

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 29 日現在

機関番号：57101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K21593

研究課題名(和文) ナノ・メゾ組織制御による高強度粒子分散強化合金の創製と強化機構の実験的解明

研究課題名(英文) Experimental Study on Creation and Strengthening Mechanism of High Strength PDS Alloys by Nano-Meso Structure Control

研究代表者

岩田 憲幸 (Iwata, Noriyuki)

久留米工業高等専門学校・材料システム工学科・准教授

研究者番号：40397534

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：水素を雰囲気としたメカニカルアロイング(MA)処理と第3元素としてのジルコニウム(Zr)の添加を適用して、ナノ・メゾ組織制御による粒子分散強化(PDS)合金の創製に成功した。アルミニウム(Al)添加PDS合金へのZr添加は、ナノ酸化物粒子のサイズを小さくするとともに、粒界析出物の数密度を高めることが判明した。一方、MA雰囲気として使用した水素ガスは、マトリックス粒子内、あるいは旧粉末粒界(PPB)上の分散質粒子のサイズを減少させ、さらに合金組織を均質化することが可能である。このように、優れた高温延性を有するAl-Zr添加PDS合金の強化には、上記の強化因子が寄与することが実験的に示された。

研究成果の概要(英文)：Nano-meso structure controlled particle dispersion strengthened (PDS) alloys have been successfully created by using hydrogen atmosphere in mechanical alloying (MA) process and adding zirconium (Zr) as the third element. Nanoscale structure observation revealed that the Zr addition reduces the size of nano-oxide particles dispersed in the aluminum (Al) added PDS alloy matrix and increases the number density of grain boundary precipitates. On the other hand, mesoscale structure observation showed that the hydrogen gas used as the MA atmosphere diminishes in size in dispersoid particles formed in the matrix particle and/or on the prior particle boundary and also homogenizes the alloy structure. Thus, it was experimentally shown that these reinforcing factors contribute to strengthen the Al-Zr added PDS alloy with excellent high temperature ductility.

研究分野：原子力材料

キーワード：粒子分散強化合金 メカニカルアロイング 水素雰囲気 組織制御 高温延性

1. 研究開始当初の背景

酸化物分散強化 (ODS) 鋼は、微細結晶粒からなるフェライト鋼にナノサイズの酸化物粒子を高密度分散させた合金であり、高温強度特性や耐照射性能に優れている。また、アルミニウム (Al) を添加した ODS 鋼は、Al の作用によって高温での耐酸化性や耐食性にも極めて優れており、国際熱核融合実験炉構造材料や次世代原子炉用被覆管材料の最有力候補と目されている (A. Kimura, et al.: J. Nucl. Mater., Vol. 417, 2011, pp. 176-179)。このため、次世代原子力システムの高効率化・高燃焼度化に向けた ODS 鋼の開発研究においては、Al を添加したいという現実的な要求がある。一方で、酸化物の標準生成自由エネルギーの低い Al 存在下では、アルミナ (Al₂O₃) とイットリア (Y₂O₃) が粗大な Y-Al-O 複合酸化物を形成し、高温強度が低下するという問題がある。この課題を解決するためには、合金設計やプロセス環境に基づく組織制御技術の研究が必要であり、ナノスケールの酸化物粒子の微細分散化やメゾスケールの結晶粒の微細化などに特化して、Al 添加 ODS 鋼の高性能化を実現するためのナノ・メゾ組織制御技術の開発研究が行われているが、さらに高強度化を図るためには、既存のプロセス要素の特性を十分理解し、それらの特徴を最大限に活かした技術的アプローチが求められる。

ODS 鋼は、金属元素粉末と熱的に安定な Y₂O₃ 粉末を出発原料として、アルゴン (Ar) ガスを雰囲気としたメカニカルアロイング (MA) 法を組み入れた粉末冶金技術により製造される (図 1)。MA 法は、室温近傍での機械的ミリングのみで非平衡相が得られることから、従来から国の内外において、高性能な新合金の開発を目指す研究が多数行われている (C. Suryanarayana, et al.: Mater. Sci. Eng. A, Vol. 304-306, 2001, pp. 151-158)。一方、ODS 鋼の性能を左右する因子は、ナノ酸化物粒子の分散状態やメゾ結晶粒の形態などであり、これらはいずれも MA 処理や加熱工程、加工工程などといった各プロセス条件に依存する。MA 処理の主なパラメータとしては、回転速度、処理時間、処理温度、雰囲気、粉末とボールの重量比、MA 媒体および MA 助剤などがある。

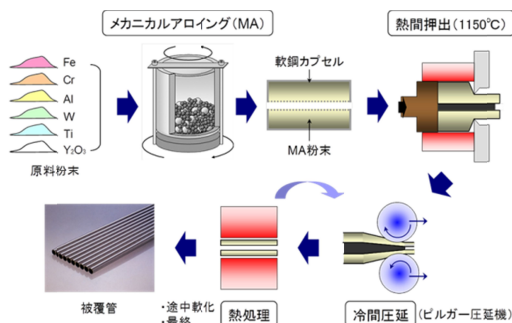


図 1 ODS 鋼被覆管の製造プロセス

研究代表者らはこれまでに、遊星型ボールミルを用いた MA 処理の各種パラメータが Al 添加 ODS 鋼の MA 粉末性状に及ぼす影響についての包括的調査研究を行い、主要パラメータの処理条件を最適化した。また、その MA 処理において、雰囲気以外はすべて同じ条件で比較した場合は、大気雰囲気の方が Ar 雰囲気よりもはるかに微細な MA 粉末を得ることができ、空気雰囲気中での MA は、粉末の微細化に効果的であることを示した。さらに、第 3 元素としてのジルコニウム (Zr) やハフニウム (Hf) の添加が Al 添加 ODS 鋼中のナノ酸化物粒子の微細化促進に有効であることを実証した。とりわけこの鋼の粉末プロセスでは、MA 雰囲気として還元ガスである水素 (H) を適用できることを確認しており、H₂ 雰囲気中での MA は、鋼中の炭素 (C)、酸素 (O)、窒素 (N) 量を低減させることが可能であることを明らかにしている。本研究では、これら一連の研究成果を基盤として、従来 ODS 鋼の合金設計技術やプロセス環境条件に重点を置き、既存のプロセス要素を活用した技術的アプローチを通じて、ナノ・メゾ組織制御による高強度粒子分散強化 (PDS) 合金の創製に取り組み、その強化機構を実験的に明らかにする。

2. 研究の目的

Al 添加 ODS 鋼のさらなる高強度化に貢献するために、従来 ODS 鋼の合金設計技術やプロセス環境条件などを基軸として、既存のプロセス要素を厳密に制御することで、高強度 PDS 合金を創製し、その強化機構の解明を目指す。このために、MA 雰囲気の制御や第 3 元素の添加によるナノ・メゾ組織制御を提案・検討する。そこで本研究では、合金組織の改善を図るために、様々な分散質粒子を合金中にナノ・メゾスケールで均一に分散させた複合組織を形成させ、合金成分や MA 雰囲気が合金組織に及ぼす影響を詳細に調査し、PDS 合金の微細組織と強度特性との関連について実験的に検討することにより、その強化メカニズムを明確にする。

3. 研究の方法

1) 合金設計

これまでに研究代表者らが実施した「Al 添加 ODS 鋼の開発」の研究成果に基づいて、基本合金成分 (Fe-16Cr-4Al-0.1Ti-0.3Y₂O₃) を定めた。これに、固溶強化元素としてタングステン (W) および第 3 元素として Zr を所量添加した種々の合金成分を選定した。Zr は Al よりも酸素親和性が高く、Y₂O₃ の凝集を妨げる効果がある。Zr の添加量が不足すると Y₂O₃ の凝集を抑制する効果や粒界析出が十分ではなく、過剰であると Y₂O₃ の凝集抑制効果が飽和してしまい、結果として過度の粒界析出を生じて強度特性が低下する。そのため本研究では、以上の点を考慮して、PDS 合金を設計した。

2) 合金製造方法

各種金属元素粉末と Y_2O_3 粉末を出発原料として、乾式アトライタまたは遊星型ボールミルを用いて MA 処理を行った。合金成分と雰囲気を変化させて得られた種々の MA 粉末をそれぞれ、(1)軟鋼カプセルに充填し、真空脱気した後、熱間押出、あるいは、(2)石英保護管に充填し、真空脱気した後、加圧焼結を行った。これら 2 つの手法のいずれかにより 1150 で固化成形し、合金中の分散質粒子の種類や分散状態、複合組織を変化させた複数の合金を製造した。

3) 化学成分分析

2) で製造したすべての MA 粉末と合金に対して、化学成分分析を実施した。

4) シャルピー衝撃試験

ドロップタワー型計装化シャルピー衝撃試験機を用いて、-263 から室温までの衝撃吸収エネルギーの試験温度依存性を調べた。2) (1) により製造した合金の一部から、押出方向、すなわち長手 (L) 方向に切り出して衝撃試験片を作製した。試験片形状として、V ノッチ付きのミニチュアサイズ衝撃試験片 ($1.5 \times 1.5 \times 20 \text{ mm}^3$) を採用した。また、各試験から得られた結果を次式によりカーブフィッティングさせ、延性脆性遷移温度 (DBTT) と上部棚吸収エネルギー (USE) を求めた。

$$E = a \times b \tan h \{(T - T_0)/c\} \quad (1)$$

ここで、 E は吸収エネルギー、 T は試験温度、 a, b, c, T_0 はフィッティング係数であり、USE は $(a + b)$ 、DBTT は T_0 として計算した。

5) 引張試験

精密万能試験機を用いて、室温から 700 までの引張特性を評価した。2) (2) により製造した合金の一部から、加圧方向に沿った縦断面で切断し、40% 冷間圧延、1300 で 90min 焼鈍を施して引張試験片を作製した。試験片形状として、SS-J2 タイプのミニチュアサイズ引張試験片を採用した。また、各試験において、引張軸が圧延方向に対して平行となるように試験片を配置し、クロスヘッド引張速度は 0.2 mm/min 一定とした。この時の試験片平行部の歪み速度は $6.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ に換算される。

6) 微細組織観察

シャルピー衝撃試験後の破面は、電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) および電界放出型オージェ電子分光分析装置 (FE-AES) を用いて観察・分析した。また、合金の断面は、FE-SEM、電界放射型電子プローブアナライザ (FE-EPMA) ならびに高分解能透過型電子顕微鏡 (HR-TEM) により観察・分析した。

4. 研究成果

1) PDS 合金の試作と強度評価

先ず、MA 処理の重要なパラメータである雰囲気が Al 添加 PDS 合金の衝撃試験に及ぼす影響について検討した。MA 雰囲気を活用した PDS 合金創製の可能性を探るために、過剰酸素 (Ex.O) と N 量を厳密に制御した Ar 雰囲気中にて MA 処理を行い、雰囲気を変化させて得られた MA 粉末を 1150 で熱間押出により固化成形し、低 Ex.O, N 量および高 Ex.O, N 量の Al 添加 PDS 合金を試作した。各合金に対して、室温以下で計装化シャルピー衝撃試験を行った結果を図 2 に示す。低 Ex.O, N 合金および高 Ex.O, N 合金の USE はそれぞれ、0.29J, 0.66J であり、Ex.O 量と N 量がともに少ない PDS 合金の方が優れた衝撃特性を示すことがわかる。

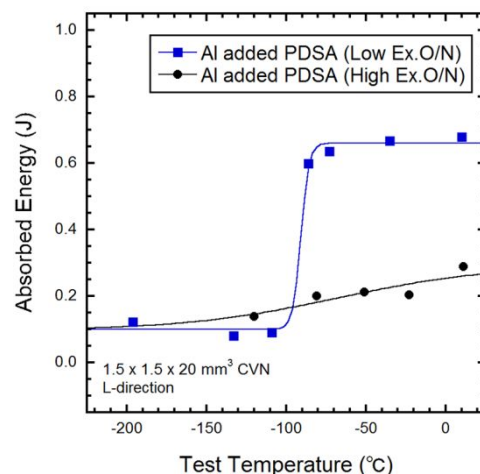


図 2 Al 添加 PDS 合金の延性脆性遷移曲線に及ぼす MA 雰囲気の影響

各合金の化学成分分析を行ったところ、低 Ex.O, N 合金では Ex.O 量が 0.08wt%、N 量が 0.005wt%、高 Ex.O, N 合金では Ex.O 量が 0.39wt%、N 量が 0.059wt% であった。FE-SEM および FE-AES により、衝撃試験後の破面を観察・分析した結果、高 Ex.O, N 合金の脆性破面には、数密度が低く、粗大な Al 酸化物粒子と、それよりも数密度が高く、微細な Al 窒化物粒子がともにメソスケールで存在することが判明した。一方、低 Ex.O, N 合金の破面に観察される Al 酸化物粒子は、高 Ex.O, N 合金にみられる Al 酸化物粒子よりもサイズが小さい上に数密度が低く、Al 窒化物の存在は認められなかった。

すなわち、Al 添加 PDS 合金では、Ex.O 量と N 量がともに増大すると、Al 酸化物や Al 窒化物などの析出、凝集、および粗大化が進行し、靱性の低下が生じたため、衝撃特性の改善には Ex.O 量および N 量の低減が不可欠である。また、Ex.O 量を約 40%、N 量を約 86%、同時に低減させることで、USE が 2.5 倍以上改善されることがわかった。

2) PDS 合金の製造と強度評価

MA 雰囲気の制御および第 3 元素の添加によるナノ・メゾ組織制御を可能とするため、上記の雰囲気として還元ガスである H₂、さらに第 3 元素としての Zr 添加を適用した。Ar または H₂ 雰囲気中にて MA 処理を行い、雰囲気を変化させて得られた種々の MA 粉末をそれぞれ、1150 で加圧焼結により固化成形し、2 種の Al-Zr 添加 PDS 合金を製造した。また、Zr 添加の影響を調査するため、Ar を MA 雰囲気とし、且つ Zr 添加のない Al 添加 PDS 合金を製造し、これを比較材とした。

室温および 700 での引張試験結果を図 3 および図 4 に示す。室温での試験では、H₂ 雰囲気中 MA 合金と Ar 雰囲気中 MA 合金の全伸びはそれぞれ、8.5%、4.4%であり、前者は後者に比べ、およそ 2 倍の引張延性を持つことが判明した。室温から 700 までの試験を行った結果、試験温度の上昇とともに全伸び差が徐々に増大し、600 以上で全伸び差が 40%以上の高延性を示すことが確認された。一方で、最大引張強さについては両合金間に大きな差は認められないが、400 以下では H₂ を MA 雰囲気として製造した Al-Zr 添加 PDS 合金の方が若干有意であった。

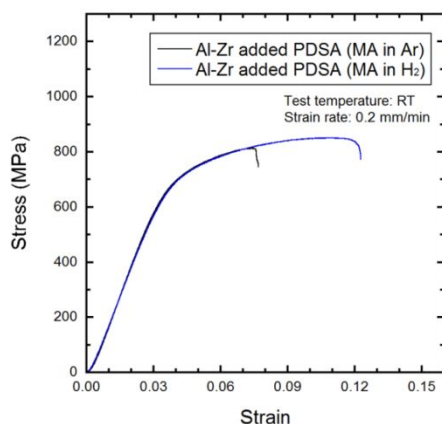


図 3 Al-Zr 添加 PDS 合金の引張特性に及ぼす MA 雰囲気の影響 (試験温度: 室温)

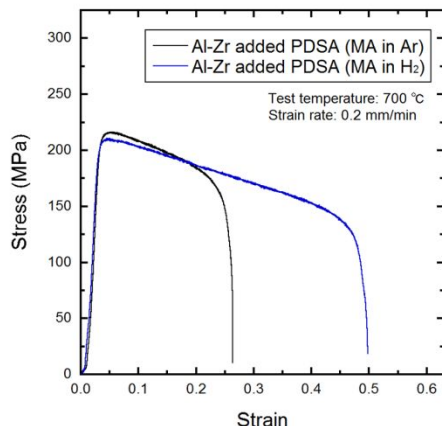


図 4 Al-Zr 添加 PDS 合金の引張特性に及ぼす MA 雰囲気の影響 (試験温度: 700)

3) メゾスケール組織制御

化学成分分析結果から、H₂ 雰囲気中 MA 合金は、Ar 雰囲気中 MA 合金よりも C, O, N 量が著しく少ないことが確認された。すなわち、H₂ 雰囲気中での MA は、合金中の C, O, N 量の低減に効果的である。還元ガスである H₂ を MA 雰囲気とした場合には、その固化成形プロセスにおいて、MA 粉末の粒子表面に存在すると考えられる C、あるいは加熱により生成する酸化物、炭化物や窒化物などの還元反応に起因しているものと考えられ、MA 粉末、あるいは合金中での分散質粒子の析出、消失する挙動についてはさらに詳細に調査する必要があることが示唆された。

合金組織に及ぼす MA 雰囲気の影響に着目すると、Ar 雰囲気中 MA 合金には、旧粉末粒界 (PPB) やマトリックス粒子内に不均一な形状の粗大析出物 (<4 μ m) が観察され、H₂ 雰囲気中 MA 合金には、それよりも微細 (<1 μ m) で、均一な形状の析出物がみられた。一方で、各合金中のマトリックス粒子のサイズは、前者よりも後者的の方が微細で均一であることから、MA 雰囲気として使用した H₂ ガスは、マトリックス粒子の粗大化を抑制する効果があることが判明した。

FE-SEM および FE-EPMA を用いて Al-Zr 添加 PDS 合金の断面を観察・分析した結果を図 5 に示す。いずれの合金にも、PPB 上に窒化アルミニウム (AlN)、窒化ジルコニウム (ZrN) などの析出物や Y-Zr-O 複合酸化物が存在している。一方、Ar 雰囲気中 MA 合金には、上記の析出物や複合酸化物に加えて、イットリウム (Y)、Al および O を含む、最大径およそ 12.5 μ m 前後の極めて粗大な酸化介在物も存在している。すなわち、H₂ 雰囲気中での MA は、H₂ の還元力により酸化介在物や酸化物、窒化物などの形成を妨げるとともに、これらの分散質粒子を微細化することが可能である。従って、H₂ を MA 雰囲気とした場合には、合金中に形成された AlN, ZrN, Y-Zr-O 複合酸化物などの分散質粒子により PPB が強化され、引張延性の増大に寄与していると考えられる。

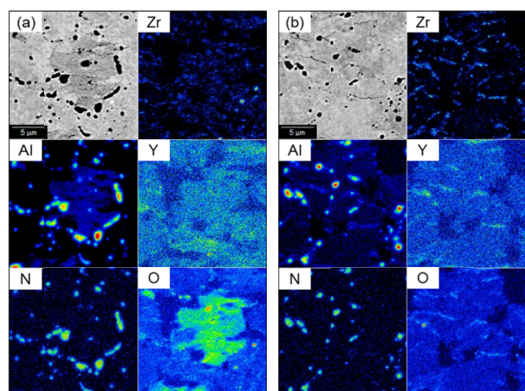


図 5 Al-Zr 添加 PDS 合金の組織に及ぼす MA 雰囲気の影響: (a) MA in Ar、(b) MA in H₂

4) ナノスケール組織制御

Zr 添加が強度特性に及ぼす影響について検討するため、HR-TEM 観察・分析により、酸化物粒子の分散状態や粒界析出物などの結晶粒界の性状を調査した。Al 添加 PDS 合金において Zr 添加の有無について比較すると、母相中の酸化物のサイズは、Zr 無添加合金では約 7nm であるのに対して、Zr 添加合金では約 3-5nm と小さくなっており、後者の方が数密度は 5 倍程度高いことがわかった。また、いずれの合金にも、結晶粒界上に微細な析出物が存在しており、粒界析出物の数密度も Zr 添加合金の方が高いことが確認された。粒界すべり変形の抑制には、粒界析出物の形成が効果的であり、その数密度の増加が延性の増大に重要な役割を果たしている。

一方で、Al-Zr 添加 PDS 合金の FE-SEM 観察結果から、H₂ 雰囲気中 MA 合金は、Ar 雰囲気中 MA 合金に比べ、結晶粒が微細で均一な合金組織を持つことが明らかとなった。図 5 に各合金の HR-TEM 像を示す。Ar 雰囲気中 MA 合金には結晶粒界上に Ar バブルが明瞭に観察されるが、H₂ 雰囲気中 MA 合金にはバブルの存在は全く認められない。前述したとおり、通常の ODS 鋼の粉末プロセスでは、MA 雰囲気として不活性ガスである Ar が使用される。しかしながら、Ar を MA 雰囲気とした場合では、MA 処理中に Ar 原子が MA 粉末の粒子内に取り込まれ、固化成形後も合金中に残存するため、ボイドの起点となる Ar バブルを形成し、ボイドが生じ易くなり延性破壊を促進する可能性がある。そのため、H₂ を MA 雰囲気としたことで、合金中にバブルが存在しないことも延性増大に関与していると考えられる。

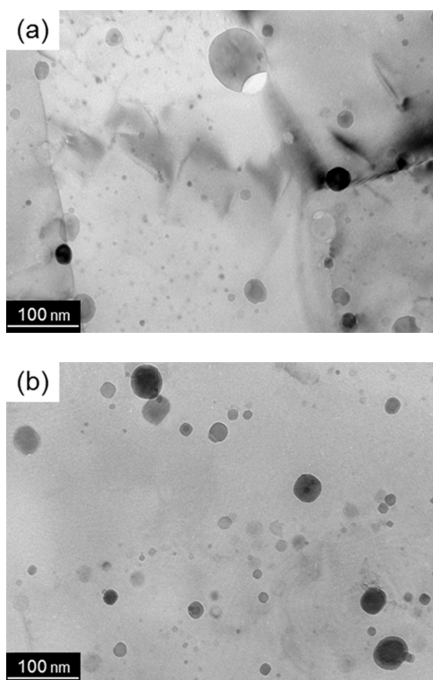


図 5 Al-Zr 添加 PDS 合金の微細組織：
(a) MA in Ar、(b) MA in H₂

本研究では、高強度 PDS 合金の製造手法として、H₂ を雰囲気とした MA 処理および第 3 元素としての Zr 添加をともに適用した。本研究で創製した Al-Zr 添加 PDS 合金は、種々の分散質粒子がナノ・メソスケールで合金母相中、結晶粒界上、PPB 上に形成された複合組織とより均質な合金組織を有することが示された。当該合金は、優れた高温延性を示すことから、高温クリープ寿命の飛躍的な向上が期待されているため、引続き検討を重ねる必要がある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Noriyuki Y. Iwata, Ryuta Kasada, Akihiko Kimura, Takanari Okuda, “Effects of milling parameters on the microstructure and Charpy impact properties of MA/ODS ferritic steels”, *Fusion Eng. Des.*, 査読有, Vol. 126, 2018, pp. 24-28.

DOI: 10.1016/j.fusengdes.2017.10.025

〔学会発表〕(計 3 件)

Noriyuki Y. Iwata, Sanghoon Noh, Yoosung Ha, Akihiko Kimura, “Enhancement of tensile elongation in Al-Zr added high-Cr ODS ferritic steels by microstructure control”, *European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes 2017 (EUROMAT 2017)*, Sep. 17-22, 2017, Thessaloniki Concert Hall Convention and Cultural Center, Thessaloniki, Greece.

Noriyuki Y. Iwata, Sanghoon Noh, Yoosung Ha, Akihiko Kimura, “Influence of milling atmosphere on precipitation behavior in MA/ODS ferritic steels”, *4th Nuclear Materials Conference (NuMat 2016)*, Nov. 7-10, 2016, Le Corum Congress Center, Montpellier, France.

Noriyuki Y. Iwata, Ryuta Kasada, Akihiko Kimura, Takanari Okuda, “Effects of mechanical alloying parameters on microstructure and impact properties of ODS ferritic steels”, *29th Symposium on Fusion Technology (SOFT 2016)*, Sep. 5-9, 2016, Prague Congress Centre, Prague, Czech Republic.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.kurume-nct.ac.jp/MSM/laboratory/materials-process/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岩田 憲幸 (IWATA, Noriyuki)

久留米工業高等専門学校・材料システム工
学科・准教授

研究者番号：40397534