

論 文

UDC 669.14.018.292 : 621.785.616.011 : 669.781 : 669.71 : 621.785.616

Al-B 処理鋼の 2 回焼入れによる焼入性の向上*

土生隆一**・宮田政祐**・田向 陵**・関野昌蔵***

Improvement of Hardenability of Steel with Al-B by Double Quenching

Ryuichi HABU, Masasuke MIYATA, Sinogu TAMUKAI, and Shōzō SEKINO

Synopsis:

Hardenability increasing effect due to B was studied for low alloy steels treated with Al-B (0.06~0.08% Al-0.0010%). The quench hardenability was found to be markedly improved by double quench. The mechanism of the increased quench hardenability by the double quench was studied by means of a fission track etching technique. It was shown, in the double quench, that a quenching from 1 000°C for 1 h prior to the 2nd quench gave rise to excellent hardenability which could not be attained by a single quench. The role of the 1st quench is to obtain the optimum amount of soluble B in matrix. A combination of the Al-B treatment and the double quench is a reliable method to maximize the hardenability increasing effect of B in low alloy steels.

1. 緒 言

Bは極微量の添加で焼入性を著しく増大させる元素であるが、その効果を安定して確保することは困難であった¹⁾。筆者ら²⁾は、Bの効果を安定して確保するための成分的必要条件として Al-B 処理 (0.06~0.08% Al-0.0010% B) を提案した。しかし、Al-B 処理はBを有効化するための成分的必要条件であり、適正な熱処理条件、製造条件と組合すことによつてはじめてその効果を発揮するものである。著者らはそのような適正条件として、熱処理では2回焼入れ³⁾、前工程では鋼片加熱温度を低くすること⁴⁾を見出した。本報では2回焼入れの適正条件を明らかにし、2回焼入れにより焼入性が安定して向上する機構について考察した。

2. 実 験 方 法

供試材は Al-B 処理した 80 kg/mm² 級高張力鋼 (HT 80) で、その化学組成を Table 1 に示す。供試材は生

産ラインから、熱延後放冷した状態で入手した。ただし熱延に関する履歴は明らかではない。焼入性の評価はジョミニー試験によつた。2回焼入れの場合、1回目の焼入れは供試鋼板のまま行ない、2回目の焼入れをジョミニー試験とした。ジョミニー試験の条件は前報²⁾と同じである。

ジョミニー試験後の試片では Fission Track Etching 法による B の分布の観察および AlN の析出量の調査を行ない、焼入性との関係を検討した。

3. 実 験 結 果

3.1 2 回焼入れにおける最適オーステナイト化条件の検討

Fig. 1 にジョミニー試験の結果を、1回目の焼入れのオーステナイト (γ) 化温度でわけて示した。Fig. 1 から、1回目の焼入れの γ 化 (以下“1回目の γ 化”と略称) 温度が焼入性に大きな影響をおよぼすことがわかる。1回目の γ 化温度が 1 200 あるいは 1 300°C と高い場

Table 1. Chemical composition of the steel investigated (%).

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Al	B	N
0.11	0.24	0.82	0.007	0.005	0.27	0.95	0.50	0.44	0.05	0.076	0.0015	0.0057

* 昭和 48 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 8 月 22 日受付 (Received Aug. 22, 1977)

** 新日本製鉄(株)生産技術研究所 (Process Technology R & D Laboratories, Nippon Steel Corp., 1-1 Edamitsu Yawatahigashi-ku Kitakyūsyū 805)

*** 新日本製鉄(株)基礎研究所 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

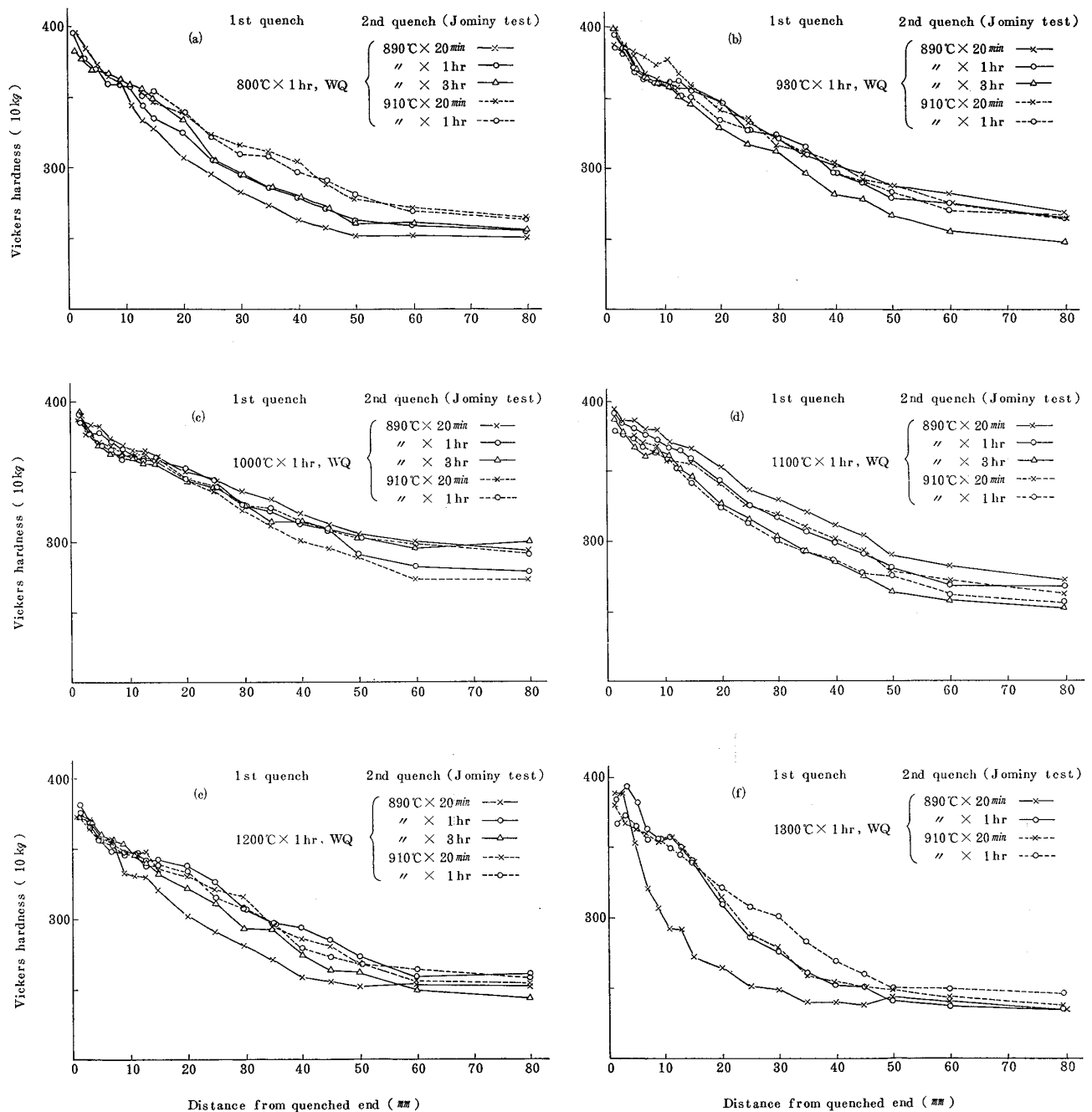


Fig. 1. Jominy curves in double quenching.

合、および逆に 800°C (供試鋼の A_{C3} は 840°C にあり、正確には γ 化されていない) と低い場合に焼入性が低下する傾向がうかがわれる。この傾向を明らかにするため、Fig. 1 のジョミニー曲線の $J_{HV\ 320}$ を焼入性を示す指標とし、相互比較して Fig. 2 に示した。これから 2 回焼入れにおける焼入性は 1 回目の γ 化温度に強く影響されることがわかる。Fig. 2 によれば、焼入性は 1 回目の γ 化温度 1000°C でもつとも高く、1300°C で最低となり、その比は $J_{HV\ 320}$ で 2 倍にもおよんでいる。

Fig. 1 で指摘しておかねばならないのは、1 回目の γ

化温度が 1300°C と高く、焼入性が全体的に低下する場合には、2 回目の γ 化が高温、長時間におよぶにつれ、焼入性が回復している点である。同様の傾向は 1 回目の焼入れの γ 化温度が 800 および 1200°C の場合にも認められる。Fig. 3 は、Fig. 2 をもとにして、1 回目の γ 化温度を 1000°C とし、2 回目の γ 化温度の影響を調査したものである。2 回目の γ 化温度が A_{C3} 直上の 850°C まで低下すると焼入性は明らかに低下するが、890°C 以上 930°C までは焼入性はほとんど変わらず高い。つぎに Fig. 4 は 2 回目の γ 化時間の影響を調査した結

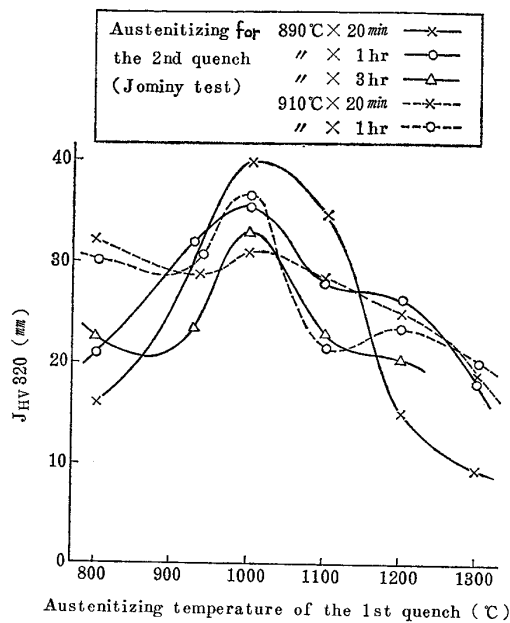


Fig. 2. Effect of austenitizing temperature on the hardenability in double quench. $J_{HV\ 320}$; distance from quenched end to Vickers Hardness 320

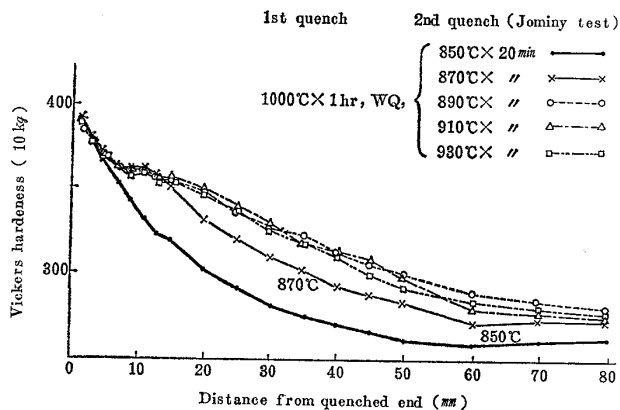


Fig. 3. Effect of austenitizing temperature of the 2nd quench on the Jominy curves.

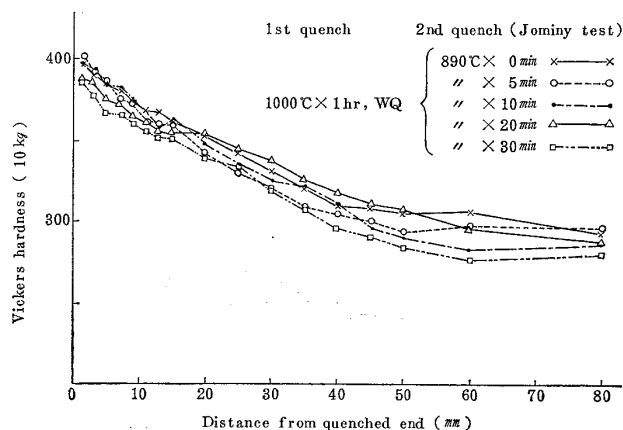


Fig. 4. Effect of keeping time at austenitization temperature for the second quench on the Jominy curves.

果である。

Fig. 4 では、2 回焼入れの焼入性におよぼす 2 回目の γ 化の保持時間の影響は 0~30 min では認められない。以上の実験結果をまとめると、焼入性をもつとも向上させる 2 回焼入れの γ 化条件は

1 回目 1000°C × 1 h

2 回目 890°C (~930°C) × 0~30 min

であるということになる。2 回目の焼入れの γ 化時間は、Fig. 4 に示したように、長時間である必要はないが、本報では焼入性に重点を置き、 γ 化を完全にすることを考慮して 20 min とし、以下の実験を行なった。

Fig. 5 は上述の最適条件で 2 回焼入れを行ない、従来の 1 回焼入れと焼入性の比較を行なった結果である。

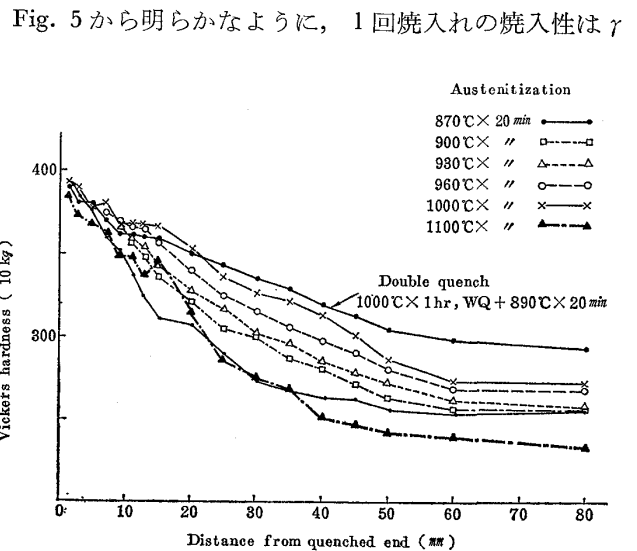


Fig. 5. Effect of the austenitizing temperature on the Jominy curves in single quenching.

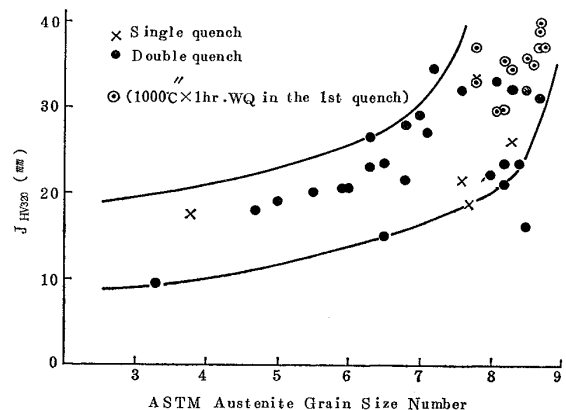


Fig. 6. Relation between the hardenability ($J_{HV\ 320}$) and austenite grain size. $J_{HV\ 320}$'s were derived from the Jominy curves which were shown in Fig. 1, 3, 4 and 5. Jominy curves obtained by austenitizing at temperature lower than 870°C in the last quench were excluded because of insufficient austenitization.

化温度の上昇につれて上昇し、 1000°C でもつとも高くなり、 1100°C では大幅に低下している。1回焼入れと最適条件からの2回焼入れを比較すると明らかに2回焼入れの方がすぐれた焼入性を示している。

Fig. 6 は Fig. 1, 3, 4 および 5 のジョミニー曲線において、 γ 粒度と焼入性 ($J_{\text{HV } 320}$) の関係を示したものである。1回目の γ 化温度を 1000°C とした場合、2回焼入れによって、安定して高い焼入性の得られることがわかる。また Fig. 6 は γ が細粒化するほど焼入性が

向上する傾向を示している。これは高温の γ 化が γ 粒の粗大化と同時に、後に示す焼入性向上に対する B の無効化をもたらすためと考えられる。

3.2 焼入性の变化と B の分布の対応

Photo. 1 に熱延のままおよび1回目の焼入れ後の B の分布を示す。 γ 化温度 800°C では B の分布は熱延のままと変わらず不規則粒状の分布を示している。 γ 化温度が上昇すると粒状の B とともに、 γ 粒界への B の偏析が認められるようになり、 1000°C では明りようになる。 γ

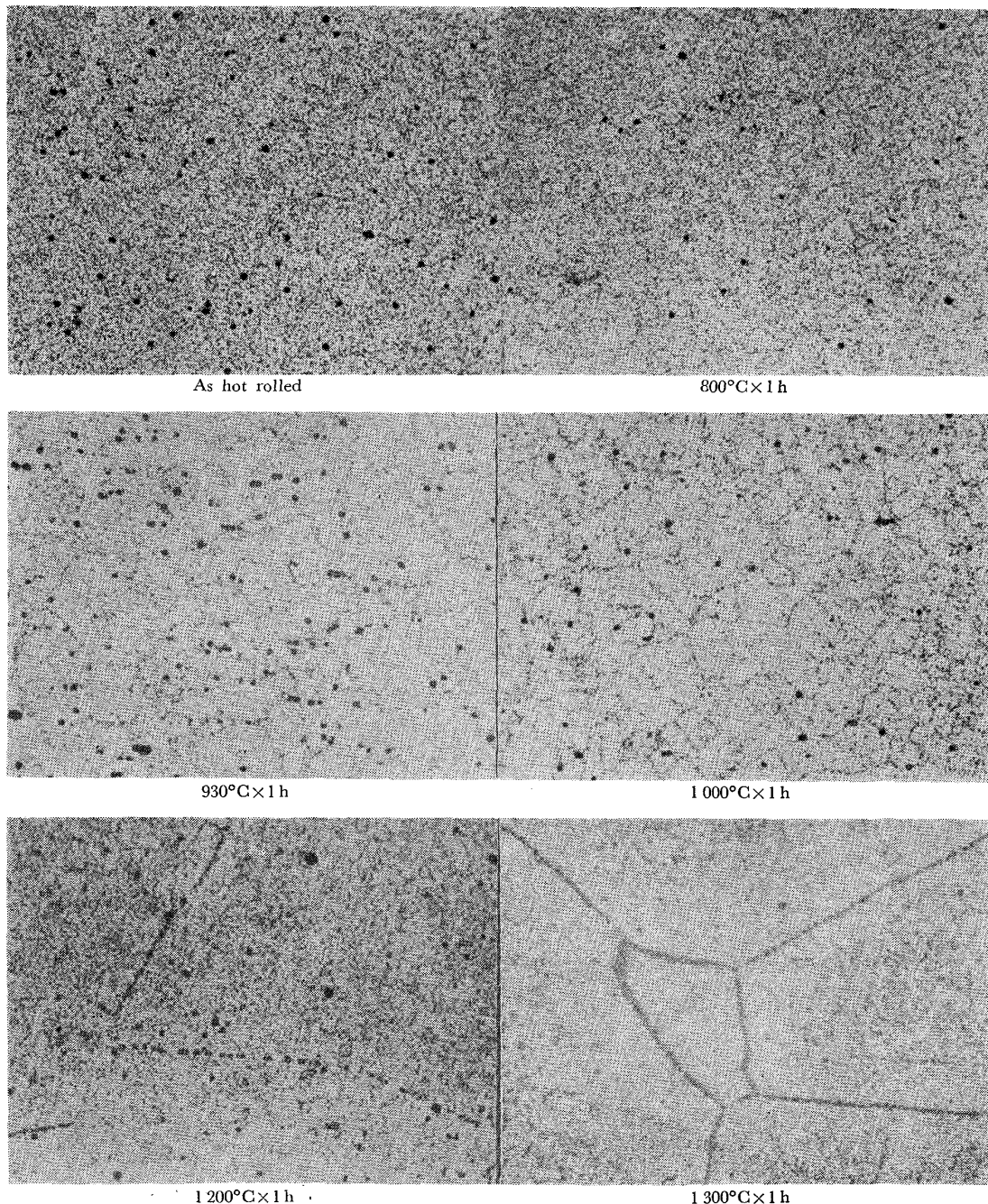


Photo. 1. Effect of heating temperatures on the distribution of B observed after the 1st quench ($\times 200$).

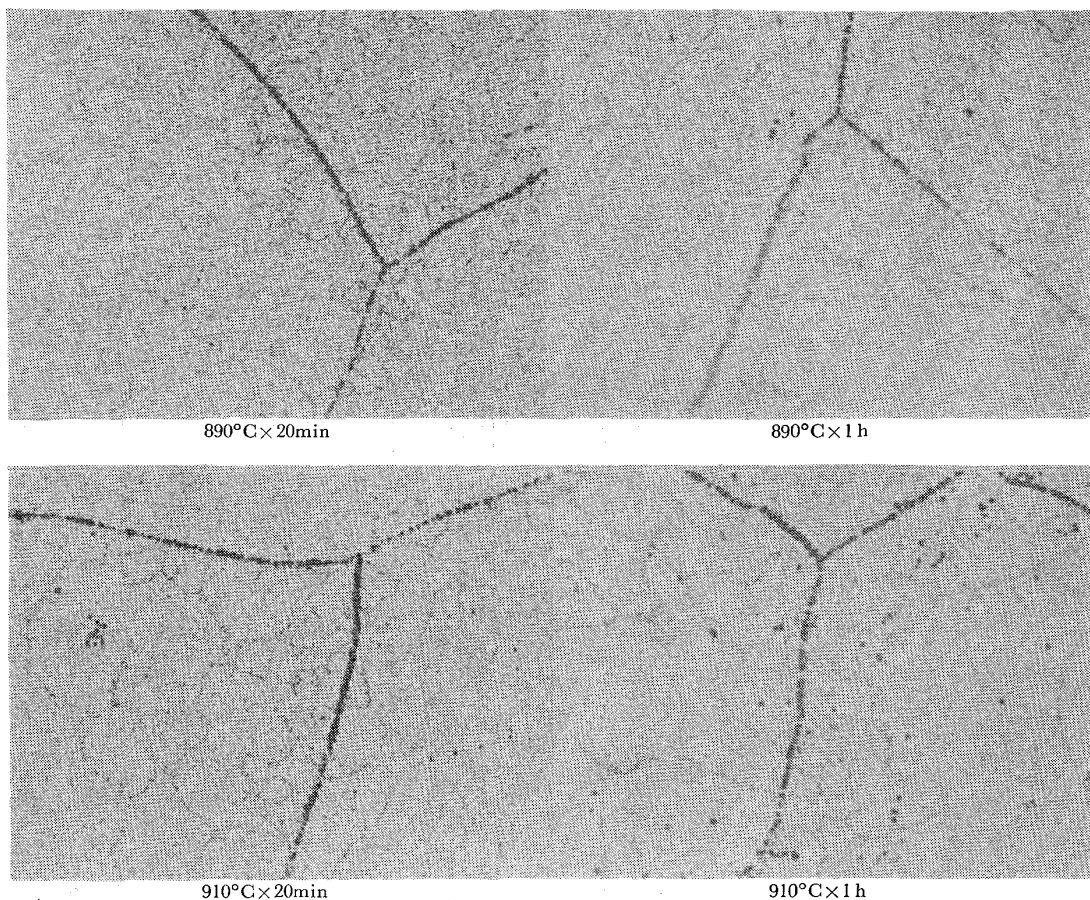


Photo. 2. Effect of austenitizing temperature and keeping time for the 2nd quench on the distribution of B in specimen quenched after $1300^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ for the 1st quench ($\times 200$).

化温度がさらに高くなると、不規則粒状に点在したBは減少し、これに代つて粗大化した γ 粒界にBの凝集が顕著になつてくる。 1300°C では粒状に点在していたBは減失し、Bは γ 粒界に強く凝集している。

Photo. 2は1回目の γ 化を 1300°C で行ない、2回目の焼入れの γ 化条件を変えてジョミニー試験した際のBの分布を示す。2回目の γ 化によつて生じた、より細粒の γ 粒の粒界に、新たなBの偏析が進行することがわかる。これに対応したジョミニー曲線、Fig. 1 (f)をみると、新しい γ 粒界へのBの偏析が明りようになるにつれて、焼入性が向上している。Photo. 3は1回目の γ 化を 1200°C で行ない、2回目の γ 化条件を変えてジョミニー試験した場合のB分布を示している。Photo. 3では、2回目の γ 化による新しい γ 粒界へのBの偏析は、Photo. 2より低温、短時間の γ 化によつて進行しており、Bの新粒界への再偏析のためか、旧粒界のBの偏析は希薄となり、不明りようとなつている。これに対応して、ジョミニー曲線は、1回目 1200°C で γ 化したFig. 1 (e)の方が、 1300°C で γ 化したFig. 1 (f)より

り、焼入性が全体的に高く、焼入性の回復も速い。1回目の γ 化を最適温度の 1000°C から行なつた場合には、Photo. 4に示すように、2回目の γ 化条件によらず、Bは γ 粒界に連続的に偏析しており、焼入性が安定して高いことと対応している。以上のように焼入性の向上は γ 粒界へのBの連続的の偏析と対応しており、 γ 化条件の変化による焼入性の変化はBの効果の変化によるものであることがわかる。

一方、 1300°C のような高温で γ 化した場合にみられる γ 粒界に強く凝集した状態および熱延のままにみられる不規則粒状に分布したBは焼入性の劣化と対応しており、このような状態はBが無効化した状態と考えられる。

このようにBが無効化した状態はBがBNとして析出した状態であることが確認されている⁵⁾。

3.3 AlNの析出、溶解と焼入性の関係

Fig. 7には、熱延のまま、1回目の焼入れ後および2回目の焼入れの γ 化を $890^{\circ}\text{C} \times 20\text{min}$ で行なつた後のAlNの析出量の分析値を、1回目の γ 化温度の関数として示す。

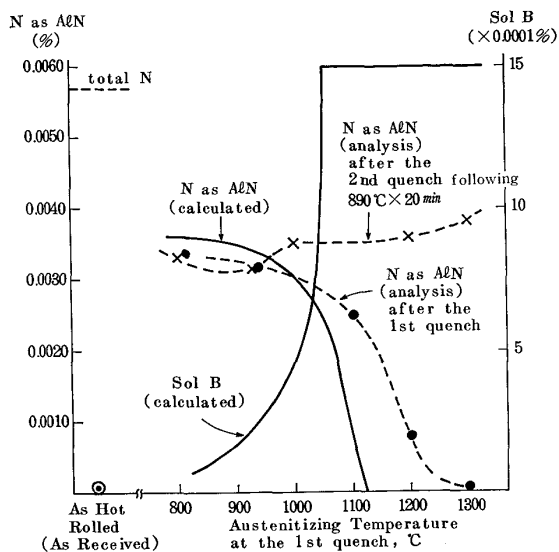


Fig. 7. The amount of AlN at the each stage of double quenching shown as a function of austenitizing temperature in the 1st quench. The amount of AlN, soluble B calculated based on Al-N, B-N solubility product are also shown.

また Fig. 7 には、Al-B-N 間の平衡状態における AlN の析出量および B の固溶量を Al-N, B-N 間の溶解度積から求め併記した。Fig. 7 でまず指摘しなければならないのは、AlN は熱延のままではほとんど析出していないことである。この状態から出発して γ 化すれば、AlN は 800°C でもほとんどが析出してしまい、それ以上 γ 化温度を上昇させても、1000°C までは AlN の析出量はほとんど変わらない。 γ 化温度がさらに上昇すると 1100°C 付近から AlN の再溶解が始まり、1300°C では完全に溶解する。

しかし、890°C × 20 min の2回目の γ 化を行なうと AlN はほとんど析出してしまい、1回目の γ 化温度の影響は認められない。これは、AlN は 800~1000°C に γ 化すれば、前歴に関係なくそのほとんどが析出してしまふことを示している。このような AlN の析出、溶解挙動を平衡状態における AlN の析出量の計算値と比較すると、 γ 化温度の低温側では計算値より析出量が少なく、高温側では逆に計算値より多い。AlN の分析値は抽出した析出物を濾過し、残査から求められるが、微細

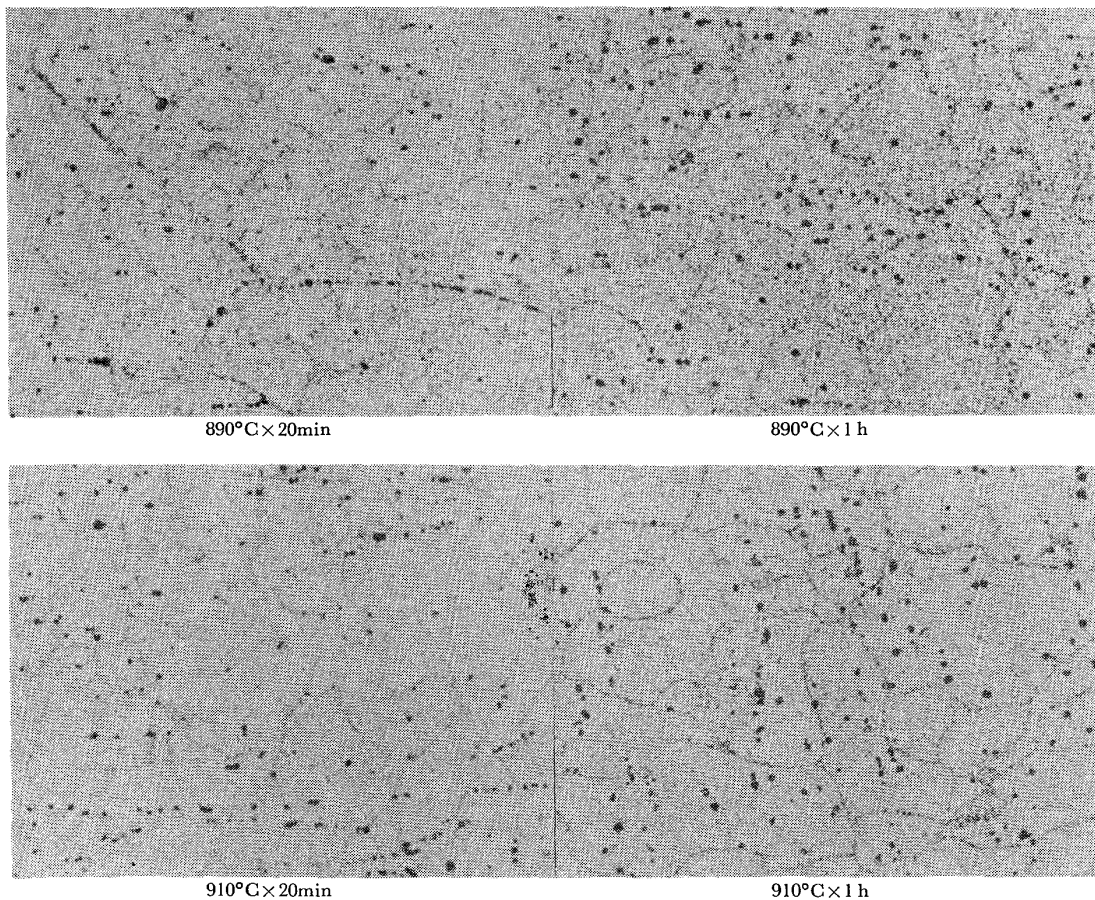


Photo. 3. Effect of austenitizing temperatures and keeping time for the 2nd quench on the distribution of B in specimen quenched after 1200°C × 1 h for the 1st quench (×200).

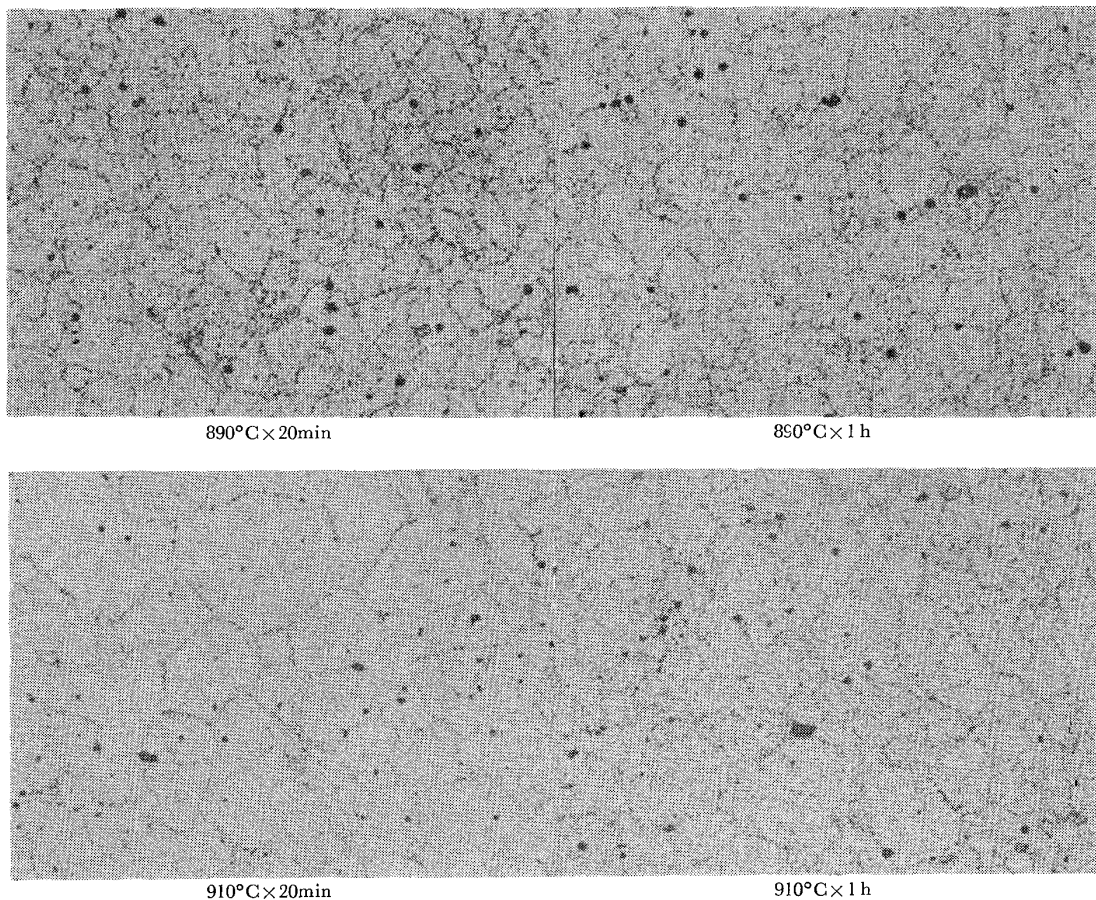


Photo. 4. Effect of austenitizing temperatures and keeping time for the 2nd quench on the distribution of B in specimen quenched after $1000^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ for the 1st quench ($\times 200$).

な AlN の一部はフィルターを通過すると考えられるので、分析値は析出量より少ない値を示すと考えられる。高温側で平衡値より多い AlN が溶け残ることは、 AlN の溶解が平衡よりかなり遅れていることを示している。

固溶Bの平衡値をみると、Bの固溶化は AlN より低温で起こる。したがって、 AlN がすべて溶解するような温度では、Bもすべてが固溶化するものと考えられる。

熱延のままでは AlN はほとんど析出していないが、これは熱延が AlN が溶解した状態から開始され、しかも、熱延中および熱延後の放冷中には AlN はほとんど析出しないことを示している⁶⁾。 AlN が析出していない状態、すなわち、熱延のままおよび 1300°C から1回目の焼入れを行なった状態では、焼入性はもつとも低下している。

この AlN の溶解にともなうBの無効化は冷却中のBNの析出によるものであるが、BNの析出は、 1300°C で γ 化し、 AlN が溶解し、したがってBもすべてが固溶化、すなわち有効化された状態から焼入れても起こっており、きわめて迅速に進行することがわかる。

4. 考 察

従来、B処理鋼の焼入性におよぼす熱処理条件の影響については多くの研究が行なわれているが、本報に示したように、 1000°C からの予備的な焼入れを行なうことによつて、

- i) 従来の1回焼入れに比較し、焼入性が向上する。
- ii) 2回目の焼入れの γ 化条件が多少変化しても焼入性はきわめて安定化する。

ことを指摘した報告はない。

井関ら⁵⁾も2回焼入れの最適条件について検討し、1回目の最適 γ 化温度については本報と同様の結果を報告しているが、2回目の γ 化条件については詳細な検討を行なっておらず、2回焼入れの性格を明らかにしていない。1回目の γ 化の目的は、Photo. 1から明らかなように、Bの固溶化にある。

Fig. 7で指摘したように、熱延のままでは AlN は析出しない。

一方、BはBNとなつて焼入性向上には無効な形態

となつている。この状態において、Al-B 処理鋼では、B は N 当量以下の極微量しか添加されていないため、B のほとんどが BN となると考えられる。事実この状態では、Photo. 1 にみられるように、B は BN として点在するのみである。この状態から出発し、 γ 化すれば AlN が析出し、B も固溶化して焼入性が向上する方向に向う。

渡辺ら⁵⁾⁶⁾⁷⁾は、B の固溶化の過程として、BN 上への AlN の析出にともなう、 $\text{BN} + \text{Al} \rightarrow \text{B} + \text{AlN}$ を提案している。

これが B 固溶化の支配的機構であれば、B の固溶化は AlN の析出挙動と密接に関係し、AlN の析出量に比例して進行するはずである。

中村ら⁸⁾によれば、AlN の析出は変態点近傍のフェライト中で著しく速く、i) γ 化の際には加熱途上のフェライト中でほぼ析出してしまい、ii) γ 中では AlN の析出量は変わらず、 γ 化温度の上昇につれ、わずかに減少する傾向にあり、1100°C からは明りように減少し始める。本報の Fig. 7 も ii) と同様の傾向を示している。一方、B の固溶化は、Photo. 1 から明らかなように、 γ 化温度が 800, 930, 1000°C と上昇するほど進行している。1 回焼入れにおける焼入性も、Fig. 5 に示したように、 γ 化温度の上昇につれて増大し、1000°C で最大となつている。

これらの事実は、 γ 化温度の上昇にともない、AlN の析出量はあまり変化しないかやや減少する中で、B の固溶化が進行することを示している。これは $\text{BN} + \text{Al} \rightarrow \text{B} + \text{AlN}$ では説明できない。筆者らはこの過程を AlN が析出した後の $\text{BN} \rightarrow \text{B} + \text{N}$ であると考えている。

Fig. 7 に示したように、930°C から 1 回焼入れをすれば、ほぼ平衡量に近い AlN が析出する。930°C の平衡状態では、Fig. 7 に示した計算の結果によれば、固溶 B = 4.7ppm、固溶 N = 9.1ppm である。AlN の析出により固溶 N がこのように低減される結果、 $\text{BN} \rightarrow \text{B} + \text{N}$ により B の固溶化が進行するものと考えられる。その際、B の平衡量は、前述のように 4.7ppm である。この B の固溶量は、前報²⁾で明らかにしたように、焼入性を向上させるに最適な B の固溶量 3~5ppm に一致している。

しかし、この B の最適固溶量はわずかであり、すべての B が N に捕捉された状態でも、平衡からのずれの絶対値は小さく、 $\text{BN} \rightarrow \text{B} + \text{N}$ が平衡に達するのは相当に遅れるものと考えられる。このため、所期の量の B を固溶させるには 930°C よりも高い温度で γ 化する必要がある。

Fig. 7 に示したように、AlN の溶解は、AlN が溶解し始める 1100°C で 50°C ほど高温側にずれている。BN の溶解も同様に高温にずれると考えられるが、B の固溶量は前述のように微量であり、AlN のように、分析によつて溶解挙動を追跡するのは困難である。Fig. 5 をみると、1 回焼入れによる焼入性は γ 化温度が 930°C、と上昇するにつれて向上し、1000°C で最大となつている。

これは 1000°C で焼入性向上に最適量の B が固溶すること、最適量の B が固溶する温度は、平衡温度の 930°C から 1000°C 付近にずれることを示している。

以上 1000°C の γ 化によつて、Al-B 処理が目標とする、焼入性向上に最適量の B が固溶化されることを推論した。Fig. 1, 2 は 2 回焼入れの焼入性に対する 1 回目の γ 化温度の影響の大きいことを示している。これは 1 回目の焼入れの γ 化によつて固溶化される B の量が焼入性向上に対する B の効果を決定する大きな因子であることを意味している。1000°C の γ 化で固溶する B の量は 930°C の Al-B-N 間の平衡固溶量に近く、 γ 化温度が 1000°C から低下しても、すぐには変化しない安定した状態にあると考えられる。またその状態における N の固溶量は、前述のように、9.1ppm ときわめて少量と推測される。このため、1000°C の γ 化から 1 回目の焼入れを行なう場合、冷却中に B が N と再結合することはないものと考えられる。2 回目の焼入れにおいては、Fig. 3, 4 に示したように、幅広い γ 化条件にわたつて焼入性は安定して高い。

これは 1 回目の、1000°C の γ 化によつて固溶化された適量の B が 2 回目の焼入れの γ 中にまで安定して維持されるためと解釈できる。これは、1 回目の γ 化により、固溶 N が十分低減されているため、2 回目の γ 化過程において、B は N に捕捉されることがないためと考えられる。この点に関し、井関ら⁵⁾は、加熱途中で B は γ 中に溶解しやすい $\text{Fe}_{23}(\text{CB})_6$ としてフェライト中に析出し、N から保護された形で γ に引継がれるという機構を提案している。Fig. 5 に示したように、2 回目の γ 温度 870°C 以下で焼入性が低下するのは、 $\text{Fe}_{23}(\text{CB})_2$ の溶解が不十分なためと解釈できる。本報の場合、B の固溶量が極微量であり、 $\text{Fe}_{23}(\text{CB})_6$ が析出するかどうか確認していない。

1 回目の焼入れによつて焼入性向上に最適量の B が固溶し、これが 2 回目の γ 中にも安定して引継がれ、そのため、2 回焼入れによる焼入性は Fig. 6 に示すように安定して高いものと考えられる。

かつまた Al-B 処理の特徴として、前報²⁾に述べたよ

うに、平衡状態における固溶Bの量は、Alの添加量が0.06~0.08%の適正範囲にあれば、N、Bが相当に変動しても、適正範囲に安定している。このため、Al-B処理鋼に適正な γ 化条件で2回焼入れを行なえば、焼入性は成分面、熱処理面の両面から安定化されることになる。

以上、1回目の γ 化によつて固溶化されるBの量が2回焼入れにおける焼入性向上に重要であることを述べたが、もしBの固溶量のみが焼入性を決めるのであれば、Bの最適量が固溶する γ 化温度から1回焼入れしても、2回焼入れ同様の焼入性が得られるはずである。したがつて Fig. 5, 6 を説明するためには、2回焼入れには、Bの固溶量以外にBの効果を増大させる要因がなければならぬ。井上⁹⁾はBの γ 粒界への偏析は低温で進行するほどBの焼入性向上効果の大きいことを指摘している。これからすると1000°Cから焼入れるより、890°Cから焼入れる方がBの焼入性向上効果は大きいことになり、2回焼入れによる焼入性の向上が定性的には説明できる。

5. 結 論

Al-B 処理鋼は、焼入前の γ 化温度における Al-B-N 間の平衡状態において、焼入性向上に最適量のBが固溶するよう、Alの添加量を調整している。0.076%のAlを添加し、930°Cの γ 化によつて焼入性向上に最適量のBの固溶が期待される Al-B 処理鋼を供試鋼とし、焼入性におよぼす γ 化条件の影響を調査して以下の結論を得た。

i) 熱延材を930°Cで γ 化し、焼入れてもBの効果による焼入性の向上は不十分である。これはBの固溶化が平衡状態に達するのが遅れ、所期量のBが固溶しない

ためである。

ii) 1回焼入れにおける焼入性は γ 化温度の上昇とともに向上し、1000°Cで最大となり、1100°Cでは大幅に低下する。

iii) 1000°Cの γ 化によつて、焼入性向上に最適量のBが固溶し、Bの固溶化は平衡状態より約70°Cほど高温にずれる。

iv) 2回焼入れの焼入性は、1回目の γ 化温度に強く影響され、1000°Cでもつとも高く、1000°Cより高くても低くても低下する。

v) 1000°C×1hの γ 化から1回目の焼入れを行なうことにより、2回目の焼入れの γ 化条件を890°C(～930°C)×0～30minと変化させても焼入性は安定して向上し、1回焼入れ以上の高い焼入性が得られる。

文 献

- 1) MAITREPIERRE, D. THIVELLIER, and R. TRICOT: Met. Trans., 6A (1975), p. 287
- 2) 土生隆一, 宮田政祐, 関野昌蔵, 合田 進: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1470
- 3) 土生隆一, 宮田政祐, 関野昌蔵: 鉄と鋼, 59 (1973), 73-S 214
- 4) 土生隆一, 宮田政祐, 関野昌蔵: 鉄と鋼, 60 (1974), 74-S 232
- 5) 井関祥浩, 済木捷郎, 酒井一夫, 中村昌明, 大谷泰夫, 渡辺征一: 住友金属, 27 (1975), p. 399
- 6) 渡辺征一, 大谷泰夫: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 1851
- 7) 渡辺征一, 大谷泰夫, 邦武立郎: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 1842
- 8) 中村 素, 深川宗光, 栗山良員, 谷岡慎一, 雑賀喜規, 小島正男: 石川島播磨技報, 4 (1964), p. 419
- 9) 井上 泰, 山本広一, 上野正勝: 鉄と鋼, 59 (1973), 73-S 211