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†

藤田 佳佑* 藤原 弘** 菊池 将一***

Bimodal Microstructure Design of CrMnFeCoNi High-Entropy Alloy Using Powder Metallurgy

by

Keisuke FUJITA*, Hiroshi FUJIWARA** and Shoichi KIKUCHI***

Single-phase equiatomic high-entropy alloy (HEA); CrMnFeCoNi, exhibits high strength and ductility at room temperature and low temperature due to the effect of twinning. In this study, a concept of a bimodal microstructure design for HEA using powder metallurgy was proposed. Microstructures of the sintered compact fabricated from HEA powder mechanically-milled using SUJ2 balls were analyzed by EBSD. A network structure of fine grains (Shell), which surrounded the coarse-grained structure (Core), was formed in the HEA compact. The hardness of the HEA with bimodal microstructure were higher than the compact fabricated from as-received HEA powder, and the network structure showed high hardness than Core phase. Furthermore, W-rich surface layer was formed on the HEA powder mechanically-milled using WC-Co balls owing to the transfer of WC-Co balls to the surface of HEA powder during mechanical milling. A network structure of the W-rich phase, which surrounded the HEA phase, was formed in the compact fabricated from the mechanically-milled HEA powder. In particular, the hardness of compact fabricated from HEA powder mechanically-milled using WC-Co balls was high due to the high concentration of tungsten and formation of Shell phase. These results indicate that developed method can control the microstructure of HEA; grain size and elementary diffusion distributions.

Key words:

High-entropy alloy, Bimodal microstructure, Mechanical milling, Spark plasma sintering, Powder metallurgy

1 緒 言

近年、従来と全く異なる発想で開発された金属材料として、ハイエントロピー合金 (High-entropy alloy: HEA) が注目されている。HEA とは、一般に 5 種類以上の元素がそれぞれ 5~35 % の割合で混ぜ合わされ、配置のエントロピーが $1.5R$ 以上である材料と定義されている¹⁾。このような HEA は、各元素が有する特性からは想像し得ない特異な性質を示す。なかでも、2004 年に Cantor ら²⁾が報告した FCC 単相構造の CrMnFeCoNi 合金は、室温における高延性の発現に加えて、低温環境においても強度³⁾およびじん性⁴⁾に優れている。

HEA の実用化に向けては、さらなる高強度化が求められている。Hall-petch 則^{5,6)}で知られるように、一般に金属材料の高強度化には結晶粒の均一・微細化が有効であるが、一方で延性が低下してしまう。そのため、延性を維持した高強度化手法として、材料のミクロ組織を周期的に制御する研究が行われている⁷⁾。Ma ら^{8,9)}は、ナノ結晶粒中にミクロサイズの結晶粒を内包させた二峰性の結晶粒径分布を有する純銅を創製し、微細粒組織が転位の運動を阻害することにより顕著に加工硬化が生じることを明らかにしている。飴山ら^{10,11)}は、微細結晶粒組織を有す

る金属粉末を焼結することにより、微細組織が粗大組織を包み込む周期構造を創製し、汎用金属材料の高強度・高延性を達成している。著者ら^{12,13)}は、窒素を拡散させたチタン粉末を焼結することにより、窒素が 3 次元的に拡散した工業用純チタン焼結体を創製し、高強度化に加えて摺動特性の改善を達成している。したがって、結晶粒径や元素拡散挙動を周期的に制御することにより、従来の均一組織材料と比較して力学特性の向上が可能である。

そこで本研究では、新材料として注目されているハイエントロピー合金 CrMnFeCoNi を対象に、元素拡散や結晶粒径の周期構造制御法を提案することとした。具体的には、メカニカルミリングによる HEA 粉末の微視組織変化を積極的に利用して、HEA 焼結体の周期構造制御の実現可能性について検討を加えた。

2 実験方法

2・1 供試材

供試材には、プラズマ回転電極法 (Plasma rotating electrode process: PREP)¹⁴⁾により作製したハイエントロピー合金 CrMnFeCoNi 粉末 (平均粒径 $314.4\ \mu\text{m}$) を用いた。Table 1 に、供試粉末の化学成分を示す。一部の供試粉末に対して、Table 2 に示す条件のもと、軸受鋼球および超

† 原稿受理 令和 2 年 9 月 15 日 Received Sep. 15, 2020 ©2021 The Society of Materials Science, Japan

* 学生会員 静岡大学大学院総合科学技術研究科工学専攻 (現 静岡大学創造科学技術大学院自然科学系教育部) 〒432-8561 浜松市中区城北

** Department of Engineering, Graduate school of Integrated Science and Technology, Shizuoka University, Johoku, Naka-ku, Hamamatsu 432-8561.

*** 正会員 静岡理工科大学理工学部機械工学科 〒437-8555 袋井市豊沢

** Department of Mechanical Engineering, Faculty of Science and Engineering, Shizuoka Institute of Science and Technology, Toyosawa, Fukuroi 437-8555.

*** 正会員 静岡大学工学部機械工学科 〒432-8561 浜松市中区城北

*** Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Shizuoka University, Johoku, Naka-ku, Hamamatsu 432-8561.

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、Table 3 に示す 2 種類の条件で HEA 粉末を焼結した。

2・2 微視組織分析

粉末断面および焼結体の元素分析は、電子線マイクロアナライザ (Electron probe micro analyzer: EPMA) を用いて実施した。なお、粉末は導電性樹脂に埋入し、エメリー紙による研磨およびダイヤモンド砥粒によるバフ研磨を施した後、SiO₂ 懸濁液にて鏡面状に仕上げた。

作製した焼結体の硬さ測定は、マイクロビッカース硬さ試験機を用いて行った。試験力は 2 kgf (19.6 N)、保持時間 5 s とした。なお、周期構造を有する焼結体の場合、微細結晶粒組織のみの硬さを測定するために試験力を 1 kgf (9.8 N) または 0.1 kgf (0.98 N) に下げて硬さ測定を行った。焼結体の結晶方位解析は、電子線後方散乱回折法 (Electron backscatter diffraction: EBSD) を用いて行った。

3 実験結果および考察

3・1 初期 HEA 粉末の元素分析結果

まず、初期 HEA 粉末の分析を行った。Fig. 1 に、初期粉末断面に対して EPMA 分析を行うことにより得られた Cr, Mn, Fe, Co, Ni 元素マップおよび SEM 像を示す。同図より、初期粉末には HEA 構成元素が検出され、粉末の形状はほぼ真円であることがわかる。また、Mn および Ni マップより、HEA 粉末はデンドライド組織を有していることがわかる。Fig. 2 に、初期粉末断面に対して高倍率で EPMA 分析を行った結果および SEM 像を示す。同図より、初期粉末の表面近傍において、Cr および Mn 元素検出強度が増加している箇所が認められた。一方で、Fe, Co,

Fig. 1 Chromium, manganese, iron, cobalt and nickel mappings obtained by EPMA and SEM micrograph for the cross section of as-received CrMnFeCoNi high-entropy alloy powder.

Table 1 Chemical composition of CrMnFeCoNi high-entropy alloy powder.

Cr	Mn	Fe	Co	Ni	C	S	O	N	
20.2	19.8	19.9	20.1	20.0	<0.01	<0.01	0.04	0.004	(mol%)
18.6	19.3	19.7	21.0	20.8	<0.01	<0.01	0.012	0.001	(mass%)

Table 2 Mechanical milling conditions.

Milling Ball	Material	SUJ2	WC-Co
	Weight	3.5 g	1 g
	Diameter	10 mm	
	Number	24	85
Container	Material	SKD11	
	Capacity	500 mL	
Weight ratio of ball and powder		10 : 1	
Atmosphere		Ar	
Rotation speed		200 rpm	
Time		50 h	

Table 3 Spark plasma sintering conditions.

	Condition 1	Condition 2
Heating time	1.8 ks	1.2 ks
Sintering temperature	1223 K	
Holding time	1.8 ks	3.6 ks
Pressure	50 MPa	100 MPa
Atmosphere	Vacuum	
Cooling method	Furnace cooling	
Diameter	10 mm	25 mm

Fig. 2 Chromium, manganese, iron, cobalt and nickel mappings obtained by EPMA and SEM micrograph obtained at high magnification for the cross section of as-received CrMnFeCoNi high-entropy alloy powder.

Ni の検出強度は低い値を示していることから, 初期 HEA 粉末には Cr-Mn 化合物が形成されていると考えられる. この Cr-Mn 化合物は, 後述の初期粉末焼結体内に観察された酸化物とほぼ同寸法であったことから, Cr と Mn を含む酸化物であると推察される.

3・2 初期HEA粉末焼結体の微視組織分析結果

Fig. 3 に, Table 3 に示す Condition 1 のもとで異なる圧力で作製した初期 HEA 粉末焼結体の表面を光学顕微鏡により観察した結果を示す. 同図(a)より, 焼結圧力 50 MPa で作製した焼結体の表面には空孔が存在していることがわかる. これは, 初期粉末の直径が比較的粗大であるため, 隣接する粉末の隙間が残存したためと考えられる. これに対して, 焼結圧力 100 MPa で作製した焼結体には, 空

Fig.3 Optical micrographs of compacts sintered at (a) 50 MPa and (b) 100 MPa for as-received CrMnFeCoNi high-entropy alloy powder.

Fig. 4 Chromium, manganese, iron, cobalt and nickel mappings obtained by EPMA and SEM micrograph for the compact sintered at 100 MPa for as-received CrMnFeCoNi high-entropy alloy powder.

孔はほとんど認められないことがわかる (Fig.3(b)). したがって, 焼結圧力の増加に伴い, HEA 粉末焼結体の空孔は減少することが明らかとなった.

Fig. 4 に, Table 3 に示す Condition 2 のもとで作製した初期粉末焼結体の Cr, Mn, Fe, Co, Ni 元素マップおよび SEM 像を示す. 同図より, Fig. 1 と同様に HEA 構成元素が検出されていることがわかる. しかしながら, Fig. 1 の Mn および Ni マップで観察されたデンドライド組織は認められず, HEA 焼結体は一様な元素分布を示していることがわかる. 一方, Fig. 5 のエネルギー分散型 X 線 (Energy dispersive X-ray spectroscopy: EDS) 分析結果に示すように, HEA 焼結体には元素分布が局所的に変化している箇所も観察された. 同図より, Cr および Mn 元素検出強度が高く, Fe, Co, Ni 元素検出強度が低いことがわかる. さらに, O 元素が検出されていることから, 元素の偏析は Cr-Mn 系の酸化物の形成に起因するものと考えられる. なお, 初期粉末 (Fig.2) および焼結体内に観察された酸化物 (Fig.5) は同寸法であり, また, それらの形成量はほぼ同程度で極めて微量であった. 現段階では酸化物の形成機構は不明であるものの, HEA 粉末内に存在する Cr-Mn 系の酸化物が焼結後も HEA 焼結体内に残存していることが明らかとなった.

Fig. 5 Oxygen, chromium, manganese, iron, cobalt and nickel mappings obtained by EDS and SEM micrograph obtained at high magnification for the compact sintered at 100 MPa for as-received CrMnFeCoNi high-entropy alloy powder.

Fig. 6 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 CrMnFeCoNi high-entropy alloy powder and (c) compact sintered at 100 MPa for CrMnFeCoNi high-entropy alloy powder mechanically-milled using SUJ2 balls.

Fig. 7 Grain size distribution determined by EBSD analysis for the compact sintered at (a) 50 MPa, (b) 100 MPa for as-received CrMnFeCoNi high-entropy alloy powder and (c) compact sintered at 100 MPa for CrMnFeCoNi high-entropy alloy powder mechanically-milled using SUJ2 balls.

3・3 結晶粒径を周期制御したCrMnFeCoNiの創製

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、Table 3 に示す Condition 1 のもとで焼結した。Fig. 6 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.6(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.6(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.6(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

Fig. 8 Inverse pole figure (IPF) map obtained by EBSD for shell structure formed in compact sintered at 100 MPa for CrMnFeCoNi high-entropy alloy powder mechanically-milled using SUJ2 balls.

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. 7 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.7(c))。ミリング粉末焼結体にも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 EBSD 分析を行った。Fig. 8 に、ネットワーク状の微細結晶粒組織の IPF マップを示す。同図より、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わかる。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。

3・4 元素拡散相を周期制御したCrMnFeCoNiの創製

前節において、軸受鋼球を用いたメカニカルミリング

を導入することにより、飴山ら^{10),11)}の新規開発材料と類似の組織形態を有する HEA 焼結体を創製することができた。本節では、メカニカルミリング使用球の材質を変化させて、HEA 粉末表面における塑性変形のみならず元素拡散の効果について検討を加えることとした。

Fig. 9 に、超硬合金球を用いてメカニカルミリングを施した粉末断面に対して、EPMA 分析を行うことにより得られた Cr, Mn, Fe, Co, Ni, W 元素マップおよび SEM 像を示す。同図より、ミリング粉末の形状は不均一であり、Fig.1 に示した初期粉末の形状と異なることがわかる。これは、ミリング球との衝突により HEA 粉末が塑性変形したためと考えられる。さらに、HEA 粉末表面において、初期粉末には含まれていない W 元素が検出されていることがわかる。著者ら¹⁵⁾⁻³¹⁾は、粉末を高速で金属表面に衝突させた際に、粉末の構成元素が被処理面に移着する現象を見出している。手法は異なるものの粉末同士の衝突

Fig. 9 Chromium, manganese, iron, cobalt, nickel and tungsten mappings obtained by EPMA and SEM micrograph for the cross section of CrMnFeCoNi high-entropy alloy powder mechanically-milled using WC-Co balls.

Fig. 10 Chromium, manganese, iron, cobalt, nickel and tungsten mappings obtained by EPMA and SEM micrograph for sintered compact fabricated from CrMnFeCoNi high-entropy alloy powder mechanically-milled using WC-Co balls.

は共通の現象であるため、メカニカルミリング時にも同様の効果が発現し、ミリング球の構成元素である W が HEA 粉末表面に移着したものと考えられる。なお、軸受鋼球を用いてメカニカルミリングを施した HEA 粉末断面には W 元素は検出されなかったことから、W 元素の移着は超硬合金球を用いてメカニカルミリングを施すことで得られる特有の現象と考えられる。次に、超硬合金球を用いてメカニカルミリングを施した粉末を Table 3 に示す Condition 1 のもとで焼結させた。Fig. 10 に、作製した焼結体に対して、EPMA 分析を行うことにより得られた Cr, Mn, Fe, Co, Ni, W 元素マップおよび SEM 像を示す。同図より、W 元素検出領域がネットワーク状に形成されていることがわかる。また、W 元素の検出強度が増加したことに起因して、HEA 粉末構成元素の検出強度は減少していることがわかる。これは焼結過程において、粉末表面に存在する W 元素含有相同土が結合したためと考えられる。以上から、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、W 元素含有相がネットワーク状に連結した周期構造 HEA 焼結体が形成されることが明らかとなった。

Fig. 11 に、各焼結体のビッカース硬さを測定した結果を示す。同図には、初期粉末焼結体の平均硬さを破線で示すとともに、周期構造 HEA 焼結体の Shell と Core の硬さをそれぞれ区別して示している。同図より、周期構造制御 HEA 焼結体の Shell (◆, ●) の硬さは、初期粉末焼結体と比較して高いことがわかる。次に、周期構造制御 HEA 焼結体における局所の硬さ値を比較すると、Shell (◆, ●) の硬さは Core (◇, ○) と比較して高いことがわかる。これは、メカニカルミリングを施したことによる HEA 組織の変化に起因するものと考えられる。しかしながら、焼結体の Shell の硬さ値はメカニカルミリング使用球により異なり、超硬合金球を用いてメカニカルミリングを施した HEA 焼結体の Shell (◆) は、軸受鋼球を用いてメカニカルミリングを施した HEA 焼結体の Shell (●) と比較して高硬さであることがわかる。Fig. 12 に、超硬合金球を用いてメカニカルミリングを施した HEA 焼結体に対して

Fig. 11 Vickers hardness of sintered compacts fabricated from CrMnFeCoNi high-entropy alloy powder as a function of sintering pressure.

Fig. 12 Inverse pole figure (IPF) map obtained by EBSD for WC phase in sintered compact fabricated from CrMnFeCoNi high-entropy alloy powder mechanically-milled using WC-Co balls.

EBSD 分析を行うことにより得られたタングステンカーバイド相の IPF マップを示す。同図より、タングステンカーバイド相はネットワーク状に検出されていること、その結晶粒は軸受鋼球を用いた場合と同様に数μm オーダーまで微細化していることがわかる。また、Shell 部の幅は、Fig. 6(c)に示す軸受鋼球を用いてメカニカルミリングを施した HEA 焼結体のそれとほぼ同程度であったことから、メカニカルミリングによる Shell 部の形成は使用球によらずに生じることが明らかとなった。このことから、超硬合金球を用いてメカニカルミリングを施した場合、結晶粒の微細化と W 元素の移着の効果が重畳して発現したものと考えられる。

以上から、周期構造 HEA 焼結体の硬さは、メカニカルミリング使用球に依存して変化することが明らかとなった。さらに、メカニカルミリング使用球の構成元素を HEA 粉末に移着させた場合、周期構造組織 (Shell) の硬さは著しく上昇することが明らかとなった。今後は、高硬度相 (Shell) が低硬度相 (Core) を包み込んだ周期構造制御 HEA の力学特性について検討を加える予定である。

4 結 言

本研究では、粉末冶金を利用したハイエントロピー合金 CrMnFeCoNi の周期構造制御法を提案した。具体的には、メカニカルミリングを施した CrMnFeCoNi 粉末を放電プラズマ焼結により固化成型し、形成された CrMnFeCoNi 焼結体の微視組織について検討を加えた。以下に得られた結論を示す。

- (1) 焼結時の圧力を増加することにより、CrMnFeCoNi 粉末焼結体内の空孔は消失する。
- (2) 軸受鋼球を用いてメカニカルミリングを施した CrMnFeCoNi 粉末を焼結することにより、高硬度な微細結晶粒組織がネットワーク状に連結した周期構造 CrMnFeCoNi 焼結体が形成される。
- (3) 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、CrMnFeCoNi 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。その粉末を焼結することにより、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 焼結体が形成される。

- (4) 結言(2)および(3)を統括すると, CrMnFeCoNi 焼結体の硬さは, メカニカルミリング使用球に依存して変化する。特に, メカニカルミリング使用球の構成元素を CrMnFeCoNi 粉末に移着させた場合には, 周期構造組織の硬さは著しく上昇する。

参 考 文 献

- 1) 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, "Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes", *Advanced Engineering Materials*, Vol.6, No.5, pp.299-303 (2004).
- 2) B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight and A. J. B. Vincent, "Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys", *Materials Science and Engineering A*, Vol.375-377, pp.213-218 (2004).
- 3) F. Otto, A. Dlouhý, K. G. Pradeep, M. Kuběnová, D. Raabe, G. Eggeler and E. P. George, "Decomposition of the single phase high-entropy alloy CrMnFeCoNi after prolonged anneals at intermediate temperature", *Acta Materialia*, Vol.112, pp.40-52 (2016).
- 4) B. Gludovatz, A. Hohenwarter, D. Catoor, E. H. Chang, E. P. George and R. O. Ritchie, "A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications", *Science*, Vol.345, 1153 (2014).
- 5) E. O. Hall, "The deformation and ageing of mild steel: III discussion of results", *Proceedings of the Physical Society. Section B*, Vol.64, No.9, pp.747-753 (1951).
- 6) N. J. Petch, "The cleavage strength of polycrystals", *Journal of the Iron and Steel Institute*, Vol.174, pp.25-28 (1953).
- 7) E. Ma and T. Zhu, "Towards strength-ductility synergy through the design of heterogeneous nanostructure in metals", *Materials Today*, Vol.20, No.6, pp.323-331 (2017).
- 8) Y. Wang, M. Chen, F. Zhou and E. Ma, "High tensile ductility in a nanostructured metal", *Nature*, Vol.419, pp.912-915 (2002).
- 9) X. Wu, F. Yuan, M. Yang, P. Jiang, C. Zhang, L. Chen, Y. Wei and E. Ma, "Nanodomain nickel unite nanocrystal strength with coarse-grain ductility", *Scientific Report*, Vol.5, 11728 (2015).
- 10) Z. Zhang, S. K. Vajpai, D. Orlov and K. Ameyama, "Improvement of mechanical properties in SUS304L steel through the control of bimodal microstructure characteristics", *Materials Science & Engineering A*, Vol. 598, pp.106-113 (2014).
- 11) S. K. Vajpai, C. Sawangrat, O. Yamaguchi, O. P. Ciuca and K. Ameyama, "Effect of bimodal harmonic structure design on the deformation behavior and mechanical properties of Co-Cr-Mo alloy", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 58, pp.1008-1015 (2016).
- 12) S. Kikuchi, H. Akebono, A. Ueno and K. Ameyama, "Formation of commercially pure titanium with a bimodal nitrogen diffusion phase using plasma nitriding and spark plasma sintering", *Powder Technology*, Vol.330, pp.349-356 (2018).
- 13) S. Kikuchi, S. Suzuki and H. Akebono, "Microstructural characterization and wear behavior of sintered compacts fabricated from plasma-nitrided commercially pure titanium powder", *Materials Transactions*, Vol.61, No.12, pp.2284-2291 (2020).
- 14) M. Tokizane and K. Isonishi, "Production of uniformly-sized spherical powder by plasma rotating electrode process and its application to some intermetallics powders", *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, Vol.39, No.12, pp.1137-1144 (1992).
- 15) S. Kikuchi, S. Yoshida, Y. Nakamura, K. Nambu and T. Akahori, "Characterization of the hydroxyapatite layer formed by fine hydroxyapatite particle peening and its effect on the fatigue properties of commercially pure titanium under four-point bending", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 288, pp.196-202 (2016).
- 16) H. Nanbu, S. Kikuchi, Y. Kameyama and J. Komotori, "Wear resistance of AISI316L steel modified by pre-FPP treated DLC coating", *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, Vol.3, No.2, pp.328-335 (2009).
- 17) A. Sasago, S. Kikuchi, Y. Kameyama, J. Komotori, K. Fukazawa, Y. Misaka and K. Kawasaki, "Development of IH-FPP processing system by induction heating and surface modification of S45C steel", *Journal of the Japan Institute of Metals*, Vol.72, No.5, pp.347-352 (2008).
- 18) T. Ito, S. Kikuchi, Y. Kameyama, J. Komotori, K. Fukazawa, Y. Misaka and K. Kawasaki, "Development of an atmospheric controlled IH-FPP treatment system and its application to structural steel", *Journal of the Japan Institute of Metals*, Vol.74, No.8, pp.533-539 (2010).
- 19) S. Kikuchi, Y. Nakahara and J. Komotori, "Fatigue properties of gas nitrided austenitic stainless steel pre-treated with fine particle peening", *International Journal of Fatigue*, Vol.32, No.2, pp.403-410 (2010).
- 20) T. Fukuoka, S. Kikuchi, J. Komotori, K. Fukazawa, Y. Misaka and K. Kawasaki, "Effect of shot particle on the mechanism of creating a modified layer by atmospheric controlled IH-FPP treatment", *Journal of the Japan Institute of Metals*, Vol.75, No.7, pp.372-378 (2011).
- 21) S. Kikuchi, T. Fukuoka and J. Komotori, "Plasma nitriding behavior of pure iron pre-treated with fine particle peening", *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, series A*, Vol.77, No.780, pp.1367-1377 (2011).
- 22) T. Fukuoka, S. Kikuchi, J. Komotori, K. Fukazawa, Y. Misaka and K. Kawasaki, "Increasing surface hardness of S45C steel by AIH-FPP/Gaseous nitriding treatment", *Journal of the Japan Institute of Metals*, Vol.76, No.7, pp.422-428 (2012).
- 23) S. Kikuchi, Y. Nakahara, K. Dobashi and J. Komotori, "Effects of FPP/gas nitriding hybrid surface treatment on fatigue properties of austenitic stainless steel (SUS316)", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.61, No.8, pp.680-685 (2012).
- 24) S. Kikuchi, T. Fukuoka, T. Sasaki, J. Komotori, K. Fukazawa, Y. Misaka and K. Kawasaki, "Increasing surface hardness of AISI 1045 steel by AIH-FPP / plasma nitriding treatment", *Materials Transactions*, Vol.54, No.3, pp.344-349 (2013).

- 25) S. Kikuchi, Y. Kameyama, M. Mizutani and J. Komotori, "Effects of fine particle peening on oxidation behavior of nickel-titanium shape memory alloy", *Materials Transactions*, Vol.55, No.1, pp.176-181 (2014).
- 26) S. Ota, H. Akebono, S. Kikuchi, K. Murai, J. Komotori, K. Fukazawa, Y. Misaka and K. Kawasaki, "Surface modification of carbon steel by atmospheric-controlled IH-FPP treatment using mixed chromium and high-speed steel particles", *Materials Transactions*, Vol.57, No.10, pp.1801-1806 (2016).
- 27) S. Kikuchi, Y. Nakamura, K. Nambu and T. Akahori, "Formation of hydroxyapatite layer on Ti-6Al-4V ELI alloy by fine particle peening", *International Journal of Automation Technology*, Vol.11, No.6, pp.915-924 (2017).
- 28) S. Kikuchi, S. Iwamae, H. Akebono, J. Komotori and K. Kadota, "Effect of atmospheric-controlled induction-heating fine particle peening on electrochemical characteristics of austenitic stainless steel", *Surface and Coatings Technology*, Vol.334, pp.189-195 (2018).
- 29) S. Takesue, H. Akebono, M. Furukawa, S. Kikuchi, J. Komotori and H. Nomura, "Effect of Cr diffusion layer formed by AIH-FPP treatment on the adhesion of DLC thin film to an S45C steel substrate", *Materials Transactions*, Vol.59, No.4, pp.642-647 (2018).
- 30) S. Kikuchi, S. Iwamae, H. Akebono, J. Komotori and Y. Misaka, "Improvement of the electrochemical characteristics of medium carbon steel using atmospheric-controlled induction-heating fine particle peening", *Surface and Coatings Technology*, Vol.354, pp.76-82 (2018).
- 31) S. Kikuchi, Y. Nakamura, K. Nambu and T. Akahori, "Formation of a hydroxyapatite layer on Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr and enhancement of four-point bending fatigue characteristics by fine particle peening", *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*, Vol.2, No.3, pp.227-234 (2019).