

ODS 鋼のナノ酸化物粒子形成機構・安定性

大野直子*

1. はじめに

酸化物粒子分散強化(ODS)鋼は、鉄母相中に数 nm~十数 nm の高温で安定な酸化物粒子を 10^{23} m^{-3} 程度のオーダーで緻密に分散させた材料で、酸化物粒子-母相界面が転位をピン止めすることから優れた高温強度を発揮し、更に原子炉環境では同界面が点欠陥シンクとなって中性子照射による劣化を防ぐため、次世代の原子力材料として有望である。これまでに原子炉燃料被覆管用・核融合炉壁用の ODS 鋼作製過程における酸化物粒子形成は高分解能、走査透過を含む各種透過電顕(TEM, HRTEM, STEM)⁽¹⁾⁻⁽⁷⁾, 中性子または X 線小角散乱(SANS/SAXS)⁽⁸⁾⁻⁽¹²⁾, 3D アトムプローブ(3DAP)⁽¹³⁾⁻⁽²⁰⁾, X 線吸収分光(XAFS)⁽²¹⁾⁻⁽²⁶⁾によって分析されてきた。しかし多くの研究は焼結温度である 850°C ~ 1150°C 加熱後の試料を観察しており、酸化物粒子の形成初期に着目して観察した研究が少ない。また、近年原子炉の過酷事故に対応した炉心材の開発が求められており、事故時の高温に晒された場合の材料評価が次世代原子炉用材料においても行われてきている。本稿では酸化物粒子の析出初期過程と高温における成長に着目し、筆者のここ数年の研究から ODS 鋼の作製に有用な知見を紹介する。

2. Y_2O_3 の分解とナノ粒子の形成

これまでの先行研究により、メカニカルアロイング(MA)の衝撃によって添加した Y_2O_3 の結晶性が消失しアモルファス構造に変化すること⁽²⁷⁾, 1 mass%以下の Y_2O_3 添加では Y, O は鉄合金マトリクス中に存在すること⁽²⁸⁾, MA は Y_2O_3 の分解とその後のナノクラスター核形成を促し、クラスター形成は MA による衝撃の強さに関係なく起こること⁽²⁹⁾が分かっている。図1は筆者が Fe-15Cr-2W-0.2Ti-

0.35 Y_2O_3 (単位は mass%)のプレミックス粉末を準備し、遊星型ボールミルを用いて300 rpm, Ar 雰囲気, 48 h の MA を施し, その後, 真空炉($\sim 10^{-3}$ Pa)において各温度で 4 h 熱処理した後の粉末を SPring-8 の放射光を用いて SAXS 分析した結果である⁽³⁰⁾。MA 直後の段階では熱処理粉末のようなナノ粒子由来の散乱ピークは見られない。この傾向は非 ODS と ODS の MA 試料の SAXS プロファイルと比較した Alinger らの報告⁽⁸⁾と類似しており, MA の段階では酸化物粒子が形成していないことを示す。図1には 600°C 以上の熱処理粉末にナノ粒子由来のピークが見られ, 従来の焼結温度よりも遥かに低い温度から粒子が形成することが明らかとなった。図2は図1に用いた粉末と同じバッチから採取した MA および 600°C 熱処理試料の 3DAP 元素マップ⁽³⁰⁾である。

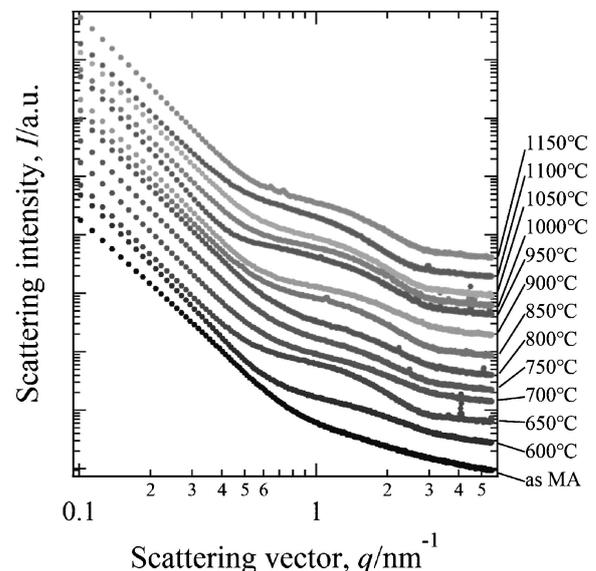


図1 Fe-15Cr-2W-0.2Ti-0.35 Y_2O_3 の MA 後・熱処理粉末の SAXS プロファイル⁽³⁰⁾。

* 北海道大学大学院工学研究院; 助教(〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目)

Nano-oxide Particle Formation Mechanism and Stability in Oxide Dispersion Strengthened (ODS) Steel; Naoko Oono-Hori(Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo)

Keywords: ODS steel, nano-oxide particles, nucleation, high-temperature stability, reactive elements, small-angle X-ray scattering (SAXS)/X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), 3D atom probe

2019年10月11日受理[doi:10.2320/materia.59.183]

MAのみを施した試料においてY, Oは観察範囲全体に分布し, 所々緩やかに濃化した部分が存在する. 600°C熱処理試料中ではMAのみ試料の場合よりもY, Oの濃淡がはっきりと表れ, 下段右端の高倍率元素マップからはクラスターの形成が明らかである. 同600°C熱処理試料のSTEM-EDS元素マップを図3に示す⁽³⁰⁾. HAADF像から, 600°Cの熱処理ではMAの衝撃によって導入された粒界および亜粒界が残存することが分かる. 図2と図3を見比べると, Y, O, Tiは主にこれらの粒界または亜粒界に分布しているといえる. この結果は室温~焼結温度においてFe中のY, Oの固溶限がほぼ0であることを考えると合理的で, MAの段階で結晶性を失ったY-O複合体(またはY, O原子)が主に導入された粒界・亜粒界上およびその近傍に緩やかに分布していると推測できる. 600°C, 4hの場合, 体拡散の文献値⁽³¹⁾からFe

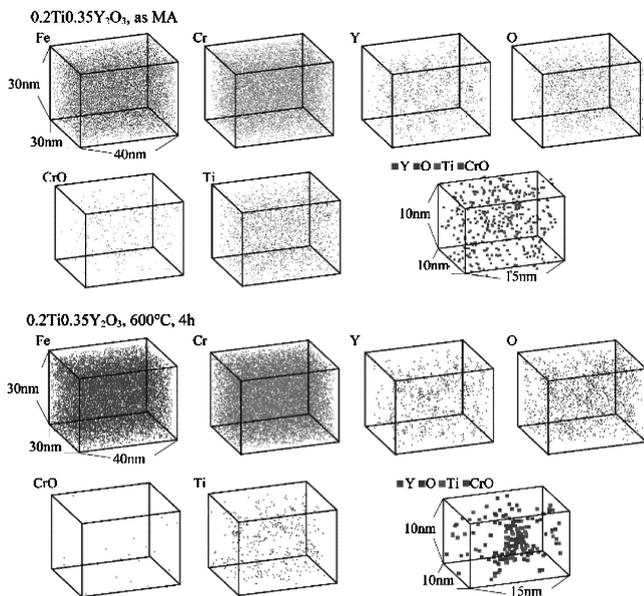


図2 図1と同じ試料のMA直後および600°C, 4h熱処理試料の3DAP元素マップ⁽³⁰⁾.

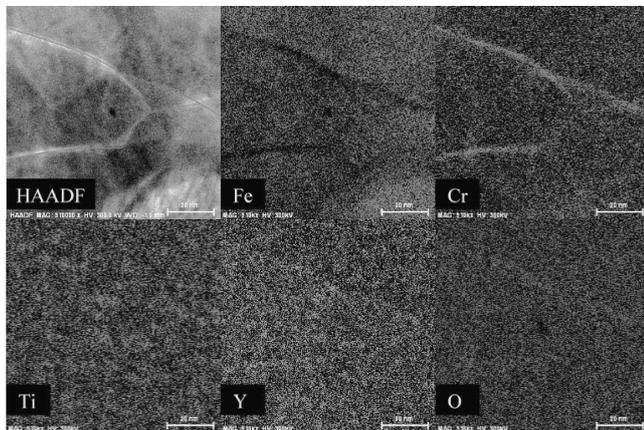


図3 図1と同じ試料の600°C, 4h熱処理試料のHAADF像(最上段左)と対応するSTEM-EDS元素マップ⁽³⁰⁾(スケールバーは20 nm).

中のY(およびTi)の拡散距離を $L = \sqrt{Dt}$ として概算すると0.5~5.2 nmの間であり, Yがマトリクス中を長距離移動してクラスターを形成することは難しい. しかしMAによって導入された粒界・亜粒界の短回路拡散を介すれば計算値よりも遥かに長い距離を移動可能で, クラスター形成が十分に可能であるといえる. 同粉末の700°C熱処理試料からは一時再結晶粒が観察され, ナノ粒子が粒内に緻密に存在することが確認された⁽³⁰⁾. 以上からナノ粒子はMAによって導入された粒界・亜粒界上に形成するが, ODS鋼の製造温度である850°C以上では一時再結晶が起こり, MA時に導入された欠陥は消失すると考えられる. 焼結材において欠陥のないマトリクス中に酸化物粒子が緻密に分散しているように見えるのは以上のメカニズムによる.

図4に, 図1と同じ試料を用いてXRD測定を行った結果を示す⁽³⁰⁾. 0.35 mass%程度の少ないY₂O₃添加では, 酸化物由来のピークはバックグラウンドに埋もれる程度の大きさで見分けることが難しいが, 元となるイメージングプレート of 輝線から酸化物の有無を読み取った. 図4より, 700°C以上1000°C未満の熱処理では単斜晶Y₂O₃(空間群No. 12: C2/m⁽³²⁾)が形成することが分かる. 同じバッチから採取した試料のHRTEM解析より, この単斜晶Y₂O₃はマトリクスと整合であることを確認している⁽³⁰⁾. 単斜晶Y₂O₃の析出は幾つかの先行研究の結果と一致する⁽¹⁹⁾⁽²²⁾⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾⁽³³⁾⁽³⁴⁾. より低温の熱処理において立方晶Y₂O₃(空間群No. 206: Ia $\bar{3}$ ⁽³⁵⁾)やY₂Ti₂O₇(空間群No. 227: Fd $\bar{3}m$ ⁽³⁶⁾)ではなく単斜晶Y₂O₃が形成する理由としては, 析出物の種類による弾性歪エネルギーおよび界面エネルギーの差を考慮しなくて良いほど小さな析出の場合, 密度がより大きいものが析出しやすいこと(単斜晶, 立方晶Y₂O₃およびY₂Ti₂O₇の密度はそれぞれ5448 kg/m³, 5032 kg/m³, 4980 kg/m³)⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾, また単斜晶Y₂O₃の最小格子ミスフィットは他の酸化物に比べて小さく, 酸化物粒子が三次元立体

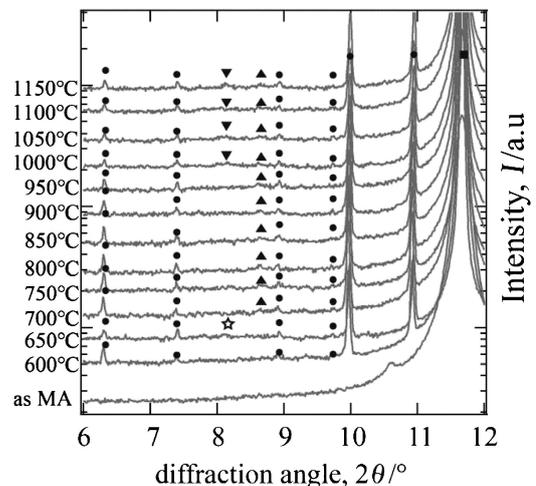


図4 図1と同じ粉末のXRDプロファイル⁽³⁰⁾.

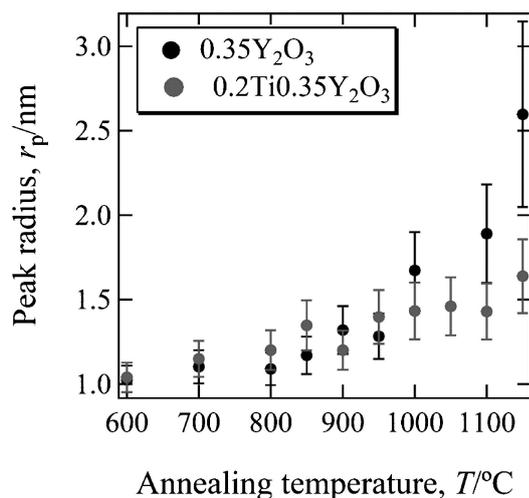


図5 図1の SAXS プロファイルのフィッティングから見積もったナノ粒子サイズの温度依存性⁽³⁰⁾。

構造の他の面(非整合)の影響が出る大きさになるまでは弾性歪エネルギーが一番小さくなること⁽³⁰⁾が挙げられる。図5は図1で示した SAXS プロファイルから求めたピーク粒子半径の温度変化であり、同実験で行った Ti 無添加の試料から得られた結果も共に示している⁽³⁰⁾。図5を見ると、Ti 添加による酸化物粒子微細化効果が顕著に表れるのは1000°C以上の熱処理を施した後であることが分かる。1000°C以上の熱処理後は、Ti 無添加試料においては立方晶 Y₂O₃が、Ti 添加試料において Y₂Ti₂O₇が析出する⁽³⁰⁾。Ribis ら⁽⁷⁾の supersphere approach による界面エネルギー計算では、(100)面で鉄マトリクスと接する Y₂Ti₂O₇ と立方晶 Y₂O₃ の界面エネルギーはそれぞれ 260 mJ/m²、350 mJ/m²で、Y₂Ti₂O₇ 酸化物粒子は Y₂O₃ 酸化物粒子よりも成長しづらい。ODS 鋼に Ti を添加すると酸化物粒子が微細になることは広く知られており、これは Y₂Ti₂O₇ の結晶構造に由来するものであると考えられる。

3. 酸化物粒子形成に及ぼす活性元素添加の効果

ODS 鋼には高温での耐酸化性を確保する目的でしばしば Al が添加される。しかし、ODS 鋼に Al を添加すると、Al が粗大な Y-Al 複合酸化物の形成を促し、分散強化応力を低下させてしまう⁽³⁹⁾。Al 添加による ODS 鋼の強度低下を抑えるには、Hf, Zr といった酸化物形成エネルギーが Al のそれよりも低い活性元素の添加が有効である⁽³⁹⁾。軽水炉用事故耐性燃料被覆管として開発されている FeCrAl-ODS は Zr を少量添加し、Y-Al 複合酸化物よりも Y-Zr 複合酸化物の形成を促すことで強度の低下を抑えている⁽³⁸⁾。筆者は活性元素(Ti, Al, Zr)が Y との複合酸化物を形成するメカニズムに興味を持ち、これを明らかにするため、Ti, Al, Zr を別々に添加したモデル合金を作製し、酸化物粒子形成の模擬実験を行った。

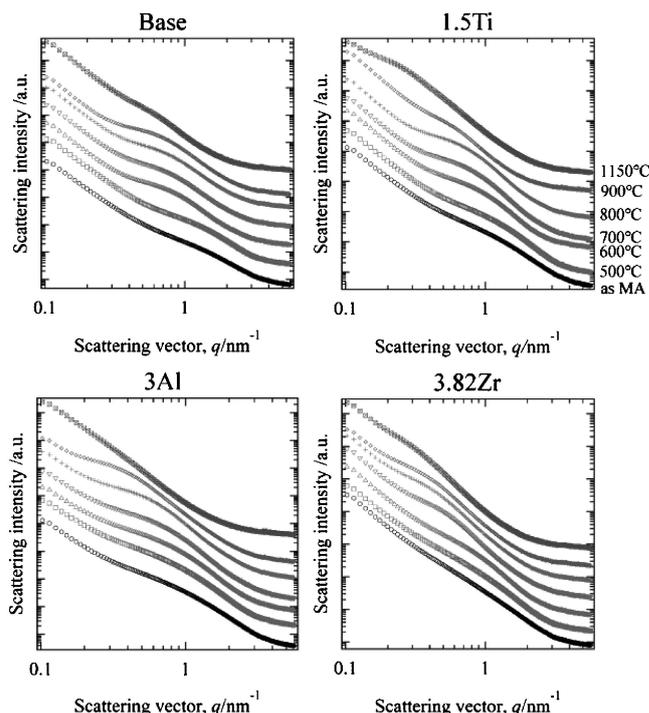


図6 Fe-15Cr-2W-(0, 1.5Ti, 3Al, 3.82Zr)-3.5 Y₂O₃ の MA 後・熱処理粉末の SAXS プロファイル⁽⁴⁰⁾。

図6/図7は筆者が Fe-15Cr-2W-3.5 Y₂O₃ (単位は mass%) を基本組成として 1.5Ti, 3Al, 3.82Zr をそれぞれ添加したプレミックス粉末を準備し、2節と全く同じ手法で試料を作製し SAXS/XRD 測定した結果である⁽⁴⁰⁾。形成した酸化物の種類を検出しやすくするため、通常の10倍の Y₂O₃ を添加している。図6の SAXS プロファイルには、どの組成においても、MA 後熱処理なしの粉末から既にナノ粒子に由来するピークが存在する。図7の MA 試料のプロファイルに存在する 2θ = 10.6° のピークは三方晶 Y₂O₃ (空間群 No. 164 : P $\bar{3}m1$ ⁽⁴¹⁾) の (012) 面または (102) 面に相当する。この結果は通常の10倍の量を添加すると Y₂O₃ が完全には分解しないが、立方晶から三方晶に変化するほど激しく歪むことを示唆する。Zr 添加試料には MA 後熱処理前から既に Y-Zr 複合酸化物に相当するピークが見え始める。Y-Zr 複合酸化物には Y₂Zr₂O₇ (空間群 No. 227 : Fd $\bar{3}m$ ⁽⁴²⁾) や Y₄Zr₃O₁₂ (空間群 No. 148 : R $\bar{3}$ ⁽⁴³⁾) など複数の結晶構造が存在し、これらのピークは非常に近接しているため、図7から同定することは難しい。その他の MA 後熱処理前試料には他の酸化物に由来する明瞭なピークは見られないが、2θ = 7.5° ~ 9.3° の間に緩やかな盛り上がりが見られ、特に基本組成の試料においては熱処理温度の上昇とともに盛り上がりが大きくなる。この角度範囲には単斜晶および立方晶 Y₂O₃ に相当するピークが含まれている。Ti 添加試料においては 800°C 以上の熱処理後に Y₂Ti₂O₇、Al 添加試料においては 900°C 以上の熱処理後に六方晶 YAlO₃ (YAH, 空間群 No. 194 : P6₃/mmc⁽⁴⁴⁾)、1150°C の熱処理後にペロブスカイト型の YAlO₃ (YAP, 空間群 No. 62 : Pnma⁽⁴⁵⁾) および Y₄Al₂O₉

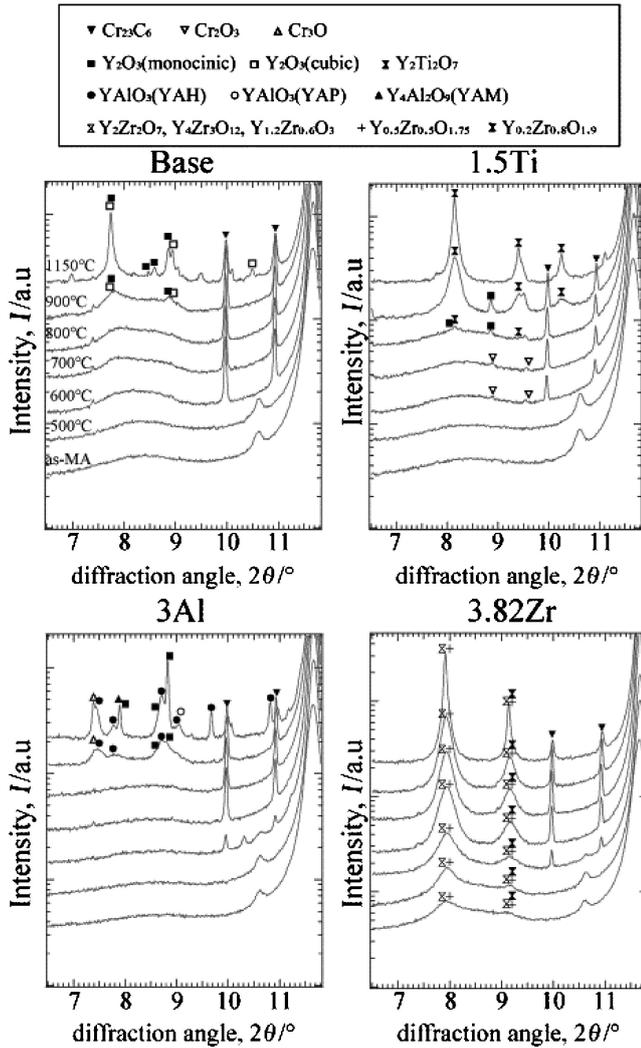


図7 図6と同じ粉末のXRDプロファイル⁽⁴⁰⁾.

(YAM, 空間群 No. 14 : $P2_1/c$ ⁽⁴⁶⁾)に相当するピークが見られる。図8は600°C熱処理後のAl, Zr添加試料の3DAP元素マップである⁽⁴⁰⁾。Zr添加試料においてY, O, Zrが酸化物を形成することはXRDの結果からも予測できるが、600°Cの熱処理ではXRDプロファイルに酸化物のピークが生じないAl添加試料においても、Y, Oの分布とAlの分布は類似しており、Alがクラスター中に濃化することが分かる。

酸化物粒子の大きさは2つの要素に影響される。1つは核形成頻度で、もう1つは成長速度である。核形成頻度は臨界核の平衡分布と、そこへさらに一個の原子が加わる確率から成り、このうち臨界核の平衡分布は析出が始まる臨界半径 r^* での核形成自由エネルギーを ΔG^* として $\exp(-\Delta G^*/RT)$ に比例する(R は気体定数, T は温度)。核形成自由エネルギー ΔG は以下の式から成る:

$$\Delta G = -\frac{4\pi r^3}{3}(\Delta G_V - \Delta G_S) + 4\pi r^2 \gamma \quad (1)$$

ここで r は粒子(またはクラスター)半径, ΔG_V は酸化物形成の化学的駆動力, ΔG_S は粒子の弾性歪エネルギー, γ は粒

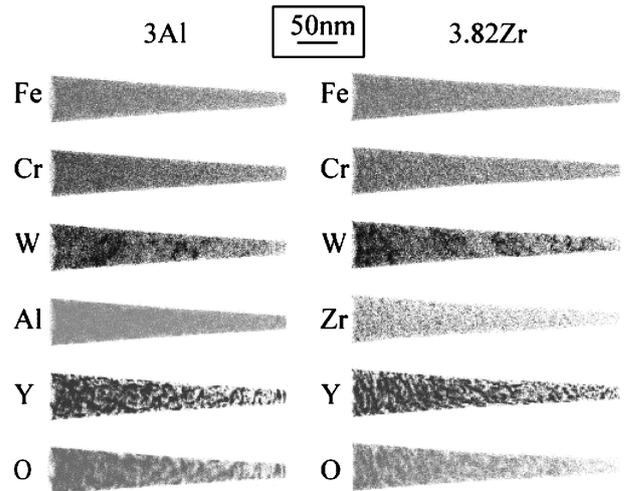


図8 600°Cで熱処理したAl, Zr添加試料の3DAP元素マップ⁽⁴⁰⁾.

子マトリクスの界面エネルギーである。 ΔG_V は平衡における粒子構成元素の過飽和度から求めることができる⁽⁴⁰⁾。平衡のときの ΔG_V はギブスの自由エネルギー $\Delta^0 G$ に相当し、例えばYAMの場合は以下のように表される:

$$\Delta^0 G_{YAlO_3} = RT \ln \left(\frac{c_Y^p \cdot c_{Al}^p \cdot c_O^p}{c_Y^{\alpha} \cdot c_{Al}^{\alpha} \cdot c_O^{\alpha}} \right) \cdot \frac{\rho_{Y_4Al_2O_9}}{m_{Y_4Al_2O_9}} \quad (2)$$

ここで $c^{p \text{ or } \alpha}$ は粒子中またはフェライトマトリクス中の各酸化物構成元素の濃度, ρ は酸化物の密度, m は酸化物のモル重量である。式(1)の ΔG_S は $G_S = 4\mu\delta$ (3)で表される。ここで μ はマトリクスの剛性率, δ は粒子とマトリクス界面の格子ミスフィットで、粒子とマトリクスの面間隔をそれぞれ d_p, d_M とおくと、 $\delta = (d_p - d_M)/d_M$ である。式(1)の γ はリードショックレーの式を用いて

$$\gamma = E_0 \cdot \theta (\alpha - \ln \theta) \quad (4)$$

$$\theta = \frac{b}{h} = \delta \quad (5)$$

で表される。ここで $E_0 \sim 0.1 \mu b$ (6)であり, b はマトリクスに生じる転位のバーガースベクトルである。 α は定数で、個々の転位のコアエネルギーに依存する。式(1)~(6)のうち, ρ, m, μ, b は文献から求められる。 $c^{p \text{ or } \alpha}$ は図8の元素マップから最小クラスター法により、クラスター中・マトリクス中の各元素濃度を解析することで得られる。 δ はHRTEMによる酸化物粒子-マトリクスの結晶方位解析から得ることができる。 α を1とおき、各物性値にいくつかのY-Al, Y-Zr複合酸化物の値を代入し、600°Cにおいて式(1)の r と ΔG の関係を表したグラフを図9に示す(物性値のリストは参考文献⁽⁴⁰⁾に掲載)。図9において $Y_4Zr_3O_{12}$ は非常に小さな r^* と ΔG^* を持つのに対し、 $Y_4Al_2O_9$ および $Y_2Zr_2O_7$ の ΔG_V は臨界値をとらずに発散する。この計算は図7においてZr添加試料のみがMA後から既にY-Zr複合酸化物を形成する結果を支持しており、Zr添加が酸化物粒子サイズの縮小に貢献する理由が、 $Y_4Zr_3O_{12}$ の核形成のし

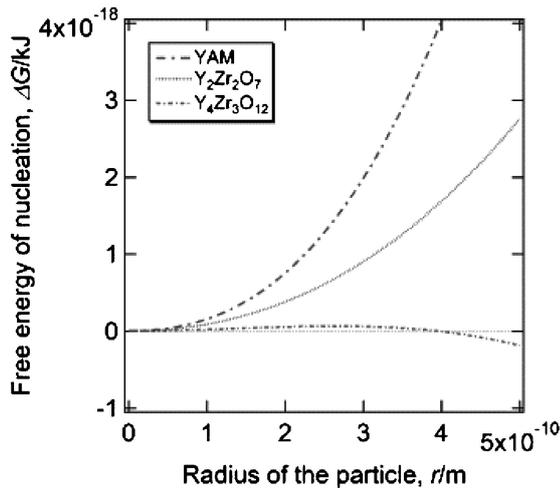


図9 600°Cにおける酸化粒子核形成自由エネルギーと臨界半径の関係⁽⁴⁰⁾.

易さにあることを示唆している。勿論、今回行った計算は界面エネルギー γ に含まれる異種界面の化学的結合の影響を無視しており、その点で厳密であるとはいえない。HRTEM解析を中心とした研究から酸化粒子/マトリクスの結晶方位関係が明らかとなってきたので⁽⁴⁷⁾⁻⁽⁴⁹⁾、今後、与えられた結晶方位関係を基に第一原理計算によってこれらの正確な界面エネルギーが求められることが望ましい。

4. 高温における酸化粒子の安定性

福島原発の事故以来、過酷事故時の高温において炉心溶融を防ぐ燃料被覆管の開発が国内外で進められている。著者の所属する研究グループではODS鋼の事故耐性を調査しており、これまでにFeCr(Al)-ODS鋼の1000°C以上の高温強度、FeCrAl-ODS鋼の1500°Cまでの耐酸化特性を明らかにしてきた^{(50),(51)}。例えば軽水炉の過酷事故時には1300°C程度の高温が数十時間続くことが想定される⁽⁵²⁾。Y酸化物は一般に融点が高く、ODS鋼の製造温度である~1150°Cまでは安定に存在するが、それ以上の温度域における酸化粒子の安定性については研究報告が無かったため、筆者はFeCr(Al)-ODS鋼を用いて模擬的な高温保持試験を行い、これを解析することで酸化粒子の高温における安定性を調査した⁽⁵³⁾⁽⁵⁴⁾。

Ti添加ODS鋼としてFe-9Cr-2W-0.2Ti-0.13C-0.35Y₂O₃、Al添加ODS鋼としてFe-15Cr-7Al-0.5Ti-0.5Y₂O₃、AlおよびZr添加ODS鋼としてFe-15Cr-7Al-0.5Ti-0.4Zr-0.5Y₂O₃を準備した(単位は全てmass%)。これらのODS鋼はプレアロイ粉末、金属粉末、Y₂O₃粉末をアトライターにてAr雰囲気、220 rpm、48 hメカニカルアロイングし、その後1150°Cで熱間押し出したものである。押し棒からブロック状の試験片を切り出し、~10⁻³ Paの真空炉において1200°C~1350°C、3 h~200 hの高温保持を行った。この後

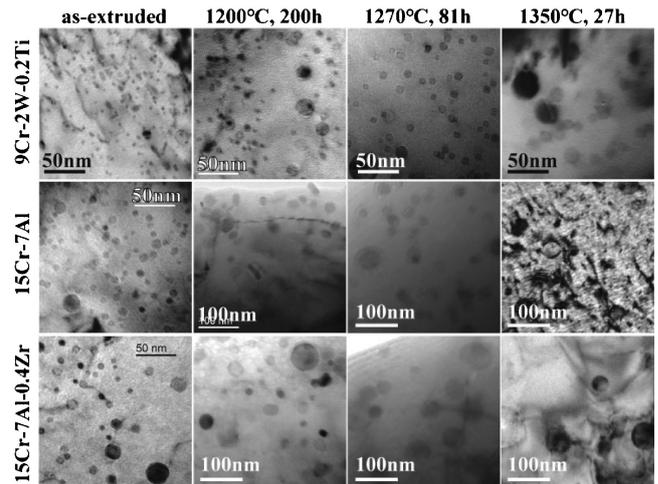


図10 高温保持したODS鋼の酸化粒子概観⁽⁵³⁾⁽⁵⁴⁾。

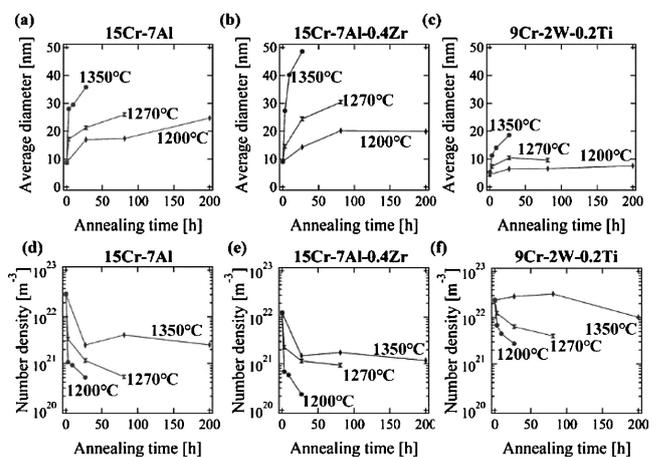


図11 酸化粒子サイズ・数密度の保持温度・時間による変化⁽⁵⁴⁾。

保持前後の試験片から3 mmφのTEMディスクを作製し、粒子の成長挙動をTEMにより解析した。図10は高温保持試験後の酸化粒子概観である⁽⁵³⁾⁽⁵⁴⁾。1, 2節で説明した通り、Ti添加ODS鋼にはY₂Ti₂O₇、Al添加ODS鋼にはY-Al複合酸化物であるYAPおよびYAM、Al、Zr添加ODS鋼にはY₄Zr₃O₁₂が主に含まれていることを確認している。図10のうち、Ti添加ODS鋼のみスケールバーが小さいことに注意すると、AlおよびZr添加ODS鋼の1350°C、27 h高温保持後は、Ti添加ODS鋼に比べて双方とも酸化粒子が大きく成長していることが分かる。図11は図10の観察結果より解析した酸化粒子サイズと数密度の保持温度・時間による変化である⁽⁵⁴⁾。ZrはAl添加による酸化粒子の粗大化を抑制する元素として知られているが、図11(a)と(b)を見比べると、1270°C以上ではAl添加試料よりもZr添加試料において酸化粒子がより成長していることが分かる。どの試料においても高温保持によって数密度は最大2桁まで低下し、酸化粒子がオストワルド成長をしたことを意味する。得られた粒子平均サイズをもとに、オストワルド成長に

おける拡散の活性化エネルギーを以下の通り求めた。オストワルド成長式は⁽⁵⁵⁾：

$$r^n - r_0^n = k \cdot \exp(-Q/RT) \cdot t \quad (7)$$

ここで r と r_0 はそれぞれ酸化粒子の成長後半径と初期半径、 k は成長速度定数、 Q は拡散の活性化エネルギー、 t は時間である。 n は拡散機構に依存する整数で、 $n=3$ のときは格子拡散、 $n=4$ のときは粒界拡散、 $n=5$ のときは転位拡散である。式(7)の両辺の対数をとると：

$$\ln(r^n - r_0^n) = A + \ln t \quad (8)$$

$$A = -(Q/RT) + \ln k \quad (9)$$

式(8)の r , r_0 , t は測定値から得ることができ、図12(a)のように特定の n について $\ln(r^n - r_0^n) \sim \ln t$ のグラフを作成しフィッティングを行うことで、拡散機構を推定することができる。本研究では Ti 添加, Al 添加 ODS 鋼において $n=5$, Zr 添加 ODS 鋼において $n=4$ であった。 n の値を式(7)に代入して作成した $r^n - r_0^n \sim t$ のグラフを図12(b)に示す。この図の傾きを $\alpha = k \cdot \exp(-Q/RT)$ とおいて両辺の対数をとると以下の式が導かれる：

$$\ln \alpha = -Q/RT + \ln k = -Q/R \cdot (1/T) + \ln k \quad (10)$$

図12(b)では各温度において α の値が得られるため、 $\ln \alpha \sim 1/T$ のグラフを図12(c)のように作成すると、最終的に近似直線の傾きから Q , 切片から k を算出できる。以上のような解析によりそれぞれの試料の活性化エネルギー Q は、Ti 添加, Al 添加, Zr 添加試料についてそれぞれ 891 kJ/mol, 480 kJ/mol, 747 kJ/mol となった⁽⁵⁴⁾。オストワルド成長の拡散を律速するのは、酸化物構成元素のうちマトリクス中で一番拡散の遅い元素であり、ここではすべての試料において Y が相当する。しかし α -Fe 中の Y の拡散の活性化エネルギーは格子拡散の場合でも 299 kJ/mol⁽⁵⁶⁾ であり、本研究で求めた Q はこれよりも遥かに大きい。 Q が大きくなる理由としては、Y 系酸化物の強い共有結合性が考えられる。酸化物の安定性を拡散の活性化エネルギーにパラメータとして直接加えることは難しいが、例えば Y_2O_3 の熱力学関数を基にして計算される 1350°C におけるギブスエネルギーは -2218 kJ/mol⁽⁵⁷⁾ で、これは酸化物が高温においても非常に安定であることを意味する。

また、Zr は優先的に $Y_4Zr_3O_{12}$ を形成することで Al 添加による酸化粒子粗大化を抑制するはずが、本研究では寧ろ

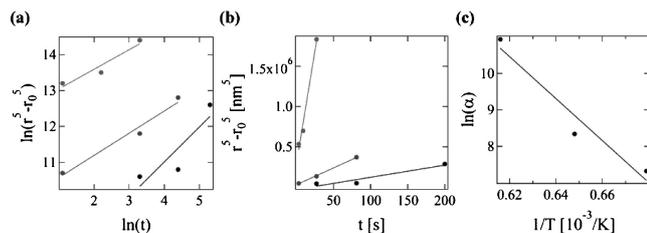


図12 図11の測定値からオストワルド成長の拡散機構、拡散の活性化エネルギーと反応速度定数を求めるために作成したグラフの例(図11(a)より計算)⁽⁵⁴⁾。

Y-Al 複合酸化物よりも粗大化する結果が得られた。式(7)で与えられたオストワルド成長式を書き下すと以下の通り表される⁽⁵⁵⁾：

$$r^n - r_0^n = a \{ (DC_0 \gamma (V_m)^2) / (RT) \} t \\ = a \{ (C_0 \gamma (V_m)^2) / (RT) \} \cdot D_0 \exp(-Q/RT) \cdot t \quad (11)$$

式(11)において a は主に酸化粒子が転位や粒界に接する数に依存した係数で、拡散機構によって異なる。 D, D_0 は拡散係数と前指数項、 C_0 は酸化物構成元素のマトリクスへの固溶限、 γ は粒子-マトリクスの界面エネルギー、 V_m は粒子のモル体積である。図13に1350°C, 27 h 高温保持した試料の HRTEM 解析からミスフィットを算出し計算した γ の値と粒子サイズの関係を示す⁽⁵⁴⁾。この図から1350°Cにおいては粒子サイズと γ の間に相関は見られないといえる。式(11)に示されるパラメータのうち、残るは C_0, D, V_m, a であるが、 a の値を正確に求めることは大変困難であるため、ここでは C_0, D, V_m に言及する。 $Y_2Ti_2O_7, YAP, YAM, Y_4Zr_3O_{12}$ の V_m はそれぞれ $7.71 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}, 3.06 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}, 1.26 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}, 1.56 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$ で、 $Y_4Zr_3O_{12}$ の値が一番大きい⁽⁴⁰⁾ (YAP のみ⁽⁵⁸⁾より計算)。また、 C_0 および D はそれぞれ一番低い元素(ここでは Y)に律速されるので試料ごとの差は無いはずであるが、前述のとおり D は Q を含むため、各酸化物の保持温度における安定性が D の値に影響し、式(10)を支配する可能性がある。熱力学関数から求められる $Y_2Ti_2O_7, YAP, YAM, Y_4Zr_3O_{12}$ の 1300°C におけるギブスエネルギーはそれぞれ -4515 kJ/mol, -2080 kJ/mol, -6515 kJ/mol, -275.8 kJ/mol で、 $Y_4Zr_3O_{12}$ の値が $Y_2Ti_2O_7, YAP, YAM$ に比べて著しく高い⁽⁵⁷⁾⁽⁵⁹⁾⁽⁶¹⁾。酸化物の平衡状態図からも、 $Y_2Ti_2O_7, YAP, YAM$ が 1350°C より遥か上の温度まで安定であるのに対し、 $Y_4Zr_3O_{12}$ は 1387°C で分解することが分かっており⁽⁵⁷⁾⁽⁵⁹⁾⁽⁶¹⁾、1270°C 以上の高温保持において Zr 添加試料の酸化粒子が最も大きくなった理由の有力な候補として、 $Y_4Zr_3O_{12}$ の熱力学的不安定性があると考えられる。

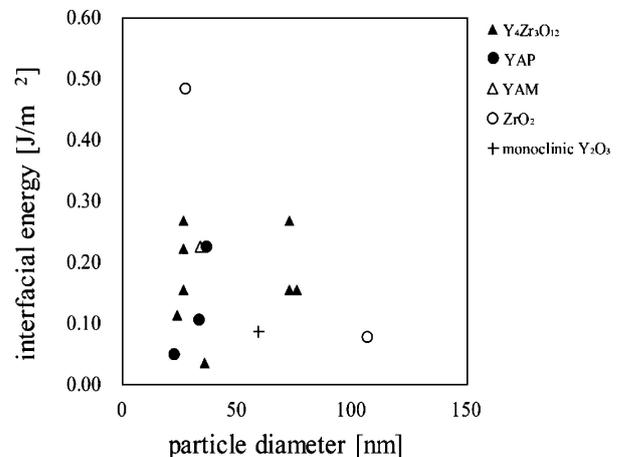


図13 HRTEM 解析から見積もった1350°Cにおける酸化粒子の界面エネルギーと粒子サイズの関係⁽⁵⁴⁾。

本稿では、筆者のここ数年の酸化物粒子析出・成長についての研究から、ODS 鋼の固化成形時に起こる酸化物粒子形成メカニズム、粒子形成に及ぼす Ti, Al, Zr 添加の効果、原子炉過酷事故時に想定される高温環境での酸化物粒子の安定性を論じた。SAXS/XRD, TEM, 3DAP を同時に駆使し、幅広い温度範囲で系統的な熱処理を行って粒子の形成過程を追跡してきたが、酸化物粒子の形成温度は合金中に含まれる酸素量や酸化物構成元素の添加量によっても容易に変化し、粒子サイズや分散状態に影響する。3 節の元となる論文では、通常の10倍量の Y_2O_3 および活性元素の添加によって、酸化物粒子を微細化させる元素であるはずの Ti, Zr が逆に粒子を粗大化させる結果が得られている。また、高温においては酸化物自体の安定性が粒子の成長に大きく影響する可能性が4節の研究により示唆された。ODS 鋼の酸化物粒子形成・成長メカニズムについては考慮すべきパラメータが多数存在することから、作製条件・その後の加工熱処理条件によってどの要素が支配的となるかを見極める必要がある。析出・成長解析に必要なパラメータはしばしば正確な値を得ることが難しい。3 節で用いた析出時の自由エネルギーを求めるとは溶解度積の計算が必要で、これには 3DAP 測定が有効である。4 節の式(11)中の a は TEM による微細組織解析から直接測定することは不可能ではないが、統計的な値を得るのに膨大な時間と労力が必要であるため、適切な画像解析技術が発達することが待たれる。また本稿では界面エネルギーを HRTEM 解析による格子ミスフィットの算出により求めたが、第一原理計算により化学的結合を考慮したエネルギーを求めることが期待される。

最後に、本研究は JSPS 科研費(課題番号 JP26820325)、文部科学省の原子力システム研究開発事業(H25-28年度「事故時高温条件での燃料健全性確保のための ODS フェライト鋼燃料被覆管の研究開発」)の支援を受けたものである。放射光分析は SPring-8 の BL19B2(課題番号 2014B1666, 2015A1669), 3DAP 測定は東北大学金属材料研究所附属量子エネルギー材料科学国際研究センター(H26, 27)の共同利用支援を受けて行われた。TEM/HRTEM/STEM-EDS 解析は北海道大学(共同利用施設:ナノ・マイクロマテリアル分析研究室, 超高圧電子顕微鏡室)において「北海道大学マテリアル分析・構造解析共用ユニット」および「文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業」の技術的支援を受けて行われた。本稿の元となる論文の共著者である(以下、所属は当時のもの)北海道大学の鶴飼重治名誉教授、富永桂太氏、中村顕氏、林重成准教授、東北大学の海老澤直樹氏、戸村恵子氏、原子力機構の大塚智史氏、皆藤威二氏、京都大学の木村晃彦名誉教授、日本核燃料開発株式会社の鳥丸忠彦氏、坂本寛氏に感謝申し上げる。

- (1) A. J. London, S. Santra, S. Amirthapandian, B. Panigrahi, R. Sarguna, S. Balaji, R. Vijay, C. Sundar, S. Lozano-Perez and C. Grovenor: *Acta Mater.*, **97**(2015), 223-233.
- (2) A. Hirata, T. Fujita, Y. Wen, J. Schneibel, C. Liu and M. Chen: *Nature Mater.*, **10**(2011), 922-926.
- (3) H. Sakasegawa, F. Legendre, L. Boulanger, M. Brocq, L. Chaffron, T. Cozzika, J. Malaplate, J. Henry and Y. de Carlan: *J. Nucl. Mater.*, **417**(2011), 229-232.
- (4) H. Chang, H. Cho and J. Kim: *J. Alloys Comp.*, **653**(2015), 528-533.
- (5) X. Boulant, M. Perez, D. Fabregue, S. Cazottes and Y. de Carlan: *Acta Mater.*, **107**(2016), 390-403.
- (6) D. T. Hoelzer, K. A. Unocic, M. A. Sokolov and T. S. Byun: *J. Nucl. Mater.*, **471**(2016), 251-265.
- (7) J. Ribis and Y. de Carlan: *Acta Mater.*, **60**(2012), 238-252.
- (8) M. J. Alinger, G. R. Odette and D. T. Hoelzer: *Acta Mater.*, **57**(2009), 392-406.
- (9) M. Ohnuma, J. Suzuki, S. Ohtsuka, S.-W. Kim, T. Kaito, M. Inoue and H. Kitazawa: *Acta Mater.*, **57**(2009), 5571-5581.
- (10) C. Heintze, F. Bergner, A. Ulbricht, M. Hernandez-Mayoral, U. Keiderling, R. Lindau and T. Weissgarber: *J. Nucl. Mater.*, **416**(2011), 35-39.
- (11) S.-W. Kim, T. Shobu, S. Ohtsuka, T. Kaito, M. Inoue and M. Ohnuma: *Mater. Trans.*, **50**(2009), 917-921.
- (12) M. Dumont, L. Commin, I. Morfin, F. DeGeuserd, F. Legendre and P. Maugis: *Mater. Char.*, **87**(2014), 138-142.
- (13) M. K. Miller, K. Russell and D. T. Hoelzer: *J. Nucl. Mater.*, **351**(2006), 261-268.
- (14) I. Kim, B.-Y. Choi, C.-Y. Kang, T. Okuda, P. J. Maziasz and K. Miyahara: *ISIJ International*, **43**(2003), 1640-1646.
- (15) D. T. Hoelzer, J. Bentley, M. A. Sokolov, M. K. Miller, G. T. Odette and M. J. Alinger: *J. Nucl. Mater.*, **367-370**(2007), 166-172.
- (16) C. A. Williams, E. A. Marquis, A. Cerezo and G. D. W. W. Smith: *J. Nucl. Mater.*, **400**(2010), 37-45.
- (17) A. G. Certain, K. G. Field, T. R. Allen, M. K. Miller, J. Bentley and J. T. Busby: *J. Nucl. Mater.*, **407**(2010), 2-9.
- (18) A. A. Aleev, N. A. Iskandarov, M. Klimenkov, R. Lindau, A. Moslang, A. A. Nikitin, S. V. Rogozhkin, P. Vladimirov and A. G. Zaluzhnyi: *J. Nucl. Mater.*, **409**(2011), 65-71.
- (19) V. de Castro, E.A. Marquis, S. Lozano-Perez, R. Pareja and M. L. Jenkins: *Acta Mater.*, **59**(2011), 3927-3936.
- (20) M. Brocq, B. Radiguet, S. Poissonnet, F. Cuvilly, P. Pareige and F. Legendre: *J. Nucl. Mater.*, **409**(2011), 80-85.
- (21) P. He, T. Liu, A. Moslang, R. Lindau, R. Ziegler, J. Hoffmann, P. Kurinskiy, L. Commin, P. Vladimirov, S. Nikitenko and M. Silveir: *Mater. Chem. Phys.*, **136**(2012), 990-998.
- (22) M. Pouchon, A. Kropf, A. Froideval, C. Degueldre and W. Hoffelne: *J. Nucl. Mater.*, **362**(2007), 253-258.
- (23) S. Kim, S. Ohtsuka, T. Kaito, S. Yamashita, M. Inoue, T. Asayama and T. Shobu: *J. Nucl. Mater.* **417**(2011), 209-212.
- (24) H. Zhang, Y. Huang, H. Ning, C. Williams, A. London, K. Dawson, Z. Hong, M. Gorley, C. Grovenor, G. Tatlock, S. Roberts, M. Reece, H. Yan and P. Grant: *J. Nucl. Mater.*, **464**(2015), 61-68.
- (25) J.-L. Bechade, D. Menut, M.-L. Lescoat, B. Sitaud, S. Schlutig, P. Solari and I. Llorens: *J. Nucl. Mater.*, **428**(2012), 183-191.
- (26) D. Menut, J.-L. Bechade, S. Cammelli, S. Schlutig, B. Sitaud and P. L. Solari: *J. Mater. Res.*, **30**(2015), 1392-1402.
- (27) Q. Zhao, L. Yu, Y. Liu and H. Li: *Adv. Powder Tech.*, **26**(2015), 1578-1582.
- (28) M. Saber, W. Xu, L. Li, Y. Zhu, C. C. Koch and R. O. Scattergood: *J. Nucl. Mater.*, **452**(2014), 223-229.
- (29) M. Laurent-Brocq, F. Legendre, M.-H. Mathon, A. Mascaró,

