

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：14301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20487

研究課題名（和文）超微細結晶粒組織を有するCoCrNi等原子量合金の特異な変形挙動とその機構解明

研究課題名（英文）Deformation mechanism of CoCrNi medium entropy alloy with ultrafine grain microstructure

研究代表者

吉田 周平（Yoshida, Shuhei）

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：00911710

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,400,000円

研究成果の概要（和文）：完全再結晶超微細粒（UFG）組織を有するCoCrNi MEAに対し室温引張変形を施すことで発達する変形組織を系統的に調べることで、その優れた力学特性の起源を明らかにすることを研究目的とした。平均結晶粒径400 nmの完全再結晶組織を有する試料を作製し室温引張試験を行った。降伏点近傍では、幅広く拡張した積層欠陥や絡みあった転位が頻繁に観察された。その後は、積層欠陥や転位の密度が上昇するとともに、微細な変形双晶が観察された。UFG組織を有するCoCrNi MEAでは、転位密度の上昇に加え、高密度に生成する面欠陥が転位の運動を動的に阻害することで、高い加工硬化能が得られたと考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、UFG組織を有するCoCrNi MEAの特異な変形機構の解明を通じて、従来のUFG金属の典型的な問題点であった延性の低下を克服するために何が必要であるかを結晶粒界の拘束と変形組織発達の観点から明らかにすることができた。このようなUFG金属に特徴的な変形挙動を詳細に明らかにする研究は、これまでに世界各国で行われているUFG金属の材料科学研究の発展に大きく貢献するほか、強度と延性を両立した究極の構造材料を設計するための指針を得ることで社会・産業界の発展にも貢献できると考えられる。

研究成果の概要（英文）：The present study aims to clarify the origin of the significant mechanical properties in the fully recrystallized ultrafine-grained (UFG) CoCrNi medium entropy alloy (MEA). Specimens of the UFG CoCrNi MEA were fabricated by high-pressure torsion and subsequent annealing. Tensile tests were performed at room temperature. The deformation microstructures were characterized by electron microscopy. At the yield point, widely-extended stacking faults and tangled dislocations were frequently observed. After that, deformation twins started appearing, and the density of dislocations and stacking faults increased. The extraordinary work-hardening ability of UFG CoCrNi MEA was attributed to the boundaries (such as stacking faults and deformation twins) dynamically introduced during plastic deformation as well as the increase in dislocation density.

研究分野：金属材料学

キーワード：超微細粒金属材料 ミディアムエントロピー合金 変形組織 電子顕微鏡 格子欠陥 転位 双晶 その場回折測定

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

乗り物や建物等といった構造物に用いられる構造用金属材料は、社会基盤を支え、生活の安全を保障する重要な材料である。構造用金属材料では、大きな荷重にも耐えうる高い強度と、加工性や、事故等の衝撃吸収性を向上させる高い延性の2つが要求される。しかし一般的に、材料は強度が上昇すると延性が低下するトレードオフ関係(図1)があり、それらを両立することは非常に困難である。このトレードオフ関係を打開する材料設計方法として、金属材料の結晶粒組織の超微細粒(Ultrafine-grain: UFG)化が近年注目されている。UFG金属は、ナノサイズの結晶粒から成るバルク多結晶で、従来の粗大粒径($\sim 10^1\text{-}10^2 \mu\text{m}$)の金属に比べて約数倍の高い強度が実現可能である[1,2]。しかし従来の純金属ではUFG化により強度が数百MPa上昇するに従い、延性がわずかに数%まで大きく低下することが知られている。

一方、一部の合金ではUFG化によって強度と延性が両立した特異な力学特性を示すことが分かってきた。例えば研究代表者らは、合金元素(Co, Cr, Ni)を等原子量で固溶させたFCC単相の高濃度多元系固溶体合金であるCoCrNi medium entropy alloy (MEA)のUFG化に成功し、その室温力学特性を評価した結果、図2に示すように引張強度約1.0GPa、破断伸び35%の非常に優れた強度・延性バランスを示すことを発見した[3]。

UFG組織を有するCoCrNi MEAが示す優れた力学特性は、定性的には粗大粒材や従来のUFG金属には無い特異な変形機構が発現したためと考えられる[4]が、具体的にどのような機構が発現したかは不明である。本研究では「なぜUFG組織を有するCoCrNi MEAでは強度と延性が両立するのか?」という問いに答える。

2. 研究の目的

本研究では、UFG組織を有するCoCrNi MEAの室温変形挙動を系統的、かつ詳細に調査する。それにより、UFG組織を有するCoCrNi MEAが示す特異な力学特性の発現機構を明らかにすることを目的とする。

UFG金属に関する先行研究は材料の創製に力点が置かれたものが主で、変形挙動の調査も定性的なものが大半であった。研究代表者は日本学術振興会特別研究員として高濃度多元系固溶体合金の力学特性に関する研究を一貫して行ってきた(JP18J20766)。その過程で、電子顕微鏡やその場回折測定を組み合わせる変形挙動を定量的に解析する独自の手法を確立してきた。本研究は、それらの定量化手法をUFG組織を有するCoCrNi MEAに適用することで、強度と延性を両立した優れた特性の発現メカニズムの解明を目指した。そのメカニズムが明らかになれば、優れた力学特性を有する新しい構造用金属材料の設計指針が得られると期待される。

3. 研究の方法

結晶材料の塑性変形は格子欠陥の運動が担っており、多結晶体の場合、その挙動は個々の結晶粒の方位にも依存する。そのためそれぞれの方位の結晶粒ごとに格子欠陥の種類や分布(すなわち変形組織)を定量的に観察・計測することが非常に重要である。本研究では、研究代表者が確

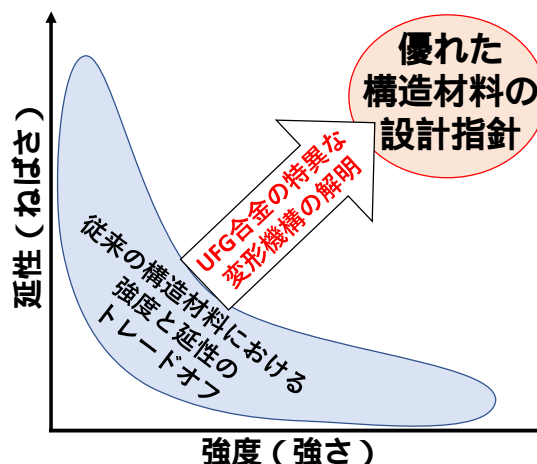


図1: 材料の強度と延性のトレードオフ関係と本研究の目指す方向

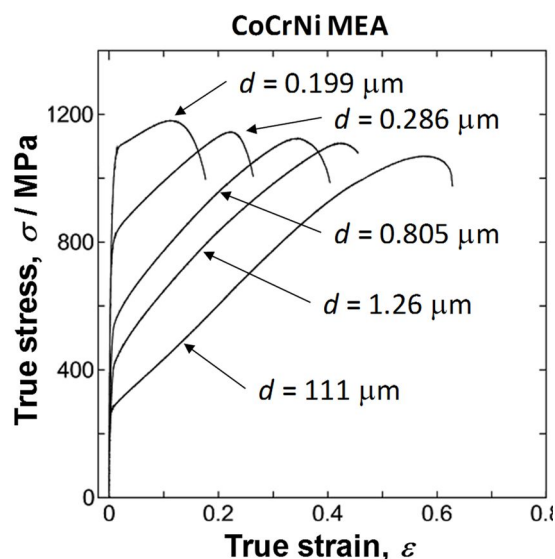


図2: 種々の平均粒径を持つCoCrNi MEAの真応力 - 真ひずみ曲線

立してきた次のステップにより、UFG 組織を有する CoCrNi MEA の室温変形挙動を詳細かつ系統的に調査した。

(1) UFG 組織を有する CoCrNi MEA の作製 (令和3年度)

CoCrNi MEA (等原子量組成) のインゴットを真空アーク溶解により作製し、圧下率約 90% の冷間圧延、および 1100 °C、24 h の均質化を施すことで組成が均一な材料を得た。その試料に対して 5 回転の室温 HPT 加工と 850 °C で 120 s の焼鈍を施すことにより、平均結晶粒径 400 nm の完全再結晶試料 (UFG 材) を作製した。UFG 材の力学特性を室温引張試験により評価した。

(2) 電子顕微鏡による変形組織観察 ((S)TEM) (令和3年度~令和4年度前半)

結晶中の格子欠陥は(S)TEM の回折コントラスト像、および高分解能像、走査型電子顕微鏡の電子チャネリングコントラスト(SEM-ECCI)によって可視化することができる。引張変形を施した試料の変形組織を(S)TEM/SEM を用いて観察し、それぞれの方位の結晶粒においてどのような種類の格子欠陥が生成し、それらが粒内でどのように分布しているかをメソ・原子スケールで調査した。

(3) 引張変形中のその場 X 線・中性子回折測定 (令和3年度~令和4年度前半)

(2)では試料全体での格子欠陥の種類や密度といった全体平均情報が得られない。そこで、SPRING-8 や J-PARC 等の加速器施設において室温引張変形中のその場 X 線・中性子回折測定を行い、回折プロファイルに理論モデルを fitting することで材料内の格子欠陥の分布を定量的に解析を行った。

(4) 本研究の総括 (令和4年度後半)

以上の実験によって得られたデータと、他の UFG 純金属に関する文献の情報を比較することで、UFG 組織を有する CoCrNi MEA がなぜ強度と延性を両立できるのかを定量的に明らかにすることを試みた。

4. 研究成果

室温引張試験を行った結果、UFG 材は降伏強度 800 MPa、引張強度 950 MPa、均一伸び 17%、破断伸び 33% の優れた強度・延性バランスを示した。その引張変形組織を観察することで得られた変形組織の SEM 低倍率像を図 3 (a) に示す。結晶粒によって異なる変形組織が発達していることが見て取れる。それぞれの結晶粒について拡大し、電子チャネリング条件を制御することで得られた変形組織写真を図 3 (b) および(c)に示す。降伏点近傍 (公称ひずみ量 0.69%) では、幅広く拡張した積層欠陥やランダムに絡みあった転位 (図 3 (b)) が頻繁に観察された。公称ひずみ量 3% 近傍では、同様な積層欠陥や転位の密度が上昇するとともに、幅数 nm の微細な変形双晶 (図 3 (c)) が観察された。その後ひずみ量が増加するに従い、転位、積層欠陥および変形双晶の量が増大した。UFG 組織を有する CoCrNi MEA では、転位密度の上昇に加え、高密度に生成する面欠陥 (積層欠陥、変形双晶) が転位の運動を動的に阻害することで、高い加工硬化能が得られたと考えられる。単結晶または粗大粒組織を有する CoCrNi MEA においては、引張変形組織の発達に結晶方位依存性があることが知られている。一方 UFG 組織を有する CoCrNi MEA では変形組織形態と結晶粒方位との間に相関が見られなかった。このことから UFG 材においては、結晶粒界における拘束に起因した粒界近傍での応力集中が転位組織の発達や変形組織の形成に大きな影響を与えることが示唆された。よって、CoCrNi MEA においては結晶粒径を適切に制御することで、優れた力学特性を有する材料がデザイン出来ると考えられる。

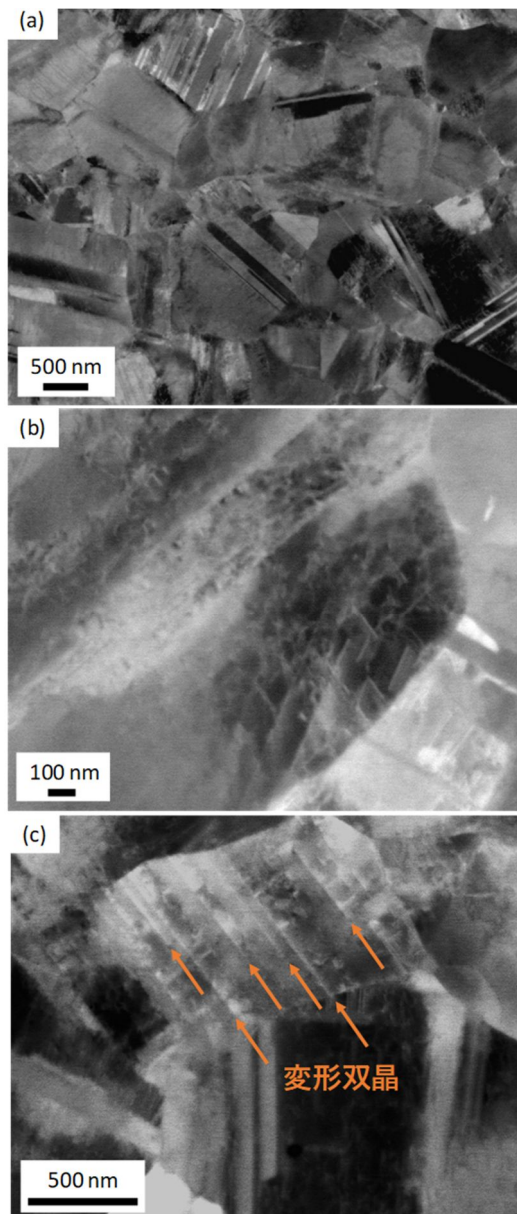


図3: (a) 変形組織の低倍率SEM像。(b) 転位から成る変形組織のSEM-ECCI像の例。(c) 粒界において生成した変形双晶のSEM-ECCI像の例。

参考文献

- [1] Tsuji N, Ito Y, Saito Y, et al. Strength and ductility of ultrafine grained aluminum and iron produced by ARB and annealing. *Scr Mater*. 2002;47:893–899.
- [2] Tsuji N. Unique Mechanical Properties of Nanostructured Metals. *JNanosciNanotechnol* [Internet]. 2007;7:3765–3770. Available from: <http://openurl.ingenta.com/content/xref?genre=article&issn=1533-4880&volume=7&issue=11&spage=3765%5Cnhttp://www.scopus.com/scopus/inward/record.url?eid=2-s2.0-38449083063&partnerID=40>.
- [3] Yoshida S, Bhattacharjee T, Bai Y, et al. Friction stress and Hall-Petch relationship in CoCrNi equi-atomic medium entropy alloy processed by severe plastic deformation and subsequent annealing. *Scr Mater* [Internet]. 2017;134:33–36. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.02.042>.
- [4] Tsuji N, Ogata S, Inui H, et al. Strategy for managing both high strength and large ductility in structural materials—sequential nucleation of different deformation modes based on a concept of plaston. *Scr Mater* [Internet]. 2020;181:35–42. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359646220300579>.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Baoqi Guo, Ranjit K. Ray, Shuhei Yoshida, Yu Bai, NobuhiroTsuji	4. 巻 215
2. 論文標題 In-situ observations of static recrystallization and texture formation in a cold-rolled CoCrFeMnNi high entropy alloy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 114706
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.scriptamat.2022.114706	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 該当する
1. 著者名 Yoshida S, Fu R, Gong W, Ikeuchi T, Bai Y, Feng Z, Wu G, Shibata A, Hansen N, Huang X, Tsuji N	4. 巻 1249
2. 論文標題 Grain orientation dependence of deformation microstructure evolution and mechanical properties in face-centered cubic high/medium entropy alloys	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 IOP Conference Series: Materials Science and Engineering	6. 最初と最後の頁 012027 ~ 012027
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1757-899x/1249/1/012027	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Miyajima Yoji, Nagata Tomohiro, Takeda Kohei, Yoshida Shuhei, Yasuno Satoshi, Watanabe Chihiro, Kazuhiro Ishikawa, Adachi Hiroki, Tsuji Nobuhiro	4. 巻 12
2. 論文標題 Destruction of mesoscopic chemically modulated domains in single phase high entropy alloy via plastic deformation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 16776 ~ 16776
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-022-20932-y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Lavakumar Avala, Yoshida Shuhei, Punyafu Jesada, Ihara Shiro, Chong Yan, Saito Hikaru, Tsuji Nobuhiro, Murayama Mitsuhiro	4. 巻 230
2. 論文標題 Yield and flow properties of ultra-fine, fine, and coarse grain microstructures of FeCoNi equiatomic alloy at ambient and cryogenic temperatures	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 115392 ~ 115392
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.scriptamat.2023.115392	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 該当する

1. 著者名 He Qian, Yoshida Shuhei, Tsuji Nobuhiro	4. 巻 231
2. 論文標題 Characteristic strengthening mechanisms in body-centered cubic refractory high/medium entropy alloys	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 115442 ~ 115442
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.scriptamat.2023.115442	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12件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Shuhei Yoshida, Qian He, Hideyuki Yasuda, Nobuhiro Tsuji
2. 発表標題 Effect of elemental combination on microstructure and mechanical properties of refractory medium entropy alloys
3. 学会等名 2022 TMS Annual Meeting and Exhibition (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Koji Inoue, Shuhei Yoshida, Nobuhiro Tsuji
2. 発表標題 Local chemical ordering in CoCrNi medium-entropy alloy and its impact on mechanical properties
3. 学会等名 Summit of Materials Science 2022 and GIMRT User Meeting 2022 Affiliated with KINKEN WAKATE 2022 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Koji Inoue, Shuhei Yoshida, Nobuhiro Tsuji
2. 発表標題 Short-range ordering in CoCrNi medium-entropy alloy investigated by atom probe tomography and its impact on mechanical properties
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉田 周平, Fu Rui, Gong Wu, 池内 琢人, Bai Yu, 柴田 暁伸, Feng Zongqiang, Wu Guilin, Hansen Niels, Curtin William, Huang Xiaoxu, 辻 伸泰
2. 発表標題 FCC構造を有するHigh/Medium Entropy Alloyにおける強化機構と室温引張変形挙動
3. 学会等名 日本金属学会 2022年春期(第170回)講演大会(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 常盤 大樹, 吉田 周平, 宮嶋 陽司, 辻 伸泰
2. 発表標題 Ni-Cr二元系合金の室温力学特性に及ぼす短範囲規則化の影響
3. 学会等名 日本金属学会 2022年春期(第170回)講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鈴村 拓未, Gao Si, 吉田 周平, 辻 伸泰
2. 発表標題 多結晶純コバルトの微視組織と室温力学特性
3. 学会等名 日本金属学会 2022年春期(第170回)講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 橋野 達郎, 吉田 周平, Yu Bai, 辻 伸泰
2. 発表標題 ゴムメタルTi-36Nb-2Ta-3Zr-0.40における力学特性の特異な結晶粒径依存性
3. 学会等名 日本金属学会 2022年春期(第170回)講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Singh Rathod Bhukya Devendar, Reza Gholizadeh, Shuhei Yoshida, Nobuhiro Tsuji
2. 発表標題 Effect of Zr addition on microstructure and mechanical properties of CoCrNi medium entropy alloy
3. 学会等名 日本金属学会 2022年春期(第170回)講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 井上耕治, 吉田 周平, 辻伸泰
2. 発表標題 3次元アトムプローブから見たCoCrNiミディアムエントロピー合金における“短距離秩序”と機械的特性への影響
3. 学会等名 日本金属学会 2021年秋期(第169回)講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉田 周平, Fu Rui, Gong Wu, 池内 琢人, Bai Yu, 柴田 暁伸, Feng Zongqiang, Wu Guilin, Hansen Niels, Huang Xiaoxu, 辻 伸泰
2. 発表標題 FCC構造を有する High/Medium entropy alloy の引張変形組織と室温力学特性の関係
3. 学会等名 日本金属学会 2021年秋期(第169回)講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 橋野達郎, 吉田 周平, Bai Yu, 辻 伸泰
2. 発表標題 Gum Metalにおける力学特性の特異な粒径依存性
3. 学会等名 日本金属学会 2021年秋期(第169回)講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Baoqi Guo, Ranjit Kumar Ray, Shuhei Yoshida, Yu Bai, Nobuhiro Tsuji
2. 発表標題 Static recrystallization and texture formation in cold-rolled high entropy CoCrFeMnNi alloy
3. 学会等名 日本金属学会 2021年秋期(第169回)講演大会
4. 発表年 2021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
---------------------------	-----------------------	----

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