

高張力鋼中のボロンの析出挙動について*

渡 辺 征 一**・大 谷 泰 夫***

Precipitation Behavior of Boron in High Strength Steel

Seiichi WATANABE and Hiroo OHTANI

Synopsis:

The hardenability of boron steel is affected by the precipitation behavior of boron. Precipitates in the boron containing steel were studied by extraction replica technique at successive manufacturing steps from hot rolling to heat treatment.

When steels are hot-rolled after heating at 1300°C for 1 hr, changes of boron precipitates with the cooling rate after hot rolling are as follows:

- 1) When steels are water quenched (cooling rate of 90 000°C/min) after hot rolling, no precipitates can be observed on γ grain boundaries.
- 2) When steels are air cooled (cooling rate of 300°C/min) after hot rolling, boron nitride precipitates on γ grain boundary region.
- 3) When steels are furnace cooled (cooling rate of 0.67°C/min) after hot rolling, AlN grows radially from BN which has precipitated before the nucleation of AlN. AlN formed on BN in furnace cooling is dendritic.

By reheating, at a rate of 15°C/min, a specimen which has been water quenched after hot rolling (above mentioned as 1), the following boron precipitates appear depending upon the temperature range:

- 1) Below 880°C, $M_{23}(CB)_6$ precipitates and coagulates on prior grain boundaries.
- 2) Above 900°C and below about 1000°C, BN appears on prior grain boundary region which has been previously occupied by $M_{23}(C, B)_6$. $M_{23}(C, B)_6$ is no longer observed at this stage.
- 3) Heating around 1000°C, AlN which is not dendritic but acicular grows radially from BN. The size of BN diminishes with growth of acicular AlN.

The formation of AlN on BN is interpreted as a transit from the non-equilibrium to equilibrium state in Al-B-N system in steels.

According to PEASE, BN (hexagonal close packed) has the same crystal structure as that of graphite. Because BN in steels was revealed to have spherulite morphology such as spherical graphite, it is considered that [00.1] axes of BN are arranged in radial fashion and (00.1) planes are perpendicular to them, by an analogy to the crystal arrangement of spherical graphite. As the growth direction of AlN is [00.1]_{AlN}, it is considered that an orientation relationship of (00.1)_{BN}//(00.1)_{AlN} is satisfied when AlN grows on BN.

1. 緒 言

Bは微量の添加で鋼の焼入性を向上させるので、コスト低減、省資源の立場から今後使用量が増大することが予想されるが、利用にあたって留意すべき事項が多い。例えば高温加熱することによって焼入性が低下する現象がある^{1)~5)}。この現象については研究者によって異なる

結果が発表されており、現象の再現さえ困難に見える状態である。著者らは本現象においてB量のほかに、N量が重要な因子となっていることに着目し、これらの影響を調査した結果、BNや $M_{23}(CB)_6$ などのB析出物の析出挙動によつてB鋼の焼入性が変化する実験的検証を得た⁶⁾⁷⁾。特に圧延から熱処理にいたる各工程におけるB析出物の挙動が重要である。

* 昭和50年4月、10月本会講演大会にて発表 昭和50年8月25日受付 (Received Aug. 25, 1975)

** 住友金属工業(株)中央技術研究所 (Central Research Laboratory, Sumitomo Metal Industries, 1-3 Nishinagasu-hondori Amagasaki 660)

*** 住友金属工業(株)中央技術研究所 工博 (Central Research Laboratory, Sumitomo Metal Industry)

Table 1. Chemical compositions of materials (wt%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	sol Al	total B	N
X	0.11	0.29	0.85	0.009	0.008	0.25	1.02	0.39	0.46	0.03	0.074	0.0025	0.0107
Y	0.004	<0.01	<0.01	0.002	0.005	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.001	0.0096	0.0326

Bの態別分析は分析技術の進歩によつて可能となつて
いるが⁹⁾, 実際の製造工程との関連において分析を行
なつた例は極めてまれである。またBNはいくつか異な
る結晶構造を有することが知られているが、鋼中に生成
するBNについて明確な構造を述べた例は少ない。

本論文は、圧延-熱処理にいたる各工程中のBの析出
挙動がB鋼の焼入性を支配していることを考慮して、高
張力鋼の各製造工程におけるB析出物を抽出レプリカ法
によつて観察するとともに、BNの結晶構造および炭硼
化合物とBNの関係について考察したものである。

2. 実験方法

供試材の化学組成を Table 1 に示す。鋼 X は Cu-
Ni-Cr-Mo-V-0.0025%B-0.0107%N の市販 80 kg/
mm² 級高張力鋼また鋼 Y は Fe-0.0096%B-0.0326%
Nである。鋼 X は B の析出挙動におよぼす圧延加熱温度
および圧延後の冷却速度の影響を知るため、1300 およ
び1000°Cに1hr加熱し、板厚30→5mmまで圧延し
たのち、水冷、空冷あるいは炉冷した。冷却速度は水冷
空冷および炉冷の場合それぞれ90000, 300および0.67
°C/minである。圧延後水冷した材料については15°C
/minの加熱速度で再加熱し、所定の温度から水冷した。
鋼 Y は1300°Cに1hr加熱して鍛造後、空冷した。こ
れらの試験片から抽出レプリカを採取して、加速電圧
100kVの電子顕微鏡によつて析出物を観察した。

3. 結 果

3.1 圧延中のBの析出挙動

1300°Cに1hr加熱後圧延し、800°Cから空冷した鋼
Xの抽出レプリカ写真を Photo. 1 に示す。点列状に並
んだ析出物の電子線回折リングの直径から析出物の面間
隔を求めるとBNと同定できる¹⁰⁾¹¹⁾。BNにはいくつか
の異なる結晶構造が存在するが、Photo. 1 から求めた面
間隔は PEASE¹⁰⁾によつて発見された最密六方構造のBN
に一致する。PEASEは単結晶のBNを分離できなかつ
たが、本実験においても、単結晶としての回折パターン
を示すものは一例もなかつた。1300°Cに1hr加熱する
と鋼Xの組成ではAl, BおよびNは完全に固溶するが、

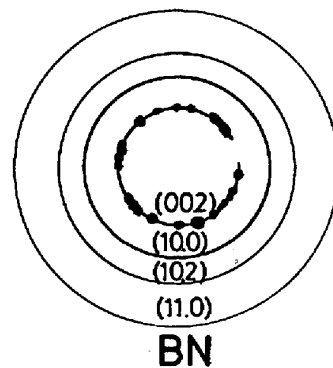
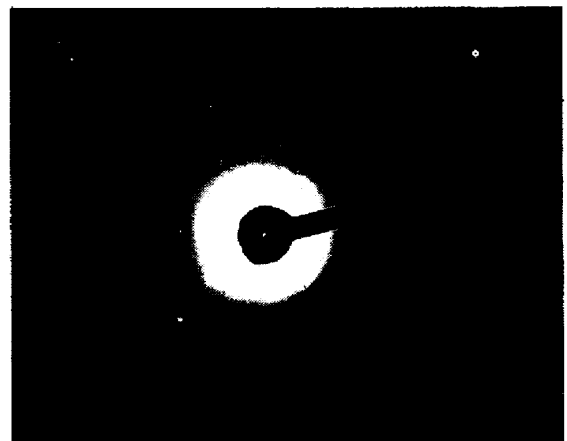


Photo. 1. Precipitates in steel X air cooled from
800°C after heating at 1300°C for 1hr
and hot rolling. Diffraction rings show
precipitates BN.

圧延中あるいは圧延後にγ粒界にBおよびNが偏析し、
固溶限を越えてBNが析出するものと考えられる。γ粒
界に沿つて析出するため点列となるが、室温まで冷却し

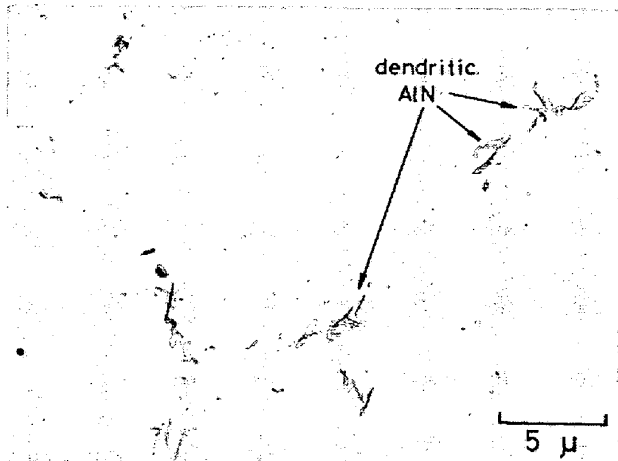


Photo. 2. Precipitates in steel X furnace cooled from 800°C after heating at 1300°C for 1hr and hot rolling.

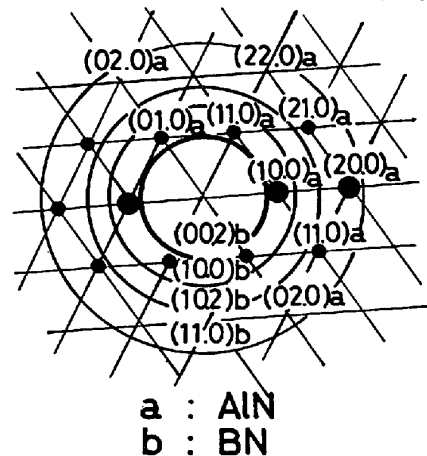
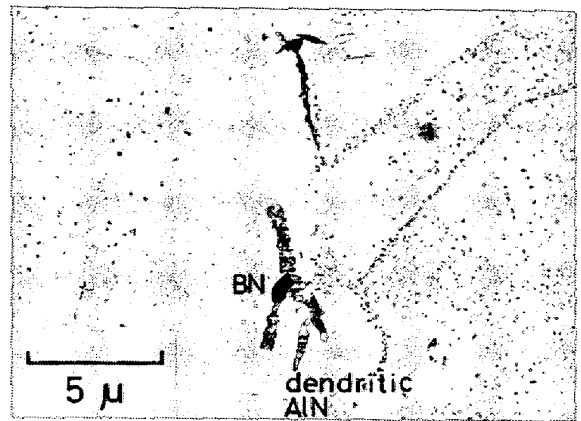


Photo. 3. Precipitates in steel X furnace cooled from 800°C after heating at 1300°C for 1hr and hot rolling. AlN grows radially on BN. AlN observed in Photo. 2 and 3 is dendritic.

た時点で、旧 γ 粒界に必ずしも一致しないのは、圧延後再結晶によつて γ 粒界が移動するからと考えられる。AlN はほとんど認められないので、空冷 (300°C/min) 程度の冷却速度においては AlN は析出しないものと考えられる。

1300°C に 1hr 加熱して圧延後、800°C から炉冷した鋼 X の抽出レプリカ写真を Photo. 2 に示す。塊状析出物を核とした放射状の複合析出物が多数観察される。複合析出物の中心部近傍の回折パターンは Photo. 3 に示すように、BN および AlN と同定される回折リングおよび回折パターンが重畳したものと考えられる。放射状に伸びた部分の回折パターンは AlN のパターンのみを示すところから、中心部は BN、それを核とした放射状の部分 AlN であることがわかる。炉冷中に BN 上に生成する AlN は樹枝状 AlN である¹²⁾¹³⁾。

土生ら⁵⁾は Al-B-N 系の平衡状態における固溶 B 量を計算し、Al、B および N 量が適正範囲にあれば、平衡状態では Al により N が固定され、焼入性に必要な固溶 B 量が確保されるとしている。本実験における鋼 X も土生らの計算による適当な Al、B および N 量に相当する。鋼 X を 1300°C に 1hr 加熱して Al、B および N を固溶せしめ、圧延後徐冷するとき、 γ 粒界にまず BN が析出し Al は固溶したままの段階がある。これは粒内および粒界を含めた Al-B-N 系における非平衡状態に対応する。この状態においては、圧延後冷却途中、 γ 粒界に B および N が偏析し、粒界における B および N 濃度が高く、かつ Al の粒界濃度はマトリックスとほとんど同じと考えられるので、Al が N を固定し得ず、固溶限を越えて BN が生成すると考えられる。Al が一定距離以上拡散し得る時間が経過すると、BN 上に AlN が核発生し、Al-

B-N 系における平衡状態に近づくと考えられる。

BN 上に直接 AlN が生成するのは、N 濃度が BN 界面で高いからと考えられるが、詳細は考察においてふれる。

1300°C に 1hr 保持して圧延後水冷した試料の抽出レプリカには析出物は認められない¹⁴⁾。

1000°C に 1hr 保持して圧延後水冷した試料の抽出

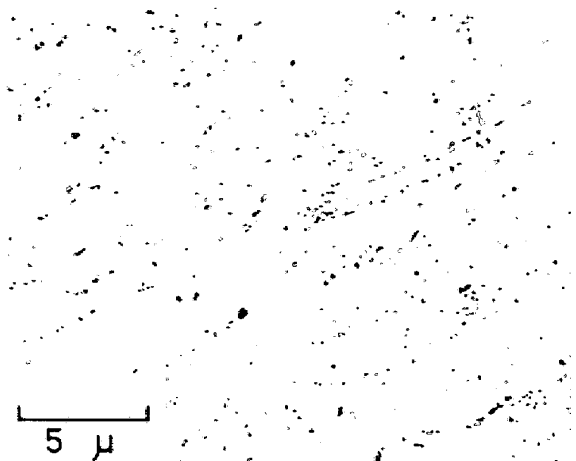
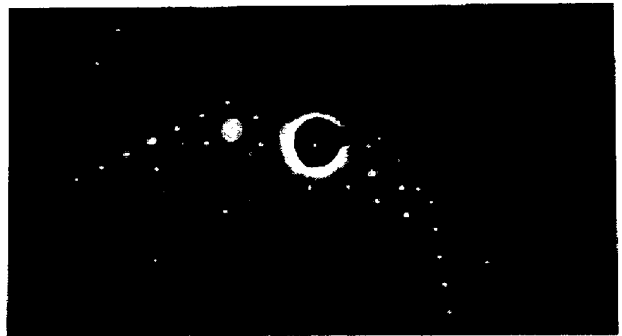
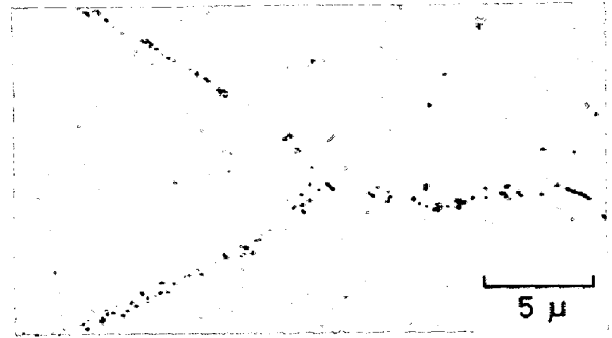


Photo. 4. Precipitates in steel X water quenched from 800°C after heating at 1000°C for 1hr and hot rolling.



レプリカの電顕写真を Photo. 4 に示す。短冊状の AlN が多数観察され、1000°C では AlN ほとんど固溶しないことがわかる¹⁵⁾。

3-2 熱処理中の B の析出挙動

1300°C に 1hr 保持して圧延後水冷した鋼 X を、室温から 15°C/min の加熱速度で加熱したときの、旧 γ 粒界上の析出物の挙動を以下に示す。Photo. 5 は 880°C まで加熱後水冷した試料の抽出レプリカ写真である。旧 γ 粒界上に $M_{23}(C, B)_6$ と同定できる析出物が析出し¹⁶⁾、粒内のセメントライトは γ 中に固溶していることがわかる。鋼 X の Ac_3 点は 880°C よりやや低いので、完全に γ 化しており、焼入れによつてマルテンサイト変態している、 $M_{23}(CB)_6$ は昇熱途中 α 温度域で析出し、880°C まで加熱しても未固溶のままと考えられる。また Photo. 5 には BN は観察されない。930°C まで加熱し水冷した試料の抽出レプリカ写真を Photo. 6 示す。Photo. 5 の析出物は旧 γ 粒界近傍に比較的幅広く分布しているのに対し、Photo. 6 のそれは忠実に旧 γ 粒界に沿つて析出している。電子線回折リングより BN と同定された。また $M_{23}(CB)_6$ はもはや認められない。

B, N, C および Al が固溶した状態で焼入れた試料を再加熱すると、加熱途中 α 温度域で旧 γ 粒界に析出するのは $M_{23}(CB)_6$ であり BN ではない。 $M_{23}(CB)_6$ は、完全に γ 化しても直ちに固溶しない。900°C 以上まで加熱すると、 $M_{23}(CB)_6$ は固溶し、BN が生成する。BN が成長する Site を得るためには置換型原子の拡散が必要と考えられる。 $M_{23}(CB)_6$ から BN が生成するメカニズムについてはさらに詳細な検討が必要である。

さらに高温度の 1000°C まで加熱すると Photo. 7 に示すように BN から AlN が生成する。再加熱時に BN

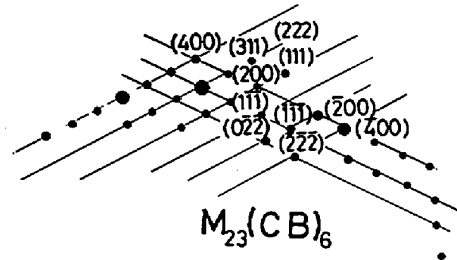


Photo. 5. Precipitates in steel X reheated at 880°C after heating at 1300°C for 1hr, hot rolling and water quenching. $M_{23}(CB)_6$ forms on prior γ grain boundary region.

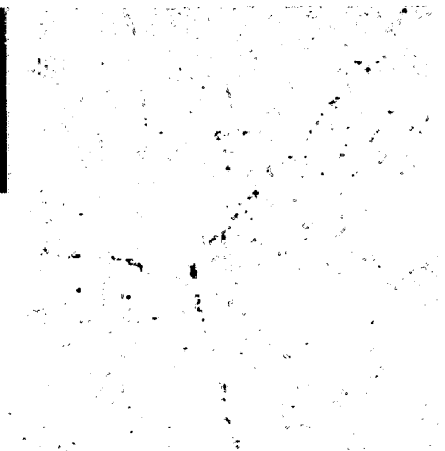


Photo. 6. Precipitates in steel X reheated at 930°C after heating at 1300°C for 1hr, hot rolling and water quenching. BN forms on prior γ grain boundary region.

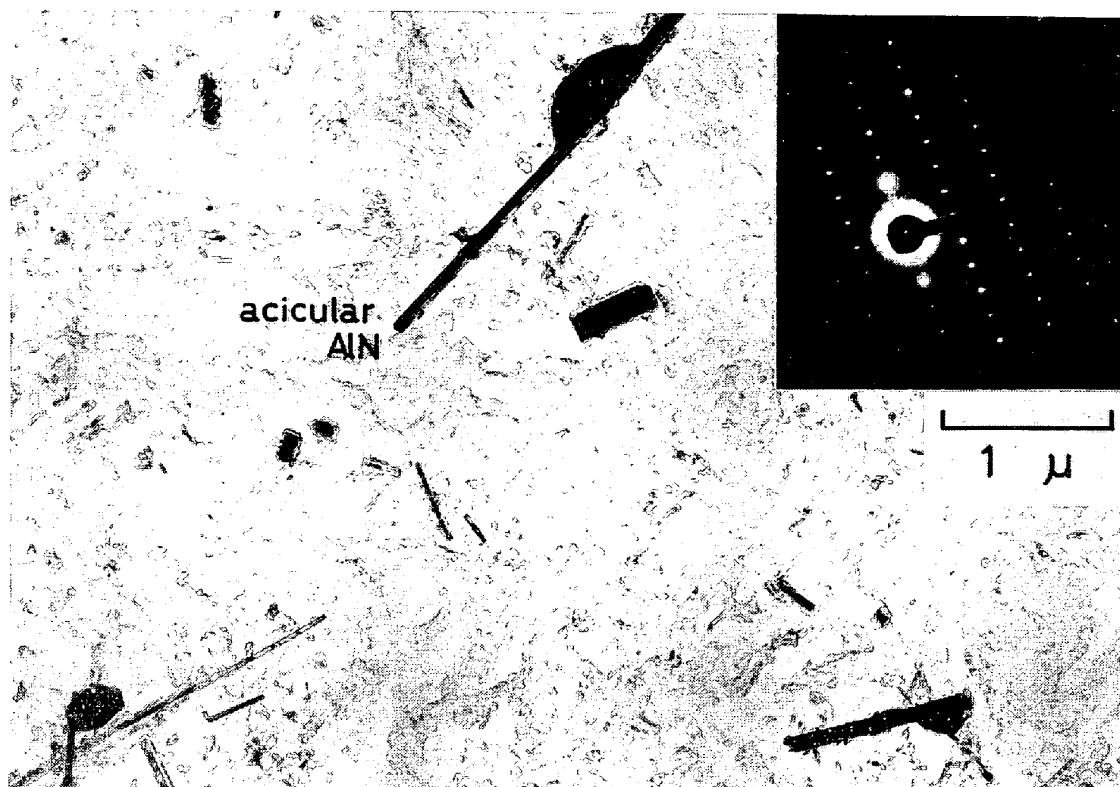


Photo. 7. Precipitates in steel X reheated at 1000°C after heating at 1300°C for 1hr, hot rolling and water quenching. Acicular AlN grows on BN.

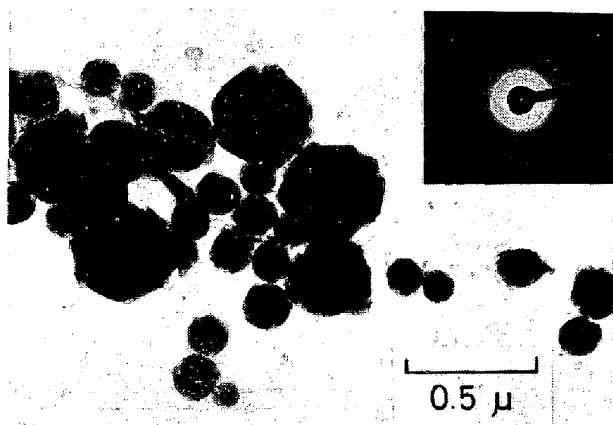


Photo. 8. BN in steel Y.
BN has spherulite structure such as spherical graphite in iron.

上に生成するAlNは樹枝状でなく針状である。針状AlNの成長方向は中間レンズによる回転角を補正し、トレース・アナリシスによつて決定すると $[00.1]_{\text{AlN}}$ に一致する。再加熱時にBN上にAlNが生成するのは炉冷時にBN上にAlNが成長するのと同様に、平衡状態への移行と考えられる。

3.3 BNの構造

本実験において、BNの電子線回折像は例外なく多結晶特有の回折リングを示し、単結晶の回折パターンでは

ない。そこでBNがどのような微細構造となつているか鋼Yを用いて観察した。Photo. 8に鋼Yに観察されるBNを示す。鋼Xに認められるBNより大きく成長しているので、微細組織を観察しやすい。Photo. 8によれば、球状BNは多くの放射状結晶が共通の中心から外側に成長した微細構造となつている。これは鑄鉄中の球状黒鉛に類似した構造である。この構造の故にBNの電子線回折像は多結晶特有の回折リングになると考えられる。

4. 考 察

本実験の各工程に認められたB析出物をまとめて、Fig. 1に示す。鋼X中に認められたB析出物はBNおよび $M_{23}(\text{CB})_6$ である。

PEASE¹⁰⁾が明らかにした最密六方構造のBNは、BおよびN原子が2次的に網目状に共有結合し、各層の間はVan der Waals力で結合した黒鉛に類似した結晶構造を有している。鋼中に生成するBNは電子線回折によつて求めた面間隔から判断して、上記の黒鉛に類似した結晶構造を有するBNと同じである。さらにPhoto. 8によれば、鋼中においてBNは球状黒鉛と同じSpheruliteの形で存在すると考えられる。MORROGHら¹⁰⁾によれば球状黒鉛は、最密六方格子のC軸が球の半径方向に放射状に存在し、(00.1)面がこれに直角方向に配列する多結

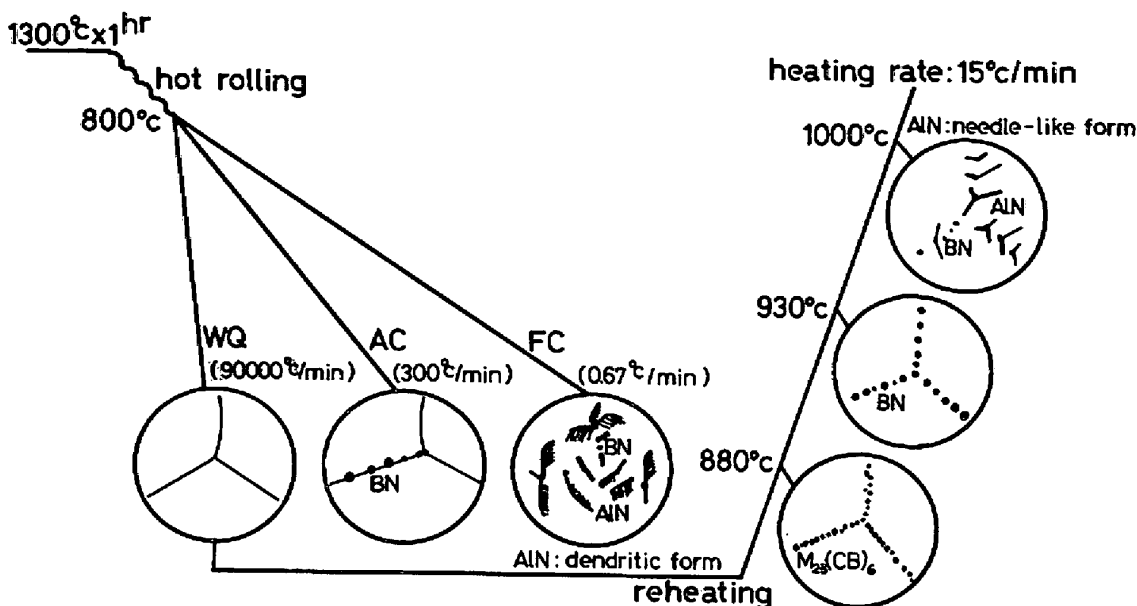


Fig. 1. Schematic illustration of precipitation behavior of boron in the manufacturing process.

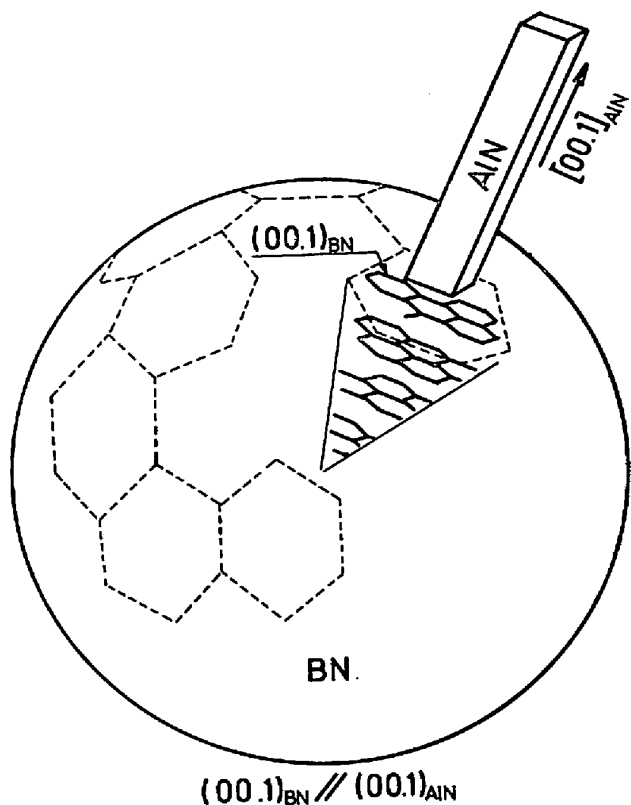


Fig. 2. Schematic representation of spherical BN. The orientation relationship $(00.1)_{BN} // (00.1)_{AlN}$ exist between BN and AlN when AlN grows radially on BN.

晶体であると説明している。鋼中のBNもこれに類似した形と考えられる。すなわち Fig. 2 に示すように、BNの $[00.1]$ 軸が放射状に存在し $(00.1)_{BN}$ 面がそれに直角に配列していると考えられる。

BN上に AlN が核発生する際、AlN の成長方向は 3・1 に述べたように AlN の $[00.1]$ 軸方向なので

$$(00.1)_{BN} // (00.1)_{AlN} \dots\dots\dots (1)$$

の関係を有すると考えられる。

もう一つのB析出物 $M_{23}(CB)_6$ は、BおよびC原子を固溶させ焼入れた後、再加熱途中フェライト温度域で得られる。このときにはBNは認められなかつた。 α 温度域におけるBNおよび $M_{23}(CB)_6$ の生成自由エネルギーは求められていないので、どちらがより安定か判断し難い。 γ 温度域ではBNについては FOUNTAIN and CHIPMAN¹⁹⁾の実験値、 $M_{23}(CB)_6$ については長谷部、西沢²⁰⁾の計算値がある。両者を比較するとBNの方が安定であり、 γ 温度域における本実験結果と一致する。

α 温度域におけるB析出物の析出を検討する際、平衡状態における熱力学的安定性の他に運動論的検討を行なう必要がある。すなわち $M_{23}(CB)_6$ の析出においてはM原子(主としてFe)はわずかにその格子位置を変えるだけで $M_{23}(CB)_6$ の原子配列に一致するのでFe原子の長範囲の拡散は必要ないのに対し、BN中にはFe原子は固溶しないと考えられるので、BNの核発生および成長のスペースを得るためにFe原子の長範囲の拡散を伴わなければならない。このため低い温度域では $M_{23}(CB)_6$ が優先的に析出すると考えられる。しかし α 温度域における $M_{23}(CB)_6$ の溶解度積は得られていないので、平衡状態で α 温度域において $M_{23}(CB)_6$ とBNのどちらがより安定か論じ難い。

B鋼は高温加熱 ($>1150^\circ C$) 圧延すると焼入性が低下する^{21)~27)}。本実験のBの析出挙動はその現象とよく対

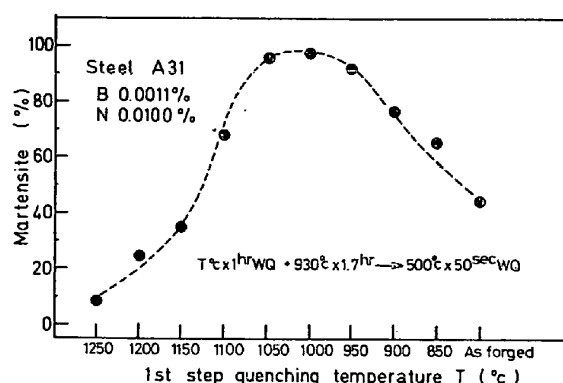


Fig. 3. Influence of 1st step quenching temperature T upon the following hardenability of steel A31. The hardenability was evaluated by the amount of transformed bainite in isothermal holding at 500°C ; i.e. austenite at 500°C transformed to martensite after quenching from 500°C .

応がつく。すなわち、旧 γ 粒界に B 析出物が析出した状態は焼入性が低下している状態である。Fig. 3 は文献 7) から再録したものである⁷⁾。鍛造加熱温度 1200°C としたために、鍛造のままの状態では B の焼入効果はフルに発揮されていない。これは Photo. 1 あるいは Photo. 6 に示すごとく、BN が析出している状態に対応する。これを 1000°C に 1hr 加熱し水冷した後、焼入性試験を行なうと、焼入性は回復する。この状態は Photo. 7 に示すように、BN から針状 AlN が生成し B が固溶している状態に対応する。B の焼入効果が発揮されるのは、B が固溶し焼入時の γ 粒界に偏析した状態と考えられる。B の γ 粒界に偏析する実験的検証は後日報告する。

5. ま と め

1) 鋼 X を 1300°C に 1hr 保持し圧延すると、圧延後の冷却速度により以下の析出物を γ 粒界に生じる。

i) 圧延後水冷すると析出物は認められない。

ii) 圧延後空冷すると γ 粒界に沿って BN を析出する。

iv) 圧延後常温まで炉冷すると、BN を核として AlN が放射状に伸びた複合析出物が観察される。これは炉冷途中 γ 粒界に BN がまず生成し、次いで AlN が BN 上に生成したものと考えられる。この AlN は樹枝状である。

また 1000°C に 1hr 加熱して圧延後水冷した試料には、短冊状の AlN が多数認められる。

2) 1300°C に 1hr 加熱して圧延後水冷した試料を、 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の加熱速度で再加熱するとき、

i) 880°C 以下では旧 γ 粒界に沿って $M_{23}(\text{CB})_6$ が析

出しており、 γ 化してセメントイトが固溶しても $M_{23}(\text{CB})_6$ は未固溶のままである。

ii) 900°C 以上では、それ以下の温度で $M_{23}(\text{CB})_6$ が存在していた旧 γ 粒界 (必ずしも同じ site でない) に沿って BN が析出する。

iv) 1000°C 近傍まで加熱すると、先の BN を核として AlN が放射状に生成する。この AlN は短冊状である。

BN 上に AlN が生成するのは Al-B-N 系における非平衡状態から平衡状態への移行として理解できる。

3) 鋼中の BN は PEASE の発見した最密六方構造の BN と同一の結晶構造を有し、球状黒鉛に類似した spherulite の形態をとっている。

4) Spherulite の BN は球状黒鉛と同一の結晶方位関係を有していると類推され、C 軸が放射状に配列し $(00.1)_{\text{BN}}$ 面がそれに直角になっていると考えられる。最密六方構造を有する AlN の成長方向は $[00.1]_{\text{AlN}}$ なので、BN 上に AlN が放射状に生成するとき、 $(00.1)_{\text{BN}} \parallel (00.1)_{\text{AlN}}$ の方位関係を有すると考えられる。

終わりに本論文の発表を許可された住友金属工業(株)取締役中央技術研究所長小田尚輝博士に深く感謝致します。そして本研究を遂行するにあたって、激励および有益な助言を賜った本研究所次長近藤豊博士および首席研究員邦武立郎博士に厚く御礼申し上げます。また熱心に実行を推進して下さった黒田健二氏に深謝します。

文 献

- 1) R. A. GRANGE and T. M. GARVEY: Trans. ASM, 37(1946), p. 136, p. 136
- 2) P. W. WRAY: Metal Progress, 60(1951), p. 52
- 3) C. R. SIMCOE, A. B. ELSEA, and G. K. MANNING: Trans. AIME, 203(1955), p. 193
- 4) G. F. MELLO, P. R. SLIMMON, and P. P. PODGURSKY: Met. Trans., 4(1973), p. 2279
- 5) 土生, 宮田, 関野, 合田: 鉄と鋼, 60(1974), p. 1470
- 6) 邦武, 大谷, 渡辺: 鉄と鋼, 61(1975), S217
- 7) 井関, 済木, 酒井, 中村, 大谷, 渡辺: 住友金属 27(1975), p. 399
- 8) 若松: 鉄と鋼, 56(1970), p. 796
- 9) 川村, 大坪, 古川: 鉄と鋼, 60(1974), p. 1944
- 10) R. S. PEASE: Acta Cryst., 5(1952), p. 356
- 11) A. P. OKENKO, N. A. PIGOROV, T. B. SABININA, Yu. V. KRYAKOVSKII, and E. I. TYURIN: Steel in the USSR, July(1972), p. 525
- 12) B. C. WOODFINE and A. G. QUARRELL: JISI, 195(1960), p. 409
- 13) B. C. WOODFINE and A. G. QUARRELL: JISI, 196(1961), p. 297
- 14) M. UENO and T. INOUE: Trans. ISIJ, 13

- (1973), p. 210
- 15) L. S. DARKEN, R. P. SMITH, and E. M. FILER: Trans. AIME, 191(1961), 1174
- 16) Y. OHMORI: Trans. ISIJ, 11(1971), p. 339
- 17) S. R. KEOWN: Scandinavian Jour. of Metallurgy, 2(1973), p. 59
- 18) H. MORROUGH and W. J. WILLIAMS: JISI, 155 (1947), p. 321
- 19) R. W. FOUNTAIN and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 209(1957), p. 1278
- 20) 長谷部, 西沢: 日本金属学会誌, 38(1974), p.46
-