

## 酸化物粒子分散強化(ODS)鋼のナノ酸化物粒子におけるナノ酸化物粒子析出・成長モデルの構築

### Construction of Nano-oxide Particle Precipitation and Growth Model in Oxide Dispersion Strengthened (ODS) Steels

大野 直子<sup>a</sup>, 鶴飼 重治<sup>a</sup>, 中村 顕<sup>a</sup>, 林 重成<sup>b</sup>, 大塚 智史<sup>c</sup>, 奥田 隆成<sup>d</sup>  
Naoko Oono<sup>a</sup>, Shigeharu Ukai<sup>a</sup>, Ken Nakamura<sup>a</sup>, Shigenari Hayashi<sup>b</sup>, Satoshi Ohtsuka<sup>c</sup>, Takanari Okuda<sup>d</sup>

<sup>a</sup>北海道大学, <sup>b</sup>東京工業大学, <sup>c</sup>(国)日本原子力研究開発機構, <sup>d</sup>(株)コベルコ科研  
<sup>a</sup>Hokkaido Univ., <sup>b</sup>Tokyo Inst. Tech., <sup>c</sup>JAEA, <sup>d</sup>KOBELCO Research Institute, Inc

酸化物粒子分散強化(ODS)合金の酸化物粒子析出過程を知るために、3.5wt. %の Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加したメカニカルアロイング粉末を作製し、系統的に熱処理して粒子を析出させたものを SAXS 及び XRD で分析した。SAXS スペクトルからは、僅か 500°C の熱処理から粒子の存在が確認されたが、Zr 添加以外の試料において XRD 測定では酸化物の存在を確認できたのは 900°C 以上であった。

**キーワード：** ODS 合金、SAXS、XRD、酸化物粒子、析出

#### 背景と研究目的：

##### 利用目的

酸化物分散強化(ODS)鋼の高温クリープ強度を担うのは、高温で安定な酸化物粒子の転位ピン止め効果であり、酸化物粒子サイズを小さくして数密度を高めるほど材料は強化される。酸化物粒子サイズ・数密度は MA 処理した粉末の固化成形段階で決定されるため、本研究は酸化物粒子が最も微細且つ緻密に分散する加熱温度・時間を調査し、高温強度とコストダウンを両立する最適な固化成形条件の設定に反映させることを目的としている。2014 年 B 期はフェライト系 15Cr-ODS 鋼を対象とし、MA 処理後の粉末を系統的な温度で熱処理した試料について XRD, SAXS 分析を行った[1]。SAXS 解析からは 600°C の低温から既に数 nm サイズの粒子が試料中に形成されていることが分かったが、同種試料の XRD スペクトルからは、0.35wt. %Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 程度では酸化物粒子由来のピークは BG とほぼ同程度の強度で、特に Y-Ti 複合酸化物の確認をすることは難しかった。従って 2015 年 A 期は、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量を増やした粉末を作製し、形成された酸化物の同定を確実にを行うことを目標とした。

#### 実験：

Fe-15Cr-2W-3.5Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を基本組成とし、合金組成による酸化物粒子析出温度・サイズ・種類の違いを調査する目的で、1.5Ti, 3Al, 3.82Zr(単位は全て wt. %)をそれぞれ添加したプレミックス粉末を準備した。粉末を 300 rpm, 48 h, Ar 雰囲気中でメカニカルアロイング(MA)処理し、500°C~900°C (100°C 刻み)、及び ODS 鋼の一般的な焼結温度である 1150°C でそれぞれ 4 h の真空熱処理を施した。熱処理後の試料と、MA 後熱処理無しの試料について、SAXS, XRD 測定を行った。BL19B2 において、X 線のエネルギーは鉄を主成分とする試料の透過率(厚さ 0.3 mm で約 15%)を確保するため、XRD, SAXS とともに 30 keV とし、試料交換ロボットを用いた自動測定を行った。XRD では検出器にデバイ-シェラーカメラを用いて、5 分及び 25 分の露光を行った。予測される析出物のサイズが数 nm~数 10 nm 程度であるため、SAXS ではカメラ長を 3 m( $q$  レンジ=0.1~5.6 nm<sup>-1</sup>)とし、PILATUS-2M を用いて、1 分の露光を行った。

#### 結果および考察：

図 1 上段は基本組成(図 1a)、Ti 添加(図 1b)、Al 添加(図 1c)、Zr 添加試料(図 1d)の SAXS スペクトルである。参考のために 2014 年 B 期に取得した 0.35wt. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加(Ti なし、あり)試料の結果を掲載している(図 1e)。図 1f は基本組成粉末を 1150°C 4 h で熱処理した試料の二次元測定データである。3.5wt. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加試料(図 1a~d)のスペクトルにおいては、MA 後熱処理無しの試料から

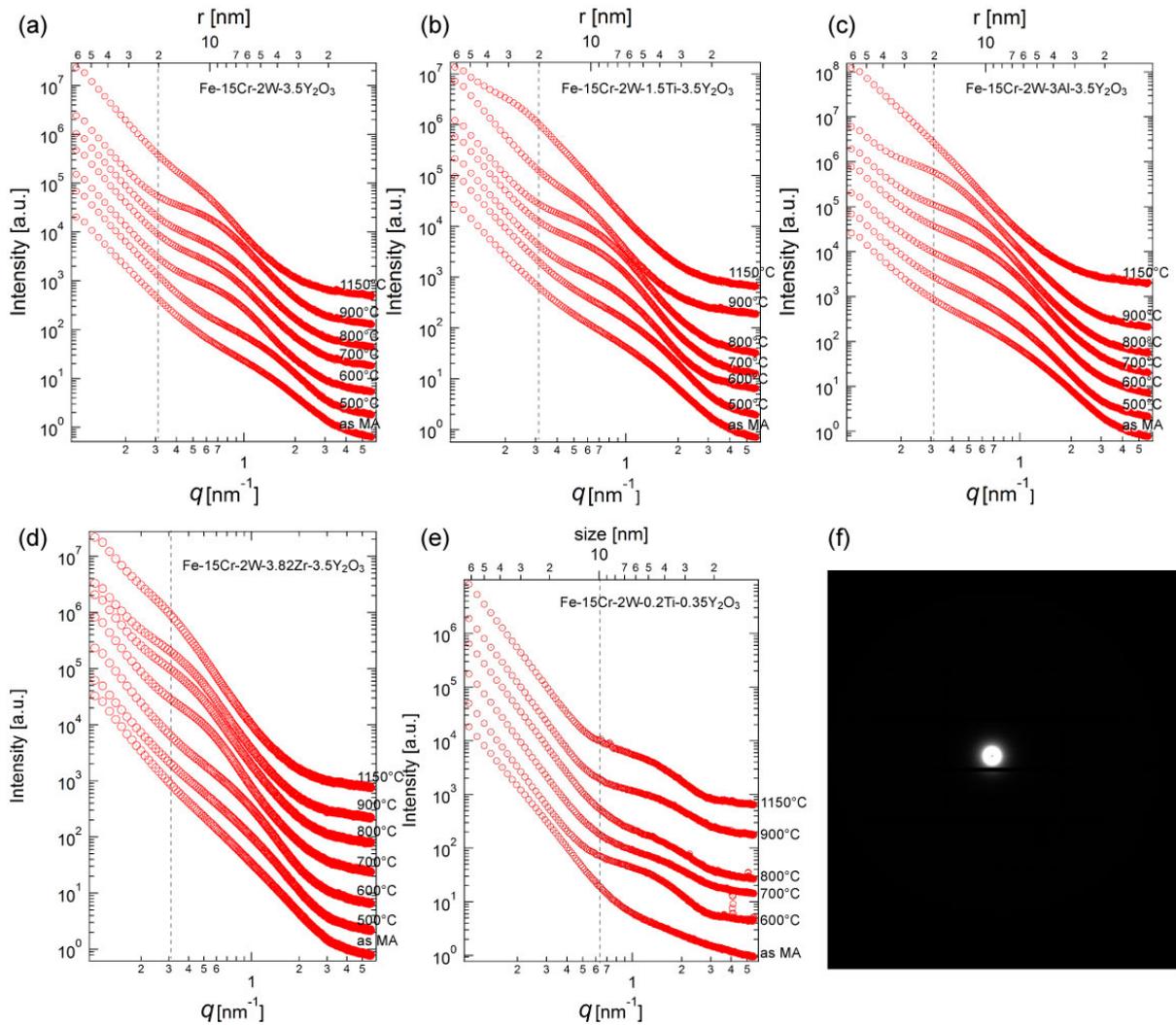


図 1. (a~d)Fe-15Cr-2W(-1.5Ti, 3Al, 3.82Zr)-3.5Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の SAXS スペクトル  
 (e)Fe-15Cr-2W-0.2Ti-0.35 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の SAXS スペクトル  
 (f)Fe-15Cr-2W-3.5 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の SAXS 二次元データ

粒子由来のピークが確認され、僅か 500°C の低温熱処理からピークが更に盛り上がり、明らかにナノ粒子が存在することが分かる。900°C までの熱処理において、3.5wt. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加試料の最大粒子サイズはおおよそ 20 nm 程度であり、0.35wt. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加試料の 2 倍であった。図 2 は基本組成、Ti 添加、Al 添加試料について図 1 のスペクトルからピークフィッティングにより粒子サイズを解析し、粒子ピークサイズを纏めたものである。参考のために 2014 年 B 期に行った 0.35wt. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の結果を一緒に掲載した。600°C においては添加元素による粒子サイズの違いはごくわずかで、3.5wt. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の試料では粒子ピークサイズが 0.35wt. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のものよりも約 3 倍ほど高くなった。しかし 900°C, 1150°C で熱処理した 3.5wt. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の試料については、Ti 添加のもの、Al 添加、Ti 添加のものについて顕著な粗大化が見られた。Ti はマトリクスと整合性の高い Y-Ti 複合酸化物を作ることで、酸化物粒子を微細化する元素としてよく知られているが[2][3]、通常より 10 倍高いの試料では、Ti 添加が寧ろ酸化物粒子を粗大化させる方向へ働くことが分かった。一番サイズが大きかった Al 添加試料については、これまでに報告されて

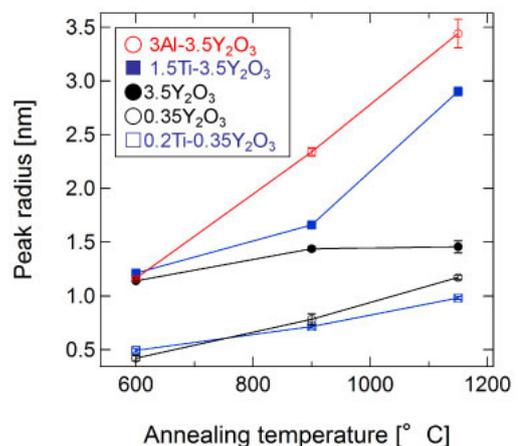


図 2. 粒子ピークサイズの比較

きた結果と同様の傾向を示した[4]。

図3は基本組成(図3a)、Ti添加(図3b)、Al添加試料(図3c)、及びZr添加試料(図3d)のXRDスペクトルである。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を3.5wt.%まで増加させると、1150°C熱処理後の試料では、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, YAlO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>など、明らかに同定可能な酸化物のピークがそれぞれの試料に出現した。しかし、基本組成、Ti添加、Al添加試料においては酸化物のピークが出現する熱処理温度は900°C以上であり、800°C以下で熱処理を施した試料からは酸化物のピークが密集する2θ≈7.5°~9.5°までの範囲に渡って緩やかな盛り上がりが見られる。SAXSスペクトルからは、この温度範囲で熱処理を施した試料にもピークが出現したため、800°C以下で熱処理された試料に存在する粒子は結晶化していない(アモルファスである)可能性がある。Zr添加試料においては500°Cの熱処理から既にY<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>由来のピークが観察された。今後、基本組成、Ti添加、Al添加試料に形成した粒子の結晶性を今後TEMで解析するとともに、添加元素の酸化物形成自由エネルギーと結晶化温度との関係について調査していく予定である。

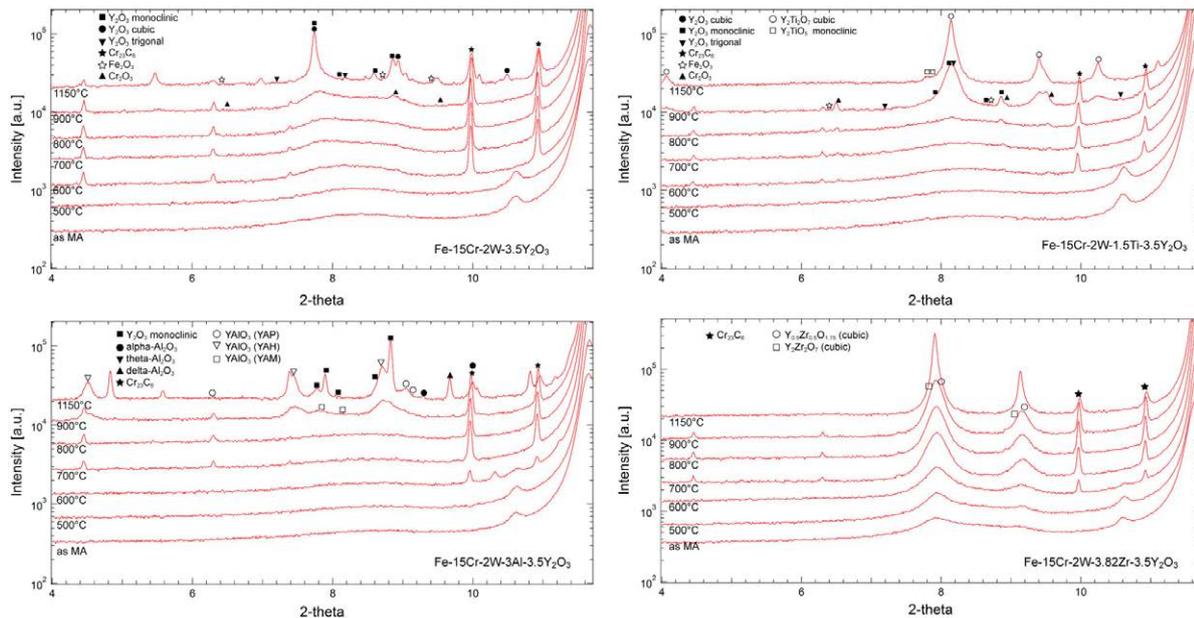


図3. XRD スペクトル (a)基本組成 (b)1.5Ti添加 (c)3Al添加 (d)3.82Zr添加

#### 参考文献：

- [1] 大野直子 他、SPRING-8 利用課題実験報告書、2014B1666.  
(URL: <https://user.spring8.or.jp/apps/experimentreport/detail/16531/ja>)
- [2] S. Ukai et al., *J. Nucl. Mater.* **204**, 65 (1993).
- [3] S. Ohtsuka et al., *J. Phys. Chem. Sol.* **66**, 571 (2005).
- [4] H. Sakasegawa et al., *J. Nucl. Mater.* **384**, 115 (2009).