

令和 5 年 4 月 18 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02464

研究課題名（和文）粒界析出の連鎖反応を利用した超微細粒ハイエントロピー合金の創成

研究課題名（英文）Development of ultrafine-grained high entropy alloys through chain reaction of grain boundary precipitation

研究代表者

安田 弘行 (Yasuda, Hiroyuki)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：60294021

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,400,000円

研究成果の概要（和文）：Al_xCoCr_{1+y}FeNi_{1-y}Mnハイエントロピー合金では、圧延再結晶時のNiAl相、 σ 相の連鎖反動的析出により、超微細化が達成された。得られた超微細粒材料は、室温にて優れた強度-延性バランスを示すとともに、降伏応力はHall-Petchの関係にしたがった。さらに、800℃程度で比較的高速域での超塑性現象が発現した。加えて、Al_{0.3}CoCrFeNi、CoCr_{1+y}FeNi_{1-y}Mn合金では、粒界析出物の体積率とfcc母相の平均結晶粒径との間に反比例の関係が成立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

今回、調査を行ったハイエントロピー合金では、複数の相の連鎖反動的析出により超微細粒組織が得られ、TRIP鋼、TWIP鋼に匹敵する強度-延性バランスが得られた。ハイエントロピー合金特有の粒界析出を利用した本手法は、新規高強度材料を生み出す手法として期待される。また、ハイエントロピー合金粒界における析出現象そのものが、従来の合金のそれとは明らかに異なっていることを見出した点は学術的にも意義深いものと考えている。

研究成果の概要（英文）：Grain refinement of Al_xCoCr_{1+y}FeNi_{1-y}Mn high entropy alloys was realized by chain precipitation reaction of NiAl and sigma phases after cold rolling and recrystallization treatment. The alloys having the ultrafine-grained microstructure show excellent strength-ductility balance at room temperature. Moreover, the yield stress and the average grain size of the alloys satisfy the Hall-Petch relationship. It is also noted that high strain rate superplasticity appears in the alloys during tensile deformation at 800℃. In Al_{0.3}CoCrFeNi and CoCr_{1+y}FeNi_{1-y}Mn alloys, the volume fraction of the precipitates along grain boundaries is found to be inversely proportional to the average grain size.

研究分野：材料強度学

キーワード：構造・機能材料 社会基盤構造材料 ハイエントロピー合金 転位 格子欠陥

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。

1. 研究開始当初の背景

「ハイエントロピー合金(HEA)」では、5種類以上の合金元素をほぼ等量ずつ配合し、エントロピー項を増大させることで化合物相の形成を抑え、fccやbccといった単純な結晶構造を有する高濃度固溶体合金が形成される。HEAは、延性に難がある金属間化合物とは異なり、高強度、高延性で高温安定性、耐食性にも優れることから、高温耐熱材料、耐照射材料、耐摩耗材料、拡散バリア層としての応用が検討されている。近年、我々の研究グループでは、等量配合比からずれた $Al_{0.3}CoCrFeNi$ 合金多結晶に圧下率90%程度の冷間圧延ののち、1000以下の温度で再結晶処理を施すだけで、平均粒径1 μm 以下の超微細粒組織が形成されることを発見した。その原因について、結晶粒界ならびに集積転位といった格子欠陥部ではハイエントロピー状態が崩壊することでNiAl相が超高速析出し、結晶粒界をピン止めするためである。さらに、得られた微細粒材は、室温にて、TRIP鋼、TWIP鋼に匹敵する優れた強度-延性バランスを示すことがわかった。また、同じく非等量配合の $CoCr_{1+y}FeNi_{1-y}Mn$ 合金でも、相の高速粒界析出により平均粒径1 μm 程度の結晶粒微細化とそれに伴う優れた強度-延性バランスが達成されている。

以上の知見をもとにして、次に我々が研究対象として選んだのが、 $Al_{0.3}CoCrFeNi$ 、 $CoCr_{1+y}FeNi_{1-y}Mn$ 両合金の構成元素を含む $Al_xCoCr_{1+y}FeNi_{1-y}Mn$ 合金である。同合金では、NiAl、 γ 相が析出する可能性があるが、その反応は連鎖反動的に進むと考えられる。例えば、NiAl相が先に析出すると、母相がCr-richとなり、 γ 相の形成が促進されると考えられる。一方、 γ 相が先に析出した場合、母相がNi-richとなり、NiAl相の析出が促進されると考えられる。このように、2種類の相が析出すると、粒界のピン止め効果が増強されることで更なる結晶粒微細化が達成される可能性が高いと考えた。

2. 研究の目的

本申請課題では、2種類以上の化合物相が形成されるHEAについて、粒界での連鎖反動的析出を理解するとともに、その析出現象を利用することで、結晶粒の更なる微細化と、強度-延性バランスの更なる向上を達成することを目的とする。さらに、微細粒組織と複数の析出物からなるHEAの変形挙動を解明することを目的とする。粒界からの高速析出現象と単純な圧延再結晶の組み合わせで超微細粒化を達成する手法は、我々によって世界で初めて考案され、「HEA=単相化」というセンスに逆らって、格子欠陥部でのハイエントロピー状態の崩壊を逆に利用した画期的なものである。具体的な研究項目は、以下の3つに集約される。

- () HEA粒界からの連鎖反動的な高速析出挙動の解明
- () HEA粒界からの連鎖反動的析出を利用した結晶粒の更なる微細化
- () 室温~800における超微細粒HEAの変形挙動の解明

3. 研究の方法

複数の析出物(NiAl相および γ 相)を有する $Al_xCoCr_{1+y}FeNi_{1-y}Mn$ 合金をアーク溶解により溶製した。得られた試料について、均質化焼鈍後、室温にて90%の冷間圧延、700~1100の温度範囲で再結晶処理を施した。一部の試料については、粗大粒試料を300~1200の温度範囲で熱処理し、NiAl相と γ 相の析出に関する等温変態曲線を作成した。得られた試料の組織は、光学顕微鏡、SEM、TEMを用いて解析した。さらに、得られた試料から引張試験片を切り出し、室温~800の温度範囲で引張試験を実施した。とりわけ、当初予定していなかった成果として、高温にて超塑性の発現が確認されたので、その変形機構の解明も行っている。さらに、それぞれNiAl相、 γ 相のみが析出する $Al_{0.3}CoCrFeNi$ 、 $CoCr_{1+y}FeNi_{1-y}Mn$ 合金について、析出物の体積率とfcc母相の平均結晶粒径との関係について調査を実施した。

4. 研究成果

$Al_xCoCr_{1+y}FeNi_{1-y}Mn$ 合金に対して冷間圧延後、800程度で再結晶熱処理を施すと、期待通りNiAl相と γ 相の両方が高速で析出して粒界をピン止めすることで、fcc母相の平均結晶粒径が0.6 μm の超微細粒組織が形成された(図1)。NiAl相と γ 相の等温変態曲線を確認したところ、熱処理温度にも依存するが、 γ 相の析出がNiAl相のそれよりも早い(図2)。また、析出物は粒界三重点にて形成されることが多いことが確認された。このとき、fcc母相の平均粒径と析出物の粒子径との間には、修正Zener-Smithモデルが成立することが確認された(図3)。このことも、析出物のピン止め力が粒成長を抑制した結果、超微細組織が形成されることを示唆している。特に、

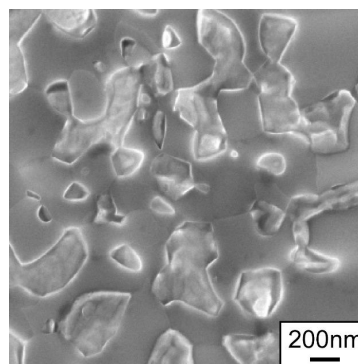


図1 800 1h再結晶処理後の組織

$Al_xCoCr_{1+y}FeNi_{1-y}Mn$ 合金では、NiAl、といった2種類の析出物が形成されるため、ピン止め効果が增强された結果、これまでにない超微細粒組織が得られたものと考えられる。また、両析出物は隣接して存在していることが多いことから、両者の連鎖反応的な析出が生じていることが示唆された。以上のように、 $Al_xCoCr_{1+y}FeNi_{1-y}Mn$ 合金は、これまで調査していた $Al_{0.3}CoCrFeNi$ 、 $CoCr_{1+y}FeNi_{1-y}Mn$ 合金よりもさらに微細な組織が得られていた。その原因は、NiAl、相が連鎖反応的に析出することで、析出物の体積率が増加したためである。

再結晶処理後の $Al_xCoCr_{1+y}FeNi_{1-y}Mn$ 試料について、室温にて力学特性の評価を実施したところ、優れた強度-延性バランスが得られ、とりわけ1400MPa近い引張強さが得られたケースがあったものの、 $Al_{0.3}CoCrFeNi$ 、 $CoCr_{1+y}FeNi_{1-y}Mn$ 合金よりも室温伸びは低下した。その原因は、析出物の体積率の増加により、結晶粒はより微細になったものの、析出物自体が脆性的なためと考えられる。 $Al_xCoCr_{1+y}FeNi_{1-y}Mn$ 合金の室温における降伏応力と平均結晶粒径の関係について、調査を行ったところ、両者にはHall-Petchの関係が成立することが確認された(図4)。

当初、想定していなかった成果として、 $Al_xCoCr_{1+y}FeNi_{1-y}Mn$ 合金に対して、800にて適切な歪速度で引張試験を実施したところ、200%程度の伸びが生じる超塑性が確認された。このとき、Dornの式の応力指数 n が2に近い値を示したことから、粒界すべりを基調とする超塑性であることが確認された(図5)。さらに、伸びの値は歪速度に強く依存し、比較的高速域で大きな伸びが得られた。その原因は、結晶粒の超微細化により、粒界すべりが促進されたものと考えられる。ただし、変形中にキャビティが形成され、連結することで最終的には試料が破壊した。また、超塑性変形中の平均結晶粒径は、Wilkinsonらの式に従うことも確認された。 $Al_{0.3}CoCrFeNi$ 、 $CoCr_{1+y}FeNi_{1-y}Mn$ 合金でも同様の超塑性現象が確認されているが、より微細な平均結晶粒径を有する $Al_xCoCr_{1+y}FeNi_{1-y}Mn$ 合金の方が、より高速域で大きな伸びを示した。

さらに想定していなかった成果として、 $Al_{0.3}CoCrFeNi$ 、 $CoCr_{1+y}FeNi_{1-y}Mn$ 合金におけるNiAl、析出物は、1000にて長時間熱処理したとしても、その体積率は一定値とならず、fcc母相の平均結晶粒径に強く依存した。具体的には、析出物の体積率は、fcc母相の平均結晶粒径に反比例する結果が得られた。さらに興味深いことに、単結晶では全く析出物は形成されないことに加え、粒成長に伴って粒内に取り残された析出物は、収縮して消滅する。一般に、結晶粒界は析出物の優先核生成サイトであり、粒界からの不均一核生成はエネルギー的に有利である。しかしながら、一旦、臨界核サイズ以上に成長すると、自由エネルギーは減少し続けるので、粒内の析出物が消滅することはない。また、粒内よりも高速である粒界拡散によって析出が促進されることはあっても、高温で十分熱処理した後の最終的な析出物の体積率に、粒界拡散の影響はない。以上を考慮すると、粒界における化学組成の揺らぎ、例えば、粒界偏析等が析出量を決定していることが示唆された。

以上のように、 $Al_xCoCr_{1+y}FeNi_{1-y}Mn$ 合金にて、圧延再結晶時のNiAl、相の連鎖反応的析出により、超微細化が達成されることが明らかとなった。また、得られた超微細粒材料は、室温に

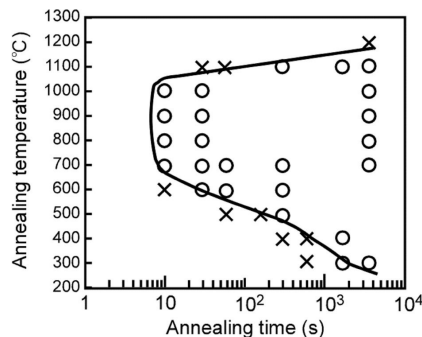


図2 等温変態曲線の一つ例 (NiAl)

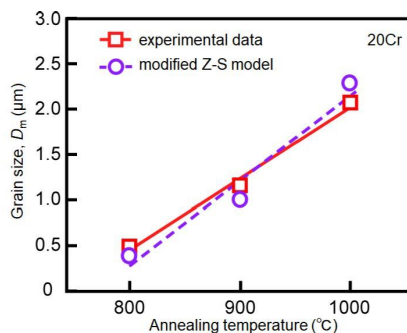


図3 平均結晶粒径に関する実験値と修正 Zener-Smi th モデルとの比較

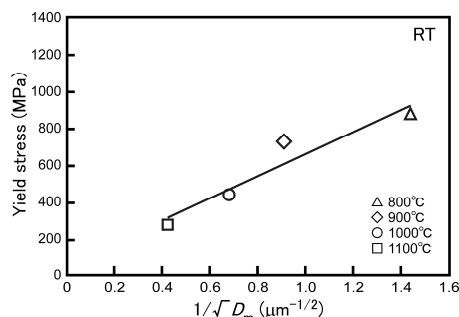


図4 室温における降伏応力と平均結晶粒径の間に成立するHall-Petch関係

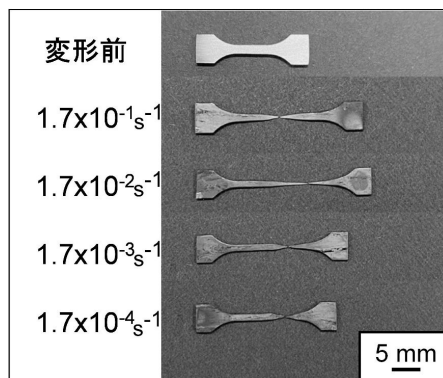


図5 800 における超塑性現象

て優れた強度-延性バランスを示すとともに、降伏応力は Hall-Petch の関係にしたがった。その強度レベルは、TRIP、TWIP といった高強度鋼に匹敵した。さらに、想定外の知見として、800 程度で引張試験を実施したところ、比較的高速域で 200%を超える伸びが得られ、超塑性現象が発現した。加えて、 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ 、 $\text{CoCr}_{1+y}\text{FeNi}_{1-y}\text{Mn}$ 合金といった fcc HEA の粒界析出の本質を調査した結果、粒界析出物と fcc 母相の平均結晶粒径との間には反比例の関係が成立し、このことは、粒界偏析等の化学的揺らぎが、fcc HEA 粒界からの高速析出に繋がっていることが示唆された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yasuda Hiroyuki Y., Miyamoto Hiroyuki, Inagaki Takuya, Cho Ken, Nagase Takeshi	4. 巻 1016
2. 論文標題 Effect of Chemical Composition on Grain Refinement of AlxCoCrFeNi High Entropy Alloys with NiAl Grain Boundary Precipitates	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Science Forum	6. 最初と最後の頁 1690 ~ 1695
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.4028/www.scientific.net/msf.1016.1690	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 堀口真輝、安田弘行、趙研、増田高大
2. 発表標題 非等量配合CoCrFeMnNiハイエントロピー合金の粒界析出挙動の特異性
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

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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	趙 研 (Cho Ken) (00633661)	大阪大学・工学研究科・准教授 (14401)	
研究分担者	永瀬 丈嗣 (Nagase Takeshi) (50362661)	兵庫県立大学・工学研究科・教授 (24506)	

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
---------	---------