

Ti-B 添加溶接金属の アシキュラーフェライト組織の生成挙動解析

Mechanism of Acicular Ferrite Formation of Ti-B Weld Metals in Low Carbon Steel

上月 渉平 KOZUKI Shohei JFE スチール スチール研究所 接合・強度研究部
大井 健次 OI Kenji JFE スチール スチール研究所 接合・強度研究部長・博士 (工学)
小溝 裕一 KOMIZO Yu-ichi 大阪大学 接合科学研究所 教授・博士 (工学)

要旨

強度・韌性に優れたアシキュラーフェライト組織に関して、Ti-B 複合添加によるマイクロ組織制御技術について概説する。また、高温レーザ顕微鏡を用いたオーステナイト (γ) →フェライト (α) 変態のその場観察や、粒内から核生成したアシキュラーフェライトの結晶方位解析などにより、アシキュラーフェライトの形成メカニズムの解明を目指した。介在物から生成したアシキュラーフェライトは、介在物のごく表層に存在する TiO の相と Baker-Nutting の結晶方位関係を有すること、またアシキュラーフェライトと母相 γ との間には Krudjumov-Sachs の結晶方位関係を有することが明らかになった。

Abstract:

This paper briefs on microstructure control of Ti-B added acicular ferrite weld metal with excellent toughness and strength. The authors have utilized high-temperature laser scanning confocal microscopy for in-situ observation of ferrite nucleation in order to clarify the formation mechanism of acicular ferrite microstructure in weld. In addition, It was confirmed by selected area diffraction patterns and analysis that acicular ferrite had Kurudjumov-Sachs orientation relationship with austenite matrix and Baker-Nutting orientation relationship with TiO layer on the inclusion surface.

1. アシキュラーフェライトの生成機構

鋼構造物の大型化や北極圏・深海など寒冷地での使用、巨大地震の影響を勘案した耐震性などへの配慮から、より高強度で高韌性能を有する鋼材料の開発が進められており、その適用範囲は年々拡大している。特に、溶接構造物に用いられる低合金溶接金属では、強度と韌性の確保のためアシキュラーフェライト (以下 AF, 写真 1) 組織が広く活用されている。これは AF が粒内の微細な介在物から核生成した針状のフェライト (α) で、小粒径かつ大傾角粒界を有するという特徴のためである^{1,2)}。

AF は 1970 年代からそれまで主流であった Si-Mn 系溶接金属に Ti を添加することで生成することが見出されてから³⁾、高強度溶接金属の韌性向上に対する有効性を背景に、幅広い分野で活発に適用が進められてきた。AF の生成機構についてはこれまで数多くの研究が発表されており

- (1) α との良好な格子整合性を有する異質核⁴⁻⁶⁾
- (2) 介在物による Mn 吸収、または介在物上の MnS 析出による周囲の Mn 欠乏層形成による α 生成促進⁷⁻⁹⁾

- (3) 介在物とオーステナイト (γ) との熱収縮差による引張ひずみあるいは転移導入による α 生成促進
- (4) 炭化物形成による介在物周囲の脱炭による α 生成促進¹⁰⁾
- (5) 酸素過剰酸化物による介在物周囲の脱炭による α 生成促進⁸⁾
- (6) Inert な α 異質核¹¹⁻¹³⁾

などの AF 生成理論が提案されており、中でも特に(1)や(2)が活発に議論されている。AF との格子整合性という観点では、格子整合性が比較的良好な介在物として TiO や TiN, Ti₂O₃ などの Ti 系酸化物^{5,6,14)} や MnAl₂O₄ などの An-Mn 系スピネルが報告されており、これらの介在物は実験的にも AF の生成核となり得ることが確認されているが、その一方で、格子整合性が良好であるはずの γ -Al₂O₃ が AF 生成の有効な核生成サイトとして働いていないなど¹⁵⁾、その生成メカニズムは十分解明されているとは言えない。また他方で、介在物中の MnS 形成^{7,16,17)} や、Cation vacancy 型の Ti 酸化物による Mn 吸収¹⁸⁾ によって介在物周囲に γ 安定化元素である Mn の欠乏層が形成することで、局所的に α 変態駆動力を増加させることが AF 生成を促進するという報告もなされているが、低 S の Ti 酸化物の場合でも AF が得られる

2014 年 4 月 18 日受付

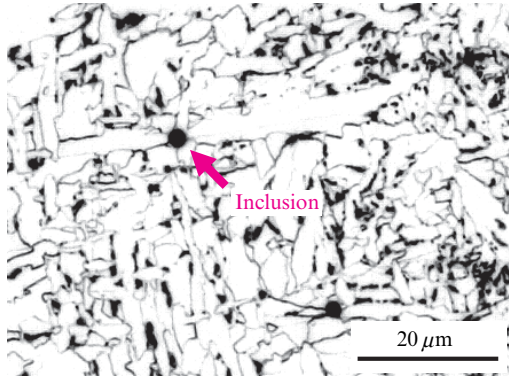
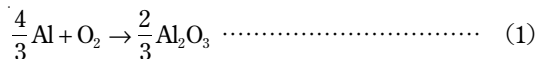


写真1 粒内の介在物から核生成したアシキュラーフェライト
Photo 1 Nucleation of acicular ferrite from inclusion

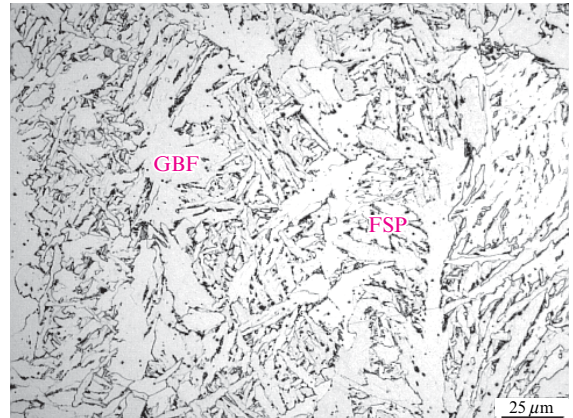
ことを鑑みると、必ずしも Mn 欠乏層が AF 生成に必要なかどうか今のところ明らかではない。

2. AF 生成に及ぼす Ti, B の影響

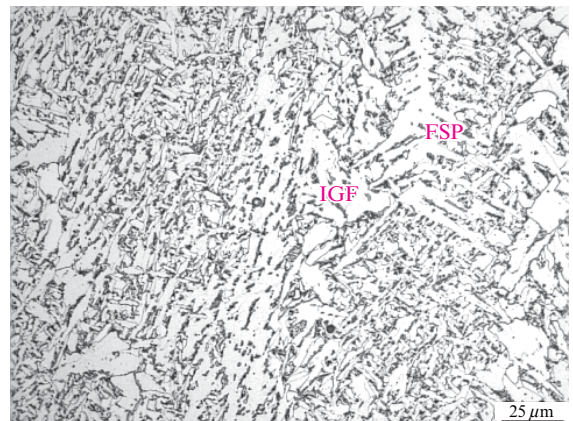
一般に、Ti は固溶 Ti として α 中に存在する場合、韌性を悪化させる元素として知られているが¹⁹⁾、溶接金属中では主に酸化物などの介在物の中に存在し、AF 組織の形成に重要な役割を果たしている。Ti は酸素との親和性が非常に高い元素であるが、Ti 酸化物として存在するためには Ti よりも酸素ポテンシャルが高い Al での一次脱酸反応



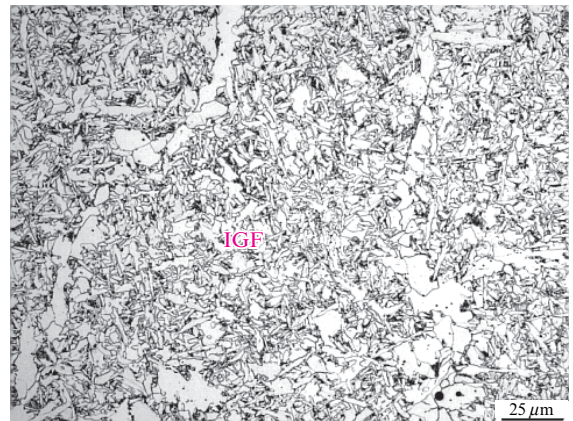
の後に残存する O 量が重要となる。堀井ら²⁰⁾は Al による一次脱酸反応後の酸素ポテンシャルを示す指標として Al/O 比を提案しており、Ti-B 系溶接金属では Al/O 比が約 0.3~1.0 の範囲で AF が活発に生成すると報告している。これは Al が過剰となる場合は Ti 酸化物形成に必要な O が確保されず AF 形成が困難となり、Al が不足すると Ti 酸化物の他に Si-Mn 酸化物が多く形成されるため AF 形成に有効な核生成サイトとして働かないためであると考えられている¹⁵⁾。また他方で、Al よりも酸素ポテンシャルが低い Ca などの添加が AF を減少させるという報告もあり¹⁵⁾、AF の形成には Ti 添加量の制御に加えて、Al や Si, Mn をはじめとした酸素親和力が強い元素を、適正な範囲内に制御することが非常に重要である。AF 組織を安定的に得るには、Ti 添加による生成核の形成に加え、B 添加による γ 粒界からのフェライトやベイナイトの発達抑制が重要である。B は固溶 B の状態で γ 粒界に偏析しやすく、 γ 粒界の界面エネルギーを下げて溶接金属の焼入れ性を著しく向上させることから^{21, 22)}、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態中に生じる粗大な粒界フェライトやフェライトサイドプレートなどの韌性劣化要因となる粗大な組織の生成を抑制する効果を有している。しかしながら、B は N や O



(a) Si-Mn weld metal (Without Ti and B)



(b) Addition of Ti in Si-Mn weld metal (0.028 Ti-0.0001B)



(c) Addition of Ti and B in Si-Mn weld metal (0.031%Ti-0.0020%B)

IGF: Intergranular ferrite
GBF: Grain boundary ferrite
FSP: Ferrite side plate

写真2 低炭素鋼溶接金属組織に及ぼす Ti, B 添加の影響

Photo 2 Effect of Ti and B addition on microstructure of low alloy weld metal

どの親和性が非常に高く、BN や B_2O_3 を形成しやすいため、これらの化合物を形成しても固溶 B が残存するように B 添加量を適正化するか、親和性の高い N や O は同時に添加する Al や Ti などで固定するなどして適正な B-Al-Ti-N-O を保ち、十分な固溶 B を確保することが非常に重要である²³⁾。

写真2 にサブマージアーク溶接 (Submerged arc welding :

SAW) 金属組織に及ぼす Ti と B 添加の影響を示す。Ti 添加により粒内フェライト (Intergranular ferrite : IGF) 生成が促進され, B 添加により旧 γ 粒界の粗大な粒界フェライト (Grain boundary ferrite : GBF) やフェライトサイドプレート (Ferrite side plate : FSP) の生成が抑制される。

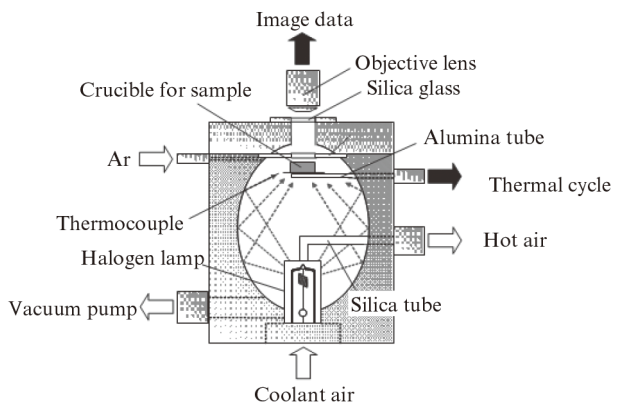
3. アシキュラーフェライト形成の その場観察技術

近年, アシキュラーフェライトの生成メカニズムを解明するためにさまざまな取組みがなされているが, 装置の高性能化と解析技術の向上から, 高温レーザー顕微鏡を用いた in-situ (その場) 観察による粒内から不特定多数に核生成するアシキュラーフェライトを動的に観察する取組みが行なわれている。高温レーザー顕微鏡は, 変態点以上の γ 域から変態終了までの相変態挙動を連続的に観察できるその特徴から, 粒内の介在物より核生成するアシキュラーフェライトの変態挙動はもちろん, 変態が終了した組織から特定の介在物を個別に特定して相解析に供することができるため, アシキュ

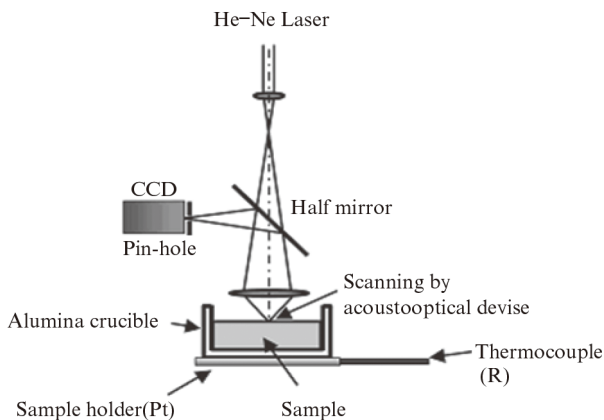
ラーフェライトの変態挙動を詳細に調べることができるという利点がある。

図 1 に高温レーザー顕微鏡の光学系を示す。高温での観察時に問題となる試料からの放射光を遮蔽するために, 検出器前面にピンホール構造を有する共焦点光学系を用いている。レーザー光源は He-Ne を使い, 試料表面位置が焦点となるように集光・走査され, 反射光は CCD 前のピンホールにより集光位置以外からの放射光が排除されて返され, 2 次元イメージが結像される。

写真 3 は Ti-B 系の SAW の溶接金属を 1400°C まで加熱後, その冷却過程で生成するアシキュラーフェライトを高温レー



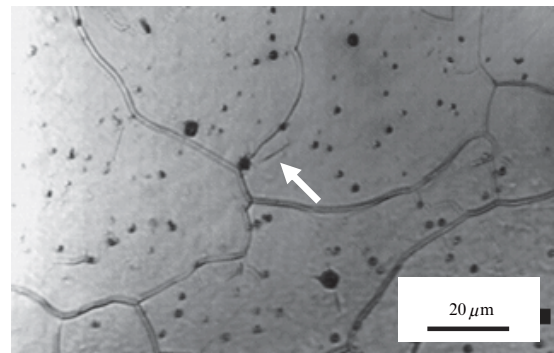
(a) Schematic illustration of the system



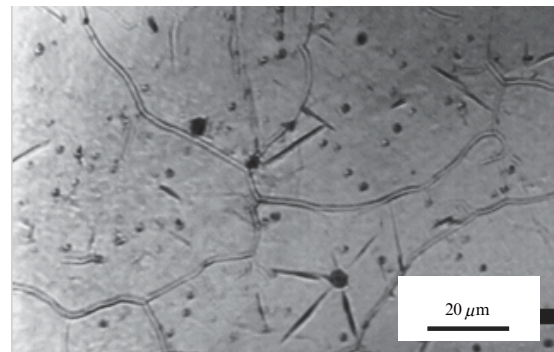
(b) Optical system of laser high temperature microscope

図 1 高温レーザー顕微鏡の概念図

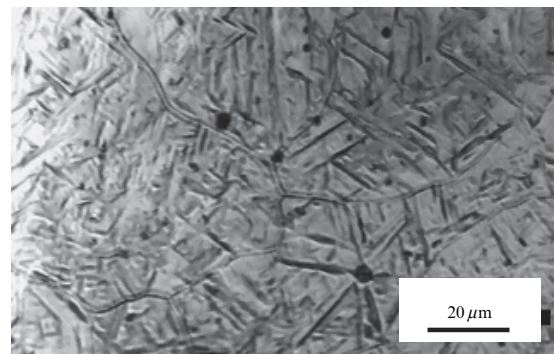
Fig. 1 Laser in-situ observation system



(a) 576°C (Primary acicular ferrite)



(b) 564°C (Growth of acicular ferrite)



(c) 530°C (End of transformation)

写真 3 高温レーザー顕微鏡によるアシキュラーフェライトの形成過程の観察

Photo 3 In-situ observation result of submerged arc welding (SAW) weld metal

ザ顕微鏡で観察した写真である。580℃付近で中央の比較的粗大な介在物から針状のアシキュラーフェライトが生成する様子が確認される。初期のアシキュラーフェライト生成後は、異なる方位から成長してきたアシキュラーフェライトが競合しながら成長と停止を繰り返し、530℃でほぼ変態が終了して微細なアシキュラーフェライト組織が形成される様子が観察される。核生成の起点は主に介在物であり、中でも寸法の大きいものから優先的にせん断型の変態が開始する様子が観察されている。その一方、介在物を起点とせずに現出するアシキュラーフェライトもしばしば観察されるが、これはサンプル内部の介在物を起点として核生成・成長したアシキュラーフェライトが表面に現出したか、あるいはすでに核生成しているアシキュラーフェライトを起点として別方位に核生成・成長するシンパシティック核生成²⁴⁾などが要因と考えられる。

4. 介在物とアシキュラーフェライトとの結晶方位関係

アシキュラーフェライトの形成にはTiを含む酸化物系介在物が有効であると考えられているが^{25, 26)}、その詳細な形成メカニズムについては解明されていない点も多い。

写真4にアシキュラーフェライト組織を呈するTi-B系サブマージーク溶接金属に形成された介在物のSTEM (Scanning transmission electron microscope) と、その視野でのEDS (Energy dispersive X-ray spectrometer) の解析結果を示す²⁷⁾。介在物内部にAl, Mnの濃化が確認され、周

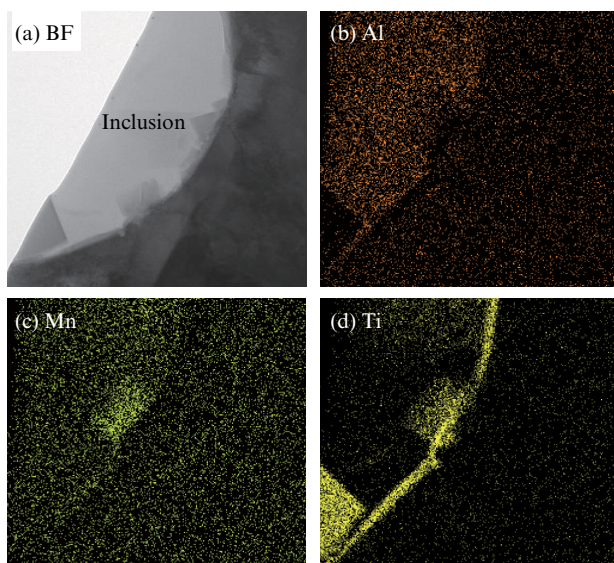


写真4 Ti-B系溶接金属の介在物周囲に存在するTi濃化相²⁷⁾

Photo 4 Energy dispersive X-ray spectrometer (EDS) analysis of an inclusion in Ti-B weld metal; (a) Bright field (BF) image, (b) EDS analysis image of Al, (c) Mn, and (d) Ti

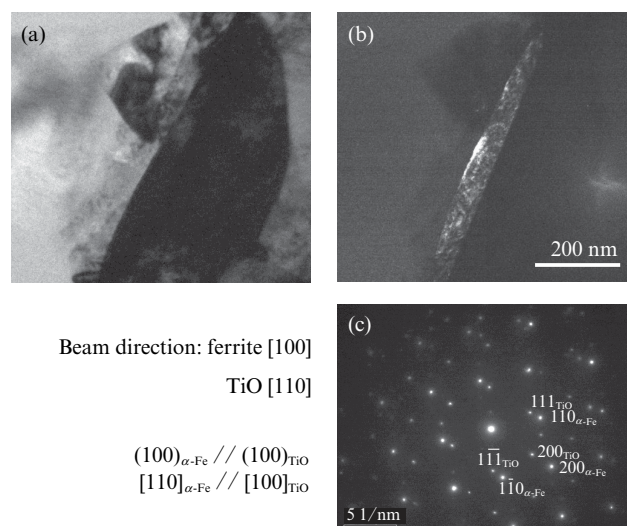


写真5 介在物表面のTiOとフェライトとの方位関係²⁷⁾

Photo 5 Baker-Nutting relationship of TiO and acicular ferrite; (a) BF image, (b) Dark field image, and (c) Selected area diffraction (SAD) pattern

囲にはTiの濃化層が確認される。介在物周囲のTi濃化層は、SAD (Selected area diffraction) パターン解析によりB1型のTiOであると同定されている(写真5)²⁷⁾。このTiOは隣接するアシキュラーフェライトと $(100)_{\alpha\text{-Fe}} // (100)_{\text{TiO}}$ かつ $[110]_{\alpha\text{-Fe}} // [100]_{\text{TiO}}$ のBaker-Nuttingの関係性を有しており、これは核生成するアシキュラーフェライトが介在物と一定の結晶方位を持って核生成し得る事を示している。

5. オーステナイトとアシキュラーフェライトとの結晶方位関係

一般的に、せん断型で相変態したフェライトと母相のオーステナイトはKurdjumov-Sachsの方位関係(K-S関係)を満たすことが知られているが²⁸⁾、アシキュラーフェライトの場合はやや異なる様相を呈している。

ESW (Electro-slag welding) とSAWを用いて入熱を変化させた溶接金属におけるアシキュラーフェライト組織の結晶方位関係をEBSD (Electron backscatter diffraction pattern)にて解析した。図2にESWの溶接金属のフェライトIPF (Inverse pole figure) マップを示す²⁷⁾。中心の黒い部分が介在物である。多くのフェライト粒がK-Sの関係を満たして成長するのに対し、介在物に隣接したいくつかのフェライト粒は生成段階初期で母相オーステナイトとK-S関係から若干ずれた方位で生成し、その後、徐々にK-Sの関係を満たす方向へ方位回転しながら成長している。一方、図3に示すSAWの溶接金属では、入熱の大きいESW溶接金属と同様相を異にし、介在物に隣接した変態初期のフェライト粒のいくつかはK-Sの関係から若干ずれた方位のまま生成し成長が停止し、その周囲にK-Sの関係を満たす新たなアシキュ

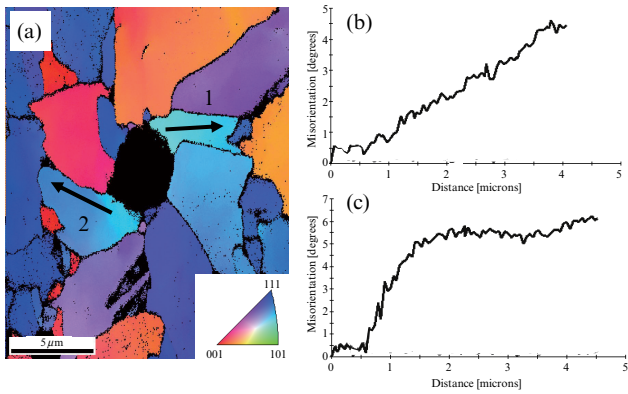


図2 ESW 溶接金属組織のEBSD 解析結果²⁷⁾

Fig. 2 Electron backscatter diffraction pattern (EBSD) analysis in electro-slag welding (ESW) weld metal; (a) Inverse pole figure (IPF) map, (b) misorientation from origin to point at arrow 1, and (c) misorientation from origin to point at arrow 2

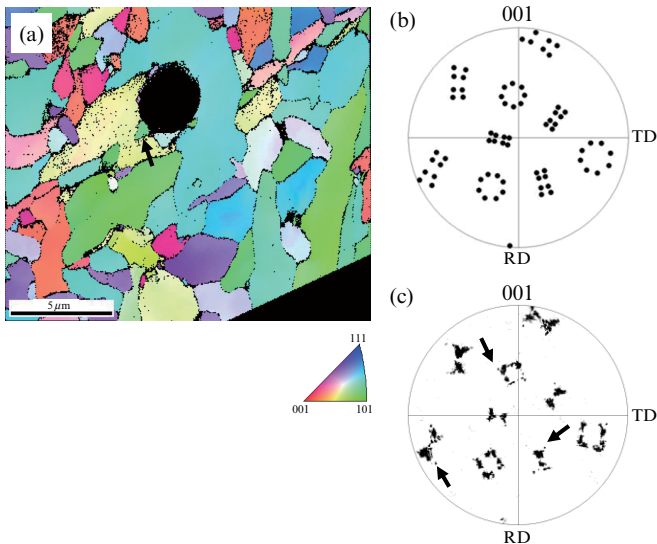


図3 SAW 溶接金属組織のEBSD 解析結果²⁷⁾

Fig. 3 Electron backscatter diffraction pattern (EBSD) analysis in Submerged arc welding (SAW) weld metal; (a) Inverse pole figure (IPF) map, (b) pole figure of ideal Krudjumov-Sachs (K-S) orientation relation, and (c) actual pole figure

ラーフェライトが生成している様子が観察される²⁷⁾。

この結果は、アシキュラーフェライトの生成段階において介在物界面に形成されているTiOからBaker-Nuttingの関係を持って生成したフェライトが、入熱が比較的高く冷却速度が低い場合には旧オーステナイトとのK-S関係を満たすように方位回転しながら成長するが、入熱が低く冷却速度が速い場合には方位回転をせずに成長が停止し、その周囲からK-Sの関係を満たすフェライトが新たに形成されることを示唆しており、最終的には同じアシキュラーフェライト組織であっても入熱や冷却速度が異なる場合、その形成過程

や成長過程において大きな差があることが示唆される。

6. おわりに

本報では高強度低炭素鋼の溶接金属組織として広く利用されているアシキュラーフェライトの組織制御と新しい知見を紹介した。その中で、介在物のごく表層に存在するTiOの薄膜の存在がアシキュラーフェライト形成に影響を与えている可能性を示した。アシキュラーフェライトの形成メカニズムはまだまだ不明な点が多く、今後の更なるメカニズムの解明が期待される。

参考文献

- 1) Ito, Y.; Nakanishi, M.; Komizo, Y. "Effect of Oxygen on Low Carbon Steel Weld Metal." *Metal Construction*. 1982, vol. 14, no. 9, p. 472-478.
- 2) Kluken, A. O.; Grong, O.; Hjelen, J. "The Origin of Transformation Textures in Steel Weld Metals Containing Acicular Ferrite." *Metallurgical Transaction A*. 1991, vol. 22A, p. 675-663.
- 3) Horigome, T.; Tsunetomi, E.; Shinmyo, K.; Nagano, K.; Mori, N.; Kato, T. "Study on Ti-B Type Welding Material for High Heat Input Submerged Arc Welding of 50 kgf/mm² Class Steel." *Journal of Japan Welding Society*. 1978, 47-1, p. 18-25.
- 4) Bramfitt, B. L. "The effect of carbide and nitride additions on the heterogeneous nucleation behavior of liquid iron." *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1970, vol. 1, p. 1987-1995.
- 5) Mori, N.; Homma, H.; Wakabayashi, M.; Ohkita, S. "Mechanical Properties of Ti-B Containing Weld Metals." *Journal of Japan Welding Society*. 1981, vol. 50, p. 786-793.
- 6) Mills, A. R.; Thewlis, G.; Whiteman, J. A. "Nature of inclusions in steel weld metals and the influence on formation of acicular ferrite." *Materials Science and Technology*. 1987, 3-12, p. 1051-1061.
- 7) Tamamoto, K.; Matsuda, S.; Haze, T.; Chijiwa, R.; Miura, H. "Residual and Unspecified Elements in Steel." ASTM-STP 1042. ASTM. Philadelphia, 1989, 1010.
- 8) Gregg, J. M.; Bhadeshia, H. K. D. H. "Bainite nucleation from mineral surfaces." *Acta Metall Mater*. 1994, vol. 42, p. 3321-3330.
- 9) Oya, Y.; Yoshikawa, T.; Morita, M. "Investigation on Mn Distribution Between Ti₂O₃ and Austenite-iron." *Testu-to-Hagané*. 2007, vol. 93, p. 769-774.
- 10) Ohno, Y.; Okamura, Y.; Matsuda, S.; Yamamoto, K.; Mukai, T. "Characteristics of HAZ Microstructure in Ti-B Treated Steel for Large Heat Input Welding." *Tetsu-to-Hagané*. 1987, vol. 73, p. 1010-1017.
- 11) Thewlis, G.; Whiteman, J. A.; Senogles, D. J. "Dynamics of austenite to ferrite phase transformation in ferrous weld metals." *Material Science & Technology*. 1997, vol. 13, p. 257-274.
- 12) Ricks, R. A.; Howell, P. R.; Barritte, G. S. "The nature of acicular ferrite in HSLA steel weld metals." *Journal of Materials Science*. 1982, vol. 17, p. 732-740.
- 13) Dowling, J. M.; Corbett, J. M.; Kerr, H. W. "Inclusion phases and the nucleation of acicular ferrite in submerged arc welds in high strength low alloy steels." *Metallurgical Transactions A*. 1986, vol. 17, p. 1611-1623.
- 14) Watanabe, I.; Kojima, T. *Journal of the Japan Welding Society*. 1983, vol. 52, p. 223-228.
- 15) Thewlis, G. "Transformation kinetics of ferrous weld metals." *Materials Science and Technology*. 1994, vol. 10, p. 110-125.
- 16) Tomita, Y.; Saito, N.; Tsuzuki, T.; Tokunaga, Y.; Okamoto, K. "Improvement in HAZ Toughness of Steel by TiN-MnS Addition." *ISIJ International*. 1994, vol. 34, p. 829-835.
- 17) Shigesato, G.; Sugiyama, M.; Aihara, S.; Uemori, R.; Tomita, Y. "Effect of Mn Depletion on Intra-granular Ferrite Transformation in Heat Affected Zone of Welding in Low Alloy Steel." *Tetsu-to-Hagané*. 2001, vol. 87, p.

- 93-100.
- 18) Byun, J. -S.; Shim, J. -H.; Cho, Y. W.; Lee, D. N. "Non-metallic inclusion and intergranular nucleation of ferrite in Ti-killed C-Mn steel." *Acta Materialia*. 2003, vol. 51, p. 1593-1606.
- 19) Mukae, S.; Katoh, M.; Nishio, K.; Tashima, K. "Effect of Ti and N on Notch Toughness of Synthetic Weld Heat Affected Zone." *Journal of the Japan Welding Society*. 1982, vol. 51, p. 75-83.
- 20) Horii, Y. "Effect of chemical composition on strength and toughness of welds made by large heat input submerged arc welding." Osaka University, 1995, Ph. D. thesis.
- 21) Simecoe, G. R.; Elsea, A. R.; Manning, G. K. "Study of the Effect of Boron on the Decomposition of Austenite." *AIME Transactions*. 1955, vol. 203, p. 193.
- 22) 上野正勝, 井上泰. "Boron の粒界偏析, 析出とベイナイト変態." *日本金属学会春期大会講演概要*. 1972, p. 66.
- 23) 中西睦夫, 小溝裕一. "低炭素鋼溶接金属の組織と韌性におよぼす酸素, 窒素の影響." *溶接学会誌*. 1983, vol. 52, p. 229-234.
- 24) Barbaro, F. J.; Krauklis, P.; Easterling, K. E. "Formation of Acicular Ferrite at Oxide Particles in Steels." *Materials Science and Technology*. 1989, vol. 5, p. 1057.
- 25) Byun, J. -S.; Shim, J. -H.; Cho, Y. W.; Lee, D. N. "Non-metallic inclusion and intragranular nucleation of ferrite in Ti-killed C-Mn steel." *Acta Materialia*. 2003, vol. 51, issue 6, p. 1593-1606.
- 26) Strengwood, M.; Bhadeshia, H. K. D. H. *Advance in Welding Science & Technology* ASM. 1987, p. 206.
- 27) 高田充志, 小溝裕一, 寺崎秀紀, 横田智之, 大井健次, 安田功. *溶接学会論文集*. 2013, vol. 31, p. 33-40.
- 28) Yang, J. R.; Bhadeshia, H. K. D. H. "Orientation Relationships Between Adjacent Plates of Acicular Ferrite in Steel Weld Deposits." *Materials Science and Technology*. 1989, vol. 5, p. 93-97.



上月 渉平



大井 健次



小溝 裕一