

## Fe-Al-Co-Cr-Ni-Cu 高エントロピー合金のマルチスケール高温ひずみ分布計測

東京理科大学 工学部 機械工学科 講師 井上 遼

### 1. 研究の背景

Fe-Al-Co-Cr-Ni-Cu 高エントロピー合金はこれまでの鉄系合金にない次元で強度と延性を両立した新たな材料として知られ、高温構造部材への応用が期待されている。これまで、ナノ・原子レベルでの構造解析など材料組織学を中心に開発が先行している現状だが、今後の材料開発の指針を導くには、高温での強度・延性の両立機構を解明することが重要である。結晶粒や粒界のオーダーで生じる局所的な変形分布が材料全体の破壊を支配するが、接触型の伸び計による材料全体の平均伸びを計測する従来の手法が用いられており、局所的な変形分布を定量的に計測し、巨視的な材料の破壊と関連づけることは困難である。

試験片表面にスペckルパターンを施した変形前後の材料表面を光学顕微鏡(または電子顕微鏡)観察し、得られたデジタル画像中の単位ユニットの移動量から変形分布を求める DIC 法が利用され始めている。研究者は特に 1000°C を超える環境での変形計測技術開発に取り組んできた。また、本年 4 月より新たに研究室を主宰し、高エントロピー合金をはじめとする耐熱材料の研究開発に取り組む過程で、これまで培った技術を「10 $\mu$ m 程度~mm オーダーで生じるひずみをシームレスに三次元で計測できるよう拡張」すれば、6 種類の金属元素から成る結晶組織に起因する局所的な変形挙動の定量的理解につながり、これまで困難であった巨視的な変形及び特性と局所的な変形分布をリンクすることが可能になり、現在現象論に過ぎない強度・延性を両立機構の重要因子を抽出し、今後の材料設計の指針として利用できるのではないかと考えた。

本研究では 2 台のカメラで同時に①ステレオ撮影することによって三次元表面変形分布計測を実現する。さらに、光と表面に塗布するランダムパターンの相互作用を利用することで②ランダムパターンを作製し、異なる波長の光源と波長感度特性の異なる CCD カメラを設置し、スケールの異なるスペckルパターンのデジタル画像を得る。その像を画像相関法によって解析すればマイクロ-マクロ両面での変形が同時計測できる。このシステムを構築することを目的とした。このシステムを既存の熱機械疲労試験機に実装できれば、800°C での高温三次元マルチスケールひずみ分布計測を実現できる。結晶方位・SEM(TEM)観察等の材料組織学に基づく知見とひずみ分布計測から得られたマイクロな局所ひずみ集中や損傷の発生の情報を元に、強度と靱性両立機構について考察することが可能となる。

## 2. 研究成果

### 2.1 ハイエントロピー合金の作成と評価

本研究では Al, Co, Cr, Cu, Fe, Ni の 6 種類の金属を Ar 雰囲気下でアーク溶解によって作製した。原料比を調整し、Al の組成比の異なる ( $x=0.3, 1.0, 3.0$ ) 3 種類の試験片を作製した。光学顕微鏡で観察した結果を Fig. 1 に示す。合金作製時には銅ハースに冷却水が流れており、冷却速度の相違によって上部、中部、下部の 3 種類に内部構造を Fig. 1 左図のように分類できる。

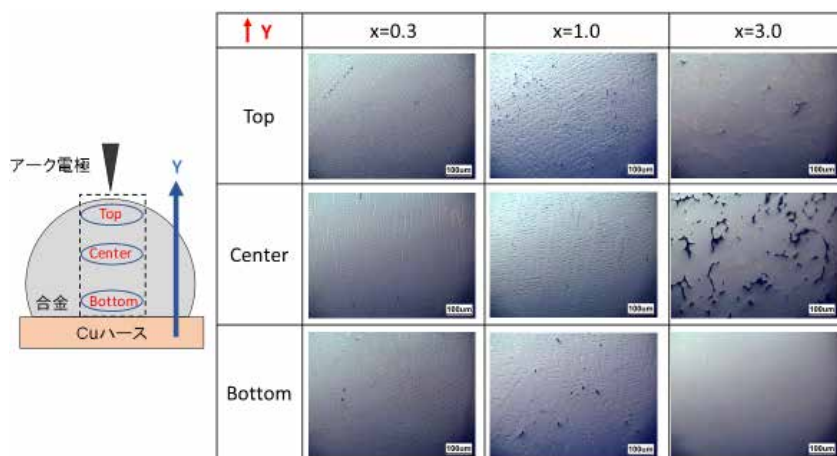


Fig. 1 Optical Macrographs of Al-Co-Cu-Fe-Ni-Cr high entropy alloys with different atomic composition

上部は緻密な織目状の構造、中部はコントラストの異なる縦長の相、下部は中部のコントラストがより顕著になり白い粒のような相が浮かび上がっている。これらより同一材料でも合金内部の場所によって構造に差が生じていることを確認できる。Fig. 2 に作製した HEA の断面の SEM 画像および元素分析の結果を代表的な  $x=0.3$  のみ示す。SEM で観察したものには明るい樹状突起が見られた。この SEM 画像から EDS を用いて元素分析によるマッピングを行うと、明るいコントラストを有する箇所は Cu の偏析であることがわかる。同様の結果が  $x=1.0, x=3.0$  でも確認された。銅の偏析 (Cu-rich 相) はアーク溶解時の急冷による影響と考えられ、機械的性質に影響を及ぼすものと推測される。

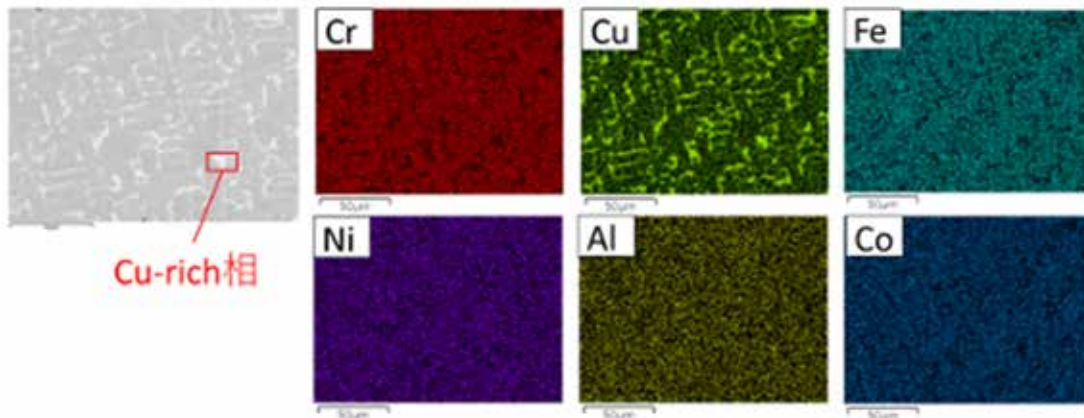


Fig. 2 SEM images and distribution of each elements obtained by EDS

Fig. 3 に 3 種類の HEA の XRD 解析の結果と合金を構成する 6 つの元素についての回折ピークを示す。図の赤矢印は作成した合金と含有元素のピークとの一致が見られるものである。Al の含有量が増加することで FCC から BCC の結晶構造へ遷移していることがわかる。FCC 構造を持つ Al の増加で合金が FCC から BCC 構造へ変化した要因は、Al の原子サイズが大きいため格子歪みを生み、充填率の高い FCC 構造ではエネルギーが不安定となってしまふことに起因する。つまり、充填率の低い BCC 構造へ遷移することで格子歪みエネルギーが緩和され、より大きな原子を収容可能となるためである。

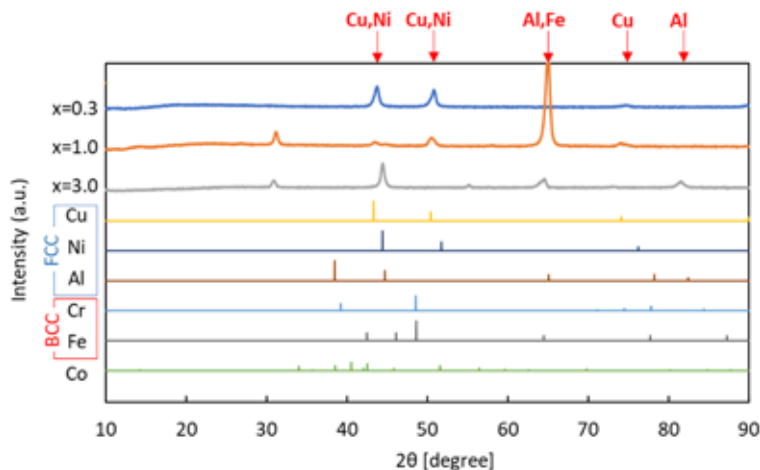


Fig. 3 XRD profiles of  $\text{Al}_x\text{CoCrFeCuNi}$  with different Al content

Fig. 4 に引張試験から得られた公称応力-公称ひずみ曲線を示す。 $x=0.3$  は高い引張強度や加工硬化を示し、硬く粘り強い延性材料であることがわかる。これは Al 含有量が少ないうちは固溶体を形成し延性に富み、FCC である Cu-rich 相が多かったことなどが考えら

れる。 $x=1.0$  については降伏応力に達することなく、弾性域で破断し硬く脆い脆性材料であることがわかる。原因として BCC 構造の増加や金属間化合物の生成によって靱性が低下したことによると考えられる。 $x=3.0$  については  $x=1.0$  で確認された脆性がより顕著に見られる。これは Al の増加による BCC 構造の増加が挙げられ、欠陥量も多く低強度となったと考えられる。 $x=0.3$ ,  $x=1.0$  で行った試験において、大きくばらつきが現れている。これはアーク溶解時に急冷された試料下部と徐冷された試料上部で違いが現れたと考えられる。

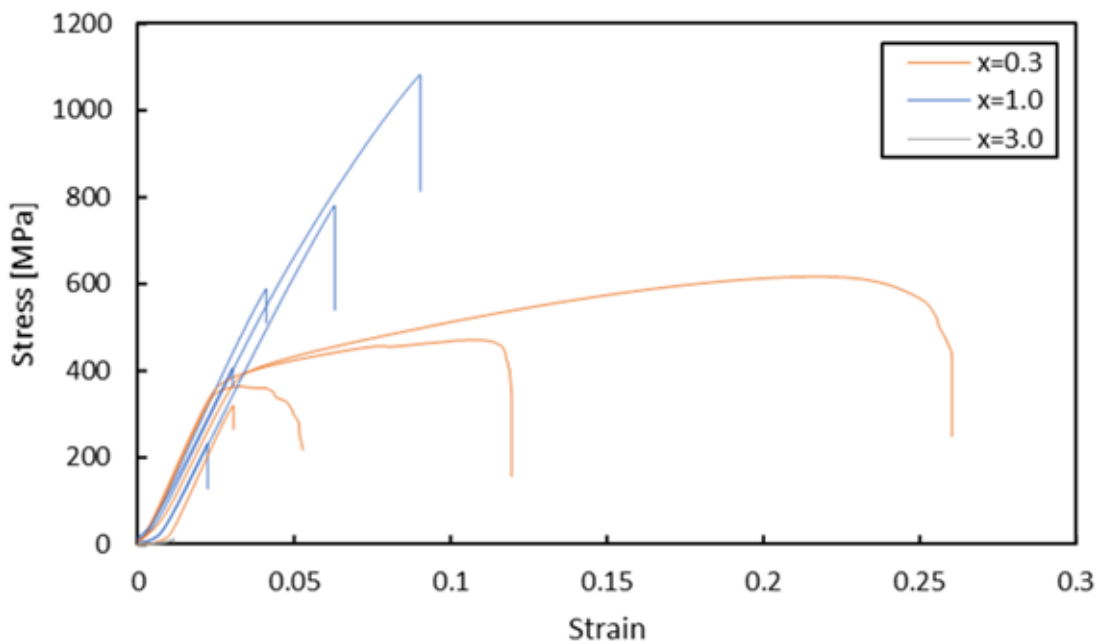


Fig. 4 Stress-strain curves of three kinds of HEAs

Fig. 5 に EBSD 解析の結果を示す。解析の都合上 Fig. 1 の Y 軸を反時計回りに  $90^\circ$  回転させた方向に試料を設置した。上部の粒径は大きく、中部は結晶粒界が存在し、下部になるにつれて細かくなっている。これは、急冷によって合金下部は粒径の微細化が進んでいたことを示している。ただし、 $1000^\circ\text{C}$  を超える高温からの急冷であったため、焼き入れたままの状態に近いと考えられ、機械的性質は脆くなっている。これは、引張試験において合金上部に比べ下部が脆くなったことに対応し、同一材料でも試験結果に相違が生じたのは、組織不均一性に起因することがわかった。

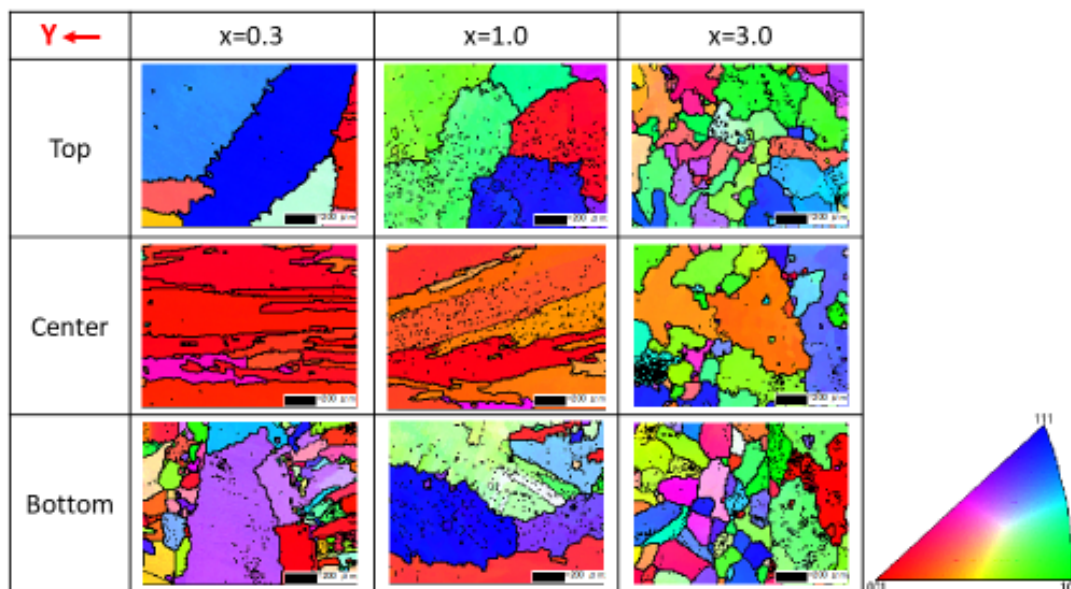


Fig. 5 Inverse pole figure seen from high entropy alloy

## 2.2 マルチスケール計測装置の開発

本研究で試作した計測機構を Fig. 6 に示す。計測システムは赤外線加熱装置、紫外光照明、バンドパスフィルタ（紫外透過）、CCD カメラ、レンズ、空気圧縮機、2 軸自動制御ステージで構成されている。プランクの法則より、高温に加熱された試料から発生するふく射がカメラに入射することで試料表面画像の輝度値分布が変化し、コントラスト比を保持することが困難となる。本研究では、光学フィルタを用いることで紫外光を透過させ試料に照射する。さらに中心波長 330 nm、半値全幅 10 nm において透過率が約 85.0 %

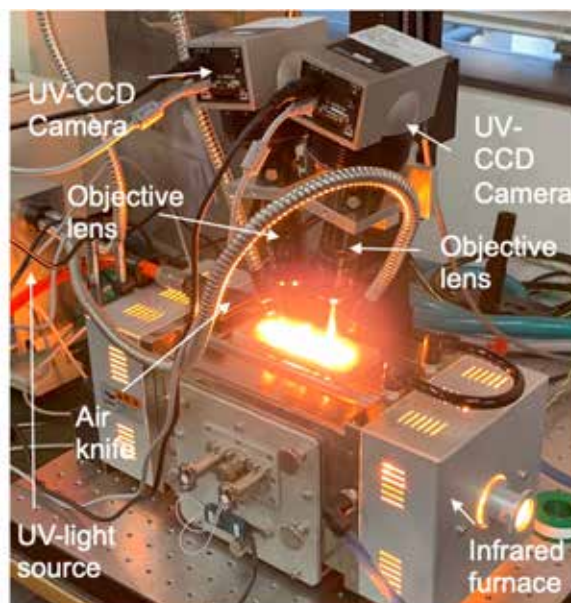


Fig. 6 Photograph of the proposed UV-stereo vision system

のバンドパスフィルタをレンズと CCD カメラ間に設置することで、物体から発生するふく射と加熱装置の赤外線が除去され、紫外光のみカメラに入射できる。なお、照明はフィルタにより波長を変えることができる。対物レンズには焦点距離 90 mm, F 値 4, 倍率 0.5X~2.0X, 開口数 0.03 の耐熱性をもったレンズを使用し、紫外線領域対応の CCD カメ

ラとの組み合わせは 1360×1024 pixel (11.4×8.60 mm) のメソスケールの観察領域となり、倍率は約 8.40  $\mu\text{m}/\text{pixel}$  である。加熱により装置の石英窓とレンズ間に熱へイズが発生し、画像取得時にピントが合わず画像の品質が低下する懸念があるため、加熱装置の窓とレンズ間に圧縮空気を流すことにより熱へイズによる計測精度の低下を防いだ。

標準試料として円柱状多結晶アルミナ ( $\phi 11\text{mm}$ , 粒径 $\sim 25\ \mu\text{m}$ ) を用いた。また、熱特性が結晶方向に依存する単結晶アルミナ (サファイア: $\phi 5\ \text{mm}$ ) の熱ひずみを計測した。試料表面には下地 (白) にジルコニア、斑点 (黒) に黒体塗料 JSC-3 号を用いた。1000 $^{\circ}\text{C}$  から 200 $^{\circ}\text{C}$  毎にデジタル画像を取得した後に、Ncorrにて変形分布を求め、関心領域 (ROI: Region of Interest) 内の X および Y 方向の平均ひずみデータと既知の熱膨張係数から算出したひずみの文献値と比較し、計測値を検証した。

Fig. 7 は X・Y 方向ひずみ分布と Z 方向変位分布である。多結晶は結晶粒毎に熱膨張に異方性があるため不均一ひずみ分布となるが取得したひずみ分布はほぼ均一である。これは粒径と分解能のスケールの違いによるもので、分解能が約 0.1  $\mu\text{m}$  と粒径よりも大きいことが起因している。また、得られたひずみ分布より算出した平均ひずみと文献値はよく一致した。計測誤差は温度の上昇とともに大きくなるが、一定の誤差値 ( $\sim 5\%$ ) に収束することがわかった。また、従来の 2D-DIC の計測値と比較すると、3D-DIC は Z 方向の熱膨張を考慮した変形分布となっており、計測精度が向

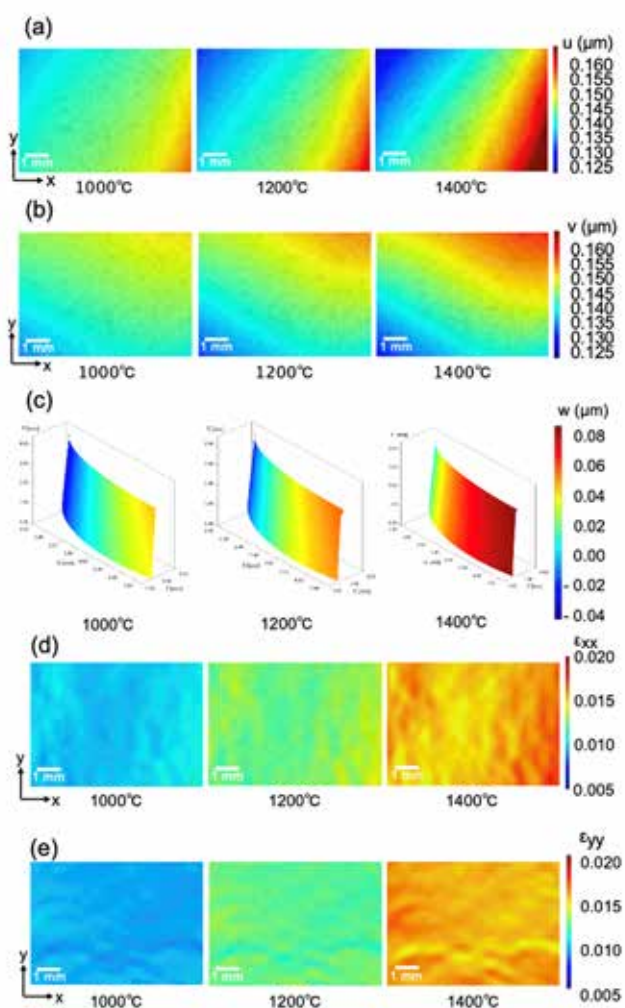


Fig. 7 Displacement fields of polycrystalline  $\text{Al}_2\text{O}_3$  along (a) x, (b) y, and (c) z directions, at 1000, 1200, and 1400  $^{\circ}\text{C}$ , Strain fields of polycrystalline  $\text{Al}_2\text{O}_3$  along (d) x and (e) y directions

上していた。Z方向変位分布より、  
 反り変形をし、温度上昇に伴い変  
 位増加が見られ、円柱表面の変位  
 増加の様子が可視化できている。  
 これらの紫外光照明による画像取  
 得と DIC 法による三次元計測によ  
 り、1000°C以上の高温環境下にお  
 いて局所的な変位・ひずみ分布を  
 計測できることが確認された。

Fig. 8はサファイアのXとY方  
 向のひずみ分布を示している。本  
 計測において、a軸(X軸に相当)  
 とc軸(Y軸)に異方性があり、c  
 軸の熱膨張はa軸より大きい。Fig.  
 3を見ると、Y軸の熱膨張はX軸  
 の熱膨張よりも大きく、計測の傾  
 向は妥当である。温度上昇に伴う  
 計測誤差の増加及び一定の誤差値  
 (~4%)に収束する傾向は多結晶  
 体と同様の傾向である。これはス  
 ペックルパターンの劣化が変形前  
 後の画像相関に影響を与えること  
 により精度低下につながったと考  
 えられる。これらの結果より、ハイ  
 エントロピー合金の持つヘテロ構造に起因する不均一変形挙動を室温だけでなく1000°C  
 まで誤差5%程度以下で計測できるシステムが完成した。

誌面の都合上割愛せざるを得なかったが、よりマクロな(5mm×5mm)関心領域を設定し  
 てもほぼ同定の誤差で計測が可能であることを検証済みである。また、スペックルパター  
 ンの粒子のサイズ、照射する光の波長と CCD の検出波長を変更することでマルチスケ  
 ール計測が可能であることも確認した。研究期間中にハイエントロピー合金の計測には至ら  
 なかったものの、この装置を利用すれば強度・延性の両立機構を解明する一助になるもの

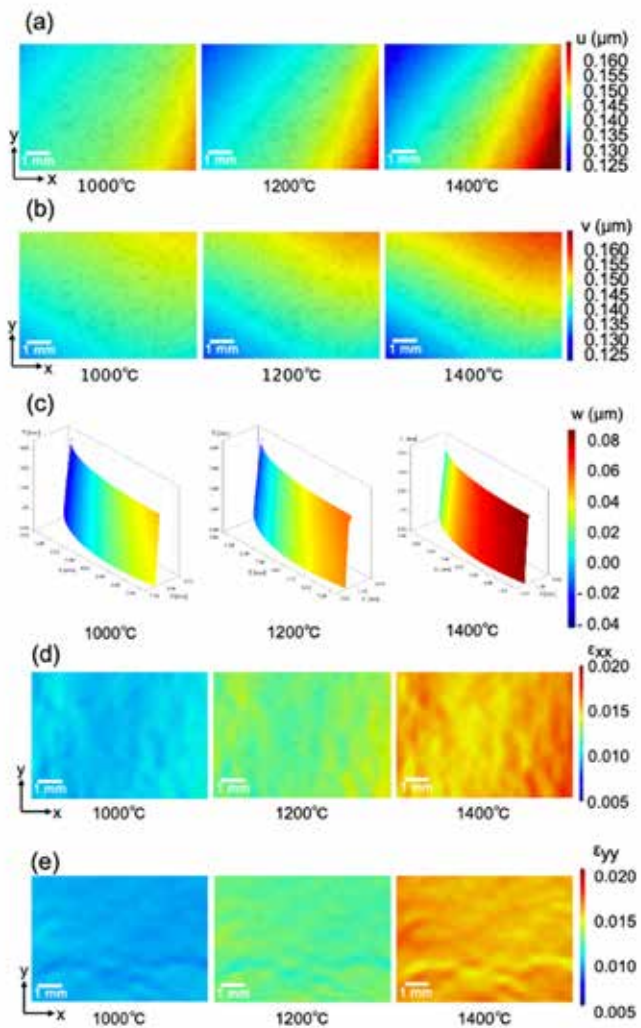


Fig. 8 Displacement fields of sapphire along (a) x, (b) y, and (c) z directions, at 1000, 1200, and 1400 °C, Strain fields of sapphire along (d) x and (e) y directions

と期待できる。

## 謝辞

本研究は「公益財団法人 JFE21 世紀財団」の研究助成のもと実施されました。

## 関連する研究成果

1. 「Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni 系ハイエントロピー合金の力学特性」○清宮 輝優, 新井 優太郎, 井上 遼\*, 第 29 回機械材料・材料加工技術講演会(M&P2021), 2021.11.18-19
2. “Multiscale Microstructural Modeling and Simulation of Deformation in AlCoCrCuFeNi High Entropy Alloys via X-ray Computed Tomography and Homogenization Analysis”, Kai Kiyomiya, Ryo Inoue, and Yutaro Arai, MRS Spring Meeting & Exhibit@Honolulu, Hawaii (原稿受理)