

メカニカルアロイング法により作成した酸化物分散強化
フェライト系合金の高温特性とイオン照射損傷
に関する基礎的研究

金 翼 水

図・本館

博士課程学位論文

メカニカルアロイング法により作成した酸化物分散強化フェライト
系合金の高温特性とイオン照射損傷に関する基礎的研究

**The Fundamental Study for High Temperature Characteristics of
Ferritic Oxide-Dispersion-Strengthened(ODS) and Ion
Irradiation Damage**

2000年11月

名古屋大学図書



11344247

金 翼 水

名古屋大学大学院 工学研究科

目 次

第 1 章	序 論	
1.1	はじめに	1
1.2	フェライト系耐熱鋼の特長	6
1.3	ODS合金の発達史	8
1.4	ODS合金分散強化機構	9
1.4.1	直接的強化	9
1.4.2	間接的強化	13
1.5	Fe基ODS合金の開発動向	15
1.6	現在フェライト系ODS合金の研究	16
1.7	研究背景及び目的	22
1.7.1	背 景	22
1.7.2	目 的	24
1.8	参考文献	26
第 2 章	Fe-17%CrODS合金の微細組織と強度特性に及ぼす種々の酸化物の影響と熱加工処理の効果	29
2.1	序 言	29
2.2	実験方法	31
2.2.1	供試材	31
2.2.2	光学顕微鏡による微細組織観察	35
2.2.3	透過電子顕微鏡(TEM)による観察	35
2.2.4	引張強度試験	36
2.3	実験結果及び考察	38
2.4	結 論	54
2.5	参考文献	55
第 3 章	Fe-12%Cr フェライト系酸化物分散強化鋼の強度特性と微細組織	57
3.1	序 言	57
3.2	供試材及び実験方法	57
3.2.1	Fe-12%Cr MA-ODSフェライト鋼の製作	57
3.2.2	高温引張試験	59
3.2.3	再結晶挙動	62

3.2.4	高温クリープ破断試験	62
3.2.5	微細組織観察	63
3.2.6	3次元アトムプローブ観察	65
3.3	実験結果及び考察	69
3.3.1	酸化物分散状態及び強度特性	69
3.3.2	母相の微細的組織及び再結晶挙動	84
3.3.3	Ti-Oクラスタに関する3次元アトムプローブの解析	91
3.4	結 論	102
3.5	参考文献	103

第 4 章	イオン照射による酸化物分散強化フェライト系合金のとボイドスエリン グ挙動	
4.1	はじめに	106
4.2	ODS酸化物分散強化フェライト系合金の照射損傷	117
4.3	序 言	120
4.4	実験方法	121
4.5	結 果	124
4.6	考 察	133
4.7	結 論	143
4.8	参考文献	144

第 5 章	総 括	147
	謝 辞	150
	論 文 目 録	151

第1章 序 論

1.1 はじめに

21世紀に向け、人類は様々な問題を抱えている。食糧問題なども大きな問題ではあるが、文明の発達により年々増え続けていくエネルギー資源枯渇と地球温暖化、環境保全の問題は今すぐにでも解決の手を打っていかねばならない、大変大きな問題である。地球温暖化、環境保全の問題を解決する方案としては、エネルギー生産の高効率化（高効率ガスタービン、超々臨界圧発電、燃料電池発電、新型電池、電力貯蓄システム等）が持ち上げられている。またエネルギー資源の枯渇の対策方案としてはクリーンエネルギー生産及びその増強（太陽エネルギー、地熱エネルギー、水素エネルギー、風力エネルギー、海洋エネルギー等）と原子力発電（核分裂エネルギー、核融合エネルギー）が良い方案として検討されている。

これまでエネルギー源としては、水力、石油、石炭、天然ガスなどに主として依存していたが、近年、その主要部分である石油の需要が増加し、石油資源に限りがあることにより、保有量の多い石炭のエネルギーのいっそうの有効利用が強く呼ばれ、これを主とした火力発電で当面のエネルギー問題を乗り切ろうという動きもある。

1997年12月に日本の京都で開催された気候変動枠組条約3回締約国会議の下においても、地球温暖化防止計画が策定され、具体的なCO₂の削減目標値が策定されているが、火力発電プラントにおいても今後ますますのCO₂の低減化が求められると予想される。

このような状況から、環境問題や資源の枯渇の問題を解決するため、様々な機関で1980年から火力発電プラントに要求される高い信頼性と燃料の多様化、環境対策への適合を目指し、石炭焚超々臨界圧(超高温高圧、Ultra-Super Critical) 発電プラントの開発が進められてきた。これは、従来型火力の超臨界圧蒸気条件（24.1MPa, 538～839 K）をさらに32～35MPa, 868～923 Kまで上げて発電効率の向上を目指すもの

である^(1・2)。Fig.1-1は水の状態図から臨界圧に関する説明（地上、ほぼ1気圧でやかんの水を加熱すると、AからBに移り、373K以上にはならない。密閉容器で加熱すると、BからCに沿って上昇、さらにCを越えると超臨界水になる。）を示している。

これにより、現状で39.8%の年平均発電効率を43.0%まで上げることができ、1000MW級1ユニットにつき効率は現状に比べ8.0%向上することになる。また、実現すれば年間の石炭節約量は約17000tにもなる。

日本の火力発電プラントの蒸気条件（タービンの入口）の変遷をFig.1-2示す。

また、超々臨界圧発電プラントの蒸気条件と効率及び最近の国内における建設状況をFig.1-3に示している。事業用ボイラ、タービン発電プラントでは昭和40年代以降、約30年の間、超々臨界圧蒸気条件（24.1MPa, 811～839 K）に定着し、容量の拡大や運用生の改善が注力されてきた。現在、蒸気条件向上の最終ターゲットは923 Kとしているが、903 K級の超々臨界圧ボイラを想定した各種候補材料の実用化試験や、実機規模モデルの耐圧部の試作が始まっている。なお、電源開発株式会社では国内最大容量かつ最高蒸気条件を持つ1050MW, 25MPa, 873/883 K（主蒸気温度/再熱蒸気温度）の超々臨界圧石炭焚ボイラが建設中である⁽³⁾。

このような高効率発電プラントの効率向上の有効な手段として先程も述べたように蒸気条件の向上があり、その為には高温高压化で優れた性能を持つ耐熱材料の実用化が不可欠となる。また、材料の高温強度が上がることにより、主要耐圧部の管内厚の低減が可能となり、材料コストの低減のもつながる。

超々臨界圧発電プラント発電材料としてオーステナイト系と高Crフェライト／マルテンサイト系耐熱鋼が検討されているがオーステナイト系耐熱鋼は熱膨張係数が大きく、熱伝導率が小さいため、発生する熱応力が大きく、かつ低降伏強さであるため、熱疲労を起こしやすいという欠点があり、高Crフェライト／マルテンサイト系耐熱鋼がより適当な材料であると考えられている⁽⁴⁾。現在、高Crフェライト鋼は、蒸気タービンの動

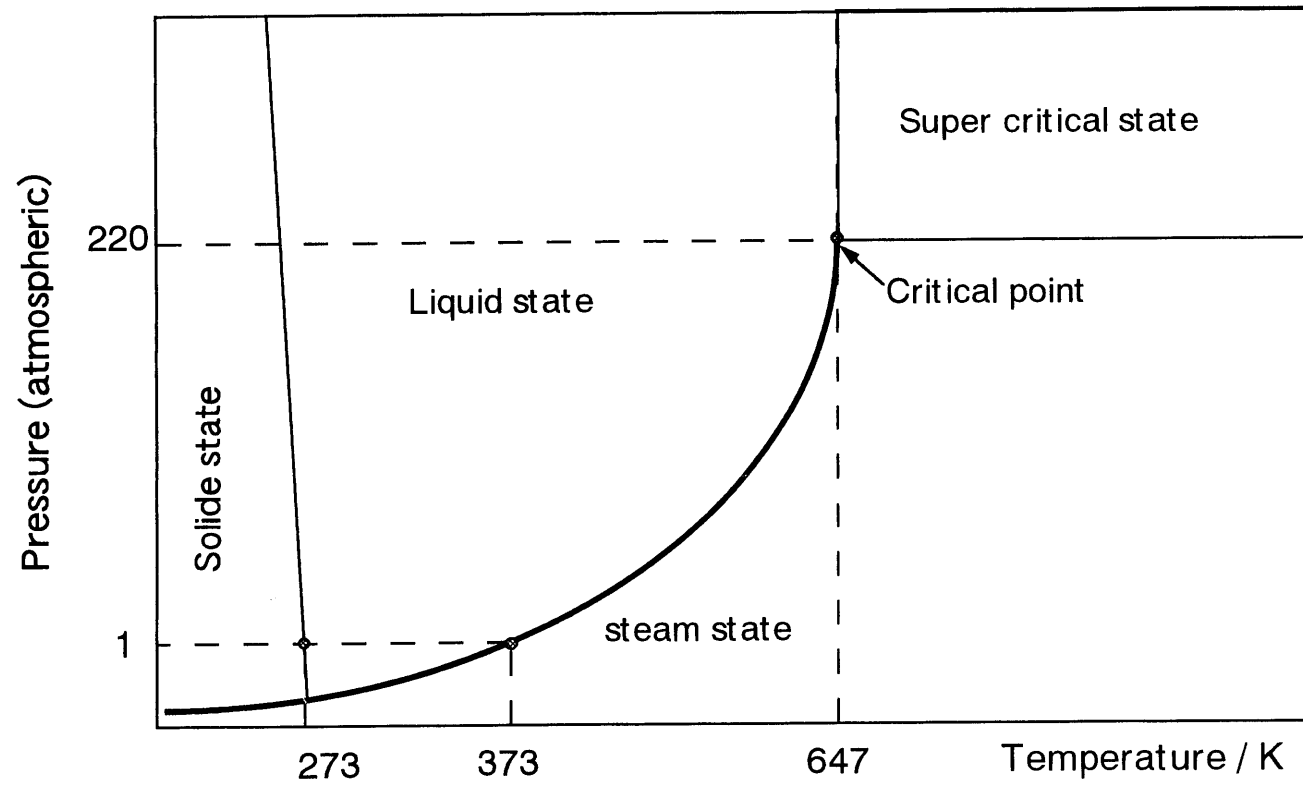


Fig. 1- 1 Phase diagram of H₂O

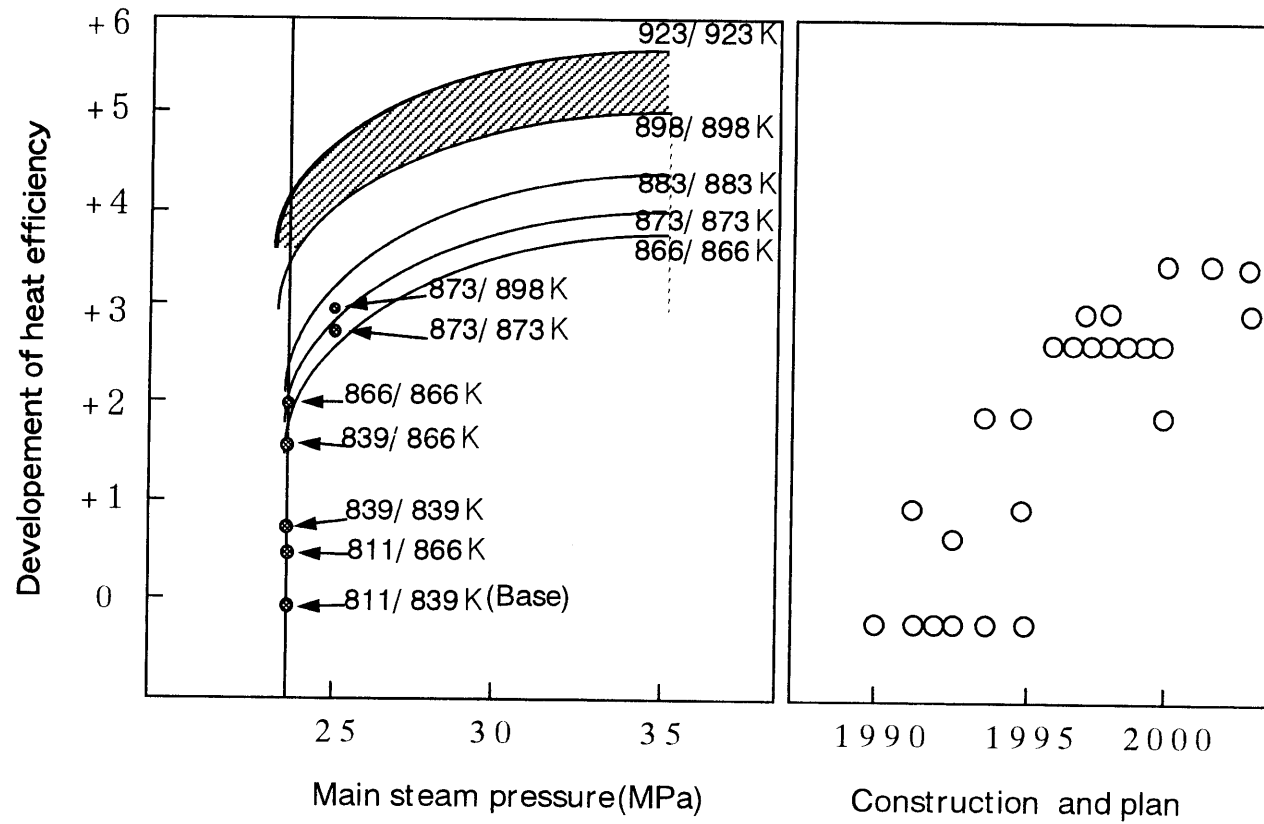


Fig. 1-2 Developement of steam condition and heat efficiency

Progres in Heat Resisting Ferritic Steels for Ultra- Supercritical Power Plants
(Ultra- Supercritical Steam Turbine)

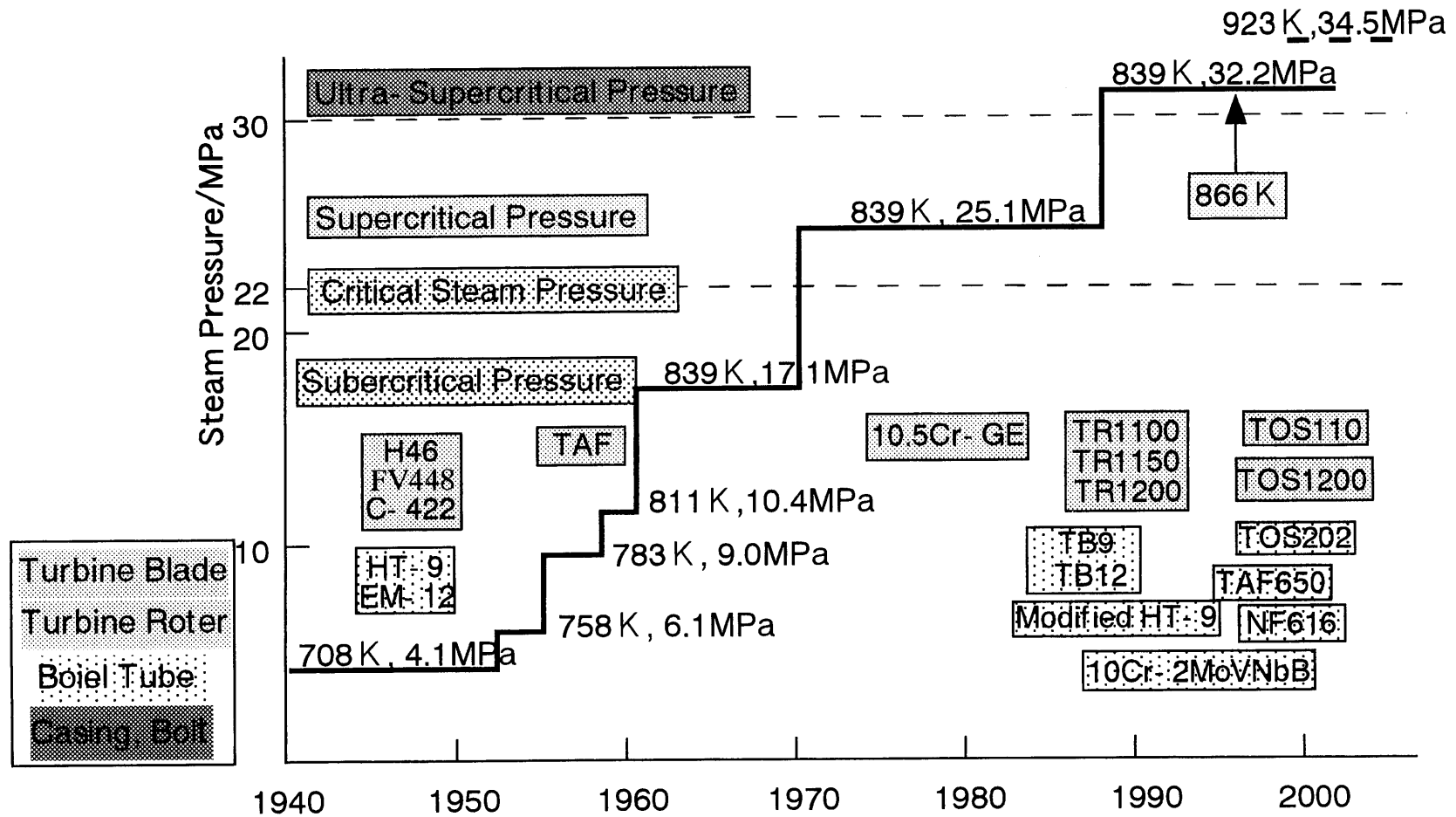


Fig. 1-3 Change of steam pressure conditions for steam power generation in japan

翼、ロータおよびケーシング、ガスタービンロータおよびディスク、高温ボイラ、ボイラ管などの他に高速増殖炉用燃料被覆管、ラッパー管、蒸気発生管および核融合炉第一壁材料としての使用が見込まれ、将来の発電プラント（超々臨界圧発電、高速増殖炉、核融合炉など）の実用化への重要な鍵を握っている⁽⁵⁻¹⁷⁾。特に高速中性子照射によるボイドスエリングが小さいことから核融合炉の第1壁材料としても非常に評価されている⁽¹⁰⁻¹⁷⁾。

1.2 分散強化フェライト系耐熱鋼の特長

フェライト系耐熱鋼は、主にCrフェライト／マルテンサイト系耐熱鋼を対象として、開発が行われている。これはオーステナイト系耐熱鋼と比べてフェライト系耐熱鋼が次のような長所があるからである。

- 1) 高温腐食に対する抵抗性が大きい
- 2) 熱伝導が大きい
- 3) 熱膨張係数が小、耐疲労性に有利
- 4) 高速中性子照射によるボイドスエリングが小さい

しかし、このような優れた長所を持っているフェライト系耐熱鋼は923 K以上の高温での高温強度がオーステナイト系耐熱鋼と比べ、劣ることが一番大きな問題である。これらの理由で、現在、フェライト系耐熱鋼の高温強度を向上させるための数多くの研究が進めている⁽¹⁸⁻²³⁾。

酸化物粒子分散強化(Oxide Dispersion Strengthened, 以下ODSと呼ぶ)合金もこれらのように、フェライト系耐熱鋼の特長を生かしながら高温強度を向上させる有効な方法の一つとして、研究されている⁽²⁴⁻³¹⁾。その主なものをTable.1-1に示す。一般に、 χ 相はフェライト鋼の脆化の原因になると考えられているが、 χ は1223K以上の温度でも安定であり、また、 χ 相を含むフェライト鋼はクリープ強度が高く、照射による延性

		Cr	C	Ni	Mo	Ti	Mn	Nb	W	Si	V	etc	Nation	Heat treatment	Remarks
Martensite and Ferritic/Martensitic steels	9Cr-1Mo	9.0	0.095	0.08	0.94	0.003		0.18			0.19			1040°C 0.5h/AC	
	(Mod.)	9.0	0.1		1.0			0.10			0.8	0.2	USA	760°C 1h/AC	
	2.2Cr-1Mo	2.15	0.09	0.40	0.95		0.52				0.17	0.19	USA	927°C 0.5h/FC to 704°C	Bainite
	GA4X	11	0.15							2.5		0.3	USA	90min./AC 1000°C 1h/AC	Low irradiation
	(GA3X)	(9)	(0.15)							(2.5)		(0.3)	(USA)	700°C 1h/AC	
	JFMS	10	0.05	0.9	2.3			0.06			0.7	0.1	JAP.	1050°C 0.5h/AC 775°C	δ + Martensite
														1h./AC 870°C	
	AISI416	13.36	0.11	0.27	0.26		0.42				0.48		USA	FC at 13°C /h to 593°C/AC	
	1.4923	11.20	0.21	0.42	0.83		0.50				0.37	0.21	W.Ger.		
	1.4914	11.3	0.11	0.70	0.50		0.35	0.25			0.45	0.30	0.00 W.Ger.		
													7B		
	EM12	11.9	0.10		1.70		0.75	0.25			0.30		France	1050°C 0.5h/AC	δ + Martensite
		10.4	0.19		0.90		0.61	0.36			0.33	0.53		755°C	
ODS ferritic alloys	FV607	11.16	0.13	0.62	0.89		0.77				0.40	0.32	U.K	1.5h/AC 1050°C 1h/AC	
														750°C	
	FV448	10.70	0.10	0.65	0.60		0.86	0.26			0.46	0.14	U.K	2h/AC 1020°C 1h/AC	
														700°C	
	HT 9	11.95	0.20	0.62	0.99		0.59				0.38	0.30	0.52 U.K	1h/AC 1052°C 0.5h/AC	δ + Martensite
													W	780°C	
	CRM-12	11.80	0.19		0.96		0.54				0.45	0.30	U.K	2.5h/AC	
ODS ferritic alloys	DT02	13	<0.08		1.5 ~ 3.5~		2.0 5						2TiO ₂ DeBeNe		x(Cr ₁₂ Mo ₃ Ti ₇ Fe ₃₆)+TiO ₂
	DY01	13	<0.08		1.5 3.5								1Y ₂ O ₃ DeBeNe		x+Y ₂ O ₃
	DY005	13	<0.08		1.5 3.5								0.5Y ₂ O ₃ DeBeNe		x+Y ₂ O ₃
	MA957	14			0.3 0.9								0.25Y ₂ O ₃ USA		MA
	DF-1	14			(0.2) 1					0.5			0.3Y ₂ O ₃ JAP.		

Table 1- 1 Martensite, Ferritic/ Martensitic steels and ODS Ferritic alloys for fast breeder reactors and fusion first wall structural materials

の劣化も少ないため、 γ 相と $\text{TiO}_2, \text{Y}_2\text{O}_3$ との複合強化をした高速増殖炉用燃料被覆管が開発されている⁽²⁴⁾。また、 Y_2O_3 と FeCr 粉末を高エネルギー高速ボールミル（アトライター）で高エネルギーの圧縮衝撃力を利用して金属合金粉末と酸化物粉末を乾式または湿式で粉砕し、ブレンドするメカニカルアロイング法⁽³³⁾や $\text{TiO}_2, \text{Y}_2\text{O}_3$ の粉末を分散させた場合、分散粒子の粒径が大きく、高温での強度増加が期待出来ないため、チタン、イットリア等の金属体を表面被覆した後、熱処理をして微細な酸化物または炭化物粒子を分散させた合金も開発されたい。分散粒子は粒成長をし、高温強度、延性の改善に効果的であり、高温高照射の照射損傷に対しても優れている⁽³¹⁾。

1.3 ODS合金の発達史

ODS合金とは、Oxide Dispersion Strengthened Alloys の略であり、『酸化物分散強化型合金』の名称がほぼ定着している。その名から想像される通り、合金素地中に酸化物粒子を微細に分散させて効果的に強度、特に高温におけるクリープ強度を高めた合金であり、主に超耐熱合金(Superalloys)の分野で用いられる名称である。

合金素地にほとんど固溶度をもたない酸化物のような不活性な化合物を分散させて、合金の強度を高めようという考え方は、古く1910年にW.D.Coolidge⁽³²⁾によって開発された“Thoriated Tungsten”、つまりタングステン(W)にトリウム(Th)の酸化物であるトリア(ThO_2 , thoria)を分散させた合金が最初であると考えられている。この方法は、白熱電球のWフィラメントが2773 Kというような高温でも、サグ(Sag:自重によって乗れ下がる現象sagging, 白熱電球は、コイル状に巻いたWフィラメントに電流を流し、ジュール熱によって白色光を得ている。温度が2673-2773Kと高いから、長い時間では自重にによるクリープに起因してサグ現象が大きくなる。サグが大きくなると、隣接コイル部分が接触し局所的に大電流が流れてホットスポットが発生し断線を生じる)を起こさずに十分に形を持続けさせる手法として現在も利用されている。

しかし、高温において外力による荷重を支えるための構造材料に対して、酸化物による分散強化を利用しようとする試みは、1949年にR.Irmann⁽³³⁾が発表したAl中にアルミナ (Al_2O_3) を分散させたSAP(Sintered Aluminium Powder)合金が最初であると考えられている。この合金は良好な高温引張強さやクリープ抵抗をしめす。その後、NiやNi基合金にも応用され、分散強化が効果的な耐熱性向上の手段であることが確認されている。それらの内でも1962年のアメリカのDuPont社の方法は、化学的、共沈法により、最初からNi-ThO₂と成っている原料を利用するもので、より微細な粉末から出発でき、最終的には、非常に均一に分散した、微細ThO₂を含有するニッケル鍛造材の出現を可能とした。⁽³⁴⁾、最近の粒子分散強化材における業績は10年ほど後の1970年にアメリカのInternational Nickel社(INCO社)のJohn S.Benjamin⁽³⁵⁾によって、メカニカルアロイング (mechanical alloying, MA) 法が開発され、MA754、MA6000、Incoloy MA956、MA2000など一連の酸化物分散強化超合金、MAシリーズ誕生の端緒となった。⁽³⁶⁾ 特にMA6000は析出強化と粒子分散強化を同時に実現させた合金として超耐熱材料の能力を飛躍的に向上させることが期待されている。これらの酸化物分散強化合金の歴史をFig.1-4に示した。

以上のように粒子分散強化材の開発や常用化の興味は耐熱材料としての応用を中心に展開している。

1.4 ODS合金の分散強化機構

1.4.1 直接的強化

分散粒子の直接的強化の理由は塑性変形による転位の移動に対する障害となるからで、Fig. 1-5のように転位が粒子をバイパスしてゆく4つのモデルが考えられる。

(a)のOrowanのモデル⁽³⁷⁾では転位は粒子間を弓のように伸び、その曲率が粒子間隔 d の約 $1/2$ になったところで、各粒子に転位ループを残しつつバイパスして、直接的にな

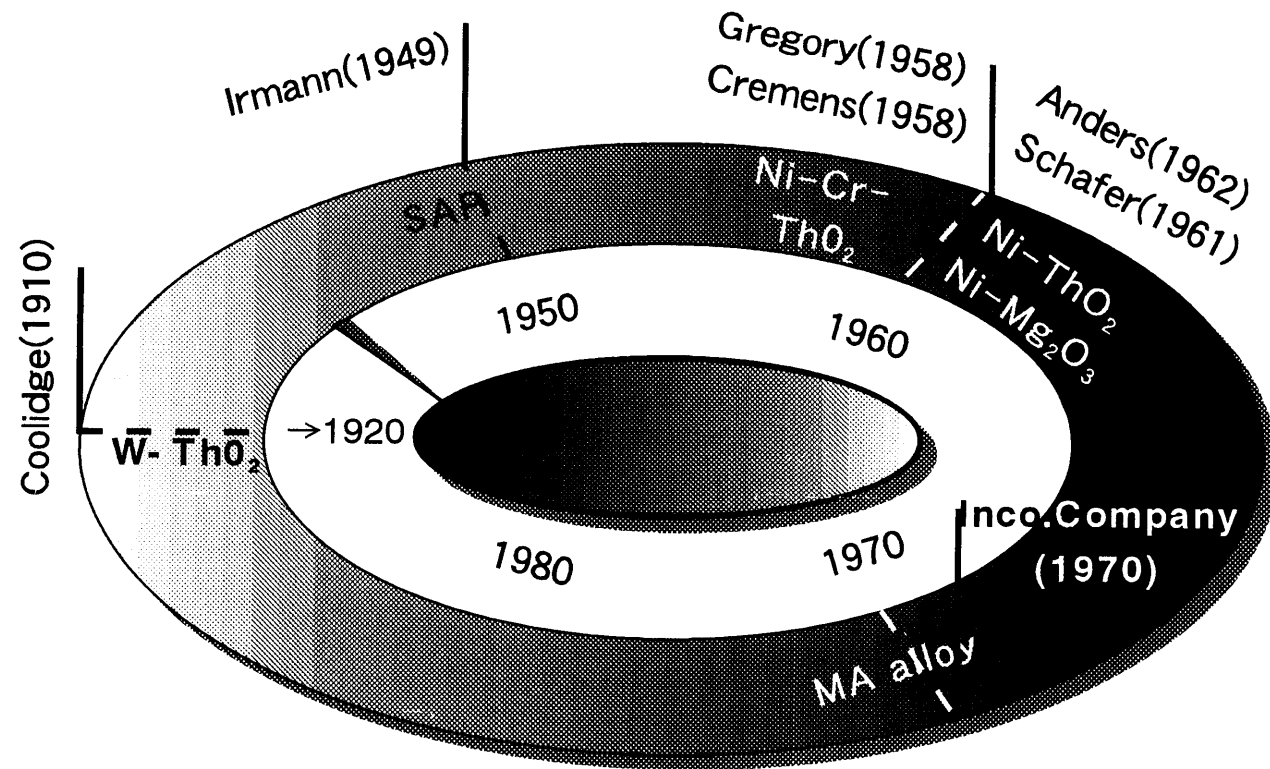


Fig. 1- 4 History of particle dispersion strengths

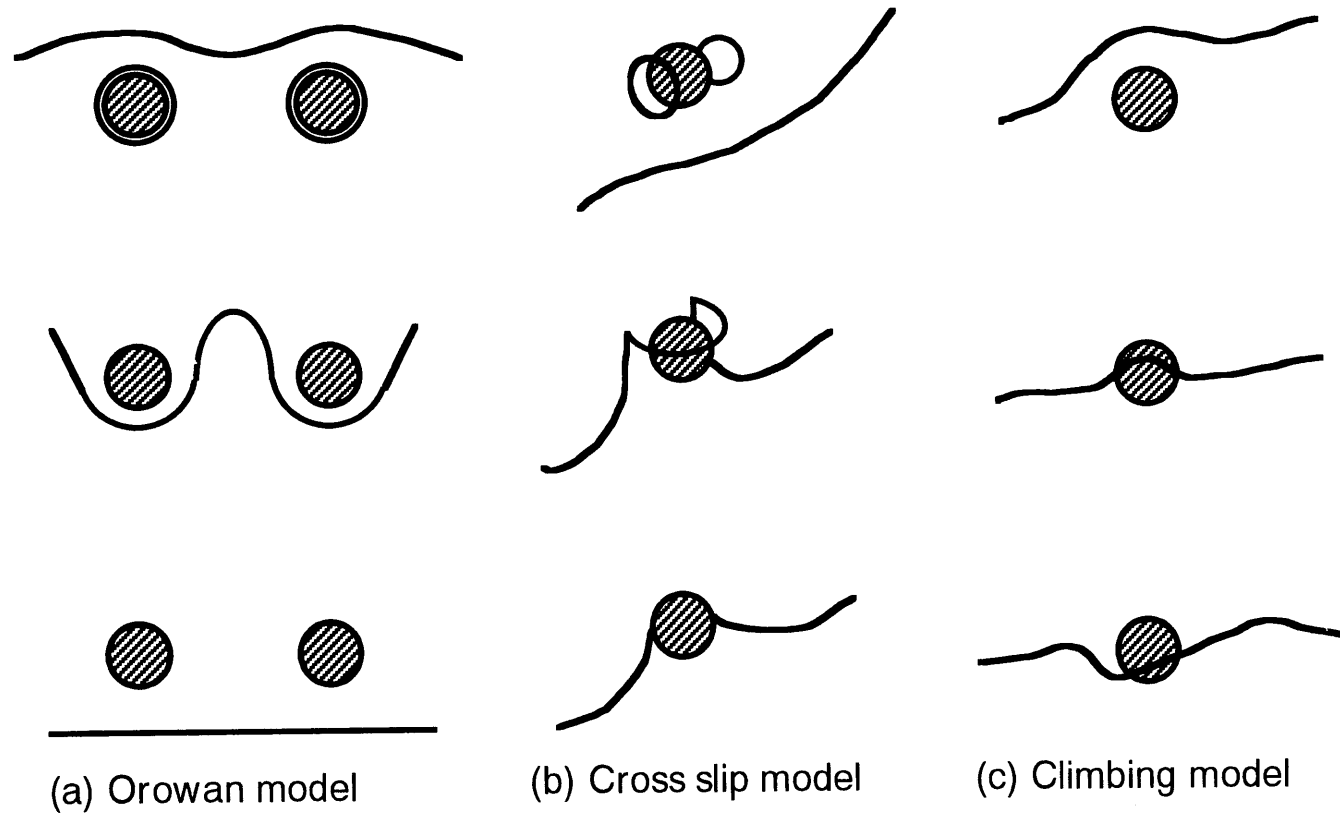


Fig. 1- 5 Three models for dislocation to bypass the precipitates.

る。このモデルからバイパスに必要な局所的応力 τ_p は次の式により与えられる。

$$\tau_{pe}(\text{edge dislocation}) = \left(\frac{1}{1.18} \right) \left(\frac{G_m b}{2\Pi} \right) \left(\frac{1}{d - 2r_s} \right) \ln \left(\frac{r_s}{b} \right)$$

$$\tau_{ps}(\text{screw dislocation}) = \left(\frac{1}{1 - \nu} \right) \tau_{pe}$$

ここで、 G_m は母材のせん断定数、 b はバーガースベクトル、 r_s は粒子の半径、 ν はポアソン比である。

(b)の交差すべりモデル⁽³⁸⁾では、粒子近傍の転位で、バーガースベクトルに平行でしかも交差すべり面に平行な部分が、本来のすべり方向とほぼ垂直な方向にすべることによりバイパスするもので、バイパス後にはやはり粒子近くに小さなループが残る。交差すべりは積層欠陥えねるぎーの関数であるため、合金元素の影響を受ける。

粒子せん断モデル⁽³⁹⁾は、分散粒子が十分に強いものでなく、ある程度、転位が弓状になると、粒子自体が横切られて（せん断）しまうもので、例えば、コバルト粒子が分散した銅で認められている。

この場合のモデルに従った計算では、

$$\tau = \frac{G_p(2r_s)}{4C(d - 2r_s)}$$

となり、ここで G_p 、 C はそれぞれ粒子のせん断定数、定数である。酸化物粒子でこの機構が観察された例はない。

(c)の上昇運動モデル⁽⁴⁰⁾は母材の熔融温度 T_m の1/2の温°C以上では転位が上昇運動により粒子を乗り越えるものでクリープを律速する機構として適当と考えられている。この場合、定常クリープ速度 $\dot{\varepsilon}$ は

$$\dot{\varepsilon} \propto \sigma^n D$$

で与えられ、ここで σ は応力、 D は自己拡散係数、 n は1～4程度の指数である。

Fig.1-6は再結晶させた TD-Nickel の降伏応力温度依存性の実験データとOrowanモデルの式との比較を示すもので特に刃状転位のモデルでよい一致をしているが粒子せん断モデルでは酸化物の場合、まったくあってはまらないことがわかる⁽⁴¹⁾。

1.4.2 間接的強化機構

間接的強化機構は材料の製造プロセスに深く関与している。すなわち、安定した第2相粒子の存在が、熱間加工による結晶粒のサイズや形状に大きな影響を与えるため発生する効果である。一例として室温の強度がある。一般的に降伏応力 σ_y は結晶粒、またはセルサイズ l に対して有名なHall-Petchの式で示される。

$$\sigma_y = \sigma_0 + kl^{-1/2}$$

ここで σ_0 は単結晶の強度、 k は定数である。Wilcox⁽⁴²⁻⁴³⁾らはTD-Nickelなどを用いて熱間加工により種々の l を持った材料を作り、 σ_y を純金属と比較した。この場合、分散強化材でもHall-Petchの式の関係は満足されているが、常にその勾配 k が純金属よりも小さいことが発見されている。すなわち、Hall-Petchの式に加えて、やはり l の関数である分散粒子による効果が存在することを意味する。

1100℃ではHall-Petchの式は成立せず、結晶粒のアスペクト比が大切な強度因子になる。高温の σ_y やクリープ速度は

$$\sigma = \sigma_e + k(L/l - 1)$$

で与えられ、ここで σ_e はアスペクト比 L/l が1のときの強度、 k は定数である。物理的

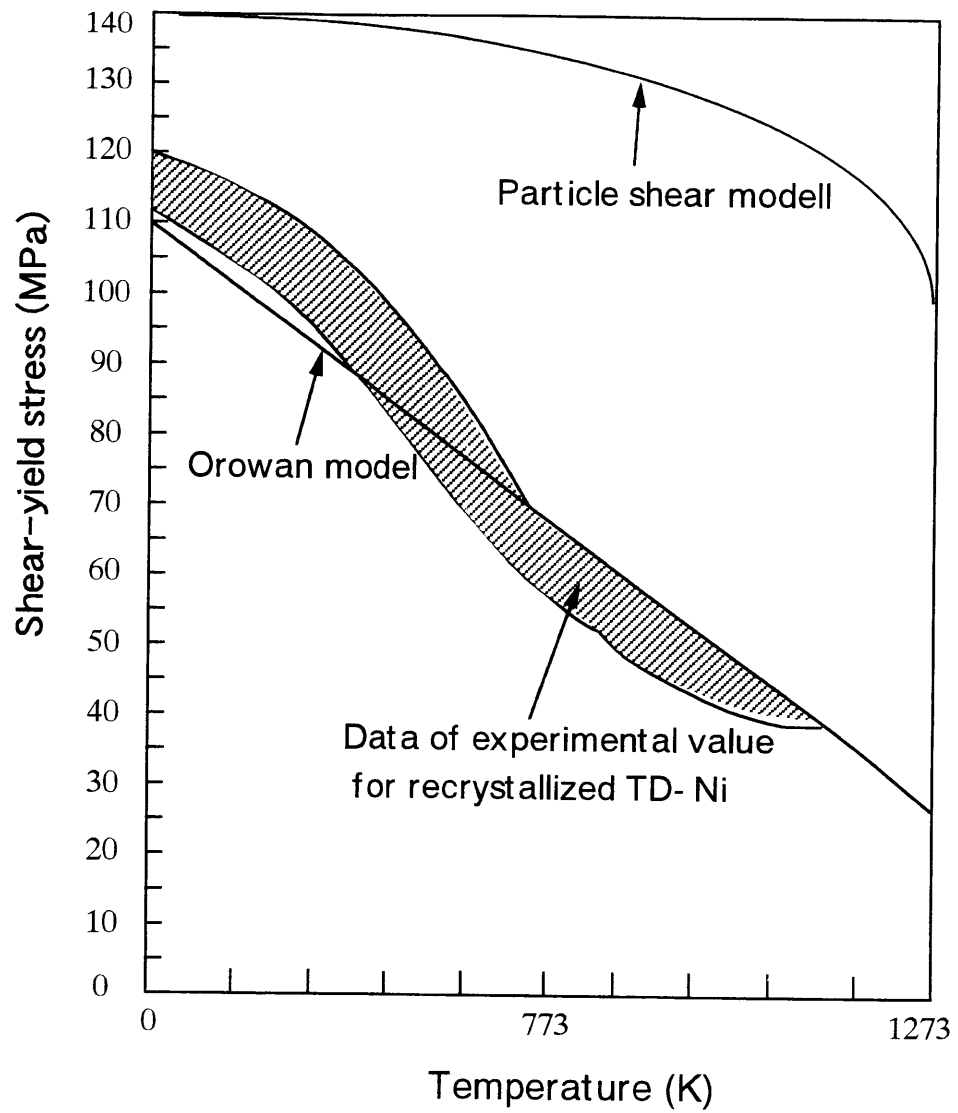


Fig. 1- 6 Comparision of experimental and calculated values of Orowan Model

には、粒界すべりが高温では主たる変形機構であるため、 L/l が大きくなるにつれ、相対的に粒界上のせん断応力が減少するからである。

1.5 Fe基ODS合金の開発動向

金属材料における酸化物粒子の分散方法としては、粉末冶金プロセスにより表面酸化法、内部酸化法、共沈法、錯体法、メカニカルアロイング法、及び溶解プロセスによる噴射分散法、コンポキャスト法などがある。これらの中で、Fe基ODS合金の高温強化に対してはメカニカルアロイング（以下MAと略す）法が今のところは最も有効な手段である。MA法によるODS合金の製造はBenjamin⁽³⁵⁾により提唱されたもので、熱的安定性に優れた酸化物を固相状態で合金中に分散させ、優れた高温強度を得ようとするものである。すなわち、1種類または複数の金属粉末と酸化物粉末を高エネルギーボールミルを用いて混合し、圧着と粉碎の繰返しにより合金化及び酸化物粒子の均一分散化を行わせるものである。ODS合金の設計では従来の固溶硬化、析出硬化でマトリックスにさらに酸化物粒子の分散強化を加算して優れた高温強度を達成する。析出硬化も粒子分散強化の一種であるが、析出相は熱安定性に限界があり、高温、長時間使用中には凝集、粗大化あるいは再固溶し、効果が減少する。これに対して、酸化物粒子はFe基合金中では安定であり、製造時の粒子経、分散状態は高温使用中にもほとんど変化せず、融点近くまで優れた強度を保持することも可能である。

現在、市販あるいは開発中のFe基ODS合金は大きく分けて2種類となっている。1つは1273 K程度以上の超高温における優れた耐酸化性、耐ガス腐食性を生かした、Cr,Al含有量の高いFe基ODS合金でガスタービン部品、熱交換器、加熱炉部品などの高温部材への適用を目標したもので、それぞれの板、棒、管が開発されている。特にタービン材では燃焼ガス温度を上げられれば、蒸気タービンと組み合わせて著しく発電効率が上げられるので、高温強度の高いFe基ODS合金の適用は非常に有望である。実際、

MA6000の耐食性を改善したMA760(Ni-20Cr-6Al-0.95Y₂O₃-2Mo-3.5W)の発電用ガスタービンの静翼、動翼部材への適用実験がヨーロッパで行われている。もう1つは高速中性子照射によるボイドスエリングに対する優れた抵抗性を生かした原子炉材料である。次世代の原子炉といわれる高速増殖炉(FBR)の燃料被覆管は、中性子の吸収が少ない、熱伝導がよい、機械的強度が高い、高温に耐えることが要求されるので、(a)細管への加工性、(b)高温の機械的性質、(c)耐スウェリング性などが良好と判断されているフェライト系Fe基ODS耐熱合金が望ましい。また、多目的原子炉として知られている高温ガス炉(HTGR)においても、MA956管を熱交換用管材料として、耐食性、高温クリープ特性の優れる候補材料として検討されている⁽²⁴⁻³¹⁾。核融合炉の第1壁構造材料としてもボイドスエリング性の観点から注目されている⁽¹⁰⁻¹⁷⁾。

このFe基ODS合金の高温強化機構を見ると、固溶硬化、析出硬化との複合強化をはかることによりFig.1-7に示した例よりさらに高温強度化が可能である。ODS合金においては分散した酸化物粒子が転位の運動を抑制することによって強化される。分散強化の重要なパラメータは粒子間距離であり、同量の分散粒子なら粒子径が細かく、粒子間距離が小さいほど強化に有利となる。このような幾何学的因子のほかに、まだよく分かっていないが、酸化物種類によって粒子-転位間相互作用が異なるとも考えられる。

1.6 現在フェライト系ODS合金の研究

高速炉燃料被覆管用に開発されているMA957の923Kにおけるクリープ破断強度をFig.1-8に示す⁽³⁶⁾。MA957は固溶強化のためのMoほかにTiが添加されている。MA957のクリープ破断強度は従来の12Cr-1Mo-W.Vマルテンサイト系耐熱鋼(HT-9)に比べて著しく高く、316オーステナイト系ステンレス鋼の強度を長時間側で上まわる。MA957のY₂O₃混合量はMA956の場合の半分程度と少ないが、そのクリープ強度はMA956の強度よりかなり高い。

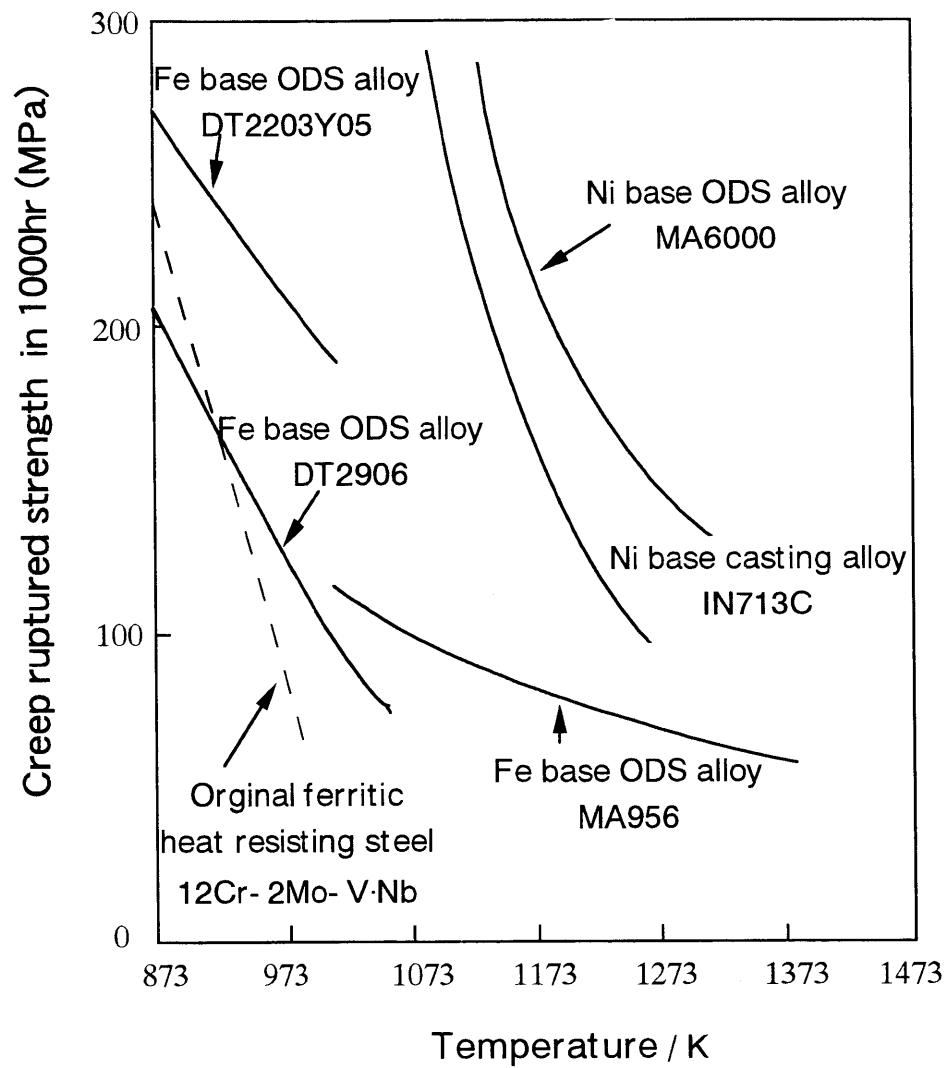


Fig. 1-7 Comparison of creep-ruptured strengths with temperature changes of several ODS alloys

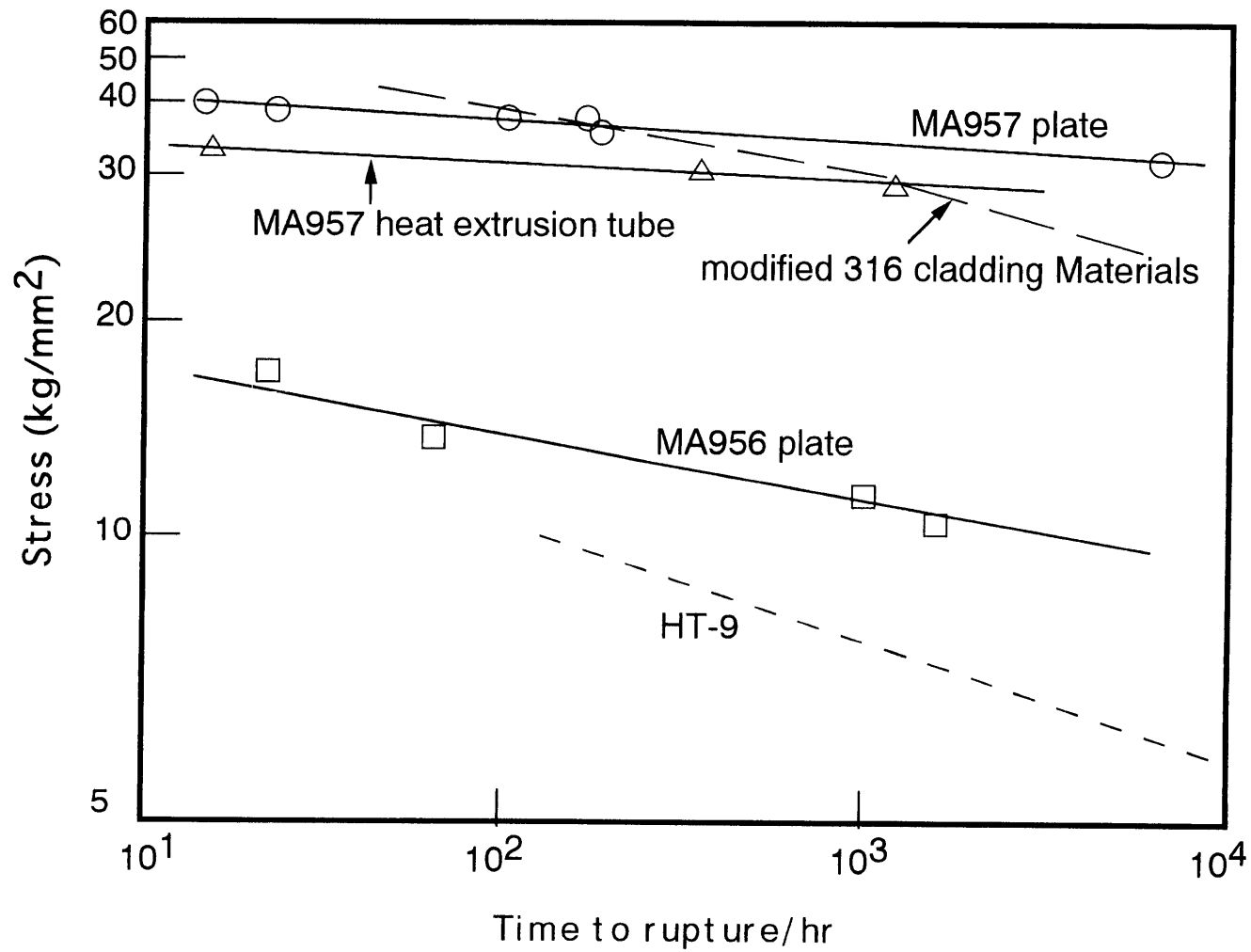


Fig.1 -8 Comparision for creep rupture strength of MA956 and MA957 in 923K

MA法によるODS合金創製プロセスは、合金粉末と酸化物粉末がそのままの状態合金中に分散するのではなく、MA処理中に形態、粒子径、あるいは組成も変化する場合があります。合金中にTi, Al, Zrなどの酸化物生成傾向が強い元素が含まれる場合、混合した酸化物と反応がおり、複合酸化物が形成される。MA956の場合にはTiとAlが含まれているが、Tiより酸化物生成傾向の強いAlと Y_2O_3 の間で反応が起こるようであり、AlとYの複合酸化物が形成され、その粒子径は比較的大きい。

MA957の場合にはTiのみAlは添加されていないのでTiとYの複合酸化物が形成され、その粒子径はかなり小さくなる。粒子係が小さくなると粒子間距離も小さくなり、分散粒子の高温強度への寄与が大きくなる。合金中に形成される複合酸化物粒子の違いが、MA957とMA956のクリープ破断強度に大きく関係していると推定される。

このことはTable.1-2に示す組成の試験材料を用いて以下の実験結果からも裏付けられる。Fig.1-9に12Cr鋼とこれに約0.2%の Y_2O_3 をMA法により混合したODS12Cr-0.2 Y_2O_3 鋼、および合金中にTiを添加したODS12Cr-0.8Ti-0.2 Y_2O_3 鋼の923Kにおけるクリープ破断強度を示す。12Cr鋼のクリープ破断強度は約0.2%の Y_2O_3 の混合、分散によって大幅に上昇し、これにTiを添加するとさらに強度は高くなり、応力-破断時間曲線の傾きもゆるたかとなる。ODS12Cr-0.2 Y_2O_3 鋼では粒子径10~40 nm程度の範囲の分散粒子が認められ、これらの粒子にはYと少量のSiが含まれており、電子線回析の解析結果からほぼ Y_2O_3 であると判断された。合金中にTiを添加した12Cr-0.8Ti-0.2 Y_2O_3 鋼では粒子径10 nm程度以下の微細粒子認められ、これらにはY, Tiと少量のCrが含まれており、 Y_2O_3 と TiO_2 の複合酸化物と判断された。

ODS12Cr-0.2 Y_2O_3 鋼の分散粒子の平均粒子径14 nm程度であるが、ODS12Cr-0.8Ti-0.2 Y_2O_3 鋼中における分散粒子の平均粒子径は5~6 nm程度と微細化されている。Ti添加によりクリープ破断強度が上昇するのは、同量の Y_2O_3 酸化物粉末を混合しても、Ti添加によってMA処理中にYとTiの複合酸化物が形成されるとともに粒子が細くなり、

Table 1 -2 Chemical compositions of 12Cr ferritic ODS alloys

Alloys	C	Cr	Mo	V	Nb	Ti	N	O	Y ₂ O ₃
12Cr	0.07	12.1	-	-	-	-	0.015	0.2	-
12Cr-0.2Y ₂ O ₃	0.02	12.1	-	-	-	-	0.014	0.2	0.19
12Cr-0.8Ti-0.2Y ₂ O ₃	0.06	12.1	-	-	-	0.75	0.063	0.2	0.20
12Cr-2Mo-V · Nb-0.5Y ₂ O ₃	0.06	11.6	2.0	0.2	0.05	-	0.10	0.2	0.52
12Cr-2Mo-V · Nb-0.3Ti-0.5Y ₂ O ₃	0.06	11.9	2.1	0.2	0.05	0.29	0.09	0.2	0.53
12Cr-2Mo-V · Nb-0.7Ti-0.5Y ₂ O ₃	0.06	12.0	2.0	0.2	0.05	0.67	0.08	0.2	0.53
In case of melting, 12Cr-2Mo-V · Nb	0.01	10.9	2.0	0.2	0.05	-	0.10	-	-

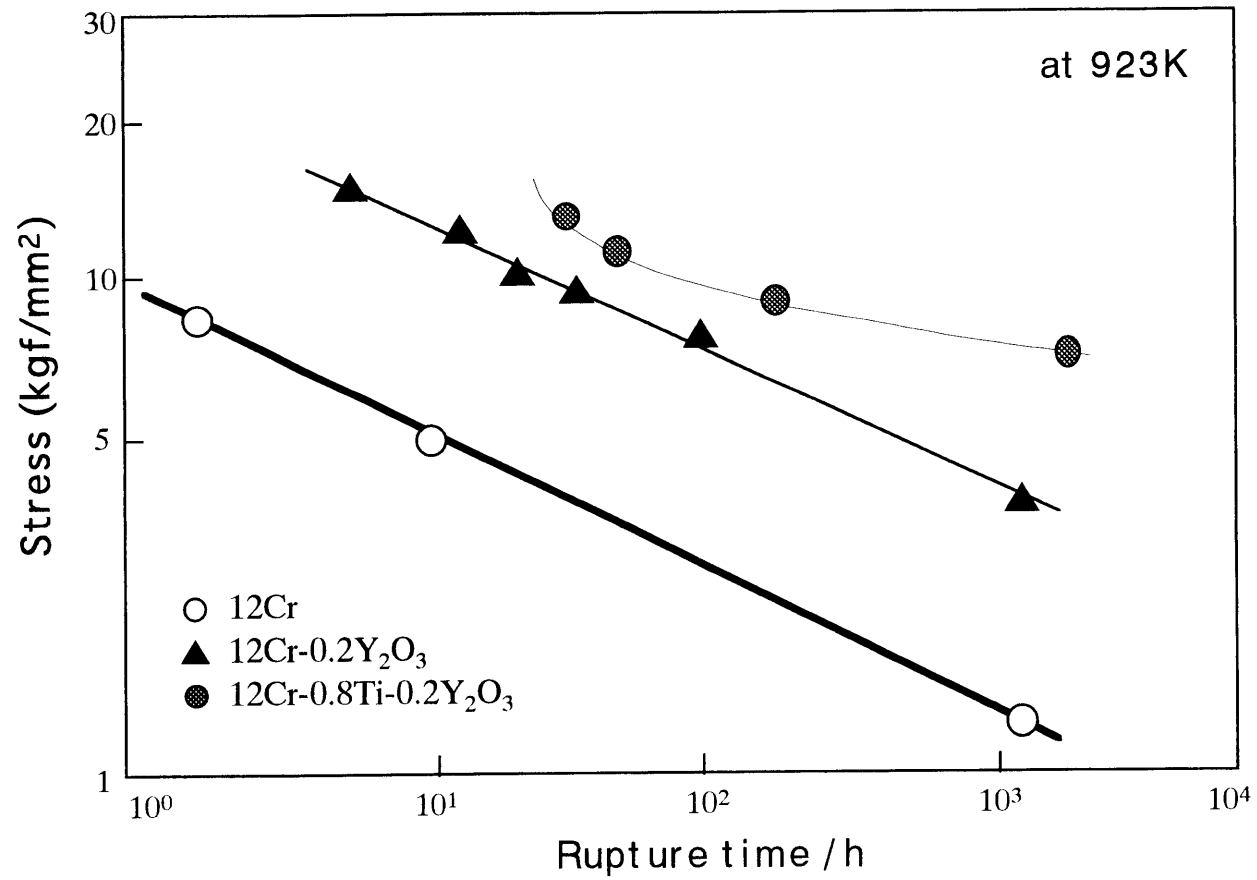


Fig. 1-9 Effect of Y₂O₃ and Ti addition on Creep rupture strengths for 12Cr steels at 923K

粒子間距離が少なくなるためと考えられる。YとTiの複合酸化物粒子の生成とその微細化の機構は明かではなく、今後の検討が必要である。

固溶強化および炭窒化物の析出強化によって高温強度の改善をはかった12Cr-2Mo-V.Nb-0.5Y₂O₃鋼の923Kにおけるクリープ破断強度におよぼすTi添加量の影響を調べた結果、Ti添加量が増すほどクリープ破断強度は上昇し、ODS12Cr-2Mo-V.Nb-0.5Y₂O₃鋼の923K、1000hの破断強度は40 kgf/mm²以上となり、Fig.1-8に示したMA957の強度をも上まわる。

以上のように、MA法によるFe基ODS合金の材料設計においては、MAプロセスによる複合酸化物の形成とその微細分散による強化および従来の強化法である固溶強化、析出強化との複合効果をはかることにより、通常の溶解プロセスによって創製するFe合金に比べて著しく優れた高温強度を実現することができる。しかし、Fe基ODS合金の実用化にあたっては、たとえば高速炉燃料被覆管を対象とした場合、寸法精度の厳しい薄肉、細径管への加工、最終製品での要求性能を達成するため、加工性の改善、組織に起因する強度の異方性(押出時あるいは圧延時に加工方向に伸ばされた組織となるため、クリープ強度の異方性大きい)の改善など、まだいくつかの解決すべき課題が残されている。また、酸化物による組織の安定性、特に再結晶挙動に関する研究はあまりされていない。日本のT.Okudaらは結晶粒のアスペクト比を小さくすることにより、強度の異方性が軽減出来ると述べた⁽²⁶⁾。また、再結晶化させることにより異方性の軽減を図った。⁽²⁴⁾しかし、再結晶の熱処理の条件等がいまだにも明らかになっていない。

1.7 研究背景及び目的

1.7.1 背景

近年、発電プラント分野ではエネルギー及び環境問題を克服するために既存の火力発電設備を超高温、高圧及び大型化による高効率化の推進又は、原子力を利用した

発電を開発しようとする努力をしている。原子力を利用した発電炉は軽水炉、重水炉、高速増殖炉及び核融合炉等があり、この中で軽水炉と重水炉は現在可動中である。しかし、高速増殖炉及び核融合炉はまだ実用化のため研究段階である。

高速増殖炉は天然ウラニウム中の99.3%を占めている U^{238} を原料として使用している。この高速増殖炉の寿命は燃料被覆管により左右されている⁽⁴⁴⁾。

高速増殖炉は燃料被覆管は核燃料と核分裂物質を貯蔵する炉の中心部にあるため923 K前後の高い温度と高速中性子の照射を受けるので主にクリープ強度と耐スウェリング性が被覆管の寿命を決定することになる。したがって高速増殖炉は経済性向上図るためには燃料の炉内滞在時間を延長する、すなわち燃料の長寿命化が有効であり、このためには劣悪な環境化で長時間使用に耐える燃料被覆管材の開発が要望される。現在までに議論されている高速増殖炉用燃料被覆管材料は主に高温強度の観点でオーステナイト系鋼が選定されているが、この場合には耐スウェリング性が寿命を制限する。したがって長寿命化を図るためには耐スウェリング性がオーステナイト系鋼より著しく優れたフェライト系鋼の適用が望ましい。しかし、フェライト系鋼はオーステナイト系鋼より高温強度が低いためこれを改選する方法を研究しなければならない⁽¹⁸⁻¹⁹⁾。

フェライト系鋼の高温強度を改善する方法は色々あるが、メカニカルアロイング (Mechanical Alloying=以下MAとする) 法による高温で安定な酸化物を分散強化させた酸化物分散強化(Oxide Dispersion Strengthened) 鋼を製造するのが現在までで最も有効な方法としてよく知られており、このような方法により製造されたODSフェライト鋼は高速増殖炉の長寿命燃料被覆管材料と核融合炉の第1壁構造用材料としてたいへん注目されている⁽²⁰⁻²³⁾。

前にも述べたが、MA方法によるODS合金の製作は米国のInco社のBenjamin⁽³⁵⁾によって開発された方法で高温で熱的に安定性が優れた酸化物粒子を高温状態で合金中に微細

分散させ優秀な高温強度を持たせたもので、主に、高温部品に適用するためにCrが多量含有されたFe基合金と、Ni基超合金を対象にたくさんの研究や開発が進められて来た。⁽⁴⁵⁻⁴⁶⁾ この中で現在まで開発されて使用されている高Cr,Fe基フェライト系ODS合金は高温の組織安定性と高温強度及びクリープ性、また耐酸化性及び耐油化性などが優れタービン、発電機、加熱炉等に使用されている。また、使用温度を上昇させる効果があるため産業機器等に幅広く使われている。

しかし、この合金の一番重要な処理であるMAプロセッシング時の酸化物分散挙動や母相の組織安定性（あるいは回復・再結晶挙動）が、なお、解明されていない。

特に、酸化物の粒子分散性（サイズ分布や空間分布）が酸化物種により異なるのかどうか、異なるとすれば、微細分散し最も強度を高める酸化物種は何か、MAプロセッシング及びその後の加工熱処理に酸化物粒子分散性は変化するのかどうか、変化するとすればそのメカニズムは何か。母相の微細組織（高転位密度及び小結晶粒の集合状態）の安定性はどのようなものか、あるいは、母相の微細組織は、MAプロセッシング後の加工熱処理あるいは酸化物の粒子分散性よりどのように影響を受けるか等が不明である。また、Crの量と添加合金元素が機械的性質に及ぼす影響や耐スエリング性なども明らかにされていない。

1.7.2 研究目的

本研究はこのような背景に着目して、最近、高速増殖炉の燃料被覆管及び核融合炉の第一壁構造材料また超々臨界圧発電プラント用高温構造材料として検討されている、Fe基ODSフェライト鋼を開発するため、

まず、第2章では、高温強度が優れたODSフェライト鋼の開発のための基礎資料を求めるために、高温で耐酸化性を考慮してCrが17%添加されたFe-17%Crフェライト鋼に熱的安定性が優れた Y_2O_3 , MgO , ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 の微細酸化物粒子をMA法によって分散さ

せたFe-17%Cr ODSフェライト鋼を製作した後、種々の酸化物と様々な加工熱処理がFe-17%Cr フェライト系メカニカルアロイ ODS合金の強度特性にどのような影響を与えるか調べたものである。また、酸化物の微視的サイズ及び母相の微細組織を観察し、これらのことが材料強度にどのぐらいの影響を及ぼすかを調べた。

第3章では、第2章での結果をもとについて、Cr量を17%から12%に減らしてから、酸化物分散性と高温での熱的安定性が最も優れた Y_2O_3 の酸化物粒子をMA法によって分散させたFe-12%Cr ODSフェライト鋼を製作した後、機械的特性及び微細組織観察また、単独酸化物及び複合酸化物が高温強度に及ぼす影響、合金元素の影響等を調べた。

また、3次元Atom Probeを用いてMAODSフェライト鋼の超微細粒クラスタの特性を明確に調べた。

第4章ではFe基Cr ODSフェライト鋼のイオン照射によるボイドスエリング性を調べるため、Fe-12%Cr ODS MAフェライト鋼と316LN オーステナイト系ステンレス鋼また、9Cr-2WVTa フェライト/マルテンサイト鋼との比較をしながらODSフェライト鋼の欠陥とボイドの変化を調べた。

第5章では本研究で得られた結果を総括する。

1.8 参考文献

- 1) 松本誠一、大木隆平、IHI-FW超高压高温ボイラの開発、石川島播磨技報、
Vol.22, No. 2, (1982), pp.125
- 2) 大地昭生、安藤 栄、超々臨界圧発電について、動力、
Vol.34, No.168, (1982), pp.34
- 3) 宮下克彦、安藤 栄、梶谷一郎、小沢政弘、失矧浩二、海宝 哲、橘湾火力発電
所一号ボイラ(1050W)の計画概要、火力原子力発電、Vol.48, No.487, (1997),
pp.64
- 4) 新素材ハンドブック編集委員会、丸善株式会社、pp.379
- 5) 藤田利夫、鉄と鋼、76, (1990) pp.1053
- 6) 松崎明博、斉藤良行、渡辺 修、志賀千晃、中川一郎、vol.76 (1990), pp.1108
- 7) 國光誠司、遊泳、糟谷則幸、細井祐三、熱処理、vol.31 (1991), pp.266
- 8) Y.Hosoi, N.Wade, S.Kunimitsu and T.Urita, Journal of Nuclear Materials,
vol.141-143(1986), pp.461
- 9) 朝倉健太郎、藤田利夫、乙黒康男、鉄と鋼、vol.65 (1979), pp.866
- 10) 澤谷 精、南野 繁、森川博文、鉄と鋼、vol.65 (1979), pp.1194
- 11) 朝倉健太郎、藤田利夫、三宅英徳、vol.69 (1983), pp.2037
- 12) 太田定雄、藤原優行、内田博幸、vol.70 (1984), pp.1425
- 13) 朝倉健太郎、藤田利夫、乙黒康男、鉄と鋼、vol.73 (1987), pp.1762
- 14) 橘 浩史、加根魯和宏、服部圭助、vol.73 (1987), pp.499
- 15) 朝倉健太郎、藤田利夫、渡辺 久、鉄と鋼、vol.74 (1988), pp.2001

- 16) 朝倉健太郎、河淵 靖、渡辺 久、鉄と鋼、vol.75 (1989),pp.1209
- 17) E.L.Brown, M.E.Burnett, P.T.Purtcscher and G.Krauss, Metallurgical Transactions, Vol.14A,(1983),pp.791
- 18) J.L.Laidle and J.W.Bennent, Nucl. Eng. Inter., 25(1980),pp.31
- 19) T.L.echtenberg, J. Nucl. Mater., 133(1985),pp.149
- 20) R.W.Powell, G.D.Jonshon, M.L.Hamilton and F.A.Gamer, Inter. Conf. on Reliable Fules for Liquid Metal Reactors, Tucson, Arizona(1986),pp.4
- 21) D.J.Sherwood, A.LWard and G.D.Johnson, Nuci. Tech., 178(1987),pp.83
- 22) J.J.Huer, L.Coheur, A.De Blemaeker, L.Wild, J.Gedopt, W.Hendrix and W.Vandermeulen, Nucl. Tech., 70(1985),pp.215
- 23) G.A.J.Hack, 電気製鋼,57(1986),pp.341
- 24) S.Ukai, T.Nishida, H,Okada, T.Okuda, M.Fujiwara and K.Asabe, J. of Nucl.Science and Tech.,Vol.34,No.3, (1997) p.256, A publication of the
ATOMIC ENERGY SOCIETY OF JAPAN
- 25) C.H.Kang, M.kazuya and D.S.Bae, J of Korean Inst. of Met. and Mater., Vol35,No.11,(1997),pp.1477
- 26)T.Okuda and M.Fujiwara, J. of Mater.Science Letters, 14 (1995) pp.1660
- 27) I-S.Kim, J.D.Hunn, N.Hashimoto, D.L.Larson, P.J.Maziasz, K.Miyahara and E.H.Lee J. of Nuclear Materials, in press
- 28) D.J. Larson, P.J. Maziasz, I-S. Kim and K. Miyahara, Scripta Met.,in press
- 29) I-S.Kim, N-J.Heo, C-Y.Kang, T.Okuda P.J.Maziassa,R.L.Klueh and K.Miyahara, J. of the Korean Institue of Metals and Materials(English Version),in press

- 30) R.W.Evans, J.Preston, B.Wilshile and E.A.Little, J. of Nucl. Mater.,195 (1992),pp.24
- 31) J.Sato, T.Suda, S.Yamasita, S.Ohnuki, H.Takahasi, N.Akasaka, M.Nishida and S.Ukai, J.of Nucl. Mater.,258-263,(1998), pp.1264
- 32) W.D. Coolidge, Proc. Amer. Inst. Elec. Eng., (1910), pp.961
- 33) R.Irmann, Metallurgia, Vol.49, (1952), pp.125
- 34) G.B. Alexander et al., U.S. Patent No.2, 972, 908, Feb. 21, 1961
- 35) J. S. Benjamin, Metall. Trans., 1, (1970), pp.2943
- 36) 金属、1992年5月、 pp. 2
- 37) E. Orowan, Trans. Inst. Eng. Shipbuild. Scotl., 89, 1946, P. 165
- 38) M.F. Ashby, Zeits. Metallkd., 55, 1964, P. 5
- 39) F.J. Humphreys, J.W. Martin, Phil. Mag., 16, 1967, P. 927
- 40) A.H. Clauer, B.A. Wilcox, Met. Sci. J., 1,1967, P. 86
- 41) 新素材ハンドブック編集委員会、丸善株式会社、p.147
- 42) B.A. Wilcox, A.H.Clauer, W.B.Hutchinson, Rep.NASA, CR-72832,March, (1971)
- 43) B.A. Wilcox, A.H.Clauer, Trans. AIME, 233, (1965),p. 253
- 44) 藤原優行、西田俊夫、野村茂雄、奥田成隆、耐熱金属材料第123会員研究報告 31(1990)1
- 45) K.Mino and K.Asakawa : Trans.Iron Steel Inst.Jpm.,27,(1987),pp.823
- 46) M.A.Miodownik,J.W.Martin and E.A.Little : Materials Sci.,and Tech.,10(1994),pp.102

第2章 Fe-17% CrODS合金の微細組織と強度特性に及ぼす種々の酸化物の影響と熱加工処理の効果

2.1. 序 言

ODS-MA材中の酸化物粒子は微細に高数密度に分散し、且つ、凝集し難い安定な相であることが、高い高温強度を維持する耐熱材料として近年、ODS-MA材に対し関心が一段と強まっている重要な理由である。Fig.2-1はよく知られている347Hオーステナイト鋼と316Hオーステナイト鋼、NF616フェライト鋼をODSフェライト鋼と比較したクリープ強度の予測値である。このようにODSフェライト系合金は高温クリープ強度が優れたため、超高温耐熱構造材料として、(ガスタービン、熱交換器、加速炉部品などの高温部材及び高速炉燃料被覆管また、核融合炉の第一壁炉の候補材料)非常に注目されている⁽¹⁻¹¹⁾。しかし、ODS-MA材の最適な材料設計の為には、メカニカルアロイングプロセス後の加工熱処理による酸化物がどのように核生成し、成長、凝集するか、また、酸化物の種類により、

- 1)酸化物の核生成、成長、凝集
- 2)酸化物粒子分散性（粒子サイズ分布、粒子間距離分布）
- 3)母相の微細組織安定性、再結晶挙動への影響

がどのように異なるのか、また、そのメカニズムはなにかという ODS-MA材の強度特性を決める基本的な要因についての解明が最も重要であるがいまだに、明らかにされていない。これらのことで、本研究は高温強度が優れたODSフェライト鋼の開発のための基礎資料を求めるために、高温で耐酸化性を考慮してCrが17%添加されたFe-17%Crフェライト鋼に熱的安定性が優れた Y_2O_3 , Al_2O_3 , MgO , Al_2O_3 , TiO_2 の微細酸化物粒子をMA法によって分散させたFe-17%CrODSフェライト鋼を製作した後、種々の酸化物と様々な加工熱処理がFe-17%Crフェライト系メカニカルアロイODS合金の強度特性にどのような

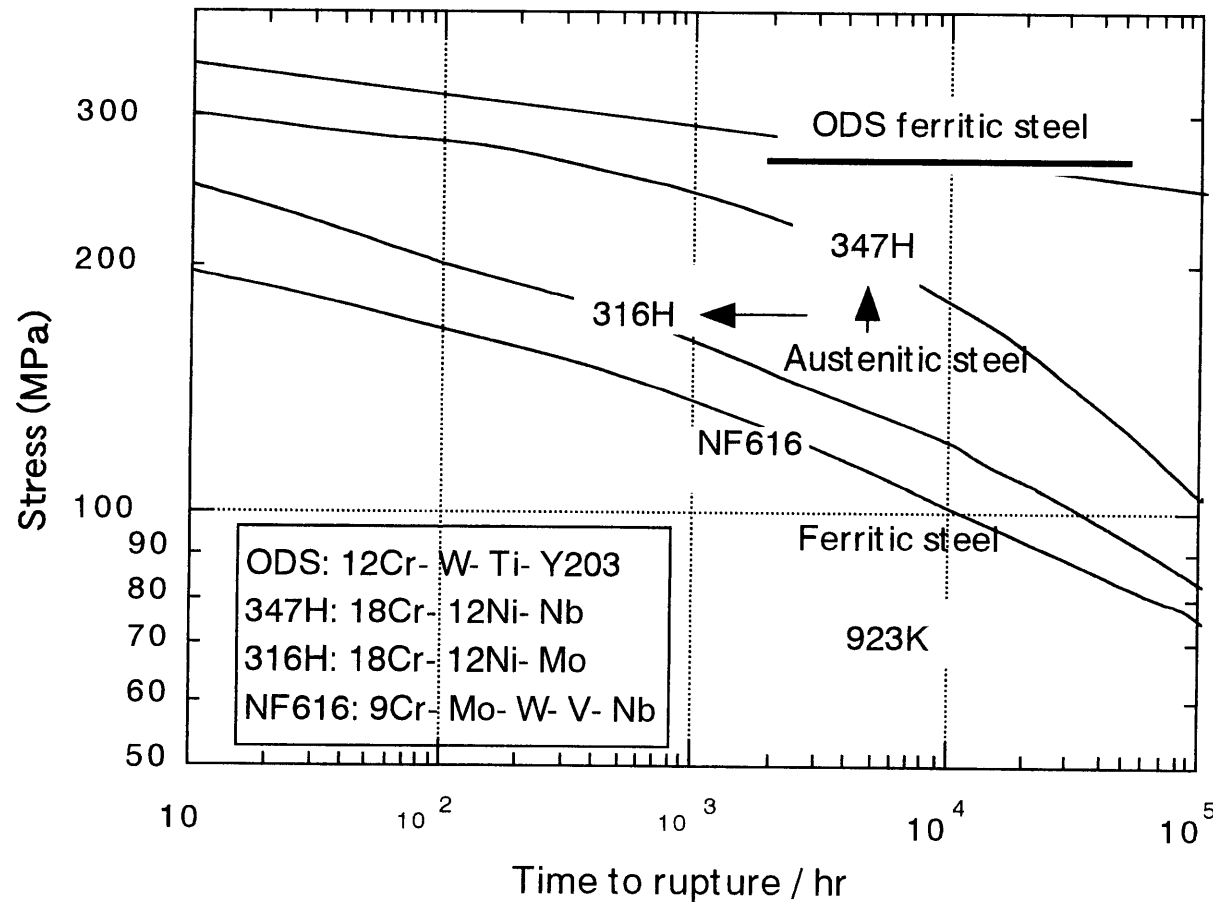


Fig. 2-1 Creep rupture strength of various heat resisting alloys

影響を与えるか調べたものである。また、酸化物の微視的サイズ及び母相の微細組織を観察し、これらのことが材料強度にどのぐらいの影響を及ぼすかを調べることを目的とした。

2.2. 実験方法

2.2.1 供試材

本実験に用いた試料はFe基にCr17%を添加したメカニカルアロイにより製作されたもので、その化学組成をTable.2-1に示す。各々の試料に Y_2O_3 を0.24%含有したものを17Y-1および17Y-2, ZrO_2 を0.19%含有したものを17Z-1および17Z-2, MgO 0.20%含有したものを17M材とした。また、 Al_2O_3 を0.23%含有した17-A, TiO_2 を0.23%含有した17-Tなどである。原料粉末は高エネルギーエトライターボールミルを用いて機械的混合を行った。原料粉末の大きさは100メッシュ以下であり、分散酸化物粉末は20nmである。ボールミルのチャージは粉末/鋼球=1/15kg（重量比）である。MAの条件はアルゴンガス雰囲気（アルゴンガス圧：200mmH₂O）回転速度：290rpm、タンクの温度は353～373 Kで48時間ボルミリングを行った。メカニカルアロイングしたMA粉末を軟鉄管に入れ、真空中で脱気する。Fig.2-2はメカニカルアロイの方法と試料作製を示した図である。その後、熱間静水押出、熱間圧延、焼鈍、面削、冷間圧延または温間圧延を行い、最終的に真空中で1時間焼鈍、炉冷し、その試料から引張試験片を切り出した。

Fig. 2-3はFe-17%Cr MA-ODSフェライト鋼の製作熱加工プロセス過程を示す図である。プロセス1により17Y-1, 17Z-1とプロセス2により17Y-2, 17Z-2及び17M、プロセス3により17-A, 17-Tの試料を作製した。プロセス1と2はMA粉末を軟鉄管に入れ、673Kで真空脱気し、それぞれ1423 K、1123 Kで熱間静水押出を行い直径30 φの棒状にした。1123 Kで熱間圧延し（プロセス1のみ）、直径30 φの棒状から厚さ7.0mmの

Table 2- 1 Chemical composition of the materials used (mass%)

Marterials	C	Cr	Y	Zr	Al	Ti	Mg	O	N	Oxide
17Y- 1 & Y- 2	-	16.25	0.19	-	-	-	-	0.12	0.0097	Y ₂ O ₃ (0.24)
17 Z- 1 & Z- 2	-	15.96	-	0.14	-	-	-	0.14	0.0095	ZrO ₂ (0.19)
17 M	-	16.80	-	-	-	-	0.12	0.16	0.0086	MgO(0.20)
17 A	0.059	17.03	-	-	0.12	-	-	0.25	0.016	Al ₂ O ₃ (0.23)
17 T	0.047	17.05	-	-	-	0.14	-	0.24	0.02	TiO ₂ (0.23)

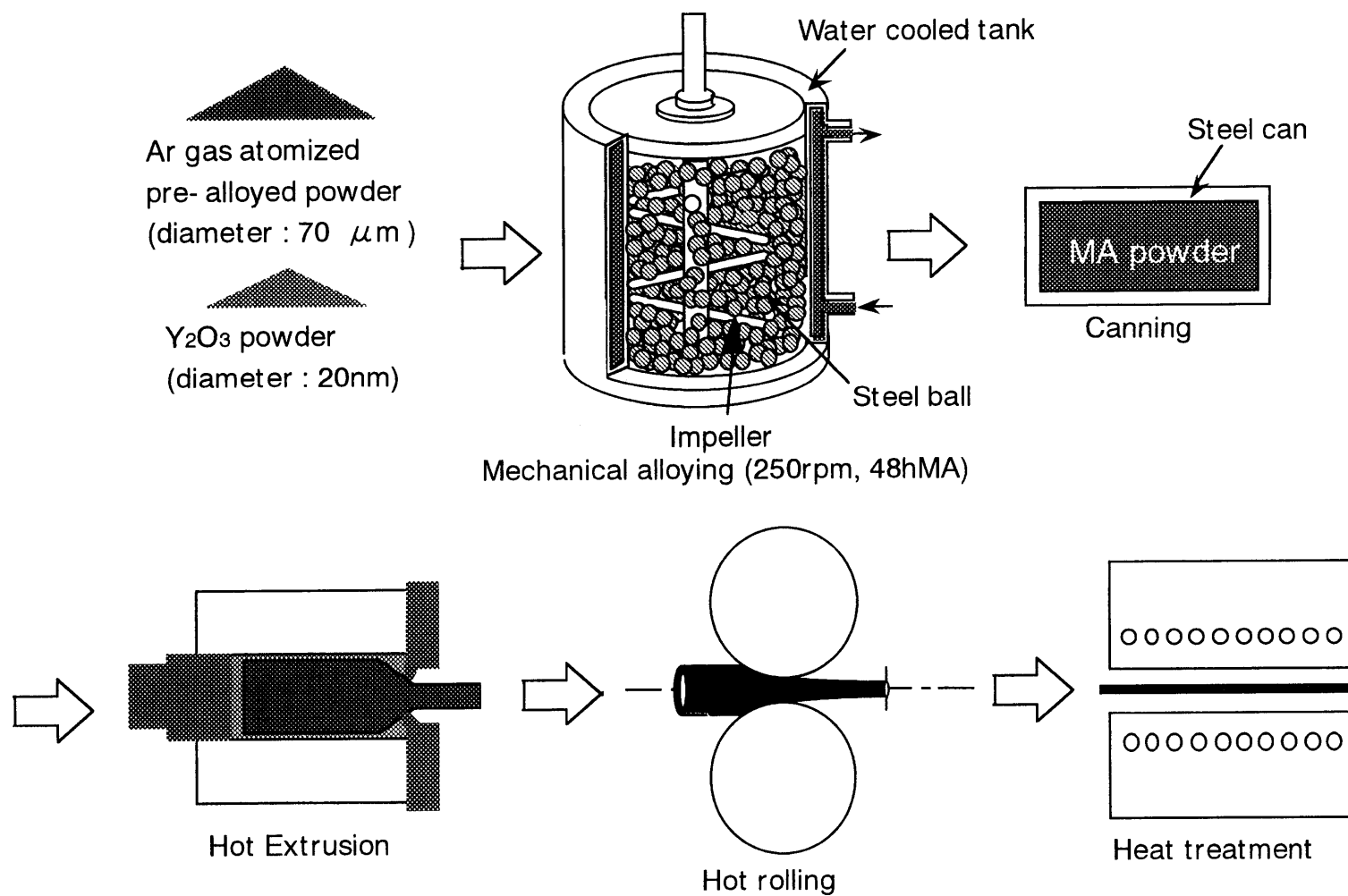


Fig. 2-2 Fabrication process of ODS ferritic steel (tube)

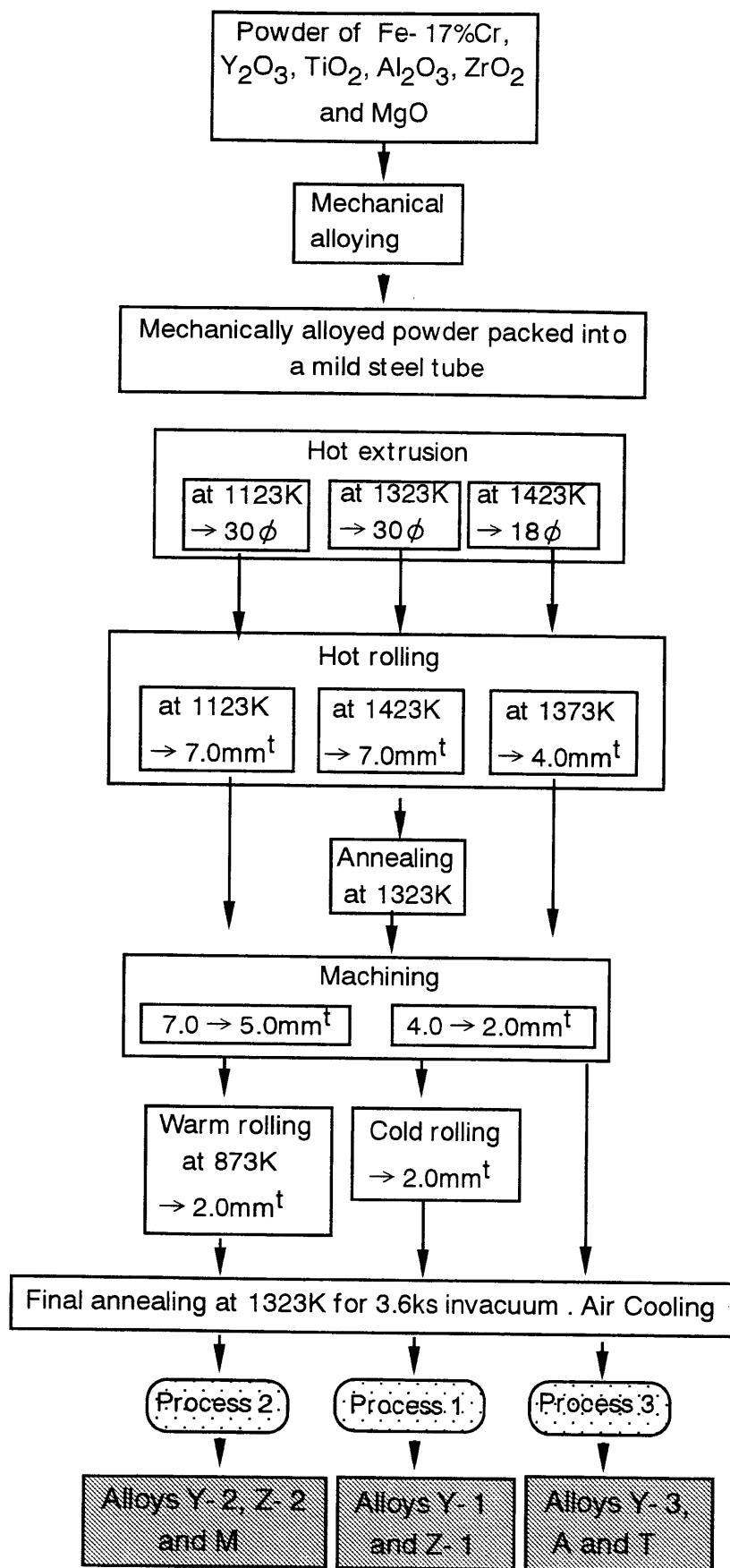


Fig. 2-3 Mechanical alloying and thermomechanical treatment procedures

板状を作り、1323 Kで1時間真空焼鈍を行った。また、厚さ7.0mmから5.0mmの面削し、ついに2.0mmに冷間圧延し（プロセス2の場合873 Kで温間圧延）、最終に1323 Kで1時間真空焼鈍を行った。また、プロセス3では1423Kで熱間押し出し、1373Kで熱間圧延(4mm^t)、切削加工(4→2mm^t)最後に1323Kで3.6Ks間真空中において焼鈍した。プロセス1とプロセス2、プロセス3の大きな違いは熱間押し出しの温度である。メカニカルアロイ後の加工熱処理は3つの手順に分類され、それぞれプロセス1、プロセス2、プロセス3とした。

2.2.2 光学顕微鏡による微細組織観察

母相の大きさにおけるY₂O₃, ZrO₂Al₂O₃, TiO₂及び MgO 5種類の分散酸化物を添加して製作した試料を用いて、Fig. 2-3のような熱加工プロセス1と2,3の影響を調べることを目的とし、プロセス1により作製した17Y-1, 17Z-1とプロセス2により作製した17Y-2, 17Z-2及び17M、プロセス3により17-A, 17-Tの7種類の試料を冷間圧延（プロセス1）、または、温間圧延（プロセス2）し、1323 K、1時間最終焼鈍を行った試料から10mm×10mm×2mmの光学顕微鏡観察用試料を切り出し、シリコンカーバイド研磨紙で2000#まで研磨し、0.05 μmのアルミナ粉末までポリシングした。機械研磨の後、硫酸10ml、塩酸20ml及びグリセリン20mlの比で液を作り、約3～3.5分腐食して100～1000倍率まで微細組織観察を行った。

2.2.3 透過型電子顕微鏡（TEM）による観察

透過型電子顕微鏡観察には、薄膜法を用いた。薄膜試料は各試料を0.1mm厚まで研磨した後、3mm φのディスクに打ち抜き、過塩素酸－酢酸（50ml-950ml）溶液中でデンマークのストルアス社製テヌポールー を用いて電解研磨（電解電位 :

45V) して作製した試料を用いて、母相の微細組織と酸化物粒子分散状態を日立製作所製H-800透過型電子顕微鏡（加速電圧：200kV）を用いて観察を行った。

2.2.4 引張強度試験

引張試験機を用いて、試験片に力を加えて（cross head を移動させて）引張試験片を変形させる。引張試験結果から得られた荷重－伸び曲線は同じ試料でも試験片の形によって異なるため、材料の特性を正しく表すためには公称応力－公称ひずみで表したほうが便利である。

公称応力（S）と公称ひずみ（e）はそれぞれ次の式で表される。

$$S = \frac{F}{A_0} \quad , \quad e = \frac{L - L_0}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0}$$

ここで、 F は荷重、 A_0 は試験片の初期断面積、 L_0 は初期長さゲージ、 L は試験後長さゲージを示す⁽¹²⁾。

本実験もこの式を用いて、分散酸化物種の影響と熱加工プロセスによる高温引張強度特性を調べるため、プロセス1により作製した17Y-1, 17Z-1とプロセス2により作製した17Y-2, 17Z-2及び17M、プロセス3により作製した17-A, 17-Tの試料をの7種類の試料から幅2.0mm、厚さ2.0mm、ゲージ長さ10mmの板状の引張試験片を放電加工で切り出した。Fig. 2 - 4は引張試験片の形状を示す。同じ分散酸化物を添加した場合の、熱加工プロセス1と2による高温引張強度特性の違いを調べ、また、同じ熱加工プロセスで作られた試料の場合の、高温引張強度特性に及ぼす分散酸化物の影響を調べた。引張試験はインストロンタイプの試験機を用いて、 8.3×10^{-4} /s の歪み速度で298～1073Kの温度範囲で引張試験を行った。

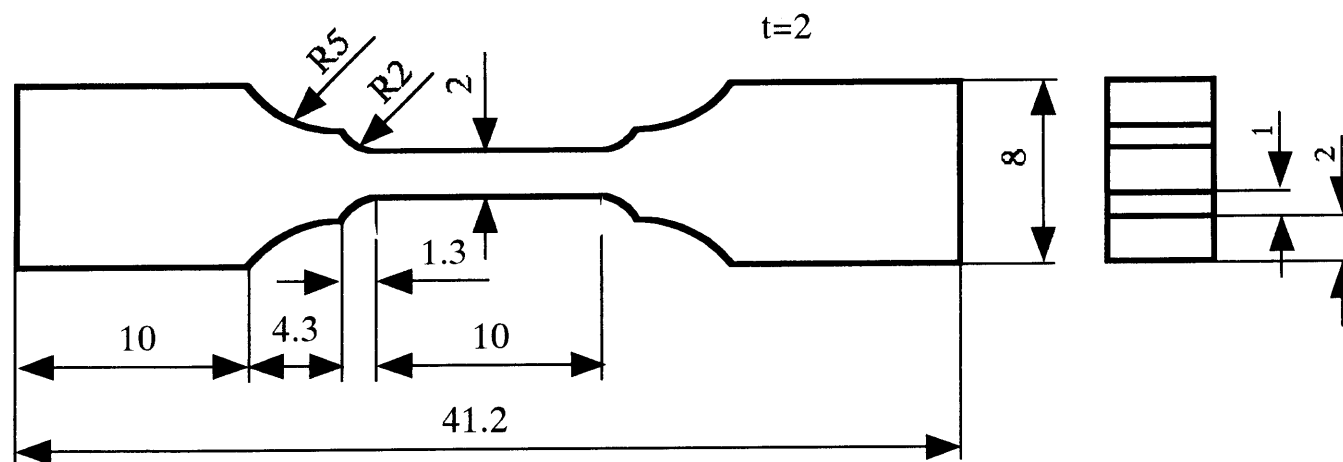


Fig. 2-4 Tensile test specimen

2.3 実験結果及び考察

Fig.2-5は室温で行った引張試験の引張強度と延性の関係をプロセスにより示した図である。同じ酸化物を分散させた17Y-1、17Y-2および17Z-1、17Z-2の引張強さを比較するとプロセス2により製造された17Y-2と17Z-2の引張強さが高いことが分かる。また、同じプロセス2によって製造した17Y-2、17Z-2及び17Mを比べると Y_2O_3 を分散させた17Y-2の方が高い引張強さを示していることが分かった。プロセス2により製造された17Mの場合でもプロセス1とプロセス3により製造した17Y-1と17Z-1、17-A, 17-Tより高い引張強さを示している。したがって、同じ酸化物を分散させてもプロセス1よりプロセス2によって製造した材料の引張強さが高く、同じプロセスでも Y_2O_3 を分散した材料が高い引張強さを示した。しかし、同じプロセス1によって製造した17Y-1と17Z-1を比べると17Z-1の方が高い引張強さを示す。

Fig.2-6はそれぞれの酸化物が添加された5つの試料に対し、室温から1073 Kまでの温度での0.2%耐力とひずみの温度依存性を示した図である。5つの試料ともに試験温度が増加すると0.2%耐力は減少している。添加された酸化物が Y_2O_3 である17Y-2の引張強度が最も高く、 TiO_2 が添加された17-Tの試料が最も低い。しかし、温度が873 K以上になると17-Y2以外の試料は大きな差はない。高速炉の燃料被覆管は一般的に923 K前後の温度化で使われておりこの温度付近では Y_2O_3 が添加された試料の場合は約40 Kg/mm²で17-Aと17-T比べ2倍近い高いのが特徴である。Fig.2-7はFig.2-6と同じ実験で得られた延伸率を示している。673 Kまでは大きな変化がなく、全ての試料の傾向は似ている。しかし、873 K付近になると延伸率は最も増加している。酸化物分散硬化合金の破断は普通延性破断を示しているがその程度は温度により違う。ただし、 $T=0.4-0.5T_m$ を境界にしてこの温度より低い温度では粒内の塑性有動、高温では粒界のすべりにより変形が起こり破断すると知られている⁽¹³⁾。このような変形機構の差によって延伸

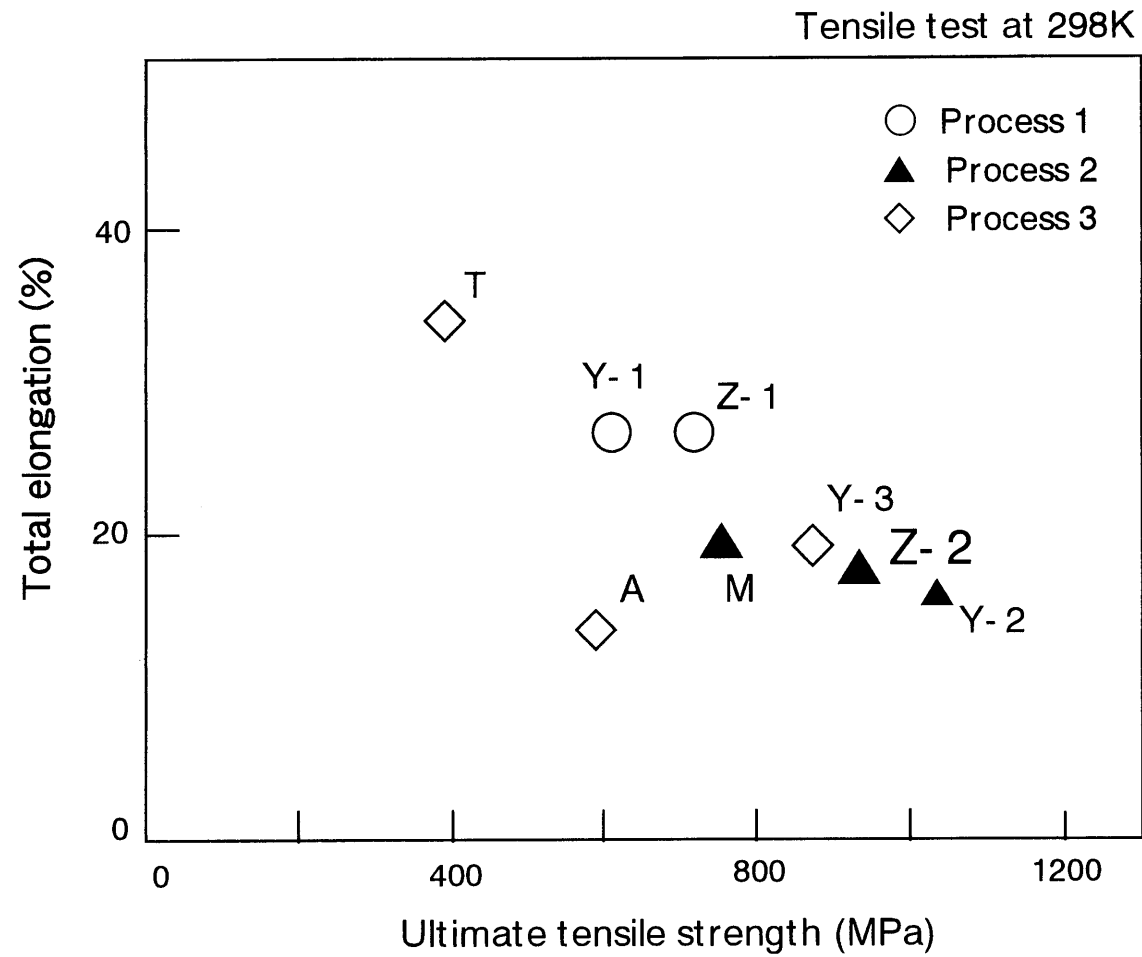


Fig. 2-5 Relationship between strength and elongation by process

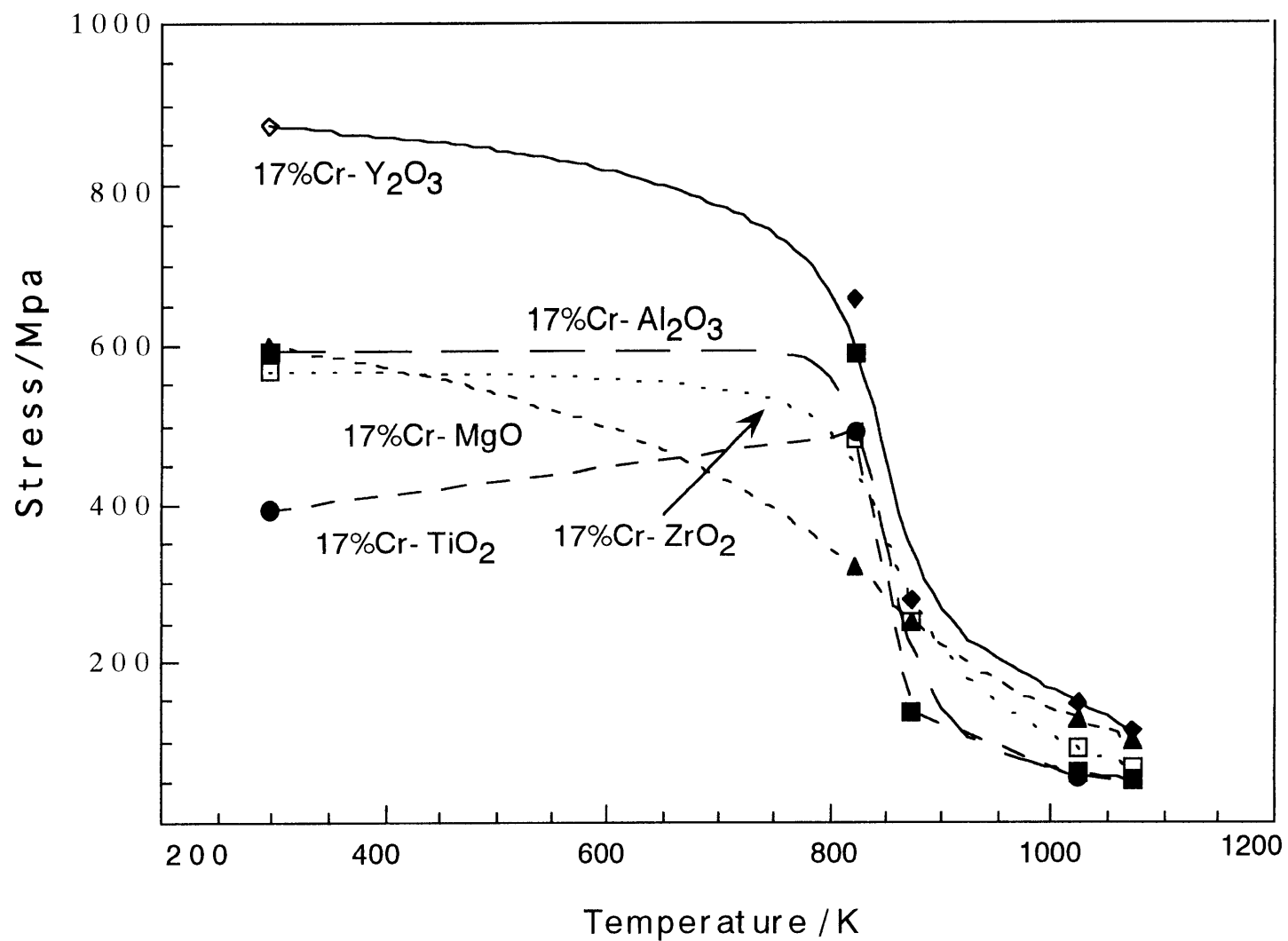


Fig. 2-6 Test temperature dependence of the 0.2% proof strength of the 17Cr- Y_2O_3 ODS Ferritic alloys . .

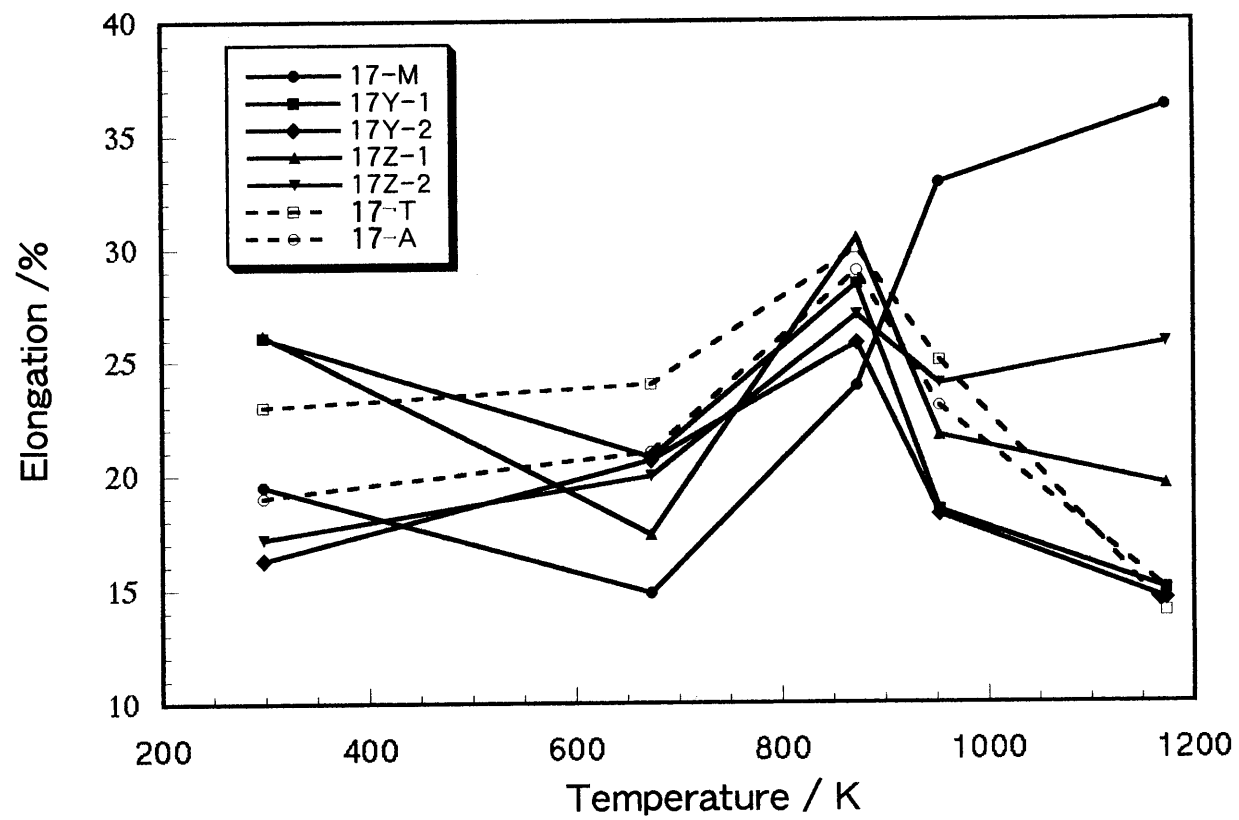


Fig. 2-7 Relationship of elongation and test temperature of 17% Cr ODS-MA ferritic steels.

率も変形温度により違うようである。したがって本実験の場合873 K付近の温度で延性が最大値を示してから減少する理由は基地金属のフェライト結晶粒と添加された酸化物の粒子が微細で、またこの温度では粒界でのすべり変形が起こることにより、延性が増加する超塑性挙動を示すからであり⁽¹⁴⁾、その以上の温度になると一般的にODS材料では高温の低変形速度では引張軸の垂直方向に割れが生成されこれらがつながって破断されることで延性は低くなると考えられる。また、引張強度が高い Y_2O_3 試料の延性が低いのは酸化物粒子が原因で、酸化物が転位の移動を妨害するためである。宮原らは⁽¹⁵⁾12%Cr-15%Mn鋼の高温引張強度及び高温変形に及ぼす粒内析出物の大きさと分布に関する研究で、粒内析出物が微細に分布していると引張強度は増加し、延性は減少すると報告した。⁽¹⁶⁾これは粒内析出物が転位の移動を妨害する作用ににより高温変形速度が減少するのであるからである。本実験でもFig.2-6と2-7のように酸化物の大きさ及び分布状態と高温強度及び延性との関係が彼らの研究と一致していることがわかる。ただし、 Y_2O_3 が添加された試料の強度が高く、延性が低いのは材料内に存在している酸化物粒子が最も微細で、均一に分散されているためこれらが高温引張変形中転位の移動を妨害する作用が大きいためであると考えられる。

Fig.2-8はプロセス1,2により、行った引張試験の結果である。これを見ると、17Y-2が最も高い引張強さを示している。このように17Y-2が高い引張強さを示していることについて、微細組織の観点から考察した。Photo.2-1は引張試験片から切り出した試料の光学顕微鏡の写真である。この写真からプロセス1により製造した試料の場合は、1323K、1時間の焼鈍処理することによって結晶粒の再結晶や成長が見られるが、プロセス2によって製造した材料の場合、1323K、1時間の焼鈍処理してもまだ十分に結晶粒の再結晶や成長が起こらず、圧延方向への延伸された組織が見られた。また、Photo.2-2は17-Aと17-Tの光学顕微鏡の写真である。2つの試料ともに基地組織はフェライト

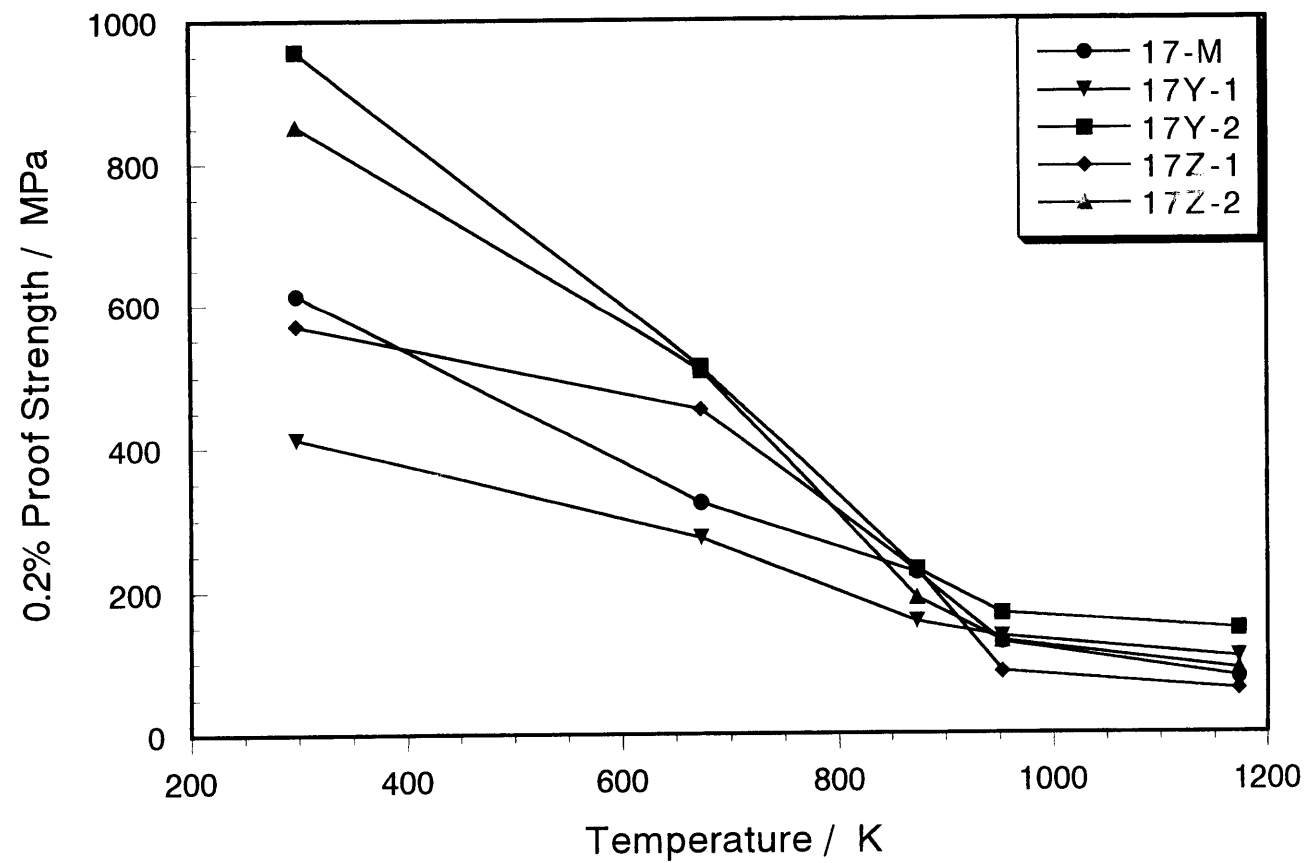


Fig. 2-8 Relationship of 0.2% proof strength and test temperature of 17% Cr ODS-MA ferritic alloys.

Rolling direction

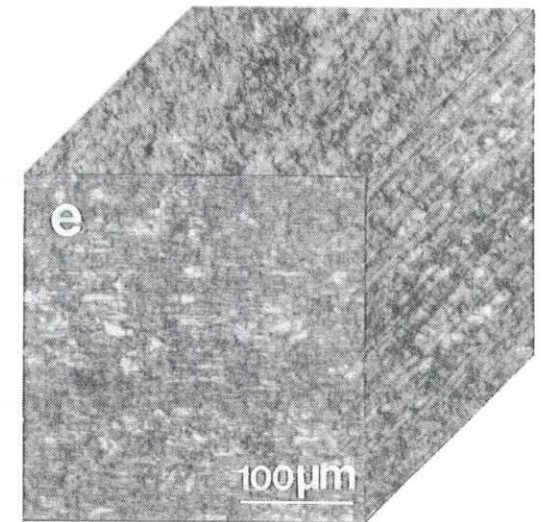
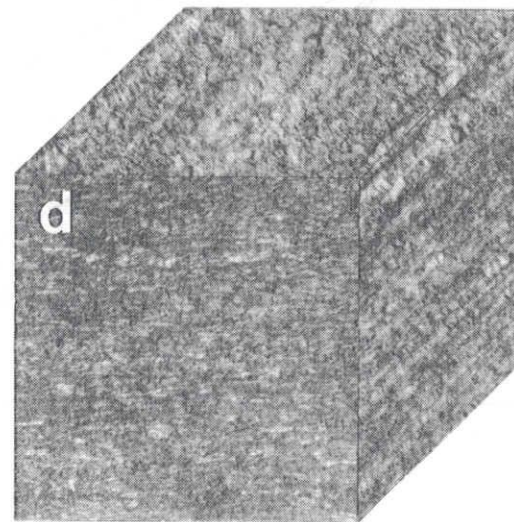
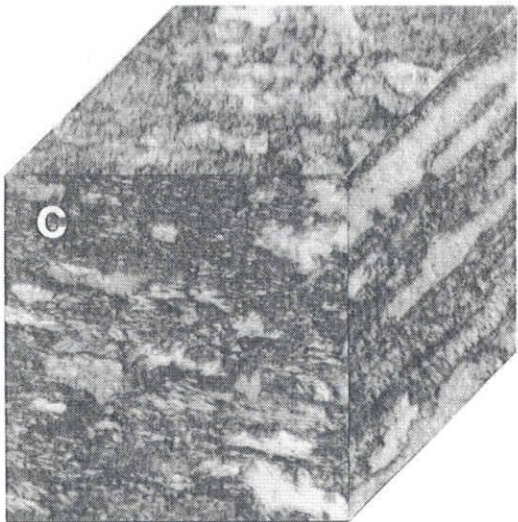
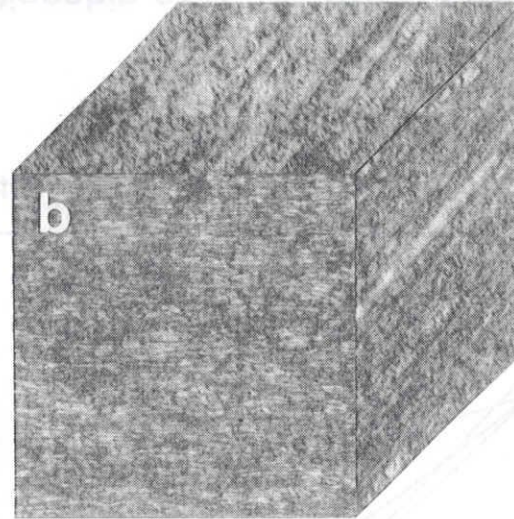
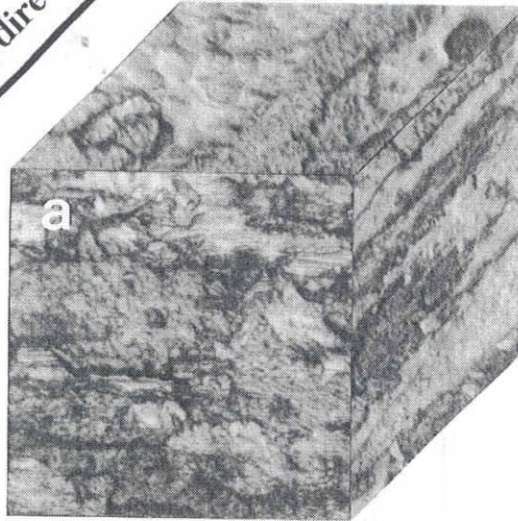


Photo. 2-1 Optical microstructures of the Fe-17Cr ferritic alloys
annealed at 1323K and 1hr

a) 17Y-1 b) 17Y-2 c) 17Z-1 d) 17Z-2 e) 17M



Photo. 2-2 Optical microstructures of the Fe-17Cr ferritic steels annealed at 1323K for 1hr.

a) 17-A b) 17-T

で、組織相には大きな差は見えなが、添加された酸化物の違いにより1323 K 1時間焼鈍による再結晶の違いが観察された。Photo.2-3,2-4は酸化物である Y_2O_3 、 ZrO_2 及び MgO の粒子サイズや分散状態を電子顕微鏡を用いて観察した写真である。この写真から Y_2O_3 を分散させた試料の場合、より細かく、微細に、そして均一に分散していることが分かる。Photo.2-5はTEMを用いて母相のサイズを観察した写真である。Photo.2-1の光学顕微鏡の写真と同様に、プロセス2によって製造した17Y-2、17Z-2及び17Mが微細な母相組織を示している。しかし、17Y-1と17Z-1を比べると17Z-1の方がより結晶粒のサイズが微細であることが分かった。また、Photo.2-6,2-7,2-8はプロセス1 とプロセス2により作られた5つの試料の再結晶を確認するため、単独結晶粒のサイズを観察したもので、プロセス2により作製された試料の方が結晶粒のサイズが小さく、これはプロセスによる影響でこれらのことも高温強度に大きな影響があることが判明された。

分散強化型合金の場合、低温の強度はOrowan⁽¹⁷⁾の理論から粒子半径が小さいほど、粒子間距離が短いほど強化される。第2相からできる強化の程度は母相内の粒子分布によって異なる。第2相の模様、ボリューム分率、平均粒子半径及び平均粒子間距離は強化の程度を示すのに必要な因子であり、これらはお互いに関係がある。例えば、同量の分散材を分散させた場合、第2相の大きさが小さいほど粒子間距離は短くなる。また、粒子の大きさが一定である場合、第2相の体積分率が高くなるほど粒子間距離は短くなる。また、分散強化と加工硬化の効果を併用することにより最も強い合金を作ることができると考えられる。このことは、変形された、多くの転位セル (cell) 組織を持った母相に微細な粒子が形成されるとより強くなるということである⁽¹⁸⁾。また、加工熱処理による母相の影響は、Hall-Patch⁽¹⁹⁻²⁰⁾の式から母相の結晶粒の大きさが小さいほど強度が高くなることである。

したがって、17Y-2の場合、分散酸化物である Y_2O_3 がより細かく、微細に分散してい

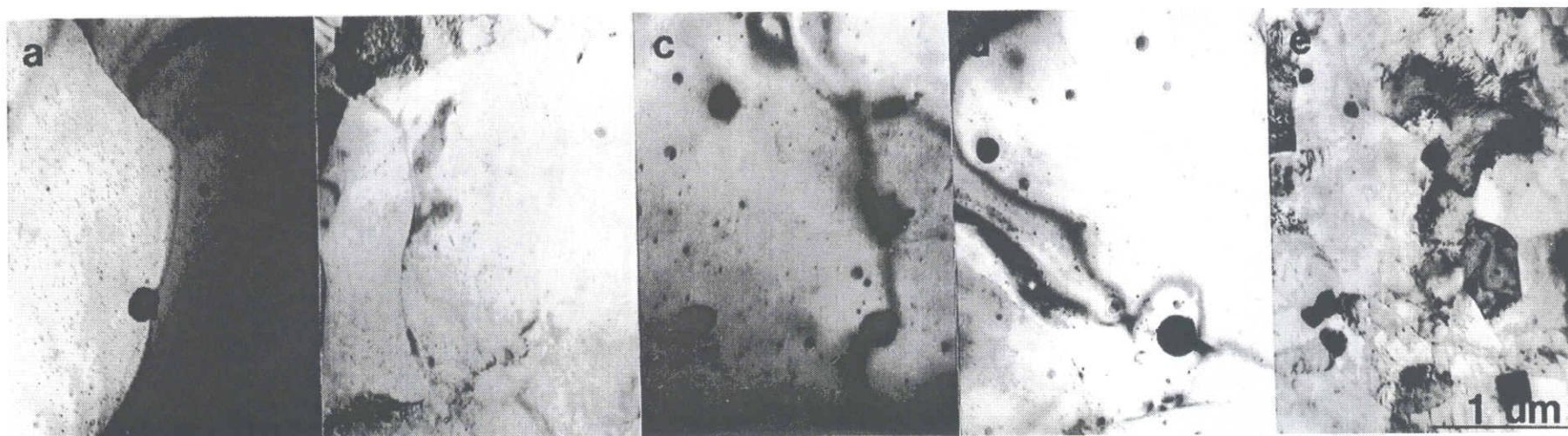


Photo. 2-3 Oxide particles distribution in the alloys

a) 17Y-1 b) 17Y-2 c) 17Z-1 d) 17Z-2 e) 17M

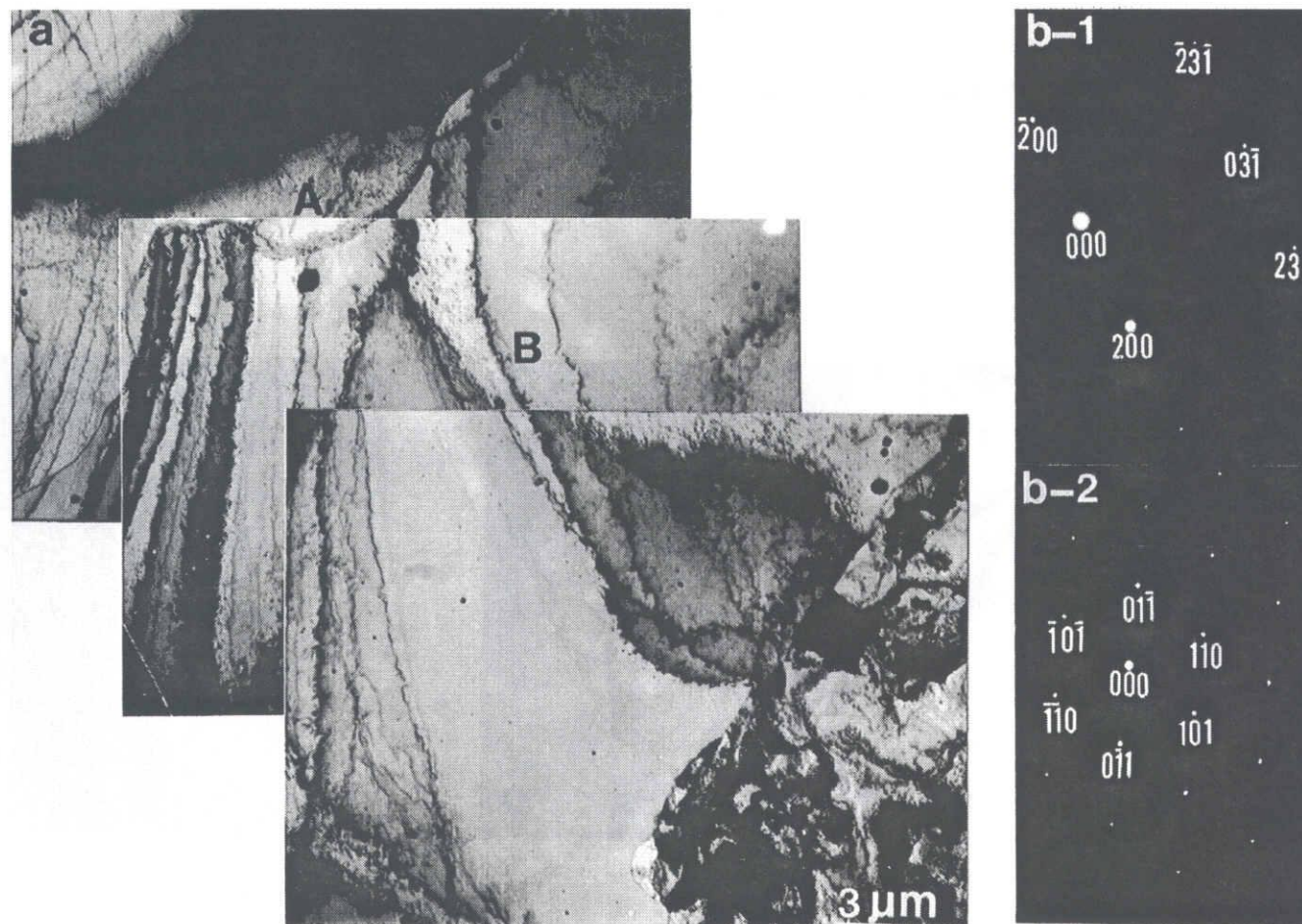


Fig. 2-4 TEM observation of the matrix microstructure in the alloy 17Y-1

a) Bright field image

b) Selected area diffraction(SAD); b-1 : grain A, b-2 : grain B

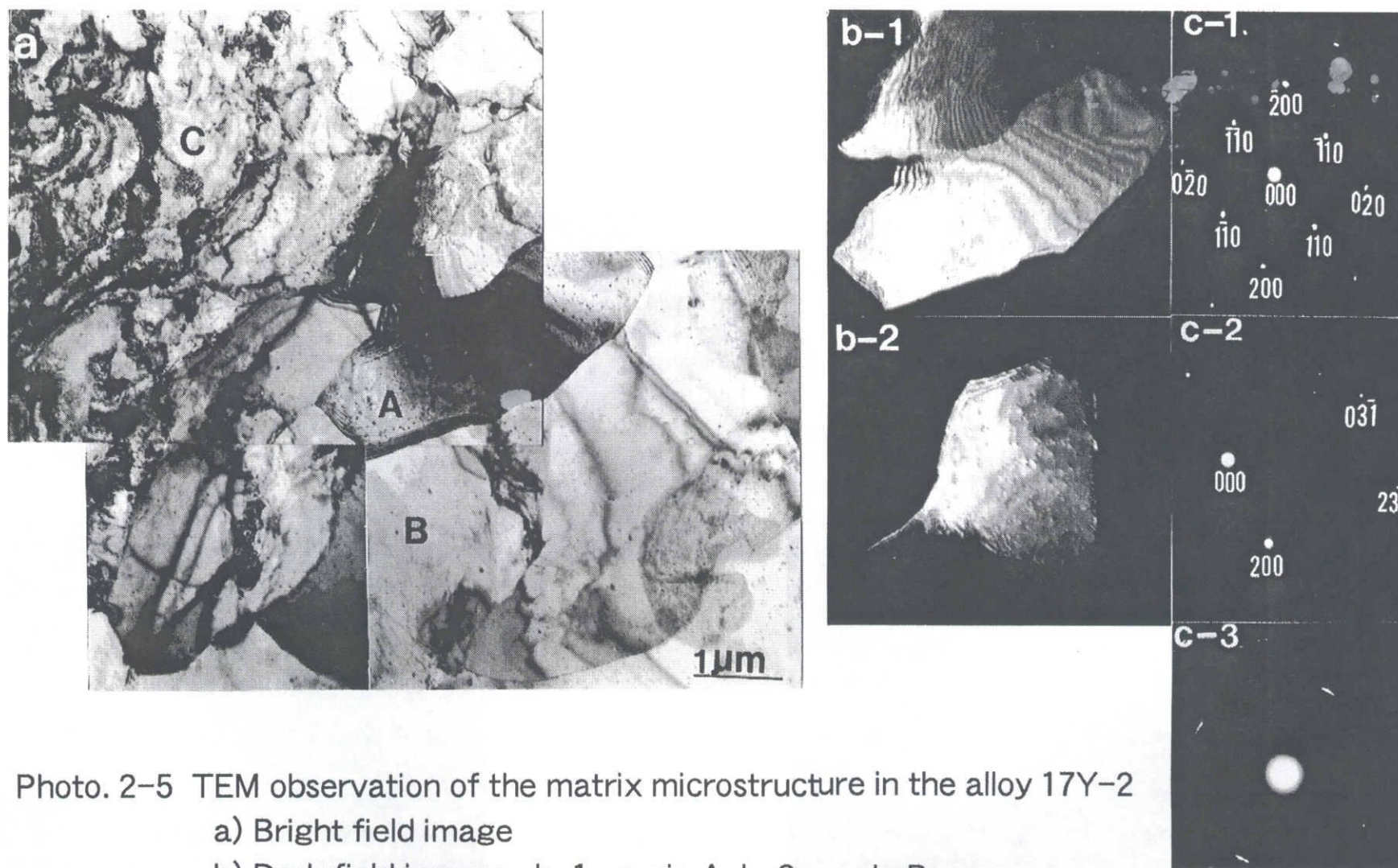


Photo. 2-5 TEM observation of the matrix microstructure in the alloy 17Y-2

a) Bright field image

b) Dark field images ; b-1 : grain A, b-2 : grain B

c) Selected area diffraction(SAD) ; c-1 : grain A, c-2 : grain B,
c-3 : area C

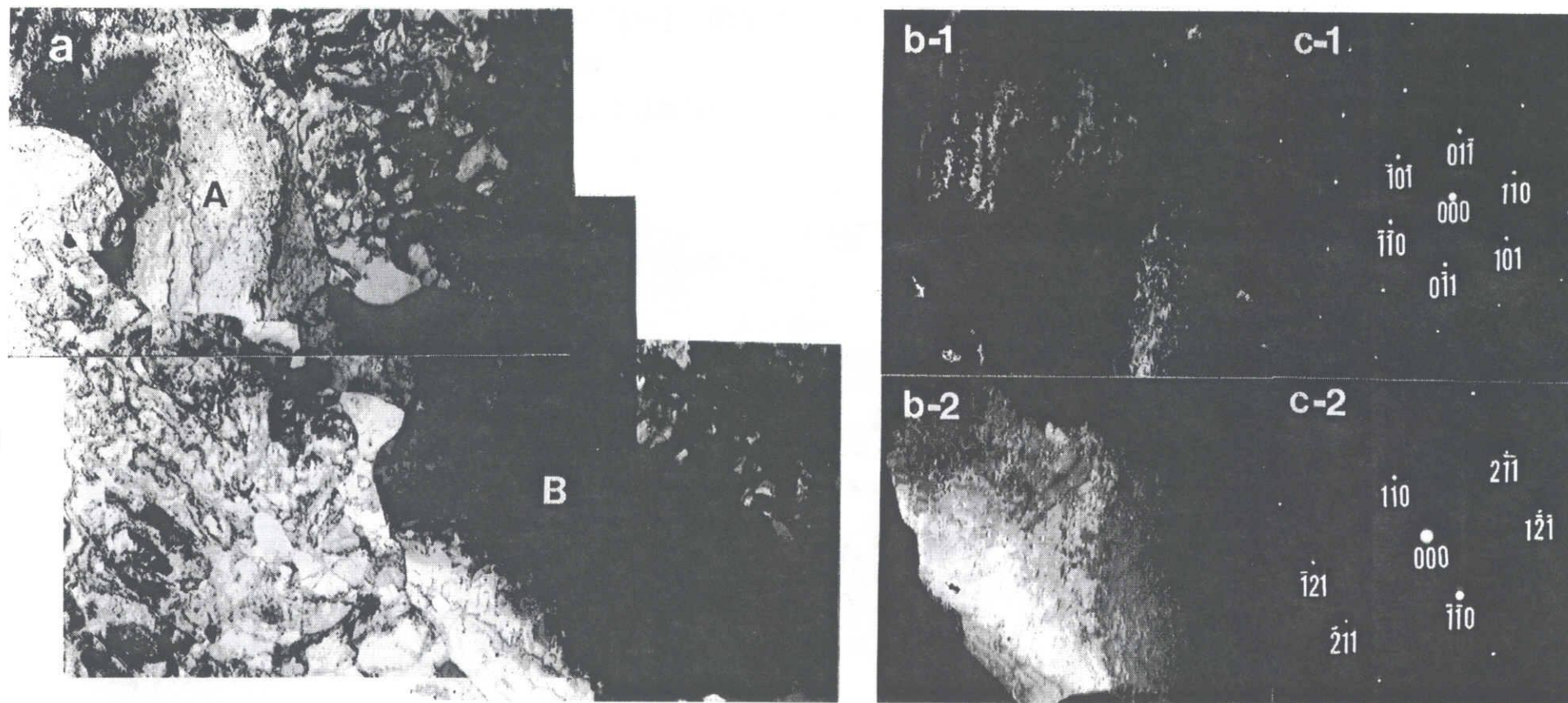


Photo. 2-6 TEM observation of the matrix microstructure in the alloy 17Z-1

a) Bright field image

b) Dark field image ; b-1 : grain A, b-2 : grain B

c) Selected area diffraction(SAD); c-1 : grain A, c-2 : grain B

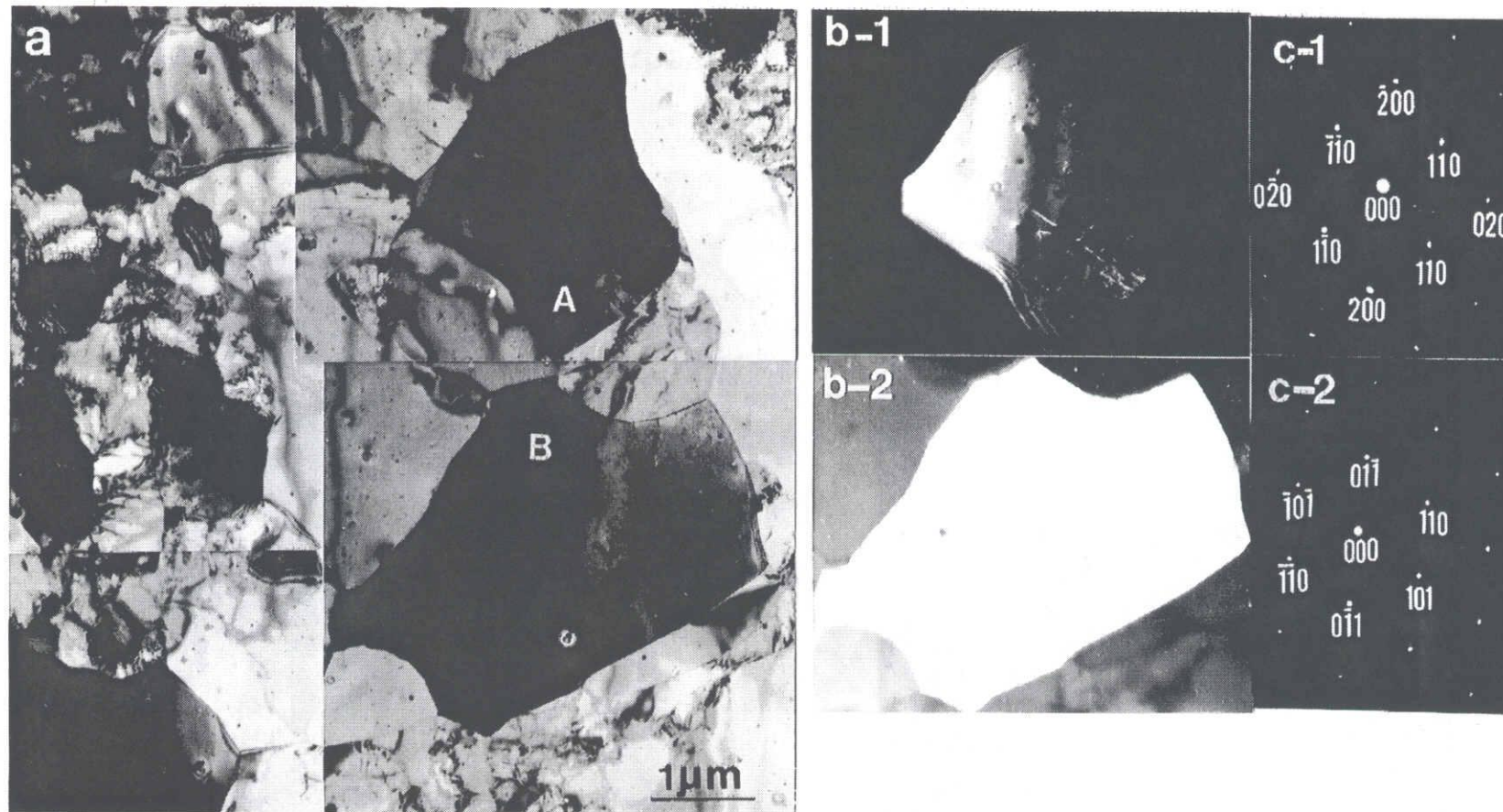


Photo. 2-7 TEM observation of the matrix microstructure in the alloy 17Z-2

a) Bright field image

b) Dark field image ; b-1 : grain A, b-2 : grain B

c) Selected area diffraction(SAD); c-1 : grain A, c-2 : grain B

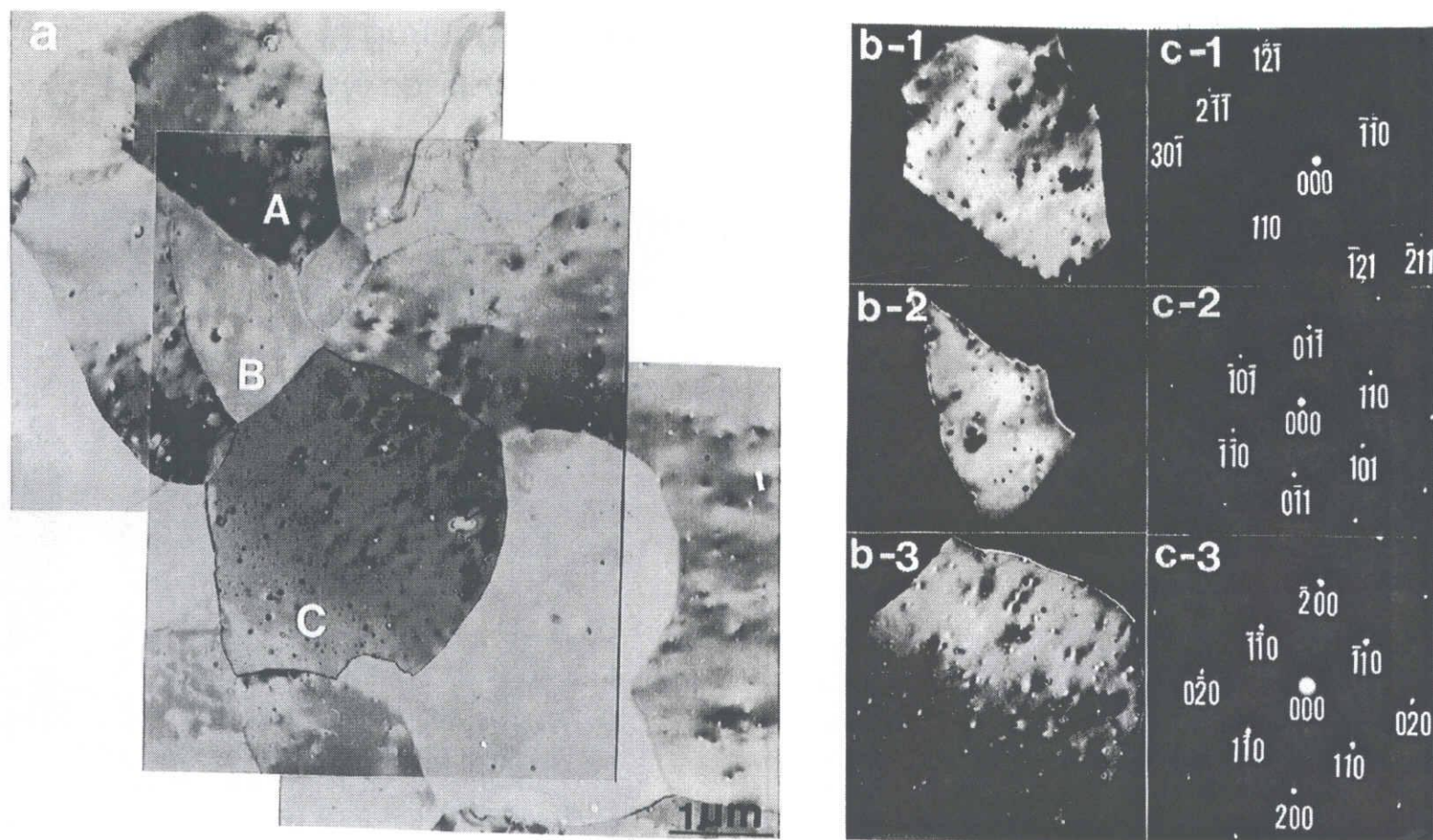


Photo. 2-8 TEM observation of the matrix microstructure in the alloy 17M.

a) Bright field image

b) Dark field images ; b-1 : grain A, b-2 : grain B

c) Selected area diffraction(SAD) ; c-1 : grain A, c-2 : grain B, c-3 : area C

ること、そして結晶粒の大きさが他の分散酸化物材と比べて小さいことから最も高い引張強さを示していると考えられる。また、同じプロセス1によって製造した17Y-1と17Z-1を比べると、17Y-1より17Z-1が高い引張強さを示していることは、17Z-1の結晶粒の大きさが小さいためであると考えられる。

引張試験の結果から、 Y_2O_3 が添加された試料の酸化物粒子が最も微細で均一に分散されているので、酸化物粒子の粒子間距離が短くOrowanの機構などによる強化作用が大きく高温強度が最も高い。このような結果から Y_2O_3 がODS合金を製造するのに最も理想的な酸化物分散材であるのが明らかになった。

2.4 結論

Fe-17%Crが母相である酸化物分散強化鋼 (Y_2O_3 , ZrO_2 , MgO, Al_2O_3, TiO_2) を用いて、種々酸化物が強度特性に及ぼす影響と微細組織、再結晶挙動などを調べた結果以下のことが明らかになった。

- (1) Fe-17%Crが母相であるメカニカルアロイ合金において、 $Y_2O_3, ZrO_2, MgO, Al_2O_3, TiO_2$ の分散状態を比較した場合、 Y_2O_3 が最も一様に微細かつ高密度に分布した。
- (2) 母相の結晶粒（サブグレインを含む）径が小さいほど材料の強度を高めた。
- (3) 酸化物として一様かつ微細に分散する Y_2O_3 と母相組織を微細にする加工熱処理との組み合わせが最も材料強化に有効であった。

2.5 参考文献

- 1) R.W.Powell, G.D.Jonshon, M.L.Hamilton and F.A.Gamer, Inter. Conf. on Reliable Fules for Liquid Metal Reactors, Tucson, Arizona(1986),pp.4
- 2) D.J.Sherwood, A.LWard and G.D.Johnson, Nuci. Tech., 178(1987),pp.83
- 3) J.J.Huer, L.Coheur, A.De Blemaeker, L.Wild, J.Gedopt, W.Hendrix and W.Vandermeulen, Nucl. Tech., 70(1985),pp.215
- 4) G.A.J.Hack, 電気製鋼,57(1986),pp.341
- 5) S.Ukai, T.Nishida, H,Okada, T.Okuda, M.Fujiwara and K.Asabe, J. of Nucl.Science and Tech.,Vol.34,No.3, (1997) p.256, A publication of the ATOMIC ENERGY SOCIETY OF JAPAN
- 6) C.H.Kang, M.kazuya and D.S.Bae, J of Korean Inst. of Met. and Mater., Vol35,No.11,(1997),pp.1477
- 7)T.Okuda and M.Fujiwara, J. of Mater.Science Letters, 14 (1995) p.1660
- 8) I-S.Kim, J.D.Hunn, N.Hashimoto, D.L.Larson, P.J.Maziasz, K.Miyahara and E.H.Lee J. of Nuclear Materials, in press
- 9) D.J. Larson, P.J. Maziasz, I-S. Kim and K. Miyahara, Scripta Met.,in press
- 10) I-S.Kim, N-J.Heo, C-Y.Kang, T.Okuda P.J.Maziasa,R.L.Klueh and K.Miyahara, J. of the Korean Institue of Metals and Materials(English Version),in press
- 11) R.W.Evans, J.Preston, B.Wilshile and E.A.Little, J. of Nucl. Mater.,195(1992),pp.24
- 12) 李東寧、金属強度学、文運堂、(1994) pp. 71~112

- 13) M.F.Ashby, Zeits.Metallkd, 55(1964),pp.5
- 14) J.W.Edington, K.N.Melton andC.P.Cutler,Pro.Mater.Sci.,21(1976)pp.61
- 15) 超塑性研究会、超塑性と金属加工技術、日刊工業新聞社(1980) pp.61
- 16) K.Miyahara.etal, 鉄 と 鋼 、 81(1995),pp.1174
- 17) E. Orowan, Trans. Inst. Eng. Shipbuild. Scotl., 89, (1946), pp. 165
- 18) Reppich B.in Materials Science and Technology. Vol. 6. Plasticity and Fracture of Materials. ed. H. Mughrabi. VCH, Weinheim, 1993
- 19) E.O. Hall, Proc. Phys. Soc., Vol. 643, (1951), pp. 747
- 20) N.J. Petch, J. Iron Steel Inst. Vol. 173, (1953), pp. 25

第3章 Fe-12%Cr フェライト系酸化物分散強化鋼の強度特性と微細組織

3.1. 序 言

メカニカルアロイング(Mechanical Alloying=以下MAとする)法による高温で熱的に安定な酸化物を分散強化させた酸化物分散強化(Oxide Dispersion Strengthened)鋼は高温での優れたクリープ強度と、放射線照射環境化での耐スウェリング性が優れたため高速増殖炉の長寿命燃料被覆管材料と核融合炉の第1壁構造用材料としてたいへん注目されている⁽¹⁻⁷⁾。

第2章で、Fe-17%Crフェライト鋼に種々の酸化物と様々な加工熱処理、また酸化物の微視的サイズ及び母相の微細組織(高転位密度及び小結晶粒の集合状態)を観察し、これらのことがこの合金の材料強度に及ぼす影響を調べたところ、 Y_2O_3 の酸化物が最も微細で均一に分散していることが確認出来た。

この研究はこれらのことを着目し、12%Crベースに酸化物 Y_2O_3 及びTi,Wなどを入れ、酸化物分散挙動(サイズ分布や空間分布)や母相の組織安定性(あるいは回復・再結晶挙動)また、単独酸化物及び複合酸化物が高温強度に及ぼす影響、添加合金元素の影響等を調べたものである。

3.2. 供試材及び実験方法

3.2.1 Fe-12%Cr MA-ODSフェライト鋼の製作

Fe-12%Crフェライト鋼を母相とし、メカニカルアロイング法により12Y-1, 12YW及び12YWTの試料を作成した。Table.3-1は本研究で用いた試料の化学組成を示す。12Y-1を基本組成とし、Wの効果を調べることを目的とし12YW、YとTiの複合酸化物の影響を調べるため、12YWTの3種類の試料を作製した。ここでCr量を12%にしたの

Table 3-1 Chemical composition of the materials used (mass%)

Materials	C	Y	Zr	Mg	O	Cr	N	Ti	W	Oxide
12Y1	<0.05	-	-	-	<0.1	12.35	<0.01	-	-	Y ₂ O ₃ (0.248)
12YW	<0.05	-	-	-	<0.1	12.30	<0.01	-	3	Y ₂ O ₃ (0.248)
12YWT	<0.05	-	-	-	<0.1	12.29	<0.01	0.39	3	Y ₂ O ₃ (0.249)

は、高 Crでは平衡状態で δ 相が存在しているので、高温で長時間使用すると σ 相が析出し、ぜいかが現われる恐れがあるためである。Fig.3-1はFe-Cr系の状態図である。

Fig. 3-2はFe-12%Cr MA-ODSフェライト鋼の製作プロセス過程を示す図である。原料粉末は電解鉄及び純金属粉末であり、大きさは100メッシュ以下である。また、 Y_2O_3 酸化物粉末は約20nmである。ボールミルのチャージは粉末/鋼球=10/150kg（重量比）である。MAの条件はアルゴンガス雰囲気（アルゴンガス圧：200mmH₂O）回転速度：250rpm、タンクの温度は353～373 Kで48時間ボルミリングを行った。メカニカルアロイングしたMA粉末を軟鉄管に入れ、673 K、 10^{-3} torrの真空で2時間真空脱気し、1423 K、400トンで熱間静水押出を行い67 ϕ から直径30 ϕ （押出比=5）の棒状にした。1123 Kで熱間圧延し、直径30 ϕ の棒状から厚さ7.0mmの板状を作り、1323 Kで1時間真空焼鈍し、空冷した。また、厚さ7.0mmから4.0mmの面削し、12Y-1は2.0mmに冷間圧延、12YWと12YWTの場合873 Kで2.7mmに温間圧延し、最終的に1323 Kで1時間真空焼鈍を行った。

3.2.2 高温引張試験

高温引張強度特性に及ぼすY-Ti複合酸化物とWの影響を調べることを目的に、Fe-12%Crフェライト鋼を母相とし、メカニカルアロイング法により作製した基本組成12Y-1、Wの影響を調べるため、12YW及びY-Ti複合酸化物の影響を調べるため、12YWTの試料を最終的に1323Kで1時間真空焼鈍し、Fig. 2-5の形状の引張試験片を切り出した。引張試験片の寸法は幅2.0mm、厚さ2.0mm、ゲージ長さ10mmの板状である。引張試験はインストロンタイプの試験機を用いて、 8.3×10^{-4} /sの歪み速度で923K付近を中心とし、298～1173Kの温度範囲で引張試験を行った。高温引張試験温度は超々臨界圧火力発電プラント、高速増殖炉の燃料被覆管及び核融合炉の第1壁の使用温度が

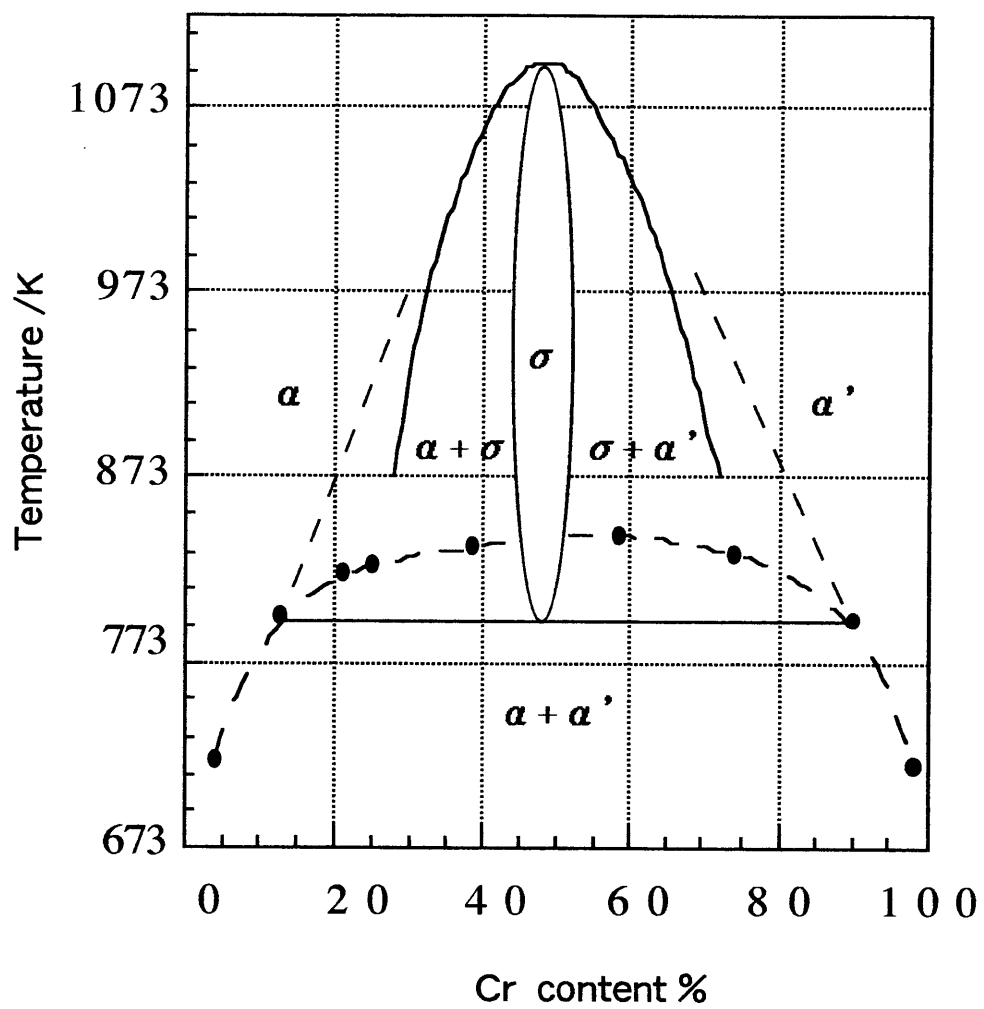


Fig. 3-1 Phase diagram of Fe-Cr system

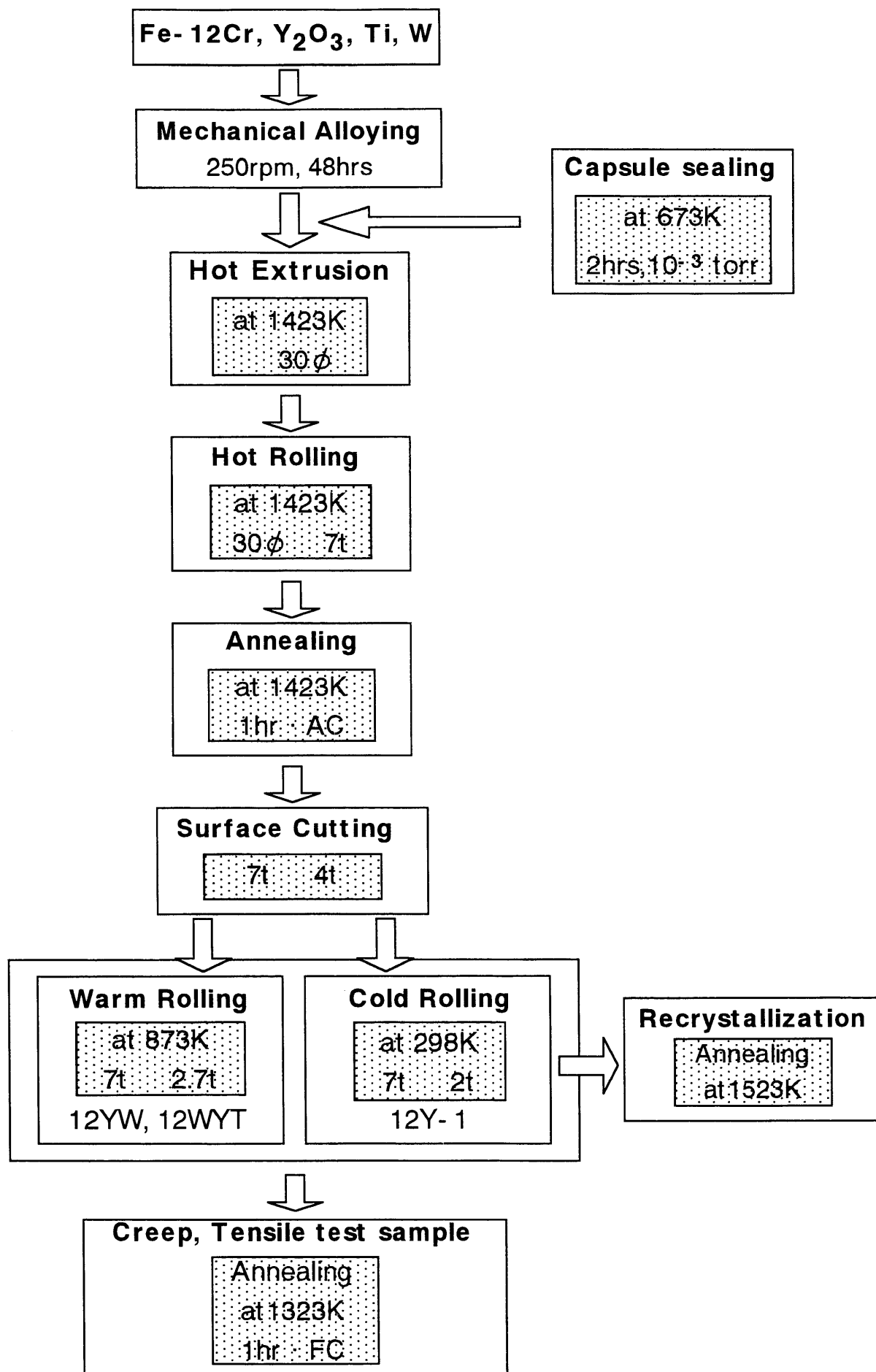


Fig. 3-2 Manufacturing process of the 12Cr ODS-MA ferritic alloys

1123 Kであると考えられているので、引張試験温度として採用した^(8・10)。引張試験の結果はチャート上に荷重(kg) - 伸び(mm) として記録したものを応力 (MPa) - 歪み (%) に換算し応力- 歪み曲線とした。

3.2.3 再結晶挙動

母相または Y_2O_3 酸化物の熱的安定性と再結晶挙動に及ぼす複合酸化物やWの影響を調べるため、12Y-1は冷間圧延、12YWと12YWTの場合873 Kで温間圧延した試料を用いて、1523Kで真空焼鈍を行い(炉冷)、焼鈍時間0(圧延したまま) ~10時間までの硬さと微細組織の変化を調べた。硬さの測定はマイクロビッカース試験機を用いて、荷重200g、保持時間10秒の条件で、再結晶が起きている領域とまだ起きていない領域を分けて測定し、それぞれの平均値を取った。

3.2.4 高温クリープ破断試験

室温では大部分の一般金属の引張応力- ひずみ曲線は試験時間とはあまり関係ないと考えられる。引張ひずみ速度によっても結果に大きな差はない。しかし、高温側(絶対温度約1/2 以上) では引張性質はひずみ速度と試験時間によってその結果は非常に大きな差が生ずる。したがって、引張試験の結果の再現性を得るためには、短時間引張試験の時の標準ひずみ速度で試験が行わなければならない。高温では短時間の降伏強度よりもっと低い荷重でも相当な速度で変形され、長時間荷重を受け、最終的に破壊が起きてしまう。このように高温で一定な応力を受けて徐々に変形していく現象をクリープ (creep) という。

クリープ現象は高温で使われる装置、例えば、火力発電所のボイラ管、ガスタービン、原子炉の部品などの材料では常に考えられなければならない。サイクル中における最高

温度が高ければ高いほどエネルギー変換過程のエネルギー効率は高くなるが、高温装置材料の高温特性によって制約されるので、長時間荷重に耐えられる高温特性における影響を測定するためには応力破断試験(クリープ破断試験)が必要となってくる⁽¹¹⁾。

Fig. 3-3はクリープ試験片の形状を示す。試験片の寸法は幅2.0mm、厚さ2.0mm、ゲージ長さ30mmの板状である。クリープ試験温度はこの材料の予想使用温度である923 K付近を中心とし、大気中で行った。

試験片を取り付けて短時間で目標温度まで上げ、試験片の内部まで一定な温度となるよう12時間保持し、荷重を掛けた。クリープ試験機の炉の温度は $\pm 2^{\circ}\text{C}$ で保持した。また、荷重は試験装置の緩みを取り、時間が0のときの初期瞬間伸び ε_0 を求めるため、4回に分けて掛けた。ダイヤルゲージの読み誤差は $\pm 1\ \mu\text{m}$ である。クリープ試験から得られた結果をクリープ破断強度を求めるため、応力 - Larson Miller Parameter で示した。

3.2.5. 微細組織観察

母相の安定性に及ぼす複合酸化物やWの影響を調べるため、Fig. 3-2のプロセスで作製した12Y-1は冷間圧延、12YWと12YWTの場合873 Kで温間圧延した圧延料を用いて、1423Kで真空焼鈍を行い、その試料から10mm×10mm×2mmの試料を切り出し、シリコンカーバイド研磨紙2000 #まで研磨し、 $0.05\ \mu\text{m}$ のアルミナ粉末までポリシングした。機械研磨後、硫酸10ml、塩酸20ml及びグリセリン20mlの液で約3～3.5分腐食し、再結晶挙動を観察した。

また、透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM) 観察には薄膜法を用いた。薄膜試料は各試料の圧延材と焼鈍材から切り出し、0.1mm厚さまで機械研磨した後、3mm ϕ のディスクに打ち抜き、過塩素酸-酢酸 (50ml-950ml) 溶液中で電解研磨して製作した。電解研磨の条件は、研磨液の温度は282 Kであり、電解電位、

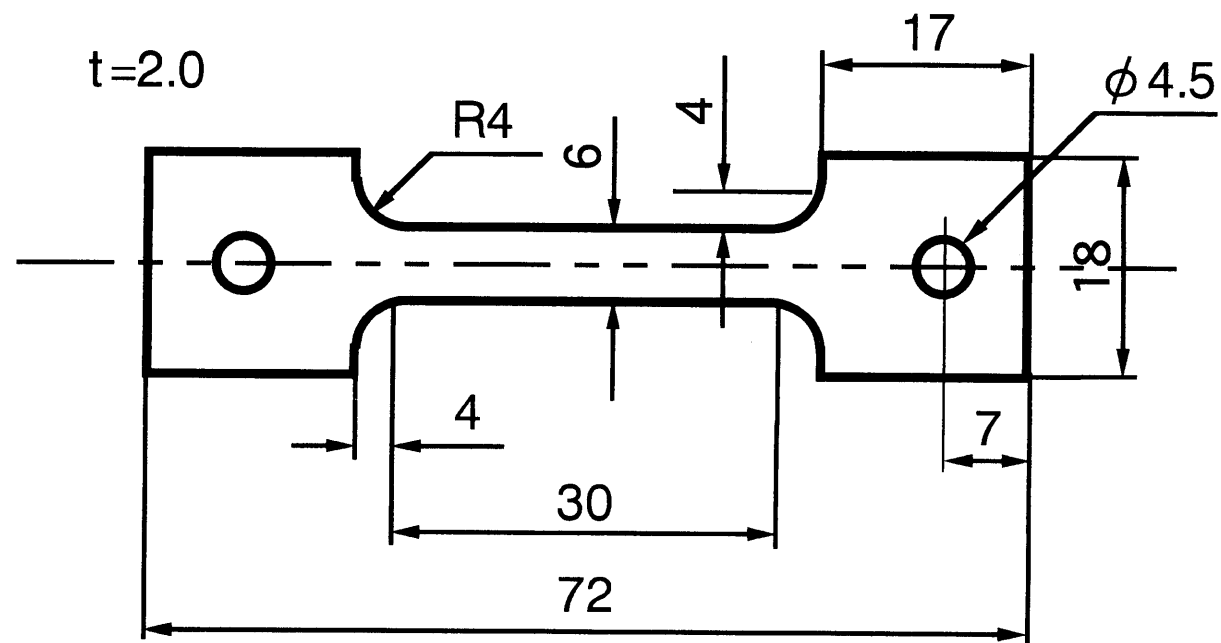


Fig. 3-3 Creep test specimen

電流、流速はそれぞれ35V、2.5A、3.5である。用いた透過電子顕微鏡は日立製作所製H-800透過電子顕微鏡であり、各試料の複合酸化物種の分散状態や微細組織を観察した。

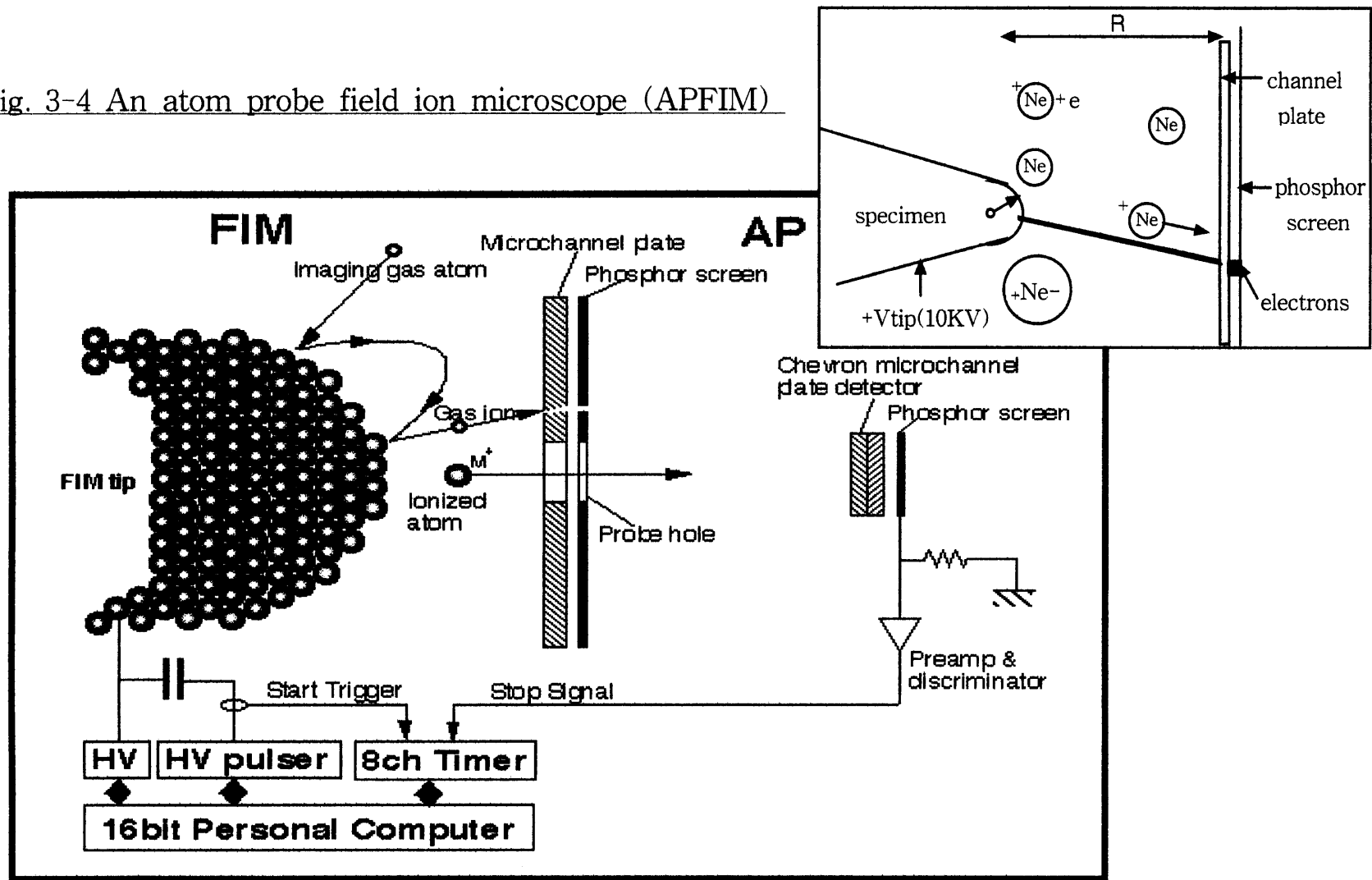
3.2.6. 3次元アトムプローブ観察

FIMは電界イオン顕微鏡(Field Ion Microscope)の名称であり、発明者の名を冠してMuller型顕微鏡とも呼ばれる。この顕微鏡は針状試料先端の原子配列を比較的容易に観察することができるユニークなものであり、個々の原子の分析を可能にするアトムプローブ分析との併用で近年では原子レベルの解析手段の有力な武器になりつつある⁽²²⁾。この手段では、真空装置内に設置した試料と対向電極であるスクリーン間に高電圧（数kV-数十kV）を印加し、試料表面近傍に発生する強電界を利用することで高倍率の像を得ている。Fig3-4はFIMとAPの原理でFig.3-5は基本的な構造を示した。FIM像では、装置内に導入されたガス原子(HeやNeが一般に用いられる)が数十GV/mの強電界により表面原子上でイオン化し、このイオン粒子が連続的にスクリーンに向かって飛行することで、Fig.3-4に示すように表面原子位置とスクリーン上の1点が1対1で結ばれている。このようにFIMは強電界によりイオン化した粒子を媒体にして像を得るものである。

Photo 3-1 は12YWTのFIM像であり⁽¹⁹⁾、この原子配列は全ての原子位置を反映しているわけではなく、イオン化確率の高い領域、換言すれば電界強度の大きい原子位置を反映しており、最表層の凸の原子位置を示している。本手法を用いれば、1nm程度の第2相粒子なども容易に観察する事が可能である⁽²³⁾。

FIMでは電界蒸発法⁽²⁴⁾と呼ばれる表面原子脱離法を用いることにより、深さ方向の観察も併せて行うこともできる。1回のFIM観察で得られた情報は試料表面に2次元的な原子配列像であるが、電界蒸発現象を利用し、FIM観察と電界蒸発を交代に振り替えることにより、試料中の3次元的な原子配列に間する情報を得ることも可能である。

Fig. 3-4 An atom probe field ion microscope (APFIM)



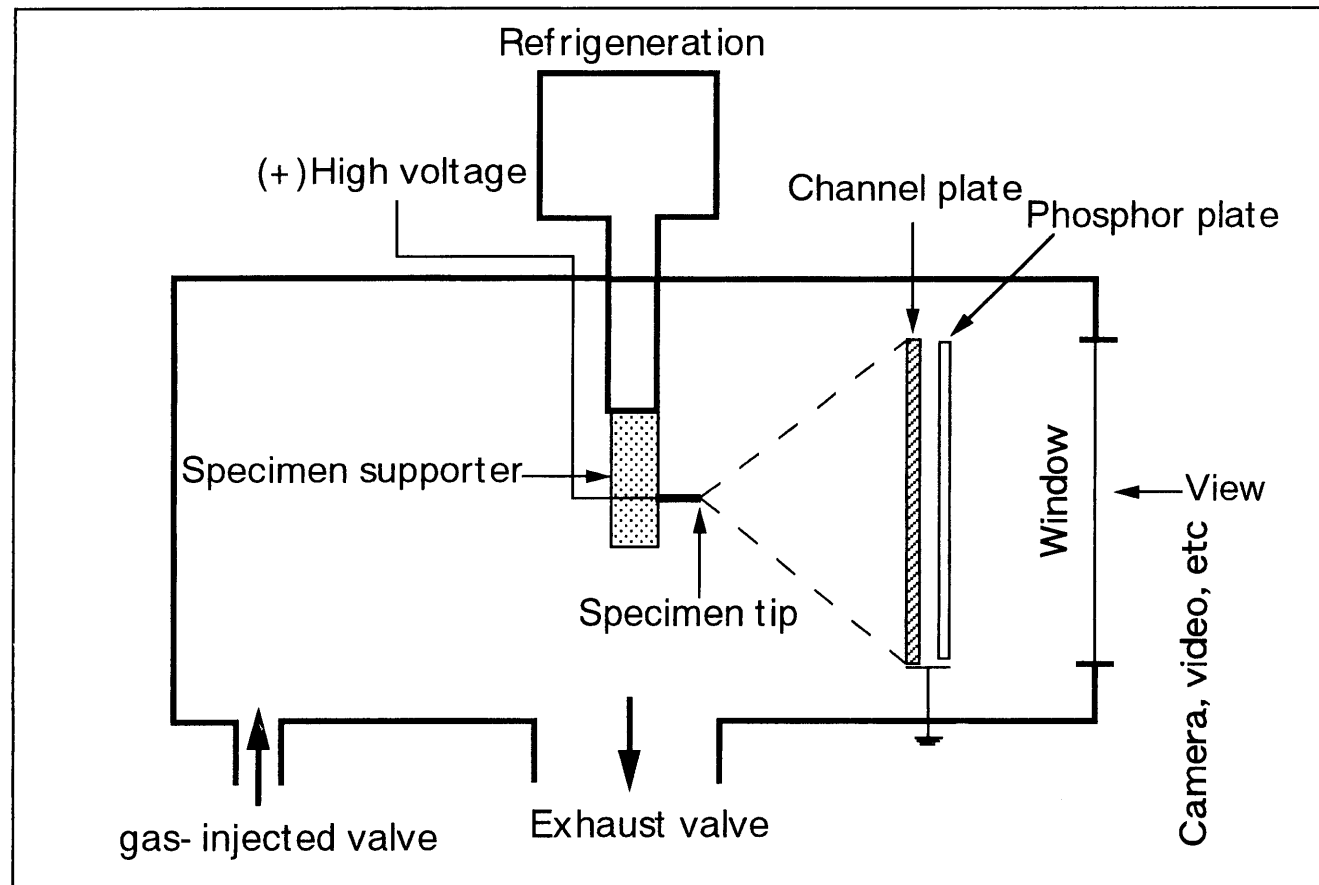


Fig. 3-5 Basic structure of FIM

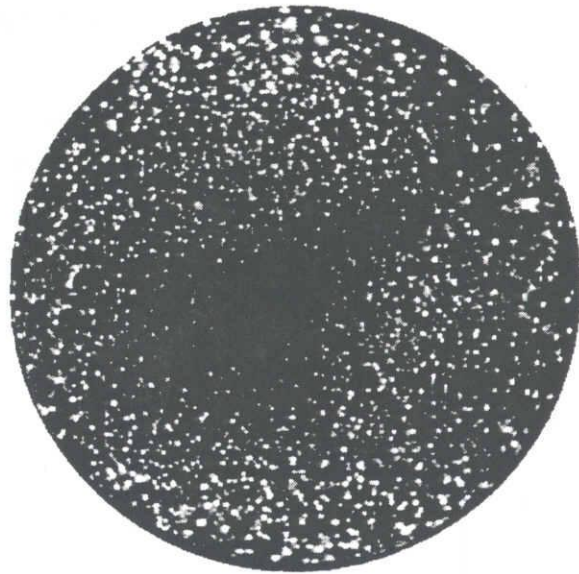


Photo. 3-1 Field ion image of the 12YWT material.

このようなFIMで観察された各原子の種類を識別するため、このFIMに質量分析を付加したのがアトムプローブ(Atom Probe :AP)である。

以上のような装置(アメリカのオークリッジ国立研究所が所有)を用いて、2種類[Fe-12Cr+ Y₂O₃(12Y1)とFe-12Cr-3W-0.4Ti+Y₂O₃(12YWT)]のMA/ODS合金の超微細粒クラスタの特性を明確に調査調べため標準電解研磨⁽²⁵⁾の法によりアトムプローブFIM顕微鏡で要求される形および大きさを加工した。FIM顕微鏡はイメージ化気体としてNeを使用した。3-DAP分析は1500HZの波動振り替えし速度と20%の波動率を持つ 5×10^{-9} pa 真空中で実施された。試料の温度はFIM顕微鏡とアトムプローブの分析のため60Kにて設定した。

全ての組成的分析材料は原子%で誤差は $\pm 2 \sigma$ 以内である。透過電子顕微鏡はフィリップスCM30(Lab6,300kv)を用いて微細組織を観察した。。

3.3 実験結果及び考察

3.3.1 酸化物分散状態及び強度特性

ODS合金は、固溶硬化、析出硬化との複合強化をはかることにより、さらに高温強度化が可能である。ODS合金においては分散した酸化物粒子が転位の運動を抑制することによって強化される。分散強化の重要なパラメータは粒子間距離であり、同量の分散粒子なら粒子径が細かく、粒子間距離が小さいほど強化に有利となる。

Photo.3-2 は12Y1,12YW,12YWTの酸化物粒子分布を比較して示したものである。12Y1 と12YWの酸化物粒子は約10-30nmの直径を持つ粒子の大きさを形成されているし、粒子分布は $10^{-20} \sim 10^{-21} \text{m}^{-3}$ の範囲の転位数を持つ、不均一な形態を示している。しかし、12YWTは1-10nmの直径を持つ粒子がほとんどである。また、12YWTによるクラスタ密度の数はWeek Beim 暗視野イメージでStrained-contrastによる白点を計算し

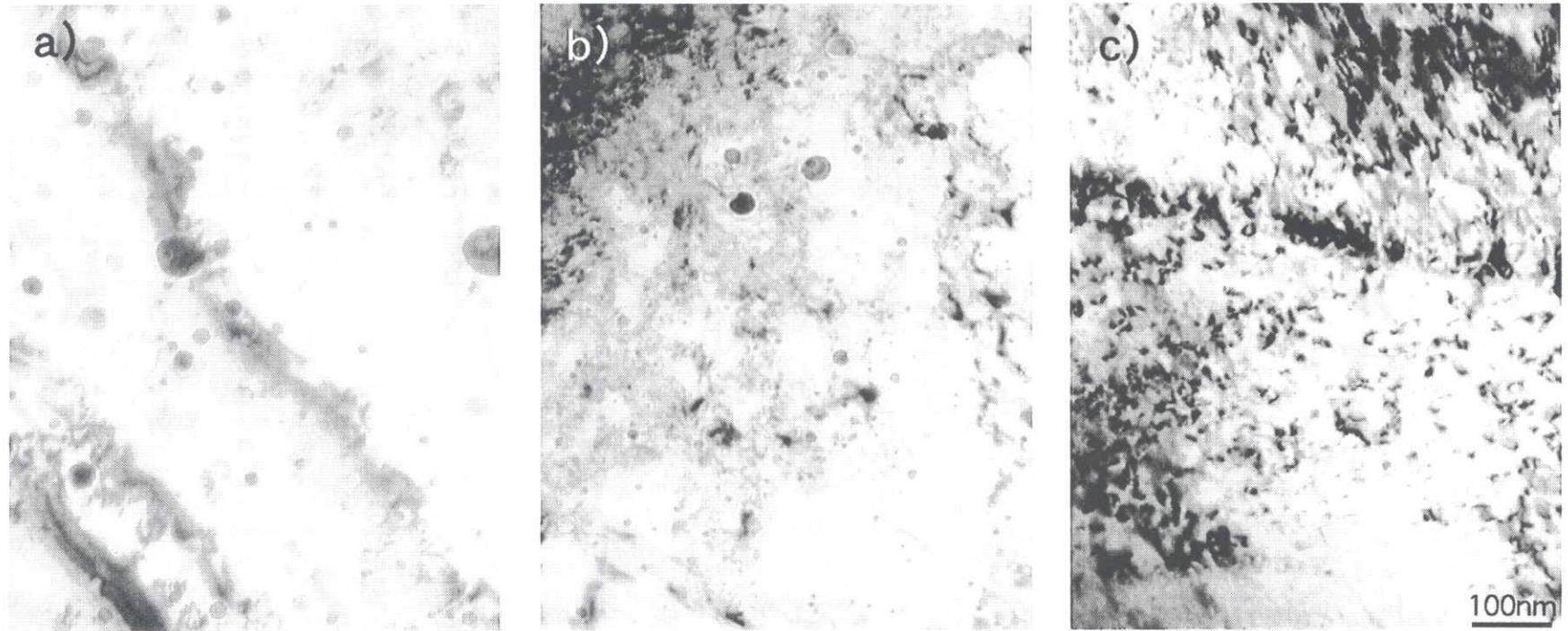


Photo 3-2 Oxide particles distribution in the 12%Cr ODS-MA ferritic alloys

a) 12Y1

b) 12YW

c) 12YWT

て $1-2 \times 10^{23} \text{m}^{-3}$ の範囲であると推測される。Photo.3-3は12YWTのWeek Beim 暗視野イメージでStrained-contrastによる白点を計算したクラスタ密度を示している。12Y1と12YWの粒子らは12YWTより、粗大化になっており、数的にも少ないのが特徴である。転位密度も12Y1が約 10^{15}m/m で、12YWTは結晶粒によりすこしは異なるが 10^{16}m/m ぐらいで最も高い密度を示した。Fig.3-6と3-7は室温から1073 Kまでの引張試験の結果で12YWTの試料が最も高い引張強度を示している。一般的に酸化物分散強化合金では転位がOrowanのモデル⁽¹²⁾、交差すべりモデル⁽¹³⁾、粒子せん断モデル⁽¹⁴⁾、上昇運動モデル⁽¹⁵⁾などのような機構によって移動に妨害されるため強度が増加すると知られている。本実験でも12YWTの引張強度が最も高いのは、Photo.3-2の写真で分かるように試料内に存在している酸化物粒子の大きさが微細であり均一に分布されているため酸化物粒子間の距離が短く、転位がOrowanモデル等のような反応機構により妨害されるからである。Fig.3-8は929 Kでの12Y1と12YW、12YWTのクリープ曲線を示した図で、Fig.3-9,3-10,3-11は973 Kでの12Y1と12YW、12YWTのさまざまな応力によるクリープ曲線を示してある。またFig.3-12は高温単軸クリープ試験での破断強度をLarson-Miller Plotで示した図である。この結果12YWTは今まで良く知られている他のフェライト鋼と比べると高温クリープ強度は最も優れ世界最強であった。Fig.3-13は3試料のクリープ速度をしきい応力と比較した図で12YWTのクリープ速度は250MPa で $10^{-12}/\text{s}$ ぐらいの値で他の2試料とは最も遅い。また、しきい応力も12YWTは184-281MPaで最も高い。ここのしきい応力は次のような式で求めた。まず、すべり面上における平均粒子間距離 λ は、粒子の平均中心距離を l_s 、すべり面上における平均粒子半径を r_s とすると、次式に与えられる。

$$\lambda = 1.25l_s - 2r_s \quad (1)$$

ここで係数1.25はランダムに分布した点障害の中の転位が通過する時の系数である⁽¹⁶⁾。

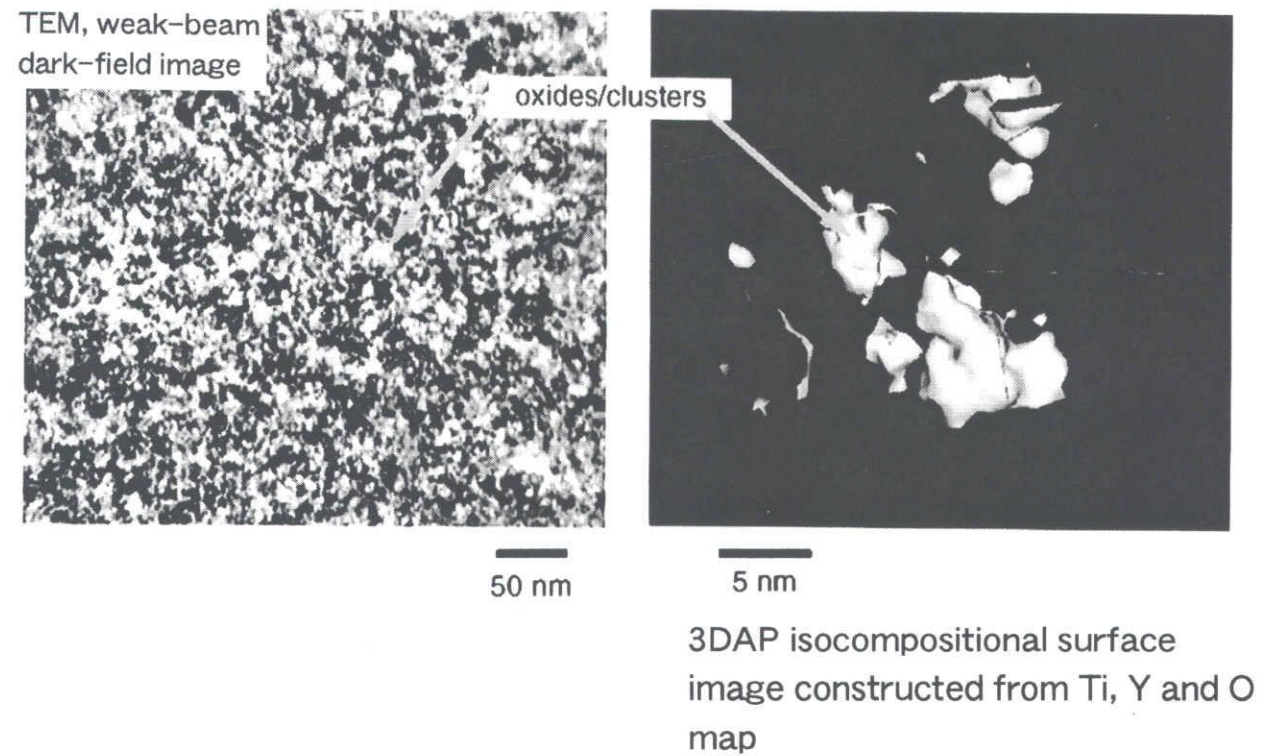


Photo. 3-3 WBDF image and ultrafine oxide/cluster in 12YWT alloy

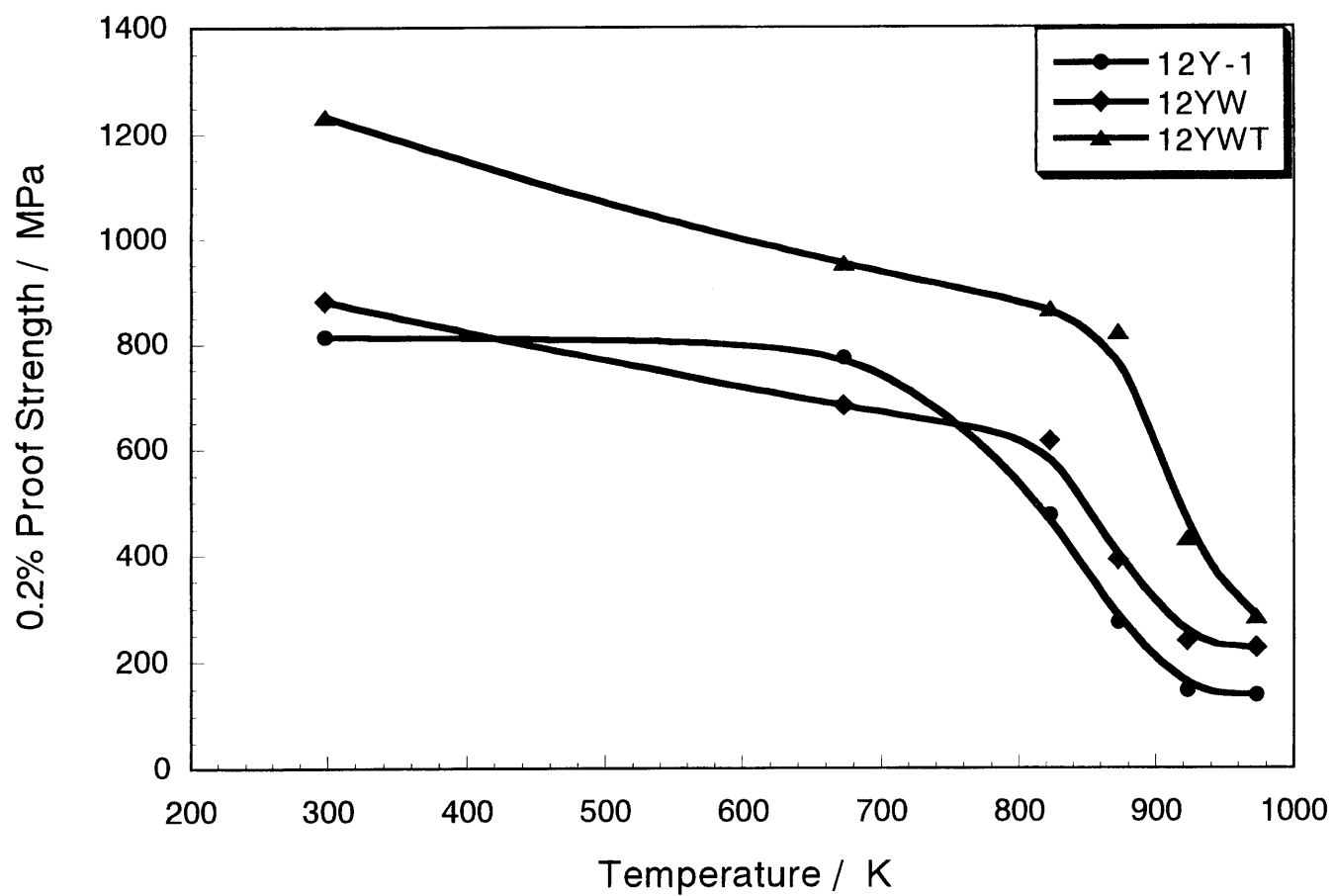


Fig. 3-6 Effects of alloying elements on 0.2% proof strength of Fe-12%Cr ODS-MA ferritic alloys.

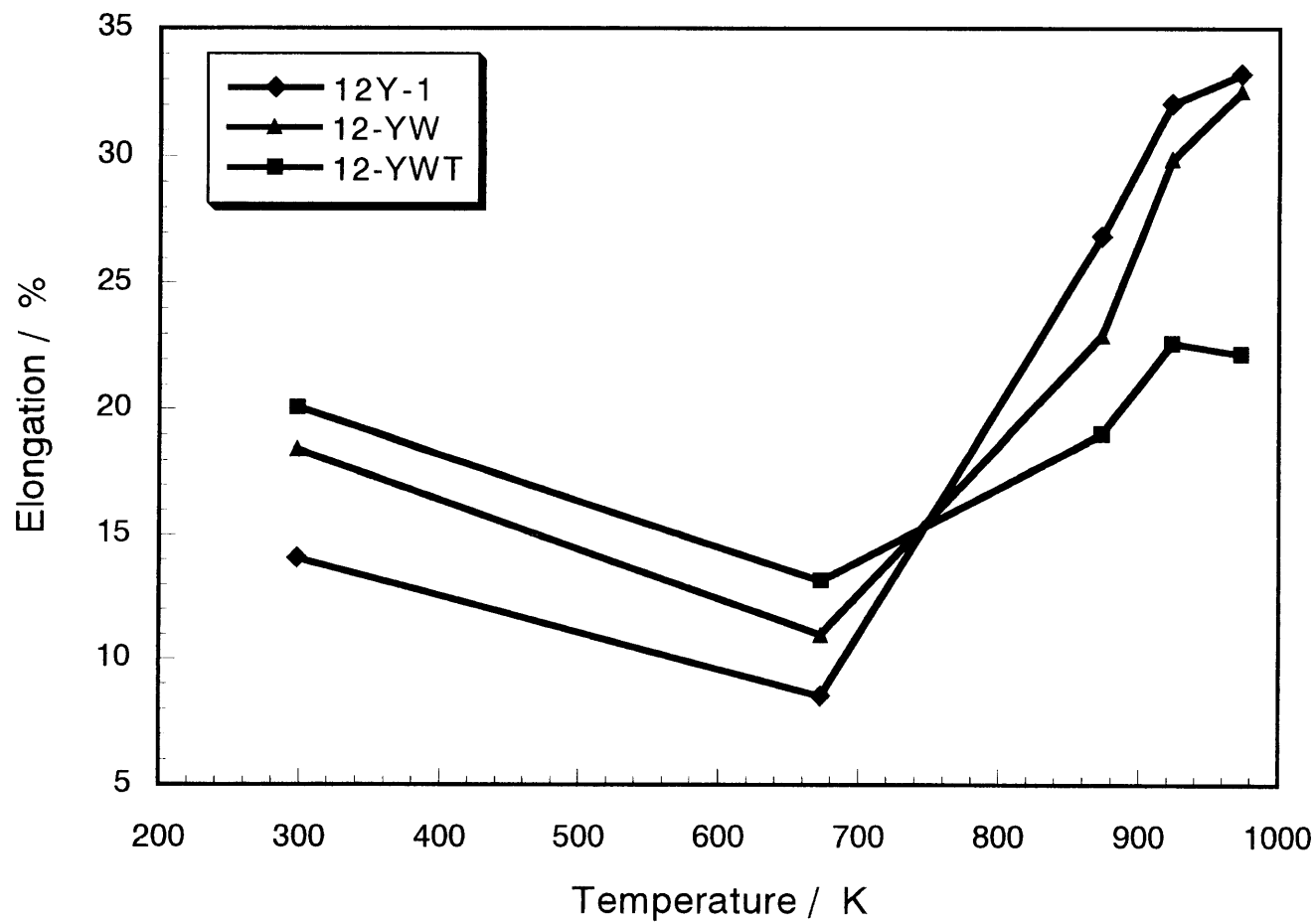


Fig. 3-7 Effects of alloying elements on elongation of Fe-12%Cr ODS-MA ferritic alloys.

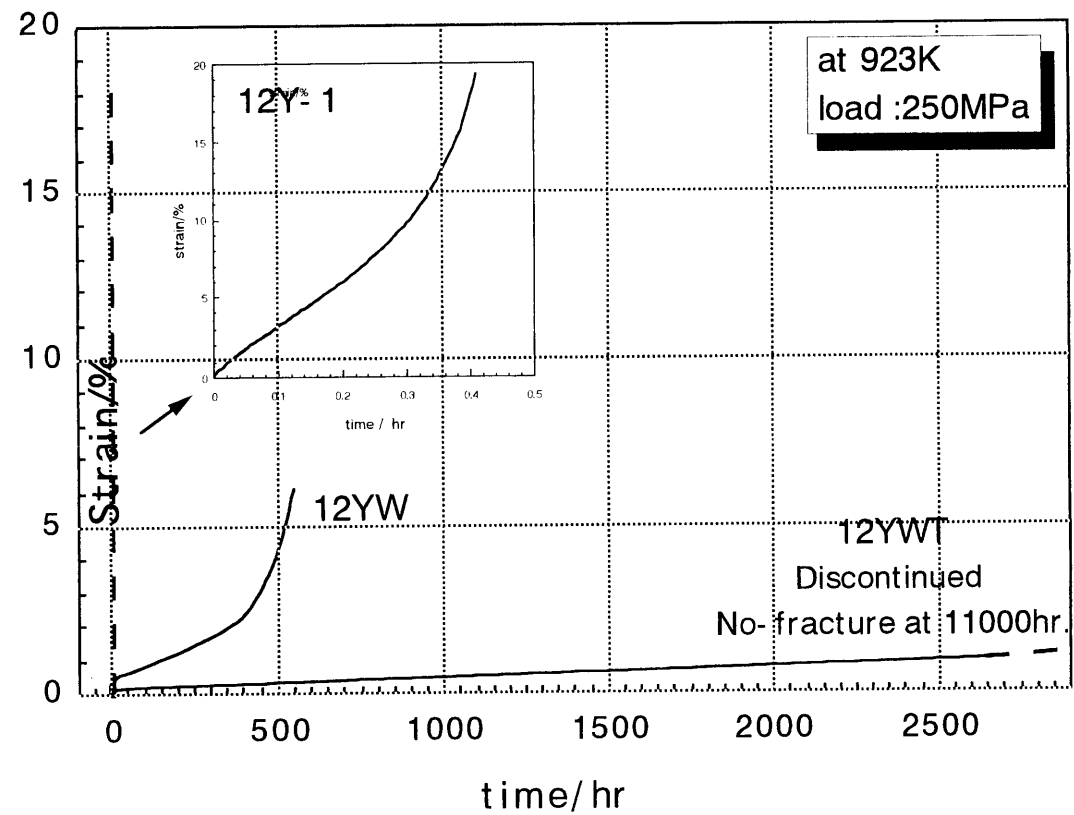


Fig. 3-8 Comparison of creep strain curves in 12Cr-ODS alloys

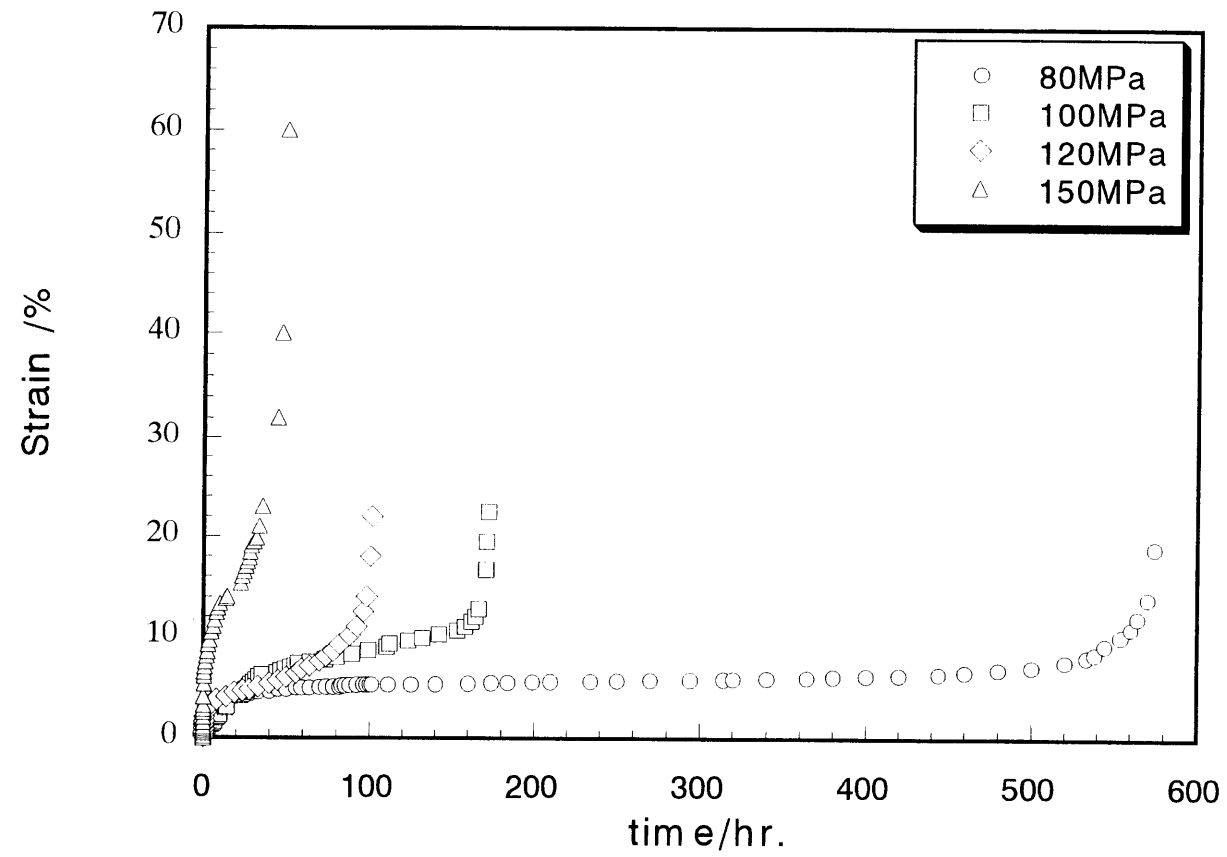


Fig. 3-9 Creep strain curves of 12Y-1 alloy in 973K

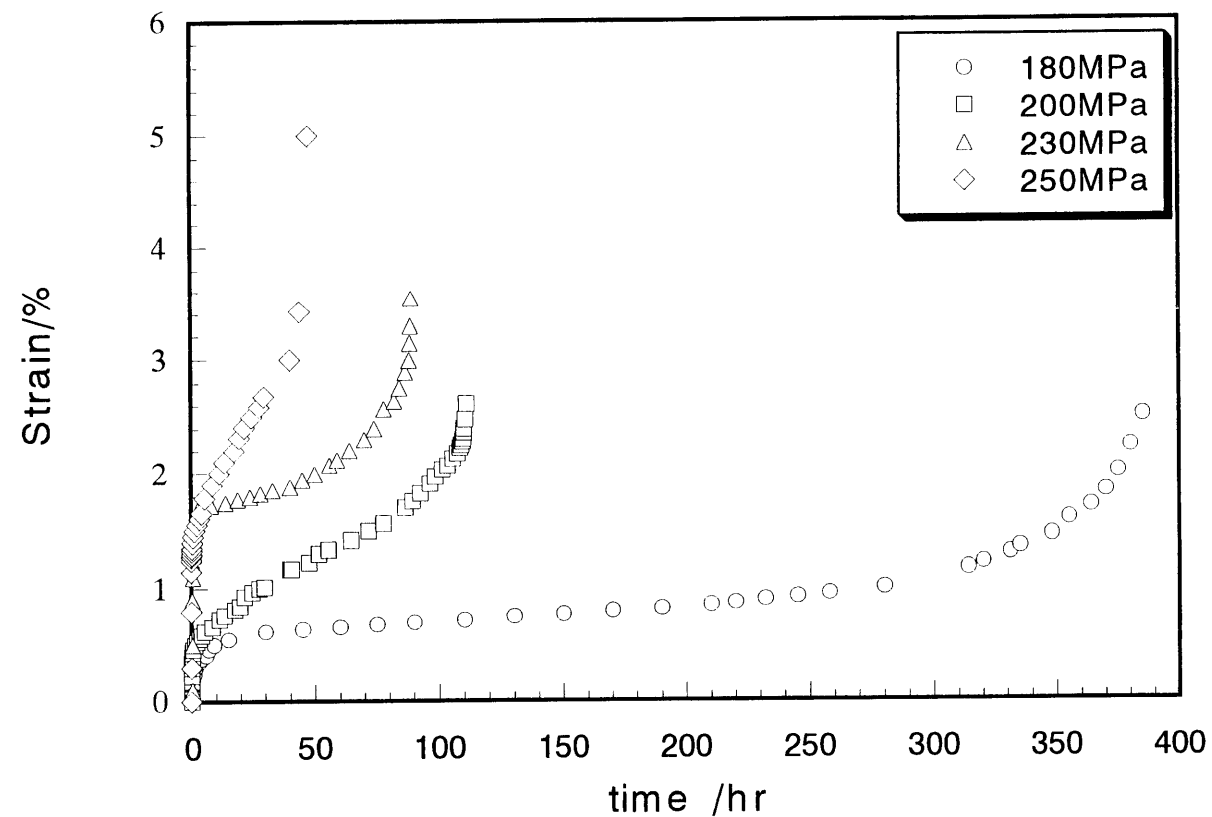


Fig. 3-10 Creep strain curves of 12YW alloy in 973K

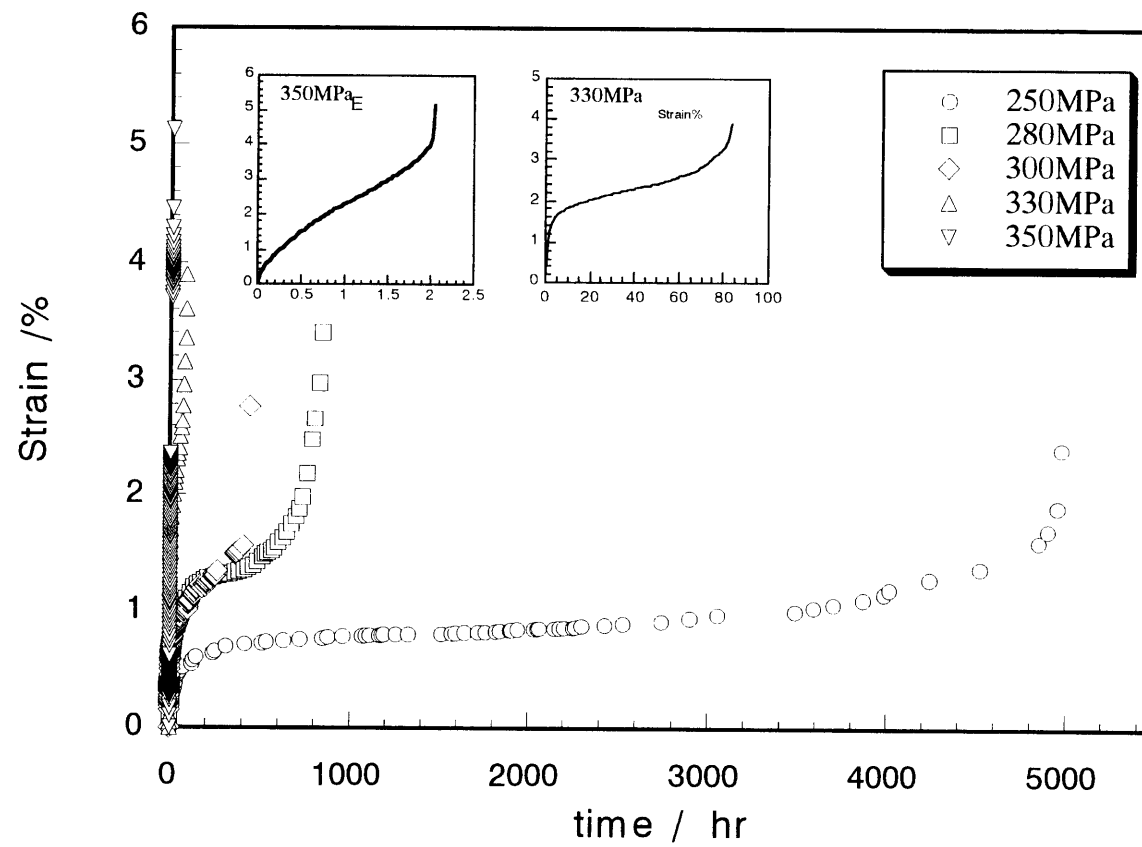


Fig. 3-11 Creep strain curves of 12YWT alloy in 973K

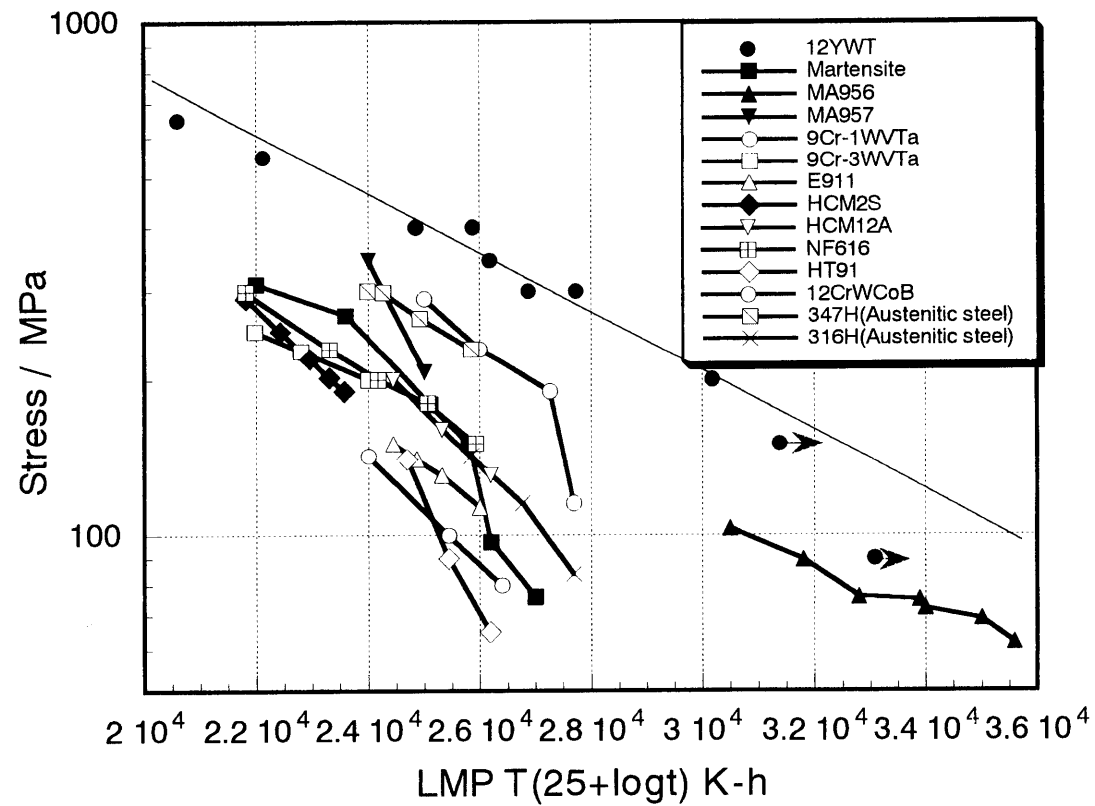


Fig. 3-12 Larson-Miller-Plot comparing the creep rupture strength of 12YWT with those of similar alloys

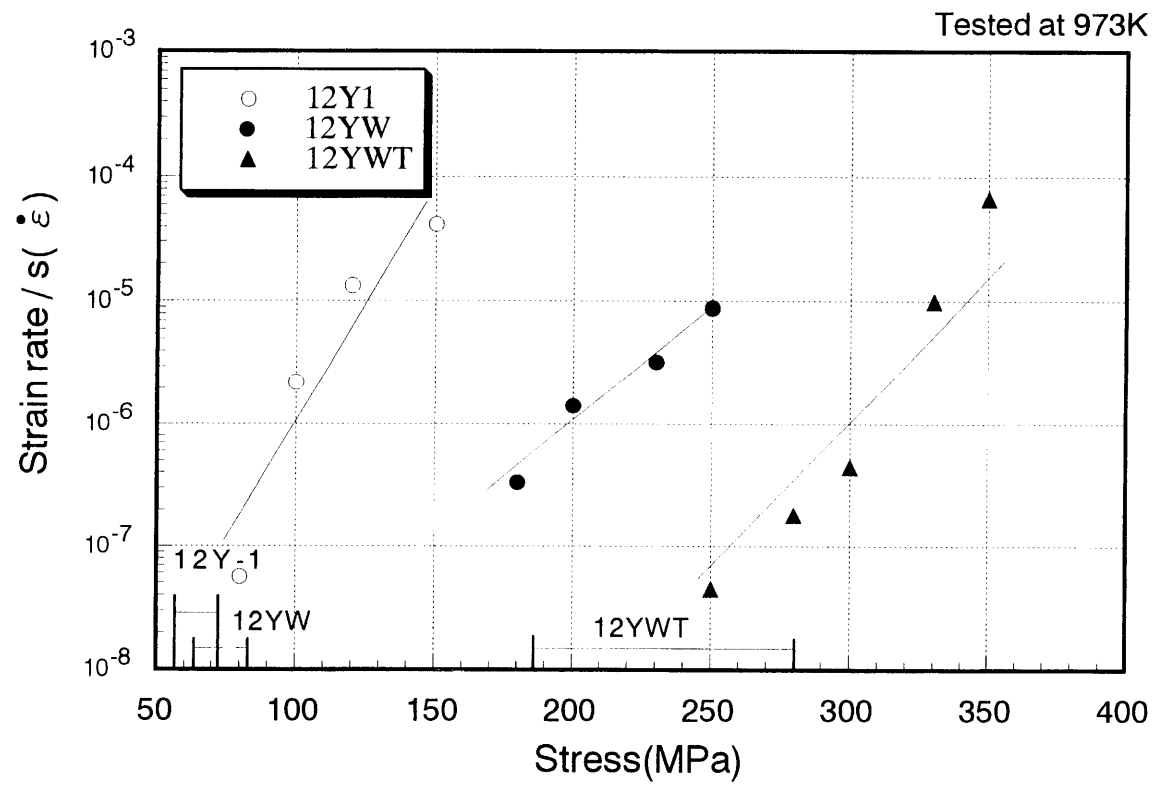


Fig.3-13 Strain-stress relationship for ODS alloys

ここで、 r_s と l_s はそれぞれの式で表される。

$$l_s = ((2 \pi r^3)/(3 f r))^{1/2} \quad (2)$$

$$r_s = (\pi/4) \cdot (r^2/r) \quad (3)$$

ここで、 r_s は平均粒子半径で、 l_s はすべり面によりせん断された粒子間の平均中心距離で r, r^2 ,及び r^3 はそれぞれ粒子半径の分布を考慮した粒子径の平均値である。Fig3-14は粒子径の分布を示しており粒子径 r はこれを用いて、均一分散を考慮して計算した。また、 f は体積分率である⁽¹⁷⁾Table3-2は本実験で用いたパラメタをまとめて示したものオローワン応力 σ の評価についてはこれまでに多数の理論式が提案されているが、その中で最も近似の度が高いと思われるScattergoodとBacon⁽¹⁸⁾の式を変形して得られる

$$\sigma v/G = A M b / (2 \pi \lambda) \cdot [\ln(D/r_o) + B] \quad (4)$$

$$\text{らせん転位 ; } A = (1 + \nu \sin^2 \phi) \cdot \cos \phi / (1 - \nu), B = 0.6$$

$$\text{刃状転位 ; } A = (1 - \nu - \nu \sin^2 \phi / (1 - \nu)) \cdot \cos \phi, B = 0.7$$

を用いた。ここで G はせん断係数(50600MPa)⁽¹⁷⁾, ν はPoisson's比,(0.334) M はTaylor因子(3.0), b はバーガースベクトルの大きさ(2.48×10^{-10}),また、 r_o は転位芯のcut-off半径で b と $3b$ を用いた。また、 ϕ はらせん転位の場合 $\phi = 46$,刃状転位の場合 $\phi = 19$ となる。 λ はすべり面上に存在している粒子の平均距離、 D は $2r_s$ と $1.25l_s$ の調和平均の値である。ここでの調和平均はある2つの数 a と b があるとすると、次の式を満足させる X をその2つの数に対する調和平均という。

$$2/X = 1/a + 1/b$$

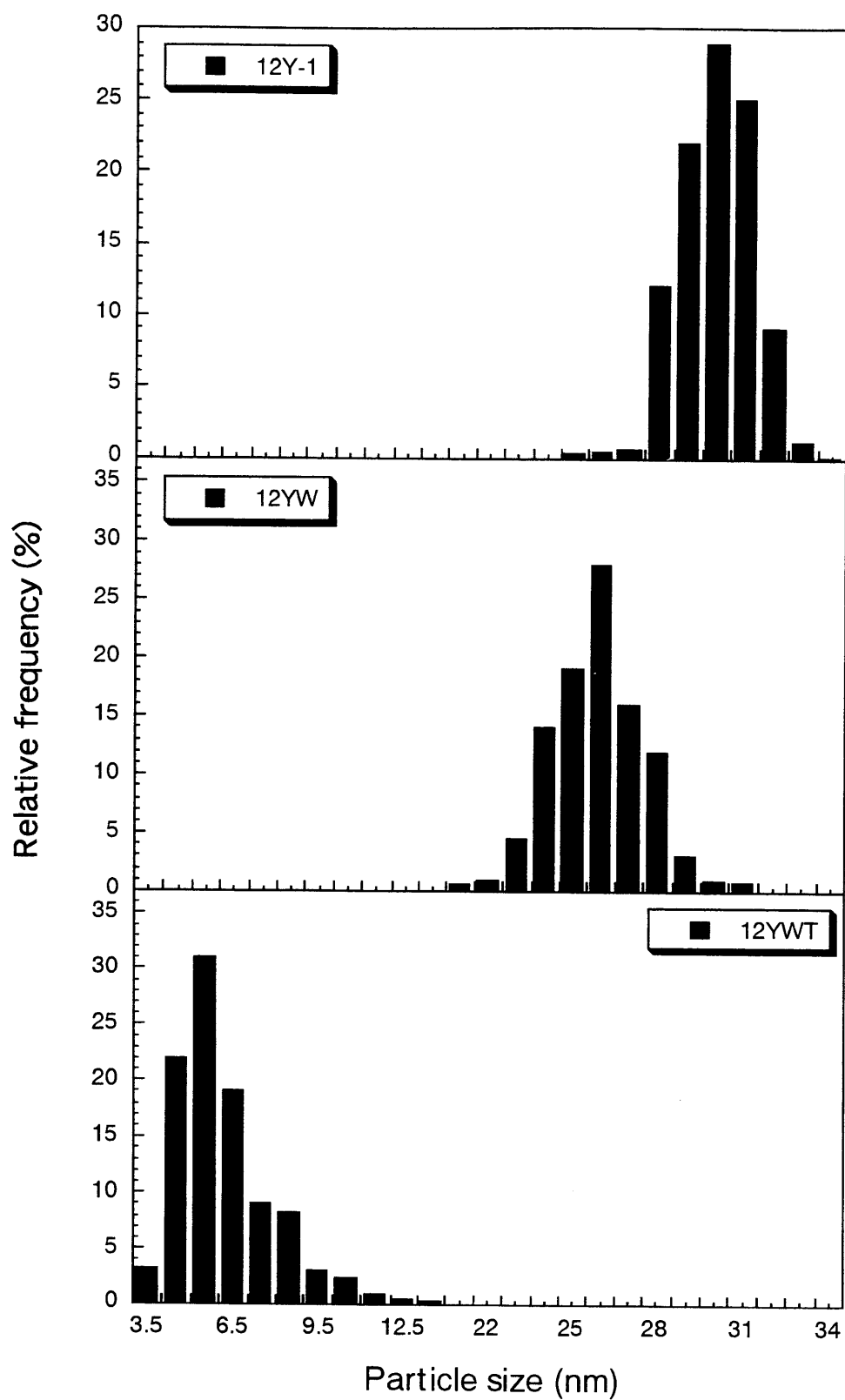


Fig. 3- 14 Size distribution of dispersoids in the matrix of Y_2O_3 ODS 12Cr- ferritic steels.

Table 3-2 Dispersion parameters and void-hardening stress measured from Transmission electron micrographs

Para. Specimens	$r(10^{-9}\text{m})$	$r^2(10^{-17}\text{m}^2)$	$r^3(10^{-26}\text{m}^3)$	$l_s(10^{-9}\text{m})$	$r_s(10^{-9}\text{m})$	$f(\text{volume}\%)$	$\lambda(10^{-9}\text{m})$	Void-hardening stress (MPa)
12Y-1	15	22.5	338	34.8	11.8	0.39	19	57.2~73.5
12YW	13	16.9	220	30.1	10.2	0.39	17	63.6~82.3
12YWT	2.78	0.77	215	6.0	2.1	0.39	3	189~286

したがって2つの数、a,bに対する調和平均Xは次のような式になる。

$$X=2ab/a+b$$

Dの値はこの式から求めると 20.5×10^{-9} となる。これらのような式から求めたしきい応力はFig.3-14でのクリープ速度を測定値と互いに良い一致を示した。

このような結果、12YWTの高温クリープ破断強度が上がるのはTi添加によるもので、Y-Ti-Oの複合酸化物が形成され、酸化物粒子が最も細かく（平均粒子直径が5～10nm程度）、微細化されていることとW添加による固溶強化によることであると判断される。これについては次の3.3.3の3次元Atom Probe解析写真をもちいて詳しく議論する。

Y-Ti-Oの複合酸化物の形成がTi添加による結果であるのは、X線回折、抽出レプリカ解析の結果からにも明らかになった。Fig.3-15はX線回折の結果である。Y-Ti-Oの複合酸化物が他の析出酸化物より微細に析出していることが見られている。奥田はFe-13Cr-3Ti-3Y₂O₃合金をX線回折し、MA後の1000℃以上の温度で焼鈍したときY₂Ti₂O₇、TiO_{1.5}及びY₂O₃のピークが認められたと報告した⁽¹⁷⁾。YとTiの複合酸化物粒子の生成とその微細化の機構はまだ明かではなく、今後の検討がもっと必要である。

3.3.2 母相の微細組織及び再結晶挙動

Photo.3-4は1323 Kの温度で1時間焼鈍した各試料のTEM写真である。673 Kで12Y1の0.2%耐力が高いのは、この写真のように母相の組織がマルテンサイト化になっているためである。12YWと12YWT組織はほとんど変わらない。しかし、Photo.3-5のように1523 Kで10時間焼鈍すると12Y1と12YWは再結晶による結晶粒が成長しているのが確認された。12YWは12Y1よりは結晶粒のサイズが小さい(5-10 μm)。しかし、12Y1の結晶粒の平均粒子サイズは30-50 μmで最も大きい。これはPhoto.3-6,3-7,3-8の光学顕微鏡でも観察された。この写真から分かるように、12Y1と12YWは時間の

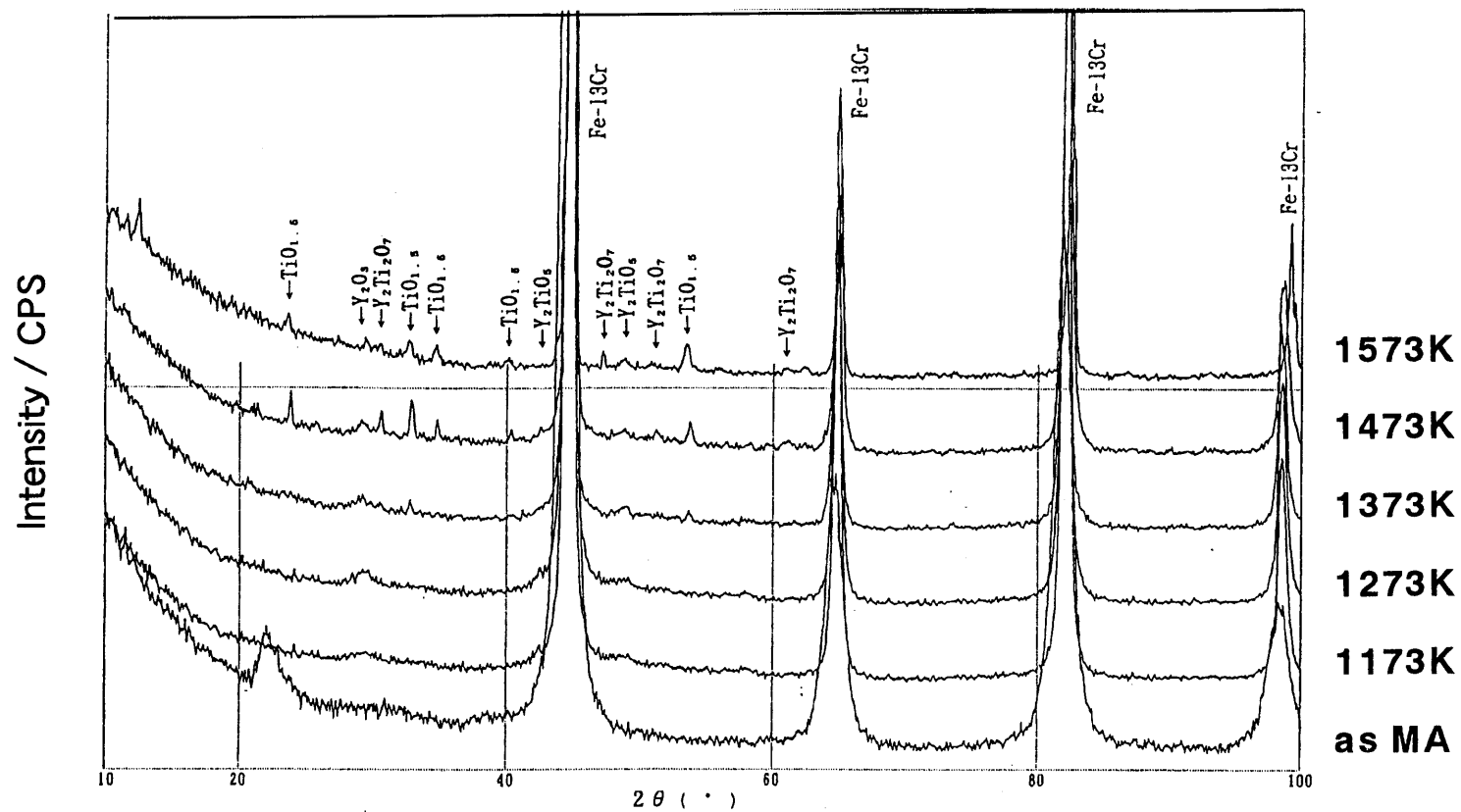


Fig. 3-15 X-ray diffraction pattern of 13Cr-3Ti-3Y₂O₃
as MA & heat treated powders

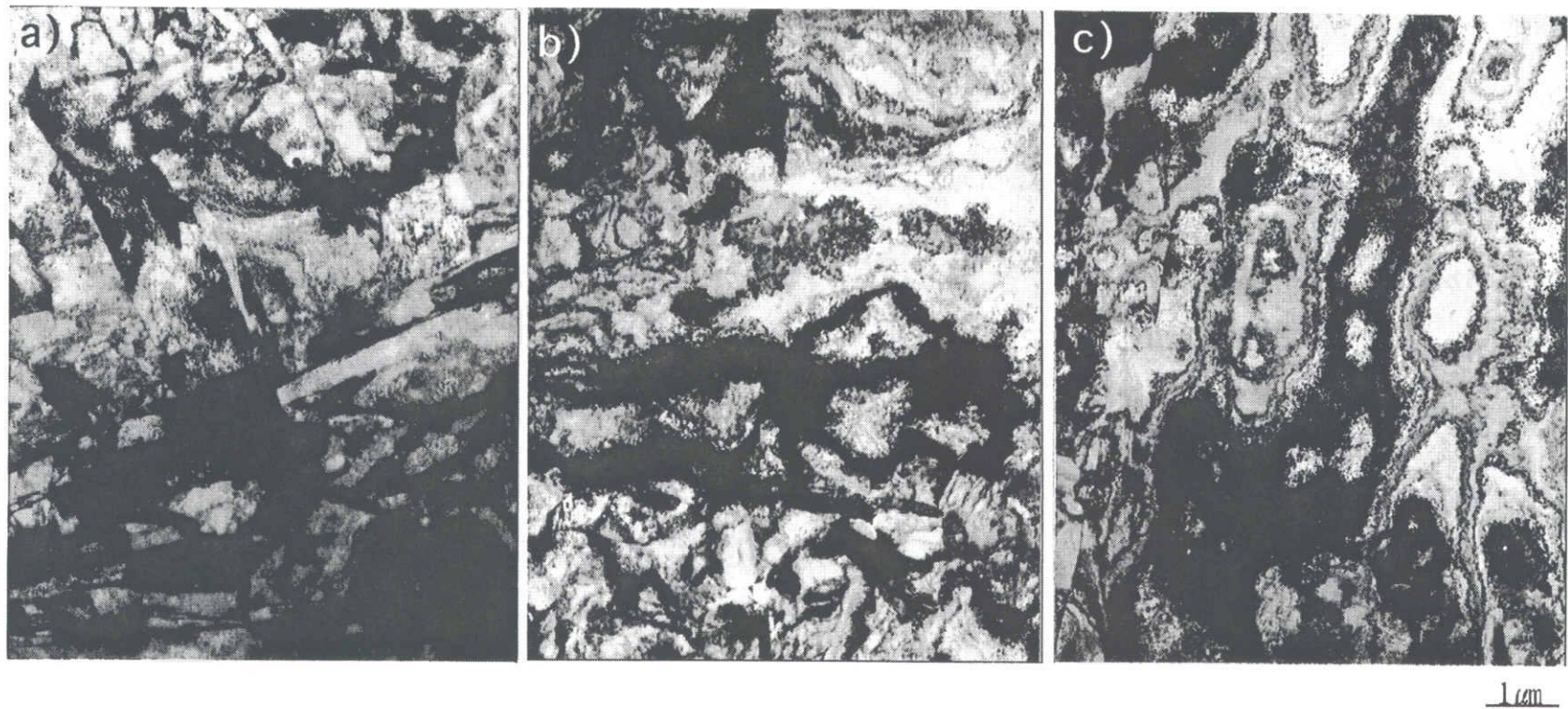


Photo 3-4 TEM image of thr 12%Cr ODS-MA alloys annealed at 1323K for 1 hr
a) 12Y-1 b) 12YW c) 12YWT



Photo. 3-5 Transmission electron micrograph images of recrystallized structure after annealing at 1523K for 10hr.

a) 12Y-1

b) 12YW

c) 12YWT

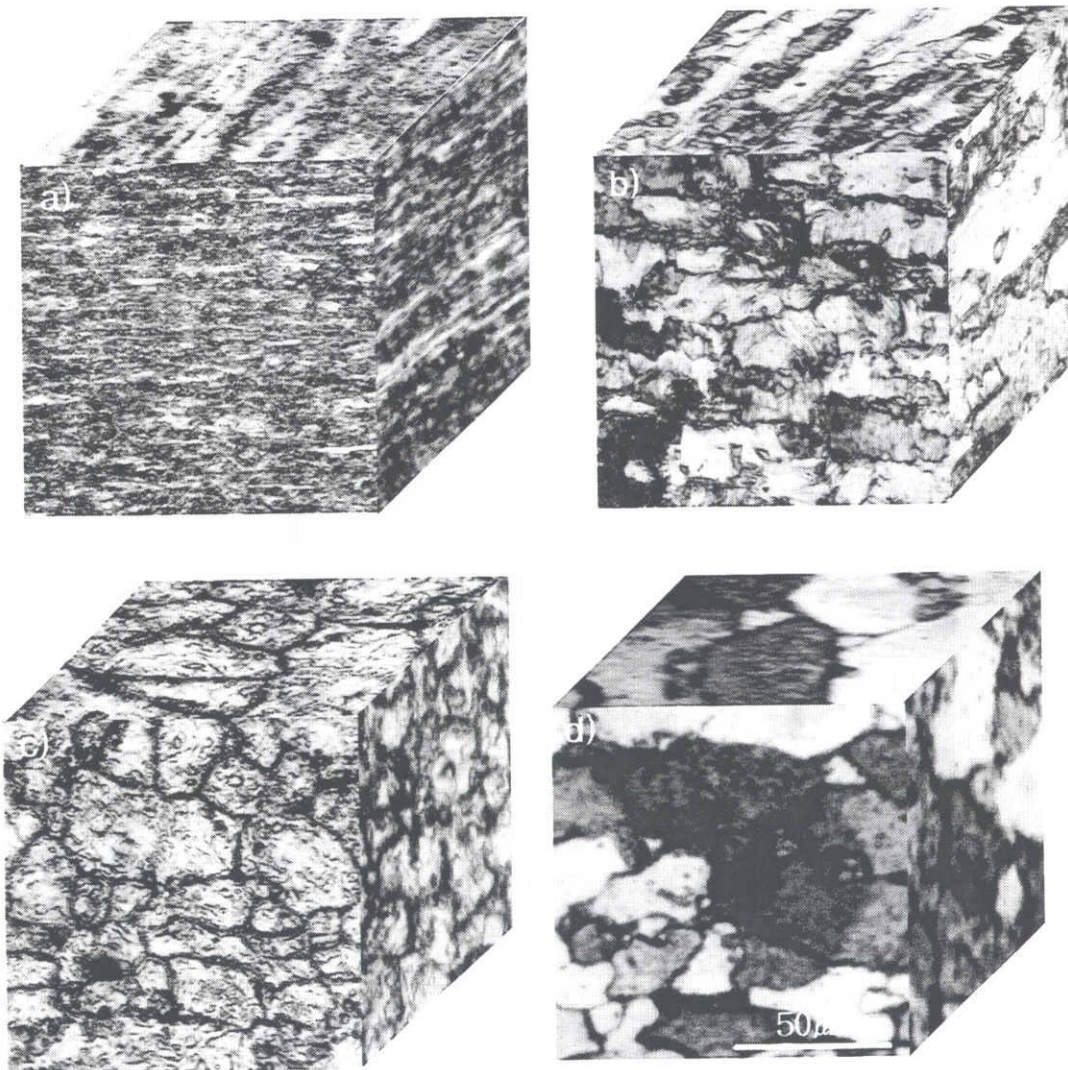


Photo 3-6 Optical microstructures of recrystallized structure change of the 12Y-1 with annealing time at 1523K

a) as-rolled b) 1hr c) 3hr d) 10hr

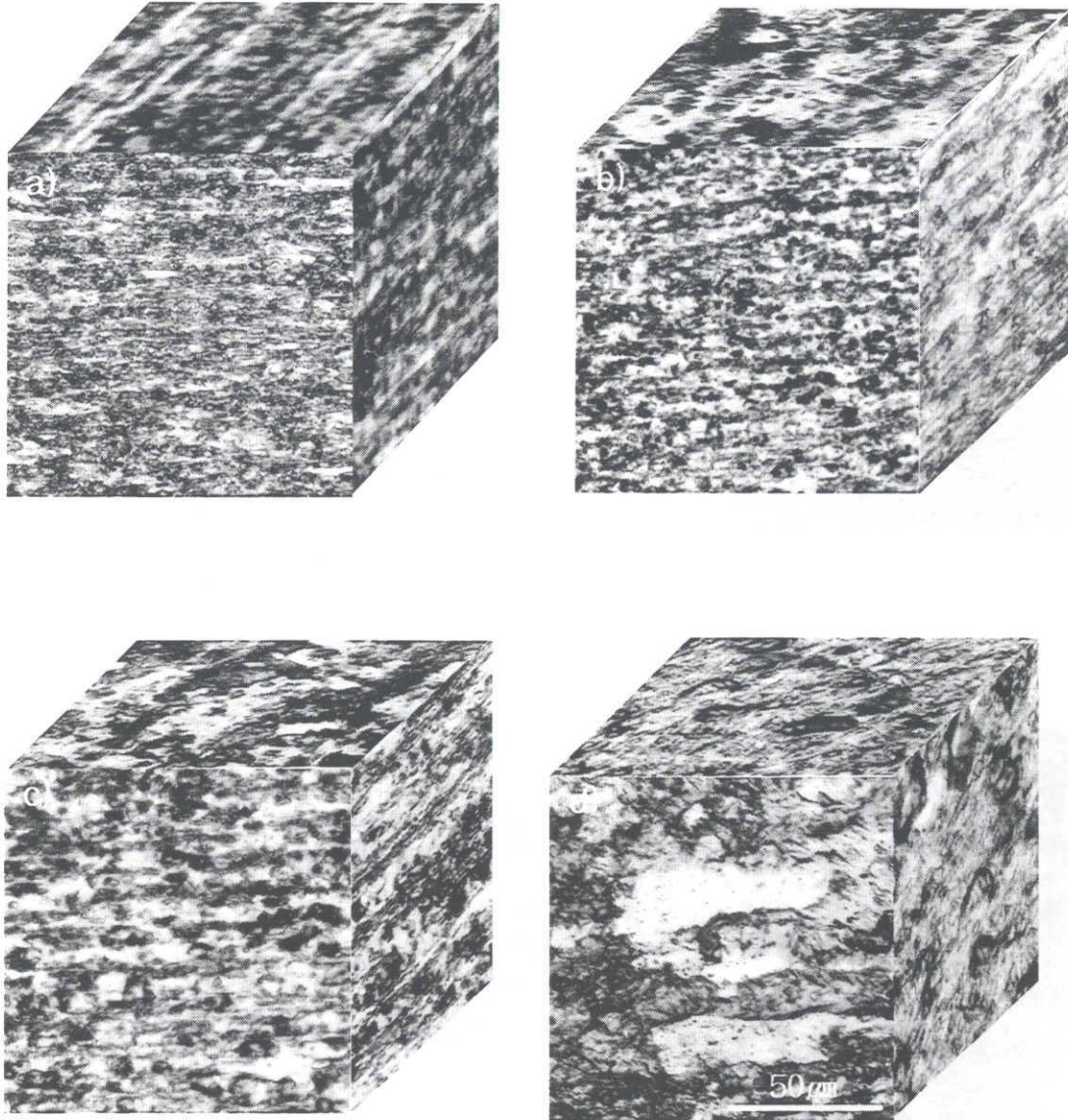


Photo 3-7 Optical microstructures of recrystallized structure change of the 12YW with annealing time at 1523K
 a) as-rolled b) 1hr c) 3hr d) 10hr

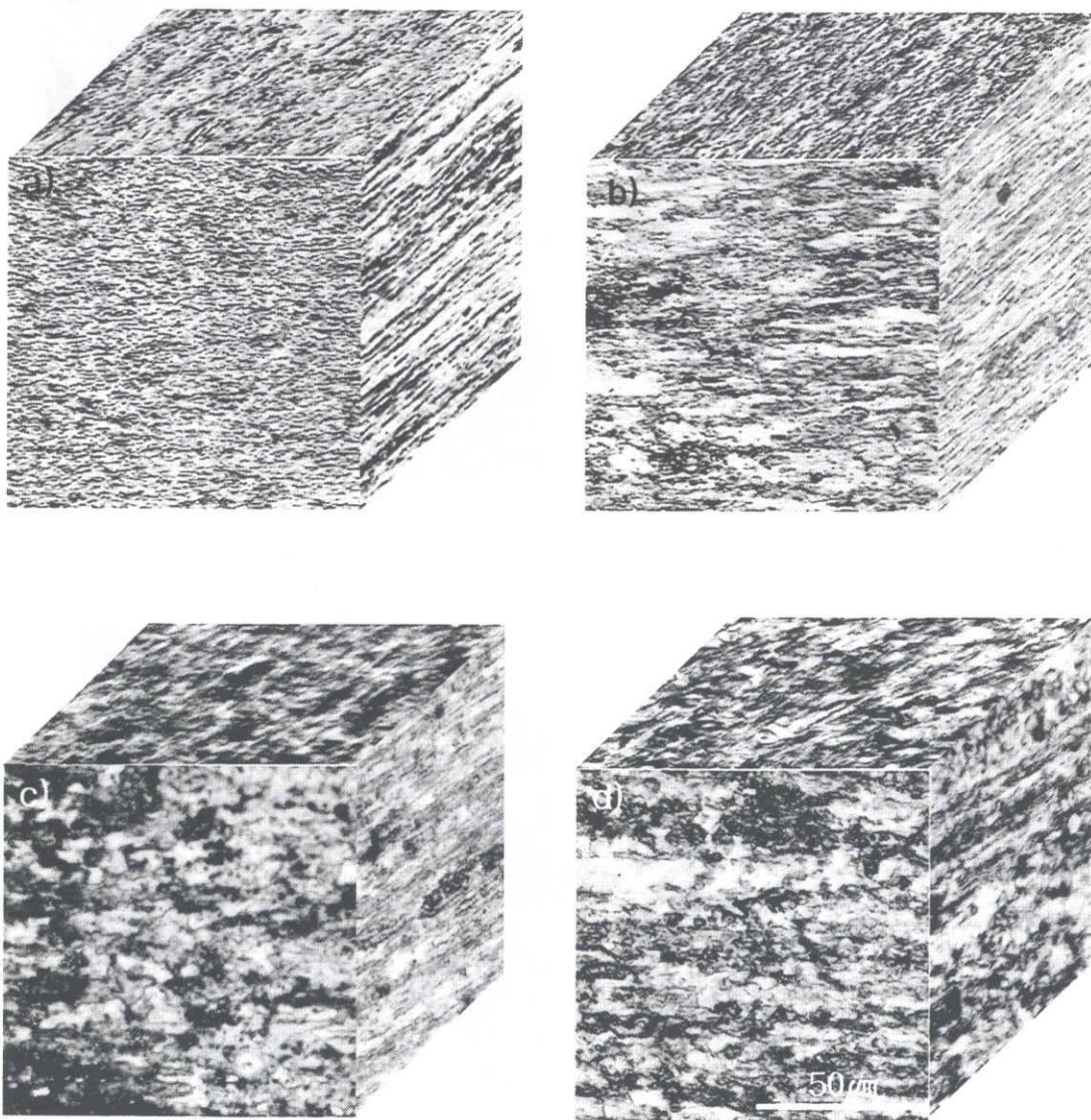


Photo 3-8 Optical microstructures of recrystallized structure change of the 12YWT with annealing time at 1523K
 a) as-rolled b) 1hr c) 3hr d) 10hr

経過によって再結晶が起こり、結晶粒が成長しているが、12YWTは時間の経過により結晶粒成長が遅れている。このように再結晶挙動もTi添加により微細なY-Ti-Oの複合酸化物が結晶格子ひずみにより結晶粒の移動が妨害され、結晶粒のサイズが小さくなったためであると考えられる。Fig.3-16は1473 Kで1hの焼鈍条件で再結晶組織が得られるY₂O₃量の成分範囲を示す再結晶領域図である⁽²⁰⁾。再結晶の起こり易さはY₂O₃量に依存し、Tiとの複合酸化物形成に供給可能な酸素量にもわずかに影響される傾向がある。ODSフェライト鋼において、再結晶組織を得るためのY₂O₃の量は0.25wt%以下に制限する必要がある、Y₂O₃量がこの範囲であれば冷間圧延による被覆管製造も可能である。

また、M.A.Miodownik⁽²¹⁾らはODS鋼で再結晶は最終得られた酸化物の粒子が微細で単位面積当たり粒子数が多いと再結晶は起こりにくいと報告した。これらの理由で12YWTの結晶粒の成長はTiの添加で非常に遅れていることが明らかになった。

以上のことからTi添加の効果は、MA処理のY₂O₃酸化物の微細分解を促進することとその結果として、MA+焼鈍時の酸化物析出時にY₂O₃酸化物粒子よりも微細なY-Ti-Oの複合酸化物として析出することにあると考えられる。

3.3.3 Ti-Oクラスタに関する3次元アトムプローブの解析

MA/ODS合金の3-DAPの研究は、TEMによる明らかになった両試料の微細組織と923-1073 K間での12Y1と12YWT合金のクリープ特性の差を説明するのに当てはまる実験である⁽²⁶⁾。

TEMによる観察された微細組織はもっとも微細的な酸化物の分散によるもので両試料を比べてみると12YWT合金のほうがもっと微細で転位の数も多いことが確認できた。

Photo3- 9の両試料をみると12YWT合金の微細組織に対するWBDP(Weak Beam Dark-Field)イメージは明視野イメージによりもっと微細な粒子分散を示していること

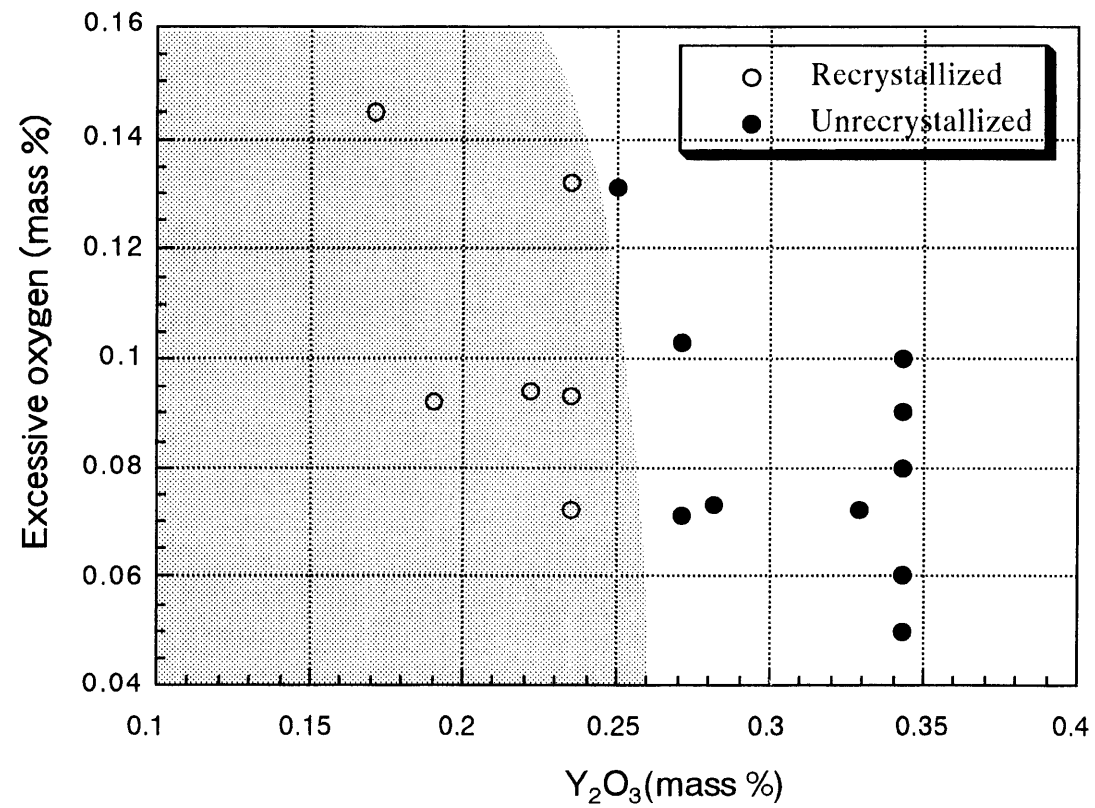


Fig. 3-16 Effect s of Y_2O_3 and excessive oxygen contents on recrystallization of 13Cr ODS ferritic steels

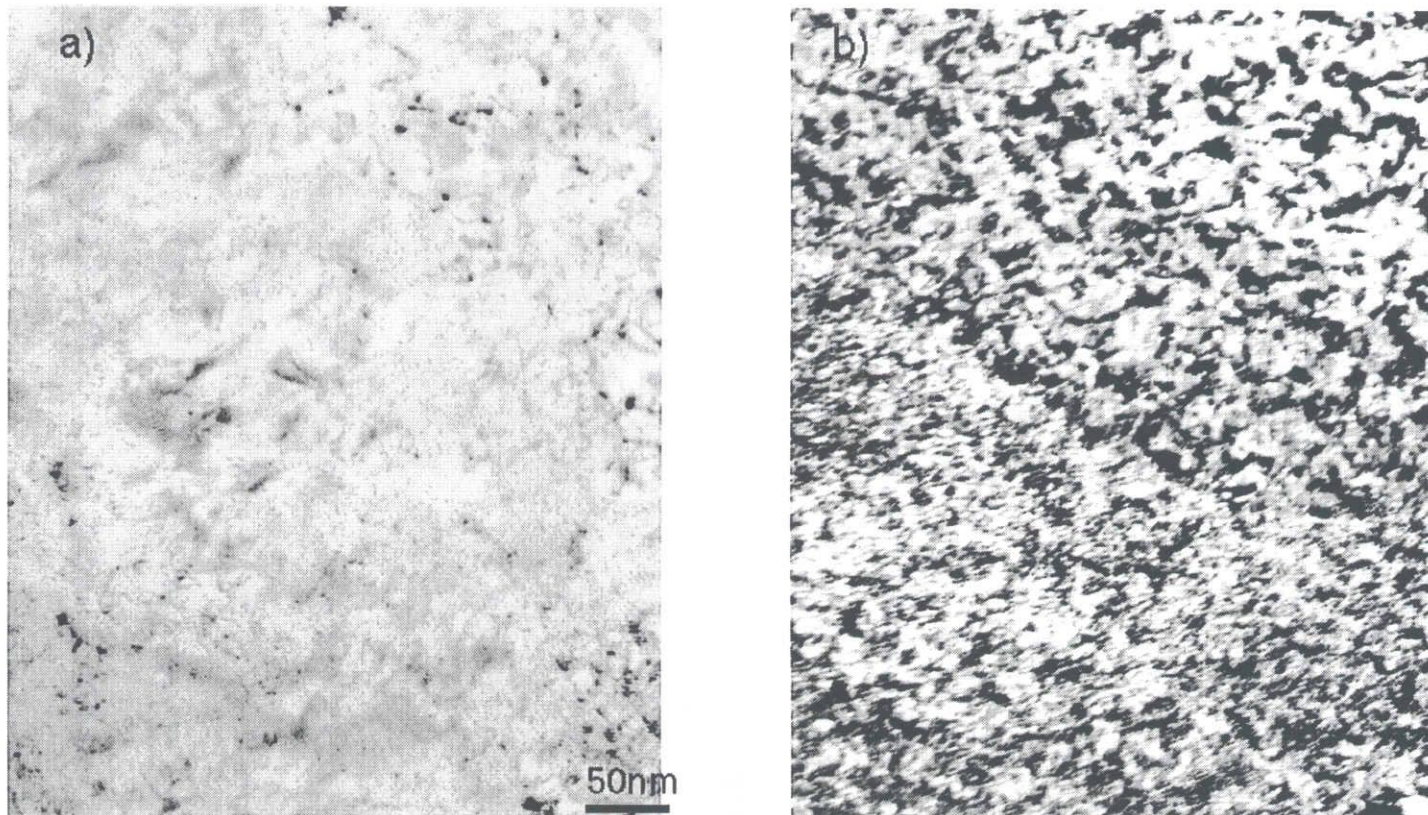


Photo.3-9 TEM of a) bright-field and b) weak-beam dark-field images of typical thin-foil specimens of 12YWT alloy in the same area

がわかる。したがって12YWT合金は高温で12Y1よりもっと高い引張強度とクリープ抵抗性をもつ。

両合金の試料に対する初期Field-ion 組織のイメージはNano-Scaleの形としては明確に現れない。とにかく、3-DAPを用いて、ある選択範囲をもっと細かく分析すると12YWT 合金には12Y1の試料には現れないもっと均一で、もっと微細な大きさのクラスタが現れる。

Table3- 3は化学組成を示している。12Y1の合金の基地領域の3-DAP分析はYとOが均一に分散している。Photo. 3- 10は12Y1と12YWTのTEM写真である。この写真からも分かるように12Y1には粒子が Y_2O_3 として存在してるが12YWTの方はTi-Y-Oのクラスタとして存在する。12YWTのある領域に対する3-DAPの分析ではCとBそしてTi,Yのクラスタに対する明確な証拠が現れてる。(Photo. 3- 11)このようなクラスタはもっとも微細で(2-5nm)FeとW原子の濃度を基地金属より少し減少している。また、Ti,YそしてOの濃度はこのようなクラスタには基地金属の平均値より少し高く現れる。Fe とCrの濃度もクラスタにより違い、Wは合金基地内に均一に分散しているが、クラスタの中にはその濃度が減少しているのが特徴である。ここで、合金組成と3-DAPの分析値はお互いによく一致している。

Photo. 3- 12はTi-Y-O クラスタをイメージ化した写真であり、このクラスタの平均大きさは約4nmである。Fig. 3- 17 は各々の元素らの組成分析を示しており、Crと Cそして Fe原子が若干減少された12YWTで現れているクラスタによりTi,Yそして Oの濃度が高くなっているし、また、W濃度は基地金属とクラスタ間に大きな差は見えないことを示している。このような3-DAP観察では12Y1の合金では見れない微細Ti-Y-Oのナノサイズのクラスタが12YWTでは明確に示しているのがわかる。これはこの2つ試料のクリープ強度との結果と大きな差がなく一致している。しかも、このクラスタの大部分は

Table 3-3 Matrix and cluster compositions in the 12Y1 and 12YWT alloys determined by 3DAP analysis. (error bars are 2σ).

Analysis Region	Material	Composition (at.%)								
		Fe	Cr	W	Ti	Y	O	B	Si/N	C
Norminal Alloy	12Y1	86.2	13.5			0.11	0.17	-	-	-
Norminal Alloy	12YWT	85	13.3	0.9	0.6	0.11	0.17	-	-	-
Matrix	12Y1	87.44 \pm 0.09	11.98 \pm 0.09	-	-	0.046 \pm 0.00	0.036 \pm 0.00	0.014 \pm 0.003	0.085 \pm 0.008	0.38 \pm 0.02
Matrix	12YWT	86.20 \pm 0.26	12.22 \pm 0.2	0.94 \pm 0.07	0.14 \pm 0.03	0.05 \pm 0.02	0.15 \pm 0.03	0.04 \pm 0.02	0.15 \pm 0.03	0.11 \pm 0.03
Cluster	12YWT	78.15 \pm 0.63	13.66 \pm 0.52	0.78 \pm 0.13	3.03 \pm 0.26	0.86 \pm 0.14	2.89 \pm 0.25	0.07 \pm 0.04	0.21 \pm 0.07	0.36 \pm 0.009
Cluster/Matrix	12YWT	0.91	1.11	0.83	21.6	17.2	19.3	1.75	1.40	3.24

* none present in this alloy

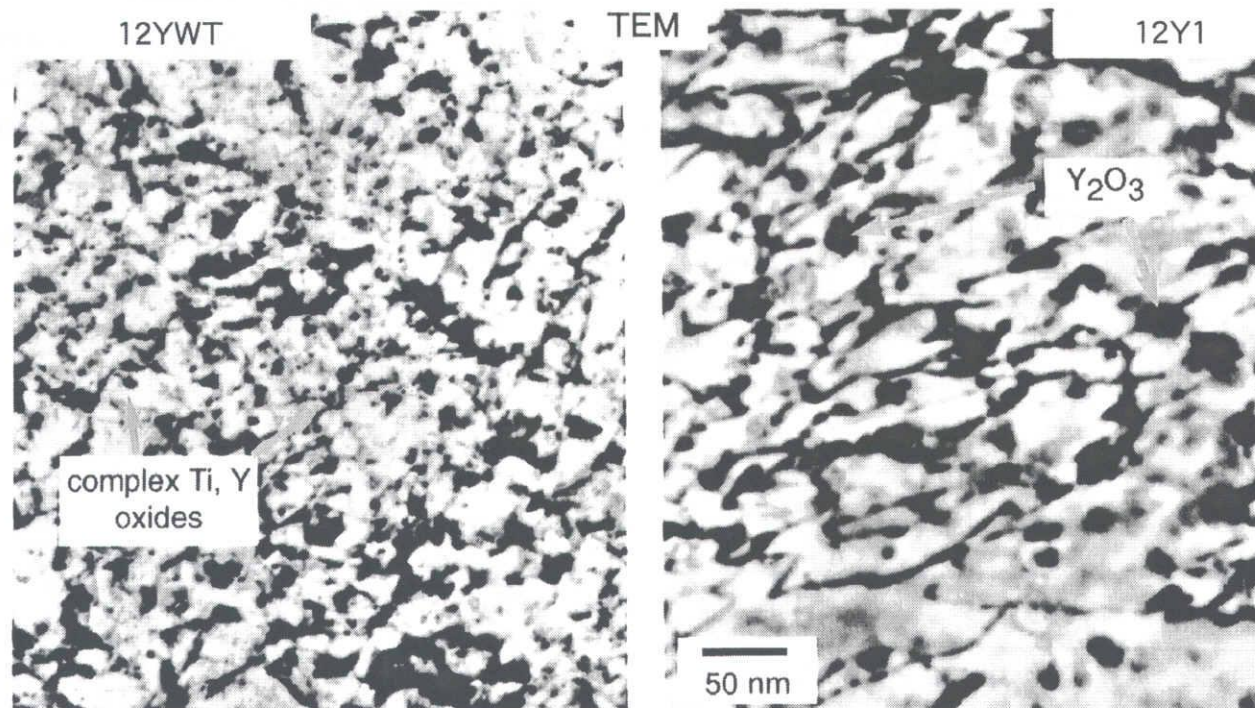
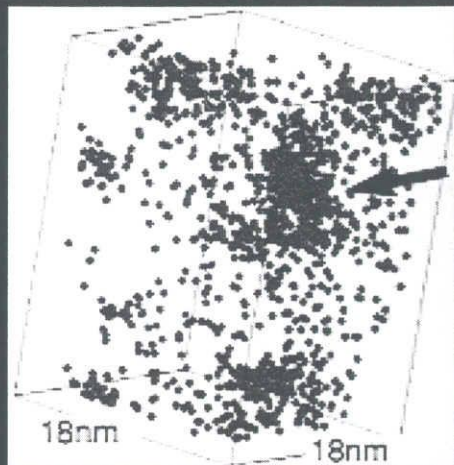
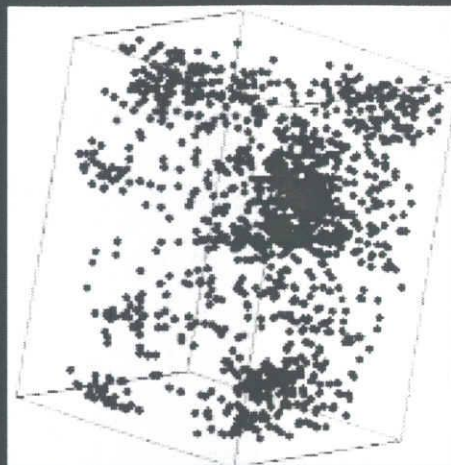


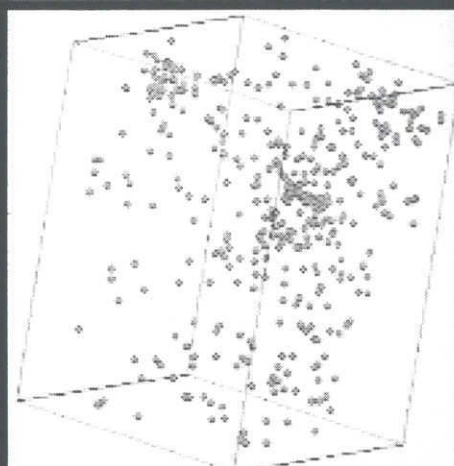
Photo. 3-10 TEM microanalysis of ultrafine oxide/structure in 12YWT and 12Y1 alloys



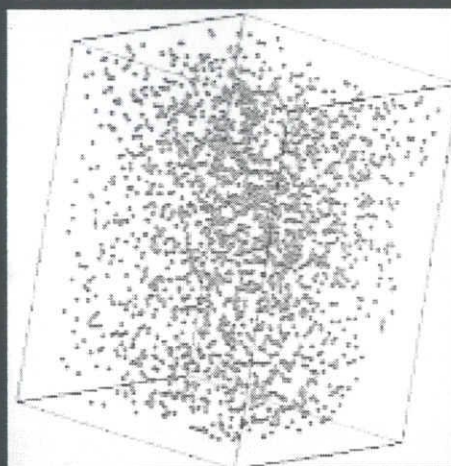
Titanium



Oxygen



Yttrium



Tungsten

Photo. 3-11 Distributions of Ti, O, Y, and W determined by three- DAP analysis of 12YWT alloy

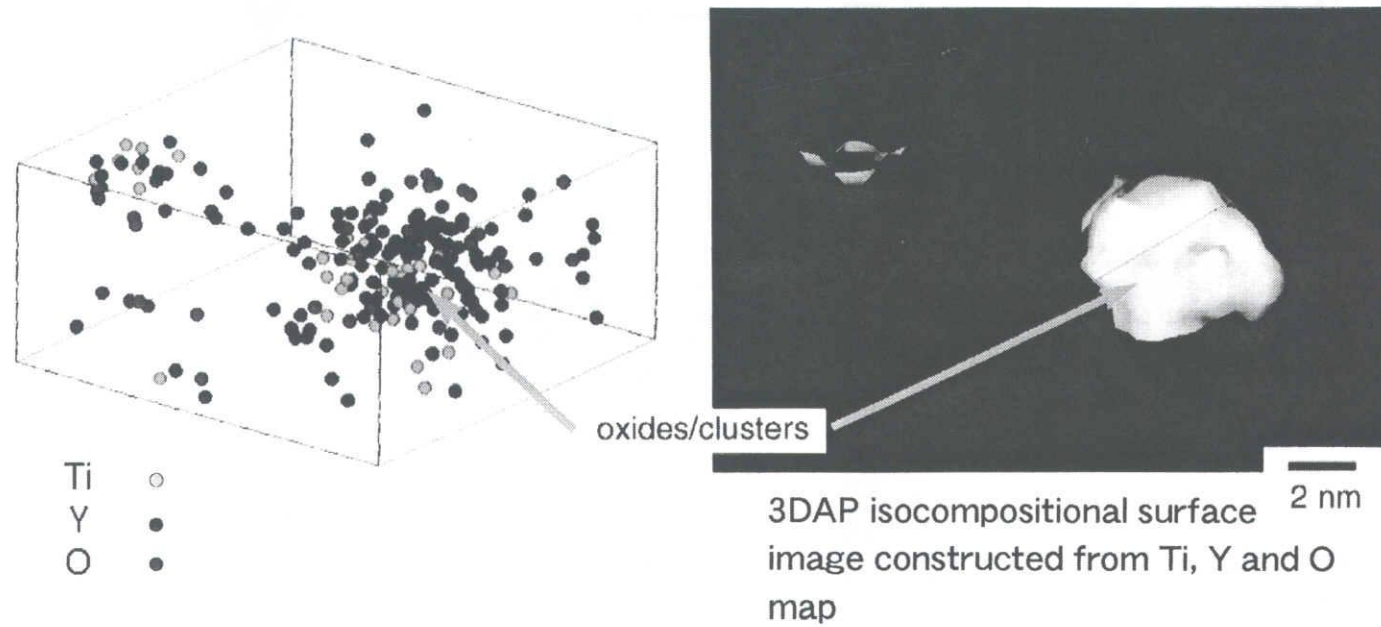


Photo. 3-12 Atom-Probe microanalysis of ultrafine oxide/cluster in 12YWT alloy

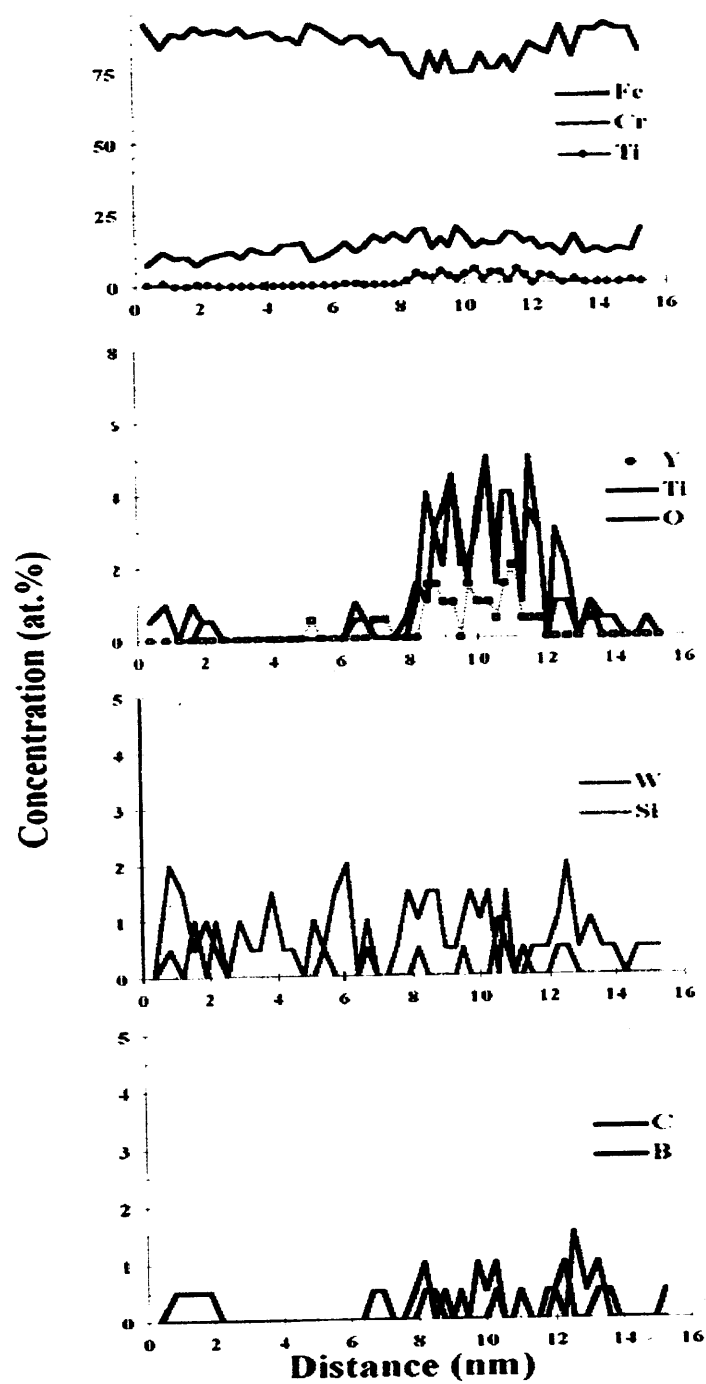


Fig. 3-17 Composition profiles across of Y-Ti-O cluster in the 12YWT material showing the distribution of (a) Fe, Cr, Ti, (b) Y, Ti, O, (c) W, Si and (d) C, B

Ti-Y-Oの濃度が高く現れる。また、12YWT試料のカーボンレプリカフィルムで抽出された粗大な粒子をX線エネルギー分散分析装置を用いた組成的な分析を行った結果ではFe,Cr,Yまた、O-Ti-Y酸化物とFe-Cr-Tiなどの複合酸化物等が検出された。

Photo. 3- 13はこの結果を示している。12Y1試料の分析では Y_2O_3 だけ検出された。これらのことから、3-DAPと電子顕微鏡の観察は機械的に合金化されたODS 12YWTに添加された安定な Y_2O_3 が分解され新たな複合酸化物が析出されると判断される。以前の研究でUkaiらは、Ti添加は酸化物分散を微細化させるためには必修的で、MA/ODS Fe-Cr-W-Tiフェライト合金にては複合 $Y_2O_3 + TiO_2$ 酸化物を形成すると報告したが⁽²⁷⁻²⁹⁾、この実験のような超微細粒のクラスタとクラスタの定量的な組成分析に関してはこの研究が始めてである。Ye,Daneliya らにより行われた研究結果ではTi添加は Cu-Al 合金で内部的酸化物分布として微細化されると報告した⁽³⁰⁾。この研究はこれらの内容と関連された最初の実験であるため 12YWT合金の製造工程の間このようなクラスタの変化を解明する必要がある。とにかく、12YWT合金の特性が12Y1とは違い、MA工程課程中混合された非活性 Y_2O_3 酸化物粒子が分解されるためこれらの新たな微細Ti-Y-Oクラスタが生成されると見られる。

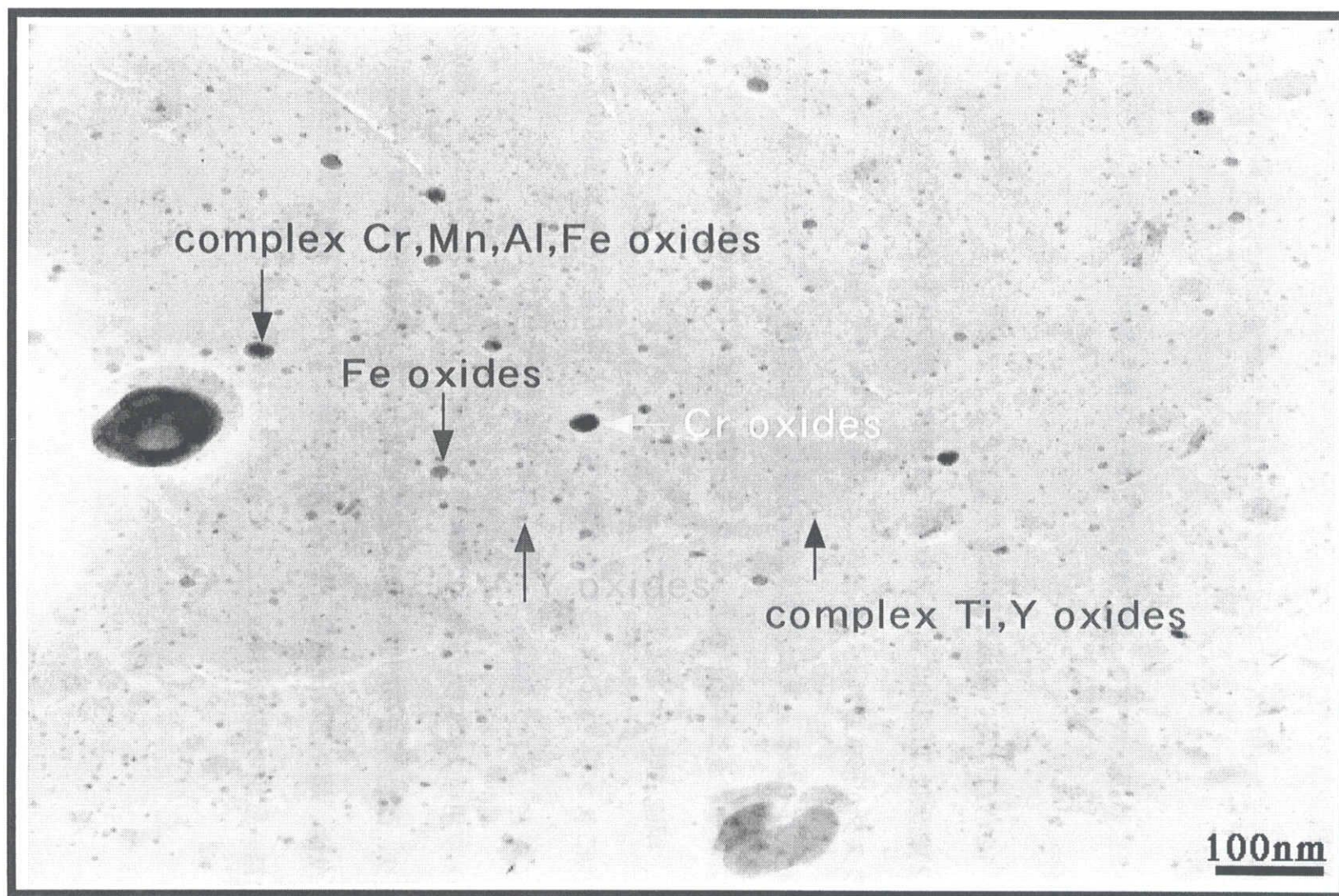


Photo. 3-13 REPLICA image of complex Ti, Y oxide of 12YWT alloy

3.4 結論

12YWT及び3種類の試料を用いて、酸化物分散挙動や母相の組織安定性また、複合酸化物及び添加元素などがこの合金の強度特性に及ぼす影響を調べた結果次のことが明らかになった。

- 1) 用いた3種類の試料中で、酸化物粒子が均一で最も微細化になっているのは12YWTであった。
- 2) また、12YWTは高い高温引張強度や優れたクリープラプチャー強度を示した。
- 3) 上の(2)結果は、Ti添加により3-5nmの大きさを持つ最も微細なTi-Y-O複合酸化物のクラスタが形成され、これらのことが転位の動きを妨害することにより強化に寄与するからである。また、Wは母相全体に均一に分布、固溶硬化として高温強度の増加に寄与すると判明された。これは、FIM Atom Probeの解析により本実験で始めて、明確に明らかにしたのである。
- 4) 微細化になっているTi-Y-Oの複合酸化物は、母相の再結晶と結晶粒の成長に妨害物として存在、母相の熱的安定性にも寄与することが分かった。

以上のことで用いたMA-ODS合金はMAプロセスにより酸化物粒子の均一、微細分解が可能であり、酸化物粒子の優れた熱安定性によって高温長時間まで高い強度が保持できるので、今後、超々臨界圧発電プラント用高温構造材料及び高速炉燃料被覆管また、核融合炉の第一壁炉の候補材料及びとして有望であると判断される。

3.5 参考文献

- 1) R.W.Powell, G.D.Jonshon, M.L.Hamilton and F.A.Gamer, Inter. Conf. on Reliable Fules for Liquid Metal Reactors, Tucson, Arizona(1986),pp.4
- 2) D.J.Sherwood, A.LWard and G.D.Johnson, Nuci. Tech., 178(1987),p.83
- 3) J.J.Huer, L.Coheur, A.De Blemaeker, L.Wild, J.Gedopt, W.Hendrix and W.Vandermeulen, Nucl. Tech., 70(1985),pp.215
- 4) D.K.Mukhopadhayay, F.H.Froes,D.S.Gelles, J.of Nucl.Mater.,258-263 (1998), pp.1209
- 5) C.H.Kang, M.kazuya and D.S.Bae, J of Korean Inst. of Met. and Mater., Vol35,No.11,(1997),pp.1477
- 6) T.Okuda and M.Fujiwara, J. of Mater.Science Letters, 14 (1995) pp.1660
- 7) I-S.Kim , J.D.Hunn, N.Hashimoto, D.L.Larson, P.J.Maziasz, K.Miyahara and E.H.Lee J. of Nuclear Materials, in press
- 8) 鴻上享一、鉄と鋼、76, (1990), pp. 13
- 9) 岩渕義孝、村田政史、山畔 茂、山田政之、渡辺 修、鉄と鋼、76, (1990), pp. 13
- 10) S.Ukai, T.Nishida, H,Okada, T.Okuda, M.Fujiwara and K.Asabe, J. of Nucl.Science and Tech.,Vol.34,No.3, (1997) p.256, A publication of the ATOMIC ENERGY SOCIETY OF JAPAN
- 11) 李東寧、金属強度学、文運堂、1994 pp. 403～428
- 12) E. Orowan, Trans. Inst. Eng. Shipbuild. Scotl., 89, 1946, pp. 165
- 13) M.F. Ashby, Zeits. Metallkd., 55, 1964, pp. 5

- 14) F.J. Humphreys, J.W. Martin, Phil. Mag., 16, 1967, pp. 927
- 15) A.H. Clauer, B.A. Wilcox, Met. Sci. J., 1, 1967, pp. 86
- 16) Y.H. Yea et al. J. Japan Inst. Metals, 52, No. 12 (1988), pp. 1255
- 17) S. Ukai et al. J. Japan Inst. Metals, 投稿中
- 18) R. O. Scattergood and D. J. Bacon, Phil. Mag., 31 (1975) pp. 179
- 19) D. J. Larson, P. J. Maziasz, I-S. Kim and K. Miyahara, Scripta Met., in press
- 20) 耐熱金属材料第123委員会研究報告、Vol.36, No.3, 第1・2分料会
- 21) M.A. Miodowni, J.W. Martin, and E.A. Little, Mater. Sci. and Tech., 10 (1994) pp. 102
- 22) M.K. Miller, Inter. Mater. Reviews, Vol 32, No.5 (1987) pp. 221
- 23) R. Uemori and Tinimo, J. de Physique, 48 (1987), C6-339
- 24) T. sakurai, A. Skai, and H.W. Pickering, APFIM and Its Applications, Tech. Report of ISSP. Tokyo, Feb., 1988
- 25). M. K. Miller, Cerezo, A., Hetherington, M. G. and G. W. Smith, Atom Probe Field Ion Microscopy, Oxford University Press, Oxford (1996)
- 26). P. J. Maziasz, I-S. Kim, K. Miyahara, T. Okuda, N. Hashimoto, D. J. Larson, and R. L. Kleuh, "New ODS Ferritic Alloys with Dramatically Improved High-Temperature Strength," manuscript in preparation for J. Nucl. Mater.
- 27). S. Ukai, et al., J. Nucl. Mater. 204, 65-73 (1993)
- 28). S. Ukai, et al., J. Nucl. Mater. 204, 74-80 (1993)

- 29). S. Ukai, et al., in Materials for Advanced Energy Systems, and
Fission and Fusion Engineering, pp. 108-113, Hokkaido
University, Sapporo, Japan(1996)
- 30). YE.P.Daneliya, M.D.Teplitskiy and V.I.Solopov, Phys.Met.M

第 4 章 イオン照射による酸化物分散強化フェライ系合金のボイドスエリング挙動

4.1. はじめに

原子炉用材料は使用環境の厳しさやシステム安全性を確実に保証するための材料の信頼性の面から、高い性能が要求される。原子炉用構造材料においても常に新しい材料の開発への努力がなされているが、近年先端的な新素材が、特に核融合炉材料、高速炉用材料など高エネルギー中性子利用炉において研究されている。

高速中性子に対する照射損傷が低い材料は高速増殖炉炉心材料、核融合炉第一壁材料において重要であり、特に後者では将来の実用炉開発のためには不可欠な材料である。また、中性子照射を受けた際に誘導放射能が低い材料は核融合炉の材料として強く要請される。特に低温の靱性、高温強度が優れたモリブデン、タンクステン合金は超高温にさらされる原子炉構成部材料として重要であるとともに、一般超耐熱材料としての適用範囲も広いものである。

金属材料が原子炉などで中性子照射を受けると各種の損傷をうける。照射硬化、照射脆化、照射下でのクリープ速度の促進等が、損傷のなかでも機械的性質に及ぼす影響である。これらの損傷の原因は大別すると、中性子による格子原子のはじき出し損傷と核変換による損傷とに分けられる。はじき出し損傷によって結晶格子点に原子空孔(Vacancy)と、はじき出された原子格子間に強制的に位置する格子間原子(Interstitial)が生じる。この原子空孔と原子間格子間原子の対をフレンケル対と呼び照射欠陥の基本となっている。核変換が機械的性質に及ぼす重要な原因は、 (n, α) 反応によって材料中に生じるヘリウム(He)によるものである。生成したヘリウムは、高温では粒界に移動して粒界脆化をもたらす。

中性子による損傷の度合は、中性子のエネルギーに大きく依存する。照射による

格子点原子のはじき出しに要するエネルギーは約25 eVであり、熱中性子(0.0025 eV)ではエネルギーは小さく格子欠陥を作ることが出来ない。高速中性子(エネルギーが0.1 MeVより大きい)による照射では損傷は非常に大きくなる。また、照射効果の現れほうは中性子照射量によって異なり、機械的性質は通常 $10^{17} \sim 10^{18} \text{ n/cm}^2$ 以上の照射量を受けると変化が現れ、実用上の損傷は $10^{21} \sim 10^{23} \text{ n/cm}^2$ になって生じる。格子欠陥は高温で消滅するので、原子のはじき出しに原因する損傷は高温で回復する傾向を持つ。核変換によって生じたヘリウムに原因するヘリウム脆化はむしろ高温で助長される。脆化とは別に、中性子照射による体積膨張も損傷の一つの形態として重要である。ステンレス鋼が高速中性子を高温で高温照射量を受けると例えば、773～873Kで、 $8 \times 10^{22} \text{ n/cm}^2$ の照射量で体積増加は10%以上となる。これはステンレス鋼成分であるFe, Ni, Cr, Nなどが(n, α)反応によってヘリウムを生じ、これがヘリウム気泡となること、またはじき出し損傷による空格子点が集合してボイドとなることなどによっている。

さて、このような中性子照射損傷が原子炉材料のどの部分に影響を及ぼすかは、主としてその部位が受ける損傷量によって決っている。照射損傷が決定的に問題になる材料として代表的なものは、高速増殖炉の燃料被覆管材及び炉心構造材料と将来の実用を目指す核融合炉の第一壁材料がある。

このような観点から、照射脆化やスエリングは原子炉材料に最も重要であり、これらのことを小さくし材料性能を向上させるためには一般的に次のような手段がとられている。

- 1) (n, α)反応の反応断面積が大きい不純物の含有量を減らす。
- 2) 生成したヘリウムを結晶粒内に保持し、粒界への析出効果を軽減する。

そのためには結晶粒を微細にしたり、炭化物、窒化物などの微細析出物を粒内に分散させ、析出物と基地との界面にヘリウム気泡をトラップさせるなどの方法がある。

3) 加工を加えて転位を導入するなどの方法がある。

以下、オーステナイト系合金の場合について例を示すと、Fe-25Ni-15Cr系合金のボイドスエリング特性に及ぼす添加元素の影響を調べた結果をFig.4-1に示す⁽¹⁾。この結果からTi, Siの複合添加がボイドスエリングに最も有効である。これは、TiC微細分散炭化物の界面が点欠陥の再結合センターとして動く効果と固溶Siと点欠陥の結合力が大きいことが有効に作用しているためであると彼らは述べた。MC炭化物析出型相互の比較をFig.4-2⁽¹⁾に示した炭化物のシンク強度（数密度X平均粒度）の照射線量依存性で示す。スエリングがもっとも小さいTi, Si添加合金でシンク強度が高く、シンク強度の小さいZr添加合金ではスエリングが最も大きくなっている。

核融合炉用オーステナイト系鋼としてSUS316鋼の組成を標準にしてTiを微量添加した（PCA Primary Candidate alloy, 第一候補合金）が日本とアメリカで開発されている。Tiの添加はスエリングの抑制に効果があるが、ヘリウム脆化にも有力である。Fig.4-3, 4-4は、TiCの炭化物の分散状態を熱処理によって変化させたとき、ヘリウムを50at ppm注入したPCA合金の923Kにおける破断強度を示したものである⁽²⁾。この結果からも分かるようにTiC析出物はヘリウム脆化の抑制に大きい寄与を果たしてしている。

耐中性子照射損傷の点からは、オーステナイト鋼に比べ前章にも述べた通り、スエリングが小さいという利点から、フェライト（マルテンサイト）鋼が最近注目されている。

高Crフェライト鋼ではFig.4-5⁽³⁾に示すように、673K以上温度において、

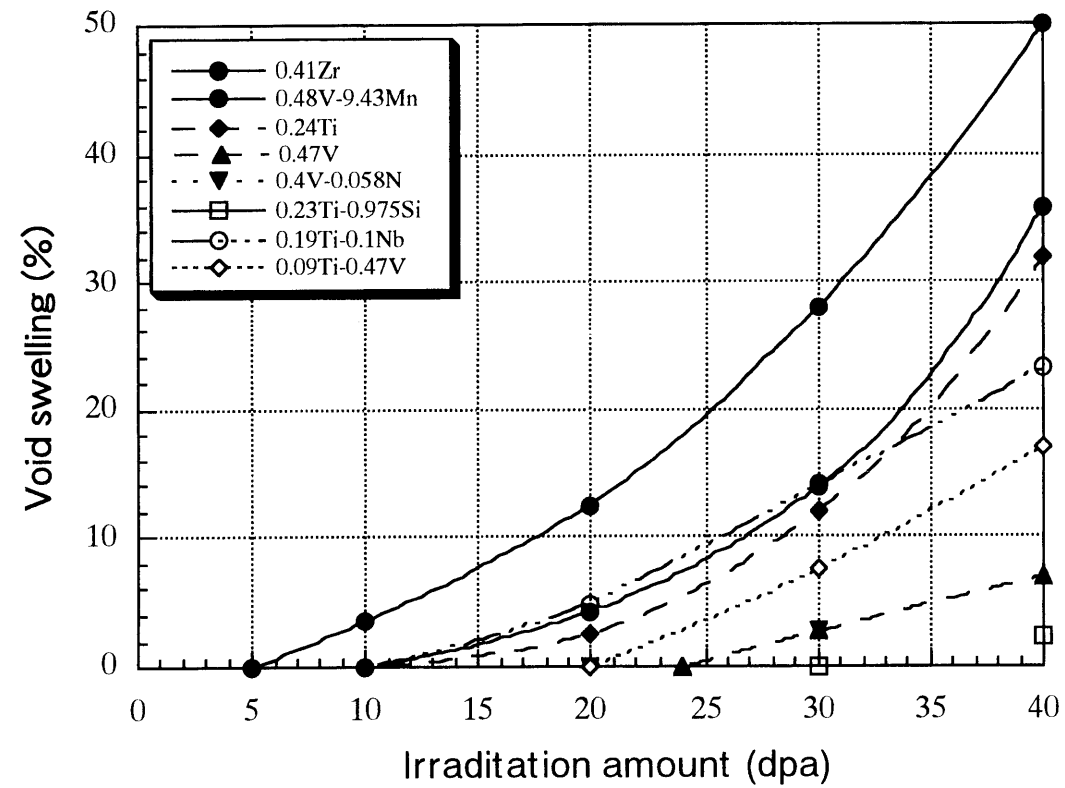


Fig. 4-1 Irradiative dependence for swelling characteristics after 10% cold working in Fe-25Ni-15Cr serials alloys

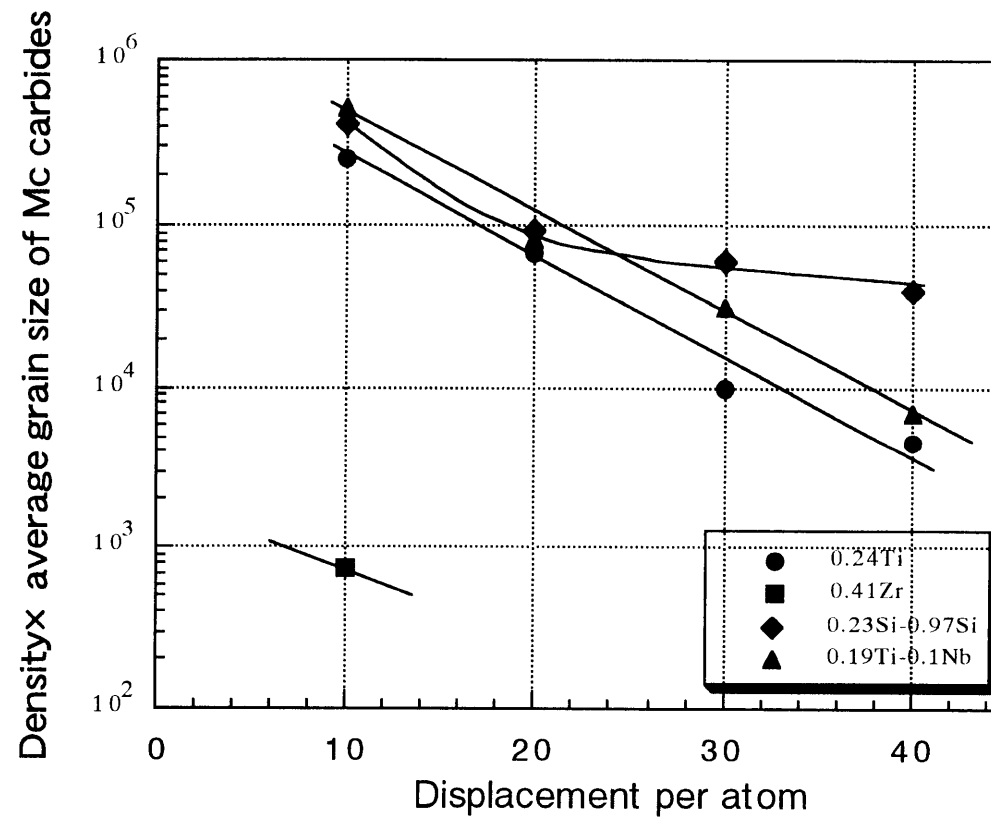


fig. 4-2 Irradiative Dependence for sink strength of MC carbides

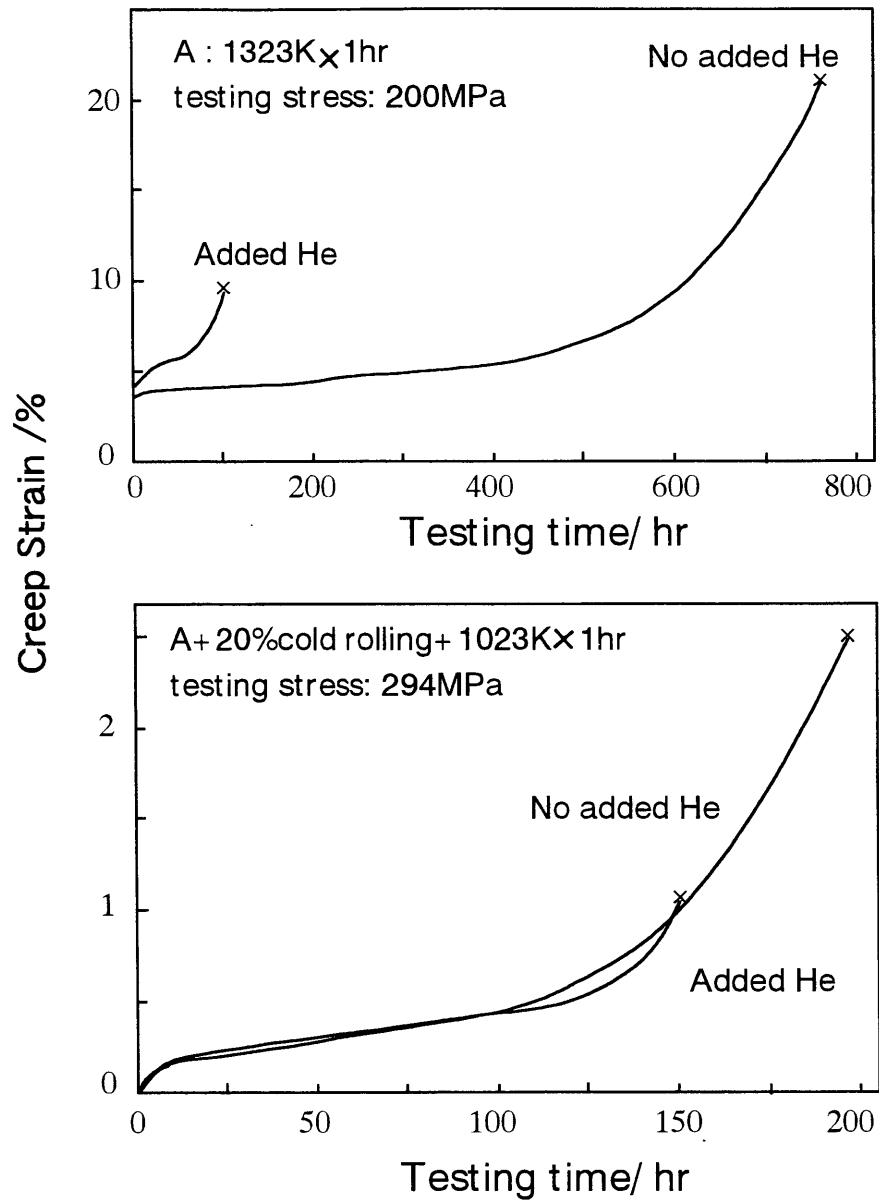


Fig. 4-3 Effect of injected He and heat treatment on creep curve of PCA

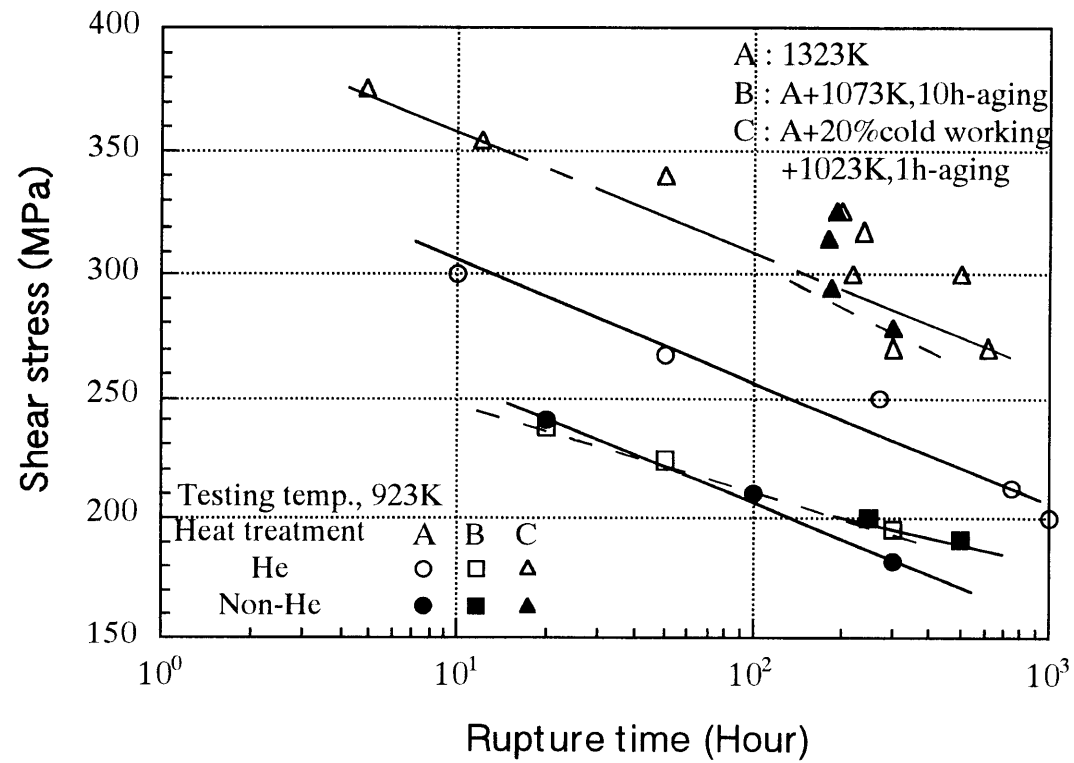


Fig. 4-4 Effect of injected He atom and heat treatment on creep rupture strength of PCA alloy

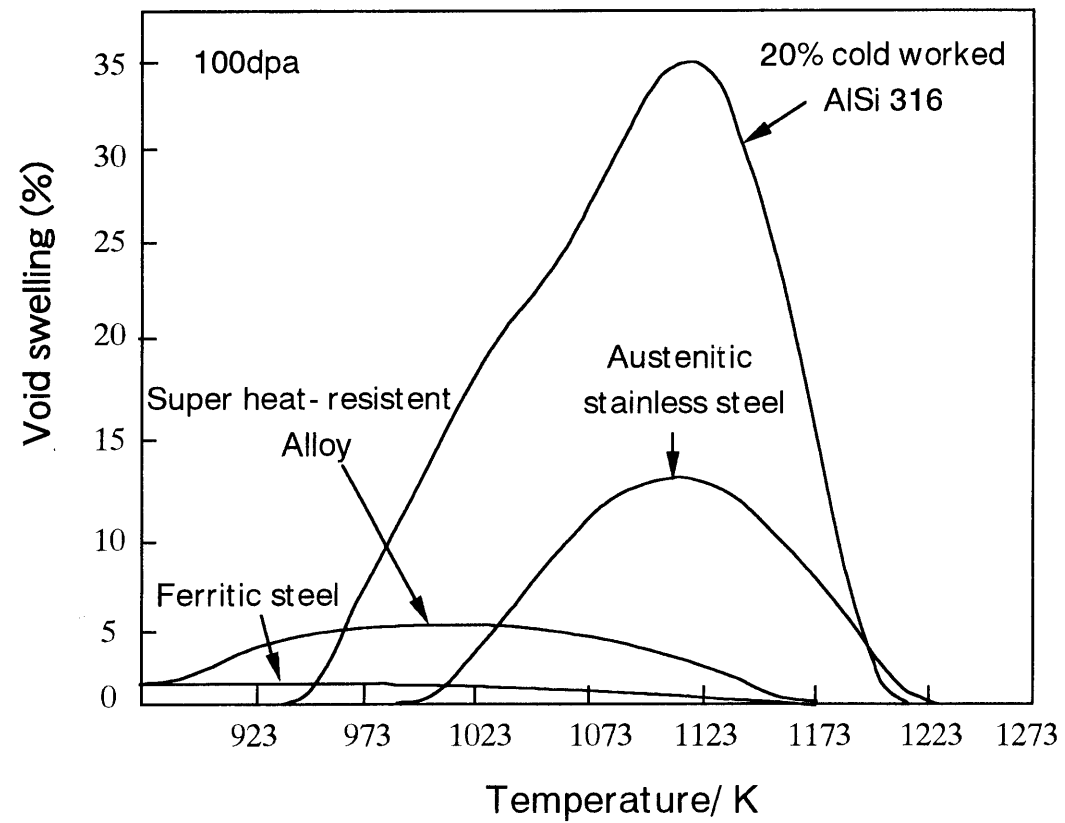


Fig. 4-5 Swelling properties of modified alloys

100dpa(Displacement per atom. 1dpaは材料の構成原子すべてが中性子によるはじき出して1回変位を受けることを示すはじき出し損傷量の単位である)の照射に対してオーステナイト鋼に比べ小さい。また照射量にたいするスエリング量の関係を見てもFig.4-6⁽⁴⁾に示すようにオーステナイト鋼では潜伏期を経てから、1%dpaの比でスエリングが増加するのに対して、フェライト鋼は30dpaぐらいまでスエリングが生ぜず、その後も0.07%/dpaと増加率は非常に小さい。

一般にフェライト鋼を中性子することにより降伏、引張応力及び硬度が増加し、伸びが減少する。アメリカのアイソトープ製造用軽水炉(HIFR)及び高速増殖実験炉(EBR-2)によりHT9フェライト鋼の照射結果、照射硬化は773K以下で起こっており、この硬化の原因は照射に形成されたNi, Siを含むG相や α' 相及び固溶C, N, Cr置換型溶質原子等と照射によって生ずる空格子点との複合欠陥等によると思われる⁽⁴⁾。

照射脆化 一般に体心立方構造の鉄-クロム鋼は低温で脆化とし、脆性-延性遷移温度(DBDT)は照射により上昇し、上部棚エネルギーが低下する。実用的には低合金鋼などの軽水炉用の原子炉圧力容器においては定期的に脆化の程度を調べるためのサーベランス試験が行われている⁽⁵⁾。マルテンサイト系フェライト鋼HT9の試験温度の関数としてのシャルピー衝撃試験値を照射しない試料と比較した場合、照射によってDBDTは381-386K高温側に移動し、上部棚エネルギーは低下しているのが発表されている。しかし、この傾向は $2 \times 10^{23} \text{ n/cm}^2$ (15dpa)程度で飽和しそれ以上では変化しない。また、DBDTの照射温度依存性は引張強さ及び硬度試験の結果と同様773-823KでDBDTは回復する⁽⁴⁾。さらに、一般の金属において、高温高照射により、核変換によるヘリウム原子を生成し、それが集まって気泡(バブル)を形成し、結晶粒界等に移動して脆化の原因となる。

ボイドスエリング フェライト鋼が核融合炉第1壁材料として注目を集めてい

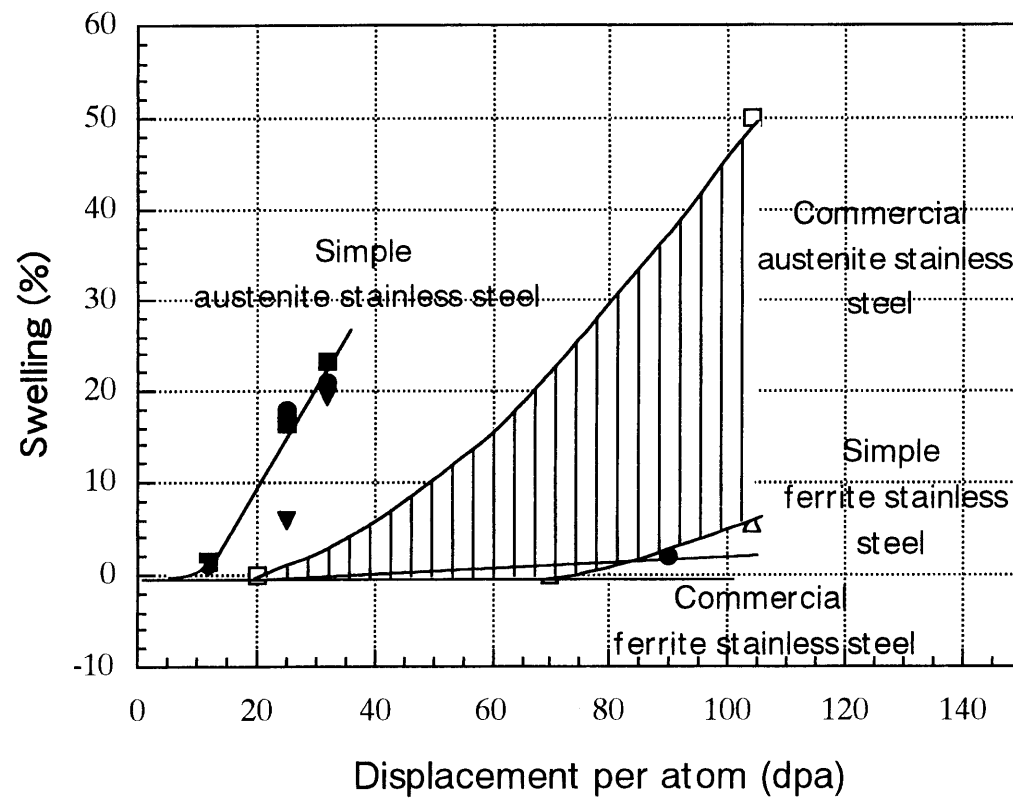


Fig. 4-6 Comparison of Swelling for austenite and ferrite steels

る特徴の1つとしては前にも述べた通りボイドスエリングが小さいことが挙げられる。Fig.4- 6は698Kにおける中性子照射量とスエリングの関係を示す。フェライト鋼でボイドが形成されにくい理由としては以下の理由を考えられている。

1) フェライト鋼は体心立方晶であるため、C,Nなどの侵入型溶質原子が高温照射中に容易に移動して、照射によって形成された点欠陥と結合する。また、Crも高温で移動しやすく、さらに添加元素として加えられているMo,V,Mn等の置換型溶質原子も移動して、空格子点をトラップしボイドの形成を抑制する。

2) ボイドスエリングが起こるためには格子間原子が転位等のedge siteに吸収され、全体として空格子点総数が増える必要があるがフェライト鋼では侵入型溶質原子とCr,Mo,V,Mn等の置換型溶質原子が単独でまたは複合的に転位のedge siteに集まり、そこへの格子間原子の吸収（バイアス効果）を抑制する。その為の空格子点のみが多くならずボイドが形成されにくくなる⁽⁶⁾。

3) 転位のバイアス効果がFCCのオーステナイト鋼に比べてフェライト鋼では本質的に低い。

4) 体心立方金属では照射初期に高密度の小さなボイドが急速に形成されそのため、それぞれのボイドがスエリングを起こす程大きく成長できない⁽⁷⁾。

5) フェライト鋼のような体心立方金属ではエネルギー的に形成確率の低い $a\langle 100 \rangle$ バーガースベクトルと形成確率高い $a/2\langle 111 \rangle$ バーガースベクトルのループはバイアス効果が大きく、照射によって生じた格子間原子を吸収するが、 $a/2\langle 111 \rangle$ バーガースベクトルのループはニュートラルなスイングとして作用し、過飽和空格子点を吸収し、ボイドの形成を抑制する⁽⁸⁾。

照射クリープ 照射下クリープはボイドスエリングとともに核融合炉材料開発の立場から見た場合極めて重要な現象である。物理的にはスエリングと同等に理

解できることからボイドスエリングの小さい材料は照射下クリープ速度も小さい事が予想され、フェライト鋼の照射下クリープはその意味で興味がある。Fig.4- 7はEBR-2で833- 838Kで $4 \times 10^{22} \text{n/cm}^2$ の高速中性子照射下でのフェライト鋼およびオーステナイト鋼の照射下クリープ歪みのフープストレス依存性を示す⁽⁹⁾。図から明らかなようにフェライト鋼がオーステナイト鋼に比較してクリープひずみ量が小さいのは図中の曲線はスエリングに原因するクリープひずみに原因しているためである。酸化物分散強化フェライト鋼ではさらに低い値を示す。

これらのことから原子炉材料及び核融合炉材料としてのフェライト鋼の研究開発は日本をはじめ各国で進められている。

ODS 酸化物分散強化されたフェライト系鋼の研究もこれらのことに起因して、研究を始めた。

4.2 ODS酸化物分散強化フェライト系合金の照射損傷

核融合炉の実現または高速増殖炉への適用のためには、優れた耐照射特性および高温強度特性を有する材料の開発が必要であるので、多くの研究者達はより高い性能を持つ材料の開発に全力を尽くしてきた⁽¹⁰⁻¹²⁾。照射脆化やボイドスエリングまた照射クリープの観点からODS酸化物フェライト合金が非常に注目されたのは1970年代後半からであり、日本のS.Ukaiらは電子線照射により、13%Cr- 0.5Ti- 0.2Y₂O₃を中心とした組成を持つ酸化物分散強化フェライト系合金に12dpaの照射によるボイドの変化を観察した結果、Y₂O₃の添加物は電子線照射時最も安定で、マトリックスと酸化物界面で点欠陥が再結合することと、フェライト系ODS鋼でのボイドの生成は一般的酸化物粒子の周辺で生じる、また転位密度がボイド生成に大きく影響することなどを発表した⁽¹³⁾。また、T.Kuwabaraらによる照射後のシャル

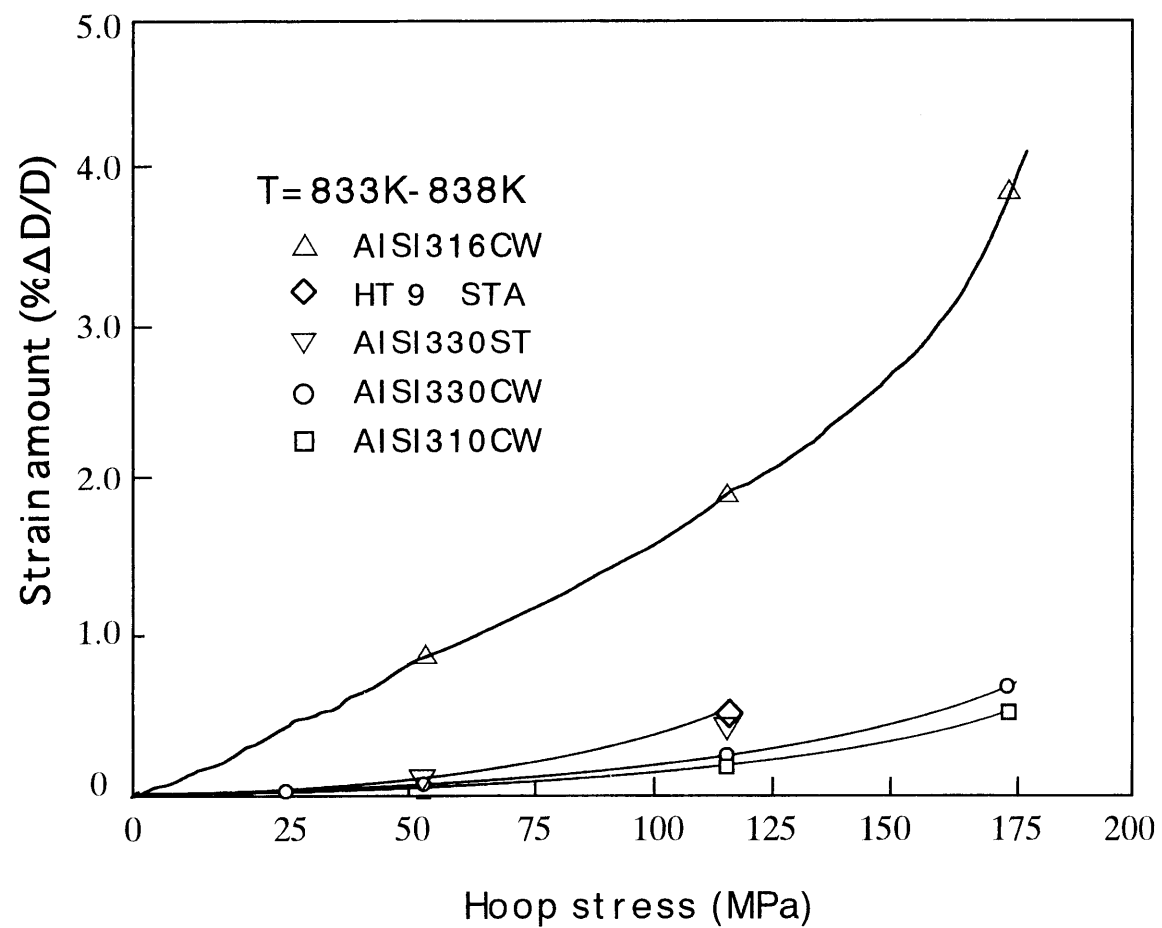


Fig. 4-7 Hoop creep of HT 9 ferritic steel and solid solution strength steels

ピー試験の結果、照射の温度が高いとシャルピー試験の吸収エネルギーは低くなることを明らかにした⁽¹⁴⁾。この研究もこれらの研究をもととして、核分裂と核融合の構造用材料の適用のための酸化物分散強化されたフェライト系鋼の特性を調べるため、多種の酸化物粒子の分布されたODS鋼に3.2 MeVと330 KeV He⁺が同時に照射して923Kの温度でボイドの変化や挙動を調べた。このODS鋼において空孔の生成機構が同一放射条件で 9Cr-2WVTaフェライト／マルテンサイト鋼と固溶化処理された AISI 316LN オステナイト系ステンレス鋼を比較した研究である。

理論的な分析で ODS 鋼は空孔生成が次の理由で遅延させる。

1. 高転位密度の微細組織で濃縮された点欠陥の再生成を抑制し
2. 酸化物粒子の pinningにより起因されたSlow Dislocation Recovery
3. 基底と酸化物の界面で He 原子の抑えることによって発生する Heのbubblesを抑制する。

4.3 序言

最近、酸化物分散強化されたフェライト系鋼は進歩された高速増殖炉用と未来の核融合第1壁構造材料として考えられている。⁽⁵⁻⁷⁾このようなことは、ODS鋼が高温で優れたクリープ強度を持っているのだけでなく、放射線照射下での優秀な安定性 (Swelling)そして、核融合発電システムでもっとも重要なことである、成分変化の放射化が小さいである⁽¹⁵⁻¹⁹⁾。

4MeV Niイオンから照射された 12Cr-8Mo-0.1Y₂O₃ ODS フェライト系鋼において798Kで 4MeV Ni⁺イオンで 300dpaまで照射してから観察した結果、空孔は認められてなかった⁽¹⁹⁾。これは中性子照射下でのODS鋼は空孔の抑制が無期限に延長できると言い切れる。一方、673Kで 13Cr-0.23Y₂O₃鋼は電子照射は高密度の転位ループを形成し酸化物粒子と基地界面で空孔が発生したが、この空孔の生成は照射温度が増加と共に抑え、723Kで中止された⁽¹⁸⁾。

一般的にフェライト／マルテンサイト鋼は中性子とイオン照射に対して優れた耐スエリング性を示す⁽²⁰⁻²⁵⁾。ところが voidは helium 注入を持つイオン照射または中性子のようなガス発生環境でのフェライト鋼で形成することが知られている⁽²⁰⁻²⁸⁾。

ODSフェライト鋼のスエリングの特性とY₂O₃粒子の介在物の 特徴を明らかにするのが本論文の目的である。

本研究で使用された ODS鋼は 3.2MeV Fe⁺, 330 keV He⁺ イオンビームを同時適用によって、マルテンサイト鋼9Cr-2WVTaと同じ条件で溶体化処理したAISI 316LNステンレス鋼とともに照射された。照射の後、その 損傷と cavityをTEMを用いて観察した。

4.4 実験方法

この研究で使われた3種類 (17Y3, 12Y1, 12YWT)の ODS鋼は神戸製鋼で製作されたもので、9Cr-2WVTa フェライト／マルテンサイト鋼 (Heat #3791)と 316オステナイト鋼 (Heat #18474)は Oak Ridge国立研究所で作られた。合金の化学組成は Table 4-1 である。

このODS鋼は 2×10^{-2} pa 以下の真空中で2時間673Kで脱ガス処理し、48時間高エネルギー摩擦型のボールミールにより加工、アルゴン雰囲気中で約 20nmの Y_2O_3 粉末と金属粉末を混合し、また、約70 μ mの直径の粒子大きさを持つ金属粉末MA処理により準備され、HIP処理、1423Kで熱間押し出し、1423Kで熱間圧延、厚さ減少のため、17Y3, 12Y1を冷間圧延、12YWTを873Kで熱間圧延してから1323Kで1時間最終的に真空焼鈍して空冷した。詳しい合金準備工程は⁽³⁰⁾に示す。9Cr-2WVTa合金は helium 流動下で1323Kで30分間オーステナイト化させ、不活性気体で急冷し、1023Kで1時間焼鈍してから不活性気体で急冷を行った。AISI 316LN鋼は1323Kの真空状態で30分間溶体化処理を行った。TEM 試料は照射する前、各試料を機械的な研磨と電解研磨した。放射線照射は ORNLで TIF(Triple Ion Facility)加速器を使って3.2MeVFe⁺と330keV He⁺イオンを同時照射によって行った。TIFの詳しいことは⁽³¹⁾を参考する。イオンエネルギーはイオン化範囲によって決められる深さ 750~800nm付近であり、これは最大の損失と気体原子の散乱が起こる範囲である⁽³¹⁾。

Fe⁺イオンビームは923Kで約5appm He/dpa の投射率で約 10^{-3} dps/sのピーク損失率を与えるために加えた。最終の照射量は ピーク損失区域で 260appm Heをもつ50dpaである。dpaの変更照射量は次の式から計算した。

$$dpa = 0.8 / 2Ed (de/dx)_{nuclear} \times \text{ion fluence} / \text{target atomic density}$$

Table 4-1 Alloy compositions in wt%^a

Alloy	Fe	Cr	Ni	Mn	Mo	W	V	Ta	Ti	Si	C	P	Y ₂ O ₃
316LN	Bal.	16.31	10.20	1.75	2.07	-b	-	-	-	0.39	0.009	0.029	-
9Cr-2WVTa	Bal.	8.72	-	0.43	-	2.09	0.23	0.075	-	0.23	0.10	0.015	-
17Y3	Bal.	17.07	-	<0.1	-	-	-	-	-	<0.1	<0.05	<0.01	0.239
12Y1	Bal.	12.35	-	<0.1	-	-	-	-	-	<0.1	<0.05	<0.01	0.248
12YWT	Bal.	12.29	-	<0.1	-	3	-	-	0.39	<0.1	<0.05	<0.01	0.249

a Trace inclusions such as B, Co, Ni, Cu, N, S(<0.01) etc., exist also

b Not added

ここで、0.8は実質的な原子散乱に対する計算で導入された変形効率因子

$$(d\epsilon/dx) = NS(E), \text{ Linear energy transfer (LET)}$$

N: Targetの原子密度である。計算のための詳しい過程は⁽³²⁾で示した。TEM試料はイオン衝突面から約 700nmまで電解化学的に準備され、穴が生じるまで照射してない面から thinning によって作られた。この工程は約100nmの厚さをもつTEM試験片を製造し、700nmから800nm間の深さに対する微細組織を観察する為である。照射された試料の微細組織は200keVで JEOL FX2000 と Philips CM30 のTEMを用いて観察を行った。MA 処理後の酸化物粒子は3次元のatom probe ion microscopyによって具体化された。

atom probe の詳しい研究結果と原理については前章に詳しく述べた⁽³³⁾。

4.5 結果

溶体化処理をした316LN オーステナイト系ステンレス鋼の初期微細組織は低い転位密度($<10^{13}\text{m/mm}^3$)を持つ組織である。一方、9Cr-2WVTa フェライト／マルテンサイト鋼は高転位密度($\leq 10^{15}\text{m/mm}^3$)を持つ複雑な Lath 亜結晶立に構成されている。転位密度は 17Y3と 12Y1より高い(約 10^{15}m/mm^3)。3種類の試料中では12YWT の結晶粒が結晶粒によって少し違っているが、加工時一番高い転位密度($10^{15}-10^{16}\text{m/mm}^3$)を示した。初期微細組織においてこのような違いは放射線照射の間、欠陥と cavitiesの変化に及ぼす重要な原因になる。

Photo4-1 と 2は各々 12Y1と12YWTにおいて酸化物粒子分布を比べて示すものである。

電子回折は 12Y1で酸化物粒子が 10-40nm の直径をもつ粒子の大きさの範囲として結晶粒を形成されていることを示している。粒子分布は $10^{20}-10^{21}\text{m}^{-3}$ の範囲の転位数を持つ不均質な型である。さらに、粗大な粒子だけではなく多数の微細な粒子が存在している。ここでは示してなかったが、17Y3鋼の粒子は 12Y1と比べて数的に少なし、粗大化である。また、もっと微細で(直径 3-5nm)分散された粒子は12YWTで見つけられた。意外に粗大粒子から形成される回折 spot を除いて、回折 spot も amorphous ringでもないのが、このような微細な粒子から現れているし、基地の回折spotから暗視野像はたくさんの白い点を示している。これは微細の粒子周りのstrain-contrastから起因されてると思われる。(Photo 4-2) このような粒子は周りの格子変形をもつ集合体であると考えられる。12YWT試料によるクラスタ密度数はWBDFイメージとしてstrain-contrastによる白点を計算して $1-2 \times 10^{23}\text{m}^{-3}$ の範囲であると推測される。

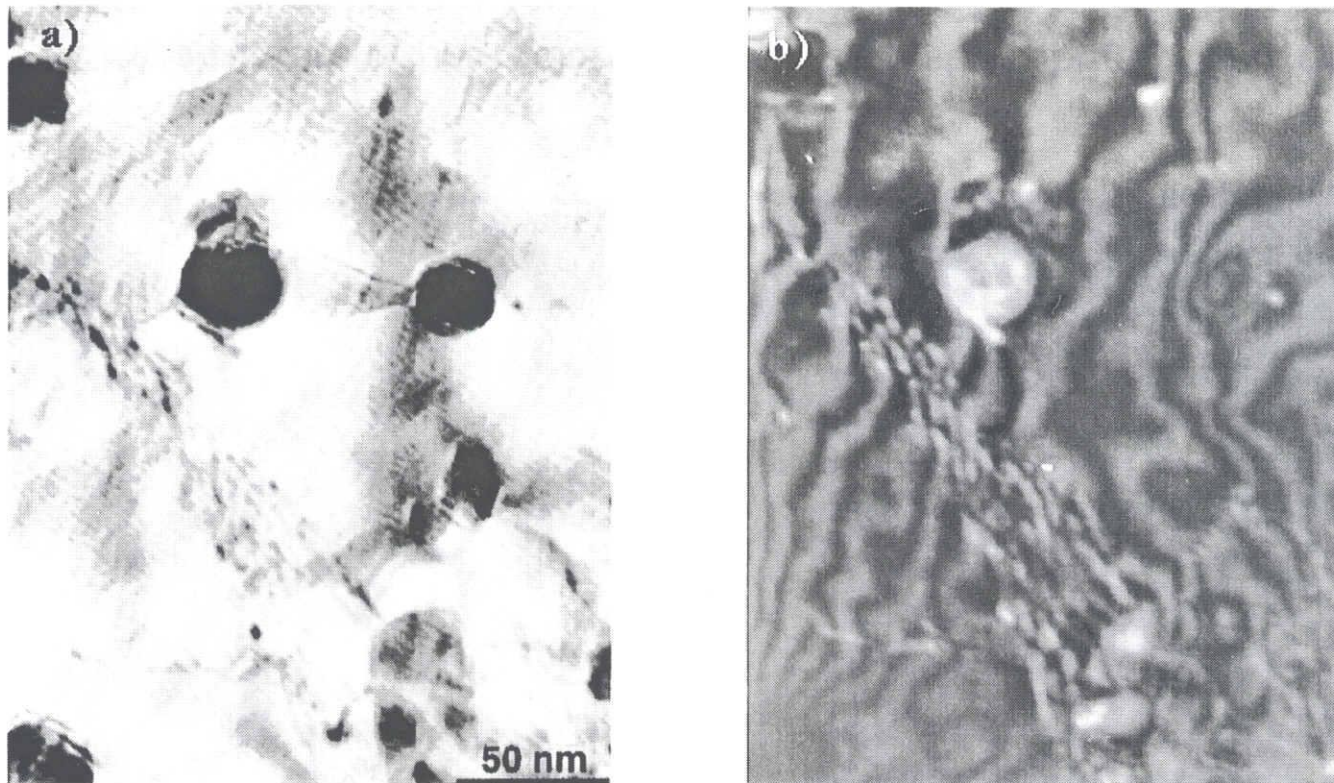


Photo. 4-1 Microstructure of unirradiated 12Y1 ODS steel : bright- and dark-field TEM micrographs taken near beam direction $B \approx \langle 122 \rangle$. The weak beam dark- field image is taken at $g=110, (g, 4g)$ diffracting condition.

a) Bright-field image b) Weak beam dark-field image

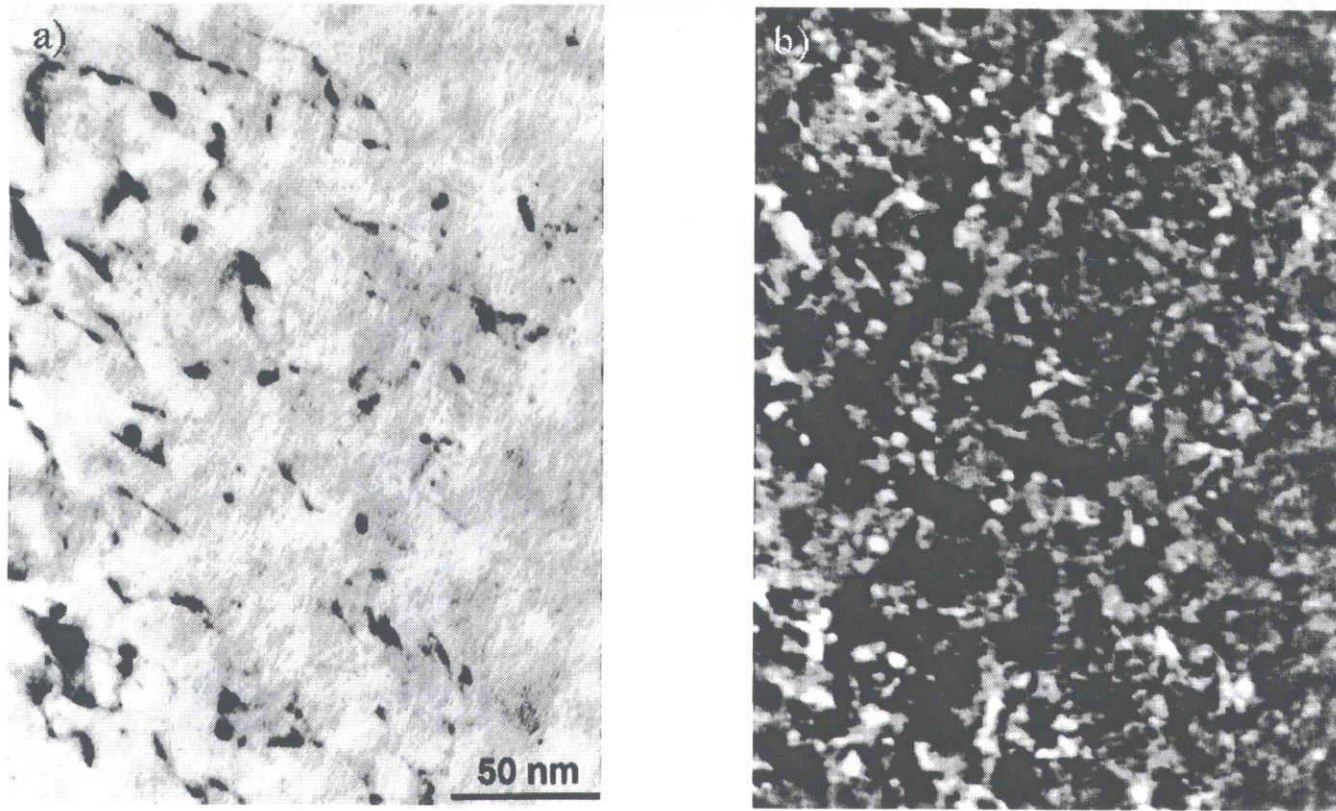


Photo. 4-2 Microstructure of unirradiated 12YWT ODS steel : bright- and dark-field TEM micrographs taken near beam direction $B \approx \langle 100 \rangle$. The weak beam dark-field image is taken at $g=110, (g, 4g)$ diffracting condition.

a) Bright-field image b) Weak beam dark-field image

放射線照射の間、転位の微細組織が変形され、cavityが生じる。Photo4-3 と 4-4 は923Kで 50dpa と 260appm Heで照射された 5 種類の鋼に対する低倍率の TEM 写真である。放射線照射された溶体化処理をした AISI 316LNの微細組織は bubble, ($\gamma < 0.5\text{nm}$)void($0.5\text{nm} \leq \gamma 10\text{nm}$), 侵入型ループ欠陥と線形転位の一部が現れている。ここで bubble は2種類の cavity の大きさで分類される。ある臨界大きさよりもっと小さい cavityを説明するため使われ、また void というのは偏差的駆動機構（気体原子が自由に空孔らを吸収する方法）によって成長する臨界の大きさよりもっと大きい のをcavityと示す。臨界のcavityサイズの明確な定義は2種類のcavity サイズ分布については 次の章で定義する。フェライト鋼の亜結晶粒による、転位回復の変化は照射後に観察される。また少数の亜結晶は完全に回復された。照射によって生じた回復の最小量は 12YWT で発生した。低倍率では bubble, void が明確に現れていないが高倍率の写真では bubble, voidがほとんど回復されたところで 9Cr-2WVTa と ODS 鋼に対して存在する。

Photo.4-5 と Photo.4-6 は Photo.4-3 と Photo.4-4に関する放射線照射化された鋼の高倍率微細組織を示している。2種類の cavity の大きさ分布はPhoto.4-5で拡大された領域で溶体化処理された AISI 316LN と 9Cr-2WVTa 鋼に明確に示されている。9Cr-2WVTa 鋼において、転位ループはほとんど放射線照射によって転位ループと残存する転位との相好関連的回復領域bubble($\gamma < 0.5\text{nm}$),void($0.5\text{nm} \leq \gamma 10\text{nm}$)で生じる。17Y3と17Y1の鋼において、void は極めて小さい($\gamma < 5\text{nm}$)が、もっと細かく調べると2種類の形態の cavity 存在することがわかった。12YWT 鋼は微細に濃化された bubble($\gamma < 1\text{nm}$)を含んでいるが、2種類の形態の cavityは現れなかった。一般的に2種類の形態のcavity 変化は溶体化処理した AISI316LN オーステナイト鋼で最初発生し、次は 9Cr-2WVTa フェライト系

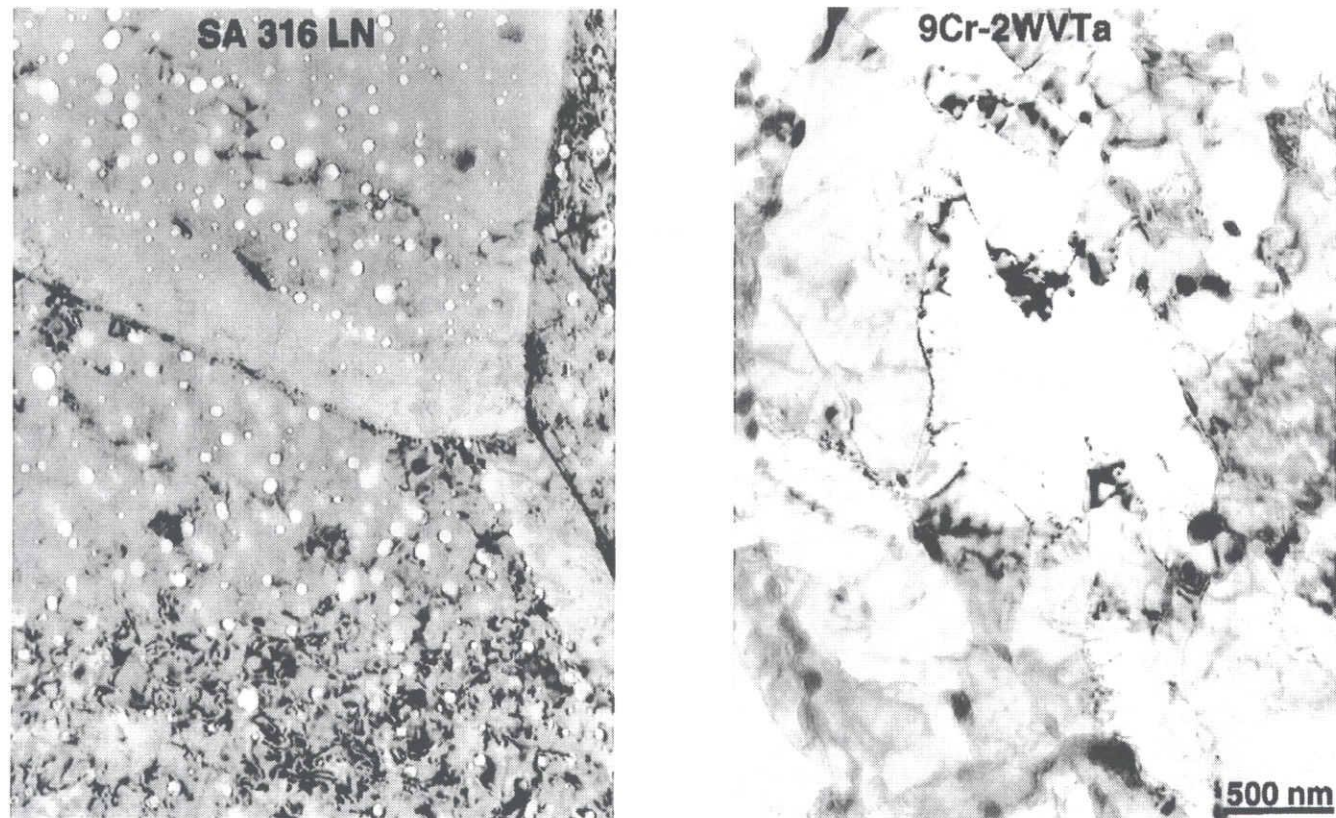


Photo. 4-3 Low magnification microstructure of solution annealed AISI 316LN austenitic stainless and 9Cr-2WVTa ferritic/martensitic steels after irradiation to 50 dpa(260 appm He) at 650 °C with 3.2MeV Fe⁺ and 330KeV He⁺ ions

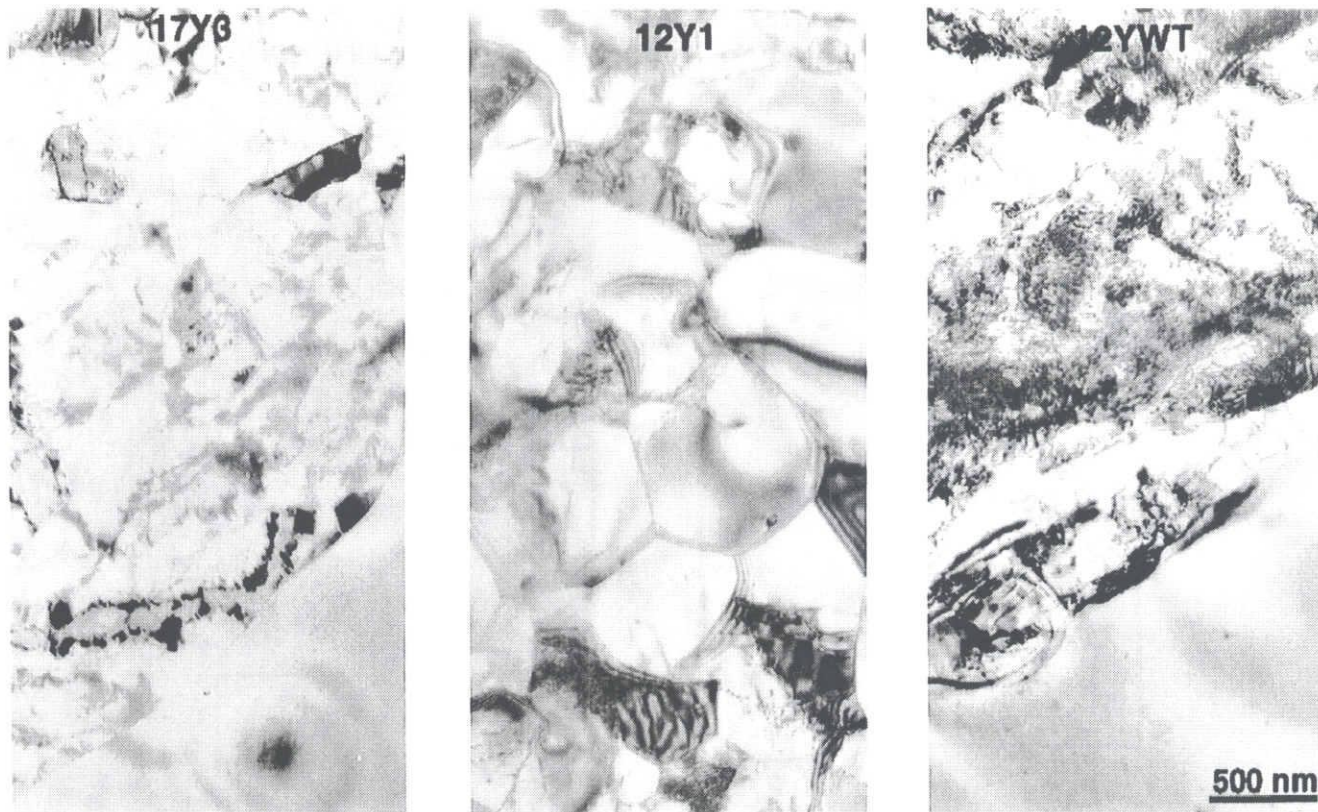


Photo. 4-4 Low magnification microstructure of 17Y3, 12Y1 and 12YWT ODS ferritic steel after irradiation to 50 dpa(260 appm He) at 650 °C with 3.2MeV Fe⁺ and 330KeV He⁺ ions

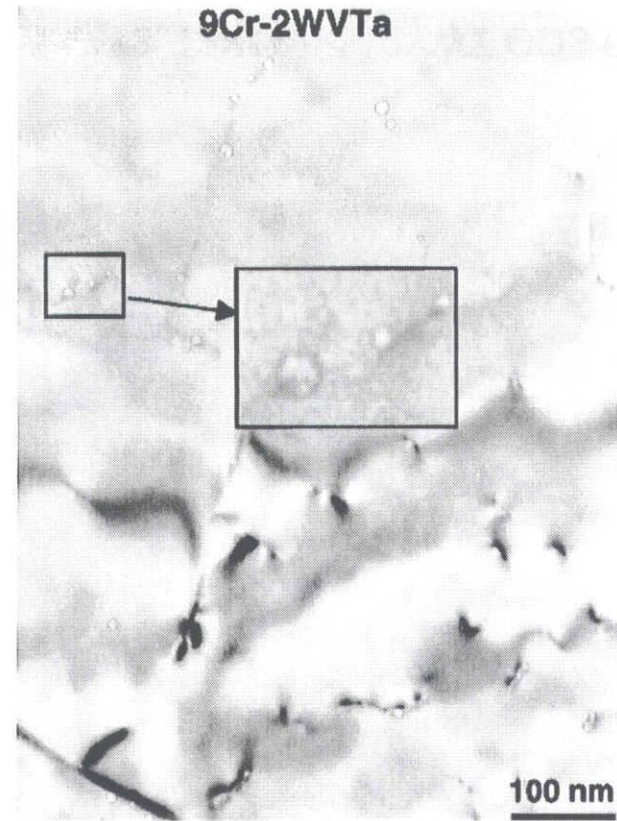
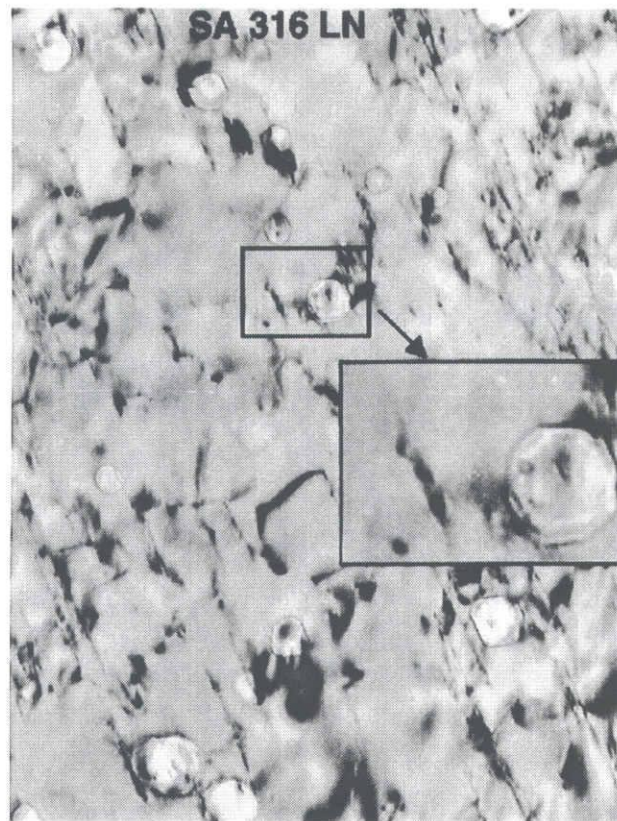


Photo. 4-5 High magnification microstructure of solution annealed AISI 316LN austenite stainless and 9Cr-2WVTa ferritic/martensitic steels after irradiation to 50 dpa(260 appm He) at 650 °C with 3.2MeV Fe⁺ and 330KeV He⁺ ions

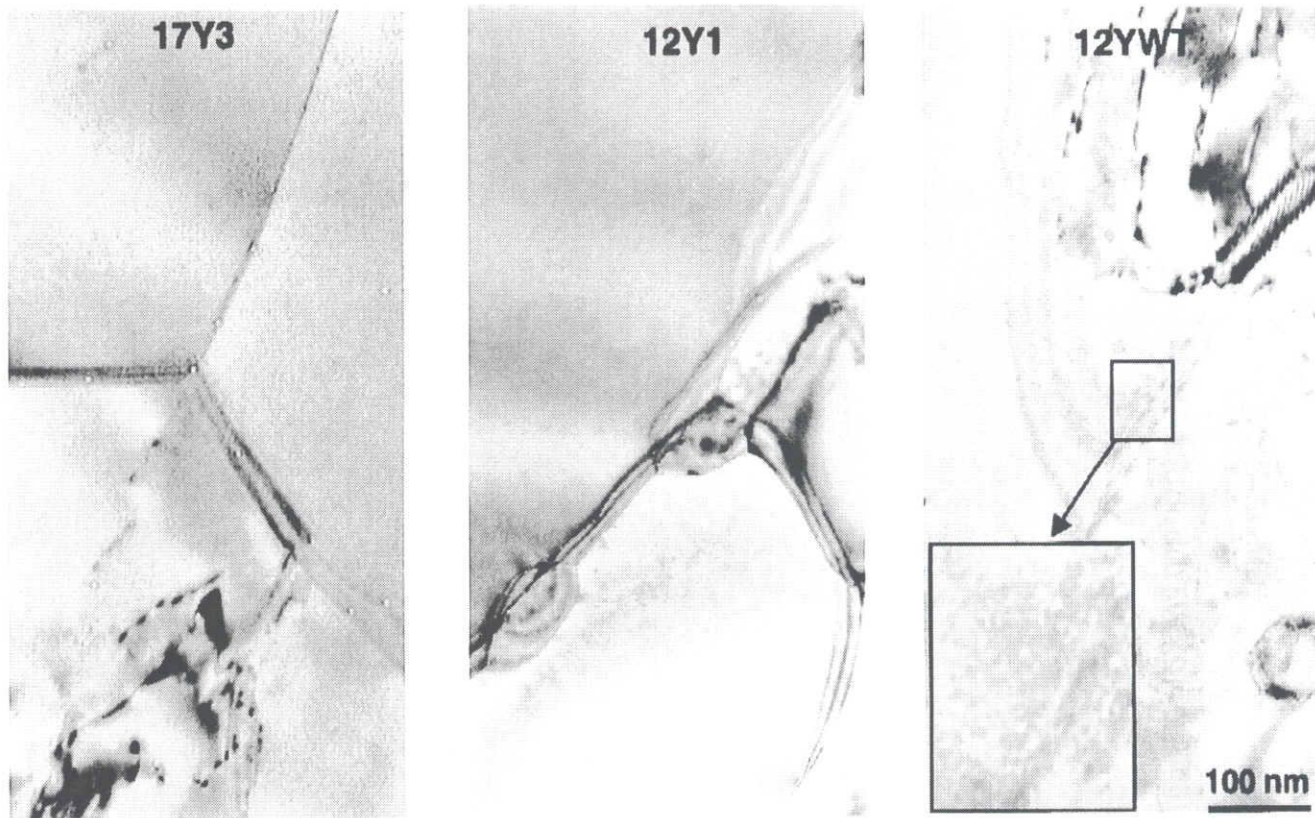


Photo. 4-6 High magnification microstructure of 17Y3, 12Y1 and 12YWT ODS ferritic steel after irradiation to 50 dpa(260 appm He) at 650 °C with 3.2MeV Fe⁺ and 330KeV He⁺ ions

／マルテンサイト系鋼、そして最後は 17Y3と12Y1の順番で現れた。とにかく2種類の cavity分布は 12YWT鋼では現れなかった。12YWにおいてbubbleは最も小さくて正確な計算ができなかったが高密度のbubbleが転位との クラスタを形成していると思われる。転位と変形された粒子界面は気体原子を停滞させる有用なものである。従って、atom probeとTEM によって現れる高密度の変形クラスタと最初の高転位密度の相好関係で 12YWTのbubble 密度は 10^{23} - 10^{24}m^{-3} の範囲であると思われる。

4.6 考察

機械的に合金化した ODS 鋼が持つ特性をもっと理解しやすくさせるため、APFIM と X-線による酸化物粒子の特性に関して調べた結果を先に述べる。

12YWT 鋼の独立的な APFIM 研究において濃化された (Ti, O, Y, C, B, Cr) のクラスタは Photo.3-11 に示すように、よく整理された粒子であるというよりそれらの周りにある原子 Y と O として Fe 基地に差し込んでいる形成をしている。このクラスタの密度は TEM によって観察されたよりもっと多い、約 $1 \times 10^{24} \text{m}^{-3}$ であった。特に酸素は単相の Ti 化合物またはその同じであるクラスタにみられる Ti と密接な関係があることがわかった。面白いのは W はある特定の原子と関係なしで基地内に均一に分布されている⁽³³⁾。12Y1 試料は微細なクラスタは見られなかったがやや粗大な (約 30 nm) クラスタ (Y, O, C) が見られた。Photo.4-7 はこの結果を示している。このような結果は機械的な合金化の時分解され、微細化された多数の粒子が 1323 K で最終 焼鈍 の時基地で他の合金原子の縮尺によって粗大な クラスタ内で再結晶化されていることを示す。これは Ti が添加された 12YWT 鋼において、観察される挙動とは違う。すなわち、これは Ti が焼鈍の間、酸化物粒子の微細化に重要な役割をしていると思われる。結局、それは M_{23}C_6 と MC と同じような熱的に生成した析出物は APFIM できれいな粒子の分布を示す。

X-線回折分析において、それは Y_2O_3 粒子の機械的な合金化時間の増加により ODS 鋼には⁽³⁴⁾、観察ができる限界以下の微細な大きさになる。機械的に合金化した Ti を含んでいる ODS 鋼の X-線回折分析は典型的な BCC 回折 ピーク を示すが、 Y_2O_3 ピーク は現れていない。その理由としては製造プロセス以後単相の固溶体として生成されてるとしても Y_2O_3 が Y 原子と O 原子が分離されるからであると考えられる。 Y_2O_3 、 $\text{Y}_2\text{TiO}_5 (\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2)$ と $\text{Y}_2\text{TiO}_7 (\text{Y}_2\text{O}_3 + 2\text{TiO}_2)$ と関連した極めて弱いピー

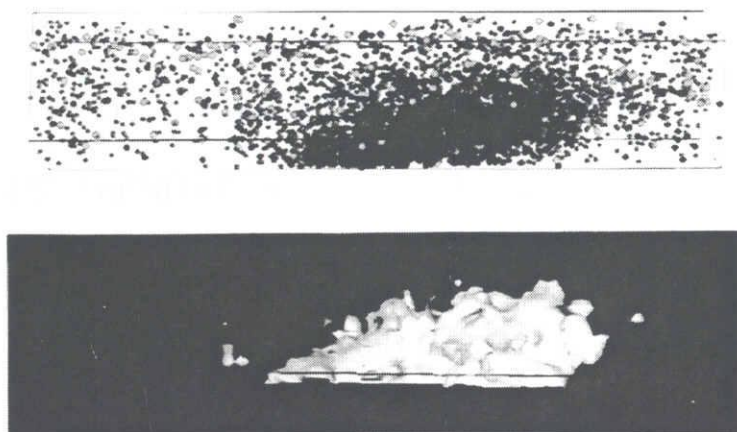


Photo. 4-7 APFIM image of the oxide particles in 12Y1 ODS steel. Shown here is an oxide particle in a(10×10×50mm³)box : light dots-Yttrium(~1%),medium dots-Carbon(~5%) and dark dots-Oxygen(~10%)

ク が1273Kで1時間 焼鈍してから現れるが 1173Kの焼鈍においては新しいピークが現れていない。1273Kで 焼鈍した後 Y_2O_3 のピークは極めて微細で幅広く現れる。これは分離された Y_2O_3 の微量または微細分散したイオンが再結晶化されてため現れると考えられる。新しい ピークの強さは焼鈍 温度が増加すると共に増加し、1473K以上では明らかに見られる。大部分の粒子の大きさは 1nm より小さく、さらに立方体 Y_2O_3 (1.06nm) の単位 cellの大きさより小さい。これは MAの時 Y_2O_3 粒子が細分化されるこのによって現れる。1373Kで 焼鈍 された ODS 鋼から抽出されは粒子の電子回折と X-線分析も Tiが存在する微細な(約3nm) Y_2TiO_5 の粒子が存在するのを示す。このような結果は APFIM の結果と一致している。

放射線照射されたオーステナイトステンレス、フェライト／マルテンサイト系と ODS フェライト系鋼の微細組織は923Kで 3.2MeV Fe^+ と 330keV He^+ イオンで 50dpa と 260appm He 入れる時、現れる変形損失後について調べた。その結果は放射線照射した鋼において voidの 生成は Table 4-2 で示すように初期微細組織の複雑性が増加することによって減少した。

最も明確な void 生成は 最低の転位密度を持つ溶体化処理した AISI 316LN オーステナイトステンレス鋼で生じる。このような観点から見ると9Cr-2WVTa フェライト／マルテンサイト鋼はよりもっと多い転位を持ち、17Y3 ODS 鋼は粗大な酸化物分散と高密度の転位を示し、また微細な酸化物クラスタ 分布 と最高な転位密度を示す 12YWT ODS 鋼で結果的に bubbleが現れた。2種類の形態の cavity 大きさ 分布は 12YWT を除いて全試料で現れた。AISI 316LN において、Void 生成は Prismatic ループと線形転位を成長によって伴う侵入型欠陥ループの形成によって生じ、フェライト系鋼の void 生成はだいたい亜結晶粒で回復された領域で発生する。ほとんどの微細なbubbleの 分布と転位回復はもっとも微細な酸化物分布を示

Table 4-2 Summary of microstructure before and after irradiation.

Steels	Before irradiation	After irradiation
SA AISI 316LN	Well-defined clean grain low dislocation density, $\rho_l \ll 10^{13} \text{m/m}^3$	Evolution of black dots, faulted loops, prismatic loops, line dislocation, and bimodal cavities($<100 \text{nm}$ radius)
9Cr-2WVTa	Complex lath subgrains, $\rho_l \leq 10^{15} \text{m/m}^3$	Partial recovery of dislocations bimodal cavities ($<10 \text{nm}$ radius)
17Y3	Finer complex subgrains with coarse and fine particles, $\rho_l \approx 10^{15} \text{m/m}^3$	Partial recovery of dislocations bimodal cavities ($<5 \text{nm}$ radius)
12Y1	Finer complex subgrains with coarse and fine particles, $\rho_l \approx 10^{15} \text{m/m}^3$	Partial recovery of dislocations bimodal cavities ($<5 \text{nm}$ radius)
12YWT	Finer complex subgrains with finest particles or clusters, $\rho_l \approx 10^{15} - 10^{16} \text{m/m}^3$	Partial recovery of dislocations unimodal bubbles ($<1 \text{nm}$ radius)

している 12YWT鋼で観察できる。

一般的に同一な放射線照射条件で溶体化処理した300系オーステナイトステンレス鋼と比べて見るとフェライト／マルテンサイト系鋼の void 生成をあまり起こらない。とにかく違う2種類の鋼において、void 生成に関するこの差は材料因子（結晶構造、点欠陥拡散度、移動エネルギー、生成エネルギーなど）の基本的なことに起因される。フェライト／マルテンサイト系鋼の明らかな Void 生成の抵抗性は フェライト／マルテンサイト組織で亜結晶粒に存在する高転位密度の組織的な差からである。

これは高密度の転位が冷間加工または高密度の析出物まだHe- bubble^(28,35)を含んでいる微細組織を持つ時にオーステナイトにおいても void 生成を抑えられる。放射線照射の間、bubbleはそれらが気体原子を蓄積することでVacancy 気体原子の複合体を形成することにより生成し成長する。bubbleはある臨界の大きさを越える、またある数の気体原子を蓄積するするとbubbleは気体原子がなくても Vacancy を吸収するので成長は進める。この過程は `bias-driven mechanism(偏差的駆動機構—bubble の成長機構の中の一つ)と言われる。bubbleがある大きさより小さい時 vacancyの吸収に優先して熱的放出をする。これは2種類の cavity 分布の成長を持つ臨界大きさの以下と以上の bubbleに分理する。2種類の cavityに対する数的な例は⁽³⁶⁾で説明する。ここで臨界大きさより小さいのはcavityと言い、大きいのを voidという。臨界 cavityと関連した理論的な概念は次の式から求められる。

$$\text{最初臨界半径}(r_c^*) = r_c^0[(1 + \delta)/(2 + \delta)]$$

$$\text{気体原子の臨界数}(n_g^*) = (32 \pi r^3 / f^2 K T)[(1 + \delta)^2 / (2 + \delta)^4]$$

$$\text{臨界ヘリウム濃度(atomic part/ppm, appm)} \quad n_g^* = n_g^* N_c \Omega \times 10^6$$

ここで $r_c^0 = 2r/f$: 気体を含まれてないcavityの臨界半径

$$\delta = (1 + 3\beta)^{1/2}$$

$$\beta = Bf/KT$$

B =Van der Waalsの体積を無視した定数

$$f = (r_c^0 KT / \Omega) \ln [(Z_v^0 D_v C_v - Z_i^0 D_i C_i) / Z_v^0 D_v C_v^0]$$

$D = D^0 \exp(-E^m/KT)$ 、 v と i は点欠陥拡散係数

C は微細組織、材料、放射線因子に根拠して計算された点欠陥濃度

Ω = 原子体積

Cavity による熱平衡 vacancy 濃度 (Thermal-equilibrium)

$$C_v^e(r_c) = C_v^0 \exp [Pg - 2\gamma/r_c] (\Omega/KT)]$$

ここでbulk 熱平衡 Vacancy 濃度 (C_v^0)

$$C_v^0 = \Omega^{-1} \exp(S_v^f/K) \exp(-E_v^f/KT)$$

P_g =修正された Van der Waals による与えられた気体圧力

$$P_g = n_g KT / (4\pi r_c^3/3 - n_g B)$$

ここで、 n_g は cavity に含まれた気体原子数

D_v^0 : 空孔の初期指数拡散係数

E_v^f : 空孔の生成エネルギー、 E_v^m : 空孔の移動エネルギー

S_v^f : エントロピーエネルギー、 D_i^0 : 侵入型原子の初期指数の拡散係数

この式に関する事は^(37~39)に詳しく述べた。この臨界 cavity 大きさは固定された値ではなく、材料因子、放射線照射条件、微細組織によって流動的に変わる。特に、vacancy の過飽和と void 生成は材料因子、温度、欠陥、気体の発生率また密度の減少（転位、析出物、cavity）によって影響を受ける。吸収される数が多いときに、

放射線照射によって生成されたほとんどの侵入形欠陥と vacancy は再結合し、少数の vacancy が cavity 成長のため使われる。

これは臨界 cavity を大きく増加させ void 成長を抑制する。もし、吸収がないと大部分の点欠陥は基地で再結合し、void 生成に及ぼす同一の結果を示す。転位偏差（侵入から vacancy また逆のための優先的な吸収）は固定された値ではない。それは転位の状態によって変化する。接続または固着された（粒子または bubble）転位の上下移動は難しい。これは高転位密度を持つ組織に存在するため、初期にとっても低い偏差を持つにもかかわらず回復が難しい。析出物と基地界面は特に気体原子に対する有用な位置であるので、極めて微細に密接された析出物は高濃度の微細 bubble を持つ組織を持つことができる。cavity 生成と関連した臨界量は⁽²⁸⁾の速度理論公式により計算できる。その結果は Fig.4- 8 に示した。この計算は材料因子、放射線、照射条件の変化、組織に関連した詳しい情報が必要である。この計算で用いられた材料因子は次の通りである。

Displacement damage rate $G=1 \times 10^3 \text{dpa/s}$

Vacancy diffusivity pre-exponential $D_v^0 1 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$

Interstitial diffusivity pre-exponential $D_i^0 1 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$

Vacancy migration energy $E_v^m=1.2 \text{eV}$

Interstitial migration energy $E_i^m=0.15 \text{eV}$

Vacancy formation energy $E_v^f=1.6 \text{eV}$

Vacancy formation entropy $S_v^f=1.29 \times 10^{-4} \text{eV/K}$

Surface energy $\gamma=1.5 \text{J/m}^2$

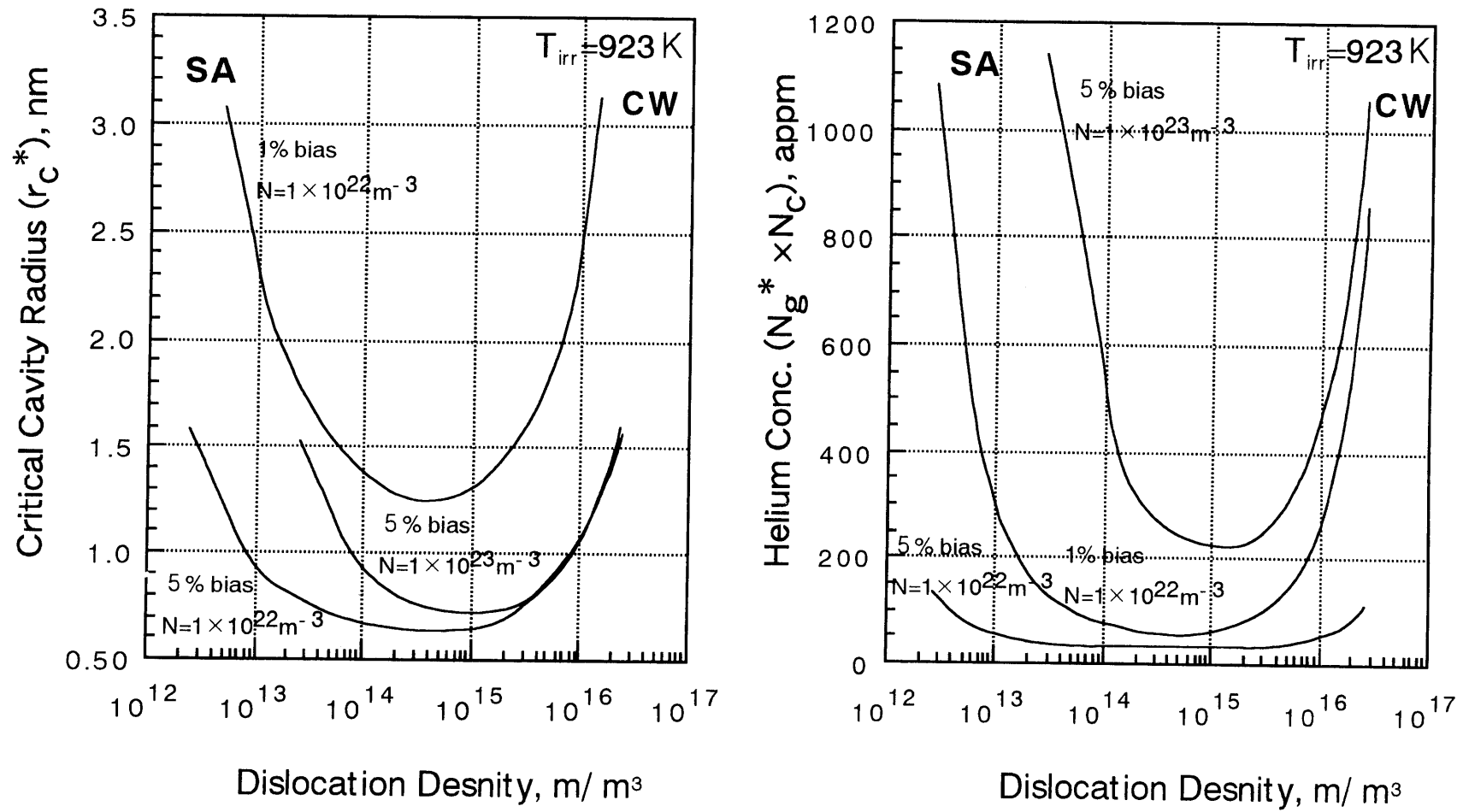


Fig. 4-8 Variation of critical cavity radius as a function of dislocation density and the corresponding helium concentration ($N_g^* \times N_c$, number of helium atoms per critical cavity multiplied by the cavity number density). The plots are made for two different cavity number densities and dislocation biases

計算された結果は吸収の増加によって（転位密度とcavityの密度）もっと敏感に変化され、材料因子の幅広い使用はその計算値を変化させることができる。したがって、計算のため用いられる材料は近差的で結果は定性的である。

Fig. 4- 8で臨界 cavity 半径の変化は右の He 濃度変化と関連した転位偏差と他の二つのcavity数に相関された転位密度として示されている。臨界大きさ（cavity 密度 X 臨界 cavity 当たり He 原子数）に至るための全空孔で要求する Heの濃度は appmで表現される。

この図が示す意味は次である。

- 1) 溶体化処理または低い転位密度を持つ系で臨界 cavity 半径 (r_c^*) は大部点欠陥がこの基地で再結合するので、初期には大きい。 r_c^* は転位組織が変わることによって減少する。（黒点—侵入型欠陥ループ—prismaticループ—線形転位）
- 2) 冷間圧延で r_c^* は初期に大きい。それは大部分の点欠陥の再結合の位置になり、 r_c^* は vacancy 吸収または放射線照射の間時侵入することで転位の上昇また下降に起因され減少する。
- 3) cavityの密度が高い時、cavity その自体は点欠陥の再結合位置になり、 r_c^* は特に低い転位密度を持つところで増加する。
- 4) 転位の偏差が減少する時（不動の転位によって）、欠陥の再結合が濃化し r_c^* は増加する。
- 5) 最後に cavity 密度が増加するとき（ODS鋼において微細な粒子のような気体原子の trap siteが増加することで） r_c^* は増加し、cavity の偏差的な駆動と関連した成長の始まりのため要求される Heは 増加する。

上記のことで

- 1) 溶体化処理した AISI 316LN オーステナイトステンレス鋼の欠陥は急激に変化

し、偏差的駆動による void 成長は初期状態から始まる。

2) 9Cr-2WVTa フェライト／マルテンサイト系鋼の偏差的駆動による void 成長

は初期の高い転位密度と遅い回復の理由でもっと遅くなる。

3) 17Y3 と 12Y1 ODS 鋼において偏差的な駆動による void 成長は酸化物粒子の

固着化による低い転位偏差と遅い回復のためもっと遅くなる。

4) 12YWT ODS 鋼において、高密度微細酸化物粒子の存在によってvoid 成長は

最も遅れる。

微細的な組織変化が析出物の固着化と関連した偏差的な変化または放射線照射量は、放射線照射された材料の理論的に予想された結果と一致する。

4.7 結論

溶体化処理した AISI 316LN オーステナイトステンレス鋼、9Cr-2WVTa フェライト／マルテンサイト系鋼と 3 類の (17Y3,12Y1,12YWT) ODS フェライト鋼に関連した void 生成機構を（923Kで 3.2MeV Fe⁺ と 330KeV He⁺ イオンによって 260appmの同時的He 照射を持つ 50dap の条件として）放射線照射後観察された。このような結果は void 成長が微細な酸化物粒子と cluster による固着転位と、転位密度の増加と同じ組織の複雑性が増加することによって遅れた。最も重要な void 抑制効果は最高転位密度と、微細で一番多くの酸化物 cluster を持つ12YWT ODS 鋼で現れた。速度論的な モデルによる分析には、転位の減少（吸収）は点欠陥の再結合と void を形成させ、void 生成と成長を制御することができる重要因子である明らかになった。ODS鋼において、void 生成の抑制は初期状態での高密度転位、酸化物粒子の固着化と濃化または固着された転位の低い偏差に起因される。また酸化物粒子と基地界面で He 原子の拘束による高密度 cavity の核生成へ起因される。全体的な実検結果は実質的な限界内で転位構造が安定され、ヘリウム bubble が微細で安定な酸化物粒子または原子 cluster によって微細に分散されることができると void 生成の抑制ができると思われる。このような微細組織を持つ鋼において、脆化を起こす放射線照射による硬化は関心の対象になりつつ、核分裂と核融合構造において ODS鋼を適用する前もっと多い研究が必要である。

4.8 参考文献

- 1) T.Kimoto, H, Shiraishi : J. Nucl. Mater., 132 (1985), 266
- 2) N. Yamamoto, H. Shiraishi : H. Kamitsubo, I.. Khono, T. Shikata, A. Hishinuma : J. Nucl, Mater ;, 133, 134 (1985), 493
- 3) J. L. Laidler, J. W. Benett : Nucl. Eng. Intern., 25 (1980). 31
- 4) T. Lechtenberg : J. Nucl. Mater, 133, 134 (1985), 149.
- 5) 長欲川 : 原子力材料ハンドブック(1977),643
- 6) E.A.Little : Mater Sci, 14,(1980),89
- 7) E.A.Little : J.of Nucl.Mat. , 876,(1979),28
- 8) E.A.Little : Droc.Roy.Soc. , 372A,565
- 9) M.M. Paxton : J.of Nucl.Mat. ,80,(1979),11
- 10) Akira.K, Yutaka. K, Kentaro.A, Hideo.K : J. of Nucl. Mat.,212-215,(1994), 684-689
- 11) N.Igata, T.Nagato, H.Yumoto : J. of Nucl. Mat.,179-181,(1994),279
- 12) H.Kinoshita, N.Akasaka,: J. of Nucl. Mat.,191-194,(1992) ,874
- 13) J.Sato, T.Suda, S.Yashita : J. of Nucl. Mat.,258-263,(1998),1264
- 14) T.Kuwabara,H.kurishita,S.Ukai : J.of Nucl.Mat. ,258-263,(1998),1236
- 15) S.Ukai, T. Nishida, H. Okuda, M. Inoue, M. Fujiwara, T. Okuda, Proceedings of the International Symposium on Materials Chemistry in Nuclear Environment, Material Chemistry`96, Tsukuba, baraki, Japan,14-15 March 1996, P. 891.
- 16) S.Ukai, T. Nishida, H. Okuda, M. Inoue, M. Fujiwara, T. Okuda, K. Asabe,J. Nucl. Sci. Technol. 34(1997)256.

- 17) D.K. Mukhopadhyay, F.H. Froes, K.S. Gelles, J. Nucl.Mater. 258-263 (1998) 1209
- 18) T. Okuda, S. Nomura, M. Nakanishi, M. Fujiwara, H. Takahashi, in: Proceedings of the First Japan International SAMPE Symposium, 28 November-1 December 1989, P-1616.
- 19) J. Ohta, T. Ohmura, K. Kato, M. Tokiwai, T. Suzuki, J. Nucl. Mater. 225 (1995) 187.
- 20) D.S. Gelles, in: F.A. Garner, N.H. Packan, A.S. Kumar (Eds.), Proceedings of the 13th International Symposium (Part 1), ASTM STP 995, ASTM, Philadelphia. PA, 1987, p. 560
- 21) E.A. Little, D.A. Stow, Mater. Sci. (March) (1980) 89.
- 22) J.M. Vitek, R.L. Klueh, J. Nucl, Mater. 122-123 (1984) 245
- 23) Ulrich Stamm, H. Schroeder, J. Nucl, Mater. 155-157 (1988) 1059.
- 24) J.J. Kai, R.L. Klueh, J. Nucl. Mater. 230 (1996) 116.
- 25) L.L. Horton, L.K. Mansur, in: F.A. Garner, J.S. Perrin (Eds.), Proceedings of the 12th International Symposium, ASTM STP 870, ASTM, Philadelphia, PA, 1985, P. 383
- 26) L.K. Mansur, J Nucl. Mater. 206(1993) 306
- 27) E.H. Lee, L.K. Mansur, Metall. Trans. A 21 (1990) 1021.
- 28) L.k. Mansur, E.H. Lee, J. Nucl. Mater. 179~181 (1991) 105.
- 29) T. Okuda, S. Nomura, S. Shikakura, K. Asabe, S. Tanoue, M. Fujiwara, in: A.H. Clauer, J.J. deBarbadillo (Eds), The minerals, Metals & Materials Society, TMS. USA, 1990, p. 195

- 30) M.B. Lewis, W.R. Allen, R.A. Buhl, N.H. Packan, S.W. Cook, L.K. Mansur,
Nucl. Instrum. and Meth, B 43 (1989) 243
- 31) J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, The Stopping and Range of
Ions in Solids, Pergamon, Oxford, 1985
- 32) E.H. Lee, Nucl, Instrum . and Meth. B 151 (1999) 29.
- 33) D.J. Larson, P.J. Maziasz, I- S. Kim, K Myahara, Scripta Mater. (submitted).
- 34) T. Okuda, M. Fujiwara, J. Mater. Sci. Lett. 14 (1995) 1600
- 35) S. Nomura, T. Okuda, S. Shikakura, M. Fujiwara, K. Asabe, in: A.H.
Clauer, J.J. deBarbadillo (Eds), The minerals, Metals & Materials
Society, TMS. USA, 1990. p. 203
- 36) L.K. Mansur, E.H, Lee, P.J. Maziasz, A.F. Rowcliffe, J. Nucl. Mater.
141-143 (1986) 633.
- 37) L.K. Mansur, Nucl. Technol. 40 (1978) 5.
- 38) L.K. Mansur, in: G.R. Freeman (Ed.), Kinetics of Nonhomogeneous
Process, Wiley, 1989, P. 377 (Chapter 8).
- 39) L.K. Mansur, W.A. Coghlan, J. Nucl. Mater. 119 (1983) 1.

第 5 章 総括

将来、超々臨界圧発電用高温構造材料及び高速増殖炉の燃料被覆管、また核融合炉の第一壁材料を初めとした高温耐熱構造用材料への適用のための基礎研究である、本実験を通じて次のように総括する。

まず、第 2 章では、Fe-17%Cr が母相である酸化物分散強化鋼 (Y_2O_3 , ZrO_2 , MgO , Al_2O_3 , TiO_2 を添加した) を用いて、種々酸化物が強度特性に及ぼす影響と微細組織、再結晶挙動などを調べた結果、次のことが明らかになった。

- ・ 種々の酸化物 (Y_2O_3 , ZrO_2 , MgO , TiO_2 , Al_2O_3) の中で、 Y_2O_3 が最も均一に、且つ、微細高数密度に分散することを明らかにした。
- ・ メカニカルアロイプロセス後の加工熱処理による母相の再結晶挙動（再結晶粒径）に対する Y_2O_3 , ZrO_2 , MgO 等の酸化物種の影響を詳細に調べ、酸化物種による再結晶挙動の違いを明らかにした。
- ・ 加工熱処理の違いにより母相の再結晶挙動は大きく異なり、また、その母相微細組織の強度に対する寄与は、酸化物の微細分散化による強度への寄与より大きいことを明らかにした。

第 3 章では、Cr 含有を 17% から 12% に下げて、12%Cr を含有した 12Y1, 12YW, 12YWT の 3 試料の分散状態及び微細組織、添加元素の影響、再結晶挙動、高温強度などを調べた結果、次のことが明らかになった。

- ・ ベース材 (12%Cr-0.25% Y_2O_3 :12Y1)、3%W 添加材 (12YW)、W-Ti 添加材 (12YWT) の高温クリープラプチャー強度を詳細に調べた結果、W-Ti 添加材は、従来報告されている ODS-フェライトメカニカルアロイの強度と比較し最も優れているこ

とが明らかになった。

- ・ また、上記 3 種の材料の加工熱処理後の微細組織、及びより高温焼鈍における組織安定性を詳細に調べ、以下のことを明らかにした。

(a) 12YWT 材の酸化物粒子は非常に微細 ($\sim 5\text{nm}$)、且つ、高数密度で一様に分布し、転位密度も非常に大きく ($>10^{16}/\text{m}^2$)、それが クリープラプチャー強度を高めた要因であると考えられる。

(b) また、12YWT 材の母相微細組織は非常に安定であり、微細且つ高数密度の酸化物粒に起因すると考えられる。

- ・ 3D-Atom Probe を用いた Y, Ti, O 原子のマトリックス内での空間分布を測定した結果、Y, Ti, O 原子の分布が一致し、Ti-Y-O 複合酸化物が微細に形成されていることを明らかにした。

- ・ 3D-Atom Probe を用いた W 原子の分布状態を測定した結果、W は酸化物の分布とは無関係に、マトリックスに一様に分布することを明らかにした。また、そのことから、W は固溶硬化に寄与していると考えられた。これは、FIM Atom Probe 解析により本実験が始めて、明確に明らかにしたものである。

- ・ 12YWT の試料は再結晶は最も遅れ、これは熱的に安定な Y_2O_3 酸化物粒子が Ti 添加により、最も微細な Ti-Y-O 複合酸化物が形成され、これらが母相の再結晶と結晶粒の成長妨害し、再結晶が遅れるのであると明らかにした。

最後の第 4 章では、 3.2MeV Fe^+ , 330 keV He^+ イオンビームを同時適用によって、焼鈍したマルテンサイト鋼 9Cr-2WVTa と、同じ条件で溶体化処理した AISI 316LN ステンレス鋼の照射によるその damage と cavity を TEM を用いて観察し、次のことを明らかにした。

- ・ オーステナイト系 316LN 鋼、9Cr-2W-V,Ta フェライト系鋼及び 12Cr-ODS-MA 材に対する Fe⁺, He⁺ 2 重イオン照射を行い、12Cr-ODS-MAのボイドスエリングは、オーステナイト系 316LN 鋼に比べて非常に小さく、溶解材の 9Cr-2W-V,Taフェライト系鋼に比べても小さいことが明らかになった。
- ・ 12Cr-ODS-MA材の中でも特に、12YWT はボイドスエリングが小さく、結晶粒界に微細なボイドが形成されるのみであった。これは、高密度転位、あるいは高数密度に存在する微細酸化物と母相との界面に、原子空孔が吸収されボイド形成が抑制されるためと考えられる。

これらのことから、本研究で用いた 12YWT材は、高温クリープラプチャー強度も従来報告されているフェライト系 ODS-MA 材の中で最も高く、また、耐照射損傷性の一つの指票である耐ボイドスエリングに対する抵抗性も非常に良いことから、将来の超々臨界圧発電プラント用高温構造材料としても、また、核融合炉第一壁構造材料あるいは高速増殖炉の燃料被覆管用材料としても非常に優れた材料であると考えられ、今後さらに十分な信頼性を得るための研究を行う価値のある材料と結論できる。

謝 辞

本研究の遂行に当たり、学問的に未熟な私に懇切なるご指導とご助言を賜りました、名古屋大学大学院物質制御工学専攻機能開発工学講座教授椿淳一郎先生、同助教授宮原一哉先生に対し深く感謝の意を表します。また、本論文を審査していただきました、名古屋大学大学院量子工学専攻表界面構造制御工学講座教授坂公恭先生、名古屋大学大学院物質制御工学専攻材料設計化学講座教授正畠宏祐先生に厚く感謝の意を表します。

また、試料製作を初め実験全般に渡ってご親切に心やさしく教えてくださいました神戸特殊鋼管（株）研究開発室の奥田隆成博士に感謝の意を表します。さらに、遠いところからいつも自分のことのように深い関心を持って、私を応援して下さいました韓国の釜慶大学校工学部金属工学科教授姜昌龍先生と東義大学校工学部材料工学科助教授ベドンス先生、東明大学機械材料科教授丁海龍先生にも心より感謝申し上げます。

博士課程修了という今日の私がいるのは、様々な面で支援して下さいました名古屋錦ロータリクラブ会長梶川重久様をはじめとする会員皆様のおかげです。ここに感謝の言葉を伝えたいと思います。

また、日・米共同研究の遂行のため研究奨学生として1年間招待頂き、いろいろな先進技術を教えて下さいましたアメリカのオークリッジ国立研究所のP.J.Maziasz、R.L.Klueh、E.H.Lee、C.T.Liu、A.F.Rowcliffe博士にも感謝致します。同じ研究室の仲間として良いアドバイスをしてくれた、研究室全員にも感謝致します。

論文が出来上がる最後まで献身的に協力してくれた私の高校と大学の後輩である金孝政君を初めとして許男鎮、ソミングン、朴寅成君、先輩の文元振博士にも感謝します。

韓国でいつも私を激励してくれた（株）デーチャン鋳鋼の金理事、友達のヒョンチャン、ボンス、先輩のカクヘンマン、ハワンソングク、ザンジョンソク、バクミョンウォンにも感謝の言葉を伝えたいと思います。

振り返ってみると6年という時間は長いようであつという間でした。その間、お世話になった一人一人に対して、これからは本当に恩返しするつもりでもっと頑張りたいと思っております。

最後に、いままで毎日私のために心配してくれました父と母、そして兄と姉また、私一人だけを信じていままで耐え、私を支えてくれた妻のヒョンジャーと私の夢であるハキョン、ミンソクとこの喜びを分かち合いたいと思います。

論文目録

関連発表論文 (学会誌等)

1. **I-S.Kim**, J.D.Hunn, N.Hashimoto, D.L.Larson, P.J.Maziasz, K.Miyahara and E.H.Lee "Defect and Void Evolution in Oxide Dispersion Strengthened Ferritic Steels Under 3.2MeV Fe⁺ion Irradiation with Simultaneous Helium Injection." J.of Nuclear Materials,280(2000)pp264-274
2. D.J. Larson,P.J. Maziasz, **I-S. Kim** and K. Miyahara
"Three-Dimensional Atom Probe Observations of Nanoscale Titanium-Oxygen Clustering in an Oxide-Dispersion-Strengthened Fe-12Cr-3W-0.4Ti+Y₂O₃ Ferritic Alloy."Scripta Met.and Maters., in press
3. **I-S.Kim**, N-J.Heo, C-Y.Kang, T.Okuda, P.J.Maziasz,R.K.Klueh and K.Miyahara "Effect of Oxide on Species and Thermomechanical Treatments on the Strength Properties of Mechanically Alloyed 17%Cr Ferritic ODS Materials."J. of the Korean Institute of Metals and Materials(English Version), submitted
- 4.P.J.Maziasz, **I-S.Kim**, K.Miyahara, T.Okuda, D.J.Larson and R.L.Klueh
"New ODS Ferritic Alloys with Dramatically Improved High-Temperature Strength" manuscript in preparation for J.of Nuclear Materials.
5. **I-S.Kim**, K.Miyahara,P.J.Maziasz,R.L.Klueh,and T.Okuda
"Tensile Properties of a New Fe-12Cr-3W-0.4Ti Oxide Dispersion Strengthened(ODS)Ferritic Alloy. manuscript in preparation for Scripta Mat.
6. **I-S.Kim**, N-J.Heo, C-Y.Kang, T.Okuda P.J.Maziasz, R.K.Klueh and K.Miyahara "Mechanical Properties and Microstructure of Fe-12%Cr Base Oxide Dispersion Strengthened (ODS) Ferritic Alloys" manuscript in preparation for J.of ISIJ International

関連国際学会発表論文

1. **I-S.Kim**, C-Y.Kang, T.Okuda and K.Miyahara "Effect of Several Kinds of Oxide on the Strength Properties of Mechanically Alloyed 17%Cr Ferritic ODS Materials." Proceedings of International Symposium on Microstructures and Mechanical Properties of New Engineering Materials(IMMM 97)Aug.6-8,1997,Mie Univ., Chu city,Mie Pref.,Edited by M.Seino et al.pp.131-134.
2. P.J.Maziasz, **I-S.Kim**, R.L.Klueh, K.Miyahara and T.Okuda "New ODS Ferritic Alloys with Dramatically Improved High-Temperature Strength." Proc.of 9th Inter.Conf.Fusion Reactor Materials(ICFRM-9)11- 15,Oct.,1999,Colorado Springs,USA, in printing

その他の発表論文（学会誌等）

1. W-J.Moon, **I-S.Kim**, C-Y.Kang, C-H.Sung and K-D.Kim. "Microstructure and Mechanical Properties of Fe-Mn-P High Strength Steel Sheet Controlled by Cooling Rate, J.of the Korean Society for Heat Treatment. Vol.10, No.2, June, 1997, p.109-120.
2. C-Y.Kang, H-J.Kim, C-K.Kim, **I-S.Kim**, D-W.Ju and J-H.Sung "Microstructure and Mechanical Properties of 25Cr-7Ni-3M Duplex Stainless Steel." J.of the Korean Society for Heat Treatment. Vol.11, No3, Sep. 1998, p.129-199
3. C-Y.Kang, H-J.Kim, **I-S.Kim**, W-J.Moon, J-N.Lee and S-B.Park "Effect of heat Treatment on the Mechanical Properties of High Strengths Austempered Cast Steel, J.of the Korean Society for Heat Treatment. Vol.11, No. 4 Dec. 1998, p.333-341
4. **I-S.Kim**, C-Y.Kang and D-S.Bae "Precipitation Behavior of Laves Phase in 10%Cr Ferritic System Alloy." J.of the Korean Society for Heat Treatment. Vol.12, No.1, March, 1999, p.21- 30.
5. N-Wade, T-Akuzawa, S-Yamada, D-Sugiyama, **I-S.Kim** and K-Miyahara "Effect of Microalloying of the Creep Strength and Microstructure of an Eutectic Sn-Pb Solder Alloy, J.of Electronic Materials, Vol.28, No.11, 1999, p.1284-1287.

その他の国際学会発表論文

1. J.Cui, T.Yositani, **I-S.Kim** and K.Miyahara.

"Laves Phase in Basic Alloys of Ferritic Heat Resisting Steels for the Ultra-Super Critical Pressure Plants."Proceeding of the special symposium on advanced materials.(SSAM-4) May 12-15,1998,Nagoya Japan,Edited by T.Imura et al.pp.401-404.

2. J. Cui. **I-S.Kim** , K.Shirai, C-Y.Kang, K.Miyahara

"Effect of The Creep Stress on the Precipitation Behavior of Laves Phase in Fe 12% Cr-W Alloys"Proceedings of the International Conferenec:"Mass and Change Transport in Inorganic Materials" Lido di,Venezia, May28-June2,200 Editor by P.Vincenzini.in printing

学会発表

1. **T.Nambu**, I-S.Kim, M.Hurui and M.Morinaga "Surface Effects on Mechanical Properties of Materials. The Japan Institute of Metals. Hokaido Univ. 1996,9.

2. **I-S.Kim** , M.Morinaga, S.Murata and C-Y.Kang"Mechanical Properties of Matallic Materials with Clean Surface Prepared by Ar+ ion Etching in Ultra-high vacuum."The Korean Institute of Metals and Materials. kangWon Univ. Korea 1997,4.

3. **I-S.Kim** , C-Y.Kang, T.Okuda and K.Miyahara "Effect of Several Kinds of Oxide on the Strength Propertie of Mechnically Alloyed 17%Cr Ferritic ODS Materials." IMMM 97 Mie Uni.Japan, 1997,7

4. J.Cui, T.Yositani, **I-S.Kim** and K.Miyahara."Laves Phase in Basic Alloys of Ferritic Heat Resisting Steels for the Ultra-Super Critical Pressure Plants." SSAM-4 Nagoya.Japan, 1998,5.
5. N.Wade, T.Akuzawa, S.Yamada, D. Sugiyama, I-S.Kim and **K.Miyahara**
"Effective Microalloying for The Improvement of Thermal and Creep Resistance in Eutectic Sn-Pb Solders." The 128th TMS Annual Meeting and Exhibition San Diego,California U.S.A. Feb28-March4,1999
6. **P.J.Maziasz**, I-S.Kim, R.L.Klueh, K.Miyahara and T.Okuda
"Mechanical Properties of a New Fe-12%Cr-3%W-0.4%Ti Oxide-Dispersion-Strengthened (ODS) Ferritic Alloy." ICFRM-9
7. **I-S.Kim** , K.Miyahara, P.J.Maziasz, R.L.Klueh, T.Okuda and C-Y.Kang
"Mechanical Properties of a New Fe-12%Cr-3%W-0.4%Ti Oxide-Dispersion-Strengthened (ODS) Ferritic Alloy. The Korean Institute of Metals and Materials." In Ha Univ. Korea 1999,10.
8. **I-S.Kim** , N-J.Heo, P.J.Maziasz, C-Y.Kang and K.Miyahara "Effect of Oxide Dispersoid Species and Themomechanical Treatments on the Strength Properties of ODS Fe 17%Cr ferritic MAs." Resent Progress in Reduced Activation Ferritic Steels, Institute of Advanced Energy Kyoto Univ.,Dec.1-2 1999.

(ゴシックは発表者)