

耐熱性・耐食性に優れるハイレントロピー合金の開発

機能素材加工課 村上 聡、山岸英樹

1. 緒言

ハイレントロピー合金(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。

$$\Delta S = -R \sum x_i \ln x_i \quad (1)$$

ここで x_i は成分 i のモル分率、 R はガス定数である。HEA は 2004 年に Cantor らにより最初の例として報告され、合金開発は単相合金に集中していた。しかしながら、合金開発が進められていく中で BCC 構造を有する HEA は強度が優れているが、延性が乏しく、反対に FCC 構造を有する HEA は強度が乏しいが、延性が優れることが明らかになり、これらが実用を制限した^{1,2)}。そこで、近年単相構造から二相構造を取る合金開発に目が向けられ、様々な合金系がこれまでに報告されてきた。HEA を構成する純金属の価電子数と組成を用いた VEC(Valance electron concentration)値によって相構成を予測することが可能となり、VEC 値は(2)式によって算出できる。

$$(VEC)_{HEA} = \sum (VEC)_i x_i \quad (2)$$

ここで $(VEC)_i$ は成分 i の価電子数である。経験的に $(VEC)_{HEA} < 6.87$ では BCC 構造を、 $(VEC)_{HEA} > 8$ では FCC 構造を取りやすくなる³⁾。また、 $6.87 < (VEC)_{HEA} < 8$ では HEA は BCC 構造と FCC 構造を併せ持ち、強度と延性のバランスの優れた合金が多く報告されている⁴⁾。

本報告では二相構造を取る合金組成を AlCoCuFeV 系にて設計し、Cu 量の変化に伴う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

高純度化学研究所製の Al、Co、Cu、Fe、V 金属粉末を使用した。試料は東京真空社製 TAM-1 型真空アーク溶解炉により作製し、Cu の組成が 0、5、10、20mol%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、(2)式により算出した VEC 値も 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。組織観察は日本電子製 JSM-IT3000LV 走査型電子顕微鏡(SEM)、硬度測定はミットヨ製 HM220D ビッカース試験

機、構造解析はリガク製 Smart Lab 9kW X 線回折装置を用いた。

Table 1 Specimen names and configuration entropy

Cu 量(mol%)	試料名	ΔS	VEC
0	(AlCoFeV) ₁₀₀ Cu ₀	1.39	6.3
5	(AlCoFeV) ₉₅ Cu ₅	1.52	6.5
10	(AlCoFeV) ₉₀ Cu ₁₀	1.57	6.7
20	(AlCoFeV) ₈₀ Cu ₂₀	1.61	7.2

3. 実験結果および考察

今回作製した 4 種類の試験体の XRD 測定結果を Fig. 1 に示す。(AlCoFeV)₁₀₀Cu₀ 試料は BCC 単相、(AlCoFeV)₉₅Cu₅、(AlCoFeV)₉₀Cu₁₀、(AlCoFeV)₈₀Cu₂₀ 試料は BCC、FCC 構造を併せ持つことが明らかになった。

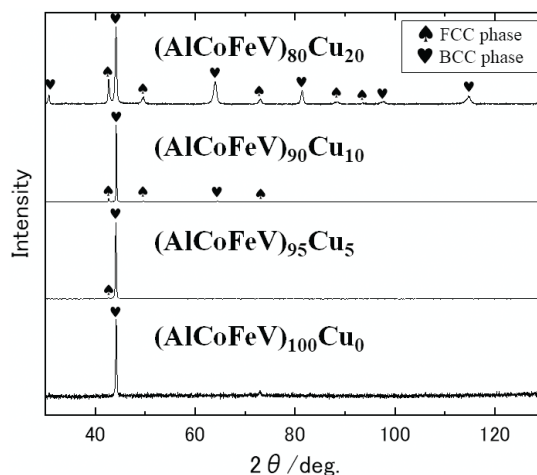


Fig.1 XRD pattern of (AlCoFeV)_{100-x}Cu_x

次にそれぞれの試験体の SEM 像を Fig. 2(a-d)に示す。Fig. 2(a)のグレーコントラスト部が BCC 構造、Fig. 2(b-d)で見られる白コントラスト部が FCC 構造であると考えられる。SEM-EDS による組成分析の結果、(AlCoFeV)₉₅Cu₅、(AlCoFeV)₉₀Cu₁₀、(AlCoFeV)₈₀Cu₂₀ 試料のグレーコントラスト部では Cu 組成が 5mol%程度で Al、Co、Fe、V が等原子組成で存在していた。反対に白コントラスト部では、Cu 組成が 70mol%を超え、偏析していた。

Table 2 に Al、Co、Cu、Fe、V の混合エンタルピーを示す⁵⁾。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い、正の値が大きいかほど反発することを意味する。Co-Cu、Cu-Fe、Cu-V はそれぞれ 6、13、5 という正の値

を持つ。Cu を含んだ試験体の SEM-EDS で見られたグレーコントラスト部に等原子で存在した Al、Co、Fe、V 中に Cu が 5mol% 程度しか固溶することができなかったのは、この正の混合エンタルピーにより説明できる。

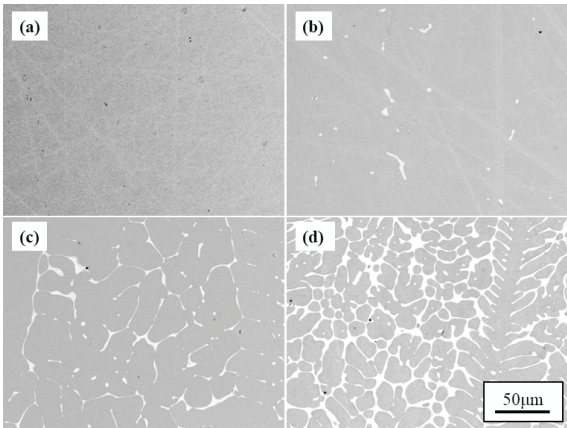


Fig. 2 Cross-sectional SEM images of (a) (AlCoFeV)₁₀₀Cu₀, (b) (AlCoFeV)₉₅Cu₅, (c) (AlCoFeV)₉₀Cu₁₀, (d) (AlCoFeV)₈₀Cu₂₀

Table 2 Mixing enthalpy (ΔH_{mix}) of a pair of atoms ⁴⁾			
Element	ΔH_{mix} [kJ/mol]	Element	ΔH_{mix} [kJ/mol]
Al-Co	-19	Co-Fe	-1
Al-Cu	-1	Co-V	-14
Al-Fe	-11	Cu-Fe	13
Al-V	-16	Cu-V	5
Co-Cu	6	Fe-V	-7

また、Table 1 に示したように今回作製した 4 種類の試験体の VEC 値から Cu 量が 10mol% までは 6.87 より小さい値を持ち、経験則に当てはめると BCC 単相構造を取りやすい合金組成であった。しかし、Cu 量が 5mol%、10mol% の合金では BCC 構造と FCC 構造の二層構造を取ることが確認された。

Fig. 3 に 4 種類の試験体のビッカース硬さ試験結果を示す。(AlCoFeV)₁₀₀Cu₀ 試料においてはビッカース硬さが

266HV となり、Cu 量が 5 mol% の時に 471HV の最高硬度を迎え、その後 Cu 量が 10、20mol% と増えるにつれて 434HV、361HV と硬さが減少した。これは Cu の偏析する白コントラスト部(FCC 構造)はグレーコントラスト領域(BCC 構造)より硬度が低く、白コントラスト部の面積率の増加によるものと考えられる。

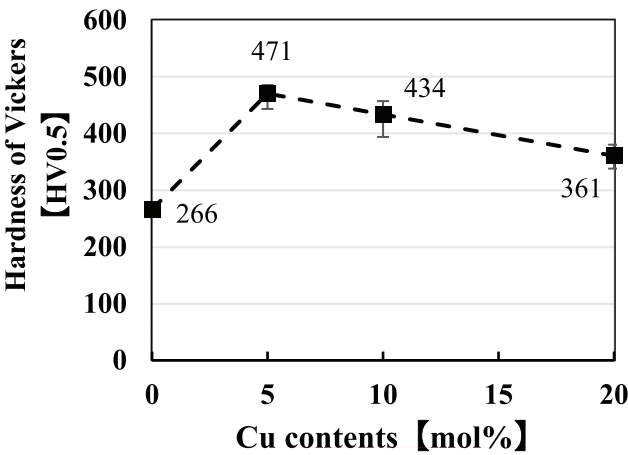


Fig. 3 Relationship between hardness and Cu contents

4. 結言

今回、アーク溶解により AlCoCuFeV 系 HEA の作製を実施した。Cu を含んだ合金は BCC 構造と FCC 構造の二層構造をもつことが確認できた。また、Cu 量が 5 mol% の時に最高硬度に達し、その後 Cu 量の増加とともに硬さが減少した。

参考文献

1) K. Chen and Z. Xiong: *Journal of Materials Research and Technology*, **22** (2023) 3436-3441
2) W.H. Liu and Z.P. Lu: *Acta Materialia*, **116** (2016) 332-342
3) S. Guo: *Journal of Applied Physics*, **109** (2011) 103505
4) Qingfeng Wu and Zhijun Wang: *Materials Letters*, **253** (2019) 268-271
5) A. Takeuchi: *Materials Transactions*, **46** (2005) 2817-2829

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 of High-Entropy Alloys with Heat and Corrosion Resistance

Functional Material Processing Section; Satoshi MURAKAMI and Hideki YAMAGISHI

In this study, we prepared four (AlCoFeV)_{100-x}Cu_x HEAs by arc melting. The Cu-containing HEAs had a dual-phase structure (BCC and FCC structures). The maximum hardness was reached when the Cu content was 5mol%, and then the hardness decreased with increasing Cu content.