鉄-ボロン2元系合金に関する研究*

長谷川 正義** 岡 本 昌 文**

Masayoshi Hasegawa and Masafumi Okamoto : A Study on the Binary Alloys of Iron and Boron. In order to find the fundamental properties of the binary alloys of iron and boron free from carbon in the Fe side, investigations have been made on the microstructure, hardness, relations between transformation and cooling rate, ageing properties and mechanical properties. The boron content of specimens ranged between 0.002% and 0.2%. The results obtained were as follows:

(1) In both cases of annealing and solution-quenching from 950° to 1200°C, the hardness increased with the boron content. The hardness solution-quenched increased with rise of the solution temperature, but above 1150°C it became nearly constant regardless of the solution temperature.

(2) In Fe-B alloys quenched from the γ -region, the transformation point—peritectoid reaction temperature—was super-cooled and its degree increased with the boron content.

(3) Microscopic examinations after water-quenching from the γ -region showed that boron caused an accicular structure. Its hardness increased with the boron content and reached Hv 180 at 0.201% B. According to the X-ray diffraction analysis, it was shown that the accicular structure was body-centered cubic and the lattice parameter increased alone. Therefore, this structure was known to be a α -Fe lattice supersaturated with boron. The formation of this structure was closely related to cooling rates, austenitizing temperatures and boron contents.

(4) In Fe-B alloys water-quenched from 880°C in the ferrite region, a slight quench-ageing occurred at room temperature and at 100°C. In Fe-B alloys, which were 10% and 30% cold rolled, boron did not cause any strain ageing at room temperature and at 100°C.

(5) The tensile strength of Fe-B alloys annealed and solution-quenched at room temperature increased with the boron content, but their ductility was deteriorated. The Charpy impact strength decreased with the boron content, most remarkably with more than 0.05% boron.

(Received September 3, 1964)

I. 緒 言

周知のとおり鋼に対する微量Bの影響についての研究はすでに数多くあるが、ここでは炭素を含まないFe-B合金のFe側についての基礎的性質を求めた。

Bは周知のようにCやNなどと同様に原子半径が小さく(0.97 Å), α -Feに対しては侵入型に、 γ -Feに対しては置換型に固溶するといわれているが、 α -Feではむしろこの両者の形態をとるとも考えられている。これについては従来諸説があり、たとえば Hashiguchi⁽¹⁾ および Thomas⁽²⁾ らの内部摩擦測定結果で、BがCやNと同様に Snoek peak を示すことから、Bは α -Feに対しては侵入型に固溶するとしている。なお α -Feに対するBの固溶度はきわめて低く、Nicholson⁽³⁾によれば0.003%程度である。

Fe-B系平衡状態図においては、 γ 域にFe-C系のオーステナイト域に相当する比較的大きな固溶限があり、同時に α 域においてはFe₃Cに相当するFe₂Bが析出するが、

** 早稲田大学理工学部金属工学科 (Metallurgical Dept., School of Science & Engineering, Waseda University, Tokyo)

* 1963年10月本会名古屋大会に発表; 鉄-ボロン系合金に関する研究(第1報)

(1) R. Hashiguchi and G. Kamoshita: J. Phys. Soc., Japan, 9(1954), 646.

(2) W. R. Thomas and G. M. Leak: Nature, 176(1955), 29.

Fe-C系、Fe-N系の共析反応に対応して、包析反応をもつ点が相違している。ただしFe-B系の包析点はかなり微量B域にある。ここではFig. 1にこれまでの研究のうち確実性の高いNicholson⁽³⁾のFe側についての平衡状態図

Fig. 1 Iron-boron constitutional diagram in the low boron range. (M. E. Nicholson)

(3) M. E. Nicholson: J. Metals, Feb., (1954), 185.

を示した。

さて本研究は Fe-B 系合金に関する基礎的な性質を明らかにするために、この第 1 報では主として微量 B 域における溶解度、包析反応の急冷による組織変化、硬さの変化、変態と冷却速度の関係、時効性、機械的性質などについて若干の検討を行なった結果について報告する。

II. 実験方法

試料としては真空溶解による純粋の Fe-B 合金と、大気溶解による Si, Mn を含む Fe-B 合金とをそれぞれ溶製した。

純粋の Fe-B 合金は、溶解原料として市販の電解鉄を用い、10 KVA の高周波誘導炉(マグネシアるつばを使用)により溶解した。B としては粉末の金属ボロン(B: 97~99%)を圧粉して使用し、出湯直前に添加した。B の添加量に応じて 0.5~1.5 min 保持し、インゴットケースに傾注して鋳塊を得た。鋳塊重量は約 400 g である。

一方 Si, Mn を含む不純 Fe-B 合金は、同じく高周波炉により大気中で溶解した。溶解原料として電解鉄を用い、溶湯を金属 Si, 電解 Mn によつて予備脱酸した後、Al <0.1% を加えて最終脱酸を行ない、出湯直前にフェロボロン(B: 21%)を添加した。鋳塊重量は約 1.8 kg である。

鋳塊は前者を 12 mmφ、後者を 16 mmφ の丸棒に鍛伸し供試材とした。供試材の化学組成を Table 1 に示す。

Table 1 Chemical composition of specimen melted.

Melting process	Specimen No.	Chemical composition (wt%)			
		B	Si	Mn	Remarks
Vacuum melting	V-0	nil	—	—	
	-1	0.0020	—	—	C: 0.008 N: 0.0039
	-2	0.0058	—	—	
	-3	0.023	—	—	C: 0.006 N: 0.0024
	-4	0.082	—	—	
	-5	0.130	—	—	
Air melting*	-6	0.201	—	—	
	Y-1	0.0020	0.05	0.21	C: 0.011 N: 0.0054
	-2	0.0049	0.10**	0.20**	
	-3	0.0096	0.04	0.21	
	-4	0.046	0.10**	0.20**	
	-5	0.090	0.09	0.22	
	-6	0.200	0.10**	0.20**	
	-7	0.0052	0.12	0.26	
	-8	0.010	0.10**	0.25**	
	-9	0.058	0.10	0.26	
	-10	0.090	0.10**	0.25**	
	-11	0.260	0.14	0.25	

* 0.10 wt% Al added.

** Expected value.

B を多量に含むものはボライドを多量に析出する結果鍛造性が悪くなる。なお鍛造試料は 950°C・1 hr の真空焼鈍を行なった。

III. 実験結果と考察

1. 変態点

まず Fe の変態におよぼす B の影響を調べるため示差熱分析により変態点の測定を行なった。測定に用いた試片は 6φ×20 mm である。

試片の加熱速度は平均 3°C/min、冷却速度は平均 2°C/min とした。Table 2 は変態点の測定結果であり、0.0020

Table 2 Transformation points of specimen according to thermal analysis.

Specimen No.	Boron (%)	Transformation point (°C)	
		$\alpha \rightarrow \gamma$	$\gamma \rightarrow \alpha$
V-0	nil	920	906
-1	0.0020	911, 922	900, 885
-2	0.0058	911	897
-3	0.023	919	902
-4	0.082	915	898
-5	0.130	910	891

%B を含む試料 V-1 では示差熱分析曲線上で 2 箇所の変曲点が認められ、これから 0.0020% B は Fe-B 状態図上で包析点よりも Fe 側に位置していることがわかる。また測定結果からみるといずれも Nicholson の Fe-B 系状態図にきわめて近いものとなつている。

一方冷却速度が変態に与える影響をしらべるため、急速熱膨張試験を行なった。試片は 4φ×40 mm である。加熱速度は 80°C/min に一定とし、オーステナイト域の 980°C まで上昇し、ここに 5 min 保持した後、種々の冷却速度で冷却した。なお加熱の際の試片の脱ボロンの恐れを考慮して、同一試片は 2 回以上使用しなかつた。オーステナイト域から急冷しても Fe-B 合金の場合は、熱膨張曲線上に Fe-C 系合金のマartenサイト変態に対応する膨張は認められない。しかし後で述べるようにこの合金は顕微鏡組織

Fig.2 Effect of cooling rate on the transformation point.

的にはややマartenサイトに似た針状組織を示す。したがってここでは Fe の Ar₃ 点におよぼす B の影響を冷却速度

を変えてしるべ、その結果を Si, Mn を含まないものについて Fig. 2 に示した。なお変態点の値としては変態の開始温度をもつて示した。また冷却速度は炉冷、空冷、油冷、水冷の 4 通りで行ない、油冷、水冷については 700°C~980°C の温度範囲の冷却速度が各々 50°C/sec および 550°C/sec になるようにした。Fig. 2 から冷却速度が大になると $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態は降下し、B% が増加するにしたがつてその降下度は著しくなる。しかも $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態点は 0.0058% B ですでにかなり降下しているが、B% がさらに増加してもその含有量の割には著しい降下は示していない。これは B による変態速度への影響としては固溶 B が作用していることを示すもので、オーステナイト化温度をさらに上昇すれば、固溶 B 量が増加するから、変態速度へおよぼす影響は一層著しくなる。

2. 硬さおよび組織

(1) 焼鈍および溶体化状態の硬さ

Si, Mn を含まない Fe-B 合金の 950°C, 1 hr の焼鈍試料の硬さ変化を示すと Fig. 3 のごとくなる。B% が増して

Fig. 3 Effect of boron content on vickers hardness of the specimens annealed and water-quenched from various temperatures.

も硬さの増加は極めて小さく、純鉄のそれに近い。0.082% B 以上からやや硬さは増加し、0.201% B で Hv 73 程度となる。つぎに同じ試料を溶体化温度を変えて水冷し、その硬さの変化をしらべた結果は Fig. 3 のごとくである。溶体化は 900°, 950°, 1000°, 1100°, 1200°C の各温度に 1 hr 保持した後水冷した。α 域の 900°C から水冷すると硬さの増加はそれほど著しくはなく、B% の増加に対する硬さ変化は焼鈍試料のそれと似た傾向を示す。これに対して γ 域の 950°~1200°C の各温度から急冷すると、B% の増加に対する硬さ増加量は著しくなり、たとえば 1100°C・1 hr 加熱

後水冷についてみると、0.0020% B では Hv 117 であるが、0.201% B では Hv 178 へと増加している。また α 域からの水冷試料と γ 域からの水冷試料とでは、B% の増加に対する硬さの増加率は明らかに異なっており、これは主として固溶 B 量の違いによるものである。なお熱処理は脱ボロンを防ぐためすべてソルト中で行なつた。

つぎに各 B% に対する溶体化温度と、硬さとの関係を Fig. 4 に示した。溶体化温度が α 域の 900°C から γ 域の

Fig. 4 Vickers hardness of the specimen water-quenched from various temperatures.

1000°C にかけて硬さの増加は著しいが、一方 1100°~1200°C に対する硬さ増加量はわずかである。これは 1200°C では一部液相を生ずるためで、顕微鏡組織的にもその差異が認められた。なお Si, Mn を含むものについては以上と全く同じ傾向が認められ、硬さはたとえば Y-6 (0.200% B) については HRC 15 であつた。

(2) 焼鈍および溶体化状態の組織

焼鈍試料と種々の温度で溶体化した試料の組織変化をしらべて比較した。Photo. 1 は 950°C・1 hr 真空中で加熱後徐冷した焼鈍組織を例示したもので、0.0020% B では B は大部分フェライト・マトリックスに固溶しているため、析出ボライドはほとんど認められないが、0.046% B になると元のオースナイトの粒界に沿つて網目状に多量のボライドが認められるようになる。これよりさらに B% が増すと析出ボライドはフェライト・マトリックス全面に現われ、0.201% B では Photo. 1(c) に示すごとくなる。この析出ボライドは包析晶を示し、初晶の Fe₂B と包析反応により生じた B に富む相の 2 相から成る非平衡組織であることは Photo. 2 の電子顕微鏡写真によつて明瞭である。つぎに、Fe-B 合金を種々の温度に加熱後水冷した場合を 0.0096% B の試料について Photo. 3 に示した。溶体化温度を α 域の最大温度の 900°C・1 hr から水冷すると顕微鏡

組織上ではほとんど変化は認められないが、これを γ 域の $950^{\circ}\text{C}\cdot 1\text{hr}$ 加熱し水冷すると、結晶粒が著しくくずれて

(a) V-1 (0.0020% B)

(b) Y-4 (0.046% B)

(c) V-6 (0.201% B)

Photo.1 Microstructures of specimen annealed at $950^{\circ}\text{C}\cdot 1\text{hr}$. Etched with 2.5% nital. ($\times 100$)

くる。これをさらに $1000^{\circ}\text{C}\cdot 1\text{hr}$ 水冷すると、Photo.3(c)に示すごとく、 α 域の水冷試料には全く認められなかつた針状組織が現われてくるが、これは Fe-C 系合金のマルテンサイト組織とは外見的にもかなり異なっている。 γ 域の最大温度の $1150^{\circ}\text{C}\cdot 1\text{hr}$ から水冷するとほとんど全面にこの針状組織が認められるが、 $\gamma+L$ 域の $1250^{\circ}\text{C}\cdot 1\text{hr}$ から水冷すると針状組織は分解し、この組織の硬さは $1150^{\circ}\text{C}\cdot 1\text{hr}$ 水冷の場合とそれほど著しい差はない。各 B% の変化に対する水冷組織の変化をしらべるため、Photo.1 と同

じ試料、すなわち 0.0020, 0.046, および 0.201% B について、 $1100^{\circ}\text{C}\cdot 1\text{hr}$ 加熱、水冷した場合の顕微鏡組織を

Photo.2 Electron microstructure of specimen No. V-3 (0.023% B) annealed at $950^{\circ}\text{C}\cdot 1\text{hr}$. showed the peritectoid. Etched with 2.5% nital. ($\times 5300$)

Photo.4 に例示した。水冷組織では 0.0058% B 以上の Fe-B 合金には針状組織が認められたが、この針状組織は Fe-C 系のマルテンサイトよりはるかに軟かく、その硬さは B% の増加とともに大となる。なおこの針状組織の出現については Si, Mn を含む Fe-B 合金においても全く同様の傾向が認められた。

さらにこの針状組織の結晶構造を決定するため X 線回折を行なつた。試料は V-0, -1, -2, -3, -4 を用い、溶体化温度としては B の溶解度が最大である 1150°C とし、ここに 2 hr 加熱水冷した。針状組織は試料 V-2, -3, -4 において認められた。なお試片の厚さは熱処理の感受性を高めるため 5 mm とした。また X 線回折には Fe K α 線 ($K\alpha=1.937\text{ \AA}$) を用い Mn フィルターを使用した。この結果これらの針状組織はいずれも Fe のフェライトと全く同じ体心立方構造で、ただ格子定数のみが変化しているものであることを知つた。したがつて、各試料の格子定数を Bradley-Jay の図式外挿法により求めたところ、B を含まない純鉄 (V-0) の測定結果に比べ、格子定数の増加がかなり認められたが、この変化を Fig.5 に示す。これから B% の増加とともに、溶体化試料の格子は次第に膨張し、B が α -Fe に過飽和に固溶したものと考えられる。したがつて Fe-B 合金に認められる針状組織はオーステナイトに固溶した B が変態時にフェライトの正常な成長を阻止したために出現したもので、硬さの増加もこの組織のためである。またこの針状組織は冷却速度に依存するところが大きく、これからの Fe-C 系のマルテンサイトとは異なり、いわゆる Ms 点は存在しない。

(3) 冷却速度の影響

Fe 中の B を常温まで過飽和の状態を持ち来たすためには当然冷却速度の影響があると考え、冷却速度と硬さ、組織の関係をしらべた。このため一端焼入試験法を採用し、試片は $13\phi\times 65\text{ mm}$ のサブサイズのものを用い、溶体化

温度としては α 域の 900°C , γ 域の 1100°C を選んだ。この結果を 0.0049% B (Y-2) と 0.090% B (Y-5) の試料につ

金の場合 α -Fe に対する B の固溶度はきわめて小さいため明確な変化は期待できないと思われた。

(a) $900^{\circ}\text{C} \cdot 1 \text{ hr} \rightarrow \text{W.Q.}$

(b) $950^{\circ}\text{C} \cdot 1 \text{ hr} \rightarrow \text{W.Q.}$

(c) $1150^{\circ}\text{C} \cdot 1 \text{ hr} \rightarrow \text{W.Q.}$

(d) $1250^{\circ}\text{C} \cdot 1 \text{ hr} \rightarrow \text{W.Q.}$

Photo.3 Microstructures of specimen No. Y-3 (0.0096% B) water-quenched from various temperature. Etched with 2.5% nital. ($\times 100$)

いて Fig.6 に示した。いずれの試料も水冷端では硬さはかなり大であるが、水冷端から約 10 mm (冷却速度約 $90^{\circ}\text{C}/\text{sec}$) のところでは硬さの低下は著しく、水冷端より 20 mm (約 $30^{\circ}\text{C}/\text{sec}$) のところではほとんど焼鈍硬さに等しくなっている。したがって Fe-B 合金では硬さの増加は冷却速度が大の場合のみ認められいわゆる硬化能という点ではあまり期待できない。つぎにこれらの試料を水冷端から順次顕微鏡組織をしらべたところ、 $900^{\circ}\text{C} \cdot 30 \text{ min}$ 水冷では水冷端でも針状組織は全く見られなかったが、 $1100^{\circ}\text{C} \cdot 30 \text{ min}$ 加熱水冷では水冷端に針状組織が認められ、水冷端より 4 mm 付近 (約 $250^{\circ}\text{C}/\text{sec}$) からこの組織は急速にくずれている。すなわち針状組織の出現は冷却速度と密接な関係があり、同一冷却速度では B% が大きいほど顕著に現われ、一定 B% ではオーステナイト化温度の高いほど著しい。

3. 時効性

(1) 焼入時効

Fig.1 に示したように Fe-B 系平衡状態図においても微量 B 域に彎曲した溶解度曲線が存在する。したがって α 域から急冷すれば B が α -Fe に過飽和に固溶し、その結果いわゆる時効現象が起ることが予想される。しかし Fe-B 合

実験は固溶限界の B 量を有する試料 V-1 (0.0020% B) を用い、包析温度直下の 880°C で 1 hr 保持した後水冷し、これを室温および 100°C で時効させ、その変化をビッカース硬さで測定した、Fig.7 はこれを示したものであるが、室温時効の場合は硬さのピークがすでに 3 hr 目から現われているが、硬さの増加はそれほど著しいものではない。また 100°C における時効では硬さのピークは室温時効に比べて 2 hr 早まっております、ピークの高さも低い。なお両者とも、約 6 hr 後にはすでに硬さが低下し、50 hr 後においてもこの硬さはほぼ一定となっているから、すでに析出は完了したことを示している。なお 50 hr 後の試片の顕微鏡組織検査でも析出物を認めるのは困難であつた。

(2) 歪時効

Fe に対する B の挙動が C や N と類似した点があるところから、歪を与えた場合も B がいわゆるコッレル効果を示すか否かをしらべることを目的として、Fe-B 合金の歪時効特性を追究した。歪付加は圧延により行ない、圧延率は 10% および 30% とした。試料は Al 脱酸を行なっていない真空溶解した V-3 (0.023% B) を使用した。圧延後 100°C でただちにビッカース硬さ測定を行ない、100 hr まで時効させた結果を Fig.8 に示すが、歪時効性は 10, 30%

圧延率の何れの試料にも認められない。これは微量の固溶 B の影響によつては歪時効を生じないことを示すものであ

すなわち Y-7, -8, -9, -10, -11 を使用した。引張強さは 950 °C・1 hr 空冷, 1100°C・1 hr 水冷いずれの場合も B% の増

(a) V-1 (0.0020% B)

(b) Y-4 (0.046% B)

(c) V-6 (0.201% B)

Photo.4 Microstructures of specimen water-quenched from 1100°C・1 hr. Etched with 2.5% nital. ($\times 100$)

る。また Fe 中の微量の C や N (0.006% C, 0.0024% N) も B により安定化されたため、C や N の硬さピークもほとんど認められなかつたものと思われる。

4. 機械的性質

Fe-B 合金の機械的性質をしらべるため常温の引張試験およびシャルビ衝撃試験を行なった。Fig. 9 に 950°C・1 hr 加熱空冷および 1100°C・1 hr 加熱水冷の場合について示した。試料はいずれも Si, Mn を含む大気溶解による試料、

Fig.5 Effect of boron content on lattice parameter of pure iron-boron alloys water-quenched from 1150°C・2 hr.

Fig.6 Effect of cooling rate on vickers hardness of the specimen Nos. Y-2 and Y-5 water-quenched from 900° and 1100°C by subsize end-quench tests.

加に伴なつてほぼ直線的に増加しているが、これに対して伸び、絞り減少している。絞り空冷、水冷いずれの処理材ともその値が極めて接近している。

常温におけるシャルビ 2 V ノッチ・テストの結果を Fig. 10 に示す。Fig. 10 で 0.010% B までの試料では B はフェライト・マトリックスに固溶しているか、あるいは微量析出しているにすぎないから衝撃値はかなり高い。とくにこの B 量では 1100°C・1 hr の溶体化試料は 950°C・1 hr の空

冷試料より衝撃値は高い。しかしB量が0.058%以上になるとボライドがオーステナイト粒界に沿って網目状に析出

し、さらにB鉄の増加に伴ってマトリックス全面に析出してくるため衝撃靱性の低下が著しい。

Fig. 7 Quench ageing curves of specimen No. V-1 (0.0020% B) aged at room temperature and 100°C after water-quenched from 880°C·1hr.

Fig. 8 Strain ageing curves of specimen No. V-3 (0.023% B) aged at 100°C.

Fig. 9 Some mechanical properties at room temperature of the specimens air-cooled at 950°C and water-quenched from 1100°C.

Fig. 10 Charpy impact strength of the specimens air-cooled at 950°C and water-quenched from 1100°C.

IV. 総 括

Cを含まないFe-B系合金のFe側の基礎的性質を明らかにするため、包析反応の急冷による組織および硬さの変化、変態と冷却速度の関係、時効性、機械的性質などについて検討した。供試材に用いたB含有量は0.002~0.2%の範囲である。以下にその結果を要約した。

(1) B%が増すと焼鈍、焼入いずれの場合も硬さが増加するが、 γ 域の溶体化(焼入)温度が高くなるにつれて増加し、1150°C以上では溶体化温度に関係なくほぼ一定となる。

(2) 焼鈍状態におけるFe-B合金では、析出ボライドは顕微鏡的には0.005% Bから認められ、0.01% Bになるとこれらはいずれも元のオーステナイト粒界に網目状に析出するが、0.1% Bではこの析出ボライドはフェライト・マトリックス全面に現われる。この析出ボライドは非平衡組織である包析晶をなす。

(3) Fe-B合金を γ 域より急冷すると変態点(包析反応温度)は過冷されるが、この過冷の度合はB%が増すにつれて増加する。

(4) γ 域よりの急冷により包析反応を過冷すると、Fe-B合金において、Fe-C系のマルテンサイトとは異なった針状組織が得られるが、この組織はFe-C系のマルテンサイトほど硬さは高くない。その硬さはB%とともに増加

し、0.201% B において Hv 180 程度である。この針状組織の X 線回折によれば、 α -Fe と同様に体心立方晶で、格子定数のみ増大し、B を過飽和に固溶した α -Fe 格子であることが知られた。またこの針状組織の生成は冷却速度と密接な関係があり、同一冷却速度では B% が大きいほど顕著に現われ、一定 B% ではオーステナイト化温度の高いほど著しい。

(5) Fe-B 合金を α 域で急冷すると、わづかではあるが硬さの増加が認められ、いわゆる焼入時効性を示した。ま

た圧延により歪を与えた Fe-B 合金の B の影響による歪時効性の有無をしらべた結果、ほとんど時効性は認められなかった。

(6) Fe-B 合金の引張強さは B% の増加とともに大となるが、これは焼入により著しくなる。これに対し伸び、絞りも減少する。シャルピ衝撃強さは B% が増すと低下するが、とくにオーステナイト粒界に析出ボライドが多量に認められる 0.05% B 以上では衝撃強さの低下は著しい。