

低炭素鋼の連続冷却過程における フェライトプレート形成その場観察

奥 信明*・朝倉 健太郎*²・井上 純哉*²・小関 敏彦*²

In-situ Observation of Ferrite Plate Formation in Low Carbon Steel during Continuous Cooling Process

Nobuaki OKU, Kentaro ASAKURA, Junya INOUE and Toshihiko KOSEKI

Synopsis : *In-situ* observation of austenite-to-ferrite transformation in low carbon steel was conducted with a laser scanning confocal microscope. Development and kinetics of ferrite plates during continuous cooling process were studied. It was *in-situ* observed that the ferrite plates nucleated at either austenite grain boundary or allotriomorphic ferrite, and grew with keeping the Kurdjumov–Sachs orientation relationship with prior austenite. Surface relief was induced by the formation of ferrite plate. When the ferrite plate nucleated at pre-existing grain boundary ferrite, gradual change in growth direction by the sympathetic nucleation was confirmed both by the observation and EBSD analysis. Temperature dependency of the observed growth rates of the plates was in a good agreement with the Zener–Hillert model, which indicates the growth is controlled by the diffusion of carbon.

Key words: low carbon steel; *in-situ* observation; phase transformation; ferrite plate; kinetics; laser scanning confocal microscope; EBSD.

1. 緒言

ウィッドマンステッテンフェライトなどフェライトプレートの形成は、溶接熱影響部の靱性をはじめとして鋼の特性に大きな影響を及ぼす。そのため、その形成機構については多くの研究が行われてきた。フェライトプレートは旧オーステナイトに対して $(111)_\gamma // (100)_\alpha$, $[\bar{1}01]_\gamma // [\bar{1}\bar{1}1]_\alpha$ のKurdjumov–Sachsの関係性を有し、その成長は炭素の拡散で律速される¹⁾こと、表面起伏²⁾を伴うことなどが、変態後の組織観察や変態途中の急冷実験によって示されてきた。また、最近、Phelanら³⁾は共焦点走査型レーザー顕微鏡による直接観察によって、粒界アロトリオモルフフェライトからのフェライトプレートがシンパシティックな核生成によって形成することを示した。シンパシティックな核生成とは先に存在するオーステナイト/フェライト界面からのフェライトの核生成であり、フェライト間は小角度粒界となる^{4),5)}。しかし、鋼のフェライトプレート生成の速度論について直接観察から検討した例はほとんどない。

そこで本研究では共焦点走査型レーザー顕微鏡を用い、特に連続冷却中における鋼のフェライトプレート形成をその場観察し、結晶方位解析と合わせて速度論の検討を行った。

2. 実験方法

2・1 試料

供試鋼の組成をTable 1に示す。試料は約3 mm×3 mm×2 mm（縦×横×厚さ）の直方体に加工し、観察面となる試料表面を鏡面研磨した。その場観察の組織とその後の化学腐食した光学顕微鏡組織とを対応させるため事前にマーカーとしてビッカース硬さ試験機を用いて圧痕をつけた。

2・2 高温レーザー顕微鏡システムによるその場観察

共焦点走査型レーザー顕微鏡（レーザーテック（株）製、ILM15, He–Neレーザー、波長632.8 nm）及び高温ステージ（（株）米倉製作所製、MS-TPS）からなるシステムを用いてその場観察を行った。その場観察の像はCCDカメラを通し、リアルタイムで表示すると同時にコンピュータに取り込んだ。本研究ではオートフォーカスユニット（中央精機（株）製、AF-UNB-L(P)）及び微分干渉法を導入し、安定して高コントラストな像を得られるようにした。システムの構成図をFig. 1に示す。

試料はアルミナセル（外径：6.5 mm，内径：5.5 mm，

Table 1. Chemical compositions of the steel used (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Al	N	O
0.15	0.25	1.44	0.010	0.0019	0.030	0.0034	<0.0010

平成20年3月24日受付 平成20年5月14日受理 (Received on Mar. 24, 2008; Accepted on May 14, 2008)

* 東京大学大学院 (Graduate School, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku Tokyo 113-8656)

*2 東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻 (Department of Materials Engineering, The University of Tokyo)

高さ：4 mm) に入れ、高温ステージ上で赤外線ランプによって加熱した。温度はセル下部に付けられたR熱電対(ϕ 0.1 mm)によって常時モニターした。この測定温度と試料表面温度の差を補正するために、事前にR熱電対(ϕ 0.1 mm)を試料表面にスポット溶接し、冷却過程における両者の温度を計測・比較した。その結果、変態温度域での両者の差は最大15°Cであった。以下、本論文で示す温度は補正後の値である。試料の加熱・冷却はアルゴン水素混合ガス(Ar-3% H_2)雰囲気で行った。試料を1250°Cに加熱、60 s間保持してオーステナイト(以下 γ と略)化した後、1000°Cまで10°C/sで降温し、さらに冷却速度5°C/sで400°Cまで降温して、その間のフェライト(以下 α と略)変態をその場観察した。

2・3 組織解析

形成された組織を確認するため、その場観察と同一の領域をバフ研磨後、2%ナイトール液で化学腐食して組織観察した。また、その場観察後の試料表面の表面起伏は走査型共焦点レーザ顕微鏡(オリンパス(株)製、OLS3100)

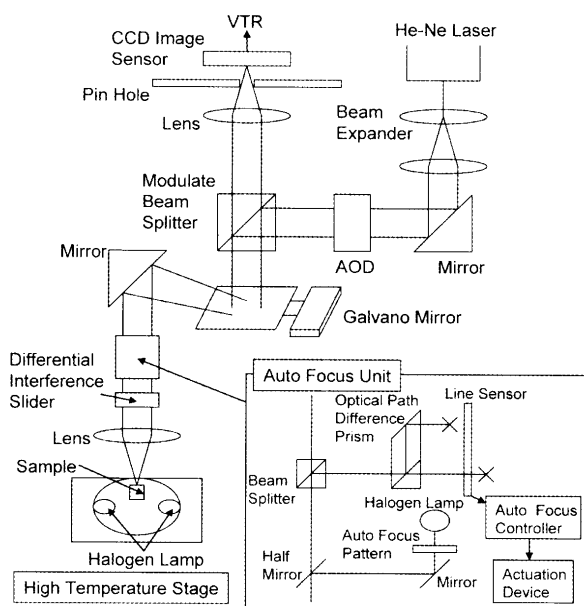


Fig. 1. Schematic diagram of high temperature laser microscope system.

を用いて計測した。 α の結晶方位はEBSP (Electron Back Scatter Pattern)を用いて測定した。装置はFE-SEM ((株)日立製作所製、S-4200)、TSL社製のOIM (Orientation Imaging Microscopy)を使い、ScanしたデータをOIM Analysis ver 4.5解析ソフトを用いて解析した。

3. 実験結果と考察

3・1 フェライトプレートの発生と成長

冷却速度5°C/sで冷却したときの750°C及び687°Cにおけるレーザ顕微鏡像の一例をFig. 2に示す。Fig. 2(a)に示すように750°Cでは、 α 変態は未だ起こっておらず、 γ 粒界が観察できる。 γ 粒径は約400 μ mである。 α 変態は720°C前後で γ 粒界および粒界三重点から始まり、Fig. 2(b)に示すように、 γ 粒界に沿って成長するのが観察された。なおFig. 2(b)では γ 粒界および粒界アロトリオモルフフェライトが判別しにくいいため、それぞれ点線と灰色の実線(α と表記)で示した。

さらに温度が低下するとフェライトプレートの発生・成長が見られた。660~535°Cにおけるレーザ顕微鏡像をFig. 3に示す。660°CでFig. 3(a)に示すように、まず粒界アロトリオモルフフェライトからフェライトプレートの発生が見られた。さらにFig. 3(b)に示すように636°C付近までに、先に生じたプレートの発生位置近くから新たなプレートが発生・成長する様子が見られる。2つのフェライトプレートの成長方向は異なっているが、これらは後述のようにKurdjumov-Sachs (K-S)の関係の異なるバリエーションを選択している。また、この2つのプレートから離れた位置(矢印で示す)で新たなプレート形成も始まる。Fig. 3(b)の上部(破線の円で示す)では、粒界アロトリオモルフフェライトから短いプレートの形成が複数見られるが、これらの成長はすぐに止まる。さらに温度が低下すると、Fig. 3(c)に示すように新たなプレートが形成し、Fig. 3(d)に示すようにほぼ同じ方向のフェライトプレートが複数発達する。それらは、Fig. 3(b)において見られた短いプレートの領域から、方向を変えて発達しているように見える。

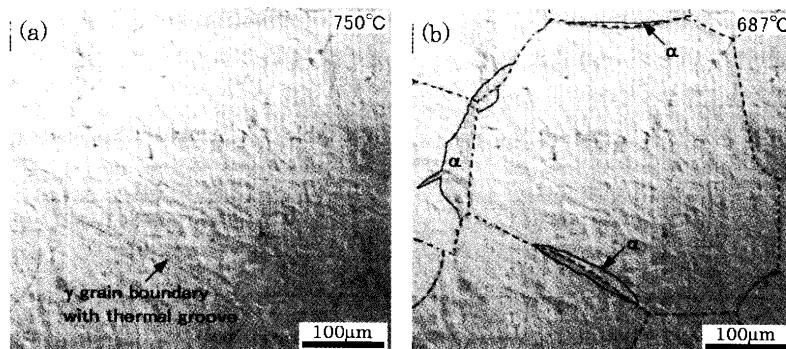


Fig. 2. In-situ observation of grain boundary allotriomorph formation during the cooling at 5°C/s. The images were taken at (a) 750°C and (b) 687°C.

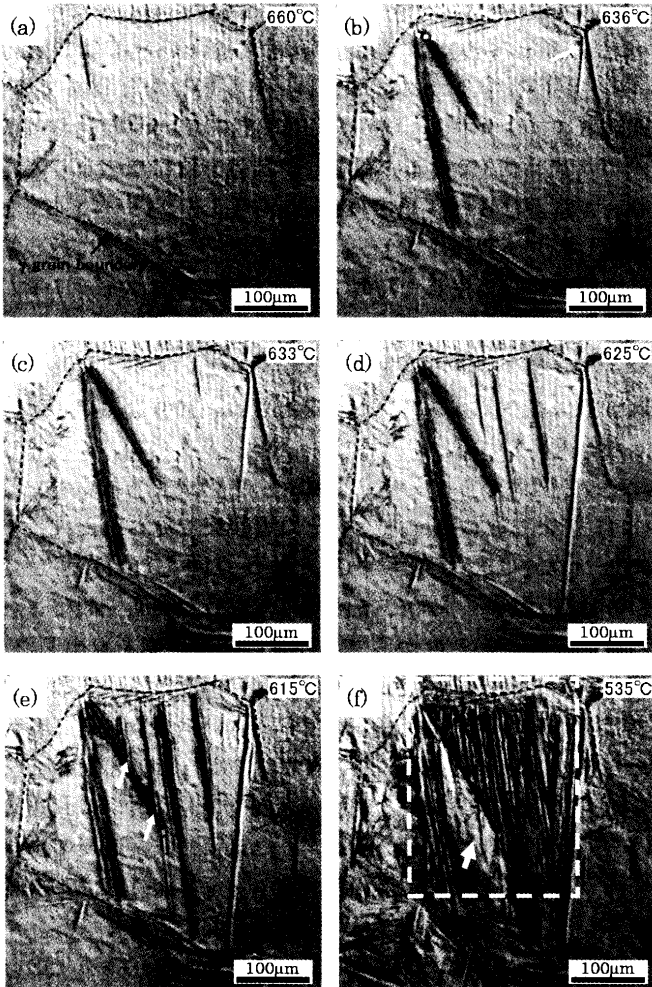


Fig. 3. *In-situ* observation of ferrite plate development during the cooling. Images are taken at (a) 660°C, (b) 636°C, (c) 633°C, (d) 625°C, (e) 615°C and (f) 535°C.

その後、Fig. 3(e)に示すようにプレート間に新たなプレートが次々形成するとともに、矢印で示したフェライトプレートでは先に生じたプレートに衝突して成長が止まるのが見られる。535°CまでにFig. 3(f)に示すようにプレート間にさらに多くのプレートが形成され、変態はほぼ完了した。矢印で示したプレートの成長が遮られた領域では微細なプレート組織が発達している。今回の観察において粒界からのフェライトプレートは直接 γ 粒界から核生成するものもあるが、多くは粒界アロトリオモルフフェライトから生成するものであった。

その場観察後、フェライトプレート形成に伴う表面起伏を調べるためにレーザー顕微鏡を用いて試料表面の高さ変化を測定した。その結果の三次元像をFig. 4(a)に示す。また、Fig. 4(a)の白線に沿った、フェライトプレートに対して垂直方向の表面起伏のプロファイルをFig. 4(b)に示す。フェライトプレートの形成に伴い、サブミクロンオーダー(100~600 nm)の起伏が表面に生じていることがわかる。Boら²⁾はSTMを用いてウィッドマンステッテンフェライトの表面起伏が70~500 nmの高さであることを測定して

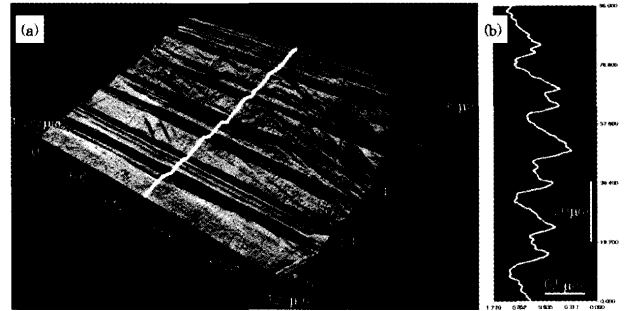


Fig. 4. (a) Three dimensional image of surface relief. (b) Profile along the white line shown in (a).

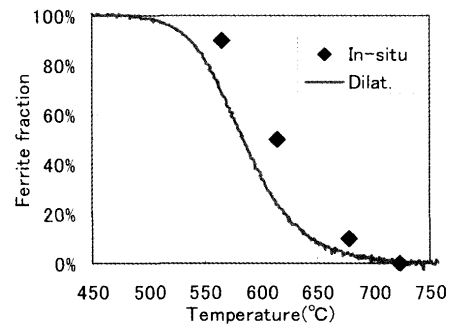


Fig. 5. Change in fraction ferrite with temperature during continuous cooling in *in-situ* observation and dilatometry measurement.

り、本研究の結果と近似している。なお、その場観察後の試料を用いて同一視野を軽く再研磨し、表層下で形成した組織を調べたところ、試料表面で形成された起伏とよく対応していることを確認した。

ディラトメーターを用いてその場観察と同じ温度履歴を与えて熱膨張変化を測定し、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態率を求めることにより、その場観察での変態率との比較を行った。その結果をFig. 5に示す。その場観察での変態率は、観察範囲内で α 変態した面積率から求めた。両者の変態温度域変態率に大きな差は見られなかった。また、表面での組織は試料内部の組織と比較しても γ 粒径、粒界アロトリオモルフフェライトやフェライトプレートの形態、量、サイズに大きな差は認められなかった。Yanagitaら⁶⁾は表面での相変態のその場観察の妥当性について検討を行い、拡散型の変態の場合は表面の影響を受ける可能性があるが、ベイナイト変態や無拡散変態の場合は同じであると報告している。本研究で検討の主眼を置いているフェライトプレートの成長は後述のように炭素の拡散に律速されるものの、フェライトプレートは組織的には表面からバルク内部まで連続的であり、形状的な表面の特異性は認められないことから、その成長においては表面拡散の影響は小さいと考えられる。実際、後述の成長速度の解析結果はバルクの拡散係数を用いた場合に対応しており、今回の表面での観察は内部の組織形成と対応するといえる。

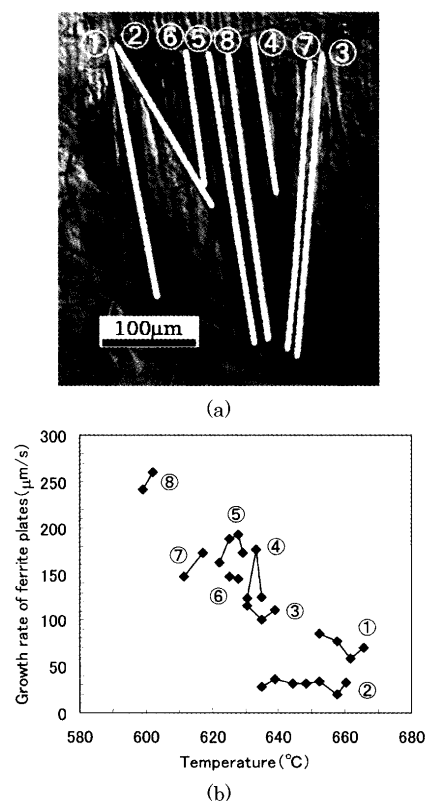


Fig. 6. (a) Ferrite plates used for the measurement of growth rate in *in-situ* observation, and (b) measured growth rates plotted against growth temperature.

3・2 フェライトプレートの核生成と成長

Fig. 3に代表例を示したその場観察の連続イメージをもとに、フェライトプレートの成長速度の算出を行った。Fig. 6(a)において、形成した順に①～⑧と番号を付けたプレート8個の成長速度を算出した結果をFig. 6(b)に示す。成長速度は時間の経過、温度の低下と共に増加するのがわかる。方向の異なるプレート②は成長速度が他のプレートに比べ小さくなったが、これは成長方向が異なるためであると考えられる。

算出された成長速度と成長方向の対応を図るため、Fig. 3(f)中の白枠で示した組織の結晶方位をEBSP解析した。結晶方位マッピングの結果をFig. 7に示す。プレート①、③～⑧の結晶方位に対して、プレート②の結晶方位が大きく異なっていることがわかる。フェライトプレートと旧 γ との結晶方位関係を求めた結果、ほぼ $(111)_\gamma // (100)_\alpha$ 、 $[101]_\gamma // [\bar{1}\bar{1}1]_\alpha$ のK-Sの関係を持つことを確認した。Fig. 8(a)の黒枠で示す領域A、B、CおよびDの $(001)_{\text{bcc}}$ 極点図を、K-Sの関係を持つ24個のバリエントを表した $(001)_{\text{bcc}}$ 極点図⁷⁾に重ねるとFig. 8(b)となり、フェライトプレートは旧 γ に対しほぼK-Sの関係を持っていることがわかる。極点図のプロットの色はFig. 8(a)に示す領域の色に対応している。ここでFig. 8(b)のバリエント1～6、7～12、13～18、19～24はそれぞれ1つの $(111)_\gamma$ から生じる6個のバリエン

トである。すなわち領域A（プレート②）はバリエント1の結晶方位である。また、領域AおよびBには共通の $(110)_\alpha$ が存在するため同じ $(111)_\gamma$ から生じたと判断でき、領域B（プレート①、③～⑧）は方位の広がりが見られるがバリエント3である。領域Cの結晶方位には広がりがあり、AおよびBと共通の $(111)_\gamma$ から生じ、バリエント6を選択したフェライトプレートおよびバリエント6に近い結晶方位を持って生じた粒界アロトリオモルフフェライトが混在する。領域BおよびCの結晶方位は近似の関係にあり、シンパシティックな核生成が起こったといえる。また、領域Dでは多くのバリエントが選択され、複雑な組織が形成したと考えられる。

K-Sの関係からフェライトプレートの成長方向は $\langle 110 \rangle_\gamma$ 、 $\langle 111 \rangle_\alpha$ であると仮定すると、その場観察で見られた成長方向と $\langle 111 \rangle_\alpha$ は良く対応する。成長方向を $\langle 111 \rangle_\alpha$ としてEBSP解析から三次元の成長方向を求め、表面で観察された見かけの成長速度からプレートの成長速度を算出した。その結果、Fig. 6(a)に示した①、③～⑧のプレートは表面にほぼ平行な方向に成長し、プレート②は表面に対して約70°の方向に成長したことが明らかになった。すなわちプレート②の実際の成長速度は、表面での見た目の成長速度の約3倍であると計算できる。この結果、成長速度の補正を行うと温度と成長速度の関係はFig. 9となり、フェライトプレートの成長速度は温度の低下と共に大きくなる。

また、Fig. 7中に示す矢印に沿って始点aからbまでの方位差を求めた結果をFig. 10に示す。Fig. 10(a)および(b)は拡大した方位マッピングとそれに対応する組織写真であり、Fig. 10(c)は始点aからbまでのaに対する方位差を示す。粒界アロトリオモルフフェライトで形成した組織から、フェライトプレート組織までに段階的な結晶方位の変化が見られる。これはPhelanら³⁾の方位解析結果とも対応しており、フェライトプレートは粒界アロトリオモルフフェライトからシンパシティックな核生成を経て、優位な結晶方位に変化し形成されることを示唆している。

3・3 フェライトプレート形成機構の検討

その場観察で求めたフェライトプレートの成長速度を炭素の拡散律速のプレート成長モデルであるZener-Hillertモデル⁸⁾と比較した。ここでプレートの成長速度 G_e は

$$G_l = \frac{D_c}{8r_c} \frac{\Omega}{1 - \Omega} \dots\dots\dots (1)$$

と表される。 Ω は過飽和度で $\Omega = (c^0 - c^\gamma) / (c^\alpha - c^\gamma)$ であり、 r_c はプレート先端の臨界半径で $r_c = \sigma V_m / (RT(c^\gamma - c^0))$ と表される。 D_c は γ 中の炭素の拡散係数、 σ は界面エネルギー（ $\sim 0.2 \text{ J/m}^2$ と仮定した¹⁾）、 V_m はモル体積、 c^γ は γ/α 界面 γ 側の炭素平衡モル濃度、 c^α は γ/α 界面 α 側の炭素平衡モル濃度、 c^0 は平均炭素モル濃度、 R は気体定数、 T は絶対温度である。 c^γ 、 c^α は γ/α 界面でパラ平衡を仮定して、

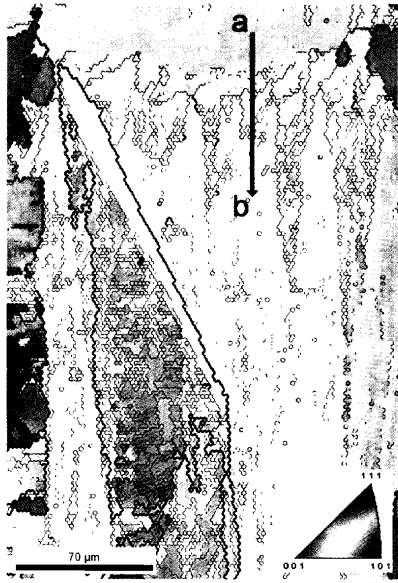


Fig. 7. EBSD orientation mapping for the area shown in Fig. 3(f).

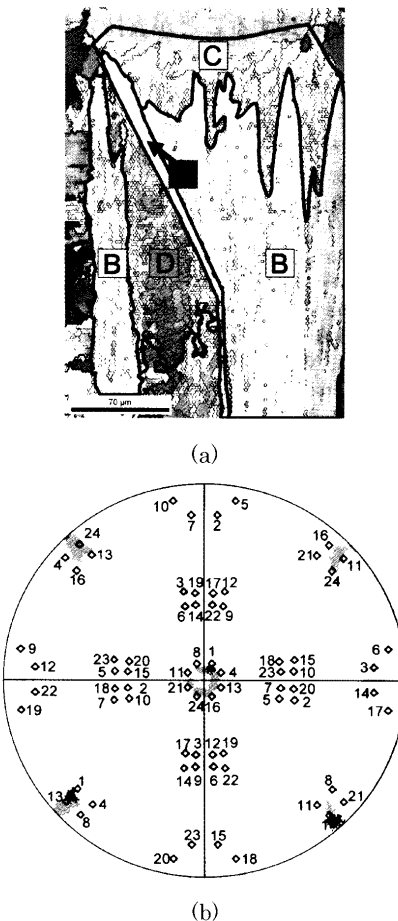


Fig. 8. (a) EBSD orientation mapping of ferrite plates, and (b) their plots on the $[001]_{\alpha}$ stereographic projection.

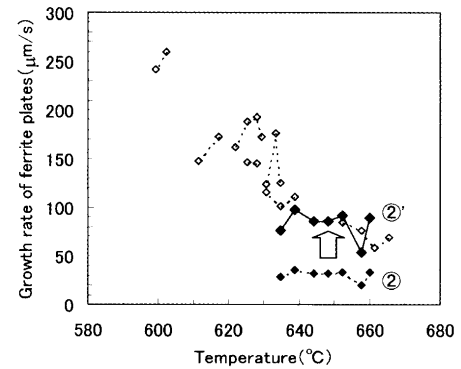


Fig. 9. Growth rates of ferrite plates modified based on the growth direction analysis using EBSD.

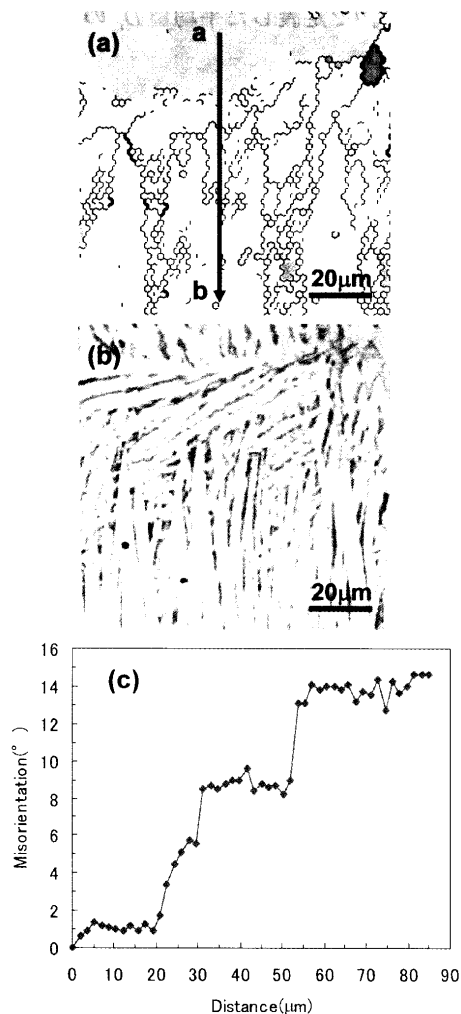


Fig. 10. (a) EBSD orientation mapping, (b) corresponding microstructure, and (c) the cumulative misorientation along the line b from a.

$$D_c = D_0 \exp(AC) \dots \dots \dots (2)$$

を用いた。ここで D_0 は炭素濃度に独立な項であり、 $D_0 = 5 \times 10^{-5} \exp(-159220/RT)$ 、 $A = 628500/RT - 30$ である⁹⁾。ここでは、それぞれ炭素濃度として平均炭素濃度、 γ/α 界面 γ 側の炭素濃度を用いて評価した拡散係数 $D_c(c^0)$ 、

Fe-0.15%C-1.44%Mn 三元系で Thermo-Calc を用いて各温度において計算した。 D_c には炭素濃度 c を考慮に入れた拡散係数⁹⁾

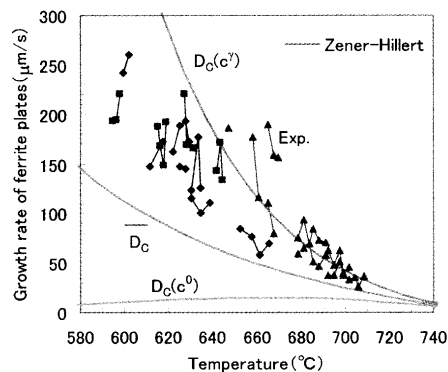


Fig. 11. Comparison of measured growth rates of ferrite plates with calculated ones by Zener-Hillert model.

$D_c(c^\gamma)$ 及び (3) 式⁹⁾で定義した平均値 $\overline{D_c}$ の3通りの拡散係数により評価した。

$$\overline{D_c} = \frac{\int_{c^0}^{c^\gamma} D_c dc}{c^\gamma - c^0} \dots\dots\dots (3)$$

Fig.11に前述の結果と合わせて、同様の実験を3回行って求めたフェライトプレートの成長速度をプロットし、3通りの拡散係数を用いて成長速度を評価した結果と比較した。

フェライトプレートの成長速度はZener-Hillertモデルにおいて、 γ/α 界面 γ 側の炭素濃度を用いて評価した拡散係数 $D_c(c^\gamma)$ 及び拡散係数の平均値 $\overline{D_c}$ を用いて計算した場合の曲線に近く、フェライトプレートの成長は炭素の拡散律速であるといえる。また、フェライトプレートの生成・成長の検討に対する本研究の直接観察の有効性が示唆される。

4. 結言

高温レーザー顕微鏡システムを用いて、鋼の連続冷却過程でのフェライトプレート形成をその場観察した。その結果を以下に示す。

(1) フェライトプレートは初め間隔を空けて発生・成長し、その後プレート間に新たなプレートが発生・成長する。フェライトプレートは先に生じたプレートに衝突すると成長が止まり、プレートを越えて成長しない。

(2) フェライトプレートはサブミクロンオーダーの表面起伏を伴って形成する。

(3) フェライトプレートは粒界アロトリオモルフフェライトからシンパシティックに核生成し、段階を踏んで成長に優位な結晶学的方向に変化する。

(4) フェライトプレートは旧 γ とK-Sの関係と近似な関係を持つ。

(5) フェライトプレートの成長速度は温度の低下とともに増加する。また、Zener-Hillertモデルとの比較から、炭素の拡散律速で成長することが支持される。

文 献

1) M.Enomoto, Y.Inagawa, K.Wu, S.Namba and T.Murakami: *Tetsu-to-Hagane*, **91** (2005), 609.
2) X.Z.Bo, H.S.Fang, J.J.Wang and Z.H.Wang: *Scr. Mater.*, **39** (1998), 247.
3) D.Phelan, N.Stanford and R.Dippenaar: *Mater. Sci. Eng. A*, **407** (2005), 127.
4) E.S.K.Menon and H.I.Aaronson: *Acta Metall.*, **35** (1987), 549.
5) H.I.Aaronson, G.Spanos, R.A.Masamura, R.G.Vardiman, D.W.Moon, E.S.K.Menon and M.G.Hall: *Mater. Sci. Eng. B*, **B32** (1995), 107.
6) K.Yanagita, H.Terasaki and Y.Komizo: *CAMP-ISIJ*, **21** (2008), 629
7) H.Kitahara, R.Ueji, N.Tsuji and Y.Minamino: *Acta Mater.*, **54** (2006), 1279.
8) 榎本正人：金属の相変態、内田老鶴圃、東京、(2000)、105。
9) R.Trivedi and G.M.Pound: *J. Appl. Phys.*, **38** (1967), 3569.