

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 11 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2016

課題番号：16K14415

研究課題名(和文) 平均原子変位 新規な固溶強化パラメーター(ハイエントロピー合金を例に)

研究課題名(英文) Mean Square atomic displacement - A new parameter to describe solid-solution hardening (with high-entropy alloys as an example)

研究代表者

乾 晴行 (INUJI, HARUYUKI)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：30213135

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：Cr-Mn-Fe-Co-Ni 5元系等原子分率合金は不規則FCC固溶体を形成するハイエントロピー合金として知られおり、これをもとに派生する4, 3, 2元系等原子分率合金につき、シンクロトロンX線回折、第一原理計算により平均原子変位を求め、降伏応力(0 Kへの外挿値)と相関を調べた。その結果、すべての合金で固溶体合金の強度と平均原子変位には強い線形相関があることが明らかとなった。この相関は、等原子分率合金ではない2元系や3元系の高濃度や希薄合金にも成り立ち、「せん断強度は歪んだ結晶格子から運動する転位が受ける動的摩擦抵抗により決定される」なる原則的仮説が一般性を持って成り立つことが検証できた。

研究成果の概要(英文)：An equiatomic alloy of the quinary Cr-Mn-Fe-Co-Ni system is known to form a fcc solid-solution and is referred to as a high-entropy alloy (HEA). The mean square atomic displacements (MSAD) of the constituent atoms in the quinary HEA and its derivative quaternary, ternary and binary equiatomic alloys are deduced by synchrotron x-ray diffraction and first-principles calculation and the correlation between these MSAD values and the yield stress values at 0 K is investigated. We find a linear correlation between the MSAD values and the yield stress for all these alloys. Further investigation has indicated that the correlation is valid not only for these equiatomic alloys but also for highly-concentrated and dilute binary and ternary alloys. The hypothesis that the shear stress of solid-solution alloys is determined by a dynamic frictional stress that dislocation experience during their motion in the distorted lattice is thus proved to be general for solid-solution alloys.

研究分野：材料物性

キーワード：エントロピー 平均原子変位 固溶強化 臨界分解せん断応力 転位 溶質原子 積層欠陥 引張伸び

1. 研究開始当初の背景

ハイエントロピー合金は、構成元素の配置のエントロピーが相分離や化合物形成のエントタルピーに比して遥かに大きな不規則固溶体と定義され、等原子分率で構成元素の数が5を越えるとこの条件が満足されると言われている。例えば、Cr-Mn-Fe-Co-Ni 5元系等原子分率合金は不規則 FCC 固溶体を形成するハイエントロピー合金として知られおり、極低温での高靱性など特異な力学特性を示すことから、近年、注目を集めている (Gludovatz et al, Science 345 (2014) 153)。このようなハイエントロピー合金の強化機構は、固溶強化以外は考えられないが、多元系で等原子分率合金のため溶媒、溶質元素を定義できないことに加え、かなりの高濃度合金のため、これまでに提唱されたいかなる固溶強化理論も適用できず、その強度を記述できない。しかし、最近の我々のシンクロトロン X 線回折を用いた研究から、ハイエントロピー合金の強度が構成元素の平均原子変位と強い線形相関があり、ハイエントロピー合金の強度予測が可能になりつつある。すなわち、上記の5元系ハイエントロピー合金およびその派生4元系合金の平均原子変位は、報告されている低温での降伏応力と強い正の相関がある。このことは、ハイエントロピー合金では、個々の構成元素の周りの歪場は、隣接原子の配列の組み合わせにより多様に変化し、転位との相互作用の強さも原子スケールで変動するが、その強度は個々の構成元素の歪場及びその空間変動を正しく記述せずとも、構成元素の平均的な原子変位により記述できることを強く示唆する。すなわち、ハイエントロピー合金のような高濃度合金の強度は、運動転位が歪んだ(構成元素の平均原子位置が格子点から変位している)結晶格子から受ける動的摩擦抵抗により決定され、平均原子変位が大きい程、合金の強度は大きくなるとの仮説を立てている。5元系、4元系ハイエントロピー合金で平均原子変位が新規な固溶強化パラメーターとなり得るか検証しつつ、3元系、2元系合金へも拡張し、これまで取り扱うことが困難であった高濃度合金に適用可能な新規な固溶強化理論を平均原子変位を主要パラメーターとして確立すべく、本研究の着想に至った。

2. 研究の目的

最近、シンクロトロン X 線回折を用いた研究から、4、5元系ハイエントロピー合金の強度が構成元素の平均原子変位と強い線形相関があることを見出した。この事実、ハイエントロピー合金のような高濃度合金では、個々の構成元素の周りの歪場は、隣接原子の配列の組み合わせにより多様に変化し、転位との相互作用の強さも原子スケールで変動するが、その固溶体強度は個々の構成元素の歪場(原子変位)及びその空間変動を正しく記述せずとも、構成元素の平均原子変位をパ

ラメーターとして記述できることを強く示唆する。種々の合金系につき、構成元素の平均原子変位と降伏せん断強度を極低温で求め、「せん断強度は歪んだ結晶格子から運動する転位が受ける動的摩擦抵抗により決定される」という新しい原理を検証することにより、これまで記述が不可能だった高濃度合金の固溶強度を構成元素の平均原子変位を主たる新規なパラメーターとして記述する新たな理論体系の確立を目指す。

3. 研究の方法

本研究では、Cr-Mn-Fe-Co-Ni 5元系ハイエントロピー合金、その派生4元系、3元系等原子および種々の Al 濃度を有する Cu-Al 系2元系合金を供試材として作製し、極低温での圧縮試験によるせん断降伏応力とシンクロトロン X 線回折および第一原理計算による合金の構成元素の平均原子変位に対し、 $(\tau/\mu)=D(M/b)$ なる関係の一般性を検証し、固溶強化現象の記述における平均原子変位の重要性を解明する。特に、(1)すべての合金の固溶強化能は、 $(\tau/\mu)=D(M/b)$ 規格化プロットで合金種に依らず1本のマスター直線で記述されるか、(2)希薄合金では平均原子変位とともに固溶強化が溶質濃度 c に比例して増加する(c 乗則)のか、また、そのような「希薄濃度限界」は存在するのか、(3)高濃度合金の固溶強化の溶質濃度依存性は平均原子変位の溶質濃度依存性が決定するのか、を実験、理論的に解明して、固溶強度を平均原子変位を主たるパラメーターとして記述する新たな理論体系の大枠形成に有用な情報の抽出を試みる。

4. 研究成果

図1に示すように、平均原子変位 (MSAD: Mean Square Atomic Displacement) は、平均原子位置の格子点からの変位に対応する‘静的変位’とその平均原子位置での熱振動に対応する‘動的変位’の和として表される。X線回折ではこの和としての平均原子変位 (ADP: Atom Displacement Parameter) を測定することになるが、測定温度が高くなるにつれて動的変位の寄与が大きくなる。一方、極低温で測定すれば動的変位の寄与は小さくなり、第一原理計算での計算 (MSAD) 値に対応する静的変位が ADP 値として測定でき

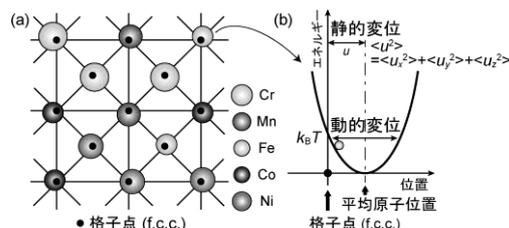


図1. 平均原子変位：静的変位（平均原子位置の格子点からの変位）と動的変位（その平均原子位置での熱振動）の和として表される。

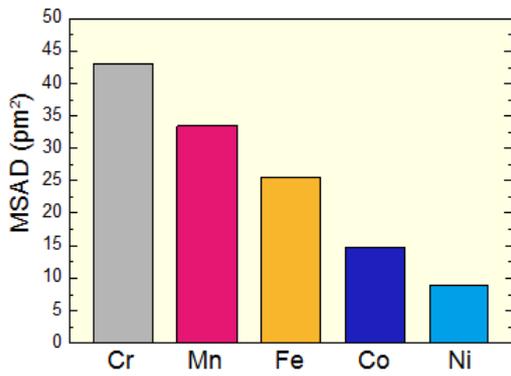


図 2. 第一原理計算によって計算した 5 元系等原子量 HEA の MSAD 値.

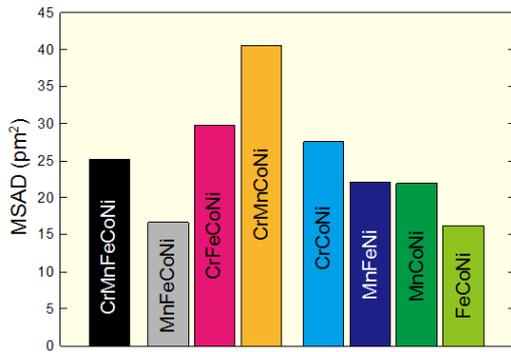


図 3. 第一原理計算によって計算した 4 元系および 3 元系等原子量 HEA の MSAD 値.

ることになる。シンクロトロン X 線回折により Cr-Mn-Fe-Co-Ni 5 元系ハイエントロピー合金の ADP 値を測定すると、300 K では 35.2 pm²、25 K では 23.5 pm²であった。温度低下に伴う ADP 値の減少は熱振動の現象に対応するものである。第一原理計算での MSAD 値の計算は、320 原子 (4×4×5 個の fcc 単位胞) について SQS 構造 (Special Quasi-random Structure) により 5 種類の元素をランダムに配置した固溶体を形成し、計算を行なった。図 2 に Cr-Mn-Fe-Co-Ni 5 元系ハイエントロピー合金の MSAD 値の計算結果を示す。MSAD 値は各構成元素について計算でき、原子番号の増加とともに単調に MSAD 値が減少していることが分かる。軽い元素ほど fcc 格子点からの変位が大きくなることを示している。5 元素について MSAD 値の平均を取ると、25.2 pm²であり、シンクロトロン X 線回折で実験的に得た値 (23.5 pm²) と非常に近い。このことは、第一原理計算による MSAD 値の計算手法の妥当性を示しており、シンクロトロン X 線回折の代わりに第一原理計算によって静的変位に対応した MSAD 値が評価できることを示す。

上述のごとく第一原理計算の妥当性が確かめられたため Cr-Mn-Fe-Co-Ni 5 元系ハイエントロピー合金から派生する 4 元系および 3 元系等原子分率合金の MSAD 値を同様に計算した。計算では 4 元系および 3 元系で 256 原子 (4×4×4 個の fcc 単位胞) および 192 原子 (4×4×3 個の fcc 単位胞) について SQS

構造を作製した。図 3 に計算結果を示す。MSAD 値は構成元素について平均を取った平均 MSAD 値である。MSAD 値には合金の構成元素の数が多くなるほど大きくなるという傾向などは全く無い。すなわち、Cr-Mn-Co-Ni 4 元系等原子分率合金の MSAD 値が最大であり、Cr-Mn-Fe-Co-Ni 5 元系等原子分率合金のそれを凌駕する。MSAD 値は合金の構成元素の数よりも構成元素の種類やその組み合わせによって決定される。

Cr-Mn-Fe-Co-Ni 5 元系ハイエントロピー合金およびそれから派生する 4 元系および 3 元系等原子分率合金多結晶の降伏応力の温度依存性を図 4(a)に示す (Wu et al., Acta Mater., 81 (2014) 428)。いずれの合金も変形温度の低下とともに降伏応力は急激に増加する。変形実験は液体窒素温度 (77 K) までしか行なわれていないが、降伏応力の温度依存項に指数関数を仮定してフィッティングを行い、0 K での降伏応力を求めた。図 4(b)にその結果を示す。0 K での降伏応力にも合金の構成元素の数が多くなるほど大きくなるという傾向は全く無く、合金の構成元素の数よりも構成元素の種類やその組み合わせに依存して変化する。例えば、0 K での降伏応力が最も大きいのは、5 元系 Cr-Mn-Fe-Co-Ni 等原子分率合金ではなく、3 元系 Cr-Co-Ni 等原子分率合金や 4 元系 Cr-Mn-Co-Ni 等原子分率合金である。平均原子変位 MSAD 値は、合金の構成元素が

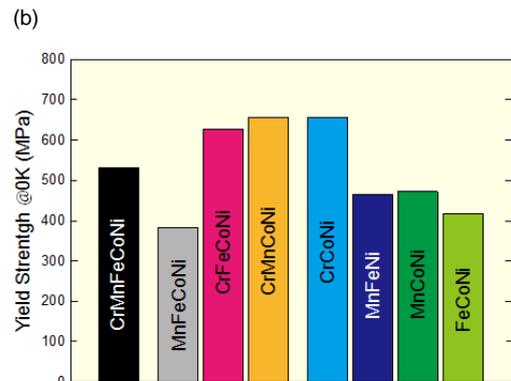
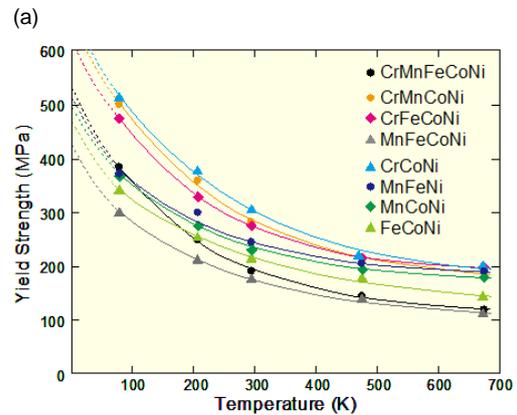


図 4. (a) 5, 4, 3 元系等原子量 HEA 多結晶の降伏応力の温度依存性. (b) 5, 4, 3 元系等原子量 HEA 多結晶の 0 K における降伏応力.

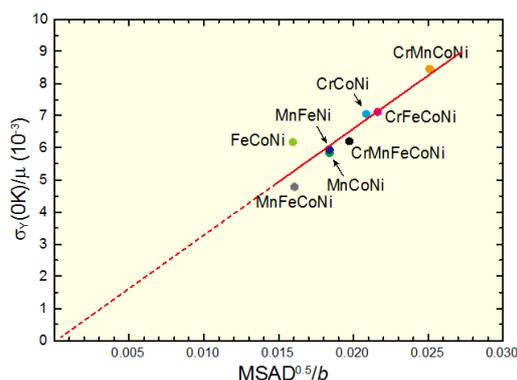


図5. 5, 4, 3元系等原子量 HEA 多結晶の0 Kにおける降伏応力と MSAD 値の相関.

その基となる構造, 例えば fcc 構造の規則的な格子点からどれくらい変位しているかを表すパラメーターであり, 合金の強度は, 運動転位が歪んだ (構成元素の平均原子位置が格子点から変位している) 結晶格子から受ける動的摩擦抵抗により決定されると仮定すれば, 平均原子変位が大きいく程, 合金の強度は大きくなることを考えることができる. そのため, 上述の如く求めた 3~5 元系原子分率合金の 0 K における降伏応力と MSAD 値の相関を調べる必要がある. 図5はその結果を示したものであり, 0 K における降伏応力は剛性率で, MSAD 値はその平方根をとって当該結晶中の転位のバーガスベクトルで規格化している. 0 K における降伏応力と MSAD 値の平方根は, 線形関係にあり, ほぼ 1 対 1 の相関関係にあることが分かる. 2 元系の Cu 系および Ag 系希薄合金および高濃度合金についても同様の相関を調べると図5の直線上にプロットされることが分かった. すなわち, この線形関係はハイエントロピー合金にだけ成り立つものではなく, 通常の 2 元系希薄合金および高濃度合金についても成立する一般的なものであることが明らかとなった. 合金の強度は, 運動転位が歪んだ結晶格子から受ける動的摩擦抵抗により決定され, 平均原子変位が大きいく程, 合金の強度は大きくなる. すなわち, 「せん断強度は歪んだ結晶格子から運動する転位が受ける動的摩擦抵抗により決定される」という原則的仮定の一般性が証明されたものであり, 平均原子変位が新規な固溶強化パラメーターとなり得ると結論できる.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① Norihiko L. Okamoto, Koretaka Yuge, Katsushi Tanaka, Haruyuki Inui, and Easo P. George, Atomic displacement in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy – A scaling factor to predict solid solution strengthening, AIP Advances, 査読有, Vol.6(2016) 125008.

DOI:10.1063/1.4971371

- ② Norihiko L. Okamoto, Shu Fujimoto, Yuki Kambara, Marino Kawamura, Zhenghao M. T. Chen, Hiroataka Matsunoshita, Katsushi Tanaka, Haruyuki Inui and Easo P. George, Size effect, critical resolved shear stress, stacking fault energy, and solid solution strengthening in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy, Scientific Reports, 査読有, Vol.6,(2016)35863.
DOI: 10.1038/srep35863

[学会発表] (計 10 件)

- ① Marino Kawamura, Norihiko L. Okamoto, Katsushi Tanaka, Haruyuki Inui, Easo P. George, Compression deformation of single crystals of the equiatomic CrMnFeCoNi high-entropy alloy, THERMEC'2016, 2016 年 5 月 29 日-6 月 3, GRAZ, AUSTRIA.
- ② Norihiko Okamoto, Marino Kawamura, Koretaka Yuge, Katsushi Tanaka, Haruyuki Inui, Easo George, Solid solution strengthening and atomic displacements in equiatomic high-entropy alloys with the FCC structure, THERMEC'2016, 2016 年 5 月 29 日-6 月 3, GRAZ, AUSTRIA.
- ③ N. Okamoto, K. Yuge, K. Tanaka, H. Inui, E. George, Solid Solution Strengthening in Equiatomic High-Entropy Alloys with the FCC Structure, PRICM9, 2016 年 8 月 1 日-5 日, Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan.
- ④ 河村麻莉乃, 岡本範彦, 福田隆, 掛下知行, 乾晴行, CrMnFeCoNi 高エントロピー合金単結晶の力学特性, 日本金属学会 2016 年秋期(第 159 回)講演大会, 2016 年 9 月 21 日-23 日, 大阪大学 豊中キャンパス.
- ⑤ 岡本範彦, 乾晴行, 平均原子変位量と固溶強化量の相関-高エントロピー合金から希薄固溶体合金まで, 日本金属学会 2016 年秋期(第 159 回)講演大会, 2016 年 9 月 21 日-23 日, 大阪大学 豊中キャンパス.
- ⑥ Norihiko Okamoto, Koretaka Yuge, Katsushi Tanaka, Haruyuki Inui, Easo George, Atomic Displacement as a Scaling Parameter to Predict Solid Solution Strengthening in High Entropy Alloys with the FCC Structure, 2016 MRS Fall Meeting & Exhibit, 2016 年 11 月 27 日-12 月 2 日, Boston, MA, U.S.A.
- ⑦ Inui, Haruyuki, Single-crystal mechanical properties of High Entropy Alloys with the fcc microstructure, Symposium "Recent progress in High Entropy and Compositionally Complex Alloys", 2017 年 1 月 12 日-13 日, Ruhr-Universität Bochum, Germany.
- ⑧ Norihiko L. Okamoto, Plastic deformation

and solid solution strengthening in high entropy alloys with the fcc structure, 第6回プラストンに基づく変形現象研究会～変形機構研究のフロンティア～, 2017年1月31日-2月1日, 京都大学 楽友会館.

- ⑨ 岡本範彦, 乾晴行, FCC型高エントロピー合金 CrMnFeCoNi 単結晶の塑性変形, 日本金属学会 2017年春期(第160回)講演大会, 2017年3月15日-3月17日, 首都大学東京 南大沢キャンパス.
- ⑩ 浅倉誠仁, Chen ZHENGHAO, 岡本範彦, 弓削是貴, 乾晴行, FCC構造を有する非等原子量高エントロピー合金の強度と平均原子量の相関, 日本金属学会 2017年春期(第160回)講演大会, 2017年3月15日-3月17日, 首都大学東京 南大沢キャンパス.

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

<http://imc.mtl.kyoto-u.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

乾 晴行 (INUI HARUYUKI)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 30213135

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし