

研究終了報告書

「周期マイクロ強度勾配制御による多機能材料設計」

研究期間:2020 年 11 月～2024 年 3 月

研究者:菊池 将一

1. 研究のねらい

本研究では、工業分野における機械構造物の疲労破壊・破損を防止するため、構造用金属材料のマイクロ強度を周期的に制御することにより、複数の力学特性を向上させる指針(多機能材料設計指針)の明確化を目的としている。

まず、金属材料のマイクロ強度を周期制御するに至った経緯を述べる。金属材料の降伏強度や疲労限度は、結晶粒を小さくすることにより上昇するため、これまでは「均一かつ微細な結晶粒を作る」研究が進められてきた。しかし、結晶粒を小さくすると金属材料の延性は失われ、準静的な力学特性はトレードオフの関係となる。そこで、ネットワーク状の微細粒が粗大粒を取り囲む「規則的な不均質構造」が提案され、金属材料の高強度化・高延性化が達成された。これは、高延性な粗大粒がマクロな変形を担った結果、降伏強度の高い微細粒に高い応力が分配されることに起因するものである。本研究の対象である繰返し応力が負荷される条件においても、力学的なトレードオフは存在する。結晶粒を小さくすると金属材料の疲労き裂発生抵抗は増大するものの、長いき裂の進展抵抗は低下する。したがって、これまでの均一・微細アプローチに囚われる限り、金属材料の多機能化は難しいと考えた。

そこで研究者は、準静的な力学特性のトレードオフ解消を大前提として、疲労特性の向上に対しても周期マイクロ強度制御法を活用する着想に至った。一般的に疲労破壊は最弱リンクモデルに従うため、低強度の粗大粒から疲労破壊が生じることは想像に容易い。しかし、マイクロ強度の差に起因した応力分配を利用することにより、すべり変形抵抗が高い微細粒の疲労限度を発現させることを本研究のねらいとした。工業分野において機械構造物の最弱部から疲労破壊が生じやすいことを踏まえると、意義のある研究と考えられる。

なお、上記の応力分配を積極利用した多機能材料設計は、主に疲労き裂の発生に関連するものであるが、疲労き裂の進展特性に及ぼす周期構造の影響も検討すべき課題である。本研究の2つ目のねらいとして、「規則的な不均質構造」によって疲労き裂進展を抑制することとした。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、(A)周期マイクロ強度制御法、(B)周期構造金属の損傷挙動、(C)周期構造金属の疲労き裂進展に関する検討、および当さがけ研究領域内外の研究者との連携を行った。

(A)エネルギーボールミルや各種熱処理を利用して、マイクロ強度の異なる様々な周期構造(高強度相が低強度相を包み込む構造)を作製する方法を確立した。また、ネットワーク状の微細粒の形成割合を変化させる方法も提案した。

(B)高輝度放射光施設 SPring-8 を使用し、周期構造制御金属の損傷挙動を明らかにした。粗大粒組織と比較して、周期構造ステンレス鋼の微細粒における転位密度変化は大きいこと

を見出し、周期構造では降伏強度の高い微細粒組織が損傷しやすいことを明らかにした。

(C)周期構造金属の疲労き裂進展特性についても検討を加えた。マイクロ強度(硬いホウ化チタン TiB 析出)を周期的に制御したチタンを作製し、疲労き裂進展を誘導する概念を確立した。その結果、き裂閉口に有利な破面粗さが増大することが明らかとなった一方で、もろい TiB 相を疲労き裂が進展することに起因して疲労き裂進展速度 da/dN が上昇し、真の疲労き裂進展抵抗増大策にはなりえなかった。また、き裂閉口しやすいハイエントロピー合金 (CrMnFeCoNi 合金) の混合を検討し、CrMnFeCoNi 合金の微細粒組織がステンレス鋼の粗大粒組織を包み込む周期構造制御を行った。しかし、CrMnFeCoNi 合金の添加により下限界有効応力拡大係数範囲 $\Delta K_{eff,th}$ は低下し、CrMnFeCoNi 合金本来の高いき裂閉口効果は発現しなかったことから、均質ステンレス鋼と比較して疲労き裂の進展抵抗は増加しなかった。

広義の成果として、材種を超えた共通の思想を明確化するため、当さがけ領域内に『コントロールされた不均一構造研究会』を立ち上げた。特異な力学特性発現メカニズムの解明に向けた議論や情報交換を行うとともに、自由で率直な意見交換の場を提供する等、「ナノ力学」研究領域の活性化に貢献した。さらに、会誌「材料」解説記事特集号(力学機能のナノエンジニアリング)を3年間にわたって発刊し、「ナノ力学」確立の一里塚ともなる企画とした。

(2) 詳細

研究テーマ A「周期マイクロ強度制御に関する基盤技術の確立」

結晶粒径勾配型の周期構造は、オーステナイト系ステンレス鋼や工業用純チタンを対象に、エネルギーボールミルによって粉末表面の結晶粒のみを微細化させた後、放電プラズマ焼結 (SPS) することにより創製した。同一組成の「高強度の微細粒相が低強度の粗大粒相を包み込む」周期マイクロ強度勾配制御金属の創製に成功した。また、新規開発材料のハイエントロピー合金 CrMnFeCoNi であっても、従来合金と同様に周期マイクロ強度勾配制御が可能であることを実験的に明らかにした (5-(1)-1 論文)。さらに、加工熱処理を施すことにより、周期構造のマイクロ強度 (結晶粒径に対応) を制御できることも明らかにした。周期構造制御後に冷間圧延および 873 K 熱処理を施すと、周期構造を維持したまま結晶粒が微細化し、さらに微細結晶粒の形成領域が増加することを明らかにした。

また、原子濃度勾配を利用すれば、マイクロ強度勾配の大きい周期制御を行うことも可能である。窒素を拡散させた工業用純チタン粉末を焼結することにより、高硬さの窒化相をネットワーク状に分布させることに成功した。硬さ測定により周期構造内のマイクロ強度を調べた結果、窒素拡散周期制御チタンの硬さは母材硬さの最大 6 倍程度まで上昇していた。さらに、粉末窒化温度や焼結温度を変化させることにより、窒素分布が変化し、周期構造を自在に制御できることを明らかにした。

テーマ A については、マイクロ強度の異なる様々な周期構造を作製する方法を確立したため、研究目的の達成状況は 90% と高い値とした。なお、100% でない理由としては、結晶粒径勾配型の周期構造において、ネットワーク微細粒の形成割合やマイクロ強度を変化させた材料を複数準備し、疲労試験に供することができなかった点を考慮している。

研究テーマ B「周期マイクロ強度制御金属の損傷挙動解明」

周期構造制御金属の損傷挙動に着目し、高輝度放射光施設 SPring-8 にて準静的試験における各結晶粒のミスオリエンテーションの負荷応力依存性について検討を加えた。周期構造ステンレス鋼の低強度相におけるミスオリエンテーションは、均質粗大粒材と比較して増加しにくいことを明らかにした。同様に、周期構造ステンレス鋼における疲労損傷に着目し、一定応力を繰返し負荷した際の各結晶粒のミスオリエンテーションの応力繰返し数依存性について検討を加えた。その結果、周期構造制御ステンレス鋼の低強度相におけるミスオリエンテーションは、均質粗大粒材と比較して増加しにくいことを明らかにした(5-(1)-2 論文)。以上の結果は、周期構造制御によりステンレス鋼の損傷挙動が変化し、周期構造内の低強度相が損傷しにくいことを示す結果である。

しかし、高輝度放射光施設 SPring-8 で構築したシステムの検出限界は $2.4 \mu\text{m}$ であり、高い応力が分配される微細粒の損傷をダイレクトに計測することはできなかった。そのため、粉末冶金プロセスを工夫し、微細粒と粗大粒を相似的に大きくした周期構造ステンレス鋼を作製した(図 1(a))。通常の周期構造ステンレス鋼に比べて強度は下がるものの、周期構造の損傷メカニズム解明のためのモデル材という位置付けで実験を行った。図 1(b)に、周期構造ステンレス鋼モデル材の粗大粒組織および微細粒組織における転位密度の変化量を示す。同図より、粗大粒組織と比較して(●印)、周期構造ステンレス鋼の微細粒における転位密度変化は大きいことがわかる(◆印)。このことは、周期構造において降伏強度の高い微細粒組織が損傷しやすいことを示す結果である(5-(1)-2 論文)。これらは、前述した微細粒への応力分配と関連していると考えられる。

テーマ B については、周期構造金属の特異な損傷挙動を明らかにしたため、研究目的の達成状況は 80%とした。なお、100%でない理由としては、有限要素法において微細粒形成割合やマイクロ強度差の影響を検討することができなかった点、さらには応力繰返し数の増加に伴う力学パラメータの変化挙動に関する検討が不十分であった点を考慮している。

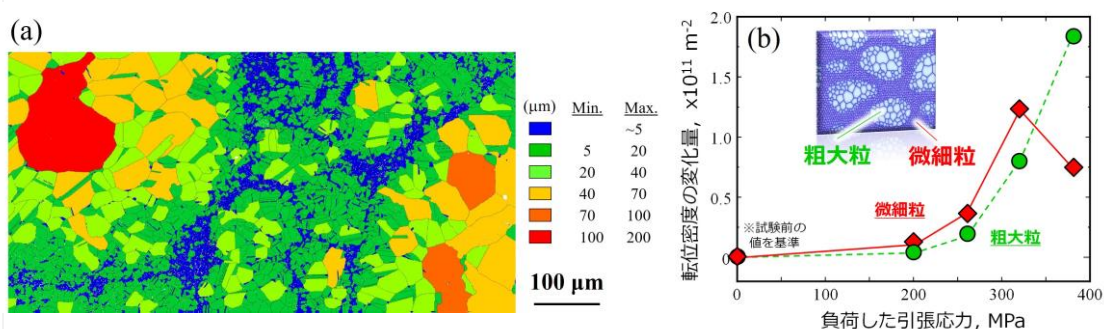


図 1(a)周期構造ステンレス鋼モデル材の結晶粒径マップ, (b)転位密度変化量と負荷応力の関係

研究テーマ C「周期マイクロ強度制御金属の疲労き裂進展特性解明」

上記のテーマ B における応力分配を利用した多機能材料設計は、主に疲労き裂の発生に関連するものである。金属疲労はき裂の発生と進展のプロセスに大別されるため、周期構造金属の疲労き裂進展挙動に関する検討も行った。これまで研究者は、マイクロ強度(硬いホウ化

チタン TiB 析出)を制御した材料において、疲労き裂の進展経路がマイクロ強度に依存して変化することを明らかにした。この知見をベースに TiB を周期的に析出制御したチタンを作製し、疲労き裂進展を誘導する概念の確立に着手した。疲労き裂は TiB 相を優先して進展する傾向が認められ、き裂閉口に有利な破面粗さが増大することが明らかとなった。一方で、もろい TiB 相を疲労き裂が進展することに起因して、疲労き裂進展速度 da/dN は上昇する結果となった。したがって、周期 TiB 析出制御は一長一短の特徴を持ち合わせ、真の疲労き裂進展抵抗増大策にはなりえなかった。

そこで、き裂閉口しやすいハイレントロピー合金 (CrMnFeCoNi 合金) の混合が有効であると考え、CrMnFeCoNi 合金の微細粒組織がステンレス鋼の粗大粒組織を包み込む周期構造制御を行った。これまで研究者は、CrMnFeCoNi 合金の ΔK_{th} は結晶粒径によらずほぼ一定値を示すことを明らかにしており、微細な CrMnFeCoNi 合金を選定すれば高い疲労き裂進展抵抗を発現すると考えた。CrMnFeCoNi 合金の添加により引張強さや降伏強度は増加したものの、下限界有効応力拡大係数範囲 $\Delta K_{eff,th}$ は低下し、均質ステンレス鋼と比較して疲労き裂の進展抵抗は増加しなかった。また、CrMnFeCoNi 合金をネットワーク状に配置した場合、本来の高いき裂閉口効果は発現しなかった (5-(1)-3 論文)。

テーマ C については、周期構造制御によるき裂進展抵抗の増大を達成できなかったため、研究目的の達成状況は 50%とした。疲労き裂進展抵抗の増大を達成していないにも関わらず 50%とした理由は、き裂進展抵抗が増大しないメカニズムを解明し、今後の展開を導いた点を考慮している。その詳細は、「3. 今後の展開」で述べることとする。

当さがけ研究領域内外の研究者との連携

広義の成果として、各さがけ研究者によってナノ力学の捉え方は様々であるが、当さがけ領域会議での議論を通じ、材種を超えた共通の思想が存在することを見出した。材種を超えた共通の思想を明確化するため、ガラス、金属、ゲル、高分子を研究対象としているさがけ研究者 4 名 (篠崎健二先生:産業総合研究所/大阪大学, 中島祐先生:北海道大学, 加藤和明先生:東京大学, 研究者:静岡大学) が発起人となって、当さがけ領域内に『コントロールされた不均一構造研究会』を立ち上げた。これまで 5 回の研究会を開催し、特異な力学特性発現メカニズムの解明に向けた議論や情報交換を行うとともに、自由で率直な意見交換の場を提供する等、「ナノ力学」研究領域の活性化に貢献した。また、本研究会メンバーが 1 つのチームとなって、「柔と剛の不均質構造が拓く超越材料設計学」という課題名で科研費 (学術変革領域研究(B)) に申請し、採択された。

垂水竜一先生 (大阪大学), 松中大介先生 (信州大学) とともに、会誌「材料」解説記事特集号 (力学機能のナノエンジニアリング) を 3 年間にわたって企画した。企画当初は、当さがけ研究領域内の研究者のみが解説記事を執筆する形式であったが、2 年目以降はアドバイザーの先生方や CREST に携わる若手研究者にも解説記事の執筆を依頼し、「ナノ力学」を軸とした幅広い研究内容を紹介する機会を提供した。また、当さがけ研究領域内の全てのさがけ研究者 (31 名) が解説記事を執筆し、さがけ研究に至るまでの過程を紹介するなど、「ナノ力学」確立の一里塚ともなる企画となった。

本項目の研究目的の達成状況は 100%とした。積極的にアクションを起こし、当該研究分野を多方面から活性化したとの自負がある。

3. 今後の展開

金属疲労は、き裂の発生と進展のプロセスに大別される。本研究における応力分配を利用した多機能材料設計は、主に疲労き裂の発生に関連するものである。

本研究成果の裏を返せば、周期構造は疲労き裂の進展を食い止めることができないことを示唆している。この考えは、2-(2)-C 項目の結果と矛盾していない。実際に DC(T)試験片を用いて応力拡大係数 K 漸減試験を行った結果、周期構造金属の下限界応力拡大係数範囲 ΔK_{th} は、均質粗大粒材と比較して低い値を示した。したがって、今後の研究の展開としては、周期構造制御を大前提として疲労き裂進展抵抗を高める方策を提案することにある。具体的には、(1)き裂閉口を促進させるマイクロ構造を創製する、(2)力学的作用によってき裂閉口させる方策が考えられる。

(1)については、き裂閉口しやすいハイエントロピー合金(CrMnFeCoNi 合金)の混合が有効であると考えられる。ここで CrMnFeCoNi 合金を選定した理由として、本研究で使用しているオーステナイト系ステンレス鋼と同じ fcc 構造であり、Cr や Fe, Ni など共通の元素を有していることが挙げられる。また、研究者はこれまで、CrMnFeCoNi 合金の ΔK_{th} は結晶粒径によらずほぼ一定値を示すことを明らかにしている。この知見を考慮すると、CrMnFeCoNi 合金の微細粒組織がステンレス鋼の粗大粒組織を包み込む周期構造制御を行えば、高い疲労き裂進展抵抗を発現すると考えられる。提案する周期構造制御は、直径の異なる両粉末を放電プラズマ焼結することにより達成可能である。一方で、CrMnFeCoNi 合金の下限界有効応力拡大係数範囲 $\Delta K_{eff,th}$ はステンレス鋼と比較して低いため、本方策による疲労き裂の進展抵抗増大は限定的であることが懸念点である。今後はネットワーク CrMnFeCoNi 相の形成割合や、ステンレス鋼と CrMnFeCoNi 合金の配置の影響など、検討すべき課題は多い。なお、本手法の工夫は直径の異なる粉末を焼結する点であり、現状の焼結技術を利用できるため社会実装のハードルは比較的低い。しかし、ハイエントロピー合金の実用化が進んでいないため、本方策が社会実装に繋がるにはハイエントロピー合金の基礎研究の推進が必須であり、10 年スパンの時間を要すると考えられる。

(2)については、ショットピーニングなどの表面改質を施し、周期構造金属の表面に圧縮残留応力を生起させる方策である。圧縮残留応力は疲労き裂の閉口を促すため、疲労き裂の進展抵抗を増大させる。また、圧縮残留応力は疲労過程において平均応力を下げる効果があるため、平均応力補正を用いて表面改質材の疲労限度を推定することができる。研究者は表面改質材の疲労特性に関する一連の研究を行っており、修正グッドマン線をベースとした疲労限度推定法を確立している。今後、この疲労限度推定法を周期構造金属に適用させれば、圧縮残留応力を軸とした高疲労強度材料の創製に関する指針を得ることができる。

4. 自己評価

2-(2)で述べた通り、研究目的の達成状況は比較的高い値とした。とくに、応力分配を利用し、粗大粒からの疲労き裂発生を抑制することができた点は高評価と考えている。研究開始当初は、疲労特性に及ぼすマイクロ強度差およびネットワーク相形成割合の影響など、検討項目が多岐にわたっていた。しかし、本研究の力学的エッセンスがマイクロ強度差に起因した応力分配であることにたどり着き、すべり変形抵抗が高い微細粒の疲労限度を発現させることができたことは大きな成果と考えている。

研究の進め方(研究実施体制及び研究費執行状況)については、実験的検討を中心とし、積み

上げた実験結果に基づいたストーリー作りを丹念に行うことができた。そのため、研究費は疲労破壊メカニズム解明には欠かせない走査型電子顕微鏡や X 線応力測定装置、金属顕微鏡の購入費に充てた。また、自動研磨機や精密切断機など、マイクロ構造分析に必要な機器も購入した。大型設備については研究者所属機関が運営する共同利用機器センターに複数設置され、充実した実験環境のもとで本研究を実施することができた。一方で、有限要素法に用いる解析 PC や解析ソフトのライセンスについては制約があり、改善の余地がある。

研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果については、世の破壊原因の大半を占める疲労破壊を防ぐことができるため、波及効果は大きいと考えられる。これまでは「均一・微細アプローチ」が常識であったが、この成果を機に産業界の常識を不均質構造化に転換すれば、機械構造物の破壊防止を目的とした材料選定指針が一変され、社会のあり方を科学技術で変えることができる。また、「3. 今後の展開」とも関連するが、ネットワーク構造の原子種を変化させればき裂発生・進展特性を選択的に改善できる可能性もある。今後の期待も含めて、高評価とした。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数： 13件

1. 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*, 2021, Vol. 70, No. 8, 648-655.

fcc 金属である CrMnFeCoNi 合金を対象に、粉末冶金を用いた周期構造制御法を提案した。具体的には、エネルギーボールミルによって粉末表面の結晶粒のみを微細化させた後、放電プラズマ焼結することにより、高強度相(微細粒)が低強度相(粗大粒)を包み込む周期構造金属を創製した。その際、ミリング球を変更し、他元素の移着現象を利用すれば硬さが著しく増大し、マイクロ強度を制御できることを明らかにした。

2. Y. Nakai, S. Kikuchi, D. Shiozawa, T. Hase, I. Nakazawa, K. Fujita, M.O. Kawabata, K. Ameyama, Evaluation of dislocation density of coarse and fine grains in bimodal harmonic structured steel observed by diffraction contrast tomography using ultrabright synchrotron radiation, *Advanced Engineering Materials*, 2023, Vol. 25, No. 15, 2201836.

fcc 金属であるオーステナイト系ステンレス鋼を対象に、高輝度放射光施設 SPring-8 にてミスオリエンテーションの負荷応力依存性について検討を加えた。その際、本システムの検出限界(2.4 μm)を考慮し、微細粒と粗大粒を相似的に大きくした周期構造ステンレス鋼のモデル材を作製した。周期構造ステンレス鋼の微細粒における転位密度変化は粗大粒組織と比較して大きく、周期構造では降伏強度の高い微細粒組織が損傷しやすいことを明らかにした。

3. A. Ito, K. Fujita, H. Fujiwara, 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*, 2023, Vol. 25, No. 15, 2201936.

fcc 金属であるオーステナイト系ステンレス鋼を対象に、類似組成の CrMnFeCoNi 合金をネットワーク状に配置する周期構造制御を行った。具体的には、直径の異なる粉末を放電プラズマ

焼結することにより, CrMnFeCoNi 合金の微細粒組織がステンレス鋼の粗大粒組織を包み込む複相周期構造金属を創製した. CrMnFeCoNi 合金の添加により引張強さや降伏強度は増加したものの, 下限界有効応力拡大係数範囲 $\Delta K_{\text{eff,th}}$ は低下し, 均質ステンレス鋼と比較して疲労き裂の進展抵抗は増加しなかった.

(2) 特許出願

研究期間全出願件数: 0 件(特許公開前のものも含む)

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. 粉体粉末冶金協会 2023 年度春季大会(第 131 回講演大会), 調和組織制御による切欠き材の疲労特性向上, 2023 年 6 月【主要な学会発表:招待講演】
2. 日本機械学会 M&M2021 材料力学カンファレンス, 周期マイクロ強度勾配制御による多機能材料設計, 2021 年 9 月【主要な学会発表:招待講演】
3. 静岡大学 第 5 期研究フェロー称号授与, 2022 年 4 月【受賞】
4. 日本材料学会 疲労部門委員会 論文賞, Effect of bimodal harmonic structure on fatigue properties of austenitic stainless steel under axial loading, 2021 年 5 月【受賞】
5. 日本材料学会 生体・医療材料部門委員会 研究奨励賞, 粉末冶金を利用した金属系生体材料の高機能化に関する研究, 2021 年 3 月【受賞】