

酸化物粒子分散強化合金中のナノ酸化物粒子析出・成長モデルの構築 Construction of Nano-oxide Particle Precipitation and Growth Model in Oxide Dispersion Strengthened (ODS) Alloy

大野 直子^a, 鶴飼 重治^a, 中村 顕^a, 林 重成^b, 米田 鈴枝^b,
奥田 隆成^c, 大塚 智史^d
Naoko Oono^a, Shigeharu Ukai^a, Ken Nakamura^a, Shigenari Hayashi^b, Suzue Yoneda^b,
Takanari Okuda^c, Satoshi Ohtsuka^d

^a北海道大学, ^b東京工業大学, ^cコベルコ科研, ^d日本原子力研究開発機構
^aHokkaido Univ., ^bTokyo Tech., ^cKobelco Research Institute. Inc., ^dJAEA

ODS 鋼の酸化物粒子析出開始温度を知るために、823 K～1423 K の範囲で系統的に熱処理を施した MA 処理粉末を XRD 及び SAXS によって測定した。SAXS の結果から、MA 処理後熱処理無しの粉末と比較して、823 K の低温で熱処理した試料から既に粒子が存在することが分かった。XRD からは、 Y_2O_3 由来のピークが 923 K より高温で熱処理された全ての試料において確認された。

キーワード： ODS 鋼、XRD、SAXS

背景と研究目的：

酸化物分散強化(ODS)鋼は高温で優れた耐クリープ特性・耐照射特性を有するため、もんじゅを初めとする高速炉の燃料被覆管として、既存オーステナイト鋼に替わる実用化を目指した開発が原子力機構を中心として進められている[1]。ODS 鋼の特性を担うのは、材料中に分散させた高温で安定なナノ酸化物粒子の転位ピン止め効果であり、これは酸化物粒子サイズを小さくし、且つ数密度を高めるほど強くできる。酸化物粒子サイズ・数密度はメカニカルアロイング(MA)処理した粉末の焼結の段階で決定されるため、加熱温度・時間の設定は極めて重要である。しかし工業的に行われている熱間押出による固化成形は、経験的に保守的な高温(1150～1200°C)で実施されているのが実情である。本研究は焼鈍した MA 粉末の XRD 及び SAXS 測定から、酸化物粒子が析出し始める温度を知ることにより、高温強度を向上させ、且つコストダウンするための最適な固化成形条件の設定に反映させることを目的とした。

実験：

2014 年 B 期では母相が α - γ 変態しないフェライト系の ODS 鋼(Fe-15Cr-0.1C-2W-(0.2)Ti-0.35Y₂O₃, in wt. %)を対象とし、実験を行った。金属・酸化物粉末を混合し、遊星型ボールミルを用いて Ar 雰囲気下で 48 h の MA 処理を行った。MA 処理後の粉末に、600～1150°C の範囲で 50°C 刻み、各 4 h の熱処理を施した。

MA 処理後熱処理無し・熱処理ありそれぞれの粉末試料を、0.3 mm 径のガラスキャピラリーに封入し、BL19B2 において XRD, SAXS 測定を行った。X 線のエネルギーは鉄を主成分とする試料の透過率(厚さ 0.3 mm で約 15%)を確保するため、XRD, SAXS とともに 30 keV とし、試料交換ロボットを用いた自動測定を行った。XRD では検出器にデバイ-シェラーカメラを用いた。予測される析出物のサイズが数 nm～数 10 nm 程度であるため、SAXS ではカメラ長を 3 m(q レンジ = 0.1～5.6 nm⁻¹)とした。検出器は PILATUS を用いた。露光時間は XRD, SAXS とともに 5 分とした。

結果および考察：

SAXS 解析からは Ti 添加(酸化物粒子微細化元素)、無添加材ともに、600°C の低温から既に数 nm オーダーの粒子が試料中に形成されていることが分かった(図 1)。同試料の XRD スペクトルからは、600°C では酸化物粒子由来(Y_2O_3 , $Y_2Ti_2O_7$ 等)のピークは観察されなかった。650°C より高温では、Ti 添加・無添加材の両方に単斜晶の Y_2O_3 の存在が確認された。しかし 650°C 以上で熱処理を施したすべての試料において、酸化物粒子由来のピークは BG とほぼ同程度の強度であり、

特に Y-Ti 複合酸化物の存在を確認することは難しかった(図 2)。図 2 で示した酸化物ピークはイメージングプレートに辛うじて映った暗線の情報をもとに表示したものである。

本実験に類似の実験としては、過去に同ビームラインで行われたマルテンサイト系 ODS 鋼の実験が存在し[2][3]、本実験では当時に行われた酸化物粒子析出温度(860°C)よりも遥かに低温(650°C)から Y_2O_3 が析出することが分かった。このことは、酸化物粒子の分散のみに着目すれば固化成形時の温度を下げる事が可能であることを意味し、製造のコストダウンに対し有用な成果が得られたと言える。しかし使用環境においてより微細で緻密な分散を実現する酸化物は Y_2O_3 よりも Y-Ti 複合酸化物であるため、Y-Ti 複合酸化物の析出については更なる調査を要する。

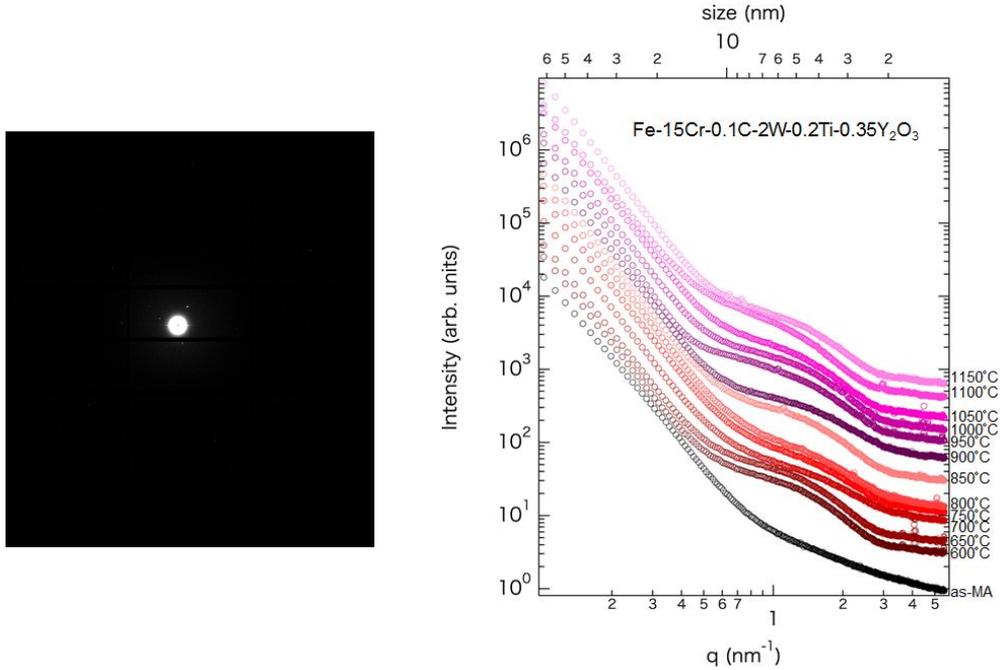


図 1. SAXS 測定結果(左:本実験で得られた典型的な二次元画像(1150°C, Fe-15Cr-0.1C-2W-0.2Ti-0.35 Y_2O_3) 右: 各温度における I - q プロファイル)

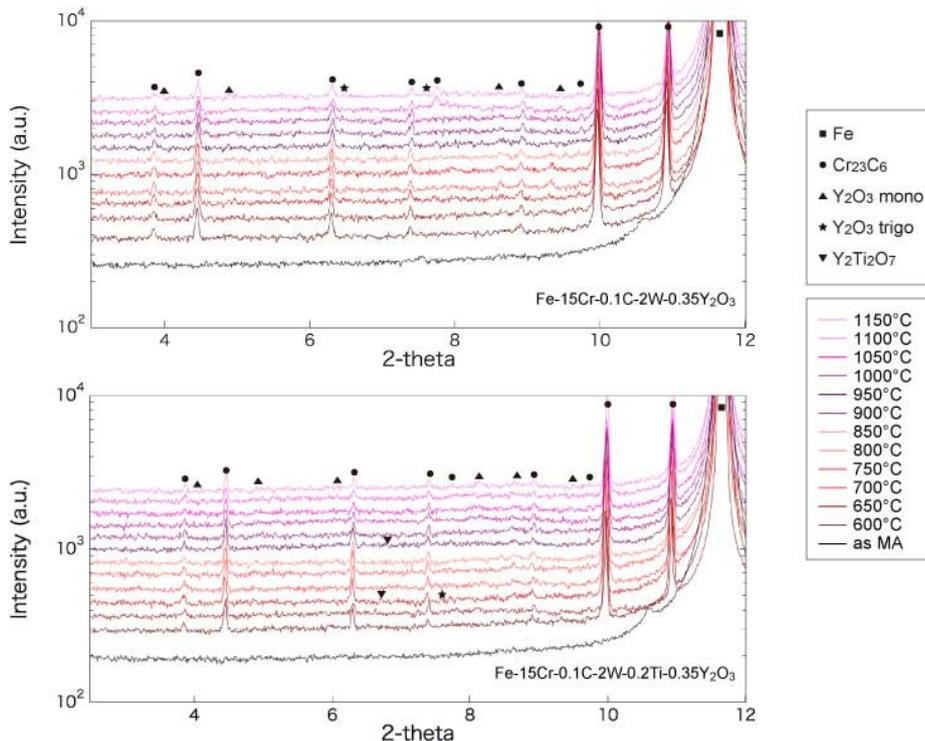


図 2. XRD 測定結果(I - 2θ プロファイル)

今後の課題：

0.35wt. %程度の Y_2O_3 量では熱処理後の酸化物粒子由来のピークを観測することが難しいため、添加 Y_2O_3 量を 10 倍程度に増やした粉末を今回と同様の手法により作製し、放射光 X 線による再測定を希望している。

参考文献：

- [1] Quarterly Digest, 第 4 号, http://www.jaea.go.jp/04/fbr/pdf/quarterly_digest_no4.pdf, 2014 年 2 月.
- [2] 菖蒲敬久 他、平成 19 年度 重点産業利用課題成果報告書(2007B), 2007B1928.
- [3] S.-W. Kim et al., *Mater. Trans.*, **50**, pp.917-921, (2009).