

耐熱性・耐食性に優れる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

1. 緒言

ハイエントロピー合金(High Entropy Alloy, HEA)とは一般に構成する元素の数が5種類以上で主要元素のモル分率が5~35%とされている。配置のエントロピー(ΔS)は $1.5R$ (R はガス定数)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、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、近年世界でも注目されている高耐食性と強度を有するハイエントロピー合金に対する国内企業の関心度は低い。先行したハイエントロピー合金の研究によりこの合金の特性に関する知見を広く発表していくことで県内企業の新たな事業創出の足がかりになればと考えている。本研究では耐熱性、耐食性に優れるCoCrFeNiTiMo系ハイエントロピー合金に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評価した。

2. 実験方法

2.1 使用材料

CoCrFeNiTiMo粉末にジルコニウム(Zr)ワイヤーを添加した。試料は真空アーク溶解炉により作製し、Zrの組成が0、2.5、5、10、14mol%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。

Table 1 Specimen names and configuration entropy

Zr 添加量(mol%)	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
14	(CoCrFeNiTiMo) ₈₆ Zr ₁₄	1.79

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。組織観察は走査型電子顕微鏡(SEM(JSM-IT3000LV))及び透過型電子顕微鏡(TEM(JEM-2100))を使用し、TEM用試料は集束イオンビーム(FIB(FB2200))により作製した。硬度測定はビッカース試験機を用いて試験荷重0.5、0.1、0.05kgfで試験を行った。

3. 実験結果および考察

今回作製した試験体の断面SEM像をFig. 1(a-d)に示す。組織観察により今回作製した合金は単相ではなく、複数の相が存在することが明らかになった。また、SEM-EDS分析によりFig. 1(b-d)の最も明るい領域にNi、Ti、Zrの濃化が確認された。このことはTi、Zrに対するNiの混合エントロピーが大きな負の値をとる⁴⁾ためNi-Ti、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。

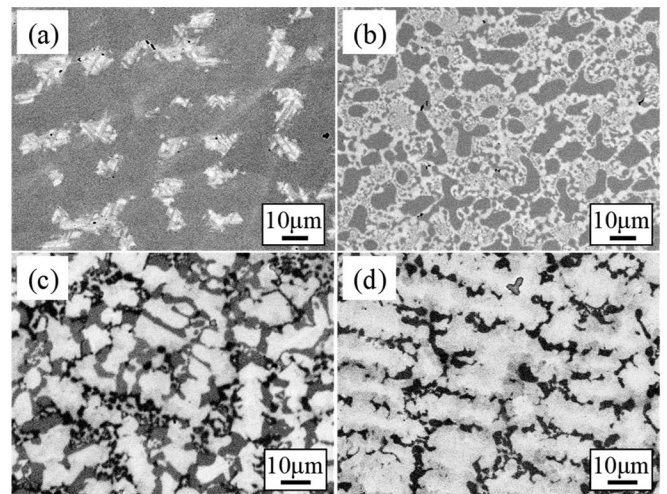


Fig. 1 Cross-sectional SEM images of (a) (CoCrFeNiTiMo)₁₀₀Zr₀, (b) (CoCrFeNiTiMo)₉₅Zr₅, (c) (CoCrFeNiTiMo)₉₀Zr₁₀, (d) (CoCrFeNiTiMo)₈₆Zr₁₄

Fig. 2に(CoCrFeNiTiMo)₁₀₀Zr₀試料の断面TEM像及び制限視野回折(SAED)図形を示す。TEM像より母相と樹枝状晶間(ID相)から3つの相が確認できた。A、B、Cの結晶粒から得られた回折図形はそれぞれ[101]入射方位の σ 相、[112]入射方位の γ' 相、[112]入射方位の γ 相として指数付けできた。 γ' 相と γ 相は構造に大きな違いは見られなかったが成分が異なっており、 γ' 相は γ 相の規則相と考えられる。Zrの添加量が2.5、5、10、14mol%の合金も同様に相の同定を行った。存在する相をTable 2に示す。

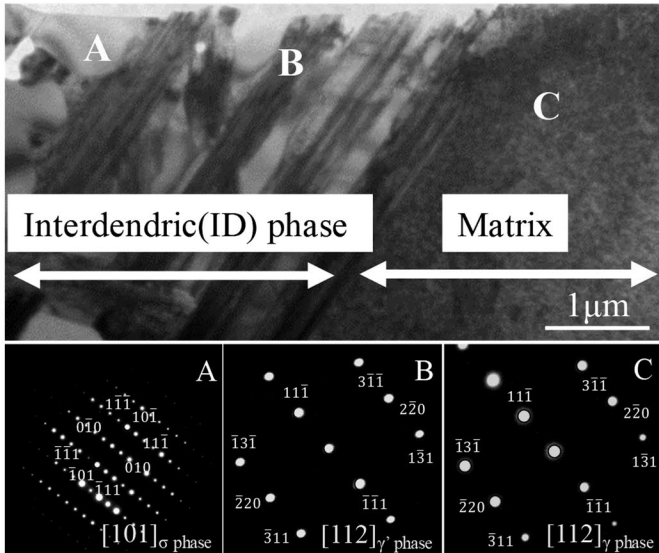


Fig. 2 TEM image and selected area electron diffraction (SAED) pattern of $(\text{CoCrFeNiTiMo})_{100}\text{Zr}_0$

Table 2 Phases present in the matrix and ID phase

試料名	母相	ID 相
$(\text{CoCrFeNiTiMo})_{100}\text{Zr}_0$	γ 相	γ' 相、σ 相
$(\text{CoCrFeNiTiMo})_{97.5}\text{Zr}_{2.5}$	γ 相	Laves 相
$(\text{CoCrFeNiTiMo})_{95}\text{Zr}_5$	γ 相	Laves 相
$(\text{CoCrFeNiTiMo})_{90}\text{Zr}_{10}$	Laves 相	γ 相、σ 相
$(\text{CoCrFeNiTiMo})_{86}\text{Zr}_{14}$	Laves 相	σ 相

Fig. 3 に 5 種類の試験体のビッカース硬さ試験結果を示す。●でプロットした箇所は母相と樹枝状晶間(ID 相)を含むように 0.5kgf(Zr 量 14mol%のみ 0.1kgf)で試験を行った。 $(\text{CoCrFeNiTiMo})_{100}\text{Zr}_0$ においてはビッカース硬さが 419HV であるが、Zr 量が 2.5、5、10、14mol% と増えるにつれて 499HV、546HV、801HV、939HV と硬さが上昇した。■、▲でプロットした箇所は 0.05kgf でそれぞれ母相と ID 相を硬さのみを試験したもので Zr の添加量が 10mol% になった所で大幅な硬さの上昇が見られた。これ

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 and Hideki YAMAGISHI

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 phases present in the CoCrFeNiTiMoZr_x high-entropy alloy were clarified by analysis of XRD and TEM-SAED patterns. Vickers hardness increased with increasing Zr content.

は Zr を多く含む硬い Laves 相の面積率の増加と硬くて脆い σ 相の存在のためと考えられる。

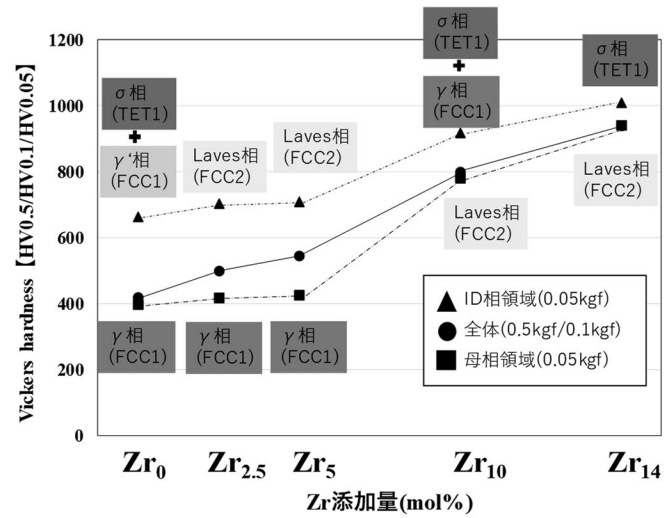


Fig. 3 Relationship between Zr addition amount and hardness

4. 結言

今回、アーク溶解により作製した CoCrFeNiTiMoZr_x ($x=0, 2.5, 5, 10, 14\text{mol}\%$) ハイエントロピー合金に存在する相を X線回折、TEM-SAED 図形の解析により明らかにした。また Zr 添加量の増加に伴うビッカース硬さの増加を確認した。

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