Si添加高炭素鋼の恒温変態挙動に及ぼすボロン添加の影響

真鍋 敏之^{1)*}・山崎 真吾¹⁾・西田 世紀²⁾・菅原 寿晴³⁾

Effect of Boron Addition for on Time Temperature Transformation Behavior in Si Added High Carbon Steels

Toshiyuki MANABE, Shingo YAMASAKI, Seiki NISHIDA and Toshiharu SUGAWARA

Synopsis : In high carbon steel, TTT nose temperature rises and upper bainite becomes easy to be formed with quantity of Si addition. Generation of upper bainite is reduced by boron addition. In this study, the influence of boron addition on isothermal transformation behavior in Si-added high carbon steel was clarified. By boron addition, lamellar spacing and growth rate of pearlite doesn't change, but the nucleation of pearlite is reduced. But nucleation of pearlite is promoted when $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ precipitates. In the Si-added high carbon steel, upper bainite is often formed with the generated ferrite on prior austenite grain boundary. It is inferred that boron reduces ferrite generation in grain boundary which causes upper bainite formation. It is confirmed that effective existence state of boron is grain boundary segregation.

Key words : high carbon steel; boron; isothermal transformation; silicon; bainite.

1. 緒言

橋梁のメインケーブルや、高強度PC（プレストレストコンクリート）ストランド、タイヤに使用されるスチールコードなど、伸線加工が施されて使用される材料の素材には、加工硬化能の高い¹⁾パーライト組織となる高炭素鋼線材が使用される。これらの高強度化には、加工方法に合わせた合金元素の添加が行われる。例えば、スチールコードは伸線加工ひずみ量が大きく、ラメラ間隔の微細化が有効であるためCrが添加される²⁾。また、橋梁のメインケーブル用のワイヤは伸線後に溶融重鉛めっきが施されるため、伸線パーライト組織のセメンタイトの球状化抑制のため、Siが添加される³⁾。世界最長の吊り橋である明石海峡大橋では、Siを0.9%添加することによって、従来よりもワイヤ強度を200 MPa向上することが可能となった⁴⁾。

一方、これらの合金元素の添加は従来の熱処理条件から最適な条件への変更を必要とすることとなる。パーライト組織の熱処理には一般的にパテンティングと呼ばれるオーステナイトに溶体化後、500～600℃に保持する恒温変態処理が施される。Crの添加はセメンタイトの未溶体化の可能性が高まり、Siの添加は恒温変態曲線（TTT）のノーズ温度が高温化することで最適な変態温度が上昇する。後者のノーズを下回った温度で熱処理を行った場合、一般的には上部ベイナイトが生成する。実際の線材のパテンティング

処理では、オーステナイト域に加熱後、鉛などの溶媒に浸漬するため、線材の表層と中心部では溶媒温度までの冷却速度が異なり、表層にのみ上部ベイナイトが生成することが多い。この組織はセメンタイトが粗大に分散した組織であり、パーライトよりも軟質であり、加工硬化能も低く、更にワイヤの延性評価指標であるねじり特性を劣化させる⁵⁾。ねじり特性は、ワイヤをねじった際の破断までのねじり回数と破面形態で評価される。ワイヤの表層に上部ベイナイト組織が存在すると、ねじり開始直後に縦割れ（デラミネーション）が発生し易くなる⁵⁾ことが報告されている。

著者らは、Siを添加した高炭素鋼において、ボロンを添加することにより上部ベイナイト組織が低減されることを報告している⁶⁾。低炭素鋼においては、ボロンを添加することで、焼入れ性が著しく向上することが良く知られているが、高炭素鋼のボロンの添加については、焼入れ性に対しては効果が無い⁷⁾、パーライト組織中の第二相フェライトの生成を抑制する⁸⁾、中炭素鋼では延性を向上させるが、高炭素鋼では低下させる^{9,10)}などの報告例があるが、恒温変態でのボロンの挙動に着目した報告例は少ない。本研究では、Siを添加した高炭素鋼における、パテンティングの際のボロンの挙動に着目し、その挙動を明らかにした。

2018年5月24日受付 2018年8月20日受理 2018年10月18日J-STAGE早期公開 (Received on May 24, 2018 ; Accepted on Aug. 20, 2018 ; J-STAGE Advance published on Oct. 18, 2018)

1) 新日鐵住金（株）技術開発本部棒線研究部（Bar and Wire Rod Research Lab., Steel Research Laboratories, Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation, 20-1 Shintomi Futtsu Chiba 293-8511）

2) 新日鐵住金（株）本知的財産部（Intellectual Property Department, Head Office, Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation）

3) 日鉄住金テクノロジー（株）君津事業所（Kimitsu Division, Nippon Steel & Sumikin Technology Co., Ltd.）

* Corresponding author : E-mail : manabe.re4.toshiyuki@jp.nssmc.com

DOI : <https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2018-055>

2. 実験方法

供試鋼は、真空溶解により溶製した。0.70 mass%C-1.0 mass%Si-1.0 mass%Mn鋼をベースに、Tiを添加したもの、TiとBを添加したもの、更に0.87 mass%C-0.90 mass%Si-0.7 mass%Mn鋼をベースに、ベース鋼ままと、Bを添加したもの、TiとBを添加しNをTiNとして固定したものの計5鋼種を使用した。それぞれの化学成分をTable 1に示す。鋼材A, Bはインゴットを均熱処理後に熱間鍛造を行い、パテニング後に伸線加工を施したものを、鋼材C~Eはインゴットを熱間鍛造にて122角のピレットに成型し、熱間圧延により12 mmの線材としたものを使用した。

まず、鋼種A, Bからフォーマスタ試験片を切り出し、全自動変態測定記録測定装置（フォーマスタ試験装置）にて、950℃に加熱後180 s保持を行い、500~675℃の温度域で変態終了まで保持を行いヘリウムガスにて室温まで急冷し、TTT曲線を採取した。次にTTTノーズ以上の温度でのパーライト変態に及ぼすボロンの影響を調査するため、ノーズ以上の変態温度で変態中にヘリウムガスにて急冷を行い、組織を凍結した。その後、ピクラル溶液によりエッチングを行い、電界放出型走査電子顕微鏡（FE-SEM）で組織観察を行い、パーライトノジュールの成長速度と、パーライトの生成核を確認した。また、パーライトブロックは電子線後方散乱回折装置（EBSD）を用いて角度差9°で区切られる粒界と定義し¹¹⁾、切片法により粒径を算出した。なお、測定にはパーライトブロック粒が30個以上含まれるよう、パーライト変態温度条件によって領域を変えて測定した。TTTノーズ以下の温度での変態についても、525℃での変態途中で急冷を行い、組織を凍結した。その後FE-SEM, EBSDによる観察を行い、上部ベイナイトの生成挙動とボロンの影響を検討した。また、有効なボロンの存在状態を検証した。本供試鋼でのボロンの存在状態は粒界偏析B, BN, $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ が考えられる。粒界偏析Bについては、鋼種Bを用いてアルファ線トラックエッチング（ATE）法によりボロンの分布を確認した。ATE法は、ボロンの原子核と中性子が核反応によりリチウム核とヘリウム核となり、このヘリウム核と観察面に貼り付けられたフィルムとの反応を利用している。ATE像の観察手順は以下の方法で行った。まず観察面にアセチルセルロースフィルムに酢酸メチル液を塗布して貼り付けた。次に日本原子力研究所

のJRR-3にて中性子照射を行い、照射後のフィルムを2.5NのNaOH水溶液にてエッチングを施した。その後、エッチング面を金蒸着して光学顕微鏡にて観察を行った。BNの析出については、低炭素鋼でTaninoら¹²⁾により850℃の析出ノーズが報告されている。一方、 $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ の析出については、Grange and Mitchell¹³⁾, Yamamotoら¹⁴⁾により650~800℃に析出ノーズが報告されている。そこで、鋼種C~Eを用いて1100℃に180 s加熱後、BNの析出を狙い、一度850℃に0~30 sの保持を行い、525℃で恒温変態させた組織、あるいは鋼種C, Eを用いて $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ の析出を狙い、950℃に180 s加熱後、675℃で3 sの保持を行い、525℃で恒温変態させた組織を観察し、上部ベイナイト組織率を求めることで有効なボロンの存在状態を確認した。析出物の同定には200 kV-電解放出型透過電子顕微鏡（FE-TEM, JEM-2100F, 日本電子製）とエネルギー分散型X線分光器（EDS）、ならびに電界放出型電子線マイクロアナライザー（EF-EPMA）を用いた。なお、上部ベイナイト組織率は、2000倍のFE-SEM写真を5枚（約10000 μm^2 の領域）撮影し、上部ベイナイト組織と判断される部分をマーキングして、マーキング部で囲まれる面積分率の平均値とした。

3. 実験結果と考察

3・1 TTT線図と上部ベイナイト組織率

Fig.1に鋼種A, BのTTT線図を示す。パーライト変態のノーズ温度は625℃程度であることが分かる。また、ノーズ以下を下回る600℃以下の温度域での上部ベイナイト組織率を算出し、鋼種Aを500℃で恒温変態させた際の上部ベイナイト組織率と比較した結果をFig.2に示す。合わせて525℃における組織観察結果をFig.3に示す。ボロン添加を行った鋼種における恒温変態の特徴は以下の通りである。

Fig. 1. Time-temperature-transformation diagram.

Table 1. Chemical Composition (mass%, *mass ppm).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ti	B*	N*
A	0.70	1.01	1.01	0.003	0.001	0.013	—	34
B	0.70	1.01	1.00	0.003	0.001	0.013	11	34
C	0.86	0.90	0.72	0.008	0.008	—	—	44
D	0.86	0.91	0.75	0.007	0.008	—	18	43
E	0.86	0.89	0.74	0.008	0.008	0.011	20	40

- ・ ノーズ温度近傍以下の温度域ではボロン添加により変態開始、終了温度が遅延する。
- ・ ノーズ温度を超える温度域 (675℃ 以上) では、変態が促進される。
- ・ ノーズ温度以下の温度域ではベイナイト組織の生成が抑制される。

Fig. 2. Relationship between Bainite fraction and isothermal transformation temperature.

Fig. 3. Microstructure transformed at 525 degrees. (Bright Area: Pearlite, Dark Area: Upper Bainite)

Fig. 4. Relationship between PBS and isothermal transformation temperature.

3・2 CCTノーズ温度以上でのパーライト変態に及ぼすボロンの影響

Fig.4, Fig.5に鋼種A, Bのノーズ温度近傍以上での各温度のパーライトブロックサイズ (以下PBS) と最小ラメラ間隔をそれぞれ示す。PBSについては、変態温度の上昇に伴い、ボロン無添加の鋼種Aは粗大化する。一方、ボロンを添加した鋼種Bは、低温では鋼種Aに対し粗大化するが、高温になると微細化した。最小ラメラ間隔については、ボロンの有無にかかわらず殆ど変化が見られなかった。また、625℃と650℃での恒温変態中に急冷を行い、最大パーライトノジュール径の時間変化を調べた結果をFig.6に示す。パーライトの成長速度である傾きは殆ど変化しないことから、ボロン有無に関わらずパーライトの成長速度は変化しないことがわかる。また、625℃では保持時間と最大ノジュール径がボロン有無に関わらず一致するが、650℃では成長速度がほぼ等しいにもかかわらず、同じ最大ノジュールサイズになる保持時間がボロン添加で短時間化する。したがって、625℃以下でボロン添加によりPBSが粗大化する理由はパーライト変態の核生成頻度が抑制されたためで、650℃以上でボロン添加によりPBSが微細化する理由はパーライト変態を早める核生成サイトが恒温保持中に発生、増加したためと考えられる。

Fig. 5. Relationship between minimum lamellar spacing and isothermal transformation temperature.

そこで、高温でのボロン添加によるパーライトの核生成の変化の要因を明確化するため、ボロン添加した鋼種Bに対し、組織観察を行った。Fig.7に各恒温変態温度でパーライト変態が開始した時点で急冷を行った組織の光学顕微鏡写真を示す。高温になるほど、未変態の旧オーステナ

Fig. 6. Relationship between maximum pearlite nodule diameter and isothermal holding time. Slopes on the graph show pearlite growth rates.

Fig. 7. Microstructure quenched at transformation initial. Bright area is Martensite or retained austenite and dark area is pearlite. Precipitates are observed at prior austenite boundaries. (Steel B)

イト粒界上に析出物が観察された。更に650°Cの変態初期組織をSEMで観察したところ粒界析出物を核にフェライトが生成している様子が観察された (Fig.8)。粒界析出物を同定するため、別途加熱後675°C、3 s 保定後に急冷を行い、組織観察とFE-EPMAによる元素分析を行い、更に抽出レプリカ法とTEMにより、析出物を同定した。Fig.9にFE-EPMAの結果を、Fig.10にTEMによる電子線回折の結

Fig. 8. Initial microstructure transformed at 650 degrees. Ferrite generated next to $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$. (Steel B)

Fig. 9. Elemental map of boron and carbon by FE-EPMA. Precipitates contained boron and carbon. (Steel B)

Fig. 10. TEM image and electron diffraction of precipitate identified $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ shown in Fig.9. (Steel B)

果を示す。光学顕微鏡での析出物位置で炭素とボロンが検出され、粒界の析出物は $\text{Fe}_{23}(\text{C,B})_6$ であった。 $\text{Fe}_{23}(\text{C,B})_6$ は粒界上に板状に析出物し、どちらか片側のオーステナイトとK-S関係を持ち、もう片側とは方位関係を必ずしも持たない¹⁵⁾。 $\text{Fe}_{23}(\text{C,B})_6$ 析出により周囲に発生した低炭素域と、方位関係を持たない非整合界面側で優先的にフェライトが生成し、パーライトの核となった可能性が考えられる。

以上より、ボロン添加による高温でのパーライト変態促進は、恒温保持中に析出した $\text{Fe}_{23}(\text{C,B})_6$ が成長しパーライトの核生成サイトとなっていたためと考えられる。

3・3 ノーズ温度以下での上部ベイナイト生成に及ぼすボロンの影響

Fig.11に鋼種Aを525℃で恒温変態途中で急冷を行った際の、旧オーステナイト粒界上に変態した初期の組織を示す。上部ベイナイト組織とパーライト組織は競合して生成する。一部の上部ベイナイト組織については単体の生成が見られ、Fig.12に示すように、旧オーステナイト粒界にフェライトと共に生成している様子が観察された。この粒界のフェライトは鋼種Aにくらべ鋼種Bのボロン添加鋼において観察された例が少なかった。EBSDを用いてBCCのIPFマップを採取(40 nmステップ)すると、粒界のフェラ

Fig. 11. Initial microstructure transformed at 525 degrees (Steel A).

Fig. 12. Initial microstructure of transformation and IPF map. Observed bainite and ferrite microstructure had almost the same crystal orientation. (Steel A)

イトとベイナイトは同一の方位を持って生成していることが分かった。

そこで、更に粒界のフェライトあるいは上部ベイナイトと、旧オーステナイトとの結晶方位関係を確認した。オーステナイト粒界を挟んで両側のフェライトと上部ベイナイト組織に対して、それぞれの近傍に存在する残留オーステナイトとの方位関係を確認した。上部ベイナイトとフェライトの極点図をFig.13に、方位関係の模式図をFig.14に示す。フェライトの成長方向はK-Sの方位関係を有し、ベイナイト側もオーステナイトとK-Sの方位関係に近く、フェライトが両側のオーステナイトに対してK-S関係に近い状態で生成していることが判明した。一般的に、マルテンサイトとオーステナイトはK-Sの方位関係を持つことが知られている。低炭素のフェライトーマルテンサイトの二相鋼では、フェライトが生成した際にフェライトとマルテンサ

Fig. 13. Pole figures of ferrite (upper bainite) and austenite shown in Fig.12. Ferrite and austenite satisfied the near K-S relationship.

イトがK-Sの方位関係に近づくことが報告されており¹⁶⁾, フェライトSi添加した高炭素鋼の上部ベイナイトにおいても, オーステナイトとK-Sの方位関係を満たすフェライトの存在下では, より核生成が促進されたと考えられる。

ボロンの添加により, 粒界のフェライトが低減したことから, ボロン添加による上部ベイナイトの抑制メカニズムは, 先行相となる粒界のフェライトが抑制されたことに起因すると考えられる。

Fig. 14. Crystallographic orientation relationship between ferrite, upper bainite and austenite in Fig. 12.

3・4 上部ベイナイト生成に及ぼすボロンの存在状態

Fig.15に鋼種Bを用いて, 1150℃でボロンを溶体化後, 急冷したものと, 一度690℃と475℃に冷却後, それぞれ変態させずに200 s保持したのち急冷したものの, ATE照射後のフィルムの観察写真をそれぞれ示す。コントラストが濃い部分がボロンの存在位置である。溶体化後に急冷した条件でもボロンは粒界上に偏析して存在しているのが分かる。更に200 sで恒温保持した条件では粒界部分のコントラストが濃くなり, その傾向は析出ノーズに近い690℃で顕著であった。3・1項に示すように, 675℃以上の保持では $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ が析出すると推定されるため, 690℃の濃いコントラストは $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ が析出した結果であると考えられる。一方, 475℃では溶体化後急冷した場合のボロンの存在状態は主に粒界偏析と考えられた。従って, Fig.2に示すように上部ベイナイトの抑制に有効なボロンの存在状態は, 粒界偏析である可能性が示された。更に, ベイナイト生成の抑制に有効なボロンの存在状態が, 粒界偏析であるのか, BN, $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ であるのかを明確にするべく, 前述の析出処理により恒温変態後の上部ベイナイト組織率の変化を検証した。

Fig.16に鋼種C～Eをオーステナイト化後に850℃で保持するBN析出処理を施したのち, 525℃で恒温変態させた際の上部ベイナイト組織率に及ぼすBN析出処理時間への影響を示す。更にFig.17に鋼種CとEをオーステナイト後に

Fig. 15. ATE image of various thermal history. Dark contrast area shows presence of boron. (Steel B)

Fig. 16. Effect of isothermal holding time at 850℃ on upper bainite fraction. (Steel C, Steel D and Steel E)

Fig. 17. Effect of 675℃ isothermal holding treatment on upper bainite fraction. (Steel C, Steel E).

$\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ 析出処理を施したのち、525℃で恒温変態させた際の上部ベイナイト組織率への影響を示す。いずれも鋼種Cを析出処理無く525℃で恒温変態させた際の上部ベイナイト組織率との比で表した。ボロンを添加していない鋼種CはBN、 $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ 析出処理に関わらず上部ベイナイト組織率が高いのに対し、ボロンのみ添加した鋼種DはBN析出処理により上部ベイナイト組織率が増加した。更に、ボロンとTiを添加しNをTiNとして固定した鋼種Eについては、BN析出処理では上部ベイナイト組織率は変化しないが、 $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ 析出処理では上部ベイナイトの組織率が増加した。したがって、ボロンがBNあるいは $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ といった析出状態となることで上部ベイナイト抑制の効果が低減することが判明し、粒界偏析したボロンが有効であることが明らかとなった。

4. 結言

Siを添加した高炭素鋼へのボロン添加による恒温変態挙動への影響を検証し、以下の結論を得た。

- ・ノーズ温度以上のパーライト変態に対しては、650℃以上高温で $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ が析出すると、パーライトの生成核となりパーライト変態を促進する。625℃以下で析出量が少ない場合にはパーライト変態は抑制される。成長速度やラメラ間隔に対しては影響がない。
- ・ノーズ温度以下では、上部ベイナイト変態を抑制する。Si添加した高炭素鋼の上部ベイナイトの生成は、粒界にフェライトが生成し、そのフェライトを先行相として上

部ベイナイトが生成する場合が多い。ボロンはフェライトを抑制する可能性が高い。

- ・上部ベイナイト抑制に有効なボロンの存在状態は、粒界偏析Bであり、ボロンが炭窒化物として析出すると効果が低減する。

文 献

- 1) T.Takahashi: *Kinzoku*, **66**(1996), 19.
- 2) T.Takahashi, Y.Asano and M.Nagumo: *Tetsu-to-Hagané*, **62**(1976), S368.
- 3) T.Takahashi, T.Tarui and S.Konno: *JSSC Steel Constr. Eng.*, **1**(1994), No.4, 119.
- 4) T.Tarui, S.Nishida, A.Yoshie, H.Ohba M.Asano and I.Ochiai: *Shinnittetsu Giho*, **370**(1999), 45.
- 5) I.Ochiai, S.Nishida, H.Ohba and A.Kawana: *Tetsu-to-Hagané*, **79**(1993), 1101.
- 6) T.Manabe and S.Yamasaki: *CAMP-ISIJ*, **22**(2009), 254, CD-ROM.
- 7) W.C.Leslie: *The Physical Metallurgy of Steels*, McGraw-Hill, New York, (1985).
- 8) M.Nagao, H.Yaguchi, N.Ibaraki and K.Ochiai: *Tetsu-to-Hagané*, **89**(2003), 329.
- 9) W.Y.Choo and C.M.Bae: *ISIJ Int.*, **42**(2002), Suppl., S47.
- 10) C.Mario and L.Andre: *Wire J. Int.*, **40**(2007), No.1, 96.
- 11) S.Nishida, S.Yamasaki, W.Yamada and K.Yamaguchi: *CAMP-ISIJ*, **21**(2008), 1391, CD-ROM.
- 12) M.Tanino, H.Komatsu and S.Yi: *Tetsu-to-Hagané*, **67**(1981), S1208.
- 13) R.A.Grange and J.B.Mitchell: *Trans. Am. Soc. Met.*, **53**(1959), 157.
- 14) K.Yamamoto, S.Matsuda, T.Mukai, H.Komatsu and Y.Ohno: *Tetsu-to-Hagané*, **71**(1985), S1513.
- 15) Ph.Maitrepierre, D.Thivellier and R.Tricot: *Metall. Trans. A*, **6**(1975), 287.
- 16) S.Sakai, S.Morito, T.Ohba, Y.Yoshida and S.Takagi: *Netsu Shori*, **51**(2011), 233.