

令和 5 年 5 月 19 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05125

研究課題名(和文) 積層欠陥エネルギー制御による新規FCC構造材料の探求

研究課題名(英文) Research of new FCC structure materials by the stacking fault energy control

研究代表者

橋本 直幸 (Hashimoto, Naoyuki)

北海道大学・工学研究院・教授

研究者番号：50443974

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：照射下におけるFCC型構造材料中には、フランク型転位ループや積層欠陥四面体(SFT)といった積層欠陥型の照射欠陥が形成することで、材料の照射硬化や照射脆化を引き起こす。本研究では、MnおよびNiの濃度を変えたFeCrNiMn系FCC型HEAのSFEを実験的に算出した後、電子線照射実験によって耐照射性評価を試みた。各FeCrNiMn系HEAのSFEを実験的に求めた結果、SFEはNiおよびMn濃度の増加に伴って増大することが明らかになった。また、400 におけるFeCrNiMn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。

研究成果の学術的意義や社会的意義

既存軽水炉構造材料の開発研究は、高信頼性と高安全性を有するオーステナイトステンレス鋼や低合金鋼などの鉄鋼材料を中心に行われてきたが、近年になって、特異な材料特性を有するハイエントロピー合金を原子炉構造材料へ応用するための基礎研究が活発化してきた。照射下におけるFCC型構造材料中には、フランク型転位ループや積層欠陥四面体といった積層欠陥型の照射欠陥が形成することで、材料の照射硬化や照射脆化を引き起こす。本研究では、MnおよびNiの濃度を変えることで積層欠陥エネルギーを制御し、耐照射特性を向上させることに成功した。これにより、次世代の新規炉構造材料開発の道筋の一つを提案することができた。

研究成果の概要(英文)：In recent years, high entropy alloys (HEAs) have attracted attention as a high radiation resistance material at high temperatures. In this study, we investigated the effects of Mn and Ni composition on the change of mechanical property and microstructure development in FeCrNiMn-based alloys under irradiation. The results of the present study indicate that the stacking fault energy of FeCrNiMn-based alloys seemed to be increased with increasing Mn and Ni concentration. Furthermore, the ion-irradiation to the alloys resulted in the formation of plane defects such as stacking fault tetrahedra and frank loops. The number density and the average size of these defects appeared to have a strong relationship with stacking fault energy of each alloy. From these results, it is suggested that FeCrNiMn-based alloys could be improved to a higher irradiation resistance alloy with an appropriate stacking fault energy by controlling Mn and Ni concentration.

研究分野：原子力材料、構造材料

キーワード：照射損傷 微細組織 低放射化 構造材料

### 1. 研究開始当初の背景

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材料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。現行の軽水炉に使用されている 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おり、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いる。

### 2. 研究の目的

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）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 の創製を目指す。本研究では、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、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を適用し、FCC 型 HEA の SFE を制御することで耐照射特性向上を図った。

### 3. 研究の方法

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。

### 4. 研究成果

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り向上させられることを示唆している。

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。

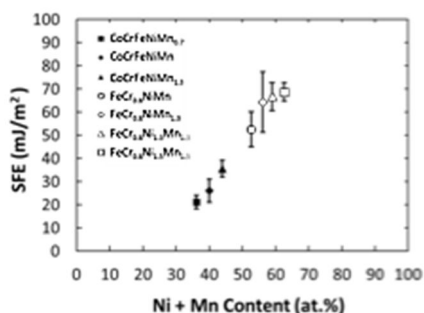


Fig.1 積層欠陥エネルギーの Ni, Mn 濃度依存性

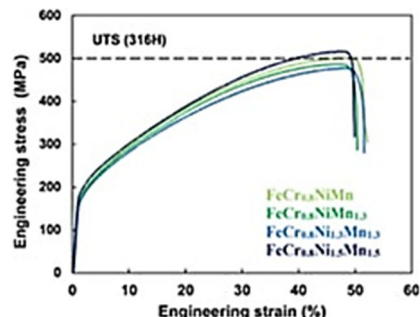


Fig.2 各種  $\text{Cr}_{0.8}\text{FeNi}_x\text{Mn}_y$  合金の引張特性

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動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。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。

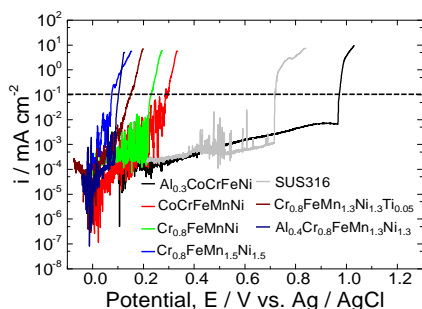


Fig.3  $\text{Cr}_{0.8}\text{FeNi}_x\text{Mn}_y$  及び Cantor 系合金のアノード分極特性

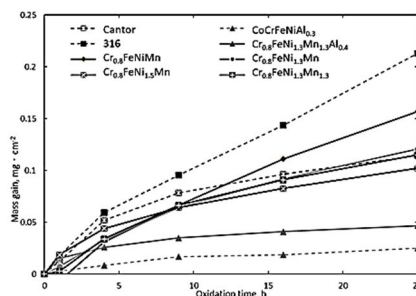


Fig.4  $\text{Cr}_{0.8}\text{FeNi}_x\text{Mn}_y$  合金の高温水蒸気酸化特性

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 Cantor 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た原子炉構造材料の創製に資する重要な知見と考える。

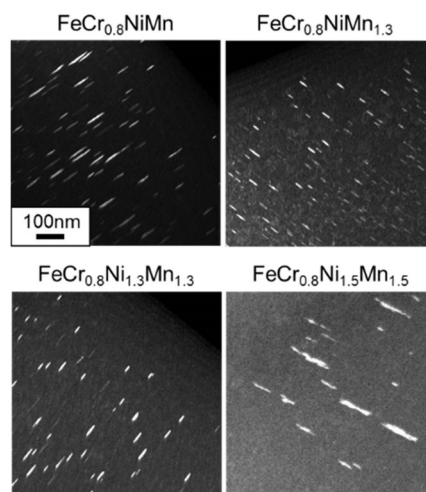


Fig.5  $\text{Cr}_{0.8}\text{FeNi}_x\text{Mn}_y$  合金中に形成したフランクループ組織

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 N. Hashimoto, T. Fukushi, E. Wada, W-Y. Chen	4. 巻 545
2. 論文標題 Effect of stacking fault energy on damage microstructure in ion-irradiated CoCrFeNiMn x concentrated solid solution alloys	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Nuclear Materials	6. 最初と最後の頁 152642
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jnucmat.2020.152642	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Naoyuki Hashimoto, Yuta Ono	4. 巻 133
2. 論文標題 Mobility of point defects in CoCrFeNi-base high entropy alloys	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Intermetallics	6. 最初と最後の頁 107182
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.intermet.2021.107182	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 和田慧良、橋本直幸、磯部繁人、岡 弘
2. 発表標題 ハイエントロピー合金の積層欠陥エネルギーおよび耐照射性評価
3. 学会等名 2021年度日本金属学会・日本鉄鋼協会両北海道支部合同冬季講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 和田 慧良, 橋本 直幸, 岡 弘, 磯部 繁人
2. 発表標題 ハイエントロピー合金の積層欠陥エネルギーおよび耐照射性評価
3. 学会等名 日本顕微鏡学会北海道支部学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 N. Hashimoto, E. Wada, H. Oka, W-Y. Chen
2. 発表標題 Effect of stacking fault energy on irradiation damage in reduced activation high entropy alloys
3. 学会等名 The 20th International conference on Fusion reactor materials (ICFRM-20) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 N. Hashimoto
2. 発表標題 Effect of stacking fault energy on irradiation damage in Co-free high entropy alloys
3. 学会等名 OECD Nuclear Energy Agency, High entropy alloys for nuclear applications Workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 和田 慧良、橋本 直幸、磯部 繁人、岡 弘
2. 発表標題 FeCr0.8Ni <sub>x</sub> Mnyハイエントロピー合金の積層欠陥エネルギー及び耐照射性評価
3. 学会等名 日本金属学会2021年秋期(第169回)講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 橋本 直幸、上田 幹人、林 重成、岡 弘、磯部 繁人、山下 真一郎、板倉 充洋、都留 智仁
2. 発表標題 金属積層造形による新規低放射化ハイエントロピー合金の作製
3. 学会等名 日本原子力学会・2021年秋の大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 橋本 直幸、岡 弘、和田 慧良、福本 圭祐
2. 発表標題 原子炉用低放射化ハイエントロピー合金の開発研究
3. 学会等名 日本金属学会2022年春季(第170回)講演大会(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 和田慧良, 橋本直幸, 磯部繁人, 岡弘
2. 発表標題 FCC型ハイエントロピー合金の積層欠陥エネルギーに及ぼすMn, Niの影響
3. 学会等名 日本金属学会2020年秋期大会(第167回)講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. Fukushi, E. Wada, N. Hashimoto,
2. 発表標題 Research and development of FeCrNiMn- based HEAs for nuclear reactor
3. 学会等名 2020 Virtual MRS Fall Meeting, Symposium F. SF06 High Entropy and Compositionally Complex Alloys (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 E. Wada, T. Fukushi, N. Hashimoto
2. 発表標題 Solute concentration effect on Stacking fault Energy in CoFeCrNiMn HEAs
3. 学会等名 020 Virtual MRS Fall Meeting, Symposium F. SF06 High Entropy and Compositionally Complex Alloys (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 福土達也, 橋本直幸, 磯部繁人, 岡弘
2. 発表標題 低放射化Coフリーハイエントロピー合金の開発
3. 学会等名 日本金属学会・鉄鋼協会北海道支部合同2021年冬季講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 N. Hashimoto, W-Y. Chen, J-W. Yeh
2. 発表標題 In-situ observation of irradiation damage in FeCrNiCoMnx HEAs.
3. 学会等名 The 2020 ANS Virtual Winter Meeting. Technology of Fusion Energy (TOFE) conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関