

© 1986 ISIJ

# ボロン処理した Cr-Mo-Nb 鋼の焼入性と 高温焼もどし特性に及ぼす微量元素の影響

論文

津村 輝隆\*・岡田 康孝\*\*・大谷 泰夫\*\*

Effect of Microalloying Elements on the Hardenability and the Properties after Tempering at High Temperature in Boron Treated Cr-Mo-Nb Steels

Terutaka TSUMURA, Yasutaka OKADA and Hiroo OHTANI

## Synopsis :

The hardenability and the properties after tempering at high temperature in boron treated Cr-Mo-Nb steels have been investigated with regard to the effect of microalloying elements. The results are as follows:

(1) The hardenability and the toughness are divided roughly into three regions according to B and N contents under the condition that Ti and sol. Al contents are fixed. In the first region, dissolved B ([B]) content is poor, so steels have low hardenability. In the second region, [B] content is excess and steels have inferior toughness because of coarse  $M_{23}(C, B)_6$  boro-carbides precipitation and denuded zones formation along grain boundaries on tempering treatment at high temperatures. In the third region, [B] content is optimum and steels have good hardenability and high toughness. The upper shelf energy, however, decreases when B is more than 30 ppm.

(2) Ti and sol. Al contents affect [B] content, and therefore the boundary lines above mentioned shift with the addition and reduction of Ti and/or sol. Al.

(3) Grain boundary carbides are  $M_3C$  type carbides in B-free steels, and  $M_{23}(C, B)_6$  type boro-carbides in B-treated steels. In the N stabilized steels,  $M_{23}(C, B)_6$  precipitates are fine, if [B] is less than about 10 ppm.

## 1. 緒 言

強度・靭性が良好でしかも耐硫化物応力腐食割れ性も良好な鋼の需要が増加している。特に耐硫化物応力腐食割れ性は、完全焼入後高温焼もどしを行つた均質な焼もどしマルテンサイト ( $\alpha'$ ) 組織で最も優れているため<sup>1)~6)</sup>、焼入性が良好でしかも高温焼もどしにおいて軟化抵抗の高い B 処理を行つた Cr-Mo 鋼が使用されてきた<sup>3)~6)</sup>。

鋼板の焼入性改善に関する研究において、B 添加量に對しては最適量があり、過剰に添加すると B に富んだ相 (B-constituent) が析出し<sup>7)</sup>、かえつて焼入性が低下することが明らかにされている<sup>8)</sup>。さらに、最適 B 量は基本成分系により変化することも報告されている<sup>7)9)~23)</sup>。

ところで鋼板の場合は低温加熱圧延が可能であるため、N を Al で固定し焼入性改善に有効な固溶 B ([B]) を確保する Al-B 处理が一般的であるが<sup>21)22)24)</sup>、钢管の圧延などの場合は低温加熱圧延が困難で高温での熱履歴

を受けるため、Al 単独では N の固定が不十分となり B を有效地に利用できない。このために高温でも N を固定できる Ti を用いることが必要となる<sup>25)~27)</sup>。しかしながら N を Ti で固定した場合には、耐硫化物応力腐食割れ性を向上させるために 600°C 以上の高温焼もどし処理を行うと、焼入性向上には有効であつた [B] も量が多くなると、粒界に粗大な  $M_{23}(C, B)_6$  型のボロカーバイドと無析出帶 (denuded zone) を生じ、低温靭性が劣化することがある<sup>28)</sup>。

高温焼もどし状態の性能に対する B の影響について検討した例は極めて少なく、焼入性に対する影響ほどには解明されていない。そこで本研究では 1Cr-0.5Mo-0.03Nb 鋼をベースに、焼入性と高温焼もどしにおける粗大な  $M_{23}(C, B)_6$  の析出挙動と Ti-Al-N-B との量的関係について明らかにすることを目的に調査を行つた。この結果焼入性及び靭性は Ti, Al 量が一定の場合には B, N 量により 3 領域に大別され、Ti, B, N 量のコントロールにより、良好な焼入性と高温焼もどしの場合に

昭和 55 年 4 月・10 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 6 月 13 日受付 (Received June 13, 1985)

\* 住友金属工業(株)中央技術研究所 (現: 住友金属工業(株)小倉製鉄所) (Central Research Laboratories, Now Kokura Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1 Konomimachi Kokurakita-ku Kitakyushu 802)

\*\* 住友金属工業(株)中央技術研究所工博 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

Table 1. Chemical compositions of steels investigated (wt%).

Steel	C	Ti	B	sol Al	N	Steel	C	Ti	B	sol Al	N				
E1	0.28	—	0.0009	0.038	0.0040	H1	0.27	—	0.0007	0.011	0.0019				
E5	0.29	0.039	0.0011	0.046	0.0063	H9	0.29	—	0.0013	0.115	0.0135				
E6	0.28	0.042	—	0.050	0.0054	I1	0.26	0.010	0.0007	0.012	0.0020				
E7	0.28	0.036	0.0012	0.045	0.0046	I9	0.28	0.012	0.0011	0.094	0.0126				
F1	0.26	—	—	0.046	0.0062	C1	0.26	0.008	0.0006	0.048	0.0022				
F6	0.29	—	0.0084	0.069	0.0107	C14	0.28	0.013	0.0046	0.066	0.0142				
G1	0.27	0.009	—	0.042	0.0059	Other compositions : 0.3Si-0.5Mn-1.0Cr-0.5Mo-0.03Nb									
G6	0.28	0.011	0.0064	0.057	0.0081										

Table 2. Quenching conditions.

Thickness (mm)	Quenchant	Cooling rate (°C/s)
7	Ice brine	70
12	Water	45
12	Oil	20
20	Oil	10

も優れた靭性が得られることなどが判明したので以下に報告する。

## 2. 実験方法

供試鋼は 0.27C-0.5Mn-1.0Cr-0.5Mo-0.03Nb をベースとし Ti, B, sol Al, N 量を変化させたものである。Table 1 にその化学組成を示す。

鋼塊を 1220°C に加熱後、鍛造によりショミニー端焼入性試験用の 30 mm φ 棒材と 50 mm 厚の板材を採取した。後者はさらに鋼管の圧延を考慮して高温の 1200°C に加熱後、圧延により 10 mm 及び 30 mm 厚に仕上げ、それぞれ 7 mm 厚と 12~20 mm 厚に平面機削で減厚を行つた。これは表面スケールの影響及び圧延条件の効果すなわち圧下比・圧下温度域や冷却速度が熱

処理後の組織を通じて機械的性質に及ぼす効果を除去することを目的としたものである。

熱処理は 920°C で 30 min のオーステナイト ( $\gamma$ ) 化後、Table 2 に示す条件で焼入れを行い、高温焼もどしとして 700°C × 1 h 空冷の焼もどしを行つた。ショミニー試験もアルゴン雰囲気中で 920°C で 30 min の  $\gamma$  化を実施し、一端焼入れしたものについて、脱 C 及び脱 B<sup>29)30)</sup>の影響を除くため 5 mm の平行切削後、硬度測定を行つた。

機械的性質は板厚に応じて平行部の直径が 3 mm φ と 8.5 mm φ の引張試験片とサブサイズ及びフルサイズシャルピー衝撃試験片（それぞれ 5 × 10 × 55 mm-2 mm V ノッチ及び 10 × 10 × 55 mm-2 mm V ノッチ）を板厚中央部から圧延方向に採取して調査した。

ミクロ組織はピクラールで腐食後、抽出レプリカ法により電子顕微鏡で観察した。

## 3. 実験結果

### 3.1 焼入性と靭性に及ぼす Ti 量の影響

Fig. 1 に焼入性に及ぼす Ti 量の影響を示す。1200°C を越える高温での熱履歴を受けた B≈10 ppm 含有鋼の 920°C での焼入性は sol Al 量≈0.04% ではなく Ti 添加により向上する。特に水冷端から 15 mm を越える領域での焼入性が改善される。ところが同じ材料の 7 mm 厚鋼板に氷食塩水焼入れ (IBQ) を行い、700°C の高温で焼もどしを行つた場合、Fig. 2 に示すように Ti 量増加に伴い靭性は単調に劣化した。Ti 量が 0.01~0.015% 程度までは破面遷移温度 ( $vT_{rs}$ ) の上昇は少ないが、それを越えると同一強度レベルでの E3 鋼 (675°C 焼もどしの●印) と E5 鋼の比較から、 $vT_{rs}$  はほぼ 10°C/0.01% Ti の割合で上昇している。

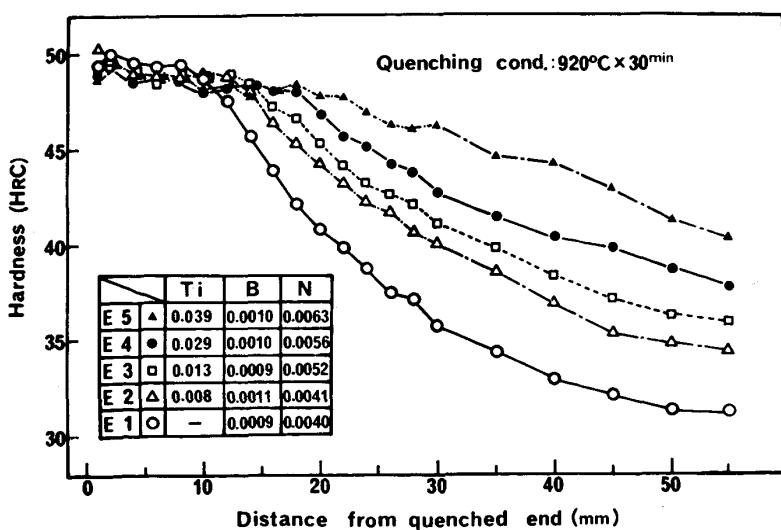
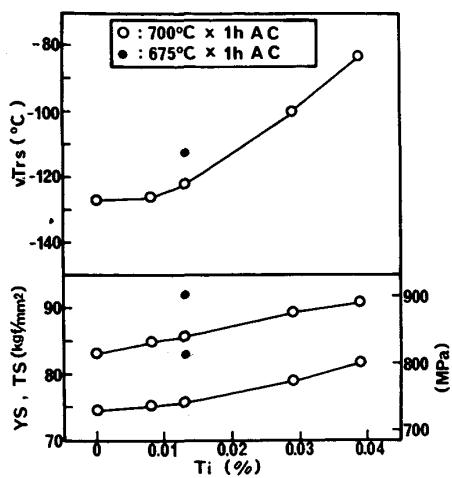


Fig. 1. Jominy curves of steels E1~E5 (sol. Al≈0.04%).



7 mm thick, 920°C×30 min IBQ+700°C×1 h AC

Fig. 2. Effect of Ti on the mechanical properties of steels E1~E5.

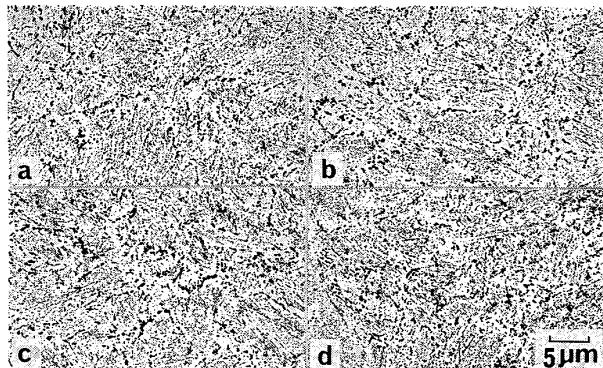
7 mm 厚の鋼板を IBQ 处理した場合の板厚中央部の冷却速度は 70°C/s (実測値) であり、ジョミニー曲線と対応させると<sup>31)</sup>、E1~E5 鋼のすべてについて完全焼入組織を呈すると考えられる。また  $\gamma$  粒はいずれも微細で大差なく、ASTM No. で 8.3 程度であった。従つて Ti 量の増加による  $\nu T_{rs}$  の上昇は、焼入組織や結晶粒度によるもの<sup>32)</sup>ではない。E4 鋼と E5 鋼はいずれも化学量論的に Ti で N を固定した B 添加鋼であるため、高温焼もどし時に粗大な  $M_{23}(C, B)_6$  が析出して  $\nu T_{rs}$  を上昇させることができるので<sup>28)</sup>、700°C での焼もどし後のミクロ組織を詳細に調査した。結果を Photo. 1 に示す。Ti を多量に含む E4 鋼や E5 鋼においても粒界には粗大な ポロカーバイドは観察されず Ti-free の E1 鋼や 0.013%Ti の E3 鋼と同様に、炭化物が微細に分散した焼もどし  $\alpha'$  組織を呈している。従つてトータル B 量を 10 ppm 含む鋼において Ti 添加により靭性が劣化する原因は Photo. 2 に示すような Ti(C, N) が多量に形成されることによるものと考えられる。

上記のように Ti は N を固定して B の焼入性向上効果を発揮させる反面、Ti(C, N) を形成し多量に添加すると靭性を劣化させる可能性が考えられるので、シリーズ F~I では Ti-free または  $Ti \approx 0.01\%$  として Ti(C, N) による靭性劣化が問題にならない範囲において Al, N, B 間の量的関係を検討した。

### 3.2 焼入性と靭性に及ぼすB量の影響

#### 3.2.1 焼入性

Fig. 3, 4 に Ti-free 及び  $Ti \approx 0.01\%$  のシリーズ F, G のジョミニー曲線を示す。Fig. 3, 4 において B-free 鋼は Ti 添加の有無にかかわらずほぼ同一の曲線を呈し



a) Steel E1 (Ti-free)  
c) Steel E4 (0.029% Ti)  
d) Steel E5 (0.039% Ti)

Photo. 1. Extraction replicas of steels investigated after IBQ and tempering for 1 h at 700°C (7 mm thick).

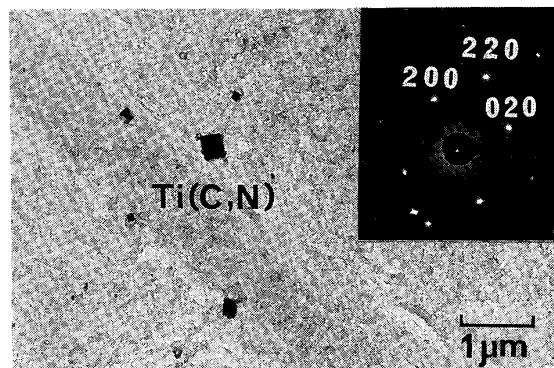


Photo. 2. Ti(C, N) observed in steel E4 after IBQ (7 mm thick).

ている。50%  $\alpha'$  組織と 90%  $\alpha'$  組織の硬さ<sup>33)</sup>を示す水冷端からの距離をジョミニー曲線から求め B 量に対してプロットしたものを Fig. 5 に示す。Ti-free 鋼においては含有 B 量が 9 ppm では十分な焼入性が確保されていない。17 ppm の B 含有で焼入性が著しく上昇する。さらに含有 B 量が 28 ppm および 39 ppm になるとから焼入性は低下し、9 ppm の E1 鋼のレベルと同等となる。55 ppm の B 含有で焼入性は回復するが 17 ppm の F2 鋼には及ばない。含有 B 量が 84 ppm の F6 鋼の焼入性は F5 鋼と同等である。すなわち sol Al  $\approx 0.06\%$  で N 量が 62~107 ppm レベルの Ti-free 鋼の焼入性は B 量とともに向上した後一度低下し、その後再び向上する。一方  $Ti \approx 0.01\%$  のシリーズ Gにおいては含有 B 量が 16~24 ppm で焼入性は最大になり、以後 B 量が増すにつれて焼入性は低下する。この点については後に検討を加える。

#### 3.2.2 韧性

焼入時の冷却速度を変化させた鋼板 (12 mm 厚の水冷 (WQ) と 20 mm 厚の油冷 (OQ)) を 700°C で焼

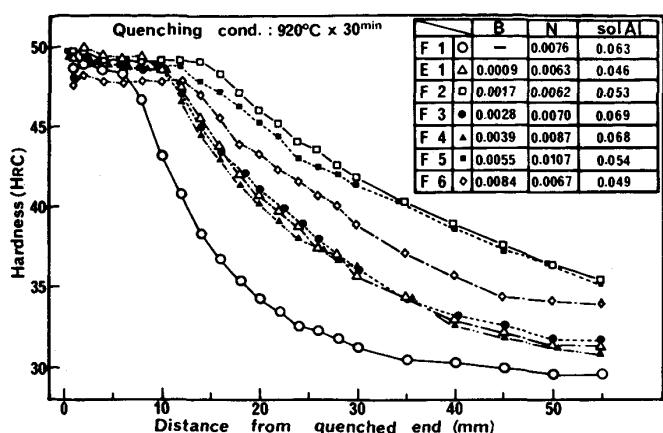


Fig. 3. Jominy curves of steels E1 and F1~F6 (Ti-free).

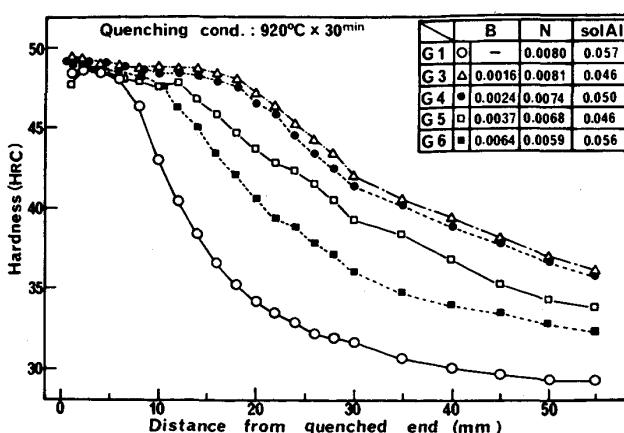


Fig. 4. Jominy curves of steels G1 and G3~G6 ( $Ti \approx 0.01\%$ ).

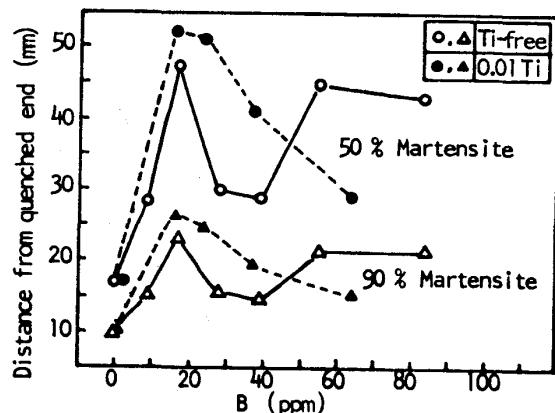


Fig. 5. Effect of B on the hardenability of steels E1, F1~F6, G1 and G3~G6.

もどしを行い、B量の靭性に及ぼす影響を求めた。結果をFig. 6に示す。焼入冷却速度の小さい20mm厚鋼板のOQ材ではB-free鋼の $vT_{rs}$ は高い値を示している。この場合強度が他のものに比べて低いことから、 $vT_{rs}$ の上昇は焼入性低下に基づくものと考えられる(20mm厚OQ材の板厚中央部冷却速度は10°C/sであり、これはジョミニー曲線では水冷端からほぼ15mmの位置に相当する<sup>31)</sup>)。一方高B側では焼入条件にかかわらず靭性の劣化する領域がある。すなわちTi $\approx$ 0.01%鋼ではB量が37ppm以上で $vT_{rs}$ が著しく上昇し、シェルフエネルギー( $vE_{max}$ )も大きく低下する。Ti-free鋼の場合にもB量が84ppmで $vT_{rs}$ の上昇とともに $vE_{max}$ は低下するが、55ppmのB含有量では $vT_{rs}$ に大きな変化は生じていない。この高B領域での靭性劣化は3.1節で述べたTi(C,N)によるものではなく、またB-free鋼における焼入性不良から生じるものでもない。 $vE_{max}$ の低下と $vT_{rs}$ の上昇が同時に生じることから、高温焼もどし時に粒界に粗大に析出するM<sub>23</sub>(C,B)<sub>6</sub>と関係することが考えられる<sup>28)</sup>。

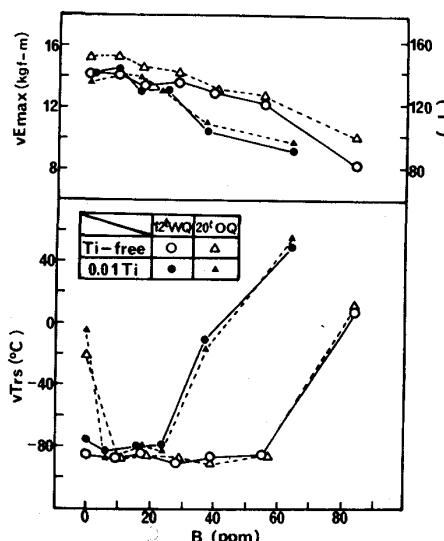


Fig. 6. Effect of B on the toughness of steels investigated after tempering for 1 h at 700°C (Steels E1, F1~F6 and G1~G6).

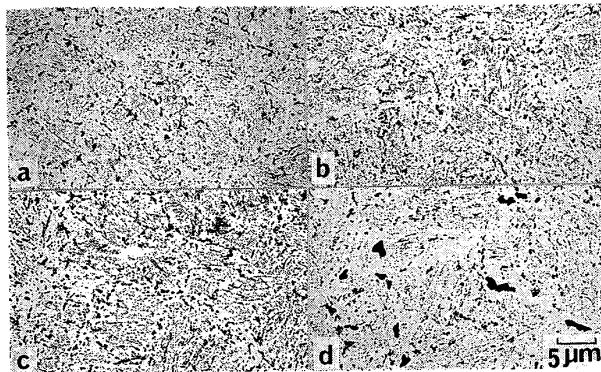
なおBNは球状のため靭性を損なうことは少ないが<sup>28)</sup>高B鋼では $vE_{max}$ が低下する現象が認められるので(Fig. 6)実用上は30ppm程度を上限とするべきと考えられる。

### 3.2.3 ミクロ組織

B鋼の焼入性は[B]量に依存し<sup>9)10)34)35)</sup>、焼入時の[B]はその量により高温焼もどし時に粒界の粗大なM<sub>23</sub>(C,B)<sub>6</sub>を析出させる<sup>28)</sup>。そこでB量に伴う焼入性と靭性の変化について明らかにするために、焼入れまま及び焼もどし後のミクロ組織を観察した。

#### (1) Ti-free鋼のミクロ組織

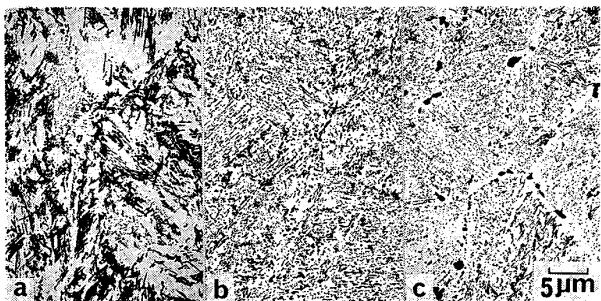
Ti-free鋼(シリーズF)における焼もどし後の典型的な抽出レプリカ組織をPhoto. 3, 4に示す。Photo. 3は12mm厚WQ材の700°C焼もどし組織であるが、B量が55ppmまでは微細な焼もどし $\alpha'$ 組織である



a) Steel F1 (B-free)  
c) Steel F5 (0.0055B)

b) Steel F2 (0.0017B)  
d) Steel F6 (0.0084B)

Photo. 3. Extraction replicas of steels investigated after WQ and tempering for 1 h at 700°C (12 mm thick).



a) Steel F1  
(B-free)  
b) Steel F2  
(0.0017B)  
c) Steel F6  
(0.0084B)

Photo. 4. Extraction replicas of steels investigated after OQ and tempering for 1 h at 700°C (20 mm thick).

のに対し、84 ppm の F6 鋼には粒界の粗大な  $M_{23}(C, B)_6$  と denuded zone が認められる。他方 20 mm 厚 OQ 材については Photo. 4 に示すように、B-free 鋼 (F1 鋼) は高温ベイナイトを主とする組織であり、B を 17 ppm 含む F2 鋼は  $\alpha'$  と低温ベイナイトの混合組織であるが、B が 84 ppm になると粗大な  $M_{23}(C, B)_6$  が粒界に析出している。このように高温焼もどし後の靱性と焼入組織及び粗大な  $M_{23}(C, B)_6$  の粒界析出とがよく対応していることがわかつた。

次に  $M_{23}(C, B)_6$  の粗大析出が高温焼もどしによつて生じることを明確にするために焼入れまま組織の観察を行つた。B 量が 55 ppm の F5 鋼までは Nb(C, N), 短冊状の AlN 球状の BN とともに、短冊状の AlN の突起を有する BN<sup>36)37)</sup>が認められたが、 $M_{23}(C, B)_6$  は検出されなかつた。一方 Photo. 5 に示すように 84 ppm の B を含有する F6 鋼には焼入れまでも  $M_{23}(C, B)_6$  は観察されるが、焼もどし後と比較すると大きさ・量ともに十分に小さい。従つて焼もどし後 F6 鋼にみられた粒界の粗大な  $M_{23}(C, B)_6$  は、高温焼もどし時に未固溶

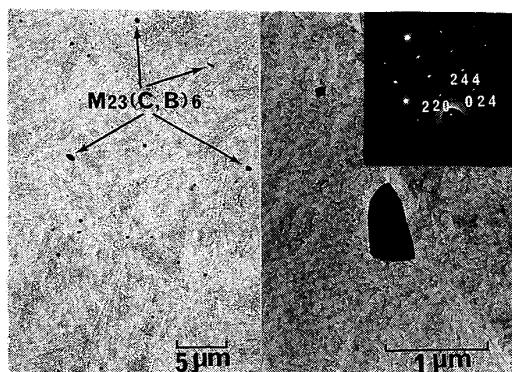
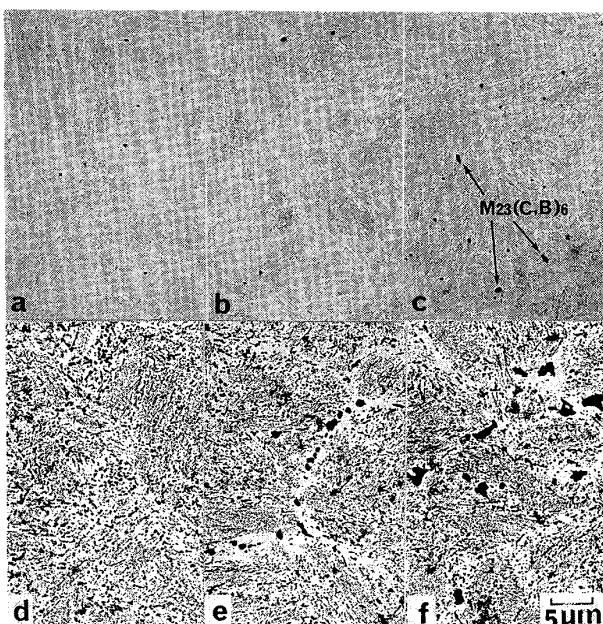


Photo. 5.  $M_{23}(C, B)_6$  precipitations observed in steel F6 after WQ (12 mm thick).



a) d) Steel G4  
(0.0024B)  
b) e) Steel G5  
(0.0037B)  
c) f) Steel G6  
(0.0064B)

Photo. 6. Extraction replicas of steels investigated: a)~c) as WQ, d)~f) after tempering for 1 h at 700°C (12 mm thick).

の  $M_{23}(C, B)_6$  が成長あるいは新たに生成したものであると判断される。

## (2) 0.01% Ti 鋼のミクロ組織

Ti=0.01% 鋼のシリーズGの 12 mm 厚 WQ 材における典型的な焼入れまま及び焼もどし後の抽出レプリカ組織を Photo. 6 に示す。焼入れまま組織には 64 ppm の B を含有する G6 鋼にのみごくわずかであるが  $M_{23}(C, B)_6$  が観察される。一方高温焼もどし後の組織は B 量が 24 ppm までは微細な焼もどし  $\alpha'$  組織であるのに対し、B 量が 37 ppm 以上の鋼には粒界に粗大な  $M_{23}(C, B)_6$  が析出し、denuded zone が生じている。

以上述べたように Fig. 6 における高 B 領域での靱性劣化は  $M_{23}(C, B)_6$  の粗大析出に起因している。なお

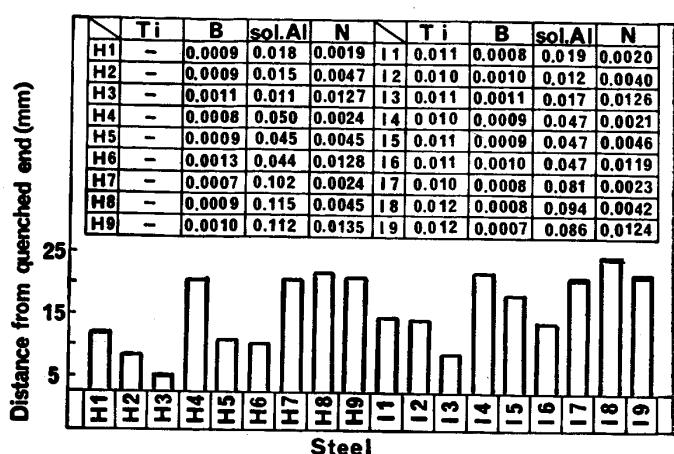


Fig. 7. End-quench hardenability test results (90% martensitic structure).

B-free の G1 鋼の 20 mm 厚 OQ 材の  $\nu T_{rs}$  の上昇が F1 鋼と同様に焼入性低下に基づくものであることを確認した。

#### 3.2.4 添加 B 量に伴う焼入性変動に対する検討

Ti-free の B 添加鋼において化学量論的に B が N を下まわる  $B/N < 0.77$  の E1 鋼及び F2~F5 鋼については、熱間加工後の冷却時に B は BN として析出し<sup>36)</sup>、一方  $B/N > 0.77$  の F6 鋼では B は BN 及び B-constituent<sup>7) 21) 38)</sup> として析出すると考えられる。また 920 °C で 30 min の  $\gamma$  化処理によつて、非平衡的に析出した BN から、BN+[Al]→[B]+AlN の反応<sup>36) 37)</sup>が進行して [B] が生じるが平衡値に達するまでには至らず、また sol Al 量が高いほど [B] 量が多くなるであろう。従つて Fig. 5 において観察される F1~F5 鋼の焼入性の変化は BN と AlN の固溶と析出に関連した [B] の変動によるものと考えられる。すなわち B 量が 28 ppm, 39 ppm の F3 鋼、F4 鋼で焼入性が低下するのは、[B] 量が過剰となつて、一端焼入れの途中で  $\gamma$  粒界に B-constituent が析出し<sup>7) 21)</sup>、B の焼入性向上効果が失われるためであり、55 ppm の B 量を有する F5 鋼で焼入性が回復するのは sol Al 量が低いために [B] 量が適正值にもどつたためと考えられる。一方 F6 鋼の場合であるが、熱間加工後の冷却時に析出した B-constituent は次の  $\gamma$  化の過程で  $M_{23}(C, B)_6$  に遷移するといわれております<sup>38)</sup>、従つて F6 鋼の焼入性に対しては BN に加えて  $M_{23}(C, B)_6$  の固溶挙動も影響を及ぼす。Photo. 5 に示すように F6 鋼の  $M_{23}(C, B)_6$  は 920 °C で 30 min の  $\gamma$  化処理では完全には固溶しない。このため多量の B を含む F6 鋼で存在する [B] 量は F5 鋼に近い値になつていると考えられる。

シリーズ G においては化学量論的に  $N^* \equiv N - Ti$ /

3.4.2 の量の N が熱間加工後の冷却過程で B と結びつくと考えられる。従つて  $B/N^* < 0.77$  の G2~G4 鋼では 920 °C で 30 min の  $\gamma$  化時の BN と AlN の固溶と析出で焼入性が支配される。一方  $B/N^* > 0.77$  の G5 鋼と G6 鋼では、F6 鋼と同様に BN と B-constituent から遷移した  $M_{23}(C, B)_6$  の固溶挙動が関係する。G5 鋼では  $M_{23}(C, B)_6$  は 920 °C で 30 min の  $\gamma$  化処理で完全に固溶しており (Photo. 6)，従つて G3 鋼や G4 鋼に比べて [B] 量が過剰となり焼入性が低下するものと考えられる。G6 鋼については BN と  $M_{23}(C, B)_6$  の固溶により [B] 量がさらに多くなつたものと考えられる。

#### 3.3 焼入性と靭性に及ぼす N, Al 量の影響

Fig. 7 にシリーズ H-I の鋼について、90%  $\alpha'$  組織の硬さ<sup>33)</sup>を示す水冷端からの距離をジョミニー曲線から求めて示した。近年の転炉溶製により容易に制御できる N レベル ( $N \approx 45$  ppm)において、 $B \approx 10$  ppm と一定にしたときの焼入性は Ti-free (シリーズ H), Ti ≈ 0.01 % (シリーズ I) の場合とも sol Al 量の増加により向上する。同一レベルの sol Al 量の下では Fig. 1 の場合と同様に Ti 添加による焼入性の向上が認められ Ti-Al の併用処理が有効である。N ≈ 20 ppm の場合には sol Al ≈ 0.05% と 0.10% レベルで焼入性に差が認められないのに対し、sol Al ≈ 0.02% の鋼の焼入性は劣る。また N ≈ 20 ppm, sol Al ≈ 0.05% 並みの焼入性を N ≈ 120 ppm レベルで得るためには 0.10% 程度の sol Al 量が必要である。ほぼ 10 ppm の B を含有する系において 0.01% の Ti 添加鋼、低 N 鋼、高 sol Al 鋼の焼入性が高いのは [B] 量が多くなることによると考えられる。

約 0.03% の Nb を添加したシリーズ H-I の鋼の 920 °C 焼入れにおける  $\gamma$  粒度は ASTM No. で 8.0~8.4 であり大きな差異はない。従つて N 量と sol Al 量の機械的性質に及ぼす影響は上記の [B] 量による焼入性を通じて大きく現れると考えられる。この点については N 量が高く sol Al 量の低い H3 鋼、H6 鋼、I3 鋼について、12 mm 厚鋼板を OQ 後 700 °C で 1 h の焼もどしを行つた場合の強度・靭性が焼入性不足のためにともに劣化することを確認した。そこで次に焼入冷却速度の大きい 7 mm 厚鋼板の IBQ 処理材について機械的性質を比較した。700 °C で 1 h の焼もどしを行つた場合、18 鋼種について YS は 71.7~74.4 kgf/mm<sup>2</sup>, TS は 81.9~85.2 kgf/mm<sup>2</sup> の範囲にあり、また  $\nu T_{rs}$  は -113~-127 °C の範囲にあつて、十分な焼入組織においては N 量、sol Al 量と強度・靭性の間に明確な相関は

認められなかつた。

#### 4. 考 察

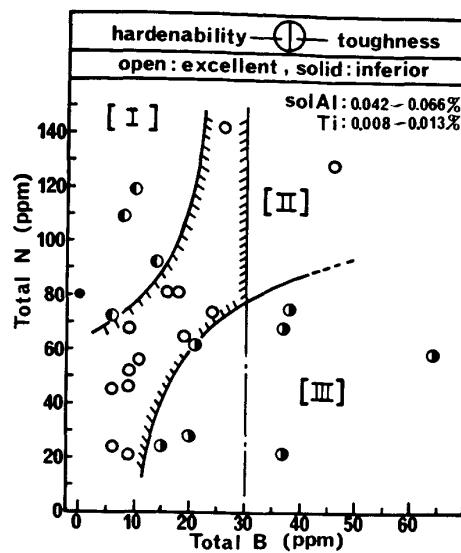
1Cr-0.5Mo-0.03Nb 鋼に B 処理を施した場合の高温焼もどし後の靭性に焼入組織と高温焼もどし後のミクロ組織が影響を及ぼし、ミクロ組織は [B] 量と関係することが明らかとなつた。しかしながら溶製時に制御できるのはトータル B 量であるので、トータル B 量と N 量、Ti 量及び sol Al 量との関係で性能の変化を把握しておくことが重要となる。

##### 4.1 トータル B 量と N 量の焼入性及び高温焼もどし後の靭性に及ぼす影響

0.008~0.013% の Ti 量と 0.042~0.066% の sol Al 量を含む 25 鋼種 (E2, E3, G1~G6, I4~I6, C1~C14 鋼) について、焼入性及び高温焼もどし後の靭性に及ぼすトータル B 量と N 量の影響について調査した。結果を Fig. 8 に示す。靭性は 20 mm 厚 OQ 材を 700°C で 1 h 焼もどしした時の  $vT_{rs}$  で評価し、 $vT_{rs} \leq -70^\circ\text{C}$  をもつて良好とした。一方焼入性の評価はジョミニー水冷端から 15 mm の位置での硬さで行い、最高硬さからの変動 ( $\Delta H_{RC}$ ) が 5.5 以下のものを良好とした。これは耐硫化物応力腐食割れ性の指標となる  $\alpha'$  率が  $\Delta H_{RC} \leq 5.5$  では 90% 以上となるため<sup>33)</sup>、これを基準値としたものである。

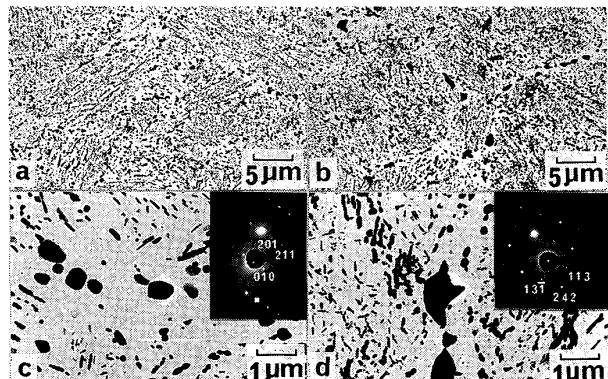
焼入性及び靭性は 3 領域に大別されるが、これはおのの領域で [B] 量に差があるからである。すなわち領域 [I] では [B] 量が不足して焼入性が低く、そのため靭性の劣化が生ずる場合がある。しかしながらこの領域の鋼については大きな冷却速度を与えて焼入れすれば靭性は良好となる。一方領域 [III] では [B] 量が過多で、高温での焼もどしによって Photo. 6 に示したように粒界に粗大な  $M_{23}(C, B)_6$  が析出して denuded zone が形成され靭性が劣化する。この領域では高温焼もどしにおけるミクロ組織が靭性に影響するため、焼入時に冷却速度を調整しても靭性改善は認められない。領域 [II] では [B] 量は適正であり、高温焼もどし処理を行つても粒界に粗大な  $M_{23}(C, B)_6$  が形成されず、靭性・焼入性ともに良好である。なお高 B 鋼では  $vE_{max}$  が低下することがあり、実用上の B 量は 30 ppm 程度を上限とすることが好ましい。

Ti 及び sol Al 量の增量は [B] 量を増加させるので、Fig. 8 における領域 [I] と [II] 及び領域 [II] と [III] の境界線は Ti 量、sol Al 量を増すことによつて高 N-低 B 側に移動することが Fig. 6, 7 によつて示唆される。加えて Ti の多量添加は Fig. 2 に示したように Ti(C,



Dissolved B content is; poor in region [I], proper in region [II], excess in region [III].

Fig. 8. Effect of B and N on the hardenability and the toughness after tempering at 700°C.



a) c)  $M_3C$  in steel E6      b) d)  $M_{23}(C, B)_6$  in steel E7  
Photo. 7. Grain boundary precipitates in steels investigated after IBQ and tempering for 1h at 700°C (7 mm thick).

N) の形成による靭性劣化をも招く。逆に Ti 量、sol Al 量を減じると低 N-高 B 側に境界線は移動する。

##### 4.2 粗大な $M_{23}(C, B)_6$ を析出させない臨界 B 量

Photo. 1 及び Fig. 8 から N を完全に固定しても高温焼もどし時に  $M_{23}(C, B)_6$  が粒界に粗大に析出しない臨界 B 量の存在することが示唆される。そこでほぼ 0.04% の Ti を添加して化学量論的に N を固定した E5~E7 鋼について 7 mm 厚鋼板を IBQ 処理した完全焼入材を用い、粒界析出物の種類と形状を調査した。焼入れままの組織にはいずれの鋼にも  $M_{23}C_6$  型の析出物は認められなかつたが、700°C で 1 h の焼もどし処理を施すと、Photo. 7 に示すように B 量を 12 ppm 含有する E7 鋼に粒界の粗大な  $M_{23}(C, B)_6$  が観察された。B 量が 10 ppm の E5 鋼では粒界に析出した  $M_{23}(C, B)_6$

は微細であり、一方 B-free の E6 鋼では粒界析出物は  $M_3C$  であつて  $M_{23}C_6$  は検出されなかつた。従つて ASTM No. で 8~8.5 程度の  $\gamma$  粒の粒界面積に対して [B] 量で約 10 ppm が高温焼もどし時に粒界に  $M_{23}(C, B)_6$  を粗大析出させない臨界値と考えられる。

## 5. 結 言

1200°C を越す温度に加熱後熱間加工した 1Cr-0.5 Mo-0.03Nb 鋼について Ti, B, sol Al, N の焼入性と高温焼もどし後の靭性に及ぼす影響を明らかにした。以下に結果をまとめて示す。

1) 焼入れ性と靭性は [B] との関係から Ti 及び sol Al 量が一定の下でトータル B 量と N 量により 3 領域に大別される。第 1 の領域は [B] 量が不足して焼入性が低く、そのため靭性の劣化する場合のある領域で、第 2 の領域は [B] 量が過多で、焼入性は確保できても高温焼もどしによって粒界に粗大な  $M_{23}(C, B)_6$  が析出して denuded zone が形成され、靭性が劣る領域である。第 3 の領域は前二者にはさまれた領域で、ここでは [B] 量は適正で粒界に粗大析出物がなく、靭性・焼入性ともに良好である。この領域内でも実用上はトータル B 量は 30 ppm 程度を上限とすることが好ましい。

2) Ti 及び sol Al 量の増減は [B] 量を変化させて上記領域の境界線を高 N-低 B 側・低 N-高 B 側へ移動させる。

3) N を Ti で完全に固定した場合に高温焼もどし処理で粒界に析出するのは B-free 鋼では  $M_3C$  であり、B 添加鋼では  $M_{23}(C, B)_6$  である。この場合 [B] 量が約 10 ppm 以下であれば析出  $M_{23}(C, B)_6$  は微細である。

終わりに本研究を遂行するにあたり有益な御助言と激励を賜わつた行俊照夫博士、松岡 孝博士に深く感謝いたします。また実験に御協力いただいた村田憲一氏、浜上耕二氏に感謝いたします。

## 文 献

- 1) P. J. GROBNER, D. L. SPONSELLER and W. W. CIAS: Mater. Preformance, 14 (1975) 6, p. 35
- 2) P. J. GROBNER, D. L. SPONSELLER and D. E. DIESBURG: Trans. ASME J. Eng. Ind., 98 (1976) p. 708
- 3) 小若正倫、永田三郎: 住友金属, 22 (1970), p. 210
- 4) 小若正倫、行俊照夫、諸石大司、永田三郎、西田和彦: 住友金属, 24 (1972), p. 267
- 5) A. IKEDA, S. NAGATA, T. TSUMURA, Y. NARA and M. KOWAKA: Symposium on Line Pipe and Tubular Goods, API Production Dept. 1977 Standardization Conference, Paper No. SS-5 : 1
- 6) 池田昭夫、津村輝隆、西田和彦、奈良好啓、松木則夫、稻垣美民: 日本金属学会シンポジウム講演概要集 (1978-10), p. 143
- 7) R. A. GRANGE and J. B. MITCHELL: Trans. ASM, 53 (1961), p. 157
- 8) Ph. MAITREPERRIER, D. THIVELLIER and R. TRICOT: Metall. Trans., 6A (1975), p. 287
- 9) R. A. GRANGE and T. M. GARVEY: Trans. ASM, 37 (1946), p. 136
- 10) C. R. SIMCOE, A. R. ELSIA and G. K. MANNING: Trans. AIME, 203 (1955), p. 193
- 11) M. A. GROSSMAN: Trans. AIME, 150 (1942), p. 227
- 12) 今井勇之進、今井彦太郎: 日本金属学会誌, B15 (1951), p. 44
- 13) 小柴定雄、田中和夫、稻田朝雄: 鉄と鋼, 41 (1955), p. 601, p. 1108
- 14) C. R. SIMCOE, A. R. ELSIA and G. K. MANNING: Trans. AIME, 206 (1956), p. 984
- 15) J. C. SHYNE, E. R. MORGAN and D. N. FREY: Trans. ASM, 48 (1956), p. 265
- 16) K. J. IRVINE, F. B. PICKERING, W. C. HESSELWOOD and M. ATKINS: JISI, 186 (1957), p. 54
- 17) B. M. KAPADIA, R. M. BROWN and W. J. MURPHY: Trans. AIME, 242 (1968), p. 1689
- 18) 成広清士、乙黒清男、大坪孝至、三井田 陞: 鉄と鋼, 53 (1972), p. 411
- 19) G. F. MELLOY, P. R. SLIMMON and P. P. PODGURSKY: Metall. Trans., 4 (1973), p. 2279
- 20) D. T. LLEWELLYN and W. T. COOK: Met. Technol., 1 (1974), p. 517
- 21) 渡辺征一、大谷泰夫、邦武立郎: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 113
- 22) 土生隆一、宮田政祐、関野昌蔵、合田・進: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1470
- 23) 田中良治、磯川憲二、渡辺敏幸、福井彰一: 鉄と鋼, 64 (1978), S 452
- 24) 渡辺征一、大谷泰夫、邦武立郎: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 1842
- 25) 山田勝利、久野敏哉、伊藤亀太郎、北西 碩、上野正勝: 鉄と鋼, 65 (1979), S 810
- 26) 加藤 治、伊藤亀太郎: 鉄と鋼, 65 (1979), S 819
- 27) 上野正勝、中村勝治、佐藤隆樹、神田光雄: 鉄と鋼, 65 (1979), S 820
- 28) 津村輝隆、岡田康孝、大谷泰夫: 鉄と鋼, 投稿中
- 29) T. G. DIGGES, C. R. IRISH and N. W. CARWILLE: J. Research NBS, 41 (1948), p. 545
- 30) 井上 肇、落田義隆: 鉄と鋼, 67 (1981), S 1351
- 31) F. WEVER and A. ROSE: Stahl Eisen, 74 (1954), p. 749
- 32) 大谷泰夫、寺崎富久長、邦武立郎: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 434
- 33) 大和久重雄: 焼入性 (1956), p. 137, p. 140 [日刊工業新聞社]
- 34) J. W. SPRETNAK and R. SPEISER: Trans. ASM, 46 (1954), p. 1089
- 35) 今井勇之進: 日本金属学会誌, 19 (1955), p. 106
- 36) 渡辺征一、大谷泰夫: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 1851
- 37) 山中和夫、大森靖也: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 1153
- 38) 渡辺征一、大谷泰夫: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 506