

粉末冶金法によるハイエントロピー合金を添加した アルミニウム合金の創製

日大生産工(院) ○幸田 一希 日大生産工 久保田 正広

1. 緒言

近年、省資源・省エネルギーの観点から軽量かつ高強度の材料が注目されている。現在広く用いられている軽量材料にアルミニウム(Al)合金がある。Al合金は軽量かつリサイクル性にも優れることから自動車や航空機などの部品に使用されている。特に、高強度のAl合金としてA7075合金が挙げられる。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。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う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らによって発表された²⁾。ハイエントロピー合金とは主要元素が特定できない多元系合金であり、Fig. 1に示すように異なる原子半径の元素が不均一に並んだ結晶格子となっている。

通常、HEA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。

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

$S \leq 1.0R$ 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。上記式において5成分系では $S = R \ln 5 \approx 1.61R$ となる。以上のことから、HEA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。

HEA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」、結晶格子中の原子結合の揺らぎに由来してHEA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」、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」、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「カクテル効果」の4つの効果が注目されている。

本研究では、様々な効果による高強度化が期待されるHEAをAlに添加することでAl合金の更なる高強度化が達成できるのではないかと考え、AlにHEAを添加したAl-HEA合金の創製を試みた。使用するHEAとして、HEAの中で最初に発表されたCrMnFeCoNi HEA(通称:Cantor合金)に着目した。Cantor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極低温の環境下での実用化が期待されている。現在発表されているHEAの多くは溶解鋳造法により作製されている。本研究では、材料創製プロセスとして、固相状態で攪拌・混合が可能であり、同時に結晶子の微細化やひずみの導入といった金属の強化機構の発現が期待できるメカニカルアロイング(Mechanical Alloying：MA)法と、低温かつ短時間での固化成形が可能である放電プラズマ焼結(Spark Plasma Sintering：SPS)法を組み合わせたMA-SPSプロセスを適用した。また、使用するCantor合金の組成について、既報³⁾においてMAプロセスによるCantor合金粉末の作製を行い、等原子量(at%)と等質量(mass%)の格子定数を比較したところ顕著な

Synthesis of aluminum alloys with high-entropy alloys by powder metallurgy

Kazuki KODA and Masahiro KUBOTA

違いは認められなかった。したがって、Cantor合金においてはat%とmass%を同等に扱うことができる事を確認した。秤量作業の簡略化のため本研究ではmass%を使用した。

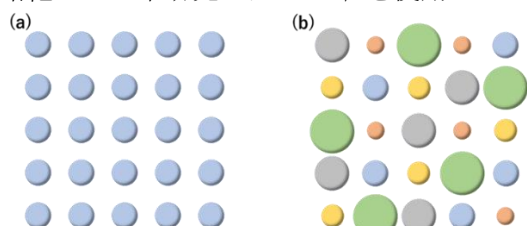


Fig. 1 (a)純金属と(b)ハイエントロピー合金

2. 実験方法

使用した全ての粉末の純度は99.9%，粒径はAl粉末が150 μm 以下，Cr，Mn，FeおよびNi粉末が74 μm 以下，Coが44 μm 以下であった³⁾。

Cantor合金粉末の作製のために構成元素であるCr，Mn，Fe，CoおよびNiの粉末をmass%均等になるように10 g秤量し，工具鋼製容器内をアルゴンガス雰囲気として振動型ボールミルを用いてMA処理を行った³⁾。MA処理時間を16 hとし，粉末の容器への焼き付きを防止するために潤滑助剤としてステアリン酸($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$)を0.25 g添加した³⁾。使用したボールはステンレス製の直径6 mmで，70個使用した³⁾。

その後，Al に対して上記方法で作製したCantor合金を50 mass%添加し，10 g計量した。MA処理時間を2 h，4 h，8 hおよび16 hとし，Cantor合金の作製と同条件でMA処理を行い，Al-Cantor合金粉末を作製した。

作製したMA粉末を固化成形するためにSPS装置を使用し，作製したAl-Cantor合金粉末7 gを黒鉛型に装入し，黒鉛パンチで上下から圧力を加えてSPS材を作製した。焼結条件は，焼結温度873 K，加圧力49 MPa，焼結保持時間10 min.とした。

作製した供試材の機械的性質を検討するためにマイクロビッカース硬さ試験機を用いて硬さ試験を行った。MA粉末をrapid press(温度423 K，保持時間7.5 min)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1 kgf，保持時間15 s)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。SPS材についても，測定面を研磨し，MA粉末と同様の条件で硬さを測定し，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。

作製した粉末およびSPS材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40 kV，管電流40 mA，回折速度 $1.66 \times 10^{-2}^\circ/\text{s}$ ，回折角度 $2\theta = 20 \sim 80^\circ$ とした。

3. 実験結果および考察

MA プロセスにより作製した各 MA 処理時間の Al-Cantor 合金粉末の硬さを Fig. 2 に示す。MA 処理時間が長くなるにつれて硬さが増加する傾向がみられた。最も高い硬さは MA16 h の粉末で 148 HV を示し，Cantor 合金粉末の硬さ(115 HV)よりも高い値を示した。MA 処理時間が長くなるにつれて MA 処理による結晶子の微細化およびひずみの導入が進んだことにより硬さが増加したと考えられる。

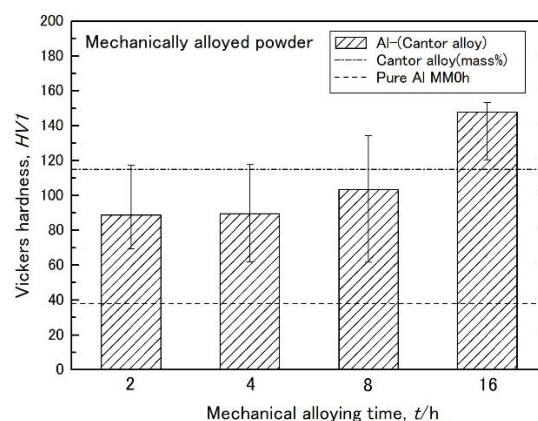


Fig. 2 MA 処理時間による Al-Cantor 合金粉末の硬さの比較

作製した各 MA 処理時間の Al-Cantor 合金 SPS 材について，目視による観察を行った。作製した SPS 材の厚さを計測した結果を Table1 に示す。MA 処理時間が長くなるにつれて SPS 材の厚さが増加する傾向が認められた。全ての MA 処理時間において構成元素の理論密度から計算した厚さよりも大きな値を示した。特に，MA16 h において理論密度から計算した値(4.2 mm)と比較して約 2 倍の厚さであった。研磨後の表面について，MA2 h および 4 h においては鏡面のような光沢がみられたが，硬さ試験の際に表面を拡大して観察したところ軽石のような小さな空洞が認められた。MA8 h において一部光沢の無い部分が認められ，MA16 h にお

いては研磨の際にぼろぼろと崩れてしまい、僅かに光沢が認められるのみであった。

Table1 各 MA 処理時間の SPS 材の厚さ

MA time (h)	2	4	8	16
Thickness (mm)	6.5	7.0	7.5	8.0

Al-Cantor合金粉末をSPS焼結により作製した各MA処理時間のSPS材の硬さの比較をFig. 3に示す。MA16 hのSPS材においては研磨後に一部しか光沢が認められなかったため、測定結果は参考値である。MA2 hから4 hでは硬さが増加する傾向が認められた。MA4 hにおいて最も高い294 HVを示し、A7075-T6材と比較して100 HV以上高い値が得られた。一方で、MA8 hにおいて186 HVを示し、MA4 hのSPS材硬さと比較して100 HV以上硬さが減少した。MA8 hから16 hではMA処理時間が長くなるにつれて硬さが減少する傾向を示し、MA16 hでの硬さは153 HVであった。MA16 hのSPS材の硬さはMA粉末と比較して顕著な差は認められなかった。

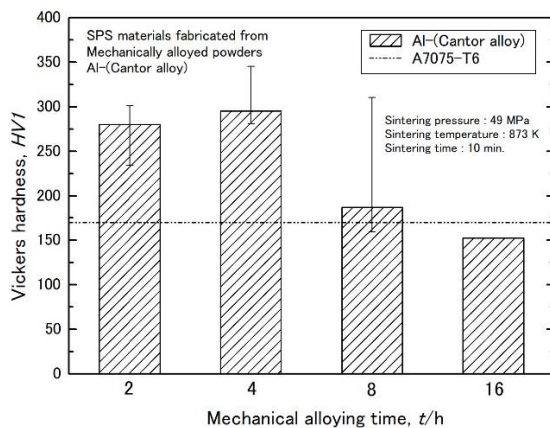


Fig. 3 MA 処理時間による Al-Cantor 合金 SPS 材の硬さの比較

各 MA 処理時間で作製した Al-Cantor 合金粉末の構成相を同定した結果を Fig.4 に示す。全ての MA 処理時間で Al と Cantor 合金のみが同定されたことから、MA 処理中に Cantor 合金の分解は起きていないといえる。また、Al からの回折ピークが僅かに高角度側に移動していたことから Al に Cantor 合金が固溶していると考えられる。この結果は、MA プロセスにより Al-HEA 合金粉末が創製できたことを示している。MA 処理時間が長くなるにつれて回折強度が減少するとともに半価幅が広がるブロード化が起きているこ

とが確認できた。これは、MA 処理により導入されたひずみの影響であると考えられる。

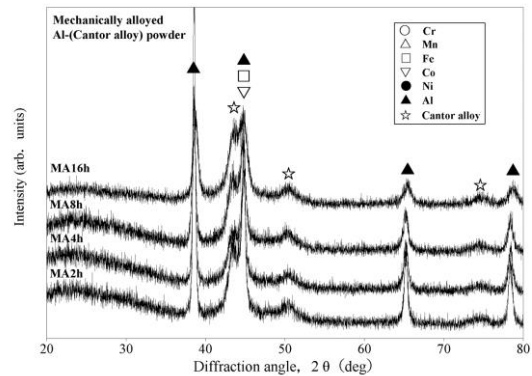


Fig. 4 Al-Cantor 合金粉末の各 MA 処理時間における X 線回折結果

Al-Cantor 合金粉末を SPS 焼結により作製した各 MA 処理時間の SPS 材の構成相を同定した結果を Fig. 5 に示す。全ての MA 処理時間において Al と Cantor 合金は同定されず、Al と Cantor 合金を構成する元素との化合物が同定された。特に、 Al_5Co_2 および Al_4Ni_3 といった Al の割合の高い化合物が全ての MA 処理時間において同定された。MA 粉末で認められていた Cantor 合金が同定されなかったことから焼結の過程で Cantor 合金が分解し、各構成元素と Al との化合物が生成されたことが確認できた。MA-SPS プロセスにより Cantor 合金を作製した先行研究⁴⁾では、焼結中に Cantor 合金の分解は起きていなかった。一方、本研究では Cantor 合金の固相分解が Al と混合したことで誘起したと考えられる。また、Al からの回折ピークは同定されなかったことから、Al は化合物の生成に全て用いられたと考えられる。

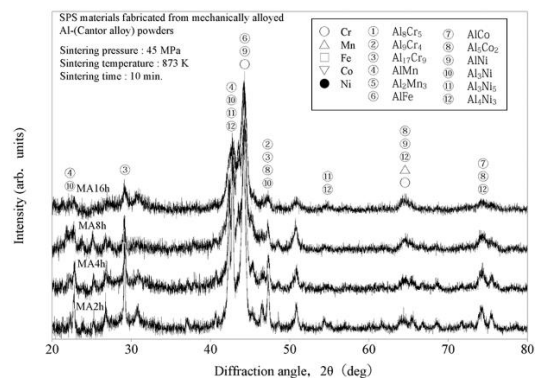


Fig. 5 Al-Cantor 合金 SPS 材の各 MA 処理時間における X 線回折結果

各 MA 処理時間の MA 粉末および SPS 材の X 線回折において確認できた回折ピークの数
を Table 2 に示した。MA 粉末と比較して
SPS 材の回折ピークの数が増加しているこ
とが確認できた。MA 処理時間が長くなるにつ
れて SPS 材の回折ピークの数が増加する
傾向が認められた。これは、MA 処理時間の
増加によって Al へ Cantor 合金の固溶が進
んだことおよび焼結中の Cantor 合金の分解
による影響が考えられる。また、SPS 材に
おいてもブロード化が起きていることが確認
できた。これは、Cantor 合金作製時の MA
処理と Al と Cantor 合金の混合時の MA 処
理によるひずみの導入量が焼結時の加熱によ
るひずみの回復量よりも大きかったため、
SPS 材中にひずみが残留している事による
影響が考えられる。

Table 2 MA 粉末および SPS 材の
各 MA 処理時間における回折ピーク数

MA time (h)	Diffraction peak count	
	MA powder	SPS materials
2	6	23
4	6	19
8	5	19
16	6	15

4. 未焼結の可能性

作製した SPS 材の厚さが理論密度から計
算した値と比較して大きく増加し、研磨後に
表面の光沢が一部しか認められなかったこと
および MA8 h において硬さが 100 HV 以上
減少し、化合物の生成にもかかわらず
MA16 h の MA 粉末と SPS 材の硬さに顕著
な差が認められなかったことから、焼結が十
二分に行われていない可能性が考えられる。
要因として、高融点の化合物の生成に Al が
全て用いられたことによる融点上昇の影響が
考えられる。

本研究で作製した Al-Cantor 合金粉末は
MA 処理によって Cantor 合金が Al に機械
的に強制固溶していると考えられる。この状
態は不安定な状態であるため、焼結の際に加
熱されたことにより安定な状態に戻ろうとす
る。このとき、機械的に強制固溶していた各
構成元素が化合物を形成していると考えられ
る。また、MA 処理時間が長くなるにつれて

強制固溶が進むことでより不安定な状態とな
り、安定な状態に戻ろうとする際により多く
の化合物が生成されることが考えられる。

5. 結言

- 1) MAプロセスにより、全てのMA処理時間
において Al-HEA合金粉末が作製でき、
MA16 hにおいてCantor合金粉末を超える
硬さを示した。
- 2) MA4 hのSPS材において294 HVを示し、
A7075-T6材と比較して100 HV以上の高
硬度化が認められたが、MA8 hにおいて
硬さが100 HV以上減少した。
- 3) 焼結の過程で Cantor 合金は分解し、Al
との化合物を生成した。Cantor 合金の
分解は Al との混合によって誘起された。
- 4) 高融点の化合物の生成にAlが全て用いら
れたことによる融点上昇の影響により焼
結が十二分に行われなかった可能性がある。

本研究の条件では未焼結の可能性があるた
め、今後焼結条件およびHEAの添加量を変更
したAl-HEA合金の作製を行う予定である。

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
鶴圃, 2020, p. 1~5, 76~77.
- 2) B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight,
and A. J. B. Vincent, "Microstructural
development in equiatomic multicompo
-nent alloys" Mater. Sci. Eng. A, 375 ,
2004, 231-218.
- 3) 幸田一希, 久保田正広, 5 種類以上の元
素を添加した多元系合金の創製, 日本
大学生産工学部第 54 回学術講演会講演
概要, 2021, 59-62.
- 4) 朱 修賢, 和田 武, 加藤秀実, Hong
Soon-Jik, Kim Hyoung Seop, メカニカ
ルアロイングによる CoCrFeMnNi ハイ
エントロピー合金粉末の作製とその放
電プラズマ焼結, まてりあ, 57, 2018, 3
35-337.