

# 討42 機械構造用鋼の諸特性におよぼすボロン添加の効果

神戸製鋼所 中央研究所

○井上 毅、落田義隆、難波吉雄

## 1. 緒言

極微量のボロン添加が鋼の焼入性を大幅に向上させることが発見されてから半世紀が経過した。この間にボロンの焼入性向上機構や熱処理時の鋼中ボロンの溶解・析出挙動については多くの研究が行なわれてきた。これらの研究は、1956年以前のものについてはGrange<sup>(1)</sup>の、1960~1970年代のものについては岡本・宮川<sup>(2)</sup>、Brownrigg<sup>(3)</sup>の、また最近のものについては渡辺<sup>(4)</sup>のレビューがある。以上のように、従来のボロン鋼の研究はその焼入性に関するものが主であったが、今後はボロンをマイクロ・アロイング元素として鋼の材質改善に積極的に利用することも必要であり、その用途開発、使用時の問題点把握も重要となろう。ここでは、従来比較的研究の少なかったこの方面の研究について著者らの研究を中心に2, 3の紹介を行なう。

## 2. ボロンによるPの粒界偏析抑制効果と超高強度ボロン鋼の開発

Fig.1は各種機械構造用の強度/靱性バランスをプロットしたものである。中強度域(~100kgf/mm<sup>2</sup>)では特に目立たないボロン鋼(④)が高強度域(>130kgf/mm<sup>2</sup>)では高い靱性を示す傾向が見られる。

以前に、機械構造用鋼の焼入まま、または低温焼もどし後の靱性はPが高くなると低下するが、ボロン鋼ではPの悪影響が小さくなることを示した<sup>(5)</sup>。ここでは、Pとボロンの相互作用をもう少し詳しく調べた結果<sup>(6)</sup>について述べる。

0.3C-0.7Mn-1.0Cr鋼で高P(0.027%)、中P(0.013%)、低P(0.002%)としたHP、MP、LPとHP、MP夫々にボロンを添加したHPB、MPB鋼の焼入れ焼もどしにともなう衝撃値の変化を

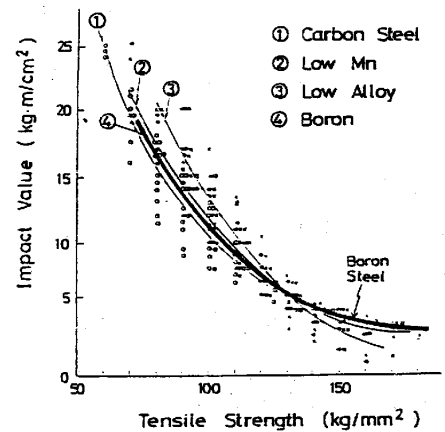


Fig.1 Tensile strength / Charpy impact value relations of various carbon steels and low-alloy steels.

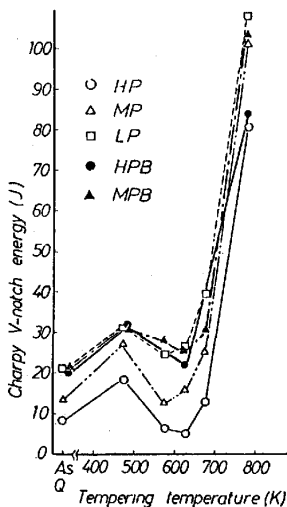


Fig.2 Variation of Charpy impact value with tempering temperature.

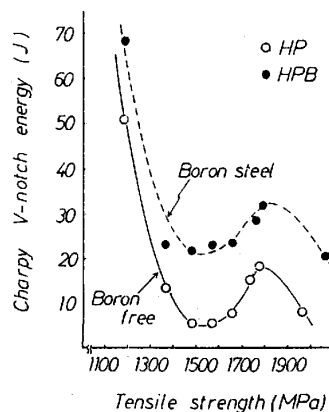


Fig.3 Tensile strength / Charpy impact value relations of boron steel and boron-free steel.

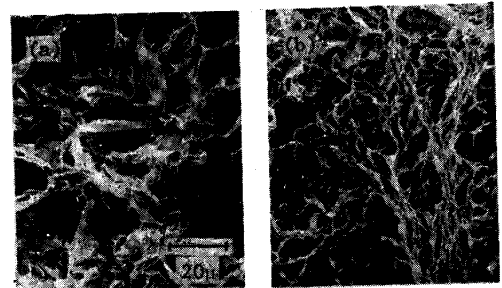


Photo 1 Fracture surface of Charpy testpieces, showing boron addition is effective in reducing an intergranular fracture; (a) Boron-free steel, (b) Boron steel.

Fig.2 に示す。ボロンを含まない鋼でもPを低くすると衝撃値は改善される。しかし、ボロンを添加するとPレベルによらず極低P鋼と同程度の衝撃値を示すことがわかる。

Fig.3 は高P材の150~190kgf/mm<sup>2</sup> レベルの靱性がボロン添加で改善されることを示している。この靱性の改善は、Photo 1 に示すように、ボロン添加により粒界破壊が抑えられていることによると思われる。

この場合のボロンの役割として、ボロン添加によりPの粒界偏析が抑制されているのではないかと考えられる。そこで、オージェ分析によりPの粒界偏析量の測定を行なった。その結果をFig.4 に示す。粒界P量はオージェ測定のパークとFeピーク(703eV)の比から概算したものであるが、ボロン添加によりPの粒界偏析量がほぼ半減していることが認められる。

McLeanによると粒界偏析の平衡量への接近は

$$f = C_{gb,t} / C_{gb,\infty} = 1 - \exp(-q^2) \times [1 - \text{erf}(q)] \quad (1)$$

ただし、 $q = 2\sqrt{Dt}/ad$

で示される<sup>(7)</sup>。ここで850℃について試算した1例をFig.5 に示す。(粒界幅  $d=50\text{\AA}$ 、偏析係数  $a=100$ 、Pおよびボロンの $\gamma$ 鉄中の拡散係数Dを夫々 $8.0 \times 10^{-11}$ 、 $1.6 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ とした)

ボロンの偏析はPにくらべはるかに速い。このためPが偏析を始めようとするときには、すでにボロンはほぼ平衡偏析に達しており、Pの粒界偏析エネルギーを低下させ、その結果Pの偏析が抑えられるものと考えられる。

粒界偏析エネルギー(Q)はMcLeanの偏析の式から

$$Q = RT \ln \{ C_{gb} / C_m (1 - C_{gb}) \} \quad (2)$$

で計算できる<sup>(7)</sup>。実際に、オージェ測定値を使って、ボロン添加によるPの粒界偏析エネルギーの変化を見積ってみると、Qは約25~30%低くなることが認められた。

### 3. 直接焼入時のボロンの挙動と焼入性

世は省エネ時代であり、熱間圧延や鍛造時の顕熱を利用して直接焼入れが行なわれることが多い。このような直接焼入時のボロンの挙動を調べた例として、鍛造焼入について<sup>(8)</sup>述べる。

ボロン鋼は、一般に高温加熱を行なうと焼入性が低下するといわれる。これは窒素を固定していたAlNやTiNが溶け、遊離の窒素が生じ、再加熱時にボロンと化合し無効化するためである。一方、熱間加工後直接焼入れたときには、たとえ1200℃と高い加熱温度でもボロンの焼入性は十分に発揮されることを報告した<sup>(8)</sup>。

Fig.6 はその時用いた、熱間加工後直接焼入れたときの焼入性(以下これを直接焼入性と呼ぶ)の試験法を示すもので、所定の熱間加工後の試験片形状が一定となるように加工前の形状を変える。熱間

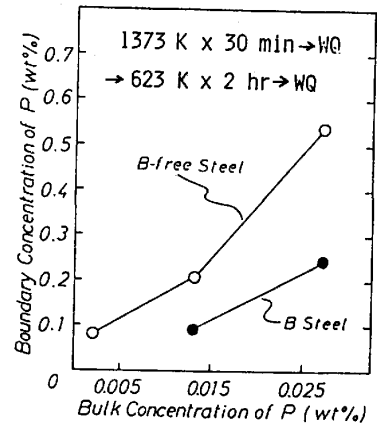


Fig.4 Effect of boron addition on grain-boundary phosphorus segregation.

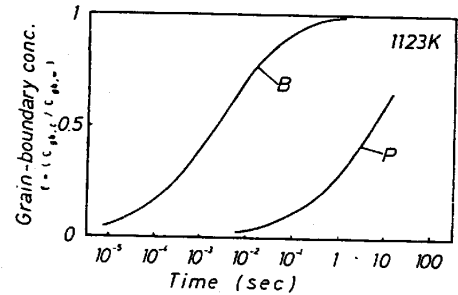


Fig.5 Approach to equilibrium grain-boundary segregation of P and B in gamma iron.

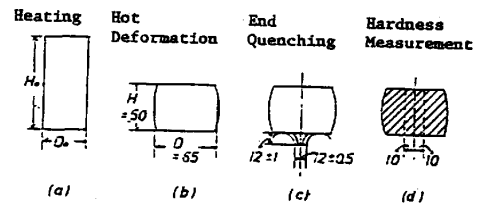


Fig.6 Test procedure for direct-quench hardenability.

加工後直ちにジミニー試験と同様の一端焼入を行ない硬さ分布で焼入性を評価するものである。

Fig.7 は0.35C-1.4Mn 鋼とそのボロン添加鋼の直接焼入性を示す。ボロンを含まない鋼は加工温度が低くなると焼入性が低下する（これは焼入時の結晶粒径が影響している）のに対し、ボロン鋼の焼入性は高位で安定している。

直接焼入時のボロンの挙動についても、前に述べた(Fig.5) ボロンの粒界偏析速度がきわめて大きいという特性と大いに関連している。即ち、熱間加工後オーステナイトの再結晶が起こり、新しい粒界が形成されると、ボロンはほぼ瞬間的に新粒界に移動し、粒界エネルギーを下げ、フェライト等の変態生成物の核生成を効果的に抑え、焼入性を向上させるものと考えられる。

そこで、直接焼入時のボロンの挙動をフィッシュン・トラック・エッチング (FTE) 法で追った結果を以下に示す<sup>(9)</sup>。

まず、0.22C-1.1Mn-B 鋼を1200℃に加熱し、冷却途中の950℃で50%の熱間鍛造を行ない直ちに焼入れた。Photo 2 は1200℃から焼入れたものと鍛造後焼入れたものの顕微鏡組織とFTE像を対比して示す。FTE像の濃淡はボロンの分布を示すが、これらは結晶粒組織とよく対応しており、ボロンが結晶粒界に偏析しているのがよくわかる。特に、熱間加工後に生じた再結晶粒界に素早くボロンが再配列していることをよく示している(写真右側)。

Photo 3 は1100℃で50%の高速圧延( $\dot{\epsilon} = 300/s$ )したときの、圧延前後から急冷したときのFTE像を示す。特に圧延後は氷水中に試片を打込む方法で、圧延後0.2s以内に急冷したものであるが、このようにできる限り加工直後のボロンの分布を調べても、やはりボロンは新粒界に移動しており、その速さを示している。

以上のように、直接焼入れ用鋼にボロン鋼を用いると、再結晶新粒界にボロンが優先的に偏析し、直接焼入性を向上するとともに、他の不純物元素の粒界偏析を抑えることにより材質改善効果も期待でき、今後の新しいボロン鋼の使い方の一つといえる。

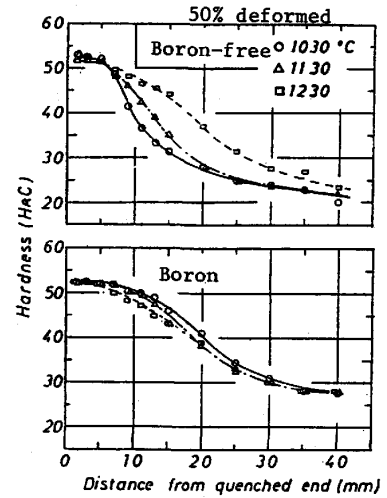


Fig.7 Direct-quench hardenability of boron-free steel and boron steel.

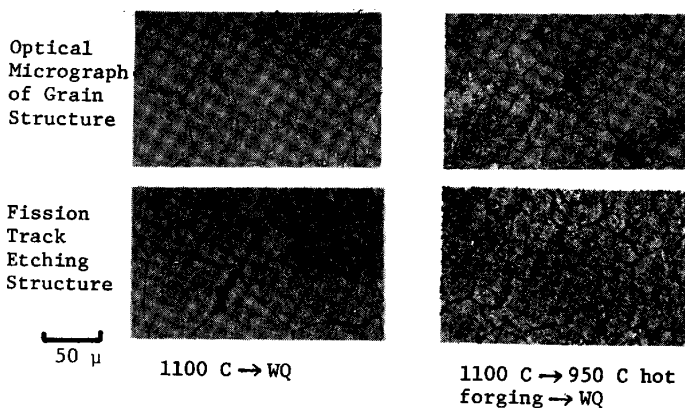


Photo 2 Change in grain structure and boron distribution before and after recrystallization of austenite.

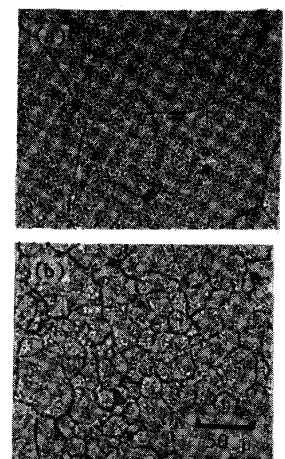


Photo 3 Boron distribution; (a) before, and (b) after recrystallization. 50% rolled at 1100 C.

#### 4. 脱ボロン現象

ボロンは鋼中の拡散速度が大きい。このため熱処理中に表面からボロンが抜ける脱ボロンが起こることが知られている。これは、脱炭と類似の現象であるが、詳しく調べてみるといくつかの異なった

点があることがわかった(10)。 Fig.8 は0.2C-0.9Mn鋼にボロンを31ppm含むHB鋼、13ppmのMB鋼を850℃、950℃で2hアルゴン雰囲気中で加熱したときの、表面近くのボロン濃度分布である。これを見ると脱ボロン現象には脱炭などには見られない2つの特徴がある。1つは、濃度分布曲線が途中で折れ曲ることである。もう1つは、表面近くでは850℃処理材の方が950℃処理材よりもボロンが低く、脱ボロンが大きいことである。この2つとも、単純な拡散律速機構では説明できない。

まず折れ曲り点のボロン量 $\hat{B}$ を見ると、高温ほど大きく、鉄中のボロンの固溶限にほぼ一致する。このことから、 $\hat{B}$ は固溶限と考え、固溶限を越えたボロンは析出物として固定されており、固溶限内のボロンがまず拡散律速で脱ボロンすると考える。つぎにその結果できた固溶限の余裕分に応じて析出物が溶け出し、固溶ボロンが補われると考える。

Fig.9は、この考え方を使って、微小コラム、微小時間ごとにボロンの流れを計算機により追ってゆく差分法のモデルを示す。コラム間のボロンの流れに対しては $\alpha$ または $\gamma$ 中のボロンの拡散係数を用い、また析出物の溶け出しについては適当な係数を仮定することによりボロン分布を計算できる。しかし、実はこの結果では途中の折れ曲りは説明できても、表面近くの温度逆転現象は説明できない。そこで、脱ボロンと同時に脱炭も進行することも考慮に入れる。たとえ処理開始時には $\gamma$ 1相であっても脱炭とともに $\alpha/\gamma$ 2相域に入り、表面近くでは2相分離により $\alpha$ 相が生成されることとが考えられる。この温度域では、ボロンは $\alpha$ 中では $\gamma$ 中より約1ケタ大きな拡散速度をもつから、 $\alpha$ の生成は局部的に脱ボロンを加速することになる。Fig.8で850℃は表面近くで $\alpha$ のできる温度であり、950℃は $\gamma$ 1相である。これが逆転現象の原因と考えられる。そこで、計算モデルにこの効果も折込んで実際に分布を計算した結果がFig.10でありFig.8と比較すると実測値とよく一致することがわかる。

5. 参考文献

- (1) R.A. Grange : "Boron in Iron and Steel", (1957) John Wiley.
- (2) 岡本、宮川 : 日本金属学会会報, 1(1982), 254, (3) A. Brownrigg : J. Australian I. Metal, 18(1973), 124, (4) 渡辺 : 日本金属学会会報, 19(1980), 804 (5) 松本、井上 : 鉄と鋼, 65(1979), S-316
- (6) T. Inoue and Y. Namba : Proc of ICSMA 6(1982), vol. 2, 787
- (7) D. McLean : Grain Boundaries in Metals (Oxford), 116
- (8) 井上、落田 : 熱処理, 20(1980), 331, (9) 井上、落田 : 鉄と鋼, 68(1982), S-1280, (10) 井上、落田 : 鉄と鋼, 67(1981), S-1351

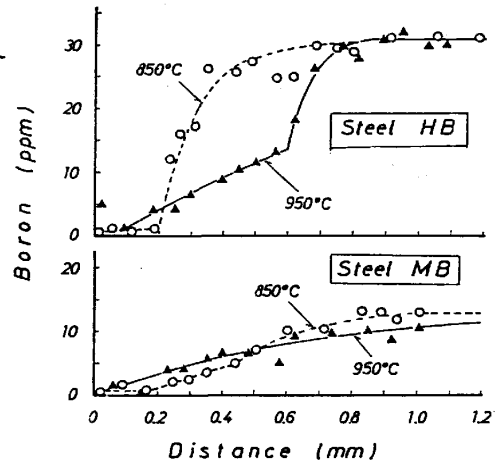


Fig.8 Boron concentration profiles near surface of steels heated for 2 hrs at 850 C and 950 C.

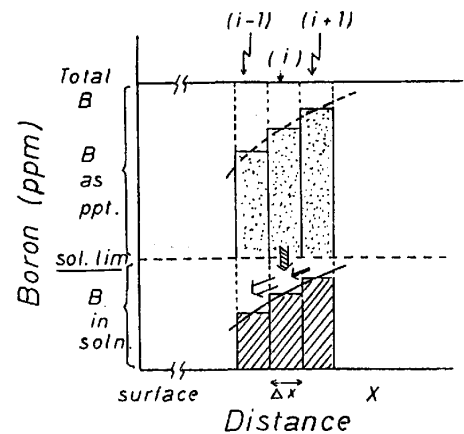


Fig.9 Calculation model of boron profile using a finite-difference-method.

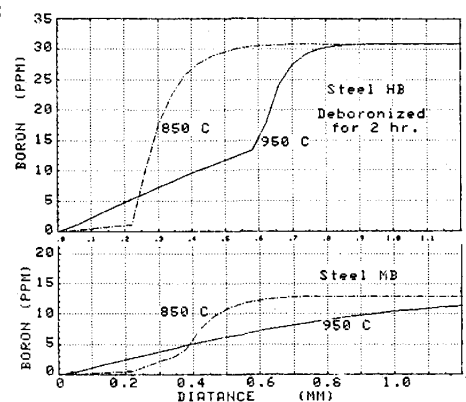


Fig.10 Boron concentration profiles calculated by the proposed model. Good agreement can be seen with the observed ones shown in Fig.8.