The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	低炭素鋼溶接金属におけるアシキュラーフェライト生成機構に関する研究
Author(s)	髙田, 充志
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/52179
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

博士学位論文

低炭素鋼溶接金属における
アシキュラーフェライト生成機構に関する研究

髙田充志

2014 年 12 月

大阪大学大学院工学研究科

目次

第 1 章　緒論 1
1.1　本研究の背景 1
1.2　アシキュラーフェライトに関する研究の課題 2
1.2.1　アシキュラーフェライト組織の発展 2
1.2.2　アシキュラーフェライト生成における介在物の役割 3
1.2.3　介在物の形成挙動 5
1.3　本研究の目的 5
1.4　論文の構成 6
参考文献 8
第 2 章　アシキュラーフェライト組織及びその形成挙動 12
2.1　緒言 12
2.2　実験方法 13
2.2.1　アシキュラーフェライト組織の結晶学的特徴 13
2.2.2　組織形成のその場観察 13
2.2.3　3 次元解析 14
2.3　実験結果 15
2.3.1　アシキュラーフェライト組織の結晶学的特徴 15
2.3.2　組織形成のその場観察 17
2.3.3　3 次元解析 25
2.4　考察 28
2.5　結言 30
参考文献 31
第 3 章　アシキュラーフェライト組織形成に及ぼす Al/O 比の影響 33
3.1　緒言 33
3.2　実験方法 34
3.3　実験結果 35
3.4　考察 45

3.5　結言 46
参考文献 48
第 4 章　アシキュラーフェライト，オーステナイト，介在物 3 者における結晶方位解析 50
4.1　緒言 50
4.2　実験方法 51
4.3　実験結果 52
4.4　考察 55
4.5　結言 59
参考文献 60
第 5 章　介在物の形成挙動 62
5.1　緒言 62
5.2　実験方法 63
5.2.1　液体 Sn 急冷実験 63
5.2.2　介在物相の平衡状態計算 63
5.2.3　介在物組成に与える B の影響 64
5.3　実験結果 64
5.3.1　液体 Sn 急冷実験 64
5.3.2　介在物相の平衡状態計算 68
5.3.3　介在物組成に与える B の影響 70
5.4　考察 71
5.5　結言 73
参考文献 75
第 6 章　アシキュラーフェライト組織形成に及ぼす Ti の影響 77
6.1　緒言 77
6.2　実験方法 77
6.3　実験結果 78
6.4　考察 86
6.5　結言 87
参考文献 88

第 7 章　アシキュラーフェライト核生成に関する熱力学的考察 90
7.1　緒言 90
7.2　核生成に関する熱力学的理論 90
7.2.1　核生成の駆動力 90
7.2.2　均質核生成 91
7.2.3　不均質核生成 92
7.2.4　核生成頻度 94
7.3　計算結果 95
7.3.1　アシキュラーフェライト核生成の駆動力 95
7.3.2　核生成頻度計算で仮定したパラメータ 97
7.3.3　Mn 欠乏層が形成されていた場合の核生成頻度の変化 97
7.3.4　界面エネルギーによる核生成頻度の変化 98
7.4　介在物サイズの影響 100
7.5　結言 104
参考文献 105
第 8 章　総括 106
研究業績 112
謝辞 116

第 1 章　緒論

1.1　本研究の背景

鋼構造物の多くは，溶接によって組み立てられ，製造される．鋼材では管理された製造ラインによって，圧延，焼入れ，焼き戻しなどの製造工程を経ることで微細なミクロ組織を造り込み，強度・靭性などの機械的特性が確保される[1]–[6]．しかしながら，溶接金属では鋼材の製造工程とは異なり，凝固まま，あるいは熱処理のみ施した状態で使用される．そのため，溶接金属では凝固まま，あるいは熱処理のみ施した状態で母材部と同程度，またはそれ以上の機械的特性が要求される[7]．

低炭素鋼溶接金属では，溶接による溶融・凝固過程によって形成されるオーステナイト粒は粗大化し，その結晶粒径は数百 μm に及ぶ．積極的な組織制御が施されていない場合，粗大なオーステナイト粒界からウィドマンステッテンフェライトや上部ベイナイトなどの結晶方位の揃った組織が形成されるため，有効結晶粒径も粗大化し，靭性の劣化を招く[7]．そのため，低炭素鋼溶接金属では靭性確保の観点から，アシキュラーフェライトと呼ばれる組織が利用されてきた[8]-[12]．アシキュラーフェライトとは溶接金属中に形成される酸化物系の非金属介在物を γ→α 変態の起点として形成されるフェライトであり，針状に観察されることからアシキュラーフェライトと呼称される．溶接金属では比較的酸素量が大きくなるため，酸化物系介在物がオーステナイト粒内に多く形成される．それらの介在物からアシキュラーフェライトは放射状に形成され，互いにインターロックした微細な組織が形成される[13], [14]．また，アシキュラーフェライトそれぞれの結晶方位は大きく異なり，大傾角粒界を形成するため[15], [16]，亀裂の伝播を抑制し，破壊靭性は大きく向上する[10], [11], [14], [17]．

アシキュラーフェライト組織を形成させることで，溶接金属の靭性の大幅な向上が可能であることから，1970 年代から現在に至るまでアシキュラーフェライトの生成条件[8], [17]–[19]や核生成に有効な介在物[20]–[23]，その核生成メカニズム[20], [21], [23], [24]に関して，多大な研究が行われてきた．しかしながら，現在でも不明瞭な部分が多く残されている．

1.2　アシキュラーフェライトに関する研究の課題

1.2.1　アシキュラーフェライト組織の発展

アシキュラーフェライトは500–650°C程度の温度域で形成され，その形成温度や形態から，組織分類としては，オーステナイト粒内で形成されるウィドマンステッテンフェライト[13], [25]，あるいはベイナイト[8], [19], [26]と考えられている．したがって，これらの組織と同様にアシキュラーフェライトは母相オーステナイトに対してKurdjumov–Sachsの方位関係（K–S関係）を満たすことが報告されている[27], [28]．しかしながら，オーステナイト粒界から発展するウィドマンステッテンフェライトやベイナイト組織とオーステナイト粒内から発展するアシキュラーフェライト組織とでは最終的に形成される組織は大きく異なる．このアシキュラーフェライト組織の最大の特徴として，インターロックした微細粒が挙げられる[13]．

アシキュラーフェライト組織の形成過程は次のように考えられている．アシキュラーフェライトはオーステナイト/介在物界面において核生成され，介在物から放射状に成長する．溶接金属中には介在物が多数存在し，これらそれぞれの介在物からアシキュラーフェライトは形成されるため，成長するアシキュラーフェライトは他の介在物から生成されたアシキュラーフェライトに衝突し，成長が停止される[29]．このように互いに成長を抑制し合うことでアシキュラーフェライトは微細粒を形成すると考えられている．さらに，このようなメカニズムとともに，組織の発展に重要な役割を果たしていることが指摘されているのがシンパシティック核生成と呼ばれるメカニズムである[13], [29], [30]．シンパシティック核生成とは，介在物から核生成したアシキュラーフェライトとオーステナイトの界面において新たなフェライト核が生成される現象である．このシンパシティック核生成により形成された2次のアシキュラーフェライトは 1 次のアシキュラーフェライトに対して異なる方向に成長している様子が観察されている．この現象によってアシキュラーフェライトは多方向に成長し，インターロックした微細組織が形成されると考えられている．しかしながら，このようなシンパシティック核生成の存在は急冷凍結実験[13], [30]や組織発展のその場観察[29]によって確認はされているが，これがどのようなメカニズムによって発生するのか検討された例はなく，いまだアシキュラーフェライト組織発展が理解されたとは言えない．

1.2.2　アシキュラーフェライト生成における介在物の役割

アシキュラーフェライトの生成に有効な介在物として，溶接金属では主に TiO[20], [23]やスピネル型の酸化物[31]，溶接熱影響部（Heat Affected Zone: HAZ）では Ti_2O_3[14], [21], [24]や MnS[32]が多く報告されている．これに対して， Si–Mn 系の非晶質酸化物[21]や Al_2O_3[20]は溶接金属及び HAZ において，多くの場合アシキュラーフェライトの有効核として働かないことが報告されている．

溶接金属において TiO やスピネル型の酸化物がアシキュラーフェライトの生成核として作用する理由として，フェライトとこれらの酸化物の良好な格子整合性によるものだと考えられている．介在物とフェライトとの格子整合性は，Bramfitt の式[33]によって整理されており，Table 1-1 にそれぞれの介在物とフェライトとの misfit 値を示す[23]．TiO やスピネル型の酸化物はフェライトと Baker–Nutting の方位関係（B–N 関係）[20], [34], [35]を満たすことによって，低 misfit 値をとり，良好な格子整合性を示すことが知られている．B–N 関係とは，フェライトと B1 型の結晶構造をもつ介在物との間において観察される関係であり，$(001)_{\alpha}//(001)_{B1}$，かつ，$<100>_{\alpha}//<110>_{B1}$ を満たす関係である．フェライトとこの良好な格子整合性によってアシキュラーフェライトはエピタキシャルに介在物から生成すると考えられている．実際に，介在物/フェライト界面には TiO が形成され，B–N 関係を満たしていることが報告されている[20], [36]．しかしながら，TiO やスピネル型の酸化物と同程度の misfit 値をもつ γ-Al_2O_3[37]や TiN[32]はアシキュラーフェライトの核生成に有効に働かないこと，その一方で良好な格子整合性をもたない Ti_2O_3 は有効な生成核となることなどアシキュラーフェライトの生成条件は格子整合性だけでは必ずしも整理されない．また，この介在物/フェライト間の B–N 関係とともに，フェライト/オーステナイト間の K–S 関係も存在することが報告されており，したがって，フェライト，オーステナイト，介在物の 3 者にはある種の方位関係が存在することが示唆されるが，これら 3 者の方位関係を調査した例はなく，この点についても検討する必要がある．

HAZ においてはアシキュラーフェライトの生成核として Ti_2O_3 や MnS のようにフェライトと介在物の間に良好な格子整合性をもたない介在物が多く報告されている．これらの介在物がアシキュラーフェライトの形成を促進する理由として，介在物周囲に Mn 欠乏層を形成するためであると考えられている[21], [24]．Mn 欠乏層とは Mn 濃度が低下した領域のことで，介在物周囲においてオーステナイト中の Mn 濃度が低下す

ることにより，γ→α 変態駆動力が増加し，アシキュラーフェライトの核生成が活性化されると考えられている．溶接の冷却過程において Ti_2O_3 の場合は原子空孔に Mn 原子が侵入することによって，MnS の場合は MnS が形成することによって介在物周囲に Mn 欠乏層が形成されると考えられている．しかしながら，溶接金属においては Ti_2O_3 や MnS の形成が認められていない場合においてもアシキュラーフェライトの形成は確認されているため，このメカニズムについても検討する必要がある．

上記 2 つのメカニズムが現在活発に議論されているメカニズムであるが，オーステナイトと介在物の熱膨張係数の差によって，引張応力や歪が導入されるとする説[38]や，介在物とオーステナイトとの間に高い界面エネルギーが存在し，単に不均質核生成の異質核として働くとする説[13], [22], [25], [39]などがあり，アシキュラーフェライト生成に対する介在物の役割についてはいまだ統一した見解に至っていない．

Table 1-1　Misfit values between different substrates and ferrite[23].

Substrate (*a*, nm)		Misfit						
		TiO (0·418)	γ-alumina (0·785)	Galaxite (0·827)	TiN (0·424)	BN (0·362)	CuS (0·557)	MnS (0·523)
Planar parallelism (ferrite)‖(substrate)	{100}‖{100} [100]‖[110]	3·0	3·2	1·8	4·6	10·7	37·4	29·0
	{110}‖{100} [100]‖[110]	22·0	16·7	20·5	23·9	12·9	62·7	52·7
	{100}‖{110} [100]‖[110]	24·4	19·0	22·8	26·3	14·9	65·9	55·7
	{110}‖{110} [100]‖[110]	37·4	33·3	35·6	39·5	33·3	83·2	72·0
	{111}‖{110} [110]‖[100]	14·6	9·8	13·2	16·4	6·5	52·8	43·5
	{100}‖{111} [100]‖[110]	34·5	28·5	32·8	36·5	23·7	79·3	68·3
	{110}‖{111} [100]‖[110]	15·9	11·0	14·4	17·6	7·5	54·5	45·0
	{111}‖{111} [110]‖[110]	27·2	31·5	28·0	26·0	36·9	2·8	8·8
	{111}‖{100} [110]‖[110]	20·8	23·6	20·9	20·6	29·6	16·5	17·6

1.2.3　介在物の形成挙動

上記で介在物の役割における現在の見解を示したが，このように検討を複雑にしている原因は介在物自身に対する理解不足にもあると考えられる．溶接金属では多くの場合，単相の介在物としては存在しておらず，非晶質相や様々な結晶相が混在した複雑な形態となっている[20], [23], [40]．この複雑に形成された介在物中でいかなる相がアシキュラーフェライト生成に寄与しているのかを判断するには詳細な検討を必要とする．また，溶接金属中に添加される脱酸元素によっても形成される相は変化するが，現在においてもどのような溶接金属組成のもと，どのような介在物が形成されるのかを明確に把握できているとは言えない．さらに，これら介在物の形成は溶鋼中での脱酸挙動に始まり，冷却過程において結晶相が順次形成されることが予想されるが，このような冷却過程での結晶相の形成挙動はこれまで検討されておらず，明確にはされてこなかった．アシキュラーフェライト生成のメカニズムを明らかにするためには，この介在物の形成挙動の理解が必要不可欠であると考えられる．

1.3　本研究の目的

低炭素鋼溶接金属においてアシキュラーフェライト組織は工業的には利用されているが，上記で述べたようにいまだその組織形成メカニズムや介在物の役割，介在物の形成挙動は明らかにされていない．このようなメカニズムの不明瞭な理解は，アシキュラーフェライト組織を利用した低炭素鋼溶接金属のさらなる高靭性化を進める上で障害となる．さらに，アシキュラーフェライトのように非金属介在物を利用した組織制御技術は圧延・熱処理などの工程を必要としない点で効率的な手法であり，このような組織制御技術は溶接金属や熱影響部の組織制御に留まらず，鋼材の製造段階にも応用できる可能性が秘められている．したがって，このメカニズムの適切な理解が重要であると考えられる．

本研究では，組織発展挙動，アシキュラーフェライトの核生成，介在物の形成挙動，それぞれの段階における現象を調査，解析することで，アシキュラーフェライト組織の形成メカニズムを統括的に解明することを目的とした．

1.4　論文の構成

本論文は全8章で構成されている．その構成をFig. 1-1に示し，これに基づき各章の趣旨を説明する．

第1章は緒論であり，本研究の背景，アシキュラーフェライトに関する過去の研究内容とその課題，これを踏まえた本研究の目的を示した．

第2章では，アシキュラーフェライト組織の発展挙動の解明を目的とした．結晶学的解析と組織発展挙動のその場観察，3次元構築を組み合わせて解析し，アシキュラーフェライト組織特有の微細でインターロックした組織が形成されるメカニズムについて議論した．

第3章では，アシキュラーフェライト組織形成に及ぼすAl/O比の影響を調査した．Al/O比によって形成される介在物組成と組織の関係を明らかにし，また，介在物組成が変化することで，粒界変態抑制元素であるBの偏析挙動に差異が生じることを明らかにした．

第4章では，旧オーステナイトの結晶方位を再構築し，正確に求めることで，アシキュラーフェライト，介在物，旧オーステナイト3者の結晶方位関係を解析した．さらに，母相オーステナイト中においてアシキュラーフェライト及び介在物がとりうる方位について議論した．

第5章では，溶接プロセスにおける介在物の形成挙動を明らかにするため，液体Sn急冷法を用いて，溶接プロセス中の介在物の変化を時系列的にとらえた．また，熱力学計算により平衡状態における介在物組成の変化を解析した．さらに，Bが介在物の形成挙動に与える影響を調査した．

第6章では，Ti量を変化させた試料を作製し，Ti量による介在物組成の変化及びアシキュラーフェライト組織形成挙動を明らかにした．

第7章では，アシキュラーフェライトの核生成に関して熱力学的観点から考察を行った．要素ごとにアシキュラーフェライト核生成に与える影響を考察し，核生成に伴う界面エネルギーの影響が最も大きいことを示した．

第8章は総括であり，各章で得られた結果を総括した．

第1章 緒論
- 研究の背景
- 研究の課題
- 本研究の目的

⇩

第2章 アシキュラーフェライト組織及びその形成挙動
- アシキュラーフェライト組織の結晶学的特徴
- 組織形成のその場観察
- 3次元解析

⇩

第3章 アシキュラーフェライト組織形成に及ぼすAl/O比の影響

⇩

第4章 アシキュラーフェライト，オーステナイト，介在物3者における結晶方位解析

⇩

第5章 介在物の形成挙動
- 液体Sn急冷実験
- 介在物相の平衡状態計算
- 介在物組成に与えるBの影響

⇩

第6章 アシキュラーフェライト組織形成に及ぼすTiの影響

⇩

第7章 アシキュラーフェライト核生成に関する熱力学的考察
- Mn欠乏層の影響
- 界面エネルギーの影響
- 介在物サイズの影響

⇩

第8章 総括

Fig. 1-1　Structure of this research issue.

参考文献

[1] H. Tamehiro, T. Takeda, S. Matsuda, K. Yamamoto and N. Okamura: “Effect of Accelerated Cooling after Controlled Rolling on the Hydrogen Induced Cracking Resistance of Line Pipe Steel”, Transaction of the Iron and Steel Institute of Japan, Vol. 25, No. 9 (1985), 982–988.

[2] 為広博, 村田雅彦, 土生隆一, 南雲道彦: “制御圧延・加速冷却鋼における Nb–B 複合添加の効果”, 鉄と鋼, 第 72 年, 第 3 号 (1986), 120–127.

[3] 森川博文, 森山康, 伊藤亀太郎: “鉄鋼新素材, TMCP 鋼の冶金的特徴と母材特性”, 溶接学会誌, 第 55 巻, 第 2 号 (1986), 83–90.

[4] C. Ouchi: “Development of Steel Plates by Intensive Use of TMCP and Direct Quenching Process”, ISIJ International, Vol. 41, No. 6 (2001), 542–533.

[5] N. Shikanai, S. Mitao and S. Endo: “Recent Development in Microstructural Control Technologies through the Thermo-Mechanical Control Process (TMCP) with JFE Steel's High-Performance Plates”, JFE Technical Report, No. 11 (2008), 1–6.

[6] Y. Liu, F. Zhu, Y. Li and G. Wang: “Effect of TMCP Parameters on the Microstructure and Properties of an Nb‑Ti Microalloyed Steel”, ISIJ International, Vol. 45, No. 6 (2005), 851–857.

[7] 小関敏彦: “鋼溶接部の組織形成と制御”, 鐵と鋼, Vo. 90, No. 2 (2004), 61–72.

[8] 伊藤慶典, 中西睦夫, 小溝裕一: “溶接金属の組織と靭性に関する研究（第 2 報）—低炭素低合金鋼の組織形態について—”, 溶接学会誌, 第 51 巻, 第 2 号 (1982), 111–118.

[9] N. Abe, T. Kitada and S. Miyata: “Effects of Alloying Elements on the Tougness and Microstructure of High Current Density Gas Shielded Arc Process Weld Metals”, Transactions of the Japan Welding Society, Vol. 11, No. 1 (1980), 29–34.

[10] 木谷靖, 沖田泰明, 池田倫正, 小野守章, 池内建二: “低炭素鋼レーザ溶接金属の組織微細化による高靭性化”, 溶接学会論文集, Vol. 27, No. 1 (2009), 55–60.

[11] 木谷靖, 池田倫生, 小野守章, 池内建二: “低炭素鋼第入熱エレクトロスラグ溶接金属の高靭性化”, 溶接学会論文集, Vol. 27, No. 3 (2009), 240–246.

[12] 岡崎喜臣，石田斉，末永和之，日高武史: “高強度溶接金属の組織および靭性に及ぼす酸化物系介在物組成の影響”，溶接学会論文集, Vol. 27, No. 2 (2009), 131–138.

[13] R. A. Ricks, P. R. Howell and G. S. Barritte: “The nature of acicular ferrite in HSLA steel weld metals”, Journal of Materials Science, Vol. 17 (1982), 732–740.

[14] J. -S. Byun, J. -H. Shim, J. -Y. Suh, Y. -J. Oh, Y. W. Cho, J. -D. Shim and D. N. Lee: “Inoculated acicular ferrite microstructure and mechanical properties”, Materials Science and Engineering A, Vol. 319–321 (2001), 326–331.

[15] A. -F. Gourgues, H. M. Flower and T. C. Lindley: “Electron backscattering diffraction study of acicular ferrite, bainite, and martensite steel microstructures”, Materials Science and Technology, Vol. 16, Issue 1 (2000), 26–40.

[16] M. Díaz-Fuentes, A. Iza-Mendia and I. Gutiérrez: “Analysis of Different Acicular Ferrite Microstructures in Low-Carbon Steels by Electron Backscattered Diffraction. Study of Their Toughness Behavior”, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 34, Issue 11 (2003), 2505–2516.

[17] R. A. Farrar and P. L. Harrison: “Acicular ferrite in carbon–manganese weld metals: an overview”, Jornal of Materials Science, Vol. 22, Issue 11 (1987), 3812–3820.

[18] P. L. Harrison and R. A. Farrar: “Influence of oxygen-rich inclusions on the γ→α phase transformation in high-strength low-alloy (HSLA) steel weld metals”, Journal of Materials Science, Vol. 16, Issue (1981), 2218–2226.

[19] S. S. Babu: “The mechanism of acicular ferrite in weld deposits”, Current Opinion in Solid State and aterials Science, Vol. 8, Issues 3–4 (2004), 267–278.

[20] T. Yamada, H. Terasaki and Y. Komizo: “Relation between Inclusion Surface and Acicular Ferrite in Low Carbon Low Alloy Steel Weld”, ISIJ International, Vol. 49, No. 7 (2009), 1059–1062.

[21] J. -S. Byun, J. -H. Shim, Y. W. Cho and D. N. Lee: “Non-metallic inclusion and intragranular nucleation of ferrite in Ti-killed C–Mn steel”, Acta Materialia, Vol. 51, Issue 6 (2003), 1593–1606.

[22] J. M. Dowling, J. M. Corbett and H. W. Kerr: “Inclusion Phases and the Nucleation of

Acicular Ferrite in Submerged Arc Welds in High Strength Low Alloy Steels”, Metallurgical Transactions A, Vol. 17, Issue 9 (1986), 1611–1623.

[23] A. R. Mills, G. Thewlis and J. A. Whiteman: “Nature of inclusions in steel weld metals and their influence on formation of acicular ferrite”, Materials Science and Technology, Vol. 3, Issue 12 (1987), 1051–1061.

[24] 重里元一, 杉山昌章, 粟飯原周二, 植森龍治, 冨田幸男: “低合金鋼溶接熱影響部における粒内フェライト変態に及ぼす Mn 希薄域の影響”, 鐵と鋼, Vol. 87, No. 2 (2001), 93–100.

[25] G. Thewlis, J. A. Whiteman and D. J. Senogles: “Dynamics of austenite to ferrite phase transformation in ferrous weld metals”, Vol. 13, Issue 3 (1997), 257–274.

[26] G. I. Ree and H. K. D. H. Bhadeshia: “Thermodynamics of acicular ferrite nucleation”, Materials Science and Technology, Vol. 10, Issue 5 (1994), 353–358.

[27] H. K. D. H. Bhadeshia, Bainite in Steels—2nd Edition, Institute of Materials, 2001.

[28] J. R. Yang and H. K. D. H. Bhadeshia: “Orienation relationships between adjacent plates of acicular ferrite in steel weld deposits”, Materials Science and Technology, Vol. 5, Issue 1 (1989), 93–97.

[29] H. Terasaki and Y. Komizo: “In situ observation of morphological development for acicular ferrite in weld metal”, Science and Technology of welding and Joining, Vol. 11, Issue 5 (2006), 561–566.

[30] F. J. Barbaro, P. Krauklis and K. E. Easterling: “Formation of acicular ferrite at oxide particles in steels”, Materials Science and Technology, Vol. 5, Issue 11 (1989), 1057–1068.

[31] Ø. Grong, A. O. Kluken, H. K. Nylund, A. L. Dons and J. Hjelen: “Catalyst Effect in Heterogeneous Nucleation of Acicular Ferrite”, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 26, Issue 3 (1995), 525–534.

[32] Y. Tomita, T. T. Y. T. N. Saito and K. Okamoto: “Improvement in HAZ Toughness of Steel by TiN–MnS Addition”, ISIJ International, Vol. 34, No. 10 (1994), 829–835.

[33] B. L. Bramfitt: “The effect of carbide and nitride additions on the heterogeneous

nucleation behavior of liquid iron”, Metallourgical Transactions, Vol. 1, Issue 7 (1970), 1987–1995.

[34] G. Miyamoto, T. Shinyoshi, J. Yamaguchi, T. Furuhara, T. Naki and R. Uemori: “Crystallography of intragranular ferrite formed on (MnS+V(C, N)) complex precipitate in austenite”, Scripta Materialia, Vol. 48, Issue 5 (2003), 1637–1645.

[35] M. Mizuno, I. Tanaka and H. Adachi: “Chemical Bonding at the Fe/TiX (X = C, N or O) Interfaces”, Acta Materialia, Vol. 46, Issue 5 (1998), 1637–1645.

[36] 山田知典，寺崎秀紀，小溝裕一: “酸素量の異なる Ti–B 系低炭素鋼溶接金属におけるアシキュラーフェライト生成機構”，鐵と鋼, Vol. 96, No. 10 (2010), 608–613.

[37] G. Thewlis: “Transformation kinetics of ferrous weld metals”, Materials Science and Technology, Vol. 10, Issue 2 (1994), 110–125.

[38] S. Zhang, N. Hattori, M. Enomoto and T. Tarui: “Ferrite Nucleation at Ceramic/Austenite Interfaces”, ISIJ International, Vol. 36, No. 10 (1996), 1301–1309.

[39] T. K. Lee, H. J. Kim, B. Y. Kang and S. K. Hwang: “Effect of Inclusion Size on the Nucleation of Acicular Ferrite in Welds”, ISIJ International, Vol. 40, No. 12 (2000), 1260–1268.

[40] J. S. Seo, K. H. Kim, H. J. Kim and C. Lee: “Characteristics of inclusions in rutile-type FCAW weld metal”, Welding in the World, Vol. 57, Issue 1 (2013), 65–72.

第2章　アシキュラーフェライト組織及びその形成挙動

2.1　緒言

アシキュラーフェライトは介在物から核生成し，インターロックした微細な組織を形成することが報告されている[1], [2]．アシキュラーフェライトが微細でインターロックした組織を形成する要因として，アシキュラーフェライト同士の成長の抑制，及びシンパシティック核生成というメカニズムが報告されている．シンパシティック核生成とは介在物を起点として形成される1次のアシキュラーフェライトから2次のアシキュラーフェライトが形成する現象のことである．これらの機構により，アシキュラーフェライトはインターロックした微細な組織を形成すると考えられている．しかしながら，これらのメカニズムの詳細は明らかされているとは言えない．

例えば，マルテンサイト[3]–[5]やベイナイト組織[6]–[8]では結晶学的解析を用いて，K–Sバリアントの選択制による組織形成メカニズムが検討されてきた．マルテンサイト組織では母相オーステナイトの一つの最密面を共通とするCPグループによって，ベイナイト組織では結晶方位の類似したBainグループによって組織単位が形成されることが報告されている．アシキュラーフェライトも粒内で形成されるウィドマンステッテンフェライト[1], [9]，あるいはベイナイト[10]–[12]と考えられていることから，上記のような結晶方位の選択制が存在することが予想されるが，アシキュラーフェライト組織をこれらの組織と同様に解析するには困難が生じる．なぜなら，マルテンサイトやベイナイト組織では，主にオーステナイト粒界から形成され，CPグループやBainグループのような集合体の組織を形成するため，通常の平面観察においてもラス同士の関係性が判断できるが，アシキュラーフェライト組織の場合は，各々の介在物から核生成したアシキュラーフェライトが3次元的に成長するため，隣接するラスが関係性をもつのか，あるいは衝突して隣接しているだけなのかを判断するのは困難であるからである．

そこで，本章ではこの結晶学的解析と組織形成のその場観察，及び3次元観察を組み合わせることでアシキュラーフェライト組織発展のメカニズムを明らかにすることを試みた．高温レーザ顕微鏡[2], [13]を用いた組織形成のその場観察によって，ラス成長の連続性を観察することが可能となり，その結晶方位の選択制を判断できる．また，シリアルセクショニング法を用いたアシキュラーフェライト組織の3次元構築によ

って，3 次元的な形成挙動の理解を試みた．

2.2　実験方法

2.2.1　アシキュラーフェライト組織の結晶学的特徴

供試材料はサブマージアーク溶接により作製した溶接金属であり，Ti–B 系の溶接ワイヤを用いた．供試材料の化学組成を Table 2-1 に示す．Al 量のみ異なり，他の元素はほぼ同一組成とした．

試料は鏡面研磨した後，2%ナイタールで腐食し，ミクロ組織は光学顕微鏡を用いて観察した．また，電子線後方散乱回折（Electron Backscatter Diffraction: EBSD）法により結晶方位データをステップサイズ 0.3 μm で取得した．EBSD 法に用いた試料は 92%酢酸–8%過塩素酸溶液を用いて 25 V の電圧を印加し，電解研磨を施した．

Table 2-1　Chemical compositions of weld metals used. (mass%)

	C	Mn	Si	P	S	Al	Ti	B	N	O
B1H	0.061	1.51	0.28	0.010	0.003	0.039	0.017	0.0026	0.0036	0.024
B1X	0.060	1.50	0.25	0.010	0.004	0.015	0.015	0.0029	0.0036	0.019

2.2.2　組織形成のその場観察

供試材料はエレクトロスラグ溶接により作製した溶接金属であり，供試材料の化学組成を Table 2-2 に示す．試料は鏡面研磨した後，高温レーザ顕微鏡を用いて変態挙動のその場観察を実施した．試料に付与した熱履歴は，1400°C まで 10°C/s で加熱し，10 s 保持した後に，10°C/s で室温まで冷却した．変態後の試料の結晶方位データは EBSD 法を用いてステップサイズ 0.2 μm で取得した．

Table 2-2　Chemical compositions of weld metals used. (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Ti	B	N	O
0.08	0.28	1.53	0.009	0.003	0.013	0.0035	0.0045	0.0236

2.2.3　3次元解析

供試材料はサブマージアーク溶接によって作製した Ti–B 系の溶接金属である．Table 2-3 に溶接金属の化学組成を示す．

手順は大別してデータ収集とデータ解析に分けられ，Fig. 2-1 に実験手順のフローチャートを示す．データ収集では，観察位置を決定するため，集束イオンビーム（Focused Ion Beam: FIB）装置によって観察位置の四隅にマーキングを施した．観察位置の外にビッカース痕を付け，1 回当たりの研磨の深さはビッカース痕のサイズによって判別した．研磨はアルミナ研磨した後に，研磨によるダメージ層を除去する目的でコロイダルシリカによる研磨を行った．研磨後の試料を走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscopy: SEM）による観察を行い，介在物の分散状態及びビッカース痕のサイズを計測した．フェライトの結晶方位は EBSD 法により測定し，ステップサイズは 0.3 μm とした．観察した試料は再度アルミナ研磨に戻り，この手順を繰り返した．

データ解析では OIM ソフトを用いて，逆極点図（Inverse Pole Figure: IPF）マップを作製した．EBSD 法の測定中のドリフトを補正するために，SEM 像を利用して調整を行った．また，この際に IPF マップに SEM により取得した介在物情報を追加した．このように調整した IPF マップを Z 方向に整列させ，3D イメージを構築した．3D イメージの構築には IMOD[14]を用いた．

Table 2-3　Chemical compositions of weld metals used. (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	B	O	N
0.06	0.26	1.47	0.01	0.004	0.005	0.014	0.003	0.02	0.004

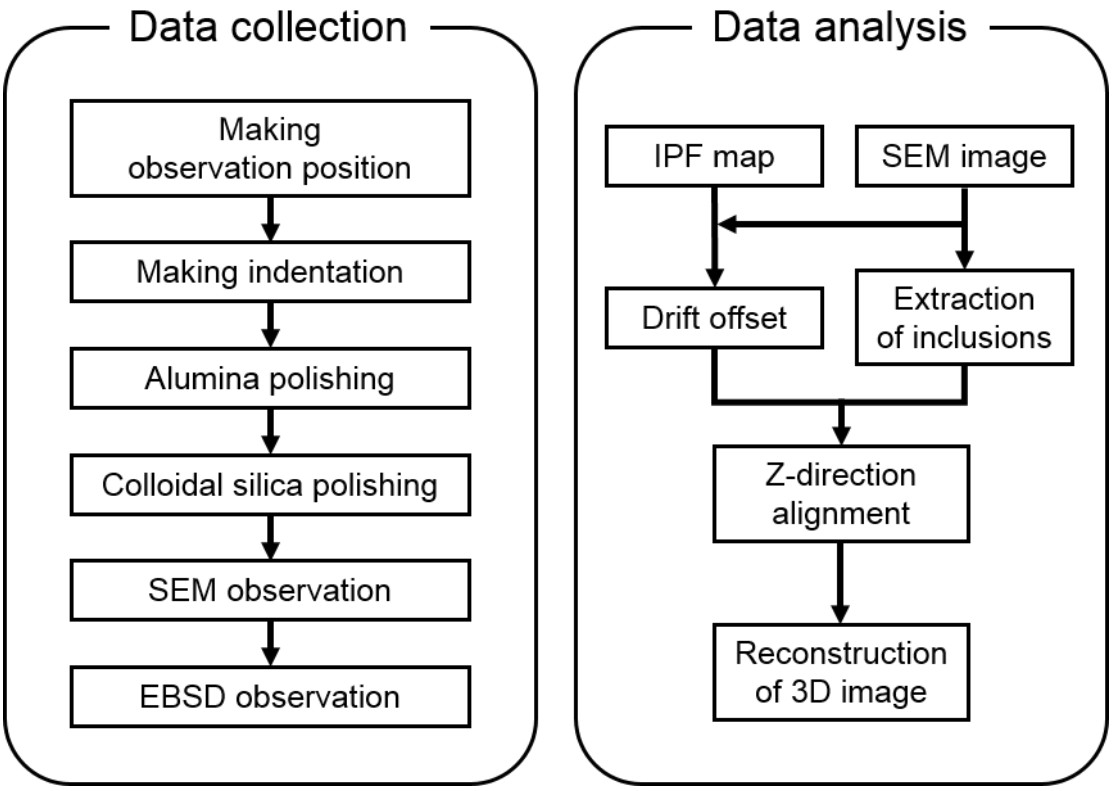


Fig. 2-1　The flow chart of 3D construction.

2.3　実験結果

2.3.1　アシキュラーフェライト組織の結晶学的特徴

Fig. 2-2 に B1H，B1X それぞれのミクロ組織を示す．第 3 章でそれぞれの試料の詳細を示すが，(a)に示す B1H はアシキュラーフェライトの生成が無い試料，(b)に示す B1X はアシキュラーフェライト組織主体の試料である．(a)に示すようにアシキュラーフェライトの生成がない場合，ミクロ組織は旧オーステナイト粒界から生成したフェライトサイドプレート主体の組織となる．また，フェライトサイドプレートはラス方向の揃った組織であることが確認される．(b)に示す B1X のミクロ組織では，アシキュラーフェライト組織が観察されるが，フェライトサイドプレート組織と比較すると非常に微細であり，また，ラスが様々な方向に成長していることが確認される．

EBSD 法により取得したそれぞれの試料の IPF マップを Fig. 2-3(a)，(b)に，粒界マップを(c)，(d)に示す．粒界マップでは，15°以上の高傾角粒界を赤線で，5–15°の低傾角粒界を青線で示した．フェライトサイドプレート組織では Fig. 2-3(a)の IPF マップに示すように，隣接するラスの方位がほぼ同様の配色を示す領域が大きく，また(c)の粒界マップにおいても高傾角粒界の割合が少ないことがわかる．これに対して，アシ

キュラーフェライト組織では(b)の IPF マップに示すように, 様々な配色が観察されることから各々のアシキュラーフェライト粒は様々な方位を持っていることが確認され, (d)の粒界マップからそのフェライト粒界の多くは高傾角粒界であることがわかる. このため，これら二つの組織の破壊靭性に対する有効結晶粒径は大きく異なることが明らかであり，破壊靭性は大きく異なるものと考えられる．このアシキュラーフェライト特有の高傾角粒界の多さが亀裂の伝播を抑制し，優れた靭性を示すものと考えられる.

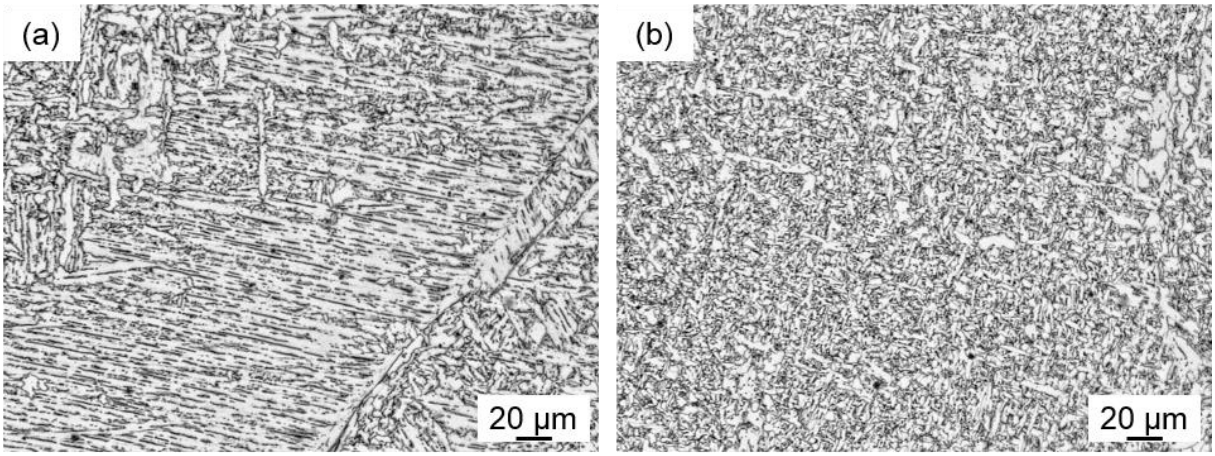


Fig. 2-2　Microstructures of weld metals: (a) B1H; (b) B1X.

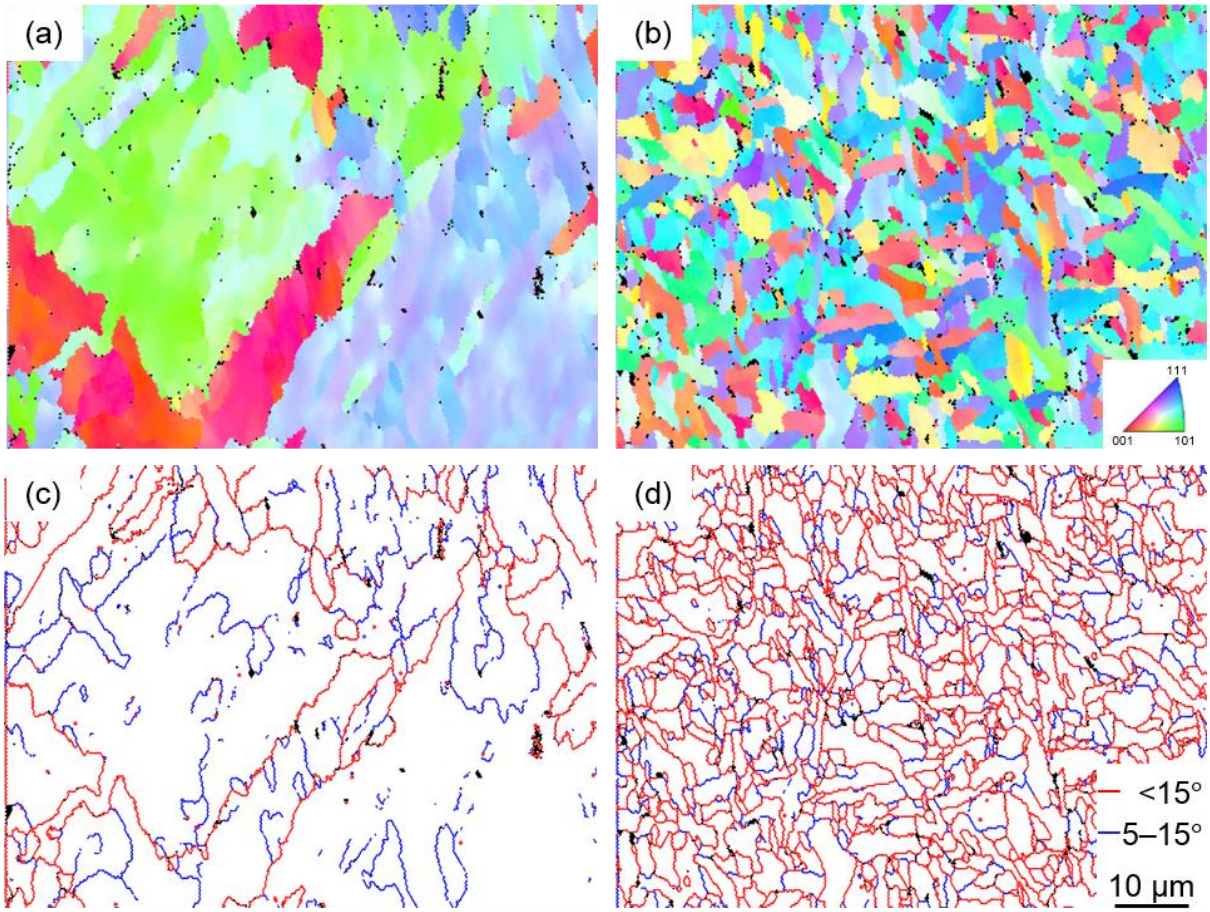


Fig. 2-3　IPF maps and grain boundary maps: (a) IPF map of B1H; (b) IPF map of B1X; (c) grain boundary map of B1H; (d) grain boundary map of B1X.

2.3.2　組織形成のその場観察

Fig. 2-4 に高温レーザ顕微鏡を用いてアシキュラーフェライト組織の発展挙動を観察した結果を示す．(a)の 597°C の図から，オーステナイト粒界及び介在物が観察される．矢印で示すものが介在物であるが，これらだけでなく，黒い点状のものが介在物であり，多数存在することがわかる．γ→α 変態の開始は(b)の 591°C において確認され，介在物から形成される様子が観察された．(c)において，オーステナイト粒内で形成されたラスが他のラスによって成長が停止される様子が観察された．(d)–(g)において，次々に粒内からラスが発生・成長し，他のラスに衝突することで成長が停止する様子が観察され，未変態部分を埋めるように変態が進行していった．(h)の 530°C に達したときに，画面上での変化が観察されなくなり，変態終了が確認された．

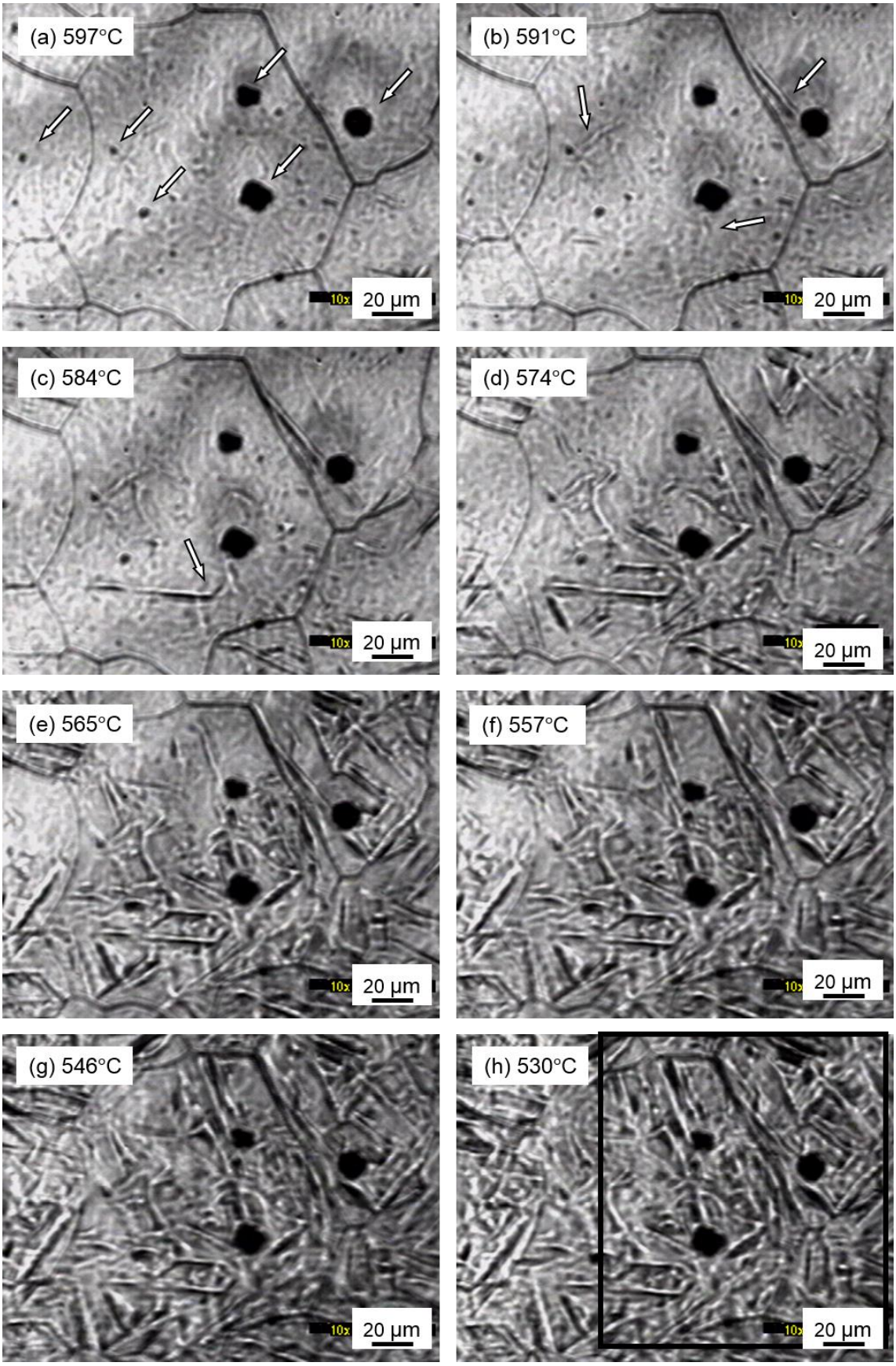


Fig. 2-4　*In-situ* observation of transformation behavior.

Fig. 2-5 に EBSD 測定の結果を示す．Fig. 2-4(h)の黒枠の位置で測定した．Fig. 2-5(a)は IPF マップ，(b)はイメージクオリティ（Image Quality: IQ）マップ，(c)は IPF マップと IQ マップを重ね合わせたものである．Fig. (b)に示す IQ マップと高温レーザ顕微鏡の像はよく類似した像が観察される．通常，EBSD の測定では試料表面を平滑にして測定する．これは，EBSD 測定時の 70–80°の傾斜による陰で測定できない部分を作らないためであるが，逆にアシキュラーフェライトラスの形成による表面起伏がある状態で EBSD 測定をすることで，起伏による IQ 値の変化を計測させる．この IQ 値の変化によって，その場観察で形成が確認されたラスと EBSD により測定された結晶方位データを対応させることが可能となる．

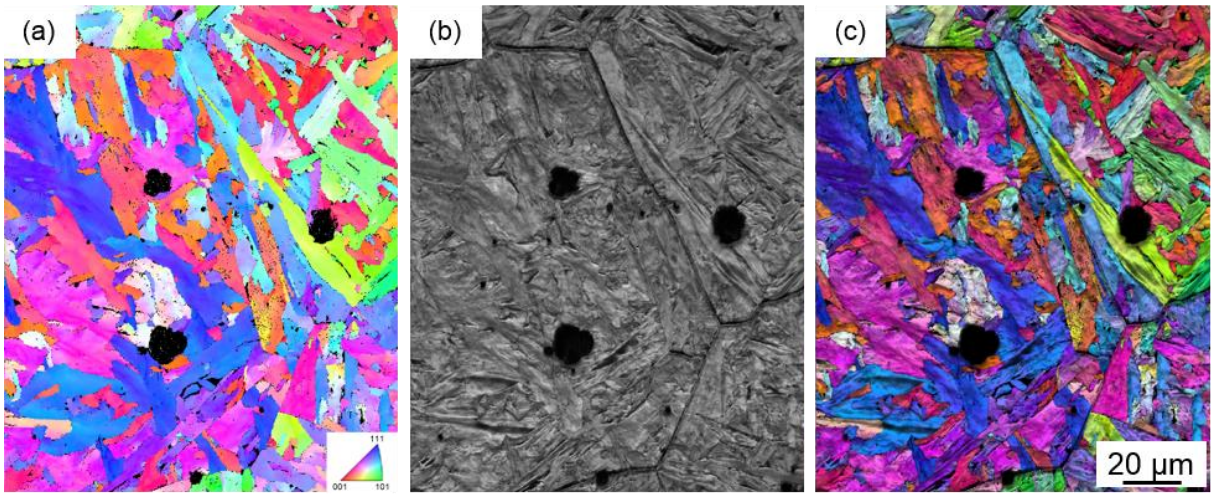


Fig. 2-5　The results of EBSD measurement: (a) IPF map; (b) IQ map; (c) IPF+IQ map.

589.0–587.2°C においてラスが成長する様子を Fig. 2-6 に示す．高温レーザ顕微鏡において右方向に成長する様子が観察された．これに対応した IQ マップ及び IPF＋IQ マップを Fig. 2-7 に示すが，(b)の IPF マップから，ラスの上下において別の結晶方位を持ったフェライト粒であることがわかる．ラスの上側のフェライトを 1，下のフェライトを 2 とし，この結晶方位の極点図を Fig. 2-8 に示す．フェライト 1 の結晶方位はオイラー角において[219.0, 66.4, 316.5]，フェライト 2 は[113.0, 97.9, 336.8]で表され，この 2 つのフェライトは[−0.566, −0.566, 0.599]を軸に 59.4°回転させた関係となる．フェライトの双晶関係の回転軸，回転角はそれぞれ[−0.577, −0.577, 0.577]，60.0°であるのでほぼ双晶関係を満たして形成されていることがわかった．これは，K–S バリアン

トでは V1/V2 として知られる関係である.

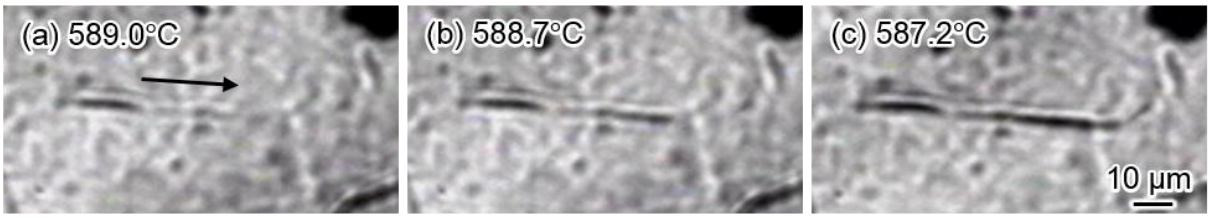


Fig. 2-6　*In-situ* observation of growing lath.

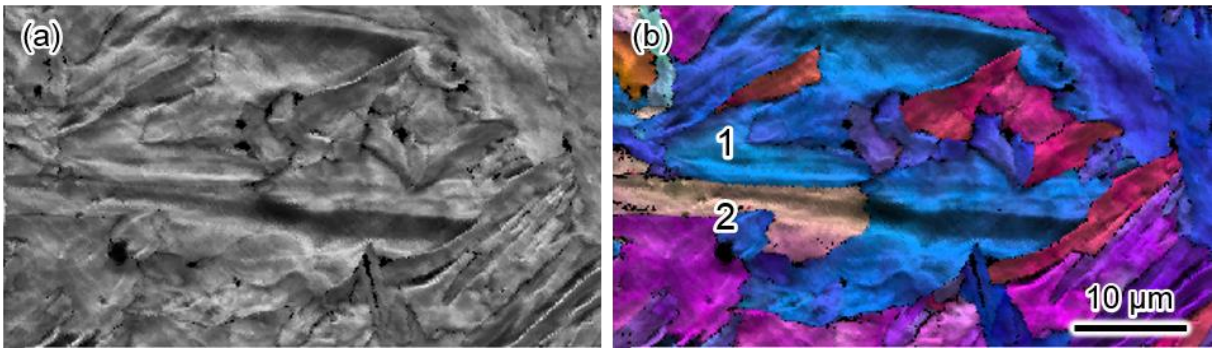


Fig. 2-7 The EBSD measurement corresponding to Fig. 2-6: (a) IQ map; (b) IPF+IQ map.

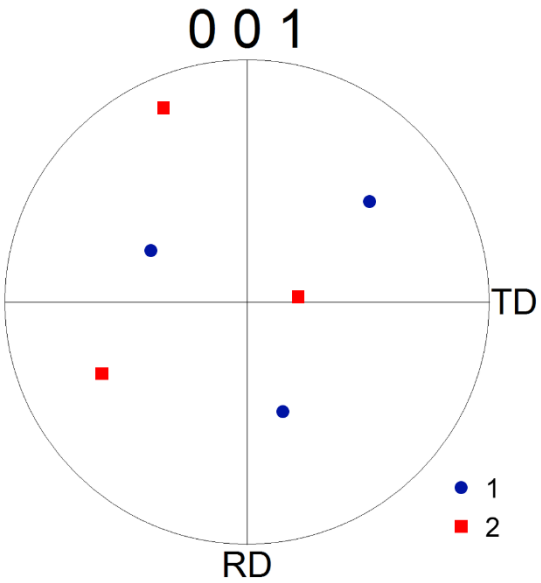


Fig. 2-8　Pole figure of ferrite-1 and 2.

582.0–578.1°C においてラスが成長する様子を Fig. 2-9 示す．これに対応した IQ マップ及び IPF+IQ マップを Fig. 2-10 に示す．高温レーザ顕微鏡のその場観察において 1 本のラスが成長しているように観察されるが，IPF+IQ マップに示すように途中から別の方位を持ったフェライト粒に変化していることがわかる．ラスの左側をフェライト 3，右側をフェライト 4 とすると極点図では Fig. 2-11 のように示される．フェライト 3 の結晶方位はオイラー角において[348.4, 155.7, 229.3], フェライト 4 は[343.3, 48.6, 47.6]と表される．また，これらの方位は[−0.560, −0.560, 0.611]を軸に 60.0°回転させた関係であり，これらも同様に双晶関係を満たして形成されていたことがわかった．

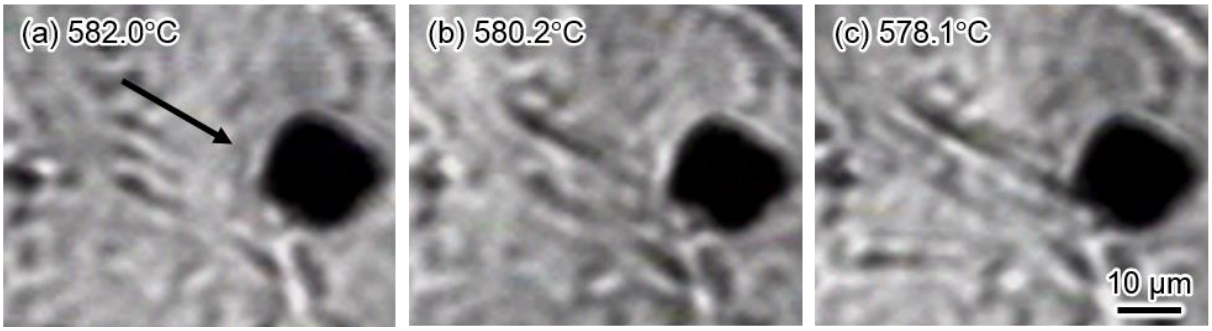


Fig. 2-9　*In-situ* observation of growing lath.

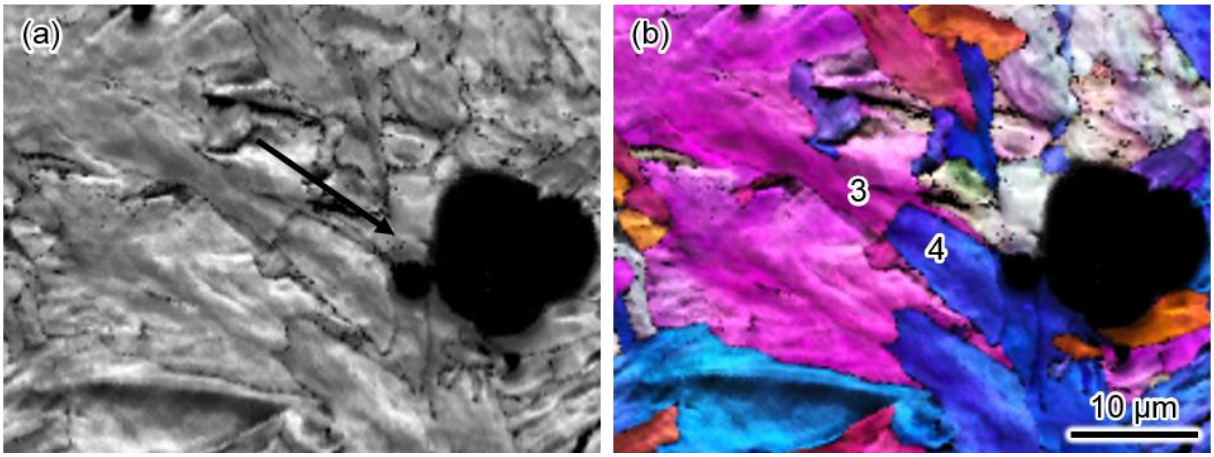


Fig. 2-10　The EBSD measurement corresponding to Fig. 2-9: (a) IQ map; (b) IPF+IQ map.

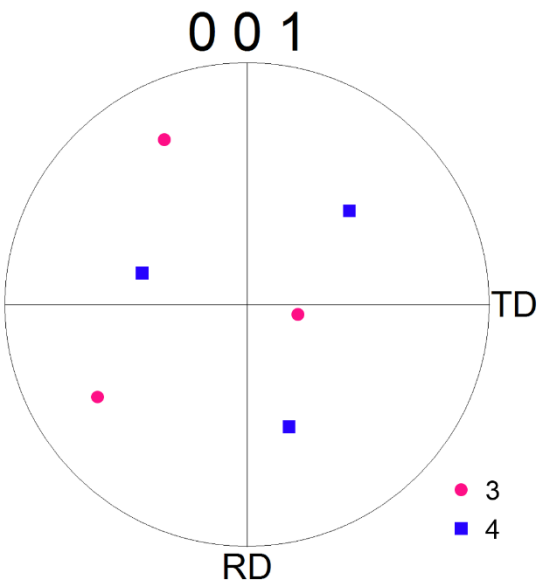


Fig. 2-11　Pole Figure of ferrite-3 and 4.

578.1–571.9°C においてラスが成長した様子を Fig. 2-12 に示す．これに対応した IQ マップ及び IPF+IQ マップを Fig. 2-13 に示す．高温レーザ顕微鏡のその場観察によって，ラス 5 が成長した後に，ラス 6 が成長する様子が観察された．Fig. 2-12 の高温レーザ顕微鏡においては異なる方向に成長する様子が観察されたが，Fig. 2-13(b)に示すように IPF マップではほぼ同様の配色で観察される．Fig. 2-14 にラス 5 及び 6 の極点図を示す．Fig. 2-14 に示すように，これらの方位差はわずかなしかないことが確認される．ラス 5 の結晶方位は[39.4, 113.1, 224.7]，ラス 6 の結晶方位は[218.7, 62.6, 311.5]で表され，これらの方位関係は[0.172, −0.860, 0.481]を軸に 7.1°回転させた関係である．高山ら[8]はベイナイトにおける V1/V4 の関係の回転軸，回転角をそれぞれ[0.00, −0.91, −0.42]，6.6°と報告しており，この V1/V4 の関係に近いことがわかる．また，Fig. 2-13(b)の矢印方向に結晶方位の変化を測定した結果を Fig. 2-15 に示すが，結晶方位は段階的に変化していることがわかる．また，Fig. 2-16(a)にフェライト及びオーステナイトそれぞれの最密面である$\{011\}_\alpha$と$\{111\}_\gamma$，(b)にそれぞれの最密方向である$\langle 111\rangle_\alpha$と$\langle 011\rangle_\gamma$の極点図を示す．Fig. 2-16(a)に示すようにラス 5 及び 6 とオーステナイトの最近接する最密面は共通しているが，(b)に示すように最密方向が異なっており，ラス 5 及び 6 はこれらの最近接する最密方向に成長していることがわかる．このようにわずかな方位差であっても，最近接する最密方向が異なることでラスの成長する方向が大きく異なることが明らかとなった．

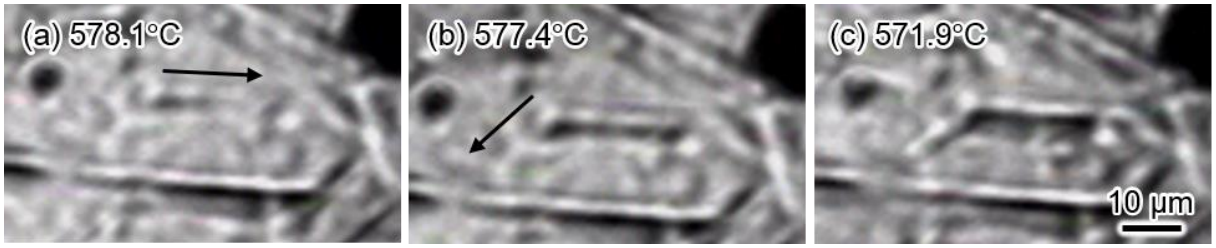


Fig. 2-12　*In-situ* observation of growing laths

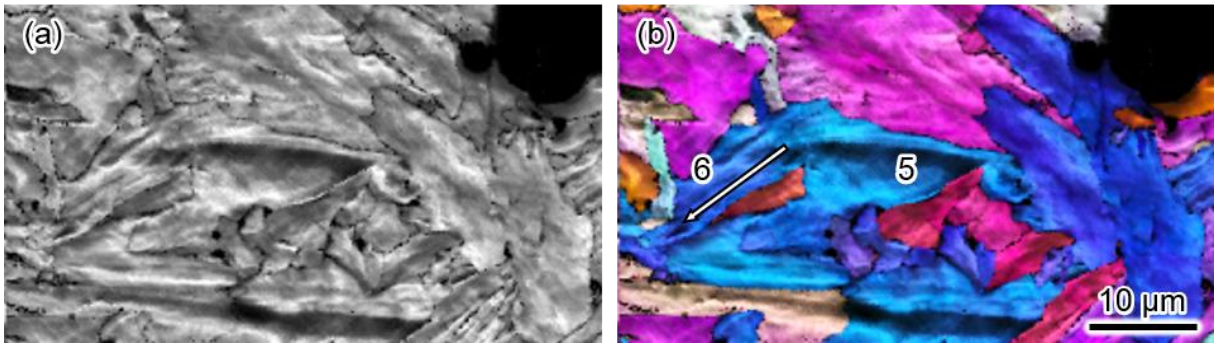
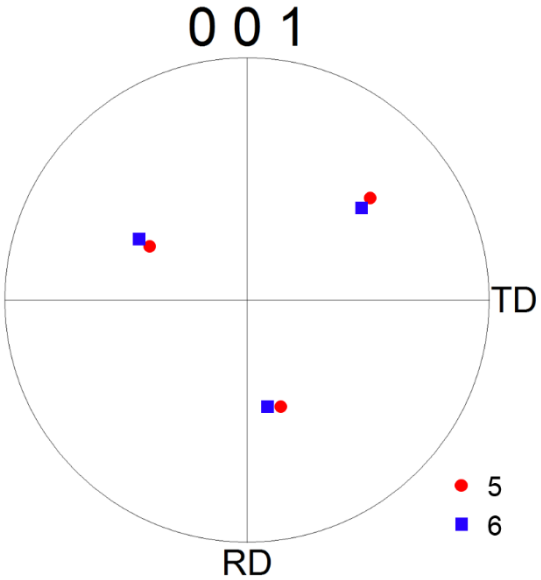


Fig. 2-13　The EBSD measurements corresponding to Fig. 2-12: (a) IQ map; (b) IPF+IQ map.



Fig, 2-14　Pole figure of ferrite-5 and 6.

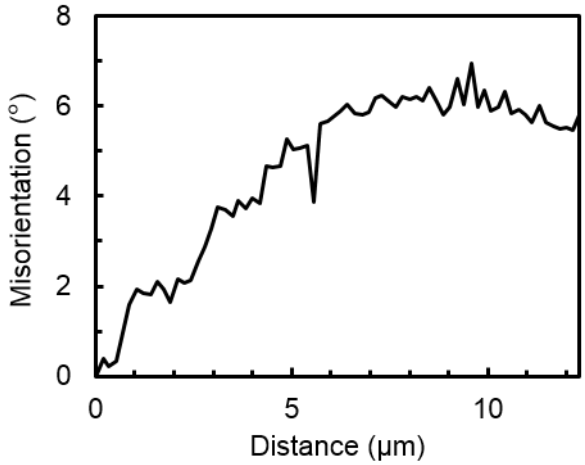


Fig. 2-15　Misorientation toward the arrow direction in Fig. 2-13(b).

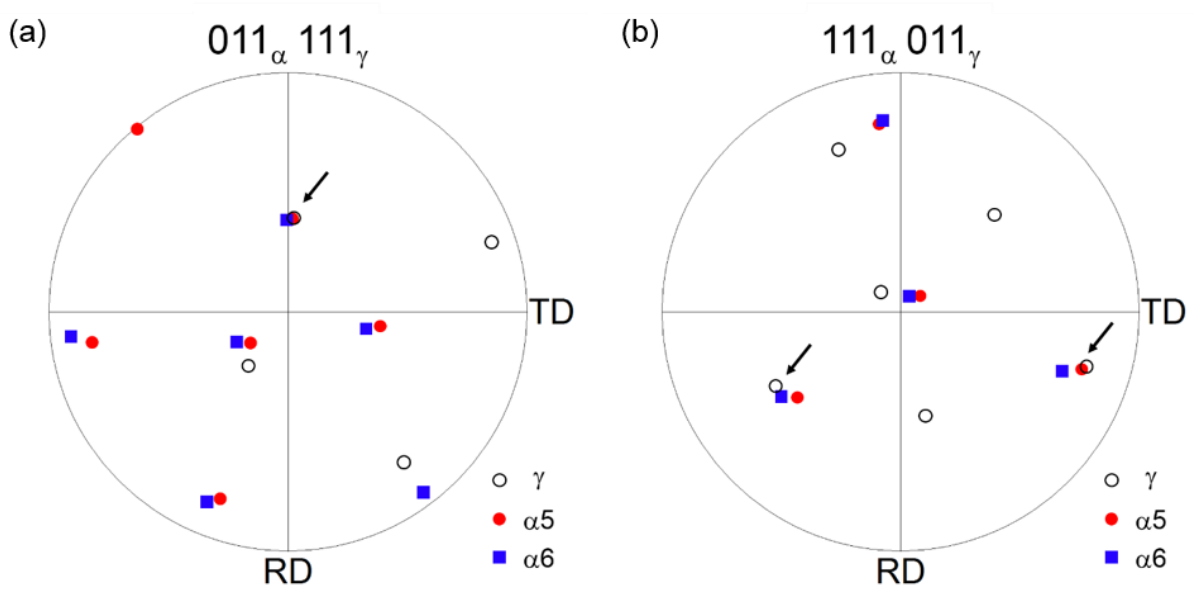


Fig. 2-16　Pole figure of prior austenite, ferrite-5 and 6: (a) close-packed planes; (b) close-packed directions.

2.3.3　3次元解析

Fig. 2-17(a)に二つの介在物から放射状に生成したアシキュラーフェライトのIPFマップを示す．矢印で示す黒丸が介在物である．(b)，(c)はそれぞれ構築した3Dイメージを上から観察したもの，下から観察したものである．これらのイメージから，アシキュラーフェライトの形状はプレート状であることが確認される．また，(d)から，フェライト1及び2は互いに埋め込まれたようにインターロックした形状になっているのがわかる．結晶方位解析の結果から，アシキュラーフェライトは$<110>_\gamma$に伸長し，$<111>_\gamma$に幅を広げることがわかった．アシキュラーフェライトは伸長する方向には急速に成長し，その後幅を広げることが報告されている．したがって，アシキュラーフェライトは相互に交差した後に，幅を広げることによって，インターロックした組織が形成されているものと考えられる．

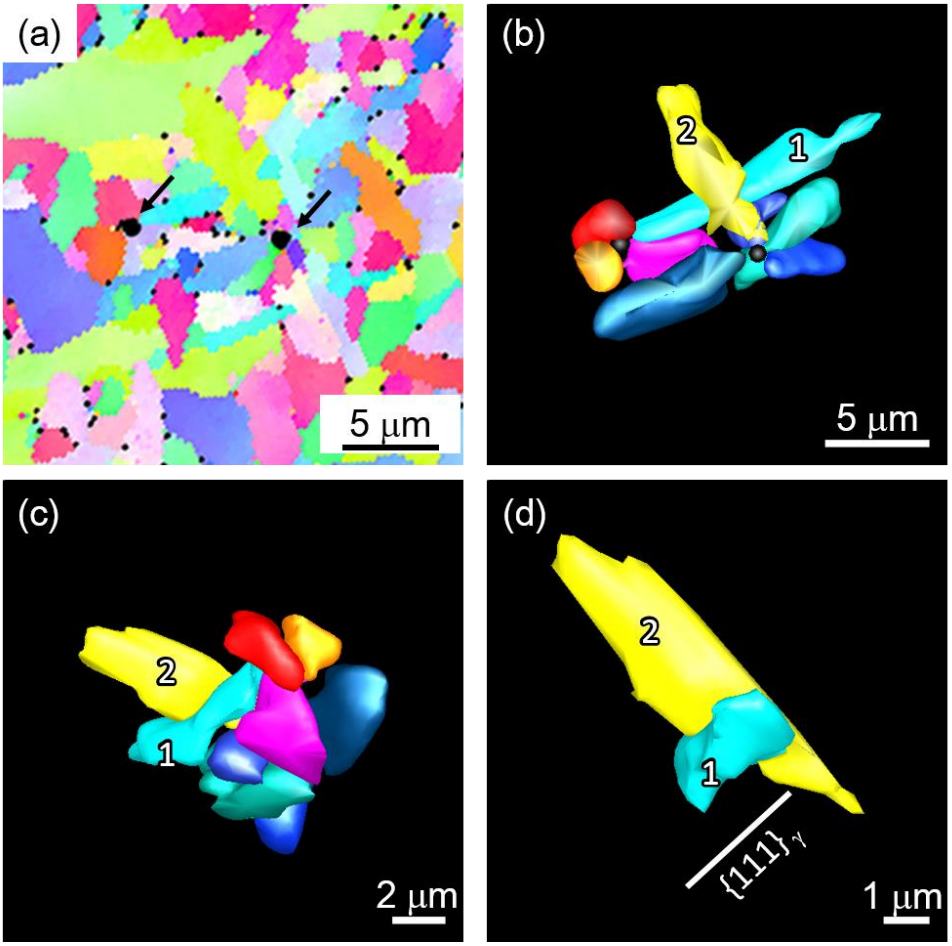


Fig. 2-17　3D construction of acicular ferrite: (a) IPF map; (b) top-down view of 3D image; (c) bottom-up view of 3D image; (d) inter-locked acicular ferrite.

Fig. 2-18(a)において，アシキュラーフェライトラスの方位が成長途中で方位を変化させている様子が観察された．(b)は(a)の矢印の方向に方位差を測定したものであり，ある界面において突然方位を変化させるのではなく，段階的に方位を変化させていることがわかる．(c)にはフェライト及び旧オーステナイトのそれぞれの最密方向の$<111>_{\alpha}$及び$<011>_{\gamma}$の極点図を，(d)にはそれぞれの最密面の$<011>_{\alpha}$及び$<111>_{\gamma}$の極点図を示す．(c)に示すように，旧オーステナイトとの最近接する最密方向はフェライト3及び4で共通しているが，(d)に示すように最密面が一致しておらず，異なる$<111>_{\gamma}$と近い方位となっていることがわかる．このフェライト3及び4の3次元構築の結果を(e)及び(f)に示す．この結果から，共通する最密方向に伸長し，$<011>_{\alpha}$と$<111>_{\gamma}$が最も近くなる$<111>_{\gamma}$にアシキュラーフェライトは幅を広げていることがわかった．また，このフェライト3及び4の結晶方位はそれぞれ[333.0, 74.2, 45.3]，[333.8, 69.1, 44.7]と表され，[0.59, −0.80, 0.07]を軸に 5.2°回転させた関係となる．この方位関係は比較的高温で形成されるベイナイトにおいてよく観察される V1/V8 の関係であることがわかった．

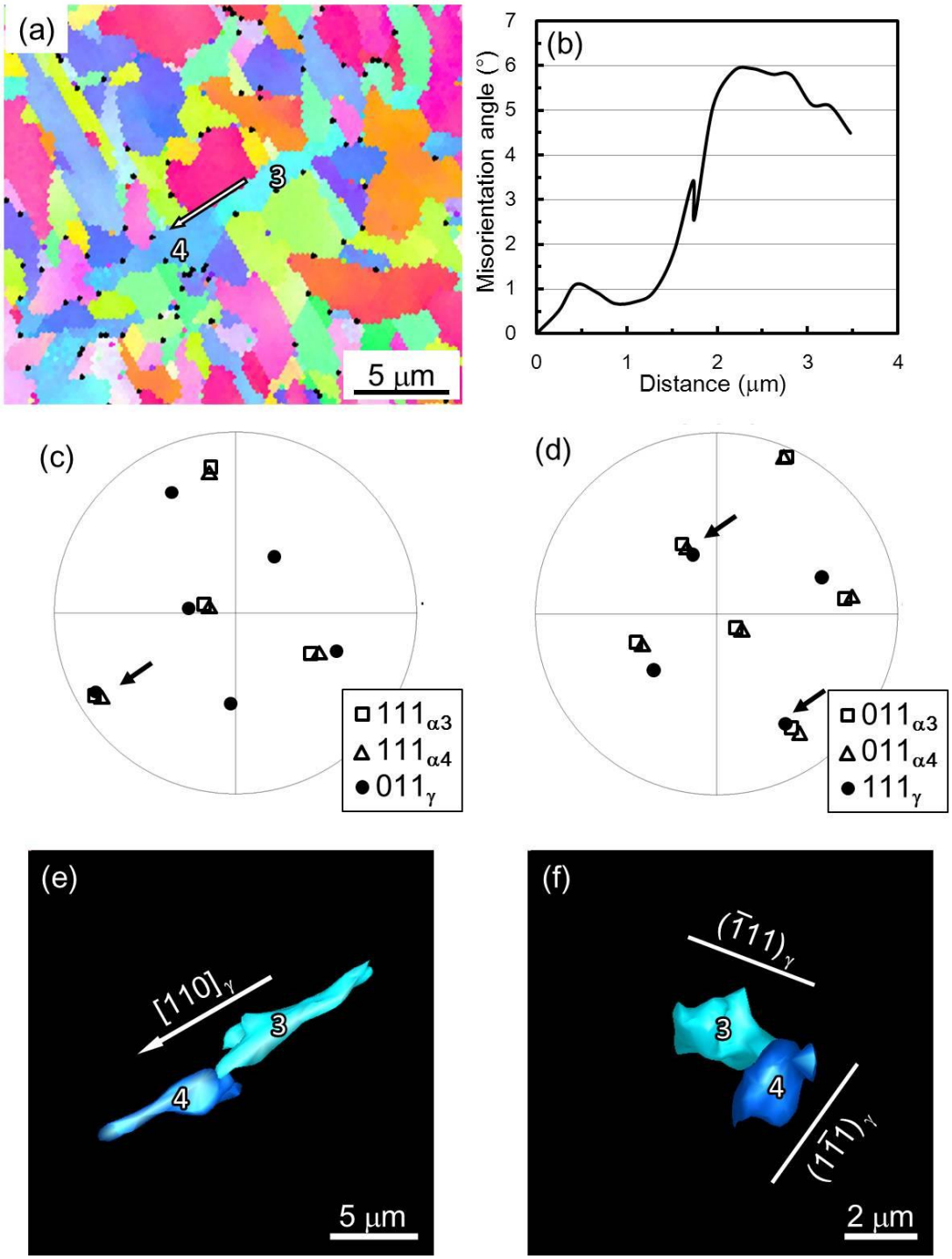


Fig. 2-18　Crystallographic analysis: (a) IPF map; (b) misorientation toward the arrow direction in (a); (c) close-packed directions; (d) close-packed planes; (e) top-down view of 3D image; (f) view from $[110]_\gamma$ of 3D image.

2.4　考察

アシキュラーフェライト組織発展のその場観察, 及び 3 次元観察によって, V1/V2, V1/V4, V1/V8 の関係をもってアシキュラーフェライトラスが成長する様子が多く観察された．V1/V2 はラスの伸長方向・幅方向ともに同一であるが結晶方位が大きく異なり，V1/V4 ではラスの成長方向が大きく異なり，また，V1/V8 の関係ではラスの幅方向が異なる．これまでに報告されているシンパシティック核生成では全く異なる方向にラスが成長しているように観察されており，上記の中でこのような関係が見られるのは V1/V4 の関係であり，これがシンパシティック核生成として観察されるのではないかと考えられる．また，上記で観察された 3 つの関係はフェライト粒界の性格において共通している．V1/V2 は双晶関係，V1/V4 及び V1/V8 は低傾角粒界であり，これらのフェライト粒界はそれぞれ Σ3 及び Σ1 という対応角粒界となっており, 粒界の界面エネルギーは比較的低いエネルギーとなっていることが考えられる．したがって，アシキュラーフェライトラスが成長し，新たに核生成する際には，これらの低界面エネルギーとなる結晶方位を選択することで，異なる結晶方位を増加させ，微細な組織を形成しているものと考えられる．

高山ら[8]は比較的高温で形成される上部ベイナイト組織において，V1/V2，V1/V4, V1/V8 の関係が多く観察されることを報告しており，ほぼ同様の傾向を示している．したがって，各々のラスは変態温度域が同様である上部ベイナイトと同様の成長挙動を示すものであると考えられる．しかしながら，最終的に形成される組織は大きく異なる．これは，核生成時の結晶方位の選択に因るものであると考えられる．B1H のようなフェライトサイドプレート組織の場合にも，V1/V2，V1/V4，V1/V8 などの関係は組織中で観察されるが，最終的に形成される組織はほぼ同様の結晶方位をもった組織として観察される．古原ら[7]は，オーステナイト粒界で形成される上部ベイナイトは片方のオーステナイトに対して K–S 関係を満たし，もう片方のオーステナイトに対してもほぼ K–S 関係を満たすことを報告している．したがって，粒界を挟むオーステナイトの結晶方位関係によって粒界で形成されるフェライトの方位は拘束され，特定の結晶方位をもつフェライトが優先して核生成することが示唆される．以上の知見から，オーステナイト粒界から形成される組織が同様の方位をもつ理由は次のように形成されるためであると考えられる．まず，オーステナイト粒界では双方のオーステナイトの結晶方位に拘束され，特定の方位をもったフェライトが粒界上で核生成する．

これら粒界で形成されたフェライトは同様の結晶方位をもっているため，同方向に成長する．この中で，V1/V2，V1/V4，V1/V8 などの方位をもったフェライトがシンパシティックに核生成したとしても，隣で成長してきたフェライトサイドプレートによって，成長が粗大されるため，ラスが様々な方向に成長しないものと考えられる．しかしながら，アシキュラーフェライトの場合では，Fig. 2-17(a)の IPF マップからわかるようにひとつの介在物から形成される各々のラスは全く異なる方位で形成されている．したがって，これらのラスが成長する方向は異なり，成長する際に隣接して同方向に成長するフェライトは存在しない．そのため，シンパシティック核生成により，異なる結晶方位・成長方向をもつフェライトが形成された際も成長を阻害されず，様々な方向へ成長し，アシキュラーフェライト特有のインターロックした微細な組織が形成されるものと考えられる．

2.5　結言

本章では結晶学的解析と組織形成のその場観察，及び3次元構築を組み合わせることでアシキュラーフェライト組織発展のメカニズムを明らかにすることを試みた．以下に本章で得られた結果を示す．

1) フェライトサイドプレート組織ではラスの成長方向が同一方向であり，また，これらの結晶方位も類似していた．その一方で，アシキュラーフェライト組織は，様々な方向に成長し，その結晶方位も様々であった．また，アシキュラーフェライト同士の粒界の多くは高傾角粒界であった．

2) 高温レーザ顕微鏡によるその場観察及び3次元構築において，アシキュラーフェライトラスが成長する際にV1/V2，V1/V4，V1/V8の関係が観察された．これらの関係は比較的高温で形成される上部ベイナイトと同様の関係であり，基本的にはそれぞれのラスは上部ベイナイトと同様の成長挙動を示すものと考えられた．

3) 異なる方向に成長するように観察されるシンパシティック核生成はV1/V4の関係であると考えられた．

参考文献

[1] R. A. Ricks, P. R. Howell and G. S. Barritte: “The nature of acicular ferrite in HSLA steel weld metals”, Journal of Materials Science, Vol. 17 (1982), 732–740.

[2] H. Terasaki and Y. Komizo: “*In situ* observation of morphological development for acicular ferrite in weld metal”, Science and Technology of welding and Joining, Vol. 11, Issue 5 (2006), 561–566.

[3] S. Morito, H. Tanaka, R. Konishi, T. Furuhara and T. Maki: “The morphology and crystallography of lath martensite in Fe-C alloys”, Acta Materialia, Vol. 51, Issue 6 (2003), 1789–1799.

[4] S. Morito, X. Hang, T. Furuhara, T. Maki and N. Hansen: “The morphology and crystallography of lath martensite in alloy steels”, Acta Materialia, Vol. 54, Issue 19 (2006), 5323–5331.

[5] G. Miyamoto, N. Iwata, N. Takayama and T. Furuhara: “Mapping the parent austenite orientation reconstructed from the orientation of martensite by EBSD and its application to ausformed martensite”, Acta Materialia, Vol. 58, Issue 19 (2010), 6393–6403.

[6] T. Furuhara, H. Kawata, S. Morito and T. Maki: “Crystallography of upper bainite in Fe–Ni–C alloys”, Materials Science and Engineering: A, Vol. 431, Issue 1–2 (2006), 228–236.

[7] T. Furuhara, H. Kawata, S. Morito, G. Miyamoto and T. Maki: “Variant Selection in Grain Boundary Nucleation of Upper Bainite”, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 39, Issue 5 (2008), 1003–1013.

[8] T. Takayama, G. Miyamoto and T. Furuhara: “Effects of transformation temperature on variant pairng of bainitic ferrite in low carbon steel”, Acta Materialia, Vol. 60, Issue 5 (2012), 2387–2396.

[9] G. Thewlis, J. A. Whiteman and D. J. Senogles: “Dynamics of austenite to ferrite phase transformation in ferrous weld metals”, Vol. 13, Issue 3 (1997), 257–274.

[10] 伊藤慶典，中西睦夫，小溝裕一: “溶接金属の組織と靭性に関する研究（第 2 報）—低炭素低合金鋼の組織形態について—”，溶接学会誌，第 51 巻，第 2 号 (1982),

111–118.

[11] S. S. Babu: “The mechanism of acicular ferrite in weld deposits”, Current Opinion in Solid State and aterials Science, Vol. 8, Issues 3–4 (2004), 267–278.

[12] G. I. Ree and H. K. D. H. Bhadeshia: “Thermodynamics of acicular ferrite nucleation”, Materials Science and Technology, Vol. 10, Issue 5 (1994), 353–358.

[13] D. Zhang and Y. K. H. Terasaki: “*In situ* observation of the formation of intragranular acicular ferrite at non-metallic inclusions in C–Mn steel”, Acta Materialia, Vol. 58, Issue 4 (2010), 1369–1378.

[14] S. Morito, Y. Edamatsu, K. Ichinotani, T. Ohba, T. Hayashi, Y. Adachi, T. Furuhara, G. Miyamoto and N. Takayama: “Quantitative analysis of three-dimensional morphology of martensite packets and blocks in iron-carbon-manganese steels”, Jornal of Alloys and Compounds, Vol. 577, Supplement 1 (2013), S587–S592.

第3章　アシキュラーフェライト組織形成に及ぼすAl/O比の影響

3.1　緒言

アシキュラーフェライトの形成に有効な介在物について，これまでにも多くの研究がなされてきた[1]–[7]．その中で，溶接金属組成の Al/O 比によってアシキュラーフェライトの形成は強く影響を受けることが報告されている[8]–[10]．低 Al/O 比ではアシキュラーフェライトはあまり形成されず，Al/O 比の増加とともにその形成は活性化されるが，これが 1.13 に達するとアシキュラーフェライトの形成は突如抑制される．その原因は Al/O 比によって介在物組成が変化するためであると考えられている．低 Al/O 比のときには介在物がアシキュラーフェライト生成能の低い Si–Mn 系の非晶質酸化物であるが，Al/O 比が増加するとフェライトと格子整合性のよいスピネル型の酸化物が形成され，このスピネル型の酸化物の増加によりアシキュラーフェライトの形成が活性化されると考えられている．さらに Al/O 比が大きくなり，1.13 以上になると介在物がアシキュラーフェライト生成能のない Al_2O_3 に変化し，アシキュラーフェライトが形成されなくなると考えられている．しかしながら，山田ら[11]は介在物周囲に TiO が形成されており，この TiO が隣接するフェライトと B–N 関係を満たしていることを報告している．そのため，アシキュラーフェライトはこの TiO によって形成されたと考察されている．その一方で，スピネル型の酸化物の形成は確認されたが，フェライトとの界面はフェライト核生成に効果的である整合性の高い界面ではなく，アシキュラーフェライトの核生成サイトではなかったと報告している．そのため，Al/O 比の増加とともにスピネル型の酸化物の形成は増加するという実験事実はあるものの，アシキュラーフェライト率が上昇する原因については現在のところ不明瞭であり，研究の余地が残されている．

アシキュラーフェライト組織の形成に関して，介在物組成を制御しアシキュラーフェライトの形成を活性化することは最も重要であると考えられるが，これとともにオーステナイト粒界で形成される粗大な組織の抑制も重要となる[2], [12]．アシキュラーフェライトのようにオーステナイト粒内から形成される組織は，粒界フェライトやフェライトサイドプレートのようにオーステナイト粒界から形成される組織との競合であり，アシキュラーフェライト率の向上のためにはオーステナイト粒界から形成される組織を抑制する必要がある．その目的で実用的な溶接金属には B が添加される[13]–

[15]．B はオーステナイト粒界に偏析し粒界エネルギーを低下させることで，変態開始温度を時間的に遅延させ，また，変態開始温度も低下させることが知られており，粒界からの変態組織の抑制に効果的に作用する．しかしながら，B の挙動は明らかにされていない部分も多い．その原因は，B は軽元素であり通常元素分析に用いられるエネルギー分散型 X 線分析法（Energy Dispersive X-ray Spectrometry: EDS）では検出できないためである．

そこで，本章では Al/O 比とアシキュラーフェライト形成挙動の関係を明らかにするため，Al/O 比の異なる試料を準備し，介在物組成とミクロ組織の関係について調査した．また，ミクロ組織に多大な影響を与えると考えられる B の挙動を理解するため，電子エネルギー損失分光法（Electron Energy-Loss Spectroscopy: EELS）を用いることで B の存在位置を調査した．

3.2　実験方法

溶接金属の化学組成を Table 3-1 に示す．溶接金属はサブマージアーク溶接によって作製した溶接金属である．Ti–B 系のワイヤを使用し，Al 量のみ変化させた．Al/O 比は B1L，B1X，B1H で順に 0.28，0.79，1.63 である．

試料は鏡面研磨し，2%ナイタールで腐食して，それぞれのミクロ組織を観察した．アシキュラーフェライトの形成を定量的に評価するため，1 mm^2 の範囲におけるアシキュラーフェライト率を測定した．フェライトの結晶方位，粒界の特性は EBSD 法により測定した結晶方位データを用いて調査した．このときのステップサイズは 300 nm で測定した．EBSD 測定に用いた試料は 92%酢酸–8%過塩素酸溶液を用い，25 V の電圧を印加して電解研磨を施した．介在物数の測定は鏡面研磨した試料を SEM により画像を取得し，Image J を用いて測定した．1 μm 以下の比較的小さな介在物に対しては 240×180 μm^2 の範囲で，1 μm 以上の比較的大きな介在物に対しては 360×270 μm^2 の範囲で測定した．変態挙動の調査には，高温レーザ顕微鏡を用いてその場観察を実施した．試料は 1400°C まで 10°C/s で加熱したのち，10°C/s で室温まで冷却した．介在物の観察は透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscopy: TEM）により行い，介在物の相は制限視野回折法（Selected Area Diffraction Pattern: SADP）により同定した．TEM に用いた薄膜は FIB により作製した．介在物の元素分析は走査型透過電子顕微鏡（Scanning Transmission Electron Microscope: STEM）に附属の EDS を用い，軽

元素のBはEELSを用いて測定した．

Table 3-1　Chemical compositions of weld metals used. (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	B	O	N
B1L	0.062	0.26	1.47	0.012	0.004	0.005	0.014	0.0028	0.018	0.0044
B1X	0.060	0.25	1.51	0.010	0.004	0.015	0.015	0.0029	0.019	0.0036
B1H	0.061	0.28	1.51	0.010	0.003	0.039	0.017	0.0026	0.024	0.0036

3.3　実験結果

Fig. 3-1にそれぞれの試料のミクロ組織を示す．(a)のB1Lではアシキュラーフェライトの形成が確認されるが，旧オーステナイト粒界には粒界フェライトが観察された．(b)のB1Xでは粒界フェライトの形成はあまり観察されず，ほぼ全面にアシキュラーフェライトが観察された．(c)のB1Hではアシキュラーフェライトは観察されず，旧オーステナイト粒界から形成された粗大なフェライトサイドプレート組織が観察された．アシキュラーフェライト率はそれぞれ81.5%, 97.1%, 0%であった．

Fig. 3-2にEBSD法により測定したIPFマップ及び粒界マップを示す．粒界マップでは15°以上の高傾角粒界を赤線で5–15°の小傾角粒界を青線で示した．(a)及び(c)のIPFマップで観察されるB1LやB1Xのアシキュラーフェライト組織は様々な結晶方位で構成されており，(b)及び(d)の粒界マップからその粒界は高傾角粒界を形成していることがわかる．その一方で，(a)のB1Lの粒界フェライトや(e)のB1Hのフェライトプレート組織は同様の結晶方位であり，(b)及び(d)で示されるように高傾角粒界が著しく少ないことがわかる．この領域での平均結晶粒径はそれぞれ11.8，4.15，31.3 μmであり，ミクロ組織の微細化はアシキュラーフェライト率に大きく依存することがわかる．

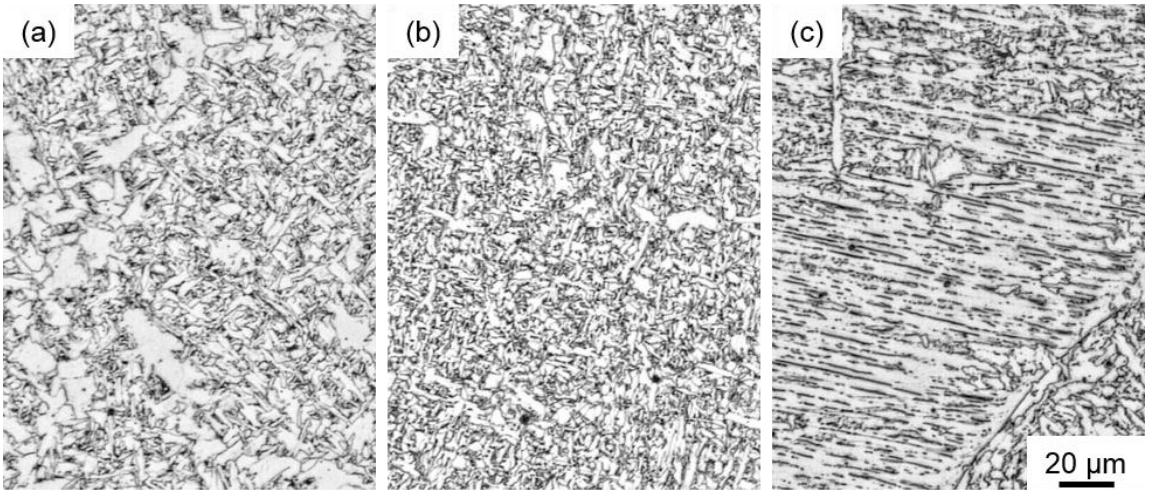


Fig. 3-1　Microstructures: (a) B1L; (b) B1X; (c) B1H.

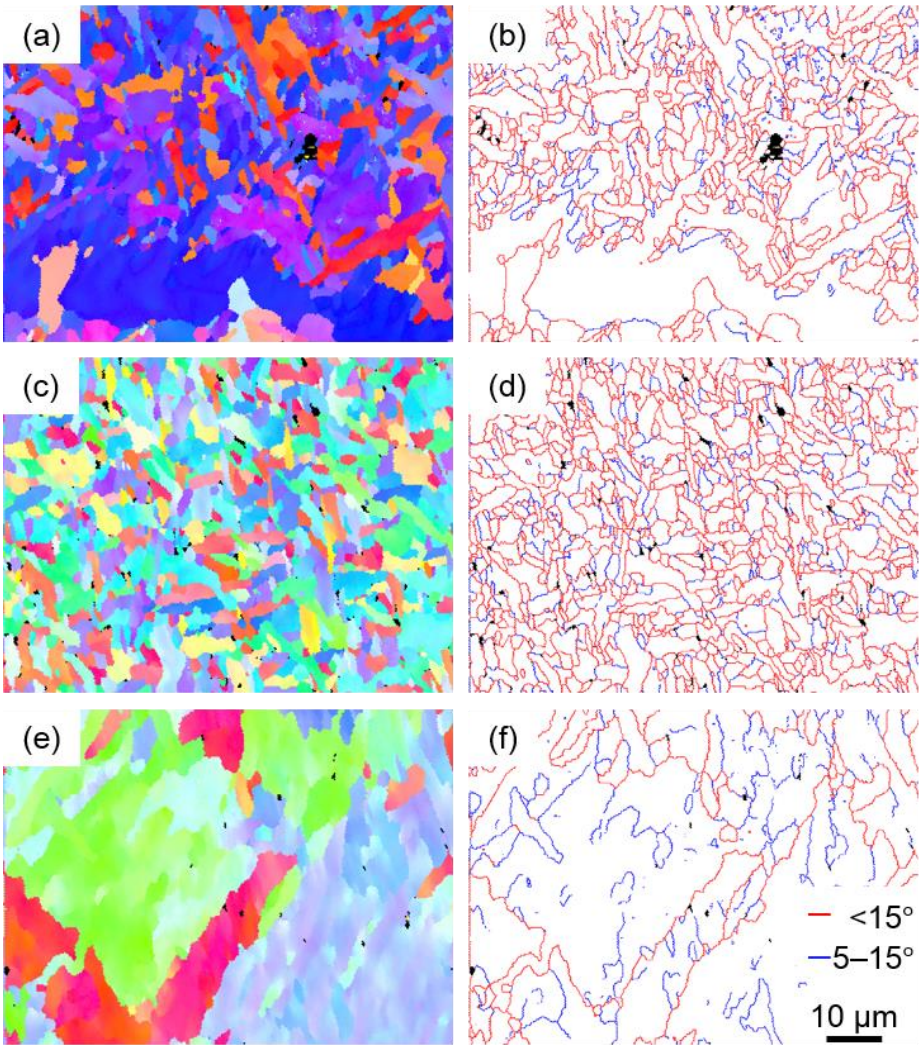


Fig. 3-2　EBSD measurements: (a) IPF map of B1L; (b) grain boundary map of B1L; (c) IPF map of B1X; (d) grain boundary map of B1X; (e) IPF map of B1H; (f) grain boundary map of B1H.

Fig. 3-3 に B1L で形成された介在物の元素分析の結果を示す．それぞれの元素における偏析が観察されることから，介在物は複数の相で形成されていることがわかる．また，介在物周囲には Ti の濃化層が形成されている様子が観察される．Fig. 3-3 において 1–3 の矢印で示される相の SADP をそれぞれ Fig. 3-4(a)–(c)に示す．これらの相は Al–Si–Mn 系の非晶質相，Ti–Al 系のスピネル型の酸化物，α-MnS と同定された．この結果から，スピネル型の酸化物は形成しているがフェライトと隣接していないことがわかる．また，Al/O 比の最も小さい B1L では非晶質相の割合が最も多いことがわかった．

Fig. 3-5 に B1X で形成された介在物の元素分析の結果を示す．介在物の上部で観察される Si の濃化層は, FIB 加工の際に介在物をイオンエッチングから防護する目的で堆積させた W の層が Si として検出されたものである．W の Mα 線のエネルギーが 1.774 eV，Si の Kα 線のエネルギーが 1.739 eV と非常に近い値をとるため，これらは分離されずに検出される．B1X で形成される介在物も B1L と同様に複数の相で形成されており，介在物周囲の Ti 濃化層も観察される．Fig. 3-5 において 1–3 の矢印で示される相の SADP をそれぞれ Fig. 3-6(a)–(c)に示す．この結果から，これらの相は Ti–Al 系のスピネル型の酸化物, Al–Mn 系のスピネル型の酸化物, α-MnS と同定された．非晶質相は存在してはいたが，B1L と比較すると著しく割合が減少していた．Al/O 比 0.28 の B1L と Al/O 比 0.79 の B1X を比較すると, B1X では非晶質相の割合が減少し，B1L では形成されていなかった Al–Mn 系のスピネル型の酸化物が新たに形成されていることがわかった．しかしながら，スピネル型の酸化物は増加してはいるが，B1L と同様に介在物周囲には Ti 濃化層が形成されているため、フェライトと隣接してはいなかった．

Fig. 3-7 に B1H で形成された介在物の元素分析の結果を示す．この結果から明らかなように，B1H で形成される介在物は Al と O のみで形成されていることがわかる．この相より得られた SADP を Fig. 3-8 に示す．この結果から，この相は γ-Al_2O_3 と同定された．

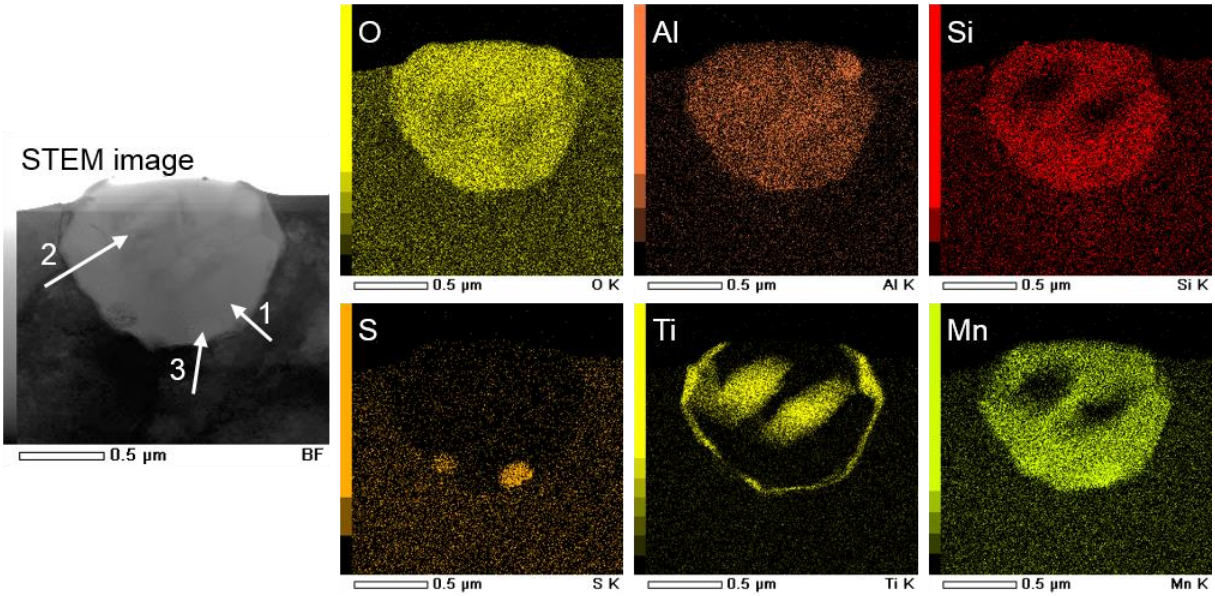


Fig. 3-3　Elemental distributions of inclusion in B1L.

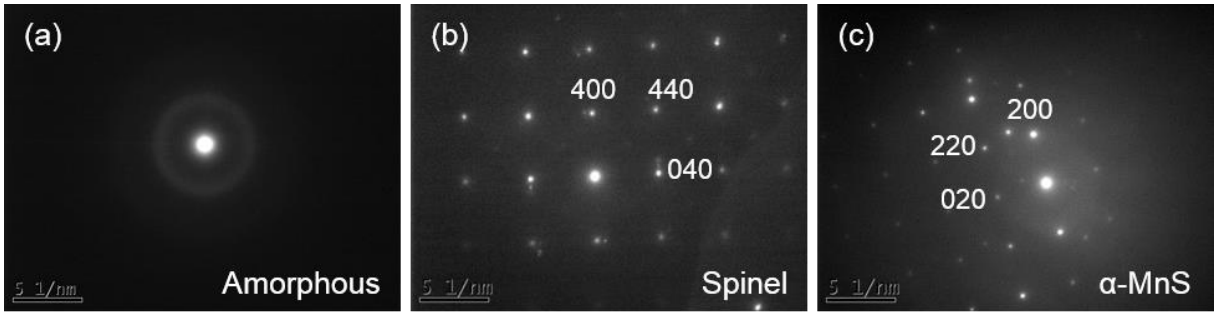


Fig. 3-4　SADPs obtained from arrowed phases in Fig. 3-3: (a) phase arrowed 1; (b) phase arrowed 2; (c) phase arrowed 3.

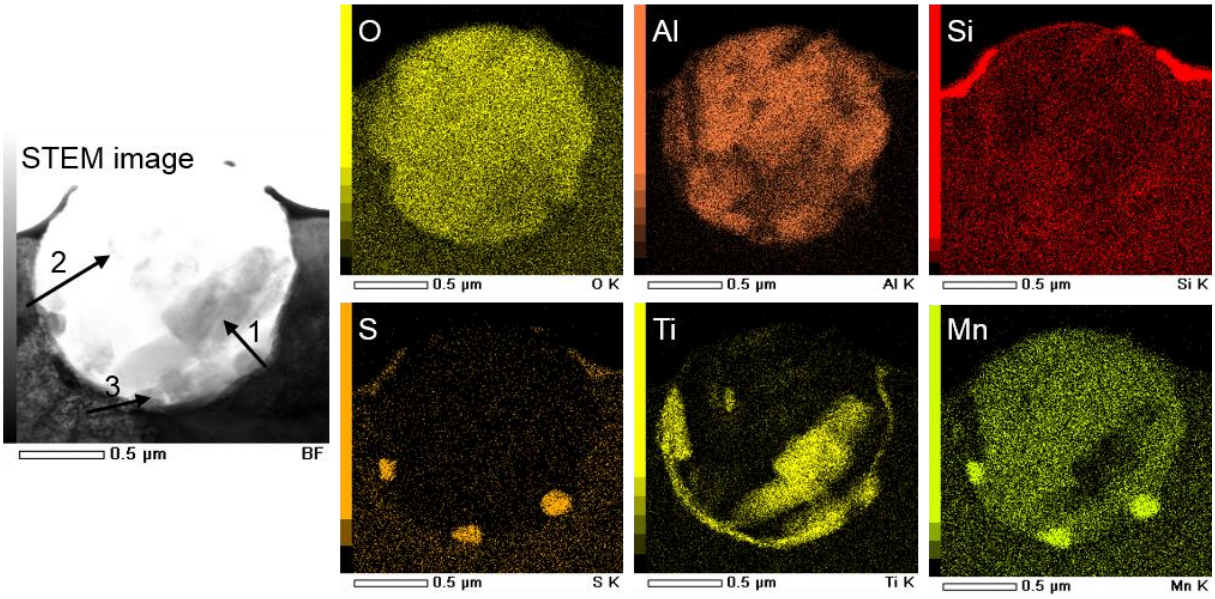


Fig. 3-5　Elemental distributions of inclusion in B1X.

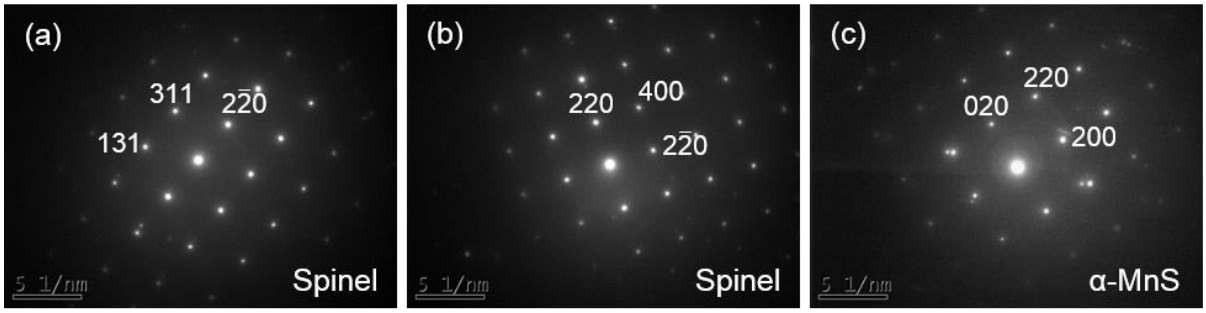


Fig. 3-6　SADPs obtained from arrowed phases in Fig. 3-5: (a) phase arrowed 1; (b) phase arrowed 2; (c) phase arrowed 3.

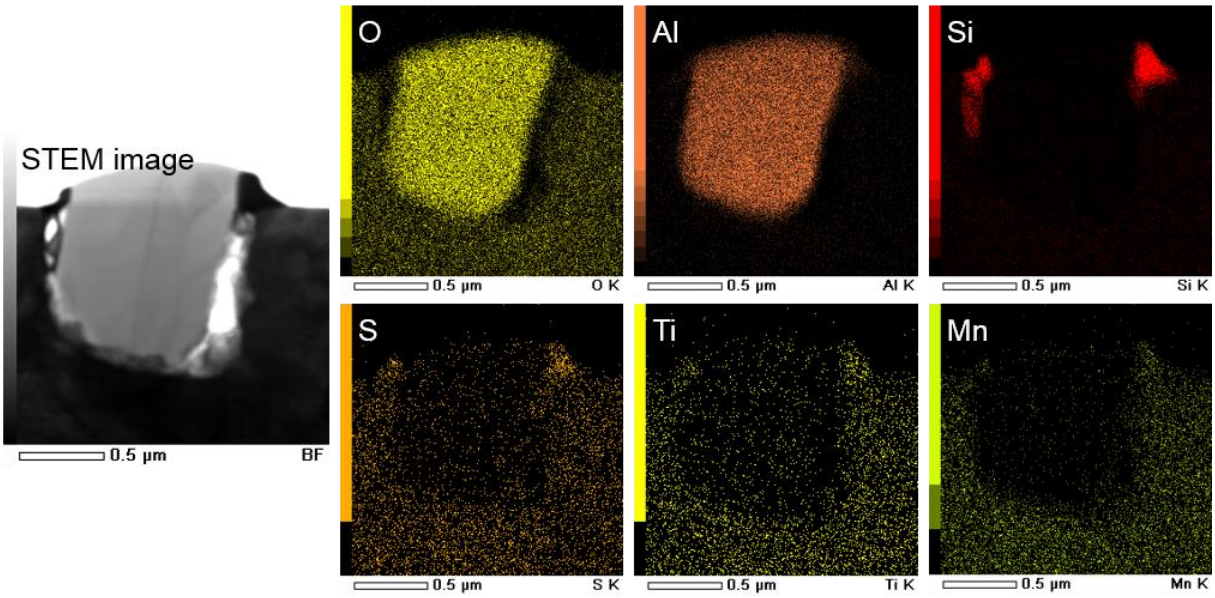


Fig. 3-7　Elemental distributions of inclusion in B1H.

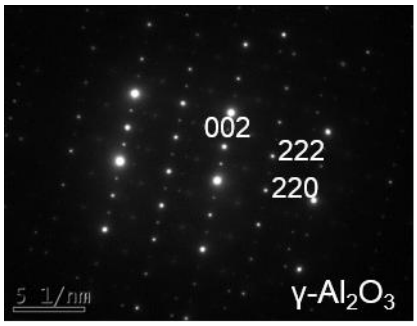


Fig. 3-8　SADP of the inclusion in B1H.

Fig. 3-9 に B1L における介在物とフェライトの界面を TEM により調査した結果を示す．(a)は介在物とフェライトの界面の明視野像である．(a)に白丸で示した界面から得られた SADP を(b)に示す．この SADP から介在物周囲に形成されている Ti 濃化層は TiO と同定され，その厚みは 10 nm 程度であった．また，この TiO と隣接するフェライトは B–N 関係を満たしていることが確認された．TiO とフェライトが B–N 関係を満たしているときの misfit 値は 3.0%であることが報告されており[7], この結果から，アシキュラーフェライトは介在物周囲に形成される TiO との格子整合性により形成されたと考えられる．この結果は，山田ら[11]の報告と一致している．

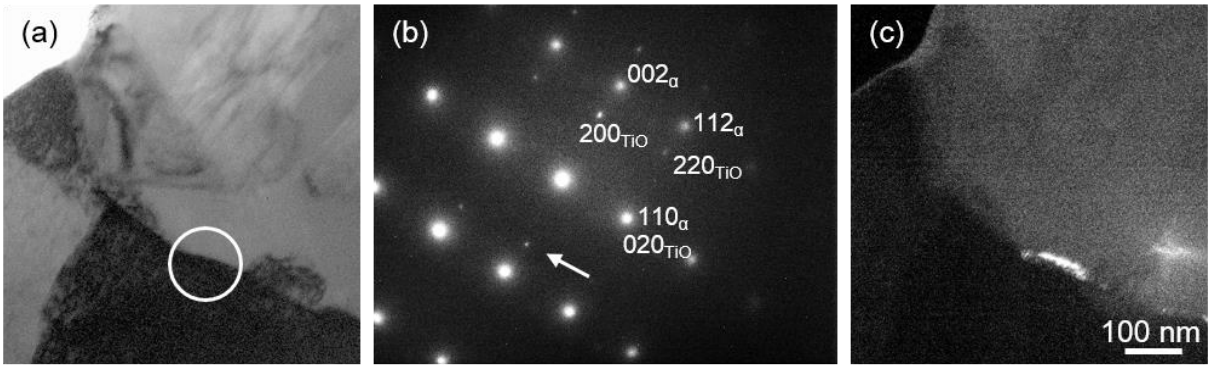


Fig. 3-9　The interface between inclusion and ferrite: (a) bright field image; (b) SADP obtained from the circle in (a); (c) dark field image of TiO.

Fig. 3-10 に介在物のサイズ分布を示す．B1L と B1X を比較すると，1 μm 以上の大きいサイズの分布で B1X がわずかに多いことがわかるが，小さいサイズではほぼ同様の分布となっていることがわかる．しかしながら，B1H では大きく異なり，1 μm 未満の小さい介在物が明らかに少なく，1 μm 以上の大きい介在物のサイズが多いことがわかる．

この結果は，介在物と溶鋼との濡れ性に起因するものであると考えられる．Si–Mn 系の非晶質介在物と比較して Al_2O_3 は溶鋼との濡れ性が悪いことで知られるが[16]–[18]，濡れ性が悪い場合は溶鋼と酸化物の界面エネルギーは大きくなる．このような界面エネルギーはオストワルド成長の駆動力となり，介在物の粗大化を招く．これとともに，溶鋼中では乱流により介在物同士の衝突が発生するが，濡れ性が悪い場合は凝集しやすいことが報告されている[17], [18]．これらの理由により，介在物が Al_2O_3 である B1H では B1L や B1H と比較して著しく介在物が粗大化したと考えられる．

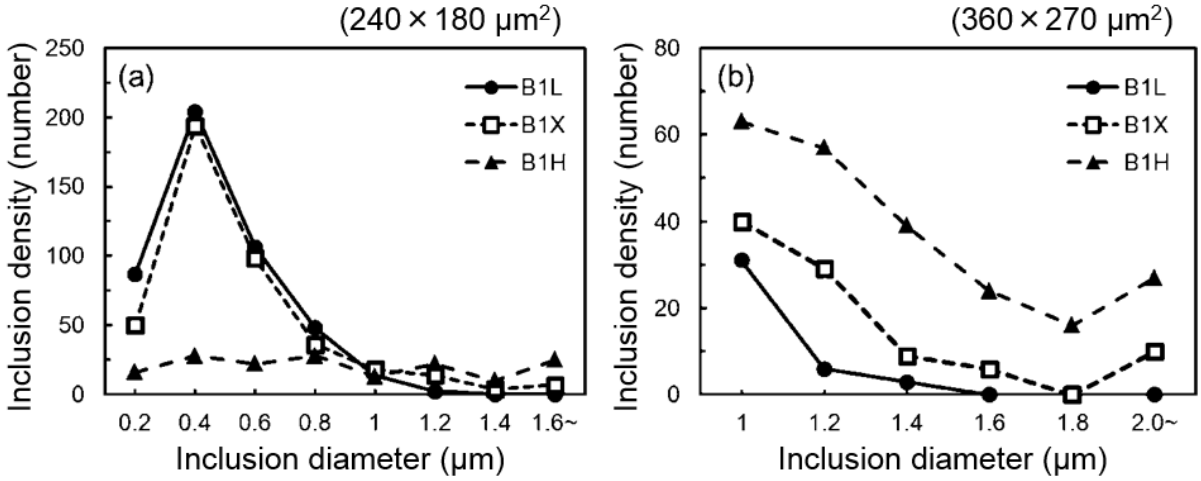


Fig. 3-10　Inclusion distributions: (a) small inclusions; (b) large inclusions.

Fig. 3-11 に B1L の変態挙動のその場観察の結果を示す．変態開始は 657°C において確認され，粒界から変態が開始される様子が観察された（Fig. 3-11(b)）．623°C から粒内における変態が確認され（Fig. 3-11(d)），温度の低下に伴い粒界及び粒内からラスが形成されて変態が進行していった（Fig. 3-11(e)と(f)）．B1X の変態挙動のその場観察の結果を Fig. 3-12 に示す．B1L では 657°C において変態開始が確認されたが，B1X では 640°C においても変態は開始されなかった（Fig. 3-12(b)）．変態開始が確認されたのは，627°C であり粒内からの変態であった（Fig. 3-12(c)）．温度の低下に伴い，変態は進行していき（Fig. 3-12(d)と(e)），ほぼ粒内変態により組織が発展していった（Fig. 3-12(f)）．

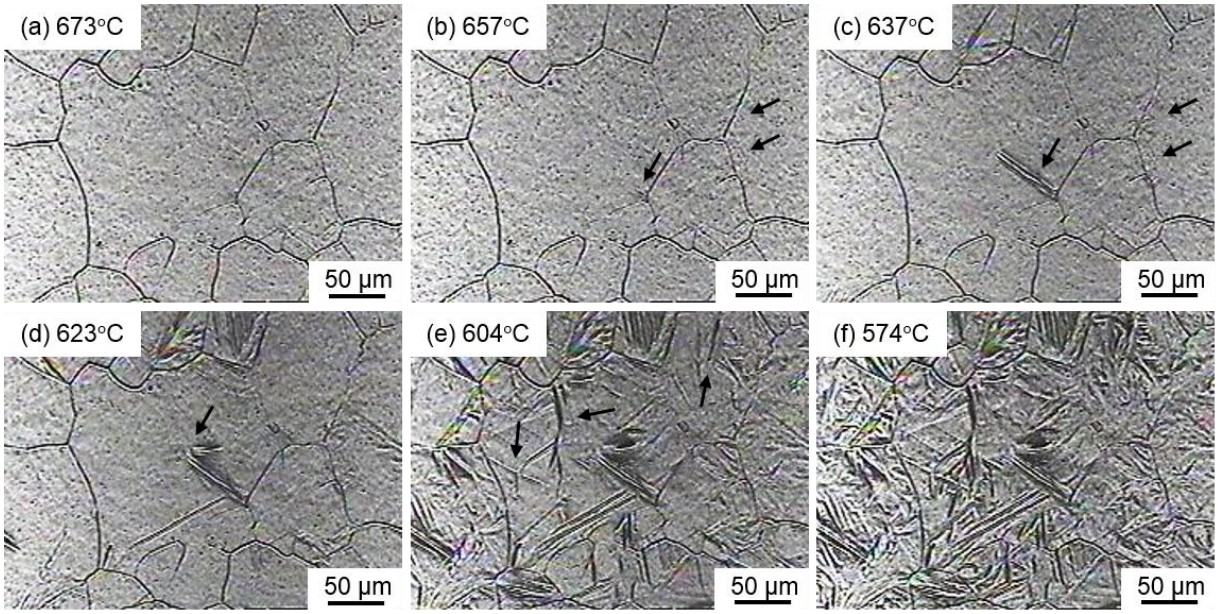


Fig. 3-11　*In-situ* observation of γ→α transformation in B1L: (a) 673°C; (b) 657°C; (c) 637°C; (d) 623°C; (e) 604°C; (f) 574°C.

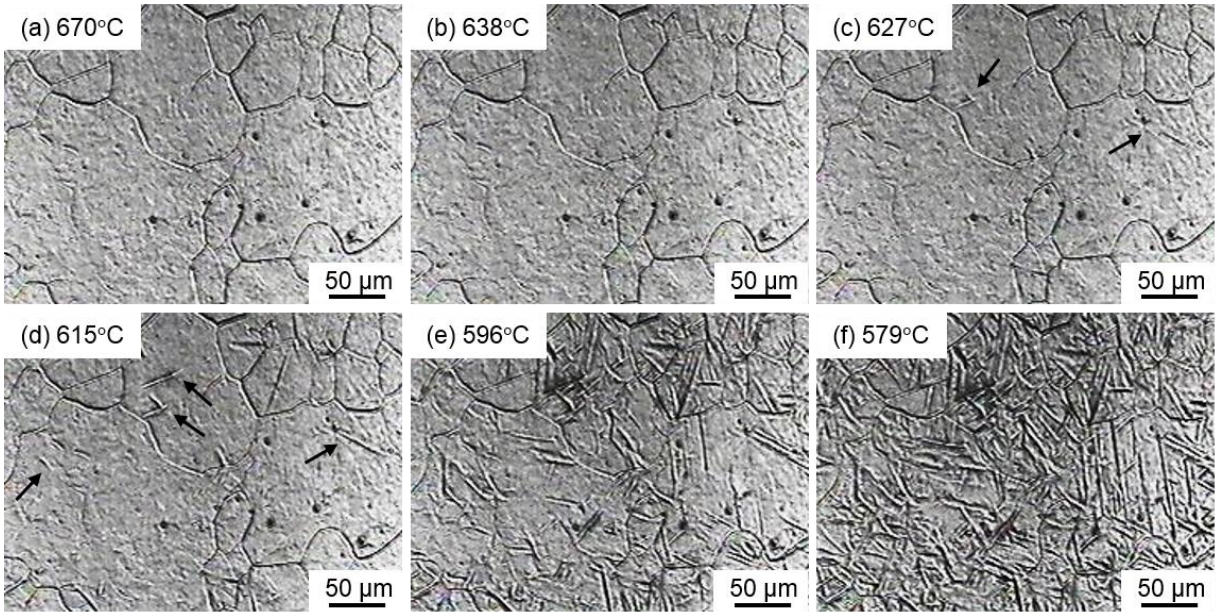


Fig. 3-12　*In-situ* observation of γ→α transformation in B1X: (a) 670°C; (b) 638°C; (c) 627°C; (d) 615°C; (e) 596°C; (f) 579°C.

介在物の EELS 分析の結果を Fig. 3-13 に示す．分析範囲は Fig. 3-13(a)の白枠内である．この結果から，B はスピネル相や TiO などの固体酸化物及びフェライト相には存在せず，介在物中の非晶質相にのみ存在することがわかった．B は酸化しやすい元素であり，酸化物としては B_2O_3 として安定な物質である．また，B_2O_3 は結晶化が困難な物質として知られており，通常は非晶質相として観察される．

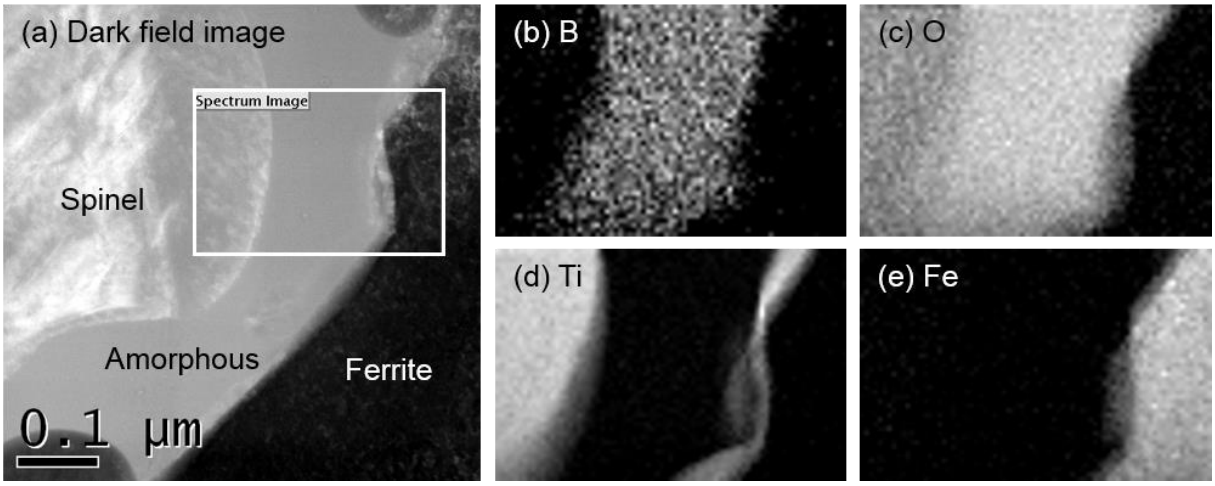


Fig. 3-13　EELS analysis: (a) dark field image; (b) B; (c) O; (d) Ti; (e) Fe.

3.4　考察

B1L と B1X では Al 量のみ若干異なるのみで他の元素量はほぼ同等である．また，介在物周囲にアシキュラーフェライトの形成を促進していたと考えられる TiO が形成していたという点でも同等である．さらに，介在物個数密度についても大きな差異はみられなかった．そのため，アシキュラーフェライトの核生成能はほぼ変わらないものと考えられる．また，スピネル型の酸化物は B1L に比較して B1X で増加していたが，この相はフェライトと隣接していなかったので，この相とフェライトの格子整合性によりアシキュラーフェライトの核生成能が上昇したとは考えられない．その実証として，その場観察の結果においても粒内変態の開始温度は B1L で 623°C，B1X で 627°C であり，ほぼ同様の核生成能であったことが確認された．しかしながら，B1L では粒界フェライトが観察され，B1X ではほとんど観察されなかった．この組織形成挙動の差異はその場観察によっても確認されており，B1L では 657°C において粒界から変態が開始されたのに対して，B1X では 640°C を下回っても粒界における変態が観察されなかった．上記のように介在物の核生成能が同様であると考えた場合，この粒界における組織形成挙動の差異は B の粒界への偏析挙動によるものであると推定される．

それぞれの試料における B の挙動は Fig. 3-13 に示す模式図のようになっていると考えられる．Fig. 3-12 の EELS 分析の結果から，B は介在物中の非晶質相に B_2O_3 として構成されることが明らかとなった．B1L のように介在物が主に非晶質相で構成されている場合，溶接金属に添加された B の大部分はこの非晶質相を構成するのに消費されるものと考えられる．したがって，オーステナイト粒界に偏析する B の量は減少するものと考えられる．しかしながら，Al/O 比が大きい B1X では Al/O 比が小さい B1L と比較してスピネル型の酸化物が増加し，非晶質相が減少していた．非晶質相の減少に伴い，介在物を構成する B の量も減少すると考えられるため，溶接金属に添加された大部分がオーステナイト粒界に偏析するものと考えられる．このような B のオーステナイト粒界への偏析量の違いにより，B1L と B1X の粒界フェライト形成の差異が生じたと考えられる．

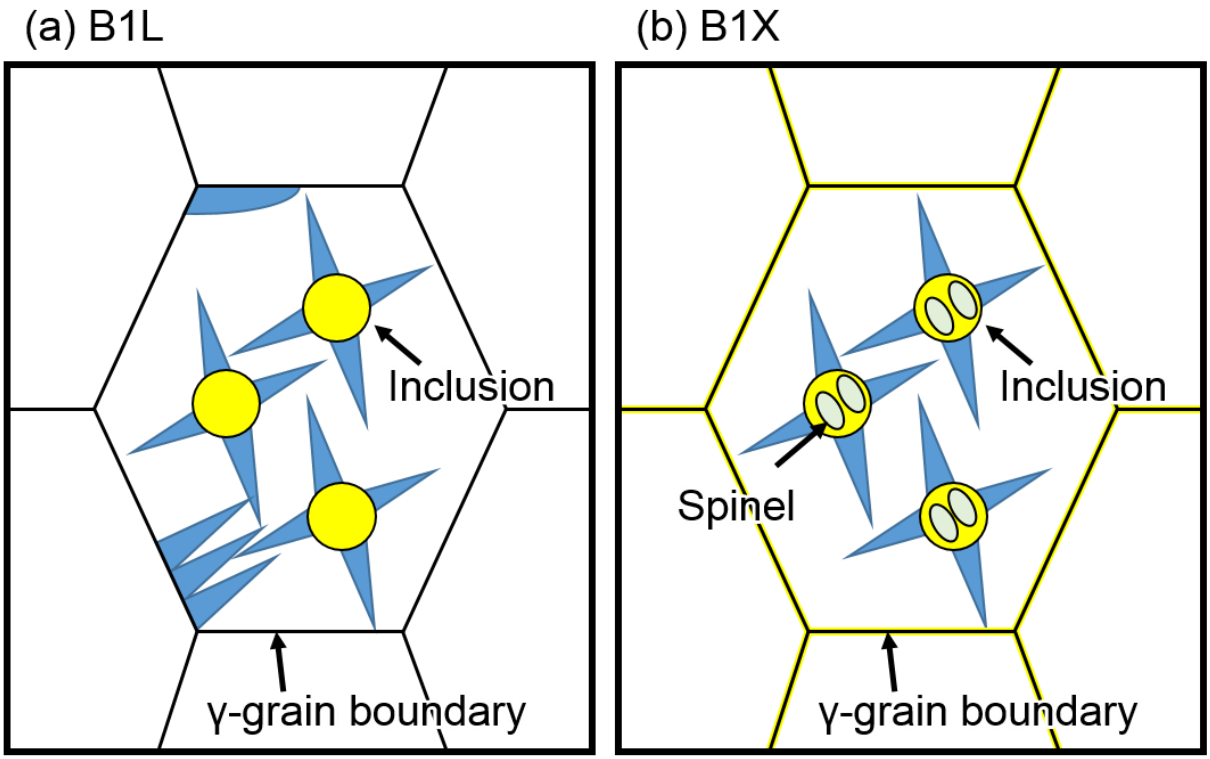


Fig. 3-13　Schematic illustrations of B behavior: (a) B1L; (b) B1X.

3.5　結言

本章では Al/O 比が 0.28（B1L），0.79（B1X），1.63（B1H）となる低炭素鋼サブマージアーク溶接金属を作製し，それぞれのミクロ組織，介在物，変態挙動に関する系統的な調査を実施した．以下に本章で得られた結果を示す．

1) アシキュラーフェライトは B1L，B1X でのみ観察され，B1H では観察されなかった．B1L，B1X では介在物周囲に TiO が形成されており，この TiO とフェライトが B–N 関係を満たしていた．しかしながら，B1H ではこのような TiO は観察されず，単相の γ-Al_2O_3 であった．

2) B1L，B1X ではともにアシキュラーフェライトが形成されていたが，B1L では粒界フェライトが形成されていたのに対して，B1X では粒界フェライトがあまり観察されず，ほぼ全面でアシキュラーフェライトが得られた．変態挙動のその場観察によって，B1L では 657°C において粒界からの変態が確認されたのに対して，B1X では 640°C を下回っても粒界での変態は確認されなかった．

3) 介在物のEELS分析の結果から，Bは介在物の非晶質相にのみ存在し，スピネル型の酸化物やTiO，フェライト相では検出されなかった．この非晶質相に存在するBは非晶質B_2O_3であると考えられた．また，この結果から，B1LとB1Xの粒界フェライトの差異は粒界変態抑制作用のあるBのオーステナイト粒界への偏析量の差異によるものと考えることができた．介在物中で非晶質相が大きな割合を占めるB1Lでは溶接金属中に添加されたBの多くが介在物の非晶質相を構成するのに消費され，オーステナイト粒界へ偏析するBは減少するものと考えられる．その一方で，B1XではAl/O比の増加により，スピネル型の酸化物が増加し，この相が介在物中で大きな割合を占めていたため，非晶質相は減少していた．そのため，非晶質相を構成するためのBが減少し，オーステナイト粒界へ多く偏析し，粒界での変態を抑制したと考えられた．

参考文献

[1] R. A. Farrar and P. L. Harrison: “Acicular ferrite in carbon–manganese weld metals: an overview”, Jornal of Materials Science, Vol. 22, Issue 11 (1987), 3812–3820.

[2] S. S. Babu: “The mechanism of acicular ferrite in weld deposits”, Current Opinion in Solid State and aterials Science, Vol. 8, Issues 3–4 (2004), 267–278.

[3] F. J. Barbaro, P. Krauklis and K. E. Easterling: “Formation of acicular ferrite at oxide particles in steels”, Materials Science and Technology, Vol. 5, Issue 11 (1989), 1057–1068.

[4] J. M. Dowling, J. M. Corbett and H. W. Kerr: “Inclusion Phases and the Nucleation of Acicular Ferrite in Submerged Arc Welds in High Strength Low Alloy Steels”, Metallurgical Transactions A, Vol. 17, Issue 9 (1986), 1611–1623.

[5] Ø. Grong, A. O. Kluken, H. K. Nylund, A. L. Dons and J. Hjelen: “Catalyst Effect in Heterogeneous Nucleation of Acicular Ferrite”, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 26, Issue 3 (1995), 525–534.

[6] P. L. Harrison and R. A. Farrar: “Influence of oxygen-rich inclusions on the γ→α phase transformation in high-strength low-alloy (HSLA) steel weld metals”, Journal of Materials Science, Vol. 16, Issue (1981), 2218–2226.

[7] A. R. Mills, G. Thewlis and J. A. Whiteman: “Nature of inclusions in steel weld metals and their influence on formation of acicular ferrite”, Materials Science and Technology, Vol. 3, Issue 12 (1987), 1051–1061.

[8] 小関敏彦: “鋼溶接部の組織形成と制御”, 鐵と鋼, Vo. 90, No. 2 (2004), 61–72.

[9] 堀井行彦: “大入熱サブマージアーク溶接金属の強度，靭性に及ぼす各種合金元素の影響とその最適化に関する研究”, 大阪大学生産加工学科博士論文, 1995 年.

[10] T. Koseki, S. Ohkita and N. Yurioka: “Thernodynamic study of inclusion formation in low alloy steel weld metals”, Science and Technology of Welding and Joining, Vol. 2, No. 2 (1997), 65–69.

[11] T. Yamada, H. Terasaki and Y. Komizo: “Relation between Inclusion Surface and Acicular Ferrite in Low Carbon Low Alloy Steel Weld”, ISIJ International, Vol. 49, No. 7 (2009),

1059–1062.

[12] T. Koseki and G. Thewlis: “Inclusion assisted microstructure control in C–Mn and low alloy steel welds”, Materials Science and Technology, Vol. 21, Issue 8 (2005), 867–879.

[13] 木谷靖, 沖田泰明, 池田倫正, 小野守章, 池内建二: “低炭素鋼レーザ溶接金属の組織微細化による高靭性化”, 溶接学会論文集, Vol. 27, No. 1 (2009), 55–60.

[14] 木谷靖, 池田倫生, 小野守章, 池内建二: “低炭素鋼第入熱エレクトロスラグ溶接金属の高靭性化”, 溶接学会論文集, Vol. 27, No. 3 (2009), 240–246.

[15] 渡邊之, 小嶋敏文: “組織微細化におよぼすTiおよびBの役割—大電流MIG溶接金属の靭性に関する研究（第2報）—”, 溶接学会誌, 第50巻, 第7号 (1981), 702–709.

[16] 溝口庄三: “液体金属中およびその凝固界面における非金属粒子の挙動”, 東北大学素材光学研究所彙報, 1999年.

[17] 中岡威博: “溶鋼中微小介在物の凝集予測技術”, 神戸製鋼技報, Vol. 56 No. 1 (2006), 40–43.

[18] 谷口尚司, 菊池淳: “流体中微小粒子の衝突・凝集機構”, 鐵と鋼, 第78年, 第4号 (1992), 527–535.

第 4 章　アシキュラーフェライト，オーステナイト，介在物 3 者における結晶方位解析

4.1　緒言

アシキュラーフェライト核生成に関する研究は数多く行われており，核生成における介在物の役割が議論され，いくつかのメカニズムが考えられているが，いまだ統一した見解には至っていない[1]．提案されているひとつのメカニズムとして，アシキュラーフェライトは介在物との良好な格子整合性によって生成すると考えられている[2]–[4]．良好な格子整合性を示す介在物として TiO，TiN，スピネル型の酸化物，γ-Al_2O_3 などが知られている[3]．これらの介在物では，フェライトと B–N 関係を満たすときに最も misfit 値が小さくなる．実際に，第 3 章の TEM 観察において介在物の周囲に 10 nm 程度の TiO が生成しており，この TiO と隣接するフェライトが B–N 関係を満たしていることが確認された．しかしながら，第 3 章の B1H で形成されていた γ-Al_2O_3 とフェライトの misfit 値は 3.2%であり，TiO の 3.0%と比較して大きな差異はないが[3]，アシキュラーフェライト組織は形成されていなかった．このことを考慮すると，格子整合性だけでは介在物のアシキュラーフェライト核生成能を評価できないと考えられる．

このようなアシキュラーフェライトと介在物における結晶方位関係とともに，アシキュラーフェライトは旧オーステナイトに対して K–S 関係を満たすことが報告されている[5], [6]．アシキュラーフェライトは粒内で核生成するウィドマンスッテテンフェライト[7], [8]，あるいはベイナイト[9]–[11]であると考えられており，ベイナイトやマルテンサイトと同様に K–S 関係を満たす．これら 2 つの結晶方位関係をまとめると，Fig. 4-1 の模式図のようになる．アシキュラーフェライトは核生成の際に，介在物に対して B–N 関係，オーステナイトに対して K–S 関係と 2 種類の方位関係を同時に満たしていると考えられる．これら 2 つの方位関係を同時に考慮した場合，アシキュラーフェライト，オーステナイト，介在物の 3 者にはある種の方位関係が存在することが示唆されるが，これら 3 者の方位関係は調査された例はなく，明らかにする必要がある．

そこで本章では，アシキュラーフェライト，介在物，オーステナイト 3 者間の結晶方位関係を解析し，母相オーステナイト中での介在物及びアシキュラーフェライトの満たすべき結晶方位について検討した．

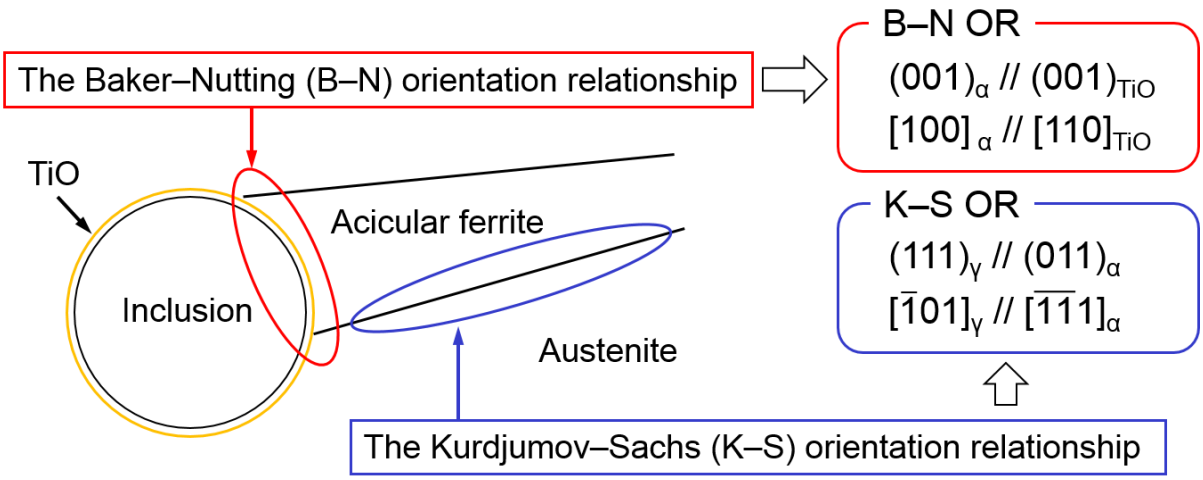


Fig. 4-1　Schematic illustration of the B–N orientation relationship and the K–S orientation relationship.

4.2　実験方法

試料はサブマージアーク溶接によって作製した低炭素鋼溶接金属であり，Ti–B 系の溶接ワイヤを用いた．溶接金属の化学組成を Table 4-1 に示す．この試料は第 3 章において使用した B1L であり，介在物周囲には TiO が形成されており，この TiO と隣接するフェライトは B–N 関係が観察された試料である．

アシキュラーフェライトと旧オーステナイトの方位関係の調査には EBSD 法を用いて解析した．EBSD 用の試料はクロスセクションポリッシャを用いて作製した．結晶方位データはステップサイズ 100 nm で測定した．旧オーステナイトの方位データはオーステナイトの再構築法[12]によって計算し，マッピングにより計算された方位との方位差の合計が最も小さくなる方位が旧オーステナイトを代表する方位とした．

Table 4-1　Chemical compositions of weld metals used. (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	B	O	N
0.062	0.26	1.47	0.012	0.004	0.005	0.014	0.0028	0.018	0.0044

4.3　実験結果

Fig. 4-2 にフェライトの IPF マップと<001>$_{\alpha}$ 極点図を示す．Fig. 4-2(a)の中央の黒い部分が介在物であり，介在物から成長した複数のアシキュラーフェライトが観察される．(b)に示す極点図から，K–S 関係を満たす組織特有の極点図となっていることが確認できる．

旧オーステナイトの結晶方位を宮本らの手法[12]により計算した IPF マップと極点図を Fig. 4-3(a)，(b)に示す．Fig. 4-3(a)，(b)に示すように，計算により求めたそれぞれのオーステナイトの結晶方位はほぼ同一の方位を示していることが確認される．しかしながら，これらの結晶方位は数度程度のばらつきが存在するので，これらの結晶方位との方位差の合計が最も小さくなる方位を求めた．この結果を Fig. 4-3(c)に示す．この結晶方位はオイラー角において[277.85, 27.97, 282.97]で示され，この方位データを旧オーステナイトの結晶方位を代表する方位として本章では扱った．また，この旧オーステナイトと K–S 関係を満たす 24 の K–S バリアントを Fig. 4-3(d)に示す．Fig. 4-3(d)に示す 24 の K–S バリアントと Fig. 4-2(b)に示すアシキュラーフェライトの極点図を比較するとよく整合できていることから，非常によい精度で計算できていることが確認できる．

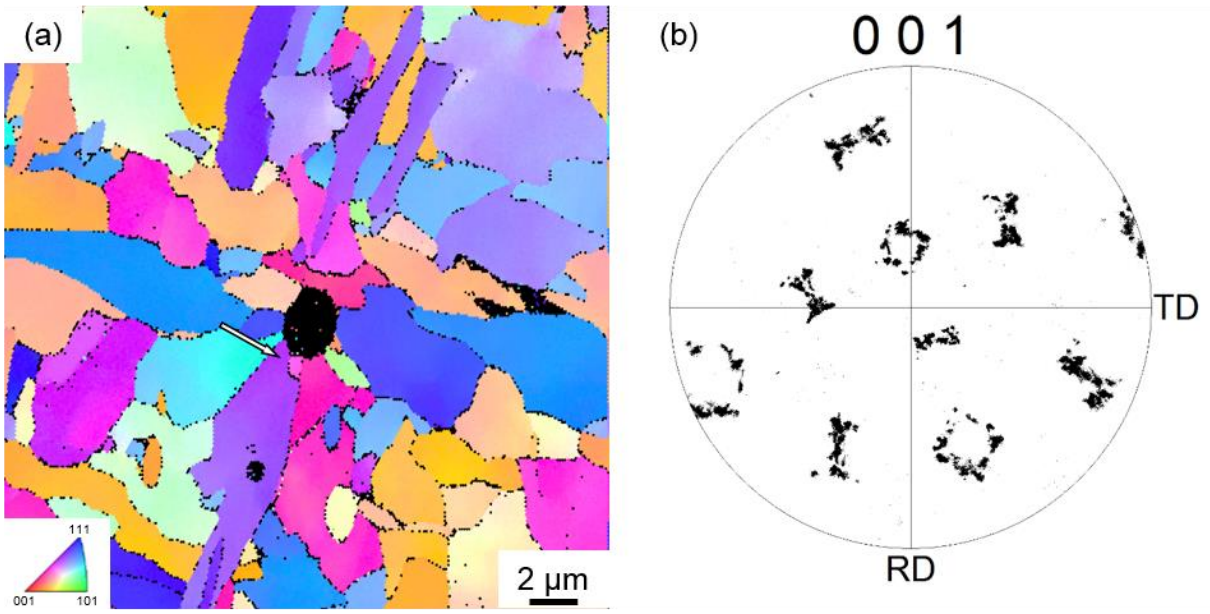


Fig. 4-2　The EBSD measurement of acicular ferrite orientation: (a) IPF map; (b) pole figure.

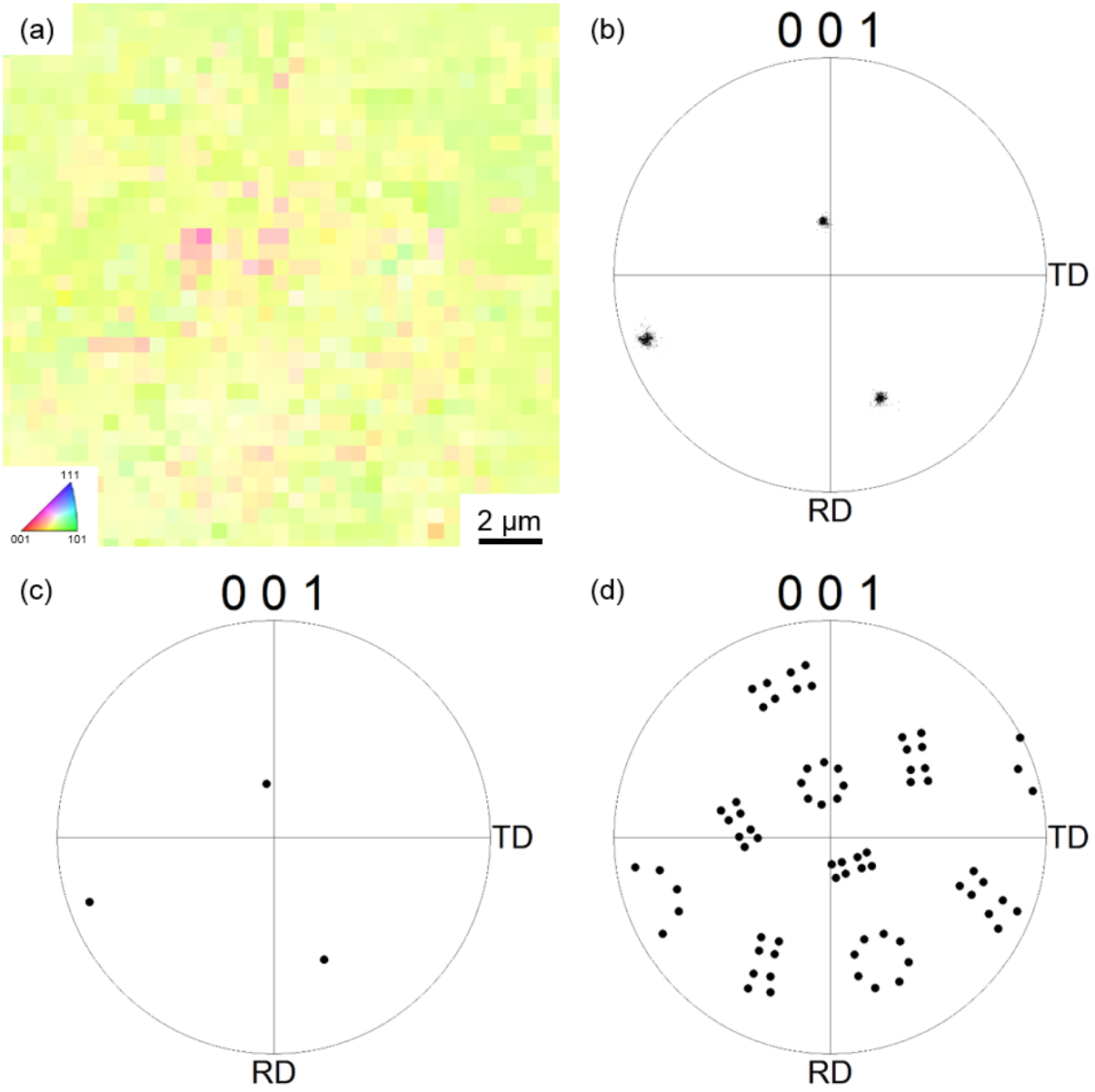


Fig. 4-3　The reconstruction of prior austenite orientation: (a) IPF map; (b) pole figure of (a); (c) pole figure of represented prior austenite; (d) 24 K–S variants.

Fig. 4-2(a)の矢印で示す位置は介在物に接する位置であり，第 3 章で示した結果から，介在物周囲に形成される TiO と B–N 関係を満たしている．このフェライトの方位はオイラー角において[177.6, 143.9, 316.9]で表され，Fig. 4-4 の極点図に青点で示される．このフェライトと最も近い K–S バリアントは Fig. 4-4 の赤点で示され，オイラー角において[302.1, 111.4, 329.2]で表される．Fig. 4-4 に示すように，これらは非常に近い方位をもっており，方位差はわずか 3.8°しかないことがわかった．TiO と B–N 関係を満たしているアシキュラーフェライトであっても，母相オーステナイトに対してほぼ K–S 関係を満たしていることが確認された．

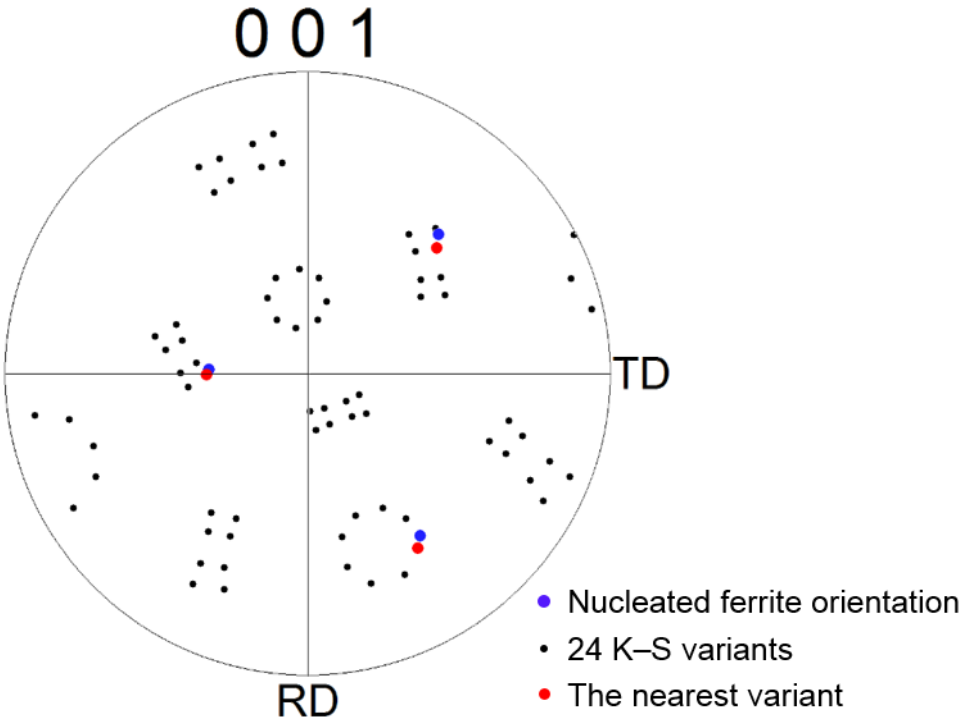


Fig. 4-4　Pole figure of nucleated ferrite and the nearest K–S variant.

4.4　考察

第 3 章及び本章の実験結果から，アシキュラーフェライトは介在物に対して B–N 関係，母相オーステナイトに対して K–S 関係を満たしていることが確認された．ここで，アシキュラーフェライトが両者の方位関係を満たす状況について考察する．例えば，介在物周囲に形成していた TiO が溶鋼中で形成され，母相オーステナイトに対してランダムな方位であった場合，これと B–N 関係をもって生成したアシキュラーフェライトもランダムな方位となる．このフェライトが偶然 K–S 関係を満たす方位であったと考えることもでき，この場合，任意の方位をもつフェライトが偶然 K–S 関係と θ 以内の方位差となる確率，P は以下の式で概算できる[2].

$$P < \frac{2\pi(\cos 0 - \cos\theta)}{2\pi(\cos 0 - \cos\pi)} \times 6 \times \frac{2\theta}{\pi/2} \times 24 \tag{4-1}$$

例えば，$\theta = 5°$ とした場合，この確率 P は 3.04%未満となる．この値はアシキュラーフェライトが偶然 K–S 関係を満たしたと考えるには小さすぎるため，このような状況によってアシキュラーフェライトが 2 つの方位関係を満たしたとは考えにくい.

次に考えられるのは，TiO が旧オーステナイトに対して特定の方位関係をもち，なおかつ，これに対して B–N 関係をもつフェライトが必然的に K–S 関係をもつ場合である．そこで，TiO と旧オーステナイトの方位関係を調査した結果を Fig. 4-5 に示す．B–N 関係とは$(001)_\alpha//(001)_{TiO}$，かつ，$<100>_\alpha//<110>_{TiO}$ を満たす関係であるので，TiO の結晶方位は$\{001\}_\alpha$ を軸に 45°回転させた方位となる．したがって，図中の矢印で示される$\{001\}_\alpha$ を軸に回転させた場合，TiO の結晶方位は Fig. 4-5 の赤，青，緑の 3 つの方位に決定される．この回転軸となった$\{001\}_{TiO}$ は$\{001\}_\alpha$ と隣接する面を意味しており，すなわち，アシキュラーフェライトが形成する前はオーステナイトと隣接していた面である．これら 3 つの TiO の結晶方位とオーステナイトとの方位関係を調べるため，オーステナイトの低指数面である$\{001\}_\gamma$，$\{011\}_\gamma$，$\{111\}_\gamma$，$\{112\}_\gamma$ を Fig. 4-5 に示した．この結果から，オーステナイトと隣接していたと考えられる 3 つの$\{001\}_{TiO}$ はオーステナイトのいずれの低指数面にも一致していないことがわかる．また，それぞれの TiO の$\{001\}_{TiO}$ とオーステナイトの低指数面との間に特定の方位関係も観察されない．したがって，TiO がオーステナイトに対してある特定の方位関係を満たして形成したとは考えにくい.

上記において TiO が溶鋼中で形成された場合及びオーステナイト中で形成された

場合について考察したが，これらは可能性として低いことが確認された．最後に考えられる可能性として，TiO がアシキュラーフェライトに対して B–N 関係を満たして形成する場合も考えられる．しかしながら，この仮説では TiO はアシキュラーフェライト核生成後に形成されることを意味する．

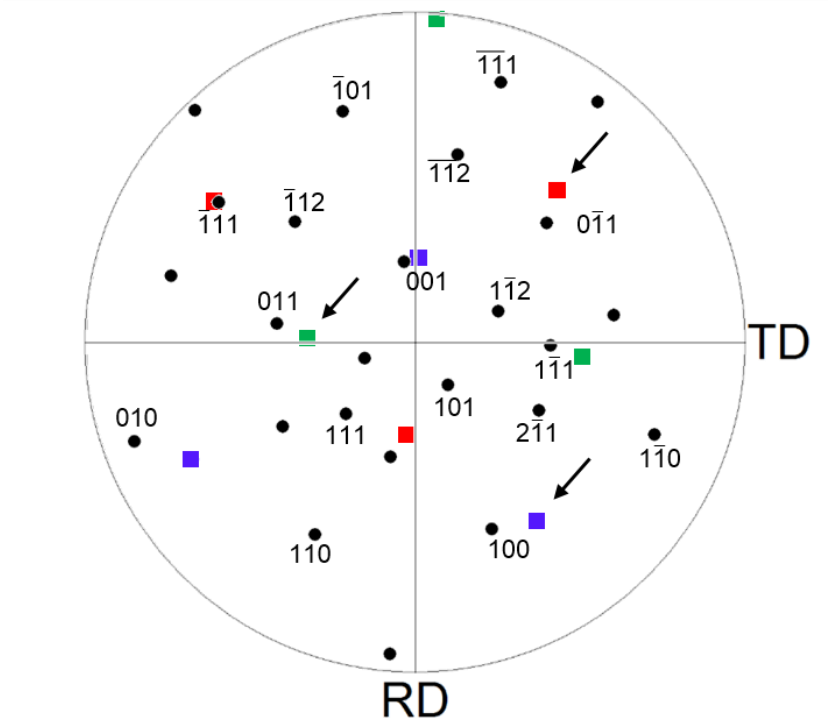


Fig. 4-5　Pole figure of $\{001\}_{TiO}$ and low-index planes of prior austenite.

介在物とフェライトの良好な格子整合性はこれまでアシキュラーフェライトの生成を促進する重要なメカニズムと考えられていた．介在物とフェライトの界面エネルギーは整合界面が形成されたときには必然的に低下するであろう．しかしながら，この考え方では介在物とフェライト間の界面エネルギーのみが考慮されている．アシキュラーフェライトが核生成する際には，2 種類の界面が形成される．一つはこの介在物とフェライト間の界面であるが，もう一つはフェライトと母相オーステナイト間の界面である．そのため，アシキュラーフェライトの核生成を考える際には，介在物とフェライト間の界面エネルギーと同様にフェライトと母相オーステナイト間の界面エネルギーも考慮し，トータルの界面エネルギーを考える必要がある．

第 3 章において B1H で形成されていた γ-Al_2O_3 は TiO と同程度の格子整合性を有す

るがアシキュラーフェライトが形成されなかったのは，γ-Al_2O_3 が溶鋼中で形成されたためであると考えられる．この場合，γ-Al_2O_3 はオーステナイトに対してランダムな方位となり，これに整合して形成されるフェライトもオーステナイトに対してランダムな方位となるため，フェライト/オーステナイトの界面エネルギーは大きくなるものと考えられる．また，オーステナイトに対して特定の方位関係をもつ TiN などに対しても，フェライト/オーステナイトの界面エネルギーに関しては同様のことが言える．TiN もフェライトに対して TiO と同様の格子整合性をもつが，TiN 単独ではアシキュラーフェライトの核生成能を持たないことが報告されている．TiN はオーステナイト中では立方体の形状で形成され，オーステナイトに対して cube-cube の方位関係（$(001)_{\alpha}//(001)_{TiN}$，かつ，$<100>_{\alpha}//<100>_{TiN}$）をもつ[13], [14]．この TiN に対して B–N 関係をもってフェライトが形成された場合，このフェライトの結晶方位はいわゆる Bain の方位関係となる[2], [15]．この Bain の方位関係と K–S 関係とは 11.1°の方位差があり，Bain の方位関係により形成されたフェライトとオーステナイトの界面エネルギーは半整合界面が形成される K–S 関係のものよりも大きくなると考えられる．したがって，TiN とフェライトの整合界面により，この界面エネルギーが小さくなる場合においても，フェライトとオーステナイトの界面エネルギーが大きくなる場合にはフェライトは核生成しないものと考えられる．

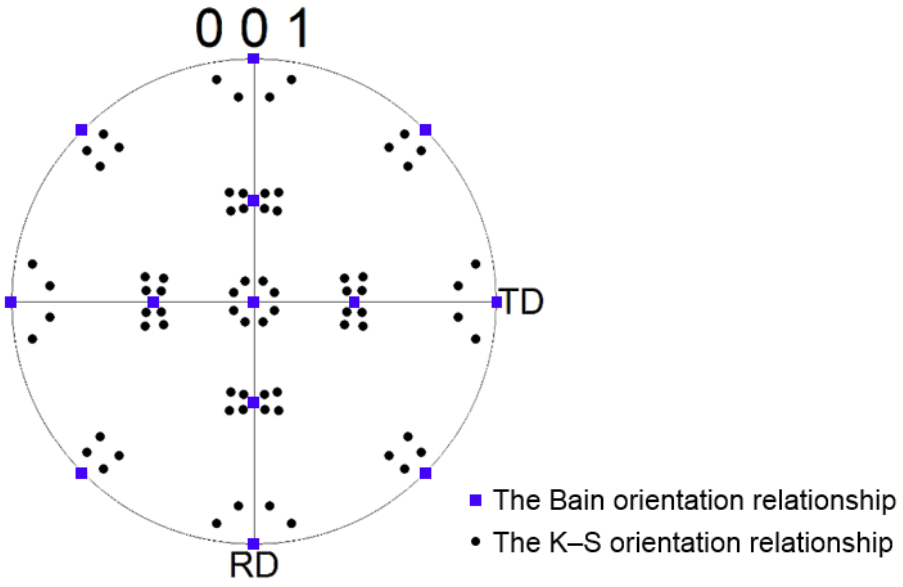


Fig. 4-6　The Bain orientation relationship and the K–S orientation relationship.

アシキュラーフェライトの核生成に最も有利な条件は，介在物及び母相オーステナイト両相に対して，方位関係をもつようなフェライトの結晶方位が存在することであるが，これが存在しない場合には，次のような条件がアシキュラーフェライトの核生成には有利であると推測される．すなわち，フェライトと介在物は格子整合性が存在しない場合でも化学的結合エネルギーによりフェライト/介在物の界面エネルギーが小さくなり，なおかつフェライトとオーステナイトが K–S 関係を満たすことでフェライト/オーステナイトの界面エネルギーが小さくなるという条件である．

以上の考察から，アシキュラーフェライト及び TiO の形成は Fig. 4-7 の順に形成されたものであると推定できる．オーステナイト温度域では，まだ介在物周囲の TiO は形成されていない．温度が低下し，γ→α 変態駆動力がある程度まで大きくなったときにフェライト/介在物の界面エネルギーが小さな介在物からオーステナイトに対して K–S 関係を満たすようにアシキュラーフェライトが核生成する．その後，TiO がアシキュラーフェライトに対して B–N 関係を満たすように形成されるものと考えられる．この介在物の形成挙動については次章で詳しく検討する．

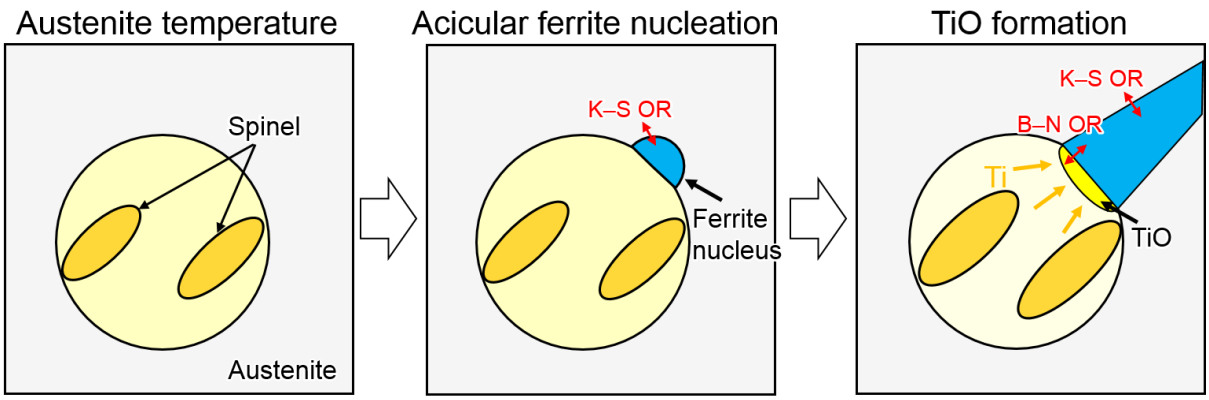


Fig. 4-7　Schematic illustration of acicular ferrite nucleation and TiO formation.

4.5　結言

本章ではアシキュラーフェライト，オーステナイト，介在物3者における方位解析を実施し，以下に示す結論を得た.

1) TiO と B–N 関係を満たしているアシキュラーフェライトは核生成段階においても K–S 関係との方位差はわずか 3.8°しかなく，ほぼオーステナイトと K–S 関係を満たして形成していると考えられた.

2) TiO が溶鋼中で形成され，オーステナイトに対してランダムな結晶方位であると仮定した場合，これに B–N 関係を満たして形成されたアシキュラーフェライトが 5°以内の方位差で K–S 関係を満たす確率は 3.04%未満と著しく小さい. そのため，TiO が溶鋼中で形成されたとは考えられない．また，TiO とオーステナイトの結晶方位解析の結果，この両者間に特定の方位関係が存在しているとは考えられなかった.

3) TiO が溶鋼中及びオーステナイト中で形成されていなかった場合，考えられるのはアシキュラーフェライトに対して方位関係をもっている場合であり，すなわち，TiO はアシキュラーフェライトの核生成後に形成すると考えることで，実験結果を矛盾なく解釈できた.

参考文献

[1] 小関敏彦: “鋼溶接部の組織形成と制御”, 鐵と鋼, Vo. 90, No. 2 (2004), 61–72.

[2] Ø. Grong, A. O. Kluken, H. K. Nylund, A. L. Dons and J. Hjelen: “Catalyst Effect in Heterogeneous Nucleation of Acicular Ferrite”, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 26, Issue 3 (1995), 525–534.

[3] A. R. Mills, G. Thewlis and J. A. Whiteman: “Nature of inclusions in steel weld metals and their influence on formation of acicular ferrite”, Materials Science and Technology, Vol. 3, Issue 12 (1987), 1051–1061.

[4] T. Yamada, H. Terasaki and Y. Komizo: “Relation between Inclusion Surface and Acicular Ferrite in Low Carbon Low Alloy Steel Weld”, ISIJ International, Vol. 49, No. 7 (2009), 1059–1062.

[5] H. K. D. H. Bhadeshia, Bainite in Steels—2nd Edition, Institute of Materials, 2001.

[6] J. R. Yang and H. K. D. H. Bhadeshia: “Orienation relationships between adjacent plates of acicular ferrite in steel weld deposits”, Materials Science and Technology, Vol. 5, Issue 1 (1989), 93–97.

[7] R. A. Ricks, P. R. Howell and G. S. Barritte: “The nature of acicular ferrite in HSLA steel weld metals”, Journal of Materials Science, Vol. 17 (1982), 732–740.

[8] G. Thewlis, J. A. Whiteman and D. J. Senogles: “Dynamics of austenite to ferrite phase transformation in ferrous weld metals”, Vol. 13, Issue 3 (1997), 257–274.

[9] 伊藤慶典，中西睦夫，小溝裕一: “溶接金属の組織と靭性に関する研究（第 2 報）—低炭素低合金鋼の組織形態について—”, 溶接学会誌，第 51 巻，第 2 号 (1982), 111–118.

[10] S. S. Babu: “The mechanism of acicular ferrite in weld deposits”, Current Opinion in Solid State and aterials Science, Vol. 8, Issues 3–4 (2004), 267–278.

[11] G. I. Ree and H. K. D. H. Bhadeshia: “Thermodynamics of acicular ferrite nucleation”, Materials Science and Technology, Vol. 10, Issue 5 (1994), 353–358.

[12] G. Miyamoto, N. Iwata, N. Takayama and T. Furuhara: “Mapping the parent austenite orientation reconstructed from the orientation of martensite by EBSD and its application

to ausformed martensite”, Acta Materialia, Vol. 58, Issue 19 (2010), 6393–6403.

[13] M. Enomoto: “Nucleation of Phase Transformations at Intragranular Inclusions in Steel”, Matals and Materials, Vol. 4, Issue 2 (1998), 115–123.

[14] T. Furuhara, T. Shinyoshi, G. Miyamono, J. Yamaguchi, N. Sugita, N. Kimura, N. Takemura and T. Maki: “Multiplephase Crystallography in the Nucleation of Intragranular Ferrite on MnS+V(C, N) Complex Precipitate in Austenite”, ISIJ International, Vol. 43, No. 12 (2003), 2028–2037.

[15] P. L. Ryder, W. Pitsch and R. F. Mehl: “Crystallography of the precipitation of ferrite on asutenite grain boundaries in a Co+20%Fe alloy”, Acta Metallurgica, Vol. 15, Issue 9 (1967), 1431–1440.

第5章　介在物の形成挙動

5.1　緒言

アシキュラーフェライトは介在物から核生成することから，アシキュラーフェライトの核生成にとって介在物は切り離すことのできない存在であり，この介在物の形成挙動の理解は必須である．これまでの研究により，アシキュラーフェライトの核生成に有効な介在物は TiO[1], [2]や Ti_2O_3[3], [4]などの Ti 系の酸化物が多く報告されているが，溶接金属中で形成される介在物の多くは TiO や Ti_2O_3 などの単相の介在物として存在していない．第 3 章の介在物観察の結果で示したように，介在物は TiO やスピネル型の酸化物，MnS，非晶質相と多くの相で構成されている．また，Al/O 比によって介在物組成が変化し，これが組織形成挙動にも多大な影響を与えていることが明らかとなった．さらに，第 4 章の結晶方位解析では，アシキュラーフェライトと B–N 関係を満たして介在物周囲に形成される TiO はアシキュラーフェライトの核生成後に形成されることも示唆されたが，これまでにこのような検討がされたことはなかった．したがって，現段階において介在物の形成挙動について理解できているとは言いがたい．

介在物を構成する TiO，スピネル型の酸化物，MnS，非晶質相などの相は溶接プロセスの冷却過程において形成されるものと推定される．しかしながら，この冷却過程においてどのように複相化した介在物が形成されていくかは，これまで検討されてこなかった．アシキュラーフェライトの核生成メカニズムの解明のためには，まずは介在物の形成挙動を理解する必要がある．

そこで，本章では時系列的に溶接プロセス中における介在物の形成挙動を把握するため，液体 Sn 急冷法[5]–[7]を用いて溶接中の冷却過程における介在物組成変化を凍結し，溶接プロセスの冷却過程における介在物の形成挙動の調査を行った．また，熱力学計算ソフト FactSage[8], [9]を用いて，300°C から 2200°C まで各温度における介在物相の平衡状態計算を実施し，各温度における安定組成を検討した．さらに，第 3 章の EELS 分析において，非晶質相は Al–Mn–Si–O だけではなく，B によっても構成されていることが明らかとなったが，Al_2O_3，MnO，SiO_2 の融点の 2072°C，1650°C，1600°C と比較して B_2O_3 の融点は 450°C と著しく低温であり，これが介在物組成にも影響を与えている可能性も考えられる．そこで，B が添加されていない試料を準備し，B が添加されている介在物との形成挙動の差異を調査した．

5.2　実験方法

5.2.1　液体 Sn 急冷実験

液体 Sn 急冷法の模式図を Fig. 5-1 に示す．SM490 材に 45°の開先を作製し，開先内に Ti–B 系の溶接棒（AWS：A5.5 E7016-G に該当）を設置した．溶接棒上で TIG 溶接によってアークを発生させ，溶接棒を溶融させた．溶接電流は 150 A，溶接速度は 2 mm/s で実施した．溶接途中で 300°C に加熱した液体 Sn を流し入れ，溶接部を急冷した．溶接中の温度分布は熱伝導計算により算定した．

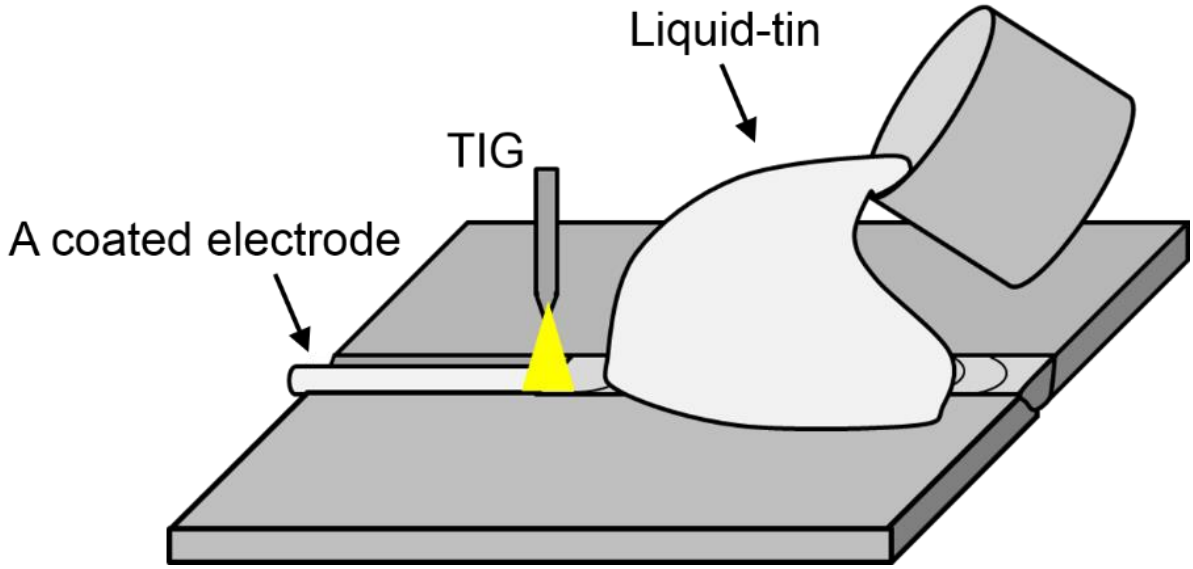


Fig. 5-1　Schematic illustration of liquid-tin quenching.

5.2.2　介在物相の平衡状態計算

介在物の形成挙動を調査するため，FactSage による熱力学計算を用いた．平衡状態計算は 300°C から 2200°C の範囲において 10°C ステップで実施した．計算に考慮した組成は第 3 章及び第 4 章で用いた B1L をベースに P と N を除くすべての元素を含め，データベースとしては FToxide と FSstel を用いた．計算に考慮した相は，TiO，Ti_2O_3，B_2O_3，Titania_Spinel，Liquid，FCC，BCC，Cementite，MnS，Slag である．

5.2.3　介在物組成に与える B の影響

B が介在物組成に与える影響を調査するため, B が添加されていない Ti 系の溶接金属をサブマージアーク溶接によって作製した．溶接金属の化学組成を Table 5-1 に示す．比較のため，第 3 章，第 4 章で用いた Ti–B 系溶接金属の B1L の化学組成を併記する．大きく異なるのは B 量のみであり，他の組成はほぼ同一とした．

B1LNB で形成される介在物を FIB により薄膜化し，TEM による観察を行った．元素分析は TEM に附属の EDS を用いた．相の同定は SADP により実施した．

Table 5-1　Chemical compositions of weld metals used. (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Ti	B	Al	O	N
B1LNB	0.063	0.27	1.48	0.010	0.005	0.014	0.0001	0.003	0.029	0.0048
B1L	0.062	0.26	1.47	0.012	0.004	0.014	0.0028	0.005	0.018	0.0044

5.3　実験結果

5.3.1　液体 Sn 急冷実験

Fig. 5-2 に急冷した溶接金属の断面組織を示す. Fig. 5-2 の左方向が溶接方向であり，溶融池であった位置は Sn と鋼が混ざりあった状態となっていた．Fig. 5-2 中の 1–3 の番号で示す位置のミクロ組織をそれぞれ Fig. 5-3 に示す．1 の位置では高温から急冷されたことにより，マルテンサイト組織，2 の位置ではラス状のアシキュラーフェライト組織，3 の位置では微細なアシキュラーフェライト組織となっていた．

Fig. 5-4 に溶接熱伝導シミュレーションの結果を示す．シミュレーション結果には 800°C 及び 600°C の線を表示してある. この結果と Fig. 5-2 の断面組織を比較すると，急冷される前の状態は 1 の位置では溶鋼，2 の位置ではオーステナイト，3 の位置ではフェライトであったと推測される．

Fig. 5-5 に Fig. 5-2 の 1–3 の位置から抽出した介在物の TEM 像及び Ti 元素分析の結果を示す．Fig. 5-5(b)及び(d)に示すように，1 及び 2 の高温であった位置から抽出した介在物中の Ti 原子は介在物中に分散していることがわかる．このような介在物の形態は室温まで通常の溶接プロセスによって冷却された介在物とは大きく異なる．第 3 章で示したように通常の溶接プロセスを経て形成された介在物はスピネル型の酸化

物に Ti が凝集しており，また，介在物周囲に TiO を形成していた．しかしながら，高温から急冷した介在物では Ti 原子が介在物中に分散していることからこれらの相は形成されていなかったものと考えられる．これに対して，Fig. 5-5(f)に示すように温度が低下し，フェライト温度域になった位置から抽出した介在物中の Ti 原子は介在物中に形成されたスピネル型の酸化物に凝集しており，また，介在物表面の濃化層も観察される．

以上の結果は，通常の溶接プロセスを経て室温まで冷却された介在物において観察される TiO やスピネル型の酸化物は溶鋼中のような高温で形成されたものではなく，比較的低温になった段階で形成されることを示唆する結果であると考えられる．

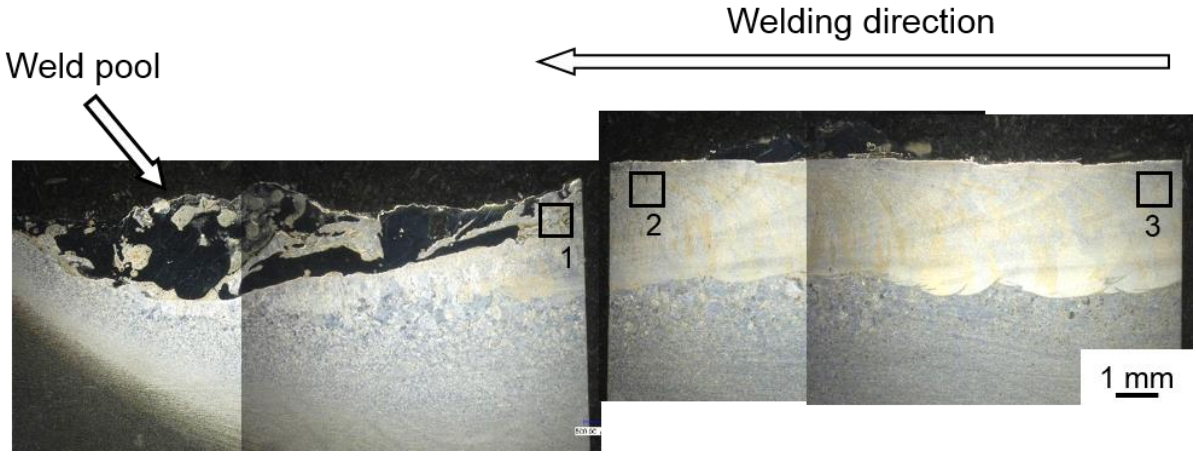


Fig. 5-2　Cross section image of quenched weld metals.

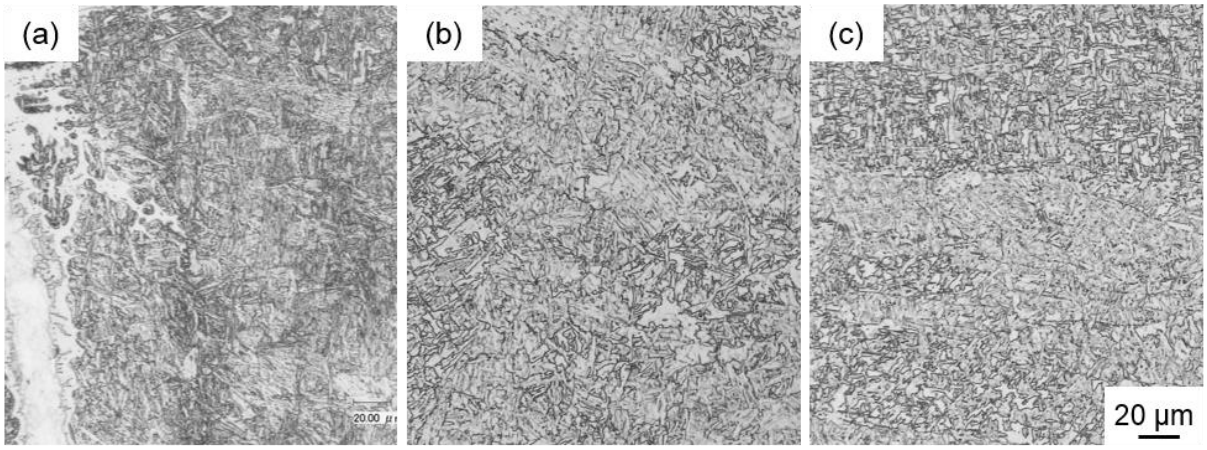


Fig. 5-3　Microstructures of quenched weld metals: (a) obtained from position 1 in Fig. 5-2; (b) obtained from position 2 in Fig. 5-2; (c) obtained from position 3 in Fig. 5-2.

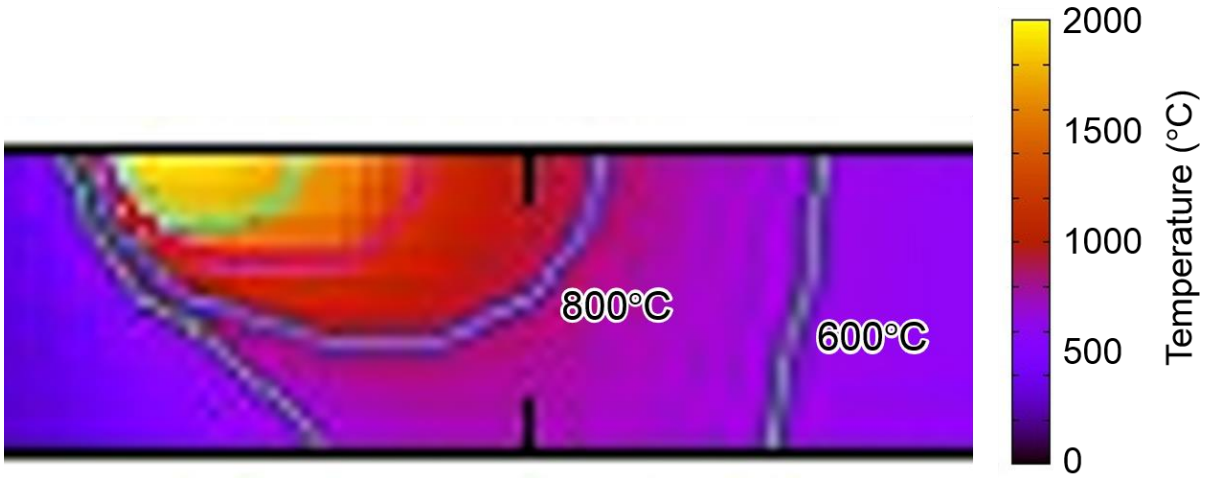


Fig. 5-4　The result of welding heat transfer simulation.

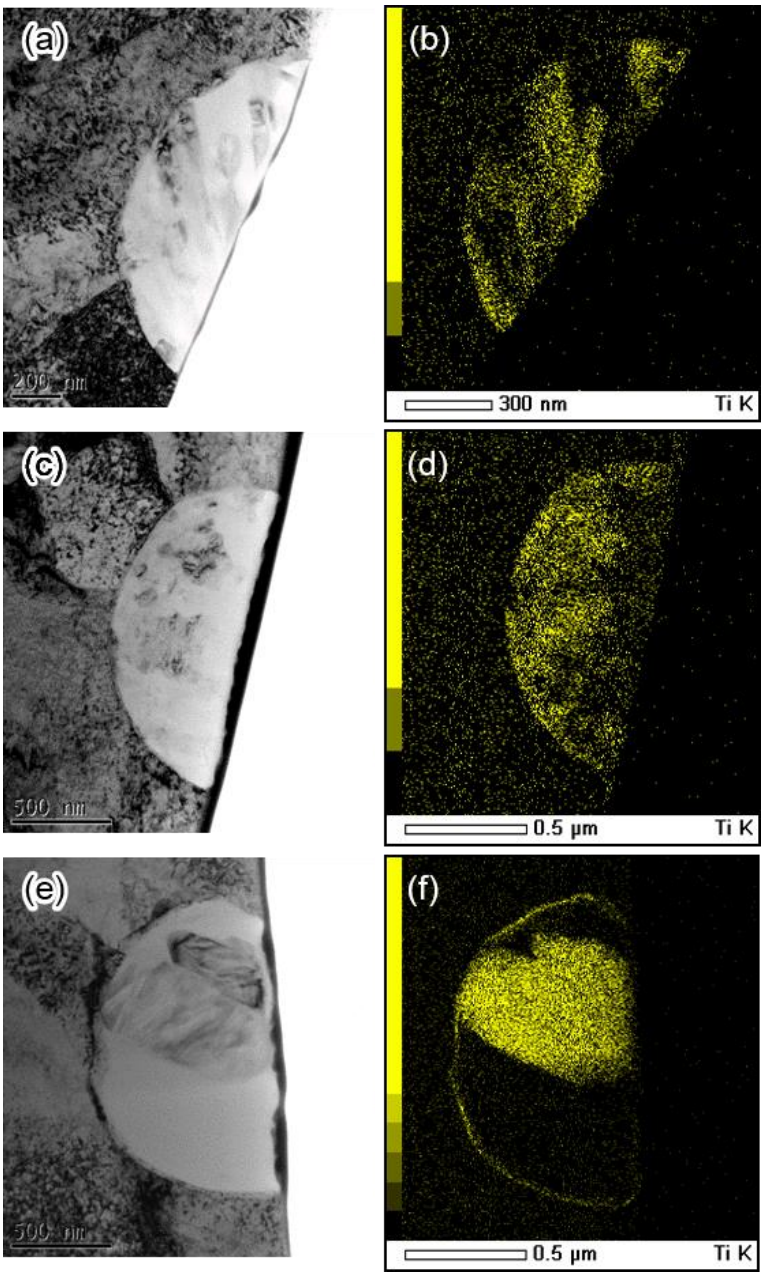


Fig. 5-5　STEM observation of inclusions: (a), (c), and (e) STEM images; (b), (d), and (f) Ti distributions; (a) and (b) extracted from position 1 in Fig. 5-2; (c) and (d) extracted from position 2 in Fig. 5-2; (e) and (f) extracted from position 3 in Fig. 5-2.

5.3.2　介在物相の平衡状態計算

Fig. 5-6 に熱力学計算の結果を示す．(a)には液相，FCC，BCC，セメンタイトの計算結果を，(b)には介在物として形成される相の計算結果を示した．(a)の結果から高温では液相のみであり，固相デルタフェライトは 1530°C から析出し始めることがわかる．次に，オーステナイトは 1480°C から析出を始め，1460°C において液相は消滅する．また，オーステナイトからフェライトに変態するのは 840°C からである．(b)の介在物相の結果からは，溶接の冷却過程において最初に形成されるのはスラグ相であり，1830°C から形成され始めることがわかる．このときの母相は液相の鋼である．温度の低下とともに液相が減少し，スラグ相が増加するが，この液相が消滅するときにスラグ相の析出がほぼ終了することがわかる．次に形成されるのは MnS であり，オーステナイト温度域の 1360°C において形成される．しかしながら，この温度で形成されている酸化物はスラグ相のみであり，スピネル型酸化物などの固体酸化物は形成されていないことが確認される．固体酸化物が形成され始めるのは 1250°C からであり，この温度から Ti 系のスピネル型酸化物，1200°C で Ti_2O_3 の順に形成される．また，スラグ相は MnS 及び固相酸化物の析出とともに減少するが，フェライト温度域である 450°C まで残留している．このスラグ相は 450°C において固相の B_2O_3 が形成されることでスラグ相が消滅する．

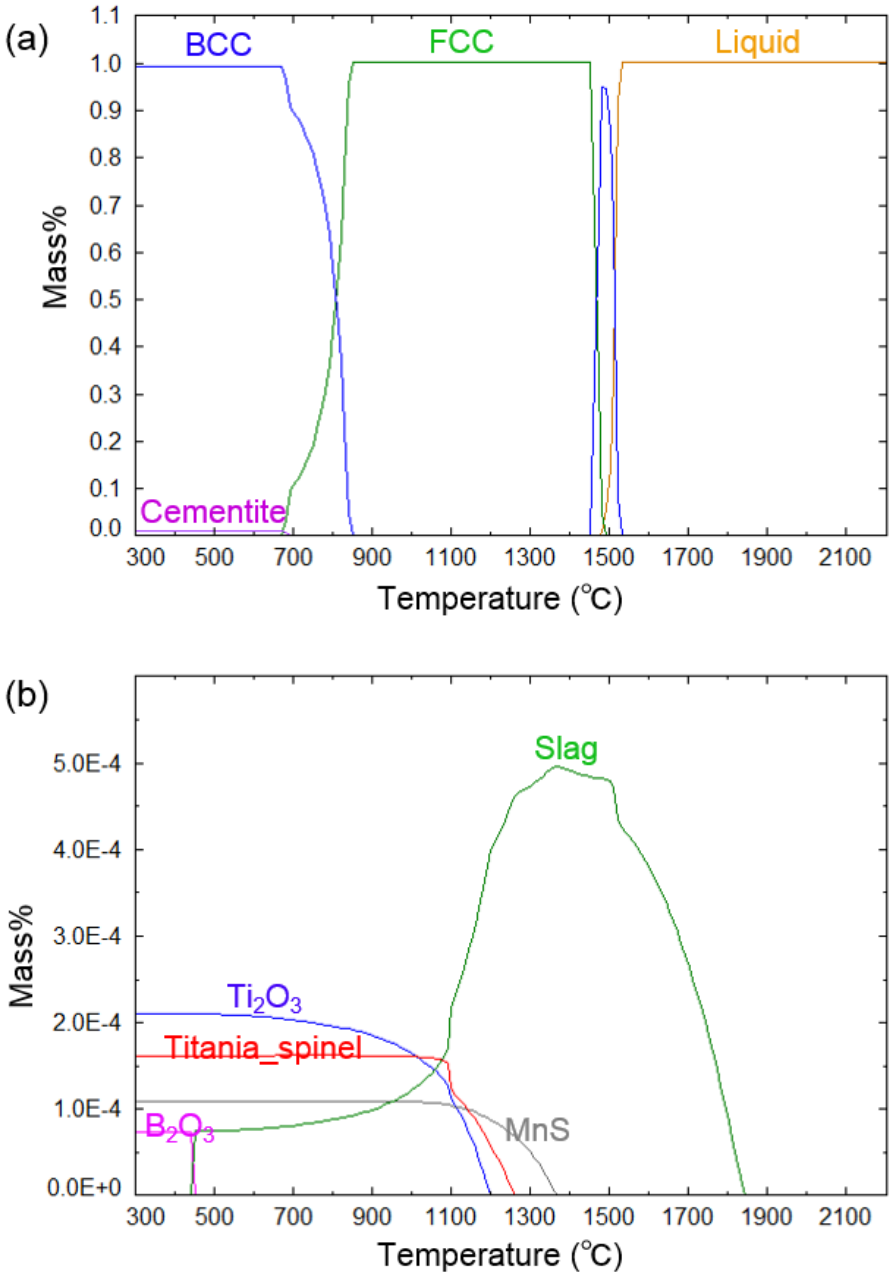


Fig. 5-6　The result of thermodynamic calculation: (a) steel phases; (b) inclusion phases.

5.3.3　介在物組成に与える B の影響

Fig. 5-7 に B 添加のない B1LNB で形成された介在物の元素分析の結果を示す．この結果から，この介在物は Ti 及び Mn が濃化した相（明視野像の 1）と Al，Si，Mn が検出される相（明視野像の 2）の 2 相で形成されていることが確認される．これらの相の SADP を Fig. 5-8 に示す．この SADP からこれらはスピネル相と非晶質相と同定された. これらの相は B が添加されている B1L と同様に確認されているが, B1LNB と B1L では大きく異なる点が観察される．B が添加されている B1L では介在物周囲に 10 nm 程度の TiO が形成されていたが，B 添加のない B1LNB ではこのような相は観察されなかった.

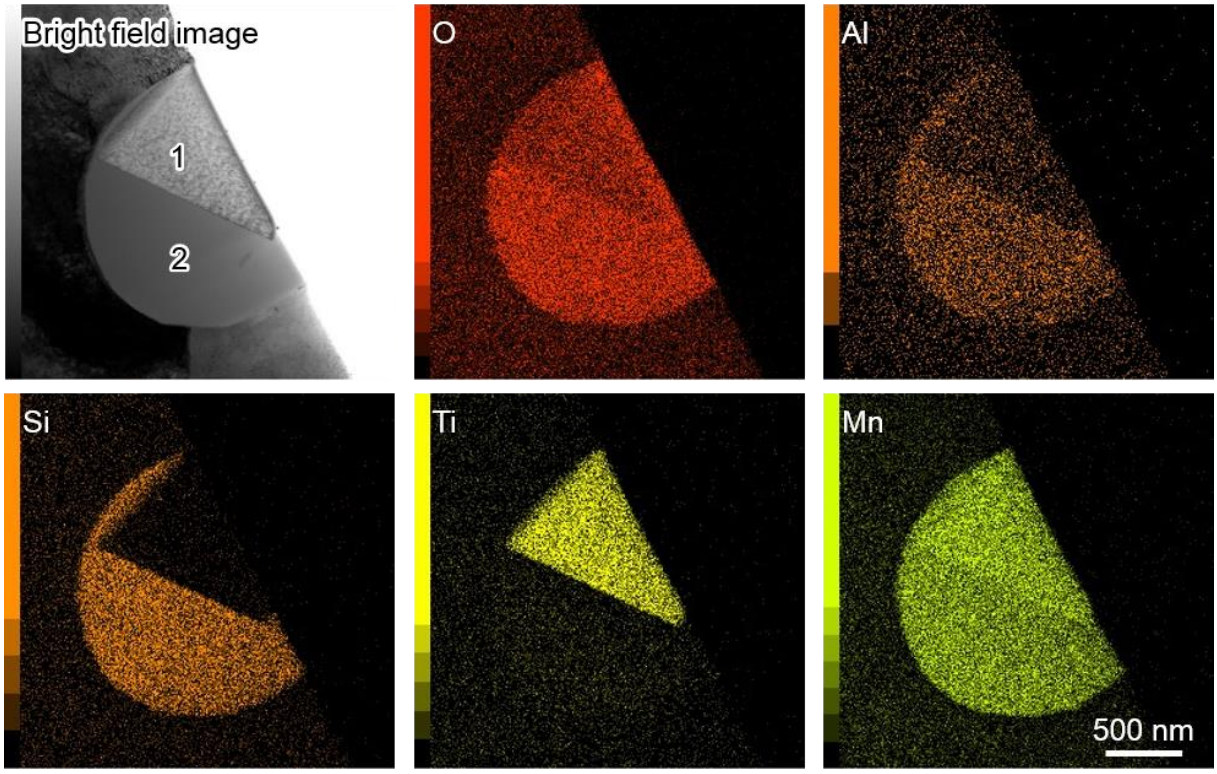


Fig. 5-7　Elemental distributions of inclusion in B1LNB.

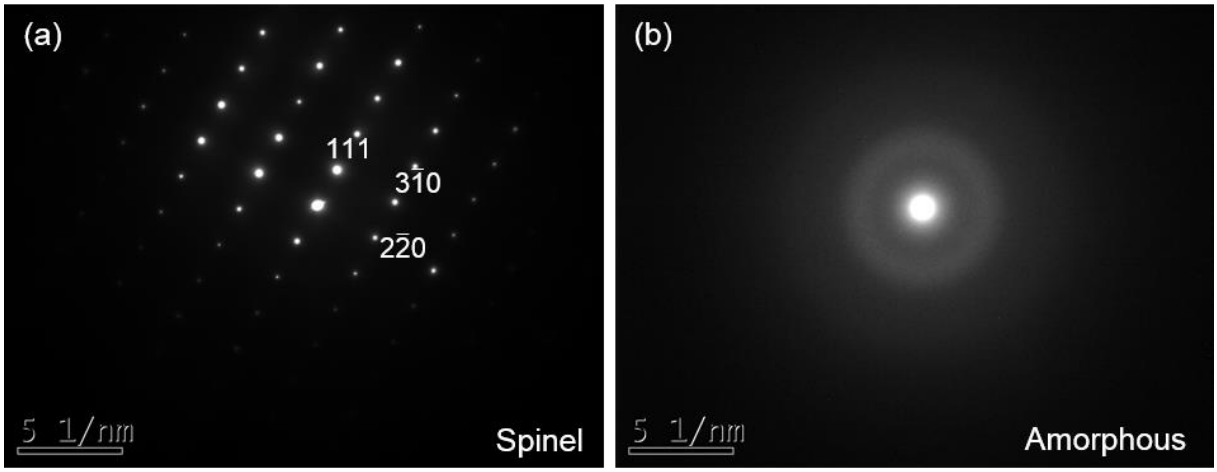


Fig. 5-8　SADPs of inclusion phases: (a) obtained from 1 in Fig. 5-7; (b) obtained from 2 in Fig. 5-7.

5.4　考察

これまでの見解では，酸化物は熱力学的に安定であるため，TiO や Ti_2O_3，スピネル型の酸化物などの固体酸化物は溶鋼中の高温で形成されると考えられていた．しかしながら，これらの相は液体 Sn 急冷実験及び熱力学計算により，オーステナイト温度以下で形成されることが明らかとなった．これまでにも熱力学計算による検討は行われていたが，酸化物の液相であるスラグ相の存在が考慮されていなかった．スラグ相も含めた今回の熱力学計算によって，高温ではこれらの固体酸化物よりもスラグ相の方が安定であることが明らかとなり，さらにスピネル型の酸化物や Ti_2O_3 などの固体酸化物はオーステナイト温度以下で形成されることがわかった．この一方で，第 3 章での TEM 観察においては介在物周囲に TiO が観察されたが，本章の熱力学計算においては TiO の形成は確認されなかった．したがって，熱力学的には TiO よりも Ti_2O_3 やスピネル型の酸化物の方が安定な酸化物であると言える．このような TiO が形成される原因はフェライトとの格子整合性にあると考えられる．フェライトと B–N 関係を満たし，良好な格子整合性をもつことによって，これが駆動力になり，熱力学的安定性では劣る TiO でも形成することが可能になったと考えられる．TiO は介在物周囲のフェライトと隣接している部分でしか形成されていない理由も，格子整合性によって形成されているためであると説明できる．

しかし，アシキュラーフェライトの核生成が 600–700°C 程度であり，TiO がアシキュラーフェライトの核生成後に形成されたと考えると，この 600–700°C という低温に

おいて介在物中での Ti の拡散が必要となる．このような拡散は酸化物としては 450°C と著しい低融点をもつ B_2O_3 によって拡散可能になったものと考えられる．Fig. 5-9 に B_2O_3 によるスラグ相の低温安定化を示す平衡状態図を示す．図の左端は 50 mass%SiO_2–50 mass%MnO の組成であり，右側に行くほど B_2O_3 の割合が増加したものとなっている．この図に示すように，50 mass%SiO_2–50 mass%MnO における液相線は 1500°C であるが，融点が 450°C の B_2O_3 が含有されることで，スラグ相が平衡状態においてもこの温度まで安定となる．実際に，第 3 章の EELS 分析において Ti–B 系の溶接金属の介在物では非晶質相に B が検出されており，スラグ相に B_2O_3 が含有されていることが確認されている．このような液体のスラグ相が低温まで残留することで，Ti–B 系の溶接金属の介在物では 600–700°C の低温においても Ti の拡散が可能になり，TiO を形成したものと考えられる．これに対して，Fig.5-7 に示したように，B が添加されていない B1LNB では介在物周囲に TiO が形成されていなかった．溶接金属に B が添加されていない場合は，介在物のスラグ相は主に Al_2O_3 や MnO，SiO_2 といった酸化物によって構成され，これらの融点はそれぞれ 2072°C，1650°C，1600°C である．したがって，これらで構成されたスラグ相は高温で固体化し，非晶質相になると考えられる．固体である非晶質相では拡散が遅くなるため，B 添加のない B1LNB では TiO が形成されなかったと説明できる．

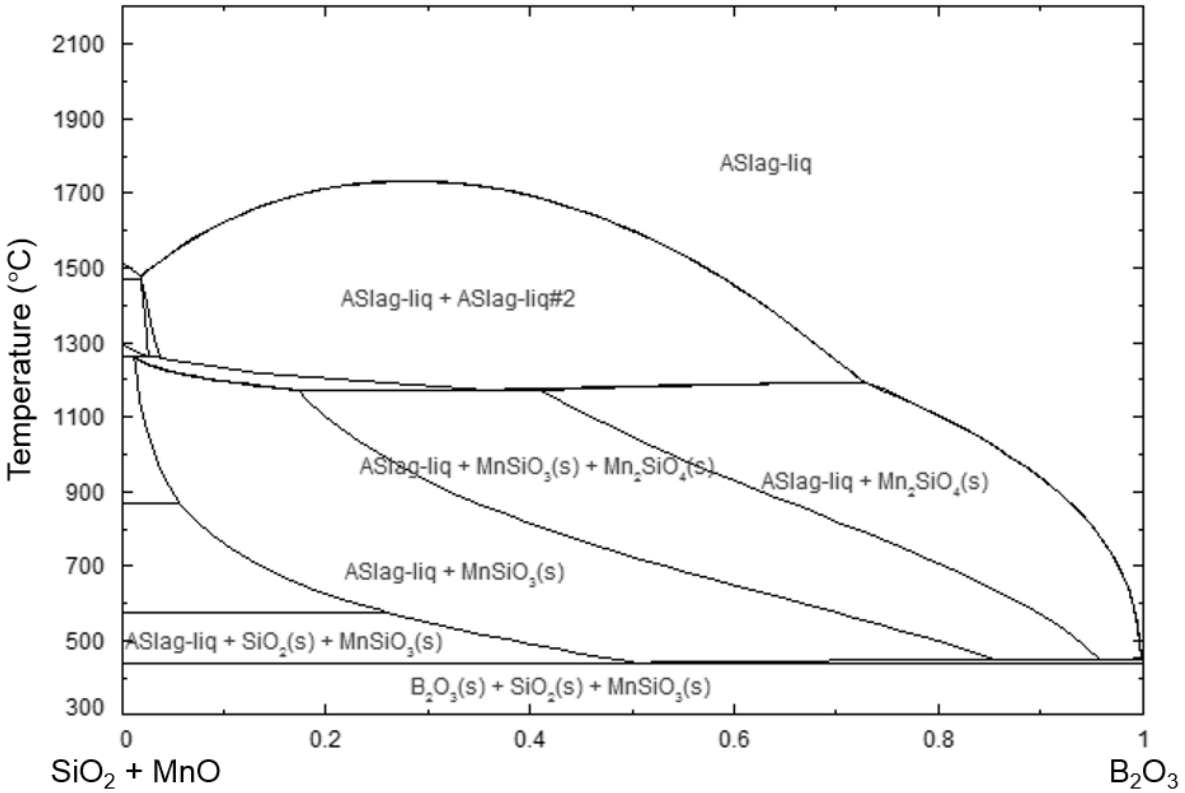


Fig. 5-9　Phase diagram of SiO_2–MnO–B_2O_3.

5.5　結言

本章では，液体 Sn 急冷法を用いた溶接プロセスにおける冷却中の介在物の組成変化の凍結，及び熱力学計算による介在物組成の平衡状態計算を実施し，介在物の形成挙動を調査した．また，B が添加されていない溶接金属を作製し，B が介在物形成挙動に与える影響を調査した．以下に本章で得られた結果を示す．

1) 液体 Sn 急冷法による実験結果から，溶鋼やオーステナイトの高温域から抽出した介在物では，Ti が介在物中に分散していた．これに対して，温度が低下し，フェライト変態後と考えられる位置から抽出した介在物では，通常の溶接プロセスによって形成された介在物と同様に介在物中に Ti が濃化したスピネル型の酸化物および介在物周囲に形成される TiO と考えられる Ti 濃化層が形成されていた．したがって，スピネル型の酸化物や TiO は溶鋼のような高温では形成されておらず，ある程度温度が低下した温度域で形成されることが示唆された．

2) 熱力学計算の結果から，酸化物として最初に形成されるのはスラグ相であり，1830°C から形成されることがわかった．また，Ti を含む固体酸化物が形成されるのは 1250°C からであり，オーステナイト温度域以下で形成される．さらに，低温では B_2O_3 を主成分としたスラグ相は 450°C まで残留し，450°C において固体 B_2O_3 が形成されることでスラグ相が消滅することが明らかとなった．

3) 第4章の結晶方位解析の結果から，Ti–B 系溶接金属の介在物周囲に形成される TiO はアシキュラーフェライトの核生成後に形成されることが示唆され，600–700°C の低温で Ti が拡散することが必要であると考えられた．このような低温での拡散は低融点酸化物である B_2O_3 によって可能になると考えられた．すなわち，溶接金属に B が添加されることで，介在物を構成するスラグ相が低温まで拡散の早い液体状態を維持し，Ti が拡散可能になり，TiO を形成する．また，B が添加されていない Ti 系の溶接金属では TiO が形成されていなかったことからも，B_2O_3 によるスラグ相の低温化が TiO の形成に寄与しているというメカニズムを支持するものであると考えられた．

参考文献

[1] T. Yamada, H. Terasaki and Y. Komizo: “Relation between Inclusion Surface and Acicular Ferrite in Low Carbon Low Alloy Steel Weld”, ISIJ International, Vol. 49, No. 7 (2009), 1059–1062.

[2] A. R. Mills, G. Thewlis and J. A. Whiteman: “Nature of inclusions in steel weld metals and their influence on formation of acicular ferrite”, Materials Science and Technology, Vol. 3, Issue 12 (1987), 1051–1061.

[3] J. -S. Byun, J. -H. Shim, Y. W. Cho and D. N. Lee: “Non-metallic inclusion and intragranular nucleation of ferrite in Ti-killed C–Mn steel”, Acta Materialia, Vol. 51, Issue 6 (2003), 1593–1606.

[4] 重里元一, 杉山昌章, 粟飯原周二, 植森龍治, 冨田幸男: “低合金鋼溶接熱影響部における粒内フェライト変態に及ぼす Mn 希薄域の影響”, 鐵と鋼, Vol. 87, No. 2 (2001), 93–100.

[5] S. Kou and Y. Le: “The effect of quenching on the solidification structure and transformation behavior of stainless steel welds”, Metallurgical Transactions A, Vol. 13, Issue 7 (1982), 1141–1152.

[6] H. Inoue, T. Koseki, S. Ohkita and T. Tanaka: “Effect of Solidification on Subsequent Ferrite-to-Austenite Massive Transformation in an Austenitic Stainless Steel Weld Metal”, ISIJ International, Vol. 35, No. 10 (1995), 1248–1257.

[7] H. Inoue, T. Koseki, S. Ohkita and M. Fujii: “Formation mechanism of vermicular and lacy ferrite in austenitic stainless steel weld metals”, Science and Technology of Welding and Joining, Vol. 5, Issue 6 (2000), 385–396.

[8] C. W. Bale, P. Chartrand, S. A. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, R. B. Mashfoud, J. Melancon, A. D. Pelton and S. Petersen: “FactSage Thermochemical Software and Databases”, Calphad, Vol. 26, Issue 2 (2002), 189–228.

[9] C. W. Bale, E. Belisle, P. Chartrand, S. A. Decterov, G. Eriksson, K. Hack, I. -H. Jung, Y. -B. Kang, J. Melancon, A. D. Pelton, C. Robelin and S. Petersen: “FactSage thermochemical software and databases—recent developments”, Calphad, Vol. 33, Issue 2

(2009), 295–311.

第6章　アシキュラーフェライト組織形成に及ぼす Ti の影響

6.1　緒言

過去の研究により，溶接金属及び HAZ において Ti を含有した酸化物系介在物がアシキュラーフェライトの核生成を促進することが報告されている[1]–[5]．これらの報告の中で，この Ti を含有した酸化物系介在物がアシキュラーフェライトの核生成を促進するのは，溶接金属では TiO[5], [6]やスピネル型の酸化物[7]とフェライトとの格子整合性によって，HAZ では Ti_2O_3[2]による Mn 欠乏層の形成によるものであると考えられている．これらの報告において，共通していることは Ti を含有した酸化物系介在物がアシキュラーフェライトの核生成を促進するという実験事実であるが，報告されている介在物及び提唱されているメカニズムは全く異なったものである．これらの報告から， Ti を含有した酸化物系介在物自体にアシキュラーフェライトの核生成能が存在するだけであり，介在物中で形成される相が TiO や Ti_2O_3 などいずれの相であってもアシキュラーフェライトは核生成するということも考えられる．したがって，これら介在物中で形成される相は核生成に本質的な影響を与えていないという可能性もある．そこで，本章では Ti 量を変化させた試料を作製し，この Ti 量と介在物組成の関係及び形成される組織について調査を行った．

6.2　実験方法

被覆アーク溶接を用いて，入熱量 1 kJ/mm で多層溶接金属を作製した．Table 6-1 に溶接金属の化学組成を示す．Ti 量は 1–550 ppm の範囲で変化させた．また，本章で作製した溶接金属は Ti 系の溶接棒を使用し，溶接金属に B は添加されていない．観察位置は溶接による再熱の影響を受けていない多層溶接の最終パスの位置とした．

試料は鏡面研磨した後に，2%ナイタールによって腐食し，光学顕微鏡を用いて観察した．また，それぞれの試料におけるアシキュラーフェライトの生成を定量的に評価するため，3 mm^2 におけるアシキュラーフェライト率を計測した．介在物の観察は TEM を用いて行い，介在物の元素分析は TEM に附属の EDS を用いた．TEM 用の試料は FIB によって作製した．

Table 6-1　Chemical compositions of weld metals used. (mass%)

	C	Mn	Si	S	P	Ti	Al	N	O
1-Ti	0.074	1.40	0.25	0.006	0.007	0.0001	0.0005	0.0079	0.0475
28-Ti	0.077	1.46	0.27	0.008	0.007	0.0028	0.0005	0.0081	0.0459
200-Ti	0.072	1.44	0.35	0.006	0.012	0.0200	0.0005	0.0071	0.0312
410-Ti	0.069	1.47	0.45	0.005	0.006	0.0410	0.0005	0.0077	0.0282
550-Ti	0.070	1.50	0.45	0.005	0.006	0.0550	0.0005	0.0075	0.0294

6.3　実験結果

それぞれの溶接金属のミクロ組織を Fig. 6-1 に示す．Ti が添加されていない 1-Ti の試料のみアシキュラーフェライトの形成が確認されなかった．しかしながら，その他の試料では B が添加されていないため, 粒界フェライトやフェライトサイドプレートなどのオーステナイト粒界で形成される組織が確認されたが，オーステナイト粒内では微細なアシキュラーフェライトの形成が確認された．また，それぞれの溶接金属におけるアシキュラーフェライト率を Fig. 6-2 に示す．1-Ti，28-Ti，200-Ti，410-Ti，550-Ti それぞれのアシキュラーフェライト率は 2.18%，74.3%，64.5%，77.7%，75.9%であり，Ti 添加のない 1-Ti 以外は高い比率でアシキュラーフェライト組織が得られていた．

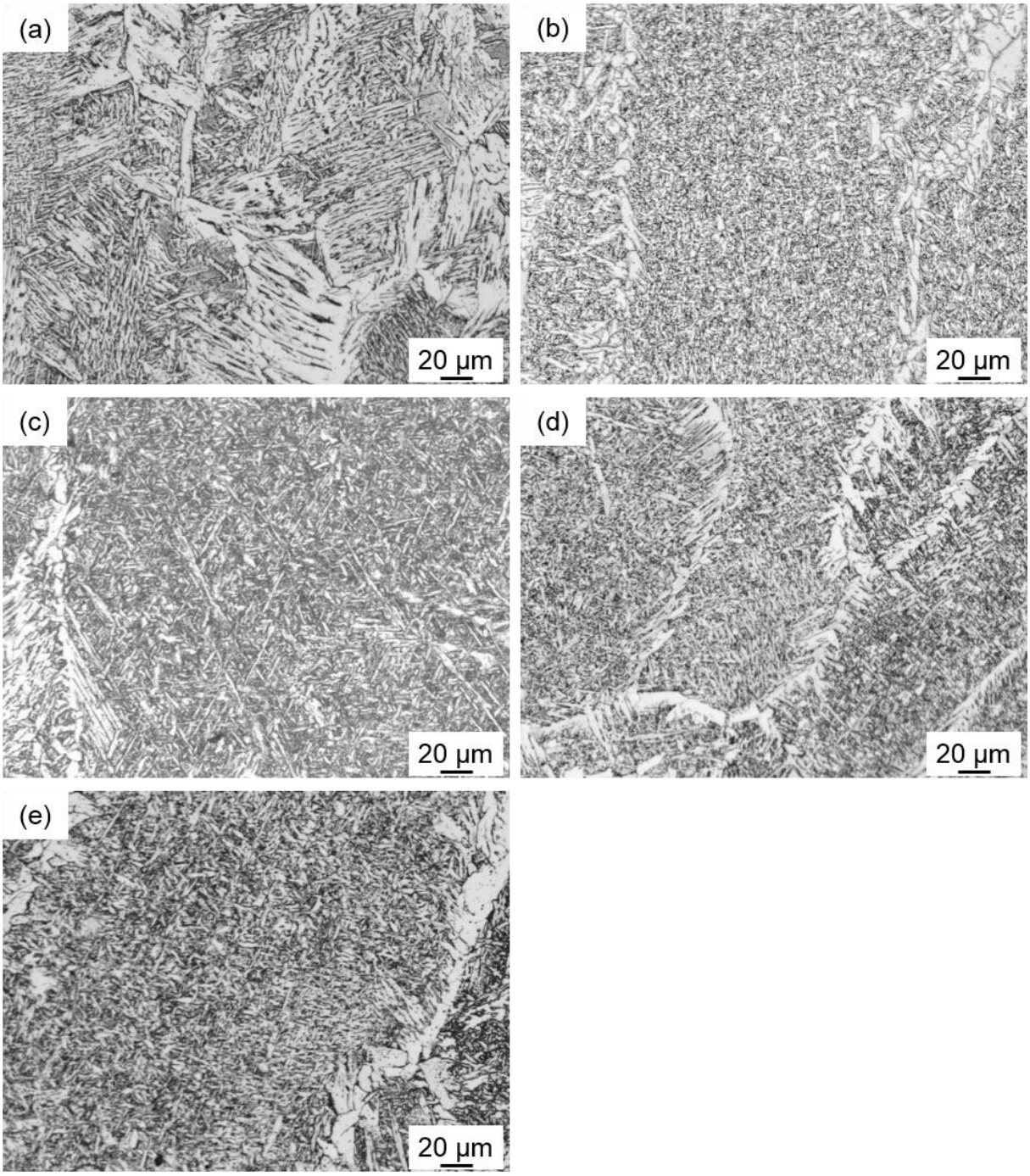


Fig. 6-1　Microstructures: (a) 1-Ti; (b) 28-Ti; (c) 200-Ti; (d) 410-Ti; (e) 550-Ti.

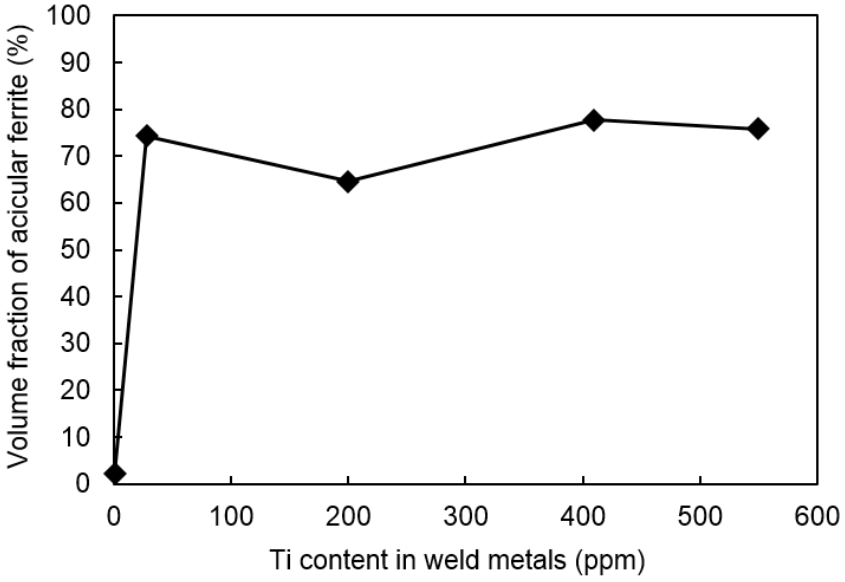


Fig. 6-2　The relationship between Ti content in weld metals and volume fraction of acicular ferrite.

Fig. 6-3 に介在物のそれぞれのサイズにおける個数分布を示す．28-Ti のみ微細な介在物が多いことが確認されるが，それ以外の試料ではそれほど大きな差はないことがわかる．そのため，介在物分布の影響によってアシキュラーフェライトの形成が支配されてはいないものと考えられる．

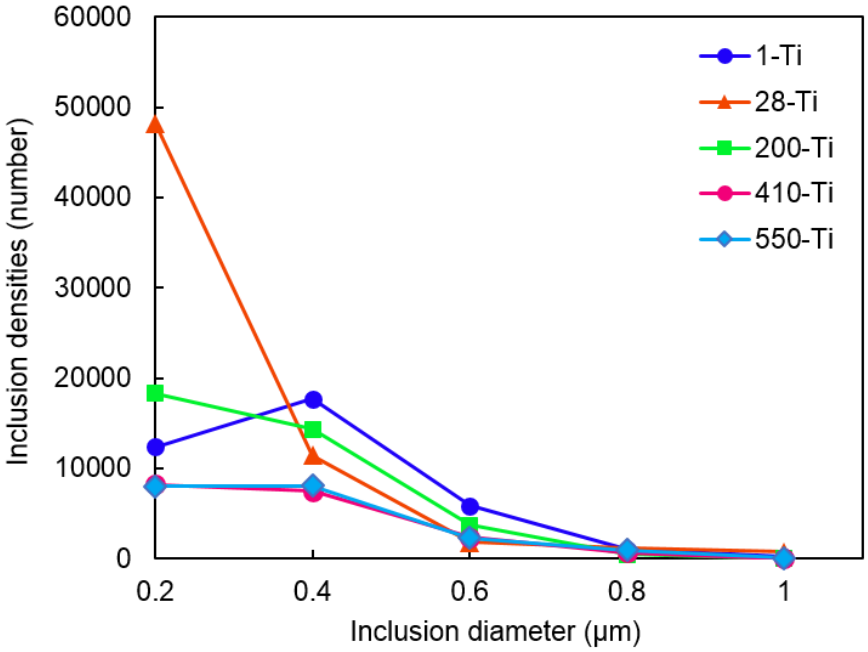


Fig. 6-3 Inclusion distributions.

それぞれの試料における介在物の TEM 像，SADP 及び元素分析の結果を Fig. 6-4–Fig.6-8 に示す．第 3 章で説明したが，試料表面の Si の濃化層は FIB 加工時の W の堆積膜である．Fig. 6-4 に示すように，Ti の添加されていない 1-Ti では介在物からは Fig. 6-4(b)に示すハローパターンのみが得られることから，Si–Mn 系の非晶質相単相で構成されていることがわかる．また，Fig. 6-5 に示す 28-Ti の介在物では，非晶質相中に微量の Ti が検出されたが，1-Ti の介在物と同様に非晶質相のみで構成されていた．Fig. 6-6 に示す 200-Ti では，介在物中に Ti が濃化した結晶相が形成されていた．この結晶相の SADP を Fig. 6-6(c)に示すが，この SADP は TiO，Ti_2O_3，Ti_3O_5，スピネルのいずれの相のものとは異なっており，同定はできなかったが，この結晶相と非晶質相の 2 相により構成されていることがわかった．Fig. 6-7 に示す 410-Ti では，非晶質相がさらに減少し，介在物の大部分が結晶相となっていた．この結晶相は Fig. 6-7(b)に示す SADP から Ti_2O_3 と同定された．Fig. 6-8 に示す 550-Ti においても，410-Ti と同様に Ti_2O_3 と同定された．

以上の結果から，Ti 量が大きくなるほど介在物中の非晶質は減少し，結晶相が増加する様子が観察された．また，Ti–B 系溶接金属で観察された介在物周囲の TiO はいずれの試料においても観察されず, B1LNB と同様に B 添加のない試料においては TiO が形成されないことが確認された．

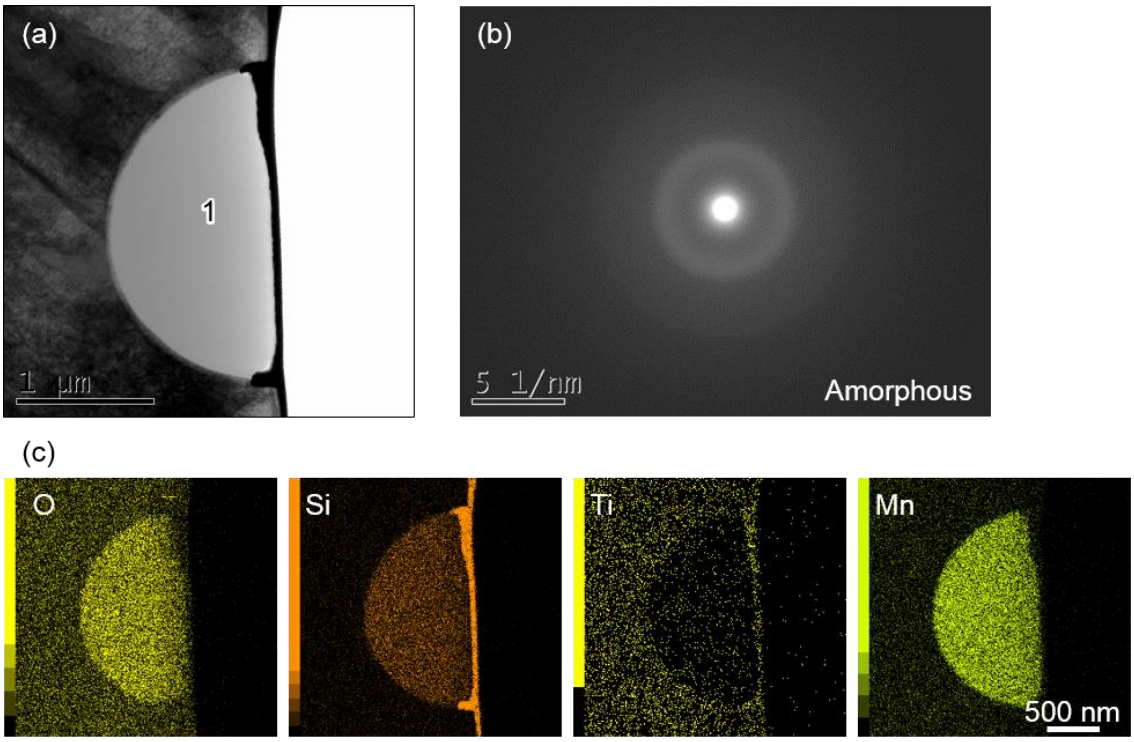


Fig.6-4　Inclusion in 1-Ti: (a) bright field image; (b) SADP obtained from position 1 in (a); (c) elemental distributions.

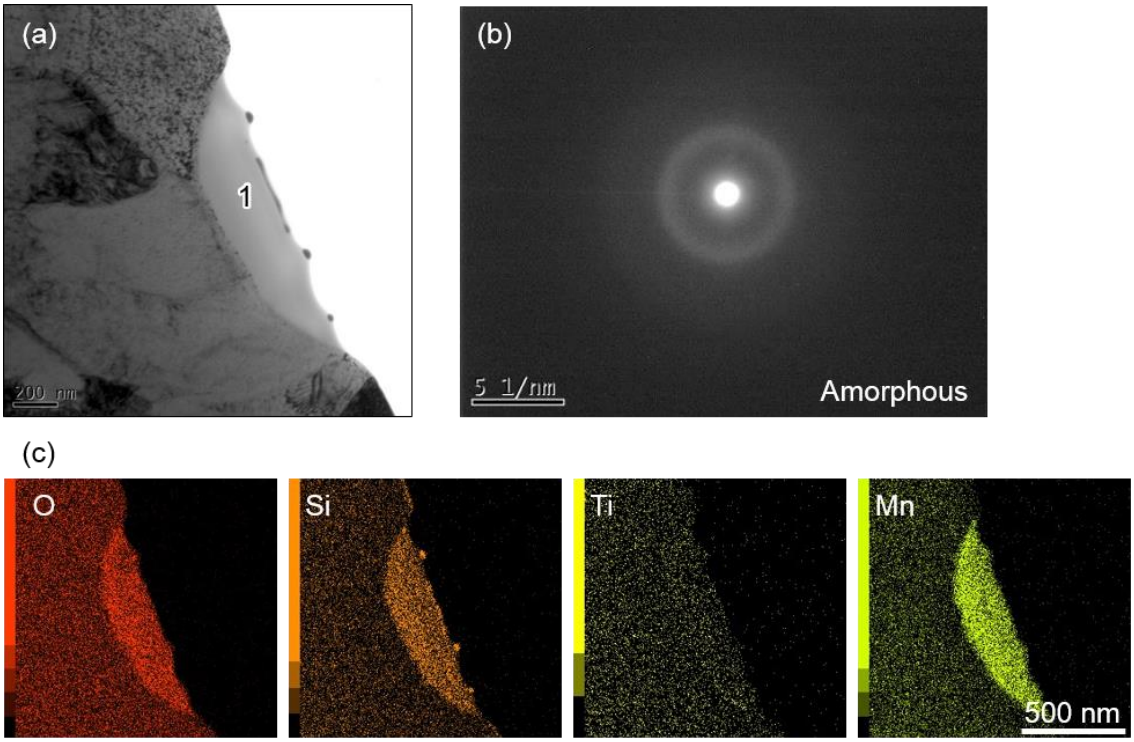


Fig. 6-5　Inclusion in 28-Ti: (a) bright field image; (b) SADP obtained from position 1 in (a); (c)elemental distributions.

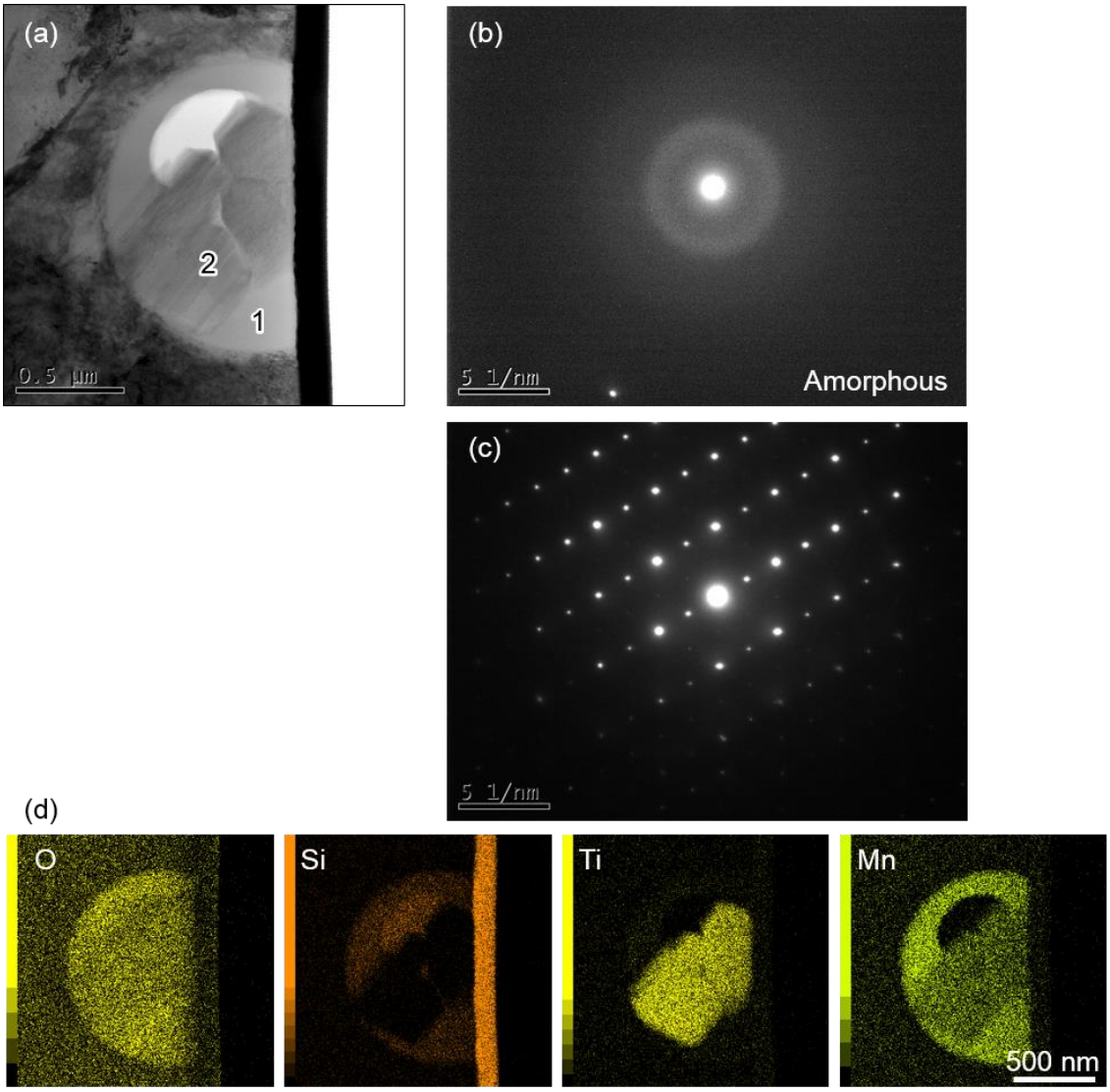


Fig. 6-6　Inclusion in 200-Ti: (a) bright field image; (b) SADP obtained from position 1 in (a); (c) SADP obtained from positon 2 in (a); (d) elemental distributions.

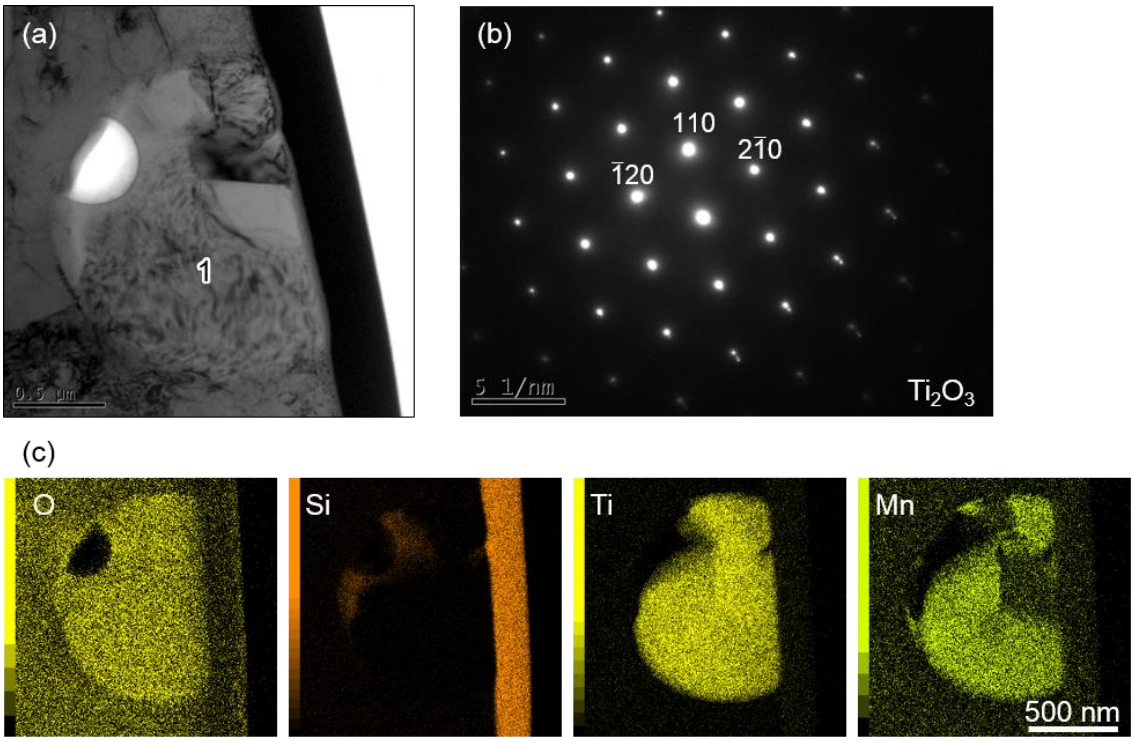


Fig. 6-7　Inclusion in 410-Ti: (a) bright field image; (b) SADP obtained from position 1 in(a); (c) elemental distributions.

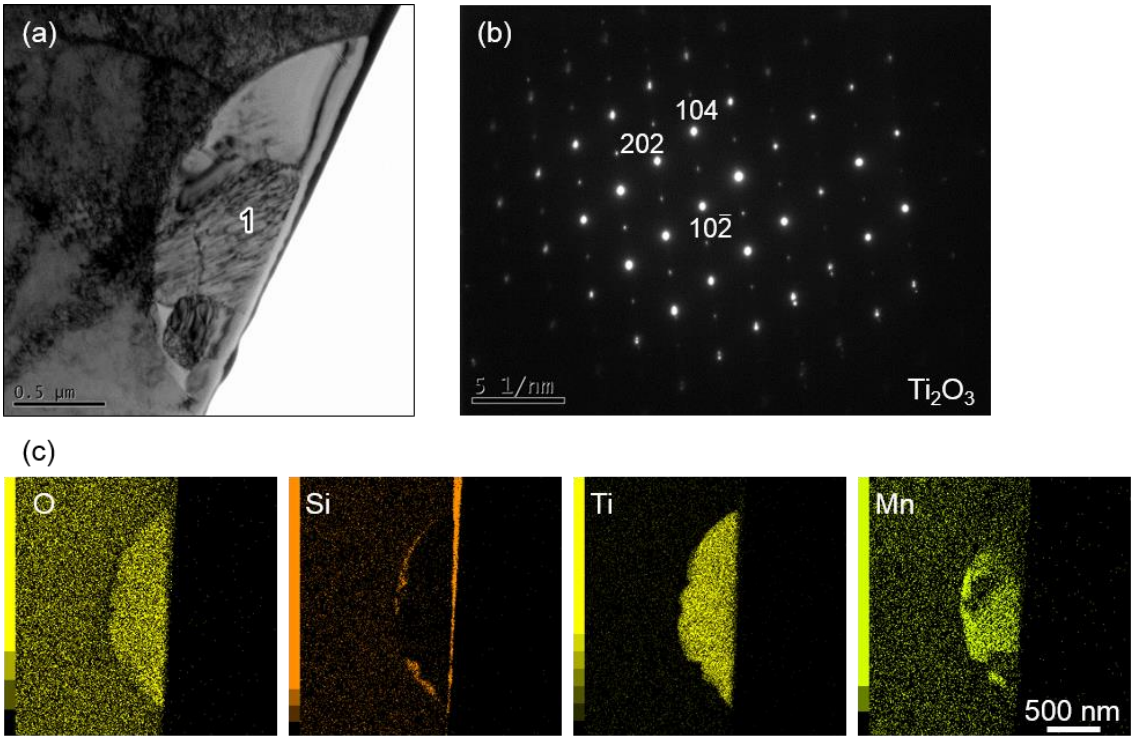


Fig. 6-8　Inclusion in 550-Ti: (a) bright field image; (b) SADP obtained from position 1 in (a); (c) elemental distributions.

Fig. 6-9 に介在物周囲における元素分析の結果を示す．この結果が示すように，28-Ti 及び 550-Ti では介在物周囲の Ti 濃化層も形成されておらず，また，Mn 欠乏層も形成されていない．

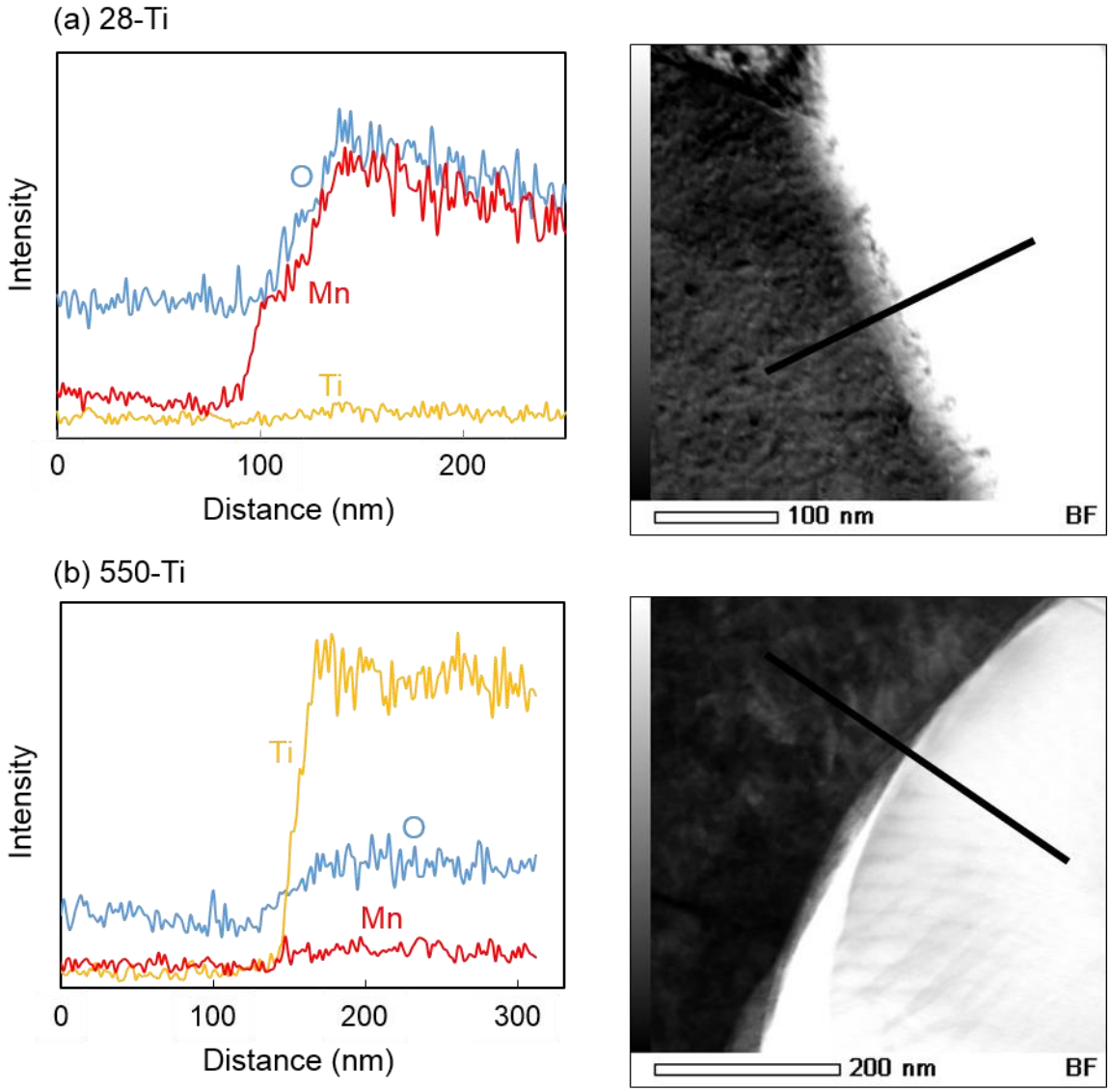


Fig. 6-9　The measurements of elemental distribution at inclusion interface: (a) 28-Ti; (b) 550-Ti.

6.4　考察

Ti が添加されていない 1-Ti の試料のみアシキュラーフェライトの形成が確認されなかったが，それ以外の試料ではたとえ 28 ppm のように微量の Ti 添加であってもアシキュラーフェライトは形成されることが明らかとなった．これまでのアシキュラーフェライト核生成に対する見解と大きく異なることは，28-Ti のように非晶質相のみで構成された介在物においてもアシキュラーフェライトの形成が認められたことである．これまでの見解では，TiO や Ti_2O_3 などの結晶相にアシキュラーフェライトの核生成能が存在すると考えられていた．TiO では格子整合性によって，Ti_2O_3 では Mn 欠乏層を形成することによってアシキュラーフェライト核生成を促進すると考えられていた．しかしながら，28-Ti 及び 550-Ti の双方の介在物において，格子整合性及び Mn 欠乏層は観察されなかった．したがって，アシキュラーフェライトの核生成はこれらのメカニズムとは全く異なるメカニズムによって促進されていることが考えられる．これらに置き換わる新たなメカニズムとして，介在物に含有される Ti 原子による鋼/介在物の界面エネルギーの変化がアシキュラーフェライトの核生成に主要な役割を果たしていると考えている．Ti は微量に添加されることで著しく濡れ性を向上させることが報告されており，例えば，ろう材に Ti を添加した場合などに顕著にその効果は表れる[8]–[10]．このような Ti の働きによって，オーステナイト/介在物とフェライト/介在物の界面エネルギーに変化が生じ，核生成の際の活性化エネルギーを低下させる働きがあるのではないかと考えている．このように界面エネルギーに変化が生じた場合について，次章において熱力学的な観点からアシキュラーフェライトの核生成を考察した．

6.5　結言

本章では，アシキュラーフェライト形成に及ぼす Ti の影響を調査するため，溶接金属中の Ti 量が 1–550 ppm となる試料を作製し，介在物とアシキュラーフェライト組織形成の関係を調査した．以下に本章で得られた結果を示す．

1) Ti が添加されていない試料では，アシキュラーフェライトの形成がほとんど確認されなかったが，Ti が 28 ppm 以上添加された試料では全て 60%以上のアシキュラーフェライト組織が得られた．

2) Ti 量が 28 ppm 以下の試料では介在物は全て非晶質相であったが，Ti 量が増加するにつれて，介在物中に結晶相が形成され，410 ppm 及び 550 ppm の Ti を添加した試料では，この結晶相は Ti_2O_3 であった．

3) 介在物とフェライトの整合界面も観察されず，介在物周囲の Mn 欠乏層も観察されなかったことから，これらとは異なるメカニズムによってアシキュラーフェライトの核生成は促進されたものと考えられた．

参考文献

[1] 渡邊之，小嶋敏文: “組織微細化におよぼす Ti および B の役割—大電流 MIG 溶接金属の靭性に関する研究（第 2 報）—”, 溶接学会誌, 第 50 巻, 第 7 号 (1981), 702–709.

[2] J. -S. Byun, J. -H. Shim, Y. W. Cho and D. N. Lee: “Non-metallic inclusion and intragranular nucleation of ferrite in Ti-killed C–Mn steel”, Acta Materialia, Vol. 51, Issue 6 (2003), 1593–1606.

[3] 木谷靖，沖田泰明，池田倫正，小野守章，池内建二: “低炭素鋼レーザ溶接金属の組織微細化による高靭性化”, 溶接学会論文集, Vol. 27, No. 1 (2009), 55–60.

[4] 木谷靖，池田倫生，小野守章，池内建二: “低炭素鋼第入熱エレクトロスラグ溶接金属の高靭性化”, 溶接学会論文集, Vol. 27, No. 3 (2009), 240–246.

[5] T. Yamada, H. Terasaki and Y. Komizo: “Relation between Inclusion Surface and Acicular Ferrite in Low Carbon Low Alloy Steel Weld”, ISIJ International, Vol. 49, No. 7 (2009), 1059–1062.

[6] A. R. Mills, G. Thewlis and J. A. Whiteman: “Nature of inclusions in steel weld metals and their influence on formation of acicular ferrite”, Materials Science and Technology, Vol. 3, Issue 12 (1987), 1051–1061.

[7] Ø. Grong, A. O. Kluken, H. K. Nylund, A. L. Dons and J. Hjelen: “Catalyst Effect in Heterogeneous Nucleation of Acicular Ferrite”, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 26, Issue 3 (1995), 525–534.

[8] Y. N. Naidich, V. S. Zhuravlev, I. I. Gab, B. D. Kostyuk, V. P. Krasovskyy, A. A. Adamovskyy and N. Y. Taranets: “Liquid metal wettability and advanced ceramic brazing”, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 28, Issue 4 (2008), 717–728.

[9] O. M. Akselsen: “Advances in brazing of ceramics”, Journal of Materials Science, Vol. 27, Issue 8 (1992), 1989–2000.

[10] Y. Sechi, A. Takezaki, T. Matsumoto, T. Tsumura and K. Nakata: “Composition Dependence of Titanium in Silver–Copper–Titanium Alloy Braze on Dissimilar Laser Brazing of Boron Nitride Ceramics and Cemented Carbide”, Materials Transactions, Vol.

50, No. 6 (2009), 1294–1299.

第 7 章　アシキュラーフェライト核生成に関する熱力学的考察

7.1　緒言

第 3 章から第 6 章までの結果により，アシキュラーフェライトの核生成を促進するのは，介在物/オーステナイト及び介在物/フェライトの界面エネルギーによるものであると推察した．そこで，本章ではこのような界面エネルギーの変化が核生成に与える影響を熱力学的な観点から考察を行った．また，Mn 欠乏層が形成された場合についても考察し，アシキュラーフェライト核生成に及ぼす界面エネルギーの影響と Mn 欠乏層の影響を比較した．

さらに，介在物サイズが大きい方がアシキュラーフェライトの核生成能が高いことが報告されているが[1]，第 6 章の 28-Ti では，介在物サイズが小さいにもかかわらず，高いアシキュラーフェライト率が得られていた．そこで，アシキュラーフェライト核生成に及ぼす介在物サイズの影響についても熱力学的観点から考察した．

7.2　核生成に関する熱力学的理論

7.2.1　核生成の駆動力[2]

例えば，Fe–C 2 元系において，過冷された γ 相から α 相が核生成する駆動力に関して，Fig. 7-1 に示す自由エネルギーダイアグラムを用いて考える．γ 母相の C 原子のモル分率を x_C^0，それに対応する Fe，C 原子の化学ポテンシャルを μ_{Fe}^0，μ_C^0 とする．核の組成は近似的に母相とのバルク平衡組成 x_C^α に等しいとする．核の形成には $(1-x_C^\alpha)$ モルの Fe 原子と x_C^α モルの C 原子が必要であるから，バルク平衡に対応する Fe，C 原子の化学ポテンシャルを $\mu_{Fe}^\alpha(=\mu_{Fe}^\gamma)$，$\mu_C^\alpha(=\mu_C^\gamma)$ とすると，これらの原子の自由エネルギーは，

$$G_m^\gamma = (1-x_C^\alpha)\mu_{Fe}^0 + x_C^\alpha \mu_C^0 \tag{7-1}$$

であり，これは Fig. 7-1 の点 B の自由エネルギーに相当する．これらの原子が α 相に変化したあとの自由エネルギーは，

$$G_m^\alpha = (1-x_C^\alpha)\mu_{Fe}^\alpha + x_C^\alpha \mu_C^\alpha \tag{7-2}$$

である（Fig. 7-1 の点 C）．よって，核の形成により減少する自由エネルギー，すなわち核生成の駆動力は単位体積当たり，

$$\Delta G_v = \frac{1}{V_m}\left\{(1-x_C^\alpha)(\mu_{Fe}^\alpha - \mu_{Fe}^0) + x_C^\alpha(\mu_C^\alpha - \mu_C^0)\right\} \tag{7-3}$$

と書き表される．ただし，γ 相と α 相のモル体積はほぼ等しいとし，V_m とした．

多元系である場合も同様の考え方は適用でき，例えば，Fe–C–Si–Mn の 4 元系における核生成の駆動力は次式で示される．

$$\Delta G_v = \frac{1}{V_m}\left\{(1-x_C^\alpha - x_{Si}^\alpha - x_{Mn}^\alpha)(\mu_{Fe}^\alpha - \mu_{Fe}^0) + x_C^\alpha(\mu_C^\alpha - \mu_C^0) + x_{Si}^\alpha(\mu_{Si}^\alpha - \mu_{Si}^0) + x_{Mn}^\alpha(\mu_{Mn}^\alpha - \mu_{Mn}^0)\right\} \tag{7-4}$$

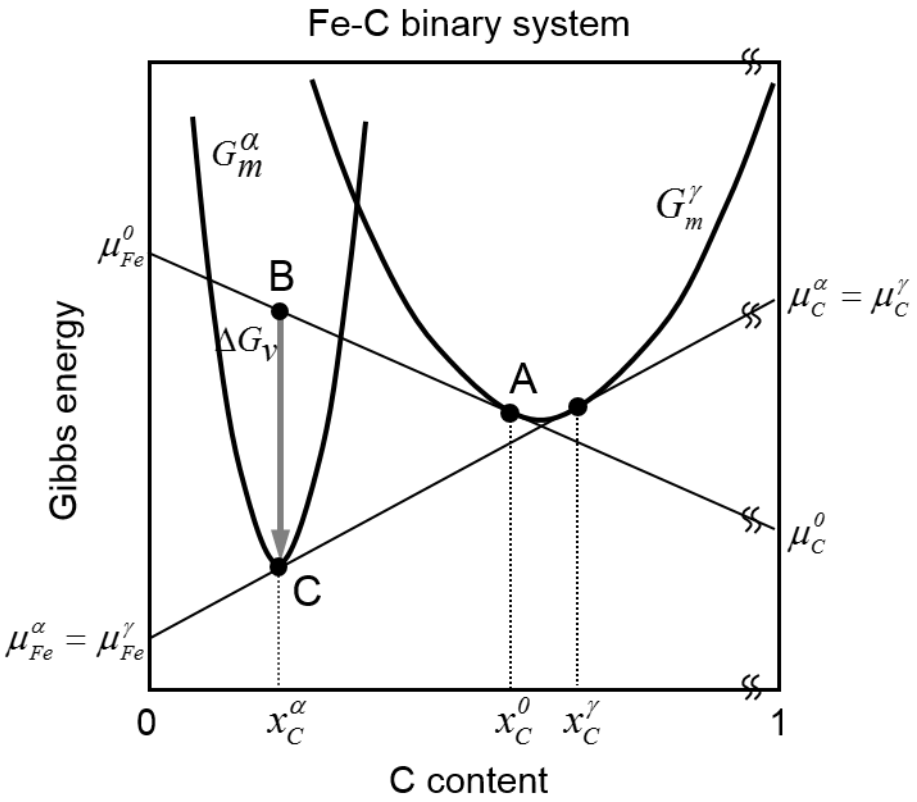


Fig. 7-1　Driving force for nucleation.

7.2.2　均質核生成[3]

アシキュラーフェライトは介在物/オーステナイト界面において核生成する不均質核生成であるが，まずは均質核生成について考える．過冷相 γ 中に球状の α 相が生成した場合の 1 個あたりの自由エネルギー変化は次式で表される．

$$\Delta g = \Delta G_v \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 + \sigma_{\gamma/\alpha} \cdot 4\pi r^2 \tag{7-5}$$

ここで$\sigma_{\gamma/\alpha}$は γ/α の界面エネルギーである．Fig. 7-2 に示すように半径 r^*で最大値$\Delta g_{homo}*$となり，それぞれ次式で示される．

$$r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_v} \tag{7-6}$$

$$\Delta g_{homo}* = \frac{16\pi}{3}\frac{\sigma^3}{\Delta G_v{}^2} \tag{7-7}$$

半径が r^*以下では自由エネルギー変化は右上りであるので, 新相粒子は生成しても消滅する．しかし，一旦 r^*を超えると，エネルギー変化は右下がりとなるので，新相粒子は一方的に成長する．この r^*を臨界半径，$\Delta g_{homo}*$を臨界核の生成エネルギーという．

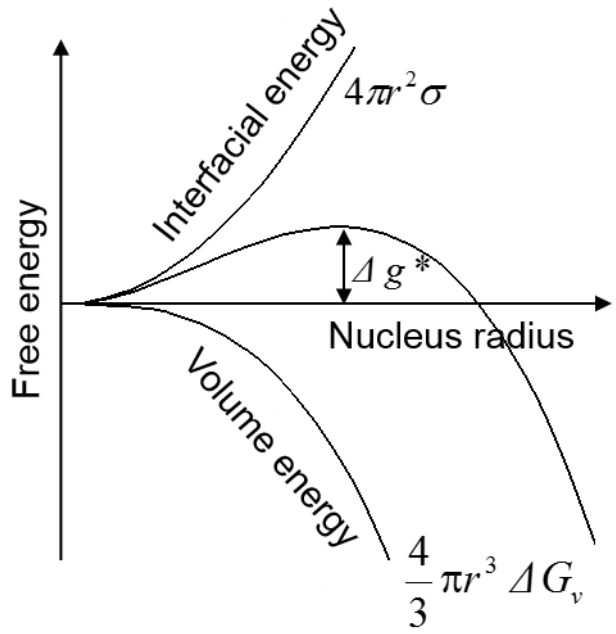


Fig. 7-2　The change of free energy at homogeneous nucleation.

7.2.3　不均質核生成[3]

過冷された γ 相と介在物との界面に，α 相が核生成する場合の臨界核を Fig. 7-3 のようなレンズモデルで近似すると，それぞれの界面エネルギーの間に次式が成立する．

$$\sigma_{Inc/\gamma} = \sigma_{Inc/\alpha} + \sigma_{\gamma/\alpha}\cos\theta \tag{7-8}$$

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{Inc/\gamma} - \sigma_{Inc/\alpha}}{\sigma_{\gamma/\alpha}} \tag{7-9}$$

ここで θ は接触角と呼ばれ，生成する α 相と介在物との濡れ性がよいほど θ の値は小

さくなる．

このレンズ核の生成に伴う自由エネルギー変化 Δg_{hetero} は次式で近似される．

$$\Delta g_{hetero} = \Delta G_v \cdot \pi r^3 \frac{(1-\cos\theta)^2(2+\cos\theta)}{3} + \sigma_{\gamma/\alpha} \cdot 2\pi r^2 (1-\cos\theta) + \left(\sigma_{Inc/\alpha} - \sigma_{Inc/\gamma}\right) \cdot \pi (r \sin\theta)^2 \tag{7-10}$$

したがって，レンズ核の臨界半径 r^*，臨界核の生成エネルギー $\Delta g_{hetero}{}^*$ は次式で表される．

$$r^* = -\frac{2\sigma_{\gamma/\alpha}}{\Delta G_v} \tag{7-11}$$

$$\begin{aligned} \Delta g_{hetero}{}^* &= \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma_{\gamma/\alpha}{}^3}{\Delta G_v{}^2} \cdot \frac{(1-\cos\theta)^2(2+\cos\theta)}{4} \\ &= \Delta g_{homo}{}^* \cdot f(\theta) \end{aligned} \tag{7-12}$$

ここで，レンズ核における臨界半径は均質核生成の球状核のものと同一であるのに対して，レンズ核における臨界核生成エネルギーは球状核のものに $f(\theta)$ を掛けた値である． $f(\theta)$ は接触角 θ によってあ Fig. 7-4(a)に示す値をとり，例えば， $\theta = \pi/4$ では $f(\pi/4) \cong 0.06$ となり，同一の過冷度 ΔT で比較すると，介在物の界面におけるレンズ状臨界核の生成エネルギーは球状の自発核の生成エネルギーよりも著しく小さい（Fig. 7-4(b)）．

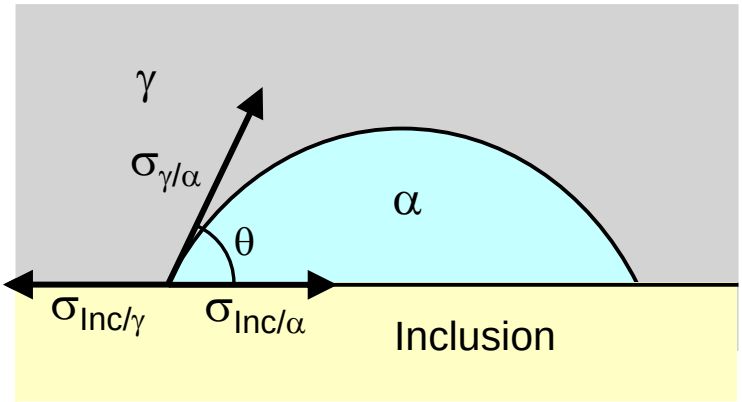


Fig. 7-3　Schematic illustration of lenticular model nucleation.

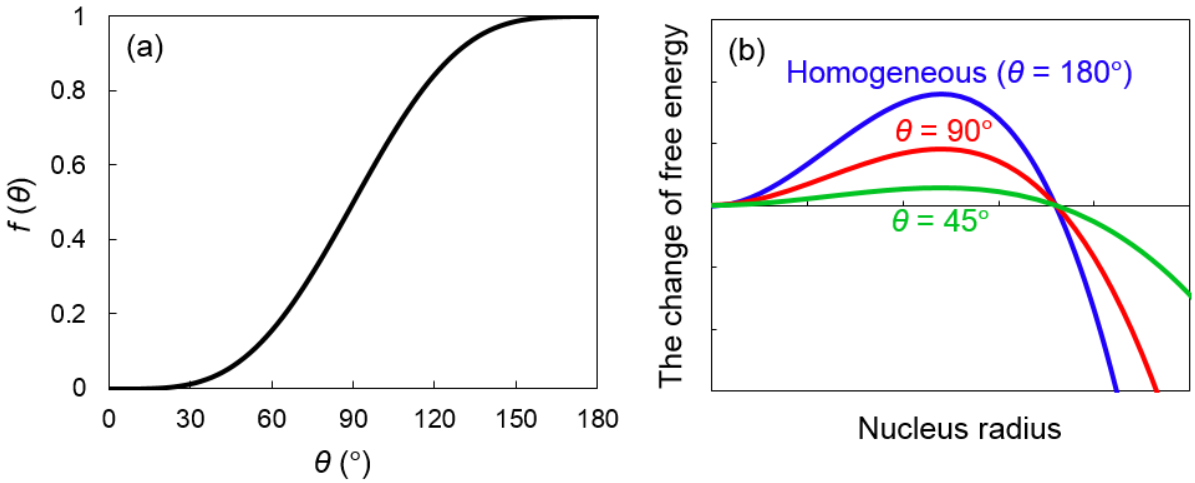


Fig. 7-4　The change of free energy at heterogeneous nucleation.

7.2.4　核生成頻度[3]

核生成は動的な過程であり，単位時間，単位体積当たりの核生成確率を評価する必要がある．これを核生成頻度といい，核生成頻度，I は次式のように臨界核の密度と，エンブリオが臨界核に遷移する頻度，v_c の積で表される．

$$I = (N_c / V) \times v_c \tag{7-13}$$

ここで N_c は 1 mol 中の臨界核の個数であり，次式で近似される．

$$N_c = N\, exp\left(-\frac{\Delta g^*}{k_B T}\right) \tag{7-14}$$

ここで N はアボガドロ定数，k_B はボルツマン定数である．また，v_c の値は次式のように表される．

$$v_c \cong \frac{4\pi r_c^2}{(2r_a)^2} \cdot \frac{D}{(2r_a)^2} = \frac{\pi r^{*2}}{4r_a^4} D \tag{7-15}$$

ここで r_a は原子半径，D は拡散係数である．したがって，核生成頻度は次式で与えられる．

$$I = \frac{N_c}{V} exp\left(-\frac{\Delta g^*}{k_B T}\right) \cdot \frac{\pi r^{*2}}{4r_a^4} D \tag{7-16}$$

7.3　計算結果

7.3.1　アシキュラーフェライト核生成の駆動力

まず，供試材料の組成での平衡状態における変態点(Ae1 点)を求めるため，Fe–0.083 mass%C–0.25 mass%Si–1.6 mass%Mn の 4 元系で Thermo-Calc を用いて計算した．Fig. 7-5 に計算された平衡状態図を示す．この組成における Ae1 点は 831°C であることがわかる．次に，フォーマスタ試験機を用いて，溶接を模擬した熱履歴を付与し，10°C/s の連続冷却における変態点を実測した．Fig. 7-6 にフォーマスタ試験の結果を示す．660°C を下回る温度から γ の熱膨張直線から外れて，膨張を示していることからこの温度からアシキュラーフェライトの生成が開始されていることがわかる．したがって，アシキュラーフェライトが核生成するためには 171°C の過冷度が必要であったといえる．アシキュラーフェライト核生成温度である 660°C における駆動力は Thermo-Calc を用いて Fe，C，Si，Mn の γ 相中と α 相中での化学ポテンシャルを求め，7-4 式に代入して計算した．その結果，660°C におけるフェライト核生成の駆動力は−440 J/mol であり，駆動力は過冷度に比例すると仮定すると，各温度におけるフェライト核生成駆動力は次式で与えられる．

$$\Delta G_m = 2.57T - 2837.28 \tag{7-17}$$

同様にして Mn 欠乏層が形成されていた場合の駆動力を Fe–0.083 mass%C–0.25 mass%Si–0.6 mass%Mn として，Mn が 1 mass%低下した値と仮定して計算を行った．Fig.7-7 にこの組成における平衡状態図を示す．Mn が 1.6 mass%の場合と比較すると A1 線が上昇しており，Ae1 点は 865°C であった．この結果から，Mn が 1 mass%減少すると 34°C 変態開始温度が上昇し，それに伴って過冷度が上昇し，駆動力が増加する．660°C におけるフェライト核生成の駆動力は−519 J/mol と計算される．同様にして，各温度におけるフェライト核生成駆動力は次式で与えられる．

$$\Delta G_m = 2.53T - 2879.14 \tag{7-18}$$

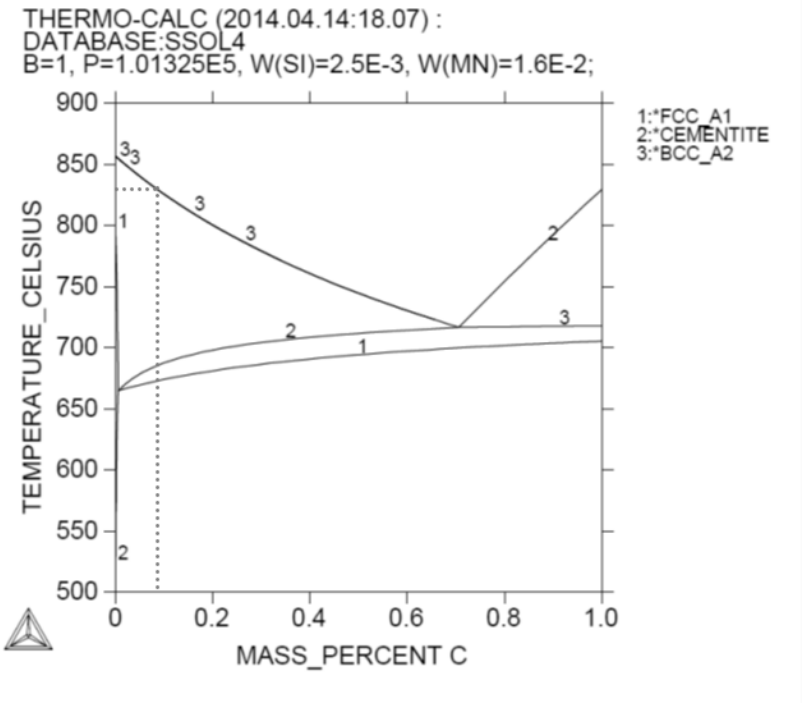


Fig. 7-5　Phase diagram of Fe–0.083 mass%C–0.25 mass%Si–1.6 mass%Mn.

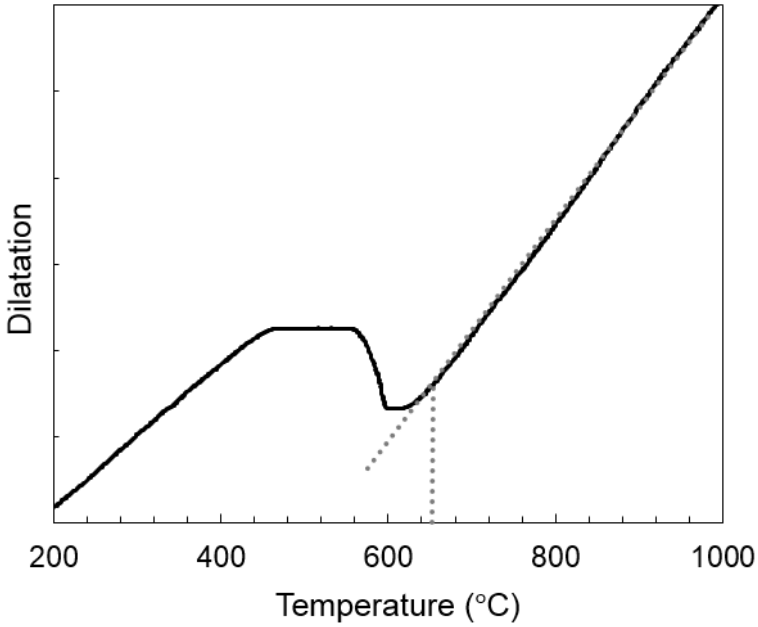


Fig. 7-6　The result of formaster test.

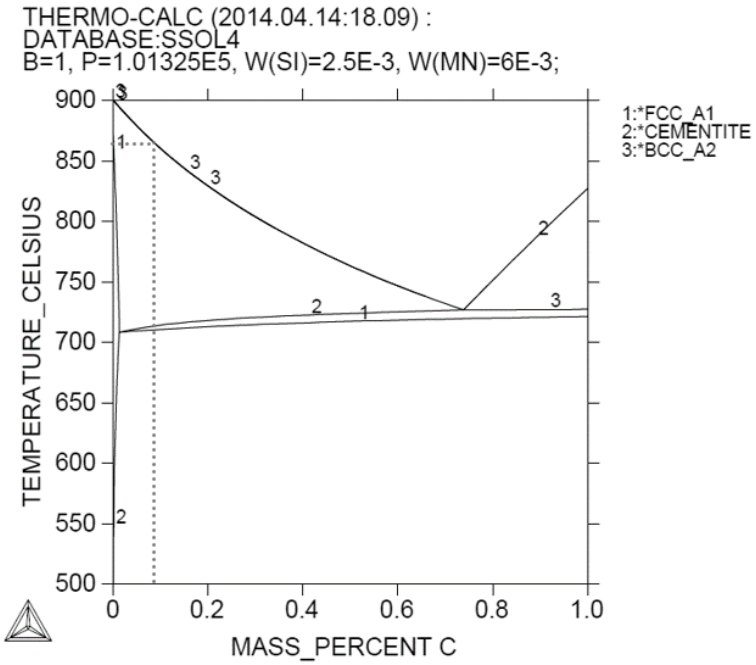


Fig. 7-7　Phase diagram of Fe–0.083 mass%C–0.25 mass%Si–0.6 mass%Mn.

7.3.2　核生成頻度計算で仮定したパラメータ

核生成頻度の計算をする際に，介在物，γ，αの 3 者間の界面エネルギーが必要となる．γ/α 界面エネルギーの平均値は 0.52–0.63 J/m^2 という値が報告されており[4]，K–S 関係という半整合状態であることを考慮して 0.2 J/m^2 と仮定した．介在物/γ，介在物/α の界面エネルギーに関しては測定が困難であり，また，文献値も得ることができなかったため，$\theta = 20°–50°$の範囲内で計算した．これは$\sigma_{Inc/\gamma} - \sigma_{Inc/\alpha} = 0.188–0.128$ J/m^2 に対応しており，十分にとりうる値であると考えられる．

7.3.3　Mn 欠乏層が形成されていた場合の核生成頻度の変化

Fig. 7-8(a)，(b)に 1.6 mass%Mn の場合と Mn 欠乏層が形成され 0.6 mass%Mn となった場合の温度と核生成頻度の関係を示す．1.6 mass%Mn の場合(a)はピーク位置が 440°C であるのに対して，0.6 mass%Mn の場合(b)はピーク位置が 474°C であり，ほぼ Ae1 点の上昇分だけ核生成頻度のピーク位置も高温側へ移行していることがわかる．また，核生成頻度の最大値は 1.6 mass%Mn の場合に 6.2×10^{24} m^{-3}s^{-1}，0.6 mass%Mn の場合に 3.9×10^{25} m^{-3}s^{-1} と約 6.3 倍の値になると言える．

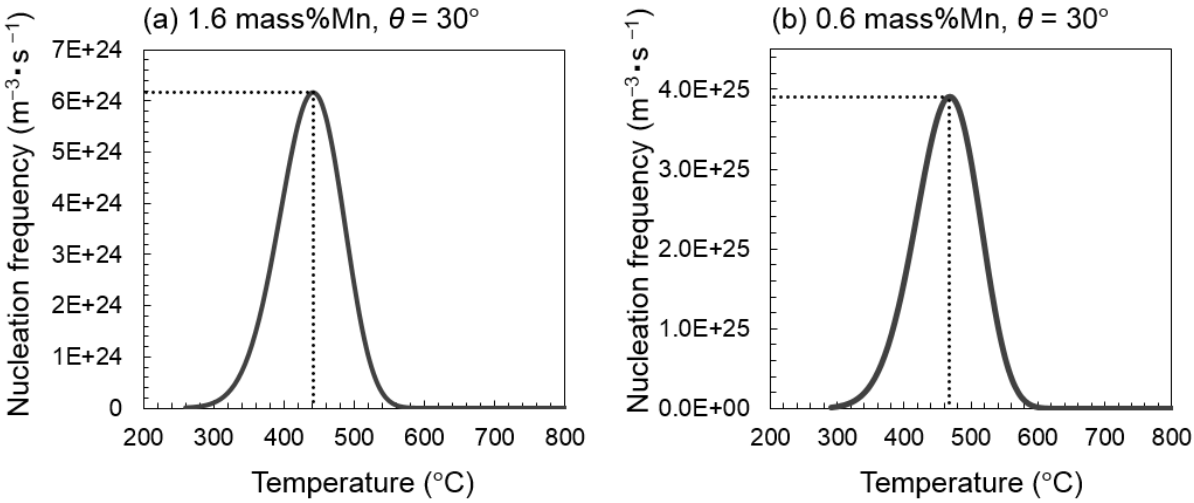


Fig. 7-8　Calculated nucleation frequencies: (a) 1.6 mass%Mn; (b) 0.6 mass%Mn.

7.3.4　界面エネルギーによる核生成頻度の変化

Fig. 7-9(a)–(d)にθの値を 20°–50°まで変化させた場合の核生成頻度の変化を示す．図からわかるようにピークの位置はθ= 20°，30°，40°，50°で順に 580°C，440°C，360°C，320°C と大きく低温側にシフトしていくことがわかる．さらに，最大値は順に 9.1×10^{30}，6.2×10^{24}，7.0×10^{13}，1.7×10^{-5} $m^{-3}s^{-1}$ であり，θ＝30°を基準とした最大核生成頻度はθ＝20°，40°，50°で順に 1.5×10^{6}，1.1×10^{-11}，2.7×10^{-31} となる．したがって，接触角が大きくなるに従い，核生成頻度は著しく減少することがわかった．

Mn 欠乏層の影響及び界面エネルギーの影響による核生成頻度の変化を比較するため，縦軸の核生成頻度を対数とし，グラフ化したものを Fig. 7-10 に示す．この図からわかるように Mn 欠乏層が形成された場合には核生成の駆動力が増加し，核生成頻度が上昇することは確認できる．しかしながら，その影響もさることながら，接触角 θ の影響，すなわち，介在物/γ と介在物/α の界面エネルギーの差に起因する影響が著しく大きいと評価することができる．

核生成に関する熱力学的理論でも示したように母相から新相が核生成する場合，核生成を抑制する要因は界面エネルギーの存在であり，介在物を介することでこの影響を小さくすることが核生成促進に有効な手段であると考えられる．

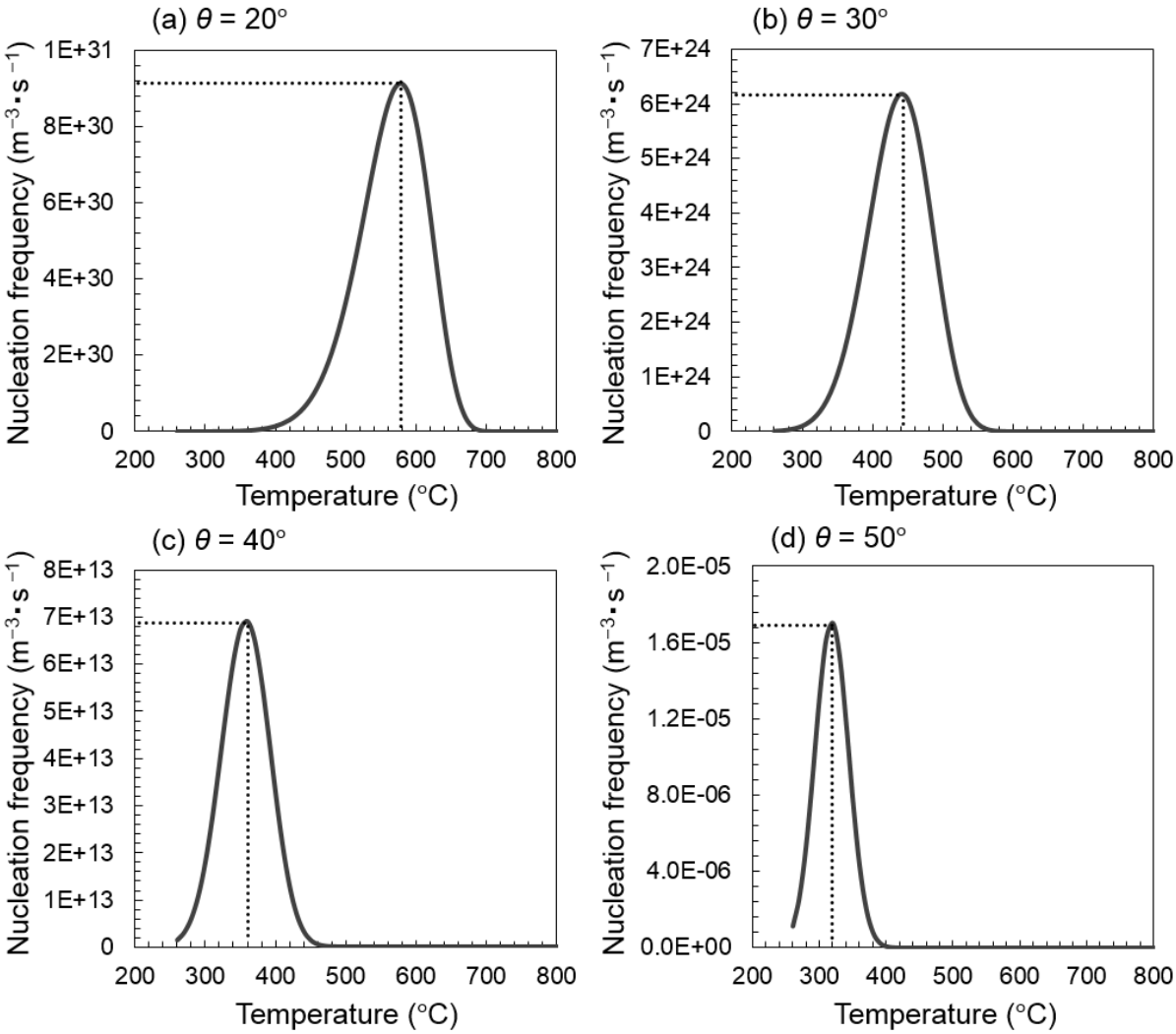


Fig. 7-9　Calculated nucleation frequencies: (a) $\theta = 20°$; (b) $\theta = 30°$; (c) $\theta = 40°$; (d) $\theta = 50°$.

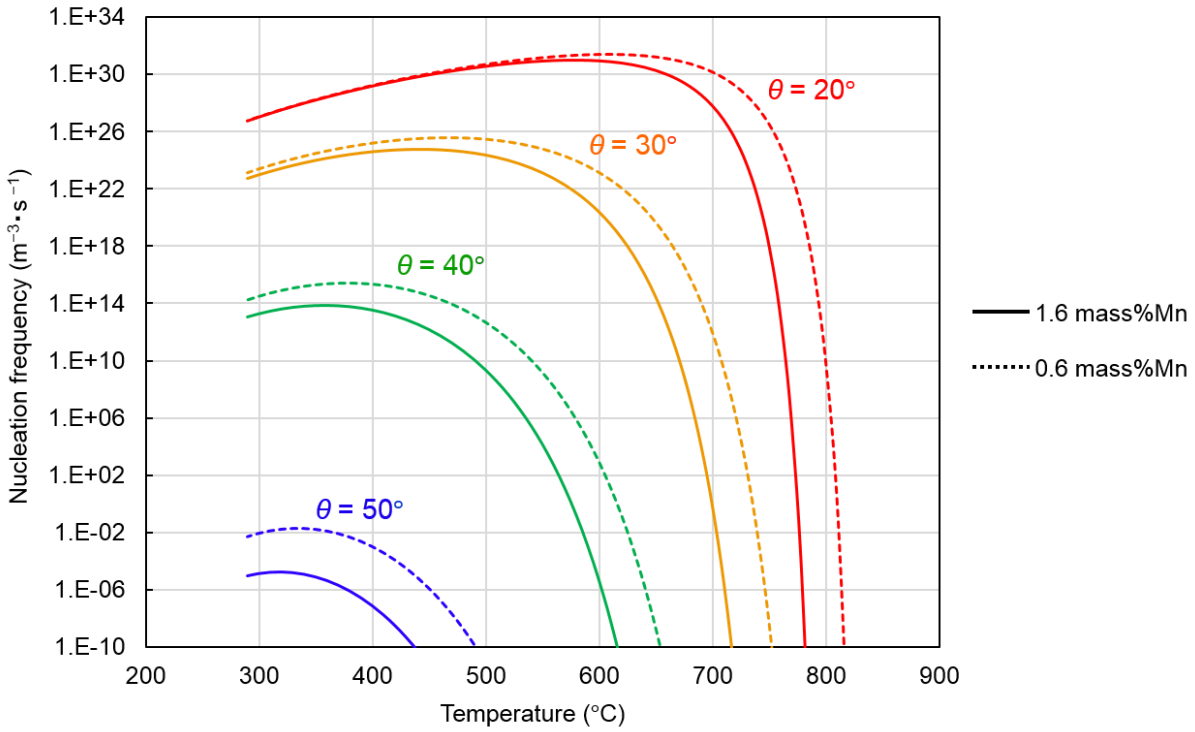


Fig. 7-10　The effects for nucleation frequency by contact angle and Mn depleted zone.

7.4　介在物サイズの影響[5]

介在物サイズが核生成に与える影響を熱力学的に考えると，Fig. 7-11 に示すように介在物が大きい場合は，介在物表面が平面に近づくのに対して，介在物が小さい場合にはより表面の曲率が小さくなることに起因する．介在物表面の曲率が小さくなるほど介在物は前に押し出される形になり，核として安定なサイズになる体積が増加する．なお，接触角は介在物，γ，α の 3 者の界面エネルギーに依存するため，介在物サイズによる影響はなく，また，臨界角 r^*は 7-6 式及び 7-11 式で示したように均質核生成であっても不均質核生成であっても同様に $r^* = -2\sigma_{\gamma/\alpha} / \Delta G_v$ で示される．

Fig. 7-12 に示す臨界角の体積，V は次式により求められる．

$$V = \frac{1}{3}\pi r^3 (2 - 3cos\psi + cos^3\psi) - \frac{1}{3}\pi r^3 (2 - 3cos\phi + cos^3\phi) \tag{7-19}$$

ここで，$cos\phi = (R - r\,cos\theta)/d$，$cos\psi = (r - R\,cos\theta)/d$，$d = \sqrt{R^2 + r^2 - 2rR\,cos\theta}$ である．

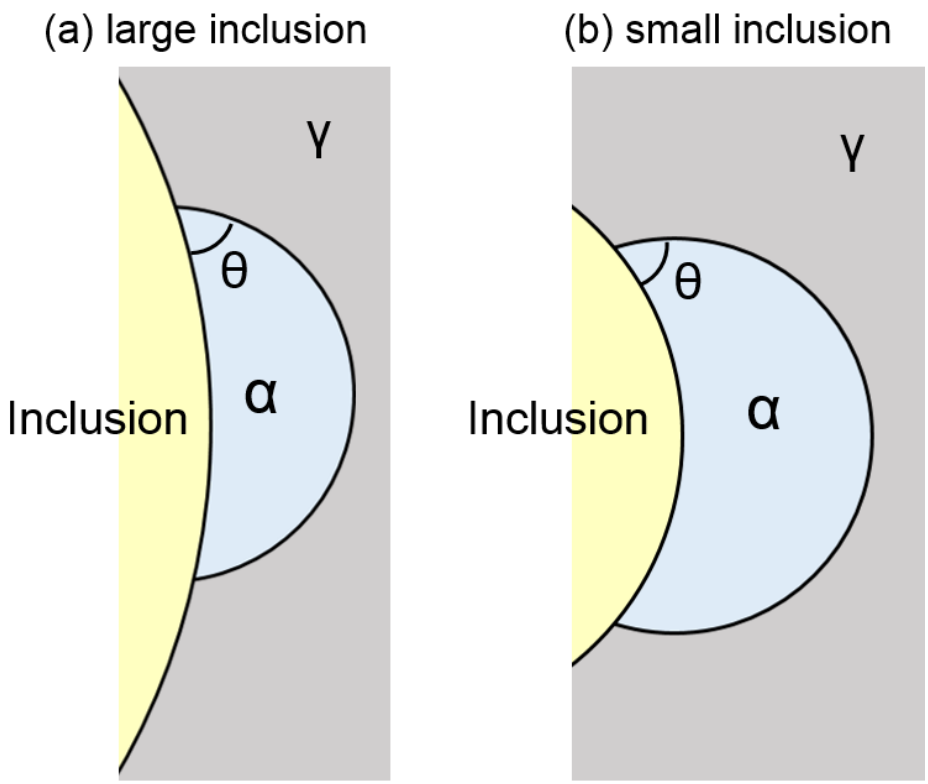


Fig. 7-11　Schematic illustration of nucleation at inclusion interface: (a) large inclusion; (b) small inclusion.

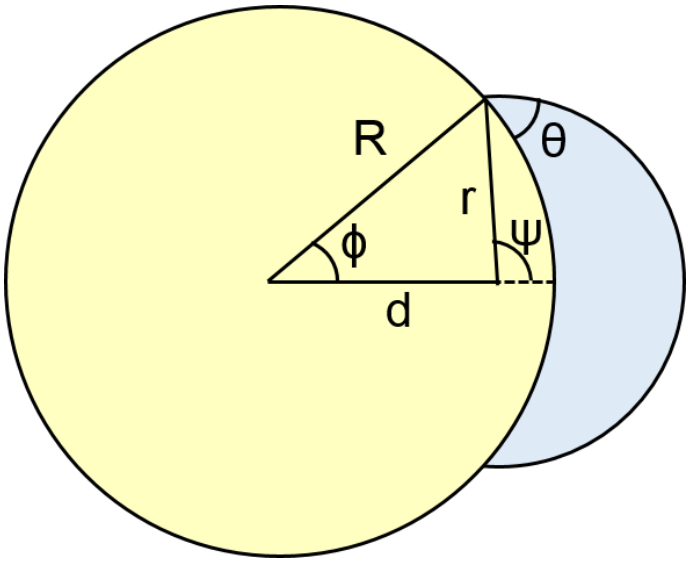


Fig. 7-12　Geometric illustration of inclusion and nucleus.

また，（介在物サイズ）/（生成核サイズ）を x とすると，x と接触角 θ に依存した活性化エネルギーは次式で示される．

$$\Delta g^* = \frac{16\pi}{3}\frac{\sigma^3}{\Delta G_v^{\,2}} \cdot f(\theta,x) \tag{7-20}$$

$$f(\theta,x) = \frac{1}{2}\left[1+\left(\frac{1-\cos\theta x}{g}\right)^3 + x^3\left\{2-3\left(\frac{x-\cos\theta}{g}\right)+\left(\frac{x-\cos\theta}{g}\right)^3\right\}+3\cos\theta x^2\left(\frac{x-\cos\theta}{g}-1\right)\right] \tag{7-21}$$

$$g = \sqrt{1+x^2-2\cos\theta x} \tag{7-22}$$

7.21 式による，$f(\theta,x)$ と θ 及び x の関係は Fig. 7-13 のようになる．図からわかるように $\theta = 180°$，つまり，介在物と核が全く濡れない場合には介在物サイズは全く影響しない．ところが，生成核と介在物が濡れる場合，すなわち，接触角 $\theta < 180°$ では，介在物サイズ x が大きくなるほど，活性化エネルギーは小さくなる．この影響は $x = 1$ 付近，すなわち，生成核と介在物サイズが同様のサイズとなる値で最も影響力があると言える．また，接触角が小さい場合ほどこの影響が大きく作用することがわかる．しかしながら，$x > 10$ の範囲では $f(\theta,x)$ はそれほど大きく値を変化させないことから，介在物が生成核の 10 倍以上のサイズになると核生成には大きな影響を与えないことが示唆される．

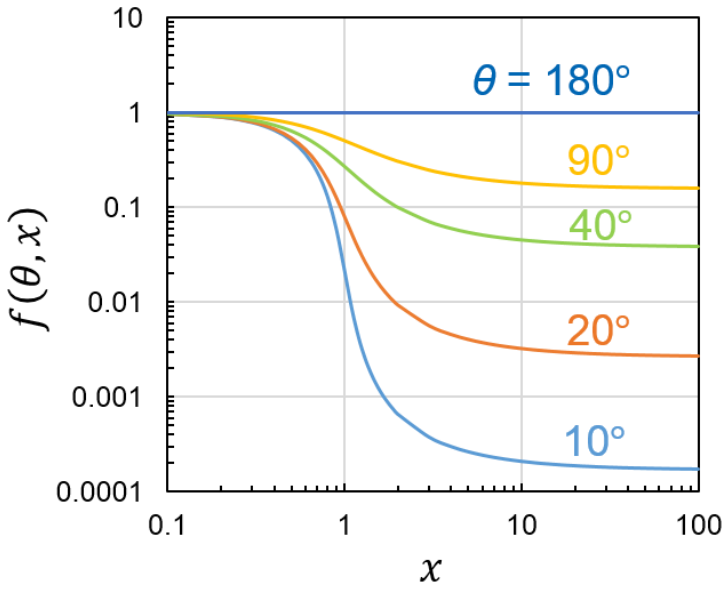


Fig. 7-13　The relationship between $f(\theta,x)$, θ and x.

7-8 式及び 7-17 式を用いてフェライトの臨界核半径を計算した結果を Fig. 7-14 に示す．ここで，$\sigma_{\gamma/a} = 0.2$ J/m^2 とした．過冷度が大きくなるほど，駆動力が大きくなり，臨界核半径も小さくなることが確認できる．

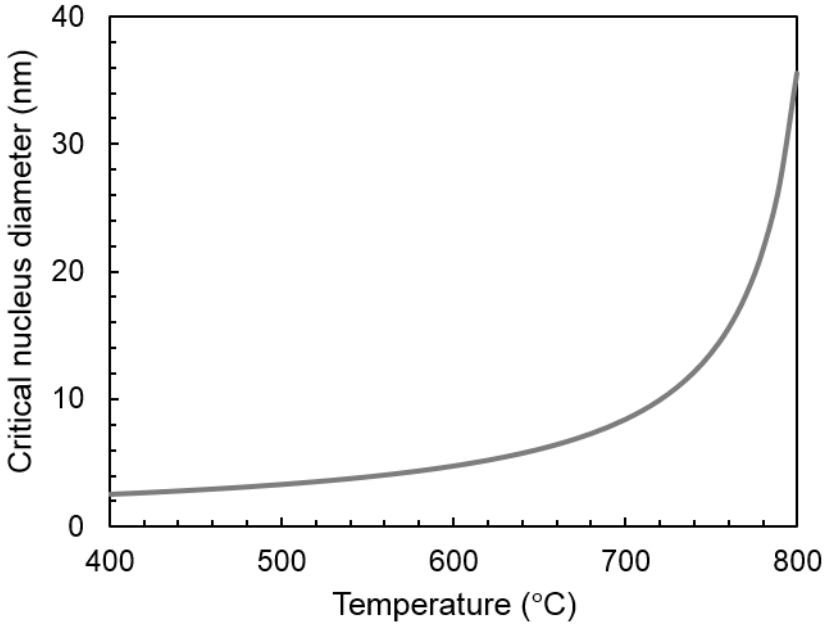


Fig. 7-14　Calculated critical nucleus diameter for each temperature.

フォーマスタ試験によるアシキュラーフェライトの変態開始温度は 660°C であり，この温度での臨界核半径は 6.45 nm と計算され，介在物サイズと比較して著しく小さい．ここで，臨界角半径を 6.45 nm，$\theta = 20°$ と仮定した場合について計算すると，介在物が 200 nm で $f(\theta,x) = 0.00285$，介在物が 1.2 μm で $f(\theta,x) = 0.00270$ となり，ほとんど $f(\theta,x)$ の値は変わらないことがわかる．溶接金属で形成される酸化物系介在物は 0.2–数 μm 程度であるので，この介在物サイズではアシキュラーフェライトに対する影響はほとんどないと考えられる．したがって，第 6 章で検討した試料における微細介在物からアシキュラーフェライト組織が形成していた実験結果とも矛盾しない．

7.5　結言

本章では，熱力学的な観点からアシキュラーフェライトの核生成を考察し，核生成に伴う界面エネルギーの影響及び Mn 欠乏層の影響を比較した．また，介在物サイズが核生成に及ぼす影響力を考察した．以下に本章で得られた結果を示す．

1) フォーマスタ試験によるアシキュラーフェライト変態開始温度の測定結果，及び，Thermo-Calc による平衡状態計算の結果から，アシキュラーフェライトの核生成には 161°C の過冷度が必要であり，また，このときの駆動力は−440 J/mol と見積もられた．

2) 熱力学的観点からアシキュラーフェライトの核生成に及ぼす界面エネルギーの影響と Mn 欠乏層の影響を比較した結果，Mn 欠乏層による核生成頻度の増加は認められるが，この影響よりも核生成に伴う界面エネルギーの影響の方が著しく大きいことが示唆された．

3) 介在物サイズがアシキュラーフェライトの核生成に及ぼす影響を考察した結果，0.2–数 μm 程度のサイズ分布であれば，核生成に大きな影響を及ぼさないことが示唆された．

Ti 添加による界面エネルギー変化は実験的に検証することは困難であるが，今後実証されるべきものと考える．

参考文献

[1] T. K. Lee, H. J. Kim, B. Y. Kang and S. K. Hwang: “Effect of Inclusion Size on the Nucleation of Acicular Ferrite in Welds”, ISIJ International, Vol. 40, No. 12 (2000), 1260–1268.

[2] 榎本正人: “金属の相変態”, 内田老鶴圃, 2000, 53–56.

[3] 西澤泰二: “ミクロ組織の熱力学”, 日本金属学会, 2005, 199–224.

[4] 古原忠: “鉄鋼材料における界面構造とエネルギー”, 鐵と鋼, Vol. 89, No. 5 (2003), 497–509.

[5] N. H. Fletcher: “Size Effect in Heterogeneous Nucleation”, The Journal of Chemical Physics, Vol. 20, No. 3 (1958), 572–576.

第8章　総括

本研究では，低炭素鋼溶接金属におけるアシキュラーフェライトの生成機構を解明するため，結晶学的及び熱力学的観点から調査を行った．以下に本研究により得られた結果を章ごとに総括した．

第1章は緒論であり，本研究の背景，アシキュラーフェライトに関する過去の研究内容及び課題を示し，本研究の目的を示した．

第2章では，アシキュラーフェライト組織の発展挙動の解明を目的として，結晶学的解析，組織発展のその場観察，及び3次元構築手法を組み合わせて解析した．以下に第2章により得られた結果を示す．

1) 組織制御のない低炭素鋼溶接金属で形成されるフェライトサイドプレート組織ではラスの成長方向が同一方向であり，また，これらの結晶方位も類似していた．その一方で，アシキュラーフェライト組織は，様々な方向に成長し，その結晶方位も様々であった．また，アシキュラーフェライト同士の粒界の多くは 15°以上の高傾角粒界であった．

2) 高温レーザ顕微鏡によるその場観察及び3次元構築によって，アシキュラーフェライトラスが成長する際に V1/V2，V1/V4，V1/V8 の関係が観察された．これらの関係は比較的高温で形成される上部ベイナイトと同様の関係であり，基本的にはそれぞれのラスは上部ベイナイトと同様の成長挙動を示すものと考えられた．

3) 異なる方向に成長するように観察されるシンパシティック核生成は V1/V4 の関係であると考えられた．

第3章では，アシキュラーフェライト組織形成に影響を与える Al/O 比が 0.28（B1L），0.79（B1X），1.63（B1H）となる低炭素鋼サブマージアーク溶接金属を作製し，それぞれのミクロ組織，介在物，変態挙動に関する系統的な調査を実施した．以下に第3

章により得られた結果を示す.

1) アシキュラーフェライトはB1L，B1Xでのみ観察され，B1Hでは観察されなかった．B1L，B1Xでは介在物周囲にTiOが形成されており，このTiOとフェライトがB–N関係を満たしていた．しかしながら，B1HではこのようなTiOは観察されず，単相の γ-Al_2O_3 であった．したがって，この結果からはアシキュラーフェライトの形成は介在物周囲に形成されるTiOによって促進されていると考えられた.

2) B1L，B1Xではともにアシキュラーフェライトが形成されていたが，B1Lでは粒界フェライトが形成されていたのに対して，B1Xでは粒界フェライトがあまり観察されず，ほぼ全面でアシキュラーフェライトが得られた．変態挙動のその場観察によって，B1Lでは657°Cにおいて粒界からの変態が確認されたのに対して，B1Xでは640°Cを下回っても粒界での変態は確認されなかった.

3) 介在物のEELS分析の結果から，Bは介在物の非晶質相にのみ存在し，スピネル型の酸化物やTiO，フェライト相では検出されなかった．この非晶質相に存在するBは非晶質 B_2O_3 であると考えられた．また，この結果から，B1LとB1Xの粒界フェライトの差異は粒界変態抑制作用のあるBのオーステナイト粒界への偏析量の差異によるものと考えることができた．介在物中で非晶質相が大きな割合を占めるB1Lでは溶接金属中に添加されたBの多くが介在物の非晶質相を構成するのに消費され，オーステナイト粒界へ偏析するBは減少するものと考えられる．その一方で，B1XではAl/O比の増加により，スピネル型の酸化物が増加し，この相が介在物中で大きな割合を占めていたため，非晶質相は減少していた．そのため，非晶質相を構成するためのBが減少し，オーステナイト粒界へ多く偏析し，粒界での変態を抑制したと考えられた.

第4章では，アシキュラーフェライト，オーステナイト，介在物3者における方位解析を実施した．以下に第4章により得られた結果を示す.

1) TiO に B–N 関係を満たして形成されたアシキュラーフェライトは核生成段階においても K–S 関係との方位差はわずか 3.8°しかなく，ほぼ K–S 関係を満たして形成していると考えられた.

2) TiO が溶鋼中で形成され，オーステナイトに対してランダムな結晶方位であると仮定した場合，これに B–N 関係を満たして形成されたアシキュラーフェライトが 5°以内の方位差で K–S 関係を満たす確率は 3.04%未満と著しく小さい. そのため，TiO が溶鋼中で形成されたとは考えられない．また，TiO とオーステナイトの結晶方位解析の結果，この両者間に特定の方位関係が存在しているとは考えられなかった.

3) TiO が溶鋼中及びオーステナイト中で形成されていなかった場合，考えられるのはアシキュラーフェライトに対して方位関係をもっている場合であり，すなわち，TiO はアシキュラーフェライトの核生成後に形成しているものと考えられた.

第 5 章では，液体 Sn 急冷法を用いた溶接プロセスにおける冷却中の介在物の組成変化の凍結，及び熱力学計算による介在物組成の平衡状態計算を実施し，介在物の形成挙動を調査した．また，B が添加されていない溶接金属を作製し，B が介在物形成挙動に与える影響を調査した．以下に第 5 章で得られた結果を示す.

1) 液体 Sn 急冷法による実験結果から，溶鋼やオーステナイトの高温域から抽出した介在物では，Ti が介在物中に分散していた．これに対して，温度が低下し，フェライト変態後と考える位置から抽出した介在物では，通常の溶接プロセスによって形成された介在物と同様に介在物中に Ti が濃化したスピネル型の酸化物および介在物周囲に形成される TiO と考えられる Ti 濃化層が形成されていた．したがって, スピネル型の酸化物や TiO は溶鋼のような高温では形成されておらず, ある程度温度が低下した温度域で形成されることが示唆された.

2) 熱力学計算の結果から，酸化物として最初に形成されるのはスラグ相であり，1830°C から形成されることがわかった．また，Ti を含む固体酸化物が形成される

のは1250°Cからであり，オーステナイト温度域以下で形成される．さらに，低温ではB_2O_3を主成分としたスラグ相は450°Cまで残留し，450°Cにおいて固体B_2O_3が形成されることでスラグ相が消滅することが明らかとなった．

3) 第 4 章の結晶方位解析の結果から，Ti–B 系溶接金属の介在物周囲に形成されるTiO はアシキュラーフェライトの核生成後に形成されることが示唆され，600–700°Cの低温でTiが拡散することが必要であると考えられた．このような低温での拡散は低融点酸化物であるB_2O_3によって可能になると考えられた．すなわち，溶接金属にBが添加されることで，介在物を構成するスラグ相が低温まで拡散の早い液体状態を維持し，Tiが拡散可能になり，TiOを形成する．また，Bが添加されていないTi系の溶接金属ではTiOが形成されていなかったことからも，B_2O_3によるスラグ相の低温化がTiOの形成に寄与しているというメカニズムを支持するものであると考えられた．

第 6 章では，アシキュラーフェライト形成に及ぼす Ti の影響を調査するため，溶接金属中の Ti 量が 1–550 ppm となる試料を作製し，介在物とアシキュラーフェライト組織形成の関係を調査した．以下に第6章により得られた結果を示す．

1) Tiが添加されていない試料では，アシキュラーフェライトの形成がほとんど確認されなかったが，Tiが28 ppm以上添加された試料では全て60%以上のアシキュラーフェライト組織が得られた．

2) Ti量が28 ppm以下の試料では介在物は全て非晶質相であったが，Ti量が増加するにつれて，介在物中に結晶相が形成され，410 ppm及び550 ppmのTiを添加した試料では，この結晶相はTi_2O_3であった．

3) 介在物とフェライトの整合界面も観察されず，介在物周囲のMn欠乏層も観察されなかったことから，これらとは異なるメカニズムによってアシキュラーフェライトの核生成は促進されたものと考えられた．

第7章では，熱力学的な観点からアシキュラーフェライトの核生成を考察し，核生成に伴う界面エネルギーの影響及びMn欠乏層の影響を比較した．また，介在物サイズが核生成に及ぼす影響力を考察した．以下に第7章で得られた知見を示す．

1) フォーマスタ試験によるアシキュラーフェライト変態開始温度の測定結果，及び，Thermo-Calc による平衡状態計算の結果から，アシキュラーフェライトの核生成には161°Cの過冷度が必要であり，このときの駆動力は−440 J/molと見積もられた．

2) 熱力学的観点からアシキュラーフェライトの核生成に及ぼす界面エネルギーの影響と Mn 欠乏層の影響を比較した結果，Mn 欠乏層による核生成頻度の増加は認められるが，この影響よりも核生成に伴う界面エネルギーの影響の方が著しく大きいことが示唆された．

3) 介在物サイズがアシキュラーフェライトの核生成に及ぼす影響を考察した結果，0.2–数 μm 程度のサイズ分布であれば，核生成に大きな影響を及ぼさないことが示唆された．

第2章から第7章までに得られた知見を総括すると，アシキュラーフェライトはフェライト/介在物の界面エネルギーの小さな介在物からオーステナイトに対して K–S 関係を満たすように核生成し，互いにインターロックした組織を形成すると考えられた．

本研究では，アシキュラーフェライト形成に及ぼす Al 量，Ti 量，B 量の影響について各々の調査を行った．これらはすべて脱酸元素であるため，いずれかが過剰に添加された場合には介在物組成が変化し，アシキュラーフェライトの形成に悪影響を与えることも考えられる．したがって，アシキュラーフェライトの形成を考えた場合，これらの添加量を総合的に Al–Ti–B–O バランスで調整する必要がある．また，Ce[1]や V[2], S[3]などの添加も Ti の添加と同様にアシキュラーフェライトの形成を促進することが報告されているが，形成される介在物組成とともにこれら添加元素による介在物

とオーステナイトあるいはフェライトとの界面エネルギーの変化についても検討する必要が考えられる.

参考文献

[1] G. Thewlis: “Effect of cerium sulphide particle dispersions on acicular ferrite microstructure development in steels”, Materials Science and Technology, Vol. 22, No. 2 (2006), 153–166.

[2] K. He and D. V. Edmonds: “Formation of acicular ferrite and influence of vanadium alloying”, Materials Science and Technology, Vol. 18, No. 3 (2002), 289–296.

[3] Y. Tomita, N. Saito, T. Tsuzuki, Y. Tokunaga and K. Okamoto: “Improvement in HAZ Toughness of Steel by TiN–MnS Addition”, ISIJ International, Vol. 34, No. 10 (1994), 829–835.

研究業績

雑誌掲載論文

1) A. Takada, H. Terasaki and Y. Komizo: “Effect of aluminium content on acicular ferrite formation in low carbon steel weld metals”, Science and Technology of Welding and Joining, Vol 18, Issue 2 (2013), 91–97.
2) 高田充志，小溝裕一，寺崎秀紀，横田智之，大井健次，安田功一: “低炭素鋼溶接金属のアシキュラーフェライト結晶方位解析”，溶接学会論文集, Vol. 31, No, 1 (2013), 33–40.
3) T. Shegeta, A. Takada, H. Terasaki and Y. Komizo: “The Effects of Ausforming on Variant Selection of Martensite in Cr–Mo Steel”, Quarterly Journal of the Japan Welding Society, Vol. 31, No. 4 (2013), 178s–182s.
4) H. Terasaki, Y. Shintome, A. Takada, Y. Komizo, K. Moriguchi and Y. Tomio: “Visualization and Analysis of Variant Grouping in Continuously Cooled Low-Carbon Steel Welds”, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 45, Issue 8 (2014), 3554–3559.
5) A. Takada, Y. Komizo, H. Terasaki, T. Yokota, K. Oi and K. Yasuda: “Crystallographic analysis for acicular ferrite formation in low carbon steel weld metals”, Welding International, Vol. 29, Issue 4 (2015), 254–261.
6) H. Terasaki, Y. Shintome, A. Takada, Y. Komizo and S. Morito: “In-situ characterization of martensitic transformation in high carbon steel under continuous-cooling condition”, Materials Today Proceedings. （投稿中）

国際会議発表論文

1) Y. Komizo, A. Takada, H. Terasaki and T. Yamada: “Crystallographic Analysis for Acicular Ferrite in Low Carbon Steel Welds”, 65th IIW Annual Assembly & International Conference, IX–2414–12.
2) A. Takada, H. Terasaki and Y. Komizo: “Role of inclusions for formation of acicular ferrite in low carbon steel weld deposits”, 67th IIW Annual Assembly & International Conference, IX–2494–14.

国内会議発表論文

1) 高田充志，寺崎秀紀，小溝裕一: “低炭素鋼溶接金属のアシキュラーフェライト解析”，第 217 回溶接冶金委員会資料.

国際会議発表

1) A. Takada, H. Terasaki and Y. Komizo: “Acicular ferrite analysis in low carbon weld metals”, ECO-MATES 2011, Osaka, Japan, Nov. 28–30, 2011.
2) A. Takada, Y. Komizo, H. Terasaki and T. Yamada: “Crystallographic Analysis for Acicular Ferrite in Low Carbon Steel Welds”, International Welding/Joining Conference Korea 2012, Jeju, Korea, May 8–11, 2012.
3) Y. Komizo, A. Takada, H. Terasaki, Y. Murakami, K. Oi and K. Yasuda: “A study of mechanism for acicular ferrite formation in low carbon steel Ti–B weld metals”, 9th International Conference on Trends in Welding Research, Chicago, USA.
4) Y. Komizo, A. Takada, H. Terasaki, T. Yamada, Y. Murakami, K. Oi and K. Yasuda: “Crystallographic analysis for acicular ferrite formation in low carbon steel weld metals”, 65th Annual Assembly of IIW, Denver, USA, Jul. 8–13, 2012.
5) A. Takada, H. Terasaki and Y. Komizo: “Effect of Aluminium Content on Acicular Ferrite in Low Carbon Steel Weld Metals”, Visual-JW 2012, Osaka, Japan, Nov. 28–30, 2012.
6) A. Takada, H. Terasaki, Y. Komizo: “Three-Dimensional Analysis for Acicular Ferrite in Low Carbon Steel Weld Metal”, Visual-JW 2012, Osaka, Japan, Nov. 28–30, 2012.
7) S. Katsuki, H. Terasaki, A. Takada and Y. Komizo: “Investigation for Microstructure of Reheated Weld Metals”, Visual-JW 2012, Osaka, Japan, Nov. 28–30, 2012.
8) A. Takada, H. Terasaki and Y. Komizo: “Crystallographic analysis of acicular ferrite in low carbon steel welds”, The 3rd East Asia Symposium on Technology of Welding and Joining, Busan, Korea, Nov. 21–22, 2013.
9) A. Takada, H. Terasaki and Y. Komizo: “Role of inclusions for formation of acicular ferrite in low carbon steel weld deposits”, 67th IIW Annual Assembly & International Conference, Seoul, Korea, Jul. 13–18, 2014.
10) H. Terasaki, Y. Shintome, A. Takada, Y. Komizo and S. Morito: “Lenticular martensite formation at a martensite-start temperature higher than that of lath martensite in high-

carbon steel", International Conference on Martensitic Transformations 2014, Bibao, Spain. Jul. 6–11, 2014.

11) A. Takada, H. Terasaki, Y. Komizo, S. Kozuki, N. Hayakawa and K. Oi: "Role of Inclusions for Acicular Ferrite in Low Carbon Steel Deposits", Visual-JW 2014, Osaka, Japan, Nov. 26–28, 2014.

12) T. Ohashi, A. Takada, H. Terasaki and Y. Komizo: "The Change of Microstructures and Inclusion Compositions with Ti Addition in Low-Carbon Steel Weld Metals", Visual-JW 2014, Osaka, Japan, Nov. 26–28. 2014.

国内学会発表

1) 高田充志，寺崎秀紀，小溝裕一，村上善明，大井健次，安田功一: "ESW，SAW，GMAW 溶接金属部のアシキュラーフェライト解析"，日本鉄鋼協会 第 160 回秋季講演大会，札幌, 2010 年 9 月.

2) 高田充志，寺崎秀紀，小溝裕一: "低炭素鋼溶接金属のアシキュラーフェライト解析"，第 71 回 日本熱処理技術協会講演大会，東京, 2011 年 5 月.

3) 高田充志，寺崎秀紀，小溝裕一: "低炭素鋼溶接金属のアシキュラーフェライト解析"，平成 23 年度 高温学会春季総合学術講演会，大阪, 2011 年 5 月.

4) 高田充志，寺崎秀紀，小溝裕一，村上善明，大井健次，安田功一: "溶接法の異なる低炭素鋼溶接金属のアシキュラーフェライト解析"，溶接学会 平成 23 年度秋季全国大会，三重, 2011 年 9 月.

5) 高田充志，寺崎秀紀，小溝裕一，村上善明，大井健次，安田功一: "低炭素鋼溶接金属のアシキュラーフェライト解析"，第 72 回 日本熱処理技術協会講演大会，福岡, 2011 年 12 月.

6) 高田充志，寺崎秀紀，小溝裕一: "低炭素鋼溶接金属のアシキュラーフェライト解析"，溶接学会 平成 24 年度春季全国大会，大阪, 2012 年 4 月.

7) 高田充志，寺崎秀紀，小溝裕一: "低炭素鋼溶接金属のアシキュラーフェライト形成に及ぼす Al の影響"，日本鉄鋼協会 第 164 回秋季講演大会，愛媛, 2012 年 9 月.

8) 高田充志，寺崎秀紀，小溝裕一: "低炭素鋼溶接金属のアシキュラーフェライト解析"，日本鉄鋼協会 第 165 回春季講演大会，東京, 2013 年 4 月.

9) 甲木翔，寺崎秀紀，高田充志，小溝裕一，田邉浩久，西畑敏伸，小川和博: "再加熱

溶接金属の微細組織に関する研究”, 溶接学会 平成 25 年度春季全国大会, 東京, 2013 年 7 月.

10) 高田充志, 寺崎秀紀, 小溝裕一: “低炭素鋼溶接金属のアシキュラーフェライト 3 次元解析”, 溶接学会 平成 26 年度秋季全国大会, 富山, 2013 年 9 月.

11) 大橋知宏, 高田充志, 寺崎秀紀, 小溝裕一: “低炭素鋼溶接金属における Ti 添加に伴う組織及び介在物組成の変化挙動”, 溶接学会 平成 26 年度秋季全国大会, 富山, 2013 年 9 月.

12) 寺崎秀紀, 新留祐太朗, 高田充志, 小溝裕一: “K–S 関係バリアント解析による低炭素鋼再現溶接熱影響部組織の結晶学的特徴”, 溶接学会 平成 26 年度秋季全国大会, 富山, 2013 年 9 月.

13) 高田充志, 寺崎秀紀, 小溝裕一: “低炭素鋼溶接金属のアシキュラーフェライト解析”, 第 217 回溶接冶金委員会, 東京, 2014 年 10 月.

受賞歴

第 72 回 日本熱処理技術協会講演大会 研究発表優秀賞, 福岡, 2011 年 12 月.

謝辞

本研究は，大阪大学接合科学研究所教授　小溝裕一博士の懇切なる御指導及び御教示のもとに行われたものです．ここに深く感謝の意を表すとともに心から御礼申し上げます．

本論文を執筆するにあたり，貴重な助言を賜りました大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻教授　才田一幸博士ならびに大阪大学接合科学研究所教授伊藤和博博士に深く感謝の意を表すとともに心から御礼申し上げます．

本研究を遂行するにあたり，公私に渡り丁寧な御指導と多大な御力添えを頂きました大阪大学接合科学研究所准教授　寺崎秀紀博士に深く感謝の意を表すとともに心から御礼申し上げます．

実験を遂行するにあたり，JFE テクノリサーチ株式会社　シニアフェロー　安田功一博士，JFE スチール株式会社　スチール研究所　接合・強度研究部部長　大井健次博士，接合・強度研究部　主任研究員　早川直哉氏，接合・強度研究部　研究員　上月渉平氏には多大なる御協力を頂きました．ここに深く感謝の意を表すとともに心から御礼申し上げます．

実験を遂行するにあたり，新日鐵住金株式会社　技術開発本部　鉄鋼研究所　接合研究部　主任研究員　田邉浩久氏には多大なる御協力を頂きました．ここに深く感謝の意を表すとともに心から御礼申し上げます．

実験を遂行するにあたり，Glyn Evans 博士には多大なる御協力を頂きました．ここに深く感謝の意を表すとともに心から御礼申し上げます．

研究室の良い先輩として，橋本鉄工株式会社　取締役　橋本匡史博士，独立行政法人日本原子力研究開発機構　研究員　山田知典博士には多くの御助言を頂きました．ここに深く感謝の意を表すとともに心から御礼申し上げます．

学生生活をともに過ごした，大阪大学大学院工学研究科　マテリアル生産科学専攻修士 2 年　大橋知弘氏，甲木翔氏，新留祐太郎氏，趙昊氏，修士 1 年　山本啓氏，大阪大学工学部　応用理工学科　熊本顕人氏，小溝研究室　秘書　三村さおり氏に深く感謝致します．

また，本研究は家族の暖かい理解と協力無しには到底成し得なかったものであり，心身ともに支えてくれた両親，妻　真希に深く感謝致します．

最後に，本研究は以上の方々をはじめとしてその他大勢の方々の御協力があってはしめて遂行されました．本論文を終えるにあたりこれらの方々に深甚なる謝意を申し上げます．