

令和元年6月10日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04529

研究課題名(和文)新規概念に基づき耐水蒸気酸化と高温強度を同時付与した革新的ODS鋼の創製

研究課題名(英文)Creation of innovative ODS steels designed by new concept for steam oxidation resistance and high temperature strength

研究代表者

鶴飼 重治 (Ukai, Shigeharu)

北海道大学・工学研究院・特任教授

研究者番号：00421529

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：Fe-12Cr-6Al粉末とCeO₂粉末のメカニカルアロイング(MA)とその後の加熱処理で、10 nm以下の微細なCe₂O₃粒子(3価のCe)と10 nm～30nmのCeAlO₃粒子が析出する。これらの酸化物粒子は分散強化として機能する。過剰酸素のみの添加でも固溶Alの内部酸化で40nmサイズのAl₂O₃粒子が析出し、酸化物分散強化が期待できる。12Cr-6Alであれば、Alは外部酸化モードで安定なAl₂O₃連続保護スケールを生成し、さらにCeは優れたスケール密着性、剥離防止機能を有することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究はアルミナに対し不活性な酸化物粒子としてCeO₂に着目し、従来のY₂O₃分散に替わる新規ODS鋼を創製するものである。さらに酸化物粒子を投入することなく、MA後のAlの内部酸化でアルミナ粒子の創出を試みたもので、このような酸化物粒子の分解-内部酸化-析出に基づくODS鋼の創製は他に類が無く、この点が本研究の学術的意義である。福島第一原子力発電所の事故を踏まえて開発しているY₂O₃分散強化ODS鋼ではAlとY₂O₃の反応による酸化物粒子の粗大化が問題となっている。この課題を克服するための基礎的知見を得て、軽水炉の事故時安全性向上に寄与することが本研究の社会的意義である。

研究成果の概要(英文)：Fine Ce₂O₃ particle (trivalent Ce) with less than 10 nm size and CeAlO₃ particles with 10 nm to 30 nm size can be precipitated at heating after mechanical alloying of Fe-12Cr-6Al powder and CeO₂ powder. These oxide particles act as the dispersion strengthening for Ce-added ODS steels. Al₂O₃ particles with 40 nm size can be precipitated by an internal oxidation of the soluble Al, even if only excess oxygen is introduced without any other oxide particle. The oxide particle dispersion strengthening by Al₂O₃ particles can be expected without introduction of the other oxide particles. Under steam oxidation condition, 12Cr-6Al provides continuously protective Al₂O₃ scale by external oxidation mode, and Ce element provides superior adhesion and crack resistance for the Al₂O₃ scale.

研究分野：材料工学

キーワード：水蒸気酸化 酸化物分散強化 ODS鋼

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

福島第一原子力発電所の事故解析に基づくと、事故時 1000°C以上において、ジルカロイ被覆管と水蒸気との水素発生や莫大な発熱反応を伴う酸化反応を抑制し、且つ事故時燃料破損までの時間を遅延できれば、大幅に事故時安全性が向上することが示されている。そのため、ジルカロイに代わる事故耐性燃料被覆管として、水蒸気酸化抵抗性の高いアルミナを表面に生成させた Al 添加の酸化分散強化 (Oxide Dispersion Strengthened: ODS) 鋼開発が我国と米国(オークリッジ研究所)で勢力的に進められている。しかし添加した Al は Y_2O_3 と反応して粗大な Y-Al 酸化物粒子を形成し、分散強化作用は大幅に低下する。Zr を同時添加し、Y-Al の代わりに Y-Zr 酸化物を生成させる工夫も試行しているが、その場合には保護被膜がアルミナからアルミナ-ジルコニアに変化するため、耐酸化性が著しく低下し水蒸気酸化が促進する。

このような状況を抜本的に解決し、Zr を添加しなくても本質的に Al と反応しない新たな酸化物系を調査した。その結果、Y と同様の希土類元素である Ce 元素に着目して、その酸化物は 4 価 (CeO_2) では Al_2O_3 と反応しないことを熱力学データベースから見出した。そこで、事故耐性燃料被覆管として、このような Ce 酸化物分散 ODS 鋼の開発を行うこととした。

2. 研究の目的

軽水炉の事故耐性燃料被覆管として、事故時 1000°C以上において、耐水蒸気酸化だけでなく高温強度も同時に向上させた ODS 鋼を開発する。そのため、従来の Y_2O_3 粒子を分散させた ODS 鋼から脱却し、Ce 酸化物を含む全く新しい概念の革新的 ODS 鋼を創製する。

3. 研究の方法

(1) 酸化物粒子の生成・微細化機構の解明: Fe-12Cr-6Al (wt%) ベースに添加した CeO_2 が Mechanical Alloying (MA) 処理で分解した後、加熱時にナノ酸化物粒子として析出する機構を Al との反応性の観点から解明する。また新規プロセスとして、MA 時に酸化物粒子を添加せず、MA で強制的に鋼中に導入した酸素のみで固溶 Al と反応させることで (内部酸化法) Al_2O_3 ナノ粒子を生成させるプロセスについてもその可能性を検討する。

(2) Al_2O_3 保護被膜の生成機構の解明と制御: 耐酸化性の確保には Al_2O_3 保護被膜の生成が不可欠である。酸化物粒子 (CeO_2 、 Al_2O_3) の酸素供給源は MA で強制的に鋼中に導入した酸素であるのに対し、表面に生成する Al_2O_3 保護被膜は雰囲気中の酸素が内部に拡散侵入し Al の外部酸化を誘起したものである。生成する Al_2O_3 被膜が球状ではなく連続保護被膜になることを確認し、その生成条件を明らかにする。

(3) 事故時高温条件での特性評価: 上記に基づき作製した革新的 ODS 鋼について、高温引張試験などによりマクロ挙動としての高温強度特性を把握する。また、アルミナ連続保護被膜の形成により、1000°C ~ 1200°C での水蒸気酸化特性が大幅に向上することを確認する。以上の結果を踏まえて、高温強度と耐水蒸気酸化特性に優れた ODS 鋼の材料設計に反映する。

4. 研究成果

(1) 酸化物粒子の生成・微細化機構の解明

Ce 酸化物分散 ODS 鋼: Fe-12Cr-6Al (wt%) ベースで 0.7 CeO_2 を基本組成として、過剰酸素 (Ex.O 濃度を 0.05wt.% から 1.0wt.% まで変化した 12 種類の試料を作製した (表 1))。佐賀県立九州シンクロトロン光研究センターにある、X 線吸収微細構造解析 (X-ray Absorption Fine Structure, XAFS) を用いて、Alloy 1, 4, 8, 12 の焼結体、及び Alloy 4 の MA 処理時間を変えた MA 粉末の Ce L3 線 X 線吸収ピークを測定した結果を図 1 に示す。文献値から 3 価の Ce の X 線吸収ピークは 5.723 keV であることが分かっており (図 1 中 赤線) これと比較することにより、焼結体のみならず、MA 粉末においても Ce の価数は 3 価であり MA 過程の早い段階で Ce_2O_3 相当の 3 価になっていることが分かった。これらの結果は添加した 4 価の CeO_2 は、MA 処理によって 3 価に還元されることを示しており、Al との反応性の観点から、この点に着目して研究を進める必要がある。

焼結温度である 1,150 °C において平衡状態で形成する酸化物の種類を特定するため、多相平衡熱力学計算ソフト CatCalc を用いて、合金内部の酸素濃度が変化した場合の安定相の解析

表 1 作製試料の化学分析結果 (Ce 酸化物分散 ODS 鋼)

Specimen	Target Ex.O in wt. %	Measured
Alloy 1	0.05	0.05
Alloy 2	0.10	0.08
Alloy 3	0.15	0.14
Alloy 4	0.20	0.18
Alloy 5	0.30	-
Alloy 6	0.40	-
Alloy 7	0.50	-
Alloy 8	0.60	0.48
Alloy 9	0.70	-
Alloy 10	0.80	-
Alloy 11	0.90	-
Alloy 12	1.00	0.83

測定値: Alloy 2 10.63 wt.% Cr, 5.27 wt.% Al

測定値: Alloy 8 11.2 wt.% Cr, 5.46 wt.% Al

を行った結果を図2に示す。合金中の Ex.O 濃度の増加に伴い 3 価の Ce_2O_3 粒子が形成し、更に Ex.O 濃度が増加すると合金内部の Al が内部酸化されることで Al_2O_3 が形成し、 Ce_2O_3 と Al_2O_3 が 1 : 1 で反応して $CeAlO_3$ が形成することが予測される。平衡状態では、Ex.O 濃度が高い Alloy 4 や Alloy 8、Alloy 12 では既に Ce_2O_3 は消費されてしまっていることになるが、実際の合金中には、10 nm 以下でかつ母相との整合性が良い場合に観察されるモワレ縞を有する微細な Ce 酸化物粒子が観察されている。Ex.O 濃度が高くなった場合においても Ce_2O_3 粒子が存在することは、多相平衡熱力学計算の結果と矛盾するように思われるが、これは焼結時間やその後の焼鈍時間が比較的短く、平衡状態に達していないことが原因と推察される。

TEM 測定より、10 nm 以下の Ce 酸化物粒子は Ce_2O_3 であると考えられ、10 nm 以上の比較的粗大な酸化物粒子は $CeAlO_3$ であると考えられる。過剰酸素濃度の増加に伴うこれら酸化物粒子の種類と数密度を整理した結果を図3に示す。この結果から Ex.O 濃度が増加した場合でも、10 nm 以下の微細な Ce_2O_3 粒子の数密度はほとんど減少せず、その上 Ex.O 濃度の増加に伴ない $CeAlO_3$ 粒子や Al_2O_3 粒子が増加することがわかる。添加された酸素は Al の内部酸化に消費されることで Al 酸化物を形成し、初期に形成する Ce_2O_3 とあまり反応せずに増加することで、全体の酸化物粒子数密度の増加が生じたと考えられる。

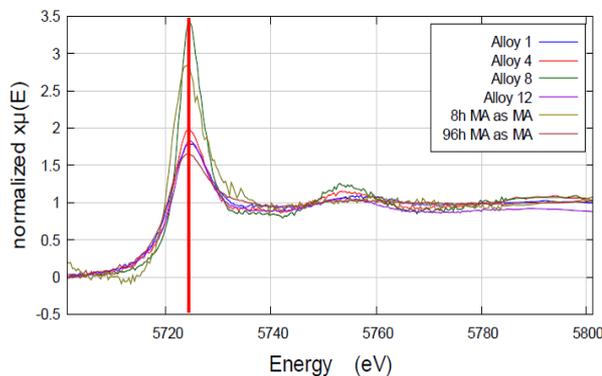


図1 XAFS 測定結果

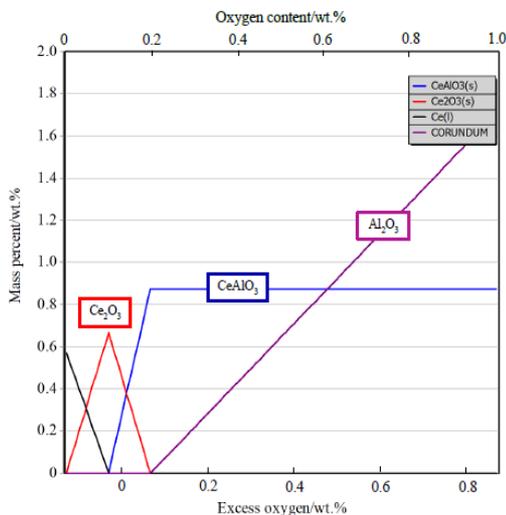


図2 多相平衡熱力学計算結果@1,150

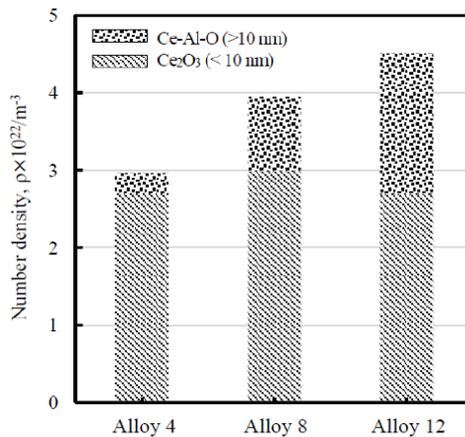


図3 Alloy 4、Alloy 8、Alloy 12 における酸化物粒子の種類と数密度

Al 内部酸化 ODS 鋼: Fe-12Cr-6Al (wt.%) ベース粉末に酸素のみを添加して MA 処理を行った。合金内の目標酸素濃度は、0.2 wt. %、0.4 wt. %、0.6 wt. %、1.0 wt. % として、4 種類の ODS 鋼を作製した。これら S1 から S4 の化学成分を表 2 に示す。これら試料の TEM 解析から、MA 処理によって酸素を強制固溶させることで、合金内部に酸化物粒子を析出させることが可能であることが判明した。溶解法では酸素の固溶限以上に合金内部に酸素を添加することは不可能であるため、これは MA 法により初めて実現できるものである。形成した酸化物粒子は TITAN による EDS 元素マッピングから、 Al_2O_3 であることが判明した。に述べた Ce 酸化物分散 FeCrAl-ODS 鋼で形成した Ce_2O_3 、 $CeAlO_3$ と比較して Al_2O_3 酸化物粒子の平均直径は 40 nm と粗大であり、数密度も低い。このような Al_2O_3 (α) が MA 粉末の熱処理で析出する温度を調べた結果を図4に示す。これは各温度で 1.5 h の熱処理を行い XRD 測定を行った結果であり、これから Al_2O_3 は 600 °C では確実に析出していることが分かる。

表 2 作製試料の化学分析結果 (Al 内部酸化 ODS 鋼)

Specimen	Target oxygen in wt. %	Measured in wt. %
S1	0.2	0.15
S2	0.4	-
S3	0.6	0.49
S4	1.0	0.82

測定値: S3 11.2 wt.% Cr, 5.46 wt.% Al

MA 後の 600°C以上の加熱処理において、固溶Alの内部酸化で生成する Al₂O₃ 粒子のサイズが 40 nm と粗大である理由は、Al₂O₃ とフェライトマトリクスとの整合性が悪いことに原因している。表3は界面ミスフィットと界面エネルギーを比較したもので、Al₂O₃ > CeAlO₃ > Ce₂O₃ の関係にある。酸化物粒子が析出する際の臨界半径と活性化エネルギーは界面エネルギーの増加に伴い増大する(図5)。このことが Al₂O₃ 粒子のサイズが大きく、数密度が低くなる理由である。

(2) Al₂O₃ 連続保護被膜の生成機構の解明と制御

過剰酸素(Ex.O)濃度が 0.07wt.% (Ce-ODS1)と 0.20wt.% (Ce-ODS2)のCe酸化物分散 ODS 鋼について、1200°Cから 1400°Cの範囲で大気中酸化試験と水蒸気中酸化試験を行った。酸化による重量変化は、酸化が定常状態で放物線則に従う時、時間の1/2乗に従って進行する。この時、重量増加Wは(1)式で表される。

$$W = K_p t^{1/2} \quad (1)$$

ここで、tは酸化時間(sec)、K_pは放物線速度定数である。1400°C大気酸化による重量増加量を酸化試験時間(sec)の平方根で整理した結果を図6に示す。ここで SP6は 12Cr-6Al-0.5Y₂O₃、SP10はこれに 0.4Zr 添加材であり、Ce-ODS1 と Ce-ODS2 は 12Cr-6Al-0.7Ce₂O₃ で過剰酸素のみが異なる。Y₂O₃ 添加材(SP6)は剥離による重量減が著しいが、これに Zr 添加で剥離が抑えられる(SP10)。Ce₂O₃ 添加材では、Zr を複合添加しなくても十分に剥離が抑制されており、Ceは剥離抑制、スケールの密着性向上に効果的であることを明らかにした。また、Ce-ODS1 と Ce-ODS2 の比較から、過剰酸素濃度が 0.2wt.% と高い方が若干ではあるが、耐酸化に優れることを示した。

断面のEPMAによる元素分析より(図7)ベース組成が 12Cr-6Al (wt%) であれば、Alの外方拡散フラックスは水蒸気からの酸素の内方拡散フラックスを十分に上回り、Al₂O₃ 連続保護被膜が形成されることを確認し(外部酸化モード)事故時高温条件においても優れた耐水蒸気酸化特性が期待できることを示した。

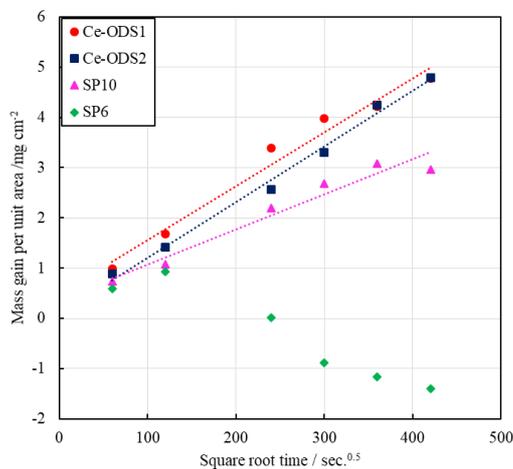


図6 1,400 °Cにおける時間の平方根と重量増加の関係(大気酸化)

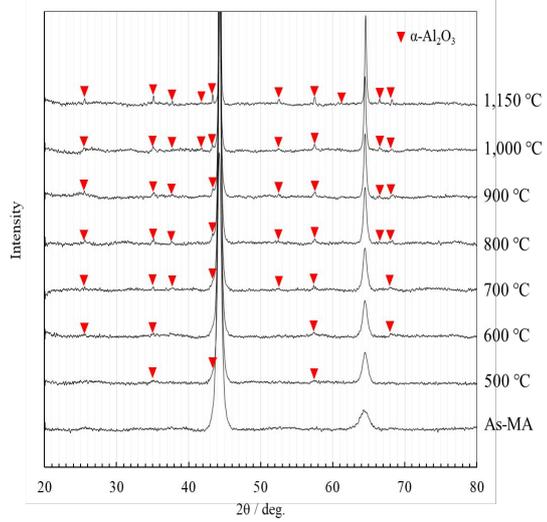


図4 各温度において焼鈍を行った試料のXRD測定結果

表3 酸化物粒子とミスフィット・界面エネルギー

Species	Ce ₂ O ₃	CeAlO ₃	Al ₂ O ₃
Misfit value / %	2.66	7.54	17.4
Interfacial energy / J m ⁻²	0.103	0.231	0.408

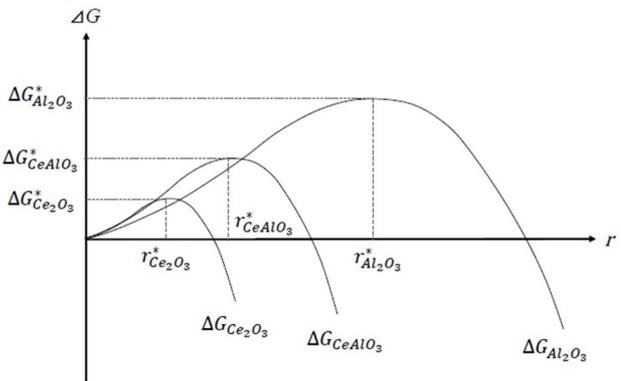


図5 各酸化物粒子の析出の臨界半径と活性化エネルギーに関する模式図

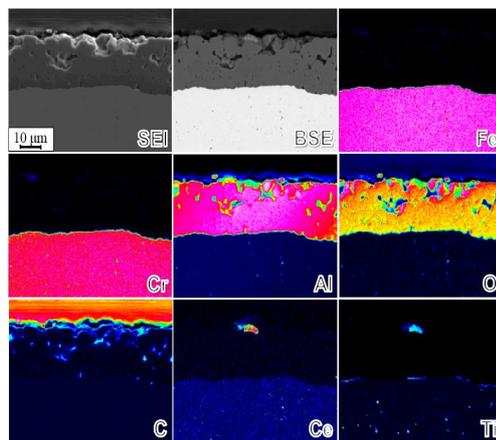


図7 Ce-ODS2 1,400 °C の EPMA 元素マップ

(3) 事故時高温条件での特性評価

表 1 に示した過剰酸素濃度の異なる 12 種類の試料について、室温ビッカース硬さと 700°C での引張強度を過剰酸素濃度に対しプロットした結果を図 8 に示す。これらの強度特性は過剰酸素濃度に対し、線形的に増加する。これは過剰酸素濃度の増加に伴い酸化物粒子の数密度が増加して粒子分散間隔が縮小したことによると考え、TEM 画像より酸化物粒子の分散間隔を解析した

TEM 解析は代表として Alloy 1,4,8,12 の 4 種類について行った。平均粒子中心間距離 l_s と平均粒子半径 r_s 、酸化物粒子の体積分率 f を解析し、酸化物粒子の平均分散間隔 λ は評価した。Scattergood と Bacon の関係を用いて、酸化物分散強化応力 (σ_p) は平均分散間隔 λ に逆比例するとして解析した。分散強化のみによる強化を抽出するために、Alloy 4 と Alloy 1、Alloy 8 と Alloy 1、Alloy 12 と Alloy 1 の差を取って実測値との比較を行った (図 9)。ここで、縦軸には 700 °C における酸化物分散強化応力の評価値の増加量、横軸には応力-歪曲線から評価した実際の 700 °C における 0.2% 耐力の増加量を示している。対角線上に示された赤の点線は、評価値の増加量と実測の 0.2% 耐力の増加量が一致する場合を意味する。また、青で示された領域は、転位の離脱角度が $\phi=46^\circ$ から 70° の範囲を示している。両者の一致は良いことから、過剰酸素の増加に伴うビッカース硬さと 700°C 引張強度の増加 (図 8) は酸化物粒子による分散強化応力の増加に起因していることが明らかになった

次に固溶 Al の内部酸化で Al_2O_3 粒子による分散強化を図った S1 から S4 試料について (表 2) 同様に室温での Vicker's 硬さ測定と 700 °C における引張試験を行った結果を図 10 に示す。図 8 に示した Ce 酸化物分散 ODS 鋼と同様に Ex.O 濃度の増加に伴い増加したが、それらの強度レベルは Ce 酸化物分散 ODS 鋼の場合より明らかに低い。

この理由を明らかにするため、S3 と S4 試料について TEM による酸化物粒子の解析を行った。Al 内部酸化 ODS 鋼の場合においても、Ce 酸化物分散 ODS 鋼と同様に、Ex.O 濃度の増加に伴い酸化物粒子の分散間隔 λ が小さくなることで、酸化物分散強化応力が向上する。しかし図 11 から分かるように、強化量の絶対値が小さいのは、Al 内部酸化 ODS 鋼の場合には、微細かつ多量に存在している Ce_2O_3 粒子による強化が無く、粗大な Al_2O_3 粒子による強化によるためである。

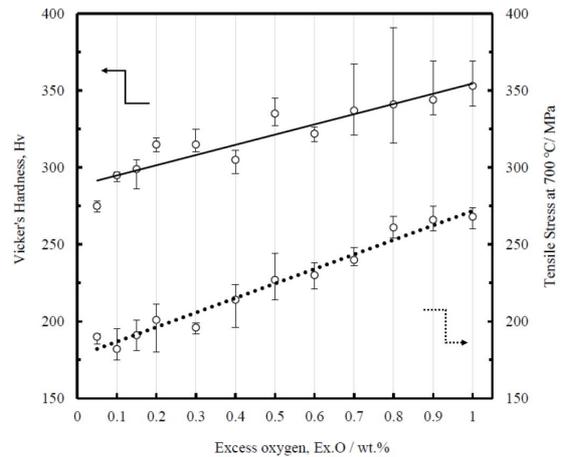


図 8 Ex.O 濃度 vs Vicker's 硬さ・引張強度 @700 (Ce 酸化物分散 ODS 鋼)

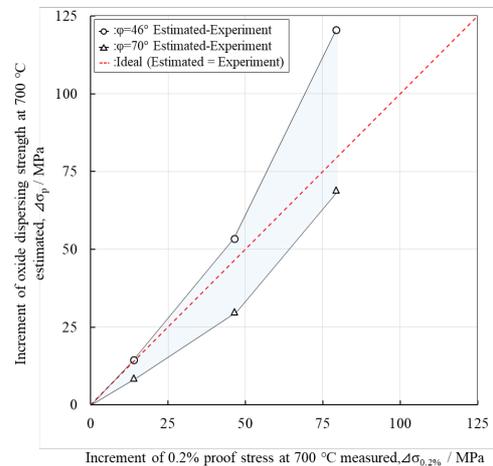


図 9 酸化物分散強化応力の評価値の増加量と実測 0.2% 耐力の増加量の関係

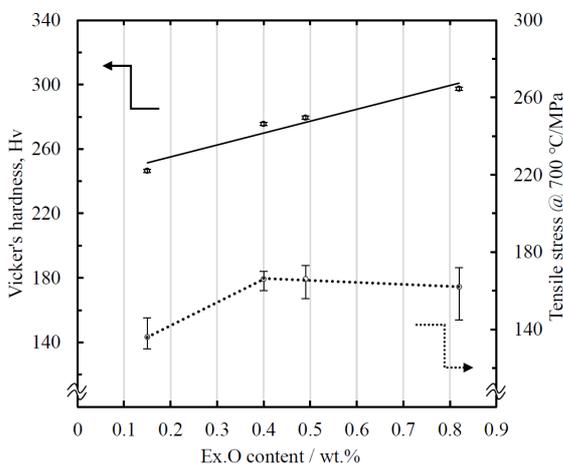


図 10 酸素濃度と Vicker's 硬さ・700 引張強度の関係 (Al 内部酸化 ODS 鋼)

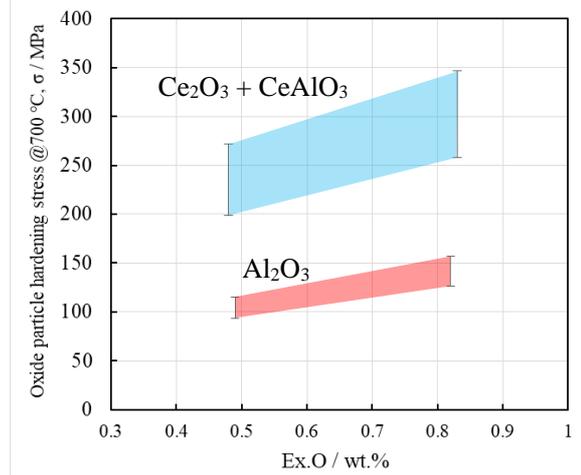


図 11 700 における酸化物分散強化応力

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計2件)

H. Shibata, S. Ukai, N. H. Oono, S. Hayashi, K. Sakamoto, M. Hirai, Development of accident tolerant FeCrAl steels containing Al₂O₃ particles by means of internal Al oxidation, Metallurgical and Materials Transactions A, 査読有, 50 (2019) 1-9

H. Shibata, S. Ukai, N. H. Oono, K. Sakamoto, M. Hirai, Development of accident tolerant FeCrAl-ODS steels utilizing Ce-oxide particles dispersion, J. Nucl. Mater., 査読有 502 (2018) 228-235.

[学会発表](計10件)

柴田 博紀、鵜飼 重治、大野 直子、林 重成、坂本 寛、平井 睦、FeCrAl 鋼における Al₂O₃ 酸化物粒子の析出と成長、金属・鉄鋼北海道支部冬季講演大会、2018 年 7 月、北海道大学
坂本 寛、大内 敦、高橋 克仁、平井 睦、青見 雅樹、柴田 博紀、鵜飼 重治、事故耐性燃料被覆管としての Ce 酸化物を分散させた FeCrAl-ODS 鋼の開発 (1) 通常運転時及び事故時におけるふるまい、日本原子力学会 2018 年春期大会、2018 年 3 月、大阪大学

柴田 博紀、鵜飼 重治、大野 直子、林 重成、坂本 寛、平井 睦、事故耐性燃料被覆管としての Ce 酸化物を分散させた FeCrAl-ODS 鋼の開発 (2) 機械的特性評価、日本原子力学会 2018 年春期大会、2018 年 3 月、大阪大学

柴田 博紀、鵜飼 重治、大野 直子、坂本 寛、平井 睦、事故耐性セリア分散 FeCrAl-ODS 鋼における過剰酸素制御による機械的特性の向上、日本金属学会 2018 年春期大会、2018 年 3 月、千葉工業大学

柴田 博紀、鵜飼 重治、大野 直子、坂本 寛、平井 睦、Al₂O₃ 分散 FeCrAl-ODS 鋼の開発、日本金属学会 2017 年秋期大会、2017 年 9 月、北海道大学

柴田 博紀、鵜飼 重治、大野 直子、坂本 寛、平井 睦、内部酸化を利用した Al₂O₃ 分散 FeCrAl-ODS 鋼の試作・評価、金属・鉄鋼北海道支部サマーセッション、2017 年 7 月、北海道大学

柴田 博紀、鵜飼 重治、大野 直子、坂本 寛、平井 睦、事故耐性セリア分散 FeCrAl-ODS フェライト鋼の開発、学術振興会耐熱金属材料 123 委員会、2017 年、7 月、東京工業大学

H. Shibata, S. Ukai, N. H. Oono, S. Hayashi, K. Sakamoto and M. Hirai, Development of FeCrAl-ODS Steels with Dispersed Al₂O₃ Particles, HiMAT2017, 2017 年 11 月, Tokyo Institute of Technology.

柴田 博紀、鵜飼 重治、大野 直子、坂本 寛、平井 睦、事故耐性セリア分散 FeCrAl-ODS 鋼における過剰酸素制御による機械的特性の向上、日本金属学会、2017 年春期講演大会、2017 年 3 月、首都大学東京

柴田 博紀、鵜飼 重治、大野 直子、坂本 寛、平井 睦、事故耐性セリア分散 FeCrAl-ODS 鋼の開発、日本金属会、2016 年秋期講演大会、2016 年 9 月、大阪大学

[図書](計0件)

[その他]

ホームページ等: <https://labs.eng.hokudai.ac.jp/labo/AHTM/>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：大野 直子

ローマ字氏名：Oono Naoko

所属研究機関名：北海道大学

部局名：工学研究院

職名：助教

研究者番号(8桁)：40512489

(2)研究協力者

研究協力者氏名：柴田 博紀(修士学生)

ローマ字氏名：Shibata Hiroki

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。