

酸化物分散強化型フェライト鋼の製造過程における酸化物分散粒子分布  
の放射光その場観察に基づく析出機構の解明  
Clarification of deposition mechanism of oxide particle distribution in oxide  
dispersion strengthened ferritic steel under high temperature by in-situ  
observation with synchrotron radiation

菖蒲敬久<sup>a</sup>, 井上賢紀<sup>a</sup>, 金思雄<sup>a</sup>, 大塚智史<sup>a</sup>,  
皆藤威二<sup>a</sup>, 山下真一郎<sup>a</sup>, 佐藤眞直<sup>b</sup>  
Takahisa Shobu<sup>a</sup>, Masaki Inoue<sup>a</sup>, Sa-Woong Kim<sup>a</sup>, Satoshi Ohtsuka<sup>a</sup>,  
Takeji Kaito<sup>a</sup>, Shinichiro Yamashita<sup>a</sup> and Masugu Sato<sup>b</sup>

<sup>a</sup>(独) 日本原子力研究開発機構, <sup>b</sup>(財) 高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>JAEA, <sup>b</sup>JASRI

高速増殖炉用燃料被覆管として開発が進められている酸化物分散強化型鋼の最重要因子であるナノサイズ酸化物粒子の析出・変態機構を明らかにするため、材料生成過程である高温中における XRD および SAXS 同時測定による評価技術の確立および機構解明を行った。15keV および 30keV を用いた測定から、XRD においては強度不足により酸化物からの回折線を得ることができなかったが、SAXS は時間をかければ十分に測定可能であることがわかった。

キーワード： 高速増殖炉(FBR)、酸化物分散強化型フェライト(ODS)鋼、X線回折法、  
X線小角散乱法、その場同時観察

#### 背景と研究目的：

高速増殖炉の高燃焼度化および冷却材高温化に向けて開発された燃料被覆管用酸化物分散強化型(9Cr-ODS)鋼には、最高約 700℃の出口温度、最大 250dpa のはじき出し損傷という過酷な環境に曝されるため、高温・中性子照射環境下における高いクリープ強度特性および優れた耐照射特性が要求される。ここで、前述を満たすために最も重要な因子となるのが微細かつ緻密に分散されたナノサイズ酸化物による分散強化であるが、酸化物粒子の製造時および使用時の挙動は必ずしも明瞭になっていないため、製造プロセスとナノ組織の相関を機構論的に解明しなければならないのが現状である。

そこで本研究では、分散強化の最も重要な因子であるナノサイズ酸化物粒子の析出・変態機構を明らかにするため、材料生成過程である高温中における XRD および SAXS 同時測定による評価技術を確立し、各試料のナノ組織を定量的に評価することによって、マトリックス効果や酸化物粒子の体積率およびサイズ分布を総合的に評価する。そして、ここで得られた知見を活用しつつ、2nm 程度の超微細酸化物粒子を一定に分散させることによって安定された品質の 9Cr-ODS 鋼被覆管の量産化が可能になると期待している。

#### 実験：

実験は BL19B2 第 3 ハッチで行った。エネルギーは 15keV および 30keV を使用した。入射 X 線はそれぞれミラーによる集光および高調波をカットし、さらに入射直前でスリットによる整形を施して 0.2mm<sup>2</sup> を試料に照射した。検出器には Pilatus\_100K を使用し、一度に広い逆格子空間測定をリアルタイムで行った[1]。

試験片には熱処理前、および熱処理を施した ODS 鋼を使用し、それぞれ 0.2φ のキャピラリーに詰めた状態で、本実験用に開発した放射光汎用型電気炉(図 1)に設置して測定を行った。この時の昇温条件は、600℃までは 120℃/min、その後は 5℃/min であり、設定温度と実温度との差は ±2℃程度であった。なお、ODS 鋼のかわりに純鉄を使用した電気炉の評価を、900℃までは 120℃/min、その後は 1℃/min の昇温条件で実施した。

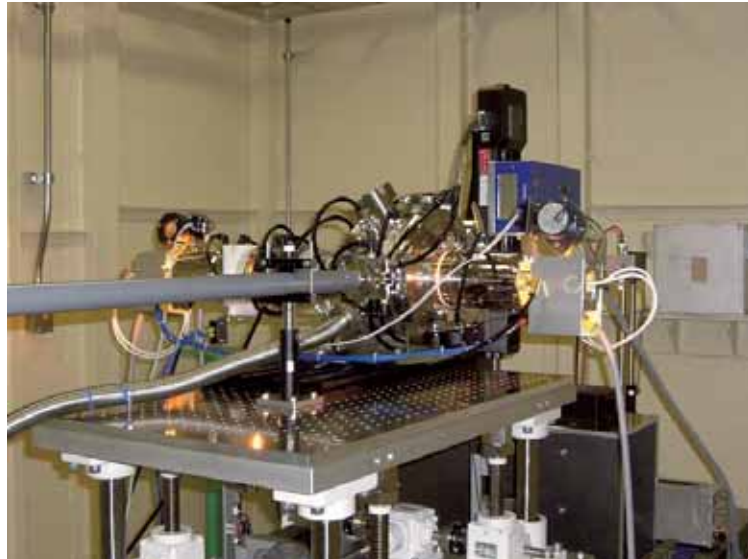
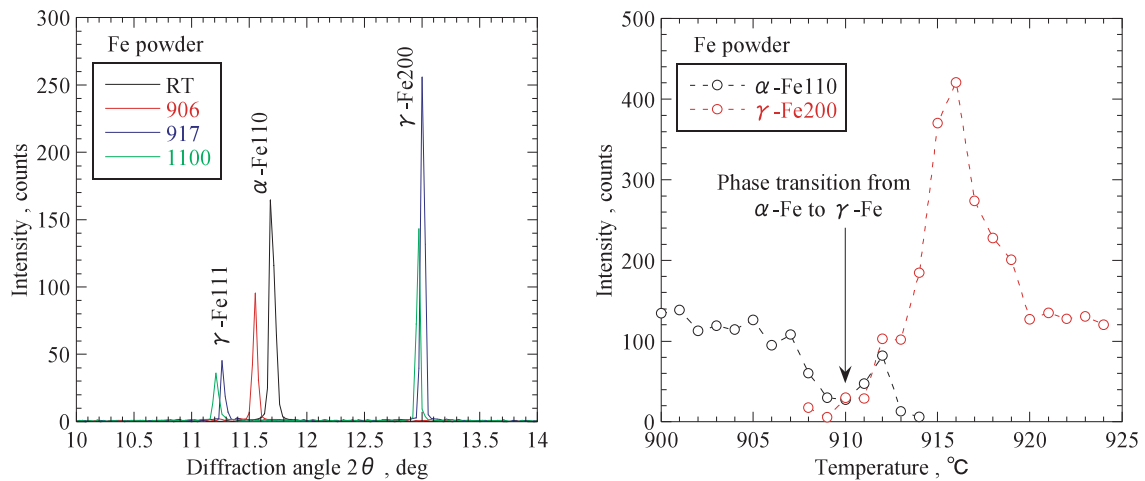


図1 放射光汎用型電気炉および Pilatus.

### 結果および考察：

#### ○電気炉の評価

純鉄(99.99%)を用いて、電気炉の評価を行った。図2に高温下で測定した純鉄のプロファイルおよび回折強度の温度変化を示す。室温および転移温度(910°C)より若干下の906°Cでは $\alpha$ -Feの回折面が測定されているのに対して、917°Cおよび1100°Cでは $\gamma$ -Feの回折面が測定されており、今回製作した高温炉で十分に温度変化測定が可能であることがわかった。特に、転移温度を比べると測定では908°Cで $\gamma$ -Feの回折面が観測されていることからわずか2°Cしかのずれが生じていないことがわかった。



(a) 純鉄のプロファイル.

(b)  $\alpha$ -Fe110 および  $\gamma$ -Fe200 回折強度の温度変化.

図2 高温下で測定した純鉄のプロファイル(左)および強度変化(右).

#### ○XRD 測定

図3に15keVで熱処理を施していないODS鋼粉末を高温中で測定したときに得られたプロファイルを示す。赤線が室温、青線が1200°Cでそれぞれ測定したものである。室温では $\alpha$ -Feの回折線のみが観測され、1200°Cでは $\gamma$ -Feの回折線および $\alpha$ -Feの回折線が現れていた。純鉄の場合には、高温では $\gamma$ -Feのみが現れていたのに対して、ODS鋼では残留 $\alpha$ -Feが存在していることがわかった。この残留 $\alpha$ -Feが存在している要因としては、ODS鋼中の酸化物分散粒子の存在が密接に関係していると考えられ、これまでODS鋼の高温強化特性には酸化物粒子に注目が集まっていたが、実はこの残留 $\alpha$ -Feが存在していることも関連があるかもしれない、非常に重要な情報を

得ることができたといえる。

一方、本研究で注目している酸化物に関しては、図3中の緑色の枠の中に現れるはずが、この測定では見つけることができなかった。この要因としては前回の30keVの測定に比べる[2]とX線の材料に対する透過率が悪いこと、および試料に対するX線の照射領域が格段に小さくなってしまったために、回折される強度が極端に弱くなってしまったためであると考えられる。

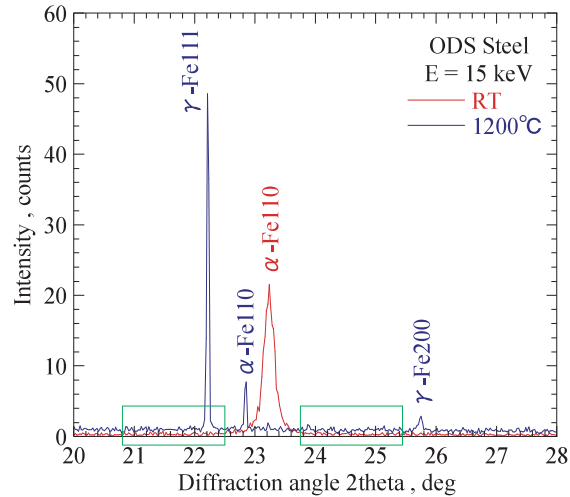


図3 15keVで測定したODS鋼のプロファイル。

図4に30keVのX線を用いて、1150°C4時間で製造したODS鋼のプロファイルを示す。黒線が、高温炉にセットして測定したものであり、赤線が以前測定した結果である。赤線では、11.5度および16.5度付近の $\alpha$ -Feからの強いピークの中に弱いピークが複数表れており、これが酸化物からの回折線である。これに対して、黒線では何も観測されていない。バックグラウンドを比較すると黒線の結果では $10^1$ countsに対して、赤線の結果では $10^3$ countsと2桁強度が低い、 $\alpha$ -Feのピーク強度を比較すると赤線の結果では $10^5$ countsに対して、黒線の結果では $10^3$ countsとバックの比と同様に2桁近く強度が弱い。赤線の結果より酸化物の回折ピークの強度は $3 \times 10^2$ counts程度であることから、黒線の測定で期待される酸化物の強度は数countsである。このため、今回の測定では、バックグラウンドに埋もれてしまっている可能性が高く、現状の方法では、酸化物を同定することが非常に困難であることがわかった。

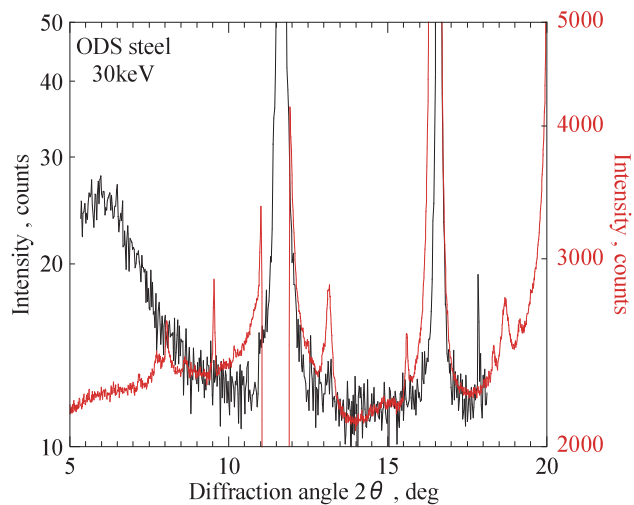


図4 30keVで測定したODS鋼のプロファイル。

## ○SAXS 測定

図5に30keVで測定したSAXSの結果を示す。それぞれ高温炉を用いずに室温中で1時間溜め込んだものであり、as-MA、960°C、1150°C,4hはODS鋼、緑線は標準試料であるコラーゲンの4種類に関してPilatusで測定したものを1次元化したものを図に示した。コラーゲンの結果に注目すると、64nmごとの周期配列に伴うピークが数多く現れており、Pilatusを用いて十分にSAXS測定ができることがわかる。ODS鋼に関して、as-MAと960°CのSAXSはほとんど似ているが、as-MAの方が若干qの大きいところで膨らんでいることがわかる。つまり、as-MA中に存在する粒サイズの方が小さいことが本結果から推察できる。さらに1150°C,4hは前述の2つよりもqの小さいところが膨らんでいることから、本試料に存在する粒サイズは前の2つよりも大きいことが推察できる。これら一連の結果は、0次元検出器を用いて測定した結果と一致しており、高温中でも十分にSAXS測定が可能であることがわかった。

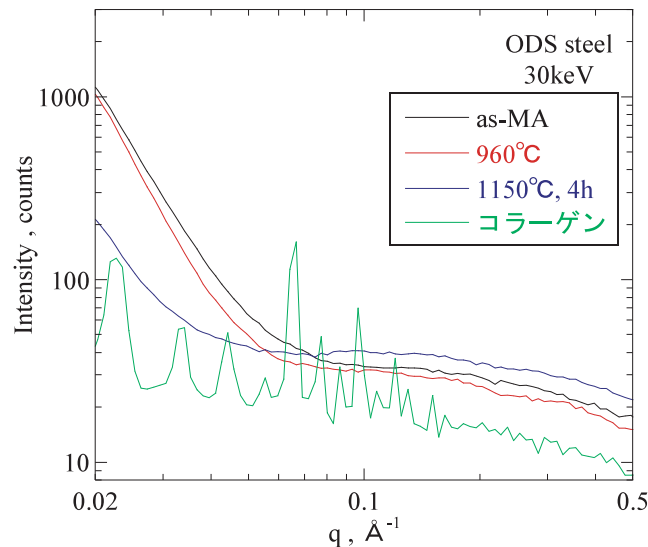


図5 30keVで測定したODS鋼およびコラーゲンのSAXS.

## 今後の課題：

BL19B2を用いて、XRDおよびSAXSその場同時測定ための評価を行った。SAXSに関しては時間をかけることで十分にその場測定できると思われるが、XRDに関しては、入射X線の強度を上げるか、試験片を収納する容器の改造を施さないと測定が非常に困難であることがわかった。今後、高温中でSAXS測定を行うこと、試料容器の改良によりXRD測定で酸化物粒子の回折線を計測できるようにすること、そして同時測定を実施していく予定である。

## 参考文献：

- [1] H. Toyokawa, M. Takagaki, T. Uruga, H. Tanida, Y. Terada and K. Shinoda, Ionizing Radiation, Japan, Vol. 35, No.1, to be published (2009).
- [2] S. Kim, T. Shobu, S. Ohtsuka, T. Kaito, M. Inoue and M. Ohnuma, Materials Transactions, Vol. 50, No. 4, pp.917 (2009).