

# FCC 型等原子量ハイエントロピー合金の 平均原子変位と強度特性

岡本 範彦<sup>1)</sup> 弓削 是貴<sup>2)</sup> 乾 晴行<sup>3)</sup>

## 1. はじめに — ハイエントロピー合金の固溶強化

ハイエントロピー合金 (High Entropy Alloy: HEA) とは、5 種類以上の元素から構成される等原子量もしくはほぼ等原子量の組成を有する合金であり、ギブス自由エネルギーに対する配置エントロピーの寄与が大きいこと、金属間化合物の形成を伴わずに FCC (面心立方)、BCC (体心立方) や HCP (六方最密) 構造などの単純な結晶構造を有する単相固溶体を形成しやすいと考えられている<sup>(1)</sup>。単相固溶体でありかつ短範囲規則化がない場合、HEA の強度を支配する主たる強化機構は固溶強化であると考えられる。既往の固溶強化理論では、溶媒原子と溶質原子の原子サイズミスフィットおよび剛性率ミスフィットに起因して溶質原子周りに形成された格子ひずみ場と運動転位の応力場との相互作用力を求めることにより固溶強化量を表式化している (図 1(a))<sup>(2)-(6)</sup>。しかし HEA では、(i) 溶質、溶媒元素の区別ができない、(ii) 原子サイズミスフィットや剛性率ミスフィットの定義が困難である、(iii) 溶質原子周りの格子ひずみ場同士が重畳し、その見積もりが困難である、(iv) 溶質濃度が高い (20 at% : 5 元

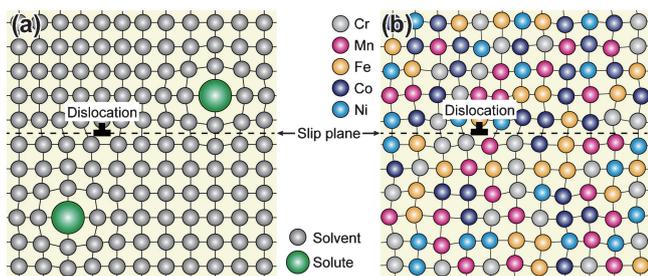


図 1 (a) 希薄固溶体および (b) HEA における結晶構造の模式図。希薄固溶体では溶質原子周りにのみ格子ひずみが存在するが、HEA では至るところで格子が歪んでいる<sup>(8)</sup>。(オンラインカラー)

系等原子量 HEA)、などの理由により、2 元系希薄固溶体合金を基に確立された従来の固溶強化理論<sup>(2)-(6)</sup>を多元系高濃度固溶体合金である HEA に適用し、その固溶強化量を予測することは不可能である。ゆえに、HEA の固溶強化量を記述しうる、従来の固溶強化理論を代替するアプローチが必要である。HEA では、多かれ少なかれ原子半径の異なる多種元素が混合して結晶を構成しているため、いずれの原子も理想的な格子位置から変位しており、結晶の至るところに格子ひずみが存在すると考えられる (図 1(b))。しかし、その格子ひずみ量を各元素の原子半径から直接見積もるのは容易ではない。そこで我々は、結晶全体の平均原子変位量を放射光 X 線回折により精密に実測するとともに、第一原理計算による見積もりを行い、格子ひずみの大きさと強度の相関を調査してきた。

本稿では、マイクロピラー試験法による FCC 型 CrMnFeCoNi 等原子量 HEA の臨界分解せん断応力 (CRSS) 測定および塑性変形挙動解析<sup>(7)</sup>の概要と、構成元素の平均原子変位量が FCC 型等原子量ハイエントロピー合金の強度予測パラメータになりうること<sup>(8)</sup>を紹介する。

## 2. 単結晶マイクロピラー圧縮変形試験法による CRSS 測定と塑性変形挙動

単結晶マイクロピラー試験法は、多結晶材の各結晶粒から  $\mu\text{m}$  サイズの単結晶試験片を集束イオンビーム (FIB) 法により切削加工し、その CRSS のピラーサイズ依存性からバルク CRSS を見積もる手法であり、バルク単結晶が得られない場合に大変有効な強度測定法である<sup>(9)(10)(11)-(14)</sup>。冷間圧延 (圧下率 60%) および再結晶 (1,373 K, 3 h) により作製した FCC 型 CrMnFeCoNi 等原子量 HEA 多結晶材について、電子後方散乱 (EBSD) により結晶方位解析を行った後、 $[\bar{1}26]$  および  $[\bar{1}23]$  の結晶方位を有する単結晶マイクロピラーを FIB 法により作製した。ダイヤモンドフラットパンチを備

\* 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻; 1) 助教 (現: 東北大学金属材料研究所; 准教授) (〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1) 2) 准教授 3) 教授

Atomic Displacement and Strength Properties in Equiatomic High Entropy Alloys with the FCC Structure; Norihiko L. Okamoto\*, Koretaka Yuge and Haruyuki Inui (Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto) (\*Present: Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)

Keywords: high entropy alloys, atomic displacement, crystal disorder, solid solution strengthening, critical resolved shear stress (CRSS), plastic deformation, dislocation, synchrotron x-ray diffraction, focused ion beam (FIB), micropillar compression

2018年3月27日受理 [doi:10.2320/materia.57.312]

えたナノインデンテーション装置を用いて、定歪速度(初期歪速度:  $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ )で室温圧縮試験を行った。いずれの方位でも(111)[ $\bar{1}01$ ]すべりの活動を確認した。0.2%耐力を降伏応力とみなして求めた(111)[ $\bar{1}01$ ]すべり系のCRSSは、ピラーサイズが小さくなるにつれて増加している(図2(a))。両方位単結晶間ではCRSSの大きさもピラーサイズ依存性も実質的に等しく、方位依存性はない。CRSSはほぼべき乗則に従っており、多くのFCCおよびBCC金属単結晶マイクロピラーで同様の傾向が報告されている<sup>(9)(10)(15)-(17)</sup>。CrMnFeCoNi等原子量HEAのべき指数(傾き)は-0.63であり、純FCC金属で観察されたべき指数の範囲(-1.0~-0.5)に収まる<sup>(9)(10)(15)(18)-(21)</sup>。バルクCRSS値は、マイクロピラー単結晶CRSSのべき乗曲線をピラーサイズ20~30  $\mu\text{m}$ まで外挿することによって得られることが、Ni, CuやAlなどの純FCC金属で報告されている<sup>(15)(20)(22)(23)</sup>。この手法により求めた本HEAのバルク

CRSS値は $38 \pm 5 \text{ MPa}$ であり、純NiのバルクCRSS値(3.2 MPa)<sup>(24)</sup>の10倍以上も高い<sup>(7)</sup>。

HEAの高強度の原因を探るべく、塑性変形前後の組織観察を行った。透過電子顕微鏡、電子回折や三次元アトムプローブによって、いかなるサイズスケールにおいても偏析や短範囲規則化が変形前にないことを確認している。図2(b)は77 Kで圧縮したバルク多結晶試料の典型的な転位組織の透過電子顕微鏡(TEM)明視野像である。TEM試料は、変形した多結晶試料から(111)すべり面に平行になるように切り出した。ほとんどの転位は(111)面内で特定の方向に優先的に配向することなく滑らかに湾曲しており、刃状およびらせん転位の易動度にほとんど異方性がないことがわかる。このことから、パイエルスポテンシャルが高いBCC金属等とは異なり、多くのFCC純金属・固溶体合金と何ら変わりのない転位組織を示す。ウィークビーム暗視野法観察により得られたShockley部分転位の分解幅(積層欠陥幅)から、本HEAの積層欠陥エネルギーは $30 \pm 5 \text{ mJ/m}^2$ と見積もられた(図2(c))。この値はCu<sup>(25)</sup>, Ni<sup>(26)</sup>やAl<sup>(27)</sup>などの純FCC金属よりも比較的小さく、パーガースペクトルで規格化したShockley部分転位の分解幅は純FCC金属よりも相当広い<sup>(7)</sup>。以上のような低い積層欠陥エネルギーおよび広い分解幅のために、交差すべりが生じにくく(図2(b))、また低温で双晶変形が生じやすいと考えられ<sup>(28)</sup>、それらが優れた低温靱性<sup>(29)-(31)</sup>に寄与していると考えられる。

Basinskiら<sup>(32)</sup>によって、二元系FCC合金の室温および低温(77 K)での強度比が合金系や溶質濃度に依らず一定であるという“Stress Equivalence”なる概念が提唱されている。CrMnFeCoNi等原子量HEAの強度レベルは極めて高いものの、他のFCC合金と同様の強度比を示し、“Stress Equivalence”に従う。このことからCrMnFeCoNi等原子量HEAの塑性変形挙動は、通常のFCC金属・合金と何ら変わりなく、通常のFCC合金の範疇に含まれると言える。それではなぜHEAの強度は極めて高いのであろうか?。原子半径の異なる多種元素が混合し局所格子ひずみが大きいことに起因しているのではないかと考え、次節以降、CrMnFeCoNi等原子量HEAおよびその派生四元系、三元系等原子量合金における格子ひずみ量と強度の相関について述べる。

### 3. 平均原子変位量

#### (1) 放射光 X 線回折実験

HEAでは、多かれ少なかれ原子半径の異なる元素がランダムに混合しているため、全ての原子は理想的な格子点位置から変位し、有限温度ではその平衡位置を中心として熱振動している(図3(a))。一般に、平衡位置の格子点からの変位量(static disorder)と平衡位置周りでの熱振動量(dynamic disorder)の自乗和、すなわち原子変位パラメータ(ADP: atomic displacement parameter)が大きいほど、高角側でのX線回折強度の減退が顕著となる<sup>(33)</sup>。熱振動の寄与をでき

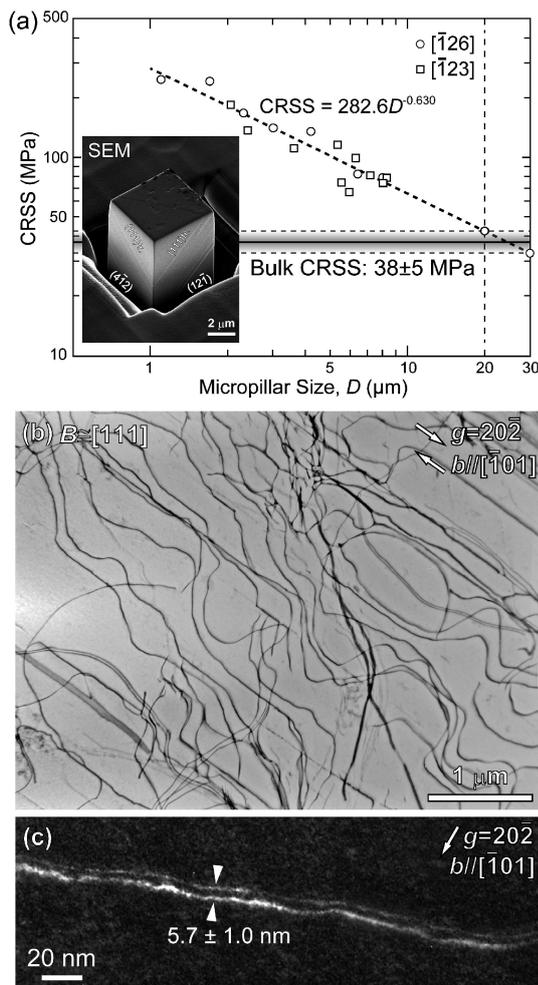


図2 (a)CrMnFeCoNi等原子量HEA単結晶マイクロピラーのCRSSのピラーサイズ依存性<sup>(7)</sup>。挿入写真は、圧縮試験後のマイクロピラーのSEM二次電子像。77 Kで圧縮変形したバルク多結晶試料の(111)すべり面内の転位組織の(b)TEM明視野像および(c)ウィークビーム暗視野像<sup>(7)</sup>。

るだけ抑えるために、極低温での X 線回折測定を行った。前述の CrMnFeCoNi 等原子量 HEA の再結晶試料から直径約 18  $\mu\text{m}$ 、長さ約 20  $\mu\text{m}$  の円柱状単結晶試料を FIB 加工したのち、先端を鋭くしたガラスキャピラリーに取り付け、SPring-8 のビームライン BL02B1 での放射光 X 線回折実験に供した。入射 X 線エネルギーは 25.18 keV (X 線波長 0.04928 nm)、測定温度は 25 K とした。全元素の ADP は等しいと仮定し、SHELXL ソフトウェア<sup>(34)</sup>を用いて精密化を行ったところ、5 元素平均の ADP は 23.5  $\text{pm}^2$  と求めた<sup>(8)</sup>。得られた ADP は、熱振動成分を含まない静的な原子変位量であるとみなせる。一方、各元素の ADP を独立に変化させて解析すると収束せず、また K 吸収端近傍での異常分散を用いた実験を行っても各元素の ADP を高い統計精度

をもって決定することはできなかった。そこで、各元素の原子変位量を求めるべく、また本実験結果の妥当性を確認するため、以下の第一原理計算を行った。

## (2) 第一原理計算

固溶体の第一原理計算を行う際に「限られた原子数で不規則配列をいかに表現するか?」という問題がある。本研究では、有限の原子数で理想的なランダム固溶体の構造を可能な限り模倣する Special Quasirandom Structure (SQS) モデル<sup>(35)</sup>を採用した。FCC 単位胞の  $5 \times 4 \times 4$  倍のサイズの 5 元素等原子量ランダム固溶体合金の SQS (320 原子) を、第 5 近接までの 2 体相関関数の理想値との差ができるだけ最小になるようにモンテカルロ法により探索した。SQS を構築後、VASP コード<sup>(36)</sup>により構造緩和し(磁性を含めず)、各元素の原子変位量 (FCC 格子点からの変位量の平均二乗値、Mean-square atomic displacement: MSAD) を得た (図 3(b))。5 元素の平均原子変位量は 25.2  $\text{pm}^2$  であり、X 線回折実験により得られた値 (23.5  $\text{pm}^2$ ) と良く一致している。この値は、多くの希薄・高濃度二元系合金のそれよりも 2 倍以上高いことを確認している。各元素の原子変位量は原子番号の増加とともに減少しているが、この理由については既報文献 (8) を参照されたい。

次節において FCC 型等原子量固溶体合金の強度と格子ひずみの大きさとの相関を調査する。そこで CrMnFeCoNi 等原子量 HEA から元素を 1 種類および 2 種類取り除いた派生 4 元および 3 元系等原子量合金の平均原子変位量を、5 元系等原子量 HEA の場合と同様に求めた。4 元および 3 元系等原子量合金についてそれぞれ FCC 単位胞の  $4 \times 4 \times 4$  倍 (256 原子) および  $3 \times 4 \times 4$  倍 (192 原子) のサイズの SQS を探索・構築し、構造緩和を行い平均原子変位量を得た。図 3(c) に 5 元系等原子量 HEA および派生 4 元、3 元系等原子量合金の平均原子変位量を示す。平均原子変位量が最も大きいのは、Fe を除いた 4 元系の CrMnCoNi 等原子量合金であり、元素数が多いほど原子変位量が大きくなるわけではなく、元素の組み合わせに大きく依存することがわかる。

## 4. 平均原子変位量と強度の相関

Wu および George ら<sup>(37)</sup>によって、ほぼ同一の結晶粒径 ( $\sim 30 \mu\text{m}$ ) の CrMnFeCoNi 等原子量 HEA およびその派生 4 元、3 元系等原子量合金の降伏強度の温度依存性が報告されている。4 元系合金は 5 種類の組合せ ( ${}_5C_4$ ) が考えられるが MnFeCoNi, CrFeCoNi, CrMnCoNi の 3 種のみが、3 元系合金は 10 種類の組合せ ( ${}_5C_3$ ) が考えられるが CrCoNi, MnFeNi, MnCoNi, FeCoNi の 4 種のみが単相 FCC 組織を示す。各合金の強度を比較するため、Wu ら<sup>(37)</sup>が行っているように降伏強度の温度依存性を指数関数で近似し、0 K における降伏強度を算出した (図 4(a))。元素数の最も多い 5 元系等原子量 HEA の強度が最も高いわけではなく、4 元系の CrMnCoNi および 3 元系の CrCoNi 等原子量合金が最も

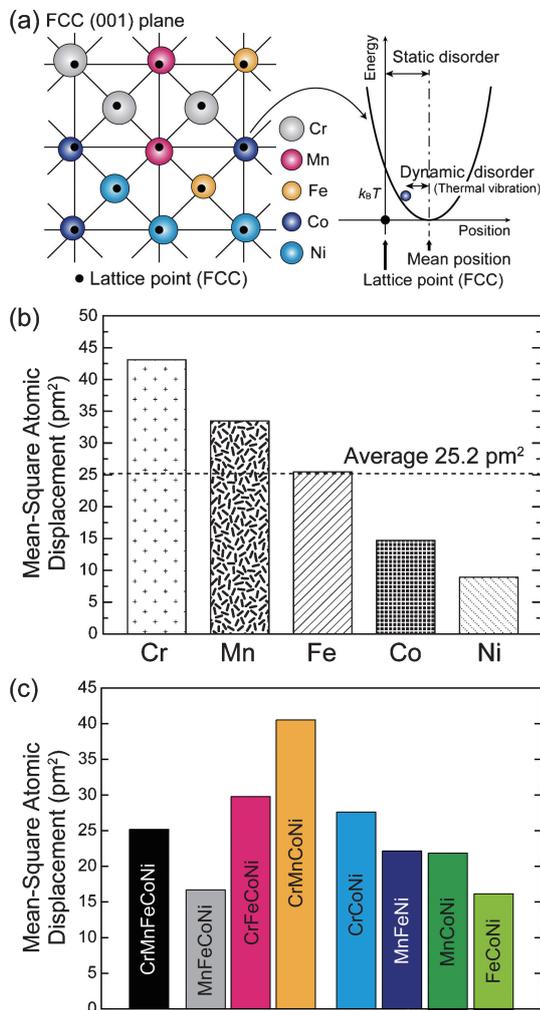


図 3 (a) FCC 型 HEA の (001) 原子面 (左) および格子点から変位した平衡位置を中心に熱振動する原子のポテンシャル (右) の模式図<sup>(8)</sup>。(b) 第一原理計算により求めた CrMnFeCoNi 等原子量 HEA の各元素の原子変位量、およびその平均値 (点線)<sup>(8)</sup>。(c) 第一原理計算により求めた 5 元系等原子量 HEA およびその派生 4 元、3 元系等原子量合金の平均原子変位量<sup>(8)</sup>。(オンラインカラー)

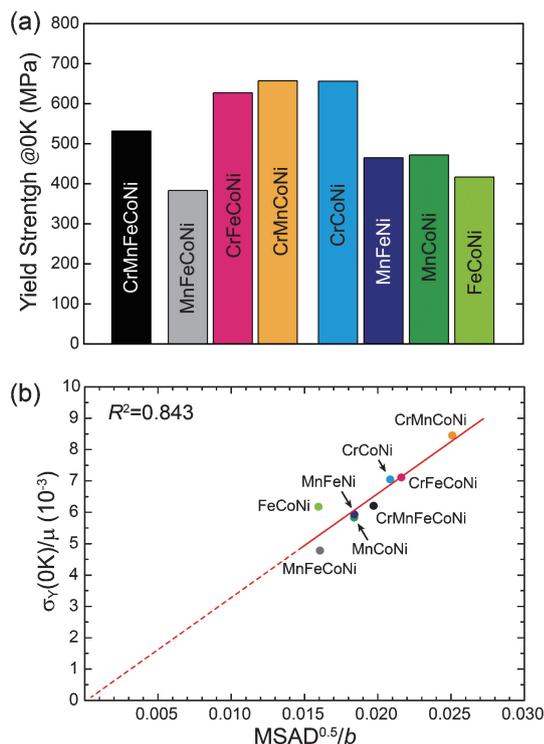


図4 (a) 5元系等原子量HEA およびその派生4元, 3元系等原子量合金の0Kにおける降伏強度<sup>(37)</sup>. (b)規格化降伏強度と規格化原子変位量の相関<sup>(8)</sup>. (オンラインカラー)

高い強度を示し、元素の組み合わせが重要であることがわかる。

0 Kでの降伏強度を多結晶剛性率で規格化し、また平均原子変位量(MSAD)の平方根をバーガースペクトルの大きさを規格化した。このような規格化強度と規格化原子変位量の間には強い正の相関があり(図4(b)), かつ近似直線はほぼ原点を通り、比例関係にあることがわかる<sup>(8)</sup>。このことから、原子変位量は固溶体合金(特にHEAや等原子量合金など)の強度予測パラメータとなり得ると考えられる。運動転位が固溶体中の溶質原子から受ける抵抗は、結晶が平均してどれだけ歪んでいるか、つまり構成原子が格子点から平均的にどの程度変位しているかによって決まることを意味している。また逆に、平均原子変位量を計算することで、等原子量組成からどのようにすれば最も高い強度が得られるのかを予測することが可能であろう。

## 5. おわりに

強度と原子変位量の比例関係は、多元系高濃度のHEAや等原子量合金だけでなく2元系合金(高濃度か希薄に関わらず)においても成立し、原子変位量が、転位運動の摩擦応力が小さいFCC固溶体などの種々の合金における普遍的な固溶強化予測パラメータとなりうると考えている。既往の固溶強化理論では、固溶強化量の溶質濃度( $c$ )依存性は $c^{1/2}$ 則(Fleischerモデル:  $c < 0.1 \text{ at}\%$ )<sup>(3)(4)</sup>や $c^{2/3}$ 則(Labuschモデル

ル:  $c < \text{数 at}\%$ )<sup>(5)(6)</sup>のように溶質濃度範囲によって異なり統一的な解釈がない。溶質原子周りに形成される格子ひずみ場は、溶媒原子と溶質原子の原子サイズミスフィット(動径方向の変位に相当)および剛性率ミスフィット(円周方向の変位に相当)を使って解析的に見積もられているが、溶質および溶媒の純金属単体の格子定数や剛性率から見積もられるミスフィット値が、実際の固溶体におけるそれと等しいかは定かではない。一方、格子全体の平均原子変位量は、動径および円周方向の変位を内含し、格子ひずみを表す単一パラメータであると考えられる。もしこれが正しければ、原子変位量の溶質濃度依存性ひいては固溶強化量の溶質濃度依存性は、単一のべき指数で表され得ないことを示唆する。2元系FCC合金についても広い溶質濃度範囲に亘って強度と原子変位量の比例関係が成り立つか否かを現在調査中である。

本稿で紹介した研究は、Easo P. George教授(テネシー大学/オークリッジ国立研究所)、田中克志教授(神戸大学)、河村麻莉乃氏、神原佑季氏、陳正昊氏と共同で行われました。また、日本学術振興会科学研究費助成事業(科研費番号15H02300, 16H04516, 16K14373, 16K14415)、文部科学省元素戦略プロジェクト構造材料元素戦略研究拠点および科学技術振興機構端的低炭素化技術開発(ALCA)の助成を受けて行われました。放射光実験は、高輝度光科学研究センターSPring-8のビームラインBL02B1にて行われました(課題番号2014B1228, 2014B1553, 2015A1468, 2016B1096)。ここに謝意を表します。

## 文 献

- (1) J. W. Yeh, S. K. Chen, J. Y. Gan, S. J. Lin, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau and S. Y. Chang: *Metall. Mater. Trans. A*, **35** (2004), 2533–2536.
- (2) N. F. Mott and F. R. N. Nabarro: *Report of the Conference on Strength of Solids*, (1948), 1.
- (3) R. L. Fleischer: *Acta Metall.*, **11**(1963), 203–209.
- (4) R. L. Fleischer: *The Strengthening of Metals*, edited by D. Peckner, Reinhold Pub. Co. Ltd., New York, (1964).
- (5) R. Labusch: *Phys. Status Solidi*, **41**(1970), 659–669.
- (6) R. Labusch: *Acta Metall.*, **20**(1972), 917–927.
- (7) N. L. Okamoto, S. Fujimoto, Y. Kambara, M. Kawamura, Z. M. T. Chen, H. Matsunoshita, K. Tanaka, H. Inui and E. P. George: *Sci. Rep.*, **6**(2016), 35863.
- (8) N. L. Okamoto, K. Yuge, K. Tanaka, H. Inui and E. P. George: *AIP Advances*, **6**(2016), 125008.
- (9) M. D. Uchic, D. M. Dimiduk, J. N. Florando and W. D. Nix: *Science*, **305**(2004), 986–989.
- (10) M. D. Uchic, P. A. Shade and D. M. Dimiduk: *Annu. Rev. Mater. Res.*, **39**(2009), 361–386.
- (11) N. L. Okamoto, M. Inomoto, H. Adachi, H. Takebayashi and H. Inui: *Acta Mater.*, **65**(2014), 229–239.
- (12) Z. H. M. T. Chen, N. L. Okamoto, M. Demura and H. Inui: *Scr. Mater.*, **121**(2016), 28–31.
- (13) S. Korte and W. J. Clegg: *Philos. Mag.*, **91**(2011), 1150–1162.
- (14) R. Soler, J. M. Molina-Aldareguia, J. Segurado, J. Llorca, R. I. Merino and V. M. Orera: *Int. J. Plast.*, **36**(2012), 50–63.
- (15) D. Kiener, C. Motz, T. Schoberl, M. Jenko and G. Dehm: *Adv. Eng. Mater.*, **8**(2006), 1119–1125.
- (16) A. S. Schneider, D. Kaufmann, B. G. Clark, C. P. Frick, P. A.

