

溶接金属におけるアシキュラーフェライト 生成・成長のその場観察

寺崎 秀紀*・山田 知典*²・小溝 裕一*

In-situ Observation of Nucleation and Growth of Acicular Ferrite in Weld Metal

Hidenori TERASAKI, Tomonori YAMADA and Yu-ichi KOMIZO

Synopsis : Acicular ferrite is regarded as being the most desirable microstructural feature, from the strength and toughness point of view, in mild and low alloy steel weld metals. Recent evolution and diversity of mechanical property for base metal demand the same property to the weld. Thus, the understanding of the formation mechanism of acicular ferrite microstructure in weld is one of the essential issues for low alloy steel welds.

We have suggested that high-temperature laser scanning confocal microscopy was suitable system to make clear the nucleation site of precipitate in rapid cooling process, such as welding. In the present work, the morphological development of acicular ferrite, was in-situ observed during weld cooling. The sample designed to form acicular ferrite microstructure was heated and cooled in infrared imaging furnace and the morphological developments were directly observed using laser scanning confocal microscopy.

The nucleation and growth at inclusion, sympathetic nucleation and impingement events of acicular ferrite were directly shown in high-time resolution.

Key words: acicular ferrite; bainite; inclusion; nucleation site; *in-situ* observation; weld.

1. 緒言

低合金鋼溶接金属においてアシキュラーフェライトは、強度、靱性の点から最も理想的な組織であるとみなされている。これは小粒径、大角粒界という組織の特徴によるものである^{1,2)}。近年の母材の機械的性質の進歩、多様化は同等の性質を溶接金属に要求している。したがって、引張強さ500~700 MPaの高張力鋼用溶接金属の場合、アシキュラーフェライト組織形成機構の理解は必須の知見である。

アシキュラーフェライトの形成、組織の分類(変態機構)に関して、数多くの研究が発表されている。核生成に伴う自由エネルギー変化の見積もり³⁾や等温変態終了時の γ オーステナイトの炭素濃度計算結果⁴⁾(T_0 コンセプト⁵⁾)より、アシキュラーフェライトはベイニティックフェライトに分類されている。また低合金鋼溶接金属の連続冷却変態図(WM-CCT図)が作成され、アシキュラーフェライトは変態図中ベイナイト領域で形成されることが示された^{1,2)}。アシキュラーフェライトの不均一核生成サイトは介在物であると一般的に言われており、オーステナイト粒界とのサイト競合が、オーステナイト粒径³⁾や粒界フェライト^{6,7)}またはボロン偏析^{1,7-9)}によるオーステナイト粒界サイト抑制の点から数多く議論されている。オーステナイト粒界サイトからのフェライト生成が抑制された場合、マト

リックスとの界面エネルギーが高い介在物は有効な核生成サイトとなると説明されている^{1,2,8,10)}。アシキュラーフェライトが介在物をサイトとして生成、成長すれば、その際に形成されるオーステナイト/フェライト界面が新たなアシキュラーフェライト核生成サイトとなること(シンパシティック核生成)も提案されている^{6,11)}。さらにアシキュラーフェライト生成によるオーステナイト相の減少に伴い、生成したフェライト同士の衝突が生じ形成される組織形態に影響を与えていることも提案されている^{6,11)}。以上提案されている組織形態の形成機構は溶接後の試験片解析をベースに議論されている。

本研究では、冷却過程におけるアシキュラーフェライト組織形成挙動のその場観察を行った。アシキュラーフェライトが形成されるように成分調整されたサンプルを赤外線加熱炉で計画的に加熱・冷却し、その形態変化を共焦点光学系を持つレーザ顕微鏡でその場観察した。介在物サイトでのアシキュラーフェライトの生成、成長、シンパシティック核生成、アシキュラーフェライト同士の衝突の高時間分解能観察結果を示す。

2. 実験方法

溶接速度0.0217 m/s, 溶接入熱 5.1×10^6 J/mでサブマージ

平成18年6月26日受付 平成18年9月1日受理 (Received on June 26, 2006; Accepted on Sep. 1, 2006)

* 大阪大学接合科学研究所 (Joining and Welding Research Institute, Osaka University, 11-1 Mihogaoka Ibaraki 567-0047)

* 2 大阪大学大学院 (Graduate School, Osaka University)

Table 1. Weld metal composition, mass%.

C	Mn	P	S	Si	Mo	V	Nb	Al	Ti	B*	O*	N*
0.085	1.75	0.015	0.006	0.37	0.1	0.04	0.022	0.035	0.015	40	480	41

*Values are given in ppm

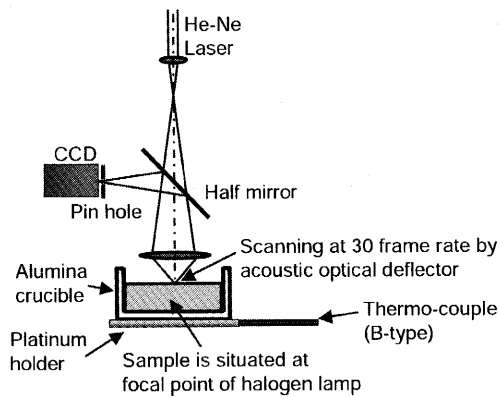


Fig. 1. Schematic illustration for the optical system in high temperature laser scanning confocal microscopy system.

アーク溶接を行い、溶接金属からサンプルを採取した。溶接金属の化学組成を Table 1 に示す。化学組成はアシキュラーフェライト形成用に設計されたものである。高い酸素濃度は一般的な大入熱溶接プロセスであるサブマージアーク溶接金属の特徴であり、溶接金属の焼き入れ性に影響を与える^{1,2)}。ボロン偏析によりオーステナイト粒界サイトからのフェライト生成を抑制する目的で、トレース元素(Al, Ti, N)濃度を酸素、ボロン濃度との関係において調整している^{1,12)}。ボロン偏析量は次節で簡単に見積もる。

アシキュラーフェライト組織形成過程その場観察には、高温レーザ顕微鏡システムを用いた。このシステムは共焦点光学系をもつレーザ顕微鏡と赤外線加熱炉から構成される。このシステムの詳細は多数報告されている¹³⁻¹⁶⁾。Fig. 1 に赤外線加熱炉内の試料フォルダと光学系の模式図を示す。共焦点光学系においては合焦点のレーザ反射光のみを検出するために、高温輻射に対応することが可能となる。走査速度の速さ(30フレーム/秒)は音響光学素子によるものである。試料は5.3mm径、0.2mm厚さに加工され、観察面を鏡面研磨した。試料フォルダには高純度アルミナ坩堝を使用し試料を入れ、背面にB型熱電対が取り付けられた白金台上に設置した。雰囲気は99.99996%の高純度アルゴンガスで置換した(大気圧)。本研究では、Fig. 2 に示す熱サイクルを試料に与えた。800°Cから500°Cまでの冷却時間は153秒であり、エレクトロスラグ溶接法のような大入熱溶接を模擬した熱サイクルである。この冷却時間に対応する溶接の入熱は約 4.92×10^7 J/mと見積もることができる¹⁷⁾。

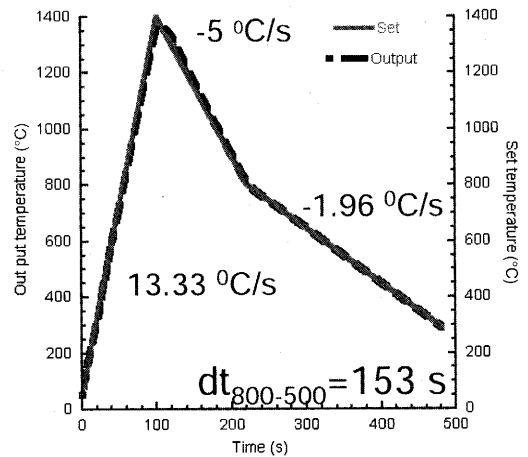


Fig. 2. Time-temperature diagram for thermal cycle set and outputted in infrared furnace.

3. 実験結果および考察

Fig. 3 に組織形態変化のその場観察結果(637-622°C)を示す。図中矢印はアシキュラーフェライトの成長方向を示す。オーステナイト粒界(観察対象としているオーステナイトの粒径は約100 μm)におけるフェライト生成が抑制されており、粒内から矢印に示すようにアシキュラーフェライトが生成、成長している。Fig. 3において観察されるアシキュラーフェライトの生成サイトとしては二つ考えられる。一次のアシキュラーフェライトが生成する介在物サイトと、観察表面下で生成したアシキュラーフェライトが形成するフェライト/オーステナイト界面(シンパシティック核生成)の2つである。介在物サイトにおける核生成、成長の動的な証拠をFig. 4に示す。介在物からのアシキュラーフェライト成長は明らかであり、介在物のサイズは2.5 μm以下であった。観察全体を通じて(637-552°C)介在物からの核生成・成長は6ケース直接観察することができ、すべての介在物のサイズは2.5 μm以下であった。

以上の介在物核生成サイトの有効化の一因はオーステナイト粒界へのボロン偏析であり、その成分設計効果を直接的に検証することができた。McLean¹⁸⁾は粒界サイト数に対するサイト占有原子数 X_B を与える平衡偏析式を導いた。

$$X_B = \frac{kx}{1+kx} \dots\dots\dots(1)$$

ここで x は X の初期値で本研究ではボロン濃度: 0.000209 (40 ppm)である。また $k = \exp(\Delta G_b/RT)$ であり、 R はガス定数、 T は平衡温度、 ΔG_b は偏析エネルギーである。

McLean¹⁸⁾によって示されたフィック第2法則式の半無限境界条件における解を使用して、高温(本研究では1400°C: Fig. 2)から各温度に等温保持した場合に、 X_B に至るまでに必要な時間を計算することができる。計算結果は時間-温度線図においてCカーブを示し、これはUeno and

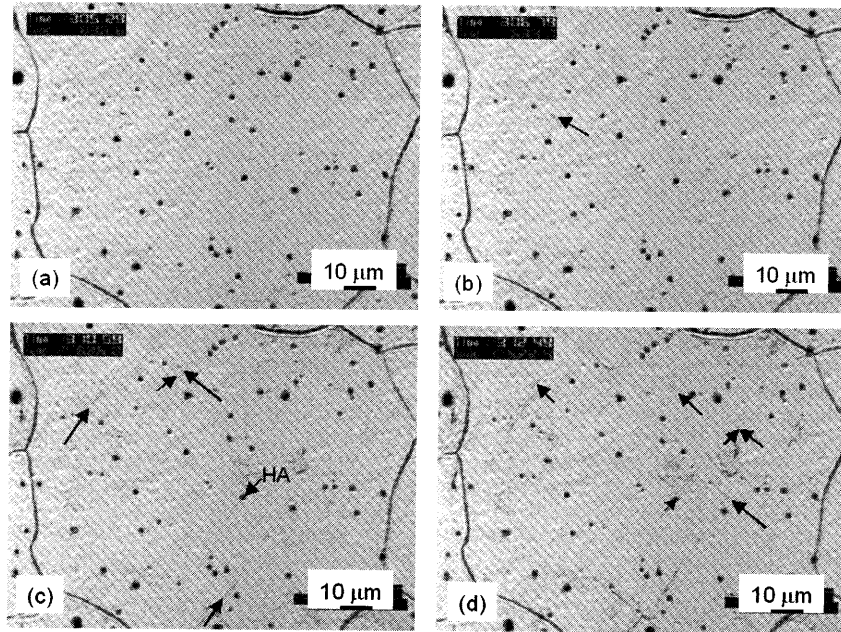


Fig. 3. *In-situ* observation of morphological development along thermal cycle shown in Fig. 2 (637–622 centigrade): The corresponding temperature was (a) 637°C, (b) 634°C (c) 626°C and (d) 622°C, respectively. The aspect ratio of ferrite plate marked 'HA' resulted in 0.06.

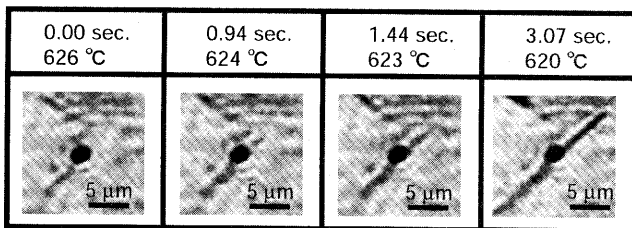


Fig. 4. *In-situ* observation of morphological development for acicular ferrite plates nucleating at inclusion.

Inoue¹⁹⁾によって実験的に示されたとおりである。本研究におけるボロン偏析挙動の計算結果をFig. 5に示す。Ueno and Inoueによる実験結果(Fig. 2¹⁹⁾)より ΔG_B を85000 [J/mol]と見積もった。1000°Cから900°Cまでの冷却時間が20秒であるので、950°Cで20秒等温保持をしたと仮定した場合、 X_B の値は0.35と見積もられた。以上簡単にボロン偏析量を見積もったが、正確にはボロン量のみならずチタン、酸素、窒素量とともに考察する必要がある^{1,9,12)}。

Fig. 6にFig. 3に続く組織形態変化のその場観察結果(621~613°C)を示す。この段階においては、シンパシティック核生成⁶⁾と呼ばれる生成機構によって核生成したアシキュラーフェライトの割合が増加する。シンパシティック核生成の直接観察結果をFig. 7に示す。すでに成長しているアシキュラーフェライトと未変態オーステナイトマトリックス境界を核生成サイトとして、新たなアシキュラーフェライトが成長していく様子が観察できた。この機構によるアシキュラーフェライトの生成・成長により未変態オーステナイト相率は急激に低下し、アシキュラーフェライト同士の衝突が観察されるFig. 8にフェライト同

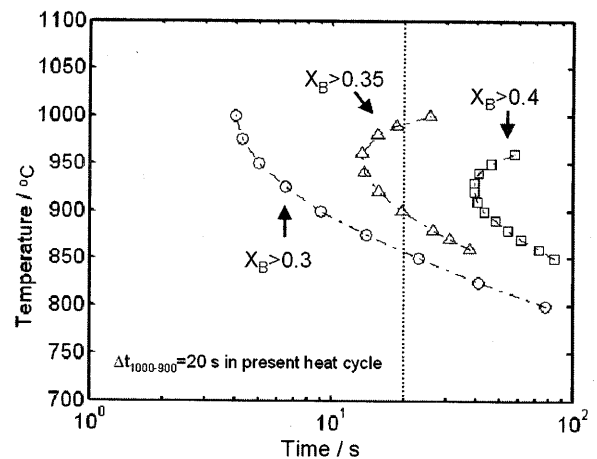


Fig. 5. Calculated isothermal segregation curve of boron in γ -austenite grain boundary.

士の衝突の直接観察結果を示す。衝突後フェライトの成長は停止する。これにより、アシキュラーフェライト特有の格子状の形態^{6,11)}が形成される。Fig. 3(c)において'HA'とマークされたフェライトプレートは冷却過程において成長を続け、最終的にプレートのアスペクト比(幅/長さ)は0.06となった。一方、Fig. 8のように衝突したフェライトプレートのアスペクト比は0.15であった。この観察結果は変態温度が低下するにつれてアスペクト比が低下するというThewlisら²⁰⁾の急冷サンプルの観察結果に一致する。

Fig. 9にFig. 6に続く組織形態変化のその場観察結果(608~552°C)を示す。552°Cにおいて形態の変化つまり相変態は停止し、室温まで変化はなかった。Fig. 3, 6, 9において観察された矢印をFig. 10のようにまとめて表示してみると、アシキュラーフェライトの成長方向はランダムでは

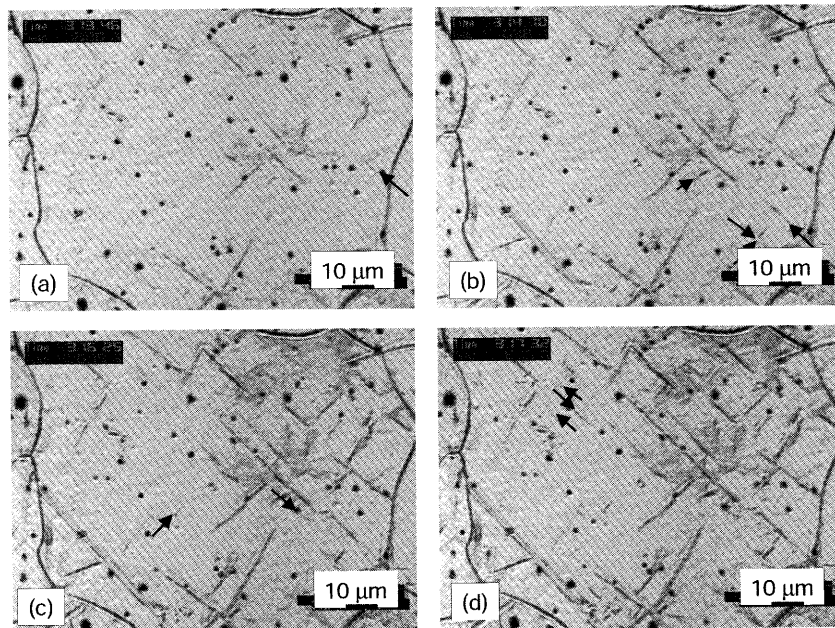


Fig. 6. *In-situ* observation of morphological development along thermal cycle shown in Fig. 2 (621–613 centigrade): The corresponding temperature was (a) 621°C, (b) 618°C (c) 615°C and (d) 613°C, respectively.

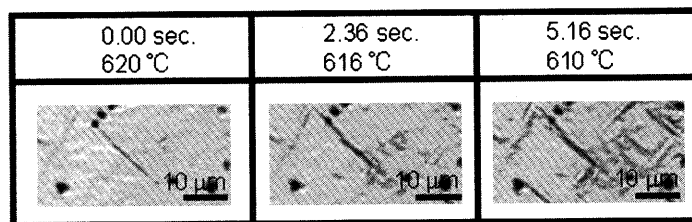


Fig. 7. *In-situ* observation of morphological development for sympathetic nucleation.

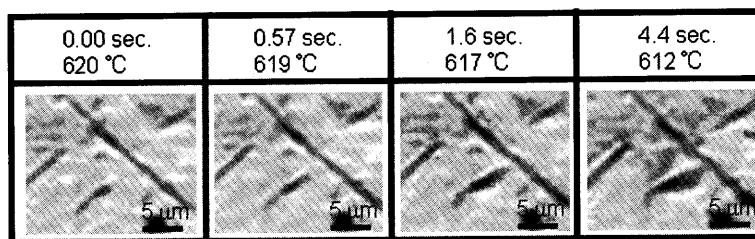


Fig. 8. *In-situ* observation of hard impingement between acicular ferrite plates.

無く、オーステナイトマトリックスと方位関係を有していることが確認できる。StrangwoodとBhadeshia²¹⁾はオーステナイトマトリックス(Fe-0.2C)とアシキュラーフェライトの結晶方位関係としてKurdjumov-Sachs (KS) 関係を示した。そのためFig.10の四方位はKS関係における晶癖面 $\{111\}_{\text{FCC}}$ に対応していると考えられる。冷却後のサンプルを鏡面研磨し2%ナイトールで腐食した。腐食後のマイクロ組織をFig.11に示す。格子状の組織形態が観察され、本研究でその場観察された各組織形態形成機構を反映している。

走査型電子顕微鏡と蛍光X線分析装置(EDX)を用いて試験後の試料中介在物の観察を行った。Fig. 4の観察結果(介在物からのフェライト生成)と同じサイズの介在物が

9個観察することができ、それぞれEDX分析を行った結果、すべての介在物において、アルミ、マンガン、酸素の含有量が高い結果となった(つづいてチタン、珪素)。これらの元素は介在物/フェライト間の半整合歪エネルギーが小さいために有効核であるとされている(ミスフィット最小基準⁵⁾) Galaxite ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnO}$:スピネル構造)の成分である^{8,20,22,23)}。Table 2に示すようにアルミ/酸素の質量比を高めコランダムアルミナを介在物として生成させたサンプルにFig. 2と同じ熱履歴を与えた場合、フェライト生成サイトはFig.12のようにオーステナイト粒界となり、対応する溶接後の組織はFig.13のようにベイナイト主体の組織形態となった。コランダムアルミナとフェライトのミスフィット値は高く²⁴⁾、上述の基準とFig.12, 13の結果は矛盾しない。

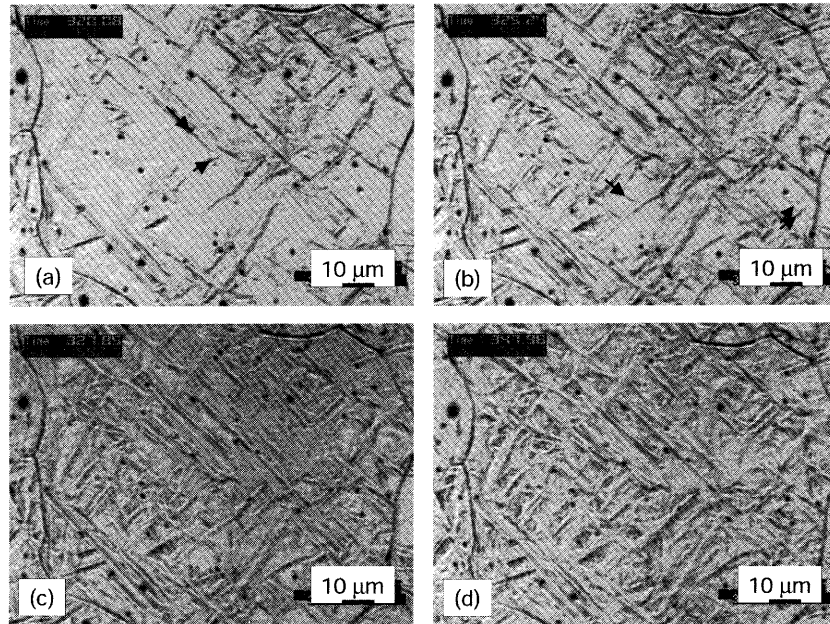


Fig. 9. *In-situ* observation of morphological development along thermal cycle shown in Fig. 2 (608–552 centigrade): The corresponding temperature was (a) 608°C, (b) 598°C (c) 593°C and (d) 552°C, respectively.

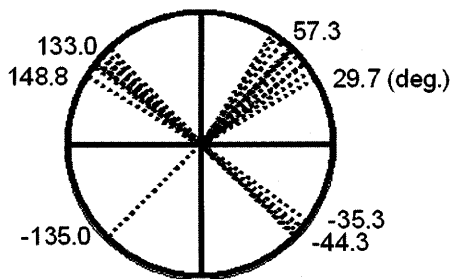


Fig. 10. Summaries of growing directions of acicular ferrite.

Table 2. Weld metal composition, mass% (high [Al]/[O] ratio).

C	Si	Mn	P	S	Mo	V	Nb	Al	Ti	B*	O*	N*
0.086	0.39	1.81	0.017	0.006	0.1	0.04	0.022	0.073	0.013	40	480	35

*Values are given in ppm

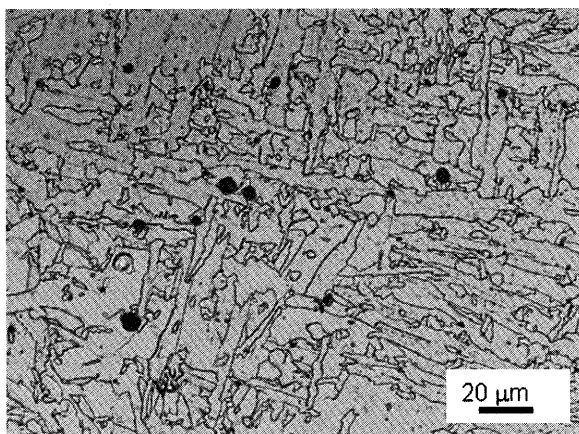


Fig. 11. Post-cooled microstructure of the specimen along the thermal cycle shown in Fig. 2.

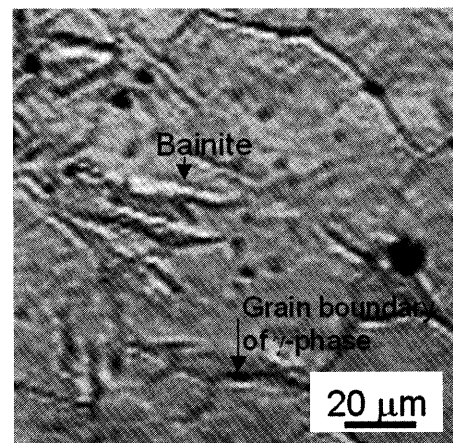


Fig. 12. *In-situ* observation of morphological development of bainite for the specimen of high [Al]/[O] ratio, at 566°C. The chemical composition of the sample corresponds to Table 2.

これらの結果は、エネルギーの高い表面における観察においても、介在物のフェライト不均一核生成能を評価できることを示すものである。つまり、バルクにおける現象とのエネルギーの絶対値は異なるが、形成される組織が新しい表面を形成することを考慮すれば、表面観察により介在物

の不均一核生成能を異相界面エネルギーの相対的な比較により決定できると考えられる。さらに表面におけるK-S関係のような結晶方位関係についても同様の相対的評価が可能となることをFig.10に示した。

しかしながら、ミスフィット最小基準の固相変態への適用に関しては問題点も残されている^{8,25)}。液相中で晶出する介在物はオーステナイトマトリックスとランダムな結晶方位関係もつであろう。しかしながら、オーステナイトと

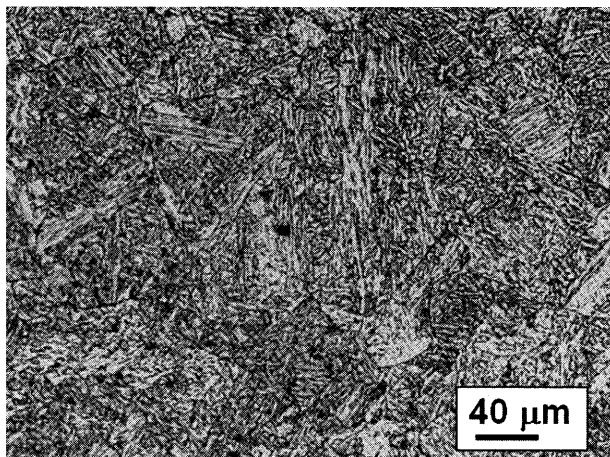


Fig. 13. Post-cooled microstructure of the specimen of high [Al]/[O] ratio. The chemical composition of the sample corresponds to Table 2.

α フェライト相の間には前述のように、Kurdjumov-Sachs関係が成り立つ。そのため介在物とフェライトの間に再現されるような結晶方位関係はなりたないこととなり、有効核の説明は推測の域を出ていない。介在物の存在はフェライト生成に必須であることは経験的に知られている^{1,5)}。介在物から不均一核生成するフェライト生成機構はいまだなお議論の必要な問題である²⁶⁾。

4. 結論

冷却過程におけるアシキュラーフェライトの形成過程その場観察を高温レーザー顕微鏡を用いて行った。1400°Cからの冷却過程において、オーステナイト粒界サイトからのフェライト生成が抑制されていることが確認できた。続いて、アシキュラーフェライトが介在物サイトにおいて生成、成長する様子を動的に観察した。その後、成長したアシキュラーフェライト/オーステナイトマトリックス界面からのフェライト生成、フェライト同士の衝突を動的に観察し、冷却過程において形成されるフェライトプレートのア

スペクトル比が変化することを直接的に説明した。

文 献

- 1) Y.Komizo: Investigation for microstructure and toughness of low carbon and low alloy steel weld metal, PhD thesis, Osaka University, Osaka, Japan, (1982).
- 2) Y.Ito, M.Nakanishi and Y.Komizo: *Met. Constr.*, **14** (1982), 472.
- 3) G.I.Rees and H.K.D.H.Bhadeshia: *Mater. Sci. Technol.*, **10** (1994), 353.
- 4) J.R.Yang and H.K.D.H.Bhadeshia: *Advances in Welding Science & Technology* ASM, Metals Park, Ohio, U.S.A., (1987), 187.
- 5) H.K.D.H.Bhadeshia: *Bainite in Steels*, IOM Communications Ltd., London, (2001), 9, 245.
- 6) F.J.Barbaro, P.Krauklis and K.E.Easterling: *Mater. Sci. Technol.*, **5** (1989), 1057.
- 7) S.S.Babu and H.K.D.H.Bhadeshia: *Mater. Sci. Technol.*, **6** (1990), 1005.
- 8) J.M.Dowling, J.M.Corbett and H.W.Kerr: *Metall. Trans. A*, **17A** (1986), 1611.
- 9) N.A.Fleck, O.Grong, G.R.Edwards and D.K.Matlock: *Weld. J.*, **65** (1986), 113s.
- 10) T.K.Lee, H.J.Kim, B.Y.Kang and S.K.Hwang: *ISIJ Int.*, **40** (2000), 1260.
- 11) M.Enomoto, K.M.Wu, Y.Inagawa, T.Murakami and S.A.Nanba: *ISIJ Int.*, **45** (2005), 756.
- 12) H.K.D.H.Bhadeshia and L.E.Svensson: *Int. Conf. on Modeling and Control of Joining Processes*, Orlando, Florida, (1993), 153.
- 13) H.Yin, T.Emi and H.Shibata: *ISIJ Int.*, **38** (1998), 794.
- 14) H.Chikama, H.Shibata, T.Emi and M.Suzuki: *Mater. Trans., JIM*, **37** (1996), 620.
- 15) H.Yin, T.Emi and H.Shibata: *Acta Mater.*, **47** (1999), 1523.
- 16) R.J.Dippenaar and D.J.Phelan: *Metall. Mater. Trans. B*, **34B** (2003), 495.
- 17) J.C.Ion, K.E.Easterling and M.F.Ashby: *Acta Metall.*, **32** (1984), 1949.
- 18) D.McLean: *Grain Boundaries in Metals*, Oxford University Press, London, (1957), 118.
- 19) M.Ueno and T.Inoue: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **13** (1973), 210.
- 20) G.Thewlis, J.A.Whitehead and D.J.Senogles: *Mater. Sci. Technol.*, **13** (1997), 257.
- 21) M.Strangwood and H.K.D.H.Bhadeshia: *Advances in Welding Science & Technology* ASM, Metals Park, Ohio, U.S.A., (1987), 209.
- 22) G.Thewlis: *Mater. Sci. Technol.*, **10** (1994), 110.
- 23) T.Koseki and G.Thewlis: *Mater. Sci. Technol.*, **21** (2005), 867.
- 24) T.Ohashi, T.Hiromoto, H.Fujii, Y.Nuri and K.Asano: *Tetsu-to-Hagané*, **6** (1976), 614.
- 25) J.M.Gregg and H.K.D.H.Bhadeshia: *Acta Mater.*, **45** (1997), 739.
- 26) C.Blais, G.L'Esperance and G.M.Evans: *Sci. Technol. Weld. Joining*, **4** (1999), 143.