

平成 30 年 5 月 31 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06484

研究課題名(和文) 耐照射ハイエントロピー合金の自己修復機能の解明

研究課題名(英文) Irradiation damage in refractory high entropy alloys focusing on the recovery of the lattice defect

研究代表者

永瀬 丈嗣 (Takeshi, Nagase)

大阪大学・超高压電子顕微鏡センター・准教授

研究者番号：50362661

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：ハイエントロピー合金の照射損傷について、とくに照射誘起アモルファス化の発現に注目して、超高压電子顕微鏡法を用いて調べた。その結果、 $\text{Al}_{0.5}\text{TiZrPdCuNi}$ ハイエントロピー合金は、高速電子照射下でその構造を安定に保つことができず、アモルファス化することが見いだされた。電子顕微鏡その場観察の結果から、ハイエントロピー合金のアモルファス化挙動は、これまで報告されてきた金属間化合物のアモルファス化と類似した傾向があることが見いだされた。

研究成果の概要(英文)：The phase stability of high entropy alloy (HEA) was investigated by High Voltage Electron Microscopy (HVEM) focusing on the occurrence of solid state amorphization (SSA). The occurrence of SSA was not detected under fast electron irradiation in equiatomic TiNbTaZr with BCC structure, equiatomic TiNbTaZrV with BCC structure and CoCrCuFeNi with FCC structure, and non-equiatomic $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ with BCC structure. In contrast, non-equiatomic $\text{Al}_{0.5}\text{TiZrPdCuNi}$ with BCC structure shows the SSA regardless of the initial microstructure (i.e., "coarse crystalline structure" or "nano-crystalline structure with grain boundaries as a sink for point defects"). This result suggests that the $\text{Al}_{0.5}\text{TiZrPdCuNi}$ HEA from other common alloys and the other HEAs. The SSA behavior in $\text{Al}_{0.5}\text{TiZrPdCuNi}$ HEA investigated by HVEM indicated that SSA behavior in $\text{Al}_{0.5}\text{TiZrPdCuNi}$ HEA was similar to that in intermetallic compounds reported to date.

研究分野：構造・機能材料

キーワード：ハイエントロピー合金 照射損傷 原子力材料 超高压電子顕微鏡法

1. 研究開始当初の背景

加工や照射によって金属結晶中に格子欠陥が導入されると、転位等の形態として格子中に蓄積し、脆化といった材料特性の著しい劣化をもたらす。高エネルギー粒子照射による格子欠陥蓄積と材料脆化は、原子炉の安全性・信頼性を左右する重要な因子であり、安全安心社会を実現するためには、この問題を克服することが不可欠である。既存の原子力材料がすでにほぼ開発されつくされている現在、新規に期待されているのが超多成分等原子組成比合金「ハイエントロピー合金」である。ハイエントロピー合金は単純な結晶構造を有する高濃度固溶体を形成し、多成分ゆえの特異な格子欠陥に起因した高い耐照射特性を示す可能性が示唆されている。しかしハイエントロピー合金の照射損傷および格子欠陥回復メカニズムは未解明のままであった。

2. 研究の目的

ハイエントロピー合金における照射欠陥回復メカニズムが明らかとなっていない大きな要因の一つとして、電子顕微鏡レベルのミクロ・ナノレベルでの詳細な解析が達成されていないことにある。そこで、本研究では、代表的なハイエントロピー合金である Al-Ti-Zr-Pd-Cu-Ni 系合金について、超高压電子顕微鏡法およびナノ分析電子顕微鏡法を駆使して、同合金における照射誘起固相アモルファス化発現の有無と、アモルファス化が発現する場合にはそのアモルファス化挙動について明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

BCC 構造の高濃度固溶体を形成する Al-Ti-Zr-Pd-Cu-Ni 系合金は、液体凝固速度により、アモルファス相から BCC 固溶体相へと構成相が変化する、ハイエントロピー金属ガラスとハイエントロピー合金の両者の特徴をもつ合金系であり、ハイエントロピー合金におけるアモルファス化発現の有無を実証するには最適な合金系である。Al_{0.5}TiZrPdCuNi 合金試料は、アーク溶解法に母合金を作製したのち、ロール回転数を適切に制御した単ロール法により作製した。試料の構成相は、XRD、TEM、



図1 H-3000の外観図と操作室

HRTEM、STEMにより同定した。BCC相への高速電子照射は、超高压電子顕微鏡 H-3000 (図1)を用い、加速電圧 2.0MV の条件で、室温以上の広い温度範囲にて実施した。

4. 研究成果

ロール回転数を適切に制御することで、主要構成相を BCC 相とし金属間化合物等の介在物を含まない Al_{0.5}TiZrPdCuNi 合金試料の作製を達成した。図2に、適切な冷却速度にて作製した Al_{0.5}TiZrPdCuNi 合金の XRD パターン [雑誌論文 1] を示す。主要な回折ピークは BCC 相として指数付けが可能であった。低角側に、矢印で示すマイナーピークが観察された。これは、電子回折図形の解析ともあわせ、BCC 相における B2 オーダリングに伴う回折に対応すると考えられた。

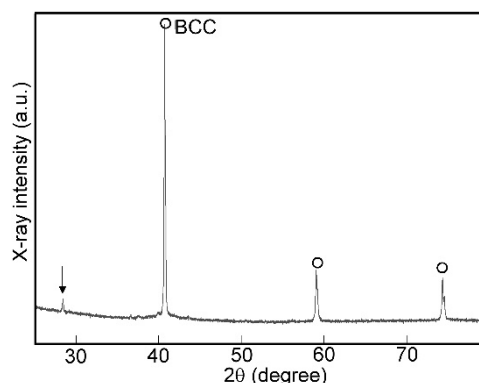


図2 Al_{0.5}TiZrPdCuNi 合金の XRD パターン [雑誌論文 1]。

図3に、加速電圧 2.0MV、室温における BCC 相の組織・構造変化のその場電顕観察結果を示す [雑誌論文 1]。図中の明視野像における円は、電子回折図形を取得した領域の大きさに対応する。照射開始 10 秒後、明視野像において照射中央部に白矢印で示すように無模様コントラスト領域が出現した。電子回折図形においては、白矢印で示すように、ハローリングが出現した。さらに照射を行うと、明視野像において無模様コントラスト領域が広がり、電子回折図形においては、結晶に起因する回折スポットが消滅し、ハローリングのみが観察された。この結果は、Al_{0.5}TiZrPdCuNi 合金の BCC 相は高速電子照射下でその構造を安

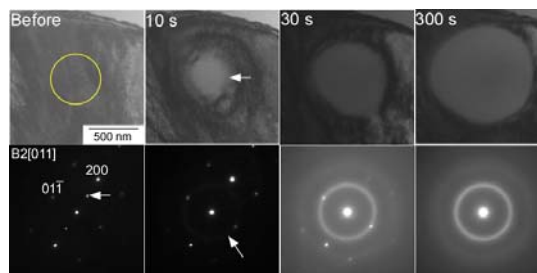


図3 Al_{0.5}TiZrPdCuNi 合金における BCC 相の高速電子照射下での構造変化の電子顕微鏡その場観察結果の一例 [雑誌論文 1]

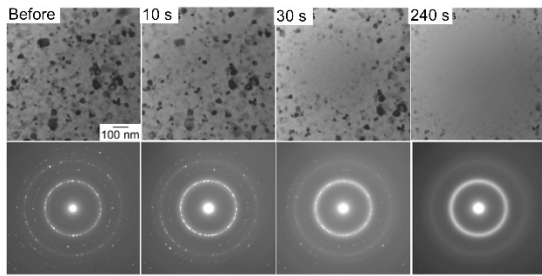


図 4 Al_{0.5}TiZrPdCuNi 合金におけるナノ結晶 BCC 相の高速電子照射下での構造変化の電子顕微鏡その場観察結果の一例 [雑誌論文 1]

定に保つことができず、アモルファス化することを示している。注目すべき点の一つとして、ブラックドットコントラストとよばれる照射損傷のコントラストを生じることなく、アモルファス化が発現していることがあげられる。この特徴は、高速電子照射による金属間化合物の固相アモルファス化現象と同様であると考えられる。

図 4 に、加速電圧 2.0MV、室温における BCC ナノ結晶相の組織・構造変化のその場電顕観察結果を示す [雑誌論文 1]。なお、ナノ結晶 BCC 組織は、アモルファス相の熱誘起結晶化によって得られた。明視野像では、照射開始 30 秒後に、照射領域中央部に無模様コントラスト領域が出現した。電子回折図形においては、ナノ結晶に起因するデバイリングの消滅と、ハローリングの出現およびハローリングの強度増加が観察された。これらの結果は、照射欠陥のシンクとして作用する結晶粒界が大量に存在するナノ結晶組織においても、BCC 相はその構造を安定に保つことはできず、アモルファス化することを示している。

Al_{0.5}TiZrPdCuNi 合金におけるアモルファス化現象についてさらに詳細に調べるために、照射誘起アモルファス化発現の温度依存性について調べた。その結果を図 5 に示す。アモルファス化の発現にはしきい温度 (T_{C-A}) が存在し、アモルファス化はしきい値温度以下で

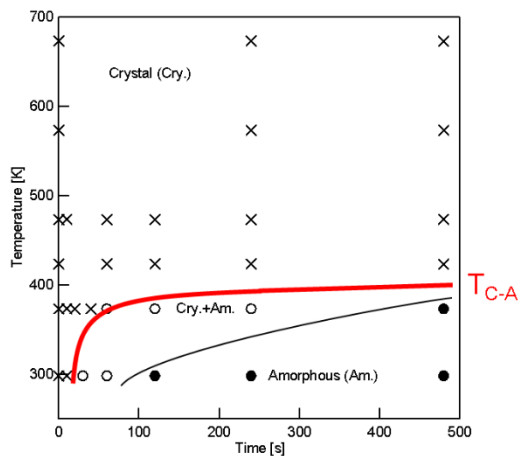


図 5 Al_{0.5}TiZrPdCuNi 合金における BCC 相の照射誘起アモルファス化現象の温度依存性 [雑誌論文 1]

のみ発現することが明らかとなった。この温度依存性に関する特徴は、これまで報告されてきた高速電子照射による金属間化合物のアモルファス化現象と同様であることが明らかとなった。アモルファス化しきい値温度 (T_{C-A}) についてさらに詳細に検討するため、アモルファス相の照射誘起結晶化現象と、照射誘起結晶化発現しきい値温度 (T_{A-C}) について調べた。図 6 に、加速電圧 2.0MV、673 K における Al_{0.5}TiZrPdCuNi 合金におけるアモルファス相の高速電子照射下での構造変化の電子顕微鏡その場観察結果の一例を示す [雑誌論文 1]。照射開始 1200s 後において、明視野像では照射中央部に微細な白黒コントラストが出現した。電子回折図形では、ハローリングに重複して、電子回折スポットの出現が認められた。さらに照射を行うと、ナノ結晶に起因する微細コントラストの領域が拡大するとともに、電子回折図形では電子回折スポットの数が増加した。この結果は、673 K においてアモルファス相は高速電子照射下で安定に存在することができず、結晶化することを示している。電子回折図形の解析の結果、電子照射誘起結晶化による形成した結晶相は、BCC 相であると解析された。

図 7 に、Al_{0.5}TiZrPdCuNi 合金におけるアモルファス相の照射誘起結晶化現象発現の温度依存性について調査した結果を示す。結晶化

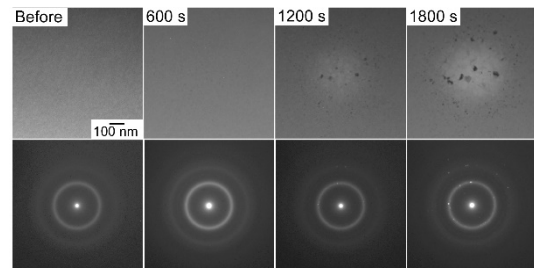


図 6 Al_{0.5}TiZrPdCuNi 合金におけるアモルファス相の高速電子照射下での構造変化の電子顕微鏡その場観察結果の一例 [雑誌論文 1]

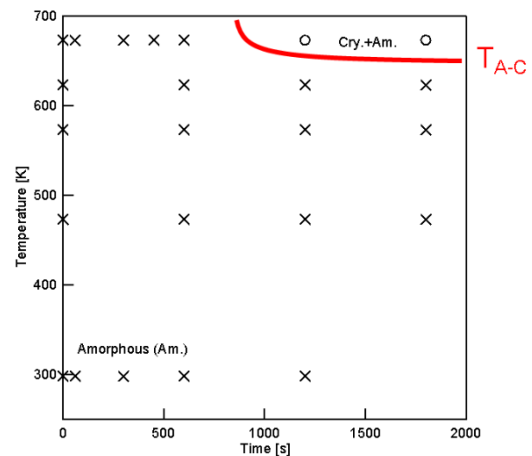


図 7 Al_{0.5}TiZrPdCuNi 合金におけるアモルファス相の照射誘起結晶化現象の温度依存性 [雑誌論文 1]

の発現には、しきい値温度 (T_{A-C}) が存在し、しきい値温度以上でのみ結晶化が発現することが明らかとなった。注目すべき点は、アモルファス化のしきい値温度 (T_{C-A}) が、結晶化のしきい値

温度 (T_{A-C}) よりも低いことである。金属間化合物における固相アモルファス化現象に関しては、結晶-アモルファス相-結晶相転移が発現する特異な合金系でなければ、一般的に (T_{C-A}) < (T_{A-C}) であることが分かっている。Al_{0.5}TiZrPdCuNi ハイエントロピー合金の固相アモルファス化に関しても、そのしきい値温度は、(T_{C-A}) < (T_{A-C}) であることが明らかとなった。

以上の結果より、Al_{0.5}TiZrPdCuNi ハイエントロピー合金の特徴は、以下であるとまとめられた。すなわち、

- (1) 照射誘起アモルファス化の進行に際して、明視野像においてブラックドットコントラストの出現が観察されない。
- (2) しきい値温度 (T_{C-A}) が存在する。しきい値温度以下でアモルファス化が発現する。
- (3) アモルファス化のしきい値温度 (T_{C-A}) は、結晶化のしきい値温度 (T_{A-C}) よりも低い。

である。これらの特徴は、Al_{0.5}TiZrPdCuNi ハイエントロピー合金の固相アモルファス化現象が、これまで数多くの報告がある金属間化合物の固相アモルファス化現象と類似の特徴を示すことを示している。

図 8 に、Al_{0.5}TiZrPdCuNi 合金に加え、さまざまなハイエントロピー合金におけるアモルファス化発現の有無を、(a) Ω - δ map および (b) ΔH_{mix} - δ map で整理した結果を示す。こ

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n 4\Delta H_{ij} x_i x_j$$

ここで、 ΔH_{ij} は、i-j 二成分系液体における等原子組成比合金の混合のエンタルピー、 X_i と X_j は、成分 i と j のモル分率である。

Ω は、下記で与えられる。

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|}$$

ここで T_m は、構成元素の融点の組成平均、 ΔS_{mix} は、理想溶体を考えた際の混合のエントロピーである。

δ は下記で定義される。

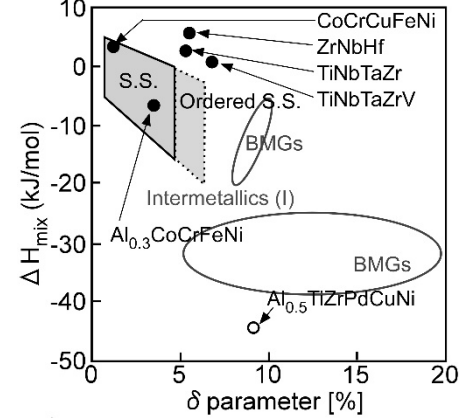
$$\delta = 100 \times \sqrt{\sum_{i=1}^n x_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)}$$

ここでは \bar{r} は構成元素の原子半径の組成平均

に対応する。

図 8 において、S.S. は固溶体、BMGs はアモルファス相、I は金属間化合物が比較的形

(a) δ - ΔH_{mix} map



(b) δ - Ω map

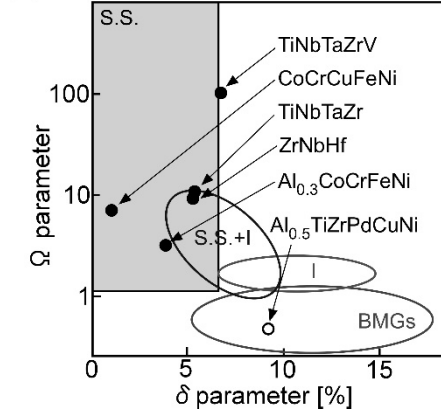


図 8 ハイエントロピー合金のアモルファス化発現傾向。○はアモルファス化の発現、●はアモルファス化が発現しないことを示している。[雑誌論文 1]

はアモルファス化の発現、●はアモルファス化が発現しないことを示している。FCC 相からなる CoCrCuFeNi 合金、BCC 相からなる ZrNbHf 合金、TiNbTaZr 合金、TiNbTaZrV 合金、Al_{0.3}CoCrFeNi 合金、および Al_{0.5}TiZrPdCuNi 合金のうち、Al_{0.5}TiZrPdCuNi 合金のみがアモルファス化を発現した。Al_{0.5}TiZrPdCuNi 合金は、他の合金と比べ δ 値が高く、これは原子半径比が他の合金系と比べて大きい。Al_{0.5}TiZrPdCuNi 合金におけるアモルファス化の発現は、この δ 値が大きいことと関連があるが示唆された。

本研究により得られた知見は、以下にまとめられる。

- (1) Al_{0.5}TiZrPdCuNi ハイエントロピー合金は、凝固時の冷却速度によって構成相の制御が可能である。冷却速度を適切に制御することで主要構成相を BCC 相とする試料が得られる。
- (2) Al_{0.5}TiZrPdCuNi ハイエントロピー合金において、固相アモルファス化が発現することが世界に先駆けて実験的に実証された。

- (3) Al_{0.5}TiZrPdCuNi ハイエントロピー合金のアモルファス化現象の特徴は、これまで多くの金属間化合物において報告されてきたアモルファス化現象と同様の傾向を示した。
- (4) ハイエントロピー合金におけるアモルファス化の発現が、 δ 値によって整理可能である可能性が示唆された。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

[1] T. Nagase, A. Takeuchi, K. Amiya, T. Egami, Materials Chemistry and Physics, 210, 291-300 (2018)., "Solid State Amorphization of Metastable Al_{0.5}TiZrPdCuNi High Entropy Alloy Investigated by High Voltage Electron Microscopy"

[学会発表] (計 6 件)

[1] T. Nagase, A. Takeuchi, K. Amiya, T. Egami, The 2018 Spring Meeting of The Japan Institute of metals and Materials, Tokyo, Japan, March 19-21 (2018), "Irradiation induced structural change in High Entropy Alloys"

[2] T. Nagase, The 3rd East-Asia Microcopy Conference (EAMC3), Nov. 07-10, (2017), Busan, South Korea, "Solid state amorphization behavior in Al_{0.5}TiZrPdCuNi High Entropy alloy"

[3] T. Nagase, A. Takeuchi, K. Amiya, T. Egami, The first International Conference on High-Entropy Materials, National Tsing Hua University, Taiwan, November 6-9, (2016), "Irradiation induced solid state amorphization in High Entropy Alloys (HEAs) investigated by High Voltage Electron Microscopy (HVEM)"

[4] T. Nagase, A. Takeuchi, K. Amiya, The 4th workshop on TEM with In-Situ irradiation (WOTWISI-4), Orsay & Gif sur Yvette, France, March 16-18 (2016)., "In situ TEM observation of fast electron irradiation induced structural change in Al_{0.5}TiZrPdCuNi High Entropy Alloy (HEA) and High Entropy Glass (HEG)"

[5] T. Nagase, P. D. Rack, T. Egami, The 14th International Union of Materials Research Societies-International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM 2015), Jeju, Korea (2015). October 25-29. (2015)., "High-Voltage Electron Microscopy of Irradiation Damage in High-Entropy CoCrCuFeNi Alloys"

[6] 永瀬丈嗣、竹内章、網谷健児, 日本金属学会 2015 年秋期講演(第 157 回)大会, 2015 年 09 月 16-18 日, 福岡, "Al_{0.5}TiZrPdCuNi ハイエントロピーガラス・ハイエントロピー合金の照射効果"

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://t-nagase.sakura.ne.jp/index.php>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

永瀬丈嗣 (NAGASE TAKESHI)

大阪大学・超高压電子顕微鏡センター・准教授

研究者番号 : 50362661

(2) 研究分担者

西竜治 (NISHI RYUJI)

大阪大学・超高压電子顕微鏡センター・准教授

研究者番号 : 40243183

(3) 連携研究者

(4) 研究協力者