

ハイエントロピースチールと ハイエントロピー鋳鉄

High-entropy Steel and High-entropy Cast Iron

大阪大学
超高压電子顕微鏡センター
准教授 永瀬丈嗣
Takeshi Nagase

関西大学
化学生命工学部
教授 丸山 徹
Toru Maruyama

1 はじめに

近年、ハイエントロピー合金 (High Entropy Alloy, HEA) と称される新金属材料¹⁻¹⁴⁾の開発が急速に進展している。ハイエントロピー合金とは、一般に、5成分系以上の多成分合金であり、合金の配置のエントロピーを増大させるためその原子組成比を等原子組成に近いものとし、かつ固溶体相が形成される材料であると認識されている。ハイエントロピー合金の定義は様々提案されているが、多く用いられる定義は、
(A) 構成元素の数と組成に基づく定義
(B) 混合のエントロピーに基づく定義
の2つに集約される。詳細な説明は、文献8、9に記載されている。前者 (A) 構成元素の数と組成に基づく定義は、下記に示す式 (1) によって定義される。

$$n_{major} \geq 5, 5\% \leq x_i \leq 35\%, n_{minor} \geq 0, x_j \leq 5\% \quad (1)$$

ここで、 n_{major} は主要構成元素の成分数、 x_i は主要構成元素 i のモル分率、 n_{minor} はマイナー構成元素の成分数、 x_j はマイナー構成元素 j のモル分率である。ハイエントロピー合金は、主要構成元素の数が5以上で、主要構成元素のモル分率 x_i が5%以上かつ35%以下、マイナー元素のモル分率 x_j が0%以上かつ5%以下と定義される。

(B) の混合のエントロピーを考える定義は下記の式 (2) および式 (3) によって記述できる。

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \quad (2)$$

$$1.5R \leq \Delta S_{mix} (HEA) \quad (3)$$

ここで、 ΔS_{mix} は理想溶体および正則溶体の混合のエントロピー、 R はガス定数 (8.314 J/K mol)、 x_i は成分 i のモル分率、 n は構成元素の数である。さらに混合エントロピーに基づく

合金の分類に基づいて、Medium Entropy Alloy (MEA) や Low Entropy Alloy (LEA) の概念も提唱されている。MEA と LEA は、式 (4) および式 (5) で定義される。

$$1.0R \leq \Delta S_{mix} \leq 1.5R (MEA) \quad (4)$$

$$\Delta S_{mix} \leq 1.0R (LEA) \quad (5)$$

n 個の構成元素からなる n 元系合金において、 ΔS_{mix} の最大値は等原子比組成となる。表1に、 n 元系合金の ΔS_{mix} の最大値 (すなわち n 元系等原子比組成合金の ΔS_{mix}) を示す。混合のエントロピーに基づく定義を考えた場合、ハイエントロピー合金と分類されるのは少なくとも5成分系以上の多成分系であり、かつ等原子比組成付近の組成となる。ミディアムエントロピー合金と分類されるのは少なくとも3成分系以上の多成分系であり、かつ等原子比組成付近の組成となる。ハイエントロピー合金における「5」という数値について、特に物理的意味があるわけではないが、式 (2) との対応を考えると、混合のエントロピーが「1.5R」を超えるハイエントロピー状態となる合金となるための必要な成分数が「5」以上になる、という関連性がある。同様に、ミディアムエントロピー合金は、混合のエントロピー「1.0R」を超えるエントロピー

表1 等原子比組成 n 元系合金における ΔS_{mix} とエントロピーに基づく合金の分類

n	ΔS_{mix}	LEA	MEA	HEA
1	0.00	○		
2	0.69	○		
3	1.10		○	
4	1.39		○	
5	1.61			○
6	1.79			○

状態となる合金となるための必要な成分数が「3」以上になる、という関連性がある。

表2に、各種合金を、混合のエントロピーに基づき分類したものを示す¹⁵⁻¹⁷⁾。多くの合金は1.0Rを超えないローエントロピー合金であり、高合金鋳鉄・ニッケル基超合金・アルニコ磁石などの多成分系合金がミディアムエントロピー合金に分類される。既存の合金において、混合のエントロピーが1.5R以上となる合金は極めて少ない。ハイエントロピー合金における混合エントロピーの「1.5」という数値は、既存合金とは異なるハイエントロピー状態が実現された合金としての目安という意味がある。

鉄 (Fe) は、構造材料として機能材料としても広く利用される元素である。ハイエントロピー合金においても、Feは、3d遷移金属を主要な構成元素とする3d-HEAの主要構成元素として多用される元素であり、ハイエントロピー合金の代表的な合金であるCoCrFeMnNi合金 (Cantor alloy)¹⁾にも含まれる元素である。Feに対して侵入型元素である炭素 (C) を添加した合金である鋼 (Steel) と鋳鉄 (Cast iron) において、組織・構成相・性質はCの存在形態と濃度によって大きく変化し、これに伴いその特性も大きく変化する。近年のハイエ

ントロピー合金研究の進展に伴い、FeにおけるC添加効果をもとに、ハイエントロピー合金にCを添加した、ハイエントロピースチール¹⁸⁻³⁰⁾とハイエントロピー鋳鉄^{12, 15, 31-34)}という概念が提唱され、ハイエントロピー合金の一つの研究領域として展開を見せている。ハイエントロピースチールはハイエントロピー合金と鋼 (Fe-C) を組み合わせた合金、ハイエントロピー鋳鉄はハイエントロピー合金と鋳鉄 (Fe-C) を組み合わせた合金と考えることも可能である。本解説論文では、以後、「鋼とハイエントロピースチール」、「鋳鉄とハイエントロピー鋳鉄」の観点に注目し、炭素を含むハイエントロピー合金研究の現状、合金設計の考え方、これら合金の特徴について解説する。

2 ハイエントロピースチール

Fe-C合金のうち、炭素濃度が低い合金 (炭素含有量はおよそ2mass%以下) は一般に鋼と呼ばれ、基本的に炭素は「侵入型元素」として添加される。低温で安定なBCC相 (フェライト) と高温で安定なFCC相 (オーステナイト) 相では、最大炭素固溶量が大きく異なり、フェライト相の最大炭素固溶

表2 各種合金における ΔS_{mix} とエントロピーに基づく合金の分類。文献¹⁵⁻¹⁷⁾を引用改変

	合金	ΔS_{mix}	LEA	MEA	HEA
鋳鉄、鋳鋼	Fe-C-Si (Conventional cast iron)	0.58R	○		
	FCDA-NiMn 13 7	0.88R	○		
	SCS16	1.13R		○	
	SCH22	1.29R		○	
	KSH-C	1.40R		○	
ステンレス鋼	SUS-304	0.74R	○		
	SUS-316	0.94R	○		
アルミニウム合金	A7075	0.43R	○		
マグネシウム合金	AZ91D	0.35R	○		
チタン合金	Ti-6Al-4V	0.48R	○		
銅合金	7-3 brass	0.61R	○		
ニッケル合金	Inconel 718	1.31R		○	
アルニコ磁石	Alnico2	1.33R		○	
等原子組成比合金	TiZr	0.69R	○		
	TiZrHf	1.10R		○	
	TiNbTaZr	1.39R		○	
	TiNbTaZrMo (Bio-HEA)	1.61R			○
	HfNbTaTiZr (Senkov alloy)	1.61R			○
	CoCrMnFeNi (Cantor alloy)	1.61R			○
炭化物ハイエントロピー鋳鉄	FeCoCrMnNiC _{0.2}	1.71R			○
	Fe ₃ CoCrMnNiC _{0.8}	1.65R			○
片状黒鉛ハイエントロピー鋳鉄	FeCoMnNiC	1.61R			○
球状黒鉛ハイエントロピー鋳鉄	FeCuCoMnNiC _{0.4}	1.56R			○

量はオーステナイトに相比べ極めて少ない。オーステナイト相から焼き入れを行うと、マルテンサイト相が形成され、マルテンサイト相の形成は鋼の高強度化に極めて有効な手法である。鋼において、Cは侵入型元素として存在するだけではなく、炭化物の形態として存在する場合もあり、炭化物の形成によってもその力学特性は大きく変化する。鋼において、Cは加工熱処理による組織・構成相の制御に極めて重要な役割を果たす。ハイエントロピースチールは、ハイエントロピー合金に侵入型元素としてのCを加えた合金とし、(1) 侵入型元素としての固溶強化、(2) 炭化物分散による高強度化、(3) 結晶粒微細化・変態誘起塑性 (TRIP、HCPマルテンサイト)・双晶誘起塑性 (TWIP) などの副次効果、を狙った合金と考えることができる。

図1に、Wangら (2017) によって報告されたCoCrFeMnNiハイエントロピー合金および炭素を添加したCoCrFeMnNiハイエントロピースチールの強度-延性バランス図を示す²¹⁾。炭素を含まないCoCrFeMnNiハイエントロピー合金は、オーステナイト系ステンレスと同程度の強度・延性を示し、炭素を添加した合金では粒径の制御によって強度・延性バランスを制御できることを報告している。

図2に、Liら (2017) によって報告されたハイエントロピー合金の室温における強度-延性バランスを示す²⁴⁾。炭素を含まないハイエントロピー合金ではあるが、組成と構成元素を制御することで二相組織 (DP、FCCとHCP相)・TRIPを組み込んだハイエントロピー合金 (TRIP-DP-HEA)³⁵⁾、炭素を添加し炭化物を析出させた析出強化ハイエントロピースチール (析出効果HEA) および炭素を侵入型元素として固溶させ固溶強化・TRIPおよびTWIPを組み込んだハイエントロピースチール (侵入型-TRIP-TWIP) が、高い強度・延性バランス

を示すこと、およびこれらの合金において結晶粒径を制御することによって強度・延性バランスの制御が可能であることが報告されている。

図3に、Wangら (2016) によって報告された侵入型元素である炭素 (C) およびボロン (B) を添加したハイエントロピー合金の室温における機械的性質 (室温・引張) を示す¹⁹⁾。B添加材では、侵入型元素を添加しないハイエントロピー合金に比べ、強度が上昇している。C添加材では、強度が上昇するとともに、延性も上昇しており、力学特性の改善という点においてBよりもCのほうが優れると報告している。

図4に、Wangら (2015) によって報告された炭素Cを添加したハイエントロピースチールの室温における機械的性質 (引張) の温度依存性を示す¹⁸⁾。炭素を含まない

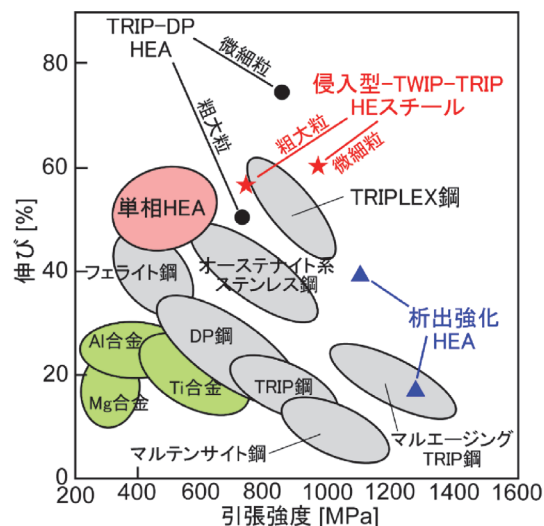


図2 ハイエントロピー合金および炭素Cを添加したハイエントロピースチールの室温における強度-延性バランス。強度・延性は、室温におけるバルク材の引張試験の値。Liら (2017) の報告²⁴⁾ を引用改変

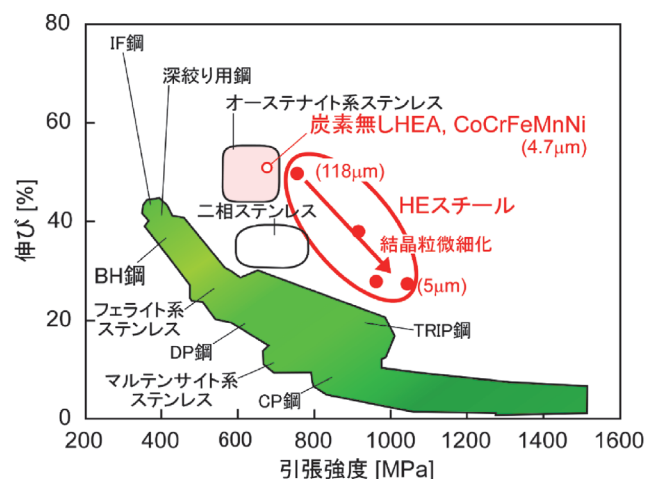


図1 ハイエントロピー合金および炭素Cを添加したハイエントロピースチールの室温における強度-延性バランス。強度は Ultimate tensile strength (UTS)。Wangら (2017) の報告²¹⁾ を引用改変

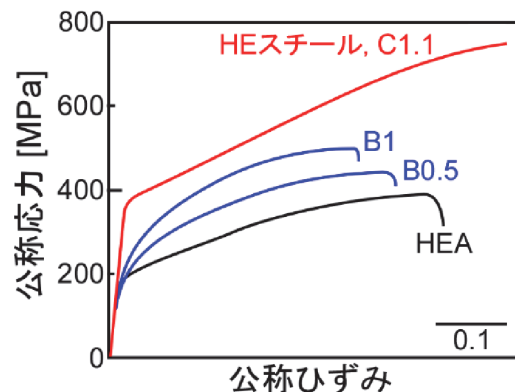


図3 ハイエントロピー合金の機械的性質におよぼす侵入型元素炭素CおよびボロンBの影響。室温における引張変形。組成：Fe_{40.4}Ni_{11.3}Mn_{34.8}Al_{7.5}Cr₆ [at.%] 合金。試料作製：アーク溶解法、炭素およびボロンの添加はFeCおよびFeBを用いている。Wangら (2016) の報告¹⁹⁾ を引用改変

CoCrFeMnNi合金の液体窒素温度 (77 K) の強度・延性は、室温 (298 K) に比べていずれも大きいという、Gludovatzらによって報告されたCantor合金における低温特性³⁵⁾と同様の傾向を示す。炭素を添加したハイエントロピー合金においても、室温から液体窒素温度まで温度が低下した際に、強度が増加するだけでなく、延性も良好なままである特徴を示すことが示されている。

図5に、Stepanovら (2016) によって報告された、炭素Cを添加したハイエントロピースチールの硬度の実験値と、硬度変化におよぼす炭素の影響に関する考察結果を示す²²⁾。鑄造材 (図5a) では、炭素添加量の増加に伴い硬度は増加するが、これは、低炭素濃度領域では炭素の固溶効果、高炭素濃度では粗大な晶出炭化物の影響によるものであると報告している。熱処理材では、炭素濃度によらず硬度は増加するが、炭素添加の効果は、熱処理により形成される微細炭化物と、凝固時に晶出した粗大炭化物の効果によるものであると報告している。鑄造材では「固溶強化と晶出粗大炭化物」が、熱処理材では固溶炭素の効果は小さく「微細炭化物 (熱処理により形成) と晶出粗大炭化物」が、炭素添加材における硬度上昇に寄与すると報告している。

図6に、Liら (2017) によってまとめられた、ハイエントロピースチールにおける合金設計の基本的な考え方とその力学特性をまとめた図を示す²⁵⁾。図6に示される多くの合金系は、図7に示すプロセス²⁵⁾により作製されたものである。図6において、グループ①②は、等原子比組成CoCrFeMnNi合金 (Cantor alloy) と比べFeとMn濃度が高い合金である (高マンガン鋼に近い組成合金と考えることも可能であるかもしれ

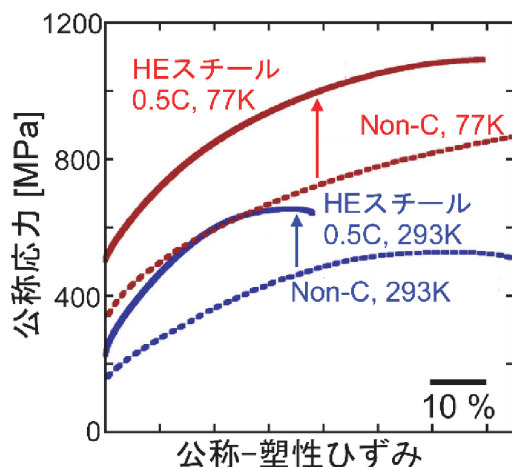


図4 ハイエントロピー合金 (CoCrFeMnNi, Cantor alloy) および侵入型元素である炭素Cを添加したハイエントロピースチールの機械的性質。室温における引張変形。組成: Co₂₀Cr₂₀Fe₂₀Mn₂₀Ni₂₀ [at.%] 合金。試料作製: アーク溶解法→1473K・24hの均一化熱処理→約86%の冷間圧延→1000°C・1hの再結晶化熱処理。Wuら (2015) の報告¹⁸⁾ を引用改変

ない)。グループ③④は、Cantor合金 (③) を含む合金系であり、グループ①②と比べ、TWIP³⁵⁾ が加わっていることが特徴である。グループ⑤⑥⑦は、非等原子比組成Co-Cr-Fe-Mn-Niなどを含む合金系であり、グループ③④に比べ、FCC単相からFCC+HCPのDP組織となっていること、TRIPおよび積層欠陥が、力学特性に重要な因子として加わり、特に⑤と⑥を比較すると結晶粒微細化によって強度が大きく上昇する特徴を示す。グループ⑧は、Cを添加したハイエントロピースチールであり、グループ⑤⑥⑦に加え、さらに侵入型固溶効果、ナノ炭化物析出物が力学特性に重要な因子として加わり、良好な延性を示したままで高強度が達成されている。炭素を添加しない合金でも、組成や構成元素を制御することで、HCPマルテンサイトなどの効果を誘起することで力学特性の向上が可能である³⁶⁾が、炭素を添加したハイエントロピースチールではこれらの効果に加え、さらに侵入型固溶体効果や

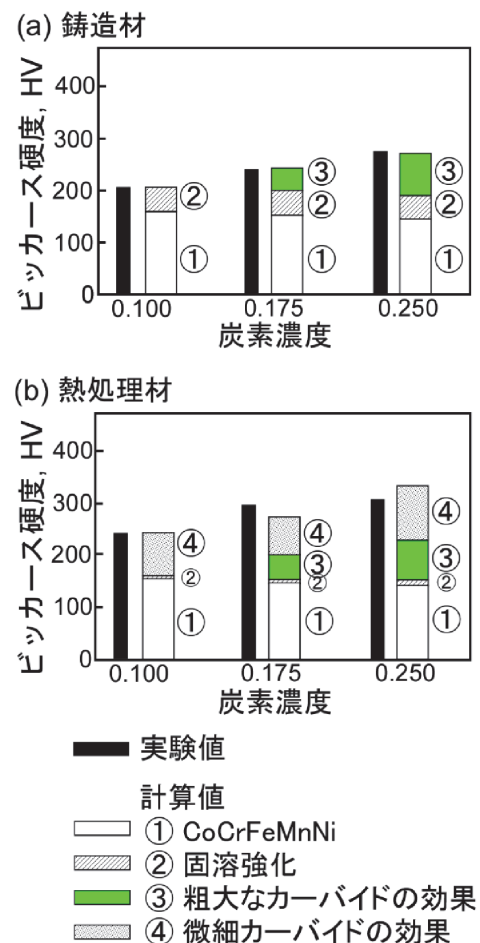


図5 炭素Cを添加したハイエントロピースチール (CoCrFeMnNi, Cantor alloy) の硬度。鑄造材および熱処理材の硬度と、炭素添加に伴う高硬度化の要因の考察。組成: CoCrFeMnNi (Co₂₀Cr₂₀Fe₂₀Mn₂₀Ni₂₀ [at.%]), CoCrFeNiMnCo_{0.1} (2.0 at.% C), CoCrFeNiMnCo_{0.175} (3.4 at.% C), CoCrFeNiMnCo_{0.25} (4.8 at.% C)。試料作製: アーク溶解法 (鑄造材) →熱処理 600°C, 800°C, 1000°C, 1200°C・14hの後、室温まで大気中冷却。Stepanovら (2016) の報告²²⁾ を引用改変

ナノ炭化物の析出による高強度化を期待することができるという点で、C添加の効果は極めて有効であると考えられる。

ハイエントロピースチールの研究は、いままでに開始された段階といっても過言ではなく、今後のさらなる発展が期待されるが、スチールにおける炭素の考え方を応用展開できる部分も多いと考えられる。

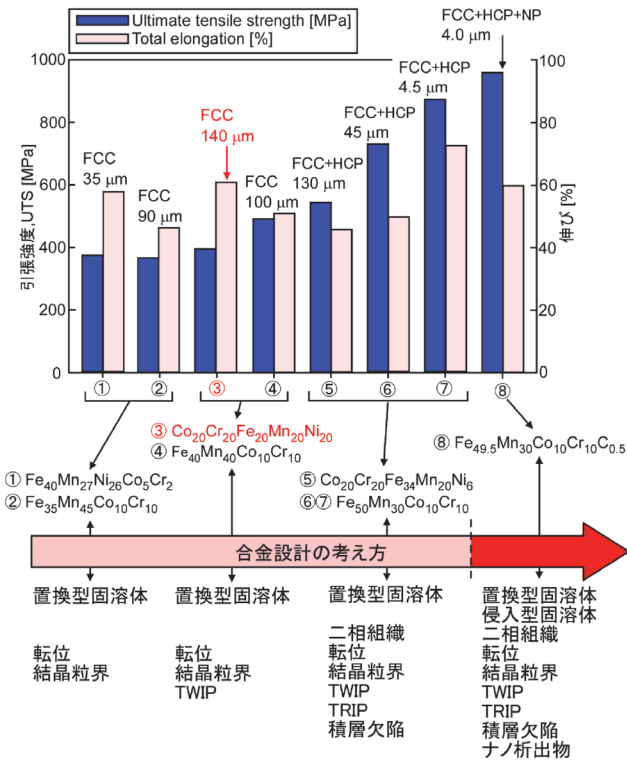


図6 ハイエントロピー合金および炭素Cを添加したハイエントロピースチールの強度-延性バランスと合金設計の考え方。組成：at.%表記。試料作製：多くの合金では図7に示すプロセス。力学特性のデータは、室温における引張試験。Liら (2017) の報告²⁵⁾を引用改変

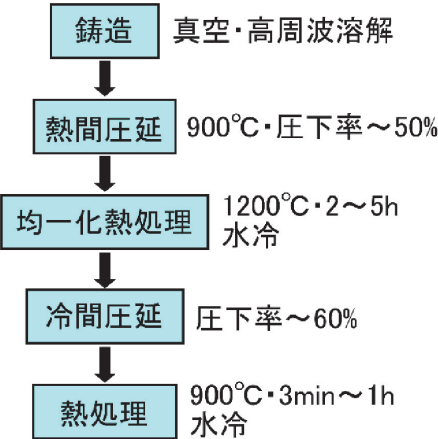


図7 図6に示された合金の基本的な試料作製プロセス。Liら (2017) の報告²⁵⁾を引用改変

3 ハイエントロピー鋳鉄

Fe-Cのうち、炭素濃度がオーステナイトの最大固溶限を超える程度に高い合金 (炭素含有量はおよそ2mass%以上) は一般に鋳鉄と呼ばれ、基本的にCはFe-C合金における液相線温度 (完全に融解する温度) を下げる元素として合金化される。さらに、高濃度のCは、溶解時に還元雰囲気となることによる金属元素の酸化抑制、凝固時における黒鉛 (Graphite) 晶出に伴う膨張効果による引け巣抑制、湯流れ性の向上による鋳造性の向上、などの鋳造合金としての特性向上のために添加される元素と考えることができる。

図8に、鋳鉄の概念を応用展開した、ハイエントロピー鋳鉄における炭素添加の模式図を示す¹⁵⁾。溶解時において、炭素の添加は、鋳鉄の場合と同様に、①液相線温度 (完全溶解温度) の低下、②還元雰囲気による酸化の抑制、が期待できる。①と②の効果によって、汎用のるつぼ、既存・汎用溶解装置を用いても溶解・鋳造が可能となれば、ハイエントロピー合金の実用化にとって大きな前進となる。鋳造時には、③炭素が侵入型元素として含まれる固溶体が形成される、④黒鉛晶出による膨張効果によって引け巣が抑制される、が期待できる。④は鋳鉄と同様であるが、炭素を固溶したハイエントロピー合金が得られるとする③は、凝固により最大炭素固溶量が大きいと考えられるFCC多成分固溶体が形成され

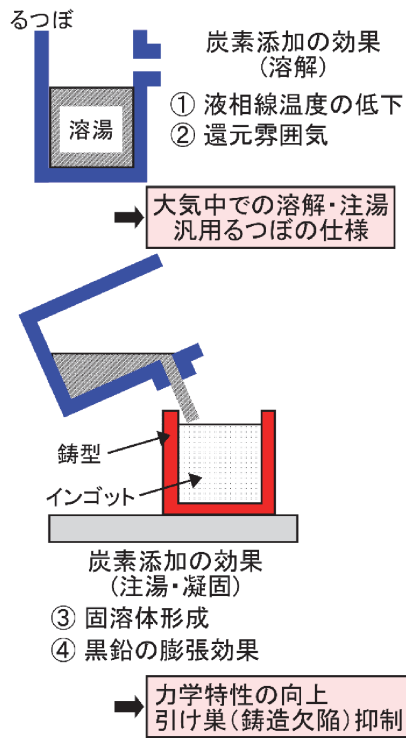


図8 ハイエントロピー鋳鉄における炭素C添加効果の概念図。文献¹⁵⁾を引用改変

るハイエントロピー合金特有の考え方である。さらに炭素の添加による湯流れ性の改善も期待できるが、この効果について詳細に検討された報告は無い。

図9に、炭素添加に伴うハイエントロピー鋳鉄を含む各種合金における液相線温度と固溶体形成領域に注目した熱力学計算結果 (FactSage ver7.3 と SGTE2017) を示す¹⁵⁾。C (Gr.) は黒鉛を示している。Fe-C 二元系 (図9a) では、炭素の添加に伴いFe-C合金の液相線温度は大きく低下し、鋳鉄はこの効果を利用してCの添加により液相線温度を低下させている。Feを多成分化したFeCoにCを添加した合金系 (図9b)、FeCoNiにCを添加した合金系 (図9c)、FeCoMnNiにCを添加した合金系 (図9d) 状態図は、いずれにおいても、液相線温度はCの添加により大きく低下すること、C濃度によらず初晶がFCCとなること、FCC相の炭素固溶度は大きいこと

を示している。Crを含む、FeCoCrMnNiにCを添加した合金系 (図9e) では、FCCと黒鉛というよりも、FCCとM₇C₃からなる二相組織のほうが安定相であることを示している。この熱力学計算結果は、3d-HEAにおいて、C添加により液相線温度を大きく低下させることが期待できることを示している。

図10に、Fe-Co-Cr-Mn-Ni合金にCを添加したFe-Co-Cr-Mn-Ni-C系ハイエントロピー鋳鉄の凝固組織を示す³¹⁾。鋳造方法や鋳造装置については、文献^{16,17,31)}に詳細が記載されている。FeCoCrMnNiC_{0.2} (図10a) と Fe₃CoCrMnNiC_{0.8} (図10b) のいずれも、FCCデンドライトとデンドライト樹間におけるFCC+Cr-rich炭化物からなる凝固組織が形成され、その凝固組織と構成相は溶解・鋳造雰囲気 (不活性Arガスフローおよび大気中) に依存しない。この実験結果は、ハイエントロピー鋳鉄において、汎用のシリカベースのつぼを用いた大気

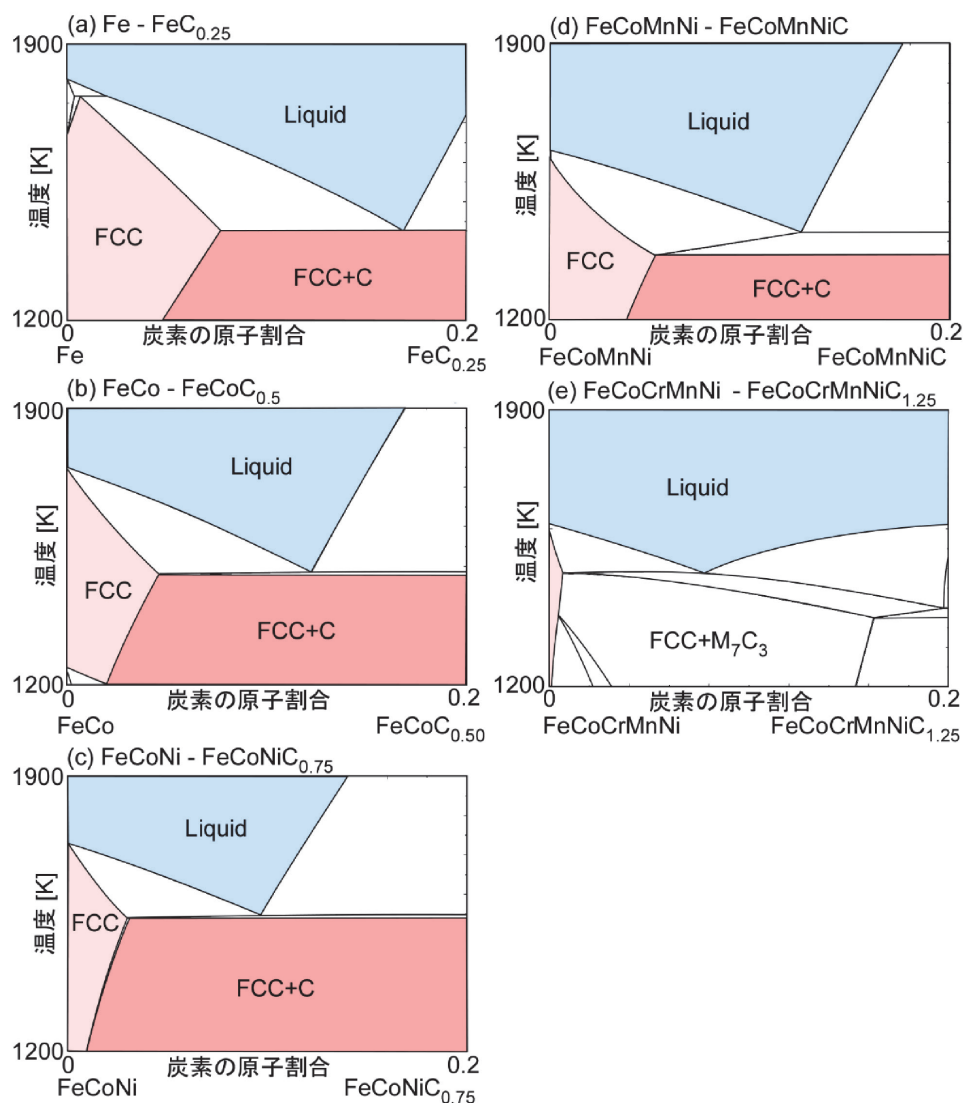


図9 ハイエントロピー鋳鉄における炭素C添加に伴う液相線温度の低下。文献¹⁵⁾を用いた変更

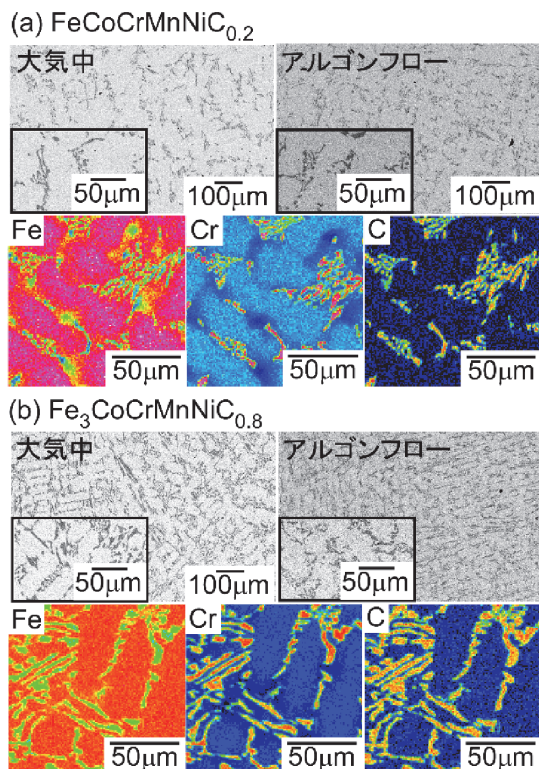


図10 カーバイド晶出型ハイエントロピー鉄の凝固組織。組成：(a) $\text{FeCoCrMnNiC}_{0.2}$ 、(b) $\text{Fe}_3\text{CoCrMnNiC}_{0.8}$ 、黒鉛添加は人造黒鉛。試料作製：シリカるつぼを用いた高周波溶解、Arフローおよび大気中溶解後、そのまま空冷。文献³¹⁾を引用改変

中溶解・凝固によりハイエントロピー合金インゴットが得られることを実証している。

Cantor合金の基本合金系であるFe-Co-Cr-Mn-Ni合金に単純にCを添加した合金ではCr-rich炭化物が形成した。この現象は、図9eに示す計算状態図と対応している。一方で、図9dに示す計算状態図は、Crを含まないFe-Co-Mn-Ni合金にCを添加した合金系では、炭化物形成傾向が低いことを示している。図11に、Crを含まないFe-Co-Mn-Ni系合金にCを添加した合金インゴットの凝固組織を示す。冷却速度がおよそ $\sim 1 \text{ K/s}$ と見積もられたシリカベースるつぼ内にて凝固させた合金では、 FeCoMnNiC (図11a) および $\text{Fe}_{2.5}\text{CoCrMnC}$ (図11b) のいずれにおいても、片状黒鉛が晶出していた。この結果は、ハイエントロピー鉄における炭化物および黒鉛晶出傾向の予測において、熱力学計算が有効であることを示している。黒鉛晶出型ハイエントロピー合金の特徴の一つとして、金型鑄造といった速い冷却速度における鑄造においても、チル化によるセメント形成現象が顕著に見られない特徴があげられる。図11cに、 $\text{Fe}_{2.5}\text{CoCrMnC}$ ハイエントロピー鉄における、冷却速度がおよそ $\sim 500 \text{ K/s}$ と見積もられた金型遠心鑄造にて鑄造したインゴットの凝固組織を示す。片状黒鉛の形成や炭化物の形成は認められず、デンドラ

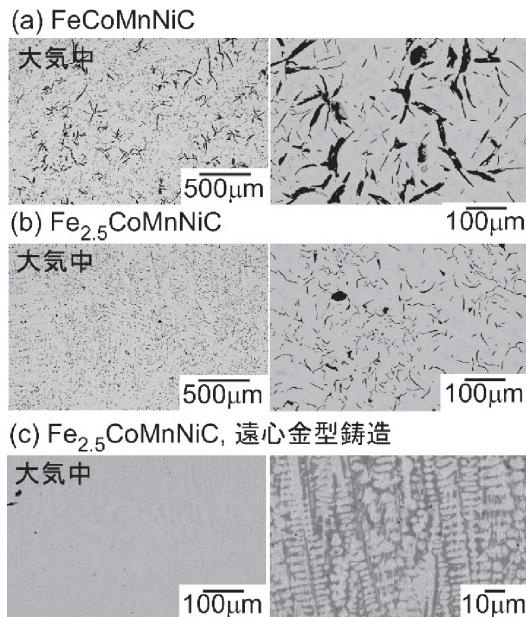


図11 片状黒鉛ハイエントロピー鉄の凝固組織。組成：(a) FeCoMnNiC 、(b) $\text{Fe}_{2.5}\text{CoCrMnNiC}$ 、(c) $\text{Fe}_{2.5}\text{CoCrMnNiC}$ 、黒鉛添加は人造黒鉛。試料作製：(a) (b) シリカるつぼを用いた高周波溶解、大気中溶解後、そのまま空冷。(c) 大気中溶解後、鉄のチルブロック作製装置を用いて遠心金型鑄造した金型鑄造材

イト相とその樹間相からなる凝固組織が観察された。現時点で金型鑄造材の凝固組織や構成相の詳細には解明されていないが、速い冷却速度による凝固によりFCC相中の炭素固溶度が増加し、結果として黒鉛や炭化物の晶出が抑制されている可能性がある。

炭化物あるいは片状黒鉛の晶出は、鑄造法により得られたインゴットの脆性をもたらす可能性がある。この問題点を解決した球状黒鉛ハイエントロピー合金・球状黒鉛ハイエントロピー鉄^{15,31,32,34)}が開発されている。図12に、Fe-Cu-Co-Mn-Ni-C系球状黒鉛ハイエントロピー鉄^{15,31,32)}の凝固組織を示す。 $\text{FeCuCoMnNiC}_{0.2}$ (図12a) および $\text{FeCuCoMnNiC}_{0.4}$ (図12b) のいずれにおいても、球状黒鉛が晶出していた。この結果は、合金組成の制御によって、黒鉛の形状を球状化することが可能であることを実証している。

球状黒鉛鉄の球状化処理の手法をハイエントロピー合金に用いることで、球状黒鉛が得られることが見出されている³⁴⁾。図13に、セリウム合金(Ce-La)を添加した球状黒鉛ハイエントロピー合金の凝固組織を示す。この結果は、球状黒鉛鉄における黒鉛球状化の手法が、ハイエントロピー球状黒鉛鉄における黒鉛球状化にも応用できることを示している。

本稿で紹介した球状黒鉛ハイエントロピー合金は、2018年から2019年にかけてまさに球状黒鉛がハイエントロピー合金中に形成されたことが発見されたという段階である。球状黒鉛鉄と同じように大気中で溶解・鑄造が可能でありかつ

脆くないという特徴をもつ球状黒鉛ハイエントロピー鋳鉄は、単に概念上のアイデアという段階を超え、すでに実験室レベルでは casting material を得ることができているという段階であり、今後の発展が期待される材料であると言える。

最後に、材料開発の観点からみた、ハイエントロピー鋳鉄およびハイエントロピー球状黒鉛鋳鉄の特筆すべき特徴について紹介する。これらのエントロピー合金の作製に、特殊で高価な装置は必要無い。一方で、その作製には、鋳鉄および球状黒鉛鋳鉄の溶解・ casting に関するテクニカルノウハウが必要不可欠である。すなわち、ハイエントロピー鋳鉄およびハイエントロピー球状黒鉛鋳鉄の開発・作製において最も重要な点は、鋳鉄および球状黒鉛鋳鉄の知見と製造技術を応用することであり、装置面の制約は無く既存・汎用装置を用いて開発・作製が可能である。島根県は、鋳鉄生産重量が全国第4位、西日本では第1位（平成30年度）という地域特性がある³⁷⁾。図10に示す炭化物ハイエントロピー鋳鉄、図11に示す片状黒鉛ハイエントロピー鋳鉄、および図12に示すハイエントロピー球状黒鉛鋳鉄は、図14に示す、「地域の得意分野を活かす・既存汎用装置を用いる」というコンセプトに基づく材料開発の中で、島根県産業技術センターの鋳鉄および球状黒鉛鋳鉄の溶解・ casting に関するテクニカルノウハウを応用して誕生した新 casting 合金である。「地域の得意分野を活かす・既存汎用装置を用いる」に基づいて開発された材料であれば、(1) 既存汎用装置を使えばすぐに地域で応用展開できる、(2) その地で培われたノウハウを使えば差別化できる、の特徴を持つ。少子高齢化という避けられない壁にぶつかる中、日本

における研究リソースはますます厳しくなる。島根県におけるハイエントロピー鋳鉄およびハイエントロピー球状黒鉛鋳鉄の開発^{12,15,31-33)}は、少子高齢化や人口減少などの社会問題や経済問題に直面する地域に対して夢と希望を与え、「未来を拓く科学技術の創造」と「社会の持続的発展」をともに実現する新たな材料開発の一例であるとも言える。本手法は、鉄系材料だけではなく、軽金属材料に应用された軽量ハイエントロピー casting 合金（広島県）³⁸⁾や銅合金材料に应用されたハイエントロピー黄銅（大阪府）³⁹⁾など、非鉄合金にも有効であることが実証されている。なお、図14に示す、ハイエントロピー合金の設計（Materials Project・電子状態計算データベースの応用、Hamiltonian to Thermodynamic の概念に基づく非経験的計算法に基づく状態図構築、CALPHAD 法によるハイエントロピー合金の合金設計）の具体例については文献^{31,38,39)}、先進電子顕微鏡法によるハイエントロピー合金の微細組織観察は文献^{16,17)}を参照されたい。

4 おわりに

本解説ではハイエントロピー合金の中でも最近になって提案されてきた概念である、ハイエントロピースチールとハイエントロピー鋳鉄について、できるだけ多くの論文を引用しつつ、その概念と研究の現状を紹介した。詳細については、引用文献を参考されたい。本論文で紹介した合金の中でも、ハイエントロピー鋳鉄・球状黒鉛ハイエントロピー鋳鉄は、わが国が世界に先駆けて提案した概念であり、すでに単なる概念を超えて大学の実験室レベルでは実際にバルク材・イン

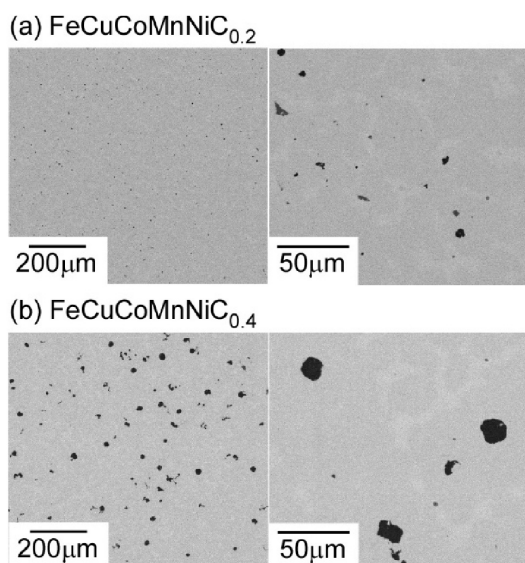


図12 球状黒鉛ハイエントロピー鋳鉄の凝固組織。組成：(a) $\text{FeCuCoMnNiC}_{0.2}$ 、(b) $\text{FeCuCoCrMnNiC}_{0.4}$ 、黒鉛添加は人造黒鉛。試料作製：シリカるつぼを用いた高周波溶解、Ar フロー溶解後、そのまま空冷。文献^{31,33)}を引用改変

11.5 at% (2.7 mass% C) + 0.1 mass% Ce

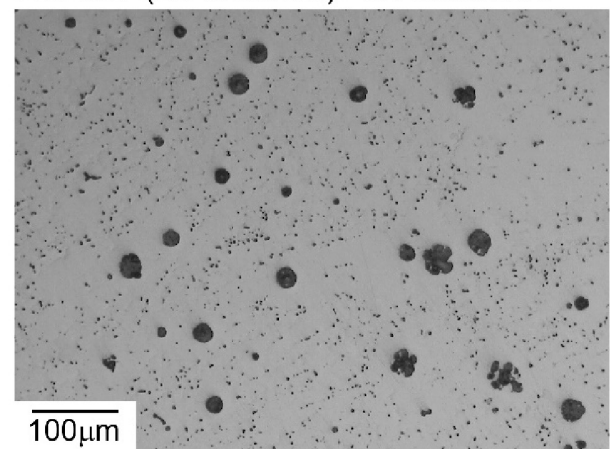


図13 セリウム合金を添加して球状化処理を行った球状黒鉛ハイエントロピー合金の凝固組織。組成：MnFeCoNiCu 合金、Cu を 11at.% とし、その他の元素は等原子比組成、2.7mass% C、0.1mass% Ce。試料作製：高周波溶解、大気中溶解後、1500℃にて金型 casting (φ 25mm)。文献³⁴⁾を引用改変

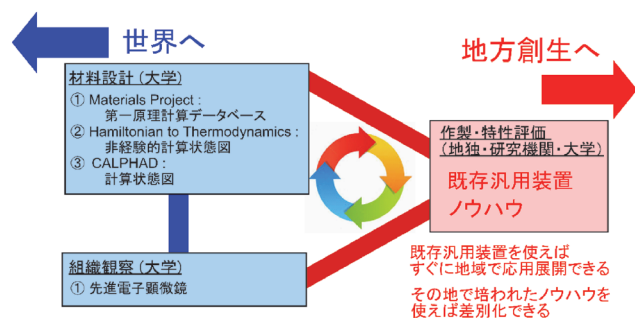


図14 「地域の得意分野を活かす・既存汎用装置を用いる」のコンセプトに基づく材料開発モデルの模式図

ゴットを作製可能であることが実証されており、今後のさらなる発展を期待したい。

謝辞

本研究の一部は、JSPS科研費(18K04750、19H05172)、日本 Casting 学会若手研究奨励金(H27年度)、関西大学先端科学技術推進機構・耐極限環境ハイエントロピー合金研究グループの助成のもと実施いたしました。島根県産業技術センターの松村浩太郎先生、中澤耕一郎先生、古屋諭先生、尾添伸明先生、吉野勝美先生、福井工業大学の掛下知行先生には、ハイエントロピー鉄および球状黒鉛ハイエントロピー鉄に関する研究に、全面的にご協力いただきました。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight and A.J.B. Vincent : Mater. Sci. Eng. A, 375-377 (2004), 213. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>
- 2) J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau and S.Y. Chang : Adv. Eng. Mater., 6 (2004), 299. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>
- 3) S. Ranganathan : Curr. Sci., 85 (2003), 1404. https://www.currentscience.ac.in/Downloads/article_id_085_10_1404_1406_0.pdf
- 4) Y. Zhang, Y.J. Zhou, J.P. Lin, G.L. Chen and P.K. Liew : Adv. Eng. Mater., 10 (2008), 534. <https://doi.org/10.1002/adem.200700240>
- 5) J.W. Yeh : JOM, 65 (2013), 1759. <https://doi.org/10.1007/s11837-013-0761-6>
- 6) M.H. Tsai and J.W. Yeh : Mater. Res. Lett., 2 (2014), 107. <https://doi.org/10.1080/21663831.2014.912690>
- 7) Y. Zhang, T.T. Zuo, Z. Tang, M.C. Gao, K.A. Dahmen, P.K. Liaw and Z.P. Lu : Prog. in Mater. Sci., 61 (2014) 1.

<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001>

- 8) B.S. Murty, J.-W. Yeh and S. Ranganathan : High-Entropy Alloys, first ed., Elsevier, (2014)
- 9) M.C. Gao, J.-W. Yeh, P.K. Liaw and Y. Zhang : High-Entropy Alloys, Fundamentals and Applications, first ed., Springer, (2016)
- 10) Y.F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C.T. Liu and Y. Yang : Materials Today, 19 (2016), 349. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.11.026>
- 11) D.B. Miracle and O.N. Senkov : Acta Mater., 122 (2017), 448. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
- 12) 永瀬丈嗣 : 日本機械学会誌, 121 (2018), 8. https://doi.org/10.1299/jsmemag.121.1192_8
- 13) W. Zhang, P.K. Liew and Y. Zhang : Sci. China Mater., 61 (2018), 2. <https://doi.org/10.1007/s40843-017-9195-8>
- 14) D.B. Miracle : Nat. Commun., 10 (2019), 1805. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09700-1>
- 15) 永瀬丈嗣 : 金属, 89 (2019), 899. <https://www.agne.co.jp/kinzoku/kin1089.htm#no1197>
- 16) 永瀬丈嗣, 武村守, 松室光昭, 丸山徹 : 鑄造工学, 89 (2017), 119. <http://doi.org/10.11279/jfes.89.119>
- 17) T. Nagase, M. Takemura, M. Matsumuro and T. Maruyama : Mater. Trans., 59 (2018), 255. <http://doi.org/10.2320/matertrans.F-M2017851>
- 18) Z. Wu, C.M. Parish and H. Bei : J. of Alloys and Compounds, 647 (2015), 815. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.224>
- 19) Z. Wang and I. Baker : Mater. Lett., 180 (2016), 153. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.05.122>
- 20) Z. Wang, I. Baker, Z. Cai, S. Chen, J.D. Poplawsky and W. Guo : Acta Mater., 120 (2016), 228. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.072>
- 21) Z. Wang, I. Baker, W. Guo and J.D. Poplawsky : Acta Mater., 126 (2017), 346. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.12.074>
- 22) N.D. Stepanov, Y. Yurchenko, M.A. Tikhonovsky and G.A. Salishchev : J. of Alloys and Compounds, 687 (2016), 59. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.103>
- 23) N.D. Stepanov, D.G. Shaysultanov, R.S. Chernichenko, N.Yu Yurchenko, S.V. Zhrebtssov, M.A. Tikhonovsky and G.A. Salishchev : J. of Alloys and Compounds, 693 (2017), 394. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.208>
- 24) Z. Li, C.C. Tسان, H. Springer, B. Gault and D. Raabe : Sci. Rep., 7 (2017), 40704. <https://doi.org/10.1038/srep40704>

- 25) Z.Li and D.Raabe : JOM, 69 (2017), 2099. <https://doi.org/10.1007/s11837-017-2540-2>
- 26) M.Klimova, N.Stepanov, D.Shaysultanov, R.Chernichenko, N.Yurchenko, V.Sanin and S.Zherebtsov : Materials, 11 (2018), 53. <https://doi.org/10.3390/ma11010053>
- 27) N.D.Stepanov, G.Shaysultanov, R.S.Chernichenko, D.M.Ikornikov, V.N.Sanin and S.V.Zherebtsov : Mater. Sci. Eng. A, 728 (2018), 54. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.04.118>
- 28) L.B.Chen, R.Wei, K.Tang, J.Zhang, F.Jiang, L.He and J.Sun : Mater. Sci. Eng. A, 716 (2018), 150. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.01.045>
- 29) M.Wang, Z.Li and D.Raabe : Acta Mater., 147 (2018), 236. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.01.036>
- 30) J.Y.Ko and S.I.Hong : J. of Alloys and Compounds, 743 (2018), 115. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.348>
- 31) T.Nagase, T.Kakeshita, K.Matsumura, K.Nakazawa, S.Furuya, N.Ozoe and K.Yoshino : Materials & Design, 184 (2019), 108172. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108172>
- 32) T.Nagase, T.Kakeshita, K.Matsumura, K.Nakazawa, S.Furuya, N.Ozoe and K.Yoshino : Reports of JFS meeting, 172 (2018), 37. https://doi.org/10.11279/jfeskouen.172_37
- 33) 永瀬丈嗣, 掛下知行, 松村浩太郎, 中澤耕一郎, 古屋諭, 尾添伸明, 吉野勝美 : 日本鑄造工学全国講演大会講演概要集, 171 (2018), 22. https://doi.org/10.11279/jfeskouen.171_22
- 34) 丸山徹, 徳満陽香, 高島和樹 : 日本鑄造工学全国講演大会講演概要集, 173 (2019), 62. https://doi.org/10.11279/jfeskouen.173_62
- 35) B.Gludovatz, A.Hohenwarter, D.Catoor, E.H.Chang, E.P.George and R.O.Ritchie : Science, 345 (2014) 1153. <https://doi.org/10.1126/science.1254581>
- 36) Z.Li, K.G.Pradeep, Y.Deng, D.Raabe and C.C.Tasan : Nature, 534 (2016), 227. <https://doi.org/10.1038/nature17981>
- 37) 日本鑄造協会ホームページ, <http://foundry.jp/foundry2018/wp-content/uploads/2011/08/todouhuken-ryo2018.pdf>, (参照日, 2019.11.13)
- 38) 永瀬丈嗣, 寺山朗, 長岡孝, 府山伸行, 阪本辰顕: 鑄造工学, 91 (2019) 717. <https://doi.org/10.11279/jfes.91.717>
- 39) T.Nagase, A.Shibata, M.Matsumuro, M.Takemura and S.Semboshi : Materials & Design, 181 (2019), 107900, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107900>

(2019年11月29日受付)