

高・中エントロピー合金の転位組織と変形挙動 Dislocation Microstructure and Deformation Behavior of High / Medium Entropy Alloys

吉田 周平^a, 池内 琢人^a, He Qian^a, Bai Yu^{a,b}, 柴田 暁伸^{a,b}, 足立 大樹^c, 辻 伸泰^{a,b}
Shuhei Yoshida^a, Takuto Ikeuchi^a, Qian He^a, Yu Bai^{a,b}, Akinobu Shibata^{a,b},
Hiroki Adachi^c, Nobuhiro Tsuji^{a,b}

^a 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻, ^b 京都大学 構造材料元素戦略拠点,

^c 兵庫県立大学大学院工学研究科放射光工学専攻

^a Department of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University,

^b Elemental Strategy Initiative for Structural Materials (ESISM), Kyoto University.

^c Department of Materials and Synchrotron Radiation Engineering, Graduate School of Engineering,
University of Hyogo.

高い格子摩擦応力を有する $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{40}\text{Ni}_{40}$ 合金と低い格子摩擦応力を有する $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}$ 合金における転位組織と引張変形挙動の関係を調査した。 $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}$ 合金では主に転位がランダムに絡み合った転位組織が見られたのに対して、 $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{40}\text{Ni}_{40}$ 合金では特定の方位の結晶粒において特徴的な Planar な転位組織が発達する他、多量の変形双晶が生成していることが分かった。引張変形中のその場 X 線回折実験から、 $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{40}\text{Ni}_{40}$ 合金においては $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}$ 合金よりも高い内部応力が発生していることが分かった。

キーワード: 高・中エントロピー合金, その場 X 線回折, X 線ラインプロファイル解析

背景と研究目的:

構造用金属材料は、乗り物や建物等といった構造物に用いられており、我々の社会を支え、生活の安全を保障する重要な材料である。構造用金属材料に求められる特性としては主に、大きな荷重にも耐えうる「高い強度」と、加工性を良くしたり、事故等の衝撃を吸収したりすることが出来る「高い延性」の2つがある。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というトレードオフの関係があり、それらを両立することは非常に困難である。このようなトレードオフ関係を打開するためには金属材料の強化・変形メカニズムを深く理解し、それを材料設計に応用する必要がある。

従来の金属材料は、ベースとなる純金属 (Fe, Al 等) に少量の合金元素 (C, Cu 等) を添加して作られてきた。このような希薄固溶体合金 (鋼, アルミ合金等) の強化・変形メカニズムはこれまでに多くの研究がなされ、それらの知見は産業界での材料設計に広く応用されている。その一方で、高エントロピー合金 (High Entropy Alloy: HEA) と中エントロピー合金 (Medium Entropy Alloy: MEA) は、それぞれ 5 種類以上、4 種類以下の合金元素をほぼ等モル分率で含有する高濃度固溶体合金である。HEA, MEA は、種々の合金元素がランダムに固溶しており、原子レベルの不均一性が高い合金である [1, 2]。その中でも FCC 構造を有する HEA, MEA (例: CoCrFeMnNi HEA 等) は、室温において優れた強度・延性バランスを示すとして近年注目を集めている [3]。先行研究では、従来の希薄合金および純金属に比べて、HEA, MEA では高い格子摩擦応力 (Friction stress, FS) が強度に大きく寄与していることが実験的に示されている [4, 5]。摩擦応力とは結晶の塑性変形の担い手である転位の移動に対する抵抗力を表す物理量で、HEA, MEA 中では転位が動きにくいといえる。このような高い FS は、固溶元素同士の原子サイズ差に起因していることが理論モデルにより示されており、HEA, MEA の強度と原子レベルの不均一性の間に密接な関係があることを示唆している [5, 6, 7]。一方で、HEA, MEA の大きな均一延性 (優れた加工硬化能) と原子レベルの不均一性の間にどのような関係があるかは明らかではない。そこで本研究では、FCC 構造を有する HEA, MEA の引張変形挙動と変形組織発達を詳細に調べることで、原子レベルの不均一性とマクロな変形挙動との間にどのような関係があるかを明らかにすることを目的とする。

実験：

本課題で用いた試料は、高いFSを有する $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{40}\text{Ni}_{40}$ (at%) と、それと同様の物性値（弾性率、積層欠陥エネルギー等）を有し、低いFSを有する $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}$ (at%) である。冷間圧延と焼鈍を施すことで双晶境界も含めた平均結晶粒径が $3\ \mu\text{m}$ 程度の FCC 単相の完全再結晶組織を有する試料を作製した。試料形状は、厚さ $0.5\ \text{mm}$ のドッグボーン型の板状引張試験片で、ゲージ部の形状は長さが $10\ \text{mm}$ 、幅 $3\ \text{mm}$ である。本課題では、ゴニオメーター上に小型引張試験機を設置し、クロスヘッドの移動速度を制御することで、各試験片に引張変形を加えながらその場 X 線回折実験を行う。測定は室温、大気中において、エネルギー $30\ \text{keV}$ 、スポットサイズ $0.5\ \text{mm} \times 0.2\ \text{mm}$ の X 線を用いて行われる。引張変形の初期ひずみ速度は $8.3 \times 10^{-4}/\text{s}$ であり、ロードセルから荷重、クロスヘッド移動量から試料の伸びを毎秒 1 回測定する。X 線の検出には一次元検出器（MYTHEN, Dectris 社製）を使用する。X 線ラインプロファイルは 1 回につき 1 秒の露光時間で、材料の引張変形中に連続的に取得される。この時の装置は透過配置とする。

結果および考察： Figure 1 (a) に高い FS を有する $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{40}\text{Ni}_{40}$ MEA と低い FS を有する $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}$ 合金の応力ひずみ曲線を示す。2 つの合金は FS 以外は同等の物性値を有するにもかかわらず、 $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{40}\text{Ni}_{40}$ MEA の方が高い流動応力を示し、 $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}$ 合金と同等の均一延性を示した。変形組織を観察した結果、 $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}$ 合金では主に転位がランダムに絡み合った転位組織（Figure 1 (b)）が見られたのに対して、

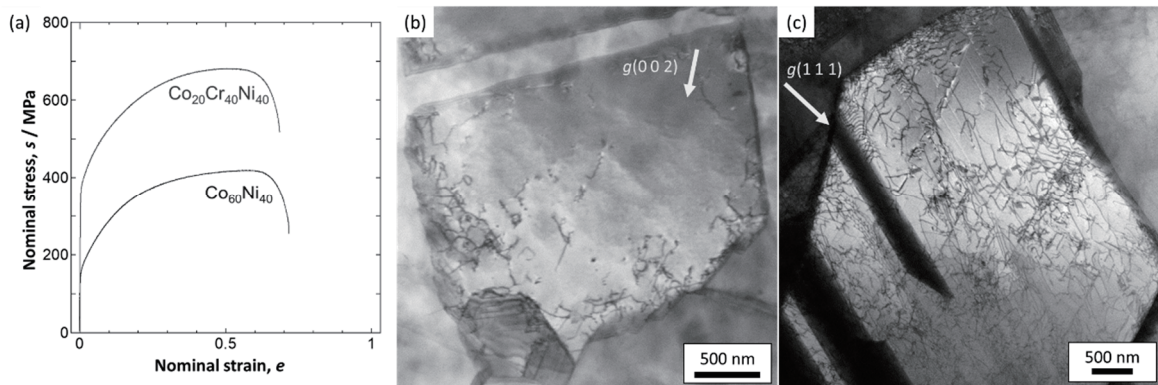


Figure 1: (a) Nominal stress-nominal strain curves of $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}$ and $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{40}\text{Ni}_{40}$ Bright-field STEM micrographs of the deformation microstructure in (b) $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}$ and (c) $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{40}\text{Ni}_{40}$ observed under two-beam condition. g -vectors are indicated by arrows in the figures.

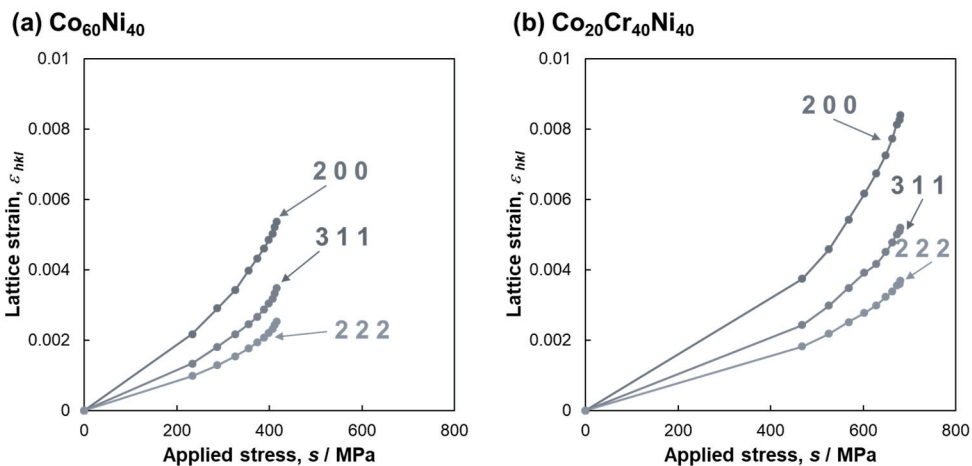


Figure 2: Relationship between applied stress and lattice strain of (2 0 0), (3, 1, 1), and (2 2 2) planes in (a) $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}$ and (b) $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{40}\text{Ni}_{40}$.

Co₂₀Cr₄₀Ni₄₀ MEA では特定の方位の結晶粒において特徴的な Planar な転位組織 (Figure 1 (c)) が発達する他, 多量の変形双晶が生成していることが分かった. このような摩擦応力の違いによる不均一な転位組織発達は材料内部の特定の方位の結晶粒における応力状態を変化させるなど合金の強度・延性バランスに大きな影響を及ぼす可能性がある. そこで, 転位組織発達の違いが材料の変形挙動にどのような影響を与えるのかを調べるため, SPring-8 の BL46XU において引張変形中のその場 X 線回折実験を行った. この実験では各時間におけるピーク位置 (格子面間隔) から, 以下の式を用いて特定の (*h k l*) 面が引張方向とほぼ垂直な結晶粒における弾性格子ひずみ量(ε_{hkl})を見積もることができる.

$$\varepsilon_{hkl} = \frac{d_{hkl} - d_{hkl}^0}{d_{hkl}^0} \quad (1)$$

ここで d_{hkl}^0 と d_{hkl} は, それぞれ変形前, 変形中での (*h k l*) 面の格子面間隔を表す. Figure 2 に (a) Co₂₀Cr₄₀Ni₄₀ MEA および (b) Co₆₀Ni₄₀ 合金において (2 0 0), (2 2 2), (3 1 1) 面が引張方向に対しほぼ垂直な結晶粒での弾性格子ひずみ量と印加応力の関係を示す. それぞれの方位の結晶粒において 2 つの合金は同様な有効ヤング率を有し, 降伏応力付近から弾性格子ひずみの増加率が大きくなることが分かった. また, Co₂₀Cr₄₀Ni₄₀ においては Co₆₀Ni₄₀ に比べて塑性変形中の弾性格子ひずみ量が大きい事が分かった. すなわち Co₂₀Cr₄₀Ni₄₀ では Co₆₀Ni₄₀ よりも高い内部応力が生じていると考えられる. このような高い内部応力は Co₂₀Cr₄₀Ni₄₀ で多く見られた変形双晶の生成と加工硬化にも関連していると考えられる.

今後の課題 :

今後は, Co₂₀Cr₄₀Ni₄₀ で見られた高い内部応力が転位の運動, および変形双晶の生成に及ぼす影響について原子論的考察を行っていくことで, 高・中エントロピー合金における原子レベルの不均一性とマクロな変形挙動との関係を明らかにしていく.

参考文献 :

- [1] J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, *et al.*, *Adv. Eng. Mater.* **6**, 299, (2004).
- [2] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, *et al.*, *Mater. Sci. Eng. A* **375-377**, 213 (2004).
- [3] D. B. Miracle, O. N. Senkov, *Acta Mater.* **122**, 448 (2017).
- [4] S. Yoshida, T. Bhattacharjee, Y. Bai *et al.*, *Scripta Mater.* **134**, 33 (2017).
- [5] S. Yoshida, T. Ikeuchi, T. Bhattacharjee *et al.*, *Acta Mater.* **171**, 201 (2019).
- [6] C. Varvenne, A. Luque, W. A. Curtin, *Acta Mater.* **118**, 164 (2016).
- [7] C. R. LaRosa, M. Shih, C. Varvenne, *et al.*, *Mater. Charact.* **151**, 310 (2019).