

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

朱 修賢¹⁾ 和田 武²⁾ 加藤 秀実³⁾
Hong Soon-Jik^{**} Kim Hyoung Seop^{***}

概 要

メカニカルアロイング (MA) および放電プラズマ焼結 (SPS) を用いて CoCrFeMnNi ハイエントロピー合金を作製した。MA 時間, SPS 温度および MA に伴う不純物混入が CoCrFeMnNi ハイエントロピー合金の組織に及ぼす影響を調査した。その結果, MA によって FCC 固溶体相が生成し, MA 時間を増加させることで FCC 相の安定性が增大することが分かった。MA 粉末中のナノ結晶 FCC 相は 900°C および 1100°C での SPS においても維持されたが, SPS の条件によっては, 焼結型に由来する炭素不純物の影響で焼結体表面に炭化クロムが生成した。

1. 背 景

鉄, チタン, アルミニウムに代表される従来合金のほとんどは 1 種類もしくは 2 種類の主成分を有しており, これに様々な元素を添加することによって特性が改善されてきた。一方でハイエントロピー合金はこれらの従来合金とは異なり主成分を有さず, 5 元素以上で構成され, 各元素濃度が 5~35 at% の範囲にある。従来合金とは異なる性質を呈することから最近注目され研究が活発になっている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。

ハイエントロピー合金では配置エントロピーを大きくすることで化合物形成が抑制され, BCC や FCC の固溶体単相が生成しやすい特徴を有する。これは全ての多成分合金に当てはまるわけではないが, ハイエントロピー合金において単相固溶体が形成することは様々な応用に対して好都合であり, このことが最近ハイエントロピー合金の研究が注目を集めている理由である⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾。

ハイエントロピー合金開発の先行研究の多くは, アーク溶解⁽⁷⁾, 高周波溶解⁽⁸⁾, ブリッジマン法⁽⁹⁾などの液相法を用い

てきた。一方でボトムアップ手法である粉末冶金法は固相法でありニアネットシェイプ品の作製が可能であることから, 液相法で通常必要となる仕上げ加工が不要となり, コストの低減にもつながる。また, メカニカルアロイング (MA) 法では液相法では得ることが困難なナノ結晶や非平衡相の金属粉末を作製することが可能であり, 放電プラズマ焼結 (SPS) を併用することで結晶粒微細材料や非平衡材料のバルク体の作製が可能である。この利点に着目し, これまで, MA 法と SPS 法を用いてハイエントロピー合金バルク材料の作製が試みられてきた⁽¹⁰⁾⁻⁽¹⁴⁾。しかしながらこれらの先行研究ではハイエントロピー合金生成およびその組織に及ぼす金属粉末サイズ, MA 混入不純物の影響に対する十分な研究がなされてこなかった。

様々なハイエントロピー合金の中で, Co, Cr, Fe, Mn, Ni が当原子比率で含まれる $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}$ は室温ではもちろんのこと, むしろ低温において優れた機械的性質を発揮することで注目されている⁽⁴⁾⁽⁷⁾⁽¹⁵⁾⁻⁽²⁰⁾。本稿では $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}$ ハイエントロピー合金を MA および SPS で作製した際の, MA 時間, SPS 温度および MA 不純物が組織および機械的性質に及ぼす影響を系統的に調査した結果を報告する。

2. 実 験 方 法

原料として粒径 300 ミクロン以下の高純度金属粉末 (Co : >99.0 mass%, Cr : >99.99 mass%, Fe : >99.9 mass%, Mn : >99.9 mass%, Ni : >99.9 mass%) を用いた。これらの 5 元素が等原子比率となるように電子天秤で秤量し, この金属粉末と直径 5 mm のジルコニアボールをミル容器に挿入し, 容器内をアルゴンガスで満たした。ジルコニアボールと金属粉末の重量比は 10 : 1 とした。この容器を遊星ボールミル装置にセットして毎分 1000 回転で 20 分もしくは 60 分保

* 東北大学金属材料研究所; 1) 助教 2) 准教授 3) 教授 (〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)

** Kongju National University; Professor

*** Pohang University of Science and Technology; Professor

Spark Plasma Sintering of CoCrFeMnNi High-entropy Alloy Powders Produced by Mechanical Alloying; Soo-Hyun Joo*, Takeshi Wada*, Hidemi Kato*, Soon-Jik Hong** and Hyoung Seop Kim*** (*Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai. **Division of Advanced Materials Engineering & Institute for Rare Metals, Kongju National University, Cheonan, South Korea. ***Department of Materials Science and Engineering, Pohang University of Science and Technology, Pohang, South Korea)

Keywords: *high entropy alloy, mechanical alloying, spark plasma sintering, chromium carbide, microstructure*

2018年3月16日受理 [doi:10.2320/materia.57.333]

持した。

MA 後の粉末の形態は走査型電子顕微鏡 (SEM, COXEM CX-200) で観察した。粒子サイズおよび真球度は画像処理法 (SYMPATEC QICPIC RODOS/L Analyzer) により統計的に決定した。MA および SPS 後の試料の結晶構造は X 線回折 (XRD, RIGAKU D/MAX-2500) によって決定した。作製した MA 粉末の組成及び混入不純物は ICP-AES によって分析した。

MA 後の粉末は SPS 装置 (Dr. Sinter-3.20 MK, SCM) を用いてアルゴン雰囲気下で 900 もしくは 1100 °C において 50 MPa の応力で 8 分間保持して焼結した。得られた試料の組成は SEM-EDX (FE-SEM, Zeiss Ultra55, EDX: Buker-AXS Xflash Detector 4010) により分析した。試料の硬度をピッカース硬度計 (島津 HMV) を用いて測定した。荷重および保持時間はそれぞれ 200 g, 10 秒とした。

3. 結果と考察

(1) メカニカルアロイング

図 1 (a) および (b) は 20 分および 60 分間 MA を施した試料の SEM 像である。以降、これらの試料を 20MA および 60MA と略して呼ぶこととする。20MA の粉末粒径は 60MA の粉末粒径に比べて大きいことが分かるが、いずれの試料に

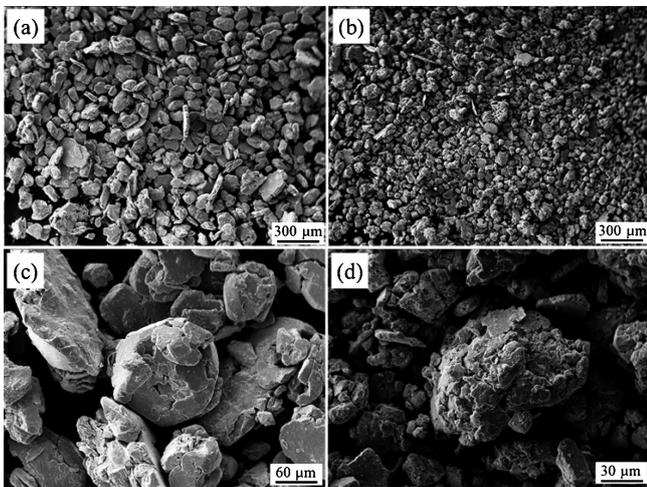


図 1 MA を施した試料の SEM 像。(a), (c) MA 時間 20 分, (b), (d) MA 時間 60 分。

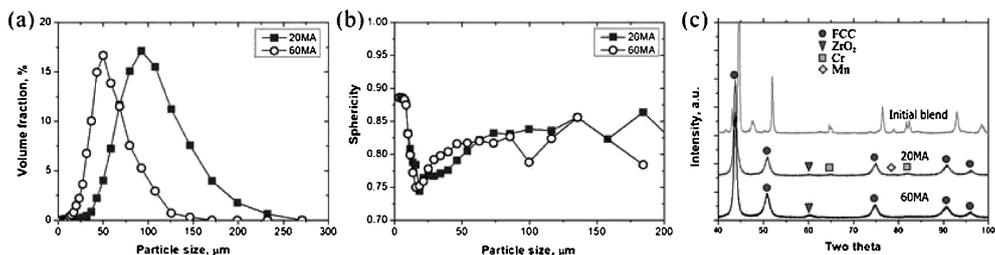


図 2 MA を 20 分間および 60 分間施した試料の (a) 粒度分布, (b) 真球度, (c) X 線回折パターン。

おいても球状およびフレーク状の粉末が存在していることが分かる。

ボールミルによる MA では、粉末の平坦化、積層接合、破壊、再接合が繰り返して起こり、衝撃力によって粉末が強加工されることが知られている²¹⁾。図 1 (c) および (d) における高倍での観察結果より、強加工されたフレーク形状の微細な一次粒子が重なり合って接合し二次粒子を形成していることが分かる。60MA についても同様な粉末形態が観察されたが、60MA が粉末表面の凹凸が大きくなっており、また、一次粒子および二次粒子の何れも 20MA に比べて小さくなっていることが確認された。

図 2 (a) および (b) はそれぞれ MA 後の粒子サイズおよび真球度分析の結果を示している。MA20 および MA60 の体積平均径はそれぞれ 90.3 および 51.2 μm となっており、粒子サイズは MA 時間の増加によって減少することが統計的分析結果からも確認できた^{(21) (22)}。一方で粒子サイズ分布については MA20 および MA60 で中央値が異なっているが、どちらの試料でも類似した粒度分布形状となっている。

図 2 (b) に示す真球度の粒径依存性についても 20MA と 60MA の試料で同様の分布形状となった。すなわち、いずれの試料においても 8.5 μm 以下の粉末では 0.88 の高い真球度となっており、粒径が 18.5 μm までは真球度が 0.75 まで単調に減少した。

Benjamin と Volin はメカニカルアロイングにおける粉末の変化は①粒子の平坦化、②平坦粒子積層接合、③等軸粒子の形成、④粒子ランダム方位接合、⑤定常状態の段階を経ると報告している⁽²³⁾。20MA と 60MA では粒子径や真球度の値に違いがあるものの、両者は粒子形態、粒度分布、真球度が互いに類似している。それゆえ、20MA および 60MA は④粒子ランダム方位接合と⑤定常段階の間に状態に位置し、粒子の破壊や接合が平衡状態に達し始めた段階たにあると考えられる。

図 2 (c) は MA 前および 20MA, 60MA の試料の X 線回折パターンである。MA 処理 20 分後ですでに FCC 相が主相となっており、それに加えて ZrO₂ の弱い回折パターンも確認できる。ZrO₂ は MA のボール由来の不純物であると考えられ、同様の現象は過去にも多数報告されている⁽²⁴⁾⁻⁽²⁶⁾。一方で原料粉末である未反応の Cr や Mn の弱いピークも確認できる。しかし 60 分後の試料ではこれらの原料粉末のピークは観測されず、FCC 相と ZrO₂ のピークのみとなった。

ZrO₂ のピーク強度は20分の場合に比べて高くなっており、MA 時間の増加とともに ZrO₂ の混入量も増加していることが示唆された。過去の研究によって、ZrO₂ 粒子が混入することで金属粉末の局所的な塑性変形により加工硬化が進行する結果、破断が促進することが報告されている⁽²¹⁾。従って、図 2(a)に見られるように MA60では ZrO₂ 量が増加することによって破断が促進され粒子サイズは低下したと考えられる。同様に、ZrO₂ 量が増大することによって原料粉末により大きな変形が生じることで、FCC 相への元素固溶が促進されるため MA60では原料 Cr や Mn のピークが観察されなかったと考えられる。

加工による欠陥密度の増大もハイエントロピー合金の形成を促進すると考えられる。ICP-AES 分析結果によれば ZrO₂ の混入量は MA20で 1.3 at%であり MA60では 5.1 at%と増大した。ZrO₂ 粒子はメカニカルアロイング粉末中に不均一に分散しており、延性金属中で脆性強化粒子として作用している。延性金属は加工により変形するが、脆性材である ZrO₂ 粒子は加工によって破断し断片化し、金属粉末表面に分散する。断片化した ZrO₂ 粒子はハイエントロピー粒子同士がメカニカルアロイングにより接合する際に粒子界面に分散すると考えられる。

(2) 放電プラズマ焼結

図 3 は SPS 後の試料の X 線回折パターンである。図中の各試料名の末尾の数字は SPS 温度を示している。図 2(c)に示したように SPS 前の 20MA 粉末は FCC 主相と、未加工 Cr, Mn を含んでおり、60MA では FCC 相となっていた。SPS 後には 60MA900 以外の試料において FCC 固溶体相に加えて Cr 炭化物が生成していることが X 線回折から確認できる。また、すべての試料において SPS 後にも FCC 相は存在しているが、回折ピーク幅が SPS 後にはシャープになる傾向が見られ、これは SPS の加熱による熱活性化によって試料の内部エネルギーが放出され結晶性が向上した結果であると考えられる。

20MA900の試料では FCC 主相と微量の ZrO₂ 相に加えて Cr₂₃C₆ 相の生成が確認できる。SPS に用いた黒鉛製焼結型によって粉末焼結体の最表面が汚染され⁽²⁷⁾、合金構成元素である Co, Cr, Fe, Mn, Ni の中で炭素と最も反応性が高い Cr

がこれと反応して炭化物が形成したと考えられる。Cr と炭素を含むハイエントロピー合金を熱処理することで Cr 炭化物が生成することが文献で報告されており、本研究結果と一致している⁽²⁸⁾⁻⁽³⁰⁾。

一方で、20MA1100および60MA1100の試料には900°Cの場合とは異なり、Cr₇C₃ 相が生成していることが分かる。Stepanov 等によれば CoCrFeMnNiC_{0.1} ハイエントロピー合金は Liquid→Liquid + FCC→Liquid + FCC + M₇C₃→FCC + M₇C₃ の相変態を生じる⁽³⁰⁾。M₂₃C₆ は800°C以上の熱処理によって相変態するが、M₇C₃は1100°Cにおいても変態せず、M₂₃C₆ よりも安定である。また Fe-Al-Mn-Cr-C 合金においては焼結温度を高くすることで Cr₂₃C₆ から Cr₇C₃ への相変態が生じることも報告されている⁽³¹⁾。本研究で確認された SPS 温度の違いで Cr₂₃C₆ と Cr₇C₃ の異なる炭化 Cr 相が生じる現象は、過去の文献報告とよく一致していた。

60MA900においては炭化物の生成によるピークはほとんど確認できない。20MA においては MA 不十分で原料 Cr が残留していることが X 線回折により確認できたが、この原料 Cr は汚染炭素と容易に反応し、Cr₂₃C₆ を形成したと考えられる。一方で、60MA では原料 Cr の残留は無く、Cr はほとんどが FCC 相中に固溶しているためより安定であり、汚染炭素と接触しても反応し難く、炭化物の生成が抑制されたと考えられる。

また、MA 時間も炭化物の成長に影響していると考えられる。MA 時間増加によって不混和元素同士の固溶度が増大することが文献で報告されているが⁽³²⁾、同様の現象によって20MA と60MA ではハイエントロピー相の安定性も異なっていると考えられる。60MA ではより大きな MA 加工が施されているため、FCC 固溶体相中の合金元素の固溶度が20MA に比べて大きくなっていると考えられ、これによって FCC 相からの Cr 分解が抑制されていると考えることができる。その結果60MA900では炭化 Cr の生成は抑制され、また、60MA1100では Cr₇C₃ の生成量が20MA1100に比べて減少したと考えられる。

図 4 は SEM-EDX で観察した SPS 試料表面の Cr の分布を示している。20MA900においては Cr₂₃C₆ の粒径は 1 μm 以下と微細あるが、20MA1100では Cr₇C₃ は数ミクロンまで粗大化している。画像解析から得られた各試料中の Cr-rich

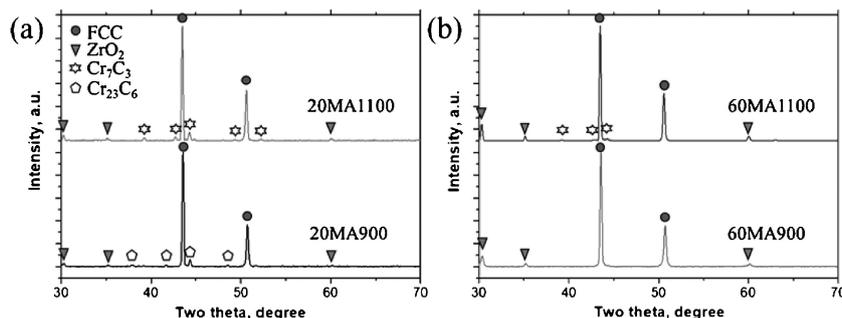


図 3 (a) 20MA および (b) 60MA 粉末を用いて SPS した試料のエクス線回折パターン。

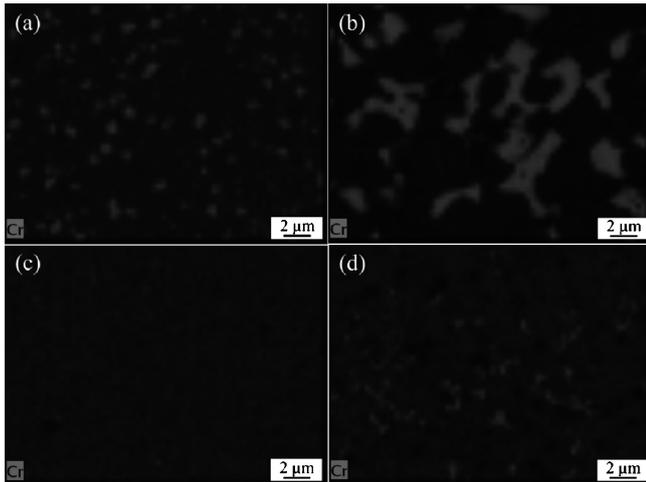


図4 (a) 20MA900, (b) 20MA1100, (c) 60MA900 and (d) 60MA1100の各試料の表面におけるCr分布像.

表1 画像解析によって算出した各SPS試料のCr-rich相体積分率.

試料	20MA 900	20MA 1100	60MA 900	60MA 1100
Cr-rich region, %	5.2±0.7	17.6±0.2	0.1±0.0	1.6±0.6

相の体積率を表1にまとめた。20MA1100が17.6%の最も高い体積率を示しており、同一のSPS温度で比較した場合は20MAの試料よりも多くのCr炭化物が形成していることが明らかになった。

60MA900中のCr炭化物の形成はSEM像からはほとんど確認されないが、60MA1100中の Cr_7C_3 の生成は顕著である。1100°Cの高温においては拡散が活性化されるとともに、焼結体が熱膨張するため黒鉛型との密着度が高くなるためSPS型からの炭素汚染と合金中のCr相互作用が大きくなり、その結果ハイエントロピーFCC相からより多くのCr炭化物を生じたと考えられる。SEM-EDXで調べた20MA1100中のFCC相および Cr_7C_3 相の組成を表2にまとめた。 Cr_7C_3 相の生成によってFCC相中Cr濃度が大きく低下しており、一方で、 Cr_7C_3 相中にはMnやFeが固溶していることが明らかとなった。

Cr_7C_3 の量はSPS試料の表面から内部に向かうにつれて減少しており、炭素で汚染された層は表面から約200 μm厚さであった。炭化Cr相は硬度が高いため材料の耐摩耗性を向上させることが知られている。本研究で作製したSPS試料の表面および内部の硬度を測定したところ表面で347±10 HV、内部で246±2 HVとなり表面硬度が増大していることが分かった。このことから本試料においても耐摩耗性の向上などの表面改質効果が期待されるが、SPS試料の炭化Cr生成による表面特性への影響をさらに調査する必要がある。

表2 20MA1100試料におけるFCC相および Cr_7C_3 相の組成分析結果(at%)。

	Co	Cr	Fe	Mn	Ni	Zr
FCC相	23.1±0.2	9.3±0.7	22.8±0.1	19.8±0.1	24.8±0.4	0.2±0.1
Cr_7C_3 相	3.9±0.2	76.2±1.0	8.0±0.4	10.2±0.2	1.5±0.1	0.2±0.2

4. 結 論

MAおよびSPSを用いたCoCrFeMnNiハイエントロピー合金の作製において、MA時間、SPS温度、不純物が組織および機械的性質に及ぼす影響を系統的に調べた。得られた結果を以下にまとめる。

(1) 20MA試料ではFCC固溶体相が生成したが、未加工の原料CrおよびMnが残留した。60MA試料では未加工CrおよびMnは確認されなかった。MA時間を大きくすることでボールからの ZrO_2 の混入量が増大した。

(2) SPS後もFCC相は維持されたが黒鉛型からの汚染によって、主に表面層において、Cr炭化物が生成した。60MA試料ではCr炭化物の生成は抑制されていたことから60MA試料のハイエントロピー相の安定性が20MAのそれよりも高いことが示唆された。

文 献

- (1) J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau and S. Y. Chang: *Adv. Eng. Mater.*, **6**(2004), 299-303.
- (2) J. W. Yeh: *Ann. Chim. -Sci. Mat.*, **31**(2006), 633-648.
- (3) Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang, M. C. Gao, K. A. Dahmen, P. K. Liaw and Z. P. Lu: *Prog. Mater. Sci.*, **61**(2014), 1-93.
- (4) B. Gludovatz, A. Hohenwarter, D. Catoor, E. H. Chang, E. P. George and R. O. Ritchie: *Science*, **345**(2014), 1153-1158.
- (5) O. N. Senkov, G. B. Wilks, D. B. Miracle, C. P. Chuang and P. K. Liaw: *Intermetallics*, **18**(2010), 1758-1765.
- (6) O. N. Senkov, J. M. Scott, S. V. Senkova, D. B. Miracle and C. F. Woodward: *J. Alloys Compd.*, **509**(2011), 6043-6048.
- (7) P. P. Bhattacharjee, G. D. Sathiaraj, M. Zaid, J. R. Gatti, C. Lee, C.-W. Tsai and J.-W. Yeh: *J. Alloys Compd.*, **587**(2014), 544-552.
- (8) T.-T. Shun and Y.-C. Du: *J. Alloys Compd.*, **478**(2009), 269-272.
- (9) Y. Zhang, X. Yang and P. K. Liaw: *JOM*, **64**(2012), 830-838.
- (10) K. B. Zhang, Z. Y. Fu, J. Y. Zhang, W. M. Wang, S. W. Lee and K. Niihara: *J. Alloys Compd.*, **495**(2010), 33-38.
- (11) S. Praveen, B. S. Murty and R. S. Kottada: *Mater. Sci. Eng. A*, **534**(2012), 83-89.
- (12) W. Chen, Z. Fu, S. Fang, H. Xiao and D. Zhu: *Mater. Des.*, **51**(2013), 854-860.
- (13) Z. Fu, W. Chen, H. Xiao, L. Zhou, D. Zhu and S. Yang: *Mater. Des.*, **44**(2013), 535-539.
- (14) W. Ji, W. Wang, H. Wang, J. Zhang, Y. Wang, F. Zhang and Z. Fu: *Intermetallics*, **56**(2015), 24-27.
- (15) N. D. Stepanov, D. G. Shaysultanov, M. S. Ozerov, S. V. Zhrebtsyanov and G. A. Salishchev: *Mater. Lett.*, **185**(2016), 1-4.

