

特別講演

□学術功績賞受賞記念

鋼中ボロンの挙動と組織および性質への影響

Behavior of Boron in Steels and Effects on Microstructures and Properties

柴田浩司
Koji Shibata

東京大学 大学院工学系研究科
金属工学専攻 教授

1 はじめに

これまで、鉄鋼材料の組織と性質に関するいろいろな研究にたずさわってきました。しかし、最近では、鉄鋼のリサイクルに関連する表面赤熱脆性におよぼす銅（および錫）の悪影響低減に関する研究と鋼中ボロンに関する研究が中心になっています。ここでは、後者について、これまでの研究を振り返ってみたいと思います。それは、鋼中ボロンに興味をお持ちの皆様に、参考となるところがあるのではないかとと思われるからです。

ボロンはごく微量で、鉄鋼材料をはじめとする多くの材料の特性に大きな影響をおよぼすことが知られています。また、ボロンは循環性元素ではないので、鉄鋼材料のリサイクルの点からもすぐれた元素といえます。もちろん、溶融亜鉛メッ

キを行う高圧電線鉄塔に用いられる鋼材のように、ボロンの混入がきられる場合もあります。しかし、そうした例はごくわずかで、多くの鉄鋼材料でボロンが使われています。性質向上に有効なボロンの働きが、どのような機構でもたらされるのかをまとめたのが表1です。鉄鋼材料中のボロンの挙動と性質への影響に関しましては、ご承知のようにこれまで非常に多くの研究がなされていて、かなりのことが分かっております。しかし、数年前にまとめました鉄鋼協会のフォーラムの研究成果報告書¹⁾にも述べられておりますが、不明な点も多く残っています。それらの中でまずあげられるのが、ボロンと他元素との相互作用です。そこで、ここでは、ボロンと他元素との相互作用という点に焦点をあてたいと思います。

2 ボロンと窒素の相互作用

15年も前になりますが、極低温用高強度非磁性鋼の研究を行っておりました。超電導マグネットの製造法にWind and React法というものがありまして、そこでは、超電導線の素材と鉄鋼材料と一緒に加熱する過程が含まれます。そこで、窒素が0.4%も添加されている高強度非磁性鋼を溶体化処理後再加熱して、低温での機械的性質を調べました。その結果、図1に示すような結果が得られました。溶体化処理温度から水冷したままですと低温で粒界破壊が生じてしましますが、450℃付近で再加熱しますと低温で粒界破壊しにくくなります。このとき、耐力はほとんど変わりません。また、高Mn鋼は水冷しないと脆化するといわれているのに、溶体化温度からいろいろな速度で冷却しますと、5℃/min程度の速度でもっとも低温での衝撃吸収エネルギーが高くなることも分かりました。5℃/min程度の速度で冷却する途中で、種々の温度から水冷して、低温でシャルピー試験をした結果が図2です。この場合の窒素量は0.3%です。700℃付近から、低温での粒界破壊をおさえる現象が生じていることが分

表1 ボロン(B)の特性向上機構の分類

- | |
|--------------------------------------|
| (1) Bの結晶粒界偏析に関連するもの |
| (a) 結晶粒界エネルギーを下げる |
| ・フェライト、パーライトの核生成を抑制（焼入性向上） |
| ・粒界析出の抑制（析出物の微細化） |
| ・結晶粒の成長速度を下げる |
| (b) 結晶粒界の結合力を上げる |
| ・高温割れの防止（アンバー合金、γ系ステンレス鋼、超合金など） |
| ・低温あるいは室温での脆性抑制 |
| （IF鋼の2次加工割れ防止、非磁性鋼の粒界割れ防止） |
| ・焼戻脆性抑制 |
| (c) 粒界への偏析速度が速い（P、Sとのサイトコンペティション） |
| (2) ボライド形成に関連するもの |
| (a) 他の析出物の生成サイトとなる（α系耐熱鋼？、グラファイト鋼など） |
| (b) 相変態の生成サイトとなる（フェライト粒内変態など） |
| (c) 再結晶を抑制する（マルエージ鋼など） |
| (d) 水素をトラップする（遅れ破壊抑制） |
| (e) その他（快削鋼、クリーンステンレス鋼など） |
| (3) その他 |
| (a) 熱中性子と反応する（中性子遮蔽材） |
| (b) 炭素の拡散速度を遅くする（α系耐熱鋼？） |
| (c) 析出物の固溶限を上げる（α系耐熱鋼？） |
| (d) 湿潤雰囲気における水素の侵入を抑える？（遅れ破壊抑制） |
| (e) 高温粒界酸化を抑制する？（アンバーなど） |

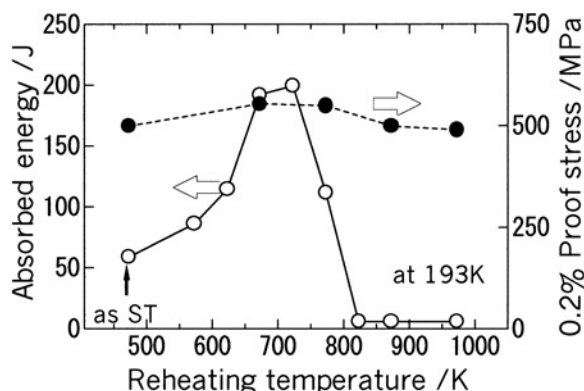


図1 32Mn-7Cr-0.4N鋼の-80℃におけるシャルピー吸収エネルギーと0.2%耐力に及ぼす溶体化処理後再加熱の影響
溶体化処理 (1473K×1h、WQ)、再加熱 (各温度48h)

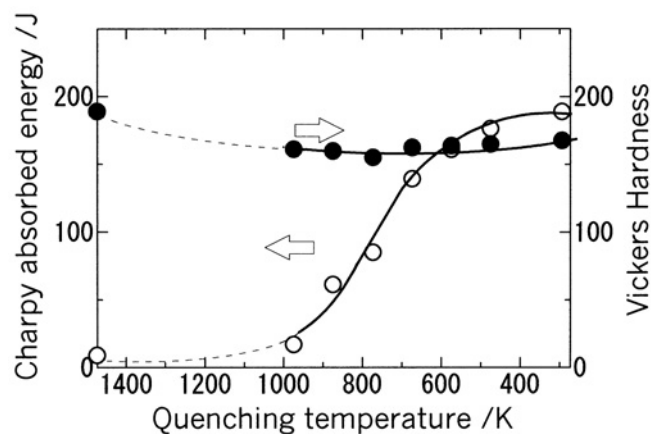


図2 32Mn-7Cr-0.3N鋼を溶体化処理温度から5K/minで冷却中に、いろいろな温度から水冷したときの77Kにおけるシャルピー吸収エネルギー (溶体化処理: 1473K×1h)

かります。

なぜこのようなことが生じるのかいろいろ検討したのですが、しばらくの間、分かりませんでした。容易に粒界破壊する条件で再加熱した試験片をオージェ分光分析しても、粒界破面にはとくに注目される点は見いだせません。粒界破壊が抑えられる条件で再加熱した試験片を、オージェ分光分析器の中で無理に破断させようとして治具を曲げてしまい、担当の方にひどくしかられたりもしました。ボロンの効果も疑って、組成分析しましたところ、1ppm以下であるという結果でした。そこで、0.3%とか0.4%も窒素が添加されていることもあり、ボロンは効いていないのではないかと考えておりました。

しかし、筆者らが見出した高窒素高Mn非磁性鋼の再加熱の効果を調べていたカルフォルニア大学バークレー校において、数年後、再加熱によって粒界破壊しにくくなった試験片で、ボロンの粒界偏析がオージェ分光分析によって見出されました。

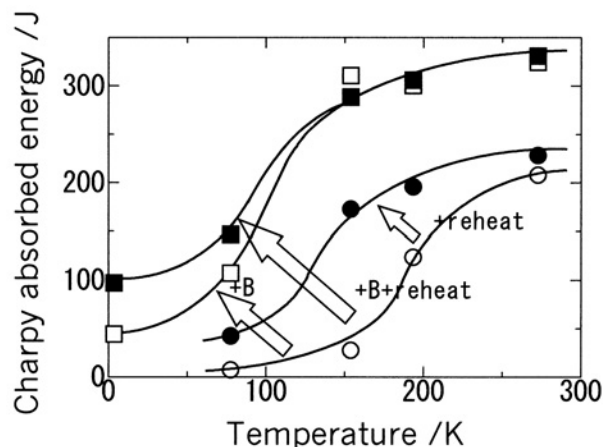


図3 32Mn-7Cr-0.3N-0.02P鋼のシャルピー吸収エネルギー遷移曲線に及ぼす9ppm ボロン添加と再加熱 (723K×48h) の影響 (ボロン添加と再加熱により靱性が向上する)

この知らせを聞いて、確認のため、 α 線トラックエッチング (ATE) 法を用いた実験をはじめることになりました。この方法だと、粒界破壊させなくてもボロンの粒界偏析の有無を確かめることが出来ます。試験片に中性子を照射させなくてはならないのですが、国内で唯一、ATEのための中性子照射ができる立教大学の原子炉には、全国大学共同利用制度というのがありましたので、申請して利用許可を得ました。原子炉施設の前沢進先生には、初歩的なことから多くのことを教えていただきましたうえ、試験片のセットや取り出しなどしていただき、大変お世話になりました。また、新日鐵におられた上野正勝さん (現日本鋳鍛鋼) がたのご努力で、ATEのための照射設備とマニュアルがすでに確立されていましたので大変助かりました。ATEを用いた実験の結果、この鋼種では、高窒素、極低ボロンであっても、溶体化処理後の再加熱温度や溶体化処理温度からの冷却速度が、ある範囲の中にあると、結晶粒界にボロンが偏析することが分かりました。また、再加熱温度が高すぎたり、冷却速度が遅すぎると、ボライドが粒界に析出し、粒界偏析の程度が弱まることも分かりました。すぐに、積極的にボロンを添加した鋼を溶解して調べましたところ、図3のような結果が得られ、ボロン添加の効果が確認されました²⁾。

「鋼種が異なれば他の鋼種での常識が通用しない」ことを軽視したこと、最適な方法であるATE実験にもっと早く取り組みなかったことが、大いに悔やまれます。

なお、現在、盛んに研究されています12%Crフェライト系耐熱鋼におきましても、ボロンと窒素の関係がまだわかっていません。ボロン添加によって高温強度が上がるのですが、窒素を添加すると高温強度が下がってしまいます。この場合も、BNは生じにくいようですのでボロンと窒素の複合添加によってなぜ強度が下がるのか不明です³⁾。

3 ボロンと燐の相互作用

図4は、図3と同じシリーズの鋼での結果です²⁾。低ボロン20ppm燐鋼に燐とボロンを単独に添加しますと、延性靱性遷移温度 (DBTT) は、各々、上昇、低下しました。予想外なのは、燐とボロンを複合添加しますと上部棚エネルギーがいちじるしく上昇することです。なぜこのようなことが生じるのかを知るために、図4を得たボロン添加低燐鋼と高燐鋼とで、同じ場所の介在物の様子を化学腐食像とATE像とで比較してみました。その結果、清浄度は両鋼でほとんど同じなのですが、高燐鋼では、ボロンが介在物/鋼界面あるいは介在物内部に存在する割合が大きいたことが分かりました⁴⁾。図5にその様子を模式的に示します。このことから、ボロンには介在物/鋼界面あるいは介在物内部に存在して、延性破壊時のボイド形成を抑制する効果を有する効果があることが推察されます。しかし、介在物周辺におけるボロンの存在形態の詳細、燐の働きに関する詳細については、まだ明らかになっていません。

一方、ボロンと燐は、粒界偏析時に偏析サイトを奪い合うことが議論になることがあります。いわゆるサイトコンペティションです。粒界偏析速度は燐よりボロンのほうが速いので、ボロンがサイトコンペティションに勝って燐の結晶粒界偏析の程度を抑え、燐の悪影響を低減することが考えられます。一方、結晶粒界に偏析したボロン自体、結晶粒界強度を上げるといった効果がありますので、燐の粒界偏析量が減らなくても、ボロンの粒界偏析が生じさえすれば粒界破壊が抑えられる可能性があります。高橋ら⁵⁾は、IF鋼において詳しいオーグエ分光分析を行って、そうしたことが生じることを示しております。

ただ、ボロンと燐の粒界偏析挙動を議論するとき、注意しなくてはならない点があると思います。その1つは、粒界偏析が認められる場合でも、その偏析が冷却前に生じていたのか冷却過程で生じたのかを区別するのがかなり難しいということです。ボロンや燐、とくにボロンの冷却時の偏析速度は速いので、冷却前の偏析状態を知るにはかなりの急冷が必要です。さらに、冷却速度によっては、ボロンの効果について異なった結論が得られることがあることにも注意する必要があります。何故ならば、ボロンの粒界偏析は、平衡偏析機構に加えて非平衡偏析機構によっても生じるため、一度、粒界偏析したボロンが再び粒内にもどることがあり得るからです。また、粒界にボライドが生じると、それに粒界偏析ボロンが吸収され、粒界偏析ボロン量が減少することも考えられます。そのため、冷却速度によって、ボロンの効果が現れたり現れなかったりすることが十分考えられます。

図6は、図3、4を得た鋼を用いて、溶体化処理温度から

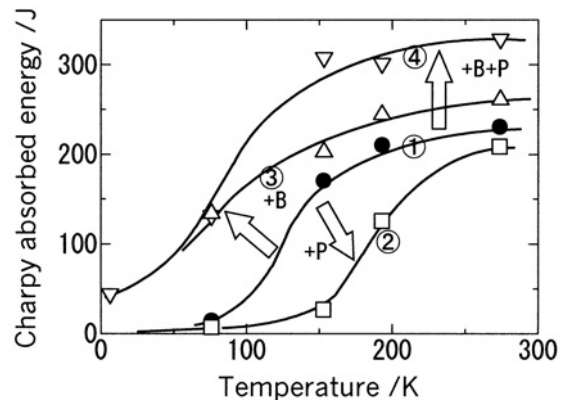


図4 32Mn-7Cr-0.3N鋼のシャルピー吸収エネルギー遷移曲線に及ぼすボロン、燐添加の影響 (溶体化処理: 1473K×1h, WQ)
①B < 2ppm、P 0.002% ②B < 2ppm、P 0.02%
③B 7ppm、P 0.002% ④B 9ppm、P 0.02%

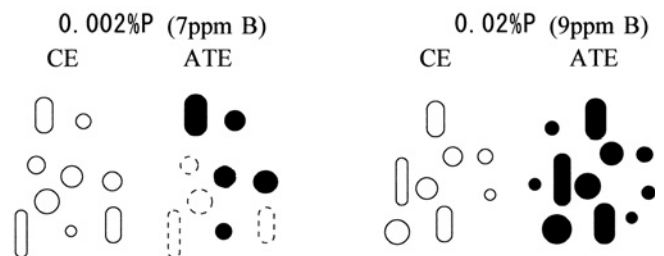


図5 ボロン添加32Mn-7Cr-0.3N鋼における介在物の化学腐食像 (CE) とATE像に及ぼす燐量の影響

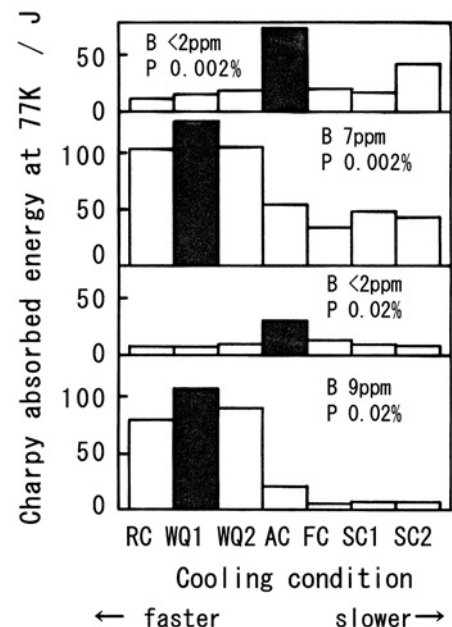


図6 32Mn-7Cr-0.3N鋼の77Kにおけるシャルピー吸収エネルギーに及ぼす溶体化処理温度からの冷却速度の影響 (溶体化処理: 1473K×1h)
(横軸は冷却速度の程度を表わし、右側ほど遅い)

の冷却速度をいろいろ変化させて、液体窒素温度でシャルピー試験を行った結果です。横軸は冷却速度の程度をあらわし、右にいくほど徐冷になります。左端は、縦型の電気炉を用い、

試験片を吊している電線に電気を通して焼き切って、試験片を水中に落下させた場合です。右端は、最もゆっくり冷却されるようにステップ冷却した場合です。いずれの鋼も、中間の冷却速度で、吸収エネルギーが最大になりますが、ボロン添加材では、吸収エネルギーが最大になる冷却速度が、速くなることが分かります。水冷材と比較しますと、ボロンを添加すると顕著に吸収エネルギーが増加するということになります。しかし、空冷材と比較しますとボロン添加の影響は認められません。また、図6において、最も速い冷却速度の場合も含め、ボロン添加材では全体の吸収エネルギーが高く、燐添加材では全体に吸収エネルギーが低くなっています。したがって、1,200℃という高温では、ボロンと燐の粒界偏析はともに無視できると仮定すれば、図6から、最も速い冷却速度でも、冷却中にわずかながら燐の偏析も生じることと、サイトコンペティションではボロンが優勢で、ボロンの粒界強化の効果が明瞭に現れることが分かります。ただし、1,200℃という高温では、ボロン、燐ともに粒界偏析は無視できるほどわずかであるということは、確認できていません。

他方、IF鋼において、燐を添加するとオーステナイト状態でも変態後のフェライト状態においても、ボロンの粒界偏析の程度が小さくなることが観察されております⁶⁾。燐添加鋼では、結晶粒が小さくなっていることも一因となっていると考えられますが、燐とボロンの相互作用に起因する他の原因もあるかも知れません。ちなみに、燐原子とボロン原子が共存した場合、吸引相互作用があるのか反発相互作用があるのかいまだに分かっておりません。しかし、燐の添加量が多いと燐の粒界偏析が生じやすいことが考えられます。したがって、もしボロンと燐に反発相互作用があるとする、燐添加鋼でボロンの粒界偏析の程度が小さくなるという観察結果は説明できます。そのため、現在のところ、ボロンと燐の間には、反発相互作用があるのではないかと推察しています。

IF鋼に関連してもう1点ふれますと、ボロンがオーステナイト安定元素なのかフェライト安定元素なのか、ASMの最新の状態図集を見てもはっきりしません。そこで、マンガン1.5%添加した2相型IF鋼にシリコン0.5%と燐0.1%を単独および複合添加し、2相域で加熱した試料をATEで観察しました。その結果、シリコンと燐を複合添加した鋼でのみ、オーステナイト粒内の固溶ボロン量が多くなっていることが認められました⁷⁾。すなわち、ボロンはオーステナイト安定化元素でありオーステナイトにおける濃度が高くなる可能性があります、シリコン、燐が存在しない場合、両相のボロン量は非常に近いことが推察されます。Ohtaniら⁸⁾の作成した鉄-ボロン系状態図によりますと、A₃点付近のボロンの

固溶量はフェライトおよそ8ppm、オーステナイトおよそ11ppmとなっていて、筆者らの推察と合致しているように見受けられます。また、シリコン、燐複合添加鋼のATE像のみオーステナイトのボロン濃度が高くなることが観察されることから、燐はシリコンとともにボロンと弱い反発相互作用を有することが推察されます。

4 おわりに

冷却中のボロンの粒界偏析に及ぼすCr、Ni、Mnの影響、高純度フェライトステンレス鋼の結晶粒成長に及ぼすNb、Tiの影響などについても触れられればと思いましたが、割愛いたします。鋼中ボロンは重要な元素でありながら、その挙動と性質への影響に関しましては、分かっていないことが多く残されていることを御理解いただけましたら幸いに思います。鉄鋼協会の材料の組織と特性部会における「ボロン」研究会での研究活動をはじめ、ボロンに関する研究がな上一层楼盛んになることが望まれます。また、この機会に、本年秋の講演大会において開催されます「鋼中ボロンの挙動と特性への影響国際セッション」への皆さまの積極的な参加をお願いいたします。

最後になりましたが、これまでの研究を支えてくれました多くの共同研究者、立教大学原子炉研究施設、研究用鋼材の溶解などで大変お世話になりました物質・材料研究機構(旧金材技研)、鉄鋼各社に心から御礼申し上げます。

- 1) 鉄鋼材料の組織と特性に及ぼすボロンの影響(鋼中ボロンに関する研究現況と今後の課題), 日本鉄鋼協会(1999)
- 2) H. Tanaka, N. Kondo, K. Fujita and K. Shibata: ISIJ Int., 30 (1990), 645.
- 3) 柴田浩司: CAMP, 13 (2000), 1116.
- 4) 田中秀毅: 博士論文, 東京大学, (1994)
- 5) 高橋延幸, 柴田政明, 早川 浩, 古野嘉邦, 臼田松男, 山本広一: 鉄と鋼, 69 (1983), A297.
- 6) 李 進模, 朝倉健太郎, 柴田浩司: CAMP, 10 (1997), 1306.
- 7) 李 進模, 朝倉健太郎, 柴田浩司: CAMP, 11 (1998), 480.
- 8) H. Ohtani M. Hasebe, K. Ishida and T. Nishizawa: Trans. ISIJ, 28 (1988), 1043.

(2001年5月29日受付)