

小角散乱法による溶接熱影響部における TiN 粒子の定量的解析 Quantitative Analysis of Heat Affected Zone by Small-Angle Scattering Method for Steels

諸岡 聡^a, 大場 洋次郎^b, 猪狩 玄樹^c, 梅澤 修^a
Satoshi Morooka^a, Yojiro Oba^b, Haruki Igari^c, Osamu Umezawa^a

^a横浜国立大学, ^b京都大学原子炉実験所, ^c(株)住友金属工業
^aYokohama National University, ^bKyoto University, ^cSumitomo Metal Industrial Co. Ltd.

溶接熱影響部の靱性の改善には、有効結晶粒径に対応した破面単位(ファセットサイズ)の微細化や母相靱性の改善が重要である。本研究では、TiN の旧オーステナイト結晶粒のピン止め効果と入熱量が及ぼす TiN の再固溶/再析出の現象による固溶 N と微細 TiN の競合効果について、小角散乱法を用いて検討することを目的とする。本実験は、SPring-8 の産業利用ビームライン BL19B2 を使用して極小角散乱測定を実施した。再現熱サイクル試験における入熱量の増加に伴い、TiN の再固溶に伴う分解や数密度の変化および再析出による微細 TiN の存在を確信できる結果が得られた。

キーワード： 小角散乱法、溶接熱影響部、TiN

背景と研究目的：

溶接熱影響部(Heat Affected Zone/HAZ)とは溶接による熱サイクルを受けて形成された母材中の変質部である。一般の熱処理と異なるのは溶接による熱サイクルが不均一かつ短時間熱処理になる点である。例えば、最高加熱温度が連続的に変化し、複数回の加熱・冷却が繰返され、溶接熱サイクルにおける冷却速度は広範囲で変化するため、同一鋼材を溶接した場合であっても溶接方法・溶接条件によって異なる組織・特性を有する HAZ 部が形成される。この HAZ 部では、粗粒 HAZ において最も靱性が低下する。粗粒 HAZ の靱性が低下する第一の原因は高温加熱による旧オーステナイト結晶粒の粗大化である。一方、靱性に及ぼす溶接入熱量の影響については、溶接熱サイクルの変化を介して理解する必要がある。溶接入熱量が大きくなると溶接熱サイクルは長時間側に引き延ばされる。この結果、溶接入熱量が大きくなるほど高温保持時間が増加し、旧オーステナイト結晶粒の粗大化が促進され、靱性が低下する。これらのような HAZ 靱性の改善には、破面単位(ファセットサイズ)の微細化や母相靱性の改善が検討されている。破面単位の微細化は、微細粒子を用いた旧オーステナイト結晶粒の粗大化抑制や粒内からのフェライト析出の促進による実質的な組織微細化により達成される。この代表的な析出物が窒化チタン(TiN)である。N に関しては固溶 N の増加が靱性を劣化させる一方で、Ti との共存下においては TiN の析出増加により旧オーステナイト結晶粒の粗大化が抑制され、旧オーステナイト粒内からのフェライト変態が促進されることで靱性を改善する効果を持つとされている[1]。そこで、本研究では、熱影響部の靱性に及ぼす TiN の旧オーステナイト結晶粒のピン止め効果と、入熱量が及ぼす TiN の再固溶/再析出の現象による固溶 N と微細 TiN の競合効果について、X 線小角散乱法(SAXS)を用いて検討することを目的とする。

実験：

供試材は、0.02Ti-0.007N-bal.Fe(mass%)の化学組成である。この供試材に対して手棒での小熱溶接からエレクトロスラグ溶接などの超大入熱溶接までの熱履歴を模擬した再現熱サイクル試験(800°Cから500°Cまでの冷却時間を7.5、15、30、75、150、300sec)を施した。再現熱サイクル試験条件を表1に示す。これら6水準の試料をそれぞれS-A、S-B、S-C、S-D、S-E、S-Fと称する。

組織観察は、光学顕微鏡と透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、母相と TiN のマイクロ組織観察を行った。靱性の評価は、シャルピー衝撃試験を用い、深さ2mmのVノッチを付けた10×10×55mmの試験片の吸収エネルギーを測定した。0°C時の吸収エネルギーと延性破断率の結果を元に、試験

温度を 0、60、100℃と選定した。

極小角散乱測定(USAXS)は、産業用ビームライン BL19B2 で実施した。それぞれの試料に対して切削・機械研磨を施し、10×10×0.05mm の薄膜を作製した。X線を用いた小角散乱測定では、多重回折によるストリークが発生するため、厚さを薄くしストリークを軽減させる狙いで厚さを 0.05mm とした。X線の波長(エネルギー)として 0.069 nm (18 keV)を選択した。試料-検出器間距離はコラーゲンを標準試料として校正され、42 m であった。検出器は PILATUS-2M を用いた。各試料について検出器位置を数 mm ずつ動かして 3 回測定し、得られた 3 つのデータを結合させること (merge 測定) で検出器の死角を打ち消した 2 次元散乱イメージを得た。測定時間は各試料 300sec ×3 回である。得られた 2 次元イメージから、IgorPro ソフトウェアを用いて、バックグラウンド (BG)・ノイズ(Noise)・透過率補正を行い、小角散乱 1 次元プロファイルを得た。

表 1. 再現熱サイクル条件

	S-A		S-B		S-C	
温度(°C)	時間(s)	冷却速度(°C/s)	時間(s)	冷却速度(°C/s)	時間(s)	冷却速度(°C/s)
室温→1390	35	40	35	40	35	40
1390→1400	1		2		3	
1400→1100	3	100	5	60	10	30
1100→800	4	75	6	50	12	25
800→500	7.5	40	15	20	30	10
500→200	20	15	60	5	120	2.5
	S-D		S-E		S-F	
温度(°C)	時間(s)	冷却速度(°C/s)	時間(s)	冷却速度(°C/s)	時間(s)	冷却速度(°C/s)
室温→1390	35	40	35	40	35	40
1390→1400	5		7		10	
1400→1100	20	15	30	10	60	5
1100→800	25	12	40	7.5	80	3.75
800→500	75	4	150	2	300	1
500→200	300	1	600	0.5	1500	0.2

結果および考察：

ミクロ組織観察の結果を図 1 に示す。母相は粗大なフェライト単相であり、図中の黒点は鋼の溶製時に析出した粗大な TiN である。入熱量の増加に伴い、これらのフェライトは顕著な粗大化を示す。これは、ピン止め効果として作用していた TiN が入熱量の増加に伴い、再固溶したため、ピン止めを失ったためと考えられる。また、冷却時に再析出する微細な TiN はピン止め効果として働かないことが伺える。

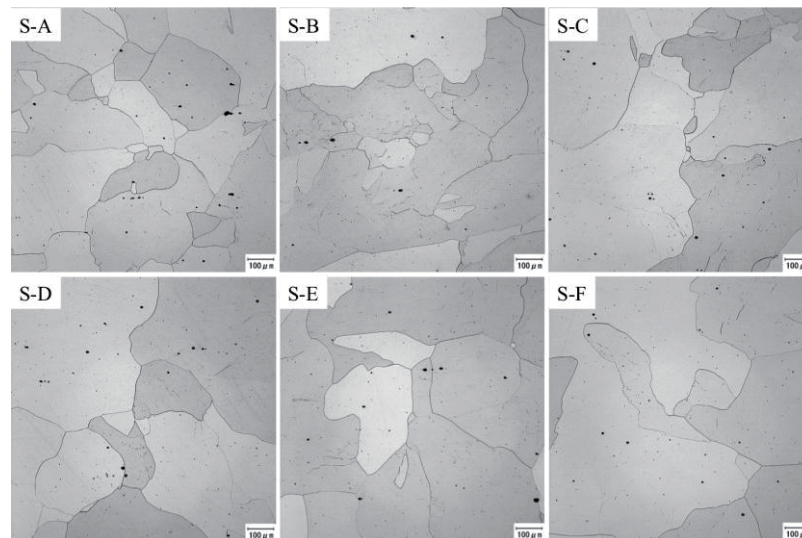


図 1. 光学顕微鏡によるミクロ組織観察

TEM 観察の結果を図 2 に示す。試料 S-F において微細な TiN の再析出が確認できる。TiN の形状は正方形であるため、小角散乱ではディスク粒子型のプロファイルとして現れると推測できる。

100℃のシャルピー衝撃試験の結果を図 3 に示す。入熱量の増加に伴い、靱性が低下した。これは、母相結晶粒の粗大化、分散粒子の増加、固溶 N 量などが挙げられる。これらの破壊因子を絞り込むために小角散乱法を用いる。

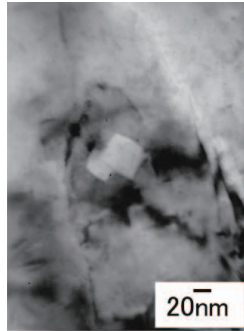


図 2. TiN の TEM 観察

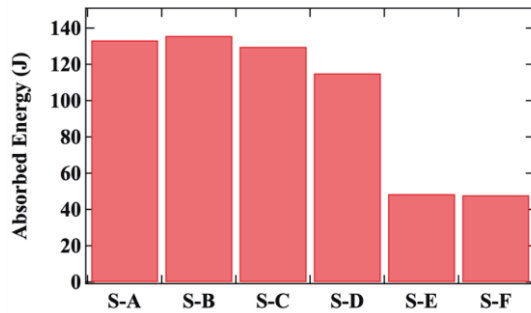


図 3. 100℃のシャルピー衝撃試験の結果

図 4 に S-A、S-B、S-C の小角散乱プロファイルを示す。 $0.005 \text{ nm}^{-1} < q < 0.05 \text{ nm}^{-1}$ の領域で明瞭な散乱プロファイルが得られた。これは実空間で $1.2 \mu\text{m}$ から 120 nm のサイズの解析に対応する。S-A のプロファイルには q^4 に近い傾きで減少する成分が観測された。これは、図 1 で見られるような粗大な TiN による散乱と考えられる。また、明瞭なギニエ領域は観測されなかったため、 $1.2 \mu\text{m}$ から 120 nm のサイズを持つ TiN は非常に少ないと考えられる。S-B と S-C の場合、 $q=0.02 \text{ nm}^{-1}$ 付近より高 q 領域でプロファイルが q^4 から外れ、傾きが一旦緩やかになった後、再び急になる様子が見られた。これは数 100 nm 程度の析出物によるギニエ領域であると考えられる。このサイズは、TiN の再固溶時に生じる分解による粒子に対応している。S-A、S-B、S-C でプロファイルの形状と強度が変化していることから、入熱量の増加に伴って分解が促進されていると考えられる。図 5 に S-A を基準として、S-D、S-E、S-F の小角散乱プロファイルを示す。すべてのプロファイルが S-A と折り重なり、同一の挙動を示す。これは、S-D、S-E、S-F 中では TiN の再固溶に伴う分解および再析出が進行したため、測定範囲サイズ ($1.2 \mu\text{m}$ - 120 nm) の TiN 粒子が存在せず、粗大な TiN と再析出した微細な TiN のみが存在するためだと考えられる。つまり、これらのプロファイルの形状は一見すると S-A と一致するが、試料中の TiN は S-A 中のものよりも微細化し、分散率が上昇している。さらに、N 固溶量の増加の可能性も考えられる。この結果は、現状では図 3 で示したシャルピー衝撃試験の結果と一致を示している。今後、Lab-X 線小角散乱や中性子小角散乱を用いて、極小角散乱で測定できないサイズ範囲を測定し、広範囲の小角散乱プロファイルの作成と小角散乱プロファイルの再現性の確認を行っていきたい。

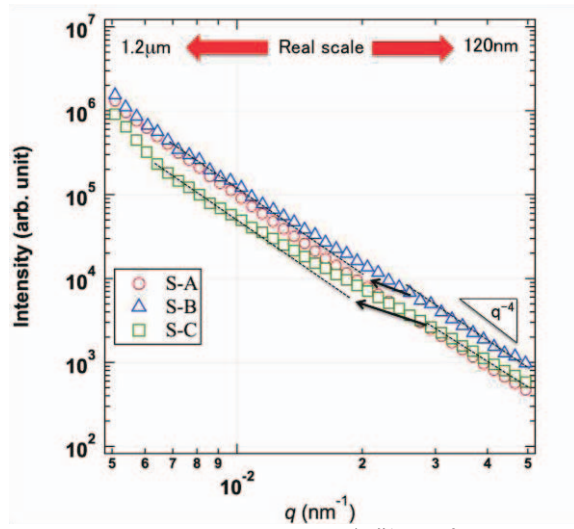


図4. S-A、S-B、S-Cの小角散乱プロファイル

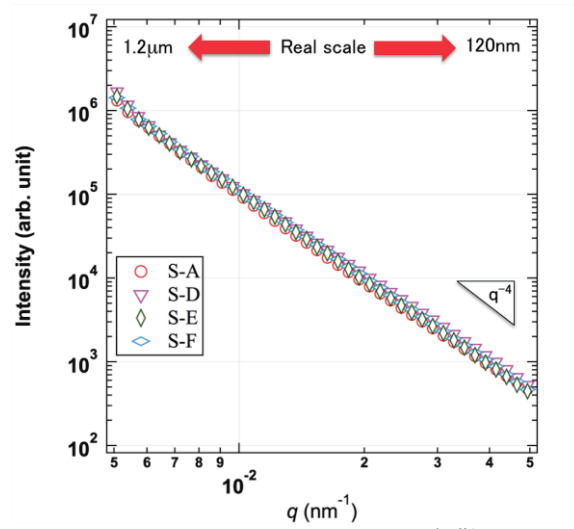


図5. S-D、S-E、S-Fの小角散乱プロファイル

参考文献：

- [1] 濱田昌彦, 溶接学会誌, 71(7), 22 (2002).