研 究

分散強化型合金の強化機構に関する一考察*

大黒 貴**・増山不二光**・森 隆夫**

Takashi Daikoku, Fujimitsu Masuyama and Takao Mori: Study on Strengthening Mechanism of Dispersion Strengthened Alloy.

To account for the strengthening mechanism in the dispersion hardened 13CrMoTi steel, an analysis of the structural change during the heating at the specimens subjected to hot-working after sintering was made by means of X-ray diffraction method. The results obtained are as follows:

1) The internal strain is introduced into the matrix of the sintered alloys by the hot working. However, very small lattice strain is found in the as hot-extruded specimen, despite of the higher degree of the hot working. This is owing to the recrystallization occurred probably in the cooling stage after extrusion.

2) Structural analysis demonstrated that the work-hardened structure in the sheath forged specimen is retained even after heating for a long time at the elevated temperature. This offers an explanation for the strengthening increment associated with the hot working of the oxide dispersion strengthened material.

(Received April 13, 1972)

I ま え が き

分散強化型合金がすぐれた高温特性を示す原因として、SAP では Al_2O_3 、TD ニッケルでは ThO_2 のように微細な分散相が熱的に非常に安定で、したがって高温で長時間保持されてもほとんど成長しないということのほかに、その製造工程の最終段階でなされる高温加工の効果、つまり加工組織が従来の材料に比べて高温度において長時間にわたって維持されることがあげられている^{1)~3)}。すなわち、合金の素地に存在する微細な分散粒子が、加工により導入された転位の上昇運動による消滅を抑制したり、あるいは亜結晶粒界や結晶粒界の移動を阻止したりすることにより、結晶内部に蓄積されているエネルギー (stored energy) と言われるもので、主として格子歪みのエネルギーである。)の放出を抑えるというものである⁴⁾。しかしながら、この高温加工による強化の機構については研究例がそれほど多くなく、まだ完全には明らかにされていない。

そこで、本研究においては、13CrMoTi 鋼焼結体について高温長時間加熱を行ない、その組織変化の挙動から強化の機構を解明しようと試みた。

* 分散強化型耐熱鋼に関する研究 (第3報)

** 三菱重工業株式会社長崎研究所

II 供試材ならびに実験方法

供試材の焼結であるが、母相が 13CrMoTi 鋼粉末、分散相となる $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ならびに液相焼結を達成させるための Fe-Ti 合金粉末と母相粉末との混合時間を 48hr、混合後の焼きなましを 900°C で 1hr、焼結条件を $1350^\circ\text{C} \times 5\text{hr}$ としたほかはすべて前報の 12Cr マルエージング鋼焼結体の場合と同じである⁵⁾。なお、使用した 13CrMoTi 鋼粉末はアトマイズ粉であり、その化学成分を Table 1 に示す。

このようにして得られた母相単独あるいは $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、Fe-Ti 合金を添加した各種焼結体について、焼結のままの状態あるいは熱間鍛造 (鍛造温度: $1100 \sim 900^\circ\text{C}$, 鍛造比: 約1.5), サヤ鍛造 (鍛造温度: $1100 \sim 900^\circ\text{C}$, 鍛造比: 約5.1) および熱間押出 (押出温度: 1100°C , 押

Table 1 Chemical composition of 13CrMoTi steel powder used. (%)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ti	Al
0.04	1.35	0.15	0.022	0.020	12.91	1.91	0.41	0.14

出比：約10.6)を行なったあと、650°Cで最長 1000 hr までの加熱を行ない、試験に供した。なお、ここで3種類の加工を行なったのは組織変化に及ぼす加工度の影響をみるためである。

また、組織解析は主として細束X線回折法によったが、組織変化の大略の挙動をみるため、一部ピンホールカメラによるX線回折を行なった。

Ⅲ 実験結果とそれに対する考察

Ⅲ-1 加熱による焼結体の硬さ変化

Fig. 1 は焼結のままおよび3種の高温加工を施した焼結体について、加熱による硬さの変化の状況を調べた結果である。これを見ると、熱間押出材は別として加熱による軟化はあまり認められず、逆に一部硬化しているも

のがある。また、液相焼結を行なったものは緻密化が促進されるため、全般に高い硬さを示している。一方、高温加工の影響についてみると、熱間鍛造およびサヤ鍛造を行なったものは、加工により緻密化するので、同じ条件の他の焼結体に比べて硬さは高くなっている。ただ、熱間鍛造の場合、1000 hr 加熱により液相焼結材が若干の硬さ低下を起こしているが、サヤ鍛造の場合にはこのような現象は見られない。これに対して、熱間押出材は高い加工度にもかかわらず、高温加熱により硬さが低下し、しかも Fe-Ti 合金を添加して液相焼結を行なったもので、これを添加しないものとほとんど差がなく、低い硬さ値を示している。

Photo. 1 は加熱前後における焼結体 (Fe-Ti 合金：2% Ti, γ - Al_2O_3 ：1%) の顕微鏡組織の一例である。これでは、特にサヤ鍛造を行なったものの組織が緻密で、しか

Fig. 1 Relation between hardness and heating time of various sintered 13CrMoTi steels (Heating temperature: 650°C).

× Without addition

● 1% γ - Al_2O_3

○ Fe-Ti alloy (2% as Ti) and 1% γ - Al_2O_3 added.

△ Fe-Ti alloy (2% as Ti) added.

□ 2% γ - Al_2O_3 added.

▲ Fe-Ti alloy (2% as Ti) and 2% γ - Al_2O_3 added.

Photo. 1 Microstructures of sintered 13CrMoTi steel with addition of Fe-Ti alloy (2% as Ti) and 1% γ -Al₂O₃. ($\times 100$)

も加工によって生じた繊維組織は 1000 hr の加熱によっても消滅せずに残っているのがわかる。これに対して、熱間押出材では加熱試験前の組織にみられるように加熱前にすでに再結晶しており、これが上述した硬さの低いことの原因になっているが、熱間押出材にみられるこのような再結晶現象は押出後の冷却過程で起こったものと考えられる。すなわち熱間押出では加工度がかなり高く、しかも軟鋼のケースで冷却されるために高温に長時間保持されることになり、このことが再結晶を起こした直接的原因になっていると思われる。なお、詳細は省略するが、他の焼結体の組織も加工法との関連性においてはほぼこれと同じ様相を呈していた。

Ⅲ-2 X線による解析結果

ここでは、高温加熱による焼結体の組織変化をピンホールカメラを使ったX線回折ならびに細束X線回折により調べた結果について述べる。Table 2 は回折条件であり、これにより得られた回折像については、その変化の

観察のほかに細束X線による回折像から結晶の微視的変形状態を定量的に解析することを試みた。なお、試験に先立ち試料表面の機械研磨によって生じた加工層を除去するため各試料を電解研磨した。

Photo. 2 および Photo. 3 は母相単独焼結体ならびに

Table 2 Conditions of X-ray diffraction.

Item	0.5mm ϕ X-ray beam diffraction	X-ray microbeam diffraction
Tube current	15mA	2mA
Tube voltage	35kV	25kV
Target	Cr(K α)	Cr(K α)
Filter	Vanadium	Vanadium
Diffraction plane	(211)	(211)
Slit	0.5mm ϕ double pinhole	100 μ single pinhole
Distance between film and specimen	45mm	45mm

Photo. 2 Change in X-ray diffraction patterns of sintered 13CrMoTi steel during heating.

Photo. 3 X-ray diffraction patterns of sintered 13CrMoTi steel subjected to various hot working before and after heating. [Fe-Ti alloy (2% as Ti) and 1% γ-Al₂O₃ added]

γ-Al₂O₃ および Fe-Ti 合金を添加した焼結体の(211)面の回折像である。まず Photo. 2 より母相単独と γ-Al₂O₃ および Fe-Ti 合金を添加した焼結体(いずれも焼結のまま)について加熱によるX線像の時間的変化についてみると、焼結のままの状態において、回折像中の点はやや拡がりを有しているところから、この状態で焼結体はすでに格子歪みを有していることになる。しかしながら、10 hr 程度の短時間加熱で回折斑点はかなり鮮明となるので、結晶粒はそれほど大きく変形していないと言えるが、ただ γ-Al₂O₃ および Fe-Ti 合金を添加した焼結体は母相単独焼結体に比べて回復が多少遅い。また、母相単独焼結体の 1000 hr 加熱後における回折斑点は非常に鮮明である。さらに、母相単独焼結体は焼結のままの状態において回折斑点の数が少ないが、これはこの焼結体の結晶粒が大きいことを示すものである。これに対して、γ-Al₂O₃ および Fe-Ti 合金を添加した焼結体では斑点

数が増加しており、これからこれら添加材による組織微細化の効果が知られる。

次に、高温加工を行なった焼結体については Photo. 3 に示すように、熱間押出材を除いて回折斑点は幅拡がりを見せ、結晶が変形して格子歪みを有していることがわかる。この回折斑点の幅拡がりとは長時間の加熱によっても消失することはなく、特にこの傾向はサヤ鍛造材において顕著に認められる。また、サヤ鍛造においては、一つの回折弧は多数の微細回折斑点から成り立っている。これはサヤ鍛造の過程で生じた subgrain からの回折像であるが、これに関しては後で詳しく述べる。これに対して、熱間押出材では回折像は焼結のままの状態のものと類似し、加熱前後において回折斑点に変化がほとんど見られない。

以上述べたように、X線回折の結果、高温加工を施した焼結体の加熱による組織変化の様相が観察されたので、さらに細束X線回折を行ない、その回折像から結晶の微視的変化の状態を定量的に解析した。

細束X線による解析法の詳細は他にゆずる⁶⁾ことにして、ここでは測定した各物理量の算出法⁷⁾について簡単に触れることにとどめる。

まず、結晶中の subgrain の大きさ、 l については、照射面積に比べてもとの結晶粒の大きさ、 l_0 が大きく、しかも後

で述べる total misorientation が比較的小さい場合、次式により求めることができる。すなわち、

$$l \approx l_0 \cdot m_t^{-2/3} \quad (1)$$

ここで、 l_0 は一つの結晶粒の大きさ、 m_t は回折弧中の斑点数である。

次に、変形によって生じた結晶粒全体の傾角すなわち、total misorientation, β は次式により算出した。すなわち、

$$\beta = 1.27 \times \frac{|\cos 2\theta|}{2 \sin \theta} \cdot \frac{\Delta S_T}{R_0} \quad (2)$$

ここで、 $\Delta S_T = S_T - S_{T_0}$ であり、 S_T は回折弧中の円周方向の拡がり、 S_{T_0} は無歪み標準試料における回折弧の円周方向の拡がりである。また、 θ は回折角、 R_0 はフィルム・試料間距離である。

さらに、隣接する subgrain 間の misorientation に関しては変形様式によって解析法が異なるが、ここでは subgrain の方位が一様であると仮定して、次式により求

Working method	Additive	Before heating	650°C × 100 hr A.C.	650°C × 1000 hr A.C.
—	—
—	1% γ -Al ₂ O ₃
Hot forged	1% γ -Al ₂ O ₃
Sheath forged	Fe-Ti alloy (2% as Ti) and 1% γ -Al ₂ O ₃

Photo. 4 X-ray microbeam diffraction patterns of sintered 13CrMoTi steel.

めた。すなわち、

$$\alpha = \beta t / t_0 \quad (3)$$

また、過剰転位密度の解析についても、変形様式によって種々考えられるが、これも結晶が一樣に変形していると仮定し、次式を使用した。

$$D = a/bt = \beta/bt_0 \quad (4)$$

なお、(4)式は回折弧が斑点に分離していてもいなくても適用できる。ここで、 b はバーガース・ベクトルである。

以上の計算式を用いて各物理量を求めたが、計算にあたっては母相単独焼結体の 650°C×1000 hr 加熱材を標準試料とし、その半径方向および円周方向の幅拡がりを 0.3 mm、体心立方晶のすべり面は (112) が支配的であるので、その面上のバーガース・ベクトルを $a/2 = 1.433 \text{ \AA}$ (α 鉄の原子間距離 $a = 2.8664 \text{ \AA}$) とした。また、結晶粒度はそれぞれの焼結体について平均値をとったが、母相単独焼結体で約 100 μ 、その他のもので約 40 μ であった。なお、回折角は 78° とした。

細束 X 線による回折像の代表例を Photo. 4 に示すが、ここで横方向が回折弧の接線方向であり、縦方向が半径方向となっている。これにより高温加熱による回折像の変化の状況をみると、焼結のままおよび高温加熱を行なったものともに、加熱時間が長くなるに従って回折斑点の拡がりが小さくなっているのがわかる。特に、焼結のままの状態のものでも、母相単独焼結体および γ -Al₂O₃ 1% 添加材とも加熱前において多少の格子歪みを有して

いるが、1000 hr の加熱でほとんど無歪みに近い状態になっている。また、加熱前における回折斑点についてみると、 γ -Al₂O₃ 1% 添加材は焼結のままの状態やや大きな拡がりを示したが、一般的には熱間鍛造よりサヤ鍛造と加工度が大きいものほど回折斑点の拡がりは大きくなる傾向にあった。なお、結果は省略したが、 γ -Al₂O₃ 1% のほかに Fe-Ti 合金を添加した焼結体の加熱に伴う回折像の変化は、 γ -Al₂O₃ 1% 添加材とほぼ同じであった。ただ、押出材についての回折像は Photo. 5 に示すように加熱前においてすでに母相単独焼結体の焼結のままの 1000 hr 加熱材のそれに類似しており、結晶中にはほとんど歪みが残されていない状態にあった。このように、押出材が高い加工度にもかかわらず、その回折像が鮮明で、かつ回折斑点の拡がりが小さいことは押出材の組織が再結晶していることを示すものである。したがって以下押出材についての組織解析は行なわなかった。

Fig. 2 はこれらの回折斑点の接線方向および半径方向

Photo. 5 X-ray microbeam diffraction patterns of hot-extruded 13CrMoTi steel after sintering.
(a) without addition, (b) 1% γ -Al₂O₃ added.

Fig. 2 Change in width of X-ray microbeam diffraction arc during heating.

○ without addition — Tangential width
 × 1% γ - Al_2O_3 added Radial width
 ● Fe-Ti alloy alloy (2% as Ti) and 1% γ - Al_2O_3 added

の幅拡がりを測定した結果である。これを見ると、サヤ鍛造材の接線方向の幅拡がりが特に大きくなっている。また各試料とも加熱時間が長くなるにつれ、幅拡がりが小さくなる傾向にある。

さらに、サヤ鍛造材についての回折像をみると、一つの回折弧がさらに多数の微細斑点に分離しているが、これは結晶粒内に生成した subgrain からの反射によるものである。これらの回折斑点から結晶中の subgrain の大きさ、subgrain 間の misorientation が求められることは前述したとおりであるが、Fig. 3 に加熱によるこれ

らの物理量の変化の状況を示す。これからわかるように、加熱時間が長くなるにつれて subgrain の大きさは増し、逆に subgrain 内の misorientation は小さくなっている。このことは加熱により回復が起きていることを意味するものであるが、他の加工材に比べてサヤ鍛造材は1000 hr 加熱を行なっても完全には回復せず、加工組織はなお消滅せずに残っている。

サヤ鍛造材におけるこのような加工組織の安定性については、さらに過剰転位密度、total misorientation の分布を調べるとよくわかる。すなわち、Fig. 4 は加熱によ

Fig. 3 Change in subgrain size and misorientation between neighboring subgrains during heating. [Sheath forged, Fe-Ti alloy (2% as Ti) and 1% γ - Al_2O_3 added.]

Fig. 4 Change in excess dislocation density during heating.

る過剰転位密度の変化の状況を示したものであるが、過剰転位密度は加工度の大きいものほど大きく、サヤ鍛造材で 10^9 、熱間鍛造材で 10^8 、焼結のままのものと 10^7 程度となっており、特にサヤ鍛造材の過剰転位密度が他の加工材に比べて一段と高い値を示している。

また、Fig. 5 は一例として $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 1%、Fe-Ti 合金を Ti 量にして 2% 添加した焼結体について total misorientation の分布を調べた結果である。これによると、焼結のままでは $(0\sim 5)\times 10^{-2}$ rad. の小さな角度の misorientation が多く、角度が大きくなるに従って減少してい

Fig. 5 Angle distribution of total misorientation.

る。一方、熱間鍛造材では $(10\sim 15)\times 10^{-2}$ rad. の比較的大きな角度のものが一部存在するが、大体の傾向としては焼結のままの状態のものと大きな差は見られない。これに対して、サヤ鍛造材では小さい角度から大きな角度までの misorientation がほぼ均一に分布しており、これから結晶は大きな変形を受けていることが知られる。

以上、細束 X 線による解析の結果、サヤ鍛造のような高温加工を行なうと、結晶中に大きな格子歪みが導入され、その加工組織は高温で長時間加熱しても容易に消滅しないことが明らかになった。

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を分散させた 13CrMoTi 鋼焼結体のサヤ鍛造材が高いクリープ破断強度を有することは別に著者らが報告している^{8,9)}が、このことが上述のようなサヤ鍛造材における加工組織の安定性に直接関係していることは言うまでもないが、このほかに加工より生じる繊維組織も大きな影響を及ぼすことが考えられる。これについては引き続き検討中であり、改めて報告する予定にしている。

V ま と め

高温加工を行なった 13CrMoTi 鋼焼結体について、高温加熱に伴う硬さ変化ならびに組織変化の挙動を調べた結果、次の結論を得た。すなわち、

1) 熱間鍛造およびサヤ鍛造を行なったものは全般的に硬さは高い値を示す。これに対して、熱間押出材は最も大きい加工度であるにもかかわらず、再結晶を起こしているため硬さは低い。

2) 高温加工により結晶内部に格子歪みが導入されるが、その程度は熱間鍛造よりサヤ鍛造と加工度が大なるものほど大きい。一方、熱間押出材では再結晶しているため、加熱前においてすでに結晶中にほとんど格子歪みが残されていない。

3) 特にサヤ鍛造を行なった焼結体では、結晶内部に導入された格子歪みが高温長時間加熱によっても容易に消滅しないことが認められ、このことがこの焼結体のすぐれた高温性質に寄与するものであることが明らかにされた。

最後に、本研究実施にあたり、多大のご協力をいただいた(株)神戸製鋼所中央研究所第四研究室および(株)島津製作所の関係各位に対し深く感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) R.I. Jaffee, *et al*: Metal Progress, 84 (1963), 112.
- 2) K.M. Zwilsky and N.J. Grant: Trans. AIME, 209 (1957), 119.
- 3) A. Gatti: Trans. AIME, 215 (1959), 735.
- 4) L. Raymond and I. P. Neumann: International J. of Powder Met., 5 (1969), 97.
- 5) 大黒, 増山, 森: 粉体および粉末冶金, 19 (1972), 50.
- 6) P.B. Hirsch and J.N. Keller: Acta Crysta, 5 (1952), 162, 168, 172.
- 7) 日本材料学会: 微焦点 X 線回折ならびに細束 X 線回折技術 (1970).
- 8) T. Oda and T. Daikoku: Paper presented to 3rd International Powder Met. Conference, New York (1970).
- 9) T. Oda and T. Daikoku: Trans. Iron and Steel Inst. of Japan 10 (1970), 293.