

令和 2 年 4 月 14 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03415

研究課題名(和文)非等量配合高エントロピー合金における結晶粒超微細化と変形挙動の解明

研究課題名(英文) Grain refinement and deformation behavior of non-equiatomic high entropy alloys

研究代表者

安田 弘行 (Yasuda, Hiroyuki)

大阪大学・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) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：非等量配合fcc型ハイエントロピー合金である $Al_xCoCrFeNi$ 、 $CoCr_{1+y}FeNi_{1-y}Mn$ では、結晶粒界やせん断帯等の格子欠陥部でそれぞれNiAl、シグマ相が超高速析出し、結晶粒界をピン止めすることにより、単純な圧延再結晶処理だけで、それぞれ最小平均粒径 $0.7\mu m$ 、 $1.4\mu m$ の超微細粒組織が得られた。これに伴い、室温にて、優れた強度-延性バランスが得られた。降伏応力はHall-Petchの関係、fcc母相の平均結晶粒径は、修正Zener-Smithモデルとよい一致を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

5種類以上の構成元素を等量配合するのではなく、あえて非等量配合とすることで、結晶粒界、せん断帯といった格子欠陥部に第2相を高速析出させ、そのピン止め効果により超微細粒を得る、というアイデアは、申請者が世界で初めて考案したものである。単純な圧延再結晶処理で超微細粒化が達成できる点が長所である。論文発表、国際会議発表を通じて、このアイデアは世界の知るところとなり、現在では、類似の研究に関する報告が後を絶たない。

研究成果の概要(英文)： $Al_xCoCrFeNi$ and $CoCr_{1+y}FeNi_{1-y}Mn$ non-equiatomic fcc high entropy alloys with ultrafine-grained microstructure of which average grain sizes are $0.7\mu m$ and $1.4\mu m$ can be obtained through conventional cold rolling followed by recrystallization treatment. This is because the NiAl and sigma phases are precipitated rapidly along the grain boundaries of the fcc matrix and suppress the grain growth. As a result, an excellent balance between strength and ductility can be obtained by the thermomechanical treatment. The yield stress and grain size of the ultrafine-grained alloys satisfy the Hall-Petch relationship. Moreover, the grain growth behavior is in good agreement with the modified Zener-Smith model.

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、研究者個人に帰属されます。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

「ハイエントロピー合金(High Entropy Alloys, 以下 HEA)」では、5種類以上の合金元素をほぼ等量ずつ配合し(例えば A~E5 元素の場合、A20B20C20D20E20)、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。しかし、その高強度の起源については、構成元素の原子サイズの違いによるミクロ歪ならびにナノクラスター構造の影響等が検討されているが、現時点で未解明のままである。特に、HEA の力学特性試験は、デンドライトなどの凝固組織を含んだままの試料を用いて実施されていることが多く、このことが変形挙動の解明を困難にしている。そこで我々は、平成 26~27 年度に科研費・挑戦的萌芽研究(「高エントロピー合金単結晶の変形挙動の解明」)の助成を得て、fcc 型 HEA 単結晶の作製に成功するとともに、その力学特性について世界で初めて系統的な研究を行った。その結果、5種類の構成元素のうち特定の元素(例: AlCoCrFeNi 合金中の Al)が転位と強く相互作用することで、著しい固溶強化および高温にて動的歪時効が生じることを明らかにしている。このことは、線欠陥である転位と溶質原子が強く相互作用することで、HE 状態が揺らいでいることを意味する。

他方、我々は上記挑戦的萌芽研究遂行の過程で、等量配合比からずれた HEA 多結晶(例: $Al_{0.3}CoCrFeNi$)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 $1\mu\text{m}$ 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、結晶粒内では HE 状態が維持されているが、結晶粒界ならびに集積転位といった格子欠陥部では HE 状態が崩壊することで NiAl 相や (FeCr)相といった化合物相が超高速析出し、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、1000 MPa の引張強さと 40%の伸びを併せ持つことを明らかとした。このような強度と延性の高レベルのバランスは、変態誘起塑性(TRIP)ならびに双晶誘起塑性(TWIP)を示す鉄鋼材料に匹敵する。さらに、CoCrFeNiMn 系の HEA では、室温以下で TWIP 現象を示すことが確認されている。上記非等量配合 HEA の微細粒化については、これまで preliminary な実験しか行っておらず、加工熱処理条件や組成を最適化すれば、さらなる結晶粒微細化、高強度化・高延性化が可能であると確信している。特に、TWIP 現象を利用可能な CoCrFeNiMn 系 HEA については、変形双晶に由来する高い加工硬化率により均一変形が助長され、引張強度ならびに伸びの増加が期待できる。以上から、格子欠陥部における HE 状態の崩壊を利用すれば超微細粒材料の作製が極めて容易になるとともに、TWIP 現象も活用することで、前人未踏の強度 - 延性バランスを有する HEA の創成が可能ではないかと考えた。

2. 研究の目的

等量配合比からずれた fcc 型 HEA では、結晶粒界や集積転位等の格子欠陥部で HE 状態が崩壊することで化合物相が超高速析出し、結晶粒界をピン止めすることで、単純な圧延再結晶処理でも超微細粒組織が発達する。本研究課題では、非等量配合の HEA で、それぞれ NiAl 相、相が析出する $Al_xCoCrFeNi$ 合金および $CoCr_{1+y}FeNi_{1-y}Mn$ 合金を対象とし、超微細粒化に繋がる化合物相の超高速析出挙動および再結晶・粒成長挙動を明らかにするとともに、得られた知見を活かして結晶粒の更なる超微細化を達成する。さらに、超微細粒 HEA の変形挙動について、双晶誘起塑性にも注目しつつ、解明することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 合金作製

アーク溶解法により、 $Al_xCoCrFeNi$ ($x=0.3\sim 0.5$)および $CoCr_{1+y}FeNi_{1-y}Mn$ ($y=-0.5\sim 0.5$)合金を溶製した。得られた合金を均質化熱処理、必要に応じて溶体化処理を施した後、室温にて最大 90%まで冷間圧延を施した。その後、800~1100 の温度範囲で様々の時間再結晶処理を施した。

(2) 析出挙動の調査

$Al_xCoCrFeNi$ および $CoCr_{1+y}FeNi_{1-y}Mn$ について、溶体化処理後、800~1000 の温度範囲で熱処理を施し、等温変態曲線を作成した。さらに、圧延後の試料についても、同様に熱処理を施し、熱処理時間に対する硬さ変化から析出挙動を調査した。

(3) 粒成長挙動の調査

$Al_xCoCrFeNi$ および $CoCr_{1+y}FeNi_{1-y}Mn$ について、90%冷間圧延後、1000 で種々の時間熱処理を施すことで、fcc 相の粒成長挙動を調査した。その際、同時に、NiAl ならびに析出物のサイズも合わせて調査し、修正 Zener-Smith モデルにより、粒成長挙動に及ぼす析出物の影響を考察した。組織の解析には、FE-SEM-EBSD を用いた。

(4) 力学特性評価

圧延再結晶により得られた試料から引張試験片を切り出し、-180~室温の温度範囲で引張試

験を実施した。得られた応力-歪曲線から降伏応力（0.2%耐力）を求め、平均結晶粒径に対して Hall-Petch プロットした。これにより、強度に及ぼす結晶粒径の影響を考察した。転位組織の解析には TEM を用いた。

4. 研究成果

(1) $Al_xCoCrFeNi$

$x = 0.3$ で、圧延再結晶後に NiAl 相が粒界に沿って微細に析出していることを確認した。ただし、 $x=0.5$ では、1250 °C でも溶体化処理が困難で、大きな NiAl 析出物の残留も認められている。また、焼鈍双晶に沿っての析出は確認できなかったことから、低エネルギー粒界での析出は困難と考えられる(図 1)。粒界より析出する NiAl 相は、隣接する fcc 結晶粒のいずれかと Kurdjumov-Sachs の方位関係を有していた。その等温変態曲線を作成したところ、ノーズ温度は 800-1000 °C 程度で、析出までに要する時間は 10 秒程度と極めて短いことがわかった(図 2)。このことから、 $Al_xCoCrFeNi$ といった非等量配合 HEA では、粒内では単相状態 (fcc) が安定であっても、結晶粒界では HE 状態が崩壊しており、第二相が容易に析出可能と考えられる。さらに、圧延後の熱処理による硬さ変化を調査したところ、短時間でも NiAl の析出による硬さの増加が認められた。このとき、NiAl 相はせん断帯に沿って優先的に析出していることが確認された。したがって、加工後のせん断帯も第二相の優先核生成サイトになると考えられる。以上の結晶粒界、せん断帯からの NiAl 相の高速析出により、結晶粒界がピン止めされることで粒成長が抑制され、fcc 母相の結晶粒が微細化する。このとき、fcc 母相の平均結晶粒径と NiAl 相の平均粒子径との間には比例関係が成立するとともに、いずれも熱処理時間の 1/3 乗に比例し、修正 Zener-Smith モデル (Nishizawa ら, Mater. Trans., 11 (1997) 950) と定量的に良い一致を示すことが確認されている。したがって、NiAl 析出物の粒界ピン止め効果が fcc 母相の結晶粒微細化の主因であることが明らかとなった。再結晶処理後の微細組織について、700 °C 以下では未再結晶領域が認められたものの、800 °C 1h で再結晶処理を施した場合の平均結晶粒径は、 $x=0.3$ で $0.7 \mu m$ 、 $x=0.5$ で $0.5 \mu m$ となった(図 3)。一方で、NiAl 析出物が溶解する 1100 °C では、平均結晶粒径が $50 \mu m$ 以上の粗大粒組織が形成される。したがって、 $Al_xCoCrFeNi$ では、単純な圧延再結晶処理のみで超微細粒組織が形成されることが明らかとなった。

上記の試料について、室温にて引張試験を実施したところ、超微細粒組織を有する試料では、TRIP 鋼ならびに TWIP 鋼に匹敵する優れた強度-延性バランスが得られた。とりわけ、再結晶処理温度が低いほど、 x が高いほど強度は増加した。さらに、これら超微細粒材の降伏応力と平均結晶粒径の間には、Hall-Petch の関係がおおむね成立することがわかった(図 4)。とりわけ、 $x=0.3$ では、NiAl 析出物の有無に因らず、データ点が一直線に並ぶことから、結晶粒の微細化が強度増加の主因であることがわかった。一方、 $x=0.4, 0.5$ では、 $x=0.3$ と比べ、直線が全体的に高応力側にシフトするとともに、Hall-Petch 係数も増加した。その原因として、NiAl 析出物自体の存在による複合効果、析出物が粒界に存在することによる変形伝播の抑制効果、等が考えられる。いずれにしても、単純な圧延再結晶処理による著しい結晶粒微細化により、優れた強度-延性バランスを有する合金の開発に成功した。なお、 $Al_xCoCrFeNi$ では、TEM 内その場観察等の結果から、変形双晶の活動はほとんど確認されず、転位運動のみが観察された。その原因は、積層欠陥エネルギーが CoCrFeNiMn 合金のそれと比べ高いためと考えられる。以上の成果は、TMS2018 annual meeting で国際会議発表するとともに、Materials Science Forum にも投稿中である。

なお、当初予定になかった成果として、上記のように超微細粒組織を有する $Al_xCoCrFeNi$ 合金では、600 °C といった高温でも高強度を示すことを確認している。

(2) $CoCr_{1-y}FeNi_{1-y}Mn$

$y = 0.25$ で、相の析出が確認された。ただし、 $y=0.5$ では相の体積率が高すぎるため、冷間圧延が不可能であった。圧延再結晶時に、相も fcc 母相の結晶粒界に存在するが、とりわけ粒界三重点に優先的に存在していた。 $y=0.25$ について、相析出の等温変態曲線を作成したと

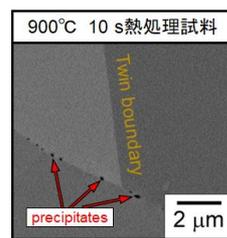


図 1 NiAl 相の粒界析出 ($x=0.3$)

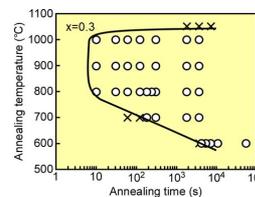


図 2 等温変態曲線

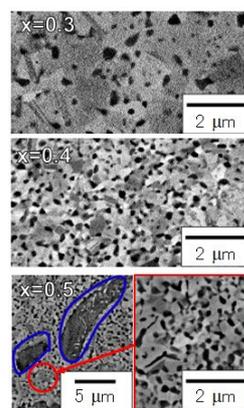


図 3 800 °C 1h での再結晶組織

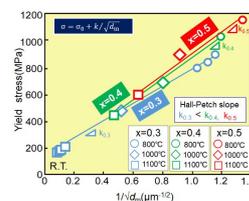


図 4 Hall-Petch プロット

ころ、ノーズ温度は 900 °C であり、10 秒程度の熱処理でも fcc 粒界に沿って析出していることが確認された。さらに、圧延後の試料には、せん断帯と、せん断帯に取り囲まれたひし形状の領域が観察されたが、相はせん断帯に沿って析出していることが観察された。

相も結晶粒界をピン止めすることで結晶粒微細化に寄与しており、 $y=0.25$ では、800 °C 1h の熱処理で、平均結晶粒径が $1.4\ \mu\text{m}$ となった(図 5)。一方、相が析出しない $y=-0.5, 0$ では、平均結晶粒径は $30\ \mu\text{m}$ 以上となった。したがって、相の析出が結晶粒微細化の主因であることは明らかである。 $y=0.25$ における相の粒界ピン止め効果についても、修正 Zener-Smith モデルを用いて考察したところ、 $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ とは若干異なる傾向を示したものの、基本的には同モデルで説明できることがわかった。

$\text{CoCr}_{1+y}\text{FeNi}_{1-y}\text{Mn}$ の変形挙動は y に強く依存した。相が析出しない $y=-0.5, 0$ と比べ、析出する $y=0.25$ では降伏応力、引張強さともに著しく高い値を示した。例えば、800 °C 1h の再結晶処理を施した $y=0.25$ の試料は室温で 732MPa の降伏応力を示した。さらに、 $y=0.25$ の降伏応力と平均結晶粒径との間には Hall-Petch の関係が成立したことから、結晶粒微細化が同合金の高強度の主因であることがわかった。ただし、相の析出の有無により、Hall-Petch 係数が変化したことから、 $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ の場合と同様に、析出物による複合強化、変形伝播抑制効果が生じていると考えられる。さらに、 $\text{CoCr}_{1+y}\text{FeNi}_{1-y}\text{Mn}$ を $-180\ ^\circ\text{C}$ 、室温、600 °C で引張試験を実施したところ、低温ほど変形双晶の活動が顕著になることで、伸びが増加した(図 6)。したがって、双晶誘起塑性を有効に活用できれば、強度-延性バランスの更なる向上が期待できる。以上の成果は、日本金属学会等で発表するとともに、Materials Science and Engineering A (735 (2018) 191-200) にも掲載されている。

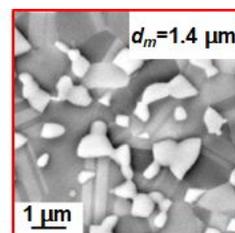


図 5 800 °C 1h における再結晶組織 ($y=0.25$)

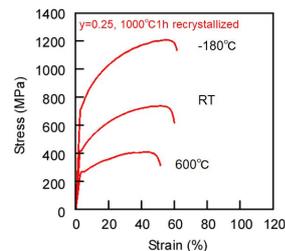


図 6 1000 °C 1h 再結晶材の応力-歪曲線 ($y=0.25$)

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 Cho Ken, Fujioka Yumi, Nagase Takeshi, Yasuda Hiroyuki Y.	4. 巻 735
2. 論文標題 Grain refinement of non-equiatomic Cr-rich CoCrFeMnNi high-entropy alloys through combination of cold rolling and precipitation of phase	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Materials Science and Engineering: A	6. 最初と最後の頁 191 ~ 200
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.msea.2018.08.038	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3件（うち招待講演 1件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 藤岡由美、趙研、永瀬丈嗣、安田弘行
2. 発表標題 非等量配合ハイエントロピー合金の微細組織
3. 学会等名 日本金属学会2017年秋期大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 H. Y. Yasuda, H. Miyamoto, T. Inagaki, K. Cho and T. Nagase
2. 発表標題 Effect of NiAl precipitates on grain refinement in Al _x CoCrFeNi high entropy alloys
3. 学会等名 TMS2018 annual meeting（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 本村陸央、趙研、安田弘行
2. 発表標題 Al _x CoCrFeMnNiハイエントロピー合金の結晶粒微細化と析出挙動の解明
3. 学会等名 日本金属学会2019年秋期大会
4. 発表年 2019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 ・講師 (14401)	
研究 分担者	永瀬 丈嗣 (Nagase Takeshi) (50362661)	大阪大学・超高压電子顕微鏡センター・准教授 (14401)	