

Fe-0.8mass%C鋼のセメントイト球状化挙動に及ぼすB添加の影響

山下 孝子*・松崎 明博*・高城 重彰*

Effect of B on the Spheroidizing Behavior of Cementite in Fe-0.8mass%C Alloy

Takako YAMASHITA, Akihiro MATSUZAKI and Shigeaki TAKAJO

Synopsis : The effect of B, with the addition of 0.01 and 0.1 mass%, on the spheroidizing behavior of cementite in Fe-0.8mass%C alloy was investigated.

The addition of B accelerated the softening by spheroidizing annealing. This effectiveness was enhanced with the increase in the solution treatment temperature and B content. Spheroidal cementites were most refined when 0.01 mass% B was added. This was attributed to the increase in the number density of nucleation sites which arose from fine cementites equilibrium at solution temperature and coarse cementites precipitated from liquid phase. When the amount of B was increased to 0.1 mass%, the effect of coarse cementites precipitated from liquid phase became significant. This resulted in the increase in the number of coarse spheroidal cementites with the diameter greater than 10 μm , and the decrease in the number of fine spheroidal cementites, supposedly through Ostwald growth mechanism.

Key words : high carbon steel; precipitation; thermodynamics property; surface analysis; spheroidizing annealing.

1. 緒言

機械構造用部品には中炭素鋼，高炭素鋼が多く用いられているが，冷間加工性向上のために球状化焼鈍が必要となる場合がある。球状化処理は鋼中のセメントイト相を球状化させ，鋼を軟質化する処理であるが，例えば，中炭素鋼における通常の球状化処理は， A_1 点直上の温度で数時間保持し，その後約10°C/hという非常にゆるやかな冷却速度で冷却する処理によって行われている。このために，厳密な温度管理とともに処理に長時間を要しており，簡略化が望まれている。

一方，Bは主に粒界に偏析して変態を遅延するため，鋼中に極微量添加されて焼入れ性を改善するなどの目的で使用されてきた。さらに，Bは化合物を形成して組織へ影響を及ぼすことから古くから注目され，特に組織変化への影響が大きいB-constituentやBorocarbideについては数多くの研究がある¹⁻⁵⁾。また，これらB化合物の析出挙動を考察する上で重要であるFe-B-C 3元系状態図については，金子らによって平衡状態図に関する研究が行われ，Fe-C系ではCが0.8 mass%以下で亜共析鋼であるのに対し，Bを微量に添加すると0.2~0.5 mass% Cでも過共析鋼になることが報告されている^{6,7)}が，これらはいずれも，Bが炭化物を非常に安定にすることを示唆している。

そこで，著者らはBの炭化物析出への影響を詳細に調べるために，Fe-0.8mass%CにBを0.1 mass%添加した鋼のセ

メントイト析出挙動やその形態について調査した。その結果，Fe-0.8mass%C-0.1mass%B合金は凝固偏析によりBおよびCが過剰になった融液から晶出した $\text{Fe}_3(\text{C}_{0.33}, \text{B}_{0.67})$ なる組成を持つセメントイトが存在し，さらにこの析出物は熱力学的にも安定であるためその後の熱処理によっても溶解せずに残り， α 相から析出するセメントイトの核になるということを示した⁸⁾。したがって，Bの添加はセメントイトの析出挙動に大きく影響することが明らかであり，球状化プロセスの簡略化に役立つ可能性があると期待できる。

そこで，本論文では，共析鋼のセメントイト相の球状化挙動に及ぼすBの影響について調査したので，以下に報告する。

2. 実験

Table 1に供試材の化学組成を示す。これらはC濃度が0.8 mass%の共析鋼にBを0, 0.01, 0.1 mass%添加したもので，不純物の影響をできるだけ低減するために高純度電解鉄を原料とし，真空溶解炉で溶製されたものを1100°C, 30分で加熱後の熱延で5 mm厚のシートバーにした。さらに，初期組織を一定にするためにこれらをFig. 1に示すようなヒートサイクルでパーライト組織にした後，球状化焼鈍(Spheroidizing Annealing: 以下SAと略す)を行った。SA条件としては，Fe-C系の A_1 変態点723°Cより高温域の温度

(T_1)に4h保持後、 A_1 変態温度直下の720°C(T_2 温度)まで炉内において5°C/minで冷却し、所定時間保持後に空冷する方法を用いた。ここで、 T_1 温度、 T_2 保持時間を変化させた。

SA後の鋼板の特性は、L断面の光学顕微鏡組織観察お

Table 1. Chemical compositions of the steels studied (mass%).

Steels	C	Si	Mn	P	S	Al	B	N
0%B	0.795	<0.01	<0.01	<0.001	<0.001	0.033	0.0001	0.0024
0.01%B	0.791	<0.01	<0.01	<0.001	<0.001	0.050	0.0107	0.0016
0.1%B	0.789	<0.01	<0.01	<0.001	<0.001	0.050	0.1200	0.0030

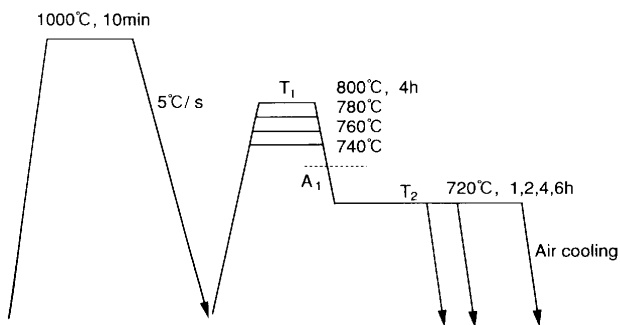


Fig. 1. Heat pattern and conditions of spheroidizing annealing.

よびビッカース硬度測定、引張試験を行った。球状化組織の評価は、ナイタール腐食した400倍の光学顕微鏡組織写真を用い、画像解析により0.0275 mm²における球状セメンタイトの個数およびセメンタイトの円相当粒径(直径)を求めた。球状セメンタイトは粒の長径と短径の比が2以下のものとし、円相当粒径は画像処理で読みとった1粒毎の面積から直径に換算した値を用いた。引張特性はSA処理を行った熱延板を2mm厚まで研削し、JIS13号B試験片により破断伸びを測定した。

3. 結果

Table 1の各鋼の、各 T_1 温度、 $T_2=720^\circ\text{C}$ 、4h保持におけるSA後のL断面光学顕微鏡観察結果をFig. 2に示す。まず、0%B鋼では T_1 温度が740°Cの変態組織は球状セメンタイトが主であるのに対して、760°C以上では層間隔の細かいパーライト組織が現れ、 T_1 温度上昇とともにそれらが増加している。ここで、層間隔の細かいパーライトは T_2 保持時に未変態で残留した γ 相がその後の空冷時に変態したものであり、層間隔の粗い再生パーライトと区別して微細パーライトと呼ぶことにする⁹⁾。それに対して、0.01%B、0.1%B鋼の変態組織はいずれの T_1 温度においても球状セメンタイトが主体の組織であり、微細パーライトの形成が

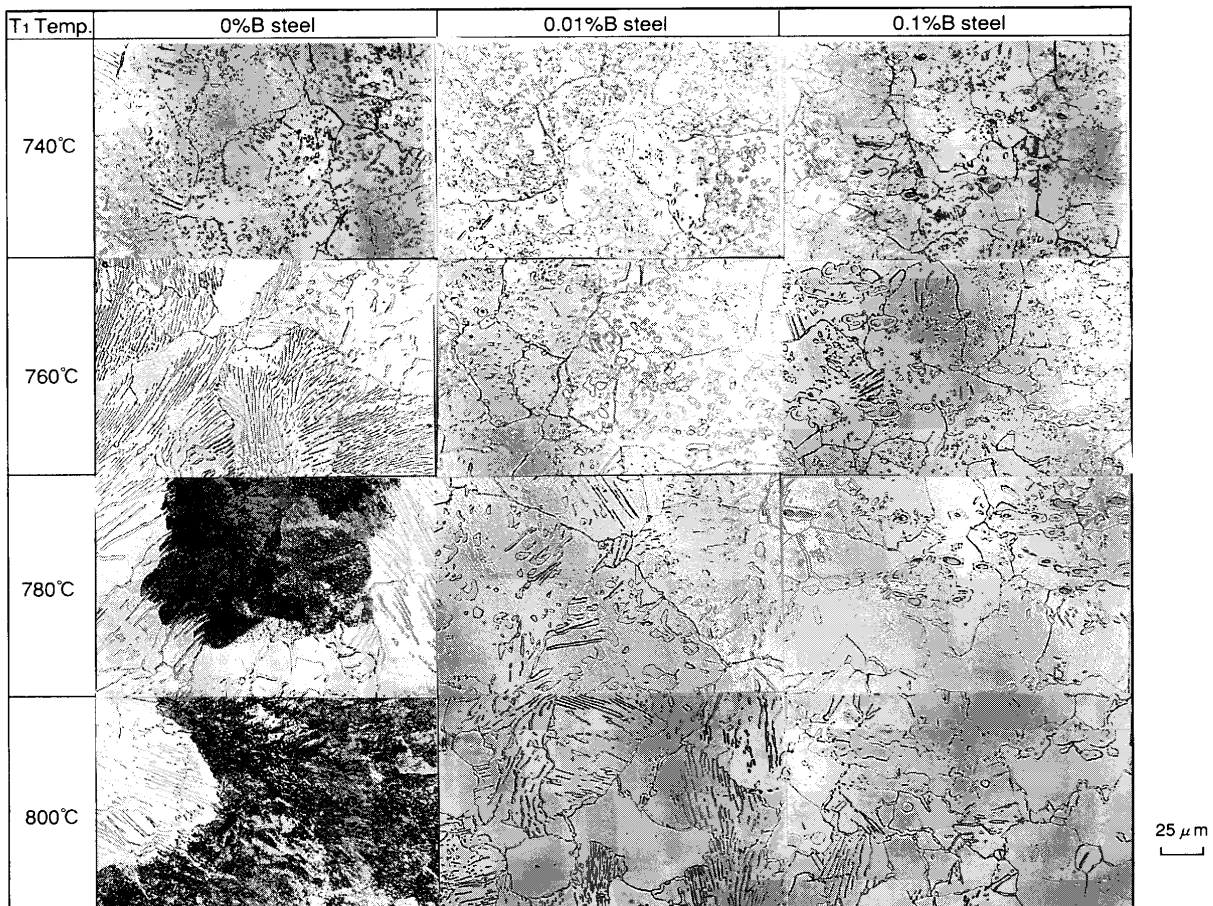


Fig. 2. Change in the microstructure subjected to spheroidizing annealing with T_1 temperature and B content.

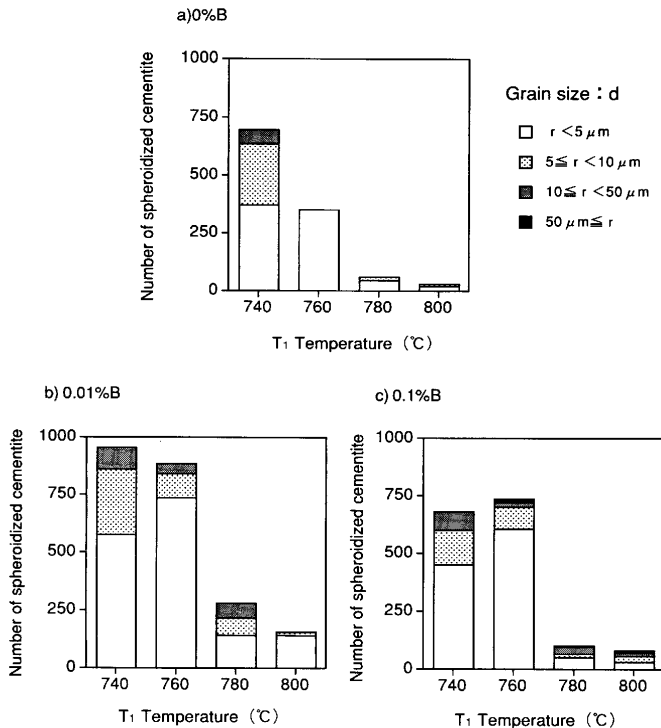


Fig. 3. Effect of T_1 temperature on the number and size of spheroidal cementite.

抑制されていることがわかる。また、同一SA条件材で比較すると、0.01%B鋼の球状セメンタイトは個数も多く、しかもセメンタイトが微細化する傾向にある。

さらに、0.1%B鋼は微細なセメンタイトとともに粗大な球状セメンタイトが生成し、しかもそれらの粗大析出物は内殻を有する二重構造であることがわかる。この二重構造を持つ粗大な析出物は、凝固過程で凝固偏析を受けて晶出したBを過剰に含んだセメンタイトが、熱力学的に安定であるために T_1 温度保持時に溶解せずに残り、それらを核として、 T_2 保持時にセメンタイトが析出、成長したものである⁸⁾。また、微細なセメンタイトの一部もB濃度の高い内殻を有している⁸⁾。

次に、球状セメンタイトの粒径、個数への T_1 温度の影響を明確にするために、0%B、0.01%B、0.1%B鋼の球状セメンタイトの T_1 温度による粒径別の個数の変化を調べた。結果をFig. 3に示す。まず、いずれの T_1 温度においても0.01%B鋼は粒径 $5\mu\text{m}$ 未満の微細な析出物の個数が多く、Fig. 2の組織写真と対応していることがわかる。また、いずれの試料も T_1 温度が 780°C 以上で $5\mu\text{m}$ 未満のセメンタイトが著しく減少する。一方、粗大なセメンタイトは、Bを添加した鋼では 800°C まで残存するが0%B鋼は粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のものは析出せず、 760°C 以上で粗大な析出物はほぼなくなることがわかる。

Fig. 4に T_2 保持時間4h処理後の硬さと T_1 温度の関係を示す。0%B、0.01%B鋼では T_1 温度の上昇とともに硬さが上昇しているが、その傾向は0%B鋼が顕著であり、B添

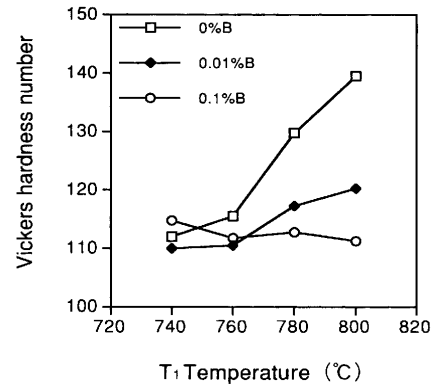


Fig. 4. Effect of T_1 temperature on the hardness after spheroidizing annealing.

加量が増加すると硬さの上昇が抑制されることがわかる。これはFig. 2の組織観察結果が示すように、0%B鋼では T_2 温度での $\gamma \rightarrow \alpha$ 球状セメンタイト（共析）反応が終了しないために T_2 温度からの冷却時に形成した微細パーライトによるものと考えられ、Bを添加することにより共析反応が促進されたものと推察される。一方、0.1%B鋼は T_1 温度が 800°C でも硬さの上昇はなくむしろ軟化しており、粗大なセメンタイトが高温保持にかかわらず生成しているためと推察される。

次に、Fig. 5に T_2 温度の保持時間を変化させた場合の T_1 温度によるピッカース硬度の変化を示す。ほとんどの試料において T_2 保持時間とともに硬さが低下し、保持時間とともに共析反応が進行していることがわかる。また、ピッカース硬度が低下し始めるまでの時間がB添加量が多いほど短い。

以上のことより、Bを添加すると T_2 温度における共析反応が促進され、短時間で球状化が達成されることがわかる。また、B添加により球状化の T_1 温度に対する感受性を抑え、結果的に球状化条件の温度範囲を広げることが明らかになった。さらに、このような効果はB量が多いほど顕著になる。

Fig. 6に T_1 を 740°C 、4h、 T_2 を 720°C 、4hでSA処理した0%B、0.01%B、0.1%B鋼の引張延性を示す。破断伸びはB添加量が0.1mass%で僅かに低下するが十分に高いレベルである。したがって、Bの添加は球状化を促進させ軟質化処理を容易にさせるとともにSA後の延性もほぼ同等であり、良好な加工性を発揮できると期待される。

4. 考察

一般的に、球状セメンタイトは A_1 より高温で残留する未固溶セメンタイトを核として、 A_1 直下の温度に冷却後保持された時に析出し球状化することにより得られる^{10,11)}。本論文におけるセメンタイトの球状化挙動は、上記機構に基づいた共析反応により得られる変態組織につい

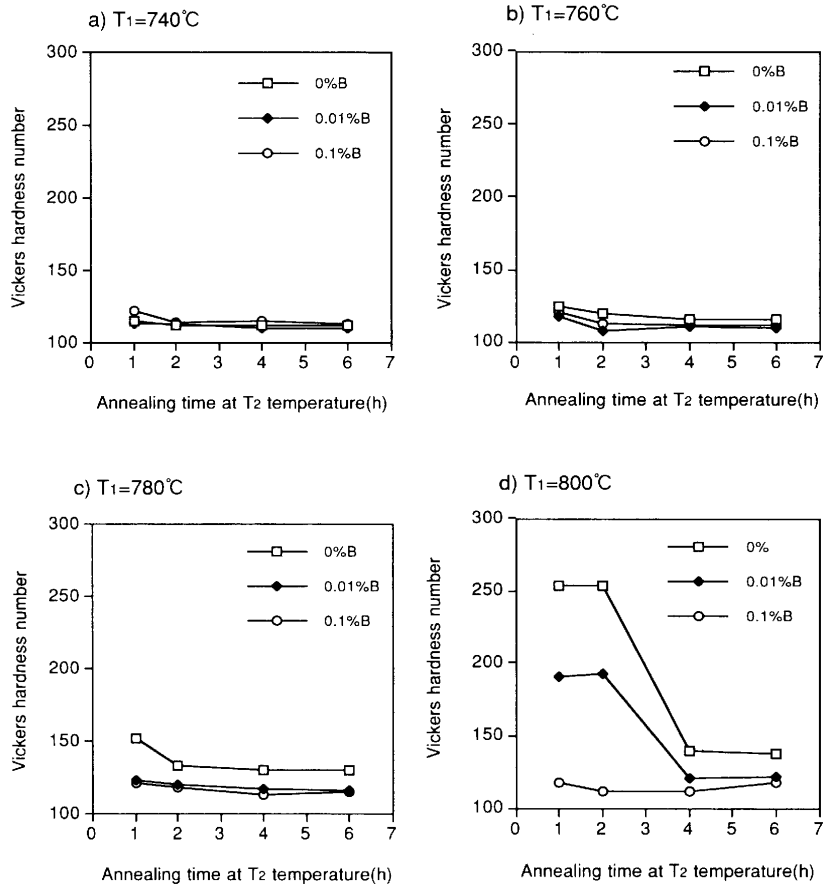


Fig. 5. Change in the hardness after spheroidizing annealing with annealing time at T_2 temperature.

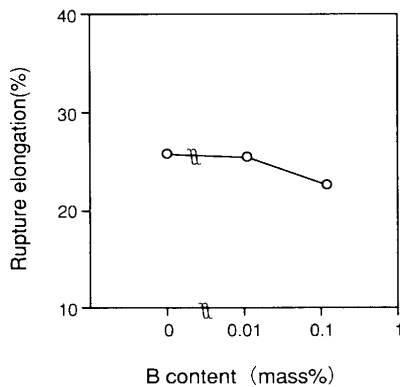


Fig. 6. Effect of B on rupture elongation in tensile test after spheroidizing annealing.

て議論するものとする。

Fig. 3に示すように、Bを0.01 mass%添加すると球状セメンタイトの個数が増加するとともに、球状セメンタイトが微細化する理由について考察する。Fig. 7にOhtaniら¹²⁾によって評価されたFe-B-C 3元系の熱力学パラメータを用いてThermo-Calc¹³⁾で計算した0% B, 0.01% B, 0.1% B鋼の γ 相中の固溶C量を示す。ここで、0.1% B鋼の固溶C量の温度変化が他の2試料と異なるのは、同様にThermo-Calcで計算したFig. 8のFe-0.8mass%C-B 3元系状態図よりわかるように、各温度における平衡相の差によるものであ

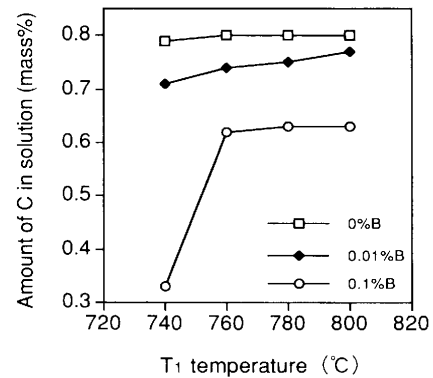


Fig. 7. Effect of T_1 temperature on the amount of C in solution calculated by Thermo-Calc.

る。すなわち、0.1% B鋼は760 $^\circ\text{C}$ から800 $^\circ\text{C}$ の範囲では $\gamma+M_{23}C_6$ 相領域であり、740 $^\circ\text{C}$ は $\alpha+\gamma+M_{23}C_6$ の3相領域である。

Fig. 7において、B無添加の場合、 T_1 温度での平衡析出セメンタイト量は760 $^\circ\text{C}$ から800 $^\circ\text{C}$ はほとんどゼロであるにもかかわらず、Fig. 4に示したように T_1 温度によって硬さが変化するのは、明らかに非平衡で残留する未固溶セメンタイトの影響である。それに対して、Bを0.01 mass%添加したものはいずれの T_1 温度でも固溶C量が0% B鋼よりも減少する。すなわち、Bの添加により温度、炭素量が同じでもセメンタイトが安定になり、 $\gamma+$ セメンタイト領域

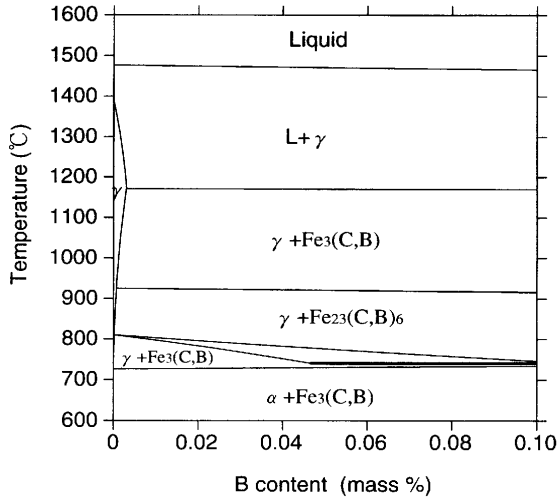


Fig. 8. Equilibrium phase diagram of Fe-0.8mass%C-B calculated by Thermo-Calc.



Analysis point	mol(%)			Fe ₃ (C _x ,B _y)	
	Fe	C	B	X	Y
1	74.0	16.9	9.2	0.65	0.35
2	79.2	20.6	0.0	1.00	0.00

Fig. 9. Auger electron spectroscopy of coarse cementite in Fe-0.8mass%C-0.01mass%B alloy.

となるため、 T_1 温度での平衡析出セメンタイト量が増加する。これらのセメンタイトは、未固溶セメンタイトと同様に T_2 温度における球状セメンタイトの析出核になると考えられる。

また、Fig. 9に0.01% B鋼の T_1 温度が740°CのSA焼鈍を行った試料の、粒径が4μmの球状セメンタイトの中心部分をオージェ電子分光装置で分析した結果を示す。オージェ電子分光による測定は、軽元素の微小領域測定可能なフィールドエミッション型オージェ電子分光装置(FE-AES: ULVAC-PHI社製PHI-670xi)を用い、あらかじめ求めたFe-C、Fe-Bの相対感度係数により定量を行った。AES分析によると、くぼみのある析出物中心部の組成はFe₃(C_{0.65}, B_{0.35})と、Thermo-Calcで計算した平衡組成Fe₃(C_{0.87}, B_{0.13})よりもB濃度が高くなっていることがわかる。これは0.1 mass% B添加の場合⁸⁾と同様に、Bが濃化した液相から晶出したセメンタイト相であると考えられる。この析出物は

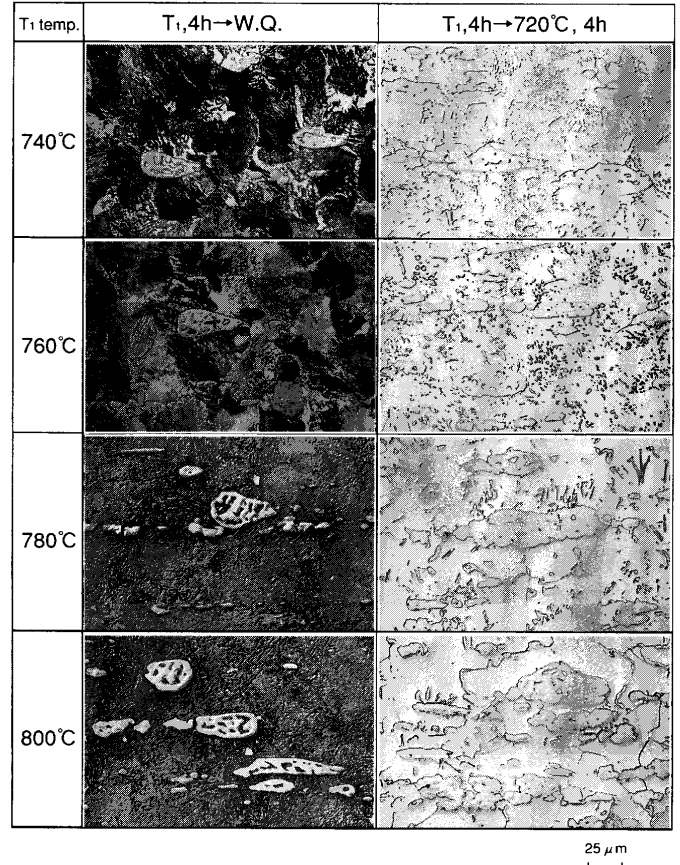


Fig. 10. Change in the microstructure of 0.1% B steel before and after annealing with T_2 temperature.

熱力学的に安定であり、 T_1 温度における保持でも溶解せずに残り、 T_2 温度における球状セメンタイトの析出核となると判断される。したがって、0.01% B鋼では未固溶セメンタイトの他にこれら2種類のセメンタイトの存在により、 T_2 温度でのセメンタイトの析出サイト数が増加し、共析反応が促進されるとともに球状セメンタイトが微細になったと考えられる。

なお、Fig. 9において T_2 温度で生成する球状セメンタイト(分析点2)にBが含まれないのは、凝固偏析によりBを過剰に含んだセメンタイトを晶出する一方で、 γ 相はBの少ない組成になるためである。

また、Fig. 3のB無添加鋼の結果から明らかのように、未固溶セメンタイトは780°C以上でほとんど溶解してしまう。したがって、0.01% B鋼の780°C以上で球状セメンタイトの個数が急激に減少したのは、B無添加鋼と同様に未固溶セメンタイトの効果が減少したためであるが、わずかに球状セメンタイトが残存するのは、前述の T_1 温度での平衡セメンタイトあるいは残留する晶出セメンタイトを核としたものが主体であるためと推察される。

一方、0.1% B鋼では、凝固時に晶出した粗大なFe₃(C_{0.33}, B_{0.67})が核になった粗大なセメンタイトが多くなる。計算で求めた固溶C量から判断すると、 T_1 温度域におけるセメンタイトの析出量は0.1% B鋼の方が0.01% B鋼よりも多い

と推察され、 T_2 温度における共析反応は析出サイト数の増加により0.01% B鋼より速いといえる。しかし、Fig.10に0.1% B鋼の各 T_1 温度で4h保持後に水冷した試料の組織観察結果を示すが、晶出した $Fe_3(C_{0.33}, B_{0.67})$ を核として T_1 温度保持時にセメンタイトが析出、成長し、しかも T_1 温度が高い程成長速度が速く顕著になっていることが観察された。なお、Fig.10は析出物の構造を強調するためにピクチャーで腐食し、偏光を掛けて撮影したものである。したがって、 T_1 温度保持時における粗大な $Fe_3(C_{0.33}, B_{0.67})$ を核としたセメンタイトのオストワルド成長が現れ、粗大なセメンタイトがより成長し、一方で粒径が小さいセメンタイトは成長が遅滞および消滅する。また、Fig.10には T_1 温度保持後に T_2 温度まで冷却し4h保持した試料の変態組織を比較して示すが、 T_2 温度においても、上記の粗大なセメンタイトを核として、さらに粗大化するオストワルド成長が起きていることがわかる。そのために、0.1% B鋼は0.01% B鋼よりも粗大な球状セメンタイトは増加するが、セメンタイトの総数は低減したものと考えられる。

5. 結言

Fe-0.8mass%C鋼のセメンタイト球状化に及ぼすBの影響について検討したところ、以下のことが明らかになった。

(1) Bを添加することにより、球状化焼鈍による軟化が加速され、溶体化温度が高いほど、また、B量が多いほどその効果が大きくなる。また、球状化処理後の延性はB無添加鋼とほぼ同等であった。

(2) Fe-0.8mass%C鋼にBを0.01 mass%添加すると、球状化焼鈍時の $\gamma \rightarrow \alpha +$ 球状セメンタイト(共析)反応が促

進されるとともに、球状セメンタイトが微細になる。これは晶出セメンタイトの存在、および($\gamma +$ セメンタイト)2相領域における平衡セメンタイトの増加により、球状セメンタイトの析出サイトが増加したためである。

(3) 0.1% B鋼においては、共析反応はさらに促進される。しかし、粒径が $10 \mu\text{m}$ 以上の粗大な球状セメンタイトが増加し、微細セメンタイトおよび総数は減少する。これは凝固時に晶出した粗大なセメンタイトを核として球状セメンタイトが成長するために、微細なセメンタイトの析出成長が抑制されるためと考えられる。

以上の知見は、Bの新用途を示すものであり、球状化プロセスへの活用が期待される。

文 献

- 1) M.Hasegawa: *Tetsu-to-Hagané*, **41** (1955), 980.
- 2) R.M.Goldhoff and J.W.Spretrak: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **209** (1957), 1278.
- 3) R.A.Granger and T.M.Garrey: *Trans. Am. Soc. Met.*, **38** (1946), 136.
- 4) Y. Ohmori: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **11** (1971), 339.
- 5) K.Yamanaka and Y.Ohmori: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **17** (1977), 92.
- 6) H.Kaneko, T.Nishizawa and S.Chiba: *Collected Abstracts of 1963 Autumn Meeting of JIM*, (1963), 68.
- 7) H.Kaneko, T.Nishizawa and S.Chiba: *Collected Abstracts of 1964 Spring Meeting of JIM*, (1964), 97.
- 8) T.Yamashita, A.Matsuzaki, S.Takajo and M.Hasebe: Submitted to *J. Jpn. Inst. Met.*
- 9) T.Inoue, T.Soshiroda, K.Kaneko and H.Takada: *Tetsu-to-Hagané*, **69** (1983), 1296.
- 10) Y.Kanetuki, M.Katsumata and Y.Sawada: *Tetsu-to-Hagané*, **75** (1989), 1178.
- 11) Y. L.Tian and W. Kraft: *Metall. Trans. A*, **18A** (1987), 1403.
- 12) H.Ohtani, M. Hasebe, K. Ishida and T. Nishizawa: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **28** (1988), 1043.
- 13) B.Jansson, M.Schalin, M.Selleby and B.Sundman: *Computer Software in Chemical and Extractive Metallurgy*, ed. by C.W.Bale and A.Irons, The Met. Soc. of CIM, Quebec, (1993), 57.