。一般に高合金(例えば、元素 A と元素 B を 50 at.% ずつ含む状態)では原子が規則的に配列した金属間化合物(AB、 A_3B など)が形成しますが、ハイエントロピー合金では高い配置のエントロピーにより異なる元素が結晶格子において不規則に配列した面心立方(FCC)構造や体心立方(BCC)構造、最密六方(HCP)構造が形成する点に特徴があります。

※6 分極試験

試料極(作用極)、参照電極、対極からなる電気化学セルに電解液(本研究では 3.5 wt.%NaCl 水溶液)を満たし、ポテンショスタットを用いて試料極を分極する試験法で、金属材料の耐食性評価に一般的に用いられる手法です。具体的には、試料極に印加する電圧をアノード方向へ少しずつ増加させながら電流密度を測定します。得られた分極曲線から腐食電流速度を求めることにより、腐食速度を見積もることが可能です。

※7 電気化学インピーダンス測定

分極試験と同様の電気化学セルを用いて試料極に微小な正弦波交流を与え、その伝達関数としてインピーダンス(交流回路における電圧と電流の比)を求める非定常測定法の一つ。得られたインピーダンス応答を等価電子回路によりモデル化・解析することにより、電極・溶液界面における電荷移動現象から不動態皮膜の構造や電極反応機構などを評価することができます。また、周波数をパラメータにインピーダンス応答の実数成分と虚数成分をそれぞれ横軸、縦軸とした図は Nyquist プロットと呼ばれます。

○共同研究機関および助成

本成果の一部は、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“先端プロセスによるハイエントロピー合金の作製とナノ・ミクロ組織制御”(課題番号：18H05455、研究分担者：千葉晶彦)および「若手研究(A)」(課題番号：17H04957、研究代表者：山中謙太)の支援を受けて実施されました。また、表面分析は、東北大学金属材料研究所新素材共同研究開発センター共同利用(採択番号：19G0414)の支援を受けて行われました。

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
加工プロセス工学研究部門
准教授 山中 謙太

TEL：022-215-2118 FAX：022-215-2116

Email：k_yamanaka@imr.tohoku.ac.jp

◆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

TEL：022-215-2144 FAX：022-215-2482

Email：pro-adm@imr.tohoku.ac.jp