

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	フェライト鋼の酸化物分散強化に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	奥田隆成
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第3588号, 授与年月日:2002年3月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第3588号, Conferred date:2002/3/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

G2001

○

フェライト鋼の酸化物分散強化に関する研究

奥田隆成

目次

第1章 緒論	1
1. 1 研究の背景	1
1. 2 研究の目的	3
1. 2. 1 実用炉燃料被覆管と原型炉燃料被覆管の使用条件の比較	3
1. 2. 2 被覆管に要求される性能	4
1. 2. 3 クリープ破断強度：目標設定の根拠	5
1. 2. 4 誘導放射能からの合金元素の制約	6
1. 3 研究の概要	6
参考文献	7
第2章 ODS フェライト鋼のクリープ強度（機械的特性）に及ぼす製造条件の影響	9
2. 1 緒言	9
2. 2 実験方法	10
2. 3 試験結果および考察	14
2. 3. 1 化学成分	14
2. 3. 2 密度	15
2. 3. 3 X線半価幅	15
2. 3. 4 硬さ変化	16
2. 3. 5 引張特性	16
2. 3. 6 ミクロ組織	21
2. 3. 7 クリープ破断特性	23
2. 4 結言	27
参考文献	28
第3章 ODS フェライト鋼のクリープ強度に及ぼす合金元素の影響	29
3. 1 緒言	29
3. 2 試験材および実験方法	30
3. 2. 1 Ti-Mo 添加鋼	30
3. 2. 2 Mo、W（固溶強化型元素）添加鋼	32
3. 2. 3 Nb、Zr 添加鋼	33
3. 2. 4 ZrO ₂ 分散強化鋼	33
3. 3 試験結果	34
3. 3. 1 Y ₂ O ₃ 量の影響	34
3. 3. 2 Ti、Mo 添加の影響	36
3. 3. 3 W 添加の影響	39
3. 3. 4 Nb、Zr 添加の影響	40

3. 4 考察	4 1
3. 4. 1 強度と組織の関係	4 1
3. 4. 2 複合酸化物の形成について	4 9
3. 5 結言	5 2
参考文献	5 3
第4章 酸化物粒子の微細分散機構	5 4
4. 1 緒言	5 4
4. 2 実験方法	5 4
4. 3 実験結果および考察	5 6
4. 4 結言	6 3
参考文献	6 4
第5章 酸化物粒子の分散状態としきい応力の関係	6 5
5. 1 緒言	6 5
5. 2 実験方法	6 5
5. 3 試験結果および考察	6 7
5. 4 結言	7 2
参考文献	7 3
第6章 再結晶特性と異方性の改善	7 4
6. 1 緒言	7 4
6. 2 試験方法	7 4
6. 2. 1 製造方法	7 4
6. 2. 3 再結晶試験	7 6
6. 3 試験結果および考察	7 7
6. 3. 1 再結晶特性に及ぼす合金元素の影響	7 7
6. 3. 2 再結晶特性に及ぼす押出温度の影響	8 0
6. 3. 3 再結晶に及ぼす集合組織の影響	8 1
6. 3. 4 再結晶した ODS フェライト鋼の機械的特性	8 3
6. 4 結言	8 6
参考文献	8 7
第7章 結論	8 8
謝辞	8 9

第1章 緒論

1. 1 研究の背景

わが国の原子力開発計画では、現在稼動中の軽水炉のつぎに高速増殖炉の実用化が位置づけられている。高速増殖炉（高速炉：Fast Breeder Reactor, FBRと略される。）は発電を行いながら、消費した以上の燃料を生産する原子炉で、エネルギー資源の乏しいわが国ではその実用化が期待されているものである^{(1) (2)}。

軽水炉の場合、運転に必要な天然ウランのうちエネルギーに変換されるウランの量、すなわちウラン利用効率は約0.5%と低いが、高速炉では約60%まで利用効率を高めることができる⁽³⁾。核燃料サイクル機構（旧 動力炉・核燃料開発事業団）が主体となってその開発を進めており、1977年から実験炉「常陽」が運転されており、続いて28万キロワットの発電を行う原型炉「文殊」が1994年に臨界に達している。（ナトリウム漏洩事故により現在休止中であるが、2003年の運転再開を目指して安全審査中である。）

原子炉では、発電プラントとしての性能もさることながら、安全性、特に放射性物質の放出防止が重要であり、多重の防護が設置されている。核燃料の第一の防護壁は燃料被覆管である。軽水炉では、天然ウランでは燃料として約0.7mass%存在する核分裂性ウラン235が2～4%濃縮されたものが使用され、核分裂連鎖反応を起こさせる中性子の減速材として水が用いられる。燃料被覆管の温度は約623K以下であり、被覆管材料としては放射化が抑えられたジルコニウム合金が適用されている。一方、高速炉では天然ウラン中に約99.3mass%存在する非核分裂性のウラン238に高速中性子を吸収させて核分裂性のプルトニウム239を生成させるので、軽水炉のような減速材は使用されない。また冷却材には液体ナトリウムが使用されており、被覆管の表面温度は923K～973Kに達し、軽水炉に比べてかなり高温となる。

<高速炉燃料の特徴>

高速増殖炉（原型炉）燃料と軽水炉燃料の組成と使用条件を比較すると、表1.1に示すようになる^{(4) (5)}。

表 1. 1 高速増殖炉（原型炉）と軽水炉燃料の比較

炉型	燃料組成	燃料ペレット 比出力 (W/cm ³)	燃料 中心温度 (℃)	被覆管 表面温度 (℃)	集合体 平均燃焼度 (MWd/t)	最大中性子 照射量 (n/cm ²)
高速増殖炉 (FBR)	20-30% PuO ₂ -UO ₂	1600	2200	650 -700	6 万 12 万	2-2.5× 10 ²³
軽水炉 (LWR)	3.3% ²³⁵ U 濃縮 UO ₂	750	1800	350	3.3 万	2.2×10 ²²

(1) FBR 燃料は、炉心設計上、燃料ペレットの比出力が高く、かつ冷却材温度が高いため、燃料ペレットおよび燃料被覆管の温度が高い。そのため、燃料被覆管、ラッパ管などの炉心材料は燃料集合体の構造的な健全性を保つために高温強度が必要である。

(2) 燃焼度が高いため、核分裂生成物 (FP : Fission Product) の生成量が多い。希ガスなど気体 FP の燃料ペレットからの放出は被覆管の内圧を上昇させ、Cs、I など化学的に活性な FP は被覆管の内面腐食を生じさせるが、いずれも軽水炉燃料よりも程度が大きい。(内圧は約 70 kgf/cm²、腐食減肉量は約 80 μm)

(3) 中性子照射量が多いため、炉心材料の膨れ (スエリング) が大きい。高速中性子照射で大きな問題となるのは、スエリングである。融点 T_m の金属が 0.3 ~ 0.55 T_m の温度範囲で照射された場合、はじき出し損傷によって生成された空格子点が過飽和状態で存在し、合体してボイドが形成され、その結果として、金属は体積膨張を起こす。これをスエリングと呼ぶ。燃料被覆管が大きなスエリングを起こすと、被覆管間の冷却材流路の確保が困難となり、燃料寿命の短縮へと導く。

(4) 燃料被覆管は、高温 (400 ~ 650℃)、高速 (約 7 m/sec) のナトリウム (Na) 流にさらされるため、FBR の開発初期には Na による被覆管の外表面腐食が懸念された。しかし実験炉での経験では Na による外表面腐食は無視できる程度に小さく、内表面腐食に比べてあまり問題にならない。

以上の使用条件を検討すると、高温強度が不十分のため被覆管材料にジルコニウム合金を適用することはできず、高温での破壊、変形に対する抵抗性の大きい材料、高温クリープ強度の優れた材料の適用が必要とされる。高温強度以外にも、高速中性子照射、ナトリウム共存性に対する性能が必要である。燃料被覆管がこのような過酷な使用条件下で長期間の使用に耐えることができれば、

燃料コストが低減され経済性に寄与できるだけでなく、高レベル放射性廃棄物量も少なくなり、環境面にも寄与できるので、より高性能の被覆管材料が要求され、この開発が高速炉実用化の重要課題の一つとされている。このような背景のもとに、高温強度を主体として高速炉燃料被覆管材料の研究を実施した。なお、高速炉の燃料被覆管の形状は、わが国の原型炉用の場合、外径 6.5 mm、肉厚 0.47 mm、長さ約 3 m の薄肉細径の管である。これは熱間押出により得られた素管から冷間圧延、あるいは引抜加工と熱処理により所定寸法に仕上げられるものである。

1. 2 研究の目的

前述のごとく、高速炉燃料被覆管は高温、高速中性子照射を受け 923 K の、ナトリウムを熱媒体とした過酷な条件下で使用され、長期の寸法安定性と高温強度が要求される。その燃料被覆管としてボイラ等の高温機器材料として使用実績の豊富なオーステナイト系ステンレス鋼の適用が、高温強度の観点から考えられ、316 ステンレス鋼が選定され、冷間加工や成分の影響が検討された。その結果、原型炉の初期炉心材料として、改良 316 ステンレス鋼が使用されることになった。

1. 2. 1 実用炉燃料被覆管と原型炉燃料被覆管の使用条件の比較

将来の実用炉において、被覆管の使用条件がより過酷なものになる。表 1.2 に FBR 原型炉（文殊）の燃料使用条件と実用炉段階での燃料使用条件を示す。

表 1. 2 原型炉と実用炉の燃料使用条件の比較

開発段階	被覆管表面温度 (℃)	集合体平均燃焼度 (MWd/t)	最大中性子照射量 (n/cm ²)	炉内滞在期間 (年)
原型炉	650	6 12 万	$2.5 \times 10^{23} = 125 \text{dpa}$	2
実用炉	650 700	20 30 万	$> 5 \times 10^{23} \Rightarrow > 250 \text{dpa}$	5 10

FBR の実用化に向けて、燃料に課せられる当面の開発目標は、集合体平均燃焼度 15 万 MWd / t、中性子照射量 $3 \times 10^{23} \text{ n / cm}^2$ 、炉内滞在期間 3 年程度である。さらに長期目標として実用化段階では、前述したそれぞれの

値が20～30万MWd/t、 $5 \times 10^{23} \text{ n/cm}^2$ 以上、5年～10年というようにいずれも高められよう。これらの目標を達成するために克服すべき課題は、高照射量に対してスエリングを抑え、かつ高温強度を高めた燃料被覆管材料の開発にある。

1. 2. 2 被覆管に要求される性能

一般にFBR炉心材料に要求される現状での性能は、①高温強度、②耐スエリング性であり、ついで ③核分裂生成物（FP：Fission product）およびNaに対する耐食性、④靱性（照射脆化がないこと）、⑤製管性（加工しやすさ）、⑥溶接性などが挙げられよう。表1. 3に現用の316系ステンレス鋼と各種開発候補材料の性能を比較して示す⁽¹⁷⁾。オーステナイト鋼（面心立方晶）は高温強度は高いが耐スエリング性が低く、フェライト鋼（体心立方晶）はその逆であるといったように、全ての条件を満足する材料は今のところない⁽⁶⁾⁽⁷⁾。

表1. 3 各種炉心材料の性能比較

鋼種	クリープ破断強度 (923K, 10 ⁴ h, MPa)	スエリング	FP 耐食性	照射 脆化	製管性	溶接性
改良316鋼 17Cr-14Ni-Mo-Nb-Ti	200	大	良	無	良	良
改良オーステナイト鋼 15Cr-20Ni-Mo-Nb-Ti	220	大	良	無	良	良
高Cr耐熱鋼 11Cr-Mo-W-V-Nb	130	小	良	無	普通	普通
高Ni鋼(PE16) 16Cr-43Ni-Mo-Ti	350	小	良	有	普通	普通
ODS フェライト鋼 12Cr-W-Ti-Y ₂ O ₃	250	小	良	無	不良	不適*

*）溶融接合は材質を劣化させるので、摩擦圧接を適用。

具体的な開発目標としては、①高温強度は現用材料のレベルを維持すること、ただし耐スエリング性の観点からフェライト鋼を採用する場合は、クリープ破断強度が650℃、1万時間で200MPa以上あること。あるいは700℃、1万時間で120MPa以上あること。②耐スエリング性は $5 \times 10^{23} \text{ n/cm}^2$ の照射量に対して体積増加率が10%以下であることが設定され、その他の性能については実用上問題のないが確かめられている。

酸化物粒子分散強化型（Oxide dispersion strengthened：ODS と略す。）

フェライト鋼は、加工性と溶接性に問題はあるが、炉心材料として最も重要な耐スエリング性とクリープ破断強度目標を達成できる可能性が高い。このため実用段階の第一候補材と考えられている⁽⁸⁾⁻⁽¹⁶⁾。

本研究の目的は、このODSフェライト鋼のクリープ破断強度特性に及ぼす製造条件および化学成分の影響を検討し、高温強度の優れた燃料被覆管材料を開発することである。

1. 2. 3 クリープ破断強度：目標値設定の根拠

強度設計の基準は、通常想定しうるプラントの運転状態下で、燃料被覆管が破損しないことである。破損の原因となる被覆管壁応力を発生させる要因は、

- (1) 燃焼に伴い生成・放出されるF Pガスによる内圧増加：F Pガスの生成量は燃焼度に基づいて計算でき、放出率は高燃焼度では100%に近い。
- (2) 燃料ペレットがスエリングと熱膨張により被覆管に接すると、燃料・被覆管相互作用による応力が生じる。

これらの応力は燃焼の進行に伴い他の要因と関連して変化するので、燃料挙動解析コードによる解析を要する⁽¹⁸⁾。これらの応力に対して被覆管が破損しない条件は、

- (1) 短期的荷重要因により被覆管に生じる応力が被覆管材料の許容応力以下であること、
 - (2) 長期的荷重要因による応力に対しては、被覆管のクリープ寿命分数和(CDF：Cumulative damage function)が基準値以下であること、
- により示される。

ここでクリープ寿命分数和とは、燃焼に伴い核分裂生成ガス(F Pガス)内圧増加により応力が増加するとクリープ破断時間(寿命)が低下することを考慮して、

$$CDF = \int_0^{T_e} dt / t_R$$

t_R ：時刻 t での応力に対する破断時間、 T_e ：使用時間

で表される値である。理論的にはCDFが1以下であれば燃料の使用破断は起きないことになるが、燃料設計では安全余裕度を見てCDFの制限値を0.3としている。

ここから導き出された値が、923 K、1万時間で200 MPa以上

(973 K、1万時間で120 MPa以上)のクリープ破断強度となってい

る⁽¹¹⁾。

1. 2. 4 誘導放射能からの合金元素の制約

表 1. 4 に耐熱材料に使用される各種合金元素の放射化レベルを、誘導放射能の減衰期間で類別した結果を示す⁽⁶⁾。

表 1. 4 各種元素と誘導放射能の減衰期間

放射化レベル	減衰期間	元素
極低放射化	2 週間以内	Li, Be, B, C, O, Mg, Si, P
低放射化	1 0 年以内	Ti, V, Cr, W, Y
中放射化	1 0 0 年以内	Mn, Fe
高放射化	1 0 0 年以上	Al, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, Ta

Ni、Mo、Nbなどの合金元素はFeよりも長寿命の放射性核種を生じ、安全なレベルまで減衰するには100年以上を要するといわれている。オーステナイト系の316ステンレス鋼はNiを12～15%を含有し、高Crフェライト鋼ではMoが1～3%程度含有されているものがあり、いずれも誘導放射能が大きい。このため、強化元素としてMoの代わりにWを添加した高Crフェライト鋼が好ましい。

1. 3 研究の概要

本研究の目的は、前述のようにODSフェライト鋼のクリープ破断強度特性に及ぼす要因（製造条件および化学成分の影響）を検討し、高温強度の優れた燃料被覆管材料を開発することである。

第2章ではODSフェライト鋼のクリープ破断特性に及ぼす製造条件の影響を検討する。

ODS耐熱鋼は酸化物粒子をフェライト素地に均一微細に分散させるため、通常の溶製材とは異なり、粉末冶金法を製造プロセスに採用して、被覆管を製造している。特にメカニカルアロイングというボールミルを適用した粉末混合・合金化プロセスが、酸化物粒子の分散状態に大きな影響を及ぼす。また熱間押出による固化成形条件も分散状態を変える重要なプロセスである。2章では、上記のような基本的な組成のODSフェライト鋼について基礎的な因子の

検討を行い、最適製造条件を検討する。

第3章ではODSフェライト鋼のクリープ破断特性に及ぼす合金元素の影響を検討する。

クリープ強度に及ぼす合金成分としては、Ti、Zr、Nb、Vなどの微量添加元素量およびMo、Wといった固溶強化元素の影響を検討する。またY₂O₃体積率の効果も検討する。これらの中でTiおよびZrはY₂O₃と反応して酸化物粒子の微細化に有効であることを明らかにする。

第4章では第3章で明らしたTiを添加による酸化物粒子の微細化の機構を、メカニカルアロイング（MA）時と熱間押出時における酸化物粒子の状態を分析することにより検討する。

第5章では酸化物の粒子径分布および粒子間隔といった分散パラメータを定量的に測定して、しきい応力を計算し、実際に得られたODS鋼のクリープ破断強度特性の比較を行い、分散強化機構が十分に機能しているかどうかを検証する。

第6章ではクリープ強度の異方性（単軸強度に比べて内圧強度が低い）を改善する方法として、加工方向に伸張した結晶粒の再結晶による等軸化を検討する。再結晶の条件として、合金成分および押出温度の結晶粒の形状に及ぼす影響を調査する。

参 考 文 献

- (1) 鈴木篤之：原子力の燃料サイクル、電力新報社、(1985)、p. 1
- (2) 近藤駿介：原子力の安全性、同文書院、(1990)、p. 1
- (3) H. Matzke : Science of Advanced LMFBR Fuels, North-Holland, (1986)、p. 1
- (4) 大野忠雄：原子力工業、(1973)、p. 19
- (5) 甲野啓一、榎戸祐二：原子力工業、32、(1986)、p. 1
- (6) 諸住正太郎：核融合炉材料としてのフェライト系ステンレス鋼の適正、文部省科学研究費補助金研究成果報告書、(1986)、p. 1
- (7) 石野榮：照射損傷、東京大学出版会、(1987)、p. 1
- (8) L. D. Wilde et al. : Pilot Scale Fabrication of ODS-ferritic Alloy Components for Fast Breeder Reactor Fuel Pins, Materials for Nucl. Reactor Core Applications, BNES, London, (1987), p. 271
- (9) J. S. Benjamin : Dispersion Strengthened Alloys by Mechanical Alloying, Met. Trans., 1 (1970), p. 2943
- (10) P. S. Gilman and J. S. Benjamin : Metals Handbook, 7 (1984), p. 722
- (11) P. S. Gilman and J. S. Benjamin : Ann. Rev. Mater. Sci., 13 (1983), p. 279
- (12) G. A. J. Hack : Developments in the production of oxide dispersion strengthened superalloys, Powder Metallurgy 27 (1984), p. 73
- (13) R. Lallement et al. : Fast Breeder Reactor Fuel Design Principles and Performance, Nucl. Energy, 28 (1989) No. 1, p. 41
- (14) K. M. Swanson : Fast Reactor Fuel Development, Nucl. Technology Inter. (1987), p. 122
- (15) J. J. Fischer : Dispersion Strengthened Ferritic Alloy for Use in Liquid-Metal Fast Breeder Reactors, US Patent 4075010 (1978) Feb.
- (16) 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 (1985), p. 215
- (17) 吉田、池本、安：再評価される金属燃料FBR、原子力工業、(1986)、p.32
- (18) 柴原：高燃焼度における高速炉燃料の挙動と長寿命燃料の開発、動燃技報、(1986)、p.57

第2章 ODS フェライト鋼のクリープ強度（機械的特性）に 及ぼす製造条件の影響

2. 1 緒言

分散強化理論によれば、粒子径、体積率、粒子間距離が強化に大きく影響する。微細な粒子を多数、短い粒子間距離で均一に分散したもののほど強度が高くなる。いかにしてこのような分散状態を得るかが、分散強化合金を製造する際の最も基本的な課題である。

分散強化合金の製造法には下表に示す種々の方法が提案されている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。

Table. 2.1 Typical methods for ODS alloy production

Powder metallurgy	Surface oxidation
	Internal oxidation
	Co-precipitation
	Complex
	Mechanical alloying
Melting	Melting reaction
	Spray dispersion
	Ospray

製造法を大別すると、粉末法と溶解法に分けられる。

溶解法は製造法が単純で安価であること、大型部品の製造が容易であるなどの利点があるが、酸化物粒子－マトリックス金属の濡れ性（表面張力）により分散粒子の凝集・粗大化が起こり、サブミクロン程度が限界である。これまで溶解法の一つである噴射分散法（Spray dispersion method）について検討した⁽⁴⁾。その結果、Ti、Nbといった活性金属を鋼中に添加するとY₂O₃酸化物の濡れ性が改善され、粒子の微細化を図ることができたが、得られた材料の強度は粉末法には遥かに及ばなかった。

微細酸化物粒子を均一分散させる方法としては、粉末法の方が溶解法に比べて優れており、種々の方法が提案されている⁽⁵⁾⁻⁽⁸⁾。

共沈法による合金としては、ThO₂ (Thria) をニッケル中に分散させたTD－ニッケルの製法が有名である⁽⁵⁾。TD－ニッケルは1000℃以上の高温でも高いクリープ強度を示すことが知られているが、Thは放射性元素であるた

め、現在は製造されていない。

内部酸化法⁶⁾は、まずマトリックス中にマトリックスよりも酸化物生成傾向の大きな元素を添加し、固溶させた金属を作る。次にこの合金を一定の酸化性雰囲気中に置き、溶質元素を選択的に酸化させて、酸化物粒子を分散させる方法である。この方法では内部深くまで酸化物を分散させることはできないので、合金粉末を内部酸化させ、さらにこれを圧縮成形する方法がとられている。この方法は内部酸化が容易なCu合金によく適用されているが、ステンレス鋼やNi基合金への適用は難しい。

機械的合金化（Mechanical alloying method：MA）法は、Benjaminによって開発された技術⁷⁾で、従来の機械的混合法では、冷間接合を抑えるために潤滑剤を添加しているのに対して、機械的合金法では潤滑剤を添加せずに、高いエネルギーを発生するボールミル、例えば Attritor ball mill などによってマトリックス粒子と分散粒子粉末の冷間接合を積極的に進め、粒子をマトリックスに埋め込み、その後圧縮成形、押出加工、熱処理を行う。この方法は合金化することもでき、これまで合金とすることが極めて困難であるか、または不可能であった組み合わせの合金を作ることができるなど応用範囲が広い技術である。

この方法で製造された合金として、MA6000、MA754合金などの高いクリープ強度のNi基合金が開発されており⁸⁾、高強度のフェライト系ODS鋼を製造する方法としても有望と考え、以下この方法による製造条件の検討を行った。

本章では、一連の粉末冶金プロセスの中で特に試験材の性質に大きく影響を及ぼすと考えられるメカニカルアロイング（Mechanical alloying：MA）処理および熱間押出工程における以下の5項目の製造条件の影響について調べ、最適な製造条件を選定した。

- (1) アトライター回転翼の回転速度、(2) 粉末：ボール重量比、
- (3) アトライター処理時間（MA時間）、(4) 熱間押出温度、
- (5) 押出比の影響

2. 2 実験方法

ODSフェライト鋼被覆管の標準的な製造工程を図2. 1に示す。原料粉末

には、平均粒径 $70\ \mu\text{m}$ のアルゴンガスアトマイズ合金粉末と平均粒径 $20\ \text{nm}$ の酸化イットリウム（イットリア； Y_2O_3 ）粉末を用いた。

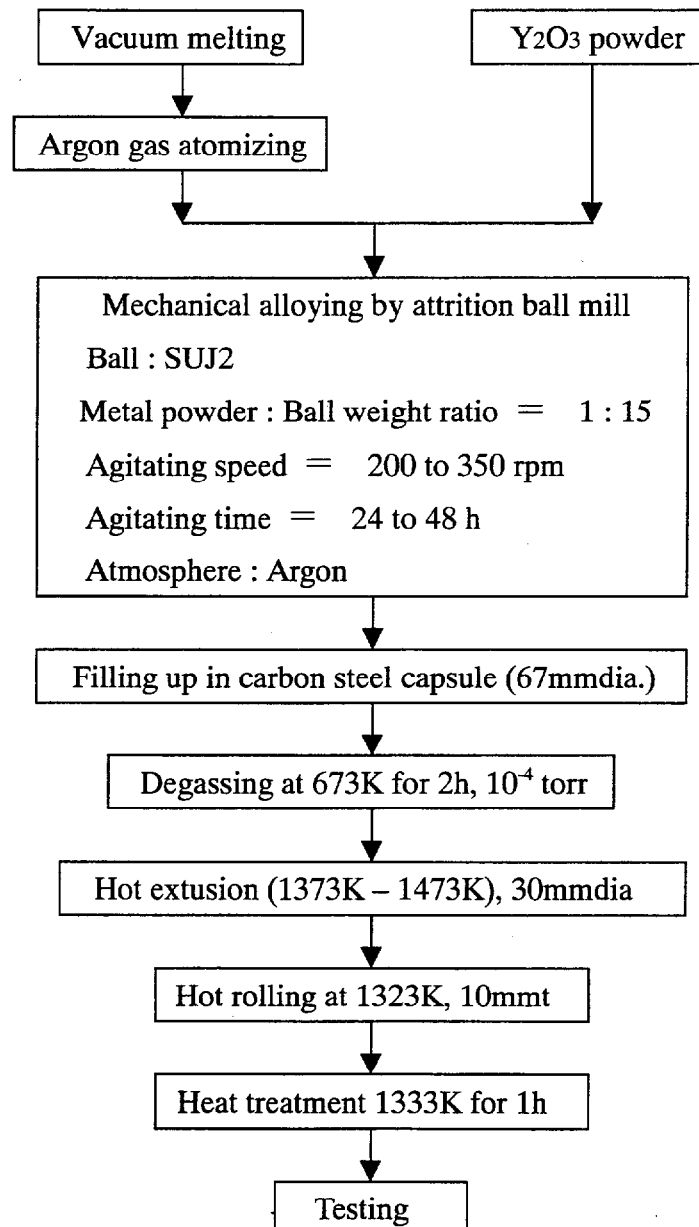


Fig.2.1 Manufacturing process of ODS ferritic steel (plate)

合金粉末のベース組成は $13\text{Cr} - 0.3\text{Mo} - 0.8\text{Ti}$ (mass%) である。これに Y_2O_3 粉末を $0.25\text{mass}\%$ になるように配合して、図 2.2 に示すアトライター（攪拌型ボールミル）装置で機械的合金化（Mechanical

alloying : MA) 処理を行った。回転翼によりボールに攪拌運動が起こるので、転動型のボールミルに比べて処理粉末に高エネルギーが与えられる。このため、MA効率が高く、比較的短時間で処理ができるといった特長がある。処理粉末量によって、1 kgタイプから100 kgタイプがあるが、ここでは1 kgタイプを用いて検討を行った。

MA処理した合金粉末を図2. 3に示す軟鋼カプセルに充填し、673 Kで2 h、真空脱気 (10^{-4} torr) して、熱間押出を行った。

図2. 4に熱間静水圧押出装置の概略図を示す。押出圧力は最大400トンで圧力媒体により加圧するのが特徴の装置である。熱間押出により得られた固化成形された棒材を、熱間圧延 (加熱温度1323 K) により10 mmの板状に加工した。その後、1333 Kで1 h焼きならし処理を行い、評価試験を行った。

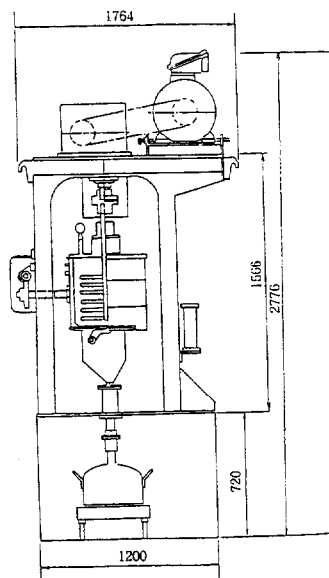


Fig.2.2 Attrition ball mill

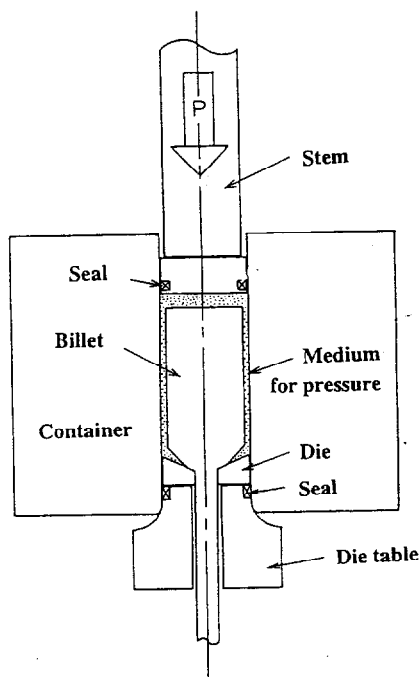


Fig.2.3 Metal powder capsule

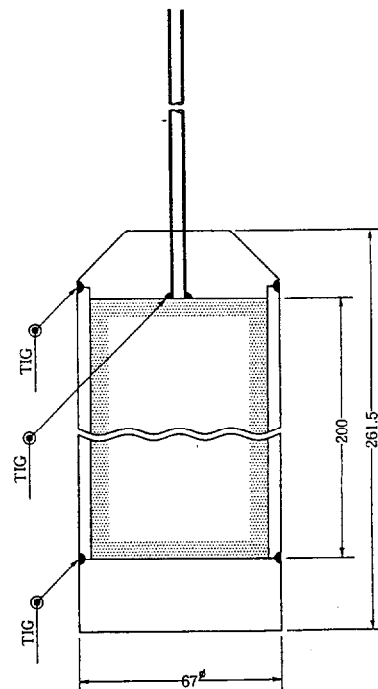


Fig.2.4 Hot extrusion equipment

図2. 5に常温および高温引張試験片の形状を示す。高温引張試験は873 k、923 Kおよび973 Kで行った。

図2. 6に単軸クリープ破断試験片の形状を示す。クリープ破断試験は923 Kで行った。

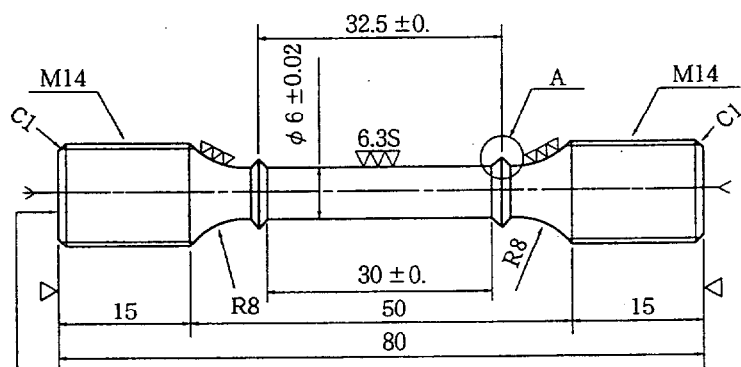


Fig.2.5 Specimen for tensile test

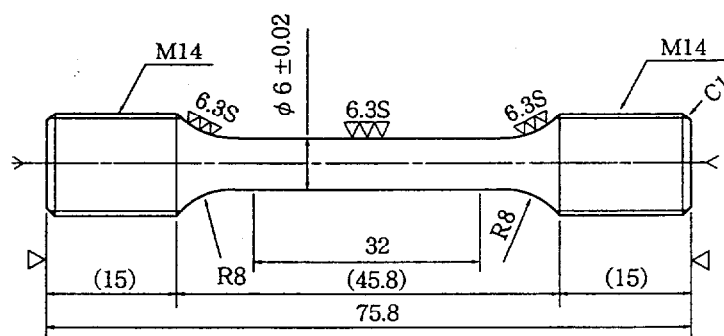


Fig.2.6 Specimen for uni-axial creep rupture test

表2. 1に供試材の製造パラメータを示す。

Table 2.1 Fabrication conditions for testing specimen

No.	Rotating speed (rpm)	Powder : Ball (weight ratio)	M A time (h)	Extrusion temperature (K)	Extrusion ratio
D 1	2 0 0	1 : 1 5	4 8	1 3 7 3	5 . 0
D 2	2 9 0	1 : 1 5	2 4	1 3 7 3	5 . 0
D 3	2 9 0	1 : 1 5	4 8	1 3 7 3	5 . 0
D 4	2 9 0	1 : 1 5	4 8	1 4 7 3	7 . 2
D 5	2 9 0	1 : 1 5	4 8	1 4 2 3	5 . 0
D 6	2 9 0	1 : 1 5	4 8	1 4 2 3	7 . 2
D 7	2 9 0	1 : 2 5	4 8	1 3 7 3	5 . 0
D 8	3 5 0	1 : 1 5	4 8	1 3 7 3	5 . 0

アトライター回転翼の回転速度は、290 rpmを標準に200および350 rpmで行った。粉末：ボール重量比は1：15、1：25の2条件である。ボールには直径9.5 mmのS U J 2（工具鋼）を用いた。S U S 4 2 0 J 2 や超硬（W C - C o）ボールも検討したが、処理粉末への汚染、MA効率の点でS U J 2 が最も適していた。

アトライター処理時間（MA時間）は24 hと48 hの2条件とした。

熱間押出条件としては、押出温度と押出比（押出後の断面積／押出前の断面積）について検討した。熱間押出温度1373 K、1423 K、1473 Kの3条件、押出比は5.0と7.2の2条件について検討した。

2. 3 試験結果および考察

2. 3. 1 化学成分

表2. 2に各種製造条件で得られた板材の化学組成を示す。

Table 2.2 Chemical composition of ODS ferritic steels (mass%)

Steel	C	Cr	Mo	Ti	Y ₂ O ₃	Ex.O	N
D1	0.032	12.74	0.28	0.83	0.27	0.075	0.048
D2	0.035	12.71	0.28	0.82	0.28	0.076	0.042
D3	0.058	12.60	0.29	0.80	0.25	0.079	0.073
D4	0.058	12.67	0.29	0.80	0.25	0.105	0.095
D5	0.063	12.38	0.29	0.79	0.25	0.093	0.083
D6	0.062	12.39	0.29	0.79	0.25	0.112	0.093
D7	0.059	12.35	0.29	0.80	0.28	0.187	0.056
D8	0.066	12.53	0.29	0.79	0.27	0.111	0.109

Y₂O₃ = Y × 1.27, Ex.O = O - Y × 0.27, Si, Mn < 0.04, P, S < 0.003, Ni < 0.4

主要成分であるC r、M o、T iおよびY₂O₃は成分のばらつきは少なく、ほぼ目標通りの値となった。不純物元素であるS i、M nは全て0.04 wt %以下、P、Sは0.003 wt %以下でほとんど汚染は認められなかった。N iはタンク（S U S 3 0 4 製）からの汚染があったが、いずれも0.4 %以下であった。一方、C、N、Oは処理条件により若干の変動が認められた。

Cはタンクの内壁、ボールやアジテータ（回転翼）などから混入したと考えら

れる。各条件で特に大きな差はないが、回転速度の小さいD1（200rpm）、処理時間の短いD2（24h）ではわずかにC量が少なかった。全ての条件で0.07wt%を下回っており、フェライト単相となるC量を満足していた。NとOによる汚染は回転軸のシール不十分により、空気がタンク内に侵入することが原因と考えられる。回転翼の回転速度が大きいほど、MA処理時間が長くなるほど、汚染量は増加する傾向が認められる。

2.3.2 密度

表2.3に板材の密度を測定した結果を示す。いずれの材料も密度は7.69か7.70（g/cm³）で一定の値を示している。この値は12Cr鋼溶製材と同じ値であり、焼結時に大きな欠陥等がないことを示唆している。

Table 2.3 Hardness, density and half width of X-ray diffraction peak of ODS steels

Steel	Hardness (HV : 10kgf)		Density (g/cm ³)	Half width of X-ray diffraction peak (° 2θ) : α(110)	
	T. direction	L. direction		As MA	As Extruded
D1	333	329	7.69	0.54	0.21
D2	318	316	7.70	0.53	0.21
D3	335	334	7.70	0.58	0.21
D4	352	345	7.69	0.62	0.20
D5	358	361	7.70	0.60	0.23
D6	359	359	7.69	0.60	0.21
D7	359	352	7.69	0.64	0.23
D8	382	378	7.69	0.63	0.22

2.3.3 X線半価幅

MA処理時に導入された力学的エネルギーが金属粉末にどの程度の歪みとして蓄えられ、それが熱間押出時にどの程度回復するかを調べるため、MA処理粉末ならびに熱間押出により固化成形した棒材について、X線回折を行い、α（110）ピークの半価幅を測定した。測定結果を表2.3に示す。MA処理後の粉末では、回転速度が低いほど、粉末：ボール重量比が小さいほど、半価幅は狭く、付与された歪みが少なかったことがわかる。回転速度＝290rpm、粉末：ボール比＝1：15の場合における処理粉末の半価幅に及ぼす処理

時間の影響を図 2. 7 に示す。MA 前の粉末（アルゴンガスアトマイズまま）の半価幅は 0.12° であったが、MA 時間が長くなるほど半価幅が広くなっており、48 h ではほぼ飽和している。一方、熱間押出後の棒材では、今回検討した範囲の製造条件内で X 線半価幅はほぼ一定の値となり、いずれの条件でも同程度まで回復（約 0.21° ）が起きていると考えられる。ただし、MA 前の粉末に比べると、半価幅は広く、歪みが完全に解放されていない。

なお、押出後の棒材の X 線回折では、棒材を機械的に研磨後電解研磨を施し、切断による歪みの影響を極力排除するように、表面状態を一定にして測定した。

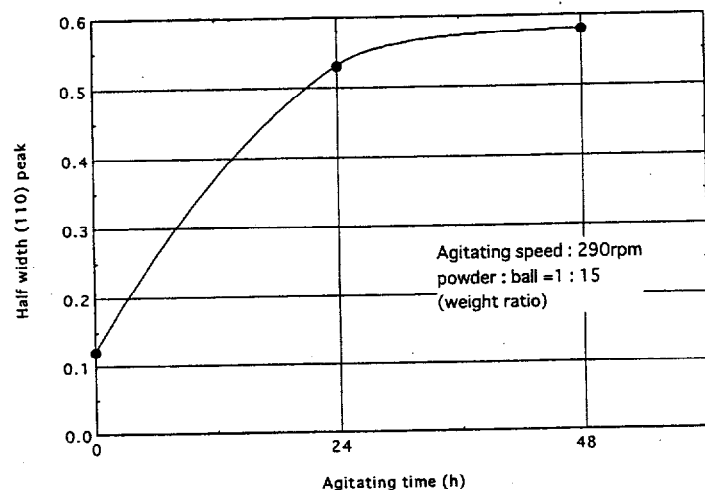


Fig. 2.7 Effect of agitating time on the half width of (110) diffraction peak

2. 3. 4 硬さ変化

熱処理後板材の横断面および縦断面の硬さ測定結果を表 2. 3 に示す。いずれも横、縦断面の硬さに大きな差は認められない。MA 処理条件と硬さに相関があり、回転速度が大きいほど、処理時間が長いほど、粉末：ボール重量比が大きいほど、硬くなることが確かめられた。この原因の一つとして C および N の混入の影響も考えられる。

2. 3. 5 引張特性

引張試験結果を表 2. 4 にまとめて示す。いずれの条件でも室温での引張強さは 1000 MPa を越えている。一方、引張破断伸びは室温では 10 数%であるが、高温引張試験では 20% を越える高い値になっている。

Table 2.4 Tensile properties of ODS ferritic steels

Steel	Fabrication conditions	Temperature (K)	Proof stress (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)
D 1	(1)200rpm	R.T	930	1053	15.0
	(2)1:15, (3)48h	873	400	495	30.5
	(4) 1373K	923	306	394	39.0
	(5) 5.0	973	251	321	38.5
D 2	(1)290rpm	R.T	873	1002	18.5
	(2)1:15, (3)24h	873	369	470	31.0
	(4)1373K	923	257	360	35.0
	(5) 5.0	973	203	277	46.0
D 3	(1)290rpm	R.T	975	1084	16.0
	(2)1:15, (3)48h	873	378	491	23.5
	(4)1373K	923	262	369	35.0
	(5) 5.0	973	217	292	40.0
D 4	(1)290rpm	R.T	972	1101	15.5
	(2)1:15, (3)48h	873	421	517	26.5
	(4)1473K	923	336	415	27.0
	(5) 7.2	973	281	343	32.5
D 5	(1)290rpm	R.T	986	1104	17.5
	(2)1:15, (3)48h	873	408	496	33.0
	(4)1423K	923	333	420	30.5
	(5) 5.0	973	301	345	30.0
D 6	(1)290rpm	R.T	1012	1139	16.0
	(2)1:15, (3)48h	873	403	512	29.5
	(4)1423K	923	335	416	23.5
	(5) 7.2	973	239	315	35.5
D 7	(1)290rpm	R.T	1074	1191	16.5
	(2)1:25, (3)48h	873	424	525	27.5
	(4)1373K	923	352	427	26.5
	(5) 5.0	973	302	355	25.0
D 8	(1)350rpm	R.T	1089	1207	15.5
	(2)1:15, (3)48h	873	431	534	30.5
	(4)1373K	923	374	440	28.0
	(5) 5.0	973	308	361	28.5

(1) agitating speed, (2) metal powder : ball weight ratio, (3) agitating time (h)

(4) extrusion temperature (K), (5) extrusion ratio

図2. 8に各温度における引張強さに及ぼす回転翼の回転速度の影響を示す。室温および高温ともに回転速度の大きい350rpmで最も高い引張強さとなっている。

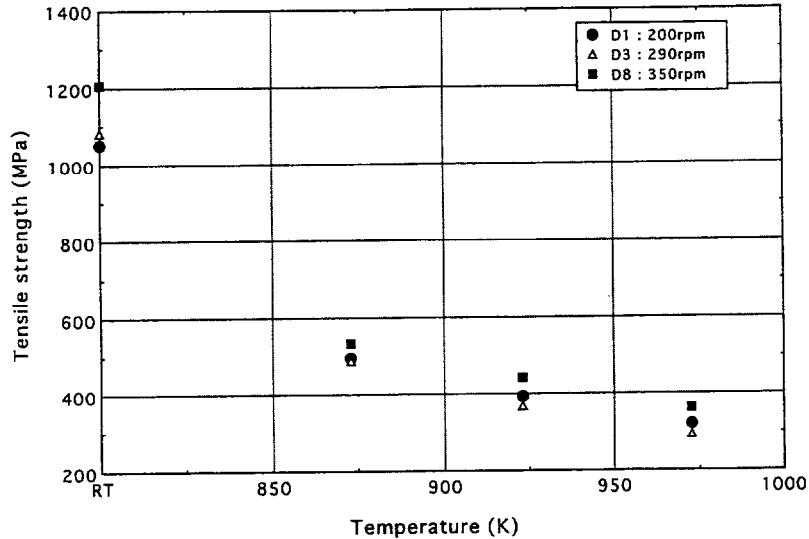


Fig. 2.8 Effect of agitating speed on tensile strength of ODS steel

図2. 9に引張強さに及ぼすMA時間の影響を示す。室温では48h処理材の方が高いものの、高温では差がなくなっている。

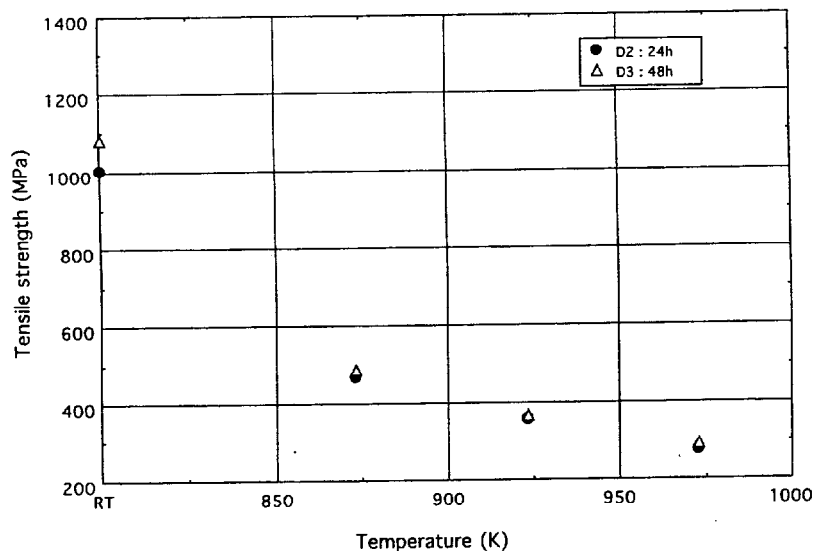


Fig. 2.9 Effect of agitating time on tensile strength of ODS steel

図2. 10に粉末：ボール重量比と引張強さの関係を示す。いずれの温度でも粉末：ボール比が高い方が引張強さが高くなっている。以上、MA時に粉末に

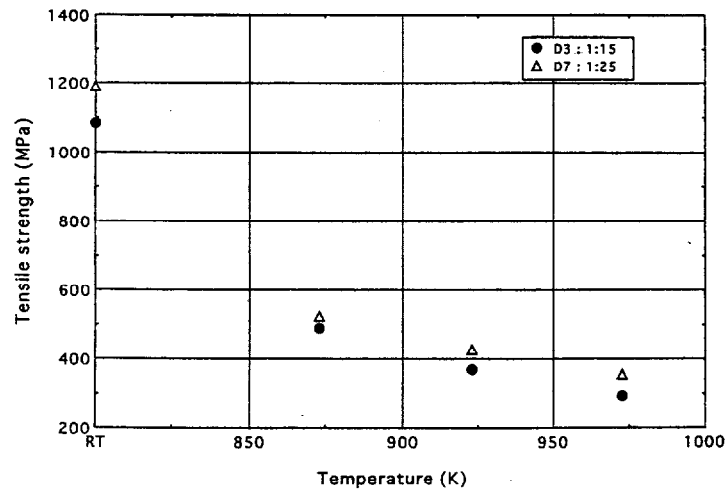


Fig. 2.10 Effect of powder to ball weight ratio on tensile strength of of ODS steel

与えられるエネルギーが高いものほど、引張強さが高くなっている。

図2. 1 1 に引張強さに及ぼす押出比の影響、図2. 1 2 および図2. 1 3 に押出温度の影響を示すが、いずれの条件でも引張強さにほとんど差は認められない。

引張強さにはMA条件が大きく影響しているが、押出条件の影響は小さい。詳しくは第4章で述べるが、MA時に形成される状態が熱間押出→熱間圧延→熱処理を経ても最後まで消失することなく、影響していると解釈される。

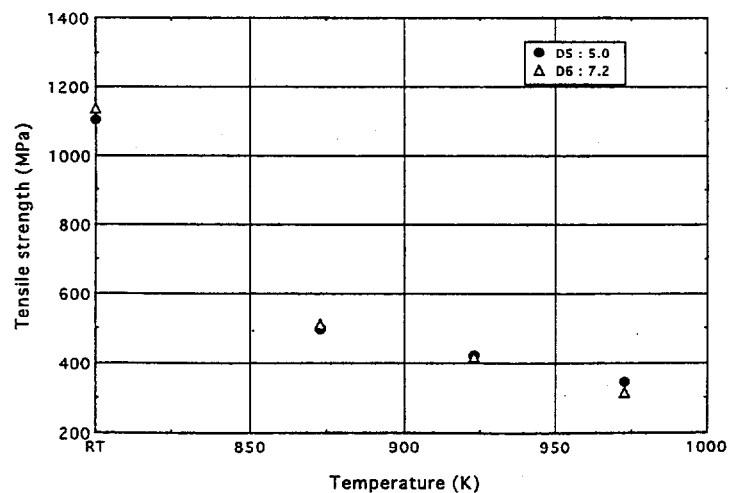


Fig. 2.11 Effect of extrusion ratio on tensile strength of of ODS steel

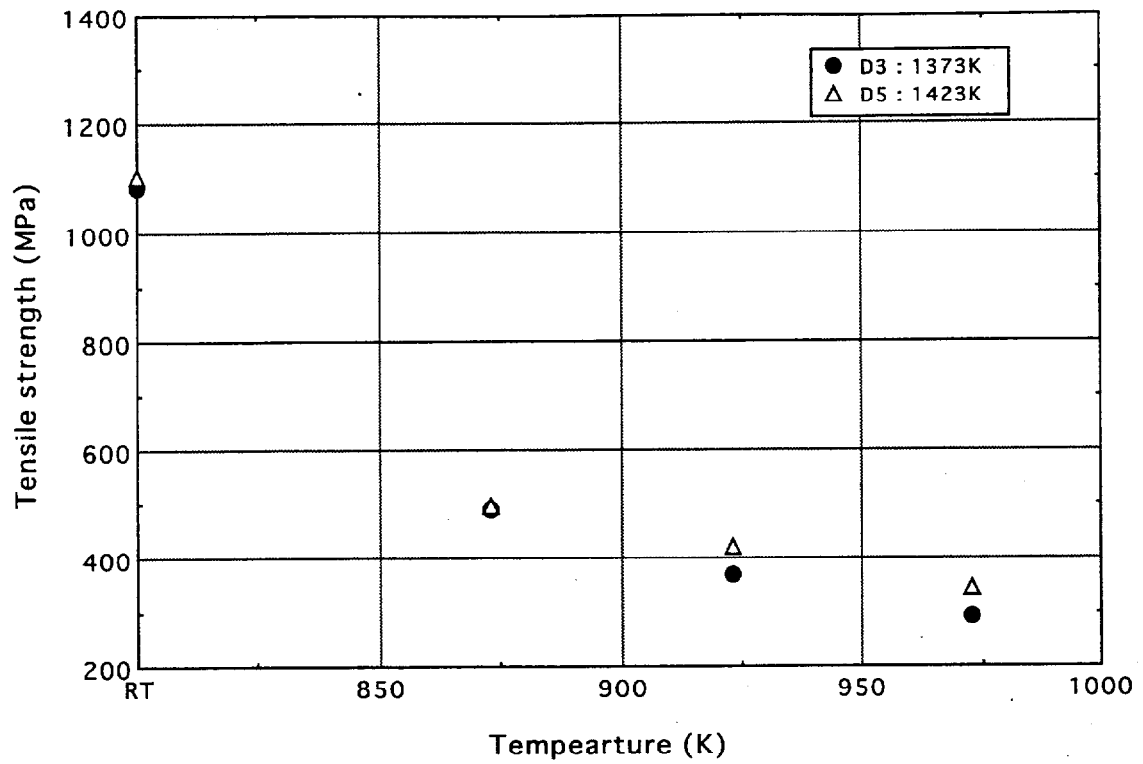


Fig. 2.12 Effect of extrusion temperature on tensile strength of ODS steel (1)

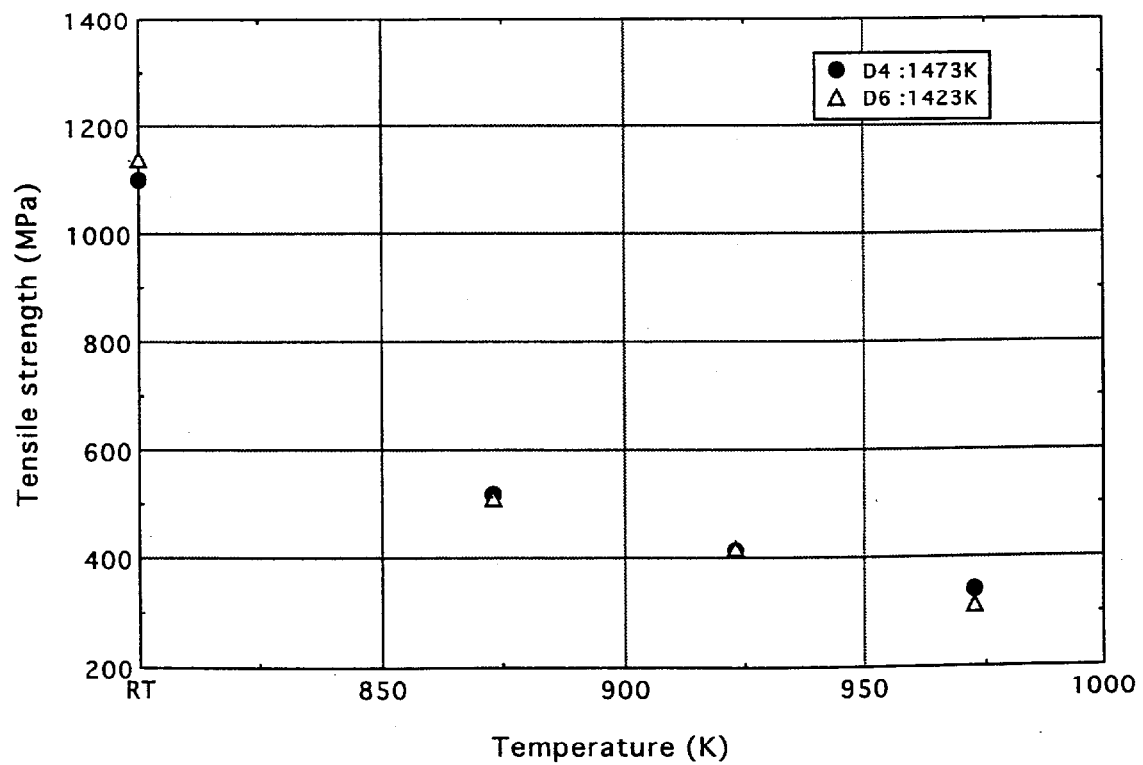


Fig. 2.13 Effect of extrusion temperature on tensile strength of ODS steel (2)

2. 3. 6 ミクロ組織

MA時間を10 h、20 h、160 hと変化させた場合の、熱間押出後の縦断面（加工方向に平行な方向）の光学顕微鏡組織を図2. 14に示す。

いずれも加工方向に伸張した結晶粒が見られ、MA時間が長くなるほど、アスペクト比が大きくなっている。熱間押出時に形成された竹状組織は熱的に安定で、熱間押出後に冷間加工+焼鈍を施しても容易に変化しない。この組織がクリープ強度の異方性（単軸強度と内圧強度の差）を生ずる原因となっている。そのメカニズムと改善方法については、第6章で述べる。

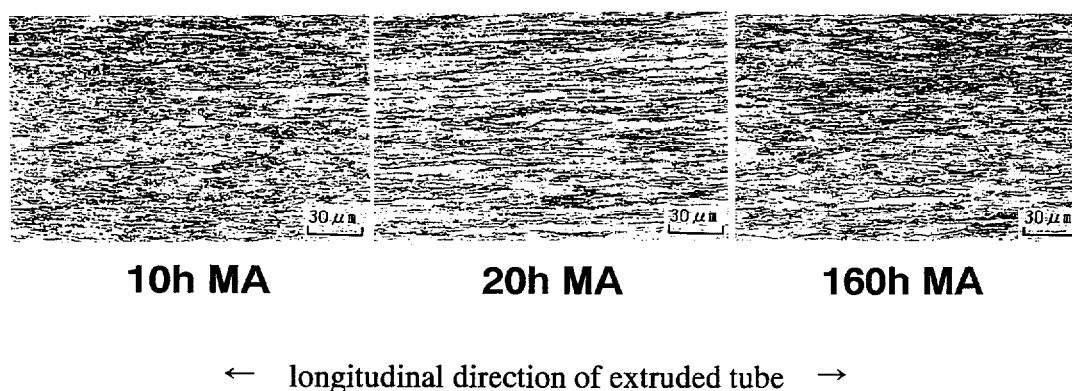


Fig. 2.14 Effect of MA time on the Microstructures of ODS steels

図2. 15にMA時間を10 h、20 h、80 hに変化させた場合の、熱間押出後のODS鋼の薄膜法による電子顕微鏡組織を示す（上段は低倍率、下段は高倍率写真）。光学顕微鏡で認められた細長く伸びた結晶粒は、細長いサブグレインの集合体であることがわかる。サブグレインの幅はMA時間が長くなるほど狭くなっている。熱間押出時にMA粉末の焼結に伴う動的再結晶が起こっているため、いずれも転位密度は高くないが、MA時間が長い方が比較的転位密度が高くなっている。酸化物粒子サイズは、10 h MAではサブミクロンオーダーの粗大なものも認められるが、40 h、160 hとMA時間が長くなるほど、細かく均一になっている。また酸化物粒子の分布も10 h MAでは疎

な領域もあるが、40 h以上MAしたものでは極めて均一に分散している。MA時間が長くなると、酸化物粒子が微細化し、分布状態が均一になっていくメカニズムについては、第4章で詳細に述べる。

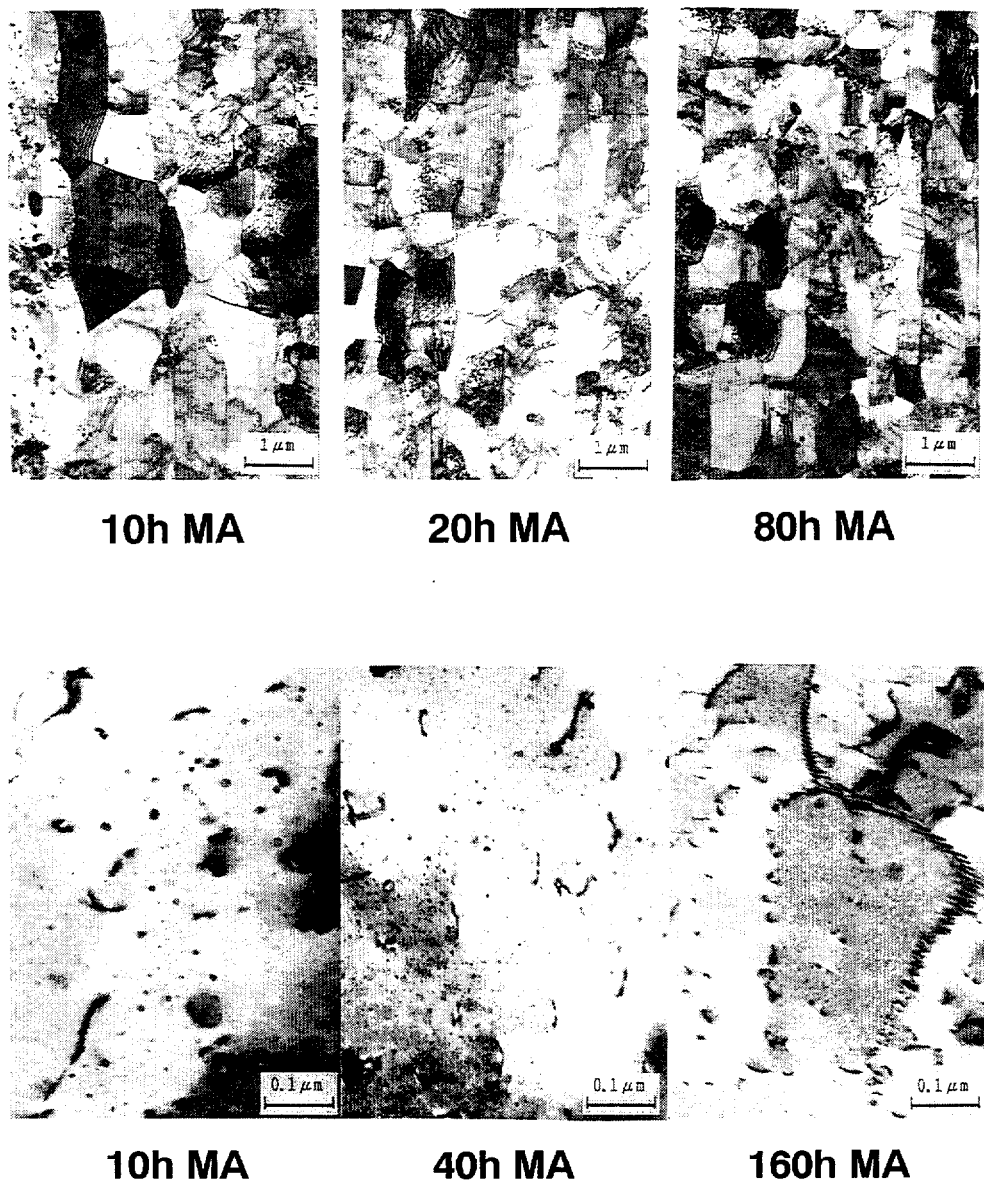


Fig. 2.15 Transmission electron micrographs of as extruded ODS steels after 10h, 20h, 80h and 160h mechanical alloying
(The upper photos are low resolution and the lower photos are high resolution.)

2. 3. 7 クリープ破断強度特性

各試験材の923Kにおけるクリープ破断試験結果を表2. 5に示す。また、回転速度をパラメータとした場合の破断応力-時間曲線を図2. 16に示す。

Table 2.5 Creep rupture test (923K) results

Steel	Stress (MPa)	Time to rupture (h)	Rupture elongation(%)	Rupture position
D 1	300	50.1	24.8	A
	270	208.8	13.8	B
D 2	240	53.5	30.0	A
	210	989.5	36.3	A
D 3	240	26.0	41.0	A
	210	386.5	14.6	A
D 4	300	106.8	5.8	A
	270	634.5	3.7	B
	240	1416.0	2.5	B
D 5	320	91.0	5.8	A
	270	2867.3	3.8	B
	240	3200 (interrupted)	-	-
D 6	240	211.9	13.8	A
	220	397.5	6.0	B
D 7	320	69.7	4.5	A
	270	506.9	5.0	A
D 8	370	4.8	15.0	A
	270	4200 (interrupted)	-	-

いずれも923K、10000hでの破断応力が200MPaを越える高強度材になっているが、特にアトライターの回転速度が大きい350rpm条件の試験材が最も高いクリープ破断強度を示した。熱間押出条件を変化させたD3～D6鋼ではばらつきが大きく、熱間押出条件による系統的な違いは認められなかった。

クリープ破断特性にMA条件が大きく影響した理由として、酸化物粒子サイズの差が考えられる。図2. 17に回転速度とMA時間を変化させた場合の抽

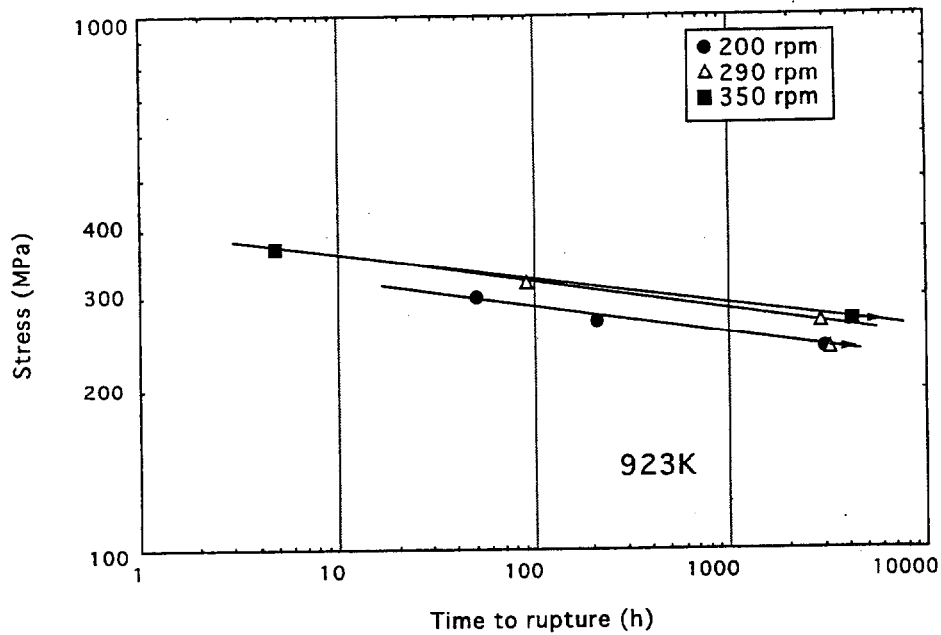
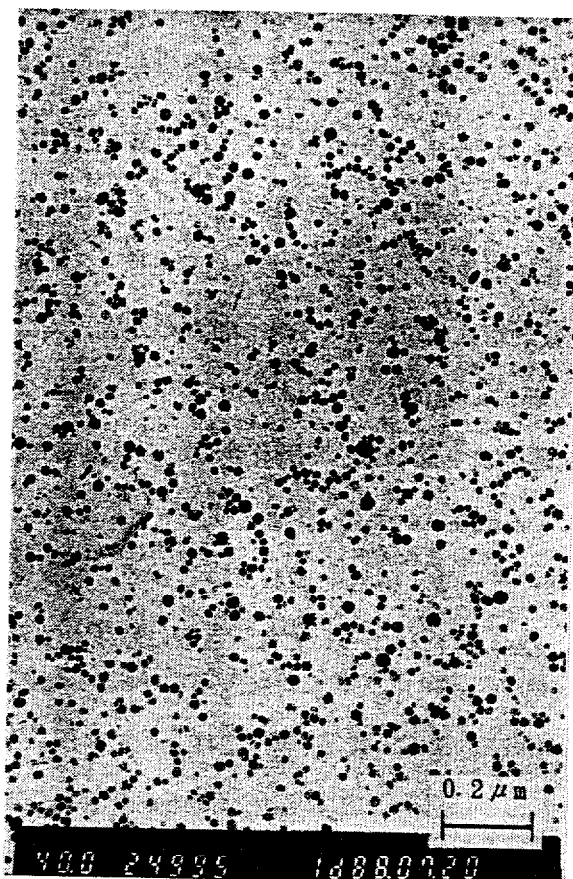
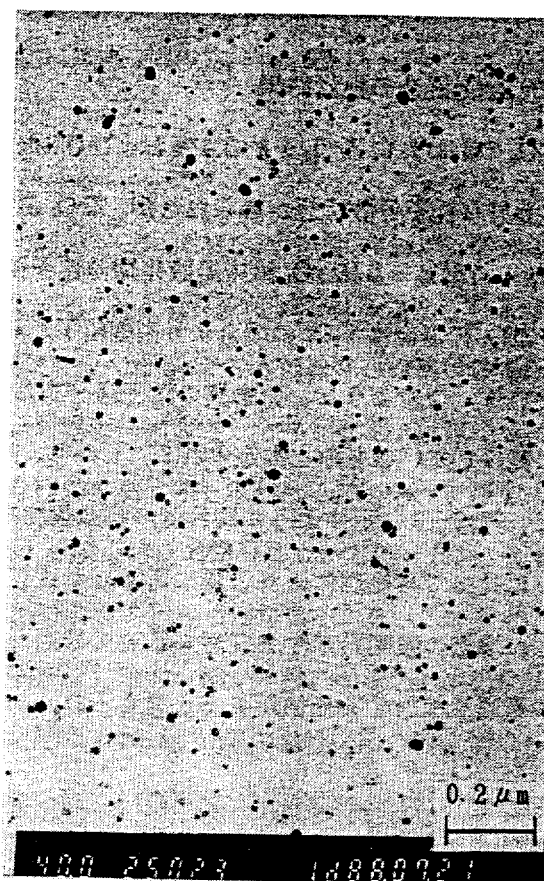


Fig. 2.16 Effect of agitating speed on creep rupture strength of ODS ferritic steels

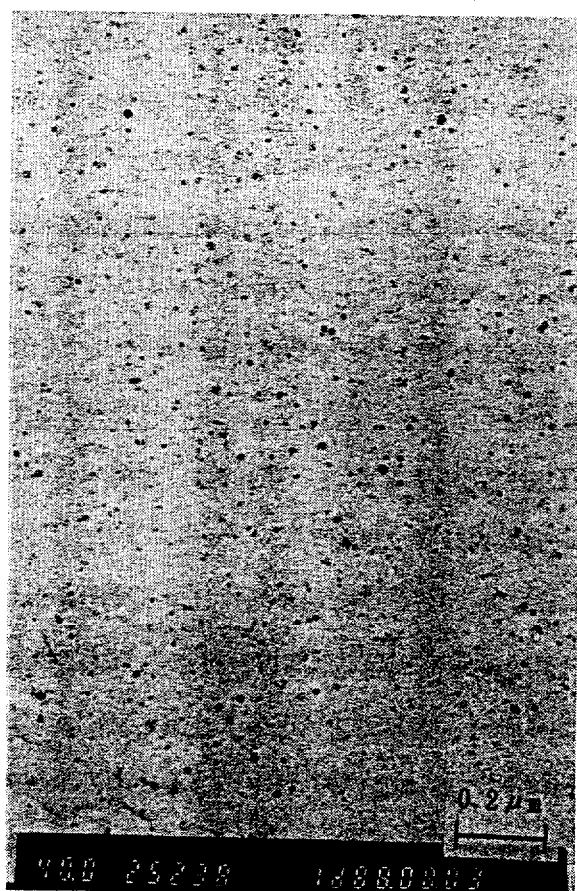
出レプリカ像を示す。200 rpmでは粗大な粒子が多いのに対して、回転速度が大きくなるほど、酸化物粒子が微細化している。24 h 処理では粗大な粒子が目立つが、48 h 材では粗大な粒子が少なく、特に350 rpm処理材では粒子の微細化が著しい。画像解析により粒径分布を測定した結果を図2.18に示す。MAにより粉末に与えられるエネルギーが高い条件ほど、酸化物粒子のサイズが細くなり、粒径分布が狭くなっている。



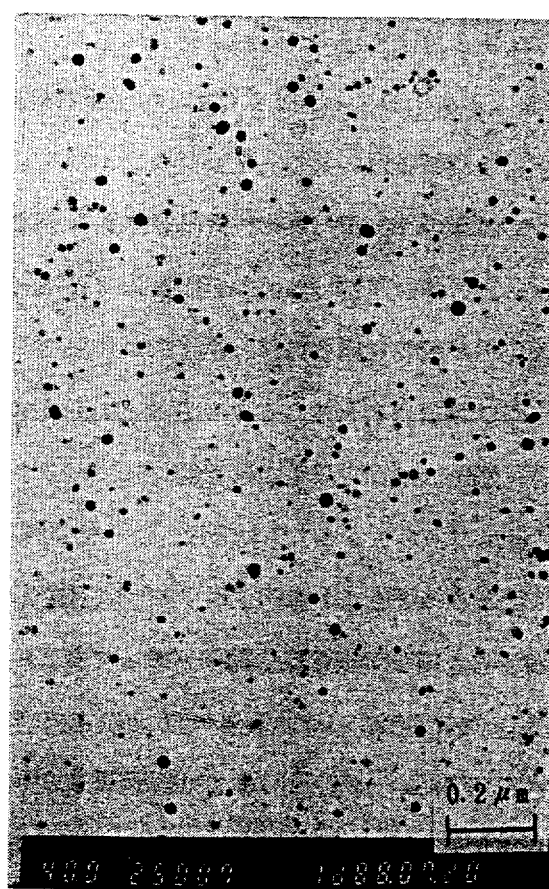
200rpm (48h)



290rpm (48h)



350rpm (48h)



290rpm (24h)

Fig. 2.17 Effect of agitating speed on the oxide particle size

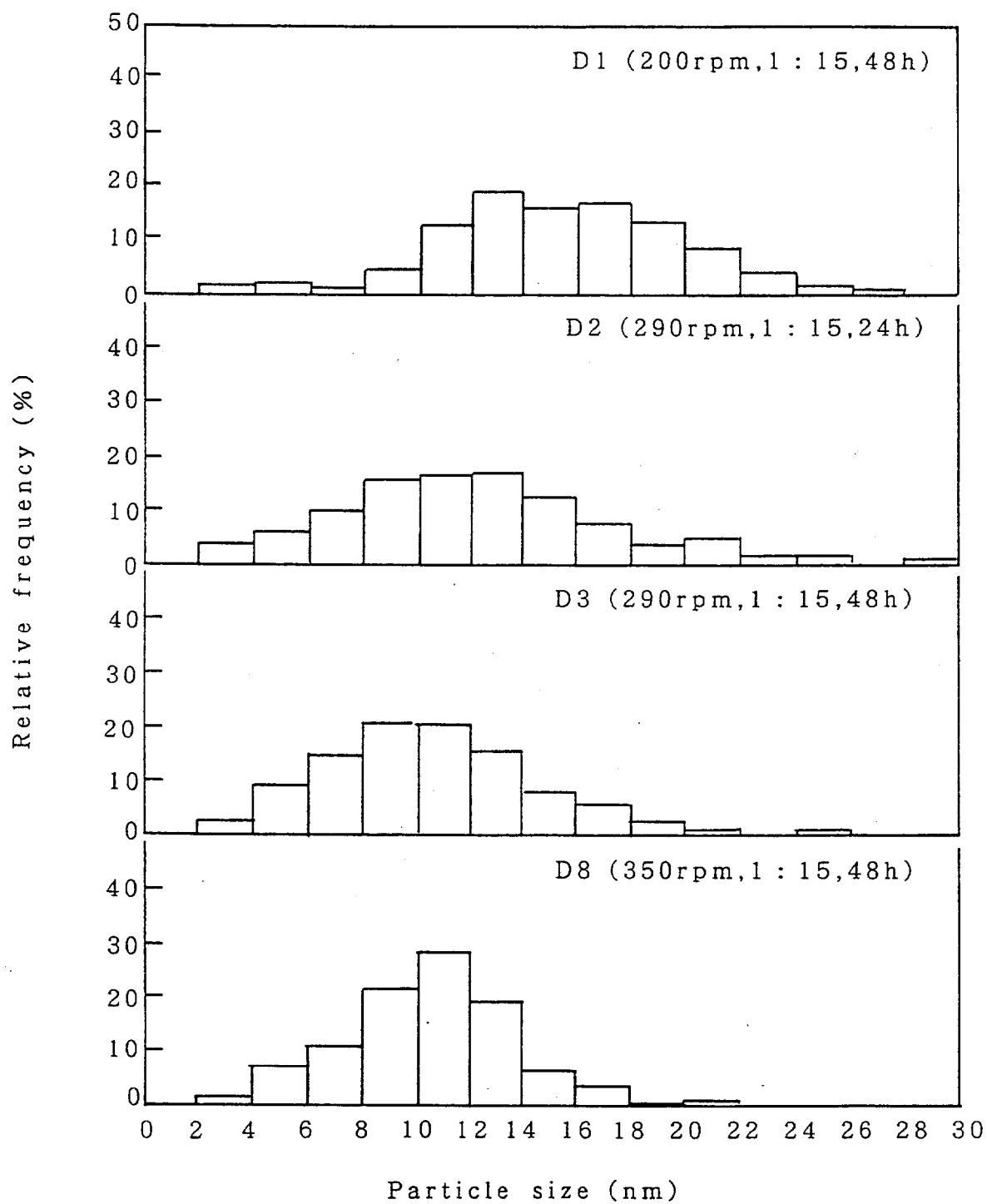


Fig. 2.18 Effect of agitating speed on the size distribution of oxide particles

2. 4 結言

各製造条件と諸特性の相関の有無を表 2. 6 にまとめて示す。MA 処理時に粉末に高エネルギーを付与する条件が、試験材の高強度化に寄与していることがわかる。これは処理粉末に高エネルギーを与えることが、酸化物粒子の微細化につながっていることと関係していると考えられる。微細化の詳細なメカニズムについては、第 4 章で述べる。

Table 2.6 Relationship between fabrication conditions and test results

Condition Property	Rotation speed 200-350 rpm	Powder : ball weight ratio 1:15 - 1:25	MA time 24h-48h	Extrusion temperature 1373K-1473K	Extrusion Ratio 5 - 7.2
Impurities (C, N, O)	△	×	△	×	×
X-ray diffraction peak	○	○	○	×	×
Hardness	○	○	○	△	×
Tensile strength	△	△	×	×	×
Creep rupture strength	○	△	△	×	×

Dependence ; ○: big, △: small, ×: nothing

粉末の固化成形方法としては、熱間押出法以外に H I P (Hot isostatic press : 熱間静水圧プレス) 処理法や C I P (Cold isostatic press : 冷間静水圧プレス) + 焼結法が一般的である。熱間押出法と H I P 法によるクリープ強度特性への影響については、第 6 章で述べる。

アトライターボールミルは攪拌翼によりボールに高いエネルギーが与えられ、効率良く MA 処理できるといった特徴があるが、モーターの負荷など設備上の限界 (1 バッチ当たりの最大粉末処理重量 : 1 0 0 k g) があり、大型化、大量生産には向いていない。大型処理装置としては振動ボールミル (タンクを揺動することによりボールに運動エネルギーを与えるタイプ) があり、これでは 1 トン / バッチ程度の処理が可能である。アトライターボールミルと振動ボールミルの MA 条件による酸化物の分散状態の違いを、今後検討していく必要がある。

参考文献

- (1) J. S. Benjamin : Sci. American, 234,5(1976), p.40
- (2) 川崎洋造、楠克之、中沢静夫、山崎道夫：第7回次世代産業基盤技術シンポジウム－金属・複合材料技術－予稿集(1989)、p.1
- (3) 高橋仙之助：複合材料（日本化学会編）、8(1975)、p.38
- (4) 長谷川正義：噴射分散強化合金(1980)〔日刊工業新聞社〕
- (5) T. K. Redden and J. F. Barker : Met. Progr., 87(1965), p.107
- (6) O. Preston, N. J. Grant : Trans. Metall. Soc., AIME, 221(1961), p.164
- (7) J. S. Benjamin : Met.Trans.,1(1970), p.2943
- (8) G. A. J. Hack : 電気製鋼、57(1986), p.341

第3章 ODSフェライト鋼のクリープ強度に及ぼす 合金元素の影響

3. 1 緒言

フェライト鋼の高温強度を向上させる方法の一つとしてメカニカルアロイング (Mechanical Alloying : MA) 法による酸化物粒子の分散強化 (Oxide dispersion strengthening) が有望と考えられ、これを利用したODSフェライト鋼が長寿命の燃料被覆管の候補材として各国で検討されている⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。MA法によるODS合金の創製は Benjamin により提唱された⁽⁵⁾もので、熱的安定性に優れた酸化物粒子を固相状態で合金中に分散させ、優れた高温強度を得ようとするものである。すなわち1種あるいは複数の金属粉末と酸化物粉末を高エネルギーボールミルを用いて混合し、圧縮、粉碎、凝着等の繰り返しにより機械的エネルギーの助けを借りてこれらを合金化および混合酸化物の均一分散を図る。このようなODS合金は、主に高温タービン部品への適用を目的にNi基超合金の分野で多くの開発が行われてきた^{(6), (7)}。これらの材料設計では、固溶強化、炭窒化物および金属間化合物の析出強化を図ったマトリックスに酸化物分散強化を加算して優れた高温強度を得るものと考えられるが、その詳細については明らかにされていない。またFe基のODSフェライト鋼もいくつか開発されており、このうちINCO社で開発されたMA956合金 (公称成分 : 20Cr - 4.5Al - 0.5Ti - 0.5Y₂O₃) と、MA957合金⁽⁸⁾ (公称成分 : 14Cr - 0.3Mo - 1Ti - 0.25Y₂O₃) について、著者らは高温特性を調べた⁽⁹⁾。その結果、MA957合金はMA956合金よりY₂O₃混合量が少ないにもかかわらず923K前後のクリープ強度が著しく高く、またMA956合金は約1273Kで容易に回復・再結晶が起こるのに対して、MA957合金の軟化抵抗は極めて大きく1473Kで焼鈍しても再結晶しないことがわかった。組織は両合金ともにフェライト単相で、MA956合金の場合には直径10~50nmのYとAlの複合酸化物粒子の分散が見られ、MA957合金では直径10~20nm程度のYとTiの微細な複合酸化物粒子の分散が認められた。これよりODSフェライト鋼の高温強度は単にY₂O₃混合量だけでなく酸化物粒子とマトリックス組成中のAl、Tiのような酸化物生

成傾向の強い元素との反応によって生じる複合酸化物によっても大きな影響を受けると推察され、マトリックス合金の強化と酸化物粒子の分散強化の単純な加算だけでなく、MA処理中の酸化物の反応も考慮した材料設計の必要性が示唆された。このような観点から本研究では、FBR燃料被覆管に適用可能な高温強度の優れたODSフェライト鋼を開発するための基礎データを得るため、13Crフェライト鋼をベース組成としてMA法により Y_2O_3 酸化物粒子を分散させたODSフェライト鋼を試作し、高温特性に及ぼす Y_2O_3 量の影響を調べた。またFe-13Crマトリックス合金中に酸化物と反応すると考えられるTiを添加した場合の効果、およびマトリックスの固溶強化に有効と考えられるMoを添加した場合の効果を検討した。

3. 2 試験材および実験方法

3. 2. 1 Ti-Mo添加鋼

供試材の製造工程を図3. 1に示す。まず、真空高周波炉によって、高純度13Cr鋼およびTi、Moを添加した鋼のメルティングストックを溶製した後、メルティングストックを真空中で再溶解し、Arガスアトマイズによって、各種母合金粉末を作製した。粒度100メッシュ（粒径 $150\mu m$ ）以下に選別した母合金粉末と平均粒径20nmの Y_2O_3 粉末を混合し、攪拌型ボールミル（容量4リットルのアトライター）を用いてMA処理を行った。原料粉末の重量に対して15倍の重量のSUS2鋼製ボールをArガス雰囲気容器に充填し、攪拌棒の回転数290rpmで24hの処理を行った。

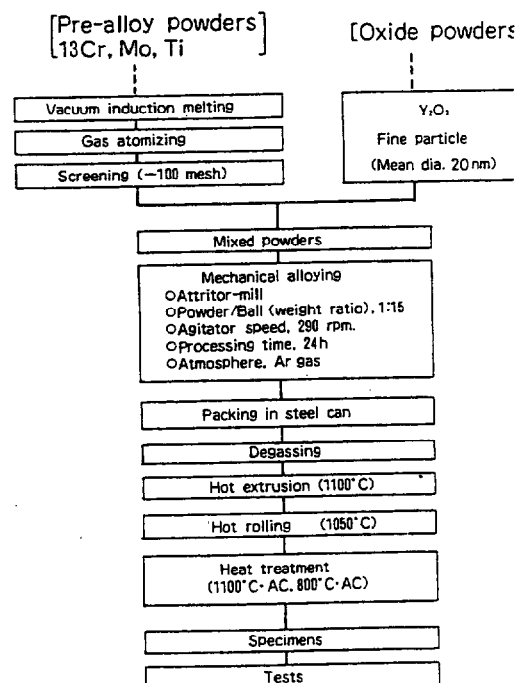


Fig. 3.1 Manufacturing process of ODS ferritic steel test materials

処理前の合金粉末ならびに各処理時間後粉末の断面組織を図3. 2に示す。

ガスアトマイズによる原料粉末は球状で、その中にほぼ等軸の結晶粒が見られる。MA処理中にこの合金粉末は、圧縮、粉碎、凝着等の繰り返しにより、扁平化し、層状の組織となる。10処理後では一度粒径が大きくなっているが、MA時間が長くなると、全ての粉末が扁平化し、薄片状になっており、内部は層状の組織を呈している。

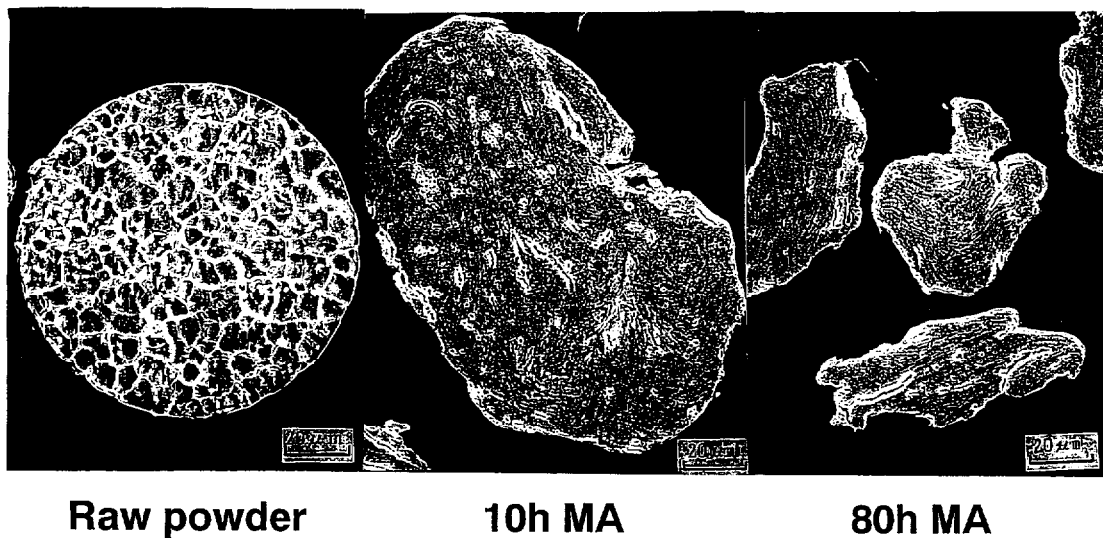


Fig. 3.2 Effect of processing time on microstructure of alloy powders during mechanical alloying

MA処理後の粉末を直径6.7 mmの軟鋼製円筒カプセルに充填し、673 K加熱、真空排気した後、密封した。このカプセルを1373 Kに加熱して熱間押出を行い、直径3.0 mmの棒材とし、さらに1323 Kに加熱して熱間圧延を行い、厚さ1.0 mmの板材に成形した。板材の化学組成を表3. 1に示す。 Y_2O_3 混合量を変化させた13Cr鋼およびこれにTi、Moを添加した鋼8種の試験材を製作した。なお Y_2O_3 を混合していない鋼は合金粉末のみをMA処理したものである。試験材のC、O、N量にバラツキが見られるが、これはMA処理中に混入したものである。

Table 3.1 Chemical composition of test materials (mass%)

Steel	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Ti	Y ₂ O ₃	O	N
13Cr	0.069	0.030	0.043	0.56	12.12	-	-	-	0.296	0.015
13Cr-Y ₂ O ₃	0.023	0.051	0.042	0.54	12.14	-	-	0.19	0.105	0.014
13Cr-0.4Y ₂ O ₃	0.023	0.026	0.041	0.53	12.11	-	-	0.46	0.169	0.013
13Cr-0.8Ti-0.2Y ₂ O ₃	0.061	0.066	0.056	0.50	12.14	-	0.75	0.20	0.413	0.063
13Cr-0.3Mo-0.8Ti-0.2Y ₂ O ₃	0.043	0.071	0.047	0.50	12.04	0.28	0.81	0.23	0.125	0.042
13Cr-0.3Mo-0.4Ti	0.063	0.067	0.053	0.49	11.99	0.29	0.37	-	0.060	0.013
13Cr-0.3Mo-0.4Ti-0.2Y ₂ O ₃	0.049	0.069	0.050	0.51	11.75	0.28	0.35	0.20	0.180	0.085
13Cr-0.3Mo-0.4Ti-0.4Y ₂ O ₃	0.041	0.066	0.049	0.53	12.00	0.29	0.37	0.42	0.174	0.025

各板材の熱処理後の硬さおよび密度測定結果を表3.2に示す。硬さはY₂O₃量の増加とともに上昇する。密度は7.7 g/cm³程度であり、Fe-13Cr合金の密度にほぼ等しい。これらの板材の圧延方向から厚さ2 mm、平行部の幅4 mm、長さ20 mmの板状試験片を加工し、室温、923 Kの引張試験をおよび923 K、973 Kのクリープ破断試験を行った。また、高温特性と組織の関連を検討するために、熱処理ままおよびクリープ破断試験片の組織を電子顕微鏡による薄膜観察と抽出レプリカ観察により調べた。分散粒子については電子線回折による同定とEDX分析による組成分析を行った。

Table 3.2 Hardness and density of test materials

Steel	Hardness (HV : 10kgf)	Density (g/cm ³)
13Cr	214	7.65
13Cr-Y ₂ O ₃	236	7.68
13Cr-0.4Y ₂ O ₃	307	7.67
13Cr-0.8Ti-0.2Y ₂ O ₃	296	7.65
13Cr-0.3Mo-0.8Ti-0.2Y ₂ O ₃	333	7.74
13Cr-0.3Mo-0.4Ti	163	7.70
13Cr-0.3Mo-0.4Ti-0.2Y ₂ O ₃	336	7.70
13Cr-0.3Mo-0.4Ti-0.4Y ₂ O ₃	384	7.71

3. 2. 2 Mo、W（固溶強化元素）添加鋼

Y₂O₃粒子による粒子分散強化とMo、Wによる固溶強化の相互作用、さらに固溶強化とTi添加による酸化物微細化による強化との相互作用を検討するために、表3.3に示す化学組成をもつ5種のODS鋼を製造した。ベース組成は13Cr-0.27Y₂O₃で、WおよびMoをそれぞれ1および2%添加した。Ti量はW添加鋼について0.2および0.4%とし、Mo添加鋼

については0.4%のみとした。

Table 3.3 Chemical compositions of Mo-Ti and W-Ti added ODS steels (mass%)

No.	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	W	Ti	Y ₂ O ₃	Ex.O	N
W1	0.035	0.013	0.019	0.31	13.01	-	1.03	0.18	0.27	0.060	0.026
W2	0.032	0.014	0.011	0.29	13.04	-	1.94	0.19	0.27	0.062	0.026
W3	0.035	0.015	0.008	0.27	12.95	-	1.95	0.41	0.27	0.059	0.027
Mo1	0.048	0.020	0.018	0.32	12.59	0.96	-	0.40	0.27	0.048	0.007
Mo2	0.037	0.010	0.007	0.27	13.08	2.00	-	0.43	0.27	0.055	0.025

$$P < 0.004, S < 0.003, Y_2O_3 = Y \times 1.27, Ex.O = O - Y \times 0.27$$

3. 2. 3 Nb、Zr 添加鋼

Ti とよく似た電子構造を有する元素で、酸化物形成傾向の強い元素として Nb、Zr を選択し、13Cr-Y₂O₃ 鋼に少量添加することによる高温強度特性に及ぼす影響を調査した。表3.4に試作鋼の化学組成を示す。ベース組成は13Cr-0.25Y₂O₃で、Nbを0.18%および0.45%、Zrを0.27%および0.67%添加した4鋼種を試作した。

Table 3.4 Chemical composition of Nb, Zr added ODS steels (mass%)

No.	C	Si	Mn	Ni	Cr	Nb	Zr	Y ₂ O ₃	Ex.O	N
Nb1	0.032	0.026	0.012	0.27	12.76	0.18	-	0.25	0.073	0.028
Nb2	0.033	0.012	0.008	0.26	13.16	0.45	-	0.27	0.066	0.025
Zr1	0.055	0.044	0.022	0.33	12.40	-	0.27	0.25	0.065	0.017
Zr2	0.045	0.041	0.036	0.49	12.65	-	0.67	0.25	0.053	0.013

$$P < 0.004, S < 0.003, Y_2O_3 = Y \times 1.27, Ex.O = O - Y \times 0.27$$

3. 2. 4 ZrO₂分散強化鋼

Y₂O₃以外の酸化物による分散強化を調査することを目的に、酸化物としてZrO₂を選択し、高温強度特性に及ぼす影響を調査した。13Cr鋼粉末にZrO₂（平均粒子径20nm）を約0.4および約0.8mass%混合し、MA、押出処理を行って試験材を製作した。製造工程は図3.1と同じである。製作した板材の成分を表3.5に示す。

Table 3.5 Chemical composition of 13Cr-ZrO₂ steels (mass%)

No.	C	Si	Mn	Ni	Cr	ZrO ₂	Ex.O	N
ZrO ₂ 1	0.037	0.030	0.014	0.46	12.61	0.41	0.049	0.007
ZrO ₂ 2	0.033	0.031	0.011	0.46	12.62	0.82	0.059	0.007

P<0.004, S<0.003, ZrO₂=Zr×1.35, Ex.O=O-Zr×0.35

3. 3 試験結果

3. 3. 1 Y₂O₃量の影響

Y₂O₃混合量を0～0.4%の範囲で変化させた13Cr鋼について高温特性に及ぼすY₂O₃量の影響を調べた。室温および923Kにおける引張性質とY₂O₃量との関係を図3.3に示す。室温の引張強さ、0.2%耐力はY₂O₃量の増加とともに上昇し、伸びはやや低下する。923Kの場合、引張強さと0.2%耐力はY₂O₃量とともにほぼ直線的に増加し、一方、伸びは急激に減少する。

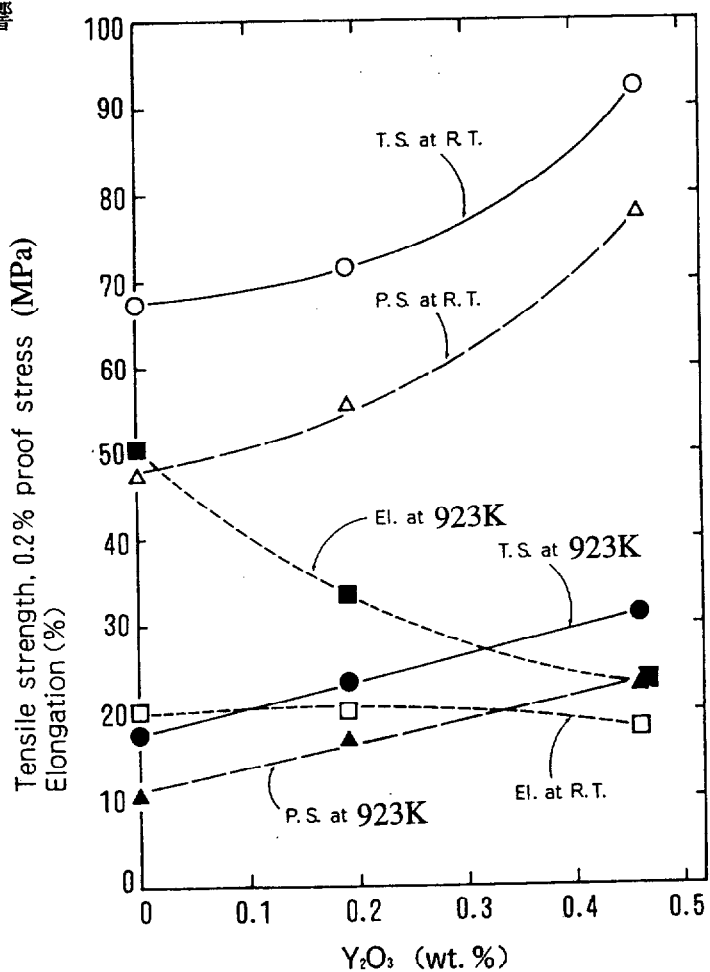


Fig. 3.3 Effect of Y₂O₃ content on tensile properties of 13Cr - Y₂O₃ ODS steels at room temperature and 923K

Y_2O_3 体積率の異なる3種の鋼の923Kおよび973Kにおけるクリープ破断強度をそれぞれ図3.4および図3.5に示す。いずれの温度でも約0.2%の Y_2O_3 の混合によりクリープ破断強度は大幅に上昇し、また Y_2O_3 量を増すと応力-破断曲線の傾きが緩やかになり、長時間側で高い強度を示すようになる。

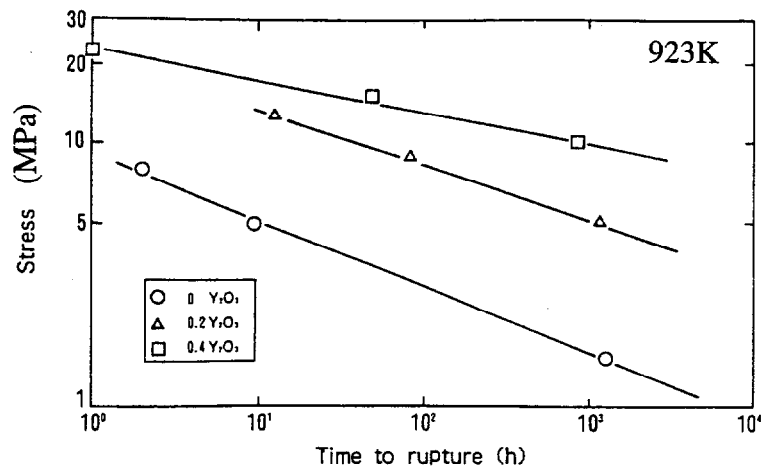


Fig. 3.4 Effect of Y_2O_3 content on creep rupture strength of 13Cr – Y_2O_3 ODS ferritic steels at 923K

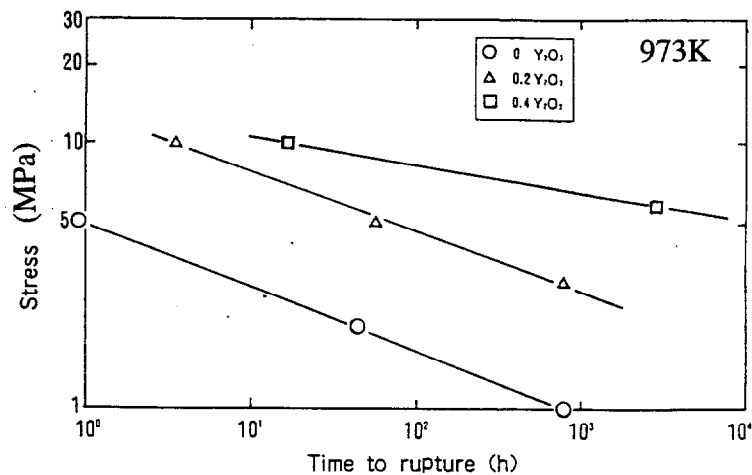


Fig. 3.5 Effect of Y_2O_3 content on creep rupture strength of 13Cr – Y_2O_3 ODS ferritic steels at 973K

3. 3. 2 Ti、Mo添加の影響

Ti、Mo添加の高温での強度に及ぼす影響を調べるため、13Cr-0.2%Y₂O₃鋼をベースとして、これにTi、Moを添加した13Cr-0.8Ti-0.2Y₂O₃鋼と13Cr-0.3Mo-0.8Ti-0.2Y₂O₃鋼について室温および923Kにおける引張試験を行った。その結果を表3.6に示す。約0.8%のTi単独添加によって室温、923K引張強さ、耐力ともに上昇する。これに約0.3%のMoを添加することによって強度はさらに強くなる。このように、Ti、Moの添加によって強度は大幅に向上するが、伸びにはあまり大きな変化は認められない。

Table 3.6 Tensile properties of 13Cr-Y₂O₃, 13Cr-Ti-Y₂O₃ and 13Cr-Mo-Ti-Y₂O₃ ODS steels at room temperature and 923K

Steel	Temperature (K)	Proof stress (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)
13Cr-0.2Y ₂ O ₃	RT	556	715	20.0
	923K	166	231	33.5
13Cr-0.8Ti-0.2Y ₂ O ₃	RT	783	944	15.5
	923K	221	287	25.5
13Cr-0.3Mo-0.8Ti-0.2Y ₂ O ₃	RT	975	1095	17.0
	923K	293	366	40.5

各鋼の923Kおよび973Kにおける応力-破断時間曲線をそれぞれ図3.6および図3.7に示す。約0.8%のTi添加によってクリープ破断強度は高くなり、TiとMoの複合添加によってさらに上昇し、応力-破断時間曲線の傾きも緩やかになる。

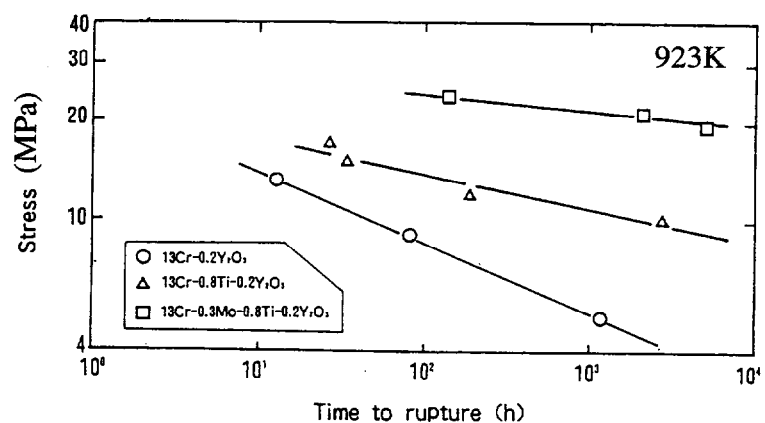


Fig. 3.6 Comparing the stress-rupture time curves of three 13Cr-0.2Y₂O₃ ODS steels with different Mo and Ti contents at 923K

13Cr-0.2Y₂O₃ 鋼の923K、10000hクリープ破断強度は約30MPaであるのに対して、13Cr-0.8Ti-0.2Y₂O₃ 鋼の場合、約90MPa、13Cr-0.3Mo-0.8Ti-0.2Y₂O₃ 鋼では約200MPaの高いクリープ破断強度を示す。

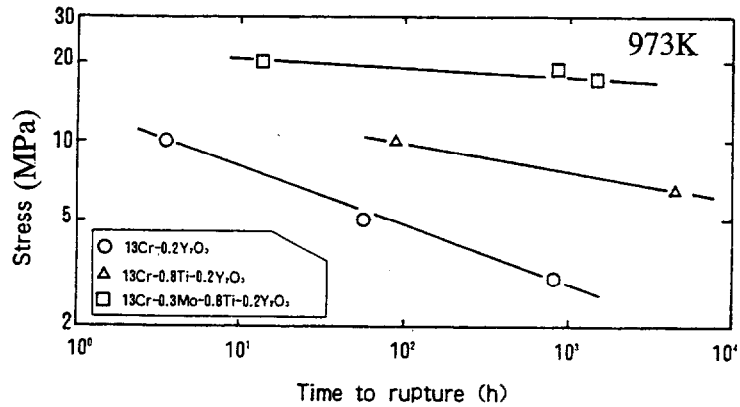


Fig. 3.7

Comparing the stress-rupture time curves of three 13Cr-0.2Y₂O₃ ODS steels with different Mo and Ti contents at 973K

Ti、Moの添加によりODS 13Cr-Y₂O₃ 鋼の高温強度が大幅に改善されることが明らかになったので、Ti、Moを複合添加した13Cr-0.3Mo-0.4Ti 鋼にY₂O₃混合量を0~0.4%の範囲で変化させた鋼種について高温特性に及ぼすY₂O₃量の影響を調べた。室温、923Kにおける引張性質とY₂O₃量との関係を図3.8に示す。

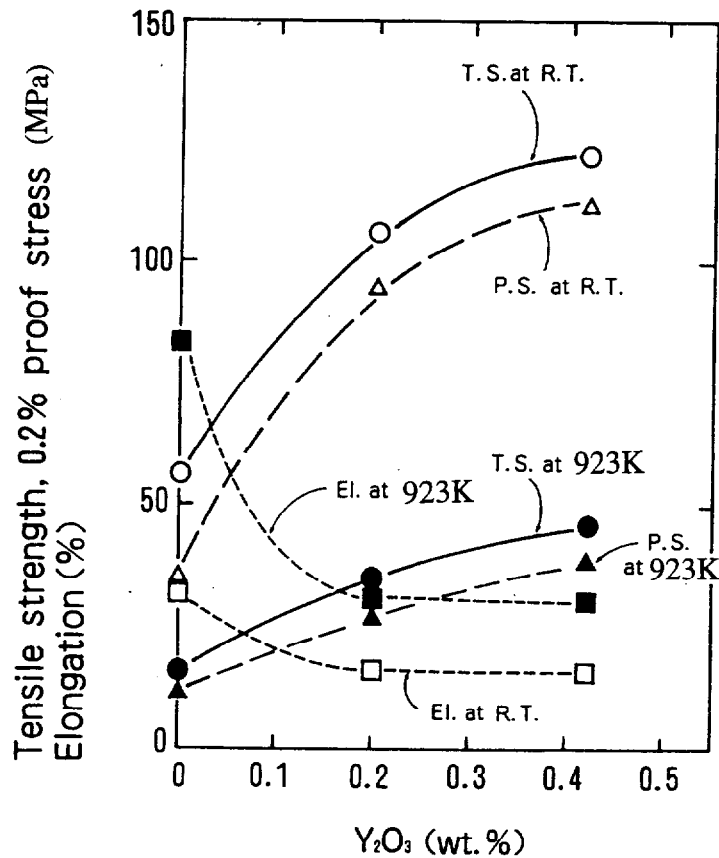


Fig. 3.8 Effect of Y₂O₃ content on tensile properties of 13Cr-0.3Mo-0.4Ti-Y₂O₃ ODS steels at R.T. and 923K

Y_2O_3 混合による強度上昇の効果は図3. 3に示した13Cr鋼の場合より大きく、約0. 2%の Y_2O_3 の混合により室温、923Kの引張強さは約2倍に上昇した。一方、 Y_2O_3 混合による伸びの低下は13Cr鋼の場合よりやや大きい、最も高い強度を示した13Cr-0. 3Mo-0. 4Ti-0. 4 Y_2O_3 鋼でも室温で約15%、923Kで約30%の伸びを示し、十分な延性を有していた。 Y_2O_3 体積率が異なる4種の13Cr-0. 3Mo-0. 4Ti- Y_2O_3 鋼フェライト鋼の923Kにおける応力-破断曲線を図3. 9に示す。

Y_2O_3 を混合せずにMA処理した13Cr-0. 3Mo-0. 4Ti鋼のクリープ破断強度に対して、約0. 2% Y_2O_3 を混合した13Cr-0. 3Mo-0. 4Ti-0. 2 Y_2O_3 鋼のクリープ破断強度は大幅に上昇した。

また、13Cr-0. 3Mo-0. 4Ti-0. 2 Y_2O_3 鋼のTi量を約0. 8%に増加することによっても破断強度は著しく高くなった。

923K、1000hクリープ破断強度に及ぼす Y_2O_3 、Ti、Mo量の影響を図3. 10にまとめて示す。ODS 13Cr- Y_2O_3 鋼のクリープ破断強度の改善にTi、Moの添加は有効であり、Ti、Moを

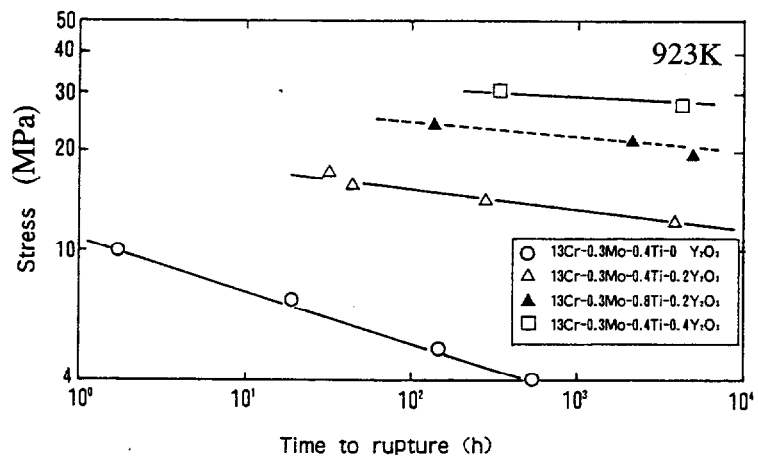


Fig. 3.9 Effect of Y_2O_3 content on creep rupture strength of 13Cr-0.3Mo-0.4Ti- Y_2O_3 ODS ferritic steels at 923K

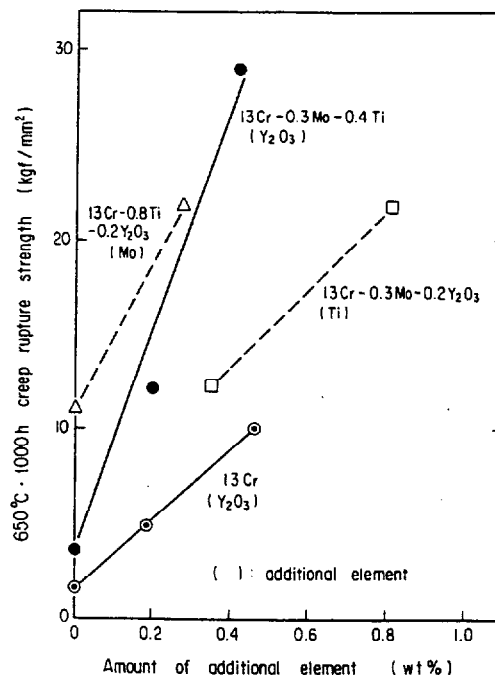


Fig. 3.10 Effect of Y_2O_3 , Ti and Mo addition on creep rupture strength of 13Cr ODS ferritic steels at 923K

添加した13Cr鋼のY₂O₃混合によるクリープ破断強度の上昇は、Ti、Mo無添加の13Cr鋼の場合より著しく大きくなった。

3. 3. 3 W添加の影響

Moを多量（1mass%以上）に添加した場合とMoの代わりに添加元素としてWを添加した場合について、その添加量とクリープ強度に及ぼす影響を調べることを目的に、表3. 3に示す5種類のODS鋼を試作した。

表3. 7に室温および高温引張試験結果を示す。いずれの鋼種も室温の引張強さが1000MPa級の高強度鋼になっている。通常の13Crフェライトステンレス鋼（SUS410L）の引張強さ（420MPa）の2倍以上の値である。

Table 3.7 Tensile properties of W – Ti and Mo – Ti added 13Cr – 0.25 Y₂O₃
ODS ferritic steels at room temperature and 923K

Steel	Temperature (K)	Proof stress (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)
13Cr-1W-0.2Ti -0.25Y ₂ O ₃	R T	916	1067	16.5
	923 K	266	363	31.5
13Cr-2W-0.2Ti -0.25Y ₂ O ₃	R T	960	1100	16.5
	923 K	327	416	30.5
13Cr-2W-0.4Ti -0.25Y ₂ O ₃	R T	880	1004	20.0
	923 K	312	384	40.5
13Cr-1Mo-0.4Ti -0.25Y ₂ O ₃	R T	902	1018	17.5
	923 K	309	390	37.5
13Cr-2Mo-0.4Ti -0.25Y ₂ O ₃	R T	831	969	19.0
	923 K	298	382	55.0

引張破断伸びは室温では15～20%程度であるが、923Kでは30%以上の高い延性を示した。

これら5鋼種の923Kにおける応力-破断時間曲線を図3. 11に示す。比較材として示すMo、Wを添加していない13Cr-0.75Ti-0.20Y₂O₃鋼の破断強度に比べて、MoあるいはWを1%以上添加したODS鋼は、いずれも著しく高いクリープ破断強度になった。

MoとWを比較すると、1Mo鋼と2W鋼はMo等量では同量になるが、2W鋼の方がはるかに高い強度となり、1Mo鋼と1W鋼で同等の強度となった。

Ti 量の影響を 2W 鋼で比較すると、0.2% 添加鋼と 0.4% 添加鋼で差は認められなかった。2% まで Mo 量を高めた鋼種は短時間側の破断強度は低いが、破断応力-時間曲線の傾きが小さく、長時間側で最も高くなる可能性がある。

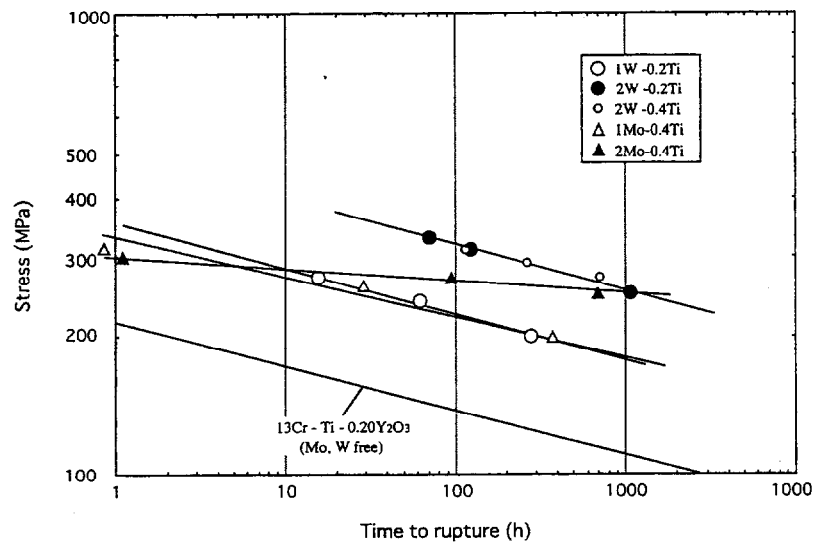


Fig. 3.11 Creep rupture strength of Mo-Ti, W-Ti added 13Cr-0.25Y₂O₃ steels at 923K

3. 3. 4 Nb、Zr 添加の影響

Nb および Zr を 13Cr-0.25Y₂O₃ 鋼に添加した場合の、923K での引張特性に及ぼす影響を図 3.12 に示す。Nb を添加した鋼種では、少量の Nb 添加により、著しく耐力ならびに引張強さが高くなることがわかる。Zr を添加した場合は、Zr を 0.67% まで添加しても引張強さの向上はわずかであった。

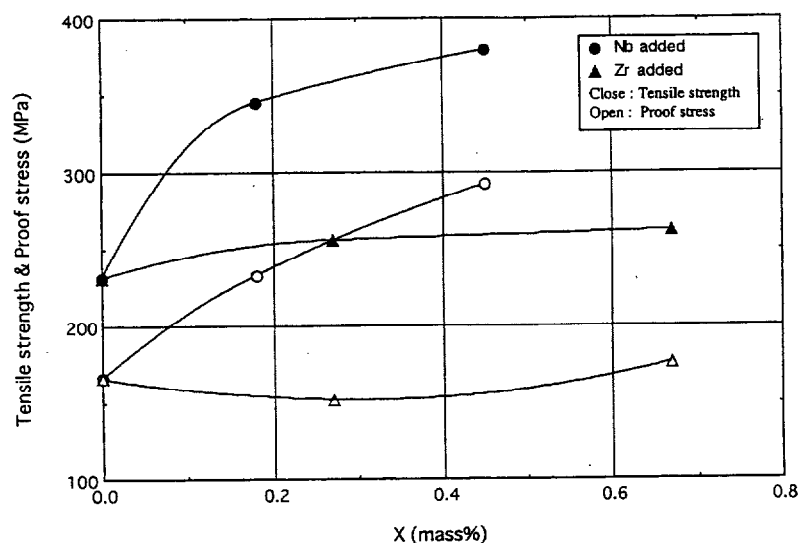


Fig. 3.12 Effect of Nb, Zr addition on tensile properties of 13Cr-Y₂O₃ ODS steels

図3. 13にNbおよびZr添加鋼の923Kでのクリープ破断試験結果を示す。Zr添加鋼はその添加量を増してもクリープ強度はほとんど向上せず、Zrを添加していない13Cr-0.20Y₂O₃鋼と比較しても強度差はわずかであった。一方、Nb添加鋼ではその添加量を増すにつれてクリープ破断強度が高くなった。また、0.45%Nb添加鋼では応力-破断時間曲線の傾きが小さく、長時間側での強度の低下が小さくなる傾向が認められる。

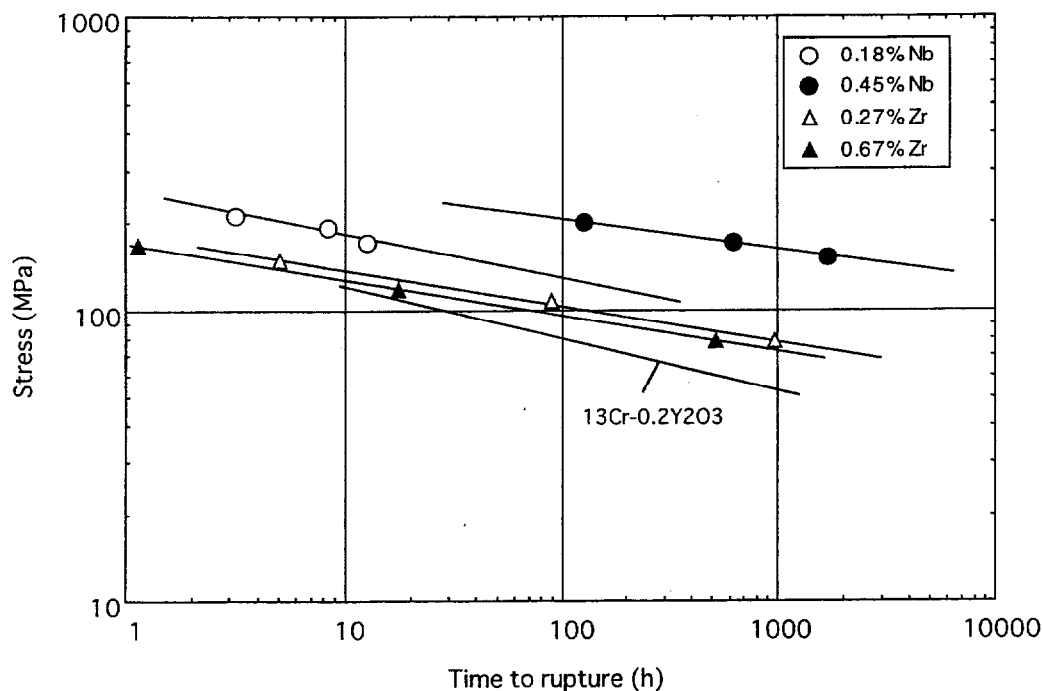
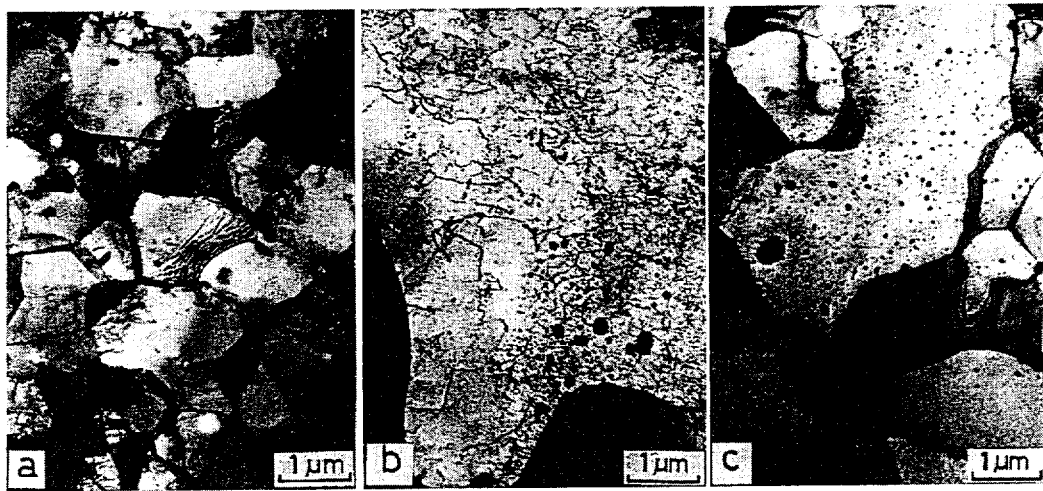


Fig. 3.13 Creep rupture strength of Nb, Zr added 13Cr-0.25Y₂O₃ steels at 923K

3. 4 考察

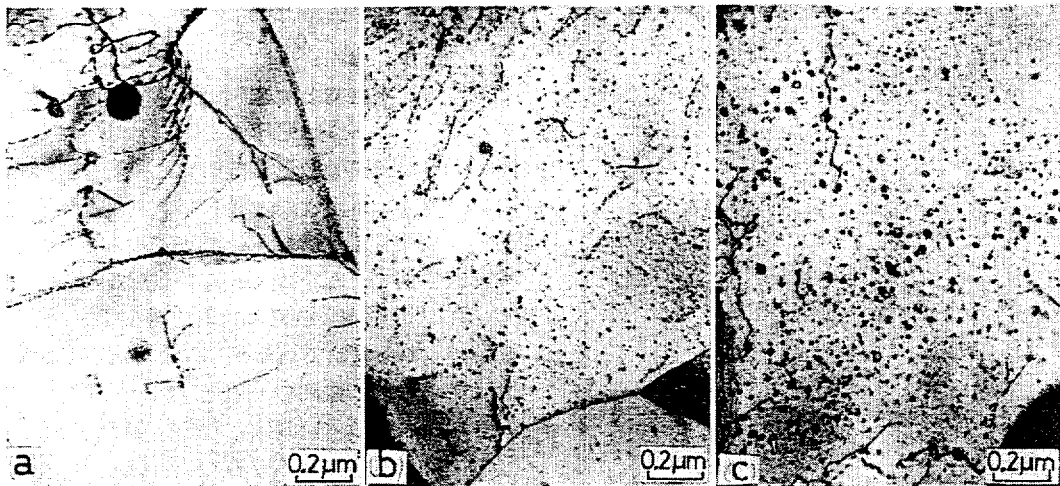
3. 4. 1 強度と組織の関係

13Cr-Y₂O₃鋼の熱処理ままの組織を薄膜による電子顕微鏡観察で調べた結果を図3. 14に、またその高倍率写真を図3. 15に示す。いずれも焼きならし、焼きもどし処理によってセル構造が形成されている。Y₂O₃を混合していない13Cr鋼では、粒内、粒界に比較的粗い粒子がわずかに認められるだけであるが、Y₂O₃を混合した鋼ではこれらの他に微細粒子の均一な分散が見られ、Y₂O₃混合量の多い鋼ほど粒子数も多くなり、粒子間隔は小さくなっている。



(a)13Cr-0Y₂O₃, (b)13Cr-0.2Y₂O₃, (c)13Cr-0.4Y₂O₃

Fig. 3.14 Transmission electron micrographs of 13Cr – Y₂O₃ ODS steels



(a)13Cr-0Y₂O₃, (b)13Cr-0.2Y₂O₃, (c)13Cr-0.4Y₂O₃

Fig. 3.15 Transmission electron micrographs of 13Cr – Y₂O₃ ODS steels

それぞれの試験材のY₂O₃無添加鋼とY₂O₃を0.4mass%添加した鋼の分散粒子を抽出レプリカによる電子顕微鏡観察により調べた結果を図3.16および図3.17に示す。13Cr鋼では粒内、粒界に比較的粗大な粒子が見られ、これらはCr、Feを主体とするM₂₃C₆炭化物と同定された(図3.16)。一方、13Cr-0.4Y₂O₃鋼では、M₂₃C₆炭化物以外に約20nm前後の微細粒子が見られ、これらには主にYと少量のSi、Crが含まれ、電子線回折パターン解析結果からY₂SiO₅の可能性が高いと判断された。

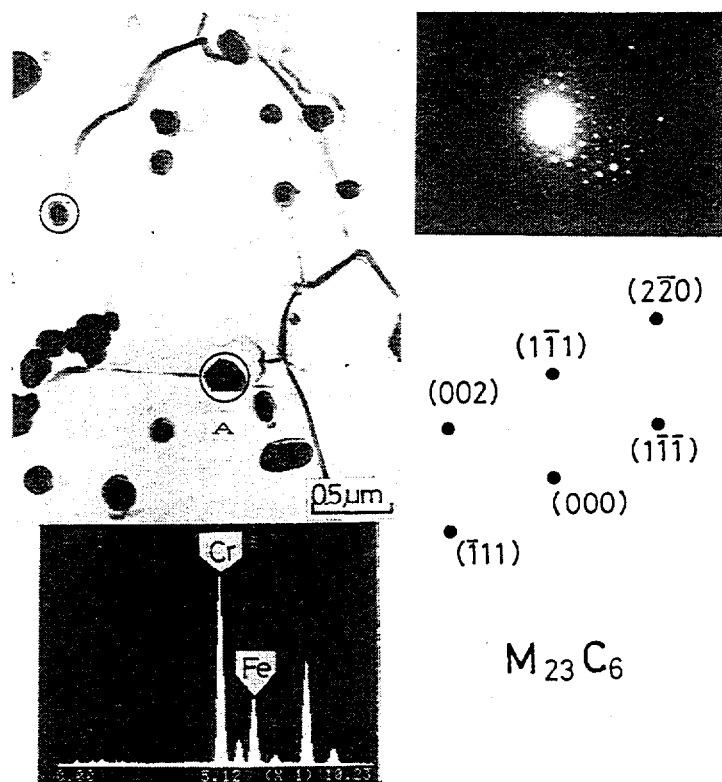


Fig. 3.16 Dispersoids in 13Cr ferritic steel (Extraction replica)

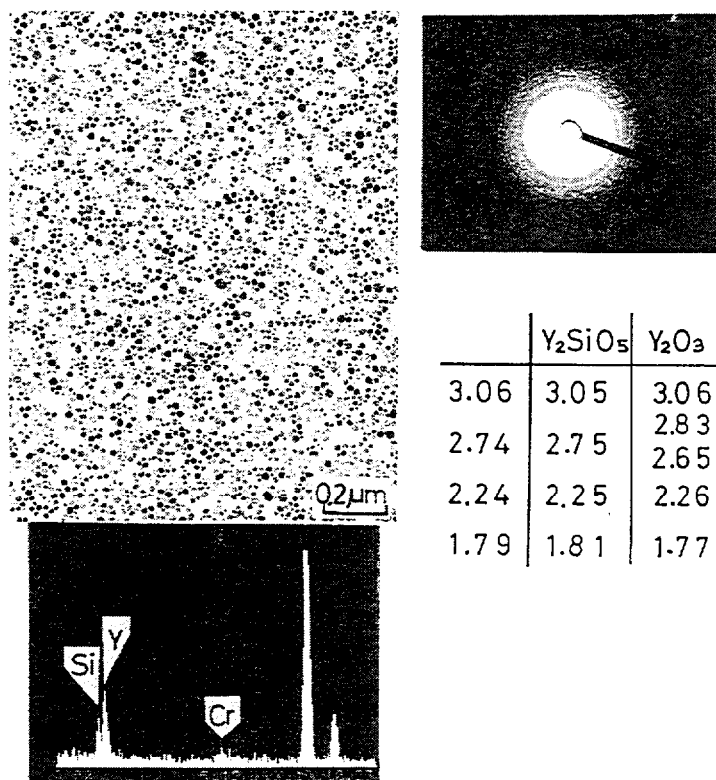
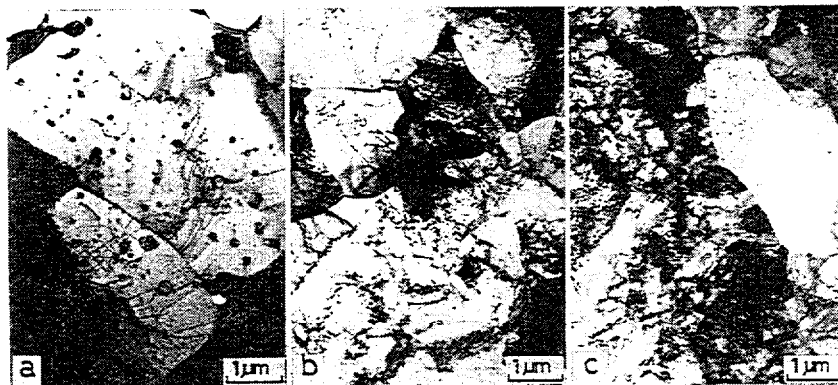


Fig. 3.17 Dispersoids in 13Cr – 0.4 Y₂O₃ ODS ferritic steel (Extraction replica)

Y_2O_3 体積率が異なる13鋼を923Kにおいて約1000hでクリープ破断させた場合の組織を図3.18に、その高倍率写真を図3.19に示す。 Y_2O_3 を混合していない13Cr鋼では転位密度が低くクリープ中に回復が進んでいるのに対して、 Y_2O_3 を混合した13Cr-0.2 Y_2O_3 鋼では大部分の結晶粒において高密度の転位が観察され、クリープ中の回復が抑制されていることがわかる(図3.18)。また13Cr鋼では $M_{23}C_6$ 炭化物と考えられる比較的粗大な粒子のみがまばらに認められるのに対して、 Y_2O_3 を混合した鋼ではYを主体とした酸化物の微細粒子が多数見られる(図3.19)。これらの微細粒子の数、大きさは図3.15で示した熱処理まゝの場合と比べて変化は認められず、これらの酸化物粒子は高温クリープ中においても安定であることがわかる。これらの組織観察により、MA法により Y_2O_3 を混合した13Cr- Y_2O_3 鋼では、微細かつ安定な酸化物粒子のほぼ均一な分散状態が得られ、この分散強化によって優れた高温強度が得られるものと考えられる。



(a)13Cr-0 Y_2O_3 ,15MPa,1260h ruptured,(b)13Cr-0.2 Y_2O_3 ,50Mpa,1124h rupt.,(c)13Cr-0.4 Y_2O_3 ,100MPa,856l

Fig. 3.18 TEM of 13Cr – Y_2O_3 ODS ferritic steels after creep testing at 923K

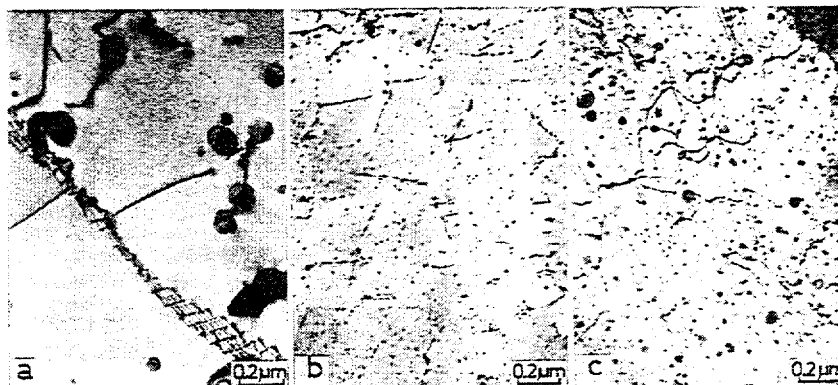
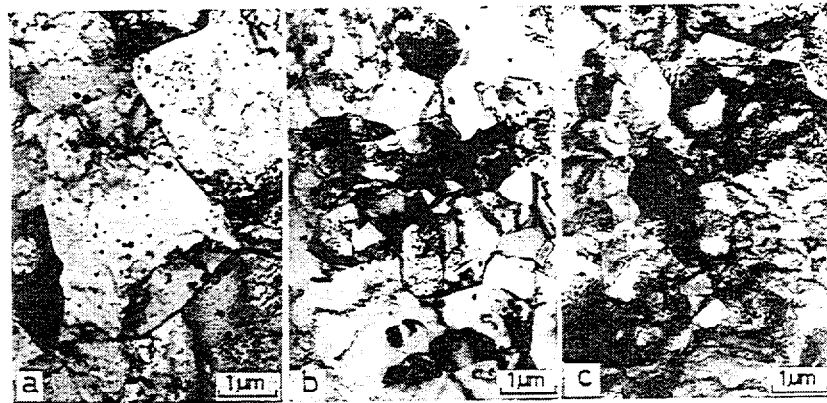


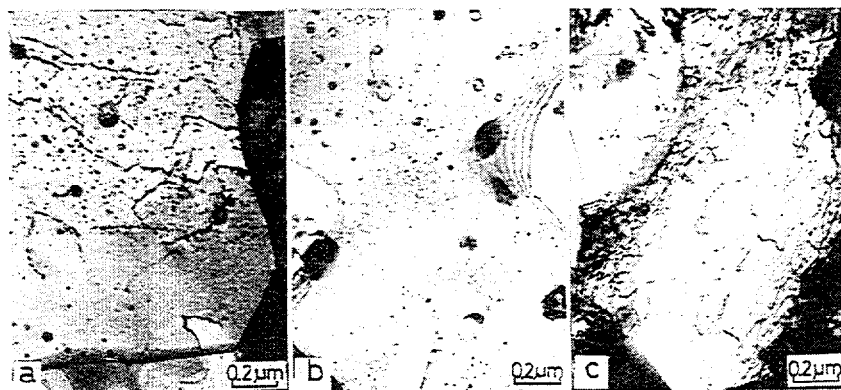
Fig. 3.19 TEM of 13Cr – Y_2O_3 ODS ferritic steels after creep testing at 923K

13Cr-0.2Y₂O₃鋼にTi、Moを添加した鋼の組織を図3.20、3.21に示す。同じ熱処理条件では、13Cr-0.2Y₂O₃鋼、13Cr-0.8Ti-0.2Y₂O₃鋼、13Cr-0.3Mo-0.8Ti-0.2Y₂O₃鋼の順に転位密度が高くなっており、Ti添加およびTi、Moの複合添加により回復が抑制されている（図3.20）。いずれも粒内に微細な粒子の分散が見られるが、その粒子径は13Cr-0.2Y₂O₃鋼の場合より13Cr-0.8Ti-0.2Y₂O₃鋼および13Cr-0.3Mo-0.8Ti-0.2Y₂O₃鋼の方が細かいようである（図3.21）。



(a)13Cr-0.2Y₂O₃, (b)13Cr-0.8Ti-0.2Y₂O₃, (c)13Cr-0.3Mo-0.8Ti-0.2Y₂O₃

Fig. 3.20 TEM of 13Cr-Mo-Ti-0.2Y₂O₃ ODS ferritic steels



(a)13Cr-0.2Y₂O₃, (b)13Cr-0.8Ti-0.2Y₂O₃, (c)13Cr-0.3Mo-0.8Ti-0.2Y₂O₃

Fig. 3.21 TEM of 13Cr-Mo-Ti-0.2Y₂O₃ ODS ferritic steels

Ti を添加した 13Cr-0.8Ti-0.2Y₂O₃ 鋼における分散粒子を抽出レプリカによる電子顕微鏡観察で調べた結果を図 3.22 に示す。粒子径約 20 nm 程度よりさらに微細な粒子が認められる。これらの粒子には Y、Ti と少量の Cr が含まれ、電子線回折パターン解析結果から Y₂TiO₅ の可能性が高いと判断された。なお図 3.22 には、直径 100~200 nm 程度の比較的粗大な粒子が見られるが、これらは Ti(C, N) と同定された。同じ Y₂O₃ の原料粉末を混合したにも関わらず、図 3.17 に示した 13Cr-Y₂O₃ 鋼の場合では Y、Si の複合酸化物が認められ、その粒子径は 20 nm 程度であったが、Ti を添加した場合では Y、Ti の複合酸化物が形成され、粒子径は 20 nm 程度より細かくなっている。MA 処理中あるいは MA 処理後粉末の高温固化中に、混合した Y₂O₃ と合金粉末中の成分元素の間で反応が起こったと考えられる。

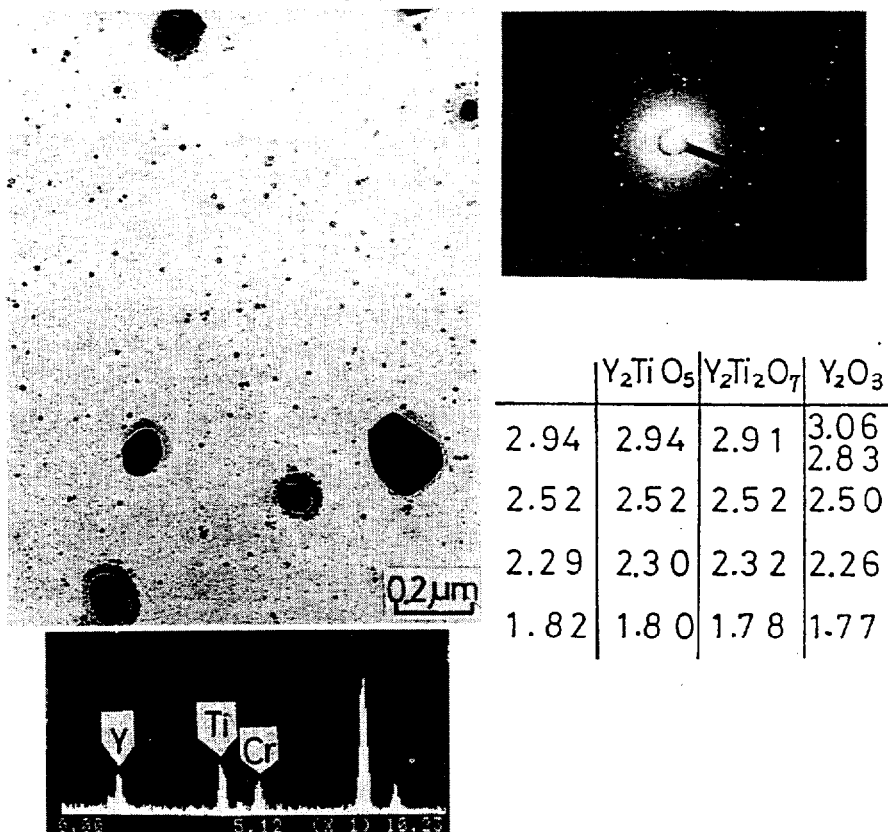
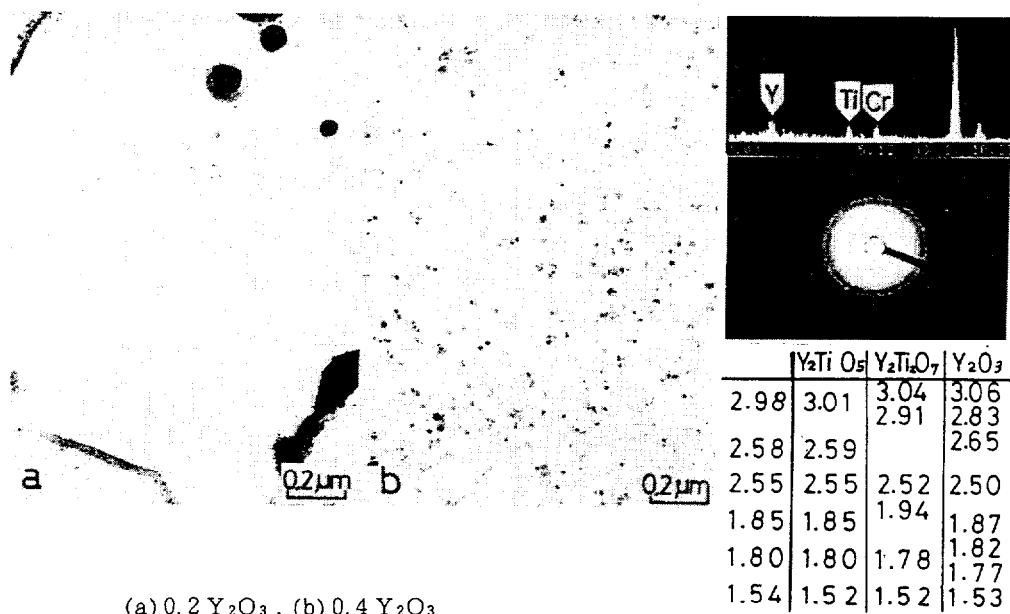


Fig. 3.22 Dispersoids in 13Cr-0.8Ti-0.2Y₂O₃ ODS ferritic steel
(Extraction replica)

13Cr-0.8Ti-0.2Y₂O₃鋼および13Cr-0.3Mo-0.8Ti-0.2Y₂O₃鋼について抽出レプリカのTEM観察により分散粒子を観察した。これを図3.23に示す。これらの分散粒子はY、Tiの複合酸化物と考えられるが、Ti量約0.4%に対して約0.2%のY₂O₃を混合したものではほとんどの粒子が微細化しているのに対して、Ti量約0.4%に対し、Y₂O₃量を約0.4%と多く混合したものでは、微細粒子の他にやや粗い粒子も多数認められる。これは混合したY₂O₃と反応するマトリックス中のTi量が少ないためと思われる。



(a) 0.2 Y₂O₃, (b) 0.4 Y₂O₃

Fig. 3.23 Dispersoids in 13Cr-0.3Mo-0.4Ti-0.2Y₂O₃ ODS ferritic steel (Replica)

抽出レプリカによる電子顕微鏡観察により、各鋼における分散酸化物粒子の粒子径分布を求めた結果を図3.24に示す。13Cr-0.2、0.4Y₂O₃鋼では平均粒子径14~16nm程度であるが、Y₂O₃混合量約0.2%に対してTiを約0.8%添加した鋼では平均粒子径5~6nm程度と微細化している。粒子径に及ぼすMo添加の影響はないようである。またY₂O₃混合量約0.4%に対し、Ti添加量が約0.4%と少ない鋼では平均粒子径は10nm程度であるが、20数nmから数nm程度まで広範囲に粒子径が分布している。これらの組織観察からTi添加により高温強度が上昇するのは、

Y₂O₃が同じ混合量でもTi添加によりY、Tiの複合酸化物が形成され、粒子径が細くなり粒子間距離が小さくなるためと判断される。分散強化型合金のクリープ特性は転位と分散粒子間の相互作用に支配されることはよく知ら

れている^{(10), (11)}。Ni基ODS合金において転位と分散粒子の間に吸引的相互作用 (attractive interaction) のあることが電子顕微鏡で観察されている⁽¹²⁾。この吸引的相互作用すなわち転位が分散粒子の引力から離脱するために受ける抵抗によってクリープ強度が支配され则认为られている⁽¹³⁾。本研究でも、転位と分散粒子の吸引的な相互作用を示す組織が観察されており⁽¹⁴⁾、ODSフェライト鋼の強化についても同様な機構が作用すると仮定すると、その強度は粒子間距離ならびに分散粒子とマトリックスの界面エネルギーすなわち酸化物の種類によって支配され则认为られる⁽¹⁵⁾。

約0.3%のMoの添加によって強度が上昇するのは、Moは炭窒化物あるいは酸化物粒子の中には含まれず、ほぼ全量マトリックス中に固溶することから、固溶強化によるものと推定される。さらに2%まで添加量を多くした場合も、Mo添加の効果は大きく、W添加はMo添加よりもクリープ破断強度向上に有効であった。WはMoより高速中性子吸収断面積が大きい。一方、MoはWより誘導放射能の半減期が長いなどの核特性上の問題があるので、被覆管用材料の添加元素としてどちらが有利かそれらの許容添加量についても検討を加えておく必要があると考えられる。2%W添加鋼でTi添加の影響を調べた結果、図3.25に示すように酸化物粒子径に差は見られず、Ti添加量の低い場合には $M_{23}C_6$ の析出が認められ、この中にW (Mo) が含まれること、Ti添加量が多い場合はTi炭窒

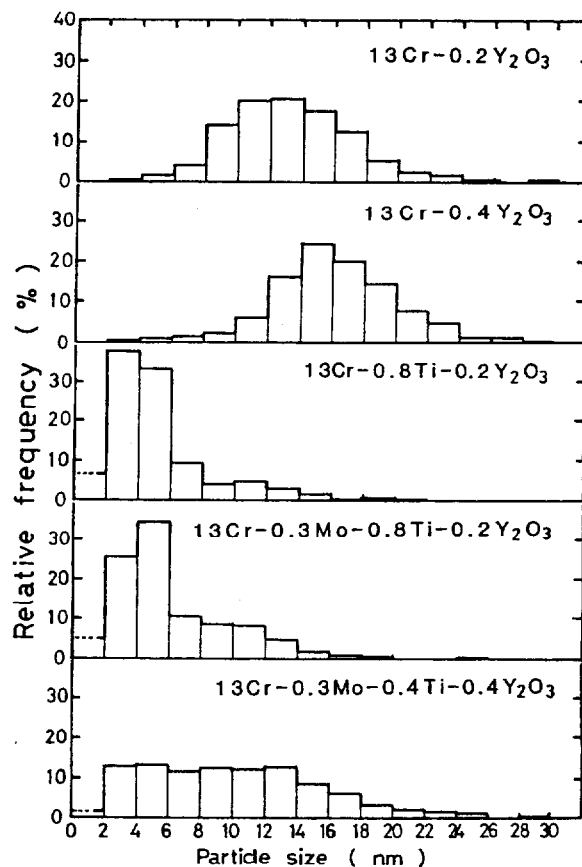


Fig.3.24 Size distribution of oxide particles in 13Cr-Mo-Ti-Y₂O₃ ODS ferritic steels

化物が形成され、 $M_{23}C_6$ の析出が抑制されることから、W (Mo)を固溶させて固溶強化を有効に活用する観点からはTi添加量を多くする方が有利と判断された。W (Mo)を添加することにより酸化物粒子の粗大化を招くような悪影響もなく、固溶強化と粒子分散強化がともに有効な強化機構として機能していると考えられる。

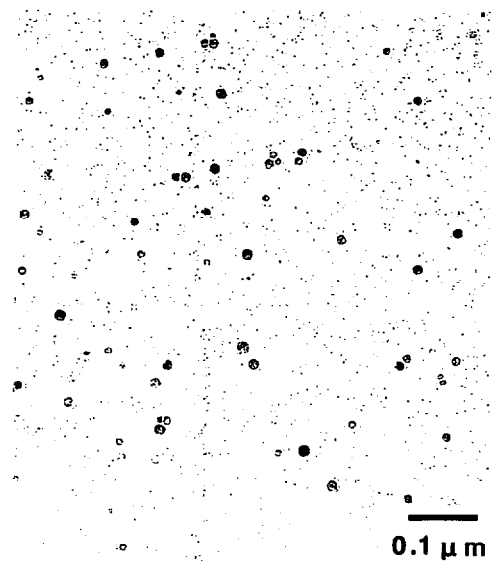
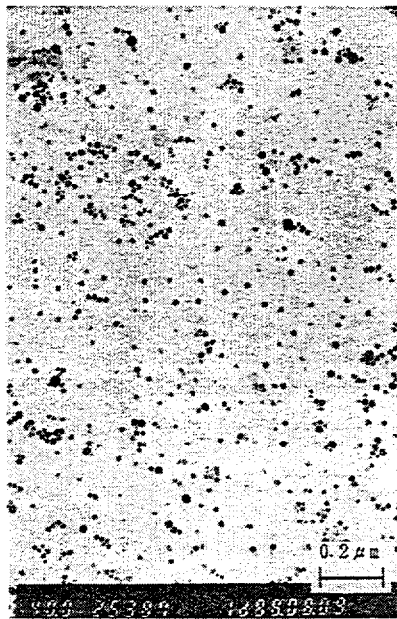


Fig. 3.25 Dispersoids in 13Cr-2W-0.4Ti-Y₂O₃ ODS steel (Replica)

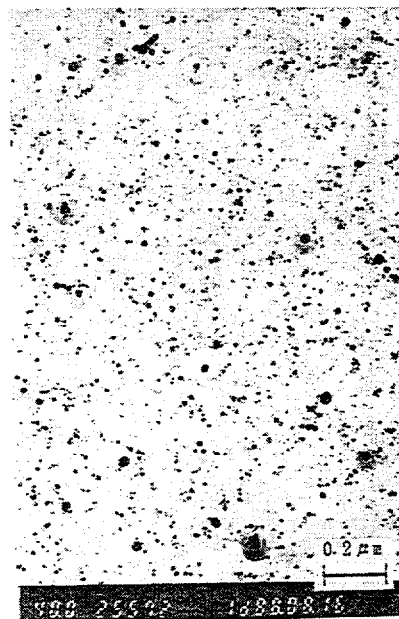
3. 4. 2 複合酸化物の形成について

13Cr-Y₂O₃鋼ではY-Si系の複合酸化物が観察され、これにTiを添加した鋼では、Y-Ti系の複合酸化物が観察された。またAlを含むMA956合金では、Y-Al系の複合酸化物の形成が報告されている。これら複合酸化物は、混合したY₂O₃と合金粉末中で比較的活性な成分であるSi、Ti、Alが反応して生成したと推定される。溶融金属と酸化物の結合に関してArmstrongらは、次の2つの基礎過程すなわち(1)金属と酸化物界面への溶質原子の吸着、(2)吸着原子と酸化物の置換反応が生じることを報告している。例えば、NiとAl₂O₃の界面エネルギーはNi中のTiあるいはCr含有量が増すことによって低下し、この原因は金属と酸化物界面へのTi、Crの偏析とこれらの酸化物形成が認められるためとしている。本研究の場合は金属の溶融は起こらないと思われるが、固相金属と酸化物界面で同様な反応が生じ、複合酸化物の形成が起こり、界面エネルギーの低下により粒子の微細化が起こったと推定される。この微細化過程については、第4章で詳細に報告する。

Nb添加鋼およびZr添加鋼について、分散粒子の状態を調べた結果を示す。図3.26に0.5%Nb添加鋼と0.7%Zr添加鋼中の分散粒子の抽出レプリカ像を示す。



(a) 0.45%Nb added



(b) 0.67%Zr added

Fig. 3.26 Dispersoids in Nb added and Zr added 13Cr – Y₂O₃ ODS steels

図3. 27に分散粒子のサイズ分布を示す。Nb添加鋼では分散粒子の大きさの分布は比較的狭く、Nb無添加鋼と平均粒径にほとんど差はない。微細な粒子はY-Nb系の複合酸化物を形成しており、比較的粗大な粒子はYと不純物のSiからなる複合酸化物であった。

一方、Zr添加鋼ではMA処理前（平均粒径20 nm）よりも微細な粒子が多く存在している。これらはY-Zr

系複合酸化物（Y₂O₃-ZrO₂）を形成しており、粒子毎にYとZrの存在比が連続的に変化している。Zr添加量の多い0.67%Zr添加鋼では、Y₂O₃よりもむしろZrO₂主体の酸化物になっているようである。

NbおよびZr添加のクリープ破断強度に及ぼす影響を図3. 28に示す。Nb添加はクリープ破断強度の改善効果が大きい。組織観察の結果、高温強度の向上はNb系炭化物の析出強化とY-Nb系複合酸化物の分散強化に起因す

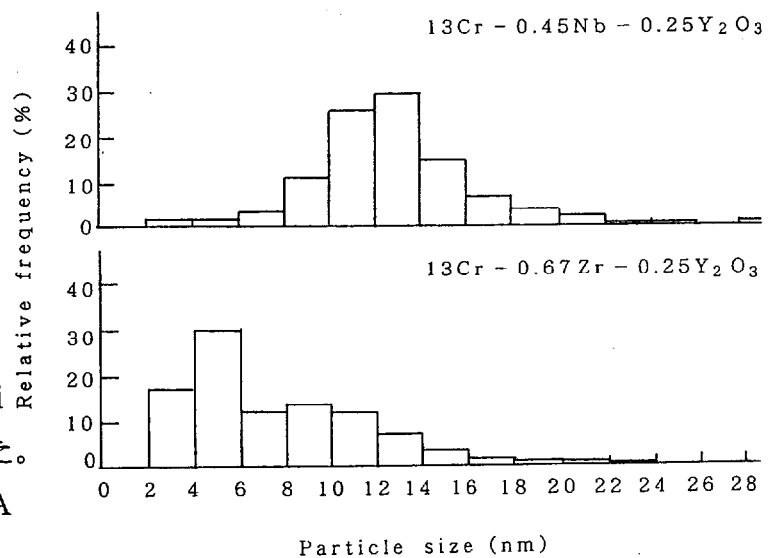


Fig.3.27 Size distribution of Nb, Zr added 13Cr – Y₂O₃ ODS steels

るものと考えられる。しかしながら、図3. 28に示すようにY-Nb系複合酸化物はY-Ti系複合酸化物ほど粒子の微細化は認められなかった。粒子の大きさだけでなく、複合酸化物の種類の違いによる転位との相互作用の違いも、強化能の違いの理由として考慮する必要があると考えられる。

Zr添加鋼は微細なY-Zr系複合酸化物を形成したものの、Zr添加によるクリープ強度の改善効果は小さかった。Y-Zr系複合酸化物は組成範囲が存在し、Y₂O₃主体からZrO₂主体になるに従って酸化物粒子が粗大になるようである。比較的微細な酸化物が多いにも関わらず、強化作用が小さかった理由として、複合酸化物の組成と転位との相互作用の違い、酸化物自体の剛性の違いが考えられる。

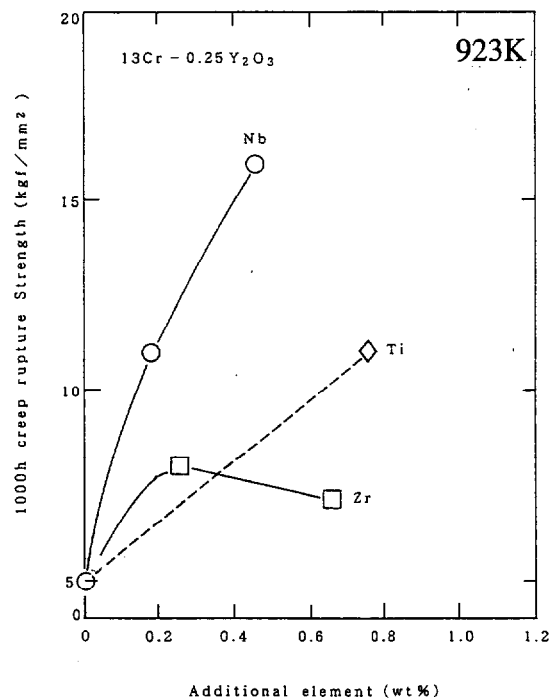


Fig. 3.28 Effect of Nb, Zr and Ti addition on creep rupture strength of ODS steel

3. 5 結言

高温強度特性に優れたODSフェライト鋼を開発するための基礎データを得ることを目的に、MA法により Y_2O_3 酸化物粒子を混合、分散させたODS 13Cr鋼を試作し、高温特性に及ぼす Y_2O_3 混合量の影響およびTi、Mo添加の影響を調べ、以下の結果を得た。

- (1) 攪拌型ボールミルを用いたMA処理によって、酸化物微細粒子の良好な分散状態が得られ、 Y_2O_3 混合量の増加とともに引張強さ、耐力およびクリープ破断強度が向上した。
- (2) 13Cr- Y_2O_3 鋼にTiを添加した場合、 Y_2O_3 混合による強度の上昇は、Tiを添加しない場合に比べて著しく大きくなった。Mo添加によってもさらに強度は上昇した。
- (3) 13Cr- Y_2O_3 鋼では酸化物粒子中に少量のSi、Crの混入が認められ、これにTiを添加した場合には、Ti、Crの混入が認められるとともに粒子径が微細化した。これは混合した Y_2O_3 と合金粉末中の酸化物生成傾向の強い元素が反応し、複合酸化物が形成されたものと推察される。Ti添加によりクリープ強度が上昇するのは、Y-Ti複合酸化物が形成されるとともに粒子径が微細化し、粒子間隔が狭くなるためと考えられる。
- (4) MoあるいはWを添加した場合、析出物および酸化物中へのMo、Wの混入は認められず、マトリックス中に全て固溶していた。WよりもMoの方がクリープ破断強度改善効果が大きいことがわかった。
- (5) Nb添加はクリープ破断強度改善効果が大きかった。これはNb系炭化物とY-Nb系複合酸化物による分散強化作用によると考えられる。
Zr添加鋼は微細なY-Zr系複合酸化物が認められたが、Zr添加によるクリープ強度の改善効果は小さかった。
- (6) 13Cr-Zr O_2 鋼でも13Cr- Y_2O_3 鋼と同様に、良好な酸化物の分散状態が得られた。Zr O_2 分散による高温強度の上昇効果は、 Y_2O_3 の場合より小さかった。13Cr- Y_2O_3 鋼に比べて熱処理により容易に再結晶が生じ、等軸粒が得られ、延性も優れているといった特長があった。

参考文献

- (1) R.W. Powell et al. : Inter Conf. on Reliable Fuels for Liquid Metal Reactors, Tucson, Arizona, 4(1986) , p.17
- (2) D. J. Sherwood et al. : Nucl. Tech., 78(1987), p.83
- (3) J. J. Huet et al. : Nucl. Tech., 70(1985), p.215
- (4) K. Ehrlich et al. : Inter Conf. on Reliable Fuels for Liquid Metal Reactors, Tucson, Arizona, 4(1986) , p.1
- (5) J. S. Benjamin : Metall. Trans., 1(1970)
- (6) Y. Kawasaki et al. : Trans. Iron Steel Inst. Japan, 26B(1986), p40
- (7) K. Mino, K. Asakawa : Trans. Iron Steel Inst. Japan, 27(1987), p.823
- (8) G. A. Hack : 電気製鋼, 57(1986), p.341
- (9) 奥田隆成、野村茂雄、柴原格、藤原優行、榎木義淳 : 鉄と鋼, 73(1986), S1346
- (10) V. C. Nardone, J. K. Tien : Scr. Metall., 17(1983), p.467
- (11) J. H. Schroder, E. Arzt : Scr. Metall., 19(1985), p.1129
- (12) D. J. Srolovitz et al. : Scr. Metall., 16(1982), p.1401
- (13) E. Arzt, D. S. Wilkinson : Acta Metall., 34(1986), p.1893
- (14) 中島英治、岩崎浩司、後藤正治、吉永日出男 : 日本金属学会誌, 52(1988), p.180
- (15) W. M. Armstrong et al. : J. Amer. Ceram. Soc., 45(1962), p.115

第4章 酸化物粒子の微細分散機構

4. 1 緒言

第3章で示したように、Fe-Y₂O₃鋼にTiあるいはZrを添加することにより、酸化物粒子が微細化し、クリープ強度の改善効果が大きいことが明らかになった⁽¹⁾。そこで本章では、酸化物粒子の微細化機構を明らかにすることを目的に、Y₂O₃酸化物粒子と金属Tiの高温での反応を調査し、複合酸化物形成機構を解析する。さらにメカニカルアロイング中およびその後の熱処理時における酸化物粒子の形状変化を定量的に解析することにより、ODSフェライト鋼の合金設計に関する基本指針を明らかにする。

4. 2 実験方法

Y₂O₃酸化物（イットリア）粒子と金属Tiの高温での反応を調査し複合酸化物形成機構を解析することを目的に、Y₂O₃粉末、Ti粉末およびFe₂O₃粉末をモル比で1：1：1および1：2：1の割合で乳鉢を用いて混合し、石英管中に真空封入して熱処理を行った。ここでFe₂O₃粉末は酸素供給源として用いた。得られた粉末をX線回折により分析し、生成物を同定した。

次にフェライト鋼粉末とY₂O₃粉末をメカニカルアロイング（MA）した際、およびその後の熱処理時に起こっていると考えられる酸化物の分散挙動を調査することを目的に、Arガスアトマイズした13%Cr-3%Tiフェライト鋼粉末（粒径≤150μm）と、2.85wt%の割合で混合したY₂O₃酸化物粉末（平均粒径：20nm）を原料粉末としてMAを行い、表4.1に示す組成の粉末を作製した。

Table 4.1 Chemical composition of 13%Cr-3%Ti-3%Y₂O₃ oxide dispersion strengthened ferritic steel (mechanical alloyed powder and hot extruded bar.) (mass%)

Element	Fe	Cr	Ti	Y ₂ O ₃	O*
Steel A	Bal.	13.6	2.91	2.85	0.18
Steel B	Bal.	13.6	< 0.01	2.90	0.09

O* means the oxygen content except in Y₂O₃.

通常、酸化物分散強化耐熱鋼に添加されているY₂O₃酸化物量は0.2～0.5wt%程度であるが⁽²⁾、酸化物の状態をとらえやすくするために、ここでは通常組成の約10倍のY₂O₃およびTi添加量とした。比較材としてTi無添加材も作製した。

MAには攪拌型（アトライター）ボールミルを用いた。アトライターのインペラー（回転翼）の回転速度は220rpm、ボール／粉末（重量比）＝15／1、1回の処理量は10kg、MA時間は3、6、12、48hである。MAまま、およびMA＋焼鈍処理した粉末中の酸化物粒子の状態および粒子径をX線回折、X線小角散乱および透過電子顕微鏡（TEM）により調査した。平均粒径70μmのMA粉末をCu基盤上に乗せ、イオンミリングにより薄膜化した粉末を選んでTEM観察に供した。

X線による微細粒子の大きさの測定方法としてX線小角散乱（small-angle X-ray scattering：SAXS）法を利用した。2θが0°から2°というような小さな角による一種の散漫散乱を測定し、その散乱強度の2θに対する変化を観察することにより、細かい粒子の大きさ、および形状が、結晶質、非晶質に関わらず決定されるといった特徴のある測定方法である。

粉末試料による小さい回折角の散乱強度Iは、000反射に付随して起こる結晶粒子外形の結晶形因子の影響を反映するものになり、Guinierによるとこれが、

$$I = I_e \cdot M \cdot n^2 \cdot \exp(-4\pi^2/\lambda^2 \cdot \phi^2 \cdot R_1^2/3)$$

によって近似的に与えられることを示した。

ここでM：回折にあずかる粒子の全数、n：粒子中の電子の全数、φ：回折角、R₁：粒子の「慣性半径」に相当し、粒子が半径Rの球であれば、 $R_1 = \sqrt{(3/5)}R$ となる。

散乱強度Iを散乱角φの関数として測定すれば、

$$\log I = \text{const} - 4\pi^2/(5\lambda^2) R^2 \cdot \phi^2$$

であるから、log Iをφ²についてプロットすることによって、曲線の傾斜から粒子の半径Rが求められる。

小角散乱波は入射X線の直接の像にじゃまされるので、このじゃまを防ぐには入射X線の像をなるべく鋭くし、単色化することにより減ぜられるので、放射光のような強力X線源を使用することが好ましいが、本試験ではX線源として、通常使用されるMoターゲットを使用したもので、測定には長時間（約1週

間／点)を要した。この方法で得られた結果は、電子顕微鏡観察で求めた結果とほぼ同様の値となっており、微細粒子サイズを測定する方法として妥当と考えられる⁽³⁾。

その他のX線回折による粒子サイズの測定方法として、デバイ環の幅から求める方法があるが、粒子の大きさが一定であること、加工の影響を受けやすいなど信頼性に欠けるので、採用しなかった。

4. 3 実験結果および考察

1 3 C r 鋼中に微細に分散する $Y_2O_3-TiO_2$ 系複合酸化物の形成の素過程を明らかにするために、 Y_2O_3 粉末、純Ti粉末および酸化鉄粉(Fe_2O_3)を乳鉢で混合し、DTA熱分析を行った、その結果、1133 Kで反応熱が認められたので、この粉末を1133 K/1 h、 1.3×10^{-2} Paで真空焼鈍した。焼鈍した粉末のX線回折パターンを図4. 1に示す。

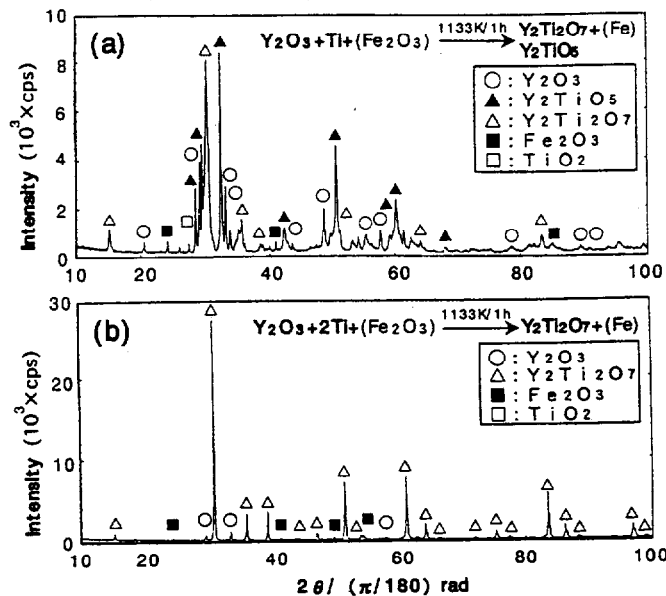


Fig. 4.1 X-ray diffraction profiles (Cu-K α) for Y_2O_3 / Ti / Fe_2O_3 mixed powders annealed at 1133K for 1h.

(a)図に示すように Y_2O_3 とTiおよび Fe_2O_3 をモル分率で1 : 1 : 1の比率で混合した場合は、主要回折パターンとして $Y_2Ti_2O_7$ と Y_2TiO_5 複合酸化物が認められた。 $Y_2Ti_2O_7$ 複合酸化物は Y_2O_3 と TiO_2 の比率が1 : 2に相当し、 Y_2TiO_5 複合酸化物は1 : 1に相当する。酸素の供給源として使用した Fe_2O_3 はほとんど残っておらず、加熱中にTiによ

って還元されたと考えられる。生成した TiO_2 の大部分は Y_2O_3 と反応し、複合酸化物を形成しており、 TiO_2 単体として残存しているものは少なかった。 Y_2O_3 は酸素解離圧が極めて低いので金属 Ti と反応しないが⁽⁴⁾、酸素が介在する場合は、1133Kと比較的低い温度で容易に複合酸化物を生成することが明らかになった。

一方、(b)図に示すように Y_2O_3 と Ti および Fe_2O_3 をモル分率で1 : 2 : 1の比率で混合した場合は、複合酸化物として $Y_2Ti_2O_7$ のパターンのみが認められた。この場合は(a)図の $Y_2O_3 : Ti = 1 : 1$ の場合に比べて、未反応の Y_2O_3 や TiO_2 の量が少なく、 Y_2O_3 量に比べて Ti 量がおおくなるほど、複合酸化物の形成が促進されることがわかった。

次に $Fe - 13\text{mass}\%Cr - 3\text{mass}\%Ti$ アトマイズ粉末と3mass%に相当する量の平均粒径：20nmの Y_2O_3 粉末をアトライターボールミルで48h処理して、表4. 1に示すA鋼組成の粉末を得た。このMA粉末とMA処理後さらに1173K～1573Kでそれぞれ1h焼鈍した粉末を、X線回折により測定した結果を図4. 2に示す。

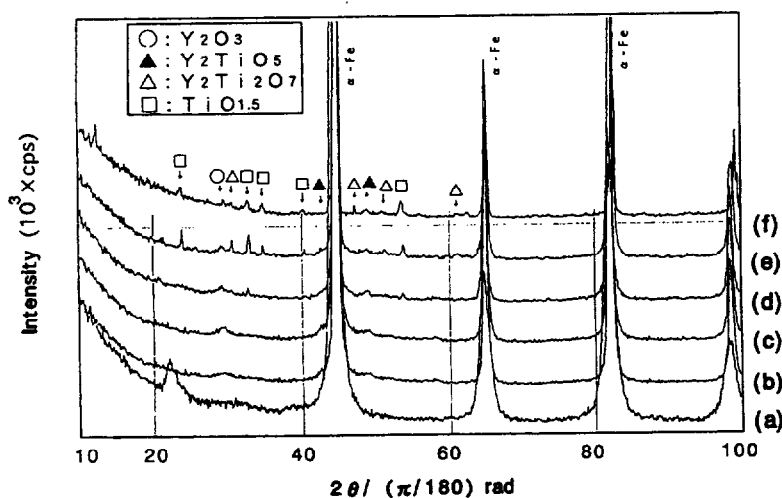


Fig.4.2 X-ray diffraction profiles (Cu-K α) for 13%Cr-3%Ti-3% Y_2O_3 steel powders mechanically alloyed for 48h.

(a) before the heat treatment, and after heat treatment for 1h at (b) 1173K, (c) 1273K, (d) 1373K, (e) 1473K, (f) 1573K.

MAままの状態では本来 $\alpha - Fe$ の回折パターンでは出現しない $2\theta = 22^\circ$ の位置に異常回折ピークが認められるものの、その他は $\alpha - Fe$ の回折ピ

ークのみで、 Y_2O_3 やその他第二相のピークは認められなかった。MA粉末中の Y_2O_3 酸化物粒子（密度 5.03 g/cm^3 ）の体積率は4.4%で、独立した結晶質として存在すれば、MAによる歪みの影響を考慮しても十分X線回折で検知される量である⁽⁵⁾が、48h MAままの状態ではその存在を認めることはできなかった。この粉末を1173 K以上の温度で焼鈍した場合はいずれもMAままで認められた異常ピークは消滅していた。また1273 Kでは $2\theta = 30^\circ$ の位置に $Y_2Ti_2O_7$ の複合酸化物ピークが認められ、それ以上の温度ではこれに加えて、 $TiO_{1.5}$ や Y_2O_3 のピークが認められた。

次にMA過程での酸化物粒子の挙動を調べるため、A鋼を用いてMA時間を3h～48hに変化させ、その後歪みの影響を軽減するため、1123 Kで固化成形体を製造した。成形体のX線回折パターンを図4.3に示す。なお、押出温度を1123 Kと低めの温度にしたのは、加熱による酸化物の状態変化（析出）をできるだけ避けるためである。

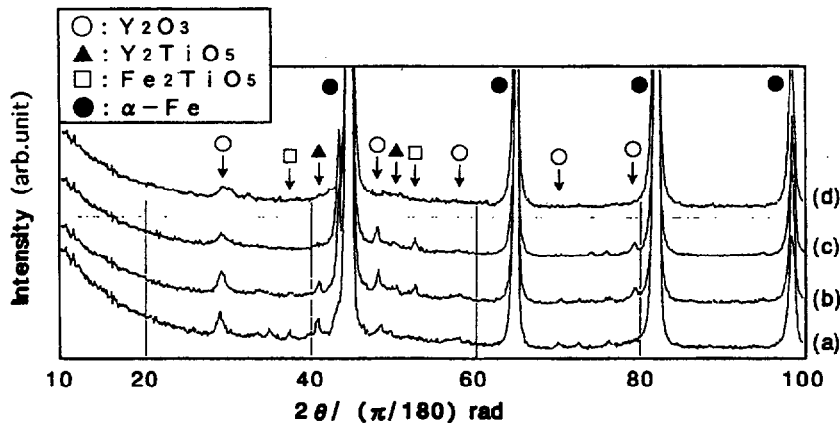


Fig.4.3 X-ray diffraction profiles (Cu-K α) for 13%Cr-3%Ti-3%Y₂O₃ steel bar mechanically alloyed (MA) and hot extruded at 1123K:
(a) MA for 3h + extrusion, (b) MA for 6h + extrusion,
(c) MA for 24h + extrusion, (d) MA for 48h + extrusion.

MA時間が3hの場合、 Y_2O_3 の回折ピークがはっきり現れており、この段階では単に機械的混合のみが起こっているようである。MA時間が長くなるに従って、 Y_2O_3 の回折強度が弱くなっている。3h～24hのMAでは中間生成物として、 $Y_2Ti_2O_5$ や $FeTiO_5$ と考えられる回折パターンが認められる。さらに48h MAしたものでは、これら複合酸化物のピークは消

減しており、 $\alpha\text{-Fe}$ 以外に幅が広がった Y_2O_3 のピークが若干認められるのみであった。つまりMA初期では機械的混合のみであるが、MA時間が長くなると、複合酸化物の形成、あるいは酸化物の固溶といった化学的な反応が起こっていると考えられる。図4. 3で示したようにMAままでは酸化物のピークは認められなかったが、1123K押出により Y_2O_3 が認められたのは、固化成形時の焼結過程に伴い、酸化物の析出、結晶化が促進されたためと考えられる⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾。

そこで酸化物粒子がフェライト鋼中で実際どのような状態になっているか、直接観察することを目的に、MA粉末から薄膜を作製して透過電子顕微鏡による観察を試みた。図4. 4に48hMAしたA鋼粉末の透過電子顕微鏡組織を示す。



Fig. 4.4 TEM of thin foil of the mechanically alloyed (MA) 13%Cr-3%Ti-3% Y_2O_3 steel powder. (MA for 48h. The thin foil is prepared by an ion milling.)

MA処理により極めて高い転位密度となっており、酸化物粒子の状態を正確に把握することはできなかった。また、抽出レプリカによる観察を試みたが、 Y_2O_3 は酸に溶けやすく⁽⁹⁾、また非常に微細なことが影響して、酸化物粒子を抽出することはできなかったと考えられる。そこで歪みなどの影響を受けにくく、結晶質、非晶質に関わらず細かい粒子のサイズを測定できる方法として、X線小角散乱による測定を試みた⁽¹⁰⁾。

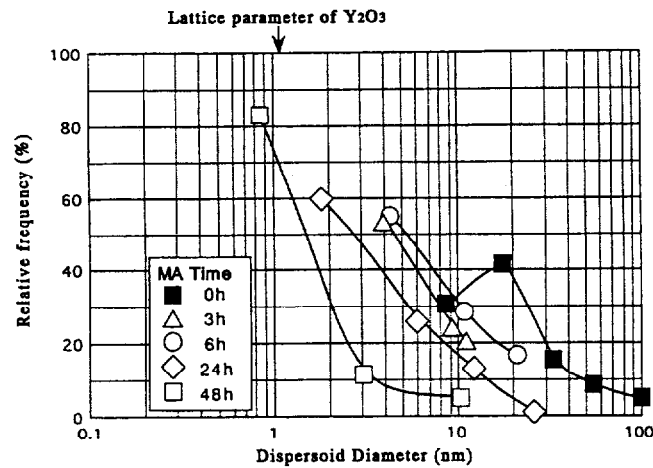


Fig.4.5 Effect of mechanical alloying time on the size distribution of oxide particles in mechanically alloyed (MA) 13%Cr-3%Ti-3%Y₂O₃ powders.

(△: MA for 3h, ○: MA for 6h, ◆: MA for 24h, □: MA for 48h,
■: Y₂O₃ particles before MA)

図4. 5にX線小角散乱 (Mo-K α) により求めたA鋼中の分散粒子径分布に及ぼすMA時間の影響を示す。この図の横軸は粒子径、縦軸はその相対頻度を示す。■で表示したMA前のY₂O₃原料粉末の直径は8~100nmの範囲で幅広く分布しており、その直径は約20nmであった。この結果は第3章で

報告した酸化物粒子径分布を透過電子顕微鏡で直接観察した結果とよく一致しており、X線小角散乱法は粒子径分布を測定する方法として妥当と判断される。酸化物粒子径はMA時間が長くなるに従って小さくなっており、48hMA後では全粒子中の約80%の粒子が1nmになっていた。MA法により作製された代表的Ni基ODS合金であるInconelMA6000合金中のY₂O₃系酸化物粒子の平均粒径は40nmであるから⁽¹¹⁾、今回作製した合金中の酸化物粒子径は極めて微細と言える。nmレベルの超微粒子（あるいは原子クラスター）では表面効果により、自発的合金化が急速に進むと言われており⁽¹²⁾、同様の現象がMA中に素地金属と酸化物粒子との間で起こっていると予想される。また図4. 3に示したようにBragg反射では第2相粒子の存在は認められなかったが、小角散乱でのみ粒子としてとらえられたのは、第2相粒子が非晶質になっている可能性を示唆するものと考えられる。

図4. 6に13%Cr-3%Ti-3%Y₂O₃鋼（表4. 1のA鋼）を48hMAした粉末を、各温度で1h熱処理した後の分散粒子サイズ分布をX線小角散乱により求めた結果を示す。酸化物粒子は1273K/1hの焼鈍によ

り平均約 5 nm まで成長したが、1473 K まで焼鈍温度を高くしても粒径分布に変化は認められず、高温での成長速度が小さい分散相であることがわかる。しかし、1573 K まで焼鈍温度を高くすると、粒子のオストワルド成長によると思われる粗大化が顕著になった。

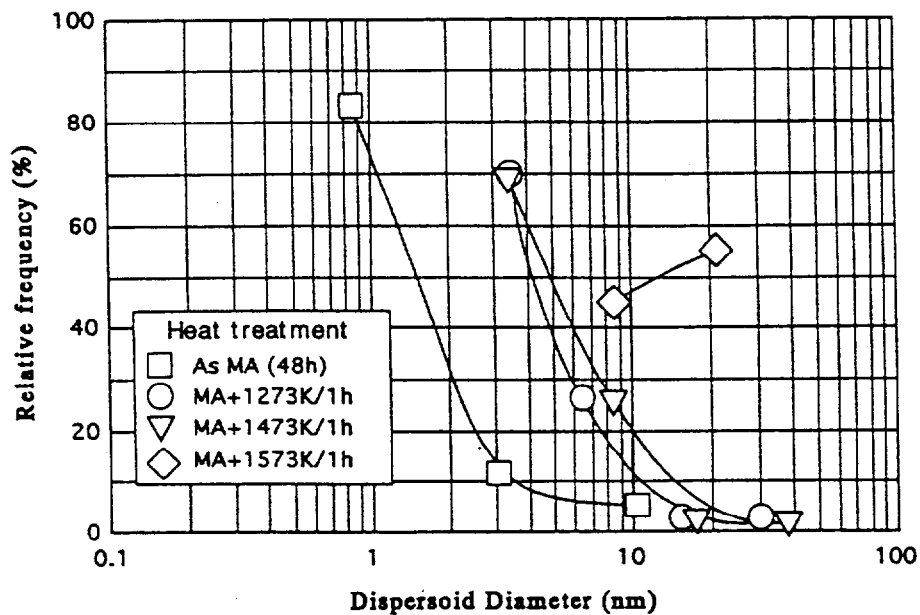


Fig.4.6 Effect of annealing temperature on the size distribution of oxide particles in 13%Cr-3%Ti-3%Y₂O₃ powders mechanically alloyed for 48h.
(□: before the heat treatment, and after heat treatment for 1h at ●: 1273K, ▽: 1473K, ◇: 1573K)

図4.7に13%Cr-3%Y₂O₃鋼(表4.1のB鋼)粉末を、熱処理した後の分散粒子サイズ分布を同様の方法で求めた結果を示す。Tiを添加しないB鋼の場合は、MA後の酸化物粒子径は2 nm以上であり、Ti添加材に比べて微細化が十分に起こっておらず、未分解と思われるY₂O₃が比較的多く残っていることがわかる。一方、MA後に焼鈍した時の粒子径は、10 nmを越える比較的大きな酸化物粒子が10%程度存在しており、平均粒径はTi添加材よりもかなり大きくなった。

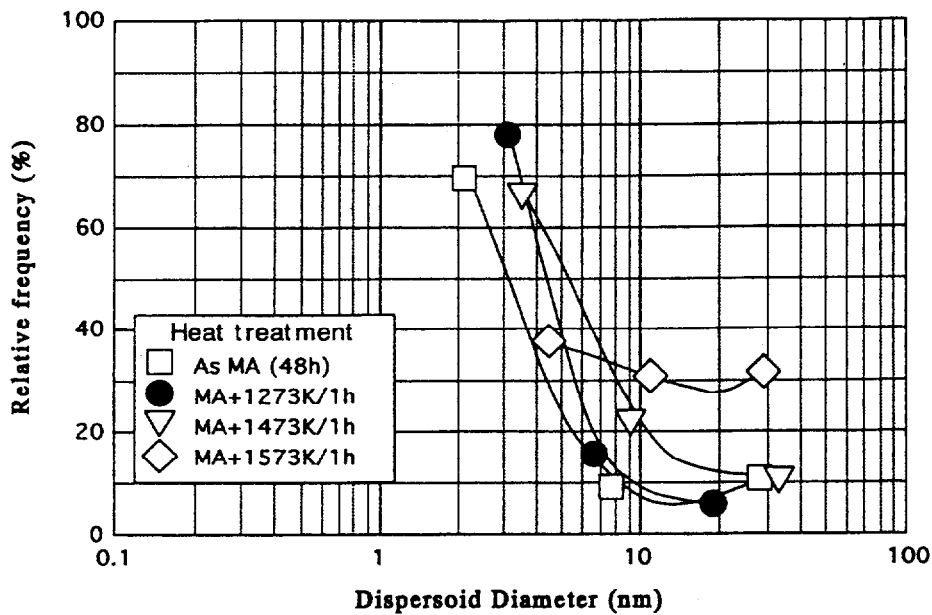


Fig.4.7 Effect of annealing temperature on the size distribution of oxide particles in 13%Cr-3%Y₂O₃ powders mechanically alloyed for 48h.

(□: before the heat treatment, and after heat treatment for 1h at ●: 1273K, ▽: 1473K, ◇: 1573K)

以上の結果から、一連のプロセスで起こっている現象として、

(1) MAプロセス中には、

酸化物粒子はMA時間とともに微細化し、特にTiを添加したものでは48h MA後には1nm以下で微細化が著しい。Y₂O₃の格子定数は1.03nmであり、独立相として存在することは難しく、MA中に分解してY-O原子クラスターに近い状態、あるいは素地金属表面に固溶していると考えられる。

(2) MA後の焼鈍プロセス中には、

1173Kより高い温度で加熱した場合、Ti無添加鋼では、Y₂O₃酸化物粒子が析出し、Ti添加鋼では、Y-Ti-O系複合酸化物として析出する。

Ti添加の効果は、(1) MA処理時のY₂O₃酸化物の微細分解を促進すること。(2) その結果として、MA処理後の焼鈍時に、酸化物としてY₂O₃よりも微細なY-Ti-O系複合酸化物として析出することにあると考えられる。

4. 4 結言

合金組成と加工・熱処理条件をパラメータに、酸化物分散強化型フェライト鋼における酸化物粒子の形態を調査した結果、以下のことがわかった。

- (1) Y_2O_3 酸化物粒子は、メカニカルアロイング中に微細化し、48 h 処理後は直径 1 nm 程度になっており、一部素地金属中に固溶していると推定される。
- (2) MAした粉末を高温に加熱すると、酸化物粒子は再析出する。
- (3) Ti 添加の効果は、MA時の未分解 Y_2O_3 量を低減し、その後の加熱時に Y_2O_3 と反応して $Y-Ti-O$ 系複合酸化物として析出することである。

参考文献

- (1) T. Okuda, S. Nomura, M. Fujiwara : Solid state powder processing, TMS, Warrendale, (1990), p.195
- (2) A. Alamo, H. Regle, G. Poms, J. L. Bechade : Mater. Sci. Forum, 88-90 (1992), p.183
- (3) 三宅静雄 : X線の回折、朝倉書店、(1988), p.299
- (4) R. S. Roth, A. E. Mchale : J. Am. Ceram. Soc., 69 (1986), p.827
- (5) M. M. Woolfson : An introduction to X-ray crystallography, Cambridge University Press, (1970), p.167
- (6) M. Ruhle, T. Steffens : Z. Metallkd. 83 (1992), p.6
- (7) Y. Kimura et al. : ISIJ International, 39 (1999), p.176
- (8) T. Yun et al. : Acta Metall. Sinica, 11 (1998), p.1217
- (9) 田部浩三、青山哲郎、笛木和雄 : 金属酸化物と複合酸化物、講談社、(1984) p.232
- (10) J.J. Stephens, S. Spooner : Acta Metall, 34 (1986), p.303
- (11) R. C. Benn : Micon 86, ASTM STP 979, (1988), p.238
Warrendale, (1990), p.203
- (12) H. Mori, M. Komatsu, K. Takeda, H. Fujita : Philos. Mag. Lett., 63(1991), p.173

第5章 酸化物粒子の分散状態としきい応力の関係

5. 1 緒言

酸化物粒子分散強化型 (ODS) 合金は、熱的に安定な酸化物粒子を金属マトリックス中に均一微細に分散させることにより、高いクリープ強度が得られる特徴がある。

これまでの研究の結果⁽¹⁾、Ti を添加した高 Cr フェライト系母合金粉末と Y_2O_3 酸化物粒子をボールミルでメカニカルアロイング (MA) した後の固化成形 (熱間押出) 時に、微細な $Y_2O_3-TiO_2$ 系複合酸化物粒子が金属マトリックス中に析出する過程を通して、クリープ強度が著しく改善されることが明らかになった。

本章では酸化物粒子の分散状態によってクリープ強度がどのように変化するかを定量的に把握することを目的に、 Y_2O_3 系酸化物粒子を分散させた5種類の12%Crフェライト鋼について、分散強化機構を検討した。

5. 2 実験方法

表5. 1に供試材の合金成分を示す。12%Cr-2%W鋼をベース組成として、Ti量と Y_2O_3 量を種々変化させた5鋼種を製造した。まずArガスアトマイズした12Cr-2W-Ti鋼粉末と平均粒径20nmの Y_2O_3 酸化物粒子を攪拌型ボールミルにより、Arガス雰囲気中で48hメカニカルアロイング (MA) 処理した。但し、D鋼のみHeガス雰囲気で行った。得られたMA粉末を軟鋼カプセルに充填し、真空脱気後、1150℃で熱間押出した (押出比: 5)。続いて約40%の冷間加工と1100℃×1hの焼鈍を2回繰り返して、供試材とした。

得られた再結晶材について高倍率薄膜法によるTEM観察を行い、酸化物粒子の分散状態を調査した。更にTEM像を画像処理することにより、分散パラメータの定量化を行った。

700℃で内圧クリープ破断試験を行い、分散状態から予測されるクリープのしきい応力と実際のクリープ強度の比較を行った。

図5. Aに内圧クリープ破断試験設備、図5. Bにクリープ破断試験片の形状を示す。圧縮機で所定圧力まで加圧したアルゴンガスを電気炉で所定温度に保持した管状試験片に送り込むことにより、内圧クリープ破断試験を行う。破断は試験片内圧の変動により検知し、その時の時間を記録する仕組みになっている。管状の試験片は片端が端栓で閉じられており、導管との接合はロウ付けにより行っている。

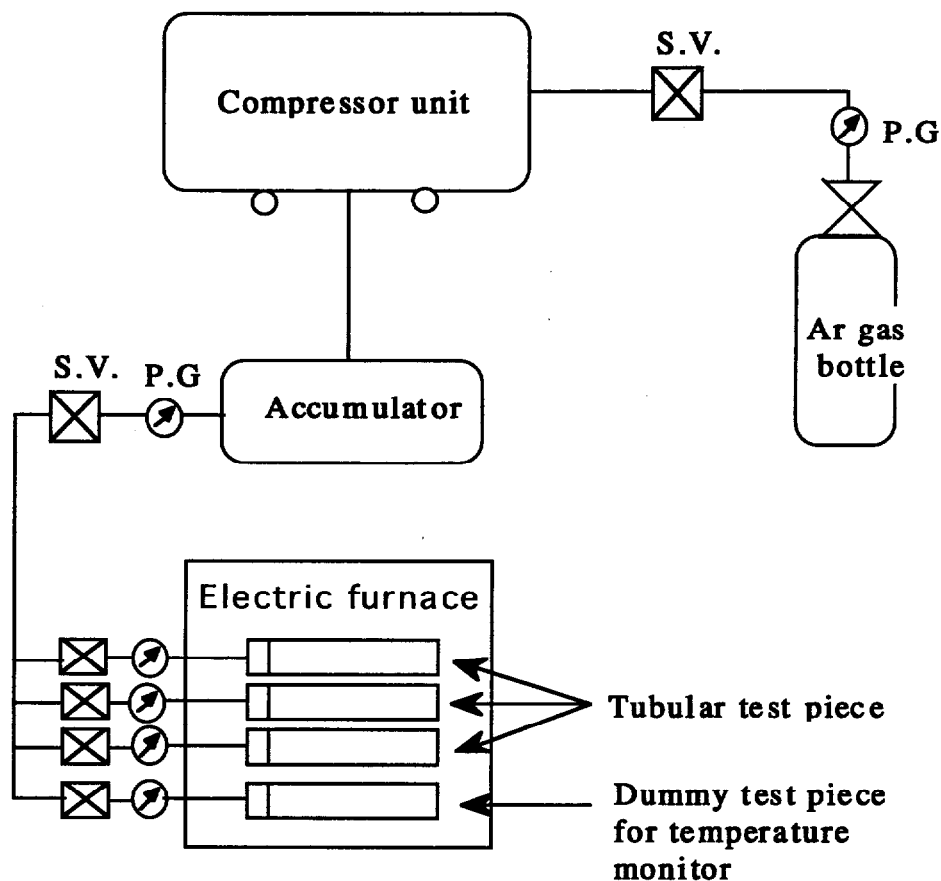


Fig.5.A Internal pressure creep rupture test equipment

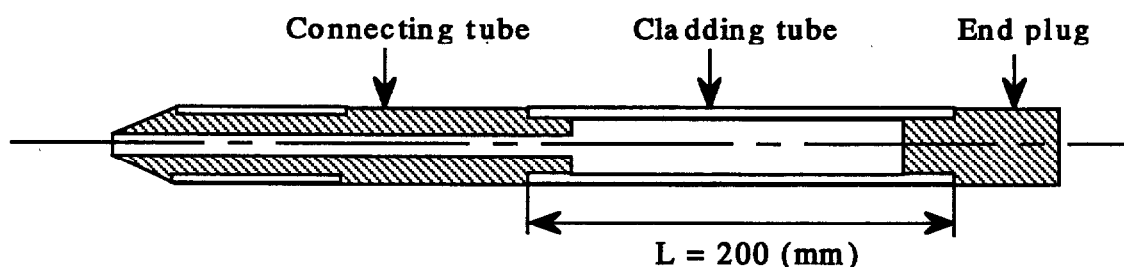


Fig.5.B Shape of internal pressure creep rupture test specimen

Table 5.1 Chemical composition of ODS steels (mass%)

No.	Cr	W	Ti	Y ₂ O ₃	Ex.O	Fe
A	11.79	1.92	0.13	0.08	0.08	Bal.
B	11.80	1.94	0.13	0.13	0.05	Bal.
C	11.82	1.93	0.22	0.22	0.09	Bal.
D	11.78	1.93	0.30	0.24	0.04	Bal.
E	11.72	1.92	0.31	0.24	0.04	Bal.

C : 0.06, Si : 0.03, Mn : 0.048,

Y₂O₃=totalY×1.27, Ex.O=totalO-(total Y×0.27)

5. 3 試験結果および考察

粒子分散強化鋼のクリープ速度 ε は

$$\varepsilon = \varepsilon_0 ((\sigma - \sigma_{th}))^m \cdot (D/b^2)$$

で表される。ここで、 ε_0 と有効応力指数 m は単相材料の特性から決まる材料定数である。

σ_{th} はその応力以下でクリープ速度がゼロとみなせるしきい応力であり、 σ_{th} を大きくすれば、材料は強化される。

σ_{th} は粒子間隔 λ に逆比例する。 λ と粒子の直径 d_p および粒子の体積比 V_p の間に、球状粒子を仮定すると次の関係がある。

$$\lambda = d_p (\sqrt{(\pi / (6 V_p)) - 1})$$

従って、細かい粒子 (d_p 小) を多量 (V_p 大) に分散すれば、 σ_{th} が増大し、材料を強化できると考えられている。しかしながら厳密には、オローワン機構(斥力型)、上昇運動、ボイド強化機構(引力型)などの粒子と転位の相互作用を考慮する必要がある⁽²⁾。従来は転位と硬い分散粒子の相互作用は斥力型とされてきたが、高温では粒子表面における転位の応力場の拡散緩和が起こり、斥力型から引力型に変化する場合があることが証明されている⁽³⁾。

オローワン応力 σ_{or} およびボイド強化応力 σ_v を導き出すためには、分散粒子 (= 酸化物粒子) の分散パラメータ (平均粒子中心間距離 ℓ_s 、平均粒子半径 r_s) を正確に求める必要があり、いずれの応力も粒子表面間距離 λ を用いて評価できる。

λ はすべり面上における平均粒子中心間距離 ℓ_s と平均粒子半径 r_s を用いて、

$$\lambda = 1.25 \ell_s - 2 r_s$$

と表される。ここで、係数 1.25 は分散粒子が母相中に無秩序に分布していると仮定し、粒子の平面における規則正方形分布を無秩序分布に変換するときの変換係数である。

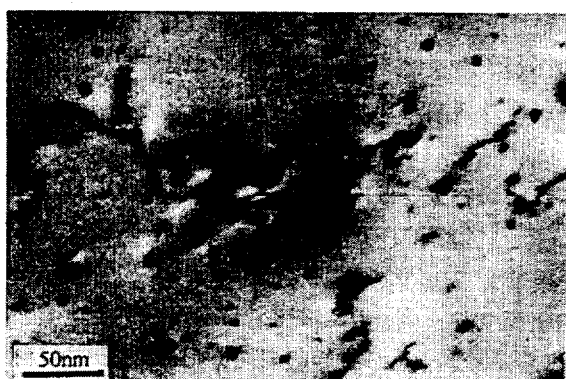
$\varnothing s$ と rs は次式に従って導かれる。

$$\varnothing s = \sqrt{(2\pi r^3) / (3fr)}$$

$$rs = (\pi/4) \cdot (r^2/r)$$

ここで r 、 r^2 、 r^3 はそれぞれ r 、 r^2 、 r^3 の平均値であり、酸化物粒子の大きさの分布より求めた。 f は粒子の体積分率で、(1) 薄膜写真から求められる面積数密度 N_s および薄膜の厚みも考慮した体積数密度 N_v と、粒子径のヒストグラムから得られる平均粒子径 r を組み合わせて求める方法と (2) 合金の化学成分から形成される酸化物の組成を予測して求める方法から求められる。(2) の方法では酸化物として Y_2O_3 と Y_2TiO_5 の 2 種類を考え、合金組成と Y_2O_3 の密度 ($5.03g/cm^3$) から体積率を求めた。

図 5.1 に画像処理に用いた写真の例として、B 鋼と E 鋼の電顕組織 (薄膜) を示す。見かけ上 E 鋼の方が粒子径が小さく、そのばらつきも小さい。単位面積当たりの粒子数も大きく、平均的に粒子間距離が短い。



Steel B : 0.13Ti-0.13Y₂O₃



Steel E : 0.31Ti-0.24Y₂O₃

Fig.5.1 Oxide particles in ODS steels

表5. 2に画像処理および合金成分から求めた f と λ を求めた結果を示す。画像処理で求めた方が、 λ が小さめになる傾向が認められるが、酸化物量が多く（粒子径が小さく）なるほどその差は小さくなる。おそらく酸化物量が多くなるほど均一分散が進むことに関係していると思われる。

Table 5.2 Dispersion parameters of ODS steels (nm)

steel	rs	λ *	λ **
A	5.27	192.5	384.8
B	4.60	147.4	214.1
C	4.52	124.2	166.0
D	3.35	93.4	113.2
E	2.27	85.1	73.5

*: determined by image analysis

** : determined by chemical composition

表5. 3に表5. 2の分散パラメータから導出した各鋼種のしきい応力を示す。刃状転位よりらせん転位の方がしきい応力が高く、オローワン応力の方がボイド強化応力よりその差が大きい。また転位芯の cut-off 半径を小さくした方が、しきい応力が高くなる。いずれの場合もオローワン応力の方がボイド強化応力よりも高い値となった。ここで表中の $f_{\max}$ は酸化物を Y_2TiO_5 、 $f_{\min}$ は Y_2O_3 のみを仮定した場合の体積分率を示す。

Table 5.3 Threshold stress at 973K calculated from dispersion parameters (MPa)

Steel	Method A		Method B		Method C	
	σ or	σ_v	σ or	σ_v	σ or	σ_v
A	98	85	49	43	43	37
B	124	106	85	74	73	63
C	145	125	109	94	94	81
D	177	153	147	127	126	108
E	173	149	200	173	171	148

Method A : By image analysis

Method B : By chemical composition ($f_{\max}$)

Method C : By chemical composition ($f_{\min}$)

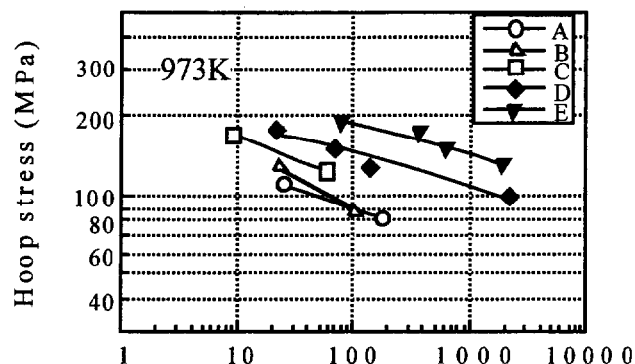


Fig. 5.2 Internal creep rupture strength of ODS steels

いずれの場合も $A < B < C < D < E$ 鋼の順にしきい応力が高くなる傾向が認められ、図 5. 2 に示すクリープ破断試験の傾向と一致している。
計算により得られたしきい応力は 10000 時間クリープ破断強度に近い値となっており、973 K までは酸化物による分散強化が十分に機能していることが確認された。

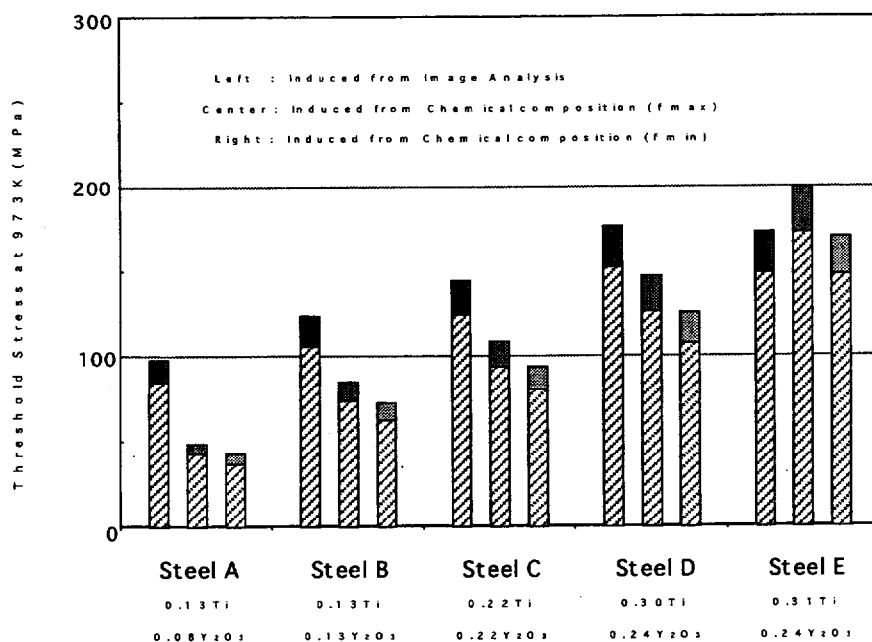


Fig. 5.3 Comparison of threshold stress of ODS steels at 973K calculated by three methods

D 鋼と E は合金成分は同じであるが、クリープ強度に差が認められ、これは分散状態の違いによることが計算の結果から推定できる。D 鋼はMA処理温度（タンク温度: 323K）が、E 鋼の場合（タンク温度: 393K）に比べて低い。酸化物粒子径にあまり差はないが、MA温度が低かったため、金属粉末の扁平化が進まず、その結果、酸化物粒子が偏在したものと考えられる。

5. 4 結言

- (1) 酸化物粒子の体積分率 f と粒子表面間距離 λ を、薄膜の画像処理および合金成分から求めた結果、画像処理で求めた方が、 λ が小さくなる傾向が認められた。
- (2) 計算により求めたしきい応力は、973 K、10000 h の内圧クリープ破断強度の傾向と良く一致していた。オローワン応力よりもボイド強化応力で求められる値が実際の内圧クリープ破断強度に近い値になっていた。
- (3) 以上の結果から、試作した ODS フェライト鋼は粒子分散強化機構が十分に機能していると判断される。

参考文献

- (1) 奥田：鉄と鋼, 83 (1997), p. 797
- (2) D. J. Srolovitz, R. Petkovic-Luton, M. J. Luton : Scr. Metall., 16 (1982), p.1401
- (3) 中島英治、藤田剛志、吉澤冬樹：材料とプロセス, 8 (1995), p.1366

6 章 再結晶特性と異方性の改善

6. 1 緒言

3章で示したように、Tiを添加することにより $Y_2O_3-TiO_2$ 系複合酸化物の形成され、これに伴いナノスケールの超微細な酸化物粒子の分散状態が得られることが明らかになった⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾。この結果、既存のODS鋼(DT2203Y05鋼⁽⁵⁾、MA957鋼⁽⁶⁾)よりも単軸クリープ破断強度の高いODSフェライト鋼(13Cr-3W-0.5Ti-0.4Y₂O₃)を得ることができた⁽⁴⁾。

しかしながら、いずれのODS鋼も単軸(長手方向)クリープ強度に比べて内圧(フープ応力)クリープ強度が低い(破断応力で1/2~1/3)。いわゆる強度の異方性が大きい材料である。また周方向の延性に乏しく、加工性が極めて悪い。高い寸法精度が要求される薄肉の燃料被覆管を工業規模で製造するためには、内圧クリープ破断強度だけでなく、延性も改善する必要がある。

これらの問題は、加工方向(管長手方向)に長く伸びた(アスペクト比の大きい)針状の結晶組織に起因していると考えられる⁽⁷⁾。そこで異方性の改善にはODS鋼の結晶粒形状制御が解決の糸口となり、その方法として再結晶による結晶粒の等軸化が考えられる。

本章では、ODSフェライト鋼の再結晶特性に及ぼす因子として、合金成分、MA粉末の熱間押出温度、冷間加工時の集合組織の影響について検討した。さらに再結晶したODSフェライト鋼の強度特性を評価した結果を報告する。

6. 2 試験方法

6. 2. 1 製造方法

再結晶特性に及ぼす合金成分と熱間押出条件の影響を調べるために試作した供試材の製造プロセスを図6. 1に示す。

Arガスアトマイズした合金粉末(平均粒径70μm)とY₂O₃粉末(20nm)を攪拌型ボールミル(アトライター)でMA処理した。金属粉末10

kgと硬質ボール（9.5mmφ）150kgの割合で、Arガス雰囲気、回転速度：220rpm、MA時間：48hの条件でMAを行った。MAした粉末を軟鋼カプセルに封入し、673Kに2h加熱し、真空（ 1.3×10^{-1} Pa）脱気処理を行った後、1423Kおよび1123Kに加熱して熱間押出を行った。

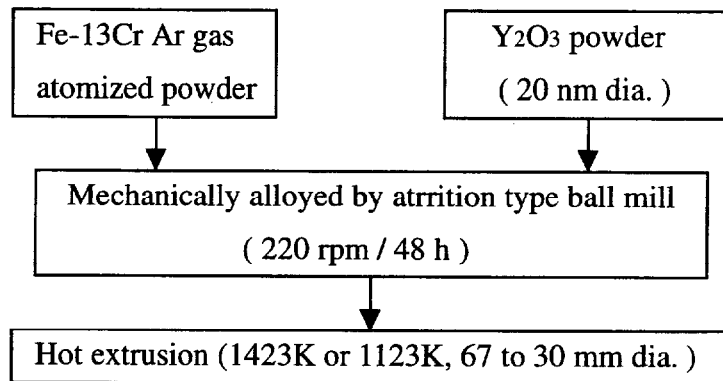


Fig. 6.1 Manufacturing process of A series steels

表6. 1に供試材の化学成分を示す。このうち、A1からA15鋼は図6. 1の条件で製造した。ベース組成は13Cr-3W-0.4Ti (mass%)である。表6. 1の過剰酸素とは、鋼中の全酸素量からY₂O₃を構成する酸素量を差し引いた値である。過剰酸素とY₂O₃は、Y₂O₃-TiO₂複合酸化物を生成し、高いクリープ強度を得るために不可欠である。そこでY₂O₃量を0.17%から0.34%、過剰酸素量を0.05%から0.15%の範囲で系統的に変化させた。これらの量はMA時のY₂O₃量と酸素供給源としてFe₂O₃を添加することによって調整した。表6. 1に示すようにA3-2鋼のみ1123Kで熱間押出を行い、それ以外の試料は1423Kで熱間押出を行った。

試料B1～B3は再結晶特性に及ぼす集合組織の影響を調査することを目的に試作した。基本組成は13Cr-3W-0.35Ti-0.25Y₂O₃-0.1Ex. O (mass%)である。B1～B3鋼の製造プロセスを図6. 2に示す。MAには振動型ボールミルを使用した。原料粉末として、ArガスアトマイズしたFe-Cr合金と純Fe粉を用いた。金属粉末量：1バッチ当たり15kgでMA時間は48hである。MAした粉末を脱気処理後、B1鋼

とB2鋼は1423Kで熱間押出を行い、B3鋼は1423K、200MPaの条件で熱間静水圧プレス（HIP）処理を行った。その後、B2鋼とB3鋼は、傾斜圧延および鍛造を1423Kで行った。

Table 6.1 Chemical composition and consolidation condition of manufactured specimens

Specimen No.	Chemical composition (mass%)					Consolidation
	Cr	W	Ti	Y ₂ O ₃	Ex.O	
A1	12.9	2.8	0.39	0.17	0.145	*
A2	13.4	2.8	0.40	0.19	0.090	*
A3-1	12.4	2.1	0.43	0.23	0.071	*
A3-2	12.4	2.1	0.43	0.23	0.071	*2
A4	12.9	2.8	0.39	0.23	0.091	*
A5	12.9	2.9	0.39	0.22	0.094	*
A6	12.9	2.8	0.39	0.23	0.131	*
A7	12.7	2.5	0.40	0.27	0.070	*
A8	12.9	2.8	0.39	0.28	0.071	*
A9	12.8	2.8	0.39	0.27	0.103	*
A10	13.3	2.6	0.42	0.34	0.050	*
A11	13.4	2.6	0.43	0.34	0.060	*
A12	13.2	2.6	0.42	0.33	0.070	*
A13	13.3	2.6	0.42	0.34	0.080	*
A14	13.2	2.6	0.42	0.34	0.090	*
A15	13.1	2.6	0.41	0.34	0.100	*
B1	12.6	2.9	0.35	0.25	0.106	*
B2	11.3	2.6	0.33	0.23	0.114	*3
B2	12.4	2.8	0.35	0.25	0.143	*4

C<0.05, Si<0.03, Mn<0.1, P,S<0.005, Ni<0.2(mass%)

* : Extruded at 1423K, *2 : Extruded at 1123K, *3 : Extruded at 1423K and spiral rolled at 1423K, *4 : HIP at 1423K, 200MPa, and forged at 1423K

6. 2. 3 再結晶試験

試料番号A1からA15鋼は加工率30%～60%の冷間加工後、1223K～1573Kの温度範囲で1h焼鈍したもので、Y₂O₃量と過剰酸素量の影響ならびに押出温度の再結晶特性に及ぼす影響を調査した。試料番号B1からB3鋼は60%冷間加工後、1273K～1573Kで1h焼鈍した。

各焼鈍温度における板状試験片の縦方向断面の再結晶率は、硬さ測定と光学

および電子顕微鏡観察により調査した。再結晶前後の集合組織変化を調べるため、B 1、B 2、B 3 棒状試料の横方向断面から (1 1 0) 面、(2 0 0) 面および (2 2 2) 面の X 線回折極点図を測定した。

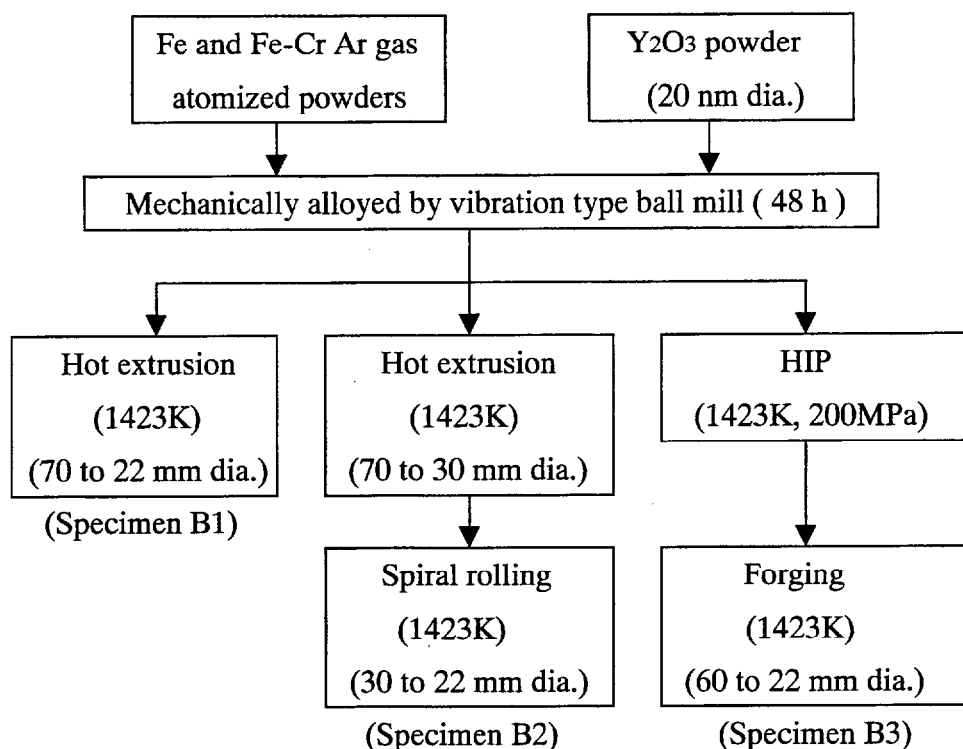


Fig. 6.2 Manufacturing process of B series specimens

直径 6 mm、標点間距離 30 mm の管状試験片が、単軸引張および単軸クリープ破断試験に用いられた。外径 7.5 mm、肉厚 0.4 mm の薄肉管状試験片が内圧クリープ破断試験およびリング（周方向）引張試験に用いられた。引張試験は室温から 973 K の温度範囲で行った。単軸および内圧クリープ破断試験は 923 K で行い、破断時間が 10000 時間以内になるように設定した 4 レベルの応力で実施した。

6. 3 試験結果および考察

6. 3. 1 再結晶特性に及ぼす合金成分の影響

60% 冷間加工後の焼鈍温度をパラメータとして、A 2、A 3-1 と A 7 鋼

を1 h焼鈍した後の硬さ測定結果を図6. 3に示す。いずれも1 4 2 3 Kで熱間押出したものを用いている。

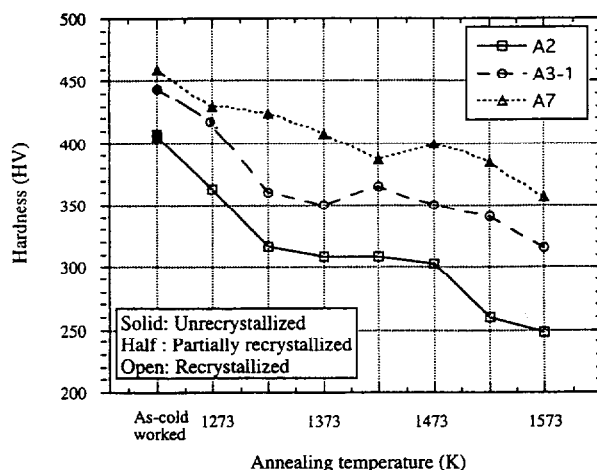


Fig. 6.3 Hardness vs. annealing temperature for 1h after 60% cold-worked in specimens A2, A3-1 and A7, showing extent of recrystallization identified by the optical micrographs

Y_2O_3 量を0. 2 7から0. 1 9重量%に減らすことにより、軟化が容易に起こっている。 Y_2O_3 量が0. 2 7重量%のA 7鋼の場合、1 4 7 3 Kで焼鈍しても再結晶は起こらなかった。この図の再結晶の程度は、光学顕微鏡によるミクロ組織観察でも判定されている。図6. 4はA 1 4鋼について、冷間加工量と焼鈍温度（焼鈍時間：1 h）を変化させた場合の硬さ変化を示す。冷間加工量が3 5 %から6 0 %に増えに従って、加工ままの硬さは増加したが、焼鈍後の軟化特性に差は認められなかった。A 1 4鋼は Y_2O_3 量が0. 3 4重量%、過剰酸素量が0. 0 9重量%とともに高く、1 5 2 3 Kの高温で焼鈍しても硬さはHV 4 0 0を越える高い値のままであった。

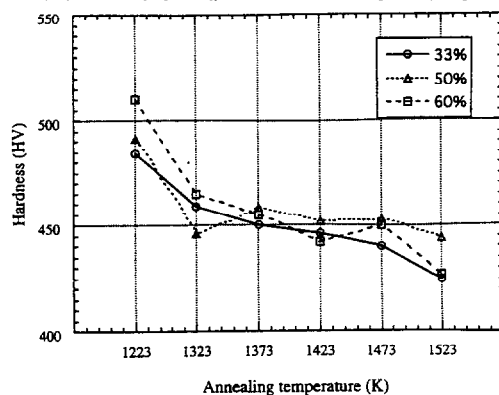


Fig. 6.4 Hardness of specimen A14 as parameters of cold-worked level and annealing temperature

図6. 5はA3-1鋼とA14鋼を50%冷間加工後、1473Kで1h焼鈍した後の光学顕微鏡組織を示す。A3-1鋼では明瞭な再結晶が認められ、結晶粒は粗大でアスペクト比は小さい。一方、A14鋼では細く伸びた冷間加工組織が残ったままである。これらミクロ組織観察結果は、硬さ測定結果とよく対応している。

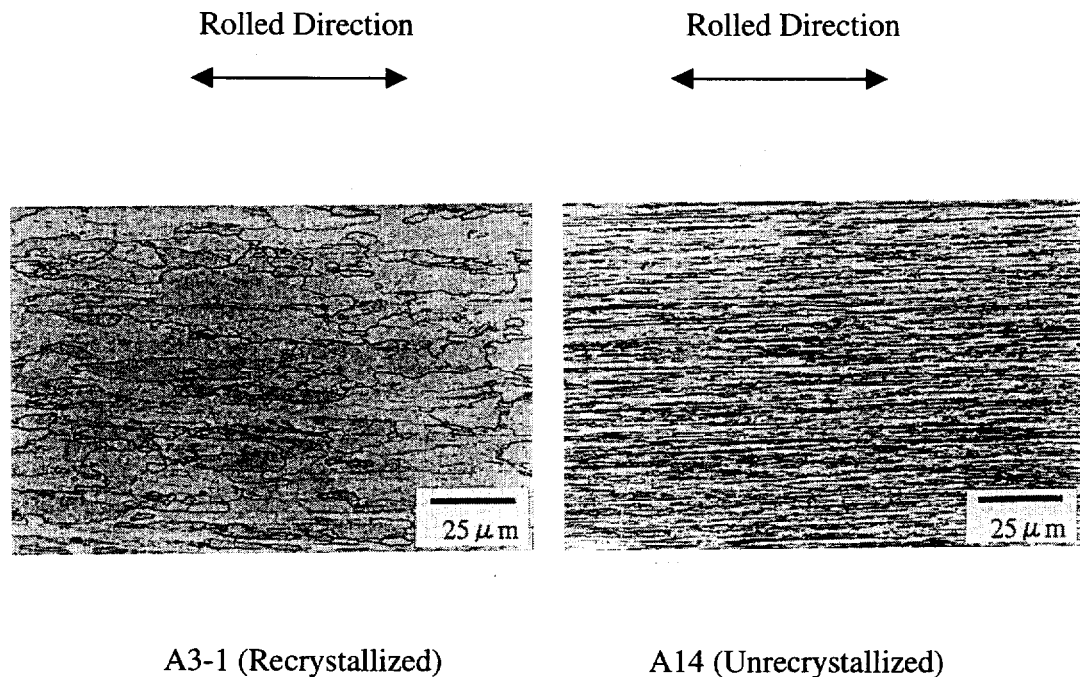


Fig. 6.5 Optical microstructure of recrystallized (A3-1) and unrecrystallized (A14) ODS ferritic steels

図6. 6は再結晶特性をまとめたものである。この図はA1鋼からA15鋼を60%冷間加工後、1473Kで焼鈍したときの組織観察と硬さ測定結果から導かれたものである。再結晶領域は Y_2O_3 量と過剰酸素量をパラメータとして区分けできる。境界線はこれまで試作したODS鋼および既存鋼のデータを基に引いたものであり、 Y_2O_3 量が同じであっても過剰酸素量が多いと再結晶しなくなる傾向がある。3章で示したように、過剰酸素はTiと結合し、微細な $Y_2O_3-TiO_2$ 複合酸化物粒子を形成する。Ti含有鋼に Y_2O_3 と過剰酸素を多く添加すると、非常に微細な複合酸化物粒子が多く生成するので、転位の回復および再結晶の抑制が強くなる。図6. 6に基づいて、再結晶する成分範囲に絞り込んで、ODSフェライト鋼被覆管の合金設計を行った。

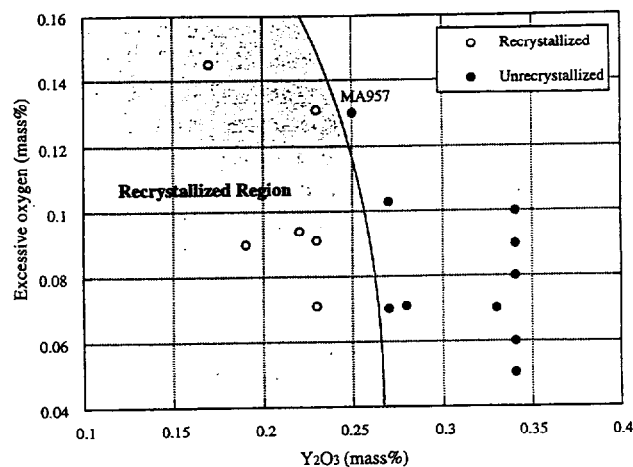


Fig. 6.6 Effect of Y_2O_3 and excessive oxygen contents on recrystallization of ODS ferritic steels at the condition of annealing at 1473K after 60% cold-working

6. 3. 2 再結晶特性に及ぼす押出温度の影響

図6. 7は1423Kで押出したA3-1鋼と1123Kで押出したA3-2鋼の光学顕微鏡による再結晶ミクロ組織を比較して示す。

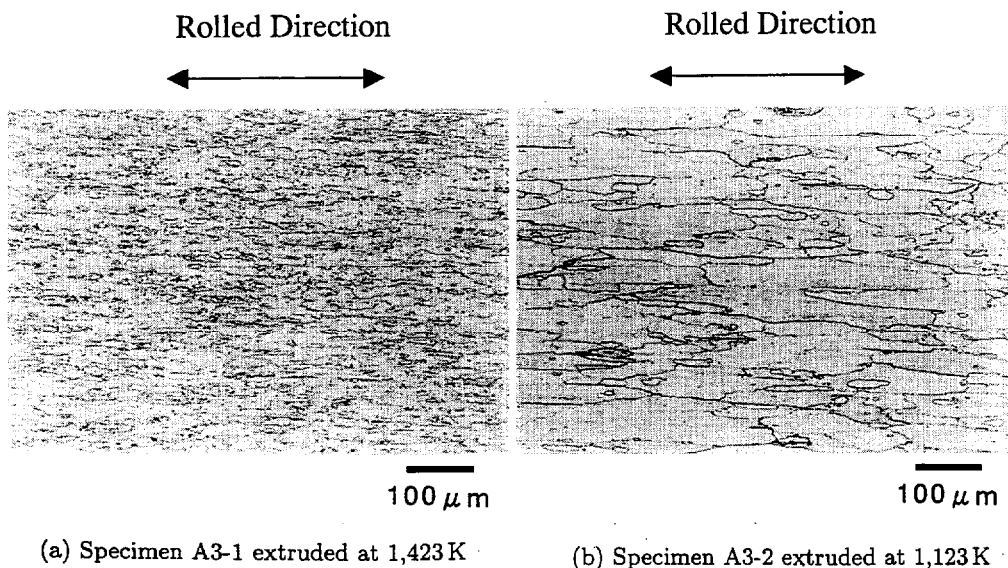


Fig. 6.7 Optical microstructures of recrystallized structure in specimens A3-1 and A3-2 after 60% cold-worked and annealing at 1473K for 1h

両鋼ともに押出後、60%の冷間圧延して、1473 Kで1 h 焼鈍熱処理が施されている。1123 Kの低温で押出した試料に、再結晶にともなう明瞭な結晶粒の粗大化が認められる。

図6. 8はA3-1鋼とA3-2鋼の薄膜を電子顕微鏡観察により比較したものである。1123 Kで押出した試料は、全面的に完全に再結晶していた。しかしながら、1423 Kで押出したものでは、白く見える再結晶した亜結晶粒と灰色の未再結晶部分が認められた。画像解析した結果、1423 K押出材の再結晶領域の面積率は約70%であった。1123 K押出材の場合、酸化物粒子の析出が起こっていないので、再結晶の核生成・成長が容易になったものと考えられる⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾。

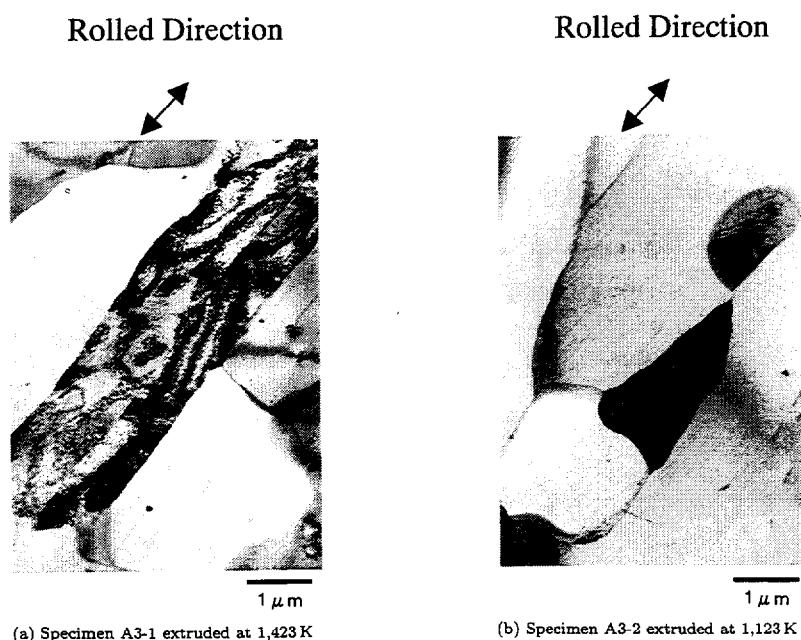


Fig. 6.8 Transmission electron micrographs of recrystallized structure in specimens A3-1 and A3-2 after 60% cold-worked and annealing at 1473K for 1h

6. 3. 3 再結晶に及ぼす集合組織の影響

ODSフェライト鋼の再結晶特性に関係すると考えられる集合組織の変化を調べるため、図6. 2に示した異なるプロセスで製造した試料のX線正極点図を作成した。表6. 2はB1、B2、B3試料の(110)、(200)および(222)面の積分回折強度比をまとめたものである。データは冷間加工およびその後に焼鈍した棒材の横断面から測定した。

Table 6.2 Integrated intensity ratio of X-ray pole figures from (110), (200) and (222) diffractions in specimens B1, B2 and B3

Steel	Fabrication Process	(110)	(200)	(222)
B1	As cold-worked	15.1	0.02	0.00
	Recrystallized	2.3	0.21	1.52
B2	As cold-worked	7.8	0.32	0.00
	Recrystallized	2.0	0.55	1.13
B3	As cold-worked	7.8	0.72	0.02
	Recrystallized	3.2	0.43	0.46

異なる加工方法で製造した試料のいずれの(110)面の比強度も15.1あるいは7.8と高い値を示している。このことは、 $\langle 100 \rangle$ 方位が圧延方向に平行であることを意味している。B1(熱間押出)の冷間加工後の(110)面の比強度が特に高く、それに比べてB2(熱間押出+スパイラル圧延)あるいはB3(HIP+熱間鍛造)の冷間加工後の比強度は低い。このことはB2とB3では(110)面以外に(200)面が存在していることと関係している。一方、(222)面の回折はB3試料でわずかに認められるだけであった。

図6.9に60%冷間加工材の(110)面の正極点図を示す。この図で基本的な冷間加工集合組織は、圧延方向に平行な $\langle 110 \rangle \{110\}$ 方位であることがわかる。同様の結果が参考文献(10)および(11)でも報告されている。表6.2に示した(110)面の比強度が高いB1試料では、 $\langle 110 \rangle$ 方位が圧延方向に対して 45° 回転していることがわかる。(110)面の比強度が低いB3(HIP+鍛造)試料では正極点図がほぼ4つに分割している。

図6.10は、B1、B2、B3試料を60%冷間加工した後の焼鈍温度(焼鈍時間:1h)を変化させた時の硬さの変化を示したものである。この図から再結晶温度は加工方法に依存することがわかる。B3(HIP+鍛造)とB2(スパイラル圧延)試料では再結晶による硬度低下が大きい、B1(熱間押出)試料は軟化の程度が小さく、再結晶しにくいと考えられる。Alamoらが指摘したように、集合組織の強いものほど、再結晶温度が高いようである。スパイラル圧延やHIP+鍛造プロセスで生じた $\langle 100 \rangle$ や $\langle 111 \rangle$ 方位成分

は大傾角粒界を生じやすく、この粒界が再結晶の核生成サイトとして働いたと考えられる。表6. 2に示したようにODSフェライト鋼が再結晶すると、 $\langle 110 \rangle$ 方位が弱くなり、 $\langle 100 \rangle$ と $\langle 111 \rangle$ 方位が強くなる。

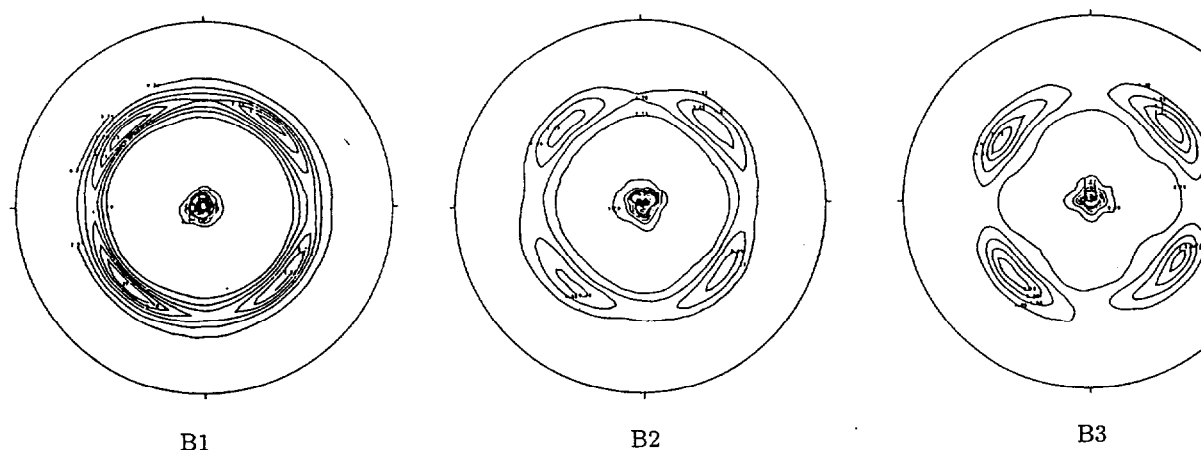


Fig.6.9 The pole figure of (110) diffraction of cold rolled bars at the transverse cross sections

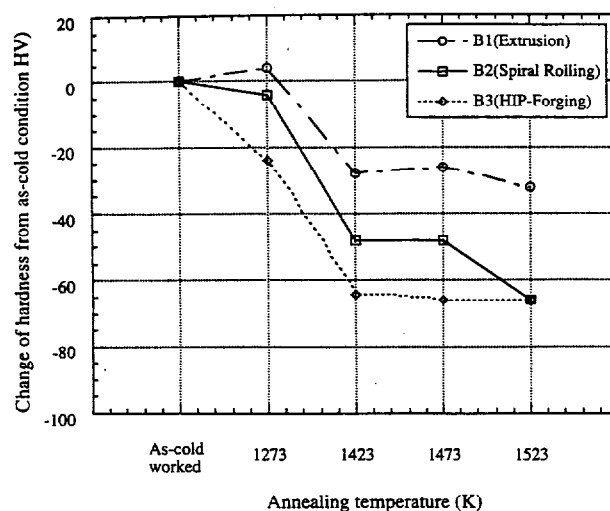


Fig. 6.10 Change of hardness at a parameter of annealing temperature for 1h after 60% cold-worked at different texture conditions

6. 3. 4 再結晶したODSフェライト鋼の機械的特性

再結晶したODSフェライト鋼の機械的特性を再結晶していないODS鋼と比較して検討した。図6. 11は再結晶および未再結晶ODS鋼の923 Kに

おけるクリープ破断強度を比較して示したもので、単軸応力と内圧応力はミーゼスの相当応力に換算している。周方向の引張強さは再結晶材で400 MPa、未再結晶材で350 MPaである。

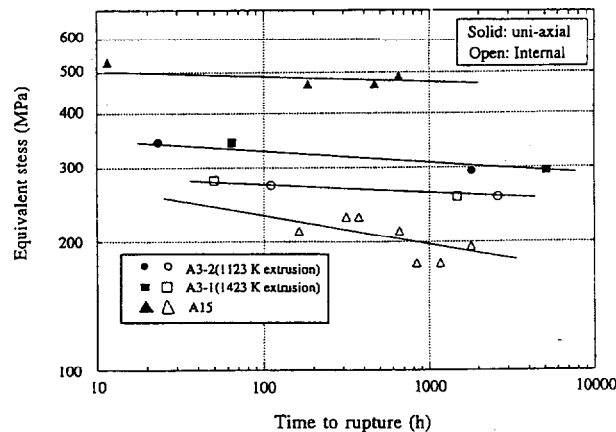


Fig. 6.11 Creep rupture strength of recrystallized and unrecrystallized ODS ferritic steels at 923K

A15鋼は未再結晶材として選択した鋼種である。表6.1に示したようにA15鋼は今回の試験で Y_2O_3 量と過剰酸素量が最も多い鋼種である。この試料も60%の冷間加工後、1473 K、1 hの焼鈍を施したが、再結晶しなかった。未再結晶のA15鋼は最も高い単軸クリープ破断強度を示した。この強度レベルはボイド強化応力から予測されるしきい応力に相当する値であった⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。しかしながら、周方向の内圧クリープ破断強度は単軸強度の3分の1の低い値であった。いわゆる強度の異方性が大きく、これがODS鋼を被覆管として実用化する上で問題となる。

対照的に、再結晶組織のA3-1とA3-2鋼は、単軸クリープ破断強度は低いが、内圧クリープ破断強度は単軸強度にほぼ等しい値になっている⁽¹³⁾。但し、1423 Kで押出たA3-1鋼と1123 Kで押出たA3-2鋼ではクリープ破断強度の差は認められなかった。この結果は、再結晶プロセスが内圧クリープ破断強度改善に有効であることを示すものであり、これはODSフェライト鋼の粒界すべりを抑制したことによると考えられる。内圧クリープ破断強度の時間依存性が小さく、923 K、10000 hのクリープ破断応力は約2

50 MPaになると考えられる。

図6.12はリング引張試験により求めた周方向の一様伸びの温度依存性を示す。未再結晶のA15鋼は700 K付近で伸びの低下を示すが、再結晶したA3-1およびA3-2鋼は著しく延性が改善され、全ての温度範囲で5%を越える一様伸びを示した⁽¹⁴⁾。

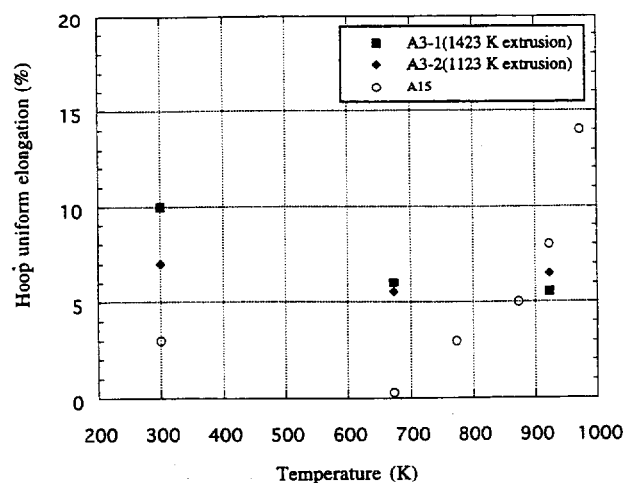


Fig. 6.12 Hoop uniform elongation vs. temperature for recrystallized (A3-1 and A3-2) and unrecrystallized (A15) ODS ferritic steels

6. 4 結言

図6. 13に示すように以前に試作した薄肉被覆管は圧延方向に伸びた結晶粒の影響で、強度の異方性が大きく、周方向の延性が低かった。結晶粒の形状を変えることによってODSフェライト鋼のこういった欠点を改善するために、再結晶特性を詳細に調べた。特に、再結晶に及ぼす合金成分、熱間押出温度、および冷間加工後の集合組織の影響を検討した。得られた結果は以下の通りである。

(1) 再結晶組織は Y_2O_3 と過剰酸素量を制御することにより、1473 K (この温度は酸化物の粒成長が起こらない温度である。)の焼鈍温度でも得られることが明らかになった。

(2) 1123 K以下の低温でMAした合金粉末を押出する方法は、完全再結晶組織が得るのに有効であることがわかった。

(3) 加工集合組織は再結晶温度に大きく影響し、HIP+鍛造あるいはスパイラル圧延といった加工方法は、熱間押出法よりも再結晶温度を低めにできることがわかった。

(4) ODSフェライト鋼を再結晶組織にすることは、強度の異方性と周方向の延性を改善するのに有効であることが明らかになった。内圧クリープ破断強度は923 K、10000 hで約250 MPaとなった。

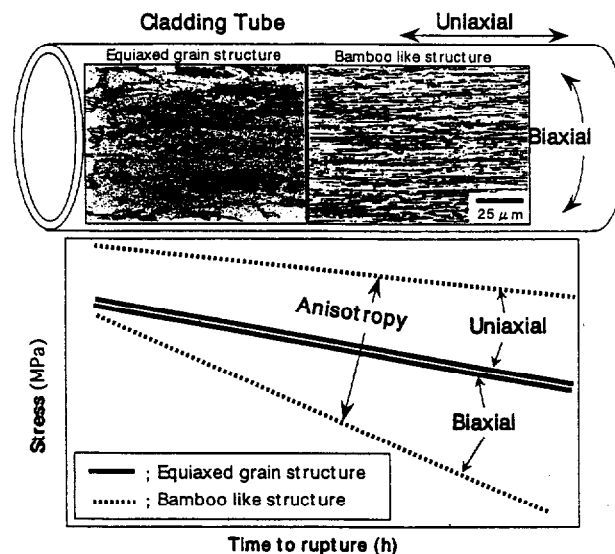


Fig. 6.13 Anisotropy of creep rupture strength of 13Cr-Ti-Y₂O₃ ODS ferritic steels

参考文献

- (1) T. Okuda, S. Nomura, S. Shikakura, K. Asabe, S. Tanoue, M. Fujiwara : Proc. Symp. Sponsored by the TMS Powder Metallurgy Committee, Indiana, (1989), p.195
- (2) S. Nomura, T. Okuda, S. Shikakura, M. Fujiwara, K. Asabe : ibid., p.203
- (3) S. Ukai, M. Harada, H. Okada, M. Inoue, S. Nomura, S. Shikakura, K. Asabe, T. Nishida, M. Fujiwara : J. Nucl. Mater., 65(1993), p.204
- (4) S. Ukai, M. Harada, H. Okada, M. Inoue, S. Nomura, S. Shikakura, K. Asabe, T. Nishida, M. Fujiwara : J. Nucl. Mater., 74(1993) , p.204
- (5) J. J. Huet : Nucl. Technol., 215(1985) , p.70
- (6) J. J. Fischer : U. S. Patent 4075010, (1978)
- (7) A. Yoshizawa, T. Fujita, F. Yoshida, H. Nakashima : CAMP-ISIJ, vol.8(1995),p1367
- (8) A. Alamo, J. Decours, M. Pigoury, C. Foucher : Structure Application of Mechanical Alloying Proc. ASM International, Mar. 27-29(1990)
- (9) T. Okuda, M. Fujiwara : J. Mater. Sci. Lett., 14 (1995) , p.1600
- (10) A. Alamo, H. Regel, G. Pons, J. L. Bechade : Mater. Sci. Forum, 88-90, (1992) , p.183- 190
- (11) H. Nakashima, T. Fujita, A. Furusawa, F. Yoshida : CAMP-ISIJ, vol.8(1995),p1366
- (12) D. J. Srolovitz : Acta Met., 32(1984), p.1079
- (13) T. Okuda, M. Fujiwara, T. Nishida, H. Okada, S. Ukai : CAMP-ISIJ, vol.8 (1995), p.1369
- (14) S. Ukai, T. Nishida, H. Okada, M. Inoue, T. Okuda, M. Fujiwara, K. Asabe : Proc. Int. Symp. on Material Chemistry in Nuclear Environment, Mar. 14-15, Tsukuba, Japan,(1996), p.891

第7章 結論

以下に本研究の成果をまとめて示す。

7. 1 製造条件の影響（第2章）

粉末に与えるエネルギーが高くなる条件で MA すると、その後の熱間押出時に安定なサブグレイン組織と均一・微細な酸化物粒子の分散状態が得られ、クリープ強度が向上することを明らかにした。

7. 2 合金元素の影響（第3章）

13Cr-Y₂O₃ 鋼に Ti を添加し、酸素量を制御することにより、nmレベルの極めて微細な Y-Ti 系複合酸化物粒子の分散状態が得られ、クリープ強度が著しく改善されることを明らかにした。

7. 3 酸化物微細分散機構（第4章）

MA 中に酸化物粒子の分解（固溶）が起こることを発見した。Ti は酸化物の分解を促進し、成長を抑制する効果があることを明らかにした。

7. 4 しきい応力（第5章）

酸化物粒子の分散パラメータを正確に測定した結果、ボイド強化応力に相当するクリープ強度が得られることを明らかにした。

7. 5 異方性の改善（第6章）

合金成分（Y₂O₃、Ex.O 量）を制御することにより、冷間加工＋焼鈍後にアスペクト比の小さい再結晶組織が得られた。その結果、クリープ強度の異方性が低減し、内圧クリープ破断強度の著しく高い燃料被覆管材料が得られた。

以上の結果から、高速増殖炉の超長寿命燃料被覆管材料の開発が可能となった。

謝辞

本論文をまとめるにあたり、懇切なる御指導を賜りました東京工業大学 工学部 金属工学科 松尾 孝 教授に謹んで深甚なる謝意を表します。また、論文の審査、ならびに貴重な御意見を頂きました東京工業大学 工学部 金属工学科 丸山俊夫 教授、里 達雄 教授、竹山 雅夫 助教授、寺田 芳弘 助教授に深謝いたします。

本論文完成にあたり御認可と多大の御支援を頂きました神鋼特殊鋼管株式会社 三越 賢次 社長、長府北工場長 和田啓一 取締役、開発室 担当部長 安部 勝洋 博士に深く感謝申し上げます。

本研究の遂行に際して多大の御協力を頂きました株式会社神戸製鋼所（現コベルコ科研） 藤原 優行 博士、元）株式会社神戸製鋼所 西田 俊夫氏、核燃料サイクル開発機構 鶴飼 重治 博士ほか関係者各位に深く感謝の意を表します。御助言、御協力を頂きました名古屋大学 工学部 宮原 一哉 助教授、九州大学 総合理工学研究科 中島 英治 助教授に深く感謝いたします。

また、研究の遂行と論文をまとめるにあたり、お世話になりました株式会社神戸製鋼所 材料研究所、株式会社コベルコ科研、神鋼特殊鋼管株式会社の皆様に感謝いたします。