

令和 3 年 5 月 22 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2020

課題番号：17K14828

研究課題名(和文) ODSフェライト鋼におけるナノ酸化物粒子の照射下オストワルド成長促進機構の解明

研究課題名(英文) Irradiation-Assisted Ostwald Ripening of Nano Oxide Particles in ODS Ferritic Steels

研究代表者

大野 直子(OONO-HORI, 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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：ODSフェライト鋼中酸化物粒子の安定性について、オストワルド成長の照射下促進という発想の元、酸化物固有の照射耐性とフェライト鋼中酸化物粒子の相対的安定性に分割して解析・考察した。アンチサイト欠陥を導入した酸化物の第一原理計算の構造緩和から、Y-Ti, Y-Al, Y-Zrすべての複合酸化物が安定であることが示唆された。フェライト鋼中酸化物粒子の相対的安定性をイオン照射と電子線照射から評価した結果、照射下でオストワルド成長は促進されず、寧ろ酸化物粒子の数密度が増加することが示された。これは母相中の酸化物構成元素の低い固溶限によってもたらされると考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ODSフェライト鋼は次世代高速炉・軽水炉燃料被覆管や核融合炉構造材料の有力な候補材料として、我が国のみならず世界各国で鋭意開発が進められている。フェライト鋼中に超微細分散させた酸化物粒子は熱的に安定であるが、中性子照射を受けると成長し数密度が低下するという報告がある。高温強度を担う酸化物粒子の粗大化・数密度の極端な低下は高温強度の大幅低下を招く。本研究では酸化物自身の安定性とフェライト相中の酸化物粒子の安定性に分割して解析・整理し、酸化物粒子の照射下安定性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The stability of oxide particles in ODS ferritic steels was analyzed and discussed by dividing the effects into the inherent irradiation resistance of oxides and the relative stability of oxide particles in ferritic steels, based on the idea of promoting Ostwald growth under irradiation. First-principles structural relaxation of the oxides with anti-site defects suggests that all the complex oxides, Y-Ti, Y-Al and Y-Zr, are stable. The relative stability of oxide particles in ferritic steels was evaluated by ion and electron irradiation, and the results showed that the number density of oxide particles increased under irradiation, but there are no accelerating Ostwald growth. The number density of oxide particles increased under irradiation, which may be attributed to the low solid solution limit of the oxide constituent elements in the matrix.

研究分野：原子力材料

キーワード：ODSフェライト鋼 酸化物粒子 照射 第一原理計算 イオン照射 電子線照射

1. 研究開始当初の背景

酸化物分散強化(Oxide Dispersion Strengthening)フェライト鋼は、フェライト鋼中に熱的に安定な数〜数十 nm サイズの酸化物粒子を $\sim 10^{23}$ 個/m³ のオーダーで超微細に分散させることで、優れた高温強度を発揮した先進材料であり、次世代高速炉・軽水炉燃料被覆管や核融合炉構造材料の有力な候補材料として、我が国のみならず世界各国で鋭意開発が進められている。酸化物粒子には熱的に安定でフェライト鋼中に超微細分散する Y-Ti 酸化物 (Y₂Ti₂O₇) 粒子が多く用いられている。しかし、これらの酸化物粒子は中性子照射を受けると 100~200nm にまで成長し数密度が極端に低下することが報告されている。高温強度を担う酸化物粒子の粗大化・数密度の極端な低下は高温強度の大幅低下を招くため、ODS フェライト鋼を原子炉材料として使用する際に最大の課題になっている。このようなフェライト鋼中での酸化物粒子の照射下安定性は 1990 年代後半から研究されているが、粗大化の程度やそのメカニズムは未だに未解明のままである。

2. 研究の目的

照射によるナノサイズ酸化物粒子の成長が、酸化物粒子の溶解・成長から成る所謂「オストワルド成長」の照射促進、すなわち照射下でカスケード損傷による酸化物粒子のマトリクスへの溶解と空孔濃度上昇による酸化物粒子の成長が加速すると考えた。この考えに基づき、酸化物粒子の安定性を

(1) 「酸化物結晶構造に由来する酸化物固有の照射耐性」

(2) 「フェライト鋼中酸化物粒子の相対的安定性」

の 2 つに分けて、ODS フェライト鋼中での酸化物粒子の安定性発現機構を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 酸化物結晶構造に由来する酸化物固有の照射耐性評価

酸化物が照射されると、元々の格子位置から原子が弾き出されることでアンチサイト欠陥を形成する確率が高まる。このことを踏まえ、Y₂Ti₂O₇, Y₂Zr₂O₇, Y₄Zr₃O₁₂, Y₄Al₂O₉(YAM)を対象として Y と (Ti, Al, Zr) にアンチサイト欠陥を導入し、第一原理計算における構造緩和によって、絶対零度または 773K における格子安定性を調査した。酸化物の情報は無機材料データベース (AtomWork)ⁱ および Materials Projectⁱⁱ から取得した。計算用のファイル作成には VESTAⁱⁱⁱ および xtl2pw.py^{iv} を使用した。第一原理計算には Quantum Espresso を使用した。温度制御はアンダーセン法である。周期的境界条件を各酸化物のユニットセルに対して適用し、k-point は最大 3×3×3 まで細かくした。

(2) フェライト鋼中酸化物粒子の相対的安定性

供試材：フルフェライト系の Fe-12Cr-0.5Y₂O₃ (単位は wt.%) を基本組成とし、マトリクス中に Y-Ti, Y-Al, Y-Zr 複合酸化物をそれぞれ意図的に析出させるため、0.21Ti, 0.5Al, 0.3Zr (単位は wt.%) をそれぞれ添加した合金を作製した。これらモデル合金と軽水炉事故耐性燃料被覆管として開発された Fe-12Cr-6Al-0.5Ti-0.4Zr-0.5 Y₂O₃ (12Cr6Al0.4Zr-ODS) を供試材とした。

イオン照射：京都大学エネルギー理工学研究所の DuET 施設および CEA Paris-Saclay (フランス) の JANNuS 施設の加速器を用いて、673K~873K, 最大損傷深さの損傷量 33~312dpa, 損傷速度 $9.17 \times 10^{-4} \text{dpa} \cdot \text{s}^{-1} \sim 3.62 \times 10^{-3} \text{dpa} \cdot \text{s}^{-1}$ の Fe イオン照射を行った。照射後は収束イオンビーム (FIB) によって照射表面から深さ方向の断面試料を切り出し、TEM および STEM-EDS を用いて酸化物粒子の解析を行った。

電子線照射：12Cr6Al0.4Zr-ODS について、北海道大学超高压電子顕微鏡施設の JEM-ARM1300 を用いて電子線照射を行った。加速電圧は 1250kV、損傷速度は $4.27 \times 10^{-4} \text{dpa} \cdot \text{s}^{-1} \sim 3.62 \times 10^{-3} \text{dpa} \cdot \text{s}^{-1}$ 、温度は室温と 773K の条件で行った。

4. 研究成果

(1) 酸化物結晶構造に由来する酸化物固有の照射耐性評価

Y と Ti の位置を交換させた場合の交換エネルギーを第一原理計算によって求めた結果、格子定数固定・格子定数緩和のそれぞれの条件における交換エネルギーはほぼ同程度であった。計算時間を短縮するため、k-point が 2×2×2 の条件では、Y₂Ti₂O₇ に 1/8 のアンチサイト欠陥を導入しただけで、絶対零度において格子配列に大きな乱れが見られた。格子定数の変化は約 0.005 Å であった。しかし同じアンチサイト量でも k-point が 3×3×3 の条件では格子位置がやや歪むのみであった。773K における Y₂Ti₂O₇ の構造緩和では、簡略化した計算でも元の結晶構造が保たれた。Y₄Zr₃O₁₂ および YAM を対象として Y と (Ti, Al, Zr) の位置を交換させた場合の格子安定性を、第一原理計算における構造緩和によって調査した。Y₄Zr₃O₁₂ においてアンチサイト欠陥の割合は 2/7、YAM においては 1/12 である。絶対零度、k-point を 2×2×1 に簡略化して行

った構造緩和でも、元の結晶構造が保たれた。更にこれらの複合酸化物に対する複数のアンチサイト欠陥が入った場合の構造緩和を行った。YAM、 $Y_4Zr_3O_{12}$ につき、それぞれ 1/2、1/3 までのアンチサイト欠陥に対する構造緩和を行った結果、いずれも 100 クール未満で収束し、結晶構造の安定性が示唆された。

YAM、 $Y_4Zr_3O_{12}$ は絶対零度においても Y-Ti 複合酸化物よりも少ない計算回数で収束することから、 $Y_2Ti_2O_7$ よりも安定であることが示唆される。しかし 773K においては、 $Y_2Ti_2O_7$ も照射に対して安定であるといえる。

(2) フェライト鋼中酸化物粒子の相対的安定性

図 1 に、873K でイオン照射した 12Cr6Al0.4Zr-ODS の照射前後の酸化物粒子サイズ分布を示す。照射前はサイズのピークが 5nm、全体の平均が 2nm、数密度は $9.17 \times 10^{22} m^{-3}$ である。照射前の粒子サイズのピーク(図 1 の点線)を基準とすると、25.8dpa の DuET 照射では大きな酸化物粒子の数が、60.0dpa、312dpa の JANNuS 照射では小さな酸化物粒子の数が、増加していることがわかる。照射後のどの試料においても、酸化物粒子の数密度は照射前の 3~4 倍に増加した。イオン照射の場合は照射表面から損傷勾配が生じるため、今回抽出した視野において、損傷速度の差は最大で約 5 倍である。DuET 照射も含めて、損傷速度に対する粒子の平均サイズ・数密度変化はごく僅かであることから、600℃では損傷速度が酸化物粒子の安定性に及ぼす影響は無視できると判断する。

図 2 は電子線照射中の酸化物粒子の格子像を動画から抽出した画像である。観察領域の損傷速度は $3.62 \times 10^{-3} dpa \cdot s^{-1}$ である。照射前に紫点線で囲まれた部分には酸化物由来の格子縞が存在していたが、照射後は消失し、黄色点線に囲まれた部分には新たに酸化物粒子由来と見られる格子縞が出現した。

過去の 600℃における模擬照射を取り扱った文献の半数以上が酸化物粒子のサイズ・数密度ともに「安定である」と報告している^v。これは母相へ弾き出された酸化物粒子構成元素が背面拡散して酸化物粒子へ再び吸収されるからである。酸化物構成元素の母相中の固溶限は小さいため、拡散の過程で酸化物粒子が母相内で新たに析出することがある。この場合酸化物粒子の数密度は増加する(逆オストワルド成長)。(1)の計算結果と総合して、酸化物は構成原子の弾き出しを受けても安定であり、且つ母相中へ弾き出された原子はマトリクス中の新たな場所で酸化物粒子を形成したと考えられる。この現象は損傷量の高い JANNuS 照射試料において顕著に見られている。

参考文献：

i Yibin Xu, Masayoshi Yamazaki, and Pierre Villars: Inorganic Materials Database for Exploring the Nature of Material: Jpn. J. Appl. Phys. 50 (2011) 11RH02.

ii Materials Data on $Y_4Zr_3O_{12}$ by Materials Project, <https://doi.org/10.17188/1282854> (最終閲覧日: 2020 年 4 月 10 日).

iii K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," J. Appl. Crystallogr., 44 (2011) 1272-1276.

iv Quantum-Espresso と Vesta の連携 - Kanzaki Wiki

<http://www.misasa.okayama-u.ac.jp/~masami/pukiwiki/index.php?Quantum-Espresso%E3%81%A8Vesta%E3%81%AE%E9%80%A3%E6%90%BA> (最終閲覧日: 2021 年 5 月 20 日).

v S. Ukai et al., "Oxide Dispersion Strengthened Steels", In: R.J.M. Konings and R.E. Stoller (eds.) Comprehensive Nuclear Materials 2nd edition, vol. 3 (2020) pp. 255–292, Oxford: Elsevier.

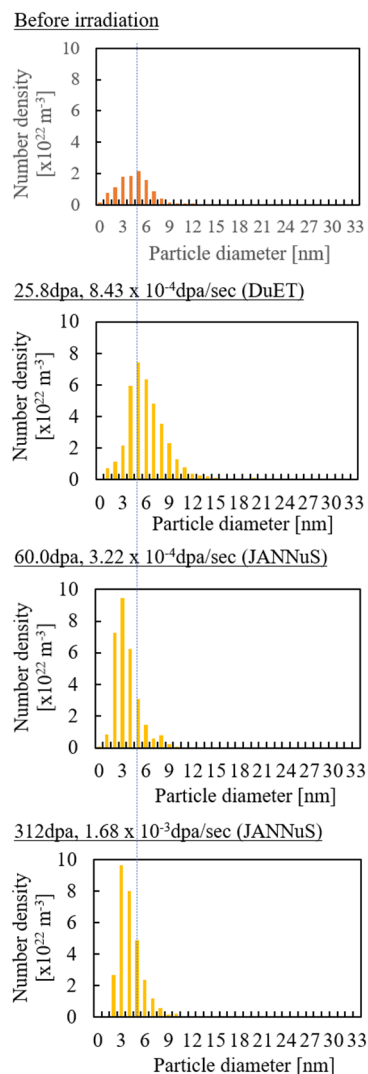


図 1 酸化物粒子サイズ分布(照射前の粒子サイズのピークを基準として点線をひいた。)

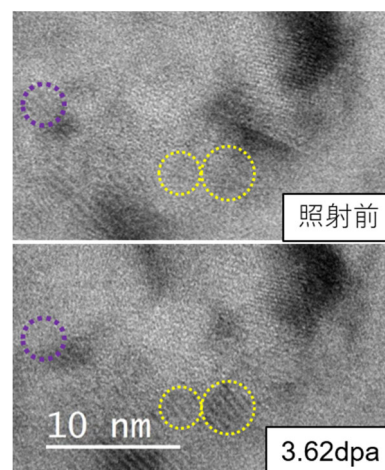


図 2 電子線照射による酸化物粒子格子縞の変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 大野直子、藪内聖浩、橋富興宣、鵜飼重治、木村晃彦
2. 発表標題 FeCrAl-ODSフェライト中の酸化物粒子の照射下安定性
3. 学会等名 日本金属学会2020年春期(第166回)講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Naoko Oono-Hori, Kiyohiro Yabuuchi, Okinobu Hashitomi, Joel Ribis, Shigenaru Ukai, Yann de Carlan and Akihiko Kimura
2. 発表標題 Irradiation Response of FeCrAl-ODS steel with Zr addition
3. 学会等名 Workshop on Structural Materials for Innovative Nuclear Systems (SMINS-5) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Naoko OONO-HORI, Shigeharu UKAI, Kiyohiro YABUUCHI, Okinobu HASHITOMI, Akihiko KIMURA
2. 発表標題 STABILITY OF OXIDE PARTICLES IN ODS STEELS UNDER IRRADIATION
3. 学会等名 Nineteenth International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-19) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Naoko OONO-HORI
2. 発表標題 Effect of Reactive Elements on the Stability of Oxide Particles in ODS Ferritic Steels
3. 学会等名 THERMEC'2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------