

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 9 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630348

研究課題名(和文)高エントロピー合金単結晶の変形挙動の解明

研究課題名(英文) Investigation on deformation behavior of high entropy alloy single crystals

研究代表者

安田 弘行 (YASUDA, Hiroyuki)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60294021

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：fcc構造を有するCoCrFeNiAl0.3ならびにCoCrFeNiMn高エントロピー合金の変形挙動について、単結晶および多結晶を用いて調査した。その結果、CoCrFeNiAl0.3合金は、高温(600～800℃)では転位芯または積層欠陥に対するAlの固着に由来して動的ひずみ時効を生じるとともに、L12構造の析出物に由来して、平面的な転位組織を形成することが明らかとなった。また、単純な圧延再結晶で結晶粒が微細化し、高強度化が可能であった。一方、CoCrFeNiMn合金の双晶変形挙動は、積層欠陥エネルギー、平均粒径ならびに変形時の応力レベルに強く依存することが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Deformation behavior of CoCrFeNiAl0.3 and CoCrFeNiMn high entropy alloys with the fcc structure was examined using their single crystals and polycrystals. As a result, CoCrFeNiAl0.3 alloys were found to exhibit dynamic strain aging at high temperatures (600-800℃) associated with Al segregation on the dislocation core or stacking fault. Moreover, the dislocation structure is very planar due to the interaction between the dislocation and the L12-type nano-precipitates. It is also noted that grain refinement and the resultant strengthening can be easily realized in CoCrFeNiAl0.3 polycrystals by recrystallization after simple cold rolling. On the other hand, twinning deformation in CoCrFeNiMn alloys depends on the stacking fault energy, average grain size and flow stress level.

研究分野：材料強度学

キーワード：ハイエントロピー合金 格子欠陥 構造・機能材料 転位

1. 研究開始当初の背景

「高エントロピー(HE)合金」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、 $A_{20}B_{20}C_{20}D_{20}E_{20}$)、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。したがって、我々の研究グループがこれまで主に研究対象としてきた金属間化合物とは全く逆センスの材料である。近年、HE 合金の力学特性について、延性に難がある金属間化合物とは異なり、高強度と高延性を併せ持つことが報告されている。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、HE 合金の力学特性試験は、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理解を困難にしている。

一般に、結晶性材料の変形挙動の解明には、単結晶試料の利用が有効である。単結晶試料を用いれば、組織の不均一性や結晶粒界がないため、活動すべり系の同定、臨界分解せん断応力の測定、転位のバーガースベクトルの決定、変形挙動の方位依存性の解明等が容易に可能である。そこで我々は、HE 合金の点結晶を用い、その変形挙動の本質に迫りたいと考えた。

2. 研究の目的

本申請課題では、光学式浮遊帯域溶融(FZ)法を用いることで、fcc 高濃度固溶体を形成する CoCrFeNiAl 系ならびに CoCrFeMnNi 系 HE 合金単結晶を作製し、これらを用いてその変形挙動を解明することを目的とする。とりわけ、TEM、光学顕微鏡等を用いたサイズレベルの異なるその場観察法を積極的に活用することで、変形挙動を動的に捉え、HE 合金の強度・延性の起源を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

アーク溶解により、CoCrFeNiAl_{0.3} ならびに CoCrFeMnNi の母合金を溶製した。えら得た試料について、FZ 法を用いて、単結晶作製を試みた。また、ブリッジマン法による単結晶作製にもチャレンジしている。なお、後述するが、CoCrFeNiAl_{0.3} 単結晶の作製には成功したものの、CoCrFeMnNi 合金については、単結晶の作製は困難であった。

CoCrFeNiAl_{0.3} 合金については、得られた単結晶から [149] 方位を有する圧縮試験片を切り出し、-180~1000 の温度範囲で圧縮試験を行った。さらに、変形機構解明のため、ひずみ速度を 10 倍または 1/10 倍とするひずみ速度急変試験を行った。また、比較のために、Al を含まない CoCrFeNi 合金単結晶も作製し、同様の試験に供した。変形前後の微細組織は、

TEM(JEM-3010)にて観察した。

CoCrFeNiAl_{0.3} ならびに CoCrFeMnNi いずれの場合も、多結晶による実験も行った。具体的には、アーク溶解にて得られたインゴットを室温にて 90%まで冷間圧延し、700~1100 1h の再結晶処理を行った。得られた多結晶体について、-180~600 にて引張試験を実施した。また、光学顕微鏡のステージ上に設置した小型の引張試験機を用いて、変形中の表面組織をその場観察した。さらに、TEM の変形その場観察については、小型の引張試験片を作製した後、ゲージ部の中心付近をツイングジェット法で薄片化した。得られた試料について、GATAN 社の引張ホルダー(GATAN 654 in situ straining holder)を用いて、TEM 内変形その場観察を実施した。

4. 研究成果

(1) 単結晶の作製

CoCrFeNiAl_{0.3} 合金については、FZ 法により単結晶の作製に成功した。特に、結晶成長中に 2mm 程度のネックを形成することで、多結晶化の抑制に成功した。現時点で、直径 6mm ほどの単結晶の作製に成功している(図 1)。組成分析の結果、配合組成からのずれは小さいことが確認された。一方、CoCrFeMnNi 合金については、現時点で単結晶の作製に成功していない。その原因について、CoCrFeMnNi 合金に含まれる Mn の蒸発による組成の変動が単結晶化を困難にしていると考えられる。このため、CoCrFeMnNi 合金については、多結晶を用いた変形挙動の調査を行った。



図 1 FZ 炉と CoCrFeNiAl_{0.3} 単結晶

(2) 合金の微細組織

XRD、SEM-EBSP による解析の結果、CoCrFeNiAl_{0.3} 合金ならびに CoCrFeMnNi いずれの場合も fcc 構造を有する固溶体が形成されていることが示唆された。しかしながら、CoCrFeNiAl_{0.3} 合金を 1100 で均質化熱処理後、室温まで徐冷した試料の電子線回折図形には、その強度は弱いながらも、規則格子反射が観察された(図 2)。解析の結果、同合金には、L₁ 構造を有する極めて微細な析出物が存在することが確認された。なお、同析出物は、1100 での溶体化処理で消滅する。一方、CoCrFeMnNi 合金では、現時点で析出物等の存在は確認されていない。

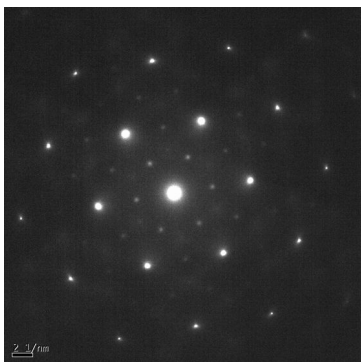


図2 電子線回折図形(B=[111])

(3) CoCrFeNiAl_{0.3}合金の変形挙動

図3に、-180~1000の温度範囲で変形したCoCrFeNiAl_{0.3}合金単結晶の応力-ひずみ曲線を示す。同合金の降伏応力は、他のfcc合金と同様に、温度の増加とともに単調に減少した。しかしながら、600、800の応力-ひずみ曲線には、セレーションが観察された。一般に、高温変形中のセレーションの原因については、ローマー・コッテレル固着、鈴木効果を初めとする動的ひずみ時効の可能性が高い。そこで、動的ひずみ時効の発現を確認するため、-180、室温、600の各温度で、ひずみ速度急変試験を行った。その結果、図4に示すとおり、-180、室温については、正のひずみ速度依存性を示すのに対し、600では負の依存性を示した。したが

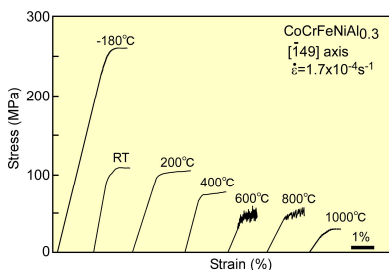


図3 CoCrFeNiAl_{0.3}単結晶の
応力 - ひずみ曲線

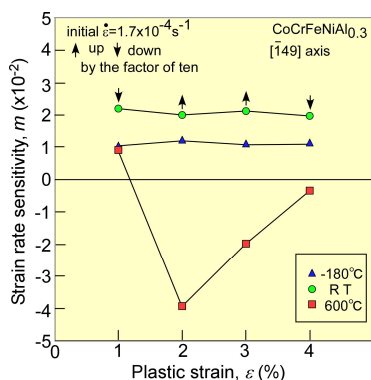


図4 CoCrFeNiAl_{0.3}単結晶の
ひずみ速度感受性

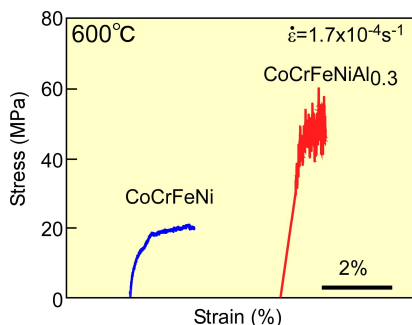


図5 CoCrFeNi 単結晶と CoCrFeNiAl_{0.3}
単結晶の 600 での変形挙動

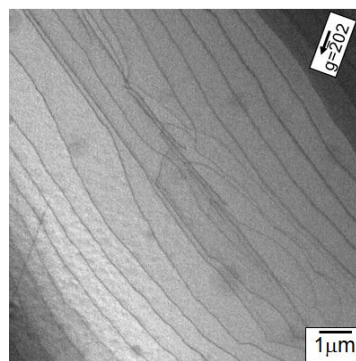


図6 CoCrFeNiAl_{0.3}単結晶の
室温における転位組織

って、600 では動的ひずみ時効が生じていることが確認された。ここで、600 では、CoCrFeNiAl_{0.3}合金を構成する5種類の元素のうち、いずれかが溶質原子として転位芯あるいは積層欠陥部に固着することでセレーションが生じていると考えられる。その溶質元素の候補として考えられるのは、他の元素と周期表で離れている Al と考えた。そこで、このことを証明するために、Al を含まないCoCrFeNi 四元系合金を作製し、600 の変形挙動を調査した。その結果、図5に示すとおり、CoCrFeNi 合金では、600 でセレーションが生じなかった。したがって、CoCrFeNiAl_{0.3}合金の600 ならびに800 におけるセレーションの原因は、Al 原子の固着による可能性が高い。ただし、その固着サイトが転位線なのか積層欠陥なのかは現時点で不明である。

次に、光学顕微鏡、TEM により変形組織を観察した。まず、光学顕微鏡によるすべり線観察により、すべり面はいずれの温度でも(111)面と同定された。次に、すべり面に平行に切り出した TEM 試料を観察したところ、図6に示すとおり、極めて平面的な転位組織が観察された。このような平面的な転位運動は室温のみならず-180、600でも観察された。また、TEM による変形その場観察でも確認されている。このような転位組織は、Cu-Zn 合金、Cu-Al 合金といった積層欠陥エネルギーの低い合金のそれと類似している。そこで、CoCrFeNiAl_{0.3}合金についても、ショックレー部分転位の分解幅を測定すること

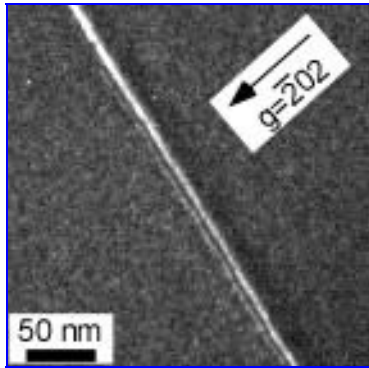


図 7 CoCrFeNiAl_{0.3} 単結晶中の 1/2[101] 転位の weak beam 像(室温)

で、積層欠陥エネルギーを算出した。図 7 に、1/2[101] 転位の weak beam 像を示す。この分解幅から得られた積層欠陥エネルギーは 49mJ/m² となり、この値は Cu のそれより少し小さい程度である。したがって、積層欠陥エネルギーが CoCrFeNiAl_{0.3} 合金の平面的な転位組織に繋がっているとは考えづらい。

fcc 合金における平面的な転位組織の成因として、もう一つ考えられるのは、単範囲規則構造ならびに析出物と転位との相互作用である。例えば、転位が析出物をせん断すると、すべり面上の変形抵抗が減少する。これにより、多数の転位が同一すべり面上を運動することで、平面的な転位組織が形成される。CoCrFeNiAl_{0.3} 合金では、極めて L1₂ 構造を有する微細な整合析出物が形成されていたことから、同析出物が平面的な転位組織の形成を促進したものと考えられる。

また、CoCrFeNiAl_{0.3} 合金多結晶では、単純な圧延再結晶プロセスで結晶粒を極めて微細にできることが確認できた。例えば、同合金を 90%まで冷間圧延した後、800 1h の再結晶処理を施すと、平均粒径は 1μm となり、これに伴い降伏応力も極めて高い値を示した。その原因について、HE 合金は 5 種類以上の元素で構成されることで、体拡散が遅いためと考えられる。したがって、CoCrFeNiAl_{0.3} 合金では、結晶粒の微細化による高強度化が容易に可能であることが確認された。

(4) CoCrFeNiMn 合金の変形挙動

先述したとおり、CoCrFeNiMn 合金では、Mn の蒸発に由来して単結晶の育成が困難であった。そこで、多結晶を用いた変形挙動の調査を行っている。CoCrFeNiMn 合金では、低温にて変形双晶が活動することが知られている。一般に、変形双晶は積層欠陥エネルギーが低いほど活動しやすい。また、Fe 系合金では、Mn の添加が積層欠陥エネルギーを下げることを知られている。そこで、CoCrFeNiMn 五元系合金と Mn を含まない CoCrFeNi 四元系合金の変形挙動を比較することで、双晶変形挙動の調査を行った。まず、1000 で再結晶した両合金を室温で変形したところ、塑性ひず

み 2%程度の変形初期から変形双晶の活動が認められた。次に、結晶粒 1 個当たりの変形双晶数 (N) をカウントしたところ、CoCrFeNiMn 五元系合金の方が CoCrFeNi 四元系合金よりも N が多かった(図 8)。一方、両合金の積層欠陥エネルギーを、ショックレー部分転位の分解幅から計算した。その結果、CoCrFeNiMn 合金の積層欠陥エネルギーは CoCrFeNi 合金のそれと比べ、7mJ/m² 程度低いことが確認され、このことが N の違いに繋がったものと考えられる。

次に、CoCrFeNiMn 合金の再結晶温度を変化させることで、平均粒径を変化させ、その双晶変形挙動に及ぼす影響について調査した。CoCrFeNiMn 合金の平均粒径は再結晶温度が 800 から 1100 に増加することで、7.4μm から 59.5μm まで増加した。一方、室温で塑性ひずみ 10%まで変形した場合の N は、再結晶温度の増加とともに減少した。図 9 に、CoCrFeNiMn 合金多結晶の降伏応力と N の関係を表す。N は降伏応力の増加とともに増加する。一般に、変形双晶の形成には積層欠陥エネルギーに対応して、臨界応力が必要と考えられている。したがって、平均粒径が減少し、降伏応力が増加した方が変形双晶の活動に有利であると考えられる。以上のように、CoCrFeNiMn 合金多結晶の双晶変形挙動は、平均粒径に強く依存した。

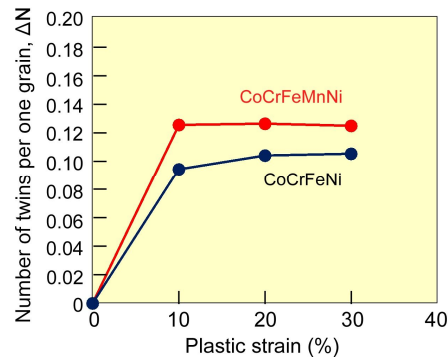


図 8 CoCrFeNiMn ならびに CoCrFeNi 合金の N

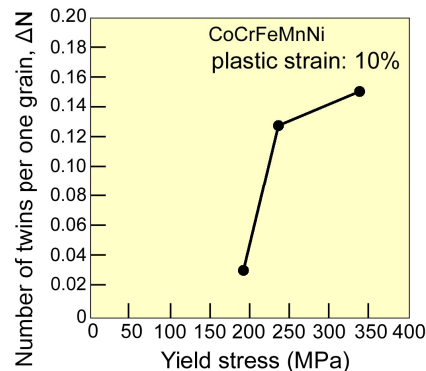


図 9 CoCrFeNiMn 合金の N と降伏応力の関係

(5) 総括

CoCrFeNiAl_{0.3}合金は、高温(600~800)では転位芯または積層欠陥に対するAlの固着に由来して動的ひずみ時効を生じるとともに、L1₂構造の析出物に由来して、平面的な転位組織を形成することが明らかとなった。また、単純な圧延再結晶で結晶粒が微細化し、高強度化が可能であった。一方、CoCrFeNiMn合金の双晶変形挙動は、積層欠陥エネルギー、平均粒径ならびに変形時の応力レベルに強く依存することが明らかとなった。ただし、以上の特徴は、すべてのfcc系HE合金に当てはまるわけではない。例えば、CoCrFeNiMn合金で容易に観察される変形双晶はCoCrFeNiAl_{0.3}合金では確認されない。したがって、HE合金の変形挙動の本質を明らかにするためには、fccベースの合金だけでも更なる系統的な研究が必要である。

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 1 件)

H. Y. Yasuda, K. Shigeno and T. Nagase, Dynamic strain aging of Al_{0.3}CoCrFeNi high entropy alloy single crystals, Scripta Materialia, 査読有り, 108 (2015) 80-83. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2015.06.022

[学会発表](計 1 件)

重野 恭祐、永瀬 文嗣、安田 弘行 : Al_{0.3}CoCrFeNi ハイエントロピー合金単結晶の塑性変形挙動、日本金属学会春期大会、平成 27 年 3 月 19 日、東京大学

[その他]

ホームページ等

<http://www.mat.eng.osaka-u.ac.jp/mse3/mse3-homeJ.htm>

6. 研究組織

(1)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

(2)研究分担者

永瀬 文嗣 (NAGASE, Takeshi)
大阪大学・超高压電子顕微鏡センター・准教授
研究者番号：50362661

(3)連携研究者

()

研究者番号：