

機関番号：10101

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2007~2010

課題番号：19360306

研究課題名 (和文) 酸化物分散強化複合材料の創製

研究課題名 (英文) Synthesis of Oxide Dispersion Strengthened Composite Materials

研究代表者

鵜飼 重治 (UKAI SHIGEHARU)

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：00421529

研究成果の概要 (和文)：9CrODS フェライト鋼は硬質相である残留フェライト相を含有する酸化物分散強化複合材料である。残留フェライト相の生成は酸化物粒子による  $\alpha/\gamma$  異相界面のピン止め作用に因ること、また残留フェライト相の硬質化は酸化物粒子の母相との整合性維持によるナノ粒子化に起因することを明らかにした。熱間圧延により焼戻しマルテンサイト相の一部をフェライト相に変態させることにより、高温強度と延性が著しく向上することを発見し、新たな先進 ODS 複合材料の製造プロセスを提示した。

研究成果の概要 (英文)：The 9CrODS ferritic steel is a oxide dispersion strengthened composite materials containing residual ferrite as a hard phase. It was shown that a formation of the residual ferrite is attributed to pinning effect of  $\alpha/\gamma$  interface by oxide particles and that its hardening is also attributed to nano-size oxide particle distribution keeping coherency. Through hot-rolling processing, the high-temperature strength and ductility were adequately improved by inducing ferrite transformation for a part of martensitic phase. Production process of the advanced ODS composite material was newly proposed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	5,900,000	1,770,000	7,670,000
2008年度	4,900,000	1,470,000	6,370,000
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010年度	2,300,000	690,000	2,990,000
総計	15,400,000	4,620,000	20,020,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・複合材料・物性

キーワード：複合効果、酸化物分散

## 1. 研究開始当初の背景

研究代表者はそれまで在籍していた (独) 日本原子力研究開発機構において、酸化物分散強化 (ODS) フェライト鋼の研究開発を行い、母相をマルテンサイト相とフェライト相 (残留フェライト相と命名) の複合組織とした ODS フェライト鋼を開発し、フェライト系耐熱鋼としては世界最高の高温強度と優れた延性を実現していた。しかし、このような複合組織の形成メカニズムや強度・延性・靱

性の発現機構は分かっていなかった。

## 2. 研究の目的

転身した大学において、これまで個別に研究されてきた酸化物分散強化と複合材料強化を融合した新概念としての酸化物分散強化複合材料について、その優れた機械的特性の発現機構をナノ・メゾレベルで解明するとともに、さらに画期的な高強度・高延性・高靱性を発現する先進 ODS 複合材料を創製する

ことを目的とする。

### 3. 研究の方法

- (1) ボールミルによる強加工とその後の焼鈍過程で起こる  $Y_2O_3$  粒子のナノサイズ析出と複合組織の形成過程を電子顕微鏡による観察とシミュレーション解析により明らかにする。特に、残留フェライト相の生成機構に着目して実験と解析を行う。
- (2) 引張試験、クリープ試験を行い、優れた機械強度特性と複合組織形態の関係を評価する。
- (3) 以上の結果に基づき、画期的な高強度・高延性・高靱性を有する最適な先進 ODS 複合材料を創製し、その製造プロセスを確立する。

### 4. 研究成果

#### (1) 複相組織の形成機構の解明

##### ① 残留フェライト相の生成

実験室の小型遊星ボールミルを用いて、それぞれの単体金属粉末とイットリア ( $Y_2O_3$ ) 粉末をメカニカルアロイング (MA) 処理で Fe-9Cr-0.13C-2W-0.2Ti-0.35 $Y_2O_3$  (mass %) の合金粉末を作製した後、放電プラズマ焼結で固化成形した。最終熱処理として、1050°C × 1 h の焼ならしと 800°C × 1h の焼戻しを施した。図 1 はイットリアを 0、0.1、0.35、0.7 mass % 添加した MA 粉末の焼ならし後の SEM 写真である。イットリア添加量が 0、0.1 mass% ではマルテンサイト単相であるが、0.35、0.7 mass% では平坦な表面を有する残留フェライト相が出現しており、その生成にはイットリアが関与していることが判明した。

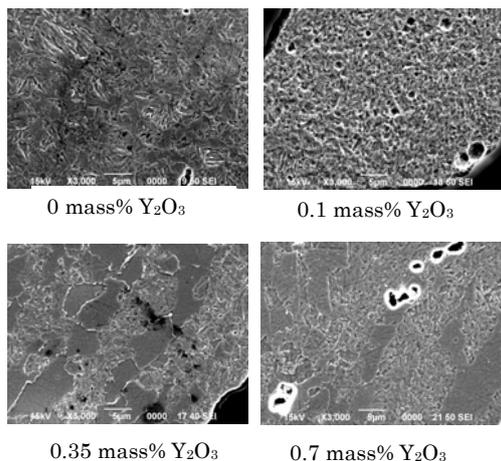


図1 メカニカルアロイング粉末の 1050°C 焼ならし後の走査型電子顕微鏡写真

##### ② シミュレーション解析

図 2 は Fe-9Cr-0.2Ti-2W 系の炭素濃度に対する計算状態図である。9CrODS フェライト鋼の炭素濃度 0.13 mass% では、焼ならし温度に相当する 1050°C において  $\gamma$  単相であり、これを室温まで冷却するとマルテンサイト単相になる。しかしイットリアを 0.35 mass% 以上添加すると残留フェライト相が生成する。

そこで Thermo-Calc コードと TCFE6 データベースを用いて、イットリアを含有しない Fe-9Cr-0.13C-0.2Ti-2W 系における  $\alpha$  相から  $\gamma$  相への逆変態駆動力を解析した。また、酸化粒子による  $\alpha/\gamma$  異相界面のピン止め力を西澤らの式を用いて評価した。解析結果を図 3 に示す。図 2(b) に示されるように、 $A_{C1}$  点で  $M_{23}C_6$  炭化物が溶解してその周りの母相中炭素濃度が増加する。一例として炭素濃度を 0.2 mass% とした場合の計算結果が図 3 に示されており、逆変態駆動力は酸化粒子によるピン止め力を上回るため  $\alpha$  相から  $\gamma$  相への逆変態が進行することになる。しかし 1050°C 焼ならしで  $M_{23}C_6$  炭化物が完全に溶解すると、母相中の炭素濃度は平衡濃度である 0.13 mass% に近づくため、その時の逆変態駆動力はピン止め力を下回る結果、逆変態はそれ以上進行せず、最終的に  $\gamma$  相中にフェライト相が残留することになる。図 2(c) はこの状態を模式的に示したものである。この  $\gamma$  相はその後の冷却でマルテンサイトに変態する。

以上の実験と解析から、残留フェライト相は酸化粒子による  $\alpha/\gamma$  異相界面のピン止めにより生成されることが定量的に示され、残留フェライト相はまさに準安定相であることが確認された。

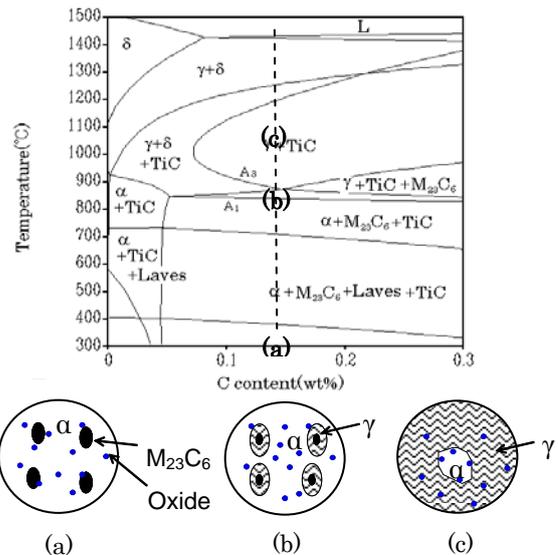


図2 Fe-9Cr-xC-0.2Ti-2W系の計算状態図と各温度での組織形成模式図

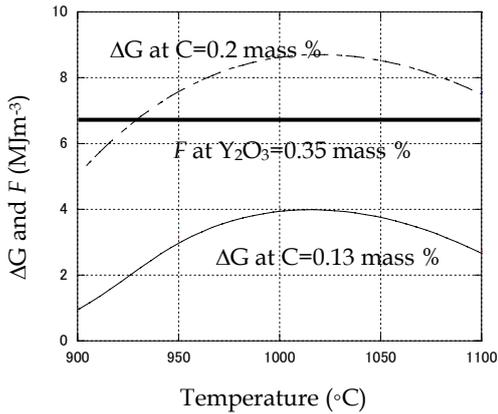


図3  $\alpha/\gamma$  逆変態駆動力 ( $\Delta G$ ) とピン止め力 ( $F$ ) の解析結果: C は炭素濃度

③ ナノサイズ複合酸化物粒子の超微細分散  
 残留フェライト相と焼戻しマルテンサイト相に存在する酸化物粒子 ( $Y_2Ti_2O_7$ ) を観察した結果を図4に示す。TEM写真を画像処理してサイズ毎の頻度分布を求めた(図5)。 $Y_2Ti_2O_7$  酸化物粒子の平均直径は、残留フェライト相では3 nmと超微細であるのに対し、焼戻しマルテンサイト相ではこれらが7 nmにまで粗大化していることが判明した。

このような焼戻しマルテンサイト中での酸化物粒子の粗大化は $\alpha/\gamma$ 逆変態と密接に関係していると考えられる。その様子を模式的に図6に示す。添加したイットリウムはMA中にいったんイットリウム元素と酸素元素に分解した後、固化成形時の昇温過程で母相中のTiと結びついて、 $Y_2Ti_2O_7$ として $\alpha$ フェライト母相と整合的に超微細析出する(図6(b))。残留フェライト相は高温でもフェライト相であるため $Y_2Ti_2O_7$ 酸化物粒子は母相との整合状態を確保して超微細分散状態が維持される(図6(d))。一方、冷却後にマルテンサイトに変態する相では、MA後の昇温で $A_{C3}$ 点に達すると $\alpha/\gamma$ 逆変態が完了して母相がbccからfcc構造の $\gamma$ 相に変化する(図6(c))。その結果 $Y_2Ti_2O_7$ 酸化物粒子と母相の整合性が壊れ、界面エネルギーが増加するため、酸化物粒子/母相の界面の総面積が減少するように酸化物粒子が粗大化することになる(図6(d))。空冷により $\gamma$ 相から生成したマルテンサイト相で酸化物粒子が粗大化しているのはこのようなプロセスが考えられ、オーステナイト鋼中のVC析出物は母相との界面の整合性が崩れると急激に成長・粗大化したとの京大牧先生らの報告とも合致するものである。

(2) 機械的特性の向上

① 熱間圧延による粗大化フェライト相形成  
 焼戻しマルテンサイト相内のパケットやブロック境界での局所変形を抑制するため、

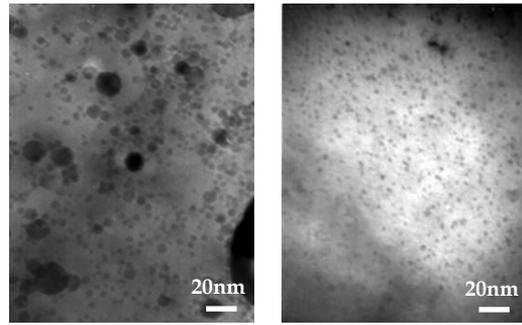


図4 酸化物粒子の透過型電子顕微鏡写真

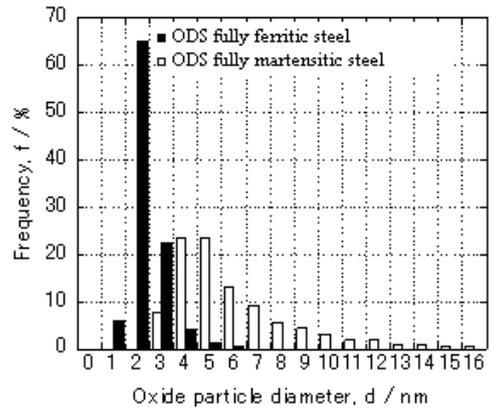


図5 酸化物粒子のサイズ分布(残留フェライト相と焼戻しマルテンサイト相)

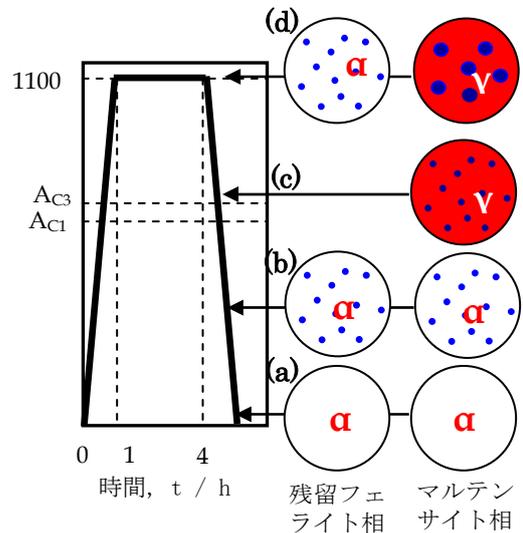


図6 酸化物粒子の残留フェライト相での微細化とマルテンサイト相での粗大化の模式図

これらの微細組織を改良する試みとして熱間圧延を実施した。熱間圧延条件は $1000^{\circ}C$   $\gamma$ 相域で84%の圧下率であり、その後の冷却速度は $4000^{\circ}C/h$ である。9CrODSフェライト鋼の熱間圧延-空冷(HR-AC)とその後に焼ならし-焼戻し(NT)を施した試料のSEM組織を

図 7 に示す。これまで述べたように、HR-AC 後に NT を施した試料は残留フェライト相と焼戻しマルテンサイト相で構成されている。一方、HT-AC 材には粗大な組織が認められ、これには変態フェライト相と残留フェライト相が含まれている。

粗大化したフェライト相が残留フェライト相に相当するものでないことは、マルテンサイト単相においても粗大化したフェライト相が認められることから明らかになっている。このように、熱間圧延-空冷処理を施すことにより、微細なマルテンサイト組織を粗大化した変態フェライト相に変えることができた。その機構については、1000°Cでの熱間圧延で $\gamma$ 相の結晶粒が微細化し、空冷過程で微細化した $\gamma$ 相の結晶粒界からフェライト相への拡散変態が促進されたものと考えられ、合わせて熱間圧延で蓄積した歪により変態フェライト相の結晶粒が成長した可能性が考えられる。

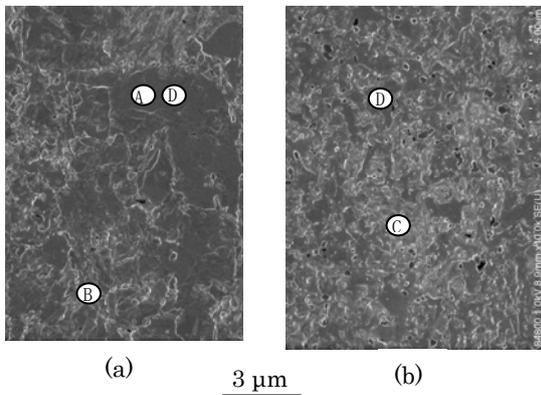


図 7 9CrODS フェライト鋼の走査型電子顕微鏡写真: (a) 熱間圧延-空冷材 (HR-AC), (b) 熱間圧延-空冷後に焼ならし-焼戻し (HR-AC-NT)  
A: 変態フェライト相, B: マルテンサイト相, C: 焼戻しマルテンサイト相, D: 残留フェライト相

## ②機械的特性

図 7 に示した 9CrODS フェライト鋼について、HR-AC 材と HR-AC-NT 材の 700°Cでの引張特性を図 8 に示す。NT 処理を施すことにより、図 7 に示したように、熱間圧延-空冷で形成された粗大組織が消失し、通常焼戻しマルテンサイトと残留フェライトの 2 相組織になることに伴って、引張強さも通常の 9CrODS フェライト鋼と同等である。これに対し、HR-AC 材の引張強さは 500 MPa 以上で破断伸びも 20%以上にまで向上している。これは変形を誘起するパケットやブロックの体積割合が減少し粗大な変態フェライト相の生成に因って、これら異相境界での局所変形が抑制されたためである。同様にクリープ試験においても、焼戻しマルテンサイト相の一部を変態フェライト相で置き換えることにより、

クリープ強度が大幅に向上することを確認している。

以上を踏まえると、高温で優れた機械的特性を発現させるためには、パケットやブロックで構成されるマルテンサイト相ではなく、粗大な結晶粒から成る変態フェライト相とし、これと硬質相である残留フェライト相から構成される組織を造り込むことが有効と言える。その模式図を図 9 に示す。

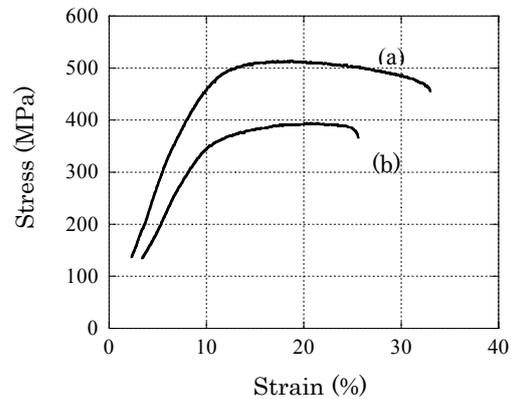


図 8 700°Cでの引張試験結果: (a) 熱間圧延-空冷材 (HR-AC), (b) 熱間圧延-空冷後に焼ならし-焼戻し (HR-AC-NT).

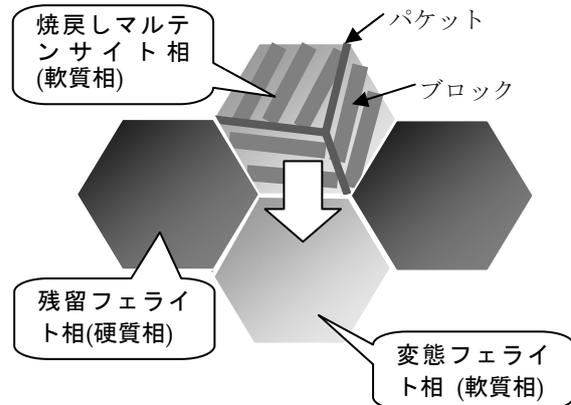


図 9 高温強度に優れた 9CrODS フェライト鋼の組織: ブロック・パケット異相境界での変形抑制のためには、焼戻しマルテンサイト相を変態フェライト相で置き換えるのが良い

## (3) 結言

9CrODS フェライト鋼は残留フェライト相と焼戻しマルテンサイト相から成る魅力的な複合材料である。準安定相である残留フェライトは超微細な酸化物粒子を含有する硬質相と位置付けられる。高温変形は焼戻しマルテンサイト内のパケットやブロック異相境界で局所的に進行するため、このような階層構造の無い変態フェライトとすることにより、高温強度はさらに改善されることを見

出した。粗大化した変態フェライト組織を形成するための新たな製造プロセスとして熱間圧延-空冷処理を提案した。

5. 主な発表論文等(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 14 件)

- (1) B. Leng, S. Ukai, Y. Sugino, Q. Tang, T. Narita, S. Hayashi, F. Wan, S. Otsuka and T. kaito, Recrystallization texture of cold-rolled oxide dispersion strengthened ferritic steel, ISIJ International, 査読有, Vol. 51, No. 6 (2011) 951-957.
- (2) Y. Sugino, S. Ukai, and S. Hayashi, S. Otsuka and T. kaito, Grain Boundary Deformation at High Temperature Tensile Tests in ODS ferritic Steel, ISIJ International, 査読有, vol. 51, No. 6 (2011) 982-986.
- (3) P. Dou, A. Kimura, T. Okuda, M. Inoue, S. Ukai, S. Ohnuki, T. Fujisawa, F. Abe, Polymorphic and coherency transition of Y-Al complex oxide particles with extrusion temperature in an Al-alloyed high-Cr oxide dispersion strengthened ferritic steel, Acta Materialia, 査読有, 59 (2011) 992-1002.
- (4) J. Isselin, R. Kasada, A. Kimura, T. Okuda, M. Inoue, S. Ukai, S. Ohnuki, T. Fujisawa and F. Abe, Effects of Zr Addition on the Microstructure of 14%Cr4%Al ODS Ferritic Steels. Materials Transaction, 査読有, 51(5) (2010) 1011-1015.
- (5) M. Yamamoto, S. Ukai, S. Hayashi, T. Kaito and S. Ohtsuka, Formation of Residual Ferrite in 9Cr-ODS Ferritic Steels, Materials Science and Engineering A, 査読有, 527 (2010) 4418-4423.
- (6) N. Y. Iwata, R. Kasada, A. Kimura, T. Okuda, M. Inoue, F. Abe, S. Ukai, S. Ohnuki and T. Fujisawa, Microstructure and Tensile Properties of ODS Ferritic Steels Produced by Mechanical Alloying in Argon and Hydrogen Gas Environments. Materials Science Forum, 査読有, 654-656 (2010) 166-169.
- (7) S. Ukai, T. Allen, et al., Advanced structural materials and cladding, Materials Research Society Bulletin, 査読無, 34 (2009) 20-27.
- (8) N. Chikata, S. Hayashi, S. Ukai, S. Ohnuki, S. Ohtsuka and T. Kaito, Formation of Ultrafine Grains in 9Cr-ODS Ferritic Steel, Heat Treatment and Surface Engineering, 査読有, p. 557-560 (2009)
- (9) S. Ukai, S. Ohtsuka, T. Kaito, H. Sakasegawa, N. Chikata and S. Hayashi, High-Temperature Strength Characterization of Advanced 9Cr-ODS Ferritic Steels, Materials Science and Engineering A, 査読有, 510-511 (2009) 115-120.
- (10) S. Ohtsuka, T. Kaito, M. Inoue, H. Sakasegawa, S. Ukai, T. Narita, Aluminum Alloying Effect on High-Temperature Strength of the 9Cr-ODS Steel, J. Nucl. Mater., 査読有, 386-388 (2009) 479-482.
- (11) H. Sakasegawa, S. Ohtsuka, S. Ukai, et al., Precipitation behavior of oxide particles in mechanically alloyed powder of oxide-dispersion-strengthened steel, Journal of Alloys and Compounds, 査読有, 452 (2008) 2-6
- (12) H. Sakasegawa, S. Ohtsuka, S. Ukai, et al., Creep constitutive equation of dual phase 9Cr-ODS steel, J. Nucl. Mater., 査読有, 373 (2008) 82-89
- (13) 近田伸芳、鶴飼重治、他, 9Cr-ODS フェライト鋼における超微細粒形成, 日本金属学会会報, 査読無, 47(2008) 627.
- (14) 鶴飼重治、他, 高燃焼度化に向けた燃料被覆管材料の開発, 日本金属学会会報, 査読無, 47 (2008) 450-454.

[学会発表] (計 16 件)

- (1) 鶴飼重治、ODS フェライト鋼の組織制御と高温強度、日本鉄鋼協会北海道支部ノースフォーラム、2011年1月14日、北海道大学(札幌)
- (2) 鶴飼重治、ODS フェライト鋼の組織制御と高温強度、日本鉄鋼協会、高温材料のフィジカルメタラジー研究会、2010年11月15日、霧島ハイツ(霧島)
- (3) 杉野義都、林重成、鶴飼重治、皆藤威二、大塚智史、ODS フェライト鋼における高温粒界すべり、日本金属学会秋季講演大会、2010年9月25日、北海道大学(札幌)
- (4) B. Leng, S. Hayashi, S. Ukai, S. Ohtsuka, T. Kaito, Recrystallization texture of cold-rolled ODS ferritic steel annealing at different

temperature, 日本金属学会秋季講演大会、2010年9月25日、北海道大学(札幌)

- (5) 宮田亮太、林重成、鶴飼重治、皆藤威二、大塚智史、9Cr-ODS フェライト鋼における残留 $\alpha$ 相と高温引張強度の相間、日本金属学会秋季講演大会、2010年9月25日、北海道大学(札幌)
- (6) 山崎洋介、岡弘、L. Chuanxin、木下博嗣、橋本直幸、大貫聡明、鶴飼重治、Fe+イオン照射したオーステナイト系ODS鋼の酸化粒子の安定性、日本金属学会秋季講演大会、2010年9月25日、北海道大学(札幌)
- (7) 杉野義都、林重成、鶴飼重治、皆藤威二、大塚智史、ODS フェライト鋼の高温変形機構、日本金属学会春期大会2010年3月29日、筑波大学(つくば)
- (8) 山本雅博、林重成、鶴飼重治、皆藤威二、大塚智史、大崎智、東司、9Cr-ODS フェライト鋼における高温引張強度と組織の関係、日本金属学会秋期講演大会、2009年9月16日、京都大学(京都)
- (9) 近田伸芳、林重成、鶴飼重治、皆藤威二、大塚智史、9Cr-ODS フェライト鋼における超微細結晶粒形成と高温強度の関係、日本金属学会春期講演大会、2009年3月29日、東京工業大学(東京)
- (10) 山本雅博、林重成、鶴飼重治、皆藤威二、大塚智史、9Cr-ODS フェライト鋼における $\alpha/\gamma$ 逆変態挙動、日本金属学会春期講演大会、2009年3月29日、東京工業大学(東京)
- (11) 近田伸芳、林重成、鶴飼重治、皆藤威二、大塚智史、ODS フェライト鋼における超微細結晶粒の生成と強度の関係、日本金属学会秋期講演大会、2008年9月23日、熊本大学(熊本)
- (12) 山本雅博、林重成、鶴飼重治、皆藤威二、大塚智史、9Cr-ODS フェライト鋼における残留 $\alpha$ 相の生成機構、日本金属学会秋期講演大会、2008年9月23日、熊本大学(熊本)
- (13) 沼田博哉、林重成、鶴飼重治、皆藤威二、大塚智史、12Cr-ODS フェライト鋼における再結晶集合組織の形成機構、日本金属学会秋期講演大会、2008年9月23日、熊本大学(熊本)
- (14) S. Ukai, Nano-Mesoscopic Structure and Strength Mechanism of 9Cr-ODS ferritic Steels, International Symposium on Materials Design for Infrastructures, March 3, 2008, Hokkaido University(Sapporo).
- (15) 近田伸芳、林重成、鶴飼重治、皆藤威二、大塚智史、9Cr-ODS フェライト鋼におけ

る超微細結晶粒形成、日本金属学会春期講演大会、2008年3月26日、武蔵工業大学世田谷キャンパス(東京)

- (16) 近田伸芳、林重成、鶴飼重治、皆藤威二、大塚智史、9Cr-ODS フェライト鋼の焼き戻し軟化抵抗特性、日本金属学会秋期講演大会、2007年9月20日、岐阜大学(岐阜)

[図書](計 2件)

- (1) 鶴飼重治 他、日本鉄鋼協会、CO<sub>2</sub>削減に向けた耐熱鋼高温化の最近の進展、2008年、p.161-183
- (2) S.Ukai et al., オーム社、Frontiers of Materials Science, 2007年、p.101-127

[産業財産権]

○出願状況(計 1件)

名称: 酸化物分散強化型鋼およびその製造方法

発明者: 鶴飼重治、林重成、宮田亮太、東司、皆藤威二、大塚智史

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願2010-212153号

出願年月日: 2010年9月22日

国内外の別: 国内

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

鶴飼重治 (UKAI SHIGEHARU)

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号: 00421529

### (2) 研究分担者

大貫 聡明 (OHNUKI SOUMEI)

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号: 10142697

大塚 智史 (OHTSUKA SATOSHI)

日本原子力研究開発機構・研究員

研究者番号: 90421528

(H19年度, H20年度のみ)

皆藤 威二 (KAITO TAKEJI)

日本原子力研究開発機構・副主任研究員

研究者番号: 30421530

(H19年度, H20年度のみ)