

分散強化型フェライト鋼の強度特性評価

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告)

1993年3月

九州大学大学院総合理工学研究科

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせください。

〒311-13 茨城県東茨城郡大洗町成田町4002

動力炉・核燃料開発事業団

大洗工学センター システム開発推進部・技術管理室

Enquires about copyright and reproduction should be addressed to: Technology Management Section O-arai Engineering Center, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 4002 Narita-cho, O-arai-machi, Higashi-Ibaraki, Ibaraki-ken, 311-13, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

1993年3月

分散強化型フェライト鋼の強度特性評価

中島英治^{*}、吉永日出男^{*}

要 旨

Y₂O₃粒子を有する ODS フェライト鋼の高温における強度の異方性と延性低下の機構について検討した。以下に得られた結論をまとめて示す。

1) 650℃以上での引張試験で得られた 0.2%耐力と 650℃における単軸クリープ破壊強度は、分散強化理論より求めた転位の運動に必要なしきい応力にほぼ一致する。内圧クリープ破壊強度は、しきい応力よりもかなり小さい。内圧クリープ試験ではしきい応力以下の周方向応力によって粒界すべりが起こり、破壊が生じたものと推論される。このような強度の異方性は、加工によって生じた長く伸びた結晶粒に起因するものと考えられる。

2) ODS フェライト鋼の高温延性低下は約 600℃と 1100℃の 2つの異なる温度域で起こる。低温側での延性低下温度は高ひずみ速度ではひずみ速度には依存せず、低ひずみ速度ではひずみ速度に依存する。高ひずみ速度と低ひずみ速度で延性低下温度のひずみ速度依存性が異なる理由は不明であるが、延性低下に粒界すべりと粒界析出が関与しているものと考えられる。高温側での延性低下温度域で本合金は α - γ 2相組織となる。したがって、延性低下は変形が α 相に集中したことによるものと考えられる。

本報告書は九州大学が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。 契約番号: 040D0212

事業団担当課および担当:大洗工学センター 燃料材料開発部 燃料材料技術開発室 (ADS) 井上賢紀

^{*}:九州大学 大学院総合理工学研究科 材料開発工学専攻

Character Evaluation of Strength in Dispersion Strengthened Ferritic Steel

Hideharu Nakashima* and Hideo Yoshinaga*

Abstract

It has been examined about mechanisms of strength anisotropy and ductility dip of ODS ferritic steel included with Y_2O_3 particles at high temperatures. The results are summarized as follows.

- 1) Above 650 °C, 0.2% proof stress measured by tensile test and axial creep rupture strength agree with the threshold stress for dislocation motion evaluated by the theory of the dispersion strengthening. But the bi-axial creep rupture stress is smaller than the threshold stress. It is presumed that grain boundaries in transverse section of cladding tube slide by the hoop stress below the threshold stress. It is considered that the strength anisotropy comes from an elongated grains formed by fabrication.
- 2) The ductility decreases in two different temperature ranges which are around 600 °C and 1100 °C respectively. The ductility-minimum temperature in the lower temperature range is independent of the strain rate in a high strain rate range, whereas that temperature is dependent on the strain rate in a low strain rate range. The reason why the strain rate dependence of the ductility-minimum temperature is different between high and low strain rate ranges has not been clarified. But it is suggested that the dip in the lower temperature range should be related to the grain boundary sliding and the grain-boundary precipitation. In the higher ductility-dip temperature range, this alloy has an α - γ duplex structure. Therefore, it is considered that the ductility dip arises from the concentration of the deformation in α phase.

This work was performed at Kyushu University by contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

PNC Liaison:ADS, Fuels and Materials Division, Oarai Engineering Center, Masaki Inoue.

*:Department of Materials Science and Technology, Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University.

目次

I まえがき	1
II ODS フェライト鋼の強化機構に関する検討	1
II.1 しきい応力の評価法	1
II.2 結果	10
II.2.1 Fe-13Cr-3W-0.5Ti-0.35Y ₂ O ₃ (F23)のしきい応力	12
II.2.2 Fe-13Cr-3W-0.5Ti-0.40Y ₂ O ₃ (H22)のしきい応力	16
II.3 Wによる固溶強化	21
III 強度の異方性の発現機構と延性低下の原因に関する検討	23
IV あとがき	28
V 参考文献	30

目次

1	粒子の平面上での分布と分散パラメータ	2
2	平均粒子中心間距離 \bar{L}_s の評価法	3
3	転位の粒子間通過機構	5
4	Y ₂ O ₃ の結晶構造。ホタル石構造の単位格子を8個組み合わせたもの	6
5	転位と粒子の引力型相互作用における臨界角 ϕ	8
6	臨界角 ϕ とポアソン比 ν の関係 ⁽¹⁴⁾	9
7	剛性率 G の温度依存性	10
8	ポアソン比 ν の温度依存性	11
9	ヤング率 E の温度依存性	11
10	粒子の抽出レプリカを透過電子顕微鏡観察して得られた平面上での分散粒子の粒子半径のヒストグラム	12
11	Fe-13Cr-3W-0.5Ti-0.35Y ₂ O ₃ (F23)の0.2%耐力とオローワン応力 σ_{Or} およびボイド強化応力 σ_v との比較	14
12	Fe-13Cr-3W-0.5Ti-0.35Y ₂ O ₃ (F23)のクリーブ破断応力とオローワン応力 σ_{Or} およびボイド強化応力 σ_v との比較	16
13	薄膜試料を透過電子顕微鏡観察して得られた粒子半径のヒストグラム	17
14	コンタミネーションスポット法の説明図	18
15	薄膜試料を透過電子顕微鏡観察して得られた粒子半径の分布	19
16	Fe-13Cr-3W-0.5Ti-0.40Y ₂ O ₃ (H22)の0.2%耐力とオローワン応力 σ_{Or} およびボイド強化応力 σ_v との比較	21
17	Fe-13Cr-3W-0.5Ti-0.40Y ₂ O ₃ (H22)のクリーブ破断応力とオローワン応力 σ_{Or} およびボイド強化応力 σ_v との比較	22
18	結晶粒の説明図	23
19	ODS フェライト鋼のL方向に引張ったときの破断絞りの温度依存性	24

20	ODS フェライト鋼のクリープ破断ひずみのひずみ速度依存性 (内圧クリープ)	26
21	ODS フェライト鋼のクリープ破断ひずみの温度依存性	27
22	Fe-W 系の平衡状態図	28

表 目 次

1	α -Fe の剛性率 G 、ポアッソン比 ν およびヤング率 E	32
2	Fe-13Cr-3W-0.5Ti-0.35Y ₂ O ₃ (F23) の抽出レプリカ写真より得られた平面上における粒子半径分布。総粒子数 927 個	33
3	Fe-13Cr-3W-0.5Ti-0.35Y ₂ O ₃ (F23) の室温~900 °C におけるオロワン応力 σ_{Or} とボイド強化応力 σ_v 。応力の単位は MPa。 . . .	33
4	Fe-13Cr-3W-0.5Ti-0.40Y ₂ O ₃ (H22) の薄膜試料透過電子顕微鏡法によって得られた粒子半径分布。総粒子数 280 個	34
5	Fe-13Cr-3W-0.5Ti-0.40Y ₂ O ₃ (H22) の薄膜試料透過電子顕微鏡法によって得られた粒子半径分布 (表 4 と別の試料)。	35
6	コンタミネーションスポット法による膜厚測定の結果および体積分率の算出	36
7	Fe-13Cr-3W-0.5Ti-0.40Y ₂ O ₃ (H22) の室温~900 °C におけるオロワン応力 σ_{Or} とボイド強化応力 σ_v 。応力の単位は MPa。 . . .	36

I まえがき

Y_2O_3 粒子を有する ODS フェライト鋼は高温強度に優れているが、高温強度の異方性が大きい。ODS フェライト鋼の強度は主に母相に緻密に分散した Y_2O_3 粒子による分散強化によるものであると考えられる。そこで、本研究ではこれまでに明らかにされている分散強化理論によって ODS フェライト鋼の高温強度を定量的に評価し、強度の異方性の原因について検討した。さらに、多結晶金属材料では高温変形時にある特定の温度域で延性が極小値を示す、いわゆる延性低下現象が起こることが知られている。この延性低下は熱間加工時の耳割れの原因と考えられる。そこで、本研究では ODS フェライト鋼の高温における延性低下についても検討した。

II ODS フェライト鋼の強化機構に関する検討

II.1 しきい応力の評価法

しきい応力は粒子間を転位が通過するのに必要な応力である。転位は平面上を運動するので、しきい応力を求めるためには粒子の平面上の分散状態と転位の粒子間通過機構を知る必要がある。ここではしきい応力を定量的に評価する方法について述べる。

粒子は図 1(a) に示す様に 3 次元的に存在するので、平面上を運動する転位に対する抵抗は図 1(a) の結晶を図 1(b) のようにある平面で切断した面上での

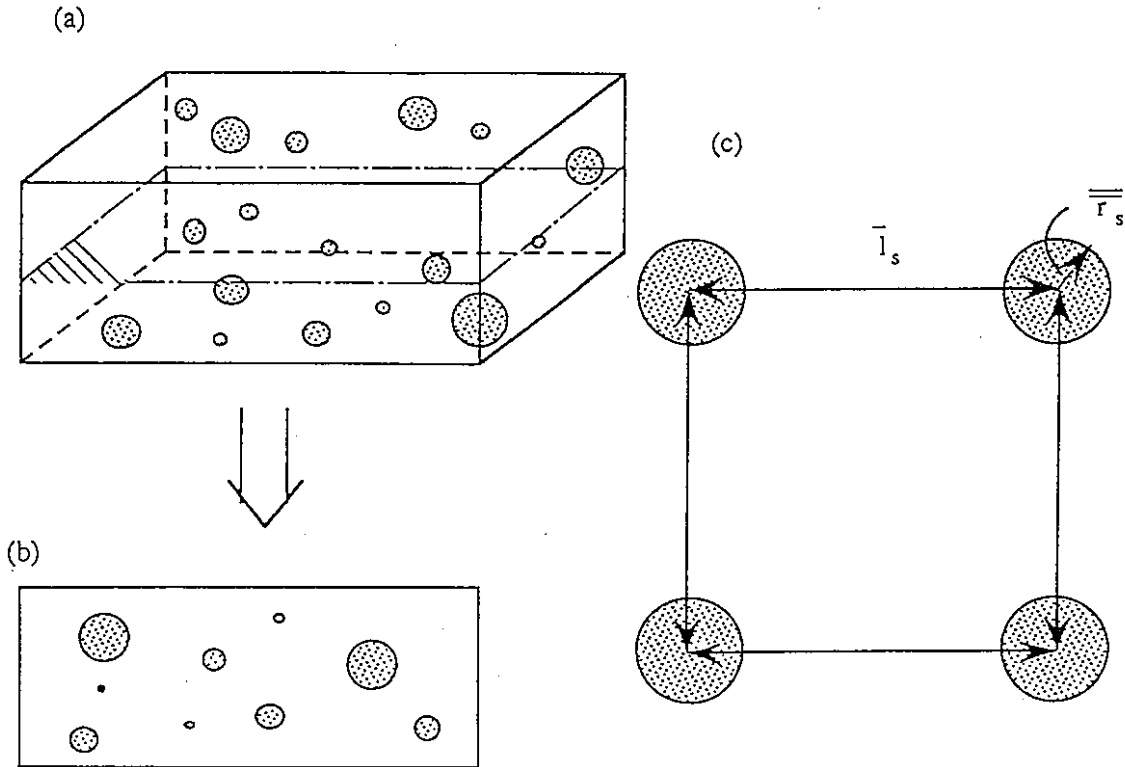


図 1: 粒子の平面上での分布と分散パラメータ

粒子の分散状態から求める必要がある。平面上での粒子の分散状態を記述するパラメータとして、図 1(c) に示すように平均粒子中心間距離 \bar{l}_s (この値は平面上で粒子が規則正方形分布した時のものである)と平均粒子半径 \bar{r}_s を用いる。

これらのパラメータは

$$\bar{l}_s = \frac{1}{\sqrt{N_s}} = \frac{1}{\sqrt{2fN_v}} = \sqrt{\frac{2\pi \bar{r}^3}{3f \bar{r}}} \quad (1)$$

$$\bar{r}_s = \frac{\pi \bar{r}^2}{4 \bar{r}} \quad (2)$$

で与えられる*。ここで、 N_s は平面上での単位面積当りの粒子数、 N_v は単位体積当りの粒子数、 f は粒子の体積分率であり、 \bar{r} 、 \bar{r}^2 および \bar{r}^3 は粒子半径の分布より求められる r 、 r^2 および r^3 の平均値である。通常 \bar{l}_s の方が \bar{r}_s よりも大きく、

*この数式の導出は参考文献⁽¹⁾⁽²⁾を参照していただきたい。

後述する平均粒子表面間距離 $\bar{\lambda}$ に占める割合は \bar{r}_s よりも大きいので、 $\bar{\ell}_s$ の測定の方が重要である。

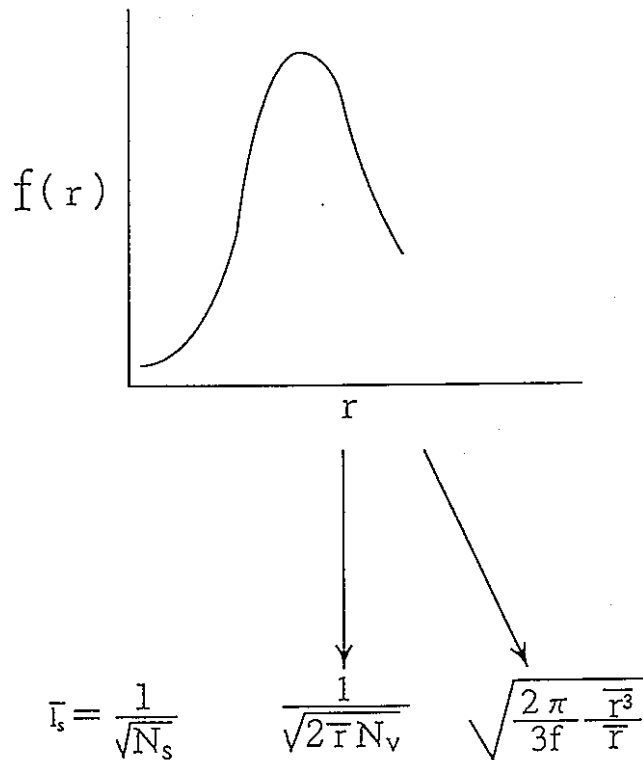


図 2: 平均粒子中心間距離 $\bar{\ell}_s$ の評価法

$\bar{\ell}_s$ を求める方法としては図 2のように 3つの方法がある。第 1 の評価法は、試料研磨面上における単位面積当りの粒子の数 (N_s) を測定することによるものである。この方法では $\bar{\ell}_s=1/\sqrt{N_s}$ を用いるため、粒子半径の分布に関する知識を必要としない。具体的な実験方法としては、抽出レプリカ透過電子顕微鏡法や走査電子顕微鏡法がある。また、この方法で \bar{r}_s は平面上における平均粒子半径に等しい。

第 2 の評価法は、試料中の分散粒子の単位体積当りの数を測定 (N_v の測定) することによるもので、 $\bar{\ell}_s=1/\sqrt{2\bar{r}N_v}$ を用いる。この方法では透過電子顕微鏡

法によって投影単位面積当りの分散粒子数と試料膜厚を測定する必要がある。これまで知られている膜厚測定法にはコンタミネーションスポット法⁽³⁾、集束電子線回折法⁽⁴⁾、転位傾斜法等がある。一般に透過電子顕微鏡による膜厚測定は難しく、精度の高い測定値は得にくい。

第3の評価法は、通常良く用いられる方法で、粒子の体積分率 f と粒子半径の分布より得られる \bar{r} と $\overline{r^3}$ を用いる方法で、 $\overline{\ell_s} = \sqrt{(2\pi/3f)(\overline{r^3}/\bar{r})}$ を用いる。粒子の体積分率は平衡状態図、粒子の密度および組成より得られる。したがって、粒子半径の分布を透過電子顕微鏡法によって求め、これより \bar{r} と $\overline{r^3}$ を求めることによって $\overline{\ell_s}$ を得ることができる。

ここまでは、平面上での粒子の分散状態として規則正方形分布を考えてきた。分散強化合金中の粒子はランダムに分布していると考えられるので⁽⁵⁾、平均粒子表面間距離 $\bar{\lambda}$ は Foreman と Makin⁽⁶⁾ が求めた規則正方形分布からランダム分布に変換する変換係数 1.25 を用いると、

$$\bar{\lambda} = 1.25\overline{\ell_s} - 2\bar{r} \quad (3)$$

となる。

転位の粒子間通過機構として、オローワン機構 (図 3(a))、上昇機構 (図 3(b)) およびスロロピッツ機構 (図 3(c)) が考えられるが、上昇機構ではしきい応力は無視できる程小さくなる。オローワン機構とスロロピッツ機構は、転位と粒子の相互作用の相違によって区別される。前者では転位と粒子の相互作用が斥

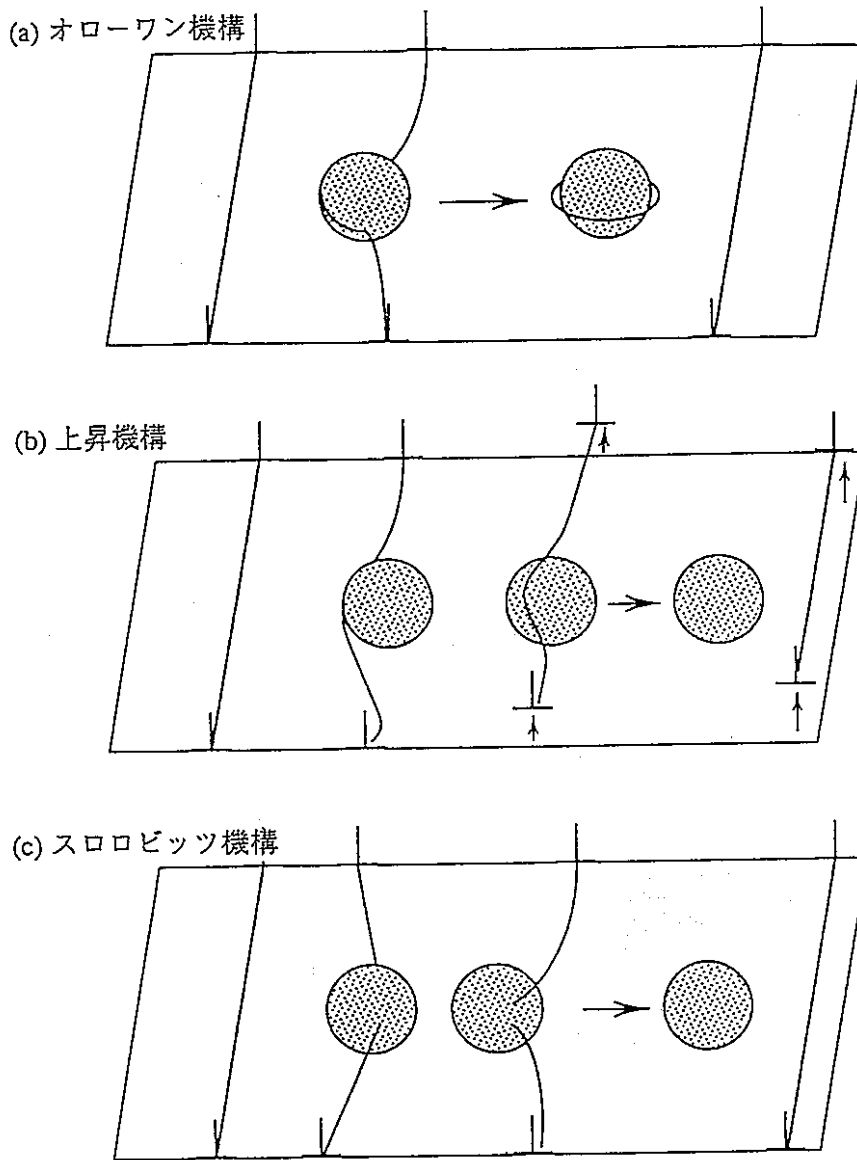


図 3: 転位の粒子間通過機構

力型で、後者では引力型である。この引力型相互作用については Srolovitzら (7)(8)(9)は硬い分散粒子でも体拡散と母相一粒子界面拡散による界面すべりが同時に起これば、転位の応力場が緩和され、転位と粒子の相互作用が斥力型から引力型に変化することを理論的に示している。高温では体拡散は十分速やかに起こるので、転位と粒子の相互作用が引力型か斥力型かは、母相と粒子との界面すべりが起こるかどうかである。

これまでの粒界拡散係数の測定によると、粒界拡散係数は粒界での原子の整合性、すなわち、粒界構造に強く依存することが知られており、整合性の良い粒界よりも整合性の悪い粒界の方が粒界拡散係数は大きい⁽¹⁰⁾。したがって、界面すべり速度も同様に整合性の悪い粒界の方が大きい⁽¹¹⁾。したがって、母相と粒子間の界面拡散や界面すべりは母相と粒子の格子が連続した整合界面では起こりにくく、逆に非整合界面では起こりやすいものと考えられる。

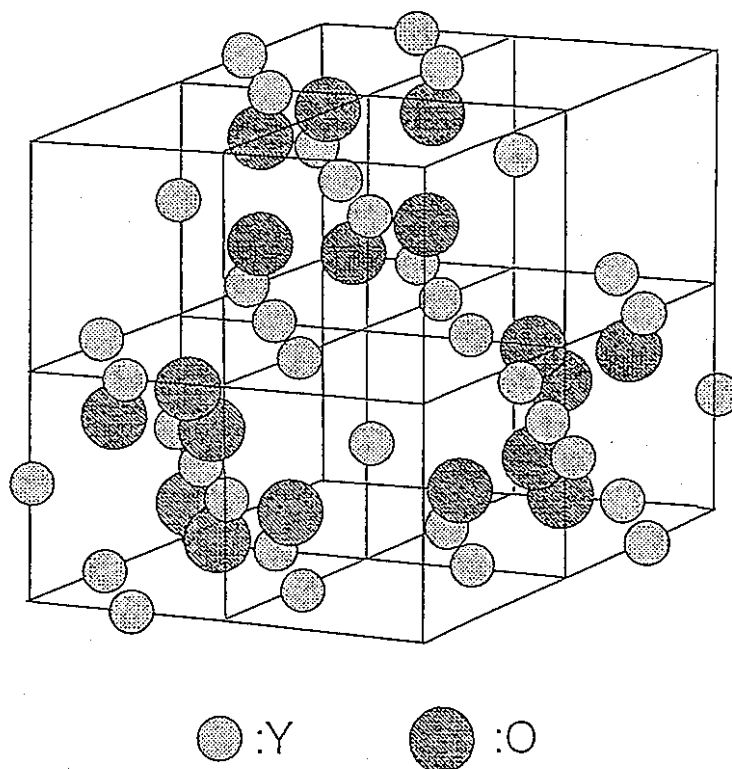


図 4: Y_2O_3 の結晶構造。ホタル石構造の単位格子を 8 個組み合わせたもの

ODS フェライト鋼中の Y_2O_3 の結晶構造は立方晶で、格子定数は 1.0602nm であり、 α -Fe の格子定数 0.28664nm と大きく異なっている。しかし、 Y_2O_3 は図 4 に示すようにホタル石構造の単位格子を 8 個組み合わせたものであり、酸素原子の最近接間距離は 0.26505nm であり、 α -Fe の最近接原子間距離 0.248nm

に近い。また、HaghiとAnand⁽¹²⁾はMA956(Y₂O₃粒子分散強化フェライト鋼)について温度1000℃、ひずみ速度10⁻²s⁻¹で20%変形した後、急冷してTEM観察し、粒子の回りに転位ループが存在することを報告している。この転位ループが高温変形中に生じたものか、冷却中に熱膨張係数の差によって生じたものかは不明であるが、これはODS鋼の分散強化機構を解明する上で非常に重要な点である。しかし、現状ではODSフェライト鋼の転位の粒子通過機構は解明されているとは思えないので、しきい応力の評価は引力型と斥力型の両方の場合について行った。

転位と粒子の相互作用が斥力型のオローワン機構におけるしきい応力、すなわちオローワン応力 σ_{Or} としてはScattergoodとBacon⁽¹³⁾による

$$\sigma_{Or} = A \frac{MGb}{2\pi\lambda} \left[\ln\left(\frac{\bar{D}}{r_0}\right) + B \right] \quad (4)$$

$$\frac{1}{\bar{D}} = \frac{1}{2r_s} + \frac{1}{\lambda} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} A = \frac{1}{1-\nu} \quad , \quad B = 0.6 \quad ; \quad \text{らせん転位} \\ A = 1 \quad , \quad B = 0.7 \quad ; \quad \text{刃状転位} \end{aligned} \quad (6)$$

を用いた。ここで、Mはテラー因子(b.c.cでは2.0)、bはバーガスベクトルの大きさ、 ν はポアソン比、 r_0 は転位芯半径である。通常 r_0 としては $b \sim 3b$ を用いる場合が多い。

粒子界面における転位の応力場の緩和が完全であれば、転位にとって粒子はボイドと同じになる。したがって、転位と粒子の相互作用が引力型のスロロピッツ機構におけるしきい応力は、ボイドの存在による強化、すなわちボイド

強化応力 σ_v によって与えられる。ボイド強化応力 σ_v は Scattergood と Bacon⁽¹⁴⁾の理論によればオローワン応力と同形の式 (4) で、係数 A のみが異なり、次式で与えられる。

$$\begin{aligned} A &= \frac{1 + \nu \sin^2 \phi}{1 - \nu} \cos \phi && ; \text{らせん転位} \\ A &= \left(1 - \frac{\nu}{1 - \nu} \sin^2 \phi\right) \cos \phi && ; \text{刃状転位} \end{aligned} \quad (7)$$

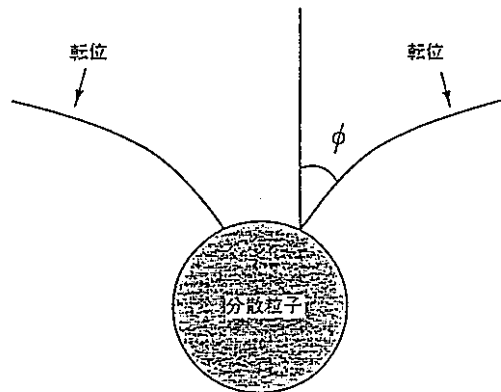


図 5: 転位と粒子の引力型相互作用における臨界角 ϕ

ここで ϕ は、図 5 のように転位が粒子から離脱する時の臨界角で、図 6 のようにポアッソン比 ν の関数であり⁽¹⁴⁾、次のような関係がある。

$$\begin{aligned} \phi &= 30^\circ + 48.3^\circ \nu && ; \text{らせん転位} \\ \phi &= 19^\circ && ; \text{刃状転位} \end{aligned} \quad (8)$$

したがって、オローワン応力とボイド強化応力の比 σ_{Or}/σ_v はポアッソン比が約 0.3 であれば、約 0.85 であり、ボイド強化応力はオローワン応力程度に大きいことになる。

以上述べてきたように分散強化合金のオローワン応力やボイド強化応力は分散パラメータ ($\bar{\rho}_s$ と \bar{r}_s) および剛性率 G とポアッソン比 ν より定量的に求めるこ

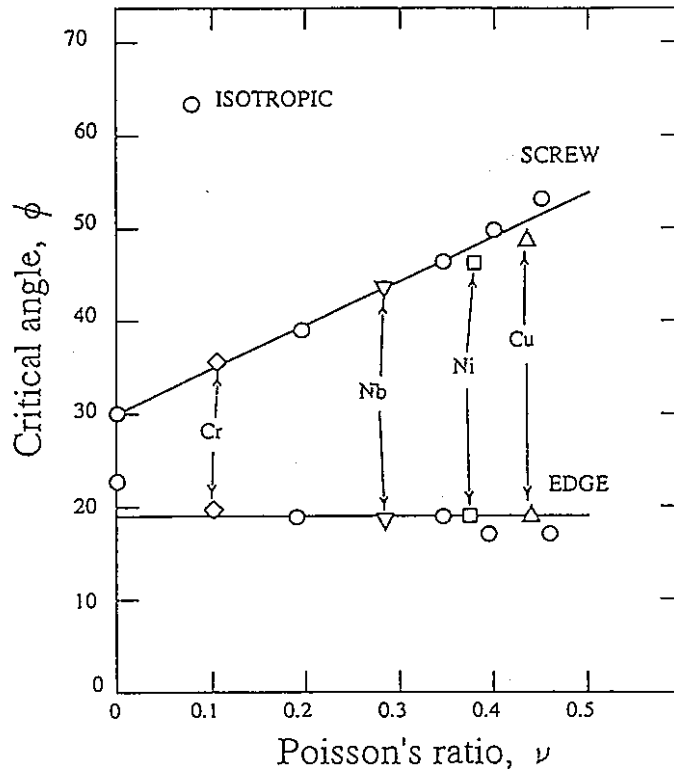


図 6: 臨界角 ϕ とポアッソン比 ν の関係⁽¹⁴⁾

とができる。 \bar{l}_s や \bar{r}_s は組織観察によって求められるので、 σ_{Cr} や σ_v を精度よく定量的に求めるためには信頼性の高い G と ν を用いる必要がある。

剛性率 G は Dever の α -Fe単結晶を用いたステップネスの測定値⁽¹⁵⁾をもとに $(C_{11}-C_{12})/2$ と C_{44} の幾何平均値として求めた。得られた G の温度依存性を図7に示し、その値を表1(32ページ)に示した。図7には事業団作成技術資料(資料番号11)^{*}に示されている1DSについてのヤング率 E とポアッソン比 ν の測定値より等方弾性体を仮定して求めた G も示した。室温~650℃の温度範囲では1DSの G は α -Feよりも大きい。しかし、650℃以上では両者はほぼ一致している。オローワン応力やボイド強化応力を評価する時には、複合材の G ではなく母相の値を用いるべきなので、本報告では α -Feの値を用いる。また、図

* 資料番号11: PNC ZN9410 92-255 「酸化物分散強化型フェライト鋼物性評価」

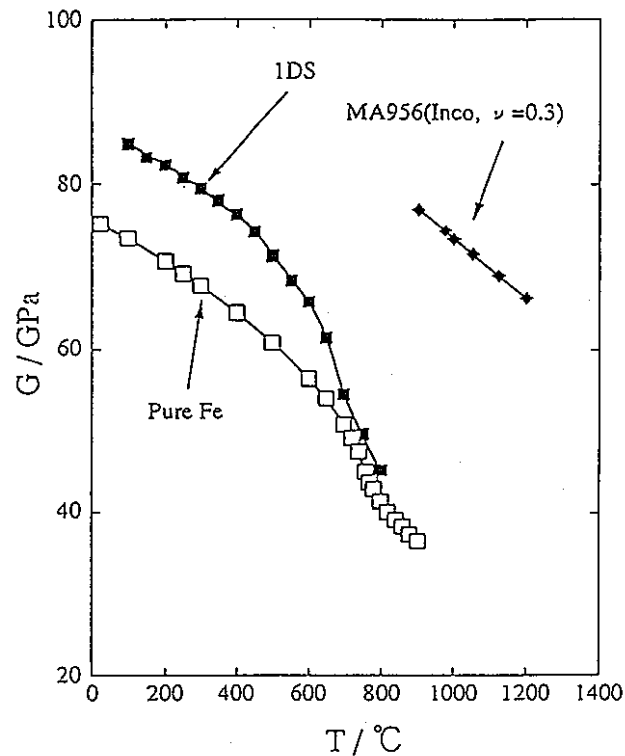


図 7: 剛性率 G の温度依存性

7には前述の Haghi と Anand の論文に示された Inco. 社が測定した MA956 の G も示した。この値は α -Fe と 1DS の値と比較すると大きく、信頼性に欠けるものと考えられる。したがって、彼らが行ったオローワン応力の計算値にも問題があるであろう。図 8 と 9 にはそれぞれポアソン比とヤング率 E の温度依存性を示した。それらの値を表 1(32 ページ) にまとめて示した。ここで、 α -Fe の E は ν と G より $E=2(1+\nu)G$ の関係より求めた。

II.2 結果

ODS フェライト鋼の中から Fe-13Cr-3W-0.5Ti-0.35Y₂O₃(F23) と Fe-13Cr-3W-0.5Ti-0.40Y₂O₃(H22) を選び、上記解析によって得られたしきい応力と

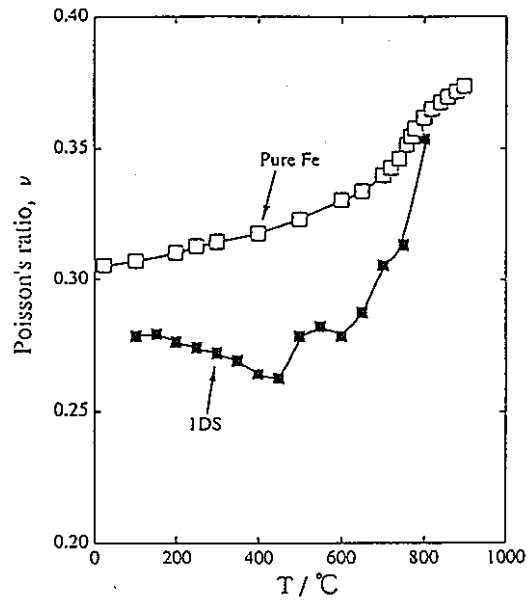


図 8: ポアソン比 ν の温度依存性

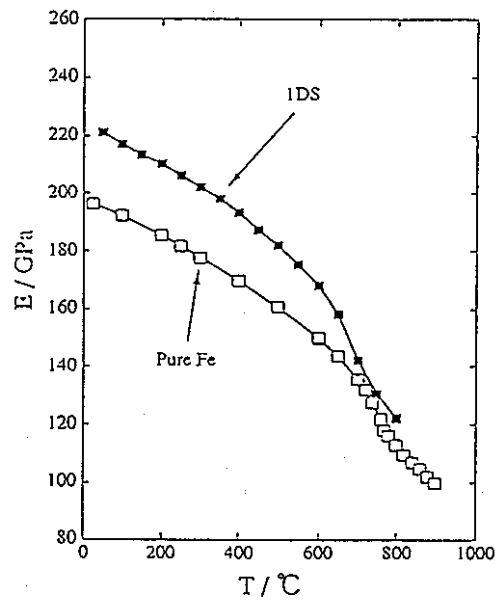


図 9: ヤング率 E の温度依存性

0.2%耐力およびクリーブ破断強度を比較した。

II.2.1 Fe-13Cr-3W-0.5Ti-0.35Y₂O₃(F23)のしきい応力

事業団作成技術資料(資料番号 7、105 ページ)*に示されている抽出レプリカ写真を用いて、図 2 の第 1 の方法で平均粒子中心間距離 $\bar{\ell}_s$ と平均半径 \bar{r}_s を求めた。

視野内の粒子の数は 167 個、視野の面積 $3.4 \times 10^{-13} \text{m}^2 (0.87 \mu\text{m} \times 0.71 \mu\text{m})$ であったので、 $N_s = 5.1 \times 10^{14} \text{m}^{-2}$ となる。したがって、

$$\bar{\ell}_s = \frac{1}{\sqrt{N_s}} = 4.4 \times 10^{-8} \text{m}$$

となる。

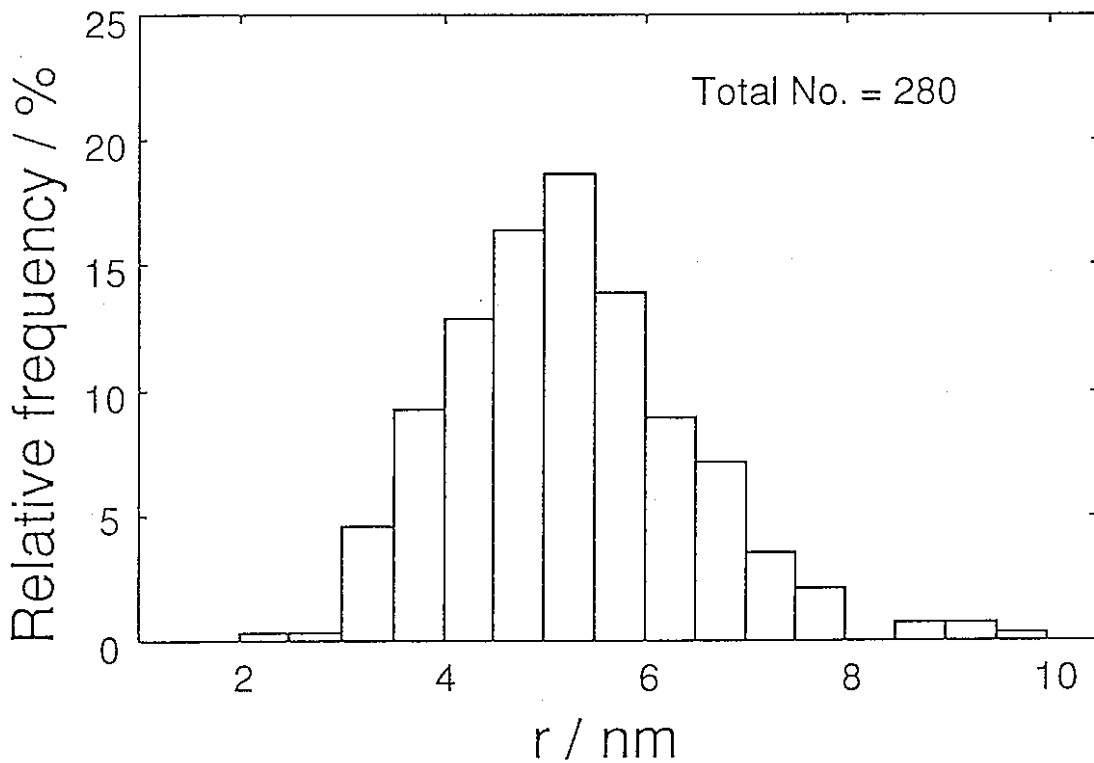


図 10: 粒子の抽出レプリカを透過電子顕微鏡観察して得られた平面上での分散粒子の粒子半径のヒストグラム

また、図 10は写真より平面上での粒子の半径分布を求めたヒストグラムで

* 資料番号 7 : PNC ZJ9058 91-002 「分散強化型フェライト鋼被覆管製造技術開発 (II A)」

あり、この分布より得られた平面上での平均粒子半径 \bar{r}_s は

$$\bar{r}_s = 5.3 \times 10^{-9} \text{ m}$$

となる。表 2(33ページ)には粒子半径分布の具体的な数値を示した。したがって、平均粒子表面間距離 $\bar{\lambda}$ は

$$\bar{\lambda} = 1.25\bar{\ell}_s - 2\bar{r}_s = 4.5 \times 10^{-8} \text{ m}$$

となる。

$\bar{\lambda}$ と \bar{r}_s より式(4)~(8)によって室温から900℃におけるオローワン応力 σ_{Or} とボイド強化応力 σ_v を求め、0.2%耐力と比較した結果が図11である。表3(33ページ)には各温度における σ_{Or} と σ_v の具体的な値を示した。ここで、 σ_{Or} や σ_v に範囲があるのは式(4)中の転位芯半径 r_0 の不確かさによるもので、ここでは r_0 として b と $3b$ を用いた。図11中の範囲は上限が $r_0=b$ で、下限が $r_0=3b$ である。

図中の押出材は1150℃で熱間押出(静水圧押出)後、1150℃-1h焼きならしされている。F23(押出材)の0.2%耐力は室温~650℃の温度範囲では σ_{Or} よりも大きい。650℃以上の温度で σ_{Or} や σ_v にほぼ等しくなっている。このことは加工によって導入された転位が650℃以上の温度で動的に回復することを示唆している。また、被覆管は1150℃の熱間押出後、温間抽伸(700~900℃)、焼きならし(1080℃-1h)、温間圧延(300~500℃)さらに焼きならし(1080℃-60s)の行程を経ている。したがって、室温における0.2%耐力は押出材よりも高い。

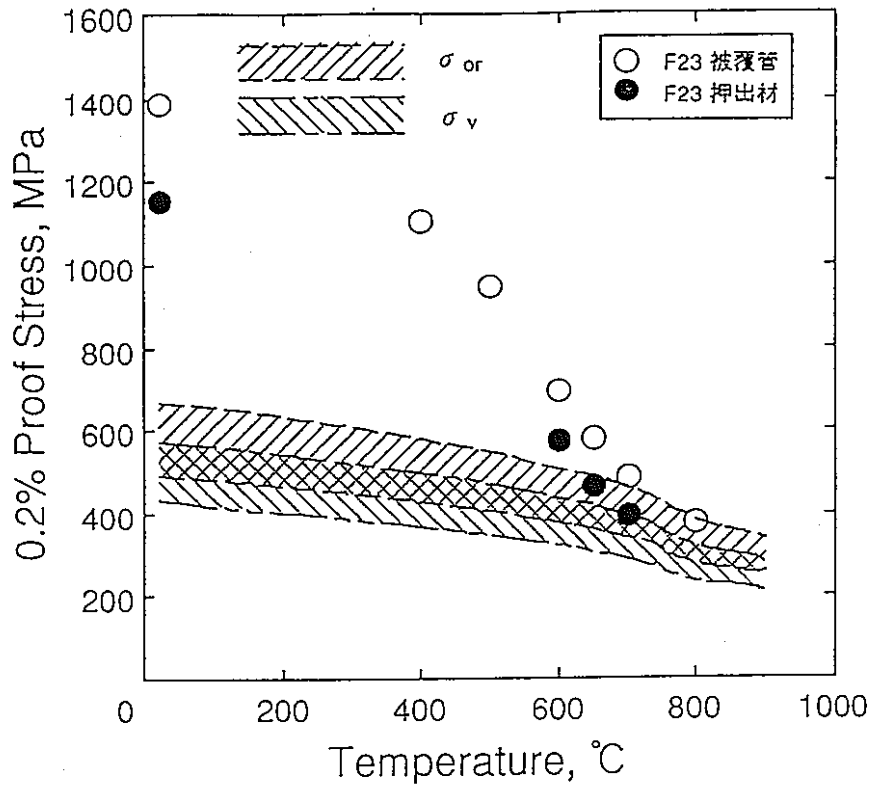


図 11: Fe-13Cr-3W-0.5Ti-0.35Y₂O₃(F23) の 0.2%耐力とオローワン応力 σ_{or} およびボイド強化応力 σ_v との比較

しかし、被覆管でも 650 °C 以上の温度では 0.2%耐力は σ_{or} や σ_v にほぼ等しくなっている。しかし、一般に 0.2%耐力は加工硬化の影響のために σ_{or} や σ_v よりも大きくなることが知られている⁽¹⁶⁾。したがって、上述の比較のみだけでは ODS フェライト鋼の分散強化機構を解明できたとは言えず、今後 Y₂O₃と母相との界面構造の観察、さらに高温における転位と粒子の相互作用のその場観察等が必要であろう。

ところで、一般に分散強化材の変形応力は母相の強度と分散強化応力の和で与えられることが知られている⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾ので、室温における 0.2%耐力からオローワン応力を差し引いた母相のみの強度を見積ると被覆管では約 800MPaと

なる。したがって、F23の室温における変形応力の半分以上が粒子以外の母相の強化によるものと考えられる。

室温における母相の強度は主に転位間相互作用によるものと考えられるので、

$$\sigma_i = \alpha M G b \sqrt{\rho} \quad (9)$$

を用いて、転位密度 ρ を見積る。ここで、 σ_i は転位間相互作用による内部応力、 α は内部応力の発生機構と関連した値で、0.5程度の値⁽²⁰⁾であることが知られている。これらの値を用いると、転位密度 ρ は約 $1 \times 10^{15} \text{m}^{-2}$ となる。この値は固溶強化合金であるFe-3.5at%Mo合金を温度範囲790~865℃、ひずみ速度範囲 $2 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ で高温変形して得られた転位密度 $3 \times 10^{12} \sim 4 \times 10^{13} \text{m}^{-2}$ よりも非常に大きな値である⁽²¹⁾。このことから、焼きならし後も母相はかなり強加工された状態にあるものと推察される。

図12はクリープ破壊応力との比較を行ったものであるが、単軸クリープ強度は σ_{0r} や σ_v に近い値であることがわかる。しきい応力は結晶粒内の粒子間を転位が通過するのに必要な応力であるので、クリープ破壊応力と一致するとは考えにくい。しかし、粒内を運動した転位が粒界でクラックを形成すると考えるとクリープ破壊応力はしきい応力に近いものになるであろう。これに対して、内圧クリープ強度は σ_{0r} や σ_v よりかなり低く、転位の運動以外の変形が支配的であることを示唆している。

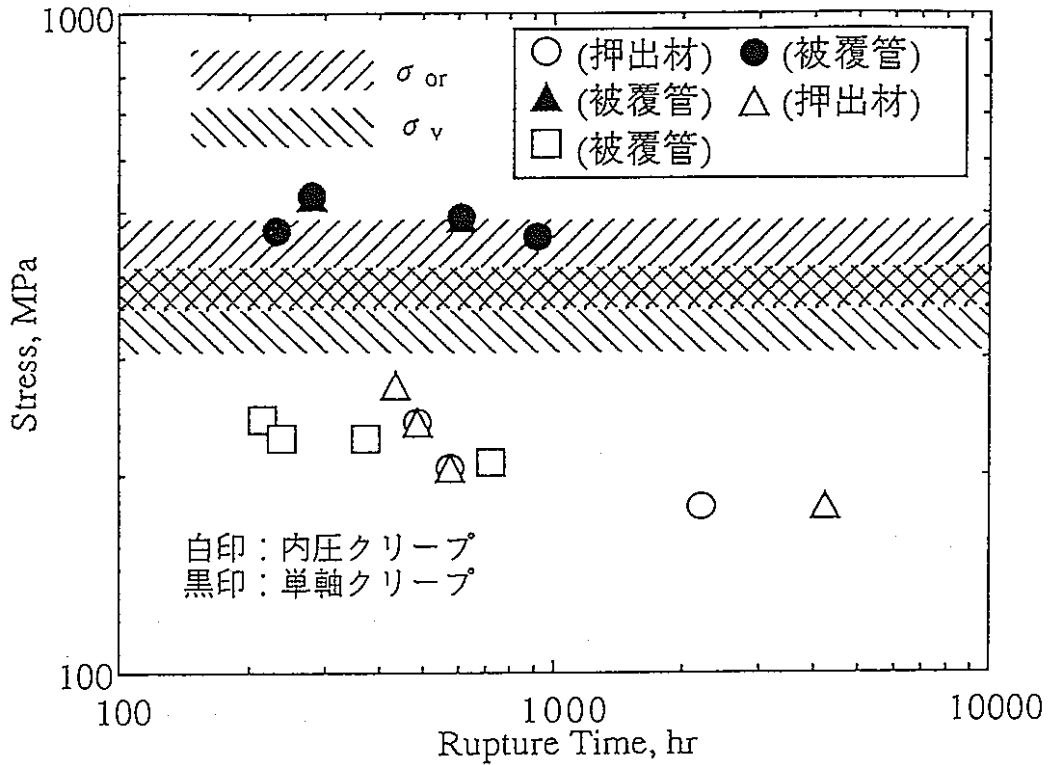


図 12: Fe-13Cr-3W-0.5Ti-0.35Y₂O₃(F23) のクリープ破断応力とオローワン応力 σ_{or} およびボイド強化応力 σ_v との比較

II.2.2 Fe-13Cr-3W-0.5Ti-0.40Y₂O₃(H22) のしきい応力

薄膜試料を透過電子顕微鏡観察して得られた粒子半径の分布をヒストグラムで図 13 に示す。表 4(34 ページ) には粒子半径分布の具体的な数値を示した。粒子半径の分布より、

$$\begin{aligned} \bar{r} &= 1.42 \times 10^{-9} \text{ m} \\ \overline{r^2} &= 2.42 \times 10^{-18} \text{ m} \\ \overline{r^3} &= 4.68 \times 10^{-27} \text{ m} \end{aligned}$$

となる。

一方、事業団作成技術資料 (資料番号 9、101 ページ)* の写真 (抽出レプリカ写真) より、視野内の粒子数は 325 個、視野の面積は $3.44 \times 10^{-13} \text{ m}^2$ であるの

* 資料番号 9 : PNC ZJ9058 91-006 「分散強化型フェライト鋼被覆管製造技術開発 (Ⅲ A)」

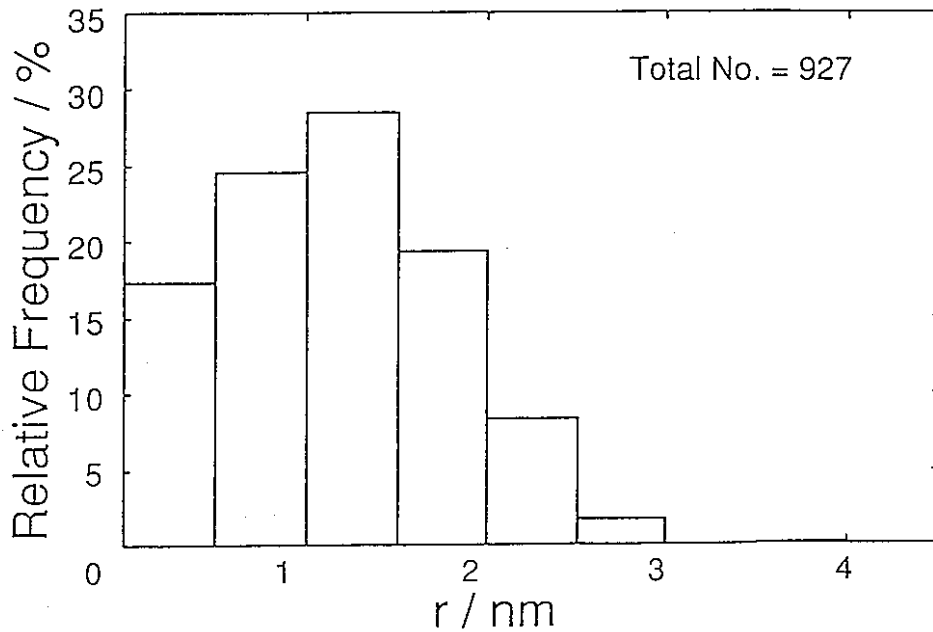


図 13: 薄膜試料を透過電子顕微鏡観察して得られた粒子半径のヒストグラム

で、 $N_s=9.4 \times 10^{14} \text{m}^{-2}$ となる。式 (1) を変形すると、粒子の体積分率 f は

$$f = \frac{2}{3} \pi N_s \bar{r}^3$$

となる。上式より f を求めると、 $f=0.652 \text{vol}\%$ となる。一方、H22 の化学分析値と Y_2O_3 の密度 ($4.84 \text{g}/\text{cm}^3$) を用いて、 Y_2O_3 の体積分率を見積もると $0.65 \text{vol}\%$ となり、両者は非常に良く一致している。したがって、 Y_2O_3 粒子はかなり均一に (粒界と粒内の区別なく) 分布しているものと考えられる。

また、式 (1) を変形すると、粒子の体積分率 f は

$$f = \frac{4}{3} \pi \bar{r}^3 N_v \quad (10)$$

となる。したがって、単位体積当りの粒子数 N_v を測定することによって体積

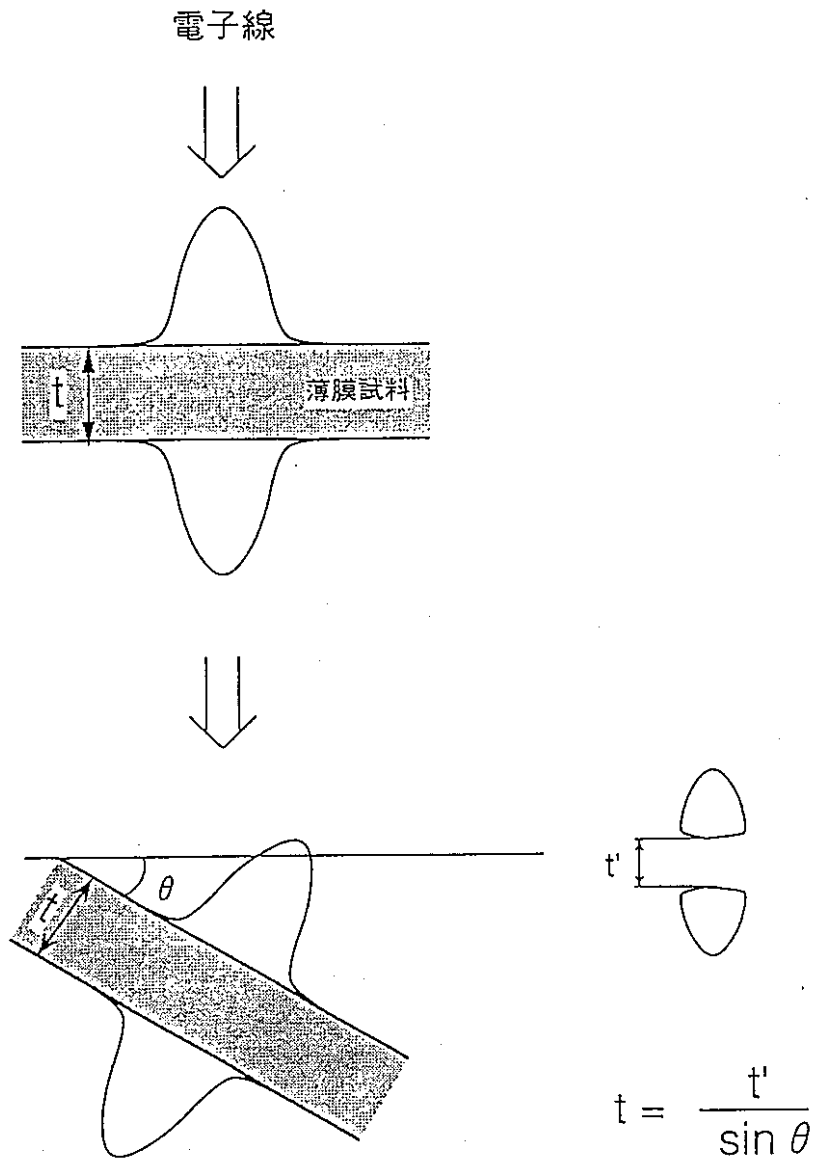


図 14: コンタミネーションスポット法の説明図

分率を求めることができる。 N_v を透過電子顕微鏡によって測定するためには薄膜試料の膜厚測定が必要である。

図 14は膜厚をコンタミネーションスポット法⁽³⁾で測定する説明図である。コンタミネーションスポット法は透過電子顕微鏡の電子線を非常に小さく絞ることによって、試料表面に付着している有機汚染物(コンタミネーション)を集め、山のような形にし、さらに試料を傾斜して山の裾野の距離を測定するもの

である。試料膜厚 t は試料の傾斜角 θ と裾野の距離 t' の関数として、

$$t = \frac{t'}{\sin\theta}$$

で与えられる。

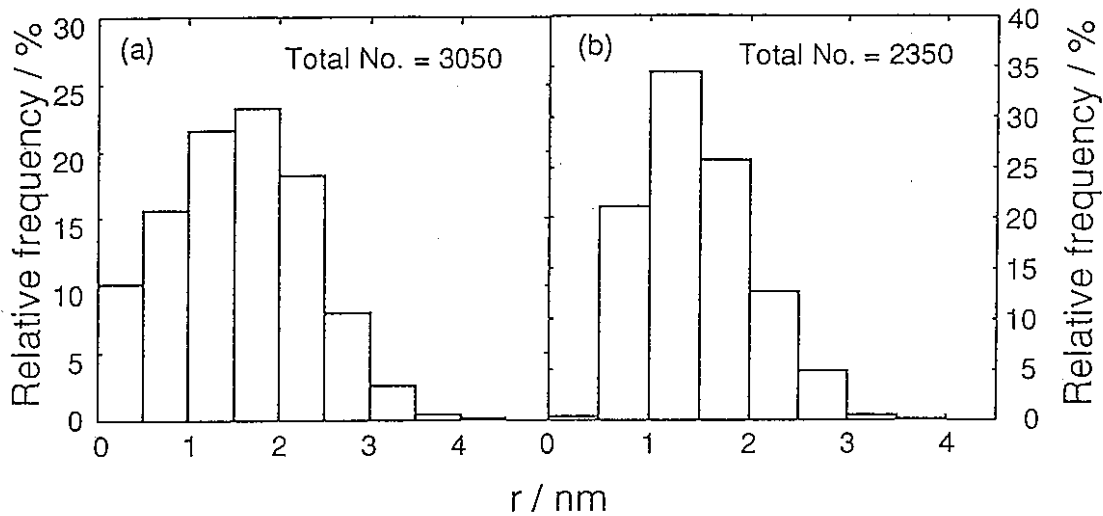


図 15: 薄膜試料を透過電子顕微鏡観察して得られた粒子半径の分布

図 15(a) と (b) は H22 の粒子半径の分布を別に測定された結果[†]で、具体的な数値を表 5 に示した。また、表 6 にはコンタミネーションスポット法[‡]によって 2 箇所薄膜の膜厚を測定し、体積分率を算出した結果を示した。得られた体積分率は 0.52 と 0.43 vol% である。これらの値は化学分析から得られた粒子の体積分率や N_s を測定して得られた体積分率 (0.65 vol%) よりも小さい。これ

[†]この粒子半径の分布の測定結果は平成 4 年 10 月 1 日開催研究打ち合わせ会にて井上賢紀氏(動力炉・核燃料開発事業団大洗工学センター)から提示されたものである。

[‡]このコンタミネーションスポット法による膜厚測定結果も前述の究打ち合わせ会にて示されたものであるが、著者らが再検討したものである。

はコンタミネーションスポット法では薄膜試料と接する山の裾野の位置を正確に測定できないため、その結果膜厚を過大評価することになる。この過大評価は N_v を過小評価することになるので、 N_v に比例する f も過小評価されることになる。コンタミネーションスポット法による膜厚の測定誤差は 20%程度であることが知られている。したがって、3つの異なる方法で評価した体積分率は実験誤差内で一致したと見なして良いであろう。ただし、図 13の分布と図 15の分布を比較すると、図 15の方が僅かに粒子が大きく、分散粒子の場所的な不均一性があることを示唆している。

以上のように、組織から求めた分散パラメータはいずれの方法でもほぼ一致していることから、これらのパラメータの測定値はかなり信頼性が高いものと考えられる。このようにして得られた分散パラメータ (16ページに示した値を採用) を用いてオローワン応力とボイド強化応力を算出し、表 7(33ページ)に示した。

図 16は H22 の 0.2%耐力と σ_{or} および σ_v とを比較したものであるが、F23 と同様 650 °C 以上の温度で σ_{or} や σ_v にほぼ等しくなっている。

また、図 17はクリーブ破壊応力との比較を行ったものであるが、単軸クリープ強度は σ_{or} や σ_v に近い値であることがわかる。

以上のように ODS フェライト鋼の 650 °C 以上での 0.2%耐力と 650 °C における単軸クリーブ破壊強度は分散強化理論より求めたしきい応力と良い一致を

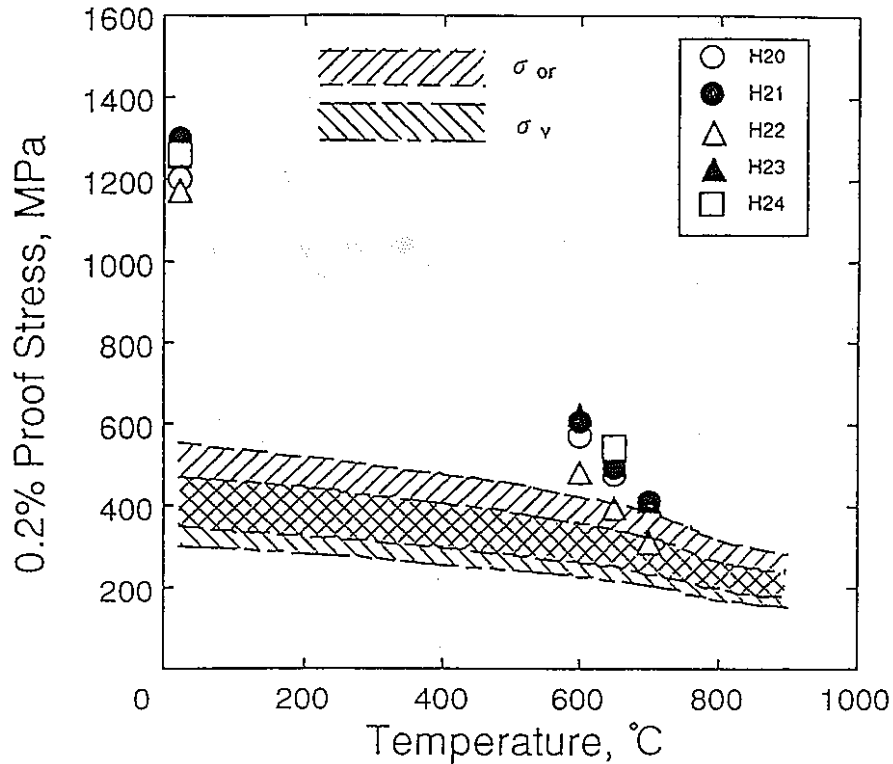


図 16: Fe-13Cr-3W-0.5Ti-0.40Y₂O₃(H22) の 0.2%耐力とオローワン応力 σ_{or} およびボイド強化応力 σ_v との比較

示した。したがって、このような条件における変形は結晶粒内の転位の運動によって律速されているものと考えられる。一方、内圧クリープ破断強度はしきい応力よりもかなり低いことから、変形には転位の運動以外の機構が働いているものと考えられる。

II.3 W による固溶強化

ODS フェライト鋼には W が固溶強化元素として添加されているため、強度には W による固溶強化の寄与もあると考えられる。高温における固溶強化は主に寸法効果によるものと考えられる。W による固溶強化についてはこれまでに明らかにされていないので、Mo による固溶強化との比較を行って明らか

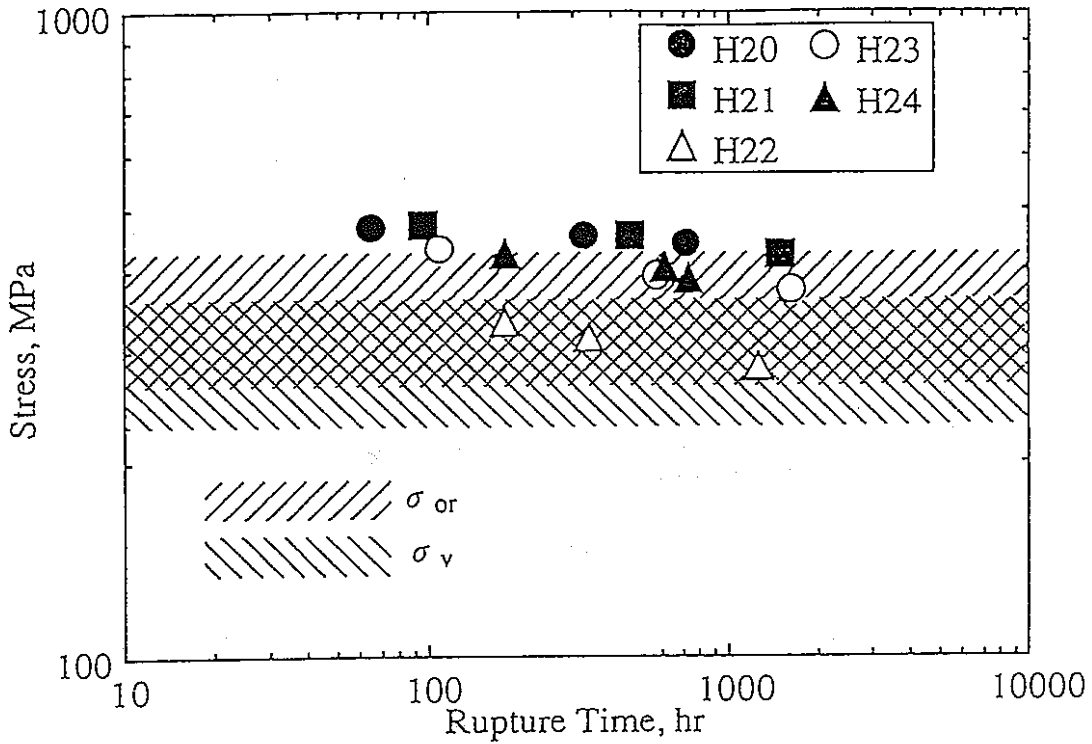


図 17: Fe-13Cr-3W-0.5Ti-0.40Y₂O₃(H22) のクリープ破断応力とオローワン応力 σ_{or} およびボイド強化応力 σ_v との比較

にする。

異種溶質原子による固溶強化は当量関係によって評価できる⁽²²⁾⁽²³⁾。α-Feにおける W の固溶強化を Mo の固溶強化に置き換えたときの当量を $C_{Mo}^{eq.}$ とすると、

$$C_{Mo}^{eq.} = \left(\frac{\epsilon_b^2}{D}\right)_W \left(\frac{D}{\epsilon_b^2}\right)_{Mo} \quad (11)$$

となる。ここで、 ϵ_b はサイズミスフィットパラメータ、 D は溶質原子の固有拡散係数である。W と Mo の原子半径はそれぞれ $1.37 \times 10^{-10} \text{ m}$ と $1.36 \times 10^{-10} \text{ m}$ と非常に近く、また α-Fe 中の固有拡散係数は Mo の方が W よりも大きい、その差は 2 倍以下である⁽²⁴⁾。したがって、W による固溶強化は Mo によるも

のと大差ないと考えられる。

Fe-3.5~4.1at%Mo 固溶強化合金の高温強度⁽²¹⁾⁽²⁵⁾は前述のしきい応力の約1/10であるので、ODSフェライト鋼の高温強度を評価するときには固溶強化を無視しても大きな誤差は生じないであろう。ただ、内圧クリープのようなしきい応力以下での変形では考慮する必要があるかも知れないが、転位の運動速度が小さいので固溶強化も小さくなるものと考えられる。

III 強度の異方性の発現機構と延性低下の原因に関する検討

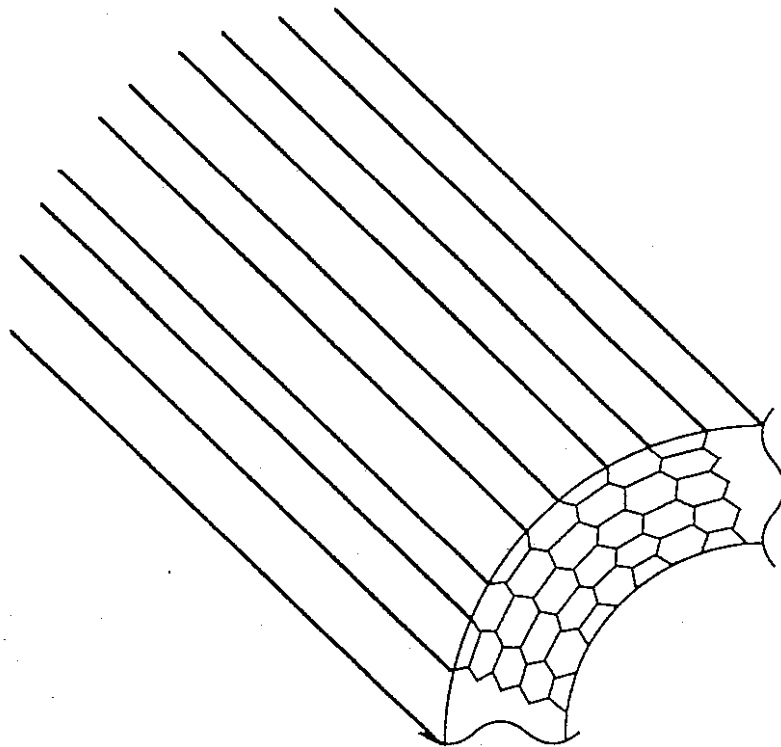


図 18: 結晶粒の説明図

図 18は ODS フェライト鋼の結晶粒の形状の説明図であるが、押出等の加工によって L 方向に結晶粒が著しく伸びている。この結晶粒のアスペクト比は加工度と良い対応関係がある。例えば、直径 67mm の試料を直径 30mm に押出して (押出比 5) 得られた結晶粒のアスペクト比は 5 であり (事業団作成技術資料、資料番号 4)^{**}、さらに押出比 14 ではアスペクト比は 15 である (事業団作成技術資料、資料番号 1)^{*}。このような組織を有する材料の管に内圧を负荷すると、円周方向に引張応力が作用する。一般に粒界すべりは結晶粒径が小さい方が容易に起こる。したがって、T 断面の結晶粒の間で粒界すべりが容易に起こるのであろう。つまり、単軸クリープ変形では粒界すべりの寄与が小さく、内圧クリープ変形では粒界すべりの寄与が大きいものと思われる。このような結晶粒の異方性が高温強度の異方性の原因であると考えられる。

粒界すべりが起こると粒界三重点や粒界に存在する粒子の周りに応力集中が生ずるため、延性が低下する。しかし、このような応力集中は粒界移動が起これば緩和できるので延性は再び上昇する。

図 19は事業団作成技術資料 (資料番号 8)^{***} の 1DS のグリーンブル試験 ($\dot{\epsilon}=1s^{-1}$) と引張試験 ($\dot{\epsilon}=5 \times 10^{-5}s^{-1}$) で得られた破断絞り R.A. を試験温度に対してプロットした結果である。いずれも引張方向は L 方向である。グリーンブル試験でも引張試験でも絞りは温度の上昇とともに一たん低下し、600~650 °C で極小値を示した後、再び増加している。ひずみ速度が $5 \times 10^{-5}s^{-1}$ ではさらに高温の 1100

* 資料番号 1 : PNC SJ9058 89-004 「分散強化型フェライト鋼粉末混合特性評価 (A)」
 ** 資料番号 4 : PNC ZJ9009 89-006 「分散強化型フェライト鋼合金設計 (IV B)」
 *** 資料番号 8 : PNC ZJ9009 91-002 「分散強化型フェライト鋼被覆管製造技術開発 (II B)」

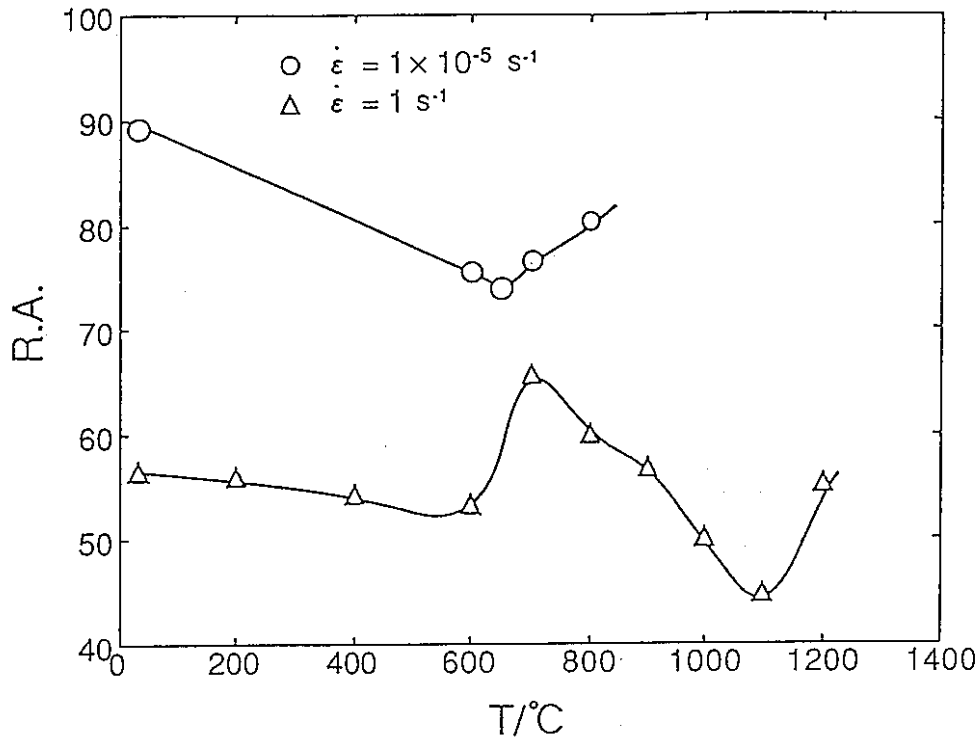


図 19: ODS フェライト鋼の L 方向に引張ったときの破断絞りの温度依存性
 °C で延性の極小が見られる。

低温側での延性が極小値を示す温度は、ひずみ速度が速い程上昇する傾向が認められるが、その程度は少ない。これまでに、単相材料では延性が極小を示す温度がひずみ速度に強く依存し、ひずみ速度が大きくなるとこの温度は上昇することが知られており、延性は Zener-Hollomon パラメータ (Z) で一義的に決まる⁽²⁶⁾ことが示されている。しかし、分散粒子を有する材料ではひずみ速度が上昇しても延性最低温度は殆ど変化しない場合が多い。図 19 に示した ODS フェラレイ鋼の延性低下もこのような傾向を示している。したがって、ODS フェライト鋼では 600~650°C の温度から粒界すべりが起こり、粒界に存在する分散粒子によって応力集中が生じ、延性が低下したものと考えられる。

さらに 700 °C 以上では延性が回復していることから粒界移動も起こりはじめ
 ていると考えられる。図 19の結果は L 方向に変形して得られたものであるが、
 T 断面では結晶粒径が小さいためより粒界すべりや粒界移動の延性への影響が
 大きいものと考えられる。

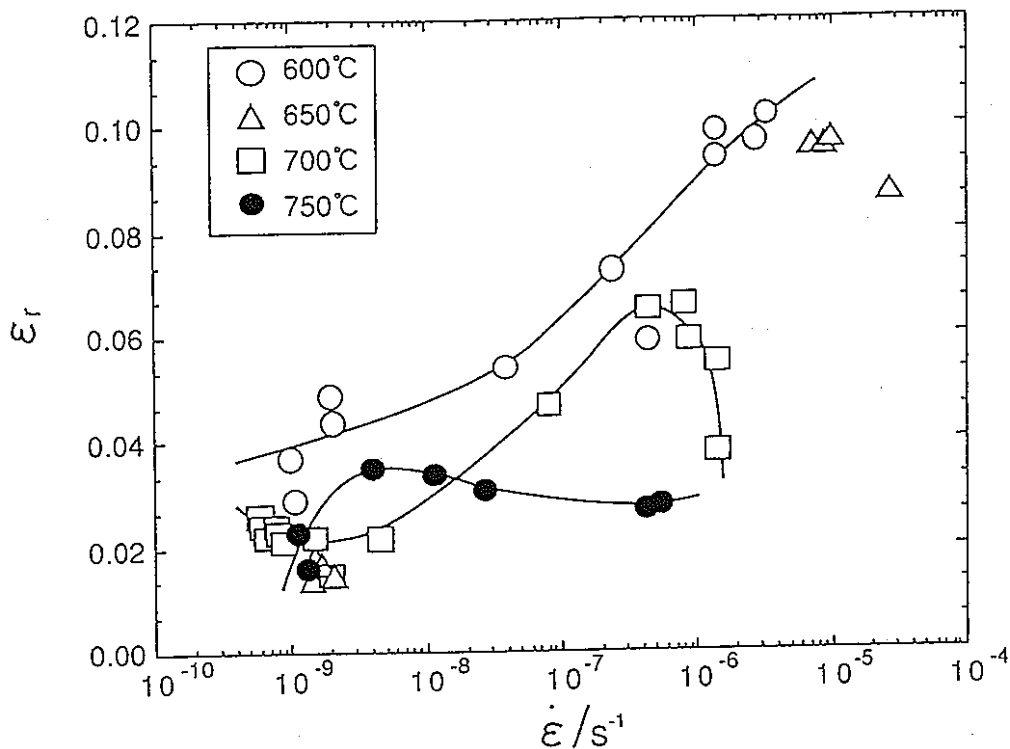


図 20: ODS フェライト鋼のクリープ破断ひずみのひずみ速度依存性 (内圧ク
 リープ)

図 20は内圧クリープ試験の破断ひずみ ϵ_r とひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ の関係を示したもの
 である。ここで、ひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ は破断ひずみを破断時間で割ることによって求
 めた。ひずみ速度が $2.8 \times 10^{-9} \text{s}^{-1}$ と $2.8 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$ における破断ひずみを試験温度
 に対してプロットした結果が図 21である。

図 21より明らかなように延性が極小を示す温度はひずみ速度が $2.8 \times 10^{-9} \text{s}^{-1}$

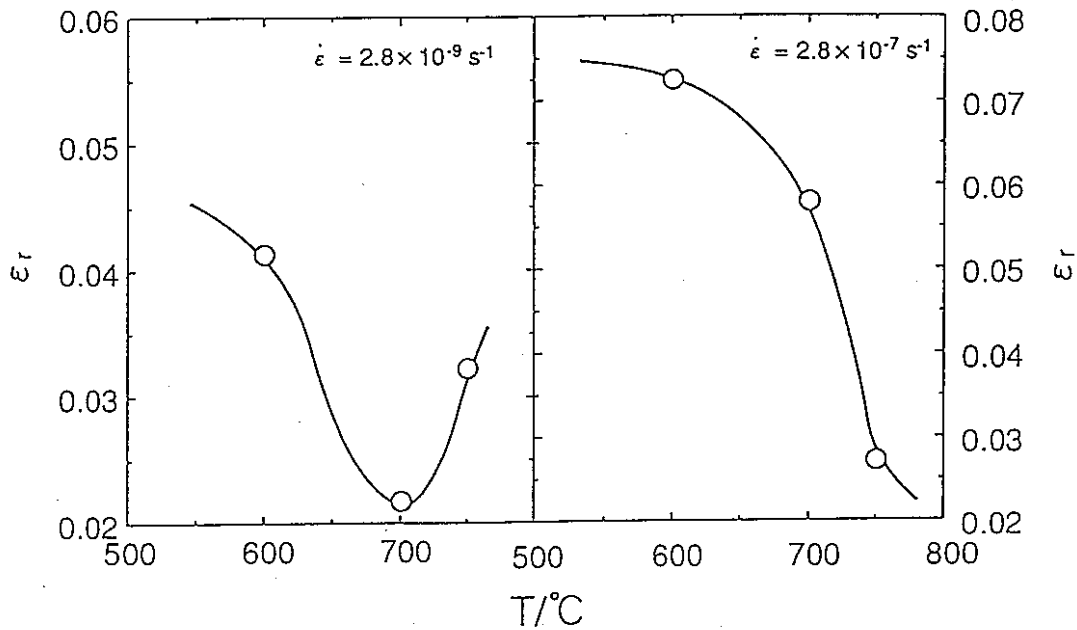


図 21: ODS フェライト鋼のクリープ破断ひずみの温度依存性

では 700℃であるが、 $2.8 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ では 750℃以上の温度である。ひずみ速度が $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 以上では図 19に示したように、延性極小の温度はひずみ速度にはあまり依存していない。したがって、長時間クリープ試験における延性低下の機構は高ひずみ速度の機構とは異なるものであろう。低ひずみ速度域で延性低下の温度がひずみ速度が大きい程上昇するのは単相材の傾向と類似しており、粒界すべりによって破断に至ることを示唆している。これまでに、長時間クリープ破断した試料には析出物が粒界に存在していることが明らかにされているので、粒界すべりによって粒界析出物のところにボイドが形成し、これが連結して破壊に至る機構が考えられる。一方、高ひずみ速度域の高温側で見られる延性の低下 (図 19) はこの温度域が図 22に示したように本合金の α - γ_2 相域に当

たることから、軟相の α 相に変形が集中したことによる可能性が考えられる。

以上のように W を含有する ODS フェライト鋼の延性低下は粒界すべりと粒界移動によるものと、2相共存が関与したものの2つの機構があると考えられる。

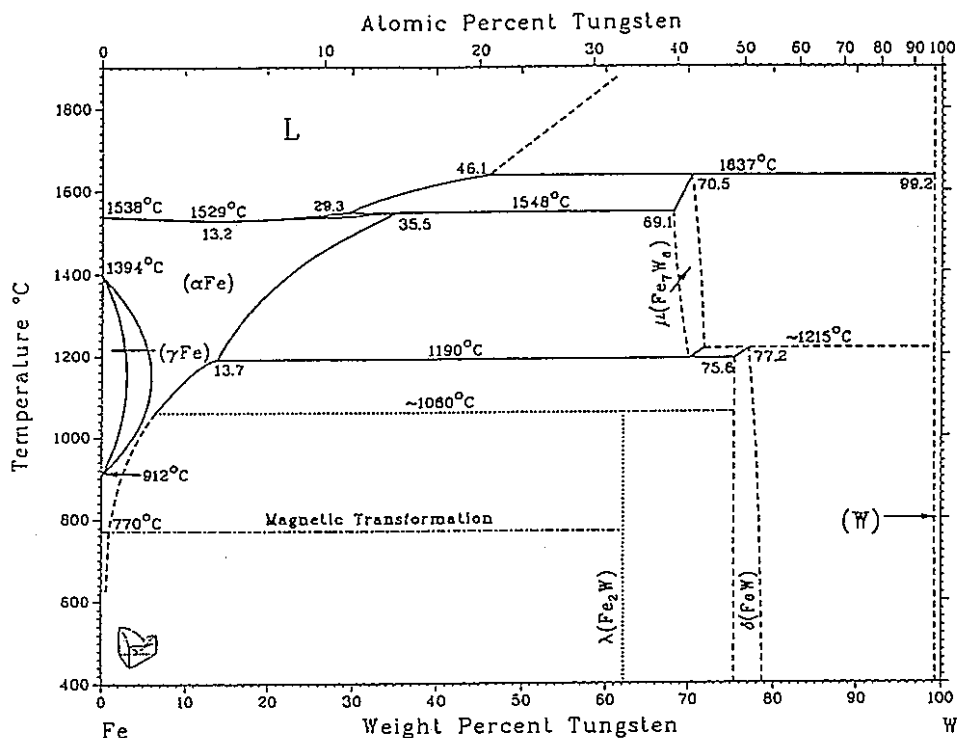


図 22: Fe-W 系の平衡状態図

IV あとがき

ODS フェライト鋼の高温における強度の異方性は、試料作製時の加工によって形成された一方向に伸びた結晶粒の異方性によるものと考えられる。したがって、強度の異方性を改善するためには従来の押出し、圧延のような一方向の材料の流れではなく、大きな加工を T 方向にも与える必要があるであろう。

このとき、結晶粒形状は管面に平行に伸び、管厚方向に平たくなることが期待される。この形状では、管厚方向に薄いことによる粒内変形が抑制され、管面方向に大きいことにより L 方向 T 方向いずれにおいても粒界すべりが抑制されるものと思われる。また、熱間加工時の耳割れの原因となる延性低下は、分散粒子が存在する限り避けられず、加工を延性低下温度域を避けて行うか変形速度を大きくする必要があるであろう。

V 参考文献

- (1) Y.Yeh, H.Nakashima, H.Kurishita, S.Goto, and H.Yoshinaga. *Mater. Trans., JIM*,31(1990), 284.
- (2) A. Barbacki and W. Frackowiak. *Z. Metallkde.*,79(1988), 410.
- (3) Z. Horita, K. Ichitani, T. Sano, and M. Nemoto. *Scripta Met.*,20(1986), 381.
- (4) 友清芳二. 日本金属学会報,25(1986), 1000.
- (5) T. Eguchi, K. Arita, and Y. Tomokiyo. *Slow dynamics in condensed matter*, page 441. American Inst. Phys., 1992.
- (6) A.J.E.Foreman and M.J.Makin. *Phil. Mag.*,14(1966), 911.
- (7) D. J. Srolovitz, R. A. Petkovic-Luton, and M. J. Luton. *Phil. Mag. A*,48(1983), 795.
- (8) D. J. Srolovitz, R. A. Petkovic-Luton, and M. J. Luton. *Acta Metall*,31(1983), 2151.
- (9) D.J.Srolovitz, M.J.Luton, R.Petkovic-Luton, D.M.Barnett, and W.D.Nix. *Acta Metall*,7(1984), 1079.
- (10) G.A.Chadwick and D.A.Smith. *Grain Boundary Structure and Properties*. (1976), 181.
- (11) T.Watanabe, S.Kimura, and S.Karashima. *Phil. Mag.*,A49(1984), 845.
- (12) M.Haghi and L.Anand. *Meta. Trans. A*,21A(1990), 353.
- (13) R.O.Scattergood and D.J.Bacon. *Phil. Mag. A*,31(1975), 179.

- (14) R.O.Scattergood and D.J.Bacon. *Acta Metall*,30(1982), 1665.
- (15) D.J.Deaver. *J. Appl. Phys.*,43(1972), 3293.
- (16) 吉田冬樹, 菅元淳二, 中島英治, 吉永日出男. 軽金属学会、第 82 回春期大会講演概要集,(1992), 246.
- (17) R.W.Lund and W.D.Nix. *Acta Metall*,,24(1976), 469.
- (18) 中島英治, 岩崎浩二, 後藤正治, 吉永日出男. 日本金属学会誌,52(1988), 180.
- (19) H.Nakashima, K.Iwasaki, S.Goto, and H.Yoshinaga. *Mater. Trans., JIM*,31(1990), 35.
- (20) T. Narutani and J. Takamura. *Acta Metall*,39(1991), 2037.
- (21) H.Nakashima, H.Nakagaki, H.Kurishita, and H.Yoshinaga. *Trans. ISIJ*,27(1987), 395.
- (22) 吉永日出男, 戸上義朗, 栗下裕明. 軽金属,34(1984), 454.
- (23) 中島英治, 渡瀬正美, 吉永日出男. 日本金属学会誌,53(1989), 28.
- (24) H.Oikawa. *Technology Reports, Tohoku University*,47(1982), 215.
- (25) 及川洪, 佐伯真事, 辛島誠一. 鉄と鋼,65(1979), 121.
- (26) 大塚正久, 堀内良. 日本金属学会誌,48(1984), 688.

T(°C)	ν	G(GPa)	E(GPa)
25	0.305	75.2	196.2
100	0.307	73.4	191.8
200	0.310	70.7	185.1
250	0.313	69.1	181.5
300	0.314	67.6	177.6
400	0.318	64.4	169.7
500	0.323	60.7	160.6
600	0.330	56.3	149.8
650	0.334	53.8	143.5
700	0.340	50.6	135.5
720	0.342	49.0	131.6
740	0.346	47.3	127.3
760	0.351	45.0	121.5
770	0.354	43.5	117.9
780	0.357	42.8	116.1
800	0.362	41.3	112.5
820	0.365	40.0	109.3
840	0.367	39.0	106.6
860	0.369	38.1	104.3
880	0.371	37.2	102.0
900	0.373	36.3	99.7

表 1: α -Fe の剛性率 G、ポアソン比 ν およびヤング率 E

Particle Radius (nm)	Particle Number	Relative Frequency (%)
0 ~ 0.5	0	0.0
0.5 ~ 1.0	0	0.0
1.0 ~ 1.5	0	0.0
1.5 ~ 2.0	0	0.0
2.0 ~ 2.5	1	0.4
2.5 ~ 3.0	1	0.4
3.0 ~ 3.5	13	4.6
3.5 ~ 4.0	26	9.3
4.0 ~ 4.5	36	12.9
4.5 ~ 5.0	46	16.4
5.0 ~ 5.5	52	18.6
5.5 ~ 6.0	39	13.9
6.0 ~ 6.5	25	8.9
6.5 ~ 7.0	20	7.1
7.0 ~ 7.5	10	3.6
7.5 ~ 8.0	6	2.1
8.0 ~ 8.5	0	0.0
8.5 ~ 9.0	2	0.7
9.0 ~ 9.5	2	0.7
9.5 ~ 10.0	1	0.4

表 2: Fe-13Cr-3W-0.5Ti-0.35Y₂O₃(F23) の抽出レプリカ写真より得られた平面上における粒子半径分布。総粒子数 927 個

T(°C)	σ_{or} (MPa)		σ_v (MPa)	
	$r_0 = b$	$r_0 = 3b$	$r_0 = b$	$r_0 = 3b$
25	668	493	573	423
100	653	482	561	414
200	630	465	541	399
250	618	456	530	391
300	605	446	518	382
400	578	426	495	365
500	547	404	468	345
600	510	376	435	321
650	489	360	417	308
700	461	340	393	290
720	448	330	381	281
740	433	320	369	272
760	414	305	352	259
770	401	296	341	252
780	395	292	335	248
800	383	283	325	240
820	372	275	315	232
840	363	268	307	227
860	356	263	301	222
880	347	256	294	217
900	340	251	287	212

表 3: Fe-13Cr-3W-0.5Ti-0.35Y₂O₃(F23) の室温～900 °C におけるオローワン応力 σ_{or} とボイド強化応力 σ_v 。応力の単位は MPa。

Particle Radius (nm)	Particle Number	Relative Frequency (%)
0 ~ 0.5	160	17.3
0.5 ~ 1.0	227	24.5
1.0 ~ 1.5	264	28.5
1.5 ~ 2.0	180	19.4
2.0 ~ 2.5	78	8.4
2.5 ~ 3.0	16	1.7
3.0 ~ 3.5	0	0.0
3.5 ~ 4.0	2	0.2
4.0 ~ 4.5	0	0.0

表 4: Fe-13Cr-3W-0.5Ti-0.40Y₂O₃(H22) の薄膜試料透過電子顕微鏡法によって得られた粒子半径分布。総粒子数 280 個

Particle Radius (nm)	(a)		(b)	
	Particle Number	Relative Frequency (%)	Particle Number	Relative Frequency (%)
0 ~ 0.5	309	10.1	10	0.4
0.5 ~ 1.0	475	15.6	495	21.1
1.0 ~ 1.5	659	21.6	809	34.4
1.5 ~ 2.0	707	23.2	604	25.7
2.0 ~ 2.5	554	18.2	298	12.7
2.5 ~ 3.0	245	8.0	116	4.9
3.0 ~ 3.5	80	2.6	13	0.6
3.5 ~ 4.0	15	0.5	5	0.2
4.0 ~ 4.5	5	0.2	0	0.0
4.5 ~ 5.0	1	0.0	—	—
5.0 ~ 5.5	0	0.0	—	—

表 5: Fe-13Cr-3W-0.5Ti-0.40Y₂O₃(H22) の薄膜試料透過電子顕微鏡法によって得られた粒子半径分布 (表 4 と別の試料)。

	(a)	(b)
粒子数	3050	2350
裾野の距離 (nm)	39.0	33.5
傾斜角	30°	30°
膜厚 (nm)	78.0	67.0
視野の面積 (m ²)	2.40×10 ⁻¹³	2.01×10 ⁻¹³
N _v (m ⁻³)	1.10×10 ²³	1.75×10 ²³
\bar{r} (m)	1.81×10 ⁻⁹	1.74×10 ⁻⁹
\bar{r}^3 (m ³)	9.39×10 ⁻²⁷	7.12×10 ⁻²⁷
体積分率 (vol%)	0.43	0.52

表 6: コンタミネーションスポット法による膜厚測定の結果および体積分率の算出

T(°C)	σ_{or} (MPa)		σ_v (MPa)	
	r ₀ = b	r ₀ = 3b	r ₀ = b	r ₀ = 3b
25	556	349	477	300
100	543	341	466	293
200	524	330	450	283
250	514	323	440	277
300	503	316	431	271
400	480	302	411	259
500	455	286	389	245
600	424	267	362	228
650	406	255	347	218
700	383	241	327	205
720	372	234	317	199
740	360	227	307	193
760	344	216	292	184
770	334	210	283	178
780	329	207	279	175
800	319	200	270	170
820	309	194	262	165
840	302	190	256	161
860	296	186	250	157
880	289	182	244	154
900	282	178	238	150

表 7: Fe-13Cr-3W-0.5Ti-0.40Y₂O₃(H22) の室温～900 °Cにおけるオローワン応力 σ_{or} とボイド強化応力 σ_v 。応力の単位は MPa。