

令和 2 年 6 月 8 日現在

機関番号：11301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2018～2019

課題番号：18H05839・19K21029

研究課題名(和文) Irradiation effects on the performance of the alumina scale formed in FeCrAl ODS ferritic steels

研究課題名(英文) Irradiation effects on the performance of the alumina scale formed in FeCrAl ODS ferritic steels

研究代表者

余浩(Yu, Hao)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：10825871

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：酸化物分散強化(ODS)FeCrAlフェライト合金の酸化挙動及び形成されたアルミナスケールの耐照射性に及ぼす過剰酸素(Ex.O)添加の影響を調べた。Ex.O添加量を調整することで、アルミナスケール内部にY-Zr酸化物粒子が密集した分布を得ることができ、原子炉用途での高温使用時におけるアルミナスケールの安定性向上が期待される。本研究では、アルミナスケールを形成した合金の照射処理において、鉄イオン照射技術を用いたシミュレーションを実施した。その結果、照射中のY-Zr酸化物粒子分散アルミナスケールの高い安定性が確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、酸化物分散強化フェライト鋼に形成されたアルミナ酸化皮膜の組織、及び剥離挙動・耐酸化性に及ぼす照射効果を調べた。本成果は、将来の高温原子炉で使用されるアルミナスケール形成ODS超合金の設計・開発のための貴重な情報となりうる。

研究成果の概要(英文)：In order to develop a robust alumina scale dispersed with nano-oxide particles for ODS FeCrAl ferritic alloys, the oxidation behavior of FeCrAl ODS ferritic alloys with zirconium and Ex. O additions was investigated at 900 oC, 1000 oC and 1100 oC in air. Microstructure characterization focused on the distribution of Y-Zr oxide particles inside alumina scales was conducted. By adjusting the contents of Zr and Ex. O additions, a distribution with dense Y-Zr oxide particles inside the alumina scale was obtained, which is expected to enhance the stability of the alumina scale during service at elevated temperatures in nuclear applications. A heavy Fe-ion simulation bombardment technique was conducted for the irradiation-processing of pre-oxidized alloys with alumina scales formation. High stability of the Y-Zr oxide particles dispersed alumina scales was confirmed during irradiation.

研究分野：Nuclear Materials

キーワード：ODS oxidation alumina microstructure irradiation

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

アルミナ生成型酸化物分散強化 (ODS) FeCrAl フェライト合金は、高温クリープ強度、耐照射、耐高温酸化腐食に対する優れた性能を有していることから、核融合炉や革新的高速炉の重要な構造材料と考えられている[1-3]。また、高温強度が良好であることに加え、アルミナスケールを形成することにより高温空気/水蒸気や冷媒として用いられる液体金属に対して高い耐食性を示す。また、アルミナスケール中に分散された $Y_2O_3$ 粒子が耐剥離性能を向上させることも報告されている。しかし、ODS FeCrAl 合金に形成されたアルミナスケールの組織や耐剥離性/耐酸化性に対する照射効果は不明であり、照射後の被膜健全性の評価が待たれている。より具体的には、**図1**に示すように、照射後のアルミナスケール中の微細なナノ酸化物粒子( $Y_2O_3$ )の分布やアルミナスケール中のキャビティの形成が起こることは予想されている。特に、これらが及ぼすアルミナスケールの健全性(耐スパレーション性/耐酸化性)への関係についてまったくわかっていない。

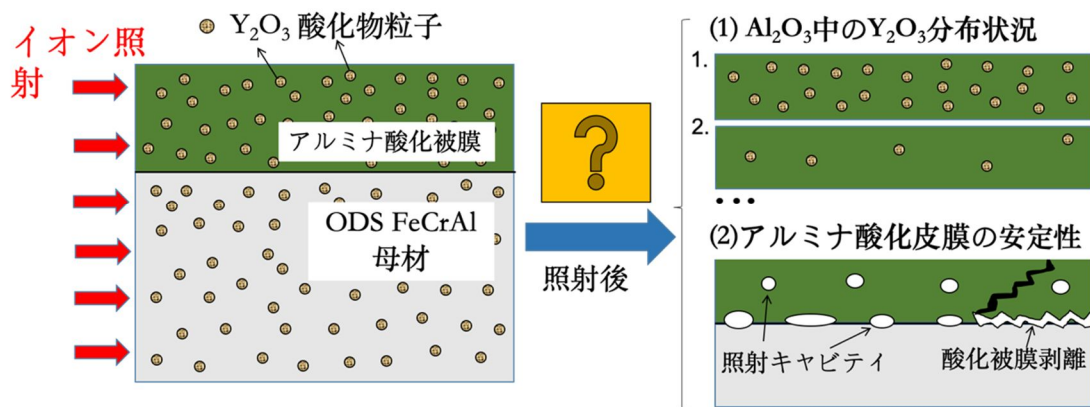


Fig. 1 アルミナスケール形成された ODS FeCrAl フェライト合金に対する照射の可能な影響

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、予備酸化された ODS FeCrAl フェライト合金の組織と耐剥離性に及ぼす照射効果を調べることにより、そのメカニズムを明らかにすること。また、メカニズム理解に基づいて ODS FeCrAl フェライト合金の耐照射性に優れたアルミナスケールを開発することである。

### 3. 研究の方法

ODS FeCrAl フェライト合金の耐照射性に優れたアルミナスケールの開発を目指して、主な研究手法を**図2**にまとめた。基本的には独自でホットプレス法を用いて製造した試料を用い、900-1100 までの温度条件で酸化試験をマッフル炉で実施し、耐酸化性を調べた。試料表面上に形成されたアルミナ酸化膜構造を、電子顕微鏡を中心とした分析機器により同定した。これらに対し、京都大学 DuET を用いてイオン照射を実施し、上記に対する照射効果を分析するというのが、本研究の大まかな流れである。

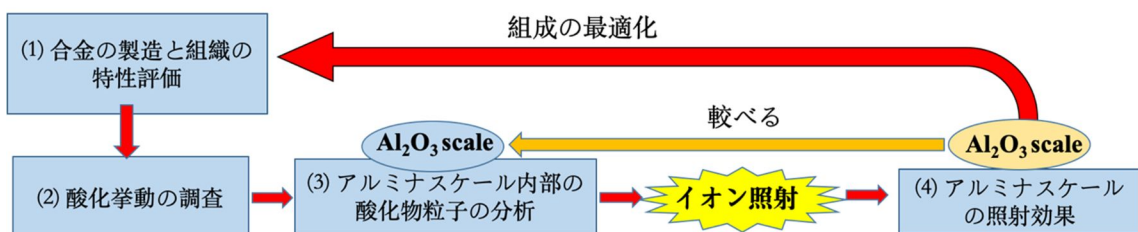


Fig. 2 研究手法の概略

#### 4. 研究成果

##### (1) 合金の作製と組織特性の評価

メカニカルアロイニング(MA)を用いて ODS Fe-15Cr-7Al-0.5Ti- (0/0.4) Zr-0.5Y2O3- (0.1/0.2/0.3) Ex. O (wt.%) のフェライト鋼を作製した。また、アルミナスケールの形成に及ぼす機械的合金化(MA)プロセスの影響を知るために、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含まない試料を比較試験としてアーク溶解により作製した。走査型電子顕微鏡(SEM)と電子プローブマイクロアナライザ(EPMA)を用いて、酸化前の合金の組織観察を行った。マトリックス内部にZrとTiがスポット状に濃縮されていることが観察された。具体的な化学組成はまだ明確ではないが、Zr添加合金のマトリックス中に大きなサイズのZrリッチな析出物が存在することが初めて明らかとなった。本研究では、このZrリッチ相が耐酸化性に与える影響をより詳細に調べるため、以下に続く実験を行った。

##### (2) 酸化挙動の調査。

ODS FeCrAl フェライト合金の酸化挙動に及ぼすZr及び過剰酸素添加の影響を知るために、作成したすべての合金を900、1000及び1100のその大気に暴露し、酸化挙動調べた。酸化試験後に重量変化を時間をパラメータとして評価した。形成された酸化スケールは、SEM、EPMA及びX線回折(XRD)により特性評価を行った。これまでの酸化試験の結果からは、Zr添加はアルミナスケールにZrO<sub>2</sub>を形成することでODS FeCrAl フェライト合金の耐酸化性を低下させることが知られていた。しかし、過剰酸素の添加はアルミナスケールに有害なZrO<sub>2</sub>形成を抑制するのに有効であることが確認された。これは、MA中に分解した酸化物(Y-O)が焼結中に母相中のZrを取り込みながら、Y-Zr-O系の酸化物を形成している事実から説明できる。すなわち、母相中のZr-Y系複合酸化物粒子がマトリックス中のZrの貯留量を減少させたことに起因するものと考えられる[4]。0.3 wt%の過剰酸素を添加することで、Zr添加ODS FeCrAl フェライト合金の耐酸化性を向上させることが可能となり、その効果は温度依存性があり、高温ではより顕著になると現段階では考えられる(図3)。しかし、Zr-Y析出物の中には大きなサイズのものもあり、高温での長期暴露ではアルミナスケールの安定性が低下する可能性も否定できない。ODS FeCrAl合金へのZr添加は、粗大Zr-Y析出物とそれに伴う空隙が酸素の内向き拡散を加速させることによって、その酸化被膜の成長速度を大きくすることが知られている。この粗大なZr-Y析出物は焼結時に形成されるが、本研究ではMAおよび過剰酸素添加によってこれを抑制することに成功した。900での耐酸化性を劣化させる大きなZr-Y析出物の生成を避けるために、ODS FeCrAl フェライト合金では、比較的少量のZrを添加すべきであるという結論が提案された。

##### (3) アルミナ内部の酸化物粒子の分析。

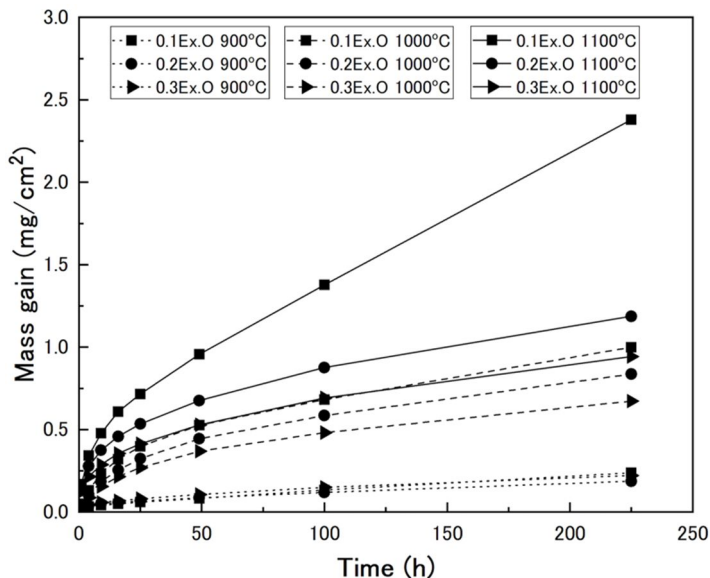


Fig. 3 大気中で900、1000、1100で酸化したZr添加ODS FeCrAlフェライト合金の重量増加曲線に及ぼす過剰酸素添加量の影響

形成されたアルミナスケールのナノ構造観察を行った。0.2wt%の過剰酸素を添加した FeCrAl 合金を 900 で酸化すると、アルミナスケール内部に微細な酸化物粒子 (Y-Zr-O) が高密度に分散することがわかった。この緻密な Y-Zr 酸化物粒子は、原子炉用途での高温使用時のアルミナスケールの安定性を向上させることが期待される。通常の球状の形状に加えて、Y-Zr-O 酸化物粒子の一種独特のテールを引いた形状 (おたまじゃくし形状) がアルミナスケールで発見されました。このおたまじゃくし形状は、アルミナスケールの大きな Zr-Y 析出物とそれに付随する細孔の酸素ポテンシャル勾配により、Y と Zr 元素の動的偏析が加速されたことに起因するものと予想される。大きな Zr-

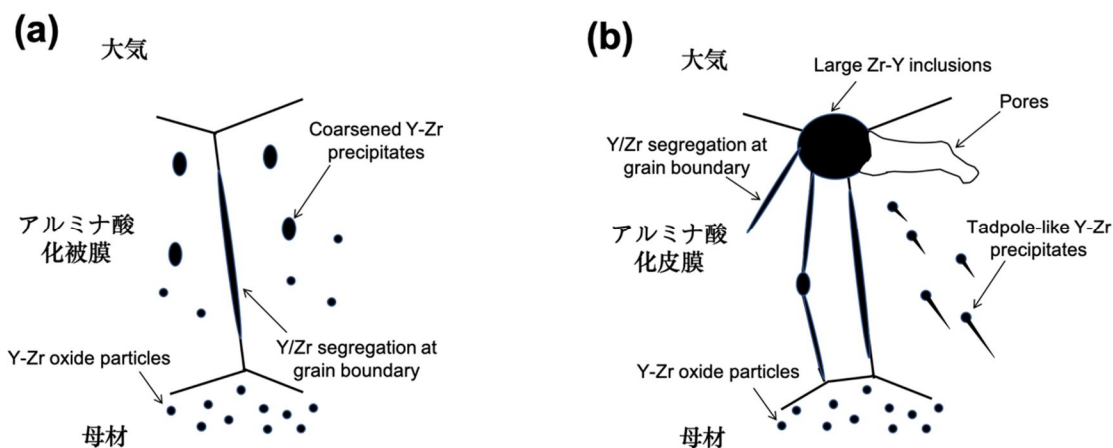


Fig. 4 P 大気中 900 °C での酸化時のアルミナスケール内の Y-Zr 酸化物粒子分布の提案モデル。(a)は大きいな Zr-Y 析出物を含まない合金；(b)は大きいな Zr-Y 析出物を含む合金

Y 析出物を含まない場合と含まれる場合のアルミナスケールにおける Y-Zr 粒子の分布に関する 2 つのモデルを提案し、図 4(a)と(b)に示した。これにより、900 で酸化した Zr/Ex.0 添加材のアルミナスケール形成の全体的な進行状況を模式的に示すことが可能となった (図 5 参照)。その結果、大きな Zr-Y 析出物とアルミナスケール内の微細な Y-Zr 酸化物粒子の分布との関係を理解することが可能となった。

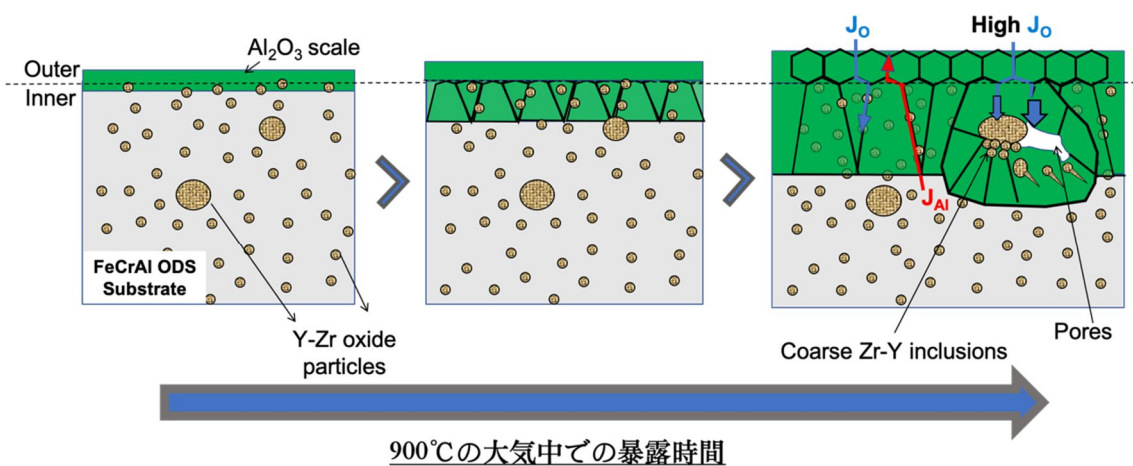


Fig. 5 Zr0.2Ex. 0 と Zr0.3Ex. 0 サンプルを大気中で 900 で酸化する際アルミナスケール生成の模式図

#### (4) アルミナスケールへの照射効果。

予備酸化された試料には、中性子照射の模擬のため京都大学 DuET において鉄イオンを照射し、格子欠陥を微細組織中に導入した。照射処理後、アルミナスケールの健全性を評価するために SEM 観察を行った。その結果、より微細な Y-Zr 酸化物粒子を分散させたアルミナスケールは、照射中に高い健全性を有することが確認された。TEM 観察

により、アルミナスケール内の Y-Zr 酸化物粒子の分布と照射空洞の形成を評価した。照射したアルミナスケール内の Y-Zr 酸化物粒子の大きさと個数密度を統計的に調べており、論文として報告する予定である。

<引用文献>

- [1] S. Ukai, S. Ohtsuka, Nano-mesoscopic structure control in 9Cr-ODS ferritic steels, *Energy Mater.* 2 (1) (2007) 26-35.
- [2] S. Ukai, T. Kaito, S. Ohtsuka, T. Narita, M. Fujiwara, T. Kobayashi, Production and properties of nano-scale oxide dispersion strengthened (ODS) 9Cr martensitic steel claddings, *ISIJ int.* 43 (2003) 2038-2045.
- [3] T. Kaito, T. Narita, S. Ukai, Y. Matsuda, High temperature oxidation behavior of ODS steels, *J. Nucl. Mater.* 329-333 (2004) 1388-1392.
- [4] T. Maeda, S. Ukai, S. Hayashi, N. Oono, Y. Shizukawa, K. Sakamoto, Effects of zirconium and oxygen on the oxidation of FeCrAl-ODS alloys under air and steam conditions up to 1500 °C, *J. Nucl. Mater.* 516 (2019) 317-326.



5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1 . 発表者名 Hao Yu, Shigeharu Ukai, Naoko Oono, Sosuke Kondo, Ryuta Kasada
2 . 発表標題 Development of Co-based Oxide Dispersion Strengthened Superalloys
3 . 学会等名 14th Japan-China Symposium on Materials for Advanced Energy Systems and Fission & Fusion Engineering(JCS-14) (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 Hao Yu, Ryuta Kasada, Sosuke Kondo, Yoshitaka Matsukawa, Shigeharu Ukai, Shigenari Hayashi, Naoko Oono
2 . 発表標題 Effect of Zr Addition and the Excessive Oxygen on the Oxidation Behavior of FeCrAl ODS Superalloys in Air
3 . 学会等名 日本金属学会
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 Hao YU, Ryuta KASADA, Sosuke KONDO, Yoshitaka MATSUKAWA, Shigeharu UKAI, Shigenari HAYASHI, Naoko OONO
2 . 発表標題 Characterization of Zr and/or excessive oxygen effect on high-temperature oxidation performance of alumina-forming FeCrAl ODS ferritic steels
3 . 学会等名 NEA International Workshop on Structural Materials for Innovative Nuclear Systems (SMINS-5)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 Hao Yu, Sosuke Kondo, Ryuta Kasada, Naoko Oono, Shigenari Hayashi, Shigeharu Ukai
2 . 発表標題 Influence of excessive oxygen addition on the oxidation resistance of Zr-added FeCrAl ODS ferritic steels
3 . 学会等名 19th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-19)
4 . 発表年 2019年

1. 発表者名 Hao Yu, Sosuke Kondo, Ryuta Kasada, Shigeharu Ukai
2. 発表標題 Effect of excessive oxygen addition on the oxidation behavior of Zr-added FeCrAl ODS ferritic steels
3. 学会等名 日本原子力学会東北支部第43回研究交流会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hao Yu, Sosuke Kondo, Ryuta Kasada, Shigeharu Ukai
2. 発表標題 Evaluation of excessive oxygen effect on the oxidation resistance of Zr-added FeCrAl ODS ferritic steels at 900oC to 1100oC
3. 学会等名 材料照射研究会「Irradiation 3.0に向けて」
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hao Yu, Sosuke Kondo, Ryuta Kasada, Naoko H. Oono, Shigenari Hayashi, Shigeharu Ukai
2. 発表標題 Effect of Excessive Oxygen Contents on the Oxidation Behavior of Zr-added FeCrAl ODS Ferritic Steels at 900oC-1100oC
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2020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
---------------------------	-----------------------	----