

分置

# ODS 鋼の照射環境下における 組織変化挙動

(研究報告)

2005年5月

核燃料サイクル開発機構  
大洗工学センター

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松 4 番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課  
電話：029-282-1122（代表）  
ファックス：029-282-7980  
電子メール：[jserv@jnc.go.jp](mailto:jserv@jnc.go.jp)

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:

Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184, Japan

© 核燃料サイクル開発機構  
(Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2005

## ODS 鋼の照射環境下における組織変化挙動

山下 真一郎、赤坂 尚昭

### 要旨

酸化物分散強化型（ODS）鋼は、耐照射損傷性能が高く、かつ長時間の高温環境下で優れた機械的強度を有する材料である。これらの特性は、先進型高速炉の燃料被覆管材料において最も重要視されるものであり、核燃料サイクル開発機構（以下、サイクル機構）では、高性能化に向けて長年精力的に同鋼の研究開発に取り組んできた。

本報告書は、サイクル機構で独自に開発した ODS 鋼の照射下および照射後特性を評価する目的で実施した照射後の微細組織観察結果をまとめたものである。中性子照射は、高速実験炉「常陽」の CMIR-4 と SVIR-1 にて行い、報告対象となる鋼種は 1DS、1DK（いずれも 1989 年度に開発）および M93、F94、F95（いずれも 1997 年度に開発）の計 5 鋼種である。観察により得られた知見は、以下のように整理できる。

- 1) 中性子照射下において、転位ループおよびキャビティが形成した。これらの形成には、照射温度および照射前シンクサイト密度（転位密度、析出物と母相の界面総面積、粒界総面積）が密接に関係し、鋼種により形成量は大きく異なる。
- 2) メカニカルアロイングに使用する不活性雰囲気ガスの影響を比較すると、アルゴンガスの方がヘリウムガスよりもキャビティ形成・成長を助長する効果は小さかった。
- 3) いずれの ODS 鋼においても、 $\alpha'$ 相、 $\sigma$ 相の形成は認められなかった。タンゲステン濃度が高い場合は、高温照射下で  $Fe_2W$  型の Laves 相が粒界上に析出した。マルテンサイト系 ODS 鋼では、 $M_{23}C_6$  が照射前後で安定な炭化物として存在していた。一方、フェライト系 ODS 鋼では、マルテンサイト系に比較し少量かつ局所的になるが、照射下で母相から拡散した C と Ti、W、Cr、Fe の金属元素が相互作用し、 $MC$ 、 $M_6C$  を形成していた。
- 4) 照射前後において同定された酸化物の大部分は、イットリウムとチタンで構成される複合酸化物であった。21dpa までの中性子照射では、酸化物粒子個々の変化（結晶構造および界面構造の乱れなど）は認められなかつたが、分散パラメーターの推移から酸化物粒子の反跳溶解が示唆された。

## Microstructural evolution of ODS steels under neutron irradiation

Shinichiro Yamashita and Naoaki Akasaka

### Abstract

Oxide Dispersion Strengthened (ODS) steels have high resistance to radiation damage and superior long-term thermal-mechanical strengths at high temperature, offering a promise of high performance fuel cladding tube for an advanced fast reactor and being developed intensively in Japan Nuclear Cycle Development Institute.

This report covered microstructural evolution of ODS steels (1DS and 1DK developed in 1989 and M93, F94, F95 in 1997, respectively) irradiated in JOYO to evaluate the irradiation properties of several type of ODS steels. The new findings obtained were as the followings.

- 1) Dislocation loops and cavities formed under neutron irradiation, depending on irradiation temperature and sink site density prior to irradiation such as dislocation density, total area of interface between precipitate and matrix, total area of grain boundary.
- 2) Comparison of microstructural evolution between F94 and F95, each of which was mechanically alloyed under different inert gases, indicated that argon is less significant for cavity formation (including its nucleation and growth) than helium.
- 3) Neither  $\alpha'$  nor  $\sigma$  phase was formed in all of the ODS steels dealt in this study. In the case of high tungsten ODS steels (1DS, 1DK), Fe<sub>2</sub>W type of Laves phase precipitated preferentially at grain boundaries and elevated temperatures under irradiation. As for carbide, M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> (M=Cr) was a major precipitate of the martensitic ODS steel (M93) both before and after irradiation. In the case of ferritic ODS steels (F94, F95), formation of several types of carbides coupled with Ti, W, Cr, Fe was recognized before and after irradiation, but volume of each carbides was very low, being reflected by a carbon content of the pre-irradiated ferritic ODS steels.
- 4) Complex oxide composed of Y and Ti elements was the majority of all oxide dispersoids before and after irradiation. Within neutron irradiation up to 21 dpa, no significant change of individual oxide dispersoid was recognized, but its recoil resolution was implied from the statistical assessment.

---

Material Monitoring Section, Fuels and Materials Div., Irradiation Center, O-arai Engineering Center

## 目 次

1. 緒 言 .....	1
1.1. 研究の背景 .....	1
1.2. 研究の目的 .....	1
2. 実験方法 .....	3
2.1. 供試材 .....	3
2.2. 中性子照射 .....	3
2.3. 試験項目 .....	3
2.3.1. 電子顕微鏡観察 (400keVTEM) .....	3
2.3.2. 高分解能電子顕微鏡観察 (FE-TEM) .....	3
2.3.3. ガス分析試験 (ヘリウムガス分析) .....	3
3. ODS 鋼の照射下微細構造安定性に関する実験結果および考察 .....	4
3.1. はじき出しによる欠陥クラスターの生成・成長 .....	4
3.1.1. 1DS と 1DK (温間加工成形材) .....	4
3.1.2. 相変態熱処理したマルテンサイト系 M93 (冷間加工成形材) .....	4
3.1.3. 再結晶熱処理したフェライト系 F94 と F95 (冷間加工成形材) .....	5
3.2. MA 霧囲気ガスと核変換ヘリウムガス .....	6
3.2.1. 不活性ガス種と欠陥組織の関係 .....	6
3.2.2. 核変換ヘリウムの生成 .....	6
3.2.3. ヘリウム生成量と照射条件の関係 .....	7
3.3. マトリックスの相安定性 .....	7
3.3.1. フェライト系 .....	7
3.3.2. マルテンサイト系 .....	8
3.4. 分散酸化物粒子の相安定性 .....	9
3.4.1. 分散酸化物粒子の組成および生成機構 .....	9
3.4.2. 分散酸化物粒子の照射下安定性 .....	9
3.4.3. 分散酸化物粒子の幾何学的構造と母相との方位関係 .....	10
4. 他の照射実験における ODS 鋼の微細構造変化挙動と高照射量での挙動予測 .....	11
4.1. 他の照射実験における ODS 鋼の微細構造変化挙動 .....	11
4.1.1. MA957 の照射下における微細組織変化挙動 [32] .....	11
4.1.2. DT2203Y05 の照射下における微細組織変化挙動 [12] .....	11
4.2. 高照射量域での微細構造変化挙動の予測 .....	12
4.2.1. 寸法安定性 .....	12
4.2.2. マトリックスの相安定性 .....	12
4.2.3. 分散酸化物粒子の相安定性 .....	13
5. 結 言 .....	14

謝 辞 .....	15
参考文献 .....	16
語句説明 .....	46

## 表目次

表 1 供試材の化学成分と被覆管製造時の条件等 (wt%) .....	18
表 2 中性子照射温度、照射量、dpa 換算値 .....	19
表 3 各鋼種の評価項目 .....	20
表 4 SVIR-1 で照射した ODS 鋼(M93, F94, F95)被覆管の He 含有量(appm) .....	21
表 5 フェライト系 ODS 鋼(1DS, 1DK, F94, F95)被覆管で確認された析出相 .....	22
表 6 マルテンサイト系 ODS 鋼(M93)被覆管で確認された析出相 .....	22

## 図目次

図 1 1DS (a) および 1DK (b) の照射前微細組織 .....	23
図 2 CMIR-4 で照射された 1DS (a, b) および 1DK (c, d) の微細構造組織、723K/18dpa (a)、812K/17dpa (b)、815K/21dpa (c)、834K/10.5dpa (d) .....	24
図 3 M93 の照射前組織 (a) と PNC-FMS 鋼のラスマルテンサイト組織 (b) .....	25
図 4 SVIR-1 で照射した M93 の照射後微細組織、670K/2.5dpa (a)、727K/14dpa (b)、 770K/15dpa (c) .....	26
図 5 F95 の照射前組織を示した低倍 TEM 像 (a) と白線枠内の拡大像 (b) .....	27
図 6 SVIR-1 照射された F94 および F95 内部に形成した転位ループ、670K/2.5dpa (a)、 727K/14dpa (b)、770K/15dpa (c)、(d) は (a)、(e) は (b)、(f) は (c) の拡大 像 .....	28
図 7 F94 の未固溶介在物 (a) とその近傍で生成した転位ループおよびキャビティ、 670K/1.5dpa (b)、770K/15dpa (c)、807K/7dpa (d) .....	29
図 8 フェライト母相 (a) および未固溶介在物 (b) で得られた EDS のスペクトル ....	30
図 9 照射下の空孔・格子間原子濃度の時間変化[21] .....	31
図 10 F94 および F95 の照射前後におけるガスバブル、F94 の照射前 (a)、F94 の照射 後 (b)、F95 の照射前 (c)、および F95 の照射後 (d) .....	32
図 11 核変換ヘリウム生成量と軸位置 (a) および照射量 (b) の関係.....	33
図 12 中性子照射された高 Cr フェライト鋼に形成した $\alpha'$ 相 (a)、Fe-Cr 二元系平衡状態 図 (b)、および (b) の囲み領域拡大像 (c) [26].....	34

図 13 中性子照射した各種フェライト系 ODS 鋼で観察された TiC (a)、M <sub>6</sub> C (b)、M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> (c)、Laves 相 (d) の組織写真.....	35
図 14 中性子照射したマルテンサイト系 ODS 鋼 (M93) で観察された M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> の明視野像 (a)、暗視野像 (b)、電子回折図形 (c)、および EDS のスペクトル (d) .....	36
図 15 中性子照射前後におけるマルテンサイト系 ODS 鋼 (M93) の低倍組織、照射前 (a)、770K/15dpa (b)、807K/7dpa (c) .....	37
図 16 レプリカ法で抽出した Y-Ti-O 複合酸化物の高分解能像 (a)、EDS スペクトル (b)、および Y/Ti 原子比データのまとめ .....	38
図 17 Y <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 単位胞の結晶 (パイロクロア型) 構造 .....	39
図 18 照射前後における酸化物粒子の分布状態を示した暗視野像、1DS の照射前 (a)、1DS の 723K/18dpa (b)、1DS の 815K/17dpa (c)、1DK の照射前 (d)、1DK の 815K/21dpa (e)、1DK の 834K/10.5dpa (f) .....	40
図 19 同一照射量 (17.5dpa 前後) 照射された 1DS における酸化物粒子パラメーター (平均径: 左 X 軸、数密度: 右 X 軸) の温度依存性 (a)、同一温度域 (825K 前後) で照射された 1DK における同パラメーターの照射量依存性 (b) .....	41
図 20 照射前後の F95 における酸化物粒子の高分解能像 (I)、照射前 (a)、770K/15dpa で照射された場合 (b) .....	42
図 21 1DS、1DK における複合酸化物粒子の Y/Ti 原子比 (a) と分析箇所の空間位置 (b) .....	43
図 22 照射前後の F95 における酸化物粒子の高分解能像 (II)、照射前 (a)、770K/15dpa で照射された場合 (b) .....	44
図 23 耐照射環境用フェライト／マルテンサイト鋼の模式的デザインウィンドウ [37] .....	45

## 1. 緒 言

### 1.1. 研究の背景

経済性に富んだ高速炉システムを実現・実用化するうえで、プラント建設コストの低減、炉心出口温度の高温化によるプラント熱利用効率の向上、燃料の高燃焼度化によるサイクルコストの低減は必須の課題である。実用化段階での高速炉においては、燃料集合体の取り出し平均燃焼度 150GWd/t 以上の達成が目標となるが、この期間、高速中性子照射環境にさらされる燃料被覆管の照射損傷量は最大で 250dpa にまで達する。また、熱利用効率向上の観点からはより高温での炉稼動が切望され、実用化被覆管材料に課せられる環境条件は、これまでの原子炉炉心材料が経験したことのない過酷な条件になることが必至である。

PNC316 鋼に代表されるオーステナイト系被覆管材料は、高温強度（主に、長時間高温クリープ強度）に優れるが、中性子照射量の増大に伴う寸法変化（ボイドスエリング）は各種改良を施しても、実用炉の最終目標値を達成することは困難である。一方、フェライト系材料の PNC-FMS 鋼は、オーステナイト系材料に比較し耐ボイドスエリング性能に優れるものの、500°C 以上の温度域で強度特性（引張および長時間高温クリープ強度）に多くの研究課題を残している。

上記背景のもと、動力炉・核燃料開発事業団（現核燃料サイクル開発機構、以下サイクル機構）では、酸化物分散強化型（ODS:Oxide Dispersion Strengthened）フェライト鋼に着目し、先進型高速炉炉心材料として大きな期待を寄せた。

ODS フェライト鋼は、1970 年代初頭に J. S. Benjamin が考案した機械的合金化（MA:Mechanical Alloying）法により製造されたフェライト系材料で、開発当初は原子力材料のみならず航空宇宙材料への応用も見込まれていた。同鋼の特徴は、フェライト系特有の照射下寸法安定性に優れている点、およびイットリア ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) に代表される酸化物を微細分散させることによる強度向上が図られた点に挙げられ、先進型高速炉炉心材料に求められる諸特性を有した鉄鋼系材料である[1-3]。

サイクル機構では、これまでに国内鉄鋼メーカーとの共同研究で被覆管製造技術の確立（低コスト化、高品質化なども含まれる）、高性能化に向けた材料指針について先行きに見通しを得ている。また、炉心材料としての成立性予備評価として、電子やイオンを用いた加速照射試験による照射特性評価やナトリウム冷却材との共存性評価なども並行して実施し、早期実用化に向けた多角的特性評価がなされている[4-8]。

### 1.2. 研究の目的

潜在的な材料特性が改めて見直され、研究開発の機運が世界的に高まっている ODS フェライト鋼の中で、これまでのところ期待に即した材料性能を発現しているものは、

サイクル機構で試作開発した材料のみと言っても過言ではない[9]。中性子照射データに関して言えば、極めて限定されたかつ断片的なもので、化学組成や熱処理過程の違いまでを考慮すると、ODS フェライト鋼の中性子照射挙動が十分把握されたとは言い難いのが現状である[10-17]。

現在までにサイクル機構が独自の技術開発で被覆管の試作に成功し、高速実験炉「常陽」で照射試験を完了した ODS 鋼は全部で 5 鋼種存在する。本研究では、これら 5 種類の ODS フェライト鋼の耐照射性および相安定性を評価し、中性子照射量が増大した場合の微細構造変化挙動を見据えることに主目的を置く。同時に、既公開の ODS フェライト鋼の照射データとの比較検討を実施することで、同鋼の微細構造変化挙動の包括的な理解を図る。

## 2. 実験方法

### 2.1. 供試材

供試材は、ターゲット組成のプレアロイ粉末<sup>①</sup>を異なる 2 種類の雰囲気ガス下でメカニカルアロイング (MA)<sup>②</sup>した後、温間もしくは冷間圧延で被覆管に成形したフェライト系 4 鋼種 (1DS、1DK、F94、F95)、およびマルテンサイト系 1 鋼種 (M93) の計 5 鋼種である。雰囲気ガスはアルゴン (Ar) とヘリウム (He) を使用しており、F94 のみ He 雰囲気下で MA している。供試材の化学組成および被覆管製造時の設定条件の詳細を表 1 に記す。

### 2.2. 中性子照射

高速実験炉「常陽」の以下のリグにて実施した。

- CMIR-4 (1DS および 1DK)
- SVIR-1 (M93、F94 および F95)

照射条件に関する詳細を表 2 に示す。

### 2.3. 試験項目

#### 2.3.1. 電子顕微鏡観察 (400keVTEM)

CMIR-4 および SVIR-1 で照射した ODS 鋼 5 鋼種に対して、電子顕微鏡観察 (JEM-4000FX) と析出物同定のための化学組成分析を行った。

#### 2.3.2. 高分解能電子顕微鏡観察 (FE-TEM)

SVIR-1 で照射した ODS 鋼 3 鋼種に対して、分散酸化物粒子の薄膜および抽出レプリカ膜の電子顕微鏡観察 (JEM-2010F) を実施した。併せて、同分散酸化物粒子の化学組成分析をエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) で行った。

#### 2.3.3. ガス分析試験 (ヘリウムガス分析)

SVIR-1 で照射した ODS 鋼 3 鋼種に対して、照射前後の He ガス分析を実施した。分析方法はダイナミック法を採用し、あらかじめ高純度 He ガスを用いて作成した検量線に基づき分析値の補正を行った。

供試材ごとの評価項目について表 3 に示す。

### 3. ODS 鋼の照射下微細構造安定性に関する実験結果および考察

#### 3.1. はじき出しによる欠陥クラスターの生成・成長

高速中性子照射環境下では、炉心材料の構成原子と高速中性子との間で物理的弾性衝突が生じ、種々の照射欠陥が生成する。これら照射欠陥の生成量は、時間および温度に依存する傾向があり、拡散過程を経て離合集散した結果、マクロな物性変化や機械的特性変化として現れてくる。この物理現象は、程度の差こそあるが ODS フェライト鋼においても例外なく生じると予測される。

本節では、照射前組織（初期状態）が異なる ODS フェライト鋼 5 鋼種を 3 つのカテゴリー、すなわち、1DS と 1DK（温間加工成形材<sup>3)</sup>）、相変態熱処理したマルテンサイト系 M93（冷間加工成形材<sup>4)</sup>）、再結晶熱処理したフェライト系 F94 と F95（冷間加工成形材）に分類し、各カテゴリーにおける欠陥クラスターの生成・成長の有無および照射温度との関係の観点からまとめる。

##### 3.1.1. 1DS と 1DK（温間加工成形材）

図 1 に示すように、1DS および 1DK の照射前の微細構造は、被覆管成形時の加工履歴の影響を強く受け、圧延方向に著しく伸張した結晶粒形態（圧延集合組織）を有したフェライト組織である。照射欠陥に対してシンクとなる転位組織は、被覆管成形過程で増殖とタングリングを繰り返し、複雑に絡み合った高密度状態となっていた。図 2 の組織は、この転位の高密度分布状態が、最大 18dpa まで中性子照射してもほとんど変化することなく、安定に存在していることを示している。転位密度の定量的評価は困難である（TEM 像による測定は誤差範囲が広い）が、微細構造観察結果を総合的に判断すると、ほぼ飽和状態 ( $10^{15}\sim10^{16}\text{m}^{-2}$  のオーダー) に近い転位密度レベルにあったと推定される。照射前後で常に高転位密度分布にあった 1DS および 1DK 鋼は、照射欠陥に対するシンク作用が常に高い状態に保たれていたと考えられる。図 2 に、1DS および 1DK 鋼の照射後微細構造を照射条件ごとに示す。これら 2 鋼種は、はじき出しにより生成した照射欠陥のほとんどが転位や結晶粒界などのシンクサイトで再結合消滅するため、照射温度の高低や照射量の大小に関わらず、点欠陥クラスター組織として観察されなかった。

##### 3.1.2. 相変態熱処理したマルテンサイト系 M93（冷間加工成形材）

M93 は、マルテンサイト相変態させるためにクロム（Cr）濃度を 9wt% にし、炭素（C）を 0.12wt% 添加して、加工後に結晶粒の等軸化を図った最も初期型のマルテンサイト系 ODS 鋼である。図 3 (a) に示すように、結晶粒径は数  $\mu\text{m}$  程度と非常に微細化した等軸化結晶粒組織となっており、典型的なマルテンサイト組織（図 3 (b) の PNC-FMS 鋼は、サイクル機構が高速炉炉心材料用に独自開発した炭窒化物強化型フェライト／マルテンサイト鋼で、化学成分は 12Cr-0.5Mo-2W-0.05Nb-0.2V である）である

ラスマルテンサイト組織やレンズマルテンサイト組織の形成は確認されなかった。また、結晶粒界は、100-200nm程度の炭化物により不連続にデコレーションされており、粒界上における炭化物の分布状態から、炭化物は焼き戻し熱処理過程(1023 K・3.6 ks)で粒界上に析出したものと考えられる。

図4にM93の照射後組織を示す。いずれの照射条件においても、欠陥集合体組織(転位ループやポイド)の形成は認められなかった。これは、マルテンサイト相変態時に導入された変態転位が照射欠陥のシンクとして作用したことに加えて、結晶粒径が小さかったことによる粒界総面積の増大が強く影響したものと考えられる。

### 3.1.3. 再結晶熱処理したフェライト系F94とF95(冷間加工成形材)

図5にF95の照射前組織を示す。F94とF95では、MA時に異なる不活性ガス雰囲気で製造されているが、マクロ組織上では有意差はなく、ほぼ同様の組織と見なすことができる。照射後組織観察では、F94、F95ともに最終熱処理を施さなかった1DS、1DKの場合と異なり、微細組織変化挙動に明瞭な温度依存が認められた。図6に、再結晶化したフェライト相を670、727、770K各温度で、2.5、14.0、15.0dpaまで中性子照射した後に観察された転位ループを示す。670Kで照射された組織は、バンド状(圧延長手方向に平行)に微小転位ループのクラスター分布組織が見られるが、727Kになると微小転位ループがある程度成長し合体した転位ループを形成していた。更に高温の770Kでは、十分に成長した転位ループコントラストが確認された。なお、再結晶しなかった、いわゆる未再結晶領域では、上述の転位ループ形成は観察されなかった。

全体積の約2%にあたる領域に限定されるが、F94ではキャビティの形成が観察されている。図7に粗大な未固溶介在物とその近傍で生成した転位ループ、キャビティを、また、図8には未固溶介在物と周辺母相のEDSスペクトルをそれぞれ示す(図中のマンガンのスペクトルは鉄( $^{56}\text{Fe}$ )が崩壊して出てきたスペクトルであるため、以下ではMnを対象元素から除外している)。これらの図からFe、Cr、タングステン(W)を主要構成元素とする粗大未固溶介在物周辺では、局所的に点欠陥がクラスターとして形成しやすい結晶組織状態にあると推測される。同時に、通常の過飽和点欠陥から欠陥クラスターを生成する条件下では、転位ループやポイドなどの欠陥クラスターの形成に明確な温度依存性が認められた。

速度論に基づいた照射下点欠陥濃度の時間推移に関しては、図9に示すSizmannモデルが広く知られているが、このモデルは後に、桐谷らによって欠陥クラスター形成によるシンク濃度変化を取り入れたモデルへと改良されている(Sizmannモデルと桐谷モデルは、直線の傾きが異なるもののほぼ同様の時間変化折線を示す)[18-19]。F94で見られた転位ループおよびキャビティの不均一な局所的形成分布に対する温度依存性は、(c)低温・高シンク濃度と(d)高温の欠陥濃度推移に対応した欠陥組織発達の現われとして理解することができる。F94でのみキャビティ形成が顕在化した理由やMA不活性ガス種と照射欠陥との相互作用については、次節以降で触れる。

### 3.2. MA 雰囲気ガスと核変換ヘリウムガス

MA 工程では、金属粉末の酸化および窒化を抑制するため、Ar や He などの不活性ガスを用いて雰囲気制御し、最終的に脱ガス処理を行うが、appm オーダーでのガス混入は避けられないのが現状である。これらガス元素は、母相に対してほとんど固溶度を持たないことが多く、加工・熱処理時にクラスター化し、バブルとして母相中に析出することで安定となる。析出したガスバブルは、母相に対し界面で歪み場を形成し、照射下において照射欠陥と相互作用すると考えられる。

一方、ボロン (B) やニッケル (Ni) などの核変換を容易に引き起こす元素が材料成分に含まれている場合は、 $(n,\alpha)$  反応により He 原子が生成し、MA 不活性ガス元素と同様、照射欠陥と相互作用する可能性がある。本節においては、照射欠陥との相互作用力が一般的に強いと考えられる He ガスについて定量的に評価し、照射欠陥に対する影響を考察する。

#### 3.2.1. 不活性ガス種と欠陥組織の関係

Ar および He は、照射前後の ODS 鋼においてバブル化して母相中に析出することがすでに認められている。図 10 に、F94 と F95 の照射前後に観察されたガスバブル組織を示す。He 雰囲気で調整した F94 では、照射前後で明瞭にバブルの粗大化が見られる。一方、Ar 雰囲気で作製した F95 では、バブルサイズに有意な変化はなく、照射前と同様のサイズが維持されている。

転位ループ形成に関しては、F94 および F95 ともほぼ同様な挙動を示している。ガスバブル周辺および格子間原子型転位ループ周辺が圧縮応力場となっていることを考慮すると、ガス種が異なった場合でも転位ループ形成挙動に及ぼす効果は同様であり、影響は現れないと考えられる。逆に、圧縮応力場を緩和する空孔型クラスター（フェライト鋼ではボイドのみ）に対しては、明確な挙動の差異が見られる。すなわち、上述のバブルの粗大化をバブル・キャビティ転換後の組織と捉えると、He は空孔と強く結び付き、キャビティとして安定化されるが、Ar の場合は空孔との相互作用は弱く、ボイド核形成促進効果も小さくなり、ボイドスエリングを助長する効果は低いと結論できる。

#### 3.2.2. 核変換ヘリウムの生成

表 4 に、SVIR-1 で照射した ODS 鋼 3 鋼種 (M93、F94、F95) の He ガス分析結果を示す。ガス分析では、照射前試料および各照射条件で照射された試料について、各々 3 回の分析結果の平均値を各試料の He 含有量とした。

Ar 雰囲気中で MA 処理した M93 と F95 では、照射前段階で He は存在していないことから、その照射材で検出された He は中性子照射で核変換により生成した He であることが分かる。一方、He 雰囲気で MA した F94 では、MA 過程で 28 appm の He が混入し、これに加え照射下で 30-80 appm の He が生成したと考えられる。

高速実験炉「常陽」における中性子のエネルギースペクトルおよび過去の PNC316

での照射後ガス分析結果をかんがみると、数十 appm 程度の He 原子の生成は、B や Niなどを含有する鋼種に限定されている。ODS 鋼における He 生成元素分析から、3 鋼種とも 0.05wt%程度の B が含まれていたことから、B の同位体元素比を考慮して分析値を試算すると、検出された He のほとんどは  $^{10}\text{B}$  (存在比：約 20%) から核変換によって生成したものと考えられる。

### 3.2.3. ヘリウム生成量と照射条件の関係

核変換 He の生成量は、照射条件によって異なることが表 4 から分かる。図 11 は、照射下で生成した He 量 (F94 では、照射後の He 分析値から照射前の He 分析値を差し引いた値) を軸位置 (a) および照射量 (b) の関数として表している。

各 D.F.C.B. (Distance From Core Bottom) における He の生成量を比較してみると、-189.5mm では 327mm と 535mm に比べ、かなり高い量の He が生成していた。これは表 4 に示したごとく、-189.5mm 付近で  $E > 0.1\text{MeV}$  の高速中性子束が著しく低下し、中性子スペクトルが軟化していることに起因したものと考えられる。したがって、図 11 (b) では、-189.5mm の平均 He 生成量データすべてを参考値扱いとして併記した。

ほぼ同一の高速中性子束の照射環境下において、核変換で生成した He 量は照射量とほぼ比例し増大していることが図 11 (b) から観察される。この He 生成量・照射量の関係は、過去に報告されている結果とも合致し、核変換に起因しているものと理解することができる [20]。

## 3.3. マトリックスの相安定性

### 3.3.1. フェライト系

一般的に、鉄 (Fe) および Cr をベースにしたフェライト系鉄鋼材料では、温度に対応して幾つかの相変態を生じることが知られている。図 12 に示す Fe-Cr 系二元平衡状態図から、11-13 wt% の Cr を含有するフェライト系 ODS 鋼では、748K (475°C) 以下の温度域で  $\alpha$  単相から  $(\alpha+\alpha')$  二相に、同温度より高温になると  $\alpha$  単相から  $(\alpha+\sigma)$  二相に相分離する [21]。これら  $\alpha'$  相や  $\sigma$  相は、Fe に比較し Cr が濃化した脆性相であり、かつ  $\sigma$  相に至っては結晶構造が非等方的であるため、 $\alpha$  相に比べてさらに脆く、機械特性劣化の要因になり得る。添加元素の種類や量、使用温度、使用時間によっては、 $\alpha'$  相や  $\sigma$  相のほかに、種々の炭化物、窒化物、金属間化合物の形成も予測される [22]。

表 5 に電子顕微鏡観察で同定されたフェライト系 ODS 鋼 4 鋼種 (1DS, 1DK, F94, F95) の析出相を、図 13 に同鋼の代表的な照射後析出相の組織写真をそれぞれ示す。

既述のように、フェライト系 ODS 鋼の照射温度範囲 (670-884K) では、 $(\alpha+\alpha')$  および  $(\alpha+\sigma)$  の相分離が熱時効でも形成される可能性が予測されるが、いずれの試料でも照射後微細組織観察から相分離した組織は確認されなかった。照射下では、低温においても拡散が促進され、短時間で熱平衡状態に近い相の晶出が起こることも少なくない

が、① $\alpha'$ 相や $\sigma$ 相の形成には極めて長時間を要すること[23]、② $\alpha'$ 相や $\sigma$ 相の形成は微量不純物元素により遅滞化する傾向が強いこと[24]、などを考慮すると照射下での相分離はこれらの要因により抑制されたものと考えられる。

図13に示した炭化物は、いずれも炭化物生成能の高い合金元素 (Ti>W>Cr>Fe) を含むことが照射前後で確認されており、照射下においても安定な析出物として存在していたと考えられる。また、固溶強化元素のWは、ある程度の量はフェライト母相中や炭化物中に固溶していたが、過飽和のWは高温照射環境になると結晶粒界上に  $Fe_2W$ 型 Laves 相として析出した(粒界析出が確認された場合のW添加量は2.67wt%)。一方で、再結晶化処理したF94およびF95の組織には、析出物の界面や粒界など特定サイトへの優先形成や粗大化は認められないことから、再結晶化した組織においては添加量が適正範囲内にあったものと考えられる(この時のW添加量は2.00wt%前後)。なお、未再結晶組織の内部では、照射前後の相安定性が高く、特筆すべき組織変化は認められなかった。

### 3.3.2. マルテンサイト系

鉄系合金のマルテンサイト相は、拡散を伴わずに原子のせん断によって結晶構造が $\gamma$ 相から $\alpha$ 相に変化してできた相で、結晶格子中には多くの歪みが蓄積された状態にあるため、熱力学的には準安定な状態にあると見なすことができる。マルテンサイト系ODS鋼のような実用型鋼では、微量添加元素、特に侵入型Cの存在(端的には炭化物の生成および成長挙動)によって母相の照射下相安定性は大きく影響を受けると考えられる。

表6に電子顕微鏡観察で同定されたマルテンサイト系ODS鋼1鋼種(M93)中に形成された析出相を、図14(a)および(b)には、同鋼で観察された $M_{23}C_6$ の組織および $M_{23}C_6$ の代表的EDSスペクトルを、図15に照射前後における同鋼の低倍観察組織をそれぞれ示す。

マルテンサイト鋼で同定された炭化物は、照射条件に依らず $M_{23}C_6$ が大部分であった。図14(b)に示した元素分析結果から、 $M_{23}C_6$ にはFe,Cr以外にWが微量含まれていた。 $M_{23}C_6$ の分布状態やサイズ変化については、図15に示されている。これら組織の比較から、15dpaまでの照射において $M_{23}C_6$ の分布状態や平均サイズの顕著な変化は認められなかった。

PNC-FMS鋼の長時間時効組織や重照射組織などの場合、ラスマルテンサイト組織(以下、ラス組織)の回復に伴う $M_{23}C_6$ の粗大化が報告されている[25]。マルテンサイト系ODS鋼の場合、照射以前の組織にラス組織は含まれておらず、ラス組織の回復に伴う固溶Cの母相への排出はほとんど生じなかつたと推定される。さらに、①相変態に伴う格子歪みの導入、②結晶粒径が小さかつたことによる粒界総面積の増大、③分散酸化物粒子との異相界面、など照射促進拡散を抑制する各種の因子が存在したことで、拡散に伴う $M_{23}C_6$ の粗大化が抑制され、結果的に分布状態や平均サイズの変化には大きく影響しなかつたと推察される。

$M_{23}C_6$ にWの含有が検出されたことに関しては、Wが $M_{23}C_6$ 中のCr原子とのみ格子位置を交換し $M_{23}C_6$ の粗大化を抑制するとの報告例[26-27]を考慮すると、Wの適量固溶によりマルテンサイト系ODS鋼の照射下相安定性、とりわけ $M_{23}C_6$ の相安定性が向上したこともマクロ的変化が生じなかつた要因と考えられる。

### 3.4. 分散酸化物粒子の相安定性

酸化物粒子は、ODS鋼の分散強化機構を担う最重要因子であり、熱的および照射下における酸化物粒子の相安定性がODS鋼の材料性能を左右すると言つても過言ではない。以下の3項では、分散酸化物粒子の生成から照射下における挙動までに関する、現在までに得られている知見をまとめることとする。

#### 3.4.1. 分散酸化物粒子の組成および生成機構

酸化物粒子としては、フェライト系、マルテンサイト系に関わらず、YとTiの複合酸化物（代表的なものとして $Y_2Ti_2O_7$ と $Y_2TiO_5$ ）、Y酸化物（主に $Y_2O_3$ ）およびTi酸化物（主に $TiO_2$ ）のいずれか、あるいはいずれかの組み合わせになることが報告されている[28]。

各酸化物の体積比率は、Y、Ti、Oの原子比（初期添加量）と密接に関係し、場合によつては原子比が整数にならない、いわゆる非化学量論組成の酸化物として形成されることもしばしばある（図16）。

$Y_2Ti_2O_7$ や $Y_2TiO_5$ などの複合酸化物は、母相中に固溶しないYおよびTiのクラスター同士が自発的に（イオン化している場合は、静電力により）複合化した熱力学的に極めて安定な酸化物と考えられる[29]。しかし、図17に示したパイロクロア型の単位胞を見ても明らかのように、①単位胞は極めて大きく、含有原子数はY、Ti、Oの3種類すべてで40にも及ぶ、②イオン結合性の化合物であり、最終的な複合酸化物では電気的に中性が保たれていなければならない、などODS鋼における複合酸化物の分析結果のほとんどで非化学量論組成となった要因は幾つか挙げられる[30-31]。

#### 3.4.2. 分散酸化物粒子の照射下安定性

中性子照射下における酸化物粒子の分布状態を図18に示す。図18は、Tiと $Y_2O_3$ の添加量の多い1DS、1DKの照射前後の微細組織の一例で、白く丸いコントラストが酸化物粒子に対応している。照射前に見られたごく微細な酸化物粒子は、1DS、1DKどちらの鋼種においても照射により数密度が減少する傾向が示された。1DSおよび1DKの照射前後の組織データによる平均径・数密度の推移を同一照射量における照射温度の関数(a)と同一温度域における照射量の関数(b)として図19に示す。照射量が同一レベルの場合、照射温度の高低に直接影響すると思われる酸化物粒子の平均径・数密度変化は認められない。一方、同一温度域での照射量に対するパラメーターの推移

は、照射量の増大に伴い、粒子平均径の増加と数密度の減少傾向を示した。

図 20 には F95 における照射前後の複合酸化物の高分解能像を示す。照射前後とも酸化物の格子縞が観察されたことから、複合酸化物は結晶性を保持していることが確認された。同時に、図 20 からは粒子と母相界面は比較的平滑であることも明らかとなった。

以上の分散酸化物粒子の照射後観察結果を総合的に検討し、照射下における挙動を考察すると、複合酸化物粒子は照射量增加に伴い反跳溶解するが、局所的に優先溶解することではなく、最外郭の層から順に原子がはじき出されて粒径変化すると推測される。

### 3.4.3. 分散酸化物粒子の幾何学的構造と母相との方位関係

理想的な条件下における複合酸化物の結晶は、図 17 に示した構造であることは既に述べたが、実用型 ODS 鋼の微細粒子は様々な制約条件下で析出する。図 21 は、1DS、1DK における複合酸化物の分析結果をもとに複合酸化物粒子の幾何学構造を示した一例である。Y、Ti の空間的な元素分布は一様でなく、特定元素が偏析し、二重セルを形成する場合のあることも指摘されている[13]。M93、F94、F95 の複合酸化物粒子についても同様の分析を実施しているが、図 21 のような幾何学構造を明確に示す分析結果は得られておらず、①Y と Ti (Y/Ti 原子比) の添加量、②複合酸化物粒子析出時の温度および母相の種類、などとの関係が幾何学構造を決定する一要因と考えられている。

酸化物粒子の方位関係は、高分解能観察により可視化することができる。図 22 は、照射前後の F95 で観察された酸化物粒子の高分解能像と格子像として観察された領域のフーリエ変換像である。これらの像解析から、酸化物粒子は母相に対し非整合で、かつ以下の方位関係のいずれかを有していることが明らかとなった。

$$\begin{aligned} & (121) \text{ BCC} // (111) \text{ 複合酸化物} \\ & (110) \text{ BCC} // (110) \text{ 複合酸化物} \end{aligned}$$

基本原子配置が FCC 型のパイラクロア型複合酸化物と BCC 型のフェライト母相では、マルテンサイト相とオーステナイト相の間に見られる K-S 関係<sup>⑥</sup>に準じた方位関係が予測されていたが、ODS 鋼母相と複合酸化物の間は異なる方位関係にあることが示された。この理由として、実用型 ODS 鋼では、加工・熱処理が数工程繰り返されていることが大きく影響したものと考えられる。すなわち、複合酸化物の析出後、被覆管成形のための強加工により母相と複合酸化物粒子の方位関係が崩壊したことに起因すると考えられる。

## 4. 他の照射実験における ODS 鋼の微細構造変化挙動と高照射量での挙動予測

### 4.1. 他の照射実験における ODS 鋼の微細構造変化挙動

ODS 鋼として過去に原子炉で照射された鋼種は、14CrODS 鋼（MA957<sup>7)</sup>）と 13CrODS 鋼（DT2203Y05<sup>8)</sup>）の 2 鋼種に限られている。各 ODS 鋼は、化学組成や熱処理条件などが異なることから、照射下挙動は異なった結果を示す。

#### 4.1.1. MA957 の照射下における微細組織変化挙動[32]

673K で約 200dpa まで照射した MA957（板状試験片）では、照射後組織観察により欠陥クラスター（転位ループ及びボイド）の形成が明らかにされている。MA957 は、基本的にフェライト単相組織であるが、加工度と熱処理条件に依存して再結晶と未再結晶組織が混在した組織を形成している。照射で形成する欠陥クラスターのほとんどは再結晶粒内に存在することが示されている。試料中の C 濃度が低いことから炭化物は観察されなかつたが、照射によって高 Cr フェライト鋼に特有な相分離が生じ、 $\alpha'$ 相の析出が誘起されることが知られている。

#### 4.1.2. DT2203Y05 の照射下における微細組織変化挙動[12]

これまでに、燃料被覆管として最大照射量 81dpa まで照射された条件での研究例がある。この場合、MA957 同様、照射前の組織はフェライト単相で、低転位密度の再結晶粒と再結晶していない高転位密度を有する未再結晶粒が混在した組織分布を呈していた。また、この鋼種では、分散酸化物粒子は、Y と Ti の複合酸化物が主なものであったが、粒子径は 5-200nm 程度と比較的粗く、不均一分散を示している。さらに固溶強化元素として Mo が添加されており、照射前から結晶粒界上に  $\chi$  相（Fe-Cr-Ti-Mo の金属間化合物）の形成が認められている。

照射することによって、 $\alpha'$ 相（被覆管の試験片採取位置から、ほぼ熱時効条件下の組織変化挙動と見なされている）、 $\chi$ 相、Laves 相が誘起あるいは促進形成すると報告されている。ボイドは極わずかであるが、再結晶粒、未再結晶粒いずれにおいても存在し、ボイドと母相界面に酸化物粒子が付着したように観察されている（一部のボイドは大径酸化物の内部に存在しているように観察される）。酸化物そのものも、高照射量になると反跳溶解が生じ、それに伴って酸化物界面が不鮮明となることが述べられている。なお、酸化物の化学組成分析から、①アルミニウム（Al）が含まれた酸化物が優先的に溶解すること、②反跳溶解した酸化物の構成元素は、照射下における過飽和度の上昇、あるいは照射後冷却過程における過飽和度の上昇のいずれかにより再析出することが報告されている。

## 4.2. 高照射量域での微細構造変化挙動の予測

ODS 鋼に関する中性子照射データは、照射量、照射温度など限定された照射パラメーターに対して示されているにすぎない。本項では、ODS 鋼のベース組成に比較的近く、広範な照射データが取得されているフェライト／マルテンサイト鋼（核融合炉用に開発された F82H 鋼）のデザインウィンドウ（図 23）をもとに高照射量領域あるいは高温域での微細構造変化挙動の予測を検討した[33]。なお、図 23 には、ODS 鋼について文献報告のあるシミュレーション照射の実験条件もオーバープロットし、それらの結果も考慮して検討する[34-39]。

### 4.2.1. 寸法安定性

ODS 鋼のマトリックスは、低転位密度のフェライト再結晶粒、高転位密度のフェライト未再結晶粒、相変態したマルテンサイト相のいずれかの組織から構成されており、マトリックス内での照射点欠陥に対するシンク密度は

フェライト未再結晶粒 > マルテンサイト相 >> フェライト再結晶粒  
の順に小さくなると推定される。実用の ODS 鋼の場合、マトリックス中のシンク密度の他に、析出第二相（分散酸化物粒子、炭化物、金属間化合物など）との異相界面、粒界などから換算されたシンク密度が加えられ、フェライト／マルテンサイト鋼に比較して桁違いに高いシンク密度となり、フェライト／マルテンサイト鋼以上にスエリング抑制が期待される。

Gelles の FFTF/MOTA による 200dpa まで照射したフェライト／マルテンサイト鋼および MA957 鋼のスエリングデータ[32]を参考にすると、通常の ODS 鋼を 250dpa まで照射することより、最大スエリングは 5%を超えない値に抑制され得る。

### 4.2.2. マトリックスの相安定性

ODS 鋼ではフェライト相、マルテンサイト相の違いに関わらず、ベース組成は Fe-Cr-C-W(or Mo)である。フェライト系 ODS 鋼の場合、Cr 濃度に依存して $\alpha'$ 相を形成、C 濃度によって炭化物を形成、また、W や Mo 添加により金属間化合物が形成されるなどの微細組織変化が挙げられる。これら析出はすべて熱力学的平衡現象であるが、照射下では過剰点欠陥の拡散や移動の程度に依存して各析出相の形成が加速されることになる。このような観点から、フェライト系 ODS 鋼の相安定性は、添加元素量の最適化により各誘起相、促進相の形成を抑制するか、あるいはシンクサイトを増加させ自由点欠陥流動量を抑制するか、のいずれかにより、高照射量域まで高い相安定性の保持が期待できる。

一方、マルテンサイト系 ODS 鋼においては、マルテンサイト相（具体的には、ラスマルテンサイト組織）自体が準安定相であるため、マルテンサイト相からフェライト相への相変化は照射の有無に係わらず容易に生じ得る。炭化物、金属間化合物の形成はフ

エライト系 ODS 鋼と同様に生じ得るが、マルテンサイト系の場合、相変化を遅滞させるための方策として、炭化物や金属間化合物を粒界で析出強化せることがある（粒界ピン止め効果）。粒界ピン止めの効果は照射時間に依存するため（ピン止めが機能する時間を、相安定性の潜伏期間と見なす場合もある）、ある程度の高照射量でのマクロ変化は許容せざるを得ないのが現状である。

#### 4.2.3. 分散酸化物粒子の相安定性

熱的に安定な分散酸化物粒子でも、照射量が増大するにつれて反跳溶解することが、種々の実験データから証明されている[12][34][39]。

分散酸化物粒子の構成元素である Y と Ti は、マトリックスへの固溶度においては大きな差異はないが、極めて活性な金属であることから、照射下で反跳溶解した場合でも容易に再析出することが予想されていた。事実、P. Dubuisson らの実験では、実際に反跳溶解した分散酸化物粒子の再析出を裏付けるデータも示されている[12]。分散酸化物粒子が反跳溶解した場合に、次に重要なのは、酸化物構成元素の照射下での振る舞いである。ODS 鋼では、析出第二相（主要なものは酸化物粒子）が適度に分布している状態が材料性能を担保するうえで重要であり、偏析などで分布状態が変化することは、極限使用環境を想定すると致命傷になりかねない。しかしながら、これまでの照射データからは、照射下での長距離拡散に起因した特定サイトへの優先形成は認められておらず、たとえ照射下で一時的に反跳溶解しても、その後の再析出過程で析出の分布状態が大きく変化することないと判断される。

## 5. 結 言

サイクル機構で独自に開発したODS鋼の照射下および照射後特性を評価するために高速実験炉「常陽」で照射試験を行い、照射後の微細組織観察、ガス分析試験を実施した。

報告対象となる鋼種は1DS、1DK（いずれも1989年度に開発）およびM93、F94、F95（いずれも1997年度に開発）の計5鋼種であり、得られた知見は、以下のようにまとめられる。

- 1) 中性子照射により転位ループおよびキャビティが形成した。これらの形成には、照射温度および照射前シンクサイト密度（転位密度、析出物と母相の界面総面積、粒界総面積）が密接に関係し、鋼種により形成量は大きく異なる。
- 2) メカニカルアロイングに使用する不活性雰囲気ガスの影響を比較すると、アルゴンガスの方がヘリウムガスよりもキャビティ形成・成長を助長する効果が小さかった。
- 3) いずれのODS鋼においても、 $\alpha'$ 相、 $\sigma$ 相の形成は認められなかった。タンゲステン濃度が高い場合は、高温照射下で  $Fe_2W$ 型の Laves 相が粒界上に析出した。マルテンサイト系ODS鋼では、 $M_{23}C_6$ が照射前後で安定な炭化物として存在していた。一方、フェライト系ODS鋼では、マルテンサイト系に比較し少量かつ局所的になるが、照射下で母相から拡散したCとTi、W、Cr、Feの金属元素が相互作用し、MC、 $M_6C$ を形成した。
- 4) 照射前後において同定された酸化物の殆どは、イットリウムとチタンで構成される複合酸化物であった。21dpaまでの中性子照射では、酸化物粒子個々の変化（結晶構造および界面構造の乱れなど）は認められなかつたが、分散パラメーターは照射量変化に依存する傾向が示された。これにより照射量増加に伴う酸化物粒子の反跳溶解が示唆される。

## 謝 辞

本研究をまとめるにあたり、ご指導ご鞭撻をいただきました北海道大学大学院 大貫  
惣明教授ならびに大洗工学センター 燃料材料試験部 照射材料試験室 高橋平七郎客員  
研究員（北海道大学名誉教授）に深く感謝いたします。

サイクル機構における ODS 鋼開発の現状および開発の経緯、他研究機関での最新研  
究成果の提供、実験結果に関するディスカッションでは、システム技術開発部 核燃料  
工学 Gr 鶴飼重治研究主幹、同 Gr 大塚智史副主任研究員、燃料材料試験部 照射材料  
試験室 吉武庸光副主任研究員、同試験室 山県一郎研究員、CEA Saclay P. Dubuisson  
博士に大変お世話になりました。ここに深く感謝の意を表します。

また、TEM 組織観察に関する試料作成および組織観察では、原子力技術株式会社 関  
根学氏にご協力いただきました。この場を借りて謝意を表します。

## 参考文献

- [1] J. S. Benjamin, Met. Trans., 1 p.2943. (1970)
- [2] G. A. J. Hack, Powder Metal. 27 No.1 p.41. (1984)
- [3] J. J. Huet et al, "FABRICATION AND MECHANICAL PROPERTIES OF OXIDE DISPERSION STRENGTHENING FERRITIC ALLOY CANNING TUBES FOR FAST REACTOR FUEL PINS" Nucl. Tech. 70 p.215. (1985)
- [4] 鵜飼重治：“ODS フェライト・マルテンサイト鋼被覆管の組織制御技術開発”、サイクル機構技報 No.7 p.83. (2000)
- [5] S. Ukai et al, "Development of 9Cr-ODS Martensitic Steel Claddings for Fuel Pins by means of Ferrite to Austenite Phase Transformation", J. Nucl. Sci. Tech., 39 [7] p.778. (2002)
- [6] S. Ukai et al, "Characterization of High Temperature Creep Properties in Recrystallized 12Cr-ODS Ferritic Steel Claddings", J. Nucl. Sci. Tech., 39 [8] p.872. (2002)
- [7] 吉田直亮、渡辺英雄：“ODS フェライト鋼被覆管のイオン照射によるスエリング特性に関する研究”、核燃料サイクル機構 九州大学 共同研究報告書 JNC TY9400 2001-013 (2000)
- [8] 加藤章一 他：“高速炉炉心用酸化物分散強化型フェライト鋼の材料特性”、核燃料サイクル開発機構研究報告書 JNC TN9400 2003-107 (2004)
- [9] R. L. Klueh et al, J. Nucl. Mater., 307-311 p.773. (2002)
- [10] D. S. Gelles, "Microstructural examination of commercial ferritic alloys at 200 dpa", J. Nucl. Mater., 233-237 p.293. (1996)
- [11] T. Kuwabara et al, "Superior Charpy impact properties of ODS ferritic steel irradiated in JOYO", J. Nucl. Mater., 258-263 p.1236. (1998)
- [12] P. Dubuisson et al, *ASTM STP1325*, West Conshohocken, PA, p.882. (1999)
- [13] S. Yamashita et al, "Phase stability of oxide dispersion-strengthened ferritic steels in neutron irradiation", J. Nucl. Mater., 307-311 p.283. (2002)
- [14] T. Yoshitake et al, "Burst properties of irradiated oxide dispersion strengthened ferritic steel claddings", J. Nucl. Mater., 307-311 p.788. (2002)
- [15] T. Yoshitake et al, "Ring-tensile properties of irradiated oxide dispersion strengthened ferritic/martensitic steel claddings", J. Nucl. Mater., 329-333 p.342. (2004)
- [16] M. B. Toloczko et al, J. Nucl. Mater., 329-333 p.352. (2004)
- [17] S. Yamashita et al, J. Nucl. Mater., 329-333 p.377. (2004)
- [18] R. Sizmann, J. Nucl. Mater., 69/70 p.386. (1978)
- [19] M. Kiritani and H. Takata, "DYNAMIC STUDIES OF DEFECT MOBILITY

USING HIGH VOLTAGE ELECTRON MICROSCOPY", J. Nucl. Mater., 69&70 p.277. (1978)

[20] McElroy, W. N. and Farrar, H., IV: "Helium Production in Stainless Steel and its Constituents as Related to LMFBR Development Programs", Radiation-induced Voids in Metals, USAEC Technical Information Center, p.187-229. (1972)

[21] O. Kubaschewski and T. G. Chart: J. Inst. Metals 93 p.329. (1965)

[22] R. L. Klueh and D. R. Harries: "High-Chromium Ferritic and Martensitic Steels for Nuclear Applications", ASTM Stock Number: MONO3, (2001).

[23] K. Yano and K. Abiko, Phys. Stat. sol. (a) 160 p.449. (1997)

[24] K. Yano and K. Abiko, Trans. JIM, 41 p.122. (2000)

[25] Y. Yano et al, Special volumes of the Journal of Nuclear Materials (2005) (to be submitted)

[26] 吉沢満 他：“マルテンサイト系耐熱鋼中の  $M_{23}C_6$  のオストワルド成長に対する W の影響”、鉄と鋼、91 No.2 p.272. (2005)

[27] H. J. Goldschmidt, J. Iron Steel Inst., 160 p.345 (1948)

[28] T. Okuda, M. Fujiwara, "Dispersion behaviour of oxide particles in mechanically alloyed ODS steel", J. Mater. Sci. Lett., 14 p.1600 (1995)

[29] S. Yamashita et al, Phil. Mag. Lett., Vol.84 525. (2004)

[30] 加藤誠軌、久保輝一郎：“酸化イットリウムと酸化チタニウムとの固相反応”、工業化学雑誌、70巻6号 p.840 (1967)

[31] 白石健介 他：照射効果と材料、日本材料科学会編、裳華房、p.112.

[32] D. S. Gelles, "Microstructural development in reduced activation ferritic alloys irradiated to 200 dpa at 420C", J. Nucl. Mater., 212-215 p.714. (1994)

[33] A. Hishinuma et al, J. Nucl. Mater., 258-263 p.193. (1998)

[34] I. Monnet et al, "Microstructural investigation of the stability under irradiation of oxide dispersion strengthened ferritic steels", J. Nucl. Mater., 335 p.311. (2004)

[35] K. Asano et al, J. Nucl. Mater., 155-157 p.928. (1988)

[36] J. Ohta et al, J. Nucl. Mater., 225 p.187. (1995)

[37] I.-S. Kim et al, J. Nucl. Mater., 280 p.264. (2000)

[38] T. Tanaka et al, "Synergistic effect of helium and hydrogen for defect evolution under multi-ion irradiation of Fe-Cr ferritic alloys", J. Nucl. Mater., 329-333 p.294. (2004)

[39] T. Allen et al, "Design of Radiation-Tolerant Structural Alloys for Gen IV Nuclear Energy Systems" 2004 NERI Quarterly Progress Report, Project No. 02-110, First Quarter Year 2.

表 1 供試材の化学成分と被覆管製造時の条件等 (wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	W	Ti	$Y_2O_3^a$	Excess O <sup>b</sup>	N	Ar <sup>c</sup>	He <sup>c</sup>	Fe
1DS	0.090	0.05	0.030	0.003	0.002	0.15	10.98	2.67	0.40	0.40	0.12	0.014	-	-	Bal.
1DK	0.045	0.02	0.013	<0.005	0.001	0.16	12.87	2.81	0.52	0.34	0.11	0.015	-	-	Bal.
M93	0.120	0.02	0.036	0.003	0.004	0.022	8.99	1.94	0.20	0.35	0.06	0.010	112.8	-	Bal.
F94	0.058	0.03	0.049	0.004	0.004	0.025	11.78	1.93	0.30	0.24	0.04	0.010	10.2	27.6	Bal.
F95	0.056	0.03	0.048	0.003	0.004	0.025	11.72	1.92	0.31	0.24	0.04	0.010	129.5	-	Bal.
備考 (メカニカルアロイングのガス雰囲気、最終熱処理温度・時間、圧延条件、照射前組織)															
1DS	アルゴン、1373 K・3.6 ks、温間圧延、圧延方向に伸張した非等方組織(フェライト単相)														
1DK	アルゴン、1373 K・3.6 ks、温間圧延、圧延方向に伸張した非等方組織(フェライト単相)														
M93	アルゴン、1023 K・3.6 ks → 1323 K・3.6 ks、冷間圧延、相変態させた等方組織(フェライト/マルテンサイト相)														
F94	ヘリウム、1423 K・1.8 ks、冷間圧延、再結晶させた等方組織(フェライト単相)														
F95	アルゴン、1423 K・1.8 ks、冷間圧延、再結晶させた等方組織(フェライト単相)														

<sup>a</sup> Y(イットリウム)は全て  $Y_2O_3$ (イットリア)として存在していると仮定した場合の計算値 ( $=Y$  含有量 × 1.27)<sup>b</sup> 全 O(酸素)量から  $Y_2O_3$  に結合している O(酸素)量を差し引いた計算値 (全酸素量 - Y 含有量 × 0.27)<sup>c</sup> appm (atom parts per million): 100 万個の原子の中に含まれる当該成分元素の原子数

表 2 中性子照射温度、照射量、dpa 換算値

照射リグ	鋼種	試料 ID	設計照射温度 (K)	フルエンス* ( $\times 10^{26} \text{n}/\text{m}^2$ )	照射量 (dpa**)
CMIR-4	1DS	H61S1	723	3.6	18.0
		H61S2	812	3.4	17.0
	1DK	H61K1	815	4.2	21.0
		H61K2	834	2.1	10.5
SVIR-1	M93	L7M1T	670	0.5	2.5
		L7M2T	727	2.8	14.0
		L7M3T	770	3.0	15.0
		L7M4T	788	2.5	12.5
		L7M5T	807	1.4	7.0
	F94	L7F1T	670	0.5	2.5
		L7F2T	727	2.8	14.0
		L7F3T	770	3.0	15.0
		L7F4T	788	2.5	12.5
		L7F5T	807	1.4	7.0
F95	F94	L7F1AT	670	0.5	2.5
		L7F2AT	727	2.8	14.0
		L7F3AT	770	3.0	15.0
	F95	L7F4AT	788	2.5	12.5
		L7F5AT	807	1.4	7.0

\*E &gt; 0.1 MeV.

\*\* dpa は、経験的にフルエンスと以下の関係にある。

$$(dpa) = (\text{フルエンス}) / 10^{26} \text{n}/\text{m}^2 \times 5.0$$

表 3 各鋼種の評価項目

鋼種	照射温度(K)／照射量(dpa)	He 分析	400keV-TEM	FE-TEM
1DS	723／18.0	-	○	-
	812／17.0	-	○	-
1DK	815／21.0	-	○	-
	834／10.5	-	○	-
M93, F94, F95	670／2.5	○	○	○
	727／14.0	-	○	-
	770／15.0	○	○	○
	788／12.5	-	○	-
	807／7.0	○	○	○

表 4 SVIR-1 で照射した ODS 鋼(M93, F94, F95)被覆管の He 含有量(appm)

鋼種	試料 ID	照射温度 / 照射量 (K) (dpa)	He 含有量 (appm)	He 含有量平均値 (appm)	非照射材の He 含有量 (appm)	軸位置 (D.F.C.B.) (mm)	高速中性子率 (E > 0.1MeV)
M93	L7M1T	670 / 2.5	56	62		-189.5	0.470
	L7M3T	770 / 15.0	73				
	L7M5T	807 / 7.0	34	34	0	327	0.685
F94	L7F1T	670 / 2.5	21	22		535	0.647
	L7F3T	770 / 15.0	112	111		-189.5	0.470
	L7F5T	807 / 7.0	106	115			
F95	L7F1AT	670 / 2.5	74	76	28	327	0.685
	L7F3AT	770 / 15.0	78	77			
	L7F5AT	807 / 7.0	61	60		535	0.647

表 5 フェライト系 ODS 鋼 (1DS, 1DK, F94, F95) 被覆管で確認された析出相

鋼種	試料 ID	照射温度 (K)	照射量 (dpa)	同定された析出物の種類	備考
1DS	Unirrad.	-	-	Y-Ti-O, Ti 化合物, M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	薄膜
	1S1	723	18.0	Y-Ti-O, Ti 化合物, M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	薄膜
1DS	1S2	812	17.0	Y-Ti-O, Ti 化合物, M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , Laves 相	薄膜
	Unirrad.	-	-	Y-Ti-O, Ti 化合物	薄膜
1DK	1K1	815	10.5	Y-Ti-O, Ti 化合物, Laves 相	薄膜
	1K2	834	21.0	Y-Ti-O, Ti 化合物, Laves 相	薄膜
F94/F95	Unirrad.	-	-	Y-Ti-O, M <sub>6</sub> C	薄膜 & レリカ
	L7F1T/L7F1AT	670	2.5	Y-Ti-O, Ti 化合物, M <sub>6</sub> C	薄膜 & レリカ
	L7F3T/L7F3AT	770	15.0	Y-Ti-O, Ti 化合物, M <sub>6</sub> C	薄膜 & レリカ
	L7F5T/L7F5AT	807	7.0	Y-Ti-O, Ti 化合物, M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	薄膜 & レリカ

表 6 マルテンサイト系 ODS 鋼 (M93) 被覆管で確認された析出相

鋼種	試料 ID	照射温度 (K)	照射量 (dpa)	同定された析出物の種類	備考
M93	Unirrad.	-	-	Y-Ti-O, M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	薄膜 & レリカ
	L7M1T	670	2.5	Y-Ti-O, M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	薄膜 & レリカ
	L7M3T	770	15.0	Y-Ti-O, Ti 化合物, M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	薄膜 & レリカ
	L7M5T	807	7.0	Y-Ti-O, M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	薄膜 & レリカ

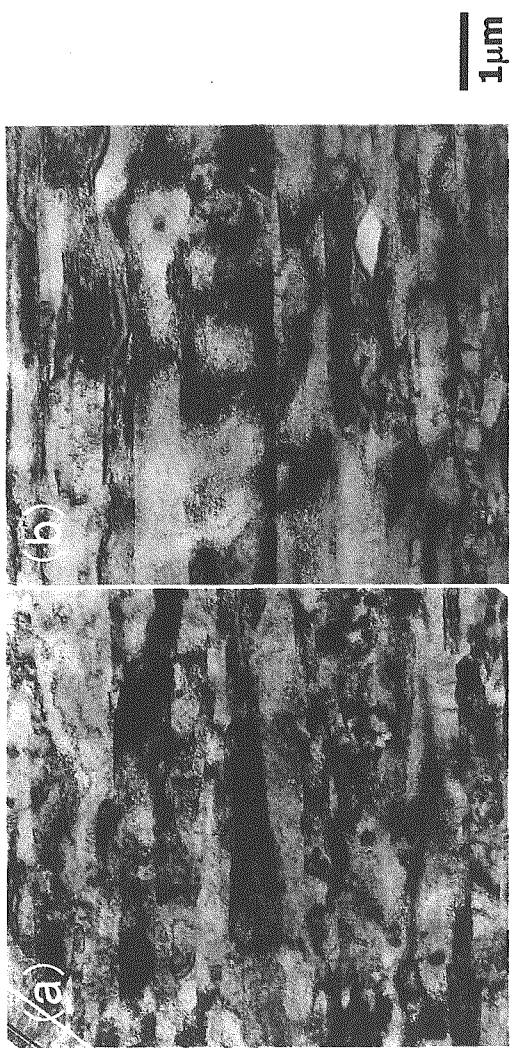


図1 1DS(a)および1DK(b)の照射前微細組織

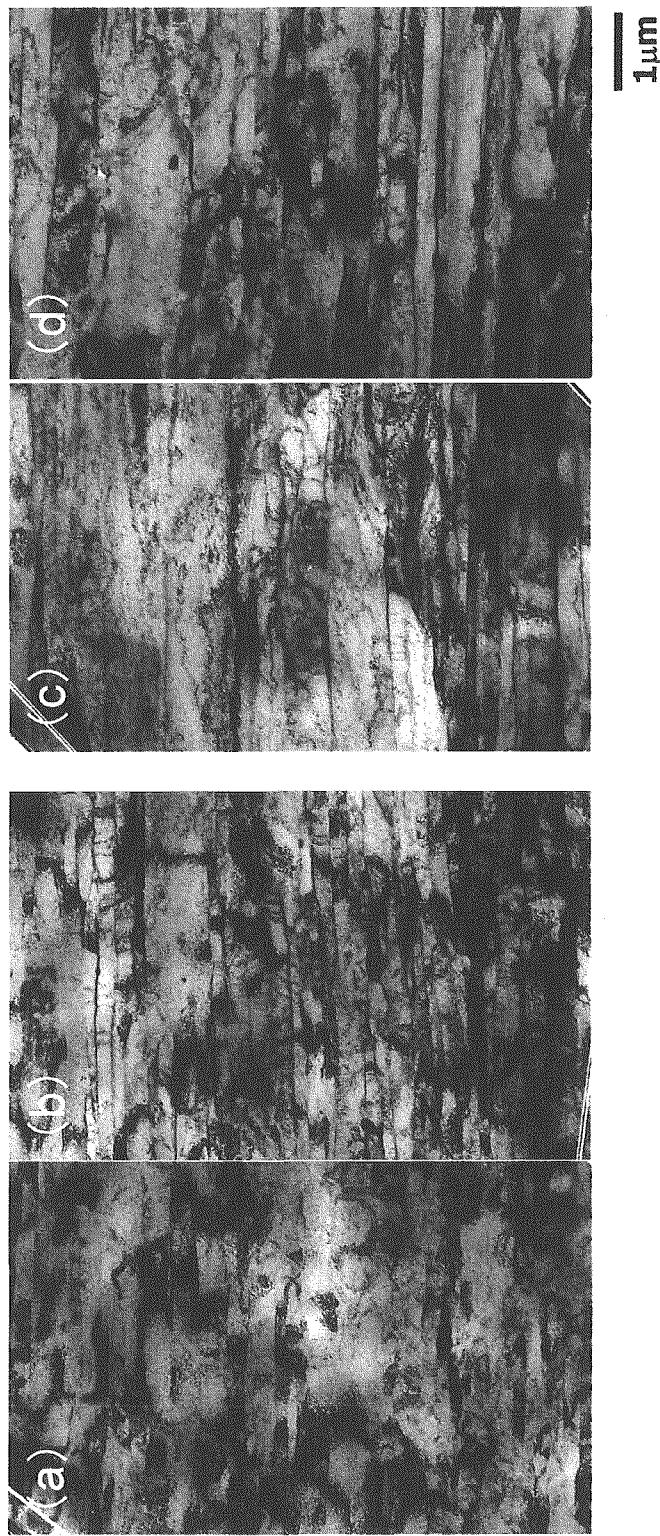


図2 CMIR-4で照射された1DS(a, b)および1DK(c, d)の微細構造組織  
723K/18dpa(a)、812K/17dpa(b)、815K/21dpa(c)、834K/10.5dpa(d)

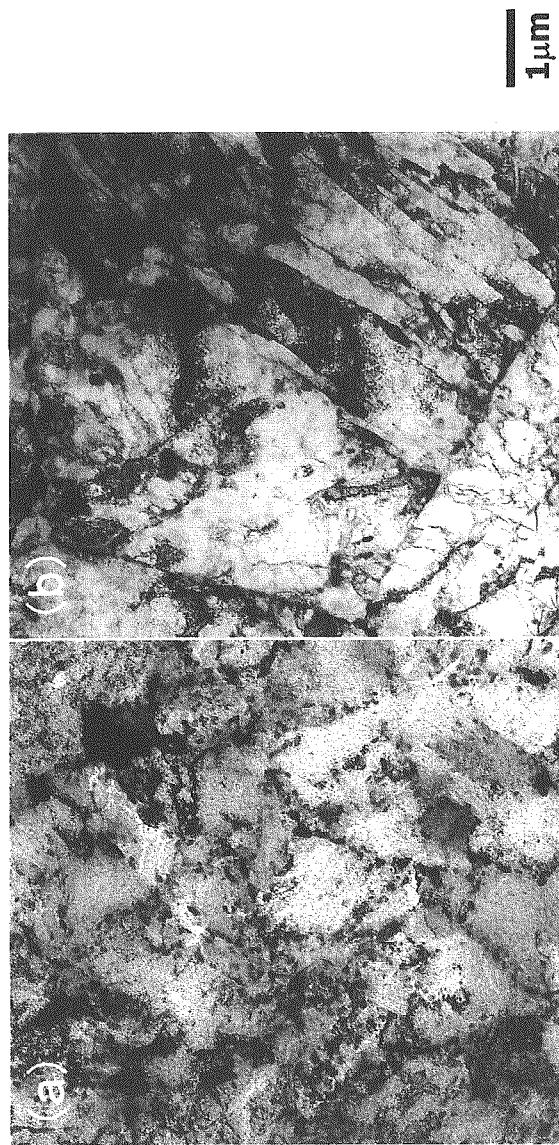


図3 M93の照射前組織 (a) とPNC-FMS鋼のラスマルテンサイト組織 (b)

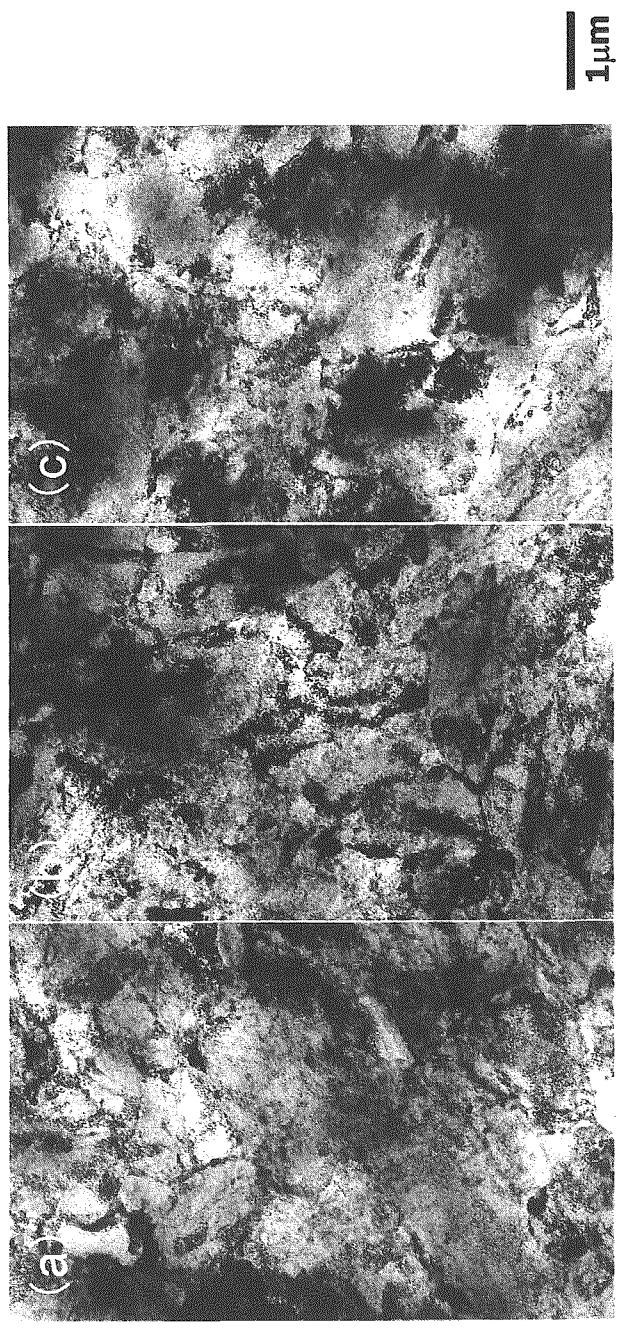


図4 SVIR-1で照射したM93の照射後微細組織、670K/2.5dpa (a)、  
727K/14dpa (b)、770K/15dpa (c)



図5 F95の照射前組織を示した低倍TEM像(a)と白線枠内の拡大像(b)

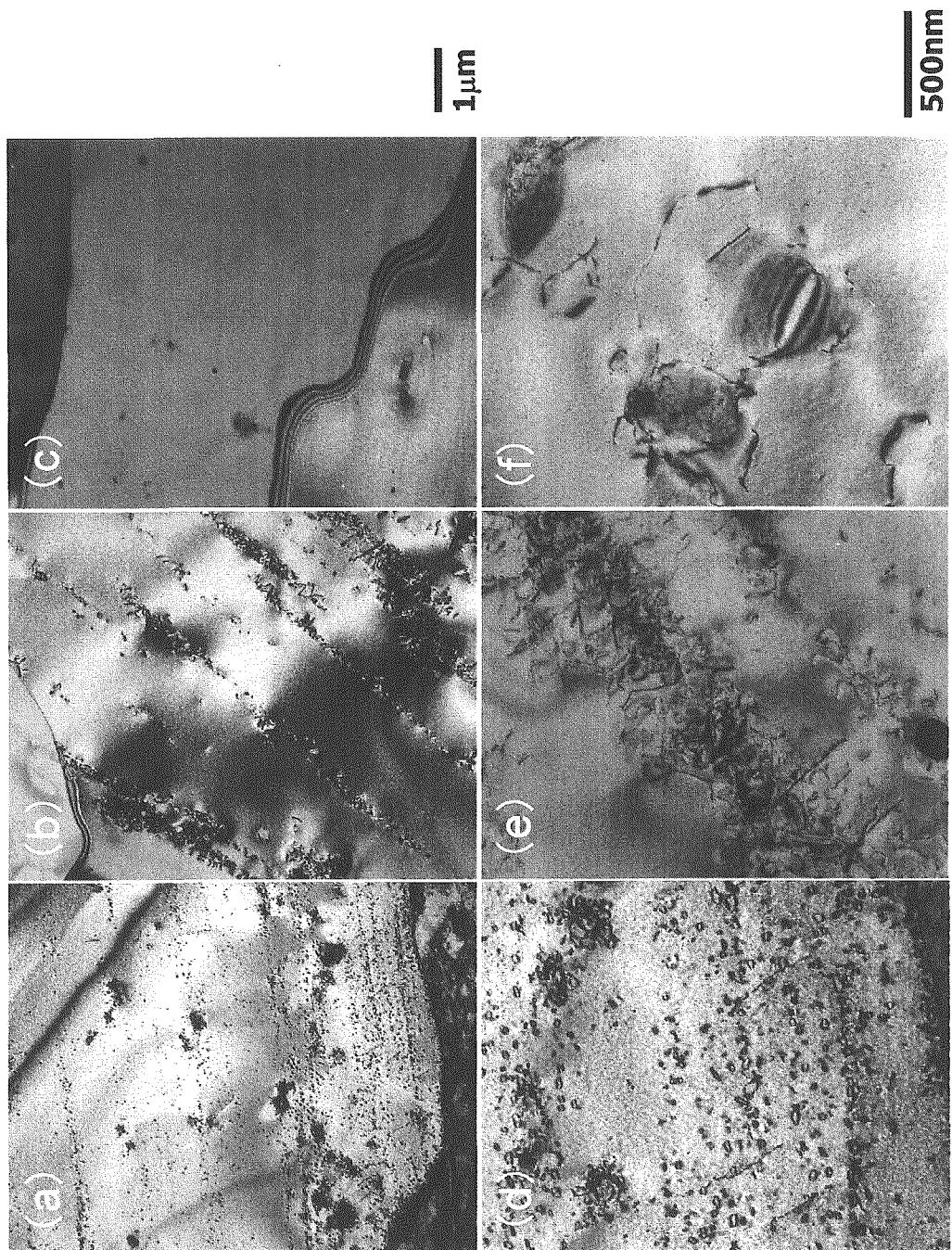


図6 SVIR-1照射されたF94およびF95内部に形成した転位ループ、 $670\text{K}/2.5\text{dpa}$ (a)、 $727\text{K}/14\text{dpa}$ (b)、 $770\text{K}/15\text{dpa}$ (c)、(d)は(a)、(e)は(b)、(f)は(c)の拡大像

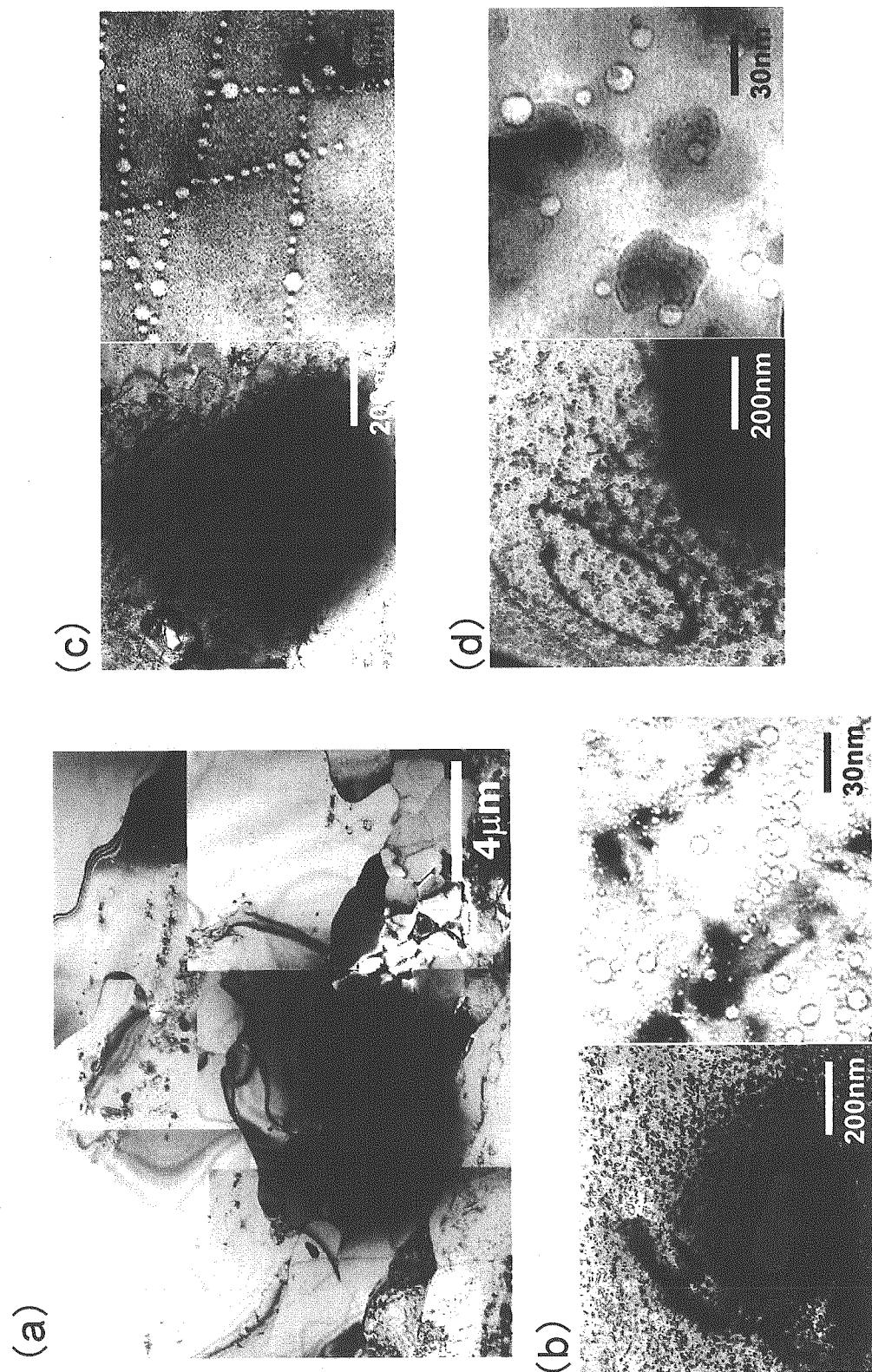


図7 F94の未固溶介在物(a)とその近傍で生成した転位ループおよびキャビティ  
670K/1.5dpa(b)、770K/15dpa(c)、807K/7dpa(d)

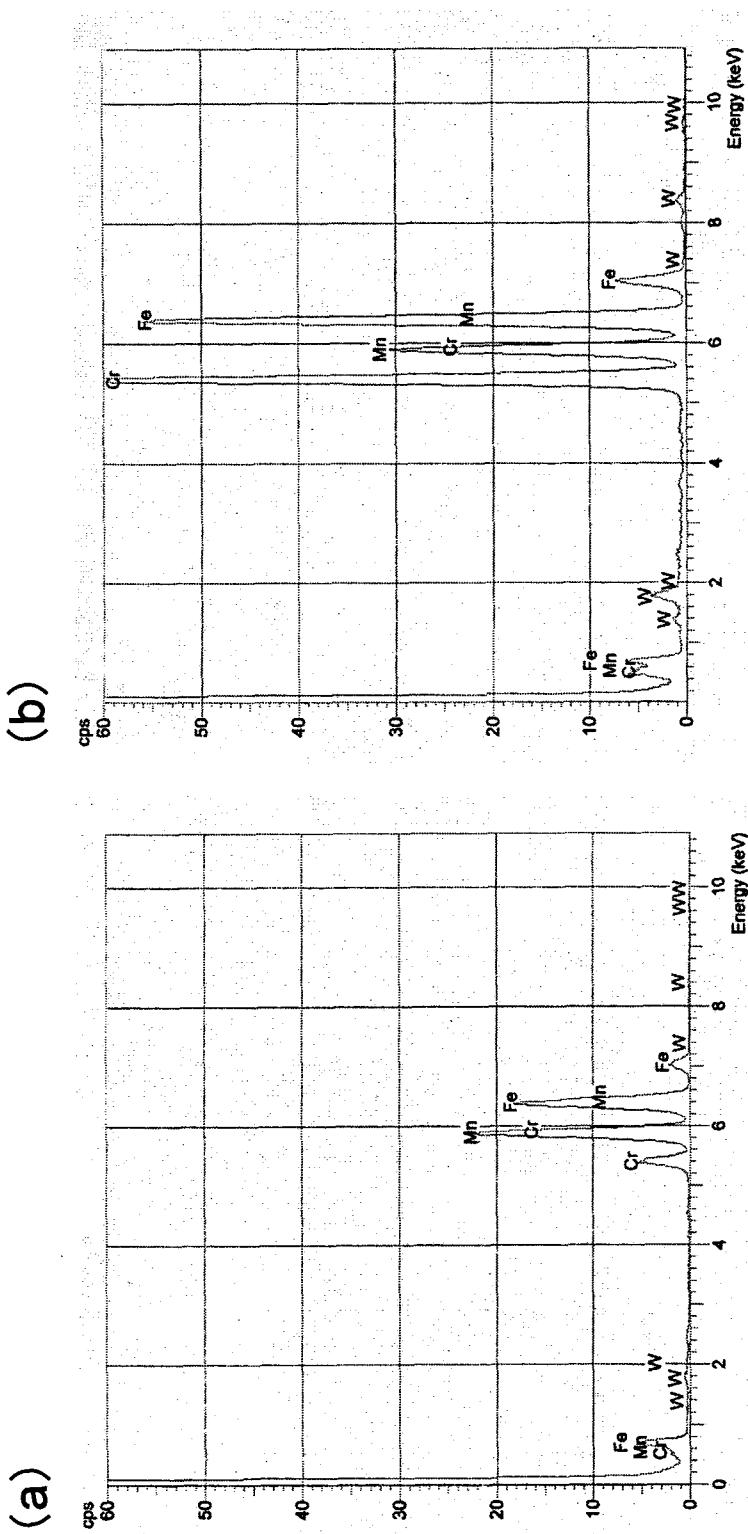
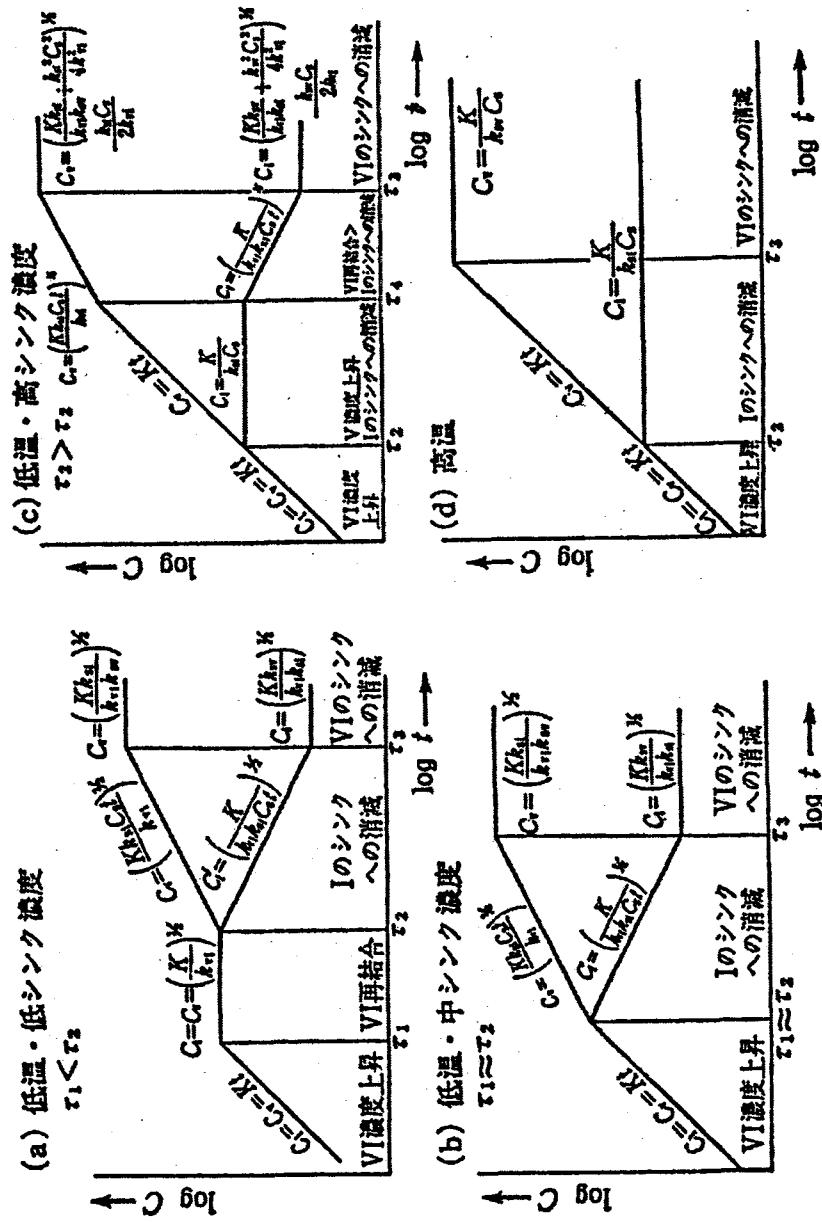


図8 フェライト母相(a)および未固溶介在物(b)で得られたEDSのスペクトル



- $\tau_1 = (K k_V)^{-1/2}$  : V、Iが堆積しついにV-I再結合が始まる時間  
 $\tau_2 = (k_{\text{SI}} C_s)^{-1}$  : Iがシンクへ消える時定数  
 $\tau_3 = (k_{\text{SV}} C_s)^{-1}$  : Vがシンクへ消える時定数  
 $\tau_4 = \tau_1^2 / \tau_2$  : 再結合がIがシンクへ消える過程を上回る時間  
 $\tau_5 = (k_{\text{VI}} / K k_{\text{SI}} C_s k_{\text{V}}^2)^{1/3}$  : Vの増加率がV2の生成によるVの減少率とバランスする時間
- 低温 :  $\tau_1 < (\tau_2 \tau_3)^{1/2}$   
 高温 :  $\tau_1 > (\tau_2 \tau_3)^{1/2}$

図9 照射下の空孔-格子間原子濃度の時間変化[21]

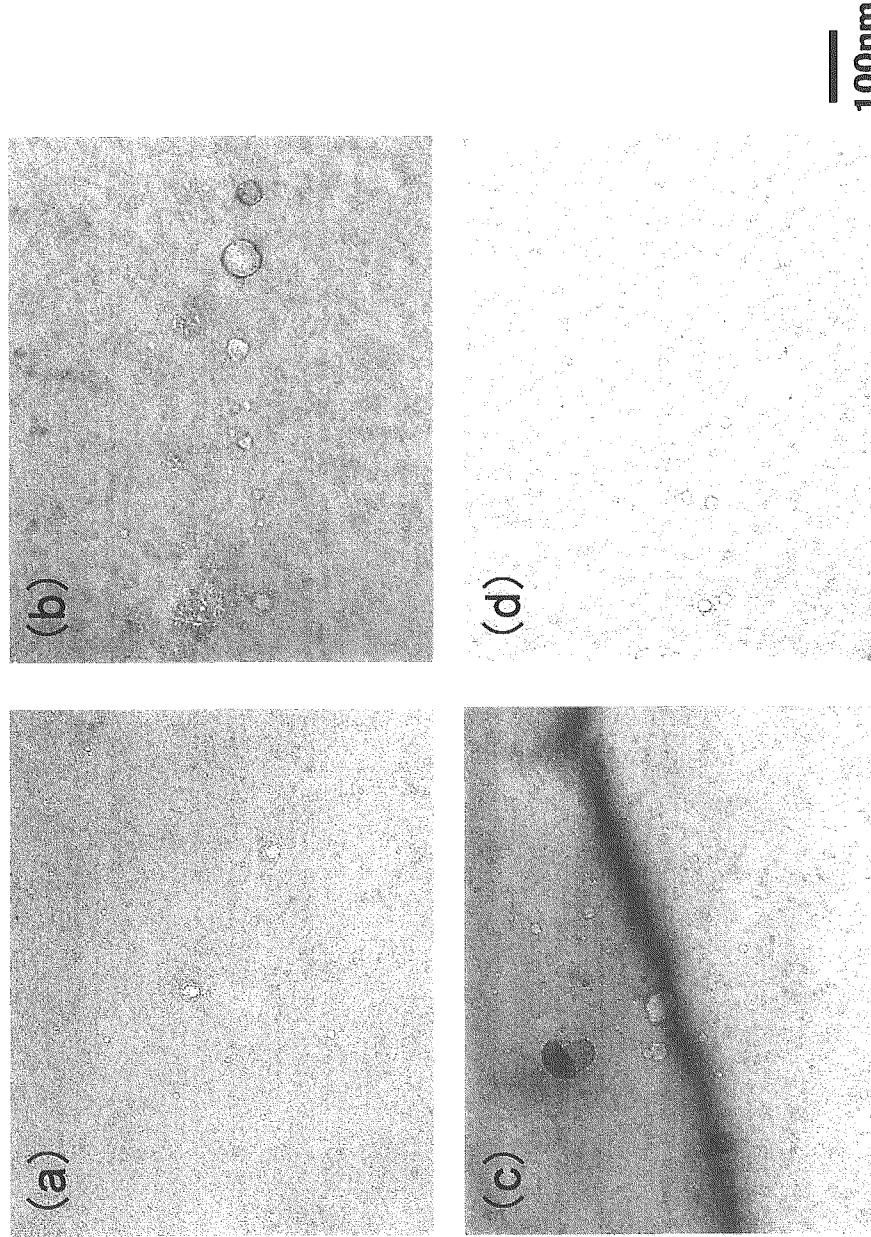


図10 F94およびF95の照射前後ににおけるガスバブル、F94の照射前(a)、F94の照射後(b)、F95の照射前(c)、およびF95の照射後(d)

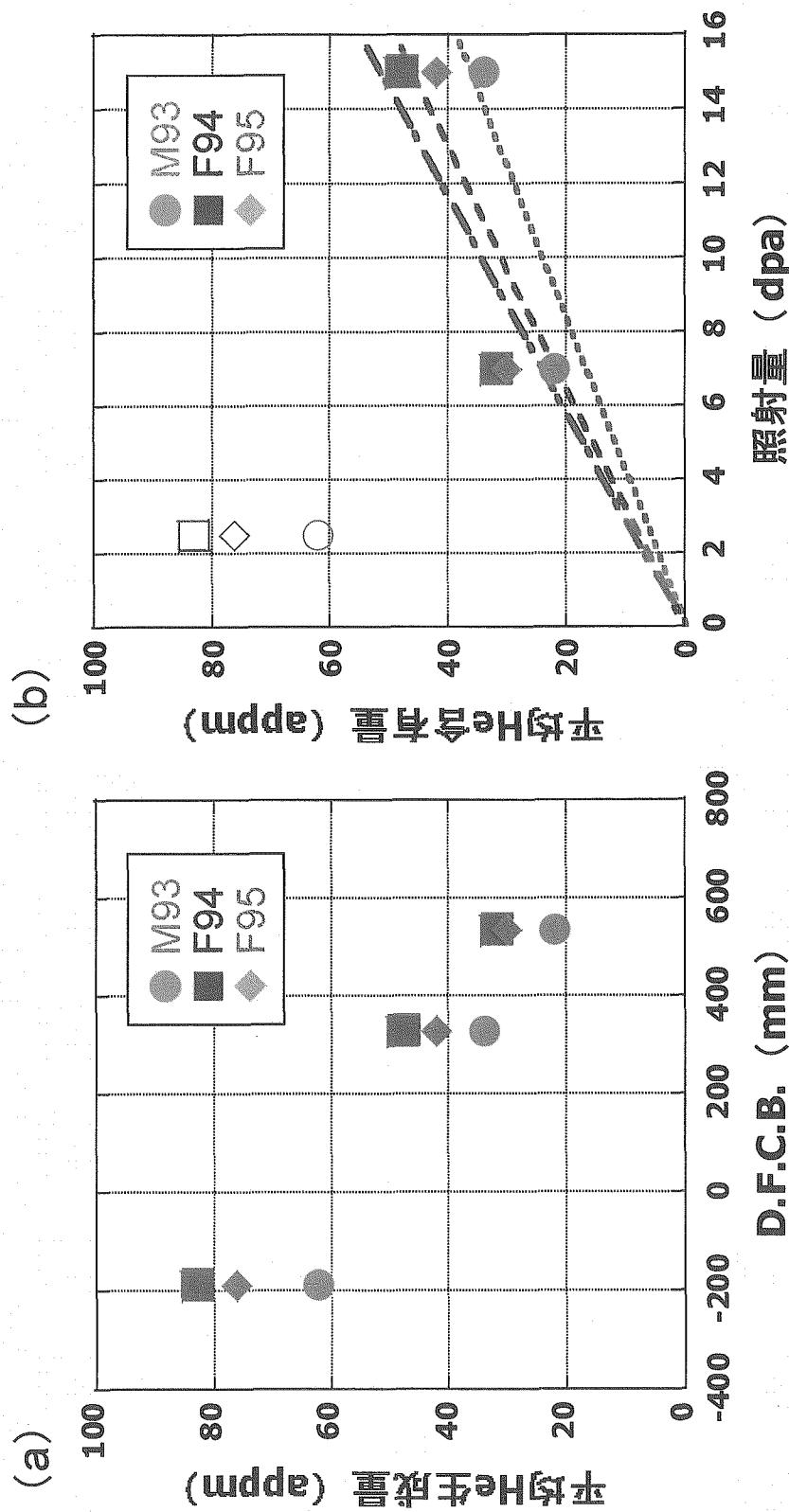


図11 核変換ヘリウム生成量と軸位置(a)および照射量(b)の関係

FTTFで110dpa@425°Cまで中性子照射された高Crフェライト鋼の微細組織例。白抜きおよび黒ドットはそれぞれボイド、 $\alpha'$ 相を示している。

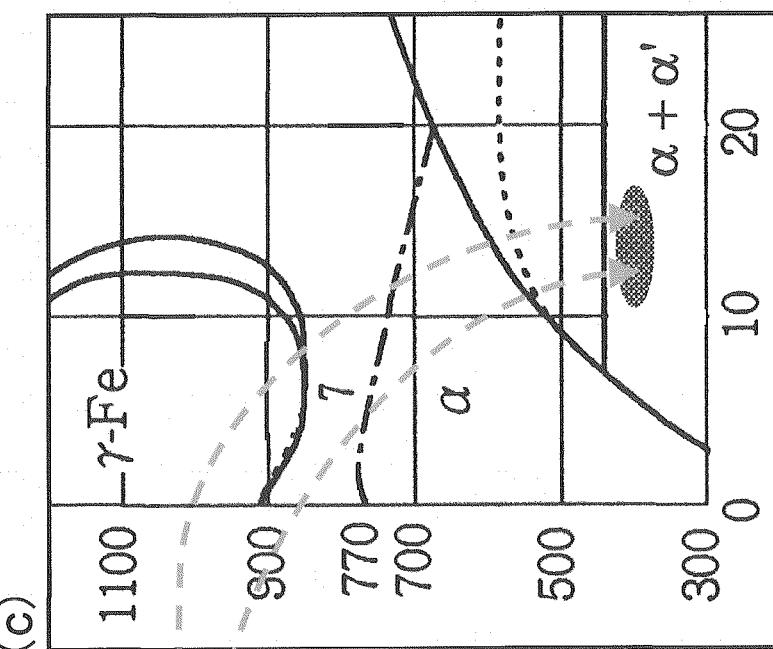
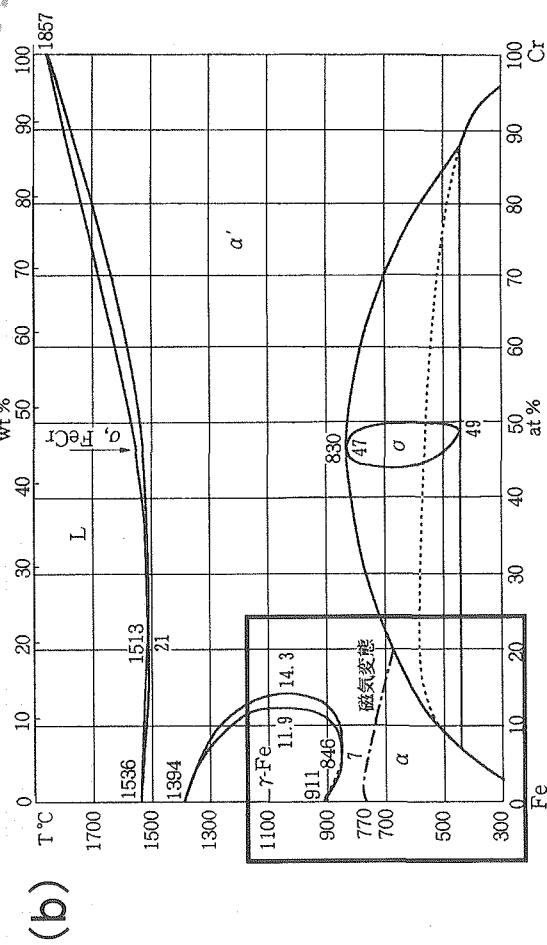
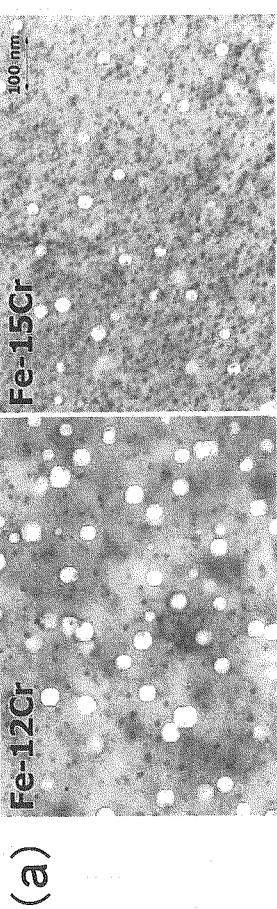


図12 中性子照射された高Crフェライト鋼に形成した $\alpha'$ 相(a)、Fe-Cr二元系平衡状態図(b)、および(b)の囲み領域拡大像(c)[26]

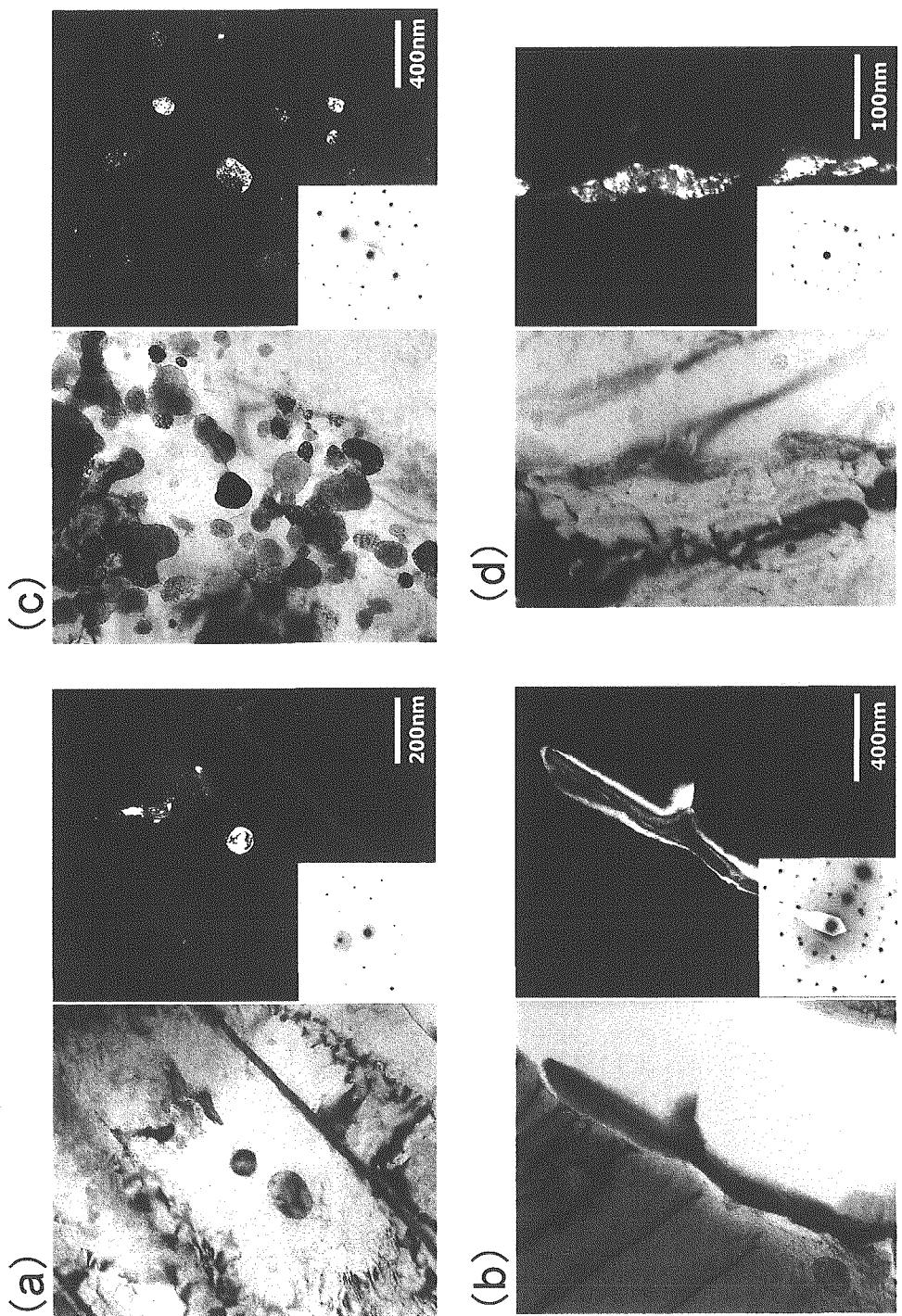


図13 中性子照射後の各種フェライト系ODS鋼で観察されたTiC(a)  
M<sub>6</sub>C(b)、M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>(c)、Laves相(d)の組織写真と電子回折図形

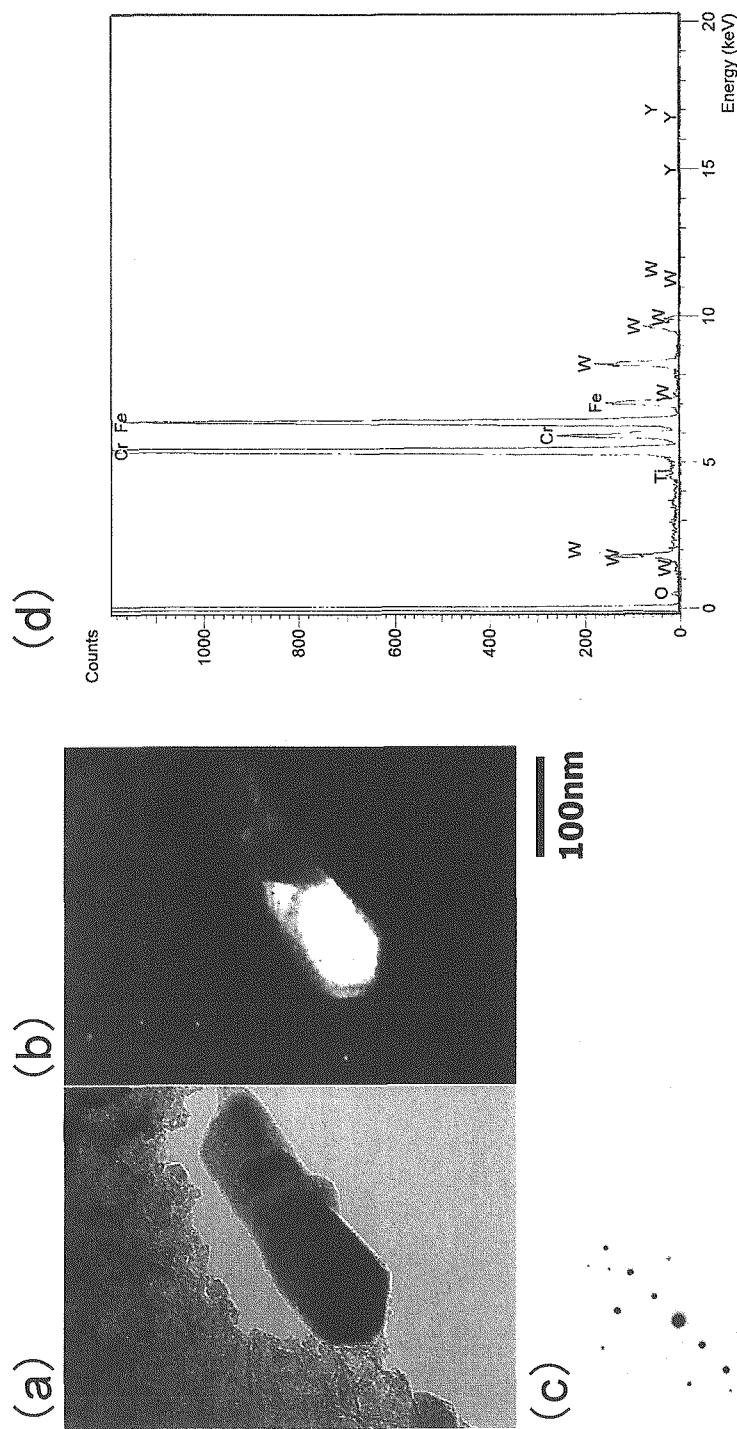


図14 中性子照射したマルテンサイト系ODS鋼(M93)で観察されたM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>の明視野像(a)、暗視野像(b)、電子回折图形(c)、およびEDSのスペクトル(d)

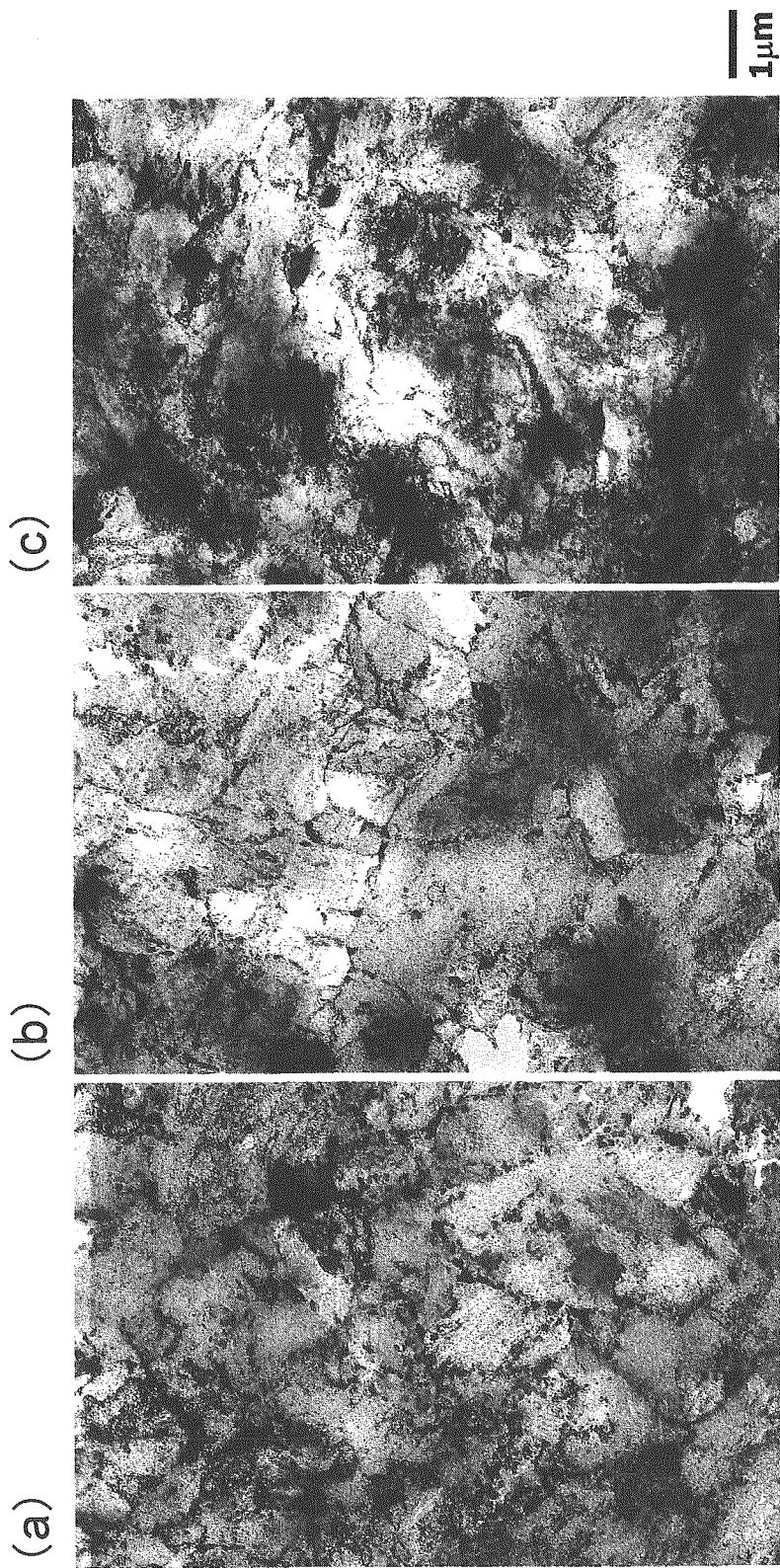


図15 中性子照射前後ににおけるマルテンサイト系ODS鋼(M93)の低倍組織  
照射前 (a)、770K/15.0dpa (b)、807K/7.0dpa (c)

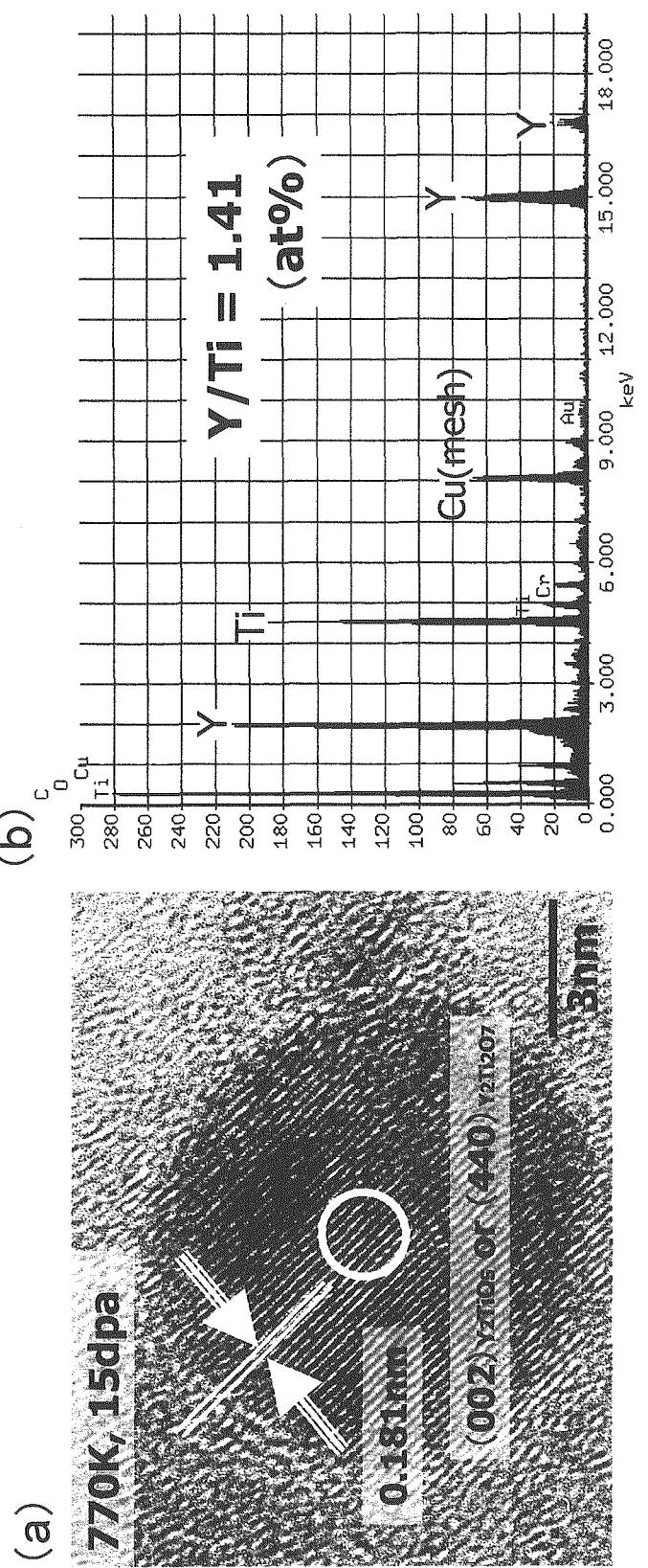


図16 レプリカ法で抽出したY-Ti-O複合酸化物の高分解能像(a)、EDSスペクトル(b)  
および $Y/Ti$ 原子比データのまとめ(c)

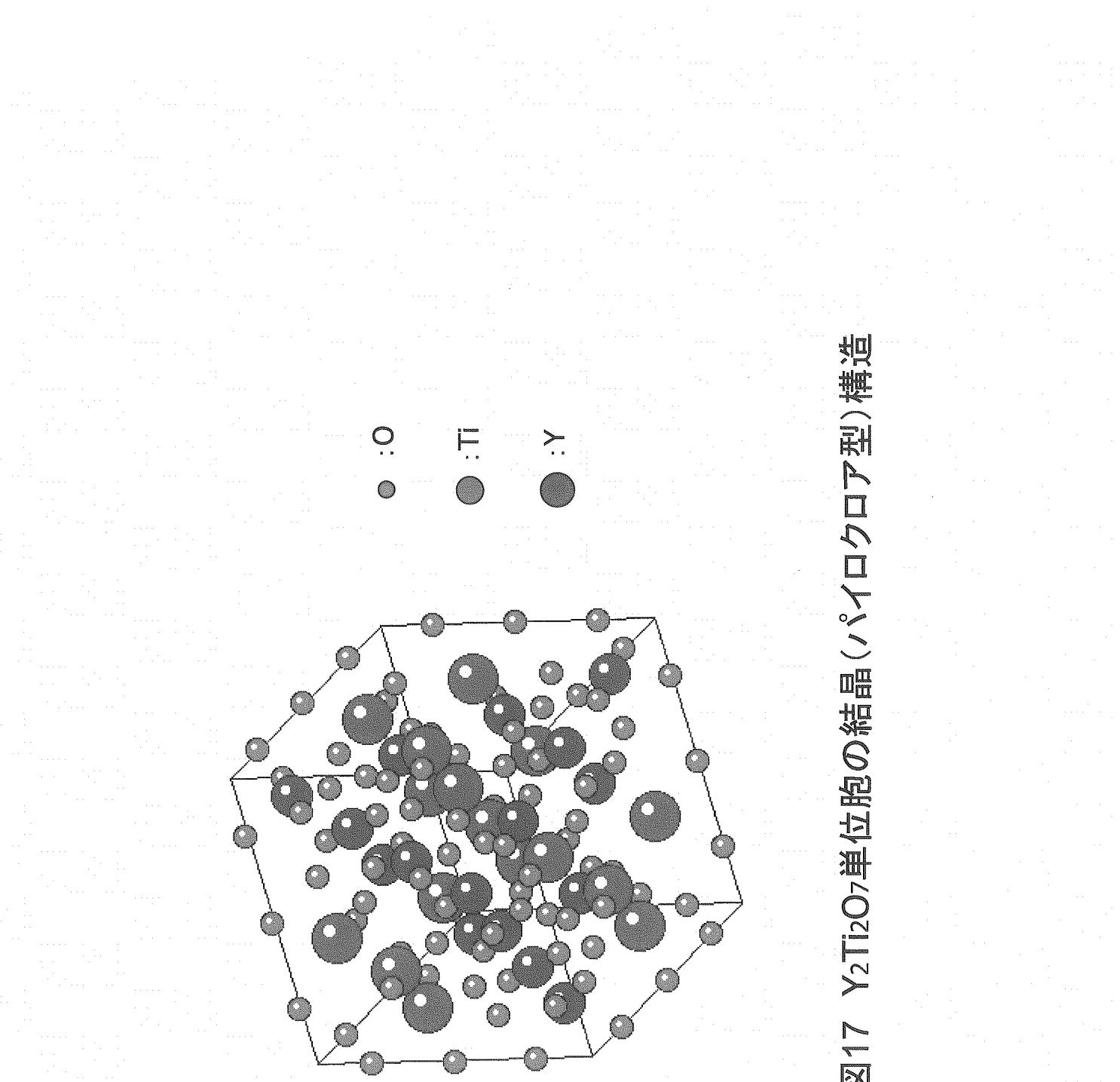


図17  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 単位胞の結晶(パイロクロア型)構造

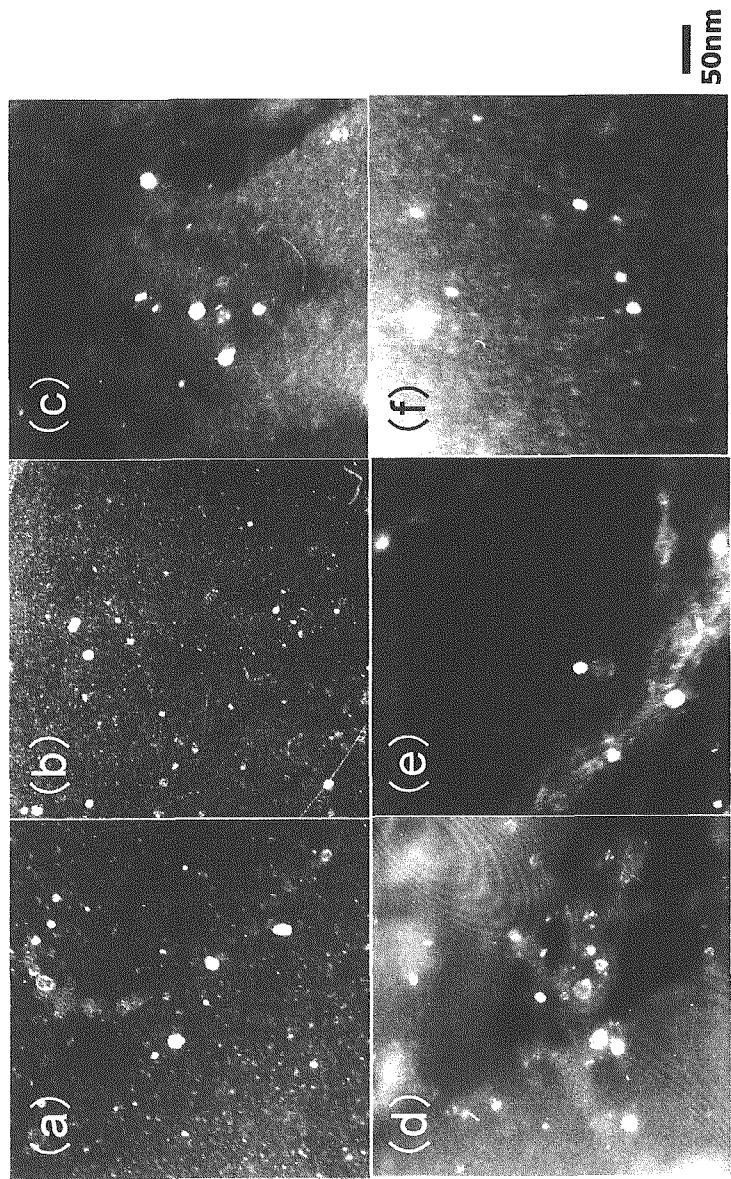


図18 照射前後ににおける酸化物粒子の分布状態を示した暗視野像  
1DSの照射前(a)、1DSの723K/18dpa(b)、1DSの815K/17dpa(c)  
1DKの照射前(d)、1DKの815K/21dpa(e)、1DKの834K/10.5dpa(f)

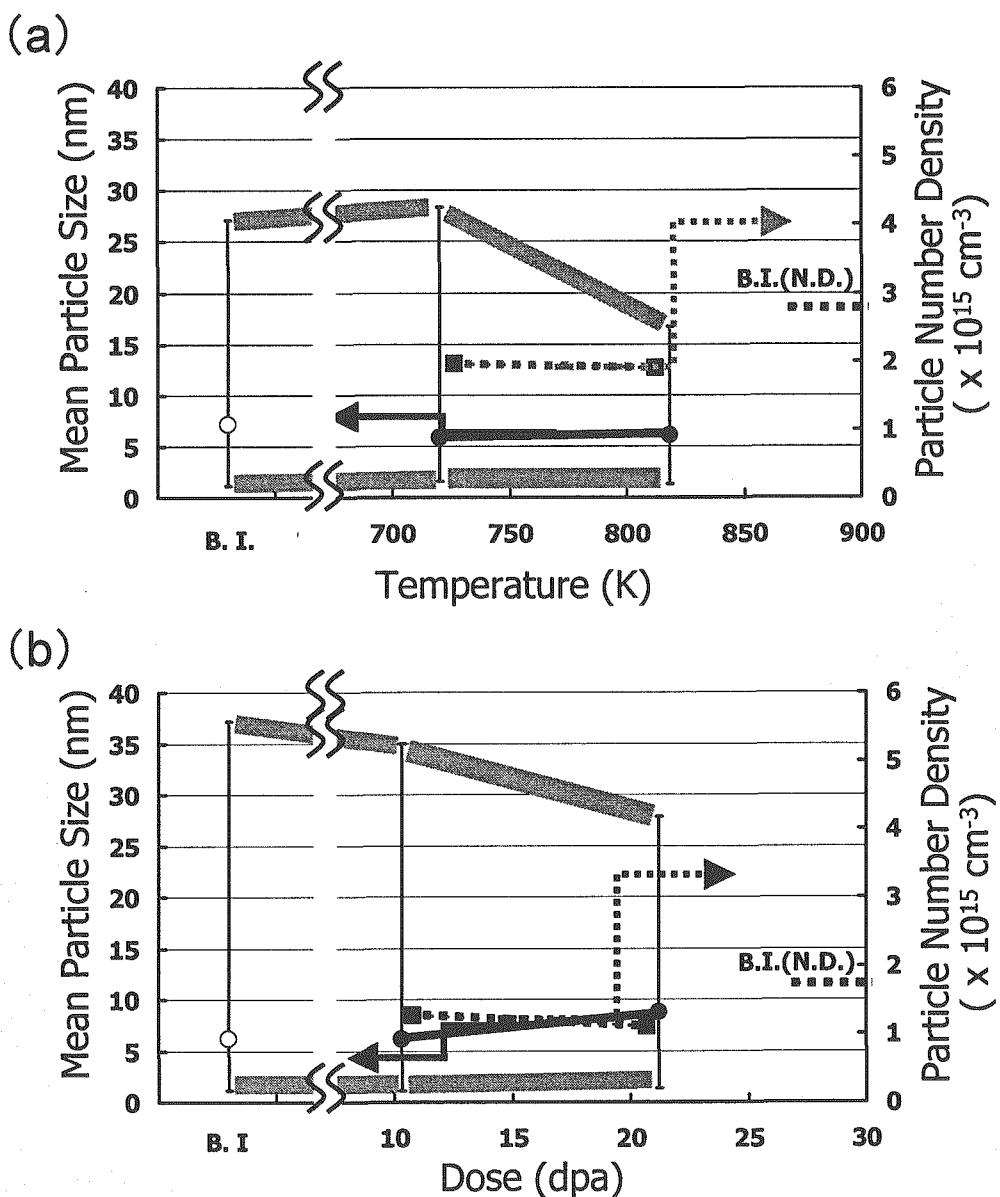


図19 同一照射量(17.5dpa前後)照射された1DSにおける酸化物粒子パラメーター(平均径:左X軸、数密度:右X軸)の温度依存性(a)、同一温度域(825K前後)で照射された1DKIにおける同パラメーターの照射量依存性(b)

(a) (b)

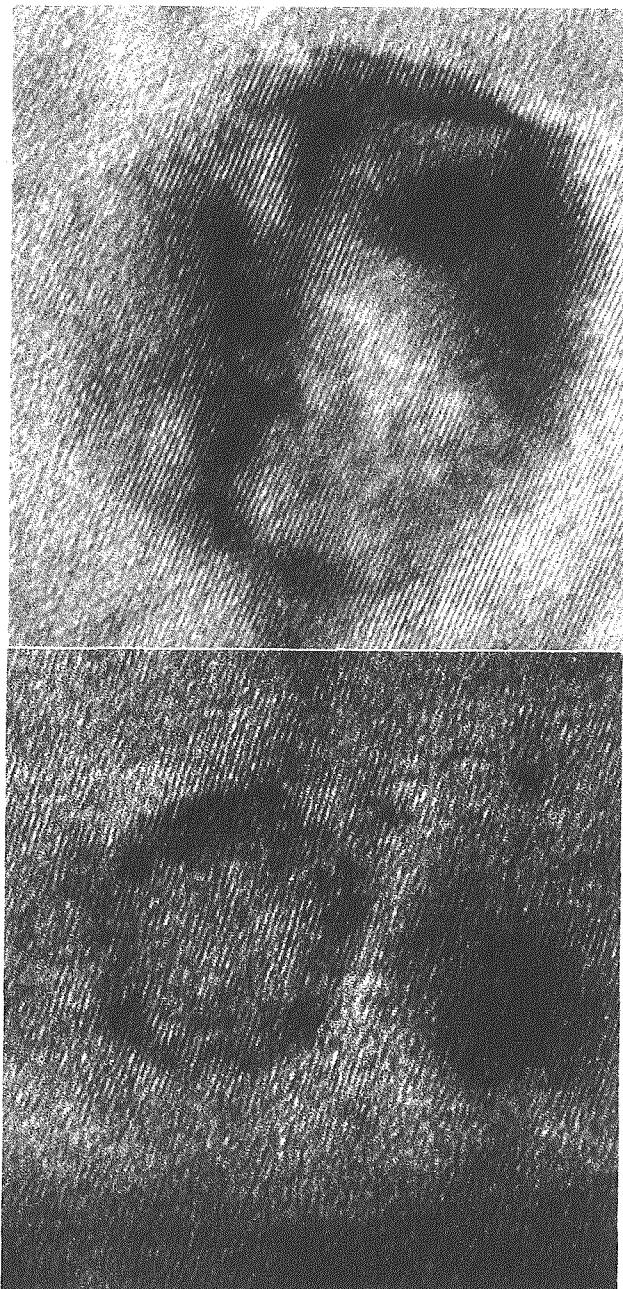


図20 照射前後のF95における酸化物粒子の高分解能像(I)、照射前(a)  
770K/15dpaで照射された場合(b)

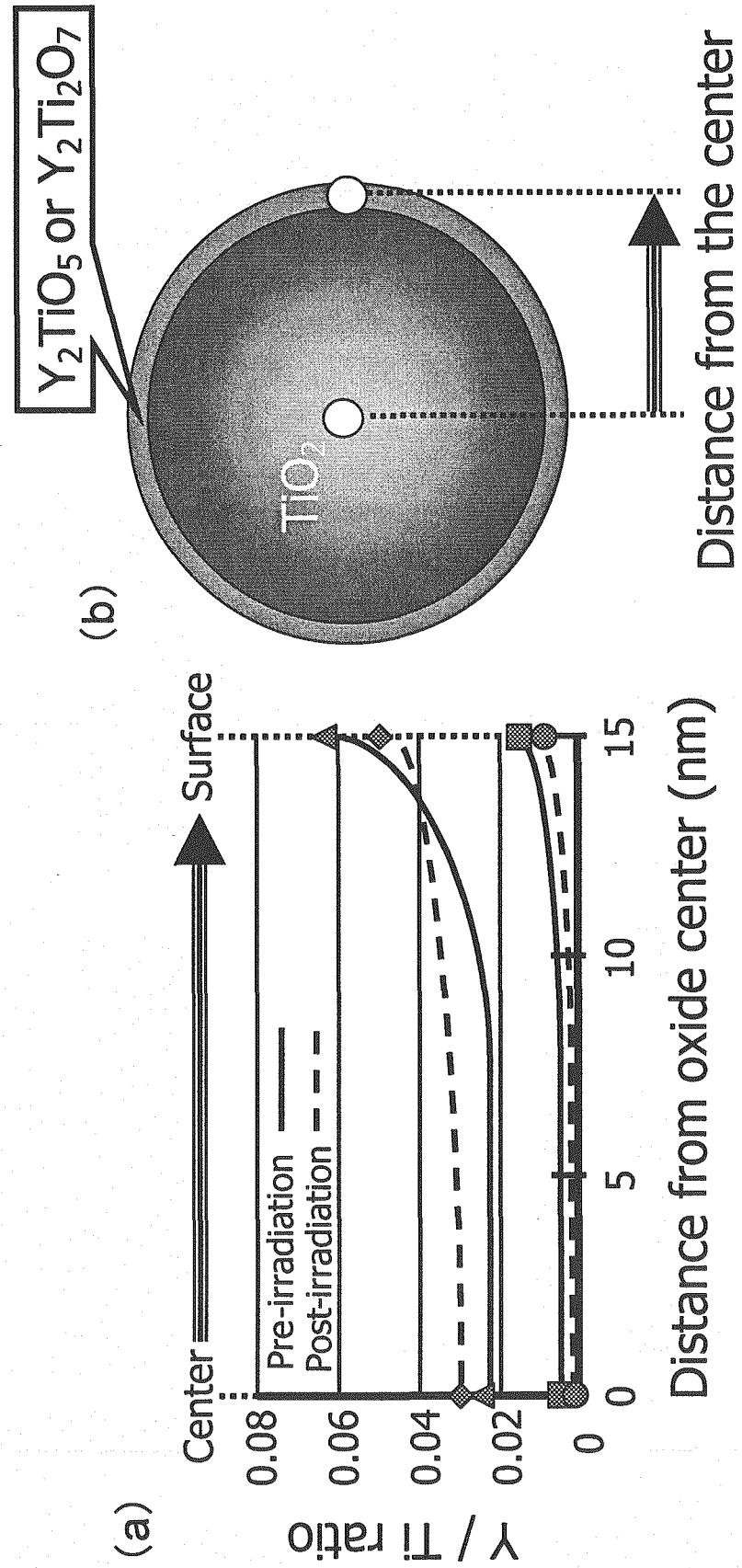


図21 1DS、1DKにおける複合酸化物粒子のY/Ti原子比(a)と分析箇所の空間位置(b)

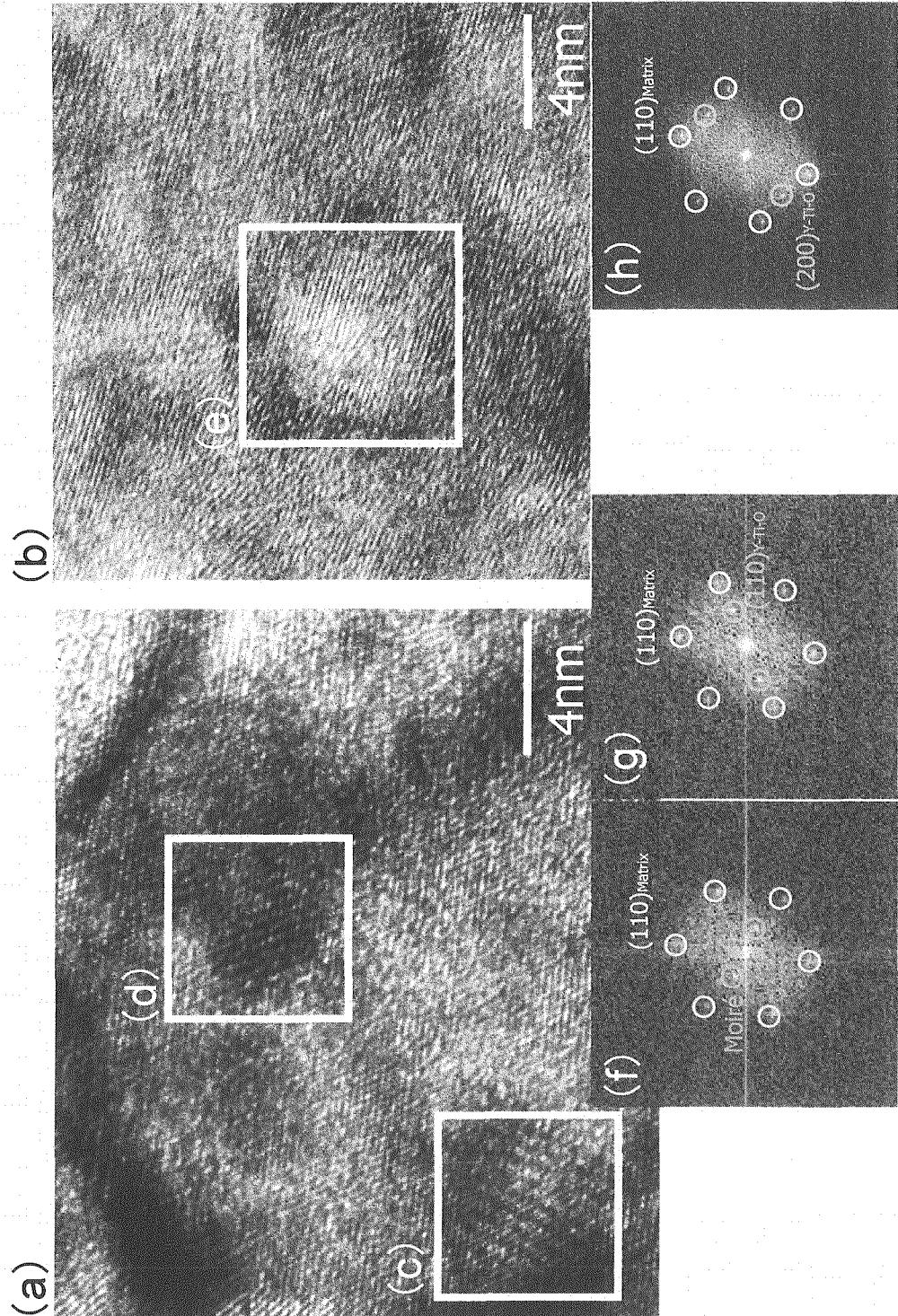


図22 照射前後のF95における酸化物粒子の高分解能像(II)、照射前(a)  
770K/15dpaで照射された場合(b)

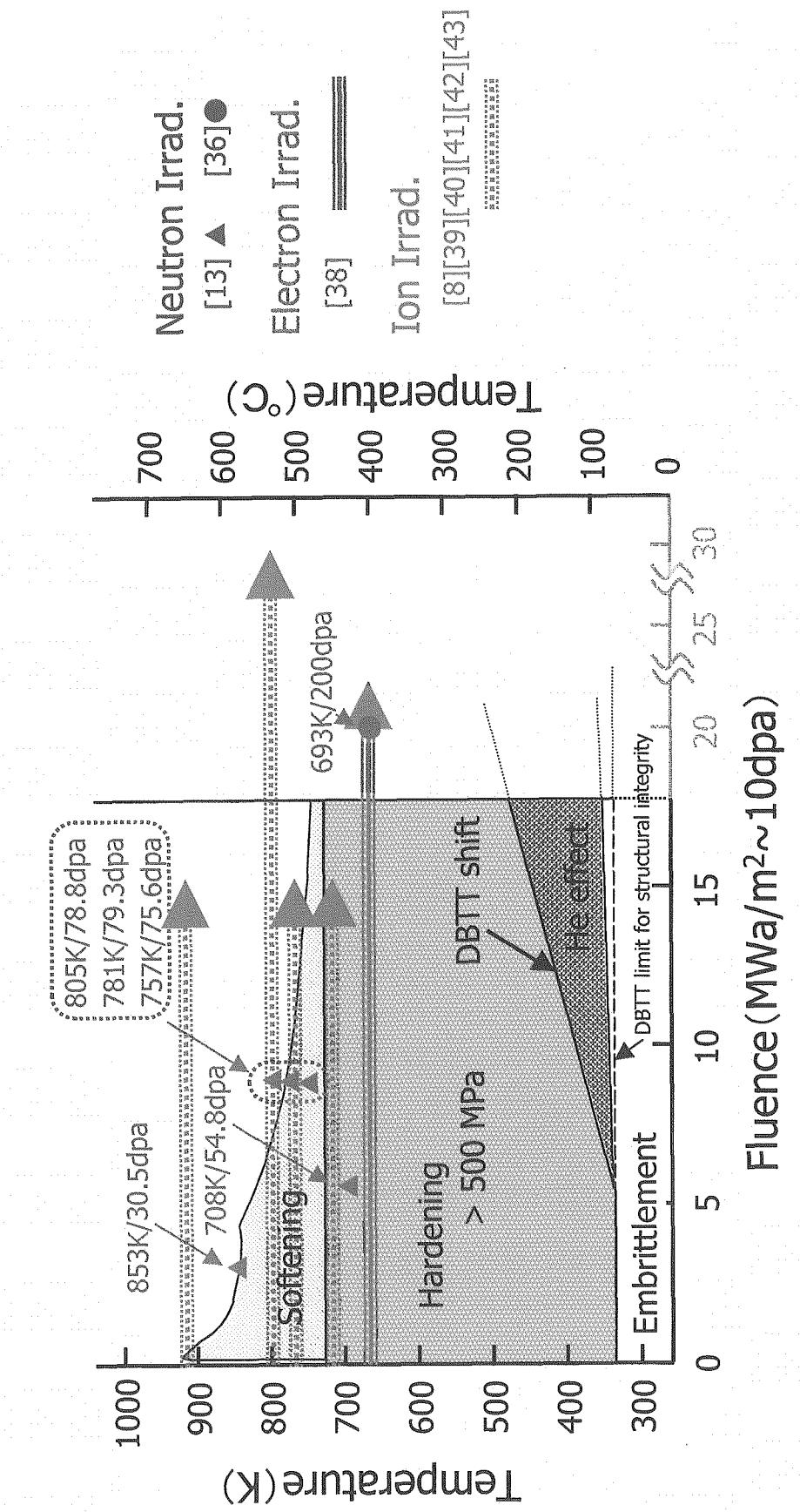


図23 耐照射環境用フェライト／マルテンサイト鋼の模式的デザインウイントウ[37]

## 語句説明

1) プレアロイ粉末：アルゴンガスアトマイズ法により予め合金組成に調合した粉末で、比較的初期の被覆管製造に用いられた。最新のODS鋼被覆管製造では、コスト低減策として元素粉末を秤量調合しメカニカルアロイングで合金化した粉末（プレミックス粉末）を用いている。

2) メカニカルアロイング（MA）：2種あるいはそれ以上の異なった固体（粉末）同士を混ぜ合わせる場合、あらゆる物質の組合せが可能となるが、単なる搅拌では微細かつ均質に固体同士を混合することは困難である。メカニカルアロイングは不活性雰囲気中でのボールミル（図1）時におけるボールの衝突エネルギーを利用して、図2のように粉末同士の折りたたみと圧延を繰り返し起こすことにより微細に混合していく方法で、極限的には原子オーダーまでの混合が可能である。

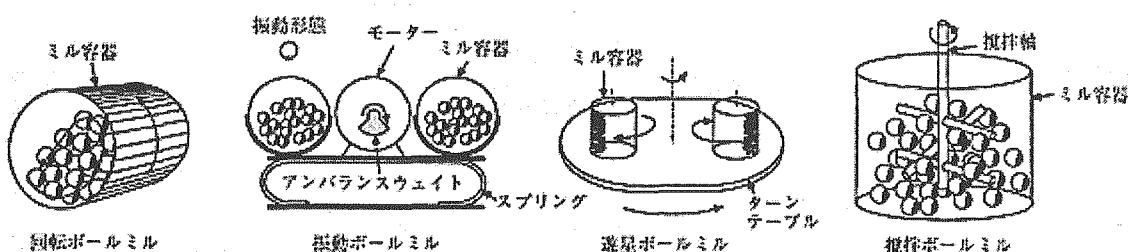


図1 各種ボールミルの模式図\*

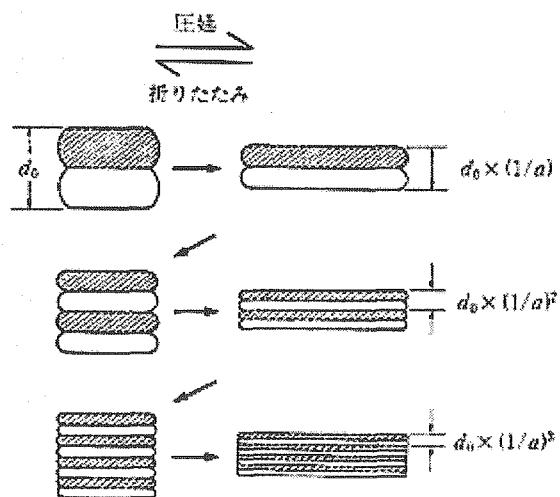


図2 機械的な折りたたみと圧延の繰り返しにより超微細組織が形成される。

圧延率 ( $1/a$ ) = 0.3 とすると、繰り返し 10 回で元の厚さ  $d_0$  の約 10 万分の 1 の厚さの層状組織となる\*\*。

## 参考文献

\*) 橋本 等他：までりあ、36(1997)、1021.

\*\*) 金属材料活用事典編集委員会 編：「金属材料活用事典」、産業調査会、(1999)、870.

3) 溫間加工成形材：ODS 鋼は、高硬度でかつ加工性に乏しいため、一般的に特殊形状への加工成形は不可能であると考えられていた（通常の冷間加工では“割れ”が発生する）。サイクル機構ではこのような状況をかんがみ、薄肉小径の被覆管製造のために、抽伸加工時と圧延加工時の温度を通常よりも高めて行う温間加工プロセス（本温間加工成形材の場合、抽伸温度を 700~900°C、圧延温度を 300~500°Cとした）を採用している。このプロセスでは、最終目標とする被覆管肉厚までに数工程の加工プロセスを経る必要があることから、工程間では硬度を低下させるための途中熱処理を実施している。

4) 冷間加工成形材：ODS 鋼に対して冷間加工プロセスを適用可能とするために、相変態熱処理や再結晶熱処理を施した各種 ODS 鋼被覆管である。温間加工成形材と同様、最終目標とする被覆管肉厚までの数工程の途中で、軟化のための熱処理を実施している。最終熱処理過程で相変態や再結晶させて組織を制御することから、一括りに組織制御型 ODS 鋼被覆管と称される場合もある。

5) 幾何学構造：ここで言う幾何学構造とは、シェル構造を構成する内側相と外側相が異なる結晶構造であることを意図している。

6) K-S (Kurdjumov-Sachs) の関係：鋼および鉄合金の場合、変態前の母相 ( $\gamma$ ) と $\alpha'$ マルテンサイトの間には 3 種類の結晶方位関係が知られているが、その中で最も一般的に観察される以下の方位関係。

$$(111)_A//(011)_M, [101]_A//[111]_M$$

添字 A はオーステナイトを、M はマルテンサイトを表す。オーステナイトとマルテンサイトの稠密面ならびに稠密方向はいずれも平行になっている。

7) MA957：高速炉炉心構成材料あるいは航空宇宙材料として米国の INCOLOY が MA956 (20CrODS 鋼) とともに開発した商用の 14CrODS 鋼である。

8) DT2203Y05：日本とともに高速炉開発を進めているフランスが開発した 13CrODS 鋼被覆管（製造元はベルギーの Mol 社）である。