

ハイ・エントロピー合金の粉末焼結に関する研究

中嶋 快雄、宮腰 康樹、飯野 潔

Fabrication of MnFeCoNiCu High-Entropy Alloy
by Spark Plasma Sintering Method

Yoshio NAKAJIMA, Yasuki MIYAKOSHI, Kiyoshi IINO

抄 録

ハイ・エントロピー合金（HEA）は5種類以上の金属をほぼ等量混合した合金であり、既存の材料にはない高強度や耐熱・耐食性が得られる新材料として注目され、近年研究が盛んに行われている。本研究では、放電プラズマ焼結法（SPS法）を用いてHEAを作製するため、低温環境下で高強度を示すMnFeCoNiCu系HEAを対象に、金属5元素の混合粉末から焼結体を作製し、焼結時間の違いによる組織変化や機械的性質を評価した。SPSにより40MPa、900℃で6min以上保持する条件で作製した焼結体は、材料組織が均質かつ単相の面心立方格子（FCC）構造を有するものであった。焼結体の室温における曲げ強さと硬さはS45Cより高い値を示し、低温衝撃試験では延性を示すディンプル破面が見られたことから、低温環境下で使用する構造物材料としての可能性が示された。

キーワード：ハイ・エントロピー合金、放電プラズマ焼結法、曲げ強さ、ディンプル

1. はじめに

ハイ・エントロピー合金（HEA）は、5種類以上の金属をほぼ等量混ぜた合金であり、従来からある鉄鋼材料などと比べ、強度や耐熱・耐食性に優れた合金が多数報告されている。特に、Cantor合金と呼ばれるCrMnFeCoNi組成の合金は、極低温における強度・延性がいずれも高いなどの性質が報告されており¹⁻³⁾、Cantor合金をベースに一部元素を置き換え、材料特性をさらに向上させた派生材料の研究も行われている⁴⁾。CrをCuに置換えたMnFeCoNiCu組成の合金もそのひとつであり、Cantor合金と同様に低温下での高強度を示すことから、国内においては丸山らによりMnFeCoNiCuの casting 合金について研究が行われている⁵⁾。

HEAの材料は主に casting 法やアーク溶解法、メカニカルアロイング法などにより成形される。先述の丸山らの研究では、MnFeCoNiCu合金は金属元素がデンドライト状に濃淡が認められたこと、また casting 時にMnが酸化することを防ぐため合金元素のほかに黒鉛（C）を添加したところ、C添加により引張強さは増加するものの、添加量5.5%のものは伸びが

小さくなったことが報告されている⁵⁾。当場が保有する放電プラズマ焼結（SPS）技術は、真空雰囲気での急速加熱（100℃/min以上）が可能なることから、酸化防止のC添加が不要となりこれらの問題を同時に解決することができる。また、一般的に金属は結晶粒径が微細なものほど機械的性質に優れることからSPS法の急速加熱により結晶粒が微細化し、機械的性質の向上も期待される。そこで本研究では、 casting 法より有利なSPS法によりHEAを形成するため、MnFeCoNiCu合金の金属5元素を等量（at%）となるよう混合した粉末から焼結体を作製し、焼結条件の違いによる合金組織の変化を分析するとともに、機械的性質の評価を行った。

2. 実験方法

2.1 混合粉末の作製

表1に、使用した原料粉末（いずれも㈱高純度化学研究所製）を示す。原料粉末の混合には自動乳鉢（石川式瑪瑙乳鉢AGA型・㈱石川工場製、以下「AG」）を使用し、5種類の金属合計25gを1h混合した。また、粉末焼結では焼結前に合

事業名：経常研究

課題名：ハイ・エントロピー合金の粉末焼結に関する研究（令和5～6年度）

金化されていると材料作製に有利であるため、焼結前の混合粉末の合金化を試みた。本研究では、回転運動などの機械的エネルギーで原料粉末を粉砕し合金化するメカニカルアロイング法を使用し、原料粉末を20at%ずつ秤量し、1つの容器（内面超硬合金）につき25gを、径13mmの球100個とともに入れ、遊星ボールミル（TYPE：05.101・Fritsch製、以下「PBM」）で同時に容器2個を処理した。PBMの回転数は公転360rpm、自転781rpmとして80～100h運転した。

表1 原料粉末

元 素	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
粒 径	10 μ m	3～5 μ m	5 μ m	2～3 μ m	5 μ m
純 度	99.9%	99.9%	99%up	99.9%	99.9%

2.2 焼結体の作製

作製した混合粉末を、放電プラズマ焼結機（SPS-1050・住友石炭鉱業（株）製、以下「SPS機」）を用いて焼結し、直径20mm、厚さ3mmの円板を作製した。型は黒鉛製で、パンチ径 ϕ 20mm、ダイ外径 ϕ 50mmのものを用い、これに混合粉末7.5gを充てんした。焼結条件は、軸方向圧力40MPa、焼結温度（ダイ表面温度）900℃で固定し、保持時間を1、3、6および30minとした（図1）。

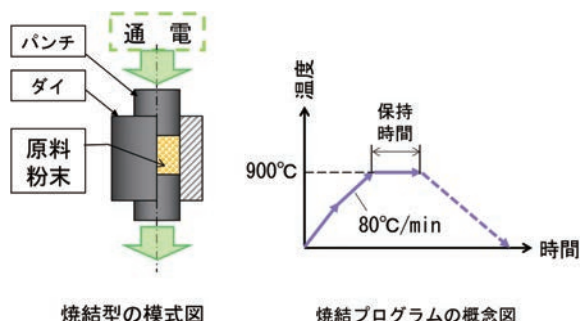


図1 放電プラズマ焼結法の概念図

2.3 焼結体の評価

得られた焼結体の結晶構造を調べるため、焼結体の表面（平面部）をX線回折装置（ULTIMA IV・（株）リガク製、以下「XRD」）により分析を行った。また、焼結体の断面を研磨して光学顕微鏡（GX71・オリンパス（株）製）による組織観察を行い、走査型電子顕微鏡（JSM-6610LA・日本電子（株）製、以下「SEM」）、SEM付属のエネルギー分散型X線分析装置（EDS）により焼結体の元素分布を分析した。

機械的性質の評価は、硬さ試験、室温曲げ試験および低温衝撃試験を行った。

硬さ試験はビッカース硬さ試験機（MMT-X3・（株）マツザワ製）を用いて前述の試料断面の硬さを測定した。

室温曲げ試験は万能材料試験機（AG-100Xplus・（株）島津製作所製）を使用し、焼結体から厚さ2mm、幅3mm、長さ17mm以上の板状試験片を採取し、室温23℃に保たれた試験室において試験片に曲げ荷重を加えた。支点間距離は15mm、押し金具の先端半径2mm、試験速度（押し金具の降下速度）を1mm/minとし、試験片が破断するか、試験荷重が最大値を過ぎたところで負荷を停止させた。

低温衝撃試験には、アイゾット式衝撃試験機（No.258・ひょう量1J、（株）安田精機製作所製）を用いた（図2左）。試験片の寸法は、JIS規格では長さ80mm、幅10mm、厚さ4mmのものを採取し、試験機の取付位置から距離22mmの位置を打つことが規定されているが、直径20mmの焼結体から規定どおりの試料は採取できないため、試料の保持点から打撃点までの距離を5.5mm（規定の4分の1）に短縮する専用ホルダー（アルミニウム合金製）を作製した（図2右）。試験では、このホルダーに試験片長さ11mm以上、幅3mm、厚さ1mmに深さ約0.2mmのノッチを設けた試験片を固定し、液化窒素中にホルダーごと浸漬して-196℃近傍まで冷却した後、試験機に取付け、試験片近傍の熱電対の温度が-100℃になった時に衝撃荷重を与えた。試験片の破断面はSEM観察で評価した。

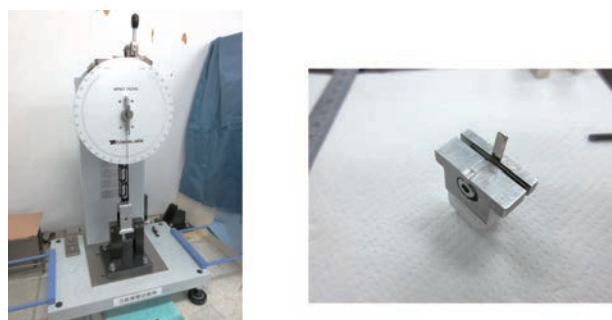


図2 アイゾット衝撃試験機（左）と試験用ジグ（右）

3. 結果と考察

3.1 作製した混合粉末

図3にAGにより作製した混合粉末のSEM-EDS分析結果を、図4にPBMにより80h混合した粉末（80h）のSEM-EDS分析結果を、図5に粉末のX線回折（XRD）による分析結果を、それぞれ示す。

図3および図4から、いずれの混合粉末も各金属が単独で存在しており、AGとPBMによる粒径の違いも見られなかった。

また図5からも、AG、PBMのいずれも各金属ごとに回折ピークが現れ、合金化を示す回折ピークは見られず、PBMによる合金化は認められなかった。このことから、今回行ったPBMの条件ではAGに比べ長時間処理を行っても期待した

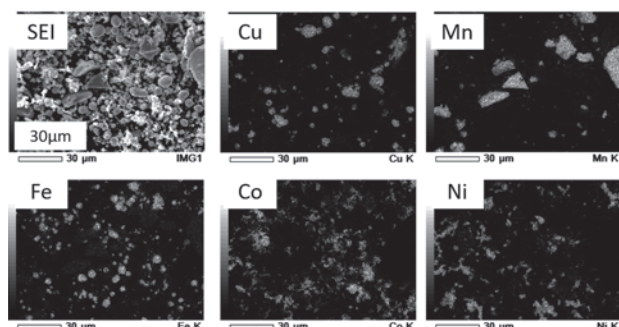


図3 AG混合粉末 (1h) のSEM-EDS分析結果

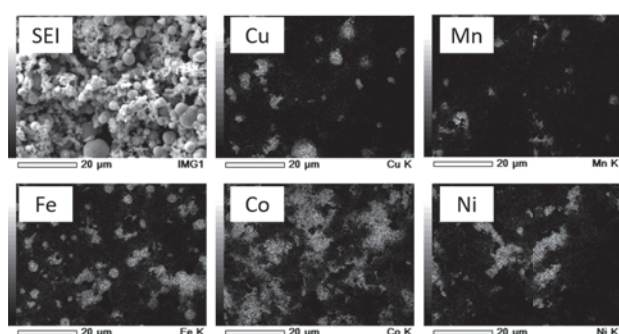


図4 PBM混合粉末 (80h) のSEM-EDS分析結果

合金化が見込めないと判断し、以後の実験はAG処理の混合粉末のみを使用した。

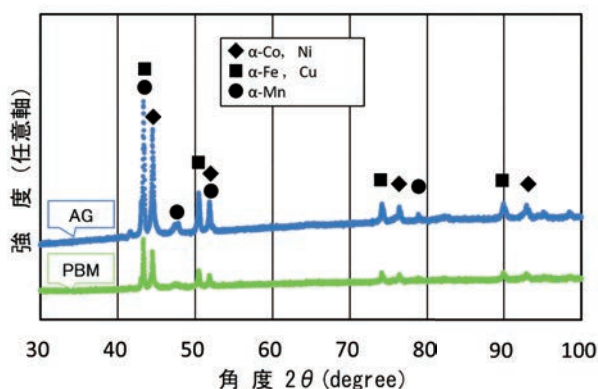


図5 混合粉末 (MnFeCoNiCu) のXRD分析結果

3.2 焼結体の外観

図6に、保持時間3minで焼結した焼結体の外観を示す。この試料は、型から取り出した後、ダイとパンチの隙間に少量浸入したバリを除去し、表面をブラストした後に切断して断面をあらわしたものである。表面近傍の形状は熔融・凝固の痕跡を示している。また断面に目立つ空隙はなく、金属光沢が認められることから、マクロ観察の段階でこの焼結条件により緻密な焼結体が得られたと言える。なお、保持時間を1、6および30minと変えた焼結体も同様の結果であった。

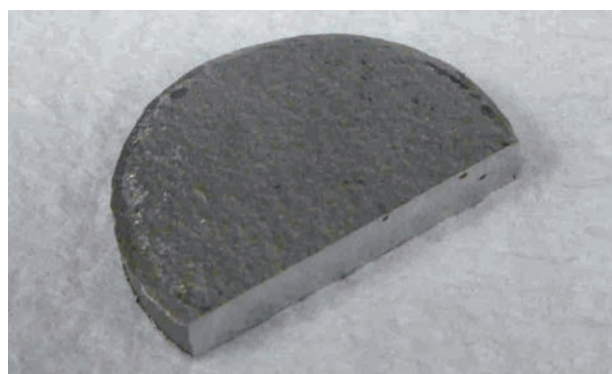


図6 焼結体 (40MPa、900°C、3min) の外観

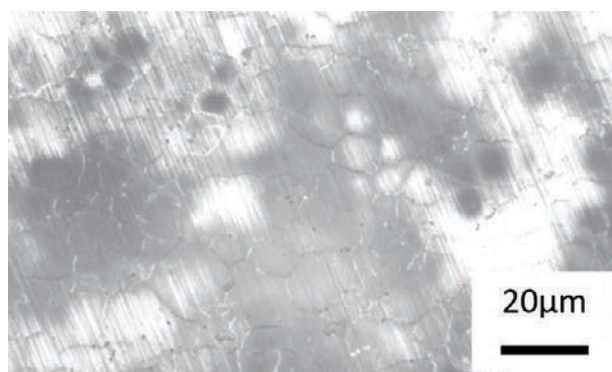
3.3 焼結体の断面組織

図7に断面の光学顕微鏡写真を示す。a) がエッチングなしの研磨面、b) が3%ナイトール液によりエッチングした研磨面である。a) からは、10 μm程度の多角形組織がかすかに観察できる。またb) の組織はエッチングむらが多いものの、a) と同様に10 μm程度の結晶粒が観察できる。

図3のAG粉末のSEM写真と比較すると、AG粉末の粒径と結晶粒の大きさに顕著な違いはなく、SPS法の特長の1つである、焼結前後で粒成長が抑えられたことを確認した。



a) エッチングなし



b) 3%ナイトール液、5s浸漬
図7 焼結体断面の顕微鏡組織

図8、9、10および11に、保持時間を1、3、6および30minと変えた焼結体断面の、SEM-EDSによる面分析結果

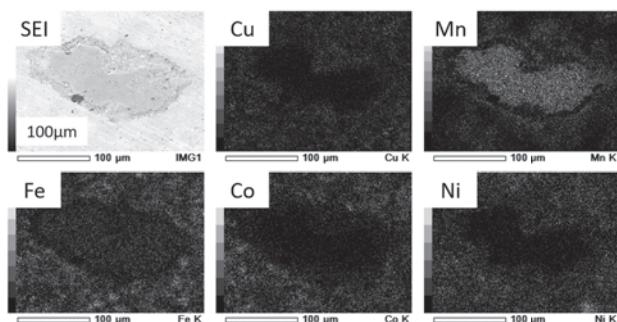


図8 焼結体断面のSEM-EDS分析
(AG 1h、1min焼結)

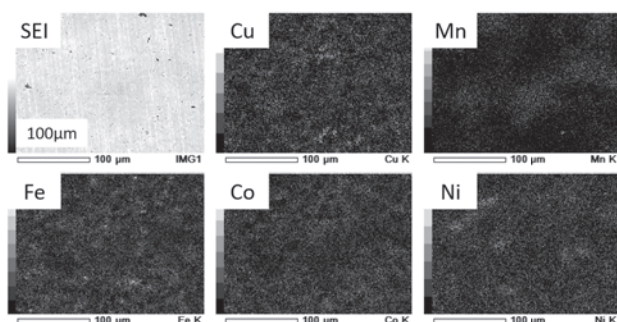


図9 焼結体断面のSEM-EDS分析
(AG 1h、3min焼結)

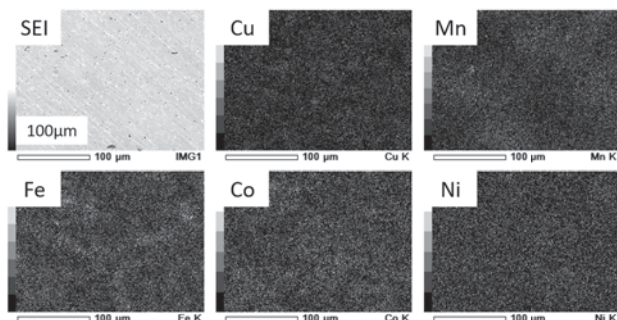


図10 焼結体断面のSEM-EDS分析
(AG 1h、6min焼結)

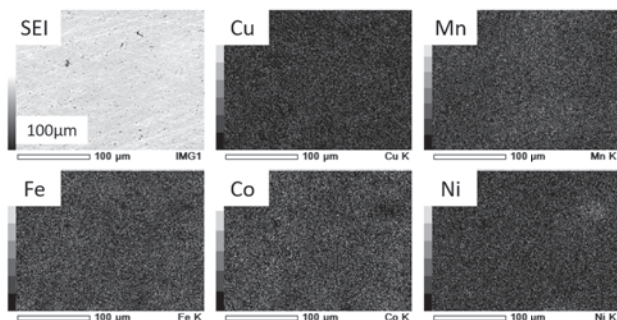


図11 焼結体断面のSEM-EDS分析
(AG 1h、30min焼結)

をそれぞれ示す。

保持時間1minおよび3minのものはMnが偏析し均一になっていないが、6minおよび30minのものは偏析がほぼみられない。したがって、均質な焼結組織を得るためには保持

時間6min以上を要することが明らかになった。

組織の均質化と保持時間の関係について、5元素のうちCuとMnに着目しCu-Mnの二元系状態図⁶⁾によると、Cu-Mnの共晶点温度は約940℃であった。SPS法の構造上、原料粉末の温度はダイ表面より高くなるため、型内でCu-Mnの液相が生じたと考えられる。また、他の3元素はCu-Mn液相と接することで液中に拡散し、徐々に均質化したと考えられる。

3.4 X線回折

図12に、各保持時間の焼結体表面のX線回折結果を示す。比較として、AG混合粉末（焼結前）の結果も掲載した。

前述のとおり、焼結前の混合粉末からは構成元素であるMn、Fe、Co、NiおよびCu各々のピークが認められる。

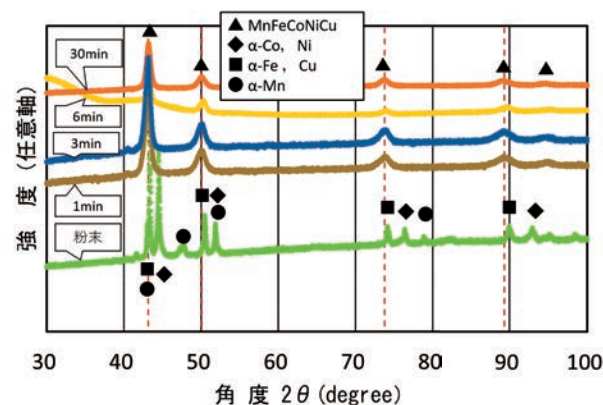


図12 MnFeCoNiCu合金のX線回折結果の比較

一方、焼結体は、AG粉末のピークとは異なる角度にピークが認められる。既報⁵⁾と比較すると、これらの回折ピークは面心立方格子（以下FCC）相を示すものである。このことから、焼結により単相のFCC構造を有する合金が形成されたと考えられる。

3.5 室温における機械的特性の評価

3.4節で得られた結果を踏まえ、組織が均一かつFCC単一相が形成された保持時間6min、30minの焼結体を使用し、以降の評価・試験を行った。焼結体断面の硬さ測定の結果、保持時間が6minでの硬さは264HV0.2、30minでは256HV0.2であり、機械構造用炭素鋼S45C（生材、以下同じ）の硬さ225HV0.2と比較すると、それ以上の値を示した。

次に、室温曲げ試験の結果を図13に示す。MnFeCoNiCu合金の曲げ強さは、保持時間6minでは1546MPa、30minでは1761MPaであり、S45C（生材）の1582MPaと比較すると、6minが同等、30minはより高い値を示した。破断面をSEM観察した結果、図14のとおり上記焼結体はいずれもディンプルと呼ばれる延性を示す破面が形成されており、破断時にエネルギーを吸収しながら破壊したことが伺える。

これらの結果から、作製したMnFeCoNiCu合金の焼結体は常温下でS45Cと同程度の強度を有していた。

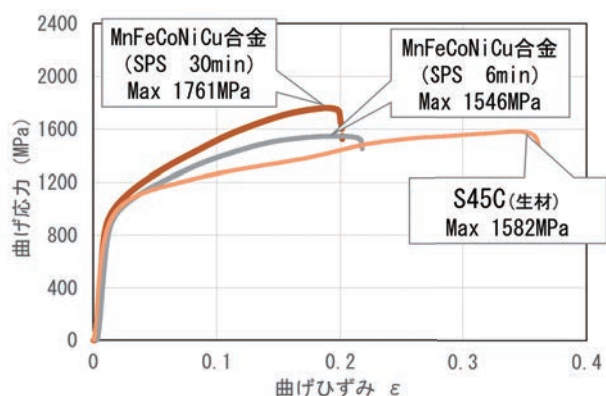
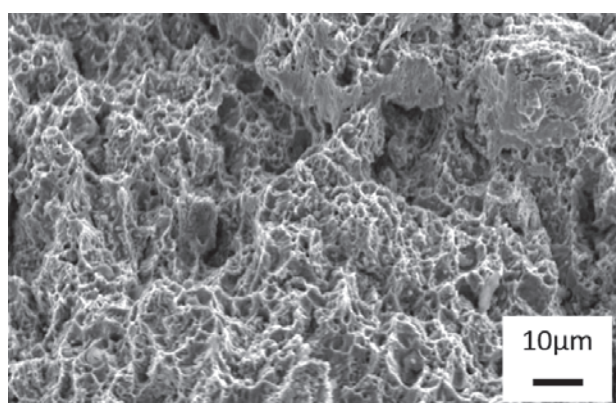
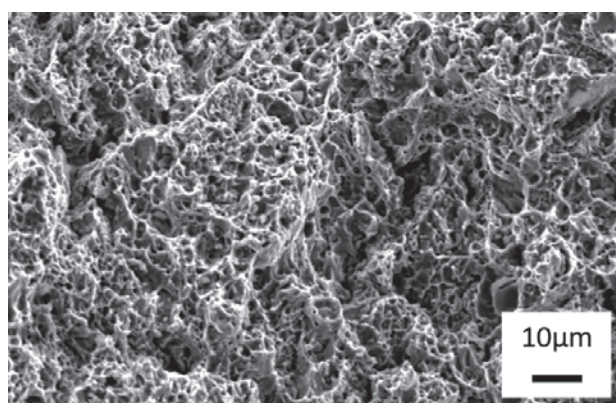


図13 MnFeCoNiCu合金の室温曲げ試験結果



a) 6min



b) 30min

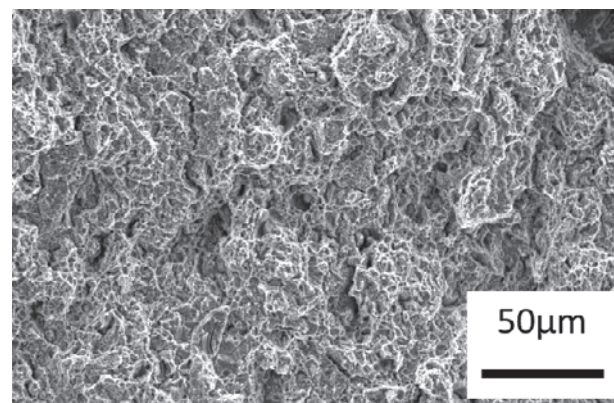
図14 MnFeCoNiCu合金の室温曲げ試験破面のSEM像

3.6 低温衝撃試験

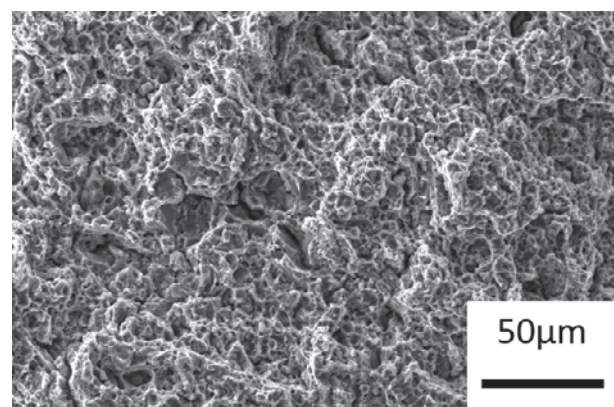
図15に、試験片温度-100℃の低温衝撃試験で使した試験片破面のSEM写真を示す。衝撃荷重により試験片は完全に分離し破断したが、破面にはディンプルが見られたことから、-100℃の低温環境下においても延性が示された。

これに対し、S45C（生材）の低温衝撃試験（-100℃）では

破面のほぼ全域がぜい性破面であり（図16）、このことから低温環境下ではS45Cよりぜい化されにくいことが示された。



a) 6min



b) 30min

図15 MnFeCoNiCu合金の低温衝撃破面のSEM像

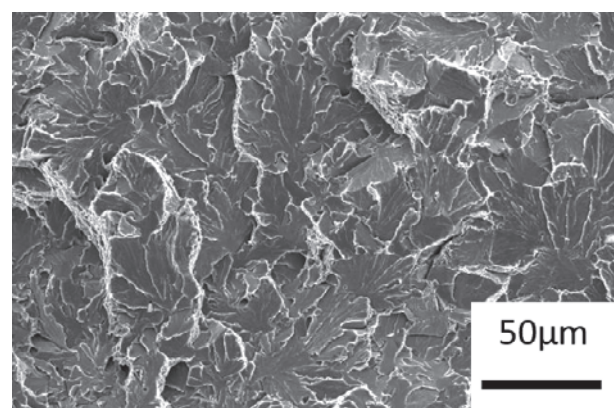


図16 S45C（生材）の低温衝撃破面のSEM像

4. おわりに

本研究では、単元素の試薬を混合した粉末から、SPS法により均質なMnFeCoNiCu系合金を作製できることがわかった。この合金は、常温における強度がS45Cと同程度であった。また低温衝撃に対しても延性が保たれたことから、低温環境

用の構造材料としての可能性が示された。

なお、作製した材料の低温における機械的強度について、低温ぜい化しない傾向が見られたものの、強さを数値で把握するには至らなかった。引き続き低温における材料強度の評価などの取組みを進めていく。

参考文献

- 1) 辻伸泰, 他: materiah, 第57巻第7号, pp.317-322 (2018)
- 2) 朱修賢, 他: 第57巻第7号, pp.333-337 (2018)
- 3) 桑原孝介, 他: materiah, 第57巻第7号, pp.328-332 (2018)
- 4) B. Cantor : *Progress in Materials Science*, 120, 100754 (2021)
- 5) 丸山徹, 他: 鑄造工学, 第94巻第9号, pp.536-541 (2022)
- 6) 日本金属学会編: 金属データブック, 丸善, pp.585, (1974)