

急速凝固によるB含有ステンレス鋼の硼化物微細化

和田 典巳*・山本 定弘*・久津見 啓之*²・小林 泰男*

Refinement of Boride by Rapid Solidification in Boronated Stainless Steel

Tsunemi WADA, Sadahiro YAMAMOTO, Hiroyuki KUTSUMI and Yasuo KOBAYASHI

Synopsis : Boronated stainless steel containing up to 2 mass%B, which is used for storage and transportation of spent nuclear fuel, has been well known as a poor workable material with large volume fraction of coarsely dispersed plate-like borides. Rapid solidification processes were applied to boronated stainless steels for refining borides and improving ductility and toughness.

Borides were a little refined by the casting process using a water-cooled Cu mold. It was found that boron almost existed as solute atoms in a nonequilibrium state for as-solidified powders produced by N₂-gas and water atomizations. Fine spherical borides precipitated during HIP treatment.

HIP compacts and hot rolled plates processed from gas atomized powder exhibited a microstructure with finely dispersed spherical borides below 3μm in diameter and had superior ductility and toughness. Furthermore, it was found that refined borides also improved the corrosion resistance. A phenomenon similar to crevice corrosion was considered to occur at the interface between coarse plate-like borides and matrix.

Key words : boronated stainless steel ; boride ; rapidly solidification process ; atomized powder ; ductility ; toughness ; corrosion ; HIP treatment.

1. 緒言

日本国内における再処理を要する使用済み核燃料は増加の一途をたどっており、2000年には1590tに達すると予測されている¹⁾。使用済み核燃料の増加に対応するため、熱中性子吸収能の高いボロン(B)を2 mass%程度まで含有したステンレス鋼を冷却プールのラック材、あるいは輸送キャスクのバスケット材として使用することで、高密度保管する計画が進められている。

B含有ステンレス鋼には、硬くて脆い鉄-クロムの硼化物 [(Fe, Cr)₂B] が粗大に分散しており、一般に延性(加工性)、靱性に乏しい^{2)~5)}。鋼中の硼化物は凝固時に晶出するため、その微細化には凝固時の冷却速度を高めることが効果的と考えられる。最近、粉末法によるB含有ステンレス鋼が開発され、延性・靱性が大きく向上していることが報告されている⁶⁾。しかし、その冶金的機構については十分に明らかにされていない。

本報告では、B含有ステンレス鋼の硼化物微細化に及ぼす凝固時の冷却速度の影響、特に、急速凝固粉を素材にした時の硼化物微細化機構について検討した。また、加工性、延靱性に及ぼす硼化物微細化効果についても検討した。さらに、急速凝固粉を素材としたB含有ステンレス鋼の耐食性に関し検討した結果、新たな知見が得られたので、それ

についても報告する。

2. 試験方法

2・1 供試材

Table 1 に用いた素材の製造方法、化学成分を示す。凝固時の冷却速度が遅い場合として、50~150kg用金型に鑄込んだ鋼塊を用いた。B含有量は、0.22から2.01mass%に変化させた。また、鑄造法において高い冷却速度を得るために、Arアーク溶解炉で再溶解しCu水冷鑄型中で凝固させた小型鋼塊(20mm厚×40mm幅×130mm長)も用意した。さらに、より高い冷却速度が期待される窒素ガスアトマイズ、及び水アトマイズ法で製造した粒度-42mesh(351μm以下)の急速凝固粉を準備した。ガスアトマイズ粉では、B含有量を0.79から3.70mass%の範囲で変化させた。

上記の粉末を鋼製の缶に充填し真空密封後、圧力200 MPa、1150°Cで2~3時間保持という条件でHIP処理して鋼塊とした。各鋼塊を1150°Cに加熱後、熱間圧延し、鋼板とした。

2・2 鋼板のマイクロ組織観察及び材質評価

マイクロ組織観察は、10%蓚酸電解エッチ後に実施した。150kg鑄塊のデンドライト2次アーム間隔を、1/4t断面で測定した。また、走査電子顕微鏡(SEM)を用い、粉末サイ

平成5年9月3日受付 平成6年2月4日受理 (Received on Sep. 3, 1993; Accepted on Feb. 4, 1994)

* NKK総合材料技術研究所 (Materials & Processing Research Center, NKK Corporation, 1 Kokan-cho Fukuyama 721)

* 2 NKK基盤技術研究所 (Applied Technology Research Center, NKK Corporation)

Table 1. Chemical composition range of boronated stainless steels used in this study. (mass%)

Solidification form	B	C	Si	Mn	Cr	Ni	T.N	T.O
Ingots <150kg>	0.22/2.01 (1.35)	0.03/0.06 (0.03)	0.3/0.4 (0.3)	0.9/1.1 (1.0)	17.0/24.7 (18.7)	9.7/12.0 (12.9)	0.012/0.020 (0.015)	N.A. (N.A.)
Ingots in Cu mold	1.40	0.03	0.5	1.1	19.4	13.0	0.014	N.A.
N ₂ gas atomization powder	0.79/3.70 (1.28)	0.02/0.21 (0.08)	0.3/0.6 (0.6)	0.3/1.1 (1.0)	17.3/19.6 (19.6)	12.6/13.8 (13.0)	0.021/0.049 (0.025)	0.005/0.031 (0.009)
Water atomization powder	1.24/1.40 (1.40)	0.03 (0.03)	0.5/0.6 (0.5)	0.9/1.1 (0.9)	18.0/19.8 (19.8)	12.6/13.7 (13.7)	0.023/0.027 (0.027)	0.358/0.460 (0.460)

/ : Composition range, () : Base composition, < > : Base ingot weight, N.A. : Not analyzed

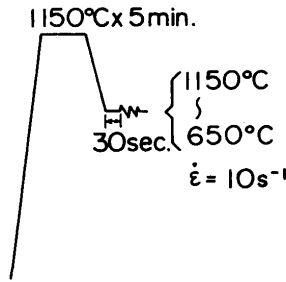


Fig. 1. Heat pattern on tensile test.

ズとデンドライト 2 次アーム間隔の相関を求めた。

鋳塊及び急速凝固粉のX線回折を実施し、析出物の同定を行った。また、同素材を60°Cの5%ヨウ素メタノールに4時間浸漬溶解し、0.2μm径のフィルターを用い残渣を抽出し、X線回折に供した。

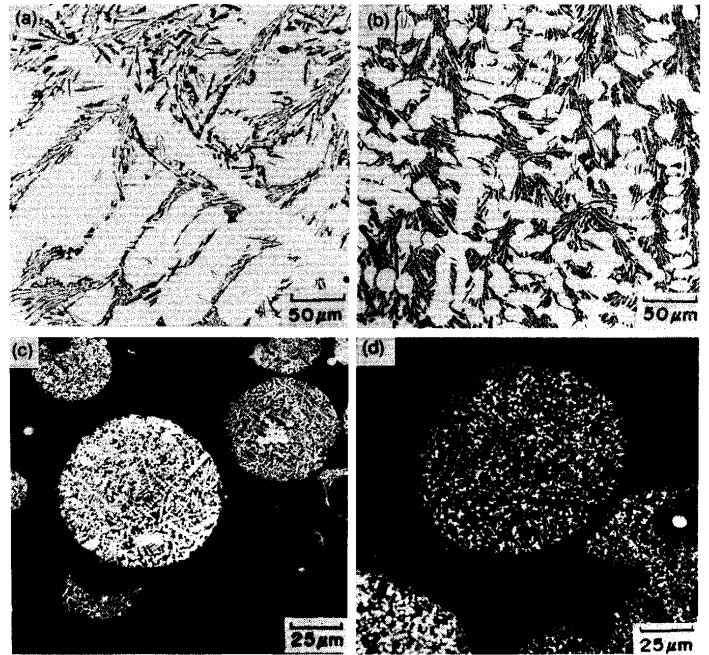
各鋼塊より6mm径×15mmゲージ長の引張試験片を採取し、熱加工シミュレーターを用い、Fig. 1の熱加工条件で引張試験を行い、熱間延性を評価した。

鋼板の材質評価は、すべて1050°C固溶化熱処理後に実施した。引張試験片は6.25mm径×25mmゲージ長の丸棒で、シャルピー衝撃試験片はFullサイズで、両試験片とも圧延直角方向より採取した。耐食性の評価には、JIS G0577に準拠して30°Cの3.5%NaCl溶液中の孔食電位を用いた。また、一部に、使用済み核燃料の貯蔵環境と同様のホウ酸を含む温水環境(5.64gのH₃BO₃+0.165gのNaCl+994mlの純水、80°C)においても、孔食電位を測定した。

3. 結果

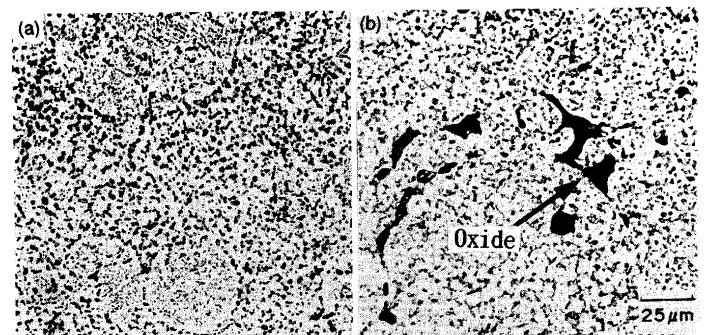
3・1 凝固まま並びにHIP鋼塊のマイクロ組織

各素材の凝固ままのマイクロ組織をFig. 2に示す。150kg鋳塊は粗いデンドライト組織を呈しており、数十μm長さの板状の硼化物が共晶状に晶出している。Cu水冷鋳型中で凝固した鋳塊では、デンドライトアーム間隔が狭くなり、硼化物のサイズも若干細かくなっている。ガスアトマイズ粉は非常に細かいデンドライト組織を呈している。水アトマイズ粉はセル状組織を呈したものが主となる。両粉末の光学顕微鏡及びSEM観察では、硼化物の晶出は判然としない。



a)150kg ingot b)Small ingot cast in Cu mold
c)Gas atomization d)Water atomization

Fig. 2. Microstructures of ingots and powders on 1.3-1.4%B stainless steels.



a)Gas atomization b)Water atomization

Fig. 3. Microstructures of HIP compacts in 1.3-1.4%B stainless steels.

上記の急速凝固粉のHIP処理後のマイクロ組織をFig. 3に示す。凝固ままの状態では判然としなかった硼化物が、直径1~3μmの球状に微細析出している。水アトマイズ粉のHIP鋼塊に見られる黒い部分は、空隙ではなく、Mn, Si, Cr系の複合酸化物であることがX線マイクロアナライザーにより

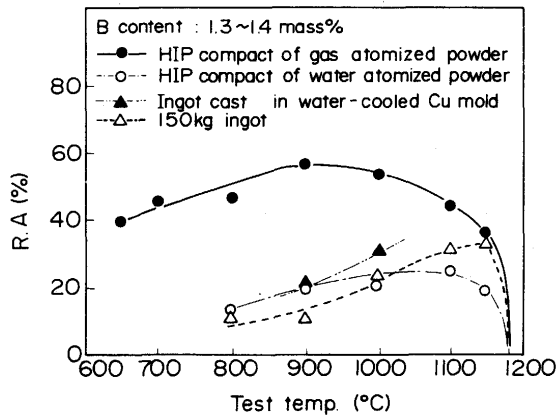


Fig. 4. Reduction of area by tensile test at elevated temperatures.

確認された。水アトマイズ粉では、その製造方法に起因して、粉末表面はスケールで覆われており、それがHIP処理中に集合、粗大化したものと推定される。

3・2 鋼塊の熱間延性

熱加工シミュレーターによる熱間引張試験で得られた絞り値(RA)と試験温度の関係をFig. 4に示す。

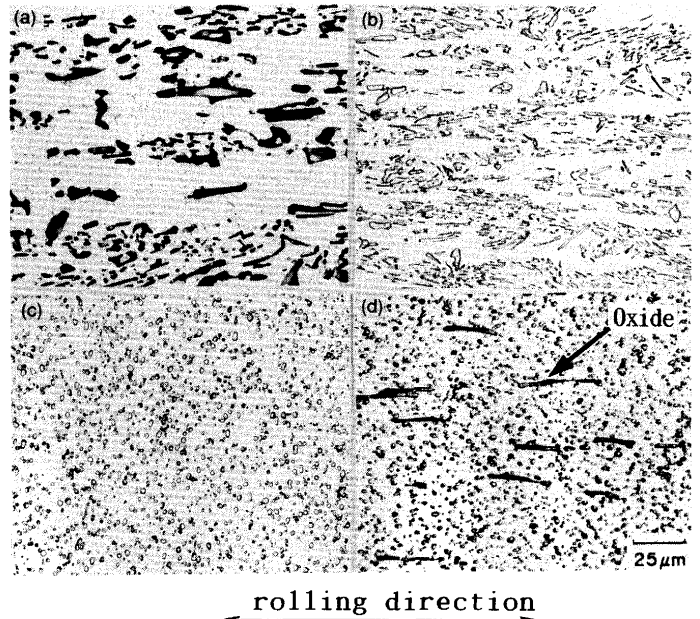
各鋼塊とも1180°Cを越える温度では、硼化合物が部分溶解し、ゼロ延性となる。150kg鑄塊では、加工温度の低下とともに延性を急激に失い、1000°C以下ではRA<20%の低延性しか示さない。Cu水冷鑄型中で凝固させた鑄塊の熱間延性は、150kg鑄塊より若干優れているものの、1000°C以下でRA<30%と、低延性である。一方、ガスアトマイズ粉のHIP鋼塊では、900°C近傍で最大の延性(RA≒60%)を示す。それより低温になると徐々に延性が低下していくが、650°CでもRA≒40%の延性を示す。水アトマイズ粉のHIP鋼塊では、硼化合物は微細化していたにもかかわらず、鑄塊並の低い熱間延性しか示さない。

また、ガスアトマイズ法による1.3%B含有ステンレス粉のHIP鋼塊の場合には、同B量含有の150kg鑄塊に比べ、耳割れが発生せず圧延できる温度域が200°C程度、低温側に広がることから、実験室圧延で確認されている。

3・3 鋼板のマイクロ組織及び機械的性質

Fig. 5に、150kg鑄塊あるいはHIP鋼塊から圧延素材を切り出し、熱間圧延した後、固溶化熱処理した鋼板のマイクロ組織を示す。鑄塊を圧延した鋼板では、圧延方向に、数十μm長さの板状の硼化合物が並んでいる。凝固ままではランダムな方向に晶出していた板状の硼化合物が、圧延により圧延方向に傾き砕かれていくことが、本写真から理解される。ガスアトマイズ粉を素材にした鋼板では、球状で微細な硼化合物(1~3μm)が均一に分散している。水アトマイズ粉を素材とする鋼板では、硼化合物は微細に分散しているが、圧延方向に伸長したMn, Si, Cr系の複合酸化物が観察される。

なお、鑄塊を圧延した従来法の鋼板(以後、従来法鋼板



a)150kg ingot b)Small ingot cast in Cu mold
c)Gas atomization d)Water atomization

Fig. 5. Microstructures of plates in 1.3-1.4%B stainless steels.

と呼ぶ)、粉末法鋼板ともに、B量(B:[mass%])と硼化合物面積率(V:[%])の間に(1)式の関係⁴⁾がほぼ成立した。

$$V = 15 \cdot B - 0.5 \quad (B : 0.5 - 2.0 \text{ mass}\%) \dots\dots\dots (1)$$

Fig. 6に、固溶化熱処理後の鋼板のB量と延性、靱性の関係を示す。従来法鋼板に比べ、ガスアトマイズ粉末を素材にした鋼板では、伸び値、シャルピー衝撃吸収エネルギー値が大幅に向上している。しかし、水アトマイズ粉を素材にした鋼板では、硼化合物の微細化は達成されたものの、従

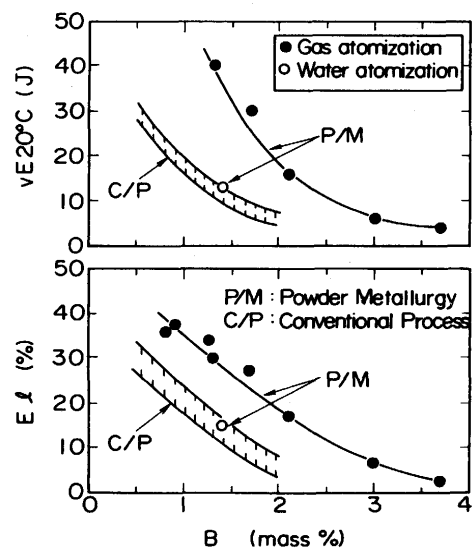
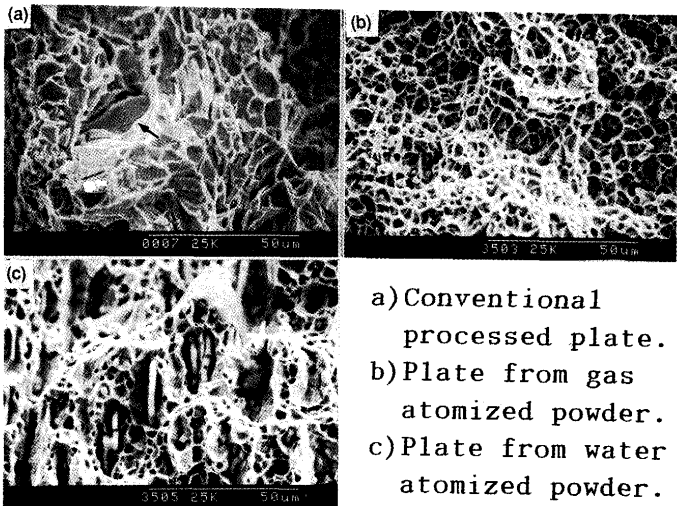


Fig. 6. Elongation and Charpy impact energy ; vE₂₀ of plates at room temperature.



a) Conventional processed plate.
 b) Plate from gas atomized powder.
 c) Plate from water atomized powder.

Fig. 7. Fracture surfaces of Charpy impact test pieces in 1.3-1.4%B stainless steels.

来法鋼板並の延性，靱性しか得られない。

Fig. 7に、1.3~1.4%B含有ステンレス鋼板のシャルピー衝撃試験片破面をSEM観察した結果を示す。ガスアトマイズ粉を素材とした鋼板では、均一なディンプル破面を呈しており、ディンプルの中には、一部に硼化物が観察できる。水アトマイズ粉を素材とする鋼板では、ディンプルの状態が不均一で、大型の溝状ディンプルの中には、鋼板のマイクロ組織 (Fig. 5-d) に見られたMn, Si, Cr系の複合酸化物が見られる。この酸化物の存在のために、均一なディンプルが形成できず、ガスアトマイズ粉の鋼板と比較した場合、靱性値が劣ったと考えられる。従来法鋼板の破面は平坦で、一部に硼化物と地が剥離したと考えられるような部分 (Photo中の矢印の部分) が見られる。従来法鋼板の場合、硼化物が粗大でディンプル破面が形成できず、かつ、硼化物と地が剥離し易いため高い靱性値が得られないと判断される。

なお、B量が増加するに従って、強度は上昇する。同一B量で比較した場合、ガスアトマイズ粉を素材とする鋼板の降伏強度の方が、従来法鋼板より1割程度高い値を示す。これらの強度差も、鋼板中の硼化物サイズ、分散状態の差に起因していると考えられる。

3・4 耐食性

B含有ステンレス鋼の耐食性に関しては、幸らにより調べられており、B freeのステンレス鋼より劣ることが報告されている⁷⁾。また、その劣化の原因は、硼化物形成により地の固溶Cr量が減少するためであると説明されている。従って、本論文でも地の固溶Cr量をパラメーターに耐食性を整理する。電解抽出で得られた析出物のX線回折および成分分析の結果、粉末法、従来法とも鋼板中の硼化物組成は、0.8~1.7 mass%B, 17~25mass%Crの範囲においては、ほぼ(Fe_{0.45}Cr_{0.55})₂Bであることが報告されている⁹⁾。固体鉄中のBの固溶量は無視できるほど小さいため、地の固溶Cr量は(2)式で計算できる。

Table 2. Pitting potential of boronated stainless steels.

Plate			V' ₁₀₀ (V vs SCE)	
Process	Chemical composition	Solute Cr (cal.)	3.5%NaCl (30°C)	5640ppmH ₂ BO ₃ -100ppmCl ⁻ (80°C)
P/M	19.6%Cr-1.28%B	12.8%	225mV	511mV
	19.4%Cr-1.70%B	10.4%	175mV	433mV
C/P	18.7%Cr-1.35%B	11.5%	-10~30mV	315mV

P/M : Powder Metallurgy, C/P : Conventional process.

$$\text{Solute Cr content} = [Cr] - 5.3[B] \dots \dots \dots (2)$$

[Cr] : Cr含有量 (mass%), [B] : B含有量 (mass%)

Table 2に粉末法及び従来法鋼板の孔食電位測定結果を示す。ここで、最も注目される結果は、固溶Cr量が中間に位置する従来法鋼板の孔食電位が、粉末法による鋼板よりも著しく低い点である。なお、試験後、絶縁樹脂被覆の下に隙間腐食が発生していないことは確認している。この結果から、B含有ステンレス鋼の耐食性は、単に固溶Cr量だけでは整理できないことがわかる。その点に関して、4・3節で考察する。

4. 考察

4・1 アトマイズ処理における冷却速度の推定

ガスアトマイズした0.8%B含有ステンレス粉のデンドライト2次アーム間隔(d_2 : [μm])と粉末サイズ(P_s : [μm])の値を両対数グラフにプロットした結果、R.Germanが報告⁸⁾しているように両者にはほぼ直線関係が成立し、(3)式で表現できた。

$$d_2 = 0.054 \times P_s^{0.67} \dots \dots \dots (3)$$

SUS304成分の冷却速度 (R : [°C/s]) と d_2 の関係については、梶山⁹⁾が(4)式が成立することを報告している。

$$d_2 = 61.5 \times R^{-0.47} \dots \dots \dots (4)$$

B含有の有無や、冷却速度範囲に違いがあるが、(3)式と(4)式を合成した(5)式を用い、本ガスアトマイズ粉の冷却速度の概算は可能と考えられる。

$$R = 3.2 \times 10^6 \times P_s^{-1.43} \dots \dots \dots (5)$$

(5)並びに(4)式を用いて、本ガスアトマイズ粉、150kg 鋳塊及びCu水冷鋳型中で凝固させた鋳塊の凝固時の冷却速度を概算した結果をTable 3に示す。本ガスアトマイズ粉の推定冷却速度は、平均値で10°C/sのオーダーであり、一般に報告されているガスアトマイズ処理の冷却速度¹⁰⁾と一致している。なお、多くの合金において、10°C/s以上の冷却速度になると、デンドライト組織からセル状組織に変わることが報告されていることから⁸⁾、本研究に用いた水アトマイ

Table 3. Approximation of cooling rate.

Method	Cooling rate (°C/s)
Gas atomization	$7.4 \times 10^2 \sim 4.5 \times 10^4$ ave. 2.5×10^3
Water atomization	$> 10^5$
150kg ingot	7.6×10^{-1}
Water-cooled Cu mold	2.0×10

ズ粉も 10^5 °C/s以上で冷却されたと推定し、Table 3 に併記した。

4・2 急速凝固粉における硼化物微細化機構

光学顕微鏡やSEM観察では、急速凝固粉中に硼化物の晶出が判然としなかったため、X線回折により検討した。

150kg 鋳塊及びガスアトマイズ粉のX線回折チャートをFig. 8 に示す。顕微鏡にて硼化物が観察できた150kg 鋳塊のチャートには、 γ -Feのピークの他に、数多くのピークが見られる。これらのピークは、 Cr_2B (図中の●印) や Fe_2B (図中の△印) の回折角度¹¹⁾ とほぼ一致しており、B含有ステンレス鋼中の硼化物による回折ピークであると判断される。一方、ガスアトマイズ粉では、 Cr_2B の回折ピークがはっきりと現れない。水アトマイズ粉でも、ガスアトマイズ粉と同様、 γ のピークだけが明瞭に見られる回折結果であった。さらに、5%ヨウ素メタノールによる抽出残渣のX線回折でも、1.4%B含有ステンレス150kg 鋳塊の場合には、 Cr_2B に一致した回折ピークを有する物質が抽出されたが、同成分系の水アトマイズ粉の場合には、粉末表面の酸化物が抽出されるだけであり、硼化物の存在は認められなかった。

Bは平衡状態では固体鉄中に0.01%程度しか固溶しない¹²⁾ と言われているが、上記結果と4.1節の内容を合わせ考えると、約 10^2 °C/s以上の冷却速度で凝固した場合には、大部分のBは、液相中の状態、すなわち、固溶状態のまま室温までもち来されたものと推定される。

急速凝固粉末中にBが非平衡の状態では固溶しているならば、加熱により析出することが予想される。そこで、ガスアト

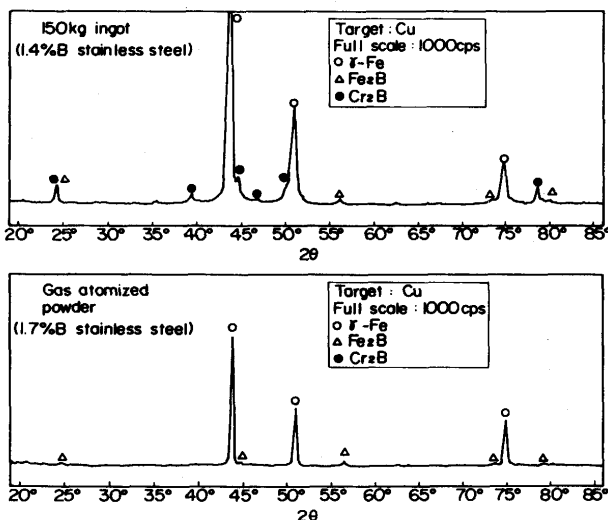


Fig. 8. X-ray diffraction charts obtained from as-solidified ingot and powder.

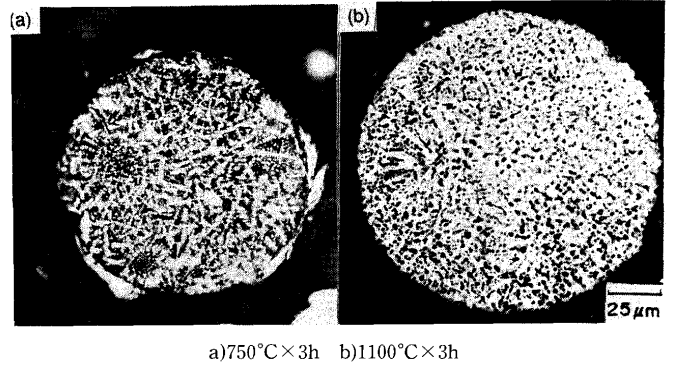


Fig. 9. Microstructures of annealed gas atomized powders in 1.7%B stainless steel.

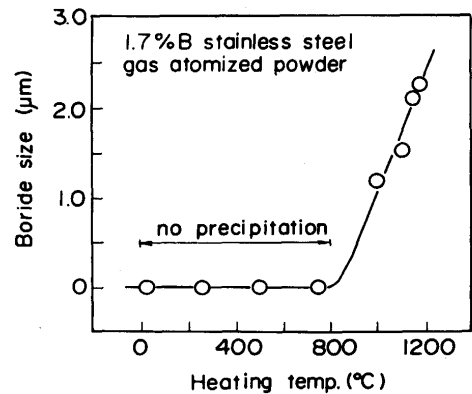


Fig. 10. Relation between annealing temperature and boride size in powders. (holding time: 3h)

マイズした1.7%B含有ステンレス粉を真空中で250~1180°Cで3時間加熱保持し、光学顕微鏡によるミクロ組織観察及びX線回折を行った。Fig. 9 に、上記の加熱保持した粉末のミクロ組織の一例を示す。750°C以下の温度に加熱された粉末では、硼化物の析出は観察されず、X線回折結果も凝固ままの状態と同じであった。1000°C以上に加熱された粉末では、デンドライト組織が崩れ硼化物が析出し始め、X線回折においても硼化物のピークが出現した。さらに高温に加熱すると、徐々に硼化物が粗大化した。上記の加熱保持した粉末中の硼化物の析出、粗大化挙動をFig.10に示す。

本節をまとめると、急速凝固粉中では、硼化物の析出は微量で、大部分のBは固溶状態で存在していると推定され、HIP処理の昇温時、800~900°Cで $(Fe, Cr)_2B$ として析出し始めるが、融点直下の1150°Cでも3μm程度サイズに止まることがわかった。以上が急速凝固粉を素材にする鋼塊、ひいては鋼板の硼化物微細化機構である。

4・3 耐食性に及ぼす硼化物の影響

3・4節で述べたように、B含有ステンレス鋼板の耐食性は、単に固溶Cr量だけでは整理できず、他の因子も考える必要がある。そのため、B freeでCr量のみ変化させたγ系ステンレス鋼板(0.03%C-0.35%Si-1.0%Mn-8.4~22.4%Cr-13.7%Ni-0.017%N-Mo free) も含め検討した。3.5%NaCl水溶

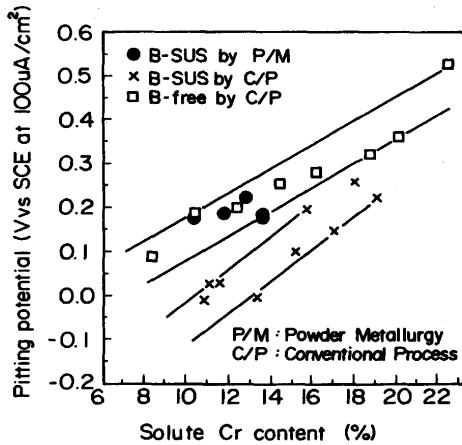


Fig. 11. Pitting potential of boronated stainless steel (B-SUS) and B free stainless steel (B-free SUS) in 3.5% NaCl solution.

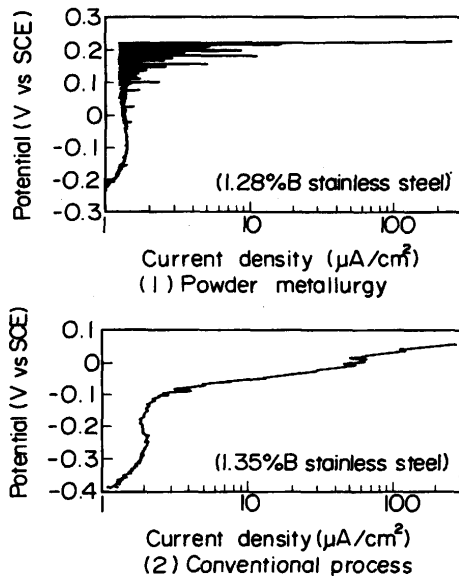


Fig. 12. Polarization curve for boronated stainless steel plates in 3.5% NaCl solution.

液中での孔食電位を、固溶Cr量に対し整理した結果をFig.11に示す。全鋼板とも、固溶Cr量の減少とともに孔食電位が低下している⁴⁷⁾。しかし、急速凝固粉を素材とするB含有ステンレス鋼板の孔食電位は、B freeのステンレス鋼と同じグループで整理されるのに対し、従来法B含有ステンレス鋼板は低いレベルにある。

Fig.12に3.5% NaCl水溶液中での分極曲線の例を示す。微細な球状硼化物が分散した急速凝固粉を素材とする鋼板では、SUS304と同様、不動態皮膜の破れと再生を示唆する電流密度の増減¹³⁾が見られる。一方、粗大な板状硼化物が分散した従来法鋼板では、電流密度の激しい増減が見られない。

なお、両鋼板とも、孔食は硼化物と地の界面に発生している事を確認している。Fig.12から、粗大な板状硼化物が分散しているB含有ステンレス鋼板では、硼化物と地の界面で隙間腐食的に腐食が進行するものと考えられる。すなわち、粗大硼化物が分散しているB含有ステンレス鋼板では、一部の硼化物と地の界面は圧延により既に剥離し、隙間が生成しているものと考えられる。隙間があるであろうことは、Fig. 5-aに示したマイクロ組織やFig. 7-aに示したシャルピー衝撃試験片の破面観察から、想像するに難くない。言い換えれば、微細な球状硼化物が分散した鋼板の場合、硼化物界面での隙間腐食的要素が少なく、同じ固溶Cr量のB freeステンレス鋼と同じバンドで整理できたと考えられる。

5. 結言

急速凝固によるB添加ステンレス鋼の硼化物微細化並びに延靱性、耐食性改善効果について検討した結果、以下の知見が得られた。

(1) Cu水冷却型中で凝固させた鋼塊では、硼化物の微細化、熱間延性の向上は僅かであった。

(2) 10^2 °C/s以上の冷却速度で凝固したアトマイズ粉中では、大部分のBは非平衡状態で固溶していると推定された。HIP処理中に、硼化物は微細球状に析出した。

(3) ガスアトマイズ粉を素材とするHIP鋼塊並びに鋼板は、 $3\mu\text{m}$ 径の微細硼化物が分散したマイクロ組織を呈し、従来鋼板より格段に優れた延性、靱性を示した。

(4) 水アトマイズ粉のHIP鋼塊並びに鋼板でも、硼化物は微細であったが、酸化物が多く延靱性は低かった。

(5) 硼化物微細化により、耐食性も向上した。粗大な板状硼化物が分散した従来鋼板では、硼化物と地の界面で隙間腐食的要因が作用していると考えられる。

文 献

- 1) 加藤恭義, 小澤義弘, 橋本貴久裕, 広瀬保男: 日立評論, 68 (1986), p.43
- 2) K. J. King, J. Wilkinson: Stainless Steel'84, (1985), p.368
- 3) 大崎慶治, 川合 裕: 日新製鋼技報, 57 (1987), p.64
- 4) 山本定弘, 本田正春, 小林泰男, 崎山哲雄, 江平義博, 長嶺多加志: 火力原子力発電, 41 (1990), p.1149
- 5) 西間 勤: 鉄と鋼, 48 (1962), p.1496
- 6) J. W. Martin: Symp. Waste Management, (1989), p.293
- 7) 幸 英昭, 長野博夫: 住友金属, 41 (1989), p.373
- 8) R. M. German: Powder Metallurgy Science, (1984), p.87 [Metal Powder Industries Federation]
- 9) 楯山正孝, 梅田高昭, 松山隼也: 鉄と鋼, 60 (1974), p.1094
- 10) N.J. Grant: J. Metals, 35 (1983), p.20
- 11) INORGANIC PHASES-Powder diffraction file, (1985), [JCPDS]
- 12) H. J. Goldschmidt: J. Iron Steel Inst., 209 (1971), p.900
- 13) 久松敬弘, 吉井紹泰: 日本金属学会誌, 34 (1970), p.120