

# 酸化物分散強化(ODS)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 ODS 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>, 鶴飼 重治<sup>a</sup>, 林 重成<sup>b</sup>, 大塚 智史<sup>c</sup>,  
奥田 隆成<sup>d</sup>, 本間 徹生<sup>e</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>, Shigenari Hayashi<sup>b</sup>,  
Satoshi Ohtsuka<sup>c</sup>, Takanari Okuda<sup>d</sup>, Tetsuo Honma<sup>e</sup>

<sup>a</sup>北海道大学, <sup>b</sup>東京工業大学, <sup>c</sup>(独)日本原子力研究開発機構,  
<sup>d</sup>(株)コベルコ科研, <sup>e</sup>(公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Hokkaido Univ., <sup>b</sup>Tokyo Inst. Tech., <sup>c</sup>JAEA, <sup>d</sup>KOBELCO Research Institute, Inc., <sup>e</sup>JASRI

軽水炉の事故耐性燃料被覆管として開発が進められている Al 添加酸化物分散強化(ODS)鋼について、高温強度を担う酸化物粒子の析出過程を知るため、開発材の添加元素である Al, Ti, Zr をそれぞれ添加したモデル粉末を作製し、BL14B2 の XAFS によって化学状態を調査した。Y-K 吸収端の測定から、MA 後も Y-O 結合は残るが、第二近接以降の原子については酸化物と比べて非常に乱れていることが確認された。

**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、XAFS

### 背景と研究目的：

Al 添加酸化物分散強化(ODS)鋼は、1000°C以上のクリープ強度と耐酸化性を両立することから、ジルカロイに代わる軽水炉事故耐性燃料被覆管材として、産学が連携して開発を進めている[1,2]。Al 添加 ODS 鋼の問題は、粗大な Y-Al 酸化物の形成による高温強度の低下である[3]。ODS 鋼の高温クリープ強度は、酸化物粒子を細かく緻密に分散させるほど高くなり、酸化物粒子サイズ・数密度は酸化物の種類によって決定される。析出する酸化物の種類は添加元素とメカニカルアロイング(MA)処理した粉末の固化成型温度に因るので、昇温のどの段階でこれらの酸化物が形成されるかを知る必要がある。申請者による SPring-8 BL19B2 を利用した XRD, SAXS 分析(課題番号 2014B1666, 2015A1669)では、Al, Ti, Zr を添加したすべての ODS 鋼熱処理粉末において(1)MA 時に見られなかった数 nm オーダーの粒子が存在していること、(2)Y-Al, Y-Ti, Y-Zr 酸化物の析出開始温度がそれぞれ異なること、(3)Al, Ti 添加材については粒子が存在する温度でも酸化物のピークが見られないことが明らかとなった [4,5]。本課題は(3)の結果を踏まえ、酸化物のピークが見られなかった低温熱処理試料について、XAFS 法から「酸化物としての構造が同定できないナノ粒子」の化学状態を観測することで、それぞれの粒子が酸化物になる過程を明らかにすることを目的とした。

### 実験：

試料の組成は Fe を主成分とし、15Cr-2W-0.35Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (単位は wt. %) を基本とした。基本組成に 0.2Ti, 0.5Al, 0.4Zr(単位は wt. %)をそれぞれ添加した金属・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 300rpm, 48h のメカニカルアロイング(MA)を施した。MA 後の粉末を純 Fe 箔で包み、 $\sim 5 \times 10^{-5}$ Torr 程度の真空炉を用いて 773K, 873K, 973K, 1173K の温度においてそれぞれ 4h の熱処理を施した。真空熱処理中の粉末の酸化を防ぐために、Zr 箔をゲッターリング材として用いた。

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(17.03keV)を中心とするの室温 XAFS 測定を行った。Zr 添加試料については Zr K 吸収端(18.00keV)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  $45^\circ$  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  $68\mu\text{m}$  の Al ホイルを被せた。

結果および考察：

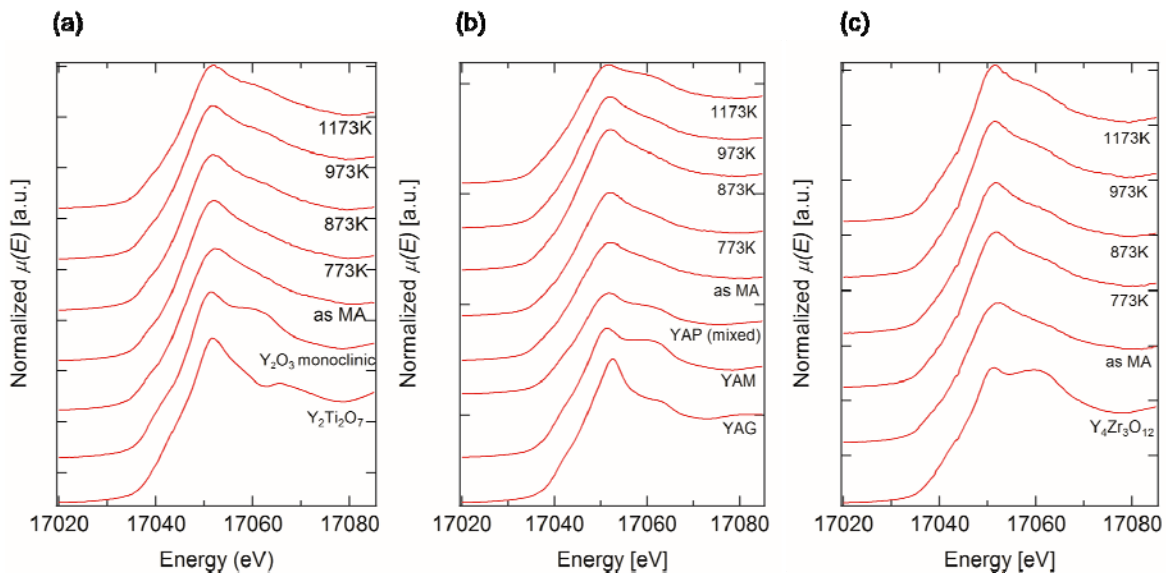


図 1 XAFS スペクトル: (a) Ti 添加、(b) Al 添加、(c) Zr 添加試料 (それぞれに標準試料を掲載)

図 1 にそれぞれの Y-K 吸収端の XAFS スペクトルを示す。XANES 領域においては、MA 後熱処理無しの試料及び全ての温度の熱処理試料の立ち上がりは同じ位置にあり、MA を行っても Y はメタルで存在せず、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  と同じ 3 価をとることが明らかとなった。一方で、Zr 添加試料の Zr-K 吸収端では、MA 後熱処理無しの試料から、熱処理温度が高くなる程酸化していく様子が見られた(図 2)。

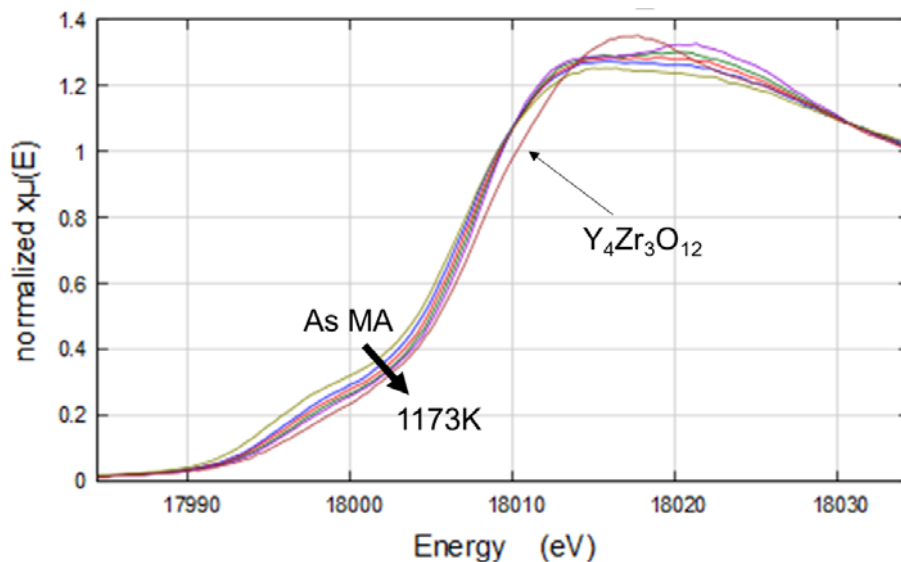


図 2 Zr 添加試料及び  $\text{Y}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$  の Zr-K 吸収端 XANES スペクトル

図 3 に Y-K 吸収端の EXAFS 関数、図 4 に図 2 より得られた動径構造関数を示す。(Zr 添加試料の Zr-K 吸収端 EXAFS 領域は、Zr 添加材の Y-K 吸収端の傾向と同様であったため割愛する。) 図 4 より、Y の第一近接及び第二近接位置には O が存在し、これら O は熱処理前後で頻度は違えど同じ距離にあることが分かった。第 3 近接以降については、MA 後熱処理無しのものについては

熱処理ありの試料と全く異なる位置にピークが存在していた。Zr を添加した試料は、500°Cの熱処理から第3近接位置のピークがはっきりと出現していた。その他の試料については、熱処理とともに少しずつ  $Y_2O_3$ (monoclinic)及び YAP(YAlO<sub>3</sub>)の位置にピークが近づいて行った。粉末試料のピーク位置は標準試料のピーク位置一致している部分があったが、ピークの強度が標準試料のものに比べて著しく弱いため、出来上がったナノ粒子の配列は乱れた状態で存在すると考えられる。

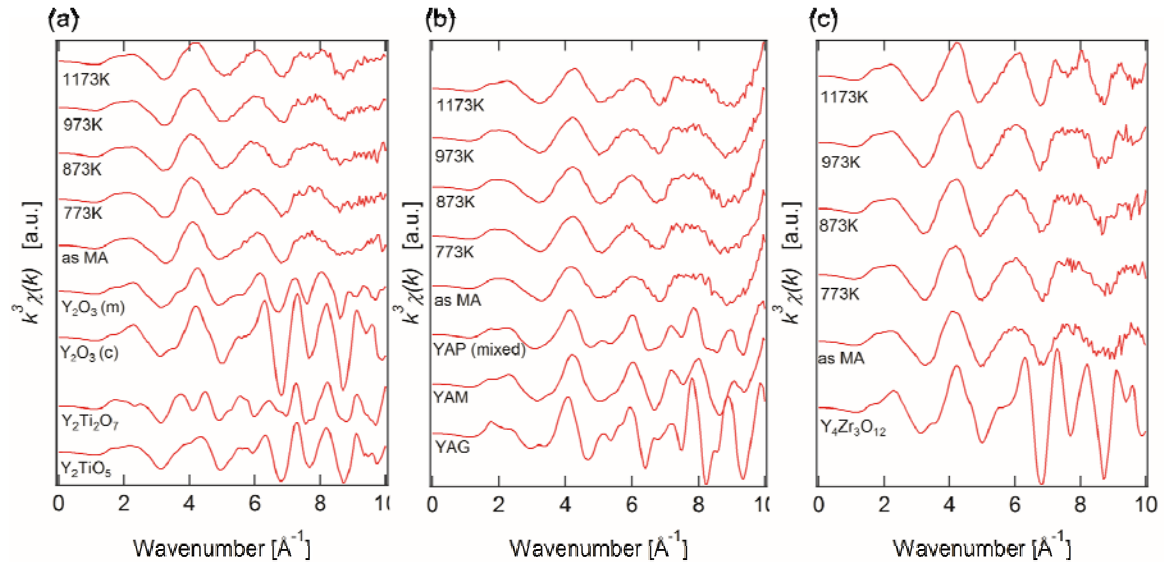


図 3 Y-K 吸収端の EXAFS 関数: (a) Ti 添加、(b) Al 添加、(c) Zr 添加試料 (それぞれに標準試料を掲載)

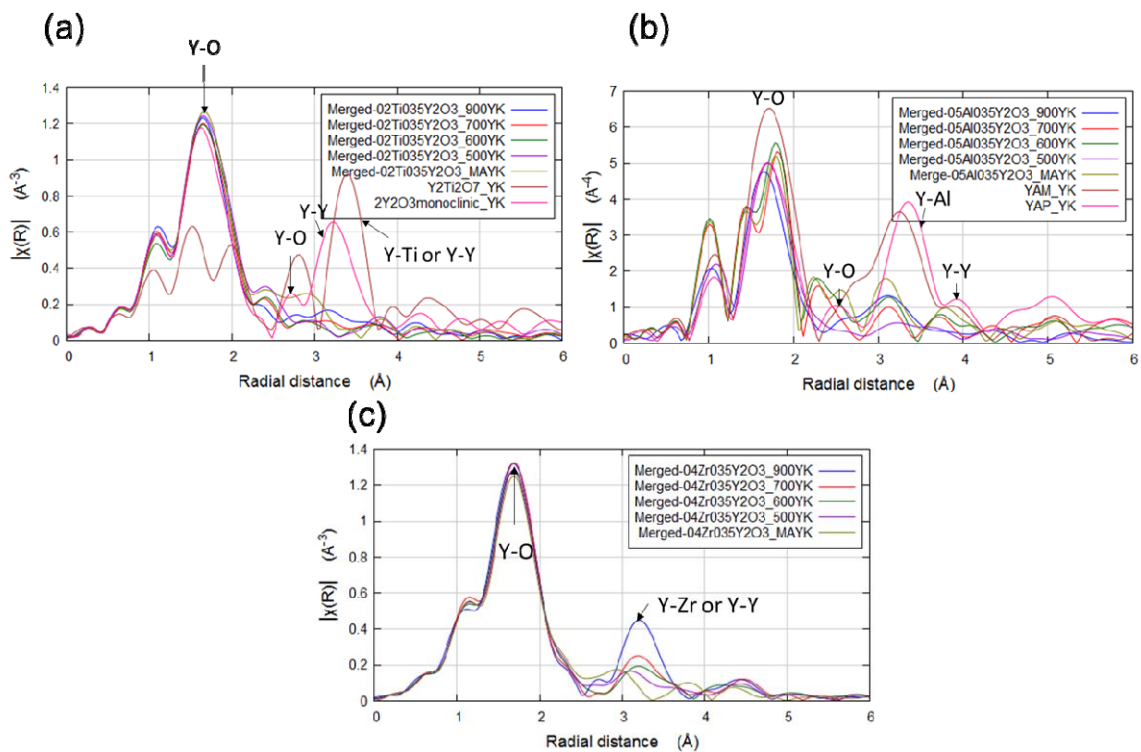


図 4 図 3 から得られた動径分布関数: (a) Ti 添加、(b) Al 添加、(c) Zr 添加試料 (それぞれに標準試料を掲載)

**参考文献：**

- [1] 北海道大学 他、平成 27 年度 文部科学省国家対応型研究開発推進事業 原子力システム研究開発事業「事故時降温条件での燃料健全性確保のための ODS フェライト鋼燃料被覆管の研究開発」成果報告書.
- [2] 日本原子力研究開発機構 他、平成 27 年度 経済産業省発電用原子炉安全対策高度化技術基盤整備事業「安全性向上に資する新型燃料の既存軽水炉への導入に向けた技術基盤整備」成果報告書
- [3] A. Kimura et al., *J. Nucl. Mater.* **417** 176-179 (2011).
- [4] 大野直子 他、産業利用課題実験報告書(2014B), 2014B1666.
- [5] 大野直子 他、産業利用課題実験報告書(2015A), 2015A1669.