令和 3 年度

文部科学省 国家課題対応型研究開発推進事業

原子力システム研究開発事業

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

成果報告書

令和 4 年 3 月

国立大学法人　北海道大学

本報告書は、文部科学省の原子力システム研究開発事業による委託業務として、国立大学法人北海道大学が実施した令和 2 年度－令和 3 年度「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」の成果を取りまとめたものです。

目次

概略 ····· viii

1. はじめに ····· 1-1

2. 業務計画
2.1 全体計画 ····· 2.1-1
2.2 各年度の成果の目標及び業務の実施方法 ····· 2.2-1

3. 業務の実施内容及び成果
3.1 低放射化ハイエントロピー合金の作製と組成の最適化 ····· 3.1-1
3.1.1 溶解法による低放射化ハイエントロピー合金の作製 【R2-R3】 ····· 3.1-1
3.1.2 低放射化ハイエントロピー合金の金属積層造形 【R2-R3】 ····· 3.1-2
3.2 低放射化ハイエントロピー合金の特性評価 ····· 3.2-1
3.2.1 微細組織及び機械的特性評価 【R2-R3】 ····· 3.2-1
3.2.2 高温水蒸気腐食特性評価 【R2-R3】 ····· 3.2-35
3.2.3 水溶液腐食特性評価 【R2-R3】 ····· 3.2-49
3.2.4 照射特性評価 （再委託先：原子力機構） 【R2-R3】 ····· 3.2-60
3.3 低放射化ハイエントロピー合金における微細組織の計算科学的評価
（再委託先：原子力機構） 【R2-R3】 ····· 3.3-1
3.3.1 原子モデル作成と積層欠陥エネルギーの評価 【R2-R3】 ····· 3.3-1
3.4 研究推進 【R2-R3】 ····· 3.4-1

4. 結言 ····· 4.1

表一覧

表 3.1.1-1　ハイエントロピー合金の化学組成（at%）・・・

図一覧

図 3.1.1-1　各粉末の粒度分布 ····· 3.1-3
図 3.1.1-2　積層造形材の積層厚み、レーザーピッチとレーザー走査方向のイメージ ····· 3.1-4
図 3.2.1.1-1　900 ℃及び 1000 ℃、100 時間のひずみ除去熱処理を行った $Cr_{0.8}FeNiMn$ の EDS 元素マップ ····· 3.2-1
図 3.2.1.1-2　(a)$Cr_{0.8}FeNiMn$、(b)$Cr_{0.8}FeNiMn_{1.3}$、(c)$Cr_{0.8}FeNi_{1.3}Mn_{1.3}$、(d)$Cr_{0.8}FeNi_{1.5}Mn_{1.5}$ の SEM-BSE（反射電子）像 ····· 3.2-2
図 3.2.1.1-3　低放射化 HEA 合金の X 線回折強度プロファイル ····· 3.2-2
図 3.2.1.1-4　EBSD による各合金の結晶方位マップ ····· 3.2-3
図 3.2.1.2-1　微小引張試験片 ····· 3.2-4
図 3.2.1.2-2　$Cr_{0.8}FeNi_xMn_y$ 合金の室温における応力-ひずみ曲線 ····· 3.2-4
図 3.2.1.3-1　拡張転位の暗視野像 ····· 3.2-7
図 3.2.1.3-2　Ni＋Mn 量と積層欠陥エネルギーの関係 ····· 3.2-7
図 3.2.1.3-3　FCC 相及び HCP 相の自由エネルギーと Ni＋Mn 量の関係 ····· 3.2-8
図 3.2.1.4-1　400 ℃にて電子線照射した(a)、(e)$FeCr_{0.8}NiMn$、(b)、(f)$FeCr_{0.8}NiMn_{1.3}$、(c)、(g)$FeCr_{0.8}Ni_{1.3}Mn_{1.3}$、(d)、(h)$FeCr_{0.8}Ni_{1.5}Mn_{1.5}$ の 0.2 dpa における損傷組織 ····· 3.2-10
図 3.2.1.4-2　400 ℃での電子線照射で形成したフランク型転位ループの(a)平均サイズ、及び(b)数密度 ····· 3.2-11
図 3.2.1.4-3　フランク型転位ループの(a)平均サイズ、及び(b)数密度と積層欠陥エネルギーとの関係 ····· 3.2-11
図 3.2.1.4-4　フランク型転位ループの数密度 N と平均サイズ d の積 Nd と積層欠陥エネルギーとの関係 ····· 3.2-11
図 3.2.1.5-1　陽電子消滅同時計数ドップラー広がり測定による純鉄に対する運動量分布比率曲線 ····· 3.2-14
図 3.2.1.6-1　316L 造形体の外観 ····· 3.2-17
図 3.2.1.6-2　316L 造形体の表面観察結果 ····· 3.2-17
図 3.2.1.6-3　316L 造形体の金相観察結果 ····· 3.2-18
図 3.2.1.6-4　SLM316L の表面 SEM 像：造形まま材の(a)x-y 面、(b)z 面、溶体化処理後の(c)x-y 面、(d)z 面 ····· 3.2-19
図 3.2.1.6-5　SLM316L の EBSD 像：造形まま材の(a)x-y 面、(b)z 面、溶体化処理後の(c)x-y 面、(d)z 面、及び(e)316L 溶解材 ····· 3.2-20
図 3.2.1.6-6　(a)SLM316L 造形まま材及び(b)溶体化処理後の小傾角粒界（方位差 2° ～15° の粒界を赤線で示す） ····· 3.2-21
図 3.2.1.6-7　EBM316L の EBSD 像：造形まま材の(a)x-y 面、(b)z 面、(c)溶体化処理後の x-y 面 ····· 3.2-21
図 3.2.1.6-8　SLM 316L 造形まま材の転位組織：(a)x-y 面、(b)z 面 ····· 3.2-22
図 3.2.1.6-9　SLM 316L 造形まま材 z 面の(a)転位セル組織、(b)アンダーフォーカス

(c)ジャストフォーカス、(d)オーバーフォーカス ····· 3.2-23
図 3.2.1.6-10 SLM 316L 溶体化処理材の微細組織：(a)x-y 面、(b)z 面 ····· 3.2-24
図 3.2.1.6-11 EBM316L 造形まま材の明視野像 ····· 3.2-24
図 3.2.1.6-12 引張試験片の採取方向 ····· 3.2-25
図 3.2.1.6-13 316L 造形体及び溶解材の応力-ひずみ曲線 ····· 3.2-25
図 3.2.1.6-14 各試料の引張特性 ····· 3.2-26
図 3.2.1.7-1 HEA 造形体の外観 ····· 3.2-28
図 3.2.1.7-2 SLM-$Cr_{0.8}FeMn_{1.3}Ni_{1.3}$ の x-y 面の EBSD 像：(a)造形まま材、
(b)溶体化処理材 ····· 3.2-30
図 3.2.1.7-3 SLM $Cr_{0.8}FeMn_{1.3}Ni_{1.3}$ の造形まま材における転位セル組織 ····· 3.2-30
図 3.2.1.7-4 EBM $Cr_{0.8}FeMn_{1.3}Ni_{1.3}$ の造形まま材における微細組織 ····· 3.2-31
図 3.2.1.7-5 SLM-HEA の応力-ひずみ曲線 ····· 3.2-31
図 3.2.1.7-6 SLM-HEA 及び EBM-HEA の応力-ひずみ曲線 ····· 3.2-32
図 3.2.1.7-7 有効結晶粒径の模式図 ····· 3.2-33
図 3.2.1.7-8 各試料における有効結晶粒径 ····· 3.2-33
図 3.2.1.7-9 積層造形材における Hall-Petch の関係 ····· 3.2-34
図 3.2.2-1 高温水蒸気腐食実験装置概略図 ····· 3.2-35
図 3.2.2-2 (a)Cantor 合金、(b)$Al_{0.3}$CoCrFeNi の XRD ピーク
（特性 X 線の波長：1.5418 Å） ····· 3.2-36
図 3.2.2-3 (a)Cantor 合金、(b)$Al_{0.3}$CoCrFeNi、(c)316SS 試料表面の SEM 画像 ···· 3.2-36
図 3.2.2-4 600 ℃及び 700 ℃で高温水蒸気腐食実験を行った際の各合金の
質量変化 ····· 3.2-37
図 3.2.2-5 600 ℃、700 ℃で高温水蒸気腐食実験を行った試料表面の SEM 像 ···· 3.2-38
図 3.2.2-6 700 ℃、25 時間高温水蒸気腐食実験実施後の(a)Cantor 合金、
(b)$Al_{0.3}$CoCrFeNi、(c)316SS 試料断面の SEM 像 ····· 3.2-40
図 3.2.2-7 700 ℃、25 時間腐食後 Cantor 合金の濃度プロファイル ····· 3.2-40
図 3.2.2-8 700 ℃、25 時間腐食後 $Al_{0.3}$CoCrFeNi の濃度プロファイル ····· 3.2-41
図 3.2.2-9 700 ℃、25 時間腐食後 316SS の濃度プロファイル ····· 3.2-41
図 3.2.2-10 エリンガム図 [20] ····· 3.2-43
図 3.2.2-11 600 ℃で高温水蒸気腐食実験を行った際の Co フリーHEA の質量変化 ·· 3.2-44
図 3.2.2-12 600 ℃で高温水蒸気腐食実験した Co フリーHEA における質量変化の
Mn 及び Ni 濃度依存性 ····· 3.2-45
図 3.2.2-13 600 ℃で高温水蒸気腐食実験を行った Co フリーHEA 表面の SEM 像 ···· 3.2-45
図 3.2.2-14 600 ℃で 25 時間高温水蒸気腐食試験した $Cr_{0.8}$FeNiMn の断面組織 ····· 3.2-46
図 3.2.2-15 600 ℃で 25 時間高温水蒸気腐食試験した $Cr_{0.8}FeNi_{1.5}$Mn の断面組織 ··· 3.2-47
図 3.2.2-16 600 ℃で 25 時間高温水蒸気腐食試験した $Cr_{0.8}FeNi_{1.5}Mn_{1.5}$ の断面組織 · 3.2-47
図 3.2.2-17 600 ℃で 25 時間高温水蒸気腐食試験した $Cr_{0.8}FeNi_{1.3}Mn_{1.3}Al_{0.4}$ の
断面組織 ····· 3.2-48
図 3.2.3-1 水溶液腐食実験装置概略図 ····· 3.2-49

図 3.2.3-2　各合金の XRD 測定 ····· 3.2-50
図 3.2.3-3　$Al_{0.3}CoCrFeNi$ （x = 0～1）合金の状態図····· 3.2-50
図 3.2.3-4　1 μmバフ研磨後の表面組織 ····· 3.2-51
図 3.2.3-5　$Al_{0.3}CoCrFeNi$ 表面の SEM 像（上）、EDS マッピング結果（中）、
定量マップ（下） ····· 3.2-52
図 3.2.3-6　室温における 3.5 wt% NaCl 水溶液中での各合金のアノード分極曲線·· 3.2-53
図 3.2.3-7　アノード分極測定中に発生した $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$ 表面の変色 ···· 3.2-53
図 3.2.3-8　アノード分極測定実施後試料表面の SEM 像 ····· 3.2-54
図 3.2.3-9　アノード分極測定実施後試料表面の EDS マッピング（左）と
定量マップ（右） ····· 3.2-55
図 3.2.3-10　アノード分極測定実施後試料表面の深さ分布 ····· 3.2-57
図 3.2.3-11　アノード分極測定実施後試料表面の XPS 分析結果 ····· 3.2-59
図 3.2.4-1　金属積層造形法で成型した試験体からイオン照射試験用試験片を
準備するまでの流れ・加工フロー図 ····· 3.2-60
図 3.2.4-2　8 MeV で Au イオンを照射した時の HEA 内部に形成する照射欠陥
（青シンボル：左 Y 軸）と Au 粒子の分布（赤シンボル：右 Y 軸） ··· 3.2-62
図 3.2.4-3　電解研磨法により薄片化した場合に得られる HEA の微細組織の一例 ·· 3.2-62
図 3.2.4-4　FIB 加工で薄片化した場合に得られる HEA の微細組織の一例····· 3.2-63
図 3.2.4-5　Au^{4+}イオンを 500 ℃で 6.1 dpa 照射した時の低放射化
HEA_アーク溶解-SA 材の照射後表面組織（SEM 像） ····· 3.2-63
図 3.2.4-6　Au^{4+}イオンを 500 ℃で 6.1 dpa 照射した時の低放射化
HEA_アーク溶解-SA 材の断面微細組織（TEM 像） ····· 3.2-64
図 3.2.4-7　Au^{4+}イオンを 61 dpa 照射した時の低放射化 HEA_アーク溶解-SA 材の
照射後表面組織（SEM 像） ····· 3.2-64
図 3.2.4-8　Au^{4+}イオンを 61 dpa 照射した時の低放射化 HEA_アーク溶解-SA 材の
照射後表面組織（TEM 像） ····· 3.2-65
図 3.2.4-9　Au^{4+}イオン照射で低放射化 HEA_アーク溶解-SA 材中に形成した
析出物の TEM 像 ····· 3.2-65
図 3.2.4-10　Au^{4+}イオンを 500 ℃で 61 dpa まで照射した時に低放射化 HEA_アーク
溶解材中に形成した析出物の EDS スペクトラム ····· 3.2-66
図 3.2.4-11　Au^{4+}イオンを 500 ℃で 6.1 dpa まで照射した低放射化 HEA_SLM-SA 材の
損傷組織 ····· 3.2-66
図 3.2.4-12　Au^{4+}イオンを 70 dpa 超まで照射した時の低放射化 HEA_アーク溶解材の
断面組織（TEM 像） ····· 3.2-67
図 3.2.4-13　70 dpa 超まで照射した時の低放射化 HEA_アーク溶解材の断面組織で
見られた黒点状組織 ····· 3.2-67
図 3.2.4-14　Au^{4+}イオンを 300 dpa 超まで照射した低放射化 HEA_アーク溶解-SA 材の
断面組織（TEM 像） ····· 3.2-68
図 3.2.4-15　300 dpa 超まで照射した低放射化 HEA_アーク溶解-SA 材の表面近傍で

見られた塊状析出物の元素マッピング ····· 3.2-69
図 3.2.4-16 61 dpa まで照射した低放射化 HEA_SLM-SA 材の断面微細組織（TEM 像） 3.2-70
図 3.2.4-17 61 dpa まで照射した低放射化 HEA_SLM-SA 材で観察されたファセット組織（非照射領域） ····· 3.2-70
図 3.2.4-18 61 dpa まで Au^{4+}イオン照射した低放射化 HEA_SLM 材で観察されたファセット組織（照射領域） ····· 3.2-71
図 3.2.4-19 Au^{4+}イオンを 300 dpa 超まで照射した時の低放射化 HEA_SLM 材の照射後断面組織（TEM 像） ····· 3.2-71
図 3.2.4-20 Au^{4+}イオンを 700 dpa 超まで照射した時の低放射化 HEA_SLM-SA 材の照射後断面組織（TEM 像） ····· 3.2-72
図 3.2.4-21 Au^{4+}イオンを 61 dpa まで照射した 316L_アーク溶解材-SA の照射後断面組織（TEM 像） ····· 3.2-72
図 3.2.4-22 Au^{4+}イオンを 61 dpa まで照射した 316L_アーク溶解-SA 材で観察された積層欠陥組織（TEM 像） ····· 3.2-73
図 3.2.4-23 Au^{4+}イオンを 300 dpa 超まで照射した 316L_アーク溶解-SA 材の照射後断面組織（TEM 像） ····· 3.2-73
図 3.2.4-24 図 3.4.2-23 の断面微細組織(a)をもとに画像解析した時に得られたヒストグラムと面密度、(b)領域①のヒストグラム及び面密度、(c)領域②のヒストグラム及び面密度 ····· 3.2-74
図 3.2.4-25 300 dpa 超までイオン照射した時の低放射化 HEA_アーク溶解-SA 材、及び低放射化 HEA_SLM-SA 材の、(a)、(b)表面近傍における低倍断面組織、(c)、(d)表面近傍断面組織の拡大像、(e)、(f)ヒストグラム、面密度、平均径 ····· 3.2-75
図 3.2.4-26 Au^{4+}イオンを 300 dpa 超まで照射した 316L_EBM-SA 材の照射後断面組織（TEM 像） ····· 3.2-76
図 3.2.4-27 Au^{4+}イオンを 300 dpa 超まで照射した 316L_SLM 材の照射後断面組織（TEM 像） ····· 3.2-77
図 3.3-1 SQS を用いて作成された等原子分率の 5 元系 FCC 合金の原子モデル ··· 3.3-2
図 3.3-2 積層欠陥エネルギー評価のための原子モデル ····· 3.3-2
図 3.3-3 5 つの SQS モデルの緩和構造に対する MSAD 値 ····· 3.3-4
図 3.3-4 スピン配置 ····· 3.3-5
図 3.3-5 ランダムスピン状態の FCC 鉄における空孔生成エネルギー ····· 3.3-6
図 3.3-6 空孔導入前後の各原子の磁気モーメントの値 ····· 3.3-6
図 3.3-7 (a)FCC 純鉄の積層欠陥周辺で現れる典型的なスピン配置 (b)積層欠陥周辺の HCP 構造で現れる反強磁性秩序の模式図 ····· 3.3-8
図 3.3-8 FCC-HEA の磁気モーメントの分布：(a)CoCrFeNiMn、(b)CrFeNiMn ····· 3.3-9
図 3.3-9 非磁性及び磁性を考慮した計算によって得られた CoCrFeNiMn の積層欠陥エネルギー ····· 3.3-10
図 3.3-10 FCC-HEA の積層欠陥エネルギー：(a)CoCrFeNiMn、(b)CrFeNiMn ····· 3.3-10

略語一覧

AES	: Auger Electron Spectroscopy	(オージェ電子分光)
AM	: Additive Manufacturing	(付加製造)
BCC	: Body Centered Cubic	(体心立方)
CSA	: Concentrated Solid Solution Alloy	(高濃度固溶体合金)
EBM	: Electron Beam Melting	(電子ビーム溶融)
EBSD	: Electro Back Scattered Diffraction	(電子線後方散乱回折)
EDS	: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy	(エネルギー分散型 X 線分光)
EPMA	: Electron Probe Micro Analyzer	(電子線プローブマイクロアナライザー)
FCC	: Face Centered Cubic	(面心立方)
FIB	: Focused Ion Beam	(集束イオンビーム)
FL	: Frank Loop	(フランク型転位ループ)
HCP	: Hexagonal Close-Packed	(六方最密)
HEA	: High Entropy Alloy	(ハイエントロピー合金)
HVEM	: High-Voltage Electron Microscope	(高電圧電子顕微鏡)
MSAD	: Mean Square Atomic Displacement	(2 乗平均原子変位)
NEI	: Nuclear Energy Institute	(米国原子力エネルギー協会)
SEBM	: Selective Electron Beam Manufacturing	(電子ビーム積層造形)
SEM	: Scanning Electron Microscope	(走査電子顕微鏡)
SFE	: Stacking Fault Energy	(積層欠陥エネルギー)
SFT	: Stacking Fault Tetrahedra	(積層欠陥四面体)
SLM	: Selective Laser Manufacturing	(粉末レーザー積層造形)
SMR	: Small Module Reactor	(小型モジュール炉)
SQS	: Special Quasirandom Structures	(特殊準ランダム構造)
SR	: Small Reactor	(小型原子炉)
SRO	: Short Range Order	(短距離秩序構造)
TCR	: Transformational Challenge Reactor	(トランスフォーメーショナル・チャレンジ・リアクター)
TEM	: Transmission Electron Microscope	(透過型電子顕微鏡)
US-DOD	: Department of Defense	(米国国防省)
US-DOE	: Department of Energy	(米国エネルギー省)
WBDF	: Weak-Beam Dark-Field	(ウィークビーム暗視野)
XPS	: X-ray Photoelrctron Spectroscopy	(X 線光電子分光)
XRD	: X-ray Diffraction	(X 線回折)
XRF	: X-ray Fluorescence	(蛍光 X 線分析)

概略

福島第一原子力発電所事故以降、原子力産業では過渡事象に対応可能な新型原子炉の形態として、小型原子炉（SR）或いは小型モジュール炉（SMR）をコンセプトとした技術開発が特に民間を中心として進められており、これに対応した技術革新として積層造型（AM）法による炉構造材料の作製が注目されている。特に米国では、既にこのAM技術のSMR用部材製造への応用が検討され始め、当該プログラムにおいて既に一部材料特性評価も終了している。一方、新型原子炉構造材料の開発については、未だに既存の原子炉用構造材料の改良をベースにした手法であり、エネルギー供給の高効率化に必要な高温かつ長時間の照射環境に耐える新規材料の創製は進んでいない。本研究では、材料創製に革新技術をもたらす金属積層造形法を用いて、マイクロリアクターを含む次世代エネルギー炉に応用可能な、高温で耐照射性に優れる新規構造材料として低放射化ハイエントロピー材料（HEA）の創製を試みた。

令和2年度の実施計画として、先ず低放射化元素で構成される高温で高強度を有するHEAを基盤材料とし、耐照射性が最大限に発揮される構成元素の組み合わせと各元素濃度の最適化を行うため、溶解法によるHEAの作製と材料の諸特性評価を行った。溶解法により作製したHEAの引張特性、積層欠陥エネルギー（SFE）値、耐照射特性について評価した結果、引張強度とSFEはNi及びMn濃度に強く依存し、いずれもNi及びMn濃度の上昇とともに増加する傾向にあることが示された。このNi及びMn濃度とSFEの相関は耐照射特性に影響を及ぼし、引張強度及びSFEが最大のHEAの照射損傷組織は比較材の316L鋼とは明確に異なった。また、陽電子消滅測定では、HEA中のCo、Ni、Cr及びMn元素近傍に格子欠陥及び析出物が集積する傾向が見られ、照射損傷組織の変化については上記を踏まえたさらなる詳細な検討が必要である。HEAと316L鋼の高温水蒸気腐食特性及び水溶液腐食特性を調査した結果、高温水蒸気環境ではHEA表面におけるAl_2O_3、Cr_2O_3 及びFe_3O_4の形成が、また、NaCl水溶液中ではCr_2O_3過不働態皮膜の形成が見られたが、総じて、本実験条件においてHEA（特に$Al_{0.3}FeCrNiCo$）は316L鋼と比較して極めて優れた耐酸化性及び耐食性を示すことが明らかとなった。AMにより成型した316L鋼の諸特性を評価した結果、引張強度は構造材料として十分な特性を有しており、適切な条件で熱処理することにより強度異方性も低減可能である。さらに、当該材料及びアーク溶解で作製したHEAに対する500 ℃でのイオン照射試験データを取得した。計算科学的評価では、FCC鉄ベースのHEAの第一原理計算による物性評価を目標とし、課題となっている合金の効果と磁性の効果に資するモデルの構築を行った。合金の効果については、ランダム固溶体を再現するSpecial Quasirandom Structures（SQS）モデルの作成、第一原理計算を用いた安定構造の計算、Mean Square Atomic Displacement（MSAD）を用いた局所的な格子変位の評価により、各原子位置における格子変位に関する知見を得た。

令和 2 年度の研究活動で、溶解法及び AM 法による低放射化 HEA の作製が問題なく遂行可能であることが確認されたことを踏まえ、令和 3 年度においては、新規低放射化 HEA の試作を行い、各種特性評価実験に供した。AM については、粉末レーザー積層構造（SLM）に加えて電子ビーム積層造形（SEBM）による低放射化 HEA の造型体を成形し、特性評価実験に供した。

SLM 及び EBM によって作製した 316L 鋼は、ともに JIS 規格が定める SUSU316L の範囲内であり、また不純物元素である窒素及び酸素濃度も十分低レベルであった。316L の SLM 造形まま材は、SLM 特有の急速溶融・急速凝固により複雑な結晶粒組織を形成しており、小傾角粒界に微小析出物も存在するが、溶体化処理後は、析出物及び微細な空孔が凝集・成長した組織となり、複雑構

造は解消される。一方、316L 鋼の EMB 造形は SLM 造形材に比べて造形方向に伸びた粗大結晶粒となり、転位密度も低く、溶体化処理を施しても結晶粒サイズに大きな変化は見られない。HEA 造形体についても、SLM 法、BEM 法ともに目標値とほぼ同じ合金組成で造形可能であり、SLM 造形組織と溶体化熱処理後の組織変化は 316L と類似している。ただ、EBM 造形 HEA の結晶粒中にポアや不定形及びファセット形状の MnO_2 析出物が形成した。引張試験により 316L 鋼及び HEA 造形材の強度を精査した結果、SLM 造形まま材は溶解材よりも高強度を示す傾向にあるが、EBM 材の強度特性は SLM 材と大きく異なり、造形まま材でも溶解材と同様の強度特性を示した。また、溶体化処理後は、組織同様、溶解材の機械特性まで回復する傾向にある。一方、EBM 造形 HEA は SLM 造形 HEA と比較して強度が低く伸びは大きいが、高い確率で早期破断が見られたことから、組織の不均質性が疑われ、造形条件の最適化が必要と言える。HEA に対し 600 ℃で高温水蒸気腐食実験を行った結果、質量変化量は Co フリーHEA＜316L 鋼となり、Co フリーHEA の優れた耐腐食性が示された。なお、Ni 含有量の多い HEA は比較的高い耐腐食性を示す一方で、Mn 含有量の増加及び Ni 含有量の減少に伴い耐腐食性が低下する傾向が見られた。また、HEA 表面に形成した Al_2O_3、Cr_2O_3 及び Fe_3O_4 の分布形態及び量は HEA 中の構成元素に強く依存することが分かった。NaCl 水溶液中腐食試験結果も含め、開発した Co フリーHEA は 316L 鋼と比較して極めて優れた耐食性を示した。

アーク溶解及び SLM 法で成型した HEA 及び 316L 鋼に対し、500 ℃で 300 dpa を超える照射量まで Au^{4+} イオン照射実験を行い、耐照射性を調査した。アーク溶解-316L 中に 20nm 以下の微小ボイドが高密度に観察され、観察領域の膜厚を 1000 Åと仮定して算出したスエリング概算値は 2.6 %となった。一方、アーク溶解-HEA-SA 材及び SLM-HEA-SA 材のマトリクス中にも微小ボイドが高密度に形成したが、スエリング概算値はそれぞれ 0.18 %、0.33 %となった。この結果から、本研究で開発した Co フリーHEA は、製法によらず、高温・高照射量条件において 316L 鋼をはるかに凌ぐ十分な耐スエリング性を有することが確認された。

計算科学的評価では、面心立方（FCC）鉄ベースの HEA の第一原理計算による物性評価を目標とし、課題となっている合金の効果と磁性の効果について検討した。合金の効果については、HEA の格子ひずみや短距離秩序構造（SRO）、及び照射欠陥や力学特性の基礎となる SFE について第一原理計算を用いて評価する枠組みを構築した。常磁性を再現する方法について FCC 鉄を対象として検討を行った結果、欠陥の導入前後で各原子のスピンの向きを同じにすることで妥当な計算結果が得られた。積層欠陥が導入された場合には局所的に反強磁性秩序が出現する傾向を発見したことで、SFE はこの反強磁性状態を用いることで適切に評価できることが分かった。この成果により、磁性の効果を FCC-HEA に応用することで実験と同様の常磁性状態を再現した解析を可能にした。

総じて、高温で耐照射性に優れる新規構造材料として開発を進めてきた低放射化ハイエントロピー材料は、構成元素濃度を選択することで SFE を調整可能であり、また適切な手法と熱処理を組み合わせることで機械的特性を担保した積層造形体の作製も可能である。さらに、得られた造形体は既存の 316L 鋼をより優れた耐高温水蒸気腐食特性を有し、長時間照射環境に晒されても寸法変化が極めて小さい高耐照射性を有することが示された。

令和 2 年度から 3 年度にかけて、週 1 回の定期会合(リモート面)を計 55 回開催し、研究担当・分担者全員で研究全体の進捗状況を把握・共有しながら研究を進めてきた。研究成果は、国内の

学協会講演大会で 16 件、国際会議で 2 件発表（口頭）され、特筆すべき成果については現在論文化を進めている。

はじめに

(1) 研究の狙い

原子炉及び次世代型エネルギー炉の安全な稼働には、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り、従来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。材料開発のポイントは、中性子エネルギーによる材料の照射損傷とそれに起因する機械的特性劣化の抑制にある。これまでの基本戦略は、既存構造材料の改良であり、製造工程や熱処理による微細組織の最適化や材料の化学組成の調整で対応してきたが、耐照射性という点で劇的な効果は得られなかった。この耐照射性という観点から材料開発を考えると、“弾き出し損傷が起こらない”或いは“弾き出し損傷後すぐに回復する”材料の創製という発想が必要になる。中性子照射エネルギーを考慮すると前者は非常に困難な研究課題と言わざるを得ないが、後者の場合は材料デザインの最適化により対応可能と言える。この挑戦に可能性を感じさせる候補材料として、ハイエントロピー合金（HEA：高濃度固溶体合金（CSA））に着目した。

(2) 背景

HEA の出現当初は、HEA の特筆すべき特性（熱的安定性、高硬度、高温強度、高疲労強度、耐腐食性）に世界の興味が集中していたが、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及び高温での照射損傷に対する優位性についても報告されるようになってきた[1]~[7]。一方、日本国内においてHEAに関する基礎研究が本格的に開始されたのは、2018年度から開始された文部科学省科学研究費補助金・新学術領域研究であり、現在当該研究グループを中心に各種HEAの(1)物性解析、(2)材料設計、(3)材料創製について実験的・理論的アプローチを精力的に行なっているが、HEAの原子力構造材料への適用性に着目した研究[8]、[9]は僅かである。

翻って、現在米国では、過渡事象に対応可能な新型原子炉の形態として、SR或いはSMRをコンセプトとした技術開発が特に民間を中心として進められており、さらに、米国原子力エネルギー協会（NEI）は、発電出力50 MW未満で「プラグアンドプレイ方式」のマイクロリアクターの導入に積極的で、米国エネルギー省（US-DOE）、米国国防省（US-DOD）とともに、実現のためのロードマップを作成している。これに対応した技術革新として現在注目されているのが、積層造型法による炉構造材料の作製である。

積層造型法は、近年、形状が異なる部材の大量生産や複雑形状の部材を短期間で無駄なく製造可能な革新的技術として注目され、最近では、材料を逐次付加して 3 次元形状を構築し実用部材を製造する種々の技術に併せて、Additive Manufacturing（AM：付加製造）技術と総称され、世界中で応用開発が進んでいる。この AM 技術では、鋳造、切削、塑性加工など従来の成型加工技術では製造不可能な極めて複雑な形状の部材も成型可能であるが、これまで実用化された製品は機械的特性が不十分で、工業製品部材のような強度が要求される用途には不向きであった。積層造型体を金属材料の大きな優位性である強靭性を活かした用途に適応させるには、高度な耐久性の担保が必要不可欠となる。米国では、既にこの AM 技術のマイクロリアクター用部材製造への応用が検討され始め、US-DOE の TCR（Transformational Challenge Reactor）プログラムにおいて、AM技術を用いたマイクロリアクター用構造材料の製造を試行し、既に一部材料特性評価も終了している。

以上を踏まえ、本研究では、次世代小型炉に対応した技術である金属積層造型法を用い、高温で耐照射性を有する低放射化ハイエントロピー材料を創製することを目的とした。この取り組みは、従来の原子炉構造材料開発のカテゴリーから大きく逸脱したチャレンジングな課題である。小型かつニアネットシェイプ形状の成型体で、低気孔率な材料を金属積層造形プロセスにより作製し、高温で耐照射性に優れた新規材料作製の成立性を検証することができれば、次世代エネルギー炉の開発研究に大きなインパクトと創造性を与えることになる。

(3) 研究構想

本研究では、現在も開発が進められている高エネルギー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炉構造材料を金属積層造型法により試作する。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、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[10]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 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 を変化させ、照射損傷挙動を制御できる可能性があることを示唆している。加えて、照射環境のような材料中に点欠陥が過剰に導入される条件においては、点欠陥の形成及び移動エネルギーが構成原子の種類や割合に大きく依存する[11]と推察され、これに起因する微細組織変化にも大きく影響することは容易に想像できる。したがって、新規高機能炉構造材料の創製には、HEA 構成元素の組み合わせの最適化が必要不可欠であり、具体的な目標として、材料構成元素の最適化により SFE を制御し、FCC 材料の耐照射性と機械的特性の向上を目指す。

参考文献

[1] N.A.P. Kiran Kumar, et al, Acta Mater. 113 (2016) 230-244.

[2] Y.N. Osetsky et al, Acta Mater. 115 (2016) 364-371.

[3] D.B. Miracle et al, Acta Mater. 122 (2017) 448-511.

[4] O. Ahmed Wassem el al, Scientific Reports DOI:10.1038/s41598-017-02168-3.

[5] S. Zhao et al, Acta Mater. 128 (2017) 391-399.

[6] C. Lu et al, Nature Comm. DOI: 10.1038/ ncomms13564.

[7] S. Zhao et al, Phys. Rev. Mater. 2 (2018) 013602.

[8] J. Shi, Y. Lei, N. Hashimoto, S. Isobe, Mater. trans. (2020), 61, 4, 616-621.

[9] W-Y Chen, M.A. Kirk, N. Hashimoto, J-W Yeh, et al, J. Nucl. Mater. 539 (2020) 152324.

[10] A.J. Zaddach, C. Niu, C.C. Koch, D.L. Irving, JOM 65 (12) (2013) 1780-1789.

[11] N. Hashimoto et al, JIM2018 Spring Meeting, Narashino, 2018.3.19-21.

2. 業務計画

2.1 全体計画

本研究では、先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（新規購入）法により極力不純物を低減したFCC単相$(FeCr)_{1-x-y-z}Ni_xMn_yAl_z$（$x$, y, z = 0〜1.3)HEAを作製する。続いて、北海道大学工学研究院保有の各種分析機器を用いて各合金の特性（硬度、引張強度、SFE、高温水蒸気腐食特性、水溶液腐食特性）を評価する。続いて、シミュレーション照射として超高圧電子顕微鏡（北海道大学保有施設）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（量子科学技術研究開発機構保有施設：TIARA）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する。各項目について、既存の原子炉構造材料である316オーステナイト系ステンレス鋼の特性と比較する。また、高濃度合金系のSFEに対する元素の影響を第一原理計算によって電子状態に基づき評価する。

アーク溶解法による試料作製と並行して、同組成のHEAを金属積層造形により作製する。製造方法については、US-DOEのTCRプログラムにおいてマイクロリアクター用構造材料の製造方法として進められているAM技術のうち、SEBM法及び粉SLM法を採用する。それぞれ、日立製作所保有の金属積層造形設備：Arcam社のA2X及びEOS社のM290の利用を見込んでいる。金属積層造形プロセスの代表例である粉末床（パウダーベッド）積層造形では、原料である金属粉末を薄い一定厚に敷き詰め、予め生成した3次元設計データ（CAD）に合わせてレーザー及び電子線などの収束熱源を照射する[12]。 照射部位の粉末は瞬間的に溶融し、再び凝固することで造形物の一部となる。粉末の供給と熱源の照射を繰り返してCAD上の各層の形状を積上げることで最終的な造形物を得る[12]、[13]。具体的には、直径0.1 mm前後の熱源を1000 mm/s程度の速度で高速走査する。これは、通常の鋳造プロセスなどと比較すると温度勾配は大きな値であり、積層造形装置への入力パラメータで制御できる加熱特性と、大きな温度勾配による急速冷却がHEAの組織制御に有利に寄与する[13]ことを期待している。金属積層造型法によって作製された合金に対して同様の手法で特性評価し、アーク溶解試料と比較することで、金属積層造型法の成立性について評価する。

参考文献

[12] 桑原孝介他, まてりあ 57 7 (2018) 328-332.

[13] 桑原孝介他, 日立金属技報 35 (2019) 30-37.

2.2　各年度の成果の目標及び業務の実施方法

本研究では、材料創製に革新技術をもたらす金属積層造形法（3D プリンティング）を用いて、マイクロリアクターを含む次世代エネルギー炉に応用可能な、高温で耐照射性に優れる低放射化ハイエントロピー材料の創製を目指す。

令和2年度は、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単相HEAの組成条件を検討して試料を作製し、特性評価実験に供する。続いて、ニアネットシェイプ形状を得られ成型体の気孔率が低い金属積層造形プロセス（粉末床積層造形であるSEBM及びSLMの2方法）の条件検討を行って、アーク溶解法にて試作したものと同成分の低放射化HEAを試作し、特性評価実験に供する。特性評価実験として、走査型電子顕微鏡（SEM）、透過型電子顕微鏡（TEM）、電子線マイクロアナライザー（EPMA）によって結晶学的な微細組織解析を行ったのち、各合金の特性(硬度、引張強度、SFE)を評価する。また、陽電子消滅法による原子空孔分布の精査、電子線照射その場観察による照射損傷素過程の精査を試みる。腐食特性評価として、溶解法により作製した各合金に対し500 ℃以上での高温水蒸気腐食特性及びNaCl水溶液中での水溶液腐食特性を精査し、316L鋼の腐食特性と比較する。アーク溶解法及び積層造形法によって作製された各合金に対し照射損傷を付与し、各合金の特性評価実験に供する。原子モデルの作成とSFEの評価として、HEAを模擬した無秩序合金の原子モデルを作成し、転位構造及び照射欠陥形成の基礎となるSFE評価に供する。

令和3年度は、令和2年度度に引き続き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単相HEAの組成条件を検討して試料を作製し、特性評価実験に供する。続いて、ニアネットシェイプが得られ、成型体の気孔率が低い金属積層造形プロセスの条件の検討を行って、アーク溶解法にて試作したものと同成分の低放射化HEAを試作し、特性評価実験に供する。特性評価試験は令和2年度の同様の手法を採用し、SEM、TEM、EPMAを用いた結晶学的な微細組織解析を行ったのち、硬度、引張強度、積層欠陥エネルギーを評価する。さらに、新しく溶解法により作製したHEAについて、500 ℃以上で高温水蒸気腐食特性及びNaCl水溶液中での腐食特性を評価し、316L鋼の腐食特性と比較する。アーク溶解法及び積層造形法によって作製された各合金は、イオン加速器による照射損傷を付与し、各合金の損傷組織をTEMにより詳細に解析する。計算科学的評価として、HEAを模擬した無秩序合金の原子モデルを作成し、転位構造及び照射欠陥形成の基礎となるSFE評価に供する。

各年度において、本研究の進捗状況の確認及び定常的な情報共有を目的とした週1回の定期会合（リモート）を開催し、効率的な研究推進を図る。

3. 業務の実施内容及び成果

3.1 低放射化ハイエントロピー合金の作製と組成の最適化

3.1.1 溶解法による低放射化ハイエントロピー合金の作製 【R2-R3】

【R2】

令和 2 年度は、Cantor 合金（CoCrFeNiMn）及びその Mn 量を等原子組成比から増減させた 3 種類の $CoCrFeNiMn_x$ 合金、Mn の代わりに Al を入れた $CoCrFeNiAl_{0.3}$ 合金、Co フリーHEA として 7 種類の $FeCr_{0.8}Ni_yMn_z$ 合金を高周波誘導加熱炉及びアーク溶解炉にてそれぞれ作製した。原料となる金属元素は Mn （99.9 %）、Co （99.5 %）、Cr （99.99 %）、Fe （99.999 %）、Ni (99.99%)の高純度のものを使用した。さらに、Mn は大気中で直ちに酸化されてしまうため、合金作製の前に 33 %の硝酸によって洗浄したものを使用した。なお、$FeCr_{0.8}Ni_yMn_z$ 合金の作製に先立ち、組成の決定及び熱処理温度の選定を目的として、多元系状態図計算ソフトウェア Pandat2018 を用いて 4 元系熱平衡状態図を作製した。作製した HEA の化学組成を表 3.1.1-1 にまとめた。なお、各試料の C 量は、高周波燃焼・赤外線吸収法による測定値を記載した。

表 3.1.1-1 ハイエントロピー合金の化学組成（at%）

	Fe	Cr	Ni	Mn	Co	Al	C
$CoCrFeNiMn_{0.7}$	21.3	21.3	21.3	14.8	21.3	-	0.037
CoCrFeNiMn	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	-	0.047
$CoCrFeNiMn_{1.3}$	18.7	18.7	18.7	25.2	18.7	-	0.075
$FeCr_{0.8}NiMn$	26.3	21.1	26.3	26.3	-	-	0.028
$FeCr_{0.8}NiMn_{1.3}$	24.4	19.5	24.4	31.7	-	-	0.018
$FeCr_{0.8}Ni_{1.3}Mn_{1.3}$	22.7	18.3	29.5	29.5	-	-	0.014
$FeCr_{0.8}Ni_{1.5}Mn_{1.5}$	20.8	16.6	31.3	31.3	-	-	0.023

作製した合金に対し、石英管中に 2.0×10^{-4} Pa～2.0×10^{-3} Pa で真空封入し、1160 ℃で 24 hrs の均質化熱処理を施した。その後、試料を冷間圧延や打ち抜き機による加工を加えた試料には、導入されたひずみを除去するために $CoCrFeNiMn_x$ 合金と $FeCr_{0.8}Ni_yMn_z$ 合金に対して、均質化熱処理と同じように真空封入したのち、900 ℃、1000 ℃で 4 hrs の熱処理をそれぞれ施した。

【R3】

令和 3 年度は、Cantor 合金（CoCrFeNiMn）の Mn の代わりに Al を入れた $CoCrFeNiAl_{0.3}$ 合金、Co フリーHEA として Ni 及び Al 濃度を調整した 2 種類の $FeCr_{0.8}$-Ni-Mn-Al 合金を高周波誘導加熱炉及びアーク溶解炉にてそれぞれ作製した。作製した改良 HEA の化学組成を表 3.1.1-2 にまとめた。

表 3.1.1-2　改良ハイエントロピー合金の化学組成（at%）

	Fe	Cr	Ni	Mn	Co	Al
$CoCrFeNiAl_{0.3}$	23.3	23.3	23.3	-	23.3	6.8
$FeCr_{0.8}Ni_{1.3}Mn$	24.4	19.5	31.7	24.4	-	-
$FeCr_{0.8}Ni_{1.5}Mn$	23.2	18.8	34.8	23.2	-	-
$FeCr_{0.8}Ni_{1.3}Mn_{1.3}Al_{0.4}$	21.7	16.3	27.7	27.7	-	9.2

3.1.2　低放射化ハイエントロピー合金の金属積層造形　【R2-R3】

【R2】

溶解法により作製した低放射化 HEA 合金の諸特性を評価し、最適な組成を検討した結果、$FeCr_{0.8}Ni_{1.3}Mn_{1.3}$ 及び $FeCr_{0.8}Ni_{1.3}Mn_{1.3}Al_{0.4}$ を積層造形することとし、積層造形に必要なアトマイズ粉末を日立金属商事㈱より調達した。各アトマイズ粉末の成分分析値を表 3.1.1-3、-4 に、粒度分布を図 3.1.1-1 に示す。

表 3.1.1-3　$FeCr_{0.8}Ni_{1.3}Mn_{1.3}$ の成分分析値（mass%）

Lot#	Ni	Mn	Fe	Cr	C	O	N
狙い（参考）	Bal.	(29.1)	(22.8)	(17.0)	-	-	-
P1123	Bal.	26.60	23.64	17.67	0.0111	0.0568	0.0026
P1124	Bal.	28.99	22.94	17.12	0.0124	0.0616	0.0017

表 3.1.1-4　$FeCr_{0.8}Ni_{1.3}Mn_{1.3}Al_{0.4}$ の成分分析値（mass%）

Lot#	Ni	Mn	Fe	Cr	Al	C	O	N
狙い（参考）	Bal.	(27.9)	(21.80)	(16.3)	(4.2)	-	-	-
P1125	Bal.	27.70	21.67	16.16	4.05	0.014	0.0039	0.0015
P1126	Bal.	27.83	21.79	16.25	4.07	0.016	0.0011	0.0015

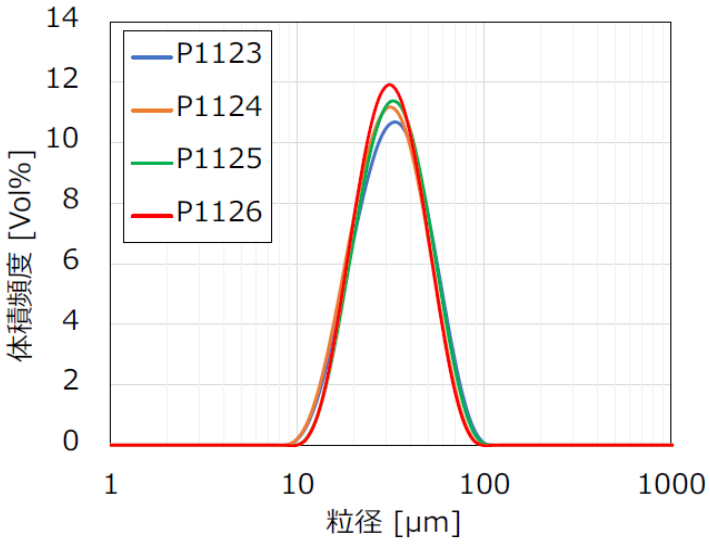

図 3.1.1-1　各粉末の粒度分布

$FeCr_{0.8}Ni_{1.3}Mn_{1.3}$、$FeCr_{0.8}Ni_{1.3}Mn_{1.3}Al_{0.4}$、どちらも組成通りのアトマイズ粉末（粒度 10～53 μm）を調達することができた。令和 3 年度において、これらのアトマイズ粉末から積層造形体を作製予定とした。また、比較材として SUS316L の積層造形を調達した。なお、SUS316L 積層造形の諸条件は、造形機：EOS M290、レーザー出力：195 W、走査速度：1083 mm/s、走査間隔：0.09 mm、積層厚さ：0.02 mm/層である。

【R3】

積層造形材の作製は、SLM 材は日立金属(株)に、EBM 材は日本積層造形(株)に外注した。SLM 材及び EBM 材ともに、ガスアトマイズ法により作製した原料粉末を用いて表 3.1.1-5、3.1.1-6 に示した条件で造形した（図 3.2.1.7-1 に HEA 造形体の外観 を示す。）。表 3.1.1-6 中の積層厚み、レーザーピッチとレーザ走査方向については図 3.1.1-2 にイメージを示す。積層造形材については、SLM 材及び EBM 材ともに、造形まま試料及び 1150 ℃×1.5 時間の熱処理を行った試料を試験の対象とした。

表 3.1.1-5　積層造形材の化学組成（wt%）

	Fe	Cr	Ni	Mn	Al	C	Si	P	Mo
316L SLM	Bal.	17.86	14.07	1.41	-	0.004	0.29	0.009	2.9
316L EBM	Bal.	17.91	12.17	0.41	-	0.015	0.7	0.007	2.41
$Cr_{0.8}FeNi_{1.3}Mn_{1.3}$ SLM	25.02	17.27	31.88	25.46	-	0.08	0.01	-	-
$Cr_{0.8}FeNi_{1.3}Mn_{1.3}$ EBM	24.26	17.99	32.85	24.80	-	0.007	0.01	-	-
$Cr_{0.8}FeNi_{1.3}Mn_{1.3}Al_{0.4}$ SLM	23.04	16.27	30.20	26.26	4.05	0.012	0.01	-	-

表 3.1.1-6　各積層造形材における積層条件

試料	316L (SLM)	316L (EBM)	$Cr_{0.8}FeNi_{1.3}Mn_{1.3}$	$Cr_{0.8}FeNi_{1.3}Mn_{1.3}$	$Cr_{0.8}FeNi_{1.3}Mn_{1.3}Al_{0.4}$
積層造形法	SLM	EBM	SLM	EBM	SLM
積層造形材作製	日立金属(株)	日本積層造形(株)	日立金属(株)	日本積層造形(株)	日立金属(株)
粉末製造元	EOS 社	Carpenter Additive 社	日立金属(株)	日立金属(株)	日立金属(株)
粒径	20～65 μm	44～106 μm	10～53 μm	45～106 μm	10～53 μm
ﾁｬﾝﾊﾞｰ内圧力	-	0.002 mbar	-	-	-
レーザー出力	195 W	-	300 W	-	300 W
走査速度	1083 mm/sec	-	1200 mm/sec	-	900 mm/sec
レーザーピッチ	0.09 mm	0.05 mm	0.11 mm	-	0.09 mm
積層厚み	0.02 mm	-	0.04 mm	0.07 mm	0.04 mm
溶融エネルギー密度	100 J/mm^3	91.5 J/mm^3	47.3 J/mm^3	148 J/mm^3	92.6 J/mm^3
走査方向	67° 回転/層	90° 回転/層	67° 回転/層	90° 回転/層	67° 回転/層

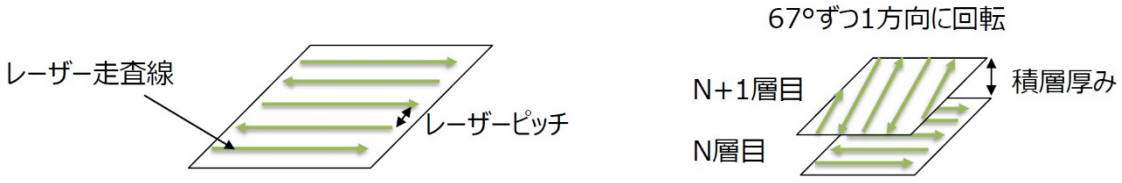

図 3.1.1-2　積層造形材の積層厚み、レーザーピッチとレーザー走査方向のイメージ

3.2　低放射化ハイエントロピー合金の特性評価

3.2.1　微細組織及び機械的特性評価

3.2.1.1　材料組織評価　【R2】

アーク溶解で作製したボタン状の低放射化 HEA（$Cr_{0.8}FeNiMn$、$Cr_{0.8}FeNiMn_{1.3}$、$Cr_{0.8}FeNi_{1.3}Mn_{1.3}$、$Cr_{0.8}FeNi_{1.5}Mn_{1.5}$）を、1160 ℃×24h の均質化熱処理に供したあと、以後の特性評価試験に使い易くするため、冷間圧延にて板材とした。ここで、冷間圧延にて導入されたひずみを除去する熱処理条件について検討した。図 3.2.1.1-1 に 900 ℃及び 1000 ℃でひずみ除去熱処理を行った $Cr_{0.8}FeNiMn$ のエネルギー分散型 X 線分光分析（EDS）元素マップを示す。900 ℃の熱処理では Cr の濃化が認められ、相分離している可能性があるが、1000 ℃では均質な試料となっており、最適な熱処理温度は 1000 ℃であることが分かった。以後、低放射化 HEA のひずみ除去熱処理は 1000 ℃×4h とした。

作製した低放射化 HEA の表面組織を図 3.2.1.1-2 に、XRD による回折プロファイルを図 3.2.1.1-3 に示す。SEM 像からは第二相の析出は認められず、X 線回折プロファイルには FCC 母相以外のエキストラピークは見られないことから、作製した 4 種類の $Cr_{0.8}FeNi_xMn_y$ 合金は FCC 単相であることが分かった。また、X 線回折プロファイルのピークから格子定数を算出した結果、$Cr_{0.8}FeNiMn$、$Cr_{0.8}FeNiMn_{1.3}$、$Cr_{0.8}FeNi_{1.3}Mn_{1.3}$、$Cr_{0.8}FeNi_{1.5}Mn_{1.5}$ の格子定数はそれぞれ 3.62 Å、3.63 Å、3.63 Å、3.64 Å であった。電子線後方散乱回折（EBSD）により取得した各合金の結晶方位マップを図 3.2.1.1-4 に示す。各合金とも、等軸結晶粒からなるアニール組織であり、1000 ℃×4h のひずみ除去熱処理によって再結晶したものと考えられる。また、各合金は部分的に双晶を有することが分かる。平均粒径は各合金とも数十μm程度であった。$Cr_{0.8}FeNiMn$ については 91 μmまで粒成長を起こしており、この要因については今後精査が必要である。

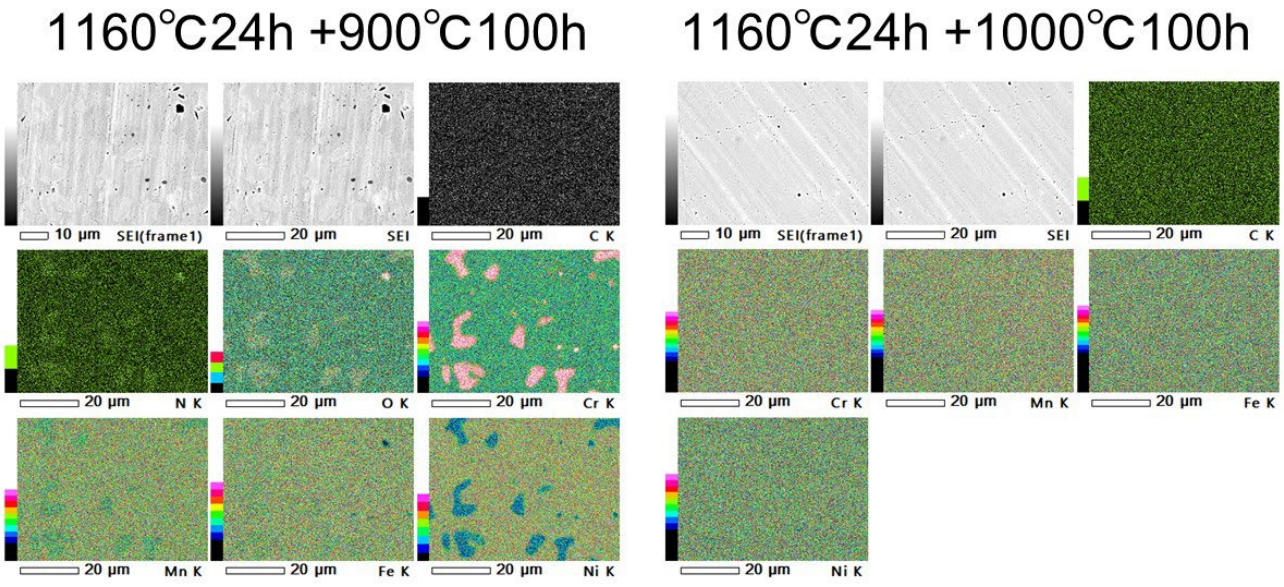

図 3.2.1.1-1　900 ℃及び 1000 ℃、100 時間のひずみ除去熱処理を行った $Cr_{0.8}FeNiMn$ の EDS 元素マップ

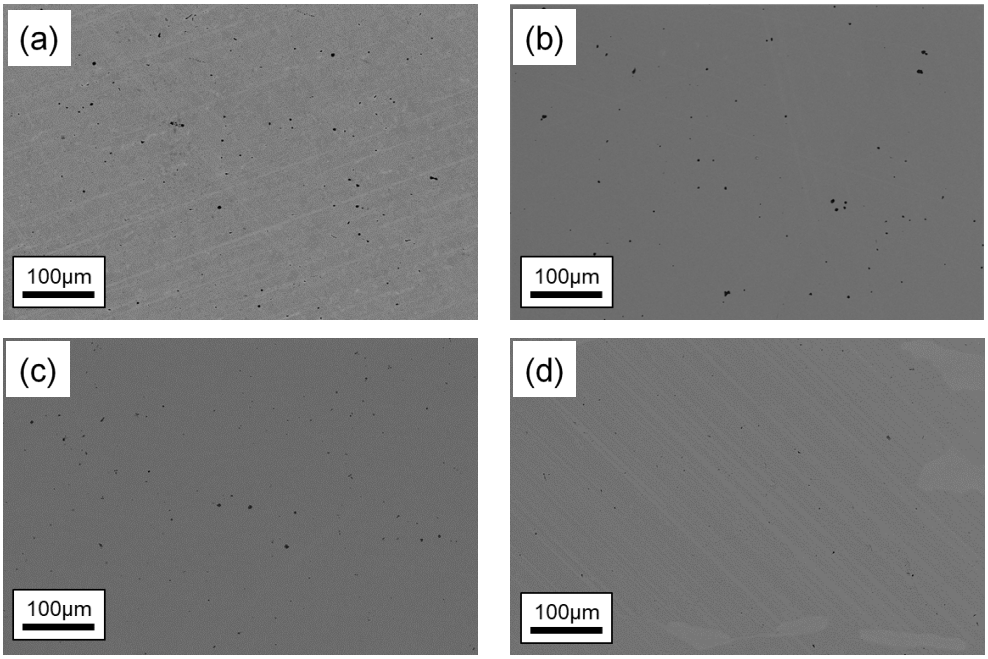

図 3.2.1.1-2　(a)$Cr_{0.8}FeNiMn$、(b)$Cr_{0.8}FeNiMn_{1.3}$、(c)$Cr_{0.8}FeNi_{1.3}Mn_{1.3}$、(d)$Cr_{0.8}FeNi_{1.5}Mn_{1.5}$ の SEM-BSE（反射電子）像

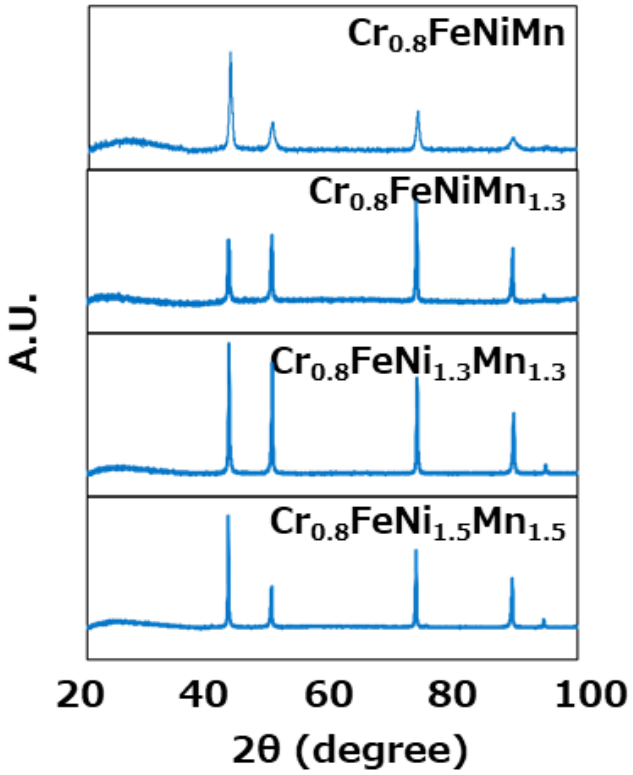

図 3.2.1.1-3　低放射化 HEA の X 線回折強度プロファイル
（特性 X 線の波長：1.5418 Å）

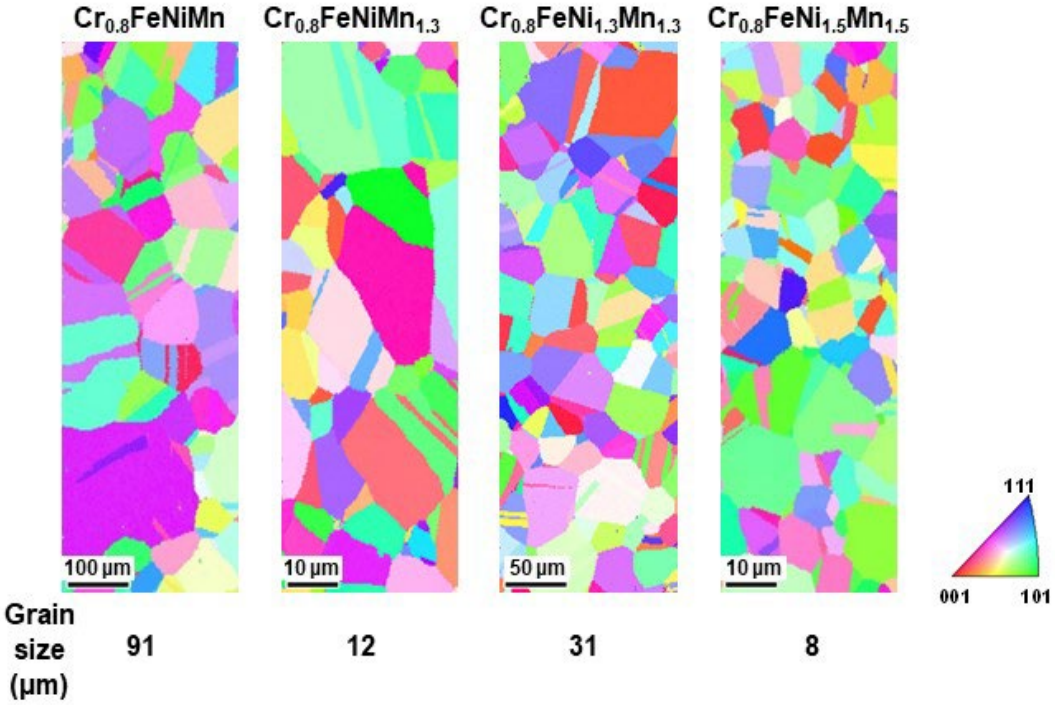

図 3.2.1.1-4　EBSD による各合金の結晶方位マップ

3.2.1.2　力学特性評価　【R2】

低放射化 HEA の力学特性を評価するため、引張試験及びビッカース硬さ試験を行った。引張試験は、静荷重による材料試験の中で最も基本的な試験であり、構造物や機械要素などの強度設計上の基礎データを得るために行われる。本研究では、冷間圧延した板材から打ち抜き機を用いて図 3.2.1.2-1 に示す微小引張試験片を採取し、上述したひずみ除去熱処理（1000 ℃×4h）により試料内のひずみを除去した試験片を引張試験に供した。微小引張試験片の平行部長さは 5 mm、幅は 1.2 mm である。試験は室温、大気雰囲気下、ひずみ速度は 1×10^{-3} s^{-1} の条件で行った。試験は各試料 5 本以上行った。引張試験によって得られた応力-ひずみ曲線から、0.2 %耐力、引張強さ、破断伸びを算出した。

図 3.2.1.2-2 に引張試験によって得られた低放射化 HEA 4 種の応力-ひずみ曲線を示す。また、0.2 %耐力、引張強さ及び破断伸びを表 3.2.1.2-1 に示す。応力-ひずみ曲線図より、$Cr_{0.8}FeNiMn$ を除く 3 種の合金は比較材である 316H[14]よりも同等あるいはそれ以上の引張強さを有することが分かる。また、$Cr_{0.8}FeNi_{1.3}Mn_{1.3}$ が最も優れた引張強さ及び伸びを示した。さらに、今回試験に供した 4 種の低放射化 HEA は、引張強さの増加とともに伸びも増加する挙動を示し、通常の合金で見られるような引張強さと伸びとのトレードオフ関係とは異なっていた。表 3.2.1.2-2 に均質化熱処理後の試料のビッカース硬さ試験結果を示す。引張試験結果とは対照的に、4 種の合金間に顕著な差異は見られなかった。硬さ試験及び引張試験において、材料に付与する応力方向は、硬さ試験は圧縮方向、引張試験は引張方向である。よって、低放射化 HEA では、負荷のかかる応力方向によって材料の変形抵抗が大きく異なる可能性があり、今後精査が必要である。

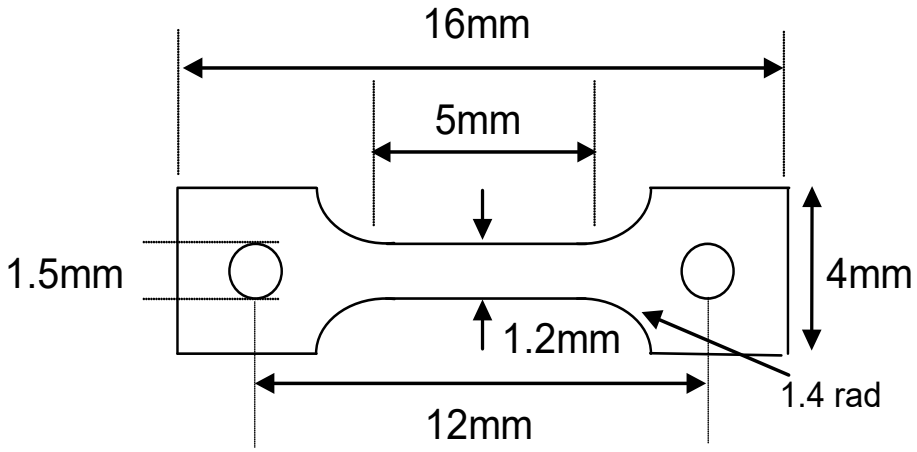

図 3.2.1.2-1　微小引張試験片

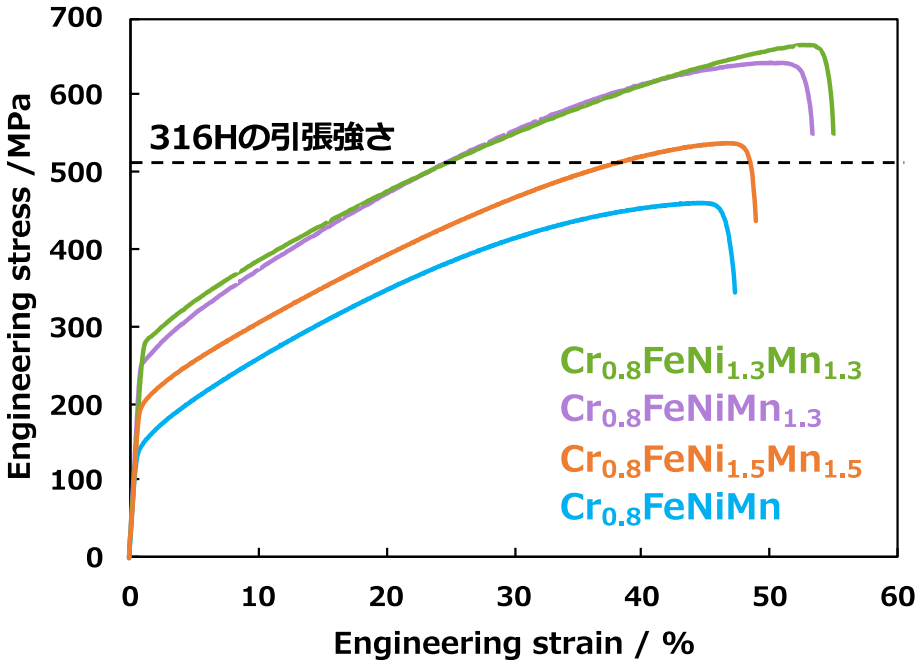

図 3.2.1.2-2　$Cr_{0.8}FeNi_xMn_y$ 合金の室温における応力-ひずみ曲線

表 3.2.1.2-1　$Cr_{0.8}FeNi_xMn_y$ 合金の引張試験結果

	0.2%耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	破断伸び (%)
$Cr_{0.8}FeNiMn$	171	486	39
$Cr_{0.8}FeNiMn_{1.3}$	252	621	50
$Cr_{0.8}FeNi_{1.3}Mn_{1.3}$	273	637	54
$Cr_{0.8}FeNi_{1.5}Mn_{1.5}$	204	533	47

表 3.2.1.2-2　$Cr_{0.8}FeNi_xMn_y$ 合金のビッカース硬さ試験結果

	ビッカース硬さ
$Cr_{0.8}FeNiMn$	125
$Cr_{0.8}FeNiMn_{1.3}$	123
$Cr_{0.8}FeNi_{1.3}Mn_{1.3}$	122
$Cr_{0.8}FeNi_{1.5}Mn_{1.5}$	129

3.2.1.3　積層欠陥エネルギー評価　【R2】

本研究ではTEM観察により拡張転位の幅を測定し、各合金のSFEを算出した。まず、TEM観察に供した試料の作製方法を述べる。冷間圧延及び切断により幅約5 mm×長さ約20 mm×厚さ約0.3 mmのリボン状に加工した試料に対し、ひずみ除去熱処理（1000 ℃×4h）を行ったのち、単軸引張により5 %のひずみを導入した。その後、3 mmϕディスクに打ち抜き、ツインジェット電解研磨法によりTEM用薄膜試料とした。各合金のSFE　γは、TEM観察によって得られた拡張転位の幅 dから、以下の式を用いて算出できる[15]。

$$\gamma = \frac{G{b_p}^2}{8\pi d}\left(\frac{2-\nu}{1-\nu}\right)\left(1-\frac{2\nu\cos(2\beta)}{2-\nu}\right) \qquad \text{(式3.2-1)}$$

ここで、部分転位のバーガースベクトルを b_p、完全転位のバーガースベクトルと転位線のなす角を β、剛性率、ポアソン比をそれぞれ G、νとした。部分転位のバーガースベクトルは $b_p = a/6\langle 1\ 1\ 2\rangle$ であり、格子定数 aはXRDによって同定した値を用いた。また G及びνは、アグネ技術センターに依頼し超音波法により測定した。TEM 観察においては、観察条件を g = 220、(g/3g)に設定しウィークビーム暗視野（WBDF）法により、<1 1 1>面上の拡張転位を観察し、d及び β を測定することで積層欠陥エネルギーγを算出した。図3.2.1.3-1に各合金における拡張転位の暗視野像を示す。また、算出されたSFEをNi＋Mn量で整理したものを図3.2.1.3-2に示す。ここではCoを含む他の合金（$CoCrFeNiMn_x$）のSFEもプロットした。図3.2.1.3-2より、Ni＋Mn量が増加するほど積層欠陥エネルギーが増加することが分かる。これは、次のような理由によるものと考えられる。SFE は次の式で表されることが知られている[16]。

$$\gamma = 2\rho_A\left(\Delta G^{FCC\rightarrow HCP} + E^{strain}\right) + 2\sigma \qquad \text{(式3.2-2)}$$

ここでρ_Aは<1 1 1>での原子密度(mol/m^2)、$\Delta G^{FCC\rightarrow HCP}$はFCC⇒HCP（六方最密）変態前後の自由エネルギー差（J/mol）、E^{strain}は変態時に生じる弾性歪エネルギー（J/mol）、σはFCC/HCP境界の界面エネルギー（J/m^2）である。ここで最も支配的な因子はFCCからHCPへの変態前後の自由エネルギー差$\Delta G^{FCC\rightarrow HCP}$である。図 3.2.1.3-3 に、熱力学計算ソフトPandatを用いて計算した本合金系のFCC相及びHCP相の自由エネルギーを示す。本研究における Ni＋Mn 濃度の範囲において、Ni＋Mn 濃度が増加するほど両相の自由エネルギーの差は大きくなる傾向にある。したがって、Ni＋Mn濃度が増加することでFCC相がより安定となる結果、SFEが増加したものと考えられる。

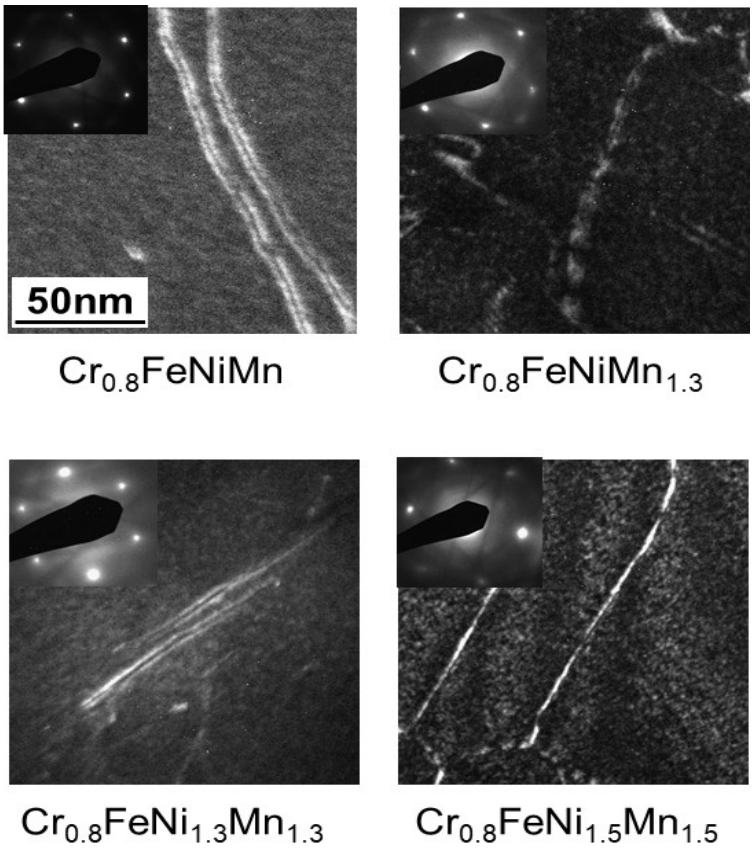

図 3.2.1.3-1　拡張転位の暗視野像

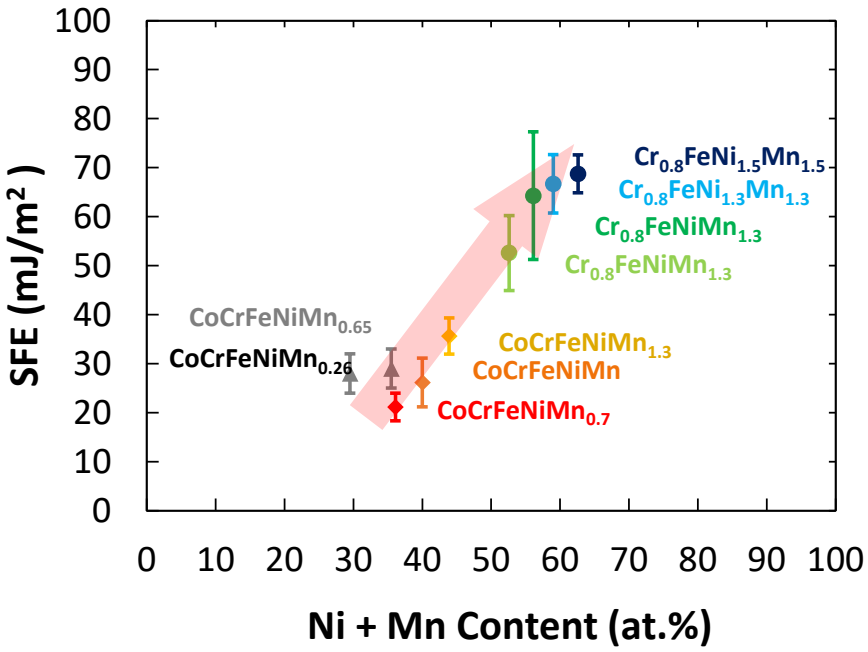

図 3.2.1.3-2　Ni＋Mn 量と積層欠陥エネルギーの関係

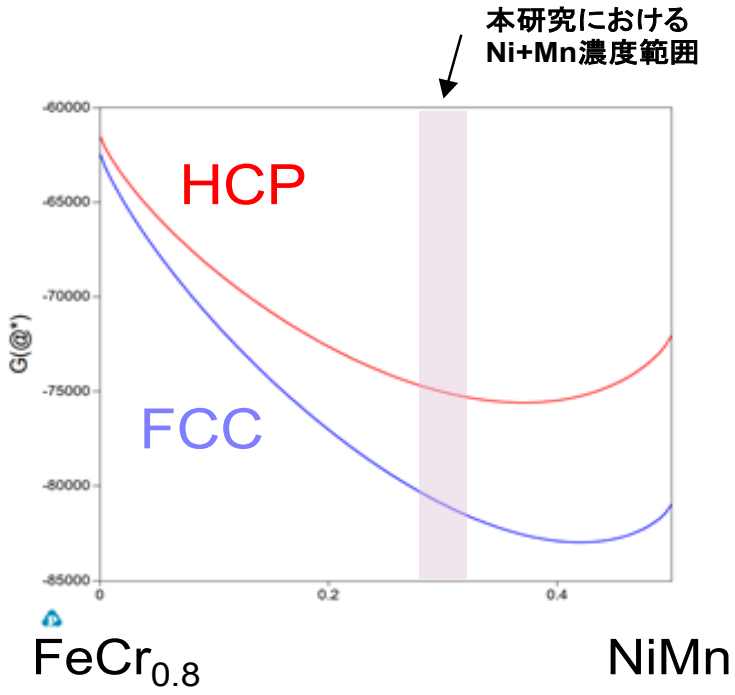

図 3.2.1.3-3　FCC 相及び HCP 相の自由エネルギーと Ni＋Mn 量の関係

3.2.1.4　電子線照射結果　【R2-R3】

低放射化 HEA の損傷組織に及ぼす元素濃度及び SFE の影響を明らかにするため、$Cr_{0.8}FeMnNi$、$Cr_{0.8}FeMn_{1.3}Ni$、$Cr_{0.8}FeMn_{1.3}Ni_{1.3}$、$Cr_{0.8}FeMn_{1.5}Ni_{1.5}$ の 4 試料に対して電子線照射を行った。試料は上記と同様にひずみ除去熱処理を行った 3 mmφディスクとし、北海道大学が保有する超高圧電子顕微鏡(JEOL、JEM-ARM-1300)を用いて実施した。表 3.2.1.4-1 に電子線照射実験条件を示す。照射温度は 400 ℃、損傷速度は 1.0×10^{-4} dpa/s とした。

【R2】

4 種の低放射化 HEA のうち最も機械特性に優れる $Cr_{0.8}FeNi_{1.3}Mn_{1.3}$ に対し、電子線照射を行った。500 ℃、0.03 dpa の照射により、転位ループと思われる円形の白いコントラストが確認されたが、400 及び 300 ℃の照射では顕著な組織変化は観察されなかった。また、高電圧電子顕微鏡（HVEM）鏡筒内で試料を高温保持したことによる析出物の形成が見られた。EDS 分析の結果、$Cr_{0.8}FeNi_{1.3}Mn_{1.3}$ では、500 ℃で保持することによる熱時効効果により、Mn 及び Cr リッチな最表面酸化物層及び Mn リッチな粒状酸化物が形成されることが分かった。また、熱時効による酸化物層の形成は $Cr_{0.8}FeNiMn$ 合金においても観察された。電子線照射実験では、酸化物層と照射二次欠陥のコントラストの重畳により、照射二次欠陥のサイズ及び数密度の測定は困難になる。よって、電子線照射による低放射化 HEA の損傷組織調査においては、表面や酸化物層の影響を排除した解析が必要である。

【R3】

図 3.2.1.4-1 に 400 ℃における電子線照射試験後の微細組織の観察結果を示す。図 3.2.1.4-1 (a)、(b)、(c)、(d)はそれぞれアーク溶解法により作製した $FeCr_{0.8}NiMn$、$FeCr_{0.8}NiMn_{1.3}$、$FeCr_{0.8}Ni_{1.3}Mn_{1.3}$、$FeCr_{0.8}Ni_{1.5}Mn_{1.5}$ の WBDF 像であり、図 3.2.1.4-1 (e)、(f)、(g)、(h)はそれぞれ $FeCr_{0.8}NiMn$、$FeCr_{0.8}NiMn_{1.3}$、$FeCr_{0.8}Ni_{1.3}Mn_{1.3}$、$FeCr_{0.8}Ni_{1.5}Mn_{1.5}$ の回折像のうち、フランク型転位ループ（FL）由来の[111]方向へのストリーク（ロッド状の散漫散乱）のみを結像した像であり、4つの(111)面のうちの一つの面を表している。結像した FL の平均サイズ及び数密度を測定した結果を図 3.2.1.4-2 に示す。数密度計算時には等厚干渉縞を用いて観察視野の厚さを測定している。なお、図中の棒グラフは合金の Ni＋Mn 濃度の順に並べており、一番右の $FeCr_{0.8}Ni_{1.5}Mn_{1.5}$ が最も Ni＋Mn 濃度が高い。本図より、Ni＋Mn 濃度の増加に伴って FL の数密度が減少していることが分かるが、平均サイズについては明確な相関は見られない。次に、FL の平均サイズと数密度を SFE で整理したものを図3.2.1.4-3に示す。本図より、SFEが増大するほどFLの数密度が減少している。3.2.1.3 で述べた通り、FeCrNiMn 系 HEA において、SFE は Ni、Mn 濃度の増加に伴って増大する。つまり本実験では Ni、Mn 濃度の増加に伴う SFE の増大によって、積層欠陥型の照射欠陥である FL の形成が抑制され、FL の数密度が減少したと考えられる。CoCrFeNiMn 系 HEA においても、SFE の増大が FL の数密度を減少させることが報告されている[14]。なお FL のサイズに対する SFE または合金元素濃度の寄与については、さらなる調査が必要と考えられる。

一般に、照射欠陥による照射硬化は、照射欠陥が転位をピン止めすることで説明され、照射硬化量$\Delta\tau$は以下の式で算出される。

$$\Delta\tau = \alpha\mu b\sqrt{Nd} \quad [15] \qquad \text{(式 3.2-3)}$$

ここでαは定数、μは剛性率、N は照射欠陥の数密度、dは照射欠陥のサイズである。式 3.2-3 より、照射硬化量は$\sqrt{Nd}$に比例することが分かる。そこで、本実験で測定した FL の数密度 N及び平均サイズ dの積を算出し、SFE で整理した結果を図 3.2.1.4-4 に示す。本図より、SFE の増大に伴ってNdが減少していることが分かる。また、式 3.2-3 より、照射硬化量 $\Delta\tau$ を見積もった結果を表 3.2.1.4-2 に示す。ここで、FL による照射硬化を考える際の α を 0.4 とし[16]、バーガースベクトルの大きさ bは $b = a/2\ \langle 1\ \bar{1}\ 0\rangle$の転位の移動を考え 0.255 nm とした。表 3.2.1.4-2 より、今回作製した合金では、SFE の増大によって最大 0.11 GPa の照射硬化を抑制することができ、FL による照射硬化を約 76 % 低減することができると推定できる。

表 3.2.1.4-1　電子線照射条件

型式	JEOL、JEM-ARM-1300
加速電圧(kV)	1250
照射温度(℃)	400
損傷速度(dpa/s)	1.0×10^{-4}
損傷量(dpa)	0.2

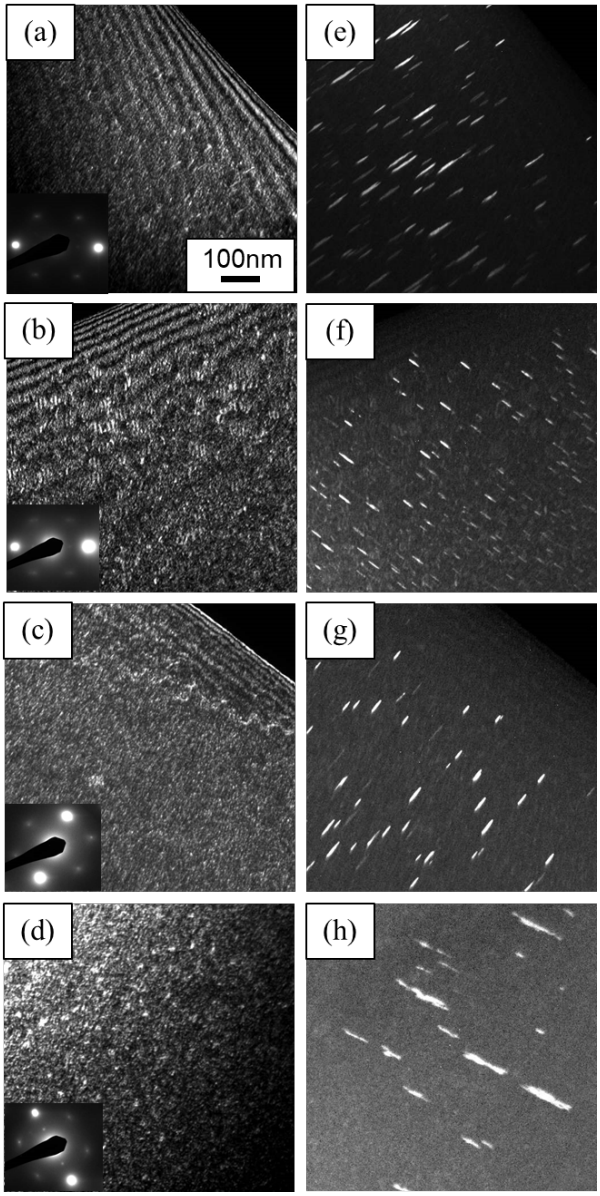

図 3.2.1.4-1　400 ℃にて電子線照射した(a)、(e)$FeCr_{0.8}NiMn$、(b)、(f)$FeCr_{0.8}NiMn_{1.3}$、(c)、(g)$FeCr_{0.8}Ni_{1.3}Mn_{1.3}$、(d)、(h)$FeCr_{0.8}Ni_{1.5}Mn_{1.5}$の 0.2 dpa における損傷組織

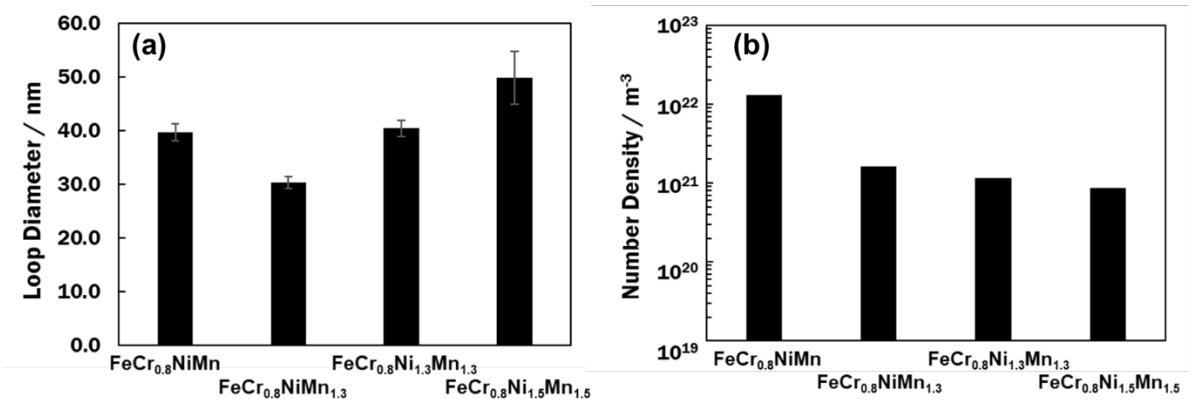

図 3.2.1.4-2　400 ℃での電子線照射で形成したフランク型転位ループの
(a)平均サイズ、及び(b)数密度

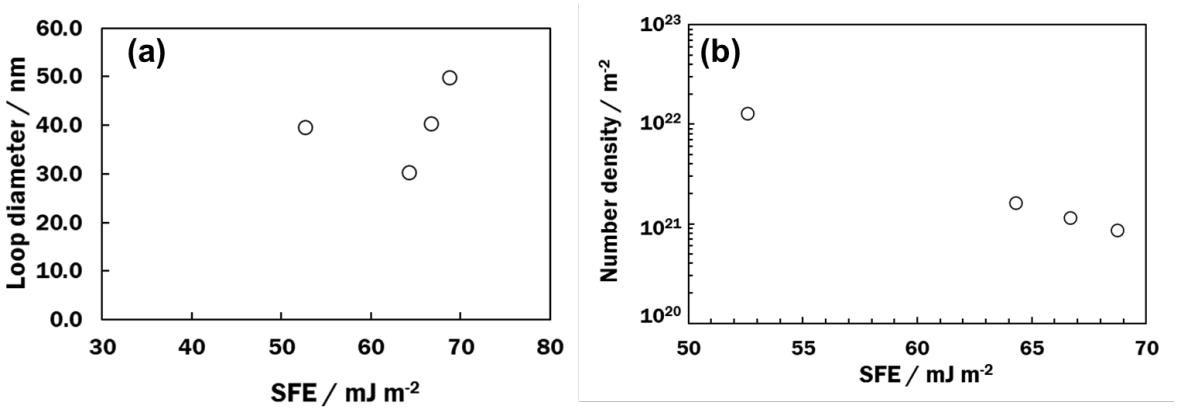

図 3.2.1.4-3　フランク型転位ループの(a)平均サイズ、及び(b)数密度と
積層欠陥エネルギーとの関係

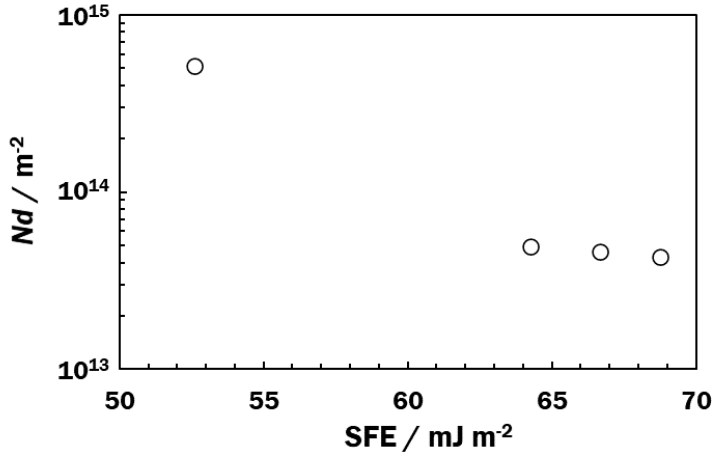

図 3.2.1.4-4　フランク型転位ループの数密度 N と、平均サイズ d の積 Nd と
積層欠陥エネルギーとの関係

表 3.2.1.4-2　フランク型転位ループの数密度 N、平均サイズ d、その積 Nd 及び照射硬化量 $\Delta\tau$

Alloy	Number density, N / m^{-3}	Loop diameter, d / nm	Nd / m^{-2}	$\Delta\tau$ / GPa
$FeCr_{0.8}NiMn$	1.3×10^{22}	39.7	5.2×10^{14}	0.14
$FeCr_{0.8}NiMn_{1.3}$	1.6×10^{21}	30.3	4.9×10^{13}	0.04
$FeCr_{0.8}Ni_{1.3}Mn_{1.3}$	1.1×10^{21}	40.4	4.6×10^{13}	0.04
$FeCr_{0.8}Ni_{1.5}Mn_{1.5}$	8.7×10^{20}	49.8	4.3×10^{13}	0.03

参考文献

[14] N. Hashimoto, T. Fukushi, E. Wada et al., Journal of Nuclear Materials 545 (2021) 152642.

[15] 松井秀樹, 講座「核融合炉構造材料の照射損傷」, J. Plasma Fusion Res. Vol.84 No.10 (2008) 695-698.

[16] G. E. Lucas, Journal of Nuclear Materials 206 (1993) 287-305.

3.2.1.5 陽電子消滅結果 【R2-R3】

【R2】

CoCrFeNi、CoCrFeNiMn、$CoCrFeNiMnAl_{0.3}$ 合金に対し、陽電子消滅同時計数ドップラー広がり測定を行った。放射性同位元素などから放射される陽電子は、正の電荷を持った電子であり、物質中においてはその中の（陰）電子と対消滅して、2 本のγ線をほぼ 180° 反対方向に発生する性質がある。それらは消滅γ線と呼ばれ、平均エネルギーは 511 keV であるが、ドップラー効果により消滅前の電子対の運動量に比例したエネルギー幅の広がりを持っている。金属中の場合、消滅相手となる（陰）電子は、原子核の周りの束縛電子と、原子核から離れて自由に動き回る伝導電子に分別される。束縛電子が原子核に近いほど高い運動量を持つのに対して、伝導原子の運動量は相対的に低く、上限値（フェルミ準位に相当）を持っている。したがって、金属中で発生する消滅γ線のエネルギースペクトルは、伝導電子との消滅によるエネルギー広がり幅が小さくシャープな成分と、束縛電子との消滅によるエネルギー広がり幅が大きくブロードな成分の合成となる。金属結晶中に原子が抜け落ちた格子欠陥がある場合、陽電子は同じ正電荷を持つ原子核から離れようとする。そのため、伝導電子だけが存在する欠陥部に集まり、伝導電子との消滅によるシャープな成分の割合が増加する。また、金属中に微量に含まれる他の元素が析出した場合、元素の組み合わせにより（例えば、Fe 中の Cu や Ni）元素間の僅かな電位差でも陽電子を引き付けることができる状態となる。そこで陽電子が消滅すると、元素ごとに固有である内殻の束縛電子の運動量分布の違いを反映し、消滅γ線エネルギースペクトルに変化を生じさせることがある。陽電子消滅法の 1 つであるドップラー広がり法は、陽電子のこれらの性質を利用したものであり、精密に測定した消滅γ線のエネルギースペクトルの形状変化から、格子欠陥濃度や析出物分布を評価する手法である。特に、スペクトルのすそ部分は、元素ごとに固有な内殻電子の運動量分布の違いが現れ易いため、析出物が存在する場合、この部分の変化を解析することにより、析出物を構成する元素の種類、サイズの違いを知ることができる。

陽電子消滅同時計数ドップラー広がり測定結果を図 3.2.1.5-1 に示す。横軸は電子対運動量、縦軸は消滅γ線発生方向成分分布の純鉄に対する比である。図 3.2.1.5-1 の太実線は今回の実験で得られた運動量分布比率曲線、太点線は各元素の比率曲線と合金元素比から計算によって求められた運動量分布比率曲線である。各元素の比率曲線は、純鉄に対し固有の値をとることが知られており、図中に青線で示した。図 3.2.1.5-1 から分かるように、横軸が 10～30 の運動量領域において、各合金とも計算値（点線）よりも実測値（実線）の方が高強度比を示していることが分かる。ここで、各元素の Fe に対する比率曲線と比べると、特に 10～20 の運動量領域で各合金の曲線が Co、Ni、Cr、Mn の強度と相関していることが分かる。CoCrFeNi 合金と CoCrFeNiMn 合金が高濃度固溶体合金であることを考慮すると、合金中に Co 及び Ni の濃縮あるいは偏析している領域が存在し、そこに格子欠陥が分布している可能性がある [17]。

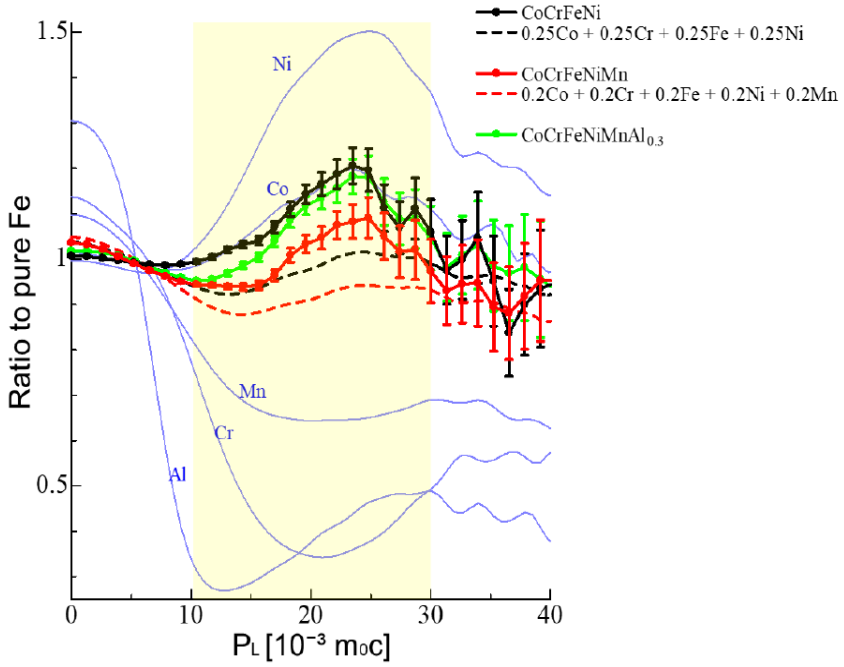

図 3.2.1.5-1　陽電子消滅同時計数ドップラー広がり測定による純鉄に対する運動量分布比率曲線
（実線は実験値、点線は各元素の比率曲線から得られた計算値）

【R3】

再現性確保の観点から、令和 2 年度に陽電子消滅測定に供した試験体について再度詳細な解析を試みた結果、CoCrFeNi 合金と CoCrFeNiMn 合金中の Co、Ni、Cr、Mn 元素と格子欠陥との間に何らかの相互作用が働いていることが改めて示唆された。今後は、Co フリーHEA 中における原子空孔の挙動について詳細な解析が必要である。

3.2.1.6　積層造形した316Lの評価 【R2】

積層造形法によって形成される材料組織及びその力学特性を評価するため、代表的ステンレス鋼である 316L について、SLM 法及び SEBM 法によってバルク体を作製し、その材料特性を調査した。また、比較材として、溶解法にて製造された 316L も材料特性評価に供した。

SLM法による積層造形に使用した装置はEOS社製M290、造形条件はレーザー出力195 W、走査速度 1083 mm/s、走査間隔 0.09 mm、積層厚さ 0.02 mm/層とした。出発粉末はEOS社指定の316L粉末（粉末サイズ20～65 μm）である。EBM法ではArcam社製 A2Xを用いて造形した。粉末サイズは44～106 μmである。図3.2.1.6-1にSLM造形体の外観を示す。造形方向の異なる2種類の造形体を各10個作製した。SLM造形体の表面は梨地となっており、表面凹凸は 50 μmほどであった（図 3.2.1.6-2）。通常、表面はショットピーニングやサンドブラスト等の方法により平滑化させる。以後の試験には、積層造形まま材試料（SLM及びEBM）、それらを溶体化処理した試料（1150 ℃×1.5 h→水冷）及び溶解材の計5種類を供した。溶解材は日本冶金工業製の 316L 板材である。ミルシートの記載によると、本材料は最終熱処理として1120 ℃×5 min→水冷の溶体化処理が施されたものである。

試料の化学分析結果を表3.2.1.6-1に示す。316L造形体における主要合金元素濃度は、JIS規格が定めるSUSU316Lの範囲内であることを確認した。また、不純物元素である窒素及び酸素濃度は低いレベルに抑えられており、積層造形法で作製したことに起因する不純物の混入は、ある程度抑制することが可能と考えられる。ただし、材料中の不純物は照射点欠陥の易動度や二次欠陥の形成・成長に影響することが知られているため、316L造形体中の窒素及び酸素濃度が現状の水準で最適であるかどうかについて、検討が必要であると考えられる。

図3.2.1.6-3にSLM造形まま材及び溶体化処理材の金相観察結果を示す。造形まま材において、造形方向に平行な面（y 面）には鱗のような特徴的な組織が見られ、これは原料粉末が溶融して積み重ねられたことによる溶融凝固界面と考えられる。また、鱗内部にも粒界と思われる組織が見られる。造形方向に垂直な面（z 面）においては、走査痕と思われる細長い組織が交差している様子が見られ、細長い組織の中に粒界が見える。図3.2.1.6-3 の下段は、造形材を 1150 ℃×1.5 h の溶体化処理に供した後の金相組織である。y 面及び z 面ともに、溶体化処理により造形まま材の組織は消失し、通常の等軸アニール組織となることが分かる。

図3.2.1.6-4にSLM材のSEM表面観察像を示す。造形まま材（図3.2.1.6-4(a)及び(b)）においては、どちらの面でも複雑な結晶粒組織を形成していることが分かり、これは SLM特有の造形プロセスである急速溶融・急速凝固によるものである。また、小傾角粒界に沿って、白い点で表わされる微小析出物が存在していることが分かる。一方、溶体化処理後では、成長した析出物と多数の空孔が確認され、これは溶体化処理によって析出物及び微細な空孔が凝集・成長した結果であると推察した。図 3.2.1.6-5 に SLM316L の EBSD 像を示す。なお、方位差15° ～65° を粒界として定義し、黒線で示している。造形まま材ではx-y 面において造形方向に細長い柱状結晶粒が形成している。一方、 z 面では柱状粒組織の横断面を見ていることとなり、見かけ上、結晶粒は等軸である。粒内では微小方位差に

起因するグラデーションが見られ、図 3.2.1.6-6(a)に示すように小傾角粒界（方位差 2°～15°）を形成していることが分かる。一方、溶体化処理後では結晶粒は等軸となり（図 3.2.1.6-5(c)、(d)）、粒内に小傾角粒界はほとんど存在せず（図 3.2.1.6-6(b)）、造形ままで見られた複雑構造は解消されることが分かった。次に、EBM316L の EBSD 像を図 3.2.1.6-7 に示す。SLM 造形材に比べて EBM 材は結晶粒径が非常に大きく、造形方向に伸びた粗大な結晶粒となっている。これは造形時にチャージアップを防ぐ目的で粉末床を仮焼結させる予備加熱（870 ℃）に起因し、凝固課程が SLM とは異なる環境であったことが影響した可能性がある。また溶体化処理を施しても（図3.2.1.6-7(c)）ほとんど変化は見られなかった。

図 3.2.1.6-8 に SLM316L 造形まま材の(a)x-y 面及び(b)z 面における転位組織の概観図を示す。造形まま材では高密度（10^{14} m^{-2} オーダー）の転位が存在し、転位セル組織を形成していた。また x-y 面では高アスペクト比の笹状転位セル組織が支配的であった。x-y 面と z 面の観察結果から、転位セル組織は造形方向に平行かつ柱状の 3 次元構造を有していることが推察できる。このセル壁が亜粒界として働き転位運動の阻害となる場合、造形体の強度異方性に寄与する可能性がある。図 3.2.1.6-9 に転位セル組織のアンダーフォーカス、ジャストフォーカス、オーバーフォーカス像を示す。図中には白から黒へと変化する点と黒のまま変化しない点が見られ、前者は微小ボイド、後者は微小析出物（Cr-Mn-Si-O）である。微小ボイド及び微小析出物は転位セル組織に沿って形成していることが分かる。図 3.2.1.6-10 に溶体化処理材の(a)x-y 面及び(b)z 面における微細組織を示す。溶体化処理によって再結晶化し、転位密度が非常に低い組織となったことが分かる。また、大きな空洞や 500 nm 程度の粗大析出物（Cr-Mn-O）も見られ、これらは造形時の微小ボイド及び微小析出物が溶体化処理によってそれぞれ凝集・成長したものと考えられる。図 3.2.1.6-11 には EBM316L 造形まま材の微細組織を示す。EBM316L は、造形まま材にもかかわらず転位密度は低いことが分かる。よって EBM 法で形成する組織は、SLM 材とは大きく異なる微細組織であることが分かった。

機械的特性評価のため、微小引張試験片を用いた単軸引張試験を行った。引張試験片の採取方向は、図 3.2.1.6-12 に示したように、試験片平行部が積層方向に垂直に採取したもの（H 材）及び積層方向に平行に採取したもの（V 材）の 2 通りとした。また、H 材及び V 材を溶体化熱処理したもの（HS と VS）及び溶解材の合計 5 種を引張試験に供した。試験片形状は前掲の図 3.2.1.2-1 に示した通り、平行部長さ 5 mm、幅 1.2 mm である。試験は室温、大気雰囲気下、ひずみ速度 1×10^{-3} s^{-1} にて実施した。各試料とも 3 本以上の試験を行った。

引張試験で得られた応力-ひずみ曲線を図 3.2.1.6-13 に示す。また、各試料の降伏応力、引張強さ、均一伸び、全伸びを図 3.2.1.6-14 に示す。まず SLM 材について述べる。SLM 造形まま材は比較材である溶解材よりも高い強度を示した。これは前述の微細組織を鑑みると、粒界強化及び転位強化によるものと推察される。また、V 材に比べて H 材の方が高強度であるような強度異方性が確認された。これは粒径の差によるものであると推察し、後の項で考察を行う。一方、HS 材、VS 材に注目すると、溶体化処理によって H-V 間の差は小さくなり、溶解材に近い SS 曲線が得られることが分かる。これは、適切な熱処理によ

って強度異方性を低減可能であることを示唆している。次に EBM316L について述べる。EBM 材は SLM 材と大きく異なり、造形まま材であるにもかかわらず溶解材と同様の SS 曲線を示している。これは造形まま材において転位密度が低く結晶粒が粗大であるためと考えられる。なお、SLM 316L の V 材は降伏点後に加工硬化を示していない。破断部近傍の組織観察より双晶変形の関与が示唆される結果が得られているが、メカニズムについては詳細な議論が必要である。

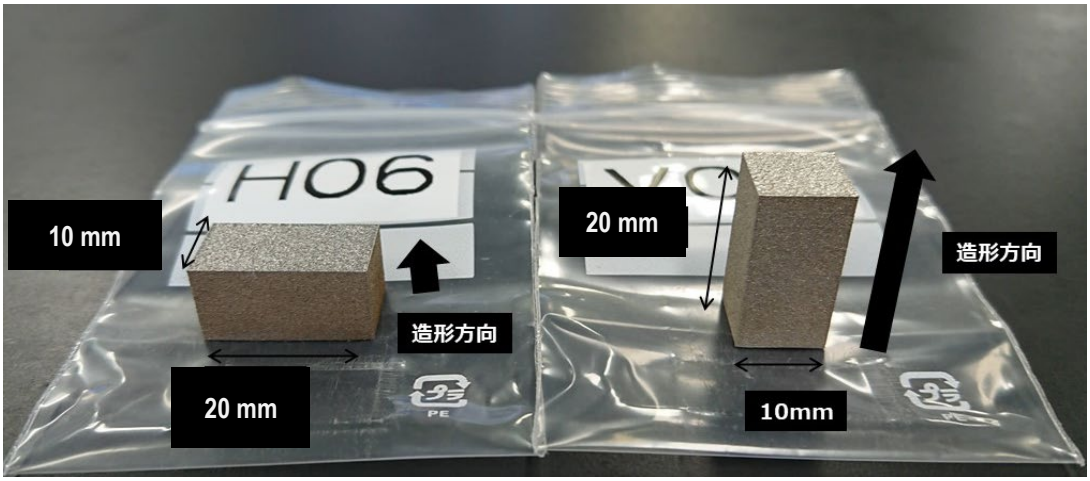

図 3.2.1.6-1　316L 造形体の外観

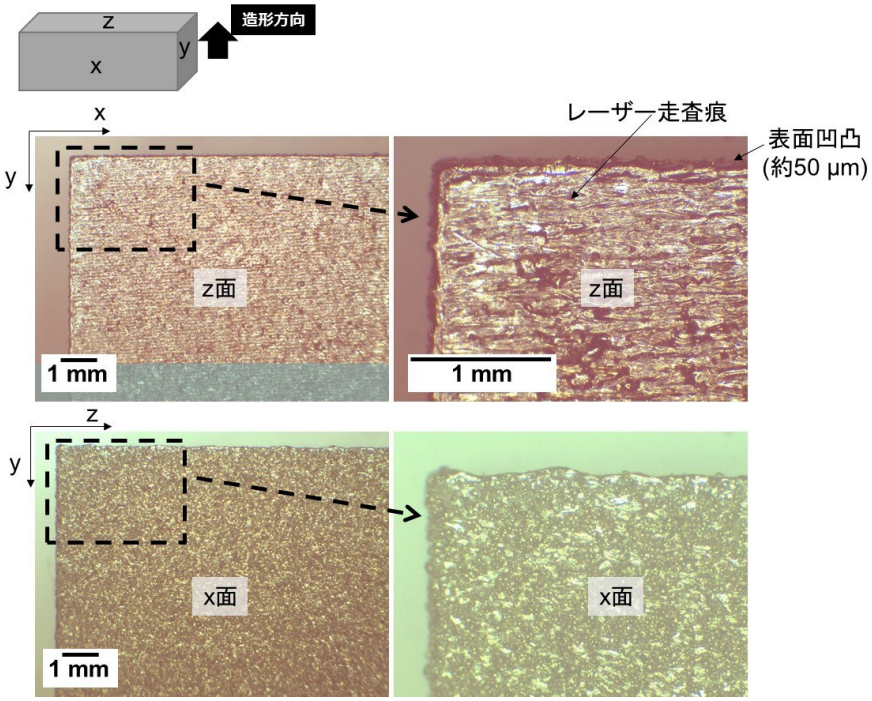

図 3.2.1.6-2　316L 造形体の表面観察結果

表 3.2.1.6-1　316L 造形体及び 316L 溶解材（比較材）の化学組成（wt%）

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Co	Cu	N	O
JIS G 4303 SUS316L規格値	≦0.030	≦1.00	≦2.00	≦0.045	≦0.030	12.00～ 15.00	16.00～ 18.00	2.00～ 3.00	–	–	–	–
316L SLM用粉末	0.006	0.26	1.59	0.017	<0.005	14.44	17.85	2.71	–	<0.01	0.07	0.06
316L SLM造形体	0.004	0.29	1.41	0.009	0.004	14.07	17.86	2.9	–	0.01	0.0637	0.0468
316L EBM用粉末	0.021	0.62	0.58	0.007	0.005	12.70	17.73	2.41	–	0.03	0.10	0.02
316L EBM造形体	0.015	0.7	0.41	0.007	0.006	12.99	17.91	2.41		0.02	0.0826	0.0063
316L溶解材* （比較材）	0.020	0.70	1.08	0.033	0.006	12.17	17.59	2.07	0.23	–	0.0193	0.0016

*ミルシート値

分析使用機器
：同時型蛍光X線分析装置（㈱島津製作所 MXF-2400）
：炭素・硫黄同時分析装置（LECO CSLS-600）
：窒素分析装置（LECO TC-600）
：酸素分析装置（LECO ON-836）

分析方法
：蛍光X線分析法（Si、Mn、P、Ni、Cr、Mo、Cu）
：高周波誘導加熱燃焼－赤外線吸収法（S）
：不活性ガス融解－熱伝導度法（N）
：不活性ガス融解－赤外線吸収法（O）

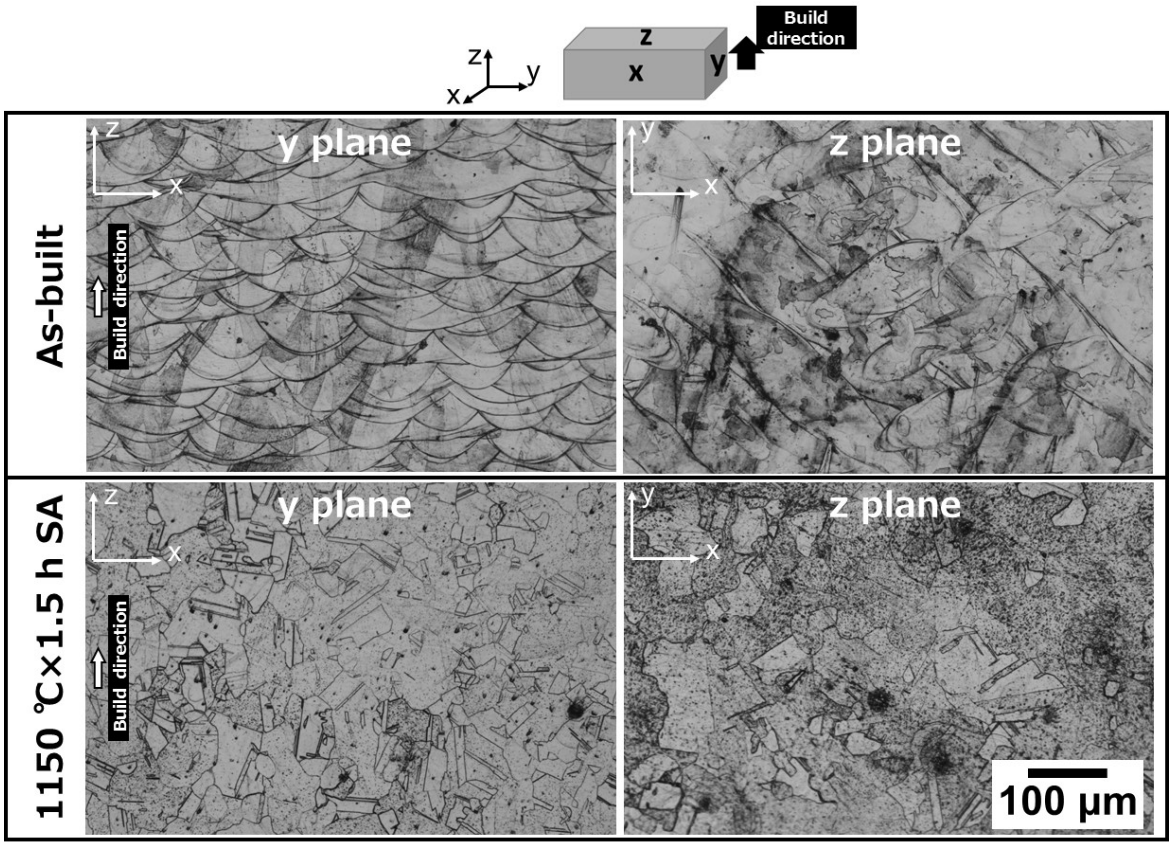

図 3.2.1.6-3　316L 造形体の金相観察結果
なお、y 面及び z 面にみられる多数の黒い小さなドットは、溶体化処理によって粗大化した析出物及び空隙（ポア）と考えられる。

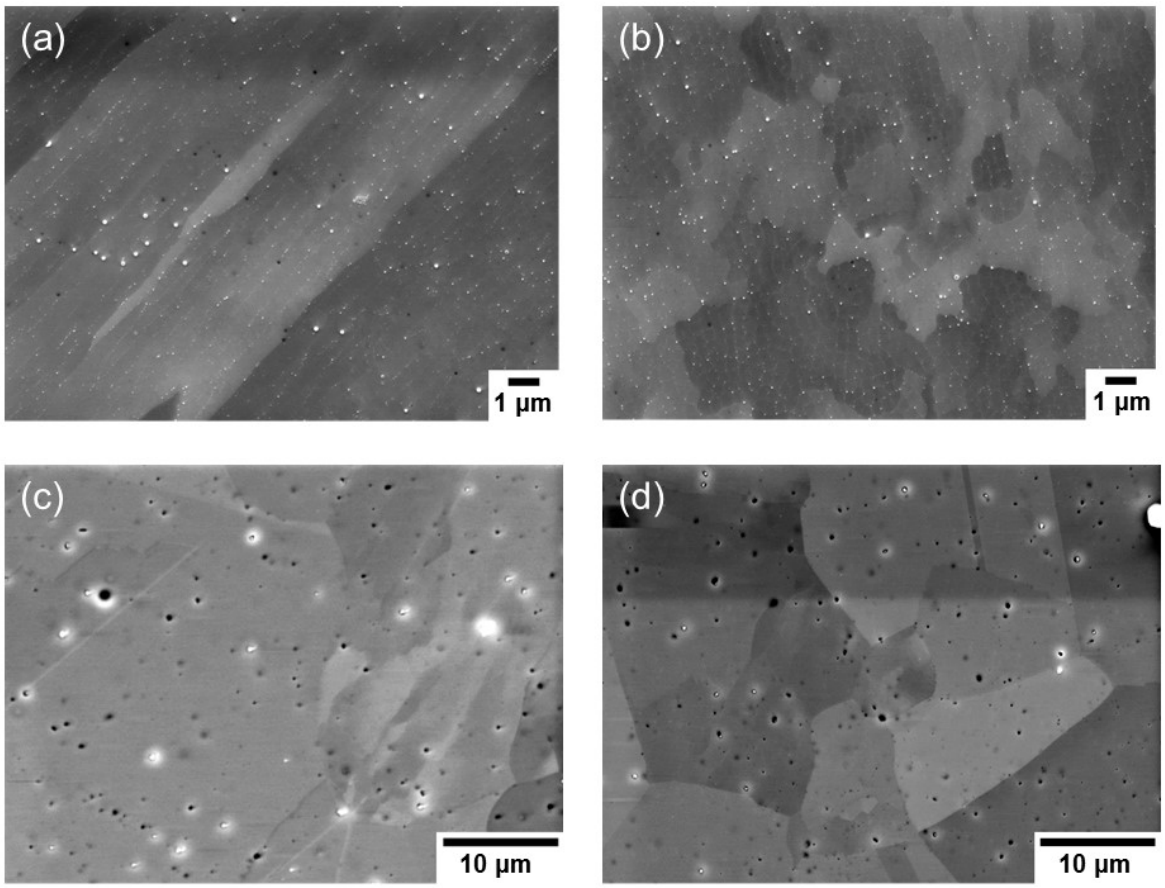

図 3.2.1.6-4　SLM316L の表面 SEM 像：造形まま材の(a)x-y 面、(b)z 面、溶体化処理後の(c)x-y 面、(d)z 面
なお、y 面及び z 面にみられる多数の白い小さなドットは、溶体化処理によって粗大化した析出物及び空隙（ポア）と考えられる。

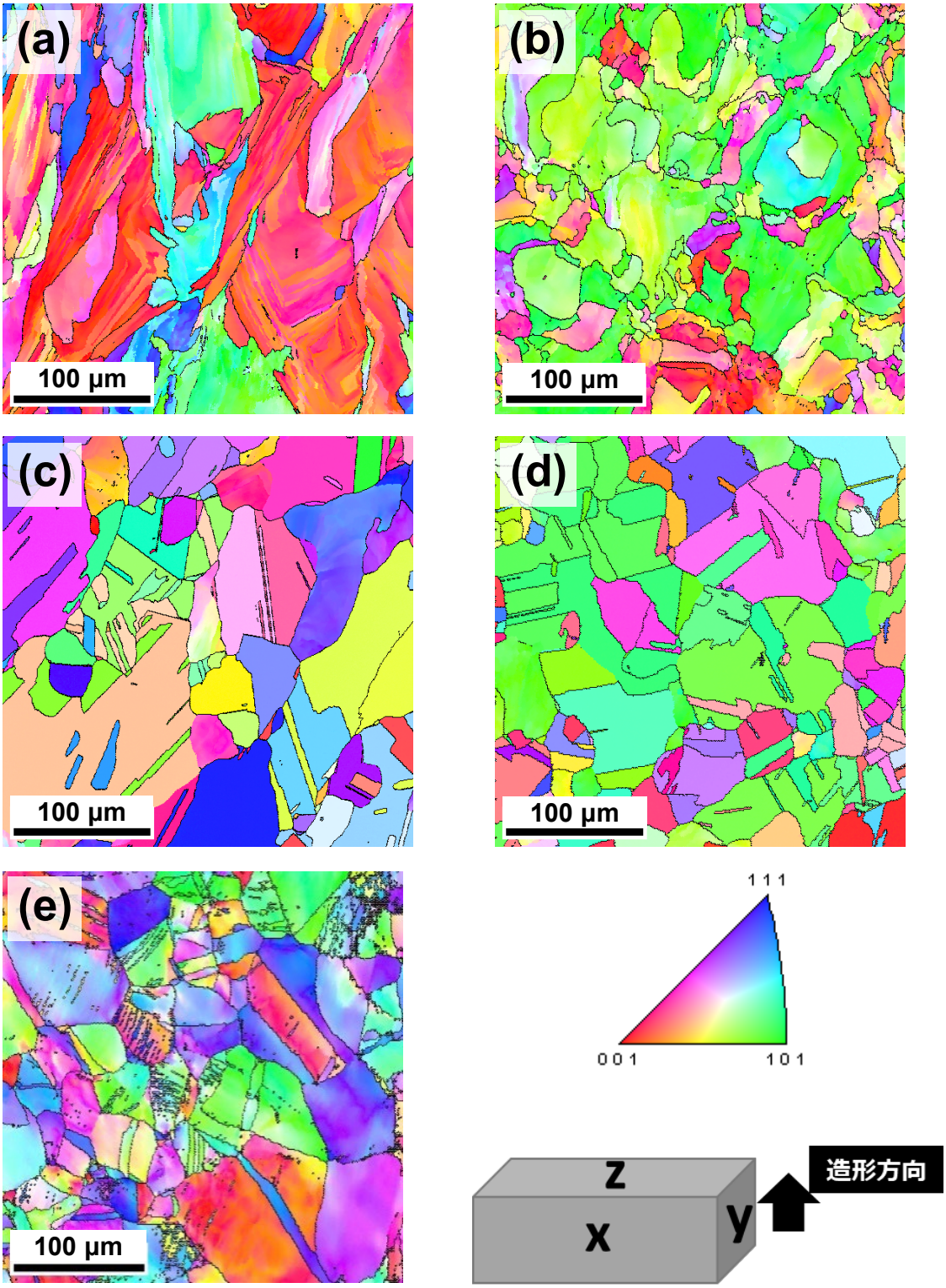

図 3.2.1.6-5　SLM316L の EBSD 像：造形まま材の(a)x-y 面、(b)z 面、
溶体化処理後の(c)x-y 面、(d)z 面、及び(e)316L 溶解材

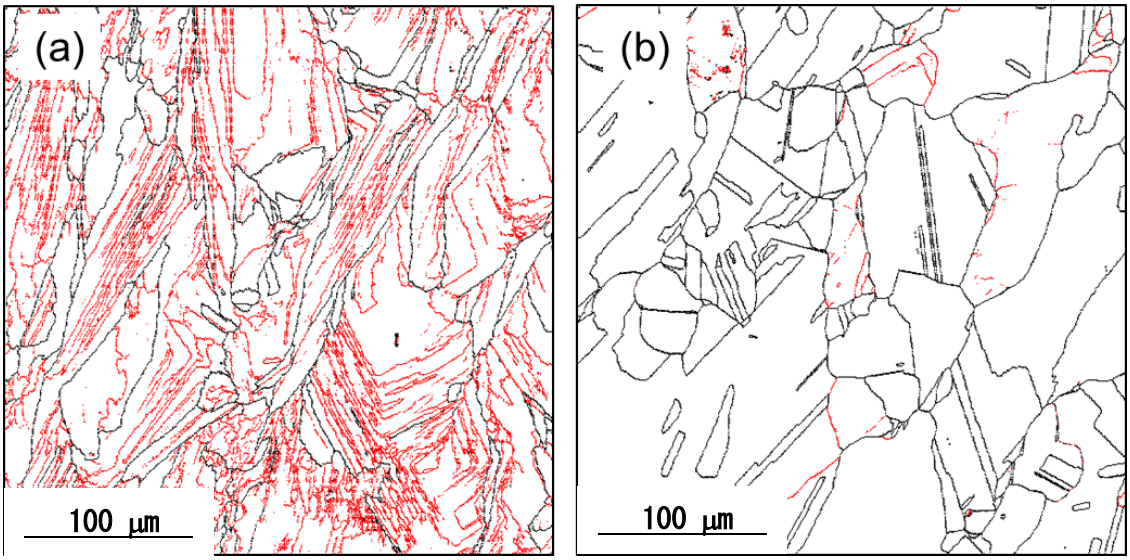

図 3.2.1.6-6　(a)SLM316L 造形まま材及び(b)溶体化処理後の小傾角粒界
（方位差 2°～15° の粒界を赤線で示す。）

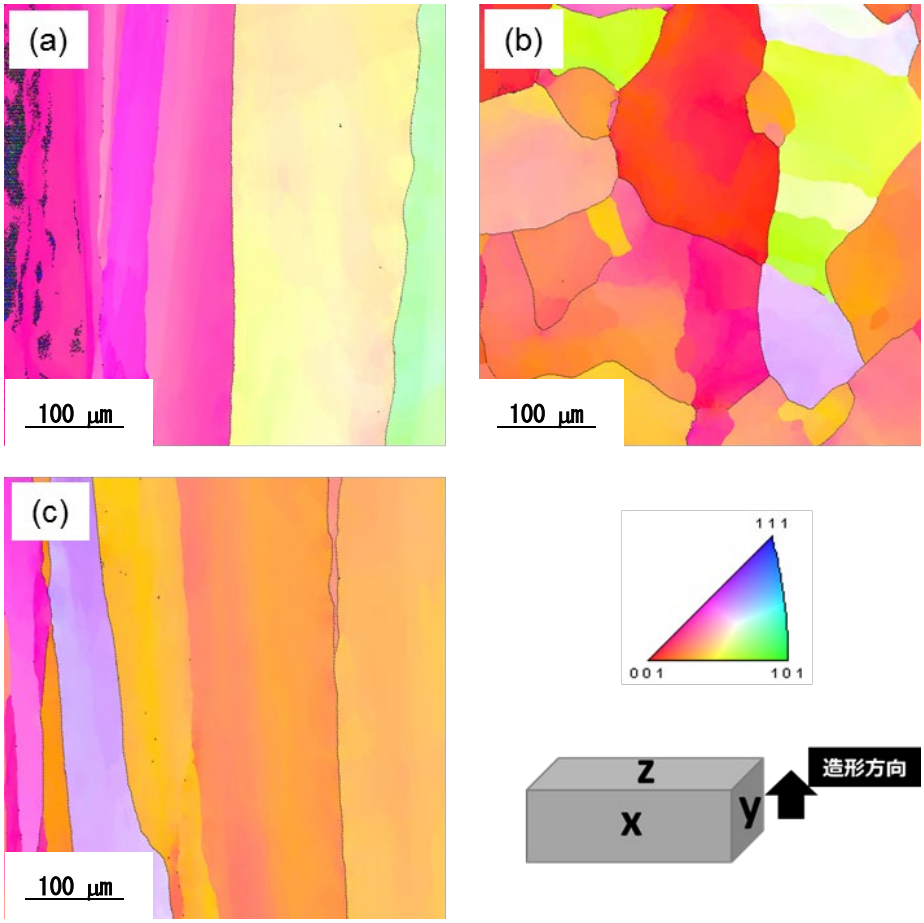

図 3.2.1.6-7　EBM316L の EBSD 像：造形まま材の(a)x-y 面、(b)z 面、
(c)溶体化処理後の x-y 面

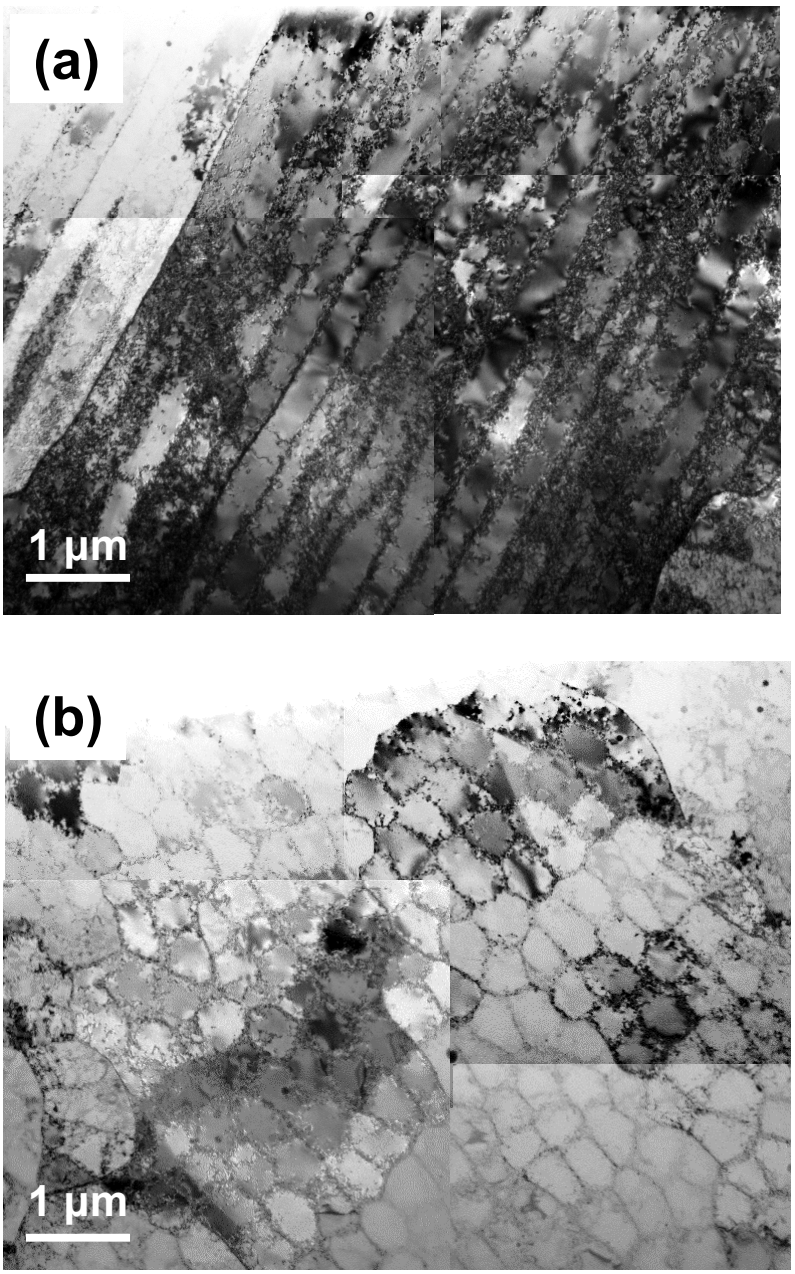

図 3.2.1.6-8　SLM 316L 造形まま材の転位組織：(a)x-y 面、(b)z 面

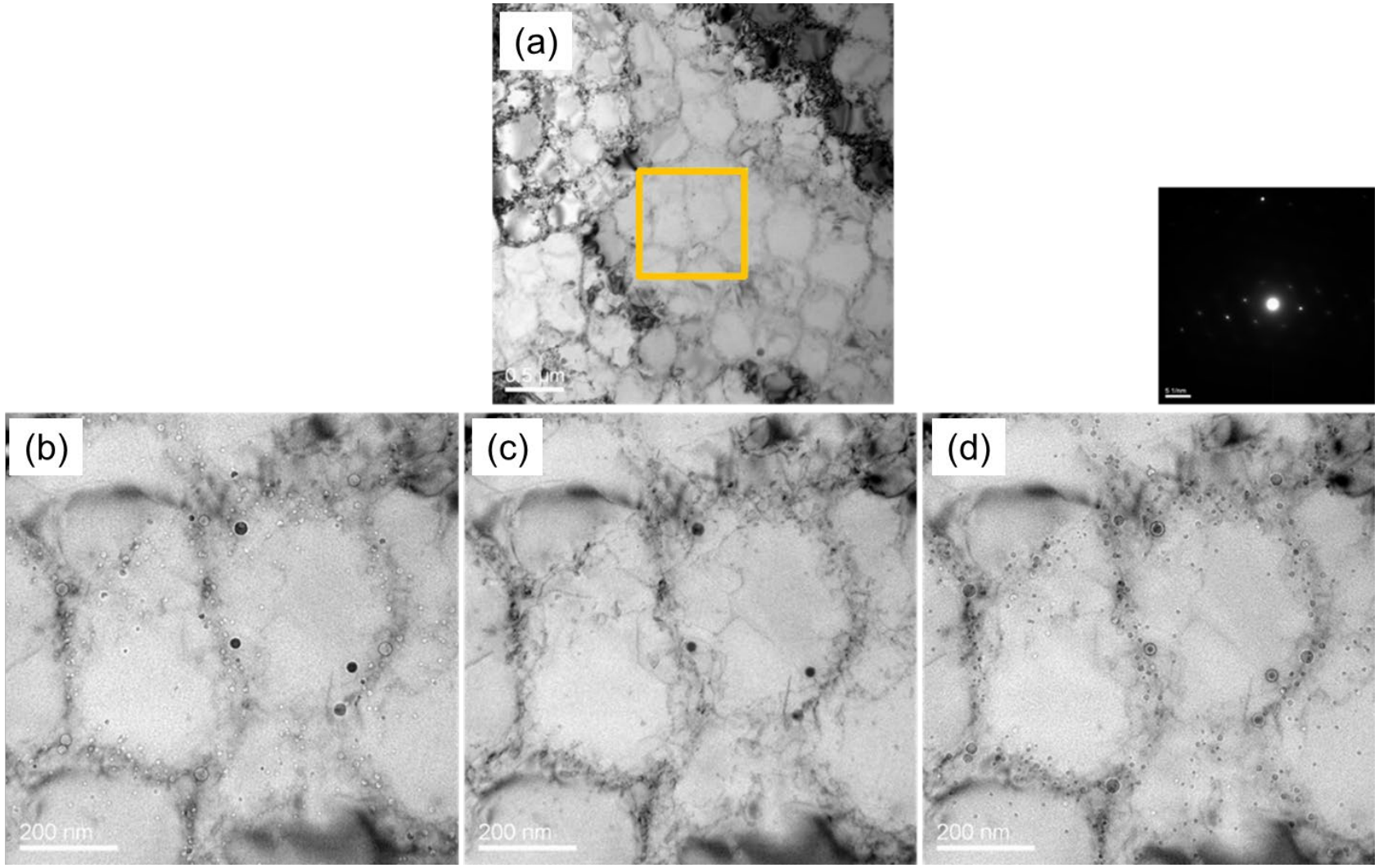

図 3.2.1.6-9　SLM 316L 造形まま材 z 面の(a)転位セル組織、(b)アンダーフォーカス、(c)ジャストフォーカス、(d)オーバーフォーカス

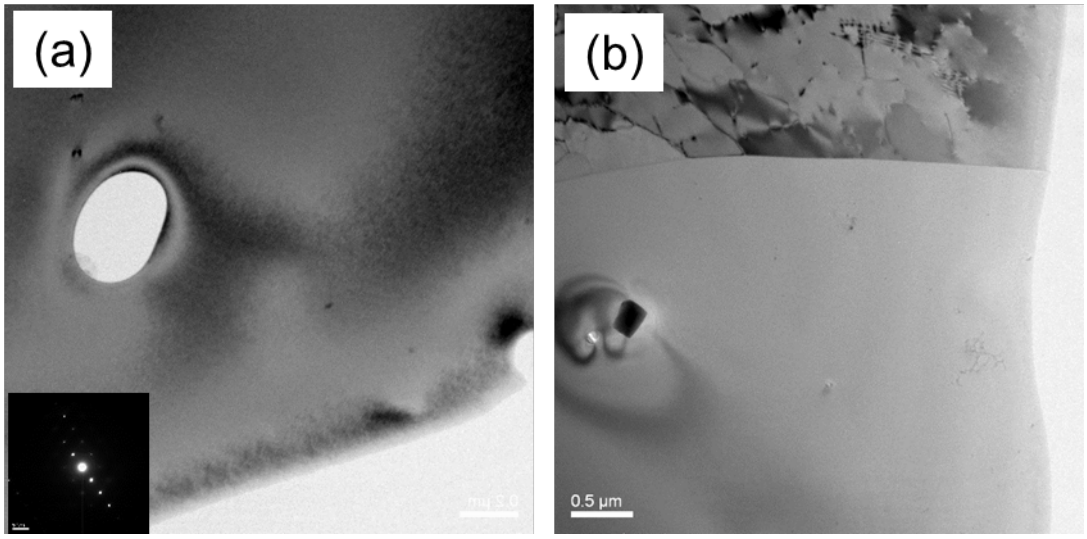

図 3.2.1.6-10　SLM 316L 溶体化処理材の微細組織：(a)x-y 面、(b)z 面

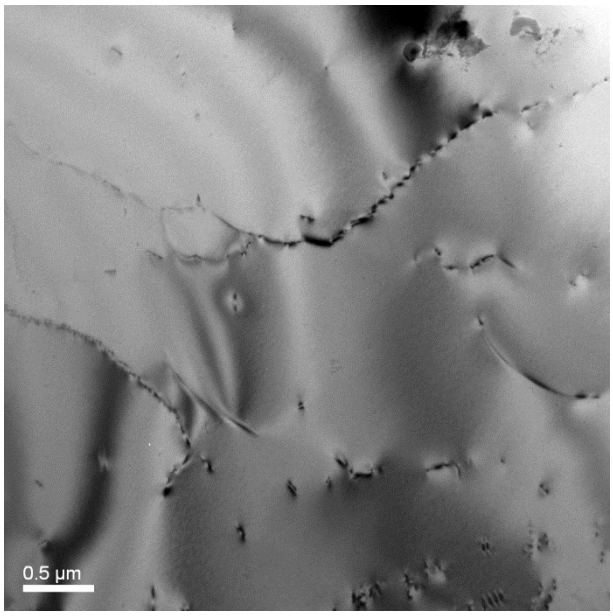

図 3.2.1.6-11　　EBM 316L 造形まま材の明視野像

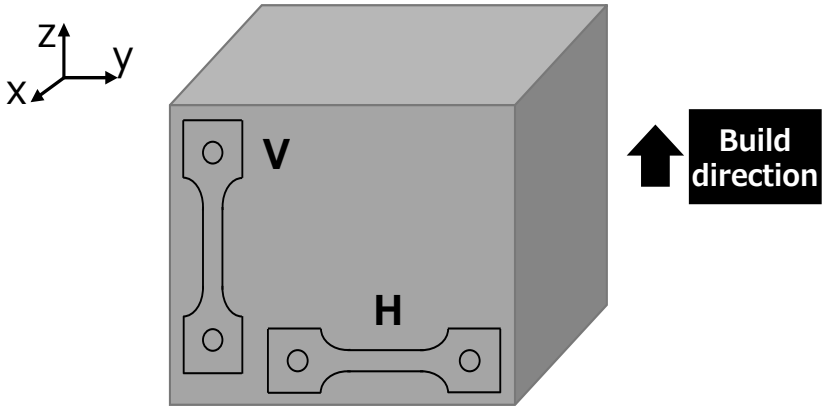

図 3.2.1.6-12　引張試験片の採取方向

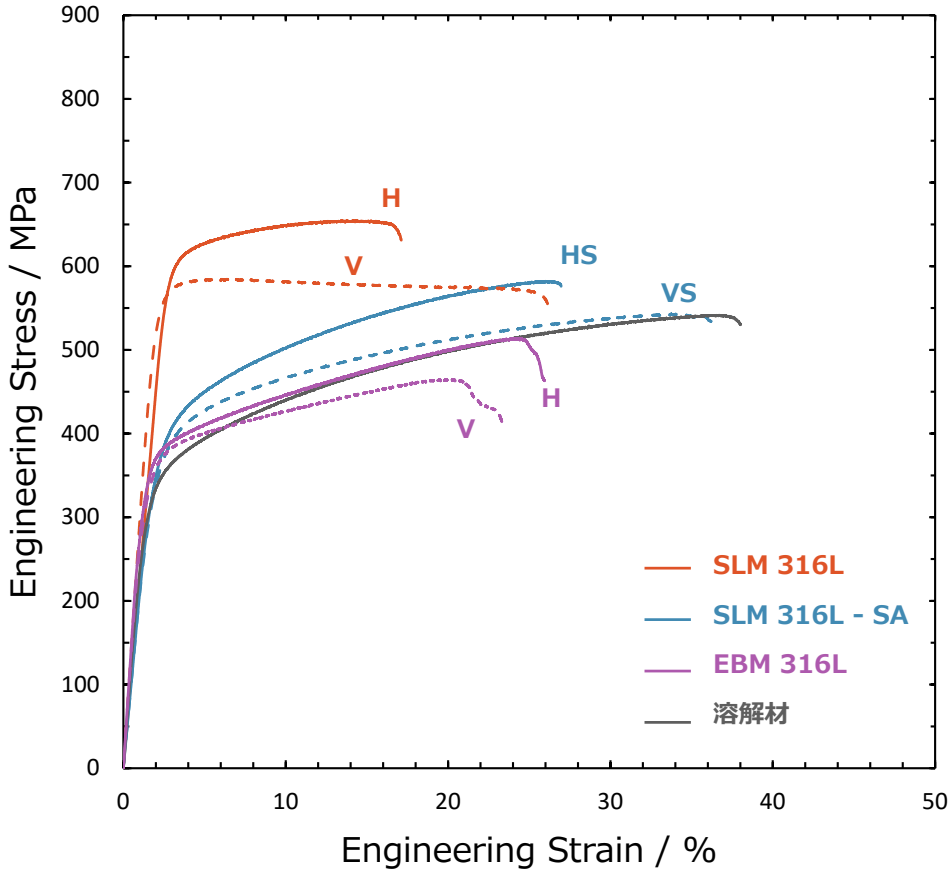

図 3.2.1.6-13　316L 造形体及び溶解材の応力-ひずみ曲線

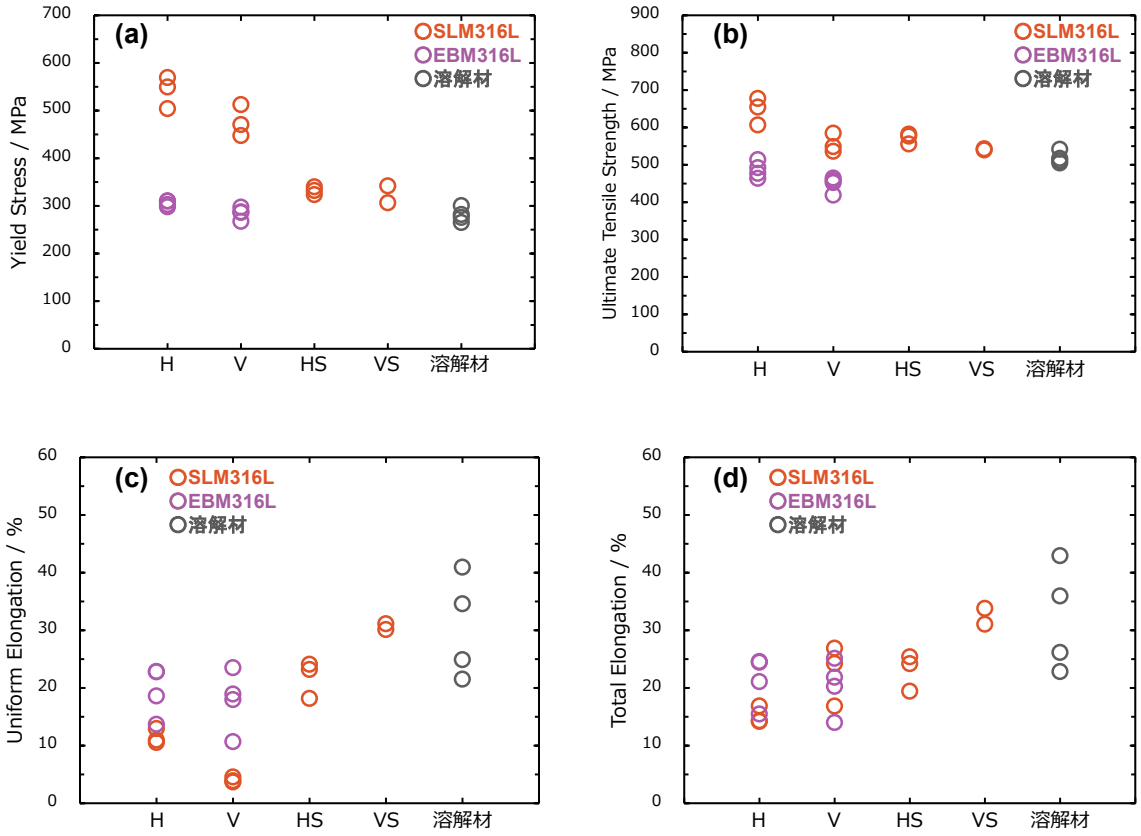

図 3.2.1.6-14　各試料の引張特性

○:SLM316L、○:EBM316L、○:溶解材

3.2.1.7　積層造形したHEAの評価　【R3】

図3.2.1.7-1にSLM法で造形したHEAの外観を示す。HEA造形体の表面状態は316Lと大きな違いはなく、HEA の造形体を作製することに成功した。造形体の化学分析結果を表3.2.1.7-1に示す。造形を行うことによりMn量が若干減少するものの、おおむね目標とする合金組成となっていることが分かる。このことは、EPMAを用いた濃度分析によっても確認された。さらに、同試料の積層欠陥エネルギーを評価した結果、図 3.2.1.3-2 に示した令和２年度の評価結果と同等であった。

図3.2.1.7-2にSLM法で作製した$Cr_{0.8}FeMn_{1.3}Ni_{1.3}$のEBSD像（SEM像）を示す。SLM法で作製した 316L とほぼ同様に、造形まま材では結晶粒が造形方向に細長く、粒内には小傾角粒界が存在する複雑な組織を呈した。また、溶体化熱処理により等軸粒組織となる点も316L と同様である。図 3.2.1.7-3 に造形まま材の転位組織（TEM 像）を示す。316L と同様、転位セル組織が形成し、セル組織内部の転位密度も高い様子が観察された。また、100 nm程度の析出物が観察され、組成分析の結果Mnを多く含む酸化物であった。

次にEBM法で製造した$Cr_{0.8}FeMn_{1.3}Ni_{1.3}$の微細組織ついて述べる。図3.2.1.7-4に当該材のTEM明視野像を示す。EBM-$Cr_{0.8}FeMn_{1.3}Ni_{1.3}$の結晶粒径はEBM316Lと同様に粗大であり、SLM材に比べて転位密度は低い。一方で数100 nm程度のポアが多数見られ、不定形及びファセット形状の析出物（数100 nm）の形成も確認された。ファセット形状の析出物を組成分析した結果、Mn:Oが1:2で検出され、MnO_2であると推察される。EBM-$Cr_{0.8}FeMn_{1.3}Ni_{1.3}$ではポアが多数見られたことから、造形条件の最適化が不十分である可能性がある。

SLM 法で造形した $Cr_{0.8}FeMn_{1.3}Ni_{1.3}$ の造形まま材及び溶体化処理材、並びに$Cr_{0.8}FeMn_{1.3}Ni_{1.3}Al_{0.4}$の造形まま材のH方向及びV方向の応力-ひずみ曲線を図3.2.1.7-5に示す。造形まま材の強度を比較すると、$Cr_{0.8}FeMn_{1.3}Ni_{1.3}Al_{0.4}$の強度は$Cr_{0.8}FeMn_{1.3}Ni_{1.3}$の強度よりも高く、また、両者ともH方向及びV方向の強度異方性を示した。全伸びは10 %程度であり、構造材料として十分な伸びを有すると言える。また、両者とも 316L 造形体より高い強度を示した。$Cr_{0.8}FeMn_{1.3}Ni_{1.3}$ の溶体化処理材は、造形まま材に比べて伸びが増加し、強度異方性は低減した。このような溶体化処理の効果は 316L と同様である。次に$Cr_{0.8}FeMn_{1.3}Ni_{1.3}$のSLM材とEBM材を比較する。図3.2.1.7-6はSLM材及びEBM材のH方向における応力-ひずみ曲線である。EBM 材は強度が低いものの、伸びは SLM 材に比べ優れる。しかし、EBM材は全4本の試料のうち2本で早期破断が見られた。早期破断の原因は、材料中に存在する何らかの組織不均質性や、造形条件の最適化が不十分である可能性などが考えられる。

ここからは、SLM 法で造形した試料で見られた強度異方性について、有効結晶粒径の観点で考察を行う。SLM 材では、造形方向に平行な柱状結晶粒が形成していることから、柱状粒の長手方向に平行に引張負荷をかける場合（V材）と垂直に引張負荷をかける場合（H材）で、実質的に”有効な”結晶粒径が異なる。その模式図を図3.2.1.7-7に示す。ここで、それぞれの引張方向に対応した有効結晶粒径を EBSD 像から求め、図 3.2.1.7-8 にまとめた。なお、S（溶体化処理材）については316Lのみ、溶解材については316L及び$Cr_{0.8}FeMn_{1.3}Ni_{1.3}$のみをプロットした。H方向とV方向を比較すると、いずれの試料もV方向の粒径が大きく、試料の採取方向に依存して有効結晶粒径が異なることが分かる。S に

は溶体化処理材の 2 方向分の粒径をプロットしているが、2 点間の差は小さく、溶体化処理によって等軸晶に近づいていることが分かる。

有効結晶粒径と強度の関係を論じるため、以下に示す Hall-Petch の関係を考える。

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-\frac{1}{2}} \qquad \text{(式 4.1)}$$

ここで σ は降伏応力、σ_0 は摩擦応力、k は定数、d は結晶粒径である。また、硬度はこの式を用いて計算でき、硬度と降伏応力は比例関係にある。先に求めた有効結晶粒径と降伏応力を Hall-Petch の関係で整理したものを図 3.2.1.7-9 に示す。いずれの試料も粒径が小さくなるにつれて降伏強度が増加しており、Hall-Petch 則に従っていることが分かる。よって、H 材と V 材の間で見られる強度異方性は、造形方向と引張方向の関係で決定付けられる有効結晶粒の差に起因するものと推察される。

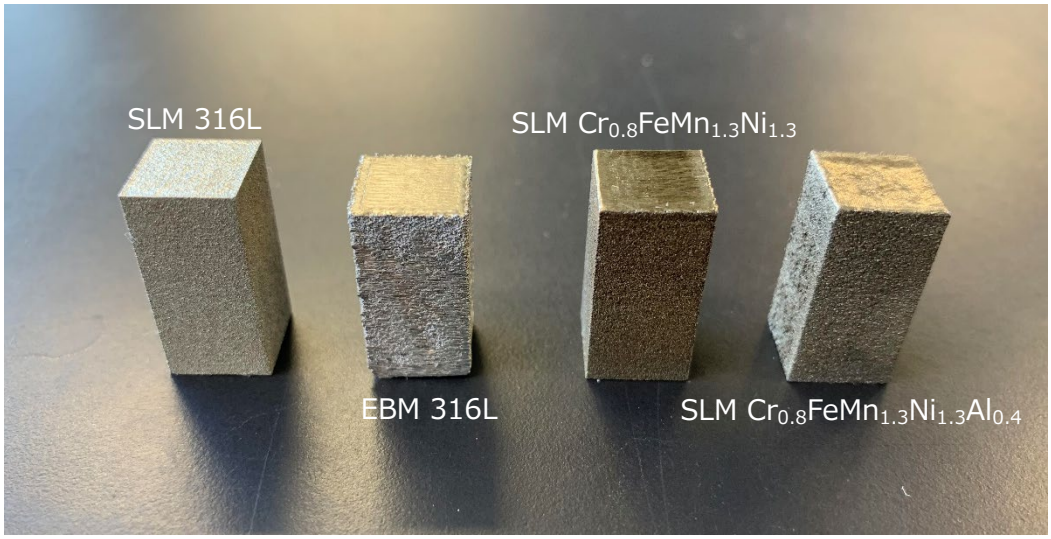

図 3.2.1.7-1　HEA 造形体の外観

表 3.2.1.7-1　HEA 造形体の化学組成（wt%）

wt%			Cr	Fe	Mn	Ni	Al	Si	C	N	O
$Cr_{0.8}FeMn_{1.3}Ni_{1.3}$	SLM	粉体	17.12	22.94	28.99	30.87	—	—	0.0124	0.0017	0.0568 0.0616
		造形体	17.27	25.02	25.46	31.88	—	0.01	0.008	0.0028	0.0671 0.0679
	EBM	粉体	16.82	22.59	29.09	31.43	—	—	0.011	0.001	0.054
		造形体	17.99	24.26	24.8	32.85	—	0.01	0.007	0.0021	0.0573
$Cr_{0.8}FeMn_{1.3}Ni_{1.3}Al_{0.4}$	SLM	粉体	16.16	21.67	27.7	30.4	4.05	—	0.014	0.0015	0.0011 0.0039
		造形体	16.27	23.04	26.26	30.2	4.19	0.01	0.012	0.0018	0.0137 0.0154

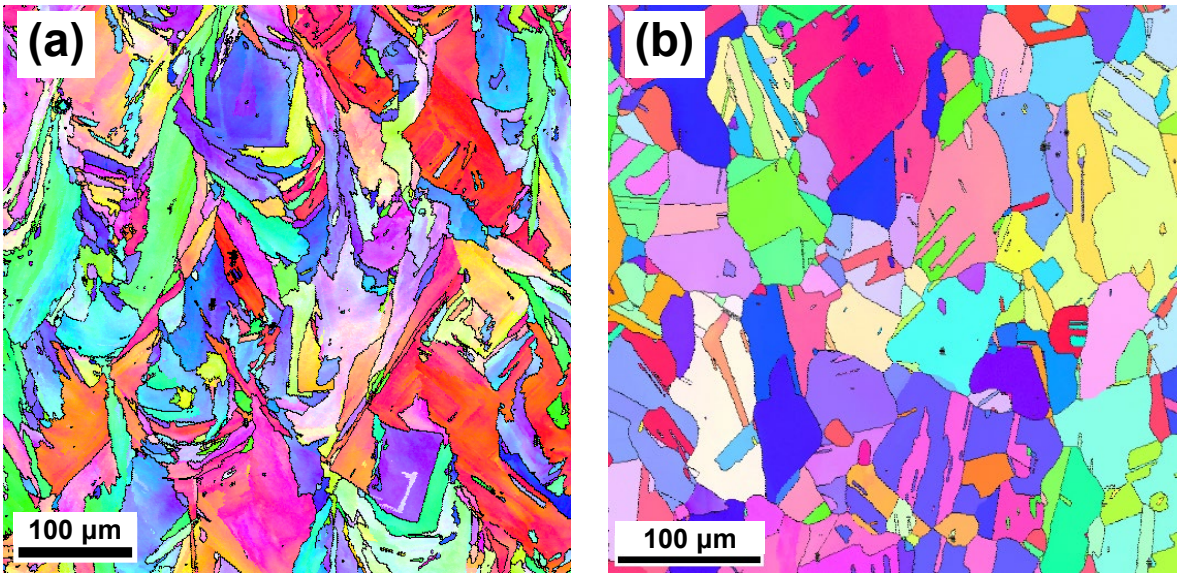

図 3.2.1.7-2　SLM-$Cr_{0.8}FeMn_{1.3}Ni_{1.3}$ の x-y 面の EBSD 像：(a)造形まま材、(b)溶体化処理材

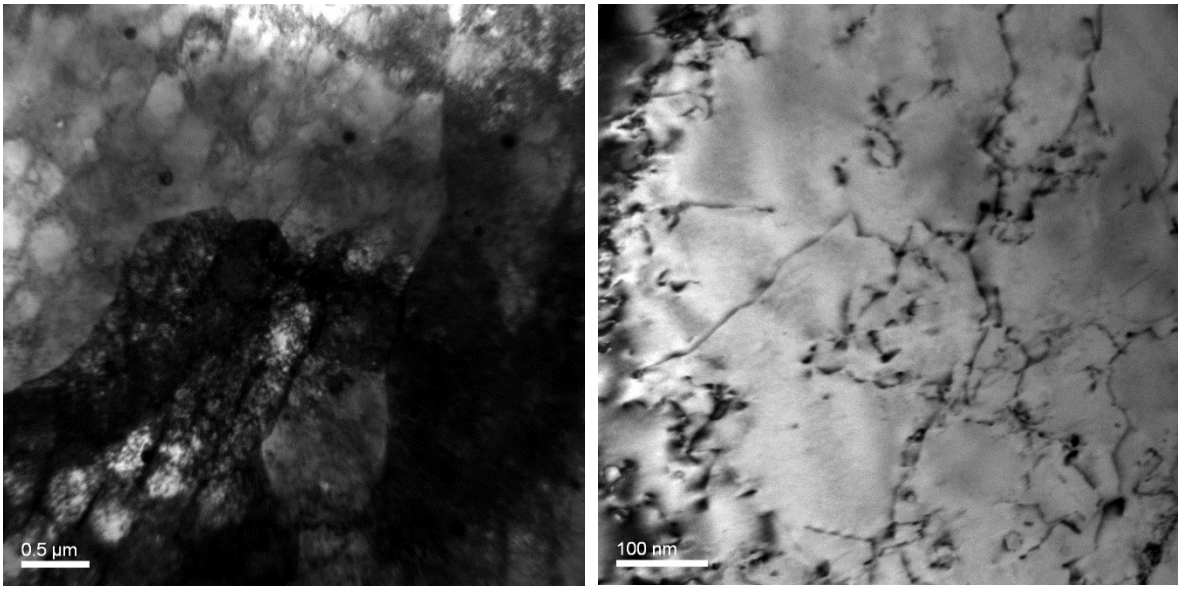

図 3.2.1.7-3　SLM $Cr_{0.8}FeMn_{1.3}Ni_{1.3}$ の造形まま材における転位セル組織

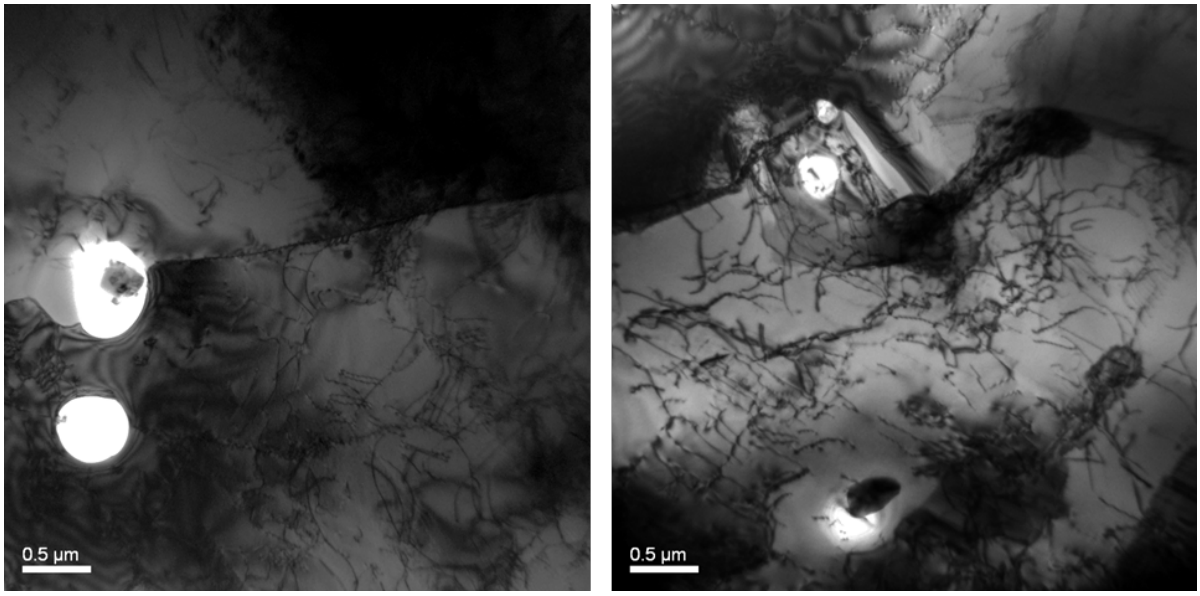

図 3.2.1.7-4　EBM $Cr_{0.8}FeMn_{1.3}Ni_{1.3}$ の造形まま材における微細組織

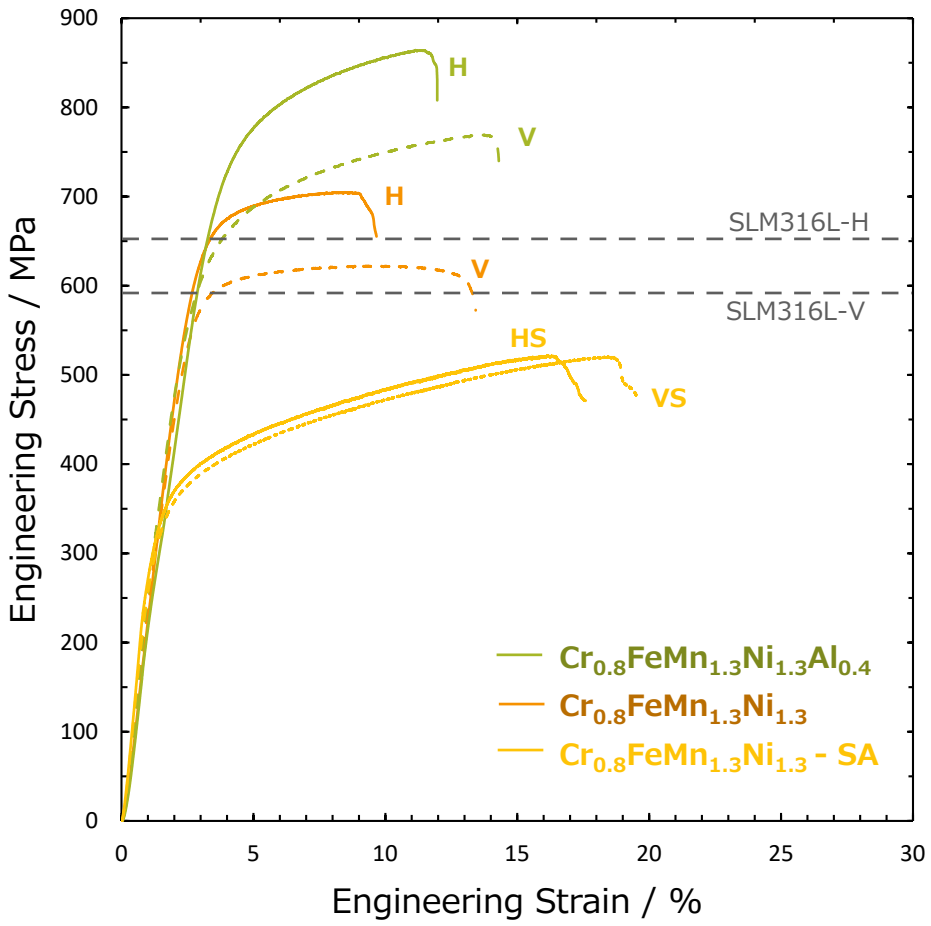

図 3.2.1.7-5　SLM-HEA の応力-ひずみ曲線

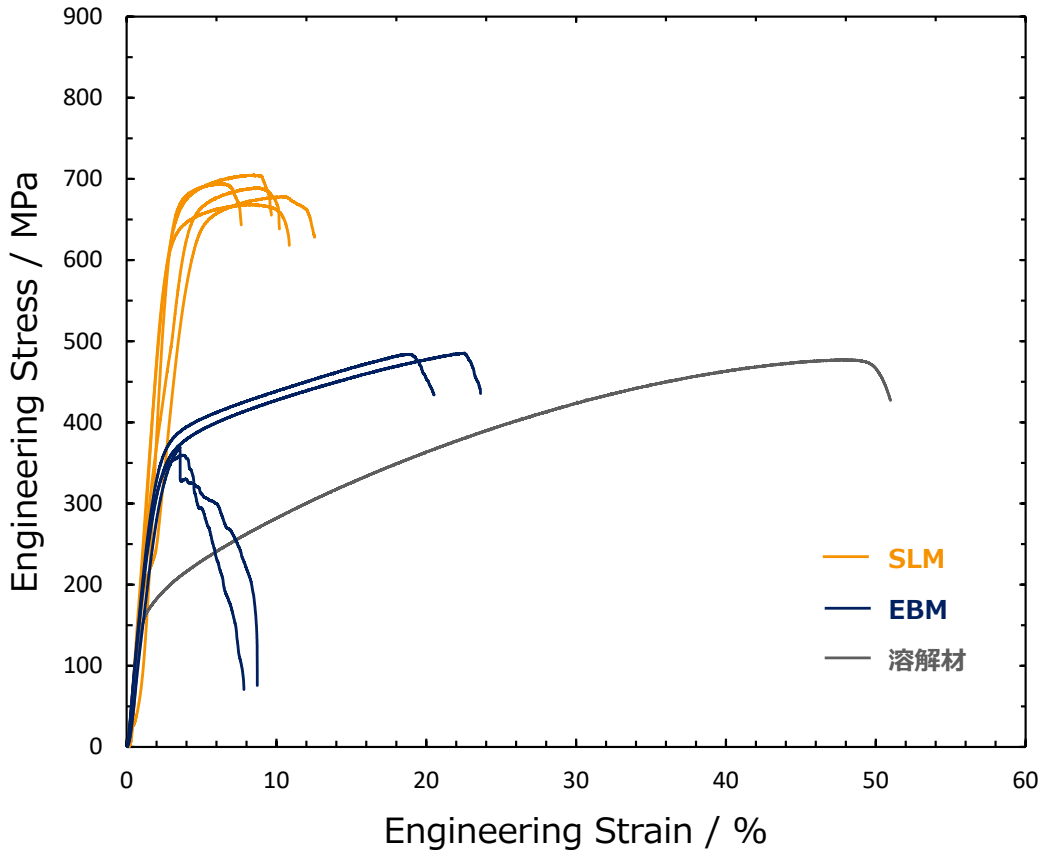

図 3.2.1.7-6　SLM-HEA 及び EBM-HEA の応力-ひずみ曲線

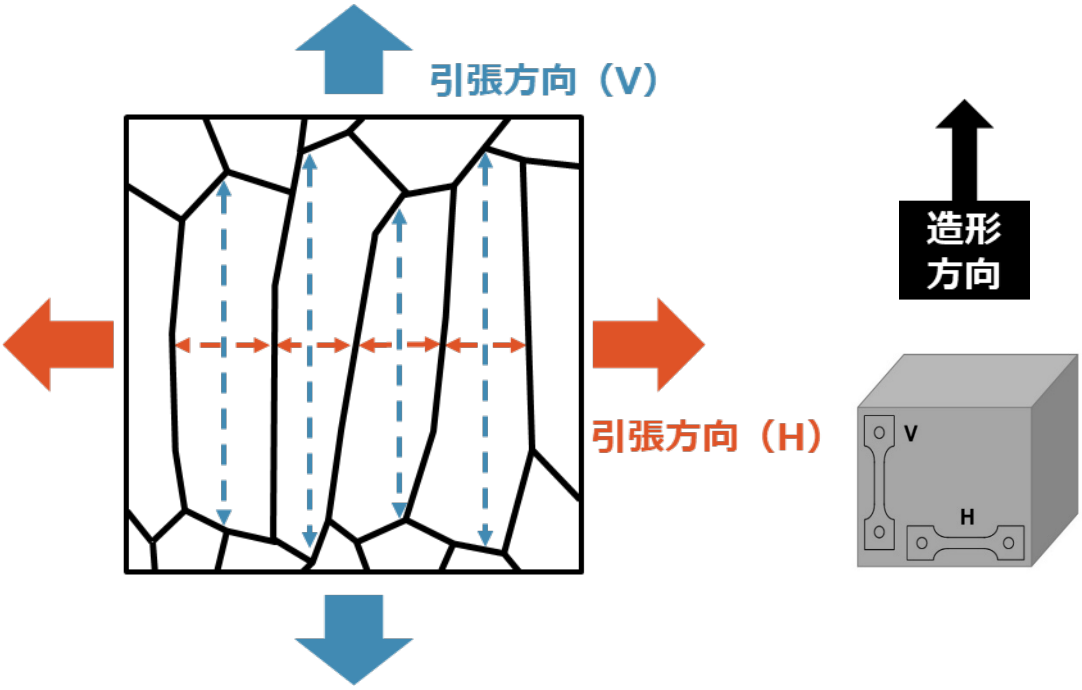

図 3.2.1.7-7　有効結晶粒径の模式図

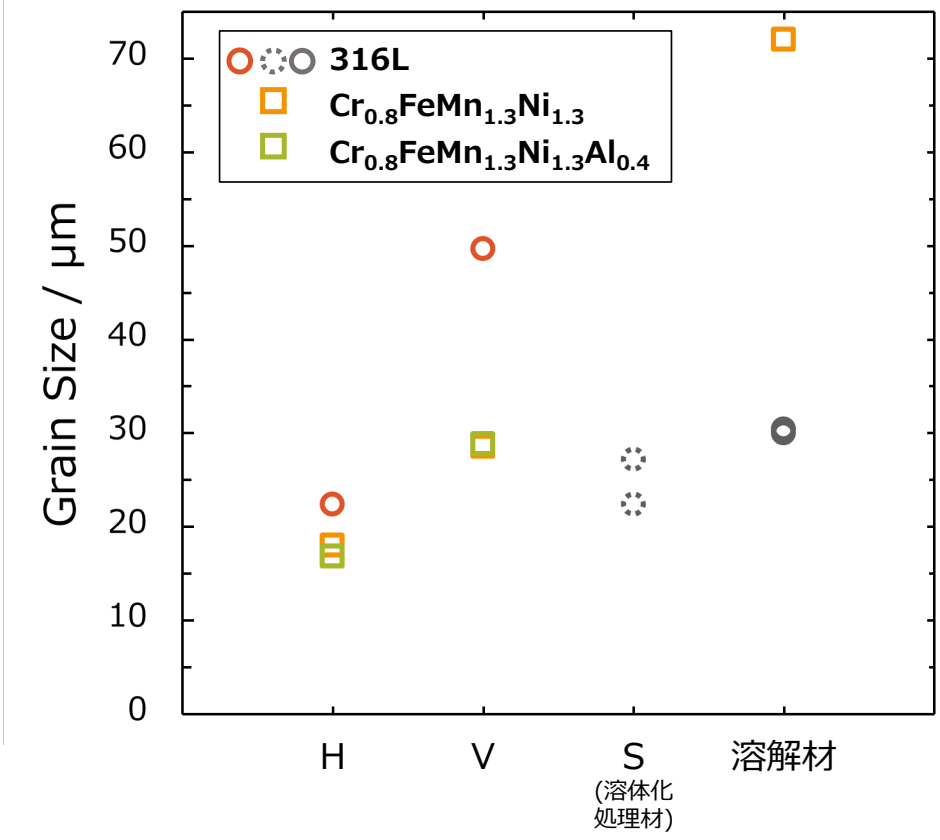

図 3.2.1.7-8　各試料における有効結晶粒径

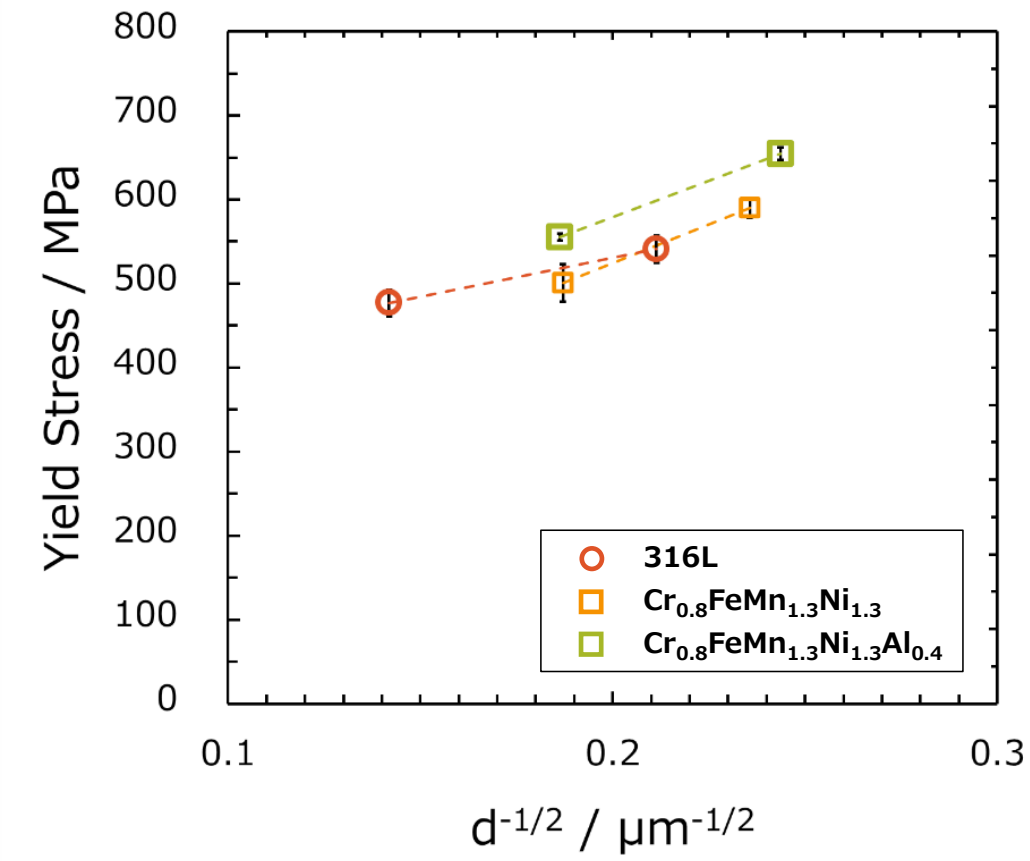

図 3.2.1.7-9　積層造形材における Hall-Petch の関係

参考文献

［17］ N. Hashimoto, Y. Ono, Intermetallics 133 (2021) 107182.

3.2.2　高温水蒸気腐食特性評価　【R2-R3】

高温水蒸気腐食特性について、令和 2 年度に、オーステナイト系の 316 ステンレス鋼（316SS）、HEA として FCC 構造を持つ CoCrFeMnNi 合金（以下、Cantor 合金と呼ぶ。）及び $Al_{0.3}CoCrFeNi$ を評価し、令和 3 年度には、各種 Co フリーHEA（$Cr_{0.8}FeNiMn$、$Cr_{0.8}FeNi_{1.3}Mn$、$Cr_{0.8}FeNiMn_{1.3}$、$Cr_{0.8}FeNi_{1.3}Mn_{1.3}$、$Cr_{0.8}FeNi_{1.5}Mn$、$Cr_{0.8}FeNiMn_{1.5}$、$Cr_{0.8}FeNiMn_{1.5}$）を評価した。

3.2.2.1　Co 含有 HEA の高温水蒸気腐食特性　【R2】

316SS は（株）ニラコから購入し、Cantor 合金はアーク溶解法、$Al_{0.3}CoCrFeNi$ 合金は高周波溶解法により作製した。各合金を 12×12×1 mm に切り出し、耐水研磨紙で試料表面を#2000 まで研磨したのち、バフ研磨により鏡面加工した。溶解法により作製した各合金及び 316SS の化学組成を表 3.2.2-1 に示す。組成分析には、エネルギー分散型蛍光 X 線分析（XRF）装置（JEOL、JSX-3100RⅡ）を用いた。

表 3.2.2-1　溶解法により作製した各合金及び 316 ステンレス鋼の化学組成（at%）

	Fe	Cr	Ni	Mn	Co	Al	V	Mo	Cu
Cantor	20.6	19.5	22.4	16.3	20.5	-	-	-	0.6
$Al_{0.3}CoCrFeNi$	24.4	23.1	24.8	-	24.5	3.2	-	-	-
316SS	Bal.	14.2	13.8	0.29	-	-	0.13	1.4	-

作製した各試料に対し、Ar-20 % H_2O 雰囲気下で高温水蒸気腐食実験を行った。図 3.2.2-1 に用いた実験装置の概略図を示す。イソライトで作製した試料台に白金線を用いて吊るした試料を炉中試料室に入れた。炉内を Ar ガス雰囲気、10 ℃/min で 600 ℃、700 ℃まで昇温後、60 ℃に保持した水蒸気を含む Ar ガスを流入し、保持した。この時の試料室温度は、K（クロメルアルメル）熱電対と調節計により測定した。実験前と実験開始から 1、4、9、16、25 時間に、炉から試料を取り出して質量測定し、水蒸気腐食前後での表面積当たりの質量変化を評価した。

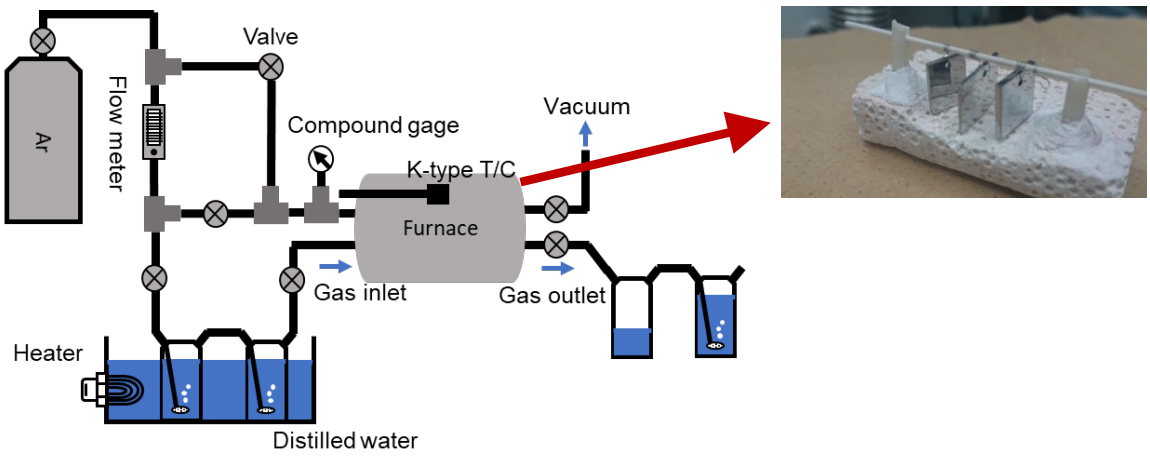

図 3.2.2-1　高温水蒸気腐食実験装置概略図

高温水腐食実験前及び 600 ℃、700 ℃でそれぞれ計 25 時間腐食を行った各試料に対し、走査型電子顕微鏡とエネルギー分散型 X 線分析装置（SEM-EDS：JEOL、JSM-6510LA）を用いて、表面の組織観察及び元素分析を行った。また、試料表面酸化物の同定には、全自動水平型多目的 X 線回折装置を用いた。さらに、腐食後試料の表面近傍における局所濃度分析には、フィールドエミッション電子プローブマイクロアナライザ（FE-EPMA：JEOL、JXA-8530F）を用いた。この際、試料表面に G-2 エポキシ樹脂を塗り、クロスセクションポリッシャ（CP：JEOL、SM-09010）を用いて Ar イオンビームにより試料断面を作製した。

図 3.2.2-2 に、作製した HEA の X 線回折（XRD）結果を示す。各試料から FCC 構造のピークのみが観察された。また、SEM により取得した試料表面組織（図 3.2.2-3（a）～(c)）からも各試料は単相であることが推察される。

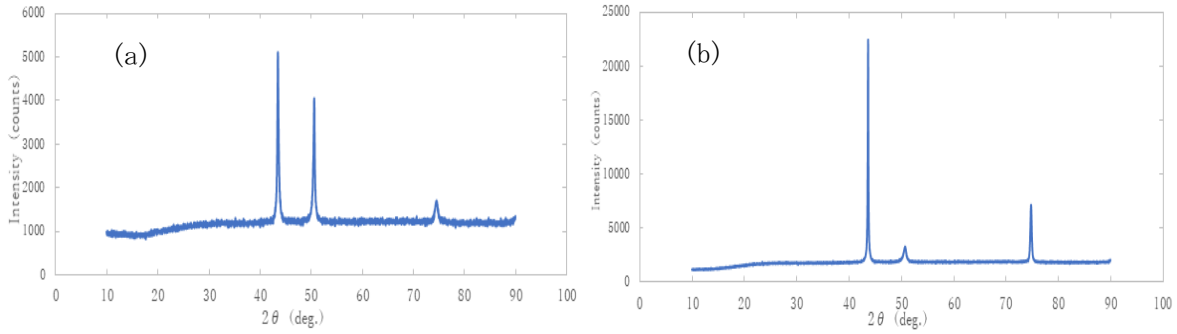

図 3.2.2-2　(a)Cantor 合金、(b)$Al_{0.3}CoCrFeNi$ の XRD ピーク
（特性 X 線の波長：1.5418 Å）

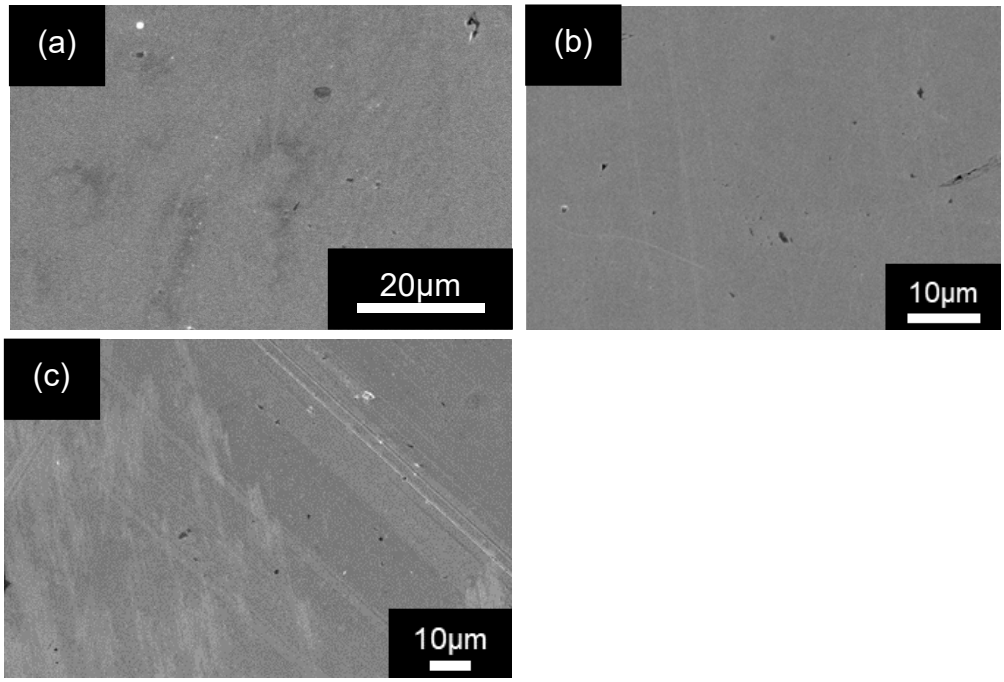

図 3.2.2-3　(a)Cantor 合金、(b)$Al_{0.3}CoCrFeNi$、(c)316SS 試料表面の SEM 画像

高温水蒸気腐食実験を開始してからの表面積当たりの質量変化を図 3.2.2-4 に示す。700 ℃における各試料の腐食量は、600℃の腐食量と比較して増加した。なお、質量変化量は $Al_{0.3}$CoCrFeNi＜Cantor 合金＜316SS の順となった。今回の実験条件下では、$Al_{0.3}$CoCrFeNi 及び Cantor 合金は 316SS よりも優れた耐腐食性を示すことが判明した。

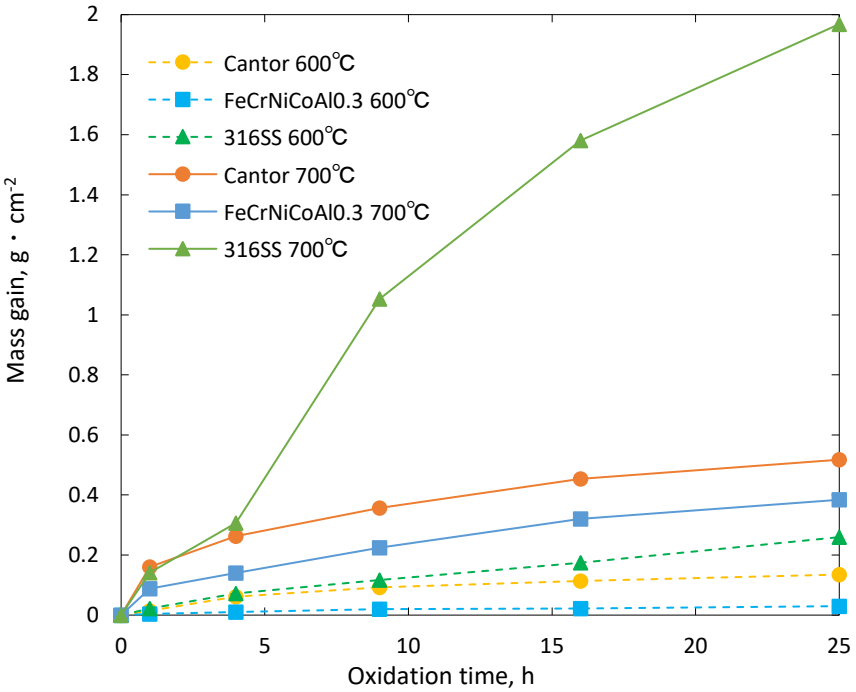

図 3.2.2-4　600 ℃及び 700 ℃で高温水蒸気腐食実験を行った際の各合金の質量変化

600 ℃、700 ℃高温水蒸気腐食試験後における各試料表面の SEM 画像を図 3.2.2-5(a)～(f)に示す。高温水蒸気腐食試験前に平滑であった各試料表面上に、腐食生成物が確認された。また、HEA 表面上の腐食生成物は 316SS の場合と比較して微細であることが確認できる。

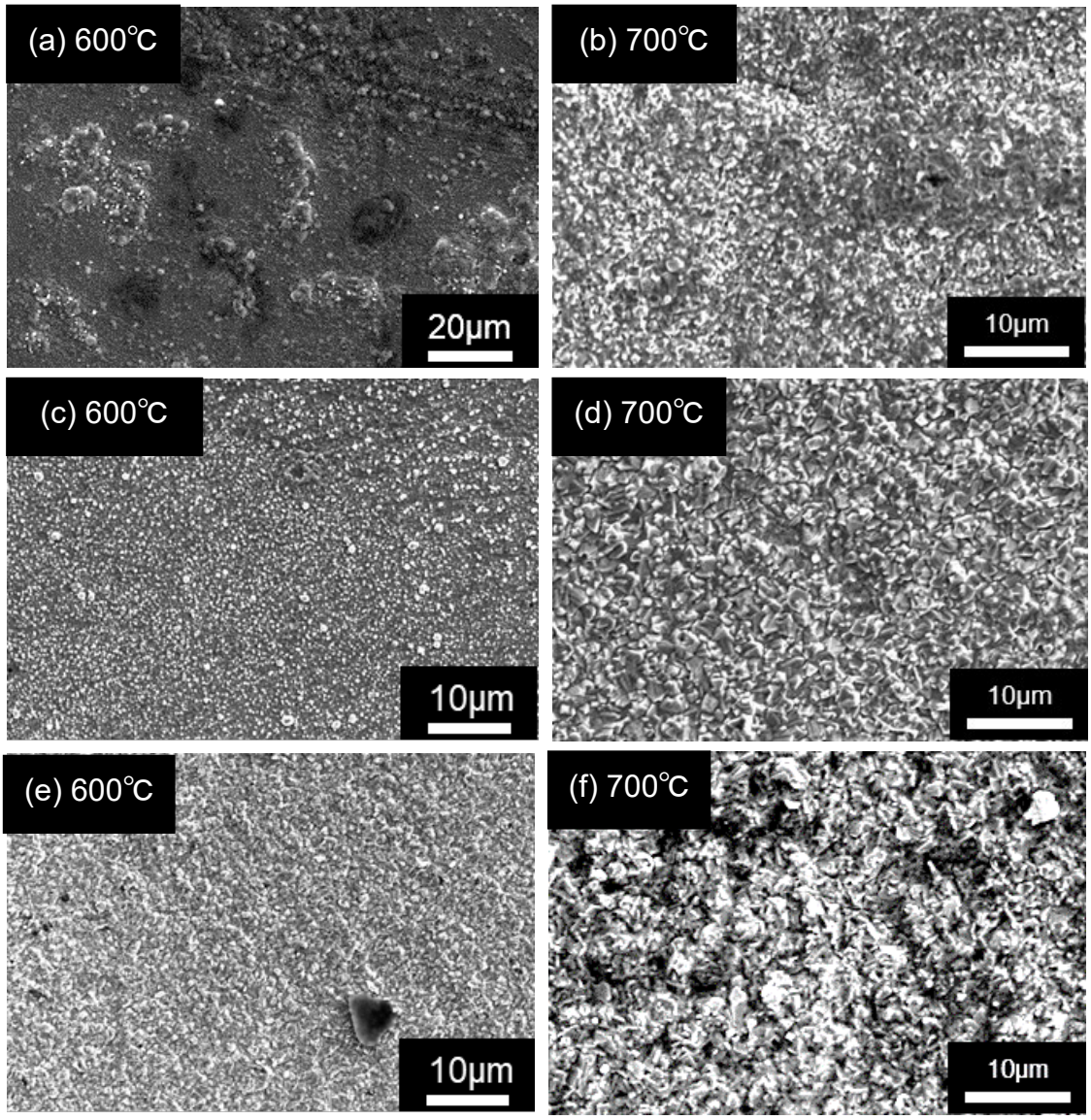

図 3.2.2-5　600℃、700℃で高温水蒸気腐食実験を行った試料表面の SEM 像
(a)-(b)： Cantor, (c)-(d)： $Al_{0.3}FeCrNiCo$, (e)-(f)： 316SS.

EPMA を用いて取得した 700 ℃、25 時間腐食後の試料断面の組織写真と線分析の結果を図 3.2.2-6、図 3.2.2-7、-8、-9 に示す。図 3.2.2-6 中、腐食生成物の層厚を矢印で示した。図より、Cantor 合金、$Al_{0.3}CoCrFeNi$、316SS における酸化層の厚みはそれぞれ約 2 μm、約 10 μm、約 30 μmと見積もった。続いて、EPMA 画像解析及び局所濃度線分析により断面近傍の形態と酸化物の同定を試みた結果、Cantor 合金の酸化層は a-1 の一層、$Al_{0.3}CoCrFeNi$ は b-1、2、3 の三層、316SS は c-1、2 の二層であると推定した。また、各層の定量分析結果は、上述の評価を支持するものであった。定量分析結果を表 3.2.2-2、-3、-4 に示す。ただし、図 3.2.2-6(c)中の層 c-2 には微細かつ複雑なコントラストが見られ、それに伴い濃度分布も変化していたことから、層 c-2 は広範囲に広がっている部分①と細かな暗いコントラストのついた部分②で区別して定量分析の結果を示している。解析の結果、Cantor 合金には最表面から順に Mn_3O_4 の層、Cr_2O_3 の層、$Al_{0.3}CoCrFeNi$ には Fe_3O_4 の層、Ni と Co の層、Al_2O_3 と Cr_2O_3 の層、316SS には、Fe_3O_4、Cr_2O_3 の層が生成されていると推定した。$Al_{0.3}CoCrFeNi$ 及び 316SS 表面上には Fe_3O_4 層が生成されたが、316SS 表面における Fe_3O_4 層の厚みは $Al_{0.3}CoCrFeNi$ の場合と比較して約 5 倍であった。

本実験で用いた合金の構成元素の中で、Al は 700 ℃で最も熱力学的に酸化し易く、この温度における酸化物生成エネルギーは Mn、Cr、Fe、Co、Ni の順に高い。また、BWR のオーステナイトステンレス鋼配管に応力腐食割れ事故は過去に何度か起こっているが、事故発生箇所のほとんどが配管の溶接熱影響部或いは溶接後に 650 ℃付近の温度で応力除去焼鈍を施された部分であり、Cr 含有量が 12 %以下になると保護性のある不動態皮膜が生成しがたいため、その領域における優先的腐食が報告されている[18]。本実験で用いた HEA は、熱力学的に Cr より酸化し易い Al もしくは Mn を含有していることから、応力腐食割れに対する一定の耐性があると推察される。

酸化速度は一般に下記に示す放物線則に従う[19]。

$$\Delta w^2 = k_p t \qquad \text{(式 3.2-3)}$$

ここで、Δw は単位面積当たりの重量増加 (mg/cm^2)、t は時間 (hr)、k_p は放物線速度定数 (mg^2/cm^4・h) である。金属イオンの拡散のみにより酸化皮膜が成長する場合には、この kp は金属イオンの酸化物中での自己拡散係数 D_M により次のように表される。

$$K_p = c \int_{P'_{O2}}^{P''_{O2}} D_M \, \mathrm{dlnP}_{O2} \qquad \text{(式 3.2-4)}$$

ここで c は 金属イオン濃度、PO_2'は 酸化物/金属界面の酸素圧、PO_2″はガス/酸化物界面の酸素圧である。この式から分かるように、皮膜の成長速度は金属イオンの拡散係数 D_M と相関する。1000 ℃における Cr_2O_3、α-Fe_2O_3、α-Al_2O_3 の自己拡散係数（表 3.2.2-5）は、酸化物中の金属イオンの自己拡散係数より小さい（図 3.2.2-10[20]）ため、保護性酸化皮膜として有望であると推察される。しかし、金属と酸化物の平衡酸素圧を考えた時、Cr、Al は Fe より小さい平衡酸素圧であるため、Fe より内側の酸素の少ない部分でも酸化物を生成し、その内層の Fe への酸化の進行を抑制する可能性がある。

一方、MnO の 平衡解離圧は Cr_2O_3 のそれより低く、 Mn_3O_4 の解離圧は Cr_2O_3 のそれより高いことから、試料内部において MnO が形成している可能性がある。このことは、Mn が

Cr の拡散を抑制することで耐酸化性を向上させることを意味する。これらの効果がハイエントロピー合金の特性かどうか現時点では判断できないが、少なくとも、HEA の耐酸化性に対する Mn 及び Al の寄与は確認されたと言える。

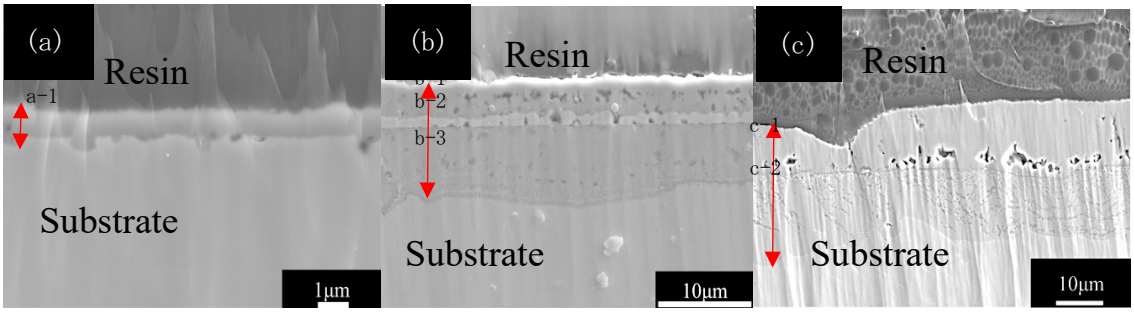

図 3.2.2-6　700 ℃、25 時間高温水蒸気腐食実験実施後の(a)Cantor 合金、(b)$Al_{0.3}CoCrFeNi$、(c)316SS 試料断面の SEM 像

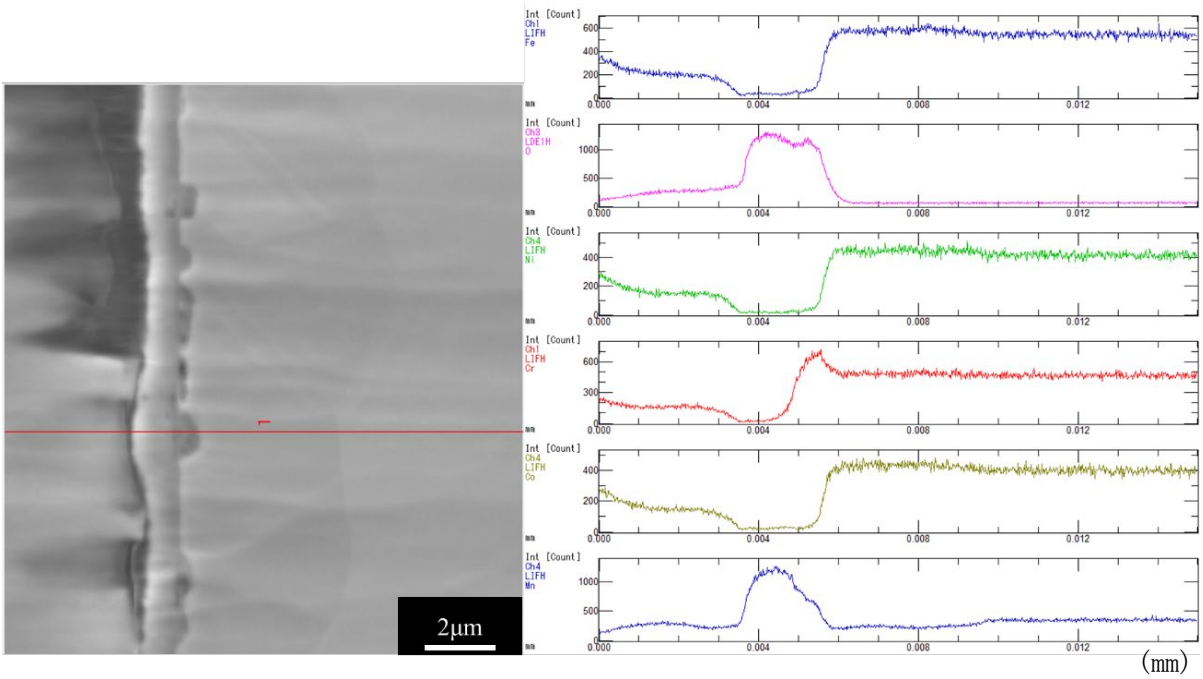

図 3.2.2-7　700 ℃、25 時間腐食後 Cantor 合金の濃度プロファイル

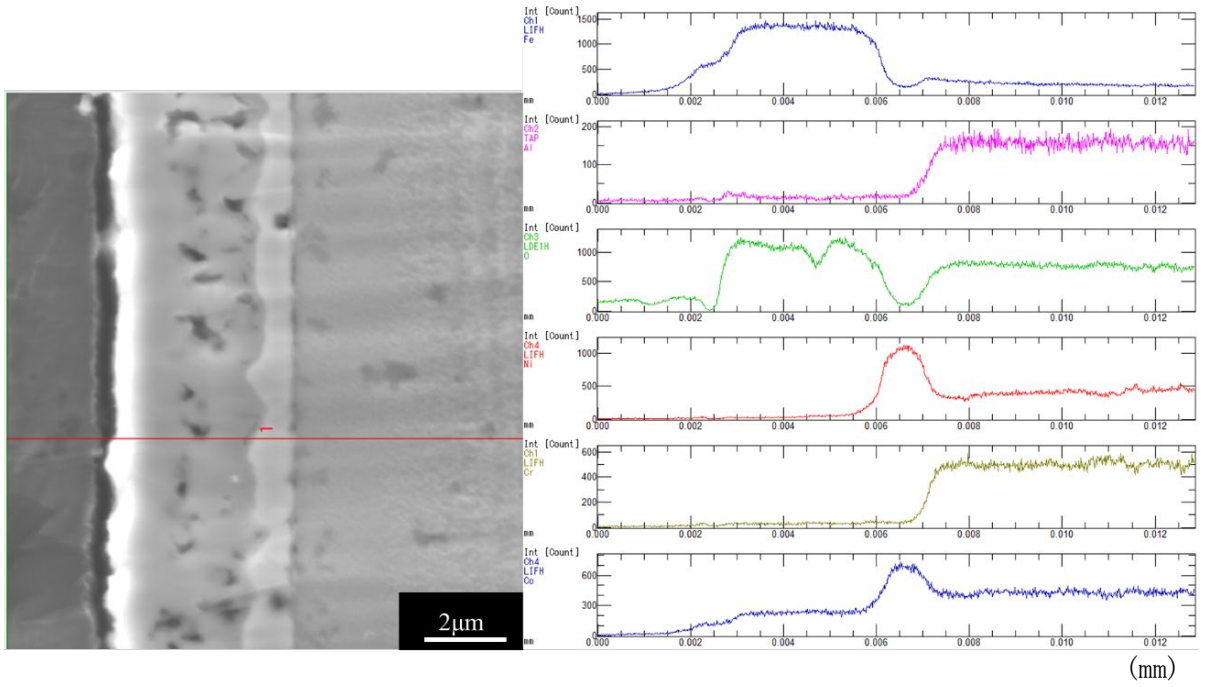

図 3.2.2-8　700 ℃、25 時間腐食後 $Al_{0.3}CoCrFeNi$ の濃度プロファイル

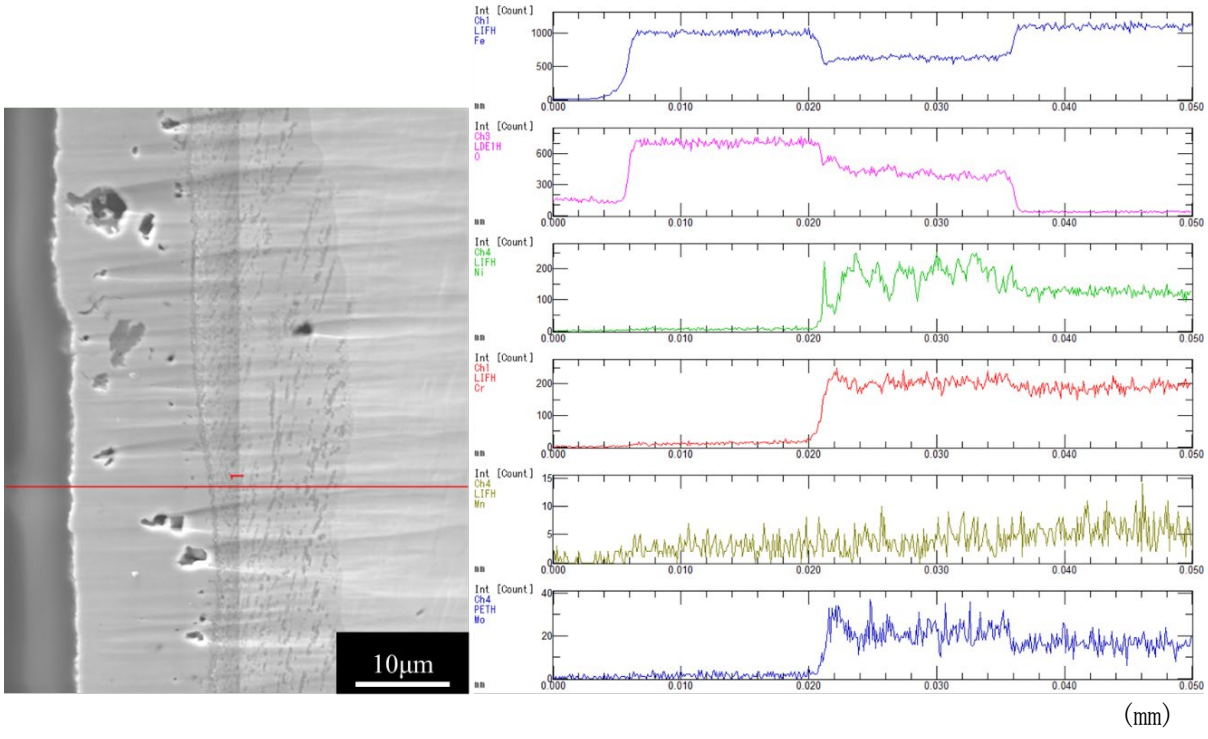

図 3.2.2-9　700 ℃、25 時間腐食後 316SS の濃度プロファイル

表 3.2.2-2　Cantor 合金における各層の組成（at%）

	Fe	Cr	O	Ni	Co	Mn
a-1	2.07±0.284	2.46±0.290	53.1±0.928	1.50±0.343	1.51±0.241	39.3±1.10
substrate	22.6±0.850	21.6±0.954	0	23.8±0.206	22.0±0.468	9.9463±2.07

表 3.2.2-3　$Al_{0.3}$CoCrFeNi における各層の組成（at%）

	Fe	Cr	Al	O	Ni	Co
b-1	33.6±0.395	0.859±0.367	0.0691±0.0841	56.1±1.95	1.45±0.692	7.87±0.907
b-2	5.16±0.155	1.60±0.130	0.0585±0.0409	2.43±0.12	54.1±1.56	36.6±1.45
b-3	5.64±0.0753	15.3±0.158	6.38±0.0828	44.3±0.589	14.0±0.216	14.4±0.284
substrate	24.5	18.4	6.68	0	25.3	25.1

表 3.2.2-4　316SS における各層の組成（at%）

	Fe	Cr	O	Ni	Mn	Mo
c-1	41.0±0.533	0.389±0.0823	58.5±0.501	0.0818±0.039	0.00553±0.0065	0.0050±0.0037
c-2-①	29.8±1.39	10.3±0.551	46.7±1.62	11.9±1.33	0.0592±0.0286	1.27±0.071
c-2-②	28.6	15.1	48.5	6.15	0.125	1.56
substrate	74.0±0.510	13.4±0.828	0	11.0±0.320	0.256±0.118	1.33±0.105

表 3.2.2-5 酸化物中の金属イオンの自己拡散係数（1000 ℃）

酸　化　物	自己拡散係数 (cm^2/sec)
FeO	9×10^{-8}
Fe_3O_4	2×10^{-9}
α-Fe_2O_3	2×10^{-15}
CoO	3×10^{-9}
NiO	1×10^{-11}
Cr_2O_3	3×10^{-14}
α-Al_2O_3	3×10^{-17}
$CoCr_2O_4$	Co: 1.7×10^{-12}, Cr: 1.9×10^{-12}
$NiCr_2O_4$	Ni: 1.4×10^{-13}, Cr: 2.8×10^{-13}
$NiAl_2O_4$	Ni: 1×10^{-13}
SiO_2	O: 1.3×10^{-18}, Si はこれより小さい
MnO	1×10^{-10} ($P_{O_2}=10^{-16}$ atm)

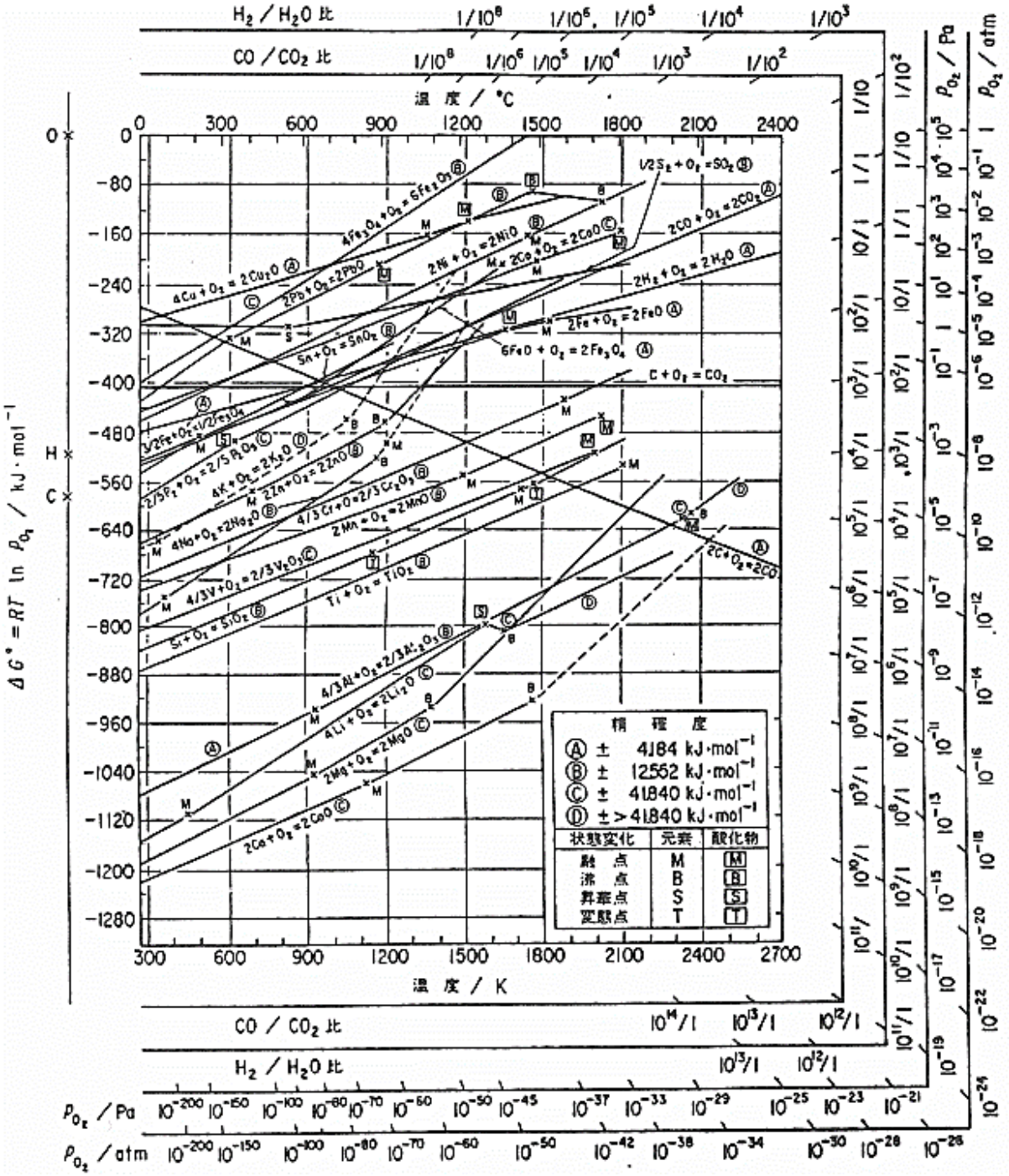

図 3.2.2-10　エリンガム図[20]

3.2.2.2　Co フリーHEA の高温水蒸気腐食特性　【R3】

各 Co フリーHEA はアーク溶解法により作製した。各合金を 12×12×1 mm に切り出し、耐水研磨紙で試料表面を#2000 まで研磨したのち、バフ研磨により鏡面加工した。溶解法により作製した各合金及び 316SS の化学組成を表 3.2.2-6 に示す。組成分析には、XRF を用いた。

表 3.2.2-6　溶解法により作製した各 Co フリーHEA の化学組成（at%）

	Fe	Cr	Ni	Mn	Co	Al	C
$FeCr_{0.8}NiMn$	26.3	21.1	26.3	26.3	-	-	0.028
$FeCr_{0.8}NiMn_{1.3}$	24.4	19.5	24.4	31.7	-	-	0.018
$FeCr_{0.8}Ni_{1.3}Mn$	24.4	19.5	31.7	24.4	-	-	-
$FeCr_{0.8}Ni_{1.3}Mn_{1.3}$	22.7	18.3	29.5	29.5	-	-	0.014
$FeCr_{0.8}Ni_{1.5}Mn$	23.2	18.8	34.8	23.2	-	-	-
$FeCr_{0.8}Ni_{1.5}Mn_{1.5}$	20.8	16.6	31.3	31.3	-	-	0.023

各試料に対する高温水蒸気腐食実験及び実験前後の組織解析は、3.2.2.1 で実施した方法と同様とした。また、作製した Co フリーHEA は全て FCC 単相構造であることを確認した。

600 ℃で高温水蒸気腐食実験を行った際の Co フリーHEA の表面積当たりの質量変化を図 3.2.2-11 に示す。各試料の質量は、腐食時間に伴って増加した。なお、Co フリーHEA の質量変化量は、$Al_{0.3}CoCrFeNi$＜Co フリーHEA＜Cantor 合金＜316SS の順となり、Co フリーHEA の優れた耐腐食性が示された。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、いずれの Co フリーHEA も、$CoCrFeNiAl_{0.3}$ ほどの高い耐酸化性を示さなかった。図 3.2.2-12 に、600 ℃で 25 時間高温水蒸気腐食実験した Co フリーHEA における質量変化の Mn 及び Ni 濃度依存性を示す。Mn 含有量の増加及び Ni 含有量の減少に伴い質量変化が増大する傾向にある。

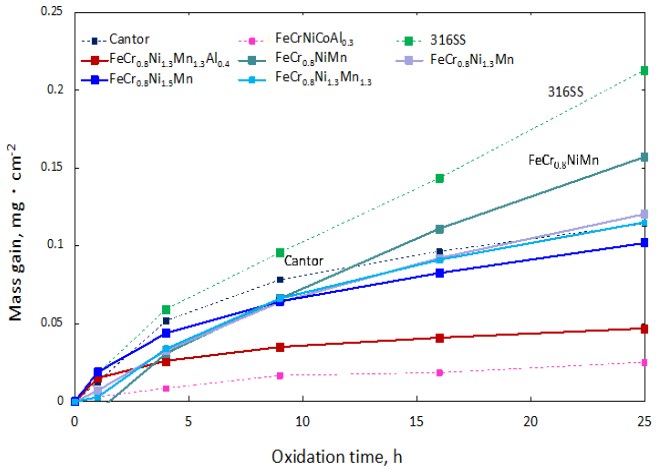

図 3.2.2-11　600 ℃で高温水蒸気腐食実験を行った際の Co フリーHEA の質量変化

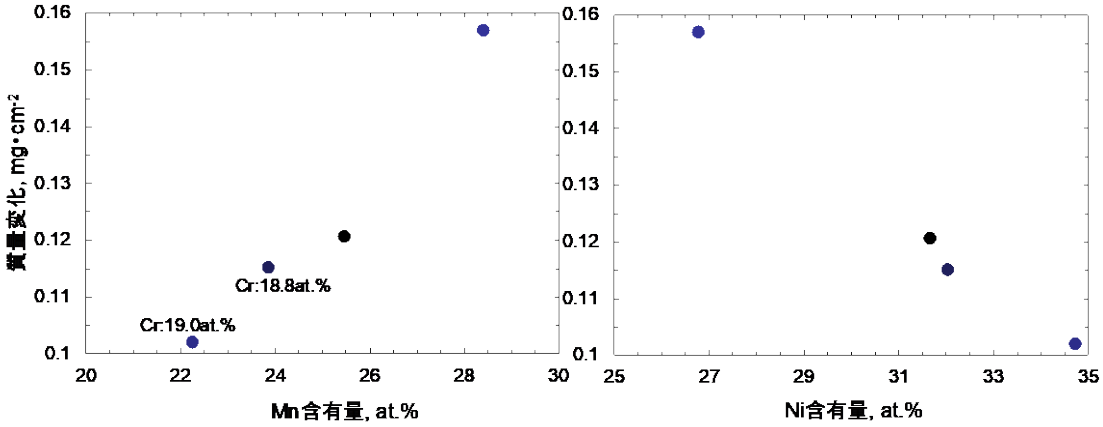

図 3.2.2-12　600 ℃で 25 時間高温水蒸気腐食実験した Co フリーHEA における質量変化の Mn 及び Ni 濃度依存性
（Mn 含有量の増加及び Ni 含有量の減少に伴い質量変化が増大する傾向にある。）

図 3.2.2-13 に、600℃で高温水蒸気腐食実験を行った Co フリーHEA 表面の SEM 像を示す。高温水蒸気腐食試験前に平滑であった各試料表面上に、腐食生成物が確認された。$Cr_{0.8}FeNi_{1.3}Mn_{1.3}Al_{0.4}$ 以外の合金は比較的大きな酸化物が均一形成していることが確認できる。$Cr_{0.8}FeNi_{1.3}Mn_{1.3}Al_{0.4}$ 表面上の酸化物は不均一形成しており、EDS によるマッピング画像から、Mn 系酸化物であることが確認された。600 ℃で高温水蒸気腐食実験した $Cr_{0.8}FeNiMn$、$Cr_{0.8}FeNi_{1.5}Mn$、$Cr_{0.8}FeNi_{1.3}Mn_{1.3}$ 及び $Cr_{0.8}FeNi_{1.3}Mn_{1.3}Al_{0.4}$ の断面組織を図 3.2.2-14～図 3.2.2-17 に示す。なお、各図の上部は酸化皮膜保護を目的とした樹脂部で、下部に向かうにつれ試料表面、試料内部を表している。

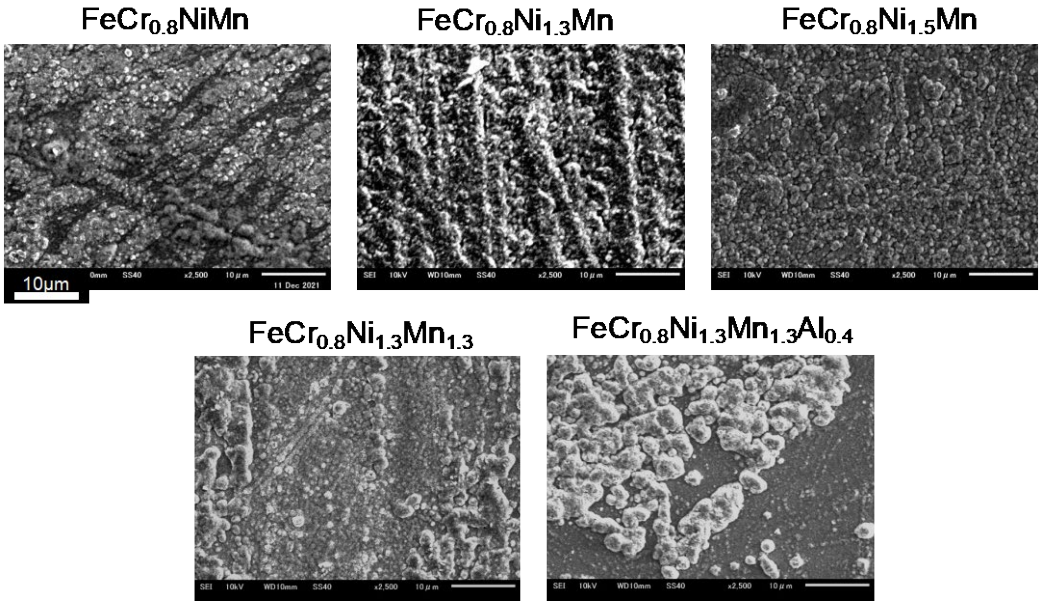

図 3.2.2-13　600 ℃で高温水蒸気腐食実験を行った Co フリーHEA 表面の SEM 像

図 3.2.2-14 より $Cr_{0.8}FeNiMn$ 合金の酸化皮膜厚は 2～5 μm 程度であり、不均一であるが Fe が欠乏した内部酸化領域が広範囲に確認できる。外部酸化領域と内部酸化領域の間には空孔が残存していた。また、外部酸化/内部酸化界面で Ni の濃縮、内部酸化/母相界面で Cr の濃縮が見られた。図 3.2.2-15 から、$Cr_{0.8}FeNi_{1.5}Mn$ 合金の酸化皮膜厚みは 0.5～2 μm 程度であり、外部酸化物の内側に Ni、Fe の濃縮及び一部 Cr の濃縮が確認された。図 3.2.2-16 より、$Cr_{0.8}FeNi_{1.3}Mn_{1.3}$ 合金の酸化皮膜厚は 0.6 μm 程度であり、表面近傍には Mn 系酸化物、その直下には Fe、Ni の濃縮及び Cr の濃縮が見られた。図 3.2.2-17 より、$Cr_{0.8}FeNi_{1.3}Mn_{1.3}Al_{0.4}$ 合金の酸化皮膜厚は最大 2 μm であるが、Mn 系酸化物が表面に存在しない領域では酸化物が確認できなかった。Al は画像中央部の部分に僅かに濃縮して存在しているものの、試料近傍に濃縮している部分は存在しなかった。

以上の結果から、$Cr_{0.8}FeNiMn$ で腐食が進行したのは、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した。また、Al 添加 HEA における酸化試験後の質量変化は比較的小さかったが、断面観察では Al の濃縮及び欠乏領域は確認できなかった。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。

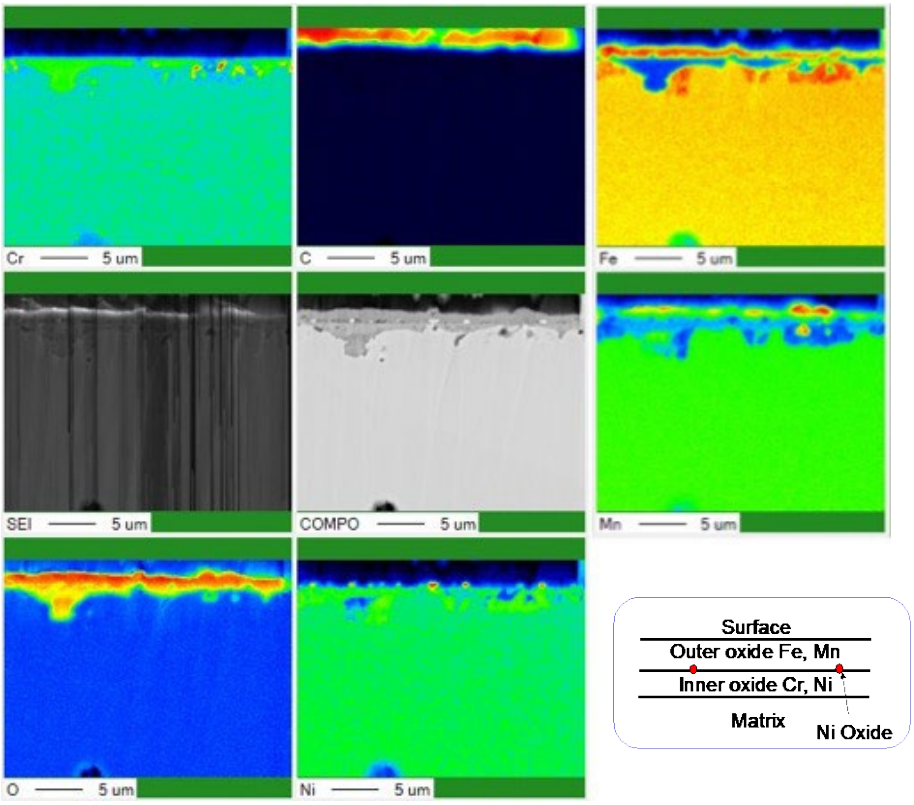

図 3.2.2-14　600 ℃ で 25 時間高温水蒸気腐食試験した $Cr_{0.8}FeNiMn$ の断面組織
SEI：二次電子像，COMPO:反射電子組成像

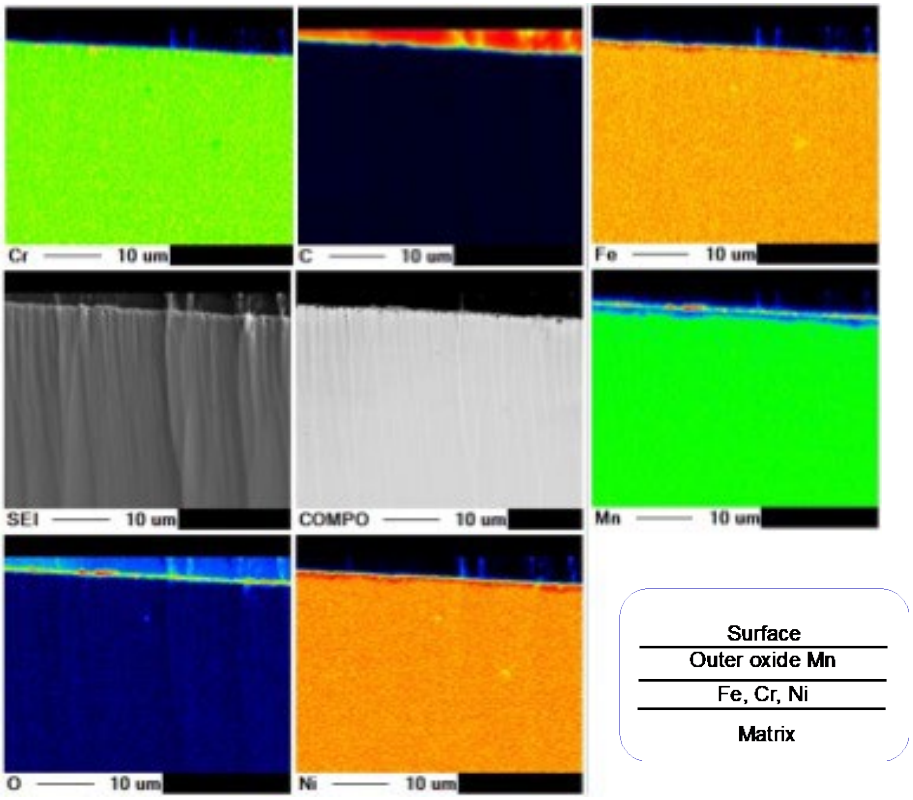

図 3.2.2-15　600 ℃で 25 時間高温水蒸気腐食試験した $Cr_{0.8}FeNi_{1.5}Mn$ の断面組織

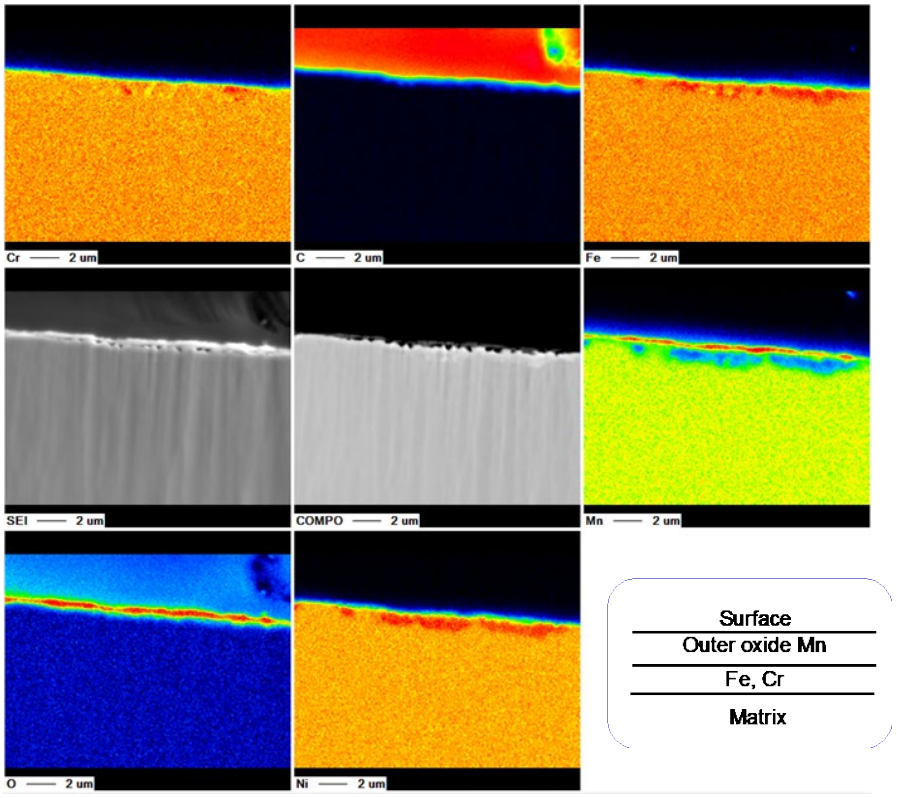

図 3.2.2-16　600 ℃で 25 時間高温水蒸気腐食試験した $Cr_{0.8}FeNi_{1.5}Mn_{1.5}$ の断面組織

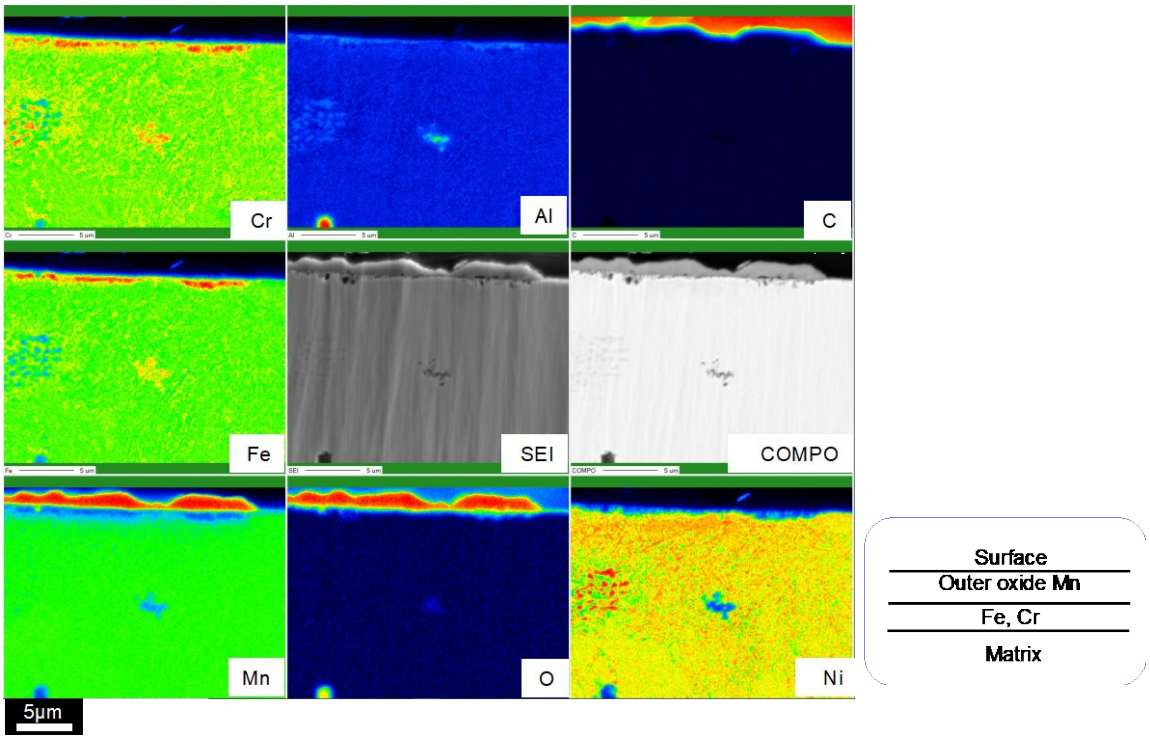

図 3. 2. 2-17　600℃ で 25 時間高温水蒸気腐食試験した $Cr_{0.8}FeNi_{1.3}Mn_{1.3}Al_{0.4}$ の断面組織

参考文献

[18]　櫛屋勝巳、杉本克久、江島辰彦　高温水中における鋭敏化 SUS304 鋼の電気化学的 挙動　日本金属学会誌 42 (1978) 1109-1114

[19]　新居和嘉　合金の高温酸化　防食技術 26 (1977) 389-400

[20]　日本金属学会　金属化学入門シリーズ 1　金属物理化学　丸善（1996）

3.2.3　水溶液腐食特性評価　【R2-R3】

室温水溶液中での各種合金の腐食特性を評価するため、3.5 wt% NaCl 水溶液中でアノード分極測定を行った。図 3.2.3-1 に、用いた実験装置の概略図を示す。試料電極の位置にクリップで試料を固定し、既定の位置まで室温の 3.5 wt% NaCl 水溶液を満たしたのち、各試料の自然浸漬電位から 0.05 mVs^{-1} で掃引し、電流値が 3 $mAcm^{-1}$ に達するまでアノード分極測定を行った。なお、本実験では対極として Pt 板、参照極として Ag/AgCl sat. KCl 電極を使用した。また、参照材料として、高耐食性が報告されている $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$ 合金 [12] も調査した。

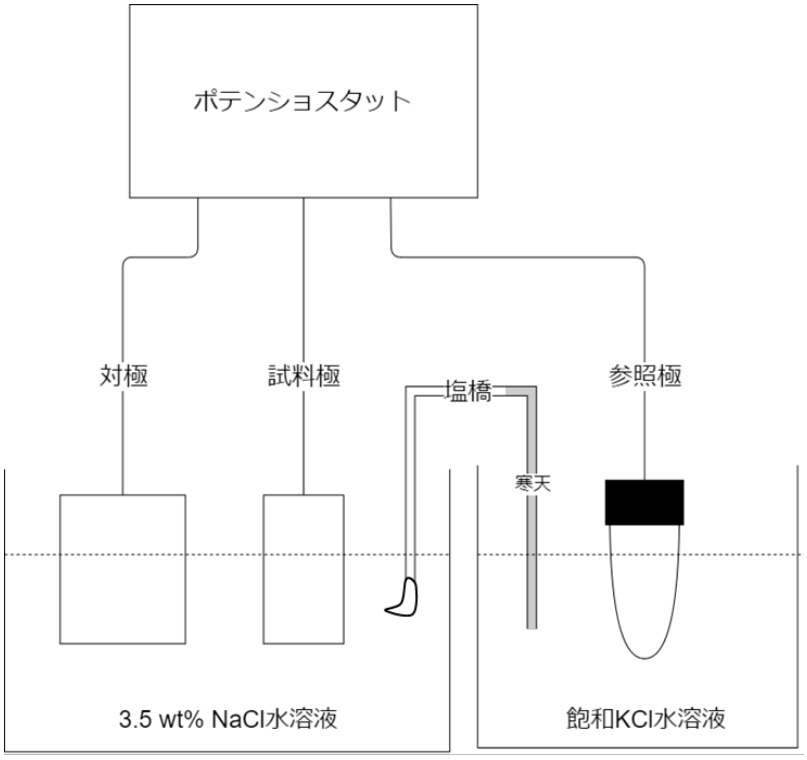

図 3.2.3-1　実験装置概略図

アノード分極測定を行う前の試料とアノード分極測定を行った試料に対し、SEM を用いて、表面の組織観察及び元素分析を行った。また、EDS 装置を用いて、作製した試料の相を確認するため、腐食前の試料表面に対して耐水研磨紙#2000 まで研磨したのち、バフ研磨を 1 μmまで行い、全自動水平型多目的 XRD 装置によって解析を行った。さらに、アノード分極試験後の試料の表面近傍における濃度分析を行うため、実験後の試料を一部切り出し、オージェ電子分光（AES）装置（JAMP-9500F)を用いて深さ方向分析を行った。

作製した HEA の XRD 分析結果を図 3.2.3-2 (a)～(d)に示す。Cantor 合金、SUS316、$Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$ においては FCC 単相のピークのみが確認された。また、$Al_{0.3}CoCrFeNi$ では FCC 相と Ni の FCC 相と思われる僅かなピークが確認された。

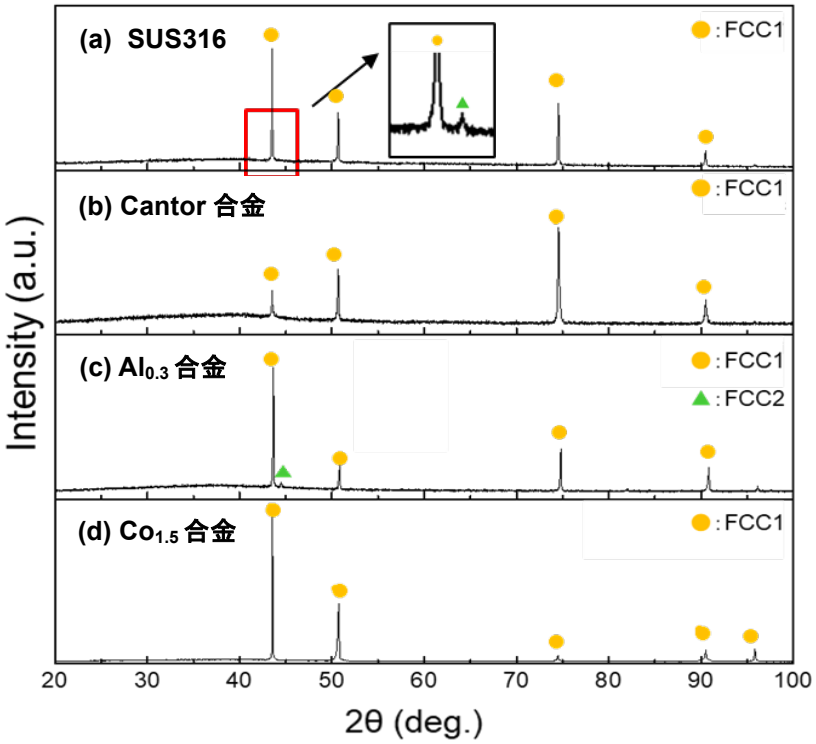

図 3.2.3-2　各合金の XRD 測定結果

$Al_{0.3}$ 合金のみ FCC1 と FCC2（Ni）が存在する。

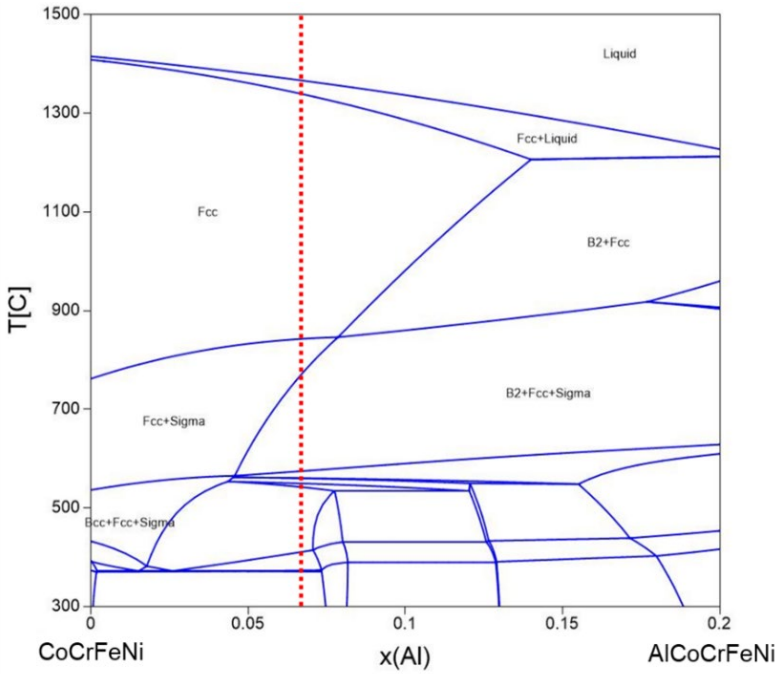

図 3.2.3-3　$Al_{0.3}$CoCrFeNi（x = 0～1）合金の状態図

（赤い点線は x = 0.3）

$Al_{0.3}CoCrFeNi$ の状態図を図 3.2.3-3 に示す。本実験の熱処理条件（900 ℃、1200 ℃）では$Al_{0.3}CoCrFeNi$ がともにFCC 単相領域であることが確認できる。よって、熱処理中に体心立方（BCC）相が出現したとは考えにくい。この合金については 1200 ℃・48h 熱処理後に炉冷を行うことでFCC 単相を得られたという報告[21]があるが、この際の分析が十分でなかった可能性も含めて今後熱処理条件について調査を行う必要がある。SEM により取得した試料表面組織を図 3.2.3-4(a)～(d)に示す。BCC 相が確認された $Al_{0.3}CoCrFeNi$ を含め、組織にはっきりとした介在物や第二相は確認できない。

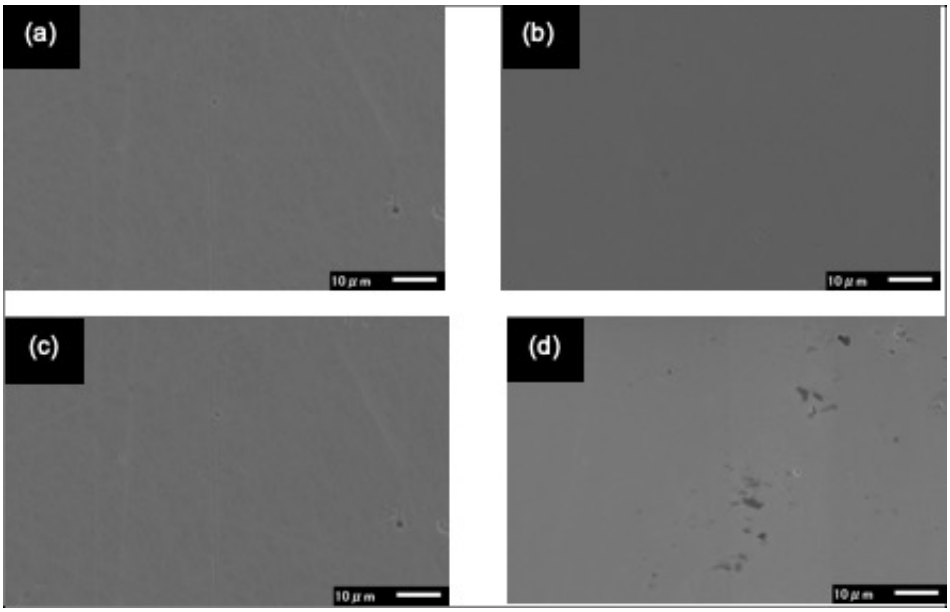

図 3.2.3-4　1 μmバフ研磨後の表面組織
(a) Cantor 合金、(b) $Al_{0.3}CoCrFeNi$、(c)SUS316、(d)$Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$

ここで、拡大した$Al_{0.3}CrCoFeNi$ 試料表面組織の SEM 像、EDS マップ（特性 X 線スペクトルから各元素の X 線強度を算出して表示）、定量マップ（マッピング領域の各画素について元素濃度を算出して表示）、点分析から得られた各相の組成を図 3.2.3-5 と表 3.2.3-1 に示す。低倍率では確認できなかった ～1 μmほどの第二相が組織内部に多数存在していることが確認できる。また、濃度分析の結果、第二相では母相と比較して Al と Ni の濃化及び Cr の欠乏が推察されるが、分析領域が非常に狭く、今後、分析精度の改善が必要である。

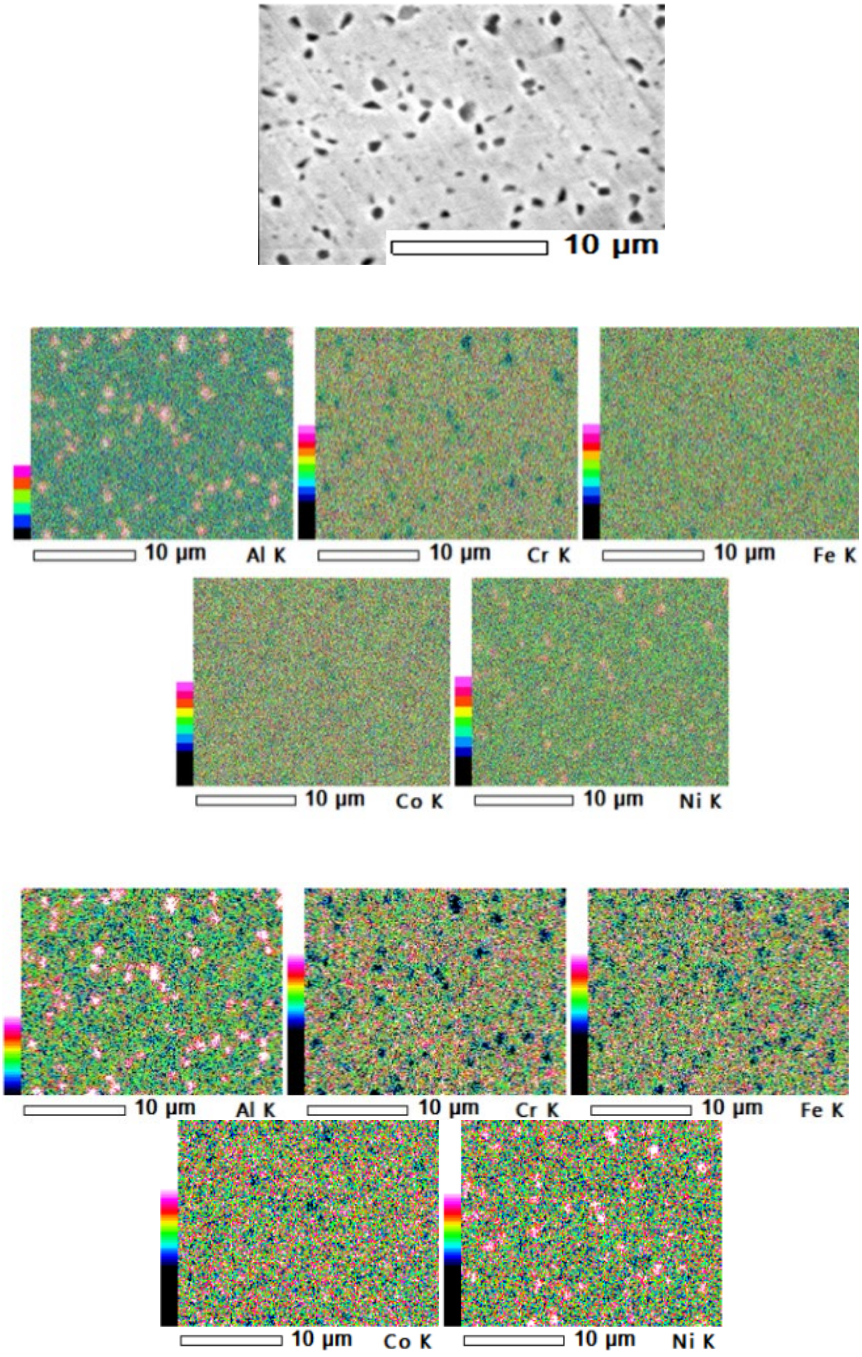

図 3.2.3-5　$Al_{0.3}CoCrFeNi$ 表面の SEM 像（上）、EDS マップ（中）、
定量マップ（下）

表 3.2.3-1　$Al_{0.3}CoCrFeNi$ 合金中の各相の推定組成（at%）

	Al	Co	Cr	Fe	Ni	O
第二相	16.4	15.62	17.13	18.74	31.15	0.97
母相	6.99	26.27	26.66	26.62	26.48	1.27

実験によって得られた各試料のアノード分極曲線を図 3.2.3-6 に示す。全ての合金は一旦電流の上昇が停滞する領域を経たのちに、ある電位から電流が急増した。また、$Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$ では電流の上昇に伴って一部が変色し、その周辺の溶液が黄色く色付いたことが確認された。図 3.2.3-7 に、変色した試料の様子を示す。また、各合金の電流が急増した電位を比較すると

Cantor 合金 ＜ SUS316 ＜ $Al_{0.3}CoCrFeNi$ ＜ $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$

の順に高くなり、Cantor 合金以外の HEA は本実験環境下において高い耐食性を有する傾向が示された。

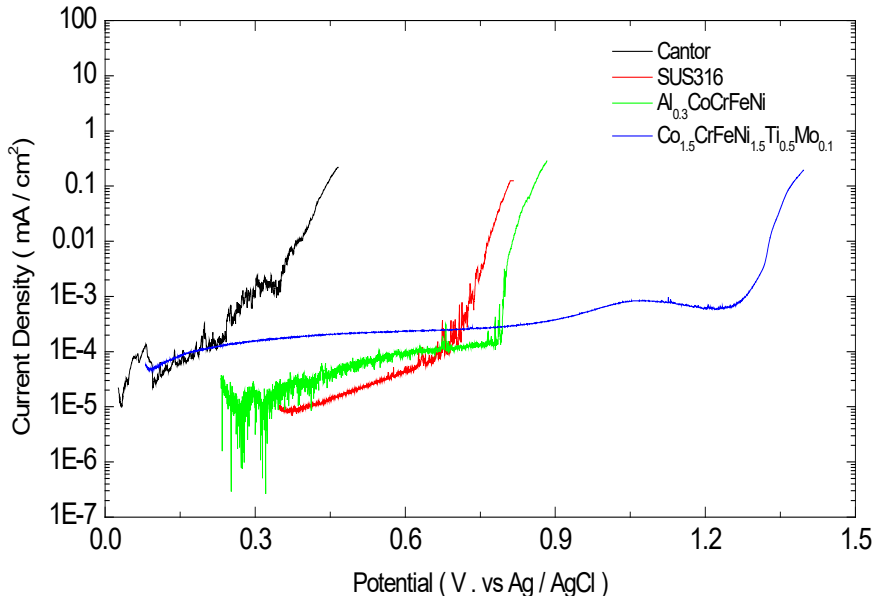

図 3.2.3-6　室温における 3.5 wt% NaCl 水溶液中での各合金のアノード分極曲線

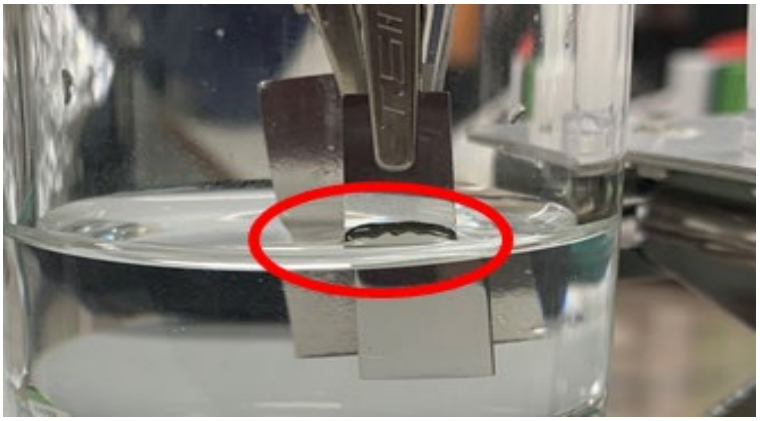

図 3.2.3-7　アノード分極測定中に発生した $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$ 表面の変色
（図中赤丸部分）

各試料の室温における 3.5 wt% NaCl 水溶液中でのアノード分極測定試験後表面の SEM 画像を図 3.2.3-8 (a)～(d)に示す。Cantor 合金、$Al_{0.3}CoCrFeNi$、SUS316 試料表面では、アノード分極測定試験を行う前は平滑であった表面上に様々な大きさの孔食が数多く生成されていることが確認されたのに対し、$Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$ 試料表面にはほとんど孔食の発生は確認できなかった。以上より、本実験条件においては、$Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$ は高い耐孔食性を有していると判断される一方で、孔食以外の腐食形態によって電流値が急増することが懸念される。

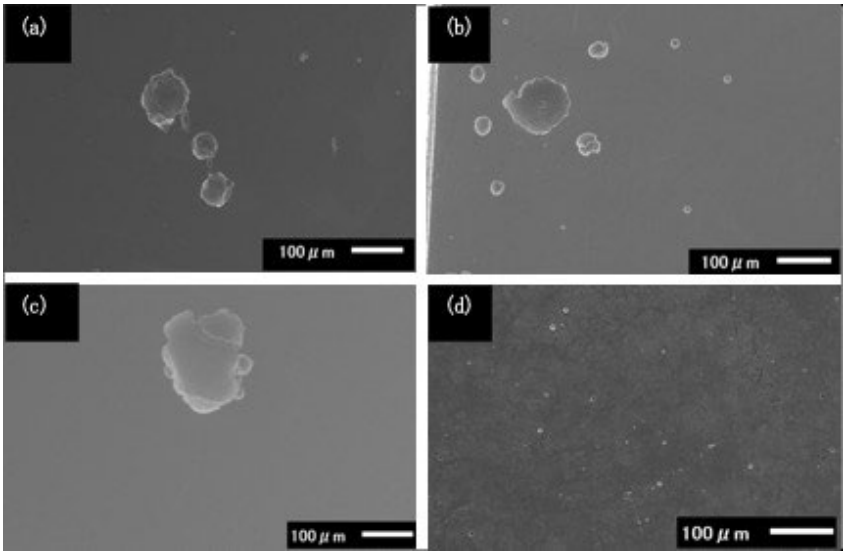

図 3.2.3-8　アノード分極測定実施後試料表面の SEM 像
(a) Cantor 合金、(b)$Al_{0.3}CoCrFeNi$、(c)SUS316、(d) $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$.

各試料のアノード分極測定試験後表面の孔食部及び変色部の SEM 像及び EDS マッピングを図 3.2.3-9 (a)～(d)に示す。Cantor 合金・$Al_{0.3}CoCrFeNi$・SUS316 の孔食部周辺には組成が大きく異なる点は確認できず、孔食内部においても定量マップとの比較から一部元素の検出量増加は形状由来のものであり、大きな組成の相違はないことが確認された。

$Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$ の変色部には表面に形成された膜（黒いコントラスト）と、その膜が破損して見えている下地（白いコントラスト）が存在していた。EDS マッピング及び定量マップから、表面に形成された膜では Cr、Fe、Co が枯渇し、Ni、Ti、O が濃化していることが確認できる。よって、$Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$ 合金の変色部では一部構成元素の選択的溶解や酸化物の形成が起きていると推察される。

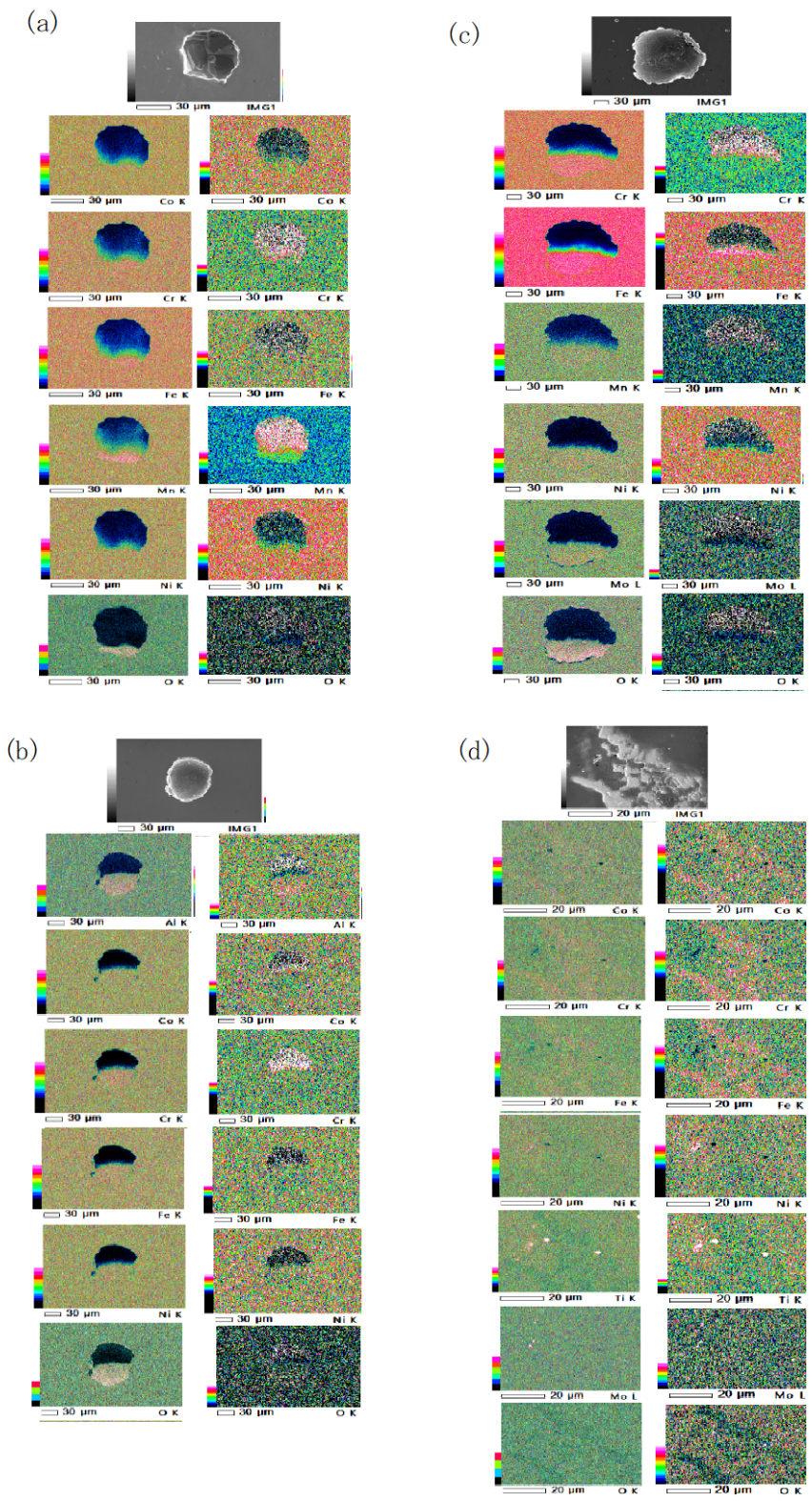

図 3.2.3-9　アノード分極測定実施後試料表面の EDS マッピング(左)と
定量マップ（右）、(a)Cantor 合金（孔食部）、
(b)$Al_{0.3}CoCrFeNi$（孔食部）、(c)SUS316（孔食部）、
(d)$Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$（変色部）

AES を用いて取得した各試料のアノード分極測定後における深さ方向分析結果を図 3.2.3-10(a)～(f)に各合金の Depth profile の結果を示す。グラフの横軸である表面からの深さは SiO_2 に対しての Ar^+エッチング結果をもとにしているため、必ずしも各合金において正確な値ではないこと、Ex-situ 測定であるため、実験中の表面組成と分析で得られた結果は異なっている可能性がある。SUS316 及び Cantor 合金では、最表面に Cr と Mn が濃化した厚さ ～4 nm 程度の酸化膜層が形成された。また、酸化膜層直下において SUS316 では Ni が濃化しているのに対し、Cantor 合金では Ni と Co が濃化している。

$Al_{0.3}$CoCrFeNi の母相では最表面に Cr が濃化した厚さ ～4 nm 程度の酸化膜層が形成され、その直下では Co と Ni が濃化した。一方、$Al_{0.3}$CoCrFeNi では最表面に Al と Ni が濃化した厚さ ～3 nm 程度の酸化膜層が形成した。$Al_{0.3}$CoCrFeNi の表面酸化膜の組成が他合金と大きく異なることから、$Al_{0.3}$CoCrFeNi の腐食挙動及び耐食性は他合金と異なることが推察される。$Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$の変色がなかった部分では、最表面に Cr と Ti が濃化した厚さ ～4 nm 程度の酸化膜層が形成した。一方、$Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$の変色部分では、最表面に Cr、Fe、Mo が濃化した厚さ～10 nm 程度の酸化膜層と厚さ 220 nm 程度の Ti、Ni、少量の O が濃化した酸化膜層の 2 層が形成した。$Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$ の変色部における濃度分布は他合金や非変色部と大きく異なる。変色部最表面の Cr 濃度は、変色がなかった部分と比較して 5 at%低く、2 層目においてはさらに減少した。また、試料の変色時に周辺の溶液が黄色に変色したこと、比較的高電位で変色が発生したことを考慮すると、変色部では以下の式 3.2-5 で示される過不働態化溶解が進行し、Cr^{6+}が発生したと考えられる。

$$Cr_2O_3 + 5H_2O = 2CrO_4^{2-} + 10H^+ + 6e^- \quad (式\ 3.2\text{-}5)$$

この反応の進行により表面を被覆していた Cr_2O_3 が溶出し、表面の酸化膜の保護性が低下した結果、試料深部まで金属酸化物の形成が進行し、変色が発生したと推察される。

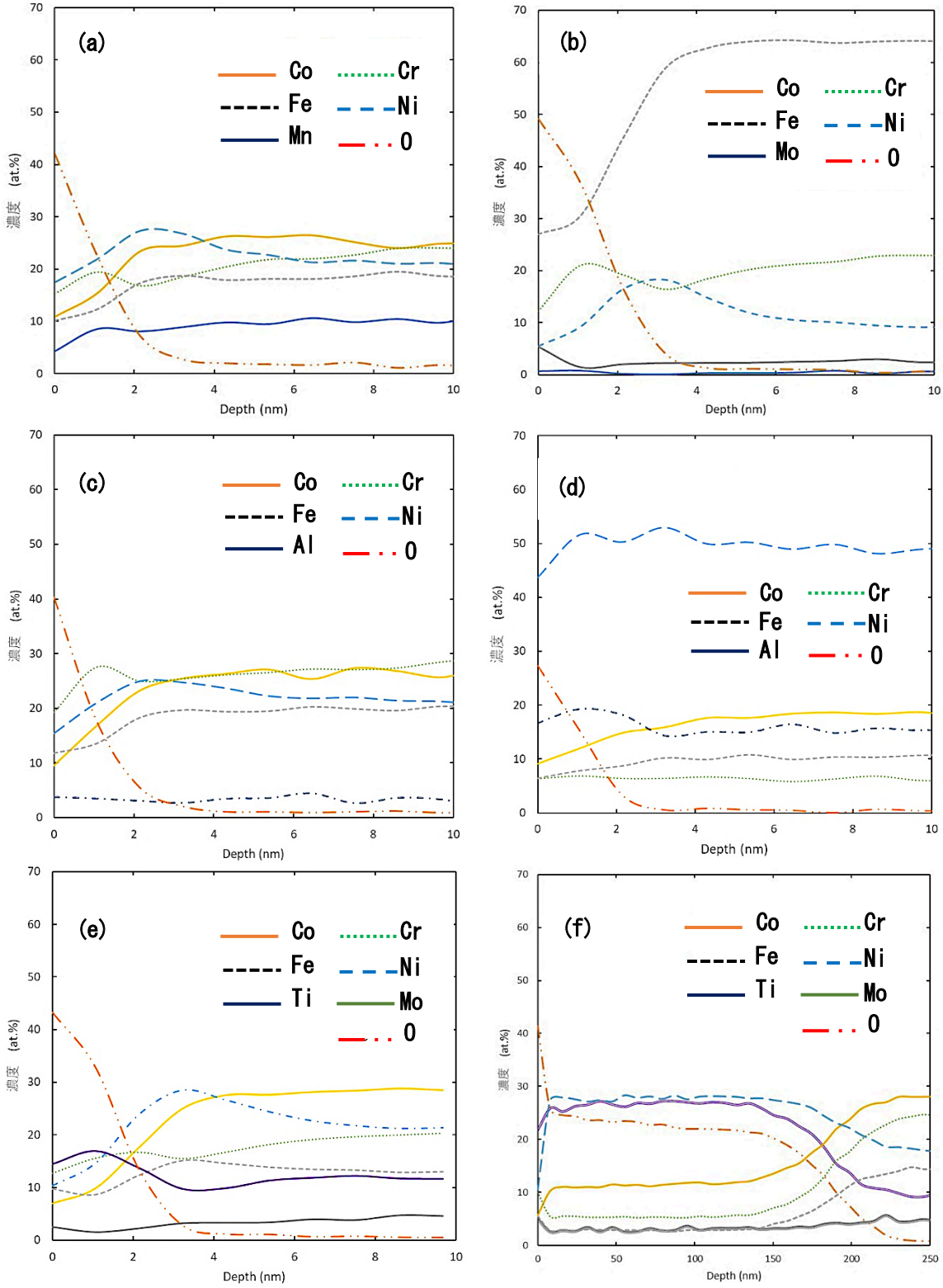

図 3.2.3-10　アノード分極測定実施後試料表面の深さ分布

(a)Cantor 合金、(b)SUS316、(c)$Al_{0.3}CoCrFeNi$ 母相、

(d) $Al_{0.3}CrCoFeNi$、(e)$Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$ 非変色部、

(f)$Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$ 変色部

また、特異な反応が進行したと考えられる変色部以外の濃度分布を比較すると、各合金の表面酸化膜の厚みに大きな差異はないことから、本実験においては、耐食性と表面酸化膜厚さとの間に相関性はないと言える。表 3.2.3-2 に各合金最表面での Cr 濃度をまとめた。耐食性が大きく異なる Cantor 合金と SUS316 がほぼ等しい Cr 濃度であること、本実験環境下で良好な耐食性を示した $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$ の Cr 濃度が他と比較して低いこと、$Al_{0.3}CrCoFeNi$ における Cr 濃度が非常に低いことが分かる。

表 3.2.3-2　各合金最表面における Cr 濃度（at%）

	Cr　(at%)
Cantor	18.55
SUS316	18.64
$Al_{0.3}CoCrFeNi$（第二相）	5.03
$Al_{0.3}CoCrFeNi$（母相）	20.63
$Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$	15.72

Cantor 合金及び SUS316 最表面の組成を比較すると、Cantor 合金では Cr だけではなく Mn も濃化していることが確認できる。先行研究において、Mn の添加は Cr 酸化被膜中でのスピネル酸化物の形成を誘起し、Cr 酸化膜の耐食性を低下させる要因となることが報告されている[22]。また、SUS316 中の Mo は酸化膜の還元溶解を抑制し、溶出生成物も孔食発生の原因となる Cl^-などのイオン吸着を妨げる効果があるとされる[23]。本実験条件では、Cantor 合金表面では、Mn の効果により Cr 酸化膜中にスピネル酸化物が形成して耐食性が低下し、一方、SUS316 表面では Cr の緻密な酸化膜が形成され、これが、両者の耐食性に差異が生じた理由と考えられる。$Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$については、最表面における Cr 濃度が 15.72 at%と低い一方で、Cr 同様耐食性向上に効果がある Ti が存在することで、良好な耐食性を維持したと考えられる。$Al_{0.3}CoCrFeNi$ については、母相の Cr 濃度が比較的高いことが孔の成長抑制に寄与した可能性がある。また、$Al_{0.3}CoCrFeNi$ には耐食性向上に効果的な Al が含まれているが、Al は塩化物を含む溶液との反応性が高いことから、十分な耐食性向上は見込めない。以上より、耐食性向上に有効と考えられる元素を表 3.2.3-3 に示す。ここでは、各試料の電流密度が 1×10^{-3} mA cm^{-2}に到達した時の電位を不働態皮膜破壊電位として表中に示した。

表 3.2.3-3　各合金最表面における各元素濃度（at%）と不働態皮膜破壊電位（mV）

	Cr	Ti	Mo	Mn	Cr+Ti+Mo-Mn	不働態皮膜破壊電位
Cantor	18.55	-	-	8.87	9.68	273
SUS316	18.64	-	8.64	1.4	25.88	723
$Al_{0.3}CoCrFeNi$（粒）	5.03	-	-	-	5.03	-
$Al_{0.3}CoCrFeNi$（母相）	20.63	-	-	-	20.63	795
$Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$	15.72	15.72	5.93	-	37.37	1283

本実験により、合金最表面における特定元素の濃度と耐食性との間にはある程度の相関があると考えられるが、元素間の相互作用など解決すべき課題は少なくない。

【R3】

溶解法により作製した各合金について、水溶液腐食特性を評価した。得られた分極曲線は、図 3.2.3-6 と同等であった。各 HEA 試料表面に形成した孔食部について、SEM、XRD 及び EDS を用いて詳細な濃度分析及び構造解析を行った。図 3.2.3-11 に各試料表面で取得した X 線光電子分光（XPS）分析結果を示す。確認された酸化物を色分けし、構成元素ごとにまとめた。Cantor 合金表面における Cr 及び Fe の濃化、$Al_{0.3}$ 合金表面における Cr 及び Al の濃化、$Co_{1.5}$ 合金表面における Cr 及び Ti の濃化が確認された。また、全ての合金表面に存在する Cr の大半は Cr 酸化物で占められており、これが高耐食性を発現しているものと推察される。

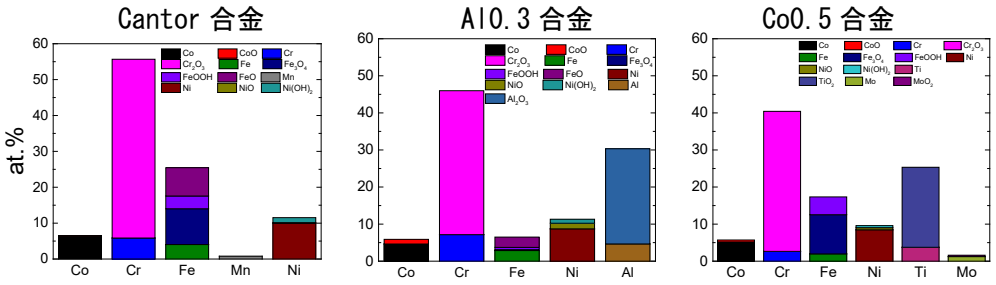

図 3.2.3-11　アノード分極測定実施後試料表面の XPS 分析結果

参考文献

[21]　長友真由子，北海道大学工学部，卒業論文（2020）

[22]　Heon-Young Ha, Min-Ho Jang, Tae-Ho Lee Electrochimica Acta 191 (2016) 864-870

[23]　杉本克久，材料学シリーズ ‘金属腐食工学’　内田老鶴圃（2009）

3.2.4 照射特性評価 （再委託先：原子力機構）【R2-R3】

3.2.4.1 目的

低放射化元素で構成される高温で高強度を有する HEA の耐照射性が最大限に発揮される構成元素の組み合わせと各構成元素の濃度の最適化を最終の目標に、令和 2 年度は、金属積層造形による新規材料作製の成立性検証に必要な、金属積層造形法で成型した、比較参照材（316L）試験体のイオン照射実験、及びアーク溶解で作製した HEA（CrFeMnNi 合金）のイオン照射実験を行い、令和 3 年度はイオン照射した試験片を北海道大学に供し、試験データを拡充した。

3.2.4.2 実験方法

3.2.4.2.1 イオン照射試験用の供試材作製

イオン照射試験に供するために、SLM 法及び EBM 方で成型した参照用 316L 試験体と低放射化 HEA 試験体（$Cr_{0.8}FeMn_{1.3}Ni_{1.3}$）から試験片（6×3×0.5 mm^3 ）を切り出し、一部の試験片については溶体化のための熱処理を施した。また、アーク溶解法で作製したボタン状の試験片については、圧延し、熱処理を施した。図 3.2.4-1 に、イオン照射試験片準備のフロー図を、表 3.2.4-1 に、イオン照射試験に供した試験片の熱処理条件等を記す。

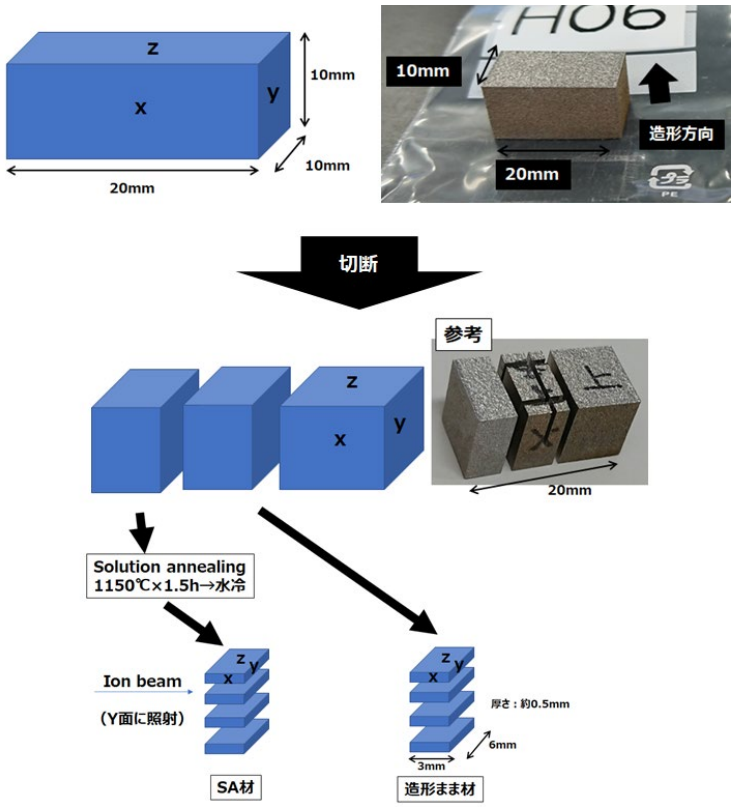

図 3.2.4-1　金属積層造形法で成型した試験体からイオン照射試験用試験片を準備するまでの流れ・加工フロー図

表 3.2.4-1　イオン照射用試験片の熱処理条件等

作製方法	材料名	熱処理温度、時間、冷却方法等	目的
アーク溶解法	参照用 316L	1150℃×1.5h → 水冷	溶体化処理
SLM 法			
EBM 法			
アーク溶解法	低放射化 HEA	1160℃×24 h→ 圧延→ 1000℃×4 h→ 空冷	溶体化処理／結晶粒度調整
SLM 法			

3.2.4.2.2　イオン照射及び透過型電子顕微鏡観察用試料調整 【R2】

イオン照射実験は、国立研究開発法人 量子科学技術研究開発機構（以降、QST と略記。）の高崎量子応用研究所のイオン照射研究施設（TIARA）を利用して実施した。イオン照射は、供試材が多元素で構成される HEA であることを考慮し、化学反応が生じない金（Au^{4+}）イオンを選択し、Au^{4+}イオンの加速電圧は、合金内部に照射欠陥が生成可能な 8 MeV とした。イオンの照射条件を表 3.2.4-2、照射試験マトリックスを表3.2.4-3、物質とイオンの相互作用を計算するプログラムコード（SRIM コード）で計算したイオンの飛程を図 3.2.4-2 に記す。イオン照射した試験片は、TEM で微細組織観察を行うために、集束イオンビーム（FIB）加工装置にて薄片化を行った

表 3.2.4-2　Au^{4+}イオン照射実験の条件

加速電圧（設定値）	8 MeV
照射温度（設定値）	500 ℃
損傷速度（目標範囲）	10^{-4}～10^{-3} dpa/sec
損傷量（ピーク位置）	6.1, 61, ＞300 dpa

表 3.2.4-3　照射試験マトリックス

		積算照射量（dpa）			備考
試料 ID	作製方法	6.1	61	＞300	
HEA	アーク溶解法	□○	□○	□●	耐照射性に及ぼす従来法と積層造形法の違いを検討。
	SLM 法	■-	■●	■●	
316L	アーク溶解法	■-	■●	■●	耐照射性に及ぼす積層造形法の違いを検討。
	SLM 法	□●	□●	□●	
	EBM 法	■-	■●	■●	

【イオン照射】令和 2 年度分：□、令和 3 年度分：■

【TEM 観察】 令和 2 年度分：○、令和 3 年度分：●

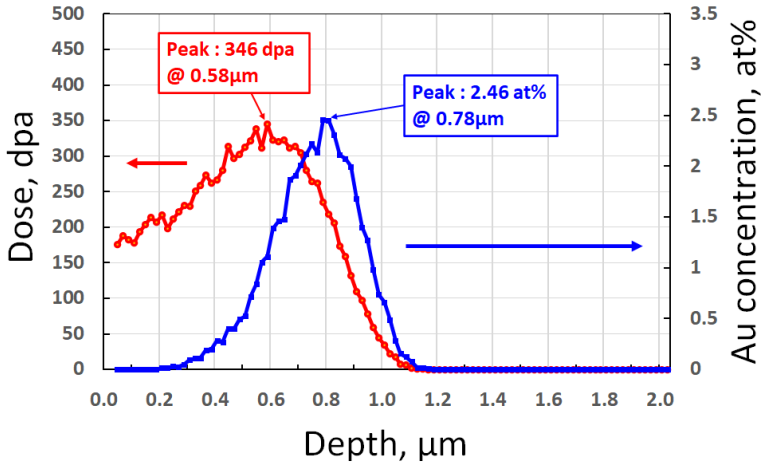

図 3.2.4-2　8 MeV で Au イオンを照射した時の HEA 内部に形成する照射欠陥（青シンボル：左 Y 軸）と Au 粒子の分布（赤シンボル：右 Y 軸）（横軸（Depth）の 0.0 が供試材表面となり、横軸は表面からの深さ方向の距離を示している。）

3.2.4.2.3　組織観察及び解析評価　【R2】

イオン照射材の微細組織観察に先立ち、先ず初めに FIB 加工装置で試験片に導入される人工欠陥（artifact）を定性的に把握するための予備観察を行った。図 3.2.4-3 及び図 3.2.4-4 は、いずれもイオン照射を行う前の HEA（$Cr_{0.8}FeMn_{1.3}Ni_{1.3}$ 合金）に対して、電解研磨で薄片化した場合の微細組織と FIB 加工で薄片化した場合の微細組織を示したものである。両図の比較からも明らかなように、FIB 加工で導入された人工欠陥（artifact）は試料の全面にわたり観察（写真の中ではブラックドットとして観察。）されたが、人工欠陥の総量は、低エネルギーでの FIB 追加工により低減できることが明らかとなった。この予備観察の結果を踏まえて、イオン照射した HEA（CrFeMnNi 合金）の組織観察においても人工欠陥量を低減させる方法として、基本的に低エネルギーでの FIB 追加工を行うこととした。

微細組織観察で確認された欠陥組織や析出物等については、電子回折図形による結晶構造解析や EDS による元素分析等で同定した。

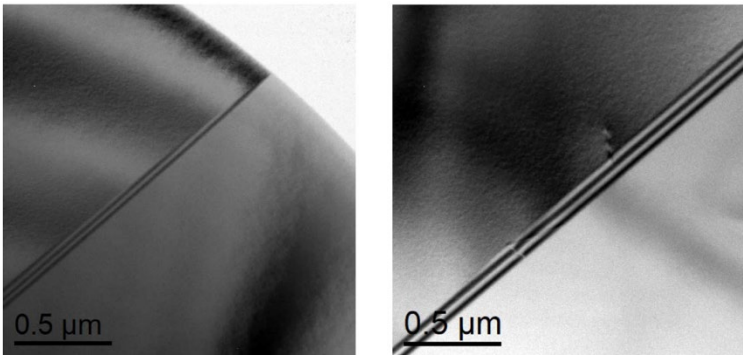

図 3.2.4-3　電解研磨法により薄片化した場合に得られる HEA の微細組織の一例

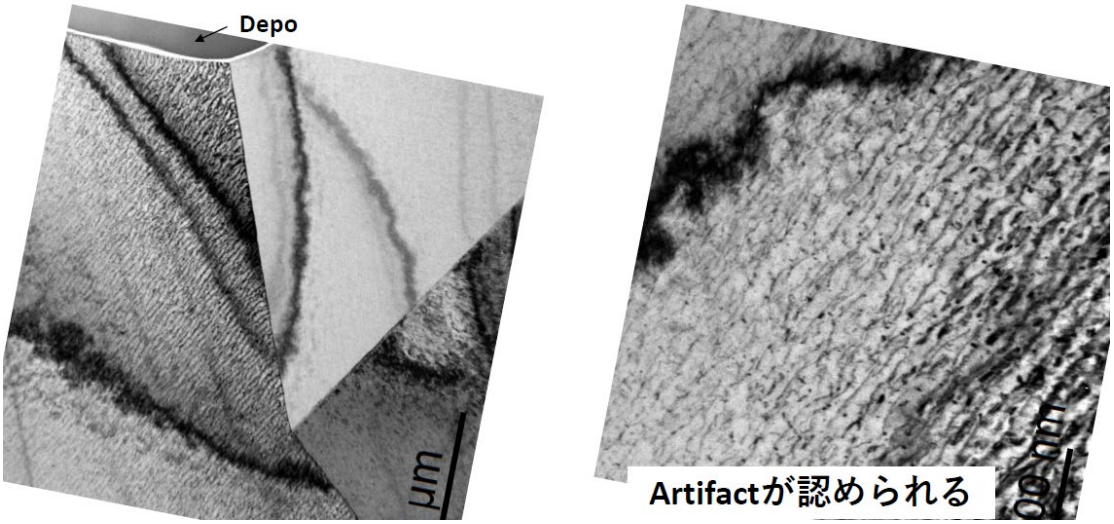

図 3.2.4-4　FIB 加工で薄片化した場合に得られる HEA の微細組織の一例

3.2.4.3　結果及び考察

3.2.4.3.1　アーク溶解法で作製した低放射化 HEA（低放射化 HEA_アーク溶解材）の照射後組織

アーク溶解法で作製した低放射化 HEA（低放射化 HEA_アーク溶解材）に対して Au^{4+} イオンを 500℃で 6.1　dpa まで照射した時の照射後表面組織（SEM 像）と断面微細組織（TEM 像）を図 3.2.4-5 及び図 3.2.4-6 に示す。図 3.2.4-5 から、低放射化 HEA_アーク溶解材は、6.1dpa（＝照射時間は 30 分程度）までの照射期間中に、試料表面において析出物が粒状に形成している様子が示された。一方、図 3.2.4-6 に示した断面組織からは、試料の表面近傍（～300 nm）領域と 300 nm から照射欠陥や Au イオンの分布量が最も多くなる深さ領域とで、微細組織の状態は大きく異なっている様子が示された。

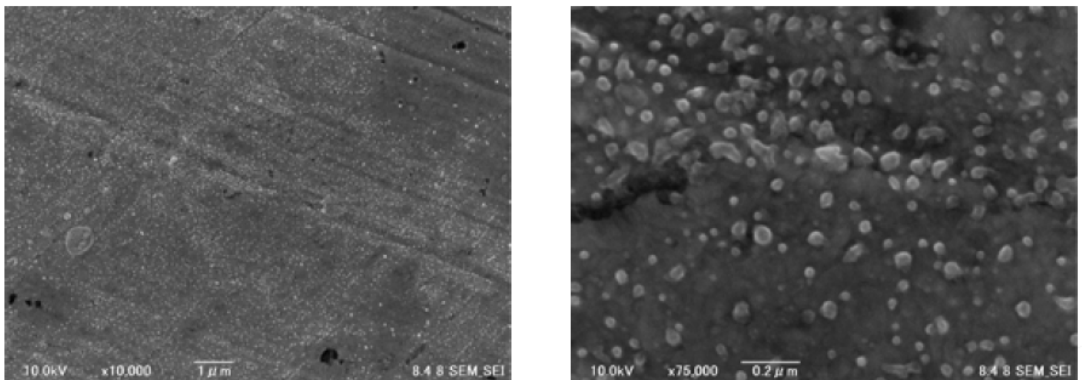

図 3.2.4-5　Au^{4+}イオンを 500 ℃で 6.1 dpa 照射した時の低放射化 HEA_アーク溶解-SA 材の照射後表面組織（SEM 像）

左図（倍率：×10000）、右図（倍率：×75000）

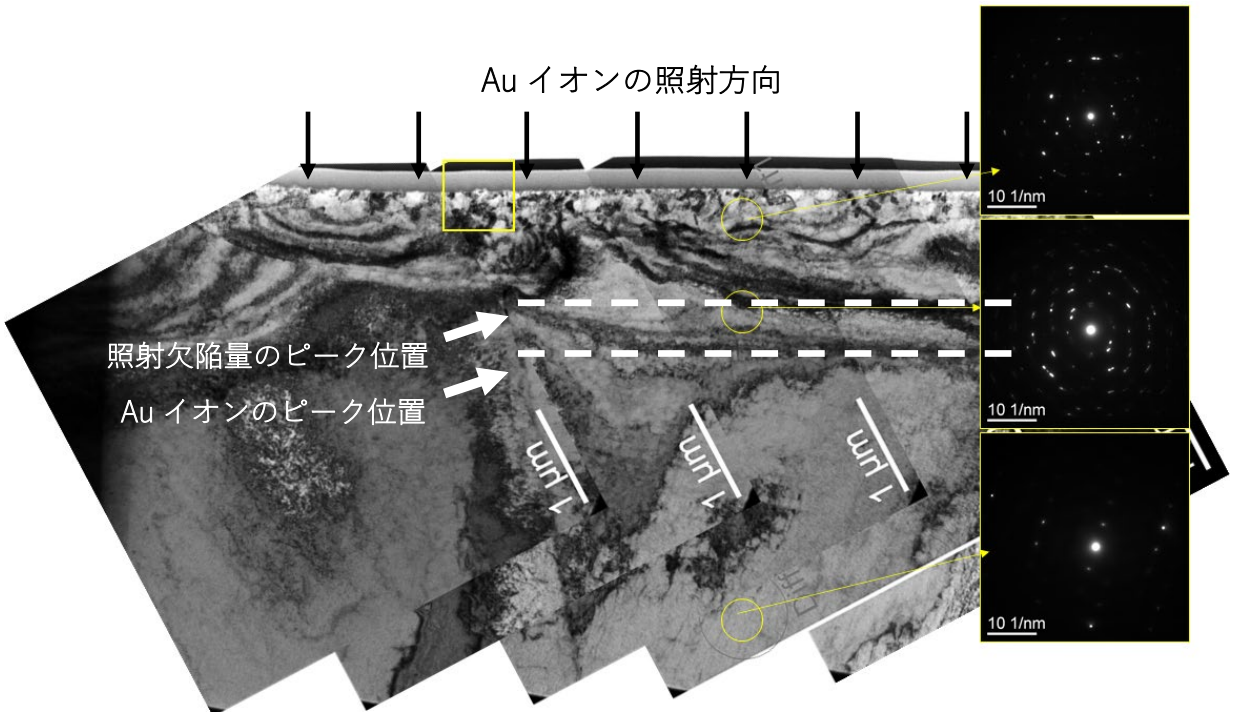

図 3.2.4-6　Au^{4+}イオンを 500 ℃で 6.1 dpa 照射した時の低放射化 HEA_アーク溶解-SA 材の
断面微細組織（TEM 像）
（断面組織の各黄色丸印箇所の電子回折図形を右側に示す。）

一桁高い照射量まで照射した時の照射後表面組織（SEM 像）と断面微細組織（TEM 像）を図 3.2.4-7 及び図 3.2.4-8 に示す。図 3.2.4-7 は、61 dpa まで低放射化 HEA_アーク溶解材を照射した時の照射表面組織である。図 3.2.4-5 の 6.1 dpa の時に観察された粒状の析出物が、試料表面全体を覆うように比較的均一に析出していることが示された。一方、61 dpa まで照射した時の断面微細組織からは、表面組織で見られた傾向と同様に、6.1 dpa の時よりも表面近傍に形成している析出物が連続的に連なり、試料表面を覆っている様子が示された。

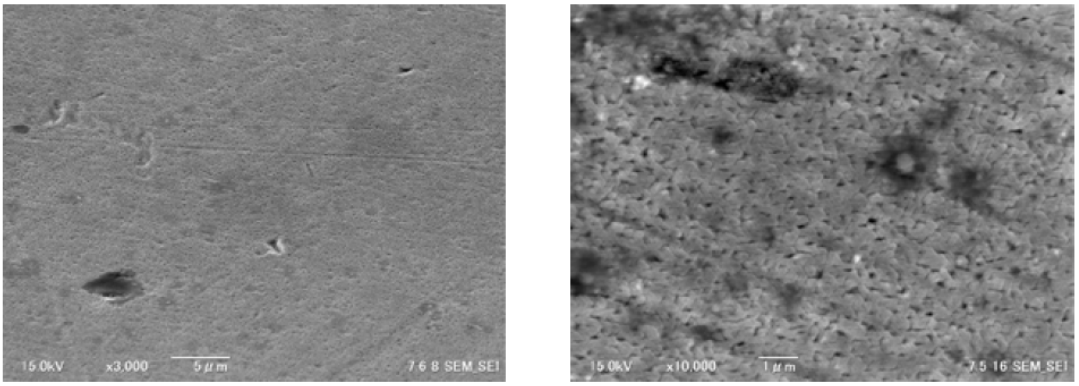

図 3.2.4-7　Au^{4+}イオンを 61 dpa 照射した時の低放射化 HEA_アーク溶解-SA 材の
照射後表面組織（SEM 像）
（左図（倍率：×3000）、右図（倍率：×1000））

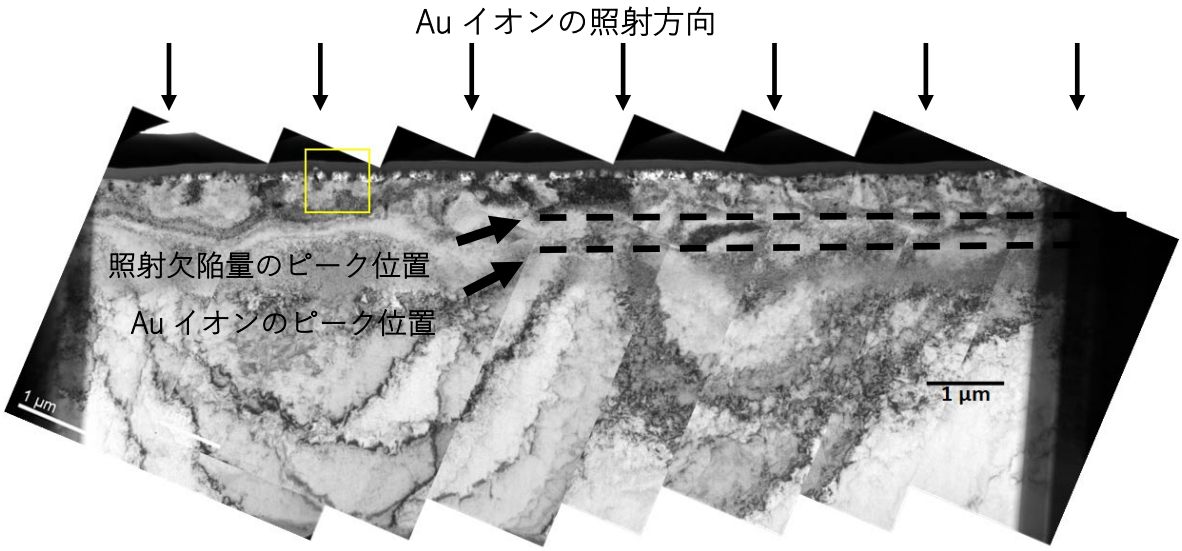

図 3.2.4-8　Au^{4+}イオンを 61 dpa 照射した時の低放射化 HEA_アーク溶解-SA 材の照射後表面組織（TEM 像）

異なる照射量レベル（6.1 dpa, 61 dpa）において、低放射化 HEA_アーク溶解-SA 材の照射後表面組織（SEM 像）や断面微細組織（TEM 像）で観察された析出物について、図 3.2.4-6 及び図 3.2.4-8 の黄色四角領域の拡大組織と EDS 分析結果の一例を図 3.2.4-9 と図 3.2.4-10 にそれぞれ示す。断面微細組織で観察された析出物はいずれも塊状で、EDS 分析結果からは母相に比べて Mn の濃度が有意に高い傾向にあることが示された。以上のことから、この塊状析出物は Mn 酸化物の可能性が高いと考えられる。

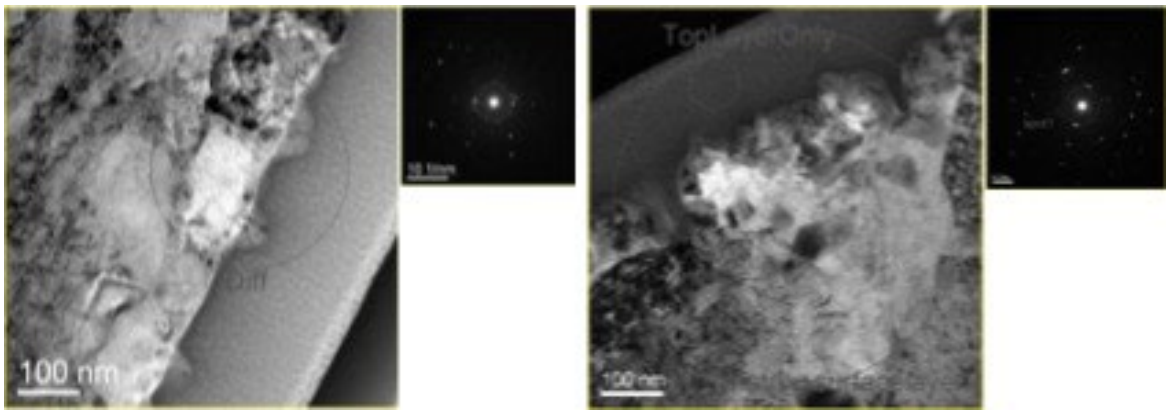

図 3.2.4-9　Au^{4+}イオン照射で低放射化 HEA_アーク溶解-SA 材中に形成した析出物の TEM 像
左図（6.1 dpa@500 ℃）、右図（61 dpa@500 ℃）

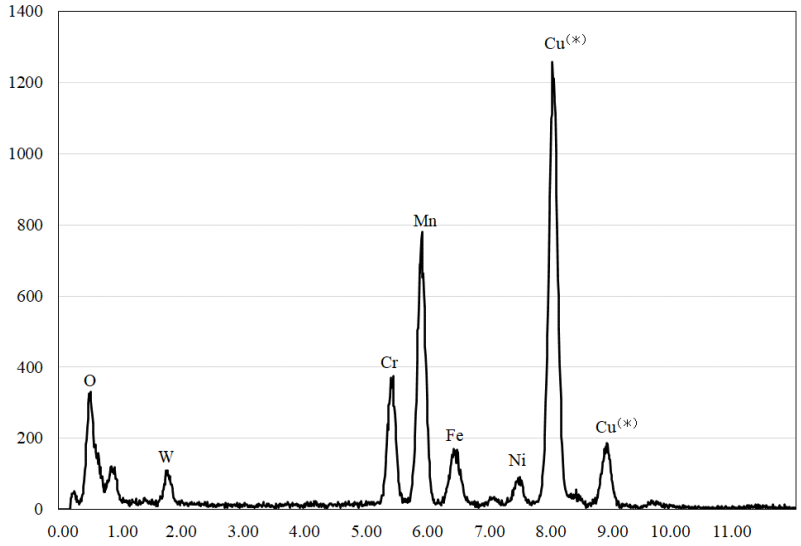

図 3.2.4-10　Au^{4+}イオンを 500 ℃で 61 dpa まで照射した時に低放射化 HEA_アーク溶解材中に形成した析出物の EDS スペクトラム
（母相に比べてマンガン（Mn）と酸素（O）の濃度が有意に高い。）
（＊）Cu は FIB 加工試験片の支持グリッド由来

Au イオン照射した $Cr_{0.8}FeMn_{1.3}Ni_{1.3}$ 合金の断面微細組織（TEM 像）では、イオン照射で形成したと考えられる転位ループ状の欠陥組織も観察された。図 3.2.4-11 は 500 ℃で 6.1 dpa 照射した $Cr_{0.8}FeMn_{1.3}Ni_{1.3}$ 合金を観察した時の TEM 像で、各黄色丸印で記した箇所には、照射由来と考えられる転位ループ状の欠陥組織の存在が確認された。FIB 加工由来の人工欠陥（artifact）を完全には除去できていないことを考慮すると、現状では照射由来の転位ループと断言することは難しい状況にある。

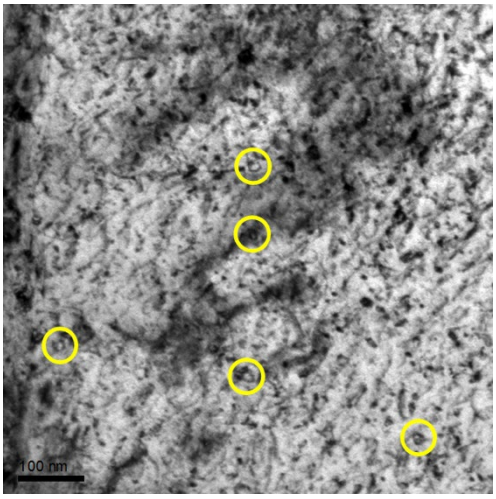

図 3.2.4-11　Au^{4+}イオンを 500 ℃で 6.1 dpa まで照射した低放射化 HEA_SLM-SA 材の損傷組織

【R3】

低放射化 HEA_アーク溶解材のより長期間の照射環境下での使用を想定し、300 dpa を超える照射量まで照射した時の断面微細組織（TEM 像）を図 3.2.4-12 に、照射領域で見られた黒点状コントラストの明視野像、暗視野像及び回折図形を図 3.2.4-13 に、加えて、図 3.2.4-12 の試料表面近傍の領域で観察されたキャビティを図 3.2.4-14 に示す。図 3.2.4-12 からは、照射面の表面近傍に、低照射量の試料で見られた析出物が粗大化する様子とともに粗大な空洞の形成が確認された。また、図 3.2.4-13 (b) の暗視野像と図 3.2.4-13 (c) の回折図形の解析から、図 3.2.4-13 (a) の黄色枠内に分布する黒点状コントラストは、照射に供した金（Au）粒子であることが分かった。また、試料表面近傍を拡大した 3.2.4-14(b)からは、非常に微小なキャビティが高密度に分布している様子が示された。

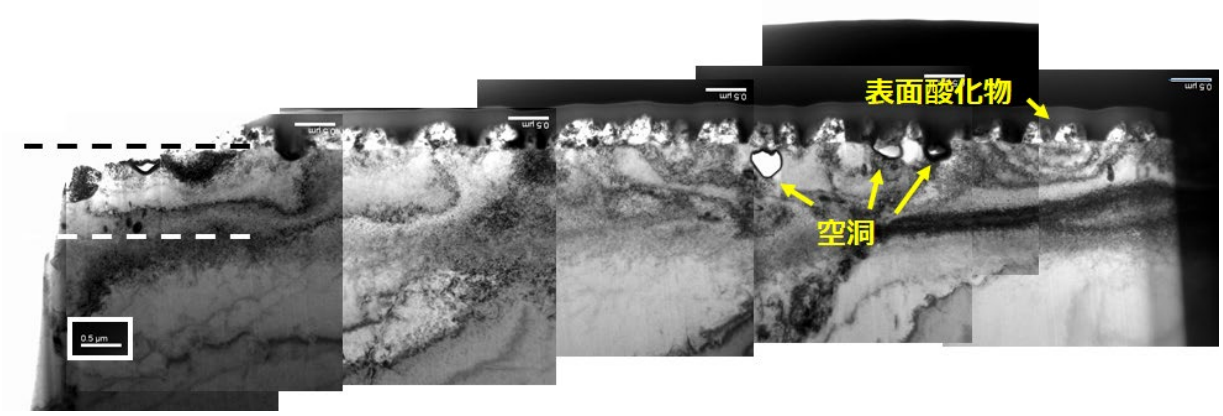

図 3.2.4-12　Au^{4+}イオンを 300 dpa 超まで照射した時の低放射化 HEA_アーク溶解材の断面組織（TEM 像）
（照射面近傍に粗大化した空洞と表面酸化物の形成を確認。）

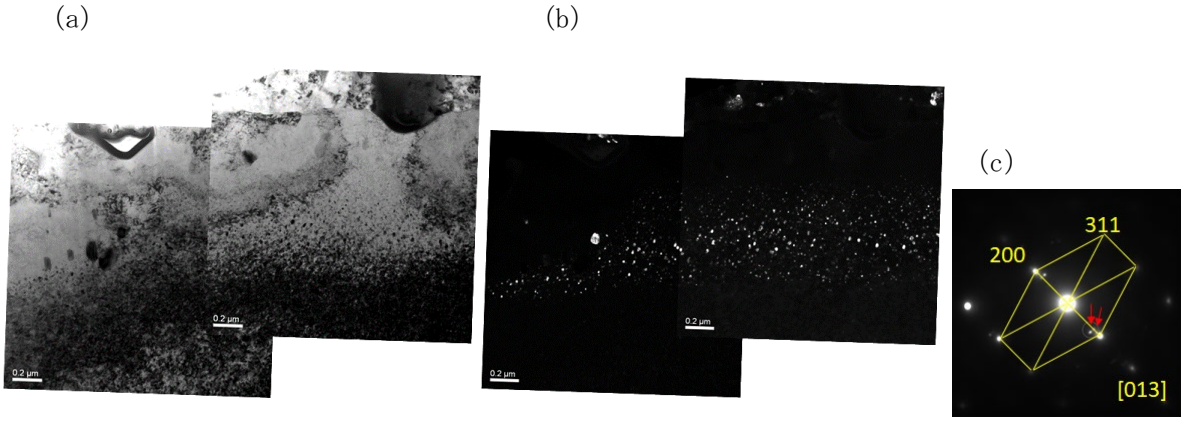

図 3.2.4-13　300 dpa 超まで照射した時の低放射化 HEA_アーク溶解材の断面組織で見られた黒点状組織
(a)明視野像、(b)暗視野像、(c)回折図形

(a)　　(b)

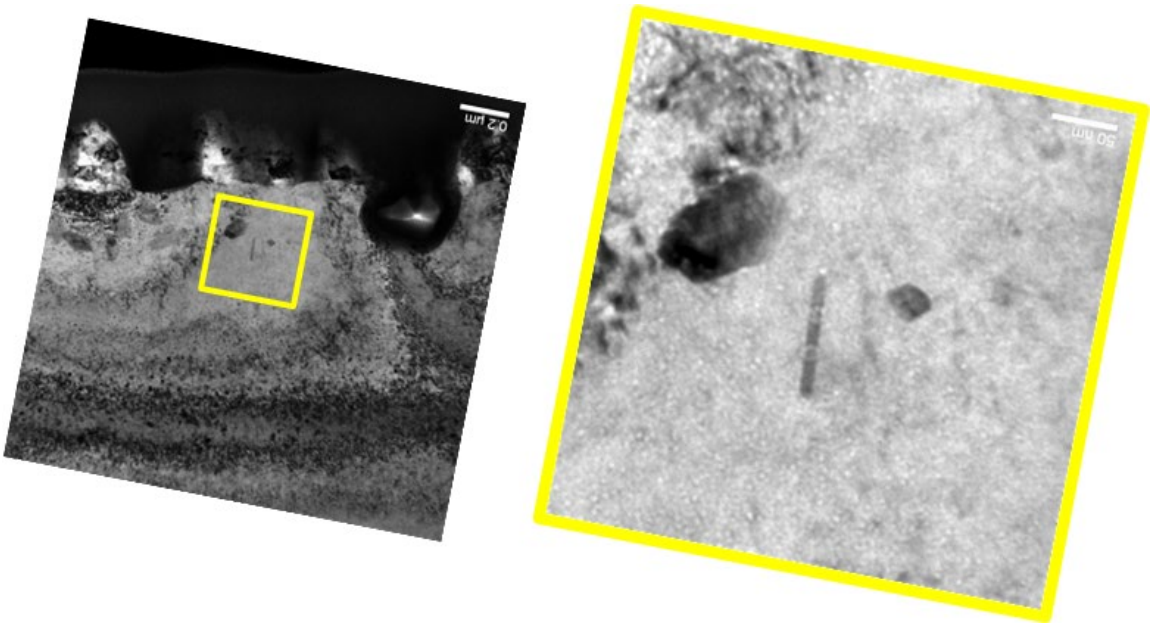

図 3.2.4-14　Au^{4+}イオンを 300 dpa 超まで照射した低放射化 HEA_アーク溶解-SA 材の断面組織（TEM 像）
(a)照射面近傍領域の低倍像、(b)黄色枠内の拡大像

照射面近傍で観察された粗大な塊状析出物（図3.2.4-12）に対して行った元素マッピングの結果を図 3.2.4-15 と表 3.2.4-4 に示す。照射した低放射化 HEA_アーク溶解材の表面近傍の塊状析出物は、元素マッピングと化学組成分析の結果から、①低放射化 HEA の構成元素である Mn 及び Cr を主成分とする酸化物であること、また、②塊状に 1 つに見えている析出物は、Mn 酸化物（外側）と Cr 酸化物（内側）が階層構造を成して形成していること、が明らかとなった。加えて、試料の内部に形成している析出物は、Cr 酸化物であることも示された。

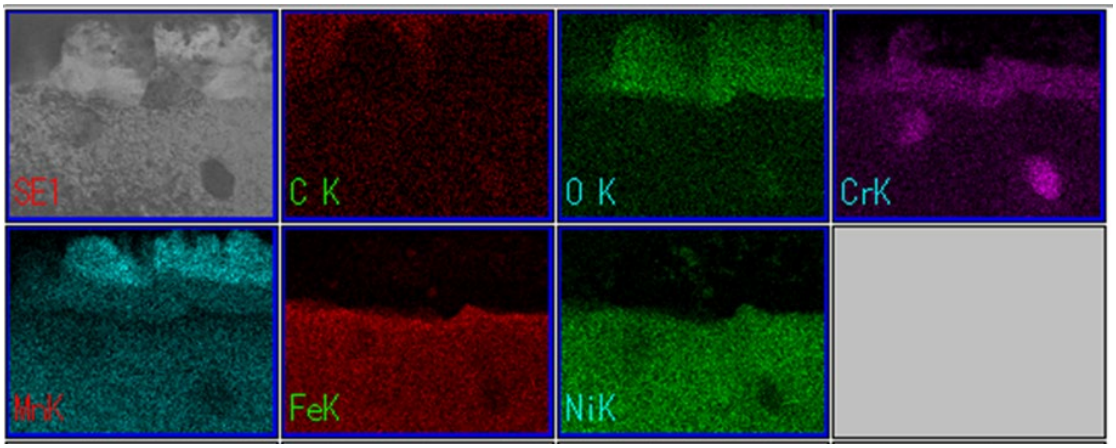

図 3.2.4-15　300 dpa 超まで照射した低放射化 HEA_アーク溶解材の表面近傍で見られた塊状析出物の元素マッピング
（Mn 酸化物と Cr 酸化物が階層構造を成して析出。）

表 3.2.4-4　図 3.2.4-14（h）に示した各測定点での化学組成分析結果（wt%）

at%	sp1	sp2	sp3	sp4	sp5	Deeper matrix
	Matrix	Inner precipitate	Inner precipitate	Bottom oxide	Upper oxide	
O K	12.6	19.4	16.1	49.2	41.7	6.8
CrK	13.4	**52.2**	**37.9**	**30.6**	7.6	15.5
MnK	25.3	5.8	9.0	**20.0**	**50.5**	25.3
FeK	21.6	12.0	23.1	0.1	0	20.3
NiK	27.1	10.6	13.9	0.1	0.2	22.8

3.2.4.3.2　SLM 法で作製した低放射化 HEA（低放射化 HEA_SLM 材）の照射後組織

SLM 法で作製した低放射化 HEA（低放射化 HEA_SLM 材）に対して、Au^{4+}イオンを 500 ℃で 61 dpa まで照射した時の断面微細組織低倍像を図 3.2.4-16 に、非照射領域と照射領域で観察されたボイド組織を図 3.2.4-17 と図 3.2.4-18 にそれぞれ示す。FIB を用いた試験片加工（薄片化）が不十分であったことに加えて、照射欠陥のコントラストが重畳し、全体的に暗めのコントラストとなってしまっているが、照射の影響が及んでいない領域（Au イオンのピーク位置より上部側）の組織から、結晶粒形態は等軸粒であることが確認された。SLM 法に限らない積層造形法の一般的な話として、造形体作製時には、必ずある一定割合の気孔を巻き込んでしまうことが知られている。今回 SLM 法で試作した造形体においても、一定程度の気孔が含まれていた可能性は高く、熱処理過程や照射実験中の熱履歴等により、図 3.2.4-17 や図 3.2.4-18 に示すようなボイド（一部は析出物）が観察されたと考えられる。比較的径の大きなボイド組織については、照射領域と非照射領域で大きな違いは見られないが、照射領域においては、微小なキャビティ組織の形成が認められている。

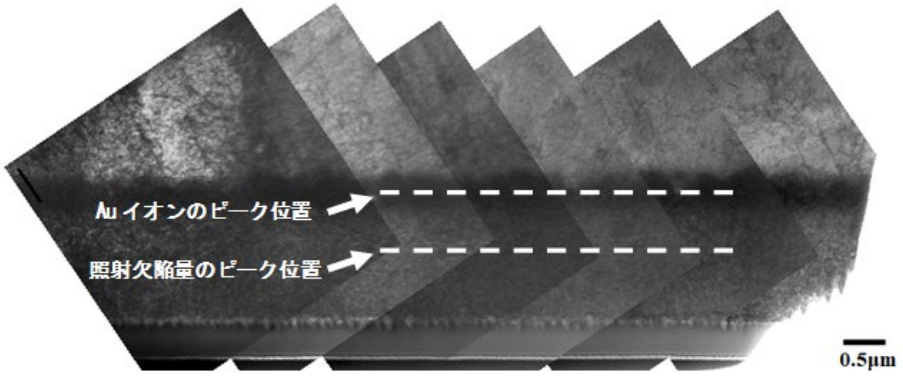

図 3.2.4-16　61 dpa まで照射した低放射化 HEA_SLM 材の断面微細組織（TEM 像）

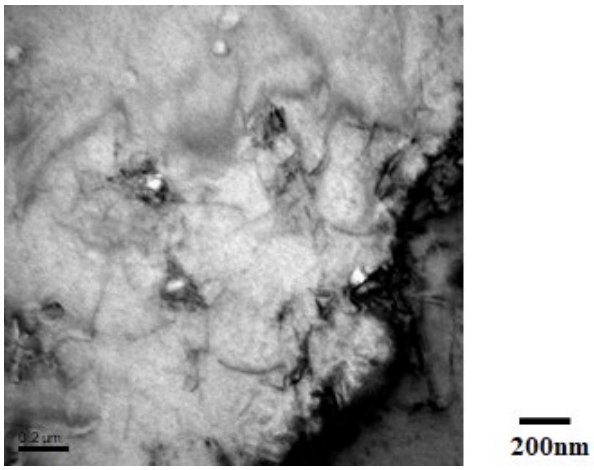

図 3.2.4-17　61 dpa まで照射した低放射化 HEA_SLM 材で観察されたファセット組織
（非照射領域）
（造形体作製時に巻き込んだ気孔由来のボイドや熱的に形成した析出物）

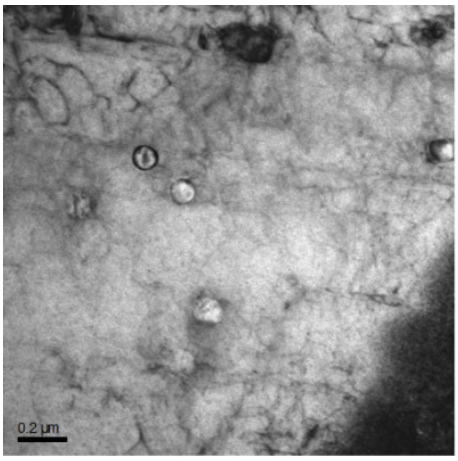

図 3.2.4-18　61 dpa まで Au^{4+}イオン照射した低放射化 HEA_SLM 材で観察された
ファセット組織（照射領域）

300 dpa を超える範囲まで照射した時の低放射化 HEA_SLM 材の断面微細組織（TEM 像）を図 3.2.4-18 に、照射面の表面近傍の拡大像を図 3.2.4-19 にそれぞれ示す。図 3.2.4-18 の断面微細組織からも明らかなように、試験片の厚を十分に薄く加工することができたことで、図 3.2.4-15 に比べてかなり広い範囲の微細組織が観察可能となっており、比較的多数のアニールボイドが試験片の内部まで明確に確認された。また、61 dpa の照射材組織（図 3.2.4-17）では、若干不鮮明に見えたキャビティが、図 3.2.4-19 では Au^{4+}イオンが照射された領域の全体にわたり広く分布していることが明らかとなった。

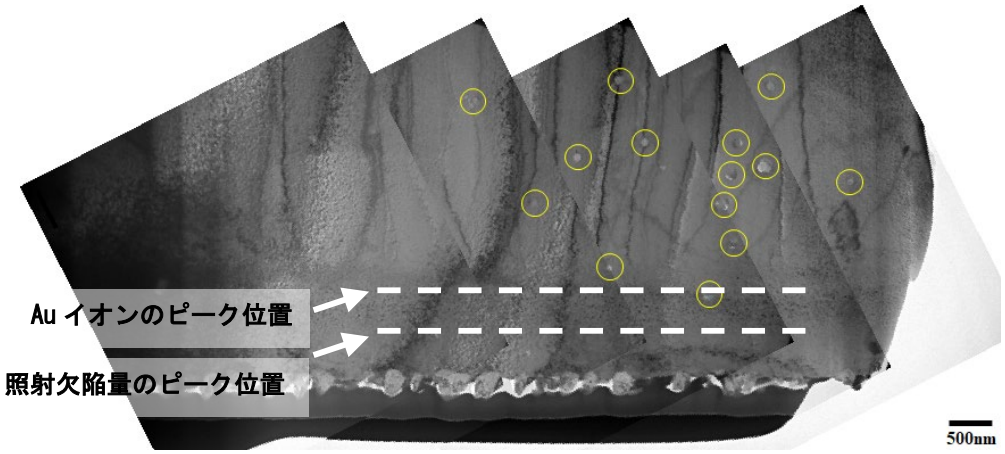

図 3.2.4-19　Au^{4+}イオンを 300 dpa 超まで照射した時の低放射化 HEA_SLM 材の
照射後断面組織（TEM 像）
（黄色丸内は造形体作製時に導入された析出物）

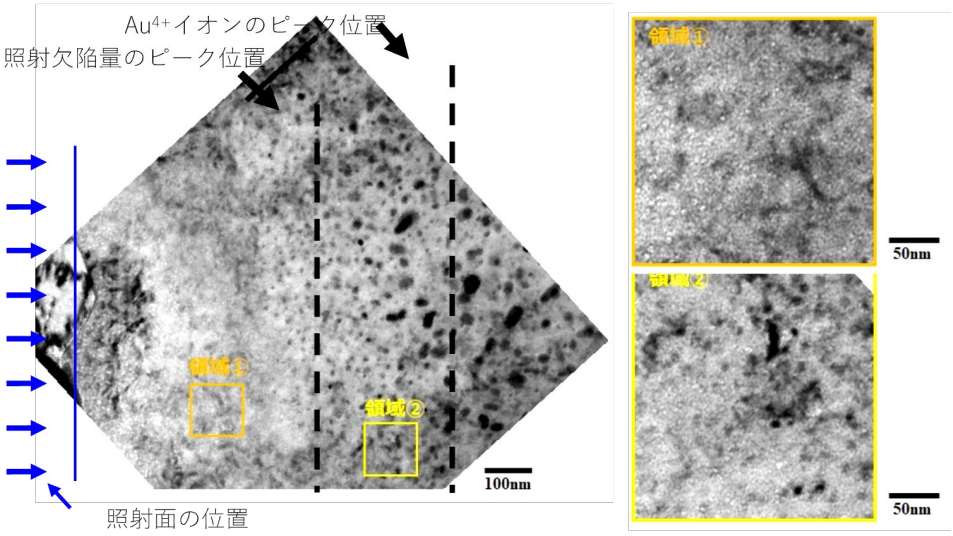

図 3.2.4-20　Au^{4+}イオンを 300 dpa 超まで照射した時の低放射化 HEA_SLM 材の照射後断面組織（TEM 像）
（イオン照射された領域の全体像（左）と局部領域の拡大像（右））

3.2.4.3.3　アーク溶解法で作製した 316L（316L_アーク溶解材）の照射後組織

アーク溶解法で作製した 316L（316L_アーク溶解材）に対して Au^{4+}イオンを 500 ℃で 61 dpa まで照射した時の断面微細組織（TEM 像）を図 3.2.4-20 に、欠陥集合体の形成状況を表した微細組織像を図 3.2.4-21 に示す。FIB 加工で作製された試験片は、広範囲にわたり薄く加工できており、イオン照射で導入された欠陥の範囲も明確に識別可能な状態であった。図 3.2.4-22 に示した暗視野組織（右写真）からは、明視野像（左写真）では識別が困難な微小な積層欠陥であるフランク型転位ループが鮮明に捉えられており、フランク型転位ループの分布状況が SRIM コードで予測された分布と、非常に良く一致する結果が得られた。

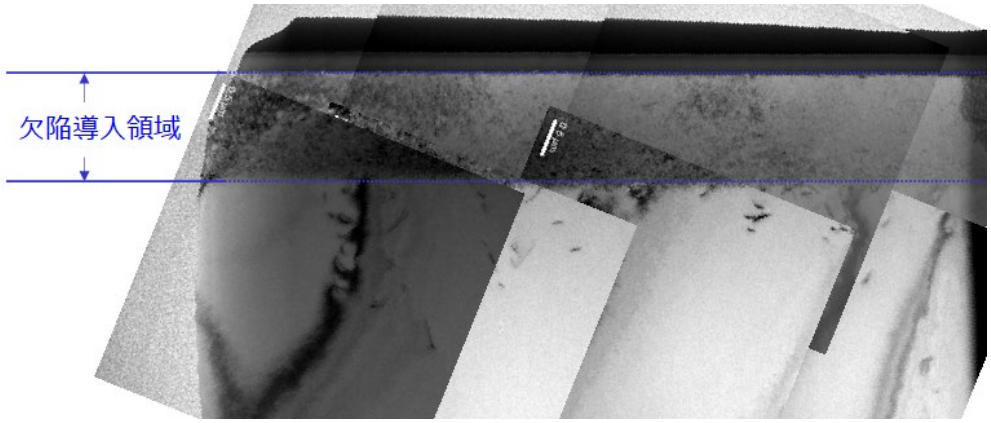

図 3.2.4-21　Au^{4+}イオンを 61 dpa まで照射した 316L_アーク溶解材-SA の照射後断面組織（TEM 像）

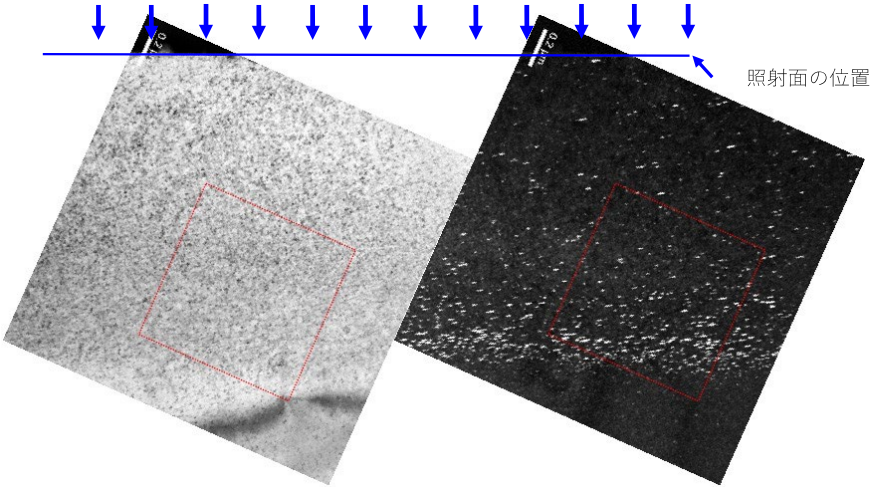

図 3.2.4-22　Au^{4+}イオンを 61 dpa まで照射した 316L_アーク溶解-SA 材で観察された
積層欠陥組織（TEM 像）
（明視野像（左写真）、暗視野像（右写真））

アーク溶解法で作製した 316L（316L_アーク溶解材）に対して Au^{4+}イオンを 500 ℃で 300 dpa まで照射した時の断面微細組織（TEM 像）を図 3.2.4-23 に示す。

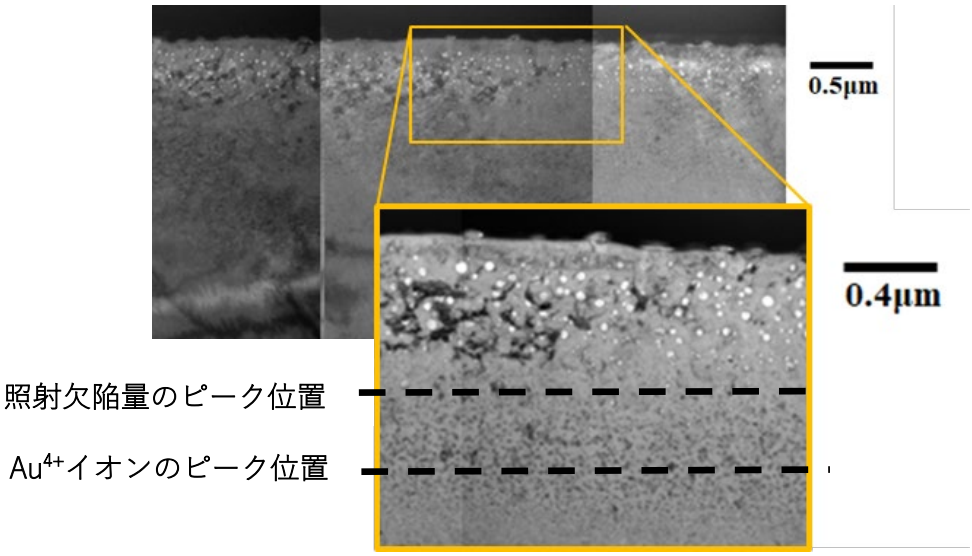

図 3.2.4-23　Au^{4+}イオンを 300 dpa 超まで照射した 316L_アーク溶解-SA 材の
照射後断面組織（TEM 像）
（広範囲にわたる顕著なボイド形成を確認。）

イオン照射された表面近傍には SRIM コードで予測された範囲内に Au 粒子の分布（黒点状コントラスト）とともに、試料表面近傍に発達したボイド組織が分布して

いる様子が確認された。この画像に対して、SRIM コードで予測された Au イオンの飛程の範囲を 2 つの領域に分割し、画像解析した結果を図 3.2.4-24 に示す。領域①のヒストグラムからは、数 nm～50 nm の幅広いサイズのボイドが形成したのに対し、領域②では径の大きなボイドは見られず、概ね 20 nm 以下の微小なボイドが形成していた。領域①、領域②におけるボイドの面密度とヒストグラムから、ボイドの面積率はそれぞれ 12.6 %（領域①）、4.4 %（領域②）と見積もられた。断面観察領域の膜厚を 1000Å と仮定した場合、領域①と②のスエリング概算値は、それぞれ 2.6 %、0.5 %と見積もられた。このスエリングの概算値自体は、316L を対象にした既往のイオン照射研究の値よりも低い傾向にあり、照射欠陥クラスター（特にボイド）の分布と強く関係しているものと考えられる。すなわち、照射表面近傍の領域と Au イオンが堆積し Au 粒子として析出していた領域とでは、照射欠陥のシンクサイト密度が大きく異なり、Au 粒子界面が照射欠陥のシンクとして作用することでボイドの核形成・成長を抑制したと考えられる。

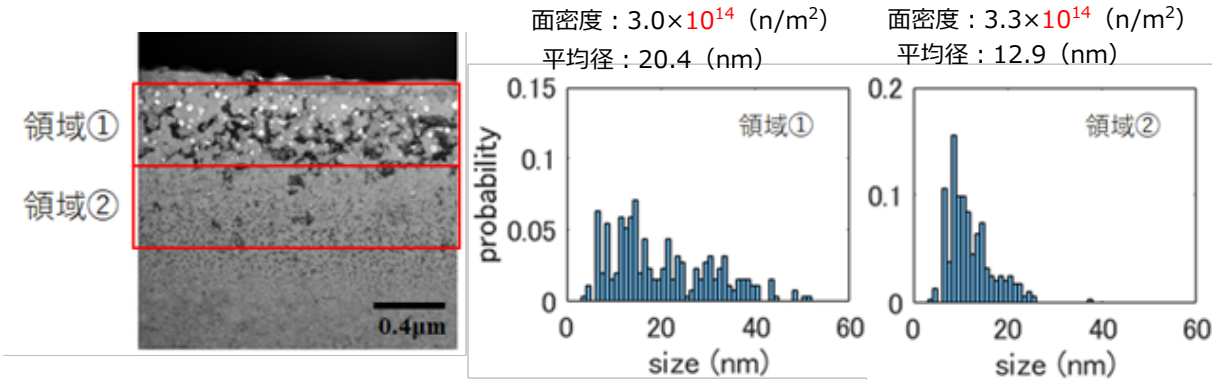

図 3.2.4-24　図 3.2.4-23 の断面微細組織(a)をもとに画像解析した時に得られたヒストグラムと面密度、(b)領域①のヒストグラム及び面密度、(c)領域②のヒストグラム及び面密度

3.2.4.3.4　低放射化 HEA の耐照射性に及ぼす製法の違いの影響

Au^{4+}イオンを 300 dpa 超まで照射した時の低放射化 HEA_アーク溶解材（図 3.2.4-25(a)及び(c)と低放射化 HEA_SLM-SA 材の画像（図 3.2.4-25(b)及び(d)）をもとに、微細な照射欠陥組織（ボイド）の画像解析結果を図 3.2.4-25(e)及び(f)に示す。HEA は一般に、①構成元素の原子サイズの違いによる結晶格子歪が大きいこと、②結晶中の点欠陥トラップ効果により拡散が遅いことなどにより、耐照射性に優れているとされていたが、照射量が著しく高くなった場合には HEA であっても、図 3.2.4-25(c)及び(d)に示すようなボイド組織の形成が確認された。微細かつ高密度に形成したボイド組織のヒストグラム、面密度、平均径（図 3.2.4-25(e)及び(f)）を比較すると、アーク溶解-SA 材の方が、平均径、面密度ともに SLM-SA 材よりも小さくなることが分かった。平均径と面密度をもとに見積もられた、アーク溶解-SA 材、SLM-SA 材のボイドの面積率は、それぞれ 5.8 %、7.8 %、膜厚を 1000 Å と仮定した場合のスエリング概算値は、0.18 %、0.33 %と算出された。以上から、耐照射性の観点で

は、積層造形（SLM）法よりもアーク溶解法で製作する方が若干有利であるが、ほぼ同じ程度の耐照射性は得られるものと考えられる。なお、参照材として同一条件で照射した 316L と比較すると、HEA のボイド径の方が小さくなり、高密度に形成することでスエリング値は小さくなることが示された。

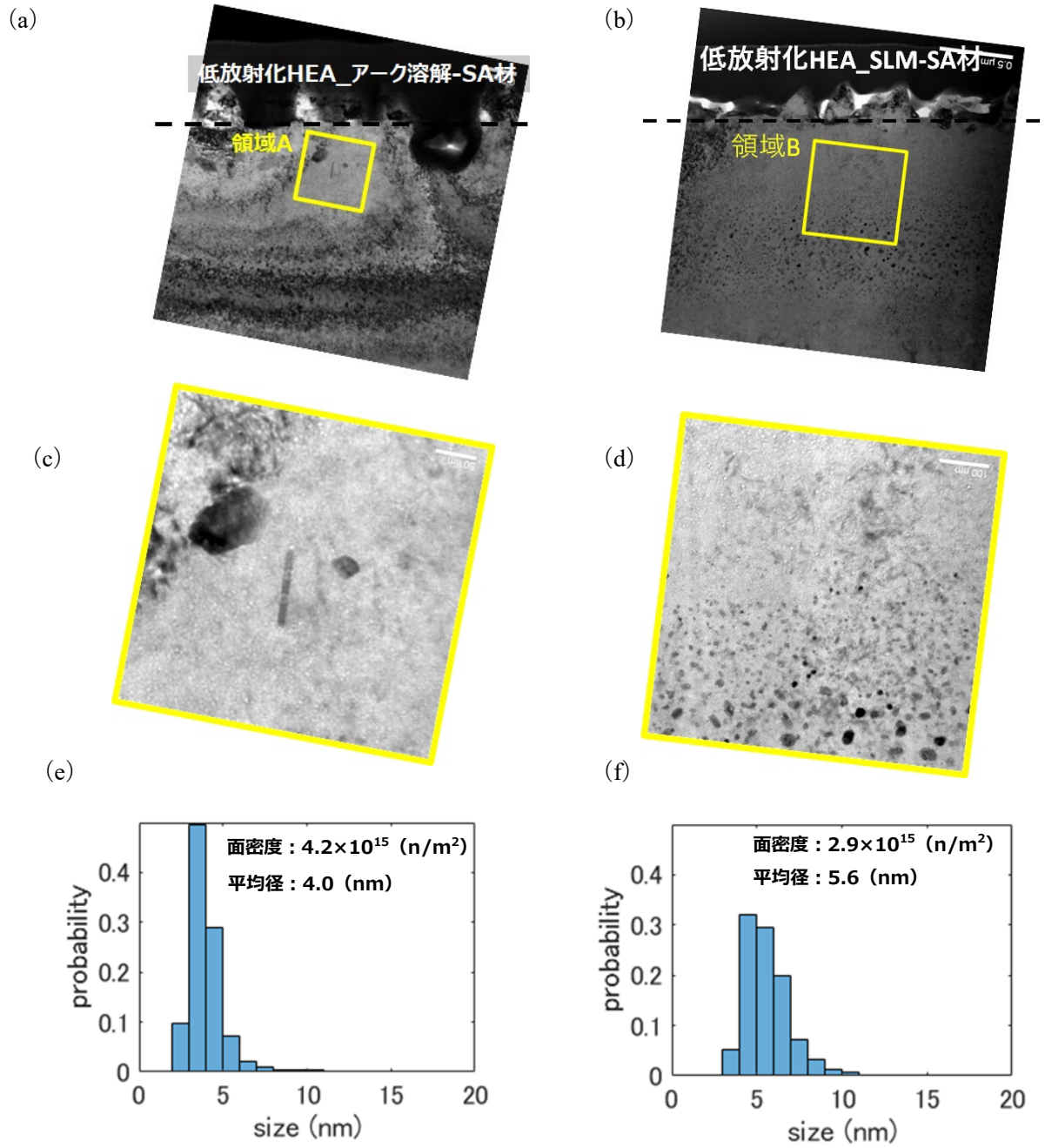

図 3.2.4-25　300 dpa 超までイオン照射した時の低放射化 HEA_アーク溶解-SA 材、及び低放射化 HEA_SLM-SA 材の、(a)、(b)表面近傍における低倍断面組織、(c)、(d)表面近傍断面組織の拡大像、(e)、(f)ヒストグラム、面密度、平均径

3.2.4.3.5　異なる積層造形法で造形した場合の耐照射性に及ぼす影響

Au^{4+}イオンを 300 dpa 超まで照射した時の 316L_アーク溶解-SA 材（図 3.2.4-23）、

316L_EBM-SA 材（図 3.2.4-26）、及び 316L_SLM 材（図 3.2.4-27）の比較から、耐照射性に及ぼす積層造形法の違いの影響を検討した。アーク溶解-SA 材の出発（照射前）組織は、結晶粒は低転位密度状態であり、照射欠陥に対するシンク密度が非常に低く、イオン照射により導入された欠陥は対消滅するかクラスター化するかのいずれかで消滅したと考えられ、300 dpa 超までイオン照射した組織では、比較的大きなボイドが形成している様子が確認されている（図3.2.4-23）。図3.2.4-26 に示した316L_EBM-SA 材でも、アーク溶解-SA 材同様、出発（照射前）組織の結晶粒は低転位密度で、照射に進行に伴い欠陥クラスターが形成・成長し、300 dpa 超まで照射されると比較的大きなボイドが分布するようになり、アーク溶解-SA 材との明確な違いは見られなかった。一方、316L_SLM 材では、照射前の組織に転位セル組織の形成が確認されたことから、出発（照射前）組織の欠陥シンク密度は、316L_アーク溶解-SA 材や 316L_EBM-SA 材よりも高い状態にあったと考えられる。この初期組織の違いにより、300 dpa 超照射されたあとの組織（図 3.2.4-27）には、ボイドの形成こそ見られるものの、ボイドの大きさは 316L_アーク溶解-SA 材や 316L_EBM-SA 材よりも小さく、結果としてボイドスエリングは抑えられたと考えられる。現在までに取得した製法の異なる 316L の照射後組織の比較から、耐照射性の観点では、照射初期の欠陥シンクサイト密度が高くなる SLM 法が有利であると結論付けられた。

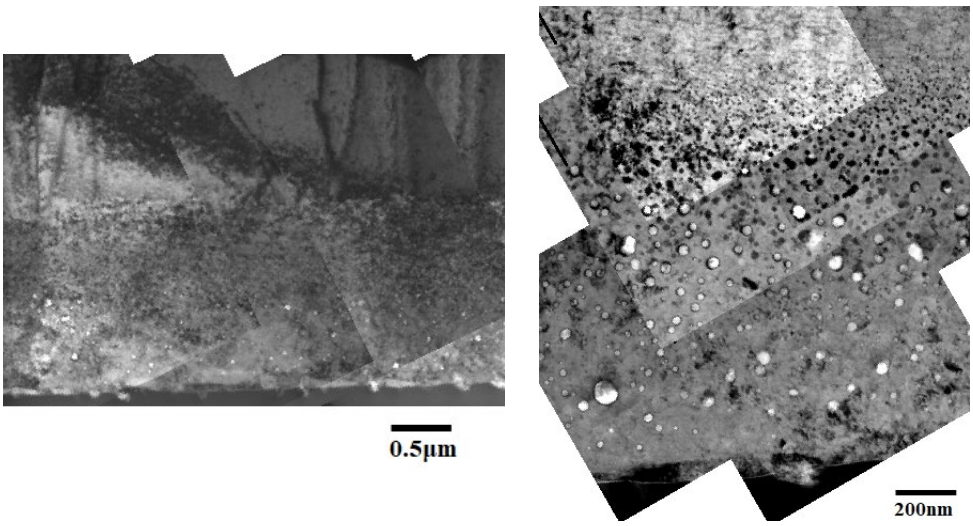

図 3.2.4-26　Au^{4+}イオンを 300 dpa 超まで照射した 316L_EBM-SA 材の
照射後断面組織（TEM 像）
（EBM 法に由来した転位セル組織と照射によるボイドの
形成を確認。）

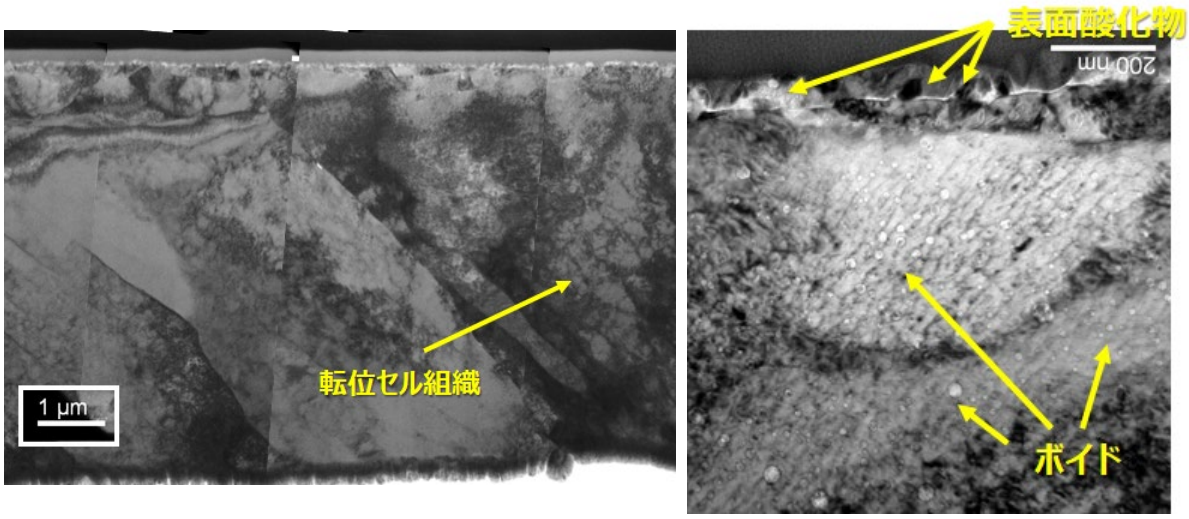

図 3.2.4-27　Au^{4+}イオンを 300 dpa 超まで照射した 316L_SLM 材の照射後断面組織（TEM 像）
（SLM 法に由来した転位セル組織と照射によるボイドの形成を確認。）

3.2.5　照射特性評価に関するまとめ

低放射化元素で構成される高温で高強度を有する HEA の耐照射性が最大限に発揮される構成元素の組み合わせと各構成元素の濃度の最適化を目的に、金属積層造形による新規材料作製の成立性検証に必要な、金属積層造形法（SLM 法及び EBM 法）及びアーク溶解法で作製した低放射化 HEA 試験体、比較参照用 316L の 500 ℃でのイオン照射実験を計画通りに無事完了させるとともに、イオン照射材の解析評価に資するイオン照射試験データを取得・拡充し、所期の目的を達成した。

具体的には、従来製法（アーク溶解法）と積層造形法（SLM 法及び EBM 法）で作製した低放射化 HEA、参照用 316L に対して、500℃で高照射量まで Au イオン照射を行い、それぞれの照射後組織観察から、照射欠陥クラスター組織に関する画像データを取得し、それら画像データの詳細な解析から、①低放射化 HEA の耐照射性に及ぼす製法の違いの影響、②異なる積層造形法で造形した場合の耐照射性に及ぼす影響などを考察した。また、硬さ試験、高温水蒸気腐食試験及び水溶液腐食試験の結果は、イオン照射前後で大きな変化は認められなかった。以上の結果は、積層造形法による低放射化 HEA の今後の材料創成に関して指針を与えた。

3.3　低放射化ハイエントロピー合金における微細組織の計算科学的評価
（再委託先：原子力機構）

3.3.1　原子モデル作成と積層欠陥エネルギーの評価　【R2-R3】

3.3.1.1　目的

5 元素またはそれ以上の成分がほぼ等原子分率で混合した結晶構造を持つ合金として定義される HEA では、特異な変形機構によって、強化の促進や強度と延性の両立などの優れた機能の創出が期待されている。HEA に特有の特徴である「多種の構成元素の原子サイズ

の違いにより不均一にひずんだ結晶格子」や「多様な構成原子間の非線形相互作用」などが、様々な現象の要因となることが示唆されているが、これらは概念的なものであり、特異な力学特性を発現するメカニズムは分かっていない。そこで、本研究では、HEA の特徴の 1 つであり、実験で捉えることが困難な局所的な格子ひずみや SRO、及び照射欠陥や力学特性の基礎となる SFE について計算科学的手法を用いて評価することを目的とした。

FCC 構造を有する HEA として知られている CoCrNiFeMn 合金（Cantor）合金は室温で常磁性であり、各原子は磁気モーメントの大きさや方向が異なる非常に複雑な状態をとる。このような磁性の状態は、鉄をベースとした FCC 構造を持つ合金でも同様に見られるが、第一原理計算を行うことは非常に困難であることが知られている。その理由として常温以上で FCC 鉄は常磁性状態にあり、各原子がランダムな向きを向いたスピン状態を用いて計算しないと格子構造や格子定数を再現できないという問題がある。以上を踏まえ、HEA の解析と並行して、このような磁性を有する FCC 鉄に対して、第一原理計算を用いて欠陥構造を解析するための枠組みも構築することとした。

3.3.2 計算方法

3.3.2.1 計算モデル 【R2】

本研究では、ランダムな固溶状態を実現するため、Special Quasirandom Structures（SQS）を用いる。SQS は、結晶中にあるペアやクラスターが完全にランダムな確率で分布しているものとして計算される相関関数に一致するように原子構造の配置を求める方法である。本研究では第 3 近接以内に存在するペアを考慮した SQS を用いて、180 原子の周期セル内のランダム状態を再現した原子配置を複数個用意した。図 3.3-1 に SQS を用いて作成した FCC 構造を持つ CoCrFeNiMn ランダム合金（Cantor 合金）として作成した 5 つの原子モデルを示す。

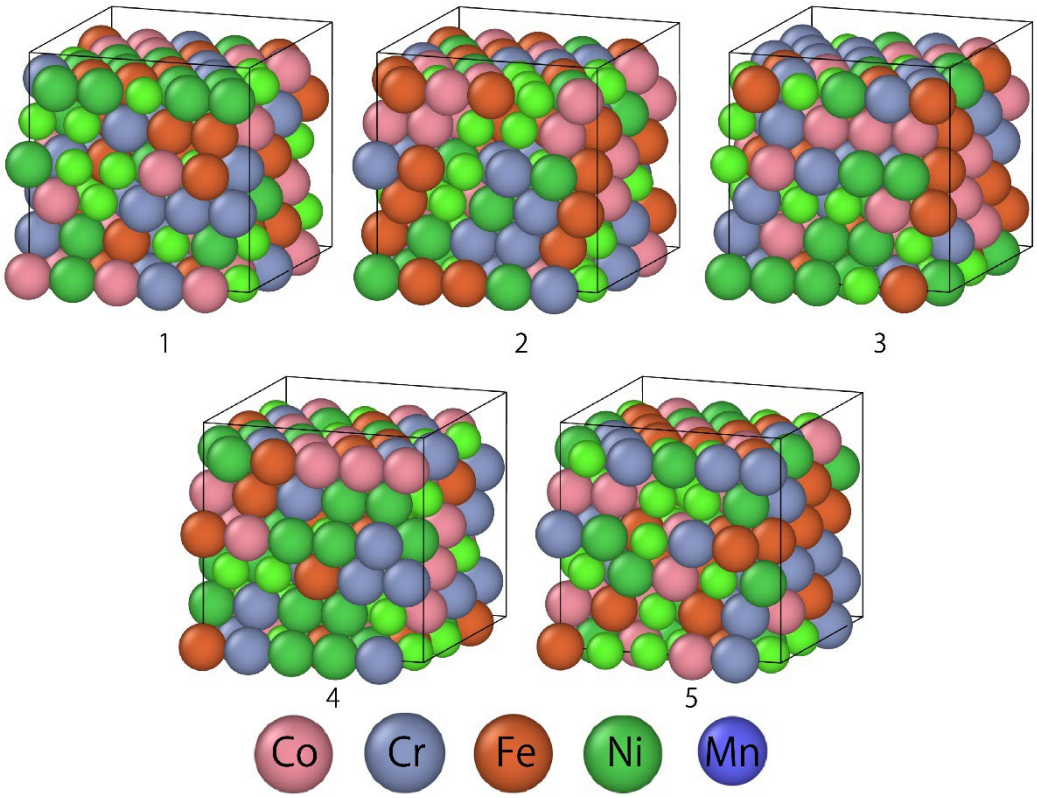

図 3.3-1　SQS を用いて作成された等原子分率の 5 元系 FCC 合金の原子モデル

次に、令和 3 年度計画の SFE を評価するために、周期境界中に 1 つの積層欠陥を有するモデルを図 3.3-2 のように作成した。ここで、スーパーセルモデルは<1　1　1>方向に上記の倍のサイズを持つ 360 原子のモデルを用いており、Intrinsic 型と Extrinsic 型の積層欠陥（ISF 及び ESF）を導入している。なお、HEA では FCC の各<1　1　1>面における構成元素が異なるため、SFE は面ごとに異なる値を持つ。そこで、統計的な評価を可能にするため、全ての<1　1　1>面に積層欠陥を導入したモデルを複数生成するプログラムを作成した。

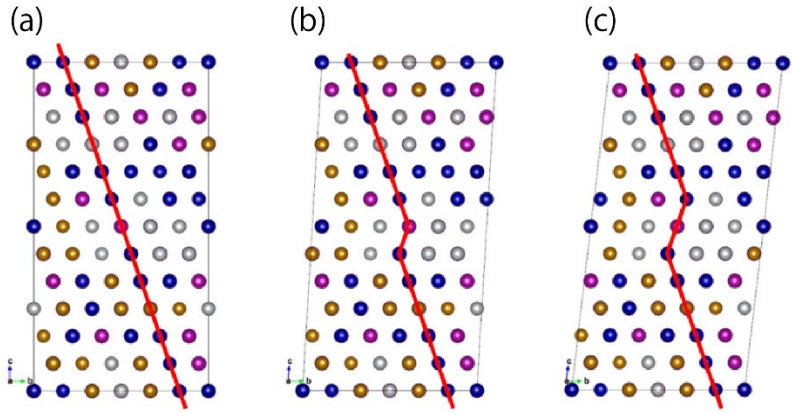

図 3.3-2　積層欠陥エネルギー評価のための原子モデル
(a)完全結晶モデル、(b)ISF モデル、(c)ESF モデル

3.3.2.2 解析方法 【R2】

第一原理計算には平面波基底及び Projector Augmented Wave (PAW) 型擬ポテンシャル法を用いた計算コード Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)[24]、[25]を用いた。全ての計算において、平面波のカットオフエネルギーは 400 eV とし，k点サンプリングには 3×3×3 の Monkhorst-Pack の k点メッシュを用いた。電子状態の収束はセルフコンシステント計算では系のエネルギー変化が 1×10^{-6} eV 以下になった状態、構造緩和では原子に働く力が 5×10^{-3} eV/Å 以下になった状態を収束判定に用いた。本研究で対象とする Cantor 合金は室温で常磁性であるが、前述のように各原子の磁性は複雑に分布しているため、HEA に関する解析は、現時点では非磁性を仮定した計算を行った。

複雑な磁性の状態を持つ材料の欠陥構造を評価するため、FCC 鉄を対象とした枠組みについて検討した。ここで、FCC 鉄の単位格子を 2×2×2 繰り返した 32 原子の系を対象として用いた。このサイズであれば計算済の SQS が論文として公開されているのでその配置をスピン配置として用いた。

3.3.3 結果および考察 【R2-R3】

3.3.3.1 HEA の局所構造解析 【R2】

3.3.2.で作成した 5 つの SQS 完全結晶モデルを用いて構造緩和を行い、格子定数及び局所的な構造変化を計算した。構造緩和によって局所的な格子変位が観察され、これを定量的に評価するための新たな指標として Mean Square Atomic Displacement (MSAD) [26]が提案されており、HEA の降伏応力が MSAD の平方根に比例することが実験によって確認されていることからも、HEA の特性を評価する重要なパラメータの 1 つである。MSAD は次式のように各原子の平均二乗変位で定義され、原子シミュレーションから直接評価することができる。

$$\sqrt{\mathrm{MSAD}} \equiv \sqrt{\left\langle \Delta r^2(t) \right\rangle} = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} \left| r_i(t) - r_i(0) \right|^2} \qquad \text{(式 3.3-1)}$$

この、第一原理計算によって得られた緩和構造に対して MSAD を評価した結果を図 3.3-3 に示す。図の番号 1～5 は図 3.3-1 の SQS モデルの番号を示しており、各元素及び全ての元素の平均の MSAD の平方根を Burgers ベクトルで規格化したものを表示している。ここで、各モデルの構造緩和によって得られた格子定数から得られる完全転位の Burgers ベクトルを用いた。図から、局所的な格子変位は元素によって異なり、Ni は小さく Cr や Mn が大きくなることが確認される。また、全元素の平均値は Burgers ベクトルの 2 %以上の大きさを持つ。このような局所的な格子変位が転位運動の摩擦応力を上昇させることにより降伏応力が上昇する要因となると考えられる。

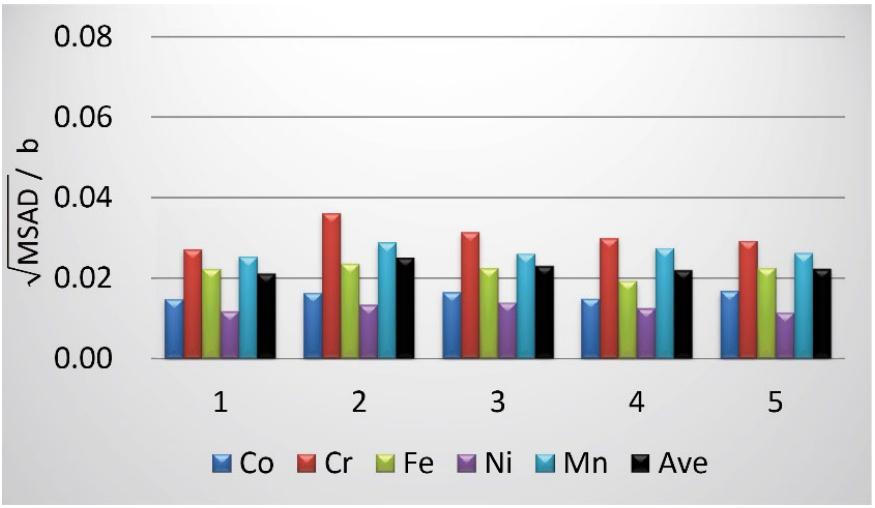

図 3.3-3　5 つの SQS モデルの緩和構造に対する MSAD 値

3.3.3.2　FCC 鉄の磁性　【R2】

BCC 鉄の場合、室温では強磁性状態となっていてスピンは全ての原子がほぼ同じ向きを向いているため、絶対零度に対応するスピンが完全に揃った状態で計算することで実験と一致する結果が得られる。一方、FCC 鉄では最もエネルギーの低い状態はスピンが<0 0 2>周期で配列した図3.3-4(a)のような状態であり、その配列した方向に格子定数が伸びて面心正方格子（FCT）構造となるためγ点（A_3 変態点）以上の高温での振る舞いを再現できない問題がある。またスピン偏極なしで計算すると格子定数が実験値と大きく異なる結果となる。したがってランダムなスピン配置を用いて計算する必要が出てくる。こうした配置を少ない原子数を用いた第一原理計算で実現する手法として前述の SQS を用いることができる。図 3.3-4 (b)に SQS を用いて作成したランダムスピン配置を示す。ランダム合金の場合にはこの配置を用いることで物理量を効率的に計算することができるが、スピンの場合は計算の途中で最初に設定したスピンの向きからスピンが反転する現象が起こり、ランダム合金の場合にはない問題を考慮する必要がある。例えば空孔のエネルギーを計算する場合、空孔を導入することでスピンの向きが完全結晶の場合と異なる状態となり、空孔のエネルギーに影響を与える。また、一般化積層欠陥エネルギーを求める場合、格子を徐々に変形させてエネルギー変化を計算するが、途中でスピンが反転するとエネルギー曲線が不連続となる。実際の物理的状況を考えると、与えられた原子配置について様々なスピン状態が考えられ、それらがボルツマン分布に従って出現しているような状況であると予想できる。理想的にはそうした多くの状態を計算してエネルギーの熱平均を求めることを完全結晶と空孔を導入した場合についてそれぞれ実行し、その差をとることで空孔生成エネルギーとすることになるが、現在の計算機パワーでは不可能である。そこで令和 2 年度はこのようなスピン反転がどの程度の頻度で発生し、どの程度のエネルギー差となるかを第一原理計算で評価し、合理的な計算方法を探索することを行った。

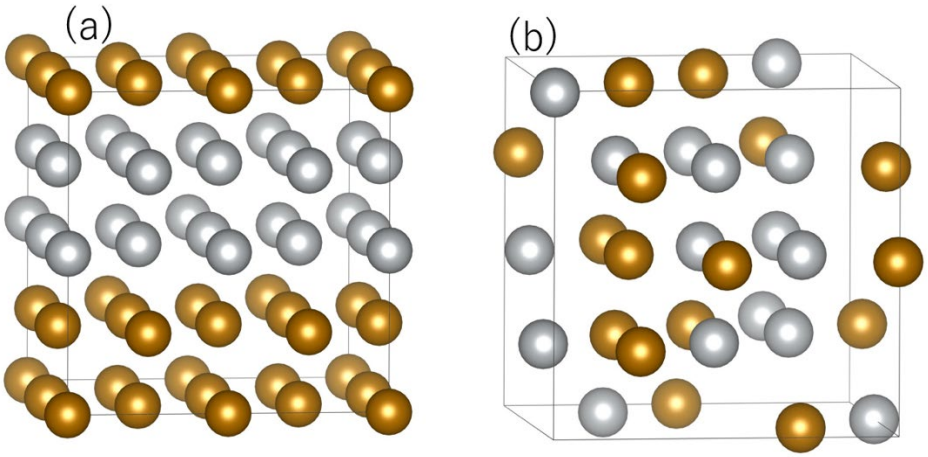

図 3.3-4　スピン配置
(a)FCC 鉄における基底状態のスピン配置
（異なる色が上向き、下向きスピンを表す。）
(b)SQS を用いて作成されたランダムなスピン配置

本研究では、FCC 鉄の単位格子を 2×2×2 繰り返した 32 原子の系を対象として用いた。このサイズであれば計算済みの SQS が論文として公開されているのでその配置をスピン配置として用いた。このスピン配置を初期状態として第一原理計算によりスピン偏極と原子位置の緩和を行ったところ、スピン配置は初期状態と同じ向きに収束した。エネルギーは図 3.3-4 (a)の基底状態と比較して一原子当たり 30 meV 増加しており、これが磁性エネルギーのオーダーと考えられる。温度換算で 350 K であり、室温ではこのような状態になっていると考えられる。次に、この配置をもとに 16 個の異なる原子位置の原子を取り除き、再び緩和計算を行って空孔生成エネルギーを計算した結果を図 3.3-5 に示す。また、空孔導入前後での各原子のスピン偏極の値を図 3.3-6 に示す。空孔を導入する位置によっては周囲の原子のスピンが反転し、空孔生成エネルギーに影響を与える。そのため空孔生成エネルギーにはばらつきが出る。スピン反転は導入した空孔の周辺で起こっていて、その頻度は 1/3 程度である。また、空孔導入によりスピン偏極の値は全般的に絶対値が大きくなっている。これは Fe においては原子が密集しているところではスピン偏極が小さくなり、逆に表面原子や孤立原子ではバルクより大きくなる傾向から理解できる。図 3.3-5 では特に 4 番の位置で示した原子で空孔導入により次近接原子を含む 9 原子でスピンの反転が起こっており、これによりエネルギーが大幅に低下したことで空孔生成エネルギーが大きく下がっている。

そこで、この反転したスピン配置を用いて完全結晶のエネルギーを再計算したところ、SQS 状態より 0.7 eV 低いエネルギーが得られた。この状態を基準として空孔生成エネルギーを計算したのが図 3.3-5 中に黒丸で示したものである。他の場合と比べて同等のエネルギーになっている。他の場合についても、空孔導入によりスピンが変化する場合は変化後のスピン状態を用いて空孔エネルギーの計算を行い、同様に黒丸で示してある。基準とした完全結晶状態の磁性状態のエネルギーは 4 番に対応した状態では基底状態と比

べて+0.3 eV であり、SQS 状態の+1.0eV より大幅に下がっている。熱力学的な平衡を考えると、空孔の周辺で特徴的なスピン配置があり、それが完全ランダム状態と比べて 0.7 eV 程度の利得があるとするなら、常温ではそうした特徴的な状態が支配的となっていることが考えられる。したがって、空孔生成エネルギーの計算においては、空孔導入によって反転したスピン配置を用いて完全結晶のエネルギーを再計算し両者の差をとることで、物理的に妥当な空孔生成エネルギーが得られると考えられる。これはさらに、合金元素を導入してランダムスピン状態で計算する場合にも同様と考えられる。

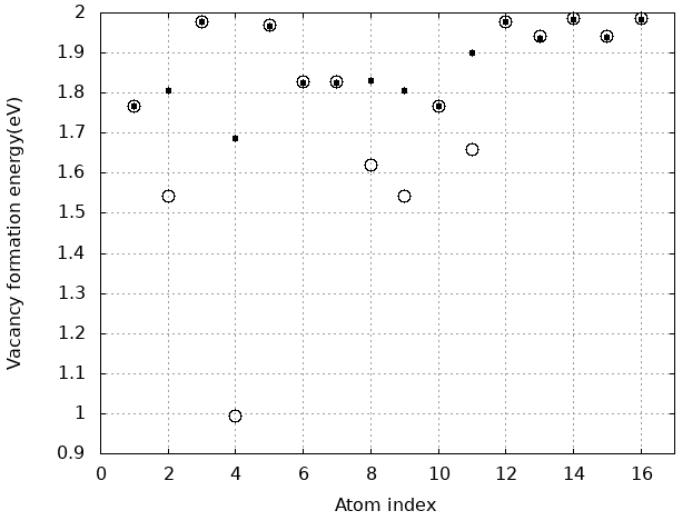

図 3.3-5　ランダムスピン状態の FCC Fe における空孔生成エネルギー
横軸：取り除いた原子の番号、白丸：単純計算、黒丸：スピンの向きを揃えた計算の結果
(空孔導入によりスピンが変化しない場合は両者が一致するが、変化する場合は単純計算（白丸）ではエネルギーが過少評価されるため、スピンを揃えた計算（黒丸）が必要。)

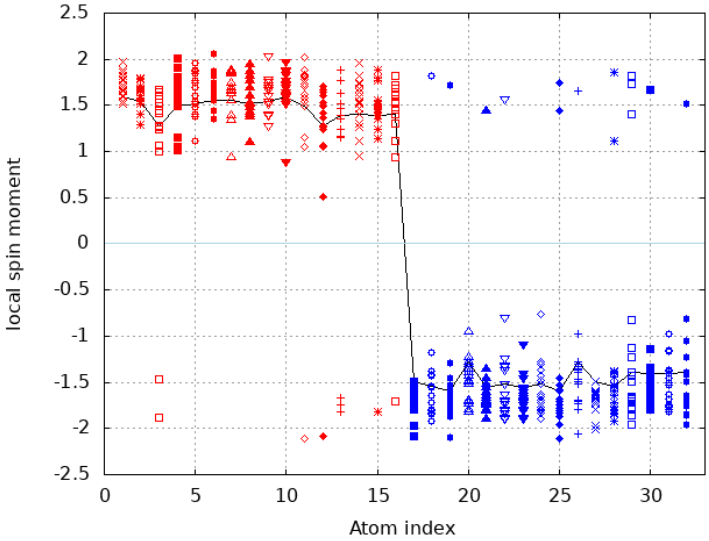

図 3.3-6　空孔導入前後の各原子の磁気モーメントの値
黒線：完全結晶での値、赤と青：それぞれ初期状態で磁気モーメントが上向き、下向きだった原子の空孔導入後の値

欠陥導入前後でスピンの向きを揃えれば妥当な計算が可能であるが、場合によってはスピンの向きが計算途中で変化して揃えられない場合がある。第一原理計算コード VASP のオプションでスピンの向きを制限する機能を用いれば揃えることができるので、この機能を使って計算していく予定である。ただし、現行バージョンではこの機能はスピンが 3 次元方向を向くノンコリニア磁性状態の計算でしか使用できず、その場合は計算時間が無駄に４倍に増えてしまう。そこでソースコードを改造し、コリニア磁性状態でもこの機能を使用可能とした。

次に、磁性を考慮に入れた SFE の評価を FCC 純 Fe（キュリー温度：770℃）の常磁性状態に対して行った。様々なランダムな磁性状態を初期状態とし、まず積層欠陥のない完全結晶について第一原理計算を行い、次に同じ磁性状態で積層欠陥を導入して同様に計算を行い、第一原理計算収束後に各原子のスピンが初期状態から変化するかどうかを調べ、その安定性を評価した。その結果、積層欠陥がない完全結晶のケースに比べ、積層欠陥を導入した場合には初期状態から反転するスピンが多く、ランダムな磁性状態が比較的不安定である傾向が見られた。積層欠陥周辺で現れた典型的なスピン配置を図3.3-7(a)に示す。各スピンについて、最近接原子及び次近接原子との間でスピンが揃っているペアの数を調べたところ、積層欠陥上下の 2 原子層においては次近接原子間でスピンが同じ向きを向いているものがほとんどであった。一方で積層欠陥がない場合にはそうした傾向は見られなかった。このことから、積層欠陥導入によって格子が HCP 構造になった場合、次近接原子ペアの間に強い強磁性的相互作用が働き、これを反映した反強磁性秩序状態が出現し易いことが示唆される。そのような秩序状態の模式図を図3.3-7(b)に示す。すなわち、常温でランダムな磁性状態が実現されていても、積層欠陥の周辺では局所的にこうした反強磁性的秩序が残っていることが示唆された。したがって、磁性を考慮して純 Fe の SFE を評価する場合、積層欠陥周辺では局所的な秩序状態を用い、それ以外の原子ではランダムな状態を用いることで安定して第一原理計算を行い、SFE を評価できることが分かった。こうして計算した SFE は約 -200 mJ/m^2 であり、HCP 相の方が安定であることを示唆している。既往研究では FCC 純 Fe の SFE は温度に強く依存し、絶対零度では -200 mJ/m^2 であるがエントロピーの効果を考慮に入れるとγ点以上で正の値になることが分かっており、これと矛盾しない結果である。本課題で重要なのは、合金元素を添加した場合に SFE がどう変化するかという情報であり、エントロピー項は合金元素の有無それぞれで計算した場合にそれほど影響がなく、差し引きで小さくなることが予想され、したがって先ほど示した局所的な反強磁性状態を用いて合金元素が少量添加された場合の積層欠陥エネルギーを計算すればその影響を評価できると期待できる。ただし、磁性状態に大きな影響を与える添加元素を多量に添加したケースでは磁性秩序自体が変化するため、別の計算手法が必要になると考えられる。

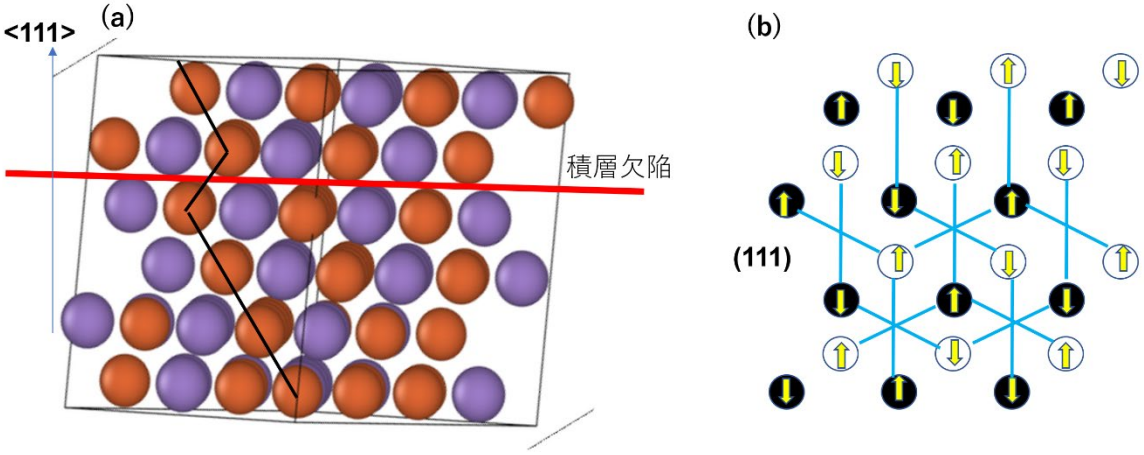

図 3.3-7　(a)FCC 純鉄の積層欠陥周辺で現れる典型的なスピン配置
(赤い線が Intrinsic 積層欠陥、赤と紫の球がそれぞれ上向き、
下向きスピンの原子を表す。奥行き方向には同じスピンが
並んでいる。)
(b)積層欠陥周辺の hcp 構造で現れる反強磁性秩序の模式図
(白と黒の丸は hcp 格子の A,B 積層面を表し、黄色の矢印が
スピンの向きを表す。青い線は次近接サイトの組を表し、
その両端のスピンは必ず同じ向きを向いている。)

3.3.3.3　FCC-HEA の磁性の考慮　【R3】

FCC Fe と同様に、Cantor 合金ベースの FCC-HEA は複雑な磁性を持つ元素で構成されているため、磁性を考慮した第一原理計算が必要となると考えられる。Cantor 合金は、常磁性であることが実験で分かっているため、Disordered local moment (DLM)近似により、コリニア状態を仮定して各原子の磁気モーメントをランダムに配置した状態を初期条件として、第一原理計算による構造最適化を行った。等原子分率の CoCrFeNiMn 及び Co フリーの CrFeNiMn 合金を対象として、ハイエントロピー合金を模擬した無秩序合金の原子モデルである SQS モデルを用いて、構造最適化を行ったのちの磁気モーメントの分布を図 3.3-8 に示す。ここで、CoCrFeNiMn 及び CrFeNiMn 合金それぞれに対して、5 つの SQS モデルを用いた全ての元素の磁気モーメントを示した。図から、磁気モーメントは元系の元素の性質を反映していることに加えて、全ての元素の磁気モーメントがランダムに分布する様子が確認される。高濃度固溶体合金系で、真に安定なスピン状態を特定することは不可能であるため、この状態が安定であると言うことはできないが、常磁性を再現することが確認された。

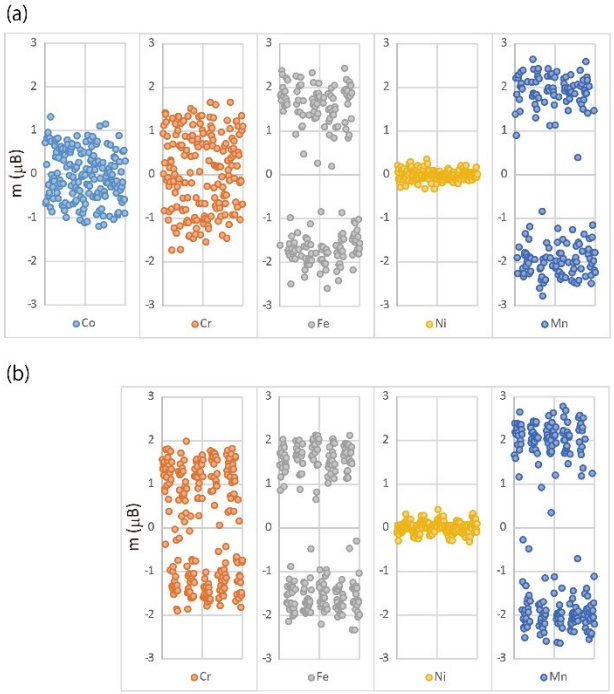

図 3.3-8　FCC-HEA の磁気モーメントの分布
(a) CoCrFeNiMn、 (b)CrFeNiMn 合金の場合
Ni の磁気モーメントは純 FCC-Ni のものより小さい。

3.3.3.4　FCC-HEA の積層欠陥エネルギー　【R3】

第一原理計算によって SFE 及び照射欠陥の安定性を評価した。ここで、図 3.3-2 の原子モデルにおいて、全ての<1　1　1>面に積層欠陥を導入することで、1 つのモデル当たり、ISF、ESF 及び Twin 形成エネルギーに対して 6 点のデータを得ることができる。これを 3 つの SQS に対して行うことで、18 点のデータを解析した。磁性の影響を調査するため、CoCrFeNiMn に対して、非磁性の計算と磁性を考慮した計算に対する比較を図 3.3-9 に示す。図から、SFE の平均値は負の値となることが分かる。ただし、非磁性の計算では非常に小さい値をとるのに対して、磁性を考慮した計算ではわずかに負の値をとるのみである。

CoCrFeNiMn については過去に多くの研究例があるように、スピンと温度が SFE を上昇させる効果があることが示されているが、本研究で得られた結果も、スピンの効果によるものと考えられる。

次に、等原子分率の CoCrFeNiMn 及び Co フリーの CrFeNiMn 合金に対して、得られた平均値を図 3.3-10 に示す。CoCrFeNiMn 合金と比較すると、Co フリーの CrFeNiMn 合金では SFE が上昇することが確認される。Co は HCP 安定化元素であるため、SFE の低下に寄与することから、この結果は予測されたものであるが、第一原理計算から、Co フリーの CrFeNiMn 合金では、Cantor 合金よりも SFE が大きいことが示され、転位幅の分析によって見積もられた実験結果と一致することが確認された。

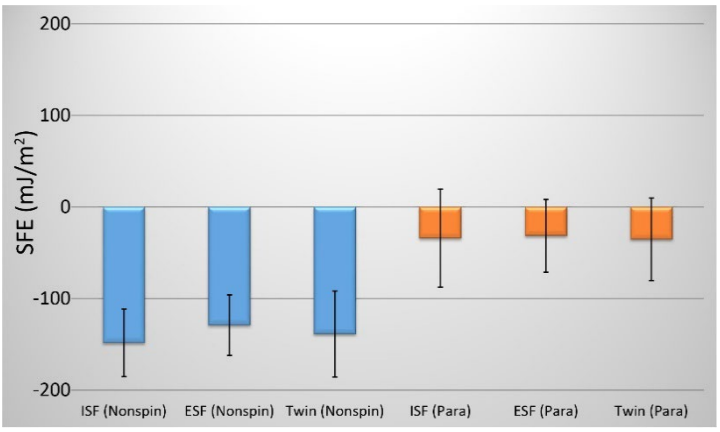

図 3.3-9　非磁性及び磁性を考慮した計算によって得られた CoCrFeNiMn の積層欠陥エネルギー
CoCrFeNiMn では積層欠陥上近傍にある元素分布に差異があるため、SFE にばらつきが生じる。

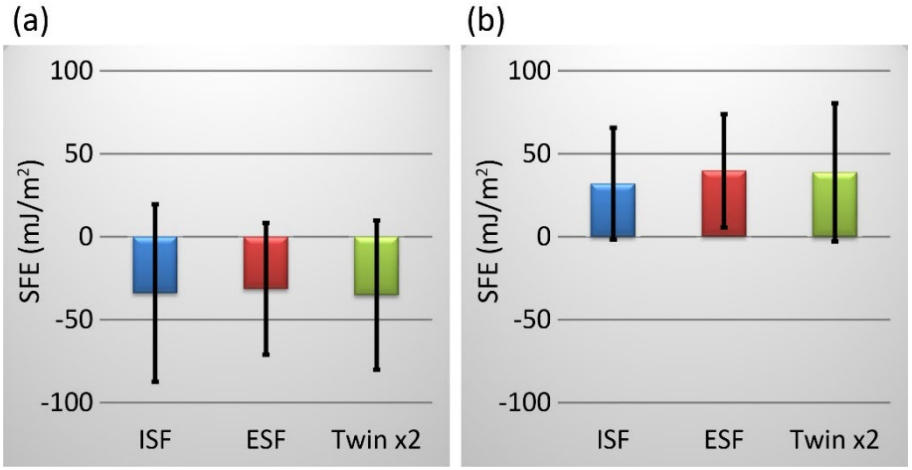

図 3.3-10　FCC-HEA の積層欠陥エネルギー
(a)CoCrFeNiMn、(b)CrFeNiMn 合金の場合

3.3.4　まとめ

FCC Fe ベースの HEA の第一原理計算による物性評価を目標とし、課題となっている合金の効果と磁性の効果についてそれぞれ評価を行った。

合金の効果については、HEA の格子ひずみや SRO、及び照射欠陥や力学特性の基礎となる SFE について第一原理計算を用いて評価する枠組みを構築した。令和 2 年度では、ランダム固溶体を再現する SQS モデルを作成し、第一原理計算を用いて安定構造の計算を行った。これらの構造に対して、MSAD を用いて局所的な格子変位を評価した結果、格子変位は元素ごとに大きく異なり、平均値は Burgers ベクトルの 2 %以上になることが分かった。また、令和 3 年度に計画している SFE の評価のために、周期境界中に Intrinsic 型と Extrinsic 型の積層欠陥を導入したモデルを作成した。

磁性の効果については、常磁性を再現する方法について FCC 鉄を対象として検討を行っ

た。その結果、欠陥の導入前後で各原子のスピンの向きを同じにすることで妥当な計算結果が得られることが分かった。さらに、積層欠陥が導入された場合には局所的に反強磁性秩序が出現する傾向を発見し、SFE はこの反強磁性状態を用いることで適切に評価できることが分かった。磁性の効果を、FCC-HEA にも応用し、実験と同様の常磁性状態を再現した解析を可能にした。磁性を考慮した第一原理計算により、Cantor 合金の SFE は負の値をとるものの、磁性の効果によって現実的な値を得ることができた。また、Co フリーの CrFeNiMn 合金は、Cantor 合金に対して、SFE が大きくなることが分かった。

参考文献

[24] G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B 54 (1996), 11169-11186.)

[25] G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B. 59 (1999), 1758-1775.

[26] N. L. Okamoto, K. Yuge, K. Tanaka, H. Inui and E. P. George, AIP adv. 6 (2016), 125008.

3.4　研究推進　【R2-R3】

本研究の進捗状況確認及び情報共有を目的として、週 1 回の定期会合（リモート及び対面）を開催した。定期会合の開催日時は表 3.4-1 に示す通りである。本会合において、取得された最新データ及び文献情報を各研究機関内だけでなく研究担当・分担者全員で共有することで、本研究全体の方向性を見失うことなく業務遂行できた。

表 3.4-1　令和 2 年度～3 年度に開催した研究者間の定期会合

開催日	時間	形式
2020 年 12 月 8 日(火)	13:00～15:00	リモート(Zoom)会合
2020 年 12 月 15 日(火)	12:00～13:30	リモート(Zoom)会合
2020 年 12 月 22 日(火)	12:00～13:00	リモート(Zoom)会合
2021 年 1 月 5 日(火)	13:00～14:00	リモート(Zoom)会合
2021 年 1 月 13 日(水)	10:00～12:00	対面会合(北海道大)
2021 年 1 月 19 日(火)	15:15～16:15	リモート(Zoom)会合
2021 年 1 月 26 日(火)	11:00～12:00	リモート(Zoom)会合
2021 年 2 月 1 日(月)	17:00～18:00	リモート(Zoom)会合
2021 年 2 月 3 日(火)	15:00～16:00	リモート(Zoom)会合
2021 年 3 月 3 日(月)	12:00～13:00	リモート(Zoom)会合
2021 年 3 月 8 日(月)	12:00～13:00	リモート(Zoom)会合
2021 年 3 月 26 日(水)	17:00～18:00	対面会合(北海道大)
2021 年 4 月 8 日(木)	13:00～14:00	リモート(Zoom)会合
2021 年 4 月 15 日(木)	11:00～12:00	リモート(Zoom)会合
2021 年 4 月 22 日(木)	11:00～12:00	リモート(Zoom)会合
2021 年 4 月 30 日(金)	11:00～12:00	リモート(Zoom)会合
2021 年 5 月 6 日(木)	11:00～12:00	リモート(Zoom)会合
2021 年 5 月 27 日(木)	11:00～12:00	リモート(Zoom)会合
2021 年 6 月 3 日(木)	11:00～12:00	リモート(Zoom)会合
2021 年 6 月 10 日(木)	11:00～12:00	リモート(Zoom)会合
2021 年 6 月 17 日(木)	13:00～14:00	リモート(Zoom)会合
2021 年 6 月 25 日(金)	11:00～12:00	リモート(Zoom)会合
2021 年 7 月 2 日(金)	13:00～14:00	リモート(Zoom)会合
2021 年 7 月 7 日(水)	14:00～15:00	リモート(Zoom)会合
2021 年 7 月 14 日(水)	11:00～12:00	リモート(Zoom)会合
2021 年 7 月 21 日(水)	11:00～12:00	リモート(Zoom)会合
2021 年 7 月 28 日(水)	11:00～12:00	リモート(Zoom)会合
2021 年 8 月 5 日(木)	13:00～14:00	リモート(Zoom)会合
2021 年 8 月 12 日(木)	12:00～13:00	リモート(Zoom)会合
2021 年 8 月 23 日(月)	11:00～12:00	リモート(Zoom)会合

2021年9月2日(木)	11:00～12:00	リモート(Zoom)会合
2021年9月8日(水)	10:30～12:00	リモート(Zoom)会合
2021年9月16日(木)	11:00～12:00	リモート(Zoom)会合
2021年9月24日(金)	09:30～10:30	リモート(Zoom)会合
2021年10月7日(木)	11:00～12:00	リモート(Zoom)会合
2021年10月13日(水)	11:00～12:00	リモート(Zoom)会合
2021年10月21日(木)	11:00～12:00	リモート(Zoom)会合
2021年10月29日(金)	11:00～12:00	リモート(Zoom)会合
2021年11月5日(金)	16:30～17:30	リモート(Zoom)会合
2021年11月12日(金)	13:30～14:30	リモート(Zoom)会合
2021年11月18日(木)	11:00～12:00	リモート(Zoom)会合
2021年11月25日(木)	11:00～12:00	リモート(Zoom)会合
2021年12月2日(木)	11:00～12:00	リモート(Zoom)会合
2021年12月10日(金)	11:00～12:00	リモート(Zoom)会合
2021年12月17日(金)	11:00～12:00	リモート(Zoom)会合
2022年1月7日(金)	13:00～14:00	リモート(Zoom)会合
2022年1月14日(金)	14:00～15:00	リモート(Zoom)会合
2022年1月19日(水)	13:00～14:00	リモート(Zoom)会合
2022年1月28日(金)	15:00～16:00	リモート(Zoom)会合
2022年2月4日(金)	11:00～12:00	リモート(Zoom)会合
2022年2月18日(金)	11:00～12:00	リモート(Zoom)会合
2022年2月24日(水)	15:00～16:00	リモート(Zoom)会合
2022年3月4日(金)	16:00～17:00	リモート(Zoom)会合
2022年3月10日(金)	11:00～12:00	リモート(Zoom)会合
2022年3月18日(金)	16:00～17:00	リモート(Zoom)会合
2022年3月25日(金)	11:00～12:00	リモート(Zoom)会合
2022年4月1日(金)	13:00～14:00	リモート(Zoom)会合

また、令和2年度～3年度の成果は、以下の学協会講演大会で発表(口頭)された。

(1) 福士達也、橋本直幸、礒部繁人、岡弘，”低放射化Coフリーハイエントロピー合金の開発”日本金属学会・日本鉄鋼協会両支部合同冬季講演大会，2021年1月15日，リモート開催

(2) 橋本直幸、礒部繁人、岡弘、林重成、上田幹人、山下真一郎、板倉充洋、都留智仁，“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開発” 日本金属学会2021年春期講演大会，2021年3月16日～19日，リモート開催

(3) 和田慧良、福士達也、橋本直幸、礒部繁人、岡弘，“$CoCrFeNiMn_x$及び$FeCrNi_xMn_y$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” 日本金属学会2021年春期講演大会，2021年3月16日～19日，リモート

開催

(4) 長友真裕子、橋本直幸、林重成、礒部繁人、岡弘, “FCC 型ハイエントロピー合金の高温水蒸気酸化特性” 日本金属学会 2021 年春期講演大会, 2021 年 3 月 16 日～19 日, リモート開催

(5) 橋本直幸、上田幹人、林重成、岡弘、礒部繁人、山下真一郎、板倉充洋、都留智仁, “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～（１）全体概要” 日本原子力学会 2021 年秋の大会, 2021 年 9 月 8 日～10 日, リモート開催

(6) 岡弘、佐藤幹、橋本直幸、礒部繁人、山下真一郎, “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～（２）積層造形材の材料特性” 日本原子力学会 2021 年秋の大会, 2021 年 9 月 8 日～10 日, リモート開催

(7) 山下真一郎、井岡郁夫、岡弘、礒部繁人、橋本直幸, “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）照射特性” 日本原子力学会 2021 年秋の大会, 2021 年 9 月 8 日～10 日, リモート開催

(8) 和田慧良、橋本直幸、礒部繁人、岡弘, “$FeCr_{0.8}Ni_xMn_y$ 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” 日本金属学会 2021 年秋期講演大会, 2021 年 9 月 14 日～17 日, リモート開催

(9) N. Hashimoto, E. Wada, H. Oka, W-Y Chen, “Effect of stacking fault energy on irradiation damage in reduced activation high entropy alloys”, The 20th international conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-20), online, 2021.10.24-29.

(10) H. Oka, N. Hashimoto, S. Isobe, M. Ueda, S. Hayashi, S. Yamashita, M. Itakura, T. Tsuru, “Investigation of reduced activation FCC-type high entropy alloys for nuclear application”, The 2nd world congress on High Entropy Alloys (HEA2021), online, 2021.12.5-8.

(11) 岡弘、佐藤幹、橋本直幸、礒部繁人、山下真一郎, “積層造形した 316L の微細組織及び照射損傷” 日本顕微鏡学会北海道支部学術講演会, 北海道大学, 2021.12.7.

(12) 和田慧良、橋本直幸、岡弘、礒部繁人, “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” 日本顕微鏡学会北海道支部学術講演会, 北海道大学, 2021.12.7.

(13) 長友真裕子、橋本直幸、林重成、礒部繁人、岡弘, ” Co フリーハイエントロピー合金の高温水蒸気酸化特性”日本金属学会・日本鉄鋼協会両支部合同冬季講演大会, 2022 年 1 月 20 日-21 日, リモート開催

(14) 和田慧良、橋本直幸、岡弘、礒部繁人, “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” 日本金属学会・日本鉄鋼協会両支部合同冬季講演大会, 2022 年 1 月 20 日-21 日, リモート開催

(15) 橋本直幸、岡弘、礒部繁人、佐藤幹, “金属積層造形による次世代原子炉用構造材料の作製”日本金属学会・日本鉄鋼協会両支部合同冬季講演大会, 2022 年 1 月 20 日-21 日, リモート開催

(16) 橋本直幸、岡弘、和田慧良、福本圭祐, “原子炉用低放射化ハイエントロピー合金の開発研究” 日本金属学会 2022 年春期講演大会, 2022 年 3 月 15 日～22 日, リモート開催

(17) 岡弘、橋本直幸、礒部繁人、山下真一郎, “73dpa までイオン照射した低放射化ハイエントロピー合金の組織変化” 日本金属学会 2022 年春期講演大会, 2022 年 3 月 15 日～22 日, リモート開催

4. 結言

本研究では、低放射化 HEA 構成元素の組み合わせ及び各元素濃度の最適化を図るため、アーク溶解法により低放射化 HEA を作製し、各試料の諸特性を評価した。XRD 測定の結果、溶解法及び積層造形法により作製した両 HEA は全て単相 FCC 構造を有しており、比較材の 316 鋼とともに本研究のコンセプトに合致する理想的な供試材であることが確認された。

溶解法により作製した HEA の引張特性、SFE 値、耐照射特性について評価した結果、引張強度と SFE は Ni 及び Mn 濃度に強く依存し、いずれも Ni＋Mn 濃度の上昇とともに増加する傾向にあることが示された。特筆すべきは、本研究で作製した HEA は Ni＋Mn 濃度の上昇に伴い引張強さと伸びがともに増加することであり、この現象は通常の合金で見られる引張強さと伸びのトレードオフ関係に当たらない極めて特異な性質と言える。また、SFE が増加したことについては、Ni＋Mn 濃度の上昇に伴い HCP 相と FCC 相の自由エネルギー差が増大することに起因していると推察される。この Ni＋Mn 濃度と SFE の相関は耐照射特性に影響を及ぼし、引張強度及び SFE が最大の HEA の照射損傷組織は比較材の 316 鋼とは明確に異なった。陽電子消滅測定結果では、HEA 中の Co、Ni、Cr、Mn 元素近傍に格子欠陥及び析出物が集積する傾向が見られており、照射損傷組織の変化については上記を踏まえたさらなる詳細な検討が必要である。

積層造形法によって形成される材料組織及びその力学特性を評価するため、316L 及び HEA について、SLM 及び EBM によってバルク体を作製し、その材料特性を調査した。316L 造形体における主要合金元素濃度は、JIS 規格が定める SUS316L の範囲内であり、また、不純物元素である窒素及び酸素濃度は低レベルであることから、積層造形法で作製したことに起因する不純物の混入は、ある程度抑制することが可能と言える。316L の SLM 造形まま材は、SLM 特有の急速溶融・急速凝固により複雑な結晶粒組織を形成しており、小傾角粒界に微小析出物も存在するが、溶体化処理後は、析出物及び微細な空孔が凝集・成長した組織となり、複雑構造は解消される。一方、316L の EMB 造形は SLM 造形材に比べて造形方向に伸びた粗大結晶粒となり、転位密度も低く、溶体化処理を施しても結晶粒サイズに大きな変化は見られない。引張試験により、316Ｌ造形材の強度を精査した結果、SLM 造形まま材は溶解材よりも高強度を示す傾向にあり、これは前述の微細組織を鑑みて粒界強化及び転位強化によるものと推察される。一方、EBM 材の強度特性は SLM 材と大きく異なり、造形まま材でも溶解材と同様の強度特性を示す。これは、造形まま材が粗大結晶粒かつ低転位密度であることに起因している。また、溶体化処理後は、組織同様、溶解 316L 材の機械特性まで回復する。HEA 造形体は、SLM 法により目標値とほぼ同じ合金組成で造形可能である。SLM 造形まま HEA の組織は 316Ｌと類似した複雑な組織を呈するが、溶体化熱処理により 316L と同様に等軸粒組織となる。また、EBM 造形 HEA の結晶粒は粗大かつ低転位密度であり、EBM316L と類似した組織であるが、結晶粒中にポアや不定形及びファセット形状の MnO_2 析出物が形成した。SLM 造形まま HEA 材は 316L 造形体より高い強度を示したが、全伸びは 10 %程度であることから、構造材料として十分な機械特性を有すると言える。なお、溶体化処理後は 316Ｌ同様、強度特性の回復が見られる。EBM 造形 HEA は SLM 造形 HEA と比較して強度が低く伸びは大きいが、高い確率で早期破断が見られたことから、組織の不均質性が疑われ、造形条件の最適化が必要と言える。

HEA と 316 鋼の高温水蒸気腐食特性及び水溶液腐食特性を調査した。600 ℃で高温水蒸気腐食実験を行った結果、各試料の質量は腐食時間に伴って増加し、質量変化量は $Al_{0.3}CoCrFeNi$＜Co フ

リーHEA＜Cantor 合金＜316SS の順となり、Co フリーHEA の優れた耐腐食性が示された。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。なお、Mn 含有量の増加及び Ni 含有量の減少に伴い、耐腐食特性が低下する傾向が見られた。なお、HEA 表面には Al_2O_3、Cr_2O_3 及び Fe_3O_4 の形成が確認され、これらの分布及び量は HEA 中の構成元素に強く依存することが判明した。HEA 試料に対し NaCl 水溶液中腐食試験を行った結果、試料表面上に Cr_2O_3 過不働態皮膜の形成が見られたが、総じて 316Ｌと比較して極めて優れた耐食性を示した。

アーク溶解及び積層造形法で成型した HEA 及び 316L に対し、500 ℃で Au^{4+}イオン照射実験を行い、各試料の耐照射性を調査した。より長期間の照射環境下での使用を想定し、70 dpa 及び 300 dpa を超える照射量まで照射し、断面微細組織観察を行った。アーク溶解法で作製した 316L に対して Au^{4+}イオンを 500 ℃で 61 dpa まで照射した結果、微小な積層欠陥クラスターの形成が確認され、さらに 70 dpa 以上照射すると、試料表面近傍に数 nm～50 nm の幅広いサイズのボイドが、また、より内側の表面効果の小さい領域では 20 nm 以下の微小なボイドが高密度に観察された。ボイドの面積率はそれぞれ 12.6 %、4.4 %であり、観察領域の膜厚を 1000 Åと仮定して算出したスエリング概算値は、それぞれ 2.6 %、0.5 %となった。照射表面近傍の領域と Au イオンが堆積した領域では、照射欠陥のシンクサイト密度が大きく異なるため、マトリクス中におけるボイドの核形成・成長を正しく反映していない。したがって、イオン照射による試料中のスエリング概算値としては、2.6 %が適当と言える。一方、照射したアーク溶解 HEA の表面近傍に塊状析出物の形成が確認され、元素マッピングと化学組成分析の結果、Mn 及び Cr を主成分とする酸化物であり、Mn 酸化物（外側）と Cr 酸化物（内側）が階層構造を成していることが分かった。HEA は一般に構成元素の原子サイズの違いによる結晶格子ひずみが大きく、結晶中の点欠陥トラップ効果により拡散が遅いことから、高温での耐照射性に優れることが期待されるが、SLM 法で造形した HEA に対して Au^{4+}イオンを 500 ℃で 300 dpa 超まで照射すると、マトリクス中に微小ボイドが高密度に形成した。アーク溶解-HEA-SA 材及び SLM-HEA-SA 材のボイドの面積率は、それぞれ 5.8 %、7.8 %であり、膜厚を 1000 Åと仮定した場合のスエリング概算値は、0.18 %、0.33 %と算出された。この結果から、本課題で開発した HEA は、製法によらず、高温・高照射量条件において 316L をはるかに凌ぐ十分な耐スエリング性を有することが確認された。

計算科学的評価では、FCC 鉄ベースの HEA の第一原理計算による物性評価を目標とし、課題となっている合金の効果と磁性の効果について検討した。合金の効果については、HEA の格子ひずみや SRO、及び照射欠陥や力学特性の基礎となる SFE について第一原理計算を用いて評価する枠組みを構築した。また、ランダム固溶体を再現する SQS モデルを作成し、第一原理計算を用いて安定構造の計算を行い、MSAD を用いて局所的な格子変位を評価した結果、格子変位は元素ごとに大きく異なり、平均値は Burgers ベクトルの 2 %以上になることが分かった。さらに、常磁性を再現する方法について FCC 鉄を対象として検討を行った結果、欠陥の導入前後で各原子のスピンの向きを同じにすることで妥当な計算結果が得られた。さらに、積層欠陥が導入された場合には局所的に反強磁性秩序が出現する傾向を発見したことで、積層欠陥エネルギーはこの反強磁性状態を用いることで適切に評価できることが分かった。この成果により、磁性の効果を FCC-HEA に応用することで実験と同様の常磁性状態を再現した解析を可能にした。