

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289338

研究課題名(和文) 低放射化ODS鋼における耐Swelling性のナノ・メゾ組織定量化モデルの構築

研究課題名(英文) Modeling Swelling Resistance in Reduced Activation ODS Steels based on Quantitative Structure Evaluations

研究代表者

木村 晃彦 (Kimura, Akihiko)

京都大学・エネルギー理工学研究所・教授

研究者番号：90195355

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 9,800,000円

研究成果の概要(和文)： ODS鋼では、照射温度が470℃でも硬化が発現することが判明した。酸化物粒子が存在しない低放射化フェライト(RAF)鋼では、425℃以上の照射温度では硬化は発現しないため、この現象はODS鋼に特徴的な現象である。再結晶化の影響に着目すると、受け入れ材に比べ、再結晶化により照射硬化量が増大し、照射硬化は表面から深さ約250nmのところまで最大になった。再結晶材では、受け入れ材に比べ、Swellingが容易になることが明らかとなった。再結晶圧延材では、受け入れ材に比べ、照射硬化量およびSwellingが減少した。再結晶材の照射硬化がもっとも高いことから、再結晶化は照射硬化を促進する。

研究成果の概要(英文)： The effect of recrystallization annealing on the irradiation hardening of Al-added and Al-free ODS steels under the different irradiation conditions.

In Al-free ODS steel, fine grains and oxide particles are remained after annealing at 1400℃, while in Al-added ODS steel, recrystallization occurred and oxide particles are larger after annealing at 1350℃. After the irradiation at 300℃ to 10dpa, irradiation hardening of Al-added ODS steel is larger than that of Al-free ODS steel. The effect of annealing on the irradiation hardening is not significant. According to the Nix-Gao analysis result, the effect of cold rolling after annealing appears to reduce the irradiation hardening. After irradiation at 470℃ to 30dpa, irradiation hardening is observed in the ODS steel, which is a contrast to that conventional steels show no hardening after irradiation at temperatures above 425℃. Recrystallization annealing causes enhancement of swelling.

研究分野：原子力材料

キーワード：ODS鋼 耐照射性 ナノ粒子構造解析

1. 研究開始当初の背景

核融合炉や高速炉用の ODS 鋼の開発研究は、その優れた耐照射性故に、各国において、核融合システムや次世代原子炉の開発のための技術基盤研究として位置づけられ、材料開発に向けた応用研究が急速に進展していた。一方、ODS 鋼の優れた材料特性の発現機構を理解し、更に高性能化を図るためには、機構論的基礎研究が必要であり、国の内外において、ODS 鋼中のナノ酸化物粒子の分布形態を高分解能電子顕微鏡やアトムプローブ等の先端装置により評価し、酸化物粒子と照射欠陥との相互作用を論ずるナノスケールのメカニクスの解明に向けた研究が行われてきたが、定量的な検討が不十分であった。さらに、ODS 鋼の耐照射性において微細結晶粒の果たす役割についても、定量的な評価が立ち遅れていた。

2. 研究の目的

酸化物分散強化 (ODS) 鋼は、微細結晶粒からなるフェライト鋼にナノサイズの酸化物粒子を高密度に分散させた鋼材であり、高温強度を高めるとともに、耐 Swelling 性に優れていることが知られていた。一方、その高性能発現における μm スケール (Meso) の微細結晶粒と nm スケール (Nano) の酸化物粒子の役割や寄与の大きさに関しては、不明な点が残されていた。そこで本研究では、ODS 鋼における耐 Swelling 性能の発現機構として、結晶粒微細化と酸化物粒子微細分散化に着目し、高性能発現における各微細化効果の寄与の大きさをナノ・メゾ組織学的に評価し、耐 Swelling 性を定量的に示すための組織定量化モデルを構築することを目的とした。また、このモデルに基づき、ODS 鋼などの金属材料における耐 Swelling 性の一層の向上に効果的な微細組織制御指針を示すことを目的とした。

3. 研究の方法

鋼組成を変化させることで、酸化物粒子の種類、分布形態 (サイズや数密度) および母相との整合性を変化 (ナノ組織制御) させた複数の ODS 鋼を製造した。また、その一部の ODS 鋼に対し再結晶処理を施し、結晶粒径および結晶粒形状 (アスペクト比) だけを変化 (メゾ組織制御) させた再結晶 ODS 鋼を製造した。これらの ODS 鋼に対し、Fe イオン照射および (Fe+He) イオン同時照射を行い、Swelling の照射温度、照射量および He 注入量依存性を調べ、耐 Swelling 性とナノ・メゾ組織相関を明らかにした。また、照射前後における OP/M 界面および GB におけるひずみ場を高分解能 TEM および EBSD を用いて評価し、照射欠陥の捕獲に伴うひずみ緩和およびその照射量依存性を明らかにした。これらの評価結果に基づき、耐 Swelling 性と結晶粒界の関係を明らかにし、粗大結晶粒 ODS 鋼の実用化の可能性について検討した。

4. 研究成果

1) 再結晶処理

まず、基本的な特性として、ODS フェライト鋼の再結晶挙動について検討した。Al 添加および Al 無添加 ODS 鋼を 1050°C 以上の温度で 1 時間の熱処理を行い、室温で Vickers 硬さを測定した結果を図 1 に示す。通常のフェライト鋼 (SUS430) と比べ、ODS 鋼は硬さのみならず再結晶温も顕著に高く、Al 添加 ODS 鋼の場合は 1350°C での熱処理ではじめて再結晶化が生じることが判った。Al 無添加 ODS 鋼は、さらに高い 1400°C の熱処理でも再結晶化が起こり難いことが判明した。TEM により酸化物粒子を観察した結果、再結晶後、Al 添加材の Y-Al-O 酸化物粒子は Al 無添加材の Y-Ti-O 酸化物粒子よりサイズが大きく、数密度が少ないことが明らかとなった。

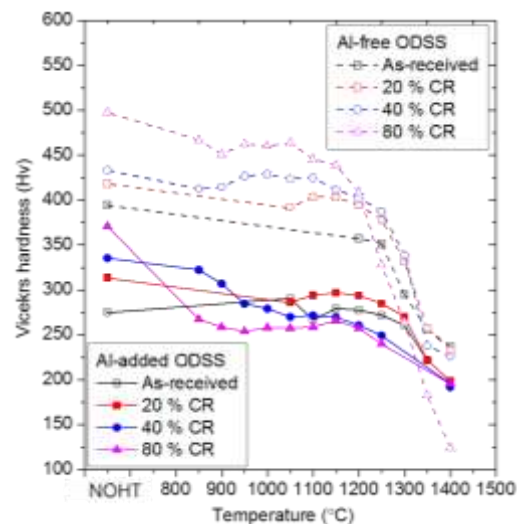


図 1: ODS 鋼の硬さに及ぼす熱処理の影響

このことから、Al 添加の ODS 鋼では、運動転位や粒界に対する Pinning 効果が小さく、Al 無添加 ODS 鋼より結晶粒界の移動が起こりやすくなり、結晶粒が急速に成長したと推測した。ODS 鋼の再結晶温度が高くなると、酸化物分散粒子の粗大化が生じてしまい、強化効果が減少したため、再結晶温度を低下させるため、冷間圧延を施した。冷間圧延により、冷間圧延による内部エネルギーが増加し、その内部エネルギーは再結晶の駆動力となるため、圧延率が高くなるほど比較的低い温度でも再結晶が起こりやすく、再結晶粒のサイズも小さくなることが判明した。しかし、結晶形態では再結晶前後いずれの場合も異方性が残され、結晶が押し出し方向もしくは圧延方向に伸びていることがみとめられた。

2) イオン照射の影響

以上の様に、再結晶化により、酸化物粒子の分布形態や結晶粒度に変化が生じ、それらの組織変化が ODS 鋼の耐照射性能に及ぼす影響について調査した。Al 添加 ODS 鋼の 1) 受け入れ材、2) 再結晶材、3) 再結晶処理後 20%冷間圧延を実施した再結晶圧延材を用い、

鉄イオンとヘリウムイオンの Dual 照射を実施した。照射温度は 470°Cであり、照射表面から深さが約 600nm での損傷量を 30dpa とした。三種類の ODS 鋼に対して照射前後にナノインデンテーション硬さ試験及び TEM 観察を行った。照射後、全試料の硬さが増加するところから、ODS 鋼では 470°Cでも照射硬化が発現することが判明した。酸化物粒子が存在しない低放射化フェライト (RAF) 鋼では、425°C以上の照射温度では硬化は発現しないため、この現象は ODS 鋼に特徴的な現象である。

再結晶化の影響に着目すると、受け入れ材に比べ、再結晶化により照射硬化量が増大し、照射硬化は表面から深さ約 250nm のところで最大になった。再結晶材では、受け入れ材に比べ、Swelling が容易になることが明らかとなった。再結晶圧延材では、受け入れ材に比べ、照射硬化量および Swelling が減少した。再結晶材の照射硬化がもっとも高いことから、再結晶化は照射硬化を促進する。

照射後の TEM 観察結果を図 2 に示す。3 種類のいずれの場合も転位ループやライン系転位が存在しており、照射硬化はこれらの転位ループによると考えられる。ODS 鋼では酸化物粒子が Vacancy を捕獲するため、格子間原子型転位ループとの annihilation が抑制され、転位ループの熱的安定性を高めるため、高温でも照射硬化が発現すると説明した。

受け入れ材では微細な酸化物粒子が観察され、転位ループの数密度が再結晶材に比べて低い傾向にある。一方、再結晶材では粗大な再結晶組織のみならず分散粒子も粗大化していたため、Vacancy や Interstitial atom 等の点欠陥の捕獲サイトとしての結晶粒界および酸化物粒子/マトリックス界面が減少した。しかし、マトリックス/酸化物粒子の界面ではごらんのように vacancy が捕獲されていることが明らかであり、その結果、格子間原子型転位ループが増え、照射硬化が増大したと考えられる。

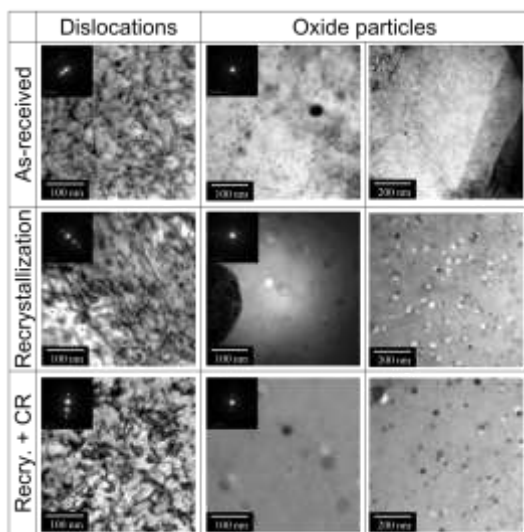


図 2: 6. 4MeV Fe³⁺+1MeV He⁺ 照射 (30 dpa at 600nm)、照射温度 : 470° C、He 注入量 450appmHe。

再結晶材では、比較的サイズの大きなキャビティが観察されたが、再結晶圧延材では、加工による転位密度の増加が起こり、再結晶材に比べてキャビティの生成が抑制されていることがわかった。

ODS 鋼のマトリックス自体の強度以外に結晶粒径、酸化物粒子、転位密度に着目し、それぞれの寄与を示す関係式からそれらの因子による硬化量を評価した。再結晶前後の受け入れ材や 80% 圧延材に対して、TEM 観察から求めた各硬化量と硬さ測定値を比較し、強化因子の寄与を確かめた。その際、以下の関係式を用いた。(1) Orowan type strengthening 関係式; 酸化物分布による硬さの変化、(2) Bailey-Hirsch 関係式; 結晶粒による硬さの変化、(3) Hall-Petch 関係式; 結晶粒による硬さの変化 (図 3)。これらの関係式から、ODS 鋼の硬化因子評価の結果をまとめ、ODS 鋼は酸化物粒子、転位密度、結晶粒の各因子により強化され、酸化物粒子の分散強化効果が最も大きいと結論した。

一方、見かけの結晶粒径依存性には転位密度変化の影響が含まれていると考えられ、転位密度の影響についてはさらに詳細に調査する必要があることが示唆された。



図 3 : ODS 鋼の強化因子

3) 酸化物粒子の同定

Swelling に及ぼす酸化物粒子の影響を明らかにするため、酸化物粒子の同定を行った。

電解抽出残渣の XRD 結果より、酸化物粒子の構造は欠陥蛍石構造、パイロクロア構造、 δ -相の 3 つのタイプのどれかであることが予測された。これら結晶構造の違いは酸化物粒子自体の耐照射性にも関わるため、構造を特定するのは重要である。また、構造の違いは耐照射性にも影響する。

STEM-EDS 測定より酸化物粒子の定量組成解析を行った結果から、ほぼ全ての酸化物粒子が Y-Zr 系複合酸化物であることがわかった。本研究では、これらの組成分析の結果と先行研究によって調べられた状態図からの比較により、酸化物粒子の構造(相)の判別を行った。ZrO₂-Y_{0.15}二元系状態図および 1300° C での ZrO₂-Y_{0.15}-TiO₂三元系状態図から、 δ -相 (Y₄Zr₃O₁₂) は化学量論組成で、Y-Zr 系酸化物

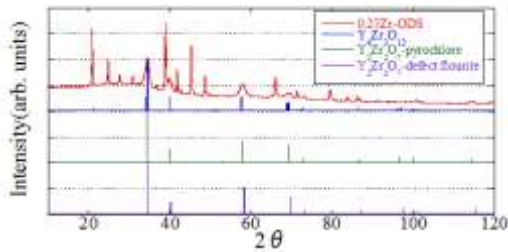


図4：酸化粒子のXRD測定結果

は δ -相か欠陥螢石構造を取ることがわかった。パイロクロア構造に関しては、Y-Zr系酸化物はパイロクロア構造を取るとする報告例がいくつかあるが、Y-Zr系複合酸化物はパイロクロア構造を取らないとする報告の方が多い。螢石構造をベースに持つ酸化物が、パイロクロア構造を取るかは2つの金属イオンのイオン半径差によって決まることが知られている。これによると、2つの金属イオンのイオン半径をそれぞれ r_A および r_B とすると、 $r_A/r_B < 1.46$ の時、欠陥螢石構造を取り、 $r_A/r_B = 1.46 \sim 1.78$ の時、パイロクロア構造を取る。また、 $r_A/r_B > 1.78$ の時、へブロスカイト構造を取る。オーステナイト系ODS鋼中に形成した $Y_2Hf_2O_7$ も欠陥螢石構造であったことが報告されている。そのYとHfのイオン半径差は、 $r_Y/r_{Hf} = 1.44$ であり、欠陥螢石構造を取る事がわかる。ここで、YとZrのイオン半径差を考えると8配位の $r_Y = 1.019 \text{ \AA}$ 、6配位の $r_{Zr} = 0.72 \text{ \AA}$ であるから、 $r_Y/r_{Zr} = 1.41$ となり、欠陥螢石構造を取ることが予測される。一方で、 TiO_2 も含めた三元系状態図によれば、Tiが含まれるY-Zr-Ti系酸化物(1300 °Cにおいて $Zr/Ti < 1$)は、パイロクロア構造を取ることがわかる。これはTiのイオン半径が 0.605 \AA とZrのイオン半径に比べ小さく、Tiが入ることで見かけのイオン半径差が大きくなるためである。実際に、Y-Zr系酸化物にTiが入ることでパイロクロア構造を取ることが確認されている。Tiの他にもY-Zr系酸化物に別の金属イオンをドーピングすることで構造が変化するとした報告例がいくつかある。

ここでSTEM-EDS結果について、酸化粒子に含まれるTi量に注目してみると、Y-Zr系複合酸化物粒子はパイロクロア構造が取れる($Zr/Ti < 1$)ほどTiを含んでいないことがわかる。このことから、酸化粒子はパイロクロア構造を取っているとは考えにくい。また、YとZrの比は酸化粒子によって異なることがわかる。これは酸化粒子の化学組成は各々バラつきがあるということである。組成のバラつきについては、3次元アトムプローブとSTEM-EDSを用いた研究で、他のODS鋼でも報告されている。求めた酸化粒子の組成は、 δ -相の化学量論組成比から求まる $Y/Zr \sim 1.3$ ではないことから、多くの酸化粒子は欠陥螢石構造であると結論した。

4) 酸化粒子の耐照射性

ODS鋼の高性能は酸化粒子が高温かつ照射下で安定である事が前提となる。多くの酸化物の状態図からもわかるように、酸化物は高温でも安定である。しかし、照射下において酸化粒子自体が安定であるかについては、確認をしておく必要がある。

K. E. Sickafusらは、酸化物の組成および構造によって耐照射性(イオン照射による非晶質化)がどれほど変わるのかを調べた。彼らは螢石構造から派生した欠陥螢石構造、パイロクロア構造および δ -相に着目し、それぞれの組成および構造の0-D fluorite defect reaction pair energy (antisite defect energy)を計算した。Antisite defect energyとは、その構造の持つ規則性がどれほど安定であるかを定性的に数値化したエネルギー値である。イオン照射実験との比較から、antisite defect energyが高い組成および構造の酸化物ほど、低い照射量で非晶質化になり、逆にantisite defect energyが低い組成および構造の酸化物は高い照射量でも構造を維持している。規則性がかなり安定な構造、つまりantisite defect energyが高い構造は、照射によって導入されるフレンケル対などの照射欠陥をその構造内で持つには高いエネルギーが必要であるために不安定な状態になりやすい。そのため低い照射量で非晶質化を引き起こす。一方、規則性がある程度安定な構造、つまりantisite defect energyが低い構造は、フレンケル対などの照射欠陥をその構造内で持つのにそれほどエネルギーは必要ではないために高い照射量でもその構造が安定もしくは規則性が低くなった構造に変態することができる。

Al無添加のODS鋼中で多く報告された $Y_2Ti_2O_7$ はantisite defect energyが高く、酸化粒子の耐照射性は期待できない。一方、本研究で用いたZr添加ODS鋼では、その酸化粒子はY-Zr系酸化物であり、 $Y_2Ti_2O_7$ よりもantisite defect energyが低く、酸化粒子の耐照射性を改善することができたと考えることもできる。しかしながら、バルク材に対する照射とは違い、母相中の酸化粒子が照射を受けると弾き出された原子は酸化物内ではなく、母相中へと弾き出される事が予測される。そのようなバルク材では起こらない現象も、ODS鋼中のナノ酸化粒子では十分に生じる可能性がある。このように、母相中の酸化粒子の耐照射性とバルク材の酸化物の耐照射性を一概に比較することができないことから、酸化粒子自体の耐照射性については引き続き検討を重ねる必要がある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計7件)

① Yoosung Ha, Akihiko Kimura “Effect of recrystallization on ion-irradiation hardening and microstructural changes in

15Cr-ODS steel”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 365 (2015.12) 313-318 (査読有) .

② C.H. Zhang, Y.T. Yang, Y. Song, J. Chen, L.Q. Zhang, J. Jang, A. Kimura, “Irradiation response of ODS ferritic steels to high-energy Ne ions at HIRFL”, J. Nucl. Mater. 455 (2014.12) 61-67 (査読有) .

③ Hengqing Zhang, Chonghong Zhang, Yitao Yang, Yancheng Meng, Jinsung Jang, Akihiko Kimura, “Irradiation hardening of ODS ferritic steels under helium implantation and heavy-ion irradiation”, J. Nucl. Mater. 455 (2014.12) 349-353 (査読有) .

④ Takuya Yamamoto, Yuan Wu, G. Robert Odette, Kiyohiro Yabuuchi, Sosuke Kondo, Akihiko Kimura, “A dual ion irradiation study of helium-dpa interactions on cavity evolution in tempered martensitic steels and nanostructured ferritic alloys”, J. Nucl. Mater. 449 (2014.06) 190-199 (査読有) .

⑤ Loïc Fave, Manuel A. Pouchon, Max Döbeli, Martina Schulte-Borchers, Akihiro Kimura, “Helium ion irradiation induced swelling and hardening in commercial and experimental ODS steels”, J. Nucl. Mater. 445 (2014.02) 235-240 (査読有) .

⑥ Yoosung Ha, Chonghong Zhang, Akihiko Kimura, “Correlation of Microstructures with mechanical properties in recrystallized 15Cr-ODS steels”, Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing, PRICM-8, ISBN: 978-0-470-94309-0, 501-208 (2013) (査読有) .

⑦ Yoosung Ha, Noriyuki Iwata, Akihiko Kimura, “Effect of Al on the recrystallization behavior of 15-Cr Oxide dispersion strengthened ferritic steel”, Proceedings of the 10th International Congress on Advances in Nuclear Power Plants, ICAPP, ISBN: 978-1-63266-038-1, vol.1, 89-96 (2013) (査読有) .

〔学会発表〕(計8件)

① Takuya Takayana, Kiyohiro Yabuuchi, Akihiko Kimura, Characterization of Oxide Particles in the Al-Zr Added 15Cr-ODS steels, 17th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-17), Aachen, Germany, 2015.10.13. (招待講演) .

② Yoosung Ha, Kiyohiro Yabuuchi, Akihiko Kimura, The Factor Controlling Mechanical properties of Recrystallized ODS Ferritic Steels, 17th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-17), Aachen, Germany, 2015.10.13. (招待講演) .

③ A. Kimural, R. Kasada, S. Ukai, A.

Hasegawa, G.R. Odette, T. Yamamoto, D.T. Hoelzer, S.A. Maloy, F.A. Garner, A. Moeslang, Y. de Carlan, R. Sergey, T.K. Kim, ODS steels: Recent progress and justification for significant in-vessel applications, 17th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-17), Aachen, Germany, 2015.10.13. (招待講演) .

④ Akihiko Kimura, Design of New High-Cr ODS Alloys for Energy Generation Systems, EUROMAT2015, Poland (招待講演) .

⑤ 高山拓也、藪内聖皓、木村晃彦、Al-Zr 添加した 15Cr-ODS 鋼に形成された酸化物粒子/母相界面の構造解析、日本金属学会 2015 年秋期講演大会、九州大学。

⑥ 韓文妥、藪内聖皓、木村晃彦、鶴飼重治、皆藤戒二、林重成、Effect of Cr and Al concentration on age-hardening of ODS steels、日本金属学会 2015 年秋期講演大会、九州大学。

⑦ Akihiko Kimura, Materials Innovation for Nuclear Energy-Super ODS steels R&D, 12th International Conference on Mechanical properties of Materials, 2015, Karlsruhe, Germany (招待講演) .

⑧ 木村晃彦、笠田竜太、岩田憲幸、韓文妥、河侑成、原子力耐熱鋼の開発と照射影響評価に関する研究、日本金属学会 2015 年春期大会、東京大学駒場 (招待講演) .

⑨ Akihiko Kimura, Materials Innovation for Nuclear Energy-ODS steels R&D in Japan, Korea Powder Metallurgy, 2014, Kuwon, Korea (招待講演) .

⑩ Akihiko Kimura, Materials Innovation for Nuclear Energy-ODS steels R&D-, International Conference on Materials Science and Technology, (2014), Sepong, Indonesia (招待講演) .

⑪ Akihiko Kimura, High Cr ODS Ferritic Steels R&D for Next Generation Nuclear Systems, 12th Japan-China Symposium, (2014), Shizuoka (招待講演) .

⑫ Yoosung Ha, Akihiko Kimura, “Effect of Recrystallization on Irradiation Hardening of ODS Ferritic steels”, 日本金属学会 2014 年秋期講演大会, 名古屋大学, 2014.09.25.

⑬ Yoosung Ha, Akihiko Kimura, “Effect of recrystallization on the ion-irradiation hardening and microstructural changes in 15Cr-ODS ferritic steel”, The 19th International Conference on Ion Beam Modification of Materials (IBMM 2014), Leuven, Belgium, 2014.09.18.

⑭ Yoosung Ha, Akihiko Kimura, “Irradiation hardening and microstructural changes in recrystallization treated ODS ferritic steel”, 日本原子力学会 2014 年度秋期大会,

京都大学, 2014. 09. 10.

⑮ Yoosung Ha, Hiroshi Kubo, Okinobu Hashitomi, Sosuke Kondo, Akihiko Kimura, “Effect of recrystallization on irradiation hardening of 15Cr-ODS steels”, 第10回核融合エネルギー連合講演会, つくば国際会議場, 2014. 06. 20.

⑯ Yoosung Ha, Hiroshi Kubo, Akihiko Kimura, “Effect of recrystallization on irradiation hardening of 15 Cr- ODS steels”, 日本原子力学会 2014 年度春期大会, 東京都市大学, 2014. 03. 28.

⑰ Yoosung Ha, Hiroshi Kubo, Akihiko Kimura, “Effect of recrystallization on irradiation hardening of 15Cr-ODS steels”, 3rd Japanese-German Workshop on Energy Materials Science, Uji, Kyoto, 2014. 03. 17

⑱ Yoosung Ha, Akihiko Kimura, “Effect of cold rolling process on recrystallization behavior in ODS ferritic steels”, Kyoto-Ajou Uoint symposium on Energy science, Uji, Kyoto, 2014. 02. 25.

⑲ Yoosung Ha, Sanghoon Noh, Akihiko Kimura, “Effect of recrystallization behavior with cold rolling on hardness in oxide dispersion strengthened ferritic steels”, 16th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-16), Beijing, China, 2013. 10. 22.

⑳ Akihiko Kimura, Factors Controlling Radiation Tolerance, 16th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-16), Beijing, China, 2013. 10. 22 (招待講演) .

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木村晃彦 (KIMURA, Akihiko)
京都大学・エネルギー理工学研究所・教授
研究者番号： 9 0 1 9 5 3 5 5

(1) 研究分担者

岩田憲幸 (IWATA, Noriyuki)
京都大学・エネルギー理工学研究所・特定助教
研究者番号： 4 0 3 9 7 5 3 4

(3) 研究分担者

大村高正 (OMURA, Takamasa)
京都大学・エネルギー理工学研究所・技術職員
研究者番号： 8 0 5 0 6 8 5 8

(4) 研究分担者

橋富興宣 (HASHITOMI, Okinobu)
京都大学・エネルギー理工学研究所・技術職員
研究者番号： 3 0 5 0 6 8 6 1