

ハードメタル部材の創製に向けた高エントロピー合金の 高速超塑性化

大阪産業技術研究所 物質・材料研究部
研究室長 渡辺 博行

(2018 年度 重点研究開発助成 課題研究 AF-2018001-A2)

キーワード：高エントロピー合金，加工熱処理，組織制御

1. 研究の目的と背景

高エントロピー合金は高強度と高靱性の両立が可能な構造材料として期待されている。通常、ほぼ等モル比の5成分以上の元素から構成される合金であり、固体では単相の固溶体を形成しやすい。5成分が等量の高エントロピー合金 $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{20}$ (Cantor 合金；数字は at.%)¹⁾ がよく知られており、この casting 材は fcc 単相の固溶体を形成する。

高エントロピー合金の組織や特性は、これまで casting ままで評価されることが多かった²⁾。しかしながら、熱処理や加工熱処理にともなう相変態や組織変化を理解し、そして組織制御に適用することは、特性向上にとって有益であると考えられる。

本研究では、加工熱処理を利用した組織制御によって、結晶粒をサブミクロン以下にまで微細化し、室温近傍での高強度のみならず、高温で高速超塑性が発現するような高エントロピー合金を創製することを目指した。工業的に活用することを念頭に、本研究では加工方法として、長尺で均質な素形材が得られる溝ロール圧延を採用した。

2. 実験方法

2.1 合金の作製

検討する合金系として、Cantor 合金に x at.% の Al を添加した $(\text{CrMnFeCoNi})_{100-x}\text{Al}_x$ (以下では簡単に Al_x と表記する) を選択した。

高周波溶解によって比較的大型の円柱形状の casting 材 (Al_0 , Al_7 , Al_8 , Al_9) を作製した。casting 材の外観を図 1 に示す。

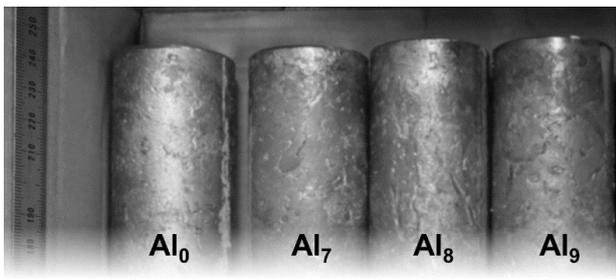


図 1 作製した casting 材の外観

casting 材に対して 1200°C にて 48 時間の均質化処理を施した。均質化処理材の結晶粒は粗大で (図 2)、すべての構成元素は均一に分布している (図 3)。均質化処理材は、 Al_0 , Al_7 , Al_8 合金では fcc 単相であるが、 Al_9 合金では微量 (2%程度) の bcc 相が fcc 相の粒内および粒界に形成されていた。

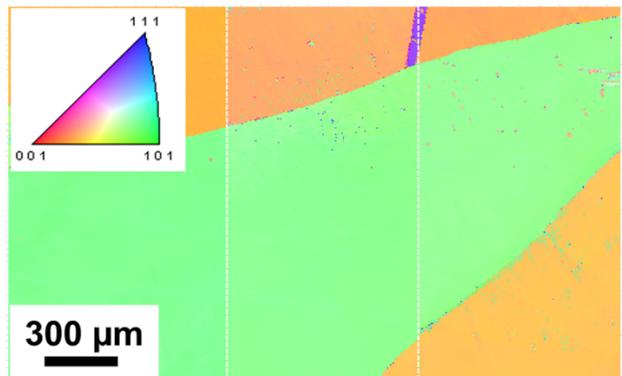


図 2 均質化処理材 (Al_8 合金) の IPF マップ



図 3 均質化処理材 (Al_8 合金) の元素マッピング (EDS)

2・2 合金の加工熱処理

本研究では、Al₈とAl₉合金に対して図4に示す加工熱処理を考案した^{3,4)}。

室温での溝ロール圧延に供する円柱試料（直径42 mm）は、均質化処理材から旋盤加工で採取した。8パスの圧延で導入された塑性ひずみ量はおよそ1.2から1.5と有限要素解析により見積もられた（図5）。

冷間溝ロール圧延の後、800℃にて8時間の熱処理を施した。

熱処理材に対する熱間加工は、まず熱間加工再現試験装置サーメックマスターZを用いて模擬した⁴⁾。900℃の高温で圧縮変形を付与した。初期ひずみ速度は1 s⁻¹とした。試験片を公称ひずみが約56%となるまで変形し、変形終了後はガス噴射にて冷却した。この圧縮試験の結果に基づいて、熱間加工として溝ロール圧延機を用いた塑性加工も実施した。

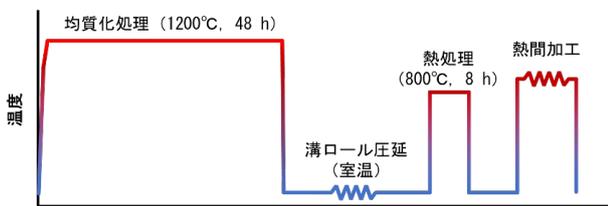


図4 付与した加工熱処理

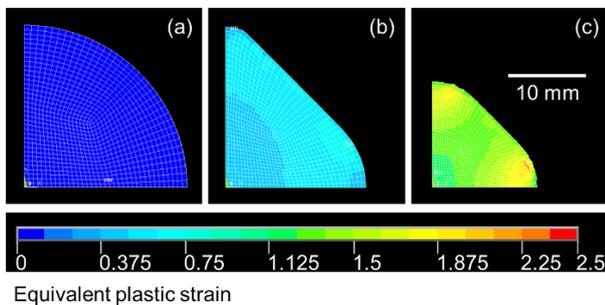


図5 Al₈合金の冷間溝ロール圧延で導入される塑性ひずみの解析結果。(a) 溝ロール圧延前、(b) 4パス後、(c) 8パス後。³⁾ (copyright granted, License Number : 5300660540083)

3. 実験成果

3・1 冷間溝ロール圧延で得られる組織

溝ロール圧延まま材（Al₈合金）のX線回折図形を図6（下側の赤線）に示す。構成相は基本的にはfcc相のままであった。TEM観察の結果、高密度の転位や面欠陥（双晶を含む）が冷間溝ロール圧延で導入されていることがわかった⁵⁾。

3・2 冷間溝ロール圧延後の熱処理で得られる組織

熱処理材のX線回折図形を図6（上側の青線）に示す。熱処理にともなってσ相（正方晶）とB2相（規則化した

bcc相）が析出していた⁵⁾。SEM-EDSによる分析の結果、σ相はCrが顕著に濃化し、bcc相はNiとAlが顕著に濃化していた。SEM-EBSDにより組織観察した結果、これら第二相の分散には2種類の形態があり、一つはfcc相中に凝集せずに微細に分散した形態で、もう一方は、fcc相中に形成された「σ相とbcc相から構成される凝集体」であった（図7）。凝集体中のσ相とbcc相の大きさはそれぞれ約1μm、0.7μmであった。初期の凝集体は、わずか30分の短時間で形成されており、冷間加工が析出を加速させたと考えられる。Cantor合金の均質化処理材でσ相が析出するには長い期間（例えば1000時間⁶⁾）が必要であることを考えると、冷間溝ロール圧延材において析出が極めて短時間で起こったことが明白である。

このような組織形成は、導入されるひずみ量が重要であることをhat-shape型試験片を用いても確認している⁷⁾。Al₉合金の均質化処理材からhat-shape型試験片を採取し、split Hopkinson pressure barによる高速圧縮荷重の作用によって高速せん断変形を加えた。その後800℃にて8時間の熱処理を施したところ、σ相とbcc相の析出がせん断帯付近の領域でのみ確認できた。一方で、hat-shape型試験片でひずみの導入がほとんどない領域ではこれらの析出はなかった。

3・3 熱間加工で得られる組織

Al₈合金の熱処理材に対して、熱間加工再現試験装置を用いて高温圧縮変形を付与した後の組織は、fcc相の平均結晶粒サイズ（直径）が0.8μmにまで均一に微細化されていた（図8）。この圧縮変形における真応力-真ひずみ曲線では広いひずみ域で緩やかな加工軟化を示した。これらの結果から、均一微細な結晶粒は動的再結晶によってもたらされたと考えられる。Al量を多くしたAl₉合金の熱処理材でも類似の組織変化が観察できた。第二相（σ相およびbcc相）の分散が、動的再結晶による結晶粒の均一微細化に対して有効に働いていると考えられる。

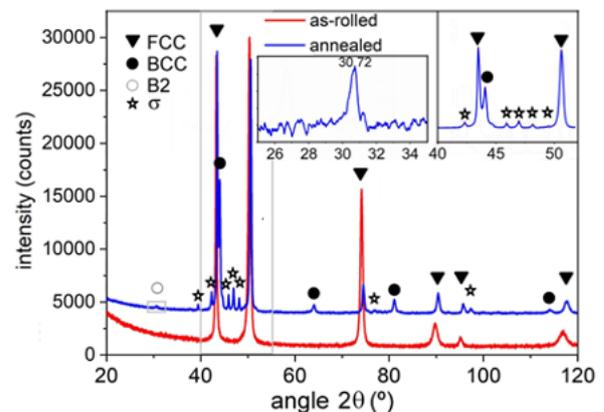


図6 Al₈合金の冷間溝ロール圧延まま材（赤線）と熱処理材（青線）のX線回折図形。⁵⁾ (copyright granted, License Number : 5300660684155)

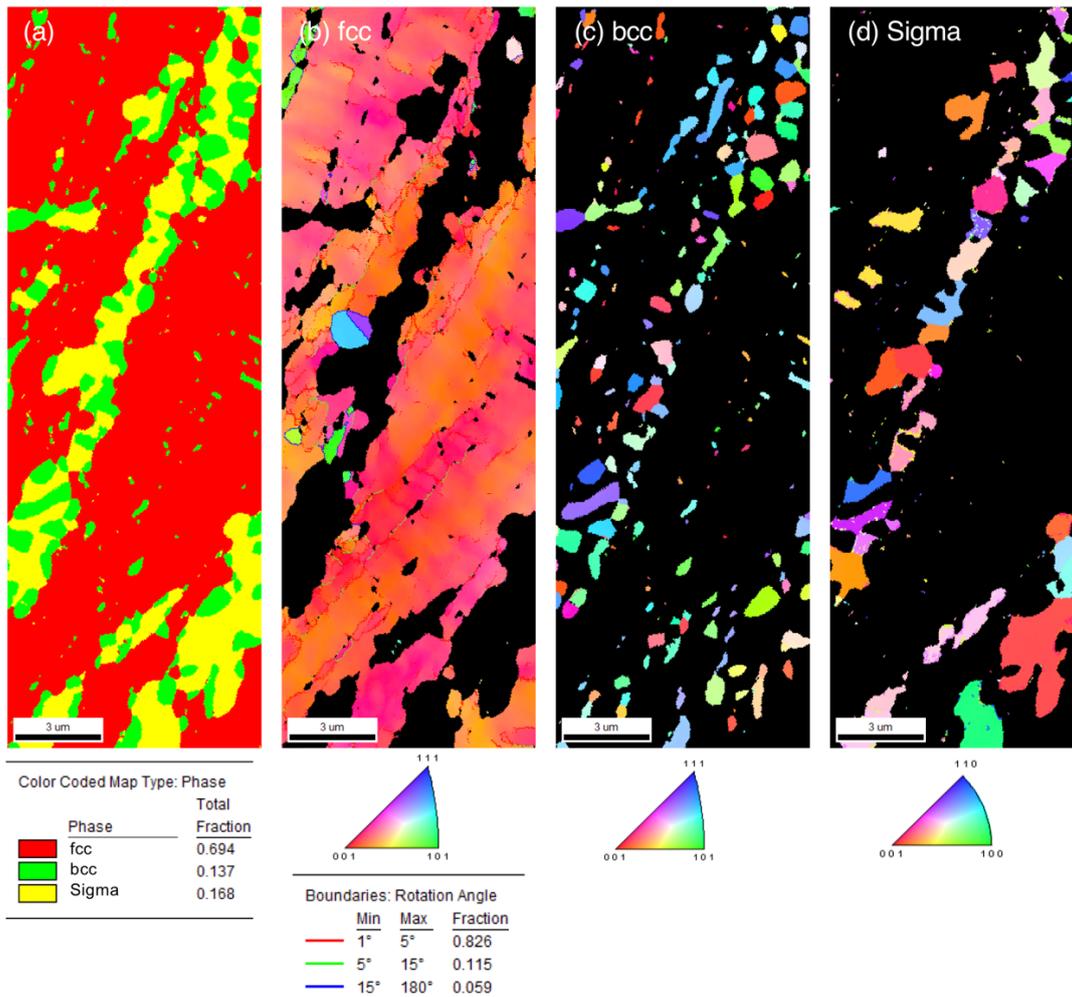


図7 冷間溝ロール圧延材 (Al_8 合金) を熱処理して得られる組織. (a) phase マップ, (b) fcc 相の IPF マップ, (c) bcc 相の IPF マップ, (d) σ 相の IPF マップ. ³⁾ (copyright granted, License Number : 5300660540083)

動的再結晶におよぼす第二相の影響を、均質化処理材を高温圧縮した場合と比較することで検討した。図9に Al_8 合金を $900^\circ C$ で圧縮変形した場合に得られた組織を示す。均質化処理材の熱間加工後の組織には、せん断帯に加えて、粗大なままの fcc 結晶粒内において結晶方位が緩やかに変化する領域が観察されていて、動的再結晶が顕著に起こる様子は見られない。真応力-真ひずみ曲線は変形中期において定常応力を示し、動的再結晶で観察されるような加工軟化は見られなかった。同じ合金成分でも第二相の有無によって動的再結晶挙動は大きく異なる。

第二相の分散がない Cantor 合金で観察されている動的再結晶では、サブミクロンの結晶粒の形成が報告されているが再結晶率は10%以下である。一方、再結晶率を高くすると動的再結晶粒は粗大になってしまう。このように、均一微細な結晶粒を動的再結晶により得ることは困難だった⁴⁾。本研究によって、比較的粗大な第二相を密に分散させておけば、その後の熱間加工中に起こる動的再結晶によってサブミクロンサイズの均一な結晶粒が得られることがわかった。

3・4 溝ロール圧延による熱間加工

熱処理材に $900^\circ C$ で圧縮変形を付与すると、動的再結晶によって均一微細な結晶粒が得られることが実証できた。そこで、圧縮変形の代替として熱間溝ロール圧延を実施した。 σ 相と bcc 相が分散した Al_7 合金の熱処理材に関して予熱温度 $900^\circ C$ で溝ロール圧延を行なったところ、圧延後の結晶粒径は約 $2\mu m$ まで微細化された(図10)。目標としたサブミクロン以下への微細化は熱間溝ロール圧延で達成できていないものの、圧延条件の最適化でさらなる結晶粒の微細化、ひいては高速超塑性の発現が期待できる。

4. 結び

本研究では、高エントロピー合金に加工熱処理を施すことによって結晶粒微細化を図り、高速超塑性が発現するようなハードメタル部材の創製を目指した。Al を添加した Cantor 合金で、冷間加工とその後の熱処理によって、比較的短時間で第二相を密に分散させておき、引き続いて熱間加工を行えば、動的再結晶によって均一微細な組織が得られることを見出した。

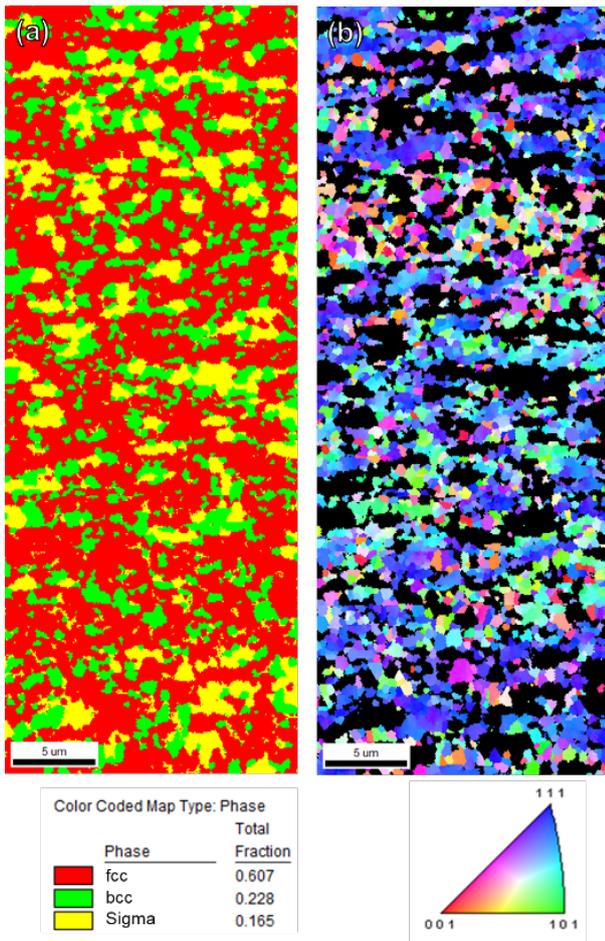


図8 熱処理材 (Al_8 合金) を $900^\circ C$ で圧縮変形して得られる組織. (a) phase マップ, (b) fcc 相の IPF マップ. 圧縮方向は垂直方向. ⁴⁾ (copyright granted, License Number : 5300660797474)

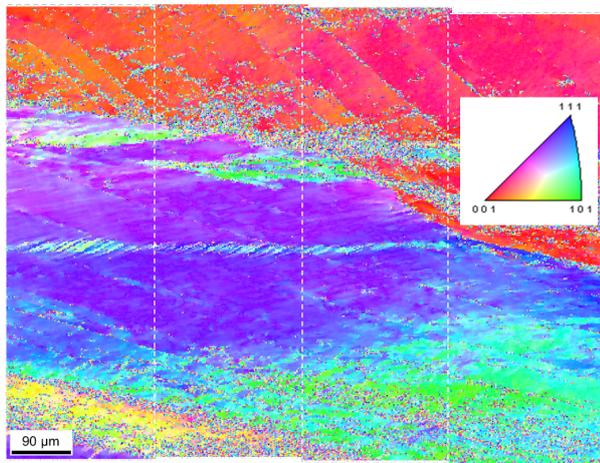


図9 均質化処理材 (Al_8 合金) を $900^\circ C$ で圧縮変形して得られる組織. (a) phase マップ, (b) fcc 相の IPF マップ. 圧縮方向は垂直方向. ⁴⁾ (copyright granted, License Number : 5300660797474)

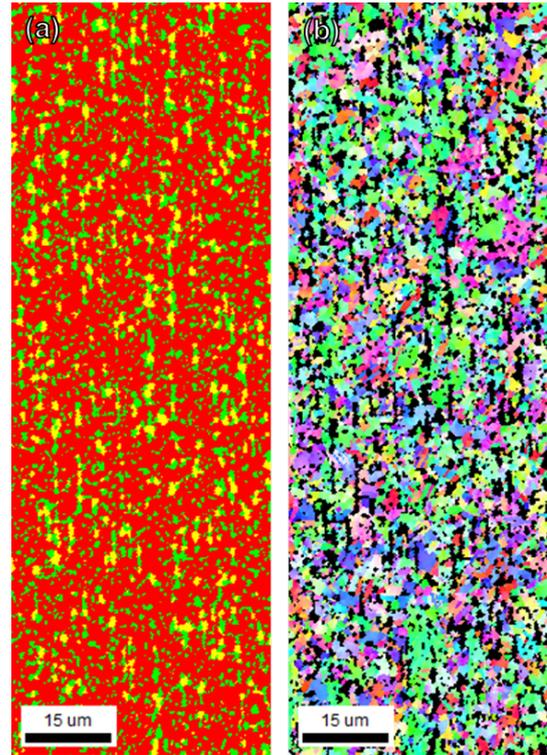


図10 熱処理材 (Al_7 合金) を熱間で溝ロール圧延して得られる組織. (a) phase マップ, (b) fcc 相の IPF マップ. 圧延方向は垂直方向. カラーコードは図8と共通.

謝辞

公益財団法人天田財団の助成金によって高エントロピー合金の研究を遂行することができました. 厚く御礼申し上げます. 本研究は神戸大学 (向井敏司教授) と物質・材料研究機構 (土谷浩一センター長) との共同研究として実施し, この過程で神戸大学の池尾直子助教と大学院生/学部生 (佐藤 文さん, 村田 亘さん, 中村駿介さん), 物質・材料研究機構の研究員 (Alok Singh 博士, Han Kwangsik 博士) の皆様から多くのご支援を賜りました.

参考文献

- 1) B. Cantor · I. T. H. Chang · P. Knight · A. J. B. Vincent: Mater. Sci. Eng. A, 375-377 (2004), 213.
- 2) D. B. Miracle · O. N. Senkov: Acta Mater., 122 (2017), 448.
- 3) H. Watanabe · T. Murata · S. Nakamura · N. Ikeo · T. Mukai · K. Tsuchiya: J. Alloys Compd., 872 (2021), 159668.
- 4) H. Watanabe · T. Murata · N. Ikeo · T. Mukai · K. Han · K. Tsuchiya: Materialia, 18 (2021), 101172.
- 5) A. Singh · T. Hiroto · H. Watanabe · N. Ikeo · T. Mukai · K. Tsuchiya: Mater. Charact., 182 (2021), 111556.
- 6) E. J. Pickering · R. Muñoz-Moreno · H. J. Stone · N. G. Jones: Scr. Mater., 113 (2016) 106.
- 7) 中村駿介 · 渡辺博行 · 中辻竜也 · 池尾直子 · 土谷浩一 · 向井敏司: 日本金属学会2021年秋期 (第169回) 講演大会講演概要集, (2021), P139.