# T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ Science Tokyo Research Repository

## 論文 / 著書情報 Article / Book Information

題目(和文)	P含有オーステナイト系耐熱鋼における微細炭化物組織の形成機構とそ の応用に関する研究		
Title(English)			
著者(和文)	大石勝彦		
Author(English)	Katsuhiko Ohishi		
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10108号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:竹山 雅夫,中村 吉男,熊井 真次,林 重成,小林 覚		
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10108号, Conferred date:2016/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,		
学位種別(和文)	博士論文		
Category(English)	Doctoral Thesis		
種別(和文)	論文要旨		
Type(English)	Summary		

### 論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

専攻: Department of	材料工学	専攻	申請学位(専攻分野): 博士 Academic Degree Requested Doctor of ( 工学 )
学生氏名: Student's Name	大石 勝彦		指導教員(主): Academic Advisor(main) 竹山 雅夫 教授
			指導教員(副):
			Academic Advisor(sub)

#### 要旨(和文2000字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

本論文は、「P含有オーステナイト系耐熱鋼における微細炭化物組織の形成機構とその応用に関する研究」と題し、7章から構成される.

第1章「緒論」では、近年の環境規制にともなう省資源技術として、高温環境下で使用される材料の低合金化 技術が求められ、特に自動車部材に適用されるオーステナイト系耐熱鋼においてその要望が高いことを述べた. その技術として、微量の P の添加による炭化物の微細均一析出(MDP: Matrix dot precipitation)を用いる手 法は、レアメタルを用いずに優れた高温強度特性を得る次世代の有望な強化手法であり、MDP 形成機構および、そ れを効果的に利用する合金化技術の解明がこの強化法を利用した合金設計および開発にとって重要であることを 指摘し、本研究の意義及び目的について述べた.

第2章「時効硬化挙動とミクロ組織に及ぼす Pの影響」では、Cを 1.5at.%に固定し、Pを 0.01at.%~0.5at.% 含有するオーステナイト鋼を準備し、それらの鋼の時効硬化挙動について調べた。その結果、P添加鋼では結晶粒 内に 10nm~20nm サイズの  $M_{23}C_6$ が微細均一に析出する MDP が形成され、その析出密度は P 添加量の増加にともな い増大して時効硬化能は高まることを示し、MDP 形成に必要な P 量の下限臨界値は 0.24at.%、また、その形態を 維持するのに適正な P 量は 0.32at.%であることを見出した。さらに、P は結晶粒界の一部にリン化物として存在 するもののその量はわずかであり、大部分が y 母相中に固溶していることを実証した。

第3章「粒内炭化物形成に及ぼす合金元素(Mo,N)の影響」では,MDPを形成するP含有鋼に炭化物形成に影響を及ぼす置換型元素のMoおよび侵入型元素のNを種々の量添加した鋼を用いて,MDPの形成に及ぼす両元素の効果について系統的に調べた.その結果,Moは結晶粒内のM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>の析出を促進するがMDP形成による時効硬化能を高める効果はないこと,一方,侵入型固溶元素であるNはMDPの形成を促進するとともに,時効硬化能を高めることを見出した.

第4章「MDPを形成する  $M_{23}C_6$ 炭化物の核生成に及ぼす P の役割」では、P 添加による MDP 形成機構について、X 線回折および 3 次元アトムプローブ(3DAP)により検討した。その結果、固溶化材の格子定数は P の固溶にとも ない減少し、P は y 母相中に置換型に固溶すること、また、3DAPによる動径分布関数解析により、P 原子とその 侵入型第一近接および第二近接位置に平均濃度よりも高い C が存在することを明らかにした。P 原子の周りに C 原子が存在するのは、原子半径の小さな P 原子の置換型固溶により形成される引張応力場と C 原子の侵入型固溶 により形成される圧縮応力場が互いに打ち消し合うためであり、MDPの形成は、y 母相中に固溶した P 原子が $M_{23}C_6$ の核生成サイトとして働き、且つ、両元素の隣接による弾性歪エネルギーの減少に起因すると推察している.

第5章「MDP 形成機構に及ぼす合金元素(P, Mo, N)の効果」では、Pの添加による MDPの形成とその形態に及ぼす Mo および N の役割について、時効による  $M_{23}C_6$ の解析から検討している.その結果、P は $\gamma/M_{23}C_6$ 界面に濃化すること、また Mo と N は粒内炭化物の  $M_{23}C_6$ 中に存在し、 $M_{23}C_6$ の格子定数を増加させることを実験的に明らかにした.これらのことから、核生成した  $M_{23}C_6$ がその後の時効によりその微細な形態を維持するのは、 $\gamma/M_{23}C_6$ 界面の母相側への P の濃化による母相側の格子定数の減少に加えて、Mo と N の  $M_{23}C_6$ のM サイトおよび C サイトへの置換による  $M_{23}C_6$ の格子定数の増加により、 $\gamma/M_{23}C_6$ 界面での格子ミスマッチが低下し、整合且つ弾性歪エネルギーの低い整合界面の形成による炭化物の成長の抑制に起因すると推察した.したがって、MDPの形成には P の添加に加え、 $\gamma$ 相と  $M_{23}C_6$ の格子ミスマッチの制御が重要であることを指摘した.

第6章「P含有オーステナイト系耐熱鋼の開発とその諸特性」では、前章までの結果に基づいて、MDP形成のための設計原理を述べるとともに、P添加オーステナイト系耐熱鋼を用いたエンジンバルブ材の合金設計と開発を試みた.その結果、開発材は、小型鋼塊によるサンプル作製により要求される特性を満足すること、また、工業規模における素材製造および量産性を満足し、現行材(Fe-Ni合金)対比でNi添加量を約7割低減しつつも現行材に匹敵する特性を有することを実証した.

第7章「結論」では、本研究で得られた知見を総括した.

備考:論文要旨は、和文2000字と英文300語を1部ずつ提出するか、もしくは英文800語を1部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意:論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。 Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

## 論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

専攻: Department of	材料工学	専攻	申請学位(専攻分野): 博士 ( 工学 ) Academic Degree Requested Doctor of
学生氏名: Student's Name	大石 勝彦		指導教員(主): Academic Advisor(main) 竹山 雅夫 教授
			指導教員(副): Academic Advisor(sub)

#### 要旨(英文300語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words )

It is well known that phosphorus additions in austenitic heat resisting steels can lead to high age-hardening and creep rupture strength because of the precipitation strengthening of  $M_{23}C_6$  carbide with fine and homogeneous distribution within the grain interiors, called MDP (Matrix Dot Precipitation). However, very limited experimental investigations have been carried out on the relationship between the phosphorus addition and the MDP formation. The purposes of this study are to clarify the carbide precipitation mechanism within the grain interiors in phosphorus doped austenitic heat resisting steels and to develop new heat resisting steel for automobile applications through the evaluations of microstructure changes with phosphorus, molybdenum and nitrogen additions and the existing conditions of these alloying elements after heat treatment.

In solution condition, it was found that phosphorus atoms are occupied substitutional site in  $\gamma$  matrix by lattice parameter measurement, and carbon rich area is found around phosphorus atoms by 3DAP analysis, which will be act as a nucleation site of carbides during aging treatment. This interaction between phosphorus and carbon atom is though to be caused by cancellation of tensile strain field around phosphorus atoms and compressive strain field around carbon atom in  $\gamma$  matrix.

During aging treatment, the carbide morphology becomes finer and the precipitation density increases with increasing phosphorus content. Phosphorus segregation area is formed around  $M_{23}C_6$  carbide within the grain interiors. The MDP formation was accelerated by a sibstitutional type of molybdenum and an interstitial type of nitrogen additions. The  $M_{23}C_6$  carbide nucleation acceleration effect by phosphorus, molybdenum and nitrogen additions is considered due to the decrease of lattice mismatch between  $\gamma$  and  $M_{23}C_6$  with increasing alloying elements content.

From these studies, new heat resisting steel for engine valves was designed and evaluated. It was demonstrated that the developed steel has comparable characteristics with the conventional Fe-Ni based alloy though its nickel content is less than that of the conventional alloy.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意:論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。 Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).