

熱間塑性加工を利用した革新的な 酸化物分散強化型フェライト鋼の開発

北海道大学大学院工学研究院 材料科学部門

教授 鶴飼重治

(平成 23 年度一般研究開発助成 AF-2011015)

キーワード：ODS フェライト鋼、熱間圧延、粗大粒

1. 研究の目的と背景

蒸気温度を 700°C まで高温化して 47% の高い発電効率を目指した次世代超々臨界圧火力発電 (A-USC) プラントの開発が世界的規模で進められている。このような 700°C の高温にはフェライト系耐熱鋼は適用できないため、700°C 以上に耐える高温材料として、Fe-Ni 基あるいは Ni 基合金の開発が行われている¹⁾。著者らは原子力材料として開発中の酸化物分散強化型 (ODS) フェライト鋼を適用すれば、従来のフェライト鋼の範疇で A-USC 設計要求を満足できる可能性があるとして、ODS フェライト鋼の熱間圧延による 700°C 引張強度の改善を試みた。その結果、圧延加工を施していない従来の ODS フェライト鋼に比べて、オーステナイト域で圧延加工を施すことにより 700°C 引張強度が大幅に向上し、圧延温度が低いほど強度改善効果が大きいことが示された (図 1)^{2,3)}。この圧延加工材には、粗大化したフェライト粒が形成されていることが判明している。しかし、熱間圧延により生成するフェライト粒は一般に超微細粒化することが知られている^{4,5)}。そこで本研究では、熱間圧延加工により粗大フェライト粒が形成されるメカニズムを明らかにすることを目的に、生成した粗大フェライト粒の微細組織を詳細に調査するとともに、熱間圧延後の冷却速度が組織や強度特性に及ぼす影響を評価した。

2. 実験方法

鉄 (99.5%, 45-100 μm)、炭素 (99.7%, 5 μm)、クロム (99.9%, 250 μm 未満)、タングステン (99.9%, 4.5-7.5 μm) とチタン (99.7%, 150 μm 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 時間のメカニカルアロイング (MA) 処理を施した。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。ODS フェライト鋼の組成は 9Cr-0.13C-2W-0.2Ti-0.35Y₂O₃ (wt.%) である。合金粉末は、1150°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

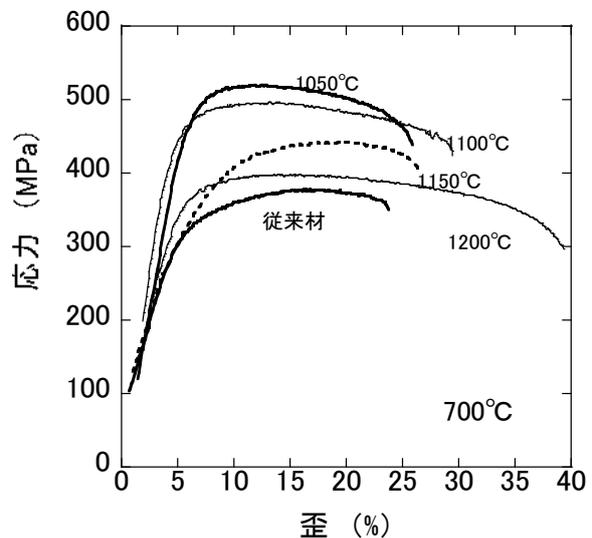


図1 ODS フェライト鋼の熱間圧延温度と 700°C での引張特性の関係: 圧下率は 80%、従来材は圧延加工を施していない

度計で測定した圧延途中の温度は最低でも 745°C であり、この材料の A_{r3} 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。圧延後の冷却は空冷 (約 6000°C/h) だけでなく、比較のため炉冷 (100°C/h) も実施し、冷却速度が組織と強度に及ぼす影響を評価した。

熱間圧延後の試験片は #400-4000 のエメリー研磨、1 μm のダイヤモンドペースト、コロイドシリカの順で研磨し、電界放出走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) JEOL JSM-6500F を用いて組織観察と EBSD 解析を行った。また透過電子顕微鏡 (TEM) JEOL JEM-2010 により粗大フェライト粒の微細組織を解析した。硬さ測定には島津製ビッカース硬さ計とエリオニクス社製ナノインデント (ENT-1100a) を用いた。

3. 実験結果

3. 1 粗大な変態フェライト粒の微細組織

従来材である焼きならし-焼戻し材は、いわゆる残留フェライトと焼戻しマルテンサイトで構成されている。ここ

で残留フェライトとはオーステナイト化温度でオーステナイトに変態せずフェライトのままであったもので、平衡状態図で言うところの δ フェライトではなく、酸化物粒子による α/γ 異相界面のピン止めでフェライトが残留した準安定相である^{6)~9)}。そのIPF (Inverse Pole Figure) とODF (Orientation Distribution Function) マップを図2(a)に示す。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対応すると思われる。これに対し、引張強度が最も高かった1050°C熱間圧延後に空冷した試料のIPFとODFマップを図2(b)に示す。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。この粗大化した組織がODFマップでどの方位に対応するかは明確ではないが、富田の集合組織解析結果¹⁰⁾を踏まえると、 $\{332\}\langle 113\rangle$ である可能性がある。また、富田は熱間圧延後に変態で生成するフェライトについて、図2(b)のODFマップと酷似した計算集合組織を予測しており¹⁰⁾、これらから判断すると、ODFマップで斜めの集積度の高い方位は圧延後に変態で

生成したフェライトに相当すると判断できる。このフェライトはIPFマップで青色で表されている粗大粒に該当する。従って、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として、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。このように熱間圧延材では、粗大化した変態フェライトと残留フェライト、およびマルテンサイトから構成されている。変態フェライトはオーステナイト化した際には強圧延されたオーステナイトであったものが空冷中にフェライトに変態したのに対し、残留フェライトはメカニカルアロイング後から一貫してフェライトのままで、オーステナイトからの変態で形成されたものではない。

粗大な変態フェライトの組織をTEMで詳細に調べた結果を図3に示す。TEMにおいても1100°C熱間圧延後に空冷した試料にはアスペクト比の大きい粗大粒と微細粒が認められるのに対し、焼きならし-焼き戻し材は1 μm 以下の均一な微細粒で構成されている。粗大变態フェライト粒と

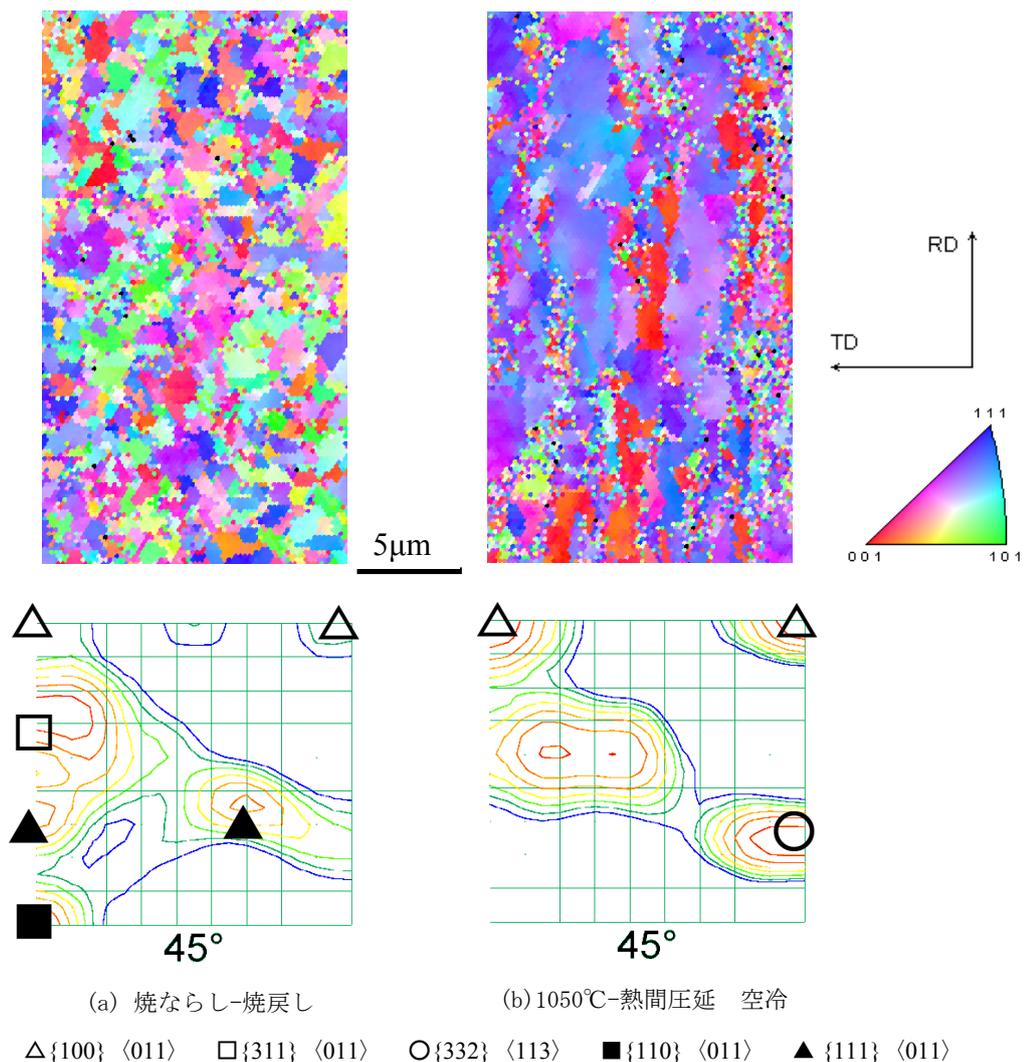


図2 焼きならし-焼き戻し材と1050°Cでの熱間圧延-空冷材のEBSD解析結果
上図：IPFマップ、下図：ODFマップ

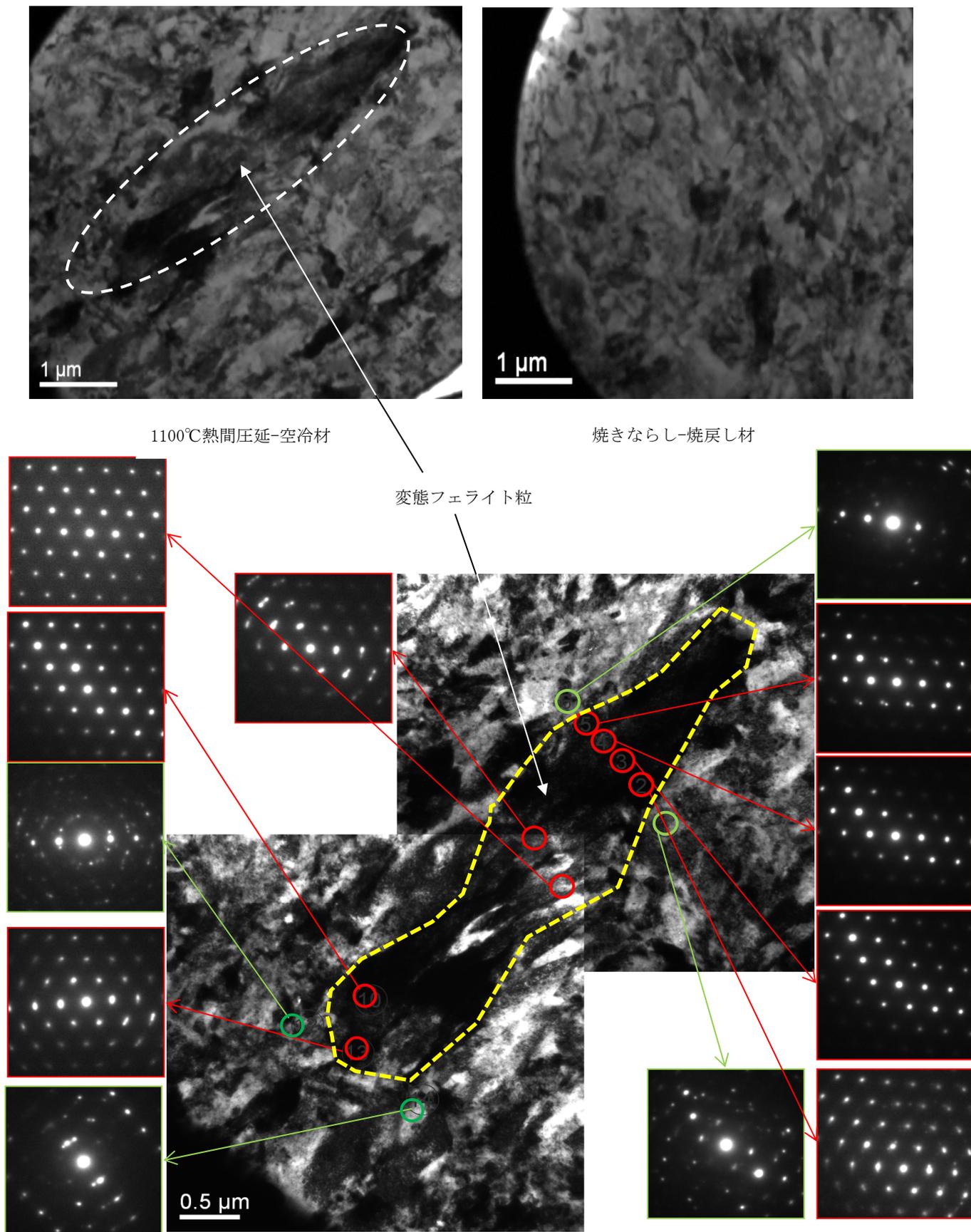


図3 1100°C熱間圧延-空冷材に存在する粗大フェライトの電子回折図形

その周りの電子回折図形から、粗大な変態フェライトは方位が極めて近いドメインの集合であることが明確である。

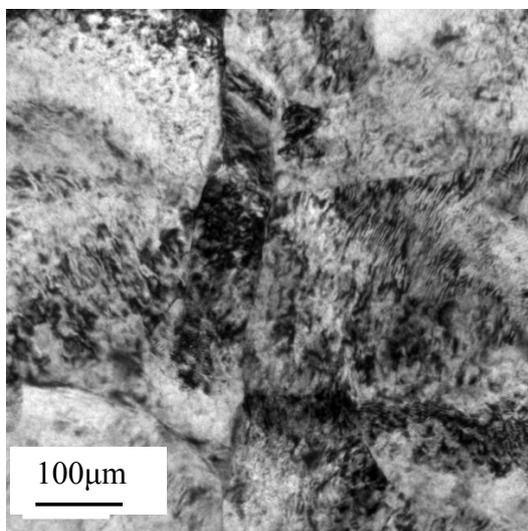
図 4 にはマルテンサイトの転位組織を示す。熱間圧延を行ってもラス境界の大きさには焼きならし材とほとんど差は無く、変態によって生じた筋状の高密度の転位が同様に観察される。

そこで、粗大な変態フェライト粒の生成機構について検討した。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。また、このフェライト変態は所謂 Kurdjumov-Sacks の方位関係を満足しなければならない。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。これを晶壁面と言うが、4 種類の晶壁面に対し

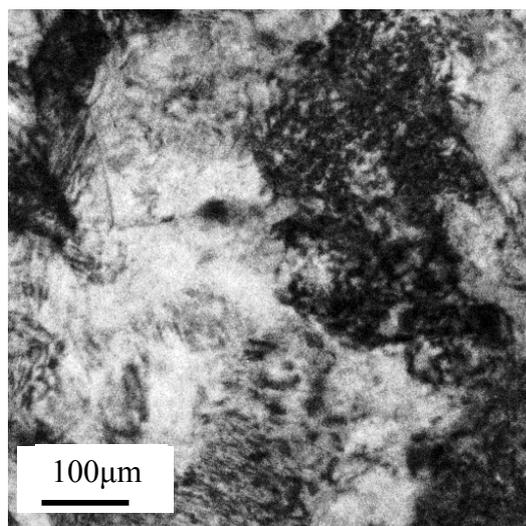
それぞれ、オーステナイト粒とフェライト粒の間で 6 種類の方位関係があるから、オーステナイト粒から生成するフェライト粒は $4 \times 6 = 24$ 通りのバリエーションが存在することになる。しかし、熱間圧延されたオーステナイト粒の結晶方位は揃っているため、これを晶壁面として生成するフェライト粒では 4 種類のバリエーションの内から 1 種類が選択されることになる。また、フェライト粒の方位は元のオーステナイト粒の方位と可能な限り整合性を保って生成すると考えることができる。結局、熱間圧延されたオーステナイト粒から生成するフェライト粒の方位は 2 種類に制限されることになる。これはバリエーション選択の規制であり、これが有効に働くと、方位の近いフェライト粒は合体して粗大化することになる。図 3 の破線で囲まれた粗大なフェライト粒は僅かに方位の異なるフェライト粒の集合であることは、このようなバリエーション選択規制が働いたことを反映していると考えられる。このようなバリエーション選択の規制については、文献 11)-13) でも議論されている。

3. 2 冷却速度の影響

図 2 に示した焼ならし処理および熱間圧延後の空冷処理に対し、冷却速度を $100^\circ\text{C}/\text{h}$ の遅い炉冷処理を行った場合の IPF を図 5 に示す。炉冷するとフェライト変態が一様におき、均一な結晶粒サイズのフェライト粒が形成する。当然のことながら、マルテンサイトは認められない。熱間圧延後の炉冷では、図 2(b) に示す粗大化した不均一なフェライトではなく、等軸のフェライト粒が形成されている。

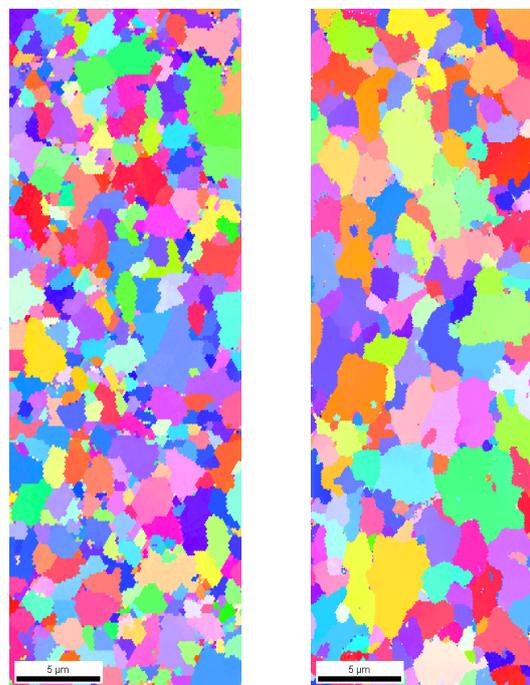


(a) 1100°C 熱間圧延 - 空冷材



(b) 焼きならし材

図 4 マルテンサイトの転位組織の比較



(a) 焼ならし-炉冷

(b) 熱間圧延-炉冷

図 5 炉冷処理後の IPF マップ

これらの結晶粒サイズの頻度分布を整理した結果を図6に示す。焼ならし処理(c)では結晶粒サイズは $2\mu\text{m}$ 以下であるのに対し、炉冷(d)では $3\mu\text{m}$ サイズまでその頻度が増加している。また、熱間圧延後の空冷(a)では $3\mu\text{m}\sim 7\mu\text{m}$ の結晶粒が存在し不均一であるが、炉冷の場合には(b) $2\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 結晶粒の頻度が増加していることが分かる。これらの結果から、熱間圧延後の空冷で生成する変態フェライトは炉冷で生成する変態フェライトとはサイズや不均一性の面で大きく異なるものである。

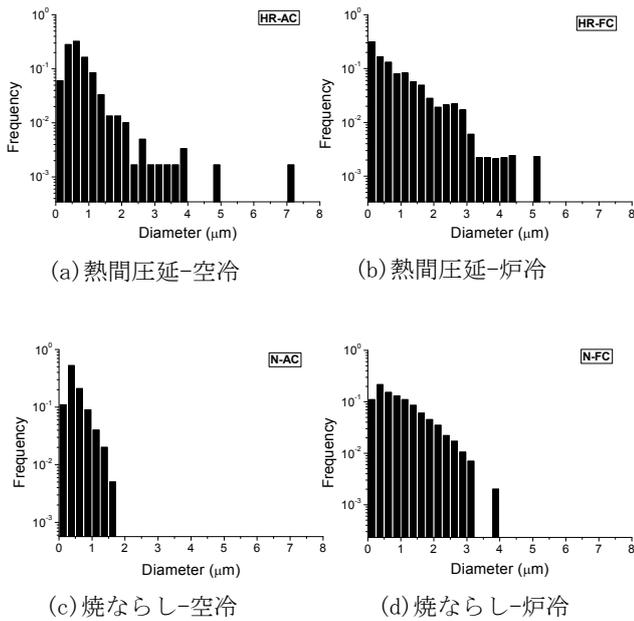


図6 結晶粒サイズの頻度分布

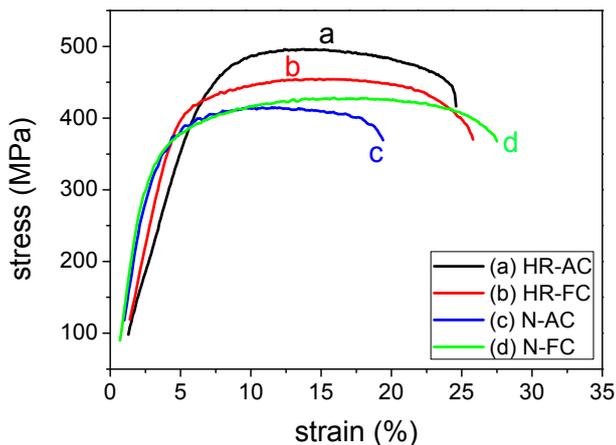


図7 700°Cでの引張試験結果

(a)熱間圧延-空冷 (HR-AC), (b) 熱間圧延-炉冷(HR-FC),
(c) 焼ならし-空冷(N-AC) (d) 焼ならし-炉冷(N-FC)

これらの試料の700°C引張試験結果を図7に示す。熱間圧延材は焼ならし材に比べ、高い引張強さを示す。熱間圧延材のうち、空冷材は炉冷材より高い強度を示すが、焼ならし材では炉冷材でも空冷材と同等以上の引張強さを示す。図8は熱間圧延-炉冷材の引張試験前後のKernel Average Misorientation (KAM)マップである。引張試験後の濃紺箇所は歪が大きいノイズと判定されたものである。引張試験前後の比較から、変形による歪はフェライト粒の結晶粒界に蓄積していることが明瞭に認められる。このことから、焼ならし材の微細なマルテンサイトで構成される空冷処理に対し、粗大な変態フェライト粒から成る炉冷処理材では粒界面積が減少し結晶粒界での変形が抑制されたことが、高い強度と延性を発現した原因と考えられる。同様に考えると、熱間圧延-空冷処理で微細なマルテンサイトを粗大な変態フェライト粒で置き換えることにより、マルテンサイトブロック境界での局所的な変形が抑制されたことが熱間圧延で強度が向上した原因と考えられることができる。

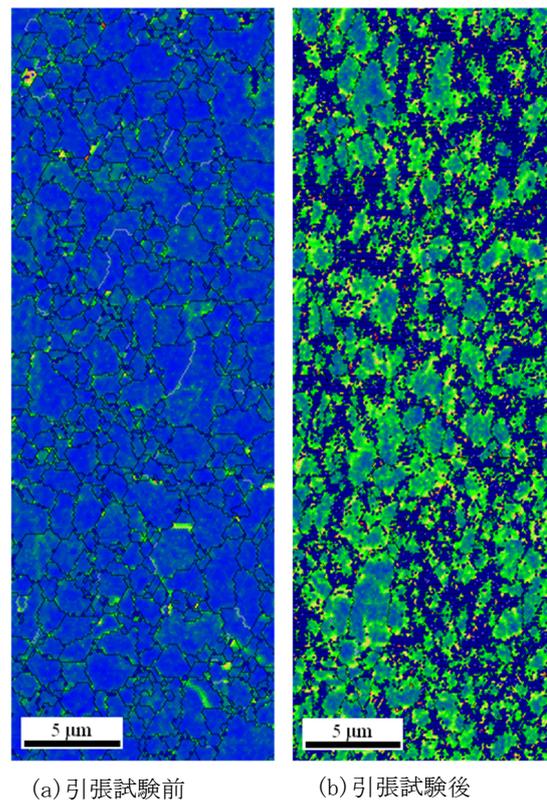


図8 熱間圧延-炉冷材の700°C引張試験前後のKAMマップ

4. 結言

ODSフェライト鋼の熱間圧延加工で形成する粗大フェライトの生成機構を調べた。これは熱間圧延されたオーステナイトからのフェライト変態で生成したもので、バリエーション選択規制に基づき同一方位を有するフェライト粒の成長・合体に起因して形成されたものと考えられる。熱間

圧延を施してマルテンサイトの一部を粗大な変態フェライトで置き換えることにより、マルテンサイトブロックでの優先的な変形を抑制できたことが、熱間圧延による高温強度向上の原因と考えられる。

謝 辞

本研究は公益財団法人天田財団のご支援を頂いたものである（平成 23 年度一般研究開発助成 AF-2011015）。研究遂行では、当研究室の大野直子助教や大学院生、および熱間圧延では日本製鋼所室蘭研究所の東司所長をはじめとする技術者に多大なるご協力を頂いた。ここに深甚なる謝意を表します。

引 用 文 献

- 1) CO₂削減に向けた耐熱鋼高温化の最近の進展、日本鉄鋼協会、2008年6月。
- 2) X. Wu, S. Ukai et al., J. Nucl. Mater., 443 (2013) 59-65.
- 3) X. Wu, S. Ukai et al., Materials Science Forum Vol. 753 (2013) 514-517.
- 4) M. Calcagnotto, D. Ponge et al., ISIJ International, 48 (2008) 1096-1101.
- 5) T. Furuhashi, K. Kikumoto et al., ISIJ International, 48 (2008) 1038-1045.
- 6) S. Ukai and S. Ohtsuka, Energy Materials, 2(1) (2007) 26-35.
- 7) S. Ukai, S. Ohtsuka et al., Materials Science and Engineering A, 510-511 (2009) 115-120.
- 8) M. Yamamoto, S. Ukai et al., Materials Science and Engineering A 527 (2010) 4418-4423.
- 9) R. Miyata, S. Ukai et al., J. Nucl. Mater., 442 (2013) S138-S141.
- 10) 富田俊郎、まてりあ、第53巻 第6号 (2014) 253-259.
- 11) K. Ameyama, M. Minagawa et al., 鉄と鋼, 74 (1988) 139-145.
- 12) S. Torizuka, O. Umezawa et al., 鉄と鋼, 86 (2000) 23-30.
- 13) T. Furuhashi, T. Maki, Materials Science and Engineering A312 (2001) 145-154.