



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	9Cr-0DSフェライト/マルテンサイト鋼のナノ・メゾスコピック組織制御
Author(s)	鵜飼, 重治; 大塚, 智史
Citation	まてりあ, 44(9), 749-756 https://doi.org/10.2320/materia.44.749
Issue Date	2005-09-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/76413
Type	journal article
File Information	Materia 44(9) 749.pdf



9Cr-ODS フェライト/マルテンサイト鋼の ナノ・メゾスコピック組織制御

鵜飼 重治* 大塚 智史**

1. はじめに

著者らのグループは、メカニカルアロイング(MA)技術を高速炉燃料被覆管の製造に適用して、9Cr フェライト/マルテンサイト鋼中に Y_2O_3 粒子を微細分散させた ODS (Oxide Dispersion Strengthened) フェライト/マルテンサイト鋼被覆管の開発を行ってきた⁽¹⁾。これは照射損傷抵抗性が格段に優れた 9Cr フェライト/マルテンサイト鋼の高温強度を Y_2O_3 粒子を微細分散させて飛躍的に向上させることにより、高温でかつ高燃焼度・高照射量が要求される高速炉被覆管への適用を目指したものである。これまでに、アトライターを用いた単体粉末のメカニカルアロイング技術、熱間押しによる固化成形技術、ピルガー圧延による薄肉細径管への製管技術を開発して、フェライト系鋼管としては世界最高の高温クリープ破断強度を有する 9Cr-ODS フェライト/マルテンサイト鋼被覆管を実現した⁽²⁾⁻⁽⁷⁾。開発における主要技術は、酸化粒子のナノスケールでの構造制御とフェライト/マルテンサイト鋼母相の相変態を利用したメゾスケールでの結晶粒組織制御にあり、その意味で 9Cr-ODS フェライト/マルテンサイト鋼は鉄鋼材料分野でのまさに典型的なナノマテリアルと位置付けられる。著者らの本鋼の高速炉燃料被覆管への実用化技術開発に加速され、ODS フェライト/マルテンサイト鋼は国際的規模で進められている第4世代革新的核分裂炉(Generation IV)の有力な燃料被覆管候補材料になるとともに⁽⁸⁾⁽⁹⁾、オーステナイト鋼に比べて放射化量が小さく、かつ低熱膨張係数のため熱応力が緩和されることから、核融合炉ブランケット構造材料としても注目されている⁽¹⁰⁾。その

ため、先進炉への適用を目指した ODS フェライト/マルテンサイト鋼に関するワークショップの開催⁽¹¹⁾や国際会議での米国、欧州からの報告⁽¹²⁾も近年飛躍的に多くなっている。また、超々臨界圧火力発電プラントにおける高温部材への適用も視野に入れた展開が期待されている⁽¹³⁾。

本稿では、9Cr-ODS フェライト/マルテンサイト鋼開発における酸化粒子のナノ構造制御とフェライト/マルテンサイト鋼母相のメゾ組織制御の観点から、著者らのグループが高速炉燃料被覆管開発の一環で行った研究成果を中心に最近の現状を報告する。

2. 酸化粒子のナノ構造制御

著者らのグループは、ODS フェライト/マルテンサイト鋼の高温強度を高める上で重要な Y_2O_3 粒子の微細分散は、添加した Y_2O_3 粒子が MA 中に機械的に粉碎されるのではなく、 Y_2O_3 粒子の固溶・析出過程を経て微細化されることを見出した⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。一般に MA 中において、粉末粒子は硬質球の衝突による衝撃圧縮で鍛造変形を受け破碎され薄片化する。また、せん断および摩擦作用により清浄面の生成が助長され、新生面の畳み込みが生じて、酸化粒子がフェライト/マルテンサイト鋼母相に取り込まれていく⁽¹⁶⁾。この過程で熱力学的に極めて安定な Y_2O_3 粒子が分解して母相中に強制固溶状態となり、その後約 1273 K 以上の焼鈍で酸化粒子として微細析出する。MA 処理時に Ti を同時添加すると、 Y_2O_3 酸化物の分解が促進し、これに伴い MA 後の焼鈍時に析出する酸化粒子は 2 nm 程度に超微細析出する。図 1 は MA 後 1173 K~1573 K の温度範囲で焼鈍した MA 粉末の X 線

* 核燃料サイクル開発機構大洗工学センターシステム技術開発部核燃料工学グループグループリーダー(〒311-1393 茨城県東茨城郡大洗町成田町4002)

** 核燃料サイクル開発機構大洗工学センターシステム技術開発部核燃料工学グループ副主任研究員
Nano-mesosopic Structure Control in 9Cr-ODS Ferritic-martensitic Steels; Shigeharu Ukai, Satoshi Ohtsuka (Japan Nuclear Cycle Development Institute, Oarai Engineering Center, System Engineering Technology Division, Nuclear Fuel Research Group, Ibaraki)
Keywords: oxide dispersion strengthened (ODS), ferritic-martensitic steel, nano, meso, structure control, mechanical alloying, creep strength, cladding
2005年5月16日受理

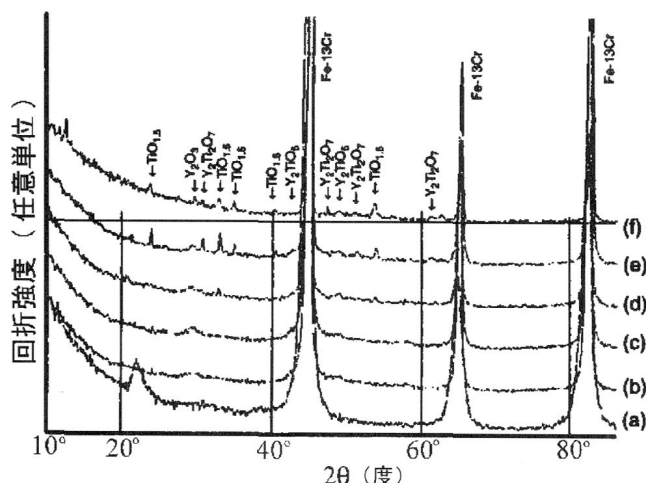


図1 メカニカルアロイング(MA)後 1173 K~1573 Kの温度範囲で焼鈍した MA 粉末の X 線回折パターン⁽¹⁵⁾: (a) MA まま, (b) 1173 K×1 h, (c) 1273 K×1 h, (d) 1373 K×1 h, (e) 1473 K×1 h, (f) 1573 K×1 h.

回折の結果である⁽¹⁵⁾. MA ままの状態では Y_2O_3 の回折ピークが消失しており, Y_2O_3 粒子は強制固溶状態にあるが, 焼鈍に伴い Y-Ti 複合酸化物の回折ピークが出現することが分かる. アトムプローブによる分析から, このような酸化物粒子は数 nm サイズの超微細粒であり, Y-Ti-O から構成される複合酸化物の形態であることが報告されている^{(17)~(19)}. 添加した Y_2O_3 粒子の MA 過程での分解挙動は高木らのグループによっても詳細に研究され, 分解した Y と O は MA 処理により細粒化したフェライト結晶粒界に蓄積している可能性があるとしている⁽²⁰⁾. 分解した Y_2O_3 粒子の焼鈍に伴う析出過程は, 中性子小角散乱実験によっても研究され, 著者らは仏 Saclay のブリルワーン研究所が所有する Orphee 炉を用いた中性子小角散乱実験から, MA 後 1123 K で 1 時間焼鈍した試料には 2.6 nm サイズの Y-Ti-O 複合酸化物が形成されていることを確認している⁽²¹⁾. また UCSB (University of California Santa Barbara) のグループは広範囲の中性子小角散乱実験を行い, 973 K 焼鈍ですでに Y-Ti-O から成るナノクラスターが高密度に生成されることを確認するとともに⁽²²⁾, 焼鈍温度を変えた場合の析出挙動の解析から, フェライト/マルテンサイト鋼からのナノクラスター析出の活性化エネルギーを導出する試みも行っている⁽²³⁾.

このような複合酸化物の化学形態や結晶構造は, 抽出レプリカの高分解能電子顕微鏡(HRTEM)による格子像と電子線回折により詳細に調べられた. 図2は Y-Ti 複合酸化物の HRTEM 像であり, 直径が約 5 nm の球状で二面の面間隔は 0.275 nm と 0.278 nm, 面角度は 72° である⁽²⁴⁾. 加藤らが報告している結晶構造との比較から⁽²⁵⁾, 複合酸化物は立方晶系の $Y_2Ti_2O_7$ (Y_2O_3 -2 TiO_2) である⁽²⁶⁾. 図3は反応に関与可能な酸素量(過剰酸素量)をパラメータにして, 生成する複合酸化物中の Y と Ti の原子比を EDS(Energy Dispersive X-

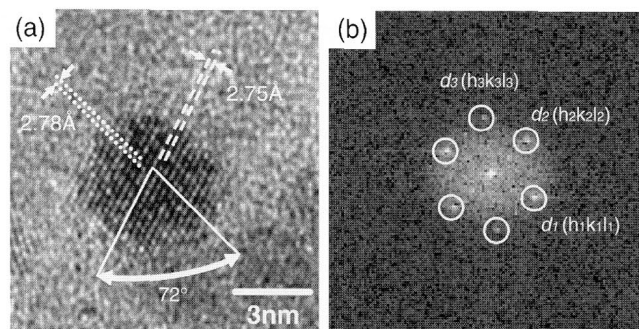


図2 抽出レプリカ法により観察した Y-Ti 複合酸化物粒子の高分解能電子顕微鏡(HRTEM)像⁽²⁴⁾: (a) 高分解能像, (b) 高速フーリエ変換(FFT)パターン.

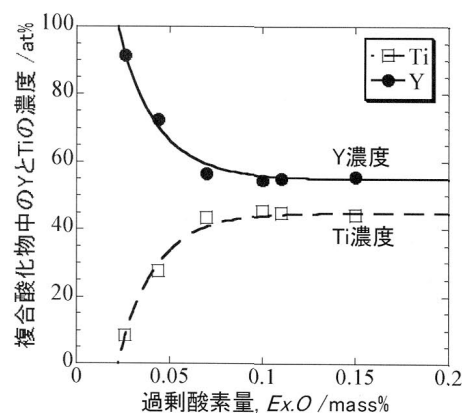


図3 EDS(Energy dispersive X-ray spectrometry)による過剰酸素量をパラメータとした複合酸化物中の Y と Ti の原子数比の分析結果⁽²⁷⁾.

ray Spectrometry)により調べた結果である. 酸素量が枯渇している場合には六方晶系の Y_2TiO_5 (Y_2O_3 - TiO_2) が生成し, 酸素が供給可能な条件において $Y_2Ti_2O_7$ が安定に生成することを明らかにした⁽²⁷⁾.

Y_2O_3 酸化物は熱力学的に極めて安定な酸化物であることが知られているが, Y_2TiO_5 と $Y_2Ti_2O_7$ の標準生成自由エネルギーを比較すると, $Y_2Ti_2O_7 < Y_2TiO_5 < Y_2O_3$ の関係にあり, $Y_2Ti_2O_7$ が最も安定である⁽²⁸⁾. また, カールスルーエのグループは, 析出挙動を検討する上で重要な $Y_2Ti_2O_7$ とフェライト母相との間の結晶方位関係を調べ, 以下の関係にあることを報告している^{(29) (30)}.

$$(1\bar{1}\bar{1})_{oxide} // (1\bar{1}0)_{ferrite} \quad (1)$$

$$[110]_{oxide} // [111]_{ferrite} \quad (2)$$

これらは, Y-Ti 複合酸化物粒子とフェライト母相のそれぞれの最密面和最密方向が平行になる Kurdjumov-Sachs の関係であり, 同様の結果を山下らも得ている. このことは, 複合酸化物粒子はフェライト母相に対して結晶学的に整合, あるいは半整合界面を有していることを示唆している.

一般に母相からの析出物の核生成は, 系の自由エネルギーの低下を駆動力として, 生成する析出核と母相との間の界面

エネルギー，および母相に誘起される歪エネルギーを最小とるように進行する⁽³¹⁾．ODS フェライト/マルテンサイト鋼においては，MA で導入された強加工・強制固溶による極めて高いエネルギー状態から，その後の焼鈍過程で標準生成自由エネルギーが低く熱力学的に安定な複合酸化物 $Y_2Ti_2O_7$ が母相から界面エネルギーと歪エネルギーが最小になるように整合的に析出したものと推察される．ナノスケール複合酸化物粒子の表面の Y/Ti 比は内部とは異なっていることを示した大貫らのグループの報告⁽³²⁾は，複合酸化物粒子は母相の格子定数とマッチするように整合的に析出したことを裏付けている．ODS フェライト/マルテンサイト鋼では，母相からのクラスター状複合酸化物粒子の超微細析出により飛躍的な高温強度の向上が期待されることから，MA を利用した超微細析出機構の解明は実用材料開発上極めて重要で興味ある問題である．

3. 残留 α 相の生成

(1) 過剰酸素量と高温強度の関係

開発した 9Cr-ODS フェライト/マルテンサイト鋼の基本成分は 9Cr-0.13C-0.2Ti-2W-0.35Y₂O₃ である．Cr 濃度は，これまでの一連の照射データに基づき，照射後延性・靱性が優れている 9 mass% とした⁽³³⁾．Ti は上述の通り，複合酸化物を形成してナノスケール微細分散を図る上で不可欠であるが，過度の硬化は細径被覆管への冷間加工性を阻害するため 0.2 mass% とし，固溶強化元素として 2 mass% の W を添加している．これら Fe, C, Cr, Ti, W の単体粉末と Y₂O₃ 粉末をアトライターボールミルで MA 処理した粉末を 673 K で脱気処理した後 1423 K で熱間押し出しにより棒材とした．焼きならし (1323 K × 1 h, AC) ・焼き戻し (1053 K × 1 h, AC) 熱処理後の 973 K でのクリープ破断強度を図 4 に示す⁽³⁴⁾．比較材として Y₂O₃ を含まない棒材のクリープ破断強度も示した．これら Y₂O₃ を含む試験片の基本化学成分は同一で製造法も全く同じであるにもかかわらず，クリープ破断時間が大幅に異なる原因は，試験片に含まれる過剰酸素

(Ex.O) 量にある．Ex.O とは，鋼中の全酸素量から Y₂O₃ として存在している酸素量を差し引いた値であり，Y-Ti 複合酸化物の生成に寄与できる酸素である．ここで低 Ex.O の試験片では Y₂O₃ の一部を Fe₂Y として添加し，また高 Ex.O 試験片では Fe₂O₃ を同時に添加することにより，Ex.O 量を意図的に制御して作製した．図 5 は 973 K × 1000 時間のクリープ破断強度と 973 K での引張強さを Ex.O 量に対して整理した結果である．ODS フェライト/マルテンサイト鋼の高温強度は Ex.O 量に敏感であり，Ti が 0.2 mass% では Ex.O = 0.08 mass% 近傍でピークをとる傾向がある⁽³⁴⁾．

9Cr-ODS フェライト/マルテンサイト鋼の高温強度はなぜ Ex.O 量に依存して変化するのであろうか．Ex.O が 0.08 mass% の試験片の組織は光学顕微鏡で観ると図 6 に示すような 2 相組織になっており，黄色く見えるアメーバ状組織では 2 nm まで超微細化した酸化物粒子が緻密に分散しており，ビッカース硬さは 401 と高いが，その周りの青色に見える組織の分散粒子は 5 nm と比較的粗粒でビッカース硬さも 327 と低いことが判明した⁽²⁷⁾．このようなアメーバ状組織が観察された Ex.O の範囲は図 5 で網掛けで示されている．従って，ある一定の Ex.O 範囲で複合酸化物粒子が超微細分散

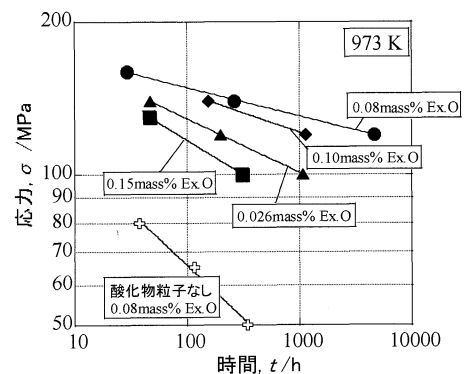


図 4 焼きならし (1323 K × 1 h, AC) ・焼き戻し (1053 K × 1 h, AC) 熱処理した 9Cr-ODS フェライト/マルテンサイト鋼の 973 K でのクリープ破断強度⁽³⁴⁾．

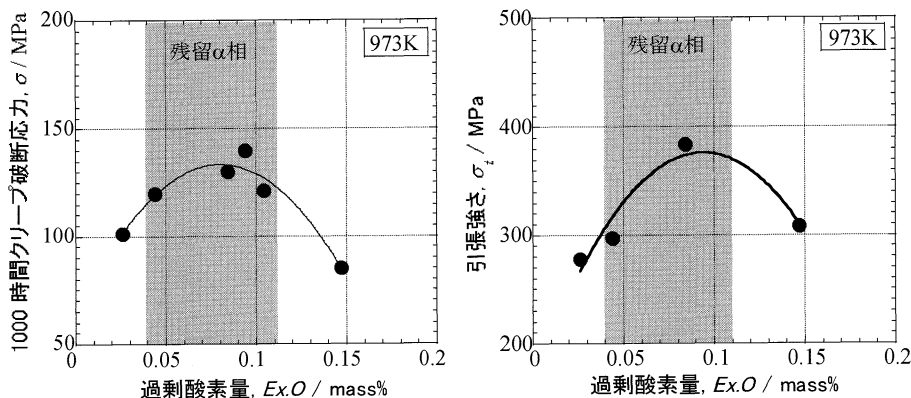


図 5 焼きならし (1323 K × 1 h, AC) ・焼き戻し (1053 K × 1 h, AC) 熱処理した 9Cr-ODS フェライト/マルテンサイト鋼の高温強度の Ex.O 量依存性⁽³⁴⁾，(a) 973 K × 1,000 時間のクリープ破断強度，(b) 973 K での引張強さ．

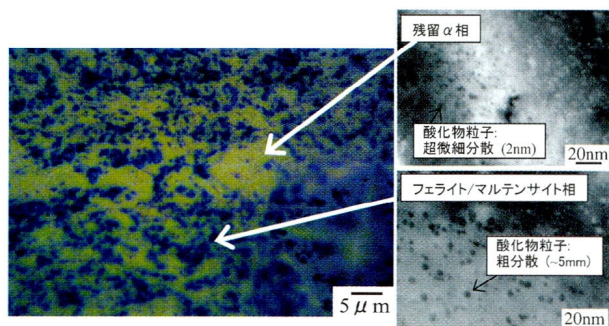


図6 優れた高温強度を有する9Cr-ODS フェライト/マルテンサイト鋼の組織⁽²⁷⁾.

したアメーバ状組織が形成されることが高い高温強度を発現している原因である。このアメーバ状組織の素性を調べるためEPMAにより元素分布測定を行った。アメーバ組織ではフェライト形成元素であるCrとWが濃化していることから、MA粉末を1423Kで熱間押出した段階で $\alpha \rightarrow \gamma$ の逆変態が起こらず、 α 相のまま残留した組織と考えられる。この α 相は室温でMAした状態から1423Kに過熱しても γ 相への逆変態が生じなかったという意味で、著者らはこれを「残留 α 相」と呼んでおり、本稿でも残留 α 相と呼称することとする。残留 α 相で氧化物粒子が超微細化する機構については未だ良く分かっていないが、すでに2節で述べたように、このような分散粒子は1423Kでの押出し過程で析出により生成したものであることから、この温度でFCC構造である γ 相中に比べBCC構造である残留 α 相中の方が氧化物粒子は微細析出し易いことを示している。これには、Y-Ti複合氧化物粒子と母相との間の界面エネルギーが関与している可能性がある。また、1423Kでの押出し時に α/γ 異相境界が氧化物粒子を横切る過程で、拡散促進により γ 中の氧化物粒子が成長した可能性も考えられ⁽³⁵⁾、いずれにしてもY-Ti複合氧化物の超微細析出挙動の解明は今後の重要な課題である。

以上のことから、母相中に Y_2O_3 粒子を分散させただけではODSとしての高温強度の改善は期待できない。著者らが開発した9Cr-ODSフェライト/マルテンサイト鋼では、Ex.Oや本稿では述べなかったがTi量を制御することにより、Y-Ti複合氧化物を2nmサイズまで超微細分散させた残留 α 相を形成させることにより高温強度の飛躍的向上を達成している点は極めて特徴的である。

(2) 残留 α 相の熱力学的解析

Tiが0.2mass%でEx.O=0.08mass%近傍において残留 α 相が生成する機構について検討した。図7は Y_2O_3 とEx.Oを含まないFe-9Cr-2W-0.2Ti-xC系の平衡状態図であり、ここにはTiを含まない場合の $(\gamma+\delta)/\gamma$ 境界線も合わせて示した⁽³⁴⁾。0.2mass%のTi添加材において、炭素濃度が0.13mass%ではMA粉末を熱間押出し温度である1423Kに上げた際に γ 単相となる。これは、MA処理により製

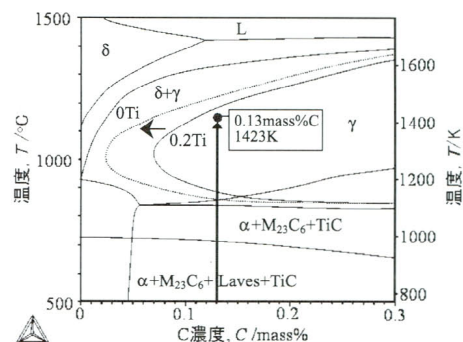


図7 Y_2O_3 とEx.Oを含まない9Cr-2W-0.2Ti-xC系の平衡状態図⁽³⁴⁾.

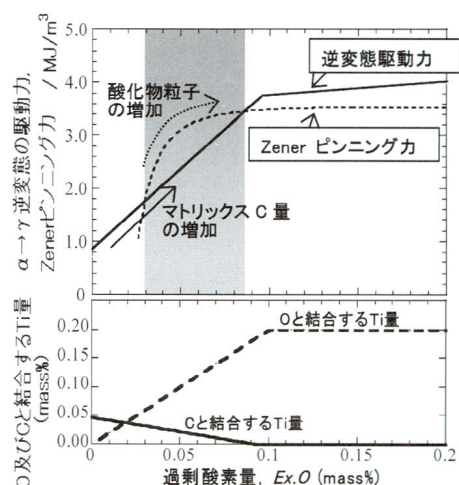


図8 9Cr-ODSフェライト/マルテンサイト鋼の1423K熱処理時の $\alpha \rightarrow \gamma$ 逆変態の駆動力とZenerピンニング力の計算結果⁽³⁷⁾.

造した Y_2O_3 を含まない棒材には残留 α 相が存在していないことから妥当な結果である。Ex.Oが導入されると、Tiの一部が氧化物となり母相のTi濃度が低下し、 $(\gamma+\delta)/\gamma$ 境界線は $Ti=0$ mass%のラインに漸近するため、 $\alpha \rightarrow \gamma$ への逆変態の駆動力は増加してむしろ γ 単相に成り易い。にもかかわらず、上記のごとくEx.Oがある範囲で $\alpha \rightarrow \gamma$ 逆変態が抑制され α 相が残留することは、この平衡状態図では考慮されていない複合氧化物粒子の存在が変態抑制力として支配的な役割を果たしている可能性がある。

この状況を定量的に調べるため熱力学的解析を行った。 $\alpha \rightarrow \gamma$ 逆変態の駆動力の主体である α 相と γ 相の自由エネルギー差はThermo-calcコード、およびTC-FEとSSUBデータベース⁽³⁶⁾を用いて算出した。新たに生成する γ 相/ α 相の異相界面エネルギーは 0.56 J/m^2 ⁽³⁷⁾として、これに異相界面の総面積を乗じた値を自由エネルギー差から減ずることにより逆変態の駆動力を見積もった。その結果をEx.O量に対してプロットしたのが図8の実線である。Ex.Oの増大に伴い変態の駆動力が増大するのは、Tiが炭素よりも酸素とより結合しやすくなり母相中の炭素濃度が増加するためである。

しかし、Ex.O が 0.1 mass% になると添加した Ti は全て酸化され Ti 炭化物は形成されなくなり、Ex.O がそれ以上に増加しても母相中の炭素濃度が一定値に飽和するため、逆変態駆動力の Ex.O 依存性は弱くなる。ただし、Ex.O 量が多いと、Ti 酸化物の代わりに Cr 酸化物が形成されるようになるため、母相中のフェライト生成元素である Cr 濃度が低下して僅かではあるが逆変態駆動力は漸増傾向を示す。

一方、Alinger らの中性子小角散乱実験の結果から⁽²²⁾、Y-Ti 複合酸化物の核生成は 973 K 程度の低い温度で生じていると予想されるのに対して、 $\alpha \rightarrow \gamma$ 逆変態は 1123 K 程度で起こることから、この逆変態による α/γ 異相界面移動は、Y-Ti 複合酸化物によるピンニング力の影響を受ける。これはいわゆる Zener ピンニング力として知られているもので、Zener の方法⁽³⁸⁾に従って解析した。解析に必要な α 相中の Y-Ti 複合酸化物粒子径は 2 nm とし、またその体積分率は組成とそれらの密度から求めた。 γ 相/ α 相の界面エネルギーは上述の通り 0.56 J/m² としてピンニング力を計算した結果が図 8 に点線で示されている。Y-Ti 複合酸化物生成に供給可能な Ex.O 量の増大に伴い、生成した複合酸化物の体積分率が増加するため、 γ 粒の成長に対するピンニング力は大きくなる。その結果、網掛で示した Ex.O 範囲でピンニング力の変態の駆動力を上回り、図 5 に示した Ex.O 範囲で残留 α 相が生成する傾向を再現することができる。これら一連の解析から、残留 α 相は γ 相になるべき所を酸化物粒子によるピンニング力により非平衡状態として存在していると言うことができる。

4. 連続冷却変態線図

9Cr-ODS フェライト/マルテンサイト鋼の熱処理による組織制御を図るためには連続冷却変態線図(CCT 線図)の作成が基本となる。そこで冷却速度をパラメータに作成した CCT 線図を図 9 に示す⁽³⁹⁾。9Cr-ODS フェライト/マルテンサイト鋼の $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態のノーズは MA で作製した Y₂O₃ を含まない EM10⁽⁴⁰⁾ (白抜菱形シンボル) に比べてはるかに高冷却速度側に張り出している特徴がある。ここでも残留 α 相

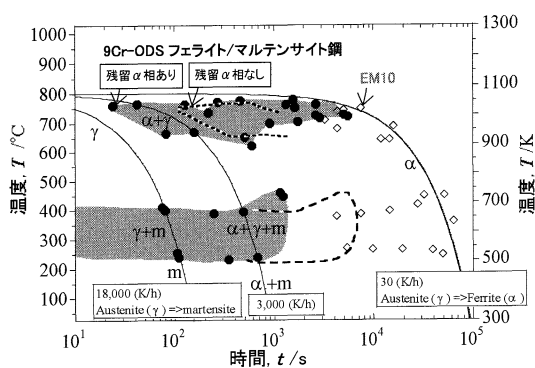


図 9 9Cr-ODS フェライト/マルテンサイト鋼の連続冷却変態線図(CCT 線図)⁽³⁹⁾。

の影響が現れ、黒丸で示した残留 α 相を含む場合には、破線で示した残留 α 相を含まない場合に比べ $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態のノーズが更に張り出し、マルテンサイト変態($\gamma \rightarrow m$)の臨界冷却速度が著しく大きいことが分かる。この理由は旧オーステナイト(γ)粒径にある。一般にマルテンサイト形成の臨界冷却速度は旧 γ 粒径に逆比例して増大することが知られており、旧 γ 粒径が小さい場合には、冷却過程で微細 γ 粒界からの $\gamma \rightarrow \alpha$ 粒成長が生じ易いため、このような拡散変態を制限してマルテンサイト変態のみを起こさせようとすると大きな冷却速度が必要となる。残留 α 相を含む 9Cr-ODS フェライト/マルテンサイト鋼では、残留 α 相が母相の γ 粒成長を抑制するため、旧 γ 粒径が 5 μ m と小さいことがマルテンサイト形成の臨界冷却速度を大きくしている原因である。これに対して、残留 α 相が無い場合の旧 γ 粒径は 10 μ m、EM10 では 35 μ m であり、旧 γ 粒径が大きくなるに従い、マルテンサイト変態の臨界冷却速度は減少する。図 9 に示した CCT 線図から、被覆管製造ラインで一般に用いられる冷却速度である約 3000 K/h では、9Cr-ODS フェライト/マルテンサイト鋼の組織は残留 α 相と変態 α 相、およびマルテンサイト相の 3 相組織になることに注意しておく必要がある。

5. 粒界すべり抑制による高温強度改善

9Cr-ODS フェライト/マルテンサイト鋼の結晶粒は微細であるため、高温変形は主として粒界すべりに起因していると考えられる。そこで、Ex.O 量が 0.06 mass% で残留 α 相を有する試料と Ex.O 量が 0.14 mass% で残留 α 相が存在しない 2 種類の試料を製作し、これらについて最終焼きならし (1323 K $\times$ 1 h, AC)・焼き戻し (1053 K $\times$ 1 h, AC) 熱処理を施した。AC の冷却速度を 3000 K/h とすると、4 節で述べたように、残留 α 相を有する試料では変態 α 相が形成され、焼き戻しマルテンサイト相は限られた量になる。一方、残留 α 相を含まない試料の最終組織は焼き戻しマルテンサイト単相になる。中島らのグループが行ったこれら試料の FESEM-EBSP 法による結晶方位解析結果を図 10⁽⁴¹⁾ に示

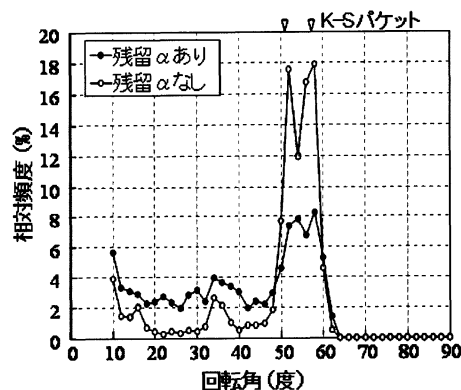


図 10 焼きならし・焼き戻し熱処理した 9Cr-ODS フェライト/マルテンサイト鋼の FESEM-EBSP 法による結晶方位解析結果⁽⁴¹⁾。

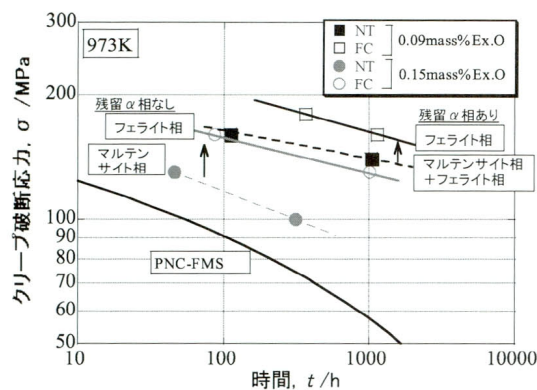


図11 残留 α 相の有無による、焼きならし・焼き戻し熱処理(冷却速度 7000 K/h)と炉冷熱処理(冷却速度 30 K/h)を施した場合の 973 K クリープ破断強度の比較⁽³⁹⁾。NT: Normalizing and Tempering, FC: Furnace Cooling。

す。〈133〉を共通回転軸とする 50.5° と 57.2° のパケット境界に着目すると、残留 α 相を含まない試料では明瞭で大きなピークが観察されるが、残留 α 相の存在によってこれらのピークは低下していることが分かる。これは、3000 K/h の冷却速度では残留 α 相を含む試料には変態 α 相が形成され、マルテンサイト変態により導入されるパケット境界が減少しているためである。一般にパケット境界は方位関係がランダムであり、すべり易い粒界であることが知られていることから、残留 α 相を含む試料の高温強度が優れている原因として、超微細な Y-Ti 複合酸化物を有し高硬度の残留 α 相そのものの存在するという理由の他に、すべり易いパケット境界の形成が抑制されていることもその一因と考えられる。

このことを確認するため、Ex.O=0.15 mass%で残留 α 相を含まない試料について、7000 K/h の冷却速度でマルテンサイト変態により形成されたパケット境界を有する試料(NT 材)のクリープ破断強度と、冷却速度を 30 K/h に低減して $\gamma \rightarrow \alpha$ 拡散変態させた試料(FC 材)のクリープ破断強度を測定した結果を図11⁽³⁹⁾に示す。明らかに FC 熱処理を施して冷却速度を低減することにより、クリープ破断強度のステップ状の上昇が認められる。このクリープ破断強度の増加は $\gamma \rightarrow \alpha$ 拡散変態によりパケット粒界を消失させ、粒界すべりを抑制したことに原因している。図11には Ex.O=0.09 mass%で残留 α 相が存在する場合のクリープ破断強度も示した。冷却速度が 7000 K/h の NT 材に対して、FC 熱処理で冷却速度を 30 K/h に低下させたことによるクリープ破断強度の増加は、長時間の冷却期間中に $\gamma \rightarrow \alpha$ 型拡散変態が進行してパケット境界が完全に消出して、粒界すべりがさらに抑制されたためである。

このように 9Cr-ODS フェライト/マルテンサイト鋼の高温強度を向上させるため、Ex.O 量の最適化を通して残留 α 相の生成を制御することにより、その中での Y-Ti 複合酸化物粒子のナノスケール超微細分散化、および粒界すべりを誘起するパケット境界の形成を抑制するメゾスケール組織制御

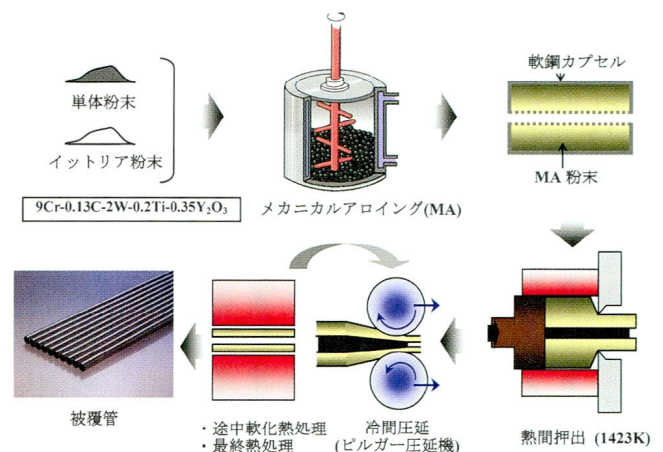


図12 高速炉用 9Cr-ODS フェライト/マルテンサイト銅燃料被覆管の製造プロセス。

が有効であることを実証した。本技術を適用することにより、9Cr-ODS フェライト/マルテンサイト鋼の高温クリープ強度を飛躍的に向上させ、本来の酸化物微細分散強化に近づけることができる。

6. 高速炉燃料被覆管への適用

(1) 被覆管製造プロセス

ナノメゾ組織を有する 9Cr-ODS フェライト/マルテンサイト鋼は、973 K の高温で 20 万 MWd/t 程度の高燃焼度まで使用可能な高速炉燃料被覆管を実現するために不可欠な材料である。寸法が外径 8.5 mm、肉厚 0.5 mm で 2 m 長さの高速炉燃料被覆管を製造するために開発した一連の製造プロセスを図12に示す。10 kg バッチのアトライターボールミルを用いて単体粉末とイトリタ粉末を 48 時間 MA 処理する。それらを軟鋼カプセルに封入し 673 K $\times$ 0.1 Pa で脱気した後、1423 K での熱間押出しにより固化成形する。このようにして製造した素管から、通常のステンレス鋼管と同様に、2 ロール型のビルガー圧延機を用いて室温での冷間圧延と熱処理を繰り返して、薄肉細径の被覆管に製管する。

元々 Y-Ti 複合酸化物で強化した 9Cr-ODS フェライト/マルテンサイト鋼は難加工性であるため、繰り返し冷間圧延は困難である。そのため、図 9 に示した CCT 線図でオーステナイト域からの冷却速度をマルテンサイト変態が起こらない 100 K/h 程度に制限すれば、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態による軟化 α 組織が得られることに着目して、冷間圧延の途中でこのような FC 軟化処理を施すことにより、ビルガー圧延による被覆管への製管を可能とした。また、冷間圧延で加工した被覆管の組織は α 組織が圧延方向に伸長した結晶粒形態となり、被覆管として重要な周方向の強度と延性が極端に低下する。この課題は最終被覆管形状に圧延加工した後、 $\alpha \rightarrow \gamma$ 逆変態を利用した結晶粒の等軸化を図ることにより克服し、強度異方性の無い被覆管製造を達成している。現在は熱間押出しによ

り、外径 32 mm、内径 21 mm、長さ 4 m の大型中空素管を製造し、そこから 1 回の圧延率が 50% の冷間圧延を 4 回繰り返して 70 本程度の被覆管製品を製造する実用化技術が開発されている。この技術は、軽水炉用ジルカロイ被覆管の製造プロセスと比較しても遜色ないレベルである。

(2) 第 4 世代革新的核分裂炉 (Gen-IV) 用被覆管への適用性評価

著者らが開発した 9Cr-ODS フェライト/マルテンサイト鋼は、核燃料サイクル開発機構が開発を進めている Na 冷却高速炉の燃料被覆管として使用されるだけでなく、現行の最新鋭軽水炉 (Advanced BWR) に続く第 4 世代の革新的核分裂炉 (Generation IV) の有力な燃料被覆管候補材料にもなっている⁽⁹⁾。Gen-IV は国際的な枠組みの基に国際共同研究開発として進められているもので、これには Na 冷却炉、Pb-Bi 冷却炉、超臨界圧水冷却炉が含まれており、これら特徴ある冷却材と 9Cr-ODS フェライト/マルテンサイト鋼との両立性試験が行われている。9Cr-ODS フェライト/マルテンサイト鋼は Na や Pb-Bi といった重金属に対して優れた耐腐食が確認されているが⁽⁴²⁾⁽⁴³⁾、超臨界圧水による耐腐食は Ni を含むオーステナイト鋼と比べて劣るため、木村らのグループにより ODS フェライト鋼の高 Cr 化や Al, Si の添加等による耐食性改善が鋭意進められている⁽⁴⁴⁾⁽⁴⁵⁾。

9Cr-ODS フェライト/マルテンサイト鋼を燃料被覆管として用いる場合には、複合酸化物粒子の照射下での安定性を含む、中性子照射損傷評価が重要となる。CEA の Dubuisson らは Phenix で 80 dpa まで照射した DY 合金 (Fe-13Cr-1.5Mo-TiO₂-Y₂O₃) では、一部の酸化物粒子が母相に溶解したことを報告している⁽⁴⁶⁾。さらにイオンと電子線を併用した照射損傷研究を行い、その機構として原子のはじき出しによるカスケード溶解ではなく、照射欠陥の導入によって促進された拡散溶解であるとしている⁽⁴⁷⁾。著者らは高速実験炉「常陽」で 15 dpa 照射した 9Cr-ODS フェライト/マルテンサイト鋼の組織と強度特性を詳細に調べ、Y-Ti 複合酸化物粒子は安定に存在し照射前後で引張強度と延性に変化が無いこと⁽⁴⁸⁾⁽⁴⁹⁾、また 150 dpa までの Ni イオン照射試験を通して、Y-Ti 複合酸化物は重照射下においても極めて安定であることを確認している⁽⁵⁰⁾。木村らは、9Cr-ODS フェライト/マルテンサイト鋼を含む ODS フェライト鋼において、照射後に伸びの低下を伴わない照射硬化現象、すなわち「照射強化」挙動を見出し、従来の金属材料にはない革新的材料として注目している⁽¹⁰⁾。著者らはこのような 9Cr-ODS フェライト/マルテンサイト鋼被覆管と端栓との接合技術を開発し⁽⁵¹⁾、ロシアの高速実験炉 BOR-60 で燃料ピンとしての性能確認試験を実施している⁽⁵²⁾。

7. お わ り に

MA を利用した ODS 合金の開発が Benjamin⁽⁵³⁾ により Ni 基ベースで始められて以来、酸化物粒子分散は MA 中の機

械的粉碎によると考えられてきた。しかし最近になって、酸化物粒子の MA 処理中での母相への固溶とその後の焼鈍過程での析出により、酸化物粒子の超微細分散が進行することが明らかにされてきた。合金の固溶・析出は金属学において古くから研究されてきた分野であり、酸化物粒子のナノスケールでの超微細分散を固溶・析出技術を活用してコントロールできるようになったことは画期的である。また母相がフェライト/マルテンサイト鋼の場合は、鉄鋼材料ですでに成熟した技術になっている加工・熱処理技術を積極的に活用することができ、結晶粒のメゾスケールでの形態制御による粒界すべりの抑制も可能になった。本稿で紹介した残留 α 相の生成による高温強度の向上は、高温強度のバラツキの原因を突き止めていく過程で、不純物として混入した酸素に起因していることを偶然発見したことに端を発しており、最初から意図して過剰酸素量をコントロールしようとしたものではない。いずれにしても、9Cr-ODS フェライト/マルテンサイト鋼は組織制御技術を積極的に活用したナノマテリアルであり、フェライト系鋼としては世界最高の内圧クリープ破断強度と優れた加工性を実現することができた。これまでに同鋼に対する実用規模の製造技術が開発され、Na 冷却高速増殖原型炉「もんじゅ」の燃料被覆管として、次期高燃焼度炉心の実現に資する計画である。

最後に、本稿に記した開発は株式会社コベルコ科研 藤原 優行 主席研究員、株式会社住友金属テクノロジー 小林 十思 美次 長を始めとする関係者のご協力の基になされことを記して、ここに謝意を表する。

文 献

- (1) S. Ukai and M. Fujiwara: J. Nucl. Mater., **307-311**(2002), 749-757.
- (2) S. Ukai, T. Nishida, T. Okuda and T. Yoshitake: J. Nucl. Scie. and Technol., Vol. **35**, No. 4(1998), 294-300.
- (3) S. Ukai, T. Nishida, T. Okuda and T. Yoshitake: J. Nucl. Mater., **258-263**(1998), 1745-1749.
- (4) S. Ukai, S. Mizuta, M. Fujiwara, T. Okuda and T. Kobayashi: J. Nucl. Scien. and Technol., Vol. **39**, No. 7(2002), 778-788.
- (5) S. Ukai, K. Hatakeyama, S. Mizuta, M. Fujiwara and T. Okuda: J. Nucl. Mater., **307-311**(2002), 758-762.
- (6) S. Ukai, T. Kaito, S. Otsuka, T. Narita, M. Fujiwara and T. Kobayashi: ISIJ International Vol. **43-12**(2003), 2038-2045.
- (7) S. Ukai, T. Narita, A. Alamo and P. Pamentier: J. Nucl. Mater., **329-333**(2004), 356-361.
- (8) A Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy Systems, Report No. GIF002-00, December 1, (2002) (<http://nuclear.gov>).
- (9) T. R. Allen: Workshop on Higher Temperature Materials for Advanced Nuclear Energy Systems, DOE Office of Nuclear Energy, Science and Technology, La Jolla, CA, March 18, (2002).
- (10) A. Kimura, T. Sawai, K. Shiba, A. Hishinuma, S. Jitsukawa, S. Ukai and A. Kohyama: Nucl. Fusion, **43**(2003), 1246-1249.
- (11) International Symposium on Application of Nano-particle Dispersion Strengthened Steels to Advanced Nuclear Power Plant, December 6-7, 2003, Kyoto, Japan.
- (12) 11th International Conference on Fusion Reactor Materials, Dec.7-12, 2003, Kyoto, Japan.

- (13) 鶴飼重治：原子力用鉄鋼の高温化新展開，超鉄鋼ワークショップ，つくば，2005年7月21日。
- (14) 奥田隆成：鉄と鋼，Vol. 83, No. 12(1997)，25-30。
- (15) T. Okuda and M. Fujiwara: J. Materials Science Letters, **14**(1995)，1600-1603。
- (16) 渡辺龍三：日本金属学会会報，Vol. 27, No. 10(1988)，799-801。
- (17) 奥田隆成，鶴飼重治，宮原一哉：まてりあ，**39**-12(1999)，954。
- (18) D. J. Larson, P. J. Maziasz, I-S. Kim and K. Miyahara: Scripta Mater., **44**(2001)，359-364。
- (19) M. K. Miller, E. A. Kenik, K. F. Russell, L. Heatherly, D. T. Hoelzer and P. J. Maziasz: J. Nucl. Mater., **A353**(2003)，140-145。
- (20) Y. Kimura, S. Takaki, S. Suejima, R. Uemori and H. Tamehiro: ISIJ International, **39**-2(1999)，176-182。
- (21) M. H. Mathon, Y. de Carlan, S. Ukai, C. Cayron, C. H. de Novion and A. Alamo: *Inter. Conf. on Fusion Reactor Materials*, Kyoto Japan, Dec. 2003。
- (22) M. J. Alinger, G. R. Oddett and D. T. Hoelzer: J. Nucl. Mater., **329-333**(2004)，382-386。
- (23) M. J. Alinger: private communication。
- (24) 山下真一郎，山県一郎，赤坂尚昭，鶴飼重治：まてりあ，**42**-12(2003)，878。
- (25) 加藤誠軌，久保輝一郎：工業化学雑誌，**70**巻6号(1967)，840-843。
- (26) S. Yamashita, S. Ohtsuka, N. Akasaka, S. Ukai and S. Ohnuki: Philosophical Magazine Letters. Vol. **84**(2004)，525-529。
- (27) S. Ohtsuka, S. Ukai, M. Fujiwara, T. Kaito and T. Narita: J. Nucl. Mater., **329-333**(2004)，372-376。
- (28) H. Yokokawa: private communication。
- (29) M. Klimiankou, R. Lindau and A. Moslang: J. Crystal Growth, **249**(2003)，381-387。
- (30) M. Klimiankou, R. Lindau and A. Moslang: J. Nucl. Mater. **329-333**(2004)，347-351。
- (31) D. A. Porter and K. E. Easterling: *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Second Edition, published by Chapman & Hall, 1992。
- (32) 岡 桂一郎，村田真規，須田孝徳，渡辺精一，大貫惣明，山下真一郎，赤坂尚昭，鶴飼重治，谷川博康：日本金属学会春期大会，2005年3月29日～31日，723。
- (33) H. Kayano, H. Kurishita, A. Kimura, M. Narui, M. Yamazaki and Y. Suzuki: J. Nucl. Mater., **179-181**(1991)，425。
- (34) S. Ohtsuka, S. Ukai, M. Fujiwara, T. Kaito and T. Narita: Materials Transaction, Vol. **46**, No. 3(2005)，487-492。
- (35) T. Tsuchiyama: private communication。
- (36) B. Sundaman: *Thermo-calc User's guide*, Division of Computational Thermodynamics, Dept. of Materials Science and Engineering, Royal Institute of Technology, S-10044 Stockholm Sweden, (1993)。
- (37) J. W. Martion and R. D. Doherty: *Stability of microstructure in metallic systems*, Cambridge University Press, Cambridge, (1976)，173。
- (38) C. Zener: quoted by C. S. Smith, Trans. Metall. Soc. AIME, Vol. **75**(1948)，15。
- (39) S. Ohtsuka, S. Ukai, M. Fujiwara, T. Kaito and T. Narita: to be published in J. Nucl. Mater.
- (40) V. Lambard: Development of ODS ferritic-martensitic steels for application to high temperature and irradiation environment, Rapport CEA-R-5918, France, 2000。
- (41) 小弥徹平：九州大学総合理工学府修士学位論文，2003年2月。
- (42) E. Yoshida and S. Kato: J. Nucl. Mater., **329-333**(2004)，1393-1397。
- (43) T. Furukawa, K. Aoto, G. Muller, G. Schumacher, A. Weisenburger and A. Heinzel: *3rd International Workshop on Materials for Hybrid Reactors and Related Technologies*, Oct. 13-15, 2003, Rome Italy。
- (44) A. Kimura, S. Ukai and M. Fujiwara: *International Congress on Advances in Nuclear Power Plants (ICAPP'04)*, June 13-17, 2004, Pittsburgh, PA, USA. ISBN: 0-89448-680-2, CD-ROM file, (2004)，2070。
- (45) H. S. Cho, A. Kimura, S. Ukai and M. Fujiwara: J. Nucl. Mater., **329-333**(2004)，387-391。
- (46) P. Dubuisson, R. Schill, M. P. Hugon, I. Grislin and J. L. Seran: *18th International Symposium on Effects of Radiation in Materials*, ASTM STP 1325 (1999)，882-898。
- (47) I. Monnet, P. Dubuisson, Y. Serruys, M. O. Ruault, O. Kaitasov and B. Jouffrey: J. Nucl. Mater., **335**(2004)，311-321。
- (48) Y. Yoshitake, Y. Abe, N. Akasaka, S. Otsuka, S. Ukai and A. Kimura: J. Nucl. Mater., **329-333**(2004)，342-346。
- (49) N. Akasaka, S. Yamashita, T. Yoshitake, S. Ukai and A. Kimura: J. Nucl. Mater., **329-333**(2004)，1053-1056。
- (50) T. R. Allen, J. Gan, J. I. Cole, S. Ukai, S. Shutthanandan and S. Thevuthasan: J. Nuclear Science and Engineering, in press。
- (51) S. Seki, K. Hirako, S. Kono, Y. Kihara, T. Kaito and S. Ukai: J. Nucl. Mater., **329-333**(2004)，1534-1538。
- (52) S. Ukai T. Kaito, M. Seki, A. A. Mayorshin and O. V. Shishalov: J. Nucl. Sci. Technol., Vol. **42**, No. 1(2005)，109-122。
- (53) J. B. Benjamin: Met. Trans., **1**(1970)，2943。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

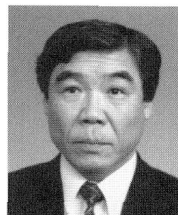
鶴飼重治

1979年3月 東北大学大学院工学研究科金属材料工学専攻修士課程修了
1979年4月 動力炉・核燃料開発事業団大洗工学センター研究員
1998年10月 核燃料サイクル開発機構に改組，大洗工学センター，システム技術開発部，核燃料工学グループ，グループリーダー
2005年10月 日本原子力研究開発機構に改組
工学博士

専門分野：原子炉材料工学

高速炉燃料材料の研究開発に従事。ODS フェライト鋼の開発，ステンレス鋼の照射効果研究，燃料の照射挙動評価を中心に取り組んでいる。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



鶴飼重治



大塚智史