

# 鉄鋼材料中のTi系酸化物の粒内フェライト生成への効果

仲井 清真\*・弓立 明宏\*<sup>2</sup>・小林 千悟\*・濱田 昌彦\*<sup>3</sup>・小溝 裕一\*<sup>3</sup>

Effects of Ti-based Oxide Inclusions on Formation of Intragranular Ferrite in Steels

Kiyomichi NAKAI, Akihiro YUDATE, Sengo KOBAYASHI, Masahiko HAMADA and Yuichi KOMIZO

**Synopsis** : Dispersion of fine proeutectoid ferrite and/or enhancement of formation of intragranular bainite have been performed to improve mechanical properties at/around welded region in steels. In the present study, effects of Ti-based oxide inclusions on the nucleation and growth processes of proeutectoid ferrite and bainite are examined in terms of the number density and size of the inclusions in steels with different  $\gamma$ -grain sizes. Ti-oxide acts as effective nucleation site of granular proeutectoid ferrite and bainite. Especially, it could be suggested that fine inclusions induce nucleation of high density of intragranular bainite. On the other hand, growth of (Ti, Mn)-oxide on grain boundary enhances both the depletion of Mn at/around grain boundary and formations of elongated proeutectoid ferrite along grain boundary, Widmanstätten ferrite and aggregate of nearly single-variant of bainite at grain boundaries. The Mn depletion could form the three kinds of ferrites mentioned above, remarkably, at grain boundaries, resulting in the suppression of formation of intragranular bainite.

**Key words**: Ti-oxide; (Ti, Mn)-oxide; intragranular bainite; size distribution; proeutectoid ferrite; Mn depletion; grain boundary; TEM.

## 1. 緒言

溶接部および溶接熱影響部の結晶粒微細化のために介在物を利用してオーステナイト粒の粗大化の防止や介在物へのフェライト核生成の促進などが図られている<sup>1-8)</sup>。最近、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの酸化物系介在物がフェライト核生成サイトとして有望視されており、酸化物系介在物のフェライト粒核生成に及ぼす効果についての研究は盛んに行われているが<sup>9,10)</sup>、介在物の粒径や密度がフェライト生成に及ぼす影響を及ぼすのかを半定量的であれど、扱った研究は少ないのが現状である<sup>11)</sup>。

よって、本研究ではオーステナイト化後、熱処理にて初析フェライトやベイナイトを生成させ、酸化物系介在物のサイズ分布がこれらの微細フェライト粒生成に及ぼす効果を及ぼすかなどの検討を行うことを目的とした。

## 2. 実験方法

試料の組成を Table 1 に示す。試料 TO は、Ti-酸化物 (Ti-O 二元系酸化物) のフェライト核生成サイトとしての効果を調べるために準備した。試料 TMO 中の Ti 濃度は、試料 TO 中のそれに比べて低くしている。これは、Ti が O との親和力が大きいことを利用し、試料中のすべての Ti

Table 1. Chemical compositions (wt%) in steels of TO and TMO.

	C	Si	Mn	P	sol.Al	Ti	S	O	N
TO	0.19	<0.01	1.44	0.002	0.001	0.018	<0.001	0.0066	0.0027
TMO	0.20	<0.01	1.44	0.002	0.001	0.006	<0.001	0.0106	0.0020

を O と結合させるためである。しかし、試料 TMO においてはすべての Ti が O と結合した後も過剰に O が存在するために Mn も酸化物形成に関与させようと試みた。つまり、試料 TMO においては (Ti, Mn)-酸化物 (Ti-Mn-O 三元系酸化物) のフェライト核生成サイトとしての効果を調べようと試みた。

初析フェライトあるいはベイナイト (以後、フェライト粒と総称することもある) 生成のための熱処理手順を Fig. 1 に示す。さらに、オーステナイト粒径のフェライト粒生成への効果を調べるために再オーステナイト化処理を施した。熱処理の概略を以下に記す。

(1) 再オーステナイト化処理試料 (以後、R $\gamma$ -試料と記す)

1400°C×300 s 保持でオーステナイト化後、1000°C×600 s で保持し、氷塩水中に焼入れた。その後、再び 1200°C×300 s でオーステナイト化後、450°C あるいは 700°C で等温保持後、氷塩水中へ急冷した。本処理による

平成 15 年 9 月 9 日受付 平成 15 年 12 月 7 日受理 (Received on Sep. 9, 2003; Accepted on Dec. 7, 2003)

\* 愛媛大学工学部 (Faculty of Engineering, Ehime University, 3 Bunkyo-cho Matsuyama 790-8577)

\*<sup>2</sup> 愛媛大学大学院理工学研究科 (Graduate School of Science and Engineering, Ehime University)

\*<sup>3</sup> 住友金属工業 (株) 総合技術研究所 (Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

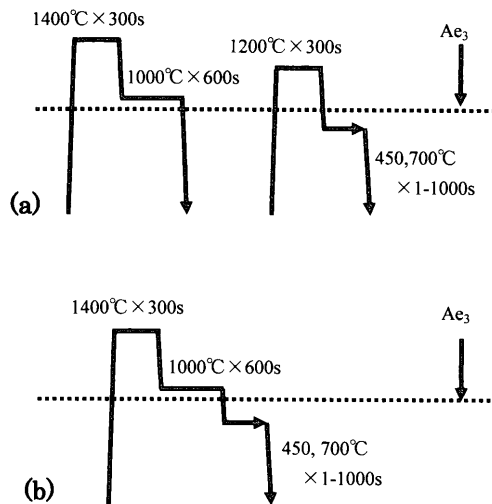


Fig. 1. Schematic illustrations for heat treatments. The illustrations are for (a) the  $R\gamma$ - and (b) the  $\gamma$ -steels, respectively (see in the text).

試料TOおよび試料TMOにおけるオーステナイト平均粒径は、各々、537および312  $\mu\text{m}$ であった。1000°C×600sの処理は、オーステナイトから酸化物系介在物を析出させる目的で行ったが、その効果については、今後、詳細に調べる予定である。

(2) 再オーステナイト化処理を施さない試料（以後、 $\gamma$ -試料と記す）

1400°C×300s保持でオーステナイト化後、1000°C×600sで保持し、直接450°Cあるいは700°Cで等温保持した。その後、氷塩水中へ急冷した。本処理による試料TOおよび試料TMOにおけるオーステナイト平均粒径は、各々、896および537  $\mu\text{m}$ であった。

上記の熱処理を施した試料中のフェライト粒および酸化物系介在物の密度分布等を測定するために光学顕微鏡を用いた。各試料中の組織観察にあたっては試料を機械研磨にて鏡面仕上げ後、ナイトール液（エタノール97%+硝酸3%）で腐食した。さらに、酸化物系介在物およびフェライト粒の構造解析ならびに密度分布測定のために透過型電子顕微鏡（JEM-2000EX）を200kVの加速電圧下で利用した。透過型電子顕微鏡用薄膜試料作製にあたっては双ジェット型電解研磨装置を用い、電解研磨液にはエタノール70%+グリセリン20%+過塩素酸10%を体積比で混合したものを5°C付近で用いた。電解研磨条件は、電圧50Vおよび電流50mAである。

酸化物系介在物の粒径密度分布の測定にあたっては、上記のごとく光学顕微鏡による巨視的観察結果および透過型電子顕微鏡による微視的観察結果の両方を利用し、粒径の大きいものから小さいものまでのサイズ分布を取得した<sup>12)</sup>。一方、初析フェライト粒および粒内ベイナイト・ラスの数密度測定は、試料単位面積あたりの個数を計測し、面密度を用いてこれらのフェライト粒間距離を算出した。

このフェライト粒間距離を用いて単位体積あたりの密度に変換した。ただし、粒内ベイナイト・ラスの数密度測定にあたっては、粒界からの初析フェライト粒（粒界アロトリオモルフ）とウイドマンシュテッテン・フェライトとの集合体および粒界ベイナイト（ベイナイト・ラスが集団を成して、粒界から一方向に成長したもの）の生成領域を除外して求めている。

### 3. 実験結果

#### 3.1 光学顕微鏡による組織観察

Fig. 2は、 $R\gamma$ -試料の450°Cおよび700°Cで等温保持後の光学顕微鏡観察結果である。450°C等温保持により主としてベイナイトが生成されているが、試料TOでは、ほとんど粒内ベイナイトであり、粒界アロトリオモルフや粒界ベイナイトの生成は顕著でない。試料TMOでは、粒界アロトリオモルフ、ウイドマンシュテッテン・フェライト、粒界ベイナイトおよびマルテンサイトの生成が生じており、試料TOに比べて、粒内ベイナイトの核生成が抑制されている。700°C等温保持下では、初析フェライトが生成されるが、試料TOのほうが試料TMOに比べてフェライト粒密度が高い。さらに、試料TO中のフェライト粒のほうが等軸に近い。このことは、試料TO中にはフェライト粒核生成箇所が多いことを示唆している。この傾向は、 $\gamma$ -試料においても同様に見られた。

以上の結果から、酸化物系介在物の種類（Ti-O系あるいはTi-Mn-O系かの酸化物）によって、初析フェライト粒および粒内ベイナイトの密度に差異が生じると考えられる。なお、透過型電子顕微鏡法による構造解析の結果、試料TOでは主として $\text{Ti}_2\text{O}_3$ や $\text{Ti}_2\text{O}$ 等のTi-酸化物が確認され、試料TMOでは $\beta\text{-Mn}_2\text{TiO}_4$ 等の(Ti, Mn)-酸化物が確認された。さらに、直径が約300nm以上の酸化物系介在物と母相の間には特定の結晶方位関係は存在せず、溶湯中ですでに存在していたと考えられる。これ以下のサイズの微小な酸化物系介在物では、母相との間に結晶方位関係が確認されることが多く、オーステナイトからの析出の可能性を示唆しているが、詳細は別報にゆずる。

#### 3.2 介在物とフェライトおよびベイナイトの定量的関係

Fig. 3は、各試料における酸化物系介在物のサイズ分布を示し、Fig. 4はベイナイトの生成温度域である450°Cで等温保持した各試料中の粒内ベイナイト密度を示している。この結果から試料TOのほうが試料TMOに比べて粒内ベイナイト密度が著しく高いことが明らかである。また、Fig. 3の結果より、試料TO中の酸化物系介在物の数密度（介在物のサイズを無視した密度）は試料TMO中のそれに比べて著しく大きいことから、Ti-酸化物が粒内ベイナイトの有力な核生成サイトになっていると考えられる。粒径が約1.25  $\mu\text{m}\phi$ 以上の酸化物系介在物に注目すると、試料

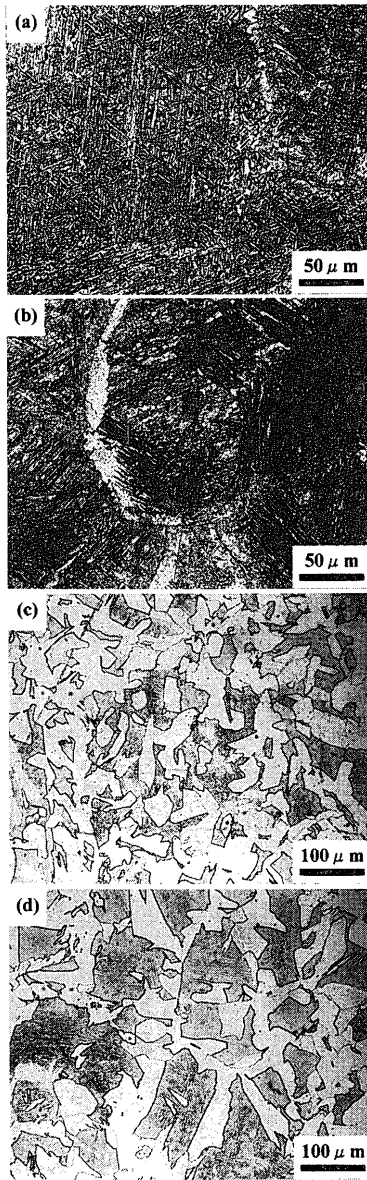


Fig. 2. Optical micrographs showing microstructures in the R $\gamma$ -steels held at 450°C for 5 s, (a) and (b), and 700°C for 1000 s, (c) and (d). (a) and (c) are taken from Steel-TO. (b) and (d) are taken from Steel-TMO.

に依存せず数密度はほぼ同じであることから粒内ベイナイト密度に差が生じたのは、それ以下のサイズの酸化物系介在物が粒内ベイナイト核生成に影響を及ぼしていると考えられる。Fig. 5は粒径約1.25  $\mu\text{m}\phi$ 以下の酸化物系介在物の分布を詳細にプロットしたものである。ただし、粒径の間隔をFig. 3に比べて小さく採っている。この結果からは約0.05  $\mu\text{m}\phi$ 以上のサイズを有する酸化物系介在物が粒内ベイナイト核生成に寄与していると考えられるが、試料TOと試料TMO中の粒内ベイナイトの数密度差が約 $3 \times 10^{16} \text{m}^{-3}$ であるのに対し、酸化物系介在物のそれは約 $6.5 \times 10^{14} \text{m}^{-3}$ であり、約50倍の数密度差である。しかし、酸化物系介在物ならびに粒内ベイナイトのサイズを考慮すると1個の酸化物系介在物から約50個もの粒内ベイナイトが核生成

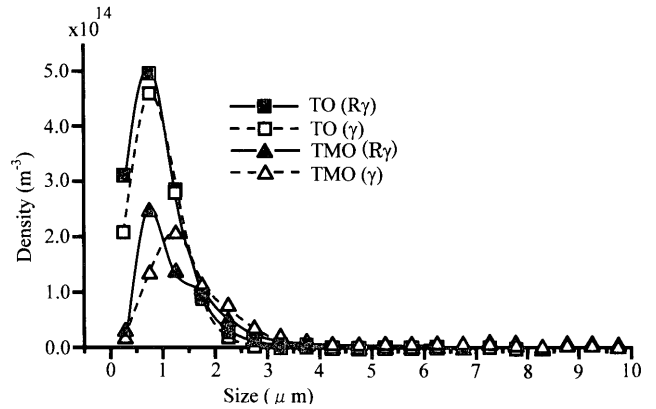


Fig. 3. Size distributions of oxide inclusions.

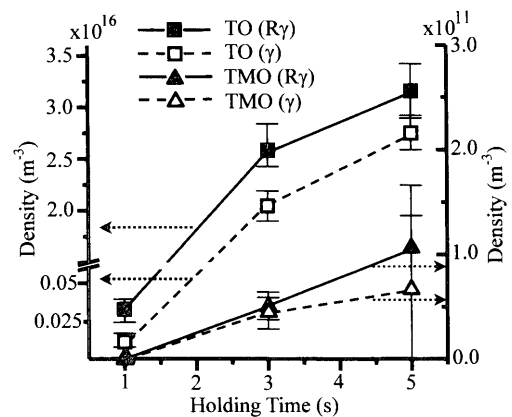


Fig. 4. Variation of densities of intragranular bainite with holding time at 450°C.

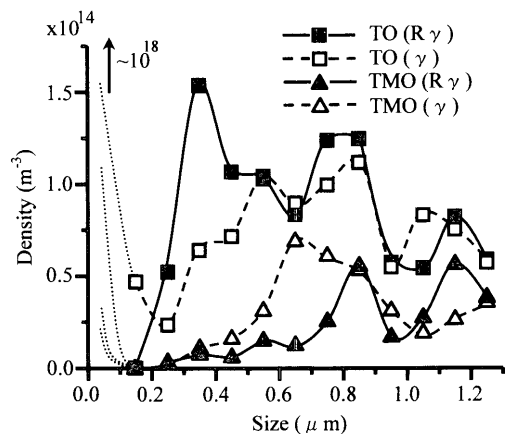


Fig. 5. Size distributions of oxide inclusions.

しているとは考えにくい。よって、約0.05  $\mu\text{m}\phi$ 以下のサイズの介在物も粒内ベイナイト核生成に寄与していると考えの方が妥当であろう。Fig. 5中に矢印で示したが、約 $10^{18} \text{m}^{-3}$ の微小介在物の存在が確認されているが、その性状などについては不明である。今後、この微小介在物のサイズ分布等を高分解能透過型電子顕微鏡法等により決定する必要があると考えている。

Fig. 6は700°C等温保持下で生成された初析フェライト

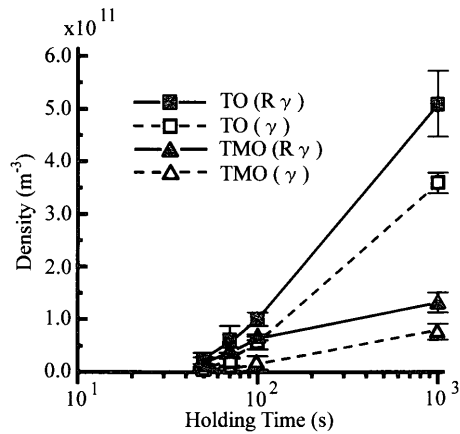


Fig. 6. Variation of densities of intragranular polygonal ferrite with holding time at 700°C.

あるいは初析フェライトとウイドマンシュテッテン・フェライトとの合体粒の数密度の保持時間依存性を示している。この場合も試料TO中のフェライト粒数密度のほうが試料TMO中のそれに比べて大きい。酸化物系介在物の数密度 (Fig. 3) とこのフェライト粒数密度 (Fig. 6) を比較すると、酸化物系介在物数密度のほうが高い。保持温度を700°Cよりも少し下げると、フェライト粒数密度が上昇することから、フェライト粒の核生成・成長速度もフェライト粒数密度を左右する支配因子であることを示唆している。

#### 4. 考察

##### 4.1 再オーステナイト化処理の効果

R $\gamma$ -試料と $\gamma$ -試料の二種類の熱処理によって、オーステナイト粒径を変化させた結果、試料TOのR $\gamma$ -試料中の粒内ベイナイト数密度が $\gamma$ -試料のそれに比べて少し高い (Fig. 4)。また、初析フェライト粒等についてもR $\gamma$ -試料中の初析フェライト粒等の密度が $\gamma$ -試料のそれに比べて少し高い (Fig. 6)。しかし、総じて大きな差であるとは言いがたい。このことは、粒界よりも酸化物系介在物がフェライト生成に大きく関与していることを示唆している。また、酸化物系介在物のサイズ分布も上記の二種類の熱処理には、ほとんど依存しないことから (Fig. 3)、これらが高温領域ですでに安定に存在していたことが伺える。

##### 4.2 粒内ベイナイト生成に及ぼす酸化物介在物の効果

Fig. 2の結果より、試料TMOでは試料TOに比べてオーステナイト粒界からの初析フェライト、ウイドマンシュテッテン・フェライトおよびベイナイトの生成が顕著であり、粒内ベイナイトの生成が抑制されている。このことは、試料TMOでは(Ti, Mn)-酸化物がオーステナイト化処理中に粒界拡散を通じてMnを吸収・富化して、より安定な酸化物になろうとするために粒界上のMn濃度は粒内に比べて相対的に早く減少し、(粒界/母相)間でMn濃度の

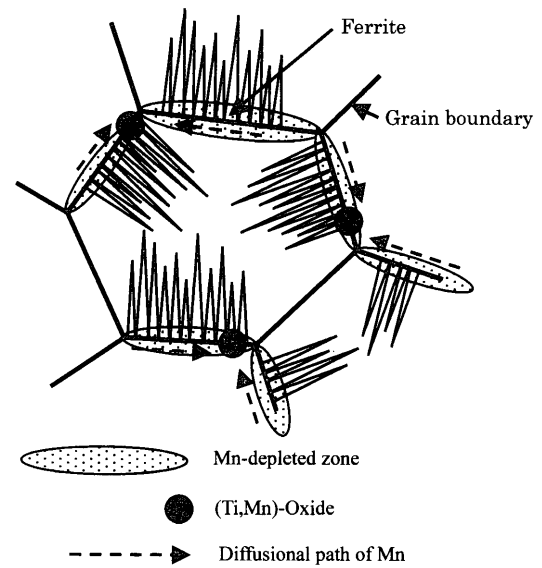


Fig. 7. Model for formation of Mn-depleted areas and nucleation of ferrite at/around grain boundaries.

勾配が生ずるために粒界近傍のMnが粒界上へ流れ込んで粒界近傍にMn欠乏領域が生成すると考えられる。あるいは、粒界でのMn濃度変動による粒界構造の変化が生じ、これらに起因してオーステナイト粒界を起点としたごとの初析フェライト、ウイドマンシュテッテン・フェライトおよびベイナイトの生成が著しいと考えられる (Fig. 7参考)。粒内にも(Ti, Mn)-酸化物は存在するが、酸化物へのMnの集積は主として体積拡散によると考えられ、粒内酸化物周囲にのみMn欠乏領域が生成され则认为される。したがって、上記のフェライト核生成のためのサイト数は少ないと考えられる。

一方、粒内ベイナイト核生成に及ぼす酸化物系介在物の効果については次のように考えられる。上記の結果より、約0.05  $\mu\text{m}\phi$ 以下のサイズの介在物も粒内ベイナイト核生成に大きく寄与していると考えられる。この微小サイズは、介在物と母相との界面エネルギーや歪エネルギーを考慮するとフェライト粒の核生成箇所としては作用しない可能性が示唆されている<sup>11,13)</sup>。今後の研究を待たねばならないが、微小介在物の性状を調べる必要性が示唆される。これらの微小介在物の数密度は高くなる傾向にあり、複数個の微小介在物が一個のベイナイト核生成に関与している可能性が高い。微小介在物が炭素濃度の分布状態や母相の歪場に及ぼす効果に対する解析が不可欠となろう。

##### 4.3 初析フェライト粒等の生成に及ぼす酸化物介在物の効果

初析フェライト粒等の核生成に寄与すると考えられる酸化物系介在物のサイズはベイナイト変態の場合に比べて、非常に大きな値をとっているようである。しかし、本研究では臨界サイズの存在を指摘しているわけではない。初析フェライト生成のごとき長範囲拡散を伴う変態では保持温

度に依存してフェライト粒生成速度（核生成および成長の二因子に依存する）が変化することは否めない。つまり、粒径の大きい介在物に優先的にフェライトが核生成して成長すれば、その近傍にある小さな粒径の介在物へのフェライト核生成が遅れる傾向にあるために、最初に大きい介在物に生成したフェライト粒が成長し、小さな粒径の介在物を包み込んでしまうと考えられる。したがって、大きい介在物に核生成したフェライト粒の成長速度が抑えられるような、より低温での保持を行うと小さな粒径の介在物へのフェライト核生成が生ずるようになり、フェライト粒数密度が上昇すると考えられる。

ただし、この場合も介在物数密度の上昇につれて、各介在物による母相内での歪場が重なり合い介在物の臨界サイズの存在が疑わしきものになる可能性がある。

## 5. まとめ

(1) 試料TMOに比べて、試料TOにおいて初析フェライト粒および粒内ベイナイトの密度が高い。このことは、Ti-酸化物系介在物がこれらの核生成サイトとして非常に有効に働いていることを示唆している。

(2) 約 $0.05\mu\text{m}\phi$ 以下のサイズの介在物がベイナイト核生成に寄与していると考えられるが、複数個の微小介在物が一個のベイナイト核生成に関与している可能性が高い。

終わりに、本研究の遂行にあたり、(社)日本鉄鋼協会

から第12回鉄鋼研究振興助成による御援助を賜ったことを明記し、ここに深く感謝申し上げます。さらに、分析型透過電子顕微鏡の利用に際しては、愛媛大学総合科学支援センターに御高配をいただきました。ここに深く感謝申し上げます。

## 文 献

- 1) K.Yamamoto, T.Hasegawa and J.Takamura: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 1169.
- 2) F.Ishikawa, T.Takahashi and T.Ochi: *Metall. Trans. A*, **25A** (1994), 929.
- 3) J.L.Lee and Y.T.Pan: *Metall. Trans. A*, **24A** (1993), 1399.
- 4) T.Funakoshi, T.Tanaka, S.Ueda, M.Ishikawa, N.Koshizuka and K.Kobayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **63** (1977), 303.
- 5) N.Sugita, N.Kimura, T.Furuhara and T.Maki: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 1311.
- 6) J.Yamaguchi, T.Furuhara and T.Maki: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 575.
- 7) M.Shigesato, M.Sugiyama, R.Uemori and Y.Terada: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 534.
- 8) K.Yamamoto, S.Matuda, T.Haze, R.Chijiwa and H.Mimura: Symp. on Residual and Unspecified Elements in Steel, ASTM, Philadelphia, PA, (1989), 266.
- 9) J.S.Byun, J.H.Shim, Y.W.Cho and D.N.Lee: *Acta Mater.*, **51** (2003), 1593.
- 10) J.H.Shim, Y.W.Cho, S.H.Chung, J.D.Shim and D.N.Lee: *Acta Mater.*, **47** (1999), 2751.
- 11) Y.Morikage, K.Ooi, A.Kawabata and K.Amano: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 40.
- 12) R.T.DeHoff and F.N.Rhines 著、牧島邦夫ら訳：計量形態学—ミクロ組織をはかる（訂正版）、内田老鶴圃、東京、(1983)、167.
- 13) P.Krauklis, F.J.Barboro and K.E.Eastering: Proc. Int. Conf. on Martensitic Transformations, Monterey Institute of Advanced Studies, California, (1992), 439.