

# 酸化物分散強化型フェライト鋼の酸化物粒子 および再結晶粒組織制御

奥田 隆成\*

Control of Oxide Particle Size and Recrystallized Grain Structure  
in Oxide Dispersion Strengthened Ferritic Steel

Takanari OKUDA

**Synopsis :** The size change of oxide particles in oxide dispersion strengthened (ODS) ferritic steels was quantitatively evaluated by X-ray diffraction and TEM. Although yttria ( $Y_2O_3$ ) particles are thermodynamically stable and do not have any solubility limit in 13% Cr steel, after 48h mechanical alloying (MA) by high energy ball mill, peaks of  $Y_2O_3$  or any other peaks of precipitates were not observed. The size change of oxide particles was detected by small angle X-ray scattering. Oxide particles became smaller with MA time. Small addition of titanium was very effective on refining of solid solutioning of oxide particles. By heating of as-MA powders above 1273K, precipitation of new oxide particles which were identified with yttrium and titanium bi-oxide. Recovery and recrystallization properties of ODS ferritic steels were influenced by  $Y_2O_3$  and titanium content. Extrusion at low temperature was effective to make the grain with low dislocation density and low aspect ratio.

**Key words :** oxide dispersion strengthened steel ; yttria ; mechanical alloying ; precipitation ; Fe-13Cr-3Ti-3 $Y_2O_3$  ; anisotropy.

## 1. 緒言

酸化物粒子分散強化型(ODS)フェライト鋼は優れたクリープ破断強度と耐照射特性を有することから、将来の大型高速増殖炉の燃料被覆管材料として開発が進められている<sup>1)</sup>。著者はこれまでの研究の結果、13%Cr鋼をベース組成とした $Y_2O_3$ 酸化物粒子分散強化型フェライト鋼に少量のTiを添加することによって酸化物粒子の微細化が起こり、単軸クリープ破断強度が著しく改善されることを明らかにした<sup>2)</sup>。しかしながら、高速炉燃料被覆管のような薄肉細径管では単軸よりむしろ内圧クリープ強度で寿命が決定されるため、内圧クリープ破断強度の向上が重要課題となっている。ODSフェライト鋼は押出時あるいは圧延時に加工方向に伸ばされた組織となるため、クリープ強度の異方性(単軸と内圧クリープ強度の差)が大きく、内圧クリープ強度は単軸クリープ強度の1/2~1/3程度であった。通常のODS合金、特にNi基合金は組織の異方性、即ち結晶粒のアスペクト比を大きくして、加工方向に平行な応力下で使用されるため、強度の異方性を低減することを試みた報告はこれまでなかった。また分散する酸化物粒子は熱的に安定であるため、粒子形状変化に関する報告もほとんどない。

本研究では、まず酸化物粒子の微細化機構を明らかにすることを目的に、 $Y_2O_3$ 酸化物粒子と金属Tiの高温での反応を調査し、複合酸化物形成機構を解析した。さらにメカニ

カルアロイング中およびその後の熱処理における酸化物粒子の形状変化を定量的に解析し、ODSフェライト鋼の合金設計に関する基本的指針を明らかにした。これらの結果を基にして、加工・熱処理条件を変化させた合金を作製し、異方性のない等軸再結晶組織が得られる条件を明らかにした。

## 2. 供試材および実験方法

$Y_2O_3$ 酸化物粒子と金属Tiの高温での反応を調査し、複合酸化物形成機構を解析することを目的に、 $Y_2O_3$ 粉末、Ti粉末および $Fe_2O_3$ 粉末をモル比1:1:1および1:2:1の比率で乳鉢を用いて混合し、石英管中に真空封入して熱処理を行った。ここで $Fe_2O_3$ 粉末は酸素供給源として用いた。得られた粉末をX線回折により分析し、生成物を同定した。

次にフェライト鋼粉末と $Y_2O_3$ 粉末をメカニカルアロイング(MA)した際、およびその後の熱処理時に起こっている酸化物の分散挙動を調査することを目的に、Arガスアトマイズした13%Cr-3%Tiフェライト鋼粉末(粒径 $\leq 150\mu m$ )と2.85wt%の割合で添加した $Y_2O_3$ 酸化物(イットリア)粉末(平均粒径:20nm)を原料粉末としてMAを行い、Table 1に示す組成の粉末を作製した。通常、ODS耐熱鋼に添加されている $Y_2O_3$ 酸化物は0.2~0.5wt%程度であるが<sup>3)</sup>、酸化物の状態をとらえやすくするために、ここでは通常組成の約10倍の $Y_2O_3$ およびTi添加量とした。比較材としてTi無添加材も

平成9年2月5日受付 平成9年8月8日受理 (Received on Feb. 5, 1997; Accepted on Aug. 8, 1997)

\* (株)神戸製鋼所材料研究所 (Materials Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., 1-5-5 Takatsukadai Nishi-ku Kobe 651-22)

Table 1. Chemical composition of 13%Cr-3%Ti-3%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide dispersion strengthened ferritic steel (mechanical alloyed powder and hot extruded bar).

(mass %)					
Element	Fe	Cr	Ti	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	O*
A steel	Bal.	13.6	2.91	2.85	0.18
B steel	Bal.	13.6	<0.01	2.90	0.09

O\* means the oxygen content except in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

作製した。MAにはアトライターボールミルを用いた。インペラー(回転翼)の回転速度は220rpm, ボール/粉末(重量比)は15/1, 1回の処理粉末量は10kg, MA時間は3, 6, 12, 48hである。MAまま, およびMA+焼鈍処理した粉末中の酸化物粒子の状態およびサイズをX線回折, X線小角散乱および透過電子顕微鏡(TEM)により調査した。平均粒径70 $\mu$ mのMA粉末をCu基盤上に乗せ, イオンミリングにより薄膜化した粉末を選んでTEM観察に供した。

次にODSフェライト鋼の冷間加工+再結晶挙動を調査することを目的に, 冷間加工可能な<sup>9)</sup>Table 2に示す化学成分の48hMAした粉末を押し出し用カプセルに充填し, 673K/2h, 1.3 $\times$ 10<sup>-2</sup>Paの真空脱気後, 熱間押し出した。押し出し温度は1423Kおよび1123K, 押し出し比=5(67 $\phi$ →30 $\phi$ )の条件で丸棒の熱間押し出しを行った。押し出し後, 20%冷間圧延し, 1173K~1623Kの温度範囲で1h焼鈍した。焼鈍材の光学顕微鏡, 透過電子顕微鏡観察を行い, 回復, 再結晶挙動を評価した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 メカニカルアロイングおよびその後の熱処理による酸化物粒子の形態変化

13%Cr鋼中に微細に分散するY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系複合酸化物の, 形成の素過程を明らかにするために, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末, 純Ti粉末および酸化鉄粉(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を乳鉢で混合し, DTA熱分析を行った。その結果, 1133Kで反応熱ピークが認められたので, この粉末を1133K/1h, 1.3 $\times$ 10<sup>-2</sup>Paで真空焼鈍した。焼鈍粉末のX線回折パターンをFig. 1に示す。(a)図に示すようにY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とTiおよびFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をモル分率で1:1:1の比率で混合した場合は, 主要な回折パターンとしてY<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>とY<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>複合酸化物が認められた。Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>複合酸化物はY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とTiO<sub>2</sub>の比率が1:2に相当し, Y<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>複合酸化物は1:1に相当する。酸素の供給源として使用したFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はほとんど残っておらず, 加熱中にTiによって還元されたものと考えられる。生成したTiO<sub>2</sub>の大部分はY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と反応し, 複合酸化物を形成しており, TiO<sub>2</sub>単体として残存しているものは少なかった。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は酸素解離圧が極めて低いので, 金属Tiとは反応しないが<sup>3)</sup>, 酸素が介在する場合は, 1133Kと比較的低い温度で容易に複合酸化物を生成することが明らかになった。一方, (b)図に示すようにY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とTiO<sub>2</sub>とFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

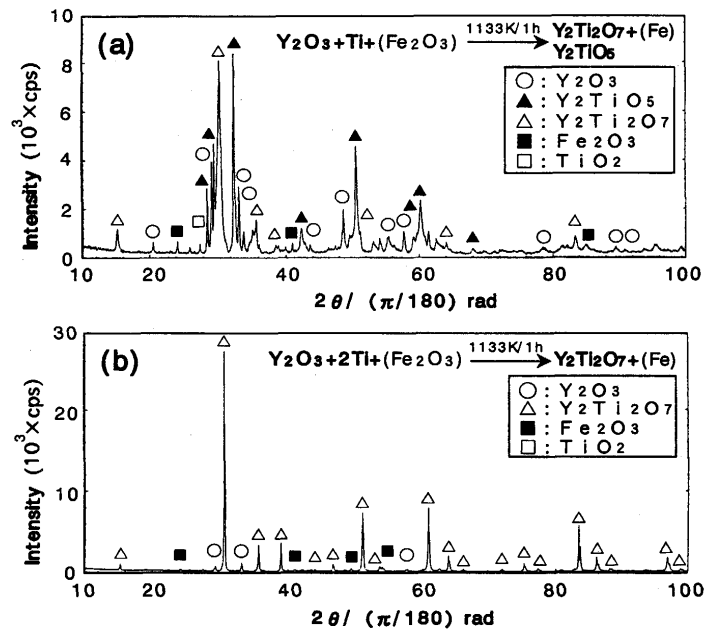


Fig. 1. X-ray diffraction profiles (Cu-K $\alpha$ ) for Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed powders annealed at 1133K for 1h. The atomic ratio of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ti:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for (a) is 1:1:1 and (b) is 1:2:1.

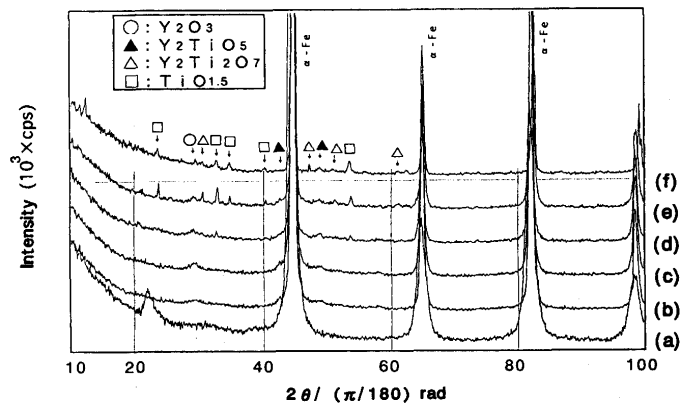


Fig. 2. X-ray diffraction profiles (Cu-K $\alpha$ ) for 13%Cr-3%Ti-3%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> steel powders mechanically alloyed for 48h. (a) before the heat treatment, and after heat treatment for 1h at (b)1173K, (c)1273K, (d)1373K, (e)1473K, (f)1573K.

をモル分率で1:2:1の比率で混合した場合は, 複合酸化物としてY<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の回折ピークのみが認められた。この場合は(a)図のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ti=1:1の場合に比べて, 未反応のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やTiO<sub>2</sub>の量が少なく, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量に比べてTi量が多くなるほど, 複合酸化物の形成が促進されることがわかった。

Fe-13mass%Cr-3mass%Tiアトマイズ粉末と3mass%に相当する量の平均粒子径;20nmのY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末をアトライターボールミルにより48hMA処理して, Table 1に示すA鋼組成の粉末を得た。このMA粉末とMA後さらに1173K~1573Kで1h焼鈍した粉末を, X線回折により測定した結果をFig. 2に示す。MAままの状態では, 本来 $\alpha$ -Feの回折パターンで

は出現しない  $2\theta=22^\circ$  の位置に異常回折ピークが認められるものの、その他は  $\alpha$ -Fe の回折ピークのみで、 $Y_2O_3$  やその他第 2 相のピークは認められなかった。MA 粉末中の  $Y_2O_3$  酸化物粒子 (密度  $5.03\text{g/cm}^3$ ) の体積率は  $4.4\%$  であり、独立した結晶質として存在すれば、MA による歪みの影響を考慮しても十分 X 線回折で検知される量であるが<sup>10)</sup>、MA ままの状態ではその存在を認めることはできなかった。この MA 粉末を  $1173\text{K}$  以上の温度で焼鈍した場合はいずれも MA 材で認められた異状ピークは消滅していた。また  $1273\text{K}$  焼鈍材では  $2\theta=30^\circ$  の位置に  $Y_2Ti_2O_7$  の複合酸化物のピークが若干認められ、それ以上の温度では  $Y_2Ti_2O_7$  に加えて  $TiO_{1.5}$ 、 $Y_2O_3$  のピークが認められた。

次に MA 過程での酸化物粒子の挙動を調べるため、A 鋼を用いて MA 時間を  $3\text{h}\sim 48\text{h}$  まで変化させ、その後歪みの影響を軽減するため、 $1123\text{K}$  で粉末押出により固化成形体を得た。成形体の X 線回折パターンを Fig. 3 に示す。なお、押出温度を  $1123\text{K}$  の低めの温度としたのは、加熱による酸化物の析出をできるだけ避けるためである。

MA 時間が  $3\text{h}$  の場合、 $Y_2O_3$  のピークがはっきり現れており、この段階では単に機械的混合のみが起こっているようである。MA 時間が長くなるに従って  $Y_2O_3$  の回折強度が弱くなっている。 $3\text{h}\sim 24\text{h}$  の MA では中間生成物として、 $Y_2Ti_2O_7$  や  $FeTiO_5$  のピークが認められる。さらに  $48\text{h}$  MA したものではこれら複合酸化物のピークは消滅しており、 $\alpha$ -Fe 以外に幅が広がった  $Y_2O_3$  のピークが若干認められるのみであった。MA 初期では機械的混合のみであるが、MA 時間が長くなると、複合酸化物の形成など化学的な反応も起こっていると考えられる。Fig. 2 で示したように MA ままでは酸化物のピークは認められなかったが、 $1123\text{K}$  押出により  $Y_2O_3$  が認められたのは、固化成形時焼結過程に伴い、酸化物の析出、結晶化が促進されたためと考えられる<sup>13)</sup>。

酸化物粒子がフェライト鋼中で実際どのような状態になっているか直接観察することを目的に、MA 粉末から薄膜を作製して透過電子顕微鏡による直接観察を試みた。Fig. 4 に  $48\text{h}$  MA した A 鋼粉末の透過電子顕微鏡組織を示す。MA 処理により極めて高い転位密度となっており、直接観察により酸化物の状態を識別することはできなかった。また抽出レプリカによる観察を試みたが、 $Y_2O_3$  は酸に溶けやすく<sup>11)</sup>、また非常に微細なことが影響して酸化物粒子を抽出することはできなかった。そこで歪などの影響を受けにくく、結晶質、非晶質に関わらず細かい粒子のサイズを測定できる方法として、X 線小角散乱による測定を試みた<sup>4)</sup>。

Fig. 5 に X 線小角散乱 (Mo-K $\alpha$ ) により求めた A 鋼中の分散粒子径分布に及ぼす MA 時間の影響を示す。この図の横軸は粒子径、縦軸はその相対頻度を示す。■で表示した MA 前の  $Y_2O_3$  原料粉末の直径は  $8\sim 100\text{nm}$  の範囲で幅広く分布しており、その平均直径は約  $20\text{nm}$  であった。この測定結果は先に報告した<sup>5)</sup> 酸化物粒径分布を透過電子顕微鏡で直接観察し

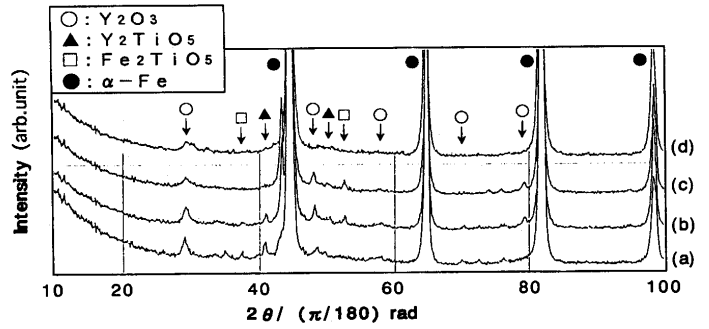


Fig. 3. X-ray diffraction profiles (Cu-K $\alpha$ ) of 13%Cr-3%Ti-3%Y $_2$ O $_3$  steel bar mechanically alloyed (MA) and hot extruded at  $1123\text{K}$ : (a) MA for 3h+extrusion, (b) MA for 6h+extrusion, (c) MA for 24h+extrusion, (d) MA for 48h+extrusion



Fig. 4. TEM of a thin foil of the mechanically alloyed (MA) 13%Cr-3%Ti-3%Y $_2$ O $_3$  steel powder. (MA for 48h, The thin foil is prepared by an ion milling.)

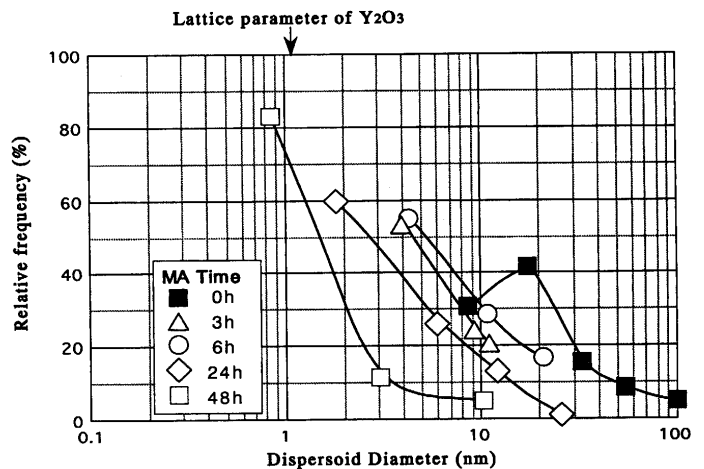


Fig. 5. Effect of mechanical alloying time on the size distribution of oxide particles in mechanically alloyed (MA) 13%Cr-3%Ti-3%Y $_2$ O $_3$  powders. ( $\Delta$ : MA for 3h,  $\circ$ : MA for 6h,  $\diamond$ : MA for 24h,  $\square$ : MA for 48h,  $\blacksquare$ :  $Y_2O_3$  particles before MA)

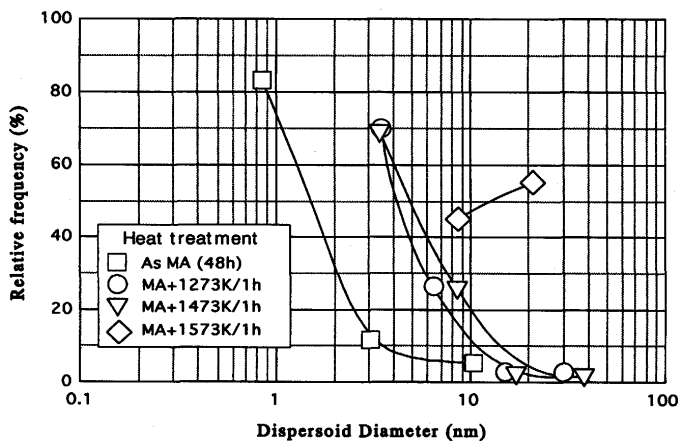


Fig. 6. Effect of annealing temperature on the size distribution of oxide particles in 13%Cr-3%Ti-3%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders mechanically alloyed for 48h.

(□: before the heat treatment, and after heat treatment for 1h at ●: 1273K, ▽: 1473K, ◇: 1573K)

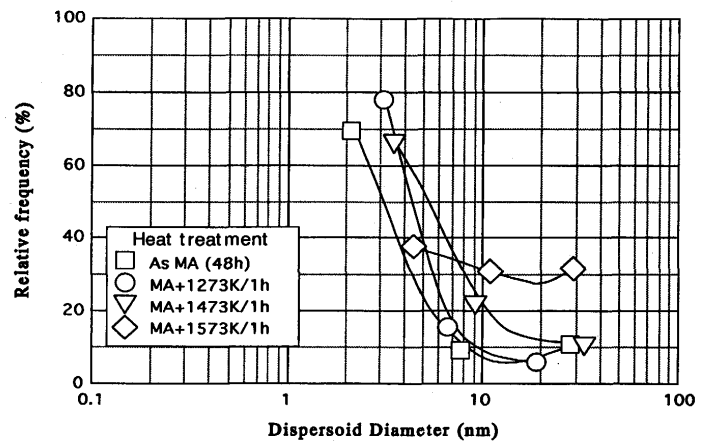


Fig. 7. Effect of annealing temperature on the size distribution of oxide particles in 13%Cr-3%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tifree) powders mechanically alloyed (MA) for 48h.

(□: before the heat treatment, and after heat treatment for 1h at ●: 1273K, ▽: 1473K, ◇: 1573K)

た結果とよく一致しており、X線小角散乱法は粒子径分布を測定する方法として妥当と考えられる。酸化物粒子径はMA時間が長くなるに従って小さくなっており、48hMA後では全粒子中の80%の粒子が1 nm以下になっていた。MA法により作製された代表的Ni基ODS合金であるInconel 6000合金中のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系酸化物粒子の平均粒子径は40nmであるから<sup>9)</sup>、今回作製した合金中の酸化物粒子径は極めて微細と言える。nmサイズの超微粒子(あるいは原子クラスター)では表面効果により、自発的合金化が急速に進むと言われており<sup>9)</sup>、同様の現象がMA中に素地金属と酸化物粒子との間でも起こっていると予想される。またFig. 3に示したようにX線回折(Bragg反射では)第2相粒子の存在は認められなかったが、小角散乱でのみ粒子としてとらえたのは、第2相粒子が非晶質になっている可能性を示唆するものである。

Fig. 6に13%Cr-3%Ti-3%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(A鋼)を48hMAした粉末を、各温度で1h熱処理した後の分散粒子サイズ分布をX線小角散乱により求めた結果を示す。酸化物粒子径は1273K/1hの焼鈍により平均約5 nmまで成長したが、1473Kまで焼鈍温度を高くしても粒径分布に変化は認められず、高温での成長速度が小さい分散相であることがわかる。しかし1573Kまで焼鈍温度を高めると、粒子の粗大化が著しくなった。

Fig. 7に48hMAしたTiを添加していない13%Cr-3%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>鋼(Table 1のB鋼)粉末を、熱処理した後の分散粒子サイズ分布を同様の方法で求めた結果を示す。Tiを添加しない場合は、MA後の酸化物粒子径は2 nm以上であり、Ti添加材に比べて微細化が十分に起こっておらず、未分解のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が比較的多く残っていることがわかる。一方、MA後に焼鈍した時の粒子径は、10nmを越える比較的粗大な酸化物粒子が10%程度存在しており、平均粒径はTi添加材よりもかなり

大きくなった。

以上の結果から、一連のプロセスで

(1)MA中には、

・酸化物粒子はMA時間とともに微細化し、特にTiを添加したものでは48hMA後に1 nm以下の超微細粒になっていた。

(2)MA後に1173Kより高い温度に加熱した場合は、Ti添加系ではY-Ti-O複合酸化物が析出する。Ti無添加系ではY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>酸化物が析出する。

Ti添加の効果は(1)MA処理時のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>酸化物の微細分解を促進すること。(2)その結果として、MA+焼鈍時の酸化物の析出時にY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>酸化物粒子よりも微細なY-Ti-O複合酸化物として析出することにあると考えられる。

### 3・2 再結晶特性に及ぼす加工・熱処理条件の影響

ODS合金は微細で成長速度の小さい酸化物粒子により粒内が強化されているので、粒界すべりがクリープ強度を支配する 경우가多く、Ni基ODS合金では一般に一方向再結晶法などの組織制御が適用されている。13%Cr-Ti-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ODSフェライト鋼の923Kにおける主クリープ変形機構は粒界すべりであり<sup>7)</sup>、Fig. 8に示すように押出、あるいは圧延方向に結晶粒が伸びたいわゆる竹状組織では単軸クリープ強度は高いが、内圧クリープ破断強度が低い。そこで結晶粒のアスペクト比を小さくすることによって、強度の異方性が軽減できると予想される。従来材では冷間圧延後、1623Kを超える高温焼鈍することによって粗大結晶組織が得られることが確認されているが<sup>8)</sup>、Fig. 6でも明らかなように1573Kを超える高温で焼鈍する酸化物粒子が急激に粗大化し、さらに粒界にMA中に固溶したArガス気泡が発生するため、著しくクリープ強度が低下する。そのため、低い焼鈍温度で等軸結晶粒組織が得られる合金成分あるいは製造プロセスを求めることが必要とされる。

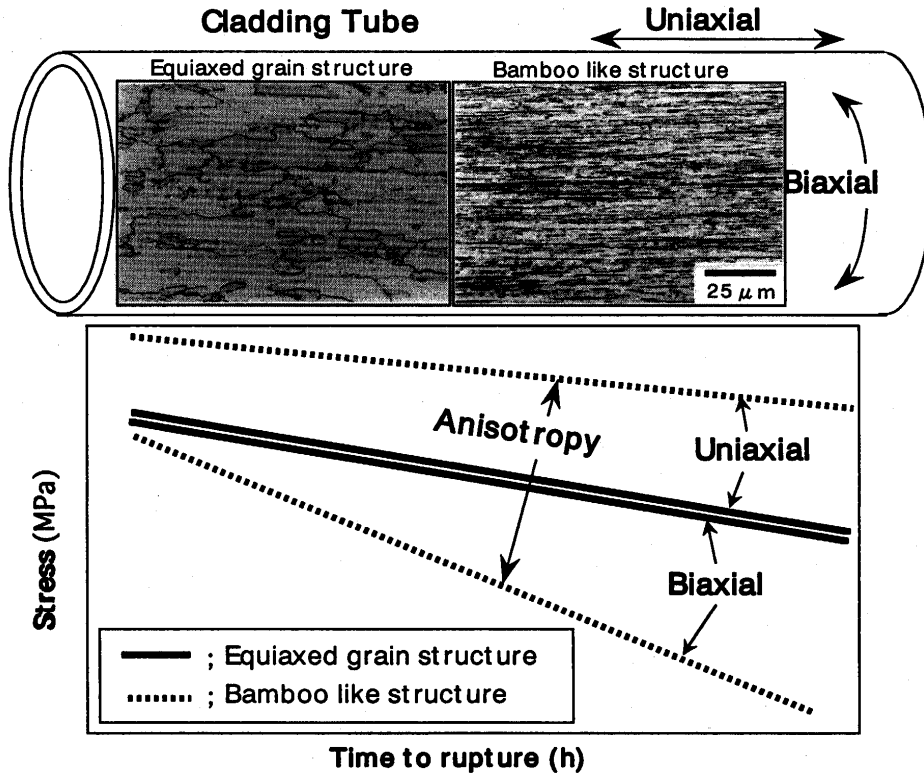


Fig. 8. Anisotropy of creep rupture strength of the oxide dispersion strengthened 13%Cr-Ti-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ferritic steels.

Table 2. Chemical composition of 13%Cr-2W-0.4Ti-0.23Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide dispersion strengthened ferritic steel (hot extruded, cold rolled and annealed plate).

Element	C	Si	Mn	Cr	W	Ti	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	O*
Mass %	0.05	0.05	0.40	12.35	2.05	0.43	0.23	0.07

O\* means the oxygen content except in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

粗大結晶粒組織にする手段の一つとして、回復・再結晶を阻害する酸化物粒子の数密度を減らす方法が考えられるが、これはクリープ強度を低下させることにつながるため、酸化物を減らさずに回復・再結晶させる必要がある。そこで Fig. 3 および Fig. 6 に示したように、MA粉末を固化成形する際の加熱温度を、酸化物が析出する温度以下で行えば、成形体のその後の冷間加工+焼鈍処理による回復・再結晶が容易になると考えた。Table 2 に示す冷間加工可能な合金成分<sup>2)</sup>のODSフェライト鋼を48hMA後、1123Kおよび1423Kで熱間押出し、その後20%の冷間加工と1473K/1hの焼鈍を行った。焼鈍材をTEM観察した結果、酸化物粒子の平均直径は約3nmであり<sup>5)</sup>、Fig. 6 に示したX線小角散乱で求めた Table 1 のA鋼中の酸化物粒子径と同じサイズであった。

Fig. 9 に焼鈍後の結晶粒径に及ぼす押出温度の影響を示す。1123Kで押出後、20%冷間加工+焼鈍した場合は、焼鈍温度が同じでも1423K押出材に比べて粗大な結晶粒が得られる。この鋼は加工時に強い(100)集合組織を形成するため<sup>12)</sup>、結晶粒の粗大化がサブグレインの合体によるものなのか、再結晶によるものなのかははっきりしないので、以下、

回復・再結晶という表現に止めることとする。1123Kで熱間押出した場合に焼鈍後の結晶粒が粗大化したのは、Fig. 2 に示したように酸化物の析出温度以下であるため、結晶粒の成長が起こりやすくなったものと思われる。実際には1473Kの焼鈍時に酸化物の析出と回復・再結晶が競合していると思われるが、結果として回復・再結晶が優先して起こっているようである。また1423K押出材の結晶粒が粗大化する温度は1373Kであったが、1123K押出材の結晶粒粗大化温度は1273Kと低くなっていた。これらの結果からもMA時には酸化物粒子は分散相として存在しておらず、その後の加熱時に再析出した可能性が裏付けできる。

Fig.10に押出温度の異なる焼鈍材の透過電子顕微鏡組織を示す。光学顕微鏡組織では全面的に回復・再結晶しているように見えるが、1423K押出材では一部転位密度の高い領域が認められた。一方、1123K押出材では転位密度の高い領域は認められず、全面的に転位密度が低くなっていた。このようにODSフェライト鋼の結晶粒組織の制御にはMA処理後の固化成形温度の影響が大きく、酸化物が分散相として存在していない状態で加工・熱処理することが有効であること

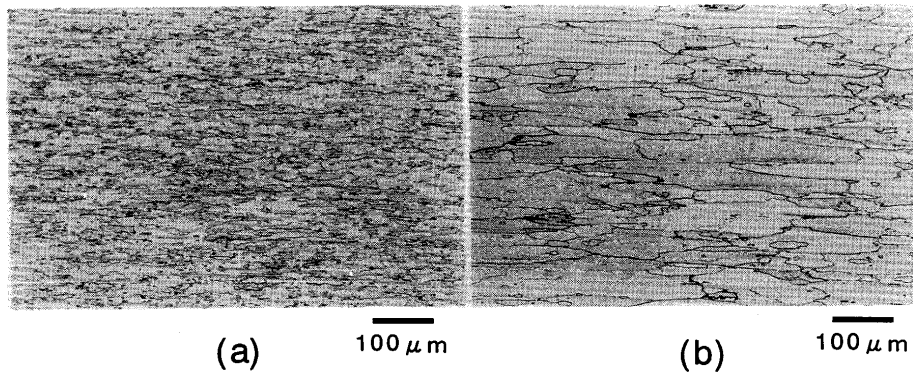


Fig. 9. Effect of extrusion temperature on the recrystallization behavior of 13%Cr-2%W-0.4%Ti-0.23%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide dispersion strengthened ferritic steel. (MA for 48h+hot extrusion+20% cold roll+heat treatment at 1423K for 1h. Extruded at (a)1423K and (b)1123K)

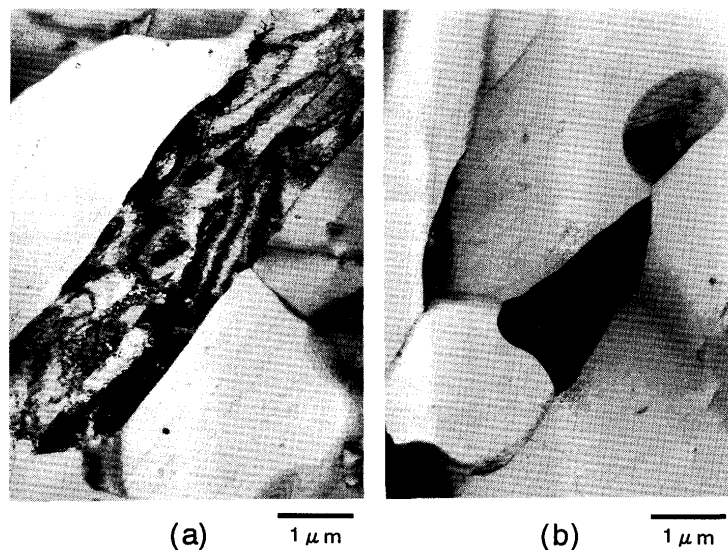


Fig. 10. TEM of the recrystallized 13%Cr-2%W-0.4%Ti-0.23%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide dispersion strengthened ferritic steels. (MA for 48h+hot extrusion+20% cold roll+heat treatment at 1423K for 1h. Extruded at (a)1423K and (b)1123K)

が明らかとなった。

#### 4. 結論

合金組成と加工・熱処理条件をパラメータに、酸化物分散強化型フェライト鋼における酸化物粒子の形態と再結晶組織の関係を調査した結果、以下のことがわかった。

(1) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>酸化物粒子はメカニカルアロイング中に微細化し、Ti添加により直径1 nm程度になる。

(2) MAした粉末を高温に加熱すると、酸化物粒子は再析出する。

(3) Ti添加の効果はMA時の未分解Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量を低減し、その後の加熱時に微細なY-Ti-O系複合酸化物として析出することである。

(4) 酸化物の析出温度より低い温度で押出を行うと、その後の冷間加工+焼鈍時に、転位密度の低い粗大結晶組織

になる。

#### 文 献

- 1) A.Alamo, H.Regle, G.Pons and J.L.Bechade: Mater. Sci. Forum, **88-90** (1992), 183.
- 2) T.Okuda, S.Nomura and M.Fujiwara: Solid state powder processing, TMS, Warrendale, (1990), 195.
- 3) R.S.Roth and A.E.Mchale: J.Am.Eram.Soc., **69** (1986), 827.
- 4) J.J.Stephens and S.Spooner: Acta Metall, **34** (1986), 303.
- 5) S.Nomura, T.Okuda and M.Fujiwara: Solid state powder processing, TMS, Warrendale, (1990), 203.
- 6) H.Mori, M.Komatsu, K.Takeda and H.Fujita: Philos. Mag. Lett., **63** (1991), 173.
- 7) 中島英治, 藤田剛志, 吉澤冬樹: 材料とプロセス, **8** (1995), 1366.
- 8) T.S.Chou and H.K.D.H.Bhadeshia: Mater. Sci. Eng., **A189** (1994), 229.
- 9) R.C.Benn: MiCon 86, ASTM STP 979, (1988), 238.
- 10) M.M.Woolfson: An introduction to X-ray crystallography, Cambridge University Press, (1970), 167.
- 11) 田部浩三, 青山哲郎, 笹木和雄: 金属酸化物と複合酸化物, 講談社, 東京, (1984), 232.
- 12) H.Okada, S.Ukai, M.Inoue: J.Nucl. Sci Technol. **33** (1996), 936.