



HOKKAIDO UNIVERSITY

| | |
|---------------------|--|
| Title | Oxidation behavior and irradiation effects of Co-free FCC high entropy alloys for nuclear application [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review] |
| Author(s) | BI, Peng |
| Degree Grantor | 北海道大学 |
| Degree Name | 博士(工学) |
| Dissertation Number | 甲第15351号 |
| Issue Date | 2023-03-23 |
| Doc URL | https://hdl.handle.net/2115/89569 |
| Rights(URL) | https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/ |
| Type | doctoral thesis |
| File Information | BI_Peng_review.pdf, 審査の要旨 |



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士(工学) 氏名 BI Peng

審査担当者 主査教授 橋本直幸
副査教授 三浦誠司
副査教授 林重成
副査准教授 磯部繁人

学位論文題名

Oxidation behavior and irradiation effects of Co-free FCC high entropy alloys for nuclear application
(原子力用 Co フリー FCC ハイエントロピー合金の酸化挙動と照射効果)

2060年までにカーボンニュートラルの目標を達成するためには、高度な原子力システムの研究開発が重要である。現在、原子炉及び高速炉構造材料として利用されているオーステナイト系ステンレス鋼およびフェライト/マルテンサイト鋼は、次世代炉で期待する稼働温度 550~850 °C 及び最大損傷量 100~200 dpa に対応できないとされている。構造材料を高温・高線量下で長時間安全に使用するためには、耐食性、耐放射線性に優れた新構造材料の開発が急務であり、昨今、新規材料としてハイエントロピー合金 (HEA) が注目されている。当該材料の一部は、高エネルギー照射環境において顕著な安定性を示すことが報告され、次世代の原子炉コンポーネントの候補材料の1つとなる可能性がある。本論文は、放射性元素である Co を含有しない (Co フリー) Cu 系 HEA に着目し、従来の合金と比較して耐酸化性及び耐照射性に優れた材料の創製を目指した研究である。Co フリー高濃度固溶体合金 (CSSA): CuNi、CuNiFe、Cu_{0.3}CrFeNi、及び Al_{0.4}CrCuFeNi₂ HEA をアーク溶解法によりアルゴン雰囲気で作製し、続いて適切な条件で溶体化処理が行って単相 FCC 型固溶体合金を得た。作製した合金の耐酸化性については、500、600、および 700 °C の高温水蒸気雰囲気中で 25 時間保持することで評価した。作製した全て合金は放物線則に従った酸化挙動を示し、酸化による重量増加は同条件における 316SS と比較して低減した。また、このときの放物線速度定数は温度の上昇とともに増加した。続いて適切な条件で溶体化処理が行って単相 FCC 型固溶体合金を得た。作製した合金の耐酸化性については、500、600、および 700 °C の高温水蒸気雰囲気中で 25 時間保持することで評価した。作製した全て合金は放物線則に従った酸化挙動を示し、酸化による重量増加は同条件における 316SS と比較して低減した。また、このときの放物線速度定数は温度の上昇とともに増加した。断面電子プローブ微量分析 (EPMA) および X 線回折 (XRD) の結果、Cr および Al の添加が合金の耐酸化性を大幅に改善することが分かった。Al_{0.4}CrCuFeNi₂ 試料の表面近傍には Cr₂O₃ 及び Al₂O₃ スケールが形成し、最も優れた耐酸化性を示した。次に、HEA の耐酸化性に対する Al 含有量の影響を理解するため、Al 濃度を変化させた 3 種の FCC 型 Al_xCrCuFeNi₂ HEA (x = 0.2, 0.4, 0.6) を作製し、700 °C で 100 時間の条件で高温水蒸気酸化挙動を調査した。Al_xCrCuFeNi₂ HEA の酸化による重量増加は、Al 含有量の増加とともに減少した。Al_{0.2}CrCuFeNi₂ HEA は、保持時間 25 時間までの初期高速成長段階と 25 時間から 100 時間までの低速成長段階という 2 段階の酸化反応機構を示したが、Al_{0.4}CrCuFeNi₂ 及び Al_{0.6}CrCuFeNi₂ HEA は単一放物線速度定数を示した。XRD、EPMA、および走査型透過電子顕微鏡 (STEM) に

よる詳細な分析の結果、 $\text{Al}_{0.2}\text{CrCuFeNi}_2$ 合金における不連続な Al_2O_3 分布と Fe-Ni リッチスピネル酸化物層の形成は、低 Al 濃度に起因していることが分かった。Al 含有量を増加させることで、 Cr_2O_3 及び Al_2O_3 酸化物スケールが連続的に形成し、この結果酸化物スケールの厚さが大幅に減少した。また、初期高速成長段階における酸化挙動は、酸化初期段階における連続的な Al_2O_3 スケール形成が、高 Al 含有量合金の耐酸化性向上に寄与することを示した。最後に、 $\text{Cu}_{0.3}\text{CrFeNi}$ 及び $\text{Al}_{0.4}\text{CrCuFeNi}_2$ HEA の照射誘起欠陥形成挙動と照射硬化について、 300°C でのイオン照射実験により評価した。照射後の試料面のステップ高さを原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて精査した結果、 $\text{Cu}_{0.3}\text{CrFeNi}$ の高さは 316L と比較して優位に低いことが判明した。この結果は、HEA では既存合金と比較して照射による体積膨張 (スウェリング) が抑制されることを示している。一方、ナノインデントによる硬度試験では、 $\text{Al}_{0.4}\text{CrCuFeNi}_2$ HEA の照射硬化は 316L よりも低い傾向が示されたが、連続剛性測定実験では 316 SS と同等の照射硬化を示した。照射損傷によって形成するフランク型転位ループについて透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により精査した結果、HEA におけるループ数密度 (ND) は 316L の場合と同レベルであった。ただし、316L は浅い深さで HEAs よりも高い ND を示す傾向があり、これは 250 nm の深さの圧痕でテストされたより高い照射硬化に寄与すると推察される。TEM 観察による微細組織変化から照射硬化を見積もったところ、本研究の照射条件では $\text{Cu}_{0.3}\text{CrFeNi}$ 及び $\text{Al}_{0.4}\text{CrCuFeNi}_2$ HEA は、316L の同等の照射耐性を示した。以上の結果は、Co フリー低放射化 HEA: $\text{Al}_x\text{CrCuFeNi}_2$ が高温における優れた耐酸化性と従来のステンレス鋼に匹敵する耐照射性を備え、次世代先進原子炉構造材料の候補材料となる可能性を明示している。

以上より、本研究では先進原子炉用構造材料としての新規低放射化 Co フリーハイエントロピー合金の開発に着手し、高温条件で従来鋼と遜色ない優れた耐照射性と耐高温水蒸気酸化特性を有する材料の創製に成功した。特に、既存或いは先進軽水炉で利用される Co 系合金の代替材料及び水冷却配管材料としての応用が期待される。これらの研究結果は、過酷な中性子エネルギー環境下における基幹炉構造材料開発について新たな知見を与えるものであり、材料工学の発展に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格があるものと認める。