

2016A1515

BL14B2

## 酸化物分散強化フェライト鋼の添加元素によって異なる酸化物粒子析出プロセスの解明

### Precipitation Mechanism of Various Oxide Particles in Oxide Dispersion Strengthened Ferritic Steels

大野 直子<sup>a</sup>, 磯部 繁人<sup>a</sup>, 金野 杏彩<sup>a</sup>, 柴田 博紀<sup>a</sup>, 鷗飼 重治<sup>a</sup>, 本間 徹生<sup>b</sup>  
Naoko Oono<sup>a</sup>, Shigehito Isobe<sup>a</sup>, Azusa Konno<sup>a</sup>, Hiroki Shibata<sup>a</sup>, Shigeharu Ukai<sup>a</sup>, Tetsuo Honma<sup>b</sup>

<sup>a</sup>北海道大学, <sup>b</sup>高輝度光科学研究センター

<sup>a</sup>Hokkaido University, <sup>b</sup>Japan Synchrotron Radiation Research Institute

高速炉・軽水炉の燃料被覆管として開発が進められている酸化物分散強化(ODS)鋼では、合金に添加される活性元素によって析出する酸化物粒子の種類が変化し、それが酸化物粒子のサイズや分散状態に反映され、高温強度特性を支配する。本研究では、開発材に添加される元素である Al、Ti、Zr を対象に、それぞれの元素について酸化物粒子析出初期の過程を模擬した試料を作製して、BL14B2 の X 線吸収分光(XAFS)によって化学状態と結晶構造の変化を調査した。X 線吸収端近傍構造(XANES)スペクトルより、メカニカルアロイング後熱処理前から Y、Zr が酸化物として存在することが明らかとなったが、X 線吸収微細構造(EXAFS)の動径構造関数からは、総じて ODS 試料のピークは酸化物標準試料のピークと比べて弱く、結晶構造が乱れていると考えられる。

**キーワード：** 軽水炉、ODS 鋼、低温熱処理、酸化物析出、合金添加元素、X 線吸収分光法

#### 背景と研究目的：

福島第一原子力発電所で経験したシビアアクシデント時には、ジルカロイと水蒸気の反応で生成した水素による爆発が重大問題となった。これを踏まえ、既存軽水炉の炉心については、高温で水素発生を伴わない材料で代替することが重要な課題となっている。鉄・クロム・アルミの三元系を基材とする酸化物分散強化鋼(FeCrAl-ODS)は代替候補のひとつであり、わが国では産学が連携して開発を進めている[1]。FeCrAl-ODS は、数 nm～十数 nm のイットリウム系酸化物粒子を基材の中に  $10^{22} \text{ m}^{-3}$  程度以上の数密度で緻密に分散させた合金で、基材の FeCrAl が  $1000^\circ\text{C}$  以上の高温において耐酸化性をもたらすと同時に、ODS であることから優れた高温クリープ強度を有する。ステンレス鋼を軽水炉炉心に適用するにあたって問題となるのは中性子の吸収断面積であり、FeCrAl-ODS は、ODS によって強度を保てるため、被覆管の肉厚を薄くして中性子吸収量を抑制することが可能である[2]。しかし、Al を添加した ODS 合金の開発にあたっては、粗大な Y-Al 酸化物の形成による高温強度低下に注意しなければならない。

著者らは高温強度と耐酸化性を両立する FeCrAl-ODS の作製プロセスを制御するにあたって、ODS の強度を担う酸化物粒子の析出プロセスを明らかにすることを研究の目的としている。ODS は  $\text{Y}_2\text{O}_3$  をベースとしたナノ酸化物粒子を  $\sim 10^{23} \text{ 個/m}^3$  程度の数密度で緻密に分散させた材料で、酸化物粒子を細かく緻密に分散させるほど高温クリープ強度が高くなる[3]。酸化物粒子サイズ・数密度は酸化物の種類によって異なる。例えば Al、Ti を添加した ODS の場合は Y-Ti 酸化物と Y-Al 酸化物が析出し、これに Zr を添加すれば更に Y-Zr 酸化物が析出することまでが経験的に知られている[4-6]。FeCrAl-ODS の工業生産では、原料粉末に Zr を添加して、粗大な Y-Al 酸化物よりも微細な Y-Zr 酸化物を優先的に析出させることで、強度低下を抑制している[7]。これまでの著者の研究から、析出する酸化物の種類はメカニカルアロイング(MA)処理した粉末の固化成型段階で決定されることが明らかとなったが、工業生産される FeCrAl-ODS は  $1150^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$  程度の高温の熱間押出で作製されており、昇温のどの段階でこれらの酸化物が形成されるかは未解明である。以上から、本研究では低温熱処理試料を XAFS 法によって分析することで、それぞれのナノ粒子が酸化物になる過程を明らかにすることを試みた。

実験：

試料は Fe-15Cr-2W-0.35Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (単位は wt. %) とした。ここで Fe は主成分であり、後述する微量添加元素(・化合物)も含んだ全ての添加元素の重量%を差し引いた残りの重量割合をもつ。基本組成に添加する活性元素はそれぞれ 0.2Ti、0.5Al、0.4Zr(単位は wt. %)とした。活性元素を添加する試料には、合金中の Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> がこれらの活性元素と完全に反応して複合酸化物となるよう、酸素供給源として Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を微量添加した。金属・酸化物混合粉末を準備し、遊星型ボールミルを用いて Ar 雰囲気下で 300 rpm、48 h の MA 処理を施した。MA 後の粉末を、純 Fe 箔を内側・Zr 箔を外側に二重に包装し、 $\sim 5 \times 10^{-5}$  Torr 程度の真空炉を用いて 773 K、873 K、973 K、1173 K の温度においてそれぞれ 4 h の熱処理を施した。MA 後熱処理無し・熱処理ありの粉末それぞれについて、BL14B2 において Y-K 吸収端 (17.03 keV) を中心とする室温 XAFS 測定を行った。Zr 添加試料については Zr-K 吸収端(18.00 keV) を中心とした測定も行った。Y-K 吸収端、Zr-K 吸収端ともに分光結晶として Si(311)を用いた。酸化物を同定するため、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (monoclinic)、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cubic)、Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(YAG)、Y<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub>(YAM)、YAlO<sub>3</sub>(YAP)混合(YAG+YAP+YAM)、Y<sub>4</sub>Zr<sub>3</sub>O<sub>12</sub> の粉末を標準試料として用いた。標準試料については透過法、ODS 試料については 45° 入射の蛍光法で測定を行った。蛍光 XAFS の検出器は 19SSD を用いた。ODS 鋼粉末の分析では、試料の主要構成元素である Fe の蛍光を弱めるため、検出器に 68 μm の Al ホイルを被せた。

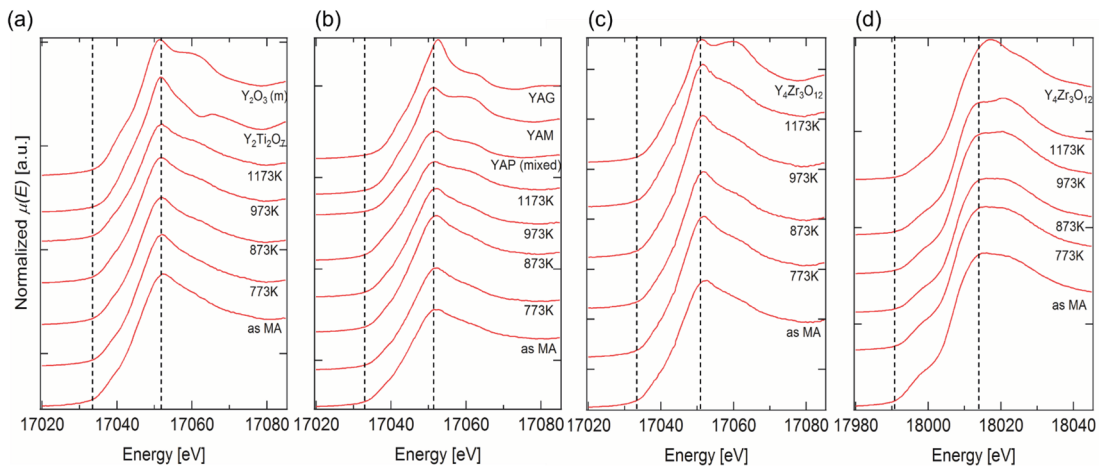


図 1. XANES スペクトル: (a) 0.5Ti 添加試料の Y-K 吸収端 (b) 0.5Al 添加試料の Y-K 吸収端 (c) 0.4Zr 添加試料の Y-K 吸収端 (d) 0.4Zr 添加試料の Zr-K 吸収端 (標準試料を重ねて掲載)

結果および考察：

図 1 に X 線吸収端近傍構造(XANES)のスペクトルを並べて示す。吸収端の立ち上がりとピークの位置に点線を描き入れ、参考となる標準試料のスペクトルも併せて表示している。Y-K 吸収端(図 1(a)~(c))を見ると、0.5Ti、0.5Al、0.4Zr 添加試料のいずれにおいても、Y-K 吸収端は同じ位置から立ち上がり、形も酷似している。これは、as MA の段階から Y が金属ではなく酸化物として存在することを表している。0.4Zr 添加試料の Zr-K 吸収端(図 1(d))も、Y<sub>4</sub>Zr<sub>3</sub>O<sub>12</sub> の吸収端の形と同様な位置に見られており、as MA の段階から Zr の酸化数は Y<sub>4</sub>Zr<sub>3</sub>O<sub>12</sub> の酸化数と同等であると考えられる。なお、本研究では Ti、Al の吸収端を測定しなかったため、Y-Ti、Y-Al 酸化物が昇温過程で複合酸化物に変化するかは判断できない。

図 2 は広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)から得た動径構造関数である。議論の対象となるピークに縦線を描き入れている。全てのプロファイルにおいて、約 1 Å 付近にピークが存在するが(図 2(a)~(d)の点線)、試料の種類によらず生じていることや、データベース[8]よりシミュレーションした標準試料のピークとも一致がなかったことから、試料由来のピークではないと判断し、構造特定から除外して考える。また、第一近接位置(約 1.6 Å 前後)のピークは全ての試料において観測できるが、XANES より ODS 粉末も MA 時点で酸化物の存在が確認されているため、これは最近接の酸素原子との結合に帰属するといえる。その他のピークについては、本研究で使用した各標準試料の結晶構造に基づいて議論される。つまり、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (monoclinic: 空間群 C2/m)、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cubic: Ia-3)、

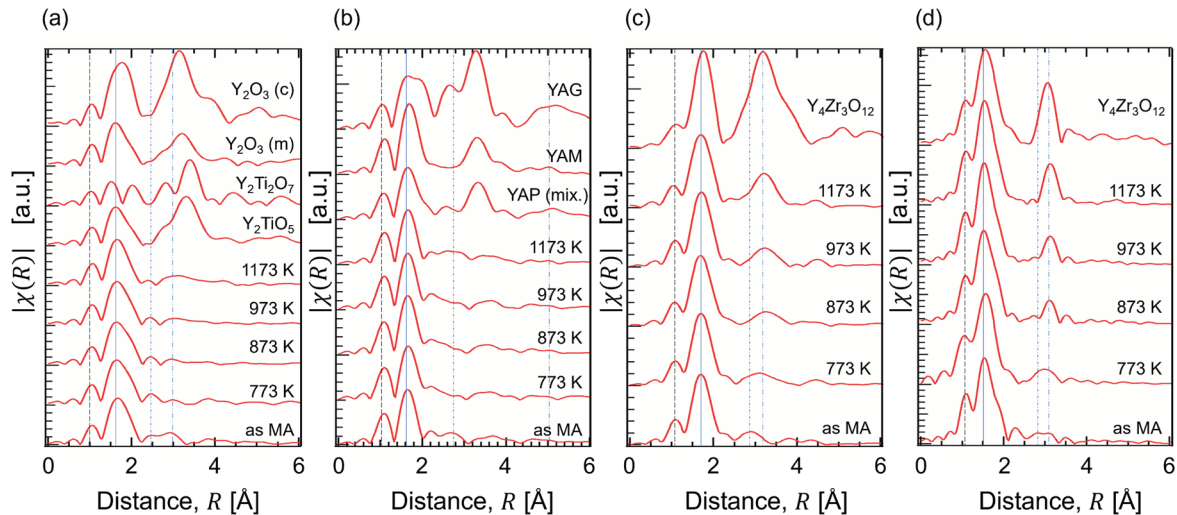


図 2. EXAFS 動径構造関数: (a) 0.5Ti 添加試料の Y-K 吸収端 (b) 0.5Al 添加試料の Y-K 吸収端 (c) 0.4Zr 添加試料の Y-K 吸収端 (d) 0.4Zr 添加試料の Zr-K 吸収端 (標準試料を重ねて掲載)

Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (pyrochlore: Fd-3m)、Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG: Ia-3d)、Y<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (YAM: P2<sub>1</sub>/c)、YAlO<sub>3</sub> (YAP: Pnma)、Y<sub>4</sub>Zr<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (trigonal: R-3m)を基準としてプロファイルを解釈する。0.5Ti 添加試料の動径構造関数(図2(a))においては、as MA 時に含まれている第 2 近接位置(約 2.5 Å、一点鎖線)までを表すピークが、1173 K の熱処理まで残存していると判断できる。これに対して第 3 近接位置のピーク(約 3.0 Å、長二点鎖線)は 973 K の熱処理から幅が広くなり、1173 K の熱処理後は約 2.7 Å と 3.2 Å の 2 つのピークに分離しているように見える。この分離したピークのうち、約 2.7 Å に存在するピークは Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の第 3 近接位置のピーク、約 3.2 Å に存在するピークは立方晶 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (図 2(a)の Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(c))の第 3 近接位置に一致し、973 K から 1173 K の昇温中に Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> と立方晶 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の両方が形成されることを示唆する。また、as MA における第 4 近接位置以降のピークは熱処理によって大きく形が変化する。過去の X 線回折(XRD)と高分解能電子顕微鏡(HRTEM)による酸化物粒子の解析[9]によって、Ti 添加試料は 973 K の熱処理から正方晶 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が形成されることが確認されている。しかし本研究では、いずれの処理温度においても第 2 近接位置以降のピークは酸化物標準試料のどれかと完全に一致することは無く、ピーク強度も非常に弱くなる。0.5Al 添加試料の動径構造関数(図2(b))を見ると、as MA から 1173 K 熱処理に至るまで、第 8 近接位置(約 5 Å、長二点鎖線)までのピークが殆ど一致していることがわかる。また、約 2.8 Å のピーク(一点鎖線)は熱処理によって生じ、処理温度が高くなるほど大きくなる。しかし、as MA から存在するピーク・熱処理によって生じるピークの両方とも、ピーク位置が完全に一致する酸化物標準試料は存在しない。過去の XRD 解析[10]において、1173 K までの熱処理で形成された Y-Al 酸化物は YAH のみであり、本研究で準備した Y-Al 酸化物の標準試料では対応できなかった可能性が高い。一方で、熱処理によって大きくなる約 2.8 Å のピークは正方晶 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(図 2(a)の Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(m))の第 3 近接位置に相当する。よって、正方晶 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は比較的低温の熱処理から形成されると考えられる。0.4Zr 添加試料の Y 原子周辺を表す動径構造関数(図 2(c))からは、773 K の熱処理によって第 3 近接位置のピークが大幅に移動することが分かる(約 2.8 Å の一点鎖線から 3.2 Å の長二点鎖線位置へ移動)。3.2 Å のピークは Y<sub>4</sub>Zr<sub>3</sub>O<sub>12</sub> のピークに一致しており、それ以降のピーク位置も一致している。0.4Zr 添加試料は、Zr 原子周辺を表す動径構造関数(図 2(d))においても熱処理によって Y<sub>4</sub>Zr<sub>3</sub>O<sub>12</sub> の 2 番目に強いピーク相当する約 3.2 Å のピークが強められ、熱処理温度が上がるほど、全体的に Y<sub>4</sub>Zr<sub>3</sub>O<sub>12</sub> のプロファイル形状に近くなる。これらの結果は 773K の熱処理から既に Y<sub>4</sub>Zr<sub>3</sub>O<sub>12</sub> の結晶構造が存在することを示しており、過去の XRD 解析[10]とも整合している。多くの文献から酸化物粒子のサイズは少なくとも数 nm 以上であることが報告されており[3-6, 11]、本研究で得られた動径構造関数の距離(約 1 nm = 10 Å)よりも広い範囲で酸化物の結晶が存在するはずであるが、本研究においては 2 Å 以上の距離からピーク強度は著しく弱くなり、4 Å 以上の距離では殆どピークが検知されなかった。Fe 中に析出する酸化物粒子の結晶構造が、バルクの酸化物結晶の構造に対して非常に乱れているからであると考えられる。

## まとめ：

ODS の強度を担う酸化物粒子について、昇温の段階における酸化物の形成過程を明らかにするため、熱間押出温度よりも低温で熱処理した試料を準備し、Y-K 吸収端と Zr-K 吸収端の XAFS 分析を行った。XANES スペクトルおよび EXAFS 動径構造関数から、MA 後熱処理前から Y が酸化物として存在していることが明らかとなった。動径構造関数より、0.5Ti 添加試料からは 973 K → 1173 K の間に立方晶  $Y_2O_3$  および  $Y_2Ti_2O_7$  の形成がなされること、0.5Al 添加試料からは 773 K の熱処理から正方晶  $Y_2O_3$  が存在すること、0.4Zr 添加試料からは 773 K の熱処理から  $Y_4Zr_3O_{12}$  が形成されることが推察できるが、総じて ODS 試料のピークは弱く、構造の同定が難しかった。Fe 中に析出する酸化物粒子の結晶構造はバルクの酸化物結晶の構造に対して乱れているからであると考えられる。

## 謝辞：

本研究は平成 26 年度科研費 若手研究(B) 「酸化物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 (課題番号 26820325)」 の成果を含みます。

## 参考文献：

- [1] K. Sakamoto *et al.*, *J. Nucl. Mater.*, **557**, 153276 (2021).
- [2] 坂本寛、日本原子力学会 2020 年春の年会予稿、1A\_PL01 (2020).
- [3] S. Ukai and M. Fujiwara, *J. Nucl. Mater.*, **307-311**, 749 (2002).
- [4] M. Klimiankou, R. Lindau and A. Möslang, *J. Cryst. Growth*, **249**(1-2), 381 (2003).
- [5] P. Dou *et al.*, *Acta Mater.*, **59**(3), 992 (2011).
- [6] P. Dou *et al.*, *J. Nucl. Mater.*, **444**(1-3), 441 (2014).
- [7] S. Ukai *et al.*, *Mater. Sci. Eng. A*, **794**, 139863 (2020).
- [8] “ $Y_2O_3$  (4296467364-1-2)”, “ $Y_2O_3$  (4295277148-1-2)”, 物質・材料研究機構, AtomWork, <https://crystdb.nims.go.jp/> (online available 2023/09/28).
- [9] N. Oono and S. Ukai, *Mater. Trans.*, **59**(10), 1651 (2018).
- [10] N. H. Oono *et al.*, *J. Mater. Sci.*, **54**(11), 8786 (2019).
- [11] J. Ribis and Y. de Carlan, *Acta Mater.*, **60**(1), 238 (2012).