

# Ti-B系低炭素鋼溶接金属の組織形成に関与した 介在物の微視的観察

山田 知典\*・寺崎 秀紀\*<sup>2</sup>・小溝 裕一\*<sup>2</sup>

Microscopic Observation of Inclusions Related to Microstructure Evolution in Low Carbon Steel Ti-B Weld Metal

Tomonori YAMADA, Hidenori TERASAKI and Yu-ich KOMIZO

**Synopsis** : Microstructures of low carbon submerged arc weld metals of a Ti-B system with different aluminum contents were analyzed. The inclusions contributing to formation of acicular ferrite were directly sliced into thin foils and crystallographic analyses were performed.

In the sample with low Al/O ratio (0.48–0.73), acicular ferrite microstructure was observed. Meanwhile, bainite microstructure was observed in the specimen with an Al/O ratio of 1.52. The inclusions contributing to formation of acicular ferrite were surrounded by a narrow Ti-enriched zone which was analyzed as TiO. The Baker–Nutting orientation relationship was satisfied between the TiO and acicular ferrite. It was supposed that the TiO on the inclusion surface contributes to the heterogeneous nucleation of acicular ferrite supplying low interface energy.

**Key words** : weld metal; acicular ferrite; nucleation; TiO; lattice misfit.

## 1. 緒言

鋼溶接金属では、熱影響部に比べ酸素量が多いことから、非常に多くの酸化物系介在物が存在している。この酸化物系介在物を起点とした微細なアシキュラーフェライト組織は、強度及び靱性を向上させるため、生成・成長挙動に関し幅広く研究され、実用化されている<sup>1-7)</sup>。しかしながら、このアシキュラーフェライトの生成メカニズムは、まだ完全に解明されていない。

これまでの研究で、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いる。特にスピネル型の酸化物(MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)は、フェライトと結晶整合性が良好であることから評価されている<sup>8)</sup>。そこで、著者らはアシキュラーフェライトが介在物を起点として生成、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<sup>6,7,9)</sup>。この再熱材に観察されたアシキュラーフェライト主体の組織で形成した介在物からはMnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>が確認できたが、このMnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>とフェライトとの結晶整合性を回折パターンから求めると、実界面では決定的な理由となるほど低い値は得られなかった<sup>10)</sup>。さらにこの介在物を元素濃度マッピングで分析すると、その表面にTiが強く検出される領域が存在していた<sup>10)</sup>。この領域はベイナイト主体の組織の介在物からは確認されないため、アシキュラーフェライト生成に関与している可能性が高いと考えた<sup>10)</sup>。

本研究では、前報<sup>10)</sup>で報告した再熱材の結果に加え、サブマージアーク溶接ままの溶接金属を対象に透過型電子顕微鏡(TEM)によりアシキュラーフェライト生成に関与した介在物表面で検出されたTi含有相の結晶学的解析を行った。さらにフェライト相との方位関係を調べ、その整合性を調査した。

## 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、粒内に存在する介在物組成を意図的に変化させた。mass%で表示したAl/O比はそれぞれ0.48 (Y1材)、0.73 (Y2材)、1.52 (Y3材)である。この組成をTable 1に示す。今までに行った高温レーザ顕微鏡を用いたその場観察<sup>6,7,9)</sup>では、サブマージアーク溶接により形成した試料を再度加熱して観察した(Fig. 1上段)が、これが溶接まま組織(Fig. 1下段)と違いがあるか検討を行った。

Y1材、Y2材及びY3材で形成した介在物それぞれ5個を、集束イオンビーム(FIB)加工装置により薄膜化し、加速電圧200 kVのTEMで観察した。また、介在物表面はTEM付属のエネルギー分散形X線分析装置(EDS)により分析した。

平成20年5月7日受付 平成20年8月22日受理 (Received on May 7, 2008; Accepted on Aug. 22, 2008)

\* 大阪大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Osaka University, 11-1 Mihogaoka Ibaraki 567-0047)

\*<sup>2</sup> 大阪大学接合科学研究所 (Joining and Welding Research Institute, Osaka University)

Table 1. Chemical compositions of weld metals used, mass%.

	C	Si	Mn	Al	Ti	B	O	N
Y1	0.090	0.35	1.72	0.022	0.014	0.0035	0.046	0.0042
Y2	0.085	0.37	1.75	0.035	0.015	0.0040	0.048	0.0041
Y3	0.086	0.39	1.81	0.073	0.013	0.0040	0.048	0.0035

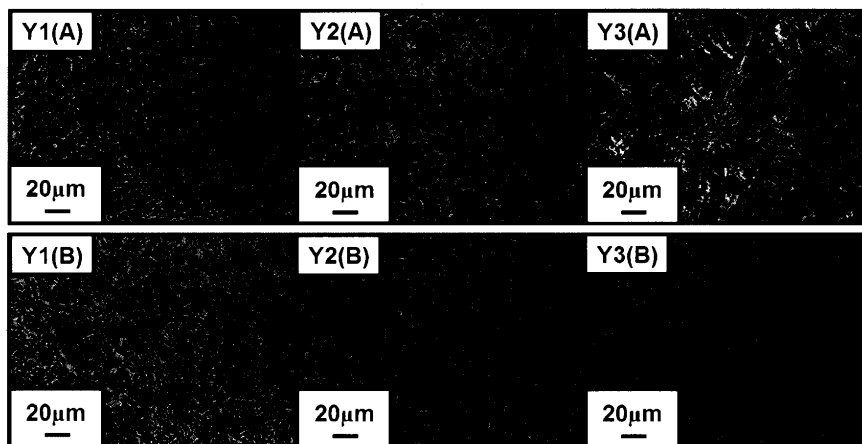
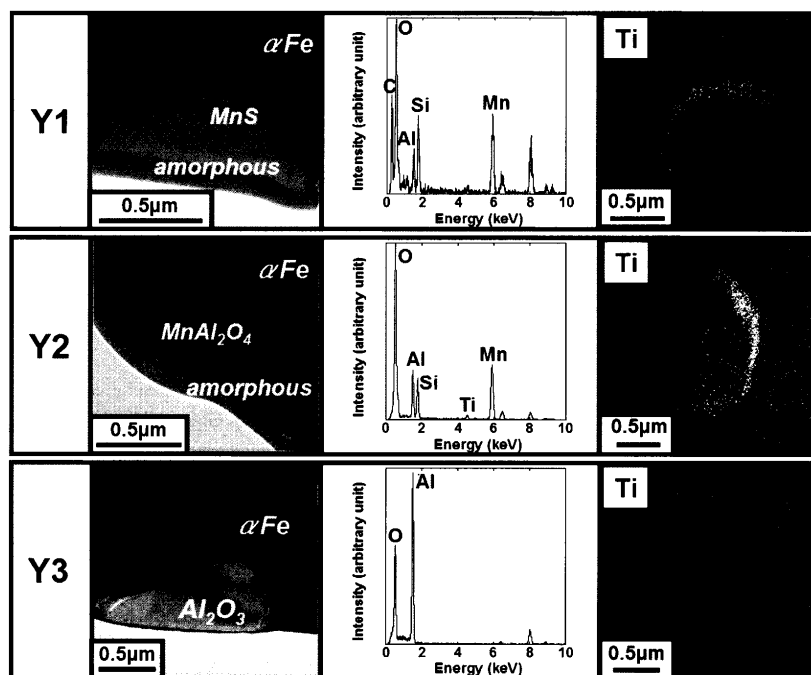


Fig. 1. Microstructures of the samples by optical microscope: (A) reheated, (B) as-welded.

Fig. 2. Transmission electron microscopy analysis and images (EDS) for inclusion in Y1 (Al/O=0.48, reheated), Y2 (Al/O=0.73, reheated) and Y3 (Al/O=1.52, reheated).<sup>3)</sup>

### 3. 実験結果及び考察

最初に再加熱を行った試料に関して検討した<sup>10)</sup>。Y1材(再熱材)及びY2材(再熱材)ではFig. 1(A)に示すようにアシキュラーフェライト主体の組織が観察されており、その場合に形成した介在物をFig. 2に示す。Fig. 2に示すY1(再熱材)の介在物は大部分が非晶質であった。低Al/O材ではSi-Mn系の非晶質が現れるとされているが<sup>5)</sup>、EDSによる元素分析においてSi及びMnが検出されていること

から、この結果と一致している。また、この非晶質に囲まれた領域から得られた電子回折像はMnSと同定できた。元素濃度マッピングから介在物表面にTiが検出される領域が存在していることが確認できた。Fig. 2に示すY2材(再熱材)の介在物では、Y1材(再熱材)と同様のSi-Mn系の非晶質とスピネル型酸化物であるMnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>が観察された。この介在物においても、表面にTiの検出された領域が存在していた。

Y3材(再熱材)ではFig. 1に示すようにベイナイト主体

であり、アシキュラーフェライトは観察されなかった。この介在物はEDSにより $\text{Al}_2\text{O}_3$ と判断した。この場合、介在物表面からはTiは検出されなかった。

アシキュラーフェライトの生成に関しては、アシキュラーフェライトと介在物との結晶整合性から議論されることが多い。一般的に $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ は良好な結晶整合性により、アシキュラーフェライト生成を促進すると言われているため<sup>8)</sup>、介在物とフェライトの両方から回折パターンを得、両者の結晶整合性を調査した。5°未満を平行とした場合に得られた面は $(110)_{\text{MnAl}_2\text{O}_4} // (110)_{\alpha\text{Fe}}$ で、方向は $[001]_{\text{MnAl}_2\text{O}_4} // [\bar{1}\bar{1}]_{\alpha\text{Fe}}$ であった。これから8.6%という値が得られたが、

非常に効果的に働いているとは考えにくい値であった<sup>10)</sup>。

以上のことから、再加熱材のアシキュラーフェライト生成には介在物表面のTi含有相が関与していると推察した。このTi含有相が再加熱を行ったため生成した可能性があることから、サブマージアーク溶接ままでアシキュラーフェライトが観察されたY1材（溶接まま）及びY2材（溶接まま）の介在物についても同様に観察した。

Y1材（溶接まま）及びY2材（溶接まま）においてもFig. 1(B)に示すようにアシキュラーフェライト主体の組織が観察されており、その場合に形成した介在物をそれぞれFig. 3及びFig. 4に示す。Fig. 3に示す介在物はY1材（再熱

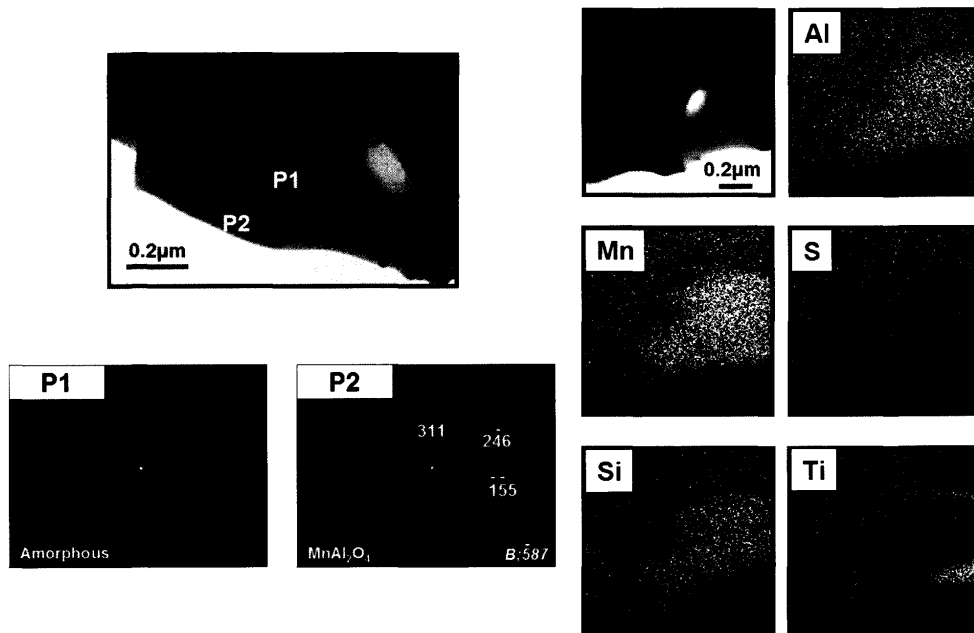


Fig. 3. Transmission electron microscopy analysis and images (EDS) for inclusion in Y1 (Al/O=0.48, as-welded).

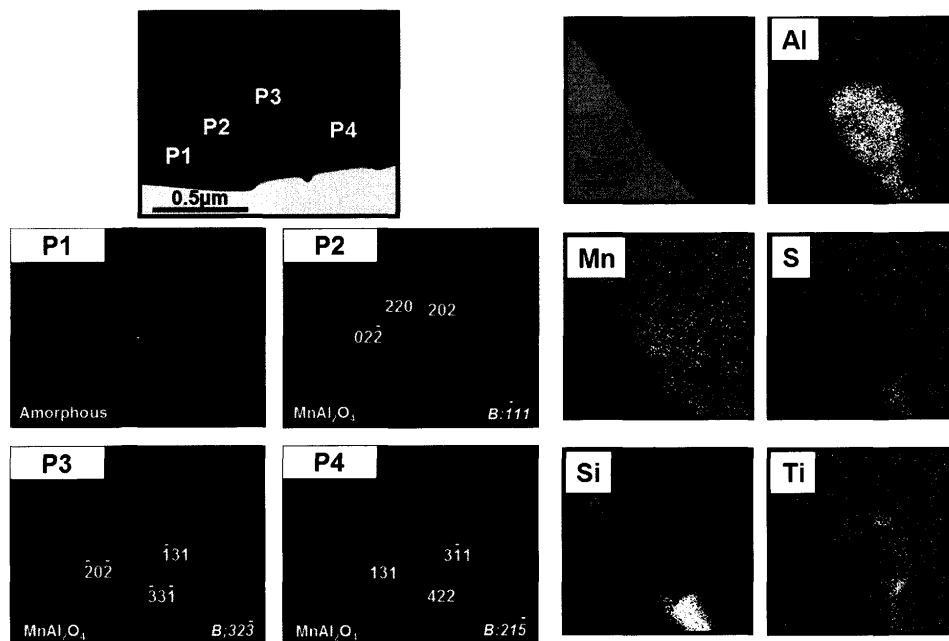


Fig. 4. Transmission electron microscopy analysis and images (EDS) for inclusion in Y2 (Al/O=0.73, as-welded).

材)と同様に大部分がSi-Mn系の非晶質であった(図中P1)。図中P2には電子回折像から $MnAl_2O_4$ と同定できる領域が存在していた。EDSマッピングからは再熱材同様に介在物表面にTiが強く検出される領域が存在していた。Fig. 4に示す介在物は、微細なSi-Mn系の非晶質(図中P1)と異なる方位を持った $MnAl_2O_4$ (図中P2~4)が観察された。この介在物においてもY2材(再熱材)同様、介在物表面にTi含有相が存在していた。

以上から、アシキュラーフェライト生成が確認できた介在物表面には、再熱材、溶接まに關係なくTi含有相が存在しており、これがアシキュラーフェライト生成に関与していると考えられる。そこでFig. 5~8に示すように介在物表面のEDS分析を行った。分析後の明視野では、分析時のコンタミネーションにより黒くなった場所があり、分析場所が正確であったことを確認した。何れの場所においても分析でCが検出されているが、汚れによるものと考え

た。また、Nが検出されていないことから、酸化反応終了後に固溶Tiと固溶Nとが反応してTiNが形成している可能性<sup>11,12)</sup>はほとんど無いと考えられる。Oが検出されていることから、この相はTi-O系であると考えられる。

より正確な結晶構造の解析のために、Fig. 9(再熱材)及びFig.10(SAまま)に示すようにY1材の介在物表面のTiが強く検出された数十nmの領域及びフェライトの両方から電子回折像を得た。先ほどのEDS分析と合わせて検討することにより、Ti含有相がTiOであると確認できた。Fig. 9及びFig.10の電子回折像において $5^\circ$ 未満を平行として求めた面は共に $(100)_{TiO} // (100)_{\alpha Fe}$ ,  $[011]_{TiO} // [001]_{\alpha Fe}$ であった。この場合 $(100)_{TiO} // (100)_{\alpha Fe}$ ,  $(011)_{TiO} // (010)_{\alpha Fe}$ ,  $(011)_{TiO} // (001)_{\alpha Fe}$ が平行であることから、Baker-Nuttingの方位関係<sup>13,14)</sup>が成り立っていることが確認できた。この時の結晶整合性は3.0%であり、非常に効果的に働いていると考えられる。アシキュラーフェライトを促進する説としてはこ

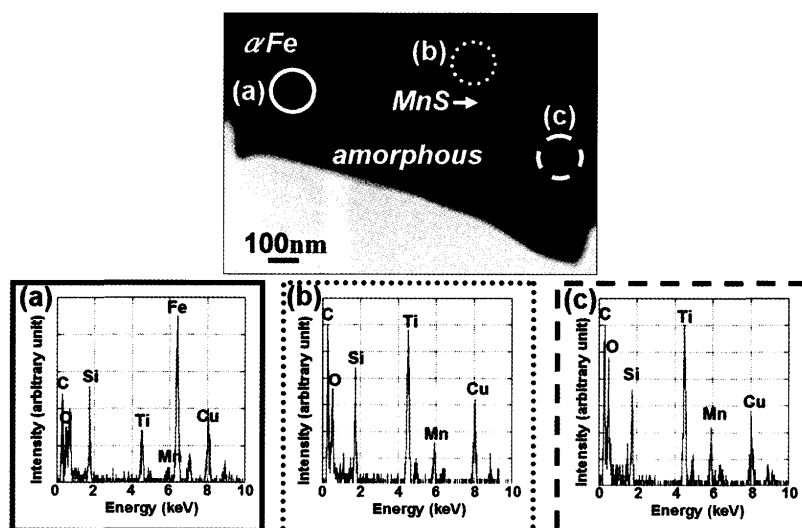


Fig. 5. EDS analysis at inclusion surface in Y1 (Al/O=0.48, reheated).

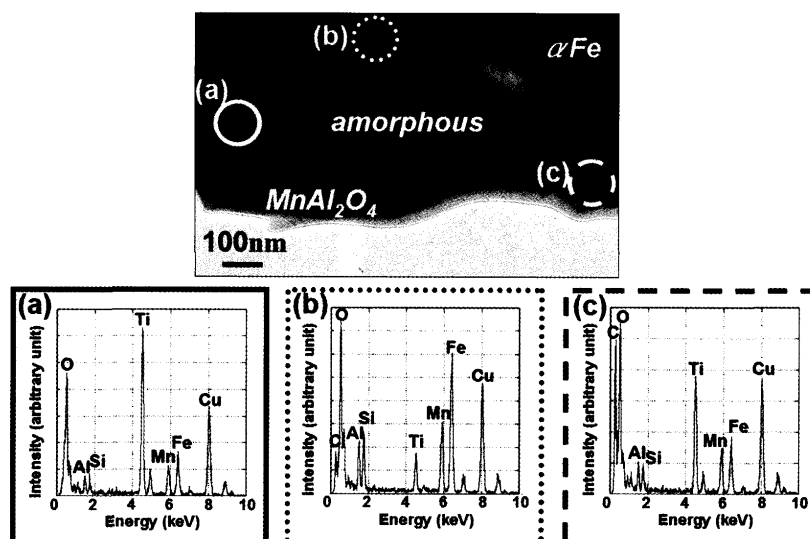


Fig. 6. EDS analysis at inclusion surface in Y1 (Al/O=0.48, as-welded).

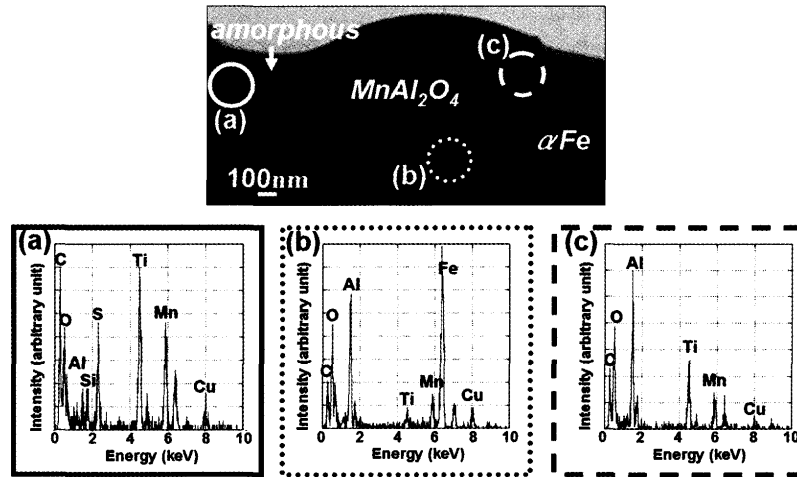


Fig. 7. EDS analysis at inclusion surface in Y2 (Al/O=0.73, reheated).

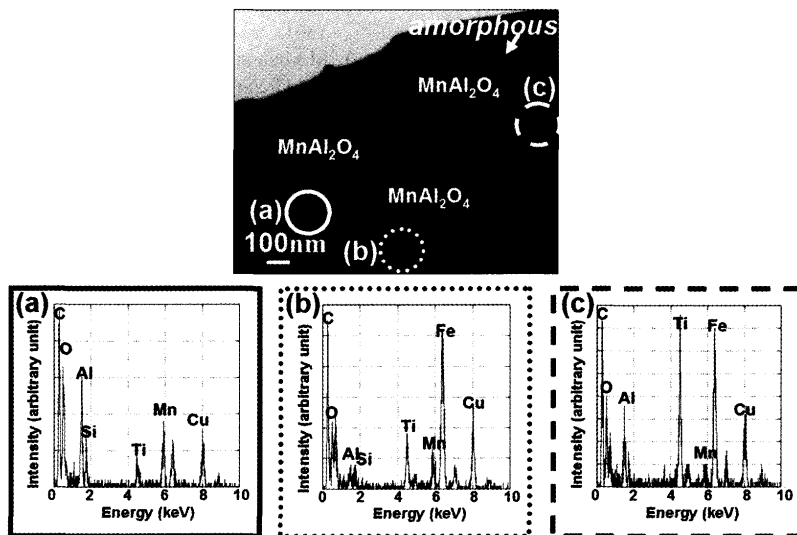


Fig. 8. EDS analysis at inclusion surface in Y2 (Al/O=0.73, as-welded).

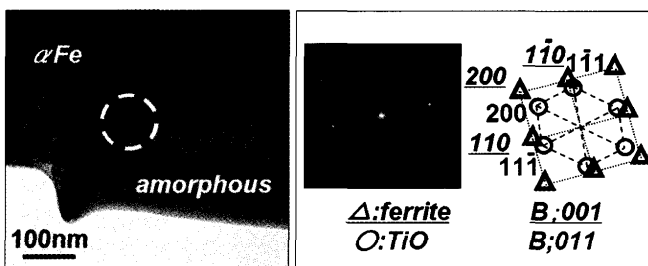


Fig. 9. Bright field image and selected area diffraction pattern at inclusion/ferrite interface in Y1 (Al/O=0.48, reheated): 'B' indicates zone axis.

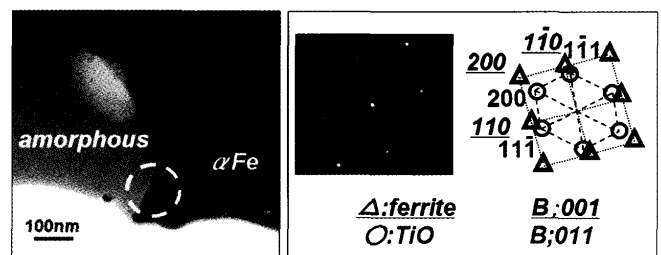


Fig. 10. Bright field image and selected area diffraction pattern at inclusion/ferrite interface in Y1 (Al/O=0.48, as-welded): 'B' indicates zone axis.

の結晶整合性説以外に、Mn欠乏層説<sup>15-17)</sup>などある。特にMn欠乏層に関しては、 $Ti_2O_3$ とオーステナイト間のMn分配がオーステナイト中Ti濃度に強く依存するという報告もあるが、今回の研究では、介在物表面のTi含有相はTiOと考えられ、Mn欠乏層は観察されなかった<sup>10)</sup>。また、オーステナイトと介在物間の熱膨張係数の差により転位が

導入されるという熱膨張差説<sup>13,15,18)</sup>では、ベイナイトのみが観察されたY3材の介在物である $Al_2O_3$ もアシキュラーフェライト生成を促進すると考えられることから、本結果を説明することが出来なかった<sup>10)</sup>。以上より、本実験結果の解釈には結晶整合性説が妥当である。

Y2材に見られた $MnAl_2O_4$ の周りのTi含有相がTi-O系で

あるのは確認できているが、この結晶構造を確認し、その生成機構を解明するのは今後の研究課題である。

#### 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により詳細に観察した。

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試験片に存在した介在物は、再熱材、溶接まともアモルファス、 $MnAl_2O_4$ 、 $MnS$ などから成るが、いずれの表面にも数十nmの厚さのTi含有相が観察された。

(2) Ti含有相はTiNではなくTiOであることが確認できた。

(3) このTiOとフェライト間にはBaker-Nuttingの方位関係があった。

(4) TiOとフェライト間の不整合度は3.0%であり、アシキュラーフェライト生成に有効に働いていると考えられる。

本研究のEDS分析において、大阪大学超高压電子顕微鏡センター、田口英次氏には多大なる御協力を頂いた。本論文を終えるにあたり深甚な謝意を申し上げます。

#### 文 献

- 1) E.Levine and D.C.Hill: *Metall. Trans. A*, **8A** (1977), 1453.
- 2) C.L.Choi and D.C.Hill: *Weld. J.*, **57** (1978), 232s.
- 3) N.Mori, H.Homma, S.Okita and M.Wakabayashi: *J. Jpn. Weld. Soc.*, **50** (1981), 174.
- 4) Y.Ito, M.Nakanishi and Y.Komizo: *J. Jpn. Weld. Soc.*, **50** (1981), 1211.
- 5) G.Thewlis: *Mater. Sci. Technol.*, **10** (1994), 110.
- 6) H.Terasaki and Y.Komizo: *Sci. Technol. Weld. Joining*, **11** (2006), 561.
- 7) T.Yamada, H.Terasaki and Y.Komizo: *Q. J. Jpn. Weld. Soc.*, **25** (2007), 514.
- 8) A.R.Mills, G.Thewlis and J.A.Whiteman: *Mater. Sci. Technol.*, **3** (1987), 1051.
- 9) H.Terasaki, T.Yamada and Y.Komizo: *Mater. Sci. Forum*, **580-582** (2008), 33.
- 10) T.Yamada, H.Terasaki and Y.Komizo: *Q. J. Jpn. Weld. Soc.*, **25** (2007), 416.
- 11) S.Kanazawa, A.Nakashima, K.Okamoto and K.Kanaya: *Tetsu-to-Hagané*, **61** (1975), 2589.
- 12) S.Matsuda and H.Kageyama: *Tetsu-to-Hagané*, **62** (1976), 1356.
- 13) S.Zhang, N.Hattori, M.Enomoto and T.Tarui: *ISIJ Int.*, **36** (1996), 1301.
- 14) M.Mizuno, I.Tanaka and H.Adachi: *Acta Mater.*, **46** (1998), 1637.
- 15) J.M.Gregg and H.K.D.H.Bhadeshia: *Acta Metall. Mater.*, **42** (1994), 3321.
- 16) S.Aihara, G.Shigesato, M.Sugiyama and R.Uemori: *Nippon Steel Tech. Rep.*, **381** (2004), 39.
- 17) Y.Oya, T.Yoshikawa and K.Morita: *Tetsu-to-Hagané*, **93** (2007), 769.
- 18) Use of Fine Inclusions in Microstructure Control of Steels, Final Report of Research Comm. of Fine Inclusions, ISIJ, Tokyo, (1995).