鋼溶接金属におけるアシキュラーフェライト生成に 関与する介在物の微視的観察*

山田 知典**, 寺崎 秀紀***, 小溝 裕一***

Microscopic Observation of Inclusions related to Acicular Ferrite Formation in Steel Weld Metal*

by YAMADA Tomonori**, TERASAKI Hidenori*** and KOMIZO Yu-ichi***

To clarify the microstructural evolution in low carbon low alloy steel weld metal, the inclusions related to acicular ferrite formation were investigated from the crystallographic points of view.

The inclusions of each sample were prepared by focused ion beam and observed by transmission electron microscope. Further more, compositions of inclusions were analyzed by energy dispersive spectroscopy.

The inclusions related to acicular ferrite formation were multi-phase and they consisted of MnS, MnAl_2O_4 and amorphous. It was observed that these inclusions were enclosed by Ti concentrated area.

Thus it could be concluded that the Ti concentrated area of the inclusion surface would play a role for the heterogeneous nucleation of acicular ferrite.

Key Words: Acicular ferrite, Inclusion, Nucleation site, Weld metal, TEM

1. 緒 言

低炭素低合金鋼において、アシキュラーフェライト組織による溶接金属組織微細化は、強度、靱性をともに向上させるため、その生成・成長挙動について幅広く研究され¹⁻⁵⁾、実用化されている。

これまでの研究により、アシキュラーフェライトの生成には介在物が大きく関与していることが知られており、著者らはアシキュラーフェライトが介在物サイトにおいて生成、成長する様子を高温レーザ顕微鏡を用いて動的に観察した³⁻⁵⁾。また、Ti-B系の低炭素鋼を対象とした場合、アルミニウム脱酸終了後の酸素ポテンシャルを表す指標である、アルミニウム/酸素比（以下 Al/O 比）の制御により、アシキュラーフェライトの生成量を制御できるとされている^{1, 2, 5)}。Al/O 比制御により、スピネル型の酸化物 (MnAl_2O_4) が形成され、フェライトとの格子整合性からその核生成能が評価されている⁶⁾。その際、チタン元素の添加は必須であり、 MnAl_2O_4 の形成を促進するとされている⁷⁾。しかしながら、スピネル型酸化物とフェライトとの間には特定の結晶方位関係は無いという報告もある⁸⁾。またチタン元素の役割についても、触媒作用⁹⁾や一次核¹⁰⁾など諸説ある現状である。そのため、アシキュラーフェライト生成技術は実用化されているにも関わらず、肝心の生成機構については不明な点が

多く、その制御技術の発展をさまたげている。これらは介在物の微視的観察が不足していることに起因していると考えられる。

本研究では、Al/O 比をパラメータとした場合に形成される介在物を直接薄膜化し、透過電子顕微鏡 (TEM) により結晶学的解析を行った。介在物の複相化や介在物-フェライト間に局在化したチタン濃化相の存在を回折、エネルギー分散形X線分析装置 (EDS) により示した。

2. 実 験 方 法

供試材はサブマージアーク溶接により形成された酸素量が約 450 ppm の Ti-B 系低炭素鋼溶接金属であり、他の合金成分はほぼ一定で Al 量のみを変化させることで、粒内に存在する介在物組成を意図的に変化させた。Al/O 比 (質量比) はそれぞれ、0.48、0.73 及び 1.52 である。この組成を Table. 1 に示す。形成される組織は Y1 (Al/O: 0.48) 及び Y2 (Al/O: 0.73) では高温のオーステナイト粒内の介在物を生成核としてアシキュラーフェライト主体の組織となり、一方、Y3 (Al/O: 1.52) においては溶接の冷却過程でオーステナイト粒界よりフェライトラスが生成し、ベイナイト主体の組織となる事が確認されている⁵⁾。本研究においては、Y1、Y2 および Y3 のそれぞれにおいて形成された介在物を集束イオンビーム (FIB) 加工装置により薄膜化し、TEM により詳細に観察した。介在物近傍を薄膜化する際には SIM 像により確認しながら作業を行なえるが、試料表面がエッチングされるため介在物上にノズルから W 化合物のガスを流出し、イオンビームを照射することで励起させ被覆させた。

*受付日 平成19年4月24日 受理日 平成19年6月29日

**学生員 大阪大学 Student Member, Osaka University

***正 員 大阪大学接合科学研究所 Member, Joining and Welding Research Institute, Osaka University

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

	C	Si	Mn	P	S	Mo	V	Nb	Al	Ti	B	O	N
Y1	0.090	0.35	1.72	0.014	0.005	0.1	0.04	0.019	0.022	0.014	0.0035	0.046	0.0042
Y2	0.085	0.37	1.75	0.015	0.006	0.1	0.04	0.022	0.035	0.015	0.0040	0.048	0.0041
Y3	0.086	0.39	1.81	0.017	0.006	0.1	0.04	0.020	0.073	0.013	0.0040	0.048	0.0035

Fig. 1 TEM analysis for inclusion in Y1: (a) Bright-field image, (b, c) Selected area electron diffraction patterns (B is zone axis.) and (d, e) EDS analyses.

Fig. 2 TEM analysis for inclusion in Y2: (a) Bright-field image, (b, c) Selected area electron diffraction patterns (B is zone axis.) and (d, e) EDS analyses.

FIB 装置内で介在物を含む領域を切り出し、付属のマイクロサンプリング装置を用いて銅メッシュに貼り付け薄膜化した。観察には加速電圧 200kV の TEM を用い、TEM 付属の EDS により元素分析も行なった。

3. 実験結果及び考察

アシキュラーフェライトが観察された Y1 及び Y2 の介在物の明視野像をそれぞれ Fig. 1 (a) (図中の B はビーム入射方向を示す) 及び Fig. 2 (a) に示す。Fig. 1 (a) の介在物は複相化しており、図中 P1 には非晶質の領域が存在していた。この領域からは Fig. 1 (b) に示すハローパターンが観察され、EDS で Mn-Si-Al-O が検出された。低 Al/O 材では Si-Mn 系の非晶質が現れると言われているが¹¹⁾、この結果と一致していた。また、図中 P2 では非晶質に囲まれる形で Fig. 1 (c) に示す電子回折像が得られ MnS と同定された。EDS では Al-Mn-S-Si-O が検出され、同定結果と整合する。Y2 に対応する Fig. 2 (a) の介在物も複相化しており、先ほどの介在物と同様に図中 P1 にハローパターンが見られる非晶質

Fig. 3 TEM analysis for inclusion in Y3: (a) Bright-field image and (b) EDS analysis.

の領域が存在した。この非晶質領域は Y1 の介在物と比べて小さくなっていた。EDS で Mn-Si-Al-Ti-O が検出されていることから、Y1 の場合と同様に Si-Mn 系の非晶質であった。図中 P2 では Fig. 2 (c) に示す電子回折像が得られ、同定の結果スピネル型酸化物 (MnAl_2O_4) であった。EDS では Al-Mn-Ti-O が検出され、同定結果と整合する。

一方、アシキュラーフェライトが観察されず、ベイナイトのみであった Y3 の介在物の明視野像を Fig. 3 (a) に示す。この介在物は Fig. 1, 2 のように複相化しておらず、EDS により Al-O が検出される領域だけであり、 Al_2O_3 と同定された。

Fig. 4 Bright-field image and Selected area electron diffraction pattern (B is zone axis.) on inclusion/ferrite in Y2.

Fig. 6 EDS mapping of inclusion in Y2.

Fig. 5 EDS mapping of inclusion in Y1.

介在物とフェライトの両方から回折パターンを得、両者の結晶整合性¹²⁾を調査した。その結果を Fig. 4 に示す。Y1 の介在物では MnS は非晶質に囲まれており、非晶質がフェライトと接していた。この場合は整合性による議論は成り

立たない。Fig. 4 (a) に示す Y2 の介在物で MnAl_2O_4 とフェライトは $[001]_{\text{MnAl}_2\text{O}_4} // [1\bar{1}\bar{1}]_{\alpha\text{Fe}}$ 及び $(110)_{\text{MnAl}_2\text{O}_4} // (110)_{\alpha\text{Fe}}$ のとき不整合度は 8.6% であった。一般的に MnAl_2O_4 は最適な面で 1.8%⁹⁾ と低い値であり非常に効果的な核生成物質であると考えられるが、実界面では 8.6% という値になっており、効果的に働いているとは考えにくい。Y2 の複相化介在物には Fig. 4 (b) に示す非晶質、MnS、 MnAl_2O_4 から構成されているものもあり、フェライトと MnS で不整合度を計算した。この場合 $[001]_{\text{MnS}} // [1\bar{1}\bar{1}]_{\alpha\text{Fe}}$ 及び $(\bar{1}00)_{\text{MnS}} // (0\bar{1}1)_{\alpha\text{Fe}}$ のとき不整合度は 7.6% であり、先ほどの MnAl_2O_4 よりはフェライト生成核として有効に働く可能性が考えられるが、決定的な理由となるほど低い値であるとはいえない。

各試料の介在物は EDS により元素濃度マッピングも行った。Y1 では Fig. 5 に示すように非晶質の領域に対応して Mn, Al, Si が強く検出されていた。また、MnS の領域では Mn, Al, Si, S が強く検出された。Y2 では Fig. 6 に示すように、スピネル型酸化物に対応した領域で Mn, Al が強く検出されている。また、非晶質の領域に対応して、Mn, Si, S が検出されていた。Y3 では Fig. 7 に示すように、介在物全体で Al が強く検出されているのが確認できた。Fig. 7 の介在物表面には Si が検出されているが、これは FIB 装置での加工の際に介在物が削れるのを防ぐため用いた保護膜である。この EDS マッピングにおいて注目すべきは Fig. 5, Fig. 6 に Ti が強く検出されている領域が局所的に存在していることである。この領域はアシキュラーフェライトの

Fig. 7 EDS mapping of inclusion in Y3.

Fig. 8 Bright-field image on inclusion/ferrite interface.

生成が確認された介在物でのみ存在しており、ベイナイトのみであった Y3 においては存在していないことが確認できる。Y2 介在物中で観察された Ti 濃化域を高倍率で観察した明視野像を Fig. 8 に示す。この Ti 濃化域は非常に微小であるため、うまくブラッグ条件を満たすことができず、電子回折像をとることができなかった。

Ti の濃化域はアシキュラーフェライトが観察された低 Al/O 材で存在しており、ベイナイトのみが観察された高 Al/O 材で検出されなかった。Al の次に Ti が酸素と結合しやすいため、Ti-O 系の酸化物ではないかと考えられる。高温からの酸化の順序を示す介在物モデル¹³⁾を参考にすると Ti-O 系の酸化物として Ti_3O_5 や TiO_2 などがある。これらはともに室温まで安定であるが、観察された Ti 濃化域は $MnAl_2O_4$ の周りを覆っていることから、 $MnAl_2O_4$ より低温で生成すると考えられる。この場合、 Ti_3O_5 はより高温で生成するため¹³⁾、現段階では TiO_2 ではないかと予想される。

フェライト生成を促進する説には、整合性以外に介在物

近傍のフェライト相側に Mn 欠乏領域ができる Mn 欠乏層説^{11, 14)}や、介在物とオーステナイト粒の熱膨張係数の差により転位が導入される熱膨張差説¹⁰⁾などがあり、それぞれに対し本結果を検討した。

Mn 欠乏層説は介在物自身の Mn 吸収や MnS の析出によりフェライト相側に Mn 欠乏領域ができ、アシキュラーフェライトの生成を促進するという説である。本結果で Mn が欠乏している領域は Fig. 5, 6 で観察されるように Ti 濃化域であるが、これは介在物側に存在しているため、この説での説明は難しい。

熱膨張差説は介在物とオーステナイトの熱膨張係数の差により転位が導入され、フェライト生成を促進するという説である。オーステナイトの熱膨張係数が $2.3 \times 10^{-5}/K^{-1}$ ¹⁵⁾であるのに対し、ベイナイトのみが観察された Y3 の介在物の Al_2O_3 は $8.0 \times 10^{-6}/K^{-1}$ ¹⁵⁾程度の値であり、その差は大きくアシキュラーフェライトが生成される可能性が十分にある。しかし、本結果ではアシキュラーフェライトは観察されなかったため、この説においても説明は難しい。

$MnAl_2O_4$ とフェライトの整合性が良いと議論されているように⁶⁾、これまでは $MnAl_2O_4$ が有効なフェライト核と考えられていたが、今回の結果では実界面の整合性はそれほど良くない。一方、 $MnAl_2O_4$ -フェライト間には Ti 濃化域が局所的に存在していることが明らかとなった。この Ti 濃化域がアシキュラーフェライトの生成を促進していると考えられることから、この領域の物質をより正確に決定し、それに基づいたアシキュラーフェライトの生成機構を考察することは今後の研究課題の一つである。

4. 結 言

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

本研究で得られた知見は以下の通りである。

- ① アシキュラーフェライトが生成した Y1 材 (Al/O: 0.48) では介在物は複相化していた。一部分が Mn-Si 系の非晶質であり、複相化介在物と生成したフェライト間に Ti 濃化域が存在した。
- ② アシキュラーフェライトが生成した Y2 材 (Al/O: 0.73) においても介在物は複相化しており、非晶質とスピネル型酸化物の $MnAl_2O_4$ であった。複相化介在物と生成したフェライト間に Ti 濃化域が存在した。
- ③ ベイナイトのみが生成した Y3 材 (Al/O: 1.52) では Al_2O_3 単相であり、Ti 濃化域は存在していなかった。
- ④ 観察した $MnAl_2O_4$ とフェライト間の不整合度は 8.6% であり、 MnS とフェライト間のそれは 7.6% であった。
- ⑤ 微小な Ti 濃化域 (Ti-O 系) が界面エネルギーの低減に寄与し、アシキュラーフェライト生成を促進していると考えられる。

参 考 文 献

- 1) G. Thewlis: Transformation kinetics of ferrous weld metals, *Mater. Sci. Technol.*, 10 (1994), 110-125.
- 2) T. Koseki and G. Thewlis: Inclusion assisted microstructure control in C-Mn and low alloy steel welds, *Mater. Sci. Technol.*, 21 (2005), 867-879.
- 3) H. Terasaki, T. Yamada, Y. Komizo: In-situ Observation of Nucleation and Growth of Acicular Ferrite in Weld Metal, *Tetsu-to-Hagane*, 93 (2007), 27-32.
- 4) H. Terasaki and Y. Komizo: In situ observation of morphological development for acicular ferrite in weld metal, *Sci. Technol. Weld. Joining*, 11 (2006), 561-566.
- 5) T. Yamada, H. Terasaki and Y. Komizo: Microstructural evolution of acicular ferrite by inclusions, 溶接構造シンポジウム 2006 講演論文集, (2006).
- 6) A. R. Mills, G. Thewlis, J. A. Whiteman: Nature of inclusions in steel weld metals and their influence on formation of acicular ferrite, *Mater. Sci. Technol.*, 3 (1987), 1051-1061.
- 7) S. Tsushima, S. Ohkita and Y. Horii: Effects of Oxygen on the Toughness of Ti-B Containing AC-MIG Weld Metal -Development of AC-MIG Welding Process (Report 3), *Quar. J. JWS*, 10 (1992), 264-271.
- 8) 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, *Metall. Trans. A*, 17A (1986), 1611-1623.
- 9) Y. Horii, K. Ichikawa, S. Ohkita, S. Funaki and N. Yurioka: Chemical Composition and Crystal Structure of Oxide Inclusions Promoting Acicular Ferrite Transformation in Low Alloy Submerged Arc Weld Metal, *Quar. J. JWS*, 13 (1995), 500-507.
- 10) F. J. Barbaro, R. H. Edwards and K. E. Easterling: The composition and Morphology of Nonmetallic Inclusions in HSLA steel weld metals, *Proc. 7th Australian X-ray analysis association AXAA-88*, University of Western Australia, 1-14.
- 11) T. Koseki: Microstructure Development and Control in Steel Welds, *Tetsu-to-Hagane*, 90 (2000), 11-22.
- 12) T. Ohashi, T. Hiromoto, H. Fujii, Y. Nuri and K. Asano: Effect of Oxides on Nucleation Behaviour in Supercooled Iron, *Tetsu-to-Hagane*, 6 (1976), 614-623.
- 13) S. S. Babu, F. Reidenbach, S. A. David, Th. Bollinghaus and H. Hoffmeister: Effect of high energy density welding processes on inclusion and microstructure formation in steel welds, *Sci. Technol. Weld. Joining*, 4 (1999), 63-72.
- 14) S. Aihara, G. Shigesato, M. Sugiyama and R. Uemori: Microstructural Control of Weld Heat-Affected Zone of Steel by Mn Depletion Around Inclusions, *Nippon Steel Technical Report*, 381 (2004), 39-44.
- 15) J. M. Gregg and H. K. D. H. Bhadeshia: Bainite Nucleation from Mineral Surfaces, *Acta metal. mater.*, 42 (1994), 3321-3330.