

150 kgf/mm² 級中炭素鋼の低温焼もどし後の靱性におよぼす粒界りん偏析およびボロン添加の効果

井 上 毅*・難 波 吉 雄*²

The Effects of Phosphorus Segregation at Grain Boundaries and Boron Addition on the Impact Toughness of Medium Carbon Tempered Martensite Steels with 150 kgf/mm² Strength Level

Tsuyoshi INOUE and Yoshio NAMBA

Synopsis:

Effects of phosphorus content and boron addition on impact toughness of medium carbon steels with an ultra-high strength level over 150 kgf/mm² have been investigated. The toughness is deteriorated by two independent fracture modes, that is, intergranular fracture and Tempered Martensite Embrittlement (TME).

Intergranular fracture is greatly enhanced with the increase in phosphorus content of steel, whereas the boron addition is effective in reducing it and increases toughness over the whole range of tempering temperatures below 400°C. However, phosphorus content and boron addition have no significant effect on TME.

Auger Electron Spectroscopic (AES) observation reveals that boron addition reduces the intergranular fracture by reducing the phosphorus segregation at the grain boundaries. The estimation by diffusion calculation and McLean's grain boundary equilibrium segregation model shows that boron segregates to grain boundaries much faster than phosphorus does at austenitizing temperatures and reduces the boundary energy for phosphorus segregation.

Key words: medium carbon steel; impact toughness; tempered martensite; low temperature tempering; grain boundary segregation of phosphorus; boron addition.

1. 緒 言

近年自動車の軽量化などの要求から、中炭素鋼を 150 kgf/mm² 級またはそれ以上の高強度で使用するニーズが強くなっている。一般にこのような要求に対しては焼入れ後 400°C 以下の低温焼もどしを行って使用することが多いが、このような高強度レベルにおいていかにして安定した高靱性を確保するかが開発の重要な鍵となる。

低温焼もどし後の靱性にりんなどの不純物元素が関与していることは明らかであり、鋼の強靱化という観点からりんなどの不純物元素を極力低く抑える努力が払われている。しかし、実用鋼では経済的な理由から一定限度以下にりんを下げることは難しく、他の靱性改善方法の

開発が望まれる。

著者らは前にボロンを添加した場合低温焼もどし後の靱性が改善されることを報告した¹⁾が、その機構についてはよく分かっていない。また低温焼もどし処理においては古くから 350°C 付近での焼もどし後に生じる焼もどし脆性（以下、350°C 脆性と呼ぶ）が知られており^{2)~6)}、これに対する低りん化およびボロン添加の効果も興味ある問題である。

そこで本研究では、中炭素鋼においてりん量およびボロン添加の有無を系統的に変え、焼入れ-低温焼もどし処理で 150 kgf/mm² 級の高強度とした鋼の靱性におよぼすりん量およびボロン添加の効果を詳しく調べた。さらにりんの粒界偏析量を AES（オージェ電子分光）分析により測定しボロンの低温焼もどし後の靱性改善の機

平成 3 年 1 月 23 日受付 (Received Jan. 23, 1991)

* (株)神戸製鋼所鉄鋼技術研究所 工博 (Iron & Steel Research Laboratories, Kobe Steel, Ltd., 1-3-18 Wakinohama-cho Chuo-ku Kobe 651)

*2 (株)神戸製鋼所材料研究所 (Materials Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd.)

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

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cr	Al	Ti	N	B
HP	0.32	0.25	0.72	0.027	0.009	1.00	0.033	0.020	0.0048	—
HPB	0.35	0.25	0.73	0.026	0.007	1.00	0.030	0.032	0.0058	0.0017
MP	0.33	0.25	0.73	0.013	0.009	1.00	0.030	0.021	0.0061	—
MPB	0.32	0.25	0.72	0.013	0.008	0.78	0.035	0.020	0.0048	0.0014
LP	0.32	0.25	0.72	0.002	0.008	1.07	0.033	0.018	0.0038	—
LPB	0.32	0.25	0.74	0.002	0.009	1.00	0.036	0.018	0.0035	0.0015

構を明らかにし、強度と靱性の優れた強靱鋼を開発することを目的として行った。また、350°C 脆性へのりおよびボロン添加の効果についても考察を行った。

2. 実験方法

2.1 供試材と熱処理

供試材はすべて 0.35% C-0.75% Mn-1.0% Cr を基本成分とし、りん量を 0.027%, 0.013%, 0.002% と 3 レベルに変えた HP, MP, LP 鋼とそれぞれに対して約 0.0015% のボロンを添加した HPB, MPB, LPB 鋼を用意した (以下すべて wt% とする)。各供試材の化学成分を Table 1 に示す。いずれも 90 kg の真空溶解炉により溶製したあと約 1200°C で 15 mm 角棒に鍛伸した。

これらの供試材にまず 900°C × 2 h の焼ならし処理を行い前歴の影響をなくし、その後焼入れ焼もどし処理を施した。焼入れは、850°C と 1100°C の 2 水準のオーステナイト (γ) 域温度にそれぞれ 30 min 加熱保持後水焼入れし、その後 200, 300, 350, 400, 450°C の各温度で 2 h の焼もどしを行い、水冷した。なお、850°C および 1100°C より焼き入れた供試材の γ 結晶粒度は JIS の結晶粒度番号でそれぞれ 8~9 および 2~3 であった。

2.2 機械的性質試験

熱処理後の供試材から JIS 4号引張試験片、JIS 4号 V ノッチ付衝撃試験片を加工した。引張試験はインストロン型の引張試験機を用い試験温度室温 (約 23°C)、引張速度 5 mm/min (初期歪み速度、 $1.7 \times 10^{-3}/s$) で行った。またシャルピー衝撃試験により、全鋼種に対して室温における吸収エネルギー値を測定した。また、MP, MPB 鋼については延性-脆性遷移曲線から破面遷移温度 (vTrs) を求めた。

2.3 粒界偏析量の測定

りんの粒界偏析量の測定用には熱処理後の供試材から Fig. 1 に示すようなノッチ付微小試験片を作製した。これをオージェ電子分光 (AES) 分析装置のチャンバー内の約 5×10^{-11} Torr の超高真空中で破壊し、粒界破面を確認しながら任意の 10 点のファセットを選びそれぞれのりん偏析量を測定した。また一部の試験片に対し

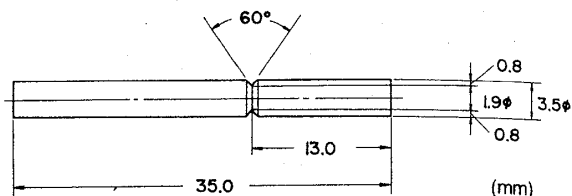


Fig. 1. Specimen for the analysis of grain boundary phosphorus segregation by Auger electron spectroscopy.

ては、各ファセットを Ar^+ でスパッタリングを行って深さ方向のりん濃度プロファイルも調べた。

AES の測定条件は 1 次ビーム加速電圧 5 kV、ビーム径 0.1~1.0 μm、ビーム電流 1~2 μA、変調電圧 6 eV で行った。また、スパッタリングは加速電圧 5 kV、エミッション電流 25 mA、スパッタ速度毎分約 1 nm (Fe) である。なお、りんの粒界偏析濃度は 120 eV のりんピーク (I_P) と 703 eV の Fe ピーク (I_{Fe}) の高さ比から PHI 社の標準ハンドブックを参考にして次式から計算した。

$$C_P = \frac{I_P / S_P \cdot d_P \cdot W_P}{I_{Fe} / S_{Fe} \cdot d_{Fe} \cdot W_{Fe}} \cdot C_{Fe} \quad (1)$$

ここで、 C_P , C_{Fe} は P および Fe の濃度 (wt%), S_P , S_{Fe} はそれぞれの相対感度因子、 d_P , d_{Fe} はそれぞれのスケールファクター、および W_P , W_{Fe} はそれぞれの原子量である。なお、 C_{Fe} はここでは近似的に 100% として計算した。

3. 実験結果

3.1 機械的性質

Fig. 2 に焼入れ温度が 850°C の場合の焼もどし温度と引張強さの関係を示す。この図から焼もどし温度と引張強さの関係は鋼種 (りんレベル、ボロン添加の有無) によらず焼もどし温度によって決まり、焼もどし温度を 350°C 以下にすることにより 150 kgf/mm² またはそれ以上の強度が得られることがわかる。

Fig. 3 および Fig. 4 にそれぞれ 850°C および 1100°C 焼入れの時の各供試材の焼もどし温度と室温衝撃吸収エネルギーの関係を示す。この結果を見ると衝撃吸収エネ

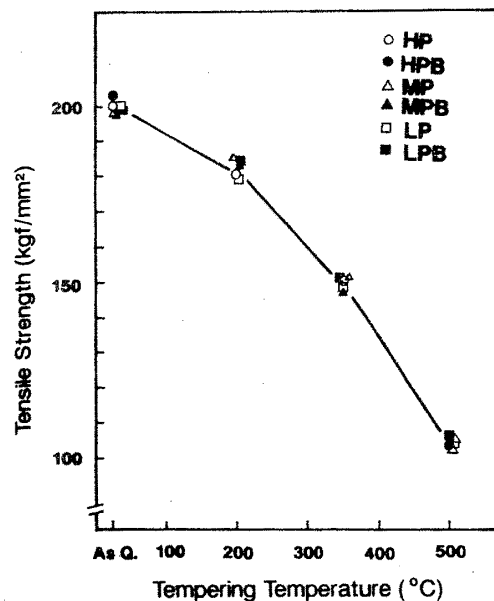


Fig. 2. Tensile strength vs. tempering temperature for all steels investigated.

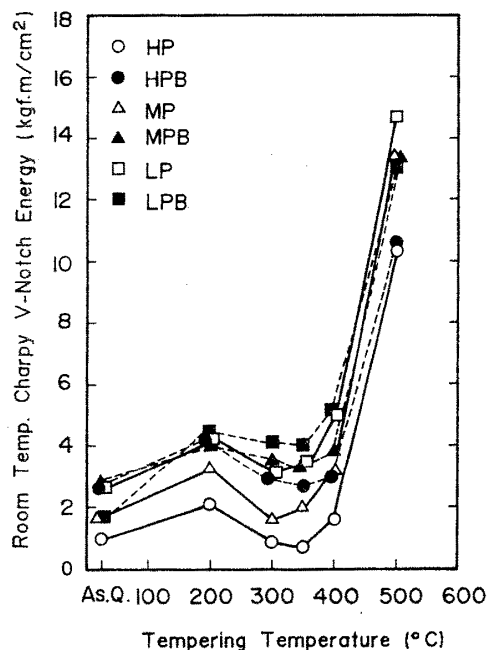


Fig. 3. Variation of Charpy V-notch energy at room temperature as a function of tempering temperature for specimens austenitized at 850°C.

ルギーは鋼種により大きな差が認められる。まず焼もどし温度が 400°C 以下の場合を見ると、ボロン無添加鋼においてはりんレベルが高くなるにつれ衝撃吸収エネルギーが低くなっており、りんの靱性への悪影響がはっきりと見られる。一方ボロン添加鋼においてはりんレベルによる衝撃吸収エネルギーの差は小さくなっており、し

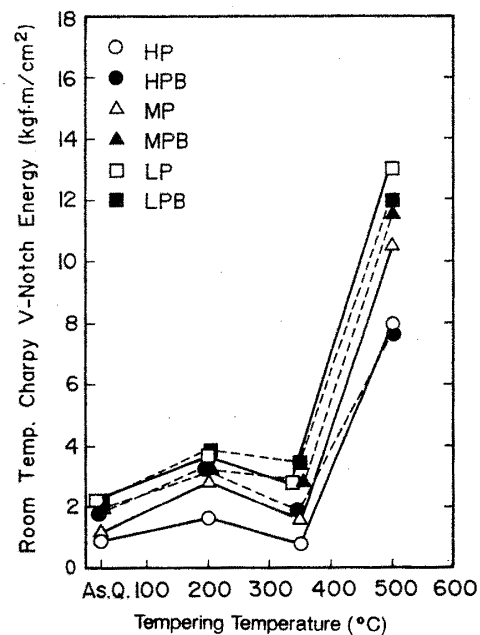


Fig. 4. Variation of Charpy V-notch energy at room temperature as a function of tempering temperature for specimens austenitized at 1100°C.

かもりんを 0.026% 含む鋼もりん量が 0.002% の極低りん鋼に近い衝撃吸収エネルギーの値を示し、りんの靱性への悪影響をボロン添加によって緩和する効果が明らかに認められる。しかし、焼もどし温度が 500°C の高温になるとボロン添加による靱性の改善効果は顕著ではなくなる。焼入温度が 1100°C の時も 850°C 焼入れの場合とほぼ同様な傾向であるがりん量の効果がより強くなることわかる。

さらに注目されることは、焼もどし温度が 350°C を中心とした 350°C 脆性と考えられる衝撃吸収エネルギーの落ち込みが見られ、またこの落ち込みは程度の差はあるがりん量やボロン添加の有無にかかわらず認められており、この現象はりん量やボロン添加とは別の原因によると考えられる。すなわち、低りん化やボロン添加は焼入れまゝを含む 400°C 以下のすべての温度域での焼もどし後の靱性を全体に改善する効果はあるが、350°C 脆性を抑制する効果はないといえる。

Fig. 5 に 850°C 焼入れの時の強度と靱性を整理した結果を示す。150 kgf/mm² またはそれ以上の高強度レベルで比較した場合、極低りん化した場合と同様ボロン添加鋼は優れた強度と靱性を持った鋼であると言える。

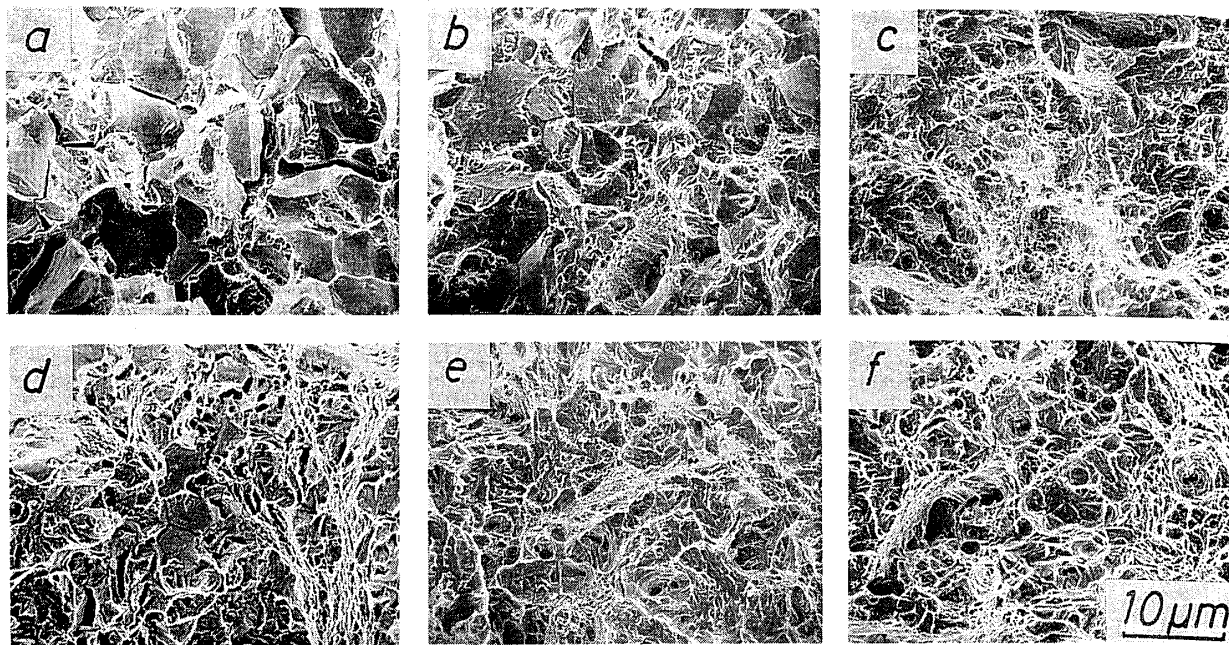
次にボロン添加による延性-脆性破面遷移温度 ($vTrs$) への効果を MP および MPB で調べた結果を Fig. 6 に示す。まず、焼入温度が 1100°C の場合は 850°C に比

べて $vTrs$ は高くなっているが、これは γ 結晶粒径の差が一因と考えられる。また、 400°C 以下のいずれの焼もどし温度においてもボロン添加鋼は無添加鋼に比べ低い $vTrs$ を示し、特に 350°C 焼もどしではその効果は顕著で約 70°C も低い $vTrs$ が測定され、破面遷移温度とい

う観点からもボロン鋼は優れた靱性を持つことがわかる。ただし、この場合においても 500°C の高温焼もどしに対してはボロン添加の効果はあまり顕著ではない。

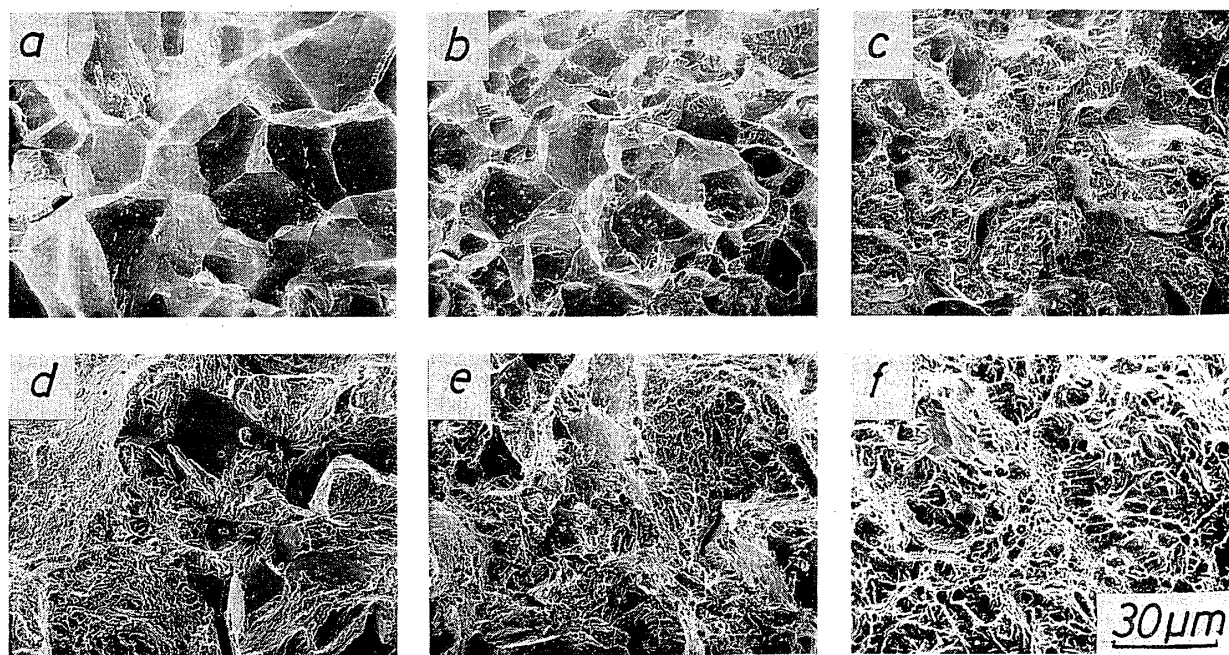
3.2 破面観察

鋼中のりん量の減少およびボロン添加により低温焼も



a:HP b:MP c:LP d:HPB e:MPB f:LPB

Photo. 1. Scanning electron micrographs of fracture surface of specimens austenitized at 850°C and tempered at 350°C .



a:HP b:MP c:LP d:HPB e:MPB f:LPB

Photo. 2. Scanning electron micrographs of fracture surface of specimens austenitized at 1100°C and tempered at 350°C .

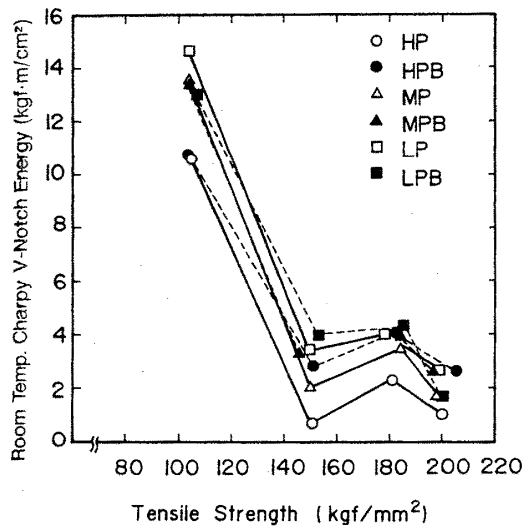


Fig. 5. Relationship between Charpy V-notch energy and tensile strength.

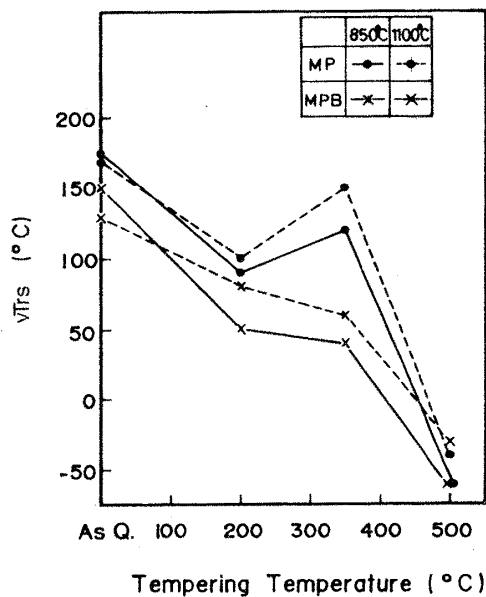


Fig. 6. Variation of ductile-brittle transition temperature as a function of tempering temperature.

どし後の靱性が改善されることがわかった。その原因を調べる目的で 850°C および 1100°C 焼入れ後 350°C で 2h 焼もどし処理を施した各供試材の室温シャルピー試験片の破面を SEM で観察した。850°C 焼入れの場合を Photo. 1 に、1100°C 焼入れの場合を Photo. 2 に示す。Photo. 1 a, b, c はそれぞれ HP, MP, LP 鋼の破面である。りん量の減少にともなって破壊様式が粒界破壊から擬へき開、更にディンプル破壊へと変化しており、明らかに粒界破面率が減少しているのが観察される。なお、

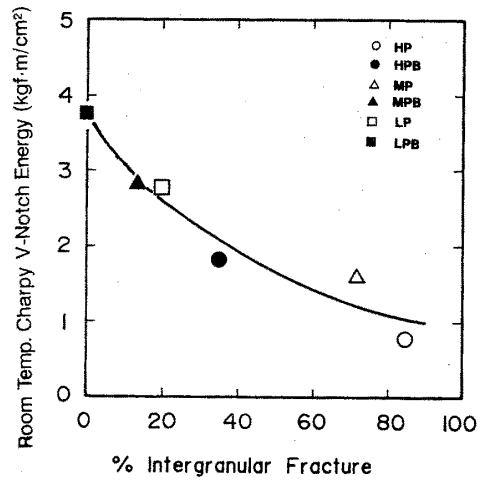


Fig. 7. Relationship between Charpy V-notch energy and fraction of intergranular fracture appearance of specimens quenched at 1100°C and tempered at 350°C.

粒界破壊は破面ファセットの大きさから明らかに旧 γ 結晶粒界に沿った破壊と考えてよい。次にそれぞれのりん量に対してボロンを添加した時の破壊への影響を Photo. 1 d, e, f に示す。同じりん量で比較するとボロン添加により粒界破面率は大幅に減少しており、ボロン添加による靱性の改善は粒界破壊を抑制するためと考えられる。Photo. 2 に示すように、焼入温度が 1100°C の場合は旧 γ 結晶粒が大きいので、よりはっきりとこの傾向が認められる。Fig. 7 に 1100°C 焼入れをした供試材について Photo. 2 に示したような破面解析から得られた粒界破面率とシャルピー衝撃吸収エネルギーの関係を整理して示すが、この結果からも 350°C 付近の焼もどしにおける靱性と粒界破面率の関係が明瞭に認められる。

3.3 粒界でのりんの偏析量の測定

鋼中のりん量およびボロン添加が粒界破面率を通して靱性に影響していることがわかった。そこで、1100°C で焼入れ後 350°C で焼もどした各供試材について、オージェ測定装置内の超高真空中で破壊させた粒界破面上でりんの偏析量を測定した。ただし、低りん鋼にボロンを添加した LPB 鋼では粒界破面がまったく観察されずりん量の測定はできなかった。

Fig. 8 に鋼中のりん量と粒界破面上でのりん量の関係を示す。なお、粒界破面上でのりん量は任意に選んだ 10 個のファセットでの測定値の平均値で示した。この図からわかるように、粒界でのりんの偏析量は母材中のりん量に比例して増加していることが認められ、りんの粒界偏析量は母材の 10 から 20 倍であることがわかつ

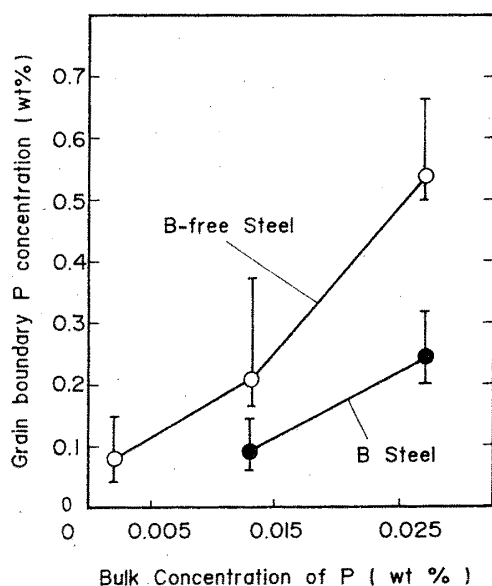


Fig. 8. Relationship between grain boundary and bulk phosphorus concentration for boron-free and boron-added steels, showing that boron addition is effective for decreasing grain boundary phosphorus segregation. Specimens were austenitized at 1100°C and tempered at 350°C.

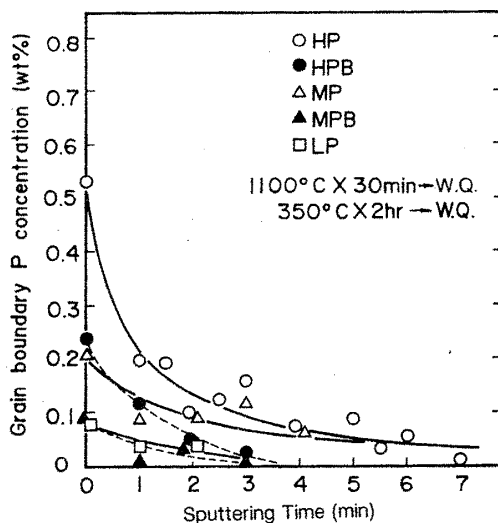


Fig. 9. Phosphorus concentration profile in the vicinity of grain boundary.

た。

さらに注目すべきことはボロン添加によりりんの粒界偏析量がおよそ 1/2 に減少していることであり、ボロンがりんの粒界偏析を抑制する効果がはっきりと認められた。

Fig. 9 は粒界近傍のりん偏析量を粒界面からの深さ方向に調べたもので、横軸はスパッタリング時間で示した。この結果からわかるように各供試材とも粒界りん量

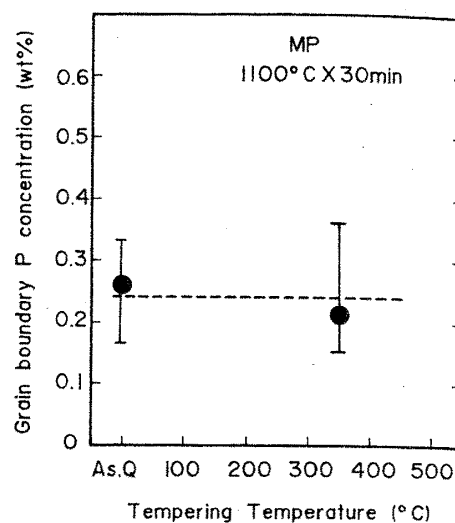


Fig. 10. Grain boundary phosphorus concentration as a function of tempering temperature.

は数 min 程度のスパッタリングで母材のりんレベルに落ちている。標準試料から求めたスパッタ速度は約 1 nm/min であるからりんの偏析幅は約数 nm であると考えられる (スパッタリングによるりん原子の埋込み現象などにより偏析幅は広めに測定されることを考慮すると、実際の偏析幅は 1~2 nm と考えてよい)。

さらに、この深さ方向のりんの分布に対するボロンの効果で興味のあることは、ボロンを含まない鋼ではりんの分布の裾野がかなりだらだらと続くのに対しボロン添加鋼では裾野が短く、ボロン添加はりんの粒界偏析幅を小さくする傾向も見られる。しかし、この点については測定点も少なく今後の調査が必要である。

次にりんの粒界偏析におよぼす焼もどし温度の影響を調べるために MP 鋼について 1100°C 焼入れのままの粒界破面上でのりん量と 350°C 焼もどしのそれとを比較した結果を Fig. 10 に示す。この結果から、両処理材のりん偏析量には有意差は認められず、りん偏析は γ 化処理時に既に起こっており、低温焼もどし処理 (350°C) ではその偏析量はほとんど変化していないと考えてよく、BANERJI ら⁹⁾ の測定と一致している。

4. 考 察

4.1 低温焼もどし後の靱性を支配する要因

中炭素鋼に焼入れ-低温焼もどしを行って 150 kgf/mm² またはそれ以上の強度とした鋼の靱性は二つの要因によって影響される。一つはりんの粒界偏析にともなう粒界破壊による靱性の低下であり、もう一つは 350°C 付近の焼もどしで起こる、いわゆる 350°C 脆性と呼ば

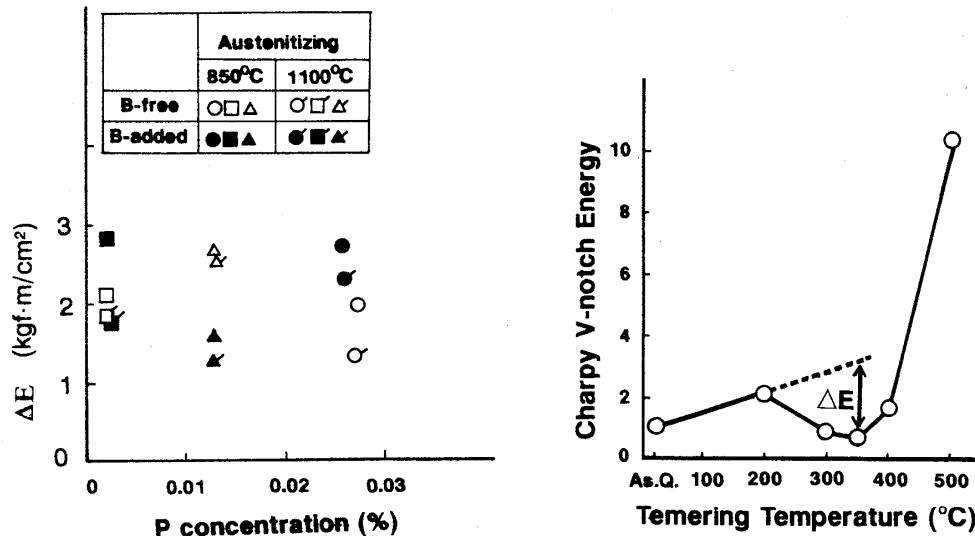


Fig. 11. Relationship between ΔE (Charpy V-notch energy drop by tempering at 350°C) and P concentration of steel.

れる靱性の低下である。

この二つの現象はお互いに混同されやすいが機構的にはまったく別の現象であると考えてよい。その理由は Fig. 2, 3 から明らかなように低りん化やボロン添加は焼入れままから 400°C 焼もどしまでの全温度域の靱性を向上させているが、350°C 脆性の特徴である 350°C を中心とした狭い温度域での靱性の低下に対しては改善効果が見られないことである。Fig. 11 は Fig. 2 および 3 において焼入れまま（便宜上 25°C 焼もどしと考える）と 200°C 焼もどしの延長線と 350°C の靱性値の差 (ΔE) をとり、それとりん量、ボロン添加、 γ 化温度の関係を見たものであるがこれらの間にはなんら明瞭な相関は認められない。 ΔE は 350°C 脆性による靱性の低下分と考えてよいので、350°C 脆性はこれらの要因には影響されない別の現象であると考えられる。

さらにこのことは、Photo. 1f と Photo. 2f の比較でも見られるように、粒界破壊の有無にかかわらず 350°C 脆性が同程度に見られることから明らかである。

4.2 ボロンによるりんの粒界偏析抑制効果

ボロン添加により焼入れまま、または 400°C 以下の低温焼もどし後の靱性が改善される理由はボロンがりんの粒界偏析を抑制し、結果としてりんを低くしたのと同じ効果をもつためであることを示した。そこで、ボロンがりんの粒界偏析を抑える効果について若干考えてみる。

まず粒界にりんが偏析する時期であるが、Fig. 10 に示した結果からも γ 化時またはその後の焼入れ冷却中にはりんの偏析は終了していると考えてよい。ボロン

もりんも粒界に偏析する傾向の強い元素であるが、例えば 1100°C での γ Fe 中のボロンの拡散係数は $D_B = 7.1 \times 10^{-7}$ 、りんのそれは $D_P = 1.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ であり¹⁰⁾¹¹⁾、圧倒的にボロンの拡散が速い。このため、ボロンが先に γ 粒界に偏析してりんの粒界偏析の駆動力を下げることによりりんの粒界偏析量を低下させることが十分考えられる。

McLEAN の平衡偏析の理論¹²⁾ によれば偏析元素が粒内格子にある時と粒界にある時のエネルギーの差 (Q) が駆動力となり、平衡偏析濃度 C_{gb}^∞ は (2) 式で示される。

$$C_{gb}^\infty = \frac{C \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)}{1 + C \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)} \quad \text{.....(2)}$$

ここで、 C は母相濃度、 T は絶対温度、 R はガス定数である。また、偏析量が平衡偏析量の 80% に達するまでの時間 $t_{80}(\text{s})$ は、 α を偏析倍率、 d を偏析幅、 D を偏析元素の拡散係数とすると (3) 式で示される。

$$t_{80} = \frac{9\alpha^2 d^2}{4D} \quad \text{.....(3)}$$

Fig. 9 の結果から $\alpha = 20$ 、 $d = 2 \text{ nm}$ ($2 \times 10^{-7} \text{ cm}$) とし、前述の拡散係数を代入すると、1100°C でりんは約 $4 \times 10^{-2} \text{ s}$ 、またボロンは $5 \times 10^{-5} \text{ s}$ で平衡偏析の 80% に達することになる。すなわち、1100°C からの焼入れ途中において温度の低下にともない増加する平衡粒界偏析量をめぐっての競合 (Site competition) があると考えられる。しかし、前述のように拡散速度の違い

Table 2. Driving force (Q) in McLean's equation for grain boundary segregation of phosphorus at 1100°C.

Boron-free steel		Boron-added steel	
Steel	Q (kcal/mol)	Steel	Q (kcal/mol)
HP	10.3	HPB	6.9
MP	8.1	MPB	5.7
LP	10.2	LPB	—

によりボロンが先に偏析すると考えられる。ボロンが先に偏析したことによりりんに対する偏析駆動力がどのくらい変化するかについては詳しいデータはない。

そこで、本実験のオージェによる粒界偏析量のデータから逆にボロンによるりんの粒界偏析駆動力への効果を計算してみる。先の偏析速度の推定からボロンおよびりんの粒界偏析はきわめて短時間で起こり、Fig. 8 に示した 1100°C で 30 min の保持は平衡偏析量に近づくには十分な時間と考えてよい。HP, MP 鋼およびそれぞれにボロンを添加した HPB, MPB 鋼に対するりんの粒界偏析の測定結果から (2) 式の Q の値を計算した結果を Table 2 に示す。この結果によると、1100°C におけるりんの粒界偏析駆動力 (Q) はボロンを含まない鋼では 8~10 kcal/mol, ボロン鋼で 5~7 kcal/mol となり、りんの粒界偏析駆動力は約 30% 減少している。

若山ら¹³⁾による Fe-P, Fe-B 系合金での Fe の粒界結合エネルギーの計算によるとりんの偏析は Fe の粒界結合を弱くするが、ボロンは逆に強めることを示しており、本実験においてもボロンが優先的に偏析することにより粒界破壊を抑制していると考えられる。

5. 結 言

中炭素強靱鋼を 150 kgf/mm² 級またはそれ以上で使用する場合の低温焼もどし後の靱性について調べた結果次のようなことがわかった。

1) りんは焼入れ時に γ 粒界に偏析し、400°C 以下の焼もどし処理材の粒界破壊の原因となり靱性を低下させる。りん量を 0.002% まで下げることにより靱性を改

善できる。

2) ボロンを添加することにより、りんの粒界偏析を抑え靱性を改善する。りんが 0.026% の実用鋼レベルでもボロン添加により極低りんレベルに近い靱性が得られる。

3) 低りん化、ボロン添加は 400°C 以下の焼もどしに対して靱性のかさ上げ効果はあるが、350°C を中心とする靱性の落ち込み (350°C 脆性) には効果がない。

4) 350°C 脆性は粒界破壊の関与の有無にかかわらずほとんど同程度に起こっており、粒界破壊とは別の現象であると考えられる。

5) γ 化時におけるボロンの拡散はりんに比べはるかに速く、ボロンが先に粒界に偏析する。このため、ボロン添加はりんの粒界偏析駆動力を約 30% 小さくし、りんの粒界偏析濃度をほぼ 1/2 に減らしている。これがボロン添加が低温焼もどし後の靱性を改善する原因と考えられる。

文 献

- 1) 松本年男, 井上 毅: 鉄と鋼, **65** (1979), S316
- 2) G. V. LUERSSSEN and O. V. GREEN: Trans. Am. Soc. Met., **23** (1935), p. 861
- 3) 芥川 武, 小川清行: 鉄と鋼, **42** (1956), p. 318
- 4) B. S. LEMENT, B. L. AVERBACH and M. COHEN: Trans. Am. Soc. Met., **46** (1954), p. 851
- 5) W. M. BALDWIN: Iron Age, **166** (1950), p. 92
- 6) G. MAYER and J. M. CAPUS: J. Iron Steel Inst., **203** (1965), p. 1254
- 7) F. ZIA-EBRAHIMI and G. KRAUSS: Metall. Trans. A, **14** (1983), p. 1109
- 8) S. K. HWANG and J. W. MORRIS, Jr.: Metall. Trans. A, **11** (1980), p. 1197
- 9) S. K. BENERJI, C. J. McMAHON, Jr. and H. C. FENG: Metall. Trans. A, **9** (1978), p. 237
- 10) P. L. GRUZIN and V. V. MURAL: Fiz. Metal i Metal-loved., **16** (1963), p. 551
- 11) P. E. BUSBY, G. WELLS and M. E. WARGA: Trans. Metall. Soc. AIME, **197** (1953), p. 1463
- 12) D. McLEAN: Grain Boundaries in Metals (1957), p. 116 [Oxford Press]
- 13) 若山修一, 橋本 稔, 石田洋一, 山本良一, 堂山昌男: 日本金属学会講演概要 (1983), p. 138