



HOKKAIDO
UNIVERSITY

2020年度 原子カシステム研究開発事業（基盤チーム型）成果報告会

金属積層造形法による新規低放射化 ハイエントロピー合金の作製

北海道大学大学院工学研究院 橋本直幸

2023年3月16日(木), 14:15~



北海道大学
HOKKAIDO UNIVERSITY



林 重成, 上田 幹人, 磯部 繁人, 岡 弘
山下 真一郎, 板倉 充洋, 都留 智仁

研究課題

金属積層造形法(AM)による、Small Module Reactor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

具体的手法

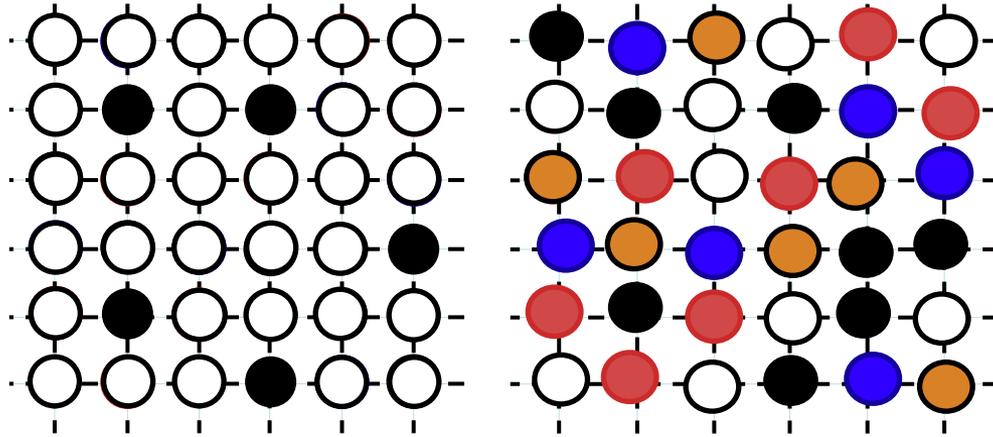
- ① 耐照射特性を有する**低放射化元素の組み合わせと濃度の最適化**
- ② 適切な**金属積層造形法による成型**
(ニアネットシェイプ形状を得られ成型体の気孔率が低いプロセス)
粉末レーザー積層造形(SLM), 電子ビーム積層造形(SEBM)
- ③ **機械的特性、高温水・水溶液腐食特性、耐照射性の精査**
- ④ 第一原理計算による**照射欠陥の安定性評価**

(長期的目標)

小型原子炉・モジュール炉の構造材料および水冷却配管用材料への適用

背景～ハイエントロピー合金(HEA)特異性

複数種の金属(多くの場合5種類以上)をほぼ等量ずつ含む合金



理想溶体の混合のエントロピー

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^N c_i \ln c_i$$

c_i : 成分 i の割合, N : 成分の数

ギブスの自由エネルギー

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

HEAの特異性

- 1) 乱雑な配置による安定で強固な固溶体
- 2) 構成元素の原子サイズの違いによる結晶格子歪
- 3) 結晶中の点欠陥トラップ効果による遅い拡散
- 4) 単純混合則では表現できない物性発現をもたらす
カクテル効果

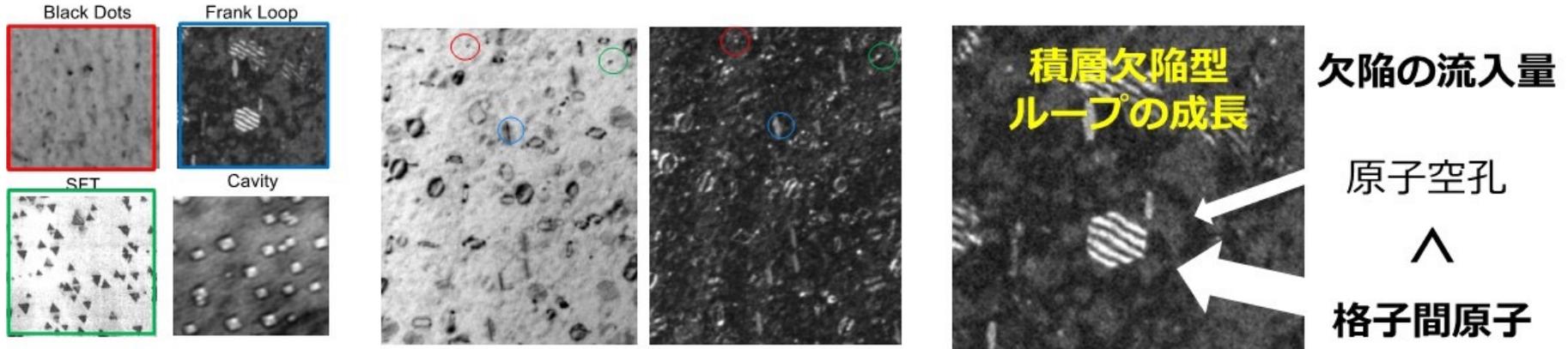
高温高強度

高熱安定性

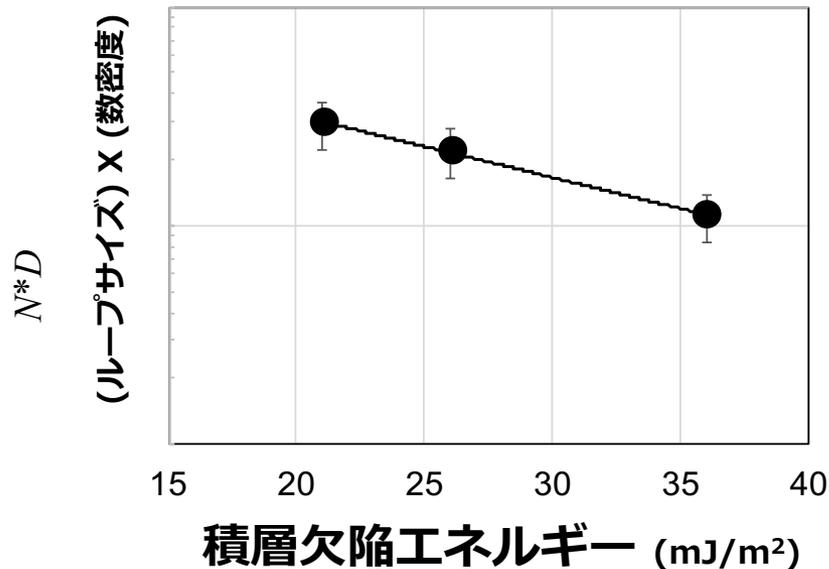
耐食性

耐照射性

先行研究：照射下におけるFCC型HEA中の積層欠陥形成



空孔の流入量(移動度) \propto 積層欠陥の成長速度



空孔移動エネルギー \uparrow
 積層欠陥エネルギー \uparrow

照射誘起積層欠陥の発達を制御

照射硬化を抑制

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

- ① 溶解法による低放射化ハイエントロピー合金の作製
- ② 低放射化ハイエントロピー合金の金属積層造形

2) 低放射化ハイエントロピー合金の特性評価

- ① 微細組織及び機械的特性評価
- ② 高温水蒸気腐食特性評価
- ③ 水溶液腐食特性評価
- ④ 照射特性評価（北海道大学、再委託先：JAEA）

3) 低放射下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（JAEA）

- ① 原子モデルの作成と積層欠陥エネルギーの評価

4) 研究推進

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

① 溶解法による低放射化ハイエントロピー合金の作製

アーク溶解法, 高周波溶解法



アーク溶解炉



高周波溶解炉

R2年度作製 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

R3年度作製 改良ハイエントロピー合金の化学組成 (at%)

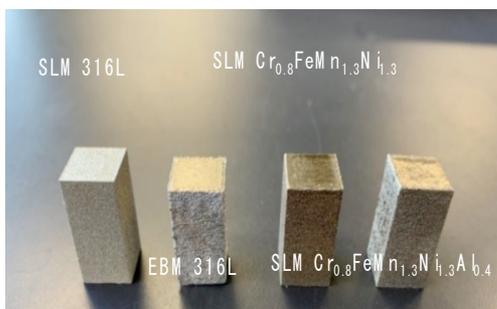
	Fe	Cr	Ni	Mn	Co	Al
CoCrFeNiAl _{0.3}	23.3	23.3	23.3	-	23.3	6.8
FeCr _{0.8} Ni _{1.3} Mn	24.4	19.5	31.7	24.4	-	-
FeCr _{0.8} Ni _{1.5} Mn	23.2	18.8	34.8	23.2	-	-
FeCr _{0.8} Ni _{1.3} Mn _{1.3} Al _{0.4}	21.7	16.3	27.7	27.7	-	9.2

通常の溶解法により、目的組成の合金作製が可能であることを確認

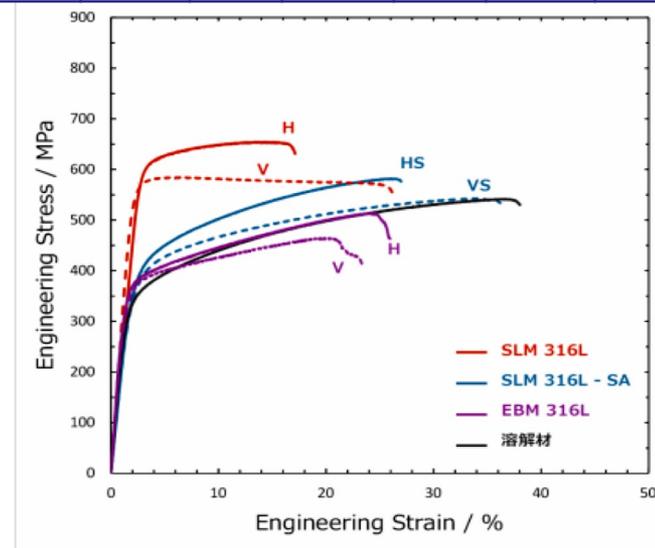
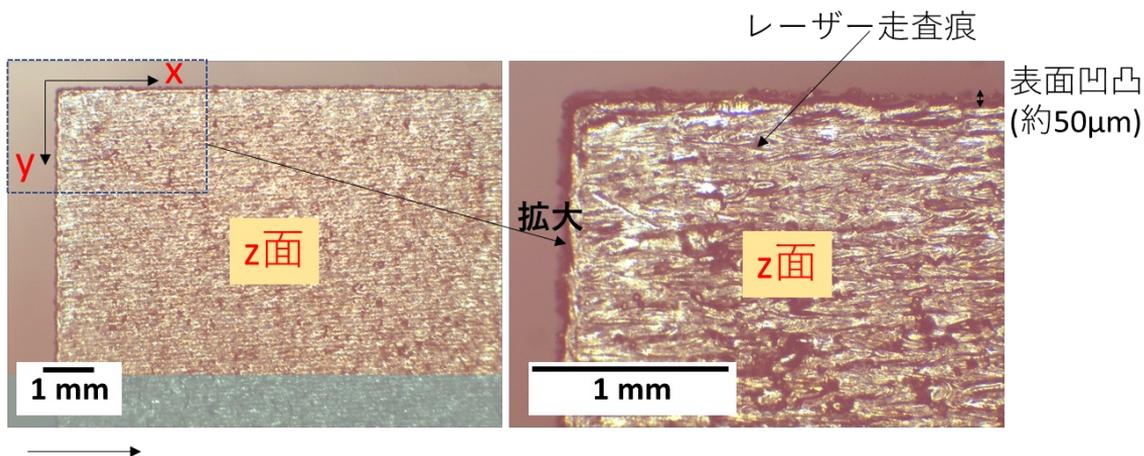
1) 低放射化ハイエントロピー合金の作製と組成の最適化

② 低放射化ハイエントロピー合金の金属積層造形

金属積層造形(AM)法 (SLM, SEBM)



	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	-	-

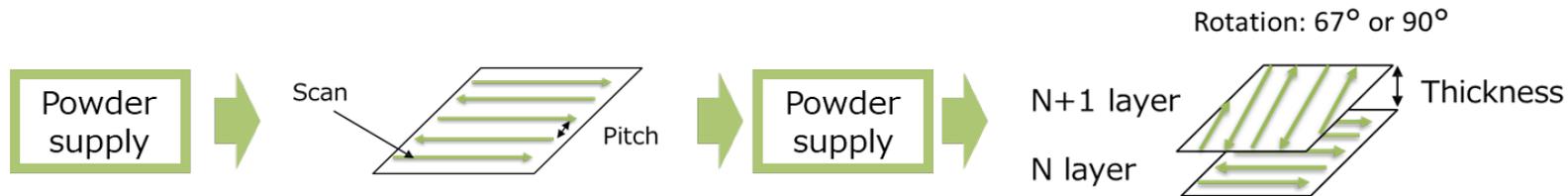


既存合金と同レベルの強度を有する構造体の作製が可能であることを確認

試料作製

合金粉末: Arガスアトマイズ法

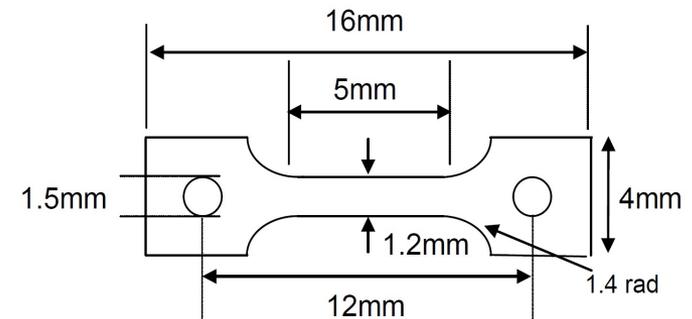
積層造形法: SLM, EBM 代表的パラメータ: 出力、走査速度、ピッチ、積層厚み



造形後熱処理: 1150°C×1.5h

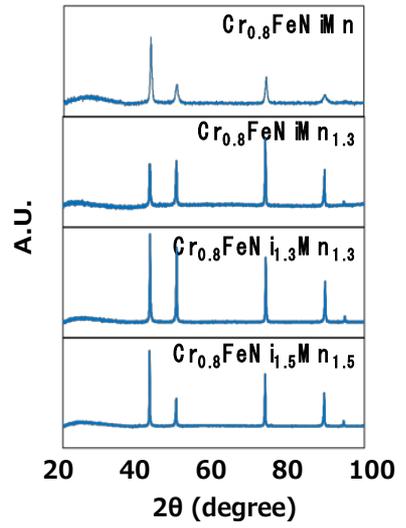
材料特性評価

- 金相観察、SEM、EBSD、TEM
- 引張試験 (室温、ひずみ速度 10^{-3} s^{-1})

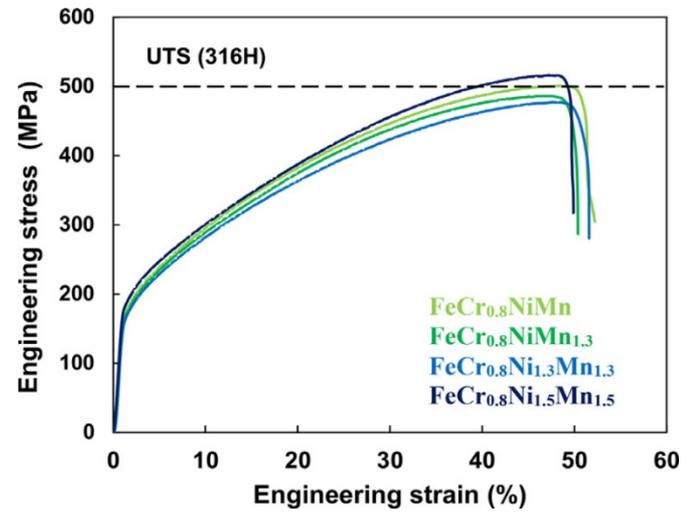


2) 低放射化ハイエントロピー合金の特性評価

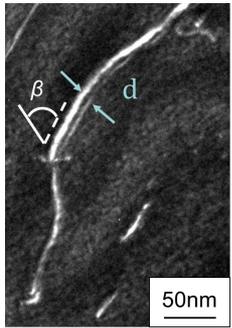
① 微細組織及び機械的特性評価



適切な最終熱処理 (1000°C×4h) により FCC単相となることを確認

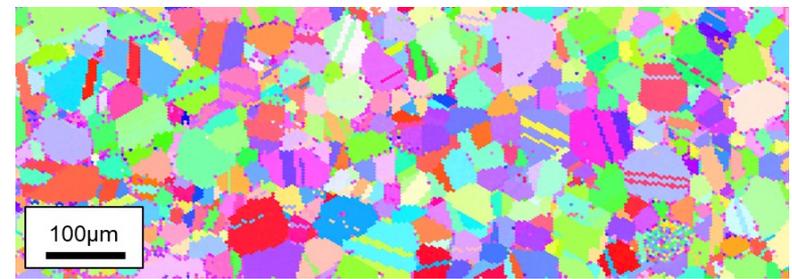


- 316Hステンレス鋼よりも優れた機械的特性
- Cr_{0.8}FeNi_{1.3}Mn_{1.3} → 典型的な引張特性



拡張転位幅から積層欠陥エネルギー(SFE)を算出

→ SFEはNi及びMnの濃度に依存する (既出)



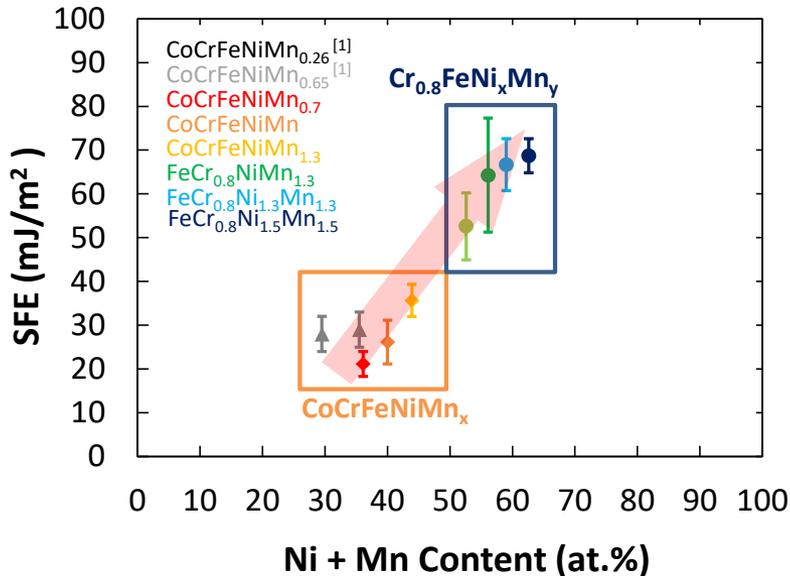
FeCr_{0.8}Ni_{1.3}Mn_{1.3}合金のEBSD像

316Hと同程度の引張特性を有するCoフリー単相低放射化HEAの作製に成功

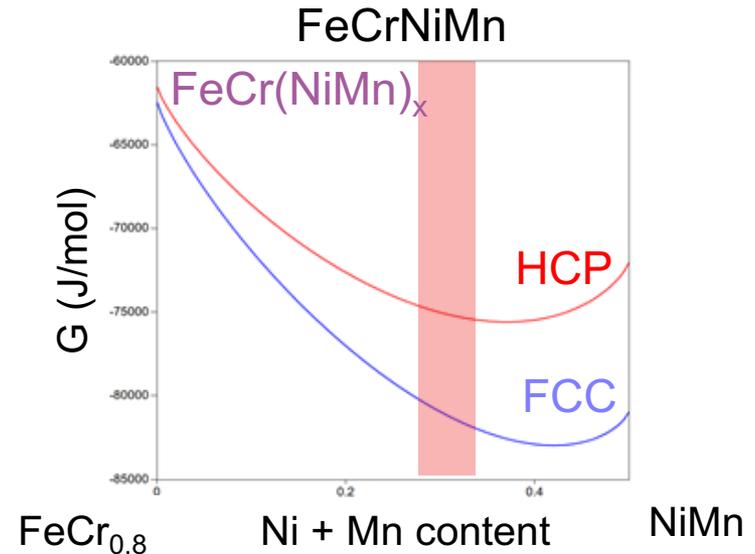
2) 低放射化ハイエントロピー合金の特性評価

① 微細組織及び機械的特性評価

積層欠陥エネルギーのNi及びMn濃度依存性



- ・FeCrNiMn系のSFEの方が大きい
- ・Ni + Mn濃度の増加に伴ってSFEが増大
- ・Mn濃度の増加に伴ってSFEが増大
- ・Ni、Mn濃度それぞれとSFEには正の相関



$$SFE = 2\rho_A (\Delta G^{FCC \rightarrow HCP} + E^{strain}) + 2\sigma$$

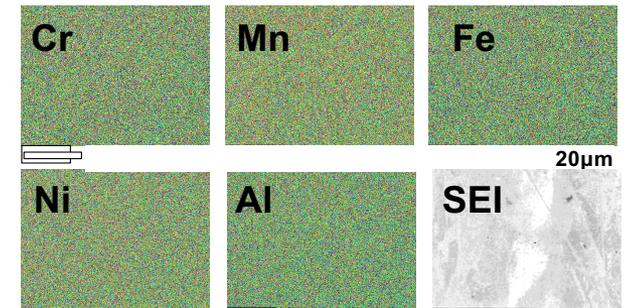
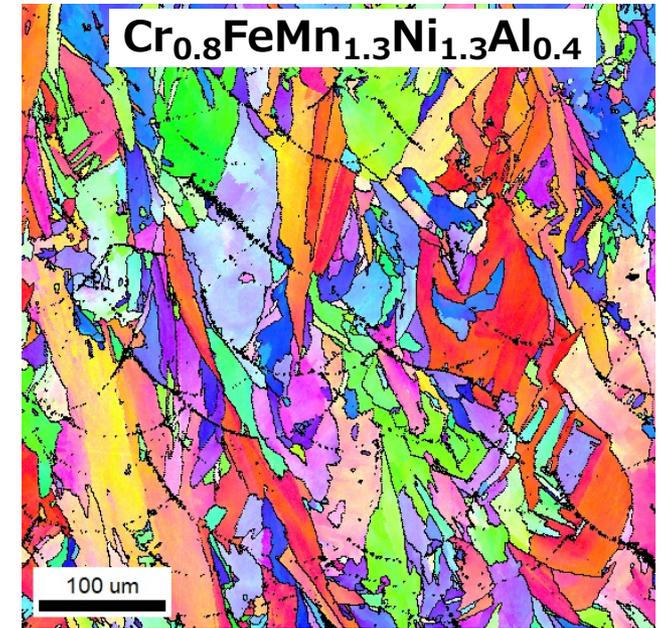
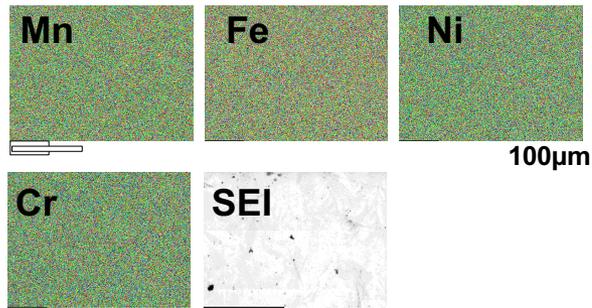
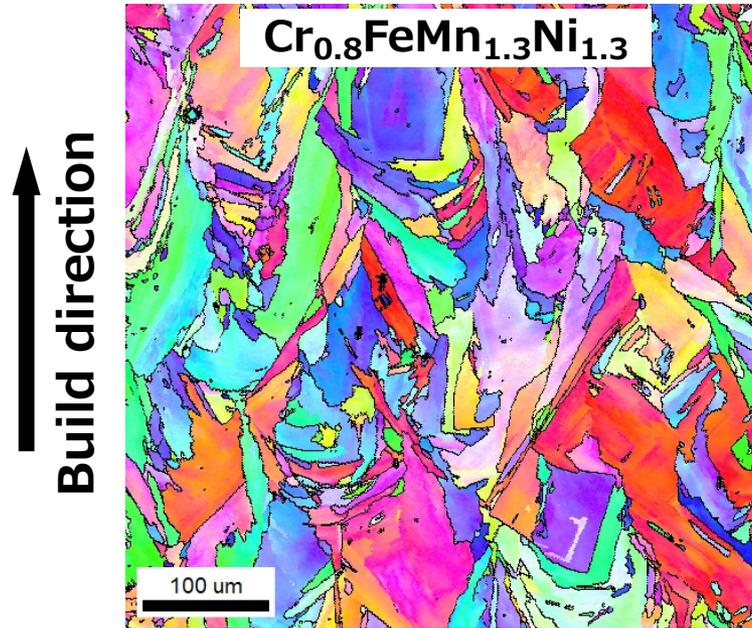
- ρ_A : Atomic density on {111} (mol/m²)
- $\Delta G^{FCC \rightarrow HCP}$: Change in the free energy after FCC \rightarrow HCP transformation (J/mol)
- E^{strain} : Elastic strain energy during deformation (J/mol)
- σ : Interface energy on FCC/HCP (J/m²)

*G.B. Olson and M. Cohen: Metall. Trans. A, 7(1976), 1897

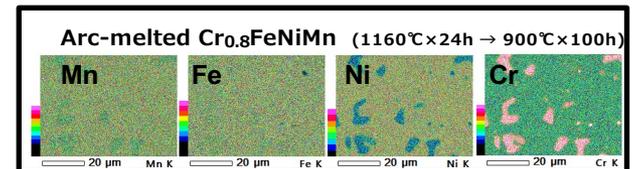
Mn及びNi濃度の調整による積層欠陥エネルギーの制御に成功

2) 低放射化ハイエントロピー合金の特性評価

ハイエントロピー合金造形体の組織、元素分布 (造形まま)

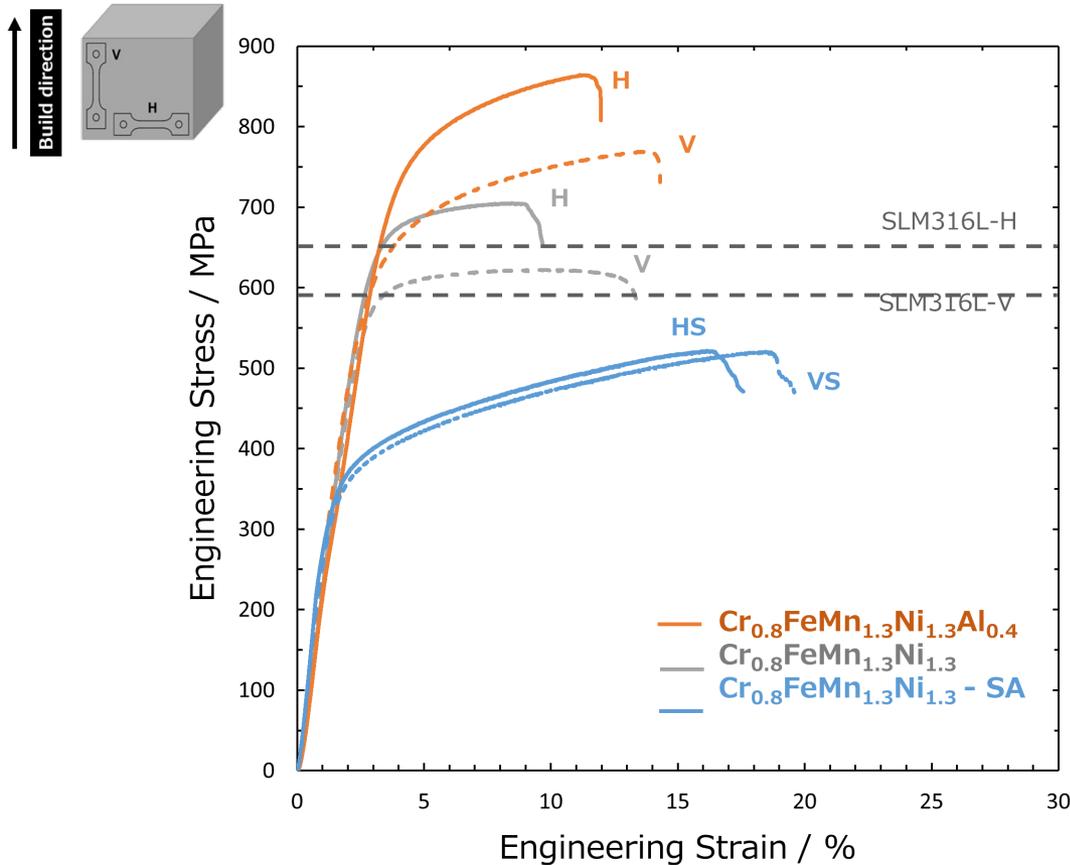


- ・造形方向に伸びた柱状粒組織 (SLM-316Lと類似)
- ・均一な元素分布

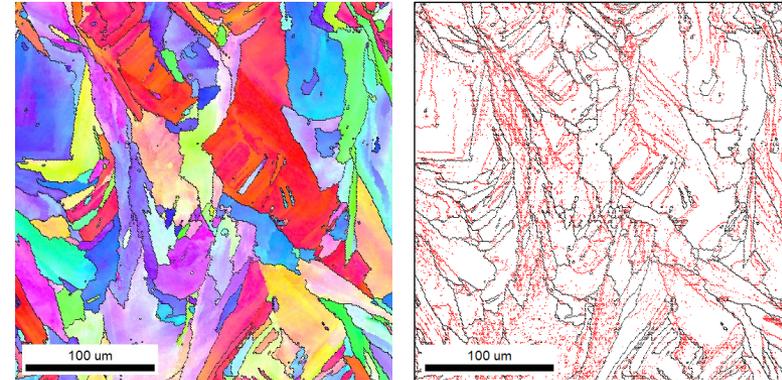


2) 低放射化ハイエントロピー合金の特性評価

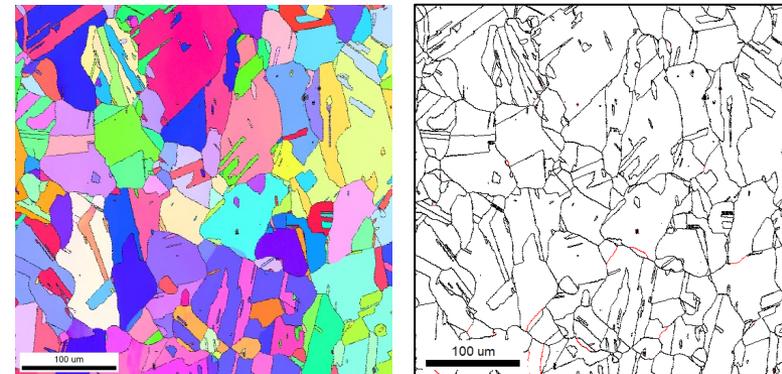
ハイエントロピー合金造形体の引張特性



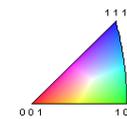
$\text{Cr}_{0.8}\text{FeMn}_{1.3}\text{Ni}_{1.3}$ as-built



$\text{Cr}_{0.8}\text{FeMn}_{1.3}\text{Ni}_{1.3}$ SA



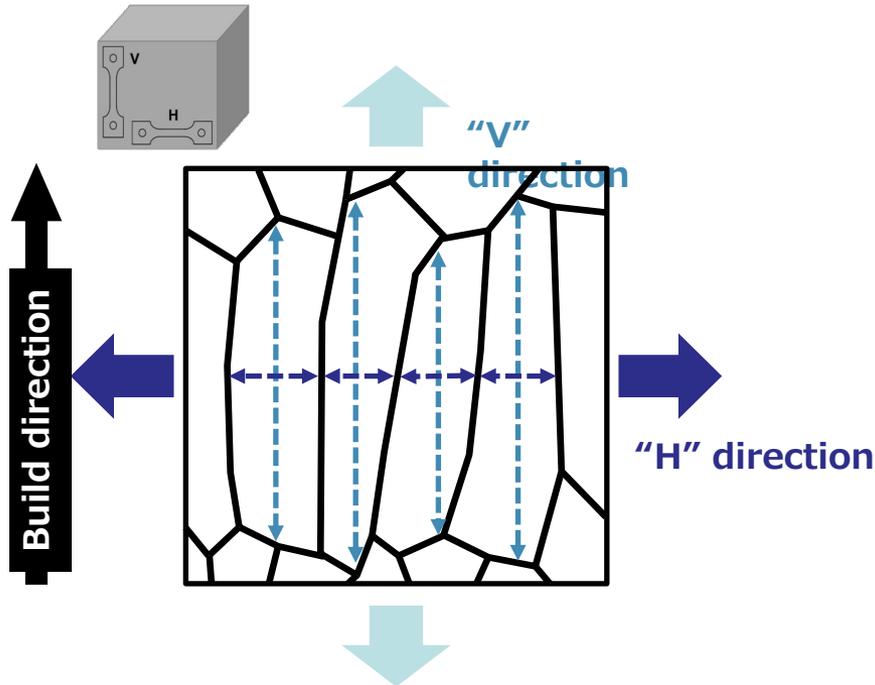
- SLM-316Lよりも優れた引張強さ
- 構造材料として十分な伸び
- 強度異方性 → 適切な熱処理により低減可能



Rotation angle
Black : 15-65°
Red : 2-15°

2) 低放射化ハイエントロピー合金の特性評価

強度異方性に関する考察



“有効結晶粒径”^[1]を用いて強度を整理

Hall-Petch relationship

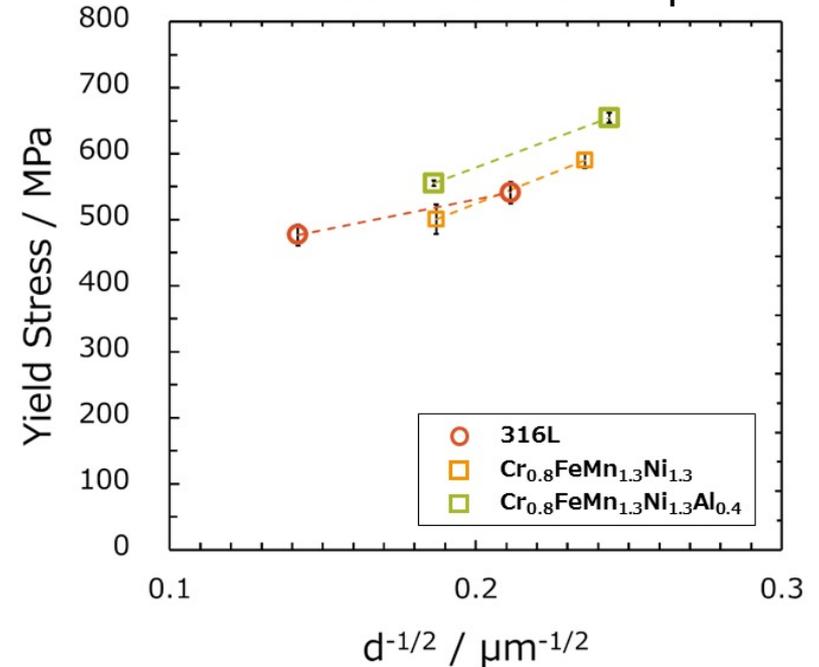
$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-\frac{1}{2}}$$

[

σ : Yield strength
 σ_0 : Friction stress
 k : Constant
 d : Grain size

[1] Bahl et al., Additive Manufacturing 28 (2019) 65–77

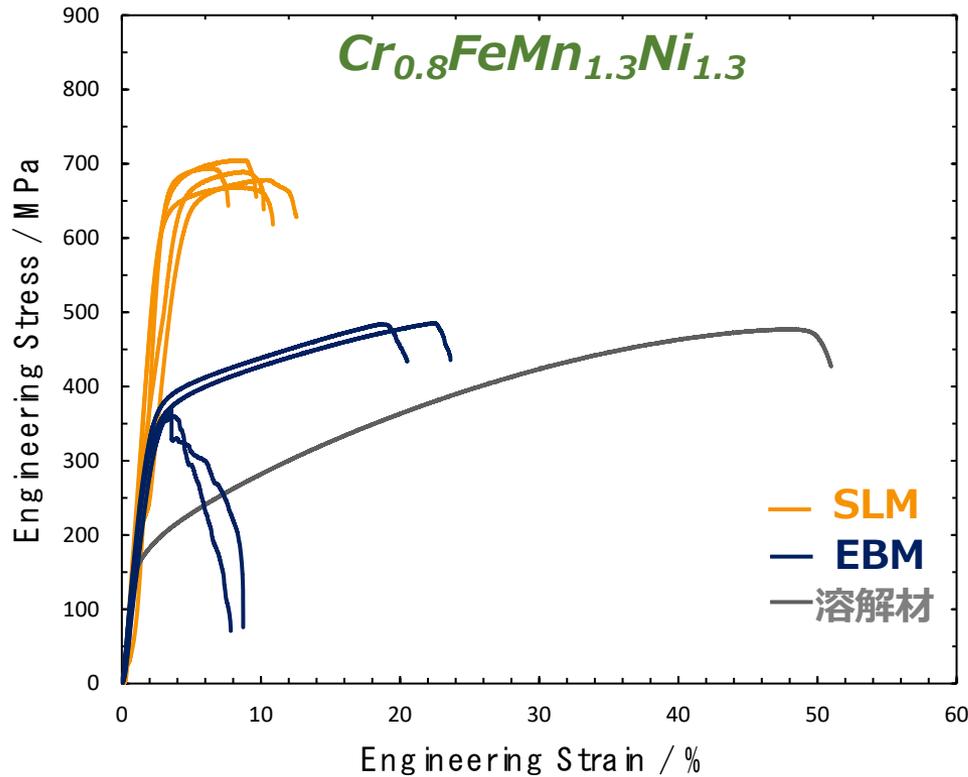
Hall-Petch relationship



強度異方性は有効結晶粒径の差に起因する。

2) 低放射化ハイエントロピー合金の特性評価

SLM材とEBM材の比較

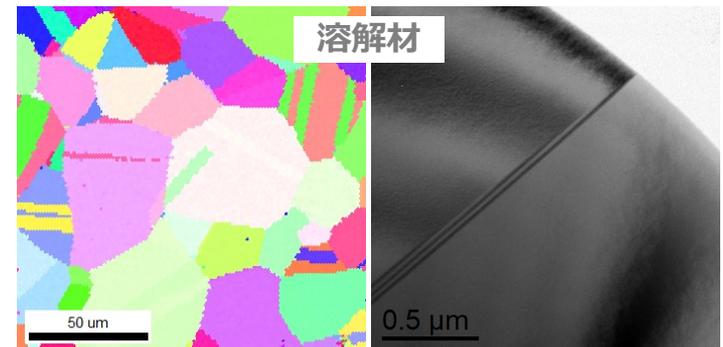
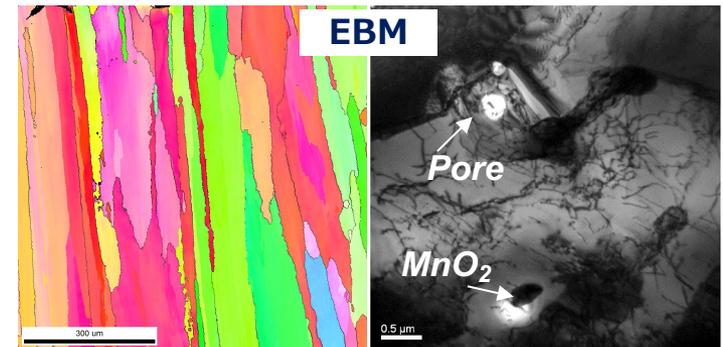
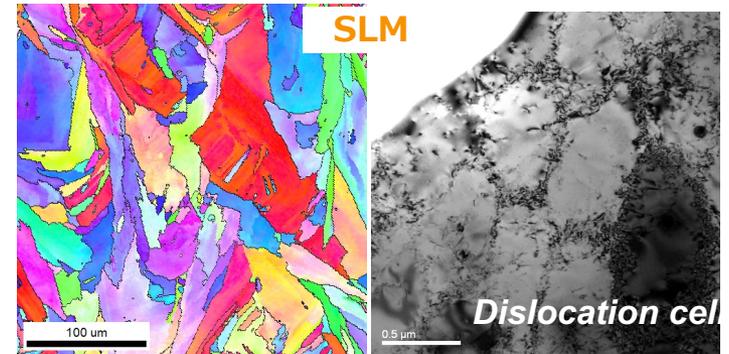


降伏応力: 溶解材 < EBM < SLM

SLM: 転位セル組織

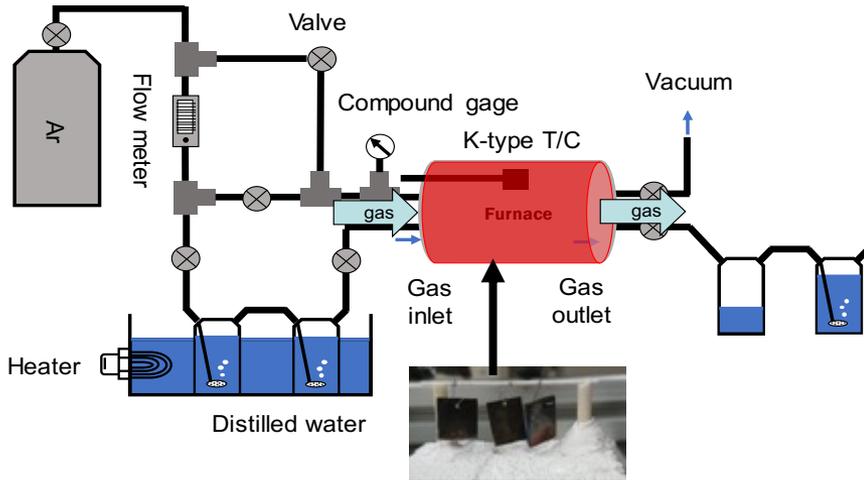
EBM: 組織不均一 ▶ 早期破断

▶ 造形条件の最適化が必要



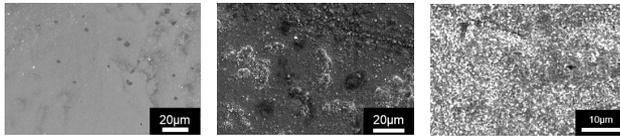
2) 低放射化ハイエントロピー合金の特性評価

② 高温水蒸気腐食特性評価

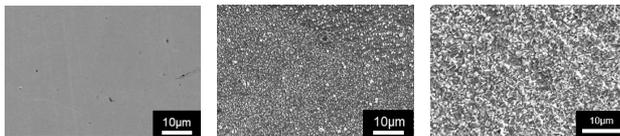


600°C, 25h 700°C, 25h

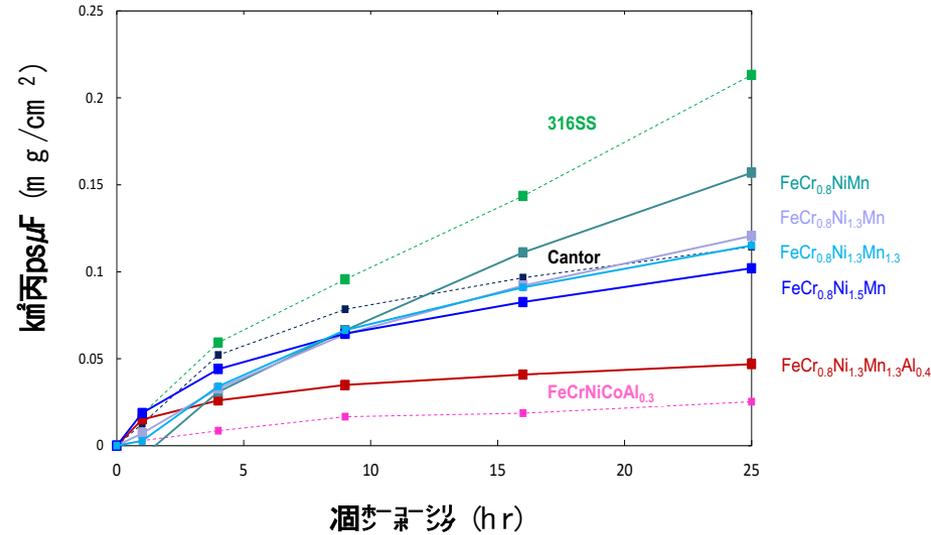
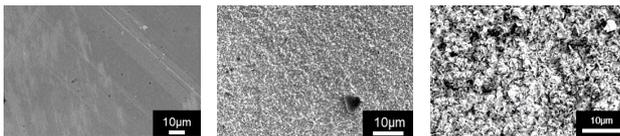
CoCrFeNiMn



CoCrFeNiAl_{0.3}



316SS



$Cr_{0.8}FeNiAl_x < Cr_{0.8}FeNiMn < 316SS$

表面酸化物の重量測定



500~700°C, 25時間の高温水蒸気環境において, HEAは316SSと比較して重量増加が低減 ⇒ **高耐食性**

低放射化HEAは316Lよりも優れた耐高温水蒸気腐食特性を有することを確認

2) 低放射化ハイエントロピー合金の特性評価

③ 水溶液腐食特性評価

測定法：LSV(動電位アノード分極法)

温度：室温 溶液：3.5 wt% NaCl水溶液

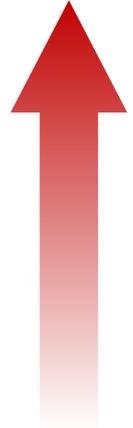
対極：Pt板 参照極：飽和 KCl Ag/AgCl

掃引速度：0.05 mV/s

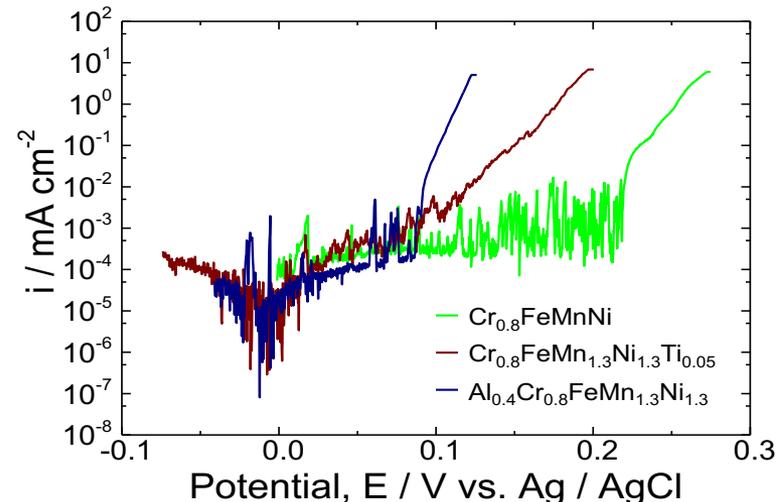
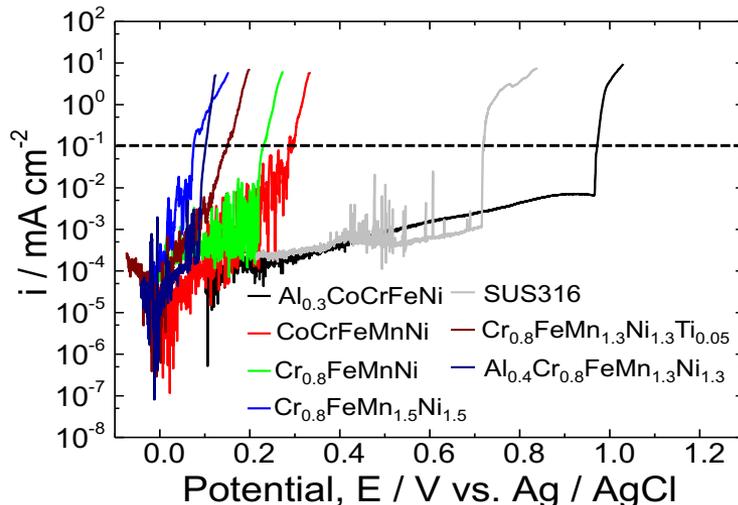
開始電圧：OCP(自然浸漬電位)

終了条件：電流値 $i > 3\text{mA}$

腐食電位
耐食性



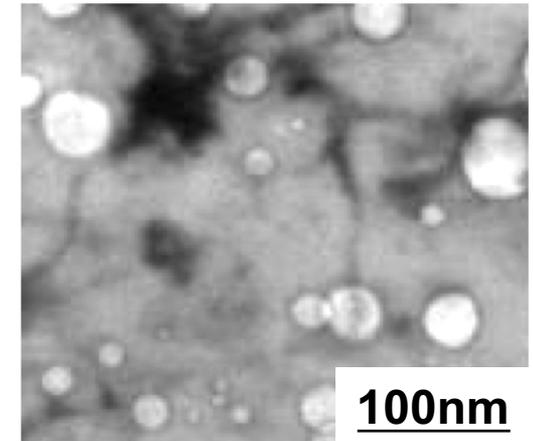
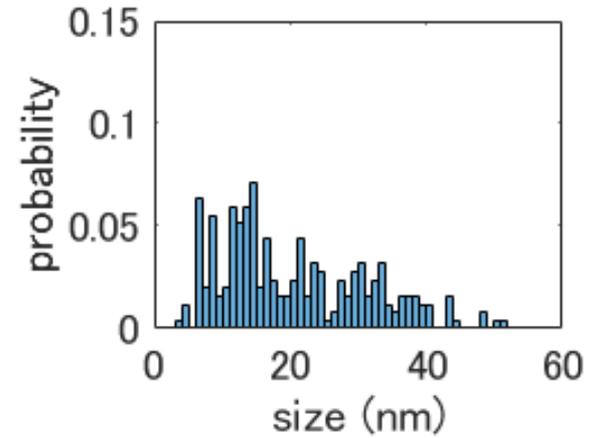
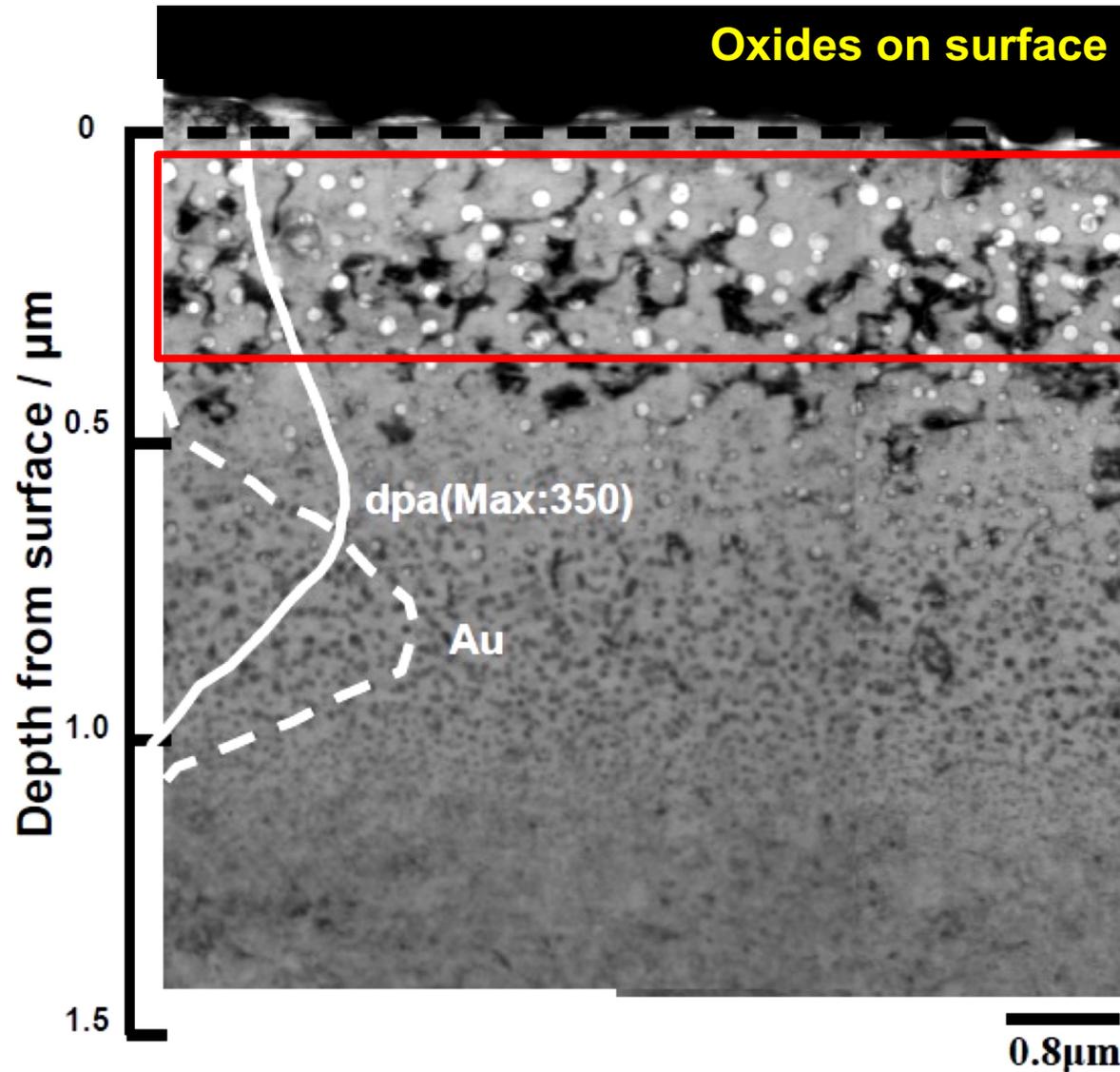
Al_{0.3}CoCrFeNi
SUS316
CoCrFeMnNi
Cr_{0.8}FeMnNi
Cr_{0.8}FeMn_{1.3}Ni
Cr_{0.8}FeMn_{1.3}Ni_{1.3}Ti_{0.05}
Cr_{0.8}FeMn_{1.3}Ni_{1.3}
Cr_{0.8}FeMn_{1.5}Ni_{1.5}



Al含有HEAは316Lよりも優れた耐水溶液腐食特性を有することを確認

2) 低放射化ハイエントロピー合金の特性評価

④ 照射特性評価 316L irr. 500°C, 200 dpa

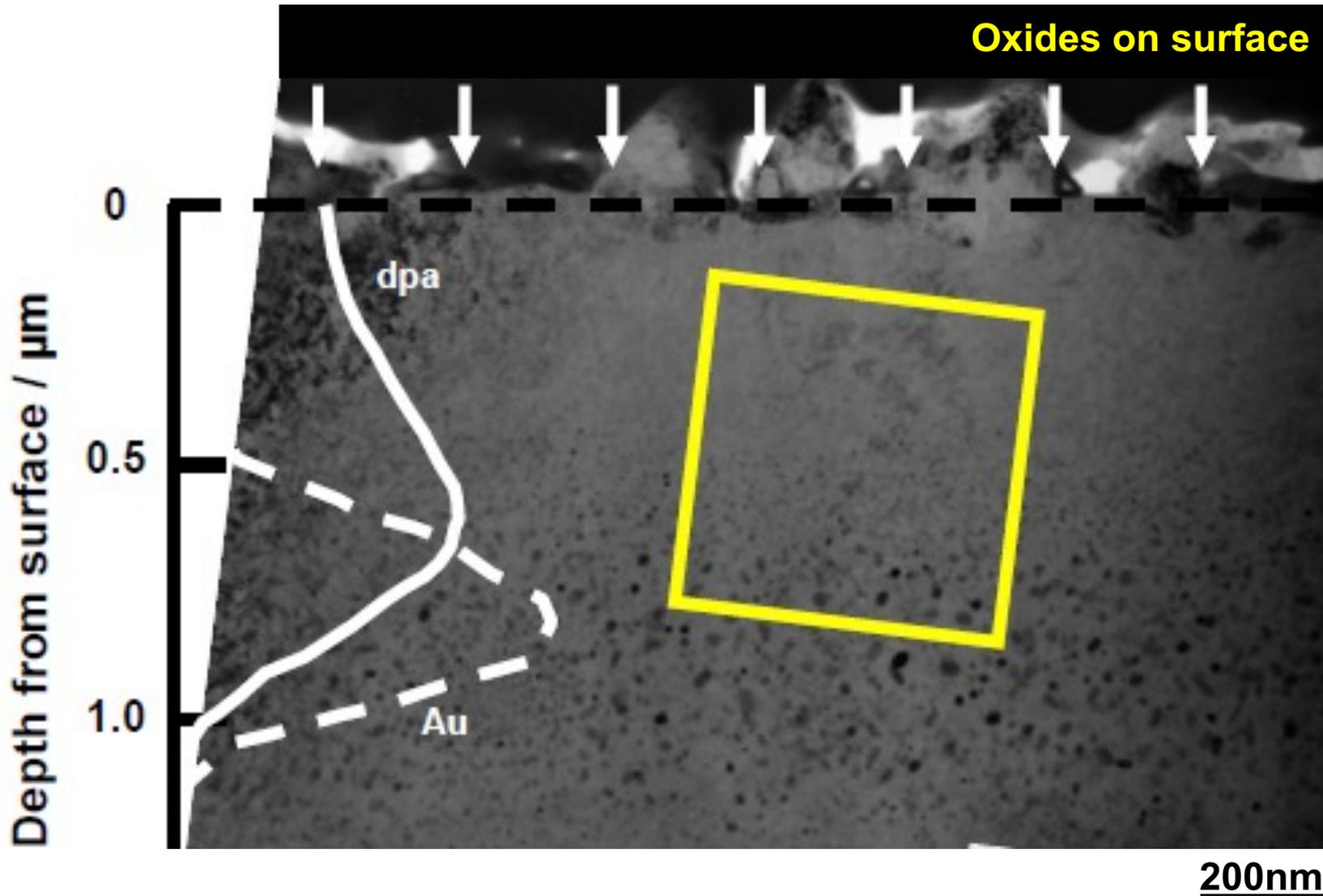


$$\Delta V/V = 3.7\%$$

2) 低放射化ハイエントロピー合金の特性評価

④ 照射特性評価

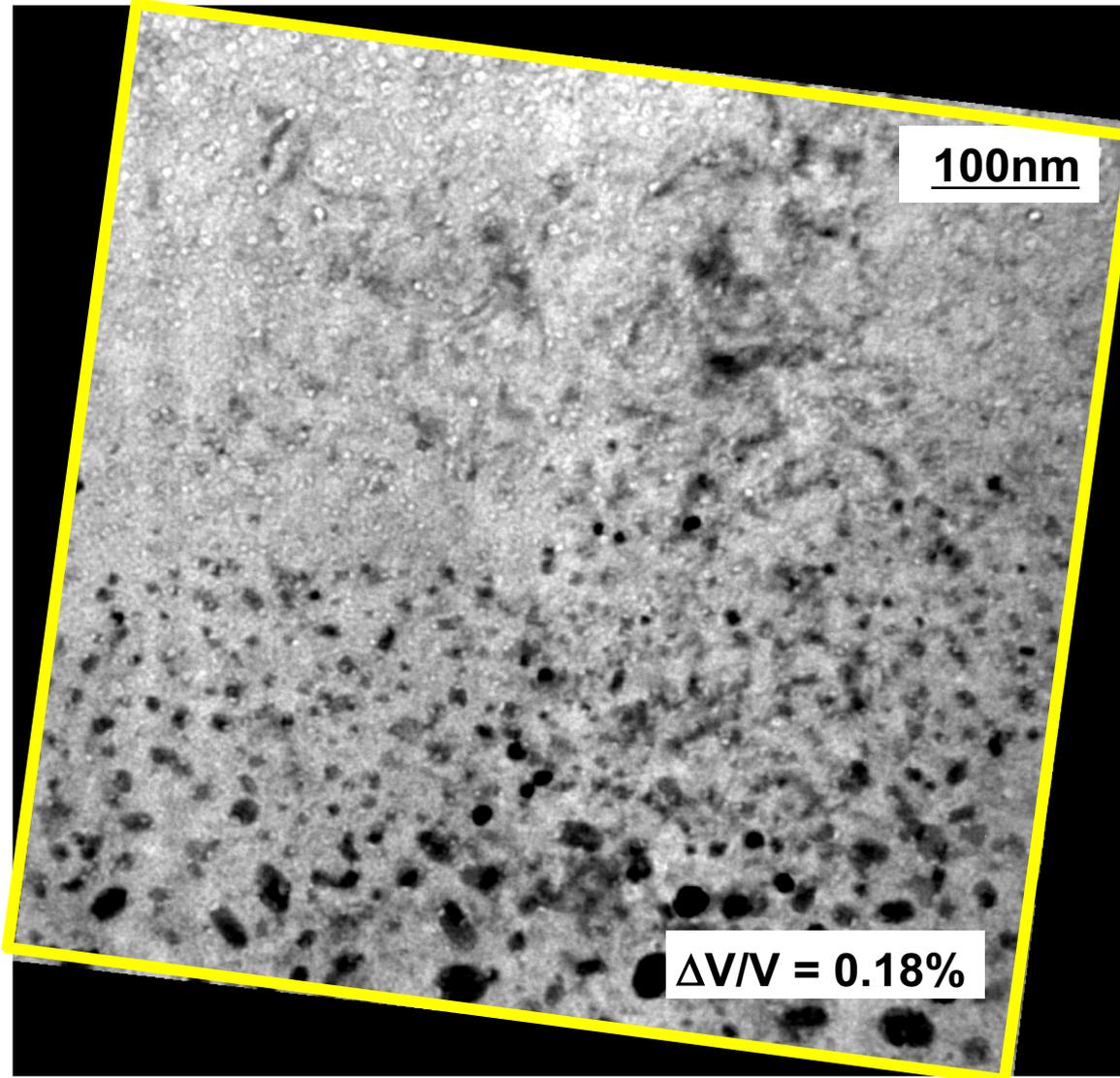
$\text{Cr}_{0.8}\text{FeNi}_{1.3}\text{Mn}_{1.3}$ irr. 500°C , 200 dpa



2) 低放射化ハイエントロピー合金の特性評価

④ 照射特性評価

$\text{Cr}_{0.8}\text{FeNi}_{1.3}\text{Mn}_{1.3}$ irr. 500°C , 200 dpa



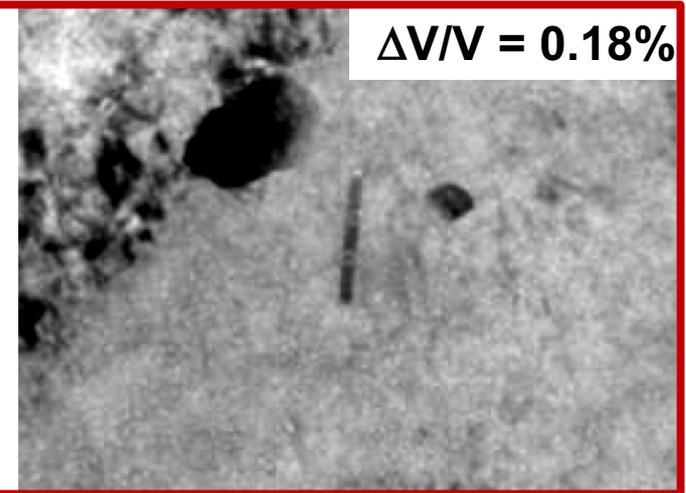
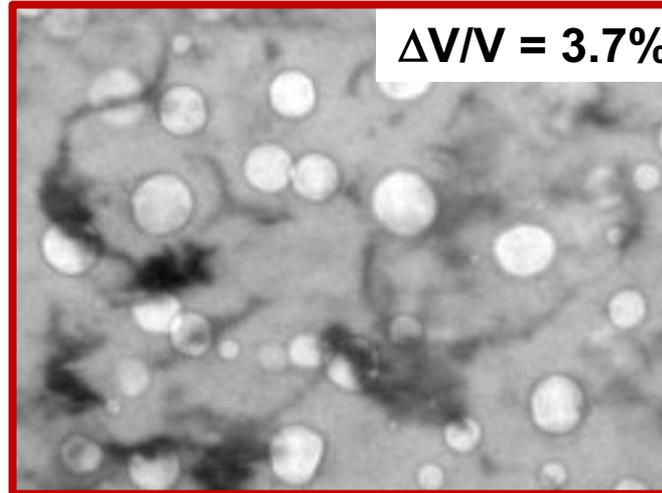
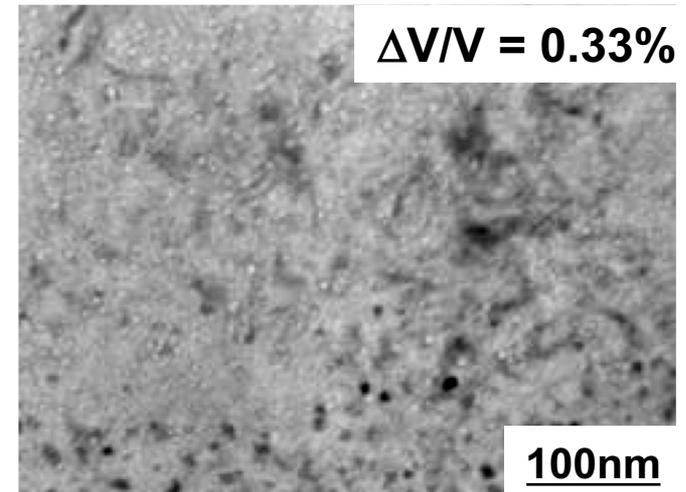
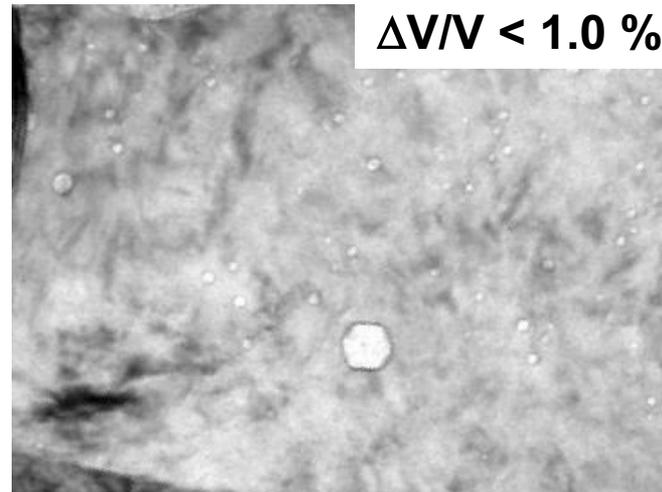
2) 低放射化ハイエントロピー合金の特性評価

④ 照射特性評価

SUS316L

FeCr_{0.8}Ni_{1.3}Mn_{1.3}

Arc-melted

*Additive
Manufactured*

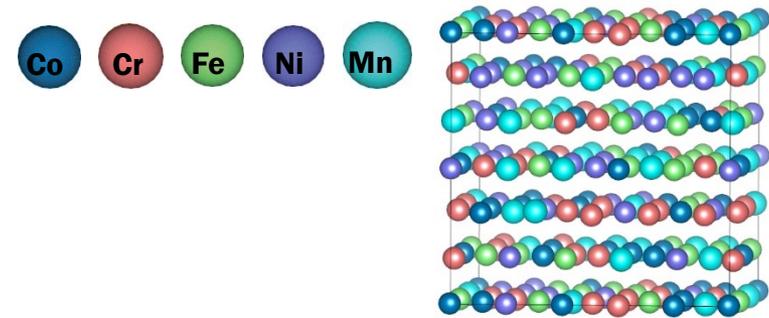
低放射化HEAは高温高照射量条件でも顕著な耐スウェリング特性を有する

3) 低放射下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

CoCrFeNiMn合金のモデル化

- special quasirandom structure (SQS)を用いたランダム構造モデルを構築した。
- 第一原理計算を用いて安定構造を解析

➡ **希薄合金に比べて格子の歪みが大きくなる。**

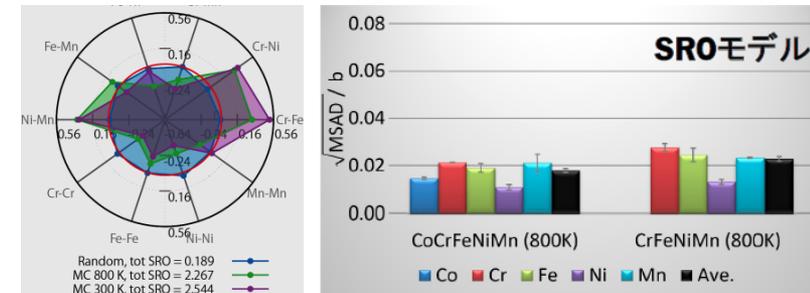


局所的な格子ひずみの評価

- 無秩序な固溶体の局所的な格子の歪みを mean square atomic displacement (MSAD) を用いて解析

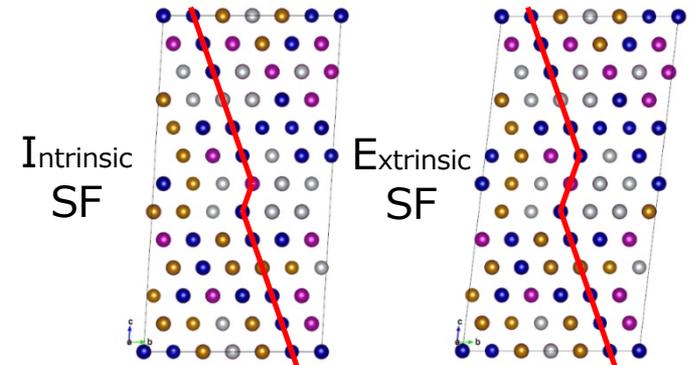
➡ **格子変位の平均値はBurgersベクトルの2%程度であることがわかった。**
元素ごとに局所的な格子変位の大きさに違いがある。(CrやMnの変位が大きい)

5つのランダム構造モデルのMSAD



周期境界中のSFモデルの構築

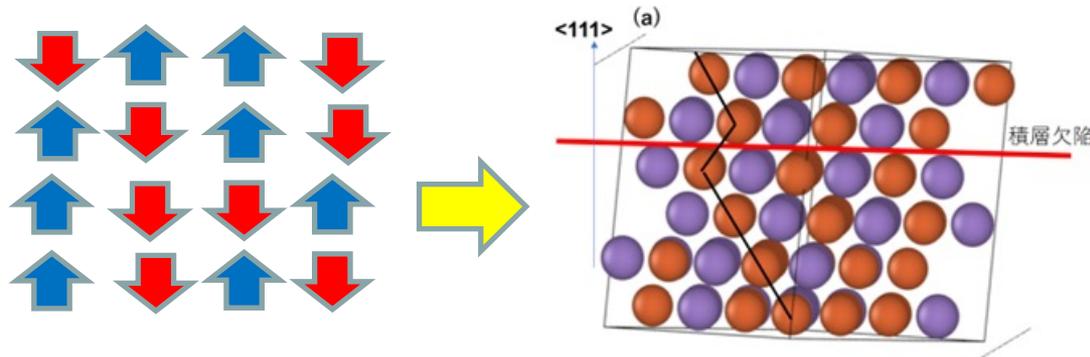
➡ **格子欠陥の形成の基礎となる、Intrinsic / Extrinsic SF、及び双晶境界モデルを構築**
全ての(111)面上のSFを評価し、統計的な評価が可能)



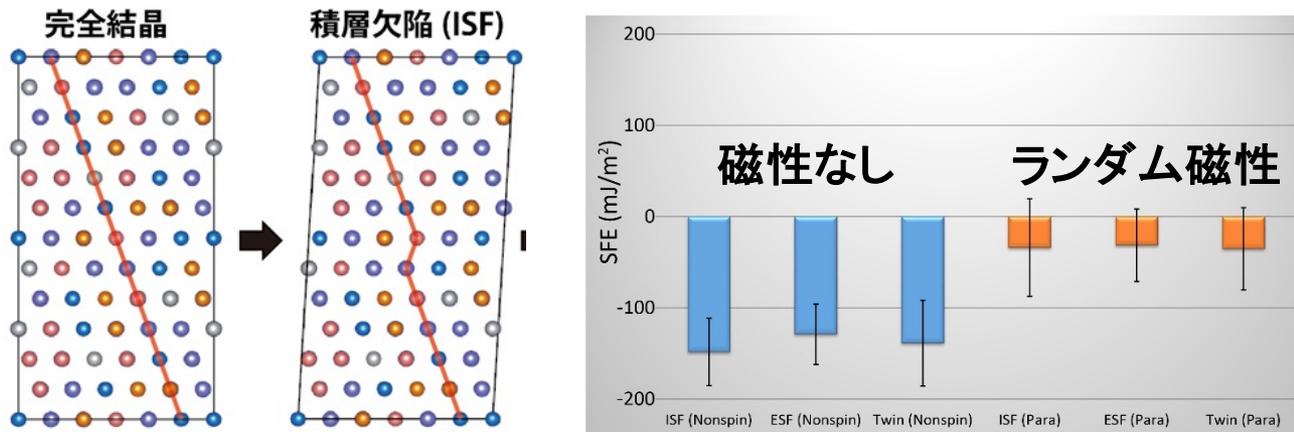
3) 低放射下ハイエントロピー合金における微細組織の計算科学的評価

ランダムな合金配置の積層欠陥エネルギー(SFE)

- $\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}$ のSQSで積層欠陥を導入しエネルギーの増加を評価



- ランダム磁性のfcc構造 vs 秩序磁性状態の積層欠陥構造でエネルギーを比較



- ➡ **fcc構造を持つCoCrFeMnNi系と純鉄について、磁性の影響を考慮して積層欠陥エネルギーを評価することに成功**

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

- ✓ 通常の溶解法により目的組成の合金作製が可能であることを確認
- ✓ 既存合金と同レベルの強度を有する構造体の作製が可能であることを確認

2) 低放射化ハイエントロピー合金の特性評価

- ✓ 316Hと同程度の引張特性を有するCoフリー単相低放射化HEAの作製に成功
- ✓ Mn及びNi濃度の調整による積層欠陥エネルギーの制御に成功
- ✓ 低放射化HEAは316Lよりも優れた耐高温水蒸気腐食特性を有することを確認
- ✓ Al含有HEAは316Lよりも優れた耐水溶液腐食特性を有することを確認
- ✓ 低放射化HEAは高温高照射量条件でも顕著な耐スウェリング特性を有する

3) 低放射下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

- ✓ Cantor合金のモデル化, 局所格子ひずみの評価, 周期境界中のSFモデルの構築
- ✓ Cantor合金とFCC純鉄について、磁性の影響を考慮して積層欠陥エネルギーを評価することに成功

① 開発されたHEAと積層造形技術の現行軽水炉への応用について

例1 軽水炉下部に使用されている交換可能な部材に適合

例2 軽水炉配管溶接部(ステライト:Co-Cr-W)や弁体に適合

316SS系配管

- ・再循環ポンプ出口弁
- ・ほう酸水注入系ポンプ出口弁など

炭素鋼・鋳鋼系配管

- ・隔離時冷却系内側隔離弁
- ・残留熱除去系熱交換器海水出口弁など

例3 エルボ部への積層造形の成立性

② 開発されたHEAの実機適用に向けた課題

課題1 積層造形に使用する粉体(ガスアトマイズ法)作製の低コスト化

課題2 大型構造体積層造形技術の向上

課題3 冷却配管材料としての耐水溶液腐食特性の向上