

5種類以上の元素を添加した多元系合金の作製

日大生産工(学部) ○幸田一希 日大生産工 久保田 正広

1. 緒言

金属材料の強化法の1つに合金化がある。合金化とは機械的性質の向上や新たな特性の付与を目的として金属材料に他の元素を添加する手法であり、現在実用化されている金属材料の多くは合金化により強度や耐熱性・耐食性などの特性を向上させている。合金化の方法として金属を溶かして添加元素を固溶させる溶解鋳造法が主流となっている。溶解鋳造法では、溶かした金属に別の元素を添加するという性質上、添加できる元素の種類や添加量が平衡状態図に依存するため合金化による強化や特性付与には限界がある。また、溶解鋳造の際の空気中の酸素による酸化、るつぼなどに由来する不純物混入の可能性などの欠点がある。

本研究では合金化の際に液相を介さないことから合金設計が平衡状態図に左右されず、通常真空中で焼結が行われることにより材料の酸化を防ぐことができる粉末冶金法による合金化に着目した。

合金の例として構造材料に広く用いられている鉄鋼材料や自動車・航空機部品に用いられるアルミニウム合金などが挙げられる。一般的には1種の金属元素(FeやAl)を主要元素とし、その主要元素に少量(数%~十数%の場合が多い)の異種元素を添加するという組成で合金化が行われており、添加元素の種類や添加量を変化させることで合金の機械的性質をコントロールしている。例えば、アルミニウム合金では添加元素の種類によってAl-Cu合金の2000系、Al-Mg-Si合金の6000系、Al-Zn-Mg合金の7000系といった分類がされている。7000系合金のひとつに航空機部品などに広く用いられているA7075合金がある。A7075合金はAlを主要元素としてZn, MgおよびCuなどを添加した合金でありAl基合金の中で最も強度が高い。このように現在一般的な合金材料は二元系および三元系、多くても四元系であり、五元系以上の合金はまれである。A7075合金の開発から80年あまりが経過し、その間高強度化の研究が継続されているにも関わらず、A7075合金を超えるAl基合金は開発されていない。このことから、主要元素に少量の異種元素を添加することで特

性の向上を図るといった従来のアプローチでは限界であるとも考えられる。

2004年に、従来とは異なる発想としてハイエントロピー合金 (High Entropy Alloy : HEA) という概念がCantorらとYehらによって別々の論文として発表された。ハイエントロピー合金とは主要元素が特定できない(どの元素もそれなりに多く含まれている)多元系合金であり、図1のように従来の合金材料と比較して多くの種類の元素が不均一に並んだ結晶格子となっている。

通常、ハイエントロピー合金は配置エントロピーの大きさによって定義される。N成分系の等モル比における合金固溶体の配置エントロピーSは、ガス定数をRとすると以下の式で表される。

$$S = -R \sum_{i=1}^N \frac{1}{N} \ln \frac{1}{N} = R \ln N \quad (1)$$

上記式において2成分系(N=2)では $S = R \ln 2 \approx 0.69R$ 、3成分系(N=3)では $S = R \ln 3 \approx 1.10R$ 、5成分系では $S = R \ln 5 \approx 1.61R$ であるため $S \leq 1.0R$ を低エントロピー合金、 $1.0R < S < 1.5R$ を中エントロピー合金、 $S \geq 1.5R$ をハイエントロピー合金として定義されることが多い。以上のことから、ハイエントロピー合金は濃度の観点からは「5成分系以上で、各成分が5~35at%の範囲に入り、単相固溶体が得られる合金」と定義される。一方でハイエントロピー合金の研究拡大によってこの定義も曖昧になっており、広義では「等モル比を原則とし、五つ以上の主要元素で構成される合金」とされている。

ハイエントロピー合金は、従来の合金ではみられない様々な効果による高強度化が期待されている。特に、高い配置エントロピーによって不規則固溶体相が熱力学的に安定するという「ハイエントロピー効果」、異なる原子半径の元素を多量に含むことで結晶格子に歪みが生じ、転位の移動などを妨げるといわれる「格子歪み効果」、結晶格子中の原子結合の揺らぎに由来してハイエントロピー合金の不規則固溶体内で原子の拡散が遅くなるといわれる「遅い拡散効果」、単純混合則では表現できない物性発現に関連する効果であり、疲労特性、耐摩耗性、耐食性などの向上に関わるといわれる

Synthesis of multinary alloys with five or more elements added

Kazuki KODA and Masahiro KUBOTA

「カクテル効果」の4つの特徴が注目されている。

本研究では、ハイエントロピー合金の中で最初に発表されたCantor合金とも呼ばれるCrMnFeCoNiハイエントロピー合金に着目した。CrMnFeCoNiハイエントロピー合金は、Cr, Mn, Fe, CoおよびNiを等原子量ずつ混合した合金であり、構成元素は全て元素周期表の4周期に含まれる遷移金属元素である。室温のみならず特に低温における機械的性質が優れていることで注目されており、極地や宇宙空間などの低温環境下における構造材などの用途での実用化が期待されている。現在発表されているハイエントロピー合金の多くは溶解鑄造法により作製されている。本研究では、溶解鑄造法に比べて前例の少ない粉末冶金法によるCrMnFeCoNiハイエントロピー合金の作製を試みた。また、構成元素であるCr, Mn, Fe, CoおよびNiのモル質量の値が近いことに着目し、等モル比(at%)で混合した場合と等質量比(mass%)で混合した場合の比較を行い、CrMnFeCoNiハイエントロピー合金の作製について検証を行った。

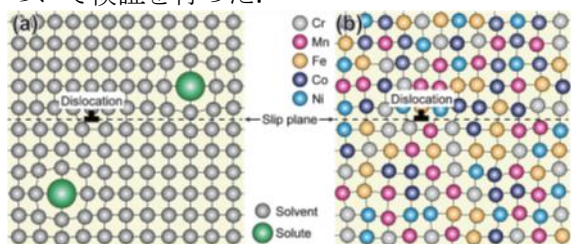


図1 従来の合金(左)とハイエントロピー合金(右)の比較

2. 実験方法

2.1 出発原料

本研究で使用した各元素の粉末の詳細を表1に示す。使用した粉末の純度は全ての粉末において99.9%、粒径はCr, Mn, FeおよびNi粉末が74 μm 、Coが44 μm であった。

2.2 粉末の作製

CrMnFeCoNiハイエントロピー合金粉末の作製のために各構成元素の粉末をmass%均等およびat%均等になるように10g計量し、2種類以上の粉末を固相状態のまま攪拌、混合、微細化できる振動型ボールミルを用いてメカニカルアロイング(Mechanical Alloying: MA)処理を行った。MA処理時間をそれぞれ2時間、4時間、8時間、16時間とし、潤滑剤としてステアリン酸($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$)を0.25g添加した。使用したボールはステンレス製の直径6mmで、70個使用した。

2.3 MA粉末の硬さ試験

MA粉末をRapid press(温度423K, 保持時間7.5min)を用いて樹脂に埋め込み、表面を研磨した。研磨した面を測定面としてマイクロビッカース硬さ試験機(荷重1kgf, 保持時間15s)を用いて10点の硬さを測定し、最大最小の2点を除いた8点のデータから平均値を求め硬さの値とした。

2.4 X線回折

作製した粉末の構成相を同定するためにX線回折装置を用いてX線回折を行った。回折条件はCuK α 線($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$), 管電圧40kV, 管電流40mA, 回折速度 $1.66 \times 10^{-2} \text{ }^\circ/\text{s}$, 回折角度 $20 \sim 80^\circ$ とした。同定に使用したJCPDSカードを表2に示した。

表1 使用した粉末の粒径と純度

粒径 [μm]	Cr	74
	Mn	74
	Fe	74
	Co	44
	Ni	74
純度 [%]	Cr	99.9
	Mn	99.9
	Fe	99.9
	Co	99.9
	Ni	99.9

表2 同定に使用したJCPDSカード

	カード番号
Cr	06-0694
Mn	32-0637
Fe	06-0696
Co	05-0727
Ni	04-0850

3. 実験結果

3.1 粉末の硬さ

作製した粉末の硬さ試験の結果を図2に示した。粉末の硬さについて、MA2時間以外はat%の粉末のほうがmass%の粉末よりも硬さが大きい傾向がみられた。また、MA時間2, 4, 8, 時間においてはMA時間が長くなるにつれて硬さが大きくなる傾向がみられた。しかし、MA16時間の粉末はMA8時間に比べて硬さが小さくなった。最も高い硬さはMA8時間のat%の粉末が158.6HVを示した。

このことから、MA時間が2, 4, 8時間の場合においては固溶による強化が進んだことと、MA処理による粉末の微細化によって硬さが向上したと考えられる。MA16時間において8時間よりも硬さが小さい点については、長時間MA処理を行ったことにより硬さの低い化合物が生成されてしまった可能性が考えられる。

また、MA8時間までの時点では完全には合金化されておらずCrMnFeCoNiハイエントロピー合金よりも硬度の高いCrMnCoNiやCrCoNiなどが生成されてしまっており、MA16時間の時点で完全に合金化がなされたことにより硬さが小さくなった可能性も考えられる。

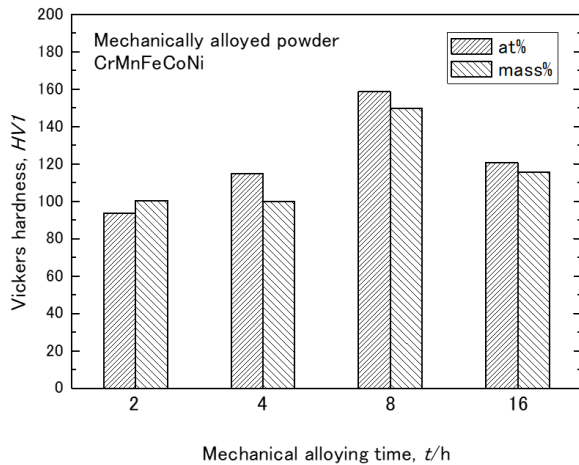


図2. 混合組成およびMA処理時間による粉末の硬さの比較

3.2 X線回折

作製したat%およびmass%のCrMnFeCoNi粉末のX線回折結果を図3および図4に示す。

at%の粉末およびmass%の粉末ともにMA処理時間が2時間および4時間の時点ではFCC相であるNiの回折ピークのほかにCrおよびMnの回折ピークが同定された。MA8時間の時点でもCrからの弱い回折ピークが認められていた。MA16時間においてはNiに近い回折ピークが同定されたが回折ピーク全体が低角度側に移動していた。MA16時間の時点ではNi以外の元素からの回折ピークは見られなかった。また、MA処理時間が長くなるほど回折強度が小さくなるとともに回折ピークの幅が広がるブロード化が起きていることが確認できた。at%の粉末およびmass%の粉末の回折ピークに顕著な差は認められなかった。

CrMnFeCoNiハイエントロピー合金は单相

のFCC構造をとることから、常温でFCC構造であるNiに他の構成元素が固溶しているのではないかと考えた。X線回折結果によるとMA16時間においてNiの回折ピークのみが同定されたことから、MA8時間の時点ではNi以外の元素はすべて固溶しておらず、MA16時間においてNiにすべて固溶したと考えられる。

回折ピークが低角度側に移動していたのは表1に示した通りNiよりも原子半径の大きな元素が固溶したことで面間隔dが大きくなったためと考えられる。また、ブロード化が起きたのはMA処理によりひずみの導入または結晶子の微細化のためであると考えられる。

X線回折の結果からMA処理時間16時間で作製したCrMnFeCoNi粉末はat%およびmass%ともにNiに他の構成元素が固溶し、単相のFCC構造を構成していることが確認できた。このことから、本実験により作製したCrMnFeCoNi粉末は「5成分系以上で、各成分が5~35at%の範囲に入り、単相固溶体が得られる合金」という濃度の観点からのハイエントロピー合金の定義に当てはまっていると考えられる。

以上のことから、MA16時間においてat%およびmass%ともにCrMnFeCoNiハイエントロピー合金が創製できたと考えられる。

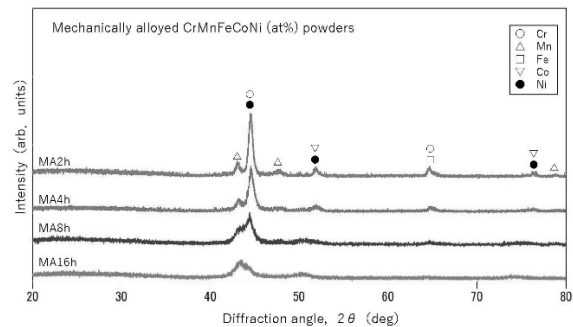


図3 MA処理時間によるX線回折の比較 (at%)

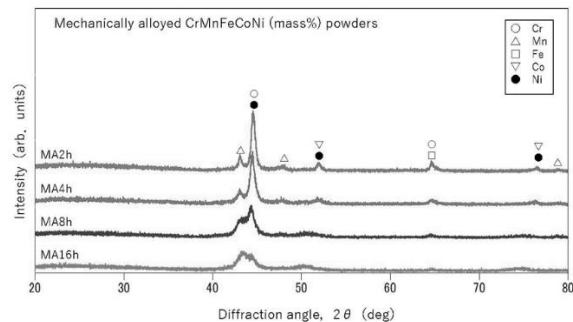


図4 MA処理時間によるX線回折の比較 (mass%)

3.3 作製した粉末とCantor合金の同定

X線回折の結果からMA処理時間16時間においてCrMnFeCoNiハイエントロピー合金が創製できたことが確認できた。

ここで、2004年にB. Cantorによって発表された論文に記述されているCantor合金と本研究で作製したCrMnFeCoNi粉末の同定を行おうと考えた。

B. Cantorの論文によるとCantor合金の格子定数は0.358~0.364nmの範囲であると記述されている。

そこで、本研究で作製したCrMnFeCoNi粉末の格子定数を計算によって求め、Cantor合金の格子定数と比較することで同定を行った。

今回作製したMA16時間の粉末について格子定数を以下のように求めた。

まず、at%の粉末をMA処理して得られた粉末のX線回折において回折角度 $2\theta = 43.27$ 「°」の時の面間隔 d を以下のように求めた。

ブラッグの式 $2d \sin \theta = n\lambda$ より、 $n=1$ 、 $\lambda = 1.5405[\text{Å}]$ とすると面間隔 d は以下のように求められる。

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{1.5405}{2 \times \sin 21.635} \approx 2.089[\text{Å}]$$

結晶面(hkl)を(111)面とすると格子定数 a は以下のように求められる。

$$a = d \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2)$$

$$a = 2.089 \times 10^{-1} \times \sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2} \\ \approx 0.362[\text{nm}]$$

同様に格子定数を求め、表3にまとめた。

表3より作製した粉末の格子定数は0.360~0.363nmであるためB.Cantorの論文のCrMnFeCoNiハイエントロピー合金の格子定数である0.358~0.364nmの範囲内である。よって本研究で創製できたCrMnFeCoNiハイエントロピー合金はB. Cantorによって発表された論文に記述されているCantor合金と同定された。

表3 作製した粉末の格子定数

	回折角度 [°]	面間隔 d [nm]	結晶面(推測) (hkl)	格子定数 [nm]
at%	43.27	2.0894	(111)	0.362
	50.28	1.813	(200)	0.363
	74.52	1.272	(220)	0.360
mass%	43.46	2.0804	(111)	0.360
	50.25	1.814	(200)	0.363
	74.52	1.272	(220)	0.360

4. 結言

- (1) MAプロセスにより、MA処理時間16時間においてCrMnFeCoNiハイエントロピー合金が作製できた。
- (2) CrMnFeCoNiハイエントロピー合金においてat%組成とmass%組成の間に顕著な違いは認められなかった。
- (3) mass%組成の硬さの値と比較してat%組成の硬さの値が高い傾向が認められた。
- (4) 本研究で作製したCrMnFeCoNiハイエントロピー合金はB. Cantorの論文に記述されているCantor合金と同定された。

参考文献

- 1) 乾 晴行, ハイエントロピー合金-カクテル効果が生み出す多彩な新物性-, 内田老鶴園, 2020, p. 1~5, 76~77
- 2) 日本機械学会, JSMEテキストシリーズ機械材料学, 日本機械学会, 2008, p.183
- 3) 加藤誠軌, X線回折分析, 内田老鶴園, 1990, p. 9, 209
- 4) B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, and A. J. B. Vincent, "Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys" Mater. Sci. Eng. A, 375 (2004), pp.231-218.
- 5) 岡本範彦, 弓削是貴, 乾 晴行, 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, まてりあ, 第57巻, 第7号, 2018, 312-316