

中性子照射ODSフェライト鋼 (1DS, 1DK)

に関する研究

平成9年度研究生研究成果報告書



1998年3月

動力炉・核燃料開発事業団

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒311-1393 茨城県東茨城郡大洗町成田町4002

動力炉・核燃料開発事業団

大洗工学センター

システム開発推進部・技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to : Technology Management Section, System Engineering Division, O-arai Engineering Center, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 4002 Narita-cho, O-arai-machi, Higashi-Ibaraki, Ibaraki-ken, 311-1393, Japan

©動力炉・核燃料開発事業団

(Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation) 1998

中性子照射 ODS フェライト鋼(1DS,1DK)に関する研究

平成 9 年度研究生研究成果報告書

山下真一郎¹

要旨

「常陽」/CMIR で中性子照射した ODS フェライト鋼の微細組織観察を行った。照射後組織にはボイドの形成は認められなかった。また転位密度は高く、分散粒子の安定性が高いことが確認された。粒界には照射による Laves 相の形成が認められ、これは今後の ODS 鋼開発では W 添加量の最適化が必要であることを意味している。また、メカニカル・アロイング時に形成するガスバブルは高照射量にてボイドの核となる可能性があり、加えて観察領域の正確な膜厚測定が重要である。

本報告書は、北海道大学と動力炉・核燃料開発事業団で実施した共同研究の一環で照射材料試験室にて受け入れた研究生の成果である。

契約番号：094F050

事業団担当部課室及び担当：大洗工学センター燃料材料開発部照射材料試験室（赤坂尚昭）

1)北海道大学 工学部 物質工学専攻

Study on Neutron Irradiated ODS Ferritic Steels (1DS, 1DK)

Results of research student's work in 1998

S. Yamashita¹

Abstract

Microstructural observation was carried out for ODS ferritic steels irradiated in JOYO CMIR. After irradiation void was not formed, and it was confirmed that the dislocation density was high density and stability of Y_2O_3 particles was relatively high. On the grain boundary, Laves phase was precipitated during irradiation, which means the selection of appropriate amount of W addition is important for developing next ODS materials. Moreover, it is noted that the possible role of gas bubbles for void formation in further irradiation and the importance of measuring local thickness of the observed areas.

Work performed by research student under Hokkaido University/PNC collaboration in 1998

PNC Liaison : MMS, Fuels and Materials Division, O-arai Engineering Center, Naoaki Akasaka

1) Faculty of Engineering, Hokkaido University

目次

第1章 緒言	1
第2章 実験方法	1
2-1 試料	1
2-2 電子顕微鏡用薄膜の作製	1
2-3 組織観察及び測定方法	2
第3章 結果	2
3-1 照射前の組織 (1DS、1DK)	2
3-2 照射後の組織 (1S1、1S2、1K1、1K2)	2
第4章 考察	3
4-1 ボイド形成	3
4-2 転位組織の安定性	4
4-3 分散粒子の数密度及び粒径	4
4-4 粒界近傍の析出物	4
4-5 今後の課題	5
第5章 まとめ	5
参考文献	6
謝辞	6

図表リスト

Fig. 1 Microstructures in ODS steels before the irradiation condition

Fig. 2 Microstructural change of dislocation in ODS steel (1DK) before and after the irradiation

Fig. 3 Microstructural change of dislocation in ODS steel (1DS) before and after the irradiation

Fig. 4 Microstructural change in ODS steel before and after irradiation

Fig. 5 Microstructural change in ODS steel before and after irradiation

Fig. 6 Bubble structure observed in ODS ferrite before and after irradiation

Fig.7 Temperature dependence of dislocation density before and after the irradiation

Fig. 8 Temperature dependence of particle number density before and after the irradiation

Fig. 9 Temperature dependence of particle mean size before and after the irradiation

Fig.10 SEM image (1K2) and EDS spectrum of typical Laves phase

Table 1 Irradiation temperature and dose

Table 2 Chemical composition and heat treatment of 1DS, 1DK

第1章 緒言

オーステナイト系ステンレス材料は高レベルのクリープ強度が達成されているが、高照射量での耐スエリング性は、改良型 316 鋼でも限界があると予測されている。一方フェライト系ステンレス鋼は、オーステナイト鋼に比べて非常に高い耐スエリング特性を持っているが、高温クリープ強度が劣っているため、材料としての評価は低いとされてきた。そこで、フェライト鋼の高温強度を改善する一つ的手段として、分散強化機構の導入が注目されている。酸化物分散強化型フェライト鋼（ODS フェライト鋼）は、酸化物（ Y_2O_3 ）の微細分散による強度の増加を図ったもので Y_2O_3 が微細に分散していること、転位密度が高いこと、結晶粒が微細であること等の特徴があり、オーステナイト系に匹敵する高温強度と、フェライト鋼の耐スエリング性を兼ね備えた燃料被覆管の材料として注目されている。しかし、この材料の場合には、作成法に由来する結晶の配向性から、材料強度の異方性が大きな問題となってきた。この点について、PNC は 1 次再結晶処理を施し、この異方性を解決することに成功した。一方、ODS フェライト鋼の照射特性の検討は極めて限られており、系統的な研究には至っていない。そこで本研究では、PNC で試作した再結晶 ODS フェライト鋼に組成が類似している 1DS、1DK 鋼を CMIR-4 にて中性子照射し、それらの微細組織の観察及び検討をした。なお、本研究は北海道大学と PNC との共同研究の一環として行った。

第2章 実験方法

2-1 試料

本研究の供試材は 1DS 鋼（住友金属）1DK 鋼（神戸製鋼）の 2 種類であり、照射条件・化学成分及び熱処理条件は Table. 1、2 に示す。

これらの試料は、Ar ガスアトマイズ製法により作製したフェライト鋼粉末と Y_2O_3 粉末を Ar 又は He ガス雰囲気中でメカニカルアロイングにより粉末合金化し、カプセル封入、熱間押出しで焼結したものである。

2-2 電子顕微鏡用薄膜の作製

管状試料を 5 mm 幅に切断し、さらに直径方向に二分割した。得られた 5 mm 幅半円状試料を研磨用樹脂に埋め込み、200 μ m まで機械研磨したあと、直径 3 mm の円盤型に打抜き、テヌポール電解研磨装置により電解研磨し、電子顕微鏡用薄膜試料とした。電解液は、酢酸（ CH_3COOH ）：過塩素酸（ $HClO_4$ ）=19：1 の組成であり、電解条件は電圧約 50V、液温は 18～20℃であった。

2-3 組織観察及び測定方法

組織観察は JEOL JEM-4000FX を、組成分析は EDS (Energy Dispersion Spectroscopy) を用いて行った。分散粒子数密度、粒径及び転位数密度は、電子顕微鏡で撮影した組織写真を拡大し、デジタイザーによって測定した。

第3章 結果

3-1 照射前の組織 (1DS、1DK)

照射前の 1DK と 1DS の典型的組織を Fig.1 上に、またそれぞれの分散粒子の状態を高倍率で Fig.1 下に示す。

本研究の試料は両者とも再結晶処理を施していないため、低倍率の観察では、加工方向に延びた竹状組織 (バンブー組織) が確認された。転位組織については低倍率の組織写真でも明確に観察でき、通常のフェライト鋼に比べ非常に高密度であった。また高倍率の観察により、酸化物粒子は場所による差異はあるものの概ね微細に分散していることが確認された。なお Fig.1 左下の比較的大きい粒子は、供試材の化学成分から炭化物等と推定された。

3-2 照射後の組織 (1S1、1S2、1K1、1K2)

Fig.2~.5 は各試料の照射前後の組織を示す。Fig.2 は 1DK の照射前、照射後 (815K、834K) の組織である。照射前および 815K 照射ではほぼ同程度の転位密度であるが、高温照射でごくわずかな減少が認められた。Fig.3 は 1DS の照射前、照射後 (723K、815K) の組織である。照射前に比べて、いずれの照射温度でも転位密度の大きな変化は認められなかった。Fig.4 は 1DK の照射前、照射後 (815K、834K) 組織である。写真の並びは上段が粒界近傍組織、下段が分散粒子である。粒界の組織写真から、照射後の粒界に析出物が形成していることが明らかとなった。分散粒子は照射後も大きな変化は無く、本照射条件においては安定性が高いことが示された。Fig.5 は 1DS の照射前、照射後 (723K、815K) の組織である。粒界近傍組織から、723K 照射では特に大きな変化は認められないが 815K 照射で 1DK 同様の粒界に沿って析出物が形成していた。分散粒子については照射後も大きな変化はなく、1DK 同様、その高い安定性が示された。

Fig.6 は 1DS の照射前後の高倍率の組織の代表例を示す。粒子の分散状態はほぼ均一とみなすことが出来るが、視野によっては微細なバブルが認められた。このバブルは、同一材料

の電子線照射に拠れば、MA 時に巻き込まれた Ar が後の処理中にバブルとして形成されたものと推定されている。照射前後でのバブルの状況の変化は、本実験範囲では明確に出来なかった。

組織写真からはそれぞれの試料の転位密度および微粒子のサイズや数密度は必ずしも大きな差とならなかったため、デジタイザーによる詳細な測定を行った。この測定において、膜厚が大きな誤差を生む可能性があるが、本研究では膜厚の正確な測定を行っていないため、厚さ(1000Å)一定と仮定して転位数密度を算出した (Fig.7)。Fig.7 中の測定誤差範囲を考慮しても、K 材・S 材とも高温側で転位密度は僅かに回復する傾向が認められた。また、照射前(273K)の数密度は、照射前後の有意差を確認するため併記した。Fig.8 は同様の仮定を行った場合の粒子密度の結果である。誤差の範囲を考慮すると、照射を行うと数密度の若干の減少が起きる場合があると推定される。

Fig.9 に照射前後の微粒子の平均サイズを示す。粒子平均サイズは膜厚に依存しないため、正確な評価が可能である。僅差ではあるが、高温で照射した場合に粒子径の成長傾向が読みとれる。しかしながら、照射が長時間にわたることを考慮すると、分散粒子は照射によっても比較的安定に存在すると判断された。

粒界近傍で形成される析出物の EDS による同定の結果 (Fig.10)、大部分の粒界に形成されているのは Laves 相であると判断した。根拠として Fig.10 の分析データからも明らかのように、この相には母相構成元素の Fe、Cr の他に Laves 相特有の W が多量に含まれていたからである。Laves 相形成は、K 材が 815K 照射と 834K 照射でそれぞれ確認されたのに対し、S 材では 815K 照射のみしか確認されなかった。すなわち、照射温度の最も低い 450°C では Laves 相は形成せず、形成温度に限界があることが明らかとなった。

第 4 章 考察

4-1 ボイド形成

本研究の範囲では、明確なボイド形成が観察されなかった。一方、照射前組織に認められる空洞はメカニカルアロイング中に混入した Ar ガスバブルであると考えられる。電子線照射によると、バブルがボイドの核形成を促進し、スエリングを増加させるとの報告がある。しかしながら、本研究では低照射量のため、明確なスエリングが認められるには至らなかった。したがって、たとえボイドが形成したとしても、極めて限られたものであり、スエリングが懸念されるボイド形成量には至っていないと判断された。しかしながら、より高照射量

ではボイド成長や新たなボイド核発生が生じ、スエリングを助長する可能性がある。

4-2 転位組織の安定性

照射前の転位組織は非常に高密度であり、分散粒子も微細に分散していた。通常、このような材料を照射すると、点欠陥による転位の上昇運動の結果、転位密度は減少し、ある程度の照射量以上で飽和する。しかしながら、ODS 鋼のように微細かつ高密度の分散粒子を含む場合には、それにより転位の上昇運動が妨げられ、高密度が保たれているものと推定される。本研究においては、Fig.7 の結果に示すように、転位密度は照射によってもわずかな減少に留まった。これは、長時間にわたる照射欠陥の導入により、転位が回復したものと判断した。しかし、オーステナイト鋼などに比較すると、その減少の程度は小さく、高温安定性は優れていると判断できる。

4-3 分散粒子の数密度及び粒径

照射後の S 材において分散粒子のサイズの増加が認められた。従来、 Y_2O_3 粒子は熱的安定性が高く、照射によっても変化しないと推定されてきた。しかし、MA直後の電顕観察によると、微粒子は、加工直後には現れず、その後の 800°C 以上の時効により現れることが示されている。この場合は、MAによって微粒子の成分は強制固溶されたものと推定されている。本研究の場合、すでに最終的な高温の過程を経ており、また、サイズの増加とともに、わずかながら数密度が減少する傾向を示すことより、オストワルド成長過程を取るものと推定した。また、K 材で S 材に比べて顕著な粒径増加が認められなかったのは、試料作製の際に含有した Y_2O_3 量が少なかったことによると推定した。照射による正確な変化量は、今後の検討を待ちたい。

4-4 粒界近傍の析出物

本実験における微細組織観察から、粒界近傍に Laves 相形成がしばしば認められた。他の研究報告によると、フェライト系ステンレス鋼の Laves 相 (代表的には Fe_2Mo) は、550°C 以上の長時間時効 ($10^3h \sim 10^4h$) で結晶粒内および粒界に析出し、脆化の要因となり得ることが指摘されている。同様に、中性子照射による TTP (Time-Temperature-Precipitate) 曲線の低温側および短時間側へのシフトいわゆる照射促進拡散が予想されるが、本実験結果 (542°C と 561°C の 4220 時間照射で Fe_2W が析出し、450°C では析出しない) からは、TTP 曲線のシフトはほとんど認められなかった。しかしながら、本照射条件での析出量は、機械的特性を大きく低下させることが予想され、Laves 相構成元素である W の量を最適にする必

要性があることも分かった。最後に、Laves 相の析出過程については、今後の検討項目としたい。

4-5 今後の課題

電子顕微鏡観察からより定量性のある結果を得るためには、局所的な膜厚の測定が重要である。通常は消衰距離やステレオ法、あるいはコンタミ法から求めたりするが、いずれも一長一短であり、本研究の場合には、おそらくコンタミ法による膜厚測定が最良と考える。

第5章 まとめ

中性子照射した 1DS、1DK の電子顕微鏡による組織観察を行った。ボイド形成は認められず、転位密度および分散粒子の安定性が比較的高いことを明確にした。しかしながら、結晶粒界には Laves 相の析出が顕著に認められ、今後は、含有 W 量の最適量を検討する必要性が指摘された。また、MA に起因する Ar バブルは、高照射量でのボイド形成の核に成りうる可能性があり、今後の詳細な検討が待たれる。最後に、転位密度及び分散粒子数密度の正確な測定には、正確な膜厚の測定は不可欠であり、これらのデータ取得を含めた再観察が必要である。

参考文献

- [1] D.S.Gelles and L.E.Thomas : Phase transformation stability p559-p568
- [2] Y.Kohno, D.S.Gelles, A.Kohyama, M.Tamura and A.Hishinuma : J Nucl. Mater. 191-194(1992)868-873
- [3] A.Kimura, M.Narui and H.Kayano : J Nucl. Mater.191-194 (1992) 879-884
- [4] E.Wakai, A.Hishinuma, Y.Kato, S.Takaki and K.Abiko : Effects of purity and Cr concentration on microstructural evolution in Fe-Cr alloys during electron irradiation
- [5] A.Kimura and H.Matsui : J Nucl. Mater.212-215 (1994) 701-706
- [6] Y.Kohno, A.Kohyama, M.Yoshino and K.Asakura : J.Nucl.Mater. 212-215 (1994) 707-713
- [7] A.Kimura, L.A.Chalotr, D.S.Gelles and R.H.Jones : J. Nucl. Mater. 212-215 (1994) 725-729
- [8] 伊勢田敦朗, 寺西洋志, 吉川州彦 : 鉄と鋼 第76年 (1990) 第12号
- [9] 大貫惣明, 須田孝徳, 斉藤順, 他 : ODS フェライト鋼の照射特性に関する研究 , PNC TY9600 98-002, 1998

謝辞

本研究は北海道大学工学部と動燃事業団の先行基礎研究の一環として行われたものである。筆者が実験を遂行するに当たり、大洗工学センターMMSの赤坂尚昭氏、室長代理の鵜飼重治氏、室長金田健一郎氏、小野瀬氏、吉武氏、山県氏、関根氏にご指導を頂いた。ここに謝意を表します。

Table.1 Irradiation temperature and dose

	450°C	542°C	561°C
1DS	$0.36 \times 10^{27} \text{ n/m}^2$	$0.34 \times 10^{27} \text{ n/m}^2$	
1DK		$0.42 \times 10^{27} \text{ n/m}^2$	$0.21 \times 10^{27} \text{ n/m}^2$

Table.2 Chemical composition and heat treatment of 1DS,1DK

Steel	C	Si	Mn	S	Ni	Cr	Ti	W	Y ₂ O ₃	N	Free O	Solid Solution
1DS	0.090	0.050	0.030	0.002	0.15	10.98	0.40	2.67	0.63	0.014	0.070	1100°C x60min
1DK	0.046	0.023	0.012	0.001	0.13	12.76	0.57	2.81	0.34	0.013	0.099	1080°C x60min

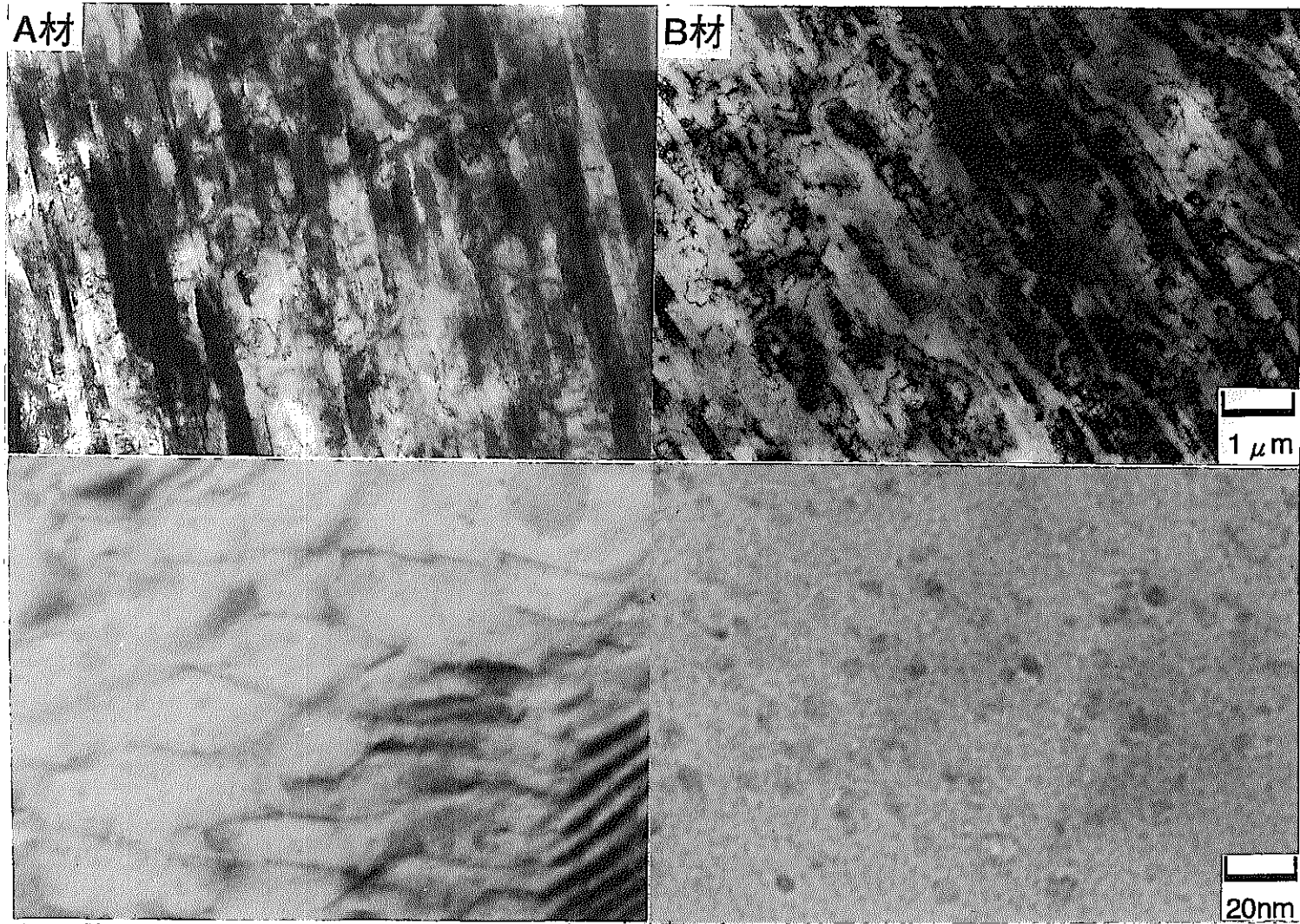


Fig.1 Microstructures in ODS steels before the irradiation condition. Low magnified structure (upper low) includes extended grains and dislocations with high number density. High magnified structure (under low) includes fine ODS particles.

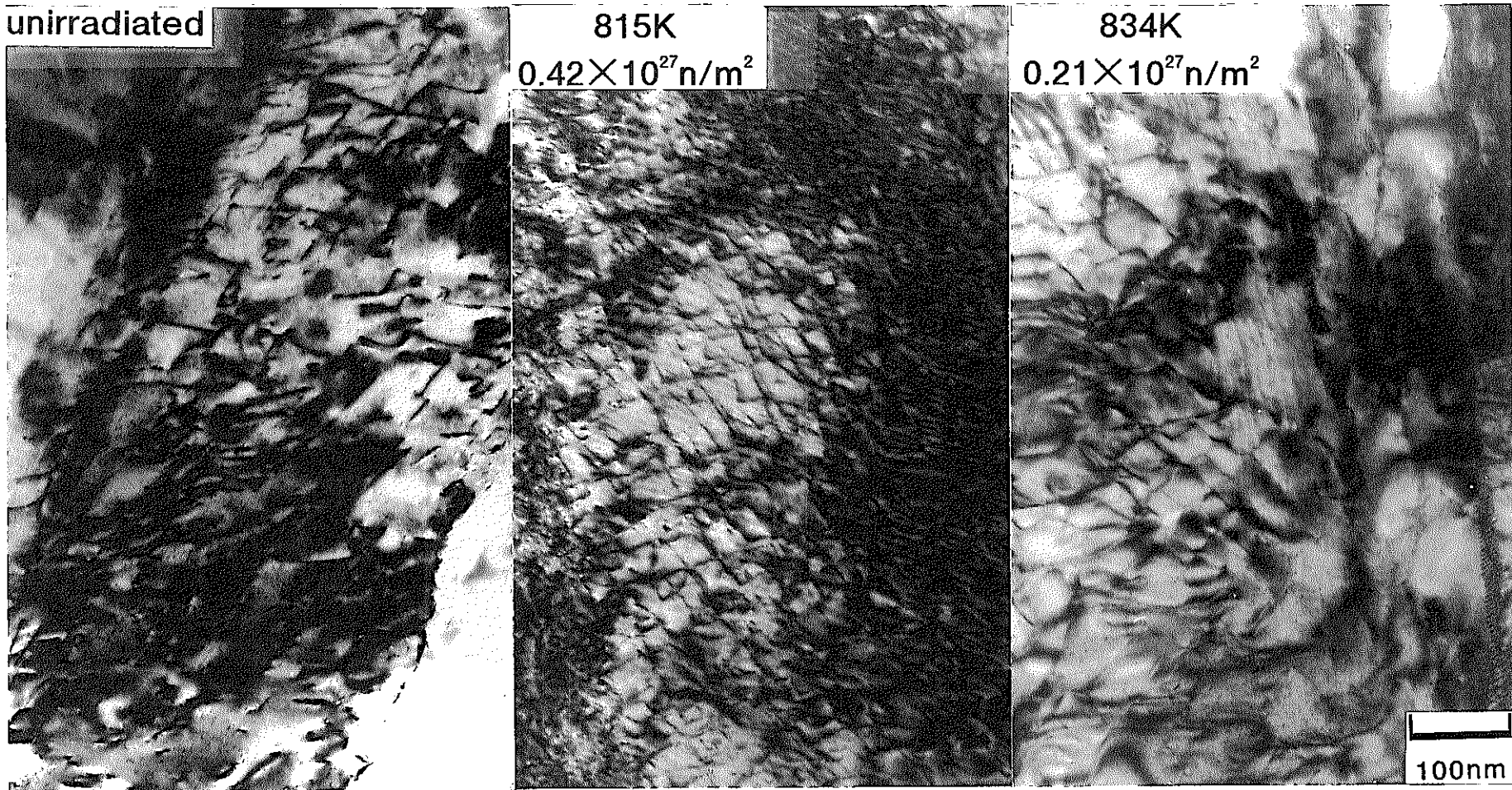


Fig.2 Microstructural change of dislocation in ODS steel (1DK) before and after the irradiation. The high temperature irradiation reduces partially the dislocation density.

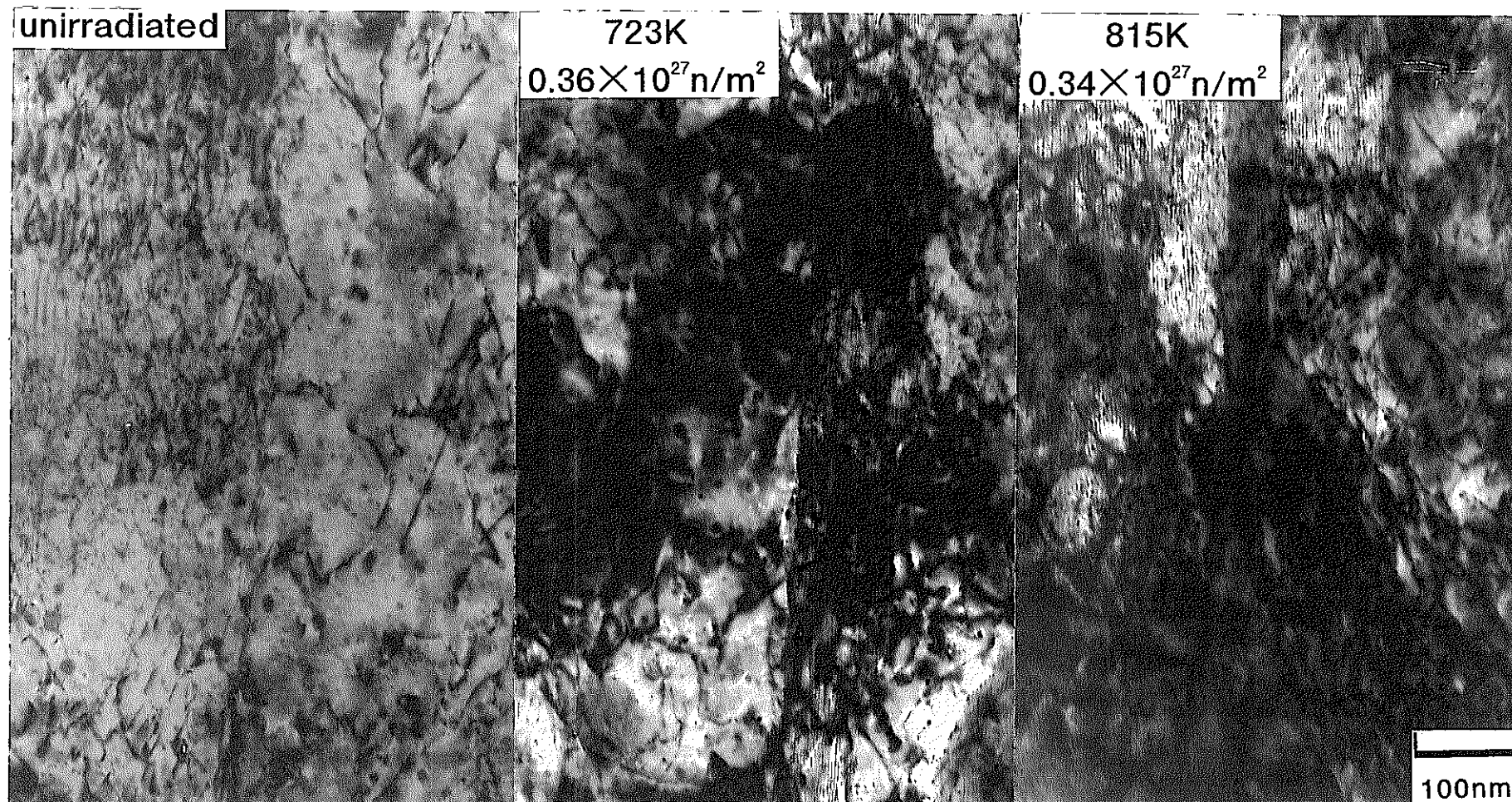


Fig.3 Microstructural change of dislocation in ODS steel (1DS) before and after the irradiation. The high temperature irradiation reduces partially the dislocation density.

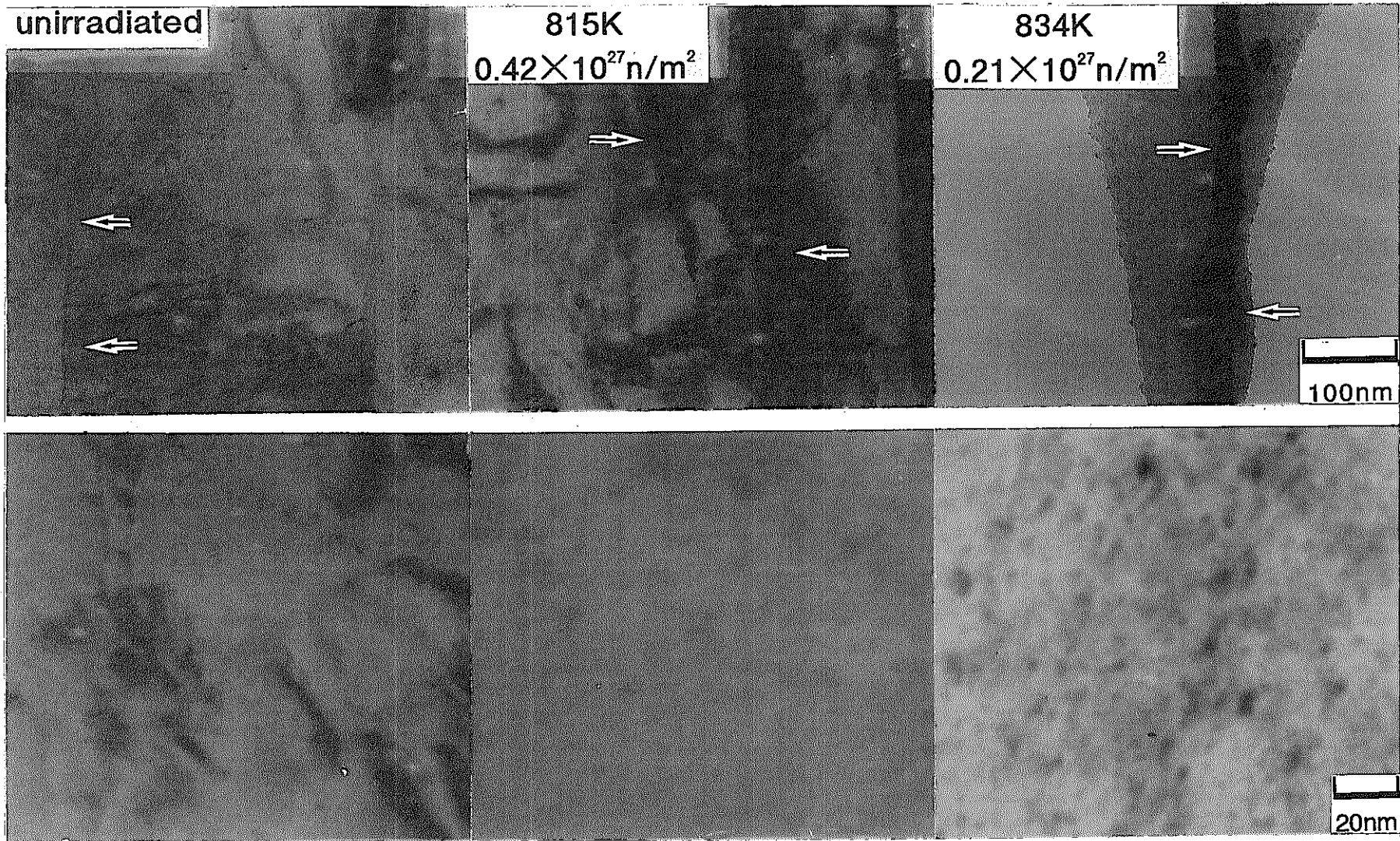


Fig.4 Microstructural change in ODS steel before and after irradiation. 1DK, before irradiation, 1K1, after irradiation at 815 K and 1K2, after irradiation at 834 K. High temperature irradiation produces Laves phase at grain boundary (upper row), and has no clear effect on ODS particles (under row).

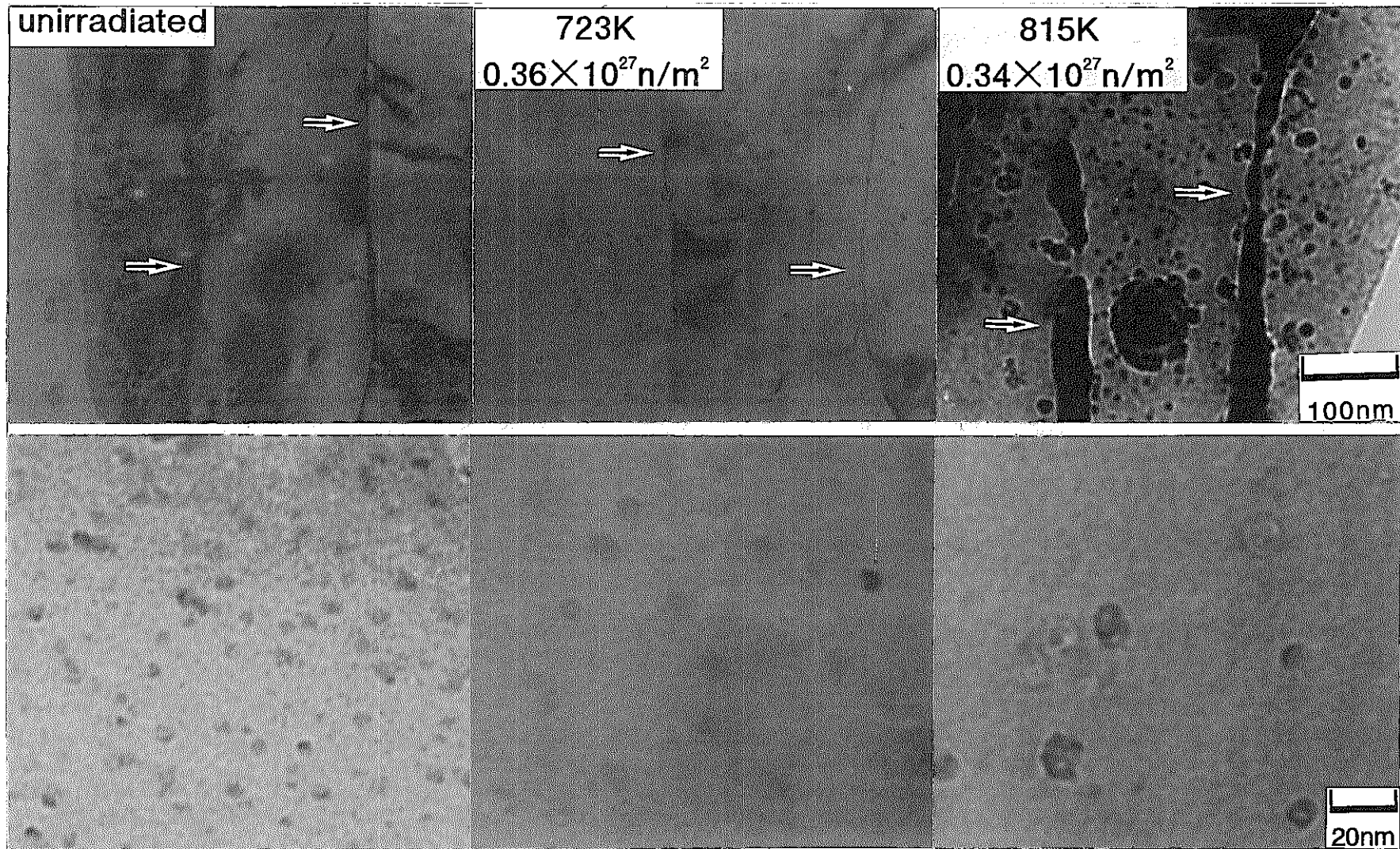


Fig.5 Microstructural change in ODS steel before and after irradiation. 1DS, before irradiation, 1S1, after irradiation at 723 K and 1S2, after irradiation at 815 K. High temperature irradiation produces Laves phase at grain boundary (upper low), and has no clear effect on ODS particles (under low).

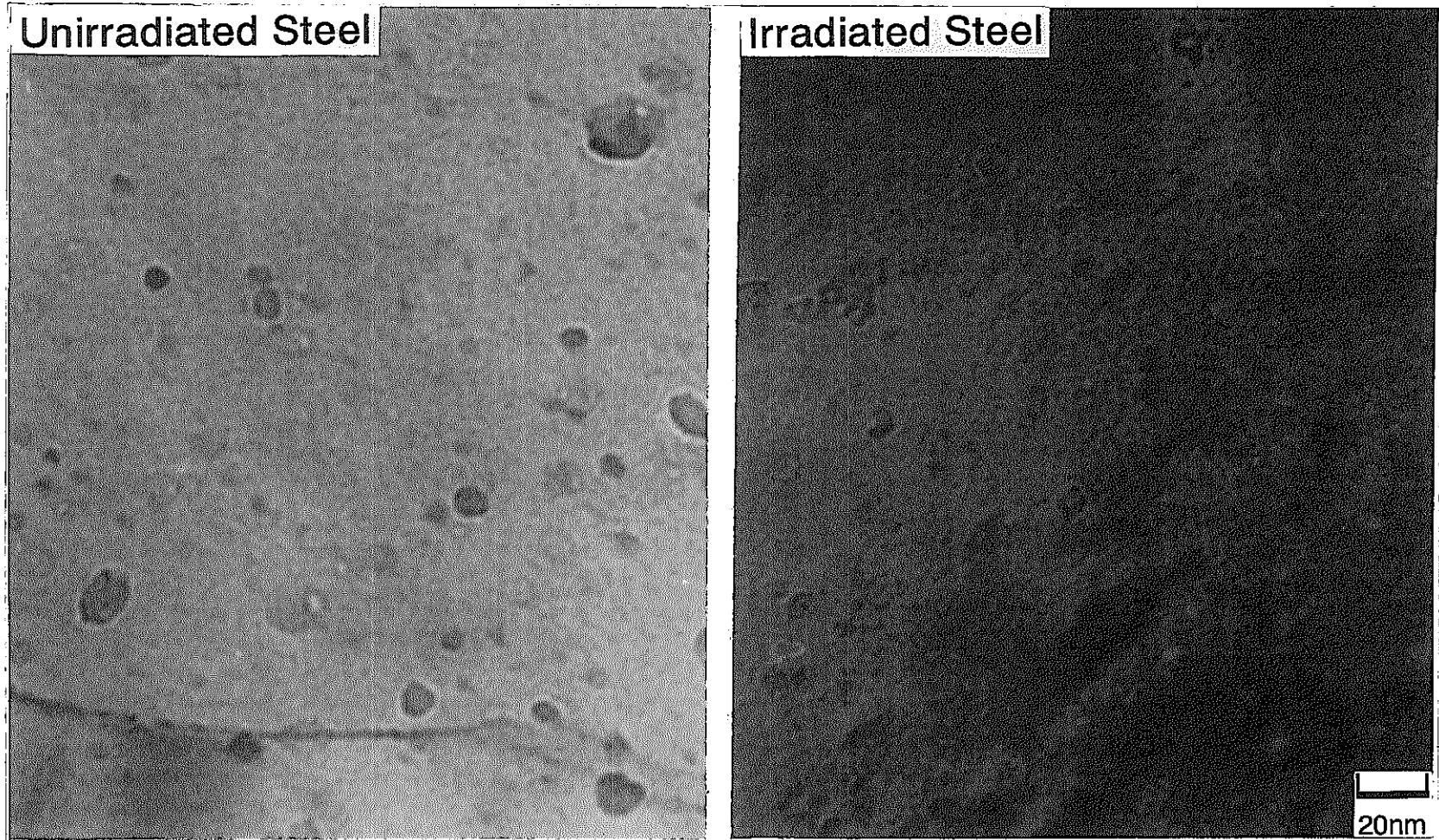


Fig.6 Bubble structure observed in ODS ferrite before and after irradiation.

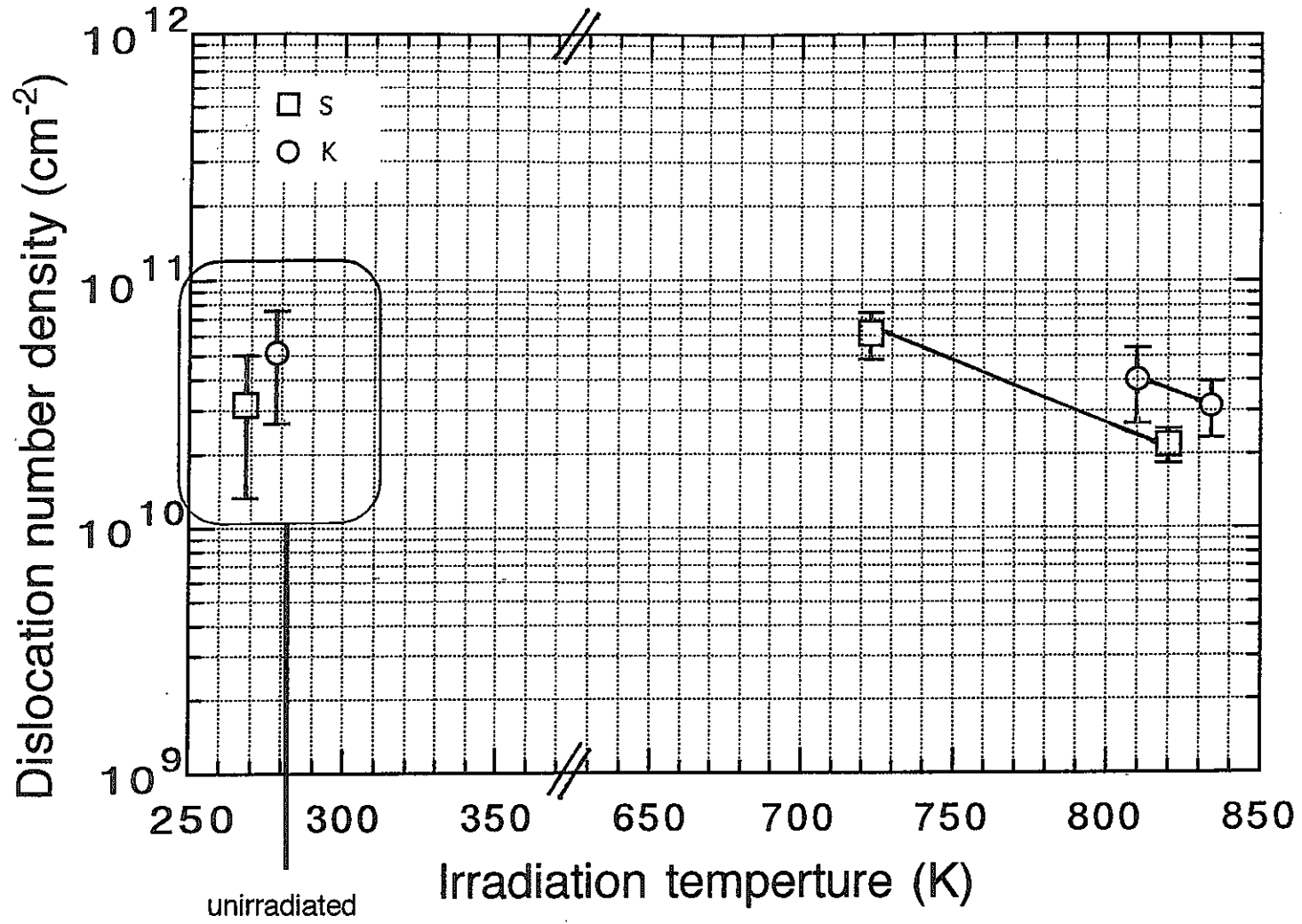


Fig.7 Temperature dependence of dislocation density before and after the irradiation.

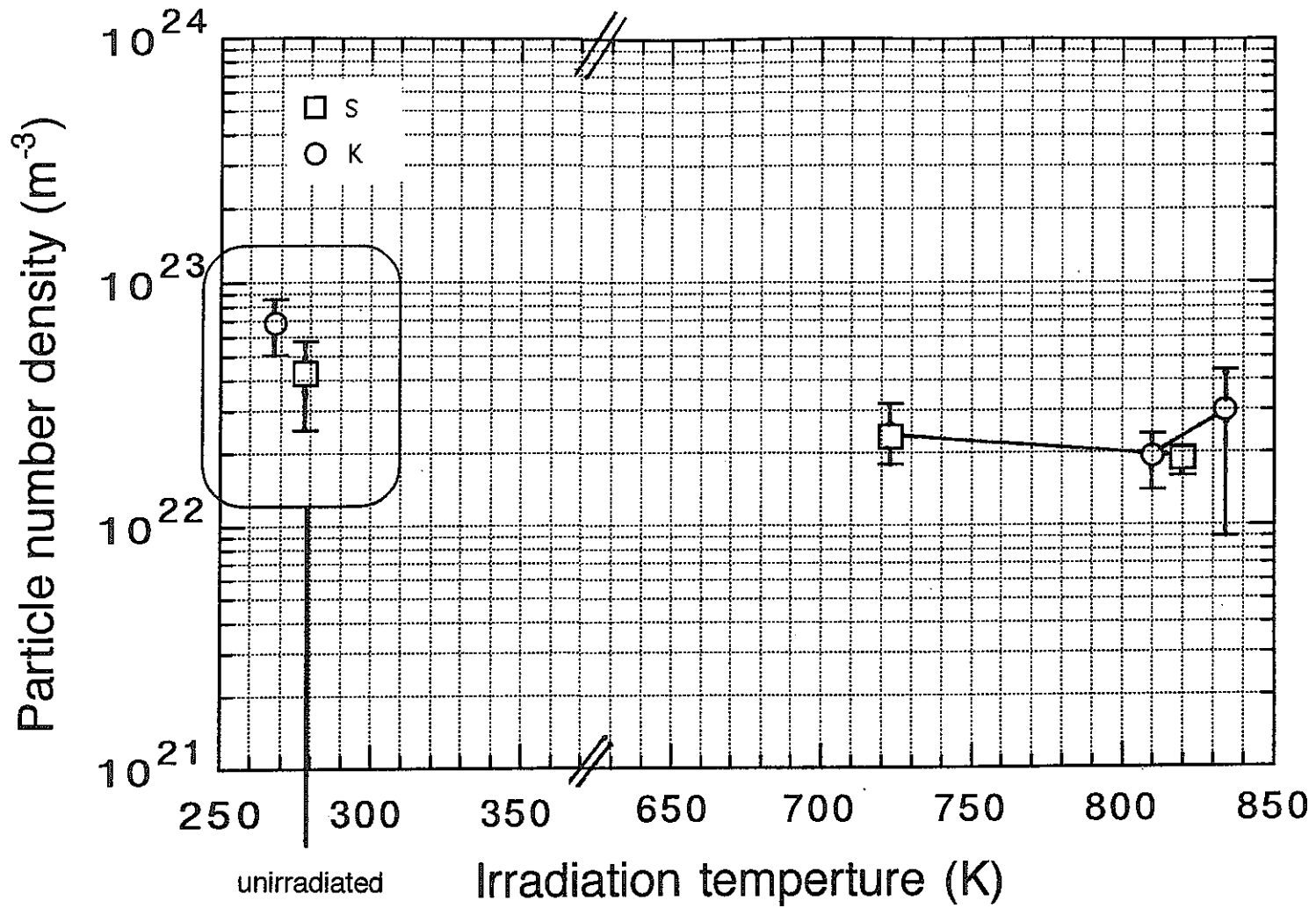


Fig.8 Temperature dependence of particle number density before and after the irradiation.

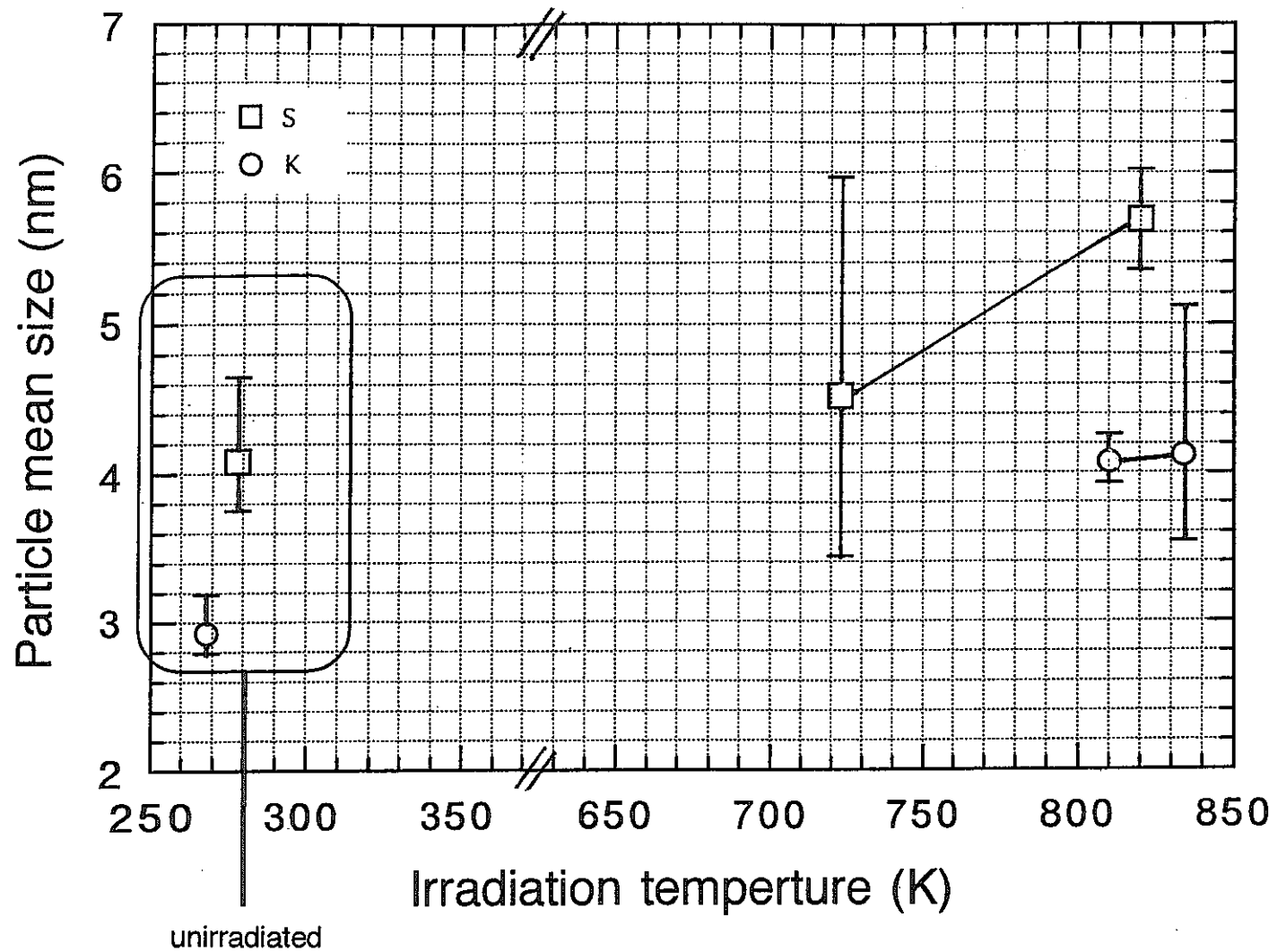


Fig.9 Temperature dependence of particle mean size before and after the irradiation.

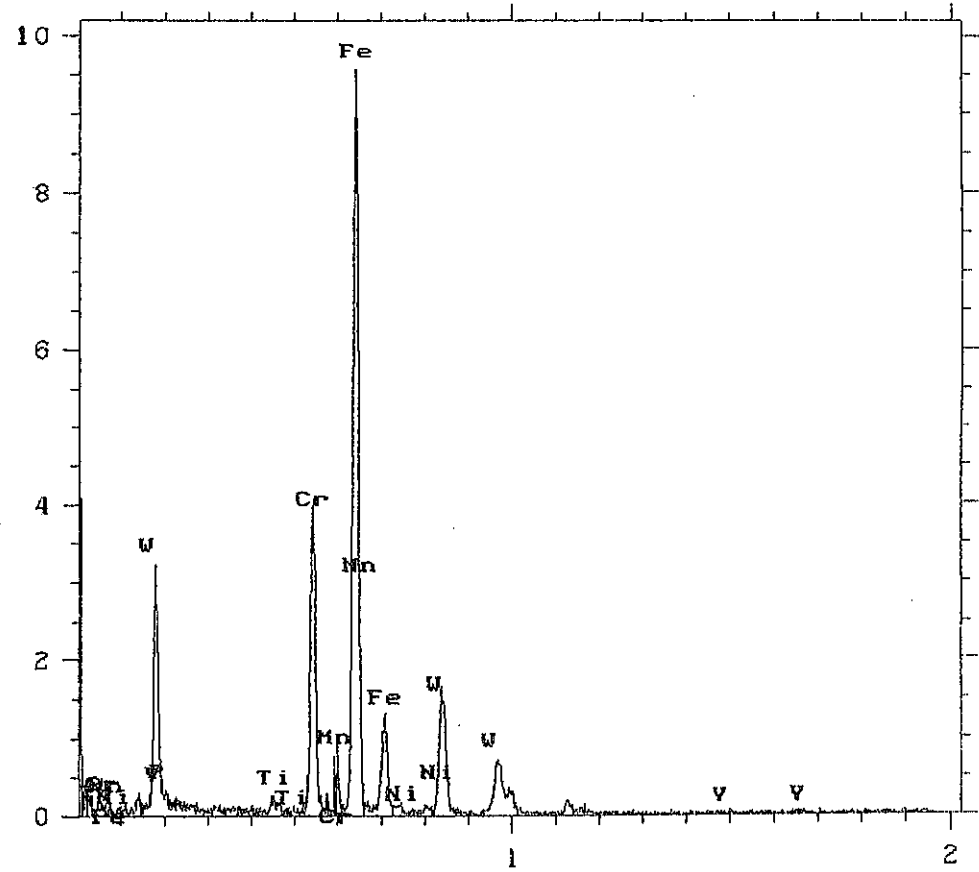
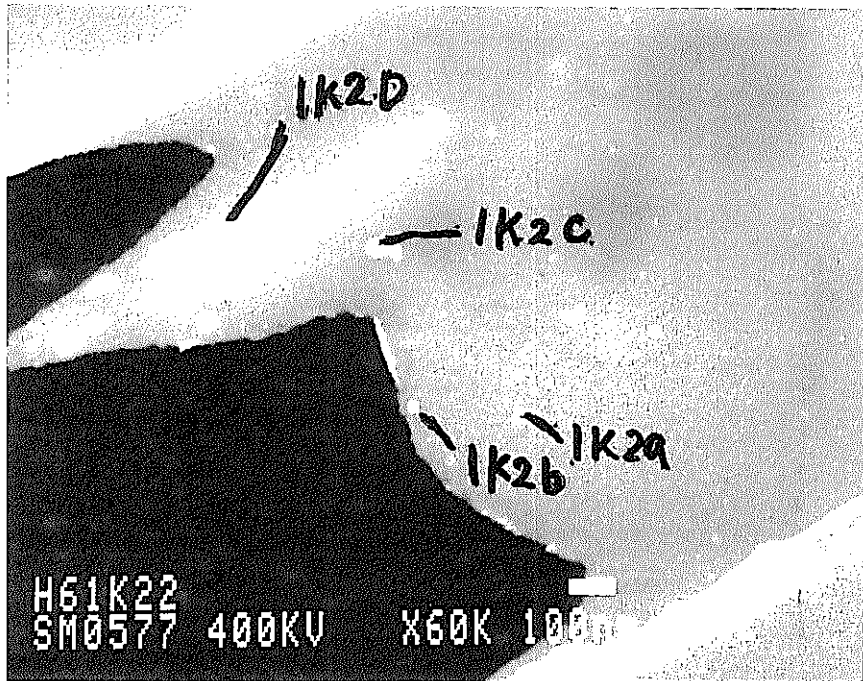


Fig.10 SEM image(1K2) and EDS spectrum of typical Laves phase.