

2012A1032

BL19B2

**X 線小角散乱法による厚鋼板の溶接熱影響部中における
窒化物の定量的観察**
**Quantitative Observation of Nitride Particles in Heat Affected Zone of
Steel Plates by Small-angle X-ray Scattering**

諸岡 聡^a, 大場 洋次郎^b
Satoshi Morooka^a, Yojiro Oba^b

^a横浜国立大学(現:首都大学東京), ^b京都大学原子炉実験所
^aYokohama National University (Tokyo Metropolitan University),
^bKyoto University Research Reactor Institute

大入熱溶接における熱影響部の切欠靱性改善のためにチタン(Ti)の添加が有効である。本研究は、入熱量が及ぼす Ti による窒素(N)の固定効果によるフェライト結晶粒中の固溶 N の低減効果について、X 線小角散乱法を用いた迅速定量分析法を確立し、定量的に解釈することを目的とする。本実験は SPring-8 の産業利用 I 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、未溶解窒化物(TiN)、再析出 TiN の数密度および体積率の変化を意味する散乱プロファイルの強度変化を捉えることに成功した。

キーワード： X 線小角散乱法、溶接熱影響部、窒化物

背景と研究目的：

高い信頼性が要求される鋼構造物に使用される厚鋼板は溶接熱影響部(Heat Affected Zone/HAZ)の靱性確保が必須である。HAZ とは溶接により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点は、溶接による熱サイクルが不均一かつ短時間熱処理である点にある。例えば、最高加熱温度が連続的に変化し、複数回の加熱・冷却が繰り返され、熱サイクルにおける冷却速度が広範囲で変化するため、同一の鋼板を溶接した場合でも溶接方法・条件によって異なるマイクロ組織・特性を有する HAZ が形成される。この HAZ は粗粒 HAZ において最も靱性が低下する。その原因は高温加熱による旧オーステナイト(γ)結晶粒の粗大化および上部ベイナイトや島状マルテンサイトなどの生成に基づくものと考えられている^[1]。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。溶接入熱量が大となると溶接熱サイクルは長時間側に引き延ばされる。つまり、高温保持時間が増加し、旧 γ 結晶粒の粗大化が促進され、靱性は低下する。そこで、HAZ 靱性改善には破面を構成する破面単位の大きさの微細化や母材の靱性改善が検討されている。特に、破面単位の大きさの微細化は微細粒子の働きにより達成される。この代表的な析出物が窒化チタン(TiN) 粒子である。固溶窒素(N)の HAZ への作用は靱性を劣化させるが、チタン(Ti)との共存下においては TiN 粒子の析出増加による旧 γ 結晶粒の粗大化抑制やフェライト(α)変態の促進によるマイクロ組織の微細化により靱性改善する効果を持つとされている^[2]。一方で、Ti による N の固定効果による α 中の固溶 N の低減効果の方がより大きいと考える説も存在している^[3]。しかしながら、溶製初期から存在する粗大な TiN 粒子では上述の効果がほぼ期待できず、溶接の際に再固溶/再析出させ、微細な TiN 粒子とすることで大きな効果が現れ、これは溶接入熱量に依存すると考えられる。

従来、介在物や析出物は透過電子顕微鏡で観察され、電解抽出法などで定量化されてきたが、限定された視野による観察であることやメッシュ寸法に依存した定量分析となることが指摘されている。また、統計量を増すためには多くの時間を費やす必要がある。そこで、古典的な手法である小角散乱(SAS)法に注目した。SAS は非破壊・短時間・定量分析を可能とする測定手法であり、測定試料の体積平均情報を定量評価することができるツールであるが、金属材料への適応例は非常に乏しい。本研究は溶接入熱量の異なる HAZ の靱性に及ぼす固溶 N と微細 TiN 粒子の競合効果について、X 線小角散乱(SAXS)法を用いた迅速定量分析法を確立し、定量的に解釈することを目的とする。特に、破面単位の微細化に着目して TiN 粒子の存在形態を調査する。

実験 :

供試鋼は 0.02Ti-0.007N-bal.Fe(mass%)の鑄込み成分である。析出物の存在しない基準試料は純鉄 (bcc-Fe : 0.002C-bal.Fe(mass%))とし、強度を補正するための基準試料はアルゴン国立研究所より支給された Glassy Carbon を用いた。溶製のままの供試鋼の寸法は 160L × 120w × 140t mm であった。その後、1100 °C で熱間圧延を 13 pass 施し、1200L × 140w × 16t mm の熱延板を作製した。この熱延板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、300 sec)を施した。表 1 は再現熱サイクル試験の条件を示す。以下、これら 6 水準の試料をそれぞれ Steel-A、Steel-B、Steel-C、Steel-D、Steel-E、Steel-F と称する。

表 1 各測定試料の再現熱サイクル試験における温度、時間、冷却速度の関係

	Steel-A		Steel-B		Steel-C	
Temp. (°C)	Time (sec)	Cooling rate (°C/sec)	Time (sec)	Cooling rate (°C/sec)	Time (sec)	Cooling rate (°C/sec)
R.T.→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

	Steel-D		Steel-E		Steel-F	
Temp. (°C)	Time (sec)	Cooling rate (°C/sec)	Time (sec)	Cooling rate (°C/sec)	Time (sec)	Cooling rate (°C/sec)
R.T.→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

図 1 は光学顕微鏡を用いたマイクロ組織観察の結果を示す。母相は α 単相で構成されており、入熱量の増加に伴い、高温での保持時間が増加することから、Steel-A が最も α 結晶粒径が小であり、Steel-F が最も α 結晶粒径が大となる。これは旧 γ 結晶粒のサイズに依存すると考えられる。写真中の黒点は鋼の溶製時から存在する比較的粗大な介在物に対応する。電子顕微鏡を用いて、黒点部分を観察すると菱形の形状(薄い直方体)を有していることから TiN 粒子と推定できる。各試料の靱性評価はシャルピー衝撃試験を用いて、深さ 2 mm の V ノッチを付与した 55L × 10w × 10t mm の試験片の吸収エネルギーにより評価した。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 °C と選定した。その結果、Steel-A が最も靱性が高く、入熱量の増加に伴い、靱性は劣化する。これは入熱量が大であるほど、旧 γ 結晶粒が粗大になるため、 γ - α 変態後のマイクロ組織も粗大となり、これが靱性を劣化させた要因の一つであると考えられる。また、入熱量が大であるほど、高温での保持時間が増加することから、空気中の N が母材に固溶することも考える必要があり、固溶 Ti 量を超える N の濃化が進んだ場合、Steel-E や Steel-F など微細 TiN 粒子を再析出している、固溶 N が残存することで靱性改善に繋がらない。

極小角 X 線散乱(USAXS)測定は産業利用 I ビームライン BL19B2 で実施した。測定試料は切削・機械研磨を施し、10L × 10w × 0.05t mm の薄片を用いた。入射 X 線はエネルギーをモノクロメータで 18 keV に単色化し、ビーム形状を上流の開口 0.1 × 0.1 mm スリットによって成形した。検出器は PILATUS-2M を使い、モノクロメータから 74 m 下流の位置に設置し、試料は検出器からカメラ長、約 42 m 上流の位置に設置した。カメラ長はカラーゲンの回折パターンを用いて校正した。ビームサイズは検出器位置で約 ϕ 0.7 mm であり、試料位置で約 ϕ 0.3 mm と推定している。各測定試料において、検出器位置を上下に数 mm ずつ動かして 3 回測定し、得られた 3 つの測定結果を結合させること(ここでは merge 測定と呼ぶ)を行うことで、検出器の死角を打ち消した 2 次元散乱像を取得することができる。測定時間は各測定試料 300 sec × 3 とした。得られた 2 次元散乱像から Igor Pro 6 ソフトウェアを用いて、バックグラウンド(BG)、環境散乱であるノイズ

(Noise)、試料厚さに伴う透過率補正を行い、1次元散乱プロファイルを作成した^[4]。

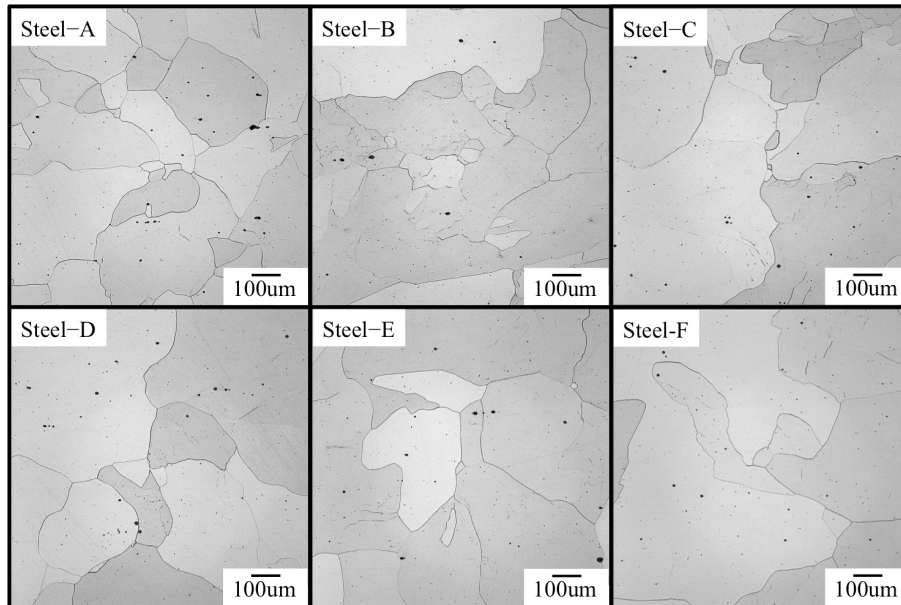


図1 再現熱サイクル試験後の各測定試料のマイクロ組織

結果および考察：

図2は各測定試料の2次元散乱像を示す。試料ごとに特異なストリークが観察される。これは多重回折効果に由来するストリークであると考えている。多重回折効果とはX線がいくつかの結晶面で回折される現象である。測定前に多重回折を軽減するための処置として測定試料を50 μm厚さに調整したが、その効果があまり見られない。その理由として考えられることは、通常のラボX線と比較するとX線エネルギーが高いこと、母材の平均結晶粒径が500 μmと非常に粗大なため、同一結晶粒内で回折しやすい環境であることがストリーク発生の要因であると示唆される。また、このストリーク現象は多重回折効果以外の原因も今後考える必要がある。このような2次元散乱像に対して、円環平均^[4]して1次元散乱プロファイルを作成することはできないため、ストリークを避けるように2次元散乱像からデータを抽出する。したがって、放射光を利用したSAXSはX線エネルギーが高いため、短時間測定が可能であるが、ストリークの影響も大となるため、試料のスキャンを十分に行い、図2のSteel-EやSteel-Fのような2次元散乱像が取得できるまで調整することが信頼性の高いデータ解析に繋がると著者らは考えている。

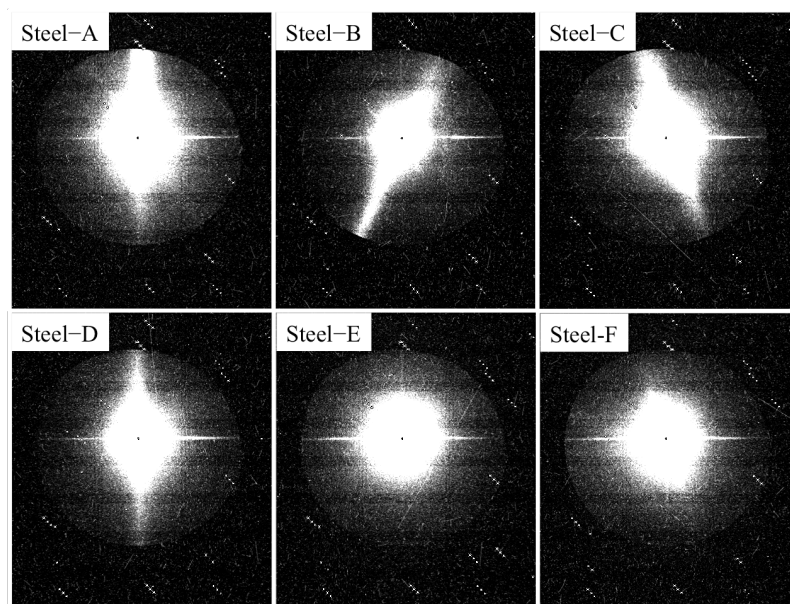


図2 各測定試料の2次元散乱像

図3は図2からストリーク部分を除いて、円環平均して得られた1次元散乱プロファイルを示す。黒線は析出物の存在しないbcc-Feのプロファイル(基準線)を挿入する。本測定の q 範囲から推定した実空間のサイズ範囲は60 nmから1.0 μm である。どの測定試料においても直線的なプロファイルを示し、TiN粒子の明瞭なギニエ領域が観察できない。以下、再現熱サイクル試験の条件を踏まえて考察する。Steel-Aにおいて、図1で示すように粗大なTiN粒子が母材中に分散していることが分かっているが、明瞭なギニエ領域は観測されないため、60 nmから1.0 μm のサイズ分布を持つTiN粒子は非常に少ないと考えられる。Steel-Bにおいて、基準線と重なり合うため、この q 範囲のサイズに相当するTiN粒子は存在しない。おそらくSteel-Aと同様な粗大なTiN粒子が存在すると考えられる。Steel-CおよびSteel-Dにおいて、 $0.02 \text{ nm}^{-1} < q < 0.1 \text{ nm}^{-1}$ 範囲で基準線の散乱強度より高くなっていることから、この q 範囲のTiN粒子が存在することが分かる。Steel-EおよびSteel-Fにおいて、Steel-Bの結果に類似したプロファイルであるが、 $0.05 \text{ nm}^{-1} < q < 0.1 \text{ nm}^{-1}$ 範囲でわずかに基準線の散乱強度より高くなっていることから、この q 範囲のTiN粒子が存在することが分かり、Steel-CおよびSteel-Dよりサイズが小さい。これは、入熱量の増加に伴う高温での保持時間の増加により、粗大なTiN粒子が再固溶/析出現象を起こし、微細なTiN粒子をもたらしたと考えられる。

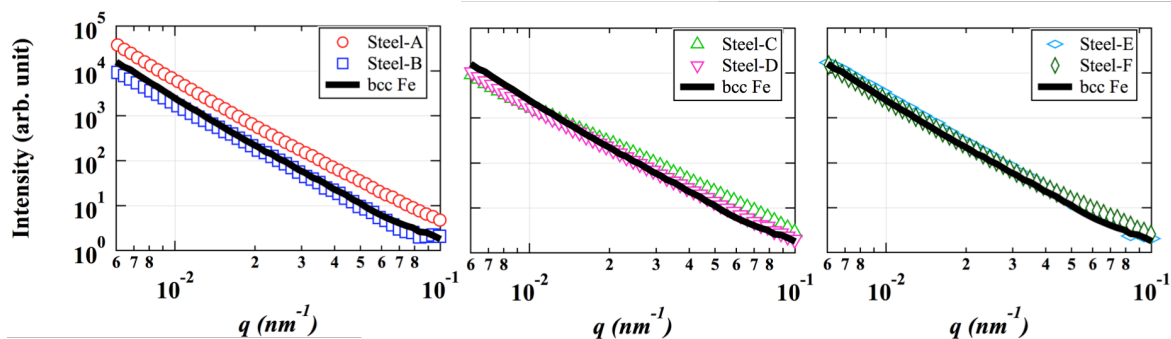


図3 各測定試料の1次元散乱プロファイル

図4(a)は、Steel-CおよびSteel-Dの散乱プロファイルから基準線を減算したプロファイルであり、TiN粒子のみの散乱プロファイルを示す。この散乱プロファイルは q^{-2} から q^{-4} への曲線変化を示すことから、薄い菱形(直方体)状の粒子が存在することが分かる。そこで、薄い直方体形状の粒子を仮定してプロファイル解析を実施した結果を図4(b)に示す。その結果、Steel-Cの体積平均サイズは、短軸40 nm、長軸300 nmの薄い菱形の粒子が存在し、Steel-Dの体積平均サイズは、短軸60 nm、長軸150 nmの薄い菱形の粒子が存在することが分かる。ただし、この値は粒子サイズ分布を対数正規分布であると仮定した場合のものである。数密度および体積率の定量値は、散乱強度の絶対強度化と電子顕微鏡やアトムプローブ等によるTiN粒子の厳密な化学組成が必要であるため、無次元の散乱強度を用いて、Steel-CおよびSteel-Dの数密度の推定を試みることにする。Steel-CおよびSteel-Dの母相の電子密度が同一の場合、図4(b)の矢印で示した散乱強度差が数密度に相当する。したがって、数密度はSteel-C > Steel-Dの関係となる。1つの粒子体積はSteel-C > Steel-Dの関係なので、体積率もSteel-C > Steel-Dとなると推定できる。ただし、再現熱サイクル試験による加熱時間はSteel-C < Steel-Dの関係なので、母相の固溶量が異なることは予想できており、他の分析法と併用して定量値を算出する必要がある。

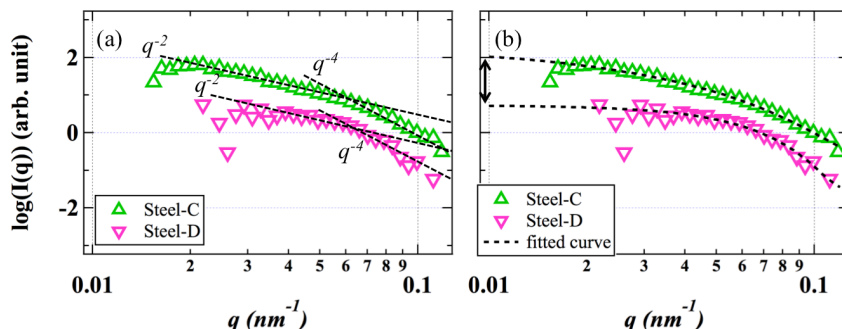


図4 TiN粒子のみの1次元散乱プロファイル(a)、およびプロファイル解析の結果(b)

今後の課題 :

数密度および体積率を定量測定するためには、BGの低減による微量な粒子の高検出化、2次元像に現れるストリークの由来を明らかにし、ストリークの軽減策を考えることが重要であるとともに、電子顕微鏡やアトムプローブ等を用いて、微細粒子の素性を明らかにすることも必要がある。

参考文献 :

- [1] 迎静雄, 加藤光昭, 西尾一政, 田島清司, 溶接学会誌, **51**(1), 75(1982).
- [2] 濱田昌彦, 溶接学会誌, **71**(7), 23(2002).
- [3] 迎静雄, 西尾一政, 加藤光昭, 諫山知明, 溶接学会論文集, **3**(3), 131(1985).
- [4] 長尾道弘, 柴山充弘, 日本中性子科学会誌「波紋」, **12**(1), 35(2002).

©JASRI

(Received: September 29, 2015; Early edition: February 25, 2016;
Accepted: June 24, 2016; Published: July 25, 2016)