

R1461

## 耐熱鋼中のリンの XAFS による状態解析

## Local structure analysis of phosphorus doped austenitic heat resistant steels by XAFS

大石 勝彦<sup>a</sup>, 南部 英<sup>b</sup>  
Katsuhiko Oishi<sup>a</sup> and Akira Nambu<sup>b</sup><sup>a</sup> 日立金属株式会社 冶金研究所, <sup>b</sup> 株式会社日立製作所 中央研究所<sup>a</sup>Metallurgical Research Laboratory, Hitachi Metals, Ltd., <sup>b</sup>Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd.

耐熱鋼は P を添加すると、時効硬化性やクリープ破断強度が向上することが知られている。この P の作用としては、時効処理時の炭化物析出と関連付けられて説明されるが不明な点が多い。本研究では元素選択的に目的元素周辺の微細構造解析可能な XAFS 法を用い、時効処理前後の P の局所解析構造を行った。その結果、時効処理により P 周辺の炭素の結合距離が変化している兆候を捉える事に成功した。

It is well known that phosphorus additions in austenitic heat resistant steels can lead to high age-hardening and creep rupture strength. However, little has been reported on the relationship between the phosphorus and the MDP (Matrix Dotted Precipitation) formation. To investigate the local structure around phosphorus in austenitic heat resisting steels before or after aging treatments, XAFS measurements were performed. As a result, it was revealed that the bond distance between carbon and phosphorus changes after aging treatment.

**Keywords:** P K-EXAFS, Steel, MDP, Heat resistant steel, phosphorus

**背景と研究目的:** オーステナイト系耐熱鋼は P を添加すると、時効処理時に炭化物の析出が促進され、時効硬化性やクリープ破断強度が向上する。この P の作用としては、P は粒内に微細な炭化物を均一析出させると共にその成長を抑制し強度を高める、P は粒界にクリープ破壊の起点となる塊状炭化物が成長するのを抑制する等の効果が説明されている。しかし P が何故、微細炭化物の形成を促進するかに関しては不明な点が多いのが現状である。時効処理時に形成される  $M_{23}C_6$  の MDP(Matrix Dotted precipitation<sup>1)</sup>)形成メカニズムを理解するためには、固溶化処理時における P とその周りに配位する合金元素を知る必要がある。そこで本研究では、オーステナイト系耐熱鋼の中で P を添加した JIS 鋼種である SUH38 をベースに P を 0.3 mass% 添加した実験材を用意して、固溶化処理及び初期の時効処理時における局所構造を XAFS を用いて評価した。

**実験:** 実験材は真空溶解炉により溶製した 10kg の実験鋼塊に熱間鍛造を施し、断面が 30mm × 30mm なる鍛造材である。分析用サ

ンプルは鍛造材より 12mm × 7mm × 2mm となるように切り出し、所定の熱処理を施した後、分析面(12mm × 7mm)を鏡面研磨した。実験材の詳細を表 1 に示す。

表 1 分析サンプルの明細

	C	P	Cr	Ni	Mo	Fe	熱処理
JH341	0.3	0.3	20	11	-	Bal.	①
JH341	0.3	0.3	20	11	-	Bal.	②
JM930	0.3	0.3	20	11	2.2	Bal.	①
JM930	0.3	0.3	20	11	2.2	Bal.	②

熱処理①(固溶化処理のみ)

1130°C × 20min, 油冷

熱処理②(固溶化 + 時効処理)

1130°C × 20min, 油冷 + 750°C × 10s, 空冷

本研究の対象元素は耐熱鋼に含まれる P であり、P K-edge EXAFS 測定によって耐熱鋼中に添加された P 周辺の局所構造解析をすることを目的とした。しかし当初ターゲットとした試料(表 1 の JM930 に相当)にはむしろ主成分として Mo が含まれ、P K-edge EXAFS 測定を阻害する。Fig. 1 に予備的に測定した JM930 の X 線吸収端広域測定の結果を示す。この Mo による測定阻害を回避するため、Mo

を除いて調整を行ったのが JH341 に相当する。

実験は立命館大学 SR センター BL-10 にて、表 1 に示した 4 種類の試料に対して P K edge XAFS 測定を行った。分光結晶は Ge(111)を用い、測定は SDD を用いて、P の蛍光のみを切り出す部分蛍光収量(PFY)にて行われた。

### 結果、および、考察：

Figure 2 に測定した 4 スペクトルを示す。上に示した理由から JH341 の 2 試料に関しては測定を 2480 eV で打ち切っている。JH341 も PM930 も生スペクトルは時効処理の有無での差は見られていない。

このうち、JH341 の 2 試料について Athena<sup>2</sup> を用いてフーリエ変換から求められた動径分布関数を Fig. 3 に示す。面心立方構造(fcc)系であるオーステナイト鋼の Fe 位置を P は置換していると考えられ、2.4 Å のメインピークが P からみて第一近接に相当する fcc 格子位置の金属元素 (主に Fe) に相当すると考えられる。

ごくわずかな変化であるが、固溶化処理のみの結果に比べて、固溶化処理後に時効処理を施した試料では 1.8 Å 位置の小さな肩構造が短結合距離方向にシフトしている。図には示していないが、フーリエ変換の虚数成分を確認すると、2.4 Å のメインピークには時効処理の有無に伴うシフトは全く見られなかったが、1.8 Å 位置の肩構造に相当する虚数成分ピークには短結合距離方向に約 0.1Å 程度シフトしていることが確認できた。

この 1.8 Å の位置は予想される fcc 格子に侵入した C の位置と整合しており、時効処理後に P-C 距離が短くなる事象も、期待された P の効果と矛盾しない。今後シミュレーション等により仔細な解析を行うことで時効処理による P の効果・役割の解明につながることを期待される。

### 文 献

- [1]F.H.Froes,M.G.H.Wells,and B.R.Banerjee:Metals Sci.Journal,2,p.2(1968)  
[2] B. Ravel and M. Newville, J. Synchrotron Rad. 12, pp 537-541 (2005).

### 論文・学会等発表 (予定)

123HiMAT2015(2015/06/30-)

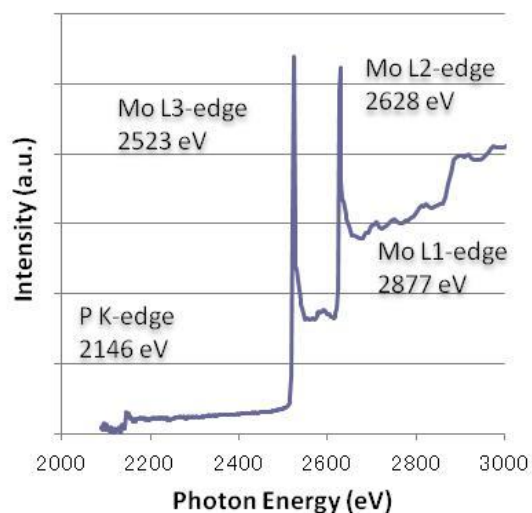


Fig. 1. Observed P K-edge XAFS Spectra Contains Mo (JM930).

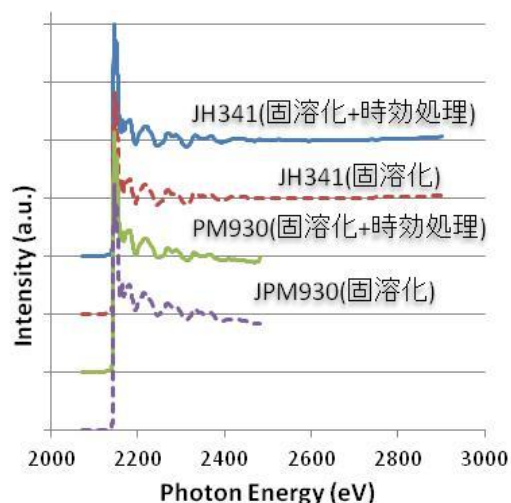


Fig. 2. Observed P K-edge EXAFS Spectra

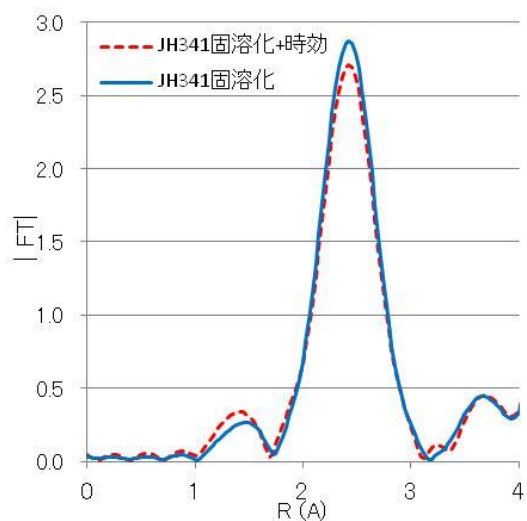


Fig. 3. Result of Fourier Transformation