TiO鋼のHAZ組織微細化メカニズムの検討

The Refinement Mechanism of Heat Affected Zone Microstructures on TiO Steels

谷 口 俊 介* 重 里 元 一 Shunsuke TANIGUCHI Genichi SHIGESATO

抄 録

新日鐵住金(株)では、Ti酸化物の持つ高い粒内フェライト (Intragranular Ferrite: IGF) 変態能を利用 して、溶接熱影響部 (Heat Affected Zone: HAZ) 靭性に優れた鋼 (TiO 鋼)を開発してきた。また、TiO 鋼の HAZ 靭性をさらに向上させる技術として、Mn 添加量の増加によってオーステナイト粒界に生成す る粗大粒を抑制する技術 (Effective Manganese Using: EMU)を開発し、高強度高靭性が要求される海 洋構造物やラインパイプなどに適用してきた。これらの技術はいずれも、相変態現象をコントロールして、 HAZ 組織微細化を実現している。本稿では、このような HAZ 組織微細化メカニズムを解明する為、最新 の電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy: TEM) 解析技術を駆使して、TiO 鋼における IGF 変 態のメカニズム、および Mn 添加量増加による粒界からの変態の抑制メカニズムについて調査検討した結 果について報告する。

Abstract

Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation has developed TiO steels with excellent HAZ toughness and applied them to offshore structures, line pipes and so on. There are two important points. One is Ti oxides have high ability as nucleation site for IGF. The other is Mn concentration control refines transformed microstructures on austenite grain boundaries. In this paper, we report the IGF transformation mechanism of Ti oxides and the suppression mechanism on grain boundary transformation by Mn concentration control as the refinement mechanism of HAZ microstructures on TiO steels.

1. 緒 言

厚板は溶接構造物に用いられる為,母材の特性だけで なく,溶接部の特性も重要である。特に,溶接熱影響部 (Heat Affected Zone: HAZ)では融点近傍の1673K以上に 加熱され,粗大なオーステナイト(y)粒を生じる。その為, 冷却後の HAZ 組織では,y粒界から変態した粗大な粒界 フェライト(Grain Boundary Ferrite: GBF)やフェライトサ イドプレート(Ferrite Side Plate: FSP)が存在する。粗大な GBFやFSPは,粒界セメンタイトやMartensite-Austenite constituentと同様に,破壊の起点となる為,HAZ 靭性が大 きく劣るものとなる。従って,優れたHAZ 靭性を持った鋼 材を開発するには,y粒界から生成する粗大な組織を微細 化する技術が重要である。

HAZ組織を微細化する方法は2つある。1つ目の方法は, ピン止め粒子を用いた y 粒の成長の抑制である。 y 粒径が 小さくなることで、冷却中に生成する GBF や FSP も微細 となる。ピン止め粒子としては、従来から適用されてきた TiN 粒子¹⁾に加えて、高温でも溶解しない Mg や Ca など を含有する数十 nm の酸化物・硫化物粒子が特に有効であ る²⁻⁵⁾。

2つ目の方法は、粒内フェライト (Intragranular Ferrite: IGF) 変態による GBF, FSP の微細化である。IGF 変態は γ 粒内に分散した非金属介在物 (以下,介在物と略す)の界 面を核生成サイトとしてフェライト (α) 変態する現象であ る¹⁾。通常は γ 粒界で核生成した GBF や FSP が γ 粒内に 向かって成長し粗大化するが,IGF 変態が起こると、GBF や FSP は IGF と衝突して成長が止まり、微細になる。IGF 変態を利用した鋼材の開発は、1970 年代に始まり、変態核 として TiN¹¹や REM(O, S)-BN⁶, Ca(O, S)⁷⁾, TiN-MnS-Fe₂₃(C, B)₆⁸⁾, Ti₂O₃-TiN-MnS⁹⁻¹⁴⁾, Ti₂O₃-MnS-BN¹⁵⁾, TiN-MnS¹⁶⁾ な ど種々の介在物が検討されてきた。新日鐵住金(株)では、 1990年代に,高い IGF 変態能を示す Ti 酸化物を利用した TiO 鋼の開発に成功し,優れた HAZ 靭性を持つ鋼材とし て海洋構造物やラインパイプなどに適用している。2000年 代には,TiO 鋼の HAZ 靭性をさらに向上させる為に,IGF 変態に加えて,Mn 添加量の増加によりGBF や FSP といっ た粒界からの変態そのものを抑制,微細化する技術を確立 した^{17,18)}。こうした技術を適用した海洋構造物用鋼の開発 については,本特集号の「溶接熱影響部靭性に優れた海洋 構造物用 TMCP 厚鋼板」に福永が詳述する。

こうした HAZ 組織微細化技術の実機製造材での安定的 な制御, さらなる高機能化への展開を行う為には, そのメ カニズムを明らかにする必要がある。本稿では, TiO 鋼の HAZ 組織微細化メカニズムの解明の為, 最新の電子顕微 鏡技術を駆使して, Ti 酸化物を変態核とした IGF 変態のメ カニズム, および Mn 添加量の増加による粒界からの変態 の抑制のメカニズムについて検討した結果について報告す る。

2. Ti酸化物を変態核としたIGF変態のメカニズム

IGF 変態の機構として、変態核である介在物周囲の Mn 欠乏層の影響や介在物とy, αとの格子整合性による界面 エネルギーの影響、介在物とyとの熱膨張係数差に起因 する歪エネルギーの影響などが提案されており、未だ明確 にはなっていない^{19,20)}。しかしながら、TiO 鋼の IGF 変態 に及ぼす合金元素の影響について、児島らは Mn 添加量 を 1.6 mass%から 0.04 mass%と低下させた鋼材では IGF 変 態率が 77%から 3%に低下したと報告しており、TiO 鋼の IGF 変態において Mn は必要不可欠な元素である²¹⁾。そこ で、上記の IGF 変態機構の中でも Mn 欠乏層に着目し、透 過電子顕微鏡を用いてナノメートルオーダーの高分解能で の Mn 濃度分布を明らかにした^{22,23}。

供試鋼の化学成分は Fe-1.6Mn-0.003S-0.004N (mass%) である。真空溶解後,熱間圧延し,鋼片を切り出した。溶 接熱影響部を模擬する為に,図1のように高周波加熱炉を



用いて鋼片を1673Kに加熱して1s保持した後,1073Kから773Kの温度域を300sで通過するように冷却した。

熱処理後の鋼片の断面を切り出し,機械研磨を行い,ナ イタール腐食を施した。走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy: SEM) 観察を行い,結晶粒の形態から IGF 変 態核となった介在物を特定した。続いて集束イオンビー ム (Focused Ion Beam: FIB) 加工装置で介在物を含む領 域を抽出して, Mo 試料台に固定し,TEM 試料に成形し た。走査透過電子顕微鏡法 (Scanning Transmission Electron Microscopy: STEM) にて電子ビームの照射位置を制御し ながら,エネルギー分散型 X 線分光法 (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy: EDS) にて定量元素分析を行った。

図2に STEM 観察により得られた介在物周囲の明視野像 (a) および EDS 元素マッピング (b)~(f) を示す。介在物と α との界面部分の 30 nm 幅ほどに Fe 強度の低い領域があっ た。これは TEM 試料の厚みむらではなく,介在物と α と の界面が傾斜しており, α の厚みが徐々に変化しているこ とに起因する。図2(d) は Mn 分布を示す。先の界面重複 領域より外側に Mn 濃度の低い領域が広がっていた。その 他の S 分布, Ti 分布, O 分布から介在物に S は固溶してお らず,介在物の主な構成成分は Ti と O であり, Mn が微量 に固溶していた。

図3に介在物の明視野 TEM 像と介在物周囲の Mn 濃 度分布を示す。図3(a)の明視野 TEM 像に示す点線上 でEDS 点分析を行い, Mn 濃度を定量した。介在物から 約200nm に渡って Mn 濃度が低下し,介在物近傍では約 0.9 mass%の低下が見られた。



図2 粒内変態の起点となった介在物の STEM-EDS 元素 マッピング^{22,23)}

STEM-EDS elemental mapping around a non-metallic inclusion of nucleation site for IGF $^{\rm 22,\,23)}$





Bright field TEM image of a non-metallic inclusion of nucleation site for IGF and Mn concentration profile by EDS point analysis $^{\rm 22,\,23)}$

山本,高村らは Ti 酸化物が陽イオン空孔型の酸化物で あり,Ti 酸化物中の陽イオン空孔に Mn が吸収されること により,Ti 酸化物周囲に大きな Mn 欠乏層が形成されると 提唱している¹⁵⁾。TiO 鋼中の Ti 酸化物においても同様のこ とが起こっていると考えられる。Mn はy安定化元素であり, 1 mass%低下すると $y \rightarrow \alpha$ 変態点は約 50K 上昇することが 知られている¹⁵⁾。Ti 酸化物の周囲の Mn 欠乏による $y \rightarrow \alpha$ 変態点の上昇が IGF 変態の発生に寄与していると考えられ る。

3. Mn添加量の増加による粒界からの変態の抑制 メカニズム

IGF 変態を活用することで優れた HAZ 靭性を示す TiO 鋼だが、HAZ 靭性向上のニーズに応えるべく、安定して さらに高い HAZ 靭性を得る技術の開発を行った。開発の コンセプトとしては、2つの手法が考えられた。1つは従 来から HAZ 靭性の向上に効果的とされてきた Ni の添加 量を単純に増やすことである。もう1つの手法は、何らか の方法でHAZ 組織を微細化する、つまり、GBF やFSPと いった粒界から変態した組織を微細化することであり、新 日鐵住金では Mn 添加量の増加によって粒界からの変態 そのものが抑制されることを見出した17,18)。図4は炭素当 量が等しくなるように C. Mn, Ni, Cu を調整した TiO 鋼 の再現 HAZ 組織を比較したものである¹⁸⁾。図4(a)の Mn 添加量が 1.92 mass%の鋼材の方が図4(b)の Mn 添加量が 1.6mass%で、CuとNiが0.4mass%添加された鋼材よりも FSP が微細化されていることが明らかである。このような Mn 添加量の増加によって GBF や FSP が微細化されるメ カニズムを検討した。まず, TiO 鋼の特徴である高い IGF 変態能に対する影響として Mn 欠乏層の定量分析を行った が、Ti酸化物近傍のMn低下量は0.7mass%と従来成分の TiO 鋼の Ti 酸化物近傍の Mn 低下量と差が見られなかっ た¹⁸⁾。そこで、IGF変態しない成分系において Mn 添加量 と Ni 添加量の粒界フェライト変態に及ぼす影響を評価し

たところ, Mn 添加量を増加させた方が強く粒界フェライ ト変態を抑制することが明らかとなった²⁴⁾。以上のような 検討から TiO 鋼において Mn 添加量の増加は IGF 変態の 促進効果よりも粒界からの変態の抑制効果が大きいと考 えられる。そこで, 粒界からの変態に対する Mn 添加量の 増加の影響を, Ni 添加量の増加の影響と対比する目的で, Fe-0.3C-1X (X=Mn, Ni) mass%というモデル成分鋼を用い て検討した。粒界からの変態への影響としては核生成と粒 成長に切り分けて考える必要がある。今回は核生成への影 響として, 核生成サイトである y 粒界への合金元素の偏析 による粒界エネルギーの低下に着目した²⁵⁾。

供試鋼の化学成分は Fe-0.31C-1.01Mn (mass%)(以下,1% Mn 鋼と略す), Fe-0.31C-1.06Ni (mass%)(以下,1%Ni 鋼 と略す)である。真空溶解後,熱間圧延し,棒状に切断し た試料を Ar ガスで封入して1473K で48hの均質化処理を した。続いて,円柱状の試料を作成して,1273K で30min の溶体化処理を行った。図5に熱処理条件を示す。試料を 1473K で保持して y 粒径を約 400µm にした後,1173K で 30min 保持した。粒界偏析を測定する試料はここで水焼入



図4 炭素当量の等しい鋼材の HAZ 組織 (a) Fe-0.06C-1.92Mn-0.001Al-0.01Ti, (b) Fe-0.06C-1.60Mn-0.41Cu-0.39Ni-0.01Al-0.01Ti mass%¹⁸⁾

HAZ microstructures of the same carbon equivalent steels with composition of a) Fe-0.06C-1.92Mn-0.001Al-0.01Ti and b) Fe-0.06C-1.60Mn-0.41Cu-0.39Ni-0.01Al-0.01Ti mass% $^{\rm 18)}$



図5 核生成挙動, 粒界偏析を調査する為の熱処理条件 Heat treatment to investigate segregation and nucleation behaviors れを行った。核生成挙動を評価する試料は983Kで変態初期の5~30s保持した後,水焼入れを行った。

核生成挙動調査用の試料の断面を切り出し,機械研磨した後ナイタール腐食を行い,SEM 観察を行った。試料の旧 y 粒界に沿ったフェライト粒の単位面積当たりの個数密度 として核生成挙動を評価した。また,STEM-EDS 法により 旧 y 粒界の Mn と Ni の濃度分布を測定した。

粒界偏析測定用試料の断面を切り出し,機械研磨をした 後,FIB加工装置にて試料断面の走査イオン顕微鏡像を観 察し,結晶粒の形態から旧y粒界を特定した。続いて,特 定した旧y粒界を含む領域をFIB加工で抽出し,Mo製の 試料台に固定し,TEM 試料に成形した後,Arイオン研磨 を行ってFIB加工のダメージ層を取り除いた。STEMにて 電子ビームの照射位置を制御しながら,EDSにて定量元素 分析を行った。

図6に核生成調査用試料をSEM 観察した例を示す。水 焼入れによってマルテンサイト組織が得られたが、旧ッ粒 界に沿って一部フェライト粒が存在した。このフェライト 粒を数え上げて、観察面積で除したものを核生成頻度を表 す指標とし、1%Mn 鋼と1%Ni 鋼で比較した。図7に結果 を示す。横軸は983K での保持時間、縦軸はフェライト粒 の個数密度である。1%Mn 鋼の方が1%Ni 鋼よりも個数密



図6 γ粒界に沿ったフェライト粒の核生成 Ferrite nucleation along the prior austenite grain boundaries



度が小さい傾向にあり、1%Mn 鋼の方が核生成頻度が小さいことが示唆された。

図8は旧ッ粒界を暗視野 STEM 法で観察した例である。 マルテンサイトのラス組織の方向が旧ッ粒界で大きく変 わっていることが確認できる。旧ッ粒界に垂直な方向に電 子ビーム照射位置を変えながら, EDS にて定量分析を行っ た。図9に旧ッ粒界近傍の Mn, Ni それぞれの濃度分布を 示す。旧ッ粒界において Mn, Ni ともに濃化していたが, Mn の方が偏析量は大きい。Hillert らのモデル²⁰に基づい て粒界エネルギーの変化量を計算すると, Mn の方が偏析 量が大きく, 粒界エネルギーの低下量も大きい。

以上のことから、Mnの方がNiよりも核生成抑制効果が



図8 旧 γ 粒界の暗視野 STEM 像 STEM image of the prior austenite grain boundary



図9 旧y粒界の Mn, Ni 濃度分布 Concentration profile of Mn and Ni on prior austenite grain boundary

大きいのは、MnがNiよりもy粒界に多く偏析し、y粒界の粒界エネルギーを低下させる為と考えられる。今後、Mn 添加量の増加による粒界からの変態抑制の機構として、粒成長に対するMnの影響ついても検討していく必要がある。

4. 結 言

TiO 鋼の HAZ 組織微細化のメカニズムとして, IGF 変 態のメカニズム,および Mn 添加量の増加によって粒界か らの変態を抑制するメカニズムを検討し,以下の知見を得 た。Ti 酸化物の周囲に Mn 欠乏層が形成されることを見出 した。Mn 欠乏層による Ti 酸化物近傍の $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態点の上 昇が,IGF 変態能に寄与していると考えられる。また,旧 γ 粒界上の Mn 偏析量が大きいことを見出した。Mn 偏析に よる旧 γ 粒界の粒界エネルギーの低下が核生成抑制に寄与 していると考えられる。

参照文献

- 1) 金沢正午 ほか:鉄と鋼. 61 (11), 2589 (1975)
- 2) 植森龍治 ほか: CAMP-ISIJ. 14, 1174 (2001)
- 3) 児島明彦 ほか:溶接構造シンポジウム 2002 講演論文集. 2002, p. 327
- 4) 児島明彦 ほか:まてりあ. 42(1), 67(2003)
- 5) 児島明彦 ほか: CAMP-ISIJ. 16, 360 (2003)
- 6) 船越督己 ほか:鉄と鋼. 63, 303 (1977)
- 7) 中西睦夫 ほか:溶接学会誌. 52, 117 (1983)

- 8) 大野恭秀 ほか: 鉄と鋼. 73, 1010 (1987)
- 9) 千々岩力雄 ほか:溶接冶金委員会資料. WM-1057-85, 1985
- 10) Imagunbai, M. et al.: HSLA Steels'85. 557 (1985)
- 11) Homma, H. et al.: Welding Research Supplement. 301-s, 1987
- 12) 大北茂 ほか:新日鉄技報. (327), 9(1987)
- Chijiiwa, R. et al.: Proceedings of the 7th Int. Conf. OMAE. Houston, 1988, ASME
- 14) Yamamoto, K. et al.: Residual and Unspecified Elements in Steels. ASTEM STP1042, 266 (1988)
- 15) 山本広一 ほか:鉄と鋼. 79, 1169 (1993)
- 16) Tomita, Y. et al.: ISIJ International. 34, 829 (1994)
- 17) 寺田好男 ほか:鉄と鋼. 90, 812 (2004)
- Fukunaga, K. et al.: Proceedings of the 29th Int. Conf. OMAE. Shanghai, 2010, ASME
- 19) 重里元一 ほか:鉄と鋼. 87, 93 (2001)
- 20) 日本鉄鋼協会編: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. 東京, 1995
- 21) 児島明彦 ほか: CAMP-ISIJ. 16, 1530 (2003)
- 22) 杉山昌章 ほか: 顕微鏡. 42, 69 (2007)
- 23) 重里元一:ふえらむ. 15, 74 (2010)
- 24) 福永和洋 ほか: CAMP-ISIJ. 21, 620 (2008)
- Taniguchi, S. et al.: Extended Abstracts of Asia Steel International Conference 2012. Beijing. 2012, CSM
- Aaronson, H. I.: Lectures on the Theory of Phase Transformations.
 1st ed. Metallurgical Society of AIME, 1975, p. 178



谷口俊介 Shunsuke TANIGUCHI 先端技術研究所 解析科学研究部 主任研究員 兵庫県尼崎市扶桑町1-8 〒660-0891



重里元一 Genichi SHIGESATO 鉄鋼研究所 厚板 · 形鋼研究部 上席主幹研究員 PhD