

平成 29 年 5 月 18 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26820325

研究課題名(和文) 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

研究課題名(英文) Construction of the precipitation and growth model of nano-sized oxide particles in oxide dispersion strengthened steel

研究代表者

大野 直子 (00NO, Naoko)

北海道大学・工学研究院・助教

研究者番号：40512489

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000円

研究成果の概要(和文)：高温強度特性に優れた酸化物粒子分散強化(ODS)鋼の製造プロセスを確立のために、焼結の昇温段階における酸化物粒子の析出過程を、系統的粉末熱処理・多方面からの微細組織解析によって明らかにし、自由エネルギーモデルを用いて系統的に説明した。Ti, Al, Zr添加・無添加のODS鋼を比較し、Y2O3の析出開始温度である700℃における析出臨界半径及び活性化エネルギーを計算した結果は、Y2Zr2O7< Y2O3< Y2Ti2O7< YAlO3の順に小さくなり、本研究の実験結果と一致した。

研究成果の概要(英文)：The process of precipitating oxide particles in oxide dispersion strengthened (ODS) steels during the temperature rising stage of sintering is studied, by analyzing the microstructure of the systematically heat treated mechanically alloyed (MA) powders, and classified by free energy of precipitation. Comparing the Ti, Al and Zr added / solute elements-free ODS steel, the calculation result of the precipitation critical radius and the activation energy of the precipitation at 700°C, which is the precipitation starting temperature of Y2O3, is small in the order of Y2Zr2O7 < Y2O3 < Y2Ti2O7 < YAlO3. This order agreed with the experimental result of this research.

研究分野：金属材料

キーワード：酸化物粒子 分散強化 析出 自由エネルギー

### 1. 研究開始当初の背景

酸化物分散強化(ODS)鋼は高温で優れた強度特性を持ったため、原子炉燃料被覆管や核融合炉構造材等の適用が期待されている<sup>①</sup>。現在の ODS 鋼開発は、添加元素の種類が変わる毎に、プロセス確立のための膨大な試作を必要としている。

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る。ナノ酸化物粒子は、 $Y_2O_3$ 等の酸化物が MA 処理によって強制的に金属-酸素の結合を切られた状態で合金中に分解し、その後の焼結において元の  $Y_2O_3$  や添加元素との複合酸化物( $Y_2Ti_2O_7$  など)の形で再析出することでマトリクス中に分散されると言われている<sup>②</sup>。このため昇温段階における酸化物粒子の析出過程を理解することが、ODS 鋼の作製プロセスの確立に必要である。近年の本研究代表者の高分解能電子顕微鏡(HRTEM)を用いた酸化物粒子微細構造の研究から、これらの酸化物粒子が一般的な焼結温度(1100°C程度)よりも遥かに低い温度から析出し始めること、更には整合性の良い結晶構造を有する酸化物粒子ほど微細に分散することが分かっている<sup>③</sup>。しかし、粒子サイズ・数密度を制御する製造プロセスを確立するためには、酸化物粒子の核生成から成長に至るまでの系統的なモデルを構築する必要がある。

### 2. 研究の目的

本研究は Fe 基 ODS 合金を対象とし、酸化物粒子の析出・成長に関して、酸化物の種類による酸化物粒子・マトリクス界面の整合性の違い、及び熱処理に伴う再結晶などの粒界移動・結晶方位変化が自由エネルギーに及ぼす影響に着目し、微細組織・構造解析を駆使することで粒子・母相の界面エネルギーを出発点とした析出理論を構築すること、析出の自由エネルギー( $\Delta G$ )を数値化することを目的とした。

### 3. 研究の方法

(1) 母相の転位回復及び再結晶と酸化物粒子の関係について詳細に調査するため、熱処理で  $\alpha$ - $\gamma$  変態しないフェライト系合金組成 Fe-15Cr-2W を基本の母相とし、(0, 0.2Ti)-0.35 $Y_2O_3$ (単位は全て wt. %)を添加した粉末を準備した。混合した原料粉末に 300rpm, 48h, Ar 雰囲気中の MA を施し、MA 処理後の粉末について真空炉中で 600°C-1150°C(50°C刻み), 4h の熱処理を施したものを分析用試料とした。これら試料について、SPring-8 BL19B2 の X 線を用いた X 線回折(XRD)および小角散乱(SAXS)から、酸化物粒子の結晶構造・サイズ分布を調査した。MA 後低温熱処理によるクラスターの変化を東北大金研大洗研究施設の 3 次元アトムプローブ(3DAP)、北大の TEM によって分析し、析出の過程を推測した。

(2) 形成される酸化物の種類による析出挙動の違いを理解するため、(1)と同じ母相に 1.5Ti, 3Al, 3.82Zr を添加し、それぞれの試料に 3.5 $Y_2O_3$ (単位は全て wt. %)を添加した粉末を準備した。 $Y_2O_3$ の添加量を(1)の 10 倍に設定したのは、SPring-8 の XRD において析出を明瞭に観察するためである。混合した原料粉末に 300rpm, 48h, Ar 雰囲気中の MA を施し、MA 処理後の粉末について真空炉中で 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1150°C, 各 4h の熱処理を施した。分析は(1)と同様の手法で行い、添加元素による析出過程の違いを推測した。

(3) (2)で分析した Ti, Al, Zr 添加した合金系について、それぞれの析出開始温度以下におけるクラスターの温度上昇に伴う変化を調査するため、(1)と同じ母相に 0.2Ti, 0.5Al, 0.4Zr を添加し、それぞれの試料に 0.35 $Y_2O_3$ (単位は全て wt. %)を添加した粉末を準備した。混合した原料粉末に 300rpm, 48h, Ar 雰囲気中の MA を施し、MA 処理後の粉末について真空炉中で 500°C, 600°C, 700°C, 900°C, 各 4h の熱処理を施した。これら試料について、SPring-8 BL14B2 の X 線を用いた X 線吸収端局所構造分析(XAFS)によって、Y-K 吸収端(17.308keV)の変化を調査した。Zr 添加試料については、Zr-K 吸収端(18.00keV)の分析も行った。

### 4. 研究成果

(1) 図1は Fe-15Cr-2W-0.2Ti-0.35 $Y_2O_3$  の MA, 熱処理後の SAXS プロファイルである。同じ試料の XRD から、700°C以上の熱処理で酸化物粒子が形成することが分かったが、SAXS からは、全ての熱処理後試料において数 nm の粒子が存在することが明らかになった。3DAP・TEM から、XRD で酸化物が検出されなかった 700°C以下の温度においては、MA 処理で導入された高密度の欠陥への Y, Cr-O, Ti 偏析が明らかとなった。しかし 0 はこれら金

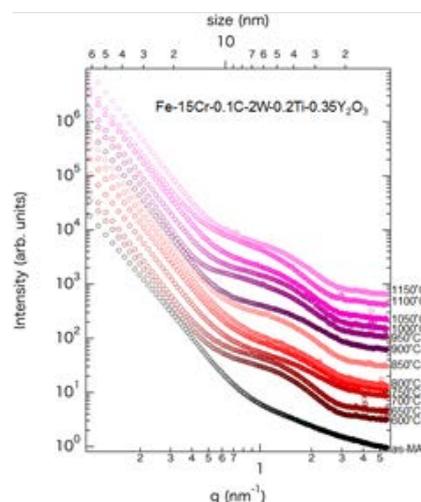


図1 MA, 熱処理粉末の SAXS プロファイル  
属元素のように欠陥へ凝集してはならず、欠

陥を中心としてより広範囲に緩やかな勾配をもって分布していた。以上から、ODS 鋼の酸化物粒子析出は、酸化物粒子を形成する金属元素 (Y, Ti) が元々偏在するところに酸化反応が加わることで起きると考えることができる。本研究から、MA によって導入された転位は酸化物粒子の元となる Y, Ti クラスタ一固定に寄与するが、昇温に伴う一次再結晶は酸化物粒子の析出に影響しないことが推測された。

(2) XRD から、 $Y_2O_3$  のみ添加・Ti+ $Y_2O_3$  添加試料では、析出開始温度が(1)の  $0.35Y_2O_3$  の場合よりも約  $100^\circ C$  ほど低いことが明らかとなった。(2) で作製した試料は  $Y_2O_3$  添加量が(1)の試料の 10 倍で、合金中の酸素ポテンシャルが増加したことによると考えられる。添加

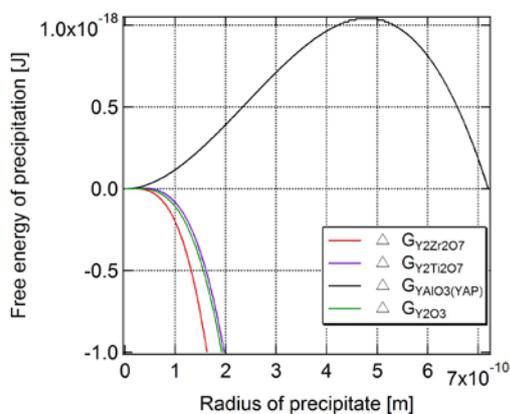


図2 想定される酸化物の  $700^\circ C$  における析出自由エネルギー変化と臨界半径の関係

元素の種類によって析出開始温度は異なり、Zr を添加した試料について他の試料よりも遥かに低い温度 ( $500^\circ C$ ) から  $Y_2Zr_2O_7$  の析出が見られる一方で、Al を添加した試料については  $900^\circ C$  以上から初めて酸化物の析出が見られた。それぞれの酸化物の析出開始温度を整理すると、 $Y_2Zr_2O_7 < Y_2O_3 < Y_2Ti_2O_7 < YAlO_3$  となる。しかし、SAXS からは(1)の実験と同様に、添加元素に関わらず全ての熱処理試料において、数 nm～十数 nm の粒子が確認された。低温熱処理試料の 3DAP または TEM 分析から、Zr, Ti 添加試料中の Zr, Ti が粒子状に凝集していたのに対し、Al の偏析は見られないことが分かった。

添加元素によって異なった析出開始温度を説明するために、酸化物粒子の析出を自由エネルギーの観点から以下の通り考察した。酸化物粒子形成自由エネルギー ( $\Delta G_p$ ) は、酸化物生成エネルギー ( $\Delta G_f$ )、粒子/マトリクスの弾性歪エネルギー ( $\Delta G_{el}$ )、及び粒子/マトリクス界面エネルギー ( $\Delta G_{in}$ ) の和で表わされる。 $700^\circ C$  における  $Y_2O_3$ ,  $Y_2Ti_2O_7$ ,  $Y_2Zr_2O_7$ ,  $YAlO_3$  についてそれぞれの  $\Delta G_p$  を計算し、析出核の半径を横軸にしてプロットした結果を図 2 に示す。析出の臨界半径 ( $r$ ) 及び活性化エネルギー ( $\Delta G_{p,max}$ ) は  $Y_2Zr_2O_7 < Y_2O_3 < Y_2Ti_2O_7 < YAlO_3$  の順に小さくなり、本研究の実験結果か

ら見られた析出開始温度の傾向と合致することが明らかとなった。

析出開始温度の傾向が従来の自由エネルギーモデルで説明できた一方で、高温熱処理側の酸化物粒子成長は、従来の知見と異なる

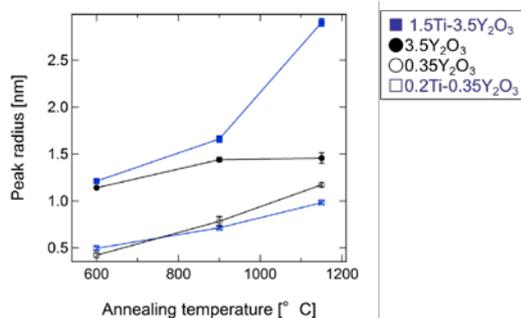


図 3 熱処理温度による酸化物粒子サイズ変化

結果が得られた。合金添加元素無添加及び Ti 添加の  $1150^\circ C$  までの熱処理試料について、SAXS 分析から得られた酸化物粒子サイズを図 3 に示す。一般的な焼結温度である  $1150^\circ C$  において、(1) で分析した  $0.35wt. \% Y_2O_3$  添加試料では、Ti 添加が酸化物粒子を微細化させるのに対し、 $3.5wt. \% Y_2O_3$  添加試料では Ti が酸化物粒子の成長を著しく促進している。従来の研究から、Ti は酸化物粒子を微細化する元素として認識されてきたが<sup>4)</sup>、過剰な Ti 添加は酸化物粒子の成長を促進することが本研究から得られた新たな知見である。分散粒子のオストワルド成長は、一般に以下の式を用いて表される。

$$r^3 - r_0^3 = \left[ \frac{8D_i C_0 \gamma_s (V_m)^2}{9RT} \right] \cdot t$$

上式において  $r$ ,  $r_0$  は成長した酸化物粒子の半径及び酸化物粒子の初期半径、 $D_i$  は酸化物粒子構成元素のうち、成長を律速する元素の格子拡散係数、 $C_0$  は酸化物粒子構成元素のマトリクスへの固溶限、 $\gamma_s$  は酸化物粒子-マトリクス界面の自由エネルギー、 $V_m$  は酸化物粒子の体積分率、 $R$  は気体定数、 $T$  は温度、 $t$  は時間である。これらのうち酸化物粒子の種類によって異なる係数は  $C_0$ ,  $\gamma_s$  である。従来の知見では、Y-Ti 複合酸化物である  $Y_2Ti_2O_7$  において  $\gamma_s$  が  $Y_2O_3$  の  $\gamma_s$  よりも小さくなることから酸化物粒子が微細化すると考えられていたが、Ti の Fe 中の  $C_0$  は  $1150^\circ C$  において  $6.5wt. \%$  であり、Y の  $C_0$  ( $\sim 1wt. \%$ ) よりも遥かに大きい。このため  $1.5wt. \%$  の Ti を添加した合金においては、 $\gamma_s$  よりも  $C_0$  が酸化物粒子の成長に影響したと考えられる。

(3) Ti, Al, Zr 添加 ODS 鋼粉末全てにおいて、Y-K 吸収端の XANES の立ち上がりは MA 後・熱処理後ともに標準試料の  $Y_2O_3$  と同じ位置にあり、MA 処理後熱処理をしていない状態でも、Y は 3 価で存在することを表していた。一方で MA 処理後の Zr-K 吸収端の XANES の形は、Zr 酸化物のものよりもメタルのものに近かった。Zr 添加試料において、Y-Zr 酸化物の結晶構造は Ti, Al 添加試料における Y-Ti, Y-Al 酸化物よりも遥かに低い熱処理温度か

ら検出されるが、Zr は Y 酸化物の中に固溶した状態で存在する可能性が示唆された。

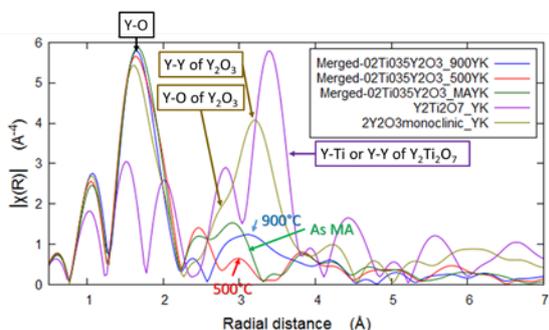


図4 Ti 添加試料の Y-K 吸収端 EXAFS 領域における動径分布関数

Ti 添加試料について、重みをつけた Y-K 吸収端 EXAFS 領域の動径分布関数を図 4 に示す。EXAFS 領域の動径分布関数からは、MA 処理後・熱処理後ともに第一近接位置に酸素が存在することが明らかとなった。XANES の結果と総合すると、MA 処理後も Y はメタルとして合金中に存在するのではなく、O が Y の第一近接原子として Y-O 結合を保ったまま存在していると考えられる。一方で、MA 処理後の第二近接位置の動径分布関数は標準試料のものからかけ離れた形をしており、熱処理温度が高くなるほど単純立方晶の  $Y_2O_3$  に近づくが、ピークの高さ(結晶性)が低いことが読み取れる。これらの傾向は Al, Zr 添加試料においても同様で、両試料とも熱処理前から Y の第一近接位置には O が存在し、それぞれ熱処理温度が高いほど  $Y_4Al_2O_9$  (YAM) および  $Y_4Zr_3O_{12}$  に近づいて行くが、第 2 近接位置以降の原子配列は結晶性が低いことが分かった。これは (1), (2) の実験において XRD の酸化物ピークが非常に弱く、なだらかであった結果とも整合する。

(1)-(3) の成果を総合することで、本研究から以下の析出モデルを構築することに成功した。

- MA 後も  $Y_2O_3$  中の Y は完全なメタルにはならず、MA によって導入された欠陥上に Y-O の形で存在する。
- 酸化物粒子は欠陥に凝集した酸化物粒子構成元素クラスターが、温度上昇とともに徐々に結晶化していくことで析出すると言える。
- 析出の臨界半径 (r) 及び活性化エネルギー ( $\Delta G_{pmax}$ ) を、合金の組成から酸化物を予測し  $\Delta G_f$ ,  $\Delta G_{e1}$ ,  $\Delta G_{in}$  を計算することで数値化した。求められた r と  $\Delta G_{pmax}$  は、実験結果から見られた析出開始温度の傾向と合致した。

#### <引用文献>

- ① S. Ukai, S. Ohtsuka, “Nano-mesoscopic structure control in 9Cr-ODS ferritic steels”, Energy Materials, vol. 2, 2007, 26-35

- ② S. Kim, S. Ohtsuka, T. kaito, S. Yamashita, M. Inoue, T. Asayama, T. Shobu, “Formation of nano-size oxide particles and d-ferrite at elevated temperature in 9Cr-ODS steel”, Journal of Nuclear Materials, vol. 417, 2011, 209-212

- ③ N. Oono, Q. X. Tang, S. Ukai, “Oxide particle refinement in Ni-based ODS alloy”, Materials. Science & Engineering A, vol. 649, 2016, 250-253

- ④ I.-S. Kim, B.-Y. Choi, C.-Y. Kang, T. Okuda, P. J. Maziasz, K. Miyahara, “Effect of Ti and W on the Mechanical Properties and Microstructure of 12% Cr Base Mechanical-alloyed Nano-sized ODS Ferritic Alloys”, ISIJ International, vol. 43, 2003, 1640-1646

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① 大野 直子、鶴飼 重治、中村 颯、林 重成、米田 鈴枝、奥田 隆成、大塚 智史、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、SPRING-8 産業新分野支援課題・一般課題(産業分野)実施報告書、査読無、2014B 巻、2015、2014B1666
- ② 大野 直子、鶴飼 重治、中村 颯、林 重成、大塚 智史、奥田 隆成、酸化物粒子分散強化(ODS)鋼のナノ酸化物粒子におけるナノ酸化物粒子析出・成長モデルの構築、SPRING-8 産業新分野支援課題・一般課題(産業分野)実施報告書、査読無、2015A 巻、2016、2015A1669
- ③ 大野 直子、磯部 重人、宮里 一旗、金野 杏彩、柴田 博紀、鶴飼 重治、林 重成、大塚 智史、奥田 隆成、本間 徹生、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、SPRING-8 産業新分野支援課題・一般課題(産業分野)実施報告書、査読無、2016A 巻、2017、2016A1515

[学会発表] (計 7 件)

- ① 大野 直子、磯部 繁人、宮里 一旗、金野 杏彩、柴田 博紀、鶴飼 重治、林 重成、大塚 智史、奥田 隆成、本間 徹生、ODS フェライト鋼の酸化物粒子析出プロセスの解明、日本金属学会 2016 年秋期(第 159 回)講演大会、2016 年 9 月 22 日、大阪大学豊中キャンパス(大阪府・豊中市)

- ② 大野直子、中村 颯、鶴飼 重治、林 重成、大塚 智史、奥田 隆成、海老澤 直樹、戸村 恵子、永井 康介、ODS 鋼中のナノ酸化物粒子析出モデルの構築、日本金属学会 2016 年春期(第 158 回)講演大会、2016 年 3 月 25 日、東京理科大学葛飾キャンパス(東京都・葛飾区)
- ③ 大野直子、中村 颯、鶴飼 重治、林 重成、大塚 智史、奥田 隆成、ODS 鋼におけるナノ酸化物粒子・クラスターの形成機構、日本金属学会 2015 年秋期(第 157 回)講演大会、2015 年 9 月 17 日、九州大学伊都キャンパス(福岡県・福岡市)
- ④ N. Oono, “Nucleation of oxide particles in ODS ferritic steels”, International Symposium for Advanced Materials Research (ISAMR2015), August 17<sup>th</sup> 2005, Sun Moon Lake (Taiwan)
- ⑤ 大野直子、中村 颯、鶴飼 重治、林 重成、米田 鈴枝、海老澤 直樹、戸村 恵子、永井 康介、奥田 隆成、大塚 智史、ODS フェライト鋼のナノ酸化物粒子析出過程、日本金属学会第 156 回春期講演大会、2015 年 3 月 19 日、東京大学駒場 I キャンパス(東京都・文京区)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

大野 直子 (00N0, Naoko)

北海道大学・大学院工学研究院・材料科学  
部門 助教

研究者番号：40512489