

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：34315

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02466

研究課題名(和文)ハイエントロピー合金の調和組織制御と力学特性

研究課題名(英文) Harmonic Microstructure Control and Mechanical Properties of of High Entropy Alloy

研究代表者

藤原 弘 (Fujiwara, Hiroshi)

立命館大学・理工学部・教授

研究者番号：80320117

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：種々のハイエントロピー合金(HEA)に対して、メカニカルミリング(MM)および放電プラズマ焼結(SPS)により、調和組織制御を施し、その微細組織と力学特性について詳細に検討を行った。HEA粉末のMMにより、粉末表層部(Shell)と中心部(Core)とで異なる組織を形成するShell/Core粉末を作製し、この粉末をSPS焼結することで、微細結晶粒領域(Shell)がネットワーク状に粗大結晶粒領域(Core)を取り囲んだ調和組織材料を作製することができる。調和組織HEA材料は、均一結晶粒材料と比較して、優れた強度・延性バランスを示すことが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ハイエントロピー合金は、その概念が発表されてからまだ間もなく、まだ不明点も多いが、多くの研究者による様々な研究が行われており、今後の発展に期待できる新材料である。本研究は、世界的に注目されているハイエントロピー合金の研究と調和組織制御の研究のそれぞれの融合的な位置にある研究であり、優れた研究を組み合わせ、さらに優れた材料開発研究につなげるものである。このようにハイエントロピー合金に調和組織制御を加えることにより、従来のハイエントロピー合金よりもさらに高強度・高靱性を示すことが可能であり、調和組織制御はハイエントロピー合金のもつ力学特性を極限まで引き出すことに大きく貢献できる。

研究成果の概要(英文)：High entropy alloy (HEA) which is a brand-new concept metallic material, has excellent mechanical properties and has attracted a lot of attention. An improvement of the mechanical properties by microstructure control is important even for HEA. A harmonic structure has fine grain regions which are arranged in a three-dimensional network, and coarse grain regions which are arranged between them. The harmonic structure materials exhibit excellent mechanical properties with high strength and high ductility. HEA powder is produced into a harmonic structure HEA by applying the mechanical milling and spark plasma sintering methods. The harmonic structure HEA showed superior mechanical properties with higher strength and higher ductility than the homogeneous grain material. It is clarified that the control of deformation twins is important for improving the mechanical properties of the harmonic structure HEA.

研究分野：材料工学

キーワード：粉末冶金 微細組織制御 メカニカルミリング 放電プラズマ焼結

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ハイエントロピー合金 (High Entropy Alloy: HEA) は、最近見出された新しい概念による合金であり、5種類以上の多元系高濃度合金である。このような HEA は4つの特徴を持っている。それらは(1)高い配置のエントロピーによる固溶体相の安定化、(2)多種類構成元素の異なる原子サイズによる結晶格子ひずみ、(3)原子間結合揺らぎに由来する遅い原子拡散、(4)多様な構成原子間の非線形相互作用による特異な物性の発現 (カクテル効果) である。さらに、従来合金では見られない優れた力学特性を有する HEA が数多く見つかっている。HEA は金属材料開発の長い歴史の中では非常に若い材料であり、現状では得られた材料は溶解後そのまま使用されることが多いが、本来、金属材料は結晶粒径や構成相などの微細組織を制御することによりその力学特性を極限まで引き出すことができる。しかしながら、HEA は上記の(1)~(4)のような、従来金属材料にはない特異な特徴を有しているため、力学特性を極限まで引き出すためには、従来からの時効処理や加工熱処理などによって得られる微細組織が必ずしも最適であるとは言えない可能性がある。そこで、HEA の優れた力学特性を極限まで引き出す微細組織や組織制御方法を明らかにするために、粉末の強加工と固化技術を組み合わせ「調和組織制御」の適用に着想し、HEA の調和組織制御と力学特性評価を詳細に検討することにした。

2. 研究の目的

本研究の目的は、高強度で高靱性を有する HEA に対して調和組織制御を適用し、調和組織 HEA の組織制御法を確立し、従来よりも革新的な力学特性を有する HEA 材料を創製することであり、そしてその力学特性発現メカニズムを解明することである。

3. 研究の方法

供試材として、HEA である CoCrFeMnNi 合金粉末および AlCoCrFeNi 合金を用いた。本研究では、メカニカルミリング (Mechanical Milling : MM) 加工と放電プラズマ焼結 (SPS) 法により焼結体を作製した。MM 加工は SKD11 製の容器と SUJ2 製のボールを用い、遊星型ボールミルにより行った。その後、SPS により焼結体を作製した。調和組織材と比較するための均一組織材料は、同粉末を未加工のまま焼結し作製した。その際の焼結条件は MM 加工粉末と同様とした。

粉末および焼結体の組織観察には走査型電子顕微鏡 (SEM) および電子線後方散乱回折法 (Electron Back Scatter Diffraction : EBSD) を用いた。EBSD 解析は、検出ステップサイズを 0.1 μ m で行い、得られたデータから焼結体組織の確認、平均粒子径の算出を行った。力学特性は引張試験により、幅 1mm、厚さ 1mm の断面積を有する試験片に初期ひずみ速度: $5.6 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ の条件で評価した。

4. 研究成果

CoCrFeMnNi 合金に調和組織制御を適用することにより、Fig.1 に示すような調和組織を作製することができた。Fig.1 は、MM180ks 粉末の焼結体の微細組織であり、微細結晶粒領域が粗大結晶粒領域をネットワーク状に取り囲んだ調和組織構造が確認される。MM 時間は調和組織材料のネットワーク構造に強く影響し、MM 条件を制御することにより、種々の結晶粒径やネットワーク領域割合を変化させた調和組織材料を作製することができる。Fig.2 は MM0 ~ 360 ks の条件で作製した HEA 調和組織材の引張試験結果である。いずれも MM0 ks (初期粉末) の均一結晶粒材料と比較して、高強度であることがわかる。また、MM90 ~ MM360 ks の調和組織材料は、均一結晶粒材と比較してほぼ延性が損なわれていない。HEA においても、調和組織制御により延性をそこのことなく高強度化が可能であることが明らかとなった。このような HEA 調和組織材料は、ミクロな領域の変形挙動とマクロな領域の変形挙動が相互に影響し合う相乗効果として優れた力学特性を示すことが明らかとなった。

次に、CrMnFeCoNi 粉末と AlCrFeCoNi 粉末の MM 粉末を焼結することにより、得られた Al の濃度勾配を利用した調和組織の微細組織写真を Fig.3(a) に示す。Fig.3(a) は、ネットワーク領域に微細結晶粒を有した AlCrFeCoNi 合金、そして分散領域には粗大結晶粒を有する CrMnFeCoNi 合金が配置され、この SPS 焼結体は AlCrFeCoNi と CrMnFeCoNi 合金による複合的な調和組織を形成している。Fig.3(b) の EDS マッピング結果より、Al 濃度の差によってネットワーク領域が AlCrFeCoNi 合金で構成されていることがわかる。EBSD 結果より、ネットワーク領域は BCC + FCC の2相で構成されていることが分かった。引張試験の結果、AlCrFeCoNi の割合の増加と BCC 相の増加とともに、0.2%耐力は上昇することが分かった。また、焼結後に熱処理を施すことにより、延性の改善も見られた。

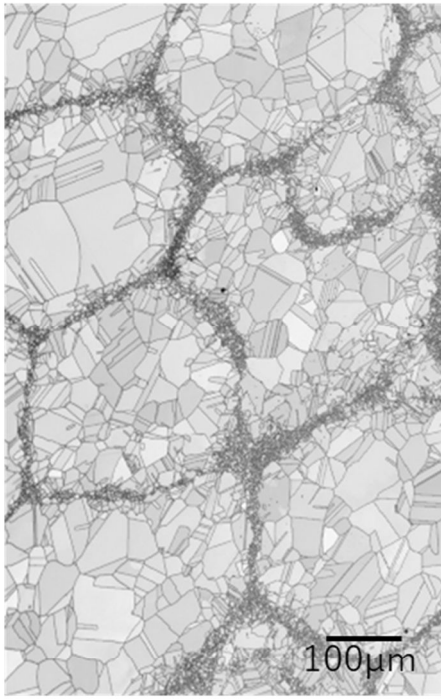


Fig. 1 EBSD images of the MM powder compact with the harmonic structure.

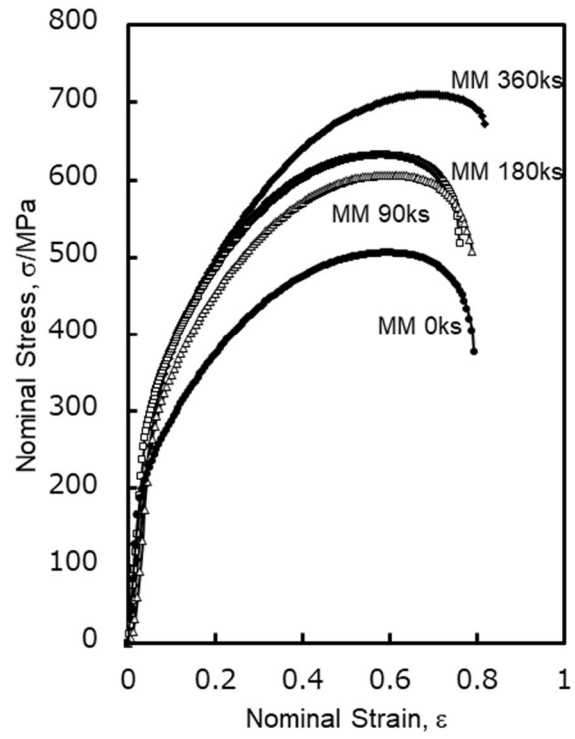


Fig.2 Nominal stress-strain curves for the harmonic structure of CoCrFeMnNi alloy produced from the powders milled for 0 to 360 ks.

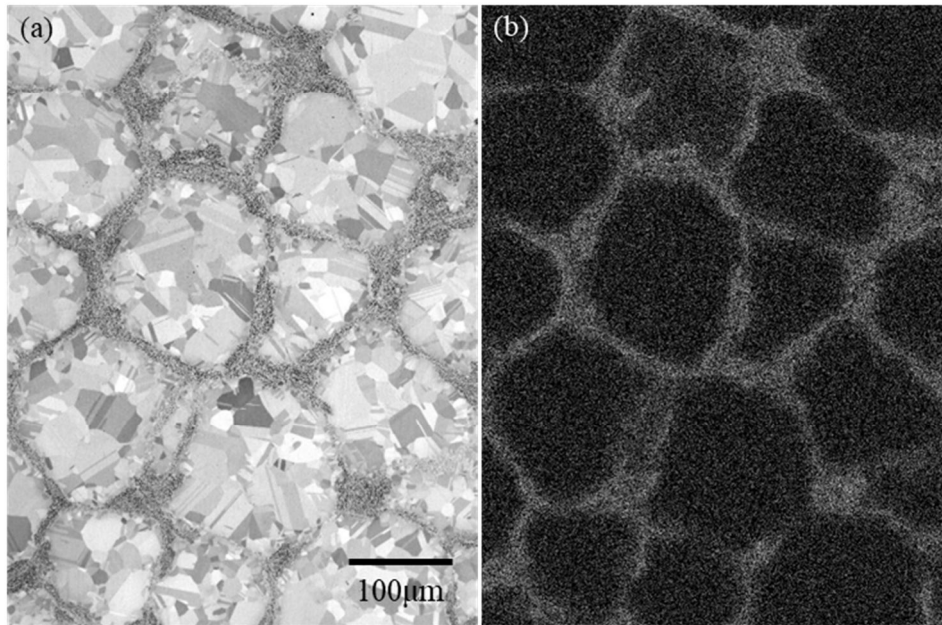


Fig.3 (a) SEM micrograph of harmonic structured HEA composite. (b) EDS result for Al element of (a).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 藤田 佳佑 , 藤原 弘 , 菊池 将一	4. 巻 70
2. 論文標題 粉末冶金を用いたハイエントロピー合金CrMnFeCoNi の周期構造制御	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 材料	6. 最初と最後の頁 648-655
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2472/jsms.70.648	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Bhupendra Sharma , Koki Yagi , Sanjay K. Vajpai , Hiroshi Fujiwara , Kei Ameyama	4. 巻 399
2. 論文標題 A novel Bimodal Milling (BiM) approach to achieve harmonic structured SUS316L with controlled microstructure and outstanding mechanical performance	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Powder Technology	6. 最初と最後の頁 117188(12pages)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.powtec.2022.117188	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 藤原弘 , 川畑美絵 , 飴山恵	4. 巻 59
2. 論文標題 ハイエントロピー合金の調和組織制御と力学特性	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 溶射	6. 最初と最後の頁 99-103
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 藤原弘 , 川畑美絵 , 飴山恵	4. 巻 5
2. 論文標題 MM/SPS法によるハイエントロピー合金の調和組織制御	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ぶらすとす	6. 最初と最後の頁 295-299
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.32277/plastos.5.53_295	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 Hiroshi Fujiwara	4. 巻 1016
2. 論文標題 Mechanical and Thermal Properties of Harmonic Structured Composites by MM/SPS Process	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Science Forum	6. 最初と最後の頁 113-118
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4028/www.scientific.net/msf.1016.113	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 該当する

1. 著者名 Bhupendra Sharma , Kentaro Nagano , Kuldeep Kumar Saxena , Hiroshi Fujiwara , Kei Ameyama	4. 巻 10
2. 論文標題 Application of Hydride Process in Achieving Equimolar TiNbZrHfTa BCC Refractory High Entropy Alloy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Crystals	6. 最初と最後の頁 1020(12pages)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst10111020	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計27件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 藤原 弘
2. 発表標題 ハイエントロピー合金の調和組織制御と力学特性
3. 学会等名 日本溶射学会, 第1回合同支部講演会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤原弘, 感本広文, 飴山恵
2. 発表標題 超硬/ ハイス鋼複合調和組織材料の微細組織と摩耗・衝撃特性
3. 学会等名 日本金属学会 2021年秋期講演 (第 169 回) 大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. FUJITA, K. NAKAZAWA, H. FUJIWARA, S. KIKUCHI
2. 発表標題 Fatigue properties of CrMnFeCoNi high-entropy alloy fabricated by spark plasma sintering under four-point bending
3. 学会等名 16th Joint Symposium between Sister Universities in Mechanical Engineering (JSSUME2020+1) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 梶本 尚聖, 大森 将輝, 川畑 美絵, 山末 英嗣, 藤原 弘, 飴山 恵
2. 発表標題 AlCrFeCoNi/CrMnFeCoNi 複合調和組織材料の微細組織と力学特性
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2021年度秋季大会 (第128回講演大会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤原 弘, 梶本 尚聖, 川畑 美絵, 飴山 恵
2. 発表標題 AlCrFeCoNi/CrMnFeCoNi 高エントロピー合金の複合調和組織制御と力学特性
3. 学会等名 日本金属学会2022年春季(第170回)講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川畑 美絵, 益野 颯仁, 中谷 仁, 藤原 弘, 飴山 恵
2. 発表標題 SUS316L調和組織材料の高温圧縮変形による組織変化と力学特性
3. 学会等名 日本金属学会2022年春季(第170回)講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石村芳暉, 藤田佳佑, 中井善一, 川畑美絵, 藤原弘, 飴山恵, 菊池将一
2. 発表標題 切欠きを有する調和組織制御オーステナイト系 ステンレス鋼の疲労損傷メカニズム
3. 学会等名 日本材料学会東海支部 第16回学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川森 重弘, 長井 美恵, 藤原 弘
2. 発表標題 MM/SPS法を用いて作製したアルミナ粒子分散マグネシウム 積層成形体の積層界面に形成した拡散層の組織と特性
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2021年度秋季大会 (第128回講演大会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 増山 湧士, 川畑 美絵, 山末 英嗣, 藤原 弘, 飴山 恵
2. 発表標題 FCC調和組織材料の 回復・再結晶挙動
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2021年度秋季大会 (第128回講演大会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 益野 颯仁, 川畑 美絵, 藤原 弘, 山末 英嗣, 飴山 恵
2. 発表標題 SUS316L調和組織材料の高温変形における選択的再結晶
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2021年度秋季大会 (第128回講演大会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山本 翼, 川畑 美絵, 藤原 弘, 山末 英嗣, 飴山 恵
2. 発表標題 FCC調和組織材料の0.2%耐力に及ぼす微細組織の影響
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2021年度秋季大会 (第128回講演大会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川畑 美絵, 松村 翔, 藤原 弘, 飴山 恵
2. 発表標題 Co-29Cr-6Mo 合金粉末焼結体の組織形成と引張変形挙動
3. 学会等名 日本金属学会2021年秋期(第169回)講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤原 弘
2. 発表標題 MM / SPS法を用いた複合調和組織材料の創製とその特性
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2021年度春季大会 (第127回講演大会) (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤田 佳佑, 中澤 謙太, 藤原 弘, 菊池 将一
2. 発表標題 ハイエントロピー合金CrMnFeCoNiの四点曲げ疲労特性に及ぼす結晶粒径の影響評価
3. 学会等名 第70期日本材料学会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 H. Fujiwara
2. 発表標題 Mechanical and Thermal Properties of Harmonic Structured Composites by MM/SPS Process
3. 学会等名 International Conference on PROCESSING & MANUFACTURING OF ADVANCED MATERIALS (THERMEC 2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤田佳佑, 中澤謙太, 藤原 弘, 菊池将一
2. 発表標題 ハイエントロピー合金CrMnFeCoNiの四点曲げ疲労特性に及ぼす結晶粒径の影響評価
3. 学会等名 日本材料学会東海支部 第 15 回学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松村 翔, 赤田 英里, シャルマ ブペンドラ, 川畑 美絵, 藤原 弘, 飴山 恵
2. 発表標題 CoCrMo/CrMnFeCoNi高エントロピー合金複合組織材料の作製と力学特性評価
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会, 2020年度秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 増山 湧士, 川畑 美絵, 藤原 弘, 山末 英嗣, 飴山 恵
2. 発表標題 純Ni調和組織材料の回復・再結晶挙動のEBSDによる解析
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会, 2020年度秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 堀 憲太, 川畑 美絵, 藤原 弘, 飴山 恵
2. 発表標題 調和組織制御されたCu-10mass%Ge合金の特異な変形挙動
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会, 2020年度秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤田佳佑, 中澤謙太, 藤原 弘, 菊池将一
2. 発表標題 四点曲げ疲労試験におけるハイエントロピー合金CrMnFeCoNiの疲労き裂発生・進展挙動のその場観察
3. 学会等名 第6回材料WEEK材料シンポジウム「ワークショップ」
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 齋藤達希, 感本広文, 藤原弘
2. 発表標題 MM-SPS法により作製したTiAl-Al ₂ O ₃ 複合材料の微細組織と衝撃特性
3. 学会等名 第6回材料WEEK材料シンポジウム「若手学生研究発表会」
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松村翔, 梶本尚聖, Sharma Bhupendra, 川畑美絵, 藤原弘, 飴山恵
2. 発表標題 CoCrMo-CrMnFeCoNi高エントロピー合金調和組織材料の創製
3. 学会等名 第6回材料WEEK材料シンポジウム「若手学生研究発表会」
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤原 弘, 松浦 友哉, 感本 広文, 川畑 美絵, 飴山 恵
2. 発表標題 CrMnFeCoNi高エントロピー合金調和組織材料の衝撃特性と微細組織変化
3. 学会等名 日本金属学会2020年秋期(第167回)講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤田佳佑, 中澤謙太, 藤原弘, 菊池将一
2. 発表標題 放電プラズマ焼結により作製したハイエントロピー合金 CrMnFeCoNi の四点曲げ疲労特性評価
3. 学会等名 日本材料学会第69期学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤田佳佑, 中澤謙太, 藤原弘, 菊池将一
2. 発表標題 ハイエントロピー合金 CrMnFeCoNi の微視組織に及ぼす放電プラズマ焼結条件の影響
3. 学会等名 日本材料学会東海支部 第14回学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 手塚博貴, 藤原弘, 感本広文
2. 発表標題 ハイエントロピー合金調和組織材料の微細組織と衝撃特性
3. 学会等名 日本鉄鋼協会第179回春季講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 白水稜也, 藤原弘
2. 発表標題 超硬 / ハイス鋼複合調和組織材料の作製およびその微細組織と機械的特性
3. 学会等名 日本鉄鋼協会第178回秋季講演大会, 学生ポスターセッション
4. 発表年 2019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
研究分担者	感本 広文 (Minamoto Hirofumi) (20273328)	静岡理科大学・理工学部・教授 (33803)	
研究分担者	川畑 美絵 (太田美絵) (Kawabata Mie) (30710587)	立命館大学・総合科学技術研究機構・准教授 (34315)	

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