

論 文

UDC 669.15'26-194:620.193.25

中炭素 Cr 鋼の諸性質に関する研究*

成 広 清 士****・乙 黒 靖 男****
大 坪 孝 至**・三 井 田 隆**

Properties of Medium Carbon Chromium Steel

Kiyoshi NARIHIRO, Yasuo OTOGURO, Takashi OTSUBO, and Noboru MIIDA

Synopsis:

A study was made of the mechanical properties and hardenability of medium carbon chromium steel which was developed as corrosion resisting steel under weak acid corrosive atmosphere.

It was proved that retained hydrogen had an extremely bad effect especially on the ductility of this steel. Therefore, the process of production was investigated in order to increase the ductility.

As the effect of boron on hardenability was different with nitrogen content, the relation between the effect of boron and content of such nitride forming elements as aluminum and titanium was examined.

The following results were obtained.

(1) In order to guarantee 8 percent of elongation (JIS No 4 tensile specimen) in steel with 140 Kg/mm² of tensile strength, hydrogen content had to be kept less than 1 ppm. Hydrogen content was decreased less than 1 ppm by slow cooling of the bloom after blooming.

(2) The effect of boron on hardenability was remarkable in steels containing nitrogen of less than 40 ppm even if only boron was added to the steels. But in order to make boron more effective for hardenability, aluminum more than 0.01 pct., and aluminum more than 0.04 pct. or titanium more than 0.02 pct. were required for steels containing about 0.006 pct. of nitrogen and for steels containing about 0.01 pct. of nitrogen respectively.

(3) The effect of boron on hardenability corresponded with content of acid soluble boron which was decided by solubility products of (B)(N), (Al)(N) and (Ti)(N). But in all cases, the relationship between hardenability and the content of acid soluble boron did not always hold good.

In steels containing aluminum, the content of acid soluble boron which was necessary to secure the same hardenability was much smaller than the content in steels without addition of aluminum.

(4) It was proved from the investigation on distribution of boron by α -track method that the hardenability was related to the concentration of boron on pre-austenite grain boundaries in steel without addition of aluminum.

(Received Apr. 8, 1971)

1. 緒 言

PH 2 程度の弱酸性腐食環境における耐食性のすぐれた高強度構造用鋼を開発する目的で耐食性と強度の両面から合金元素の影響を調査した結果、炭素量 0.25~0.30% 程度に Cr 量 1.2~1.5% 程度を含有した鋼が適当であることがわかった。一般に鋼材の疲労限は引張強さに依存しており、その 40~60% 程度と報告されているが腐食環境下では Fig. 1 に示すように著しく低い値になることが知られている¹⁾。したがって腐食が関係する場合にはいかに高強度であつても疲労限は極端に低下す

る。そこで弱酸性腐食環境で使用する高強度材において耐食性を向上することが重要となるわけであり、耐食性に関する研究を行ないすでに報告した²⁾。

一方機械的性質の面からは比較的大きな鋼塊から製造した場合、強度が高いことと Cr 量が比較的高いため、残留水素量が多く伸びが出にくいという欠点があつた。そこで種々の脱水素処理を行ない、水素量と伸びの関係

* 昭和45年4月本会講演大会にて発表
昭和45年4月8日受付
** 新日本製鉄(株)製品技術研究所
*** 新日本製鉄(株)製品技術研究所 工博
**** 中京鋼板工業(株)

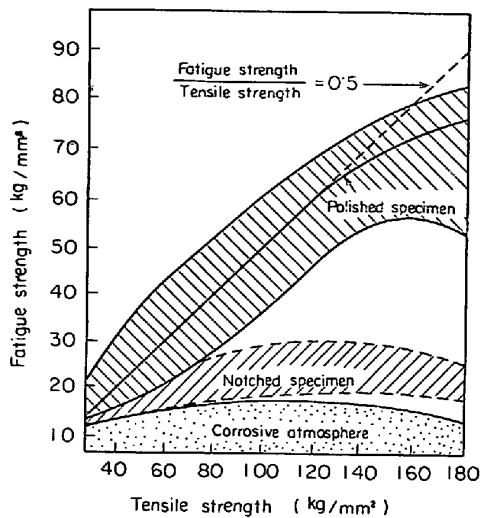


Fig. 1. Relation between tensile strength and fatigue strength.

を調べ、伸びを確保するための製造工程上の条件を調べた。

また約 120 kg/mm² 以上の強度レベルで使用に供する場合には焼入焼戻しの熱処理が必要であり、質量の大きい場合は焼入性の良好なことが要求される。そこで焼入深度を深め合金元素量を節減する目的で B の利用を図ったがその効果は N 量のレベルに著しく影響を受けるので、N 量レベルと脱酸剤の量および種類との関連で B の焼入性におよぼす効果を調べた。

2. 供 試 鋼

供試鋼の化学組成を Table 1, 2 に示す。A 鋼, B 鋼は 5 t 電気炉で溶製した実用鋼塊で 50 mm φ の成品に圧延しており、この鋼材を用いて伸びと水素量の関係を調べた。

一方焼入性におよぼす B の効果を調べるために C1~16, D1~28 鋼を 15 kVA の高周波溶解炉で 6 kg 溶製し、30 mm φ に鍛造後ジョミニ試験に供した。

C1~3 鋼は N レベル約 40 ppm, C4~10 は約 60 ppm, C11~16 は 110 ppm の 3 段階に分かれている。また D1~28 は B, N, Al 量の関係を調べるために 7 グループに分かれている。

3. 実験結果および考察

3.1 延性におよぼす水素量の影響

Fig. 2 に B 鋼の CCT 曲線と Photo. 1 に A 鋼 B 鋼の組織を示してある。顕微鏡写真から明らかなように圧延のままではベイナイト組織を呈しており、フェライト + パーライトノーズが右に、ベイナイトノーズが左に寄っている。

A 鋼も成分的に B 鋼とほぼ同一のため組織も同じベイナイト組織である。

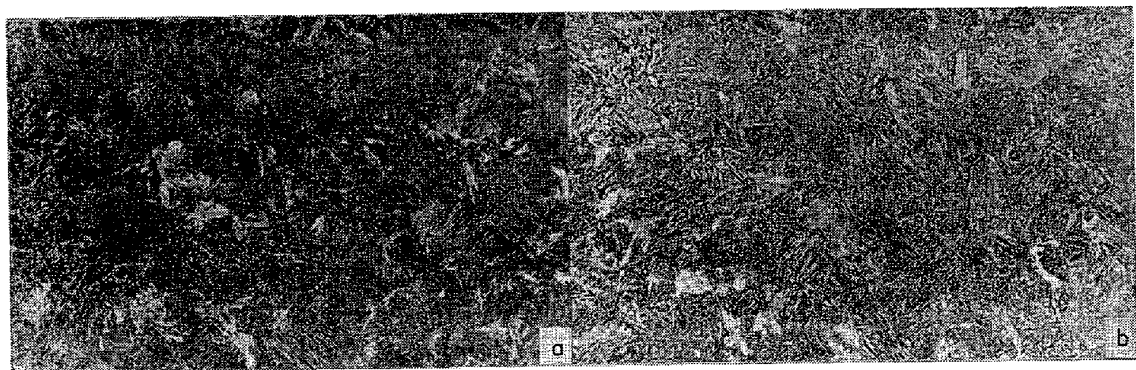
次に A 鋼についての機械的性質を Table 3 に示すが、圧延のままおよび焼入焼戻材ともに 50 mm φ の素材から試験片をとり出した場合は著しく伸びが低い。

Table 1. Chemical composition of steel A, B and steels of C series.

	C	Si	Mn	Cr	V	B (ppm)		N ppm	Al	Ti
						Sol	Insol			
A	0.287	0.29	1.24	1.41	0.062	8	25	90	0.027	—
B	0.280	0.23	1.23	1.44	0.057	5	13	100	0.009	—
C 1	0.198	0.25	1.00	1.12	0.052	—	—	42	—	—
C 2	0.199	0.25	1.01	1.10	0.053	18	3	42	—	—
C 3	0.198	0.26	1.03	1.08	0.053	23	3	43	0.02	—
C 4	0.281	0.30	1.01	1.17	0.054	—	—	61	—	—
C 5	0.287	0.28	1.00	1.19	0.053	2	7	64	—	—
C 6	0.276	0.28	1.00	1.25	0.053	8	15	59	—	—
C 7	0.279	0.27	1.01	1.18	0.053	11	20	61	—	—
C 8	0.274	0.28	1.02	1.25	0.053	10	20	60	0.010	—
C 9	0.268	0.29	1.02	1.23	0.054	10	22	62	0.023	—
C 10	0.272	0.29	1.04	1.25	0.053	34	<3	67	—	0.030
C 11	0.258	0.26	1.04	1.22	0.053	—	—	110	—	—
C 12	0.250	0.29	1.06	1.21	0.056	5	25	120	—	—
C 13	0.260	0.22	1.06	1.24	0.054	11	30	110	0.026	—
C 14	0.270	0.28	1.06	1.26	0.054	12	26	110	0.047	—
C 15	0.265	0.28	1.07	1.21	0.054	22	22	110	—	0.025
C 16	0.260	0.30	1.10	1.21	0.054	27	13	120	—	0.035

Table 2. Chemical composition of steels of D series.

	C	Si	Mn	Cr	B	N	Al
D 1	0.220	0.17	0.88	1.29	—	0.0057	0.003
D 2	0.220	0.24	0.93	1.29	0.0024	0.0066	0.003
D 3	0.222	0.23	0.92	1.18	0.0056	0.0062	0.002
D 4	0.220	0.24	0.95	1.22	0.0079	0.0066	0.002
D 5	0.216	0.23	0.94	1.14	—	0.0066	0.008
D 6	0.216	0.24	0.90	1.18	0.0014	0.0068	0.008
D 7	0.222	0.24	0.93	1.13	0.0024	0.0066	0.005
D 8	0.224	0.25	0.94	1.25	0.0065	0.0065	0.006
D 9	0.219	0.25	0.95	1.16	—	0.0066	0.020
D 10	0.217	0.25	0.97	1.14	0.0014	0.0065	0.022
D 11	0.217	0.25	0.97	1.19	0.0026	0.0063	0.022
D 12	0.219	0.22	0.95	1.15	0.0052	0.0062	0.024
D 13	0.217	0.26	0.90	1.16	—	0.0100	0.002
D 14	0.214	0.22	0.93	1.18	0.0067	0.0126	0.002
D 15	0.217	0.23	0.95	1.21	0.0097	0.0118	0.002
D 16	0.212	0.24	1.00	1.20	0.0105	0.0107	0.002
D 17	0.214	0.25	1.01	1.23	—	0.0111	0.016
D 18	0.217	0.25	0.99	1.24	0.0020	0.0107	0.020
D 19	0.210	0.25	0.99	1.17	0.0039	0.0119	0.018
D 20	0.215	0.26	1.04	1.21	0.0056	0.0094	0.016
D 21	0.214	0.27	1.05	1.18	—	0.0114	0.040
D 22	0.219	0.25	0.98	1.20	0.0016	0.0104	0.044
D 23	0.221	0.25	1.01	1.24	0.0030	0.0099	0.038
D 24	0.215	0.26	1.02	1.14	0.0070	0.0090	0.047
D 25	0.215	0.24	0.94	1.17	—	0.0024	0.002
D 26	0.226	0.25	0.97	1.19	0.0010	0.0022	0.002
D 27	0.219	0.26	0.99	1.19	0.0015	0.0022	0.002
D 28	0.219	0.26	0.99	1.17	0.0031	0.0020	0.002



a) steel A (as rolled)

b) steel B (as rolled)

×100 (3/4)

Photo. 1. Microphotographs of steel A and B.

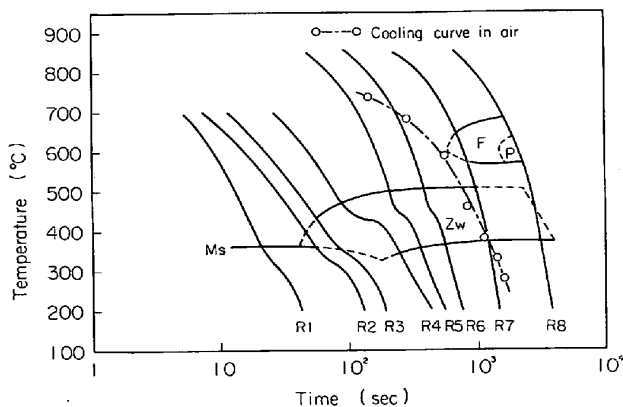


Fig. 2. C. C. T. diagram of steel B.

いつぱり比較のために先に 20 mmφ に削り出してから熱処理を行ない、引張試験を行なった場合は 50 mmφ で熱処理を行なった場合に比べ十分に高い伸びが得られていることがわかる。また 50 mmφ で熱処理を行なった場合でも 450°C で 3.5 hr の長時間焼戻しを行なえば伸びが回復することから A 鋼の成品としての伸びの低いのは成分的なものではなく、質量効果にもとづく残存 H 量の差によるものと考えた。従来から伸びおよび絞りは鋼中における H 量によつて大きく左右されるといわれており、SIMS, MOORE および WILLIAMS³⁾ は強度レベル 60~70 kg/mm² の鑄鋼の H 量と機械的性質の関係を調べ、1.5 ppm の H 量の増加により伸びは約 5% 減少す

Table 3. Relation between tensile properties and H content for steel A.

Position in ingot	As rolled			As heat treated								
	50 mm ϕ			50 mm ϕ			20 mm ϕ					
	Tensile strength kg/mm ²	Elongation %	H content ppm	Heat treatment	Tensile strength kg/mm ²	Elongation %	H content ppm	Heat treatment	Tensile strength kg/mm ²	Elongation %	H content ppm	
Top	111.7	4.8	1.6	880°C Q 480°C × 6 min	132.4	7.7	1.2	880°C Q 330°C × 1.5hr	168.1	14.8	0.3	
Middle	109.0	4.0		880°C Q 400°C × 1.5hr	148.1	2.1	1.4	880°C Q 400°C × 1.5hr	149.4	15.0	0.3	
Bottom	107.3	Broken Out of Mark		880°C Q 450°C × 1.5hr	142.7	5.7	1.1	880°C Q 500°C × 1.5hr	121.2	19.6	0.2	
Mean value	109.3	4.4		880°C Q 450°C × 3.5hr	132.6	11.3	0.5	--	--	--	--	

※ JIS No 4 Test pieces were used in this experiment.

Table 4. Tensile properties of steel A after heat treatment for dehydrogenation.

Heat Treatment	Heat treatment for dehydrogenation	Dehydrogenation			Without dehydrogenation		
		Tensile strength kg/mm ²	Elongation %	H content ppm	Tensile strength kg/mm ²	Elongation %	H content ppm
As Rolled	450°C × 2 hr Furnace cooled	106.7	14.7	0.6	109.3	4.4	1.6
880°C Q 400°C × 1.5 hr	Control cooled (300/hr) 700→400°C	152.6	13.9	0.4	147.5	2.3	1.4
880°C Q 450°C × 1.5 hr	"	139.7	14.5	0.4	142.7	5.7	1.1
880°C Q 480°C × 6 min	450°C × 2 hr Furnace cooled	138.7	10.6	0.6	132.8	6.9	1.2

ることを報告している。また圧延鋼材についても SEA-BROOK, GRANT and CARNEY⁴⁾らの SAE 1020 鋼を用いて電解で H を加えた実験があり、H 量 1 ppm 当たり約 4% の伸びの低下が認められている。

そこで A 鋼についても 50 mm ϕ の圧延のままの素材を 450°C に 2 hr 保持後炉冷、あるいは 700°C から 400°C までを 1 hr かけて徐冷することにより、脱水素処理を行なった場合の引張特性を調査した。Table 4 に脱水素処理を行なった場合と行なわない場合の鋼材について、種々の熱処理条件での引張り特性と H 量の関係を示した。その結果圧延のまま 1.6 ppm の H 量が 0.6 ppm と著しく低下しており、伸びも 4.4% が 14.7% へと大幅に向上している。また焼入れ焼戻しの調質材について

も強度が 140~150 kg/mm² という高強度レベルであるにもかかわらず、伸びは 10% 以上の高い値が確保されている。

以上のような各種脱水素処理およびその後の熱処理によつて強度レベル、水素量を変えた場合の H 量と強度、伸びの関係を示すと Fig. 3, 4 のような図が得られる。

Fig. 3 は以上のように各種熱処理を施し、強度レベル、H 量を変えた場合、各 H 量レベルに対し強度と伸びの関係を示したものである。各 H 量に対し伸びは強度に比例して低下するが、その直線関係は H 量の増加につれて下側にはほぼ平行移動する。強度の上昇にともなう伸びの低下の度合は H 量の低い場合で約 1.4%/10 kg/mm²、高い場合で約 0.8%/10 kg/mm² である。

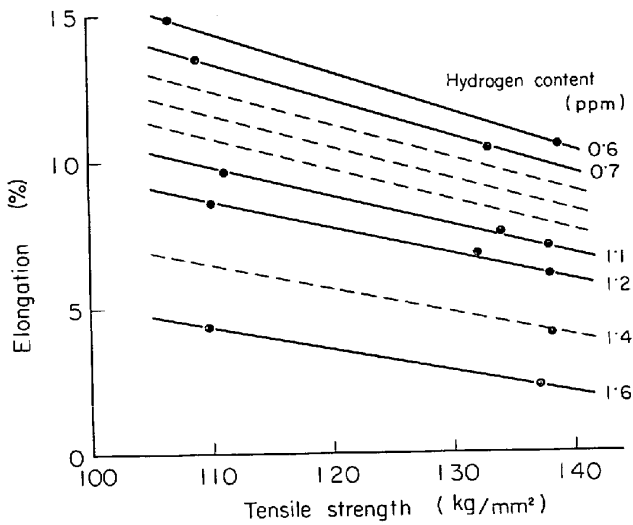


Fig. 3. The influence of hydrogen content and strength on elongation of steel A.

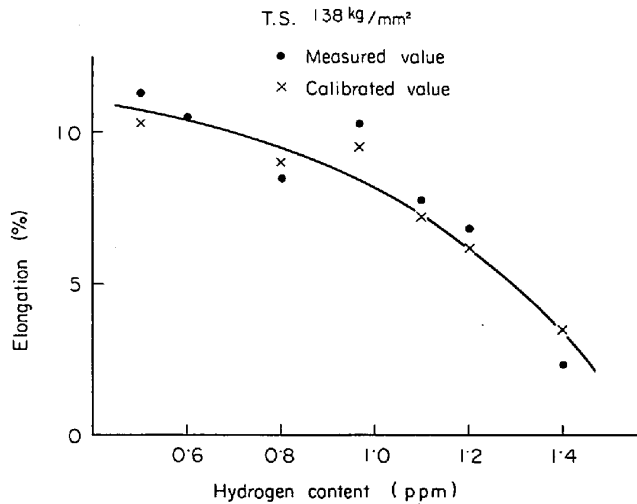


Fig. 4. Relation between hydrogen content and elongation for steel A with tensile strength of about 138 kg/mm².

Fig. 4 に強度を約 138 kg/mm² に揃えた場合の伸び

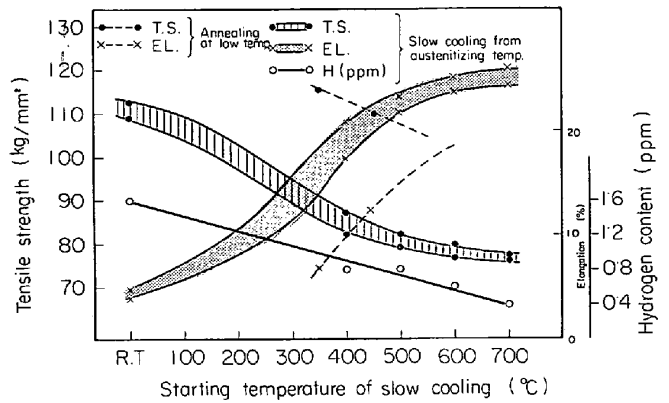


Fig. 5. The effect of cooling conditions on tensile strength, elongation and hydrogen content.

とH量の関係を示すが、H量に対する伸びの低下率はH量とともに増大している。この場合・印は実測値であり、強度を 138 kg/mm² に統一するため Fig. 3 の強度—伸びの関係から補正を行なった値が×印である。この強度レベルで伸び 8% を確保するためには H 量を 1 ppm 以下に抑えることが必要である。

Fig. 5 は脱水素処理として製造工程上の徐冷を考え、徐冷開始温度とH量、伸びの関係に関する予備実験の結果である。これから 400°C 以上で徐冷を開始すれば H 量は 1 ppm を切る事がわかる。参考までに強度、伸びとの関係をあわせて示せば徐冷開始温度の上昇とともに強度が低下するので伸びは両方の効果で一層高い値を示す。しかしこの予備実験においては素材が再度オーステナイト化温度に加熱されるために、その際の脱水素を考えると条件としては実際の場合よりゆるいといえる。そこで低温焼鈍のみの場合を点線で示すと強度は同一温度で約 30 kg/mm² 高く、伸びは 6% 程度低い。この点を考慮して実際に製造する場合の徐冷開始温度は余裕をみて 500~550°C から徐冷を行なうことにした。

そこで新たに B 鋼を溶製し製造工程で脱水素処理を施

Table 5. Tensile properties of steel B dehydrogenated by control cooling.

Heat treatment	Tempering temperature (°C)	Dehydrogenation in bloom			Dehydrogenation in bloom and bar		
		T. S. (kg/mm ²)	EL. (%)	H content (ppm)	T. S. (kg/mm ²)	EL. (%)	H content (ppm)
As rolled		107.4	10.2	0.9	102.3	13.3	0.7
880°C Oil quench (1.5 hr temper)	380°C	—	—	—	145.1	13.6	—
	420°C	139.7	14.7	—	136.4	14.6	—
	450°C	—	—	—	130.9	15.4	—
880°C Oil quench (6 min. temper)	420°C	142.1	14.1	—	142.4	14.7	—
	460°C	135.0	16.1	—	—	—	—

した場合の引張特性を Table 5 に示す。製造工程上最終成品で脱水素を行なうことは能率の点および曲り矯正などの点で問題があるが、一段前の工程での脱水素として分塊圧延後のブルーム徐冷だけの場合もあわせて比較検討した。その結果ブルーム徐冷のみで 0.9 ppm に下がり、圧延のままの伸びも 10.2% で満足すべき値を示した。また成品での徐冷まで行なえば H 量は 0.7 ppm に下がり、伸びも 13.3% に増大している。また調質によつて強度を 140 kg/mm² 台に上げた場合でも伸びは 14% 以上確保されており、十分に靱性が高い。

3.2 焼入性におよぼす B, N および脱酸剤の影響

前述の A, B 鋼は焼入焼戻しにより表面硬化をして使用する場合があるので焼入性が問題となる。そこで合金元素を軽減する目的で B の効果を検討した。

従来焼入性におよぼす B の効果については多数の報告があり、その機構についても諸説^{5)~9)}があるがオーステナイト粒界への B の吸着、濃化によつてオーステナイトのフェライトまたはベイナイトへの変態が阻止されるという点では意見が一致している。また B の存在形態自体も重要であり、一般に N 量の高い場合にはその効果が弱まることは今井¹⁰⁾, DIGGES¹¹⁾, SHYNE¹²⁾ らによつても確認されており B は N と結合して BN を形成すると焼入性向上に効果がなくなる。したがつて Ti, Al のごとき強力な窒化物生成元素を加えないと B の効果は発揮されないし、また N との結合力の強い Ti の方がより効果的と報告されている¹⁰⁾。

しかしながら以上の報告は炭素鋼あるいは比較的合金元素の少ない鋼についての結果であり、本研究における鋼のように焼入性の高い鋼についての報告は少ないので N 量および脱酸剤との関連で B の焼入性におよぼす影響を調査することにした。

まず第一次試験として C1~C16 の試料について B 添

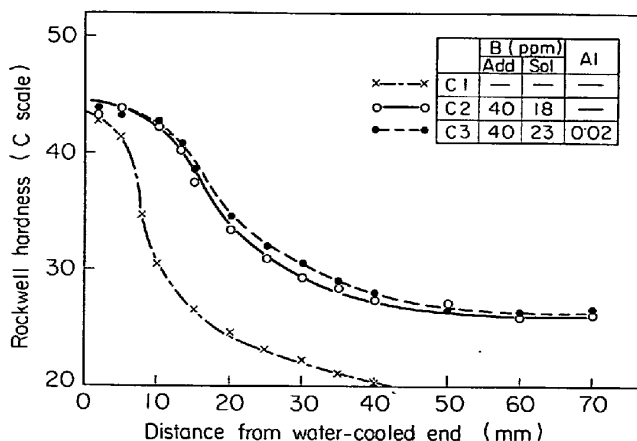


Fig. 6. Hardenability curves of steel C1~C3.

加量を 50 ppm と一定にし、N 量と Al, Ti 量の関係を調べた。

Fig. 6 に N 量 40 ppm の場合の Cr-Mn 鋼のジョミニー曲線を示す。このように N 量のきわめて低い場合は B のみ添加した試料 C2 でも B はかなり多量 sol. B として残るために焼入性に対して有効に働く。0.3% C 鋼における今井¹⁰⁾の報告によつても N 量 40 ppm の場合は B の効果がきわめて顕著なことが報告されている。したがつてこのように N 量の低い場合は試料 C3 のように Al を加えても焼入性はほとんど変わらない。

Fig. 7 は N 量が若干高く 60 ppm 程度含有している場合の Cr-Mn 鋼のジョミニー曲線を示したものであるが、この場合には試料 C4 に対する C5~7 の比較から明らかなように B 単独では焼入性の向上にあまり効果がなく、B を 50 ppm 添加した場合でも sol. B は 11 ppm で若干焼入深度が深くなる程度である。しかし Al 0.01~0.02% 添加すれば sol. B 量は 10 ppm でも焼入性はかなり向上する。

一方 atomic percent で Al 0.02% に相当する Ti 0.03% を加えた試料 C10 では sol. B 量は 34 ppm となり、焼入性はいつそう向上する。この結果 Ti は Al にくらべ効果が大きいといえる。

Fig. 8 は N 量が電気炉溶製の程度、すなわち 110 ppm 程度含有された場合の Cr-Mn 鋼のジョミニー曲線を示したものである。このように N 量の高い場合には B を単独で 50 ppm 添加した試料 C12 は B 無添加の試料 C11 にくらべて焼入性は全く変化がない。Al を 0.026% 含有する試料 C13 でも焼入性はわずかに向上する程度である。しかし Al 量が 0.047% となると焼入性は飛躍的に向上する。一方 Ti 添加の場合は Al にくらべるとより少量で効果があり、0.025% 含有した試料 C15 でも sol. B 量は 22 ppm となり焼入性はかなり向上す

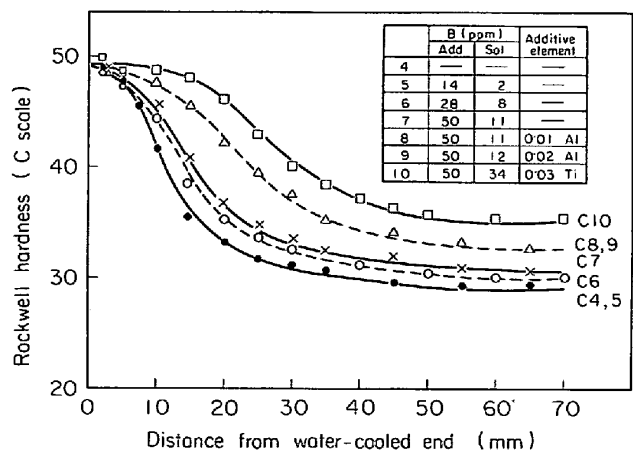


Fig. 7. Hardenability curves of steel C4~C10.

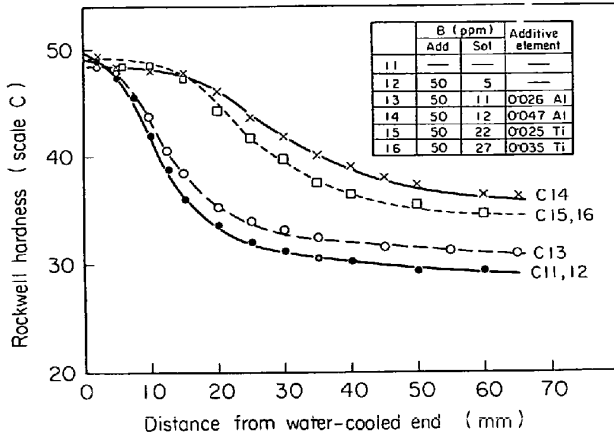


Fig. 8. Hardenability curves of steel C11~C16.

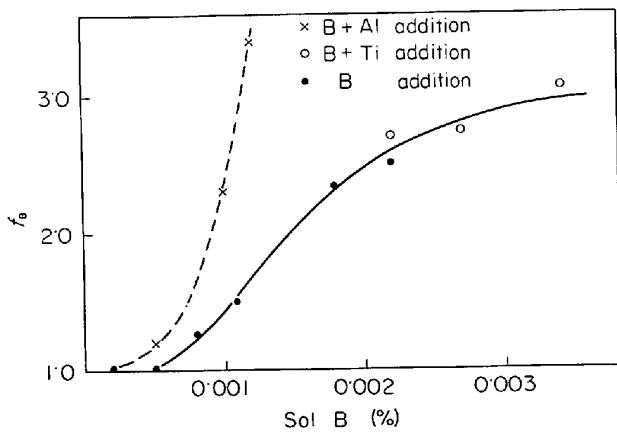


Fig. 9. Relation between f_B and sol B content.

る。0.035% Ti を含有した試料 C16 では sol. B 量は 27 ppm となり 0.047% Al を含有した試料 C14 とほぼ同程度の焼入性を示すようになる。

一般的には Al も Ti も N との結合力は B より強く、0.026% の Al でも十分 0.01% 程度の N は固定できるはずであるが、鋼中では後述するように温度による溶解度の問題もあり単純系とは同一に考えられない。

一般に sol. B 量と焼入性の間には密接な関係があると考えられているが、sol. B 量と焼入性倍数 f_B との関係を見ると Fig. 9 に示すように B 単独添加の場合および B, Ti 複合添加の場合は焼入性の向上と sol. B 量の間に関連が認められる。しかしながら Al を添加した試料においては、Fig. 9 の実線からはずれて f_B 値が高目に出る。この傾向は Al 量が比較的高い試料 C14 において顕著に認められ、sol. B 量がわずかに 12 ppm であるにもかかわらず f_B は 3.4 (70% マルテンサイトに対する値) と著しく高くなる。

このような実験事実から BN として N と結合しない固溶 B 量すなわち化学分析の上では酸可溶 B として分類される sol. B 量と焼入性を結びつけて考えるのは Al を含

有する試料においては困難である。そこで N レベルを変え、Al 量、B 量の関係を系統的に調べることにした。

Table 2 に示す鋼種は 0.22C-1.0Mn-1.2Cr を基本組成とするもので D25~D28 は真空溶解炉で溶製した N 量約 20 ppm の鋼であり、D1~D12 は N 量約 60 ppm で Al 量 (無添加, 0.01, 0.03%), B 量を適宜組み合せてある。D13~D24 は N 量約 100 ppm で Al 量 (無添加, 0.02, 0.04%), B 量を変化させたものである。

Table 6 に試料 D1~D28 についての Total B, Total N, sol. B, In sol. B, Free N 量を計算値と実測値で、また焼入性指数として f_B 値をあわせて示す。計算値の Free B は sol. B に相当する。

Free B, Free N は下記 MANESCHI, BECCARIA¹³⁾ の BN の溶解度積に関する式と DARKEN¹⁴⁾ の AlN の溶解度積の式を用い、温度はジョミニ試験に合わせて 880 °C で計算した。

$$\log (B\%)(N\%) = -6950/T + 0.06$$

$$\log (Al\%)(N\%) = -7400/T + 1.95$$

計算値の Free B は分析上の sol. B に対応するものであるが、計算値と分析値は Al を添加しない試料においてはきわめてよく対応している。焼入性は Free N 量によつて若干影響を受けるようであるが、Fig. 10 に示すようにはほぼ sol. B 量に関連している。このように計算値、分析値がよく対応するのは化学分析の結果にもとづいて溶解度積の式を求めているためであり、当然ともいえるが、一方比較的平衡に達しやすいことを意味している。しかるに Al を添加した試料においては計算上の Free B と分析値の sol. B 間に著しい差があり、分析値が非常に低い。しかも計算値をとると焼きの入る Free B

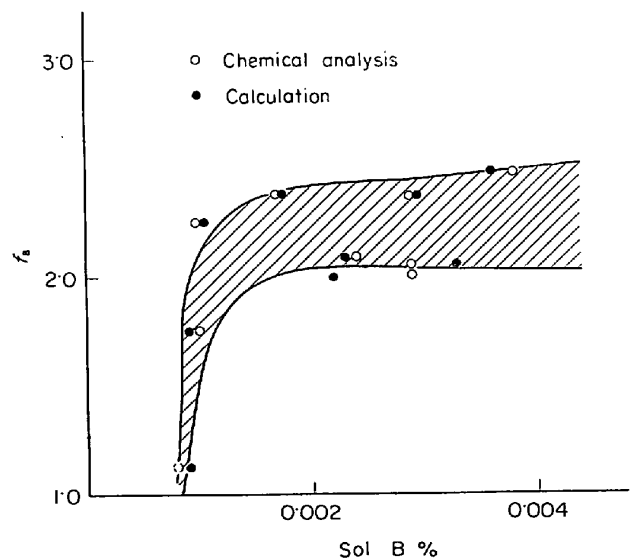


Fig. 10. Relation between f_B and sol B content in specimens without addition of Al.

Table 6. Relationship among hardenability, content of acid soluble boron and that of free nitrogen. (880°C)

	Total B (%)	Total N (%)	Sol Al (%)	Calculated value ($\times 10^{-4}\%$)			Chemical analysis ($\times 10^{-4}\%$)			f_B
				Free B	Bas BN	Free N	Sol B	Insol B	Free N	
D 1	—	0.0057	0.003	—	—	57	—	—	57	1.00
D 2	0.0024	0.0066	0.003	9	15	47	8	16	45	1.12
D 3	0.0056	0.0062	0.002	23	33	19	24	32	21	2.09
D 4	0.0079	0.0066	0.002	36	43	12	38	41	13	2.48
D 5	—	0.0066	0.008	—	—	56	—	—	51	1.00
D 6	0.0014	0.0068	0.008	8	6	53	2	12	46	1.00
D 7	0.0024	0.0066	0.005	9	15	47	3	21	39	1.00
D 8	0.0065	0.0065	0.006	27	38	16	22	43	9	2.80
D 9	—	0.0066	0.020	—	—	27	—	—	16	1.00
D10	0.0014	0.0065	0.022	14	0	25	2	12	15	1.45
D11	0.0026	0.0063	0.022	20	6	22	3	23	20	1.90
D12	0.0052	0.0062	0.024	27	25	16	16	36	9	1.95
D13	—	0.0100	0.002	—	—	100	—	—	100	1.00
D14	0.0067	0.0126	0.002	9	58	51	57	10	52	1.75
D15	0.0097	0.0118	0.002	22	75	20	68	29	30	2.00
D16	0.0105	0.0107	0.002	33	72	13	76	29	9	2.05
D17	—	0.0111	0.016	—	—	58	—	—	73	1.00
D18	0.0020	0.0107	0.020	11	9	38	2	18	43	1.00
D19	0.0039	0.0119	0.018	12	27	37	2	37	32	1.00
D20	0.0056	0.0094	0.016	17	40	27	6	50	12	2.76
D21	—	0.0114	0.040	—	—	16	—	—	13	1.00
D22	0.0016	0.0104	0.044	16	0	15	3	13	7	2.10
D23	0.0030	0.0099	0.038	29	1	15	7	23	5	2.42
D24	0.0070	0.0090	0.047	48	22	9	21	49	14	2.00
D25	—	0.0024	0.002	—	—	24	—	—	24	1.00
D26	0.0010	0.0022	0.002	10	0	22	10	0	22	2.25
D27	0.0015	0.0022	0.002	15	0	22	15	0	22	2.38
D28	0.0031	0.0020	0.002	27	4	16	29	2	17	2.38

f_B : Multiplying factor of B in hardenability.

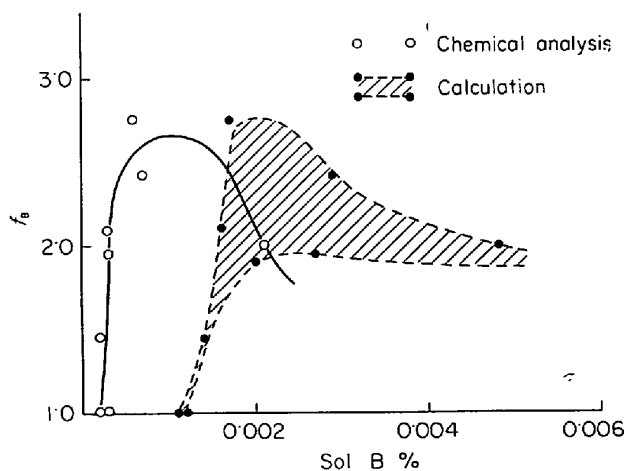


Fig. 11. Relation between f_B and sol B content in steels containing Al.

量は Fig. 11 に示すように Al 無添加材にくらべ高目である上かなりばらつきが大きい。ところが分析値では非

常に低い sol. B 量にもかかわらず、焼入性倍率は著しく大きく、sol. B 量が直接焼入性に関係していないような印象を受ける。一方 Table 6 の数値を全体的に観察したところでは焼入性には sol. B のほかに N 量(とくに Free N 量)が関与しているようであり、焼入性倍率が約 2 を越す試料の Free N 量はほぼ 20 ppm 以下である。例外となる場合は sol. B 量がかなり高い場合である。このように Al の有無によつて焼入性に有効な sol. B 量が大きく変化すること、すなわち Al 添加材では計算値と分析値の差が大きいことから、焼入性に実際に効果のある B は Al を添加しない試料では sol. B 中のごく一部にすぎないと考えられる。このことは Table 6 における試料 D 10, 11, 22 が sol. B 量 2~3 ppm であるにもかかわらず焼入性の向上に効果のあることおよび以下に述べる SPRETNAK⁶⁾らの考察によつても裏付けられる。

すなわち SPRETNAK らは吸着によつてオーステナイト結晶粒界に 1 原子厚の薄膜が形成されるに必要な B 量は 10~20 ppm 程度では不可能であり、B の効果に対して結晶粒界が完全な薄膜で覆われることは必要でないとしている。

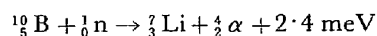
そこで結局後述する α トラックによる B 分布の観察結果も参考にして統一的な解釈を与えれば、焼入性に有効に働くのはあくまでも sol. B ではあるが、分析上の全量に関与するのではなく、その中のある部分が焼入性に効果のある形でオーステナイト粒界に存在し焼入性の向上に寄与するわけであり、その比率は Al 量の高い場合また Free N 量の低い場合に高く、Al 無添加の試料では 2~3 割にすぎないと予想される。

3.3 アルファ・トラック法による B の分布

次に実際に焼入性の高い試料におけるオーステナイト粒界の B を確認するために、アルファ・トラック法による鋼中 B の分布の観察を行なつた。

天然に存在する B は ^{10}B 18.7% と ^{11}B 81.3% とからなつているが、このうち ^{10}B は中性子照射に際して次

式の反応によつて α 粒子を放射する。



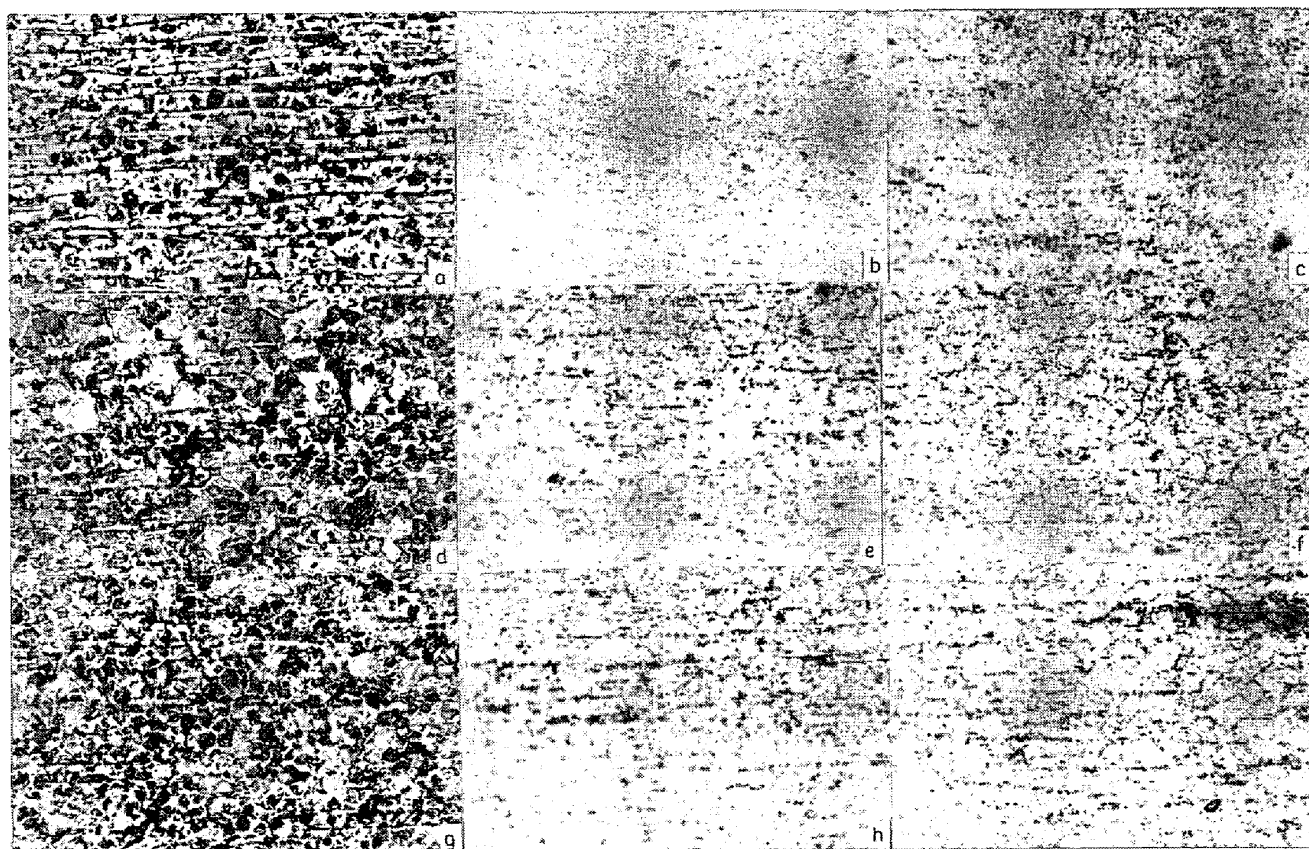
具体的な実験方法としては B を含む試料を研磨し、セルロイドフィルムを貼つて中性子照射を行なうと上式による α 粒子がセルロイドフィルムに軌跡を残すのでこれをアルカリ液でエッチングして顕微鏡観察することによつて試料表面における B の分布を知ることができる。この反応が B に対してのみ特異的に起こることは (1) B が熱中性子捕獲に対して異常に高い断面積 (755 barns) を有している。(2) Li を除く他のすべての核では (n, α) 反応を起こすためには、もつと高い中性子エネルギーを必要とする。という二つの理由に基づくものである。

3.3.1 実験条件

a) 試験片の作成

880°C より空冷または水冷した素材を 1×10×20 mm に切断し、表面仕上研磨機で 0.5 mm 厚に仕上げた後、エメリー、バフで 0.3 mm 厚に仕上げ研磨した。

b) 中性子照射



a) D2 880°C Norm. 5% nital b) D2 880°C AC B distribution pattern c) D2 880° WC B distribution pattern
 d) D3 880°C Norm. 5% nital e) D3 880°C AC B distribution pattern f) D3 880° WC B distribution pattern
 g) D4 880°C Norm. 5% nital h) D4 880°C AC B distribution pattern i) D4 880° WC B distribution pattern

Photo. 2. Microphotographs and distribution pattern of B by α -track method for steel D2, D3 and D4. A. C. : Air cooled W. C. : Water cooled

原子炉……東京原子力産業研究所スウィミング・ブ
ール型研究用原子炉 HTR

熱中性子束密度…… 7.8×10^{11} (n/cm²·sec)

照射時間……11 min

全線量…… 5.2×10^{14} (n/cm²)

c) セルロイドフィルムのエッチング

6 N-NaOH (60°C), 35 sec

3.3.2 Bの分布像

Bの分布は上記の腐食されたセルロイドフィルムを光学顕微鏡で観察して調べた。Photo. 2 に試料 D2~D4の焼準後の組織と α トラック法によるBの分布像を示す。焼準後の組織は初析フェライト、パーライト、ベイナイトの混合組織であるが、初析フェライトがもとのオーステナイト粒界に網目状に析出するためにオーステナイト粒界がほぼ判定できる。この結果Bを添加するとオーステナイト結晶粒が粗大化することがわかる。したがってBの焼入性向上に関する効果のうちには結晶粒粗大化の効果も含まれていると考えられる。 α トラック法によるBの分布をこのオーステナイト結晶粒界と対応させてみると焼入性倍数の高い試料 D3, D4 は明らかにオーステナイト粒界に相当する個所にBの分布が認められ、焼きの入らない試料 D2 においては全面に一樣な分布が

見られる。

試料 D4 について後述する瞬間酸化法によりオーステナイト粒界を現出させた写真を Photo. 3 に示すが、オーステナイト粒界とBの分布との対応は一層明確に認められる。また試料の熱処理については空冷材も水冷材も全く同じ分布状態を示すことから、加熱温度以後の冷却によつて分布が左右されることはなく、いずれの冷却を用いてもオーステナイト化温度の分布と考えてよい。

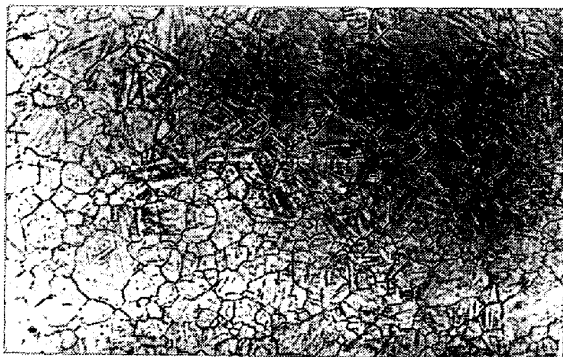
Photo. 4 に試料 D15 について 880°C と 1300°C に加熱した場合の α トラック法によるB分布像を示すが、1300°C の場合は著しく結晶粒が粗大化しており、Bがオーステナイト粒界に濃化することを証明している。またオーステナイト結晶粒の大きいほど粒界でのBの分布が明りようになるのは単位面積当たりのB量が増大するためである。

Photo. 5 に試料 D22~24 について α トラック法によるB分布像および瞬間酸化法によるオーステナイト結晶粒を示す。

瞬間酸化法とはバフ研磨した試料をオーステナイト化温度に真空中で 30 min 保持後取り出し、約 900°C の溶融硼砂中に浸漬し、約 30 sec 攪拌後水冷した後軽くバフ研磨してオーステナイト粒界を観察する方法である。

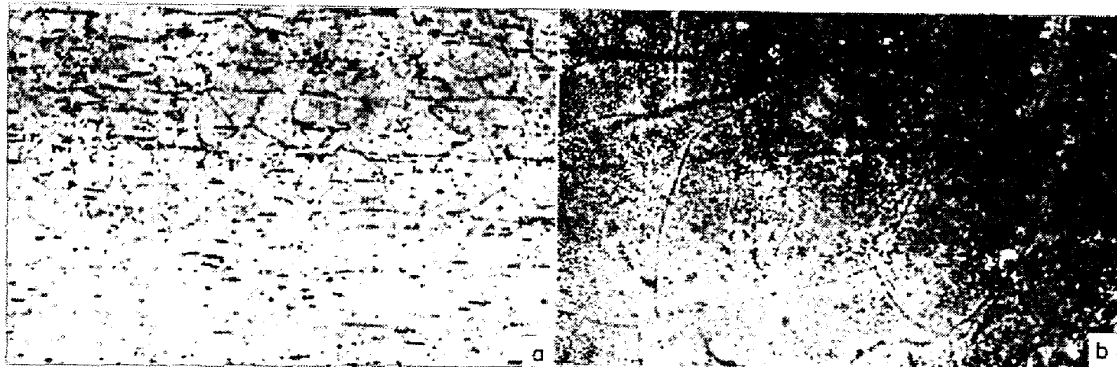
D22, D23 は焼入性倍数 2.10, 2.42 であるにもかかわらず、 α トラック法によつてはオーステナイト粒界での分布はかすかに認められるようであるが明らかではない。しかし D24 においてはかなりはつきり網目状に像が認められ、しかもオーステナイト粒度とよく対応している。

D24 の焼入性倍数はかえつて D23 よりも低い値であり、このことから α トラックによるBの分布像の明瞭度は焼入性とは必ずしも対応するわけではないが、sol.B量とはかなりよい対応性がある。したがって Al 量の高くない試料では焼入性の目安を α トラックによるB分布



×100 (3/4)

Photo. 3. Austenite grain size of steel D4.

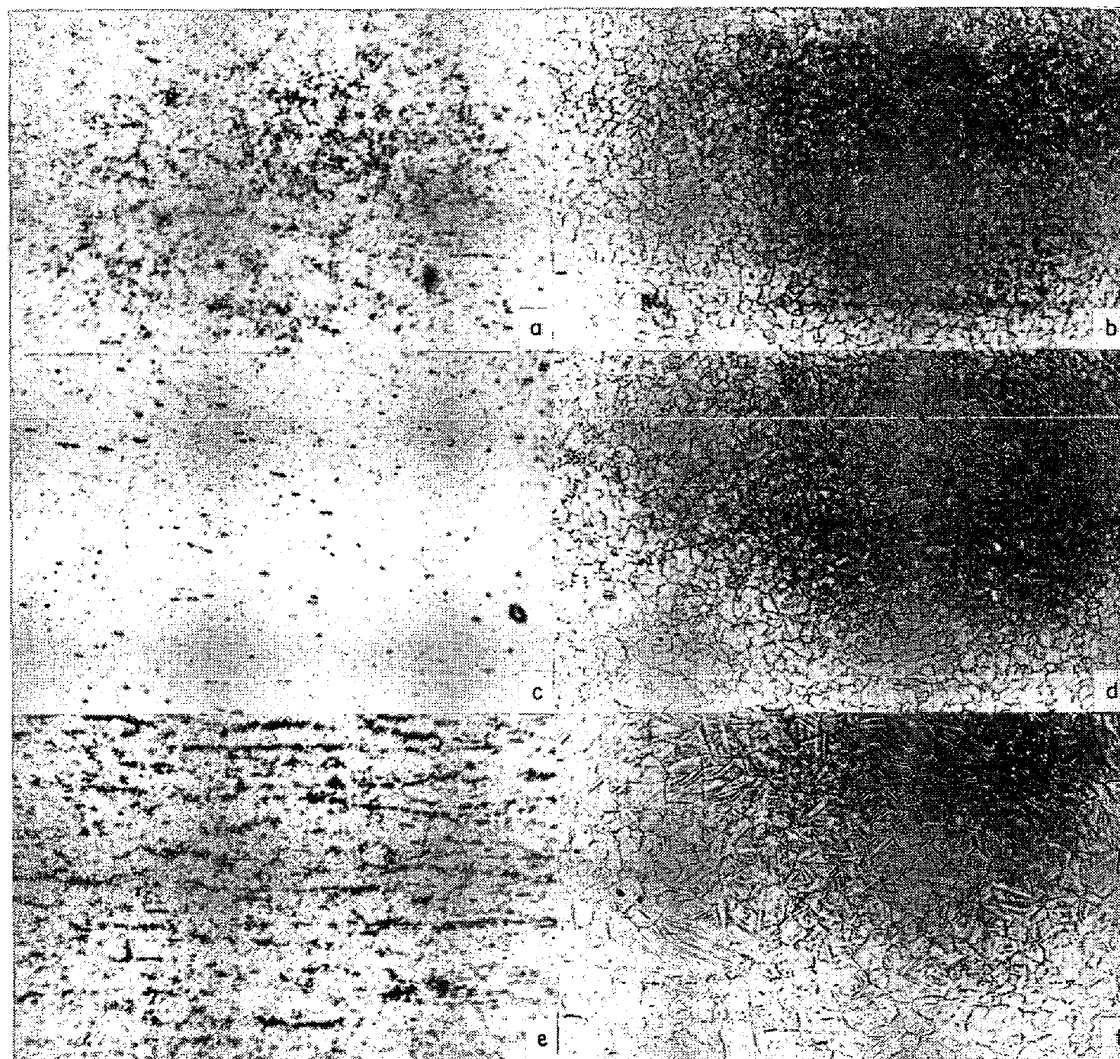


a) 880°C AC

b) 1300°C AC

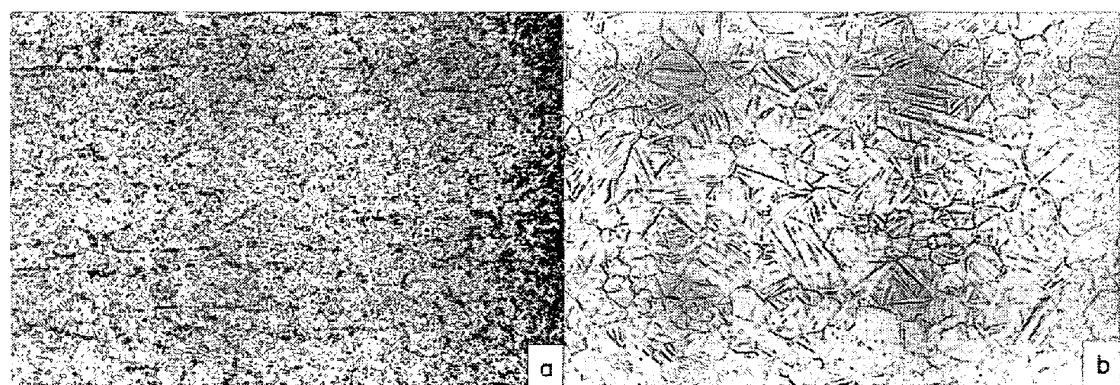
×100 (3/4)

Photo. 4. Distribution of boron by α -track method in steel D15.



a) D 22 B distribution pattern b) D 22 austenite grain size ×100 (3/4)
 c) D 23 B distribution pattern d) D 23 austenite grain size
 e) D 24 B distribution pattern f) D 24 austenite grain size

Photo. 5. Distribution pattern of boron by α -track method and austenite grain size at 880°C for steel D 22, D 23 and D 24.



a) B distribution pattern b) austenite grain size ×100 (5/6)

Photo. 6. Distribution pattern of boron by α -track method and austenite grain size at 880°C for steel D 26.

像に求めることも可能であるが、Al 含有量が高く、低い sol. B 量で焼きの入る 試料も含めて焼入性の 普遍的な判断基準とすることは困難である。このような試料に

対しては中性子照射量を増して粒界の B 像をよく現わすような考慮が必要であらう。

Photo. 6 に試料 D26 の α トラックによる B 分布像と

オーステナイト結晶粒を示すが、ほぼ sol. B 量の等しい試料 D2 にくらべ網目状の像がかなりはつきりしている。これはオーステナイト結晶粒の大きいことと Free N 量の低いことと粒界への B の濃化が大きいことによると考えられる。

結局 Al の有無により焼入性倍数の高い試料でも α トラックによる B 分布像が異なるのは、Al 添加材においては有効 B が主として粒界に集まるに対し、Al 無添加材では焼入性に有効な sol. B の一部とかなりの量の無効 B が粒界に存在することを意味しており、焼入性の大きい試料では粒界の B の総量がかかなり高くなるためと考えられる。

4. 結 論

弱酸性腐食環境での耐食性のすぐれた中炭素 Cr 鋼の材質、とくに延性におよぼす H 量および焼入性におよぼす B と脱酸剤の影響を調査し以下の結論を得た。

i) この鋼種は通常の製造方法では H 含有量が高く、延性が乏しい。とくに引張強さが 140 kg/mm^2 程度の高強度の場合には 8% の伸びを確保するためには H 量を 1 ppm 以下に下げねばならない。

ii) 製造工程上で 1 ppm 程度に H 量を下げるとは、分塊圧延後のブルームを徐冷することによつて達成出来る。

iii) 焼入性に関する B の効果については N 量 40 ppm 以下では B 単独でも効果はあるが、60 ppm では 0.01% Al, 110 ppm では 0.04% Al または 0.02% Ti の添加が必要である。

iv) このような B の効果に関する N 量レベル、脱酸剤の種類と量の関係は B-N 系, Al-N 系, Ti-N 系における N と B, Al, Ti の溶解度積から存在しうる sol. B

量と対応させて一応の説明ができる。しかし同一の焼入性を保つのに必要な sol. B 量は Al を含有する試料の方が著しく少量でよいことから、Al を含まぬ試料では sol. B 量の一部が焼入性に有効な分布をしていると言える。

v) α トラック法による B 分布像の調査の結果、Al を含まない試料では焼入性と B のオーステナイト粒界への濃化の間に関連性が認められた。

文 献

- 1) 伊藤, 栗原: 鉄道線路, 15 (1967) 1, p. 41
- 2) 成広, 門, 乙黒, 増田: 第 16 回腐食防食討論会要旨集 (1969), p. 29
- 3) C. E. SIMS, G. A. MOORE, and D. W. WILLIAMS: AIME Met, Tech., 15 (1948) 2, p. 19
- 4) J. B. SEABROOK, N. J. GRANT, and D. CARNEY: Trans. AIME, 188 (1950), p. 1317
- 5) R. A. GRANGE and T. M. GARNEY: Trans. ASM, 37 (1946), p. 136
- 6) J. W. SPRETNAK and R. SPEISER: Trans. ASM, 46 (1954), p. 1089
- 7) 今井: 日本金属学会誌, 19 (1955), p. 106
- 8) J. C. FISHER: Trans. Met. Soc. AIME, 200 (1954), p. 1146
- 9) A. M. ADAIR, J. W. SPRETNAK, and R. SPEISER: Trans. Met. Soc. AIME, 203 (1955), p. 353
- 10) 今井, 今井: 日本金属学会誌, 15 (1951), p. 44
- 11) T. H. DIGGES and F. M. REINHART: Trans. ASM, 40 (1948), p. 1124
- 12) J. C. SHYNE and E. R. MORGAN: J. Metals, 9 (1957), p. 116
- 13) S. MANESCHI and A. M. BECCARIA: La Metallurgia Italiana (1966) 11, p. 417
- 14) L. S. DARKEN, R. P. SMITH, and E. W. FILER: Trans. AIME, (1951) Dec., p. 1174