Zr 添加超微細結晶フェライト系ステンレス鋼の機械的性質

I. メカニカルアロイング法による組織制御

田口 真実¹ 住友 秀彦^{2,*} 石橋 良¹ 青野 泰久¹

¹株式会社日立製作所 日立研究所

²株式会社超高温材料研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 69, No. 5 (2005), pp. 444-451

© 2005 The Japan Institute of Metals

Mechanical Properties of Ultra-Fine Crystalline Ferritic Stainless Steel Containing Zr Element I. Micro-Structural Modification by Mechanical Alloying

Masami Taguchi¹, Hidehiko Sumitomo^{2,*}, Ryo Ishibashi¹ and Yasuhisa Aono¹

¹Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd., Hitachi 319-1292

²Japan Ultra-high Temperature Materials Research Institute, Ube 755-0001

Targets of this study are realization of better mechanical strength and retention of toughness for ferritic stainless steel by micro-structural modification of grain refinement in the material processing by doping of an active element and mechanical alloying (MA). MA allows the introduction of large strain energy and for materials produced by MA, the formation and presence of dispersed particles in them plays an important role in the grain refinement. The authors have been interested in zirconium which has a high affinity for gaseous impurities such as oxygen, carbon etc., and they examined the effect of zirconium on grain refinement of 12 mass% chrome ferritic stainless steel by MA.

Conventional 12Cr (SUS 410) and 12Cr-1Zr ferritic stainless steels containing about 1 mass%Zr were consolidated by extrusion-forming of their powders without MA at 1073 K. They had grain diameter sizes of about 30 μm and 1 μm , respectively. On the other hand, 12Cr-1Zr steel produced through MA and the same consolidation process (designated MA-12Cr-1Zr) had a grain diameter of 0.36 μm or less. For MA-12Cr-1Zr, it seemed that Zr atoms strongly reacted with gaseous impurities such as oxygen and carbon and fixed them as oxide and carbide. These dispersed particles ranged from 5 to 30 nm in diameter. In particular, it seemed that the zirconium oxide particles were more effective in suppressing the growth of grain boundaries as TEM images showed that the particles were mainly located along them. The grain sizes obtained from the diameter and volume fraction of dispersed particles tended to support Doherty's prediction.

(Received November 8, 2004; Accepted March 22, 2005)

Keywords: mechanical alloying, ferritic stainless steel, zirconium, grain refinement

1. 緒 言

金属材料の強化法の一つに結晶粒微細化がある。近年、結晶粒微細化の極限領域となるナノ結晶化の研究が大きく進展し¹⁾、従来材料の数倍の強度を有する組織制御材料が得られている。しかし、一方で強度向上は可能となるが、靱性の低下を引き起こすという事実も経験的に理解している²⁾。結晶粒微細化の材料制御方法の中で靱性の維持を可能にできる製造プロセスが示せれば、例えば従来合金において合金組成を大きく変えることなく強度向上と靱性の両立した材料を手に入れることができ、環境に調和した有意な技術となり得る³⁾。

結晶粒超微細化の研究は、広範な産業分野への寄与が大きい鉄鋼材料で活発である。例えば、圧延法による製造プロセ

スでは、従来の TMCP (Thermo Mechanical Control Process) に更に大圧下歪加工を加える新たな手法が開発されており、結晶粒径が約 1 μm 程度の鋼板が試作されている^{3,4)}。更にナノスケールの超微細結晶組織を有するバルク材を作製する手段として、MA (Mechanical Alloying), ECAP (Equal Channel Angular Pressing), ARB (Accumulative Roll Bonding) 等が検討されている⁵⁾。中でも MA 法は超微細結晶組織を有する粉末が比較的簡単かつ大量に製造することができる。MA 法は粉末冶金法による製造プロセスで、既に酸化物分散強化合金 (ODS 合金) の製造において実用化しており、板、棒、パイプ、異形ブロック等の多様な形状の製品を作製した実績がある。従って、小型部材を念頭においた超微細結晶材料の製造技術として十分活用できると考える。

本研究では、電力プラント用材料等に多用されているフェライト系ステンレス鋼に MA 法を適用し、超微細結晶化に

* 現在：北海道大学 (Present address: Hokkaido University)

より高強度と高靱性を付与することを最終的な目的とするものである。

MA を用いたプロセスでは、固化成形の焼結工程で結晶粒が粗大化する傾向にあり、この抑制が大きな課題になっている。一方、MA 法では、溶製材では分散させることが困難な酸化物などの化合物を、均一かつ微細に分散させることが可能である。結晶粒の粗大化抑制には、酸化物の微細分散が特に有効とされており、 Y_2O_3 、 TiO_2 、 Fe_3O_4 等を分散させた超微細結晶鉄鋼材料がこれまでに検討されている⁶⁻¹⁰⁾。他方、MA 処理中には、雰囲気、ボール、容器および治具から不可避的に混入する酸素および炭素(以下 O, C と記す)等の不純物が多量に混入する。特に大気中より混入する O は、材料の機械的性質に悪影響を及ぼす恐れがある。

著者らはガス不純物と強い親和性があるジルコニウム(以下 Zr と記す)に着目した。添加 Zr は、MA プロセス中に混入する O および C と結合し、結晶粒内を“清浄化する”と同時に、生成される Zr 酸化物および Zr 炭化物は分散粒子としての活用が期待される。これまでに、粒界移動に対する Zr 炭化物粒子のピン止め効果は、オーステナイト系ステンレス鋼において報告されている^{11,12)}。ここでは、フェライト系ステンレス鋼を用い、MA 法によるバルク材製造工程において Zr 添加条件を種々に変化させ、Zr および、それによって生成される Zr 酸化物の結晶粒粗大化抑制効果を検討した。

2. 実験方法

2.1 製造方法

原料粉末は真空溶解後ガスアトマイズ(GA)で作製した Fe-12 mass%Cr(以下 12Cr と記す)粉末とし、粒径 180 μm 以下に分粒したものを使用した。原料粉末の化学組成(代表値)を Table 1 に示す。MA 処理には、アトリッションミルを用いた。アトリッションミルのタンク材は SUS 304、ボールは SUJ 2、アームは SKD 11 を用いている。アトリッションミルのタンク内側および外側には Ar ガスおよび冷却水を流すことができる構造になっている。アトリッションミル内部には、MA の前処理として新規タンクに原料粉末 1 kg、ボール 30 kg を挿入し、20 時間の前処理ミリングを行い、ボール、タンクおよびアーム表面に原料粉末のコーティング処理を施した。

MA 本処理では、純度 98%、平均粒径 45 μm 以下の Zr 粉末(梯高純度化学製)および ZrO_2 粉末を原料粉末に所定量加え、ボールミルにより混合してからアトリッションミルに投入して MA 処理を行った。粉末とボールの重量比は 1(2 kg) : 15(30 kg)とし、MA 時間は Zr、 ZrO_2 の X 線回折ピークがほぼ確認できなくなる 100 時間とした。MA 処理中は

タンク内に Ar ガスを 30 mL/min で流し、タンク外側には 293 K 以下の冷却水を循環させた。

MA 処理した粉末は、粒度 180 μm 以下に分粒した後、軟鋼製の缶に入れ、673 K で 2 時間の脱気処理(到達真空度 0.4 Pa 以下)後封入し、1023~1123 K で静水圧押出を施し粉末の固化成形を実施した。このときの押出し比は 5.0~5.7 とした。

作製した押出し材の製造手法を Table 2 に示す。

GA 材は、Fe-12Cr-1Zr の真空溶解で作成したガスアトマイズ粉末を、MA 処理することなく 1073 K で固化成形した材料であり、MA 処理材(MA-2 材)との比較が目的である。

MA-1, MA-2, MA-3 材は、Fe-12Cr 粉末に MA により Zr 粉末を 1 mass% 添加して、それぞれ 1023 K, 1073 K, 1123 K で固化成形した。MA-1, MA-2, MA-3 材は、固化成形温度が結晶粒径に及ぼす影響を明確にすることが目的である。

MA-4, MA-5, MA-6 材は、Fe-12Cr 粉末に Zr 粉末を 1 mass% の他、 ZrO_2 粉末をそれぞれに 0.08 mass%、0.39 mass%、0.77 mass% 添加し、MA 処理したのち 1073 K で固化成形した。 ZrO_2 粉末添加量は、 ZrO_2 として添加される O 量が、0.02 mass% (ZrO_2 添加量が 0.08 mass% の場合)、0.1 mass% (同、0.39 mass% の場合)、0.2 mass% (同、0.77 mass% の場合)になるようにしており、Zr 酸化物量および酸素量が結晶粒径に及ぼす影響を明確にすることが目的である。

MA-7, MA-8 材は、Fe-12Cr 粉末に MA により ZrO_2 粉末を 0.77 mass% 添加し、それぞれ 1073 K, 1123 K で固化成形した。MA-7, MA-8 は ZrO_2 を単独で添加しており、Zr を添加した試料との比較が目的である。

その他、商用の SUS 410L 相当材を、Table 1 の原料粉末を MA 処理することなく 1073 K で押出しすることにより作

Table 2 Fabrication procedure of the specimens.

Steel	Primary powder (Gas-atomaized)	Quantity of added powder by MA (mass%)		MA time (h)	Extruding temperature (K)
		Zr	ZrO_2		
GA	Fe-12Cr-1Zr	—	—	—	1073
MA-1	Fe-12Cr	1.00	—	100	1023
MA-2	Fe-12Cr	1.00	—	100	1073
MA-3	Fe-12Cr	1.00	—	100	1123
MA-4	Fe-12Cr	1.00	0.08	100	1073
MA-5	Fe-12Cr	1.00	0.39	100	1073
MA-6	Fe-12Cr	1.00	0.77	100	1073
MA-7	Fe-12Cr	—	0.77	100	1073
MA-8	Fe-12Cr	—	0.77	100	1123

Table 1 Chemical compositions of primary powder.

Powder	Fe	Cr	Si	Mn	P	S	C	O	N
Fe-12Cr	Bal	12.4	<0.01	<0.01	0.003	0.001	0.002	0.07	0.002

(mass%)

Table 3 Chemical compositions of the specimens.

Steel	Chemical composition (mass%)								
	Fe	Cr	Zr	Si	Mn	P	S	C	O
GA	Bal	12.0	0.93	—	—	—	—	0.01	0.05
MA-1	Bal	11.8	0.88	—	—	—	—	0.07	0.09
MA-2	Bal	11.7	0.90	<0.01	0.02	<0.005	0.001	0.07	0.09
MA-3	Consist of the equivalent of “MA-2” elements								
MA-4	Bal	11.8	0.96	—	—	—	—	0.07	0.13
MA-5	Bal	11.9	1.20	—	—	—	—	0.04	0.20
MA-6	Bal	11.7	1.40	—	—	—	—	0.04	0.32
MA-7	Bal	11.7	0.49	0.05	0.01	<0.005	<0.001	0.05	0.36
MA-8	Consist of the equivalent of “MA-7” elements								

製し、組織観察に供した。

各試料の固化成形後の化学組成を Table 3 に示す。MA 処理中に混入する O 量は 0.1 mass% 以下であり、同じく C 量は 0.07 mass% 以下である。窒素量に関しては、MA 後の増加量は、0.01 mass% 以下であり、O および C に比べ混入量は極めて少ない。MA-1, MA-2, MA-3, MA-4, MA-5, MA-6 材で MA 時に添加した 1 mass% の Zr は、材料中の C および O が全て ZrC あるいは ZrO_2 を生成したとしても化学量論的に不足しない量である。

2.2 評価方法

TEM 観察用試料は、作製したバルクから直径 3 mm、厚さ 0.3 mm の円盤を切り出し、エメリーペーパーにより厚さ 0.15 mm まで研磨し、酢酸 90%–過塩素酸 10% の混合液でツイングジェット研磨により仕上げを行った。TEM 観察時の加速電圧は 300 kV とした。本検討では、結晶粒径の測定は簡易的な切断法とした。組織観察面は、押出し方向に対し垂直な面である。

Zr を添加した試料における分散粒子の体積率は次の様に算出した。即ち、Table 3 における化学分析結果から、材料中の O および C が全て Zr と反応し、 ZrO_2 および ZrC を形成すると仮定した。計算に用いた ZrO_2 および ZrC の密度は、それぞれ 6.0 g/cm³, 6.7 g/cm³、試料全体の密度は一般のフェライト系ステンレス鋼に準じ 7.8 g/cm³ とした。また、材料中の窒素は MA 処理による増加量は 0.01 mass% 以下であり、O, C に比べ混入が微量であるため、便宜上 ZrN の生成は無視して考察した。試料中の分散粒子の径は、固化成形時における温度と保持時間によって決まると仮定し、固化成形温度および時間が同じ場合は、分散粒子径およびその粒径分布は同じとして扱った。MA-7, MA-8 材については、MA 処理で Zr を添加していないので、初期に添加した ZrO_2 が、そのまま分散粒子の体積率になると仮定した。

3. 実験結果および考察

3.1 各種押出し材の組織

各種押出し材の TEM 組織を Fig. 1 に示す。Fe-12Cr 単独組成のガスアトマイズ粉末を 1073 K で押出した SUS

410L 相当組成 (Table 1 参照) の結晶粒径は、およそ 20~30 μm であり、商用の溶製材とほぼ同じ状態の組織を呈している。一方、同じ条件で押出した GA 材では約 1 μm の結晶組織を示しており、MA 処理の有無に関わらず Zr の添加が結晶粒の微細化に大きな効果のあることがわかる。諸石らは、フェライト系ステンレス鋼 SUS 430 (溶製材) において Zr を添加した場合の特性について調べている¹³⁾。これによると、0.5 mass% Zr を添加した SUS 430 では 1273 K 程度まで結晶粒の成長が殆んど認められず、粒成長抑制は Zr 炭化物および Zr 窒化物などの分散粒子の効果によるものとされている。本実験では、GA 材は、50~100 nm 程度の分散粒子の存在が僅かに認められる。一方、MA 処理を行った材料では、更に微細な分散粒子が多量に認められている。GA 材と組成が近く、押出し温度が同一な MA-2 材の結晶粒径とを比較してみると、後者材の結晶粒径は 0.36 μm と極めて微細な組織になっており、MA による更なる微細化の効果が生じていることがわかる。MA 材 (固化成形後の試料) の微細結晶組織形成は、粉末への冷間鍛造・破碎・合体の繰り返しによる極めて大きな加工ひずみによる数 nm~数十 nm までのナノ結晶組織化と、固化成形段階において形成される酸化物や炭化物粒子による、再結晶化後の結晶粒成長の抑止効果により実現されていると考えられる^{5,14)}。MA-2 材では、酸化物および炭化物の直接的な添加はしていないが、MA-固化成形プロセス時に生成したと思われる上記分散粒子が、後述する TEM 観察の分析より確認されている。微細粒子の分散状態は、① Zr のみを添加した MA-1, MA-2, MA-3 と、② Zr と ZrO_2 を添加した MA-4, MA-5, MA-6, ③ ZrO_2 のみを添加した MA-7, MA-8 では、それぞれ微細粒子の分散状態が異なる可能性があるが、Fig. 1 からは、3 種の間に明確な違いを認めることはできなかった。

MA-1 材における分散粒子の元素分布状態を、EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) により測定した結果を Fig. 2 に示す。分散粒子は主として、Zr 酸化物と Zr 炭化物である。Zr 酸化物においては、結晶粒界へ析出している傾向が強いように見受けられる。MA-1 材は今回の実験で最も低い温度 (1023 K) で固化成形をしているが、添加した Zr が MA 処理時に混入する O, C のゲッター材として機能し、化合物粒子を形成していることがわかる。その他、MA-2,

Fig. 1 Optical micrograph (SUS 410L) and TEM images (GA, MA-1, MA-2, MA-3, MA-4, MA-5, MA-6, MA-7 and MA-8) of specimens. SUS 410L was produced by powder metallurgy process of hot-extrusion.

MA-3 材を観察した結果、今回の固化成形温度の範囲(1023～1123 K)では、化合物粒子が再びマトリックス中に固溶するような傾向は認められなかった。MA 時に ZrO_2 を添加した MA-4, MA-5, MA-6 材では、MA 時に混入した O によって生成した Zr 酸化物に加え、MA 時に添加した ZrO_2 に由来する Zr 酸化物が分散していると考えられる。MA 時に ZrO_2 のみを添加した MA-7, MA-8 材は、添加した ZrO_2 に由来する Zr 酸化物が主として分散していると推測できる。

Y_2O_3 等の酸化物を分散させた ODS 合金では、MA 直後の粉末において添加した Y_2O_3 粒子が TEM 観察で確認されないこと、また、加熱過程で Y_2O_3 等の酸化物が微細に再析出することが報告されている¹⁵⁾。同様に、純鉄でも Fe_2O_3 が MA で分解し、過熱中に再析出することが報告されている¹⁶⁾。本実験で添加した ZrO_2 についても、前述した通り、MA した全ての試料において、微細粒子の分散状態に明確な違いが認められないこと、および後述する結晶粒径と Zr 酸化物量の関係から、MA 時に添加した ZrO_2 は MA 時に分解し、固化成形時の加熱過程で再析出している可能性がある。

3.2 Zr 酸化物の結晶粒粗大化抑制効果

結晶粒径と押出し温度の関係を Fig. 3 に示す。組成に近い MA-1, MA-2, MA-3 材を比較すると、押出し温度が低い程、結晶粒は微細な傾向を示す。Zr 酸化物量を増加させた MA-4, MA-5, MA-6 材では押出し温度が 1073 K であるにも関わらず、1023 K で押出した MA-1 材同等以下の結晶粒径を呈しており、Zr 酸化物が結晶粒粗大化抑制に極めて大きな効果のあることがわかる。

ここで、Zr 酸化物以外に、結晶粒粗大化抑制への寄与が

考えられる因子として、金属元素としての Zr、および Zr 酸化物以外の状態で存在する O の結晶粒粗大化抑制効果について考察する。

同じ温度(1073 K)で押出した MA-2, MA-4, MA-5, MA-6, MA-7 材の各材料の結晶粒径と O 量の関係を Fig. 4、結晶粒径と Zr 量の関係を Fig. 5 に示す。MA-7 材を除けば、固化成形温度が同じである場合、結晶粒径は O 量および Zr 量の増加に伴い小さくなる傾向が明瞭に認められる。MA-2 材は、上記試料の中で唯一直接的な ZrO_2 の添加はしていないが、Fig. 2 に示した結果から添加した Zr と MA 中に混入する O により、Zr 酸化物が生成されていると考えられ、Fig. 4, Fig. 5 において MA-2, MA-4, MA-5, MA-6 材が示すトレンドは、材料中の Zr 酸化物量に起因していると推測できる。

金属元素としての Zr、および Zr 酸化物以外の状態で存在する O の結晶粒粗大化抑制効果は、MA-2, MA-4, MA-5, MA-6 材と MA-7 材を比較することで明確にできる。MA-7 材における Zr 量は、MA 時に ZrO_2 として直接添加した量のみ由来している。従って、MA-7 材では、MA 時に混入する O が Zr 酸化物以外の状態で材料中に存在している。Fig. 4 では、MA-7 は O 量が多いにも関わらず、結晶粒が比較的粗大である。このことから、Zr 酸化物以外の状態で存在する酸素(例えば、Fe 酸化物、Cr 酸化物、マトリックスに固溶している O 等)は、結晶粒粗大化抑制への寄与が Zr 酸化物に比べ、低いと言える。

また、MA-2, MA-4, MA-5, MA-6 材では、金属元素として Zr を添加しており、MA 中に混入する全ての O に対して ZrO_2 を形成するのに化学量論的に十分な量の Zr がある。例

Fig. 2 Elemental map (C, O, Cr and Zr) around precipitation in MA-1; analyzed by EELS [area a) and b)].

例えば, MA-2 では材料中の O および C が, 全て ZrO_2 および ZrC を形成するとしても Zr が約 0.1 mass% 過剰な状態である. 他方, MA-7 では, 存在する Zr がほぼ全て Zr 酸化物として存在していると考えられる. Fig. 5 では, MA-2 材は MA-7 材に比べ, Zr が多いにも関わらず結晶粒が粗大である. このことから, Zr 酸化物以外の状態で存在する Zr は, 結晶粒粗大化抑制への寄与が, Zr 酸化物に比べ低いことが解る.

以上の結果から, 結晶粒粗大化抑制は, 主として Zr 酸化物が担っていると結論することができる.

結晶粒径と化学組成から予測される Zr 酸化物 (ZrO_2 と仮定) 量の関係を Fig. 6 に示す. 結晶粒径と Zr 酸化物量との間に比較的良好な相関があることがわかる.

固化成形時の加熱過程では, 分散粒子の析出挙動および析出サイトが結晶粒径に強く影響すると考えられる. 飛鷹らは, MA した純鉄において, 分散粒子として種々の酸化物について検討を行っている. 飛鷹らによれば, MA 時に固溶しやすい酸化物 (Al_2O_3 , TiO_2 , Y_2O_3) と固溶しにくい酸化物 (SiO_2 , Cr_2O_3) があり, MA 時に固溶しやすい酸化物の結晶粒粗大化抑制効果が大いとしている¹⁰⁾. MA-2, MA-4, MA-5, MA-6 材では, 材料中の Zr が MA 中に混入する O と結合し Zr 酸化物として析出する場合, 再結晶化後成長しようとしている結晶粒界が優先的な析出サイトの一つになり得る. この場合, 結晶粒界を極めて効率的にピン止めできていると考えることができる. 同様に, ZrO_2 が MA 時に分解し, 固化成形時に再析出する場合には, 結晶粒界等が優先的

Fig. 3 Grain size of the specimens extruded at several temperatures.

Fig. 5 Effect of zirconium concentration on grain size of the specimens extruded at 1073 K.

Fig. 4 Effect of oxygen concentration on grain size of the specimens extruded at 1073 K.

Fig. 6 Effect of zirconium oxide as ZrO_2 concentration on grain size of the specimens extruded at 1073 K.

な析出サイトとなり得るため、結晶粒粗大化抑制に有利である。一方、添加した ZrO_2 が分解せず微細に破碎されるだけである場合は、均一分散となっていることが予想され前者ほど結晶粒微細化効果は高くないことになる。Fig. 6 において MA-7 材が MA-2, MA-4, MA-5, MA-6 材のトレンドと良く一致する結果は、 ZrO_2 が MA により分解され易い酸化物である可能性を示唆していると考えられる。

なお、今回の実験において、C と結晶粒径については、C 量を積極的に振らなかったこともあり、明確な相関は認められなかったが、石橋らの SUS304 等における検討結果を考慮すれば^{11,12)}、固化成形中に形成される Zr 炭化物も結晶粒微細化にある程度の寄与はしていると考えられる。

3.3 分散粒子と結晶粒径

本実験では、MA によって作製された材料の主な分散粒子は Zr 酸化物および Zr 炭化物であり、中でも Zr 酸化物が微細結晶粒の維持に強く影響していると考えられる。

分散粒子による結晶粒界移動のピン止めに關しては、基本的な式として Zener の式が良く知られており、結晶粒径は分散粒子の径とその体積率で定式化されている¹⁷⁾。但し、Zener の式は、分散粒子と結晶粒界の相関を無視しているなど、修正すべき点があり、様々な修正式が提示されている。ここでは、Zener の式、西澤により結晶粒界をピン止める

粒子数が修正された式(以下, 西澤による修正式と呼ぶ), および分散粒子の多くが粒界上に偏在しているとして, それを考慮した Doherty の式で, それぞれの予測値と実測値を比較した^{18,19)}.

Zener's equation

$$D = 4 \cdot d / 3 \cdot f \quad (1)$$

Modified Zener's equation by Nishizawa

$$D = 8 \cdot d / 3 \cdot f^{2/3} \quad (2)$$

Doherty's equation

$$D = 2 \cdot d / f^{1/2} \quad (3)$$

ここで, D : 結晶粒径, d : 分散粒子径, f : 分散粒子の体積率である. Doherty の式は, 高野らが用いた一般的な商用のステンレス鋼(SUS XM7, SUS 410)における検討方法に準じ, 結晶粒界の曲率半径は平均結晶粒の半径の 2 倍であり, 分散粒子の半分は粒界上に存在すると仮定した^{20,21)}.

組成がほぼ同じで押出し温度が異なる MA-1, MA-2, MA-3 材の各材料を比較した場合, 押出し温度の上昇に伴い結晶粒径とともに分散粒子径も大きくなる傾向が認められる. 各試料における分散粒子の粒径範囲は, MA-1 材が 5~10 nm, MA-2 材が 5~15 nm, MA-3 材が 10~25 nm と判断することができる. Fig. 3 において押出し温度の低いほど結晶粒が微細となる傾向は, 結晶粒の界面張力と分散粒子によるピン止め力が均衡し粒成長が飽和している状況と仮定すれば, 分散粒子径の成長の度合いに応じて結晶粒径が決定されていると考えられる.

各材料において, Zener, 西澤による修正, Doherty の式を用いて計算された結晶粒径と実測値の関係を Fig. 7 に示した. 各理論による予測値は, 各種線によって囲まれた範囲である. この図によると, Doherty の式が最も実測値に近いことがわかる. Fig. 7 では, Zr 酸化物と Zr 炭化物をピン止めに寄与する分散粒子として扱ったが, ピン止めに寄与する分散粒子として Zr 酸化物のみと仮定した予測結果も, Doherty の式が最もよく一致する結果であった.

西澤による修正式から予測される結果は, Zener の式より

も実測値に近いが, 精度は良くない. この実測値とのズレは, 分散粒子の分布に起因している可能性がある. 西澤による修正式は, Zener の式と同じく分散粒子がランダムに分布していることを仮定している. 他方, 本試験片における分散粒子は, 後述するように分散粒子が結晶粒界に優先的に存在するため, ランダム分布になっていない.

Fig. 1 に示すように, TEM の明視野像では様々なコントラストにより分散粒子の析出状態は必ずしも明瞭でなかった. そこで, 分散粒子の分布状態を調べることを目的に, 熱処理による結晶粒の粗大化を行った. MA により結晶粒を微細化したフェライト鋼の場合, γ 変態させることにより結晶粒が著しく粗大化する変態誘起粒成長 (Transformation Assisted Grain Growth; TAGG) が報告されており¹⁰⁾, 本実験で作製した材料においても $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態点と思われる 1223 K 近辺で急激に結晶粒が粗大化する現象が認められた. MA-1

Fig. 7 Relationship between estimated grain-size and measured value of the specimens given by some predictions.

Fig. 8 a) TEM images of MA-1 after annealing at 1223 K for 2 h. b) Enlarged photograph. Dotted lines indicate the traces on dispersed particles.

材を 1223 K×2 h で熱処理し、結晶粒を粗大化させた後の組織を Fig. 8 に示す。熱処理後の MA-1 材では、微細粒子が熱処理前の結晶粒径(約 200 nm)とよく対応したネットワーク状に分散していることがわかる。この分散粒子の分布は、移動しようとする結晶粒界に優先的に分散粒子が析出し、その成長を極めて効率的に阻止していたことを示すと同時に、大半の分散粒子が結晶粒界に存在する分散粒子が結晶粒界のピンニングに寄与するとした Doherty の式に従うことを裏付けている

4. 結 論

MA 法で作製した、超微細フェライト系ステンレス鋼の組織に Zr 添加がおよぼす影響を検討した結果、以下の結論を得た。

12Cr(SUS410L 相当組成)のガスアトマイズ粉末を、MA 処理を施さずに 1073 K で固化成形した場合に得られる結晶粒径は 30 μm 程度であり、商用の溶製鋼のレベルと等しい。12Cr-1Zr のガスアトマイズ粉末を、MA 処理を施さずに 1073 K で固化成形した場合に得られる結晶粒径は 1 μm 程度であり、Zr 添加だけでも結晶粒微細化に効果がある。12Cr-1Zr に MA 処理を施して 1073 K で固化成形した場合、結晶粒径はおよそ 0.36 μm となり、更に微細な結晶組織を示す。添加された Zr は、MA 中に混入する酸素および炭素と反応し、5~25 nm の Zr 酸化物および Zr 炭化物として分散粒子を形成する。MA 処理を施した場合に得られる超微細結晶組織は、分散粒子による結晶粒界のピン止め効果によるものであり、特に Zr 酸化物の影響が大きい。

Zr 酸化物等の析出サイトは、主として結晶粒界であり、分散粒子径および分散粒子の体積率から予測される結晶粒径は、Doherty の式に従う傾向が認められた。

なお、本研究は工業技術院「新規産業創出型産業科学技術研究開発制度」に基づき、新エネルギー・産業技術総合開発

機構(NEDO)より財次世代金属・複合材料研究開発協会(RIMCOF)と共同で受託した研究成果の一部である。

文 献

- 1) For example, *JIM seminar text Kesshouryubisaika-eno-shin-approach* (2000) 1.
- 2) T. Kobayashi: *Zairyo-kyoujinkaku*, (Agne gijutsu center, 2000) 11.
- 3) H. Yamada: *Proc. of the first symposium on SUPER METAL*, (JRCM and RIMCOF, 1998) 1.
- 4) S. Aihara: *Proc. of 4th symposium on SUPER METAL*, (JRCM and RIMCOF, 2001) 17.
- 5) N. Tuji: *Tetsu-to-Hagane* **88**(2002) 359.
- 6) H. Hidaka, Y. Kimura and S. Takaki: *CAMP-ISIJ* **12**(1999) 357.
- 7) Y. Kimura, S. Suejima, H. Goto and S. Takaki: *CAMP-ISIJ* **12**(1999) 1335.
- 8) M. Otaguchi, Y. Sakai, S. Wanikawa and K. Nagai: *Collected Abstracts of the 2000 Autumn Meeting of the Japan Inst. Metals* (2000) 382.
- 9) Y. Kimura, S. Suejima, H. Goto and S. Takaki: *ISIJ-International* **40**(2000) 174.
- 10) H. Hidaka, T. Tsuchiyama and S. Takaki: *CAMP-ISIJ* **13**(2000) 1152.
- 11) R. Ishibashi, H. Doi, Y. Aono and H. Arakawa: *Proc. International Symposium on Ultrafine Grained Steels* (ISIJ, 2001) 130.
- 12) R. Ishibashi, H. Doi, Y. Aono and H. Arakawa: *Proc. Fourth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing* (JIM, 2001) 151.
- 13) T. Moroishi, H. Fujikawa and H. Makiura: *Tetsu-to-Hagane* (1977) 674.
- 14) S. Takaki: *Tekko-no-koukyodoka-no-saizensen* (1995) 67.
- 15) T. Okuda: *Tetsu-to-Hagane* **83**(1997) 797.
- 16) H. Hidaka and S. Takaki: *CAMP-ISIJ* **14**(2001) 502.
- 17) S. Takaki and K. Tsuzaki: *Zairyo-soshikigaku*, (Asakura-shoten, 2000) 85.
- 18) T. Nishizawa: *Bulletin of the Japan Institute of Metals Material Japan* **40**(2001) 437.
- 19) R. D. Doherty, D. J. Srolovitz, A. D. Rollet and M. P. Anderson: *Scr. Metall.* **21**(1987) 675.
- 20) K. Takano, R. Nakao and Y. Tada: *Proc. of 44th, ISIJ Chugoku-Shikoku branch meeting* (The Iron and Steel Institute of Japan, 2001) 52.
- 21) K. Takano, R. Nakao, S. Fukumoto, T. Tsuchiyama and S. Takaki: *Tetsu-to-Hagane* **89**(2003) 616.