

## 材料部会セッション

## ハイエントロピー合金の材料科学と原子力材料としての可能性

## High Entropy Alloys and its Possibility for Nuclear Materials

## M/HEA の研究開発状況 —原子炉材料への応用—

## Research and development of M/HEA ~ Application to the reactor materials

\*橋本 直幸<sup>1</sup><sup>1</sup> 北海道大学大学院工学研究院

## 1. 緒言

原子炉および高速炉や核融合炉などの次世代型エネルギー炉の安全な稼働には、中性子あるいは高エネルギー粒子照射環境に十分な耐性を持つ構造材料が必要不可欠である。これまで、構造材料として信頼性の高いオーステナイトステンレス鋼、フェライト鋼、マルテンサイト鋼、ジルコニウム合金などを基礎に材料開発が行われてきたが、中性子エネルギーによる損傷および放射化を伴わない或いは殆どない夢の材料は未だ開発されていない。当研究室では、近年、材料構成原子の拡散挙動や欠陥形成挙動における特異性かつ照射損傷に対する優位性について報告されているハイエントロピー合金:HEA(高濃度固溶体合金:CSA)に着目し、過剰導入点欠陥及び欠陥クラスターの安定性、移動エネルギー、拡散挙動など局所的な原子の振る舞いを精査することでその照射損傷メカニズムの解明に取り組みながら、基礎構造材料としての低放射化 HEA の創製を目指している。

本研究では、先ず、現在も研究が進められている軽水炉用構造材料のうち、316 ステンレス鋼をはじめとする FCC 構造材料に着目し、この代替としての新規高機能 HEA 炉構造材料の開発を目指した。FCC 型構造材料では、中性子エネルギー照射により材料中に点欠陥が過剰に導入され、原子空孔同士が 3 次元的に集合して積層欠陥型クラスター（積層欠陥四面体：SFT）を形成する。一方、原子空孔や格子間原子が 2 次元的に集合した場合は、それぞれ空孔型及び格子間原子型フランクループ（FL）を形成する。SFT 及び FL の形成は FCC 構造材料における照射硬化の直接的要因であり、この低減が照射硬化（劣化）抑制の大きな鍵となる。一方、SFT 及び FL の形成挙動は、SFE、材料構成元素の種類及び局所的濃度勾配に影響されると考えられ、例えば、Ni、Mn、Al などの元素は、原子空孔や格子間原子との強い相互作用により、点欠陥の移動度や材料全体の SFE を変化させるとの報告がある。FCC 構造材料において主要な損傷組織である SFT 及び FL の形成・成長挙動は、材料の SFE と点欠陥の移動度に強く依存すると考えられており、このことは逆に言えば、構成元素を適切に選択することにより材料の SFE と点欠陥のフラックスを変化させ、照射損傷挙動を制御できる可能性を示唆している。

これまでの研究で、FCC 型 HEA の照射硬化は既存の 316 鋼と比較して軽微であり、さらに Al, Mn 添加合金は Cu 添加合金と比較して照射効果が小さいことが報告されている。これらの結果は、HEA 構成元素の種類によって耐照射特性が大きく変化することを明確に示しており、HEA 材料開発には適切な手法による構成元素の組み合わせや濃度の最適化が必要であることを再認識させられる。一方、空孔型欠陥であるキャビティの形成・成長挙動には点欠陥の拡散が大きく関与しており、HEA では比較的高温領域で空孔の移動度が低減すると報告されている。この空孔の見かけの移動度低減は、所謂 HEA の特徴として指摘される Sluggish Diffusion に起因するのか、構成元素の種類に依存する現象なのかは現段階では不明瞭である。一方、空孔移動度は合金構成元素に強く依存することも報告されている。さらに、照射誘起 2 次欠陥の形成・成長挙動は材料中の格子間型不純物（C：炭素、N：窒素）の濃度にも強く依存する。これらの点については、試料作製、実験手法、解析手段を含めた適切な実験計画の立案が必要であり、本研究では基本的にシミュレーション照射を用いた損傷組織その場観察と熱時効実験、陽電子消滅測定法など適用している。また、同様の手法で BCC 型単相 HEA の作製と特性評価を行っており、これまで得られた研究成果と知見の一部を紹介する。

## 2. 実験手法

本研究では、まず低放射化材料の作製に適切な金属元素を選定した上で、アーク溶解法により極力不純物を低減した FCC 型単相  $\text{Cr}_{0.8}\text{FeNi}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z$  ( $x, y, z = 0 \sim 1.5$ ) 及び BCC 型ハイエントロピー合金を作製し、各合金の特性(硬度、引張強度、積層欠陥エネルギー、高温水蒸気腐食特性、水溶液腐食特性)を評価した。続いて、シミュレーション照射として超高压電子顕微鏡を用いた電子線照射その場観察実験を行い、照射導入 2 次欠陥形成挙動の素過程を精査する。同一試料をイオン照射実験に供し、高エネルギー照射によるカスケード損傷が微細組織変化に及ぼす影響についても調査した。

## 3. 研究の進捗状況

### 3-1. FCC 型 HEA

#### 3-1-1. SFE の実験的評価

アーク溶解により作製した Co フリー HEA 試料は、SEM と XRD を用いて全て熱処理後に FCC 単相であることを確認した。 $\text{Cr}_{0.8}\text{FeNi}_x\text{Mn}_y$  合金の積層欠陥エネルギー(SFE)を TEM 観察により実験的に算出したところ、 $x, y$  値の増加とともに SFE も単調増加した(Fig.1)。この結果は、Co フリー( $\text{FeCr}_{0.8}\text{NiMn}$  系)HEA の耐照射性が構成元素の調整によって向上させられることを示唆している。

#### 3-1-2. 機械的特性評価

作製した各 HEA について引張試験を行った結果を Fig.2 に示す。 $\text{Cr}_{0.8}\text{FeNi}_x\text{Mn}_y$  合金間で通常引張応力と伸びにおけるトレードオフ関係が観られず、Ni および Mn 量の増加に伴い  $\text{Cr}_{0.8}\text{FeNi}_{1.3}\text{Mn}_{1.3}$  まで単調に引張強度の上昇と伸びの増加が観られた。この特異な特性は変形時に導入される微小双晶の形成に由来すると考えられる。一方で、N 濃度増加に伴う引張強度及び伸びの増加が認められ、HEA の開発には不純物濃度の制御が重要であることを再認識させられた。

#### 3-1-3. 水溶液腐食特性評価

供試材として Co フリー  $\text{Cr}_{0.8}\text{FeNi}_x\text{Mn}_y$ 、CoCrFeMnNi(Cantor 合金)、 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$  をアーク溶解法・高周波溶解法により作製した。Fig.3 に各試料の室温におけるアノード分極曲線を示す。孔食発生電位は  $\text{Cr}_{0.8}\text{FeMn}_{1.5}\text{Ni}_{1.5} < \text{Cr}_{0.8}\text{FeMnNi} < \text{CoCrFeMnNi} < \text{SUS316} < \text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$  の順に高くなり、 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$  の耐孔食性は、既存の耐食性合金である SUS316 よりも向上していることが確認された。また、高 Mn 合金の分極曲線中には多くの電流スパイクが発生していることから、合金表面に形成されている不働態皮膜の均一性が低く、多数の欠陥を含んでいる可能性が示唆された。

#### 3-1-4. 高温水蒸気腐食特性評価

アーク溶解にて作製した  $\text{Cr}_{0.8}\text{FeNi}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z$ 、 $\text{Cr}_{0.8}\text{FeNiMnCo}_{0.5}$ 、 $\text{Cr}_{0.8}\text{FeNiMnCo}$  及び 316L を、供試材として用いた。Fig.4 に Co フリー系 HEA の各試料における高温水蒸気酸化試験中の質量変化を示す。作製した全ての HEA の質量変化は既存 316SS と比較して小さくなった。また、Ni 含有量の多い HEA は Cantor 合金よりもより高い耐酸化性を示すことも判明した。一方、Co フリー HEA は  $\text{CoCrFeNiAl}_{0.3}$  ほど高い耐酸化性を示さなかった。これは、内層において Cr が十分に濃化せず内部酸化が進行しているためと

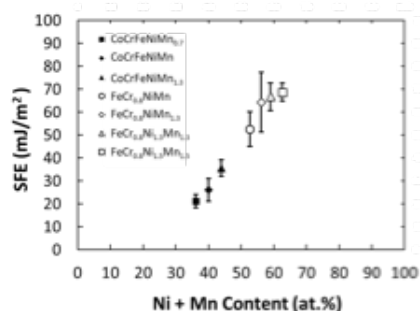


Fig.1 積層欠陥エネルギーの Ni, Mn 濃度依存性

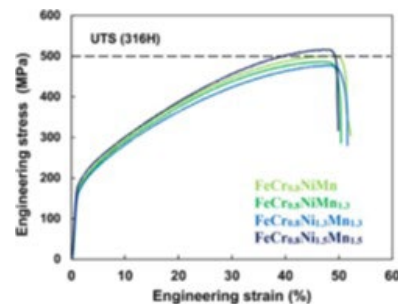


Fig.2 各種  $\text{Cr}_{0.8}\text{FeNi}_x\text{Mn}_y$  合金の引張特性

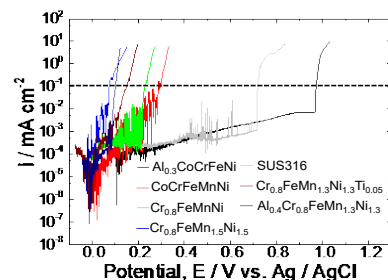


Fig.3  $\text{Cr}_{0.8}\text{FeNi}_x\text{Mn}_y$  及び Cantor 系合金のアノード分極特性

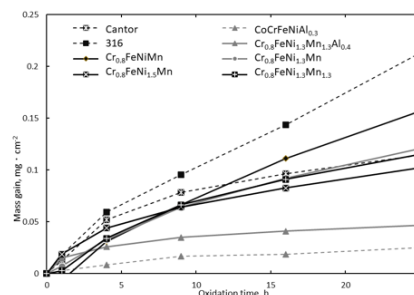


Fig.4  $\text{Cr}_{0.8}\text{FeNi}_x\text{Mn}_y$  合金の高温水蒸気酸化特性

推察される。また、Al を添加した HEA の質量変化は比較的小さかった。この結果は、Al には合金中での内部酸化進行速度を遅らせる効果があることを示唆している。

### 3-1-5. 耐照射特性評価

400°Cにおける  $\text{Cr}_{0.8}\text{FeNiMn}$  系 HEA の照射損傷挙動を調査した結果、Ni および Mn 濃度の増加に伴い、照射欠陥の形成が抑制された (Fig.5)。この結果は、SFE の制御により Canter 系 HEA 同様、Co フリー HEA の耐照射性も向上させられることを示唆している。また、フランクグループの数密度及び平均サイズは、N 濃度の増加に伴いそれぞれ増加及び減少した。さらに、電子及びイオン照射した高 Mn ハイエントロピー合金では、照射誘起欠陥の数密度の減少と表面酸化物の形成が観られた。さらに、フランクグループの数密度及びサイズは、C 濃度上昇に伴いそれぞれ増加及び減少する傾向が観られた。以上の結果は、ハイエントロピー合金の構成元素混合比によって耐照射特性を向上させられることに加えて、材料中の炭素、窒素及び酸素濃度に注意を払う必要があることを示しており、今後の耐照射性に優れる原子炉構造材料の創製に資する重要な知見と考える。

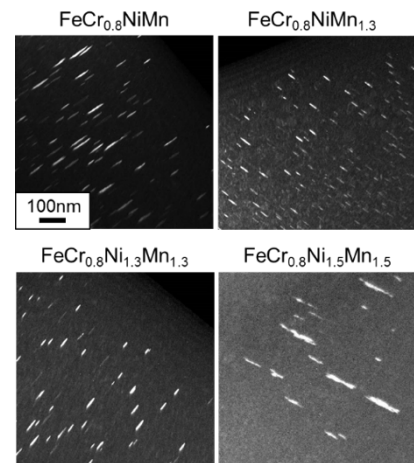


Fig.5  $\text{Cr}_{0.8}\text{FeNi}_x\text{Mn}_y$  合金中に形成したフランクグループ組織

### 3-2. BCC 型 HEA

本研究では、BCC 型 HEA の中で唯一延性を有する系である TiZrNbHfTa (Senkov 合金) と、Senkov 合金の Zr を V に置換した TiVNbHfTa の 2 種類の 5 元系 HEA を試作し、その材料特性を低放射化フェライト/マルテンサイト鋼 F82H のモデル合金と比較することで、BCC 型 HEA の原子炉用構造材料としての有用性について検討した。アーク溶解により作製した Senkov 合金及び TiVNbHfTa を供試材とし、共に 1160°C で 24 時間の均質化熱処理を行った後、空冷した。続いて、熱処理前後における各試料の表面組織を SEM 観察、XRD にて結晶構造解析を行なった。また、ビッカース硬度試験及び引張試験による機械的特性の調査を行い、得られた結果について、F82H の各特性と比較した。さらに、各試料のバルク材に対して 300°C で 7dpa 以上  $\text{Fe}^{3+}$  イオンを照射し、照射領域と非照射領域の硬度変化をナノインデンテーションにより調査し、照射領域付近について TEM による微細組織観察を行った。

#### 3-2-1. 機械的特性評価

SEM と XRD の結果から、熱処理後の HEA は BCC 型の結晶構造を有した単相であることが確認できた。ビッカース硬度試験および引張試験の結果、作製した HEA の硬度および引張強度はどれも F82H よりも高いことが確認された。一方、TiVNbHfTa の伸びは Senkov 合金と比較して小さく、破断面における脆性破面の割合も高い。ナノインデンテーション試験の結果、非照射領域の押し込み硬さは  $\text{TiVNbHfTa} > \text{Senkov 合金} > \text{F82H}$  の順となり、ビッカース硬度と同様の傾向が得られた一方、照射領域では  $\text{TiVNbHfTa} > \text{Senkov 合金}$  となった。各試料の照射前後における硬度変化を Fig.6 に示す。TiVNbHfTa の硬度変化は F82H とほぼ同等であり、Senkov 合金よりも小さい。

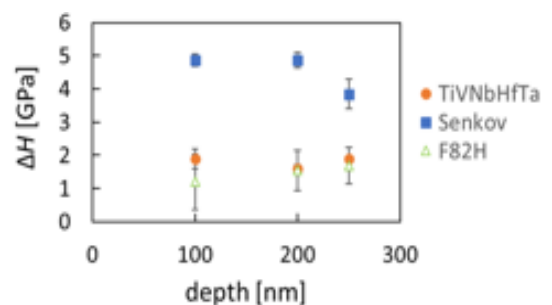


Fig.6 BCC 型 HEA 及び F82H の照射硬化

#### 3-2-2. 耐照射特性評価

$\text{Fe}^{3+}$  イオン照射の結果、各試料中に欠陥クラスターや転位ループが高密度に形成され、特に、Senkov 合金中の転位ループの面密度及び平均サイズ共に高かった。この結果は、本研究で作製した TiVNbHfTa 合金が Senkov 合金や F82H より高強度で、かつ F82H と同等の耐照射性を有することを示唆している。

\*Naoyuki Hashimoto<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Engineering, Hokkaido Univ.