

X線小角散乱法による溶接熱影響部における 窒化チタン粒子の定量評価 Quantitative Evaluation of Heat Affected Zone of Titanium Nitride in Steels by Small-Angle X-ray Scattering Method

諸岡 聡^a, 大場 洋次郎^b, 猪狩 玄樹^c, 渡辺 剛^d
Satoshi Morooka^a, Yojiro Oba^b, Haruki Igari^c, Takeshi Watanabe^d

^a首都大学東京, ^b京都大学原子炉実験所, ^c(株)新日鐵住金, ^d(公財)高輝度光科学研究センター
^aTokyo Metropolitan University, ^bKyoto University research Reactor Institute,
^cNippon Steel & Sumitomo Metal, ^dJASRI

溶接熱影響部の切欠靱性改善のためには微量なチタンの添加が有効である。本研究は、高X線小角散乱を用いた非破壊手法によるマイクロ組織解析に着目し、異なる入熱量を模擬した再現熱サイクル試験を施した鋼材に対して、析出物のマイクロ組織因子の定量評価を試みることを目的とする。本実験は産業利用IビームラインBL19B2を使用してX線小角-極小角散乱測定を実施した。Porod則を用いた解析ではGunier領域が観察できない散乱プロファイルに対しても有効的であり、本手法は金属材料のマイクロ組織因子に大きな力を発揮することを確信している。

キーワード： X線小角散乱法、溶接熱影響部、窒化チタン粒子

背景と研究目的：

高信頼性が要求される鋼構造物として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。一方、建造コストの観点から溶接施工の大入熱化が求められ続けてきており、これに応えるためにHAZの組織制御技術が高度化している[1]。古くから厚鋼板の靱性改善技術の1つとして、微量なチタン(Ti)を添加し、微細な窒化チタン(TiN)を析出させることで、溶接時のオーステナイトの粗大化抑制(ピン止め効果)、フェライト生成促進を図るといった画期的なHAZ組織制御手段が開発されている[2][3]。これらの微視的組織解析は、電子顕微鏡(SEM/TEM)や電子線マイクロアナライザ(EPMA)等を利用して、入熱量とTiN粒子の形態、寸法、分布、量などのマイクロ組織因子の関係が整理されてきた[4][5]。しかしながら、これらの手法は局所観察視野の任意断面観察であるため、不均一なマイクロ組織を有するHAZでは、誤差を多く含む可能性が指摘できる。さらに、HAZの固溶N量は、固溶C量と同様に靱性を劣化させる要因の一つであり、定量評価が必要である。我々は、X線小角散乱を用いた非破壊手法によるマイクロ組織因子の定量評価を考案している。仮に、固溶N量とTiN粒子の析出量は競合反応であるため、TiN粒子のマイクロ組織因子を定量評価できれば、HAZの固溶N量も同時に定量化できることになり、入熱量とTiN粒子のマイクロ組織因子および固溶N量の関係に対して、経験式ながら定式化することが狙いである。また、小角散乱法で得られる数値データは、数値シミュレーション等に利用しやすい試料全体の平均値として算出できるため、本手法は先端分析分野だけに留まらず、解析シミュレーションの高度化においても重要な取り組みであり、産業基盤技術の発展に大きく貢献できると考えられる。そこで、本研究は、高X線小角散乱を用いた非破壊手法によるマイクロ組織解析に着目し、異なる入熱量を模擬した再現熱サイクル試験を施した鋼材に対して、析出物のマイクロ組織因子の定量評価を試みることを目的とする。

実験：

供試材は鋳込み成分が 0.02Ti-0.007N-bal.Fe(mass%)の厚鋼板である。溶製したままの供試材を1100°Cで熱間圧延を13 pass 施し、熱延板を作製した。その後、再現熱サイクル試験を施し、6水準の試料を準備した。以下、これらの試料をそれぞれ STEEL-1、STEEL-2、STEEL-3、STEEL-4、STEEL-5、STEEL-6 と称する。再現熱サイクル試験の条件は、室温から1673 Kへ加熱後、1373 K、1073 K、773 K、473 Kの順に冷却と種々の冷却速度と保持時間を与え、STEEL-1は入熱量が最小

となるように、STEEL-6 は入熱量が最大となるように調整した。それぞれの熱履歴を図 1 に示す。STEEL-1 では入熱量 17 kJ/cm、STEEL-6 では 600 kJ/cm に相当している。

X 線小角散乱(SAXS)および極 X 線小角散乱(USAXS)測定は、産業利用 I ビームライン BL19B2 で実施した。測定試料は切削および機械研磨を施し、10 L×10 w×0.05 t mm になるよう薄片形状に調整した。STEEL-1 から STEEL-6 の平均薄片厚さは、それぞれ 53 μm、52 μm、62 μm、49 μm、51 μm、50 μm である。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、プラスチックマウントに固定した試料は検出器からカメラ長、約 3000 mm および 42000 mm 上流の位置の自動試料交換機へ設置した。カメラ長はコーラゲンの回折パターンを用いて校正した。予備測定として 6 水準の薄片に対して水平方向の強度をスキャンした後、強度の低い(透過率の高い)位置かつ多重回折が要因であるストリークが生じにくい位置を選定し、本測定位置とした。本測定は検出器の位置を上下に数 mm ずつ動かして 3 回測定し、得られた測定結果を結合させることで、検出器の死角を打ち消した。SAXS および USAXS の測定時間は、それぞれ 20 sec×3 回および 300 sec×3 回とした。データ処理は、得られた 2 次元散乱像から IgorPro6 ソフトウェアを用いて、多重回折の由来であるストリーク成分を避け、円環平均[6]により 1 次元散乱プロファイルを作成した。この 1 次元散乱プロファイルに対して、バックグラウンド(BG)、環境散乱(Noise)、試料厚さ、透過率の影響を補正したプロファイルを解析に用いた。

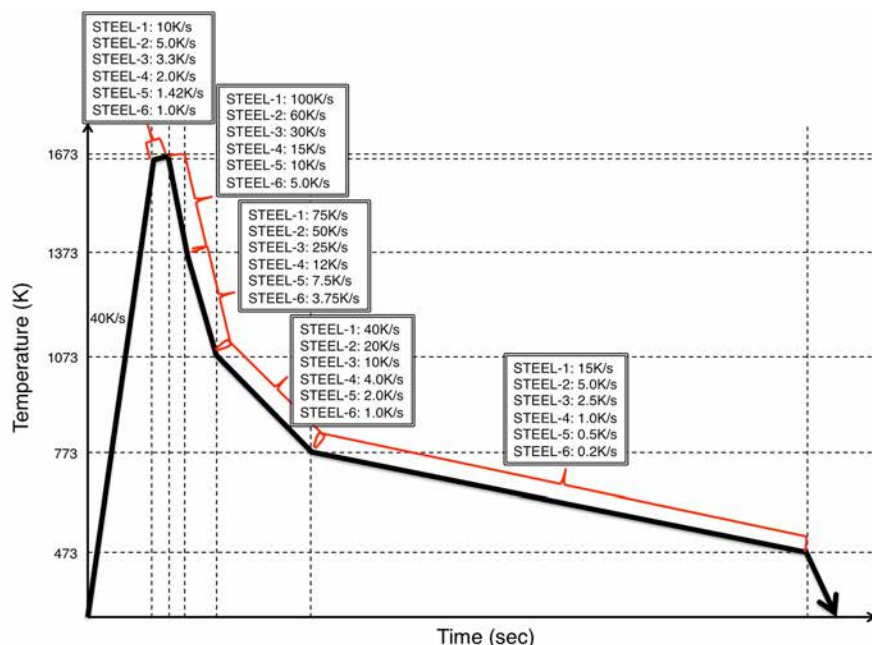


図 1. 再現熱サイクル試験履歴

結果および考察：

図 2 は SAXS および USAXS で得られた STEEL-1 および STEEL-6 の 2 次元散乱像の例を示す。両試料ともに特異なストリークが観察され、これは X 線がいくつかの結晶面で回折される現象である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。この多重回折を軽減するための処置としては、測定試料の厚さを 30-50 μm とすることであるが、その効果があまり見られていない。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や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。このような 2 次元散乱像に対して、円環平均して 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必要がある。したがって、放射光を利用した SAXS および USAXS 測定は、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、その防止策や処理方法を考えることが、小角散乱の金属材料適応に向けた課題であると著者らは考えている。

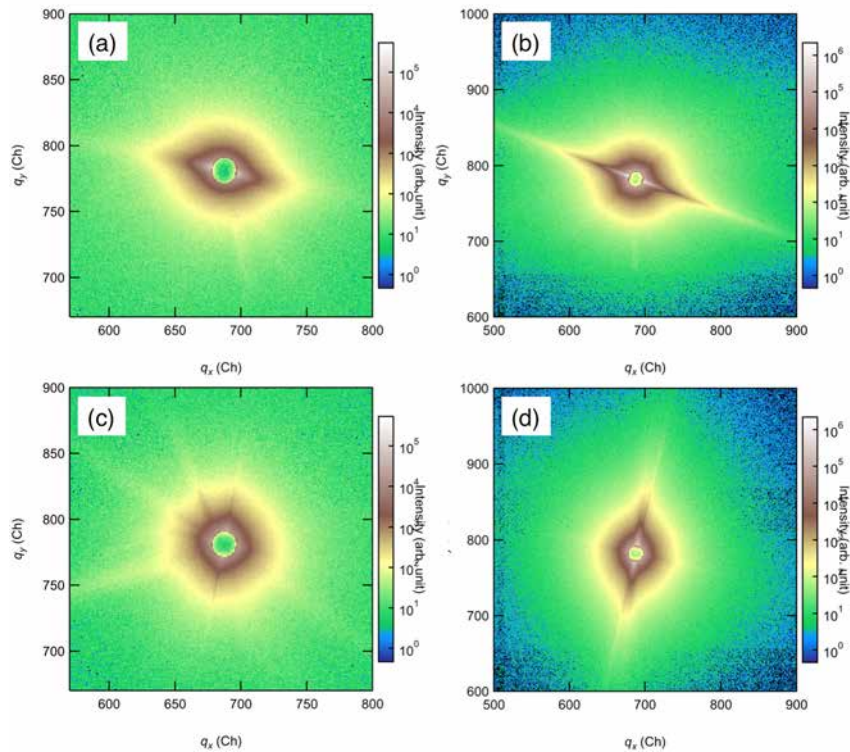


図 2. SAXS 及び USAXS で得られた 2 次元散乱像 : (a), (b)STEEL-1 および(c), (d)STEEL-6.

図 3 は 6 水準の試料 STEEL-1 から STEEL-6 の SAXS プロファイルを示す。すべて散乱プロファイルにおいて、類似した直線的な形状を示す。これは、母相であるフェライト内に存在する析出物(TiN 粒子)の量が非常に少ないことを意味する。この試料 STEEL-1 から STEEL-6 中の Ti 元素が母相中に固溶せず、すべて TiN 粒子として析出すると仮定すると、最大 0.023%と見積もることができ、妥当な結果である。このような直線的な散乱プロファイルが得られた場合、高- q 領域から低- q 領域にかけて、 q^{-4} の傾きからプラトー領域へ変化する Guinier 領域が観察されないため、粒子の形態、寸法、量などのマイクロ組織因子を取得することは困難である。そこで、散乱プロファイルの q^{-4} 依存性から Porod 則を利用して、定性的なマイクロ解析を試みる[7]。高- q 領域の散乱プロファイルは q^{-4} 依存性があることから、 $I(q)=A \cdot q^{-4}$ を用いて直線近似することで単位体積あたりの母相と TiN 析出物の界面の総面積を算出する。ここで、 $I(q)$ は散乱強度、 A は比例係数、 q^{-4} は散乱プロファイルの傾きである。さらに、この比例係数 A は $A=2\pi\Delta\rho^2NS$ の関係が成立することが知られている。ここで、 $\Delta\rho$ は母相と析出物の電子(散乱長)密度の差、 N は析出物の数密度、 S は界面面積である。したがって、 $2\pi\Delta\rho^2$ の値は 6 水準の試料 STEEL-1 から STEEL-6 でほぼ一定と考えると、 A 値は NS に相当し、母相と TiN 析出物の総界面面積となる。他の手法から粒子形態と数密度が推定できれば、粒子寸法や体積率を算出することが可能である。しかしながら、金属材料中の粒子寸法は一定ではなく、ある程度寸法分布を持つはずなので、散乱プロファイルの傾きが q^{-4} の一定値をとることはなく、誤差を含むと考える。

図 4 は散乱プロファイルの解析結果を示す。散乱強度は STEEL-2,1,5,6,4,3 の順となる。この結果から 6 水準の試料の析出状態を把握することができる。STEEL-1 および STEEL-2 は溶製時に生成された粗大な TiN 粒子が多く存在するため、総界面面積が最も大きくなり、STEEL-5 および STEEL-6 は高温保持時間が長いため、溶製時に生成された粗大な TiN 粒子は一度分解し、再析出した微細な TiN 粒子が多く存在するため、総界面面積が次いで大きい。STEEL-3 および STEEL-4 は高温時に粗大な TiN 粒子がある程度分解する余裕があったものの、中温保持時間が短いため、再析出する余裕がなく最も総界面面積が小さくなったと示唆される。

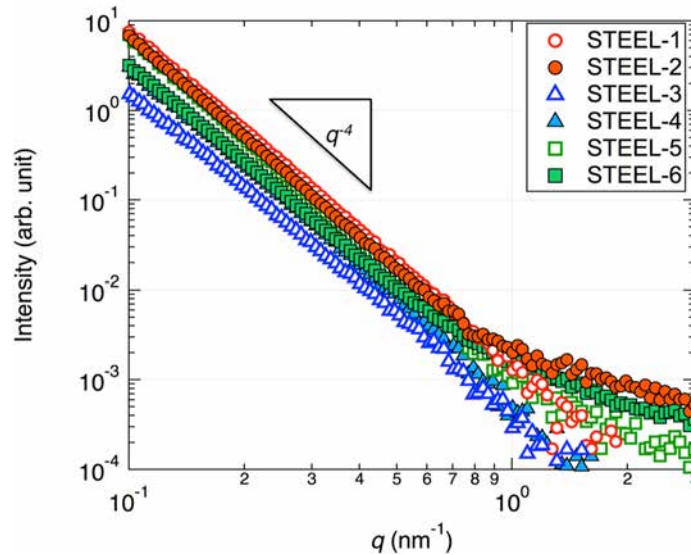


図 3. STEEL-1, STEEL-2, STEEL-3, STEEL-4, STEEL-5, STEEL-6 の SAXS プロファイル

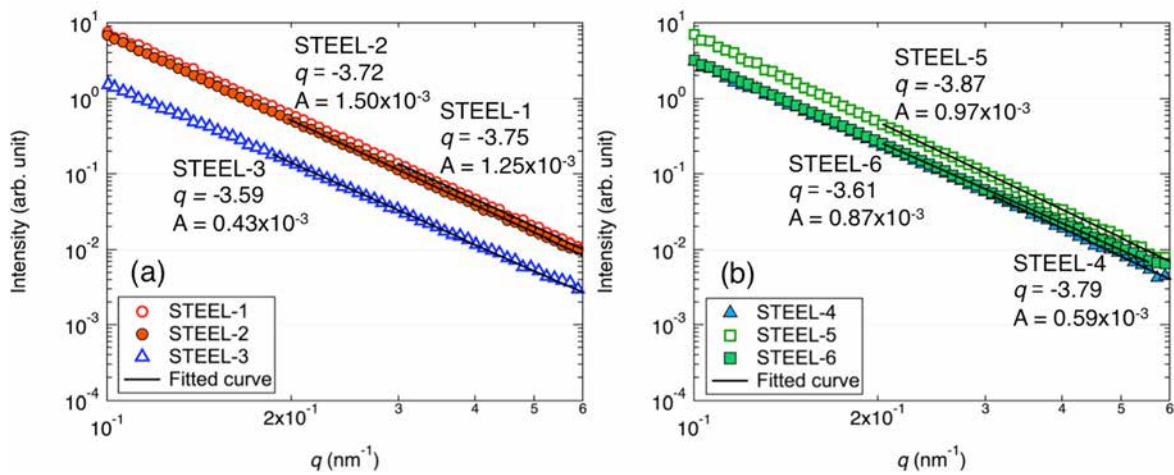


図 4. 高-q 領域への Porod 則の適応：(a)STEEL-1, STEEL-2, STEEL-3 の解析結果、
(b)STEEL-4, STEEL-5, STEEL-6 の解析結果

参考文献：

- [1] 大宮良信 他、溶接学会誌, **81**(1), 16 (2012).
- [2] 迎静雄 他、溶接学会誌, **51**(1), 75 (1982).
- [3] 迎静雄 他、溶接学会論文集, **3**(3), 567 (1985).
- [4] 井川博 他、溶接学会誌, **46**(12), 862 (1977).
- [5] 迎静雄、加藤光昭、西尾一政、溶接学会誌, **48**(10), 808 (1979).
- [6] 長尾道弘、柴山充弘、日本中性子科学会誌「波紋」, **12**(1), 35 (2002).
- [7] Y. Su et al., *Metall. Mater. Trans. A*, **46A**, 1731 (2015).