

Fe-Ni合金における脱ボロン現象

津田 正臣*

Deboronization Phenomena in Fe-Ni Alloys

Masaomi TSUDA

Synopsis : Effects of atmosphere, holding time and temperature on deboronization phenomena at heating of Fe-36%Ni and Fe-78%Ni alloys have been investigated. The results obtained are as follows :

(1) A considerable amount of boron removal was observed during the heat treatment at 1050°C in air. Neither argon nor hydrogen (dew point -40°C) atmosphere could eliminate the deboronization.

(2) Boron concentration profiles after deboronization of Fe-36%Ni alloys containing 126ppm B or less in air at the temperature higher than 1050°C are explainable by diffusion controlled mechanism.

(3) The diffusion coefficient of boron in Fe-Ni alloys may be represented by the following equations,

$$D_{\text{Fe-36\%Ni}}(\text{cm}^2/\text{s}) = 4.6 \times 10^{-3} e^{-95,000/RT},$$

$$D_{\text{Fe-78\%Ni}}(\text{cm}^2/\text{s}) = 6.5 \times 10^{-3} e^{-98,000/RT}.$$

(4) In Fe-Ni alloys, the subscale composed of metal/oxide mixed zone and intergranular oxide is observed. The subscale zone in 36%Ni alloy is far wider than that in 78%Ni alloy. Oxidized boron is solved in the oxide particles of the subscale. Boron concentration is the most depleted at the boundary of subscale and matrix, and increases gradually with increase of the distance from the boundary into the matrix.

Key words : deboronization ; diffusion ; boron ; oxidation ; 36%Ni alloy ; 78%Ni alloy.

1. 緒言

Bを含有する鉄鋼材料,特にBを添加して焼き入れ性を向上させたB鋼などでは,熱処理作業に際し,表面近くのBが減少する,いわゆる脱B現象が起こることが古くより知られている^{1,2)}。

一方Bは熱間加工性を改善することから,高合金を中心とする難熱間加工性材料に添加されることが多い³⁻⁵⁾。

しかし実際の製造工程,特に熱間圧延帯製造工程においてはB添加により耳われ等は改善されるものの,表面に面われ,へげなどの表面きずが発生し期待したほどの効果が表れないことがある。これは鍛造や熱間圧延に際し,高温長時間加熱されることにより表面近くでは,Bが酸化により,表面スケール中に移行し,脱B現象が起き,表面層近くのマトリックスの熱間加工性が劣ってくるためと考えられる。

このような脱B現象について,高温加熱の温度や時間から表面近くでのBの濃度分布を予測し,表面からどの位の深さの位置で,Bがどの程度の濃度となっているかを知ることにより,熱間加工時に発生する脱B起因の表面欠陥を防止するための,初期の材料B濃度ならびに適切な加熱条件を設定することができる。このような観点から,Fe-36%Ni合金を中心とし,Fe-高Ni合金の脱B現象について研究した。

2. 実験方法

2・1 供試材

供試材はBを含有するFe-36%NiおよびFe-78%Ni合金(以下36Ni合金および78Ni合金)であり,その化学組成をTable 1に示した。36Ni合金におけるB含有量は熱間加工性改善に対しほぼ十分であると考えられる添加量である74ppmとそれよりかなり過剰に添加した126ppmの2レベルとした。またNi量による脱B特性の差異を調べるため,78Ni合金も試験に供した。供試材は実験室溶解材であり,大気誘導炉にて溶解し10kg鋼塊を鑄造し,熱間鍛造を行い20mm^t×100mm×Lとし,1200°C15分の均質化熱処理を行った。次いで機械加工により,表面層を約4mm,端部を約10mm切削し,切削仕上げにより10mm^t×40mm×40mmの板状試験片とした。

この試験片のB濃度が表面層から中心までほぼ一定である

Table 1. Chemical composition of Fe-Ni alloys used. (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	H(ppm)	O(ppm)	B(ppm)
0.003	0.04	0.45	0.004	0.003	35.99	1.3	22	74
0.004	0.07	0.48	0.005	0.004	35.87	1.4	26	126
0.003	0.05	0.43	0.003	0.002	77.84	1.2	28	70

ことを確認し、高温加熱に供した。

2・2 加熱雰囲気と条件

脱B現象に及ぼす加熱雰囲気の影響を調べるため、Bを126 ppmを含有する36Ni合金を用い、大気、Ar、 $N_2+0.2\%O_2$ 、および露点の異なる H_2 雰囲気中で $1150^\circ C$ 30分の高温加熱を行った。また、加熱条件の影響を調べるため、36Ni合金を用いて、大気中で、 $1050^\circ C$ 、 $1150^\circ C$ 、 $1250^\circ C$ の各温度で、30、60、90分の加熱を行った。78Ni合金では、大気中で各温度で30分の加熱を行った。

2・3 B濃度分布の測定

高温加熱後の試料の表面は酸化スケールで覆われているので、ショットによるドライホーニングを行い、表層スケールを除去した。その後、表面層より深さ方向のB濃度分布を調べるため、板状試験片の表面をエンドレスベルトグラインダーにて約 200μ 前後研削するごとに、その表面でのB量の測定を行った。測定はB濃度がベース濃度とほぼ同一の濃度の深さになるまで行った。なおBの分析は、板状試験片表面の中央の位置で、発光分光分析装置(島津製カントバックGV-200型)により行った。分析精度は約 ± 1 ppmである。

3. 実験結果

3・1 脱B現象に及ぼす加熱雰囲気の影響

Fig. 1 にBを126ppm含有する36Ni合金の各種雰囲気下で $1150^\circ C$ 30分加熱を行ったときの、表面からの距離とその位置でのB濃度の関係を示す。これらの結果を見ると、いずれの雰囲気下でも脱B現象を示している。 $N_2+0.2\%O_2$ 雰囲気および大気雰囲気中の場合を除き、他の3種類の雰囲気のときの表面からの距離とB濃度の関係のプロファイルは酷似している。また $N_2+0.2\%O_2$ および大気中雰囲気の場合には、表面近くで、B濃度が高い箇所が存在し、さらに表面より深くなるとB濃度が低下し、表面から0.2mm程度の位置でいったん最低値を示した後、さらに深くなるにつれ次第に濃度が高くなり、約2mmの深さの位置でほぼ一定の濃度とな

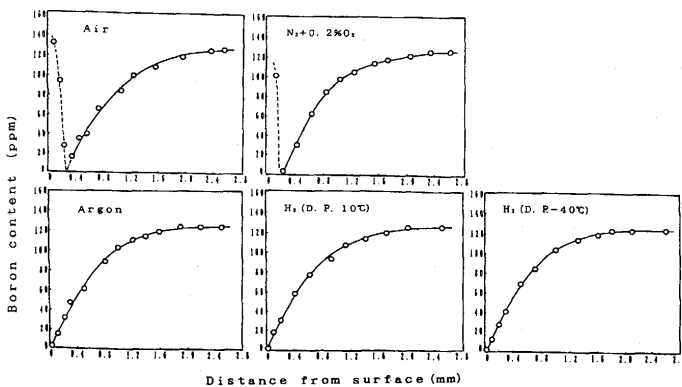


Fig. 1. Profile of B concentration in 36Ni alloy with initial boron content of 126ppm after heating at $1150^\circ C$ for 30 min in various atmospheres.

っている。この最低値を示した位置から、さらに深い位置でのB濃度のプロファイルは、さきの3種類の雰囲気中の場合のB濃度のプロファイルときわめてよく酷似している。

この $N_2+0.2\%O_2$ および大気雰囲気中加熱材が、他の雰囲気中加熱材と異なり、表面近くでB濃度の高い箇所が認めら

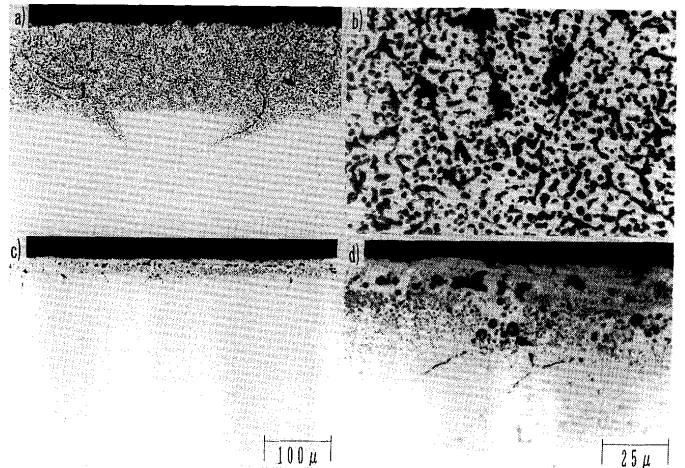


Fig. 2. Optical microstructure of the subscale in 36Ni alloy with initial boron content of 126 ppm after heating at $1150^\circ C$ For 30 min in air and in $N_2+0.2\%O_2$. a), b) in air c), d) $N_2+0.2\%O_2$.

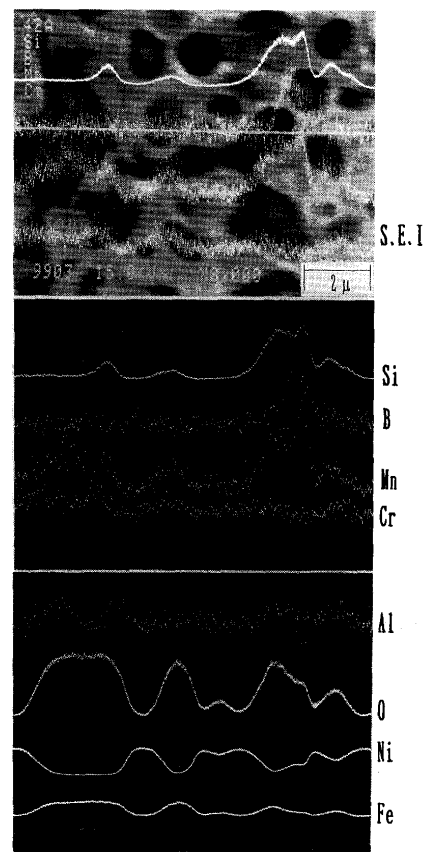


Fig. 3. EPMA micrographs of the subscale in 36Ni alloy with initial boron content of 126ppm after heating at $1150^\circ C$ for 30 min in air.

れるのは、内部酸化の存在が影響しているためである。Fig. 2に大気中および $N_2+0.2\%O_2$ 雰囲気中加熱材の表面近くの断面の光学顕微鏡組織を示した。すなわち、 H_2 雰囲気中およびAr雰囲気中加熱材では、内部酸化がほとんど認められないのに対し、両雰囲気中加熱材では、内部酸化した領域が認められ、特に大気雰囲気中加熱材ではその領域が広い。これらの部分の元素分析をEPMAによるラインスキャンにより実施した。Fig. 3に示すよう、これらの内部酸化領域は、酸化物と金属相とからなり、この酸化物は主としてFeの酸化物とB酸化物とからなっており、またFeの酸化物中にもBが存在していた。このように $N_2+0.2\%O_2$ 、大気雰囲気中加熱材では表面近くで形成される酸化物中にBが多量に存在するため、表面近くで、B濃度が高くなっているものと考えられる。

3・2 脱B挙動に及ぼす合金中B量と加熱条件の影響

Fig. 4にB量を74ppmおよび126ppm含有した36Ni合金を $1050^\circ C$ 、 $1150^\circ C$ 、 $1250^\circ C$ で、30分間大気中で加熱したときの、B濃度分布を示した。上述の $1150^\circ C$ における加熱の場合と同様に、他の加熱温度においても74ppm、126ppmのB量を含む合金ともに、表面近辺でB濃度の高い領域が存在し、加熱温度が高くなるにつれ、その領域は広がっている。すなわち、B濃度の最低値を示す位置が次第に深くなっている。その最低値を示す位置より、内部におけるBの濃度

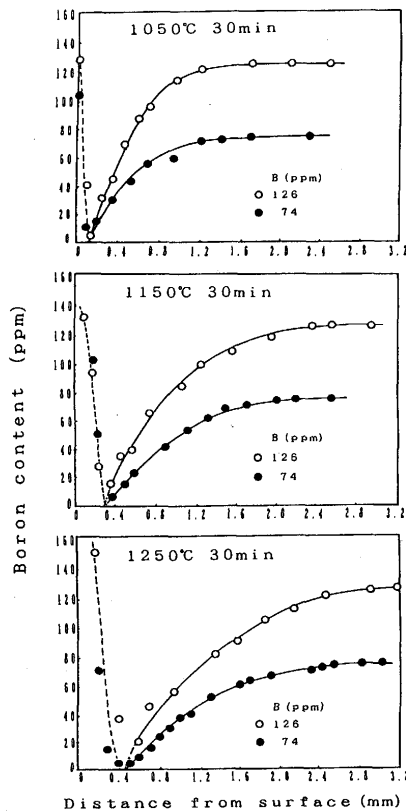


Fig. 4. Profile of B concentration in 36%Ni alloys with initial boron content of 74ppm and 126ppm after heating for 30 min at $1050^\circ C$, $1150^\circ C$ and $1250^\circ C$ in air.

分布曲線を見ると、74ppm、126ppmのB量を含む合金ともに、加熱温度の高低にかかわらず、B濃度分布が滑らかな曲線を描いている。Fig. 5には、Bを74ppm含有する36Ni合金を $1150^\circ C$ で、30、60、90分間大気中加熱したときのB濃度分布を示した。加熱時間が長くなるにつれ、脱Bが深くまで進み、B濃度曲線の傾きがゆるやかになってくる。また、表面近くでのB濃度の高い領域も広がり、かつ、B濃度が最低となる位置も、表面より深いところに位置してくるようになる。

3・3 脱B挙動におよぼすNi量の影響

Fig. 6にBを70ppm含有する78Ni合金を $1050^\circ C$ 、 $1150^\circ C$ 、 $1250^\circ C$ で30分間大気中加熱したときの、B濃度分布を示した。B濃度が最低値を示す位置より深い領域におけるB濃度分布をFig. 4の36Ni合金と比較してみると、そのプロファイルは比較的良好に類似している。

B濃度が最低値を示す位置を36Ni合金と78Ni合金で比較してみると、78Ni合金の方がやや表面近くに位置し、B濃度が最低値を示す領域がやや広い。また表面近くでのB濃度の高い領域が、きわめて狭く36Ni合金の1/3程度となっている。これは78Ni合金では36Ni合金にくらべ内部酸化領域が小さくなっており、このため、B濃度の高い酸化物層の領域が小さくなったものと考えられる。

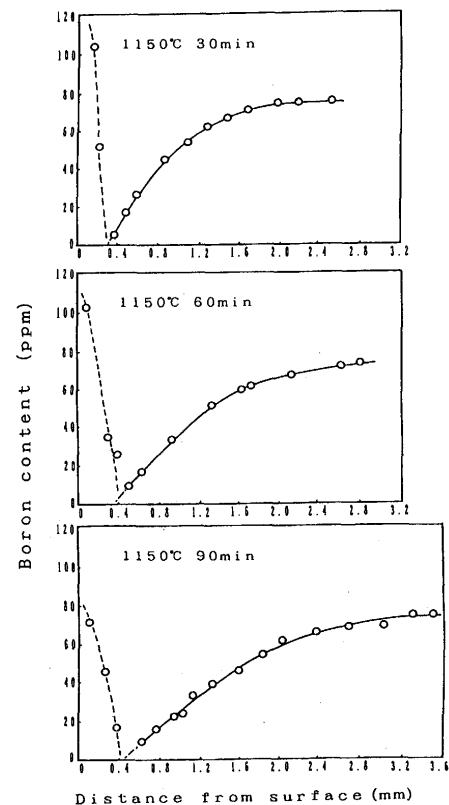


Fig. 5. Profile of B concentration in 36%Ni alloy with initial boron content of 74ppm after heating at $1150^\circ C$ for 30 min, 60 min and 90 min in air.

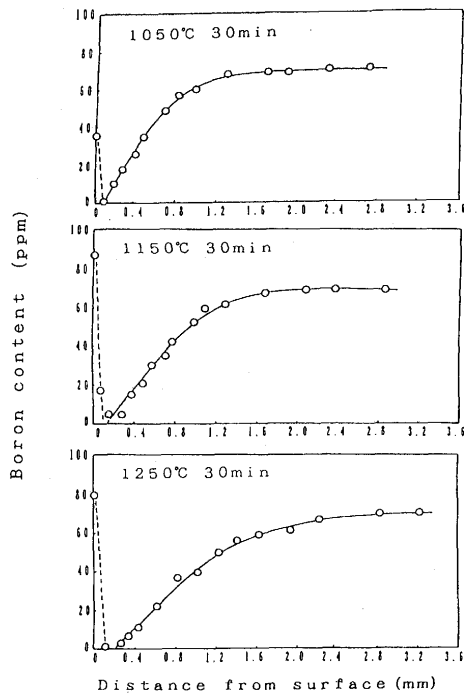


Fig. 6. Profile of B concentration in 78% Ni alloy with initial boron content of 70ppm after heating for 30 min at 1050°C, 1150°C and 1250°C in air.

4. 考察

脱B現象に及ぼす雰囲気の効果酸素ポテンシャルの点から、またB濃度分布について拡散機構の点から考察を行ってみる。

4・1 酸素ポテンシャルと脱B

本実験では、露点-40°CのH₂雰囲気中でも脱B現象が認められていたが、酸素ポテンシャルと脱Bについて検討を加えてみた。

36Ni合金中のBは表面において、1050°C~1250°Cでは
 $2B + 3/2O_2 \rightarrow B_2O_3$

の反応を起こす。各種酸化物系における ΔG° と酸素ポテンシャルの関係は P_{H_2}/P_{H_2O} , P_{CO}/P_{CO_2} , P_{O_2} で整理され、 $\Delta G^\circ = RT \ln P_{O_2}$ - 温度線図で示されている⁹⁾。鋼中のBの活量は不明であるが、鋼中のBは鋼中のCと極めて類似した性格をもつこと⁷⁾から鋼中Cの活量⁸⁾と同様と仮定し、0.01%のBが鋼中に固溶したときの自由エネルギー変化を求め、この線図より、1050°C, 1150°C, 1250°Cで、この反応の平衡 P_{O_2} , P_{H_2}/P_{H_2O} を読みとると、

Temperature(°C)	1050	1150	1250
P_{O_2}	10^{-21}	10^{-18}	10^{-16}
P_{H_2}/P_{H_2O}	5×10^4	10^4	10^3

となり、Bは極めて低い酸素ポテンシャルの雰囲気でも酸化され易いことがわかる。Arガスボンベ中には通常O₂が0.1ppm

程度含有され、これはP_{O₂}で10⁻⁷程度となり、Bを酸化させるに十分な酸素ポテンシャルである。露点と水蒸気量の関係⁹⁾より露点-40°CのH₂雰囲気中の P_{H_2}/P_{H_2O} を求めてみると、概ね 5×10^3 程度となり、1050°C, 1150°CではBが酸化されるが、1250°Cでは限界に近い雰囲気と予測される。

P_{H_2}/P_{H_2O} を10⁴以上としてBの酸化を防ぎ、脱Bを起こさないためには、露点と水蒸気量の関係より露点-50°C以下が必要となることが推定される。

4・2 Bの濃度分布

B鋼における脱B現象とその機構については、Busbyら¹⁰⁾および井上ら¹¹⁾の報告があり、B含有量が加熱温度での溶解度限より少ない場合には、脱B機構がマトリックス中でのBの拡散支配であるのに対し、溶解度限を超える場合には単純な拡散支配では説明できない特異現象が認められることが示されている。すなわち、その特異現象とはFig. 7に示すよう、通常の拡散支配機構によるスムーズな曲線に対しB濃度一深さ曲線において折れ曲がりを生じている現象である。

この折れ曲がり、脱B現象が溶解度内の固溶Bの拡散と溶解度限を超え、析出物となったBの分解挙動が重畳しているために生じるものと考えられている。すなわち固溶Bがまず拡散によって表面から抜けだし、溶解度限内に余裕ができ、この余裕分に応じて析出物が溶けだし固溶Bが補充されると考えられている。オーステナイト鉄中のBの溶解度については、いくつかの研究^{12,13)}があるが、1050°Cで30ppm~50ppm程度と報告されている。本36Ni合金の1050°C~1250°Cの脱B実験のB濃度一深さ曲線においては、74ppmのBを含有する合金はもちろん126ppmのBを含有する合金のいずれの場合にも折れ曲がり認められておらず、36Ni合金では1050°Cで固溶限は120ppm程度はあるものと考えられる。

本実験結果の脱B挙動は通常の拡散支配機構にもとづくものと考えられることより、拡散による解析を試みる。フィックの第2法則の解(初期条件： $C=C_0$ ($t=0, x \geq 0$), 境界条件： $C=C_s$ ($x=0$), $C=C_0$ ($x=\infty$))は次式のように表すことができ、脱炭や浸炭のような表面から原子が抜けたり、侵入する現象に対し、金属中の拡散が支配機構となっている場合に応用できる。

$$C(x,t) - C_s = (C_0 - C_s) \operatorname{erf}(x/2(Dt)^{1/2}) \dots\dots\dots (1)$$

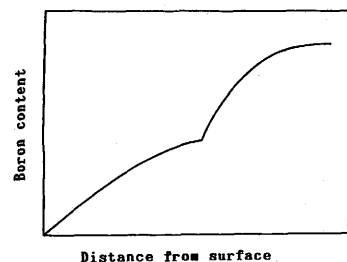


Fig. 7. Anomalous appearance in concentration-penetration curve after heating (schematic).

ここで

x : 表面からの距離(mm)

t : 時間(sec)

D : 温度Tでの拡散係数

Co : 母相中のベース濃度

Cs : 表面での濃度

C(x, t) : 時間t後における表面からの距離xの位置での濃度

また、ここでDは次式で示される。

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \dots\dots\dots (2)$$

D₀ : 振動数項 R : ガス定数 T : 温度(K)

Q : 見かけの活性化エネルギー

Fig. 1 におけるように、H₂雰囲気中では表面層はB濃度がほとんどゼロであることより(1)式において、表面における濃度Csをゼロとおけば

$$C(x, t)/C_0 = \text{erf}(x/2(Dt)^{1/2}) \dots\dots\dots (1)'$$

となり、深さxとそこにおける濃度C(x, t)がわかれば36Ni合金中のBの拡散係数を求めることができる。Fig. 4 におけるように、表面層近辺で、Bの濃化域が認められるものについては、B濃度の最低値を示した点よりも深い領域における多数の測定点から、最低値側へ外挿し、B濃度ゼロと推定される位置を求めそこを原点として、それより深い位置における各測定位置をそこからの距離をxとし、xとC(x, t)/Coの測定結果より拡散係数Dを求めた。これらの結果をTable 2 に示した。

ArやH₂雰囲気中では内部酸化が認められないが、N₂+0.2%O₂雰囲気および大気雰囲気中の場合には、内部酸化が認められBの濃度がゼロとなる位置は、内部酸化領域の拡大とともに内部に移行してゆく。このため厳密には式(1)'の適用には問題があると考えられる。Table 2 中に示される内部酸化が認められないArやH₂雰囲気中での1150°C30分の加熱

から求められた拡散係数と、同じ温度、時間での、内部酸化が認められたN₂+0.2%O₂雰囲気、大気中の拡散係数を比較すると、ほぼバラツキの範囲の差と考えられる。このことから、本実験の内部酸化領域の範囲であれば式(1)'を適用しても特に大きな問題はないものと考えられる。

これらの結果を温度に対して、プロットするとFig. 8のごとくなる。

若干のバラツキが見られるが、本結果より活性化エネルギーおよび拡散の振動数項を求めると、活性化エネルギーQは36Ni合金で約95kJ/mol、また78Ni合金で約97.5kJ/molが得られ、Niが高い方が高い活性化エネルギーが得られた。また振動数項Doは36Ni合金で4.6×10⁻³cm²/s、78Ni合金で6.5×10⁻³cm²/sが得られた。

これらの活性化エネルギーおよび振動数項はオーステナイト鉄に対して求められた値^{10,14)}にくらべ、いずれも若干大きな値となっている。なお、Fig. 8 中にはBusbyら¹⁰⁾の活性化エネルギー、振動数項より求まるオーステナイト鉄中の拡散係数の温度変化を本結果と比較して示した。本研究で求められた36Ni合金での活性化エネルギーQおよび振動数項Doを用い、126ppmのBを含有する合金の1150°C30分および74ppmのBを含有する合金の1250°C90分の場合について、B濃度—深さの関係を計算より求めた。それらの結果を実測値とともにFig. 9 に示した。ただし計算式による曲線のB濃度がゼロとなる位置は、実測値のプロットの外挿値より推定される位置と同一にしてある。計算式による濃度—深さプロファイルと、実測値は極めてよい類似性を示している。脱Bは温度が高くなるにつれ、極めて大きく進行することがわかる。この表面層からB濃度の最低値までの領域はさきの光学顕微鏡組織よりわかるよう36Ni合金の内部酸化域と考えられる領域であり、Bによる熱間加工性を確保するという実用的な意味からいえば、この領域も脱B領域であり、この内部酸化域を少なくし、トータルとしての脱B領域を少なく

Table 2. Diffusion coefficients of B in Fe-Ni alloys based on this experiments.

material	B(ppm)	atmosphere	temperature(°C)	time(min)	D(mm ² /s)
36Ni	74	H ₂ (D.P-40°C)	1150	30	15.8×10 ⁻⁵
"	"	H ₂ (D.P 10°C)	"	"	15.8
"	"	Ar	"	"	15.5
"	"	N ₂ +0.2%O ₂	"	"	15.0
"	"	Air	1050	"	7.9
"	"	"	"	60	7.0
"	"	"	"	90	7.6
"	"	"	1150	30	14.8
"	"	"	"	60	15.0
"	"	"	"	90	14.9
"	"	"	1250	30	24.4
"	"	"	"	60	23.4
"	"	"	"	90	23.6
"	126	"	1050	30	8.0
"	"	"	1150	"	16.1
"	"	"	1250	"	24.7
78Ni	70	"	1050	"	8.8
"	"	"	1150	"	16.9
"	"	"	1250	"	27.8

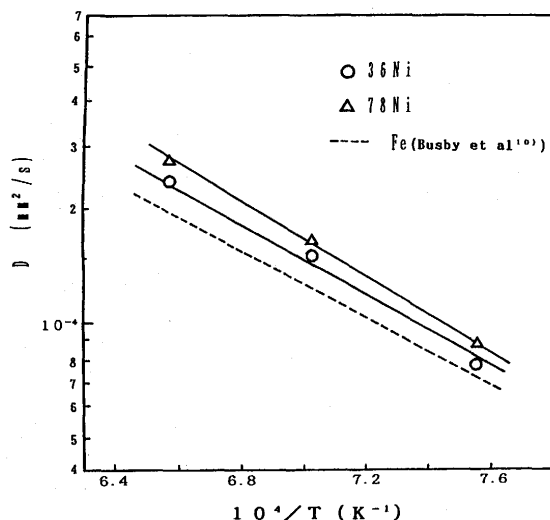


Fig. 8. Effect of temperature on the diffusion coefficient of boron in Fe-Ni alloys.

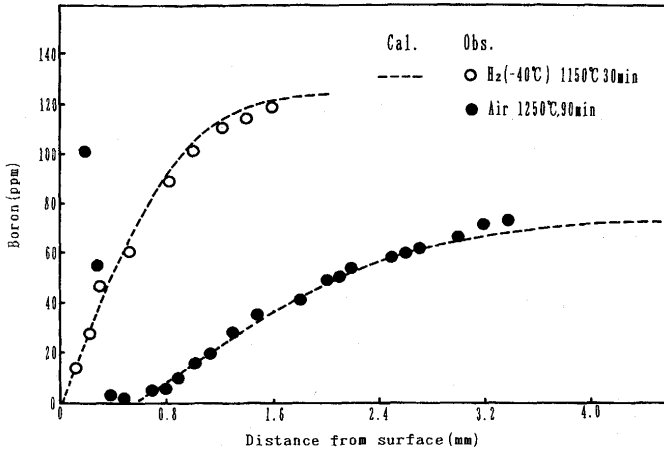


Fig. 9. Comparison of observed data with calculated profiles of B content in 36%Ni alloy by using the diffusion coefficient determined by this study.

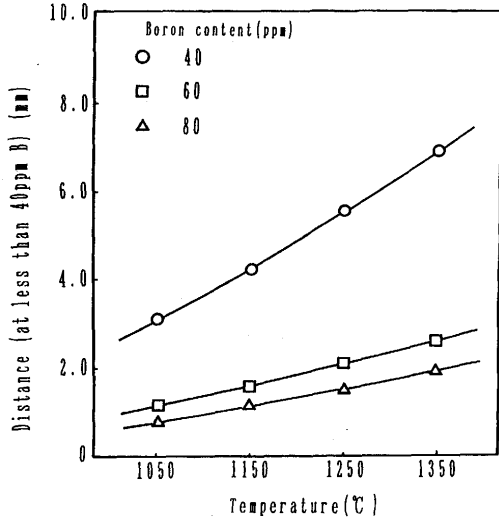


Fig. 10. Effect of temperature and initial boron content of 36%Ni alloys on the deboronized depth from surface to less than 40 ppm after heating for 90min.

することが肝要となる。さきに示したようにBの酸化による脱Bを防ぐには極めて低い酸素ポテンシャルとすることが必要となり現場的には極めて難しいことである。したがって実用的にはBが酸化しても36Ni合金の内部酸化が起きないような雰囲気下で、かつ比較的低い温度で熱間加工することが肝要となる。また、36Ni合金の熱間加工性に及ぼすB量の影響に関する報告によれば約40ppmのBを含有することにより大幅に熱間加工性が向上することが示されている。表面層近辺の熱間加工性をも確保するという観点に立ち、さきに求めた活性化エネルギー、振動数項を用いて、B量の異なる合金を各温度で90分間加熱した場合のB量が40ppm以下である表面よりの距離(内部酸化域を除いた距離)を求めて

みると、Fig.10のごとくなる。本図より40ppmのBを含有する合金の場合には表面よりかなり深い領域まで熱間加工性が劣化するが、B含有量が60ppm,80ppmの合金では、Bの含有量が40ppmを下回る領域が40ppmのBを含有する合金の1/3~1/4程度となり、表面層の熱間加工性劣化領域が極めて小さくなることが予測される。

5. 結言

36Ni合金および78Ni合金の脱B現象に及ぼす雰囲気、温度、時間の影響を調べ、以下の結論を得た。

(1) 通常の熱間加工温度である1050°C近辺でも短時間に活発な脱B現象が認められ、通常のAr雰囲気もしくは、露点-40°C程度のH₂雰囲気中などでも、その阻止は困難である。露点を-50°Cより下げることにより、やっとなりBの酸化が抑制され、脱B現象を阻止することができると推測された。

(2) Bを126ppmまで含有する36Ni合金の1050°C以上の脱B機構は、オーステナイト中のBの拡散が支配する単純な拡散支配機構によるものであった。

(3) 36Ni合金および78Ni合金中におけるBの拡散の活性化エネルギーとしてはそれぞれ約95kJ/mol, 98kJ/mol, 拡散の振動数項としては $4.6 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$ および $6.5 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$ が得られた。

(4) 表面層下には金属と酸化物の混合層からなる内部酸化域が存在し、Bはその酸化物中に存在しており、内部酸化域と金属相との境界部でB濃度が最も低く、内部に入るにつれ、次第にB濃度が高くなる。したがってB濃度は表面層近くで若干高く、内部に行くにつれいったん最小値になった後次第に高くなっている。なお36Ni合金では、この内部酸化域が大きいが、78Ni合金ではきわめて小さい。

文 献

- 1) T.G.Digges, C.R.Irish and N.L.Carwile: J.Research of National Bureau of Standards, **41** (1948), 545.
- 2) J.C.Shyne and E.R.Morgan: Met. Prog., **63** (1954), 88.
- 3) S.R.Keown: Scand. J. Metall., **2** (1973), 59.
- 4) R.Nemoto, M.Tsuda, K.Osada and K.Osozawa: Stainless Steel '84, The Metals Society, (1985), 149.
- 5) 津田正臣, 根本力男: 鉄と鋼, **80** (1994), 729.
- 6) Physical Chemistry of Metals, ed. by L.Darken and R.Gurry, McGRAW-HILL, (1953), 349.
- 7) 鉄鋼と合金元素(上), 日本学術振興会製鋼第19委員会編, 誠文堂新光社, (1966), 125.
- 8) 大谷正康: 鉄冶金熱力学, 日刊工業新聞社, (1971), 167.
- 9) 内田荘祐: ガス熱処理, 日刊工業新聞社, (1951), 178.
- 10) P.E.Busby, M.E.Warga and C.Wells: Trns. Metall. Soc. AIME, **197** (1953), 1463.
- 11) 井上 毅, 落田義隆, 辻 邦夫: 鉄と鋼, **69** (1983), 1494.
- 12) A.Brown, J.D.Garmish and R.W.Honeycombe: Metal Sci. J., **8** (1974), 317.
- 13) T.B.Cameron and J.E.Morrall: Metall. Trans., **174** (1986), 1481.
- 14) 金属データブック, 日本金属学会編, 改訂2, (1984), 25.