

論 文

UDC 543.2 : 669.14 : 546.27 : 543.088

鋼中ホウ素の状態別分析法の研究*

川村 和郎**・大坪 孝至**・古川 洸**

Study on Phase Analysis of Boron in Steel

Kazuo KAWAMURA, Takashi OTSUBO, and Takeshi FURUKAWA

Synopsis:

An attempt has been made to establish a method for phase analysis of boron in steels which contributes to investigation of hardenability.

The experimental results obtained were as follows;

(1) Extraction of boron compounds from steel was confirmed to be favorably carried out by either the I_2 - CH_3OH (14%) method or the electrolytic method.

(2) It was also found that fine particles of boron compounds are apt to be dissolved by H_2SO_4 (1+6) at 60°C and a part of them passes through the filter paper containing a little amount of filter pulp.

(3) The strong phosphoric acid decomposition of sample is most suitable for determination of total boron in steel.

(4) The effective boron is calculated by subtraction of the I_2 - CH_3OH insoluble boron fraction from the total boron amount determined by the strong phosphoric acid method.

(5) The effect of boron on hardenability of steel is observed to correspond evidently with the effective boron content.

(6) The investigation on boron distribution by means of the α -track technique suggested the relation between concentration of boron on pre-austenitic grain boundaries and the effective boron content.

(Received Feb. 21, 1974)

1. 緒 言

鋼中に微量Bを添加することにより鋼の焼入性が著しく向上されることが知られており¹⁾、近年多くの高張力鋼にも添加されている。この添加されたBのうち焼入性効果をもたらす、いわゆる Effective B の分析法の確立が期待されているが、鋼中に存在する微量B化合物の同定および形態別分離定量の難かしさ、あるいは微量B定量に適した再現性のよい定量法がなかつたことなどの理由から、いまだに満足すべき Effective B 分析法が確立されていないのが現状である。これまでにBの状態分析について FREY ら²⁾は鋼を湿水素中で 954°C に加熱し 150hr 以上では鋼中に残留するBは一定であり、これを Ineffective B としている。山田³⁾も FREY らと同様の実験を行ない、さらにこの Ineffective B が臭素・酢酸メチル分離残渣中のB量とよく一致することを確認している。若松⁴⁾は NaCl-EDTA 中性溶液を電解液とした電解抽出法を試み、この方法による抽出残渣をX線回折で調べ $Fe_{23}(B, C)_6$, BN, Fe_3BO_6 などを確認し、これを

各種酸処理によつて分別定量を行なつている。

石井ら⁵⁾は金属性Bを溶液発光分光分析による Total B量から中性塩電解法またはヨウ素アルコール法による残渣中のB量を差し引いて定量している。阿部ら⁶⁾は発光分光分析におけるBのスペクトル強度と放電時間の関係曲線が Effective B の比率によつて変化することを確認している。さらに神森ら⁷⁾は赤外吸収スペクトル法によつて鋼中抽出残渣中の BN 定量を試みている。

われわれはBと鋼の焼入性との関係を明らかにするために各種試験用鋼および実用鋼を用いて、鋼中に存在するB化合物の化学的挙動の解明、さらにX線回折などによるこれらB化合物の同定を行ない、これらの結果をもとに Effective B の分析法を確立することを主目的としこれによつて鋼の焼入性との対応関係を調べあわせて焼入性に寄与するBがオーステナイト粒界においてどのよ

* 昭和46年10月本会講演大会にて発表
昭和49年2月21日受付

** 新日本製鉄(株)製品技術研究所

うな分布をしているかを確認するためにアルファ・トラック法によつてB分布の観察を行なつた。

2. 試薬、装置および供試料

2.1 試薬

- (1) 酸類：硫酸(1+6)，硝酸(1+8)，フッ化水素酸(5%)，混酸(リン酸9+硫酸1)
- (2) 電解液：クエン酸ナトリウム50g，臭化カリウム12g，ヨウ化カリウム6gを水にとかし1lとする。
- (3) リン酸第二鉄溶液
Bを含まない純鉄50gをリン酸(1+1)600mlにて加熱溶解し，冷却後，過酸化水素(30%)を鉄が完全に酸化するまで添加する。過剰の過酸化水素は溶液を煮沸することによつて分解し冷却後，水で1lとする。
- (4) ヨウ素・メタノール溶液(14%)
- (5) メチレン青溶液($10^{-3}M$)
メチレン青0.374gを水にとかし1lとする。
- (6) 1, 2 ジクロロエタン
- (7) B標準溶液：ホウ酸0.572gを水にとかし1lとする(0.1mg B/ml)。この原液を適宜に希釈し使用する。
- (8) ロ過材：セラフィルター(0.2 μ)，ニュークルポアフィルター(0.2 μ)，ロ紙(No5C)
- (9) 重クロム酸カリウム
- (10) 無水炭酸ナトリウム

2.2 装置

- (1) 定電位電解装置(柳本製 VE-8 型)
- (2) X線回折計(理学電機製 D-3F 型)
- (3) 電子顕微鏡(日立製 HU-175 型)
- (4) 電磁分離機(三菱電機製 DT-B 型)

- (5) 冷却機(ヤマト科学製 BL-11 型)
- (6) 超音波洗浄機(ヤマト科学製ブラウンソニック12)
- (7) 振盪機(イワキ製 S-L 型)
- (8) ロ光板型光電比色計(平間理化製 II B 型)

2.3 供試料

鋼中B化合物の化学的挙動を解明するための試料としては Table 1 に示した9鋼種を使用した。

3. 微量 B 分析法

これまでの鋼中B定量法はJISのメチレン青・ジクロロエタン抽出法に準じた方法で定量していたが，この方法は過剰のフッ化水素酸存在のもとでジクロロエタン抽出を行なつていするため，B錯体のほかにフッ化水素酸の錯体も同時に抽出され，これを除去するために水洗の操作が入っている。この水洗操作によりB錯体の損失がおり，また検量線の彎曲化を大きくするとともに種々の条件によつてこれが変動するという問題があつた。

今回の実験では，これらの問題を解決するために強リン酸分解-B錯体直接抽出法を中心にした改良法を使用することにした。その分析方法は以下のとおりである。

3.1 Total-B 分析法

試料0.5gを100ml石英ビーカーにとり混酸(リン酸9+硫酸1)10mlを加えて反応が激しくならない状態で加熱分解する。試料が完全に溶解し，鉄の酸化反応がはじまつたなら強熱板上にて白煙処理を10~12min間行ない析出物などを分解する(溶液温度280~300°C)。放冷後，水約40mlを加えて粘着液を注意深く加熱しながら完全に溶かし，冷却後100mlのポリエチレン製メスフラスコに移し水で標線までうすめる。これより20.0mlを100mlのポリエチレン製分液ロートに分取し，フッ化水素酸(5%)5mlを加えて室温にて約30min間放置する。これにリン酸第二鉄溶液10mlおよび水20mlを加えてよくふりまぜる。つぎにメチレン青溶液

Table 1. Chemical compositions of specimens (%).

Element		B	N	C	O	Others
Sample						
Experimental steel	Fe-B	0.128	0.0029	0.0035	0.14	} Al 0.001> } Mn 0.001> } Si 0.003>
	Fe-B-N(1)	0.0065	0.0069	0.0039	0.0065	
	Fe-B-N(2)	0.0046	0.0051	0.0081	0.0070	
	Fe-B-O	0.0053	0.0022	0.0031	0.0111	
	Fe-B-C	0.0057	0.0020	0.81	0.0036	
Commercial steel	F4	0.0046	0.0102	0.16	—	Si 0.34 Mn 1.52 Mo 0.02
	F5	0.0047	0.0049	0.15	—	Si 0.31 Mn 1.41 Mo 0.02
	W	0.0063	0.0079	0.10	—	Mn 1.52 Mo 0.59 Nb 0.03
	H	0.0026	0.0075	0.11	—	Si 0.26 Mn 1.20 Ti 0.02

($10^{-3}M$) 5.0 ml を加えてふりまぜ、ただちにジクロロエタン 25.0 ml を加えて 1 min 間振盪し 5 min 間静置する。ジクロロエタン層を No 5A 乾燥ろ紙を用いて 25 ml メスフラスコにろ過し、これの1部を吸収セル (10 mm) にとり、ジクロロエタンを対照液として波長 $655\text{ m}\mu$ における吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線より B 量を求める。

3.2 Insol-B 分析法

各種分離法によつて得られた抽出残渣およびろ過材を 100 ml の石英ビーカーに移し、混酸(リン酸 9 + 硫酸 1) 10 ml および重クロム酸カリウム 1 g を加えてろ過材の原形がなくなるまで静かに加熱分解する。ろ過材が完全に分解したなら 3.1 と同様に強熱板上にて白煙処理を $10\sim 12\text{ min}$ 間行ない析出物などを分解する。以下 3.1 の Total-B 分析法に準じて B 量を求める。

3.3 本法の分析精度

3.1 の分析法にもとづいて実際試料を分析し、その結果を Table 2 に示した。

Table 2. Comparison of boron determination by the present method and sulfuric acid method.

Sample	Method	Total-B (%)	
		The present method	$\text{H}_2\text{SO}_4(1+6), 60^\circ\text{C}$
Experimental steel	Fe-B-O	0.0052	0.0049
		0.0053	0.0050
		0.0053	0.0046
	Fe-B-N(1)	0.0065	0.0056
0.0065		0.0055	
0.0066		0.0058	
Fe-B-N(2)	0.0047	0.0037	
	0.0048	0.0035	
	0.0046	0.0038	
Fe-B-C	0.0057	0.0049	
	0.0057	0.0047	
	0.0057	0.0045	
Commercial steel	F4	0.0046	0.0047
		0.0046	0.0044
		0.0045	0.0045
	F5	0.0047	0.0047
		0.0048	0.0043
		0.0046	0.0045
	W	0.0063	0.0062
		0.0064	0.0059
0.0062		0.0063	
H	0.0026	0.0025	
	0.0025	0.0026	
	0.0026	0.0026	

Table 2 に示したように本法と硫酸溶解法の比較では実用鋼についてはよく一致しており、また本法が精度においてもすぐれていることがわかった。しかし試験用鋼では本法が高値を示しているが、これについては以降の実験において述べることにする。

4. 実験結果および考察

4.1 試料溶解条件による Sol-B, Insol-B の変動について

鋼中に存在する Insol-B の大部分は BN であるといわれており、その BN は硫酸加熱溶解などでは比較的安定であると考えられていた¹⁾。しかし今回の実験では Table 3 に示したように試料の溶解温度、溶解時間あるいは試料中の B 析出物粒度などによつて、その1部が Sol-B に移行する傾向にあることがわかった。

この実験結果にもとづきわれわれは硫酸 (1+6) 60°C 溶解・ろ紙 (No 5 C) ・パルプロ過法を鋼中 Sol-B および Insol-B の分離に用いてきた経緯がある。しかしこの方法でも焼入性に寄与する B を的確に定量しているかについては疑問のこのところである。

4.2 硫酸 (1+6) 60°C 溶解法における B の回収について

4.1 の実験によつて試料の溶解条件が Sol-B, Insol-B の分配変動の要因であることがわかったが、いつぼう Sol-B と Insol-B をろ紙 (No 5 C) -ろ紙パルプによつてろ別する際に微細な Insol-B がはたして定量的に回収されているかどうかを確かめるため、3.1 に示した強リン酸分解による Total-B 分析法との比較実験を行なった。その結果を Table 4 に示した。

Table 4 の結果から明らかなように実用鋼においては方法間の差はほとんどみられないが、試験用鋼については Total-B に大きな差がみられる。これは後述する電顕観察からも明らかなように試験用鋼の酸不溶性残渣中には微細な (0.2μ 以下) BN が多量に存在し、これがろ紙 (No 5 C) -ろ紙パルプでは完全に捕集できず1部ろ過液れによつて損失したものと考える。したがつて、このような微細な Insol-B がろ過材によつて損失することを確認するために各種ろ過材による Insol-B の回収性を調べた。その結果を Table 5 に示した。

Table 5 の結果から微細な BN を含む試験用鋼についてはろ過材の種類およびその目孔の大きさによつて Insol-B の回収性に大きな差があることがわかった。このように従来のろ紙 (No 5 C) -パルプロ過法では微細な Insol-B の回収には不適であり、セラフィルター・グラファイトカーボン併用でも完全に回収することは困難であ

Table 3. Variation of distribution among soluble and insoluble boron values with relation to dissolution condition using sulfuric acid (1+6) ($\% \times 10^{-4}$).

Dissolution condition	Sample	Fe-B-N(1)		Fe-B-C		W		H	
		Sol·B	Insol·B	Sol·B	Insol·B	Sol·B	Insol·B	Sol·B	Insol·B
20°C, 28 hr		28	28	36	11	22	37	6	20
60°C, 2 hr		28	27	36	12	24	36	4	21
60°C, 6 hr		32	22	38	9	24	36	6	20
H ₂ O ₂ (30%) 5 ml added boiled for 30 min		37	19	46	2	28	32	9	17

Table 4. Comparison of analytical results of total boron by the sulfuric acid method and the present method.

Method	H ₂ SO ₄ (1+6), 60°C			Strong phosphoric acid method	Difference ②-①, (%)
	Soi·B, (%)	Insol·B, (%)	Total·B ① (%)	Total·B ② (%)	
Sample					
Fe-B-N (1)	0·0029	0·0028	0·0057	0·0065	0·0008
Fe-B-N (2)	0·0019	0·0018	0·0037	0·0046	0·0009
Fe-B-C	0·0036	0·0011	0·0047	0·0057	0·0010
W	0·0026	0·0036	0·0062	0·0063	0·0001
H	0·0005	0·0021	0·0026	0·0026	0
F4	0·0009	0·0037	0·0046	0·0046	0

Table 5. Analytical results of insoluble boron by the sulfuric acid method (1+6, 60°C) use of various filters.

Sample	Filter	Insol·B (%)			
		No5C-filter pulp (1·2 μ)	Nuclepore filter (0·5 μ)	Nuclepore filter (0·2 μ)	Nuclepore filter (0·2 μ)*
Fe-B-N (1)		0·0027	0·0007	0·0014	0·0029
Fe-B-N (2)		0·0018	0·0005	0·0009	0·0024
Fe-B-C		0·0011	0·0004	0·0007	0·0013
W		0·0036	0·0035	0·0036	0·0037
H		0·0021	0·0018	0·0020	0·0022
F4		0·0037	0·0014	0·0035	0·0036

* graphite carbon 5mg added

Table 6. Analytical results of insoluble boron in the extracted residues by various methods.

S	T	E	Insol-B (%)			
			H ₂ SO ₄ (1+6) 60°C	HNO ₃ (1+8) -5°C	I ₂ -CH ₃ OH (14%) 25°C	Na-citrate- electrolysis. 10 mA/cm ²
Fe-B	0.128		0.012	0.0017	0.0023	0.079
Fe-B-O	0.0053		0.0008	0.0008	0.0011	0.0011
Fe-B-N (1)	0.0065		0.0027	0.0036	0.0039	0.0038
Fe-B-N (2)	0.0046		0.0018	0.0026	0.0029	0.0028
Fe-B-C	0.0057		0.0011	0.0012	0.0016	0.0021
F4	0.0046		0.0037	0.0038	0.0039	0.0041
F5	0.0047		0.0022	0.0020	0.0022	0.0022
W	0.0063		0.0036	0.0038	0.0040	0.0057
H	0.0026		0.0021	0.0023	0.0026	0.0026

S : Sample, T : Total-B (%), E : Extraction method

る。

4.3 各種抽出分離法によるInsol-Bの挙動について

焼入性に寄与しないB化合物を定量的に抽出分離する方法を確立するために各種抽出分離法の比較検討を行った。その結果をTable 6に示した。

(1) Fe-B試料については後述する実験結果 (Fig. 1, Photo. 1参照) から多量のFe₂Bと微量のFe₃BO₆が存在していることがわかつていいる。したがってTable 6における電解抽出のInsol-Bは大部分はFe₂Bであり、硫酸溶解では比較的粒度の大きいFe₂Bが、またヨウ素・メタノール溶解ではFe₃BO₆がそれぞれ分離されているものと考えられる。

(2) 電解抽出とヨウ素・メタノール溶解における各試料についてのInsol-B分析値の比較ではFe-B試料をのぞいてはFe-B-CおよびWの試料にその差がみられる。これは後述する実験結果 (Table 8参照) からセメントタイト中に固溶したBによるものと考えられる。

(3) 酸 (硫酸, 硝酸) 溶解とヨウ素・メタノール溶解における各試料についてのInsol-B分析値の比較ではFe-B試料をのぞいては全般的に酸溶解が低値を示している。この差はTable 4, Table 5の結果から明らかのように主として微細なBNなどの口過洩れと1部溶解によるものであると考える。とくに硫酸溶解において、Insol-Bが微細であり、かつほかの析出物、介在物が共存していないような試料については口紙 (No 5 C)-口紙パルプロ過法ではInsol-Bの回収が不完全であると思われる。

(4) 以上の実験結果から硫酸溶解では微細なBNなどを含む試料については、その1部が口過洩れあるいは1部溶解することによつてInsol-Bを低値にしていることがわかつた。

4.4 各種抽出分離残渣中のBおよびN分析について

Table 6に示した各種溶解法におけるInsol-B分析値の差を明らかにするために、分離残渣中のBおよびNを分析し、これらの対応関係を調べた。その結果をTable 7に示した。なおNの分析法は水酸化ナトリウム溶融-ネスラー吸光度法によつて行ない、これをInsol-B分析値をすべてBNとみなし計算によつて求めた窒素量 (N*) との対比に用いた。

(1) NおよびN*との関係について

(イ) N < N* の関係にあるFe-B-CおよびW試料の電解抽出残渣については後述する磁気分離あるいはX線回折などの結果からBN以外のB化合物としてセメントタイト中に固溶したBが存在しているものとする。

(ロ) N > N* の関係にあるものについては磁気分離、X線回折などの結果からBN以外のN化合物としてTiNあるいは窒化鉄が存在しているものとする。

(ハ) N = N* の関係にあるFe-B-CおよびFe-B-O試料の硫酸溶解法とヨウ素・メタノール溶解法について比較すると両試料とも硫酸溶解法がBNの1部を口過洩れあるいは溶解によつて損失していることがわかる。

(2) BNの抽出分離性について

H試料についてはヨウ素・メタノール溶解および電解

Table 7. Analytical results of boron and nitrogen in the extracted residues by various methods (%×10⁻⁴).

Sample	Total N	Total B	H ₂ SO ₄ (1+6) 60°C			I ₂ -CH ₃ OH (14%) 25°C			Na-citrate-electrolysis 10mA/cm ²		
			B	N	N*	B	N	N*	B	N	N*
Fe-B-O	22	53	8	10	10	10	14	13	11	20	14
Fe-B-N(1)	69	65	29	37	38	39	67	51	37	69	48
Fe-B-C	20	57	10	13	13	13	17	17	20	19	26
W	79	63	36	57	47	38	55	49	57	49	74
H	75	26	21	63	27	25	74	32	26	70	34
F 5	49	47	22	34	28	22	39	28	22	43	28

N*: Calculated as BN on the basis of the insoluble boron value.

Table 8. Analytical results of boron and nitrogen in the magnetic and the non-magnetic portions of the electrolytic extract.

Sample	Magnetic portion		Non-magnetic portion	
	B (%)	N (%)	B (%)	N (%)
W	0.0013	0.0003>	0.0040	0.0050
Fe-B-C	0.0008	0.0003>	0.0014	0.0013
Fe-B-N (1)	0.0001>	0.0018	0.0035	0.0046
Fe-B-O	0.0001>	0.0008	0.0012	0.0013
H	0.0001>	0.0020	0.0025	0.0046

抽出残渣中のB分析値が Total・B 量にほぼ等しいこと、また Fe-B-N(1) 試料については同抽出残渣中のN分析値が Total・N 量にほぼ等しいこと、さらにこれら抽出残渣をX線回折、電顕観察などの結果から BN として同定されることから、これらの抽出分離法においてはB Nは定量的に回収されていると考える。

4.5 電解抽出-磁気分離法によるBおよびN分析について

N>N*, N<N*の関係にある試料中のB化合物およびN化合物を確認するために電解抽出残渣について磁気分離を行ない、磁性残渣および非磁性残渣中のB, Nの分析をそれぞれ行なった。その結果を Table 8 に示した。

なお磁気分離法は電解抽出残渣をメタノール中に分散させ5500 gaussの磁場のもとで磁気分離を1回行なった。

(1) Fe-B-C およびW試料については磁性残渣中からBが認められており、またX線回折の結果からはセメントタイトのピークのみが検出され、Fe₃C に起因する格子定数の変化あるいは Fe₂₃(B, C)₆ に相当する回折線は検出できなかつたが、これまでの実験結果からはセメン

タイト中に固溶しているB以外には考えられない。

(2) Table 7の結果において N>N*の関係にあつた抽出残渣中のN化合物については磁気分離の実験結果とTable 1の供試料の化学組成から考えてBNのほかにTiNあるいは窒化鉄が存在しているものと思われる。

4.6 各種抽出分離残渣のX線回折および電顕観察

鋼中に存在するBの形態としてはフェライト中に固溶するもののほかに炭化物、窒化物および酸化物として存在することが知られている。Bの炭化物としては鋼中では一般に Fe₃(B, C) あるいは Fe₂₃(B, C)₆ が形成されるといわれている⁹⁾。また鋼を高温でオーステナイト化したのち恒温保持することにより、オーステナイト粒界に

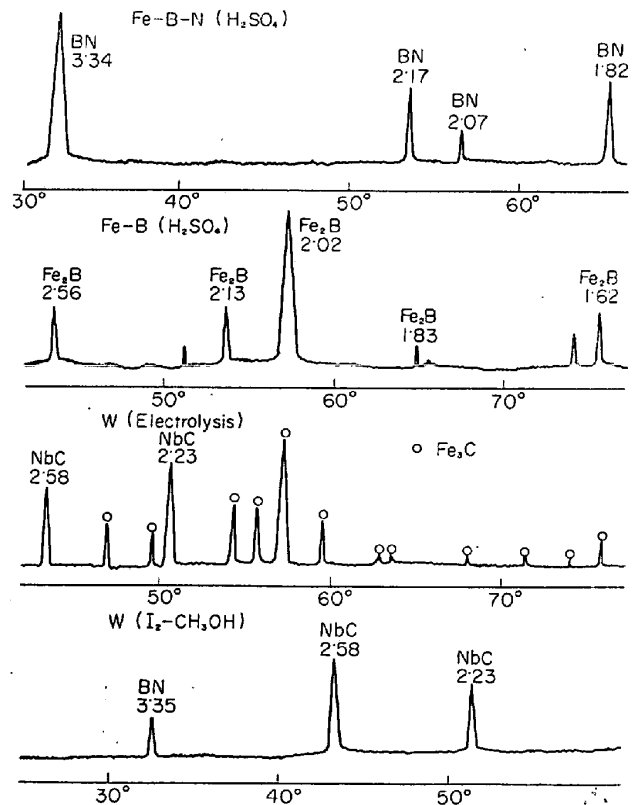
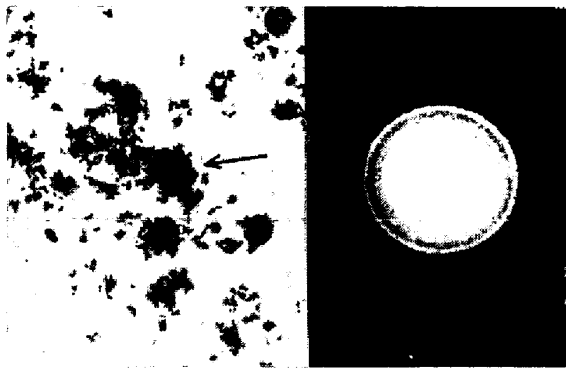
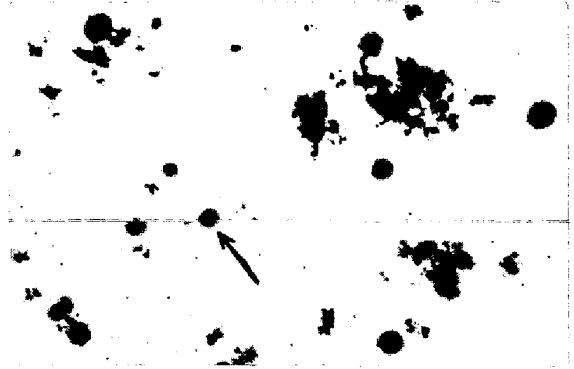


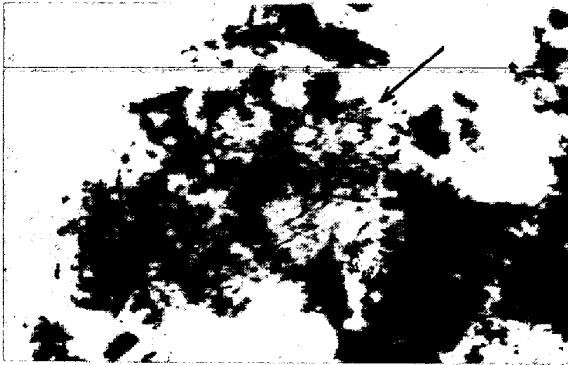
Fig. 1. Results of X-ray diffraction of the residues extracted by various methods.



Fe-B-N(1) BN $\times 10\,000$
I₂-CH₃OH



Fe-B-N(2) BN $\times 10\,000$
H₂SO₄



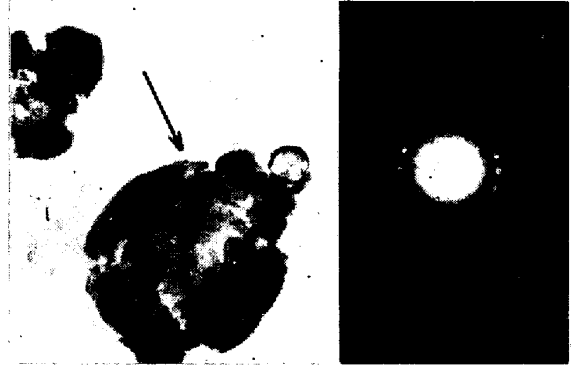
Fe-B-O BN $\times 10\,000$
I₂-CH₃OH



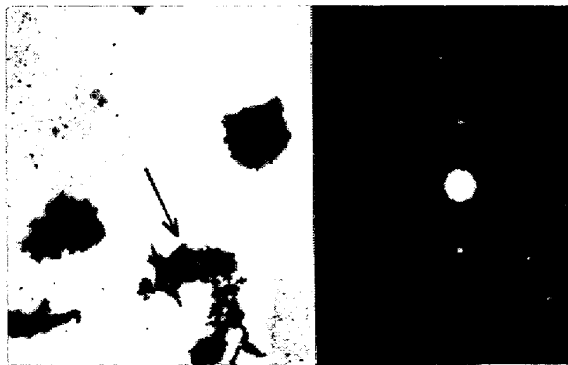
F4 BN $\times 5\,000$
I₂-CH₃OH



F5 BN $\times 10\,000$
Electrolysis



Fe-B Fe₂B $\times 10\,000$
H₂SO₄



Fe-B-O Fe₃BO₆ $\times 10\,000$
Electrolysis



Fe-B Fe₃BO₆ $\times 10\,000$
I₂-CH₃OH

Photo. 1. Microstructure of boron compounds extracted by various methods.

点状の微粒析出物、通常 Boron-constituent と称せられるものがみられ、これの本体がボロセメントタイトであるとする説もある¹⁰⁾。Bの窒化物は鋼中ではBNとして存在することが確認されており¹¹⁾、またBの酸化物は鋼中では一般に Fe_3BO_6 のような酸化鉄との複合酸化物を形成するといわれている¹²⁾。

今回の実験に用いた試料中のBの形態については、これまでのB化合物の化学的挙動の検討結果によつてほぼ推定することはできたが、これを確認するためにX線回折ならびに電顕観察によつて調べた。その結果をFig. 1およびPhoto. 1に示した。

X線回折の結果はFig. 1からわかるようにBNおよび Fe_2B については確認することができたが、 Fe_3BO_6 および $Fe_3(B, C)$ あるいは $Fe_{23}(B, C)_6$ などについては検出できなかった。これらは、たとえ存在していても抽出残渣量に対してごく微量であるために検出されなかったものと考えられる。

電顕観察の結果はPhoto. 1からわかるようにほとんどの試料からBNが観察され、またX線回折では検出されなかった Fe_3BO_6 についても確認することができた。抽出分離したBNはいずれも球状もしくは薄片状でその大きさは 0.2μ 以下の微細なものが大部分である。したがつてこれらを分離定量する際の口過材の選定にはとくに留意する必要がある。

5. Bと焼入性の関係について

これまでに焼入性におよぼすBの効果については多くの報告があり、その機構についても諸説があるが^{13)~15)}「オーステナイト結晶粒界に吸着、濃化されたB原子が冷却に際して拡散孔あるいは転位など諸種の結晶格子の欠陥中に入り、これらの欠陥の存在によつて発生した歪みを解消し、オーステナイト結晶粒界よりはじまる変態

の核発生を有効に抑制する」という点ではほぼ意見が一致している。こうした効果を示すBの把握としては一般には化学分析によつて酸可溶性Bを求め、これをEffective Bとして焼入性との対応関係に用いている。しかしこれまでの実験結果から、従来の硫酸溶解法では切削試料の形状、溶解温度あるいは溶解時間などの条件によつてSol·B値の変動があり、また見かけ上Sol·Bを高値に定量する傾向にあるため適正なEffective·Bの分析法とはいいがたい面がある。このような問題点が焼入性との対応においてどのような結果を示すか、また今回の実験結果からIneffective·B分析法として適しているヨウ素・メタノール溶解法との比較もあわせて調べることとした。

5.1 焼入性試験用試料

焼入性試験用試料の化学組成と焼入性倍数(f_B)をTable 9に示した。おおB, N, Al量の関係を調べるために3グループに分けてある。

5.2 Sol·Bと焼入性倍数(f_B)との関係について

硫酸溶解および本法によるSol·Bと焼入性倍数との関係をそれぞれ調べ、その結果をFig. 2, Fig. 3に示した。

硫酸溶解によるSol·Bと焼入性倍数との関係をみるとFig. 2からわかるように相関関係の傾向はみられるが明確ではない。これはSol·B以外の要因も考えられると思われるがSol·Bだけでみるかぎり、これまでの実験結果からわかつたことであるが、本来Insol·Bであるべきものが試料溶解の条件によつてその1部がSol·Bに移行しそれが試料によつて移行の度合が異なるためと考える。いつぼう本法によるSol·Bと焼入性倍数との関係はFig. 3からわかるように3グループに明確に分かれて相関関係を示している。Fig. 2, Fig. 3とも共通していることであるがAlおよびNレベルが高くなると焼入性倍数が

Table 9. Chemical compositions (%) and f_B of specimens for hardenability test.

Sample	C	Mn	Mo	Sol·Al	N	Total·B	Sol·B*	Sol·B**	f_B
A	0.099	1.18	0.50	0.026	0.0083	0.0016	0.0005	0.0001>	1.25
B	0.103	1.18	0.55	0.050	0.0069	0.0015	0.0008	0.0004	1.85
C	0.096	1.19	0.51	0.081	0.0068	0.0016	0.0007	0.0006	2.10
D	0.094	1.28	0.56	0.108	0.0065	0.0014	0.0008	0.0005	2.00
E	0.094	1.20	0.50	0.033	0.0101	0.0019	0.0006	0.0001>	1.40
F	0.104	1.25	0.49	0.054	0.0094	0.0016	0.0005	0.0001>	1.83
G	0.091	1.27	0.52	0.075	0.0111	0.0016	0.0007	0.0004	2.80
H	0.096	1.24	0.57	0.108	0.0133	0.0015	0.0012	0.0012	3.30
J	0.103	1.25	0.56	0.044	0.0178	0.0015	0.0004	0.0001>	1.65
K	0.091	1.16	0.52	0.050	0.0157	0.0018	0.0006	0.0001	1.85
L	0.094	1.20	0.50	0.068	0.0179	0.0019	0.0009	0.0005	3.10
M	0.101	1.16	0.56	0.081	0.0162	0.0013	0.0009	0.0009	3.78

* Soluble boron by sulfuric acid method (1+6, 60°C).

** Soluble boron by the present method.

f_B : multiplying factor for hardenability.

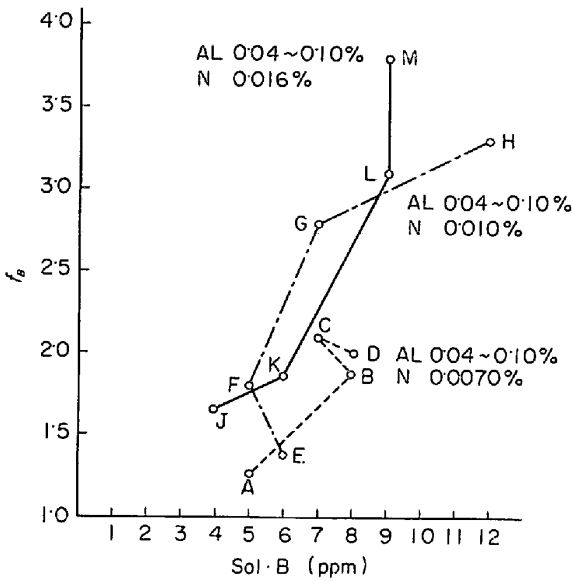


Fig. 2. Relation between f_B and the soluble boron content by H_2SO_4 (1+6) method.

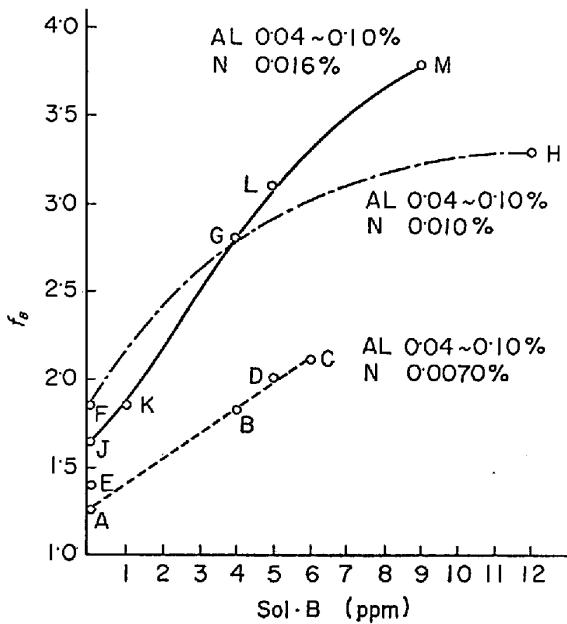


Fig. 3. Relation between f_B and the soluble boron content by the present method.

大きくなることについては、おそらくAINの量、粒度などがフェライトへの変態阻止になんらかの形で影響しているものと考えられるが詳細については不明であり、これらに関する報告もない。この実験によつて本法によるSol·Bが焼入性との対応においても適正であることがわかつた。いつぼう、Cr鋼 (Table 10 参照) についても同様の実験を行なつたが Fig. 4 に示すようにFig. 2, Fig. 3 の実験に用いた鋼に比べると、本法によるSol·Bと焼入性倍数の関係がやや不明確である。このことはオーステナイト粒界におけるBの分布状態に起因している

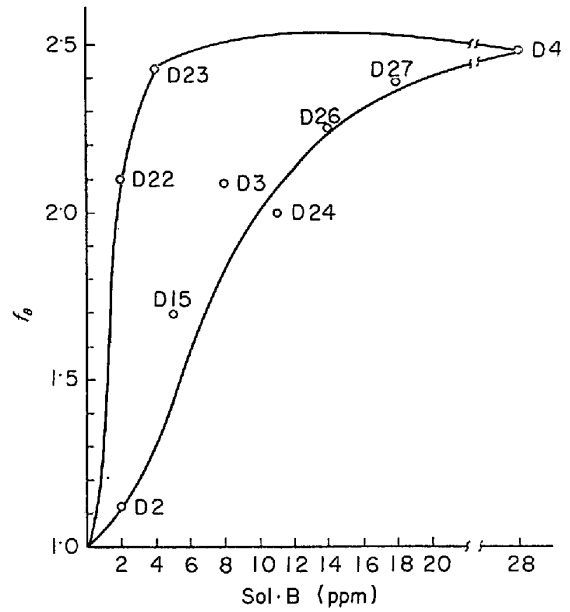


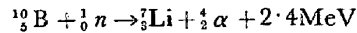
Fig. 4. Relation between f_B and the soluble boron content by the present method for Cr containing steel.

ものと考え、アルファトラック法によるBの分布と本法によるSol·Bとの対応関係を調べることにした。

6. アルファトラック法によるBの分布について

焼入性に有効に寄与するのはSol·Bであるが、分析されたSol·Bすべてが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といわれている¹⁶⁾。

したがつて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¹⁰B 18.7% と¹¹B 81.3% とからなつてゐるが、このうち¹⁰B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。

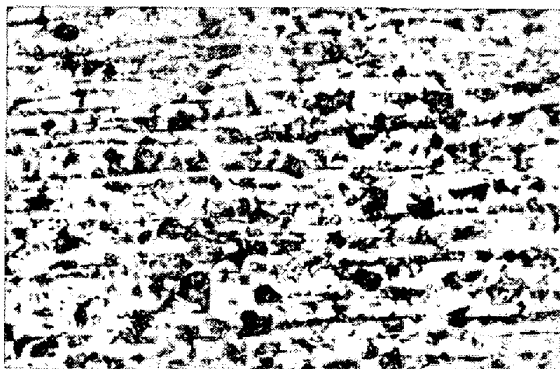
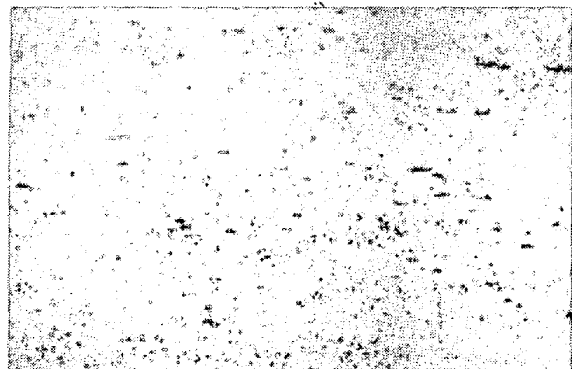
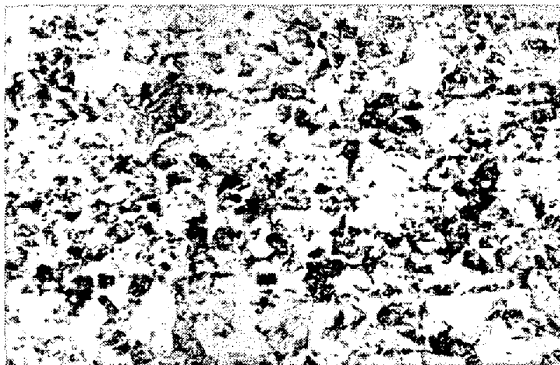
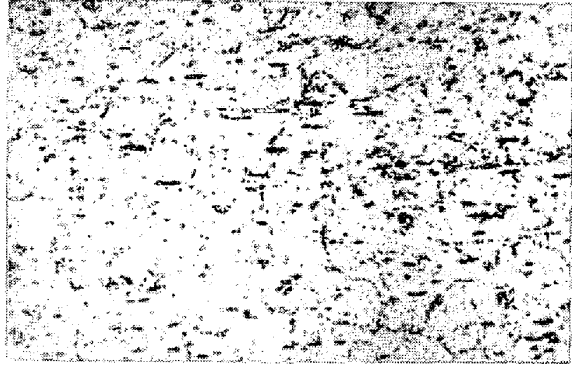
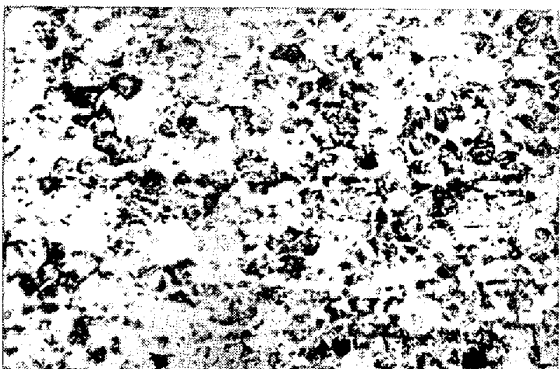
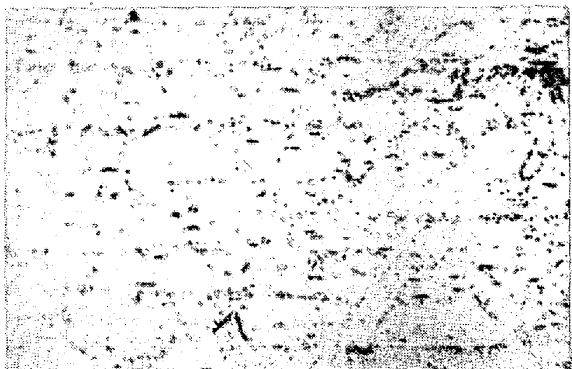


具体的な実験方法としてはBを含む試料を研磨し、セルロイドフィルムを貼つて中性子照射を行なうと上式による α 粒子がセルロイドフィルムに軌跡を残すので、これをアルカリ液でエッチングして光顕観察することによつて試料表面におけるBの分布を知ることができる。この反応がBに対してのみ特異的に起こることは、(1): Bが熱中性子捕獲に対して異常に高い断面積(755barns)を有している(熱中性子エネルギー 0.025 eV)。 (2): Liをのぞく他のすべての核では(n, α)反応を起こすためにはもつと高い中性子エネルギーを必要とする、とい

Table 10. Chemical compositions (%) and f_B of specimens for α -track test.

Sample	C	Mn	Cr	Sol. Al	N	Total B	Sol. B*	f_B
D2	0.220	0.93	1.29	0.003	0.0066	0.0023	0.0002	1.12
D3	0.222	0.92	1.18	0.002	0.0062	0.0068	0.0008	2.09
D4	0.220	0.95	1.22	0.002	0.0065	0.0088	0.0028	2.48
D15	0.217	0.95	1.21	0.002	0.0118	0.0082	0.0005	1.70
D22	0.219	0.98	1.20	0.044	0.0104	0.0012	0.0002	2.10
D23	0.221	1.01	1.24	0.038	0.0099	0.0029	0.0004	2.42
D24	0.215	1.02	1.14	0.047	0.0090	0.0068	0.0011	2.00
D26	0.226	0.97	1.19	0.002	0.0022	0.0021	0.0014	2.25
D27	0.219	0.99	1.19	0.002	0.0022	0.0024	0.0018	2.38

* Soluble boron by the present method.

 f_B : Multiplying factor for hardenability.Microstructure (D2, 880°C Norm) $\times 100$ B. distribution pattern (D2, 880°C W.Q.) $\times 1000$ Microstructure (D3, 880°C Norm) $\times 100$ B. distribution pattern (D3, 880°C W.Q.) $\times 100$ Microstructure (D4, 880°C Norm) $\times 100$ B. distribution pattern (D4, 880°C W.Q.) $\times 100$ Photo. 2. Microstructure and boron distribution pattern by α -track method for Steels D2, D3 and D4.

う 2 つの理由にもとづくものである。

6.1 実験条件

(1) α トラック試験用試料

α トラック試験用試料の化学組成および焼入性倍数を Table 10 に示した。

(2) 試験片の作成

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

(3) 中性子照射

原子炉：東京原子力産業研究所，スウィミングプール型研究用原子炉 HTR

熱中性子束密度： 7.8×10^{11} ($n/cm^2 \cdot sec$)

照射時間：11 min

全線量： 5.2×10^{14} (n/cm^2)

(4) セルロイドフィルムのエッチング

6N-NaOH (60°C) 35 sec

6.2 B の分布

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

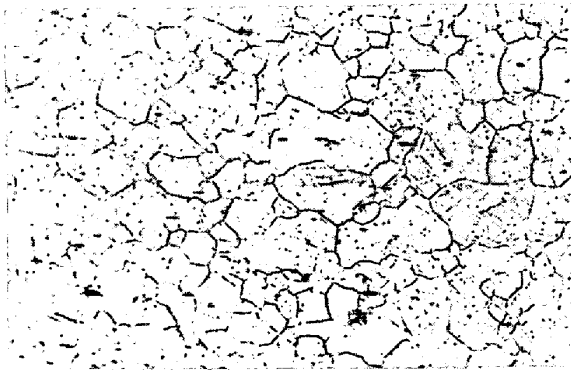


Photo. 3. Austenitic grain size of steel D4.



800°C A.C. $\times 100$

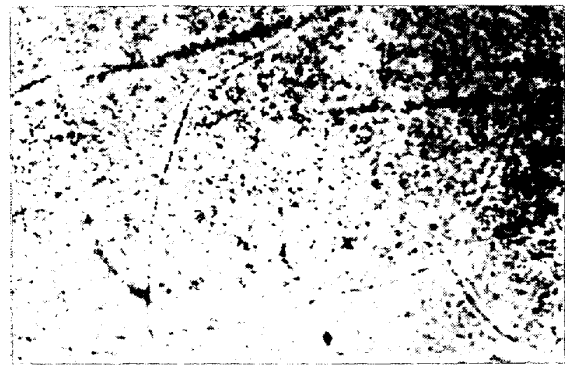
す。

焼準後の組織は初析フェライト、パーライト、ペー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 においては全面に様な分布が見られる。試料 D4 については瞬間酸化法¹⁷⁾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。

Photo. 4 に試料 D15 について 800°C と 1300°C に加熱した場合の α ・トラック法による B の分布像を示すが、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。

Photo. 5 に試料 D22~D24 について α ・トラック法による B の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。

D22, D23 は焼入性倍数が 2.10, 2.42 であるにもかかわらず α ・トラック法においてはオーステナイト粒界での B 分布はわずかに認められるが明りようではない。しかし D24 においては、かなりはつきり網目状に B 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って D23 よりも低い値であり、このことから α ・トラック法による B の分布像の明りよう度は焼入性とはかならずしも対応するわけではないが本法による Sol-B 量とはかなりよい対応性



1300°C A.C. $\times 100$

Photo. 4. Boron distribution pattern by α -track method for steel D15.

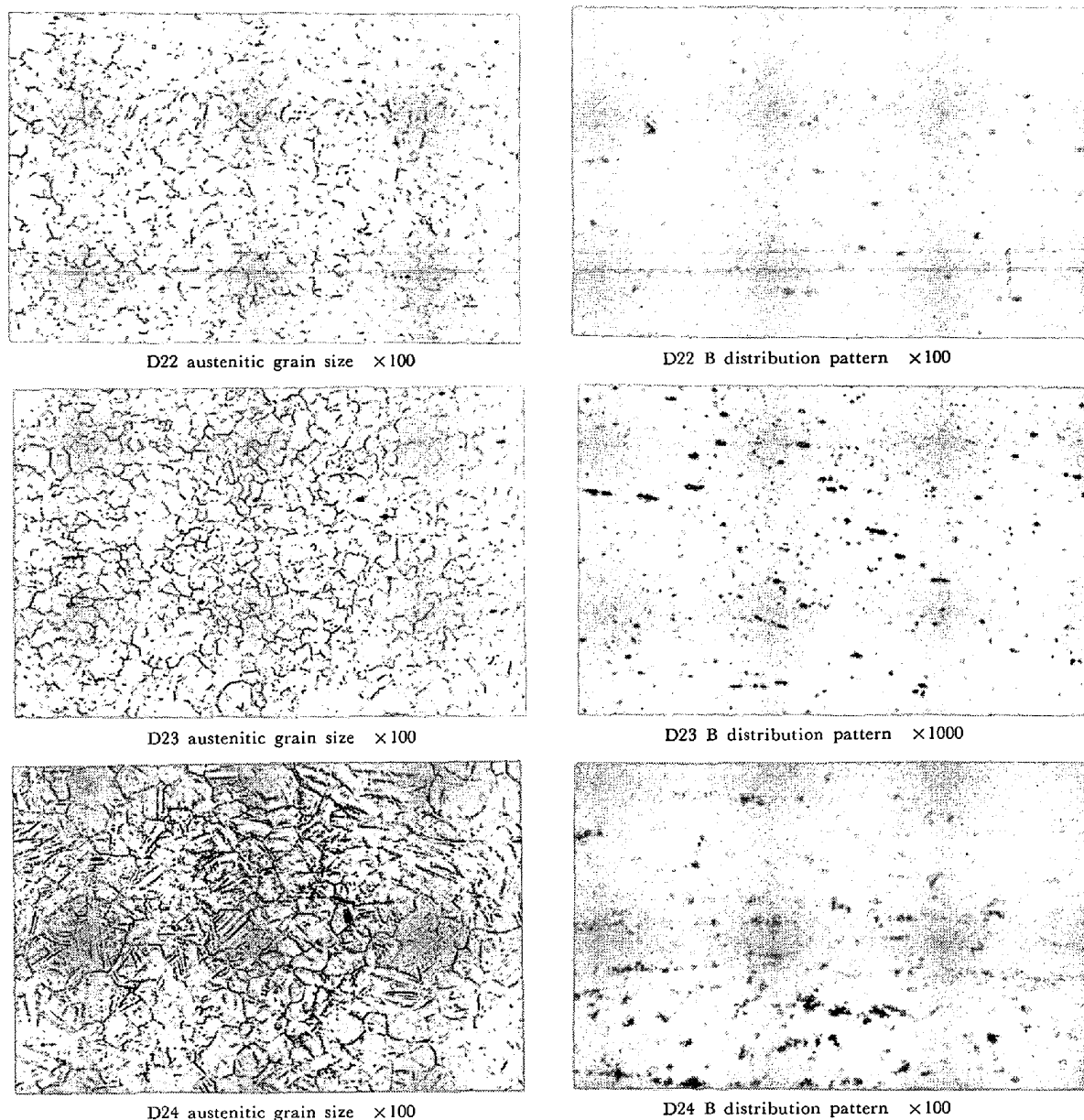


Photo. 5. Boron distribution pattern by α -track method and austenitic grain size at 800°C for steels D22, D23 and D24.

があることがわかった。

7. ま と め

鋼中に存在する B 化合物の化学的挙動を解明し、この結果にもとづき Sol·B と焼入性との対応、あわせて焼入性に寄与する B のオーステナイト粒界における分布について調べ以下の結論を得た。

(1) B 分析における試料溶解として、これまでに用いられてきた硫酸溶解法は切削試料の形状、溶解温度、溶解時間などの諸条件によつて Insol·B の 1 部が Sol·B 化し、また口紙 (No 5 C) による口別では微細な B 化合物などは口過洩れがあり結果として Total·B を低値に

する。本報で採用した強リン酸分解法によれば Total·B を正確に定量できる。

(2) Ineffective·B の分析法を確立するために各種抽出分離法の検討を行ない、その結果、クエン酸塩電解抽出法が B 化合物の抽出分離法として適していることがわかった。しかし実用鋼中に存在する B 化合物およびこれらを分析するうえでの作業性を考えるとヨウ素・メタノール溶解法が実用的である。したがつて Effective·B の分析法としては強リン酸分解法による Total·B 分析値とヨウ素・メタノール溶解法による Insol·B 分析値の差をもつて Effective·B とした。

(3) Fe-B-C, W 試料についての各種抽出残渣中の

の B, N の分析および電解抽出-磁気分離残渣中の B, N の分析さらに抽出残渣の X 線回折などによる実験結果からセメントタイト中に固溶していると考えられる B がみられた。

(4) 各試料抽出残渣の X 線回折および電顕観察の結果では BN, Fe_3BO_6 , Fe_2B のみが確認された。BN については各試料から検出され、その形状は球状もしくは薄片状で、その大きさは 0.2μ 以下の微細なものであった。したがってこれらを分離定量する際の口過材の選定にはとくに留意する必要がある。

(5) 焼入性に関する B の効果をつかむために本法による Sol·B と焼入性倍数 (f_B) との関係を調べた。その結果は従来の硫酸溶解法による Sol·B と比べ相関関係が明りようとなつた。

(6) 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 α ・トラック法による鋼中 B の分布を調べた。その結果 Effective·B 量とオーステナイト粒界への B の濃化の間に関連性が認められた。

文 献

- 1) R. A. GRANGE and T. M. GARVEY: Trans. Amer. Soc. Metals 37(1946), p. 136
- 2) D. N. FREY, E. R. MORGAN and J. C. SHYNE:

Trans. Amer. Soc. Metals 46(1956), p. 265

- 3) 山田: 三菱製鋼技報, 2(1968), p. 32
- 4) 若松: 鉄と鋼, 56(1970), p. 796
- 5) 石井, 永井, 井樋田: 日本鉄鋼協会第79回講演大会, 講演概要集, p. 146
- 6) 阿部, 山田, 檜原: 日本鉄鋼協会第79回講演大会講演概要集, p. 147
- 7) 神森, 山口, 佐藤, 黒沢: 日本金属学会誌, 32(1968), p. 779
- 8) 杉本, 山口, 岩切, 原: 鉄と鋼, 58(1972), p. 142
- 9) M. E. NICKLSON: Trans. Met. Soc. AIME, 209(1957), p. 1
- 10) R. M. GOLDBOFF and J. W. SPRETNAK: Trans. Met. Soc. AIME, 209(1957), p. 1278
- 11) 神森, 田口, 佐藤: 日本金属学会誌, 32(1968), p. 634
- 12) 柳橋, 佐藤: 鉄と鋼, 39(1953), p. 575
- 13) 今井: 日本金属学会誌, 19(1955), p. 106
- 14) J. W. SPRETNAK and R. SPEISER: Trans. Amer. Soc. Metals, 46(1954), p. 1089
- 15) J. C. FISHER: Trans. Met. Soc. AIME, 200(1954), p. 1146
- 16) 上野, 井上: 日本金属学会講演概要 (昭和47年春季大会) p. 66
- 17) 成広, 乙黒, 大坪, 三井田: 鉄と鋼, 58(1972), p. 411