

(論文)

TiN粒子の生成挙動と大入熱HAZ韌性に及ぼすCa添加の影響

Effects of Ca Addition on Formation Behavior of TiN Particles and HAZ Toughness in Large Heat Input Welding



加藤 拓*1
Taku KATO



佐藤進佑*2
Shinsuke SATO



太田裕己*2(工博)
Dr. Hiroki OHTA



塩飽豊明*3
Toyoaki SHIWAKU

A new process technique, Kobe super toughness (KST), enables maintaining excellent toughness in heat affected zones (HAZs) formed by large heat input welding. In order to improve the KST treatment, the effect of Ca addition on HAZ toughness was studied with focus on TiN particles. It was found that Ca addition inhibits the crystallization of coarse TiN particles and increases the number of fine TiN particles precipitated. Consequently, a fine-grained microstructure of HAZ was achieved and HAZ toughness was improved significantly.

まえがき＝近年、コンテナ船や建築物などをはじめとした鋼構造物の大形化に伴い、鋼材の厚肉化が進んでいる。しかしながら、厚肉鋼材の溶接接合に際しては、従来の多層盛溶接ではパス数が増大して施工効率が大幅に低下する。このため、エレクトロガスアーク溶接やエレクトロスラグ溶接をはじめとする1パス溶接が可能な超大入熱溶接の適用が拡大している。しかし、溶接熱影響部 (HAZ) では、溶接入熱の増大に伴って高温での保持時間が増加することに加え、冷却速度も低下する。このため、組織が粗大化し、韌性が著しく劣化する。

こうした問題に対応すべく当社では、KST (Kobe Super Toughness) 処理技術をすでに開発している¹⁾。この技術は、微量のTi添加によって微細なTiN粒子を分散させ、HAZのオーステナイト (γ) 粒の粗大化を抑制するとともに、TiNを粒内フェライト (α) の変態核として活用することによって組織の微細化を図ることができる。このため、超大入熱溶接を適用した場合にも良好なHAZ韌性を確保でき、安全性の高い鋼材を提供することができる。

しかしながら、HAZ韌性に対する要求はますます高まっており、KST処理技術のさらなる向上が望まれている。HAZ韌性の改善には、粒内 α の変態核としてTiNに加えCaOやCaSを活用することが有効であるとの報告があり^{2), 3)}、当社でもCa添加によりHAZ韌性の向上が図れることを確認している⁴⁾。一方で、HAZ韌性に及ぼすCa添加の影響をTiN粒子の観点から詳細に検討した

例は少なく、未知な部分が多い。そこで、TiNの粒子径や個数に及ぼすCa添加の影響を詳細に調査し、得られた知見に基づいて、Ca添加量の最適化によるHAZ韌性の改善効果の検証を行った。以下にその概要を報告する。

1. 実験方法

本実験で用いた供試鋼の化学成分組成を表1に示す。Caは主に酸化物を形成する。そこで、酸化物の形成に影響する溶存酸素量を変化させるため、Caと同様に酸化物の形成元素であるAlの添加量も変化させた。150kgの真空溶解炉にて溶解後、直径250mm、高さ400mmのインゴットを鋳造した。これをさらに1,100℃に加熱し、終了時温度が850℃となるような熱間圧延を施すことによって板厚50mmの圧延材を作製した。

TiNの晶出に及ぼすCa添加の影響を調査するため、インゴット中の介在物を観察した。観察位置は、インゴットの中心と表面との中間位置とした。電界放出型電子線マイクロアナライザ (Field Emission Electron Probe Micro Analyzer, 以下FE-EPMAという) により介在物を観察するとともに、2 μ m以上の粗大な介在物の組成とTiN粒子径を測定した。なお、TiN粒子径は介在物中のTiNの面積に相当する円の直径を粒子径とした。

HAZにおけるTiNの析出に及ぼすCa添加の影響を調査するため、Alの添加量を0.03%に固定した供試鋼による圧延材を用いて超大入熱溶接を模擬した溶接再現熱サイクル試験を行った。溶接再現熱サイクル試験は、圧延

表1 供試材の化学成分組成
Table 1 Chemical compositions of steels

C	Si	Mn	Al	Ti	Ca	N	others
0.08	0.35	1.55	0.013~0.058	0.015	0~0.0022	0.0060	Cu, Ni, B

*1 鉄鋼事業部門 技術開発センター 厚板開発部 *2 鉄鋼事業部門 技術開発センター 製鉄・製鋼開発部 *3 神鋼リサーチ株式会社

材の表面と板厚中心面との中間位置より試験片を採取し、1,400℃に加熱後30秒間保持し、800℃から500℃までの冷却時間が730秒となる冷却を付与する条件にて実施した。

溶接再現熱サイクル試験後、FE-EPMAにより2μm以上の介在物中のTiN濃度を測定するとともに、透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope)にて300nm以下の微細なTiNの個数密度を測定した。

2. 実験結果

2.1 インゴット中のTiNの晶出に及ぼすCa添加の影響

FE-EPMAによって観察した代表的な介在物を図1に示す。Caを添加しない供試鋼では、生成される酸化物Al₂O₃を核とする数μm程度の粗大なTiNが観察された。一方、Caを添加した供試鋼では、AlとCaの複合酸化物が形成され、その酸化物を取巻くようにCaSが生成し、TiNはほとんど晶出していなかった。

図2に酸化物中に占めるCaO濃度と酸化物上に晶出したTiN粒子径の関係を示す。なお、本成分系での酸化物はほぼCaOとAl₂O₃から構成されており、CaOの残部はほぼAl₂O₃である。全体の傾向として、CaO濃度の増加に伴いTiN粒子径は減少する。とくにCaO濃度がおよそ40~60%の領域では、TiN粒子径が急激に減少し、50%程度で最も小さくなる特徴が認められた。

図3に介在物中のCaS濃度とTiN濃度の関係を示す。CaS濃度の増加に伴いTiN濃度は急激に減少し、CaS濃度が20%以上になるとほとんどTiNは晶出しなかった。

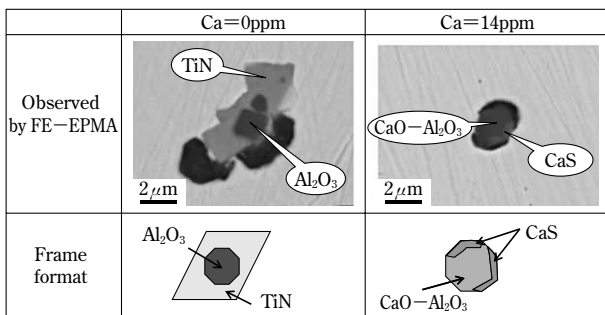


図1 介在物形態に及ぼすCaの影響⁵⁾
Fig. 1 Effect of Ca on inclusion morphology⁵⁾

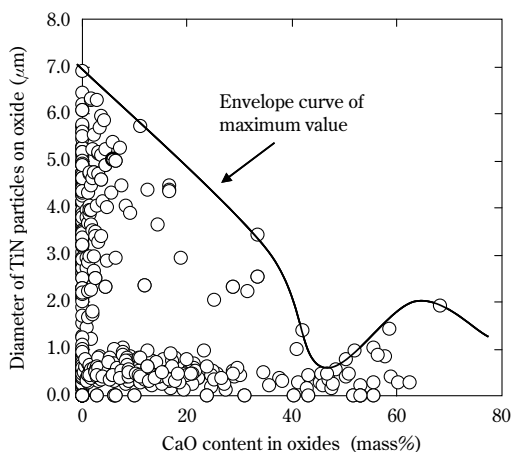


図2 TiN粒子径に及ぼすCaO濃度の影響
Fig. 2 Effect of CaO content in oxides on diameter of TiN particles

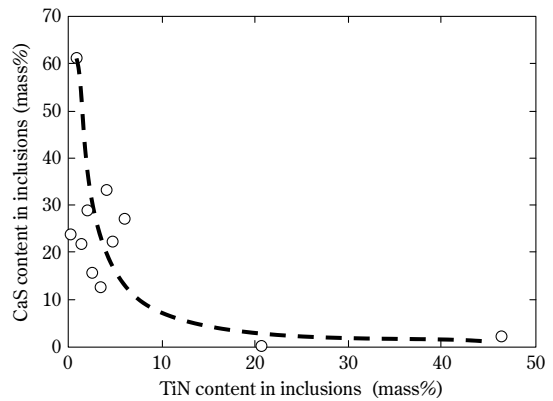


図3 介在物中のTiN濃度とCaS濃度の関係
Fig. 3 Relationship between TiN content and CaS content in inclusions

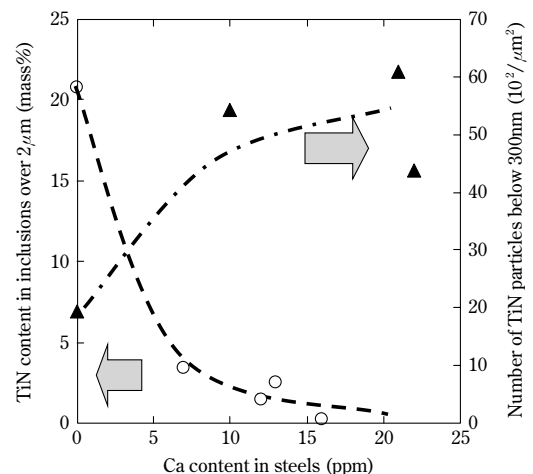


図4 粗大TiNと微細TiNに及ぼすCa添加量の影響
Fig. 4 Effect of Ca content in steels on coarse TiN particles and fine TiN particles

2.2 HAZのTiNの析出に及ぼすCa添加の影響

図4に2μm以上の粗大な介在物中に占めるTiN濃度および300nm以下の微細なTiNの個数密度に及ぼすCa添加量の影響を示す。Ca添加量の増加に伴い、2μm以上の粗大な介在物中に占めるTiN濃度は減少する一方、微細なTiN個数は増加する傾向を示した。これは、Ca添加量の増加により酸化物上の粗大なTiNの晶出が抑制された結果、微細なTiNが多く析出したためと考えられる。

3. 考察

図1に示したとおり、TiNはAl₂O₃上に優先的に晶出し、CaSやCaO-Al₂O₃からは晶出してなかった。そこで、TiNの晶出しやすさを評価するためCaO、CaSとAl₂O₃のTiNに対する格子misfitと臨界核生成エネルギーをAaronson, J.H.Van Der Merwe, Jimbo, 森影らの方法により計算した^{6)~8)}。その結果を図5および図6に示す。ここでは、臨界核生成エネルギーは、Al₂O₃のそれで規格化して比較した。また、界面エネルギーは構造的エネルギーに等しいと仮定して計算した。その結果、TiNに対する格子misfitはCaSが最も大きくAl₂O₃とCaOはほぼ同等であった。また、臨界核生成エネルギーはCaSが最も大きく、CaOが最も小さかった。したがって格子misfitと臨界核生成エネルギーの観点からCaSは最も

TiNの晶出核となりにくく、図3に示したようにCaS濃度の増加に伴ってTiN濃度が急激に低下するものと考えられる。一方、3者の中では、CaOが最もTiNの晶出核となりやすい傾向にある。しかし、図2に示したようにCaO濃度の増加に伴ってTiN粒子径は減少する傾向を示していた。これは、Ca添加量の増加によりCaO濃度の増加とともにTiNの晶出核となりにくいCaSの濃度も増加した結果、図1に示したようにTiNよりもCaOに対する臨界核生成エネルギーが小さいCaSが酸化物を取巻くように生成し、溶鋼とCaOの接触面積を減少させたためと考えられる。

つぎに、図2のようにCaO濃度が40~60%の領域でTiN粒子径が急激に減少する現象について考察する。酸化物がTiNの晶出核として機能するためには溶鋼中に固体で存在する必要があることから、酸化物の融点に着目した。一般的に、酸化物中のCaO濃度が40~60%と変化することで酸化物の融点は1,413~1,600℃と変化し、CaO濃度が49%で融点は最も低下することが知られている⁹⁾。仮に casting中の溶鋼温度が1,600℃であると仮定すると、CaO濃度が40~60%の領域は、酸化物の融点が溶鋼の温度以下となる領域と一致する。すなわち、この領域では、CaO濃度が49%に近づく程、溶鋼中の酸化物が低温域まで液体で存在するため、TiNの晶出温度が低温化し、晶出から溶鋼の凝固完了までの時間が短縮される。その結果、TiNの粗大化が抑制されたものと考えられる。

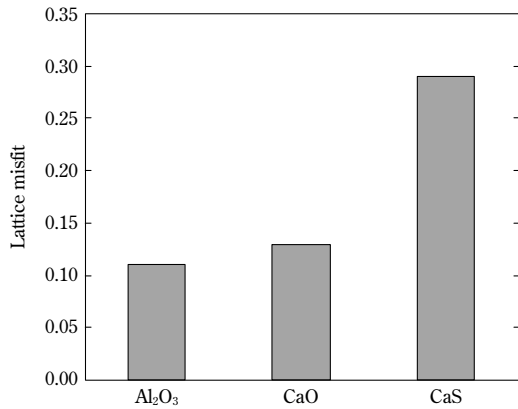


図5 TiNと介在物の格子misfit
Fig. 5 Lattice misfit between TiN and inclusions

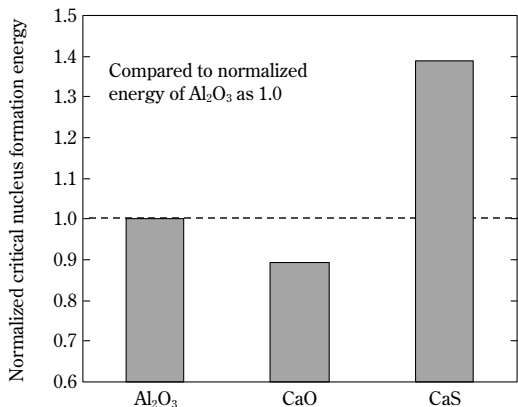


図6 TiNと介在物の臨界核生成エネルギー

Fig. 6 Critical nucleus formation energy between TiN and inclusions

4. HAZ 靱性の改善効果の検証

これまでの知見から、TiN粒子に及ぼすCa添加の影響は以下のように整理できる。すなわち、酸化物の融点と格子 misfit, 臨界核生成エネルギーの観点からCa添加量を増加することにより、脆性破壊の起点となる粗大なTiNが抑制されることに加え、 γ 粒の微細化や粒内 α の生成に寄与する微細なTiNが増加する。これらはいずれも超大入熱HAZ靱性の向上に有効であると考えられる。

これを検証するため、表1に示す化学成分をベースにAlの添加量を0.03%に固定した化学成分にて、前述同様の casting・圧延および溶接再現熱サイクル試験を実施した。その後、シャルピー試験を実施しHAZ靱性を評価するとともに、シャルピー試験片の破面観察およびナイター腐食によるマイクロ組織観察を行った。

図7に鋼中のCa添加量と延性破面遷移温度($vTrs$)の関係を示す。Ca添加量の増加に従って $vTrs$ は低下しており、超大入熱HAZ靱性は大きく向上することが確認された。また、シャルピー試験片の破面観察をしたところ、Caを添加していない供試鋼では図8に示すように粗大なTiNが脆性破壊の起点となっていた。さらに図9に示すように、Caを添加していない供試鋼では100 μ m以上の粗大なフェライトが観察された一方、Caを添加した供試鋼では粒内 α の生成促進により20 μ m程度の微細なフェライトが均一に分散していた。以上の結果より、Caを添加することによって粗大TiNが抑制されるとともに微細TiNが増加し、超大入熱HAZ組織が微細化して靱性が改善されることが検証できた。

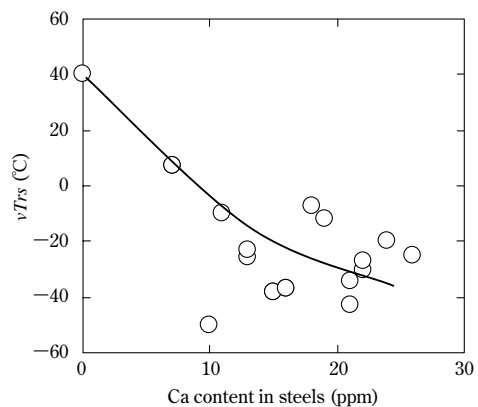


図7 HAZ靱性に及ぼすCa添加量の影響
Fig. 7 Effect of Ca content on HAZ toughness

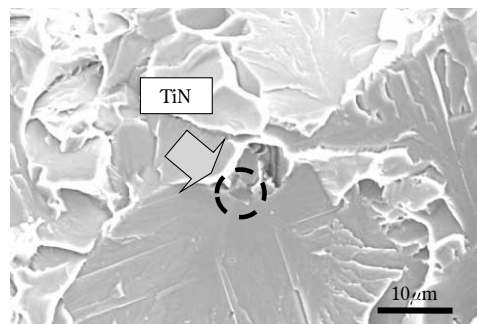


図8 Ca非添加鋼の脆性破壊の起点に存在する晶出TiN
Fig. 8 Crystallized TiN at originating point of brittle fracture in Ca free steel

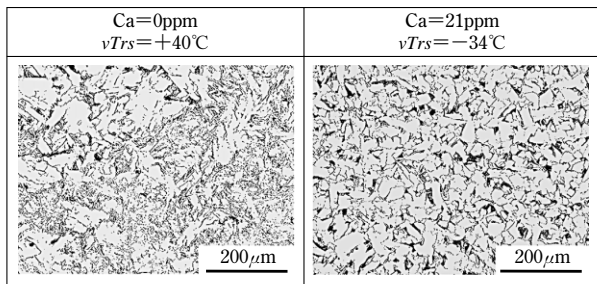


図9 HAZ組織に及ぼすCaの影響
Fig. 9 Effect of Ca content on microstructure of HAZ

むすび= Ca 添加により TiN 粒子の微細分散技術である KST 処理技術のさらなる向上を図った。本技術は、造船用鋼板や建築用鋼板をはじめとするあらゆる分野の鋼板に適用可能であり、溶接施工効率の向上に寄与するとともに、鋼構造物の安全性の向上を通じて社会に貢献できるものとする。

参考文献

- 1) 笠松 裕ほか：鉄と鋼, Vol.65, No.8 (1979), p.1222.
- 2) 北村信也ほか：鉄と鋼, Vol.73, No.6 (1987), p.677.
- 3) 鈴木伸一ほか：JFE技報, No.5 (2004), p.19.
- 4) 山内 学：R&D神戸製鋼技報, Vol.50, No.3 (2000), p.16.
- 5) 加藤 拓ほか：溶接学会全国大会講演概要, 86集, 2010, p.92.
- 6) 日本鉄鋼協会：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, 1995, p.75.
- 7) 森影 康ほか：鉄と鋼, Vol.84, No.7 (1998), p.510.
- 8) I. Jimbo et al. : Trans of the ISS, 1989, p.43.
- 9) Verein Deutscher Eisenhüttenleute : SLAG ATLAS 2nd Edition, 1995, p.39.