

解説

## ハイエントロピー合金の結晶粒超微細化

吉田 周平<sup>1</sup>, 池内 琢人<sup>1</sup>, BHATTACHARJEE Tilak<sup>1,2</sup>, BAI Yu<sup>1,2</sup>, 柴田 暁伸<sup>1,2</sup>, 辻 伸泰<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>京都大学大学院工学研究科材料工学専攻, 〒606-8501 京都市左京区吉田本町.

<sup>2</sup>京都大学構造材料元素戦略研究拠点, 〒606-8501 京都市左京区吉田本町.

## Ultra-Grain Refinement of High Entropy Alloys

Shuhei YOSHIDA<sup>1</sup>, Takuto IKEUCHI<sup>1</sup>, Tilak BHATTACHARJEE<sup>1,2</sup>,

Yu BAI<sup>1,2</sup>, Akinobu SHIBATA<sup>1,2</sup> and Nobuhiro TSUJI<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Yoshida Hon-machi Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan.

<sup>2</sup>Elemental Strategy Initiative for Structural Materials (ESISM), Kyoto University, Yoshida Hon-machi Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan.

Received October 27, 2019; Revised December 4, 2019; Accepted December 5, 2019

### ABSTRACT

High entropy alloys (HEAs) and medium entropy alloys (MEAs) are new classes of materials, defined as alloys composed of five or more and four or fewer kinds, respectively, of alloying elements with (near-)equiatomic concentrations. In the present article, we reviewed our recent works on ultra-grain refinement of HEAs and MEAs. CoCrFeMnNi HEA and its sub-system MEAs were highly deformed by high-pressure torsion and subsequently annealed under various conditions to obtain fully-recrystallized microstructures with FCC single phase having different mean grain sizes. It was found that ultrafine-grained (UFG) microstructures could be easily obtained by simple thermomechanical processes. Grain size and chemical composition dependence on mechanical properties of the HEA and MEAs were evaluated by tensile tests at room temperature. UFG HEAs and MEAs exhibited characteristic phenomena, such as discontinuous yielding and extra-hardening, similar to other UFG metals. In addition, the UFG HEAs and MEAs showed better strength-ductility balance compared with conventional UFG metals. Friction stresses of HEAs and MEAs were determined from Hall-Petch relationships and found to be much higher than those of pure metals and dilute alloys having FCC structure. Analysis based on theoretical models suggested that the high friction stress reflected atomic-scale heterogeneity in HEAs and MEAs.

### KEY WORDS

high entropy alloys, medium entropy alloys, grain refinement, severe plastic deformation, ultrafine-grained metals

### 1 はじめに

ハイエントロピー合金 (High Entropy Alloy: HEA) という言葉と概念が提起されたのは2004年のことであり<sup>1,2)</sup>, ハイエントロピー合金は金属材料の長い歴史の中では若く新しい材料群である. ハイエントロピー合金は当初, 5種類以上の異なる元素を等モル量ずつ含有する単相固溶体合金として定義されてきた<sup>2)</sup>. このような高濃度多元系合金が単相固溶体を示すのは高い配置のエントロピーによるものと考えられ, そのために1.5R (R: 気体定数) 以上の配置のエントロピーを持つ合金がハイエントロピー合金として定義されたのであ

る. 一方最近では, こうした狭義の定義にとらわれず, 等モル組成から外れた合金や, 二相組織を示したり, 化合物・析出物を含むものにも研究の対象が拡大している. そうした合金は, Compositionally-Complex (CC) Alloy や Multi Principal Element (MPE) Alloy などと呼ばれることもある. 研究が進むにつれ, 高い配置のエントロピーという条件を満たせばどのような元素の組み合わせでも単相固溶体を形成するわけではないことなどが明らかとなり, 狭義の定義にも疑問が呈せられるようになっていく. しかし, すでに定着した技術用語として, CC合金やMPE合金を含む多元系高濃度合金を広義にハイエントロピー合金と呼んでいるのが現状である. これまでのハイエントロピー合金の研究は, 実験室レベルで少量の

\* Corresponding author, E-mail: tsuji.nobuhiro.5a@kyoto-u.ac.jp

合金を溶解・鋳造し、得られた試料をそのまま、あるいはせいぜい均質化処理を施して用いられることが多かった。一方、金属材料の重要な特徴の一つは微視組織（マイクロストラクチャ：microstructure）を有する点にあり、加工や熱処理によって微視組織を制御すると、同一化学組成であってもその特性を幅広く変化させることができる。従来、金属・合金の工業生産において熱間・冷間加工や熱処理が種々の順序・組み合わせで施されるのは、素材の形状を制御することだけが目的ではなく、内部のマイクロ組織を変化させ特性を制御するためでもある。ハイエントロピー合金の場合にも、加工や熱処理、あるいはそれらを組み合わせることによって微視組織を制御すれば、鋳造ままに近い状態で試験されてきた初期の研究とは異なる結果が得られ、より優れた特性を実現することが可能であると考えられる。すなわち、微視組織制御および特性制御という観点から考えると、ハイエントロピー合金には未知の大きな可能性が秘められている。本稿では、ハイエントロピー合金における微視組織制御の可能性の一端として、結晶粒超微細化の可能性と実例、そしてそこから得られたハイエントロピー合金の強度に関する知見を、我々自身の研究成果<sup>3,4)</sup>を中心に紹介したい。

## 2 FCC単相HEA, MEAの巨大ひずみ加工、焼鈍による完全再結晶超微細粒材の作製とその機械的性質

### 2.1 ハイエントロピー合金とミディアムエントロピー合金

CoCrFeMnNiハイエントロピー合金（以下、HEA）は、Cantorら<sup>1)</sup>、およびYehら<sup>2)</sup>によって2004年に報告された最初のHEAである。CoCrFeMnNi HEAは、高温においてFCC単相固溶体を安定に形成し、特に低温において優れた強度・延性バランスを示す<sup>5)</sup>ことが明らかになるなど、今日までに数多くの研究がなされている<sup>6-8)</sup>。また、CoCrFeMnNi HEAを構成する5種類の元素から2-4種類を選択し、それらを等原子量で固溶させることによってFCC単相固溶体を得られる場合がある<sup>9-11)</sup>。こうした合金は、配置のエントロピーがHEAほどは高くないことから、ミディアムエントロピー合金（Medium entropy alloy: MEA）と呼ばれている。例えばCoCrNi MEAは幅広い温度域でFCC単相固溶体を形成し、CoCrFeMnNi HEAよりも高い強度・延性バランス、破壊靱性を示すことが知られている<sup>12)</sup>。これらの結果は、単純な合金元素数（配置のエントロピー）の増加が必ずしも力学特性の向上に結びつくわけではなく、従来の希薄合金と同様に、HEAやMEAの特性が組成によって大きく変化することを示唆している。筆者らは、様々な組成のMEAに対して巨大ひずみ加工と焼鈍を施すことで、幅広い平均結晶粒径を有する完全再結晶超微細粒材を作製することに成功した。室温においてその力学特性を評価し、得られた結果をもとに高濃度固溶体合金の力学特性の平均結晶粒径依存性や組成依存性に関する系統的な調査を行ってきた<sup>3,4)</sup>。

### 2.2 実験手法

CoCrFeMnNi HEAのサブ・システムの中でも、CoCrFeNi、CoFeMnNi、CoFeNi、CoMnNi、FeMnNi等原子量MEA、およ

び(CoNi)<sub>(100-x)</sub>Cr<sub>x</sub> (x = 5, 20 at.%)、Co<sub>20</sub>(CrNi)<sub>80</sub>非等原子量MEAは、高温でFCC単相固溶体を形成することが先行研究より明らかとなっている<sup>4,9,13)</sup>。そこで真空アーク溶解を用いてこれらの合金のボタン・インゴットを鋳造した。溶解には純度99.9 wt.%以上の構成元素の純金属を使用した。鋳造まま材に存在する偏析を取り除くため、インゴットを90%冷間圧延し、1200°Cにおいて24 hの均質化処理を施した後に水冷することで出発材を作製した。エネルギー分散型X線分光法による測定から、出発材の組成分布が均一であることを確認した。

出発材から直径10 mm、厚さ0.8 mmのディスク状試験片を切出し、High-Pressure Torsion (HPT) 法による巨大ひずみ加工を施した<sup>14)</sup>。HPTは、室温において6.0 GPaの圧縮応力のもと、0.2 rpmの回転速度で1800° (5回転) まで行った。この時、ディスク状試験片に付与される最大せん断ひずみは196である。HPT加工材に対して600~1100°Cの温度域において10 s~7.2 ksの焼鈍を行い水冷することで、様々な平均結晶粒径を有する完全再結晶材を得た。完全再結晶材の相構成と結晶構造は、X線回折により求めた。X線回折にはCu-K $\alpha$ 線 ( $\lambda = 1.540598$  nm) を用い、回折角 $2\theta = 30 \sim 100^\circ$ の範囲を $0.013^\circ \text{ s}^{-1}$ の速度で測定した。ディスク状の完全再結晶材のうち、X線回折によりFCC単相固溶体であることが確認されたもののみから、小型引張試験片（ゲージ部寸法：1.0 mm  $\times$  0.50 mm  $\times$  2.0 mm）を切出した。引張試験片表面は、SiC研磨紙、およびダイヤモンドペーストを用いて機械研磨した。その後、室温下、10 vol.%過塩素酸+90 vol.%エタノール溶液内で電解研磨することで、機械研磨時の加工層を取り除くと同時に、引張試験片表面を鏡面にした。

小型引張試験片ゲージ部の組織観察を、反射電子 (Back-Scattered Electron: BSE)、および後方散乱電子回折 (Electron Back-Scattering Diffraction: EBSD) 検出器を搭載した電解放出型走査電子顕微鏡 (SEM; JEOL, JSM-7100F / 7800F) を用いて行った。観察時のworking distanceはBSEとEBSDそれぞれの場合で3 mmおよび15 mmとした。EBSDのデータ収集と解析には、それぞれTSL solutionのTSL-OIM data collection ver. 5.31, EDAX OIM analysis software ver. 7.3を用いた。完全再結晶組織における焼鈍双晶境界を含む平均結晶粒径を、SEM-BSE像およびSEM-EBSDのGrain boundary map (粒界角 $15^\circ$ 以上) より、切断法を用いて求めた。

小型引張試験片を用いて室温引張試験を行うことで、完全再結晶材の力学特性を評価した。引張試験の初期ひずみ速度は $8.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ とした。小型引張試験片に変位計やひずみゲージを取り付けることは困難であるため、試験片表面のひずみ分布を画像相関法 (Digital Image Correlation: DIC) により測定し、試験片平行部の引張ひずみを正確に求めた。引張試験片表面に白のラッカー塗料を前全面に塗布した後に、エアブラシを用いて黒のインクを薄く塗布することで、ランダムな黒点パターンを形成した。試験片表面のひずみ分布は、CCDカメラを用いて黒点パターンの変位を追うことにより測定された。DICのデータ解析にはVic-2D softwareを使用した<sup>15)</sup>。

### 2.3 実験結果と考察

MEAにHPTを施した後に焼鈍することで得られた完全再結晶組織の一例として、Fig. 1にCoCrFeNi MEAのSEM-BSE像を示す。どの試料においても等軸形状の結晶粒が試験片全体で観察されており、完全再結晶していることが確認された。HPT 5回転の後に800°Cで30 sの焼鈍を施した完全再結晶試料の平均結晶粒径が最も小さく、0.163  $\mu\text{m}$ であった (Fig. 1 (a))。また、焼鈍の温度と保持時間を変化させることにより、平均結晶粒径を0.163  $\mu\text{m}$ から32.2  $\mu\text{m}$ まで幅広く調整することが可能であった (Fig. 1 (a-d))。他の多くのMEAでも、HPTと短時間の焼鈍により、比較的容易にサブミクロンスケールの非常に小さな平均結晶粒径を有する完全再結晶超微細粒組織が得られた。今回の結果と同様に、加工と焼鈍のみで完全再結晶超微細粒組織を有するHEAを作製したとする報告が、これまでにいくつかなされている<sup>16,17)</sup>。HEAやMEAにおいて完全再結晶超微細粒組織が容易に得られる理由としては、次の2つが考えられる。まず、(1) HEAやMEAの粒成長速度が非常に遅く、一次再結晶完了後の組織の変化が緩やかであるという事である。例えばLiuら<sup>18)</sup>は、CoCrFeMnNi HEAに対して冷間圧延を施した後にFCC単相温度域で焼鈍を行った際の粒成長挙動を調べている。彼らの結果では、CoCrFeMnNi HEAの粒成長の活性化エネルギーは321.7 kJmol<sup>-1</sup>であり、他のFCC金属に比べて非常に粒成長が遅いことが示されている。粒成長は粒界をまたいだ原子のジャンプによって起こる<sup>19)</sup>。様々な元素が混ざり合ったHEAでは、特定の元素が粒界部に低いポテンシャルエネ

ルギーを持って位置し、粒成長を律速している可能性がある。CoCrFeMnNi HEAのサブ・システムであるMEAでも同様のことが起こっていると考えられるが、粒成長のkineticsと合金組成の関係は未だによくわかっていない。2つ目の理由として、(2) HEA, MEAは焼鈍双晶を生成しやすいという事がある。FCC単相のHEA, MEAの多くは比較的低い積層欠陥エネルギーを有するため<sup>20,21)</sup>、再結晶時に多量の焼鈍双晶を生成する傾向がある。例えばFig. 1 (a)の焼鈍双晶境界を含む場合、または含まない場合の平均結晶粒径は、それぞれ0.163  $\mu\text{m}$ 、0.590  $\mu\text{m}$ であり、焼鈍双晶の寄与が大きいことが分かる。焼鈍双晶境界の多くの部分は原子の整合性の良い $\Sigma 3$ 粒界であり、易動度が小さい。以上のような理由から、HEA, MEAにおいては加工と焼鈍といった比較的単純な加工熱処理のみでも、容易に完全再結晶超微細粒組織を得られるのだと考えられる。なお近年では、HEAの粒界に存在する微細な第二相(粒界相)により粒成長を抑制させ、超微細粒組織を安定化する試みもなされている<sup>22,23)</sup>。

様々な平均結晶粒径を有する完全再結晶MEAに対して室温で引張試験を行って得られた応力-ひずみ曲線の一例として、Fig. 2 (a)にCoCrFeNi MEAの結果を示す。平均結晶粒径が小さくなるにしたがって、降伏強度が増大した。注目すべき点として、平均結晶粒径がおよそ0.5  $\mu\text{m}$ 以下の試料において降伏点降下が生じていた。この降伏点降下は、BCC構造の炭素鋼などで知られている溶質原子による転位の固着に起因したものと異なり、組成や結晶構造を問わずにほぼあらゆる種類の超微細粒金属・合金で共通して見られる現象で

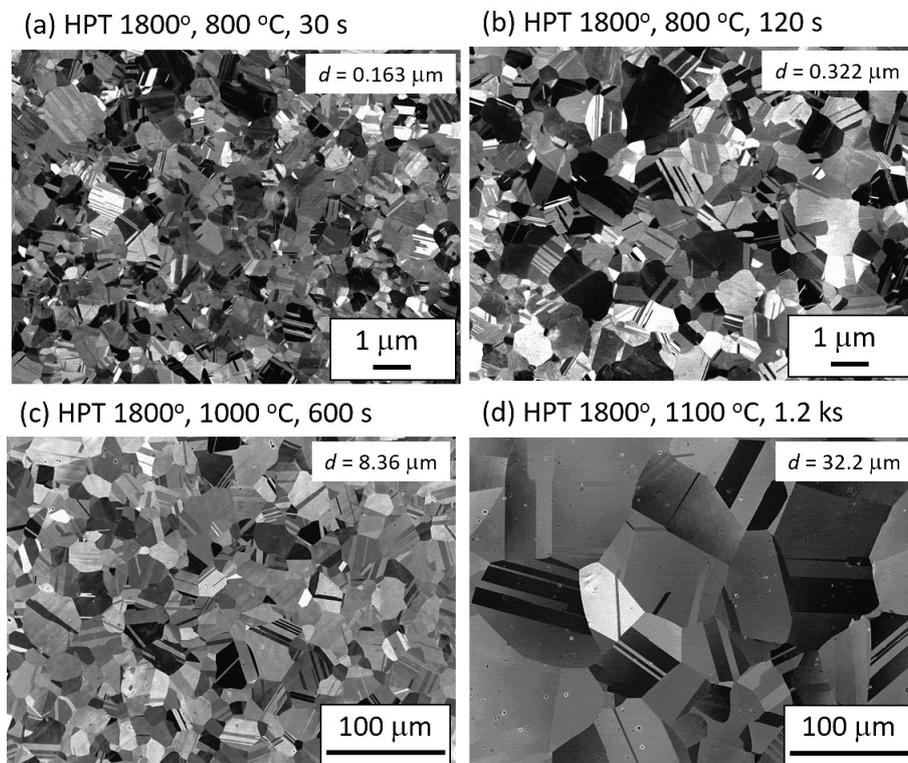


Fig. 1 Representative SEM-BSE images of the CoCrFeNi MEA heavily deformed by HPT up to 5 rotations and subsequently annealed at (a) 800°C for 30 s, (b) 800°C for 120 s, (c) 1000°C for 600 s, and (d) 1100°C for 1.2 ks<sup>4)</sup>. Mean grain sizes counting twin boundaries ( $d$ ) are indicated.

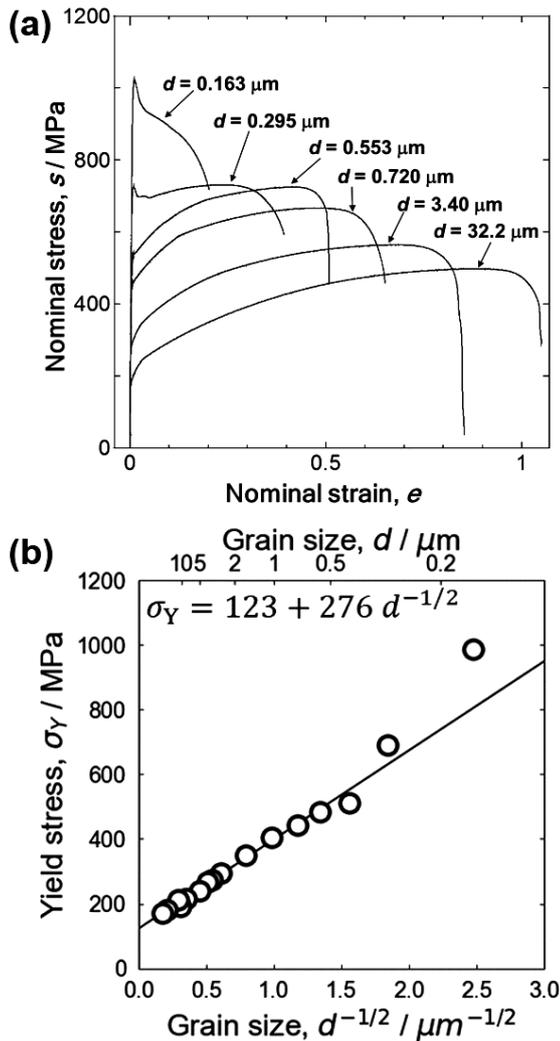


Fig. 2 (a) Engineering stress-strain curves of the CoCrFeNi MEA with various mean grain sizes, obtained by tensile tests at room temperature<sup>9)</sup>. (b) Hall-Petch relationships of the CoCrFeNi MEA<sup>9)</sup>. Solid black lines are fitting lines based on Eq. (1) in the ranges of grain size larger than 0.553  $\mu\text{m}$ . Concrete Hall-Petch equations obtained are shown in the figures.

ある<sup>24-28)</sup>。他の研究でも、FCC 単相組織を有する種々の HEA や MEA の結晶粒径を超微細化した場合に、同様の降伏点降下が起こることが確認されている<sup>3,4,16)</sup>。金属・合金の種類や結晶構造によらずに超微細粒材料が降伏点降下現象を起こす理由はまだ完全には明らかになっていないが、焼鈍された個々の超微細粒の小さな体積の中に存在する可動転位や転位源の数が大変少ないことによるものと考えられる<sup>29,30)</sup>。完全再結晶超微細粒 MEA の変形特性に関してもう一つ注目すべき点として、高い加工硬化能と優れた強度・延性バランスが挙げられる。例えば Fig. 2 (a) より、平均結晶粒径 0.295  $\mu\text{m}$  の試料においては降伏応力 720 MPa と破断伸びが 42% が得られている。多くの超微細粒金属材料 (平均粒径が 1  $\mu\text{m}$  以下) では、高い降伏強度が得られるものの、マクロ降伏後にはほとんど加工硬化しないため、早期に塑性不安定条件が達成され、引張延性 (均一伸び) が 1~2% 以下まで極端に低下するという問題点があった。しかしながら今回の結果を含む多

くの FCC 単相 HEA および MEA の場合には、サブミクロン粒径であっても降伏後に十分な加工硬化が現れ、大きな引張延性が維持される<sup>16,17)</sup> (ただし Fig. 2 (a) から分かる通り、平均粒径が 0.163  $\mu\text{m}$  まで微細化されると、塑性不安定現象が早期に発現し、引張延性は小さなものとなる)。完全再結晶超微細粒組織を有する HEA や MEA がなぜ高い加工硬化能を示すのか、そのメカニズムの詳細はまだ解明されていない。

Fig. 2 (a) の応力-ひずみ曲線から得られた降伏応力 ( $\sigma_Y$ ) (0.2% 耐力) を、平均結晶粒径 ( $d$ ) の  $-1/2$  乗の関数としてプロットしたものを Fig. 2 (b) に示す。一般的に、多結晶体の平均結晶粒径 ( $d$ ) と降伏強度 ( $\sigma_Y$ ) の間には以下の関係が成り立つ。

$$\sigma_Y = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (1)$$

これは Hall-Petch 関係<sup>31,32)</sup> と呼ばれる。 $\sigma_0$  は摩擦応力と呼ばれ、平均結晶粒径が無限大の場合の材料の降伏強度に相当する。FCC 金属の場合は  $\sigma_0$  を Taylor 因子で割ることによって、単結晶における臨界分解せん断応力と同等の値が得られるため、 $\sigma_0$  は転位が結晶格子中を運動する際の抵抗力として物理的に解釈することが出来る。 $k$  は Hall-Petch 定数と呼ばれ、転位が粒界に堆積 (pile-up) し、先頭転位にかかる応力集中によって隣接粒の転位すべりが活性化されマクロな降伏が起こると考えた場合の臨界応力や、材料の弾性定数等と相関があると考えられている<sup>33)</sup>。降伏点降下が生じなかった平均結晶粒径 ( $d > 0.553 \mu\text{m}$ ) の試料のデータ点に対して、式 (1) を用いてフィッティングを行った結果を、Fig. 2 (b) において黒の実線で表している。粗大粒領域においては、式 (1) がよく成り立っている。一方、降伏点降下がみられる超微細粒域においては、降伏強度が式 (1) の値 (黒の実線) を上回っている。これは extra-hardening と呼ばれており、降伏点降下とともに多くの超微細粒金属材料で見られる現象である<sup>3,4,27,34,35)</sup>。extra-hardening 現象が起きる理由として、超微細結晶粒内の転位源の枯渇や粒界からの転位放出などが議論されているが<sup>34,36-39)</sup>、詳細なメカニズムは完全には明らかになっていない。

次に摩擦応力 ( $\sigma_0$ ) に注目する。実験的に得られた Hall-Petch 関係の切片から決定された種々の HEA<sup>40)</sup>、MEA<sup>3,4)</sup> 及び純 Ni<sup>41)</sup> の摩擦応力をヤング率 ( $E$ ) で規格化した値を、Fig. 3 に示す。純 Ni の摩擦応力が最も低く、CoCrNi や Co<sub>20</sub>(CrNi)<sub>80</sub> は純 Ni の 10 倍以上の摩擦応力を有していることが分かる。一般的に FCC 構造を有する純金属ではパイエルス応力が低く、摩擦応力は小さな値となる<sup>42)</sup>。これら純金属に合金元素が添加された場合には、溶質原子の周辺に寸法のミスフィット (格子ひずみ) が生じる。このミスフィットは、転位の弾性場と相互作用することで固溶強化をもたらすことが古くから知られている。Fleischer<sup>43,44)</sup> や Labusch<sup>45,46)</sup> らは固溶強化の理論モデルを提唱し、希薄合金においては提案されたモデルがよく成り立つという実験結果が得られている。一方、HEA や MEA のような多元系高濃度固溶体中では、様々な大きさの元素が高濃度で混ざり合っており、Fig. 4 に模式的に示すように、結晶格子が大きくひずんでいると考えられる。

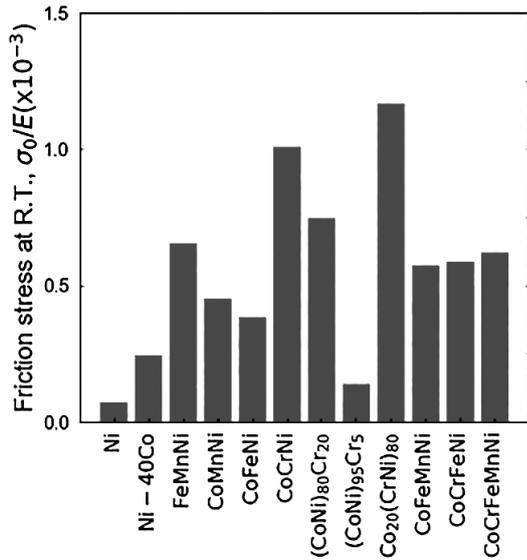


Fig. 3 Friction stresses ( $\sigma_0$ ) of various alloys at room temperature (R. T.) normalized by Young's modulus ( $E$ ) to eliminate the effect of elastic constraints. The values of friction stress were obtained from Hall-Petch relationships of pure Ni<sup>41)</sup>, CoCrFeMnNi HEA<sup>40)</sup>, and various MEAs<sup>3,4)</sup>.

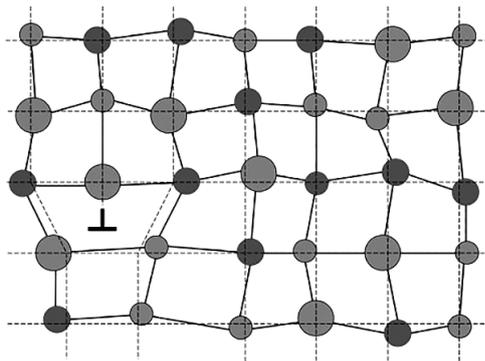


Fig. 4 Schematic illustration showing a locally-distorted lattice in a multicomponent solid solution alloy with a dislocation<sup>3)</sup>. The lattice expressed by dotted lines indicates the average lattice determined by the mean lattice constant and crystal structure.

これは severe lattice distortion と呼ばれ、原子レベルの不揃いに起因して HEA が示す重要な特徴の一つと考えられている<sup>2)</sup>。最近では Oh<sup>47)</sup> が、HEA、MEA の格子ひずみと構成元素の電気陰性度の間に強い相関があるという重要な研究結果を報告している。しかし、こうした大きな格子ひずみ (severe lattice distortion) と HEA、MEA の強度の関係は、これまで定性的にしか語られてこなかった。Wu<sup>11)</sup> は、種々の HEA および MEA に対して溶質と溶媒を適当に決め、Labusch モデルをもとにそれらの強度を見積もった。モデルから得られた強度値を彼らの実験値と比較すると、大まかには相関があるものの、モデル計算と実験との間で傾向に大きな差が見られた。つまり、HEA や MEA に対して従来の固溶強化理論を当てはめることはできず、別の新たな理論モデルが必要となる。

HEA、MEA に適用可能な強化理論モデルが近年いくつか提唱されている。その中でも実験データと良い一致を示すも

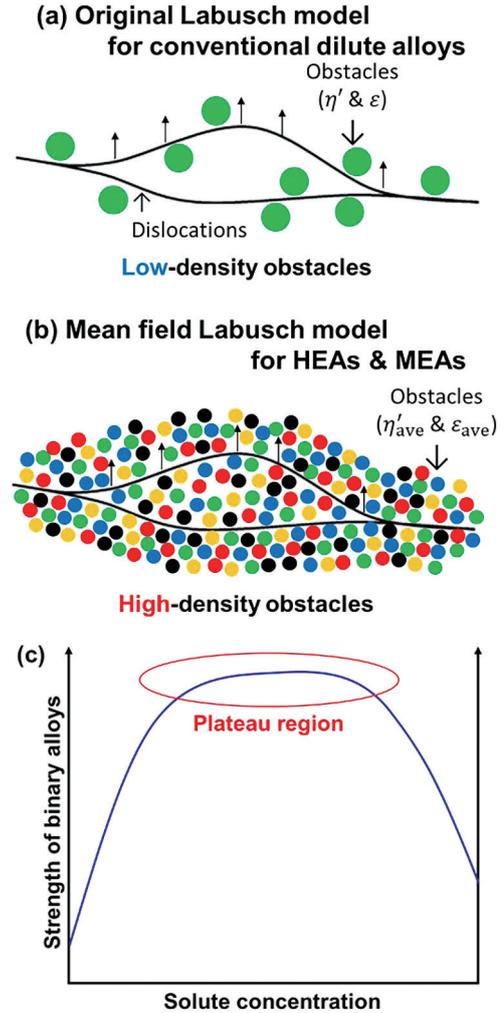


Fig. 5 Schematic illustrations showing distributions of obstacles around a dislocation on a slip plane in (a) conventional dilute systems and (b) high-alloy systems such as HEAs and MEAs, respectively. (c) Schematic relationship between the strength of an isomorphous system and solute concentration<sup>4)</sup>.

のとして、Varvenne, Curtin らのモデル<sup>48-50)</sup> や、Toda-Caraballo らのモデル<sup>51,52)</sup> がある。本質的に両者は等価な理論モデルであり、どちらも共通して Labusch モデルをもとに考えられている。本稿では、扱いが容易な後者のモデルを主に用いて、Fig. 3 に示した摩擦応力と合金組成の関係を考察する。Labusch は、0 K において合金中の転位は複数の障害物 (溶質原子のミスフィット) から同時に弱いピン止め力を受けながら運動する (Fig. 5 (a)) と考え、希薄合金における転位すべりの臨界せん断応力 ( $\tau(0\text{ K})$ ) が以下の式で表せることを理論的に示した<sup>45)</sup>。

$$\frac{\tau(0\text{K})}{G} \propto (\eta^2 + a^2 \varepsilon^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{2}{3}} \quad (2)$$

ここで、 $G$  は合金のせん断弾性定数、 $\eta$  は弾性定数ミスフィット、 $\varepsilon$  は原子サイズミスフィットである。 $\rho$  は転位のすべり面近傍における障害物の密度を表し、希薄系では溶質濃度と等しい値を仮定すると、実験により得られる強度をよ

く説明できることが知られている。αは定数であり、Labuschはα=16を仮定した。多くのFCC金属の場合、 $|\eta| \ll |ae|$ であるため<sup>44)</sup>、弾性定数ミスフィットの効果は無視できる。式(2)は、合金系によっては溶質濃度10 at.%程度までは成り立つが、一般的には溶質濃度が高くなると成り立たなくなる。ここでFig. 5 (c)のように、仮想的な2元系全率固溶体合金の強度と溶質濃度の関係を考える。溶質濃度が等原子量程度になると、溶質と溶媒の区別は困難となり、合金の強度が溶質濃度(障害物密度)に依存しなくなると考えられる。つまり、等原子量合金においては、ρは一定値をとると考えることができる。次に、HEA, MEAの場合を考える。HEA, MEAにおいては、ほぼ等原子量で合金元素が混ざり合っているため、転位は様々な強さの障害物が高密度に敷き詰められた環境下で運動することになる(Fig. 5 (b))。これを平均的な強さの障害物が同じ密度で敷き詰められた「平均場」として考えることにする。また、二元系の場合と同様に、等原子量付近の組成ではρは一定値となると仮定する。以上から、HEAやMEAにおいては、式(2)を次のように書き換えることができる<sup>4)</sup>。

$$\frac{\tau(0K)}{G} \propto \epsilon_{ave}^{\frac{4}{3}} \quad (3)$$

ここで $\epsilon_{ave}$ は、原子サイズミスフィット( $\epsilon$ )の平均値を表す。Wuら<sup>10)</sup>は、種々のHEA, MEAの降伏強度の温度依存性を既に報告している。よって本研究では、彼らの結果をもとに、Fig. 3の摩擦応力の値を0 Kまで外挿した後、ランダムな方位分布の場合のTaylor因子(=3.06)で割ることによって、0 Kにおける臨界せん断応力( $\tau(0 K)$ )を決定した。次に問題となるのは $\epsilon_{ave}$ を求める方法である。Toda-Caraballoら<sup>51)</sup>は、平均原子サイズミスフィット( $\epsilon_{ave}$ )を求めるための簡便なモデルを考案している。彼らのモデルによれば、合金の平均格子定数( $a$ )は次の式で推定することが出来る。

$$a = f \sum_{ij} \frac{s_{ii}^2 K_i x_i + s_{jj}^2 K_j x_j}{s_{ii} K_i x_i + s_{jj} K_j x_j} x_i x_j \quad (4)$$

ここで $s_{ii}$ ,  $K_i$ ,  $x_i$ はそれぞれある元素種 $i$ の原子半径, 体積弾性率, 濃度(at.%)を表す。 $f$ は定数であり、FCC構造の場合は $f = \sqrt{2}$ である。本研究では、原子半径として各元素の金属結合長を用いた<sup>53)</sup>。なお、式(4)によって求められた平均格子定数は、第一原理計算や実験により求められた格子定数とよく一致することが確認されている<sup>4,51)</sup>。 $\epsilon$ の平均値である平均原子サイズミスフィット( $\epsilon_{ave}$ )は、次の式で求められる。

$$\epsilon_{ave} = \sum_{ij} \left| \frac{1}{a} \frac{da}{dx_j} \right| x_i x_j \quad (5)$$

本研究では、式(3)における $\epsilon_{ave}$ として、式(5)によって求められた値を使用した。

Fig. 6に、0 Kに外挿された種々の合金の強度とToda-Caraballoモデルより求めた平均原子サイズミスフィットの関係を示

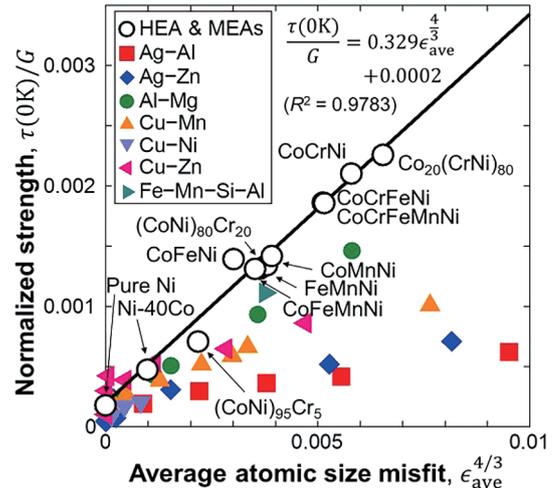


Fig. 6 Relationship between the average atomic size misfit parameter calculated by the use of Toda-Caraballo model and the strength (the friction stress at 0 K divided by Taylor factor for FCC with random texture) normalized by shear modulus ( $G$ ) of various HEA and MEAs<sup>4)</sup>. The solid black line is a fitting line determined based on the mean field Labusch model (Eq. (3)). The data of various dilute alloys (Ag-Al, Ag-Zn, Al-Mg, Cu-Mn, Cu-Ni, Cu-Zn)<sup>54,55)</sup> and Fe-Mn-Si-Al TWIP steel<sup>56)</sup> obtained from previous literature are also plotted in the figure.

す。白抜き点で表されるHEAおよびMEAのデータ点は、黒の実線で示される平均場Labuschモデルと良い一致を示している。つまり、これらのHEAおよびMEAにおいては、大きな格子ひずみ(severe lattice distortion)が、合金の強化(降伏応力)を支配的に決定しているといえる。一方、Fig. 6にはその他の希薄FCC合金のデータ点<sup>54,56)</sup>もプロットしているが、希薄合金の平均原子サイズミスフィット( $\epsilon_{ave}$ )が、HEAおよびMEAと同程度の値を示すことが分かる。CoCrFeMnNi HEAおよびそのサブ・システムMEA中の構成元素の原子サイズ差がせいぜい2~3%程度であるのに対して、例えばAl-Mgにおいては二つの元素の原子サイズ差は12%もある。しかし、希薄合金では溶質濃度が小さいため、原子サイズミスフィットの平均値はHEAやMEAと同程度の値になる。ここで注目すべき点として、同じ平均原子サイズミスフィットの値の合金の強度を比較するとHEAおよびMEAが希薄合金よりも高い値を示している事が挙げられる。この原因としては、(1)転位芯の構造の影響<sup>48)</sup>、(2)転位芯近傍における固溶元素との相互作用<sup>57)</sup>、(3)転位の線張力の温度依存性の影響<sup>49)</sup>、(4)元素間の化学的相互作用<sup>4)</sup>などが考えられる。我々は、HEAやMEAにおいては、(4)に示す元素間の化学的相互作用が重要な役割を果たすのではないかと考えている<sup>4)</sup>。一般的にほとんどの固溶体の結晶格子において、各格子点での元素の配置は完全にランダムではない。これは元素間の化学的相互作用によって、ある特定の元素ペア間には引力がはたいたり、斥力がはたいたりすることで、ランダム固溶体からのずれが生じるためである。この現象はShort-Range Ordering (SRO)と呼ばれる。一部のHEAおよびMEAについてもSROが生じていることが、

計算<sup>58,59)</sup>と実験<sup>60)</sup>から示されている。SROは合金の強度にも影響を及ぼすことが知られている<sup>61)</sup>。今、固溶体の中でSROの状態にある領域を転位が通過する場合を考える。転位が通過することでSRO状態の領域はBurgersベクトルの長さ分だけせん断され、エネルギー的に安定な原子配置(SRO)が壊される。つまり、転位の通過に伴ってその部分のポテンシャルエネルギー変化が生じるため、転位の運動に対する抵抗力が生じる。希薄合金においては、結晶格子のほとんどが溶媒原子で構成されているため、SROが材料全体の強度に寄与するのは、元素間の化学的相互作用が強い場合に限られる。一方、HEAやMEAにおいては、結晶格子中で様々な元素が常に隣り合っている状態にあり、例え元素間の化学的相互作用が弱い場合であっても、合金の強度への寄与が希薄合金よりも大きくなる可能性がある。以上のような実験結果と考察から、HEAおよびMEAが示す高い摩擦応力は、それらの本質的特徴である原子レベルの不均一性を強く反映した重要な物理量であると考えられる。

### 3 おわりに

本稿では、これまでに筆者らが行ってきた、完全再結晶超微細粒組織を有するHEAおよびMEAの作製とその力学特性に関する研究成果を紹介した。CoCrFeMnNi HEAおよびそのサブ・システムにあたるMEAに巨大ひずみ加工と焼鈍を施すことで、平均粒径1 μm以下の完全再結晶超微細粒材を作製することができ、その力学特性の平均結晶粒径依存性と組成依存性を調べた。HEA、MEAにおいては、通常の圧延プロセスによる強加工と焼鈍といった単純な加工熱処理工程によって、完全再結晶超微細粒組織が容易に得られることが分かった。また、完全再結晶超微細粒組織を有するHEA、MEAは、超微細粒金属の特徴である降伏点降下やextra-hardening現象を示した。多くの完全再結晶超微細粒MEAが、従来の超微細粒金属と比べて高い加工硬化能を有し、優れた強度・延性バランスを示すことが明らかとなった。また、HEAおよびMEAが示す高い摩擦応力は、多元系高濃度固溶体の本質的な特徴である原子レベルの不均一性を反映した重要な物理量であると考えられる。

このように、HEAおよびMEAは、従来の金属材料とは異なる数多くの興味深い力学特性を示すことが明らかになってきている。一方、これまでに行われてきた多くの先行研究においては、FCC構造を有するHEAやMEAの多くが示す高い強度や加工硬化能は、積層欠陥エネルギーの低い従来の希薄合金や先進高強度鋼と同様に、転位<sup>62)</sup>、変形双晶<sup>21)</sup>、変形誘起マルテンサイト<sup>63)</sup>などの相互作用によるものとして済まされている場合が多い。しかしながら、変形メカニズムとHEAやMEAが有する原子レベルの不均一性がどのように関係しているかという本質的な点は、難しい問題でもあり、未だに十分には明らかになっていない。しかしそれらの関係が明らかとなれば、新しい概念の合金系である多元系高濃度合金において力学特性を向上させるための新たな材料設計指針が生まれる可能性がある。また、金属材料の変形メカニズム

は、力学特性のみならず、回復、再結晶といった加工熱処理プロセス時のナノ・マイクロ組織形成にも大きな影響を与える。今後、HEAやMEAの変形挙動に関する詳細な研究が行われることで、金属材料学研究に新たな展開がもたらされることが期待される。

本稿で紹介した研究は、日本学術振興会科学研究費補助金・新学術領域「ハイエントロピー合金」(科研費番号: 18H05455)、特別研究員奨励費(科研費番号: 18J20766)、および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(ESISM)の援助により行われました。ここに謝意を表します。また、スイス連邦工科大学ローザンヌ校のWilliam A. Curtin教授には、HEA、MEAの摩擦応力の組成依存性に関する研究について、議論を行うとともに多くの助言をいただきました。心より感謝申し上げます。

### 文 献

- 1) B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, A. J. B. Vincent: *Mater. Sci. Eng. A*, **375-377** (2004) 213-218.
- 2) J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chang: *Adv. Eng. Mater.*, **6** (2004) 299-303.
- 3) S. Yoshida, T. Bhattacharjee, Y. Bai, N. Tsuji: *Scr. Mater.*, **134** (2017) 33-36.
- 4) S. Yoshida, T. Ikeuchi, T. Bhattacharjee, Y. Bai, A. Shibata, N. Tsuji: *Acta Mater.*, **171** (2019) 201-215.
- 5) B. Gludovatz, A. Hohenwarter, D. Catoor, E. H. Chang, E. P. George, R. O. Ritchie: *Science*, **345** (2014) 1153-1158.
- 6) M.-H. Tsai, J.-W. Yeh: *Mater. Res. Lett.*, **2** (2014) 107-123.
- 7) D. B. Miracle, O. N. Senkov: *Acta Mater.*, **122** (2017) 448-511.
- 8) E. P. George, D. Raabe, R. O. Ritchie: *Nat. Rev. Mater.*, **4** (2019) 515-534.
- 9) Z. Wu, H. Bei, F. Otto, G. M. M. Pharr, E. P. P. George: *Intermetallics*, **46** (2014) 131-140.
- 10) Z. Wu, H. Bei, G. M. Pharr, E. P. George: *Acta Mater.*, **81** (2014) 428-441.
- 11) Z. Wu, Y. Gao, H. Bei: *Acta Mater.*, **120** (2016) 108-119.
- 12) B. Gludovatz, A. Hohenwarter, K. V. S. Thurston, H. Bei, Z. Wu, E. P. George, R. O. Ritchie: *Nat. Commun.*, **7** (2016) 10602.
- 13) T. Omori, J. Sato, K. Shinagawa, I. Ohnuma, K. Oikawa, R. Kainuma, K. Ishida: *J. Phase Equilibria Diffus.*, **35** (2014) 178-185.
- 14) R. Z. Valiev, N. A. Krasilnikov, N. K. Tsenev: *Mater. Sci. Eng. A*, **137** (1991) 35-40.
- 15) H. Schreier, J.-J. Orteu, M. A. Sutton: *Image Correlation for Shape, Motion and Deformation Measurements*, Springer US, Boston, MA, 2009.
- 16) S. J. Sun, Y. Z. Tian, H. R. Lin, X. G. Dong, Y. H. Wang, Z. J. Zhang, Z. F. Zhang: *Mater. Des.*, **133** (2017) 122-127.

- 17) S. J. Sun, Y. Z. Tian, H. R. Lin, H. J. Yang, X. G. Dong, Y. H. Wang, Z. F. Zhang: *Mater. Sci. Eng. A*, **712** (2018) 603-607.
- 18) W. H. Liu, Y. Wu, J. Y. He, T. G. Nieh, Z. P. Lu: *Scr. Mater.*, **68** (2013) 526-529.
- 19) A. D. Rollett, G. S. Rohrer, F. J. Humphreys: *Recrystallization and Related Annealing Phenomena.*, 3rd Edition, Elsevier, 2017.
- 20) N. L. Okamoto, S. Fujimoto, Y. Kambara, M. Kawamura, Z. M. T. Chen, H. Matsunoshita, K. Tanaka, H. Inui, E. P. George: *Sci. Rep.*, **6** (2016) 35863.
- 21) G. Laplanche, A. Kostka, C. Reinhart, J. Hunfeld, G. Eggeler, E. P. George: *Acta Mater.*, **128** (2017) 292-303.
- 22) N. Zhou, T. Hu, J. Huang, J. Luo: *Scr. Mater.*, **124** (2016) 160-163.
- 23) N. Zhou, T. Hu, J. Luo: *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **20** (2016) 268-277.
- 24) N. Tsuji: *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **7** (2007) 3765-3770.
- 25) N. Tsuji, Y. Ito, Y. Saito, Y. Minamino: *Scr. Mater.*, **47** (2002) 893-899.
- 26) Y. Z. Tian, S. Gao, L. J. Zhao, S. Lu, R. Pippin, Z. F. Zhang, N. Tsuji: *Scr. Mater.*, **142** (2018) 88-91.
- 27) S. Gao, M. Chen, S. Chen, N. Kamikawa, A. Shibata, N. Tsuji: *Mater. Trans.*, **55** (2014) 73-77.
- 28) R. Saha, R. Ueji, N. Tsuji: *Scr. Mater.*, **68** (2013) 813-816.
- 29) R. Zheng, T. Bhattacharjee, S. Gao, W. Gong, A. Shibata, T. Sasaki, K. Hono, N. Tsuji: *Sci. Rep.*, **9** (2019) 11702.
- 30) N. Tsuji, S. Ogata, H. Inui, I. Tanaka, K. Kishida, S. Gao, W. Mao, Y. Bai, R. Zheng, J-P. Du: *Scripta Mater.* (2020), in press.
- 31) E. O. Hall: *Proc. Phys. Soc. Sect. B*, **64** (1951) 747.
- 32) N. J. Petch: *J. Iron Steel Inst.*, **174** (1953) 25-28.
- 33) S. D. Antolovich, R. W. Armstrong: *Prog. Mater. Sci.*, **59** (2014) 1-160.
- 34) N. Kamikawa, X. Huang, N. Tsuji, N. Hansen: *Acta Mater.*, **57** (2009) 4198-4208.
- 35) S. Khamsuk, N. Park, S. Gao, D. Terada, H. Adachi, N. Tsuji: *Mater. Trans.*, **55** (2014) 106-113.
- 36) X. Huang, N. Hansen, N. Tsuji: *Science*, **312** (2006) 249-251.
- 37) T. Shimokawa, T. Kinari, S. Shintaku: *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, **75** (2007) 1-11.
- 38) T. Shimokawa: *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, **82** (2010) 1-13.
- 39) M. A. Tschopp, D. L. McDowell: *Scr. Mater.*, **58** (2008) 299-302.
- 40) F. Otto, A. Dlouh, C. Somsen, H. Bei, G. Eggeler, E. P. George: *Acta Mater.*, **61** (2013) 5743-5755.
- 41) C. Keller, E. Hug: *Mater. Lett.*, **62** (2008) 1718-1720.
- 42) A. S. Argon: *Strengthening Mechanisms in Crystal Plasticity*, Oxford University Press, Oxford, UK, 2008.
- 43) R. Fleischer: *Acta Metall.*, **11** (1963) 203-209.
- 44) R. L. Fleischer: *Acta Metall.*, **10** (1962) 835-842.
- 45) Labusch. R: *Phys. Status Solidi*, **41** (1970) 659-669.
- 46) R. Labusch: *Acta Metall.*, **20** (1972) 917-927.
- 47) H. S. Oh, S. J. Kim, K. Odbadrakh, W. H. Ryu, K. N. Yoon, S. Mu, F. Körmann, Y. Ikeda, C. C. Tasan, D. Raabe, T. Egami, E. S. Park: *Nat. Commun.*, **10** (2019) 2090.
- 48) C. Varvenne, A. Luque, W. A. Curtin: *Acta Mater.*, **118** (2016) 164-176.
- 49) C. Varvenne, G. P. M. Leyson, M. Ghazisaeidi, W. A. Curtin: *Acta Mater.*, **124** (2017) 660-683.
- 50) C. R. LaRosa, M. Shih, C. Varvenne, M. Ghazisaeidi: *Mater. Charact.*, **151** (2019) 310-317.
- 51) I. Toda-Caraballo, J. S. Wrobel, S. L. Dudarev, D. Nguyen-Manh, P. E. J. Rivera-Diaz-Del-Castillo: *Acta Mater.*, **97** (2015) 156-169.
- 52) I. Toda-Caraballo: *Scr. Mater.*, **127** (2017) 113-117.
- 53) N. Greenwood, N. A. Earnshaw: *Chemistry of the Elements*, Second Edi, Elsevier, Oxford, UK, 1997.
- 54) M. Z. Butt, P. Feltham: *J. Mater. Sci.*, **28** (1993) 2557-2576.
- 55) M. Z. Butt, P. Feltham, I. M. Ghauri: *J. Mater. Sci.*, **21** (1986) 2664-2666.
- 56) O. Grässel, L. Krüger, G. Frommeyer, L. W. Meyer: *Int. J. Plast.*, **16** (2000) 1391-1409.
- 57) A. Tehrani, B. Yin, W. A. Curtin: *Acta Mater.*, **151** (2018) 56-66.
- 58) K. Yuge, S. Ohta: *J. Phys. Soc. Japan*, **88** (2018) 054803.
- 59) K. Yuge, S. Ohta: *J. Phys. Soc. Japan*, **88** (2019) 044803.
- 60) F. X. Zhang, S. Zhao, K. Jin, H. Xue, G. Velisa, H. Bei, R. Huang, J. Y. P. Ko, D. C. Pagan, J. C. Neuefeind, W. J. Weber, Y. Zhang: *Phys. Rev. Lett.*, **118** (2017) 1-6.
- 61) L. Zhang, Y. Xiang, J. Han, D. J. Srolovitz: *Acta Mater.*, **166** (2019) 424-434.
- 62) G. Laplanche, A. Kostka, O. M. Horst, G. Eggeler, E. P. George: *Acta Mater.*, **118** (2016) 152-163.
- 63) Z. Li, K. G. Pradeep, Y. Deng, D. Raabe, C. C. Tasan: *Nature*, **534** (2016) 227-230.