補助事業番号　2023M-295
補 助 事 業 名　2023年度　MA－押出し加工による新規アルミ基複合材料の開発 補助事業
補助事業者名　鳥取大学工学部　教授　陳　中春

1　研究の概要

メカニカルアロイング(MA)と放電プラズマ焼結(SPS)技術を用いてCoフリーの新規ハイエントロピー合金(HEA)を作製し、さらに従来のセラミックス粒子に代えてHEA粒子を強化相としてAlマトリックスに導入し、熱間押出し加工によりHEA/Al複合材料を成形した。組織制御や界面制御によりHEAおよびHEA/Al複合材料の高強度と高延性の同時実現を目指している。

2　研究の目的と背景

近年、モル分率がほぼ等しい多元合金元素から構成されるハイエントロピー合金(HEA)あるいはミディアムエントロピー合金(MEA)は、高強度や高延性などの優れた力学特性を有するために大きな注目を集めている。また、H/MEAと金属との熱膨張係数の差が小さいため、Al基複合材料の潜在的な強化相としても大いに期待されている。しかし、Coなどの高価な元素が多く使用されているため、将来の実用化にはコストの問題がある。本事業では、Coフリーの新規H/MEAを設計するとともに、メカニカルアロイング(MA)と放電プラズマ焼結(SPS)を組み合わせるプロセスによりH/MEAを合成し、さらにその組織と力学特性を調べた。また、従来のセラミックス粒子に代えてHEA粒子を新たな強化相としてAlマトリックスに導入し、熱間押出し加工を用いてHEA/Al複合材料を成形した。HEAおよびHEA/Al複合材料の組織、力学特性、強化メカニズム等を調べることを目的とした。

3　研究内容

(1)MA-SPSによる新規H/MEAの合成と組織・力学特性

高純度のCu、Cr、Fe、Ni、Ti粉末を原料粉末として用い、高エネルギーボールミル装置を用いてMAによりH/MEAであるCuCrFeNiおよびCuCrFeNiTi合金粉末を合成した後、SPSにより1000℃で焼結した。MAした粉末およびその焼結体に対してX線回折(XRD)で相同定した結果、粉末と焼結試料はいずれもほぼ面心立方(FCC)単相の固溶体を示した。SEM/EBSDを用いて焼結試料の組織を観察した結果、CuCrFeNi合金の組織形態はCuの含有量に依存することが分かった。Cu含有量の低い合金は均一な等軸微細結晶粒を示したが、Cu含有量の高い合金は、超微細粒(UFG)に囲まれた等軸粗大粒からなる不均質な組織形態を呈する。また、わずかなCr_7C_3粒子をマトリックスに分散している。これはMA中のボール材質のコンタミによるものと考えられる。

作製した合金の強度や伸び率などの力学特性を室温での引張試験により評価した。図1(a)に示すように、Cu含有量の高い合金(Cu20)は、降伏強度619MPa、引張強さ732MPa、伸び率20.2%であり、Cu含有量の低いCu10合金は、降伏強度712MPa、引張強さ843MPa、伸び率20.1%と更なる高強度化を実現した。これらの力学特性は、これまでに報告されているCoを含むH/MEAよりも

優れており、良好な強度－延性バランスを示している(図1(b))。CuCrFeNi合金の強度向上は、結晶粒の微細化と微細なCr_7C_3粒子の分散強化に起因し、それぞれの強化機構に基づく定量計算の結果は実験結果とよく一致している。

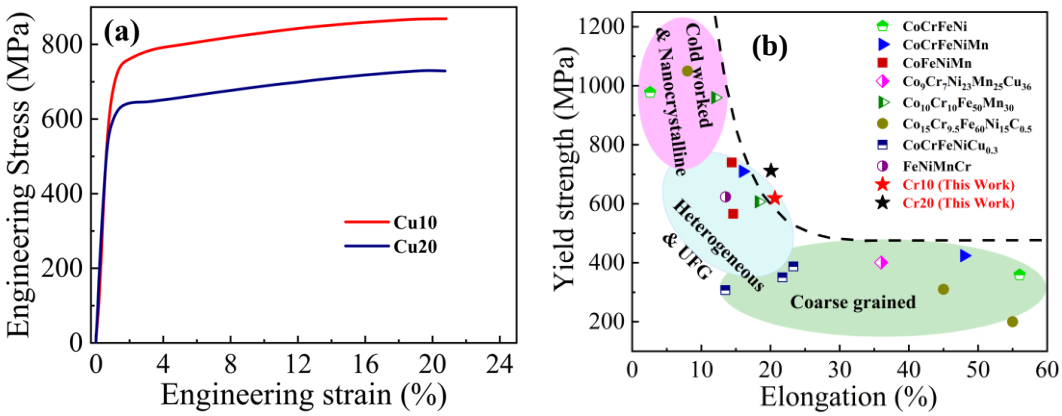

図 1 (a) MA-SPS により合成した CuCrFeNi 合金の応力-ひずみ曲線、(b) CuCrFeNi 合金の降伏強度や伸び率と他の FCC 構造 H/MEA との比較

(2)MA－押出し加工によるHEA/Al複合材料の作製と組織・力学特性

MAで合成したCuCrFeNiあるいはCuCrFeNiAl合金粒子を強化相として純アルミニウム粉末と混合した後、金型で圧粉し、さらに熱間押出し加工によりHEA/Al複合材料を作製した。押出し試料の密度を測定したところ、相対密度99.98%で理論密度に近い緻密な試料が得られた。また、押出し試料にき裂等の欠陥がなく健全であることが確認された。

押出し成形されたHEA/Al複合材料は、Alのマトリックスに HEA粒子が均一に分散していることが観察された(図2(a))。また、図2(b)に示すように、Alマトリックスと HEA粒子の境界面に薄い灰色層が確認された。その組成をEDSで分析したところ、灰色層にはAlのほか、Cu、Cr、Fe、Niが検出され、界面から離れるにつれてHEA粒子に含まれる合金元素の濃度が低下していることが分かった。HEA粒子とAlの間に灰色層が形成されるのは、熱間押出しの段階でHEAにおける合金元素がAlのマトリックスに原子拡散した結果であると思われる。しかしながら、この界面層は、鋳造法や焼結法で作製されたHEA/Al複合材料よりも遥かに薄い。したがって、MA－熱間押出しプロセスは、HEAとAlの間の激しい界面反応や厚い拡散層の形成を抑制するのに有効であることが実証された。

HEA/Al複合材料の力学特性に関しては、HEA粒子の添加によりビッカース硬さが増加した。引張試験の結果、同じ含有量のAl_2O_3粒子を添加したAl基複合材料に比べ、強度が向上していることが確認された。これは、HEA粒子の強度が高いこと、およびHEA強化粒子とAlマトリックスの界面結合が改善されたことによるものと思われる。ナノインデンテーション試験の結果、複合材料における界面近傍の硬さが大きく上昇していることがわかった。セラミックス粒子を強化相とした場合、粒子とAlマトリックスとのぬれ性が悪く、物性値の大きな相違

による界面結合が弱いが、HEA粒子の場合、熱間押出し段階で合金元素の拡散によりHEAとAlの界面層が形成され、これが強度向上に寄与していると思われる。

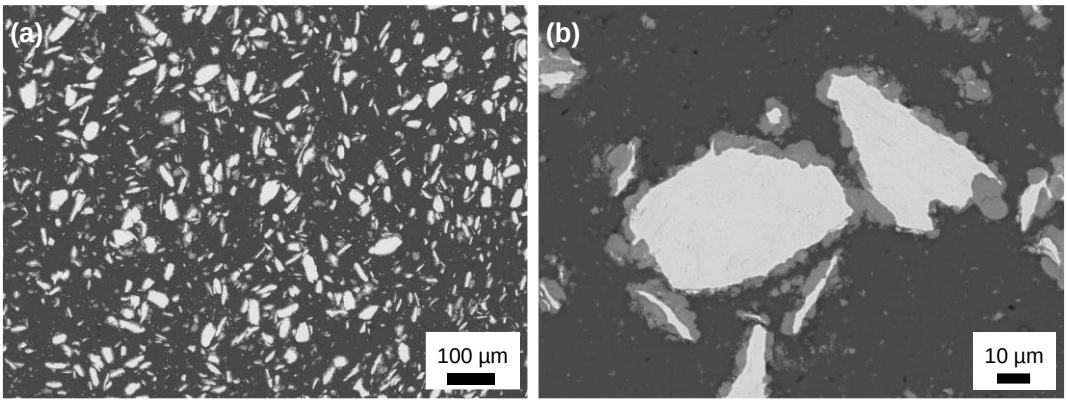

図 2 (a) MA－熱間押出しプロセスにより成形した HEA/Al 複合材料の SEM 像、(b) HEA/Al 界面近傍に形成した拡散層

4 本研究が実社会にどう活かされるか―展望

本研究では、Coフリーの新規H/MEAおよびHEA/Al複合材料を作製し、その微細組織および力学特性を調べた。本事業の実施により、HEA粒子強化Al基複合材料という新しい研究分野を開くことができ、学術的波及効果が大きい。また、HEAおよびHEA/Al複合材料は、優れた力学特性を有するため、将来、航空宇宙や自動車など多くの産業分野で利用されることが期待される。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

研究代表者は、新しい加工プロセスの開発および高性能材料の創製に関して30年以上の研究経歴を有し、特に複合材料の成形および組織制御による性能向上に注力してきた。本事業の実施により、従来のセラミックス粒子強化Al基複合材料に代わり、HEAを新たな強化相とするHEA粒子強化Al基複合材料という新しい研究分野を開くことが可能であり、今後もこの流れを継続し、新しい研究成果を発信していく。また、HEAおよびHEA/Al複合材料の学術の体系化を図りながら、関連企業の協力を得て社会実装への展開にも注力していきたい。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

① Peter Oboso, Seiya Oyama, Julia Horioka, Li-Fu Yi, Tetsuhiko Onda, Shigekazu Morito, Zhong-Chun Chen, Enhanced mechanical properties of ultrafine-grained CuCrFeNi alloys prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering, JSPM International Conference on Powder and Powder Metallurgy (JSPMIC2023), October 2023, Kyoto

② Peter Oboso, Seiya Oyama, Julia Horioka, Li-Fu Yi, Tetsuhiko Onda, Shigekazu Morito, Zhong-Chun Chen, Microstructure and mechanical properties of CuCrFeNi medium entropy alloy, 日本金属学会2023年度秋季大会、富山大学、2023年9月

③ Peter Oboso, Seiya Oyama, Julia Horioka, Li-Fu Yi, Tetsuhiko Onda, Shigekazu Morito, Zhong-Chun Chen, Effect of Ti addition on microstructure and mechanical properties of CuCrFeNi medium entropy alloys, 粉体粉末冶金協会2023年度秋季大会、同志社大学、2023年10月

④ Peter Oboso, Seiya Oyama, Julia Horioka, Li-Fu Yi, Tetsuhiko Onda, Shigekazu Morito, Zhong-Chun Chen, Effect of Ti addition on microstructure and mechanical properties of CuCrFeNi medium entropy alloys, 日本金属学会2024年度春季大会、東京理科大学、2024年3月

⑤ Peter Oboso, Seiya Oyama, Julia Horioka, Li-Fu Yi, Tetsuhiko Onda, Shigekazu Morito, Zhong-Chun Chen, Influence of Cr content on the microstructure and mechanical properties of CuCrFeNi medium entropy alloys prepared by spark plasma sintering process, 粉体粉末冶金協会2024年度春季大会、東京工業大学、2024年5月

⑥ 内海雄登, Peter Oboso,大津彬, 衣立夫, 音田哲彦, 陳中春, HEA粒子強化したアルミニウム基複合材料の押出し成形, 日本金属学会・日本鉄鋼協会中国四国支部講演大会, 島根大学, 2024年8月

7 補助事業に係る成果物

(1)補助事業により作成したもの

特になし

(2)(1)以外で当事業において作成したもの

前述の発表論文等

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名: 鳥取大学 (トットリダイガク)
住　　所: 〒680-8552
鳥取市湖山町南４－１０１
担 当 者: 教授 陳 中春 (チン チュウシュン)
担当部署: 工学部機械物理系学科 (コウガクブキカイブツリケイガッカ)
E-mail: chen@tottori-u.ac.jp
URL: http://www.mech.tottori-u.ac.jp/zaika/