

令和 6 年 6 月 18 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14522

研究課題名（和文）大自由度に起因した多彩な凝固過程の解明に基づくハイエントロピー casting 合金の設計

研究課題名（英文）Design of high-entropy casting alloys via elucidation of diverse solidification processes caused by the large degree of freedom

研究代表者

勝部 涼司 (Ryoji, Katsube)

名古屋大学・工学研究科・講師

研究者番号：10839947

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000 円

研究成果の概要（和文）：等原子比近傍の組成を有する多元合金であるハイエントロピー合金（HEA）は新しい設計思想に基づく合金系として注目を集めているが、従来の合金研究の基本であった凝固後の組織観察と状態図へのプロットのみにより組織形成過程を理解することは困難である。本研究では、放射光X線をプローブとするその場計測と機械学習分野で用いられる回帰手法を活用した独自の組成・プロセス設計スキームにより、凝固の観点から魅力的なHEAを創出することを目的とした。研究の結果、一致溶融に近いCr-Mn-Fe-Co-Ni合金や、1300℃以上で起こるBCC-FCC変態を活用した低偏析・微細組織Cr-Mn-Fe-Co合金を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

文明の発展とともに、社会を支える材料に求められる機能や特性は高度化・複雑化しており、それに答えるために多元合金が進んでいる。多元合金の組成空間はもはや人間の知覚の範疇を超えているため、機械学習分野の知見を利用によってHEAの全組成域から材料探索した本研究は、今後の金属材料研究のマイルストーンとして学術的意義がある。さらに、本研究の成果として典型的なHEA系であるCr-Mn-Fe-Co-Ni系の一致溶融組成や固相変態を利用した微細組織・ミクロ偏析フリー合金を見出しており、これらの機械特性に有用性が認められれば社会的波及効果も見込める。

研究成果の概要（英文）：High entropy alloys (HEAs), which are multinary alloys with near-equiatomic compositions, have attracted much attention as a metallic material system based on a novel design concept. One of the primary challenges in the design of HEAs is the difficulty in interpreting the microstructure development process through the analysis on the microstructure and the subsequent plotting the results on the phase diagram. The primary objective of this study is to develop HEAs with desirable properties from the view point of solidification with the aid of in-situ observation at the synchrotron facilities and regression methods in the field of machine learning. As a result, we found a Cr-Mn-Fe-Co-Ni alloy with a congruent composition and a Cr-Mn-Fe-Co alloy with low microsegregation and fine microstructure derived from the BCC-FCC phase transformation.

研究分野：金属・資源生産工学

キーワード：ハイエントロピー合金 casting材料 その場観察 能動学習 状態図

1. 研究開始当初の背景

5種類以上の元素をほぼ等原子比で配合した合金であるハイエントロピー合金 (HEA) は、「主要元素を1つ選び、微量元素の添加によって物性制御する」という思想に基づき長い間材料設計が行われてきた合金材料の世界における新たなフロンティアである。HEA では高い配置のエントロピーのため面心立方 (FCC) や体心立方 (BCC) 構造等の単純な結晶構造を持つ不規則固溶体が高温で形成され、室温まで凍結。多元系の準安定固溶体という特徴のため、外界の示強変数変化 (熱履歴、応力付加等) に応じて複数の安定・準安定な相や原子配列が形成されることが HEA の興味深い点の一つである。実際、Cr-Mn-Fe-Co-Ni 合金で見られる双晶誘起塑性 (TWIP) 現象によって異常に高い低温靱性 [Gludovatz et al., *Science* (2004)] のように、この点に起因した優れた力学特性が報告されている。また、近年では HEA 中の原子配置は完全な不規則状態からずれて短範囲秩序 (SRO) を有していることも明らかになりつつあり、その発達に伴う物性の変化にも興味を持たれている。

「複数の相・原子配列が熱力学的に競合状態にあること」に注目すると、組成を等原子量からずらす、あるいは化学的性質の異なる元素を導入することで、競合相同士のエネルギーバランスを崩すことにより、特異な物性を有する HEA の開発につながる。この観点に関連した HEA の開発は、Fe/Mn 比を調整した Cr-Mn-Fe-Co 合金における変態誘起塑性 (TRIP) 現象 [Li et al., *Sci. Rep.* (2017)] や Al-Co-Cr-Fe-Ni 合金における不均一ナノ組織 [Bhattacharjee et al., *Sci. Rep.* (2018)] が報告されているように、近年盛んになってきている。しかし、HEA は5元以上の多元合金であるため、従来の合金研究の基本であった、凝固後の組織観察と状態図へのプロットのみにより凝固組織の形成過程を理解することは困難である、したがって、HEA の概念に基づく更なる物性探求のためには、合金設計スキームの再構築が必要と考え、本研究課題を提案した。

2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ本研究では、典型的な HEA である Cr-Mn-Fe-Co-Ni 合金、およびこのうち1元素を Cu、Al に置換した合金系を対象とし、放射光 X 線を用いたその場計測と機械学習の一種である能動学習の手法を取り入れたスキームによる合金設計を実証することを目的とした。具体的には、凝固・ casting の観点からマイクロ偏析が小さい合金の設計を指向し、一致溶融組成の探索や、融液からの冷却過程で起こる相変態を活かした材料組成とプロセスの設計を行った。

3. 研究の方法

提案時点では、(i) 放射光設備での凝固その場観察に基づく凝固過程や分配係数の系統的計測、(ii) 能動学習の手法を用いた phase map (相変態温度の組成依存性を収集したデータシート) の構築、(iii) 組成・冷却プロセスをデザインしたハイエントロピー casting 合金の実証、の3ステップの研究を計画していた。しかし、放射光設備での凝固その場観察に基づく分配係数の計測は年間の実験回数の制限が想定よりも大きかったために (ii) の入力として十分な量のデータ取得が困難であった。そこで、(i) の前段階として、複数試料に対する研究室での示差走査熱分析 (DSC) 計測と X 線回折 (XRD) 測定と、限られた数の試料に対する凝固過程の時間分解 XRD 測定に基づき初期データセットを作成した。これを用い、能動学習分野における回帰手法である Label Propagation (LP) と Gaussian Process Regression (GPR) によってそれぞれ初晶の結晶構造と液相線-固相線温度差の組成依存性を表す phase map を作成した。LP と GPR はそれぞれ python ライブラリの scikit-learn, PHYSBO を用いてコードを作成した。特に LP は、状態図作成用に調整された Phase Diagram Construction コードを参考にした [K. Terayama et al., *Phys. Rev. Mater.* (2019)].

試料はアーク熔解法により作製した。原料試薬は各元素の単体とし、特に Fe と Mn は電解精製品を用いた。電解 Mn 表面には他の純金属と比較して厚い酸化被膜が形成しているため、秤量直前に希硝酸中で1分程度のエッチングを行った。構成元素の中で Mn は比較的蒸気圧が高く、アーク熔解中にチェンバ内に散逸してしまうため、目標とする組成の1.2倍程度の量を仕込んだ。さらに、標準試料を用いた SEM-EDS 定量分析によりアーク熔製後の試料の組成を分析し、分析値を組成データとして採用した。

凝固に関する放射光実験としては、凝固過程の時間分解 XRD 測定と固液共存状態の試料の蛍光 X 線計測を行った。両者とも SPring-8 で行い、前者にはアンジュレータを光源とする高フラックス密度のビームが利用可能な BL47XU を、後者には偏向電磁石を光源とする照射領域が広く均一なビームが利用可能な BL20B2 を利用した。実験セットアップは研究室主宰者の安田によって構築された時間分解 X 線 CT 系、および時間分解 X 線透過像観察系を用いた [H. Yasuda et al., *Nat. Commun.* (2019). H. Yasuda et al., *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* (2019). 等]。本系は元々 Fe 系合金の観察のために構築されたもので、Fe 系合金と同程度の融点を有する Cr-Mn-Fe-Co-Ni 系 HEA は温度の面では問題なく観察することができる。ただし、本合金は蒸気圧が比較的高い Mn を高濃度に含有するため、Fe 系合金と全く同じセットアップで観察を行うと Mn が炉内に散逸して観察中に組成が変化してしまう。これに対し本研究では、SiO₂ 系のセラミック接着剤を用いることで、融点近傍で試料の周囲を封止することで、Mn の散逸を可能な限り防いだ。

4. 研究成果

本研究により次の2つの成果を得た.

(1) Cr-Mn-Fe-Co-Ni 系合金の一致溶融組成

まず, 3種類の組成を有する Cr-Mn-Fe-Co-Ni 系合金 ($\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$, $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{40}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{10}$, $\text{Cr}_{35}\text{Mn}_{25}\text{Fe}_{7.5}\text{Co}_{7.5}\text{Ni}_{25}$) を作製し, 凝固過程の時間分解 XRD により融液から凝固し, $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 程度まで冷却する過程に現れる相を決定した. その結果, $\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$, $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{40}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{10}$ 合金の初晶は FCC 構造, $\text{Cr}_{35}\text{Mn}_{25}\text{Fe}_{7.5}\text{Co}_{7.5}\text{Ni}_{25}$ 合金の初晶は BCC 構造であることが分かった. これらの合金を室温まで冷却すると, それぞれ $\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ 合金は FCC+HCP 二相組織, $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{40}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{10}$ 合金は FCC 単相, $\text{Cr}_{35}\text{Mn}_{25}\text{Fe}_{7.5}\text{Co}_{7.5}\text{Ni}_{25}$ 合金は FCC+BCC 二相組織となる. また, 加熱過程の DSC 測定の結果, $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上の温度域において $\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$, $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{40}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{10}$ 合金では吸熱ピークが1つ, $\text{Cr}_{35}\text{Mn}_{25}\text{Fe}_{7.5}\text{Co}_{7.5}\text{Ni}_{25}$ 合金では2つ確認された. 以上の結果と, Cr-Mn-Fe-Co-Ni 系合金の構成元素単体は BCC (Cr, Fe, Mn) もしくは FCC (Co, Ni) を初晶として凝固することを踏まえ, 「加熱過程の DSC プロファイルにおいて $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上の領域に吸熱反応が1つであれば, FCC が初晶である」とし, 入力データセットを作成した.

データセットを構成する説明変数は組成, 目的変数は上記の基準に基づき決定した初晶の結晶構造と DSC 測定結果から決定した固相線-液相線温度差である. Cr-Mn-Fe-Co-Ni 系合金の等モル組成は FCC 単相であることを鑑み, 本研究では FCC を初晶とする一致溶融組成を次の手順で段階的に決定した. 第一ステップでは, 24種類の組成を有する Cr-Mn-Fe-Co-Ni 系合金の計測結果をまとめた初期データセットとし, LP により未実験組成の初晶を予測することで, 図1に示す初晶の結晶構造を表す phase map を作成した. さらに, 図1の中で FCC を初晶とする領域に対して GPR により固相線と液相線の温度差を表す phase map を作成した (図2). 固相線と液相線の温度差を表す phase map に基づいて3-4組成の合金を作製し, その DSC 計測・分析結果をデータセットに追加, その後新たに GPR により phase map を更新する, という過程を1ループとし, 合計3ループの追加実験により phase map を精密化した. 各ループで追加した組成は, Gauss 過程回帰より得られた温度差の最も小さい組成, およびそこから組成空間内で Euclid 距離ができる限り大きい2-3個を選択した. 最終結果の phase map を図3に示す. 図2から大きく変化はなく, Mn, Ni-poor 領域に温度差の小さい領域が存在し, 温度差が極小値をとる点は $\text{Cr}_{15}\text{Mn}_5\text{Fe}_{40}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{10}$ 一点であった.

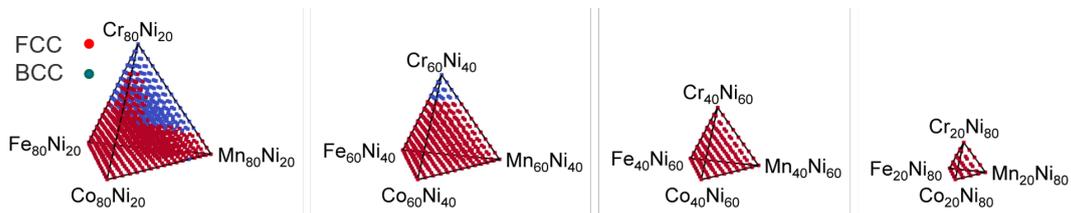


図1. 24組成の合金の DSC 計測結果を初期データとして用いた Label propagation により予測した Cr-Mn-Fe-Co-Ni 5 元系の初晶の結晶構造を表す phase map. 5 元系の phase map は 4 次元であるため, Ni 組成を固定して作図した正四面体の集合として示している.

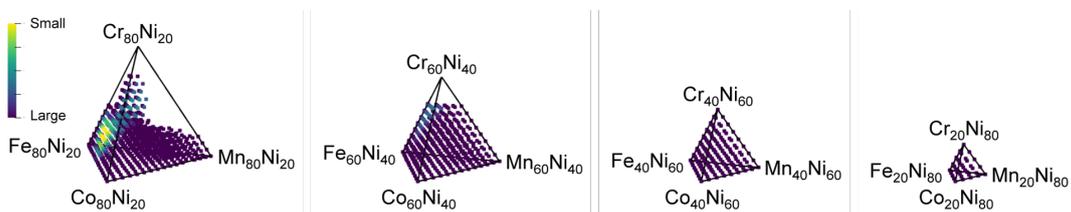


図2. 24組成の合金の DSC 計測結果を初期データとして用いた Gaussian process regression により予測した Cr-Mn-Fe-Co-Ni 5 元系の固相線-液相線温度差を表す phase map.

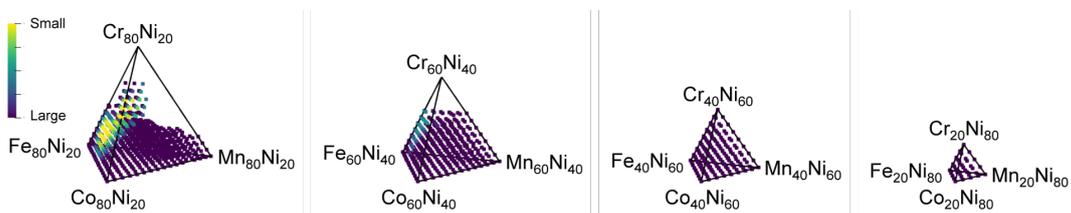


図3. 3ループの実験結果 (初期データを併せて34データ) を基に, Gaussian process regression により予測した Cr-Mn-Fe-Co-Ni 5 元系の固相線-液相線温度差を表す phase map.

一致溶融組成では固相線-液相線温度差が 0 であるが、DSC 計測では~10 K 以下の温度差を判別することは困難である。そこで、上述の実験で見出した温度差が最も小さい $\text{Cr}_{15}\text{Mn}_5\text{Fe}_{40}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{10}$ 合金について、放射光を用いた固液共存状態の合金の蛍光 X 線その場分析により分配係数を評価し、元素分配の観点から一致溶融組成か否かを検証した。図 4 に固液共存状態の $\text{Cr}_{15}\text{Mn}_5\text{Fe}_{40}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{10}$ 合金の X 線透過像を、図 5 に図 4 の各領域に入射 X 線を制限した状態で計測した蛍光 X 線スペクトルを示す。両スペクトルに見られる各構成元素の特性 X 線の相対強度は近く、検量線法により定量分析した結果も固相、液相組成はそれぞれ $\text{Cr}:\text{Mn}:\text{Fe}:\text{Co}:\text{Ni} = 16.3:4.2:40.7:29.6:9.1$, $16.6:5.0:39.6:29.0:9.8$ であり、蛍光 X 線分析の誤差の範囲内で一致していた。つまり本研究の成果として、Cr-Mn-Fe-Co-Ni 系の一致溶融合金として $\text{Cr}_{15}\text{Mn}_5\text{Fe}_{40}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{10}$ 合金を見出した。

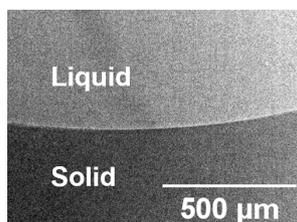


図 4. 固液共存状態の $\text{Cr}_{15}\text{Mn}_5\text{Fe}_{40}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{10}$ 合金の X 線透過像。

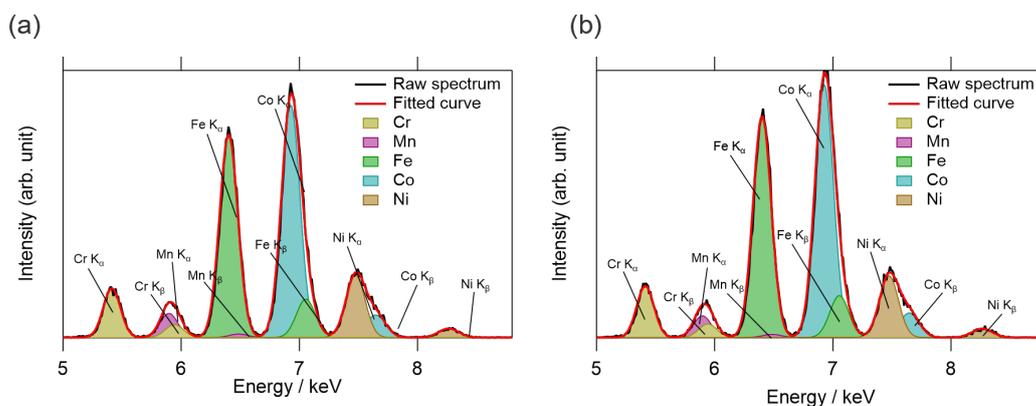


図 5. 図 4 の (a) 固相, (b) 液相領域のみに X 線を照射して測定した蛍光 X 線スペクトル。

(2) Cr-Mn-Fe-Co 系合金における BCC-FCC 変態を活用した凝固組織制御

Cr-Mn-Fe-Co-Ni 系には FCC 以外に BCC 相を初晶とする組成域が存在するが、この組成域の合金の大半が冷却過程で BCC-FCC 相変態を示す。さらに、類縁合金である Cr-Mn-Fe-Co-Cu 合金の凝固その場観察において、マッシュ的な BCC-FCC 固相変態を見出した [R. Katsube et al., *Scr. Mater.* (2023).], 以上の結果を踏まえた (1) とは異なる合金設計指針として、BCC 相中の拡散係数が FCC 相中の値と比較して 2 桁大きいことに着目し、(i) BCC 相を初晶として凝固完了、(ii) 固相拡散により組成均一化、(iii) FCC 相へ固相変態の 3 段階が凝固プロセスの間に起これば、組成が均一で結晶粒が微細な FCC 合金を構築できないかと考えた。

図 6 に本指針に基づき (1) で作成した phase map のうち BCC を初晶とする組成域から見出した、 $\text{Cr}_{22}\text{Mn}_{11}\text{Fe}_{44}\text{Co}_{23}$ 合金の凝固組織の SEM-EDS 分析結果を示す。EDS マッピングからはいずれの元素の偏析も確認できず、ランダムサンプリング法による偏析プロファイルの解析によってもマイクロ偏析が小さいことが明らかになった。この合金の分配係数を蛍光 X 線その場観察によって分析したところ、分配係数は Cr が 1.1, Mn が 0.8 程度と 1 からのずれが大きく、凝固組織のランダムサンプリング法による解析結果との乖離がみられた。この実験事実は、凝固・相変態過程で経る BCC 相中の置換型固溶元素の拡散係数が大きいため、凝固時のマイクロ偏析が FCC への固相変態より前に低減されたと考えて矛盾なく説明でき、上述のコンセプトに基づく合金が得られたと考えている。図 7 に $\text{Cr}_{22}\text{Mn}_{11}\text{Fe}_{44}\text{Co}_{23}$ 合金を熔融状態から 20 K min^{-1} で冷却した試料の SEM-EDS 分析結果を示すが、反射電子像には明瞭な電子チャネリングコントラストが観測されており、このコントラストに基づき見積もった結晶粒径は数 $10 \mu\text{m}$ 程度であった。これは FCC を初晶として凝固する CrMnFeCoNi 合金の結晶粒径と比較して 1 桁程度小さく、BCC-FCC 変態を利用することで結晶粒微細化も期待できることが分かった。さらに、 $\text{Cr}_{22}\text{Mn}_{11}\text{Fe}_{44}\text{Co}_{23}$ 合金の凝固・相変態過程の時間分解 XRD 計測結果によると、BCC 相と FCC 相との間に明瞭な方位関係も見出しつつあり、進んだ解析を進めている。

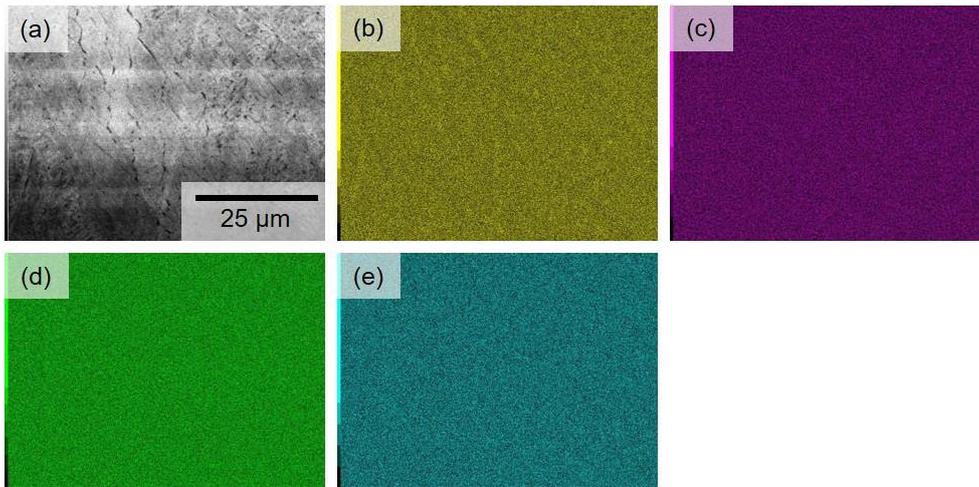


図 6. $\text{Cr}_{22}\text{Mn}_{11}\text{Fe}_{44}\text{Co}_{23}$ 合金の凝固組織の (a) SEM 反射電子像と対応する EDS マッピング像 (b) Cr-K, (c) Mn-K, (d) Fe-K, (e) Co-K.

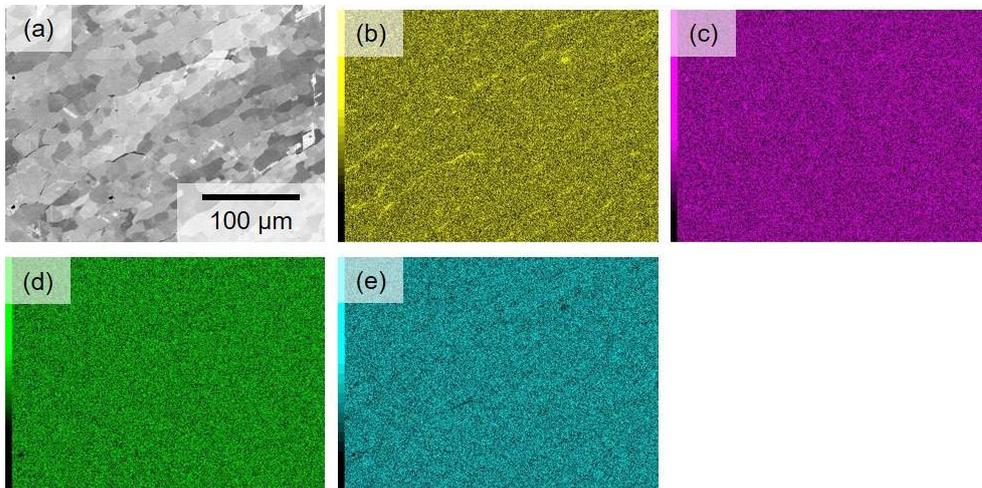


図 7. $\text{Cr}_{22}\text{Mn}_{11}\text{Fe}_{44}\text{Co}_{23}$ 合金を 20 K min^{-1} で凝固・相変態させた試料の (a) SEM 反射電子像と対応する EDS マッピング像 (b) Cr-K, (c) Mn-K, (d) Fe-K, (e) Co-K.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Katsube Ryoji, Luo Litian, Nakano Keita, Narumi Taka, Yasuda Hideyuki	4. 巻 231
2. 論文標題 Solidification sequence of CrMnFeCoCu dual-FCC multicomponent alloy	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 115459 ~ 115459
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.scriptamat.2023.115459	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Katsube Ryoji, Tokuri Shigehiro, Nakano Keita, Narumi Taka, Yasuda Hideyuki	4. 巻 981
2. 論文標題 Solidification microstructures of V-Nb-Mo-Ta-W alloys: Insights from non-equiatomically alloys	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 173656 ~ 173656
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2024.173656	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 土久里成弘, 勝部涼司, 鳴海大翔, 安田秀幸
2. 発表標題 非等モル組成 Cr-Mn-Fe-Co-Ni合金におけるデンドライトの優先成長方位
3. 学会等名 日本金属学会2023年春季第172回講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 勝部涼司, 土久里成弘, 富山拓己, Luo Litian, 中野敬太, 鳴海大翔, 安田秀幸
2. 発表標題 ハイエントロピー合金の凝固組織形成: Cantor合金とその派生系に着目して
3. 学会等名 2022年度応用物理学会多元化合物・太陽電池研究会年末講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 土久里成弘, 中野敬太, 勝部涼司, 鳴海大翔, 安田秀幸
2. 発表標題 Mo-Nb-Ta-V-W合金におけるミクロ偏析低減の可能性とBCC二相分離
3. 学会等名 日本金属学会2022年秋期第171回講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 富山拓己, 勝部涼司, 鳴海大翔, 安田秀幸
2. 発表標題 Cr-Mn-Fe-Co-Cu合金の凝固・固相変態による組織形成の特徴
3. 学会等名 日本金属学会2022年秋期第171回講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ryoji Katsube, Shigehiro Tokuri, Takumi Tomiyama, Keita Nakano, Litian Luo, Taka Narumi, and Hideyuki Yasuda
2. 発表標題 Solidification phenomena in CrMnFeCoNi and related alloys revealed by X-ray imaging techniques
3. 学会等名 International Workshop on High-entropy Alloys (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 江川彩斗, 片岡宏樹, 勝部涼司, 鳴海大翔, 安田秀幸
2. 発表標題 その場観察に基づくAl-Cr-Fe-Co-Ni合金の凝固組織形成過程の理解と制御
3. 学会等名 日本金属学会2023年秋期第173回講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 土久里成弘, 勝部涼司, 鳴海大翔, 安田秀幸
2. 発表標題 機械学習における回帰手法を援用したCr-Mn-Fe-Co-Ni系におけるミクロ偏析フリー組成の探索
3. 学会等名 日本金属学会2023年秋期第173回講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 江川 彩斗, 富山 拓己, 勝部 涼司, 鳴海 大翔, 安田 秀幸
2. 発表標題 BCC-FCC変態を生じるCr-Mn-Fe-Co-Ni 合金の凝固組織
3. 学会等名 日本金属学会2024年春期第174回講演大会
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究協力者	安田 秀幸 (Yasuda Hideyuki) (60239762)	京都大学 (14301)	
研究協力者	鳴海 大翔 (Narumi Taka) (20827448)	京都大学 (14301)	

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
---------	---------