



Title	Ti-B系低炭素低合金鋼溶接金属における介在物組成とアシキュラーフェライト生成挙動に関する研究
Author(s)	山田, 知典
Citation	大阪大学, 2010, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/23491
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

丁字 14246

Ti-B 系低炭素低合金鋼溶接金属における
介在物組成とアシキュラーフェライト
生成挙動に関する研究

2009 年 12 月

山田 知典

7

**Ti-B 系低炭素低合金鋼溶接金属における
介在物組成とアシキュラーフェライト
生成挙動に関する研究**

2009 年 12 月

山田 知典

目次

	頁
第1章 緒論	1
1.1 研究の背景	1
1.2 不均質核生成	2
1.3 核生成速度	3
1.4 核生成能の結晶学	4
1.5 アシキュラーフェライト生成機構と課題	5
1.6 本研究の目的	5
1.7 論文の構成	6
第2章 相変態挙動その場観察手法の確立	11
2.1 緒言	11
2.2 実験方法	14
2.2.1 供試材と熱履歴	14
2.2.2 変態温度の比較	16
2.2.3 ミクロ組織	17
2.2.4 試料表面と内部のオーステナイト粒径	17
2.3 実験結果	17
2.3.1 高温レーザー顕微鏡その場観察による変態温度の妥当性	17
2.3.2 高温レーザー顕微鏡その場観察と室温でのミクロ組織	19
2.3.3 オーステナイト粒径の比較	24
2.4 表面と内部の変態挙動の差異	25
2.4.1 拡散係数	25
2.4.2 3成分系における拡散律速成長	27
2.4.3 オーステナイト粒径の比較	34

2.5	結言	37
第3章	Ti-B系低炭素鋼溶接金属での組織形成	39
3.1	緒言	39
3.2	実験方法	40
3.3	実験結果及び考察	42
3.3.1	溶接ままの組織解析	42
3.3.2	相変態挙動その場観察	48
3.3.3	オーステナイト粒界へのボロン偏析	54
3.3.4	室温でのミクロ組織	55
3.3.5	介在物の組成	56
3.3.6	変態開始ならびに終了温度	59
3.3.7	溶接金属のCCT図	60
3.4	結言	62
第4章	アシキュラーフェライト生成機構	65
4.1	緒言	65
4.2	実験方法	66
4.2.1	供試材	66
4.2.2	介在物の薄膜化及び観察装置	67
4.3	実験結果	69
4.3.1	アシキュラーフェライト生成に関与した再熱材の介在物	69
4.3.2	アシキュラーフェライト生成に関与した溶接ままの介在物	72
4.3.3	介在物の元素濃度マッピング分析	75
4.3.4	介在物表層のTi	82
4.3.5	酸素量の異なる溶接金属の介在物	85

4.4	アシキュラーフェライト生成メカニズム	87
4.4.1	不活性な介在物からの不均質核生成説	87
4.4.2	熱収縮差説	87
4.4.3	結晶整合性説	88
4.4.4	Mn 欠乏層説	90
4.5	TiO によるアシキュラーフェライト生成機構	92
4.5.1	実界面での結晶整合性	92
4.5.2	Ti 添加によるアシキュラーフェライト生成促進	94
4.5.3	介在物表層への TiO 生成	95
4.5.4	アシキュラーフェライト生成機構	97
4.6	結言	98
第5章 総括		101
研究業績		105
謝辞		

第 1 章 緒論

1.1 研究の背景

工業的に生産される鋼構造物の殆どは溶融溶接により組み立てられている。その多くは溶接凝固まま、溶接熱サイクルによる熱影響を受けたままで使用されている¹⁾。こうした構造物の損傷は溶接部の欠陥が原因になっていることが多く、安全性は溶接部の健全性に依存するところが少なくない。そのため構造物の建設基準の見直しには溶接部の安全性に対する要求を厳しくする傾向が出てきている²⁾。構造物の信頼性向上のためには、低温割れ、高温割れ、融合不良を防止できる溶接技術と高性能な材料開発が必要である。材料開発の視点から考えると高品位で欠陥を生じ難い鋼材及び高靱性の溶接金属の開発が重要であり、数多くの溶接金属の靱性改善に関する研究が長年にわたって継続されている。

溶接金属の高靱化に関して伊藤ら³⁾は、脆性破壊伝播と溶接部マイクロ組織の相関性を、Si-Mn系溶接金属のマイクロ組織とシャルピー特性から明確にし、溶接金属靱性向上の指導原理としてマイクロ組織の微細化を提示した。その後、微細化に対するアシキュラーフェライトの役割が注目され、組織分類^{4,5)}、生成機構⁵⁻⁸⁾、成長機構^{9,10)}について多くの研究が行われている。低炭素低合金鋼溶接金属において、このアシキュラーフェライトは小粒径、大角粒界という特徴のため⁴⁾、高強度・高靱性を示す理想的な組織であると考えられている。

低炭素低合金鋼溶接金属における組織は凝固後のオーステナイト/フェライト変態により決定される。通常フェライト変態はエネルギーの高いオーステナイト粒界から生じる。核生成サイトがオーステナイト粒界であるものには、粒界フェライト、フェライトサイドプレート、ベイナイトなどが挙げられるが、固溶 B がオーステナイト粒界に偏析し、粒界

からのフェライト生成が抑制された場合には、粒内に存在する介在物が核生成サイトとして働く^{11,12)}。溶接金属中には数多くの酸化物が存在しており、この酸化物がアシキュラーフェライトの生成には重要な役割を果たす。アシキュラーフェライトとベイナイトの違いは核生成サイトであり、変態機構は本質的に同様であると考えられている¹³⁾。

こうしたフェライト生成の結晶学は主に界面エネルギーの観点から考えられており、以下にその考えを示す。

1.2 不均質核生成¹⁴⁾

結晶粒界や介在物などでフェライトが核生成する場合は不均質核生成である。現実に行っている現象の多くは不均質核生成により生じる。Fig.1-1のように α 相と γ 相の界面から β 相が核生成する場合を考える。各相間の表面張力の水平成分の釣り合いより、

$$\sigma_{\alpha\gamma} = \sigma_{\beta\gamma} + \sigma_{\alpha\beta} \cos\theta \quad (1.1)$$

となる。 β 相の核生成に伴う表面エネルギーの変化は、

$$\sigma_{\alpha\beta} = A\sigma_{\alpha\beta} + \pi r^2 (\sigma_{\beta\gamma} - \sigma_{\alpha\gamma}) \quad (1.2)$$

となる。式(1.1)及び(1.2)より、

$$\sigma_{\alpha\beta} = A\sigma_{\alpha\beta} - \pi r^2 \sigma_{\alpha\beta} \cos\theta \quad (1.3)$$

となる。以上から β 相の体積は、

$$V = \pi r_{\alpha\beta}^3 \left(\frac{2 - \cos\theta + \cos^2\theta}{3} \right) \quad (1.4)$$

となる。 $r_{\alpha\beta}$ は β 相と α 相の界面を球面と仮定した時の曲率半径である。

$$A_{\alpha\beta} = 2\pi r_{\alpha\beta}^2 (1 - \cos\theta) \quad (1.5)$$

$$r = r_{\alpha\beta} \sin\theta \quad (1.6)$$

以上より、 β 相の析出に伴う全自由エネルギーは、

$$\Delta G = \frac{V(G_m^\beta - G_m^\alpha)}{V_m^\beta} + A_{\alpha\beta}\sigma_{\alpha\beta} - \pi r^2 \sigma_{\alpha\beta} \cos\theta \quad (1.7)$$

となる。この時、 V_m^β は β 相のモル体積、 G_m^α 及び G_m^β は α 相及び β 相の1モル当たりのギブス自由エネルギーである。また、 r の臨界値は、

$$r^* = -\frac{2\sigma_{\alpha\beta}V_m^\beta \sin\theta}{G_m^\beta - G_m^\alpha} \quad (1.8)$$

となる。 $\theta=0$ の時 $r^*=0$ となり、 γ 相の表面に β 相が核生成する。 $\theta=90^\circ$ の場合、 α/γ 界面は β 相の核生成に対して触媒作用を持たないことを意味する。また、臨界半径を持つ核の生成に必要な活性化エネルギーは、

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma_{\alpha\beta}^3}{3} \left(\frac{V_m^\beta}{G_m^\beta - G_m^\alpha} \right)^2 \left(\frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \right) \quad (1.9)$$

となる。

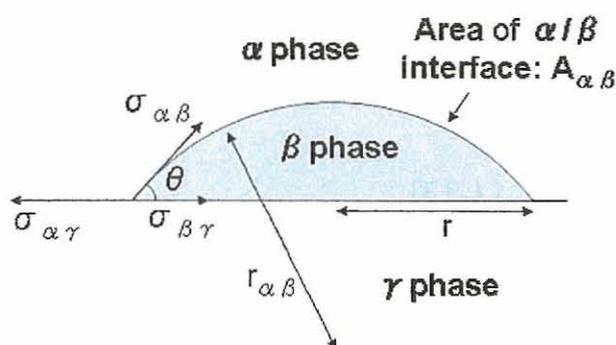


Fig.1-1 Schematic illustration of heterogeneous nucleation at an interphase boundary

1.3 核生成速度¹⁵⁾

融体からの結晶生成理論は、蒸気からの液滴核生成モデルを用いて、M.VOLMER、A.WEBER¹⁶⁾、D.TURNBULLら¹⁷⁾により発展された。

単位時間、単位体積中の均質核生成頻度 $I(\text{hom.})$ は、

$$I(\text{hom.}) = N_0 \cdot \frac{k \cdot T}{h} \cdot \exp\left[-\frac{\Delta G_A}{k \cdot T}\right] \cdot \exp\left[-\frac{16\pi\sigma_{\alpha\beta}^3 \cdot T_0^2}{3k \cdot \Delta T^2 \cdot H_s^2 \cdot T}\right] \quad (1.10)$$

となる。この時、 N_0 は溶鉄単位体積中の鉄原子数、 k はボルツマン定数、 h はプランク定数、 T は過冷却温度、 ΔG_A は晶出の活性化エネルギー、 ΔT は過冷却度、 H_s は凝固潜熱、 $\sigma_{\alpha\beta}$ は α/β 界面エネルギー、 T_0 は平衡凝固温度である。

不均質核生成頻度 $I(\text{het.})$ は、

$$I(\text{het.}) = N_s \cdot S_0 \frac{k \cdot T}{h} \cdot \exp\left[-\frac{\Delta G_A}{kT}\right] \cdot \exp\left[-\frac{16\pi \cdot f(\theta) \cdot \sigma_{\alpha\beta}^3 \cdot T_0^2}{3k \cdot \Delta T^2 \cdot H_s^2 \cdot T}\right] \quad (1.11)$$

となる。この時、 N_s は触媒物質の単位面積と接触する溶鉄の原子数、 S_0 は溶鉄単位体積あたりの触媒物質の表面積、 $f(\theta)$ は平衡角函数である。

また、 $f(\theta)$ は、

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \quad (1.12)$$

となる。この時 $\cos\theta$ は式(1.1)より、

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{\alpha\gamma} - \sigma_{\beta\gamma}}{\sigma_{\alpha\beta}} \quad (1.13)$$

となる。

1.4 核生成能の結晶学

核生成能力は介在物と固体鉄との間の界面エネルギーにより説明されている。この場合、オーステナイト/介在物の界面エネルギーが大きく、フェライト/介在物の界面エネルギーが小さいことが重要であり、介在物とフェライトの原子間距離の幾何学的なミスマッチ量が小さいほど界面エネルギーが小さくなり核生成に有利であるという Planar disregistry¹⁸⁾という概念を用いることで、酸化物表面でのフェライト凝

固における過冷度の大きさの序列が良く説明されている¹⁹⁾。

1.5 アシキュラーフェライト生成機構と課題

アシキュラーフェライトの生成機構としては、

- ①フェライトと良好な結晶整合性を示す異質核^{15,18,20-24)}
- ②介在物による Mn 吸収、または介在物状の MnS 析出による Mn 欠乏層の形成^{21,22,25-27,28)}
- ③介在物とオーステナイトとの熱収縮差による引張歪または転位導入^{25,29,30)}

などが提案されている。この中でも特に①の結晶整合性説や、②の Mn 欠乏層説で議論されることが多い。

結晶整合性説において、森ら³¹⁾は TiN や TiO がフェライトとの整合性が良いと考え、溶接金属中に存在する割合の多い TiO が核生成を促進するとしている。しかし、この説においては結晶整合性の悪い BN³²⁾や MnS^{33,34)}からアシキュラーフェライトが生成する場合には説明することが出来ない。

一方、Mn 欠乏層説では熱影響部を対象に介在物近傍の Mn 欠乏領域の形成によるアシキュラーフェライト生成を議論されているが、溶接金属では MnS の効果が認められてない場合があり³⁵⁾、生成機構に関する更なる検討が必要である。

1.6 本研究の目的

このようにアシキュラーフェライト生成機構はまだ完全に解明されたわけではない。これは介在物の微視的観察が不足していることに起因していると考えられる。そこで本研究では Ti-B 系低炭素低合金鋼溶接金属を対象に、オーステナイト/フェライト変態において生成核として働く

介在物と働かない介在物の組成の違いを調査し、その介在物の結晶学的解析からアシキュラーフェライト生成機構を解明するのが目的である。

1.7 論文の構成

本論文は全 5 章により構成されている。

本論文の構成を Fig.1-2 に示し、これに基づき各章の趣旨と章間の繋がりについて説明する。

第 1 章では、本研究の背景として、低炭素低合金鋼溶接金属において溶接ままの状態を高強度・高靱性を示すアシキュラーフェライトの生成機構とその問題点を議論した。そして、本研究の目的と構成について述べた。

第 2 章では、溶接金属の組織形成過程を直接観察した検討がすくないことに着目し、高温レーザ顕微鏡を用いたその場観察手法の確立を目的とした。ここではその場観察を行う試料表面と内部での組織の違いについて検討し、この手法による観察が有効であることを明らかにした。

第 3 章では、溶接金属が凝固過程を経て冷却される途中でのオーステナイト→フェライト変態挙動を把握するため、高温レーザ顕微鏡を使用した直接観察に基づき、組成・速度・温度の関係を系統的に明らかにした。また、アシキュラーフェライト主体の組織とベイナイト主体の組織の介在物を、SEM 及び EDX を用いて数多く分析し、不均質核生成に効果的な介在物組成を明らかにした。

第 4 章では、アシキュラーフェライト生成に関与した介在物の影響を精緻な透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察や元素分析により明らかにした。また、その生成機構については、これまでに報告されている諸説と比較し、その妥当性について述べた。

第 5 章では、本研究で得られた結果を総括する。

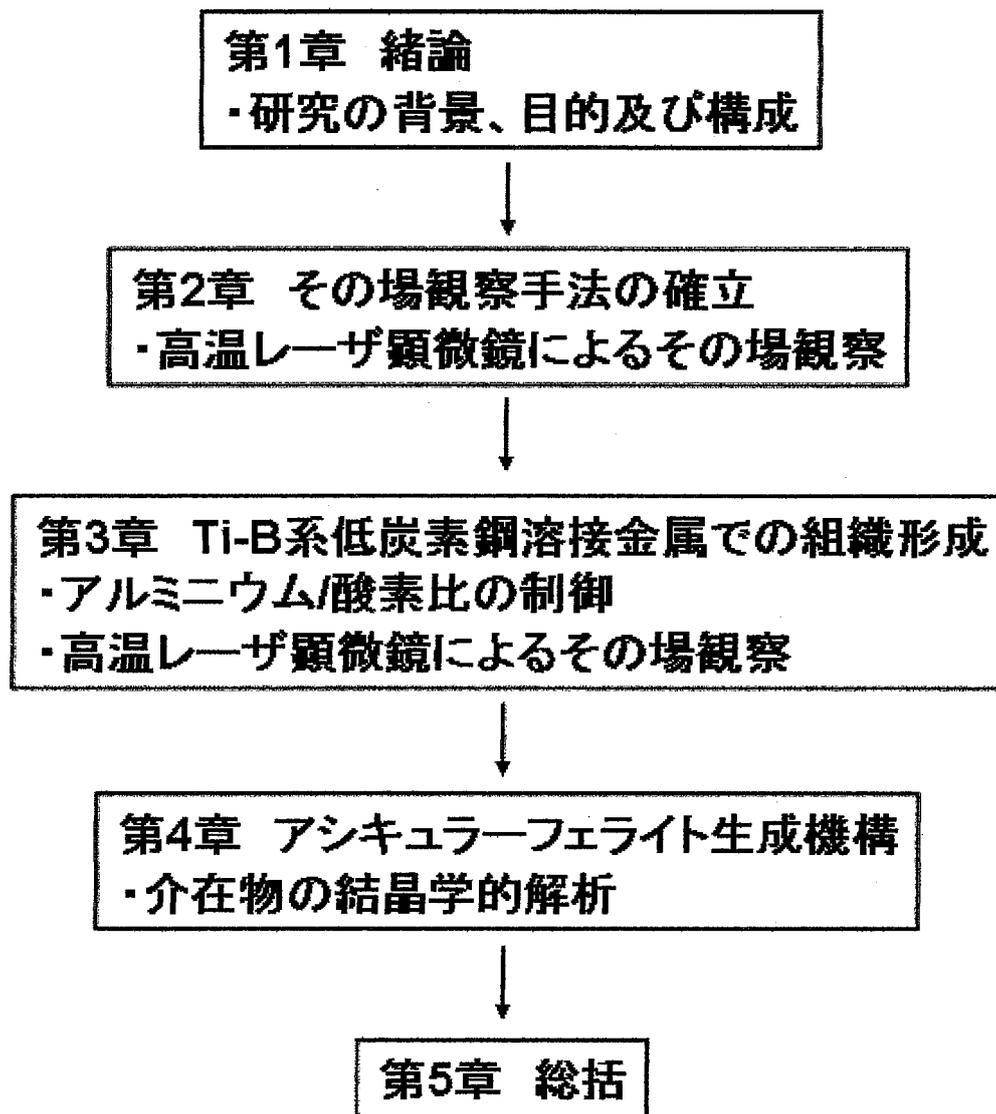


Fig.1-2 Flow chart of this study.

第 1 章の参考文献

- 1) T.Koseki: Tetsu-to-Hagane, 90 (2004), 61.
- 2) 大北茂: 鋼構造物溶接部における靱性の改善に関する研究, 大阪大学工学研究科生産科学専攻博士論文, (1997).
- 3) Y.Ito and m.Nakanishi: J.JWS, 44-9(1974), 30.
- 4) Y.Komizo: Investigation for microstructure and toughness of low carbon and low alloy steel weld metal, PHD thesis Osaka University, (1982).
- 5) Y.Ito, M.Nakanishi and Y.Komizo: Metal Construction, 14-9(1982), 472.
- 6) G.I.Rees and H.K.D.H.Bhadeshia: Mat. Sci. Technol., 10(1994), 353.
- 7) J.R.Yang and H.K.D.H.Bhadeshia: Advances in Welding Science & Technology, (1987), 187.
- 8) H.K.D.H.Bhadeshia: Bainite in steels, (2001), 245.
- 9) F.J.Barbaro, P.Krauklis and K.E.Easterling: Mater. Sci. Technol., 5-11(1989), 1057.
- 10) M.Enomoto, K.M.Wu, Y.Inagawa, T.Murakami and S.A.Nanba: ISIJ Int., 45-5(2005), 756.
- 11) J.M.Dowling, J.M.Corgbett and H.W.Kerr: Metall. Mater. Trans. A, 17A (1986), 1611.
- 12) N.A.Fleck, O.Grong, G.R.Edwards and D.K.Matlock: Weld. J., 65-5(1986), 113s.
- 13) H.K.D.H.Bhadeshia and L.-E. Svensson: Mathematical Modelling of Weld Phenomena, ed. by H.Cerjak and K.E.Easterling, The Institute of Materials (1993), 109.
- 14) 大森靖也: 固体の相転位とその場観察の基礎, 大学教育出版(2000),

115-116.

- 15) T.Ohashi, T.Hiromoto, H.Fujii, Y.Nuri and K.Asano:
Tetsu-to-Hagane, 62(1976), 614.
- 16) M.Volmer and A.Weber: Z. Chem., 119(1925), 277.
- 17) J.H.Hollomon and D.Turnbull: Prog. in Met. Phys., 4(1953), 333.
- 18) B.L.Bramfitt: Met. Trans., 1(1970), 1987.
- 19) T.Furuhara and G.Miyamoto: Bull. Iron Steel Inst. Jpn., 14(2009),
650.
- 20) A.R.Mills, G.Thewlis, J.A.Whiteman: Mater. Sci. Technol., 3 (1987),
1051.
- 21) K.Yamamoto, T.Hasegawa and J.Takamura: Tetsu-to-Hagane,
79(1993), 1169.
- 22) Y.Tomita, N.Saito, T.Tsuzuki, Y.Tokunaga and K.Okamoto: ISIJ
Int., 34(1994), 829.
- 23) T.Ohashi, H.tamehiro and M.Takahashi: Materia Japan, 36 (1997),
159.
- 24) S.Mizoguchi: CAMP-ISIJ, 15 (2002), 27.
- 25) J.M.Gregg and H.K.D.H.Bhadeshia: Acta Metall. Mater., 42
(1994), 3321.
- 26) J.-S.Byun, J.-H.Shim, Y.W.Cho and D.N.Lee: Acta Materialia,
51(2003), 1593.
- 27) S.Aihara, G.Shigesato, M.Sugiyama and R.Uemori: Nippon Steel
Tech. Rep., 381 (2004), 39.
- 28) Y.Oya, T.Yoshikawa and K.Morita: Tetsu-to-Hagane, 93 (2007),
769.
- 29) Use of Fine Inclusions in Microstructure Control of Steels, Final

- Report of Research Comm. of Fine Inclusions, ISIJ, Tokyo, (1995).
- 30) S.Zhang, N.Hattori, M.Enomoto and T.Tarui: ISIJ Int., 36 (1996), 1301.
 - 31) N.Mori, H.Homma, S.Okita and M.Wakabayashi: J. Jpn. Weld. Soc., 50(1981), 174.
 - 32) M.Nishimori, T.Hayashi, H.Kawabata and K.Amamo: CAMP-ISIJ, 10(1997), 592.
 - 33) T.Hanamura, H.Shibuta, Y.Waseda, H.Nakajima, S.Torizuka, T.Takanashi and K.Nagai: ISIJ Int., 39(1999), 1188.
 - 34) T.Furuhara, T.Ogawa and T.Maki: CAMP-ISIJ, 6(1993), 1797.
 - 35) R.A.Ricks, P.R.Howeel and G.S.Barritte: J.Mater.Sci., 17(1982), 732.

第 2 章 相変態挙動その場観察手法の確立

2.1 緒言

熔融溶接において、溶接金属部では材料が加熱され熔融し、液相状態を経て凝固した後、相変態により組織が形成される。また、溶接熱影響部では融点までは加熱されないが、高温に加熱された後、同様に相変態により組織が形成される。こうした溶接での凝固や相変態は色々な手法で調査されてきた。それらの多くは、試料をある温度に加熱した後、所定の温度から急冷して、その温度における組織状態を凍結し、室温で観察することである。

例えば、Sn 急冷法¹⁾では、溶接中に溶接ビードを液体 Sn で凍結するものであり、固溶元素の拡散に支配される組織変化機構が停止される。凍結された組織を解析することにより凝固組織の観察も可能である。しかし、いくつもの温度から急冷を繰り返し行わなければならない、非常に手間がかかるという問題がある。

ここで、室温での組織観察に用いられている光学顕微鏡を使用し、材料の加熱・冷却過程を追跡したとする。通常これらの顕微鏡では、白色光を試料に照射し、その反射光を観察しているため、試料の温度が 800°C を超え、試料からの輻射の影響が大きくなると観察が困難になり、1500°C を超えるような温度範囲では直接観察は不可能となる。

本研究では、こうした加熱・冷却過程を直接捉えるため、赤外線イメージ炉と共焦点走査型レーザー顕微鏡を組み合わせた装置を使用した。その概略図を Fig.2-1 に示す。レーザー顕微鏡は試料表面をレーザービームにより走査し、試料からの反射光により試料の観察を行う顕微鏡である。また、赤外線イメージ炉の特徴は、非常に高速での加熱が可能であるため、溶接時の熱サイクルを再現でき、温度制御も精度良く行える点である。He-Ne レーザを対物レンズに導き、試料の表面を走査する。試料か

らの反射光は対物レンズを介して 1 次元の CCD アレイに導かれ、ここで反射光の強度変化を測定し、2 次元のイメージを構築する。

この顕微鏡で用いている共焦点光学系では、検出器前面にスリットがある構造になっており、顕微鏡の焦点位置からの光のみが検出器に入射する。このため高温での観察において問題になる試料からの輻射光が検出器に入らない。もちろん焦点位置の輻射光は検出器に入射するが、レーザー光の輝度が輻射光の輝度と比較して十分に大きいため、輻射光の影響をほとんど受けることなく、試料からの反射光のみを高い S/N 比で検出できる。

試料は赤外線イメージ炉の中で加熱され、その試料の表面を石英ガラスの窓材を介して観察することができる。この観察では窓越しに試料を観察するために長作動距離の対物レンズを用いている。

金属試料の観察を高温で行うためには、試料表面の酸化を防止し、清浄な表面が維持されることが大変重要である。もし、酸化が進行すると試料表面は酸化膜に覆われ、金属の表面を観察できない。酸化を防止するためには、試料チャンバー内を還元性雰囲気を保つことが重要である²⁾。

山本らは、このシステムを用いて Fe-10mass%Cu 系合金ベースに(γ Fe+L)二相共存域で等温保持することにより液体 Cu の核生成挙動と、Cu の不均質核生成挙動に及ぼす MnS の影響について調査した³⁾。また、Fe-0.05mass%C-0.3mass%Sn、Fe-0.05mass%C-3mass%Sn 鋼をベースとして、Cu が通常のトラップエレメントとして存在する濃度レベルにおいて γ Fe 相領域で連続冷却、もしくは等温保持して冷却する温度条件で析出挙動を調査した⁴⁾。

YIN ら⁵⁾は、 δ/γ の 3 重点における二面角をその場観察で測定することで、 γ/δ 相互界面自由エネルギーを計算により求めている。

こうした研究は試料表面を観察しているが、表面と内部での挙動が必ずしも一致しているとは限らない。例えば、オーステナイト粒界から粒界フェライトが析出する場合を考える。粒界フェライトは拡散変態として知られているが、拡散係数は表面拡散、粒界拡散、格子拡散で違いがあるため注意が必要であると考えられる。しかしながら、こうした表面と内部の挙動に関連した報告はない。

本研究では、高温レーザ顕微鏡でのその場観察手法の確立のため、試料表面(観察面)と内部での挙動を調査し、相変態のその場観察の妥当性について考察した。

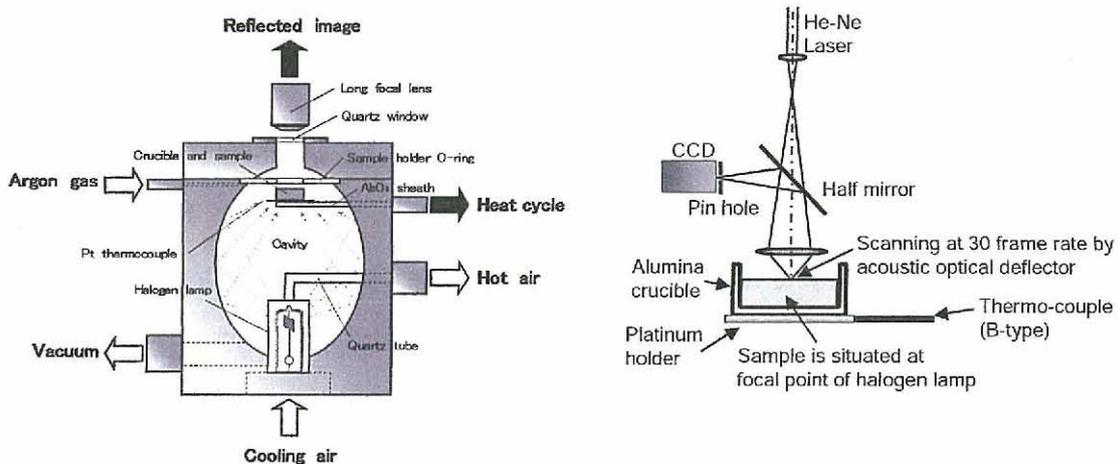


Fig.2-1 Schematic illustration for the optical system in high temperature laser scanning confocal microscopy system

2.2 実験方法

2.2.1 供試材と熱履歴

供試材の化学組成を以下の Table2-1 に示す。これらは Fig.2-2 に示す熱履歴(A)～(E)を与え、各検討を行った。

条件(A)：示差熱分析(DTA)の熱サイクルに沿ったもので、昇温速度は $0.8^{\circ}\text{C}/\text{s}$ で 1190°C まで加熱した後、 $-1.5^{\circ}\text{C}/\text{s}$ で冷却した。

条件(B)：溶接入熱 $0.36\text{kJ}/\text{mm}$ に相当するもので、 $13.3^{\circ}\text{C}/\text{s}$ で 1400°C まで加熱し、 $-5.0^{\circ}\text{C}/\text{s}$ で 800°C まで冷却、 $-2.0^{\circ}\text{C}/\text{s}$ で 200°C まで冷却した。

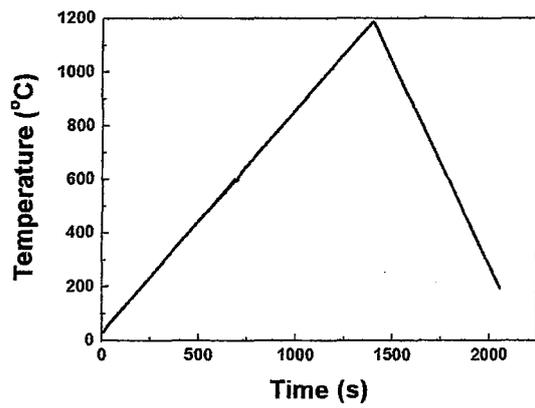
条件(C)：溶接入熱 $0.07\text{kJ}/\text{mm}$ に相当するもので、 $49^{\circ}\text{C}/\text{s}$ で 1310°C まで加熱、 $-58^{\circ}\text{C}/\text{s}$ で 600°C まで冷却し、その後空冷した。

条件(D)：溶接入熱 $0.17\text{kJ}/\text{mm}$ に相当するもので、 $33.3^{\circ}\text{C}/\text{s}$ で 1200°C まで加熱、 $8.3^{\circ}\text{C}/\text{s}$ で 1390°C まで加熱、 $-5.0^{\circ}\text{C}/\text{s}$ で 400°C まで冷却した。

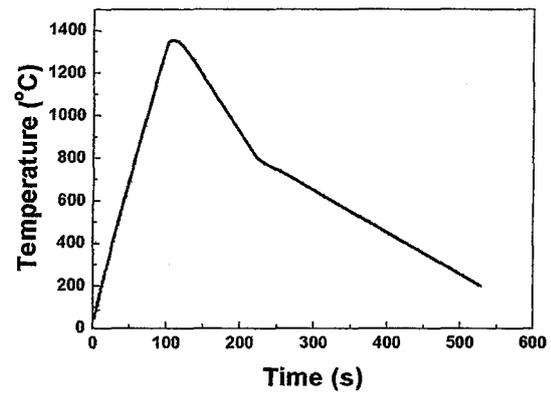
条件(E)：昇温速度 $13.3^{\circ}\text{C}/\text{s}$ で 1355°C まで加熱、 $-5.0^{\circ}\text{C}/\text{s}$ で 800°C まで冷却、 $-2.0^{\circ}\text{C}/\text{s}$ で 640°C まで冷却した後 550s 等温保持しその後空冷した。

Table2-1 Chemical compositions of materials used (mass%)

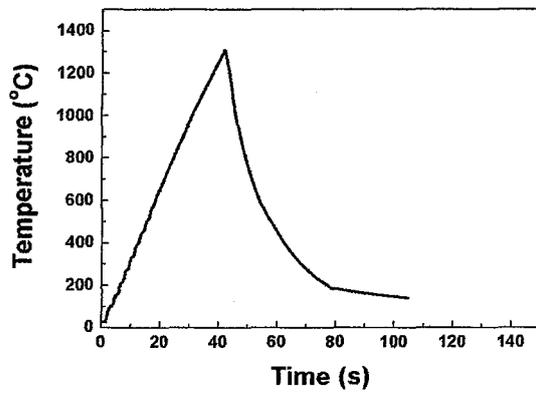
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Cu	Nb	Ti	B	O	Sol-Al
Y1	0.090	0.35	1.72	0.014	0.005	—	0.1	—	—	0.014	0.0035	0.046	0.0035
Y2	0.085	0.37	1.75	0.015	0.006	—	0.1	—	—	0.015	0.004	0.048	0.0070
Cr-Mo 鋼	0.140	0.26	0.48	0.018	0.01	2.14	0.86	0.01	—	—	—		
T1	0.079	0.24	1.46	0.001	0.003	—	—	0.19	0.019	0.015	0.0001	0.002	0.0020
T2	0.077	0.24	1.47	0.001	0.003	—	—	0.20	0.019	0.014	0.0011	0.002	0.0020



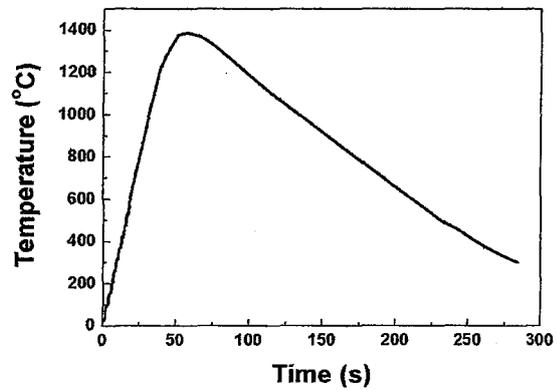
(A)



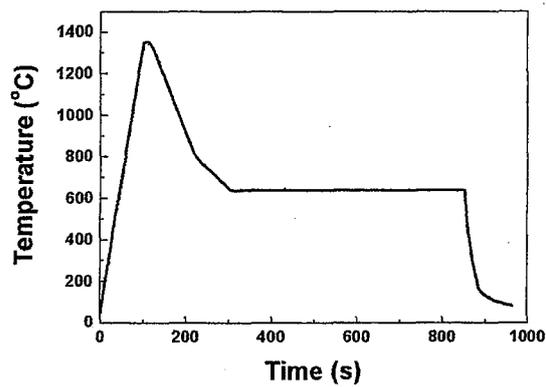
(B)



(C)



(D)



(E)

Fig.2-2 Thermal cycles applied to the specimens

2.2.2 変態温度の比較

高温レーザ顕微鏡による変態挙動のその場観察では、温度測定はアルミナ坩堝の下部で行っている。そのため、観察する試験片表面と温度測定面で位置的ずれがあり、高温レーザ顕微鏡その場観察により求めた変態温度が正確でない可能性が考えられる。そこで示差熱分析(DTA)で得られた変態温度と高温レーザ顕微鏡その場観察での変態温度を比較し検討を行った。

DTAは試料と基準物質を同一の熱的条件で加熱あるいは冷却し、両者の間に生じる温度差 ΔT を温度 T に対して記録する装置である。温度差 ΔT は試料と基準物質に熱電対を密着させ、両者の温度差に比例する熱起電力を測定することで得られる。

例えば、試料が測定温度範囲で融解するとき、電気炉温度を一定速度で変化させると、試料及び基準物質は電気炉内に同一の条件でおかれているため、同様の熱履歴を示すはずである。しかし、物質が融解する時には、試料は融解熱を必要とするため熱を外部から吸収する。すなわち、試料側の温度上昇は融点で遅くなり、基準物質に対する温度差(ΔT)は大きくなっていく。融解が終了すると、 ΔT は再び基線に戻る。 ΔT は試料温度(T_s)から基準物質温度(T_r)を引いた値である。このように、DTAは基準物質と試料を同じ条件で加熱し、その温度差を測定する方法であり、状態変化の開始温度及び熱の出入りを知ることが出来る。

本実験では、供試材から10mg程度のバルクの試験片を加工しDTAを用いて熱処理を行った。また、別の供試材から5.3mm ϕ ×1.0mm t の試験片を機械加工し、その表面を鏡面研磨した後、高温レーザ顕微鏡を用いてその場観察を行い、そこで観察される変態温度とDTAによる変態温度の比較を行った。

2.2.3 ミクロ組織

高温レーザー顕微鏡でその場観察を行った試料は、観察面と観察面に垂直な方向の断面を鏡面研磨し 3%ナイタールによって腐食したものを光学顕微鏡にて観察した。その後、表面にダイヤモンド研磨液(FS ダイヤモンドサスペンション[P])を用いて浅い研磨(最大で約 5 μ m)をし、3%ナイタールによって腐食し観察を行った。また、試料表面にはビッカース痕をつけ、少しずつ研磨を行いながら組織の変化を観察した。その際、研磨の深さはビッカース痕の大きさで推定した。

2.2.4 試料表面と内部のオーステナイト粒径

高温レーザー顕微鏡によりその場観察を行い、その際試料表面で観察されるオーステナイト粒径と試料内部のオーステナイト粒径の違いを調査するため、観察面のミクロ組織及び観察面に垂直な断面の組織を観察し、それぞれ切断法で粒径を測定し比較した。

2.3 実験結果

2.3.1 高温レーザー顕微鏡その場観察による変態温度の妥当性

ここでは T1 材及び T2 材を用いて変態温度の測定を行った。高温レーザー顕微鏡によるその場観察では、T1 材及び T2 材共に粒界フェライトが覆っていく様子が観察された。その一例として、Fig.2-3 に熱履歴(A)で T1 材を高温レーザー顕微鏡その場観察した際の冷却過程を示す。Fig.2-3(a)は 770 $^{\circ}$ C でありまだ変態が開始しておらず、オーステナイト粒のみが観察されている。756 $^{\circ}$ C になるとオーステナイト粒界で変化が見られ、その場所を矢印で示した(Fig.2-3(b))。その後温度が低下すると析出した粒界フェライトが成長していく様子が観察された。Fig.2-3(c)では破線で粒界フェライトを示している。Fig.2-3(d)は変態終了温度であり、

全体が粒界フェライトで覆われているのが確認できた。この高温レーザ顕微鏡によるその場観察と DTA によって得られた変態開始温度 (Transformation start temperature: ST) と変態終了温度 (Transformation finish temperature: FT) を Fig.2-4 に示す。高温レーザ顕微鏡によるその場観察は 2 回行ったが、DTA との温度差は数℃程度であった。

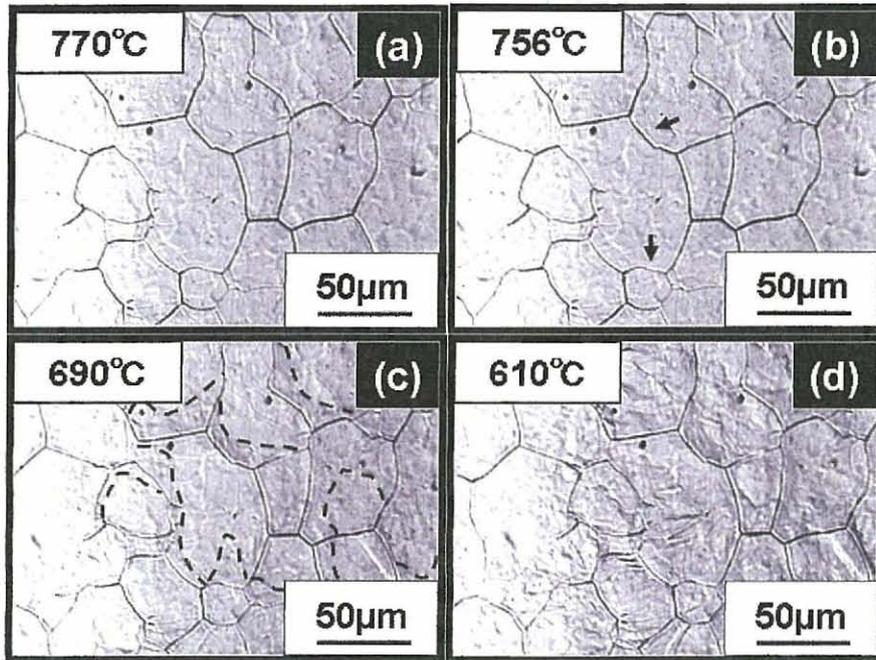


Fig.2-3 In-situ observation of morphological development in T1 under the thermal cycle (A)

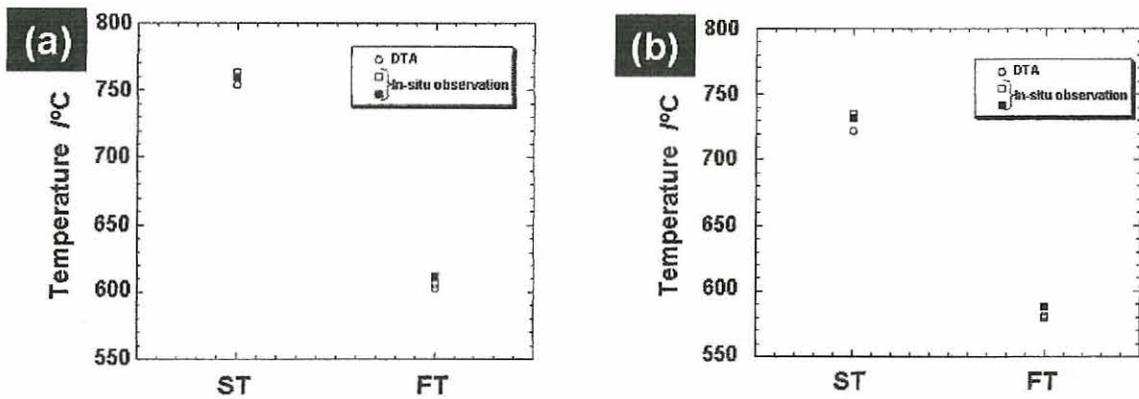


Fig.2-4 Transformation temperature of both DTA and in-situ observation: (a) is T1, (b) is T2.

2.3.2 高温レーザ顕微鏡その場観察と室温でのマイクロ組織

熱履歴(B)を用いて Y1 材の高温レーザ顕微鏡その場観察を行った。Fig.2-5 はその時の変態挙動を示す。ここではオーステナイト粒界から析出した粒界フェライトが徐々に成長していく様子が観察された。画像に示した点線はその粒界フェライトを示している。このとき、粒内では針状の変態が観察された。次に断面の組織を Fig.2-6 に示す。内部は主に微細なアシキュラーフェライト組織であり、少量の粒界フェライトも観察できた。このとき試料表面には $2\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 程度のフェライトの層が観察できた。Fig.2-5 の高温レーザ顕微鏡像と比較しても、表面と内部では明らかに違うのがわかる。次に高温レーザ顕微鏡で観察した面を浅く研磨した。Fig.2-7(a)は約 $0.2\mu\text{m}$ 、Fig.2-7(b)は約 $3\mu\text{m}$ 研磨を行っている。この両者の組織を比較すると Fig.2-7(a)では粒界フェライトが覆っているのに対し、Fig.2-7(b)では Fig.2-6(b)が示す内部と同様のアシキュラーフェライトが観察された。

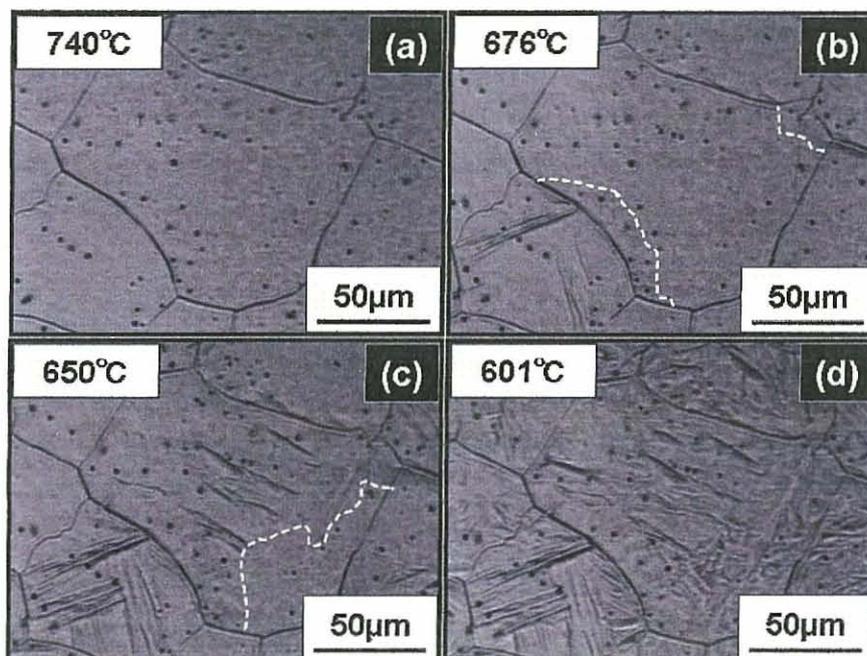


Fig.2-5 In-situ observation of morphological development in Y1 under the thermal cycle (B)

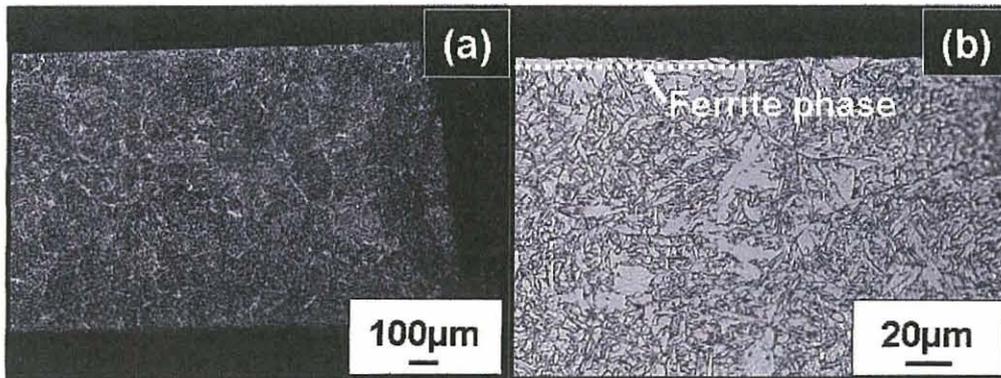


Fig.2-6 Microstructures of the cross section in Y1 under the thermal cycle (B): (a) was low magnification, (b) was high magnification.

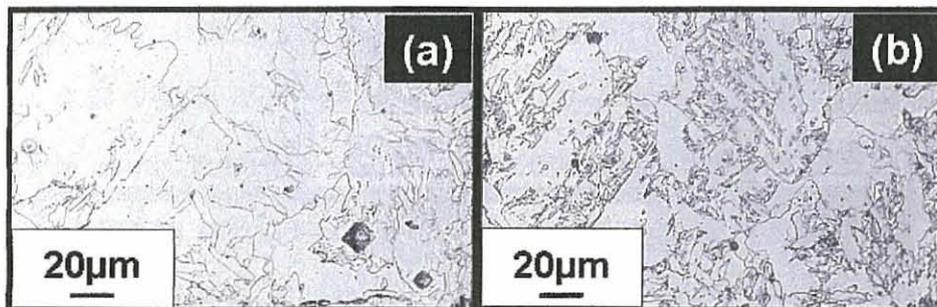


Fig.2-7 Microstructures of the polishing in Y1 under the thermal cycle (B):(a) polished until about 0.2 μm , (b) polished until about 3 μm .

次に熱履歴(B)より冷却速度の速い熱履歴(C)で Y1 材の高温レーザ顕微鏡その場観察を行った。Fig.2-8 はその場観察結果であり、オーステナイト粒内で針状の変態が観察された。その断面の組織を Fig.2-9 に示す。この場合、アシキュラーフェライト主体の組織であり、Fig.2-6 のように粒界フェライトが観察された場合に存在したフェライトの層は確認できなかった。Fig.2-9(b)は高温レーザ顕微鏡で観察した面を約 0.2 μm 研磨した組織であるが、この組織も Fig.2-8(d)及び Fig.2-9(a)と同じであった。ゆえに、このようなアシキュラーフェライト主体の組織では高温レーザ顕微鏡による観察面と、断面に違いは無く何れも同様であることが確認できた。

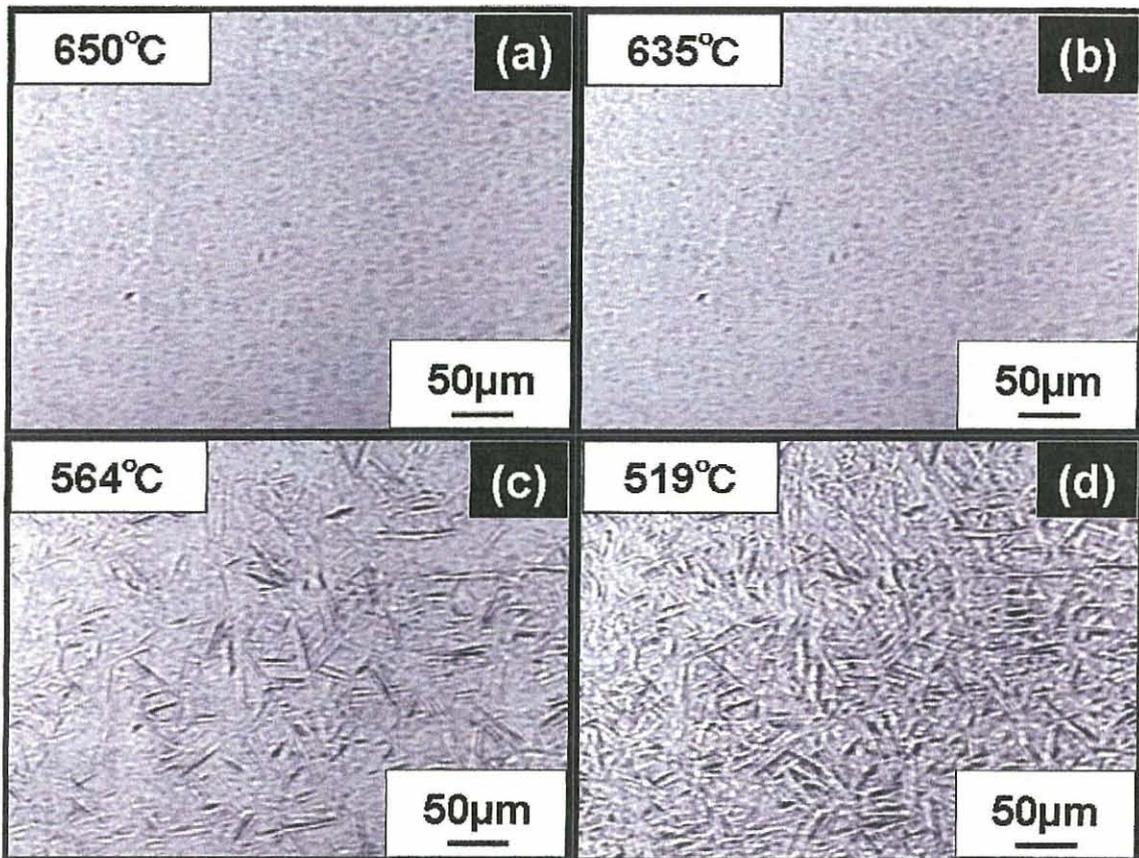


Fig.2-8 In-situ observation of morphological development in Y1 under the thermal cycle (C)

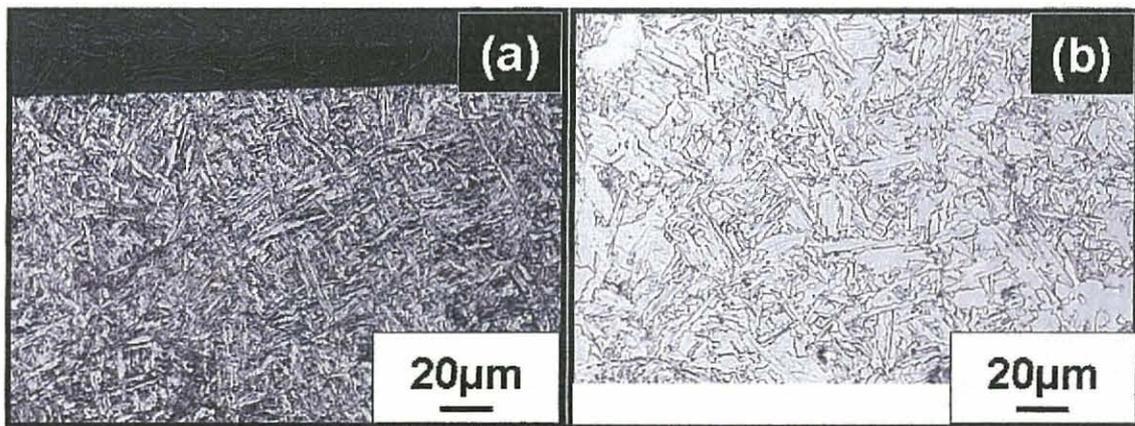


Fig.2-9 Optical microstructure in Y1 under the thermal cycle (C): (a) was microstructures of the cross section, (b) was sample surface which polished until about 0.2 µm

次に熱履歴(D)を用いて Cr-Mo 鋼の高温レーザ顕微鏡その場観察を行った。Fig.2-10はその場観察結果であり、この場合オーステナイト粒界から針状の変態が観察された。Fig.2-11に断面の組織を示す。この場合も Fig.2-6に見られたような表層のフェライト層は存在しておらず、全体で同様のベイナイトが観察される。Fig.2-12(a)は高温レーザ顕微鏡で観察した面を約 $0.3\mu\text{m}$ 、Fig.2-12(b)は約 $1.5\mu\text{m}$ 研磨した組織である。この場合も、表面と内部で大きな差は無いと考えられる。

以上から、表面と内部で組織が異なる可能性があるのは粒界フェライトが観察される場合であり、アシキュラーフェライトやベイナイト主体の組織では、その挙動を正確に捉えることができる。

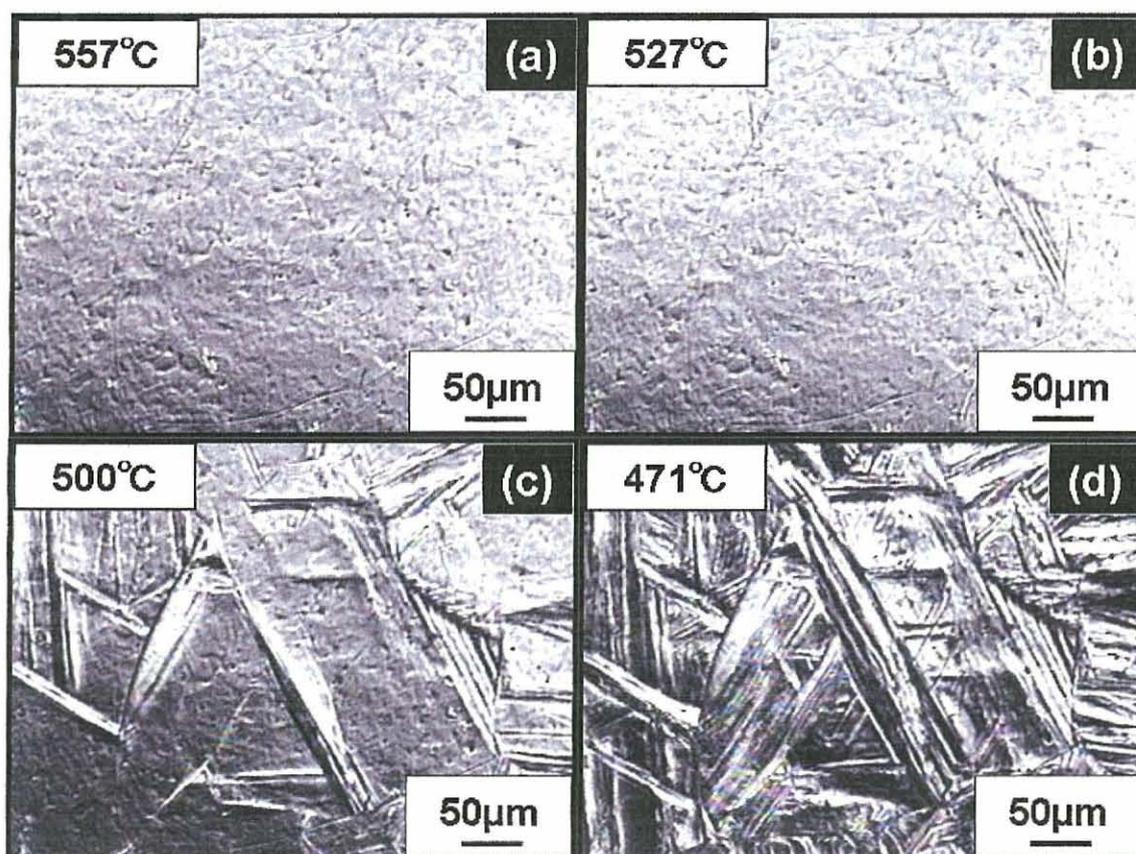


Fig.2-10 In-situ observation of morphological development in Cr-Mo steel under the thermal cycle (D)

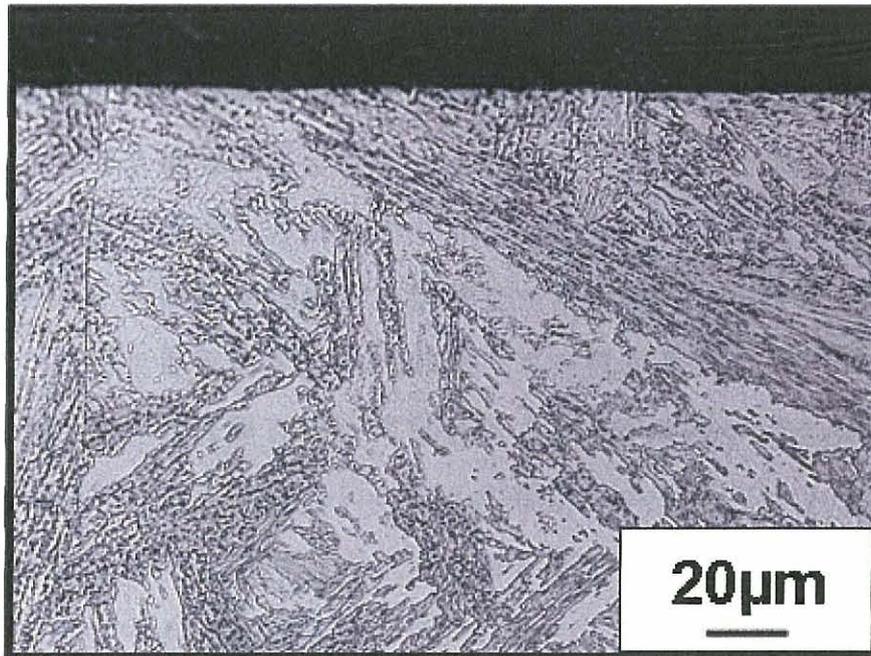


Fig.2-11 Microstructures of the cross section in Cr-Mo steel under the thermal cycle (D)

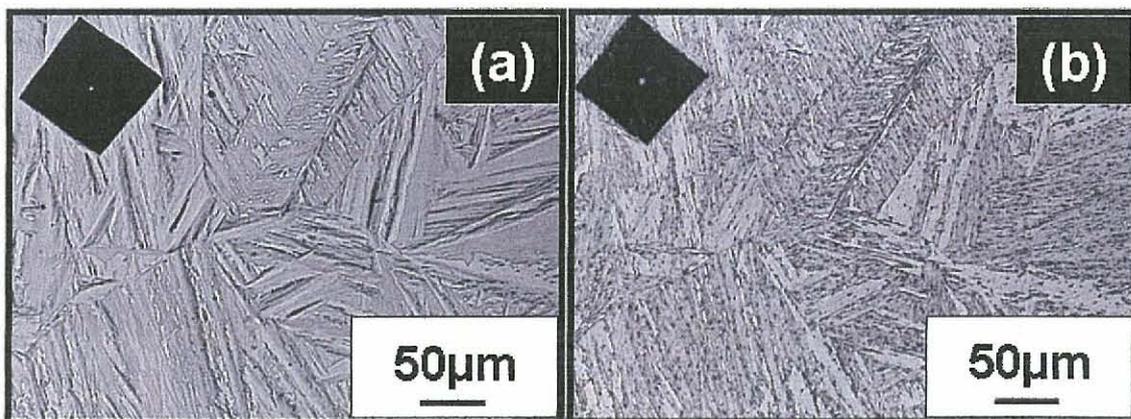


Fig.2-12 Microstructures of sample surface in Cr-Mo steel under the thermal cycle (D): (a) polished until about 0.3 μ m, (b) polished until about 1.5 μ m.

2.3.3 オーステナイト粒径の比較

ここでは Y2 材に熱履歴(E)(オーステナイト粒界が分かりやすいように、粒界フェライトが多く析出する条件)を与え、高温レーザ顕微鏡その場観察中でのオーステナイト粒径と、試料断面で求めた粒径との比較を行った。

Fig.2-13 に示すように、オーステナイト粒界を確認できる場所で切断法を用いて粒径の調査を行った。Fig.2-13(a)では粒界フェライトが確認できたため、そこをオーステナイト粒界とみて線で示している。この範囲におけるオーステナイト粒径は $67\mu\text{m}$ であった。Fig.2-13(b)に示すように高温レーザ顕微鏡で観察されるオーステナイト粒径を 8 視野について測定した結果 $71\mu\text{m}$ となった。この結果からオーステナイト粒径は試料表面と内部で差は無く、高温レーザ顕微鏡その場観察に基づきオーステナイト粒径を求めることが可能であることを示している。

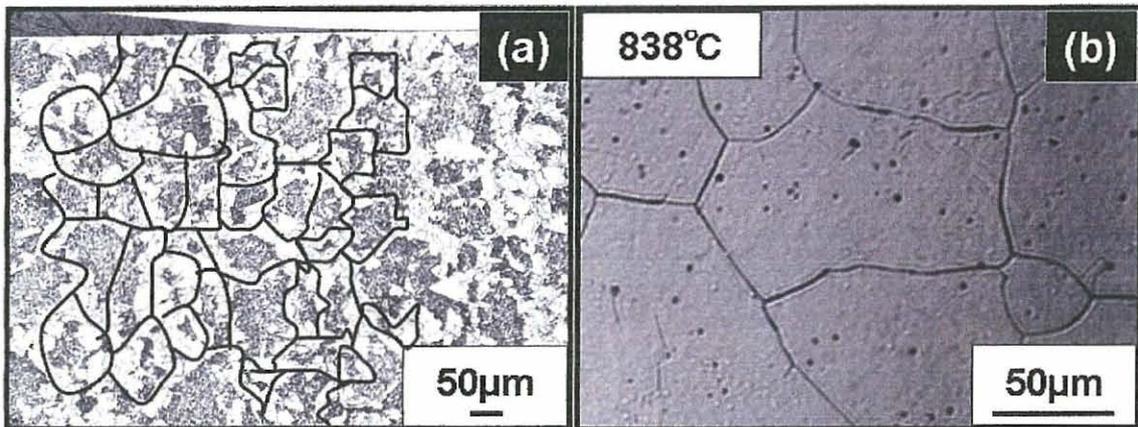


Fig.2-13 Microstructures in Y2 under the thermal cycle (E): (a) was microstructures of the travel section, (b) was sample surface.

2.4 表面と内部の変態挙動の差異

2.4.1 拡散係数

実験結果より、粒界フェライトが観察される場合に表面と内部に大きな違いがあった。粒界フェライトが拡散変態であることから、この表面と内部の変態挙動の差異が拡散係数の違いに依存すると考え検討した。ただし、表面と内部で変態開始温度に差が無かったことから、核生成サイトとしての効果は表面と内部で同様であると考えた。

結晶の表面あるいは粒界に沿った拡散は、結晶粒内を通過する拡散(格子拡散)よりもはるかに速いので、短絡拡散と呼ばれる(Fig.2-14⁶⁾)。それらの拡散係数は、結晶面あるいは粒界の方位によって異なるが、ランダム方位でのデータを概括すると、おおよそ次式によって近似される^{7,8)}。

$$\text{表面拡散係数;} \quad D^{surf} \approx 7 \times 10^{-6} \exp \left[-\frac{56}{R} \left(\frac{T_m}{T} \right) \right] \quad (2-1)$$

$$\text{粒界拡散係数;} \quad D^{gb} \approx 4 \times 10^{-5} \exp \left[-\frac{82}{R} \left(\frac{T_m}{T} \right) \right] \quad (2-2)$$

表面拡散は Fig.2-14(b2)のように、結晶表面に顔を出している空孔(テラス空孔)の移動によって進行する。ただし、融点直下の温度では、Fig.2-14(b1)のような結晶表面の付着原子が増加するので、拡散係数の値が式(2-1)から外れて、急激に大きくなる。

一方、粒界拡散係数は、融点 T_m では液相における拡散係数とほぼ一致する。また、結晶構造が bcc でも fcc でも、粒界拡散係数はほとんど同一である⁶⁾。

Fig.2-14 からわかるように格子拡散、粒界拡散、表面拡散の拡散係数の値を比べると表面拡散の拡散係数が一番大きい。

Y1 材に熱履歴(B)を与えた実験では、内部において粒界フェライトが析出していることがわかり、表面にも粒界フェライトの層が確認できる

(Fig.2-5)。粒界フェライトは拡散変態なので表面において拡散が起きやすいという上記の考察と一致する。

Y1 材に熱履歴(C)を与えた実験では、内部表面共にアシキュラーフェライトが析出しているのが確認でき(Fig.2-9)、アシキュラーフェライトは無拡散変態により近い変態であるため拡散係数による影響は少なく、表面内部共に同様の挙動を示したと考えられる。

Cr-Mo 鋼に熱履歴(D)を与えた場合、内部表面共にベイナイトが析出しているのが確認でき(Fig.2-12)、ベイナイトも無拡散変態により近い変態のため拡散係数による影響が少なく、表面内部共に同様の挙動を示したと考えられる。

よって、拡散変態の場合は必ずしも内部と表面で変態が一致するわけではないが、アシキュラーフェライトやベイナイトのように無拡散変態に近い場合は内部と表面でほぼ一致すると考えられる。

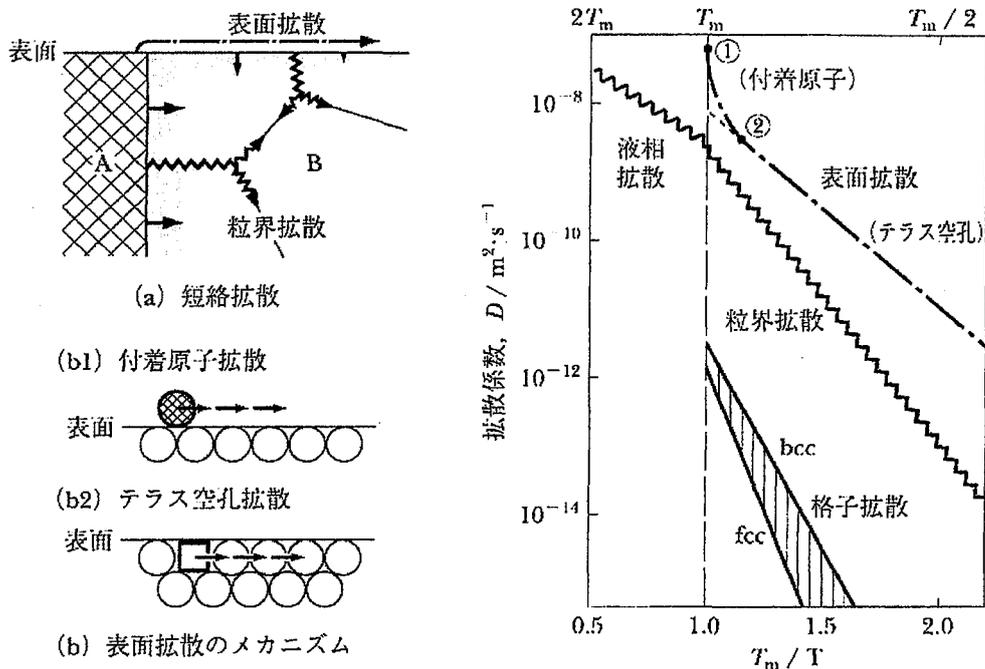


Fig.2-14 Comparison of surface diffusion, grain field diffusion and lattice diffusion⁶⁾

次に粒界から析出する粒界フェライトの幅と試料表面から析出する粒界フェライトの幅の比較を行った。Fig.2-15に測定を行った断面の画像を示す(表面から成長した粒界フェライトを黒の破線で、粒界からを黒の実線で示す)。ここでは白線で粒界を示しており、その距離を計測して平均を求めた。Fig.2-15(a)に関して、表面は平均 $11.5\mu\text{m}$ 、粒界は平均 $12.3\mu\text{m}$ でありほぼ等しい値である。Fig.2-15(b)に関して、表面の平均 $3.75\mu\text{m}$ 、粒界の平均 $4.25\mu\text{m}$ でありこれもほぼ等しい値となった。

粒界フェライトは表面もしくは粒界で核生成した後、粒内を成長していくので、その成長は格子拡散の影響を受ける。つまり、表面から析出した粒界フェライトも粒界から析出した粒界フェライトも同様の成長をするはずであり、測定結果と一致する。

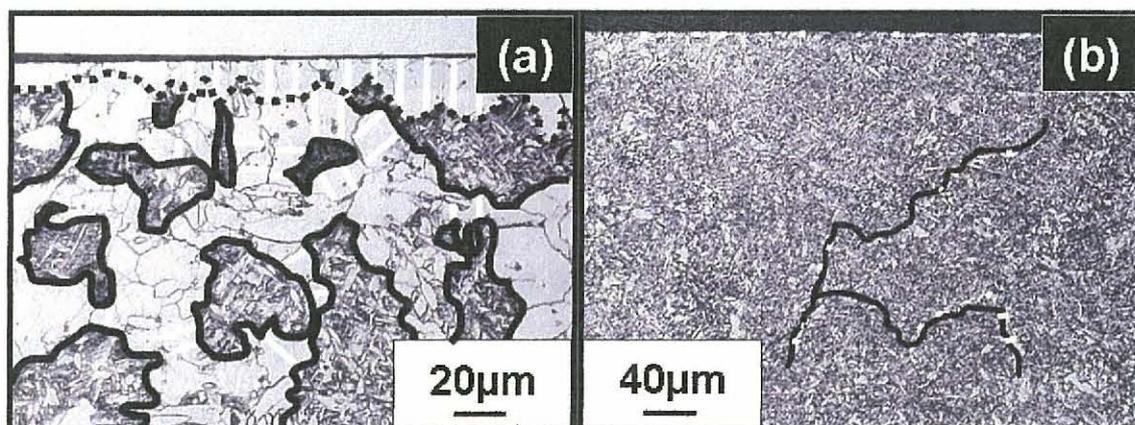


Fig.2-15 Microstructures of the travel section: (a) was Y2 under the thermal cycle (E), (b) was Y1 under the thermal cycle (B)

2.4.2 3成分系における拡散律速成長

(1) 拡散方程式

Fig.2-7(a)の様に表面が粒界フェライトによって覆われる条件を用いて、粒界フェライトが表面を覆ってしまう前に急冷させて粒界フェライ

トの変態を途中で止めた場合を考える。等温保持中に生成する粒界フェライトの幅が、試料表面で観察されたものと、試料内部で観察されたもので違うことが Fig.2-16 より分かる。ここでは、黒線の箇所で粒界フェライトの幅を計測しその平均を求めた。表面において $22.7\mu\text{m}$ であり、内部においては $4.5\mu\text{m}$ であった。このことを拡散律速成長の熱力学および速度論を用いて考察する。考察対象は Fe-Mn-C 系とした。

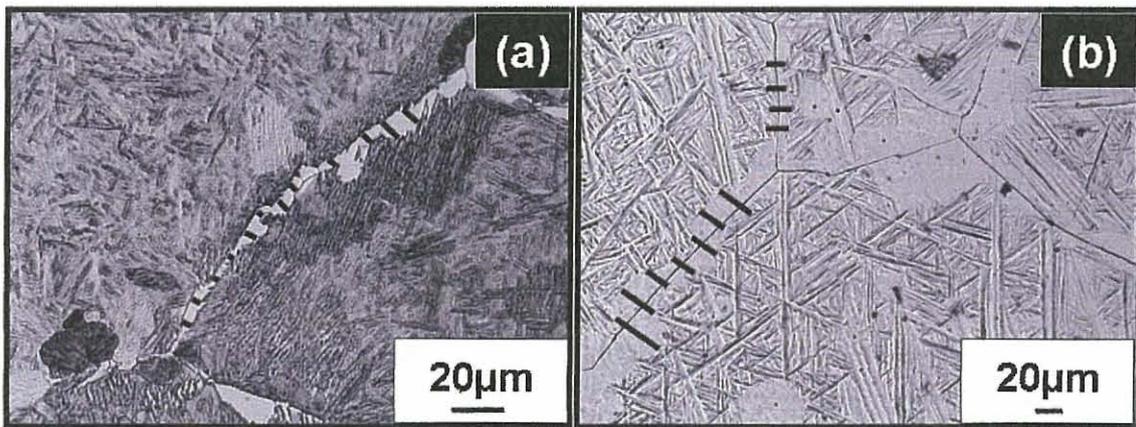


Fig.2-16 Optical Microstructure: (a) was inside of sample, (b) was sample surface.

成分原子を $i=0,1$ 及び 2 で表し、 0 を溶媒、 1 (C) と 2 (Mn) を溶質原子とする。簡単のため 1 次元とすると、溶質原子の拡散流束は、

$$J_1 = -D_{11} \frac{\partial c_1}{\partial x} - D_{12} \frac{\partial c_2}{\partial x} \quad (2-3)$$

$$J_2 = -D_{21} \frac{\partial c_1}{\partial x} - D_{22} \frac{\partial c_2}{\partial x} \quad (2-4)$$

と書き表せる。ここに、 c_i ($i=1,2$) は原子 i の濃度、 D_{ij} は原子 j の濃度勾配によって引き起こされる原子 i の流束の大きさを表す拡散係数である。 D_{ij} が組成に依存しないとすると拡散方程式は、

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D_{11} \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} + D_{12} \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} \quad (2-5)$$

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = D_{21} \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} + D_{22} \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} \quad (2-6)$$

となる。界面における流束釣合いの条件は、それぞれの溶質原子について成り立つ。すなわち、

$$(c_1^p - c_1^m) \dot{\xi} = -(J_1)_\xi \quad (2-7)$$

$$(c_2^p - c_2^m) \dot{\xi} = -(J_2)_\xi \quad (2-8)$$

である。ただし、析出相側の溶質原子の濃度を c_i^p 、母相側の濃度を c_i^m とする。 $\dot{\xi}$ は析出粒子界面の移動速度であり、析出粒子内の拡散は無視している。

3 成分系で局所平衡が成立しているということは、界面の両側の溶質原子の濃度が平衡共役線 (tie-line) で結ばれていることを意味するが、2 相域のどの平衡共役線が界面の溶質原子の濃度を表しているかが問題となる。

オーステナイト中の炭素の拡散係数は $10^{(12-14)} \text{m}^2/\text{s}$ のオーダーであることから、 $D_{11} \gg D_{22}$ である。また、炭素のような侵入型原子の拡散は、自身の濃度勾配だけでなく、合金元素の濃度勾配にも影響される。従って、 $D_{12} \neq 0$ である。実際、炭素と合金元素の濃度が小さく、相互作用が熱力学的なものに限られるとすると、

$$\frac{D_{12}}{D_{11}} \sim \frac{\varepsilon_c^{(M)} c_1^m}{1 + \varepsilon_c^{(C)} c_1^m} \quad (2-9)$$

と書き表される。ここで $\varepsilon_c^{(C)}$ 及び $\varepsilon_c^{(M)}$ はオーステナイト中の炭素-炭素、

及び炭素-合金元素の相互作用係数である。一方、合金元素の拡散は炭素の濃度勾配にあまり影響されないとすると、 $D_{21} \sim 0$ と考えてよい。

$D_{ij} \neq 0$ のとき、(2-5)及び(2-6)式を拡散係数行列 \tilde{D}_j を対角化することによって解く。拡散係数行列の非対角成分の一方がゼロの場合 ($D_{21}=0$)、固有値は、

$$D_+ = D_{11}, D_- = D_{22} \quad (2-10)$$

となり、成分原子の拡散係数と一致する。1次元モデルにおける炭素と合金元素の母相中の濃度分布は、

$$c_1 = c_1^0 + \left\{ (c_1^m - c_1^0) - \frac{D_{12}(c_2^m - c_2^0)}{D_{11} - D_{22}} \right\} \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{11}t}}\right)}{\operatorname{erfc}(\lambda_1)} + \frac{D_{12}(c_2^m - c_2^0)}{D_{11} - D_{22}} \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{22}t}}\right)}{\operatorname{erfc}(\lambda_2)} \quad (2-11)$$

$$c_2 = c_2^0 + (c_2^m - c_2^0) \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{22}t}}\right)}{\operatorname{erfc}(\lambda_2)} \quad (2-12)$$

と書き表される。ここで、

$$\lambda_1 = \alpha / 2\sqrt{D_{11}} \quad (2-13)$$

$$\lambda_2 = \alpha / 2\sqrt{D_{22}} \quad (2-14)$$

であり、 α は 3 元合金における析出物の成長速度定数である。また、 $D_{12}/(D_{11} - D_{22}) \sim D_{12}/D_{11}$ として差し支えない。これを流束釣合いの式に入れると、

$$\Omega_1 = f_1(\lambda_1) - \frac{mD_{12}}{D_{11} - D_{22}} \{f_1(\lambda_2) - f_1(\lambda_1)\} \quad (2-15)$$

$$\Omega_2 = f_1(\lambda_2) \quad (2-16)$$

となる。ただし、 $\Omega_1 = (c_1^m - c_1^0)/(c_1^m - c_1^p)$ と $\Omega_2 = (c_2^m - c_2^0)/(c_2^m - c_2^p)$ は炭素と合金元素のスーパーサチュレーション、 m は界面共役線の勾配で、

$m = (c_2^p - c_2^m) / (c_1^p - c_1^m)$ である。

$f_1(\lambda)$ は次式で表される。

$$f_1(\lambda) = \sqrt{\pi} \lambda \exp(\lambda^2) \cdot \operatorname{erfc}(\lambda) \quad (2-17)$$

(2) tie-line シフト

式(2-15)及び(2-16)を利用して3成分系の tie-line を特定する。
 Fig.2-17 に、1020.15K における Fe-0.88 Mn-C 系の計算平衡状態図を示す。白丸が初期組成 c_i^0 を表す。ここで Fig.2-16 に対応させ、初期組成を 0.88 Mn-0.33 C-Fe(mass %) とする。t1, t2, t3 を tie-line 候補として選定し、式(2-15)及び(2-16)に従って、界面での溶質原子の濃度が同じとなる初期組成を示すライン (Isoconcentration Contour: IC) を引き、t2 を選定した。

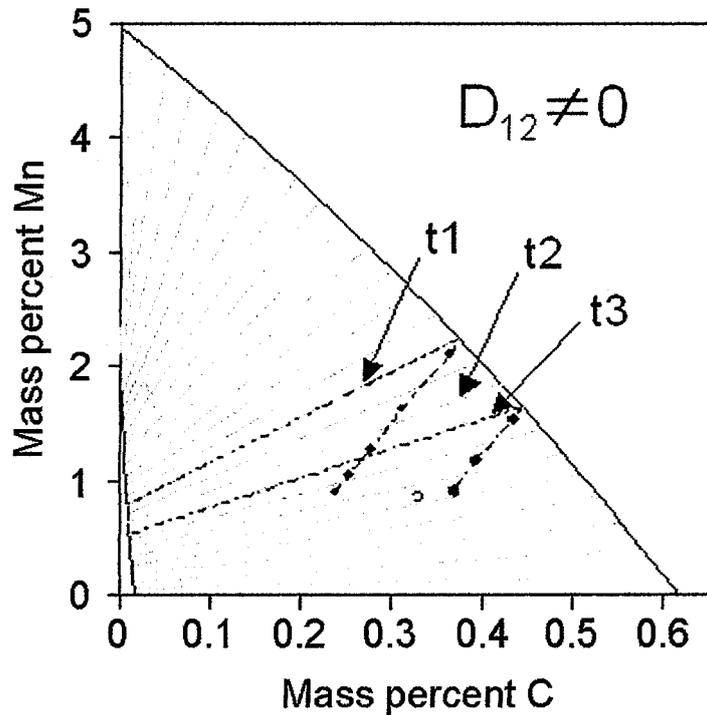


Fig.2-17 Calculation equilibrium condition at 1020.15K in Fe-0.88mass%Mn-C

Tie-line つまり、界面の溶質原子の濃度が選定できれば、式(2-15)及び(2-16)に代入し、スーパーサチュレーションを求め、成長速度定数が求まり、式(2-13)及び(2-14)により界面位置 ξ を

$$\xi = 2.5722(Dt)^{1/2} \quad (2-18)$$

のように時間の関数で表すことができる。平衡温度を変化させたときの手順ももちろん同様であり、たとえば平衡温度を 5℃ 下げた場合、tie-line は Fig.2-18 に示される IC で選択され、界面位置 ξ は、

$$\xi = 2.7543(Dt)^{1/2} \quad (2-19)$$

となる。

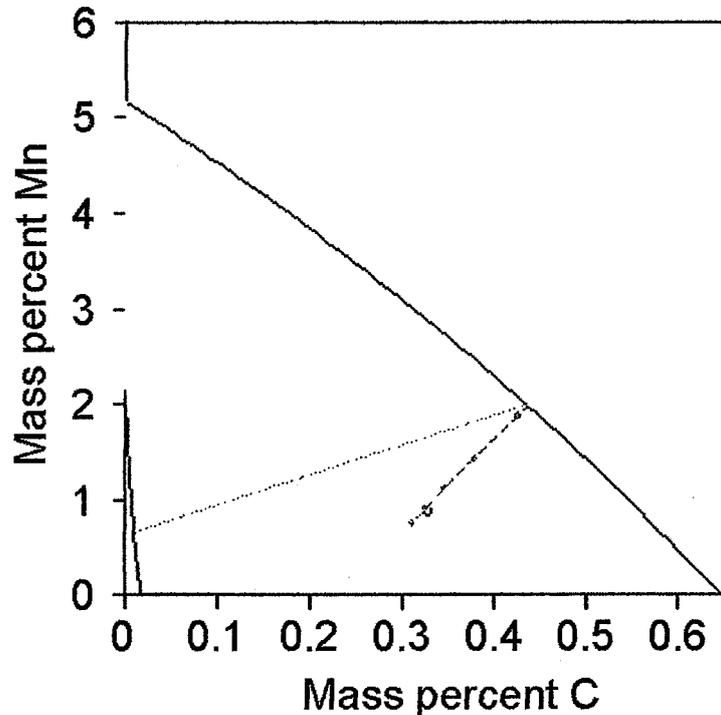


Fig.2-18 Calculation equilibrium condition at 1015.15K in Fe-0.88mass%Mn-C

(3) 拡散係数について

式(2-15),(2-16),(2-18)及び(2-19)に示されるように、拡散係数を決定する必要があり、マンガンの場合、文献⁹⁾より 1.0×10^{-16} で固定した。

炭素の拡散係数については、Agren によって濃度依存性を考慮した式が示されているので、界面における組成 x_C^{γ} と初期組成 x_C^0 を利用して、以下の式を用いて計算した。

$$\bar{D}_C = \frac{\int_{x_C^0}^{x_C^{\gamma}} D_C dx_C}{x_C^{\gamma} - x_C^0} \quad (2-20)$$

ここで、 D_C は、濃度依存性を考慮した拡散係数で、Agren¹⁰⁾ が熱力学的に導いた次式、

$$y_C = x_C / (1 - x_C)$$

$$D_C^{\gamma} = 4.53 \times 10^{-7} \left[1 + y_C (1 - y_C) \frac{8339.9}{T} \right] \exp \left[- \left(\frac{1}{T} - 2.221 \times 10^{-4} \right) (17767 - 26436 y_C) \right]$$

(2-21)

を使用した。

(4) 短絡拡散

粒界、界面、表面はバルク内の拡散（格子拡散）にくらべ拡散に必要な活性化エネルギーが低く、見かけの拡散係数 D_{app} が体拡散係数 D_V より大きいとされている。Fe-C-Mn 合金の粒界、界面拡散の場合 $D_{app} / D_V \approx 10^2 \sim 10^4$ とされており、高温レーザー顕微鏡で観察する表面の場合、さらに高い値となるとされている。よって、

(2-18) 及び (2-19) 式で示される界面位置は、 $\sqrt{10^2} \sim \sqrt{10^4}$ 倍となり、高温レーザー顕微鏡で拡散変態中の成長を観察する場合には、サイズの情報には留意する必要がある。但し、無拡散変態においては、拡散係数による値は影響ないと考えられる。

計算値では 10~100 倍になるとなったが、実測値は 5 倍でありずれがあった。これは、同じ試料表面であってもオーステナイト粒界近傍とオーステナイト粒内で拡散係数に差があるため、粒界拡散及び界面拡散を

$D_{app} / D_{V\approx} \approx 10^2 \sim 10^4$ とした計算値の方が実測値より大きな値を示したと考えられる。傾向としては実測値と同様に、計算においても表面の方が明らかに大きくなるということが分かった。

2.4.3 オーステナイト粒径の比較

Fig.2-13 に示したように、表面と内部でオーステナイト粒径に大きな差異はなかった。表面から見ているオーステナイト粒界と内部のオーステナイト粒界はつながっているので、表面と内部でオーステナイト粒径に大きな差はない。ここでは、高温レーザ顕微鏡で観察できるオーステナイト粒径の妥当性について考察した。

個々の結晶粒の膨張あるいは収縮を考慮外として、平均半径 \bar{R} に注目すると、この多結晶組織はギブス・トムソン効果によって、単結晶よりも自由エネルギーが $2\sigma V / \bar{R}$ だけ高い。結晶粒成長はこの過剰な自由エネルギーを駆動力とする界面移動現象であると考え、下記の速度式で表せる。

$$\frac{d\bar{R}}{dt} = M_{多結晶}^{gb} \times \frac{2\sigma V}{\bar{R}} \quad (2-22)$$

ここで $M_{多結晶}^{gb}$ は、多結晶組織における粒界の見かけの移動度、 σ は粒界エネルギー、 V はモル容積である。

結晶粒の中には成長するものと収縮するものがあり、しかも、粒界は隣接する結晶粒の粒界と連結しているので、単一の粒界よりも移動し難いはずであり、ヒラート(M.Hillert)¹¹⁾は多結晶組織の定常成長を解析して、次式を提示した。

$$M_{多結晶}^{gb} \approx (1/4)M^{gb} \quad (2-23)$$

一方、 M^{gb} の値は次式で近似される。

$$M^{gb} \approx D^{gb} / \delta RT \quad (2-24)$$

ここで、 D_{gb} は粒界拡散係数、 δ は粒界の厚さ(ランダム粒界では 3 原子幅)、 R はガス定数、 T は温度である。

以上の式(2-22),(2-23)及び(2-24)を整理すると、結晶粒の平均半径 \bar{R} と加熱時間 t との関係が次のように得られる。

$$\bar{R}^2 - R_0^2 = (M^{gb} \sigma V) t = \left(\frac{D^{gb} \sigma V}{\delta R T} \right) t \quad (2-25)$$

ここで R_0 は初期粒径である⁶⁾。

しかし、式(2-25)では T, t 一定の時なので熱サイクル過程においては式(2-25)をそのまま利用することはできない。式(2-25)を用いて、熱サイクル過程の微小時間において高温過熱時の結晶粒成長式が成り立つとして、それを積み重ねていく方法を用いた¹²⁾。Fig.2-19 の実線で示すような熱サイクルについて、この熱サイクルを図中に点線で示すような階段状熱サイクルに分割し、その各ステップにおいて式(2-25)を適応する。

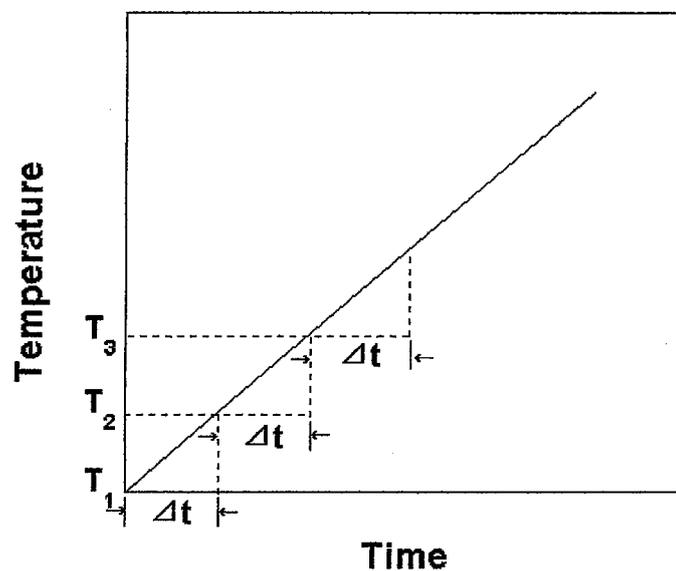


Fig.2-19 Outline of thermo cycle.

この方法を用い、各ステップにおける結晶粒の成長を順次計算することができる。すなわち、

$$\begin{aligned}
& \bar{R}_1^2 - \bar{R}_0^2 = \left(\frac{D_{T_1}^{gb} \sigma V}{\delta R T_1} \right) \Delta t \\
\text{T=T}_1 & \\
& \bar{R}_2^2 - \bar{R}_1^2 = \left(\frac{D_{T_2}^{gb} \sigma V}{\delta R T_2} \right) \Delta t \\
\text{T=T}_2 & \\
& \cdot \\
& \cdot \\
& \cdot \\
& \bar{R}_i^2 - \bar{R}_{i-1}^2 = \left(\frac{D_{T_i}^{gb} \sigma V}{\delta R T_i} \right) \Delta t \\
\text{T=T}_i & \qquad \qquad \qquad (2-26)
\end{aligned}$$

これらの両辺をそれぞれ加え合わせると、最終的なオーステナイト粒径が求められる。

$$\bar{R}_i^2 - \bar{R}_0^2 = \sum_{l=1}^i \left(\frac{D_{T_l}^{gb} \sigma V}{\delta R T_l} \right) \Delta t \qquad (2-27)$$

$$D^{gb} \approx 4 \times 10^{-5} \exp \left[-\frac{82}{R} \left(\frac{T_m}{T} \right) \right] \quad (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$$

ここで、拡散係数は式(2-2)を用い、

とし、オーステナイト変態が終了する温度として $T_1=1170\text{K}$ とした。各パラメーターは下記の値とする。

初期粒径; $R_0=0$, 融点; $T_m=1800(\text{K})$, ガス定数; $R=8.31447(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$, 粒界エネルギー; $\sigma=0.8(\text{J} \cdot \text{m}^{-2})$, モル容積; $V=7.4 \times 10^{-6}(\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$, 粒界厚さ; $\delta=0.75 \times 10^{-9}(\text{m})$, ステップ時間は $\Delta t=0.75(\text{s})$ として、式(2-27)を解くと、 $\bar{R}=94(\mu\text{m})$ となり、実験結果と近い値を示すことがわかる。

2.5 結言

高温レーザー顕微鏡による変態挙動のその場観察の妥当性について、その場観察によって得られた変態温度と示差熱分析によって得られた変態温度を比較し、さらにその場観察の画像と室温でのマイクロ組織を比較することで以下の結果を得た。

- 1) 高温レーザー顕微鏡により示差熱分析(DTA)を再現した熱履歴を供試材に付与することで変態温度を調査したところ、DTAにより得られた温度と一致しており、その場観察に基づく変態温度の決定は妥当である。
- 2) 試料表面に粒界フェライトの層が生成する問題に関して、拡散変態が起こる様な条件下では表面の拡散係数が粒界の拡散係数より大きいいため、表面において粒界フェライト生成が促進し、高温レーザー観察像と試料内部での変態挙動が必ずしも一致しない。
- 3) アシキュラーフェライトやベイナイトのように無拡散変態に近い変態が生じる場合、拡散係数による影響が小さく、高温レーザー観察像と試料内部での変態挙動は一致する。
- 4) 試料表面と内部のオーステナイト粒は繋がっているため、高温レーザー顕微鏡その場観察で確認できるオーステナイト粒径は試料内部のものと一致する。

第 2 章の参考文献

- 1) F.Matsuda, H.Nakagawa and J.-B.Lee: Q. J. Jpn. Weld. Soc., 7(1989), 229.
- 2) 小溝裕一, ”溶接中組織変化の”その場観察”” ,Feature, (2006), 9月号, 55.
- 3) K.Yamamoto, H.Hhibata, K.Nakajima and S.Mizoguchi: Tetsu-to-Hagane, 90(2004), 781.
- 4) K.Yamamoto, H.Shibata, K.Nakajima and S.Mizoguchi: Tetsu-toHagane, 90(2004), 788.
- 5) H.Yin, T.Emi and H.Shibata: ISIJ International, 38(1998), 794.
- 6) 日本金属学会: ミクロ組織の熱力学, 日本金属学会(2005), 135-137 and 169-170.
- 7) H.Gleiter and B.Chalmer: High-Angle Grain Boundaries, Progress in Materials Science, 16(1972), 77-112.
- 8) N.A.Gjostein: Short Circuit Diffusion, ASM Seminar on Diffusion, (1973), 241-274.
- 9) 榎本正人: 金属の相変態, 内田老鶴圃(2000), 129-133.
- 10) J.Agren: Scripta Metallurgica, 20(1986), 1507.
- 11) M. Hillert: Acta Metall., 13(1965), 227.
- 12) 大重広明: 溶接熱影響部の結晶粒粗大化に冠する基礎的研究, 学位請求論文(大阪大学).

第 3 章 Ti-B 系低炭素鋼溶接金属での組織形成

3.1 緒言

アシキュラーフェライトに関しては数多くの研究が行なわれており、Ti-B 系の低炭素鋼を対象とした場合、アルミ脱酸終了後の酸素ポテンシャルを表す指標であるアルミニウム/酸素比(以下 Al/O 比)の制御により、アシキュラーフェライトの生成量を制御できるとされている^{1,2)}。堀井³⁾は、アシキュラーフェライトの生成が活発に起こるのは Al/O 比が 0.3 ~ 1.0 の範囲であると報告している。アシキュラーフェライトは、核生成に伴う自由エネルギー変化の見積もり⁴⁾や等温変態終了時のオーステナイトの炭素濃度計算結果⁵⁾(T0 コンセプト⁶⁾)より、ベイニティックフェライトに分類されており、低合金鋼溶接金属の連続冷却変態図(WM-CCT 図)においてはベイナイト領域で形成されることが示されている^{7,8)}。一般的にアシキュラーフェライトの核生成サイトは介在物であると言われており、オーステナイト粒界サイトからのフェライト生成が抑制された場合、マトリックスと界面エネルギーが高い介在物は有効な核生成サイトとなる⁷⁻¹⁰⁾。このように、アシキュラーフェライトが介在物をサイトとして生成・成長する場合、形成されるオーステナイト/フェライト界面が新たな核生成サイトになること(シンパシティック核生成)が提案されている^{11,12)}。さらに、オーステナイト相の減少に伴い、生成したフェライト同士の衝突が生じ、形成される組織形態に影響を与えていることも提案されている^{11,12)}。しかし、こうしたアシキュラーフェライトの形成機構は溶接後の試験片解析を基に議論されている。

そこで第 3 章では、第 2 章で確立した高温レーザ顕微鏡によるその場観察手法を用いることで、アシキュラーフェライトの生成挙動を直接観察し、組成・速度・組織を系統的に関連づけた。

3.2 実験方法

供試材の化学組成を以下の Table3-1 に示す。酸素量が約 450ppm の Ti-B 系溶接金属である。合金成分はほぼ一定で Al 量を変化させることで、粒内に存在する介在物組織を意図的に変化させた。mass% で表示した Al/O 比はそれぞれ 0.48、0.73 及び 1.52 である。

Table3-1 Chemical compositions of weld metals used (mass%)

	C	Si	Mn	Ti	B	O	N	Al
Y1	0.090	0.35	1.72	0.014	0.0035	0.046	0.0042	0.022
Y2	0.085	0.37	1.75	0.015	0.0040	0.048	0.0041	0.035
Y3	0.086	0.39	1.81	0.013	0.0040	0.048	0.0035	0.073

溶接ままの組織は Y1 材及び Y2 材ではアシキュラーフェライト、Y3 材ではベイナイトであった (Fig.3-1)。アシキュラーフェライトと旧オーステナイトは K-S(Kurdfumov-Sachs) 関係を示すという報告がある¹³⁾。そこで、EBSD(Electron backscattering diffraction)法で Step Size を 0.3 μ m とし、一つのオーステナイト粒内で生成したアシキュラーフェライト及びベイナイトについて調査した。

次に、この 3 鋼種に高温レーザ顕微鏡で再熱サイクルを付与することで組織形成過程のその場観察を行った。Fig.3-2 に高温レーザ顕微鏡の模式図を示す。これは、第 2 章でも述べたように赤外線加熱炉とレーザ顕微鏡を組み合わせた装置である。共焦点光学系を採用しており、合焦点のみ検出されるため、高温輻射の影響を除外することができるという特徴を持つ。走査速度の速さ(30 フレーム/秒)は音響光学素子によるものである。高温レーザ顕微鏡観察に供する試料は、5.3mm ϕ ×1.0mm^t に切り出し、測定面を研磨して鏡面に仕上げた。試料フォルダは高純度アルミナ

坩堝を使用しており、背面に B 型熱電対が取り付けられた白金台上に設置している。雰囲気は 99.99996% の高純度のアルゴンガスで置換している。

Fig.3-3 に用いた熱履歴を示す。変態前のオーステナイト粒径をそろえるため、1400℃まで 13.3℃/sec で昇温し、保持無しで 1400℃～800℃を -5℃/sec で冷却した。ここまでの冷却条件は統一し、800℃からの冷却速度を -54.5℃/s から -0.5℃/s まで(以後 -54.5℃/sec=冷却速度 A、-2.0℃/sec=冷却速度 B、-0.5℃/s=冷却速度 C)変化させ、各試料における変態挙動の違いを観察した。冷却速度 B では 800℃～500℃までの冷却時間は 153 秒であり、エレクトロスラグ溶接法のような大入熱溶接を模擬した熱サイクルである。この冷却時間に対応する溶接の入熱は約 $4.92 \times 10^7 \text{ J/m}$ と見積もることができる¹⁴⁾。

その場観察後、試料表面を鏡面に仕上げ 2%ナイトールで腐食を行い、光学顕微鏡で観察した。直接観察に基づいたアシキュラーフェライトとベイナイトの核生成サイトの違いから、オーステナイト粒内に存在する介在物を SEM 及び付属のエネルギー分散型 X 線分析装置(EDX)で分析した。

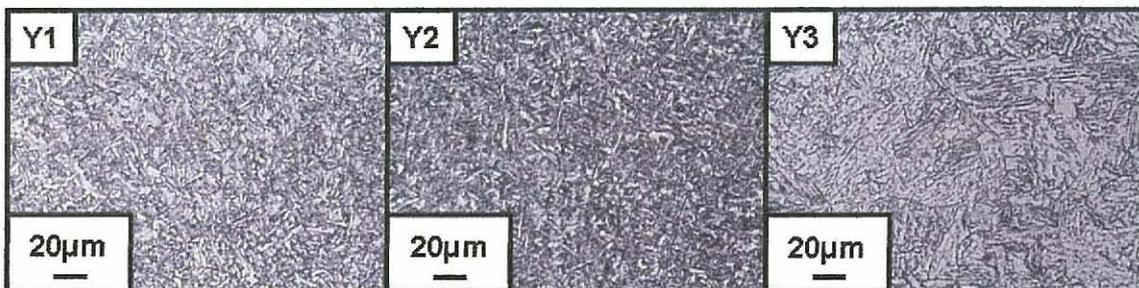


Fig.3-1 Microstructures of the samples by optical microscope (as-welded)

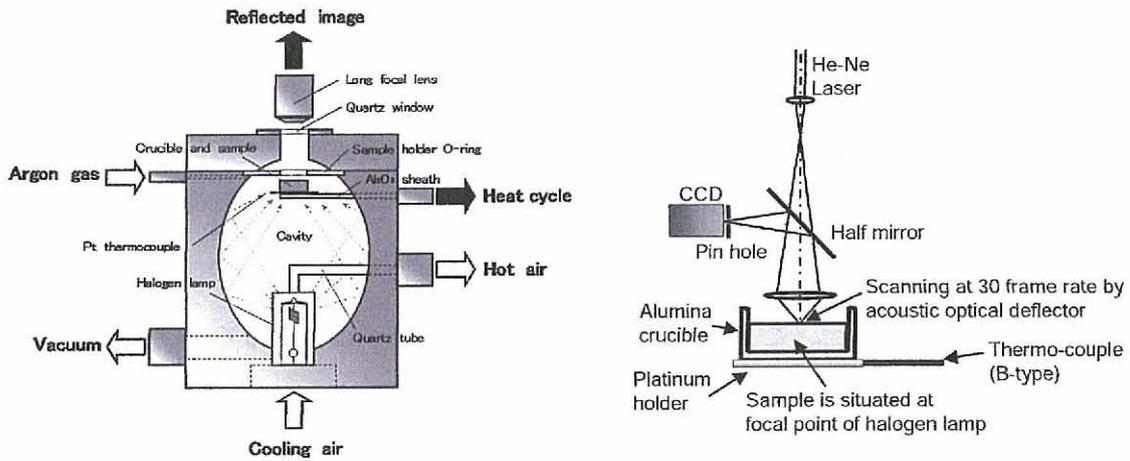


Fig.3-2 Schematic illustration for the optical system in high temperature laser scanning confocal microscopy

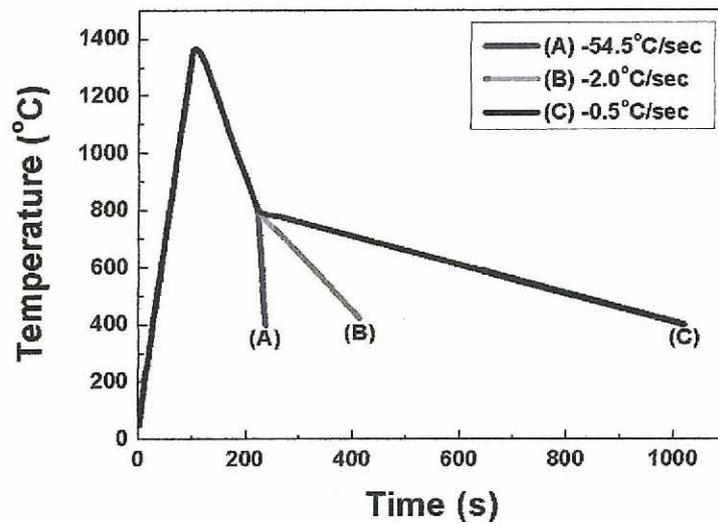


Fig.3-3 Thermal cycles applied to the specimens.

3.3 実験結果及び考察

3.3.1 溶接ままの組織

EBSD 法による組織解析は 1つのオーステナイト粒に対して行った。
 Fig.3-4～3-6 に各鋼種での結果を示す。逆極点図方位マップ (IPF: Inverse pole figure color map) はフェライト相及びオーステナイト相の

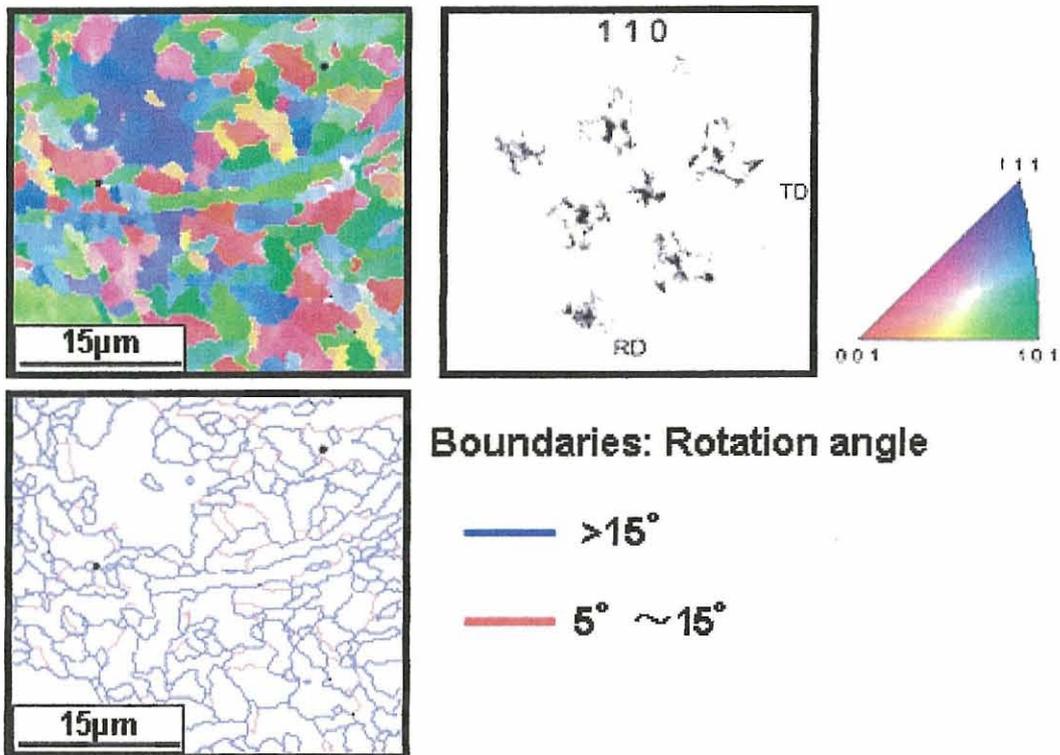
2相で作成した。Fe-C合金では常温での残留オーステナイト量はC量(%)に依存することが知られており¹⁵⁾、低炭素鋼では常温での残留オーステナイトはほぼ0に近い。TEM観察によりY2材を調査したところ、非常に薄い膜状の残留オーステナイトが存在することが確認できた(Fig.3-7)。暗視野で示すように、そのサイズが微細であることがわかった。EBSD法では比較的サイズの大きい残留オーステナイトが検出された。しかし、その大部分の信頼性指数(CI値:Confidence Index)は低かったため、ここではCI=0.5以上の領域のみを表示させた。また、Y3材では信頼性の高いオーステナイト相は得られなかったため、フェライト相のみを示した。

Y1材やY2材のフェライト相のIPFからは、微細なアシキュラーフェライトが観察できる。このフェライト粒は様々な色をしており、結晶面は隣接する粒同士で異なっていることが確認できた。また、そのフェライト粒間が15°以上の大角粒界であることが確認できた。

一方、Y3材のベイナイトではアシキュラーフェライトと比較して隣接するベイナイトラスの結晶面は揃っており、ラスサイズも粗大であることが確認できる。

フェライト相では{110}を中心に、オーステナイト相では{111}を中心に極点図を作成し、2相間の関係を調査した。この極点図からY1材、Y2材ともに α Fe(110)// γ Fe(111)であるのがわかる。つまり、アシキュラーフェライトはオーステナイトとK-S関係にあるのが確認できた。また、Y3材においてもフェライト相で作成した{110}の極点図はY1材と同様であり、ベイナイトとオーステナイト間にもK-S関係が成り立っていると考えられる。つまり、アシキュラーフェライトやベイナイトの成長方向はその障壁面に対応する $\langle 111 \rangle_{\text{FCC}}$ 方向だと考えられる。

Ferrite phase



Austenite phase

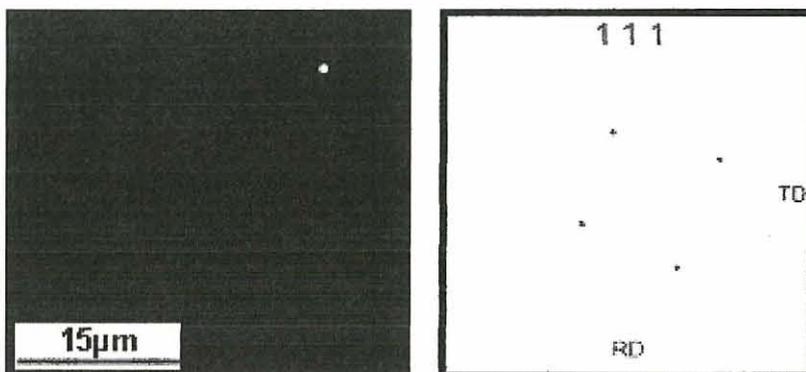
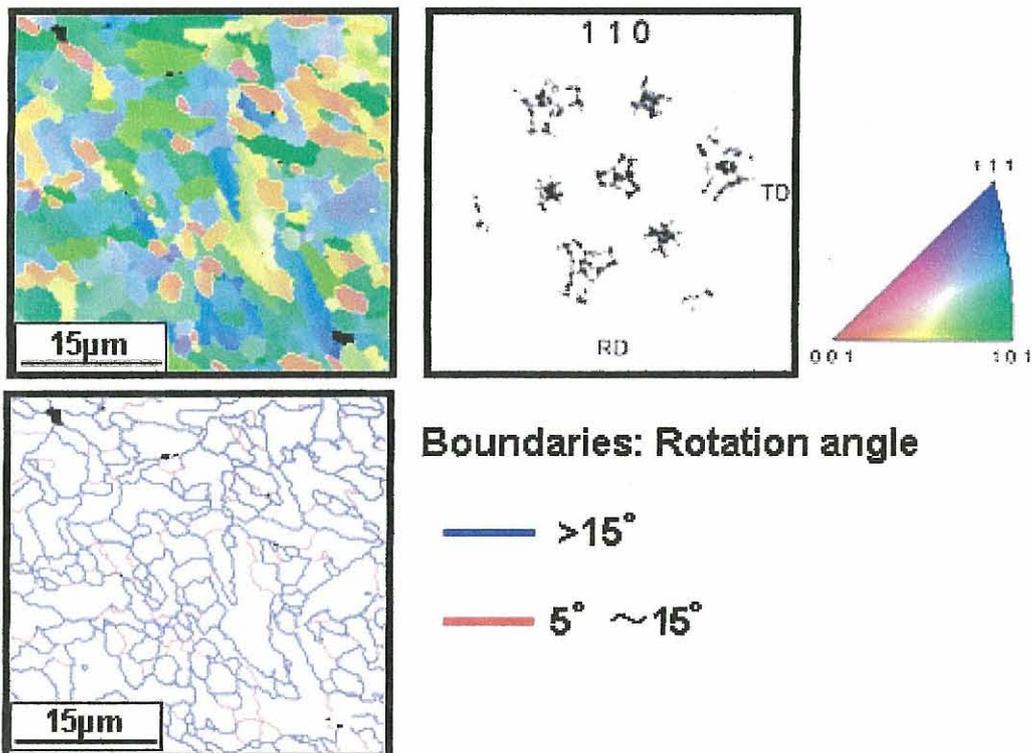


Fig.3-4 The corresponding crystal-orientation map measured in the Y1 (Al/O=0.48, as-welded) by EBSD analysis. Inverse pole figure color map show ferrite and austenite, respectively. $\{110\}$ pole figure showing the crystallographic orientations corresponding the ferrite phase and $\{111\}$ pole figure showing the crystallographic orientations corresponding to the austenite phase.

Ferrite phase



Austenite phase

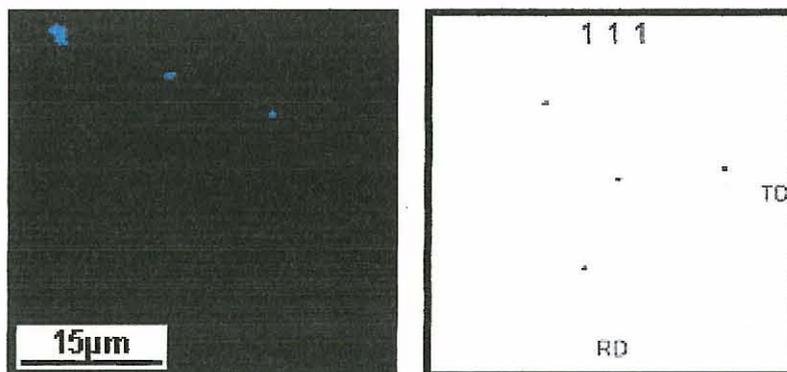


Fig.3-5 The corresponding crystal-orientation map measured in the Y2 (Al/O=0.73, as-welded) by EBSD analysis. Inverse pole figure color map show ferrite and austenite, respectively. $\{110\}$ pole figure showing the crystallographic orientations corresponding the ferrite phase and $\{111\}$ pole figure showing the crystallographic orientations corresponding to the austenite phase.

Ferrite phase

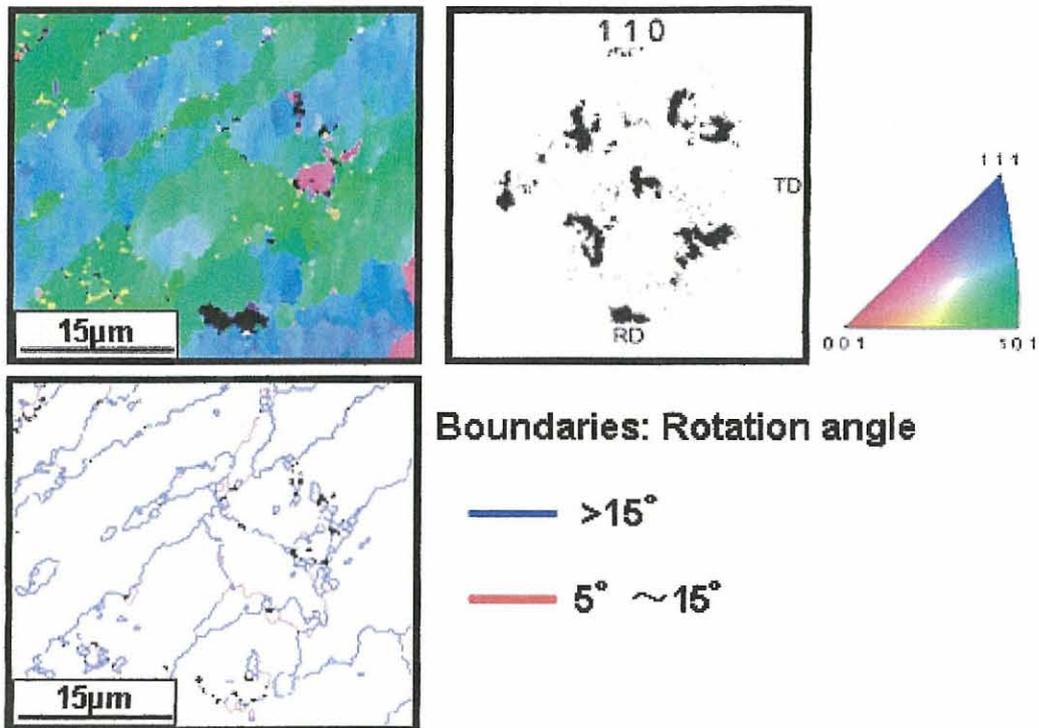


Fig.3-6 The corresponding crystal-orientation map measured in the Y3 (Al/O=1.52, as-welded) by EBSD analysis. Inverse pole figure color map show the ferrite phase. {110} pole figure showing the crystallographic orientation corresponding to the ferrite phase.

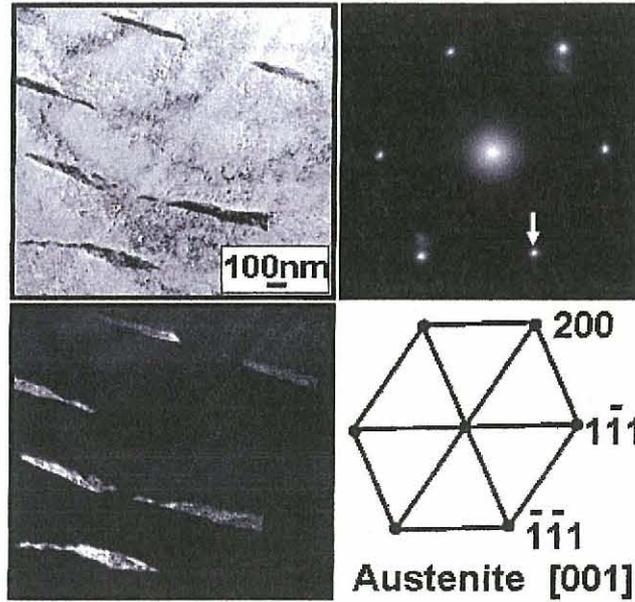


Fig.3-7 TEM analysis of inclusion surface in Y2 (Al/O=0.73, as-welded). Bright field image, selected area diffraction pattern of austenite and dark field image which taken using spot of the {111} diffraction of austenite.

3.3.2 相変態挙動その場観察

高温レーザ顕微鏡での変態挙動のその場観察結果を Fig.3-8～Fig.3-16 に示す。それぞれの(a)はオーステナイト粒に変化が起こった瞬間であり、この時の温度を変態開始温度とした。(b)及び(c)は変態が進みフェライトが成長していく様子であり、(b)中の丸は針状のフェライトを、矢印は粒界フェライトを示している。(d)は変化が見られなくなった瞬間であり、これを変態終了温度とした。

Al/O 比が最も小さい Y1 材(Al/O=0.48)では、最も早い冷却速度 A の熱サイクルを与えた場合(Fig.3-8)、オーステナイト粒界に先立って粒内より針状のフェライトが生成する様子が観察された。変態開始温度は 639℃であり、粒内の介在物近傍から生成したフェライトが微小な組織を形成していき、536℃で変態終了した。冷却速度 B の熱サイクルを与えた場合(Fig.3-9)には、冷却速度 A の熱サイクルとは異なり最初に変態開始したのはオーステナイト粒界からであり、その温度は 715℃であった。この場合、先程粒内で観察された針状のフェライトとは形態が異なっていた。表面の起伏がそれほど無いため静止画では判別しにくいだが、オーステナイト近傍で黒く滲んだように見えるのが粒界から生成したフェライトである。この粒界からのフェライト変態がある程度進むと、内部から針状の変態が確認できた。この場合、変態終了温度は 603℃であった。最も遅い冷却速度 C の熱サイクルを与えた場合(Fig.3-10)には、冷却速度 B と同様にオーステナイト粒界からのフェライト変態が観察された。変態が進むと内部から針状のフェライトが観察され、607℃で変態終了した。

Y2 材(Al/O=0.73)においては、冷却速度 A(Fig.3-11)及び B(Fig.3-12)の熱サイクルを与えた場合、変態開始温度及び終了温度に違いは見られたが、変態挙動は同様であり、オーステナイト粒内の介在物近傍から針

状のフェライトの生成が確認できた。変態開始温度及び終了温度はそれぞれ、冷却速度 A では $596^{\circ}\text{C} \sim 441^{\circ}\text{C}$ 、冷却速度 B では $648^{\circ}\text{C} \sim 574^{\circ}\text{C}$ であった。冷却速度 C の熱サイクルを与えた場合 (Fig.3-13) には、Y1 材の冷却速度 B 及び C と同様にオーステナイト粒界からの変態が観察され、それが大きく成長した。さらに冷却が進むと粒内の未変態部分で針状の変態が観察された。変態開始温度は 711°C であり、終了温度は 614°C であった。

Y3 材 ($\text{Al}/\text{O}=1.52$) においては、冷却速度 A、B 及び C の全てにおいて (Fig.3-14~3-16) オーステナイト粒界からの変態が観察された。この場合、Y1 材及び Y2 材で遅い熱サイクルを与えた場合に観察されたのと同じ粒界からの変化であったが、その様子は大きく異なっていた。すなわち、粒界から方向のそろった針状のラスが生成した。

Y1 材及び Y2 材で粒内で観察された針状のラスと、Y3 材で粒界で観察された針状のラスは、核生成サイトが異なるものの、よく似ていた。

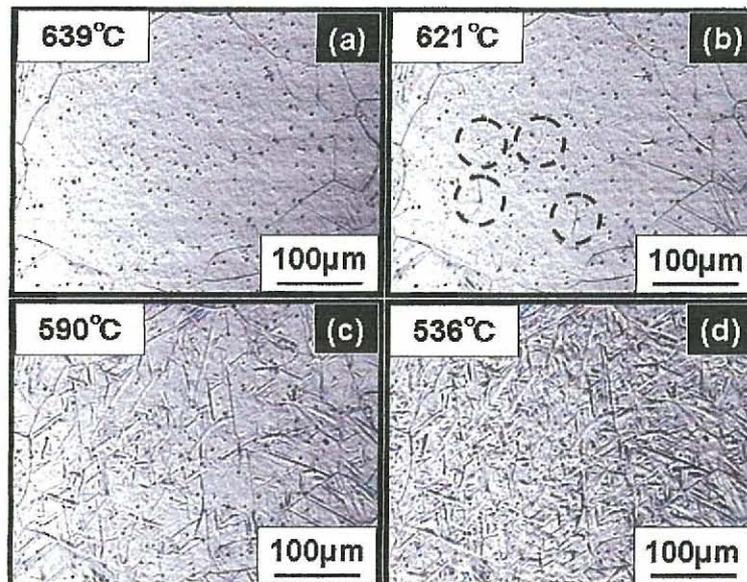


Fig.3-8 In-situ observation of morphological development in Y1 ($\text{Al}/\text{O}=0.48$) under the cooling rate $-54.5^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ ($639^{\circ}\text{C}-536^{\circ}\text{C}$).

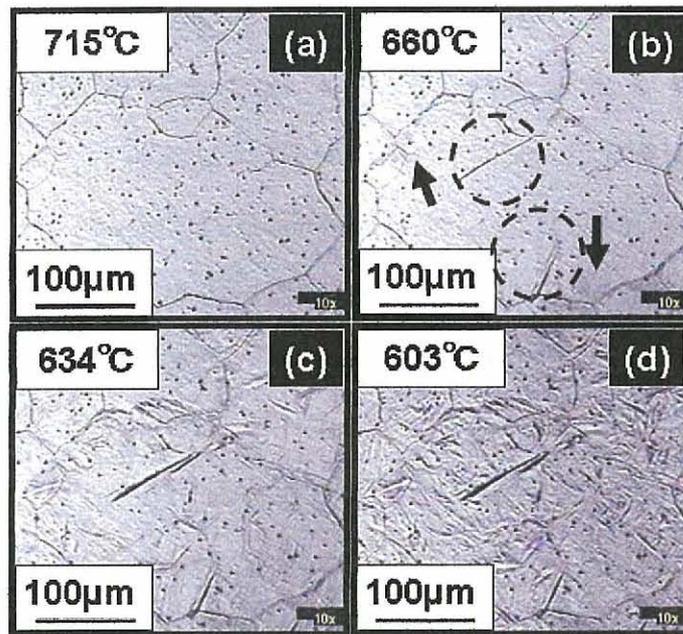


Fig.3-9 In-situ observation of morphological development in Y1 (Al/O= 0.48) under the cooling rate $-2.0^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ ($715^{\circ}\text{C}-603^{\circ}\text{C}$).

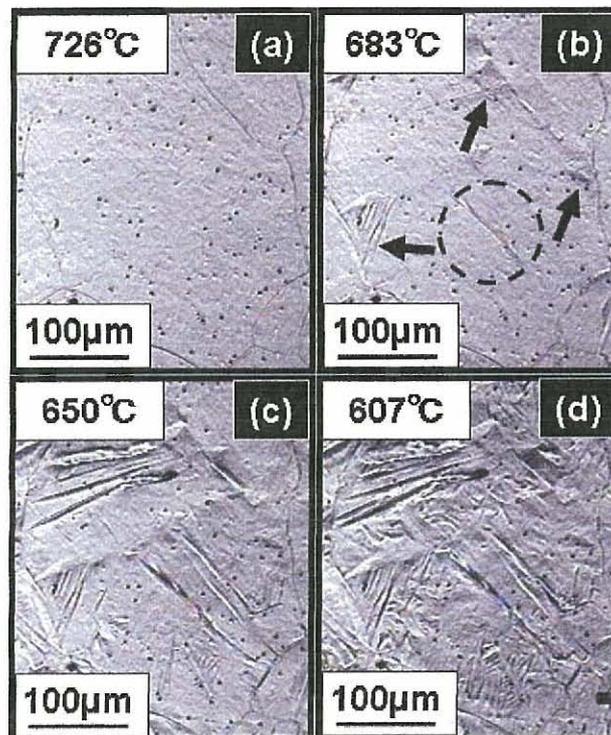


Fig.3-10 In-situ observation of morphological development in Y1 (Al/O= 0.48) under the cooling rate $-0.5^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ ($726^{\circ}\text{C}-607^{\circ}\text{C}$).

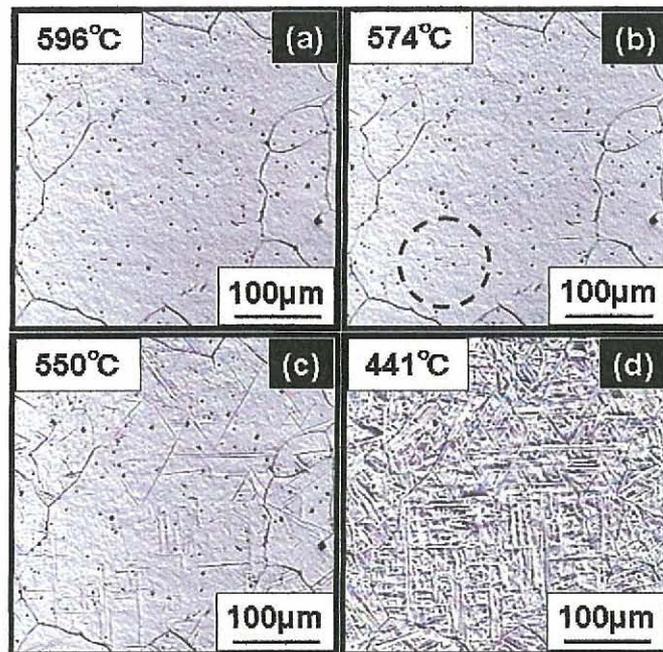


Fig.3-11 In-situ observation of morphological development in Y2 (Al/O= 0.73) under the cooling rate $-54.5^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ (596°C - 441°C).

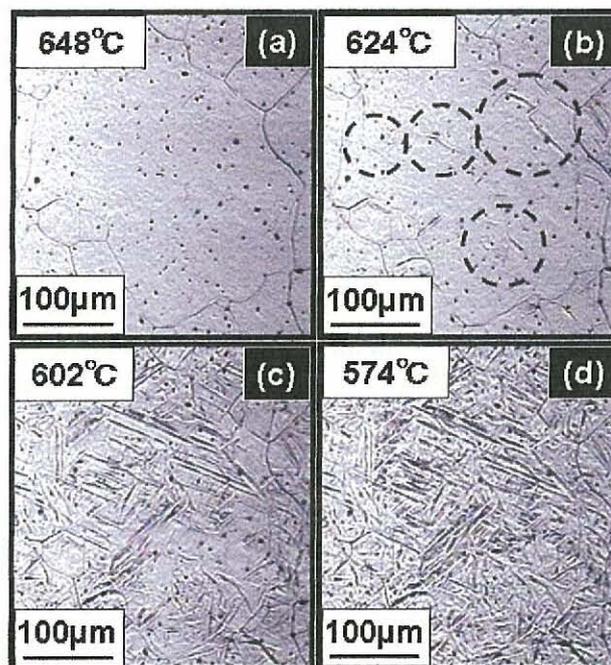


Fig.3-12 In-situ observation of morphological development in Y2 (Al/O= 0.73) under the cooling rate $-2.0^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ (648°C - 574°C).

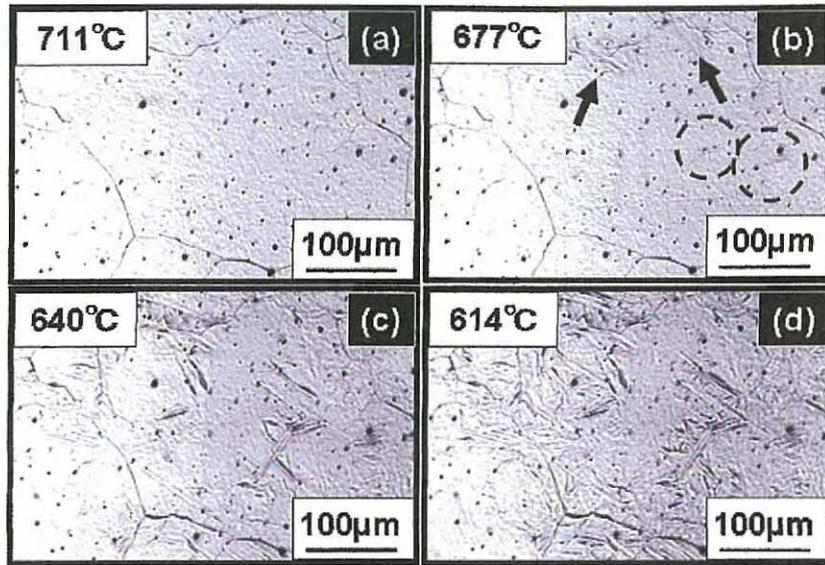


Fig.3-13 In-situ observation of morphological development in Y2 (Al/O= 0.73) under the cooling rate $-0.5^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ (711°C - 614°C).

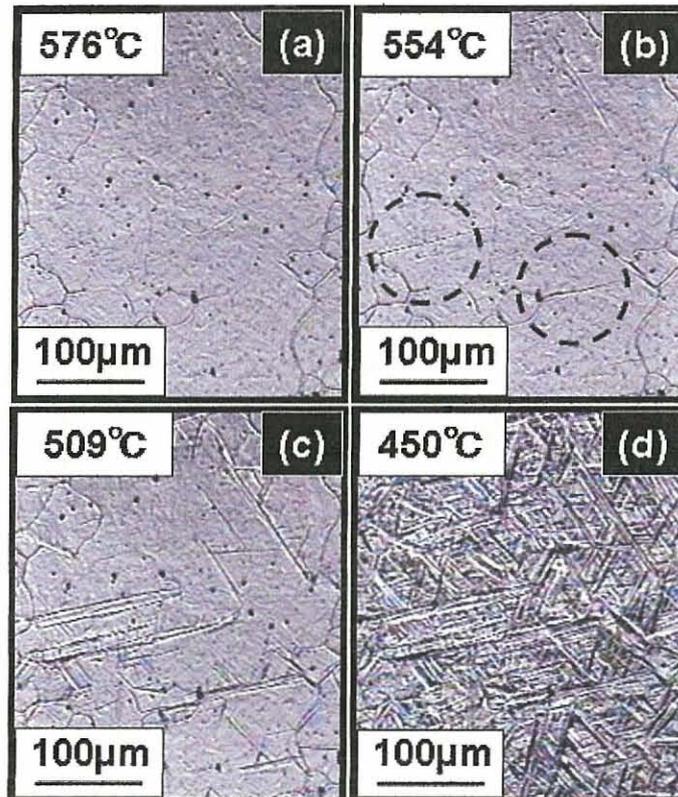


Fig.3-14 In-situ observation of morphological development in Y3 (Al/O= 1.52) under the cooling rate $-54.5^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ (576°C - 450°C).

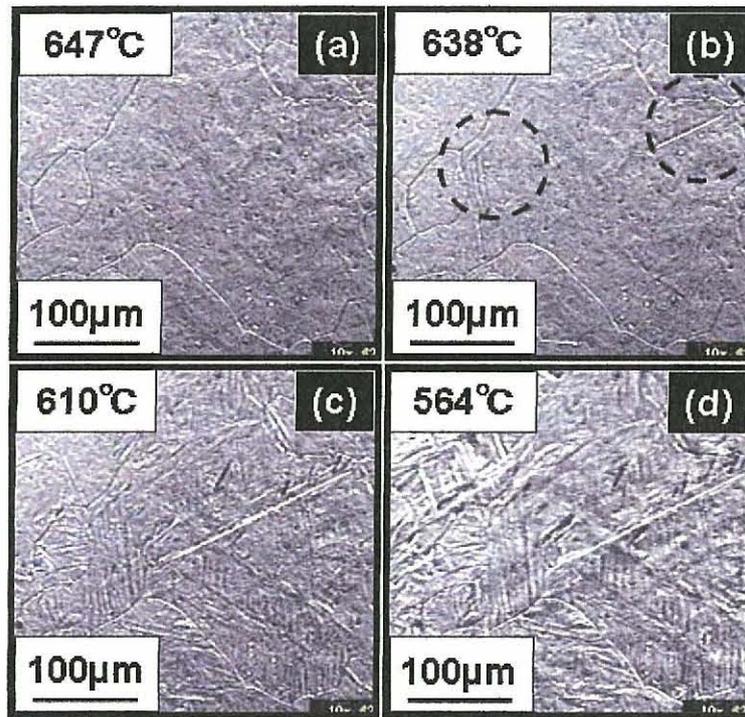


Fig.3-15 In-situ observation of morphological development in Y3 (Al/O= 1.52) under the cooling rate $-2.0^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ ($647^{\circ}\text{C}-564^{\circ}\text{C}$).

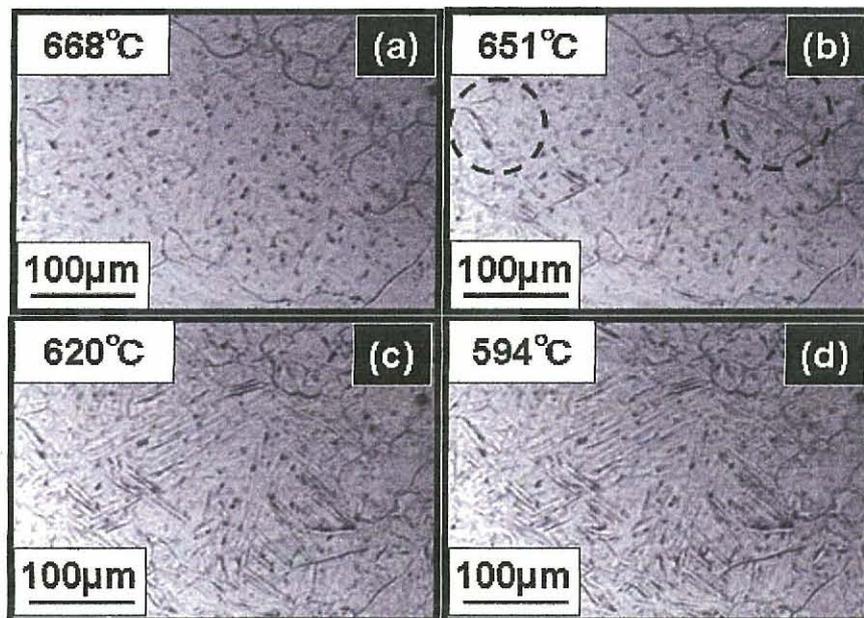


Fig.3-16 In-situ observation of morphological development in Y3 (Al/O= 1.52) under the cooling rate $-0.5^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ ($668^{\circ}\text{C}-594^{\circ}\text{C}$).

3.3.3 オーステナイト粒界へのボロン偏析

高温レーザ顕微鏡によるその場観察により、フェライト変態の核生成サイトに違いがあることが確認できた。介在物核生成サイトの有効化の一因としては、オーステナイト粒界へのボロンの偏析が考えられる。Mclean¹⁶⁾は粒界サイト数に対するサイト占有原子数 X_B を与える平衡偏析式を、

$$X_B = \frac{kx}{1+kx} \quad (3.1)$$

と導いている。この時、 x は X の初期値であり、供試材のボロン濃度は約40ppmである。また、 $k = \exp(\Delta G_B / RT)$ であり、 R はガス定数、 T は平衡温度、 ΔG_B は偏析エネルギーである。フィックの第二法則式の半無限境界条件における解を用いることで、1400℃から各温度に等温保持した場合に、 X_B に至るまでに必要な時間が計算できる。 ΔG_B の値は、Ueno and Inoue¹⁷⁾による実験結果から85000J/molと見積もっている。計算結果をFig.3-17に示す。少なくとも、変態開始以前にボロンの偏析が起きていると考えられる。以上のようにボロン偏析量は見積もれるが、正確にはチタン、酸素及び窒素量とともに考察する必要がある^{18,19)}。

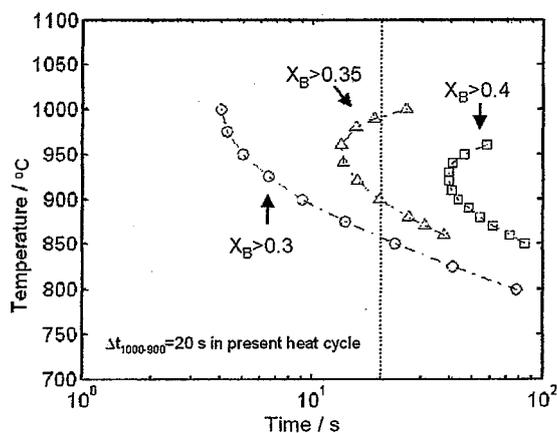


Fig.3-17 Calculated isothermal segregation curve of boron in austenite grain boundary.

3.3.4 室温でのマイクロ組織

室温まで冷却後のマイクロ組織を Fig.3-18 に示す。この高温レーザ顕微鏡によるその場観察は、溶接金属を再度熱処理しその組織形成挙動を観察しているが、Fig.3-1 に示す溶接ままの組織と変わらないことから、溶接金属そのものの組織形成挙動を捉えていたと考えられる。

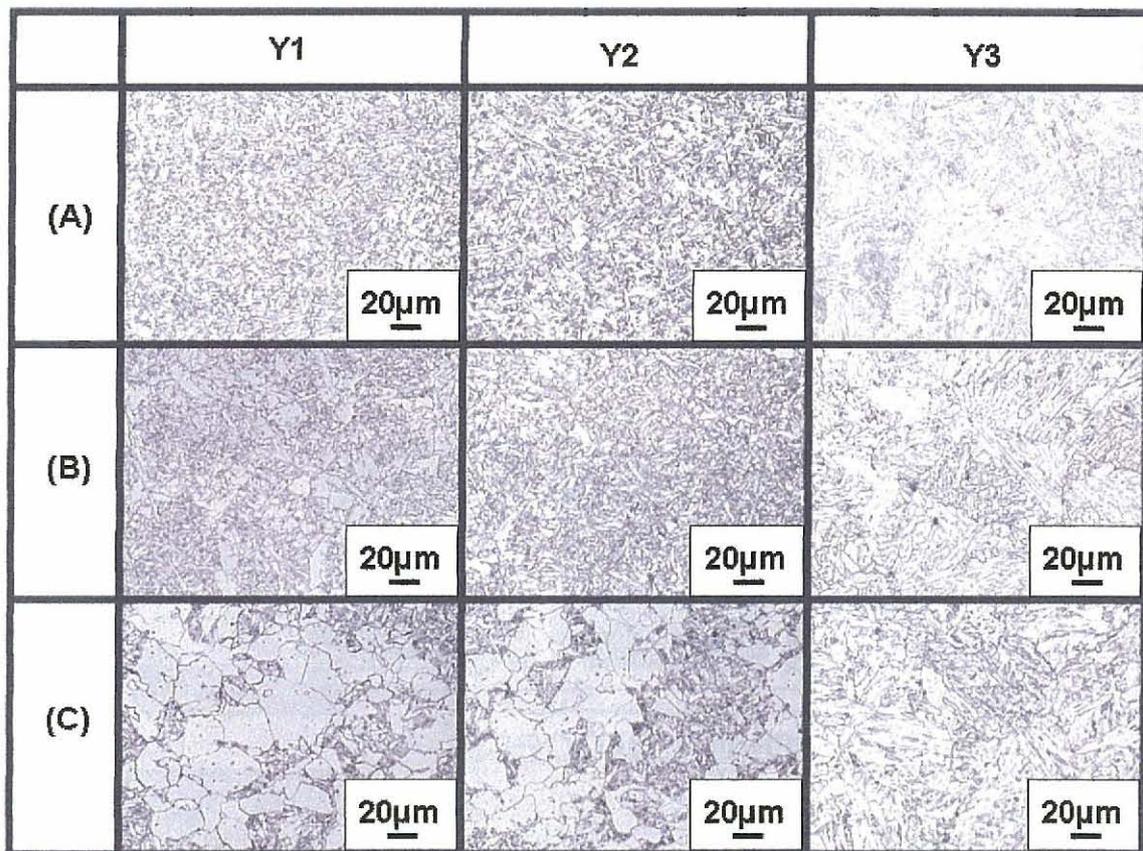


Fig.3-18 Microstructures at room temperature by optical microscope.

Y1 材の冷却速度 A 及び Y2 材の冷却速度 A、B でオーステナイト粒内の介在物近傍から生成した針状のフェライトはアシキュラーフェライトであった。また、Y1 材の冷却速度 B、C 及び Y2 材の冷却速度 C で観察されたものは粒界フェライトであった。この粒界フェライトとアシキュラーフェライト混合の組織において、比較的大きなオーステナイト粒で

はアシキュラーフェライトが主体となっており、小さなオーステナイト粒は粒界フェライトに覆われているように見えることから、オーステナイト粒径がアシキュラーフェライト生成に影響を与えている可能性が考えられる。これに関してはオーステナイト粒内の介在物組成が同じ場合には、より大きな粒でアシキュラーフェライトが生成すると報告がある⁴⁾。Fig.3-19 は Y1 材に冷却速度 C を付与し、小さなオーステナイト粒での挙動を観察した結果である。冷却が進むと点線で示すように粒界フェライトが成長していき、最終的に粒を全て覆った。Fig.3-10 に示すような大きな粒では粒界フェライトは観察されても、内部では針状のフェライトが観察されていたことから、アシキュラーフェライト生成には大きなオーステナイト粒が必要であることがその場観察に基づき確認できた。

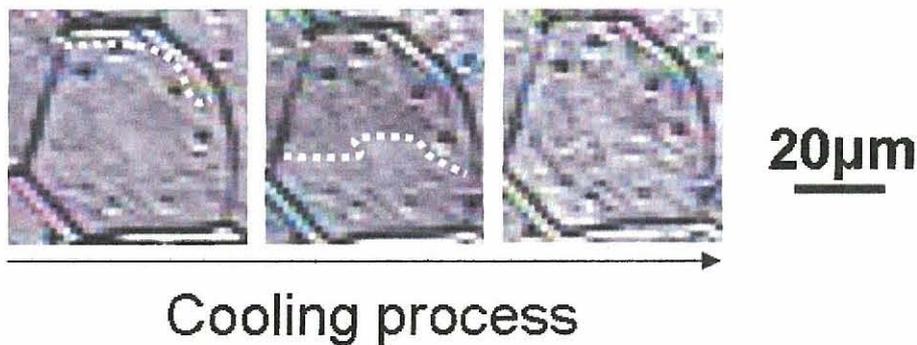


Fig.3-19 In-situ observation of morphological development in Y1 (Al/O= 0.48) under the cooling rate $-0.5^{\circ}\text{C}/\text{sec}$.

3.3.5 介在物の組成

Y3 材では何れの冷却速度の組織もベイナイトであった。供試材は Al 量のみを変化させることで、Al/O 比を変化させ、オーステナイト粒内に存在する介在物を意図的に変化させている。つまり、この介在物の変化がアシキュラーフェライト生成に影響を与えていると考えられる。

Fig.3-20～3-22 に各鋼種で得られた代表的な介在物の分析結果を示す。分析により検出された元素は、Y1 材及び Y2 材では Mn-Si-Al-Ti-O、Y3 材では Al-O-Mn-S であった。Ti 元素は添加することでアシキュラーフェライトの分率を上げるといわれているが²⁰⁾、Y1 材及び Y2 材では検出されているのに対し、Y3 材では検出されていない。つまりこの Ti 元素がアシキュラーフェライト生成に重要な役割を果たしていると考えられる。

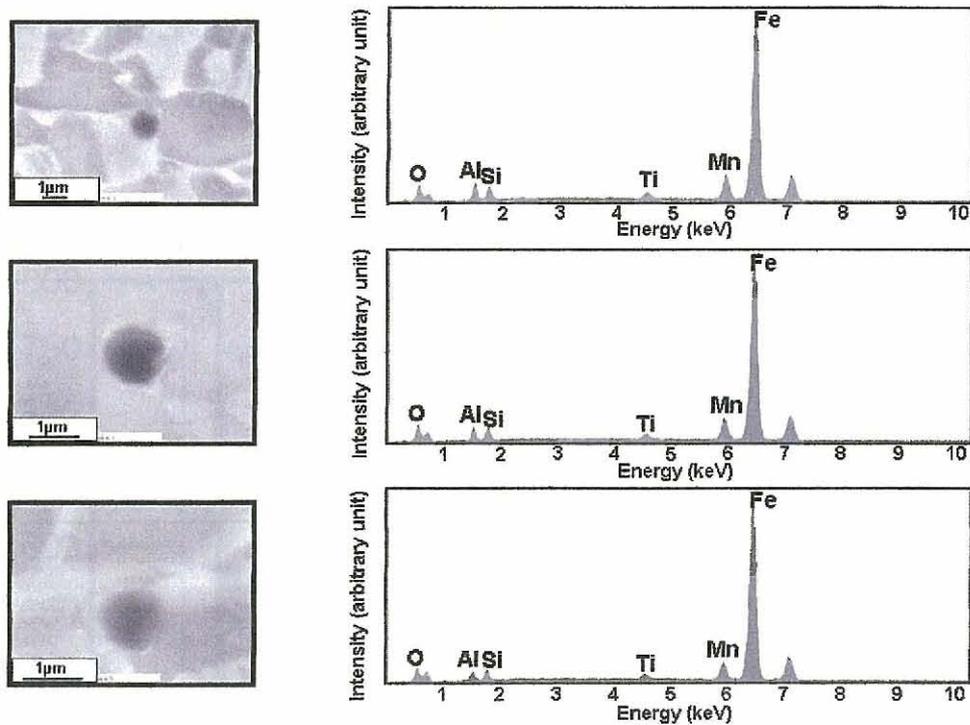


Fig.3-20 EDX analyses for inclusions in Y1

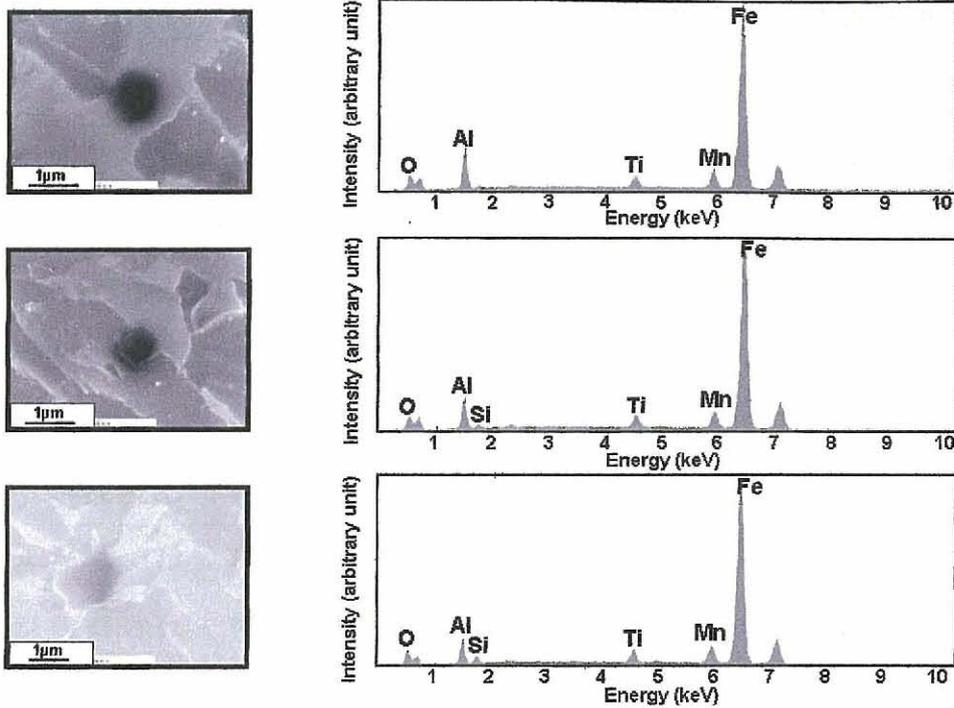


Fig.3-21 EDX analyses for inclusions in Y2

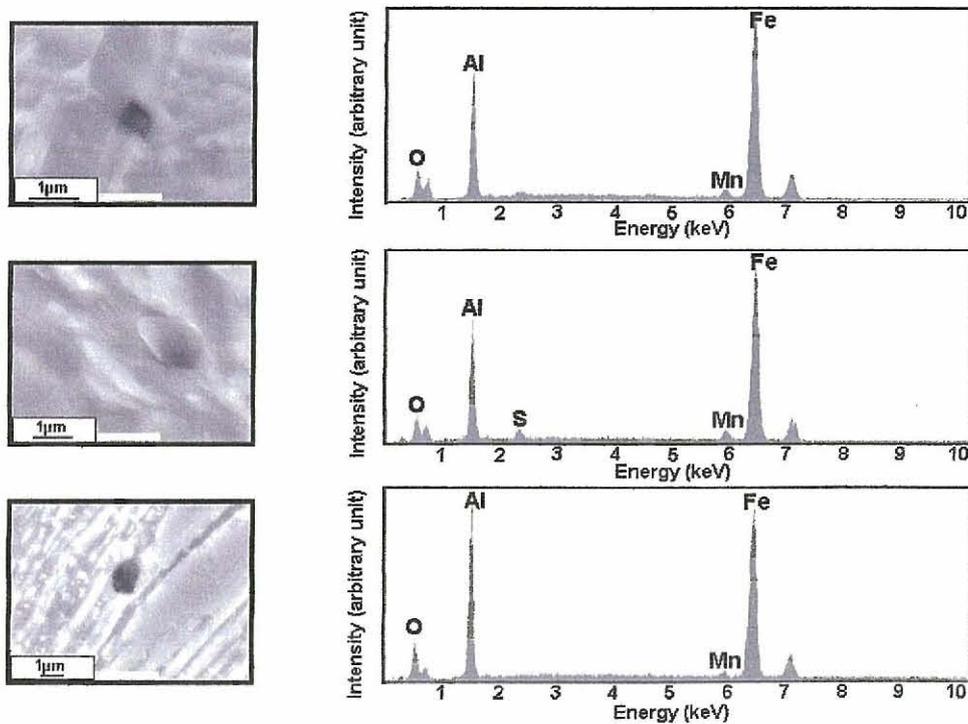


Fig.3-22 EDX analyses for inclusions in Y3

3.3.6 変態開始ならびに終了温度

Fig.3-23 に高温レーザ観察で測定した変態開始温度及び終了温度を示す。Y1 材では変態開始温度(Transformation start temperature: ST)を●で、変態終了温度(Transformation finish temperature: FT)を○で示し、同様に Y2 材では▲と△で、Y3 材では■と□で示した。いずれの鋼種でも、冷却速度が速くなると、過冷が大きくなるため変態開始温度は低下した。また、Y1 材、Y2 材及び Y3 材の順に変態開始温度が低下している。Al 量が Y1 材、Y2 材、Y3 材の順で増加しているため、Al 酸化物量は Y3 材が最も多く、次に Y2 材、そして最も少ないのが Y1 材となる。つまり、Al 酸化物の増加により、Ti により N が TiN として固定することになり、固溶 B が N から保護され、粒界への B の偏析が増加し焼入性が向上することであり、フェライトノーズ位置が変化したものと考えられる。

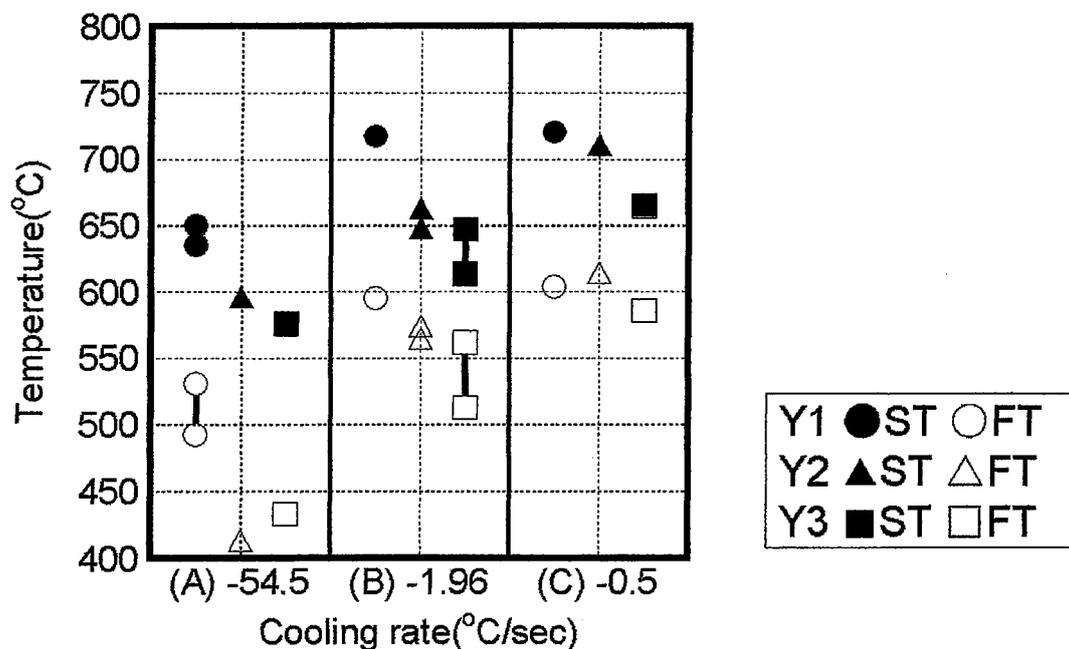


Fig.3-23 Relationship between cooling rate and transformation temperature.

3.3.7 溶接金属の CCT 図

得られた変態開始温度及びその組織から、定性的な CCT 図を作成し Fig.3-24 に示した。高温レーザ顕微鏡によるその場観察で得られた変態開始温度をそれぞれプロットし、アシキュラーフェライト生成領域 (Acicular Ferrite: AF)、フェライト領域 (Ferrite: F (Grain Boundary Ferrite + Ferrite Side Plate)) 及びベイナイト領域 (Bainite: B) を決定した。Y1 材の冷却速度 A では、室温でアシキュラーフェライトであったことから、変態開始温度 639°C 付近で AF 領域を通ると考えた。また、冷却速度 B では粒界フェライトとアシキュラーフェライトの混合組織であったことから、変態開始温度である 715°C 付近から F 領域になり、針状の変態が観察された 660°C 付近で AF 領域に入ると考えた。この時、AF 領域の終了温度に関しては高温レーザ顕微鏡その場観察だけでは判断することが出来なかったため、仮に線を引き細い線で示した。Y2 材の場合も冷却速度 A 及び冷却速度 B でアシキュラーフェライトが観察されたため、それぞれの変態開始温度 596°C と 648°C で AF 領域を通ると考えた。冷却速度 C では粒界フェライトが観察されたため、変態開始温度 711°C で F 領域を通るように作成した。Y3 材ではいずれの冷却速度においてもベイナイトが観察されたので、それぞれの変態開始温度である 576°C、647°C、668°C で B 領域を通るように作成した。介在物組成からも示したように、アシキュラーフェライト生成には介在物が重要である。特に介在物中での Ti 元素の役割を調査することはアシキュラーフェライト生成機構の解明に不可欠であると思われ、第 4 章では介在物の結晶学的解析を行うことにした。

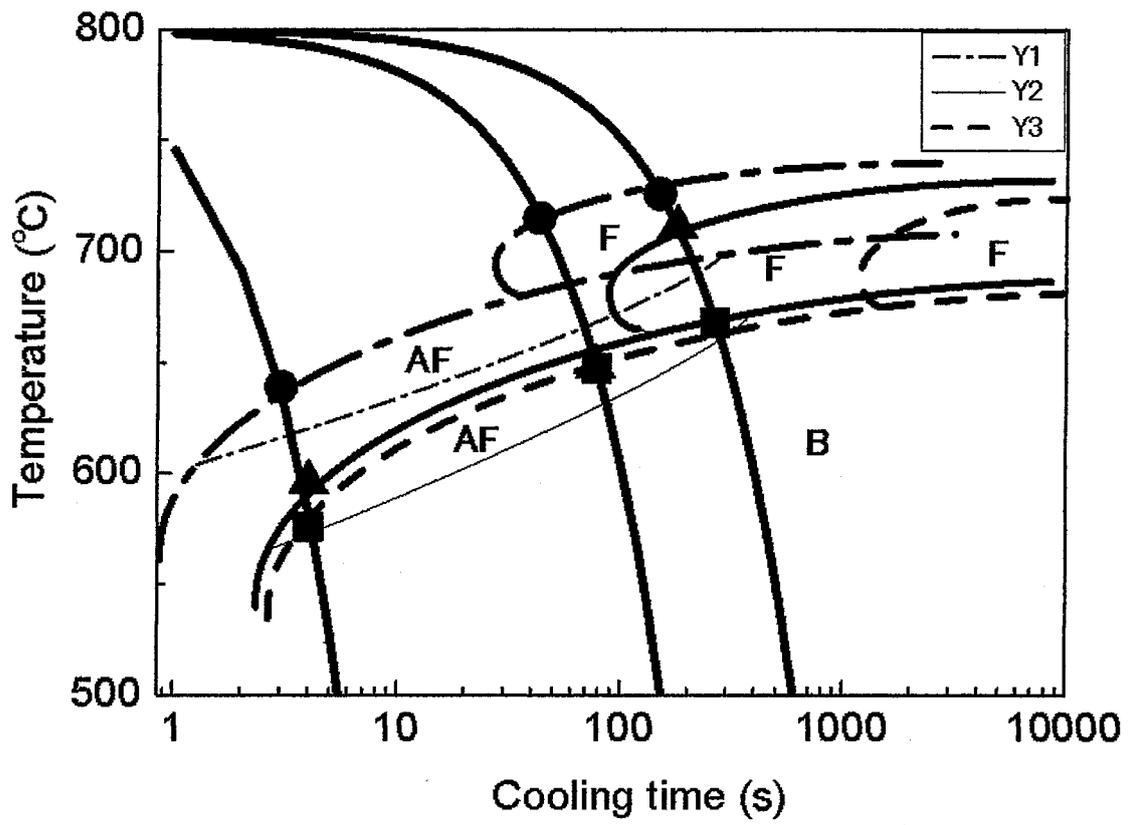


Fig.3-24 Schematic CCT diagrams for weld metals.

3.4 結言

Al/O 比が異なる 3 種類の Ti-B 系溶接金属を用いて、オーステナイト域からの変態挙動を調査した。得られた結果は次の通りである。

- 1) 合金成分はほぼ同じでも、Al/O 比により変態開始温度は大きく異なり、Al/O 比が大きくなるにつれ変態開始温度は低下した。
- 2) Al/O 比が 0.48 及び 0.73 のものではオーステナイト粒内からのアシキュラーフェライト生成が観察されたが、Al/O 比が 1.52 のものでは粒界からのベイナイト変態と考えられた。
- 3) Al/O 比により生成する介在物の組成は異なり、アシキュラーフェライトが観察された Y1(Al/O= 0.48)及び Y2(Al/O= 0.73)では Mn-Si-Al-Ti-O であり、ベイナイトが観察された Y3(Al/O= 1.52)では Al-O-Mn-S であった。
- 4) アシキュラーフェライトやベイナイトは旧オーステナイト粒と K-S(Kurdfumov-Sachs)関係にあり、その成長方向は障壁面に対応する $\langle 111 \rangle_{\text{FCC}}$ 方向だと考えられる。
- 5) 高温レーザ顕微鏡観察によるフェライト生成サイトの直接観察に基づき組織を分類し、CCT 図を作成した。Al/O 比が増加するに従いフェライトノーズが長時間側にシフトした。ベイナイト領域の高温側にアシキュラーフェライト領域が存在するが、Al/O 比が最も高い Y3 材 (Al/O= 1.52) ではアシキュラーフェライト領域が存在しないと考えられる。

第 3 章の参考文献

- 1) G.Thewlis: Mater. Sci. Technol., 10 (1994), 110.
- 2) T.Koseki and G.Thewlis: Mater. Sci. Technol., 21 (2005), 867.
- 3) Y.Horii: 'Effect of chemical composition on strength and toughness of welds made by large heat input submerged arc welding', PhD thesis, Osaka University, 1995.
- 4) G.I.Rees and H.K.D.H.Bhadeshia: Mater. Sci. Technol., 10 (1994), 353.
- 5) J.R.Yang and H.K.D.H.Bhadeshia: Advances in Welding Science & Technology ASM, Metals Park, Ohio, U.S.A., (1987), 187.
- 6) H.K.D.H.Bhadeshia: Bainite in Steels, IOM Communications Ltd., London, (2001), 9, 245.
- 7) Y.Komizo: Investigation for microstructure and toughness of low carbon and low alloy steel weld metal, PhD thesis, Osaka University, Osaka, Japan, (1982)
- 8) Y.Ito, M.Nakanishi and Y.Komizo: Met. Constr., 14 (1982), 472.
- 9) J.M.Dowling, J.M.Corbett and H.W.Kerr: Metall. Trans. A, 17A (1986), 1611.
- 10) T.K.Lee, H.J.Kim, B.Y.Kang and S.K.Hwang: ISIJ Int., 40 (2000), 1260.
- 11) F.J.Barbaro, P.Krauklis and K.E.Easterling: Mater. Sci. Technol., 5 (1989), 1057.
- 12) M.Enomoto, K.M.Wu, Y.Inagawa, T.Murakami and S.A.Nanba: ISIJ Int., 45 (2005), 756.
- 13) M.Strangwood and H.K.D.H.Bhadeshia: Advances in Welding Science & Technology ASM, Metals Park, Ohio, U.S.A., (1987), 209.
- 14) J.C.Ion, K.E.Easterling and M.F.Ashby: Acta Metall., 32 (1984), 1949.
- 15) A.R.Marder and G.Krauss: Trans. ASM, 60 (1967), 651.

- 16) D.McLean: Grain Boundaries in Metals, Oxford University Press, London, (1957), 118.
- 17) M.Ueno and T.Inoue: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 13 (1973), 210.
- 18) N.A.Fleck, O.Grong, G.R.Edwards and D.K.Matlock: Weld. J., 65 (1986), 113s.
- 19) H.K.D.H.Bhadeshia and L.E.Svensson: Int. Conf. on Modeling and Control of Joining Processes, Orlando, Florida, (1993), 153.
- 20) O.Grong, A.O.Kluken, H.K.Hylund, A.L.Dons and J.Hjelen: Metall. Mater. Trans. A, 26A (1995), 525.

第4章 アシキュラーフェライト生成機構

4.1 緒言

アシキュラーフェライトの生成・成長挙動に関しては幅広く研究されており^{1,6)}、その生成には介在物が大きく関与していることが知られている。第3章において、Y1材及びY2材でアシキュラーフェライトが介在物サイトにおいて生成、成長する様子を高温レーザ顕微鏡を用いて動的に観察し、介在物がアシキュラーフェライトの生成核として有効に働いているのが確認できた。また、核生成サイトとして働く介在物からはTiが検出されており、アシキュラーフェライト生成に重要であることが確認できた。

本研究で用いているように、Ti-B系低炭素鋼を対象とした場合にはアルミニウム/酸素比(AI/O比)の制御によりアシキュラーフェライトの生成量を制御でき^{5,7)}、AI/O比が0.3~1.0の範囲でアシキュラーフェライトの生成が活発と報告がある⁸⁾。このようなA/O比が制御された場合のアシキュラーフェライト生成核としては、スピネル型の酸化物($MnAl_2O_4$)がフェライトと良好な結晶整合性を示すことから評価されている⁹⁾。その際、チタン元素の添加は必須であり、 $MnAl_2O_4$ の形成を促進するとされている¹⁰⁾。しかしながら、このスピネル型酸化物とフェライトとの間には特定の結晶方位関係は無いという報告もある¹¹⁾。また、Ti元素の役割についても、触媒作用¹²⁾や一次核¹³⁾など諸説ある。このように、アシキュラーフェライト生成技術は実用化されているにも関わらず、肝心の生成機構については不明な点が多く、その制御技術の発展を妨げている。これらは介在物の微視的観察が不足していることに起因していると考えられる。

高温レーザ顕微鏡ではアシキュラーフェライト生成に関与する介在

物が直接特定できるので、第4章では高温レーザ顕微鏡によるその場観察に基づき Al/O 比をパラメータとした場合に形成されたアシキュラーフェライトの生成核となる介在物及び隣接するフェライト粒を含む領域を薄膜化し、透過型電子顕微鏡(TEM)により結晶学的解析を行った。これにより、Tiの介在物中での役割を調査し、そのアシキュラーフェライト生成メカニズムを明らかにした。

4.2 実験方法

4.2.1 供試材

供試材としては、第3章で使用したものと同一の Y1 材、Y2 材及び Y3 材を用いた。これらはサブマージアーク溶接により形成された酸素量が約 450ppm の Ti-B 系低炭素鋼溶接金属であり、Al 量のみを変化させることで粒内に存在する介在物組成を意図的に変化させている。Al/O 比はそれぞれ 0.48、0.73 及び 1.52 である。溶接ままの組織は Y1 材及び Y2 材ではアシキュラーフェライト、Y3 材ではベイナイトである。本章ではさらに酸素量が約 280ppm の Ti-B 系低炭素鋼溶接金属で、溶接ままでアシキュラーフェライト主体の組織である Y4 材を用い、同じアシキュラーフェライト組織を有する Y1 材及び Y2 材の介在物との比較に用いた。Y4 材の Al/O 比は 0.5 である。これらの組成を以下の Table4-1 に示す。

Table4-1 Chemical compositions of weld metals used (mass%)

	C	Si	Mn	Ti	B	O	N	Al
Y1	0.090	0.35	1.72	0.014	0.0035	0.046	0.0042	0.022
Y2	0.085	0.37	1.75	0.015	0.0040	0.048	0.0041	0.035
Y3	0.086	0.39	1.81	0.013	0.0040	0.048	0.0035	0.073
Y4	0.100	0.16	1.49	0.015	0.0035	0.028	0.0055	0.014

4.2.2 介在物の薄膜化及び観察装置

薄膜試料の作製法には、化学研磨法¹⁴⁾、電解研磨(ツインジェット)法¹⁴⁾、イオンミリング法¹⁴⁾、集束イオンビーム(FIB)法¹⁴⁾など種々ある。この中で電解研磨法での試料作成は昔から用いられており、主に金属材料の薄膜化に使用されている。この方法は電解液を使用し材料表面を溶出させ薄膜化するためダメージの少ない良好な試料を得ることができる。完成した薄膜は広範囲を観察できるが、第3章で高温レーザ顕微鏡を使ってその場観察した介在物を狙って薄膜化するのは不可能である。そこで本研究では、集積回路や半導体デバイスなどの不良解析に広く用いられており、特定の領域を精度よく薄片化できる特徴を持つFIB法で試料作製を行った。Fig.4-1(A)に示すような介在物と隣接したフェライト粒を含む領域にW化合物で保護膜を作製し、その周囲をGaイオンによりスパッタリングし、装置付属のマイクロサンプリングによりCuメッシュ上に貼り付け、仕上げ加工により100nm以下まで追い込んだ。加工途中での試料の厚さや状態はSIM像(Gaイオンによる2次電子像)により観察した。Fig.4-1(B)は作製した薄膜試料の明視野であり、Fig.4-1(A)に見える二つの介在物を狙って薄膜化できていることが確認できる。

このようにFIB法で作成した薄膜試料は、加速電圧200kVの透過型電子顕微鏡(TEM)により観察し、付属のエネルギー分散型X線分析装置(EDS)により元素分析を行った。

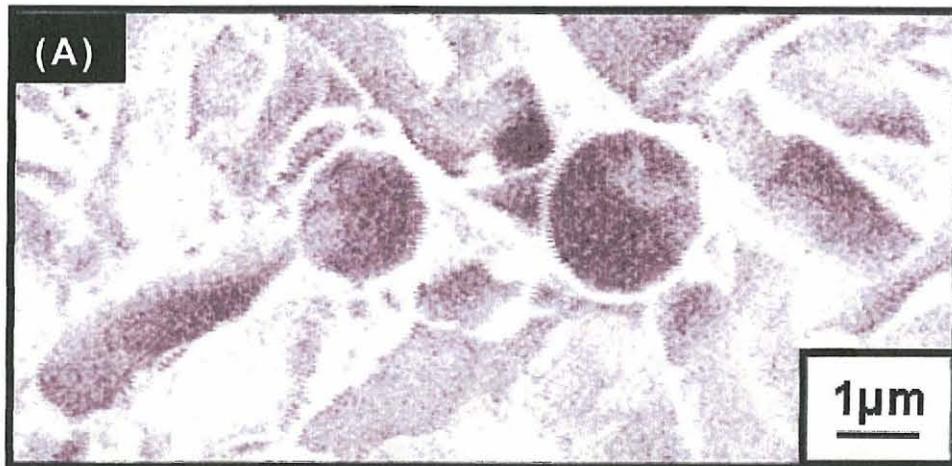


Fig.4-1 (A) is scanning ion microscopy (SIM) image of acicular ferrite in Al/O ratio of 0.73 and (B) is bright field image of the travel section of same inclusions as (A)

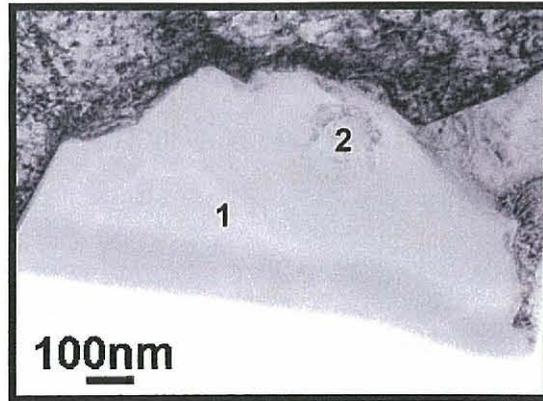
4.3 実験結果

4.3.1 アシキュラーフェライト生成に関与した再熱材の介在物

高温レーザー顕微鏡で観察した試料(以下再熱材)は、溶接金属を再熱したものである。その場観察においては、アシキュラーフェライトが介在物から生成・成長する様子が観察できているが、再熱することで介在物に変質している可能性も考えられ、溶接ままの介在物と比較する必要がある。ここでは再熱材でアシキュラーフェライト生成に関与した介在物の調査を行い、その代表的なものを示した。

Fig.4-2はY1材でアシキュラーフェライト生成に関与した介在物である。この介在物の大部分は非晶質を示すハローリングが観察された。低Al側ではSi-Mn系の非晶質が主体とも言われているが⁵⁾、元素分析でSi及びMnが検出されていることから、この結果と一致する。また、この非晶質に囲まれる形で結晶質が確認できた。ここで得られた電子回折像はMnSと同定できた。ゆえにY1材の介在物は非晶質及びMnSからなる複合介在物であることが確認できた。

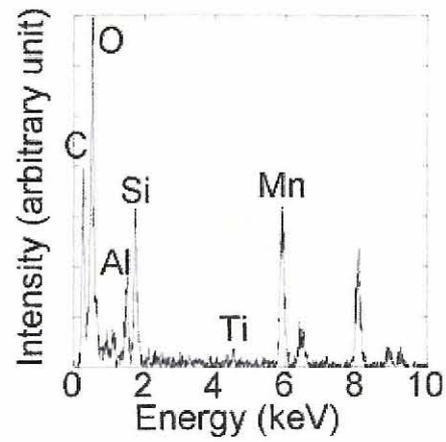
同様にFig.4-3にY2材でアシキュラーフェライト生成に関与した介在物を示す。Y1材と比べて小さいがハローリングが観察される領域が存在しており、元素分析でSi及びMnが検出されていることから、Y1材同様Si-Mn系の非晶質であった。また、結晶質からはスピネル型酸化物(MnAl_2O_4)と同定できる電子回折像得られ、それに対応した元素が検出できた。ゆえにY2材は非晶質及び MnAl_2O_4 から成る複合介在物であることが確認できた。



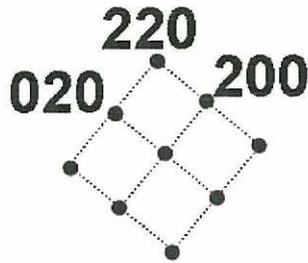
Position 1



Amorphous



Position 2



MnS [001]

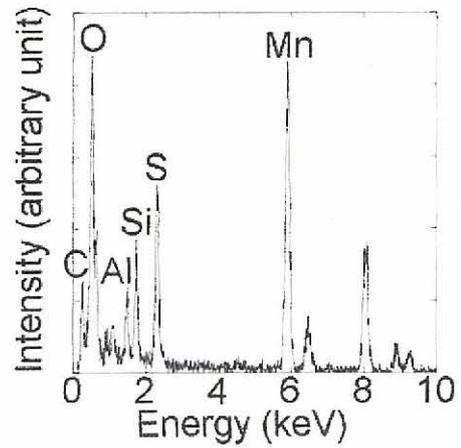


Fig.4-2 TEM analysis of inclusion in Y1 (Al/O=0.48, reheated)

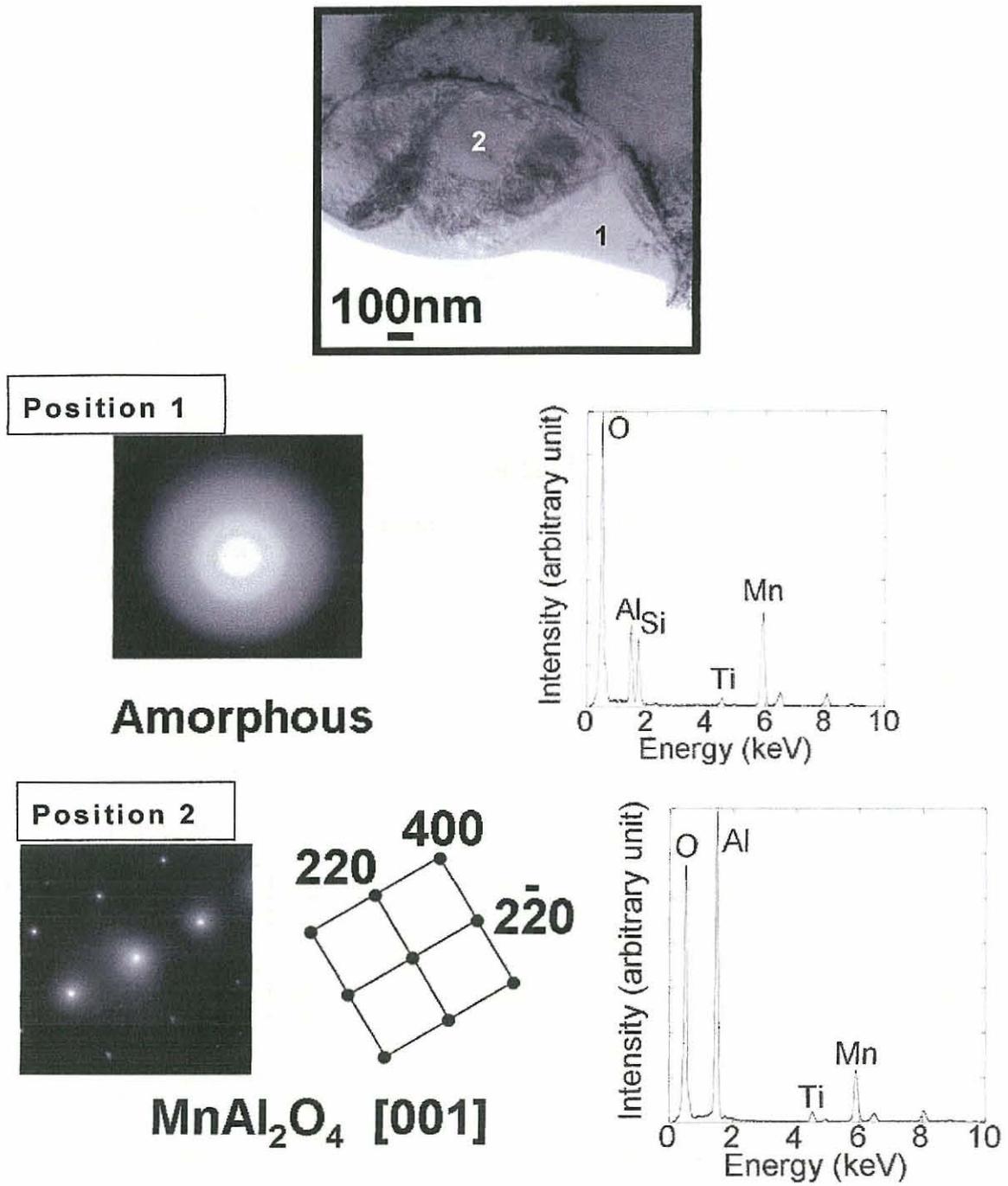


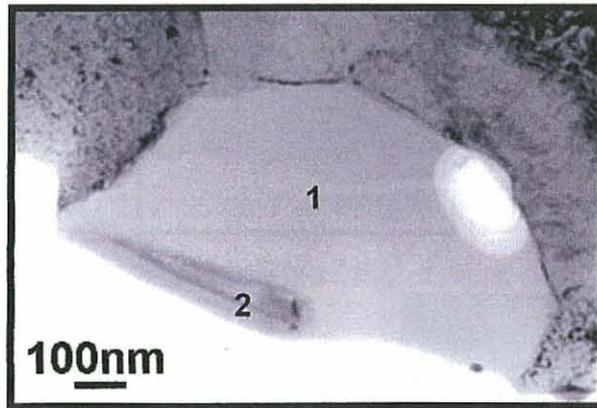
Fig.4-3 TEM analysis of inclusion in Y2 (Al/O=0.73, reheated).

4.3.2 アシキュラーフェライト生成に関与した溶接ままの介在物

溶接ままでは、再熱材のように介在物からフェライトラスが生成する様子を直接観察できないため、Fig.4-1 で示したように介在物からフェライトが生成していると考えられる場所を FIB で薄膜化した。以下に溶接ままの Y1 材及び Y2 材でアシキュラーフェライト生成に関与した介在物の代表的なものを示す。

Fig.4-4 は Y1 材の介在物である。この介在物は大部分でハローリングが観察された。元素分析で Si、Mn が検出されていることから Si-Mn 系の非晶質と同定できた。また、結晶質では MnAl_2O_4 と同定できる回折が得られ、元素分析により対応した元素が検出された。したがって、再熱材と同様に非晶質が主体の複合介在物であることが確認できた。

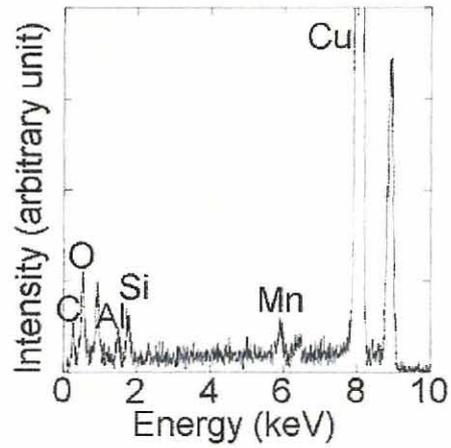
Fig.4-5 は Y2 材の介在物である。Y1 材より微小な領域から非晶質を示すハローリングが観察された。また、結晶質は 3 相に分かれていたが、得られた回折はすべて MnAl_2O_4 と同定できた。したがって、Y2 材においても微小な非晶質及び MnAl_2O_4 からなる複合介在物であり、再熱材と同様であることが確認できた。



Position 1



Amorphous



Position 2



MnAl₂O₄ [587]

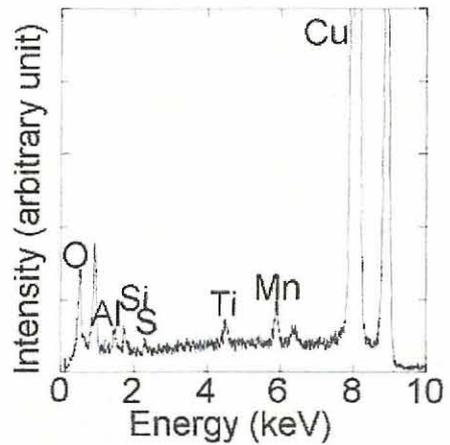
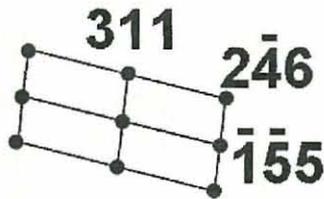


Fig.4-4 TEM analysis of inclusion in Y1 (Al/O=0.48, as-welded)

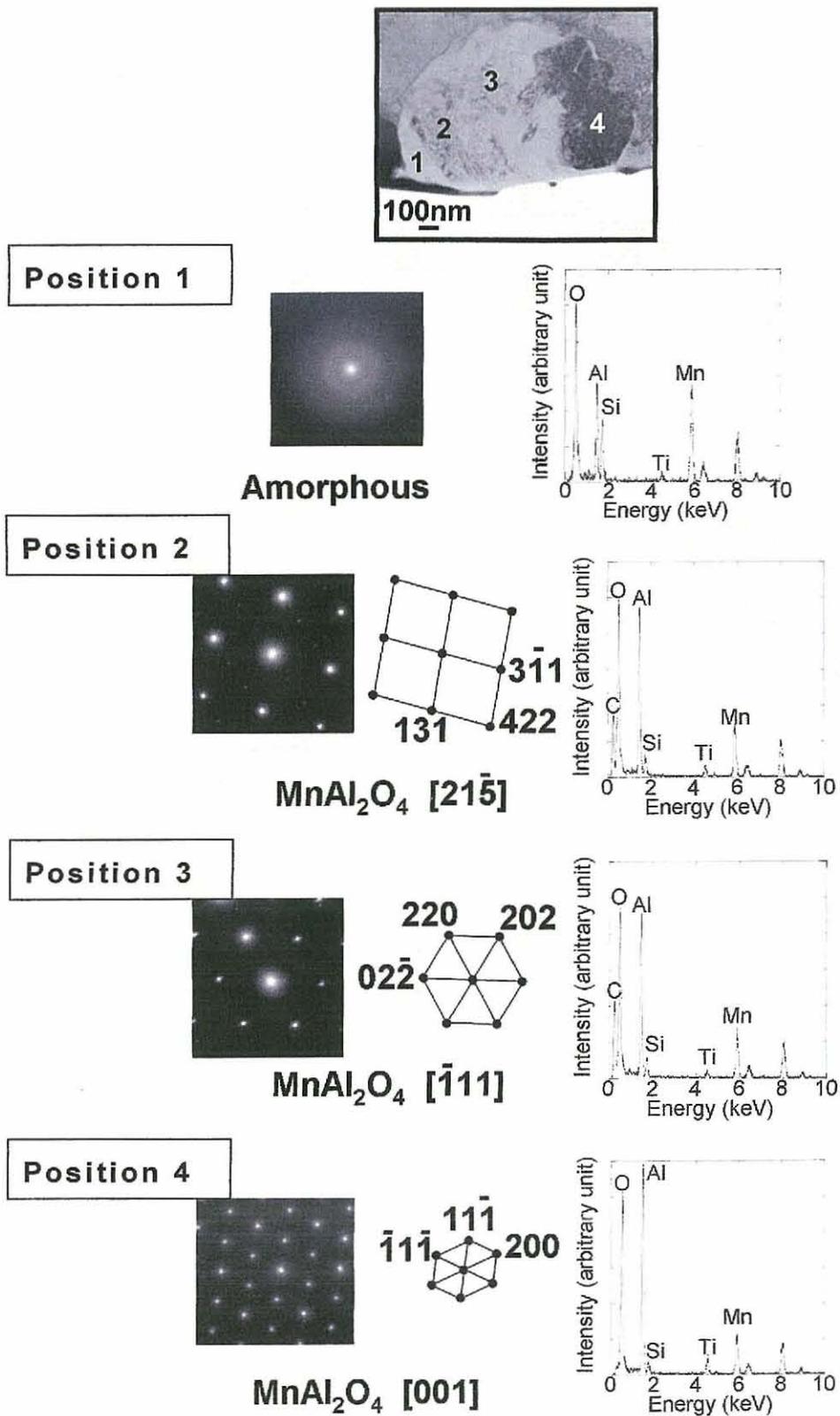


Fig.4-5 TEM analysis of inclusion in Y2 (Al/O=0.73, as-welded)

4.3.3 介在物の元素濃度マッピング分析

Y1材及びY2材でアシキュラーフェライトに関与した介在物はMn-Si系非晶質、MnS及びMnAl₂O₄が複合したものであった。Y1材では非晶質がフェライトと接している様子が観察でき、Y2材では非晶質及びMnAl₂O₄が接している様子が観察された。これまでに、MnAl₂O₄はフェライトとの良好な結晶整合性から、フェライト生成核として働くという報告⁹⁾はあったが、非晶質がフェライト生成核として働くという報告はない。そこで、元素濃度マッピング分析により、介在物の組成を視覚化した。

Y1材の介在物のマッピング分析結果をFig.4-6(再熱材)及びFig.4-7(溶接まま)に示す。これらの介在物はSi-Mn系の非晶質主体であったため、介在物全体からSi及びMnが検出されている。MnSと同定した場所ではS及びMnが検出されており、MnAl₂O₄と同定した場所ではAl,Mn及びTiが検出されている。MnAl₂O₄は(Mn,Ti)(Al,Ti)₂O₄と表されるように、Tiが固溶することが知られている。回折から求めた格子定数がMnAl₂O₄と変わらなかったことから、検出されたTiは極少量だと考えられる。この分析で注目すべきは、二つの介在物の表層でTiが検出されていることである。しかしながら、この表層のTiに対応して検出されている元素は確認できない。

Y2材のマッピング分析結果をFig.4-8(再熱材)及びFig.4-9(溶接まま)に示す。この介在物においても、非晶質に対応して、Si及びMnが検出され、MnAl₂O₄に対応してAl、Mn及びTiが検出されている。また、S及びMnが検出されている場所があり、一部にMnSが存在すると判断できる。この介在物においてもY1材同様に、介在物表層にTiが検出されているが、ここで分析した元素には対応して検出されているものは存在しない。

この介在物表層に検出された Ti がアシキュラーフェライト生成に関与しているなら、ベイナイトのみが観察された Y3 材においては存在しないはずである。Fig.4-10 に Y3 材の介在物の分析結果を示す。この介在物は元素分析で Al-O が検出される領域だけであり、 Al_2O_3 と同定した。Al/O 比が Al_2O_3 の化学量論比である 1.12 を超えると介在物が Al_2O_3 になると言われているが¹⁵⁾、Y3 材の Al/O 比が 1.52 であることから、この結果と一致している。元素濃度マッピング分析では、介在物全体に Al が検出されている。Y1 材及び Y2 材で注目した表層の Ti は、Y3 材では検出されなかった。

上記に示すように、Y1 材及び Y2 材中の介在物は、再熱材及び溶接ままだに違いは無く、Mn-Si 系非晶質、MnS 及び MnAl_2O_4 が複合しており、さらにその表層には Ti が検出されていた。つまり、介在物は再熱した場合でも溶接ままだと違いが無く、アシキュラーフェライト生成には介在物表層の Ti 重要であると考えられる。以後、再熱材及び溶接ままだの介在物を同様として扱い、この表層の Ti の調査を行った。

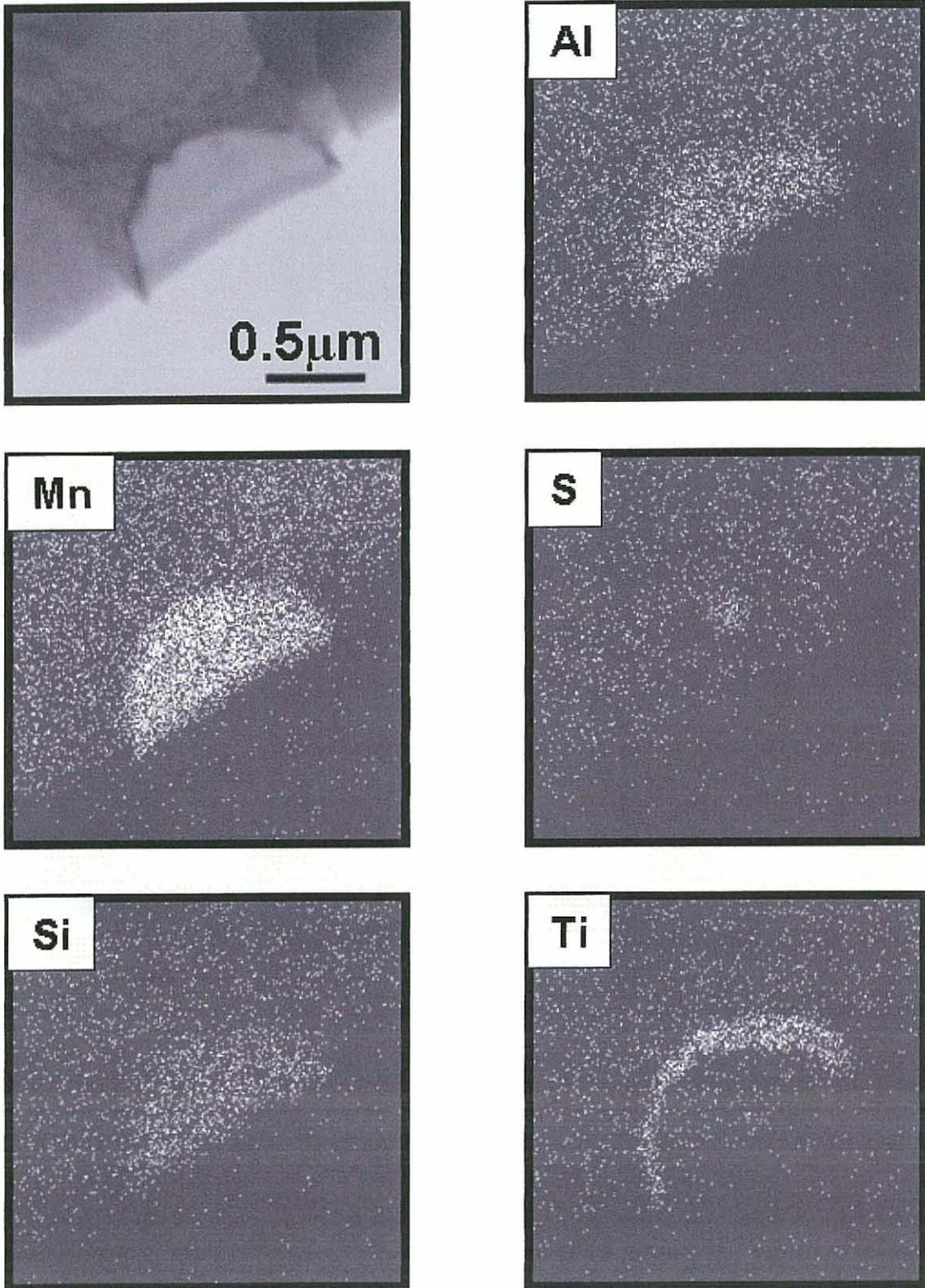


Fig.4-6 EDS mapping analyses at inclusion in Y1 (Al/O=0.48, reheated)

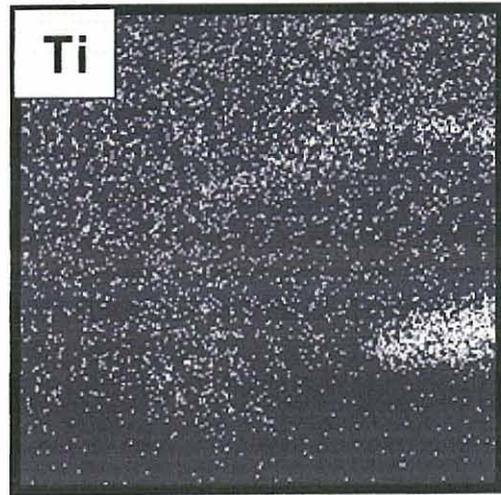
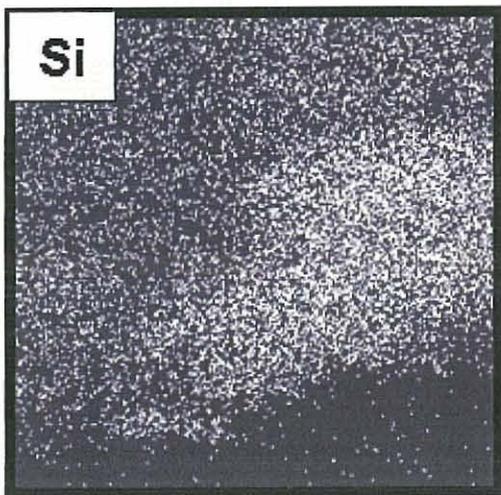
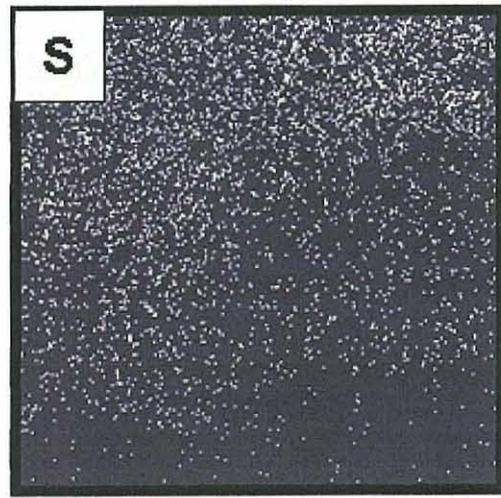
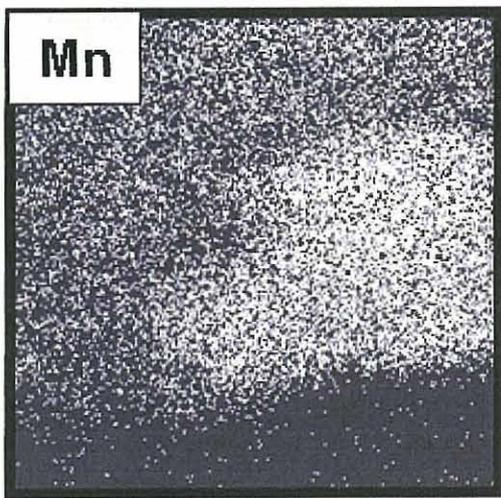
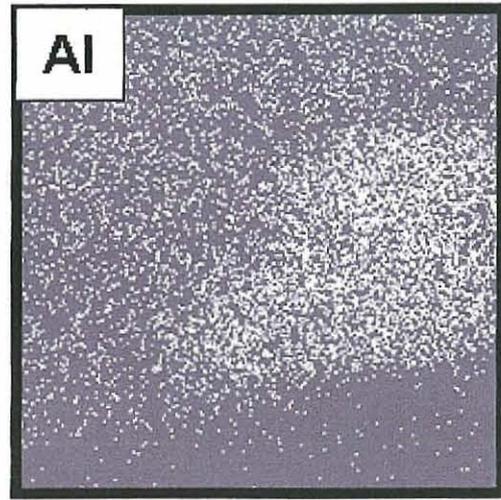


Fig.4-7 EDS mapping analyses at inclusion in Y1 (Al/O=0.48, as-welded)

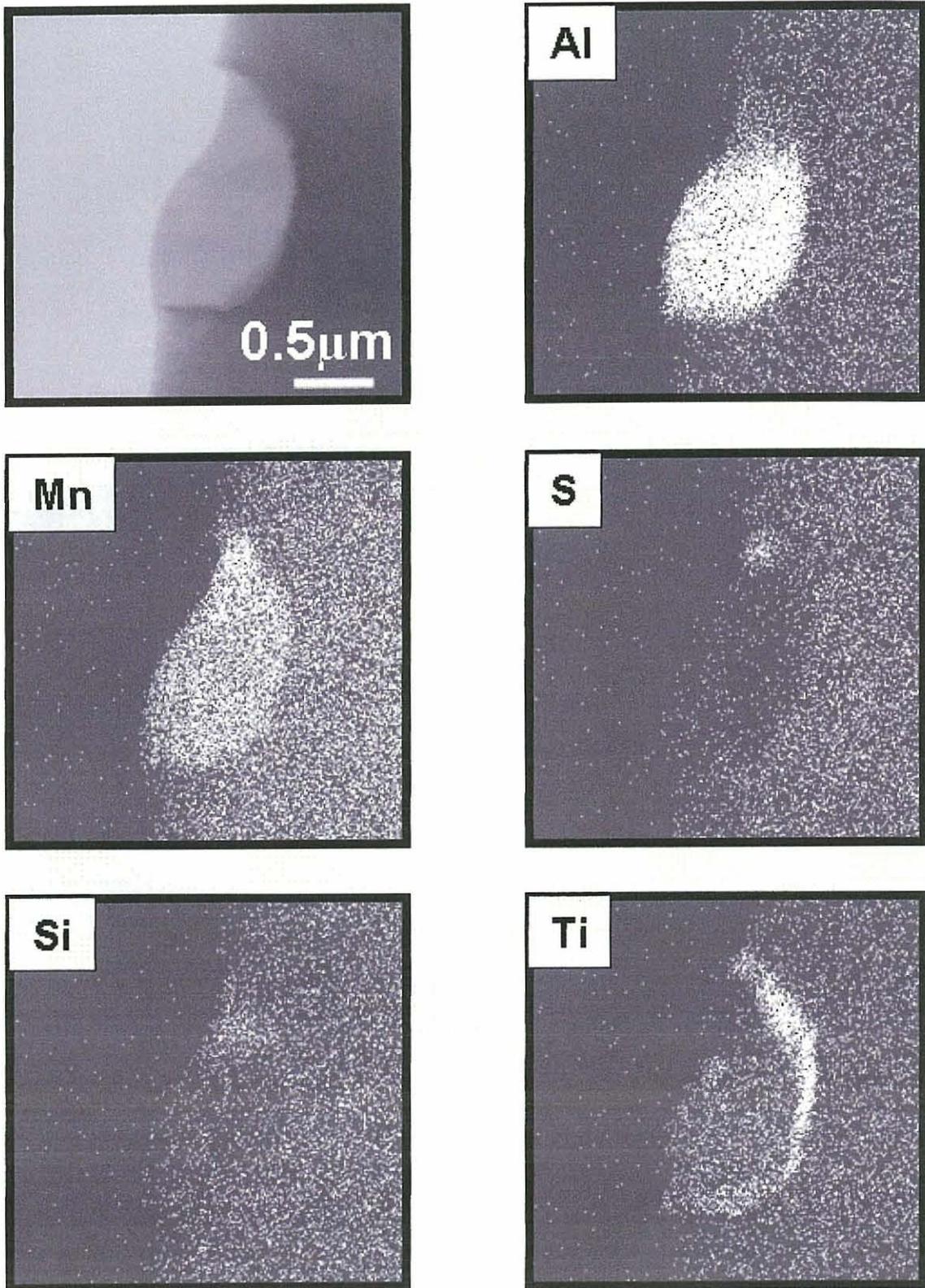


Fig.4-8 EDS mapping analyses at inclusion in Y2 (Al/O=0.73, reheated)

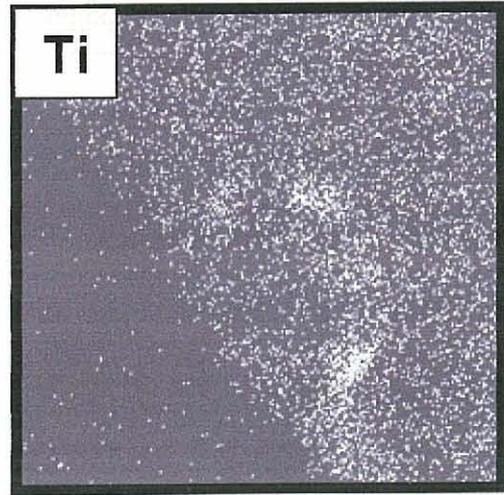
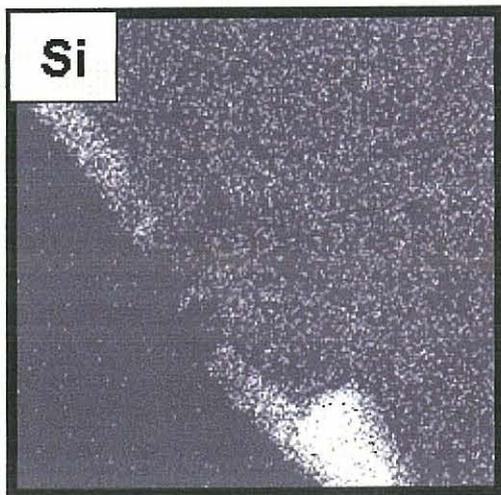
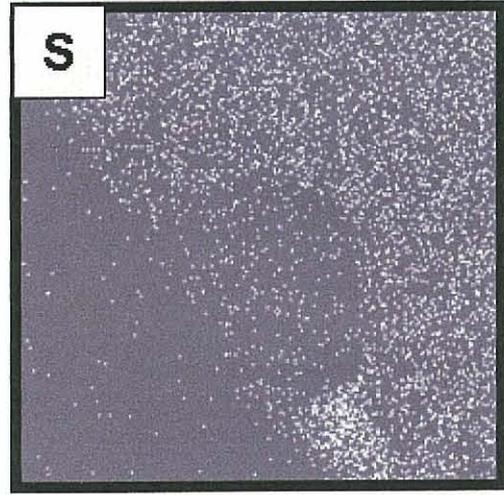
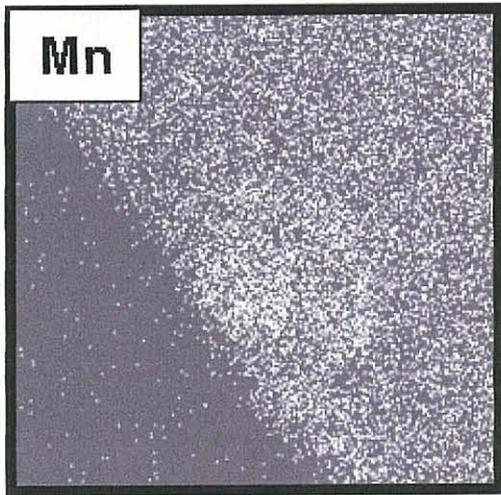
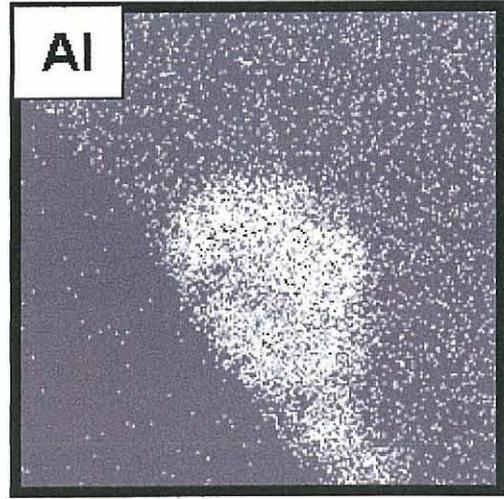
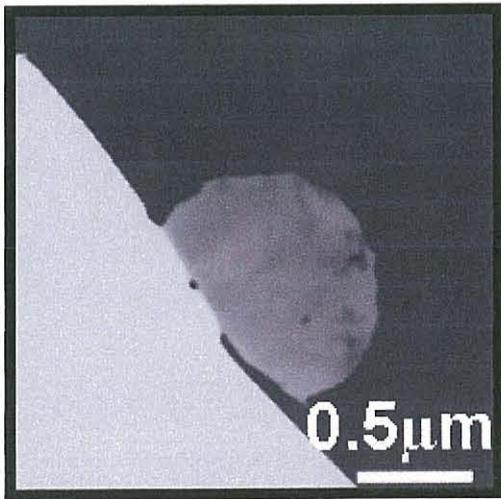


Fig.4-9 EDS mapping analyses at inclusion in Y2 (Al/O=0.73, as-welded)

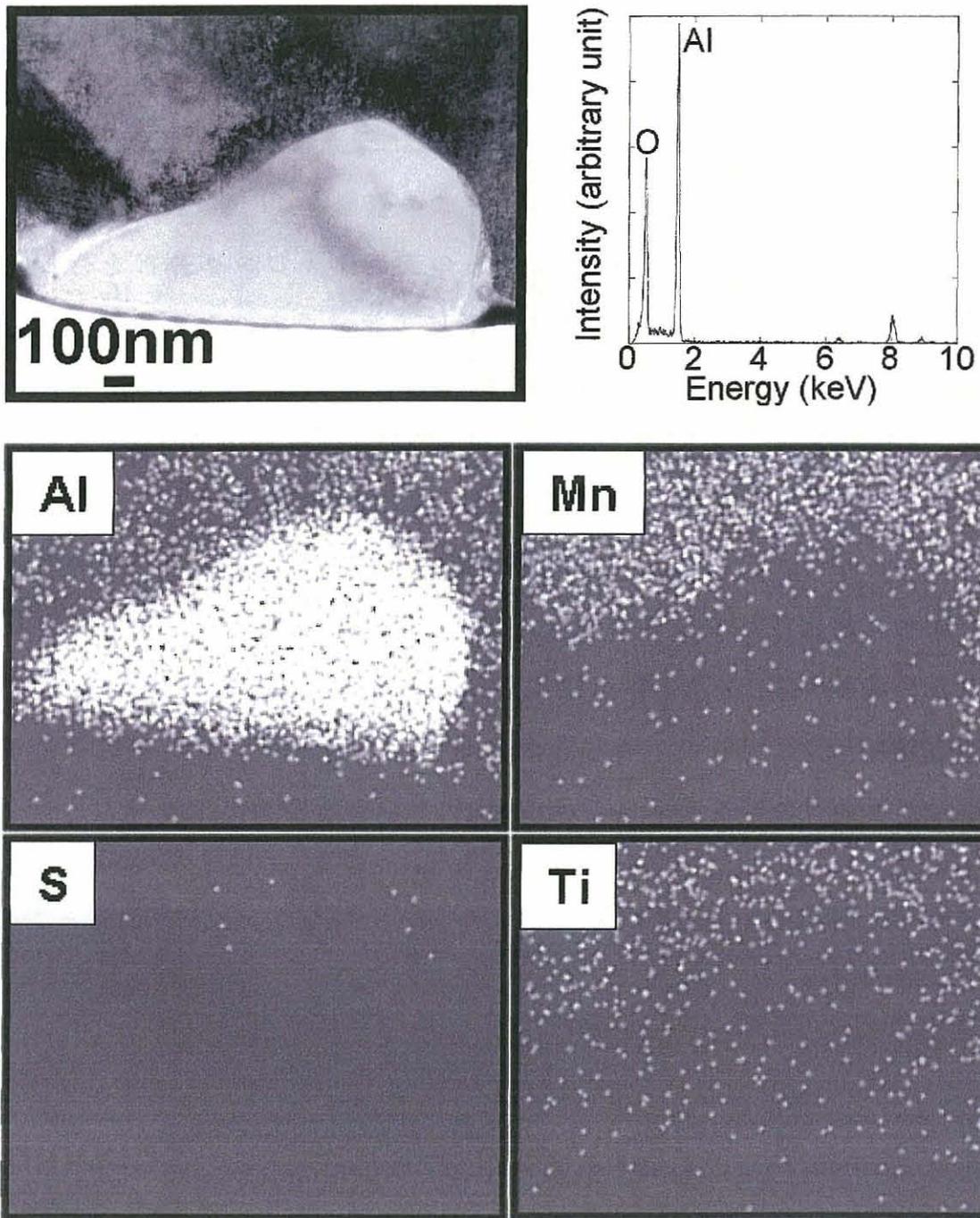


Fig.4-10 Bright field image and EDS analysis at inclusion in Y3
(Al/O=1.52, reheated)

4.3.4 介在物表層の Ti

介在物表層では、アシキュラーフェライト生成に関与した介在物でのみ Ti が検出されたことから、Ti の調査はアシキュラーフェライト生成メカニズムの解明に重要である。まず、この表層の Ti が酸化物であるか窒化物であるか調査するため、それらの元素マッピング分析を行った (Fig.4-11)。さらに点分析によりその領域の組成を確認した (Fig.4-12)。Ti のマッピング分析によりこの介在物においてもその表層に Ti が検出されているのが確認できる。内部にも一部 Ti が検出される場所が存在しており、点分析で Ti-Al を主成分とする酸化物だと確認できた。酸素と窒素のマッピング分析では、酸素は介在物全体で検出されているのに対し、窒素は検出されておらず、この介在物中には窒化物は存在していないことが確認できる。介在物表層の点分析でも O のみが検出されており、Ti 酸化物がアシキュラーフェライト生成に重要であることが確認できた。

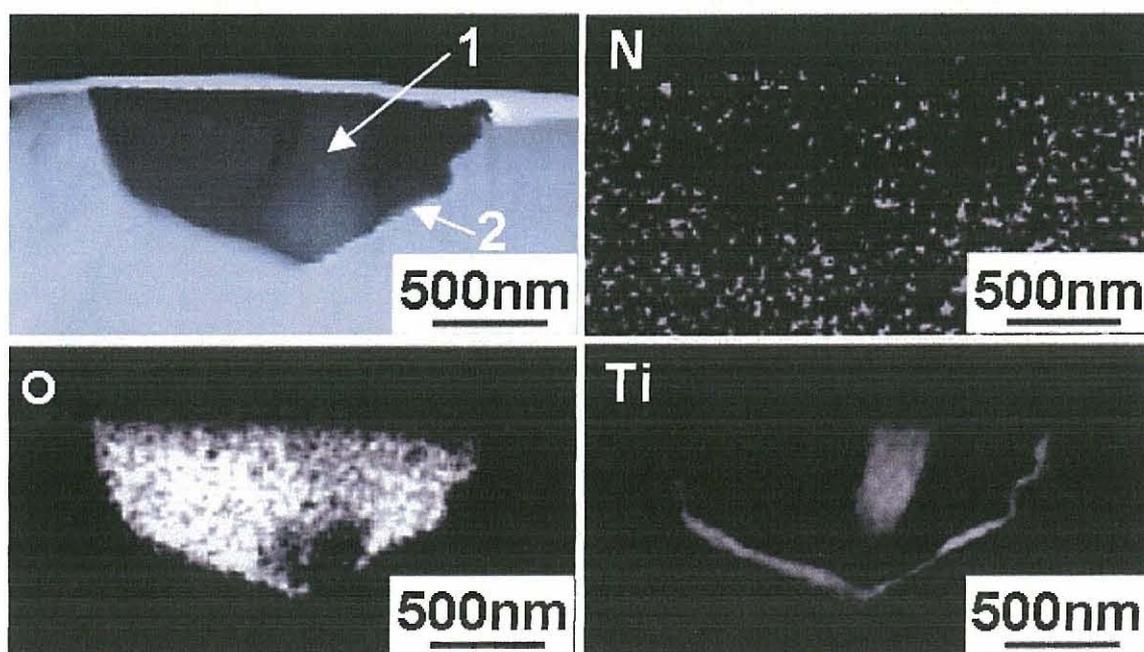


Fig.4-11 HAADF-STEM image and EDS mapping analyses

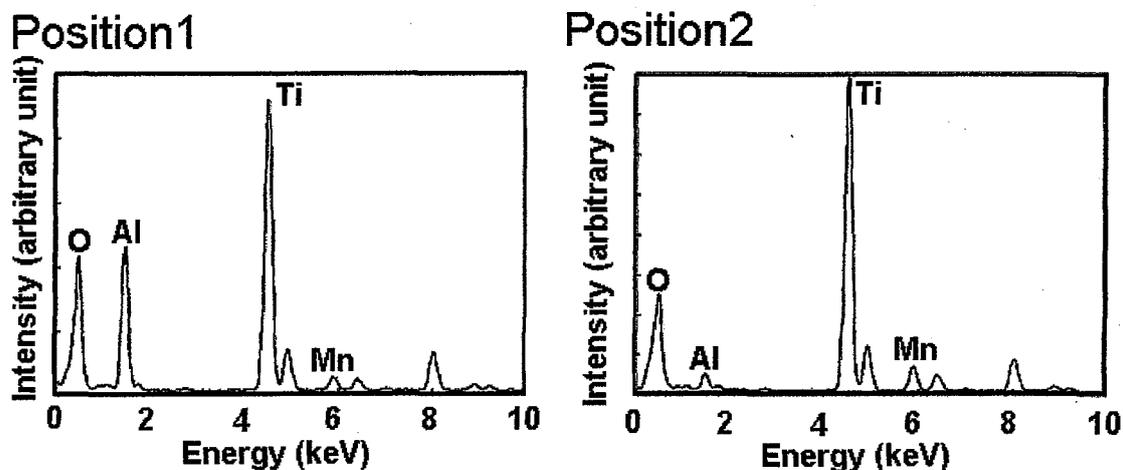


Fig.4-12 EDS spectrum of each position

Fig.4-13 に Fig.4-11 の Position2 に対応する界面での TEM 観察結果を示す。ここでは介在物内部の非晶質からのハローリング、隣接したフェライトの回折、介在物表層の Ti 酸化物からの回折が確認できた。この Ti 酸化物は TiO と同定でき、暗視野からこの TiO は数十 nm 程度であることが確認できた。

Fig.4-14 に Y1 材で同様にアシキュラーフェライト生成に関与した介在物の界面での TEM 観察結果を示す。この場合においても TiO と同定でき、そのサイズが数十 nm であることが確認できた。

つまり、アシキュラーフェライトが観察された Y1 材では非晶質主体の介在物、Y2 材では $MnAl_2O_4$ 主体の介在物と違いがあったが、何れの介在物表層にも微小な TiO が存在しており、この TiO がアシキュラーフェライト生成に有効に働いていると考えられる。

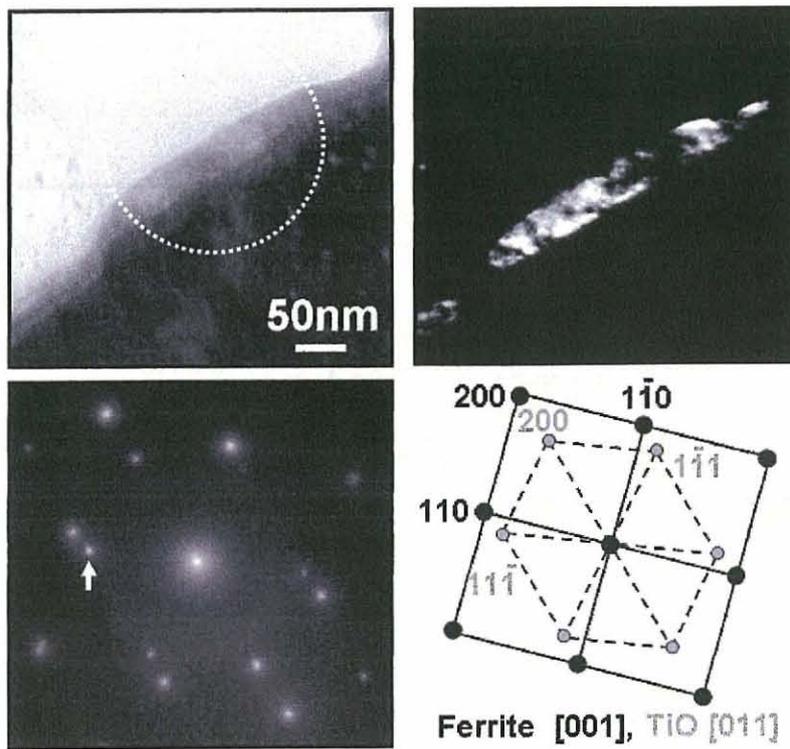


Fig.4-13 TEM Analyses of inclusion surface in Y2 (Al/O=0.73, Position2)

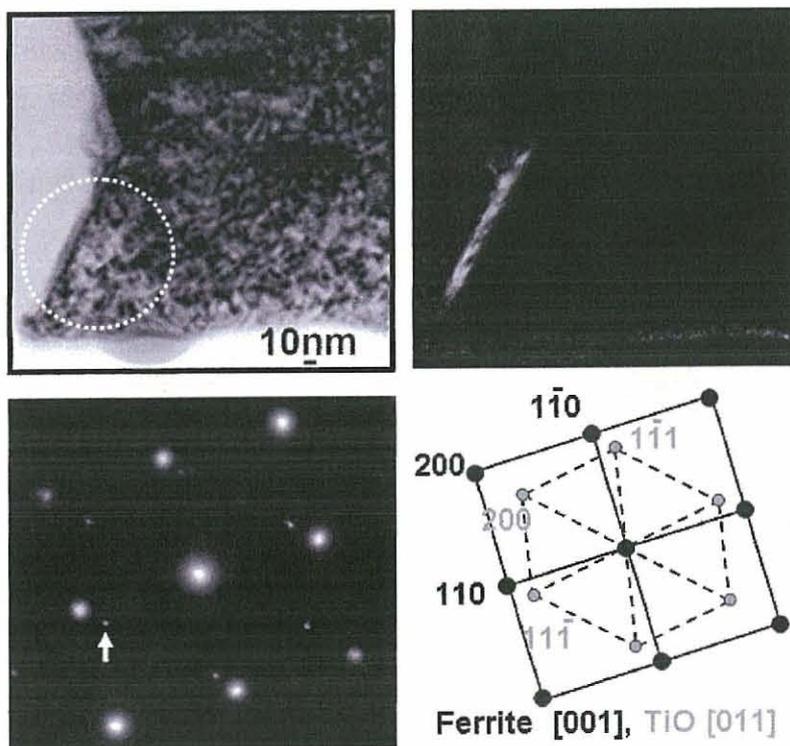


Fig.4-14 TEM Analyses of inclusion surface in Y1 (Al/O=0.48)

4.3.5 酸素量の異なる溶接金属の介在物

Y1材及びY2材の介在物表層に数十nmのTiOが確認できたが、これらはAl/O比を制御したものであり、このような場合でのみ介在物表層に微小なTiOが存在することも考えられる。そこでサブマージアーク溶接で形成した酸素量の異なる溶接金属(酸素量280ppm)であるY4材の介在物を調査した。まず、Fig.4-15に溶接ままの組織の解析結果を示す。EBSD法による測定条件は第3章と同様である。このフェライト相の逆極点図方位マップでは、微細なアシキュラーフェライトが観察でき、フェライト粒間は大角粒界であった。フェライトの{110}の極点図はY1材やY3材と同様であり、Y4材においてもK-S関係が成り立っていた。

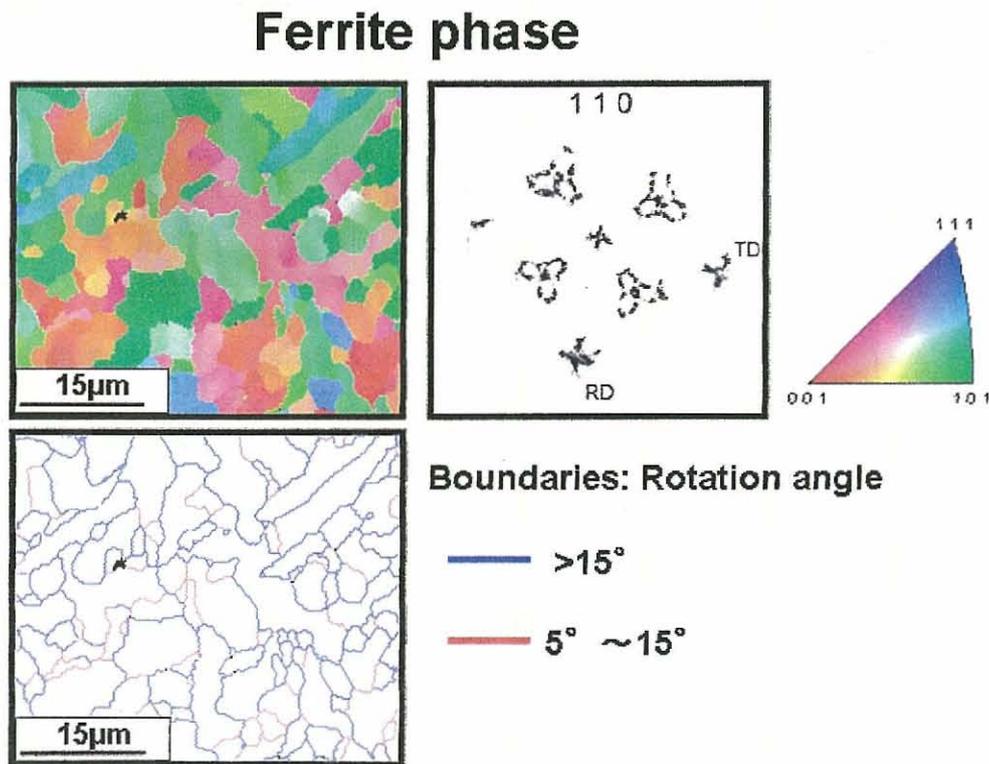


Fig.4-15 The corresponding crystal-orientation map measured in the Y4 (Al/O=0.50, as-welded) by EBSD analysis. Inverse pole figure color map show the ferrite phase. {110} pole figure showing the crystallographic orientation corresponding to the ferrite phase.

Fig.4-16 に Y4 材でアシキュラーフェライトの生成核として働いていた介在物を示す。この場合も介在物表層に TiO と同定できる領域が存在しており、暗視野からそのサイズも今までと同様に数十 nm であることが確認できた。

以上からこの介在物表層の TiO がアシキュラーフェライト生成に効果的に働くと考えられ、その生成機構を検討した。

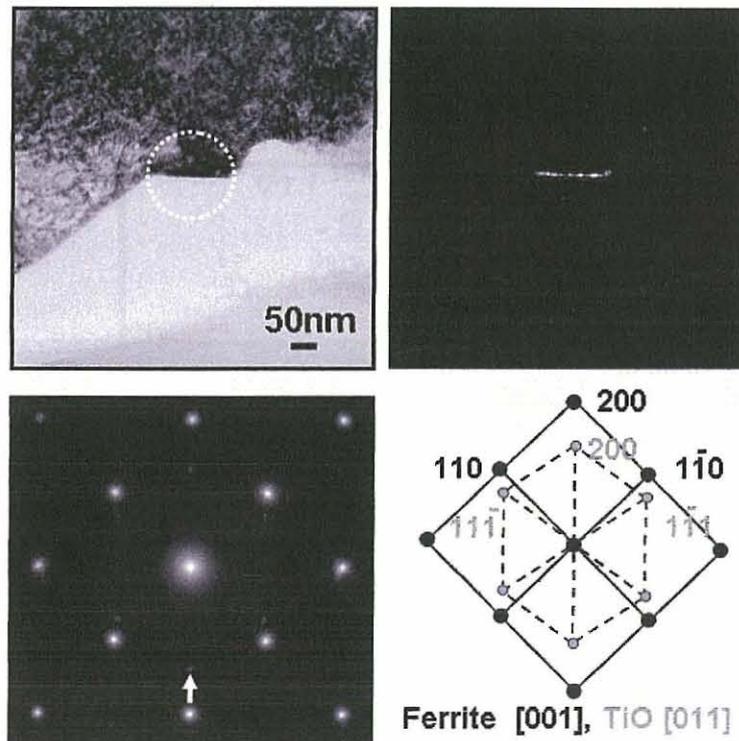


Fig.4-16 TEM Analyses of inclusion surface in Y4 (Al/O=0.50)

4.4 アシキュラーフェライト生成メカニズム

4.4.1 不活性な介在物からの不均質核生成説

アシキュラーフェライトの生成メカニズムとしては種々あり、ここでは各説と本実験結果を比較することで、そのメカニズムを検討した。

不活性な介在物からの不均質核生成説において介在物は単に不活性な不均質核生成サイトとして働くと考えられている。つまり、介在物とアシキュラーフェライト間に特定の関係はなく、粒界からのフェライト生成能が高い場合には粒内ではフェライト生成能の高い介在物しか異質核として作用しないが、粒界でのフェライト生成能が低下した場合にはフェライト生成能の低い介在物も粒内の異質核として働くと考えている(11,16,17)。

第3章で粒界へのボロン偏析の簡単な見積もりに示したように、供試材ではフェライト変態開始前にボロンが粒界に偏析し、粒界からのフェライト生成が十分に抑制されていると考えられる。一方、アシキュラーフェライトが生成した Y1 材、Y2 材および Y4 の介在物と、ベイナイトのみが観察された Y3 材の介在物で違いがあることも確認できている。したがって、この説においては実験結果を説明できない。

4.4.2 熱収縮差説

この説は介在物とオーステナイト粒の熱膨張係数の差により転位が導入され、フェライト生成を促進するという考えに基づいている。つまり、オーステナイトとの熱膨張係数差が大きい介在物ほど、生成核として効果的であると考えられる(18-20)。

Fig.4-17 に各介在物とオーステナイトとの熱膨張係数を示し、その差を検討した。Y1 材や Y2 材で観察された $MnAl_2O_4$ は効果的であるが、介在物表層で観察された TiO はそれほど効果的ではない。さらに、 Al_2O_3

は効果的な介在物だと考えられるが、 Al_2O_3 が観察された Y3 材ではベイナイトが観察されている。つまり、この説においても本結果を説明するのは難しい。

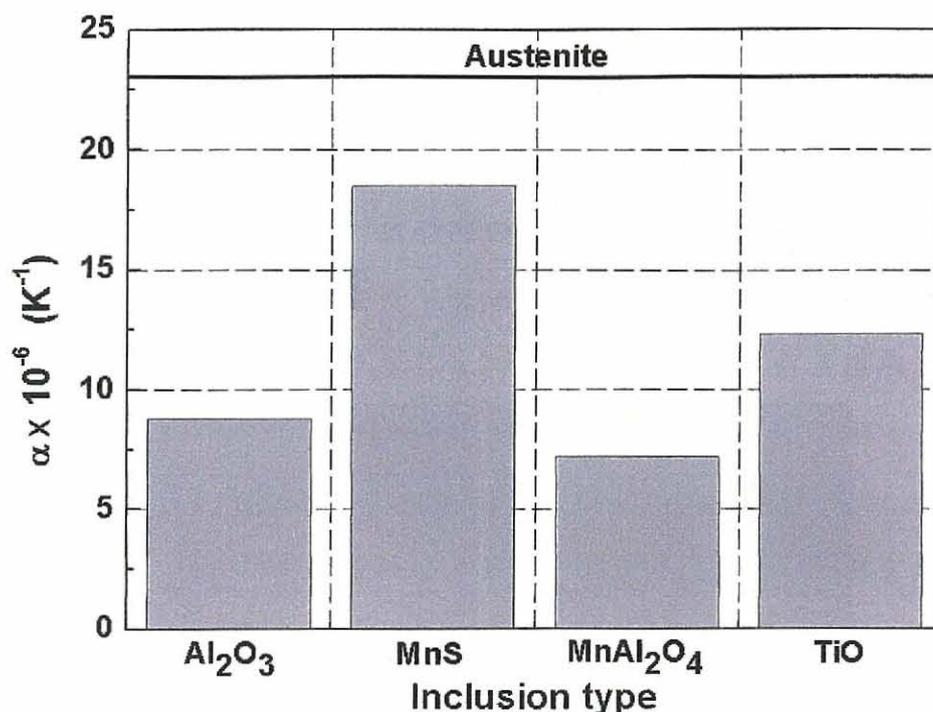


Fig.4-17 Relationship between inclusion type and linear thermal expansion coefficient.

4.4.3 結晶整合性説

この説では、フェライト相と結晶整合性の良好な介在物がフェライト生成核として効果が大きいと言われている^{21・24}。結晶整合性の計算には、以下の式が用いられている。

$$\delta_{(hkl)_n}^{(hkl)_s} = \sum_{i=1}^3 \frac{|(d[uvw]_s^i \cos \theta_1) - d[uvw]_n^i|}{3} \times 100 \quad (4.1)$$

この時、 $(hkl)_s$ は核生成触媒の低次指数面、 $(hkl)_n$ は核生成鉄の低次指数面、 $[uvw]_s$ は $(hkl)_s$ 面の低次指数方向、 $[uvw]_n$ は $(hkl)_n$ 面の低次指数方向、 $d[uvw]_s$ は $[uvw]_s$ に沿う原子間距離、 $d[uvw]_n$ は $[uvw]_n$ に沿う原子間距離、 θ_1 は $[uvw]_s$ と $[uvw]_n$ 間の角度である。この(4.1)式では、結晶型が異なる物質においても適用できるように両方の格子配列間の角度差を考慮してある。

Table4-2に各介在物との結晶整合性を示す。Y1材及びY2材で観察された $MnAl_2O_4$ は非常に効果的であると言われているように、その値は1.8%と非常に良い。それに対しMnSでは8.8%とそれほど効果的ではない。また、非晶質も観察されているが、この結晶整合性では評価することが出来なかった。介在物表層にはTiOが存在していたが、この結晶整合性は3.0%と良好である。Y1材ではこのTiOが非晶質の周囲に存在しており、最も整合性の良いものが生成核として働いているが、Y2材においては最も整合性の良い $MnAl_2O_4$ の周囲にTiOが存在していることから、本結果を説明するのは難しい。

Table4-2 Misfit values between different substrates and ferrite.

Substrate	Relation of planes between nucleating substrate (S) and α Fe	Misfit(%)
$MnAl_2O_4$	$\{100\}S//\{100\}\alpha Fe$	1.8
TiO	$\{100\}S//\{100\}\alpha Fe$	3.0
TiN	$\{100\}S//\{100\}\alpha Fe$	4.6
BN	$\{110\}S//\{100\}\alpha Fe$	6.5
CuS	$\{111\}S//\{111\}\alpha Fe$	2.8
MnS	$\{111\}S//\{111\}\alpha Fe$	8.8
Al_2O_3	$\{0001\}S//\{111\}\alpha Fe$	16.1

4.4.4 Mn 欠乏層説

この説は、介在物や介在物上の MnS の析出によりフェライト相側にオーステナイト安定化元素である Mn が欠乏した領域ができ、局所的にフェライト変態を駆動すると考えている¹⁸⁾。

栗飯原等²⁵⁾は、大入熱溶接における粗粒 HAZ 部の熱履歴を再現した履歴を与え実験を行っている。FIB による加工で介在物を薄膜化し、介在物周辺の Mn 濃度を TEM-EDS 分析により詳細に測定し粒内フェライト変態機構について考察している。保持時間にもよるが、不均質核生成に関与した介在物は $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MnS}+\text{TiN}$ 複合介在物や MnS が報告されており、MnS 近傍のオーステナイト中の Mn 濃度分布を測定した結果、Mn 希薄域の形成を確認している。この結果は MnS 溶解・析出によるオーステナイト中の Mn 濃度分布の計算結果と良く一致したと報告されている。この Mn 濃度低下とアシキュラーフェライト生成挙動がよい対応を示していることから、その生成に大きな役割を果していると考えている。

また、大矢等²⁶⁾は Ti_2O_3 の Mn 吸収に伴う鋼中 Mn 欠乏層の形成挙動を把握することを目的とした実験を行っている。ここでは、Mn を含有するオーステナイトと Ti_2O_3 の接合試料の熱処理を行った際に Ti_2O_3 中に Mn が固溶すると同時にオーステナイト中界面 Mn 濃度が低下することを確認している。

何れの実験においても Mn 濃度の分析は高温のオーステナイト中で行われている。本研究では高温で調査することが出来なかったため、室温で EDS ライン分析を行うことで調査した。Fig.4-18 に EDS ライン分析結果を示す。まず、Ti のライン分析では介在物内部の Ti-Al を主体とする酸化物(400nm 付近)と介在物表層の TiO(1000nm 付近)で強度が上昇しており、介在物とフェライトの界面が 1000nm を超えた辺りであるこ

とが確認できる。Mn のライン分析で 1000nm を超えたところの強度を確認すると、矢印で示した場所で局所的に減少した領域が観察された。この領域は数十 nm 程度であり、オーステナイト中に観察された Mn 欠乏層の報告と同程度である。しかし、さらにフェライト側に行くと、それ以上に Mn 濃度が減少している場所も存在している。ゆえに、Mn 欠乏層が存在するだけでフェライト生成を促進するとは考えにくい。整合した界面付近に Mn 欠乏領域ができることで、補助的な役割を果たしている可能性は考えられる。

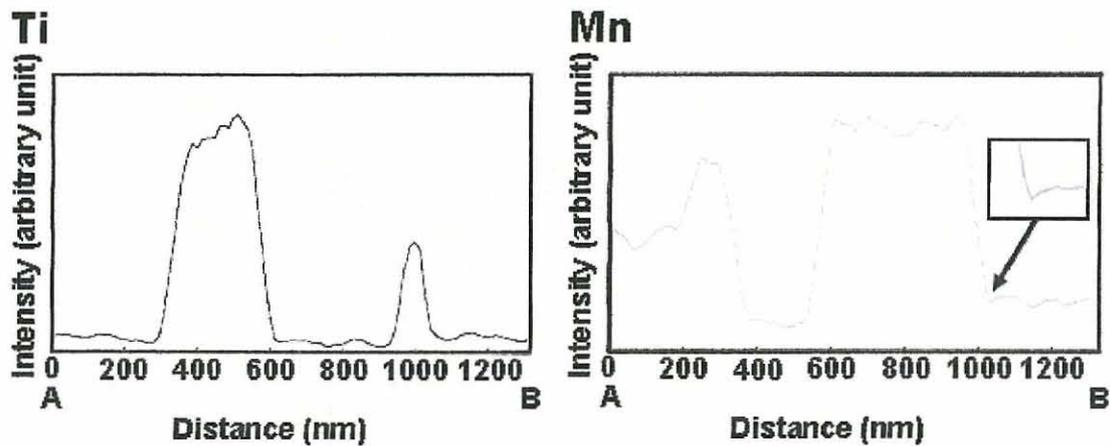
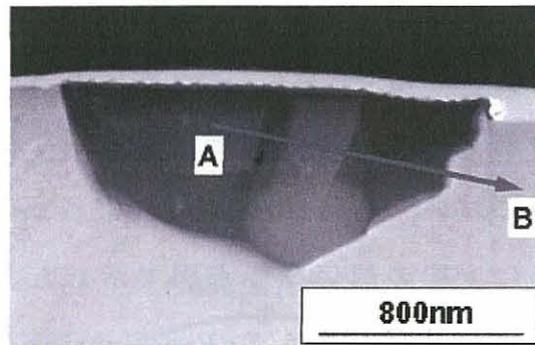


Fig.4-18 EDS line analyses from A to B in Y2 (Al/O=0.73)

4.5 TiO によるアシキュラーフェライト生成機構

4.5.1 実界面での結晶整合性

何れの説においてもアシキュラーフェライト生成を説明するのは難しかったが、TiO によるアシキュラーフェライト生成機構としては整合と考えるのが妥当であった。しかし Table 4-2 の値は、各介在物と隣接するフェライトの結晶整合性が最小になる最適面で接した場合であり、実界面で成り立っている保障はない。実際に Y1 材及び Y2 材では MnAl_2O_4 は観察されているが、介在物表層には TiO が存在しており、フェライト相とは接していなかった。Table 4-2 では、TiO は $\{100\}$ でフェライトと接した場合 3.0% と非常に良好な整合性を示す。ここで Fig. 4-13, Fig. 4-14, Fig. 4-16 で示した TiO とフェライトの電子回折像から平行な面と方位を調査した。5° 未満を平行とした場合に得られた面及び方向は何れの回折においても $\{110\}_{\text{TiO}} // \{100\}_{\alpha\text{Fe}}$ 、 $\langle 011 \rangle_{\text{TiO}} // \langle 001 \rangle_{\alpha\text{Fe}}$ であった。Fig. 4-19 に上記の関係を極点図で示した。この極点図には低次の平行な面を示しており、これは Baker-Nutting の方位関係^{20,27)}であることが確認できる。ここで、フェライトの格子定数を 0.287nm、TiO の格子定数を 0.418nm として(4.1)式を用いて計算する。

$$\delta_{(100)_{\alpha\text{Fe}}}^{(100)_{\text{TiO}}} = \frac{\left(\frac{|d[100]_{\text{TiO}} - d[110]_{\alpha\text{Fe}}|}{d[110]_{\alpha\text{Fe}}} + \frac{|d[110]_{\text{TiO}} - d[010]_{\alpha\text{Fe}}|}{d[010]_{\alpha\text{Fe}}} + \frac{|d[1\bar{1}0]_{\text{TiO}} - d[100]_{\alpha\text{Fe}}|}{d[100]_{\alpha\text{Fe}}} \right)}{3} \times 100$$

$$= \frac{\left(\frac{|0.418 - 0.287\sqrt{2}|}{0.287\sqrt{2}} + \frac{\left| \frac{0.418\sqrt{2}}{2} - 0.287 \right|}{0.287} + \frac{\left| \frac{0.418\sqrt{2}}{2} - 0.287 \right|}{0.287} \right)}{3} \times 100$$

$$= 2.986$$

$$\approx 3.0$$

この場合の結晶聖整合性は 3.0%である。これは Table4-2 と同様の結果であり、実界面でも非常に良好な結晶整合性を示していることがわかった。

一方、ベイナイトのみが観察された Y3 材の介在物である Al_2O_3 の結晶整合性は最適面でも 16.1%と非常に大きいことから、実界面がどのような面になっていてもフェライト生成核としては効果がないと考えられる。

以上からアシキュラーフェライトが観察された Y1 材及び Y2 材は、介在物内部は Si-Mn 系非晶質、 MnAl_2O_4 、 MnS などから構成されていたが、その表層に存在する数十 nm の TiO が隣接するフェライトと Baker-Nutting の方位関係を持ち、3.0%という良好な結晶整合性によりフェライト生成核として効果的に働いていたと考えられる。

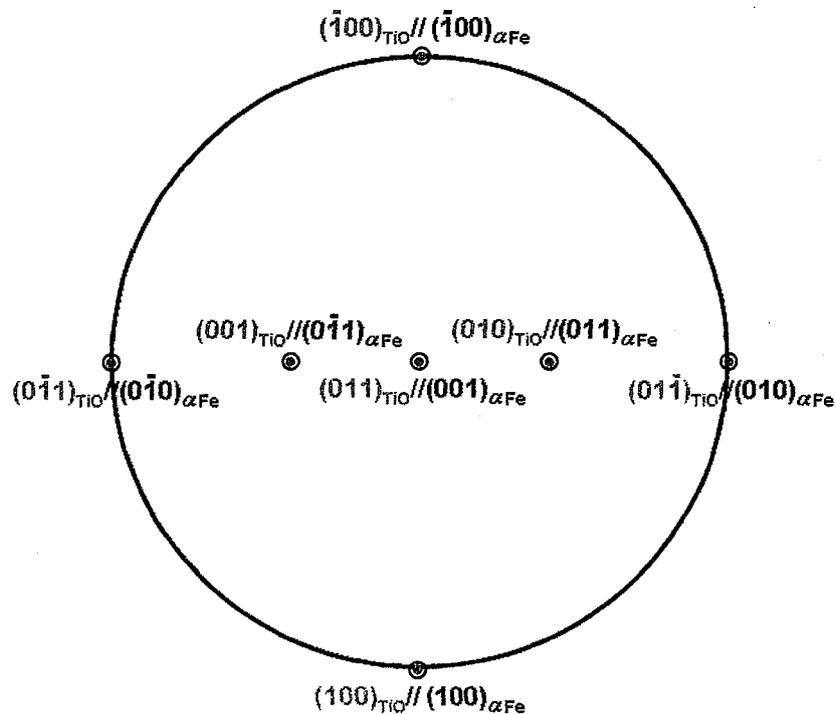


Fig.4-19 Stereographic analysis of the diffraction pattern shown in Fig.4-13, Fig.4-14 and 4-16

4.5.2 Ti 添加によるアシキュラーフェライト生成促進

Ti の添加により、アシキュラーフェライト生成を促進する報告があるが (Fig.4-20¹⁵⁾)、この場合、特に低 Al/O 比側で効果が大きいことが確認できる。これは核生成サイトとして効果的な Ti 系酸化物の増加と、Si-Mn 系の非晶質酸化物を抑制することで有効であるという報告がある^{5,12)}。本研究で用いている低 Al/O 比材 (Y1 材) においては非晶質主体の介在物が数多く観察されており、非晶質酸化物の生成が抑制されているとは考えにくい。また、TiO とフェライトが整合しているという結果から、Ti は添加されることで非晶質酸化物生成を抑制するのではなく、その非晶質酸化物の周囲に TiO が生成し、アシキュラーフェライト生成を促進すると考えられる。

また、高 Al/O 比側においても Ti の添加によりアシキュラーフェライト分率は向上している。Y2 材 (Al/O=0.73) において観察された介在物は $MnAl_2O_4$ 主体であり、一部に非晶質も観察されている。Ti 添加されていなくてもアシキュラーフェライトが生成するのはこの $MnAl_2O_4$ が良好な結晶整合性を示すためだと考えられる。この $MnAl_2O_4$ と TiO の結晶整合性は Table4-2 に示しているように同程度であり、どちらがアシキュラーフェライトと接していても、整合していればその核生成能に大きな違いは無い。つまり、Ti の添加によりアシキュラーフェライト分率が向上するのは一部に観察される非晶質の周囲に TiO が存在しているためだと考えられる。この検討は、低 Al/O 比側に比べて高 Al/O 比側で Ti 添加によりアシキュラーフェライト分率の上昇量が少ないこととも一致する。

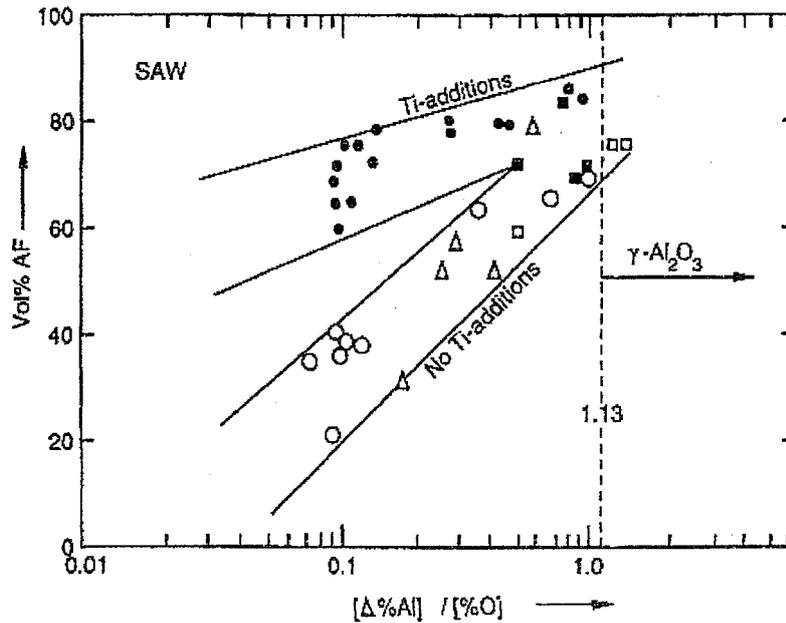


Fig.4-20 Effect of deoxidation practice (inclusion chemistry) on the AF transformation in low-alloy steel weld metals¹⁵⁾

4.5.3 介在物表層への TiO 生成

介在物表層への TiO の生成条件がわかれば、アシキュラーフェライトの生成を制御することが可能である。Y3 材で TiO が確認できていないことから、少なくとも Al 量の制御は必須であると考えられる。酸化物の形成の自由エネルギーは $Ca > Al > Ti > Si > Mn$ である。つまり Al が過剰な場合、Al 脱酸により TiO を形成するための酸素量が確保できないと予想される。供試材の化学組成より Ti 量が約 140ppm の場合、少なくとも酸素量が 280ppm から 480ppm の範囲で変化したとき、Al/O 比が 0.48 から 0.73 の範囲になるような Al 量であれば TiO は生成すると考えられる。また、今回はサブマージアーク溶接により形成しているが(入熱量は Y1 材、Y2 材及び Y3 材では 5.1kJ/mm、Y4 材では 15kJ/mm)、溶接法が異なれば入熱の違いから、本実験結果と異なる介在物が存在する可能性があるため、入熱も大変重要だと考えられる。

TiO が隣接するフェライト粒と整合していたことから、TiO が介在物表層に生成する条件として介在物内部との整合が考えられるが、本実験では TiO と $MnAl_2O_4$ の関係を明確にできなかった。しかし、この TiO が非晶質の周囲にも同様に存在していることから、介在物表層に TiO が生成するのは結晶学的に整合しているためではないと考えられる。

次にその生成温度に着目した。Y1 材及び Y2 材において、介在物の中心付近で $MnAl_2O_4$ が観察され、介在物表層で TiO が観察された。つまり、生成温度は $MnAl_2O_4$ が高温であり、TiO は低くなることが予想される。熱力学計算²⁸⁾では $MnAl_2O_4$ は高温で起こるとされており、本実験結果と一致している。また、Fig.4-21 に示す Ti 酸化物および Ti 窒化物の標準生成自由エネルギー²⁹⁾をもとに検討すると、Ti の酸化物は窒化物に比べ非常に安定であり、特に TiO が最も安定な生成物である。

以上から、TiO の生成には Al 量を制御する必要があるが、介在物表層に生成する理由としては生成温度の違いと考えるのが妥当である。

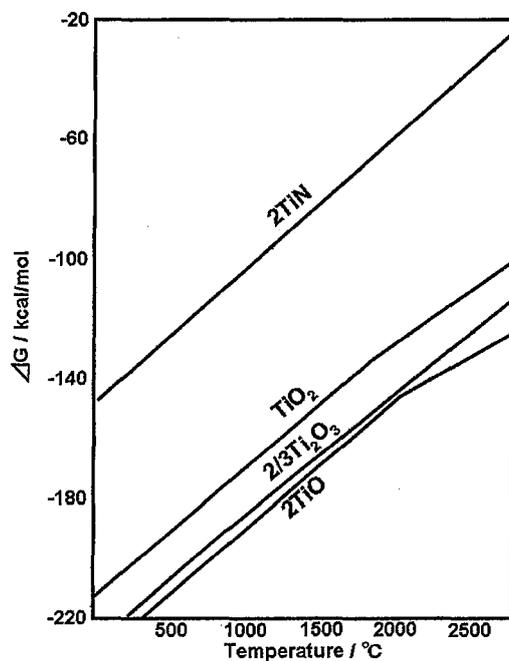


Fig.4-21 Standard free energy/ Temperature diagram for the formation

4.5.4 アシキュラーフェライト生成機構

本研究の実験結果及び考察からアシキュラーフェライト生成機構を総括し Fig.4-21 に示す。Ti-B 系低炭素鋼溶接金属において、オーステナイト粒界への B の偏析により粒界からのフェライト生成が抑制された場合、介在物表層に存在する TiO が核生成サイトとなる。この TiO と B-N の方位関係を持つ場所でフェライト生成が促進される。アシキュラーフェライトと旧オーステナイト間に K-S 関係があることから、フェライトの成長方向はその障壁面に対応する $\langle 111 \rangle_{\text{FCC}}$ 方向に成長する。

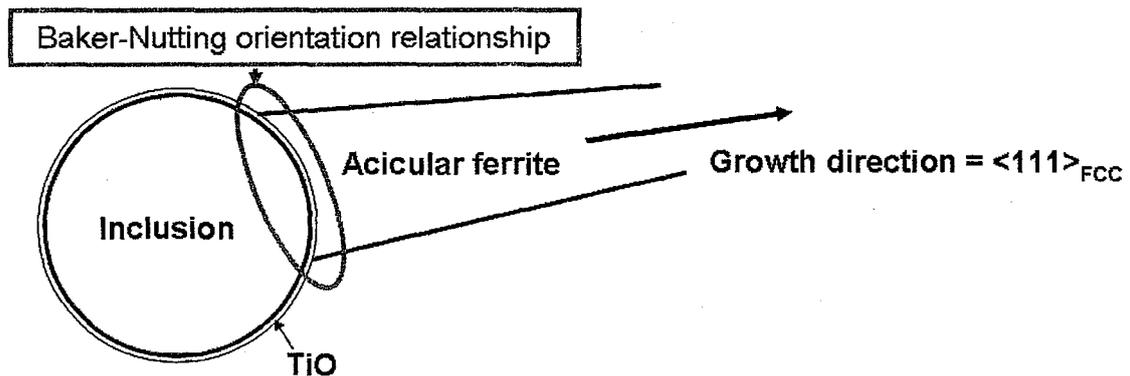


Fig.4-21 Schematic illustration for metallurgical phenomena around inclusion. The inclusions which related to acicular ferrite formation were multi-phase and surrounded by TiO. The Baker-Nutting orientation relationship was satisfied between the TiO and acicular ferrite. The Kurdjumov-Sachs orientation relationship was satisfied between the acicular ferrite and austenite.

4.6 結言

低炭素低合金鋼サブマージアーク溶接金属において形成される介在物とアシキュラーフェライトの関係を TEM により詳細に観察した。

- 1) アシキュラーフェライトが生成した Y1 材 ($Al/O=0.48$) 及び Y2 材 ($Al/O=0.73$) に存在した介在物は、再熱材、溶接まとも非晶質、 $MnAl_2O_4$ 、 MnS などからなるが、いずれの表面にも数十 nm の厚さの TiO が観察された。
- 2) 酸素量の異なる溶接金属である Y4 材 (酸素量 280ppm、 $Al/O=0.50$) においても介在物表層には数十 nm の厚さの TiO が存在していた。
- 3) この TiO 層はベイナイトのみが観察された Y3 材 ($Al/O=1.52$) には存在していなかった。
- 4) 介在物表層の TiO は隣接するフェライトと Baker-Nutting の方位関係にあった。この場合の不整合度は 3.0% であり、アシキュラーフェライト生成に有効に働いていると考えられる。
- 5) 室温において介在物/フェライト界面において、フェライト側に数十 nm の Mn 濃度が欠乏した領域が存在しており、整合界面からのアシキュラーフェライト生成促進を補助している可能性も考えられる。

第 4 章の参考文献

- 1) E.Levine and D.C.Hill: Metall. Trans. A, 8A (1977), 1453.
- 2) C.L.Choi and D.C.Hill: Weld. J., 57 (1978), 232s.
- 3) N.Mori, H.Homma, S.Okita and M.Wakabayashi: J. Jpn. Weld.Soc., 50 (1981), 174.
- 4) Y.Ito, M.Nakanishi and Y.Komizo: J. Jpn. Weld. Soc., 50 (1981), 1211.
- 5) G.Thewlis: Mater. Sci. Technol., 10 (1994), 110.
- 6) H.Terasaki and Y.Komizo: Sci. Technol. Weld. Joining, 11 (2006), 561.
- 7) T.Koseki and G.Thewlis: Mater. Sci. Technol., 21 (2005), 867.
- 8) Y.Horii: 'Effect of chemical composition on strength and toughness of welds made by large heat input submerged arc welding', PhD thesis, Osaka University, 1995.
- 9) A.R.Mills, G.Thewlis, J.A.Whiteman: Mater. Sci. Technol., 3 (1987), 1051.
- 10) S.Tsushima, S.Ohkita and Y.Horii: Quar. J. JWS, 10 (1992), 264.
- 11) J.M.Dowling, J.M.Corbett and H.W.Kerr: Metall. Mater. Trans. A, 17A (1986), 1611.
- 12) Y.Horii, K.Ichikawa, S.Ohkita, S.Funaki and N.Yurioka: Quar.J.JWS, 13 (1995), 500.
- 13) F.J.Barbaro, R.H.Edwards and K.E.Easterling: Proc.7th Australian X-ray analysis association AXAA-88, University of Western Australia, 1-14.
- 14) 日本表面科学会: 透過型電子顕微鏡 表面分析技術選書, 丸善株式会社(1999), 33.
- 15) O.Grong, A.O.Kluken, H.K.Hylund, A.L.Dons and J.Hjelen: Metall.

- Mater. Trans. A, 26A (1995), 525.
- 16) R.A.Ricks, P.R.Howell and G.S.Barritte: J.Mater. Sci, 17 (1982), 732.
 - 17) G.Thewlis, J.A.Whiteman and D.J.senogles: Mater. Sci. Technol., 13 (1997), 257.
 - 18) J.M.Gregg and H.K.D.H.Bhadeshia: Acta Metall. Mater., 42 (1994), 3321.
 - 19) Use of Fine Inclusions in Microstructure Control of Steels, Final Report of Research Comm. of Fine Inclusions, ISIJ, Tokyo, (1995)
 - 20) S.Zhang, N.Hattori, M.Enomoto and T.Tarui: ISIJ Int., 36 (1996), 1301.
 - 21) B.L.Bramfitt: Met. Trans., 1 (1970), 1987.
 - 22) T.Ohashi, T.Hiromoto, H.Fujii, Y.Nuri and K.Asano: Tetsu-to-Hagane, 62 (1976), 614.
 - 23) T.Ohashi, H.tamehiro and M.Takahashi: Materia Japan, 36 (1997), 159.
 - 24) S.Mizoguchi: CAMP-ISIJ, 15 (2002), 27.
 - 25) S.Aihara, G.Shigesato, M.Sugiyama and R.Uemori: Nippon Steel Tech. Rep., 381 (2004), 39.
 - 26) Y.Oya, T.Yoshikawa and K.Morita: Tetsu-to-Hagane, 93 (2007), 769.
 - 27) M.Mizuno, I.Tanaka and H.Adachi: Acta Mter., 46 (1998), 1637.
 - 28) T.Koseki, S.Ohkita and N.Yurioka: Sci. Technol. Weld. Joining, 2(1997), 65.
 - 29) 日本金属学会: 改訂 3 版 金属データブック, 丸善株式会社(1993), 96-98.

第 5 章 総括

本研究では、アシキュラーフェライト生成メカニズムを明確にするために、高温レーザー顕微鏡によるその場観察ならびに TEM、EDX による介在物の詳細観察に基づきアシキュラーフェライト生成核の調査を行った。

以下に、本研究で得られた結果について、各章毎にまとめて示す。

第 1 章では本研究の背景として、アシキュラーフェライトの生成機構とその問題点を定義した。そして本研究の目的と構成について述べた。

第 2 章では、溶接金属の組織形成過程の直接観察のため、高温レーザー顕微鏡を用いたその場観察手法の確立を目的とし、考えられる問題点を検討した。得られた結果は次の通りである。

- (1) 高温レーザー顕微鏡により示差熱分析(DTA)を再現した熱履歴を供試材に付与することで変態温度を調査したところ、DTA により得られた温度と一致しており、その場観察に基づく変態温度の決定は妥当である。
- (2) 試料表面に粒界フェライトの層が生成する問題に関して、拡散変態が起こる様な条件下では表面の拡散係数が粒界の拡散係数より大きいため、表面において粒界フェライト生成が促進し、高温レーザー観察像と試料内部での変態挙動が必ずしも一致しない。
- (3) アシキュラーフェライトやベイナイトのように無拡散変態に近い変態が生じる場合、拡散係数による影響が小さく、高温レーザー

観察像と試料内部での変態挙動は一致する。

- (4) 試料表面と内部のオーステナイト粒は繋がっているため、高温レーザー顕微鏡その場観察で確認できるオーステナイト粒径は妥当である。

第3章では、Al/O比を変化させたTi-B系低炭素低合金鋼溶接金属を対象に、高温レーザー顕微鏡を用いてオーステナイト/フェライト変態挙動の直接観察を行った。この直接観察に基づき、組成・速度・温度の関係を系統的に明らかにするとともに、室温でのマイクロ組織からアシキュラーフェライト及びベイナイトと旧オーステナイト間の関係を明らかにした。得られた結果は次の通りである。

- (1) 合金成分はほぼ同じでも、Al/O比により変態開始温度は大きく異なり、Al/O比が大きくなるにつれ変態開始温度は低下した。
- (2) Al/O比が0.48及び0.73のものではオーステナイト粒内からのアシキュラーフェライト生成が観察されたが、Al/O比が1.52のものでは粒界からのベイナイト変態と考えられた。
- (3) Al/O比により生成する介在物の組成は異なり、アシキュラーフェライトが観察されたY1材(Al/O=0.48)及びY2材(Al/O=0.73)では、Mn-Si-Al-Ti-Oであり、ベイナイトが観察されたY3材(Al/O=1.52)ではAl-O-Mn-Sであった。
- (4) アシキュラーフェライトやベイナイトは旧オーステナイト粒とK-S(Kurdfumov-Sachs)関係にあり、その成長方向は障壁面に対応

する $\langle 111 \rangle_{\text{FCC}}$ 方向だと考えられる。

- (5) 高温レーザ顕微鏡観察によるフェライト生成サイトの直接観察に基づき組織を分類し、CCT図を作成した。Al/O比が増加するに従いフェライトノーズが長時間側にシフトし、ベイナイト領域の高温側にアシキュラーフェライト領域が存在する。また、Al/O比が最も高いY3材(Al/O=1.52)ではアシキュラーフェライト領域が存在しないと考えられる。

第4章では、高温レーザ顕微鏡その場観察に基づきアシキュラーフェライトの核生成に関与した介在物を薄膜化し、TEMにより詳細に観察した。

得られた結果は次の通りである。

- (1) アシキュラーフェライトが生成したY1材(Al/O=0.48)及びY2材(Al/O=0.73)に存在した介在物は、再熱材、溶接まとも非晶質、 MnAl_2O_4 、 MnS などからなるが、いずれの表面にも数十nmの厚さのTiOが観察された。
- (2) 酸素量の異なる溶接金属であるY4材(酸素量 280ppm、Al/O=0.50)においても介在物表層には数十nmの厚さのTiOが存在していた。
- (3) このTiO層はベイナイトのみが観察されたY3材(Al/O=1.52)には存在していなかった。
- (4) 介在物表層のTiOは隣接するフェライトとBaker-Nuttingの方

位関係にあった。この場合の不整合度は 3.0%であり、アシキュラーフェライト生成に有効に働いていると考えられる。

- (5) 室温において介在物/フェライト界面において、フェライト側に数十 nm の Mn 濃度が欠乏した領域が存在しており、整合界面からのアシキュラーフェライト生成促進を補助している可能性も考えられる。

第 5 章では、本研究で得られた主な結果について総括した。

研究業績

雑誌掲載論文

- (1)寺崎秀紀, 山田知典, 小溝裕一: 溶接金属におけるアシキュラーフェライト生成・成長のその場観察, 鉄と鋼, 93(2007), 27-32.
- (2)山田知典, 寺崎秀紀, 小溝裕一: 鋼溶接金属におけるアシキュラーフェライト生成に関与する介在物の微視的観察, 溶接学会論文集 25(2007), 416-420, 溶接学会論文奨励賞受賞.
- (3)山田知典, 寺崎秀紀, 小溝裕一: Al-O 比が異なる Ti-B 系低炭素鋼溶接金属の組織形成挙動, 溶接学会論文集, 25(2007), 514-518, 溶接学会論文奨励賞受賞.
- (4)T.Yamada, H.Terasaki and Y.Komizo: Microscopic observation of inclusions contributing to formation of acicular ferrite in steel weld metal, Science and Technology of Welding and Joining, 13(2008), 118-125.
- (5)H.Terasaki, T.Yamada and Y.Komizo: Observation of nucleation and growth of acicular ferrite in HSLA steel weld-metal, Materials Science Forum, 580-582(2008), 33-36.
- (6)H.Terasaki, T.Yamada and Y.Komizo: Analysis of inclusion core under the weld pool of high strength and low alloy steel, ISIJ International, 48(2008), 1752-1757.
- (7)山田知典, 寺崎秀紀, 小溝裕一: Ti-B 系低炭素鋼溶接金属の組織形成に関与した介在物の微視的観察, 鉄と鋼, 95(2009), 65-70.
- (8)T.Yamada, H.Terasaki and Y.Komizo: Microstructural evolution in low carbon steel Ti-B weld metals with several Al levels, Welding International, 23(2009), 376-381.

- (9) T.Yamada, H.Terasaki and Y.Komizo: Relation between Inclusion Surface and Acicular Ferrite in Low Carbon Low Alloy Steel Weld, ISIJ International, 49(2009), 1059-1062.
- (10) T.Yamada, H.Terasaki and Y.Komizo: Analytical Investigation of Inclusions Related to Acicular Ferrite Formation in Steel Weld Metal, Transactions of the Materials Research Society of Japan, 34(2009), 241-244.
- (11) T.Yamada, H.Terasaki and Y.Komizo: Lattice Misfit between Inclusion and Acicular Ferrite in Weld Metal of Low Carbon Low Alloy Steel, 溶接学会論文集, 27(2009), 114s-117s.

国際会議発表論文

- (1) T.Yamada, H.Terasaki and Y.Komizo: Microscopic Observation of Inclusions Related to Acicular Ferrite Formation, Proc. Japan-Korea Joint Symposium of Technical Commission on Welding Metallurgy, 54-59(2007).
- (2) Y.Komizo, H.Terasaki and T.Yamada: Observation of Heterogeneous Nucleation and Growth of Acicular Ferrite in HSLA Steel Weld Metal, Proc. the 1st International Symposium on Steel Science 2007, 115-118(2007).
- (3) Y.Komizo, H.Terasaki and T.Yamada: Morphological Development for Acicular Ferrite in High Strength Pipeline Steel Weld Metal, Proceedings of 7th International Pipeline Conference (IPC2008), IPC2008-64677, 1-5(2008).
- (4) H.Terasaki, T.Yamada and Y.Komizo: Direct Observation of

Inclusion Formation in Low-Alloy-Steel Welds, Trends in Welding Research, Proceedings of the 8th International Conference, 527-530(2009).

国内会議発表論文

- (1) 山田知典, 寺崎秀紀, 小溝裕一: 介在物を利用したアシキュラーフェライトの生成挙動, 溶接構造シンポジウム 2006 講演論文集, 1, 345-349(2006).
- (2) T.Yamada, H.Terasaki and Y.Komizo: Microscopic Observation of Inclusions Related to Acicular Ferrite, 第 189 回溶接冶金研究委員会, WM-2031-07(2007).
- (3) 山田知典, 寺崎秀紀, 小溝裕一: 低炭素低合金鋼溶接金属の介在物組成とアシキュラーフェライト生成挙動, 第 197 回溶接冶金研究委員会, WM--09(2009).

国際会議発表

- (1) H.Terasaki, T.Yamada and Y.Komizo: Observation of Nucleation and Growth of Acicular Ferrite in HSLA Steel Weld-metal, International Welding and Joining conference-Korea 2007, Seoul, Korea, (2007.05.10-2007.05.12).
- (2) Y.Komizo, H.Terasaki and T.Yamada: Observation of heterogeneous nucleation and growth of acicular ferrite in HSLA steel weld metal, The 1st International symposium on steel science 2007, Kyoto, Japan, (2007.05.17-2007.05.19).
- (3) H.Terasaki, T.Yamada and Y.Komizo: Direct observation of inclusion formation in low-alloy-steel welds, 8th International

- Conference on Trends in Welding Research, Pine Mountain, Georgia, USA, (2008.06.01-2008.06.06).
- (4) K.Nakai, T.Sakamoto, T.Yamada, H.Terasaki, R.Asakura, S.Kobayashi, M.Hamada and Y.Komizo: Effect of Small-Angle Boundary on Nucleation of Intragranular Bainite in Steels, 17th IFHTSE (International Federation for Heat Treatment and Surface Engineering) Congress 2008, Kobe, Japan, (2008.10.27-2008.10.30).
- (5) T.Yamada, H.Terasaki and Y.Komizo: The lattice misfit between inclusion and acicular ferrite in low carbon low alloy steel weld, The 8th International Welding Symposium (8WS), Kyoto, Japan, (2008.11.16-2008.11.18).
- (6) T.Yamada, H.Terasaki and Y.Komizo: EDS Analysis of Inclusions related to Acicular Ferrite Formation in Steel Weld Metal, The IUMRS International Conference in Asia 2008, Nagoya, Japan, (2008.12.09-2008.12.13).

国内学会発表

- (1) 寺崎秀紀, 山田知典, 小溝裕一: 溶接金属におけるアシキュラーフェライト生成サイトのその場観察, 社団法人溶接学会平成 18 年度秋季全国大会, 札幌, (2006.09.20-2006.09.22).
- (2) 山田知典, 小溝裕一, 藤井英俊: 摩擦攪拌接合を行った 2 相ステンレス鋼の組織観察, 社団法人溶接学会平成 18 年秋季全国大会, 札幌, (2006.09.20-2006.09.22).
- (3) 山田知典, 小溝裕一, 寺崎秀紀, 濱田昌彦: ナノ粒子を活用したアシキュラーフェライトの生成挙動, 社団法人溶接学会平成 18 年度

秋季全国大会，札幌，(2006.09.20-2006.09.22).

- (4) 山田知典，寺崎秀紀，小溝裕一：アシキュラーフェライト生成に関する介在物の微視的観察，社団法人溶接学会平成 19 年度秋季全国大会，長野，(2007.09.19-2007.09.21).
- (5) 山田知典，寺崎秀紀，小溝裕一：アシキュラーフェライト生成に関する介在物の組成分析 -アシキュラーフェライト生成に関する介在物の微視的観察(第 2 報)-，社団法人溶接学会平成 20 年度春季全国大会，大阪，(2008.04.08-2008.04.10).
- (6) 山田知典，寺崎秀紀，小溝裕一：介在物とアシキュラーフェライト間の格子整合性 -アシキュラーフェライト生成に関する介在物の微視的観察(第 3 報)-，社団法人溶接学会平成 20 年度秋期全国大会，北九州，(2008.09.10-2008.09.12).
- (7) 山田知典，寺崎秀紀，小溝裕一：アシキュラーフェライト生成に関する介在物の微視的観察(第 4 報)，社団法人溶接学会平成 21 年度秋季全国大会，徳島，(2009.09.09-2009.09.11).
- (8) 影島江志朗，山田知典，寺崎秀紀，小溝裕一：アシキュラーフェライト生成・成長挙動のその場観察と形成メカニズム，日本鉄鋼協会第 158 回秋季講演大会，京都，(2009.09.15-2009.09.17).

受賞・表彰等

溶接学会論文奨励賞受賞，山田知典、2008.4.8.

・鋼溶接金属におけるアシキュラーフェライト生成に関する介在物の微視的観察

・ Al-O 比が異なる Ti-B 系低炭素鋼溶接金属の組織形成挙動の 2 つの論文が対象.

謝辞

本研究をまとめるにあたり、御懇切なる御指導、御教示を賜った大阪大学接合科学研究所教授 小溝裕一博士に厚く御礼申し上げます。

論文を執筆するにあたり、貴重な御助言を賜りました大阪大学接合科学研究所教授 池内建二博士、同大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻教授 西本和俊博士、同教授 廣瀬明夫博士に厚く御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、終始丁寧な御指導と多大なお力添えを頂きました大阪大学接合科学研究所講師 寺崎秀紀博士に深く感謝いたします。

大阪大学先端科学イノベーションセンター助教 前田将克博士には多大なる御協力と御討論を頂きました。ここに深く感謝いたします。

大阪大学超高压電子顕微鏡センター 田口英次氏には実験の遂行にあたり多大なる御協力を頂きました。ここに深く感謝いたします。

住友金属工業株式会社 濱田昌彦氏には有益な御討論を頂きました。ここに深く感謝いたします。

本研究の実験の遂行にあたり、大阪大学接合科学研究所特任研究員 張迪博士、同大学大学院工学研究科博士後期課程1年 山本隆一氏をはじめとして小溝研究室の諸氏諸兄には公私ともに多大なる御激励及び御助言を頂きました。ここに深く感謝いたします。

本研究は、以上の方々をはじめとして多数の方々の御協力を得て、はじめてなされたものであり、本論文を終えるにあたり深甚なる謝意を申し上げます。

