Paper 論説

肌焼鋼の強度に及ぼすP, Bの影響

中村貞行*, 秦野敦臣**

Influence of Phosphorus and Boron on the Strength of Carburized Steel

Sadayuki Nakamura and Atsumi Hatano

Synopsis

The influence of phosphorus and boron on the fatigue strength and the impact value of carburized steels were investigated. Phosphorus weakens the grain boundary and so decreases the fatigue strength and the impact value with frequent grain boundary cracks. Boron addition improves the fatigue strength and the impact value of the steel tainted with P. Auger electron spectroscopy revealed that the B treatment substantially prevents P from segregating at grain boundaries. And the reduction of silicon and manganese contents increases the fatigue strength and the impact value of the B bearing steel.

1. 緒 言

焼入焼もどし材、とくに高強度鋼においては、P（りん）などの不純物元素が靱性を低下することがよく知られており、これらの元素を少なくする努力がなされている。浸炭焼入焼もどし材においてもPの含有量が増すと粒界破面率が増加し、衝撃値が減少することが報告されている。一方、高耐熱性鋼などPを多く添加した鋼の使用量の増加とリサイクル化の推進により、製鋼原料中のPの量は増加することが予測され、鋼中のP含有量を少なくすることが困難な状況になりつつある。したがって、肌焼鋼の靱性改善方法、特にMoやNiなどの高価な元素を用いない新しい方法の開発が望まれる。

1930年代の中頃にB（ボロン）の焼入性改善効果が発見されて以来、焼入性改善の機構や実用鋼への応用に関して多くの研究がなされてきた。現在では強靱鋼やボル

ト用鋼などに幅広く用いられている。Bの焼入性改善効果は、1)数ppm～十数ppmの微量の添加で大きな効果がある、2)炭素の含有量が少ないほどBの効果が大きいなどの特徴がある。極微量の添加で大きな効果が得られることから、Ni、Cr、Moなどの焼入性改善元素の含有量を減少する目的で利用されることが多い。最近では、中炭素高周波焼入部品用素形材の冷鍛化に対応するため、MnやSiの含有量を減少して硬さを低くし、Bの添加により高周波焼入性を改善した材料が開発・実用化されている。ただし、これまでのところ、浸炭部品へのボロン鋼の適用に関する報告は多くない。

Bは粒界に偏析することによって焼入性を改善するので、Pの粒界脆化の挙動に影響する可能性のあることは容易に推定できる。強靱鋼において、靱性におよぼすBとPの影響に関して、BはPの粒界偏析を抑止し、靱性を改善する効果のあることが報告されている¹⁾。肌焼鋼に

1995年10月24日受付

* 大同特殊鋼(株)技術開発研究所 (Research & Development, Daido Steel Co., Ltd.)

** 大同特殊鋼(株)知多工場 (Chita Plant, Daido Steel Co., Ltd.)

についてもBの添加により靱性を改善できる可能性があるが、このような観点での研究は報告されていない。本研究では、SCr420浸炭材の靱性におよぼすPとBの影響を調べ、その機構について考察した。

2. 実験方法

実験に用いた材料の化学成分をTable 1 に示す。基本となる鋼はJISの肌焼鋼SCr420（以後、通常鋼と呼ぶ）である。LP、MPおよびHPはPの含有量を0.003%、0.012%、0.030%に変化させた通常鋼である。BLP、BMPおよびBHPはSCr420にBを15ppm添加した鋼（以後、含B鋼と呼ぶ）において、Pの含有量を通常鋼の場合と同様な水準に変化させたものである。BMP2はSCr420と焼入性を合わせる目的で、BMPにおいてSiとMnの含有量を少なくしたものである。これらの含B鋼は、Nを固定してBNの析出を押さえる目的でTiを、また、結晶粒の粗大化防止を目的にNbを添加している。これらの鋼を真空誘導炉によって溶解し、50kgの銅塊に鋳造した。その銅塊を熱間で鍛造し、 $\phi 22\text{mm}$ の丸棒と20mm×60mmの板を製造した。いずれも、1,193K×3.6ks加熱後空冷の焼ならしを行ってから試験片の製造に使用した。

丸棒から浸炭焼入性試験片（ $\phi 25 \times 130\text{mm}$ の円筒試験片）と小野式回転曲げ疲労試験片（Fig. 1）、オーজে

Table 1. Chemical compositions of tested steels (mass%).

Steel	C	Si	Mn	P	Cr	B
LP	0.20	0.26	0.80	0.003	1.01	—
MP	0.21	0.25	0.80	0.012	1.00	—
HP	0.21	0.25	0.79	0.030	1.01	—
BLP	0.20	0.24	0.79	0.003	1.00	0.0015
BMP	0.20	0.25	0.80	0.012	1.00	0.0015
BHP	0.20	0.25	0.81	0.030	1.01	0.0015
BMP2	0.20	0.06	0.50	0.012	1.01	0.0014

Fig. 1. Geometry of rotating bending fatigue test specimen.

分析試験片（ $\phi 5 \times 18$ 、最小径 $\phi 1$ の切欠）を製作した。機械加工の後に浸炭焼入焼もどし処理を行った。これらの試験片は浸炭焼入焼もどしの表面のままです試験や分析に供した。衝撃試験片は、異方性を評価するために、板の長手方向（L方向）と直角方向（T方向）の2種類の方向から切り出した。衝撃試験片の形状をFig. 2 に示す。切欠のある面と長手方向の両端面は同図のままであるが、他の三つの面に2mmの余肉をつけた試験片を作製し、浸炭焼入焼もどし後に2mmずつ研削を行った。したがって、衝撃破壊する部分においては、切欠のある面だけが浸炭された試験片になっている。Fig. 3 に各試験片の浸炭焼入焼もどし条件を示す。疲れ試験片は直径が小さいので、衝撃試験片に比べて有効硬化層深さが小さくなる条件を選んでいる。浸炭時の炭素ポテンシャルは0.8%を狙って調整した。

3. 浸炭焼入性

浸炭後の浸炭焼入性試験片を用い、表面から厚さ0.1mmずつ切り屑を採取し、Cの分析を行った。また、マイクロビッカース硬度計を用いて横断面の硬さ分布を測定した。Fig. 4 に各鋼種のC含有量の分布を示す。PやSi、Mnの含有量とB添加の有無によらず、Cの分布はほぼ一定になっている。表面のC含有量は浸炭ガスの炭素ポテンシャルとはほぼ一致しており、約2mm内部ではほぼ母材のC含有量に一致している。

Table 2 に各鋼種の表面硬さ、心部硬さ、有効硬化層深さ、残留オーステナイト量の測定値を示す。表面硬さは断面にて測定した表面から50 μm の深さの位置の硬さを用いた。心部硬さは表面から4mmの位置の硬さである。有効硬化層深さは、表面から550HVになる位置までの距離で定義した。また、残留オーステナイト量はX線回折装置を用いて分析した。表面硬さは754～802HVの範囲

Fig. 2. Geometry of impact test specimen.

Fig. 3. Carburizing conditions for various types of specimens.

Fig. 4. Carbon distribution of carburized standard bars.

にあり、鋼種間の差は小さい。一方、心部硬さは、通常鋼が255~281HVであり、含B鋼が357~399HVであり、Bによる焼入性の向上が現れている。SiとMnを少なくしたBMP2は、Bを含有しない鋼種に近い硬さになっている。有効硬化層深さもBの有無によって差が認められ、含B鋼の方がわずかながら大きい。BMP2の有効硬化層深さは通常鋼と含B鋼の中間の値になっている。また、

P影響は顕著でない。残留オーステナイトは約20%であり、鋼種間の差は小さい。結晶粒度も7.8~8.5の範囲にあり、鋼種間の差は小さい。含B鋼はAINができないので、本来結晶粒が粗大化しやすいが、本研究の場合にはNbの添加による結晶粒の粗大化防止効果が現れていると判断される。

以上の結果から、Bは浸炭焼入性の向上に有効であり、SiやMnの含有量を減少しても同等以上の浸炭焼入性を維持できることが明らかになった。

4. 疲れ強さ

疲れ試験片の浸炭硬化状況をTable 3に示す。Table 2の浸炭性試験片の場合とほとんど同様な傾向であるが、浸炭時間と拡散時間が短いために有効硬化層深さが小さいこと、試験片の寸法が小さいので心部硬さの大きいという点が異なっている。粒界酸化層の深さはBMP2が約5 μ m、その他が10~15 μ mであった。これらの試験片を用いて行った疲れ試験の結果をFig. 5に示す。疲れ強

Table 2. Case properties of carburized straight bars.

Steel	Surface Hardness (HV)	Core Hardness (HV)	Effective Case Depth (mm)	Retained Austenite (%)	Grain Size Number
LP	754	255	0.93	20.6	7.9
MP	782	256	0.95	21.6	8.1
HP	771	281	0.97	22.0	8.5
BLP	770	357	1.03	17.5	8.0
BMP	786	361	1.04	19.3	8.2
BHP	802	399	1.04	20.0	8.3
BMP2	783	300	0.99	18.7	7.8

Table 3. Case properties of fatigue test specimens.

Steel	Surface Hardness (HV)	Core Hardness (HV)	Effective Case Depth (mm)	Retained Austenite (%)	Grain Size Number
LP	760	416	0.89	21.0	9.2
MP	782	414	0.87	26.2	9.1
HP	788	414	0.89	22.1	9.5
BLP	790	467	0.87	25.0	8.5
BMP	784	432	0.83	19.2	9.2
BHP	782	461	0.86	25.7	9.1
BMP2	802	452	0.80	25.6	8.8

Fig. 5. Influence of P and B on fatigue strength.

さは回転曲げ疲れ試験のS-N曲線から求めた 10^7 疲れ強さである。Bの有無によらず、P含有量の増加に伴って疲れ強さが低下している。含B鋼は通常鋼に比べて疲れ強さが高いという傾向があり、0.03%のPの含B鋼は0.015%のPの通常鋼とほぼ同じ強さを示している。Si、Mnの少ないBMP2はさらに高い疲れ強さを示している。

Fig. 6に破面の起点近傍の走査型電子顕微鏡写真を示す。起点付近には介在物など明確な欠陥は観察されない。粒界破面と粒内破面が混在した様相を示しているが、通常鋼に比べて含B鋼は粒界破面の比率が小さいという傾向が認められる。この写真ではあまり明確でないが、Pの含有量の多い鋼は粒界破面の比率が大きいという傾向が認められる。なお、Fig. 6の粒界破面は粒界酸化層よりさらに深い位置まで観察されており、粒界破壊は粒界酸化とは異なる機構で発生していることを示唆している。

Fig. 6. SEM images of fractured surface after fatigue tests.

5. 衝撃値

衝撃試験片の浸炭硬化状況をTable 4に示す。長手方向から切り出した試験片と直角方向から切り出した試験片の硬化状況に大きな差が認められなかった。長手方向の試験片の値を示した。硬化層深さは疲れ試験片の場合よりも大きい。心部は柔らかいという傾向にある。これは疲れ試験片の場合よりも浸炭時間が長く、前述のように余肉をつけた状態で浸炭を行っている。試験片の寸法が大きいことと対応している。化学成分の影響については浸炭性試験や疲れ試験片の場合とほぼ一致した傾向である。

板材の長手方向から切り出した試験片の衝撃値とP含有量の関係をFig. 7に示す。通常鋼の場合には、P含有量の増加により衝撃値が著しく減少している。一方、含

Fig. 7. Influence of P and B on longitudinal impact value.

Fig. 9. Influence of P and B on transverse impact value.

Fig. 8. SEM images of fractured surface after impact tests.

B鋼の場合には、P含有量の増加に伴わずに低下するが、その程度は通常鋼の場合に比べるとわずかである。また、全般に含B鋼は衝撃値が大きく、0.03%のPを含有する含B鋼BHPは極低Pの通常鋼LPと同等以上の衝撃値を示している。低Si、低MnのBMP2は他の含B鋼と同等あるいはわずかに優れた衝撃値を示している。

Fig. 8 に破面の起点付近の走査型電子顕微鏡写真を示す。この場合も粒界破面が多く観察され、Pの含有量が多いほど粒界破面の比率が大きく、含B鋼の方が粒界破

Table 4. Case properties of longitudinal impact test specimens.

Steel	Surface Hardness (HV)	Core Hardness (HV)	Effective Case Depth (mm)	Retained Austenite (%)	Grain Size Number
LP	766	355	0.85	17.4	8.9
MP	769	346	0.90	17.6	9.3
HP	749	377	1.01	19.1	9.7
BLP	769	429	1.00	19.0	8.6
BMP	767	419	0.97	17.6	9.2
BHP	770	429	0.98	19.3	8.4
BMP2	778	426	0.94	18.1	8.6

面の比率が小さいという傾向が認められる。

直角方向から切り出した試験片の衝撃値をFig. 9 に示す。P含有量の増加に伴う衝撃値減少の傾向は顕著であるが、Bの効果は長手方向の場合ほど顕著でない。しかし、0.03%Pの含B鋼は約0.015%のPを含む通常鋼と同等の衝撃値を示しており、疲れ強さの場合と同程度の効果が現れている。SiとMnを少なくしたBMP2はもっとも優れた衝撃値を示している。

6. Pの粒界偏析

浸炭焼入焼もどしを行ったオージェ分析試験片を装置の中で破断し、破面上の粒界部分のP含有量を測定した。

Fig. 10 はHP鋼の粒界破面の例である。各鋼種とも6～10点の測定を行い、その平均値を計算した。Fig. 11 に母材のP含有量と粒界のP含有量の関係を示す。各鋼種の

Fig. 10. SEM images of fractured surface of the AES test specimens (BHP steel).

Fig. 11. Influence of P and B on P content on grain boundary.

データの範囲を線分で示してある。P含有量が0.003%の鋼(LP, BLP)と0.012%の含B鋼(BMP, BMP2)には明確なピークが認められなかった。したがって、同図には残る3鋼種の測定値をプロットした。今回の測定において、定量限界は約0.5mass%と考えられる。なお、0.03%のPを含む通常鋼(HP)の粒内破面の部分を測定しても明確なピークが認められず、定量限界以下であった。この図から、Pの含有量が多いほど粒界上のPの含有量は多くなる傾向を示している。また、含B鋼は通常鋼に比べてPの粒界偏析の程度が小さい。この傾向は強靱鋼³⁾やFe-0.2%P鋼⁴⁾の場合に報告されているものと一致している。特に後者の場合、通常鋼の粒界のPの含有量は9.6mass%、含B鋼は4.6mass%と報告されており、Fig. 11の延長線上にある。

Fig. 12. Relationship between P content on grain boundary and fatigue strength.

7. Pの粒界偏析と機械的性質の関係

オーグジュによるPの粒界偏析の測定結果と疲れ強さや衝撃値の関係について考察する。オーグジュによるPの分析は専用の試験片を用いているので、疲れ試験や衝撃試験の試験片と全く同一であるという保証はないが、浸炭条件は類似しているので後者の試験片でも同様なPの偏析が起こっているものと考えられる。また、Pの含有量が少ない場合には定量限界以下であったが、粒界のP含有量は母材のP含有量とほぼ比例すると仮定して、各鋼の粒界P含有量をFig. 11から計算した。その値を用いて、疲れ強さとの関係をプロットするとFig. 12のようになる。粒界のP含有量と疲れ強さの間には強い相関関係が認められ、粒界P含有量の増加に伴い疲れ強度が低下する。また、通常鋼と含B鋼はほぼ同一の線上にプロットされている。すなわち、含B鋼の疲れ強さが大きいのは、BによるPの粒界偏析の抑制が原因と考えられる。このことは、疲れ破面の観察において、含B鋼は粒界破面が少ないということと合致している。

SiとMnの含有量が少ないBMP2の疲れ強さが他のものより大きいことに関しては、粒界酸化の少ないことが原因と考えられる。疲労の起点は従来から言われているように、粒界酸化や表面近傍のマartenサイトクラックであり、その後粒界あるいは粒内の弱い部分を伝播し、最終破断に至るものと考えられる。SiとMnの減少による粒界酸化の低減は亀裂発生や初期亀裂の長さ減少に有効であり、B添加による粒界強化により、初期亀裂の伝播速度が低下したものと考えられる。浸炭材においてNiやMoを変えてマトリックスの韌性を変化させた場

Fig. 13. Relationship between P content on grain boundary and longitudinal impact value.

Fig. 14. Relationship between P content on grain boundary and transverse impact value.

合にも、疲れ強さによらず粒界酸化の影響は同程度に現れることが報告されており、Bによる粒界強化も同様であると判断される。

粒界のP含有量と衝撃値の関係をFig. 13とFig. 14に示す。前者は長手方向、後者は直角方向の衝撃値である。直角方向の衝撃値(Fig. 14)の場合には、前述の疲れ強さの場合と同様に、粒界のP含有量と衝撃値の間に相関関係があり、粒界P含有量の増加により衝撃値が減少している。また、通常鋼と含B鋼の両方が同一の線上にプロットされている。一方、長手方向(Fig. 15)の場合には粒界のP含有量の増加により衝撃値が減少する傾向は同様であるが、通常鋼と含B鋼は別々の線上にプロットされている。このことは、含B鋼が粒界脆化を防止する

Fig. 15. Relationship between calculated impact value and measured one.

だけでなく、何らかの理由で長手方向の衝撃値を改善していることを示唆している。浸炭材の衝撃破壊も亀裂の発生と伝播で構成される。亀裂の発生は表面近傍の浸炭された部分での現象であり、長手方向と直角方向で大きな差は無いものと考えられる。一方、亀裂の伝播で消費されるエネルギーは浸炭されていない部分の影響が大きいと考えられる。そこで、浸炭焼入と同じ温度履歴で通常の(浸炭しない)焼入焼もどしを行ったJIS4号(V切欠)の衝撃試験片を作製し、衝撃試験を行った。その結果をTable 5に示す。含B鋼は通常鋼に比べて硬さが高い。直角方向の場合には通常鋼よりも小さいが、硬さの影響を考えると妥当な大きさである。一方、長手方向の場合には、同じP含有量の通常鋼よりも衝撃値が大きい。破面はほとんど延性破面であり、この差の原因は明確でない。この焼入焼もどし材の衝撃値を E_{HT} 、浸炭焼入焼もどし材の衝撃値を E_{CQT} として両者の関係を回帰すると次のような式が得られる。

$$\text{通常鋼} \cdots \cdots \cdots E_{CQT} = 5 + 0.36E_{HT} \quad (1)$$

$$\text{含B鋼} \cdots \cdots \cdots E_{CQT} = 11 + 0.36E_{HT} \quad (2)$$

$$\text{BMP2} \cdots \cdots \cdots E_{CQT} = 13 + 0.36E_{HT} \quad (3)$$

これらの式にTable 5の E_{HT} を代入して E_{CQT} を計算し、実測値と比較するとFig. 15のように、ほぼ1:1の直線の上に乗っており、これらの式の妥当性が判断される。したがって、含B鋼浸炭材の長手方向の衝撃値が大きいことは、浸炭部分の粒界強化に加えて、焼入焼もどし状態の心部の靱性(伝播抵抗)の大きいことが原因となっていると考えられる。直角方向については硫化物や繊維組織の影響が強く現れ、含B鋼の心部硬さが大きいことも原因して、伝播の抵抗が現れず、疲労の場合と同程度の改善になったものとする。なお、この心部の靱性の改

Table 5. Impact values of quenched and tempered specimens.

Steel	L-direction		T-direction	
	Hardness HRC	Impact value J/cm ²	Hardness HRC	Impact value J/cm ²
LP	32.2	65.3	34.0	40.3
MP	34.2	49.0	33.5	30.0
HP	34.0	36.3	34.3	26.0
BLP	42.7	65.7	42.9	25.7
BMP	42.6	58.7	42.2	25.3
BHP	42.9	42.0	40.8	19.7
BMP2	40.9	64.0	41.0	26.3

善については、含B鋼で通常鋼と異なるのはB、Ti、Nbであり、これらの析出物が影響しているものと予想されるが、今回の研究の範囲では明らかにできなかった。

8. まとめ

浸炭材の疲れ強さと衝撃値におよぼすPとBの影響について調べ、次のことが明らかになった。

- 1) Pの含有量の増加に伴い疲れ強さと衝撃値は減少する。同一P含有量の場合、含B鋼は通常鋼に比べてこれらの性質が優れている。

- 2) Pの含有量の増加に伴い粒界上のP含有量は増加するが、含B鋼は通常鋼よりもPの粒界偏析の程度が小さい。上記の機械的性質におよぼすPとBの影響は長手方向の衝撃値の場合を除いて、粒界のP含有量によって説明できる。
- 3) 長手方向の衝撃値は、Bによる浸炭部分の粒界強化以外に、心部（粒内破壊）の靱性の影響も受ける。含B鋼は焼入焼もどし状態でも高靱性を示し、含B鋼の浸炭材の衝撃値はPの含有量が多くても極低Pの通常鋼と同等以上となる。

（ 文 献 ）

- 1) 並木邦夫，飯久保知人：電気製鋼，**59**(1988)，5
- 2) K. Namiki, T. Urita, et al.: SAE Technical Paper Series 930965, (1993)
- 3) 井上 毅，難波古雄：神戸製鋼技報，**43**(1993)，77
- 4) C. M. Liu, T. Nagoya, et al.: Metallurgical Transactions A, **23A**(1992)，263
- 5) 磯川憲二，並木邦夫：電気製鋼，**57**(1986)，13