

論 文

UDC 669.15/781-194.2 : 669.112

低炭素低合金鋼の変態特性に及ぼすボロンの影響*

山 中 和 夫**・大 森 靖 也***

Effect of Boron on Transformation of Low-Carbon Low-Alloy Steels

Kazuo YAMANAKA and Yasuya OHMORI

Synopsis:

The effect of boron on the transformation of low-carbon-1/2 Mo steels has been investigated by means of dilatometry and microstructural observations.

The steels containing below 30 ppm of boron exhibit the largest hardenability in case of austenitization at 930°C, but the hardenability is reduced by austenitization at higher temperatures. The hardenability of the steel containing boron of 60 ppm does not vary with the austenitizing temperature.

The steel with higher boron content of about 95 ppm increases its hardenability with increasing the austenitizing temperature up to 1130°C.

Such behaviour can be explained in terms of grain boundary segregation of boron and the precipitation of $Fe_{23}(B,C)_6$. In addition to this, the effects of the precipitation of BN on hardenability and the crystallography of $Fe_{23}(B,C)_6$ are discussed.

1. 緒 言

従来の研究によればボロン鋼の特徴は次のようにまとめられる。1) 焼入性に最適なボロン添加量は 3.3~25 ppm の間にあり最適量が広い濃度範囲にわたる原因として他の要因もさることながら主として基本成分に依存する^{1)~5)}。2) 高い温度(約 1200°C)でオーステナイト化後 900~650°C の温度範囲で等温保持すると旧オーステナイト粒界に沿って boron-constituent と呼ばれる²⁾粒子が析出する。この粒子は $Fe_{23}(B,C)_6$ である⁶⁾⁷⁾⁸⁾。3) 変態に先立つこのような $Fe_{23}(B,C)_6$ 炭硼化物の析出はフェライト及びベイナイト変態の核生成位置として働き焼入性を低下させる原因となる⁶⁾⁸⁾。

一方微量ボロンの添加による焼入性向上のメカニズムは GRANGE and GARVEY²⁾, SIMCOE et al⁴⁾, 今井⁹⁾, SPRETNAK and SPEISER¹⁰⁾ らにより検討され偏析したボ

ロンがオーステナイト粒界の界面エネルギーを低下させると考えられている。しかしながらボロン処理鋼の焼入性のオーステナイト化温度による変化に関しては一般に脱ボロンが考えられている他、その焼入性におよぼす Al の効果やオーステナイト粒の成長挙動に関しては不明な点が多い。そこで本研究では特にボロン鋼の変態を中心にこれらの点について検討を試みた。

2. 実験方法

2.1 供試鋼

供試鋼の化学成分を Table 1 に示す。いずれも 17 kg 真空溶解炉で溶製した。これらの鋼塊は 1200°C で 30 min 加熱した後 900°C 以上の温度で 30 mmφ の棒材に鍛造した。

2.2 実験内容と熱処理

調査内容は、1) ジョミニ一端焼入性試験、2) 連

Table 1. Chemical composition of steels (wt %).

Steels	C	Si	Mn	P	S	Al	B	Mo	N	O
M-0	0.21	0.33	1.37	0.003	0.010	0.047	0.0005	0.50	0.0045	0.003
M-1	0.20	0.31	1.35	0.003	0.009	0.064	0.0018	0.49	0.0040	0.002
M-2	0.21	0.31	1.36	0.003	0.010	0.070	0.0030	0.49	0.0057	0.001
M-3	0.20	0.30	1.35	0.003	0.010	0.068	0.0060	0.49	0.0044	0.001
M-4	0.20	0.30	1.35	0.003	0.009	0.072	0.0095	0.49	0.0051	0.001

* 昭和50年9月13日受付 (Received Sept. 13, 1975)

** 住友金属工業(株)中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metals Co. Ltd., 1-3 Nishinagasu-hondori Amagasaki 660)

*** 住友金属工業(株)中央技術研究所 Ph. D (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Co., Ltd.)

続冷却変態及び等温変態挙動の検討, 3) 光学顕微鏡及び電子顕微鏡を用いた組織観察, 4) AlN, BNの析質量の分析などである. 上記の材料は 1200°C で15 minのオーステナイト化を施し, 水焼入れを行なった. ジョミニー試験片は $930, 1030, 1130^{\circ}\text{C}$ 各温度のアルゴン雰囲気中で30 min オーステナイト化した後一端焼入れを行なった. ロックウェル“C”硬さは脱ボロン¹¹⁾の影響を考えて5 mm 平行切削研磨した面について測定している. 等温変態挙動は $2 \times 15 \times 15 \text{ mm}$ に切り出した試料についてアルゴン雰囲気中 930°C および 1200°C で20 min オーステナイト化した後 $900 \sim 450^{\circ}\text{C}$ の鉛浴炉に焼入れ5~5000 sec間等温変態をさせて氷食塩水中に急冷した. 試料の組織はlineal analysisによつて分析し等温変態曲線図を作成した. 連続冷却変態挙動はFormastor-F熱膨張計を用いて変態時の伸び変化の測定によつて調査した. この場合のオーステナイト化温度は 930°C および 1130°C であり20 min保持後 $10000 \sim 1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の種々の速度で冷却した.

光学顕微鏡観察の際の腐食は2%硝酸アルコールとピクリン酸+ライボンF+エチルエーテルによつて行ない, 電子顕微鏡観察用薄膜の最終研磨はリン酸-クロム酸液による電解で日立HU-200(加速電圧200KV)により観察を行なった. AlN, BNの析出量の分析は $900 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ の各温度で1 hr加熱後水焼入れした試料について行ない, 同時にオーステナイト粒度も測定した.

3. 実験結果

3.1 ジョミニー試験

Fig. 1 (a) は 930°C でオーステナイト化した場合で18~30 ppmのボロン添加で焼入性が著しく上昇するのに対し60~95 ppmと過剰になると逆に焼入性は低下する. しかし 1030°C に加熱するとFig. 1 (b)のようにボロンの効果は検出できなくなり, さらにオーステナイト化温度を 1130°C に上げるとFig. 1 (c)のように30~95 ppmの高ボロン材のみが高い焼入性を示すことがわかる. しかし 1130°C でオーステナイト化した場合の高ボロン材の焼入性は 930°C でオーステナイト化した際の18~30 ppmボロン材よりはかなり小さい.

3.2 連続冷却変態

930°C で γ 化したM-0 (5 ppm B), M-2 (30 ppm B), M-4 (95 ppm B) 材の連続冷却変態曲線をFig. 2に示す. 極低ボロン鋼(M-0)では $26^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の冷却速度($\text{AC}_3 \sim$ 約 600°C 間)で初析フェライトが生成するが, 中, 高ボロン鋼(M-2, M-4)では $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ という非常に遅い冷却速度で初析フェライトはみられない. ベイ

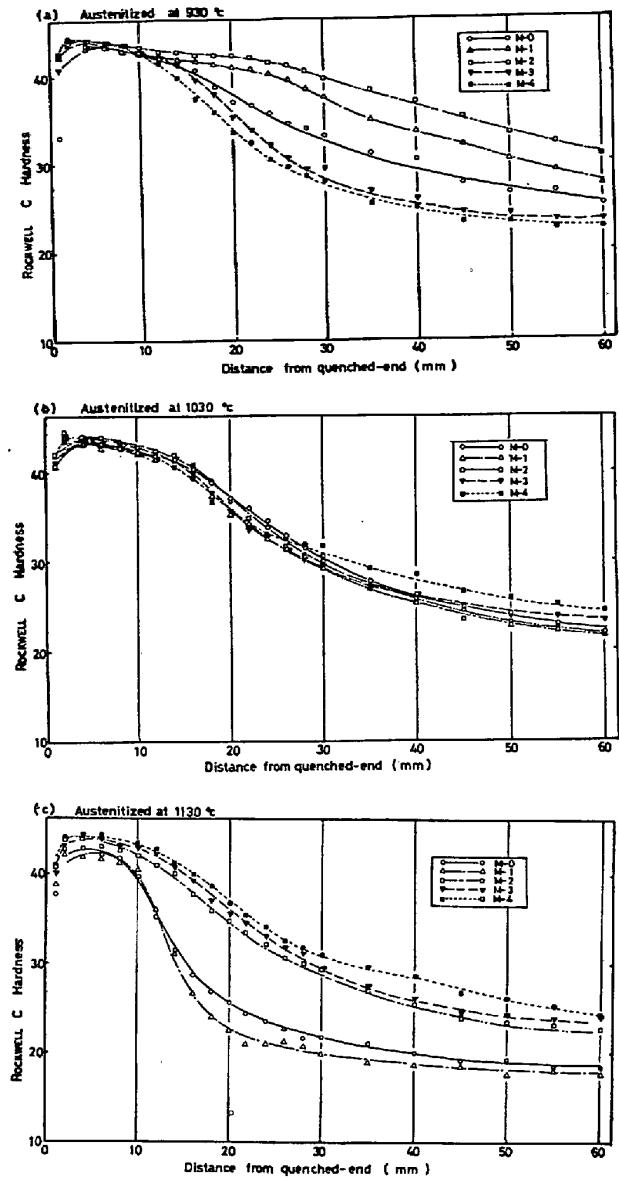


Fig. 1. The results of the Jominy tests austenitized at (a) 930°C , (b) 1030°C , (c) 1130°C .

ナイト変態については $900^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の冷却速度で極低ボロン鋼はほぼ100%ベイナイト変態が完了しており硬さが $H_V=290$ であるのに対し, 中ボロン鋼は $H_V=376$ 高ボロン鋼は $H_V=365$ とマルテンサイトの混入量が多いことがわかる. しかしながら $500^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の冷却曲線(自然放冷)の発熱挙動から明らかなように高ボロン鋼は典型的なベイナイト反応を示し, これ以下の冷却速度ではベイナイト一相になるのに対し中ボロン鋼は広い範囲にわたつてマルテンサイトの混入が認められる. したがつて 930°C で γ 化した場合, 中ボロン鋼が最もベイナイト変態が抑制されておりボロン量がそれ以上増すと変態は逆に早まっているといえる.

1130°C で γ 化した場合 Fig. 3 に示すように 26°C

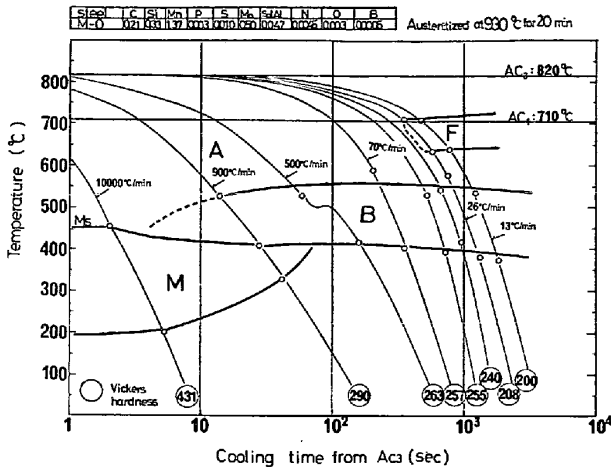


Fig. 2. (a) 5 ppm B (M-0)

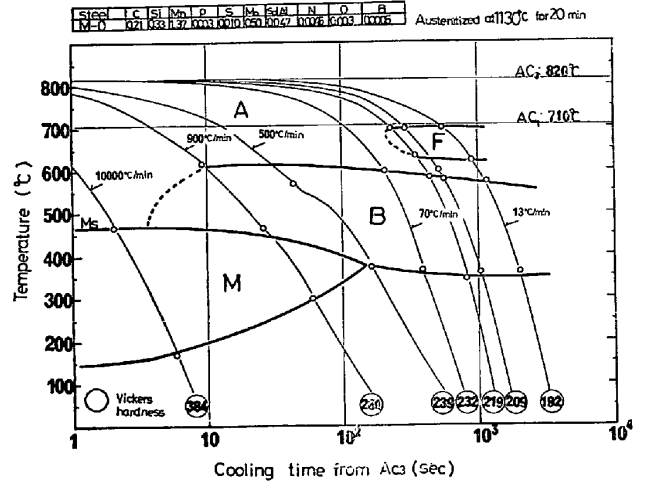


Fig. 3. (a) 5 ppm B (M-0)

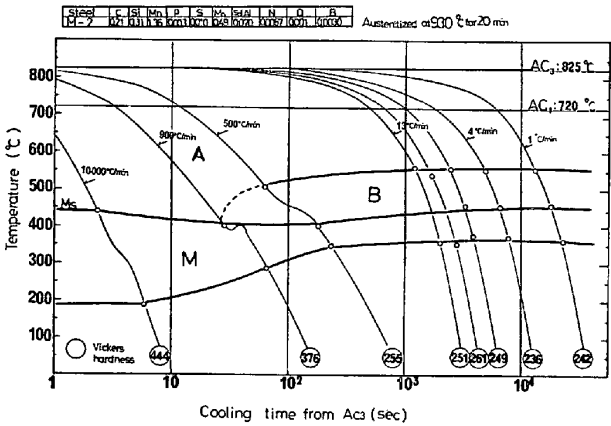


Fig. 2. (b) 30 ppm B (M-2)

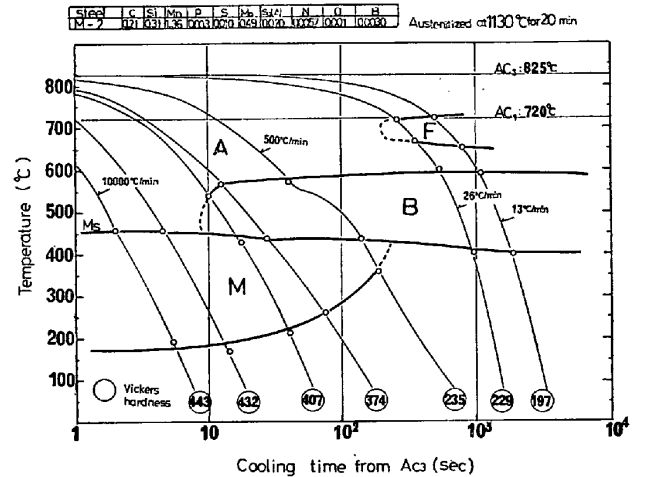


Fig. 3. (b) 30 ppm B (M-2)

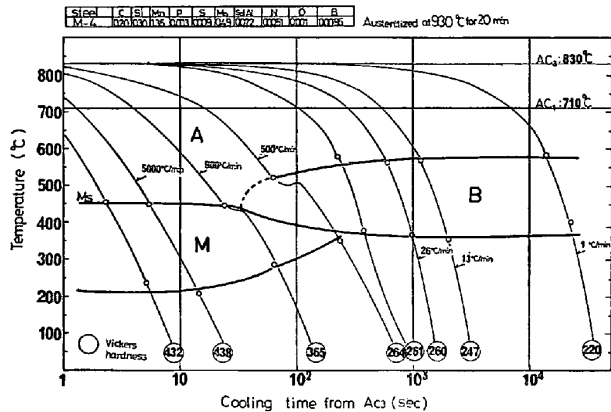


Fig. 2. (c) 95 ppm B (M-4)

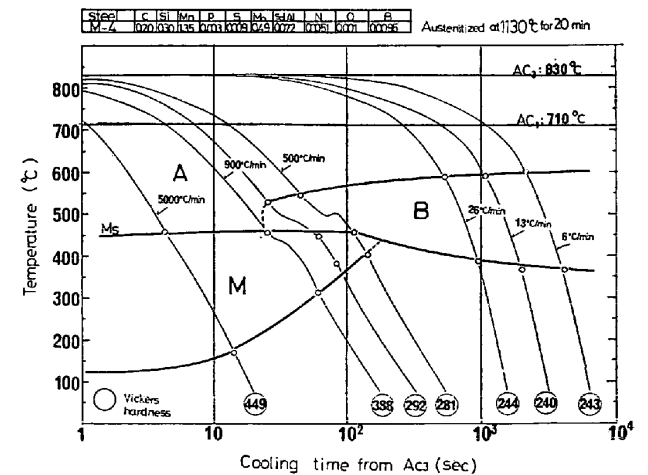


Fig. 3. (c) 95 ppm B (M-4)

/min の冷却速度で極低ボロン鋼のみならず中ボロン鋼も初析フェライトの形成がみられるが、高ボロン鋼は、6°C/min の遅い冷却速度でも初析フェライトは現われていない。ベイナイト変態については Fig. 3 からボロン量の増加とともに変態開始が冷却速度の遅い側へずれていることがわかる。このようなオーステナイト化温度と連続冷却変態挙動の関連は 3.3 で述べる等温変態の結果と良好な一致がみられる。なお M_s 点は約 450°C、ベイナイト変態は約 600°C 以下で起こることがわかる。

このような連続変態組織の例として 1130°C で γ 化した場合を Photo. 1 および Photo. 2 に示す。Photo. 1 は、M-0 (5 ppm B) 試料の冷却速度による顕微鏡組織の変化を示すもので (a) は He ガス冷却 (冷却速度 10000°C/min) のときの典型的なラース状マルテンサイト、(b) は冷却速度がやや遅く 900°C/min の場合で微細なベイ

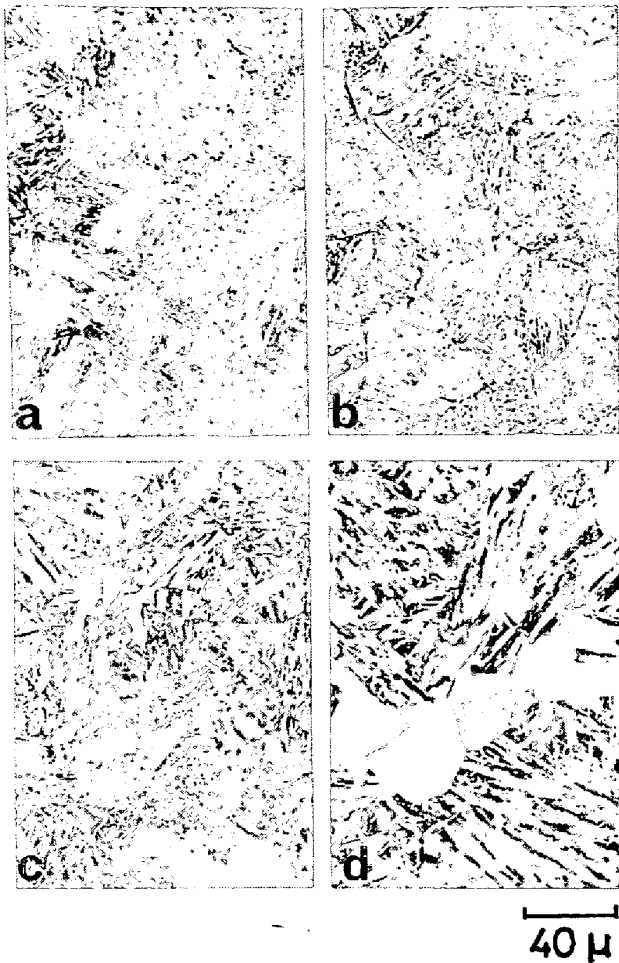


Photo. 1. Optical micrographs of the steel M-0 continuously cooled from 1130°C with the cooling rate: a) 10 000°C/min, b) 900°C/min, c) 340°C/min, d) 13°C/min.

ナイト, (c) は 340°C/min の冷却速度の場合でベイニティック・フェライトの隙間にセメントタイトの析出やマルテンサイト或いは残留オーステナイトの島が認められる粗い組織である。(d) は冷却速度がさらに遅くなり 13°C/min の場合で粗いベイナイトとともに初析フェライトがみえる。

Photo. 2 は M-4(95 ppm B) 材の場合で (a) はもちろんのこと (b) に示す 900°C/min の冷却速度でもマルテンサイトがみられ, (c) の 340°C/min の冷却速度ではじめて完全なベイナイト組織になる。さらに (d) の 13°C/min の冷却速度でも極めて粗いベイナイト組織ではあるがポリゴナルフェライトは現われていない。このようにオーステナイト化温度が同じでもボロン量により冷却速度による変態組織変化に大きな差異がみられることがわかる。

3-3 等温変態

1200°C 及び 930°C でオーステナイト化した場合の等

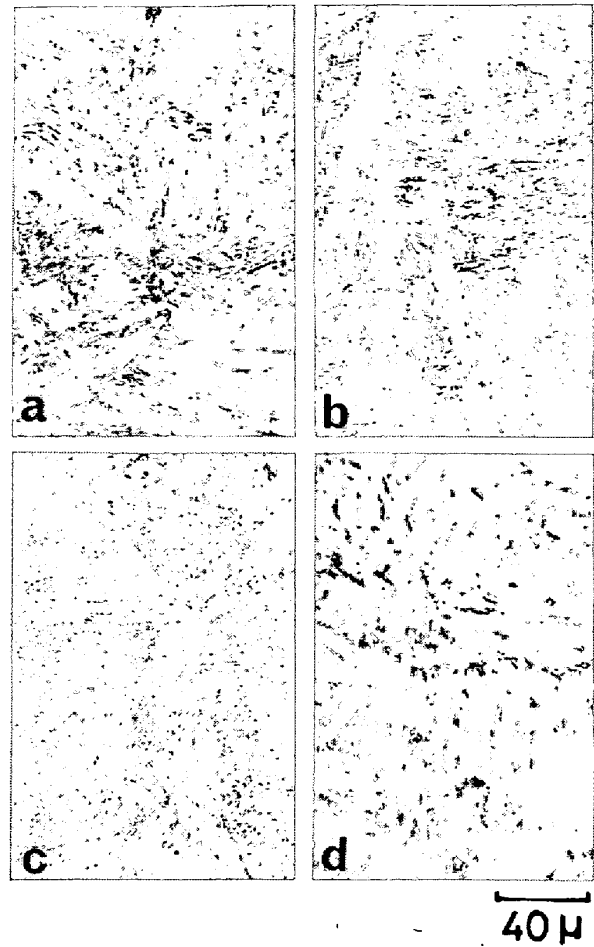


Photo. 2. Optical micrographs of the steel M-4 continuously cooled from 1130°C with the cooling rate: a) 5000°C/min, b) 900°C/min, c) 340°C/min, d) 13°C/min.

温変態曲線をそれぞれ Fig. 4, 5 に示す。ともに初析フェライトは約 800~600°C, ベイナイトは 600~Ms 点の温度域で形成され, フェライト変態は 750~700°C に nose を, ベイナイト変態は 450~500°C に nose をもつ C 型曲線をなしているが両者でボロン量の増加と共にその挙動が異なる。1200°C で γ 化した場合ボロン量の増大とともにフェライト及びベイナイト変態開始時間が遅れる傾向を示しており特に 60~95 ppm のボロンを含有する M-3, M-4 試料でフェライト変態がかなり遅れていることがわかる。一方 930°C で γ 化した場合 18~30 ppm のボロンを含有する材料 (M-1, M-2 試料) のフェライト及びベイナイト変態開始時間は極低ボロン鋼 (M-0 試料) に比べ著しく遅れているのに対し, 高ボロン鋼は逆にフェライト及びベイナイト変態の開始が早くなっている。ただし等温変態の場合も連続冷却変態の場合と同様に 930°C でオーステナイト化の方が 1200°C の場合に比べてボロン鋼のフェライト生成が抑制さ

れている。

3.4 電顕観察

1200°Cあるいは930°Cでオーステナイト化して900~450°Cで等温変態させた試料中の炭硼化合物の析出を観察するために薄膜透過観察を行なった。900~600°Cの広い温度範囲にわたって析出する炭硼化合物(いわゆるboron-constituent)の回折パターンはいずれも格子定数10.6Åで面心立方晶の $Fe_{23}(B,C)_6$ であり、しかも900°Cにおいて5~10secのごく短時間の等温処理で $Fe_{23}(B,C)_6$ 生成している。Fe-C-B合金の場合 $Fe_{23}(B,C)_6$ は650°C以上の温度域で存在し、これより低温側で析出させると $Fe_3(B,C)$ となる傾向を示す⁶⁾が、本合金はMo添加鋼のためか600°C近傍の低い温度でも $Fe_{23}(B,C)_6$ が存在している。1200°Cでオーステナイト化した場合はPhoto. 3に示すように大きな $Fe_{23}(B,C)_6$ はほとんどオーステナイト粒界付近に存在しているが、いつたん1200°Cで溶体化して水冷後930°Cで再オーステナイト化して等温変態させた場合粒界、粒内を問わ

ず、 $Fe_{23}(B,C)_6$ が分散析出しているのがみられた。Photo. 3で興味深い事実はオーステナイト粒界に沿って生成したフェライトの中には必ず $Fe_{23}(B,C)_6$ の旧オーステナイト粒界析出が観察されることであり、一方 $Fe_{23}(B,C)_6$ の析出は必ずしもフェライトの生成を伴っていないことである。すなわち $Fe_{23}(B,C)_6$ の析出がフェライトの生成に先行する可能性の強いことである。Photo. 4はPhoto. 3の一部の明視野像、制限視野回折像、暗視野像を示すもので粒界に沿って大きな $Fe_{23}(B,C)_6$ が析出しておりその片側で初析フェライトが大きく成長していることがわかる。本合金の場合母相オーステナイトは存在せずそれと析出物の結晶方位関係は直接的に検証できないのでオーステナイトから無拡散的に生成したマルテンサイトと $Fe_{23}(B,C)_6$ との方位関係を調べた。Photo. 4(a)は明視野像(b)が制限視野回折像、(c)は下側に見えるフェライトでなく上部のラス状マルテンサイトの $\bar{1}\bar{1}2_M$ 回折線を用いた暗視野像、(d)が $2\bar{4}2$

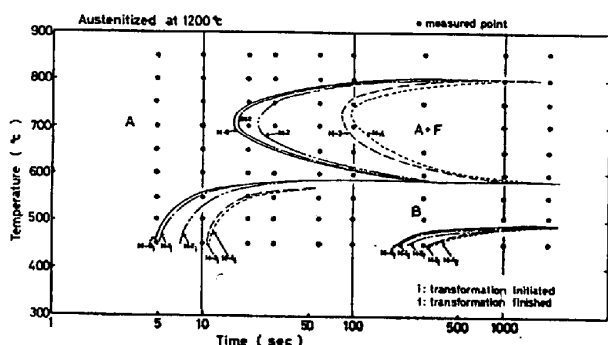


Fig. 4. T.T.T. diagram of the steel containing various amounts of boron (Austenitized at 1200°C).

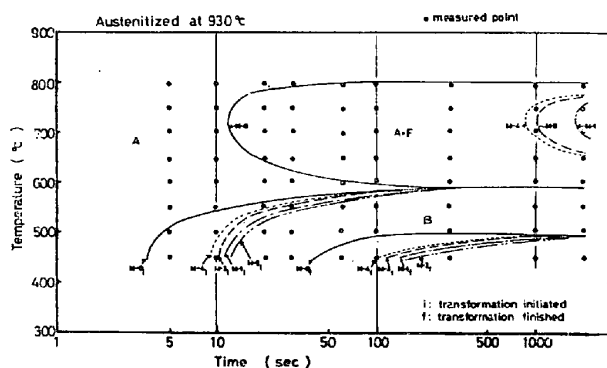


Fig. 5. T.T.T. diagram of the steel containing various amounts of boron (Austenitized at 930°C).

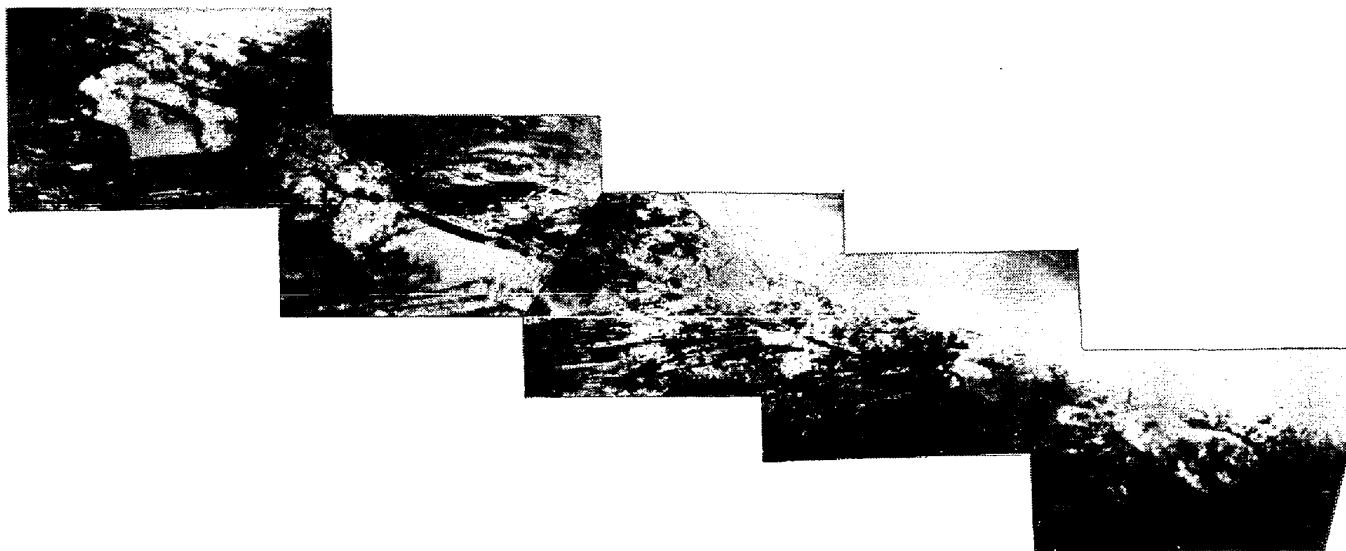
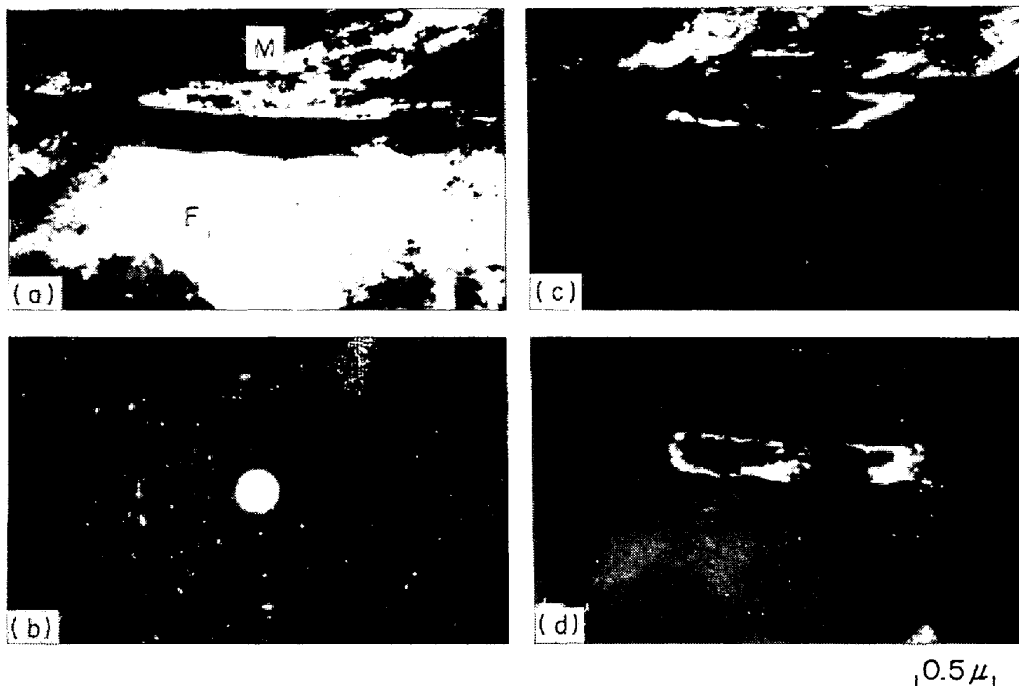


Photo. 3. Transmission electron micrograph showing large $Fe_{23}(B,C)_6$ precipitates lying along former austenite grain boundary and the nucleation of polygonal ferrites. Isothermal decomposed at 700°C for 5000 sec after austenitization at 1200°C (steel M-4).



(a) the bright field image, (b) the selected area electron diffraction pattern, (c) the dark field image using the $(\bar{1}\bar{1}2)$ martensite reflection, (d) the dark field image using the $(2\bar{4}2)$ $\text{Fe}_{23}(\text{B}, \text{C})_6$ reflection, (e) its schematic representation.

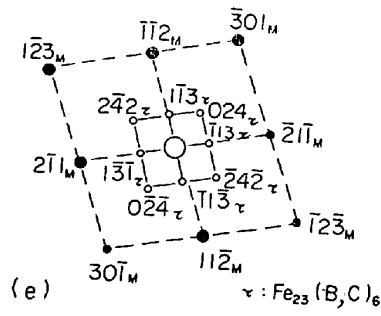


Photo. 4. The $\text{Fe}_{23}(\text{B}, \text{C})_6$ precipitated during the isothermal decomposition at 700°C after austenitization at 1200°C (steel M-4).

$\text{Fe}_{23}(\text{B}, \text{C})_6$ 回折線を用いた暗視野像、(e)が $\text{Fe}_{23}(\text{B}, \text{C})_6$ とマルテンサイト回折線の指数表示である。Photo. 4 (c)の暗視野像で注目すべきことは $3\bar{3}9 \text{Fe}_{23}(\text{B}, \text{C})_6$ 回折線と $\bar{1}\bar{1}2_M$ 回折線がほぼ平行になつているので上部のマルテンサイトと $\text{Fe}_{23}(\text{B}, \text{C})_6$ が同時に光つて見えることである。さらに $2\bar{4}2 \text{Fe}_{23}(\text{B}, \text{C})_6$ 回折線を用いると、これはマルテンサイトの回折線と平行にならないので、 $\text{Fe}_{23}(\text{B}, \text{C})_6$ のみが光つて見え (Photo. 4 (d))、この回折線が棒状の析出物によることが確認される。したがつてこの両晶帯軸に属する回折パターンを用いて方位関係をもとめると上側のマルテンサイトと棒状析出物 ($\text{Fe}_{23}(\text{B}, \text{C})_6$)の関係が決定される。Fig. 6のステレオ解析図からも明らかなように $\text{Fe}_{23}(\text{B}, \text{C})_6$ とマルテンサイトとの間には

$$\begin{aligned} & (110)_{\text{Fe}_{23}(\text{B}, \text{C})_6} // (111)_M \\ & (\bar{1}\bar{1}1)_{\text{Fe}_{23}(\text{B}, \text{C})_6} // (0\bar{1}1)_M \\ & (\bar{1}\bar{1}2)_{\text{Fe}_{23}(\text{B}, \text{C})_6} // (2\bar{1}\bar{1})_M \end{aligned}$$

なる Kurdjumov-Sachs の関係¹²⁾があり、マルテンサイトが母相のオーステナイトと Kurdjumov-Sachs の関係をもつて析出したと仮定すると粒界を境として一方のオーステナイトとこの $\text{Fe}_{23}(\text{B}, \text{C})_6$ は平行な方位関係にあるといえる。しかしながらこの $\text{Fe}_{23}(\text{B}, \text{C})_6$ に隣接して生成したポリゴナルフェライトとは何ら特定の方位関係をもたない。Photo. 5はこれを示す電顕写真の一例で $\text{Fe}_{23}(\text{B}, \text{C})_6$ とフェライトとの方位関係を示している。ここで (a)が明視野像、(b)が 211_α 回折線を用いた暗視野像であるが (c)の回折パターンから、 $\text{Fe}_{23}(\text{B}, \text{C})_6$ とそれをとり囲んだフェライトは Kurdjumov-Sachs の結晶方位関係にないことがわかる。

3.5 窒化物の析出とオーステナイト結晶粒度

Fig. 7はオーステナイト粒径と温度さらにボロン量の関係を示すものでオーステナイト温度の上昇とともにオーステナイト粒は粗大化するが、ボロン量が増加することによつても著しく粗大化することがわかる。一方AIN

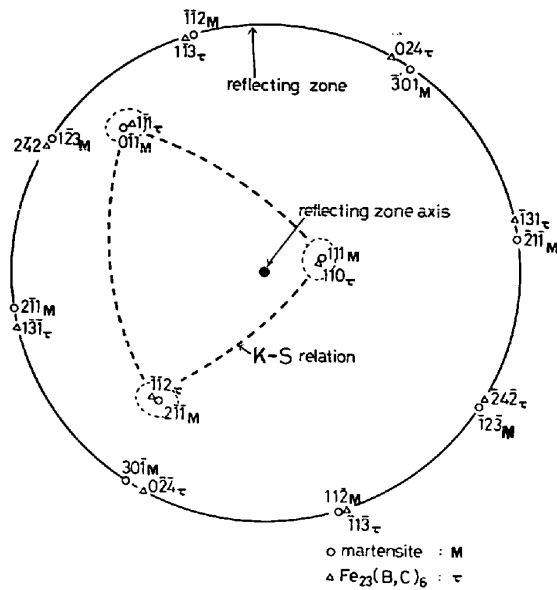


Fig. 6. Stereographic analysis of Photo. 4 (e) showing Kurdjumor-Sachs orientation relationship between martensite and $Fe_{23}(B,C)_6$ precipitated along austenite grain boundary.

あるいは BN として N がどの程度固定されているかを知るために化学分析を行なった結果を Fig. 8 と Fig. 9 (c) に示す。これよりボロン量が増加して AIN が減少するかオーステナイト化温度の上昇に伴う AIN の凝集

あるいは固溶によつてはオーステナイト粒が粗大化することがわかる。

4. 考 察

4.1 ボロン添加鋼の焼入性

一般にオーステナイト粒が粗くなると拡散変態の核生成位置が減少し焼入性が向上する。そこでオーステナイト結晶粒度をみると Fig. 7 のように加熱温度とともに粗粒化するが $900^{\circ}C$ と $1000^{\circ}C$ の間での粒成長が著しい。この現象は $950^{\circ}C$ 近傍で AIN が凝集することによつてオーステナイト粒が急激に成長する経験事実と一致している。しかしながらここで極めて興味深いのはボロンの添加量の増加に伴ってオーステナイト粒が粗大化する事実である。 AIN と BN のオーステナイトにおける溶解度積

$$\log [Al][N] = -\frac{6180}{T} + 0.725^{(13)}$$

$$\log [B][N] = -\frac{13970}{T} + 5.24^{(14)}$$

を比較すると両者はオーステナイト域で交叉することなく AIN の方がかなり小さい。したがって当然本実験における成分系では $900 \sim 1200^{\circ}C$ 近傍の安定相は AIN になる。しかしながらオーステナイト粒の成長挙動 (Fig. 7) や AIN , BN の分析値 (Fig. 8) はこれと矛盾しており AIN , BN の析出の kinetics を考える必要がある。

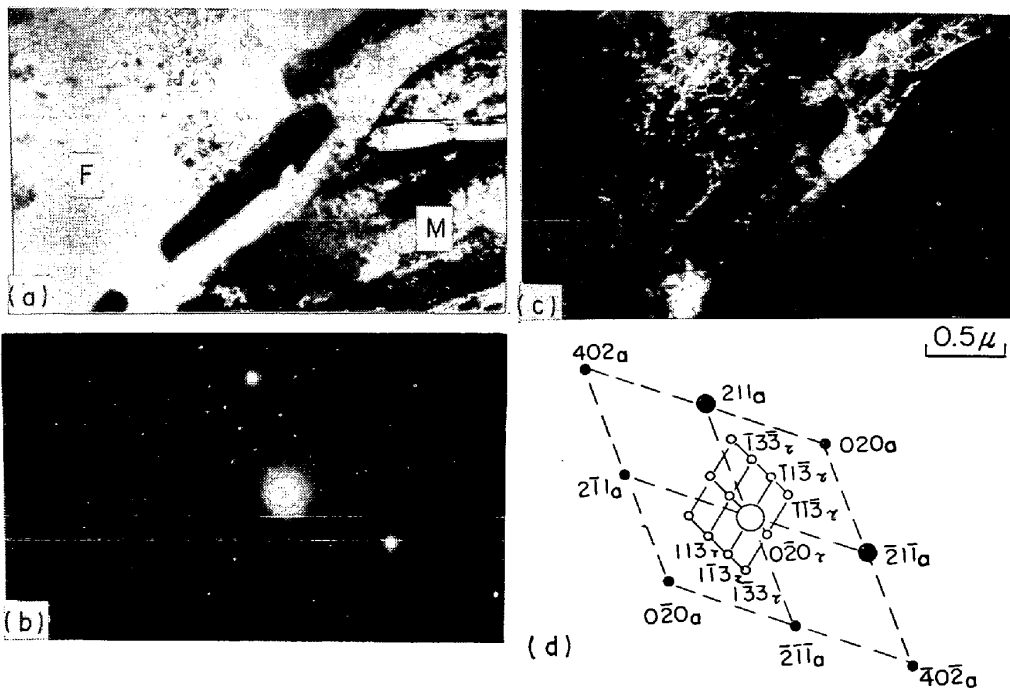


Photo. 5. The $Fe_{23}(B,C)_6$ precipitated during the isothermal decomposition at $650^{\circ}C$ after austenitization at $1200^{\circ}C$.

(a) the bright field image, (b) the selected area electron diffraction pattern, (c) the dark field image using the (211) ferrite reflection, (d) its schematic representation.

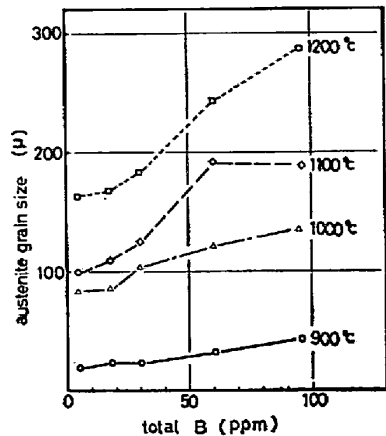
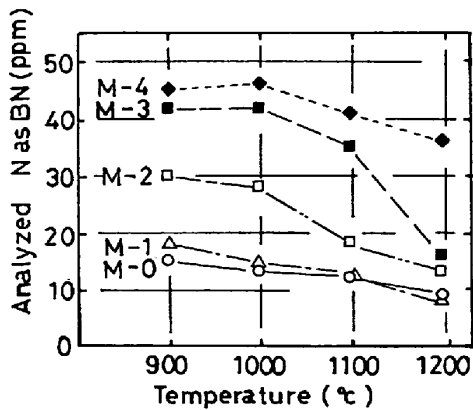
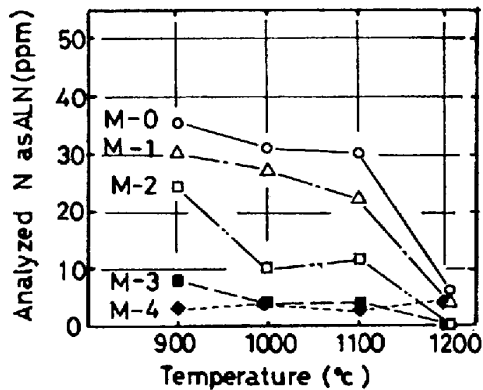


Fig. 7. Relationship between average austenite grain size and total boron content as a function of austenitizing temperature.



(a)



(b)

Fig. 8. The results of the chemical analysis of N as BN and N as AlN with austenitizing temperature for the steel containing various amounts of boron.

(a) N as BN, (b) N as AlN

事実オーステナイト中では Al より B の拡散が極めて容易である¹⁵⁾ところから短時間加熱の際には非平衡的に、BN の析出が AlN のそれに先行することが予想される。そこで上述の溶解度積を用い AlN の析出が先行、BN の析出が先行の各場合について本成分系における BN とした N 量を計算した結果を Fig. 9 (a)(b) に示す。

この結果より BN が AlN に先行して析出したと考えるのより妥当であることがわかる。更に Fig. 9 (c) の BN が高温側で計算値より高くずれている原因は鋼材の前熱履歴において析出した BN が本実験の熱処理温度では十分に平衡値まで分解するに到らず未固溶 BN が多量に存在することを示している。したがって BN となつたボロンが焼入性に効果がないとすれば B が充分に含有されている鋼においても N の存在が焼入性を損う可能性がある。

次にオーステナイト粒界におけるボロンの偏析量が、McLEAN¹⁶⁾ の式:

$$C_d = \frac{C_e^{Q/RT}}{1 + C_e^{Q/RT}}$$

ここで C_d : 粒界の溶質濃度

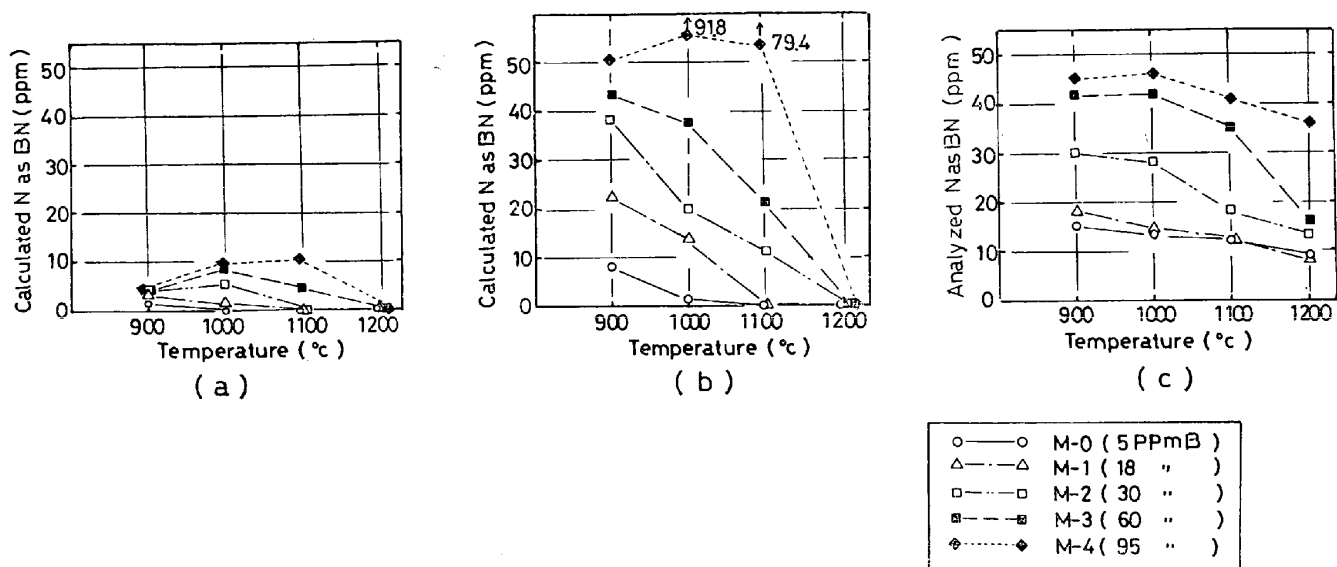
C : 平均溶質濃度

Q : 粒内および粒界における溶質原子の歪エネルギーの差

に従うと仮定すると Q の値が決定されていないので定性的ではあるが (1) オーステナイト化温度が高くなれば粒界濃度 C_d は減少する。(2) 平均ボロン濃度 C の高いものは低いものに比べ同一粒界溶質原子濃度になるオーステナイト化温度は高くなる、といえる。

このような現象は 1130°C オーステナイト化した場合に 60~95 ppm のボロンを含有する材料の焼入性が低下せず初析フェライトの生成が極めて遅れる事実をよく説明するものであろう。しかしながら 900°C 近傍の低温オーステナイト化の場合には何れの材料においても粒界ボロン濃度が高い筈にも拘らず逆に高ボロン材の焼入性が低下している (Fig. 2, 3, 4, 5, Fig. 1)。一方電子顕微鏡観察によると 930°C で γ 化した高ボロン材には粒内粒界を問わず巨大な $Fe_{23}(B, C)_6$ が多数観察される。この事実は GRANGE らの結果¹⁷⁾ や Fe-C-B 系における結果⁶⁾ と一致するものでありこのように粗大な $Fe_{23}(B, C)_6$ とオーステナイトの非整合界面は界面エネルギーが高くフェライトの核生成位置となりやすいものと考えられるし、Photo. 3 の結果もこれを支持するものである。(註: Photo. 3 は高温オーステナイトからの冷却過程で一つの γ 粒に対しては平行な方位関係をもつて析出した $Fe_{23}(B, C)_6$ ではあるが他の一方の γ 粒に対しては非整合でこの界面からフェライトが析出する。)

以上の結果をまとめると、オーステナイト化温度の上昇あるいはボロン量の増加による粗粒化に伴う焼入性の向上、オーステナイト化温度の上昇による粒界ボロン濃度の減少に伴う焼入性の低下、高ボロン材ではオーステナイト化温度が低すぎる場合、未固溶 $Fe_{23}(B, C)_6$ の存



(a) Calculated from Al-N and B-N solubility products, assuming that N precipitates as AlN prior to the BN formation.
 (b) Calculated from Al-N and B-N solubility products, assuming that N precipitates as BN prior to the AlN formation.
 (c) The results of the chemical analysis.

Fig. 9. Variation of the amount N as BN particles with austenitizing temperature.

在による焼入性の低下, AlN に先行して BN が析出するため N の存在による有効ボロンの減少に伴う焼入性の低下が複雑にからみあつていることになり, 従来考えられていたようにオーステナイト化温度の上昇に伴う焼入性の低下を脱ボロン現象としたり高温での未同定の析出物の生成を考えなくとも矛盾なく説明できることがわかる。

ボロンがオーステナイト粒界に偏析すれば何故焼入性が向上するかに関しては SHARMA¹⁸⁾ らのオーステナイト粒界の両側に微細な $Fe_{23}(B, C)_6$ が連続的に析出し準整合 (semicoherent) $Fe_{23}(B, C)_6/\gamma$ 界面がオーステナイト粒界をおおつてしまふこれを安定化するという考えがもつともふさわしいように思われる。MAITREPIERRE らの IMA による研究⁸⁾ や本実験のフェライトが生成しはじめたオーステナイト粒界における $Fe_{23}(B, C)_6$ は $1\sim 2\mu$ と極めて粗大に成長してしまつたものであるという結果は SHARMA らのモデル¹⁸⁾ と矛盾していないが, 原子状ボロンが変態を抑制していたものが $Fe_{23}(B, C)_6$ の析出で逆に促進されたのか, 析出物が微細なうちは変態抑制の効果があり粗大化すると促進するのかという問題に完全に答えるものではない。ただ高温でオーステナイト化した場合の微量 Nb 含有鋼や高 Mo 鋼の変態特性がオーステナイト粒界に析出する微細 NbC¹⁹⁾ や M_6C に支配される可能性があることを考え合せると SHARMA の模型¹⁸⁾ は極めてもつともらしいもののように思える。

4.2 $Fe_{23}(B, C)_6$ とオーステナイトの結晶方位関係

高温でオーステナイト化したのち $900\sim 600^\circ C$ でオーステナイト粒界に析出した炭化物は $Fe_{23}(B, C)_6$ で粒

界のどちらか一方側のオーステナイト粒と平行な方位関係が存在していることが明らかになつた。しかしながらこの析出物を取り囲むように生成するフェライトとは特定な方位関係を有していない。この事実は, 筆者らの一人⁶⁾ と MAITREPIERRE ら⁸⁾ によつて指摘されているところであるがその解釈は MAITREPIERRE ら⁸⁾ の主張するように界面エネルギーの高い incoherent な側のオーステナイト粒と析出物の界面にフェライトが生成するためであろう。オーステナイトからセメンタイトが析出する場合オーステナイト/セメンタイト界面のオーステナイト側は, カーボン濃度の depletion が起こるように²⁰⁾, オーステナイトから, $Fe_{23}(B, C)_6$ が析出した場合 $Fe_{23}(B, C)_6$ とオーステナイトの界面のオーステナイト側では C 及び B 濃度の depletion が起こつていことが予想され初析フェライトが nucleate しやすいためであろう。事実 Photo. 3 からわかるように初析フェライトは粒界上に粗大で coherency を失つたと考えられる $Fe_{23}(B, C)_6$ が析出した場所で成長しており, しかもその成長は $Fe_{23}(B, C)_6$ 粒子を中心として非対称になつている。

MAITREPIERRE ら⁸⁾ も示唆しているように初析フェライトが $Fe_{23}(B, C)_6$ と整合性が悪く界面エネルギーが高いオーステナイト側へ優先的に生成することを示すものでありオーステナイトと平行な方位関係にある $Fe_{23}(B, C)_6$ の界面は整合性がよく比較的安定故変態は抑制されると考えられる。この状況を Fig. 10 に模式的に示す。まず (a) 2つのオーステナイト粒 γ_1, γ_2 のうち γ_1 と $Fe_{23}(B, C)_6$ とが平行方位関係にある場合, フェライトは (b) γ_1 と粒界をへだてた反対側の γ_2 粒と Fe_{23}

(B, C)₆との界面に nucleate し、成長しはじめ成長が進むと (c) γ_1 の方へまわり込んできて、そして遂には (d) Fe₂₃(B, C)₆ を完全にとり囲んだ状態になるがその形態は γ_2 粒の方へ成長した非対称なものとなるであろう。同じような現象はオーステナイト粒界に nucleate したパーライトコロニーでオーステナイトとパーリチックセメントライト及びフェライトとの間でも認められる²¹⁾ ようである。

5. 結 論

- 1) ボロン量が 30 ppm 以下の場合オーステナイト化温度が $\sim 930^\circ\text{C}$ 近傍と低いときに焼入性が最も高い。オーステナイト化の温度が上昇するときオーステナイト粒界に偏析するボロン量が減少するので焼入性は低下する。
- 2) ボロン量が 60 ppm 以上の場合には焼入性は、オーステナイト化温度にあまり影響されなくなる。これは高温でオーステナイト化してもオーステナイト粒界のボロン濃度が比較的高いためと 1000°C 以下の低温オーステナイト化では未固溶の炭硼化合物が存在し、これがフェライト変態の生成核となるからである。
- 3) Fe₂₃(B, C)₆ オーステナイトからの冷却過程の約 600°C 以上で粒界に析出する。Fe₂₃(B, C)₆ はオーステナイト粒界の一方のオーステナイト粒と平行な方位関係をもちフェライトは非整合な界面から析出する。
- 4) ボロン鋼では Al を十分に添加しても N が存在すると先ず非平衡的に BN が析出するので焼入性には N の存在が有害である。また B が過剰に存在すると N

が BN として固定される結果 AlN 量が減少しオーステナイト粒が粗大化する。

- 5) ボロンのオーステナイト粒界偏析、Fe₂₃(B, C)₆ の生成、AlN に対する BN の優先析出、オーステナイト粒成長に及ぼすボロン量の影響を考慮することによってボロン鋼の焼入性は統一的に理解できる。

終りに本研究の発表を許可された中央技術研究所長取締役小田尚輝博士、同研究所次長白岩俊男博士、並びに本実験に関して有益なご助言をいただいた邦武立郎博士、大谷泰夫博士に感謝いたします。

文 献

- 1) M. A. GROSSMAN: Trans. AIME, 150 (1942) p. 242
- 2) R. A. GRANGE and T. M. GARVEY: Trans. ASM, 37 (1946), p. 136
- 3) J. C. SHYNE, E. R. MORGAN, and D. N. FREY: Trans. ASM, 48 (1956), p. 265
- 4) C. R. SIMCOE, A. R. ELSEA, and G. K. MANNING: Trans. AIME, 203 (1955), p. 193
- 5) G. D. RAHRER and C. D. ARMSTRONG: Trans. ASM, 40 (1948), p. 1099
- 6) Y. OHMORI: Trans. ISIJ, 11 (1971), p. 339
- 7) G. F. MELLO, P. R. SLIMMON, and P. P. PODGURSKY: Met. Trans., 4 (1973), p. 2279
- 8) Ph. MAITREPIERRE, D. THIVELLIER, and R. TRICOT: Met. Trans., 6A (1975), p. 287
- 9) 今井: 日本金属学会誌, 19 (1955), p. 106
- 10) J. W. SPRETNAK and R. SPEISER: Trans. ASM, 46 (1954), p. 1089
- 11) T. G. DIGGES, C. R. IRISH, and N. W. CARWILLE: J. Research NBS 41 (1948), p. 545
- 12) G. KURDJUMOV and G. SACHS: Z. Physik, 64 (1930), p. 325
- 13) L. A. ERASMUS: JISI, (1964), p. 32
- 14) R. W. FOUNTAIN and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 224 (1962), p. 599
- 15) P. E. BUSBY, M. E. WARGA, and C. WELLS: Trans. AIME, 197 (1953), p. 1463
- 16) D. McLEAN: "Grain Boundary in Metals" Clarendon press, Oxford (1957), p. 116
- 17) R. A. GRANGE and J. B. MITCHELL: Trans. ASM, 53 (1961), p. 157
- 18) R. C. SHARMA and G. R. PURDY: Met. Trans., 4 (1973), p. 2303
- 19) Y. OHMORI: Trans. ISIJ, 15 (1975), p. 194
- 20) C. ZENER: Trans. AIME, 167 (1946), p. 550
- 21) R. J. DIPPENAAR and R. W. K. HONEYCOMBE: Proc. Roy. Soc. Lon, 333A (1973), p. 455

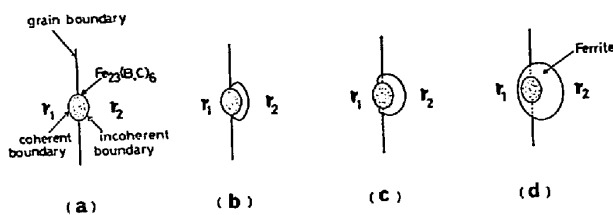


Fig. 10. (a)~(d) Schematic diagram for the nucleation and the growth of primary ferrite nucleated adjacent to the Fe₂₃(B, C)₆/austenite interface. The Fe₂₃(B, C)₆ boro-carbide is in a parallel orientation relationship with the austenite grain γ_1 , but is unrelated to the other austenite grain γ_2 .