

論 文

UCC 669.14.018.292 : 669.15-194.2 : 669.781 : 621.785.78

低合金高張力鋼の旧オーステナイト粒界に生成する
ボロン析出物の形態について*

渡 辺 征 一**・大 谷 泰 夫**

Boron-Containing Precipitates Formed on the Prior Austenite
Grain Boundaries in High Strength Low Alloy Steels

Seiichi WATANABE and Hiroo OHTANI

Synopsis:

This paper deals with the identification of boron constituent and its transition to other ferrous boron-carbides during heat treatment. In order to observe boron constituent clearly, the present authors adopted a new technique by which boron constituent on intergranular fractured surface is observed without performing etching.

Boron constituent forms at austenite grain boundaries by step quenching, but this boron constituent begins to transform to fine $M_{23}(CB)_6$ particles from the periphery during holding below A_{C1} . Boron constituent never forms in carbon free steels, and thus it must contain carbon atoms.

It is considered that the boron constituent is not identical with $M_{23}(CB)_6$ because of 1) the above mentioned transition during heat treatment and 2) the difference in response to etching between them.

Globular $M_{23}(CB)_6$ directly forms from ferrite by reheating at temperature below A_{C1} after the specimen is quenched with so high cooling rate that martensite is produced from austenite without forming boron constituent.

1. 緒 言

ボロン添加鋼 (以下B添加鋼) の研究の残された重要課題の1つとして低合金鋼中で生成する何種類かのB析出物の熱処理に対する応答挙動を基本的に明らかにする問題がある。特にステップ焼入れによつて生成するボロン・コンスティチュエントあるいはボロンコンパウンドと呼ばれるきわめて酸に侵されやすいボロン析出物 (以下 Boron constituent) BN および $M_{23}(CB)_6$ は焼入性に重大な影響をおよぼすので、これらの析出物について詳細な知見を持つことはB添加鋼を広く利用する上で避けられない。BN についてはこれまで詳細に研究した結果を発表している¹⁾³⁾ 本論文は対象を Boron constituent に絞った。Boron constituent の研究で最も難しい問題は Boron constituent の抽出が困難であること⁴⁾⁵⁾、このため現在は Boron constituent については混乱状態にあると言つても言いすぎでない。

本実験は Boron constituent の抽出方法に新しい実験手法を持ち込み、熱処理によつてB析出物がどのよう

な変化をするか、いわばダイナミックなB析出物の挙動を追跡し従来得られていない興味ある知見が得られたので報告する。

2. 実験方法

実験に供した鋼の化学組成を Table 1 に示す。鋼 U 30, U36, U39 および U40 は Boron constituent を観察する目的で真空中で 17 kg 溶製したものである。Nの影響を無視できるようにNはできるだけ低くした。またA 58 は大気中で 100 kg 溶製した。Boron constituentの観察は 1200°C 加熱後、650°C に保持した鉛バス中に一定時間保持した後水冷した試験材について行つた⁶⁾。Boron constituent を抽出レプリカによつて観察する際、従来の方法では抽出し難いことを考慮して⁴⁾ 多くの試行錯誤を重ねた末、上に述べた熱処理を JIS 4 号衝撃試験片に施した後室温で衝撃荷重を加えることによつて粒界割れを呈する基本成分を見出し、腐食することなく粒界破面上の析出物を抽出し電顕観察することを試みた。その基本成分の鋼が Table 1 に示す U36 である。破

* 昭和 53 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 6 月 25 日受付 (Received June 25, 1979)

** 住友金属工業(株)中央技術研究所 工博 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagahondori Amagasaki 660)

Table 1. Chemical compositions of specimens. (wt%)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Sol Al	total B	N	Ti	Characteristics
U30	0.09	0.25	0.86	0.005	0.006	0.25	0.98	0.44	0.42	0.03	0.081	0.0017	0.0011	—	low N-B
U36	0.49	0.31	0.81	0.049	0.004	—	1.49	0.50	0.19	—	0.056	0.0035	0.0021	0.04	low N-Ti-B
U39	0.13	0.28	0.83	0.015	0.003	0.24	0.91	0.47	0.41	0.04	0.054	0.0037	0.0050	0.01	low N-Ti-B
U40	0.005	0.08	0.02	0.005	0.005	<0.01	5.04	0.01	<0.01	<0.01	0.003	0.0180	0.0010	—	Fe-Ni-B
A58	0.11	0.24	0.85	0.009	0.008	0.25	1.02	0.39	0.46	0.03	0.074	0.0025	0.0107	—	B

面から抽出レプリカを採取するに際し、破面上に直接カーボン蒸着し、電気分解により地鉄を溶かし剥離する方法および硝酸セルロース膜を醋酸メチルを溶媒として破面上に貼りつけ引きはがす、いわゆるブランク・レプリカの2方法を行つたが両者の間には差異は認められなかつた。U39については高温から一定速度で600°Cまで徐冷した後室温まで急冷し、通常の方法で抽出レプリカを採取し加速電圧100kVの電子顕微鏡観察に供した。従来の方法によつて研磨面から抽出レプリカを採取する際、腐食はピクラルで行つた。U40はFe-Ni-B

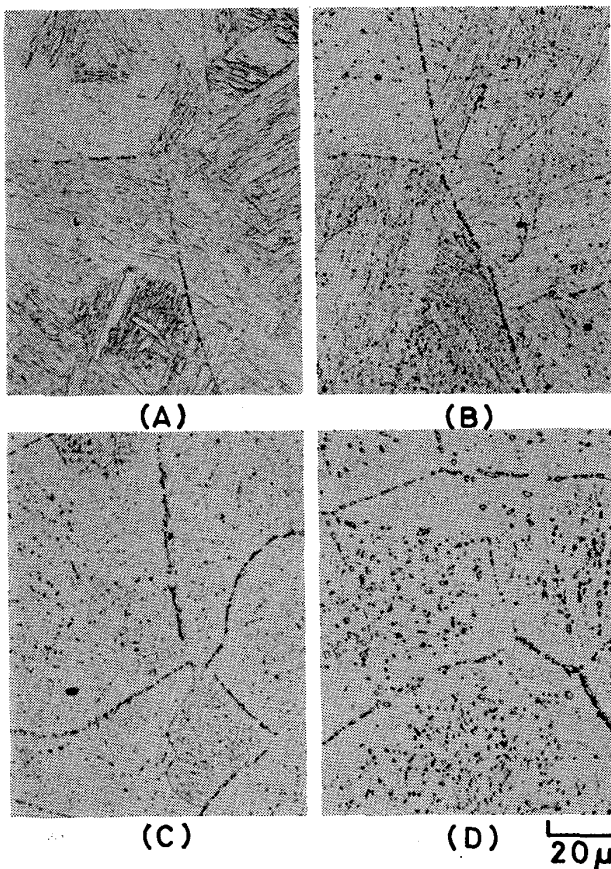
系であり、Cを含有しない系でBoron constituentを観察するのに用いた。A58においてNはAlによつてAlNとして固定してNの影響を除き、AlNが固溶しない温度域での熱処理に供し、主としてM₂₃(CB)₆を観察するのに用いた。

3. 結 果

3.1 Boron constituent の観察

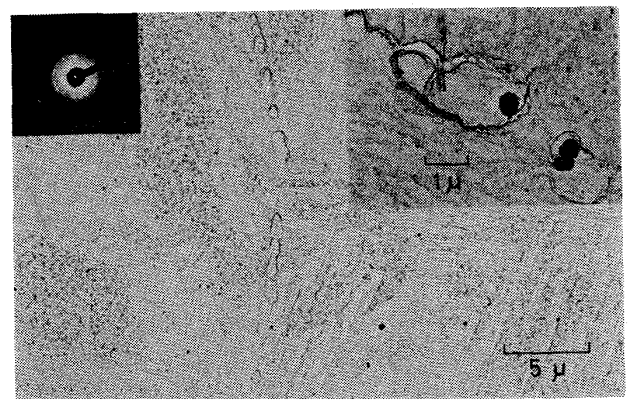
Photo. 1にU30を1200°Cから650°Cにステップ焼入れし、50s保持した組織およびそれを690°Cに2, 8および50h保持した光学顕微鏡組織を示す。Photo. 1(A)で旧オーステナイト(以下 γ と記す)粒界に生成している析出物がBoron constituentである⁶⁾。これを690°Cに再加熱して保持すると保持時間が長くなるにつれてこれらの析出物は粗大化する。Photo. 1(A)に示す析出物を通常の方法で研磨面を腐食して抽出レプリカを採取してもPhoto. 2に示すように抜け落ちてしまい痕跡のみが観察される。痕跡の中にはPhoto. 2に示すようにリング状の電子線回折パターンが存在することがあるが、これらはBoron constituentでなくBNである²⁾。

通常の方法ではBoron constituentの抽出は不可能なので前節で述べたようにU36のJIS4号衝撃試験片に1200°C×15min→650°C×50sの熱処理を行つた後、室温にて衝撃荷重を加え粒界破壊することを確認の上、

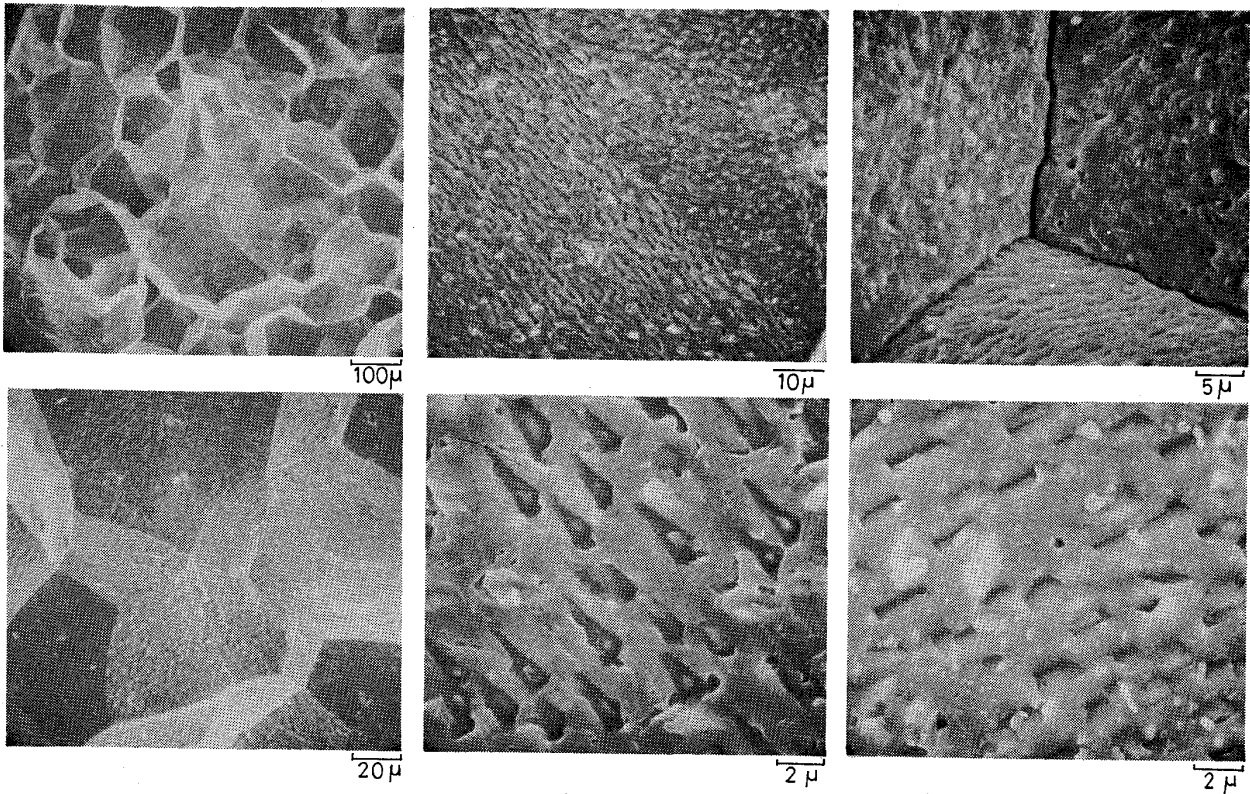


(A) 1200°C×15min→650°C×50sWQ
 (B) (A)+690°C×2hWQ
 (C) (A)+690°C×8hWQ
 (D) (A)+690°C×50hWQ

Photo. 1. Optical microstructures of steel U30. (etchant: 5% picral)

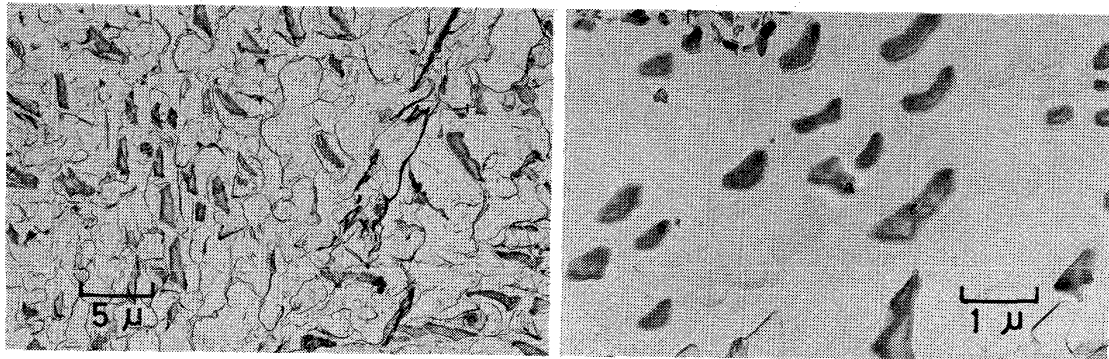


Heat treatment: 1200°C×15min→650°C×50sWQ
 Photo. 2. Extraction replicated microstructure of steel U30. (etchant: 5% picral)



Heat treatment : 1 200°C×15min→650°C×50sWQ

Photo. 3. Fractographs of steel U36 fractured by intergranular mode.



Heat treatment : 1 200°C×15min→650°C×50sWQ
Intergranularly fractured by impact load at room temperature.

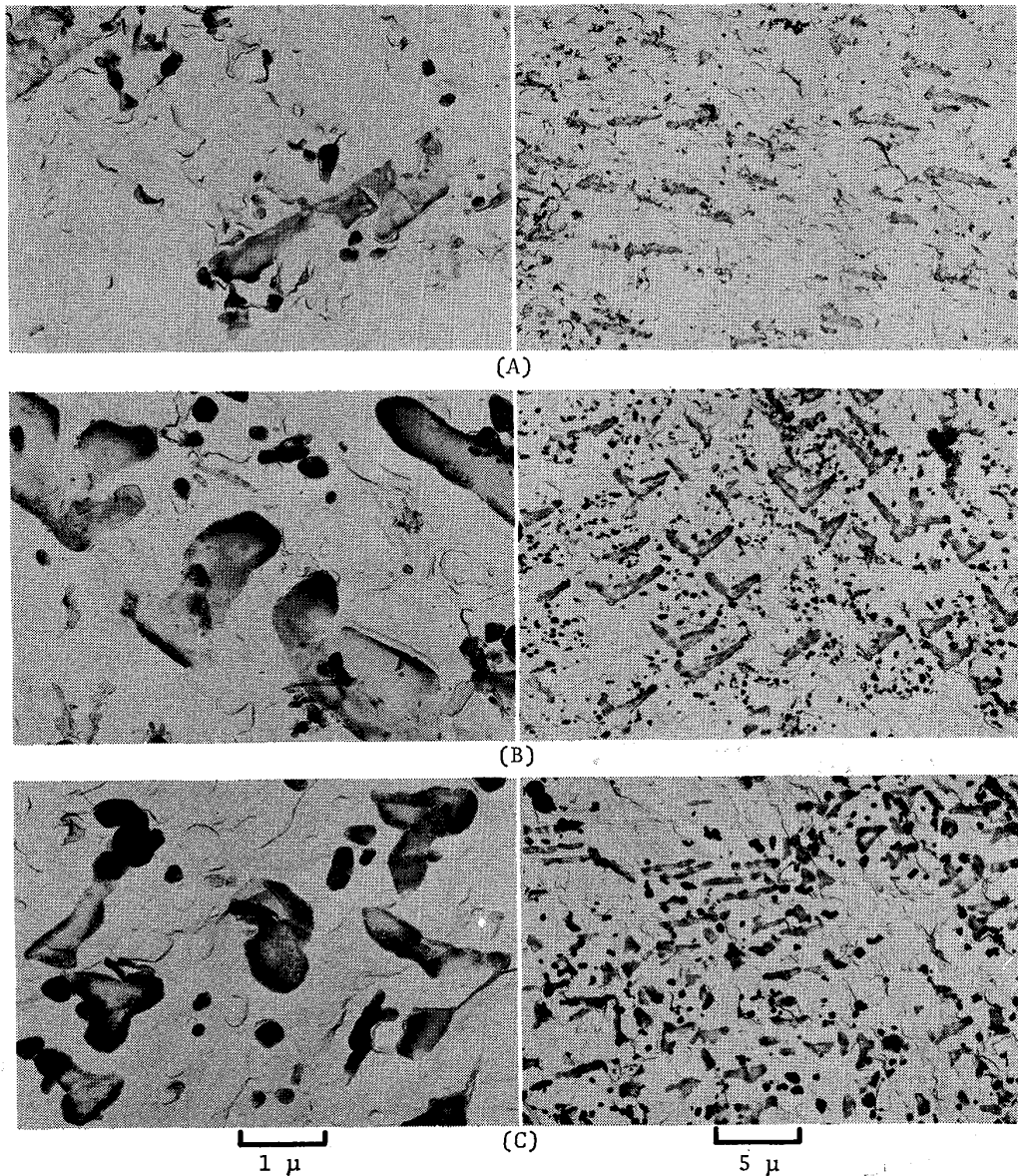
Photo. 4. Extraction replicated boron constituent from intergranularly fractured surfaces of steel U36. (No etching)

抽出レプリカを採取することを試みた。試験片破面の走査型電顕像を Photo. 3 に示す。低倍率の像から典型的な粒界割れを呈していることがわかる。破面上にはボイドがあり各ボイドの底に析出物が存在している。これらの析出物の向きはほぼそろっており、厳密な意味ではないが晶癖面をもつて析出することが推測される。

Photo. 4 に 1 200°C×15 min→650°C×50 s 水冷後粒界破壊させた破面の抽出レプリカ電顕組織を示す。Photo. 4(A) では破壊時に粒界はかなり変形しているが析出物の存在は認められる。Photo. 4 に認められる析出物が Boron constituent である。Boron constituent の

形状をあらわしたのは Photo. 4 がはじめてである。この析出物の電子線回折像を得るため多くの試行を行ったが電子線回折像は得られなかつた。当初 Boron constituent の実体が抽出できず溶損していると考えて、硝酸セルロース膜を酢酸メチルを溶媒として破面に貼りつけ引きはがすという、いわゆるブランク・レプリカを採取し観察したが Boron constituent は認められるものの、電子線回折像は得られなかつた。考察で述べるように、Photo. 4 で Boron constituent は実際に抽出されている。

ステップエンチ後 650°C×1 h, 8 h および 50 h の熱処理を加えて、粒界破面の抽出レプリカを観察した結果



Heat treatment : (X) 1 250°C×15min→650°C×50sWQ
 (A) (X)+650°C×1hWQ
 (E) (X)+650°C×8hWQ
 (C) (X)+650°C×50hWQ

Photo. 5. Extraction replicated boron precipitates from intergranularly fractured surfaces of steel U36. (No etching)

を Photo. 5 に示す。650°Cでの保持時間が長くなるにつれ Boron constituent の明視野像におけるコントラストがはつきりしてくるが、倍率を高くして観察すると Boron constituentの周縁部から非常に微細な析出物が生成しているのが観察される。この微細な析出物は Photo. 6 に示すように $M_{23}(CB)_6$ である⁴⁷⁾。つまり Boron constituent をフェライト (以下 α と記す。) 温度域に保持することによつて、Boron constituent→ $M_{23}(CB)_6$ の遷移が生じることが見出された。

近年 Boron constituent は $M_{23}(CB)_6$ であるという

考えが発表されているが、もし Boron constituent が $M_{23}(CB)_6$ であれば Photo. 5 および 6 のように周縁部から微細に分解して $M_{23}(CB)_6$ が生成しないはずであり、むしろ個々の Boron constituent が Ostwald ripening を行いながら成長すると考えられる。またもし Boron constituent が $M_{23}(CB)_6$ ならば Photo. 2 のように腐食によつて抜け落ちず、後述の Photo. 8 に示すように $M_{23}(CB)_6$ として抽出される筈である。したがつて Boron constituent は $M_{23}(CB)_6$ ではない。このような結果をもとに Photo. 1 を考えると、Photo. 1(A)

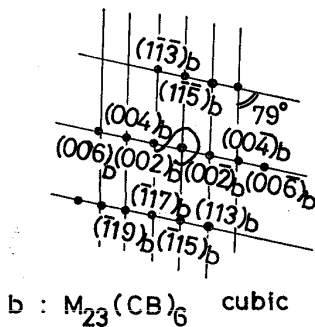
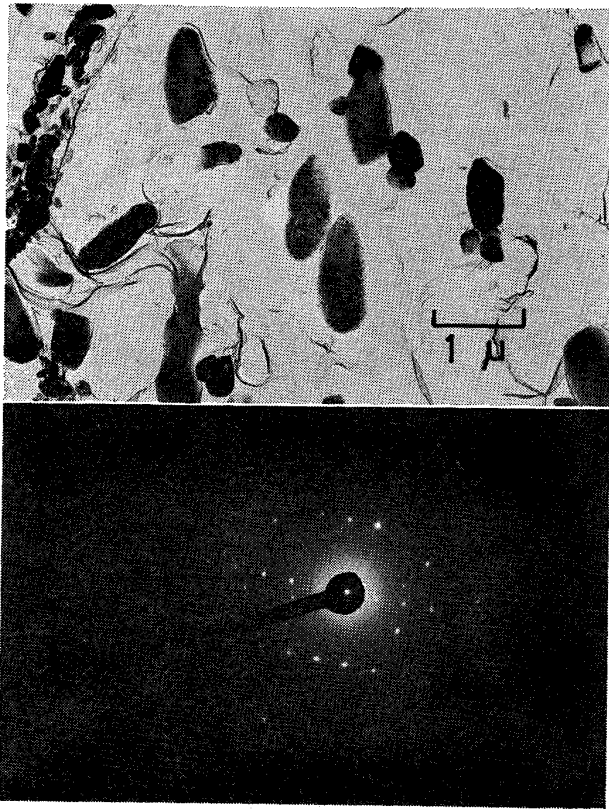


Photo. 6. Electron diffraction pattern of fine particles ($M_{23}(CB)_6$) observed in Photo. 5(B). (No etching)

に示す旧 γ 粒界上の析出物は Boron constituent と定義づけられるべきものであり, Boron constituent であることは確実であるが, (B), (C) および (D) は Boron constituent だけでなく, Boron constituent から遷移した $M_{23}(CB)_6$ を含んでいると考えられる。

鋼 U39 について 1300°C から 600°C まで $50^\circ\text{C}/\text{h}$ で徐冷し 600°C から急冷した試料の抽出レプリカ電顕組織を Photo. 7 に示す。Photo. 7 では Photo. 1 と同様に γ 粒界上の B 析出物は大部分抜け落ちているが, 抜け落ちていない個所もあり, その部分を倍率を上げて観察すると, やはり微細な析出物の集合体から成つていることがわかる。電子線回折パターンはこの析出物が $M_{23}(CB)_6$ であることを示している。この $M_{23}(CB)_6$ は

徐冷途中 γ 粒界に Boron constituent が生成しついでそれが遷移したものであることが Photo. 5 および 6 から推定される。

Photo. 8 は鋼 A58 に $930^\circ\text{C}\times 1\text{h}$ 加熱・水冷後 $650^\circ\text{C}\times 1\text{h}$ 空冷の熱処理を加えた試料の旧 γ 粒界近傍における抽出レプリカ電顕写真である。粒界上の析出物は粗大塊状であり, 電子線回折パターンよりこれが $M_{23}(CB)_6$ であることがわかる。Photo. 5 および 7 と Photo. 8 とが異なる点は Boron constituent から遷移した $M_{23}(CB)_6$ が微細な粒状の $M_{23}(CB)_6$ であるのに対し Photo. 8 のそれは粗大塊状の析出物である。この事実は Photo. 8 に認められる析出物が, これまでに述べた Boron constituent から遷移した $M_{23}(CB)_6$ とは異つた過程を経て生成したことを示している。Photo. 8 に観察される $M_{23}(CB)_6$ はマルテンサイト変態後, 再加熱する際にフェライトから直接析出したと考えられる。

Photo. 9 に Fe-Ni-B 系の U40 を 1200°C から 650°C にステップクエンチした後水冷した試料の粒界近傍の抽出レプリカ電顕組織を示す。粒界近傍には Photo. 2 に示すような腐食孔はほとんど認められず Boron constituent は生成していない。これより Boron constituent は Fe_2B あるいは FeB などの硼化物ではないと考えられる⁸⁾。

4. 考 察

4.1 Boron constituent の実体

通常の抽出レプリカ採取方法は試料を研磨・腐食(ピクラール)の後, 真空中でカーボン蒸着した後, ブロムエステル中で数時間放置しある程度地鉄を溶解させ, さらに電気分解によりカーボン膜をはがしてカーボン膜上の析出物を観察するのに対し衝撃試験片破面上の析出物は Photo. 3 の走査型電顕組織に認められるように析出物が表面に顔を出しているので腐食する必要がない。Photo. 2 および 3 の差異はそれが原因で生じる。すなわち Photo. 2 ではピクラール腐食するため γ 粒界上の Boron constituent は溶け落ちるので抽出レプリカの電顕組織に溶け落ちた穴が認められるのに対し, Photo. 4 では腐食をしないために Boron constituent は抽出されている。なぜならば Photo. 5(A)に認められるように, 粒界上の Boron constituent で反対側の破面上にのつたと考えられる Boron constituent の痕跡がかなり認められ, その部分はマトリックスと同じ色調でただ“くぼみ”のみが観察されるからである。実体が抽出されているにもかかわらず回折像が得られない理由は不明である。いずれにしても Boron constituent の粒界における形状は本方法

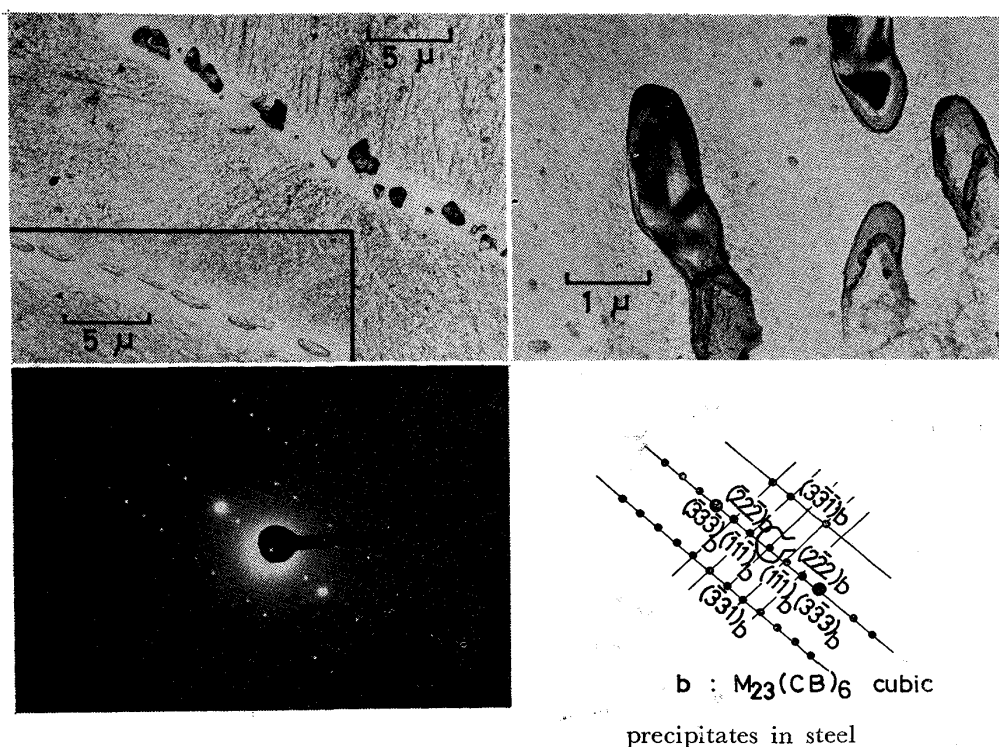


Photo. 7. Extraction replicated boron precipitates in steel U39 cooled with cooling rate 50°C/h from 1 300 to 600°C and quenched. (etchant: 5% picral)

により初めて明らかにされたもので Boron constituent の観察手段として適していることがわかる。

金子ら⁹⁾は Fe-C-B 系について熱力学的計算により $Fe_{23}(CB)_6$ の初析面は比較的 B 量の多い範囲に限られ狭いので、Boron constituent は $Fe_{23}(CB)_6$ とは考えられずむしろ $Fe_3(CB)$ の方が可能性が高いことを提唱した。本実験結果は Boron constituent は $M_{23}(CB)_6$ と異なることを裏づけたが $M_3(CB)$ であるか否かは不明である。Photo. 9 から判断して Boron constituent は C を含有しない鋼では生成しないので Fe_2B あるいは FeB などの硼化物とは考えにくい⁸⁾。やはり Fe-B-C 3 元系からなる析出物であろう。

SHARMA ら¹⁰⁾は B が単に γ 粒界に偏析するだけでは γ 粒界エネルギーを高々数パーセント下げるにすぎないという ADAIR ら¹¹⁾の計算結果を引用し、むしろ焼入れ途中で $M_{23}(CB)_6$ が γ 粒界に析出し、 $M_{23}(CB)_6$ が微細ならば界面エネルギーを下げるのにより有効であるという理論を発表した。これを受けて MAITREPIERRE ら¹²⁾は 100 ppm 程度の B を含有する試料を高温から 800°C に焼入れ 2 h 保持した後、薄膜透過電顕観察を行った結果、 γ 粒界に $M_{23}(CB)_6$ が生成しているのを認めた。本実験結果と対比させると MAITREPIERRE らの観察した $M_{23}(CB)_6$ は Boron constituent から遷移したものかあるいは B 量がきわめて高い試料なので $M_{23}(CB)_6$ を初

析析出物として持つ組成となっており本実験とは異なる現象が生じていることが考えられる。

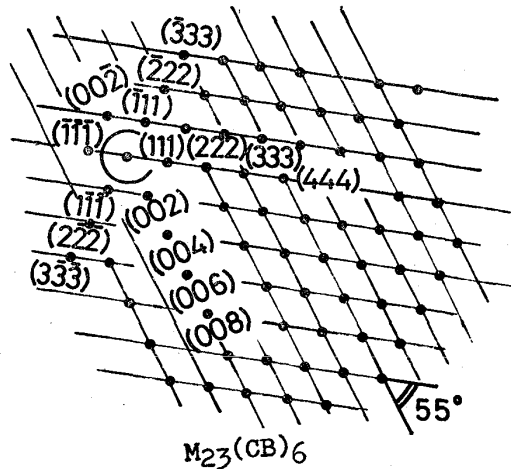
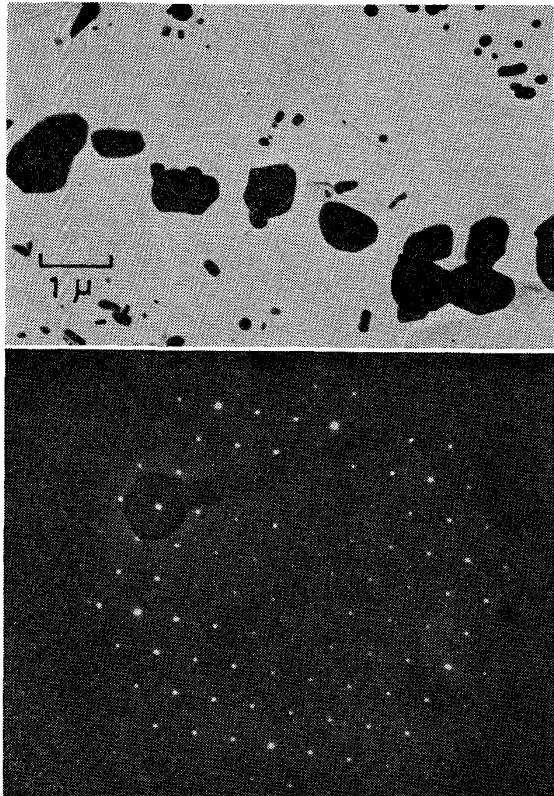
4.2 N の関与しない B 析出物の変化

N の関係した B 析出物の遷移についてはこれまでいくつか報告してきたので、ここで N の関与しない B 析出物の変化を述べる。N が存在しない鋼を焼入れ-焼もどすとき Fig. 1 に示すような B 析出物の変化が生じる。

焼入冷却速度の遅いとき γ 相中で γ 粒界に Boron constituent を生成する。これを再加熱すると Boron constituent は $M_{23}(CB)_6$ に遷移し、さらに Ac_3 点以上まで加熱すると $M_{23}(CB)_6$ は γ 中に固溶する。また冷却速度のきわめてはやくときには、Boron constituent は生成せずにマルテンサイト変態し、再加熱時に γ 相から $M_{23}(CB)_6$ が生成する。本実験結果を Fig. 1 は矛盾なく説明でき、かつ著者らが既に発表した N の関与する B 析出物の変化と対をなして鋼中における B 原子の変化を定性的に説明し得るものである。鋼中の B 原子の挙動が複雑なのは N の関与する場合とそうでない場合が重なっていることに起因している。

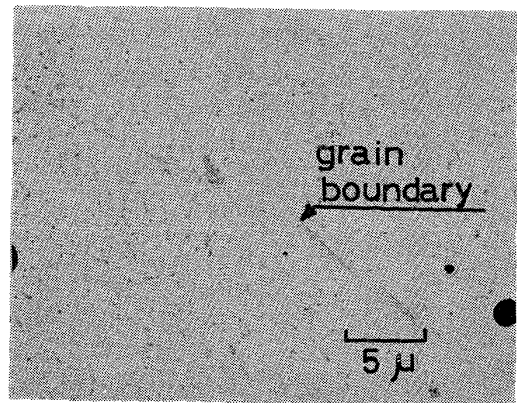
5. ま と め

1) 粒界破壊を生じるベース成分の鋼を用いて、粒界破面上の Boron constituent を抽出レプリカにより観察し、以下の結果を得た。



Heat treatment : 930°C × 1 h WQ + 650°C × 1 h AC
(etchant : 5% picral)

Photo. 8. Extraction replicated M₂₃(CB)₆ in steel A58.



Heat treatment : 1 200°C × 15 min → 650°C × 100 s WQ
(etchant : 5% picral)

Photo. 9. Extraction replicated microstructure of steel U40 (Fe-Ni-B).

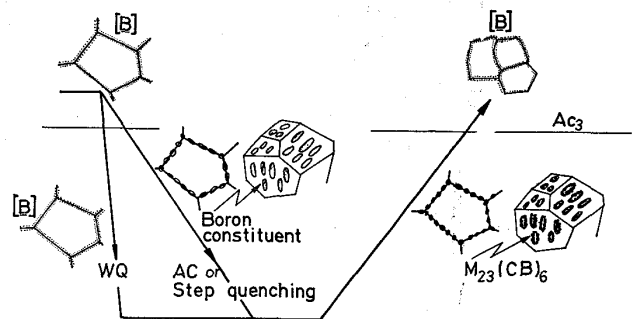


Fig. 1. Schematic representation of boron cycle in which nitrogen does not participate; this cycle together with that in literature 2) which illustrate the interaction of B atom with nitrogen describes almost whole behavior of B atoms in low alloy steels.

2) B添加鋼を Boron constituent を生じることなく急速に焼入れた後、α 温度域に再加熱すると Boron constituent を経ることなく旧γ 粒界上に M₂₃(CB)₆ を生成する。

3) Fe-Ni-B 系においては Boron constituent は観察されなかつたので、Boron constituent は Fe₂B (M₂B) などの単なる硼化物とは異なり C を含有した化合物と考えられる。

おわりに本論文の発表を許可された住友金属工業(株) 取締役中央技術研究所長小田尚輝博士および本研究の遂行に際し多大の御激励を賜った同所所次長行俊照夫博士にあつく御礼申し上げます。

文 献

- 1) 渡辺征一, 大谷泰夫, 邦武立郎: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 1842
- 2) 渡辺征一, 大谷泰夫: 鉄と鋼, 62(1976), p. 1851
- 3) 土生隆一, 宮田政祐, 関野昌蔵, 合田 進: 鉄と鋼, 60(1974), p. 1470

① Boron constituent は厳密ではないが一定の晶癖面を持つてγ粒界に析出する。

② Boron constituentをα温度域で保持すると Boron constituent の周縁部から微細な M₂₃(CB)₆ に分解する。

③ 上記の②および腐食によつて Boron constituent は選択的に溶解落ちるが M₂₃(CB)₆ はそのような事実はないという事実とから Boron constituentはM₂₃(CB)₆ とは異なる。

- 4) Y. OHMORI: *Trans. ISIJ*, 11 (1971) 5, p. 329
- 5) 金沢正午, 中島 明: 日本金属学会講演概要
S39年秋季, p. 102, S40年春季, p. 80, 81
- 6) R. A. GRAVEY: *Trans. ASM*, 37(1946), p. 136
- 7) K. W. ANDREWS, D. J. DYSON, and S. R. KEOWN:
Interpretation of electron diffraction patterns,
Adam Hilger Ltd., (London)
- 8) G. OSTBERG: *Nature*, 200 (1963), p. 1311
- 9) 金子秀夫, 西沢泰二, 千葉 昂: 日本金属学会誌
30(1966), p. 263
- 10) R. C. SHARMA and G. R. PURDY: *Met. Trans.*,
5(1974), p. 939
- 11) A. M. ADAIR, J. W. SPRETNAK, and R. SPEISER:
Trans. AIME, 203(1955), p. 353
- 12) Ph. MAITREPIERRE, D. THIVELLIER, and R.
TRICOT: *Met. Trans.*, 6A(1975), p. 287