

令和 3 年 9 月 30 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04788

研究課題名(和文)セラミックスと高エントロピー合金の複合化による新規高温硬質材料の創製

研究課題名(英文) Fabrication of novel high temperature hard materials by incorporating high entropy alloys into ceramics

研究代表者

古嶋 亮一 (FURUSHIMA, Ryoichi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：50635307

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：複数の金属からなる高エントロピー合金(HEA)に着目し、代表的な硬質材料である超硬合金では困難で1000℃以上の大気中でも機械的特性に優れた新規セラミックス-HEA複合材料の開発を行った。全ての元素が混ざり合い合金として形成するための理論と作製したHEAの耐酸化性の評価から候補となるHEA構成元素を絞り込み、耐熱性と濡れ性、反応性の観点からHEAの複合化に適したセラミックスを選定した。結果として、TiN-TiCrNbMoTaとTiC-CrFeCoNiMoが高温特性に優れた硬質複合材料であることがわかった。これらの複合体の作製プロセスを最適化することでさらなる特性の向上が期待できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

粉末冶金プロセスに基づくセラミックス-HEA複合体作製に関して、HEAの構成元素の一部がセラミックス相に拡散するケースが確認され、目的とする複合体組成にはならないことが多かったが、固溶体などを形成することで特性向上に寄与する場合もあることがわかった。これは、粉末調製・焼結条件などにより組成、組織の異なるセラミックス-HEA複合体を作製できることを示唆しており、学術的に意義がある。また、一般にはトレードオフの関係にあるHEAの降伏応力と延性の温度依存性が複合体の強度の温度依存性を決めていることがわかった。これは、工業上使用される温度に合わせHEAを決定し、複合体を設計する必要性を示唆している。

研究成果の概要(英文)：We tried to develop new ceramic- high entropy alloy (HEA) composites having superior mechanical properties in high temperature atmospheres where cemented carbide materials can not keep their high mechanical properties. According to theories for forming HEA and evaluation of oxidation resistance, constituent elements for HEA were selected. Furthermore, selection of ceramic materials was done from viewpoints of heat resistance and wettability and/or reactivity against those alloys. It was found that TiN-TiCrNbMoTa and TiC-CrFeCoNiMo had potentials for superior refractory hard composites. The mechanical properties of the above composites should be improved by optimizing the fabrication processes.

研究分野：材料工学

キーワード：高エントロピー合金 セラミックス 粉末調製 高温強度 結晶構造 延性・脆性 耐熱性

1. 研究開始当初の背景

切削工具や金型など精密加工に必須な硬質材料である **WC-Co** は室温での硬度や強度に優れた材料であるが、**600** 以上の高温になると著しく特性が低下するという課題があった。これは **WC** の結合相として用いられる **Co** が **600** を超える温度では酸化が著しく進行するためである。このため、**Co** に代わり金属間化合物である **FeAl** や **NiAl** を結合相に用いた **WC-FeAl**、**WC-NiAl** などを開発してきたが、これらの金属間化合物も **700** を超えると降伏強度が低下するため **700~800** が使用限界であり、**1000** 以上の高温環境下での使用は困難であった。

2. 研究の目的

結合相の耐熱性の強化を目的に、多元系金属からなる高エントロピー合金(**High Entropy Alloy: HEA**) に着目し、**1000** 以上の高温大気中でも硬度、韌性、強度など機械的特性に優れた新規セラミックス-**HEA** 複合材料を探索する。上記探索を通して、粉末冶金プロセスに基づくセラミックス-**HEA** 複合体作製に関して高特性化をもたらす因子を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) HEA 形成評価パラメータを用いた元素の絞り込みと候補 HEA の評価

比較的高融点で利用可能な金属元素を **HEA** の構成元素の候補とし、元素の混合のエントロピーとエントロピーの比から求められる Ω パラメータ、原子半径から求められる δ パラメータを計算し、**HEA** 形成の条件を満たす元素の組み合わせの絞り込みを行った。次にアーク溶融法を用いて候補となる元素を組み合わせた粉末を溶解することで **HEA** 作製を行い、得られた **HEA** の機械的特性等から複合候補としての適性の評価を行った。

(2) HEA との複合化に適したセラミックスの選定と複合体の機械的特性評価

(1)で絞り込んだ **TiCrNbMoTa** と **CrFeCoNiMo** をセラミックスの結合相の **HEA** として、これらの複合化に適したセラミックスを反応性、利便性、耐熱性の観点から絞り込んだ上で、実際に複合体を作製し、機械的特性を評価した。

(3) セラミックス-HEA 複合体作製プロセスの検討

(2)の検討の結果、有望な複合体の候補となりうる **TiN-TiCrNbMoTa** 系ともう1つの複合系について、さらなる室温および高温の機械的特性向上のため、粉末調製条件など作製プロセスの検討を行った。

4. 研究成果

(1) HEA 形成評価パラメータを用いた元素の絞り込みと候補 HEA の評価

HEA を構成する **5** 種類の元素の候補を比較的手続き可能な **30** 種類の金属元素の中から選定し、以下の(A) (B) 式より Ω パラメータ、 δ パラメータを計算により求めた。

$$\Omega = \left| \frac{T_m \Delta S_{mix}}{1000 \Delta H_{mix}} \right| \quad (\text{A}) \quad \delta = \sqrt{\sum C_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \quad (\text{B})$$

ここで、 ΔS_{mix} : 混合エントロピー (**J/Kmol**)、 ΔH_{mix} : 混合エンタルピー (**KJ/mol**)、 T_m : 推定融点 (**K**)、 C_i : 各原子のモル分率、 r_i : 各原子の半径、 \bar{r} : 平均原子半径である。

$\Omega > 1.1$ 、 $\delta < 0.66$ のとき (文献) のとき、**HEA** を形成することが報告されており、これらの検討から候補とする **5** 種類の **HEA** (**TiNbMoTaW**、**VCrNbMoTa**、**TiCrNbMoTa**、**TiVNbMoTa**、**X**) を決定した。上記 **5** 種類の **HEA** 候補をアーク溶融法により作製を試みた。その結果、**TiNbMoTaW** は、高融点金属である **W** が溶融困難であり作製できなかった。**VCrNbMoTa** に関しては、全ての金属は問題なく溶融したが、作製した合金サンプルの酸化が激しく、耐熱性を持つ **HEA** の候補として適切でないと判断された。残った **3** 種の **HEA** に関しては、問題なく作製でき、サンプルの激しい酸化も見られなかった。

そこで、これらの **3** 種の **HEA** サンプルを試験片に加工し、室温と高温曲げ強度の評価を行った。**TiVNbMoTa** に関しては試験片中に欠陥が多く適正な強度の測定が困難であった。一方、

TiCrNbMoTa に関しては室温から **1000** まで約 **400MPa**、**CrFeCoNiMo** に関しては室温から **800** まで約 **1000MPa** の強度を維持することが分かった。比較のために、代表的な耐熱・耐酸化材料の一つであるカンタルの曲げ強度を測定したところ、室温では **1200MPa** 程度の高強度を示すが、**800** で **100MPa** 以下の強度に低下することがわかった。以上の結果から、セラミックスを複合化させることで優れた高温特性を示す硬質材料を作製するための結合相 **HEA** として **TiCrNbMoTa** と **CrFeCoNiMo** が最終候補として残った。

(2) HEA との複合化に適したセラミックスの選定と複合体の機械的特性評価

結合相 **HEA** の候補である **TiCrNbMoTa** と **CrFeCoNiMo** への複合化に適したセラミックスの選定を行った。セラミックスは大別して酸化物(**Al₂O₃** など)、炭化物(**TiC** など)、窒化物(**TiN** など)、ホウ化物(**TiB₂** など)があるが、初期的検討としてセラミックスとしてよく使われる **Al₂O₃**、**TiC**、**TiN**、**TiB₂** と **TiCrNbMoTa**、**CrFeCoNiMo** の反応性を検討した。金属とセラミックスの原料粉を遊星ミルにより混合し、得られた粉末をパルス通電焼結法により焼結することで複合化し、微構造を観察した。その結果、**Al₂O₃** は **HEA** の濡れ性が悪く、良好な複合体の作製が困難であり、**TiB₂** は **HEA** との反応性が高く、焼結後に **HEA** 相が消失することが確認された。**TiC** と **TiCrNbMoTa** についても反応性が高く **HEA** 相がほとんど消失することがわかった。一方、**TiN** と **TiCrNbMoTa** に関しは、一部の金属成分が **TiN** 相に拡散し、コアリム構造を示す場合が見られた(図1参照)が、緻密な微構造が確認された。このことから、**TiCrNbMoTa** に関しては **HEA** との濡れ性が比較的良好でかつ反応性の少ない窒化物もしくは炭窒化物が複合させるセラミックスの候補になりえることが分かった。**CrFeCoNiMo** についても、**HEA** との濡れ性が良好なセラミックスとして **TiC** を選定した。

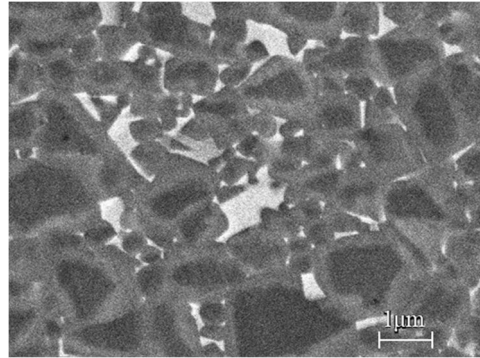


図1 TiN-TiCrNbMoTa複合体の微構造

次に上記複合体の機械的特性を評価した。表1に各サンプルの密度と曲げ強度(室温、高温)の結果を示す。各サンプルに含まれる **HEA** の理論体積率は概ね **20%** となっている。**TiN-TiCrNbMoTa** は室温曲げ強度は **417MPa** と低いが **1000** では **1348MPa** となり、高温では高特性となった。これは **TiCrNbMoTa** が高融点金属で構成されている点、脆性的と報告されている **bcc** 構造を有することから、室温では脆性的であり、**1000** 付近では延性の性質が発現し、**TiN** の結合相としての特性、すなわち靱性が向上したためだと考えられる。また、**TiN-TiCrNbMoTa** が一部の金属成分の **TiN** 相の拡散を示すコアリム構造をとることで、**HEA** の組成は目的の組成からずれてしまったが、**TiN** 相との固溶体を形成することで曲げ強度の向上につながったと考えられる。

また、**TiCN-TiCrNbMoTa** は、**TiN-TiCrNbMoTa** に比べ室温曲げ強度は向上するが **1000** 以上の高温曲げ強度は低下する傾向が見られた。**TiCN** は **TiC** と **TiN** の固溶体であるが、**TiC** と **TiCrNbMoTa** が反応性を持つため、界面の密着性が上がり室温強度は向上したと考えられる。ただし、**TiC** と **TiCrNbMoTa** の反応物が耐熱性を有していないため、高温での特性は低下したと考えられる。

表1 各サンプルの密度と曲げ強度(室温、高温)

サンプル	理論密度 (g/cm ³)	相対密度 (%)	曲げ強度 (室温,MPa)	曲げ強度 (900°C,MPa)	曲げ強度 (1000°C,MPa)	曲げ強度 (1200°C,MPa)
TiN-TiCrNbMoTa	6.24	100	417		1348	651
TiCN-TiCrNbMoTa	6	99.8	639	1200	877	403
TiC-CrFeCoNiMo	5.68	98.4	1410	1093	930	-
TiCN-CrFeCoNiMo	5.85	96.9	1006	632	452	-

CrFeCoNiMo を結合相に用いた複合体(**TiC-CrFeCoNiMo**、**TiCN-CrFeCoNiMo**)の場合は、室温の曲げ強度は **TiCrNbMoTa** を用いた場合より大きい**900** 以上になると強度が低下することがわかった。**XRD** 測定の結果から結合相が **fcc** 構造であり、本構造は **bcc** 構造より延性に富んでいるため、結合相の靱性が向上し、室温強度が向上したと考えられる。一方、**CrFeCoNiMo**

は **TiCrNbMoTa** より低融点金属で構成されており、**800** までしか強度を維持しないことから、これ以上の温度域においては複合体の強度が低下したと考えられる。**TiC-CrFeCoNiMo** と **TiCN-CrFeCoNiMo** を比較した場合、前者の方が全測定温度域で高強度であった。

一般的に **HEA** の種類により曲げ強度が最大となる温度域に違いが出ることがわかった。これは、一般にはトレードオフの関係にある **HEA** の降伏応力と延性の温度依存性が複合体の強度の温度依存性を決めていることを示唆している。これは、工業上使用される温度に合わせ **HEA** を決定し、複合体を設計する必要があることを意味している。

(3) セラミックス-**HEA** 複合体作製プロセスの検討

(2)において **TiCrNbMoTa** を結合相に用いた複合体は、一般的に室温強度は低いが **1000** 付近の高温には優れた強度を示す傾向が見られた。そこで **TiN** と **TiCrNbMoT** の混合粉末の調製プロセスを変更することで、室温強度の改善を試みた。表2に粉末調製プロセス変更前後での **TiN-TiCrNbMoTa** の密度と曲げ強度（室温、高温）の結果を示す。調製プロセス変更の結果、室温強度を **15%**以上改善することに成功した。一方、**1000** での曲げ強度は大幅に低下、**1200** の曲げ強度は約 **8%**増となった。曲げ強度は若干のばらつきを有するが、それを加味しても調製条件により室温から高温強度まで大きく影響されることがこの結果から明らかになった。調製条件の最適化は、種々のプロセスが関わっているため容易ではないが、今後は線形回帰分析や主成分分析などの計算科学的手法を用いることで最適化の実現を目指す。

表2 粉末調製プロセス変更前後での
TiN-TiCrNbMoTaの密度と曲げ強度（室温、高温）

サンプル	理論密度 (g/cm ³)	相対密度 (%)	曲げ強度 (室温,MPa)	曲げ強度 (1000°C,MPa)	曲げ強度 (1200°C,MPa)
プロセス変更前	6.24	100	417	1348	651
プロセス変更後	6	99.2	485	816	702

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 古嶋 亮一, 日向 秀樹
2. 発表標題 TiCrNbMoTa高エントロピー合金とTiNの複合化に関する検討
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2020秋季大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 硬質焼結体、硬質焼結体の製造方法、切削工具、耐摩耗工具および高温用部材	発明者 古嶋亮一、日向秀樹	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-158402	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

2021年9月29日特許出願

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	且井 宏和 (KATSUI Hirokazu) (70610202)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員 (82626)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------