

耐熱性・耐食性に優れたハイエントロピー合金の作製と組織評価

機能素材加工課 村上 聡、山岸英樹 デジタルものづくり課 氷見清和*1

1. 緒言

ハイエントロピー合金(High Entropy Alloy, HEA)とは一般に主要元素の数が 5 種類以上で主要元素のモル分率が 5~35%、マイナー元素のモル分率は 5%以下とされている。配置のエントロピーは 1.5R 以上と定義されており、(1)式によって算出できる。

$$\Delta S = -R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \quad (1)$$

ここで x_i は成分 i のモル分率、 n は構成元素の数、 R はガス定数である。配置エントロピーを大きくすることで化合物形成が抑えられ、BCC や FCC の固溶体単相構造を取りやすくなる。ハイエントロピー合金は 2004 年に Cantor らにより最初の例として報告され、近年、ハイエントロピー合金開発が急速に進められている。これまでに CoCrFeNiTiMo 系ハイエントロピー合金が高耐食性と強度を併せ持つと報告されている^{1,2)}。また、AlCoCrFeNi 系ハイエントロピー合金に少量の Zr を添加することで硬度が大きく上昇することも報告されている³⁾。

一方、今後自動車産業はエンジンを搭載した車から電気自動車や水素自動車へシフトしていくことが予想され、富山県内のエンジン部品を製造するメーカーは新たな事業の創出が必要になる。本研究では先行したハイエントロピー合金の研究開発によりこの合金の特性に関する知見を蓄積し、県内企業の培った製造技術とともに耐熱性を要する各種部品への共同開発を行うことを目的としている。今回は耐熱性、耐食性に優れた CoCrFeNiTiMo 系ハイエントロピー合金を例に取り、この系に Zr を添加したハイエントロピー合金の機械的特性及び組織を検討した。

2. 実験方法

2.1 使用材料

プロテリアル社製 ADMUSTER-C01P(CoCrFeNiTiMo)粉末にジルコニウム(Zr)ワイヤーを添加した。試料は東京真空社製 TAM-1 型真空アーク溶解炉(Fig. 1)により作製し、Zr の組成が 0、2.5、5、10at%になるように調整した。以降これらの試料は Table 1 の試料名で表記する。また、(1)式により算出した配置エントロピーも Table 1 に示す。

2.2 組織観察及び機械的特性評価

試料中心部を切り出し、組織観察用試料を作製した。試料の外形を Fig. 2 に示す。組織観察は日本電子製 JSM-IT3000LV を使用し、硬度測定はミットヨ製 HM220D ビッカース試験機を用いて試験荷重 0.5kgf で試験を行った。

Table 1 Specimen names and configuration entropy

Zr 添加量(at%)	試料名	ΔS
0	(CoCrFeNiTiMo) ₁₀₀ Zr ₀	1.61
2.5	(CoCrFeNiTiMo) _{97.5} Zr _{2.5}	1.69
5	(CoCrFeNiTiMo) ₉₅ Zr ₅	1.73
10	(CoCrFeNiTiMo) ₉₀ Zr ₁₀	1.77



Fig. 1 Vacuum arc melting furnace



Fig. 2 Specimen appearance of (CoCrFeNiTiMo)₁₀₀Zr₀

3. 実験結果および考察

今回作製した 4 種類の試験体の断面 SEM 像を Fig. 3(a-d)に示す。Fig. 3(a)は(CoCrFeNiTiMo)₁₀₀Zr₀ 試料を示しており、白とグレーのコントラストが観察された。SEM-EDS による組成分析の結果、白コントラスト部では Ti、Ni の濃化が見られた。Fig. 3(b-c) に示すように (CoCrFeNiTiMo)_{97.5}Zr_{2.5}、(CoCrFeNiTiMo)₉₅Zr₅ 試料も同様にグレーと白のコントラストの 2 相が確認され、白コントラスト部では Ti、Ni、Zr の濃化が見られ、グレーコントラスト部からは Zr が検出されなかった。Fig. 3(d)に示す SEM 像より(CoCrFeNiTiMo)₉₀Zr₁₀ 試料にはこれまで見られなかった白、グレー、黒の 3 つのコントラストが確認された。白コントラスト部では Ti、Ni、Co、Zr の濃化が見られた。グレー、黒コントラスト部からは Zr が検出されなかった。

Table 2 に Ti、Zr に対する Fe、Co、Cr、Ni、Mo の混合

*1 現 商工労働部

エンタルピーを示す⁴⁾。この値の負の値が大きくなるほど元素同士が強く引き合うことを意味する。Co-Ti、Ni-Ti、Co-Zr、Ni-Zr はそれぞれ-28、-35、-41、-49 と大きな負の値を持つ。(CoCrFeNiTiMo)₁₀₀Zr₀ の白コントラスト部で見られた Ti、Ni の濃化や、Zr を添加した場合に白コントラスト部で見られた Ti、Ni、Co、Zr の濃化は Co-Ti、Ni-Ti、Co-Zr、Ni-Zr の元素同士の引き合いが強いことで生じたと考えられる。

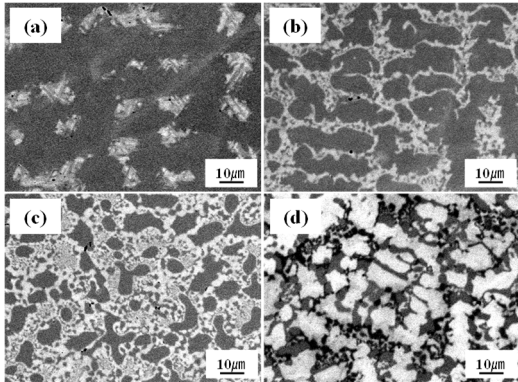


Fig. 3 Cross-sectional SEM images of (a) (CoCrFeNiTiMo)₁₀₀Zr₀, (b) (CoCrFeNiTiMo)_{97.5}Zr_{2.5}, (c) (CoCrFeNiTiMo)₉₅Zr₅, (d) (CoCrFeNiTiMo)₉₀Zr₁₀

Table 2 Mixing enthalpy (ΔH_{mix}) of a pair of atoms⁴⁾

Element	ΔH_{mix} [kJ/mol]
Fe-Ti	-17
Co-Ti	-28
Cr-Ti	-7
Ni-Ti	-35
Mo-Ti	-4
Fe-Zr	-25
Co-Zr	-41
Cr-Zr	-12
Ni-Zr	-49
Mo-Zr	-6

Fig. 4 に 4 種類の試験体のビッカース硬さ試験結果を示

キーワード：ハイエントロピー合金、アーク溶解、微細構造

Development and Microstructural Evaluation of High-entropy Alloys with Heat and Corrosion Resistance

Functional Material Processing Section; Satoshi MURAKAMI, Hideki YAMAGISHI,
Digital Manufacturing Section; Kiyokazu HIMI*¹

In this study, Zr was added to CoCrFeNiTiMo high-entropy alloys with heat and corrosion resistance. The mechanical properties and microstructures of these alloys were investigated. The specimens were prepared by arc melting. The result of microstructural observations showed the presence of various phases. Vickers hardness increased with increasing Zr content.

す。(CoCrFeNiTiMo)₁₀₀Zr₀ においてはビッカース硬さが 419HV であるが、Zr 量が 2.5、5、10at% と増えるにつれて 499HV、546HV、801HV と硬さが上昇した。これは Zr の存在する白コントラスト部は他の領域より硬く、白コントラスト部の面積率の増加と共に硬さが上昇したと考えられる。

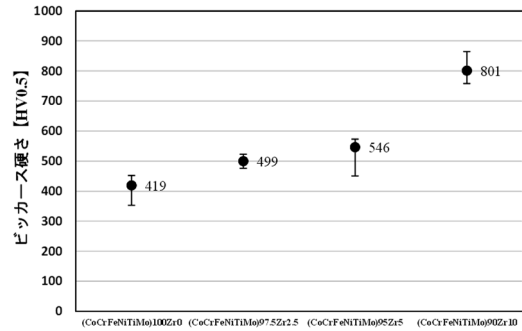


Fig. 4 Vickers hardness of Specimens

4. 結言

今回、アーク溶解により CoCrFeNiTiMoZr ハイエントロピー合金の作製条件を検討した。Zr 添加量の増加に伴いビッカース硬さは増加し、Zr を 10at% 添加した合金で最も高い 801HV の硬さが得られた。今後、相の同定、耐熱性、耐食性試験を行い、材料特性を詳細に評価し、この合金系で得られた知見を基に新しい合金開発に繋げていく。

参考文献

- 1) Y. L. Chou, J. W. Yoh and H. C. Shin: *Corr. Sci.*, 52(2010), 2571-2581
- 2) Y. L. Chou, J. W. Yoh and H. C. Shin: *Corrosion*, 67(2011), 085002-1-085002-6
- 3) R. Razuan: *Mater. Sci. Forum*, 846(2016), 20-26
- 4) A. Takeuchi and A. Inoue: *Materials Transactions*, 46(2005), 2817-2829