

Fe-Co-Cr-Mn-Ni 高エントロピー合金の 4 次元損傷計測法の開発

静岡大学 工学部 機械工学科 准教授 菊池 将一

1. 研究背景

近年、従来とは異なる発想で開発された高エントロピー合金 (High-entropy alloy: HEA) が注目されている。HEA とは、5 種類以上の元素をほぼ等しい割合で混ぜ合わせた合金であり、HEA の定義を満たす元素の組合せは多岐にわたる。その多様性から、各元素の相互作用による特性発現は「カクテル効果」と呼ばれている。なかでも Fe 元素をベースとした HEA (Fe-Co-Cr-Mn-Ni、以後、Fe 基 HEA と呼称) は室温での高延性発現に加えて、低温では強度および靱性に優れており、各元素が有する特性からは想像し得ない特異な性質を発揮する。

さらなる高強度化の方策の一つに、結晶粒径を微細化する手法がある。しかし、一般に金属材料は結晶粒径の微細化に伴い、降伏応力は増加するが、延性は低下する。これは、材料を高強度化すると、早期に塑性不安定条件に達し、ネッキングが生じるためであり、HEA も例外ではない。強度と延性のトレードオフを解消する手法として、三次元ネットワーク状に連結した微細粒組織が粗大粒組織を取り囲む周期構造を創製する法が提案されている。この周期構造制御法は、既存の高強度化に加えて、加工硬化を大きくすることで高い降伏強度を保ちつつ延性の向上を実現させる。

以上のような背景から、Fe 基 HEA における三次元周期構造制御に注目することとした。その際、Fe 基 HEA の実用化のためには疲労特性評価が重要となる。なぜなら、世の破壊事故の大半は疲労破壊を原因としているためである。これまで、均一結晶を有する Fe 基 HEA については疲労き裂伝ば特性が検討されており、オーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L と比較して疲労き裂は顕著に屈曲するため、疲労き裂伝ば速度が低いことが報告されている。また、Fe 基 HEA の疲労き裂伝ば特性に及ぼす結晶粒径や試験力比の影響については、従来材料と同様に結晶粒径の減少および試験力比の増加に伴い、下限界応力拡大係数範囲 ΔK_{th} が低下することが報告されている。

そこで本研究では、(1)三次元周期構造を有する Fe 基 HEA の創製、および(2)三次元周期構造を有する Fe 基 HEA の疲労損傷評価システムの構築を目的とした。具体的には、粉末冶金を用いて三次元周期構造を有する CrMnFeCoNi 合金焼結体を作製し、微視組織に及ぼす各種プロセス条件の影響について検討を加えた。さらに、小型焼結体から試験片を作製し、三次元周期構造を有する CrMnFeCoNi 合金を対象にした四点曲げ疲労試験および疲労き裂伝ば試験システムを構築した。

なお、本研究題目の「四次元損傷計測」は、三次元構造を有する Fe 基 HEA における材料損傷の時間的変化 (+一次元) を計測すると定義し、本研究を遂行した。

2. 研究成果

2.1 三次元周期構造制御したハイエントロピー合金の作製

供試材には、プラズマ回転電極法 (Plasma rotating electrode process: PREP) により作製した高エントロピー合金 CrMnFeCoNi 粉末 (平均粒径 314.4 μm) を用いた。一部の供試粉末に対して、軸受鋼球および超硬合金球を用いてメカニカルミリングを施した。その後、初期粉末およびメカニカルミリング粉末を放電プラズマ焼結 (Spark plasma Sintering: SPS) により固化成型した。本研究では、焼結圧力を変化させて HEA 粉末を焼結した。

軸受鋼球を用いてメカニカルミリングを施した HEA 粉末を、焼結圧力 50 MPa の条件で焼結した。Fig.1 に、作製した焼結体に対して EBSD 分析を行うことにより得られた IPF マップおよび結晶粒径マップを示す。同図には、比較のため初期粉末焼結体の分析結果も示している。まず同図(a)より、焼結圧力 50 MPa で作製した初期粉末焼結体には粉末形状が明瞭に認識でき、焼結反応が完全に進行していないことがわかる (Fig.1(a)矢印部)。これに対して、焼結圧力 100 MPa で作製した初期粉末焼結体には (Fig.1(b))、粉末形状は認められないことがわかる。

次に、ミリング粉末焼結体に注目すると (Fig.1(c))、粗大結晶粒組織 (Core と呼称) を微細結晶粒組織 (Shell と呼称) が包み込む周期構造が形成されていることがわかる。これは、軸受鋼球を用いてメカニカルミリングを施した HEA 粉末の表面に微細結晶粒が形成し、それらが焼結時に連結することによりネットワーク状に形成されたものと考えられる。

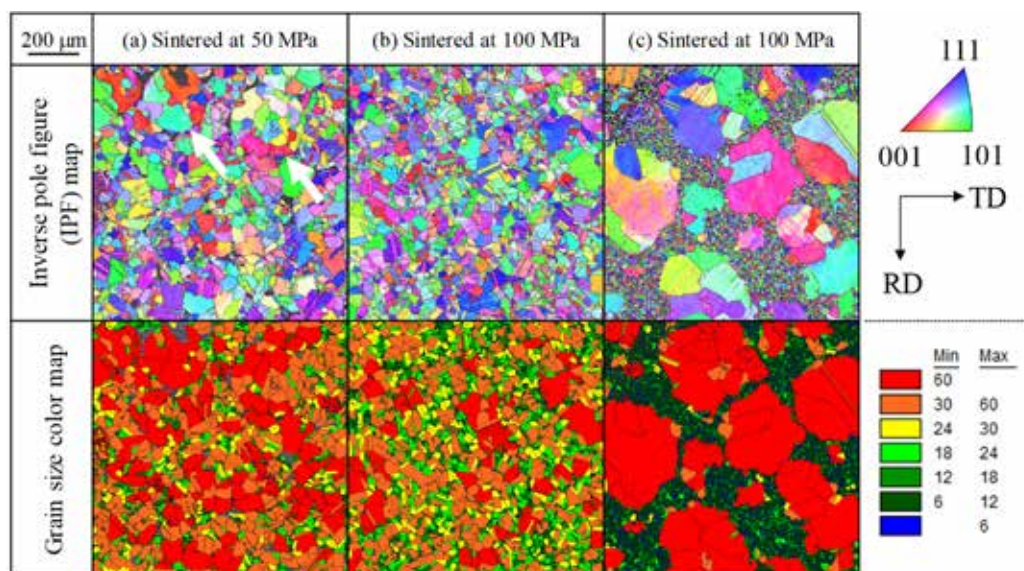


Fig. 1 Inverse pole figure (IPF) maps and grain size color maps determined by EBSD for compacts sintered at (a) 50 MPa, (b) 100 MPa for as-received HEA and (c) compact sintered at 100 MPa for HEA powder mechanically-milled using SUJ2 balls

Fig.2 に、各焼結体の結晶粒径分布を示す。同図(a)および(b)より、均一組織材は 30 μm 以上の粗大結晶粒が 50%以上を占める分布であるのに対して、周期構造を有する HEA 焼結体は二峰性の結晶粒径分布を有していることがわかる (Fig.2(c))。ミリング粉末焼結体にもみ観察された微細結晶粒組織 (Shell) を詳細に調べるため、高倍率での EBSD 分析も実施した。その結果、ネットワーク状の微細結晶粒組織である Shell は、数 μm オーダーの微細な等軸粒から構成されていることが明らかとなった。以上から、新材料の HEA についても結晶粒径を周期制御できることが明らかとなった。

なお、超硬合金球を用いてメカニカルミリングを施すことにより、HEA 粉末の表面にタングステンが含有された組織が形成されることも確認している。これはミリング時に、HEA 粉末表面にタングステン元素を含む超硬合金が移着したためである。このようなタングステン移着 HEA 粉末を焼結することにより、より高硬度なタングステン含有相がネットワーク状に連結した周期構造 CrMnFeCoNi 焼結体が形成され、周期構造内の硬さ分布も制御できることも明らかにしている。

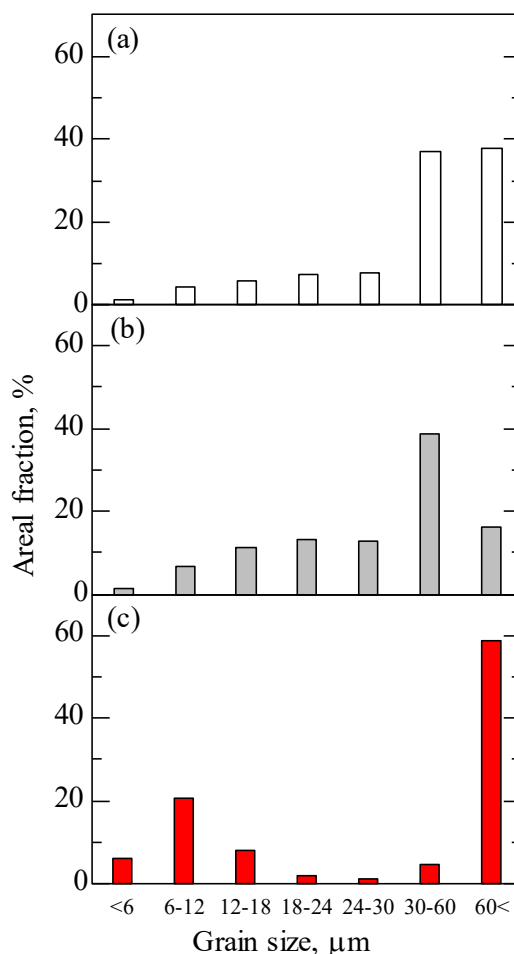


Fig. 2 Grain size distribution determined by EBSD analysis for the compact sintered at (a) 50 MPa, (b) 100 MPa for as-received HEA powder and (c) compact sintered at 100 MPa for HEA powder mechanically-milled using SUJ2 balls

2.2 四点曲げ疲労試験におけるその場き裂進展観察システムの構築

周期構造制御した高エントロピー合金の疲労き裂発生・進展を連続的に捉えるため、弊学所有の四点曲げ疲労試験機 (独自に構築) の治具に 45°のミラーを具備し、その正面に観察系を設置することにより「下から覗き込みながら」疲労損傷を計測できる観察システムを構築した。本節では、構築したその場観察システムについて述べる。

Fig.3 に、その場疲労き裂連続観察システムの外観図を示す。治具には、疲労試験片の引張応力負荷側の表面観察を目的として反射板を挿入できる空間が設けられている。

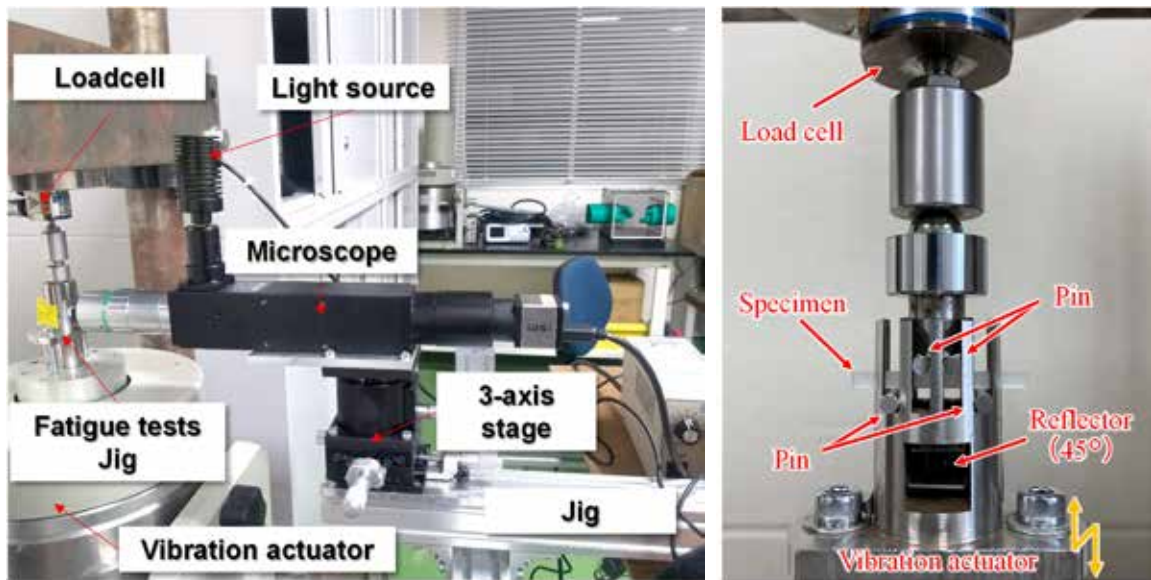


Fig.3 Picture of the in-situ fatigue crack observation system under four-point bending fatigue tests

したがって、反射板を介して引張応力が負荷される面を顕微鏡によって観察できる仕様となっている。この治具の正面側から、無限遠補正・長作動距離対物レンズ（ミットヨ製、M Plan Apo SL 20×）および組込顕微鏡（ニコン製、CM-10L）を介して CMOS カメラ（iDS 製、UI-3180CP-C-HQ）を PC に接続し、XYZ ステージを走査することによって疲労試験片の最大曲げモーメント負荷領域の全域を観察することとした。

ここで、その場疲労き裂観察システムにおける設計パラメータの検討過程を示す。本研究では、対物レンズ倍率 M 、空間分解能 R 、観察視野の 3 つを検討した。以下に、それぞれのパラメータを決定する式を示す。

$$M = \frac{f_T}{f_{OB}} \quad (1)$$

$$R = 0.61 \frac{\lambda}{N_A} \quad (2)$$

$$d_f = \frac{\lambda}{(2N_A)^2} \quad (3)$$

f_T はチューブレンズの焦点距離 (mm)、 f_{OB} は対物レンズの焦点距離 (mm)、 λ は光源の波長 (nm)、 N_A は開口数、 d_f は焦点深度 (nm) である。本研究では、空間分解能を $R \leq 1 \mu\text{m}$ 、ワーキングディスタンス (Working Distance: W.D. = f_{OB}) を治具設計上の制限から、W.D. = 30 mm と設定して設計を行うこととした。

まず W.D.=30 mm を満たす最大の倍率を有する対物レンズとして、 $M=20$ 倍の対物レンズを選定した。これは、20 倍以上の対物レンズでは W.D.を 30 mm 未満としないため、治具製作の制限上、本試験システムにおいて疲労き裂を観察できないためである。次に、この対物レンズを用いる場合、空間分解能 $R \leq 1 \mu\text{m}$ を満たすかどうかについて検討を加えた。波長を白色光源の波長中心 $\lambda=550\text{nm}$ とすると、式 (2) より、 $N_A \geq 0.225$ が必要となる。開口数 N_A は対物レンズ固有の値であるが、今回選定した 20 倍レンズは $N_A=0.28$ であるため、設計条件を満足している。なお、この場合の焦点深度 d_f は、式 (3) より $d_f=1.75 \mu\text{m}$ と計算される。

最後に、このレンズを用いる場合の観察視野について検討を加えた。本研究では、カメラ素子として CMOS カメラを使用することとした。カメラ素子サイズは $12.44 \text{ mm} \times 9.83 \text{ mm}$ 、倍率対物レンズ倍率は 20 倍であることから、実際に得られる観察視野は $622 \mu\text{m} \times 492 \mu\text{m}$ となる。したがって、最大曲げモーメント負荷領域（およそ $5 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ ）を一度に観察することは不可能である。そこで、治具を介して 3 軸ステージに顕微鏡を固定し、顕微鏡を走査させることにより最大曲げモーメント負荷領域の観察を可能とした。

構築したシステムの妥当性を検証するため、疲労試験後の CrMnFeCoNi 合金表面の微小き裂の発生および伝ば挙動を観察した。Fig.4 に、(a)破断直前に構築した光学カメラにより得られた試験片表面の画像、および(b)破断後に SEM により得られた試験片表面の観察結果を示す。同図より、HEA 焼結材において、複数の疲労き裂が発生し、破断に至ったこと、また、最終破断に至らなかった疲労き裂も複数認められる。また、両図において、疲労き裂の位置や形状は一致していることから、構築したその場疲労き裂観察システムの妥当性が確認された。

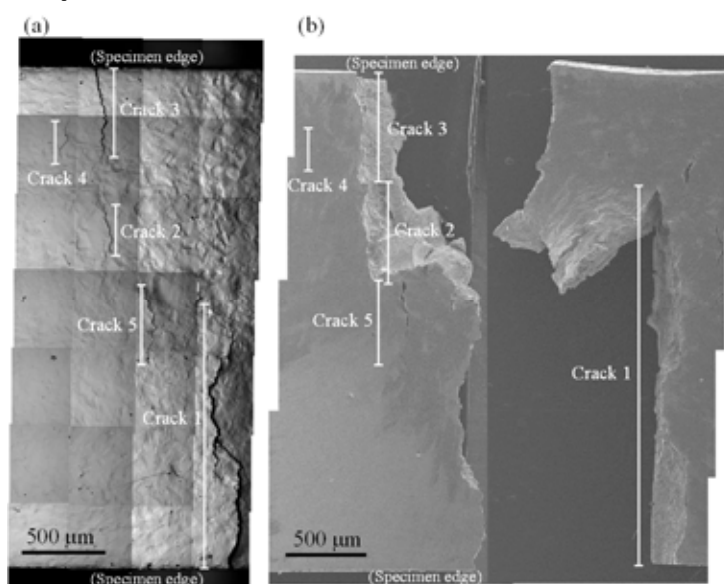


Fig.4 (a) Optical micrographs and (b) SEM micrographs of CrMnFeCoNi alloy after four-point bending fatigue tests

2.3 小型試験片を対象とした疲労き裂進展計測の自動化

次に、周期構造制御した HEA の疲労き裂伝ば下限界を自動計測するためのシステムを構築した。本研究で作製した HEA 焼結体は、疲労試験を行うには小型（直径 25 mm 焼結体から切り出した平板試験片）である。そのため、小型試験片でも疲労特性を適切に評価できる仕様とした。

Fig. 5 に、試験制御システムの構成図を示す。アクチュエータには動伝型の振動発生機を、ロードセルには引張・圧縮型ロードセル（共和電業製、LUX-B-500N-ID-P）を使用した。また、除荷弾性コンプライアンス法を用いてき裂長さを計測するため、試験片背面には、汎用箔ひずみゲージ（共和電業製、KFGS-1-120-C1-11 L1M2R）を貼付した。

本研究では、フィードバック制御により疲労き裂伝ば試験を行う仕様とした。具体的には、はじめに、アクチュエータにより試験片に繰返し力を負荷し、その値をロードセルで検出する。その後、電気信号に変換された試験力は、動ひずみ測定器で増幅され、A/D コンバータを通したデジタル化を経て PC に入力される。また、試験片背面に接着したひずみゲージからは微小なひずみを電気信号として検出し、ブリッジボックスおよび動ひずみ測定器を通して増幅させる。その後、増幅された信号は A/D コンバータでデジタル化され、PC に入力される。PC では入力された試験力とひずみをもとに、現在の試験力振幅および平均試験力値を計算した。この値をあらかじめ設定した値と比較することにより、新たなアクチュエータの試験力制御量を決定する。その後、制御信号は USB インターフェースによってファンクションジェネレータに送られ、生成された信号は電力増幅器で増幅する。このような経過を辿ることにより、再び制御量がアクチュエータに入力される。以上のように、検出した試験力とひずみの値をフィードバックすることにより、負荷される試験力振幅および試験力平均値があらかじめ設定した値になるように制御した。

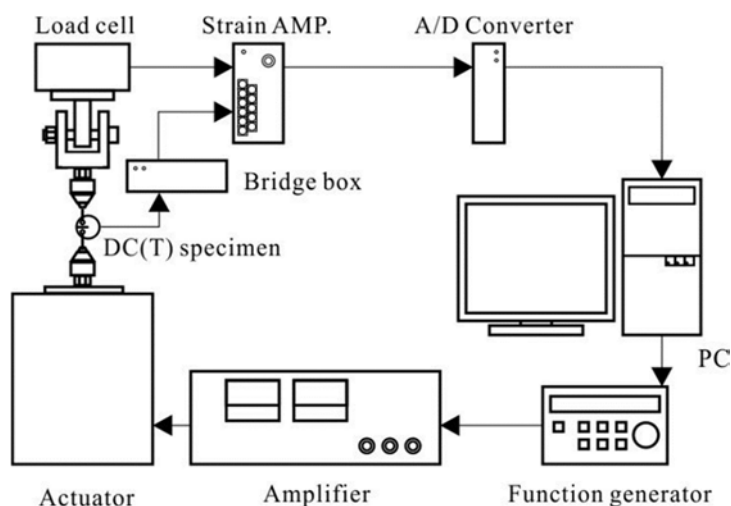


Fig.5 System for fatigue crack propagation test

Fig.6 に、構築した自動計測疲労き裂伝ば試験システムにより得られた周期構造 HEA 材 (◆印) の試験結果を示す。同図には比較のため、均一微細 HEA 材 (■印) および均一粗大 HEA 材 (●印) の結果も示している。同図 (a) の試験力比 $R = 0.1$ における da/dN ΔK 関係より、周期構造 HEA 材 (◆印) の ΔK_{th} 値は、均一材と比較して低いことがわかる。このことは、結晶粒径を周期的に制御する方法は、HEA の疲労き裂伝ば特性の向上に対して効果的ではないことを示す結果である。一方で、同図 (b) の試験力比 $R = 0.1$ における da/dN ΔK_{eff} 関係に注目すると、周期構造 HEA 材の $\Delta K_{eff, th}$ は均一材と同程度の値であることがわかる。この結果は、き裂閉口を考慮しない条件では、周期構造制御は HEA の下限界値に影響を及ぼさないことを意味している。

以上の結果を考慮すると、周期構造制御は HEA のき裂開口比に影響を及ぼし、き裂閉口を生じにくくさせることが明らかとなった。この点を踏まえ、現在は窒素添加や、オーステナイト系ステンレス鋼粉末との混合焼結法によって HEA の疲労き裂伝ば抵抗を高めることにチャレンジしている (関連する研究成果 2、3、7、8、9)。

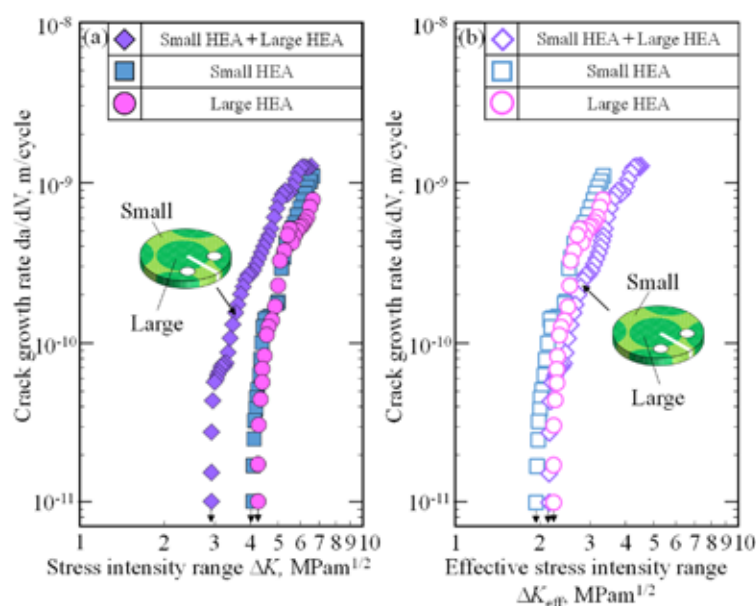


Fig.6 Relationship between (a) da/dN and ΔK and (b) da/dN and ΔK_{eff} in the sintered compacts fabricated from small and large HEA powders tested at $R=0.1$

謝辞

本研究は「公益財団法人 JFE21 世紀財団」の研究助成のもと実施した。記して謝意を表す。

関連する研究成果 (代表研究者 共同研究者)

1. K. Fujita、 H. Tsuboi and S. Kikuchi、 Grain size effect on near-threshold fatigue crack propagation in CrMnFeCoNi high-entropy alloy fabricated by spark plasma

- sintering, *Engineering Fracture Mechanics*, Submitted.
2. A. Ito, K. Fujita, H. Fujiwara and S. Kikuchi, Near-threshold fatigue crack propagation in sintered 304L stainless steel compact with network structure composed of high-entropy CrMnFeCoNi alloy, *Advanced Engineering Materials*, Under review.
 3. 伊藤有沙、藤田佳佑、川口昂彦、菊池将一、バイモーダル構造を有するハイエントロピー合金 CrMnFeCoNi の創製とその疲労き裂伝ば特性、*材料*, 71, 12, 961-968 (2022).
 4. K. Fujita, K. Nakazawa, H. Fujiwara and S. Kikuchi, Effect of grain size on fatigue limit in CrMnFeCoNi high-entropy alloy fabricated by spark plasma sintering under four-point bending, *Materials Science and Engineering A*, 857, 144121 (2022).
 5. 藤田佳佑、藤原弘、菊池将一、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、*材料*, 70, 8, 648-655 (2021)。
 6. K. Fujita, H. Tsuboi and S. Kikuchi, Grain size effect on near-threshold fatigue crack propagation in CrMnFeCoNi high-entropy alloy fabricated by spark plasma sintering, The 6th International Conference on Materials and Reliability (ICMR2022) (2022年12月8日発表)
 7. 伊藤有沙、藤田佳佑、川口昂彦、菊池将一、バイモーダル構造を有するハイエントロピー合金 CrMnFeCoNi の創製とその疲労き裂伝ば特性、日本材料学会疲労部門委員会 第35回疲労シンポジウム (2022年10月20日発表)
 8. A. Ito, K. Fujita, H. Fujiwara and S. Kikuchi, Evaluation of fatigue crack propagation in high-entropy alloy CrMnFeCoNi with bimodal structure, Materials Science and Engineering Congress 2022 (2022年9月29日発表)
 9. 伊藤有沙、藤田佳佑、菊池将一、周期構造を有するハイエントロピー合金 CrMnFeCoNi の創製とその疲労き裂伝ば特性、日本材料学会 第71期学術講演会 (2022年5月30日発表)
 10. K. Fujita, K. Nakazawa, H. Fujiwara and S. Kikuchi, Fatigue properties of CrMnFeCoNi high-entropy alloy fabricated by spark plasma sintering under four-point bending, JSSUME2020+1 (2021年11月5日発表)
 11. 藤田佳佑、中澤謙太、藤原弘、菊池将一、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、日本材料学会 第70期学術講演会 (2021年5月29日発表)
 12. 藤田佳佑、藤原弘、菊池将一、放電プラズマ焼結を用いた周期構造制御ハイエントロピー合金 CrMnFeCoNi の創製、日本材料学会東海支部第15回学術講演会 (2021年3月4日発表)