鉄酸化物粉末を用いた鉄基酸化物分散強化型合金の創製

Exploration of a novel fabrication route for Fe based ODS alloys using iron oxides

代表研究者　東北大学大学院工学研究科 知能デバイス材料学専攻
准教授　関戸信彰

1. 背景

酸化物分散強化型合金（Oxide Dispersion Strengthened alloy: ODS alloy）は、硬質な酸化物粒子を金属母相内に分散させることで強化した合金である。主要な強化機構は、母相結晶粒内に分散された酸化物が転位の運動を阻害する Orowan 機構と考えられており、微細な粒子を均質に分散させることで効率よく材料を強化することが出来る。一般的に ODS 合金においては、高温環境下で粒子同士の凝集（粗大化）が起こりにくいため、他の析出強化型合金と比して優れた高温強度を長時間維持することが可能である [1]。現在までに、Fe 基においても優れた ODS 合金が多数開発されており、例えば 20Cr-5Al を基とする高耐食 ODS 合金 MA956 [2]、14Cr 系で原子力発電分野での実用が期待される MA957 [2]、また国内でも原子炉燃料被覆管としての使用が期待されている 9Cr 系 ODS [3]やスーパーODS [4]などが挙げられる。

優れた高温特性を有する ODS 合金であるが、溶接が困難であることが課題の一つである。メカニカルアロイングにより酸化物粒子を結晶粒内部に均質微細に分散させても、一旦液相が生じると、凝固時に分散粒子が局所に凝集して強度低下を引き起こす。ところで、9Cr 系 ODS 鋼 [3]、スーパーODS 鋼 [4]、FeAl 基合金 [5]においては、母相中の Ti や Al が添加した Y_2O_3 と反応し、ナノサイズの Y-Ti-O、Y-Al-O 複合酸化物が形成することが示されている。これは、Y_2O_3 が分解して Y と O が Fe 母相内を固相拡散し、粒内で新たな複合酸化物が形成されたことを示唆する。もし、この現象を積極的に利用した酸化物間の固相反応による粒内微細析出させる新規プロセスが実現すれば、酸化物粒子が不均質に分散しても、熱処理の過程で分解して結晶粒内に新たな微細酸化物を形成させることが可能となる。

そこで本研究では、金属粉末と分散酸化物を高エネルギーでミリングすることで酸化物を均質微細に分散する従来手法を脱却し、固相反応を利用して酸化物を母相内に均質微細に分散するプロセスの開発を目指す。図 1 に本研究で試行する新たな合金創製プロセスを示す。Fe 酸化物（Fe_2O_3）粉末と安定な酸化物を形成する Al が少量含有した Fe-Al 合金粉末を出発材料に用い、焼結中あるいは焼結後の熱処理中に Fe 酸化物が分解して酸素が Fe 母相に拡散し、Fe 粒内に Al 酸化物を析出させる。本研究では、この手法のフィージビリティーを確認するとともに、組織制御原理の基盤構築のための基礎的知見を獲得することを目的とする。

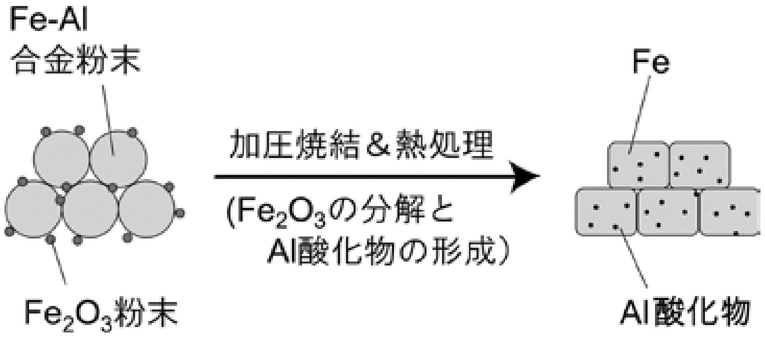

図１　本研究で試行する新たな粉末冶金プロセスの概念図

2．実験方法

本研究で用いた Fe−Al 合金粉末は、ガスアトマイズ法により作製した。高純度原料の Fe（4N up）と Al（4N）を Ar アーク溶解して母合金を作製した。母合金を Y_2O_3 製のるつぼで溶解し、ガスアトマイズ法により Fe−Al 合金粉末を得た。合金組成は、Fe-1.0at.%Al を目標としたが、アトマイズ粉を化学分析した結果、Fe−0.6at.%Al であった。得られた Fe-Al 合金粉末に対して Fe_2O_3 粉末（純度 : 99.9 wt.%、平均粉末径 : 3 μm）を重量比 1.7 %添加し、YTZ ボール（ϕ6 mm）を用いたロッキングミルで、50 Hz、3 時間の条件で混合した。混合粉末は、カーボン製のモールドを用いた放電プラズマ焼結（SPS）法により焼結した。SPS 法による焼結は、真空中で 50 MPa の荷重を付加しながら 100℃/min の昇温速度で昇温し、 焼結温度 1000℃にて 5 分保持して放冷した。焼結後 800℃で 2〜24 時間熱処理し、合金組織と力学特性の変化を観察した。試料の組織観察には、卓上顕微鏡（Miniscope TM-1000）、電界放出形走査型電子顕微鏡（JSM-7800F）および透過型電子顕微鏡（JEM-2100）を使用した。透過型電子顕微鏡（TEM）試験片は、過塩素酸とメタノールを 1：9 で混合した電解液で、ツインジェット法（Tenupol-5）により薄膜化した。また組織の三次元観察は、文部科学省ナノテクプラットホーム共用装置である直交配置型 FIB−SEM 顕微鏡（SII ナノテクノロジー製 SMF-1000：物質・材料研究機構設置）を利用した。装置の詳細は参考文献を参照されたい[6]。FIB によるスライスのステップを 5 nm とし、数百枚の SEM 像を加速電圧 1 kV で in-lens ディテクターにより取得した。シリアルセクショニングにより得られた SEM 像は、Amira6.0（FEI 製）を用いて三次元に再構築した。作製した ODS 合金の力学特性は Vickers 硬度試験機（HM-102）を用いて評価した。

3．結果と考察

ガスアトマイズ法により作製した Fe−Al 合金粉末の SEM 像と粒度分布を図 2 に示す。なお、用いた合金粉末はあらかじめ 75μm の篩をとおしてあり、微細な合金粉末のみを用いている。図 2(a)の SEM 像より、"サテライト"と呼ばれる微細な粉末が数十

μm の粉末粒子に付着した状態であることが確認できる。撮影した SEM 像から粒子径を測定し、図 2(b)に示すとおり粉末の粒度分布を求めた。粒度分布はバイモーダルであり、10μm 以下のピークはサテライト、30μm 程度に現れる二つ目のピークは本体の粒子である。

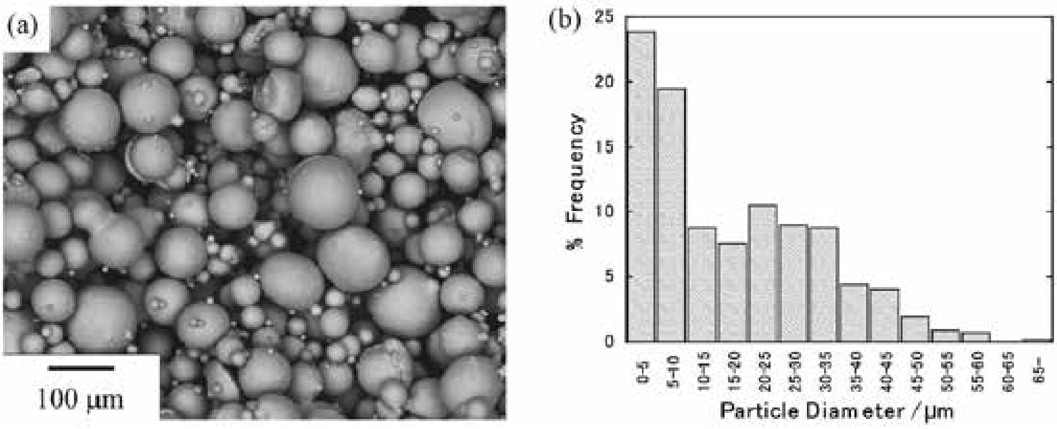

図 2　作製した Fe-Al 合金粉末（a）とその粒度分布（b）

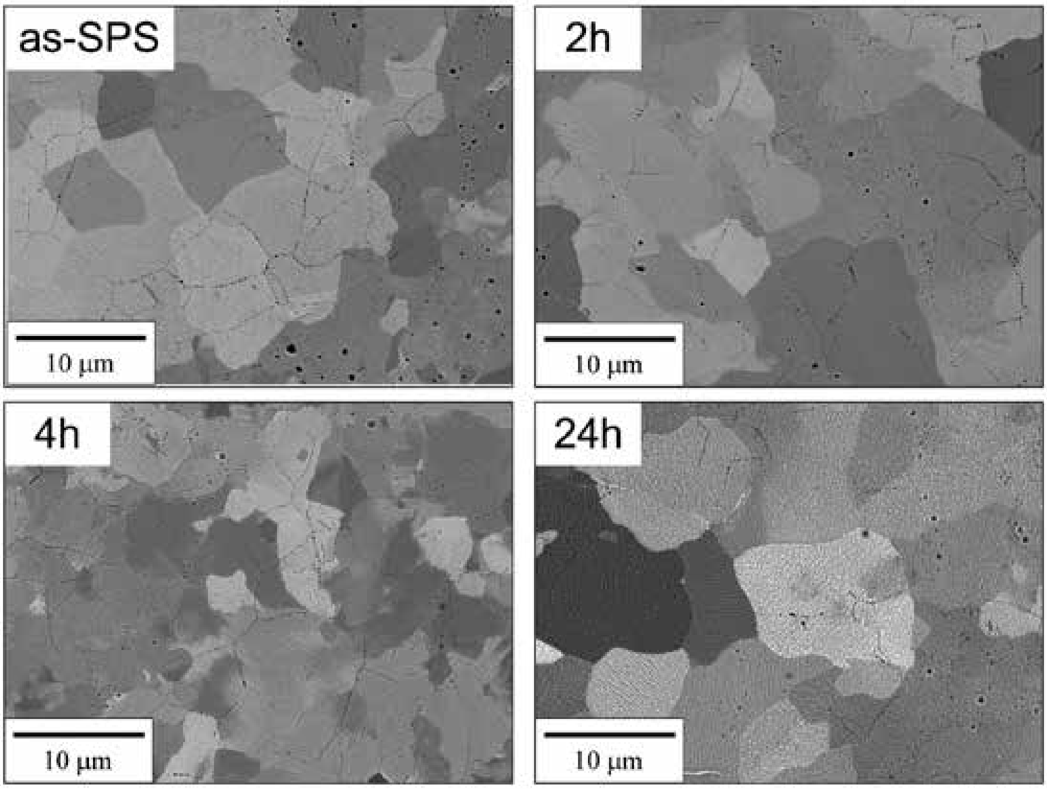

図 3　焼結後およびその後の 800℃熱処理した合金の SEM 組織

図 3 に、Fe-Al 合金粉末と Fe_2O_3 粉末の混合粉を SPS で焼結して作製した ODS

合金の組織ならびに800℃で2、4、24 h熱処理した合金組織を示す。as-SPS材において、結晶粒内部に比較的粗大な黒色の酸化物が点列状に形成している。これは、混合時にFe-Al合金粉末の表面にFe_2O_3が高密度に付着していたこと、すなわち旧粒子表面に対応すると推察される。焼結温度（1000℃）が α⇔γ 変態点よりも高かったため、冷却時の相変態により新たな粒が生じ、結果として α 粒内部に点列状の酸化物が形成したと考えられるが詳細は不明である。熱処理後、点列状に形成したFe_2O_3は完全には消失していない。いずれの試料も結晶粒径は10 μm程度であり、分散粒子による結晶粒粗大化の抑制効果が認められる。なお、焼結後の合金ならびに熱処理後の合金に対してXRD測定を行ったが、α相以外のピークはバックグラウンドに埋もれてしまい、Fe_2O_3の残留や新たな酸化物の形成をXRDで確認することはできなかった。

結晶粒内における微細酸化物の形成を確認するためTEM観察を行った。図4に、as-SPS材、ならびに 焼結後800℃で熱処理した合金の明視野像を示す。As-SPS材ならびに熱処理材において、粒内に数nmから数十nm程度の微細析出物が観察される。出発原料であるFe_2O_3の粒径は 3 μm であり、結晶粒内に形成している酸化物よりも

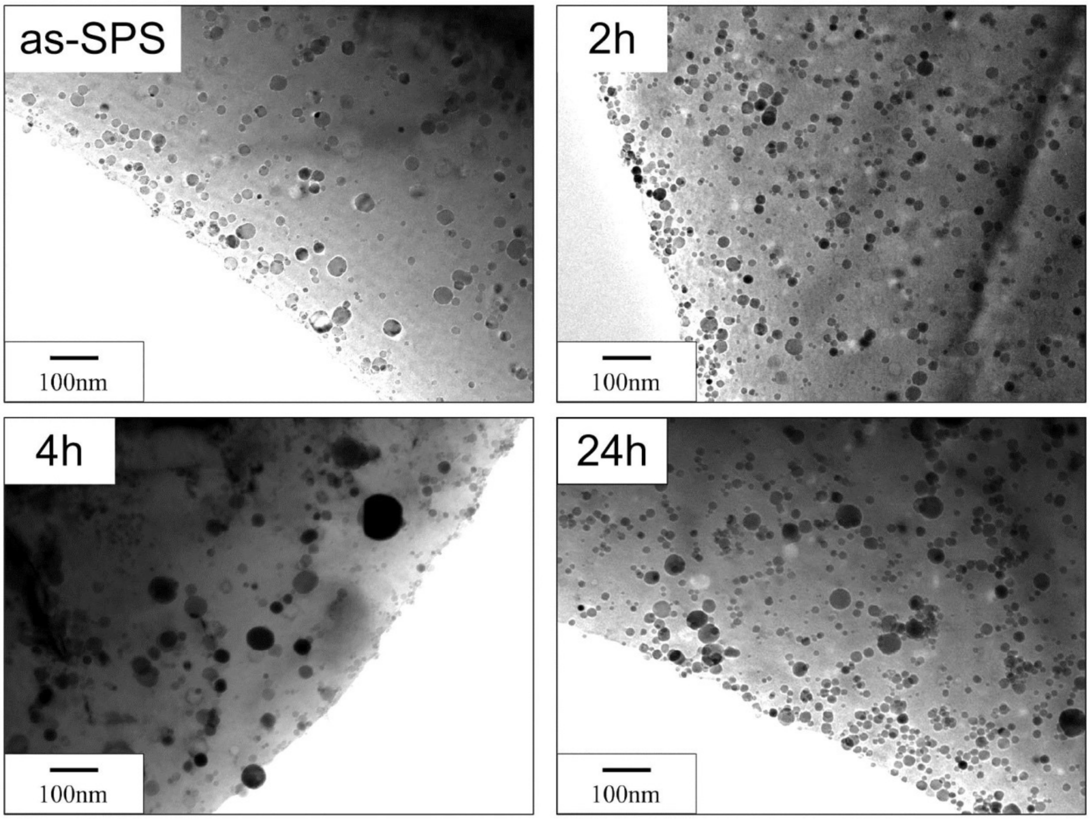

図4　焼結後およびその後の800℃熱処理した合金のTEM組織

2桁以上大きい。すなわち、TEMで観察された数十nmの微細酸化物粒子は、焼結時にFe_2O_3が分解して酸素が拡散し、結晶粒内部でAlと反応して形成された新たな酸化

物であると判断できる。as-SPS 材と 800℃/2h 熱処理材を比較すると、微細酸化物の数密度が若干上昇している。それ以降の熱処理では数密度の増加は有意に認められない。800℃での熱処理による析出物のサイズ変化を図 5 に示す。平均粒子径に顕著な変化は見られない。すなわち、酸素と Al の反応による酸化物形成は 800℃で 2 時間までの熱処理でほぼ完了し、それ以降の熱処理（少なくともで 24 時間まで）では酸化物粒子は粗大化しないことが分かる。

焼結後 800℃で 2h 熱処理した合金の結晶粒内から取得した制限視野電子線回折像を図 6 に示す。多数の微細析出物から生じた反射がリングパターンとして現れている。得られたパターンは $FeAl_2O_4$ のパターンと一致する。as-SPS 材においても同様の回折パターンが得られていることから、SPS の焼結中に $FeAl_2O_4$ が形成し、その後の熱処理でも構造変化は起こさないことが分かった。

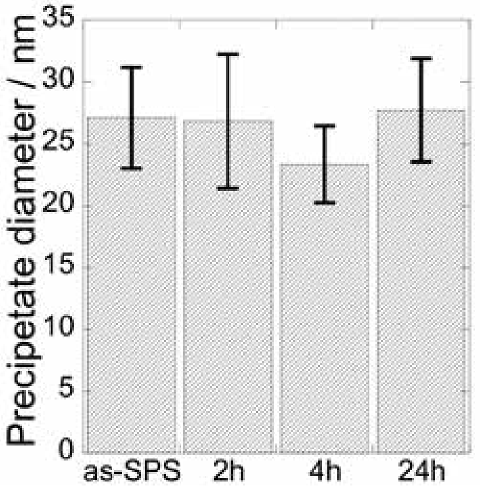

図 5　800℃熱処理による粒内に形成した酸化物粒子の平均粒径の変化

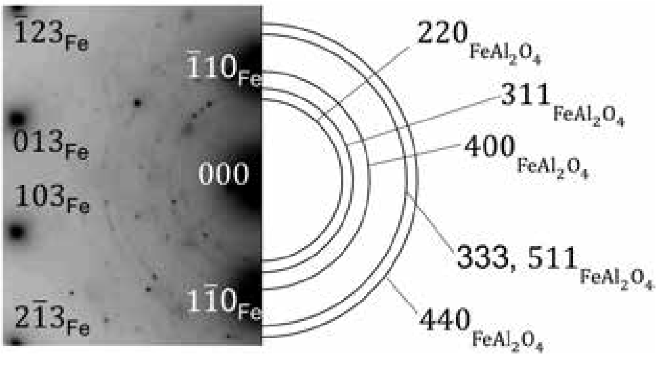

図 6　焼結後 800℃で 2h 熱処理した合金の電子線回折図形

ところで、図3に示した SEM 像では、粒界近傍で酸化物がより多く観察される傾向にある。粒界近傍と粒内の酸化物の分散を比較するため、組織の三次元観察を行い、材料組織をより広範囲で評価した。三次元観察は、FIB で観察面の切削と SEM 像取得を繰り返し、得られた像を三次元に再構築した。スライスステップは 5 nm である。図 7 に低加速 SEM で撮影した組織写真と三次元再構築像を示す。Fe 母相のコントラストの濃淡は、結晶方位の差によるチャネリングコントラストである。なお、今回三

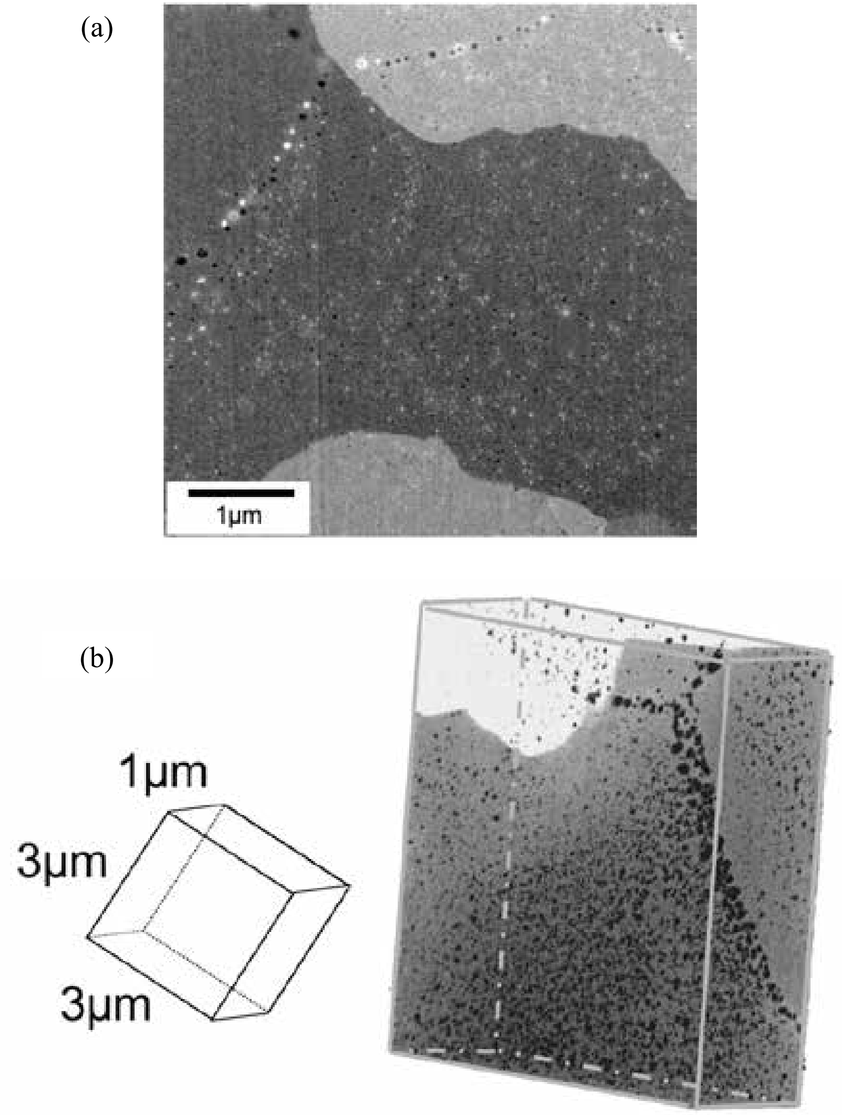

図 7　低加速 SEM により撮影した SEM 像(a)、ならびに Fe 母相に形成した分散酸化物粒子の 3 次元再構築像（b）

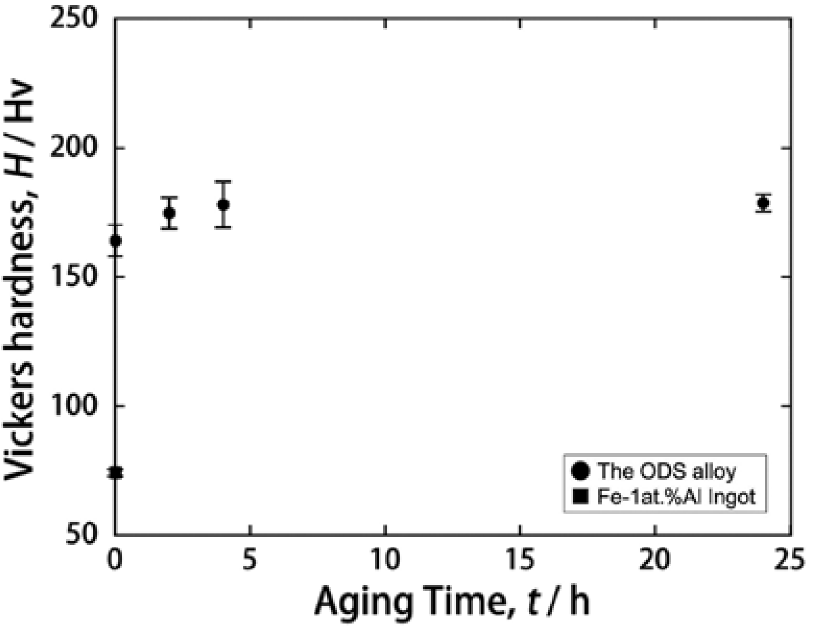

図 8　ODS 合金の硬さと熱処理時間の関係

次元観察用に使用した SEM は高分解能の低加速 SEM であり、Fe 母相中に形成した 5 nm 程度 MX 酸化物も十分観察可能であることを確認している [7]。図 7 に示す通り、結晶粒界には粗大な粒子が高密度に存在し、さらに白色と黒色の粒子が混在している。詳細な観察の結果、$FeAl_2O_4$ 粒子は撮影時のチャージアップの度合いにより明暗のコントラストが逆転することがあると判明した。すなわち、図 7(b)に示す三次元再構築像には、一部の酸化物粒子は像に現れていない。それでもなお多数の酸化物粒子が結晶粒内に均一且つ高密度に形成している様子が確認できる。

焼結後の 800℃の熱処理による Vickers 硬度の変化を図 8 に示す。比較としてアーク溶解により作製した Fe-1at%Al 合金の硬度も示す。なお、Fe-1at%Al 合金は α 単相組織を有しており、粒内に析出物は形成していない。本研究で作製した ODS 合金は、Fe-1at%Al 合金の 2.5 倍の硬度を有している。硬さは 2h の熱処理でほぼ最大値に達し、その後の変化は緩やかである。これは、粒径ならびに粒内部に形成した酸化物のサイズがほぼ一定であるという組織観察結果と一致する。すなわち、本研究で試行したプロセスにより作製した ODS 合金は、粒内に酸化物が微細分散しているとともに、それらが高強度化に寄与していることが証された。

4. まとめ

本研究により固体酸化物を酸素源とした新たな粉末冶金プロセスが本質的に実現可能であることが証された。すなわち、固体酸化物が高温での焼結中あるいはその後の

熱処理の過程で分解し、結晶粒内に拡散した酸素が合金元素と反応することで新たな酸化物を結晶粒内に形成する。これは安定度の比較的低い酸化物から安定度の高い酸化物への転換反応が固溶体中で生じ、従来推測の域を出なかった、"高エネルギーのミリングにより形成する Y や O が強制的に固溶した過飽和固溶体"は、必ずしも固相反応で Fe 中にナノサイズの複合酸化物が形成する必要は無いことを示唆する。また、粒内に形成したナノオーダーサイズの酸化物は強度上昇にも寄与しており、今後本プロセスの発展が期待される。

謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団 2016 年度技術研究助成により実施された。関係者各位に謝意を表する。

参考文献

[1] E. Arzt, , Res Mechanica, 39(2009), 399.

[2] "ASM Specialty Handbook: Heat-Resistant Materials", ASM International (1997).

[3] 鵜飼重治, 皆藤威二, 大塚智史, 藤原優行, 小林十思美,まてりあ 44 (2005), 749.

[4] A. Kimura, et al, "Super ODS Steels R&D for Fuel Cladding of Next Generation Nuclear Systems 1) Introduction and alloy design", Proceedings of ICAPP'09, 2009.5.10-14, vol. 9220, 9220-1.

[5] Morris et al., Acta Mater. 61 (2013), 4636.

[6] 原徹, 顕微鏡, 49, No.1(2014), 53-58.

[7] Sekido, N.; Kamikawa, N.; Tsuzaki, K.; Ohmura, T.; Hara, T.; Miyamoto, G.; Furuhara, T., Materia Japan 2016, 55, (12), 593-593.