酸化物分散強化型 (ODS) フェライト鋼被覆管の開発 —組織制御・特性発現メカニズムを中心に—

北海道大学 鵜飼 重治

我が国の独自技術である 12CrODS フェライト鋼被覆管の再結晶組織制御、マルテンサイト系 9CrODS 鋼における残留フェライト相形成、およびアルミナ保護被膜を有する FeCrAl-ODS フェライト鋼の高温強度/耐水蒸気酸化制御について、それらの発現メカニズムを物理冶金学に立脚して解説した。FeCrAl-ODS フェライト鋼は軽水炉の事故耐性燃料被覆管として注目され、その実用化技術開発がオールジャパン体制で進められている。

KEYWORDS: ODS, FeCrAl, Recrystallization, α/γ transformation, Alumina, Oxidation

I. 緒言

酸化物分散強化型 (Oxide Dispersion Strengthened) フェライト鋼は耐照射性に優れたフェライト鋼母相にナノサイズの酸化物粒子を微細分散させて高温強度を飛躍的に向上させる技術として、近年世界的に活発に研究されている。原子力材料の国際専門誌である Journal of Nuclear Materials に掲載されている論文で、ODS フェライト鋼を対象とする研究は近年ジルカロイ、タングステンとともに大変多く、原子力材料 3 本柱と言っても過言ではない。我が国の ODS フェライト鋼被覆管の実用化技術開発は高速炉用として行われ、これまで世界の ODS フェライト鋼開発をリードしてきた。最近ではアルミナ保護被膜を有する FeCrAl-ODS フェライト鋼が軽水炉 BWR の事故耐性燃料被覆管として注目され、その実用化技術開発が進められている。ODS フェライト鋼被覆管開発の現状については、すでに本誌¹⁾に解説記事が掲載されている。本稿では日本原子力学会の依頼により、日本原子力学会特賞学術業績賞の研究対象である ODS フェライト鋼被覆管の組織制御技術や優れた強度特性について、それらの発現メカニズムを物理冶金学 (材料熱力学, 材料強度学, 相変態, 高温酸化など) に立脚して、できるだけ平易に解説した。

Development of ODS Ferritic Steel cladding ; focusing on mechanism for microstructure control and characteristic realization : Shigeharu Ukai.

(2018 年 9 月 22 日 受理)

II. 開発経緯

ODS フェライト鋼開発は、動力炉・核燃料開発事業団 (現: 日本原子力研究開発機構) にて 1986 年に着手された。当初は日米共研の基に米国 International Nickel Company (現: スペシャルメタルズ社) が製造した ODS フェライト鋼である MA957 押出棒 (14Cr-1Ti-0.17Mo-0.17Y₂O₃: mass%) を用いて、国内にて 3 ロール圧延機による被覆管への製管試験を行った。しかし MA957 は極めて硬く 1,300 °C でも再結晶しないため、被覆管への製管は困難と判断し MA957 の適用を断念して、1987 年に独自の合金設計に基づく材料開発を開始した。そのポイントは既存の焼鈍炉で対応できる 1,200 °C 以下で十分再結晶するように Ti 濃度と過剰酸素濃度を下げたことである。ここで過剰酸素濃度とは鋼中に含まれる全酸素から Y₂O₃ として存在する酸素を除いたもので、複合酸化物の生成に使われる酸素濃度に相当する。しかし、再現性良く再結晶組織を形成することは困難で大変苦労した。これに関しては III-1 節で述べる。

平成 7 年頃から 9Cr マルテンサイト系として、 α/γ 変態を利用することにより、ピルガー圧延機の適用と相まって、寸法精度の良い被覆管を再現性良く製造できるようになった。9Cr マルテンサイト系 ODS 鋼の課題は使用温度である 700 °C でのクリープ強度が低いことであり、これを克服するため独自の組織制御技術を開発し、優れたクリープ破断強度を達成した (III-2 節参照)。平成 11 年から平成 18 年まで実施された実用化戦略調査研究 (FS)、引き続いて平成 23 年に福島原発事故が起こる

まで実施された高速増殖炉サイクル実用化研究開発 (FaCT) では、9Cr マルテンサイト系 ODS 鋼を実証炉用被覆管として位置付け、照射試験と実用化製造技術開発が行われた。

平成 25 年度から平成 28 年度までの文科省原子力システム研究開発事業では軽水炉の安全性を飛躍的に高めるため、事故耐性燃料として FeCrAl-ODS フェライト鋼被覆管の開発に取り組んだ。平行して平成 27 年度からは経産省の軽水炉 BWR への導入に向けた実用化技術開発が進められている。

Ⅲ. 材料組織・特性の制御と発現機構

1. 再結晶被覆管の組織制御

12CrODS フェライト鋼被覆管は室温から融点までフェライト単相組織であるため、その製造では再結晶による組織制御を利用する。最初に Y_2O_3 粉末と合金粉末をボールミルでメカニカルアロイング (MA) 処理した後、これらの MA 粉末を熱間押出しで固化成型して素管にする。その後、素管から 4 回の冷間圧延 (1 回の圧延率は約 50 %) と軟化のための途中焼鈍を繰り返して外径 8.5 mm で肉厚 0.5 mm の被覆管に製管する。しかし製管された被覆管の結晶粒は圧延方向に細かく伸長した針状組織になるため、使用温度の 700 °C では結晶粒界で集中的に変形して被覆管周方向のクリープ破断強度が著しく低下する。これを回避するため再結晶処理を施すが、途中の軟化焼鈍でいったん再結晶してしまうと、その後いくら冷間圧延しても再結晶しないことが経験的に分かっている。

一般に再結晶の駆動力は冷間圧延で導入された歪エネルギーであり、これは加工履歴に依存して数十 J/mol (数 MJ/m³) で酸化粒子のピン止め力と同等レベルであるため、再結晶が起こるかどうかは酸化粒子の分散状態や圧延率に依存する。そのため被覆管製造では再結晶しない最適な途中焼鈍温度を決定するための先行試験が必要で、このことが圧延処理工期を長くしコストアップを招く要因となる。このように、いったん再結晶してしまうと、その後冷間圧延しても再結晶を繰り返すことがこの材料の組織制御を面倒なものにしている。以下にその理由を解説する。

圧延や再結晶の制御では、これらの加工熱処理で形成される集合組織の理解が不可欠である。フェライト鋼の典型的な再結晶集合組織は良く知られているように $\{111\} \langle 112 \rangle$ である。この再結晶集合組織を冷間圧延すると、図 1 に示すような方位回転ルートを経由して、最終的に $\{100\} \langle 110 \rangle$ 安定方位が形成されることを明らかにした²⁾。ここで重要なことは $\{100\} \langle 110 \rangle$ には局所歪が蓄積しないことであり、そのことを図 2 を用いて具体的に説明する。この例では圧延面と圧延方向は (001) $[-110]$ である。圧延方向は $[-110]$ で bcc 結晶である鉄

図 1 後方散乱電子回折 (EBSD) 測定による Orientation Distribution Function (ODF) 上に表した再結晶集合組織の冷間圧延で形成される結晶方位回転ルート

図 2 圧延面、圧延方向とすべり系の関係

のすべり系は $\{110\} \langle 111 \rangle$ であるから、 $[-110]$ に対し Schmid 因子がゼロでない組み合わせは以下の 4 通りである。

- ① $(01-1)[-111]$ と $(011)[-11-1]$
- ② $(101)[-111]$ と $(-101)[-11-1]$

図 2 には①のすべり面とすべり方向を描いている。これらのすべり系の $[-110]$ 圧延方向に対する Schmid's 因子は全て $1/\sqrt{6}$ である。圧延面法線と圧延方向を含む (110) 面内で、すべり方向は圧延方向をはさんで $\pm 35.3^\circ$ の対称関係にある。従って、等価な二つのすべり系が交互に活動するため圧延による結晶方位回転は起らない。非対称な結晶方位回転が起らないため、再結晶粒の生成条件である不均一変形組織が形成されないことになる³⁾。事実、図 3 に示すように、再結晶材の冷間圧延で形成される $\{100\} \langle 110 \rangle$ 方位には局所歪が蓄積していないことを実験的にも確認している。

12CrODS フェライト鋼の再結晶被覆管製造では、経験的に途中の焼鈍で再結晶させず回復組織とし、最終被覆管形状まで冷間圧延した後の最終熱処理で再結晶させるプロセスを採用している。このプロセスは材料学的に

図3 EBSDで測定したImage Quality (IQ)マップによる結晶方位と蓄積歪の関係

も根拠があることが説明され、同様のフェライト系である FeCrAl-ODS フェライト鋼被覆管の製造にもこのプロセスを適用している。

2. 9CrODS 鋼における残留フェライト相の形成機構

マルテンサイト系 9CrODS 鋼では、 γ/α 変態を利用して軟化したフェライト相状態で最終被覆管形状まで冷間圧延を行った後、圧延方向に細かく伸長した針状組織を最終焼きならし・焼き戻し熱処理で α/γ 変態を利用して等軸化するという新たな製造技術を開発した。製造した被覆管は焼き戻しマルテンサイト組織であるが、図4に示すようにフェライト相が残留しているのが特徴である。このフェライト相は焼きならし熱処理で本来のオーステナイト相内にフェライト相として残留したもので、変態を経験していないため超微細な酸化粒子を含有し硬質である特徴がある⁴⁾。その結果、図5に示す 700℃ クリープ破断強度から分かるように、残留フェライト相を含む F/M 複相組織からなる 9CrODS 鋼被覆管の破断寿命はマルテンサイト単相に比べて約2桁伸長する。これはマルテンサイト相中のブロック境界などで生じる局所的な変形促進に対し、硬質の残留フェライト相が複合材料的に変形抵抗として働くことに因る⁵⁾。

Y_2O_3 を除く Fe-9Cr-2W-0.2Ti を左側に取り炭素濃度を変化させた場合の擬二元系状態図を図6に示す。焼きならし温度である 1,050℃ではオーステナイト単相であるにもかかわらず、フェライト相が残留し、これが 9CrODS 鋼被覆管の高温強度を支配していることになる。そこで、残留フェライト相の生成機構を図7に示した 1,050℃でのフェライト(α)相とオーステナイト(γ)相のギブス自由エネルギー曲線を用いて熱力学的に解説する。室温から 1,050℃に加熱すると、 $M_{23}C_6$ 炭化物は溶解する。フェライト相の炭素固溶量は 0.01 mass% 以下でほとんど固溶しないのに対し、オーステナイト相は炭素を十分に固溶する (2 mass% 程度)。 $M_{23}C_6$ 炭化物が分解してフリーになった炭素がフェライト相の微小領域に集りその組成が図7の①になったとする。これは極く微小領域であるため、フェライト相の平均の炭素濃度は 0.01 mass% 以下で変わらない。この微小領域の炭素濃

図4 マルテンサイト系 9CrODS 鋼被覆管の組織：残留フェライト相で超微細な酸化粒子が存在

図5 9CrODS 鋼被覆管の 700℃ クリープ破断強度

図6 擬二元系状態図(左側：Fe-9Cr-2W-0.2Ti)

図7 1,050℃における α 相と γ 相の自由エネルギー曲線

度がたまたまオーステナイト相の組成である 0.13 mass% になった時のフェライト相の 1 モル当たりの自由エネルギーは①の接線を延長して炭素濃度が 0.13 mass% の時の値に相当する(これを部分モル自由エネルギー、あるいは化学ポテンシャルと言う)。この値はオーステナイト相の自由エネルギーに比べ①-a だけ高い。これがフェライト相からオーステナイト相が生成するための駆動力である。 $M_{23}C_6$ の溶解に伴いオーステナイト相内に炭素が濃化して、フェライト相周りの微小領域の炭素濃度が②, ③になると、駆動力は②-a, ③-a に低下する。フェライト相は炭素を固溶しないが、このように仮想的な物質を想定して、目的量を導出する考え方は熱力学ではしばしば用いられる手法である⁶⁾。

フェライト相がオーステナイト相に変態するということは α/γ 異相界面がフェライト相側に移動して、フェライト相が駆逐されることである。酸化粒子は α/γ 異相界面をピンングしてその移動を妨げる。ピンング力には様々なモデル式が提案されているが、 α/γ 異相界面エネルギーとして 0.32 J/m^2 、フェライト中の酸化粒子の直径を 2 nm とし、西澤らの提案式⁷⁾を用いて予測すると、ピンング力は 56 J/モル (8 MJ/m^3) となる。前述の図 7 に示した③-a は 35 J/モル (5 MJ/m^3) であることから、変態の最終段階ではピンング力が変態の駆動力を上回り、フェライト相が残留することになる。

このように、9CrODS フェライト鋼の高温強度を支配している残留フェライト相の生成は ODS 鋼に特有のものである。残留フェライト相の体積割合が多すぎると α/γ 変態の割合が低下し変態による組織制御が効果的でなくなるが、逆に少ないと高温強度が不十分となる。9CrODS フェライト鋼では残留フェライト相が 10~20% になるように、Ti 濃度と過剰酸素濃度で制御している。

3. 事故耐性 FeCrAl-ODS フェライト鋼被覆管における高温強度と耐水蒸気酸化の制御

福島第一原子力発電所の重大事故では、ジルカロイと高温水蒸気との莫大な発熱を伴う酸化反応が主要な要因の一つとなり炉心溶融と水素爆発に到ったことに鑑み、水蒸気酸化に対する抵抗性が格段に優れたアルミナ保護被膜を有し、事故時高温強度にも優れた FeCrAl-ODS フェライト鋼を開発した。これは文科省の原子力システム研究開発事業(平成 25 年度~平成 28 年度)において実現したものである。

基本成分は Fe-12Cr で Y_2O_3 は多めの 0.5 mass% とした。アルミナ保護被膜を $1,000^\circ\text{C}$ 以上でも安定化させるため Al を高濃度 (6 mass%) で添加すると粗大な Y-Al 酸化粒子 ($YAlO_3$) が生成してしまうため、0.4 mass% の Zr を複合添加して $YAlO_3$ の代わりに微細な Y-Zr 酸化粒子 ($Y_4Zr_3O_{12}$) を分散させることにより高温強度

の向上を図った。作製した被覆管の事故時 $1,000^\circ\text{C}$ でのクリープ破断強度は Al を添加していない高速実証炉用 9CrODS 鋼と同等かそれ以上であり、オーステナイト系耐熱鋼を凌駕する極めて優れた強度特性を示す。

この材料の $1,000^\circ\text{C}$ での変形機構は以下のように考えられる。図 8 は $1,000^\circ\text{C}$ クリープ試験で得られた各応力での最小歪速度を両対数プロットしたものである。この曲線の傾きは応力指数である n 値に該当し、これから変形機構を推定することが可能である。高応力側では傾きが大きく、 n 値にすると 8 程度であることが判明し、その変形機構は転位クリープ支配である。応力の漸減に伴い傾きは低下し、粒界すべり支配の n 値=2 に漸近する。被覆管への負荷応力は事故時に $1,200^\circ\text{C}$ 程度の高温になったとしても 100 MPa 程度までなので、この応力範囲では変形は粒界すべりに因る。さらに応力が低下し 80 MPa 以下では、再度傾きが大きくなる (n 値の増大) 領域が出現する。この領域の歪速度は破線で示した粒界すべりによるよりもさらに 1 桁~2 桁小さい。この変形は粒界すべりによって発生する粒界 3 重点での応力集中を転位の粒内移動で緩和するプロセスに律速されていることを明らかにした⁸⁾。このことは粒界すべりにも「しきい応力」が存在することを意味している。いずれにしても、事故時高温で 100 MPa 程度以下の条件では、被覆管の変形・破壊は粒界すべりに律速されていると言える。

12Cr-6Al の組成にしておけばアルミナ連続保護被膜が生成して、水蒸気酸化は十分防止可能である。しかし、添加した Zr はアルミナの粒界に ZrO_2 の形態で偏析すると、これを介する酸素イオンの急速な内方拡散で酸化が加速的に進行することが知られている。高温強度と耐水蒸気酸化を両立させるためには、Zr 添加材で水蒸気酸化を抑制可能な技術開発が不可欠である。メカニカルアロイングの最大の特長は溶解法では ppm オーダーでしか固溶しない酸素を Fe_2O_3 の形態で強制的に導入して、多量の酸素を強制固溶できることである(これ

図 8 FeCrAl-ODS フェライト鋼の $1,000^\circ\text{C}$ における歪速度と応力の関係

図9 0.37 mass% Zr 添加した FeCrAl-ODS フェライト鋼の水蒸気酸化速度(1,400℃)：横軸は過剰酸素濃度と Zr 濃度のモル比

図10 Zr 添加 FeCrAl-ODS フェライト鋼被覆管の1,450℃で4時間水蒸気酸化後の外観写真：Zr 無添加材と比較

を過剰酸素という)。この技術を利用して、製造段階で添加した Zr が ZrO_2 になるに十分な過剰酸素を強制固溶させると、生成した ZrO_2 は Y_2O_3 と 3:4 の比率で結びついて微細な複合酸化物粒子 $Y_4Zr_3O_{12}$ を形成して、マトリックス中の Zr 活量を十分低いレベルまで低下させることができる。図9から分かるように、過剰酸素と Zr のモル比を 2.0 (ZrO_2 生成に相当) 以上に設定すると、添加した Zr は微細な酸化物粒子で固定され、マトリックス中の Zr 活量は低下して水蒸気酸化反応が抑制されることを明らかにした⁹⁾。これにより、高温強度と耐水蒸気酸化の両立が可能になった。

さらに図9から、過剰酸素を十分供給さえすれば、Zr 添加はむしろ水蒸気酸化を抑制することが分かる。これは Zr の活性元素効果と呼ばれる現象で、適正量の Zr 添加はアルミナ粒界に沿ったカチオン元素の外方拡散を抑制して耐酸化を改善することが知られており、これは Zr の化学的な効果とすることができる。

さらに水蒸気温度が1,450℃まで上昇すると、Zr 添加の効果がより顕著になる。図10は Zr 添加材と無添加材を1,450℃の水蒸気中に4時間晒した後の外観写真であり、Zr 無添加では被覆管は跡形なく粉碎しているのに対し、Zr 添加すると元の形状を健全に保っている。これは、Zr によってアルミナ被膜の剥離が抑制され、水

蒸気と母材の直接接触による Fe-酸素共晶反応に起因する溶融を防止できたことに因る。これに関し、アルミナ的高温クリープ変形は粒界すべり支配であり、Zr 添加で大幅に高温クリープ変形を抑制できることが佐久間らのグループより報告されている¹⁰⁾。このことを考慮すると、アルミナの剥離防止は Zr 添加によるクリープ変形の抑制によると考えられ、これは Zr の機械的効果とすることができる。

IV. 将来展望, まとめ

我が国の ODS フェライト鋼開発は約 30 年前に高速炉の実用化燃料被覆管の本命として着手され、この間の地道な技術開発により世界トップレベルの技術を誇っている。高速炉開発はもんじゅの廃炉が決定し、今後は国際協力を中心に開発の合理化が検討されているが、海外(中国、インド、欧州)では、ODS フェライト鋼への期待度は益々高まっている。福島第一原子力発電所の事故以降は、事故耐性燃料被覆管の開発が世界的規模で活発化している。我が国では FeCrAl-ODS 合金製被覆管が比較的早期に適用可能な候補技術として、オールジャパン体制でその実用化技術開発が進められている。これらの材料開発や材料評価は、材料学的に正しい方向で着実に進めることが重要なことは言うまでもない。そういった観点から、本稿では ODS フェライト鋼開発の枢要技術であり我が国の独自技術でもある項目について、材料科学に基づく理解の一端を解説した。今後の開発の参考になれば幸いである。

－ 参考資料 －

- 1) 鵜飼重治, 大塚智史, 皆藤威二, 日本原子力学会, アトモス, Vol.54 No.11 (2012) 750-754.
- 2) L. Bin, S. Ukai, et al., Materials Transaction, 53 (2012) 652-657.
- 3) 古林英一著, 再結晶と材料組織, 内田老鶴圃, 2000 年.
- 4) S. Ukai and S. Ohtsuka, Energy Material, 2 (2007) 26-35.
- 5) S. Ukai, S. Ohtsuka, et al., Materials Science and Engineering A 510-511 (2009) 115-120.
- 6) 高木節雄, 津崎兼彰共著, 材料組織学, 朝倉書店, 2000 年.
- 7) 西澤泰二著, ミクロ組織の熱力学, 日本金属学会, 2005 年.
- 8) R. Kamikawa, S. Ukai, et al., J. Nucl. Mater., 511 (2018) 591-597.
- 9) S. Ukai, N. Oono, et al., The Ninth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM9), Kyoto, 2016.
- 10) S. Yasuda, H. Yoshida, et al., Materials Transaction, 45 (2004) 2078-2082.

著者紹介

鵜飼重治 (うかい・しげはる)
北海道大学
(専門分野/関心分野) 原子力材料,
物理冶金学, 金属物理学