

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)	要約
Type(English)	Outline

近年の環境規制に伴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。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、高価なレアメタルを用いずに優れた高温強度特性が得られ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。そのため、本論文では、オーステナイト系耐熱鋼に微量添加すると炭化物の析出形態が著しく微細均一化する効果があることは知られているが、その機構については未だ不明であり、且つ、工業的には避けられることが多い P に着目し、その微細炭化物組織の形成機構を原子レベルで解明するとともに、その効果を引き出すために必要な合金元素 (Mo, N) の役割を明らかにする。さらに、得られた知見をもとにレアメタルを低減した自動車エンジンバルブ用のオーステナイト系耐熱鋼を設計し、工業規模の素材製造を行い、エンジンバルブ材としての基本特性を満たす量産性を実証する。

時効硬化挙動とマイクロ組織に及ぼす P の影響について、炭素含有量を 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 無添加鋼では結晶粒界にのみ $M_{23}C_6$ が生成し硬さの増加は認められないのに対し、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った。これらの結果から、MDP 形成に必要な P 量の下限臨界値は 0.24%、また、その形態を維持するのに適正な P 量は 0.32% 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 γ 母相中に固溶していることを実証した。

粒内炭化物形成に及ぼす合金元素 (Mo, N) の影響について、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 $M_{23}C_6$ 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。

MDP を形成する $M_{23}C_6$ 炭化物の核生成に及ぼす P の役割について、P 添加による MDP 形成機構を、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 の添加量の増加にともない減少し、P は γ 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 が存在することを実験的に明らかにした。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、P 添加にともなう MDP の形成は、 γ 母相中に置換型に固溶した 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た。

MDP 形成機構に及ぼす合金元素 (P, Mo, N) の効果について、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 の役割を、時効により析出する $M_{23}C_6$ 炭化物の解析から検討した。その結果、P は粒内炭化物内には存在せず $\gamma/M_{23}C_6$ 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、 γ 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。

P含有オーステナイト系耐熱鋼の開発とその諸特性について、本研究で得られた知見を用いて、 $M_{23}C_6$ 炭化物による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自動車内燃機関用の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。