

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：第2報

日大生産工(院) ○幸田 一希 日大生産工 久保田 正広

1. 緒言

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: 以下 HEA)がCantorらによって発表された¹⁾。HEAは主要元素が特定できない多元系合金であり、Cr-Mn-Fe-Co-Ni(以下Cantor合金)を筆頭に従来の合金では示さない様々な効果²⁾による高強度化が期待されている。

著者らは、これまでにメカニカルアロイング(Mechanical Alloying: MA)によるCantor合金粉末の作製³⁾およびMAと放電プラズマ焼結(Spark Plasma Sintering: SPS)を組み合わせたMA-SPSプロセスにより、作製したCantor合金粉末をAlに添加したAl-HEA合金を創製する研究⁴⁾に取り組んできた。これまでに、等原子量(at%)および等質量(mass%)でCrMnFeCoNi粉末を作製した。16hのMA処理によりCrMnFeCoNi HEA粉末が作製でき、作製したCrMnFeCoNi HEA粉末は、at%およびmass%ともにCantor合金と同等である事を明らかにした³⁾。また、Alに作製したmass%組成のCantor合金粉末³⁾を50mass%添加し、MA2hで作製したMA粉末を焼結温度873K、焼結保持時間10min.で焼結したバルク材(SPS材)の硬さは280HVを示したが、焼結の過程でCantor合金は固相分解してAlとの化合物を生成し、十二分に焼結が行われなかったことを明らかにした⁴⁾。

本研究では、Cantor合金の分解および化合物の生成を抑制した固化成形を試みた。すなわち、Al-HEA合金の最適な作製条件を明らかにすることを目的として、Cantor合金添加量および焼結温度を変更したAl-HEA合金の創製を行い、それらの特性を比較した。

2. 実験方法

まず、Cantor合金粉末を作製するために各構成元素の粉末(Cr, Mn, Fe, Co, Ni)を20

mass%均等で合計10gになるように秤量した。潤滑助剤としてステアリン酸を添加した。使用したボールは工具鋼製の直径6mmで、70個使用した。MA処理時間を16hとし、MA処理を行った。その後、Alに対して上記方法で作製したCantor合金を10および30mass%添加し、MA処理時間を2hとしてCantor合金の作製と同条件でMA処理を行い、MA粉末を作製した。

SPS装置を使用し、各組成のMA粉末をそれぞれ4gおよび6g秤量して黒鉛型に装入し、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873K、加圧力49MPa、焼結保持時間10min.とした。また、Cantor合金添加量10mass%では、焼結温度773, 798および823K、保持時間10min.としてSPS材を作製した。作製したSPS材の厚さをノギスを用いて測定し、構成元素の理論密度から計算した値と比較した。

SPS材の硬さは、加圧面を研磨し、マイクロビッカース硬さ試験機(荷重1kg、保持時間15s)で10点の硬さを測定し、最大最小の2点を除いた8点の平均値を硬さとした。

SPS材の構成相を同定するために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 1.66×10^{-2} °/s、回折角度 $2\theta=20\sim 80^\circ$ とした。

3. 実験結果および考察

作製したSPS材の厚さは、Cantor合金添加量10mass%では、理論値3.94mmに対して測定値4.00mmと理論値に近い値が得られたが、30mass%では理論値4.44mmに対して測定値5.80mmと理論値と比較して厚さが1.36mm大きかった。ここで、添加量50mass%、MA2hのSPS材の厚さ⁴⁾は、理論値4.16mmに対して測定値6.50mmであり、Cantor合金添加量を少なくすることで、より

Synthesis of aluminum alloys with high-entropy alloys
by powder metallurgy : 2nd report

Kazuki KODA and Masahiro KUBOTA

緻密化が進行したものの、添加量 30 mass %では 50 mass %⁴⁾と同様に焼結が十二分に行われていない可能性が示唆された。

Fig. 1 に作製した各組成の Al-HEA 合金の MA 粉末および SPS 材の硬さを示す。MA 粉末の硬さは、Cantor 合金添加量による顕著な違いは認められなかった。SPS 材の硬さは Cantor 合金添加量多くなるにつれて増加する傾向が認められ、添加量 30 mass %では 438 HV を示したが、50 mass %では硬さが減少し、280 HV を示した。全ての供試材において A7075-T6 (170 HV) と比較して高い硬さを示したが、前述のように Cantor 合金添加量 30 および 50 mass %では焼結が十二分に行われていない可能性が考えられる。

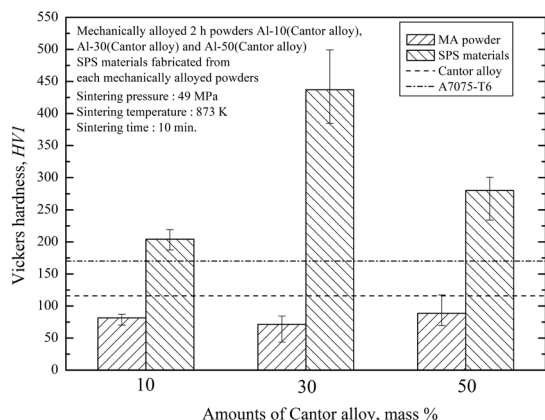


Fig. 1 Comparison of hardness between MA powder and SPS materials by amount of Cantor alloy.

Table 1に各Cantor合金添加量で作製したSPS材の構成相を同定した結果を示す。MA粉末について、Cantor合金添加量10 mass %ではAl、添加量30および50 mass %ではAlおよびCantor合金が同定され、化合物は同定されなかった。一方、SPS材ではCantor合金添加量にかかわらずCantor合金は分解し、固相反応によってAlとの化合物を生成した。ここで、添加量10 mass %では焼結後もAlが同定されたことから、化合物の生成が認められたものの、Alを維持した固化成形が可能であった。また、添加量10および30 mass %において、焼結後もCantor合金が同定されたことから、Cantor合金の分解を抑制する方法としてCantor合金添加量を少なくすることは有効である事が明らかとなった。

当日の発表では、焼結温度を変更して作製したCantor合金添加量10 mass %のSPS材についても報告する予定である。

Table 1 Identification of the constituent phases of MA powder and SPS material

Amount of Cantor alloy (mass %)	Specimens	
	MA powder	SPS materials
10	▲	▲ □ ☆ ⑤ ⑩ ⑫
30	▲ ☆	☆ ② ③ ⑤ ⑧ ⑩ ⑫
50	▲ ☆	△ ③ ⑪ ⑫

○ Cr △ Mn □ Fe ▽ Co ● Ni ▲ Al
 ① Al₆Cr₅ ② Al₉Cr₄ ③ Cr₉Al₁₇ ④ MnAl ⑤ Al₂Mn₃ ⑥ AlFe
 ⑦ AlCo ⑧ Al₃Co₂ ⑨ AlNi ⑩ Al₃Ni ⑪ Ni₅Al₃ ⑫ Al₄Ni₃

4. 結言

- 1) Cantor合金添加量にかかわらず、焼結の過程でCantor合金は分解し、固相反応によってAlとの化合物を生成した。
- 2) 最も高い硬さは、Cantor合金添加量30 mass %のSPS材において438 HVを示し、A7075-T6と比較して250 HV以上の高硬度化が認められたが、添加量30 mass %では焼結が十二分に行われなかった。
- 3) Cantor合金の分解および化合物の生成を抑制する方法としてCantor合金添加量を少なくすることは有効であった。
- 4) Cantor合金添加量10mass %においては、化合物の生成が認められたものの、Alを維持した固化成形が可能であった。

参考文献

- 1) 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.
- 2) D. B. Miracle, O. N. Senkov, "A critical review of high entropy alloys and related concepts" Acta Mater., 122, 2017, pp.448-511.
- 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, pp.59-62.
- 4) 幸田一希, 久保田正広, 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, 日本大学生産工学部第55回学術講演会講演概要, 2022, pp.69-72.