オーステナイト系耐熱鋼の時効硬化挙動に及ぼすPの影響

大石 勝彦^{1)*}・上原 利弘¹⁾・竹山 雅夫²⁾

Effect of Phosphorus on Age-hardening Behavior of Austenitic Heat Resisting Steels

Katsuhiko OHISHI, Toshihiro UEHARA and Masao TAKEYAMA

Synopsis : The age-hardening behavior at around 750°C and microstructure analysis of experimentally prepared heat resisting steels based on SUH38 containing phosphorus in the range of 0 to 0.3 mass% have been investigated, in order to identify the formation mechanism of the homogeneous distribution of fine carbide within grain interiors (MDP: matrix dot precipitation) by the addition of phosphorus. The steel does not show age-hardening until the phosphorus content in the steel beyond 0.15 mass%, and the hardness increases from 200 HV to 350 HV with increasing phosphorus content. The high age-hardening was caused by the high density of fine $M_{23}C_6$ carbides with cube on cube orientation relationship between γ and $M_{23}C_6$. Phosphorus was found to exist in γ -matrix as substitutional manner after solution and aging treatments. The fine carbide formation mechanisms within grain interiors are attributed to an interaction between phosphorus and carbon in solution.

Key words : heat resisting steel; MDP; phosphorus; carbide; age-hardening; $M_{23}C_6$; Cr_3P .

1. 諸言

オーステナイト系耐熱鋼にPを添加すると、時効処理時にMDP (Matrix Dot Precipitation) と称する炭化物の粒内均一析出が生じ^{1,2)}、時効硬化性やクリープ破断強度が向上する^{3,4)}。このP添加による特性向上については、炭化物の粒内への微細均一析出の促進とその炭化物の成長の抑制³⁾に加えて、破壊の起点となる粒界での塊状炭化物の生成の抑制に起因する³⁾と報告されている。しかし、Pの添加がどのように炭化物のMDP形成に寄与しているかについて系統的に調べた報告は少ない。Alltenら⁵⁾およびYamanakaら⁶⁾は、Pがオーステナイト中に侵入型に固溶してオーステナイト格子の歪エネルギーを増大させ、これがオーステナイト粒内でのCr炭化物の析出を促進させると推察した。また、宮川ら⁷⁾はPがリン化物やGPゾーンを形成して、これらが炭化物の核生成サイトとして作用すると報告した。さらに、Pと空孔の相互作用によりそれが核生成サイトとなって炭化物がマトリックスに析出する^{1,8)}、あるいはPはCとの強い相互作用により大きなひずみを有するクラスターを形成し、それが核となって炭化物の析出を促すという報告もある⁹⁾。しかし、いずれのメカニズムも、Pの存在状態を実験的に示していないため、推論の域を脱していない。そこで本研究では、耐熱鋼の中でPを添加したJISオーステナイト系耐熱鋼であるSUH38をベースにP添加量を

種々変化させた鋼を用いて、時効硬化挙動を調べ、Pの存在状態に着目して粒内炭化物の形成機構について検討した。

2. 実験方法

供試鋼はJIS耐熱鋼のSUH38 (Fe-0.34C-0.30Si-0.99Mn-0.18P-10.6Ni-20Cr-2.18Mo-0.036%N, mass%) を基本組成とし、これにPを0.006 mass%~0.27 mass%の範囲で種々変化させたSteel A~Eの5鋼種である。これらの鋼は真空溶解炉により溶製し、10 kgの実験鋼塊を得た。これらの鋼塊に熱間鍛造を施し、断面が30 mm×30 mmなる鍛造材を作製した。Table 1に供試鋼の分析組成を示す。組織解析用試料は、鍛造材の中央部からその縦断面が10 mm×15 mmとなるよう切り出し、実用熱処理条件である1130°Cで0.33 hの固溶化処理を施した後、油冷した。その後、時効処理は750°Cにおいて0.25 h~200 hおよび、700°C~950°Cの温度域で1.67 h行った。組織観察には光学顕微鏡、電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM)、電界放射型透過電子顕微鏡 (FE-TEM) を用いた。時効材に認められた炭化物の組成分析には電界放射型電子線マイクロアナライザ (FE-EPMA) および電界放射型オージェ電子分光法 (FE-AES) を用いた。硬さ測定は、ビッカース硬度計を用いて荷重98 Nにて行った。光学顕微鏡観察およびFE-SEM観察にはそれぞれ酸性

平成27年11月26日受付 平成28年2月4日受理 (Received on Nov. 26, 2015 ; Accepted on Feb. 4, 2016)

1) 日立金属 (株) 冶金研究所 (Metallurgical Research Laboratory, Hitachi Metals, Ltd, Hashima-cho Yasugi Shimane 692-8601)

2) 東京工業大学大学院理工学研究科材料工学専攻 (Department of Metallurgy and Ceramics Science, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology)

* Corresponding author : E-mail : katsuhiko.ohishi.tj@hitachi-metals.com

DOI : <http://dx.doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2015-105>

ピクリン酸アルコール、しゅう酸電解エッチングした試料を用い、FE-TEM観察にはイオンミリングで薄膜化した試料を用いた。FE-EPMA分析、FE-AES分析、硬さ測定は試料表面を鏡面に仕上げた試料を用いた。

3. 実験結果

3・1 初期組織

Fig.1に本鋼の固溶化後 (1130°C/0.33 h) の光学顕微鏡組織を示す。いずれの鋼においても数 μm サイズの未固溶炭化物が鍛造方向と垂直な方向に沿って帯状に存在する。しかし、その存在形態や分布はP添加量に依存せず、同じである。

3・2 時効に伴う硬さの変化

Fig.2に固溶化材の750°Cでの時効に伴う硬さ変化を示す。固溶化材の硬さは、P添加量に関わらず何れも約200 HVである。Steel A (0.006%P) およびSteel B (0.095%P) の硬さは、時効時間に依らず約200 HVであり時効硬化しない。一方、P添加量が0.18%以上になると明らかな時効硬化挙動を示す。その硬さは時効開始後5 h~10 hで最大値を示し、最大硬さはP添加量の増加に伴い増大する。Steel C (0.18%P) では、さらに時効してもその硬さ (270 HV) はほとんど変化しない。しかし、Steel D (0.23%P)、およびSteel E (0.27%P) では、最大硬さを示した後、100 h以上の時効

により軟化し始め、その軟化の程度は、P添加量が多いほど顕著になる。

Fig.3に、700°C~950°Cにて1.67 hの時効を施した各鋼の時効温度に伴う硬さの変化を示す。いずれの鋼においても硬さは750°Cにて最大値を示し、その値はP添加量の増加に伴って、200 HVから320 HVへと増加する。しかし、時効温度上昇に伴う軟化の程度はP添加量の多い鋼ほど大きくなる。なお、Steel A (0.006%P) およびSteel B (0.095%P) の硬さは時効温度に依らずほとんど変化しない。

3・3 時効に伴う組織変化

Fig.4にSteel E (0.27%P) の垂時効、ピーク時効、過時効条件となる750°C/0.25 h, 10 h, 200 hの時効後の光学顕微鏡

Fig. 2. Change in hardness with aging time at 750°C in the steels studied.

Fig. 3. Change in hardness with aging temperature in the steels aged for 1.67 h at various temperatures.

Fig. 1. Optical microstructures of Steel A (0.006%P), Steel C (0.18%P) and Steel E (0.27%P) solution treated at 1130°C for 0.33 h.

Table 1. Chemical compositions of the steels studied.

	C	Si	Mn	P	Ni	Cr	Mo	N	Fe
Steel A	0.34	0.29	0.94	0.006	10.50	20.07	2.18	0.0358	Bal.
Steel B	0.34	0.30	1.07	0.095	10.53	20.00	2.17	0.0351	Bal.
Steel C	0.34	0.30	0.99	0.18	10.55	20.00	2.18	0.0359	Bal.
Steel D	0.34	0.29	0.99	0.23	10.55	20.01	2.19	0.0337	Bal.
Steel E	0.34	0.29	0.97	0.27	10.52	20.01	2.19	0.0345	Bal.

組織を示す。この鋼は、固溶化組織では結晶粒界は明瞭に認められないが (Fig.1 (c)), 亜時効 (Fig.4 (a)) 段階から粒界が明瞭に認められるようになる。これは結晶粒界に炭化物の析出が生じたことを示唆するものである。ピーク時効 (Fig.4 (b)) の段階において光学顕微鏡レベルでは析出物の存在は明瞭に認められない。しかし、過時効 (Fig.4 (c)) 段階になると析出物が明確に観察でき、析出物が成長、粗大化したことは明らかである。

Fig.5 に Steel A (0.006%P) および Steel E (0.27%P) の 700

Fig. 4. Optical microstructures of Steel E (0.27%P) aged at 750°C for (a) 0.25 h, (b) 10 h and (c) 200 h.

Fig. 5. SEM images of Steel A (0.006%P) and Steel E (0.27%P) aged at 700°C, 750°C and 800°C for 1.67 h. Arrows indicate (a) bright and (b) dark contrast precipitate, respectively.

°C, 750°C, 800°C/1.67 h 時効後の粒界三重点近傍の2次電子像 (FE-SEM) を示す。硬さの上昇が認められなかった Steel A (0.006%P) の粒内は、時効温度によらず析出物は認められない。一方、結晶粒界には図中に (a) で示す明るいコントラストおよび (b) で示す暗いコントラストの析出物が認められ、前者の粒界に沿った幅および後者の数密度とその大きさは温度の上昇にともない増加する。硬さが著しく上昇した Steel E (0.27%P) においては、いずれの時効温度においても結晶粒内に数十 nm サイズの析出物が微細かつ高密度に析出している。また、結晶粒界は Steel A (0.006%P) と同様、その大半が析出物で覆われている。なお、700°C 時効材では、粒界析出物の近傍に僅かに無析出帯が存在し、その近傍の粒内析出物は大きい。また、粒内の析出物は 800°C 時効において僅かに大きくなる。

Fig.6 に Steel A (0.006%P), Steel C (0.18%P), Steel E (0.27%P) の 750°C/1.67 h 時効後の結晶粒内の TEM 観察結果を示す。入射ビーム方向 B は、Steel A (0.006%P) および Steel E (0.27%P) は $B = 110^\circ$, Steel C (0.18%P) は $B = 112^\circ$ であり、この条件にて明視野像を得た。その際の制限視野回折図形 (SADP) も併せて示す。Steel A (0.006%P) は、その SADP より母相 fcc の基本格子反射のみが認められ、粒内析出物は観察されない。一方、Steel C (0.18%P) および Steel E (0.27%P) の明視野像には結晶粒内に 10 nm~20 nm サイズの析出物が観察される。その SADP において、母相の基本格子反射を3分割する位置に超格子反射が明瞭に認められ、その析出物と母相との間には以下の cube on cube の結晶方位関係¹⁰⁾が存在する：

$$\{100\}_\gamma // \{100\}_{M_{23}C_6}, \langle 010 \rangle_\gamma // \langle 010 \rangle_{M_{23}C_6}$$

この超格子反射を用いて得た暗視野像から、粒内には 10 nm~20 nm サイズの微細な析出物が存在することは明らかである。以上の解析からこの析出物は母相 fcc の約3倍の格子定数を有し、オーステナイト系ステンレス鋼で良く知られている $M_{23}C_6$ であると同定された。この $M_{23}C_6$ の大きさや密度は P 添加量の増加にともない微細かつ高密度になる。したがって、Fig.2 や Fig.3 で示した P 添加量の増加に伴う時効後の硬さの増加は、粒内炭化物の析出密度増加に起因する。

4. 考察

本オーステナイト系耐熱鋼にある一定以上の P を添加すると、P 添加量の増加に伴いピーク時効の硬さは増大するが、過時効の軟化量も増大することが示された。この結果は、粒内炭化物の MDP 形成に必要な P 量には臨界値が存在すること、また、その MDP の組織安定性に対し適正な P 量が存在することを示唆する。

Fig.7に、Fig.2の結果に基づいて本鋼の750℃における亜時効材 (0.25 h) の硬さとP添加量との関係を、ピーク時効材 (10 h) および過時効材 (200 h) の結果とともに示

Fig. 7. Change in sub (0.25 h), peak (10 h) and over-aged (200 h) hardness as a function of phosphorus content in the steels at 750°C. A~E correspond to the steels studied.

す。 $M_{23}C_6$ のMDP形成に必要なPの下限臨界値は0.095%~0.18%に存在する。その値を、時効硬化がほとんど生じない低P側の2鋼種0.006%Pと0.095%Pの過時効材 (200 h) の高P側への外挿線と、時効硬化が生じる高P側0.18%P, 0.23%Pおよび0.27%Pの亜時効材 (0.25 h) の内挿線の交点から求めると約0.15%である。また、本鋼種におけるPの最適添加量は $M_{23}C_6$ の750℃における組織安定性を考慮すると、ピーク時効 (10 h) および過時効 (200 h) において両者の硬さがほとんど変化しない0.18%Pである。

本鋼においてPを0.18%以上添加すると $M_{23}C_6$ の粒内析出が生じ、この析出密度はP添加量の増加に伴い増大する。この実験事実からPは明らかに結晶粒内の $M_{23}C_6$ の核生成を促進することは容易に想像がつくが、どのような機構で炭化物の生成を促進するかは定かではない。粒内炭化物の形成機構を理解するためにはまず、各熱処理段階においてPが何処に存在するのか、その存在状態を知る必要がある。そこで、以下では、本供試鋼の計算状態図に基づいて固溶化後および時効後に存在する相の種類からPの存在状態を

Fig. 6. TEM microstructures and phase identification with SADP of (a) Steel A (0.006%P), (b) Steel C (0.18%P) and (c) Steel E (0.27%P) aged at 750°C for 1.67 h.

予測し、次に、各相の分析によりPの存在状態を実験的に確かめた。Fig.8に Thermo-calc, ver.3.0 (Data base TCFe7) を用いて得た本供試鋼の計算状態図を示す。平衡状態図においてPは $M_{23}C_6$ 中に固溶しないと仮定すると、1130℃の固溶化後におけるPの存在形態は、P量が0%~0.23%の範囲では γ 中に、それ以上になると一部のPはリン化合物 M_3P として存在するようになる。一方で750℃においてPは γ 相中に0.02%しか固溶できず、0.02%を超えると M_3P のリン化合物となる。ここで計算状態図によると、1220℃において、本鋼はいずれも γ 単相となる。そこで本鋼を1220℃にて固溶化後、 γ 中の固溶P量をFE-EPMAを用いて分析し、添加P量との関係を調べた。その結果をFig.9に示す。 γ 中のP

Fig. 8. Phase diagram calculated by Thermo-calc using the reported database of the experimental steels as a function of phosphorus content. A~E correspond to the steels studied.

量は添加P量とともに増加し、添加したPが全て母相に固溶した場合の破点線と良い一致を示す。したがって、添加した大部分のPは γ 中に固溶することは明らかである。なお、P添加量が多い場合、固溶P量は若干低下するが、これは γ 中に固溶できなくなったPが M_3P のリン化合物として存在するためと考えられる。Fig.10, 11に Steel E (0.27%P) の750℃におけるピーク時効後 (750℃/1.67 h) の結晶粒界および結晶粒内のPの分析結果を示す。Fig.10はFE-AESにより分析した粒界近傍におけるPの分析結果である。Pの元素マッピング (Fig.10 (b)) より、結晶粒界には大きさ約0.5 μm ~1.0 μm の粒子状にPが濃化した領域がまばらに観察される。この粒子は定性分析 (Fig.10 (c)) より、CrとP

Fig. 9. Relationship between phosphorus content in γ -matrix and phosphorus content in the steels studied after solution treatment at 1220°C for 1 h.

Fig. 10. A SEM image (a) near the grain boundary region, (b) phosphorus mapping of the same region as (a) and (c) the chemical composition of phosphorus enriched particles in (b) analyzed by FE-AES in Steel E (0.27%P) aged at 750℃ for 1.67 h. Note that the brighter areas are enriched in phosphorus in (b).

の濃度が高いことから Cr_3P であると推察される。また、結晶粒界およびその近傍には、P を含まない大きさ $0.5\ \mu\text{m} \sim 1.0\ \mu\text{m}$ の黒いコントラストの粒子が多数認められるが、これらはその大きさから未固溶炭化物 M_{23}C_6 であり、その炭化物中への P の濃化は認められない。次に、FE-EPMA を用いて結晶粒内に残存した比較的大きな析出物近傍における各元素の線分析結果を Fig.11 に示す。Fig.11 (a) は分析した析出物の BSE 像 (反射電子像) を、Fig.11 (b) はその析出物を横切る領域の線分析結果である。この析出物には Cr, Mo および C が濃化し、Fe, Ni および P が枯渇しており、この析出物はその大きさ (約 $0.5\ \mu\text{m}$) から考えて未固溶炭化物である。ここで特筆すべきは、この炭化物の周りに僅かに P が濃化していることである。以上の結果から、P は固溶化熱処理後において、僅かに Cr_3P として結晶粒界に存在するものの、その大半は γ 中に固溶している。また、これを 750°C にて時効し、微細な粒内炭化物の析出により MDP を形成するピーク時効段階 (1.67 h) においても、固溶化時に形成された大きなリン化合物以外のリン化合物は認められない。これは、この温度におけるリン化合物の析出に比べて、母相と良好な整合性を有する M_{23}C_6 の粒内析出がピーク時効時 ($750^\circ\text{C} / 1.67\ \text{h}$) においても未だ平衡状態に達しておら

Fig. 11. A backscattering electron (BSE) image (a) showing an undissolved particle within grain interior and (b) the line analysis of the composition across the particle along a line in (a) in Steel E (0.27%P) aged at 750°C for 1.67 h.

ず、P はその大半が過飽和固溶体として γ 中に存在することは明らかである。

以上の検証結果を考慮すると、粒内炭化物 (MDP) の核生成におよぼす P の効果は以下のように考えられよう。まず、P は γ -Fe 母相中に置換型に固溶する。これは、P の原子半径 ($0.124\ \text{nm}^{11)}$ が Fe のそれ ($0.127\ \text{nm}^{11)}$ よりも僅かに小さいこと、また、固溶化材 (Aging time = 0 に相当) の硬さが P 添加量によらずほぼ一定であること (Fig.2) から妥当である。その場合、Fe サイトに置換した P 原子の周りの領域には、P と Fe 原子の寸法差により引張の応力場が形成される。ここで、Fe と固溶元素の化学的相互作用を Miedema の報告した生成エンタルピー ΔH で比較すると、Fe-P 間の ΔH は $-156\ \text{kJ/mol}^{12)}$ であり、この値は Fe-C の生成エンタルピー $-28\ \text{kJ/mol}^{12)}$ と比較して約 1 桁負に大きい。これは P と Fe は互いに引き付け合い易いことを意味する。したがって、P と Fe の近傍では、それらの原子寸法差で形成される引張応力場以上の引張応力場が形成されることを示唆する。一方、C は Fe 中に侵入型に固溶するため、Fe-C 近傍では圧縮応力場が形成される。固溶化状態では圧縮-引張の応力場を緩和する方がより安定であることから、これらの正負の応力場は互いに相殺するように作用し、その結果として、P と C は互いに近接して存在すると予想される。この様子を模式的に示したのが Fig.12 である。すなわち、置換型に固溶した P 原子の近傍には侵入型に固溶した C 元素が集まり易い。いわゆる P-C の相互作用

Fig. 12. Schematic illustration showing a role of phosphorus in solution as nucleation site for fine carbide formation (MDP) through the cancellation of tensile and compressive strain fields.

が生じることを示唆している。これがP添加に伴う粒内炭化物 (MDP) の形成を促すものと推察される。なお、MDP形成に対してある一定以上のP量が必要とされるのは、Pの周りに形成される引張の応力場がCの固溶により生み出される圧縮の応力場に比べて小さいためと思われる。

以上、本研究ではPの存在状態からPのMDP形成におよぼす効果を主に核生成段階に着目して考察したが、Pの添加は炭化物の成長を抑制する効果も示す。これはFig.11で示したように、一旦炭化物が形成されると、Pは $M_{23}C_6$ 中には固溶せず、その周りに濃化することと密接に関係すると予想される。この点についてはTEMや三次元アトムプローブ等を用いた詳細な解析が必要であり、これらの検証については別論文にて報告する。

5. 結言

オーステナイト系耐熱鋼のSUH38をベースにP添加量を種々変化させた実験材の750℃～950℃での時効硬化挙動を調べるとともに、組織の詳細な解析を行い、以下の結論を得た。

- 1) ある一定以上のPを添加すると、ピーク時効の硬さはP量とともに増大するが、過時効の軟化量も増大する。
- 2) P添加により結晶粒内には母相の γ とcube on cubeの結晶方位関係を有する数十nmサイズの $M_{23}C_6$ が析出し、この析出密度はP添加量の増加に伴い増大する。
- 3) 本鋼の優れた時効硬化能は粒内への炭化物の微細均一析出 (MDP) に起因し、そのMDP形成に必要なP量には

臨界値が存在する。また、時効温度下におけるMDP組織の安定性に対しても適正なP量が存在する。これらの値は本供試鋼においては、それぞれ0.15%と0.18%である。

- 4) Pは固溶化および時効の各段階において、結晶粒界の一部に Cr_3P を形成するものの、大部分が γ 中に置換型に固溶した状態で存在する。
- 5) PによるMDPの形成はPとCの固溶により生じるひずみ場の相互作用により、Cが拘束され、それが核生成サイトとして働くためと推察される。

文 献

- 1) F.H.Froes, M.G.H.Wells and B.R.Banerjee: *Met. Sci. J.*, **2**(1968), 232.
- 2) G.R.Kegg, J.M.Silcock and D.R.F.West: *Met. Sci.*, **8**(1974), 337.
- 3) T.Matsuo, T.Shinoda and R.Tanaka: *Tetsu-to-Hagané*, **59**(1973), 907.
- 4) 行俊照夫, 吉川州彦: 耐熱金属材料第123委員会研究報告, **14**(1973), 19.
- 5) A.G.Allten, J.G.Y.Chow and A.Simon: *Trans. Am. Soc. Met.*, **46**(1954), 948.
- 6) N.Yamanaka, K.Kusaka and A.Tonooka: *Tetsu-to-Hagané*, **46**(1960), 1764.
- 7) 宮川大海, 小林光征, 山本優: 耐熱金属材料第123委員会研究報告, **13**(1972), 31.
- 8) T.Matsuo, T.Shinoda, R.Tanaka and T.Abe: *Tetsu-to-Hagané*, **61**(1975), S625.
- 9) M.Yamamoto, M.kobayashi, O.Miyagawa and D.Fujishiro: *Tetsu-to-Hagané*, **60**(1974), 239.
- 10) T.Sourmail: *Mater. Sci. Technol.*, **17**(2001), 1.
- 11) R.Ferro and A.Saccone: *Physical Metallurgy*, Vol.1, 4th ed., eds. by R.W.Cahn and P.Haasen, North-Holland, Amsterdam, (1996), 329.
- 12) A.K.Niessen, F.R.de Boer, R.Boom, P.F.de Châtel, W.C.M. Mattens and A.R.Miedema: *Calphad*, **7**(1983), 51.