© 1986 ISIJ

ボロン処理した Cr-Mo 鋼の高温焼もどし後の靱性

論文

津村 輝隆*・岡田 康孝*²・大谷 泰夫*²

On the Toughness of Boron Treated Cr-Mo Steels Tempered at High Temperature

Terutaka TSUMURA, Yasutaka OKADA and Hiroo OHTANI

Synopsis :

Boron treatment for Cr-Mo steels has been performed to obtain the higher strength with heavy thickness. But in these steels, even under the quenched microstructure, microalloying elements affect the toughness on tempering treatment at high temperature. So, the effect of Ti, B and N on the toughness and microstructures has been investigated in B-treated Cr-Mo steels tempered at high temperature. The results are as follows :

(1) In the case of $Ti/N \geq 3.42$, the excess dissolved B ($[B]$) causes the precipitation of coarse $M_{23}(C, B)_6$ type boro-carbides and the formation of denuded zone along grain boundaries on tempering treatment at the temperatures higher than $600^\circ C$, and therefore the toughness decreases. But proper $[B]$ causes no coarse boro-carbides precipitates along grain boundaries.

(2) In the case of $Ti/N < 3.42$, the precipitation of BN occurs after hot rolling. However such non-equilibrium BN precipitates partially transform to AlN at the austenitizing treatment and $[B]$ occurs. If $[B]$ content is excess, then $M_{23}(C, B)_6$ precipitates and coagulates on grain boundaries during tempering treatment at high temperature, and consequently the toughness decreases. If $[B]$ content is proper, then microstructures are fine and BN precipitates take no effect on the toughness.

1. 緒 言

構造物が巨大化の度を増しその使用鋼材も厚肉化並びに高張力化されるにつれ、経済的な見地からボロン(B)の焼入性向上効果を活用することが行われてきた。焼入性の向上は調質鋼の強度を確保し、良好な靱性を得るうえで不可欠なため、BをNから保護する目的でAlやTi, Zr等の窒化物生成傾向の高い元素を同時添加することが重要であることが知られている^{1)~17)}。しかしながらTiやZrはそれぞれTiNやTi(C, N), ZrNやZr(C, N)を形成して著しく靱性を損なう場合がある¹³⁾¹⁴⁾。高張力鋼板についてはAlNの固溶しない低温域での加熱・圧延が可能のため、Al単独でNを固定するAl-B処理鋼が使用されてきた^{9)~11)}。

一方鋼管特に継目無鋼管では、一般的に鋼片は1200°Cを越える高温に加熱後製管され、また電縫鋼管では溶接部は高温に加熱される。このためにAlによるN固定は十分でなくTiでNを完全に固定し、熱間加工後の熱処理工程でのBの焼入性向上効果を十分発揮させることが望ましいとされている^{15)~17)}。

調質型高張力鋼の靱性についてはほとんど一義的に焼入組織によって決定され¹⁸⁾、耐硫化物応力腐食割れ性に

ついても焼入組織依存性が大きい¹⁹⁾。このため各種用途に応じた焼入組織を得べく合金成分が検討されてきた。しかしながら耐硫化物応力腐食割れ性は高温焼もどしによつても改善させることが可能であり²⁰⁾、B処理鋼の高温焼もどし挙動を知ることは重要である。

本研究では焼もどし軟化抵抗の大きいCr-Mo鋼にB処理を施し、高温加熱圧延後焼入れ焼もどしたもののについて、おもに高温焼もどしにおける析出物の微視組織と機械的性質の関係について調査した。この結果高温焼もどし材では通常の焼もどしでは認められなかつた脆化現象の生じる場合のあることが明らかになり、これがBやTiやN量に依存する $M_{23}(C, B)_6$ の境界析出と関連している等重要な知見が得られたので以下に報告する。

2. 実験方法

供試鋼は0.27C-0.5Mn-1.0Cr-0.5Mo-0.03Nb-0.05AlをベースとするものでTi, B, N量を変化させたものである。Table 1にその化学組成を示す。シリーズAは現場の転炉溶製材(228mmφビレット)であり、シリーズB・C・Dは17kgの高周波真空溶解炉にて溶製したものである。ビレット及び鋼塊は鍛造により50mm厚さとし、さらに1200°C×1h加熱後10mm厚に熱

昭和54年10月・昭和55年10月本会講演大会にて発表 昭和60年1月21日受付(Received Jan. 21, 1985)

* 住友金属工業(株)中央技術研究所 (現:住友金属工業(株)小倉製鉄所)(Central Research Laboratories, Now Kokura Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1 Konomi-machi Kokurakita-ku Kitakyushu 802)

*² 住友金属工業(株)中央技術研究所 工博(Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

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

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Nb	Ti	B	sol Al	N
A1	0.27	0.31	0.51	0.023	0.005	1.02	0.48	0.031	0.012	0.0018	0.059	0.0081
A2	0.28	0.31	0.52	0.023	0.004	1.05	0.48	0.032	0.020	0.0023	0.056	0.0031
B1 B4	0.27 0.28	0.30 0.28	0.50 0.50	0.018 0.025	0.005	1.00	0.49	0.030	— 0.029	—	0.050	0.0024 0.0040
C1 C9	0.26 0.28	— 0.28	— 0.50	— 0.002	— 0.006	— 0.98	— 0.50	— 0.027	0.009 0.012	0.0006 0.0046	— 0.050	0.0022 0.0142
D1 D9	0.26 0.28	— 0.29	— 0.49	— 0.002	— 0.005	— 0.98	— 0.50	— 0.027	0.021 0.024	0.0007 0.0048	— 0.055	0.0021 0.0148

間圧延を行い、次いで平面機削により 7 mm 厚に仕上げた。一部のものについては焼入時の冷却条件を変化させるため、30 mm 厚の熱延仕上げ材に平面機削を施して 7~27.5 mm 厚まで減厚を行った。本手法は圧延条件は同一にし、熱処理の効果のみを区別して調査するために用いた。

熱処理条件は Fig. 1 に示したとおりである。シリーズ A では、焼入組織を変化させる目的でまず 7 mm 厚材の水食塩水焼入れ (IBQ) から 27.5 mm 厚材の油焼入れ (OQ) まで、その 800~500°C における冷却速度を 70~6°C/s (実測値) と変化させた。次に 7 mm 厚さの素材を用いて熱浴焼入れ (HQ 1 及び HQ 2) による恒温処理を施した。シリーズ B・C・D は 7 mm 厚の鋼板に IBQ 処理を施すことにより完全焼入組織を得、それを焼もどしたときの機械的性質に及ぼす B, Ti, N 量の影響を明らかにするためのものである。

機械的性質は 7 mm 厚の素材については平行部の直径が 3 mm、長さが 30 mm で標点距離 15 mm の丸棒引張試験片と、2 mmV ノッチのサブサイズシャルピー試験片 (5 mm×10 mm×55 mm) を、また 12~27.5 mm 厚の素材については平行部の直径が 8.5 mm、長さが 65 mm で標点距離 42.5 mm の丸棒引張試験片と、2 mmV ノッチのフルサイズシャルピー試験片 (10 mm×10 mm×55 mm) をそれぞれ板厚中央部から圧延方向 (L 方向) に採取して調査した。組織観察は板厚中央部について行い、抽出レプリカ法による電子顕微鏡観察を行った。この場合の腐食には 5% ピクラールを用いた²¹⁾。

3. 実験結果

3.1 シリーズ A (転炉溶製材)

3.1.1 焼入条件と機械的性質の関係

A1 鋼及び A2 鋼についての焼入条件と機械的性質の関係を Fig. 2 に示す。A1 鋼においては焼入条件、従って焼入組織による靱性 (シャルピー 50% 脆性破面遷移温度 (vT_{rs}) で評価) 変化が明瞭であるのに対し、

Fig. 1. Schematic diagrams of heat treatments for a) steels A1 and A2, b) steels B1~B4, C1~C9 and D1~D9.

A2 鋼では焼入条件と vT_{rs} の間により相関が認められず全般的に靱性が良くない。

低・中炭素低合金鋼については vT_{rs} の最良となる冷却速度が存在し、そのときのミクロ組織はマルテンサイト (α') と B-III 型ベイナイト²³⁾の混合組織で、破面単位は最も微細であることが報告されている¹⁸⁾²²⁾。本研究においても Ti/N=1.48 の A1 鋼については同様な現象が現れている。しかしながら Ti/N=6.45 の A2 鋼を 700°C で高温焼もどし処理したときには、靱性のミクロ組織に対する依存性は明瞭ではない。さらに A2 鋼の vT_{rs} は同じ焼入れ焼もどし処理をした A1 鋼のそれに比べて約 40~80°C も高い。

B 処理鋼については B 量の増加により AlN 量が減少し、オーステナイト (γ) 粒が粗大化すると指摘がある¹²⁾。化学量論的に Ti で N を固定した A2 鋼の場合に同様な現象が生ずることが考えられるが、約 0.03% の Nb を添加した A1 鋼と A2 鋼の 920°C 焼入れにおける γ 粒度は ASTM No. で 8.1~8.3 であり大きな差異は見あたらなかった。従って A2 鋼の脆化は焼入組織以外の原因が考えられる。

3.1.2 焼もどし条件と機械的性質の関係

Fig. 3 に A1 鋼と A2 鋼を 7 mm 厚 IBQ 処理したものについて、焼もどし温度の機械的性質に及ぼす影響を示す。

7 mm 厚の鋼板に IBQ 処理を施した完全焼入組織について 1 h の焼もどしを行った場合、550°C 以下の低

Fig. 2. Effect of quenching conditions on mechanical properties of steels A1 and A2 tempered at 700°C for 1h.

(a) 7 mm thick, 5×10×55 size Charpy specimen, b) 12~27.5 mm thick, 10×10×55 size Charpy specimen)

温域での焼もどしでは A1 鋼と A2 鋼の vT_{rs} に大きな差は認められない。しかしこれを高温で、特に 650°C 以上で焼もどしを行うと、A1 鋼では靱性の向上が認められるのに A2 鋼の靱性は改善されない。また両鋼の vT_{rs} の差は焼もどし温度の高くなるほど広がってゆく傾向が認められ、この差は次節のシリーズ B における Ti 量の差に基づく値を大きく上回るものである。

Fig. 4 は A2 鋼の 7 mm 厚 IBQ 処理した完全焼入材を、675~720°C で 1h 及び 700°C で 2~24 h の焼

もどしを行つたものについて、機械的性質をテンパーパラメーター ($P_{LM} = T(20 + \log t) \times 10^{-3}$, T : (K), t : (h)) で整理したものである。 $P_{LM} = 19.5$ を越えると強度は低くなるにもかかわらず vT_{rs} は大きく上昇してゆくことが知られる。

以上の結果は高温での焼もどしを行う B 処理鋼では、焼入性の面からの検討のみでは機械的性質（特に靱性）の判定が困難なことを示唆するものである。

3.1.3 組織観察

Photo. 1 に A1 鋼 (7 mm 厚材) の各種熱処理材について焼入れままの典型的な抽出レプリカ組織を示す。IBQ 材は α' の完全焼入組織であり、HQ 1 材は α' と低温ベイナイトの混合組織、HQ 2 材は α' と低温及び高温ベイナイトの混合組織である。またいずれの場合にも角型の 0.1~0.5 μm 程度の大きさの析出物が認められたが、これは電子線回折の結果 Ti(C, N) であることを確認した。次に Photo. 2 は Photo. 1 に示した組織を 700°C で 1 h 焼もどし処理したものである。焼もどし組織には炭化物の析出や分散も特に異常は認められず、明らかに焼入れまま組織とよい対応をなしており、このような場合には高温焼もどし後の vT_{rs} に対しても最適な焼入条件（従つて焼入組織）が存在すると考えられる。すなわち高温焼もどし材でも α' と低温ベイナイトの混合組織のときに、Fig. 2 に示したごとく最良の靱性が得られる¹⁸⁾。

Photo. 3 に A2 鋼の種々の焼入れまま抽出レプリカ組織を示す。Photo. 1 におけると同様に焼入方法により焼入れまま組織には明らかな差が認められる。すなわち 7 mm 厚 IBQ 材は α' 組織であり、7 mm 厚の HQ 2 材や 27.5 mm 厚 OQ 材は高温ベイナイトを主とす

Fig. 3. Effect of tempering temperature on mechanical properties of steels A1 and A2. (7 mm thick, 920°C × 30 min IBQ + tempering (×1h AC))

Fig. 4. Effect of tempering condition on mechanical properties of steel A2. (7 mm thick, 920°C × 30 min IBQ + tempering)

a) as IBQ, b) as HQ1, c) as HQ2 (7mm thick).

Photo. 1. Typical extraction replicas of steel A1 in the as quenched conditions.

Photo. 2. Extraction replicas of steel A1 tempered at 700°C for 1h after a) IBQ, b) HQ1, c) HQ2 (7 mm thick).

る組織である。

さて、A2鋼の高温焼もどし後の靱性は焼入条件すなわち焼入組織に依存せず、かつA1鋼に比べ劣つていたので、この点を明らかにするために各種の温度におけ

a) as IBQ (7mm thick), b) as OQ (7mm thick), c) as HQ2 (7mm thick), d) as OQ (27.5mm thick).

Photo. 3. Extraction replicas of steel A2 in the as quenched conditions.

る焼もどし後のマイクロ組織を詳細に調査した。その結果を Photo. 4 に示す。700°C で焼もどしたのものには粒界に粗大な析出物が存在し、かつ denuded zone (無析出帯) が生じている。この粒界の粗大析出物は 650°C での焼もどし材にも生じているが、焼入れまま材や 550°C 以下の焼もどし材には認められず、さらに Photo. 2 に示したように A1 鋼の高温焼もどし材にも認められないものである。電子線回折像より、この析出物は $M_{23}(C, B)_6$ と同定できた。一方周囲の比較的小さな析出物は M_3C 型であつた。

また A2 鋼について冷却速度を変化させて得た異なる焼入組織を 700°C で 1h 焼もどしたものの抽出レプリカ組織にはいずれの場合にも粒界に粗大な $M_{23}(C, B)_6$ が析出し、denuded zone が生じていることを確認した。

Photo. 5 は A2 鋼の 7 mm 厚 IBQ 材の 700°C での長時間焼もどし処理が $M_{23}(C, B)_6$ を粗大化することを示すものである。この $M_{23}(C, B)_6$ と denuded zone の成長は Fig. 4 の強度低下及び $\sigma_{T_{rs}}$ の上昇とよい対応をなしている。一方 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ の 20% 溶液での抽出残渣を X 線解析したところ 700°C での長時間焼もどしにより $M_{23}C_6$ 線の強度が強くなり、逆に M_3C 線の強度が弱くなって上記の抽出レプリカ組織の観察とよい一致をみる結果が得られた。

さて以上の結果から高温での焼もどしを必要とする B 処理鋼では、焼入組織に加えて、粒界に粗大に析出する硼炭化物 ($M_{23}(C, B)_6$) の析出の制御が重要であることが明らかとなつた。すなわち $B \approx 20$ ppm の、Ti で N を固定した場合とそうでない場合の、B 処理鋼の高温焼もどしにおける $\sigma_{T_{rs}}$ の差に、粒界の粗大な硼炭化物の存在が大きく関与するし、また N を固定した場合には

Photo. 4. Extraction replicas of steel A2 after IBQ and tempering for 1h at a) 450°C, b) 550°C, c) 650°C, d) 700°C (7 mm thick).

Photo. 5. Extraction replicas of steel A2 after IBQ and tempering at 700°C for a) 2h, b) 15 h (7 mm thick).

A2 鋼にみられたように、靱性に対する焼入組織の破面単位細分化の効果¹⁸⁾²²⁾が、粗大な硼炭化物の存在によっておい隠されてしまうからである。

なおレプリカ試料を用いて分析電顕による観察を行ったが、硼炭化物中に Nb は検出されず従つて上記現象に Nb が関与していないことが明らかになった。

そこで次に B, Ti, N の高温焼もどしに及ぼす影響を明らかにするため、完全焼入材を用いて調査した。

3.2 シリーズB (Ti 変化材)の機械的性質

Fig. 5 はNを約 30 ppm 含む B-free 鋼であるシリーズBについて、7 mm 厚の鋼板に IBQ 処理を行い完全焼入組織としさらに高温焼もどしを行った場合の機械的性質を Ti 量で整理したものである。 vT_{rs} は 0.01% Ti 当たりほぼ 10°C の割合で上昇するだけであつて、これは TiN や Ti(C, N) の形成¹³⁾¹⁴⁾に基づくものと考えられる。さて B-free 鋼の場合 Ti 量が 0.029% の B4 鋼でも vT_{rs} は -100°C であり、前節の A2 鋼に比べて靱性は極めて良好である。すなわち高温焼もど

Fig. 5. Effect of Ti on mechanical properties of 1Cr-0.5Mo-0.03Nb-0.05Al-0.003N steels. (7 mm thick, 920°C×30 min IBQ+tempering)

し処理を行う場合、ほぼ 20 ppm の B を含有する鋼では Ti/N の値を大きくして Ti で N を固定したものは vT_{rs} が極めて高くなる。一方 Ti で N を固定しても B-free 鋼の場合には vT_{rs} は十分に低いことが明らかとなった。

3.3 シリーズC及びD (B, N変化材)

3.3.1 高温焼もどし後の機械的性質

Fig. 6 は Ti≒0.01% (シリーズC) と Ti≒0.02% (シリーズD) の下での B と N が、7 mm 厚 IBQ 材の完全焼入組織を 700°C で焼もどしたときの靱性 (vT_{rs} , vE_{max} : シェルフエネルギー) に及ぼす影響を示したものである。Ti≒0.01% 及び 0.02% のいずれについても、B 量が高く N 量の低いもので靱性の劣化する傾向が明瞭である。ここで注目すべきことは B 量が 6, 7 及び 8 ppm と低い鋼では化学量論的に Ti で N を固定しても優れた靱性を示すことであり、一方 B≒20, 40 ppm の鋼では Ti に対して当量以上の N を含んでいてもその靱性が劣化する場合のあることである。なお Fig. 6 において YS は 68.5~72.3 kgf/mm² の範囲に、また TS は 78.0~82.1 kgf/mm² の範囲にあつた。この強度の差異は基本成分 (特に C) の若干の変動に起因するものである。

3.3.2 組織観察

Photo. 6 に Ti≒0.02% と一定にして B と N 量を変化させたシリーズDの 7 mm 厚 IBQ 材を 700°C で 1 h 焼もどしたものの抽出レプリカ組織を示す。ここでもすでにみた靱性の変化と粒界の粗大な $M_{23}(C, B)_6$ の析出状況との間により相関関係があることが明らかであ

Fig. 6. Effect of B and N on the toughness of 1Cr-0.5Mo-0.03Nb-Ti-0.05Al steels. (7 mm thick, 920°C×30 min IBQ+700°C×1h AC)

る。すなわち 7~9 ppm の低 B 領域では 23~116 ppmN のいずれのものについても粒界に粗大な析出物は認められず微細な焼もどし α' 組織であり、このとき $vTrs$ はほぼ -100°C で優れた靱性を示している。一方 20 ppm B 領域 (18~22 ppmB) においてはいわゆる『低』、『中』N 量 (21 ppm と 60 ppmN) を含有する鋼には、焼もどし後粗大な M_{23} (C, B)₆ が析出しており、その靱性は、133 ppmN を含有して粗大な析出物が粒界に存在せずに良好な焼もどし組織を呈しているものに比して、 $vTrs$ で約 50°C 上昇している。同様に高 B (32~33 ppmB) 領域における『低、中』N 鋼 (22 ppm と 55 ppmN) にも焼もどし後粒界に粗大な硼炭化物が数多くみうけられ、 $vTrs$ はほぼ -30°C にまで上昇しており、 $vEmax$ の低下も大きい。他方 B を 48 ppm 含有する D 9 鋼はその N 量も 148 ppm と高いため、焼もどし後粒界に粗

大な M_{23} (C, B)₆ が認められてもその数は極めて少なく、従つて微細な焼もどし α' 組織を呈する $B \approx 10, 20$ ppm レベルの高 N 鋼の $vEmax$ の値から大きく低下することはなく、また $vTrs$ もただか 30°C 程度の上昇に留まっている。しかしながら 0.01% Ti 系の高 B-高 N 鋼である C 9 鋼 (46 ppmB, 129 ppmN) には粗大 M_{23} (C, B)₆ は認められず良好な靱性を呈していることは注目に値する。この事実は高温焼もどし処理する場合には Ti, B, N を適正な量に制御する必要があることを示すものである。

なお Ti/N の値の小さい鋼の焼入れまま抽出レブリカ組織にはいずれの場合にも、球状の $BN^{(11)(12)(24)}$ が認められた。しかしながら完全な α' 組織を呈する 7 mm 厚 IBQ 材についての比較から明らかなように、BN は靱性を損なうことがない。これは BN が球状のため M_{23} (C, B)₆ と異なり応力集中度が極めて小さいためと考えられる。またこの BN は、 1200°C 加熱圧延後の冷却途中に非平衡的に析出したものが次の $920^{\circ}\text{C} \times 30$ min の加熱では $BN + [Al] \rightarrow AlN + [B]$ (ここで $[Al]$, $[B]$ はそれぞれ鋼中に固溶した Al, B を表す) の反応^{(10)~(12)} が十分進行せずに残つたものと推定される。また Ti/N の値によらずシリーズ C 及び D の鋼の B 範囲では 7 mm 厚 IBQ 材の焼入れままのものに粗大な M_{23} (C, B)₆ の型の析出物は認められなかつた。

4. 考 察

本研究によつて、B 処理鋼を高温焼もどししたときの靱性の変化が、焼もどし時に粒界へ析出する粗大 M_{23} (C, B)₆ の有無と関係することが明らかとなつた。

Photo. 6. Effect of B and N on microstructure of 1Cr-0.5 Mo-0.03 Nb-0.02 Ti-0.05Al steels after IBQ and tempering for 1h at 700°C (7 mm thick).

B処理鋼の $M_{23}(C, B)_6$ による靱性劣化については従来焼入性低下を通じての指摘がある。すなわち 1100°C を越す温度で γ 化後 $900\sim 600^\circ\text{C}$ の温度域で恒温処理すると γ 粒界に沿って B-constituent と呼ばれる析出物が生成する²⁵⁾。その実体は $M_{23}(C, B)_6$ であるとされているが⁽¹²⁾⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾、B-constituent が γ 温度域あるいはフェライト (α) 温度域を徐冷されると $M_{23}(C, B)_6$ に遷移するとの説もある¹⁰⁾。変態に先立つこの硼炭化物の析出は α やベイナイトの核生成位置として働き焼入性を低下させて⁽¹²⁾⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾、靱性を劣化させる⁸⁾。しかしながら本研究においては粒界の硼炭化物は 920°C で γ 化した後の連続冷却処理や熱浴焼入処理後の焼入れままの状態では認められず、従つて次の焼もどし過程において析出したものである。

Fig. 7, Fig. 8 は本研究における 7 mm 厚 1BQ 材 (完全焼入組織) の 700°C 焼もどしでの vT_{rs} を、化学量論的に Ti で N を固定した $Ti/N \geq 3.42$ のものについては B 量で、また $Ti/N < 3.42$ のものについては B 量と TiN を形成した後の N 量の比である $B/(N - Ti/3.42)$ で整理したものである。なお vT_{rs} は 3.2 節の結果を用いて $Ti = 0.01\%$ に補正した値で示した。Fig. 7 の場合、 $B > 10 \text{ ppm}$ で vT_{rs} は B 量の増加と共に著しく上昇することが明らかである。 $B \approx 20, 40 \text{ ppm}$ の領域ではいずれも粗大な $M_{23}(C, B)_6$ の粒界析出が認められている。一方 Ti で N を固定しきらない Fig. 8 の場合、 $B/(N - Ti/3.42)$ の値が 0.5 を越えてはじめて粒界に粗大な $M_{23}(C, B)_6$ が析出し、 vT_{rs} が上昇している。以上のことから B 処理鋼を高温焼もどししたときの粗大な $M_{23}(C, B)_6$ の粒界析出に焼入時の固溶 B 量が関係していることが明らかである。

$Ti/N \geq 3.42$ の場合を考えると、 1200°C 加熱圧延後の冷却時に BN は生成せず、 $M_{23}(C, B)_6$ が析出する (あるいは渡辺ら¹⁰⁾ のいう B-constituent が析出するが、これは次の γ 化のための加熱で $M_{23}(C, B)_6$ に遷移する)。次に 920°C に加熱保持すると $M_{23}(C, B)_6$ は固溶し、トータル B のほとんどは固溶 B の形態で粒界に偏析したまま焼入れされる。このときトータル B 量の多いものは固溶 B 量が過剰となり、それが次の焼もどし過程で $M_{23}(C, B)_6$ の粗大析出を生じ靱性を劣化させる。固溶 B 量が適正であれば粒界の粗大な $M_{23}(C, B)_6$ を生ずることがなく良好な靱性を示す。

$Ti/N < 3.42$ の場合には圧延後の冷却途中で BN が生成するが、このとき $(N - Ti/3.42)$ の値の N 量に対して当量以上の B が添加されておれば、固溶 B が存在することとなつて、BN に加えて $M_{23}(C, B)_6$ が析出する。こ

Fig. 7. Effect of B on vT_{rs} of steels investigated in the case of $Ti/N \geq 3.42$.

Fig. 8. Effect of B on vT_{rs} of steels investigated in the case of $Ti/N < 3.42$.

の鋼を 920°C に加熱保持すると $M_{23}(C, B)_6$ は固溶するが、BN については $BN + [Al] \rightarrow AlN + [B]$ の反応^{(10)~(12)}は 30 min 程度の保持では完全には進行しないと考えられる。従つて 920°C では B は BN と粒界に偏析した固溶 B の形態で存在することとなり、その状態のまま焼入れされる。これを高温で焼もどしすれば $Ti/N \geq 3.42$ の場合と同様に、固溶 B 量が過剰のときには粒界に粗大な $M_{23}(C, B)_6$ の析出が生じて靱性が劣化するし、 920°C での固溶 B 量が適正であれば焼もどし組織における析出物は微細である。一方 $(N - Ti/3.42)$ の値の N 量の当量未満の B 量しか添加されていない場合には、圧延後の冷却時に B はほとんど BN の形態で析出するが、 920°C での加熱保持で BN から AlN への移行に伴う固溶 B が生じる。この固溶 B 量が過剰であれば高温焼もどしで粒界に粗大な $M_{23}(C, B)_6$ の析出が生じて靱性が劣化するし、固溶 B 量が適正であれば粗大な $M_{23}(C, B)_6$ は析出せず、また BN は球状であるのでこれが存在しても応力集中度は小さく靱性の劣化はほとんど生じないと考えられる。

高温焼もどしによつて粒界に粗大な $M_{23}(C, B)_6$ が析出する成分系の場合には、焼入組織に基づいた靱性改善効果がおおい隠されてしまうが、こうした成分系であつても低温域での焼もどしでは良好な靱性を有する。Fe-C-B 3 元系の熱力学的解析でも指摘されているように²⁸⁾、 $M_{23}(C, B)_6$ は約 600°C 以下の低温では不安定で存在しないと考えられるからである。

5. 結 言

高温加熱圧延後焼入れ焼もどし処理した Cr-Mo 系の B 処理鋼について Ti, B, N が高温焼もどしにおける析出物の微視組織と靱性に大きな影響を及ぼすことを実験的に示した。結果は Fig. 9 のとおりである。

1) 920°C に加熱後焼入れした B 処理鋼を高温焼もどしたときの靱性の変化は、焼もどし時に粒界へ析出する粗大 $M_{23}(C, B)_6$ の有無と関係する。

2) $Ti/N \geq 3.42$ で化学量論的に Ti で N を固定した場合には、600°C 以上の高温焼もどし処理で、過剰な固溶 B によつて粒界に粗大な $M_{23}(C, B)_6$ の型の硼炭化物と denuded zone が生じ、この場合には靱性が劣化する。しかしながら固溶 B 量が適正であれば析出物は微細で良好な靱性を示す。

3) $Ti/N < 3.42$ の場合には圧延後の冷却途中で BN が生成するが、次の γ 化処理で部分的に非平衡 BN から AlN への移行が起こり固溶 B が生じる。この場合固溶 B 量が過剰であれば高温焼もどしで粒界に $M_{23}(C, B)_6$ が粗大に析出して靱性が劣化する。球状の BN が存在しても固溶 B 量が少なければ、高温で焼もどしても靱性の劣化は生じない。

終わりに本研究を遂行するにあたり有益な御助言と激励を賜つた行俊照夫博士、松岡孝博士に深く感謝いたします。また実験に御協力いただいた村田憲一氏、浜上耕二氏に感謝いたします。

文 献

- 1) T. G. DIGGES and F. M. REINHART: Trans. ASM, 40 (1948), p. 1124
- 2) G. E. SPEIGHT: JISI, 166 (1950), p. 196
- 3) 今井勇之進, 今井彦太郎: 日本金属学会誌, B 15 (1951), p. 44
- 4) 河井泰治, 井上陸雄, 小川楠雄: 鉄と鋼, 39 (1953), p. 602, p. 716
- 5) L. J. ROHL: JISI, 176 (1954), p. 173
- 6) B. M. KAPADIA, R. M. BROWN and W. J. MURPHY: Trans. Metall. Soc. AIME, 242 (1968), p. 1689
- 7) 成広清士, 乙黒靖男, 大坪孝至, 三井田 隆: 鉄と鋼, 53 (1972), p. 411
- 8) G. F. MELLO, P. R. SLIMMON and P. P. PODGURSKY: Metall. Trans., 4 (1973), p. 2279

Fig. 9. Schematic diagram of relation between toughness and microstructures which are affected by [B] content and Ti/N ratio under fully martensitic structure.

- 9) 土生隆一, 宮田政祐, 関野昌蔵, 合田 進: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1470
- 10) 渡辺征一, 大谷泰夫, 邦武立郎: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 1842; 64 (1978), p. 113
- 11) 渡辺征一, 大谷泰夫: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 1851; 66 (1980), p. 506
- 12) 山中和夫, 大森靖也: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 895; 64 (1978), p. 1153
- 13) F. NAKASATO and M. TAKAHASHI: Met. Technol., 6 (1979), p. 102
- 14) 邦武立郎, 渡辺征一, 杉沢精一: 鉄と鋼, 59 (1973), S 565
- 15) 山田勝利, 久野敏哉, 伊藤亀太郎, 北西 碩, 上野正勝: 鉄と鋼, 65 (1979), S 810
- 16) 加藤 治, 伊藤亀太郎: 鉄と鋼, 65 (1979), S 819
- 17) 上野正勝, 中村勝治, 佐藤隆樹, 神田光雄: 鉄と鋼, 65 (1979), S 820
- 18) 大谷泰夫, 寺崎富久長, 邦武立郎: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 434
- 19) A. IKEDA, S. NAGATA, T. TSUMURA, Y. NARA and M. KOWAKA: Sympo. on Line Pipe and Tubular Goods at the API Production Dept. 1977 Standardization Conference Paper No. SS-5: 1
- 20) P. J. GROBNER, D. L. SPONSELLER and W. W. CIAS: Mater. Perform., 14 (1975), p. 35
- 21) 渡辺征一: 日本金属学会会報, 19 (1980), p. 804
- 22) 小出憲司, 梶 晴男, 木下修司: 鉄と鋼, 61 (1975), S 699
- 23) 大森靖也, 大谷泰夫, 邦武立郎: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1690
- 24) R. S. PEASE: Acta Cryst., 5 (1952), p. 356
- 25) R. A. GRANGE and T. M. GARVEY: Trans. ASM, 37 (1946), p. 136
- 26) Y. OHMORI: Trans. ISIJ, 11 (1971), p. 339
- 27) Ph. MAITREPIERRE, D. THIVELLIER and R. TRICOT: Metall. Trans., 6A (1975), p. 287
- 28) 長谷部光弘, 西沢泰二: 日本金属学会誌, 38 (1974), p. 46