炭素鋼のほう化処理における異常層

片 桐 敏 夫* 藤 井 京 子*
嵯 峨 卓 郎** 藤 木 栄***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 50, No. 3 (1986), pp. 293-297

On the Abnormal Structure in Boronized Carbon Steel

Toshio Katagiri*, Kyoko Fujii*, Takuro Saga** and Sakae Fujiki***

In order to make clear the mechanism of the abnormal structure formation that was obtained sometimes between the boride layer and the matrix of boronized medium carbon alloy steel, carbon steels (S 25 C, S 45 C, SK 5) were boronized and diffusion-annealed at various temperatures for various periods of time, and were investigated by X-ray diffractometry, high temperature microscopy and emission spectroscopy. The abnormal structure formation was found in all of the specimens treated at the temperatures of austenite field.

It was considered that the formation of the abnormal structure was attributed to the austenite grain growth and the precipitation of borocementite caused by boron diffused to the inner part of specimen.

(Received June 18, 1985)

Keywords : boronized steel, abnormal structure, diffusion of boron, austenite grain growth, precipitation of borocementite

I. 緒 言

鉄鋼材料にほう化処理を施した場合、表面に Fe_2B 単層、あるいは FeB , Fe_2B の 2 層よりなる化合物層が生成すること⁽¹⁾および中炭素鋼に処理を行なった場合には処理条件によっては化合物層と素地との間に本来の素地組織とは異なる異常組織が生成することは周知の通りである⁽²⁾。一般にこの異常組織は再分布層と呼ばれ、耐疲労性の向上に寄与していると言われている⁽³⁾。しかしながら、その生成機構についての報告は少なく不明な点が多い。著者等はこれら異常組織の生成についてより詳細な知見を得るため種々の実験を行なったので報告する。

II. 実験方法

供試材としては市販の S 25 C, S 45 C, SK 5 鋼を用い真空中 1173 K で 7.2 ks 焼きなましを行なったのち、 $10 \times 10 \times 10$ mm の大きさに切り出し、その表面をエメリー紙 #600 まで研摩し、アセトンで脱脂して使用した。ほう化処理は三塩化ほう素と水素を用いた気体法により温度 1023~1373 K, 時間 0.6~54.0 ks の範囲で行ない、さらにほう化処理後、試料は水素のみの気流中で温度 1023~1373 K の範囲で 0~36 ks で加熱して拡散処理を行なっ

た。処理後試料はそのまま水素雰囲気中で炉冷した。得られた試料の拡散層の組織変化については光学顕微鏡、高温顕微鏡により観察を行ない、さらに発光分光分析を用いて含有元素の濃度分布を調べた。

III. 実験結果

1. 顕微鏡組織および X 線回折

(1) S 45 C 鋼

Fig. 1 (a) は S 45 C 鋼を 1023 K で 0.6 ks ほう化処理を行なったものである。最表面に約 30 μm 厚さの化合物層 (低倍率のため不鮮明) があり、いわゆるほう化処理組織を示し、素地部分に変化は認められない。Fig. 1 (b) は同じく S 45 C 鋼を Fig. 1 (a) の場合と同一の処理を行なったのち 1173 K で 7.2 ks 拡散加熱を施したものである。最表面のほう化物層のほかに、化合物層と素地との中間に粗大化したオーステナイト粒界に沿ってフェライトの析出が認められ、さらに内部素地とは異なって、炭素鋼の共析組織に類似した異常な組織、すなわち再分布層と一般に呼ばれている組織が見られる。Fig. 1 に示すように異常組織は同じ S 45 C 鋼材を用いた場合でもほう化および拡散加熱の条件によって認められる場合と認められない場合がある。

* 東京都立大学工学部 (Faculty of Engineering, Tokyo Metropolitan University, Tokyo)

** 武蔵工業大学 (Musashi Institute of Technology, Tokyo)

*** 東京都立工業技術センター (Tokyo Metropolitan Industrial Technology Center, Tokyo)

Fig.1 Microstructures of boronized S45C specimens. Etched with 1% nital.

(a) Boronized for 0.6 ks at 1023 K.

(b) Diffusion annealed for 7.2 ks at 1173 K after boronizing.

Table 1 Boronizing and diffusion annealing conditions for formation of abnormal structure in S45C steel.

Boronizing		Diffusion annealing		Abnormal structure
Temp.(K)	Time(ks)	Temp.(K)	Time(ks)	○ observed × non-observed
1023	54.0	—	—	×
1023	7.2	1223	0.6	○
1073	3.6	—	—	×
1073	0.6	1073	36.0	×
1073	0.6	1223	0.6	○
1123	7.2	—	—	×
1123	0.6	1123	25.2	○
1173	0.6	—	—	○
1173	0.6	1173	7.2	○

Table 1 は S45C 鋼をほう化処理および拡散加熱処理において処理温度と時間を種々変化させて処理を行ない異常組織生成についてまとめたものである。Table 1 で、1023 K ではほう化処理した場合は 54.0 ks 処理をしても異常組織は見られないが 7.2 ks ほう化処理した試料を 1223 K で拡散加熱した場合はわずかに 0.6 ks の加熱で確認されている。同様に 1073 K のほう化処理では異常組織は見られないが 1223 K で 0.6 ks 以上拡散加熱した場合には生成する。また、1123 K ではほう化処理 0.6 ks、拡散加熱 25.2 ks のように比較的長時間加熱した場合には認められる。1173 K 以上で処理した場合はすべての場合に異常組織は生成している。これらのことから S45C 鋼の異常組織はほう化処理の場合またはその後、拡散処理を行った場合のいずれかにおいて 1173 K 以上の温度に加熱されたときに生成するものとみなされ、換言すれば試料をオーステナイト領域で処理した場合に認められるといえる。Fig.2(a)~(d) は異常組織生成の過程を調べるために 1073 K で 3.6 ks ほう化した試料を再び常温から 1173 K まで真空中で加熱しながら高温顕微鏡で観察したものである。Fig.2(a) は 293 K における常温組織である。S45C 鋼の素地組織と表面にほう化層が生成しているのが見られるが異常組織は認

Fig.2 Process of the thermal etching of the boronized S45C specimen.

められない。Fig.2(b) は加熱開始後、約 4.5 ks 経過し温度 1073 K に到達したときの組織である。Fig.2(a) に比較してほとんど変化は見られず異常組織も生成していない。Fig.2(c) は約 5.4 ks 経過し温度が 1173 K に達したときの組織である。Fig.1(b) に見られたような異常組織は見られないがオーステナイトの結晶粒が見えはじめています。Fig.2(d) は Fig.2(c) に示したものをそのまま 1173 K において 1.8 ks 保持した後の組織である。ほう化層と素地組織との間の約 500 μm にわたってオーステナイト結晶粒が粗大化しているのが見られる。この部分は Fig.1(b) に見られる異常組織に相当する範囲であり、このことから、ほう化処理を施した材料を 1173 K 以上で加熱することによってほう化層直下の素地においてオーステナイト結晶粒の成長が起きると考えることができる。

(2) SK5 鋼

Fig.3(a)~(c) は SK5 鋼を 1173 K で 3.6 ks ほう化処理を行なったものである。Fig.3(a) は腐食液として 1% ナイタルを用いたものであるが S45C 鋼の場合と異なり未処理試料の素地は全面が共析組織であるために S45C 鋼

Fig.3 Microstructures of boronized SK 5 specimens.
(a) Etched with 1% nital, (b) Etched with P.P.P.solution, (c) Etched with P.P.P.solution.

に見られたような異常組織と本来の素地組織との差異は観察されない。しかしながら、同一の試料を P.P.P.Sol. (黄血塩 $K_4Fe(CN)_6$ 1g, 赤血塩 $K_3Fe(CN)_6$ 10g, 苛性カリ KOH 30g, 水 H_2O 100 ml の混合溶液でほう化鉄, 炭ほう化物などを着色する) を用いて腐食を行なうと Fig.3(b), (c) に示されるような組織が得られた。Fe₂B 層は純鉄および低炭素鋼をほう化したものと同様, 形状は鋸歯状を呈しているが鋸歯状の谷の部分および内部の素地と Fe₂B 層の中間に比較的粗大化したオーステナイトの結晶粒界に沿って異相が現れていることがわかる。これは S 45 C 鋼の場合と同様にオーステナイト領域での加熱によって結晶粒の粗大化が生じその粒界に異相が析出したものと思われる。

Fig.4 は試料を表面から順次研削した後, 異相部分から得た X 線回折図形である。Fig.4 では α -Fe, Fe₂B のほかはすべて Fe₃C (ASTM X 線回折データ 6-0688) と一致する回折線であり, ほう化処理中にほう化層の生成にともなって炭素が内部に押しこまれて濃縮し, セメントの結晶構

造を有する化合物がほう化層直下に形成されたものと考えられる。

(3) S 25 C 鋼

Fig.5(a) は 1173 K で 3.6 ks ほう化処理を行ない, さらに引き続き 1373 K で 7.2 ks 拡散加熱を施したものである。Fig.1(b) に示した S 45 C 鋼に見られたような組織の変化は認められない。Fig.5(b) は同試料を 1373 K で 1.8 ks 真空加熱を行ない熱腐食を施したものであるが化合物直下ではオーステナイト結晶粒の粗大化が観察される。これは S 45 C 鋼の場合と同様, 常温組織では内部素地とほう化層直下の組織との差異は見られないが, オーステナイト相では S 45 C 鋼, SK 5 鋼と同様に結晶粒が粗大化していることがわかる。

Fig.4 X-ray diffraction pattern obtained from acicular part of boride layer formed on SK 5 specimen.

Target : Co, Voltage : 25 kV, Current : 8 mA,
Receiving Slit : 0.15 mm, Detector : Proportional
Counter, Full Scale : 1000 c/s, Time Constant 2 s,
Scanning Speed : 2°/min, Chart Speed : 10 mm/min

Fig.5 Microstructures of boronized S 25 C specimens.

(a) Boronized at 1173 K, for 3.6 ks, diffusion annealed at 1373 K for 7.2 ks.
Etched with 1% nital.

(b) Thermal etched at 1373 K for 1.8 ks, after boronizing and diffusion annealing.

2. 異常組織内の炭素およびほう素の分析

Fig. 1~(3), (5) に示したようにほう化層直下の素地組織は鋼種および処理条件によって異なるがオーステナイト領域ではいずれも結晶粒の粗大化が見られ、ほう化による影響があると考えられる。そこで、これらの層について発光分光分析により含有元素の濃度分布を調べた。Fig. 6 は S 45 C 鋼を 1223 K で 0.6 ks ほう化した後 10.8 ks 拡散加熱を行ない異常組織を約 1200 μm 生成させた試料について表面から深さ方向に対するほう素および炭素の濃度を求め、その結果と組織写真とを対応させて示したものである。Fig. 6 から明らかなように炭素は異常組織内および素地ともに約 0.45% の一定値を示している。一方、ほう素は異常組織内では表面から内部に向かって濃度勾配があり、素地に比較して高い濃度を示している。また、マンガン、シリコン、などについては図示しなかったが、炭素と同様に異常組織部分は素地と同じく一定値を示し勾配は認められなかった。Fig. 7 は S 45 C 鋼, S 25 C 鋼についてそれぞれ、1073 K で 7.2 ks, 1223 K で 3.6 ks ほう化処理を行ない組織の上で異常組織の確認されない試料について

Fig. 6 Distribution of boron and carbon in cross section of boronized S 45 C specimen.

Fig. 7 Distribution of boron in cross section of boronized S 25 C, and S 45 C specimens.

Fig. 6 と同様に発光分光分析を行ない、ほう素の濃度分布を調べたものである(異常組織の現れている S 45 C 鋼については Fig. 6 の濃度分布曲線を再録した)。Fig. 7 から明らかなようにいずれの試料も表面近傍ではほう素濃度が高くなっており、異常組織が観察されると否とにかかわらず、ほう化処理または拡散加熱処理によってほう素が内部に拡散しているのが認められる。さらに、S 25 C 鋼についてはほう素が拡散している範囲は前述のオーステナイト結晶粒の粗大化が認められた範囲に相当している。

IV. 考 察

中炭素鋼の異常組織についてはいくつかの報告があり、その生成機構について、化合物層の成長によって表面付近の炭素が内部素地中に濃縮する⁽²⁾か、または、内部素地の炭素が表面に移動する⁽³⁾ことによって生成すると考えるもの、あるいは、炭素は内部に押し込まれる現象があるもののそれに加えてほう素の存在を示唆⁽⁴⁾、共析点に移行して生じたと推定したものなど諸説がある。しかし、本実験の発光分光分析の結果から炭素濃度は S 45 C 鋼については異常組織内、素地ともにほぼ一定値であり、また、炭素の内部への濃縮は Fig. 3, Fig. 4 および炭素、シリコンの内部への濃縮現象⁽⁵⁾から推定すれば化合物層直下のごく限られた区域であり異常組織全体にわたって濃縮していないと考えられる。一方、ほう素は異常組織全体にわたって存在している。鉄-ほう素 2 元系状態図から明らかなように、鉄に対するほう素の固溶度は低く最大 0.002%⁽⁶⁾程度といわれており、また、Nicholson はセメンタイト中の炭素は 1273 K においてその約 80% がほう素によって置換されることを報告している⁽⁷⁾。Fig. 6, Fig. 7 ではほう素の濃度勾配は認められるがその濃度は α -Fe に対するほう素の固溶度の範囲を越えており、ほう素はセメンタイトへ固溶し、または、置換してボロセメンタイト $\text{Fe}_3(\text{C},\text{B})$ ⁽⁷⁾を形成しているものと思われる。したがって、前述の SK 5 鋼に見られたほう化層直下の異相も、実際には Fe_3C 中の炭素の一部がほう素と置換して $\text{Fe}_3(\text{C},\text{B})$ を形成しているものと思われる。また、ほう素の拡散区域ではオーステナイト結晶粒が粗大化しているのが認められる。これは明らかにほう素の拡散によるものでほう素処理鋼と同様の熱処理挙動を示したものと考えられる。すなわち、ほう素処理鋼においてはチタニウム、ジルコニウム、バナジウムなどの合金元素が含有される場合はほう素添加による結晶粒度の粒大化温度も高い⁽⁸⁾のが一般的であるが、本実験の試料はこれらの元素を含まない炭素鋼であるので、ほう素の拡散によって結晶粒の成長が促進されたものと考えられる。以上のことから S 45 C 鋼における異常組織は表面から γ -Fe 中に拡散したほう素によってオーステナイト結晶粒が粗大化し、さらに、試料の冷却にともないほう素は α -Fe に一部固溶するとともにセメンタイト中の炭素と置換し、ボロセメンタイト化合物として析出することによって形成され

るものと考えられる。SK 5 鋼の異常組織の生成機構も S 45 C 鋼の場合と同様であると考えられるが、その組織は SK 5 鋼の標準組織とは異なり、過共析組織を示している。これは Fig. 3 から明らかなように Fe_3B 化合物の形成により表面付近の炭素は内部へ押し込められ、さらに、内部に拡散したほう素がセメンタイト中の炭素と置換し、その結果、過共析鋼と同様の挙動を示し、セメンタイトまたはボロセメンタイトとして結晶粒界に析出するものと考えられる。S 25 C 鋼の異常組織については他の鋼種と同様にほう素の拡散およびオーステナイト結晶粒の粗大化は認められるが、常温においては光学顕微鏡では明瞭な組織変化を観察することができなかった。これは炭素含有量が少ないためにほう素の拡散および置換が行なわれてもボロセメンタイトの析出量が少ないためであろうと思われる。

以上のように常温における異常組織は鋼種によって異なるがいずれの鋼の場合も素地内部へのほう素の拡散とともにオーステナイトの結晶の粗大化、およびボロセメンタイトの析出という点で同様の挙動を示しており従来から再分布層として中炭素鋼にのみ認められていた異常組織は低炭素鋼、高炭素鋼においても同様に生成しているとみなすことができる。

V. 結 言

S 25 C 鋼, S 45 C 鋼, SK 5 鋼にほう化処理を施し、異

常組織の生成について種々検討した。その結果を要約すれば次の通りである。

(1) 本実験に用いた炭素鋼ではオーステナイト領域で、ほう化処理または拡散加熱処理を行なった場合にはほう素の拡散により化合物層と素地との中間に結晶粒の粗大化が認められた。

(2) 素地に拡散したほう素はセメンタイト中の炭素と置換し、炭ほう化物を生成するものと考えられた。

(3) 異常組織は試料をオーステナイト領域で処理し徐冷した場合に得られる組織であり、オーステナイト結晶粒の粗大化とともに炭ほう化物を析出した組織であると考えられた。

終わりに、発光分光分析について、御指導をいただいた新日本製鉄株式会社中央研究所 山口直治博士に感謝の意を表します。

文 献

- (1) 河上 護：日本金属学会会報, **10**(1965), 623.
- (2) 河上 護：熱処理, **15**(1975), 2.
- (3) 浅見克敏：熱処理, **21**(1981), 70.
- (4) 土取 功, 新田 明, 加城正明：熱処理, **20**(1980), 89.
- (5) 片桐敏夫, 藤井京子, 高本信次郎：日本金属学会誌, **32**(1968), 602.
- (6) M.E.Nicholson : Trans. AIME, **200**(1954), 185.
- (7) M.E.Nicholson : J. Metals, **9**(1957), 1.
- (8) 今井勇之進：B-処理鋼, 日本鉄鋼協会技術講座, (1966)。