

0.53% C鋼におけるBN上への黒鉛核生成

岩本 隆*・太田 裕樹*・星野 俊幸*・天野 虔一*・下村 順一*²

Graphite Nucleation on Boron Nitride in 0.53% C Steel

Takashi IWAMOTO, Hiroki Ota, Toshiyuki HOSHINO, Keniti AMANO and Junichi SHIMOMURA

Synopsis : The effects of boron, aluminium, and rare earth metals (REM) on the graphitization at 700°C in 0.53% C steel were investigated in order to clarify a mechanism of graphite nucleation on the precipitates using a field emission transmission electron microscopy.

The graphitization is promoted by the addition of boron, aluminium, and REM, since the precipitates such as BN, AlN, and REM-sulfide play the role as nucleation sites of graphite. BN increases the number of graphite particles and shortens the time required for the completion of graphitization more effectively than AlN and REM-sulfides.

BN in steel consists of several single crystals whose [000 2] axes radiate from the center of particles to the surface. Therefore, BN particle exposes its basal plane of (0001). The (0001) planes of a graphite particle epitaxially nucleate on each (0001) plane of BN, and each [0001] axis of graphite also radially grows to the surface.

BN and graphite have a similar crystal structure to each other, and the morphologies are also very similar. It seems that the graphite particles easily nucleate and grow epitaxially on the surface of BN.

Key words : nucleation ; boron-nitride (BN) ; graphitization.

1. 緒言

産業機械や自動車部品等の素材として用いられるJISのS53Cのような機械構造用炭素鋼は、切削および冷間鍛造等の2次加工によって所定の形状に成形され、その後機械部品として必要とされる強度を得るために焼入れ、焼もどしなどの熱処理を施される¹⁾。これらの鋼材は高い強度を得るために炭素が添加されているため、高強度であるが故に加工が困難である。

したがってこれらの鋼には、被削性の要求される用途においてはその向上のためにP,SおよびPb等の快削元素が単独または複合に添加されている^{2,3)}。しかしP,S等の元素は冷間鍛造性を劣化させる³⁾。またPbは人体に極めて有害なため環境問題等の観点から近年その使用が問題視されている¹⁾。一方これらの鋼の冷間鍛造性の向上のためセメンタイトの球状化が一般に用いられるが、組織中に硬質相であるセメンタイトが残存するため、低炭素鋼と同等の低変形抵抗と高変形能を得ることは困難である⁴⁾。

鋼中のセメンタイトを黒鉛化し、ミクロ組織をフェライトと黒鉛との混合組織とした黒鉛鋼は、低炭素鋼と同等な冷間加工性と優れた被削性を兼備させることが可能であり、しかも焼入れ時に黒鉛を溶解させることにより高い強度を

得ることも可能である⁴⁻⁶⁾。

鋳鉄および過共析鋼では黒鉛化に及ぼす様々な合金元素の影響について従来から多くの研究がなされてきた⁷⁻¹⁰⁾。近年、亜共析鋼中のセメンタイトの黒鉛化におよぼす合金元素の影響に関する報告もいくつかなされている^{11,12)}が、主にセメンタイトの安定性から黒鉛化に対する影響が研究されており、鋼中析出物の利用による黒鉛の生成サイトの増加という観点からセメンタイトの黒鉛化の促進を検討した研究例¹¹⁾は少ない。

本研究では、亜共析組成である0.53% C鋼中のセメンタイトの黒鉛化に関して、B, AlおよびLa, Ce等の希土類金属(以降REM)を添加し、これらの元素により生成する鋼中の析出物が黒鉛化に及ぼす影響とその機構を解明するために、黒鉛化挙動、鋼中に生じる析出物の析出形態、さらに析出物上への黒鉛の生成形態を光学顕微鏡および高分解能の透過電子顕微鏡を用いて観察した。

2. 実験方法

2・1 供試鋼

Table 1に供試鋼の化学組成を示す。セメンタイトの黒鉛化を容易とするためにJIS-G4051に規定される機械構造用炭

平成9年6月2日受付 平成9年9月17日受理 (Received on June 2, 1997; Accepted on Sep. 17, 1997)

* 川崎製鉄(株)技術研究所 (Technical Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasakidori Mizushima Kurashiki 712)

* 2川崎製鉄(株)技術研究所 (現:川鉄テクノリサーチ(株)) (Technical Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., now Kawasaki Steel Techno-research Corporation)

Table 1. Chemical compositions of steels examined (mass%).

Steel	C	Si	Mn	S	B	Al	REM	N
Base	0.54	1.17	0.29	0.011	tr.	0.004	tr.	0.0032
A	0.58	1.15	0.31	0.010	tr.	0.032	tr.	0.0043
B	0.54	1.14	0.31	0.010	0.0017	0.005	tr.	0.0040
R	0.53	1.19	0.31	0.009	tr.	0.010	0.023	0.0037

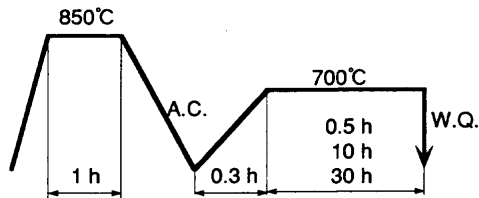


Fig. 1. Schematic diagram of heat treatment for graphitization.

素鋼にSiを添加し、Mnを低減した0.53% C-1.2% Si-0.3% Mnを基本組成とし、これにAl, BおよびREMをそれぞれ添加したA, BおよびR鋼を供試鋼とした。100kgのインゴットに真空溶製した供試鋼は、いずれも35mmφに熱間鍛造し、その後黒鉛化処理前のマイクロ組織をそろえるために850°C, 1h保持後空冷の焼ならし処理を行った。

2・2 セメントタイトの黒鉛化処理

黒鉛化の途中段階における組織の観察を目的として、焼ならし後の素材より35mmφ×20mmの試験片を切削加工で作製し、Fig. 1に示す条件により700°Cで0.5h, 10hおよび30h保持した後水冷した。その後これらの試料のL断面を光学顕微鏡で観察した。また画像解析装置(LUZEX)を用いて黒鉛面積率、黒鉛粒数および黒鉛粒径を測定した。

2・3 鋼中析出物観察

鋼中の析出物は、カーボン抽出レプリカを用いて観察した。介在物の抽出はA-A系(10%アセチルアセトン-1%テトラメチルアンモニウムクロライド-メタノール)溶液を用いたSPEED法(Selective Potentiostatic Etching by Electrolytic Dissolution Method)¹³⁾により行った。作製した抽出レプリカを、日立製作所製H-700-HS型(加速電圧: 200kV)および電界放射型の電子銃を搭載したHF-2000型(加速電圧: 200kV)透過電子顕微鏡(以降FE-TEMと称する)を用いて観察した。鋼中析出物はEDX, EELS分析、および制限視野回折で同定するとともに、ナノビーム電子線回折より得た回折図形から、その詳細な構造を解析した。

3. 実験結果

3・1 光学顕微鏡組織

700°Cで10hおよび30h保持した後の各鋼の光学顕微鏡組織をFig. 2およびFig. 3に示す。焼ならし後のマイクロ組織はいずれもフェライト-パーライト組織であったが、700°Cで10hあるいは30h保持後急冷した組織は鋼種によって著しい違い

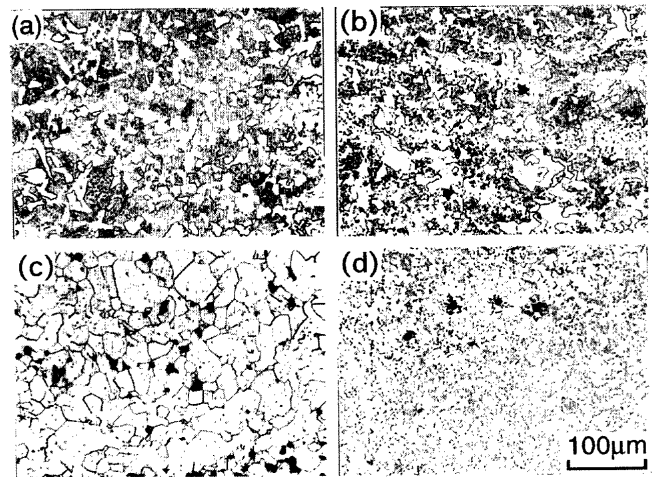


Fig. 2. Microstructures of steels after graphitization at 700°C for 10h.

- a) Steel Base,
b) Steel A (0.037mass%Al),
c) Steel B (0.0017mass%B),
d) Steel R (0.023mass%REM).

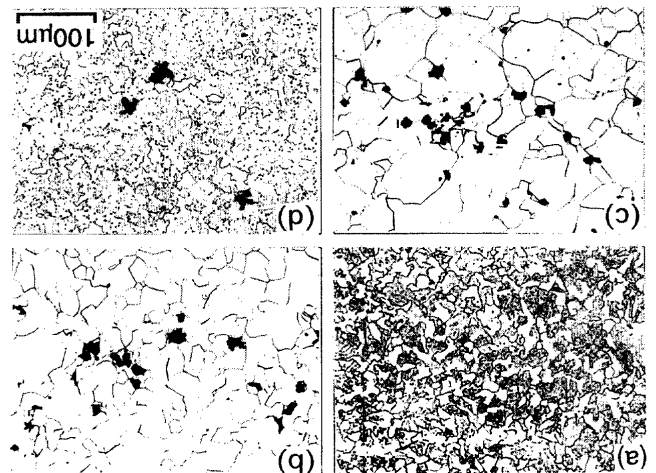


Fig. 3. Microstructures of steels after graphitization at 700°C for 30h.

- a) Steel Base,
b) Steel A (0.037mass%Al),
c) Steel B (0.0017mass%B),
d) Steel R (0.023mass%REM).

が生じた。Base鋼は、保持時間30hにおいてもパーライト中のセメントタイトが球状化したただけだったが、他の鋼は、10h保持後においても黒鉛が生成した。特にBを添加したB鋼は10h保持でセメントタイトがほとんど残留せず黒鉛化が完了した。A鋼は10h保持では黒鉛化は完了しなかったが、30h保持後には黒鉛化は完了した。30h保持後も黒鉛化の完了しなかったR鋼では黒鉛化と同時に残留セメントタイトが球状化した。

各鋼中の黒鉛の面積率、黒鉛の粒径および単位面積当たりの黒鉛粒数の、700°C保持中の時間による変化をFig. 4に示す。黒鉛の面積率は、黒鉛化処理10hにおいてはB鋼, A鋼, R鋼の順に大きかった。B鋼は10hまでの保持で黒鉛化は完了しており、30hまで保持しても各値に変化はなかった。10h保持では黒鉛化が未完了であったA鋼およびR鋼は、

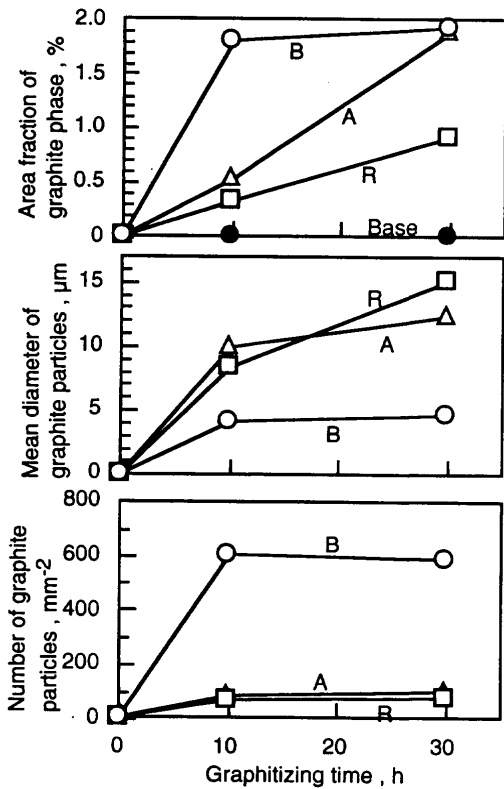


Fig. 4. Changes in area fraction, number, and mean diameter of graphite particles with the holding time for graphitization.

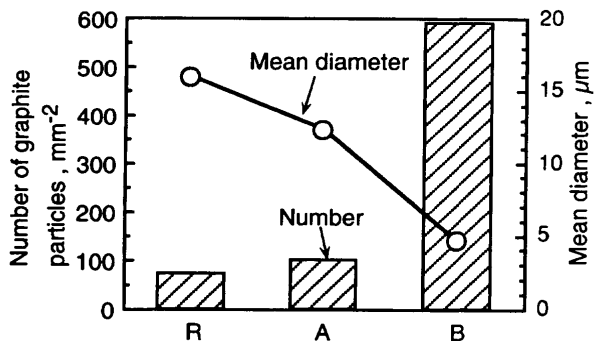


Fig. 5. Number and mean diameter of graphite particles in steels containing B, Al, and REM after graphitization at 700°C for 30h.

30h保持後には黒鉛の面積率および粒径は増加したが、黒鉛粒数はほとんど変化しなかった。

黒鉛化の進行は黒鉛の核生成と成長による。B鋼は10hの保持中に核生成-成長とも完了した。10h保持で黒鉛化が完了しなかったA鋼およびR鋼は、30h保持後まで黒鉛面積率が增大したが、黒鉛粒数は10h保持以降増加せず、粒径のみが増加した。このことは、A鋼およびR鋼においても黒鉛の核生成は700°Cでの10h保持の間に完了しており、それ以後の黒鉛化の進行は主に黒鉛の成長によることを示唆する。

30h保持後の黒鉛粒数および粒径をFig. 5に示す。R鋼では74個/mm²および12.2μm、A鋼では100個/mm²および12.3μmであったのに対し、B鋼では590個/mm²と黒鉛粒数

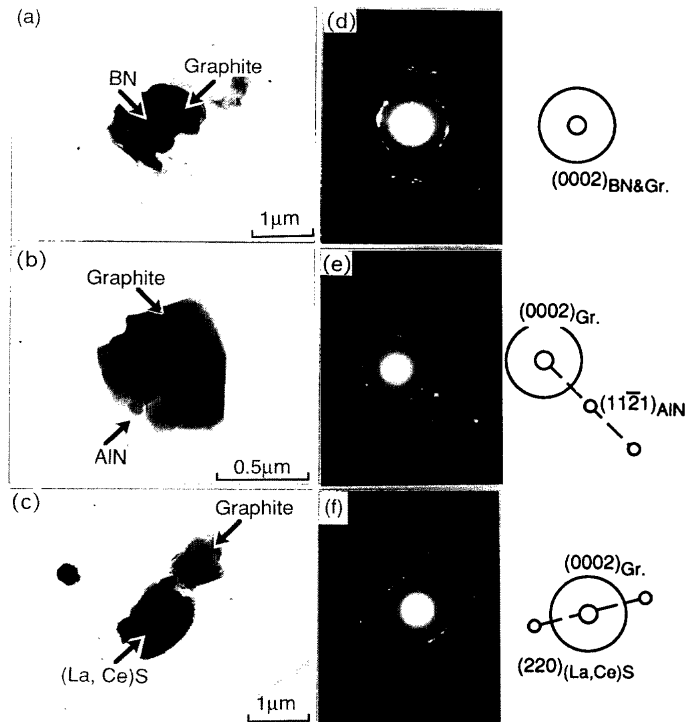


Fig. 6. Transmission electron micrographs of the graphites nucleated on the surface of precipitates in steel after graphitization at 700°C for 10h, observed using H700-HS transmission electron microscopy (200kV). (a) steel B, (b) steel A, (c) steel R, (d), (e), (f) selected area diffraction pattern (camera length: 0.80m) of (a), (b), (c), respectively.

が多く、粒径も4.6μmと微細であった。すなわち、黒鉛粒数の多い鋼ほど黒鉛粒径は微細であり、黒鉛化完了に要する時間も短かった。

3・2 電子顕微鏡組織

700°Cで10h保持した後水冷した各鋼の抽出レプリカをH-700-HS型透過電顕により観察した結果をFig. 6に示す。B, AlおよびREMの添加によって鋼中に析出したBN, AlNおよび(La, Ce)S上にそれぞれ黒鉛が生成した。析出物全体から得た制限視野回折像からはBNは多結晶、AlNおよび(La, Ce)Sは単結晶であった。析出物表面上の黒鉛は、BNの場合はBN表面の全体を覆うような形態で黒鉛が生成したのに対し、AlNおよび(La, Ce)Sでは析出物表面の一部のみ黒鉛が生成した。

鋼中のBNは、従来の研究においていずれの観察においてもリング状の電子線回折像が観察され、多結晶とされているが^{14,15)}、その詳細な構造は明確でない。本研究においてもBN析出物全体から得た制限視野回折からはリング状の回折像を得たのみだった。そこで、FE-TEMを用い、40万倍以上の高倍率にて黒鉛化前の鋼中のBNの格子像を観察するとともにナノビーム電子線回折を行った。観察結果の一例をFig. 7に示す。

BNの表面と平行に、0.33nmの面間隔からなる結晶面が配列した構造が観察された。この結晶面間隔はBNの(0002)

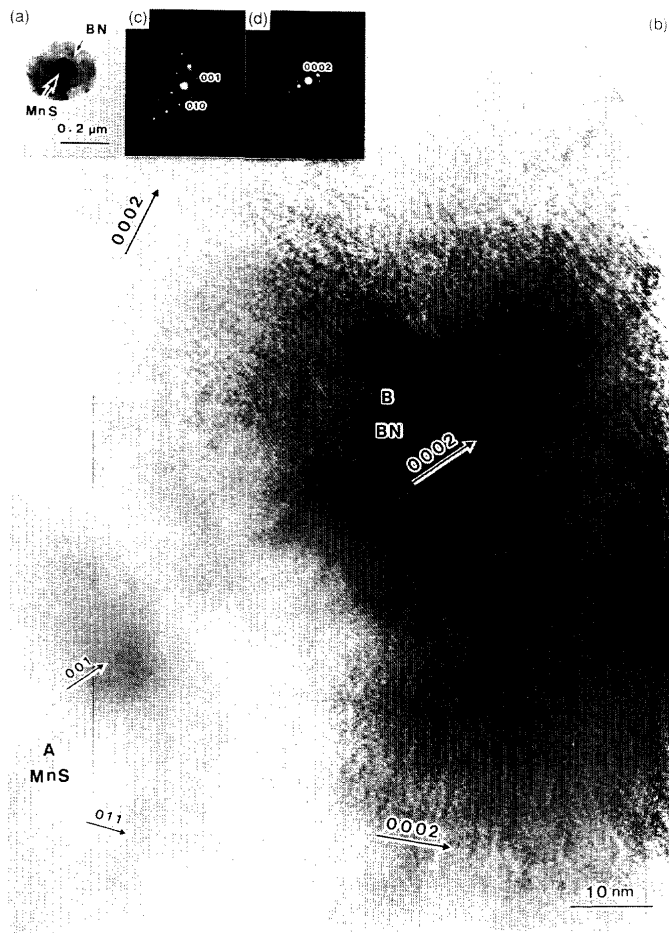


Fig. 7. Field emission transmission electron micrographs of a BN particle precipitated on the surface of MnS in steel B prior to graphitization. (a), (b) : bright field image, (c) : diffraction pattern of MnS (area A), (d) : diffraction pattern of BN (area B). Spacing of stripes in (b) is 0.33nm, which equals to the spacing of (0002) plane of BN.

面の面間隔に一致する。この微小部分の回折像から、BNは稠密6方格子の[0001]軸が放射状に存在し、(0001)面がこれらに垂直、すなわち析出粒子表面に平行に存在する構造をなすことがわかる。鋼中のBNは6方晶の基底面(0001)を晶癖面とした多面体、すなわち基底面を表面へ向けた数個の単結晶の集合体である。渡辺ら¹⁵⁾は、高張力鋼中のBNについて透過電子顕微鏡を用いた観察からBNが[0001]軸を放射状に配列した構造であることを推察しているが、本研究において、BN中の単結晶部分が確認され、その析出物構造が明らかとなった。

また、Fig. 7に示すBNは、立方晶のMnSを析出核として生成、成長していた。BNの核となるMnSは、単結晶と多結晶との場合が存在したが、単結晶の場合には(100)面および、(110)面の2つの面を晶癖面としていた。BNは、MnSのいずれの面からもBNの(0001)面がそれぞれ平行に生成した。その後BNは、[0001]軸を外に向け、(0001)面を晶癖面とした多面体状の単結晶集合体に成長していた。BNはMnSの

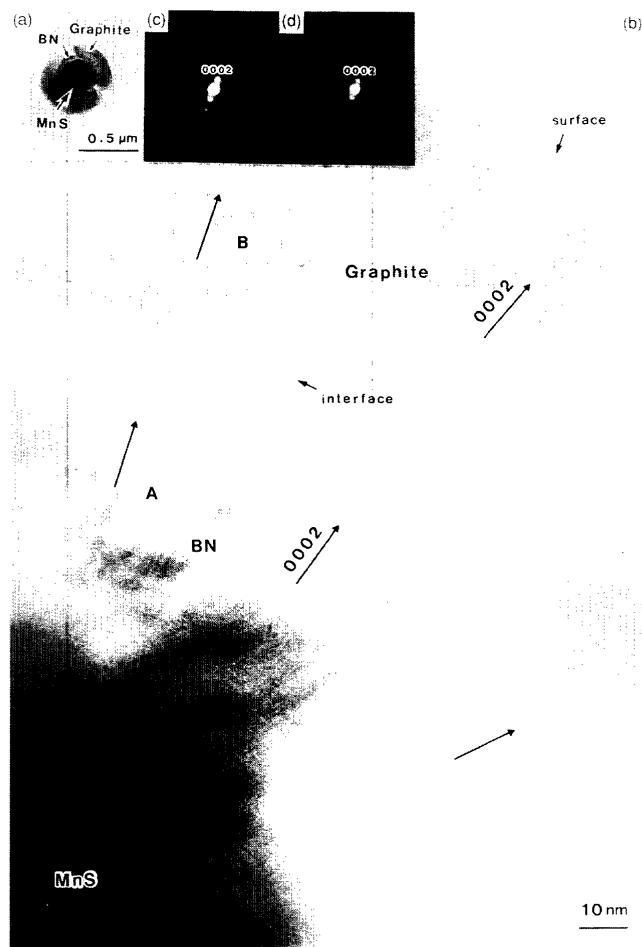


Fig. 8. Field emission transmission electron micrographs of a graphite particle precipitated on the surface of a BN particle in steel B after graphitization at 700°C for 0.5h. (a), (b) : bright field image, (c) diffraction pattern of BN (area A), (d) : diffraction pattern of graphite (area B).

(100)面および(110)面のいずれからも同様に生成、成長し、MnSとBNの間には結晶学的な方位関係は認められなかった。また、B鋼中にはFig. 7に示すようなMnSを核として析出したものの他に、BN単独の析出物も観察された¹⁶⁾。これらのBNも同様に、(0001)面を晶癖面として多面体状に生成、成長した。

次に、BN上への黒鉛の生成状況を詳細に調査する目的で、700°C、0.5h保持の黒鉛化処理をしたB鋼について高倍率で観察した結果をFig. 8に示す。前述のようにBNは(0001)面を晶癖面として多面体状に生成、成長した。そして黒鉛はBN単結晶集合体表面上のそれぞれの(0001)面から、黒鉛の(0001)面が平行となる様に生成し、BNと同様に6方晶の(0001)面を表面に向けて成長した。すなわち黒鉛はBN表面上にエピタキシャルに生成、成長する。

4. 考察

0.53%C鋼への、B, AlおよびREMの添加により、Base鋼

には認められなかったセメンタイトの黒鉛化が起きた。さらに、その黒鉛の粒径および単位面積当りの個数は、添加元素に依存した。ここでは、これらの結果について考察する。

4・1 析出物数と黒鉛生成数の関係

BN, AlNおよび(La,Ce)Sが、黒鉛の生成サイトであったので、各析出物の黒鉛の生成サイトとしての能力を調査するため、析出物の個数と黒鉛粒数との関係を調べた。

AlNおよび(La,Ce)Sについては、析出物の大きさと分布状況から、直接単位面積中の個数を測定することが困難だったため、以下の方法で算出した。AlNはその化学分析値より析出物量を求め、また(La,Ce)Sは、電子顕微鏡観察の結果より(La,Ce)S以外にREM系の析出物の存在は認められなかったので添加したCe, Laが全て(La,Ce)Sになったと仮定して添加量より単位質量当たりの析出物量を求めた。これに析出物の密度を乗じて析出物の体積率を求め、電子顕微鏡により観察された析出物より求めた平均粒径より単位体積中の析出物数を計算した。

BNについては、化学分析値より添加Bは全てBNとして存在していることを確認した上で、フィッシュトラックエッチング法を用いてBの分布を求め、これをBNの分布としてその個数を測定した。B鋼について、黒鉛化前のBN分布と、黒鉛化後の黒鉛分布とをFig. 9に示す。

この様にして求めた単位面積当たりの各析出物の個数と、黒鉛化処理後に観察された黒鉛の粒数との関係をFig.10に示す。BNの数と黒鉛粒数はほぼ1:1の対応をしていたが、他の2種の析出物についてはその析出数に対して黒鉛粒数

が著しく少なかった。これはBNはほぼ全数が黒鉛の生成サイトとして作用しているのに対して、それ以外の析出物は必ずしもその全てが黒鉛の生成サイトとはなり得ないことを示唆する。

4・2 鋼中析出物への黒鉛の析出

各析出物間で黒鉛の生成能に差を生じた原因として、各析出物と黒鉛との結晶構造の関係が考えられる。末吉ら¹⁷⁾は、黒鉛結晶は6方晶系に属しており、基底面(0001)の表面エネルギー(0.562J/m²)はプリズム面(10 $\bar{1}$ 0)のそれ(4.33J/m²)よりも小さいとするPattersonらの結果¹⁸⁾を引用し、黒鉛の基底面が鋼中析出物の表面に平行に生成している。さらにSiO₂やAl₂O₃上から黒鉛が生成する場合に、それら酸化物の特定の部分から優先的に生成しており、常に酸化物の表面と黒鉛の(0001)面が平行になるように黒鉛が生成、成長することを観察した。また黒鉛の(0001)面と原子配列や原子間隔がほぼ等しい面を有する析出物があればそれらの結晶面から黒鉛がエピタキシャルに生成する可能性を指摘した。彼らは生成サイトとなる析出物と黒鉛の方位関係を実際に示すにはいたっていないが、これらの推定は本研究で明らかにしたBNと黒鉛との方位関係と合致しており、本研究結果を支持する。すなわち析出物の表面上に6方晶の(0001)面が存在しており、その格子定数が黒鉛と近ければその析出物は黒鉛の生成に有利となる。

それぞれの析出物と黒鉛との結晶構造の関係¹⁹⁾をTable 2

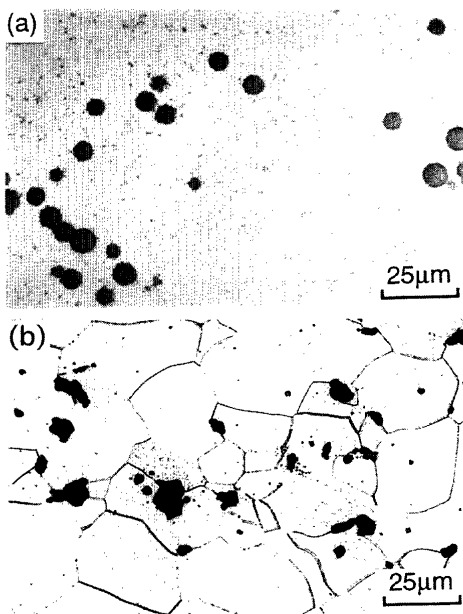


Fig. 9. (a) Distribution of BN particles prior to graphitization observed with a fission track etching method and (b) distribution of graphite particles after graphitization at 700°C for 30h.

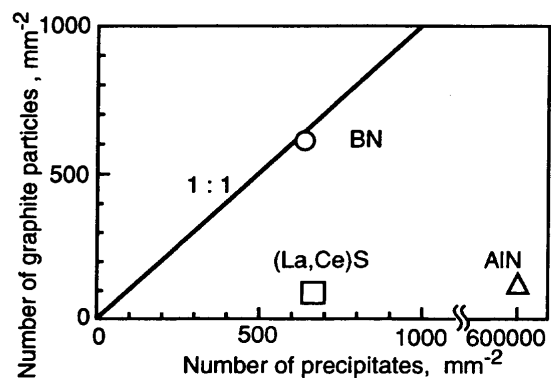


Fig. 10. Relation between the number of precipitates and graphite particles.

Table 2. Crystal structure of graphite and other precipitates¹⁹⁾.

	Crystal structure	a_p (Å)	Single/Poly
Graphite	Hexagonal	2.456	Polycrystal
BN	Hexagonal	2.504	Polycrystal
CeS	Cubic	*4.086	Single
LaS	Cubic	*4.139	Single
AlN	Hexagonal	3.111	Single

a_p : lattice parameter * on (111) plane

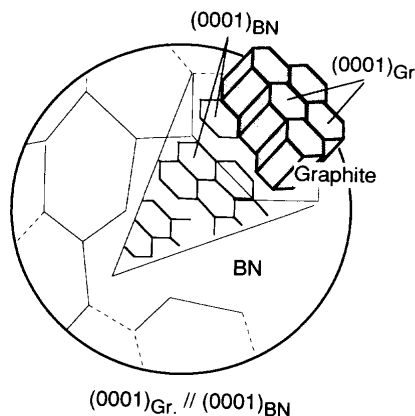


Fig. 11. Schematic illustration of nucleated graphite and polyhedral BN.

に示す。(La,Ce)Sについては本実験において観察された範囲では全て(La,Ce)Sの形で存在しており、格子定数は、LaSおよびCeSの中間的な値を持つとし、LaS, CeSについては(111)面における最隣接原子の距離を格子定数とした。BN, AlN, (La,Ce)Sの中でBNは黒鉛とのミスフィットが最も小さく、結晶構造が類似している。河端ら¹⁴⁾は、黒鉛の析出核として黒鉛と同じ6方晶で格子定数も近いBNが有効であることを報告したが、本実験の結果もこれと一致する。

AlNや(La,Ce)Sが単結晶体であったのに対して、鋼中のBNは6方晶の基底面を晶癖面とした多面体、つまり基底面を表面側へ向けた数個の単結晶の集合体であることを明らかにした。鋼中のBNの表面は(0001)面であり、(0001)面が黒鉛の生成に有利な面であるために、BN表面上への黒鉛の生成は極めて容易である。黒鉛はFig.11に模式的に示すような形態で析出すると考えられる。これに対して、AlNおよび(La,Ce)Sは単結晶体として析出し、黒鉛との結晶構造も異なるため、その表面はBNと比較すると黒鉛の生成に有利な面とはなり難く、BNほどには黒鉛の生成数を増加させない。本研究で観察された黒鉛は、Fig. 6に示したように、BN上には表面全体を覆うように黒鉛が生成していたのに対してAlNあるいは(La,Ce)Sについては一部の面から生成して成長していた。この事実も、これらの考察から理解できる。

5. 結言

0.53%C機械構造用炭素鋼中のセメントタイトの黒鉛化に及

ばすB, AlおよびREMの影響について検討し、鋼中析出物上への黒鉛の生成の機構を考察した結果、以下の結論を得た。

(1) B, AlおよびREMの添加によって黒鉛化は促進される。Bは中でも最も強力な黒鉛化促進元素であり、B添加鋼はAlあるいはREM添加鋼と比較しても著しく短時間で黒鉛化する。

(2) 鋼中のBNは、最密6方格子の[0001]軸が放射状に成長した、(0001)面を晶癖面とする単結晶の集合、すなわち(0001)面を表面側へ向けた数個の単結晶からなる多面体状に析出する。

(3) BN上に析出した黒鉛は、BNと同様に6方晶の底面を晶癖面として成長する。これはBNと黒鉛との結晶構造の類似性により、黒鉛がBNの表面上にエピタキシャルに生成・成長したためである。

(4) BNは結晶構造および析出形態が黒鉛と類似しているために、その表面への黒鉛の生成が容易であり、その殆ど全てが黒鉛の生成サイトとなり、黒鉛はBNを覆うように生成する。AlNおよび(La,Ce)S上にも黒鉛は生成するが黒鉛の生成サイトとして作用するのは析出物の一部である。

文 献

- 1) 石川秀雄：第157・158回西山記念技術講座，日本鉄鋼協会編，東京，(1995)，209.
- 2) 荒木 透，山本重男：鉄と鋼，**57** (1971)，1917.
- 3) 内山 郁，角田方衛：鉄と鋼，**57** (1971)，1897.
- 4) 星野俊幸，藤田利夫，松崎明博，天野虔一：材料とプロセス，**8** (1995)，634.
- 5) 末吉秀一，大重俊則，末永勝郎，田中良平：日本金属学会誌，**52** (1988)，1285.
- 6) 末吉秀一，末永勝郎，田中良平：日本金属学会誌，**53** (1989)，206.
- 7) 山本 悟，川野 豊，村上陽太郎：日本金属学会会報，**11** (1972)，903.
- 8) 山中直道，日下邦男：鉄と鋼，**48** (1962)，946.
- 9) J.Burke and W.S.Owen：J.Iron Steel Inst.，**176** (1954)，147.
- 10) J.E.Harris, J.A.Whiteman, and A.G.Quarrell：Trans. Metall. Soc. AIME, **233** (1965)，168.
- 11) 河端良和，森田正彦，富樫房夫，東野建夫：材料とプロセス，**3** (1990)，754.
- 12) 末吉秀一，末永勝郎：日本金属学会誌，**43** (1979)，333.
- 13) 滝本憲一，田口 勇，松本龍太郎：日本金属学会誌，**40** (1976)，834.
- 14) 谷野 満：製鉄研究，**310** (1982)，388.
- 15) 渡辺征一，大谷泰夫：鉄と鋼，**62** (1976)，1851.
- 16) 太田裕樹，下村純一，岩本 隆：材料とプロセス，**9** (1996)，406.
- 17) 末吉秀一，末永勝郎：日本金属学会誌，**42** (1978)，676.
- 18) W.Patterson and D.Amann：Giesserei Techn.-Wiss.Beihefte, **13** (1961) 2, 65.
- 19) 第3版鉄鋼便覧第1巻基礎，日本鉄鋼協会編，丸善，東京，(1981)，436.