

酸化物分散強化合金の開発

A

IAEAを中心に国際的な活動として次世代(第IV世代)原子炉の開発が進められている。日本では液体ナトリウムで冷却する高速炉を主体に開発されているが、国際的には超臨界圧水や鉛-ビスマス冷却型的高速炉も検討されている。

酸化物分散強化(Oxide Dispersion Strengthening : ODS)鋼はフェライト系鉄鋼材料に酸化物粒子(主に Y_2O_3)を分散させた鋼であり高温強度と耐照射特性の飛躍的改善により長寿命高速炉燃料被覆管としての使用が期待されている。



材料評価事業部
材料技術部兼
腐食防食技術部
奥田 隆成

A-1 高速増殖炉被覆管材料の設計指針

従来オーステナイトステンレス鋼が高速増殖炉の燃料被覆管材料として使用されてきたが、中性子照射量が増大するとスウェリング(Swelling)という膨れや核変換ヘリウムによるぜい化や応力腐食割れが生じることから長時間の使用には適さないことが明らかになってきた。そこでスウェリングや応力腐食割れが発生しにくいフェライト系ステンレス鋼の使用が検討されている。一般にフェライト系ステンレス鋼はオーステナイト系ステンレス鋼に比べて高温クリープ強度が低く、この改善方法として酸化物粒子による分散強化が有望と考えられている。さらに水に対する耐食性

はCr濃度を高めると向上することが知られているが、二相分離に伴いCr富化相が形成されて照射ぜい化が顕著になることが懸念されてきた。一方ODS鋼では酸化物粒子がCrの拡散を抑制しCr富化相によるぜい化の促進が抑制されると期待される。

超臨界圧水や鉛-ビスマス冷却型高速炉の燃料被覆管材料として「スーパーODS鋼」が文部科学省「原子力システム技術開発公募事業」として京都大学を中心に開発されている。当社は合金試作を分担しており、本稿では各種特性に及ぼす製造条件の影響を中心に解説する。

A-2 目的および概要

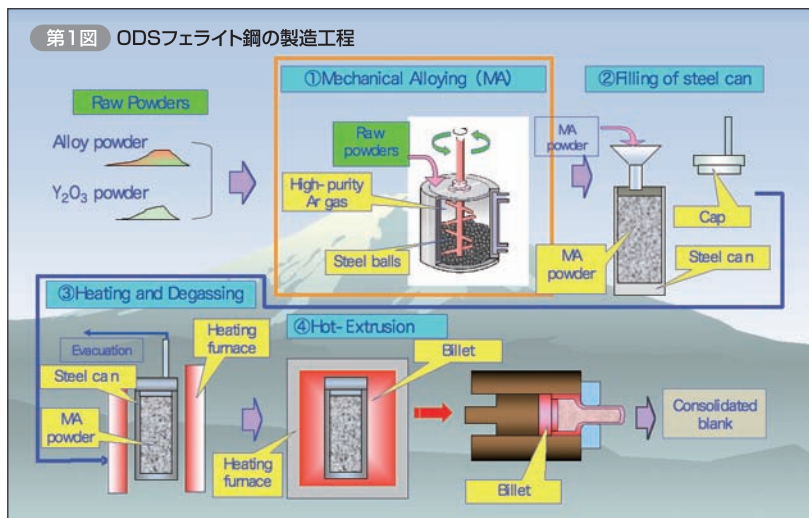
ODSフェライト鋼の高温における機械的特性は酸化物粒子径と粒子間距離に依存する。酸化物粒子の形成には原料とする金属粉末中の酸素含有量が大きく影響する。酸素含有量はボールミルによる機械

的合金化工程とこれに続く固化成形工程でも変化する。そこで全製造工程において酸素量を制御できるプロセス開発に取り組んだ。

A-3 高性能ボールミルの開発と製造工程の改善

ODSフェライト鋼被覆管用素材を製造するまでの一連の工程を第1図に示す。アルゴンガスタマイズ

により製造した平均粒径 $80\mu\text{m}$ の合金粉末と平均粒径 20nm の酸化イットリウム(Y_2O_3)をボールミルで機



械的合金化(Mechanical Alloying :MA)処理を行う。1回の工程で処理する合金粉末量:10kg、攪拌翼の回転速度:220rpm、MA処理時間48hを基準としてMA粉末を製造した。MA粉末を鋼製カプセルに封入し、0.1Paまで真空引きして673K×2hの加熱・脱気処理を行った。1423Kにて熱間押出を行い直径25mmの棒材を製造した。

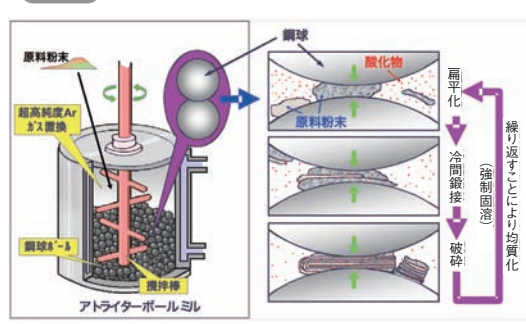
写真1に高性能攪拌型アトライターボールミルの外観を示す。粉末の投入から回収まで大気に接触しないようにしている。粉末投入ポットおよび粉末回収用グローブボックスは真空引き+不活性ガス置換できる構造になっている。全ての配管および接続部のシール状態を予めヘリウムリーク検出器で検知してから処理を行った。

写真1 高性能アトライター外観



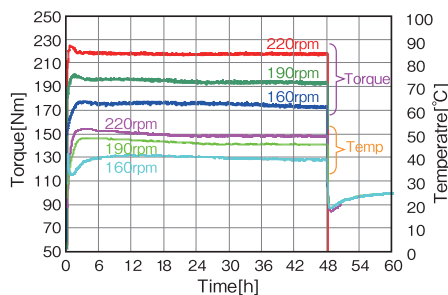
第2図にMA時に起こっている現象の模式図を示す。金属粉末と酸化物粒子が鋼球により圧縮変形され扁平化→冷間鍛接→破碎を繰り返すことにより合金成分の均質化、酸化物粒子の強制固溶が起こっていると考えられている*1)。

第2図 メカニカルアロイング(MA)模式図



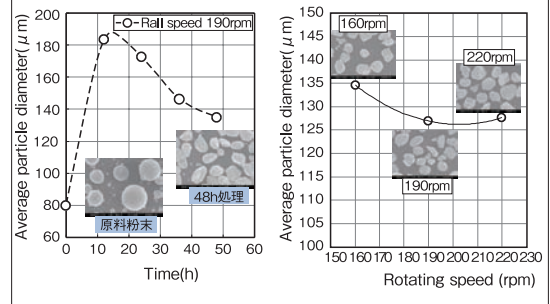
MA処理条件の最適化を目的に攪拌速度の影響を検討した。第3図に攪拌翼にかかるトルクとタンク温度の経時変化を示す。トルクとタンク温度は運転開始時に急激に上昇し数時間で安定すること、攪拌翼の回転速度が160、190、220rpmと大きくなるほどトルク、温度ともに高くなることが明らかとなった。

第3図 MA処理時の攪拌翼トルクとタンク温度の変化



MA粉末サイズにおよぼす攪拌翼の回転速度とMA処理時間の影響を第4図に示す。80 μ mの球状合金粉末が12時間までに185 μ mまで成長し、その後扁平状になった合金粉末が48時間まで処理すると135 μ mまで微粉化すること、回転翼の速度が大きくなるほど合金粉末は微粉化するが220rpmで平均粒径は飽和することが明らかとなり、標準的なMA処理条件として攪拌翼回転速度:220rpm、処理時間:48時間を選定した。

第4図 MA粉末粒径に及ぼす回転速度と処理時間の影響



第5図に973K高温引張強度に及ぼすAl添加量の影響を示す。Al添加は超臨界圧水や鉛-ビスマス環境における耐食性を改善するために不可欠な成分であるが、高温強度の観点からは有害元素であることがわかる。予備検討の結果、Alを添加すると酸化物粒子が粗大化しやすいY₂O₃-Al₂O₃系複合酸化物になることが明らかとなった。

第5図 973K引張強さに及ぼすAl添加量の影響

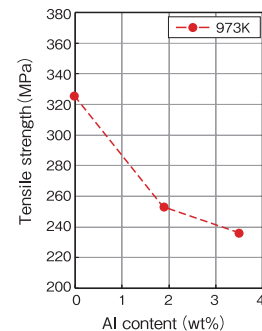
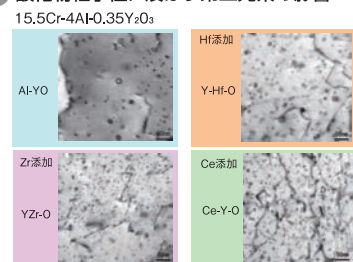


写真2に標準組成: Fe-15.5% Cr-4% Al-0.35% Y₂O₃ (mass%)に第三元素としてZr、Hf、Ceを添加した場合の酸化物粒子径の変化を示す。Al単独添加に比べてZrおよびCe添加鋼では酸化物粒子径が微細化していることがわかる。Hfは酸化物粒子径の微細化効果は少ないものの数密度を高める効果があることが確認された。Ce添加は微細化に有効であるが扱いが難しいので候補から外すことにした。

写真2 酸化物粒子径に及ぼす第三元素の影響



参考文献

*1) 奥田隆成:鉄と鋼, Vol.83, No.12, p797-802(1997)

第1表に試作したスーパーODS標準材3鋼種の化学成分を示す。15% Cr-4% Al-2% W-0.33% Y₂O₃がスーパーODS鋼の基本組成であるが、Alによる酸化物粒子の粗大化を抑制する元素としてZr添加(SOCP-1)およびHf添加(SOCP-2)の影響を検討した。また比較材としてNa冷却型高速炉被覆管候補材のTi添加型鋼(SOCP-3)を製作した。この3鋼種は従来型のボールミルで製造したため酸素量が高めになっている。過剰酸素(Ex.Oと表示)はY₂O₃以外の酸化物を構成する酸素量と定義する。酸化物粒子の数密度を左右する重要なパラメータである。

第1表 Zr, HfおよびTi添加ODS鋼の化学成分

鋼種	(mass%)										
	Cr	W	Al	Ti	Hf	Zr	Y	O	Y ₂ O ₃	Ex.O	
SOCP-1	14.48	1.9	3.1	-	-	0.48	0.26	0.11	0.33	0.04	
SOCP-2	14.66	1.9	3.6	-	0.46	-	0.25	0.10	0.32	0.03	
SOCP-3	13.38	1.9	0.03	0.16	-	-	0.26	0.12	0.33	0.05	

第2表に室温および973Kにおける引張特性を示す。3鋼種ともに両温度で高い強度を示しており、被覆管材料として十分な延性を有することを確認した。Al無添加Ti添加鋼の方が強度が高いが、残念ながらAl添加による酸化物の粗大化はTiでは抑制できない。

第2表 標準材の室温および973K引張特性

鋼種	試験温度	0.2%耐力	引張強度	伸び	絞り
	(K)	(MPPa)	(MPPa)	(%)	(%)
SOCP-1	303	685	862	21	67
SOCP-2		751	915	23	73
SOCP-3		1059	1140	19	74
SOCP-1	973	224	232	38	84
SOCP-2		238	247	34	68
SOCP-3		380	389	13	39

A-4 ODS 鋼被覆管候補材の試作

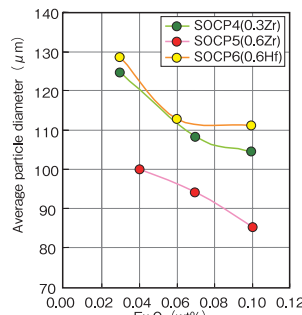
第3表に被覆管候補材の化学成分を示す。標準組成：15.5% Cr-1.9% W-3.9% Al-0.12% Ti-0.33% Y₂O₃に0.3% Zr, 0.6% Zrおよび0.6% Hfを添加し、それぞれ酸素量を0.10%、0.14%および0.17%に変化させた9鋼種を写真1に示した高性能アトライターを用いて試作した。全て酸素含有量は狙い通りになっており安定的にODS鋼を製造できることを確認した。

第3表 ODS候補鋼の化学成分

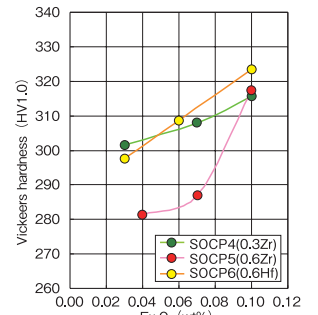
鋼種	(mass%)										
	Cr	W	Al	Ti	Hf	Zr	Y	O	Y ₂ O ₃	Ex.O	
SOCP-4 Low Zr	1	15.18	1.9	3.7	0.12	-	0.31	0.26	0.10	0.33	0.03
	2	15.42	1.9	3.8	0.12	-	0.33	0.26	0.14	0.33	0.07
	3	15.41	1.9	3.8	0.12	-	0.32	0.26	0.17	0.33	0.10
SOCP-5 Hi Zr	1	15.15	1.9	3.9	0.11	-	0.57	0.26	0.10	0.33	0.03
	2	15.19	1.9	3.9	0.11	-	0.58	0.26	0.14	0.33	0.07
	3	15.11	1.9	3.9	0.11	-	0.59	0.26	0.17	0.33	0.10
SOCP-6 Hf	1	15.28	1.8	3.8	0.12	0.57	-	0.25	0.10	0.32	0.03
	2	15.47	1.8	3.9	0.12	0.59	-	0.26	0.14	0.33	0.07
	3	15.44	1.8	3.9	0.12	0.59	-	0.26	0.17	0.33	0.10

第6図にMA粉末径と過剰酸素量の関係を示す。過剰酸素量が多くなるに従ってMA粉末が細くなることわかる。とくに高Zr添加鋼で微細化が進んでいる。第7図に示すように過剰酸素量が増えるに従って複合酸化物量が増加しMA粉末が硬化した結果微細化したと考えられるが、高Zr鋼は他の鋼種と挙動が異なり、Zrを過剰に添加すると生成する複合酸化物の種類が変化している可能性が考えられる。

第6図 MA粉末平均粒径と過剰酸素量の関係

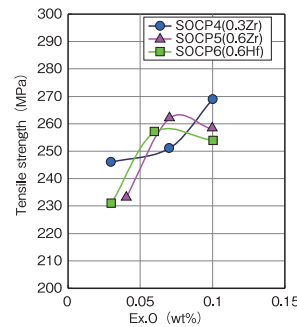


第7図 粉末の硬さと過剰酸素量の関係



第8図に973K高温引張強度に及ぼす過剰酸素量の影響を示す。過剰酸素量が増えるに従って引張強さが高くなっている。0.6% Zr添加鋼と0.6% Hf添加鋼では過剰酸素量0.07%で強度が頭打ちになっているが、0.3% Zr添加鋼では過剰酸素量0.10%で更に強度が高くなっている。このことはY₂O₃-ZrO₂系複合酸化物に最適バランス量が存在することを示している。

第8図 973K引張強さと過剰酸素量の関係



大気への混入を完全に遮断した高性能アトライターを用いて過剰酸素量を制御したMA粉末を製造した結果、ナノ組織制御が可能となり機械的特性の安定したODSフェライト鋼を製造できるようになった。

本研究は文部科学省「原子力システム技術開発公募事業」としてH17年度～H21年度にかけて実施した成果の一部である。プロジェクトの中心となった京都大学エネルギー理工学研究所木村教授に改めて敬意を表す。