

バリエーション選択規制に基づく粗大変態フェライト粒の創出と高温強度の飛躍的向上

研究代表者 北海道大学大学院工学研究院 鵜飼 重治

1. 緒言

耐照射性に優れたフェライト鋼中にナノサイズの酸化物粒子を超微細分散させて高温強度を飛躍的に向上させた酸化物分散強化型(Oxide Dispersion Strengthened)フェライト鋼は、先進原子力システムの燃料被覆管や核融合炉ブランケット構造材として期待され、実用化に向けた研究開発が国際的に進められている[1,2]。これらの目標使用温度は 700°C であることから、9wt%Cr をベースとする 9CrODS フェライト鋼は 700°C 級次世代超々臨界圧火力発電(A-USC)の蒸気タービン動翼としての適用も期待される[3]。

9CrODS フェライト鋼は、焼戻しマルテンサイトとフェライトの二相組織であり、クリープ強度の向上にはフェライトが大きく寄与していることが分かっている[4-7]。このフェライトは、焼きならし処理時にオーステナイトと平衡する δ フェライトではなく、酸化物粒子のピン止め効果によりオーステナイトに相変態できなかった準安定フェライトであることから、残留フェライトと名づけ、これまでその形成プロセスと強化メカニズムについて詳細に検討してきた[8-15]。微細なラス、ブロックを構成要素とするマルテンサイトは、高温ではむしろ弱体化に働くことから、フェライトの積極的な導入が 9CrODS フェライト鋼の高温強度向上に有効と考えられる。本研究では、9CrODS フェライト鋼に熱間圧延を施してフェライト変態を促進させた場合の組織形成機構を調べ、これに伴う高温強度の改善効果を評価した。

2. 実験方法

鉄(99.5%, 45-100 μ m)、炭素(99.7%, 5 μ m)、クロム(99.9%, 250 μ m 未満)、タンゲステン(99.9%, 4.5-7.5 μ m) とチタン(99.7%, 150 μ m 未満)の単体粉末を Y_2O_3 粉末(99.9%, 20nm)と共にポットに装填し、遊星ボールミル(フリッチュ P-5)を用いてアルゴンガス雰囲気中で 48 時間、機械的合金化処理した。ポットの回転速度は 300rpm で、粉末とボールの重量比は 1/10 である。9CrODS フェライト鋼の組成は 9Cr-0.13C-2W-0.2Ti-0.35 Y_2O_3 (wt.%) である。合金粉末は、1100°C、44MPa で 1 時間の放電プラズマ焼結により固化成型した後、熱間圧延を行った。熱間圧延の条件を Table 1 と Figure 1 に示す。熱間圧延の温度は 1050°C、1100°C、1200°C の 3 通りに設定し、圧延率約 80%まで熱間圧延を行った。放射温度計で測定した圧延途中の温度は Table 1 に示されている。熱間圧延最後の温度は最低でも 745°C であり、この材料の Ar₃ 点を上回っていることから、オーステナイト域で全ての熱間圧延が行われたことを確認した。冷却は空冷(約 6000°C/h)としたが、比較のため炉冷(100°C/h)も実施した。

Table 1 Hot rolling condition of the ODS steels

HR number	No.1	No.2	No.3		No.4	No.5	No.6
Thickness (mm)	25 to 20	20 to 16	16 to 12		12 to 9	9 to 6	6 to 4
Temperature (°C)	1050	to	895	895 to 1050	1050	to	745
Temperature (°C)	1100	to	947	947 to 1100	1100	to	862
Temperature (°C)	1200	to	1020	1020 to 1200	1200	to	875

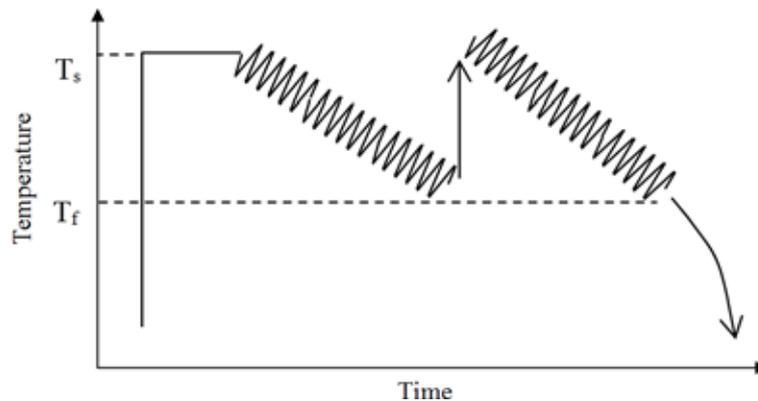


Figure 1 Schematic of the hot rolling and cooling condition of the 9CrODS steel

熱間圧延後の試験片は#400-4000のエメリー研磨、 $1\mu\text{m}$ のダイヤモンドペースト、コロイドシリカの順で研磨し、JEOL JSM-6500F電界放出走査型電子顕微鏡(FE-SEM)を用いて微細組織観察とEBSD解析を行った。引張試験はアルゴンガス雰囲気下において 700°C で $1.0 \times 10^{-3}/\text{s}$ の歪速度で行った。また、アルゴンガス雰囲気下 700°C でクリープ試験も実施した。これら引張試験とクリープ試験には、放電加工で切り出したGL長5mm、幅1.2mm、厚0.5mmのミニチュアサイズ試験片を用いた。

3. 結果

Figure 2(a)に9CrODSフェライト鋼の通常の焼きならし(N: $1050^\circ\text{C} \times 1\text{h}$) + 焼き戻し(T: $800^\circ\text{C} \times 1\text{h}$)組織を示す。SEM写真において、濃色で平坦な組織は残留フェライトに相当し、薄色で細かく波打った組織が焼き戻しマルテンサイトであり、これらの組織が均一に分布している。Figure 3(a)に示したIPF(Inverse Pole Figure)とODF(Orientation Distribution Function)マップから、残留フェライトは $\{100\}\langle 011\rangle$ 方位を有する赤色の結晶粒に相当する。一方、 $\{311\}\langle 011\rangle$ 、 $\{111\}\langle 011\rangle$ 、 $\{110\}\langle 011\rangle$ 方位から成る所謂 α ファイバーは焼き戻しマルテンサイトに相当すると思われる。これに対し、Figure 2(b)に示す 1100°C 熱間圧延後に空冷した組織は極めて不均一で、粗大化した組織が形成されている。Figure 3(b)から、この粗大化した組織は $\{111\}\langle 112\rangle$ に近い方位を有する青

色系の組織に対応している。富田らの集合組織解析結果[16]を踏まえると、この粗大化した結晶粒は熱間圧延されたオーステナイトが空冷中にフェライトに変態して形成したものと考えられ、これを変態フェライトと呼ぶ。所々に認められる赤色の結晶粒は残留フェライトである。マルテンサイトは多量の歪を含んでいるため、斑点状のノイズとなって識別が困難である。Figure 4に1050℃と1200℃で熱間圧延を行った後、空冷した試料のIPFとODFマップを示す。熱間圧延温度がFigure 3に示した1100℃より低い場合には、青色系の粗大化した変態フェライトの割合が増加しているのに対し、1200℃と高い場合にはその割合は低下する傾向にある。

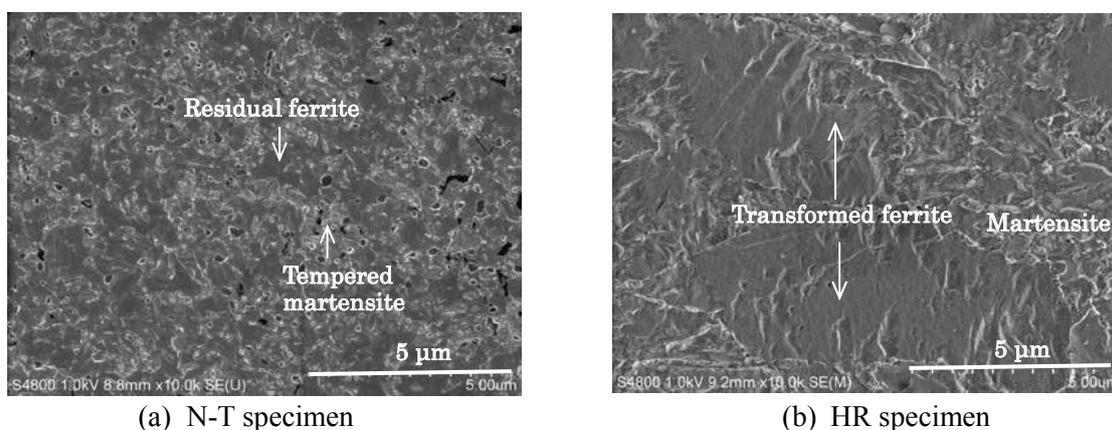


Figure 2 SEM micrographs of N-T and HR specimens

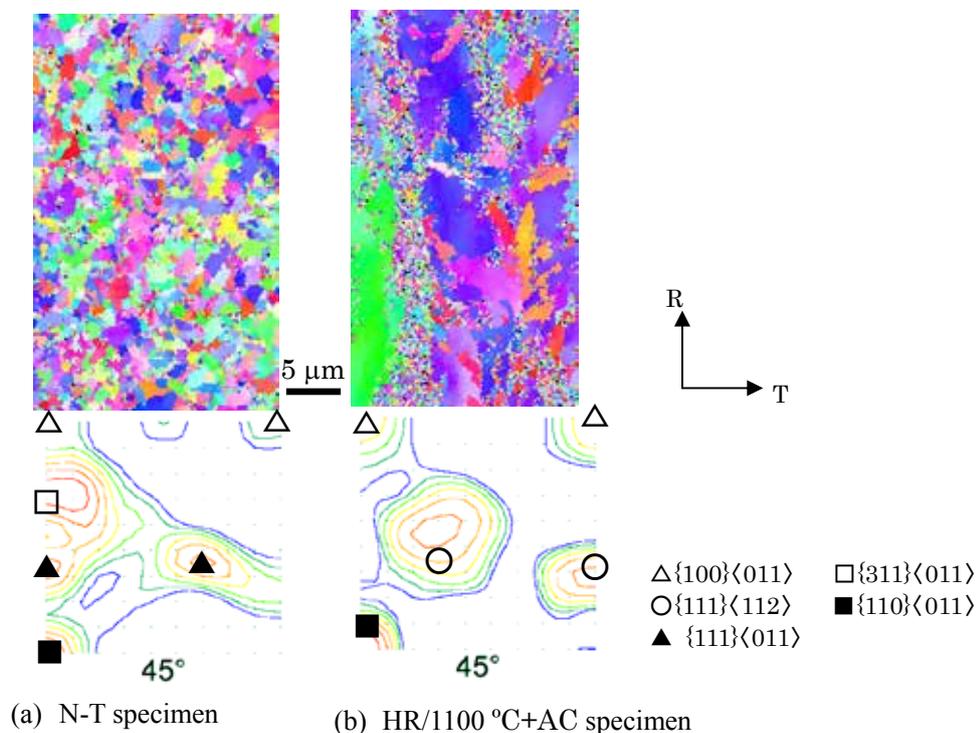


Figure 3 IPF and ODF maps of N-T and 1100 °C HR+AC specimens

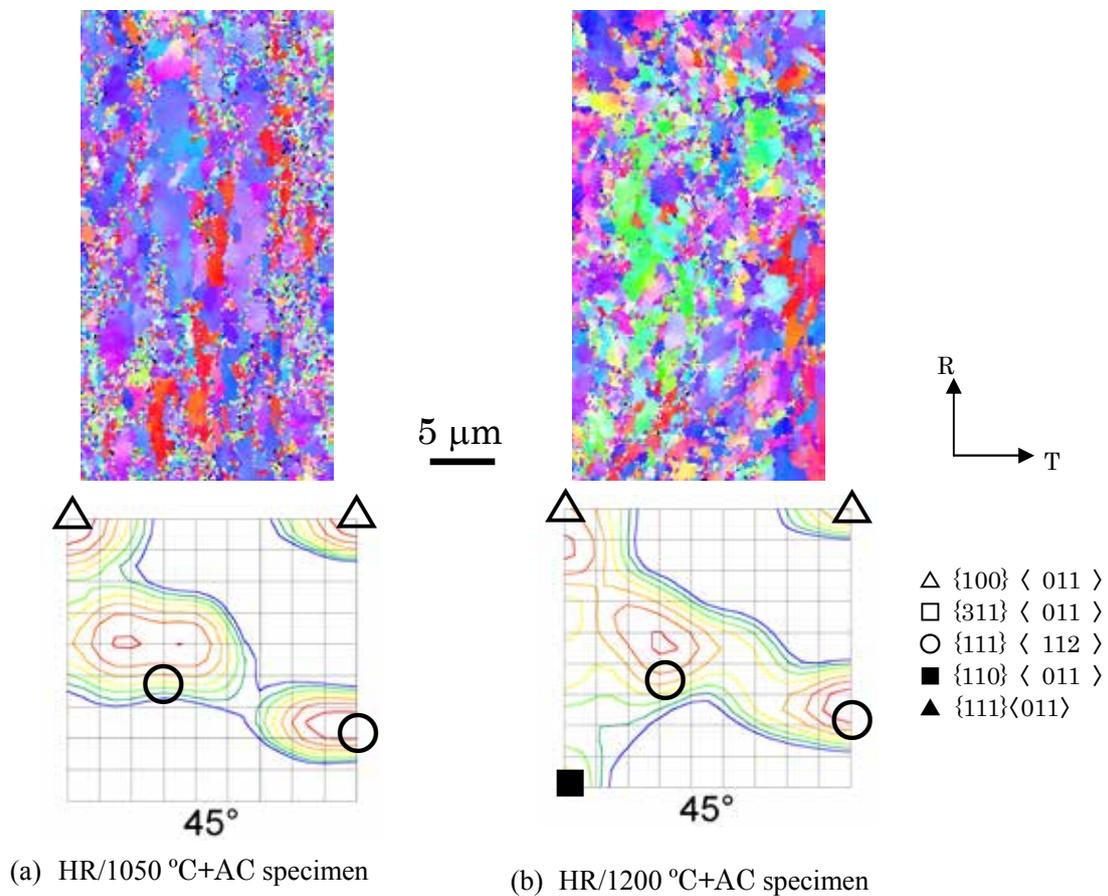


Figure 4 IPF and ODF maps of 1050 °C and 1200 °C HR+AC specimens

各温度で熱間圧延後に空冷処理を施した 9CrODS フェライト鋼の 700°Cにおける引張試験結果を Figure 5 に示す。図中には比較のため、通常の溶解法で作製したイットリアを含まない 12Cr 耐熱鋼[17]の引張特性も Curve 6 として示した。Curve 1 から Curve 5 に示した 9CrODS フェライト鋼の引張強度は通常の 12Cr 耐熱鋼よりもはるかに高い値を示す。N-T 材 (Curve 1) と比較して、熱間圧延後に空冷を施すことで延性を確保しつつ強度が向上した。熱間圧延の温度が 1200°C (Curve 2)、1100°C (Curve 3)、1050°C (Curve:4) と低下するに従い強度の改善は顕著になる。また、1100°C で熱間圧延後に炉冷を施すと (Curve 5)、空冷処理の場合 (Curve 3) に比べて強度は低下するものの、N-T 材 (Curve 1) より高い強度を示した。

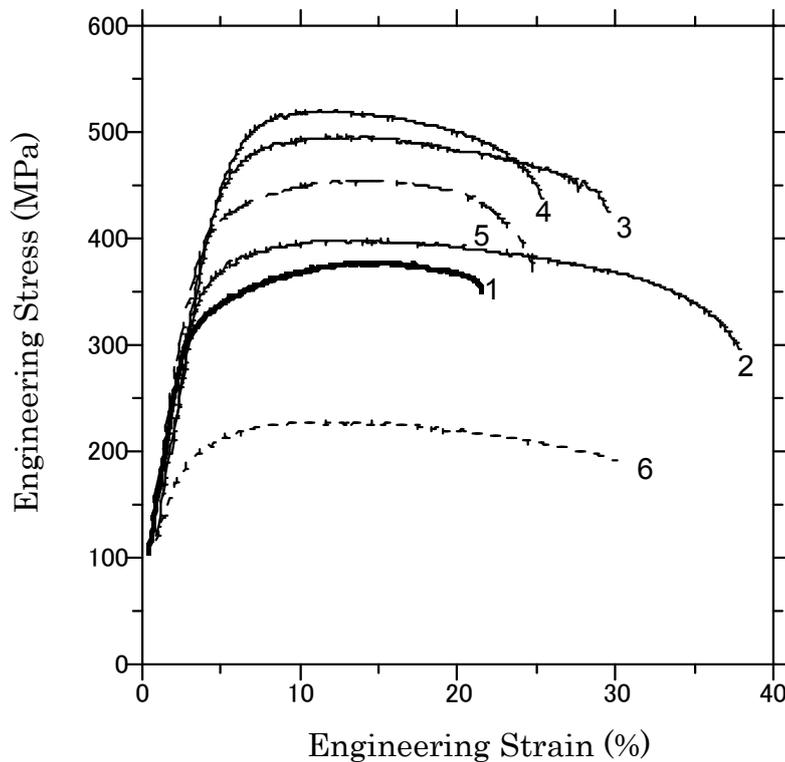


Figure 5 Engineering stress-strain curves of 9CrODS steels at 700 °C, Curve 1: N-T, Curve 2: HR/1200 °C+AC, Curve 3: HR/1100 °C+AC, Curve 4: HR/1050 °C+AC, Curve 5: HR/1100 °C+FC, Curve 6: Conventional ferritic-martensitic steel (PNC-FMS).

700°Cでのクリープ破断試験結果を Figure 6 に示す。9CrODS フェライト鋼の N-T 材は従来の 12Cr 耐熱鋼よりはるかに高いクリープ破断強度を示す。これに 1100°C 熱間圧延後に空冷処理を施すとさらにクリープ強度が改善されることを見出した。Figure 6 のクリープ破断データに対応するクリープ曲線と歪速度の関係を Figure 7 に示す。熱間圧延-空冷材では、二次クリープ速度は減速され、加速域なしに破断に至っている。一般のフェライト系耐熱鋼では、炭化物の粗大化、ラスやブロック境界の移動、転位の局所的回復が支配的になる加速クリープ変形後に破断に至ることが知られている[18]。これに対し 9CrODS フェライト鋼では、ナノサイズ酸化物粒子によって転位の動的回復や組織の粗大化は抑制されている。焼ならし-焼戻し材では、ラス、ブロック境界で変形が進行していると考えられるが、粗大フェライト粒を含む熱間圧延-空冷材では、この種の変形が抑制され、さらにクリープ強度が改善されたものと考えられる。

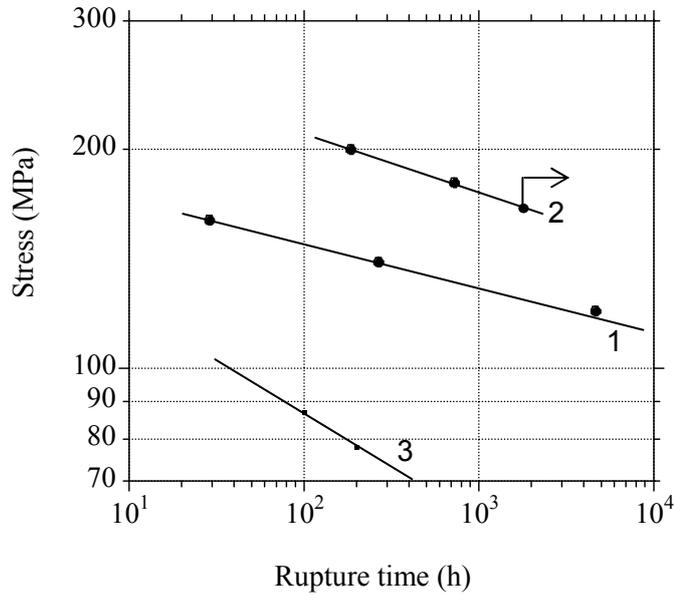


Figure 6 Creep rupture strength of 9CrODS steels at 700 °C, Curve 1: N-T condition, Curve 2: HR/1100 °C + AC, Curve 3: Conventional ferritic-martensitic steel (PNC-FMS).

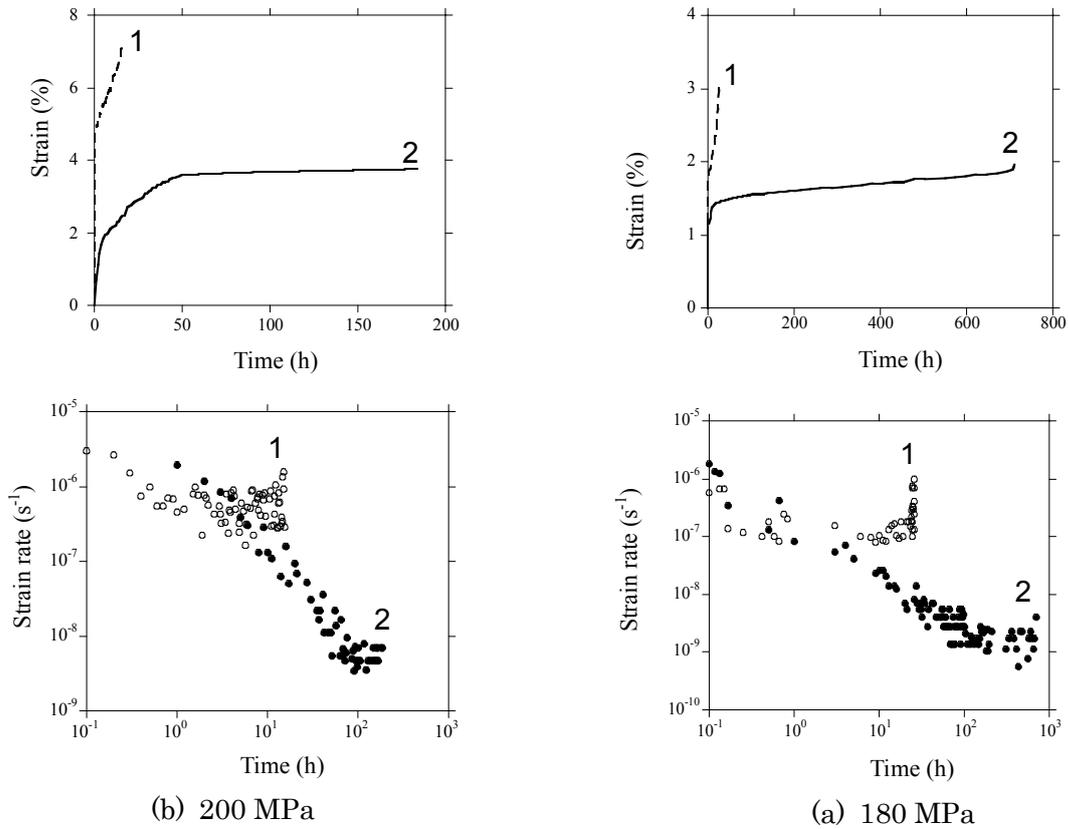


Figure 7 The results of creep tests of N-T (Curve 1) and HR/1100°C+AC (Curve 2) for 9CrODS steel at 700 °C and 200 MPa and 180 MPa: upper is strain and bottom is strain rate with respect to creep time.

4. 考察

一般にオーステナイト域で熱間圧延した後空冷すると、生成する変態フェライト結晶粒は $1\ \mu\text{m}$ 程度にまで著しく微細化することが知られている[19-22]。これは、熱間圧延によりオーステナイト粒が細くなることや多量の転位が導入され、これらを核生成サイトとしてフェライト粒が高密度に生成するためである。最近、熱間圧延を巧みに利用した超微細粒鋼の研究が活発に行われている。これに対し、本研究では、9CrODS フェライト鋼に熱間圧延を施した後に空冷するとむしろ変態フェライト粒が粗大化し、これに伴い 700°C での引張強度及びクリープ強度が大幅に向上した。そこで、変態フェライト粒の粗大化機構について、以下に検討した。

空冷中にオーステナイト粒から生成するフェライト粒は、オーステナイト粒界を核発生サイトとして生成すると考えられている。また、このフェライト変態は所謂 Kurdjumov-Sacks の方位関係[23]、すなわち面と方位は $\{111\}_{\text{fcc}} // \{011\}_{\text{bcc}}$ 、 $\langle 011 \rangle_{\text{fcc}} // \langle 111 \rangle_{\text{bcc}}$ を満足しなければならない。Figure 8 に模式的に表すように、fcc 構造のオーステナイト粒は 4 種類の独立な $\{111\}$ 面を有し、bcc 構造のフェライト粒はその $\{011\}$ 面がこれらと平行関係を持って生成する。この 4 種類の晶壁面に対しそれぞれ、オーステナイト粒とフェライト粒の間で 6 種類の方位関係があるから、オーステナイト粒から生成するフェライト粒は $4 \times 6 = 24$ 通りのバリエントが存在することになる。しかし、熱間圧延されたオーステナイト粒の結晶方位は揃っているため、これを晶壁面として生成するフェライト粒では 4 種類のバリエントの内から 1 種類が選択されることになる。また、フェライト粒の方位は元のオーステナイト粒の方位と可能な限り整合性を保って生成すると考えることができる。結局、熱間圧延されたオーステナイト粒から生成するフェライト粒の方位は 2 種類に制限されることになる。これはバリエント規制であり、これが有効に働くと、同じ方位のフェライト粒は合体して粗大化することになる。このようなバリエント規制が実際に働いていることは、飴山[24]、鳥塚[25]、古原[26]ら

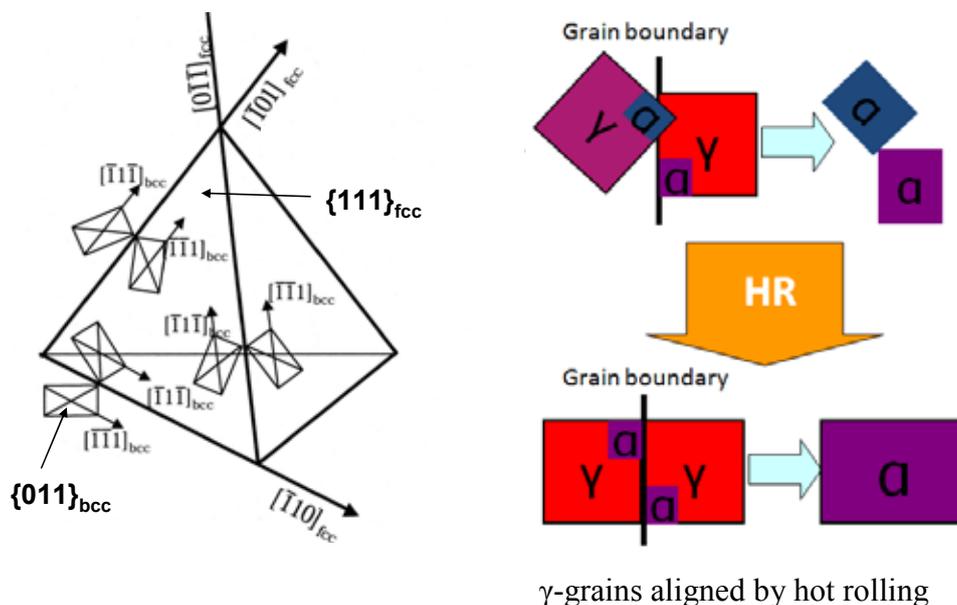


Figure 8 Schematics of Kurdjumov-Sacks relation and variant restriction.

によっても報告されている。

1050°Cで熱間圧延した後空冷した試料に形成されている粗大フェライト粒に着目し、それと隣接するフェライト粒との間の方位差角を測定した結果をFigure 9に示す。図中のb1、b2、b3は旧オーステナイト粒界であり、ライン No.1 と No.2 に沿って、0.15 μm ピッチで測定した。測定点間の方位差 (point-to-point) と始点からの方位差の積算値 (point-to-average) が示されている。ライン No.1 の結果から、フェライト粒は旧オーステナイト粒界 b1 と b2 の両方から生成・成長し、それらは単一の(111)[121]方位で構成されている。一方、ライン No.2 では、旧オーステナイト粒界 b2 からは(111)[121]方位を有するフェライト粒が、また b3 からは(112)[131]方位を有するフェライト粒が成長し、両者が衝突した様子が伺える。そこでの方位差角は 10° で小角粒界を形成し、フェライト粒の合体が起こっていることが分かる。このように 9CrODS フェライト鋼において、熱間圧延されたオーステナイト粒から冷却過程で生成した粗大なフェライト粒は、バリエーション規制に基づき選択された方位を有するフェライト粒のみが成長し、それらが合体することにより形成されたものと考えられることができる。

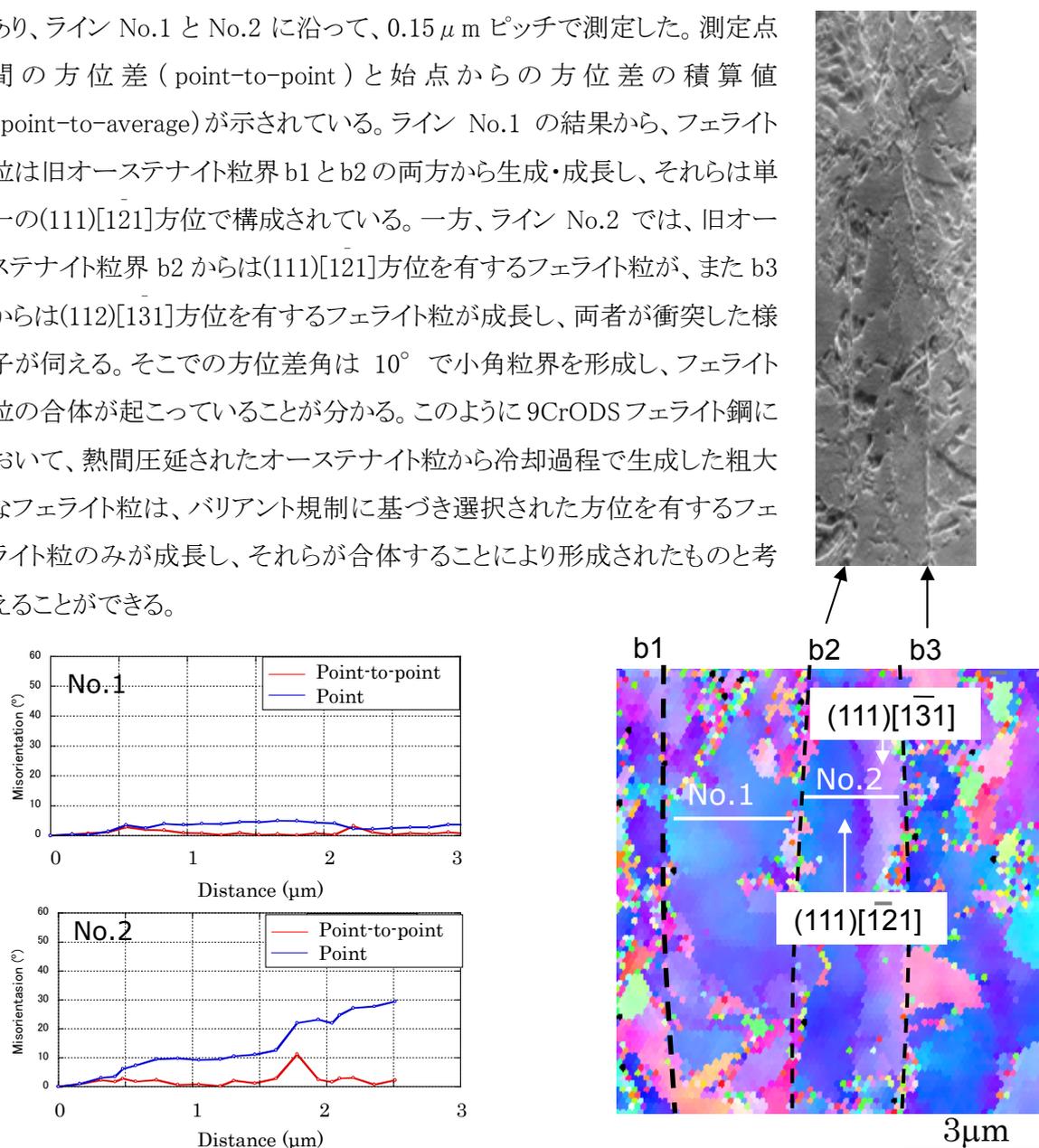


Figure 9 SEM, inverse pole figure (IPF) and misorientation profiles across No.1 and No.2 in the transformed ferrite region of HR/1100 °C and AC sample.

9CrODSフェライト鋼において、粗大化したフェライトが形成すると、700°Cでの引張強度とクリープ強度が大幅に向上した原因を考察する。Figure 10 に、1100°Cで熱間圧延を施した後に空冷した試料の引張破断後のIPFマップを(a)に、Kernel Average Misorientation (KAM)マップとImage Quality (IQ)マップの合成図を(b)に示す。(a)のIPFマップにおいて、青色系が変態フェライト、赤色系が残留フェライトで、マルテンサイトは歪が蓄積しているため、斑点状のノイズとして観察される。このマルテンサイト領域は(b)のKAMマップとIQマップの合成図で赤色領域に相当し、その中にボイドが認められることから、変形はマルテンサイト領域で集中的に生じたことが分かる。変態フェライトや残留フェライトの結晶粒界でも歪が蓄積しているが、その程度は僅かである。これらの結果から、700°C高温において比較的変形が容易なラス・ブロックから成るマルテンサイト組織を結晶粒界の少ない粗大な変態フェライトで置き換えることにより、高温強度が改善されたものと考えられる。

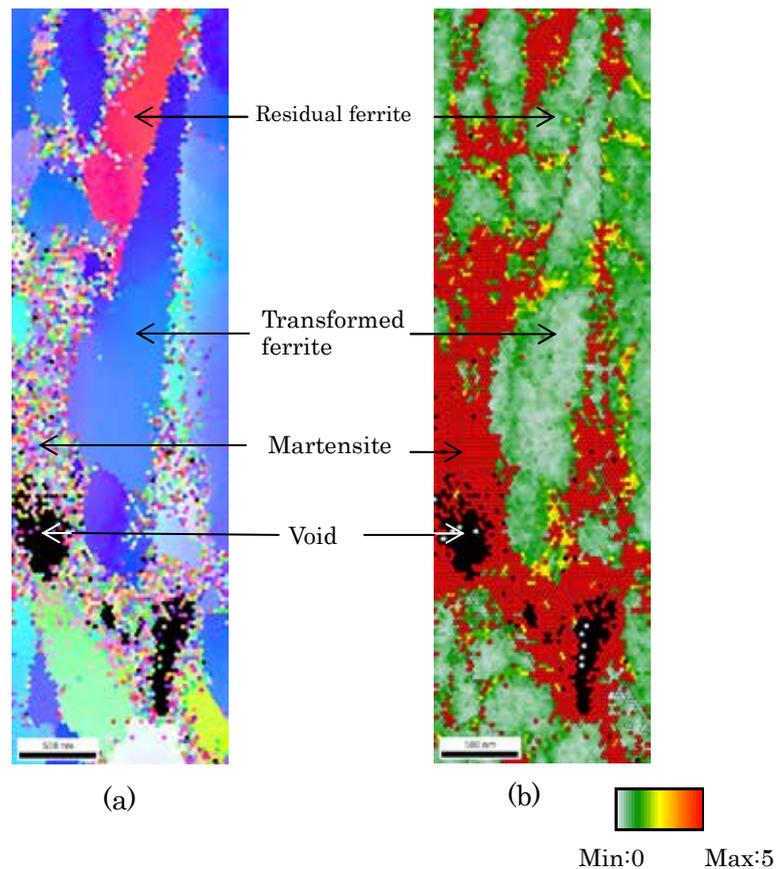


Figure 10 EBSD analyses of HR/1100°C sample after tensile test, (a): Inverse Pole Figure (IPF), (b) superposition of Kernel Average Misorientation (KAM) and Image Quality (IQ) maps.

5. 結言

9CrODS フェライト鋼において、オーステナイト域での熱間圧延と空冷処理を施すことにより、粗大な変態フェライト粒を造り込むことができた。この粗大变態フェライト粒の生成は、バリエーション選択規制に基づき生成した同一方位を有するフェライト粒の成長・合体に起因する。マルテンサイト組織を粗大な変態フェライトに置き換えることにより、700℃における引張強さとクリープ破断強度は大幅に改善された。これは、マルテンサイト組織に特有のラス、ブロック境界での高温変形が抑制されたことに起因していると考えられる。

謝辞

本研究を遂行するに当たっては、公益財団法人 JFE 21 世紀財団より資金援助を受けた。ここに深甚なる謝意を表します。

参考文献

- [1] G.R. Odette, M.J. Alinger, B.D. Wirth: *Annu. Rev. Mater. Res.* 38 (2008) 471–503.
- [2] U.S. DOE and Generation IV International Forum, *A Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy System*, GIF-002-00 (2002).
- [3] 鵜飼重治、大野直子、林重成、奥田隆成: 日本金属学会 2013 年春期講演大会、S5-4、東京理科大学、2013 年 3 月 27 日。
- [4] S. Ukai, M. Fujiwara: *J. Nucl. Mater.* 307–311 (2002) 749–757.
- [5] S. Ukai, T. Nishida, T. Okuda, T. Yoshitake: *J. Nucl. Mater.* 258–263 (1998) 1745–1749.
- [6] S. Ukai, S. Mizuta, M. Fujiwara, T. Okuda, T. Kobayashi, *J. Nucl. Mater.* 307–311 (2002) 758–76.
- [7] S. Ukai, T. Kaito, S. Otsuka, T. Narita, M. Fujiwara, T. Kobayashi: *ISIJ Int.* 43 (12) (2003) 2038–2045.
- [8] S. Ohtsuka, S. Ukai, M. Fujiwara, T. Kaito, T. Narita, *Mater. Trans.* 46 (3) (2005) 487–492.
- [9] S. Ohtsuka, S. Ukai, M. Fujiwara, H. Sakasegawa, T. Kaito, T. Narita: *J. Nucl. Mater.* 367–370 (2007) 160–165.
- [10] S. Ohtsuka, S. Ukai, M. Fujiwara, T. Kaito, T. Narita: *J. Phys. Chem. Solids* 66 (2005) 571–575.
- [11] S. Ohtsuka, S. Ukai, M. Fujiwara, T. Kaito, T. Narita: *J. Nucl. Mater.* 329–333 (2004) 372–376.
- [12] S. Ohtsuka, S. Ukai, M. Fujiwara: *J. Nucl. Mater.* 351 (2006) 241–246.
- [13] S. Ukai, S. Ohtsuka: *Energy Mater.* 2 (1) (2007) 26–35.

- [14] M. Yamamoto, S. Ukaia, S. Hayashi, T. Kaito and S. Ohtsuka: *Materials Science and Engineering A* 527 (2010) 4418–4423.
- [15] S.Ukai, S.Ohtsuka, T.Kaito, H.Sakasegawa, N.Chikata and S.Hayashi: *Materials Science and Engineering A* 510-511 (2009) 115-120.
- [16] 富田俊郎、脇田昌幸、鉄と鋼、97-4 (2011) 66-73.
- [17] S. Shikakura, S. Nomura, S. Ukai, I. Seshimo: *J. Atomic Energy Society of Japan*, 33 (1991) 1157-1170. in Japanese.
- [18] *Creep-Resistance Steels*, Edited by F. Abe, T-Ulf Kern and R. Viswanathan, The Institute of Materials, Minerals & Mining (2008).
- [19] T. Furuhashi, K. Kikumoto, H. Saito, T. Sekine, T. Ogawa, S. Morito, T. Maki, 48 (2008) 1038-1045.
- [20] M. Calcagnotto, D. Ponge, D. Raabe, *ISIJ International*, 48 (2008) 1096-1101.
- [21] Y. Adachi, P. G. Xu, Y. Tomota, 48 (2008) 1056-1062.
- [22] Y. Tomota, A. Narui, N. Tsuchida, *ISIJ International*, 48 (2008) 1107-1113.
- [23] H. Kitahara, R. Ueji, N. Tsuji, Y. Minamino, *Acta Materialia*, 54 (2006) 1279-1288.
- [24] K. Ameyama, M. Minagawa, T. Maki, I. Tamura, *Tetsu-to-Hagane*, 74 (1988) 139-145, in Japanese.
- [25] S. Torizuka, O. Umezawa, K. Tsuzaki, K. Nagai, *Tetsu-to-Hagane*, 86 (2000) 23-30, in Japanese.
- [26] T. Furuhashi, T. Maki, *Materials Science and Engineering A* 312 (2001) 145-154.