

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5339503号
(P5339503)

(45) 発行日 平成25年11月13日 (2013.11.13)

(24) 登録日 平成25年8月16日 (2013.8.16)

(51) Int. Cl. F 1
C 2 2 C 38/00 (2006.01) C 2 2 C 38/00 3 0 4
C 2 2 C 33/02 (2006.01) C 2 2 C 33/02 1 0 3 G
B 2 2 F 1/00 (2006.01) B 2 2 F 1/00 E

請求項の数 6 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2008-234517 (P2008-234517)	(73) 特許権者	504132272
(22) 出願日	平成20年9月12日 (2008.9.12)		国立大学法人京都大学
(65) 公開番号	特開2010-65302 (P2010-65302A)		京都府京都市左京区吉田本町36番地1
(43) 公開日	平成22年3月25日 (2010.3.25)	(73) 特許権者	504173471
審査請求日	平成23年8月23日 (2011.8.23)		国立大学法人北海道大学
特許法第30条第1項適用	日本原子力学会「2008年秋の大会」、社団法人日本原子力学会主催、平成20年9月4~6日 社団法人日本原子力学会発行、日本原子力学会「2008年秋の大会」予稿集、957~962ページ、平成20年8月21日		北海道札幌市北区北8条西5丁目
(出願人による申告) 平成19年度 文部科学省エネルギー対策特別会計委託事業「原子力システム高効率化に向けた高耐食性スーパーODS鋼の開発」産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願		(73) 特許権者	505374783
			独立行政法人日本原子力研究開発機構
			茨城県那珂郡東海村村松4番地49
		(73) 特許権者	000130259
			株式会社コベルコ科研
			兵庫県神戸市中央区脇浜海岸通1丁目5番1号
		(74) 代理人	110001069
			特許業務法人京都国際特許事務所
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スーパーODS鋼

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

重量比でCr:13.0~23.0%、W:1.0~3.0%、Al:3.01~5.0%、Ti:0.09~0.20%、Y:0.18~0.38%、C:0.02~0.052%及びO:0.15~0.25%と、

Hf:0.2~0.7%及びZr:0.4~1.0%の少なくとも一方と

を含有し、残部がFe及び不可避免的不純物から構成される高耐食性酸化物分散強化型合金鋼

【請求項2】

Cr含有量が14.5~16.5%である請求項1に記載の高耐食性酸化物分散強化型合金鋼。

【請求項3】

Al含有量が3.5~4.5%である請求項1又は2に記載の高耐食性酸化物分散強化型合金鋼

【請求項4】

Fe粉末に、

総重量に対する比でCr粉末:13.0~23.0%、W粉末:1.0~3.0%、Al粉末:3.01~5.0%、Ti粉末:0.09~0.20%、Y₂O₃粉末:0.25~0.45%及びC粉末:0.02~0.052%と、

Hf粉末:0.2~0.7%及びZr粉末:0.4~1.0%の少なくとも一方と

を添加した粉末をメカニカルアロイング処理することにより製造される高耐食性酸化物分散強化型合金鋼。

【請求項5】

原料粉におけるCr粉末の分量を14.5～16.5%とする請求項4に記載の高耐食性酸化物分散強化型合金鋼。

【請求項6】

原料粉におけるAl粉末の分量を3.5～4.5%とする請求項4又は5に記載の高耐食性酸化物分散強化型合金鋼。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、鉛ビスマス(OBE-FR)や超臨界圧水冷却高速炉(SCW-FR)などの次世代原子力システムの燃料被覆管等に用いられる材料に関する。

10

【背景技術】

【0002】

燃料被覆管材料として従来のニッケル基合金、オーステナイト系ステンレス鋼及びフェライト系ステンレス鋼は、高燃焼度化を達成する上で、寸法安定性、照射脆化、ヘリウム脆化及び耐食性等に深刻な課題を抱えている。一方、本願発明者等によりナトリウム冷却高速炉用に開発された高性能な酸化物分散強化型(Oxide Dispersion Strengthened: ODS)9Crマルテンサイト鋼は、高温強度と耐照射性能の要件を満たしているが、元々考慮していなかった冷却材である鉛ビスマスや超臨界圧水に対する耐食性が十分ではない。そこで本発明者らは、独自に開発したクロム濃度が13%以上の高Cr ODSフェライト鋼技術をベースにして、従来にない合金設計と製造プロセス法を考案することにより、これらの冷却材に対する優れた耐食性を付与した燃料被覆管材料として、16Cr-4Al ODS鋼を開発した。

20

【0003】

【非特許文献1】独立行政法人科学技術振興機構 原子力システム研究開発事業 成果報告会資料,平成20年1月,[online],[平成20年8月25日検索],インターネット<URL:http://www.jst.go.jp/nrd/result/h20/k1-h17-01.html>

【非特許文献2】独立行政法人科学技術振興機構 原子力システム研究開発事業 平成17年度採択課題開発事業-基盤研究開発分野-中間評価 総合所見公表用,平成20年1月30日,[online],[平成20年8月25日検索],インターネット<URL:http://www.jst.go.jp/nrd/report17/shiryo5-12.html>

【発明の開示】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

16Cr-4Al ODS鋼は、Alの添加により酸化アルミ(アルミナ)が表面を被覆し、高い耐食性を有するようになったものであるが、Alはまた、ODS鋼の強化の本質的機構である酸化物粒子を粗大化させ、その分散密度を低下させるという副作用を有する。このため、16Cr-4Al ODS鋼は鉛ビスマスや超臨界圧水に対する耐食性については十分な性能を持つものの、強度、特に高温強度において、従来の9Cr ODS鋼よりもやや劣るという課題を抱えている。

【0005】

本発明が解決しようとする課題は、従来のODS鋼に対して、耐食性を向上させるとともに、強度についてもその低下を抑え、高耐食性・高強度を同時に達成したスーパーODS鋼を提供することである。

40

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記課題を解決するために成された本発明に係るスーパーODS鋼は、
重量比でCr:13.0～23.0%、W:1.0～3.0%、Al:3.01～5.0%、Ti:0.09～0.20%、Y:0.18～0.38%、C:0.02～0.052%及びO:0.15～0.25%と、
Hf:0.2～0.7%及びZr:0.4～1.0%の少なくとも一方と
を含有し、残部がFe及び不可避免的不純物から構成される高耐食性酸化物分散強化型合金鋼であることを特徴とする。

50

【発明の効果】

【0009】

ODS鋼は酸化物分散強化型鋼と呼ばれるように、非常に微細な酸化物（9Cr ODS鋼の場合、3nm程度）がマトリックス中に高密度に分散（9Cr ODS鋼の場合、 $5 \times 10^{22} \text{m}^{-3}$ 程度）することにより転位の移動を抑え、強度、特に高温での強度を高めている。Alは、上記の通り、鉛ビスマスや超臨界圧水に対する耐食性の向上に効果を有するものの、その酸化物の凝集を促進して各粒子のサイズを大きくし（7nm程度）、分散密度を低下させる（例えば、 $1.4 \times 10^{22} \text{m}^{-3}$ ）。これが16Cr-4Al ODS鋼の強度低下の原因である。

【0010】

本発明に係るスーパーODS鋼では、Hf又は/及びZrがAlによる酸化物の凝集を妨げ、酸化物の分布を9Cr ODS鋼並の微細且つ高密度なものとする。また、Hf又は/及びZrは、粒界にそれ自身の酸化物や炭化物を形成する。ODS鋼の結晶粒が細くなるほど、高温で粒界滑りを引き起こしやすくなり、高温強度が低下するが、本発明に係るスーパーODS鋼では、このように粒界に形成されたHf又は/及びZrの微細酸化物・炭化物がこのような粒界滑りを抑制し、高温強度の低下を防止する。

10

【0011】

また、このような強化原理であるため、例えば原子炉照射やヘリウム脆化等の燃料被覆管に要求されるその他の性能については、基本的には16Cr-4Al ODS鋼と変わらない。従って、本発明に係るスーパーODS鋼は、高強度と高耐食性等とを兼ね備えた燃料被覆管材料として使用することができる。

20

【0012】

なお、本発明に係るスーパーODS鋼は、原子力システム用の材料としてばかりではなく、同様の性能が要求される火力発電システムにも利用可能である。また、高温強度と高度な耐食性が要求される分野として、自動車のマフラーなどの配管材料、燃料電池セルの隔壁材料、更には、核融合炉のブランケット用配管材料としても利用可能と考えられる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明にかかるスーパーODS鋼において、各元素を上記範囲に限定した理由は次の通りである。

【0014】

Cr:13.0~23.0%、Al:3.01~5.0%、Y:0.18~0.38%、C:0.02~0.052%及びO:0.15~0.25%
これらは従来よりある16Cr-4Al燃料被覆管用酸化物分散強化型合金鋼の主要成分であり、本発明においてもこれら元素の存在理由はそれと変わるところはない。すなわち、Crは鋼をフェライト相とし、同時に耐食性を向上させるための元素であり、その含有量を13.0~23.0%とすることにより、鋼の基本相をフェライトとし、かつ、耐食性を向上させることができる。望ましくは、その範囲を14.5~16.5%とすることにより、より安定したフェライト相を生成することができる。

30

【0015】

Yは、酸化物 Y_2O_3 としてそのフェライト相中に微細に分散し、鋼を強化するための元素であり、その含有量が0.18%未満では十分な強度を確保することができず、0.38%を超える場合には酸化物粒子が凝集し始め、鋼の強度が逆に低下すると共に、脆化する。なお、Yが酸化物 Y_2O_3 となった場合、Y:0.18~0.38%に相当する Y_2O_3 粉末の重量比範囲は0.25~0.45%となる。

40

【0016】

Alは前記の通り、鉛ビスマス及び超臨界圧水に対する耐食性を付与するための元素であり、その含有量が3.01未満では所期の耐食性が付与できず、一方、5.0%を超えると酸化物粒子の凝集作用が大きくなり、鋼の強度を低下させる。望ましくはAl:3.5~4.5%とすることにより、耐食性改善と強度低下抑制がバランス良く実現された鋼を作製することができる。

Cは、HfやZrと炭化物を形成し、粒界析出させる。多すぎると粒界析出量が過度になり

50

、材料劣化を引き起こす。重量比でHfやZr量の1/10程度が好ましい。

Oは、酸化物を形成するために不可欠であり、重量比でYと同量程度が好ましい。

【0017】

Hf:0.2~0.7%及びZr:0.4~1.0%の少なくとも一方

HfとZrはいずれも前記 Y_2O_3 酸化物の凝集を妨げる元素である。 Y_2O_3 酸化物1分子に対してZrは2原子で、Hfは1原子で作用するため、ZrはHfの2倍の量が必要となる。Hf:0.2%未満或いはZr:0.4%未満では、 Y_2O_3 酸化物の凝集抑止効果や粒界析出が十分ではなく、Hf:0.7%超或いはZr:1.0%超の場合には、 Y_2O_3 酸化物の凝集抑止効果が飽和し、また、過度の粒界析出が生じて強度の劣化が起こるためである。

【0018】

Tiは、Al添加の有無にかかわらず、(Y,Ti)酸化物の微細化に必要である。Yと同量程度以上が必要であり、多すぎると粗大なTi炭化物を形成し、材料劣化の原因となる。

W:1.0~3.0%

Wはマトリックス中や酸化物中に固溶してクリープ強度を改善する。含有量が1.0%未満ではその効果が十分に得られない。また3.0%を超えると偏析する恐れがあり、また、韌性も低下する。

【実施例】

【0019】

[クリープ強度]

本発明を実施した鋼である16Cr-4Al-Zr鋼(SOC-14)及び16Cr-4Al-Hf鋼(SOC-16)について、700℃クリープ破断試験を行った結果を図1に示す。図2は図1の高温クリープ破断試験を行った鋼の成分表である。ZrやHfを含有しない16Cr-4Al ODS鋼と比較して、それら含有するODS鋼SOC-14やSOC-16はクリープ強度が高くなっていることがわかる。

【0020】

[酸化物粒子サイズ・分布密度]

前記SOC-14及びSOC-16の電子顕微鏡写真を図3及び図5に、それらの酸化物粒子の大きさの分布を図4及び図6に示す。ZrやHfを添加しない16Cr-4Al ODS鋼では酸化物粒子の平均粒径は約7nm、分布密度は $1.4 \times 10^{22} m^{-3}$ であるのに対し、Zrを0.63%添加したSOC-14では平均粒径が4.74nm、分布密度が $7.16 \times 10^{22} m^{-3}$ 、Hfを0.62%添加したSOC-16では平均粒径が3.46nm、分布密度が $4.83 \times 10^{22} m^{-3}$ と、いずれも酸化物粒子が微細化し、高密度に分布するようになっている。これが、図1に表れているクリープ強度改善の原因に帰することができる。

【0021】

[粒界析出物・析出密度]

前記SOC-14及びSOC-16の結晶粒界の電子顕微鏡写真を図7及び図8に示す。ZrやHfを添加しない16Cr-4Al ODS鋼では粒界析出物がほとんど観察されなかったのに対し、Zrを0.63%添加したSOC-14では平均粒径が23.2nm、分布面密度が $3.3 \times 10^{14} m^{-2}$ 、Hfを0.62%添加したSOC-16では平均粒径が26.04nm、分布面密度が $6.9 \times 10^{13} m^{-2}$ の炭化物粒子及び酸化物粒子が結晶粒界に分布するようになっている。これも、図1に現れているクリープ強度改善の原因に帰することができる。

【0022】

[超臨界圧水中の耐食性]

Al無添加の16Cr ODS鋼であるSOC-5及び(AI、Zr)添加の16Cr-4Al-0.6Zr ODS鋼であるSOC-14の超臨界圧水中(510℃、25MPa)での腐食試験後の試料断面観察結果を図9に比較して示す。SOC-5では、試料表面に錆びが生じており、腐食が進んでいる。一方、SOC-14では試料表面に薄いAl酸化物が形成されており、腐食も進んでおらず、Zr添加材でもAlの効果が見られている。Hfについても同様の効果を期待することができる。

【0023】

[鉛ビスマス中の耐食性]

Al無添加の16Cr ODS鋼であるSOC-5及び(AI、Zr)添加の16Cr-4Al-0.6Zr ODS鋼であるS

10

20

30

40

50

OC-14の鉛ビスマス中(650、 10^{-8} wt% O_2)での腐食試験後の試料断面観察結果を図10に比較して示す。SOC-5では、試料表面に鉛が浸透し、腐食が進んでいる。一方、SOC-14では、試料表面に薄いAl酸化物が形成されており、腐食も進んでおらず、Zr添加材でもAlの効果が見られている。Hfについても同様の効果を期待することができる。

【0024】

[原子炉照射脆化]

本発明鋼は上記の通り、基本鋼たる16Cr-4Al ODS鋼のAl添加による酸化物粒子凝集に起因する強度低下を、Hf又は/及びZrにより抑制する点を基本的効果として利用している。このため、このような酸化物粒子のサイズ・分布等により影響を受けない特性については、基本鋼たる16Cr-4Al ODS鋼の特性をそのまま有するものと考えられる。

10

例えば原子炉照射による影響については、図11に示す成分のODS鋼において、図12に示すように、中性子照射量に応じて引張強さが増加し、材料が硬化するのに対し、伸びはほとんど低下しない。このような基本鋼の特性は、本発明鋼もそのまま有するものと思われる。

【0025】

[酸化物形状安定性]

図13は、イオン照射を行った場合の酸化物粒子のサイズの変化を測定した結果である。基本鋼である19Cr-4Al(K4)では、酸化物の形状は多量のイオン照射によっても変化することなく、安定した状態を維持している。これは本発明鋼の場合にもそのまま当てはまるものと考えられる。図14、図15に、500、20dpa及び700、20dpaイオン照射後の組織の電子顕微鏡写真を示す。

20

【0026】

[燃料被覆管製造工程]

本発明鋼の利用の一例として、これより燃料被覆管を製造する方法の典型例を図16及び図17に示す。まず、所定量に秤量した各原料粉末をプラネタリーミルで十分に攪拌し、均質な混合原料粉末を作製する(メカニカルアロイング; MA)。この原料混合粉末を円柱状カプセルに詰め、熱間で等方静圧を付与して成形する。成形された棒状体を1150に加熱しつつ押しだすことにより棒材を作製する。棒材は、1150 × 1時間加熱した後空冷することにより、組織を安定化させる。

【0027】

この棒材を原料として、機械加工により外径18mm、内径12mmの素管を作製する(図17)。この素管に対してピルガーミルを用いて、中間軟化熱処理を挟みつつ複数回の冷間圧延を施すことにより、最終圧延率約90%となる外径8.5mm、内径7.5mmの被覆管を成形する。複数回の冷間圧延間の軟化熱処理では、徐々に温度を下げてゆくことが望ましい。最終寸法に成形した後、1150に加熱することにより最終再結晶熱処理を行い、燃料被覆管を完成する。

30

【産業上の利用可能性】

【0028】

本発明に係るスーパーODS鋼は、原子力システム用の燃料被覆管材料として、その特性を最も好適に発揮することができる。しかし、燃料被覆管材料としてばかりではなく、同様の性能が要求される火力発電システムにも利用可能であり、また、高温強度と高度な耐食性が要求される分野として、自動車のマフラーなどの配管材料、燃料電池セルの隔壁材料、更には、核融合炉のブランケット用配管材料としても利用可能と考えられる。

40

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】高温強度特性を表す、700 クリープ破断試験結果のグラフ。

【図2】クリープ試験で用いた試料の成分表。

【図3】本発明鋼のうち、Zr添加鋼の酸化物粒子分散状況を示す電子顕微鏡写真。

【図4】本発明鋼のうち、Zr添加鋼の酸化物粒径分布を示すグラフ。

【図5】本発明鋼のうち、Hf添加鋼の酸化物粒子分散状況を示す電子顕微鏡写真。

50

【図6】本発明鋼のうち、Hf添加鋼の酸化物粒径分布を示すグラフ。

【図7】本発明鋼のうち、Zr添加鋼の結晶粒界での析出粒子分散状況を示す電子顕微鏡写真。

【図8】本発明鋼のうち、Hf添加鋼の結晶粒界での析出粒子分散状況を示す電子顕微鏡写真。

【図9】超臨界圧水中での耐食性を示す、腐食試験後の試料表面近傍の写真。

【図10】鉛ピスマス中での耐食性を示す、腐食試験後の試料表面近傍の写真。

【図11】本発明鋼と同様の成分組成を有する各種ODS鋼の成分表。

【図12】本発明鋼と同様の成分組成を有する各種ODS鋼の原子炉照射前後の引張強さ及び伸びの試験結果のグラフ。

【図13】本発明鋼と同様の成分組成を有するODS鋼の原子炉照射後の酸化物の粒径の変化を示すグラフ。

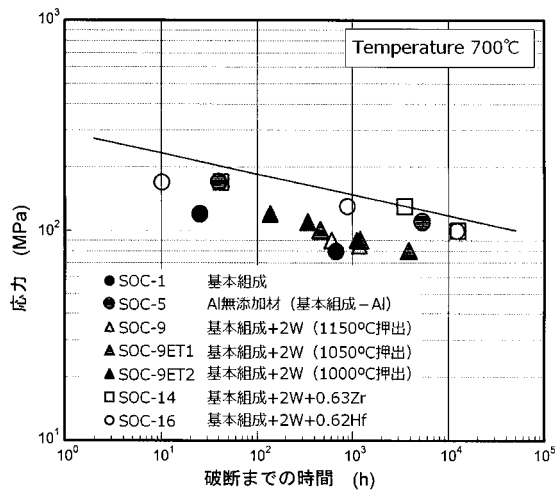
【図14】本発明鋼と同様の成分組成を有するODS鋼(K4鋼)の500 20dpa照射後の酸化物の分布及び形状を示す電子顕微鏡写真。

【図15】本発明鋼と同様の成分組成を有するODS鋼(K4鋼)の700 20dpa照射後の酸化物の分布及び形状を示す電子顕微鏡写真。

【図16】本発明鋼による燃料被覆管製造方法の前半を示す工程図。

【図17】本発明鋼による燃料被覆管製造方法の後半を示す工程図。

【図1】



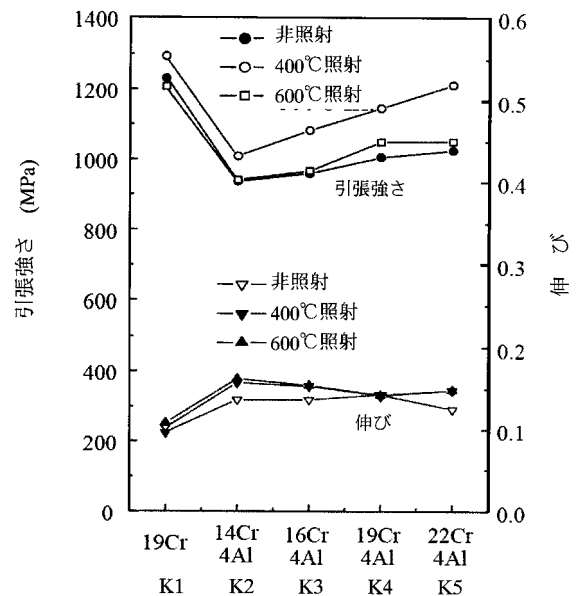
【図2】

	C	Cr	W	Al	Ti	Y	O	Hf	Zr	Y2O3	Ex.O
SOC1	0.02	16.11	-	3.44	0.09	0.27	0.14	-	-	0.34	0.07
SOC5	0.04	15.95	-	-	0.09	0.27	0.15	-	-	0.34	0.08
SOC9	0.03	15.42	1.85	3.8	0.1	0.28	0.16	-	-	0.36	0.064
SOC14	0.052	14.85	1.84	3.73	0.09	0.27	0.17	-	0.63	0.34	0.1
SOC16	0.043	14.54	1.93	3.01	0.13	0.28	0.16	0.62	-	0.36	0.08

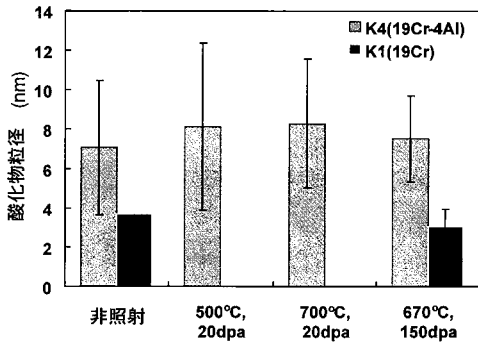
【図11】

Materials	C	Si	Mn	Cr	W	Al	Ti	Y	O
19Cr (K1)	0.05	0.041	0.06	18.37	0.29	<0.01	0.28	0.29	0.15
13Cr-4Al (K2)	0.04	0.033	0.06	13.64	1.65	4.12	0.28	0.30	0.16
19Cr-4Al (K3)	0.08	0.033	0.06	16.00	1.82	4.59	0.28	0.29	0.15
16Cr-4Al (K4)	0.09	0.039	0.06	18.85	1.83	4.61	0.28	0.29	0.15
22Cr-4Al (K5)	0.10	0.039	0.07	22.05	1.80	4.55	0.27	0.28	0.14

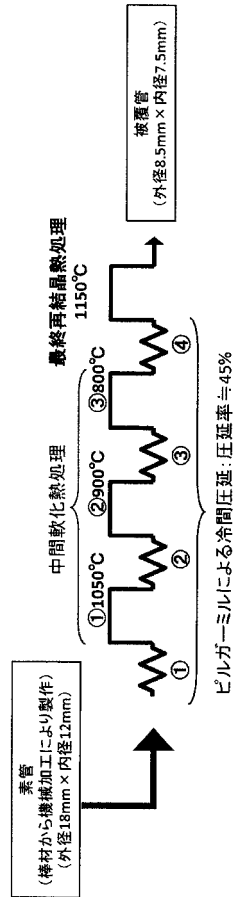
【図12】



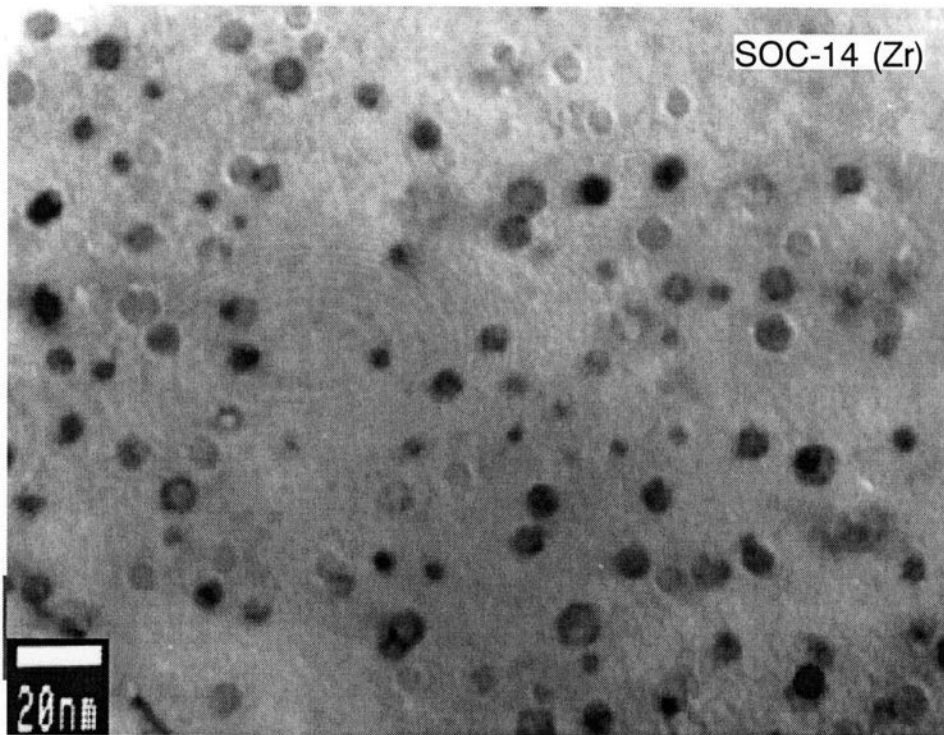
【 図 1 3 】



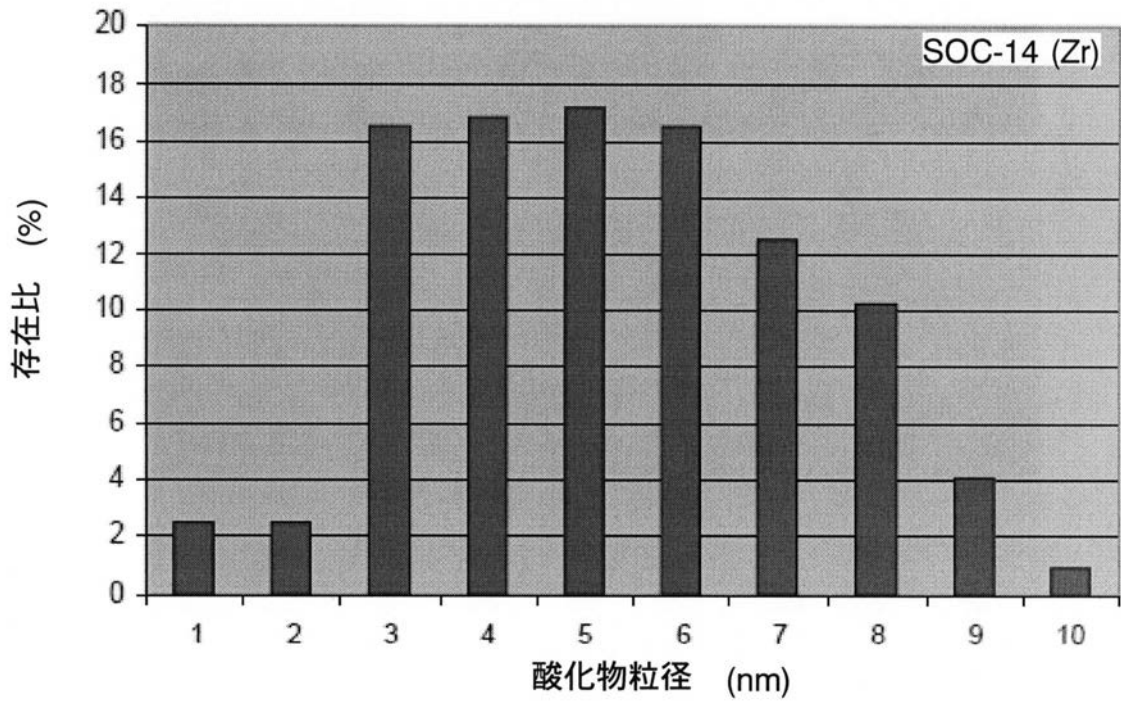
【 図 1 7 】



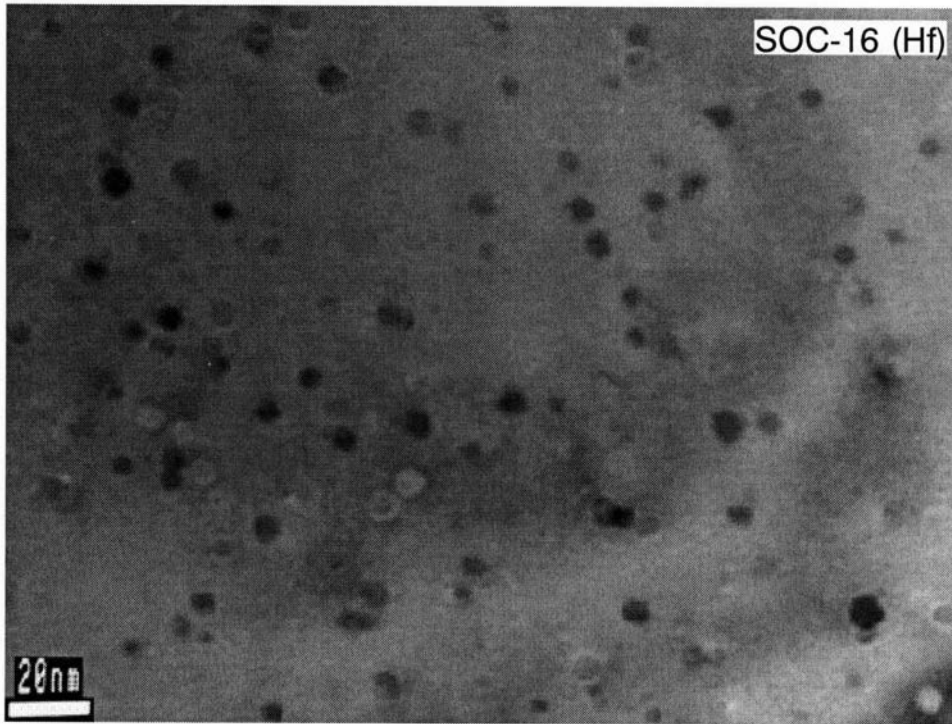
【 図 3 】



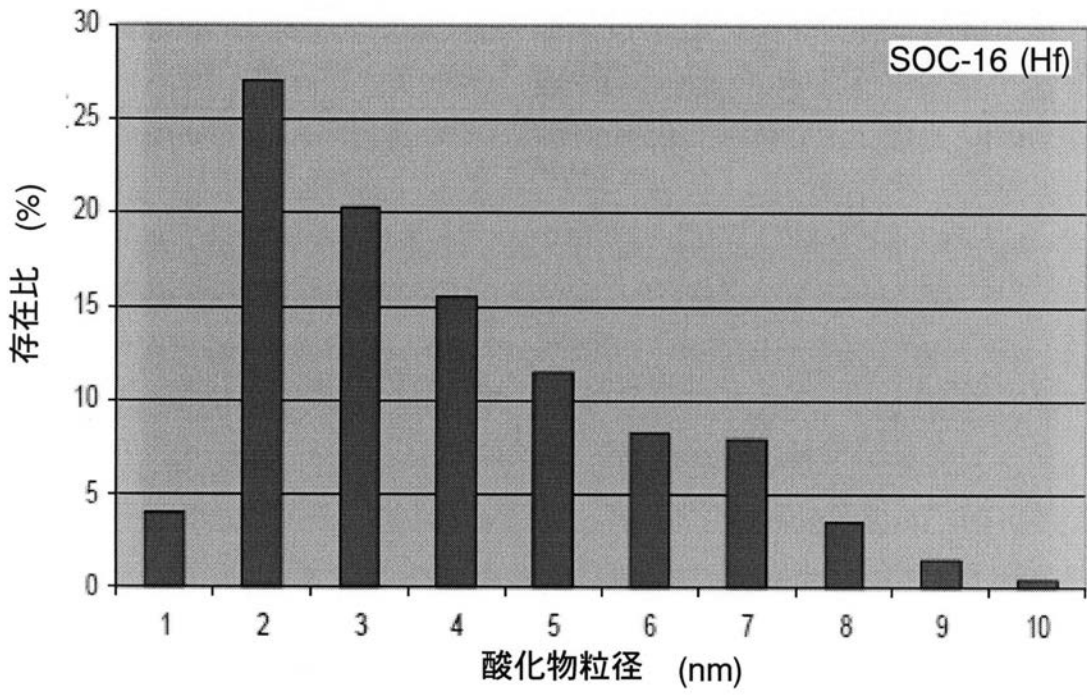
【 図 4 】



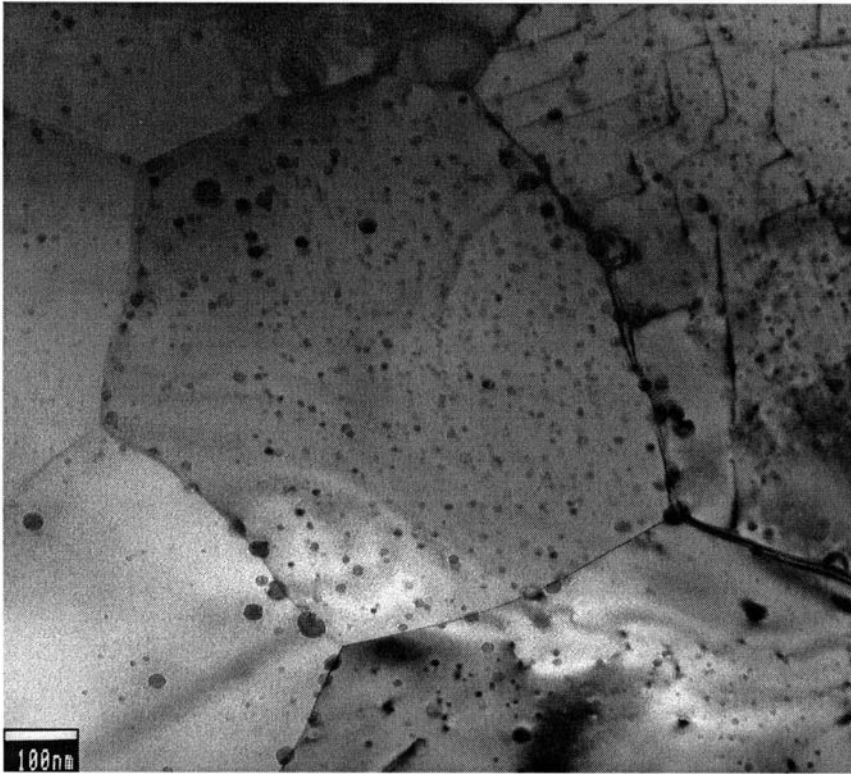
【 図 5 】



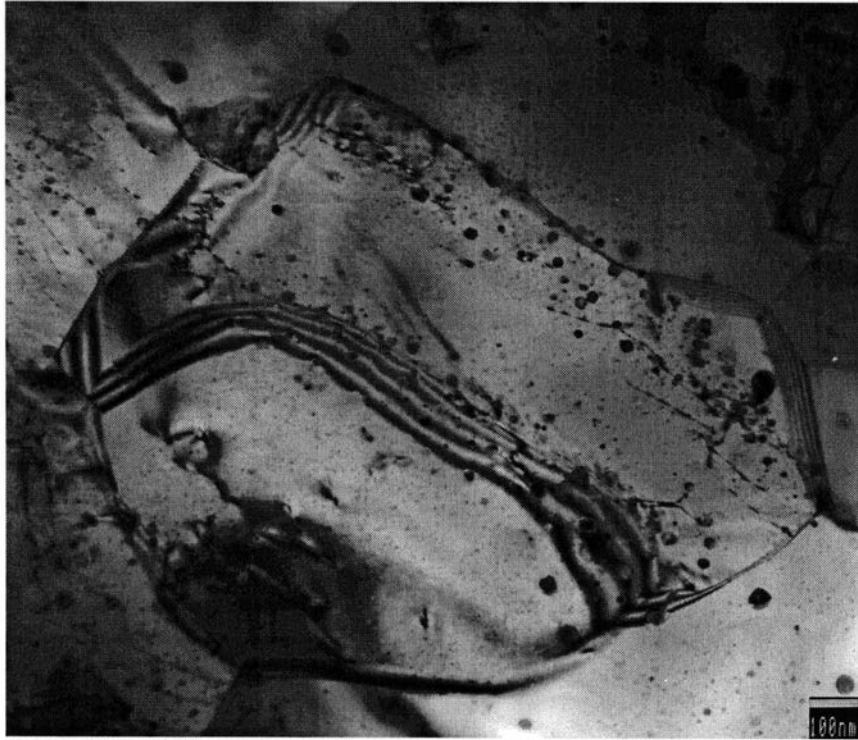
【 図 6 】



【 図 7 】



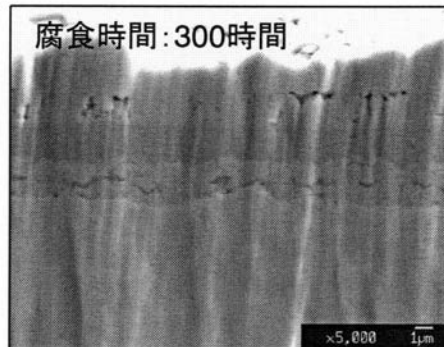
【 図 8 】



【図9】

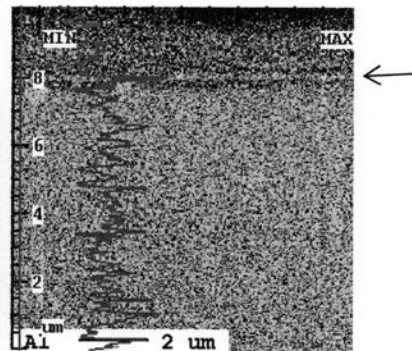
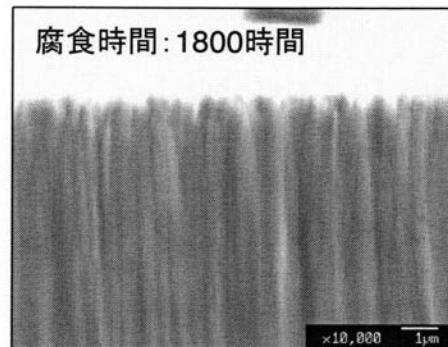
超臨界圧水(510°C、25MPa)中腐食試験後の試料断面

SOC-5
Al無添加



短時間でも腐食が進行

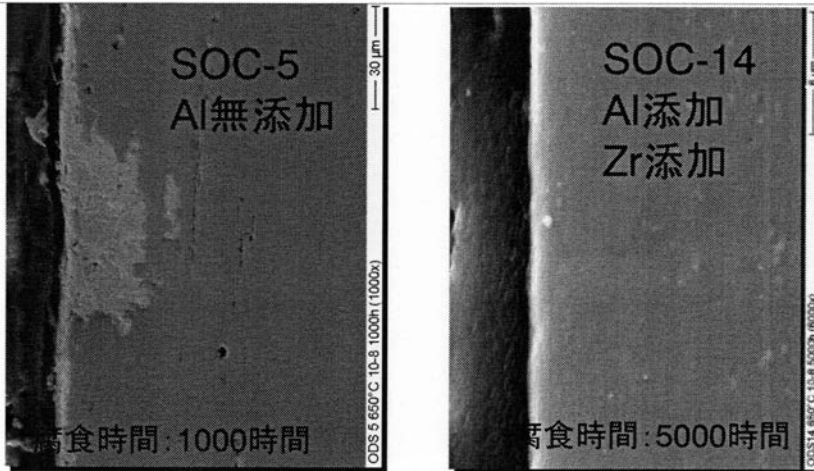
SOC-14
Al添加
Zr添加



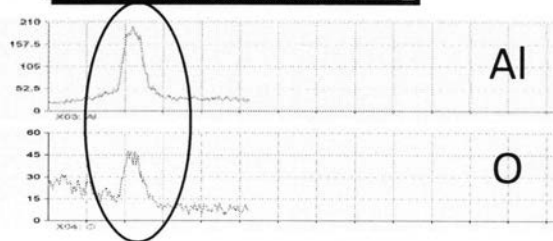
Hf添加材でもAl酸化物が表面に形成され、耐食性が維持されている。

【図10】

鉛ビスマス(650°C、 10^{-8} wt% O₂)中腐食試験後の
試料断面

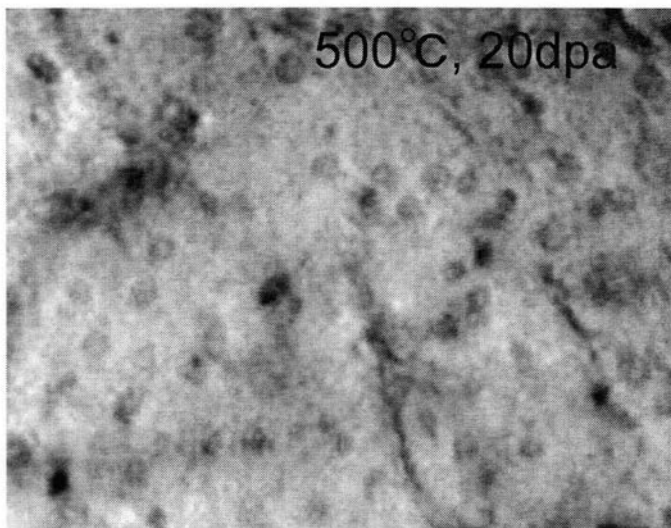


短時間でも腐食が進行

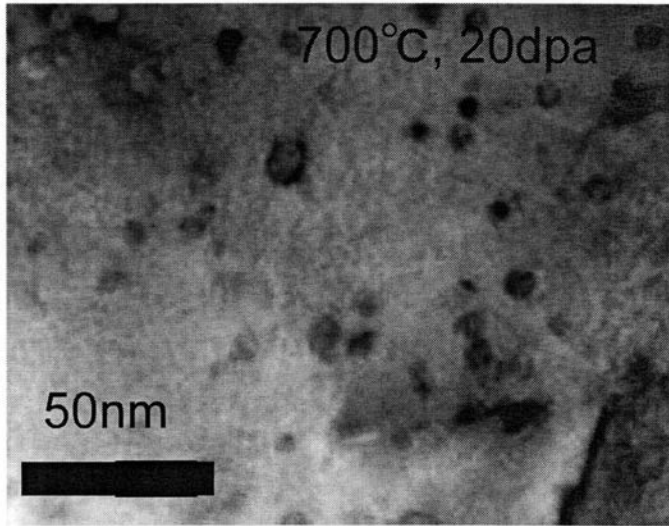


Hf添加材でもAl酸化物が表面に形成され、耐食性が維持されている。

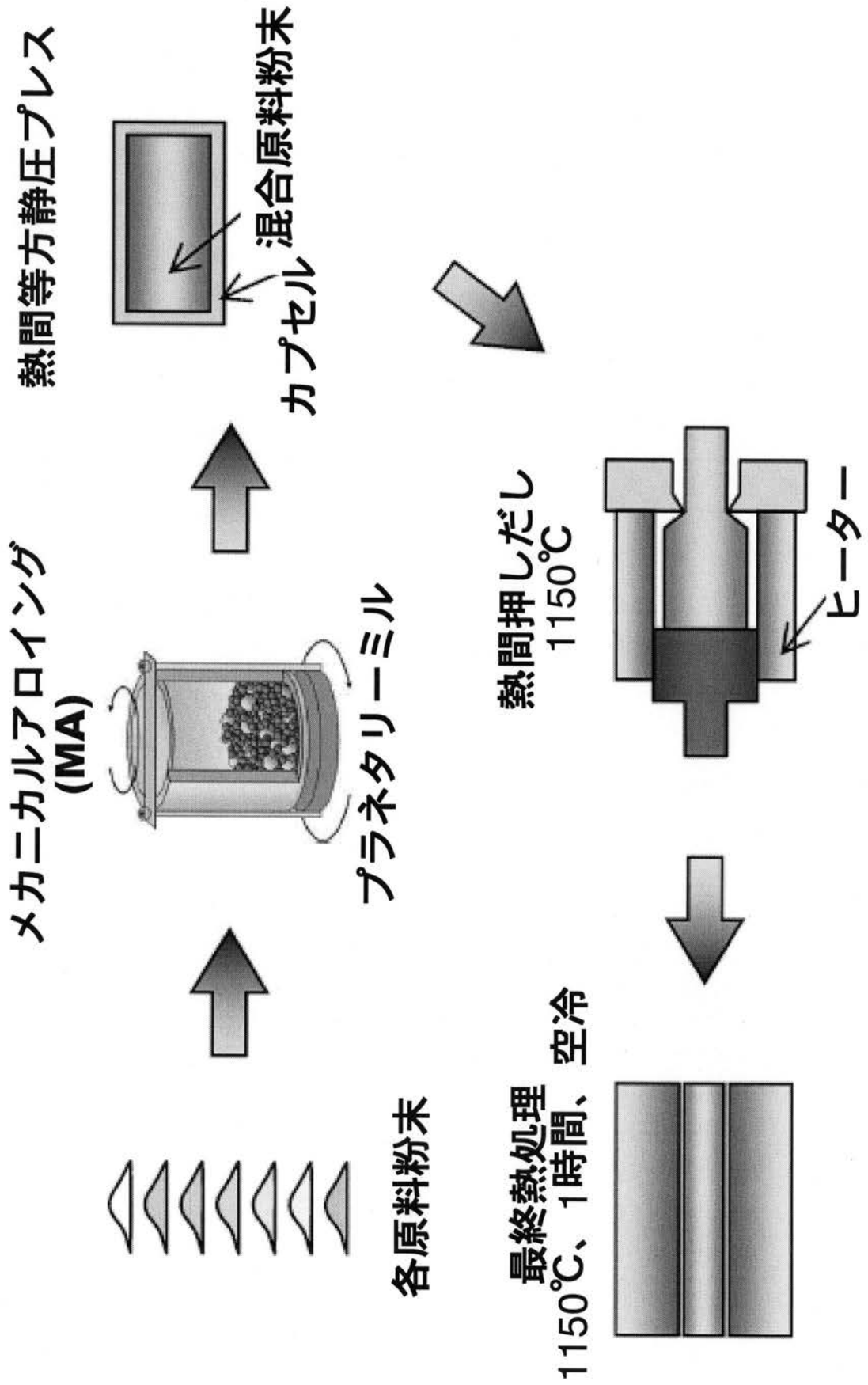
【図14】



【 図 15 】



【図16】



フロントページの続き

- (74)代理人 100095670
弁理士 小林 良平
- (72)発明者 木村 晃彦
京都府宇治市五ヶ庄 国立大学法人京都大学エネルギー理工学研究所内
- (72)発明者 笠田 竜太
京都府宇治市五ヶ庄 国立大学法人京都大学エネルギー理工学研究所内
- (72)発明者 大貫 惣明
北海道札幌市北区北13条西8丁目 国立大学法人 北海道大学 大学院工学研究科内
- (72)発明者 鶴飼 重治
北海道札幌市北区北13条西8丁目 国立大学法人 北海道大学 大学院工学研究科内
- (72)発明者 井上 賢紀
茨城県東茨城郡大洗町成田町4002 独立行政法人日本原子力研究開発機構 大洗研究開発センター内
- (72)発明者 古川 智弘
茨城県東茨城郡大洗町成田町4002 独立行政法人日本原子力研究開発機構 大洗研究開発センター内
- (72)発明者 高屋 茂
茨城県東茨城郡大洗町成田町4002 独立行政法人日本原子力研究開発機構 大洗研究開発センター内
- (72)発明者 大塚 智史
茨城県東茨城郡大洗町成田町4002 独立行政法人日本原子力研究開発機構 大洗研究開発センター内
- (72)発明者 奥田 隆成
兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5-5 株式会社コベルコ科研内

審査官 佐藤 陽一

- (56)参考文献 特開平04-026737(JP,A)
特開平05-195002(JP,A)
特開昭58-193346(JP,A)
特開平08-225891(JP,A)
特開2002-266026(JP,A)
特開2004-131816(JP,A)
特開2000-282101(JP,A)
特開2001-050005(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C22C 38/00-38/60