

金属積層造形による ハイエントロピー合金の造形

桑原孝介¹⁾ 尾越周平¹⁾ 大坪靖彦²⁾
陳美伝¹⁾* 藤枝正²⁾*

1. 緒 言

近年の資源採掘環境の過酷化による耐食部品の長寿命化や、化学プラント機器の長寿命化による操業コスト低減のニーズに応えるため、ステンレス鋼に代表される耐食合金にはさらなる高強度化と高耐食化の両立が求められている。このような強度、耐食性などに優れた材料へのニーズに応える新材料として、ハイエントロピー合金が注目されている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。ハイエントロピー合金は5種以上の元素が等量含まれる合金として定義され、過半を占める主要元素が存在しないことが特徴である。これまでに面心立方構造(Face Centered Cubic, FCC)を有する3d系(CrMnCoFeNiなど)、体心立方構造(Body Centered Cubic, BCC)を有する耐火金属系(WMoTaNbVなど)、希土類系の構成元素からなる六方最密構造(Hexagonal Close Packing, HCP)のハイエントロピー合金が報告されている⁽⁴⁾。ハイエントロピー合金は当初は原理通りに各元素が等モル量含まれる材料を中心に検討されてきたが、各元素の量比を等モル量から離れて制御し、混相も許容する多種主要元素合金(Multi-Principal-Element Alloy)の概念も提唱され⁽⁵⁾、強度や耐食性、耐摩耗性に優れた合金が報告されている⁽⁶⁾。本報で扱うハイエントロピー合金にはこのより広い概念の多種主要元素合金を含むものとする。

一方、ハイエントロピー合金の固溶相は自由エネルギーのエントロピー項が大きくなる高温域で安定となる傾向があり、より低温で観察される相は製造条件によって異なることが指摘されている⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾。この生成相が製造条件に依存する

という課題に対し、筆者らは粉末を局部的に溶融して急速に凝固できる金属積層造形プロセスを適用することとした。例えば、金属積層造形プロセスの代表例である粉末床(パウダーベッド)積層造形(図1)では原料である金属粉末を薄い一定厚に敷き詰め、予め生成した3次元設計データ(CAD)に合わせてレーザー、電子線などの収束熱源を照射する⁽⁷⁾⁻⁽¹⁰⁾。照射部位の粉末は瞬間的に溶融し、再び凝固することで造形物の一部となる。粉末の供給と熱源の照射を繰り返してCAD上の各層の形状を積上げることで最終的な造形物を得る。現在用いられている金属積層造形装置では直径0.1mm前後の熱源を1000mm/s程度の速度で高速走査することから、通常の casting プロセスなどと比較すると温度勾配は大きな値となる。積層造形装置への入力パラメータで制御できる加熱特性と、大きな温度勾配による急速冷却がハイエントロピー合金の組織制御に有利に寄与すると考えた。また、一般に高強度材料は難加工材である。求める部品に近いニアネットシェイプ形状を得られる金属積層造形は後加工を軽減できるという利点もある。

本報では金属積層造形により造形したハイエントロピー合金の組織と特性について報告する⁽¹¹⁾⁻⁽¹³⁾。用いるハイエントロピー合金はこれまでに高耐食性と強度を兼ね持つ系として報告されている $\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mo}_{0.1}$ とした⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。積層造形プロセスは粉末床積層造形である電子ビーム積層造形(Selective Electron Beam Melting, SEBM)と粉末レーザー積層造形(Selective Laser Melting, SLM)の2方式を用い、それぞれの積層造形材の特性を比較した。なお、本稿で扱う合金は等モル量比からは外れて析出相を含むが、多種主要元素

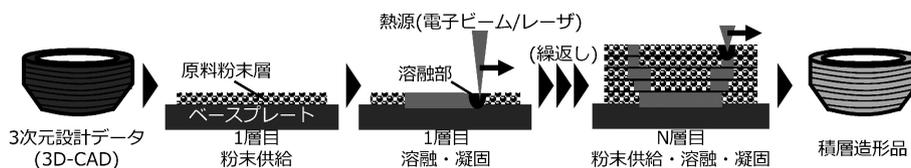


図1 粉末床(パウダーベッド)積層造形法の工程模式図。

* 日立金属株式会社 グローバル技術革新センター; 1)主任研究員 2)主管技師(〒360-8577 熊谷市三ヶ尻5200)

** 株式会社日立製作所 研究開発グループ 材料イノベーションセンター; 1)研究員 2)主任研究員

Additive Manufacturing of High Entropy Alloys; Kosuke Kuwabara*, Shuhei Ogoshi*, Yasuhiko Otsubo*, Meichuan Chen** and Tadashi Fujieda*(*Global Research and Innovative Technology Center GRIT, Hitachi Metals Ltd., Kumagaya. **Center for Technology Innovation-Materials, R&D Group, Hitachi Ltd., Hitachi)

Keywords: high entropy alloys, additive manufacturing, selective electron beam melting, selective laser melting, nano-precipitates

2018年3月12日受理[doi:10.2320/materia.57.328]

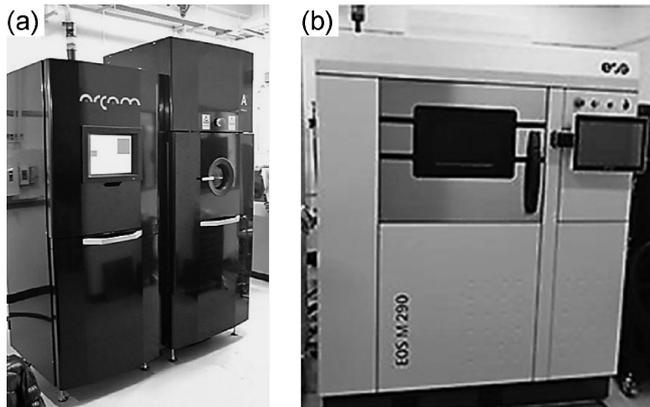


図2 本研究で用いた金属積層造形設備. (a) SEBM (Arcam社 A2X), (b) SLM (EOS社 M290).

から成り FCC を主相とする点でハイエントロピー合金の設計思想に沿うものである.

2. 積層造形プロセス

原料には目標組成の $\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mo}_{0.1}$ の組成を持つガスアトマイズ粉を用い, SEBM には平均粒径 $70\ \mu\text{m}$, SLM には平均粒径 $36\ \mu\text{m}$ の粉末をそれぞれ用いた.

SEBM プロセスは A2X (Arcam 社) (図 2(a)) にて実施した. 造形チャンバを $7 \times 10^{-1}\ \text{Pa}$ のヘリウムガスで満たし, 基板(スタープレート)上に供給した粉末を電子線のラスタスキャンにて $1223\text{--}1253\ \text{K}$ に予熱した. その後, 造形物の各層の断面形状に合わせて電子ビームで走査して粉末を熔融した. 新たな粉末層の供給, 予熱, 熔融の各工程を繰り返すことで, 角型試験片 ($20 \times 20 \times 16\ \text{mm}^3$), 棒状試験片 ($\phi 14 \times 85\ \text{mm}^3$) を得た.

SLM プロセスには EOS-M290 (EOS 社) (図 2(b)) を用いた. 造形雰囲気は酸素濃度 0.1% 以下のアルゴンガス雰囲気とした. $353\ \text{K}$ で一定保持した基板(ベースプレート)上に粉末を供給し, 造形物の各層の断面形状に従いレーザーを走査して熔融部を形成した. 新たな粉末層の供給とレーザー走査を繰り返すことで, 角型試験片 ($10 \times 10 \times 10\ \text{mm}^3$), 棒状試験片 ($15 \times 15 \times 65\ \text{mm}^3$) を得た. また, 比較材として同組成のアーク溶解材 ($50 \times 80 \times 18\ \text{mm}^3$) を作製した.

3. ミクロ組織

表 1 に原料とした粉末と SEBM, SLM それぞれの手法で製造した試験片(以下, SEBM 材, SLM 材と呼ぶ)の組成を示す. 何れも粉末組成からの大きな変化はなく, 狙い通りの組成が得られていることを確認した.

図 3 にそれぞれの試験片から得た X 線回折プロファイルを示す. いずれの材料も主相は FCC 相であった. また, SEBM 材では金属間化合物の Ni_3Ti (η 相) に対応するピークが検出されたが, SLM 材と溶体化処理した積層造形材では

表 1 原料粉末と造形材の化学組成(高周波誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-OES)).

(mass%)	Co	Cr	Fe	Ni	Ti	Mo	O	
目標組成	27.8	16.4	17.6	27.7	7.5	3.0		
SEBM	原料粉末	27.2	16.8	17.8	27.8	7.4	3.0	0.024
	SEBM 材	27.9	16.3	17.4	27.8	7.3	2.9	0.029
SLM	原料粉末	28.0	16.9	17.3	27.2	7.6	3.1	0.031
	SLM 材	27.5	16.8	17.4	27.7	7.6	3.0	0.045

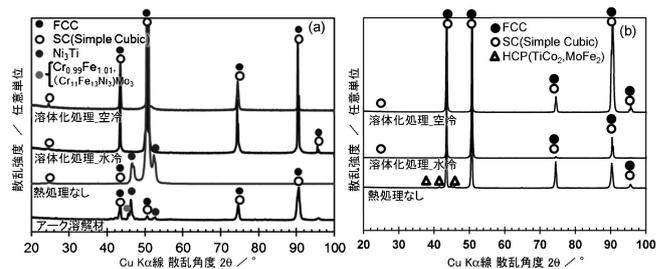


図 3 得られた試験体の XRD スペクトル. (a) アーク溶解材と SEBM 造形体, (b) SLM 造形体.

η 相のピークは検出されなかった. また, FCC の規則相と見られる単純立方格子のピークもわずかに検出された.

各試験片のミクロ組織を図 4 に示す. アーク溶解材には多くのクラックが生じ, 断面の電子線プローブ微小分析法 (Electron Probe Micro-Analysis, EPMA) による評価で粗大な金属間化合物が確認された(図 4(a)). 一方, SEBM 材では母相と一定の方向性を有する板状の η 相が多く生じた(図 4(b)). Thermo-calc (データベース: SSOL4) による計算からは SEBM における予熱温度帯 ($1223\text{--}1253\ \text{K}$) で η 相が安定に存在すると算出され, SEBM の予熱時に母相の FCC 相から η 相が析出したと考えられる. FCC 単相が安定と予測される $1393\ \text{K}$ での溶体化処理を施すことによりこの板状の析出物は消失した. 溶体化処理後の組織はミクロレベルでは均質であったが, 高分解能走査透過電子顕微鏡におけるエネルギー分散 X 線分光 (Scanning Transmission Electron Microscopy — Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy, STEM-EDS) を用いた元素マッピング像 (図 4(c) (d)) において, Ti と Ni が濃化した円状の領域が観察された. 制限視野電子線回折図形では図中に丸印で示した FCC 起因のピークを 2 分する位置の規則化ピークが見られることから, この濃化した領域は母相と結晶格子を共有する γ' 相 (L1_2 相, Ni_3Al 型) の微小な析出物と考えられる. この微小析出物は溶体化後の冷却速度が遅い空冷材でより大きく成長する傾向が見られた.

SLM における造形工程には予熱工程がなく, SLM 材には板状の析出物は見られなかった. STEM-EDS による元素マッピングでは SLM 材には微細な相分離が見られ, 回折図形には規則化ピークが確認された(図 4(e)). 溶体化処理材

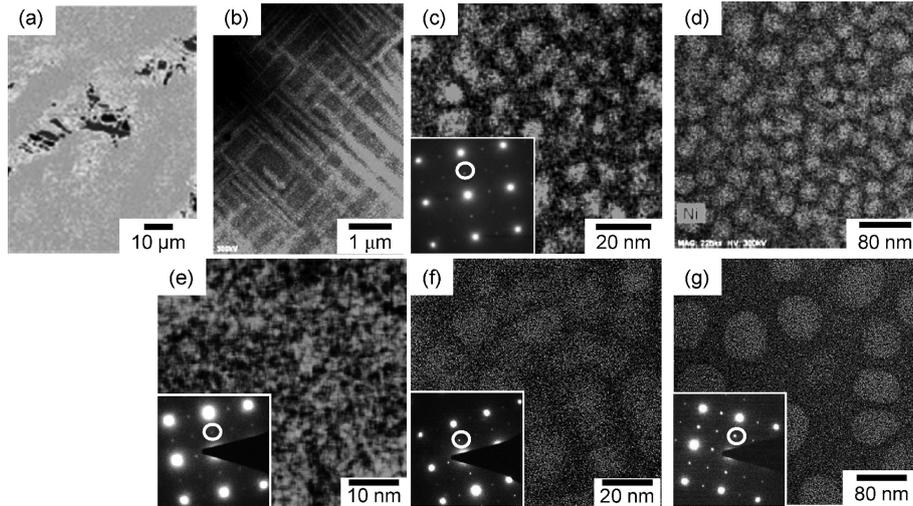


図4 得られたハイエントロピー合金($\text{Co}_{0.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mo}_{0.1}$)のマイクロ組織(Ni元素分布像), (a)はEPMA, 他はSTEM-EDSにて取得した。(c), (e)~(g)の左下の挿入図は該当部分の制限視野電子線回折図形である。(a)アーク溶解材, (b)SEBM材(熱処理なし), (c)SEBM材(溶体化処理後に水冷処理), (d)SEBM材(溶体化処理後に空冷処理), (e)SLM材(熱処理なし), (f)SLM材(溶体化処理後に水冷処理), (g)SLM材(溶体化処理後に空冷処理)。

表2 評価合金の平均粒径ならびに析出物平均直径。

	SEBM材		SLM材			
	溶体化*1		溶体化*1			
	水冷	空冷	水冷	空冷	空冷	
平均粒径(μm)	111	85	150	51	74	73
析出物平均直径(nm)	—	3.8	15.7	<2	8.6	30.3

*1 1393 K-3時間。

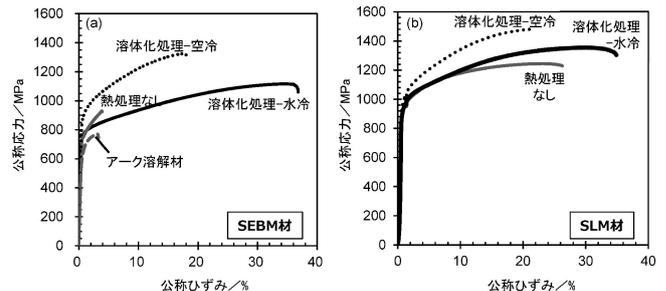


図5 得られたハイエントロピー合金($\text{Co}_{0.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mo}_{0.1}$)の応力-ひずみ曲線, (a)アーク溶解材およびSEBM材, (b)SLM材。

においてはSEBM材と同様にTiとNiが濃化した γ' 相と見られる明確な析出物が生じた(図4(f)(g))。

SLM材, SEBM材のマイクロ組織を特徴づける平均結晶粒径と微小析出物の平均直径を表2に示す。熱処理を施す前の平均粒径はSEBM材よりもSLM材の方が小さくなる傾向が見られた。また, 溶体化処理で得られる微小析出物はSLM材の方がSEBM材よりも大きくなる傾向があった。以上のように, 今回検討した積層造形材(SEBM材, SLM材)では溶製材に見られた粗大な金属間化合物が生じず, 微細かつ均一な分布を持つ析出物を有することが確認された。析出物のサイズは造形方法や熱処理によって調整可能であった。

4. 機械的特性

前節でマイクロ組織を評価した各材料の機械的特性を示す。図5に各材料の室温引張試験時の応力-ひずみ曲線を示す。アーク溶解材は粗大な析出物を起点として低い荷重で破断した。SEBM材は板状の η 相と母相の界面を起点に破断したが, 他のSEBM材, SLM材は15%以上の破断伸びと1000

MPa以上の高い引張強度を示し, 積層造形の適用によって機械的特性が改善されることが示された。積層造形材の機械特性を比較すると, SEBM材は延性, SLM材は強度が優れる傾向にある。この特性は前節で示した微小析出物のサイズとの相関があり, 析出サイズが大きくなるほど高強度, 低延性となる傾向が見られた。

5. 耐食性

高腐食環境下に用いる材料の代表的指標として, 高温塩水(353 K, 3.5% NaCl)中の分極曲線と5%沸騰硫酸中の重量減少曲線を取得した。図6の分極曲線を見ると, 試料電位の増加に対して腐食電流密度が急上昇する電位で定義される孔食電位はマイクロレベルの η 相析出物を含むSEBM材に比べ, SLM材, 各種溶体化処理材で改善された。SLM材と各種溶体化処理材については何れも0.80 V vs. Ag/AgCl以上の高い値となった。今回作成した積層造形材は全般に高い孔食

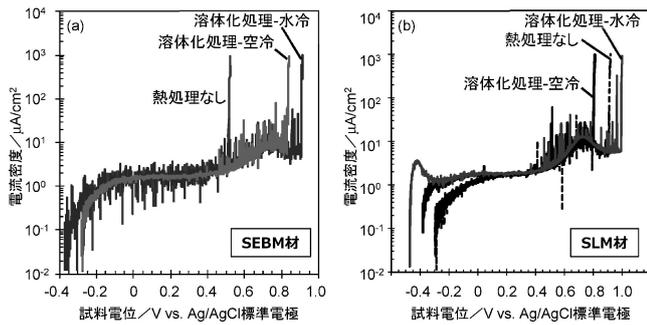


図6 得られたハイエントロピー合金 ($\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mo}_{0.1}$) の分極曲線 (353 K, 3.5% NaCl 水溶液中). 参照電極は Ag/AgCl (飽和 KCl 水溶液中) を用いた. (a) SEBM 材, (b) SLM 材.

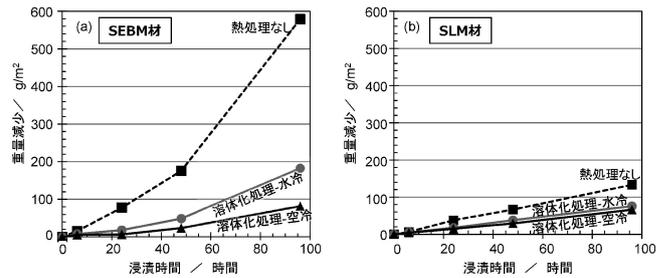


図7 得られたハイエントロピー合金 ($\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mo}_{0.1}$) の 5% 沸騰硫酸中の重量減少. (a) SEBM 材, (b) SLM 材.

表3 評価したハイエントロピー合金の特性.

	開発材(ハイエントロピー合金)								Alloy718	
	アーク溶解材	SEBM 材				SLM 材				圧延材
		溶体化*1		溶体化*1		溶体化*1		溶体化*1		
	—	—	水冷	空冷	—	水冷	空冷	—	時効処理*2	
室温引張特性	0.2%耐力(MPa)	665	743	759	867	888	888	939	1169	
	引張強度(MPa)	775	932	1139	1323	1225	1345	1471	1321	
	破断伸び(%)	3.0	4.0	35	17	22	29	17	27	
シャルピ衝撃値(J/cm ²)*3	—	4.4	61.3	30.4	44.5	90.7	37.3	—	90	
孔食電位 V_{C100} (V vs. Ag/AgCl)	—	0.50	0.90	0.84	0.91	0.96	0.80	—	0.62	
5%沸騰硫酸中腐食速度(g/m ² ・h)*4	—	3.66	1.02	0.49	1.39	0.79	0.61	—	1.16	

*1 1393 K-3 時間, *2 1339 K-10時間の溶体化処理後に649°C-8 時間の時効処理を経た後に空冷.

*3 V ノッチ試験片にて JIS Z 2242 に準拠して実施, *4 48時間浸漬後の重量減少から算出.

耐性を示した.

また, 沸騰硫酸中の重量減少速度(図7)についても溶体化処理材において重量減少速度が低減した. SEBM 材は母相と η 相の界面が腐食起点となって腐食速度が高くなったと考えられる. SLM 材の耐食性が劣る原因としては造形で生じた残留応力の影響が示唆されるが, 詳細はさらなる調査が必要である.

本報で報告した開発材の物性を表3に纏める. 前述のように積層造形材はアーク溶解材では実現しなかった優れた機械特性を実現し, 耐食性にも優れることが確認された. 特に溶体化処理材においては比較材の Alloy718 よりも優れた強度, 耐食性を有する特性を有することが確認された. 積層造形材の特性を活かした本材料を用いた部品試作も既に示されており, 早期の実用化が可能と期待される⁽¹⁶⁾. また, 溶体化処理により生じる微小析出物の形態で機械特性を調整できる点など組織と特性の関連についても興味深い点が多く, 相変態挙動のより詳細な理解に向けて今後も評価を継続する.

6. 結 言

ハイエントロピー合金の製造方法として金属積層造形(電子ビーム積層造形, 粉末レーザー積層造形)を検討した. 高耐食性と強度を兼ね持つ系として過去に報告されている $\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mo}_{0.1}$ に対し, 熱処理による微小析出物の形態制御を加えることにより高い機械的特性を得られることが確認された. 得られた造形物はアーク溶解材と比較して延性, 強度共に優れ, 既存のニッケル基合金よりも高い機械特性ならびに耐食性を示した. 今後は微小領域での相分離挙動や, ハイエントロピー合金中の微細組織と機械特性, 耐食性との相関について詳細な検討を継続する.

本研究の一部は東北大学金属材料研究所の千葉晶彦教授との共同研究にて推進しました. また, 本研究で実施したマイクロ組織評価は文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業の支援により, 北海道大学の渡辺精一教授のご協力にて実施しました. 本研究にご協力頂いた皆様に謝意を表します.

