



780 MPa 級高強度鋼溶接金属の組織に及ぼす Ti, B の影響

畑野 等*・中川 武*²・杉野 毅*²・原 則行*³

Effect of Ti and B on Microstructure of 780 MPa Class High Strength Steel Weld Metal

Hitoshi HATANO, Takeshi NAKAGAWA, Takeshi SUGINO and Noriyuki HARA

Synopsis : The effect of Ti and B on the microstructure of 780 MPa class high strength steel weld metal was investigated. It was found that the morphology of bainitic ferrite of weld metal was changed from lath-like into acicular type by adding Ti. It was also revealed that the morphology of bainitic ferrite in the Ti bearing weld metal reverted to lath-like by adding B. The change of microstructure by the Ti addition could be explained by the promotion of nucleation of acicular type bainitic ferrite, which was bainitic ferrite nucleated at Ti-oxides inside of austenite grains. It was supposed that segregation of free B around Ti-oxides restrained the nucleation of bainitic ferrite on Ti-oxides.

Key words : high strength steel; weld metal; microstructure; bainite; acicular ferrite.

1. 緒言

鋼構造物の大型化にとまない、780 MPa 級以上の高強度鋼は多くの鋼構造物、例えば明石海峡大橋を代表とする長大橋¹⁾やジャッキアップリグなどの海洋構造物、揚水発電所の水圧鉄管²⁾など様々な分野で適用されてきている。最も高強度鋼の適用が進んでいる水圧鉄管においては、1970年代以降780 MPa 級鋼が多数適用されてきており、1990年代には950 MPa 級鋼も適用されるに至っている²⁾。高強度鋼の適用は許容応力の向上などの多くのメリットがあるため今後もあらゆる分野で適用が拡大していくと考えられるが、鋼材および溶接部の高靱化による安全性の一層の向上や溶接施工性の改善など、適用拡大のための解決すべき課題は未だ多く残されている³⁾。

上述の状況において、高強度鋼板の高性能化に関する研究は多数取り組まれてきているが^{4),5)}、溶接金属（溶接材料）に関する研究例は少なく^{6),7)}、高性能化に重要である組織微細化に関する基礎的な知見も未解明のままとなっている。フェライト/パーライト組織が主体である590 MPa 級以下の溶接金属に関してはこれまでに多数の研究が行われ⁸⁾⁻¹²⁾、溶接金属の微細化にはTi, Bの添加が重要であり、Ti, Bの最適添加により粒内フェライトが微細に生成し、溶接金属の高靱化が図れることが明らかとなっている。しかし、ベイナイト/マルテンサイト組織を主体とする780 MPa 級以上の溶接金属に関しては、溶接金属組織に与える合金元素の影響はほとんど研究されておらず、590 MPa 級溶接金属の組織微細化に対して最も重要な元素であるTi, Bの影響に関しても十分な研究がなされている

とはいえない。

そこで本研究では、ベイナイト/マルテンサイト組織を主体とする780 MPa 級鋼の溶接金属の組織微細化に対する指針を得ることを目的に、780 MPa 級の溶接金属の組織に及ぼすTi, Bの影響について調査した。本報告では、被覆アーク溶接法で作製した溶接金属について調査した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材料および溶接条件

被覆アーク溶接法 (SMAW) を用いて Table 1 に示す溶接条件で供試材料となる溶接金属を作製した。開先形状、積層方法は Fig. 1 に示した。供試溶接金属の化学成分を Table 2 に示す。Evans は 490 MPa 級 SMAW 溶接金属において 1.8% Mn で Ti 量が 0.005~0.025% において、粒内フェライトが多量に生成することを報告している¹¹⁾。また、Si は、490 MPa 級 SMAW 溶接金属において、Ti 量が 200~300 ppm で B 量を 30~60 ppm 含む溶接金属は、粒内フェライトが多量に生成し、良好な靱性を示すことを報告している¹¹⁾。そこで本研究では、Mn 量を 1.8% とした上で、溶接金属の引張強度が 780 MPa 級となるように Ni, Mo を添加した成分 (A) に対し、Ti を 0.01~0.02% 添加した成分 (B) と

Table 1. Welding conditions.

Current (A)	Voltage (V)	Speed (mm/min)	Heat Input (kJ/mm)	Interpass Temperature (°C)
150	23~24	120	1.7	90~110

平成 16 年 11 月 25 日受付 平成 17 年 1 月 8 日受理 (Received on Nov. 25, 2004; Accepted on Jan. 8, 2005)

* (株) 神戸製鋼所材料研究所 (Materials Research Laboratory, Kobe Steel Ltd., 1-5-5 Takatsukadai Nishi-ku Kobe 651-2271)

*² 神鋼溶接サービス (株) 技術調査部 (Technical Section, Shinko Welding Service Co., Ltd.)

*³ (株) 神戸製鋼所溶接カンパニー (Technical Development Dept., Welding Company, Kobe Steel Ltd.)

Table 2. Chemical compositions of weld metals examined.

Weld metal	Chemical composition (mass%)										
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Mo	Ti	B	O	N
A(Ti free)	0.041	0.58	1.77	0.004	0.003	2.71	0.78	0	<0.0002	0.026	0.0120
B(Ti bearing)	0.040	0.52	1.73	0.004	0.003	2.78	0.79	0.013	<0.0002	0.022	0.0150
C(Ti,B bearing)	0.039	0.64	1.84	0.004	0.003	2.83	0.82	0.016	0.0034	0.022	0.0096

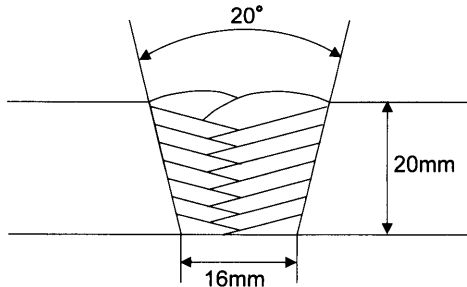


Fig. 1. Geometry of the weld metals produced.

Tiに加えてBを30~40ppm添加した成分(C)の、3種類の溶接金属を作製し、供試溶接金属とした。それぞれの供試溶接金属について、JIS Z 3111にしたがって引張強度を測定した。

2.2 溶接金属の組織観察および酸化物の同定

供試溶接金属の最終パス原質部組織について、ナイター腐食液を用いてエッチングした後、光学顕微鏡で観察した。また、下部組織を観察するため、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて薄膜法により観察した。さらに、溶接金属中の酸化物を同定するために、エネルギー分散型X線分析(EDX)を用いて組成分析するとともに、電解抽出した残渣についてX線回折測定を実施した。電解抽出は、最終パスの原質部から、10%アセチルアセトン-1%テトラメチルアンモニウムクロリド-メタノール溶液を電解液として用いて、200 A/m²以下の電流下で抽出し、0.1 μmのフィルターを用いた。

2.3 Bの存在形態と存在位置の調査

Bが添加された供試溶接金属(C)について、溶接金属中におけるBの存在形態と存在位置を調査した。変態開始前のBの状態がわかるように、最終パス原質部から、電解抽出された残渣中B量を測定し、測定された量をBの析出量とし、Total量からの差を固容量とした。電解条件、抽出条件は上記と同じ方法で行った。Bの存在位置については、二次イオン質量分析法(SIMS)を用いて調べた。

2.4 連続冷却変態特性の調査

それぞれの供試溶接金属の変態挙動を調査するために、3 mmφ×10 mmhの試験片をFormastor-EDP(富士電波工機製)を用いて、加熱温度1350°C×5sからの連続冷却変態特性(CCT)を調査した。冷却速度は、実際の溶接金属の冷却速度範囲を含むように、1~90°C/sとした。なお、本研究での溶接金属の溶接時の冷却速度は、Rosenthal式から540°Cで約18°C/sと推定された。

Table 3. Tensile properties of weld metals.

Weld metal	YS(MPa)	TS(MPa)	El.(%)
A(Ti free)	729	869	22
B(Ti bearing)	727	863	23
C(Ti,B bearing)	793	877	24

3. 実験結果

3.1 溶接金属の引張強度

それぞれの供試溶接金属の引張強度をTable 3に示す。ベース溶接金属(A)、Ti添加溶接金属(B)およびTi, B添加溶接金属(C)ともに、引張強度は860~880 MPaの範囲であり、Ti添加およびTi, B添加により引張強度は大きくは変化しない。

3.2 溶接金属組織に及ぼすTi添加およびTi, B添加の影響

それぞれの供試溶接金属の光学顕微鏡による組織観察結果をFig. 2に示す。ベース溶接金属(A)ではラス状組織が発達した組織であるのに対し、Ti添加溶接金属(B)は、針状で非常に微細な組織となっている。また、Ti, B添加溶接金属(C)は、ベース溶接金属と同様にラス状組織となっているが、ベース溶接金属よりも、若干ラス状が発達している。

各供試溶接金属の下部組織をTEMにより観察した結果をFig. 3に示す。いずれの溶接金属も、ラス組織間にフィルム状や塊状のMA(Martensite-Austenite constituent)と推定される第2相組織が存在したことから、マトリックス組織は上部ベイナイトであり、TEMで観察されるラス組織はベイニティックフェライトである。ベース溶接金属(A)はラス組織が束状になっており、γ粒界から核生成した典型的なベイナイト組織となっているのに対し、Ti添加溶接金属(B)は、酸化物からベイニティックフェライトが生成した粒内核生成型のベイナイト組織(以下、粒内ベイナイト)となっている。一方、Ti, B添加溶接金属(C)は、ベース溶接金属と同様に、ラス組織が束状になったベイナイト組織となっている。

3.3 酸化物に及ぼすTi添加およびTi, B添加の影響

それぞれの供試溶接金属中の酸化物についてTEM-EDXにより分析した結果を、Fig. 3に示す。ベース溶接金属(A)では、SiおよびMn主体の酸化物であるのに対し、Ti添加溶接金属(B)では、Ti, MnおよびSiを主体とする酸化物に変化している。また、Ti, B添加溶接金属(C)においてもTiMn主体の酸化物が生成している。Ti, B添加溶接金属

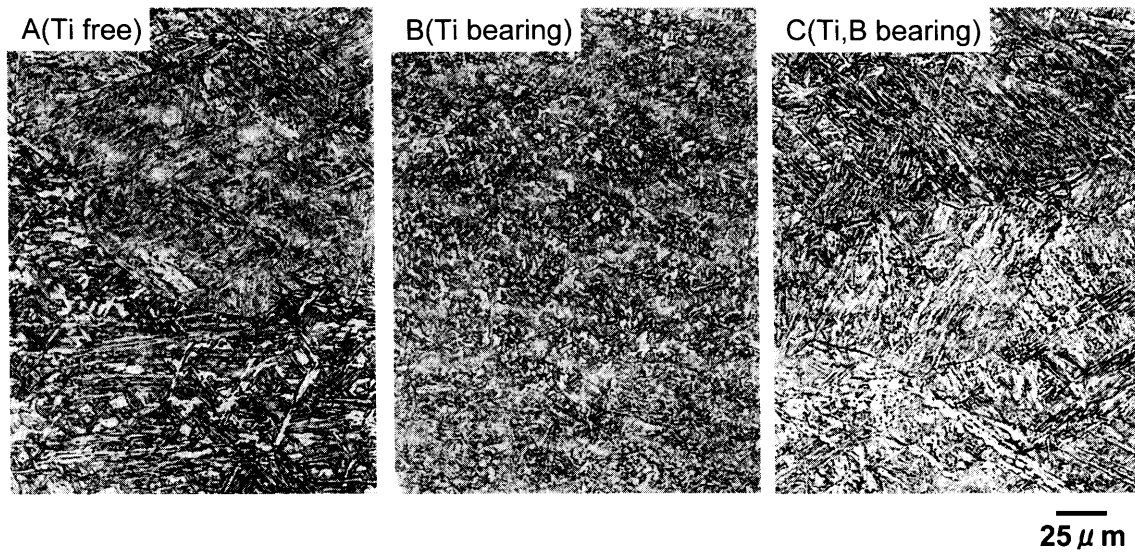


Fig. 2. Microstructures of weld metals.

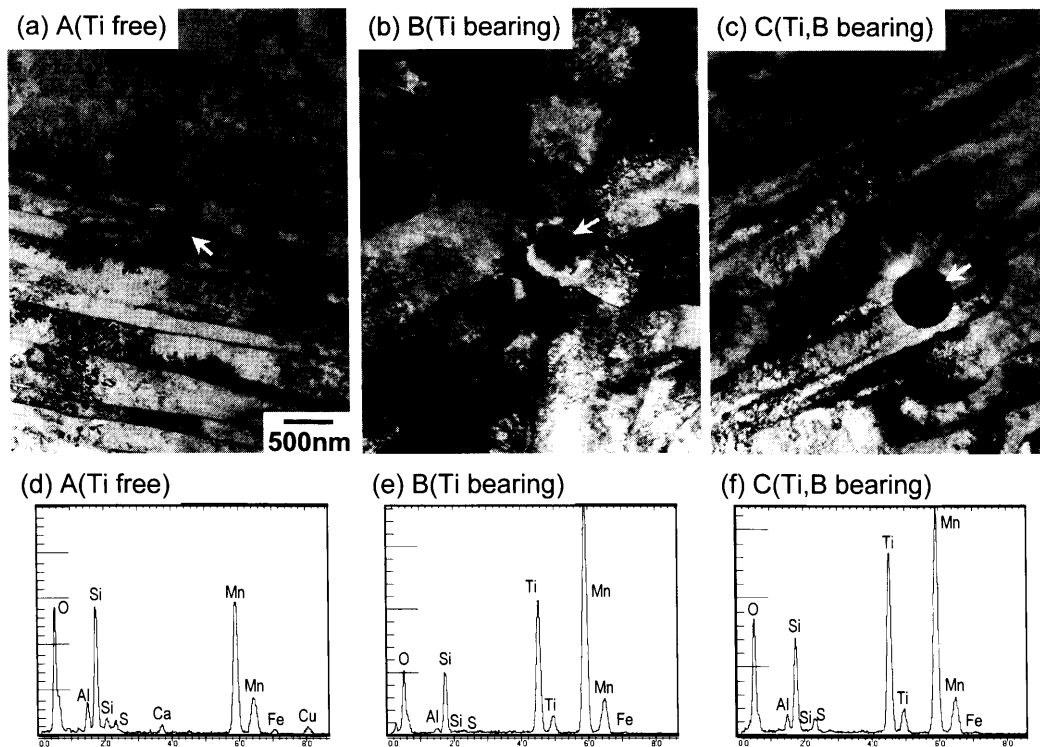


Fig. 3. TEM images of weld metals and EDX of oxides in weld metals. (a) TEM image of weld metal A, (b) TEM image of weld metal B, (c) TEM image of weld metal C, (d) EDX of the oxide in weld metal A, (e) EDX of the oxide in weld metal B, (f) EDX of the oxide in weld metal C.

の方が、酸化物中のTi割合が若干多くなっている。

Fig. 4に、Ti添加溶接金属 (B) およびTi, B添加溶接金属 (C) の電解抽出した残渣についてのX線回折測定結果を示す。Ti添加溶接金属 (B) に存在した酸化物は Mn_2TiO_4 が主であるが、Ti, B添加溶接金属 (C) ではTiOが主となっている。B添加により酸化物が Mn_2TiO_4 からTiOへと、Ti割合がより大きい酸化物へと変化したといえ、TEM-EDXの結果と対応している。

3・4 Bの存在形態と存在位置の調査

Ti, B添加溶接金属 (C) について、電解抽出法によりBの存在状態を調査した結果をTable 4に示す。Total量の半分が固溶していることから、変態前には17ppm以上のBが固溶していたものと考えられる。Fig. 5にSIMSによりBの存在位置を調査した結果を、測定位置での光学顕微鏡組織とともに示す。酸化物はTi, Mn主体であることからTi, Mnについても同時に調査し、酸化物の位置と対応させた。BはTi, Mnと同一位置から検出された。このことから、

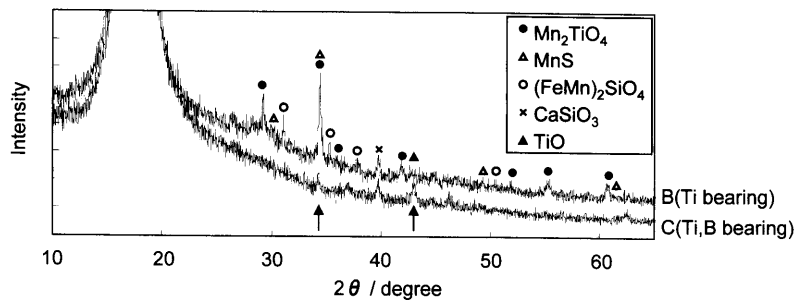


Fig. 4. Effect of B on structure of oxide in weld metal (resut of X-ray analysis).

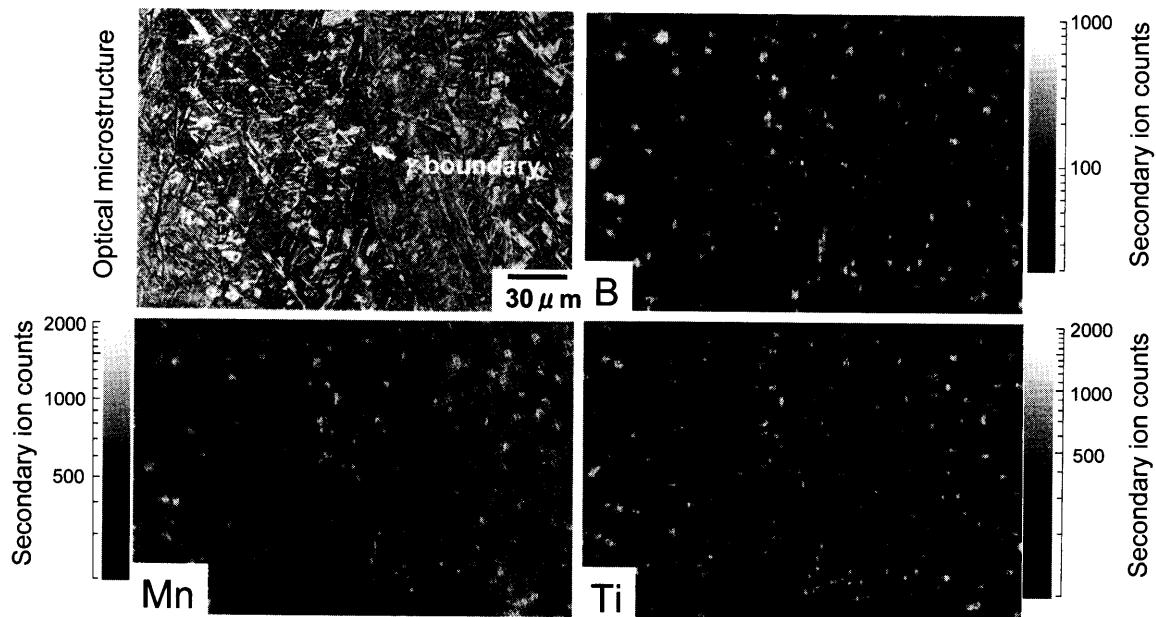


Fig. 5. B, Ti and Mn distribution in weld metal C (result of SIMS analysis).

Table 4. Boron content as precipitation in weld metal C.

Weld metal	Boron as precipitation (ppm)	Free boron (ppm)	Total boron(ppm)
C(Ti,B bearing)	17	17	34

ほとんどのBは酸化物に取り込まれている¹³⁾か、酸化物の周囲に析出、偏析¹⁴⁾しているものと考えられる。旧 γ 粒界からはほとんど検出されなかったが、SIMSの空間分解能が $1\mu\text{m}^2$ と大きいために、 γ 粒界でのBの偏析がSIMSの検出限界以下となってしまったためと考えられる。

3.5 連続冷却変態特性に及ぼすTi添加およびTi, B添加の影響

それぞれの供試溶接金属のオーステナイト化温度 $1350^\circ\text{C}\times 5\text{s}$ からのCCT線図をFig. 6に、冷却速度 $25^\circ\text{C}/\text{s}$ でのCCT後の光学顕微鏡による組織をFig. 7に示す。変態開始温度は10%変態終了温度とした。Fig. 7から、それぞれの溶接金属はCCT前の組織と同様に、Ti添加により針状の微細な組織となっており、ベース溶接金属(A)、Ti, B添加溶接金属は、ラス状の粗大な組織となっており、CCTは溶接金属の変態を再現できていると考えられる。

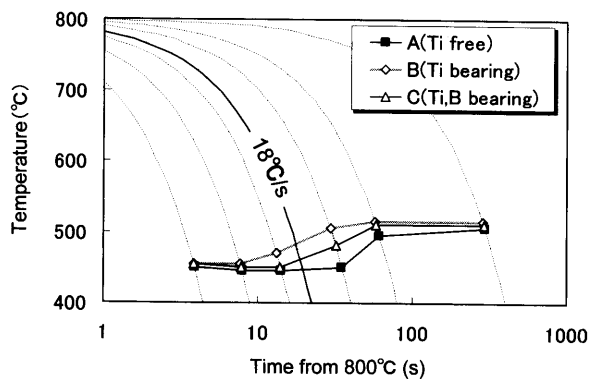


Fig. 6. Effect of Ti and B on CCT diagram (10% transformation curve).

Fig. 6から、Ms点と考えられる $90^\circ\text{C}/\text{s}$ での変態開始温度はいずれの溶接金属も同一であるが、本研究の溶接条件における冷却速度($18^\circ\text{C}/\text{s}$)では、それぞれの溶接金属で変態温度が変化している。即ち、ベース溶接金属(A)に対し、Ti添加溶接金属(B)は約 $40^\circ\text{C}/\text{s}$ 変態開始温度が高くなっている。また、Ti, B添加溶接金属(C)はTi添加溶接金属(B)に対し、 $20^\circ\text{C}/\text{s}$ 程度変態開始温度が低下している。このこ

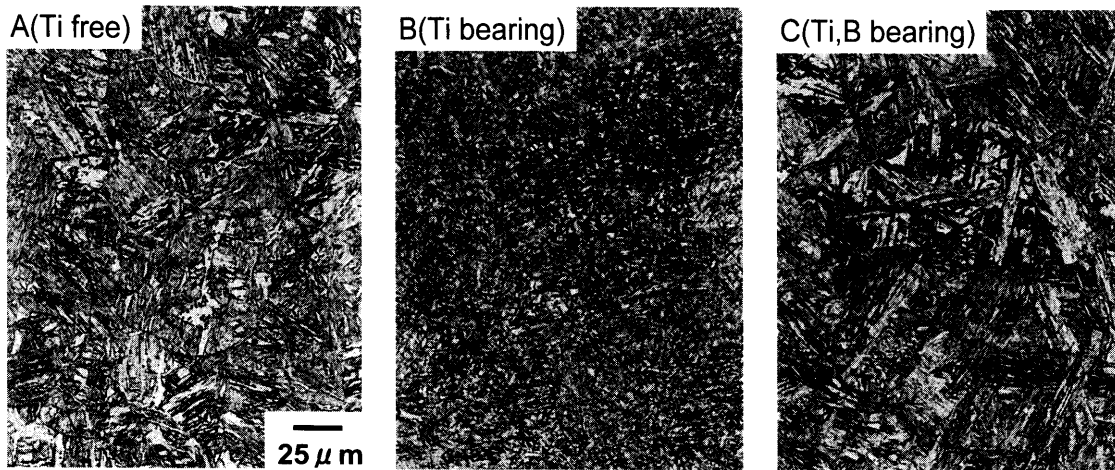


Fig. 7. Microstructures of weld metals after continuous cooling transformation at cooling rate of 25°C/s.

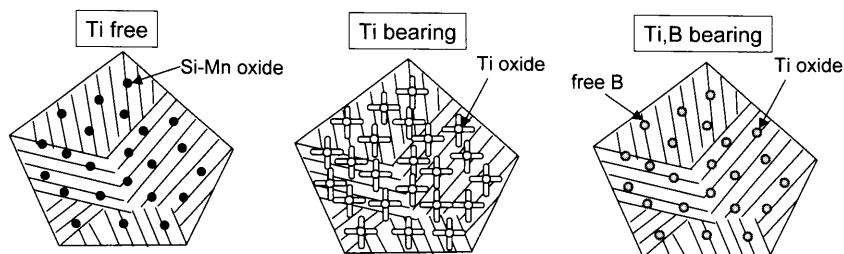


Fig. 8. Schematic illustration showing microstructure change mechanism by Ti and B bearing.

とから、Ti添加は変態温度を上昇させ、B添加は変態温度を低下させているといえる。

4. 考察

本研究の結果から、Ti添加によりラス状組織から、針状で非常に微細な組織へと変化すること、また、Tiと同時にBを添加した場合は、再度、ラス状の組織に変化することが明らかとなった。これらの組織変化について考察する。

Ti添加によるマトリックスの組織変化は、Si-Mn系酸化物がTi添加により、Ti-Mn-Siを主体とするTi系酸化物に変化することで、酸化物からのベイニティックフェライトの核生成が促進されたことによるものと考えられる。フェライト/パーライト組織が主体である590MPa級以下の溶接金属に関しては、Ti添加による溶接金属の組織変化について多く研究されてきており、フェライトの核生成サイトとなるTi酸化物が形成されることで、粒内針状フェライトの生成が促進されることが明らかとなっている⁸⁻¹²⁾。Si-Mn系酸化物はフェライトの核生成能が低いため、粒界のみしかフェライトが生成できないが、Ti系酸化物は粒界と同程度の核生成能があるため、粒内フェライトが多く生成する。本研究の溶接金属組織は、ベイニティックフェライト組織が主体であるが、ベイニティックフェライトの核生成頻度の支配因子は、 α/γ 界面エネルギー、歪エネルギー

ギーおよびフェライトの核生成の駆動力であり¹⁵⁾、基本的にはフェライトと同一である。このことから、核生成サイトになる要件もフェライトの場合と同一と考えられ、Ti系酸化物はベイニティックフェライトの核生成も促進すると推察できる。粒内からの核生成が促進されていることは、CCTの結果からも裏付けられる。Fig. 5からベース溶接金属(A)に対し、Ti添加溶接金属(B)では変態温度が40°C高まっている。一方、ベース溶接金属(A)は粒界から生成したベイニティックフェライトが主体であるのに対し、Ti添加溶接金属(B)は粒内から核生成したベイニティックフェライトが主体であることから、Ti酸化物から核生成したベイニティックフェライトは、粒界から生成したベイニティックフェライトよりも高温で変態開始するといえる。即ち、Ti酸化物は粒界よりもベイニティックフェライトの核生成能が高いと考えられる。

一方、B添加によるマトリックス組織のラス状化に関しては、フリーBが酸化物周囲に偏析することにより、Ti酸化物のベイニティックフェライトの核生成能を抑制したためと考えられる。Bがマトリックス組織に与える影響に関しては、(a) Bが酸化物を変化させることで与える影響 (b) Bの析出物として与える影響 (c) フリーBとして与える影響、の3つが考えられる。まず、(a) 酸化物を変化させることで与える影響について、考察する。B添加により酸化物が Mn_2TiO_4 からTiOに変化しているが、ベイニティック

フェライトの核生成能について、森らは、TiOが α -Feとの結晶整合性がよいことから、粒内針状フェライトの核生成を促進するとしている⁸⁾が、濱田らは、 M_3O_4 型のスピネル型酸化物が α -Feとの結晶整合性がよく、粒内針状フェライトの核生成を促進すると報告しており¹⁰⁾、いずれも、核生成能としては、大きな差はないものと考えられる。このことから、酸化物の変化によりマトリックス組織が変化したとは考え難い。次に、(b) Bが析出物として与える影響には、BはBN, $Fe_{23}(CB)_6$ などを形成することが知られているが、いずれもフェライトの核生成を促進すると報告されている^{16,17)}。CCTの結果から、B添加により変態が抑制されていることから、Bの析出物による影響とは考えられない。一方、(c) フリーBとして与える影響に関しては、フリーBは γ 粒界に偏析し、界面エネルギーを低減させることで拡散型変態を抑制することが知られている。ベイニティックフェライトの変態に対しても、フリーBが変態を抑制することが報告されている¹⁸⁾。また、Bは溶接後の溶接金属中では、酸化物の周囲にフリーBとして存在することが報告されている¹⁴⁾。本研究においては、Fig. 5からBはTi酸化物の周囲に存在すること、Fig. 6のCCTから変態を抑制していることが明らかとなった。これらのことから、ベイナイト主体の溶接金属においては、B添加によりフリーBがTi酸化物の周囲に偏析することで、Ti酸化物と γ との界面エネルギーを低下させ、粒内ベイナイトの核生成を抑制していると推察できる。一方、 γ 粒界においてもBの偏析によりベイニティックフェライトの核生成が、ある程度は抑制されていると考えられる。Fig. 5のSIMSの結果からは γ 粒界へのBの偏析は認められなかったものの、SIMSで検出できない程度のBの偏析は生じていると考えられる。しかし、Ti酸化物の周囲に対して γ 粒界に偏析するBの密度が低い、或いは、Bによる核生成の抑制量がTi酸化物の方が大きい、などの理由により、 γ 粒界よりもTi酸化物のベイニティックフェライトの核生成が大きく抑制されたため、 γ 粒界から核生成したベイニティックフェライト主体の組織となったものと考えられる。

590 MPa級以下の溶接金属に関しては、BはTiとの組み合わせにより、粒内フェライトの生成を促進することが知られており¹¹⁾、本研究の粒内ベイナイトにおける場合は異なる。これは、590 MPa級以下においては粒内フェライトよりも変態温度の高い粒界フェライトをフリーBが抑制することで粒内フェライトの生成を促進しているのに対し、ベイナイト主体の溶接金属では、粒内ベイナイトが最も変態温度が高いために、フリーBは粒内ベイナイトの変態を抑制するものと考えられる。

上記の溶接金属組織に及ぼすTiおよびBの影響のメカニズムの考察をFig. 8に示した。ベイナイト/マルテンサイト組織主体の溶接金属においては、Tiフリーの場合は γ 粒界からラス状のベイナイト組織が形成されるが、Ti添加に

よりTi系酸化物が生成し、Ti酸化物がベイナイトの核生成サイトとなることで、粒内ベイナイトが多数生成し、微細な組織となる。また、Ti添加溶接金属にさらにBを添加すると、Ti酸化物の周囲にフリーBが偏析し、界面エネルギーを低下させることで、Ti酸化物からのベイナイトの生成が抑制され、 γ 粒界からラス状ベイナイトが再度形成されるようになると考えられた。

5. 結言

ベイナイト/マルテンサイト組織を主体とする780 MPa級高強度鋼溶接金属の組織に及ぼすTi, Bの影響について調査した結果、以下の結論を得ることができた。

(1) Ti添加によりラス状組織から粒内ベイナイトが生成した微細組織に変化する。さらに、Bを添加すると、ラス状組織に戻る。

(2) Ti添加により Mn_2TiO_4 およびTiOなどのTi系酸化物が生成し、それらがベイニティックフェライトの核生成サイトとなることで、微細な粒内ベイナイトが生成したものと考えられた。

(3) BはTi酸化物の周囲にフリーBとして偏析することで、Ti酸化物と γ との界面エネルギーを低下させ、Ti酸化物からの粒内ベイナイトの核生成を抑制し、ラス状組織を生成させると考えられた。

文 献

- 1) 高張力鋼 (780N/mm²級鋼) の建築構造物への適用, (社) 日本鋼構造協会編, 東京, (1998), 48.
- 2) 高張力鋼 (780N/mm²級鋼) の建築構造物への適用, (社) 日本鋼構造協会編, 東京, (1998), 26.
- 3) 高張力鋼 (780N/mm²級鋼) の建築構造物への適用, (社) 日本鋼構造協会編, 東京, (1998), 167.
- 4) H.Hatano: *Tetsu-to-Hagané*, **90** (2004), 271.
- 5) Y.Okamura, T.Kasuya, R.Yamaba, M.Tanaka and H.Tamehiro: *Steel Constr. Eng.*, **1** (1994), 53.
- 6) H.Honma and N.Mori: *J. Jpn. Weld. Soc.*, **52** (1983), 218.
- 7) N.Hara: *Expected Materials for the Future*, **2** (2002), 36.
- 8) N.Mori, H.Honma, S.Okita and M.Wakabayashi: *J. Jpn. Weld. Soc.*, **50** (1981), 174.
- 9) N.Mori, H.Honma, M.Wakabayashi and S.Okita: *J. Jpn. Weld. Soc.*, **50** (1981), 786.
- 10) M.Hamada, T.Takayama and Y.Komizo: *Preprints of the National Meeting of J.W.S.*, **59** (1996), 408.
- 11) Z.Si, Z.Wang, P.Liu, D.Yu and L.Liu: *Chin. J. Met. Sci. Technol.*, **8** (1992), 294.
- 12) G.M.Evans: *Weld. J.*, **72** (1993), 123. S.
- 13) K.Yamamoto, T.Hasegawa and J.Takamura: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 1169.
- 14) K.Yamashita, H.Hatano, T.Sugino, A.Gotoh and N.Hara: Proc. 7th Int. Symp. JWS 2001 Kobe, (2001), 737.
- 15) H.K.D.H.Bhadeshia: *Bainite in Steels II*, IOM Communications Ltd, London, (2001), 135.
- 16) T.Funakoshi, T.Tanaka, S.Ueda, M.Ishikawa, N.Koshizuka and K.Kobayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **63**, (1977), 303.
- 17) Y.Ohno, Y.Okamura, S.Matsuda, K.Yamamoto and T.Mukai: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 1010.
- 18) H.Hatano: *Tetsu-to-Hagané*, **89**, (2003), 362.