

含Tiオキサイド鋼における 粒内フェライト変態におよぼすBの効果

山本 広一*・長谷川 俊永*²・高村 仁一*³

Effect of B on the Intra-Granular Ferrite Formation in Ti-Oxides Bearing Steels

Kohichi YAMAMOTO, Toshiei HASEGAWA and Jin-ichi TAKAMURA

Synopsis : The effect of B on microstructure and toughness at the heat affected zone after welding thermal cycle simulations, has been investigated in steels containing titanium oxide particles. The titanium oxide is identified as Ti_2O_3 with cation vacancies, which contribute to preferential nucleation of MnS and TiN precipitates on Ti_2O_3 . The Mn-depleted zone is formed around Ti_2O_3 after the MnS precipitation. The Ti_2O_3 particles with TiN and Mn-depleted zone act as preferential nucleation sites for intra-granular ferrite. The segregation of B at austenite grain boundaries suppresses effectively the nucleation of grain boundary ferrite. While ferrite nucleation at the interface between Ti_2O_3 and austenite matrix, is not affected by B addition because of B-depleted zone arisen from the diffusion of segregated B into Ti_2O_3 , via cation vacancies. Consequently the B addition to steels with Ti_2O_3 promotes the formation of fine intra-granular ferrite grains so that the heat affected zone toughness is improved even after large heat input welding.

Key words : welding ; plate ; steel for low temperature service ; vacancy ; phase transformation ; precipitation ; toughness ; oxide.

1. 緒言

鋼構造物の靱性の向上にとって、結晶粒の微細化は最も重要な因子の一つである。たとえば、溶接高能率化のための大入熱溶接は、溶接熱影響部(以下HAZと略称)におけるオーステナイト(γ)粒の粗大化を招き、したがってフェライト(α)粒も粗大化し靱性の低下をもたらす。これを回避するためにいくつかの方法が提案されており^{1)~7)}、その一つに、酸化粒子の分散によりHAZ部の組織微細化を図った Ti_2O_3 微細分散鋼⁸⁾がある。この鋼の Ti_2O_3 粒子は、高温においても安定で凝固偏析とは無関係に分散して晶出するため、 Ti_2O_3 の晶出位置と樹枝状間の合金元素のミクロ偏析帯とが一致する頻度は少なく、すぐれた粒内 α (Intra-Granular Ferrite ; 以下IGFと略記)生成能を有している。

これに関連して著者の一人は、先に提唱した“Oxides Metallurgy in Steels”⁹⁾の考え方のなかで、陽イオン空孔を含む Ti_2O_3 などの酸化物の場合には、その陽イオン空孔を介してマトリックス中のFe原子や合金元素が酸化物中に拡散浸透することにより、これらの酸化物が γ 相からのMnSやTiNの析出核として作用し、その結果IGF形成核の機能をもつことを示唆している。

しかし、この鋼においても、溶接入熱量の増大にともない溶接後の冷却速度が小さくなり、HAZ部ではIGFより変

態点の高いアロトリモルフフェライト(allotrimorph, γ 粒界に沿って成長)やフェライトサイドプレート組織(ferrite side plate, γ 粒界に直角に成長)が、いわゆる粒界 α として γ 粒界から優先成長する。その結果IGFが相対的に減少し、組織の粗粒化を招きHAZ靱性は劣化する。このようなHAZ靱性の劣化を防止するためには、これらの粒界 α の生成を抑制し、でき得ればIGFの生成を促進させる手段を構じ組織を微細化する必要がある。

一方、鋼中のBは γ 粒界に偏析し、 γ 粒界からの α 核生成を抑制することはよく知られており、このような特性をもつBと、 γ 粒内での α 粒生成核となる Ti_2O_3 との共存下では、大入熱溶接時においても α 粒微細化が可能になるものと推測される。この場合Bと Ti_2O_3 との相互作用についての検討も重要となる。たとえば、地鉄中のBの拡散速度は大きいので¹⁰⁾、溶接熱サイクルの条件下でも Ti_2O_3 へのBの拡散浸透がみられ⁹⁾、もともと異相界面に偏析する傾向をもつBが Ti_2O_3 の中に吸収され、酸化物とマトリックスとの界面にBは偏析せず、酸化物界面からのIGF生成を妨げないであろうと考えられる。

本研究の目的は、結晶粒微細化による靱性向上のための Ti_2O_3 とBの共存効果を明確にする点にあり、特に Ti_2O_3 とBの相互作用に注目した。

平成5年1月20日受付 平成5年6月4日受理 (Received on Jan. 20, 1993; Accepted on June 4, 1993)

* 新日本製鉄(株)堺技術研究室 (Sakai R&D Lab., Nippon Steel Corp., 1 Chikkoyawata-cho Sakai 590)

* 2 新日本製鉄(株)大分技術研究室 (Oita R&D Lab., Nippon Steel Corp.)

* 3 新日本製鉄(株)技術開発本部 (Technical Development Bureau, Nippon Steel Corp.)

2. 実験方法

2.1 供試鋼の溶製

供試鋼は真空溶解により60kg鋼塊を溶製し、これを1423 K-3.6×10³sの加熱保持後13mm厚に熱延したものを素材とした。その化学分析値をTable 1に示す。素材溶製にあたっては、強脱酸元素のAlや希土類元素を添加せず、真空脱ガスにより溶鋼の酸素濃度を40~60mass ppmに調整後、Tiを添加し、1823Kで出鋼、冷却速度、0.5K/sで凝固させTi酸化物を分散晶出させた。このTi酸化物は大きさ0.2~2μmで、圧延鋼板に50~60個/mm²(X線マイクロアナライザーにより解析)の密度で分散しており、この分散形態は溶接再現熱サイクル処理によっても変化しない。B添加材のB量は9 mass ppmとしたが、B無添加材にも不純物として1 mass ppmのBが含有されている。

2.2 HAZ靱性試験

熱延素材から12mm角×55mmの寸法の試験片を採取して、その中央部に高周波誘導加熱による溶接再現熱サイクルを付与した後、2mmVノッチシャルピー試験をおこない破面遷移温度を求めHAZ靱性を評価した。

溶接再現熱サイクル試験では、試料を20sで1673Kに加熱、1s保持後1073Kから773Kまでの冷却速度が21.4K/s、7.5K/s、1.9K/sとなる3条件で冷却した。これらの冷却速度のうち21.4K/sは手溶接、7.5、1.9K/sはサブマージーク溶接を想定したもので、1.9K/sは入熱量13kJ/mmの大入熱溶接に相当する。なお一部の試料については、1673Kから水焼き入れして、1673KにおけるTi酸化物の存在形態を凍結し、溶接再現熱サイクル後のTi酸化物の形態との差異を考察するための比較材とした。

2.3 組織観察と析出物解析

溶接再現熱サイクルを与えた試料断面の金属組織は、光学顕微鏡により観察した。またTi₂O₃などの析出物については、電解腐食した試料から析出物の抽出レプリカを作製し、EDXを装備した透過型電子顕微鏡によりその形態と構成元素を解析した。さらに、溶接再現熱サイクルにおける冷却速度の差異によるTi₂O₃粒子内のBやMnの存在状態の変化を解析するためには、高検出感度を有するSIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) 装置を用いた。この観察ではバフ研磨した試料を超高真空内で試料表面に加速した酸素イオンビームを照射し、放出されるB、Mn、Tiイオンの質量分析をおこない、研磨面ばかりではなく各元素の深さ方向の濃度変化とそれらの元素分布をイオン像として観察した。

Table 1. Chemical composition of specimens. (mass %)

Steel	B	C	Ti	O	N	Si	Mn	Ni	Cu	Nb	P	S
#1B	0.0001	0.05	0.015	0.002	0.0032	0.1	1.5	0.3	0.6	0.010	0.004	0.004
#9B	0.0009	0.03	0.015	0.004	0.0023	0.1	1.6	0.3	0.6	0.015	0.007	0.003

3. 実験結果

3.1 粒内α相生成におよぼすBの影響

Ti₂O₃粒子を分散させた本実験試料では、Fig. 1に示すようにB添加により、粒界αの生成量は減少し、IGFの生成量は増大する。B添加試料(#9B)では冷却速度が1.9K/s(大入熱溶接相当)でも、粒界α相はほとんど認められず、IGFが著しく発達し、面積率ではほぼ90%を占める。すなわち、B添加はIGF生成を促進し、粒界α相の生成を抑制するため、組織の微細化効果をもたらす。

3.2 Ti₂O₃粒子内部のB分布

試料#9Bの抽出レプリカ観察によると、1673Kから水焼き入れした試料のTi₂O₃粒子上には、粒子50個のうち1個程度の確率で微細なMnSが認められるだけで、他の析出物はほとんど観察されない。一方、同じ試料に溶接再現熱サイクル(冷却速度1.9K/s)を付与したのものには、Ti₂O₃上に大きさ100~300nmのMnSが常に観察され、同時に、TiNがTi₂O₃上に観察される場合も多い(Fig. 7)。Ti₂O₃上にBNが析出する頻度は極めて低いが、そのBNを探索しこれを観察した視野をFig. 2に示す。低倍率による観察の結果(Fig. 2(a))では、BNが析出したTi₂O₃の表面はかなりの面積をMnSに覆われており、微細なMnSとTiNが複合析出したTi₂O₃の形態(Fig. 7)とは異なる。BNの析出した視野をさらに高倍で観察した結果(Fig. 2(b))では、BNは極めて薄い片状を呈し、Ti₂O₃状にはなく、MnS上に析出している。このよう

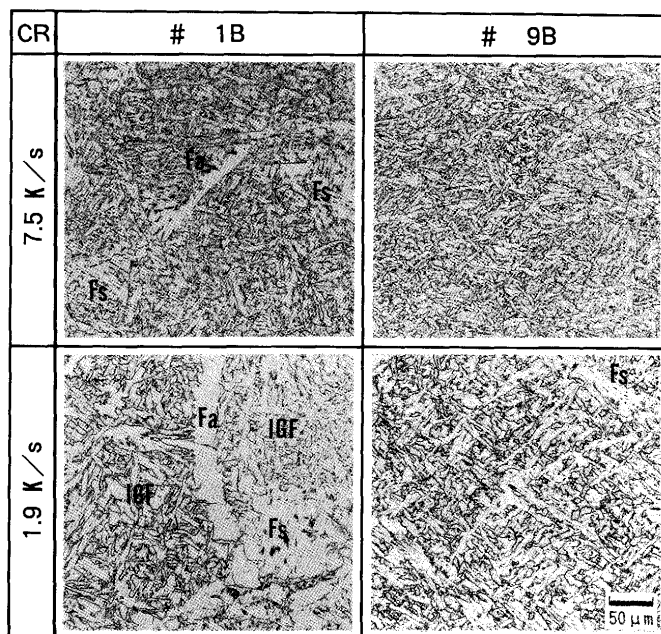


Fig. 1. Effects of B content and cooling rate (CR) on the formation of intra-granular ferrite (IGF) after the simulation of welding thermal cycles. Compared to specimen #1B (a), IGF formation is promoted in specimen #9B (b). This tendency is more markable after slow cooling as seen in (d) compared to (c). Fa; ferrite allotriomorph, Fs; ferrite side plate

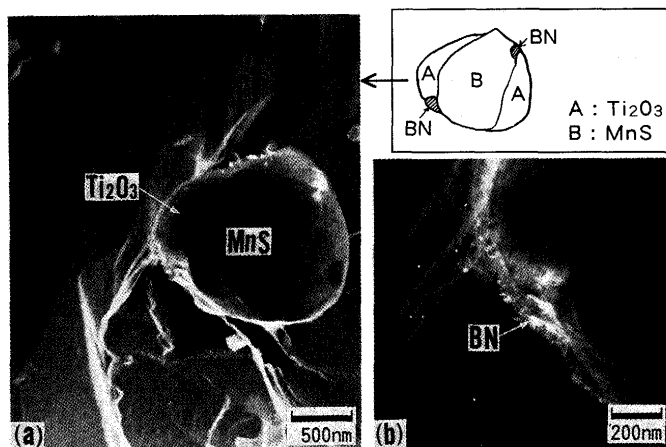


Fig. 2. Electron micrograph of extraction replica for precipitates around Ti_2O_3 in specimen #9B after cooling with 1.9K/s in the welding thermal cycle simulation.

にBNはMnS上に優先析出することからMnSが多量析出した Ti_2O_3 上にBNが見つかったのは偶然ではないかもしれない。また、この Ti_2O_3 上にTiNが認められなかったのは、 Ti_2O_3 を覆ったMnSがTiNの析出を阻害したものと推定され、S含有量の少ない鋼ではまれな例である。

本実験の添加B量と加熱・冷却条件から判断すれば、谷野ら¹¹⁾の報告のごとく、MnS粒子を包み込むようにBNの析出が生じるはずであるが、本実験試料においてはBNは Ti_2O_3 を核にしたMnS上に極めて低い頻度でしか観察されないこと、それが微細なことからみて Ti_2O_3 の存在がBNの析出に対しなんらかの抑制作用をもつことが推定される。

SIMSによる解析結果では、Fig. 3 (a)に示すように、水焼き入れしたB添加試料ではTi酸化物粒子とみられるTiイオンが凝集したイオン像が明瞭に検出される。一方、Fig. 3 (b)から明らかなようにBイオンが凝集した像は見られず、Bはマトリックスにはほぼ均一に分散している。同一試料に、溶接再現熱サイクル処理(冷却速度1.9K/s)を施したあとでは、Tiイオン像(Fig. 3 (c))とBイオン像(Fig. 3 (d))とは高い頻度で重畳している。

溶接再現熱サイクル試料の深さ方向におけるTiとBの濃度変化をFig. 3 (e), (f)のイオン像に示す(上段の視野とは垂直方向)。TiとBの像は深さ方向においても重畳しており、三次元的にTiとBの存在位置が一致している。

溶接再現熱サイクル試料(#9B)について、Ti酸化物粒子にイオンビームを照射して粒子の内部方向のTi, B, Mnの濃度変化を測定した結果をFig. 4に示す。これから明かなように、スパッタリング時間約 3×10^3 sでTiとBは同時に急激に減少し、酸化物粒子自身が消失する。 Ti_2O_3 粒子内に濃縮したB濃度はBイオン数から概算するとマトリックスの約20倍、200mass ppmとなる。すなわちBはTi酸化物内に多量に拡散浸透していることが実証された。

なお、この図の縦軸は対数目盛りで表示してあるのでMn

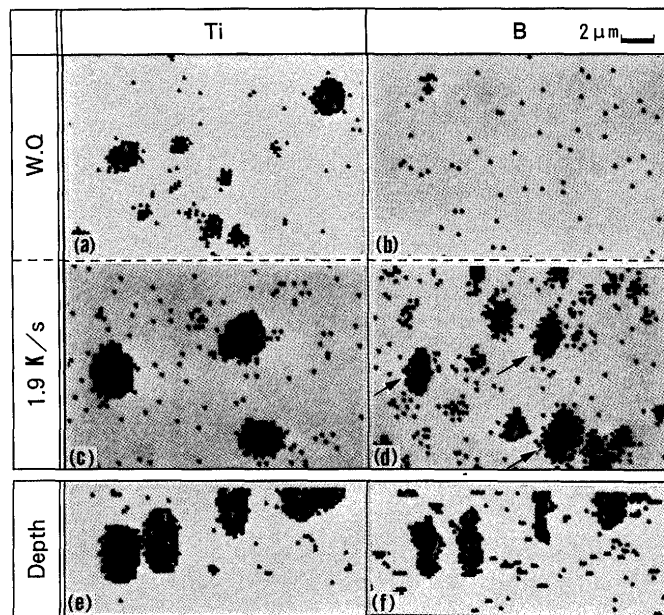


Fig. 3. Diffusion of B into Ti_2O_3 revealed by SIMS. In specimen #9B water-quenched from 1673K, B distribution (b) is independent of Ti_2O_3 particles (a). In the same specimen after cooling with 1.9K/s, B coagulation (d) is observed at the location of Ti_2O_3 (c) as indicated by arrows in (d). The same coagulation of B exists in the depth direction of the specimen as revealed in (e) and (f).

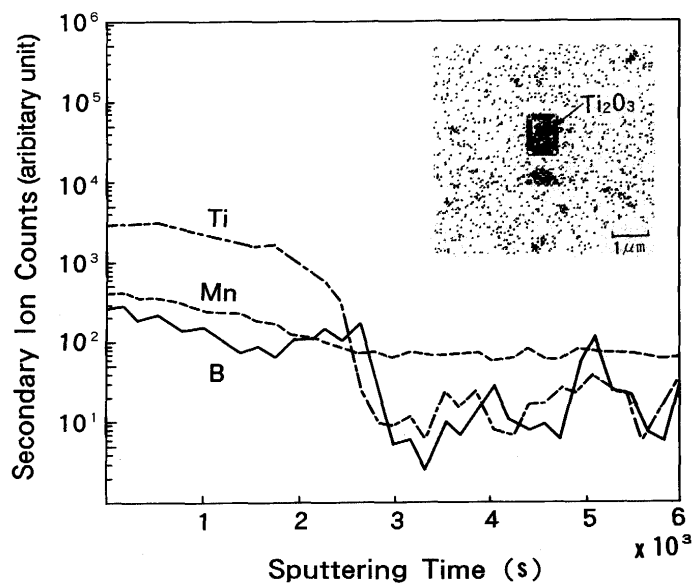


Fig. 4. Depth profile examined by SIMS for elements in Ti_2O_3 particles in specimen #9B after cooling with 1.9 K/s. Ti_2O_3 disappeared after 3×10^3 s sputtering.

量の変化は小さく見えるが酸化物粒子が消失した段階でMn量が明らかに低めの値を示している。これは Ti_2O_3 粒子の周辺にMn希薄帯形成の可能性を示唆している。

以上の析出物の電子顕微鏡解析およびSIMSの解析結果から、1673Kからの冷却過程で $\text{Ti}_2\text{O}_3/\gamma$ 界面に偏析したBは一

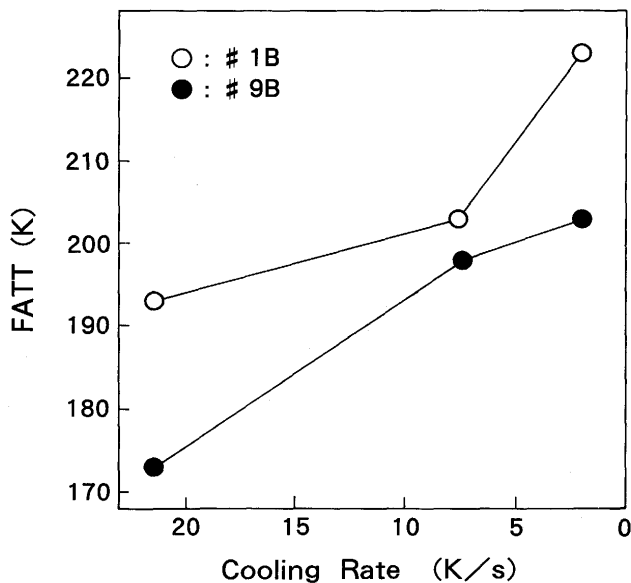


Fig. 5. Effect of B addition and cooling rate in the range of 1073 to 773K during cooling from 1673K on fracture appearance transition temperature (FATT).

部は Ti_2O_3 に付着したMnS上にBNとして析出するものの、その多くは Ti_2O_3 粒子内に拡散濃縮したことを示している。

3.3 靱性におよぼすBの影響

溶接再現熱サイクル試験材のシャルピー破面遷移温度(以下FATTと略記, Fracture Appearance Transition Temperature)の冷却速度依存性を, Fig. 5 に示す。冷却速度が高いほどFATTは低下し, 各熱サイクルとも#9 BのFATTは, 試料#1 Bに比べて低温側に移行し, 靱性は向上している。B添加によるこの靱性向上は, IGF生成促進による微細組織形成 (Fig. 1) に関連した脆性破面単位の微細化によるものである⁸⁾。これを確認するため, これらの破面観察を繰り返した結果, IGFの生成量が多く粒界 α 相が少ない1.9K/sで冷却したB添加試料(#9 B)では, 破壊起点の破面単位は平均42 μm であり, B無添加材(#1 B)の平均63 μm に比べて小さいことを確認できた。

4. 考察

微細分散した Ti_2O_3 を含む鋼では, B添加により特に大入熱溶接後のHAZ靱性が向上することを実験的に明らかにした。また, 大入熱溶接のように冷却速度が遅い場合, この Ti_2O_3 には母相中のBやMnが濃化していることも実験で確認した。このような実験事実に基づき, B添加によるHAZ靱性向上効果について考察する。

4.1 Ti_2O_3 粒子の陽イオン空孔

本実験の試料中に含まれる酸化チタンは, 電子線回折からその化学量論的組成は Ti_2O_3 であることを確かめた⁸⁾。 Ti_2O_3 内へBやMnが拡散浸透するには, 固体内の拡散が原子空孔機構で支配されると仮定すると, Ti_2O_3 は高濃度の原子空孔

を有し, この空孔はB, Mnが拡散するためには, Tiが不足した陽イオン空孔であることが必要となる。この Ti_2O_3 が陽イオン空孔型の酸化物であるかどうかの判定とその空孔濃度の概算は, Oxide Metallurgyの概念との関連から極めて重要である。

そこで, 鋼中 Ti_2O_3 のO/Ti原子比をオージェ電子分光分析(AES)により測定し, その化学量論的組成との対比から, このTi酸化物が陽イオン空孔型であるかどうかを判定し, 同時に空孔濃度を概算した。この判定においては溶接再現熱サイクルを施した試料をバフ研磨後, 電解腐食し露出させた Ti_2O_3 粒子にArイオンスパッタリングをおこない, AES分析し, 粒子の内部方向のO/Ti原子比を求めた。なお, Ti濃度はTiの二つのオージェ電子エネルギースペクトルの内の $6.697 \times 10^{-17} J$ (418eV)のピーク値を採用し, TiとOのオージェ電子の検出感度比は標準試料の TiO_2 から求められたO/Ti=1.23¹²⁾を用い計算した。得られた結果をFig. 6 に示す。粒子のO/Ti比は粒子内に向け増加しているが, 少なくとも酸化物表面近傍では鋼中酸化チタンのO/Tiの値は Ti_2O_3 の定組成比1.5より高く, Ti_2O_3 は陽イオン空孔を含む非定比組成酸化物の $Ti_{(2-y)}O_3$ であるものと判定される。ここでO/Tiの値は1.54程度であるから $y=0.052$ となる。また, 陽イオン空孔濃度は $y/2$ で与えられる。この関係から, Ti_2O_3 粒子表層部の空孔濃度を計算すると, その濃度は0.026と評価される。 Ti_2O_3 の陽イオン空孔濃度は実際にはこの計算値よりは低いとしても γ/α 変態点の1183Kでの鉄中の空孔濃度, 約 10^{-6} よりははるかに高い空孔濃度を有する。

このような陽イオン空孔の存在が Ti_2O_3 上へのMnSやTiNの析出に大きく寄与しているものとみられる。すなわち, Ti_2O_3 と接している母相合金の金属原子が, Ti_2O_3 表面の陽イオン空孔に拡散浸透し陽イオン空孔が充填されることにより, その位置の格子振動数が増大する。そのため振動の

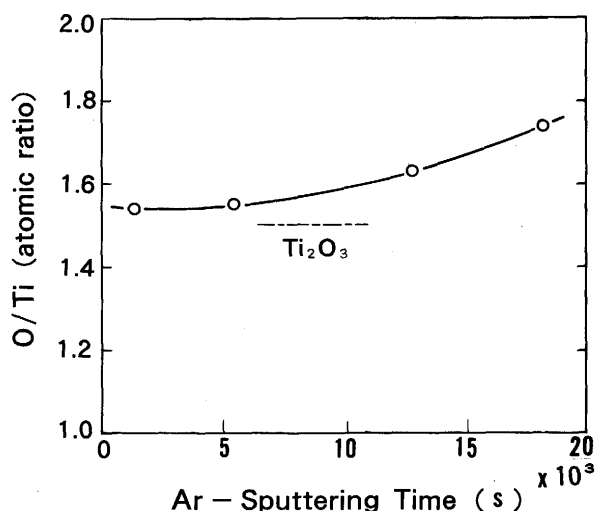


Fig. 6. Atomic ratio (O/Ti) examined by AES for Ti_2O_3 whose stoichiometric composition is confirmed by electron diffraction.

エントロピーが大きくなり、したがって界面の自由エネルギーの低下をもたらし、また結晶の内部エネルギーも低下する。その結果、 Ti_2O_3 のような高濃度の陽イオン空孔を含む酸化物粒子は、 MnS や TiN などの各種異相の析出核として機能するものと考えられる。

4・2 Ti_2O_3 - MnS - TiN 複合析出体

微細 Ti_2O_3 粒子を含みBを添加していない鋼におけるIGFの核生成は、Fig. 7に見られるように、冷却中に Ti_2O_3 上に MnS と TiN とが付着した複合析出体から生じる⁹⁾。また、1673 Kから急冷し Ti_2O_3 上に MnS と TiN とを付着させない処理をおこなうと、IGFの生成は極端に減少することから⁸⁾、IGF生成には MnS と TiN の析出が大きく寄与しているものと考えられる。

α 相の核生成速度は核生成のための駆動自由エネルギー、 α 相の核生成にともなう界面エネルギー、生成 α による歪エネルギーなどの多くの因子を変数として記述されている¹³⁾。これらの因子の中から、微細 Ti_2O_3 上に析出した MnS と TiN が粒内 α の核生成に大きく影響すると考えられる要因としては、以下の2点が抽出される。すなわち① MnS の析出にともない形成される Mn 希薄帯による α 核生成駆動エネルギーの増大、および② α と比較的高い結晶格子整合性を有する TiN (MnS と α との格子整合性は低い)による α 核生成界面エネルギー低減の二つの効果が期待される。

4・2・1 Mn 希薄帯形成と駆動エネルギー増大

析出した MnS は $0.1\mu\text{m}$ 以下と微細であり、 Mn 希薄帯の形成を直接確認できなかったので、計算により Mn 濃度分布を求めこれを考察した。計算にあたっては、 Mn および S の拡散による MnS の成長を想定し、連続冷却過程を微小時間に分割し線形勾配近似により Mn 、 S の濃度変化を求めた。ここでは、① MnS/γ の界面濃度は溶解度積¹⁴⁾に従うとし、② MnS/γ 間では質量均衡条件が成り立ち、③ MnS/γ 界面へは MnS 当量の Mn と S が流入するとの仮定のもとに、 Mn 、 S 溶解度積の式と(1)式から Mn と S の界面濃度を求め、これにより γ 中の Mn 濃度勾配を算出した。

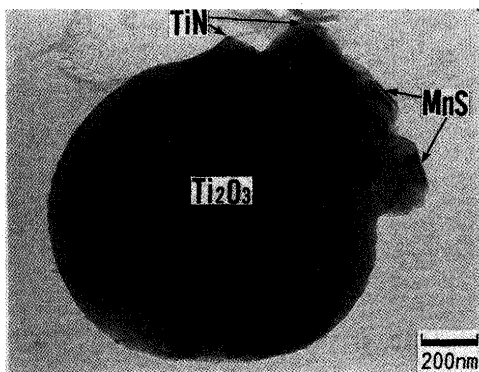


Fig. 7. Electron micrograph of extraction replica to reveal precipitates on Ti_2O_3 in specimen # 1B after cooling with 1.9K/s. MnS and TiN precipitate on Ti_2O_3 .

$$\frac{D_s (C_0^s - C_s^s)^2}{(C_{\text{MnS}}^s - C_s^s) (C_{\text{MnS}}^s - C_0^s)} = \frac{D_{\text{Mn}} (C_0^{\text{Mn}} - C_s^{\text{Mn}})^2}{(C_{\text{MnS}}^{\text{Mn}} - C_s^{\text{Mn}}) (C_{\text{MnS}}^{\text{Mn}} - C_0^{\text{Mn}})} \quad (1)$$

ここで、 D_{Mn} 、 D_s は γ 中の Mn 、 S の拡散係数¹⁵⁾¹⁶⁾を表す。 C^{Mn} 、 C^s は Mn と S の初期モル濃度(単位体積中)を、同じく $C_{\text{MnS}}^{\text{Mn}}$ 、 C_{MnS}^s は界面モル濃度を示す。また、 C_{MnS} 、 C_{MnS} は MnS 中の Mn 、 S モル濃度である。

計算の条件は、組成が1.5mass%Mn-0.003mass%S、冷却条件は1673Kから10K/sで急冷したのち1073Kから373Kまで2 K/sで徐冷した場合で、1673Kでの γ 中の Mn 、 S 濃度は平衡濃度で均一、 MnS の初期半径は1 nm、配置間隔は $15\mu\text{m}$ とした。

冷却途中の1073Kにおける計算の結果をFig. 8に示すが、 MnS/γ 界面のマトリックス側では約0.15mass%の Mn の減少が算出され Mn 希薄帯の存在が示されている。また、Fig. 4からも裏付けられるように、 Mn が Ti_2O_3 粒子内に拡散浸透し濃化することにより Mn 希薄帯の形成を助長することも示唆される。

α 核生成速度と温度との関係¹³⁾に基づいて、 Mn 量に比例して変態温度が変化するものと仮定すれば1 mass%の Mn 量減少で A_{r3} 変態点は約50K上昇する。したがって、界面に生じた0.15mass%の Mn 減少による変態温度上昇は8 Kほどと見込まれる。一方、フェライトサイドプレートはIGFより10 K程度高い温度で生成されること⁸⁾を考慮すれば、 Mn 希薄帯の形成にともない変態温度が約8 K上昇することにより、複合析出物からのIGF優先核生成の説明が可能ともみられる。しかし、 TiN の析出をともなわない場合は、IGFの生成が極端に減少することからみて、 TiN の効果も重要視される。

4・2・2 TiN 析出による界面エネルギーの低減

核生成にともなう界面エネルギーの増加は γ/α 半整合界面

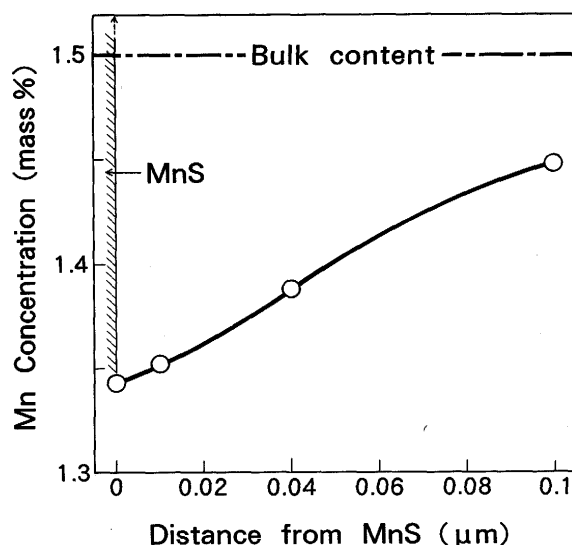


Fig. 8. Calculated distribution of Mn concentration in γ matrix after MnS precipitation at 1073K during cooling from 1673K.

の場合では 0.20J/m^2 であり¹⁷⁾, γ/γ 非整合界面では 0.85J/m^2 にも達する¹⁸⁾。一方, α と面心立方格子のTiNとの格子整合性は比較的良く, その両者の不整合率は3.8%である¹⁹⁾。
 “0” latticeモデル²⁰⁾に基づき, TiNと α 界面の相対的界面エネルギーを求め, これと界面エネルギーが比例するものと仮定し, α/TiN の界面エネルギーを見積もると 0.15J/m^2 となる。この値は γ/α 界面エネルギー 0.20J/m^2 よりは低く, TiNが α 核生成に有効に作用していることを示している。

4・3 Bによる粒内 α 生成促進

4・3・1 Ti_2O_3 粒子内へのBの拡散

SIMSの測定結果(Fig. 4)からみて, 試料#9 Bの緩冷材では, Bは Ti_2O_3 内に $0.02\text{mass}\%$ まで濃縮している。このBが全て陽イオン空孔に置換したとすれば, Ti_2O_3 内の空孔濃度は 0.0026 とみなされる。この空孔濃度はAES解析により求めた値の $1/10$ ではあるが, γ/α 変態点, 1183K での鉄の空孔濃度に比べると約 10^4 倍となり, Ti_2O_3 と母相間には, 急峻な空孔濃度勾配が形成されることが推測される。すなわち, 鉄中の溶解度が小さく拡散速度の大きいBは冷却中に γ 粒界や Ti_2O_3 界面に偏析するが, Ti_2O_3 界面に偏析したBは, B^{3+} にイオン化し Ti_2O_3 内の高濃度陽イオン空孔を拡散媒体として, 粒子内に容易に拡散浸透する。Bが陽イオン空孔を介して母相の鉄から Ti_2O_3 粒子内へ拡散する機構を, Ti_2O_3 と類似の TiO の場合についての原子モデルとしてFig. 9に示す。 Ti_2O_3 内にBが拡散浸透した後では, おそらく, $\text{Ti}_{(2-y)}\text{O}_3 + \text{B} \rightarrow (\text{Ti}, \text{B})_{(2-y)}\text{O}_3$ のような反応で複合酸化物を生成しているものと推定される。

これに関連して α -track法²¹⁾によるBの分布の観察結果をFig. 10に示す。 γ 粒界には明瞭に連続したB偏析が見られる一方, 粒内には点状のBが観察される。このBはSIMSの結果(Fig. 3)で確認されたように Ti_2O_3 の存在位置に一致しているものと推定される。

4・3・2 Bの役割

以上の知見からBによるIGF生成能向上効果はつぎのように理解できる。すなわち, Fig. 4に示したように, 溶接後の冷却中に $\gamma/\text{Ti}_2\text{O}_3$ 界面で γ 中のBが高濃度陽イオン空孔を

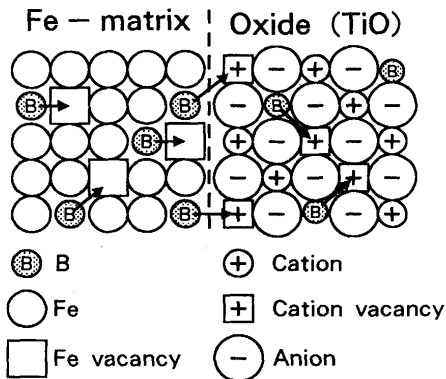


Fig. 9. Schematic illustration of atomic model for B atoms diffusing into cation vacancy sites in TiO of the same nature as Ti_2O_3 .

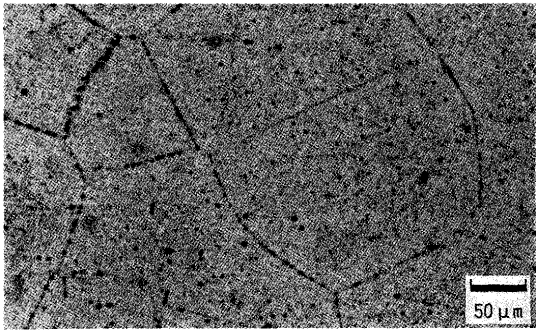


Fig. 10. Distribution of B revealed by fission track method for specimen #9B after cooling with 1.9K/s .

む Ti_2O_3 粒子内へ拡散浸透し, $\gamma/\text{Ti}_2\text{O}_3$ 界面にはBが偏析しないためIGF核生成温度が上昇し, Bは $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-MnS-TiN}$ 複合析出体からの粒内 α の生成を妨げないと判断される。一方, γ 粒界に偏析したBは α 核生成温度を低下させ, γ 粒界における α の核生成を抑制する。その結果, B添加が Ti_2O_3 からのIGF生成を促進するものと推定される。

これまでの考察結果に基づき, Ti_2O_3 を中心としたMnS, TiNの析出あるいは Ti_2O_3 へのBの吸収, さらには α 相生成の機構を模型的に総括してFig. 11に示す。すなわち, 溶接加熱時の 1673K からの冷却過程で陽イオン空孔を有する Ti_2O_3 は優先析出核となりMnS, TiNの析出を促進する。MnS析出により $\text{Ti}_2\text{O}_3/\gamma$ 界面にはMn希薄帯領域が形成され, これが α 核生成の駆動エネルギーを増大させる。つぎにTiNがMn希薄帯領域内の Ti_2O_3 上に析出し, α 核生成の界面エネルギーを低減させる。このときBは $\text{Ti}_2\text{O}_3/\gamma$ 界面にいったんは偏析するが, Bは Ti_2O_3 の陽イオン空孔に吸収され, B希薄

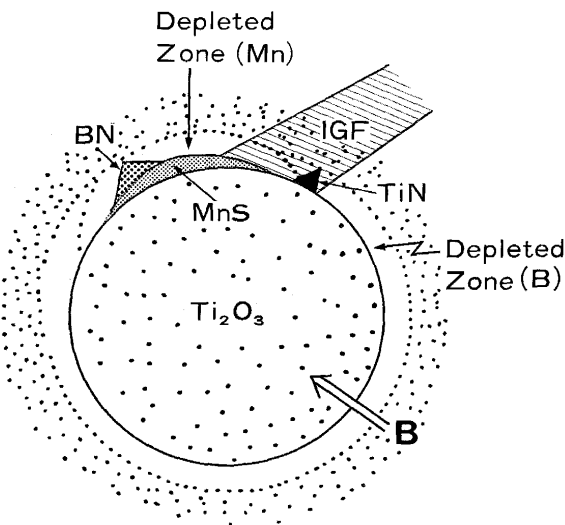


Fig. 11. Schematic illustration for metallurgical phenomena around Ti_2O_3 . MnS and TiN precipitate on Ti_2O_3 with cation vacancies. The Mn-depleted zone is formed around MnS. Diffusion of B into Ti_2O_3 provides B-depleted zone around Ti_2O_3 . The BN formation on MnS is not frequent.

帯を形成するのでIGF変態を抑制することはない。B添加鋼におけるIGFの生成はこれらの総合効果により促進される。

5. 結論

本研究では Ti_2O_3 微細分散鋼へのB添加による大入熱溶接後の熱影響部(HAZ)靱性向上効果を明確にするとともに、その機構解明を目的とした。得られた結果を以下に要約する。

(1) Ti_2O_3 を含む鋼にBを添加することにより、大入熱溶接後の粒内 α は微細化しHAZ靱性は著しく向上する(Fig. 1, Fig. 5)。

(2) 鋼中の Ti_2O_3 は高濃度の陽イオン空孔を含む酸化物であり(Fig. 6)、この陽イオン空孔の存在は、 Ti_2O_3 を核とした各種異相の優先核形成に大きく寄与する。

(3) たとえば、 Ti_2O_3 はMnS、TiNの優先核析出サイトとなる。析出したMnSは Ti_2O_3/γ 界面にMn希薄帯領域を形成して、 α 核生成の駆動エネルギーを増大し、またTiNは α 核生成の界面エネルギーを低減させ両者がそれぞれIGF核生成に寄与する。

(4) Ti_2O_3 に内在する高濃度の陽イオン空孔はマトリックスのBを容易にその粒子内へ拡散浸透させる作用があり(Fig. 3, Fig. 4)、 γ/Ti_2O_3 界面に偏析したBは瞬時に粒子内へ吸収され、その界面には偏析しないばかりか、B希薄帯の形成をも示唆される(Fig. 4)。

(5) γ 粒界に偏析したBは粒界 α の核生成を抑制するが、 γ/Ti_2O_3 界面のBは Ti_2O_3 に吸収されるため、 γ 粒内の Ti_2O_3 からのIGF核生成はB添加によって抑制されない。このような Ti_2O_3 とBとの総合作用により大入熱溶接においても微細なIGFの生成が促進され、HAZ部の組織微細化が達成される。これによって、HAZ靱性が向上する。

本研究遂行にあたり、ご協力いただいた新日本製鉄(株)先端技術研究所鈴木堅市氏、船木秀一氏、同社鉄鋼研究所

藤岡政昭氏、ならびに論文作成にご助言いただいた同社フェロー阿部光延博士に感謝の意を表します。

文 献

- 1) S.Kanazawa, A.Nakashima, K.Okamoto and K.Kanaya: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **16** (1976), p.486
- 2) J.R.Garland and P.R.Kirwood: Metal Constr., **107** (1975), p.275
- 3) R.Bhatti, M.E.Saggese, D.N.Hawkins and M.S.Golding: Weld. Res. Suppl., Weld. J., **63** (1984), p.224
- 4) S.Ohkita, H.Honma, S.Tsushima and N.Mori: Australian Weld. J., **29** (1984), p.29
- 5) A.R.Miels, G.Thewlis and J.A.Whiteman: Mater. Sci. and Technol., **3** (1987), p.1051
- 6) K.Itoh, H.Mimura, S.Matsuda, K.Yamamoto, Y.Ohno, Y.Okamura and Y.Kawashima: Proc. Int. Conf. on HSLA, ed. by J.M.Gray *et al.*, Beijing, China, Nov., (1985), p.669, [ASM]
- 7) T.Funakoshi, T.Tanaka, S.Ueda, M.Ishikawa, N.Koshizuka and K.Kobayashi: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **17** (1977), p.419
- 8) K.Yamamoto, S.Matsuda, T.Haze, R.Chijiwa and H.Mimura: Residual and Unspecified Elements in Steels, ed. by A.S.Melilli and E.G.Nisbett, ASTM STP 1042, (1989), p.266 [ASTM]
- 9) J.Takamura and S.Mizoguchi: Proc. 6th Int. Iron and Steel Congress, Nagoya, Vol.1, (1990), p.591 [ISIJ]
- 10) P.E.Busby, M.E.Warga and G.Wells: Trans. Metall. Soc. AIME, **193** (1953), p.1463
- 11) M.Tanino, H.Komatsu and S.Funaki: Proc. 4th JIM Int. Symp. on Grain Boundary Structure and Related Phenomena, Minakami, Jpn., Nov., (1985), p.25 [JIM]
- 12) J.L.Pena, M.H.Farias and F. Sanchez - Sinencio: J. Electrochem. Soc., **129** (1982), p.94
- 13) M.Enomoto and H.I.Aaronson: Metall. Trans. A, **17** (1986), p.1385
- 14) E.T.Turkdogan, S.Ignatowicz and J.Pearson: J. Iron Steel Inst., **180** (1955), p.349
- 15) K.Nohara and K.Hirano: Suppl. Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **11** (1971), p.1267 [ISIJ]
- 16) S.J.Wang and H.J.Grabke: Z. Metallk., **61** (1970), p.597
- 17) L.Kaufman and M.Cohen: Progress in Metal Phys., ed. by B. Chalmers and R.King, Vol.7, (1958), p.165 [Pergamon Press]
- 18) L.H.Van Vlack: J. Met., **191** (1951), p.251
- 19) T.H.North, H.B.Bell, A.Koukabi and I.Craig: Weld. Res. Suppl., Weld. J., **58** (1979), p.343
- 20) W.Bollmann and H-U. Nissen: Acta Cryst., **24** (1986), p.546
- 21) M.Ueno and T.Inoue: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **13** (1973), p.210