

## 選択的レーザー溶融法に最適化されたハイエントロピー金型合金の開発

東京都立大学 大学院システムデザイン研究科 / 篠 幸次

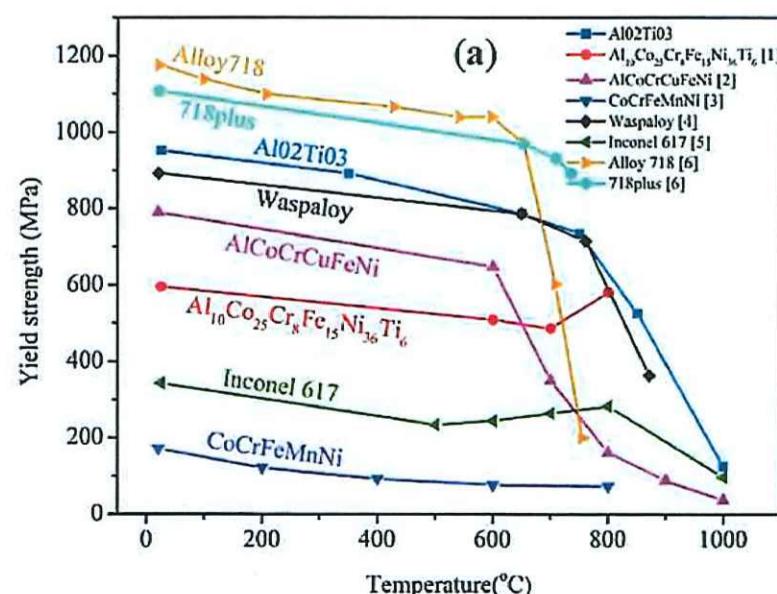
### 1. 緒言

近年、ハイエントロピー合金(High Entropy Alloys; HEAs)が新しい合金分野として注目を集めている。ハイエントロピー合金は少なくとも5成分以上の元素から成りその組成がほぼ等しい合金として定義されており、一般的に各合金構成元素が5%から35%の割合で添加されている。しかし、これらの主要な元素に加えてHEAsは5%以下の元素も含んでいることがある。このように、HEAsは多くの元素が等しい割合で添加されている特徴があり、これにより従来の合金では見られなかった特徴を持っている。それらは、①High entropy効果、②Sluggish-diffusion効果、③Lattice-distortion効果、④Cocktail効果と呼ばれている。HEAsは通常は体心立方格子構造(body-centered-cubic; BCC)、面心立方格子構造(face-centered-cubic; FCC)、六方最密充填構造(hexagonal-closed-packed; HCP)のような単相の固溶体を形成する傾向がある。しかし、単相のHEAsは実用的な適用に必要な強度が十分ではない。そのため望ましい機械的特性を得るために他の強化機構を用いる必要がある。中でも析出強化型HEA合金は高温環境下において優れた機械的特性を有することが報告されている[1]。粉末合金を使用する積層造形でもHEAsの研究開発が増加している。既存加工方法では、HEAsを開発する上で合金組成の選択に制限が生じる。急速凝固冷却を伴う積層造形法を用いると、HEAs固有の問題(偏析、粗大組織、凝固欠陥など)を回避できると考えられる。金型の造形に3D積層造形法(AM, Additive Manufacturing)を使うことで、3D形状データから自由度の高い形状の実立体物を製作することができ、サイクルタイムを短縮することができる。積層造形法の一つである選択的レーザー溶融法は、リコーターにより金属粉末を造形ステージへ均一に敷き詰め、レーザーを選択的に照射してAr中で焼結層を重ねることを繰り返す造形技術である。しかし、その造形には、比表面積の大きな合金粉末を使用するため、既存の鋳造材、鍛造材に比べ、混入酸素量が桁違いに大きい。酸素混入により積層造形材の高温強度特性、特に高温延性が低下し、現状の積層造形耐熱合金は実用に供することが困難である。例えば、アトマイズ法で製造されるインコネル718合金粉末の酸素量は190 ppmであり、溶解鍛造(C&W)材の7 ppmを大きく上回っているため高温延性が低下する。また、チタン合金やニッケル超合金は加工が難しく、特定の温度における恒温鍛造(超塑性鍛

造)で成形する必要がある。恒温鍛造では、素材と同じ温度に加熱した金型を用いて長時間かけて鍛造している。チタン合金やニッケル超合金の恒温鍛造金型材として、高温強度特性に優れたインコネル718が使用されている。インコネル718の恒温鍛造ではさらに高温特性に優れた金型が必要である。そこでインコネル718よりも高温強度特性が期待できる積層造形に適したハイエントロピー金型合金の開発を行う。最高の強度を有するHEAs技術と積層造形中の酸素混入による延性韌性低下の抑制技術であるY添加技術を統合することにより、強度だけではなく、延性と韌性を兼ね備えたハイエントロピー金型合金の開発し、その開発合金の高温強度特性の優位性を明らかにするとともに、HEAsの特異な特性発現メカニズムについて解明することを目的とする。酸素の混入により、クリープ寿命が低下することが知られている[2]。さらに、耐熱合金へのY添加を行うことで材料内の混入酸素の影響の低減や機械的特性の向上が報告されている[3]。また、材料の造形に目を向けると、近年は3Dプリンタ、すなわち積層造形技術が注目を集めている。しかし、積層造形材は従来材とは全く異なる組織を有し、その機械的特性には不明な点も多い。そこで本研究では、積層造形技術で作製されたHEA合金へ、微量のYを添加して固溶酸素を酸化物として固定化を試みた。Yを添加した材料を用いて、積層造形およびY添加がHEAへの機械的特性並びに組織に及ぼす影響について調べた。

### 2. 実験方法

本研究では、HEAsの中でも800 °C以上で強度を示す析出強化型HEA合金の一つであるAl<sub>0.2</sub>Co<sub>1.5</sub>CrFeNi<sub>1.5</sub>Ti<sub>0.3</sub>(Al02Ti03)合金[4]をベース合金とし(図1)，ガスアトマイズ法により Y-free合金及びY-added合金粉末(表1)を製造した。



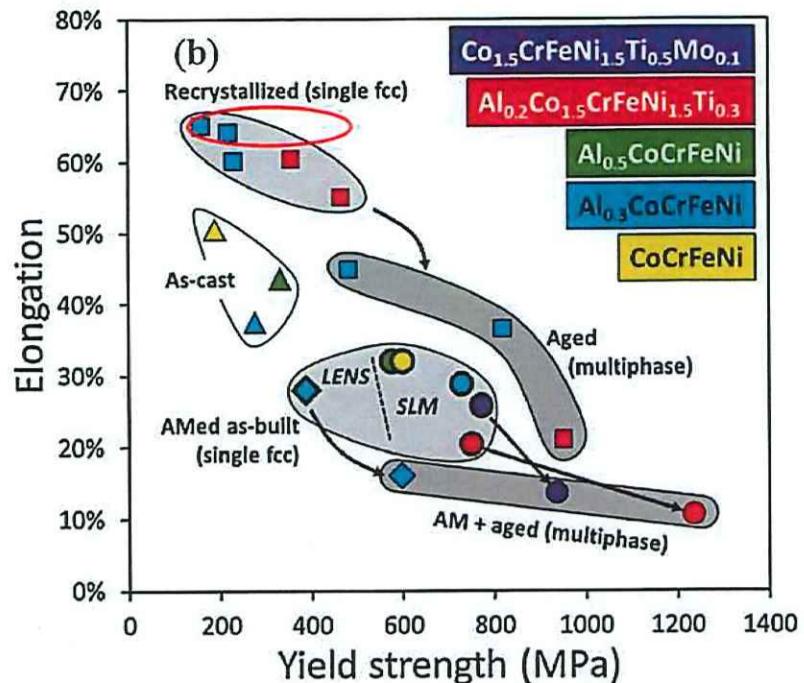


図1 (a) 代表的耐熱合金とHEAsの強度の温度依存性、葉教授提供、(b) Al<sub>0.2</sub>Co<sub>1.5</sub>CrFeNi<sub>1.5</sub>Ti<sub>0.3</sub>(赤) の室温での強度と延性の関係。強度、延性におよぼす処理履歴の影響[4]。

Y-free合金は、台湾国立精華大学で開発されたベース合金であり、図1(a)では、"Al<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.3</sub>"、図1(b)では、"Al<sub>0.2</sub>Co<sub>1.5</sub>CrFeNi<sub>1.5</sub>Ti<sub>0.3</sub>"と表記されており、積層造形合金は○(SLM)と△で表され、鍛造合金を□、鋳造合金を△で表している。矢印は熱処理の効果を示している。

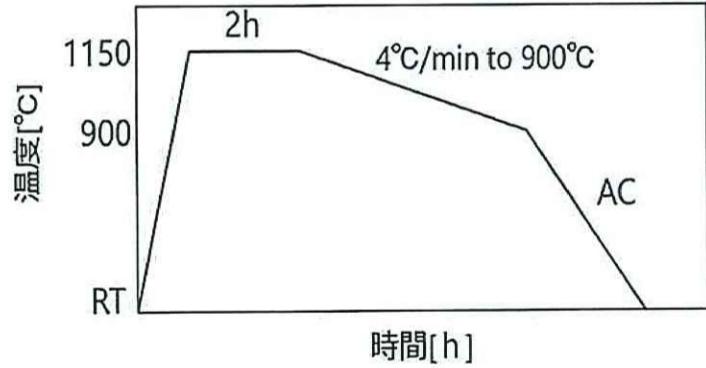


図2 造形後の熱処理

材料は台湾にあるITRI (Industrial Technology Research Institute)が独自で開発した積層造形装置を用いて表2に示す条件で試料ブロックを作製した。その合金に0.08%のYを添加した材料をY-added材、無添加の材料をY-free材として呼ぶ。SLM造形後、クリープ試験片は放電加工機を用いてブロックからベースプレートに対し垂直に切り出し、ゲージ寸法は19.6×2.8×3.0 mmとした。両材料とも積層方向に平行に切り出したものをhorizontal材、垂直に切り出したものをvertical材として用意した。酸化防止のため石英管真空封入した試験片に、1150 °Cで2 h溶体化処理し、4 °C/minで900 °Cまで温度を下げた後空冷した(図2)。組織観察には、走査型電子顕微鏡(FE-SEM, JSM-7200, JEOL)、透過型電子顕微鏡(TEM, JEM-2010HC, JEOL)を用い、観

察およびエネルギー分散型X線分光法(EDS)、電子線後方散乱回折法(EBSD)による分析を行った。引張試験およびクリープ試験を行った。引張試験は25 °Cと750 °Cでひずみ速度4.2×10<sup>-4</sup>/s、クリープ試験は650 °C/550 MPaで行った。

表1 供試粉末の化学組成 (mass%)

	Al	Co	Cr	Fe	Ni	Ti	Y
Y-free	1.97	28.8	18.2	18.4	28.5	4.97	0
Y-added	1.81	29.1	17.0	18.5	28.7	4.72	0.08

表2 造形条件

Laser power P	Scanning speed V	Hatch distance H
260W	1000mm/s	70μm

### 3. 実験結果

#### 3.1 As-built材の組織

造形方向に沿った柱状粒が観察され(図3)、Y-free材とY-added材において平均粒径は28.6 nmおよび11.4 nmであり、Y-free材の方が大きかった。Y-added材では、造形方向に平行な割れが観察された。

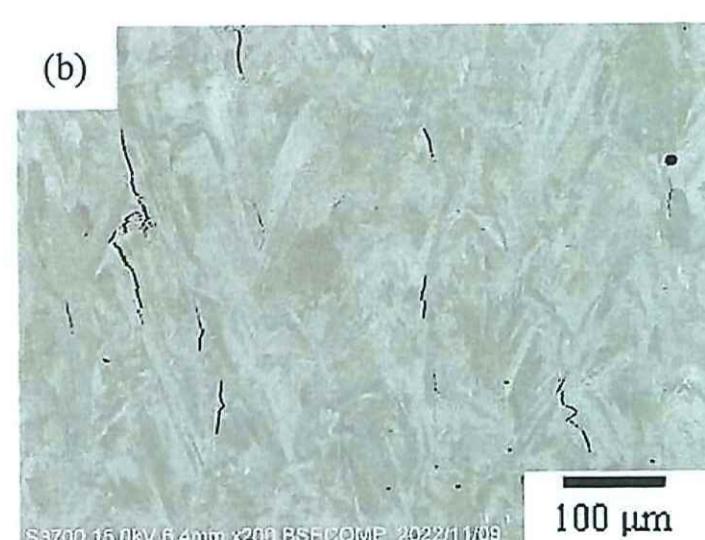


図3 As-built材の反射電子組織、(a) Y-free(b) Y added材。

#### 3.2 热処理材の組織

図4および図5にY-freeおよびY-addedの熱処理後の組織を示す。平均結晶粒サイズは、それぞ

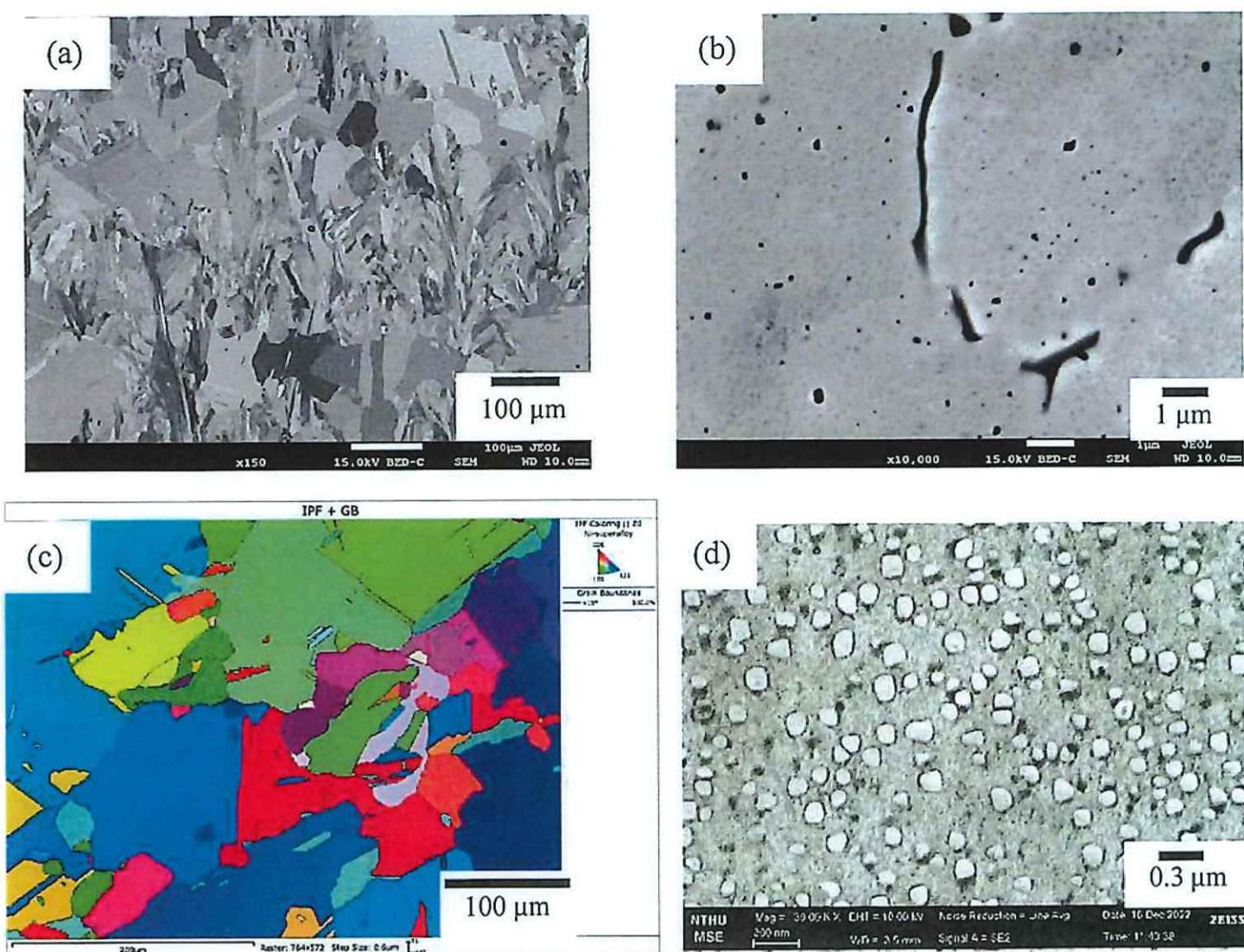


図4 Y-free材の組織, (a)結晶粒, (b)粒界, (c)IPFマップおよび(d)  $L1_2$ - $\gamma'$ 粒子.

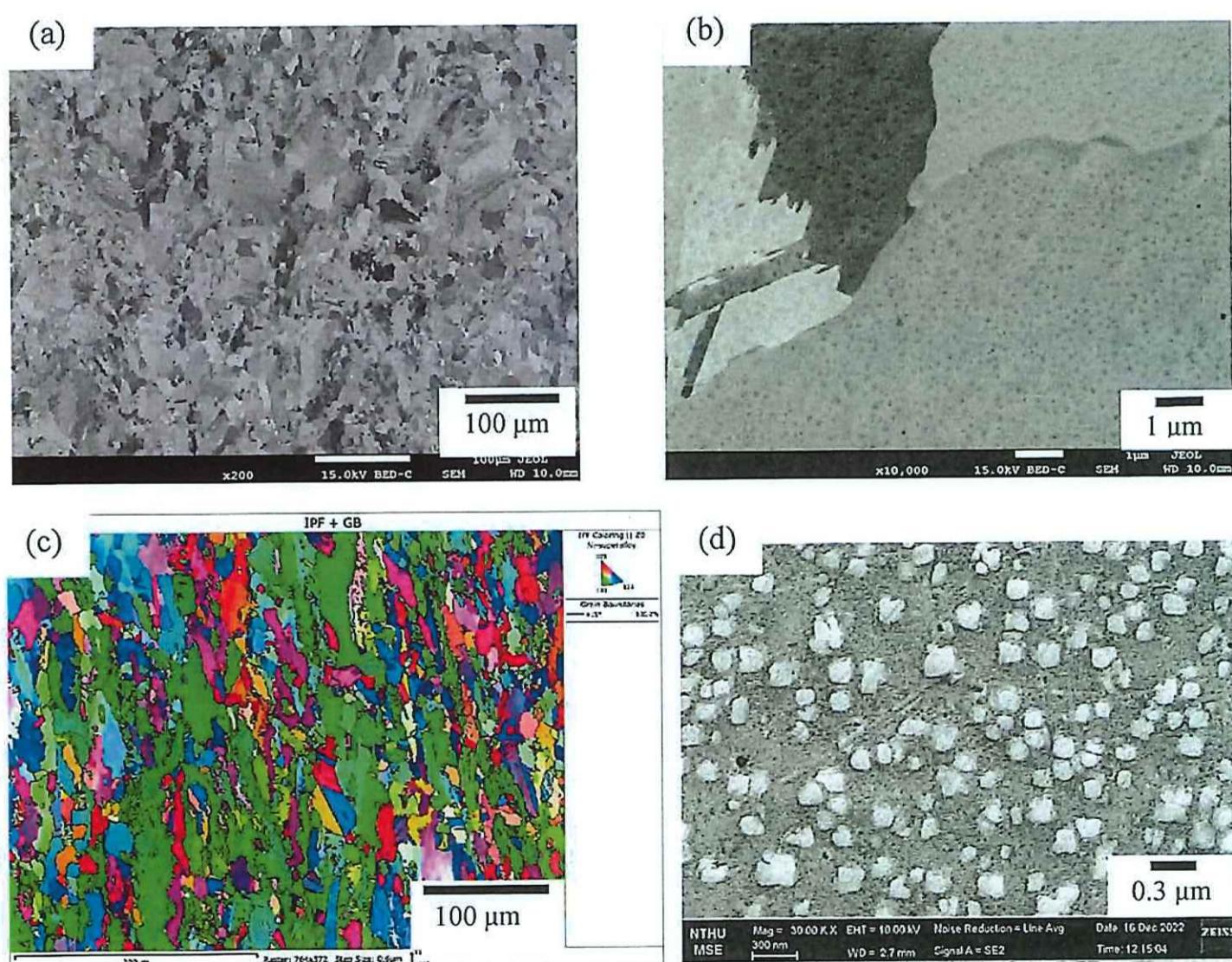


図5 Y-added材の組織, (a)結晶粒, (b)粒界, (c)IPFマップおよび(d)  $L1_2$ - $\gamma'$ 粒子.

50.4  $\mu\text{m}$ および11.8  $\mu\text{m}$ であった。Y-free材は再結晶により結晶粒成長を生じて混粒組織になっていた。Y-freeの L<sub>1</sub><sub>2</sub>相の体積分率は 18.4%，Y-added 材では、24.9%，粒径は 65.5 nm であった。Y添加によりL<sub>1</sub><sub>2</sub>相の体積率および粒径が増加していた。Y-free材の黒い析出物はアルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)であることが化学分析により同定されたが、Y-added材では観察されなかった。これらは、Y添加によりAlの酸化が抑制されたためと考えられる。

### 3.3 引張特性およびクリープ特性

25°Cと750°Cにおける応力ひずみ曲線を図6に示す。室温においては、4種類の試験片の間で大きな相違は観られなかつたが、750°CにおいてはY-added 材の方がY-free材よりも延性が向上した。また、図7に示すように、クリープ寿命およびクリープ破断延性ともY添加により向上した。

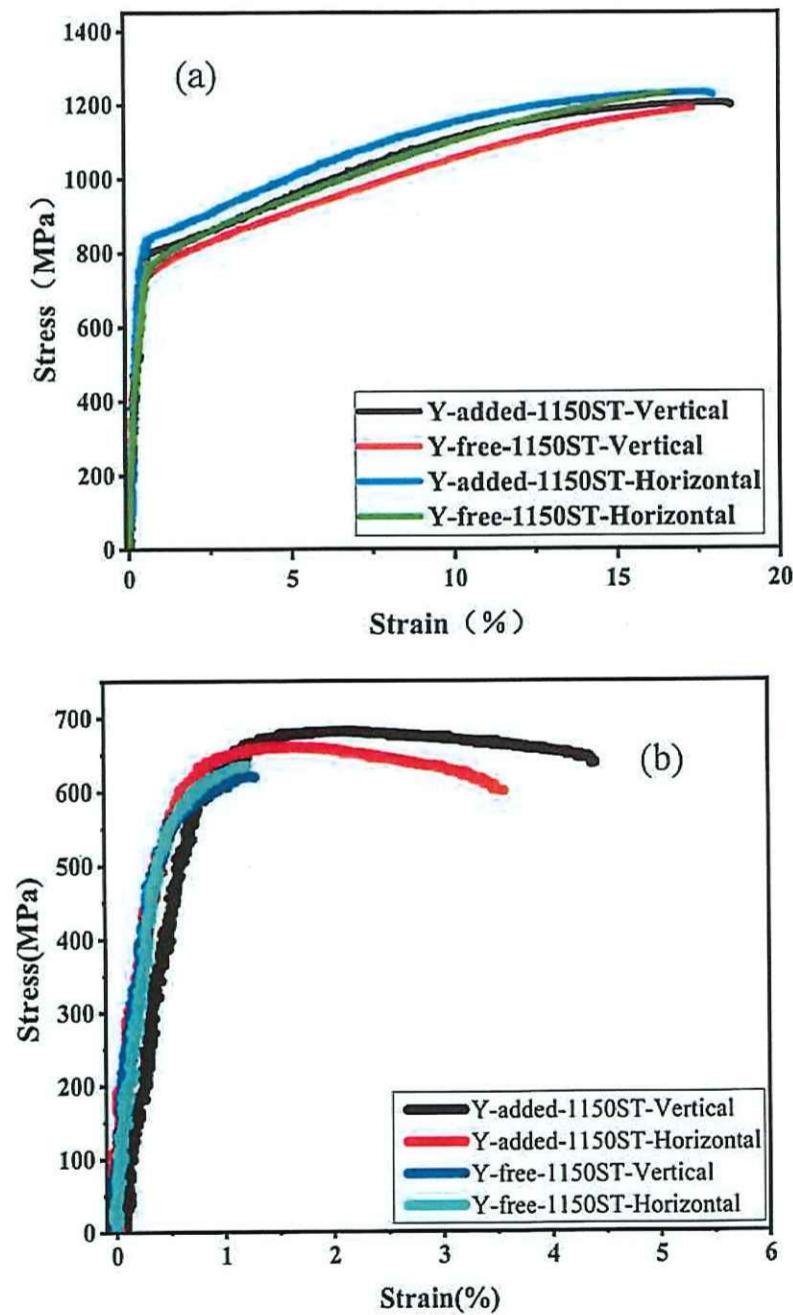


図6 (a)25°C, (b)750°Cにおける応力ひずみ曲線。

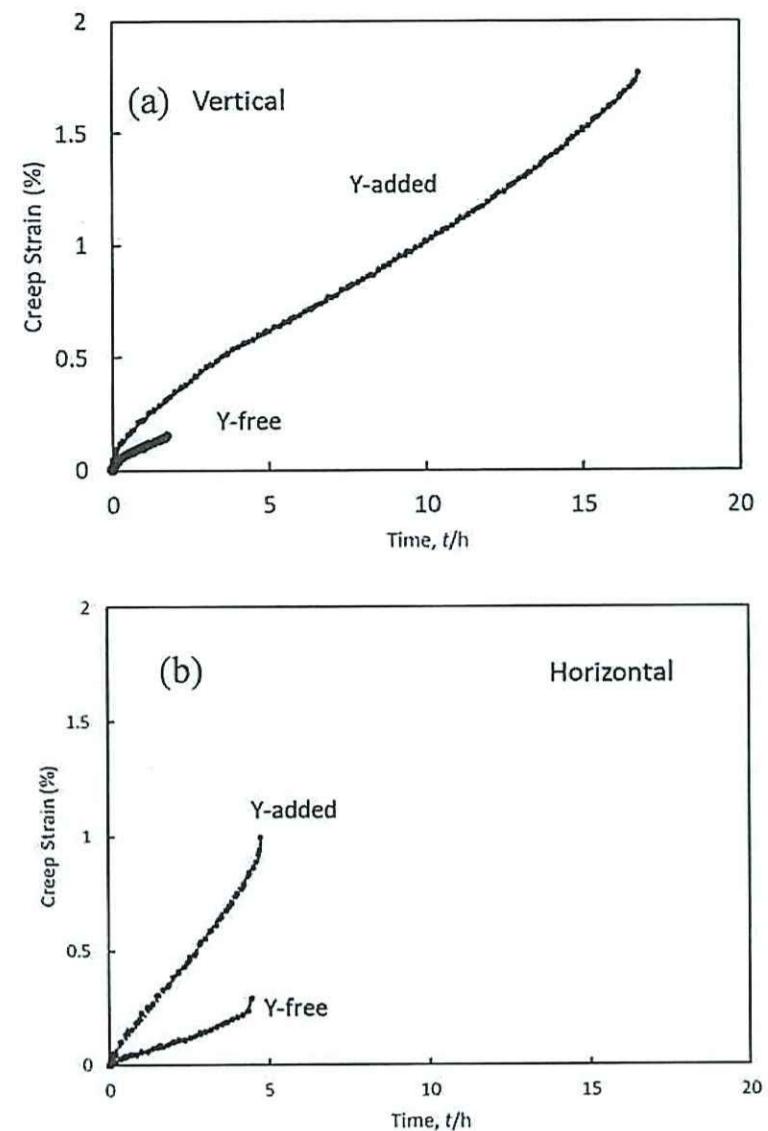


図7 650°C, 550MPaにおける(a)vertical材, (b)horizontal材のクリープ曲線。

### 4. 考察

図8と9にそれぞれY-free材とY-added材のEDS分析の結果を示す。図8に示す粒界に存在した黒い析出物はL<sub>2</sub><sub>1</sub>相であることが分かった。これはDP(Discontinuous Precipitation)L<sub>2</sub><sub>1</sub>相と呼ばれ延性を低下させる有害相である[5]。図9 (a)より、Y-added 材に存在する白い析出物はY, Ni, Alから成る金属間化合物である。また、イットリアが同定され(図9 (b))、Yが混入酸素を固定していることが明らかになった。Y-added材とY-free材の粒径はそれぞれ11.8  $\mu\text{m}$ と50.4  $\mu\text{m}$ であり、Y-free材の粒界の析出物よりもY-added材の析出物の方がピン止め効果が高いことが分かった。原子半径が大きい原子はエネルギーを小さくするために粒界に存在する傾向がある。YはNiにほとんど固溶せず、合金元素の中で最も半径が大きいため、Yを添加することで Yが粒界に偏析し、粒界の酸素と結びつくなどして、Y-free材に存在した有害な DP-L<sub>2</sub><sub>1</sub>相やアルミナを減少させたと考えられる。そして、それらの代わりにAl, Ni, Yから成る金属間化合物(図9 (a))やイットリア(図9 (b))が粒界に形成された結果、粒界が効果的にピン止めしたと考えられる。Y-free材に存在した DP-L<sub>2</sub><sub>1</sub>相はセル状で大きいため転位が通過しにくいため多くのクラックがDP-L<sub>2</sub><sub>1</sub>相が存在する粒界で形成される [5]。その

ため、Y-free材では乏しい延性の値になったと考えられる。すなわち、Yを添加することでYが粒界に偏析することで粒界に存在したDP-L<sub>2</sub><sub>1</sub>相の形成を抑制して延性の向上に寄与したと考えられる。

## 5. 結言

- (1) Y添加により、添加元素であるAlやTiの酸化がより安定なY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の生成により抑制された。
- (2) Y添加により、再結晶による粒成長が抑制され、結果として混粒組織化が抑制された。
- (3) Y添加により、粒界におけるDP(Discontinuous Precipitation)L<sub>2</sub><sub>1</sub>相の析出が抑制され、引張延性およびクリープ寿命・延性が改善された。
- (4) 酸素混入が不可避な積層造形において、混入酸素を固定化するY添加は効果的手法である。

最後に、本研究を遂行するにあたりご支援いただいた公益財団法人金型技術振興財団に厚く御礼申し上げる。

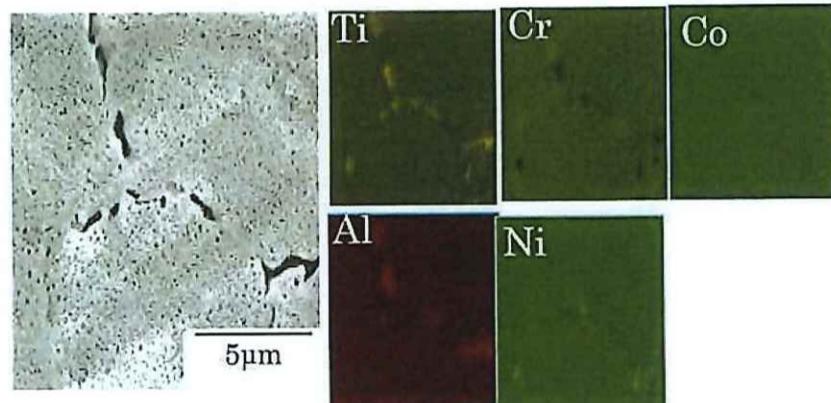


図8 Y-free材の粒界析出物の元素マップ。

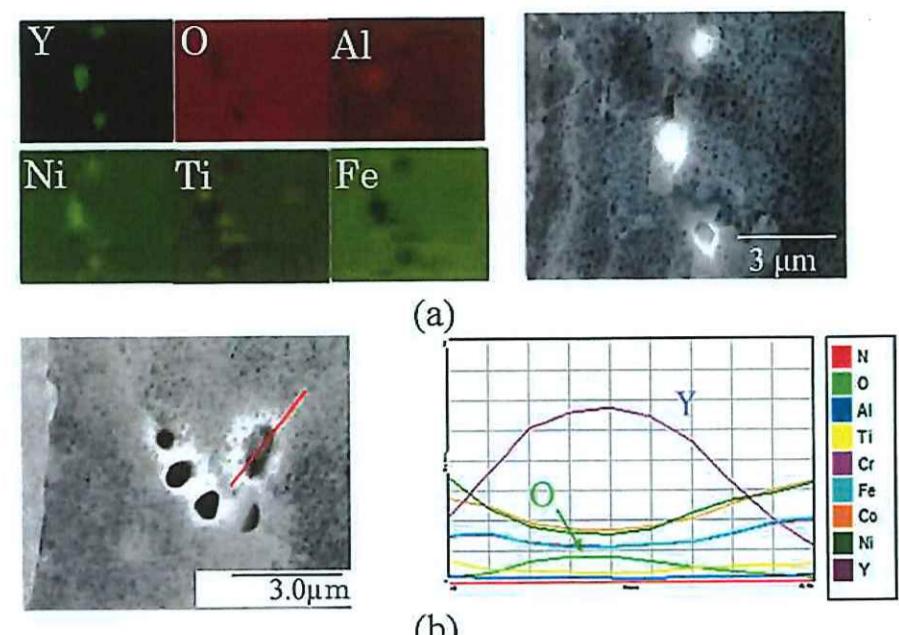


図9 Y-added材の(a)析出物の元素マップと(b)粒界近傍析出物の線分析。

## 参考文献

- [1] H.M. Daoud, A.M. Manzoni, N. Wanderka, and U. Glatzel, JOM, Vol. 67, No. 10, 2015, DOI: 10.1007/s11837-015-1484-7
- [2] G. H. Gessinger, Powder Metallurgy of Superalloys, Butterworths Monographs in Materials, (1984), p.135
- [3] K. Kakehi, S. Banoth, Yen-Ling Kuo, S. Hayashi, Scripta Materialia, 183(2020) 71-74
- [4] W-C Lin, Y-J Chang, T-H Hsu, S. Gorsse, F. Sun, T. Furuhara, A-C Yeh, Additive Manufacturing, 36 (2020) 101601
- [5] Y-J Chang and A-C Yeh, Materials Chemistry and Physics, 210(2018) 111-119