

# 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

重里 元一\*・杉山 昌章\*・粟飯原 周二\*<sup>2</sup>・植森 龍治\*<sup>2</sup>・富田 幸男\*<sup>2</sup>

Effect of Mn Depletion on Intra-granular Ferrite Transformation in Heat Affected Zone of Welding in Low Alloy Steel

Genichi SHIGESATO, Masaaki SUGIYAMA, Shuji AIHARA, Ryuji UEMORI and Yukio TOMITA

**Synopsis :** Role of Mn depleted zone formed around MnS precipitate in austenite ( $\gamma$ ) in transformation of Intra-Granular Ferrite (IGF) in low alloy steel subjected to simulated thermal cycle of weld Heat Affected Zone (HAZ) has been studied. Mn distribution in  $\gamma$  adjacent to MnS were examined by Field-Emission type Transmission Electron Microscopy (FE-TEM) with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS). Foil samples for TEM observation were prepared using Focused Ion Beam (FIB) in order to prevent ununiformity of thinning rate of MnS and steel, and to thin the nucleation site of IGF specified by optical or scanning electron microscopic observations. The authors demonstrated the direct measurement of Mn depleted zone at IGF nucleation site. Mn depletion varied from 0 to 0.4 mass% depending on annealing temperature and holding time at  $\gamma$  phase region. Calculated concentration profiles of Mn near the depleted zone for various thermal cycles showed good agreement with experimental results. Change in area fraction of IGF with thermal cycle conditions was well explained by the extent of Mn depletion. It was concluded that formation of IGF was controlled mainly by the Mn depletion effect in low alloy steels.

**Key words:** intra-granular ferrite (IGF); Mn depleted zone; Mn depletion; heat affected zone (HAZ); low alloy steel; toughness; phase transformation; FE-TEM.

## 1. 緒言

建築や船舶をはじめとする溶接鋼構造物の建造においては、施工効率化のために大入熱溶接が適用されることが多い。鋼構造物の安全性を確保するためには、設計や施工を適切に行うことに加えて、大入熱溶接においても鋼材の溶接熱影響部 (Heat Affected Zone: HAZ) の靱性が十分に高く、耐脆性破断特性を有していることが重要となる。HAZ 靱性を向上させるための有効な手段として、不純物元素の低減や脆化相の低減の他に、HAZ における有効結晶粒の微細化が知られている<sup>1)</sup>。すなわち、1573K 以上に加熱される HAZ において、TiN などの析出粒子による旧オーステナイト( $\gamma$ )粒の粗大化抑制や $\gamma$ 粒内からのフェライト変態によって生成される粒内フェライト (Intra-Granular Ferrite: IGF) の利用などである<sup>2)</sup>。一般に、20 kJ/mm 以上の超大入熱溶接においては高温での滞留時間が長くなるために、TiN などの析出粒子が溶解し、 $\gamma$ 粒が顕著に粗大化するようになり、IGF の利用が不可欠となる。

IGF は鋼中に分散した介在物を核生成サイトとして $\gamma$ 粒内から生成するフェライト( $\alpha$ )であり、溶接構造用鋼では変態核<sup>+</sup>として TiN<sup>2)</sup>、REM(O,S)<sup>3)</sup>、TiN·Fe<sub>23</sub>(CB)<sub>6</sub><sup>4)</sup>、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>5,6)</sup>、TiN·MnS<sup>7)</sup>などが報告されている。また、中炭素

鋼においては母材製造の熱処理過程において V 炭窒化物を核として IGF が生成することが確認されている<sup>8)</sup>。なお、溶接金属部においては酸化物から針状の IGF が生成することが以前より知られている<sup>9)</sup>。

IGF の生成機構に関しては、変態生成相である  $\alpha$  と変態核との格子整合性、 $\gamma$  と変態核との熱膨張率差に由来する  $\gamma$  中転位の導入効果、MnS 析出に伴う  $\gamma$  中 Mn 希薄域形成などの観点から検討がなされている<sup>10,11)</sup>。この中で、例えば格子整合性の観点からは、 $\alpha$  との格子整合性が最も良好な介在物の一つである V 炭窒化物でさえ、IGF と特定の結晶方位関係を有していない結果が最近報告されている<sup>12)</sup>。また、熱膨張率差に由来する  $\gamma$  中転位の導入を確認した報告例はない。これらの状況から判断して、IGF の生成機構にはいまだに不明な点が残されているものの、Mn 希薄域の形成が IGF の生成に大きな役割を果たしている可能性が大きいことが示唆される。

著者の一人は  $\gamma$  中で酸化物上に MnS が析出することを確認し、MnS 周辺に Mn の希薄域が生成されることを透過電子顕微鏡 (TEM) のエネルギー分散型 X 線分光法 (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy: EDS) により検討した<sup>13)</sup>。その結果、EDS 分析値から MnS に起因した Mn ピークの検出量を差引いて間接的に Mn 希薄域の存在を明らかにした。

平成 12 年 8 月 25 日受付 平成 12 年 11 月 8 日受理 (Received on Aug. 25, 2000; Accepted on Nov. 8, 2000)

\* 新日本製鐵 (株) 先端技術研究所 (Advanced Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futsu 293-8511)

\*<sup>2</sup> 新日本製鐵 (株) 鉄鋼研究所 (Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

† 従来の報告例に従い、核生成サイトとしての介在物を変態核と呼ぶことにする。

しかし、Mn希薄域とIGFの関係を定量的に評価するには至っていない。この原因は、(1)TEM観察において観察しているMnSが必ずしもIGFの核である保証がないことに加え、試料作製が容易でないことにより再現実験が困難であること、および(2)電顕観察に必要な薄膜試料を作製するにあたって母相とMnSを均一な厚さに薄膜化することが困難であったため、MnS周辺のMn濃度を高精度に(直接的に)分析することができなかったことによる。

最近、著者らは集束イオンビーム(Focused Ion Beam: FIB)加工法を利用することにより上記の問題点を克服し、MnS周辺に形成されたMn希薄域を直接測定することに成功した<sup>14)</sup>。そこで本報告では、IGFの生成に及ぼすMn希薄域の影響を明確にすることを目的とし、実用鋼として広く用いられているAl脱酸Ti添加低合金鋼<sup>7)</sup>に種々のHAZを再現する熱履歴を施してIGFの生成挙動を調査するとともに、上述のFIB加工法により作製したTEM試料を用いて、IGFの核となっている介在物周辺のMn欠乏量をTEM-EDS分析により測定した。また、熱処理中のMnS析出によるMn希薄域の形成状態(鋼中Mn濃度分布)を計算し、実測値との比較を行った。これらの結果をもとにMn欠乏によるフェライト変態促進効果について考察した。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試鋼および再現HAZ熱サイクル条件

Table 1に実験室真空溶解により溶製した供試鋼の化学成分を示す。本鋼塊を1423Kで3.6ks加熱後、熱間圧延により15mm厚の鋼板とし、12mm角×100mmの熱サイクル試験片を採取した。試験片にFig. 1に示す熱履歴を高周波加熱装置により付与した。付与した熱履歴は3種類である。1つは、大入熱溶接(入熱量20kJ/mmを想定)における粗粒HAZ部の熱履歴を再現するため、1673Kまで昇温しその後823Kまで3.6K/sで連続的に冷却し、30s保持後急冷した(Fig. 1; (C))。残る2種類の熱履歴は、MnSの析出とMn希薄域形成の関係を調べることを目的とし、1713Kまで昇温後、(A)1523Kあるいは(B)1373Kまで5s以内で急冷しそれぞれの温度で100~1000s保持し、その後823Kまで5s以内で急冷し823Kで30s保持してフェライト変態を生じさせた後に、室温まで急冷して変態を凍結した(Fig. 1; (A), (B))。急冷はすべてHeガスを用いて行った。

### 2.2 ミクロ組織観察およびMn濃度の測定

熱履歴を付与した各試験片の断面を鏡面研磨後2%ナイトールにより腐食し、光学顕微鏡によりミクロ組織を観察し、IGFの面積率を測定した。ミクロ組織観察は熱電対直下の位置で行った。IGFの面積率の異なる3試料、すなわち、1713Kまで昇温後1373Kで①100s、②1000s、および③1523Kで1000s保持した試料について、IGFの核となっている介在物をSEMおよびTEMで観察し、TEMに装着さ

Table 1. Chemical composition of steel studied (mass%).

C	Si	Mn	S	Ti	Al	N
0.08	0.19	1.47	0.004	0.012	0.026	0.004

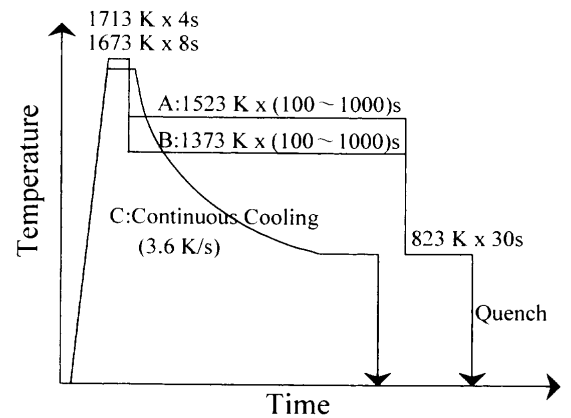


Fig. 1. Schematic diagrams for applied thermal cycles simulating HAZ.

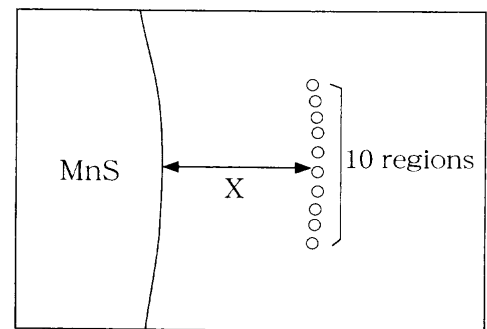


Fig. 2. Schematic drawing for measurement of Mn concentration by EDS at X nm from the MnS/matrix interface.

れたEDS分析装置により介在物周辺のMn濃度を測定した。TEM観察およびEDS分析には電界放出型電子銃搭載電顕(FE-TEM)を用いた。なお、TEM観察用の薄片試料は、SEM観察により介在物がIGFの核となっていることを確認後、その介在物を含む領域をFIB加工法により厚さ約100nmに薄片化<sup>13)</sup>することにより作製した。FIB加工には加速電圧30KVのGaイオンビームを用いた。

EDS分析結果からのMn濃度計算は、Fe、Mnの総和が100%となるように薄膜近似スタンダードレス法を用いて計算した。また、測定精度を向上させるため、介在物と母相との界面からの距離が同じである10カ所においてEDS分析を実施し、各点におけるMn濃度測定値の平均値をその距離におけるMn濃度として用いた(Fig. 2参照)。測定したMnK $\alpha$ 線のX線積分強度は一点につき1000~1300カウントであり、十点合計すると10000カウント以上である。一点の測定時間は200sとした。また、分析に用いたビーム径は約5nm $\phi$ である。

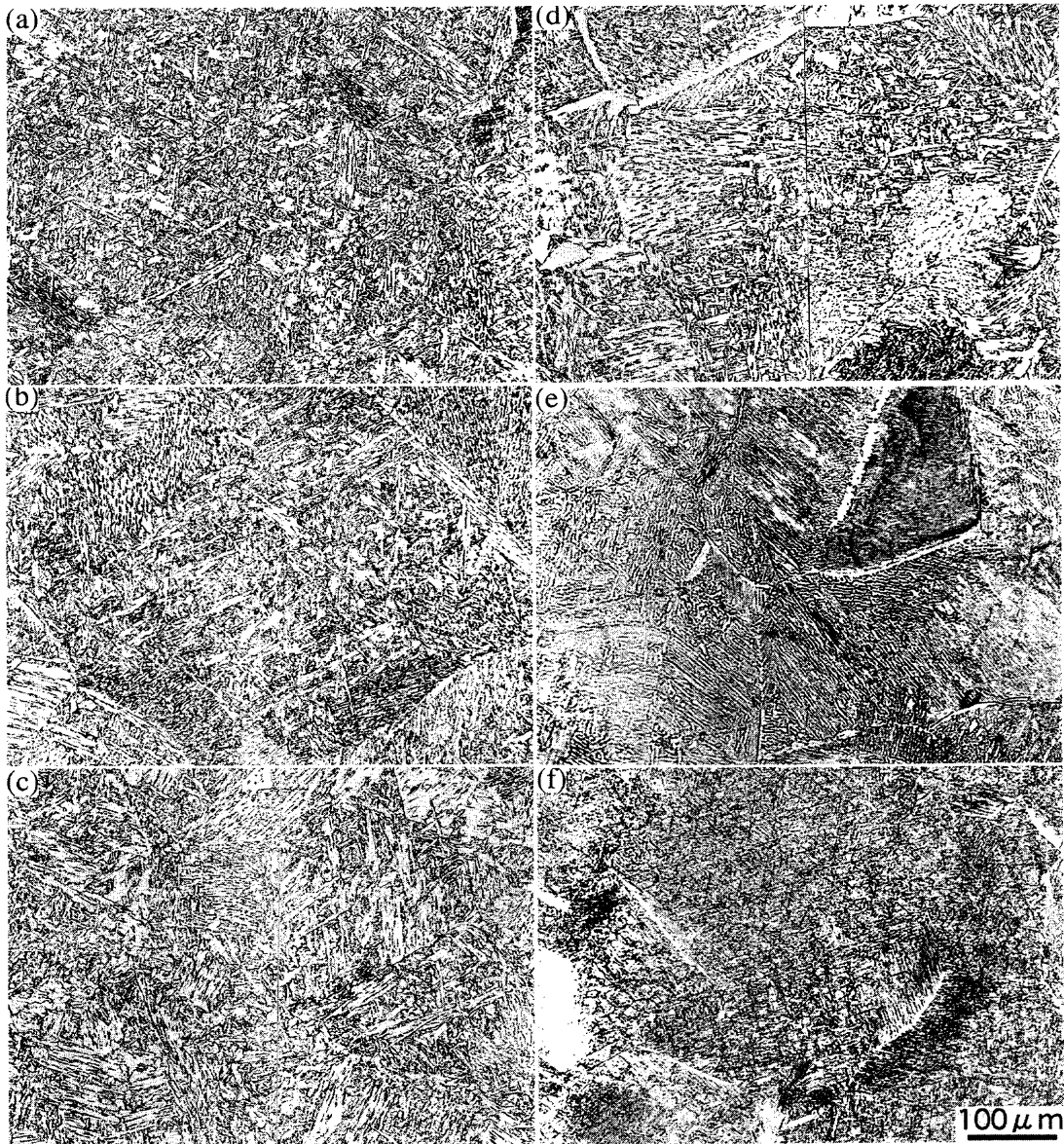


Fig. 3. Optical microstructures of samples with various annealing conditions in the simulated heat cycles : (a) at 1373K for 100 s, (b) at 1373K for 300 s, (c) at 1373K for 1000 s, (d) at 1523K for 100 s, (e) at 1523K for 300 s, (f) at 1523K for 1000 s.

### 3. 実験結果

#### 3.1 熱履歴によるIGF面積率の変化

Fig. 3, 4に恒温保持熱処理材および連続冷却熱処理材の光学顕微鏡によるミクロ組織の観察結果を示す。 $\gamma$ 温度域で恒温保持する熱履歴 (Fig. 1の条件AおよびB) を付与した試料では、1373Kで100s保持した場合に最も多くIGFが生成しており、保持時間が長くなるにつれてIGFは減少している。また保持温度が1523Kと高くなるとIGFはほとんど認められない。一方、1673Kから連続冷却した試料ではIGFは多数生成した。Fig. 5にこれらの光学顕微鏡組織からIGFの面積率を測定した結果を示す。保持時間と保持温度によりIGF面積率は0~80%の間で変化しており、保持時間が長くなるにつれてIGF面積率は低下している。また、1373Kで保持した場合1000s保持してもIGF面積率は



Fig. 4. Optical microstructure of sample continuously cooled from 1673K.

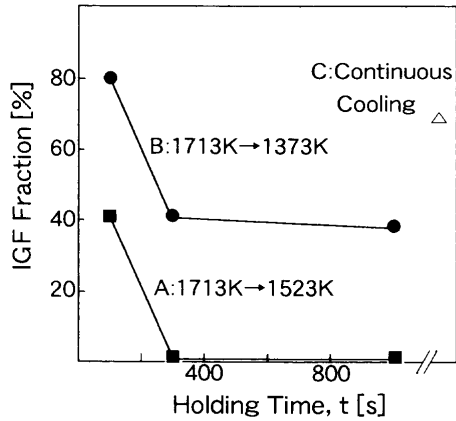


Fig. 5. Effects of holding time and annealing temperature on area fraction of IGF.

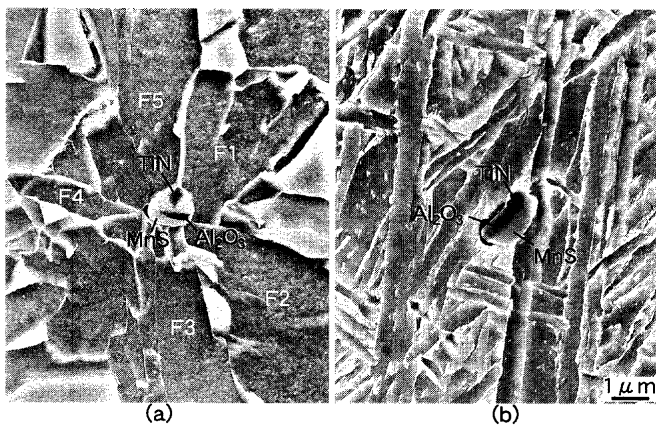


Fig. 6. SEM images near inclusions in steels annealed at (a) 1373K for 100s, and (b) at 1523K for 1000s.

約40%までしか低下しないが、1523Kで保持した場合には300sの保持でIGFはほとんど生成しなくなることがわかる。

### 3・2 介在物周辺のMn濃度分布

Fig. 6に1713Kまで昇温後1373Kで100s保持した試料(IGF面積率約80%)と、1523Kで1000s保持した試料(IGF面積率0%)について、代表的な介在物のSEM像を示す。1373Kで100s保持した試料では $Al_2O_3+MnS+TiN$ 複合介在物を核にIGFが生成している箇所が多数観察された。Fig. 6(a)はその一例であり、介在物から放射状に成長したIGF粒をF1~F5で示した。また、SEM像において介在物の暗部が $Al_2O_3$ またはTiNであり、明部がMnSである。

一方、1523Kで1000s保持した試料では、同様の $Al_2O_3+MnS+TiN$ 複合介在物が存在していてもIGFは生成しておらず、介在物周辺部は $\gamma$ 相から急冷されたためマルテンサイト組織になっている(Fig. 6(b))。Fig. 6(a)の介在物部分を拡大したSEM像、およびこの介在物をFIB加工法で薄片化し、TEM観察した結果を各々Fig. 7(a), (b)に示す。Fig. 7(a)とFig. 7(b)は同一の介在物のSEM像およびTEM像であるが、TEM観察用試料作製時に、SEM観察の際に施した表面エッチングによるエッチング層を除去したため、若干組織が変化している。例えば、SEM像で見られてい

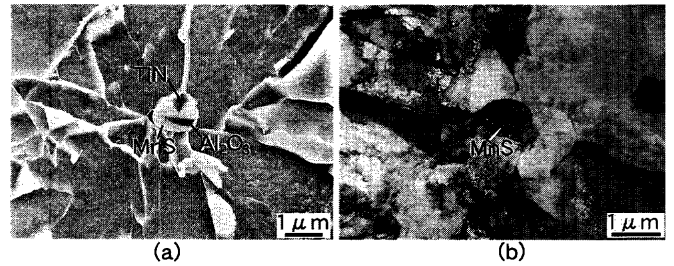


Fig. 7. Electron microscopic images of IGF nucleated on inclusion in samples annealed at 1373K for 100s; (a) SEM and (b) TEM.

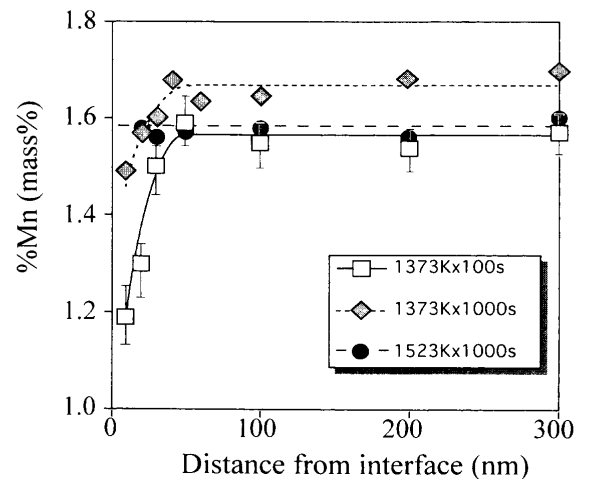


Fig. 8. Compositional profiles of Mn in steels adjacent to MnS.

た $Al_2O_3$ 、TiNがTEM像では見られなくなっている。しかし、放射状のIGF粒はほぼ同様の形態で残存しており、TEM試料中の介在物(MnS)がIGFの核となっていたことは明らかである。

Fig. 8にMnS周辺の鋼中Mn濃度をEDS分析により測定した結果を示す。横軸はMnS/ $\alpha$ 界面から分析点までの距離を示しており、縦軸はEDS分析により測定した $\alpha$ 中のMn濃度である。図中のエラーバーは、1373Kで100s保持した試料での測定誤差範囲を示している。1373Kで100s保持した試料(Fig. 7に対応)では、MnSと $\alpha$ との界面に近づくにつれてMn濃度が低下しており、界面から10nmの距離にある領域におけるMn濃度は界面から十分離れた領域のMn濃度に比べて、約0.4 mass%低下している。1373Kで1000s保持した試料でもMnSと $\alpha$ との界面近傍でMn濃度低下が見られるが、Mn濃度低下量(界面から十分(200~300nm)離れた領域でのMn濃度との差)は界面から約10nmの距離にある領域で約0.2 mass%とやや小さい。一方、1523Kで1000sec保持した試料では界面近傍でも鋼中Mn濃度は低下することなく一定値を示している。

### 3・3 Mn希薄域形成の計算

Fig. 1に示した各種熱履歴を付与した場合のMnS周辺における $\gamma$ 中のMn濃度変化を計算により求めた。Fig. 9は計算モデルの概略を示したものである。

Mn および S の濃度は希薄で、 $\gamma$  中におけるこれら元素の拡散は以下の Fick の第二法則に従うものと仮定した。

$$\frac{\partial C_{Mn}}{\partial t} = D_{Mn} \left( \frac{\partial^2 C_{Mn}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_{Mn}}{\partial r} \right) \quad (r_0 \leq r \leq r_{max}) \dots\dots\dots (1)$$

$$\frac{\partial C_S}{\partial t} = D_S \left( \frac{\partial^2 C_S}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_S}{\partial r} \right) \quad (r_0 \leq r \leq r_{max}) \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 $C_{Mn}$  および  $C_S$  は各々、Mn と S の濃度 (mass%)、 $D_{Mn}$  と  $D_S$  は各々、Mn と S の鋼中拡散係数で、温度  $T(K)$  の関数、 $t$  は時間、 $r$  は介在物 (MnS) 中心を原点とする球座標、 $r_0$  は介在物を球と仮定した場合の半径、 $r_{max}$  は介在物間平均距離の 1/2 である。MnS と  $\gamma$  の界面において、Mn と S の溶解度積は MnS に対して局所的に平衡を保つと仮定すると、

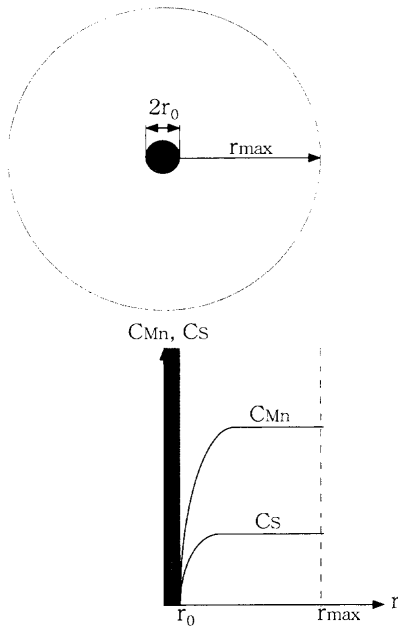


Fig. 9. Model for calculation of Mn and S profiles in  $\gamma$  phase adjacent to MnS.

$$\log_{10}(C_{Mn} C_S) = A - \frac{B}{T} \quad (r=r_0) \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 $A$  および  $B$  は定数である。また、MnS の析出あるいは溶解において、濃度勾配による Mn と S の flux が MnS の化学量論比 (1:1) に等しいことから下式が成り立つ。

$$D_{Mn} \frac{\partial C'_{Mn}}{\partial r} \Big|_{r=r_0} = D_S \frac{\partial C'_S}{\partial r} \Big|_{r=r_0} \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 $C'_{Mn}$  および  $C'_S$  は各々、Mn および S のモル分率 (mole fraction) である。さらに、境界条件を、

$$\frac{\partial C_{Mn}}{\partial r} \Big|_{r=r_{max}} = D_S \frac{\partial C_S}{\partial r} \Big|_{r=r_{max}} = 0 \dots\dots\dots (5)$$

とし、初期条件として 1373K において  $\gamma$  中 Mn および S の濃度を各々、1.5 mass%、0.0001 mass% の一定値として、昇温から冷却、保持の過程における MnS 溶解・再析出、Mn と S の拡散を (1)~(5) 式を連立させることにより計算した。ここで、本供試鋼の S の濃度に合わせて、MnS 半径の平均的な値  $r_0 = 0.5 \mu\text{m}$  に対して  $r_{max} = 10 \mu\text{m}$  とした。なお、 $r_0$  の変化は小さいので、一定とした。

Fig.10 に、2 種類の保持温度に対する計算結果、および、連続冷却に対する計算結果を示す。縦軸は  $\gamma$  中の Mn および S 濃度、横軸は 1373K および 1523K での保持時間、紙面奥行き方向の軸は座標  $r$  を表す。昇温過程において MnS は溶解するために、介在物周辺の Mn と S の濃度はいったん高くなっており、その後の冷却過程において MnS が再析出するために、介在物周辺の Mn と S の濃度は低下し、いわゆる Mn 希薄域が形成される。1523K で保持した場合 (Fig.10(a))、界面近傍における Mn 濃度低下量は小さく、最大で約 0.1 mass% (約 50 s 保持した時点) である。保持時間が更に長くなると、界面近傍での Mn 濃度の低下量はさらに小さくなり、約 500 s 以上経過すると Mn 濃度は界面からの距離に関係なく一定となる。一方、1373K で保持した

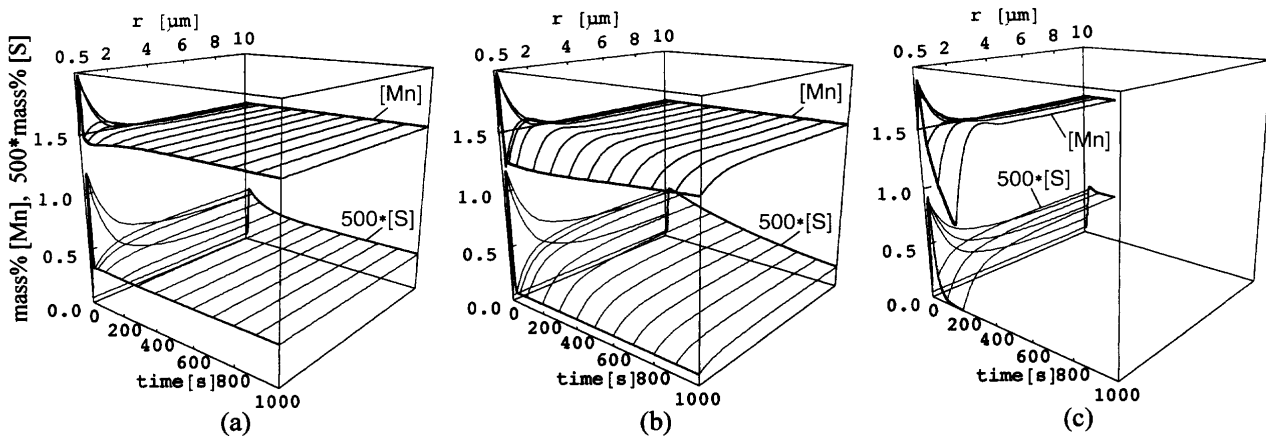


Fig. 10. Calculated Mn and S profiles in  $\gamma$  phase annealed at (a) 1523K, (b) 1373K, and (c) continuously cooled.

場合(Fig.10(b)), 界面近傍における Mn 濃度低下量は最大で約 0.3 mass% になり (約 100 s 保持した時点), 長時間保持しても界面近傍での Mn 濃度低下は消失することなく, 1000 s 保持した場合においても約 0.2 mass% の Mn 濃度低下が見られる。

以上に対して, 連続冷却過程(Fig.10(c))では, Mn と S の溶解度積が温度とともに低下するので界面近傍の Mn 濃度低下量は大きくなる。

## 4. 考察

### 4.1 Mn 濃度の測定精度

本実験では, 分析精度を確保するために界面からの距離が 10 nm 未満の位置での Mn 濃度は測定していない。これは, MnS と  $\alpha$  の界面を電子線入射方向に対して完全に平行 (エッジオン) にすることができなかつたため, 界面からの距離が 10 nm 未満の位置では MnS からの蛍光 X 線信号を検出してしまつたためである。界面をエッジオンにできなかつた原因は界面がフラットでないことと, FIB 法による断面薄片化の際に薄片化した部分が介在物の中心部からずれていたためと考えられる。したがつて, 今回の測定結果は以下の考察で示すように実際の Mn 濃度分布をほぼ反映していると考えられるが, 試料作製の観点からの分析精度の改善余地は残されている。

他方, 界面から十分離れた場合の Mn 濃度は約  $\pm 0.03$  mass% の精度でほぼ一定となる。例えば, Fig. 8 に示したように, 1373K, 100 s 保持材では界面から約 100 nm 以上離れた位置では Mn 濃度は約 1.54~1.57 mass% であり, 濃度変動は十分に小さく, Mn 欠乏量の測定に問題ないことがわかる。EDS 分析の精度を決定する因子の一つに計数誤差がある。計数誤差 S (%) は総カウント数を  $N$  とすると近似的に  $100 N^{-0.5}$  となる。本実験では MnK $\alpha$  線の総カウント数は 10000 以上 (10 測定点合計) であり計数誤差は 1% 程度となる。従つて Mn 濃度が 1.5 mass% の場合, 計数誤差に基づく濃度変動は 0.015 mass% 程度であり, 上記の測定精度は実現可能である。ただし, 界面から十分に離れた位置における Mn 濃度 (母相 Mn 濃度) は測定試料により変動した。つまり, 同じ熱履歴の試料であっても, 母材から薄片試料を採取する場所によって母相 Mn 濃度は 1.5~1.7 mass% の範囲で変動していた。これはマイクロ偏析などの母材の Mn 濃度のゆらぎが影響したためであると考えられる。このように, 試料ごとに母相 Mn 濃度は変動するが, 上述のごとく同一試料内では母相 Mn 濃度はほとんど変化せず一定であり, Mn 欠乏量を評価することが十分可能であることが確認できた。

### 4.2 Mn 希薄域形成機構と熱履歴の影響

Table 2 に 4 つの熱履歴条件に対して, MnS/母相界面近傍における Mn 濃度低下量 (Mn 欠乏量) の実測値と計算値

Table 2. Relationship between area fraction of IGF and Mn depletion.

annealing condition	Mn depletion (measured)	Mn depletion (calculated)	IGF area fraction
1373K for 100s	0.4mass%	0.3mass%	80%
1373K for 1000s	0.2mass%	0.2mass%	40%
1523K for 1000s	0 mass%	0 mass%	0%
Continuous Cooling	-	0.6mass%	70%

を示す。Mn 濃度低下量は, 実測値, 計算値ともに界面からの距離が 10 nm の位置での Mn 濃度から求めた。また, 計算値が  $\gamma$  中の Mn 濃度を計算したものであるのに対して, 実測値は  $\alpha$  中の Mn 濃度を測定したものである。しかし, Mn の鋼中拡散係数から計算すると 823K での短時間保持 (30 s) では Mn はほとんど拡散しないことから,  $\gamma \rightarrow \alpha$  変態前後で Mn 濃度分布は変化していないものと判断され, 両者の直接比較が可能である。

Mn および S の拡散方程式と局所平衡の仮定から計算した Mn 希薄域の形成は, FE-TEM での EDS 分析の実測値 (ただし, 連続冷却条件に対しては未測定) とほぼ一致していることから, 本実験の計算シミュレーションに用いたモデルが実際の Mn 希薄域の形成過程をほぼ再現していることを示している。それ故, 今回の計算シミュレーションの結果から Mn 希薄域の形成と Mn 欠乏量に及ぼす熱履歴の影響を次のように理解することができる。すなわち, ① Mn の拡散速度が S のそれと比べて小さいため, MnS 析出に伴い Mn 希薄域が形成される。② MnS 析出がさらに進むと, やがて S が枯渇し MnS 析出が停止する。その後さらにその温度で保持すると Mn の拡散のみが起こり, Mn 希薄域が次第に消滅していく。1373K での保持時間が長い場合に Mn 欠乏量が小さくなるのはこのためである。③ 1523K のように保持温度が高い場合は, Mn と S の溶解度積が大きいため MnS 析出停止が早く, その後の Mn 拡散速度も速いため, Mn 希薄域は短時間で消滅する。したがつて, これらの結果は Yamamoto ら<sup>15)</sup>や, Fujioka ら<sup>10)</sup>の線形勾配近似による計算結果 (最高加熱温度の状態を初期状態として計算) と定性的に一致する。しかし, 昇温過程における MnS の溶解により界面近傍の Mn と S の濃度が著しく変化し, これが, 冷却過程の拡散に影響することは明らかであり, 線形勾配近似の計算結果をもとに Mn 希薄域の形成と IGF の生成との関係を議論する際には注意が必要である。また, Mn 濃度の低下が始まる位置の界面からの距離を Mn 希薄域の大きさとして定義すると, Mn 希薄域の大きさは計算で約 100 nm であるのに対して実測値では約 40 nm と小さい。この原因としては Mn, S の拡散係数や実測温度の精



度などが考えられるが、MnS/母相界面より40nm以上の距離においてはたとえMn希薄域が形成されたとしてもMn欠乏量がEDS分析の誤差範囲と同等になるため、本実験ではその存在を明確にできなかったものと思われる。

#### 4.3 IGF生成機構

Table 2に各熱履歴条件に対するIGF面積率も示した。この結果から明らかなように、IGF面積率はMnS周辺のMn濃度低下量とよい対応関係があり、Mn希薄域がIGF生成に重要な役割を果たしていることを示唆している。すなわち、1373Kでの保持ではMn欠乏量に応じてIGF面積率が変化しており、Mn欠乏量が大きいほどIGF面積率が大きくなっている。また、1523Kの高温長時間保持ではMn欠乏がないことに対応してIGF面積率が0%になっている。以上の傾向は実測値と計算値で同様である。一方、連続冷却処理の場合には計算結果において既に述べたようにMn欠乏量は最も大きくなるが、IGF面積率は70%程度であり、1373Kの短時間保持材と同レベルになっている。

IGF面積率を議論する場合、個々の粒子のIGF生成能以外に冷却速度や介在物粒子の分散状況（個数密度）も考慮する必要がある。本実験では、介在物密度は各試料でほとんど変化せず約200個/mm<sup>2</sup>であることを確認しているため、Mn欠乏量と冷却速度のみに着目して、今回の実験で得られたIGF面積率の変化について以下に考察する。

Mnは $\gamma$ 形成元素であり、鋼中のMn濃度が1mass%低下すると $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態点は約50K上昇することが知られている<sup>15)</sup>。したがって、1373Kの短時間保持の場合にはMnS周辺でMn濃度が約0.4mass%低下していることから、変態点が約20K上昇し、MnS周辺部で優先的に変態が開始したものと考えられる。ただし、この場合、Mn濃度の低下や格子整合性等の影響がない場合を想定すると、粒内変態開始温度は粒界変態開始温度より70K以上低い<sup>6)</sup>ことを考慮する必要がある。 $\gamma$ 粒界での変態開始温度は粒内のMnS周辺部よりもさらに高いと考えるのが妥当である。本実験条件では $\gamma$ 域温度から823Kまで急冷したために、粒界 $\alpha$ と同時にMnS周辺でのIGFが生成したものと推定され、80%という高いIGF面積率が得られたものと思われる。また、1373Kの長時間保持材ではMn欠乏量が半減しており、短時間保持材に比較してIGFの変態能が低下したものと解釈できる。1523Kの長時間保持材ではMn欠乏量が0となり、おそらく変態点が823Kよりも大きく低温側に変化し、その結果粒界からの変態のみが生じ、IGF面積率が急激に低下したものと考えられる。これに対して、冷却速度が遅い場合は $\gamma$ 粒界での変態が優先的に（高温で）開始するため、IGF面積率は当然ながら低くなる。連続冷却条件でのMn濃度低下量（計算値）が0.6mass%と大きいにもかかわらずIGF面積率が約70%とそれほど大きくない原因は、冷却速度が遅く粒界での変態が先に進行したためと推定される。この点はFig. 4に示した連続冷却条件のマイクロ組織に

おいて粒界 $\alpha$ が比較的多く生成されていることから支持される。

IGFの生成に影響を与える要因として、① $\alpha$ と格子整合性の高い析出物の存在により $\alpha$ と析出物の界面エネルギーを低下させ、 $\alpha$ 変態を促進する。② $\gamma$ と析出物の熱膨張率差により冷却途中で $\gamma$ 中に転位が導入され、 $\gamma$ の内部エネルギーを上昇させるために $\alpha$ 変態を促進する。③析出物の周辺にMn希薄域が形成され、 $\alpha$ 変態温度を上昇させることにより $\alpha$ 変態を促進する、などがTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がIGFの核として作用するTi-O鋼の解析結果を基に提案されている。以下にこれらの個々の要因について考察する。

①の要因として、 $\alpha$ と最も格子整合性の高い析出物はV炭窒化物であり、中炭素鋼において、V炭窒化物とIGFがmisfitの最も少ない特定の方位関係（Baker-Nuttingの関係）にあることが確認されている<sup>8)</sup>が、一方で、特定の方位関係を有しない場合も報告されている<sup>12)</sup>。特に、HAZにおけるIGFのような比較的低温における変態に対して、V炭窒化物が変態核として有効に作用しているとの報告は見当たらず、格子整合性の与える影響は必ずしも明確ではない。

本試験では、MnSはTiNあるいはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を核として析出している。特にTiNはほとんどの変態核に存在しており、IGFの生成に対し、TiNの存在は無視できない。TiNはV炭窒化物と同じB1型結晶構造を有し、 $\alpha$ と比較的格子整合性がよいとされている。TiNが $\alpha$ と格子整合性が高いために直接IGFの生成に寄与したと仮定すると、IGFとTiNは特定の方位関係(Baker-Nutting)を有すべきであり、さらに、 $\gamma$ とIGFはK-Sの関係を有すると考えられることから、 $\gamma$ とTiNは特定の方位関係を有することが必要条件となる。Grongら<sup>16)</sup>は溶接金属中のIGF（針状 $\alpha$ ）の観察から、 $\alpha$ と格子整合性の高い立方晶の介在物は12%以上の確率で上記の方位関係を満たすとしている。本研究においてIGFの生成が多い熱履歴条件においては観察面上のほとんどすべての介在物からIGF変態を生じていたが、重要な実験事実は、MnSが完全にTiNを覆っていると思われる介在物からもIGF変態が生じている場合が多く観察されている点である。このことから、TiNがIGFの生成に直接関与していた可能性は低いと考えられる。また、本研究においては $\gamma$ 域での長時間保持を行った場合にも複合介在物の形状変化は少なく、保持の途中でTiNがMnSによって完全に覆われるというような変化は認められなかったことから、長時間保持によるIGFの生成能の低下を、TiNとIGFの格子整合性だけから説明することはできない。このように本実験条件においては、TiNがIGFの生成に対して直接寄与した可能性は小さいと考えられる。ただし、上述の通り、MnSはTiN上に析出する場合が多く、TiNは間接的にIGFの面積率の増加に重要な役割を果たしていると言える。

②の要因として、MnSは炭化物、窒化物、酸化物に比

べて熱膨張係数が大きく（例えば，MnS: 17.4, TiN: 8.9, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 8.0 (×10<sup>-6</sup>/K),  $\gamma$ のそれ(23×10<sup>-6</sup>/K)により近い。したがって，冷却途上における $\gamma$ 中転位導入が生じたとしても，その量は他の介在物の場合に比べて少ないはずであり，本実験におけるMnSからのIGFの生成挙動を説明することは困難である。

③の要因は本研究で詳細に調査したとおり，保持温度，保持時間の变化によるIGF生成能の変化を矛盾なく説明できる。さらに，最高加熱温度が低いとMnSの溶解による $\gamma$ 中の固溶Sの量が低くなり，冷却過程におけるMnSの再析出が十分に進行しないためにMn希薄域の形成が不十分となり，その結果，IGFの生成が少なくなることが計算から予想される。実際の溶接HAZにおいて，融合線に近いHAZでIGFの生成が顕著であるのに対し，融合線から離れたHAZではIGFの生成が少なくなるとも無理なく説明できる。したがって，本供試鋼についてはMn希薄域がIGFの生成に最も大きく影響した要因であると結論できる。

なお，鋼中に挟み込んだTi酸化物はMnを吸収し，鋼中にMn希薄域を形成する<sup>17)</sup>。一方で，Ti酸化物上にはMnSが析出する場合が多い。つまり，Ti-O鋼中のTi酸化物周辺に形成されるMn希薄域は，MnS析出によるものに加えて酸化物自身のMn吸収が寄与する可能性が高い。したがって，このような酸化物からのIGFの生成においては，本研究での議論とは異なった機構が作用している可能性があり，今後，検討を加える必要がある。

最後に，保持時間が長くなるにしたがってIGF変態能が低下する要因として，Mn希薄域以外にMnSと $\gamma$ の界面構造の経時変化も考える必要があることを付記しておく。保持時間が短い間はMnS析出が活発であり，界面の移動速度は大きい。したがって，界面近傍の原子配列は不規則で界面エネルギーが高いことが想像される。保持時間が長くなると界面移動はなくなり，原子の再配列により低エネルギー界面を形成し，その結果， $\alpha$ 変態が生じにくくなることが考えられる。また，界面移動が少なくなると，実用鋼においてはBなどの極微量元素が界面に偏析し，界面エネルギーを低下させることも考えられる。これらの要因についてはさらに詳細な検討が必要である。

## 5. 結論

Al脱酸したTi添加鋼において溶接熱影響部の熱履歴を模擬した各種の熱サイクルを付与した試験片で，MnSを核とするIGFの観察と鋼中Mn濃度の測定，および，計算を実施した結果，下記のことが明らかとなった。

(1) オーステナイト中における保持時間を長くすると，IGF面積率は低下する。ただし，保持温度が低いと低下の程度は小さくなる。一方，連続冷却では，IGFは顕著に生成する。

(2) MnS近傍のオーステナイト中におけるMn濃度分布をTEM-EDSにより測定した結果，Mn希薄域の形成が確認された。オーステナイト中における保持時間が長くなると，Sの枯渇とともにMnS析出が停止するためMnSとオーステナイト界面近傍のMn濃度低下量は小さくなる。

(3) MnSの溶解・析出に伴うオーステナイト中のMn濃度分布を計算した結果，界面近傍のMn濃度低下量は上記(2)の実験結果とよく一致した。

(4) MnSとオーステナイト界面近傍におけるMn濃度低下とIGFの生成挙動とはよい対応を示し，Mn希薄域の形成がIGFの生成に大きな役割を果たしていることが確認できた。

IGFの生成には多くの要因が関与しており，介在物種，熱履歴などによって支配要因が変化することも考えられる。介在物とオーステナイトの界面構造変化など，さらに詳細な調査が必要である。

## 文 献

- 1) H.Mabuchi and S.Aihara: *Materia Jpn.*, **34** (1995), 301.
- 2) S.Kanazawa, A.Nakajima, K.Okamoto and K.Kanaya: *Tetsu-to-Hagané*, **61** (1975), 2589.
- 3) T.Funakoshi, T.Tanaka, S.Ueda, M.Ishikawa, N.Koshizuka and K.Kobayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **63** (1977), 303.
- 4) Y.Ohno, Y.Okamura, S.Matsuda, K.Yamamoto and T.Mukai: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 1010.
- 5) S.Ohkita, M.Wakabayashi, H.Honma, K.Yamamoto and S.Matsuda: *Seitetsu-Kenkyu*, **327** (1987), 9.
- 6) K.Yamamoto, S.Matsuda, T.Haze, R.Chijiwa and H.Mimura: *ASTM STP*, **1042** (1989), 266.
- 7) Y.Tomita, N.Saito, T.Tsuzuki, Y.Tokunaga and K.Okamoto: *ISIJ Int.*, **34** (1994), 829.
- 8) F.Ishikawa, T.Takahashi and T.Ochi: *Metall. Mater. Trans. A*, **25A** (1994), 929.
- 9) P.L.Harrison and R.A.Farrar: *J. Mater. Sci.*, **16** (1981), 2218.
- 10) 鋼中介在物による組織と材質制御の現状と制御メカニズムの検討，日本鉄鋼協会編，東京，(1995)，65.
- 11) 鋼中介在物による変態と組織の制御，日本鉄鋼協会編，東京，(1998)，53.
- 12) J.Yamaguchi, N.Takemura, T.Furuhara, T.Maki and R.Uemori: *CAMP-ISIJ*, **11** (1998), 1128.
- 13) R.Uemori, S.Aihara, H.Mabuchi, N.Maruyama and Y.Terada: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 1498.
- 14) G.Shigesato, M.Sugiyama, R.Uemori and Y.Terada: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 534.
- 15) K.Yamamoto, T.Hasegawa and J.Takamura: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 1169.
- 16) O.Grong, A.O.Kluken, H.K.Nylund, A.L.Dons and J.Hjelen: *Metall. Mater. Trans. A*, **26A** (1995), 525.
- 17) J.M.Gregg and H.K.D.H.Bhadeshia: *Acta Metall. Mater.*, **42** (1994), 3321.