

## 論 文

UDC 669.14.018.292 : 621.785.616.011 : 669.781 : 669.112.227.1

## Al-B-N 系低合金鋼の焼入性におよぼす B の効果\*

土 生 隆 一\*\*・宮 田 政 祐\*\*\*

関 野 昌 蔵\*\*\*・合 田 進\*\*\*\*

## Effect of Boron on Hardenability of Al-B-N Low Alloy Steels

Ryuichi HABU, Masasuke MIYATA,

Shōzō SEKINO, and Susumu GŌDA

## Synopsis:

The effect of boron on hardenability was studied in Al-B-N low alloy steels. It was clarified that the effect of boron on hardenability depends upon the amount of soluble boron which is in equilibrium in austenite and that the maximum hardenability can be attained at 3~5ppm soluble boron. Based on the equilibrium theory, the amounts of Al, B, and N which can bring the maximum hardenability were calculated.

It was concluded that the addition of 0.06 to 0.08% Al gives rise to the maximum hardenability due to boron even with considerable variations of B and N content.

(Received Jan. 9, 1974)

## 1. 緒 言

1952年, U. S. Steel社が 80 kg/mm<sup>2</sup>級の溶接性高張力鋼, T-1鋼を開発したのを契機に, 日本でも, 各メーカーで T-1系の 80 kg/mm<sup>2</sup>級高張力鋼が開発され, 市販されるに至った. さらには Ni を含まない, 安価でかつ耐 H<sub>2</sub>S 腐食性に優れた 80 kg/mm<sup>2</sup>級鋼も開発され<sup>1)</sup>, 圧力容器, 産業機械などに広く使用されてきた. これら 80 kg/mm<sup>2</sup>級鋼開発の当初, 新日本製鉄(株)(八幡製鉄所)においては, Fig. 1 に示すような, Al 添加の興味ある現象が発見された<sup>2)</sup>. すなわち, Fig. 1 から明らかなように, 焼入れ, 焼もどし後のシャルピー破面遷移温度,  $vT_{rs}$  は, Al の増加によつて急激に低下し, 一般キルド鋼の約 2~3 倍の添加で最低に達し, さらに Al を増すと逆に上昇する. しかも,  $vT_{rs}$  が最低となる Al の最適添加量は共存する N の影響を受け, N が増加すると最適 Al 量も増加している. このような Al の効果は, 調質高張力鋼製造技術の 1 つの中心となり, Know How 技術として保持され, 実施されてきた. Al のこのような効果は, 当初, Al 単独の効果, AlN の効果など種々の解釈が試みられたが, 満足な説明を与えることはできなかった. その後 Al が最適量に満たないと焼入性が低下し, 焼き入れ不足によつて衝撃特性が劣化するこ

とが判明し, Al の効果は焼入性を通したものであることがわかった. しかしながら, 焼入性の変化を Al 単独の効果<sup>3)</sup>として説明し, それによつて Fig. 1 の Al の効果を説明することはまた困難であつた.

一方 80 kg/mm<sup>2</sup>級鋼には焼入性向上のため B が添加されており, また, B の効果に Al, N が影響すること

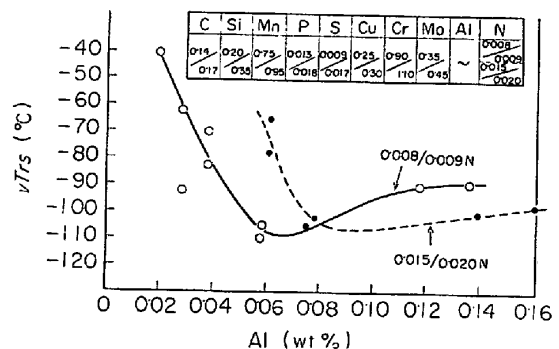


Fig. 1. The effect of aluminum and nitrogen on the V-Charpy transition temperature ( $vT_{rs}$ ) of quenched and tempered high strength steels.

\* 昭和48年4月本会講演大会にて発表  
昭和49年1月9日受付

\*\* 新日本製鉄(株)生産技術研究所

\*\*\* 新日本製鉄(株)八幡製鉄所技術研究所

\*\*\*\* 新日本製鉄(株)堺製鉄所 工博

はよく知られた事実である<sup>4)</sup>。このため、Fig. 1 の Al の効果は、Al-B-N 間の相互作用の結果であると考えられるようになった。このような経緯から、80 kg/mm<sup>2</sup> 級鋼をベースに、Al, B, N の量と焼入性の関係を詳細に研究することとなった。その目標は

- i) Al, B および N の量と焼入性との関係を明確にする
  - ii) 焼入性を安定して向上させる Al, B, N 間の量的関係を明らかにする
- の 2 点である。

## 2. 実験の方法

まず、Al, B, N 量の種々異なる供試鋼の焼入性をジョーミニー試験によつて評価し、焼入性と Al, B, N 量の関係を検討した。また、試験後のジョーミニー試片で、Fission Track Etching 法<sup>5)</sup>により B の分布を観察し、焼入性との対応を調べた。

供試材は 60t 転炉および 60t 電気炉で溶製した HT80 (80 kg/mm<sup>2</sup> 級高張力鋼、以下同じ) と Al, B, N を

幅広く変化させるため、小型の真空溶解炉で溶製した HT80 である。60 t 炉溶製材の目標成分範囲、レードル分析値および履歴を Table 1 に示す。基本成分系は Ni, V を含まない HT80<sup>4)</sup> で、微量の B と、Fig. 1 を根拠に、0.05~0.08% の Al が添加されている。真空溶製した供試材については、Al, B, N の組み合わせを幅広く変化させ Table 2 の目標成分で溶製した。溶解素材には電解鉄を用い、N の添加は溶解中の雰囲気中の N 分圧を調整して制御した。Al, B, N の組み合わせの特徴は、

(VA)……Fig. 1 の適正量の Al と微量 B の添加

(VB)……N 当量以上の B の添加

(VN)……Al が Fig. 1 の適正量に不足

(VW)……極低 N 化

である。(VN), (VW) は B を添加していないが、電解鉄には不純物として極微量の B が含まれており、完全な無材 B ではない。焼入性の評価はジョーミニー試験によつた。ジョーミニー試験は圧延材で行なうことを原則とし、焼き入れ、焼きもどし状態で受入れられた供試材は、圧延に模した加熱、鍛造を行ない、試験に供した。鍛造の条件

Table 1. Chemical composition of steel plates investigated (commercial heat).

(a) The aimed range of chemical composition.

Range of chemical composition	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Mo	Al	B	N
	0.14 0.16	0.20 0.30	0.80 0.95	—	—	0.25 0.35	0.80 0.95	0.43 0.53	0.050 0.080	0.0010	—

(b) Conditions and ladle analysis of the steel-plates investigated.

Heat*	Plate thickness	Condition	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Mo	Al
(LB)	30 mm	As rolled	0.15	0.26	0.84	0.013	0.006	0.30	0.90	0.48	0.048
(LD)	30	As rolled	0.16	0.22	0.95	0.016	0.008	0.31	0.93	0.45	0.045
(LE)	30	Q. T.	0.14	0.26	0.90	0.015	0.006	0.29	0.94	0.45	0.054
(LH)	27	As rolled	0.14	0.25	0.91	0.016	0.006	0.29	0.94	0.45	0.073
(LI)	27	As rolled	0.15	0.27	0.87	0.014	0.006	0.28	0.83	0.47	0.038
(LJ)	30	As rolled	0.16	0.25	0.84	0.017	0.006	0.29	0.82	0.45	0.056
(LK)	35	Q. T.	0.16	0.24	0.88	0.015	0.005	0.32	0.85	0.45	0.033
(DB)	35	As rolled	0.15	0.23	0.87	0.012	0.006	0.28	0.89	0.50	0.067

\* (L...): 60t LD converter, (D...): 60t Electric furnace.

Table 2. The aimed chemical composition of the test steels (vacuum, laboratory heat).

Heat	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Mo	Al	B	N
(VA)	0.15	0.25	0.90	—	—	0.28	0.95	0.40	0.060	0.0010	0.0060
(VB)									0.040	0.0050	0.0060
(VN)									0.040	—	0.0060
(VW)									0.020	—	—

は以下のとおりである。

加熱 1 280°C × 2hr

鍛造 35 mm × 50 → 35 mm φ 鍛造途中の再加熱なし。

真空溶解材は、100 kg 炉で溶製し、

加熱 1 280°C × 2hr

粗圧延 190 φ → 200 mm × 100 mm

に粗圧延した後 3 等分し、以下のようにスラブ加熱条件

1 1 250°C × 30 min

2 1 150°C × 30 min

3 1 150°C, 保持なし

を変えて加熱し、30 mm に圧延してジョミニー試験に供した。ジョミニー試片は H<sub>2</sub> + CO 雰囲気中で加熱し、加熱中の脱C、脱Bの減少をはかった。さらに、一端焼き入れ後の試片は標準の 0.04 mm よりも深い 1 mm を研削して硬さを測定し、脱C、脱Bの影響をさせた<sup>6)</sup>。ジョミニー試片の加熱は、920°C × 20 min とし、結果の検討も 920°C で行なった。

### 3. 実験結果

#### 3-1 ジョミニー試験結果

Fig. 2(a), (b) にジョミニー試験の結果を示す。Fig. 2(a) には 60 t 炉溶製材のジョミニー曲線を示す。ここでは (LK) のみが異常に焼入性が低い、そのほかは焼入性に大きな差はなく、ジョミニー曲線は 1 つの H バンドの中にある。(LK) のみが異常に低い焼入性を示す原因は、この段階では明らかではない。しかし、Al, B, N の組み合わせを変化させた真空溶解材では、Fig. 2(b) に示すように、ジョミニー曲線は大幅に変化しており、これらの元素の焼入性におよぼす影響の大きいことがわかる。もつとも焼入性のよいのは、適正量の Al と微量の B とを添加した (VA) 材、ついで (VW), (VB) がよく、(VN) はもつとも劣る。(VW) は B を添加していないが焼入性はよい。これは後に示すように、不純物の B が、低N化によつて有効に作用したためである。もつとも焼入性の劣る (VN) は (VW) と同程度の不純物の B を含んでいるが、Al が不足するためか、焼入性ははる

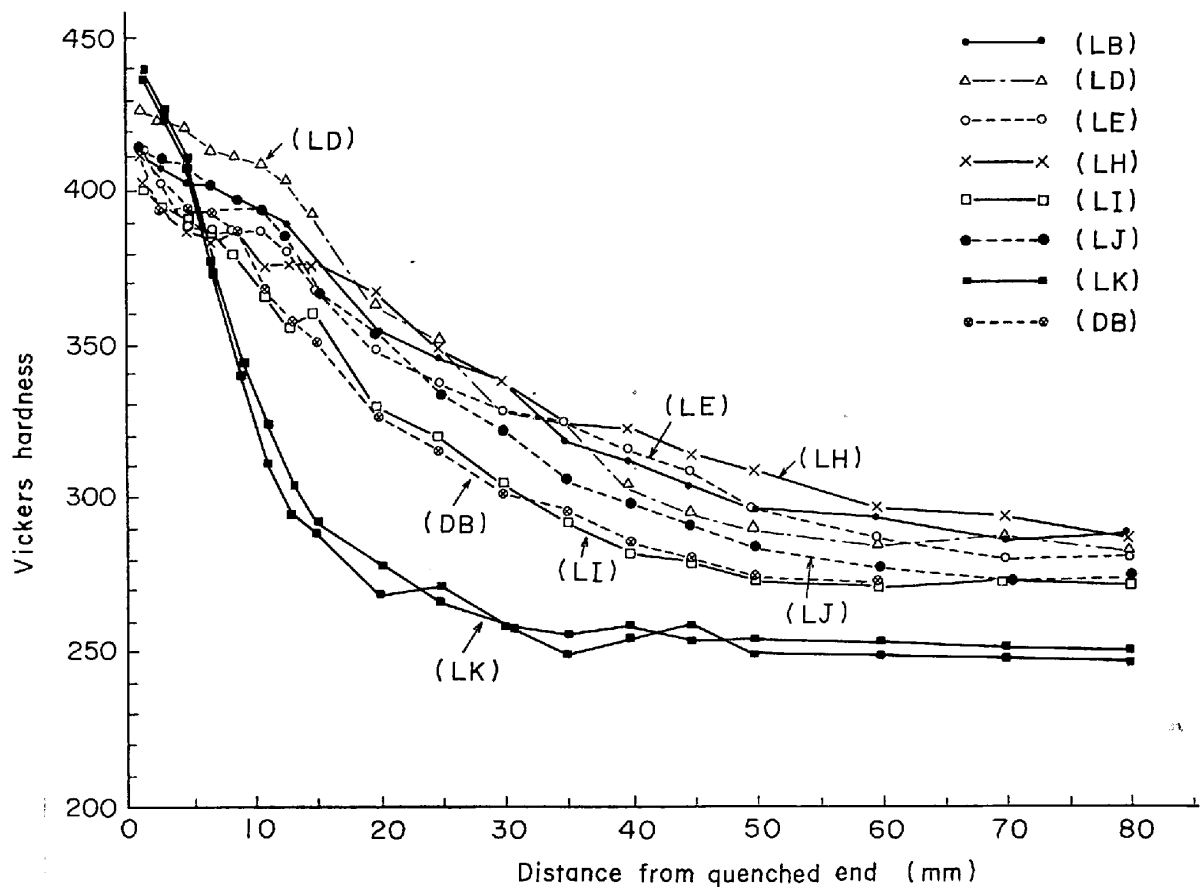


Fig. 2(a). Jominy hardenability curves of the steels obtained from the commercial heats (Ref. Tab. 1).

Austenitizing : 920°C × 20 min

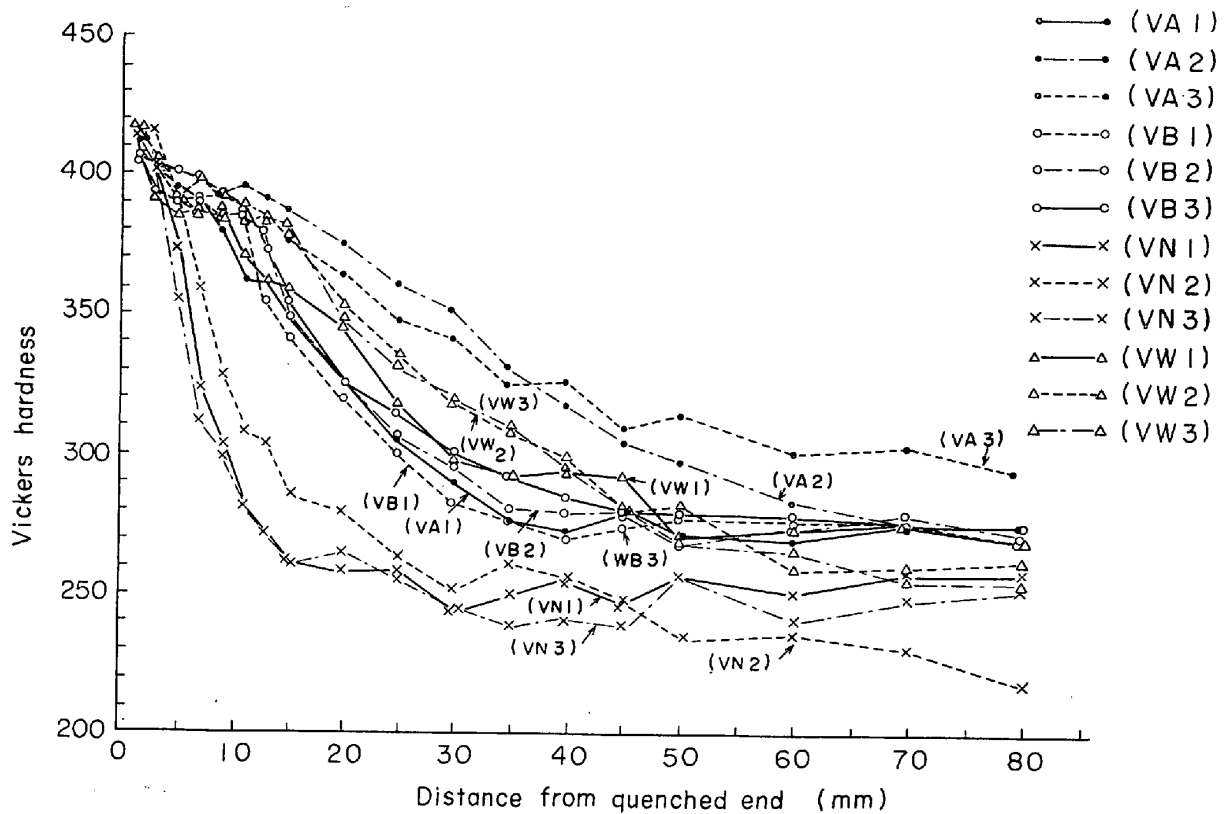


Fig. 2(b). Jominy hardenability curves of the steels obtained from the laboratory heats (Ref. Tab. 2).

(...1) : Hot rolled after 1 250°C×30 min slab-heating.

(...2) : " 1 150°C×30 min "

(...3) : " 1 150°C (rapidly heated)×0 min slab-heating.

Austenitizing : 920°C×20 min

かに劣る。また、Fig. 2(b) では、スラブ加熱条件が焼入性に影響することが指摘できる。すなわち、高温、長時間のスラブ加熱を行なうほど圧延後の焼入性は低下しており、この傾向は焼入性もつともよい(VA)で著しく、低N化した(VW)ではわずかしら認められない。以上のように、焼入性はAl, B, Nの量およびスラブ加熱条件の影響を受ける。しかしその機構はこの段階では明らかではない。

### 3.2 Fission Track Etching 法によるBの分布の観察

Bは0.0010%程度の極微量の添加で焼入性を大きく向上させるが、これはBがオーステナイト粒界に偏析し、そこからのフェライトの核生成をおくらせるためであると説明されている<sup>8)</sup>。これを確認するため、Fission Track Etching 法により、Bの分布を観察した。

Fission Track Etching 用の試片はジョミニ試験との対応をよくするため、ジョミニ試片から採取した。その結果をPhoto. 1(a), (b)に示した。Photo. 1(a)

には、60 t 炉溶製材でのBの分布の観察結果を示した。Fig. 2のジョミニ曲線で、焼入性のよいものには、たしかにBの粒界への偏析が認められるが、焼入性が異常に悪かった(LK)には、Bの粒界への偏析はみとめられない。粒界へのBの偏析が認められる場合には、Bの偏析パターンから、オーステナイト粒の大きさが推測できる。Photo. 1(a)では、(LD), (DB)がそのほかに比較して粗粒であることがわかる。Photo. 1(b)には真空溶解材の観察結果を示した。(VA)は真空溶解材中、もつとも焼入性がよかつたが、共存するAl, Nのためか、細粒であり、その粒界にBが偏析しているのが認められる。(VB)は、従来のB処理鋼のように、多量のBを添加したものであるが、結晶粒も大きく、Bは粒界に濃く、塊状、点線状に分布している。このような、Bの粒界への点線状の凝集は、焼入性向上には最適の分布状態ではないことが知られている<sup>9)</sup>。焼入性が、真空溶解材中もつとも悪かつた(VN)にはBの粒界偏析はまったく認められない。(VW)はBを添加しなかつたが、(V

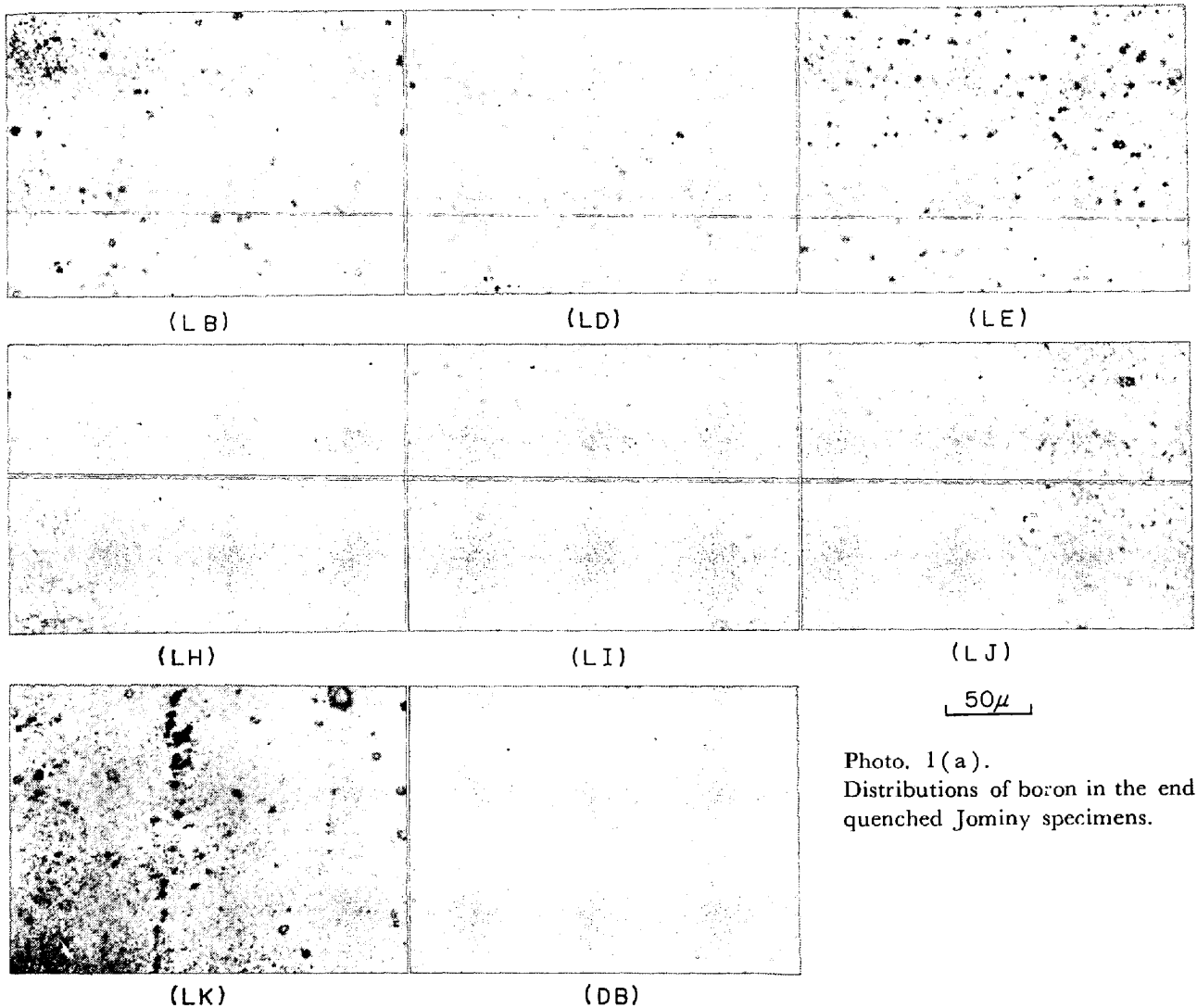


Photo. 1(a).  
Distributions of boron in the end  
quenched Jominy specimens.

A) について焼入性がよく、Bの粒界への偏析が明りようにみとめられる。これは後に述べるように、低N化により、不純物として含まれるBがその効果を顕したためである。

以上のように、Fig. 2 のジョミニー曲線における焼入性の良、不良と Fission Track Etching 法によりみたBの粒界偏析の有無とはよく一致しており、Al, B, Nの変化による焼入性の大幅な変動が、直接には、Bの効果の変化で説明できることを示唆している。しかしながら、さきに指摘した焼入性におよぼすスラブ加熱条件の影響については、Fission Track Etching 法でみたBの分布から、明確な説明をすることは困難なようである。

### 3.3 平衡論による有効Bの解析

Fission Track Etching 法によるBの分布の観察結果から、Fig. 2 のジョミニー曲線の変化は、焼入性向上におよぼすBの効果の変化によるものであり、Al, NはBとの相互作用を通じ、間接的に影響していると考えられ

る。ところで、Bについては、

- i) 焼入性向上に有効なBは、焼入前のオーステナイト中では、すくなくとも、固溶しているBである<sup>6)10)~12)</sup>。
- ii) BはNにより、BNとなり、焼入性向上効果を失いやすい。
- iii) AlはNをAlNとして固定し、BをNから保護する<sup>4)</sup>。

ことが知られている。

このようなAl-B-N間の相互作用を定量的に取扱うことができれば、焼入性におよぼすBの効果、さらにBの効果におよぼすAl, Nの影響を予測できる。そこで、焼入性向上に有効なBの形態、焼入前のオーステナイト中におけるAl-B-N間の相互作用について、つぎのような仮定を設け、解析を試みた。

仮定1 焼入性向上に有効なBは焼入前のオーステナイト中の固溶Bである。

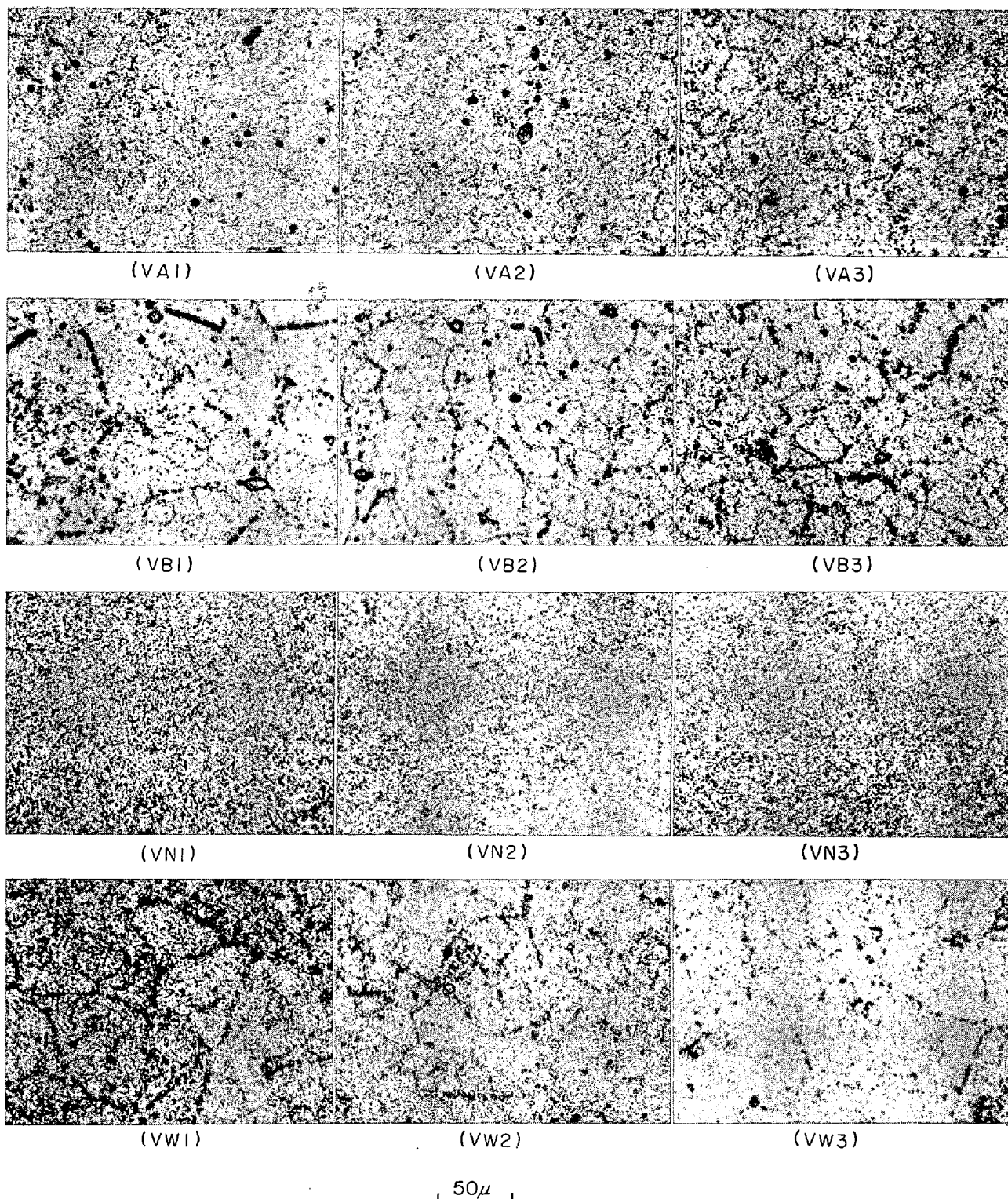


Photo. 2(b). Distribution of boron in the end quenched Jominy specimens.

仮定2 焼入前のオーステナイト中では、AIN、BNの析出は熱力学的に平衡状態に達している。

このように仮定すれば、焼入性向上に有効な固溶Bの量は、以下に示すように、解析的に求めることができる。

焼入前のオーステナイト中の固溶Al, B, Nの量を [Al], [B], [N], AIN および BNの析出量を <AIN>, <BN>

Al-N間の溶解度積を  $K_1$ 、B-N間の溶解度積を  $K_2$  とすれば、その間に、

$$[Al] \cdot [N] = K_1 \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$[B] \cdot [N] = K_2 \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$Al = [Al] + (Al/AIn) \cdot \langle AIn \rangle \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$B = [B] + (B/BN) \cdot \langle BN \rangle \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$N = [N] + (N/AlN) \cdot \langle AlN \rangle + (N/BN) \cdot \langle BN \rangle \dots\dots\dots (5)$$

の関係が成立つ。ただし、Al, B, N はそれぞれの鋼中への添加量、(Al/AlN), (N/AlN), (B/BN), (N/BN) は、それぞれ AlN および BN 中の Al, N, B, N の割合を示すもので、以下のようになる。

$$\left. \begin{aligned} (Al/AlN) &= 0.658 & (N/AlN) &= 0.342 \\ (B/BN) &= 0.436 & (N/BN) &= 0.564 \end{aligned} \right\} \dots\dots (6)$$

以上の5元、2次連立方程式を解けば、オーステナイト中の固溶B量を算出することができる。この計算を行なうにあたり、溶解度積は、それぞれ独立に求められた、

$$\log K_1 = \log [Al] \cdot [N] = -7400/T + 1.95^{(13)} \dots (7)$$

$$\log K_2 = \log [B] \cdot [N] = -13970/T + 5.24^{(14)} \dots (8)$$

を用いた。これは3番目の仮定として、

仮定3 Fe-Al-N, Fe-B-N で独立に求めた溶解度積が Fe-Al-B-N にも適用できる。

を仮定していることになる。この仮定は、Al-B間の直接の作用を無視するもので、Bが極微量であることから第1近似として許されるべきものであると考えられる。

ところで、以上の議論では、O(酸素)の影響を無視した。これはBのOとの結合力がSiと同じか、少し弱いとされており<sup>15)</sup>、今回の供試材には、Bよりはるかに多いSi, Alが添加されているので、BがOと結合してその焼入性向上効果を失うことはないと考えたからである。

さて、(1)~(8)の連立方程式を解くには、Al, B, Nの鋼中の含有量を求める必要がある。これは分析的に求めることができるが、分析により求めたAlにはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>となつて、Nとの平衡に関与しないAlも含まれている。このため、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>となつているAlを求め、これを除いたAl量で平衡計算をすべきである。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>となつているAlは、分析的には、酸(硫酸)不溶性のAl (insol. Al)として求められるが、insol. Alには、大きく成長して、実質的に酸不溶性となるAlNも含まれている。そこで酸不溶のAl残査をNaOHで処理し、AlNを完全に溶かして、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>となつているAlの量を求めてみた。分析例をTable 3に示すが、酸不溶のAl自体きわめてわずかであり、NaOHで処理すれば、残査のAl量は定

Table 3. Examples of chemical analysis of aluminum (Test sample (DB)).

Trial No.	1	2	3	4	5	6	7
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -sol. Al	0.052	0.052	0.048	0.042	0.052	0.044	0.048
" -insol. Al	0.003	0.002	0.002	0.001	0.002	0.001	0.001
NaOH-insol. Al	nil	nil	nil	nil	nil	nil	nil

Table 4. Sol. B, boron hardenability factor calculations.

Heat	Check analysis (wt %)											Sol. B*1 (ppm)	D <sub>Ical.</sub> *1 (inch)	J <sub>D</sub> *3 (inch)	D <sub>Iobs.</sub> (inch)	Boron factor
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Mo	Al	B	N					
(L B)	0.15	0.26	0.89	0.014	0.007	0.27	0.82	0.44	0.071	0.0010	0.0074	3.7	4.94	2.52	7.00	1.42
(L D)	0.17	0.25	0.96	0.015	0.010	0.28	0.83	0.41	0.052	0.0007	0.0061	2.7	5.14	1.61	5.84	1.14
(L E)	0.15	0.30	0.93	0.014	0.007	0.26	0.82	0.42	0.077	0.0011	0.0088	4.1	5.03	2.20	6.60	1.31
(L H)	0.14	0.29	0.95	0.016	0.008	0.25	0.87	0.42	0.093	0.0008	0.0092	5.0	5.14	1.57	5.77	1.12
(L I)	0.15	0.27	0.91	0.013	0.007	0.25	0.81	0.44	0.055	0.0015	0.0063	3.0	5.31	1.81	6.12	1.15
(L J)	0.16	0.27	0.80	0.016	0.007	0.26	0.78	0.41	0.072	0.0010	0.0172	3.8	4.87	1.71	5.99	1.23
(L K)	0.17	0.25	0.89	0.007	0.007	0.30	0.80	0.44	0.036	0.0013	0.0113	1.3	4.87	0.51	3.05	0.63
(DB)	0.13	0.25	0.90	0.005	0.006	0.26	0.87	0.45	0.051	0.0011	0.0092	2.4	4.19	1.81	6.12	1.43
(VA 1)	0.15	0.27	0.87	<0.005	0.009	0.28	0.93	0.40	0.063	0.0017	0.0067	3.4	4.51	1.18	4.95	1.10
(VA 2)	0.15	0.27	0.88	"	0.009	0.28	0.93	0.40	0.064	0.0014	0.0065	3.4	4.55	>3.15	>7.00	>1.53
(VA 3)	0.15	0.27	0.88	"	0.009	0.28	0.93	0.40	0.062	0.0013	0.0065	3.3	4.55	2.17	6.57	1.45
(VB 1)	0.15	0.26	0.90	"	0.009	0.28	0.93	0.40	0.044	0.0050	0.0058	8.4	4.60	1.46	5.68	1.24
(VB 2)	0.15	0.27	0.91	"	0.009	0.28	0.93	0.41	0.045	0.0052	0.0059	9.3	4.88	1.04	4.49	0.92
(VB 3)	0.15	0.26	0.91	"	0.008	0.28	0.94	0.41	0.046	0.0057	0.0055	16.2	4.77	1.24	5.11	1.07
(VN 1)	0.16	0.26	0.91	"	0.008	0.28	0.93	0.41	0.045	0.0005	0.0059	2.3	4.88	0.39	2.53	0.52
(VN 2)	0.15	0.27	0.92	"	0.007	0.28	0.94	0.41	0.047	0.0005	0.0057	2.4	4.87	0.57	3.25	0.67
(VN 3)	0.15	0.27	0.92	"	0.008	0.28	0.94	0.41	0.045	0.0006	0.0057	2.3	4.84	0.39	2.53	0.52
(VW 1)	0.15	0.27	0.92	"	0.007	0.28	0.94	0.41	0.023	0.0010	0.0013	5.1	4.87	1.77	6.06	1.25
(VW 2)	0.15	0.27	0.92	"	0.007	0.28	0.94	0.41	0.026	0.0006	0.0024	1.8	4.87	1.65	5.97	1.23
(VW 3)	0.15	0.27	0.93	"	0.007	0.28	0.94	0.41	0.020	0.0008	0.0015	3.6	4.90	1.63	5.87	1.20

\*1 Calculated at 920°C; \*2 Following Grossman's method<sup>16)</sup>; \*3 50% martenite Jominy distance.

量可能な Al 量の下限となってしまう。したがって、化学分析で求めた Al の全量が、Al-B-N の平衡に関与しうる Al と考えてよい。なお分析は焼入性との対応をよくするため、ジョミニー試片で行ない、平衡計算の結果は分析値とともに、Table 4 に示した。Table 4 中の sol. B がジョミニー試験のさいのオーステナイト化温度、920°C における平衡状態の固溶 B 量の計算値である。これと B の添加量とを比較してみると、B の大部分が N と結合し、わずか数 ppm しかオーステナイト中に固溶していないことがわかる。つぎに、固溶 B 量の計算値と、Fig. 2 のジョミニー試験の結果とを対比してみる。Fig. 2(a) では、(LK) のみが例外的に焼入性が劣り、他は一つの H バンドを形成しているが、これを Table 4 でみると、(LK) 以外はほぼ目標とした適正量の Al が添加されており、2.4~5.0 ppm の B が固溶しうる。しかし (LK) では Al が 0.036% と目標下限に不足し、B は 1.3 ppm しか固溶しえず、焼入性が例外的に悪いことと、B の固溶量の少ないことが対応している。Fig. 2(b) の (VW) は、さきに指摘したように、B を添加しなかつたにもかかわらず焼入性はよい。これを平衡計算の結果でみると、十分に低 N 化されたため、不純物として含まれる 6~10 ppm の B が、1.8~5.1 ppm の固溶 B として残留し、この固溶 B が焼入性向上に有効に作用したものと考えられる。ただし、(VW2) は 1.8 ppm と、(VW1)、(VW3) に比較すると固溶 B 量が少ないが、焼入性には差がない。これは後に述べるが、平衡計算の基礎になる Al、B、N の分析値の変動が計算値に影響したためである。つぎに (VA) は固溶 B の計算値が 3.3~3.4 ppm で安定しており、焼入性は高い。焼入性をもつとも低い (VN) は、2.3~2.4 ppm の B しか固溶しえない。このように、平衡計算から求められる焼入前のオーステナイト中の B の固溶量とジョミニー試験から判定される焼入性の良、不良とは対応し、固溶量 3 ppm 以上で焼入性はよくなるといえそうである。

ところで Fig. 2 に示したジョミニー曲線の変動は、さきに述べたように、焼入性におよぼす B の効果の変動によるものと考えられる。したがって、焼入性におよぼす B の効果は、焼入前のオーステナイト中の固溶 B の平衡値と対応すると予想される。そこでつぎに、固溶 B の平衡値と焼入性におよぼす B の効果との関係を検討してみた。焼入性におよぼす B の効果は、B の焼入性倍数として実験的に求めることができる。B の焼入性倍数  $f_B$  は、供試材それぞれの成分から期待される理想臨界直径  $D_{I cal.}$  (ideal critical dia.) とジョミニー距離 (50% マルテンサイト距離) から実測される  $D_I$  値 ( $=D_{I obs.}$ )

との比  $=D_{I obs.}/D_{I cal.}$  として求めることができる。

Fig. 2 のジョミニー曲線から求めた  $D_{I obs.}$ 、分析値から求めた  $D_{I cal.}$  およびその比は、分析値、固溶 B の計算値とともに Table 4 に示した。

なお、 $D_I$  値の計算は GROSSMAN の方法にしたがい<sup>16)</sup>、Al、B、N は固溶 B の量を通して焼入性に反映しているとして、 $D_{I cal.}$  の計算には入れていない。

さて、固溶 B の平衡値と  $D_{I obs.}/D_{I cal.}$  との関係を図示すると Fig. 3 のようになる。Fig. 3 によると、焼入性向上におよぼす B の効果は、固溶 B 量 3~5 ppm で最大となり、それ以下では急激に、以上ではゆるやかに低下している。ただし、Fig. 3 には相当大きなばらつきがある。すなわち、固溶 B 量 2.5 ppm 付近には B の効果の大きい (LD) (sol. B=2.7 ppm)、(DB) (sol. B=2.4 ppm) と、逆に効果の認められない (VN1~3) (sol. B=2.3~2.4 ppm) とが重なっている。このばらつきの原因については後に検討する。

以上のことから、研究の第 1 目標である“焼入性におよぼす B の効果と Al、B、N 量の関係”について、以下の 2 つの中間的結論が得られる。

- i) 焼入性におよぼす B の効果は、焼入前のオーステナイト中で、Al-B-N 間に平衡状態が達成されると仮定して求められる固溶 B の量によつて示される。
- ii) 焼入性向上におよぼす B の効果は、式(1)~(8)を用いて計算したオーステナイト中の平衡状態の固溶 B の量 3~5 ppm で最大となる。

もちろん、この結論は実験的に検証することが必要であり、その意味で中間的結論である。この 2 つの中間的結論を基礎として、研究の第 2 の目標“B の効果を安定して確保する Al、B、N の最適組合せ”について検討する。

### 3.4 平衡論による Al、B、N の最適量の検討

Fig. 3 によれば、B の効果が最大となるのは、平衡状

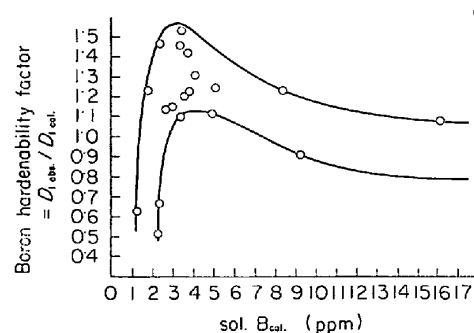


Fig. 3. Boron hardenability factor as a function of the calculated sol. B in equilibrium at 920°C.



態の固溶Bの量が3~5ppmとなるときであり、Al, B, Nの最適組み合わせとは、この範囲の固溶Bを、採用されるオーステナイト化温度において、安定して得られる組み合わせである。

このような組み合わせを、平衡論を基礎に推測してみた。Fig. 4は920°Cにおける平衡状態の固溶Bの量を、Al, Nをパラメーターとし、Bの添加量の関数として示したものである。Fig. 4によれば、最初、固溶Bの量はBの添加量に比例して増加し、ついでAl, Nの組み合わせで決まる飽和値に達し、それ以上では、Bの添加量を増加させても、固溶Bの量はわずかにしか増加しない。たとえば、Al=0.040%, N=0.0060%の場合、Bの添加量が、0.0010%から0.0030%へと、3倍に増大しても、固溶Bの量は2ppmから2.2ppmへと、わずか10%しか増加しない。この固溶Bの量が一定となる範囲では、Bの添加量の増加につれ、AlNが減少している。これはBがAlより強力な窒化物形成元素であるため、BがAlNのNを奪い、BNとなるためである。したがって、AlNはBの添加量の変動を吸収して、固溶B量を一定に保つ緩衝作用をしているといえる。さらにBの添加量が増し、すべてのNがBNとしてBに吸収されると、それ以上に添加されるBはすべてが固溶Bとなり、Fig. 4のAl=0.040%, N=0.0060%の例にみるように、固溶Bが急増する。この、BがN当量より過剰な範囲は、つぎの3つ理由から望ましくない。

- i) たまたま、固溶B量が最適量の3~5ppmとなることであっても、B, Nのわずかな変化(偏析など)で固溶B量が増減し、固溶B量を安定して最適量の範囲に収めることができない(効果不安定)
- ii) 固溶B量が最適量に対して過剰な範囲でも、焼入性の向上は認められるが最大ではない(効果小)
- iii) 固溶Bが過剰な場合、B-constituentとよばれるB鋼特有の析出物を粒界に生じ、靱性がいちじる

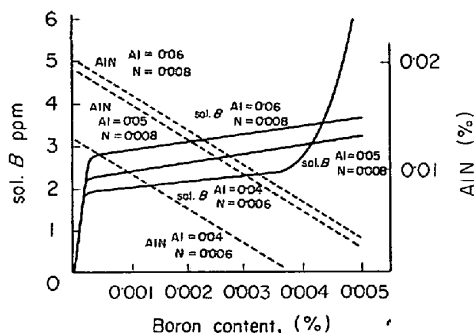


Fig. 4. Amount of the calculated sol. B and AlN in equilibrium at 920°C as a function of a B content.

しく劣化する(靱性劣化)<sup>17)18)</sup>

このためBは、Bの添加量の変動しても、AlNの緩衝作用で固溶B量が一定かつ3~5ppmとなる範囲で使用すべきである。この固溶B量一定となる範囲では、Fig. 4からわかるように、Bの固溶量はBの添加量より、むしろAl, Nの量で決められる。そこでつぎに、固溶B量、3~5ppmが安定して得られるAl, Nの組み合わせを検討する。そのさいBは多量に添加してもBNが増加するのみであるから、0.0010%(=10ppm)とした。この量は、Bの添加量として不足とする報告もあるが<sup>19)</sup>、本報の実験結果(Table 4参照)をみても、10ppm以下のBで十分効果が認められ、十分な添加量といえる。Fig. 5はBを10ppmとし、920°Cにおける平衡計算の結果をAl-N平面で示したものである。Fig. 5には、現行の溶解プロセスにおけるNの範囲として、N=0.0040~0.0120%を図示したが、このN量に対し、Alが0.06~0.08%あれば、固溶B量は3~5ppmの最適範囲に収まる。Fig. 5のNの変動範囲、0.0040~0.0120%は、現行の溶製法では、ほとんどの溶製鋼のN量がこの中に入るといってよい広い範囲である。したがって、Alが前記の0.06~0.08%の範囲にあれば、Nに大幅な変動を許容しても、Bの固溶量は安定して最適量の範囲にあるといえる。しかも、Fig. 5からわかるように、Alが0.060~0.080%であれば、Nが約0.001%以上でAlNが析出する。このため、Fig. 4で指摘したように、AlNの緩衝作用があり、Bの添加量の変動しても固溶B量は一定に保たれる。すなわち、Alさえ0.060~0.080%の目標範囲内に添加すれば、N, Bは相当の変動を許容しても、最適量の固溶B量が安定して確保できることになる。したがって、目的の“Al, B, Nの最適組み合わせ”はAlさえ上記の範囲に添加すればよいということになる。0.060

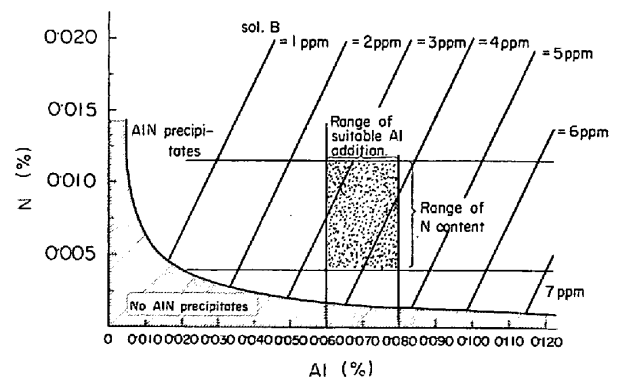


Fig. 5. Amount of the calculated sol. B in equilibrium at 920°C as a function of Al, N contents. Boron content was assumed to be 0.0010% (10 ppm).

~0.080% という Al の許容幅は現状の製鋼技術では十分制御可能な幅であり、B の安定した活用が理論的には可能といえる。

#### 4. 考 察

##### 4.1 平衡論によるとりあつかいの検証

B による焼入性の向上と、B の添加量との関係については多くの研究があるが、最適添加量は 0.0005~0.0030% で研究者により異なる<sup>16)20)~23)</sup>。この不一致は Al、N の条件が同じでないためと考えられるが、本来 B の効果は添加量ではなく、焼入性向上に有効な有効 B 量で論ずべきものである。焼入性向上に有効な B は、オーステナイト中で固溶している B であることが、B 鋼研究のごく初期に指摘されながら<sup>9)</sup>、固溶 B 量と焼入性向上との関係を直接求めた研究はごく少ない。これは固溶 B を分析的に求めることが困難なためである。SIMCOE ら<sup>8)</sup>は Al で完全に脱酸し、Ti で N を固定し、添加された B がすべて固溶する条件のもとで、B の添加量と焼入性向上との関係を調査している。SIMCOE らによれば、焼入性におよぼす B の効果は 3~4ppm の B 量で最大となり、それ以上でゆるやかに、以下では急激に低下している。この傾向は本報の Fig. 3 と数値的にも一致している。

また SHYNE<sup>24)</sup>らは、固溶 B を拡散可能な、脱 B 現象を示す B と仮定し、脱 B 量から固溶 B 量を推定する方法で、固溶 B 量と B の効果との関係を求めている。その結果によれば、固溶 B 量 3.3 ppm で臨界冷却速度は最小となり、これも本報の結果とよく一致している。このように、平衡論による解析は実験事実とよく一致している。つぎに Fig. 6 は中炭素鋼 (Scr 4) で、Al の添加量と B の焼入性倍数との関係を示すものである<sup>25)</sup>。Fig. 6 は B の効果が Al=0.06% で不連続に上昇することを示している。この Al 量は、平衡論から予測される。B が安定して効果を発揮するのに必要な Al 量に一致してい

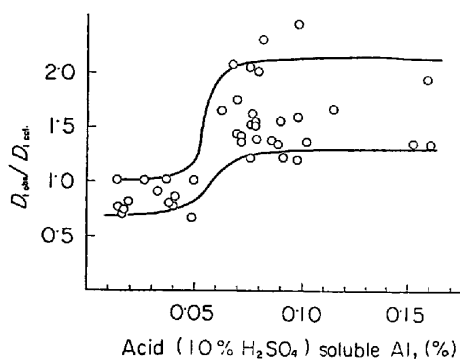


Fig. 6. Effect of aluminum addition on boron hardenability factor in hardening steels.

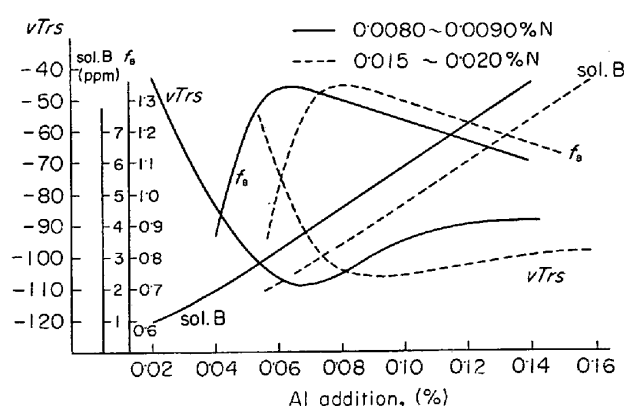


Fig. 7. Relation of boron hardenability factor ( $f_B$ ) estimated from the calculated sol. B and V-Charpy transition temperature ( $vTrs$ ) in the steels shown in Fig. 1.

る。しかも Al=0.06% 以上では B の効果は飽和しており、これが Al の直接の効果でないことを示している。また Fig. 6 は分析精度でも問題のない Al との関係でありこれが平衡論からの結論と一致することは、平衡論による解析の正当性をよりいつそう保証するものである。

さて、本研究のきっかけとなつた Fig. 1 では、N が 0.0080~0.0090% の場合、Al=0.06% で  $vTrs$  が最低となつている。この場合、焼入性向上と  $vTrs$  の低下とが相関するとすれば、この最適 Al 量を、B の効果を通じた Al の効果として説明できそうである。そこで N を Fig. 1 に記した N の範囲の中間にとり、平衡計算により固溶 B 量を求め、この固溶 B 量に期待される B の焼入性倍数  $f_B$  を Fig. 3 から求めて、 $vTrs$  との関係調べた。結果は Fig. 7 に示す。 $vTrs$  は  $f_B$  とは逆の平行した変化を示しており、B の効果が最大となる Al の添加量で  $vTrs$  は最低となつている。このように、 $vTrs$  と焼入性との関係を仮定すれば、Fig. 1 を、B の効果を通じた Al の効果として説明できる。

以上のように、Al-B-N 系低合金鋼の焼入性すなわち焼入性におよぼす B の効果は、焼入前のオーステナイト中での、平衡状態の固溶 B の量によつて示されるとして、実験結果を矛盾なく説明でき、平衡論的取扱いの妥当性が承認できよう。この平衡論的取扱いを行なうには 3 つの仮定を行なつた。これらの仮定の意味については、十分な検討を行なわなかつたが、つぎにこの点を、さきに指摘した B の焼入性倍数と固溶 B 量との関係 (Fig. 3) におけるばらつきの問題として考察する。

##### 4.2 固溶 B 量と B の焼入性倍数との対応におけるばらつきの問題

B が極微量で焼入性向上に大きな効果をもつのは、粒

界に偏析し、そこからの変態の核発生をおくらせるためとされている<sup>7)</sup>。この点は Fission Track Etching による B の分布の観察によつてうらづけられる。とすれば、焼入性におよぼす B の効果は、Fig. 3 のような、固溶 B の平均濃度で整理すべきではなく、直接、粒界の濃度で整理すべきであると考えられる。

そこでジョミニ試片でオーステナイト粒度を測定し

- i) 固溶 B (平衡値) はすべて粒界に偏析する
- ii) オーステナイト粒は球形で、粒界の幅は 100 オングストローム

と仮定し、偏析濃度を推定してみた。この推定は、計算に用いた仮定に根拠がなく、傾向をみるための便宜的なものである。計算の結果を Table 5 に、B の焼入倍数と、粒界偏析濃度の推定値との関係を Fig. 8 に示した。Fig. 3 で 2.5ppm 前後の固溶 B 量で、焼入性向上に大きな差のあつた (LD), (DB) と (VN1~3) とが、Fig. 8 では、粒界濃度ではつきり差があり、したがつて焼入性倍数でも差のある 2 群にわかれる。これから、焼入性におよぼす B の効果を B の固溶量で整理するのはいわば、一次近似であり、オーステナイト粒界への偏析濃度で整理する方が正しいということができよう。したがつて、偏析濃度におよぼす結晶粒の大きさの影響を無視し、平均濃度で整理したことに、Fig. 3 におけるばらつきの原因の 1 つがあつたと考えられる。

ところで、Fig. 8 では Fission Track Etching による観察結果から、B の偏析状態によるデータの分類を試みた。Fig. 8 によれば、B の偏析が認められない場合、B の効果はなく、B が連続的に粒界に偏析すると、B の効

Table 5. Estimation of grain boundary boron concentration.

Heat	$D_{\text{Iobs.}}/D_{\text{Ical.}}$	Sol. B <sub>cal.</sub> (ppm)	$\gamma_{\text{G.S.}}^*$ (ASTM)	$C_{\text{G.B.}}^{**}$ (%)
(LB)	1.42	3.7	7.9	0.206
(LD)	1.14	2.7	4.1	0.560
(LE)	1.31	4.1	8.1	0.213
(LH)	1.12	5.0	7.8	0.288
(LI)	1.15	3.0	7.3	0.205
(LJ)	1.23	3.8	8.9	0.149
(LK)	0.63	1.3	8.9	0.051
(OB)	1.43	2.4	3.7	0.572
(VA 1)	1.10	3.4	9.0	0.129
(VA 2)	1.53	3.4	8.5	0.154
(VA 3)	1.45	3.3	8.7	0.139
(VB 1)	1.24	8.4	8.6	0.519
(VB 2)	0.92	9.3	8.0	0.500
(VB 3)	1.07	16.2	7.9	0.901
(VN 1)	0.52	2.3	9.3	0.079
(VN 2)	0.67	2.4	9.2	0.085
(VN 3)	0.52	2.3	9.0	0.087

\* austenite grain size number (ASTM).

\*\* grain boundary boron concentration.

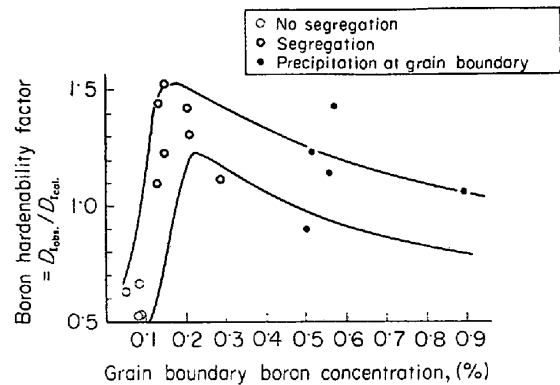


Fig. 8. Boron hardenability factor as a function of grain boundary boron concentration. Grain boundary boron concentration = sol. B<sub>cal.</sub>/Grain boundary surface × Boundary width (100 Å)

果はもつとも大きくなつていく。B が粒界に析出物状に並ぶ場合は B の効果は減少する傾向にある。この、B が析出物状に並ぶのは、粒界の偏析濃度が高いと推定される範囲にあり、従来、B が過剰に偏析すると、かえつて焼入性が低下するとされていることと対応している<sup>7)</sup>。なお、B の偏析形態と B の効果との関係については、上野らの報告がある<sup>9)</sup>。

つきにばらつきの原因の 1 つとなつていくのに、固溶 B 量の計算値の誤差がある。

さきの Al-B-N の最適組み合わせの検討で指摘したように、AIN が存在する状況では、B、N が相当に変動しても、固溶 B 量はあまり変化しない。このため、平衡計算に用いた B、N の分析値に相当の誤差があつても、計算値の誤差はわずかである。しかし、AIN が共存せず、B-N の平衡関係だけで固溶 B 量が決まる状況下では、B、N のわずかな変動も平衡値の変動をもたらす。したがつて、B、N の分析誤差が平衡計算の結果に影響すると考えられる。とくに B、N が当量に近い場合には、その影響が大きい。本報で AIN が存在しない場合に当るのは、B が N 当量以上に添加されている (VB) と、低 N 化で AIN が析出しない (VW) とである。これらは Table 4 でみると、たしかに固溶 B 量の変動が大きい。したがつて、さきに指摘した (VW2) の固溶 B 量の計算値が (VW1), (VW3) に比較して大幅に少ないのも、B、N の分析値の変動が影響した結果であるといえる。このようなデータを含んでいることも、Fig. 3 のばらつきを大きくしている。このため、とくに変動の大きい (VW1~3) は Table 5, Fig. 8 から除いた。(VB1~3) も除くべきであるが、この場合、明らかに B が N 当量以上に添加されており、10 ppm 前後の B が N に固定され

ずに残ることが確実と考えられるため残した。

つぎにばらつきの原因となつているのは、B の効果におよぼす前歴の影響である。これは Fig. 2 のジョミニー曲線に明らかに示されている。すなわち、さきにも指摘したように、スラブ加熱条件が焼入性に影響しており、高温、長時間のスラブ加熱を行なうと焼入性が低下している。これは B の効果がスラブ加熱条件の影響を受けることを示すものであり、このような影響を無視したことも、Fig. 3 のばらつきの原因となつている。

以上のような誤差要因を除けば、ばらつきは大幅に減少すると思われる。

さて、ここで平衡計算によつて実験結果の解析を行なうに当たり、設けた 3 つの仮定について検討してみる。第 1 の仮定は、焼入性におよぼす B の効果を決定するのは焼入前のオーステナイト中の固溶 B 量であるとするものである。この仮定は、Fig. 8 で述べたように、焼入性におよぼす B の効果は、B の粒界偏析濃度によつて示される、と修正すべきである。

第 2 の仮定は後に触れるとして、第 3 の仮定はそれぞれ独立に求めた Al-N、B-N の溶解度積がそのまま Al-B-N 系でも正しいとするものである。この仮定が成立しないとすると、平衡計算に用いた溶解度積  $K_1$ 、 $K_2$  が変わることになり、それによつて計算結果も修正される。しかし、さきに Fig. 6 で示したように、B を有効に作用させるに必要な Al の添加量は、第 3 の仮定をもとに計算した推測値と実測値とがよく一致し、したがつて第 3 の仮定は修正の要はないといえよう。

第 2 の仮定は Al-B-N 間の平衡の問題である。解析は平衡が成立するとして進めたが、平衡が成立つかどうか、これは仮定すべきものではなく、むしろ、実験条件として操作すべきものである。これを平衡が成立つとするのは、本報のジョミニー試験を含め、調質高張力鋼製造の一般的工程、スラブ加熱-圧延-空冷-再加熱-焼き入れにおいて、Al-B-N 間の反応はきわめて迅速であり、焼き入れにさいしては、つねに平衡状態が実現されると仮定していることを意味している。ところで、Al-B-N 系低合金鋼の場合、平衡への接近は、量的に多い Al, N 間の析出反応でその速さが決められると考えられる。一方再加熱中の AlN の析出はきわめて迅速に進行することが知られており<sup>20)</sup>、したがつて焼き入れ時には、Al-B-N 間の析出反応は平衡状態に近い状態となつていると考えられる。この意味で第 2 の仮定も一応妥当といえる。

しかし、厳密には、この問題は、AlN, BN の詳細な析出挙動が明確でなければ結論を下すことのできない問題であり、しかも B の有効利用という面からは、重要な

問題を含んでいる。本報で指摘した B の効果におよぼすスラブ加熱条件の影響はこの問題と密接に関連している。この点については、B の効果におよぼす製造条件の影響として別に報告の予定である<sup>27)</sup>。

### 4.3 Al と Ti, Zr との比較

Al-B-N 系の特徴は、Al を 0.06~0.08% 添加しておけば、B, N が相当に変動しても、B の効果を安定して確保しうることである。B の変動に対して安定なのは、さきに示したように、AlN の緩衝作用によるものである。N の変動に対して安定なのは、多量の固溶 Al が存在するためである。

平衡計算の結果によれば、920°C で 3ppm の固溶 B と平衡するのは、 $[Al]=0.0495\%$ 、 $[N]=11.3$  ppm である。ここで N が増加すれば AlN が増加し、AlN となる Al の分だけ  $[Al]$  が減少して、 $[B]$  は  $[Al]$  に比例して減少する。しかし、約 0.05% の固溶 Al に比較し、N は通常 0.004~0.010% と、1桁小さい範囲でしか変化しない。このため、N の変動が B の固溶量におよぼす影響は、共存する多量の固溶 Al に吸収されてしまい、あまり大きくならない。このような特徴は Al が B より N との結合力が弱いことによるものである。たとえば、Ti, Zr のように、B より N との結合力の強い元素の場合、TiN, ZrN に AlN のような、B の添加量の変動を吸収し、B の固溶量を一定に保つ緩衝作用は期待できない。Al より弱い窒化物形成元素の場合には、AlN と同じように、緩衝作用をもつ窒化物は生成するが、必要添加量が Al より多くなる欠点がある。また窒化物形成元素は多くの場合炭化物形成元素であり、V, Nb では、炭化物の析出による強度上昇があり、焼入性のみを中心とした成分設計ができない。さらに Al は強力な脱酸剤であり、この点でも Al は B の保護剤としてすぐれている。すなわち、Al は B と組み合わせるのにきわめて好都合な特性をもっているといえることができる。

## 6. 結 論

Al, B, N が焼入性に大きな影響をおよぼすことを実験的に示し、以下の諸点を明らかにした。

1. Al, B, N 量の変化による焼入性の変化は、B の効果の変化によるものである。
2. 焼入性向上に有効に作用する B は、焼入前のオーステナイト中の固溶 B であり、Al-B-N 間に平衡が成立しているとしてオーステナイト中の溶解度積から算出された固溶 B 量で焼入性の変化を説明できる。
3. 焼入性向上におよぼす B の効果は、平衡関係から求められたオーステナイト中の固溶 B の量、3~5 ppm

でもつとも大きく、それ以下では急激に、以上ではゆるやかに減少し、SIMCOE ら<sup>8)</sup>、SHYNE ら<sup>24)</sup>が、直接固溶 B 量を求めて行なつた実験の結果とよく一致する。

4. B を安定して有効に作用させる Al, B, N の成分的条件を Al-B-N 間の平衡論に立脚して検討し、Al を 0.06~0.08% 添加すれば、B, N が相当に変動しても、焼入性向上に最適な範囲の固溶 B 量を安定して確保できる。

#### 文 献

- 1) 合田, ほか: 製鉄研究, 248 号 (1964), p. 5086
- 2) 合田, ほか: 特許出願公告 昭 41-68865
- 3) 大和久重雄: 焼入性-焼きの入り方, [日刊工業新聞社]
- 4) R. A. GRANGE: B, Ca, Cb, and Zr in Iron and Steel, (1957), p. 3~57 [(John Wiley and Sons, Inco.)]
- 5) S. KAWASAKI, A. HISHINUMA, and R. NAGASAKI: J. Nucl. Mat., 39(1971), p. 166
- 6) T. G. DIGGES, C. R. IRISH, and N. L. CARWILE: Bureau of Standards, J. Research, 41(1948), p. 545
- 7) I. C. SHYNE and E. R. MORGAN: Metal Progr., 65(1954), p. 88
- 8) C. R. SINCOE, A. E. ELSEA, and G. K. MANNING: Trans. AIME, 203(1955), p. 193
- 9) M. UENO and T. INOUE: Trans. ISIJ, 13 (1973), p. 210
- 10) T. W. LIPPERT: Iron Age, 150(1942), p. 41
- 11) R. A. GRANGE and T. M. GARVEY: Trans. ASM, 37(1946), p. 136
- 12) T. G. DIGGES and F. M. REINHART: Bureau of Standards, J. Research, 39(1947), p. 67
- 13) L. S. DARKEN, R. P. SMITH, and E. W. FILER: J. Metal, 3(1951), p. 1174
- 14) R. W. FOUNTAIN and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 224(1962), p. 559
- 15) G. DARGE: Trans. AIME, 167(1946), p. 93
- 16) M. A. GROSSMAN: Trans. AIME, 150(1942), p. 227
- 17) R. A. GRANGE and J. B. MITCHELL: Trans. ASM, 53(1961), p. 157
- 18) N. F. LASHKO, N. M. POPOVA, G. N. OREKHOV, and E. A. VINOGRADOV: Issledovaniya Pozharochnym Splavan, 7(1961), p. 112
- 19) D. T. LLEWELLYN: Steel Times, 198(1970), p. 243
- 20) W. CRAFTS and J. L. LAMOND: Trans. AIME, 158(1944), p. 157
- 21) R. B. CORBETT and A. J. WILLIAMS: Bureau of Mines, R. I. No 3816. June 1945, p. 21
- 22) N. F. TISDALE: Metal Progr., 41(1942), p. 330
- 23) M. C. UDY and P. C. ROSENTHAL: Trans. AIME, 172(1947), p. 273
- 24) J. C. SHYNE, E. R. MORGAN, and G. K. MANNING: Trans. ASM, 48(1956), p. 265
- 25) 合田, ほか: 未発表
- 26) 中村, ほか: 石川島播磨技報, 4 (1969), p. 7, p. 185
- 27) 土生, ほか: 鉄と鋼, 59(1973), S 214