SUS304 スラブの熱処理過程における δ -フェライト溶解挙動

福元 成雄*・岩崎 祐二*・本村 洋*²・福田 義盛*²

Dissolution Behavior of δ -ferrite in Continuously Cast Slabs of SUS304 during Heat Treatment

Shigeo FUKUMOTO, Yuji IWASAKI, Hiroshi MOTOMURA and Yoshimori FUKUDA

Synopsis : The dissolution of δ -ferrite in continuously cast slabs of SUS304 has been studied during heat treatment in the temperature range of 1373 to 1473K. The dissolution behavior can be expressed by Kolmogorov–Johnson–Mehl–Avrami equation. The dissolution rate is affected by annealing temperature and secondary dendrite arm spacing. Moreover, the numerical methodology for multi-phase field method has been performed in Fe–Cr–Ni alloy. It is thought that dissolution behavior of δ -ferrite during heat treatment can be also predicted by this method.

Key words: austenitic stainless steel; δ -ferrite; dissolution; heat treatment; multi-phase-field method; solidification.

1. 緒言

SUS304など汎用オーステナイト系ステンレス鋼の多くは初晶 δ 凝固であり、引き続いて起こる δ/γ 変態により δ -フェライト相は減少していくが、室温のミクロ組織では δ -フェライト相が残存する¹⁾。オーステナイト系ステンレス鋼の高温延性は、不純物元素であるS、Oの低減²⁾、これら元素のCaやREM、Al添加による固定作用^{3,4)}に加えて、 δ -フェライト量に大きく影響されることが知られている^{5,6)}。例えば、数%の適量の δ -フェライトが存在する場合には鋳片の高温延性が良好なことが示されている。これは δ 相が γ 相に比べてSやPの固溶度が大きく、粒界偏析の抑制により延性が改善されるためである。一方、 δ -フェライト量が10%と多い場合には δ 相と γ 相の変形抵抗差による界面への歪み集中や δ/γ 変態に伴う収縮による界面でのボイド形成、さらに δ/γ 界面へのSなどの偏析により延性が著しく低下すると考えられている⁷⁾。

また、熱処理によりスラブの高温延性が大幅に向上することも知られている。延性改善は δ -フェライトの低減によると考えられるが、SUS304の δ -フェライト溶解挙動と延性改善に関してはいくつか異なる知見が得られている。

Uematsuら⁸⁾は1423Kのソーキング処理における残留 δ -フェライト量は1473~1523Kに比べて少なく、延性も良好としている。一方、Kinoshitaら⁹⁾は1423Kに比べて1523Kで δ -フェライトの溶解が速いことを示している。Mase¹⁰⁾はSUS304スラブのソーキング処理における高温延性改善は1543Kにおいて最も有効であるとしている。このように δ -フェライト溶解挙動は高温延性に影響を及ぼすが、必ずしも定量化されているとはいえない。さらに、熱延板表面のエッジ部割れ欠陥は残留 δ -フェライト量が多い場合に発生しやすい¹¹⁾、 δ -フェライト量の制御は熱間加工性割れの観点からも重要なことが示されている。そこで、本報告ではSUS304を対象として、熱処理過程における δ -フェライト溶解挙動を調査・解析した結果について述べる。

2. 実験方法

実機製造された3本の厚みの異なる連続鋳造スラブから試験片を採取した。供試材のスラブサイズは、No. 1: 143×1255 mm, No. 2: 210×1255 mm, No. 3: 236×1560 mmである。供試材(No. 1~3)の成分をTable 1に示す。試験片の採取は冷却速度の変動が少ない幅中央部より行い、後述の

Table 1. Chemical composition of materials.

	Thickness (mm)	Composition (mass %)										S _T (μ m)
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	N	
1 SUS304	143	0.056	0.39	0.83	0.029	0.0029	8.1	18.1	0.1	0.2	0.049	19
2 SUS304	210	0.043	0.35	1.05	0.028	0.0050	8.5	18.1	0.2	0.3	0.031	24
3 SUS304	236	0.054	0.46	1.09	0.026	0.0038	8.0	18.0	0.1	0.3	0.055	27

平成23年4月28日受付 平成23年6月13日受理 (Received on Apr. 28, 2011; Accepted on June 13, 2011)

* 新日鐵住金ステンレス (株) 研究センター (Research & Development Center, Nippon Steel & Sumikin Stainless Steel Corporation, 3434 Shimata Hikari Yamaguchi 743-8550)

*2 新日鐵住金ステンレス (株) 光製造所 (Hikari Works, Nippon Steel & Sumikin Stainless Steel Corporation.)

調査は δ -フェライト量が安定してくるスラブ厚み方向の表層5mm位置、鑄造方向に垂直な断面（C断面）において実施した。なお、その位置において測定したデンドライト二次アーム間隔の平均値(S_{II})もTable 1に示している。この値は30本程度の二次アームについて測定を行った平均値で、約20%の誤差を含む値である。

δ -フェライト溶解挙動調査における熱処理温度は平衡状態図において γ 相単相になると予想される1373~1473Kとした。Fig. 1にThermo-Calc¹²⁾によりSUS304の平衡状態図（成分はNo. 1）を計算した結果を示す。平衡計算では、 δ -フェライトは1533K以下で存在しなくなると予想され、それ以上の高温側では δ -フェライトの溶解速度が遅くなり¹³⁾、 δ -フェライトが粗大化しやすいことが考えられる。この境界は成分系によって変化し、従来知見における結果の差異の要因になる可能性がある。また、熱処理時間は20~120 minとし、その後の冷却は水冷とした。本研究ではas cast材の δ -フェライト量を熱処理実験の初期値として解析を行った。なお、Table 1のNo. 2は熱処理温度1473Kのみで実験を行い、No. 1, 3と比較しながら、デンドライ

Fig. 1. Thermodynamic calculation of phase equilibrium in SUS304 (No. 1).

ト二次アーム間隔の影響を検討した。 δ -フェライト量は点算法や画像解析法、磁気法により測定できるが、本研究では2mm程度の広範囲の値が測定できるFischer社製フェライトスコープを用いた磁気的な方法により δ -フェライト量を測定し、5点の平均値を求めた。また、 δ -フェライトの形状変化は光学顕微鏡により観察した。

3. 実験結果および考察

3.1 ミクロ組織の変化

Fig. 2にas cast材および熱処理後のミクロ組織の例を示す（No. 1, 143 mm厚スラブ）。ミクロ組織は δ -フェライトがパーミキュラー状^{14,15)}から棒状、球状に変化しながら減少する傾向にある。また、長時間の熱処理後でも一部に比較的大きな粒子が観察される。

3.2 δ -フェライトの溶解挙動

一般に不均一系の変態速度は下記のように表される。

$$dy/dt = k^n t^{n-1} (1-y)^m \dots\dots\dots (1)$$

y : 変態率 $y = (\delta_0 - \delta_t) / \delta_0$ t : 時間 k, n, m : 定数

ここで、 $m=1$ の場合はKolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami（以下KJMAと略す）の式であり、次式ようになる。

$$y = 1 - \exp[-(kt)^n] \dots\dots\dots (2)$$

$$\delta_t = \delta_0 \exp[-(kt)^n] \dots\dots\dots (3)$$

Fig. 3にNo. 1における変態率 $\log \ln[1/(1-y)]$ と時間 $\log(t)$ の関係を示す。回帰式の相関係数は高く、(3)式の n, k を決定して δ -フェライト量の時間変化を求めることができる。Fig. 4にNo. 1における実験結果とKJMAの式による計算値を比較して示す。熱処理温度が高いほど、 δ -フェライトの溶解速度が大きいことがわかる。また、Table 2にNo. 1に関する実験で得られた n および k の値を示すが、 n の値は0.49~0.73の範囲である。一般に n の値は反応形態に関係することが知られている¹⁶⁾。例えば、 $n=1$ では円柱状粒子

Fig. 2. Microstructural change in SUS304 slab during heat treatment (No. 1).

Table 2. The values of n and k in KJMA equation for 143 mm thickness slab (No. 1).

	Temperature (K)					
	1473	1453	1433	1413	1393	1373
n	0.49	0.60	0.63	0.71	0.70	0.73
k	4.0×10^{-3}	2.2×10^{-3}	1.1×10^{-3}	7.6×10^{-4}	7.1×10^{-4}	5.8×10^{-4}

Fig. 3. $\log \ln[1/(1-\gamma)]$ as a function of $\log(t)$ (No. 1). Fig. 4. Dissolution of δ -ferrite, fitted by KJMA equation (No. 1).

が高さ方向に拡散律速成長, $n=3/2$ では一定数の粒子が拡散律速成長としている。本実験で得られた値は比較的小さな値であり, またTable 2では高温ほど n の値が小さい傾向にある。これは δ -フェライトの形態がas cast材のパーミキュラー状から棒状, 球状に変化し, その挙動に温度依存性があるためと推察される。Nakaoら¹⁷⁾は高N高Cr含有オーステナイト系ステンレス鋼を対象に, 熱処理過程(973~1273K)における溶接金属中の δ -フェライト変態挙動($\delta \rightarrow \sigma + \chi + \gamma$)を調査し, その挙動がKJMAの式に従うことを示したが, n の値は0.79~1.04の範囲で, 本実験結果より少し高いレベルにある。また, オーステナイト系ステンレス鋼(タイプ316)において, 熱処理過程(873~1123K)の溶接金属中の δ -フェライト変態挙動をKJMAの式で表し, n の値が0.43~0.64の範囲にあることを示した知見も

Fig. 5. Temperature dependence of k values (No. 1, 3).

ある¹⁸⁾。 δ -フェライトの溶解は δ -フェライトの形態や鋼種, 熱処理温度などに依存することも考えられる。

KJMAの式における速度定数 k は下記のように表される。

$$k = k_0 \exp(-Q/RT) \dots\dots\dots (4)$$

k_0 : 定数 Q : 活性化エネルギー R : 気体定数
 T : 絶対温度

Fig. 5にNo. 1, 3における速度定数 k と $1/T$ の関係を示すが, 比較的よい相関が得られ, この傾きより δ -フェライト溶解の活性化エネルギーを求めることができる。Fig. 2の切片 $n \log(k)$ より速度定数 k を求めるが, ここでは回帰分析の誤差を考慮して, $n=0.6\sim 0.8$ の範囲の値のみを対象とした。今回の実験結果より, No. 1およびNo. 3における活性化エネルギーとして238, 256 kJ/molが得られた(平均値は247 kJ/mol)。 γ 相におけるCr, Niの拡散の活性化エネルギーはおおの264, 273 kJ/mol¹⁹⁾, δ 相におけるCr, Niの拡散の活性化エネルギーはおおの239, 242 kJ/mol¹⁹⁾であり, 今回得られた値は δ 相のものに比較的近いレベルにあることを確認した。なお, Kinoshitaら⁹⁾は δ -フェライト溶解の活性化エネルギーとして約247 kJ/molを得ており, 本実験結果と同じレベルである。

3.3 デンドライト二次アーム間隔と熱処理温度の影響

Fig. 6にスラブ厚が異なる3種のスラブにおける δ -フェライト溶解挙動を比較した結果を示す(温度は1473K)。スラブ厚が薄く, デンドライト二次アーム間隔が小さいほど, δ -フェライトの溶解速度が大きい。Fig. 3と同様にKJMAの式で整理して, n および k の値をまとめた結果をTable 3に示す。反応形態を表す n の値に大きな差は認められない。

Fig. 6. Dissolution of δ -ferrite, fitted by KJMA equation (No. 1-3).

Table 3. The values of n and k in SUS304 slabs at 1473K.

	Thickness of slab (mm)		
	No.1, 143	No.2, 210	No.3, 236
n	0.49	0.51	0.55
k	4.0×10^{-3}	2.7×10^{-3}	2.1×10^{-3}

Fig. 7. Relationship between dissolution time to 1.0% δ -ferrite and secondary dendrite arm spacing.

次に初期 δ -フェライト量を5.0%と統一して、(3)式から残留 δ -フェライト量が1.0%になる時間を求め、比較した。Fig. 7にデンドライト二次アーム間隔(S_{II})と1.0%になるために必要な熱処理時間の関係を示す。デンドライト二次アーム間隔が細かい組織ほど、拡散距離が短く、 δ -フェライトの溶解速度が大きいと考えられる。つまり、凝固冷却速度が大きいほうが δ -フェライト溶解に有利になる¹⁵⁾。ミクロ偏析の均質化では均質化時間はアーム間隔の二乗に比例、拡散係数に反比例することが知られており²⁰⁾、 δ -フェライトの溶解に関しても同様の結果が得られている⁹⁾。本実験においてもFig. 7の傾きはアーム間隔のほぼ二乗に比例し、デンドライト二次アーム間隔の影響が大きいことを確認した。Fig. 8に、No. 1およびNo. 3について、(3)

Fig. 8. Iso-thermal dissolution rate of δ -ferrite.

式から残留 δ -フェライト量が1.0%になる熱処理時間を算出した結果を示す。なお、初期 δ -フェライト量は5.0%と仮定した。今回実験した温度範囲では拡散速度の遅い低温ほど、 δ -フェライト溶解が低速になる。また、デンドライト二次アーム間隔が大きい厚手スラブでは、 δ -フェライト溶解に要する時間が長くなることがわかる。図中の点線は δ -フェライトの溶解が拡散係数に反比例すると仮定して、Fig. 1の平衡状態図で δ -フェライト量が1%になるところまで伸ばしたものである。

3.4 マルチフェーズフィールド法による解析

本研究ではMICRESSソフトウェア²¹⁾を用いて、マルチフェーズフィールド法(Multi-phase field method: MPFM)による凝固・変態の解析を実施した。この計算はCALPHADソフトウェアであるThermo-Calc¹²⁾と連携して、相変態の界面駆動力や多成分系の相互拡散係数が評価されている。熱力学および拡散のデータベースはTCFE6およびMOB2²²⁾を用いた。モデルおよび解析方法の詳細は文献23)に記載されている。

初期組成は、No. 1の成分においてCr当量およびNi当量⁴⁾を計算し、3元系のFe-18.85%Cr-11.71%Niとした。また、Table 1に示したデンドライト二次アーム間隔より、Wolfの式²⁴⁾を用いて、凝固冷却速度130 K/sを算出し、一次アーム間隔に関するWolfの式より求めた間隔 $44 \mu m$ を初晶 δ 相の核生成位置に設定した(底部 $Y=0$ の計3カ所、 X 方向の長さ $88 \mu m$ 、核生成温度1728K)。また、デンドライトが成長する Y 方向の温度勾配は250K/cm、長さは $176 \mu m$ として二次元の凝固解析を行った。なお、計算の格子幅は $0.25 \mu m$ 、界面領域幅は4格子とした。計算に用いたデータをTable 4に、 γ 相の核生成に関するパラメータをTable 5に示す。 γ 相は液相と δ 相界面で析出するとした。生成判別時間間隔ごとに界面上の核生成候補点における核生成有無を古典的核生成理論により評価し、新しく生成した γ 相はMPFMの計算に取り込んだ。

Fig. 9に凝固・冷却過程(底部の温度: 1705K, 1689K,

Fig. 9. Distribution of phases during solidification and cooling calculated by multi-phase field method simulating No. 1 experiment of 143 mm in thickness, (a) 0.18 s, 1705K, (b) 0.30 s, 1689K, (c) 1.5 s, 1533K, (d) 4.3 s, 1173K.

Table 4. Data used in the simulation.

Parameter	Value	Ref.
Interface energy	L- δ	2×10^{-5} J/cm ² (20)
	L- γ	3×10^{-5} J/cm ² (20)
	δ - γ	7×10^{-5} J/cm ² (25)
	γ - γ	4×10^{-5} J/cm ² (23)
Interface mobility	L- δ	5×10^{-2} cm ⁴ /J/S (23)
	L- γ	5×10^{-2} cm ⁴ /J/S (23)
	δ - γ	$T \geq 1700$ 1×10^{-4} cm ⁴ /J/S
		$T \geq 1500$ 1×10^{-5} cm ⁴ /J/S
		$T \geq 1100$ 1×10^{-7} cm ⁴ /J/S
	γ - γ	3×10^{-3} cm ⁴ /J/S (23)
Strength of anisotropy	L- δ	0.013 (23)
	L- γ	0.013 (23)
	δ - γ	0 (23)
	γ - γ	0.013 (23)

Table 5. Parameter values in the nucleation model.

Nucleated phase	γ
Position	Liquid / δ interface
Minimum undercooling	1.0 K
Maximum temperature	1703.6 K
Interval of nucleation	0.005 s
Minimum distance between nucleation positions	3.0 μ m
Crystalline orientation angle distribution	-5 ~ +5 Deg.

1533K, 1173K)における相の分布を示す。温度降下に伴って、初晶 δ 相のデンドライトが成長し、引き続いてデンドライト樹間に γ 相が析出し、 δ/γ 変態により γ 相が成長する様子がわかる。なお、図中の線は計算における界面領域を示すもので、粒界に相当する。1173Kにおける δ -フェライト量は6.3 mol%で、スラブの測定値より1%程度高かった。なお、 δ -フェライト量が低い場合は二次元の点算法と磁気法による体積率の値が一致する知見があり⁹⁾、今回は二次元の解析による面積率と測定した体積率を比較することにした。

次に Fig. 9(d)の相・組成分布状態から20K/sで昇温した

Fig. 10. Distribution of phases during heat treatment at 1473K calculated by multi-phase field method, (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 20 min.

後に、1473K×1hの熱処理をした場合について解析を行った。等温熱処理開始時の δ -フェライト量は6.4 mol%であった。Fig.10に熱処理過程における相分布変化の例を示す。また、Fig.11に熱処理過程の δ -フェライトの溶解挙動の計算結果を、Fig. 3の実験データと比較して示す。なお、ここでは実験データの体積率をThermo-Calcにより計算した δ -Feと γ -Feのモル体積により、モル分率に換算してプロットした。 δ -フェライトは熱処理により減少するが、粒子が球状化する様子やデンドライト樹芯および樹間に残存する様子が観察される。計算における δ -フェライト量の推移は実験結果に比べて少し早い、本法による組織予測の有効性を確認できた。Fig. 9(b)より計算のデンドライト二次アーム間隔は10 μ m程度であり、実験データに比べて微細である。前述のように、 δ -フェライトの溶解速度はデンドライト二次アーム間隔に依存するため、さらに精度のよい解析を行うためには、凝固組織の再現性を高めることが重要である。特にデンドライト成長における異方性強度の調整、 γ 相の核生成条件や δ/γ 間の界面モビリティの最適化などを検討すべきと考えられる。

Fig. 11. Relationship between time and residual δ -ferrite content during heat treatment at 1473K.

4. 結言

SUS304・スラブの δ -フェライト溶解挙動を調査・解析し、以下の結果が得られた。

(1) 熱処理過程における δ -フェライト溶解はKolmogorov-Johnson-Mehl-Avramiの式で表すことができる。1373~1473Kの温度範囲では拡散速度の大きい高温ほど溶解速度が大きい。また、 δ -フェライト溶解の活性化エネルギーとして247 kJ/molが得られた。

(2) δ -フェライト溶解速度はデンドライト二次アーム間隔の影響も受け、微細な組織ほど拡散距離が短くなるため、溶解が高速になる。 δ -フェライト溶解時間はデンドライト二次アーム間隔の二乗にほぼ比例する。

(3) マルチフェーズフィールド法を用いて熱処理過程 δ -フェライト溶解挙動の解析を行い、本法による組織予測

の有効性を確認できた。

文 献

- 1) S.Kato, H.Yoshida and N.Chino: *Tetsu-to-Hagané*, **63** (1977), 1681.
- 2) K.Hoshino and Y.Uematsu: *Tetsu-to-Hagané*, **64** (1978), A211.
- 3) T.Kawasaki, I.Takada, H.Ohtsubo and S.Suzuki: *Kawasaki Steel Giho*, **17** (1985), 306.
- 4) M.Ueda, M.Abe, M.Tsuchinaga, H.Tsuboi, H.Takeuchi and S.Yamaguchi: *Seitetsu Kenkyu*, **333** (1989), 1.
- 5) J.H.Decroix, A.M.Neveu and R.J.Castro: Proc. of the Conf. on Deformation Under Hot Working Conditions, The Iron and Steel Institute London, (1968), 135.
- 6) L.Myllykoski and N.Suutala: *Met. Technol.*, **10** (1983), 453.
- 7) M.Saitoh, M.Imamura and Y.Itoh: *Denki Seiko (Electr. Furn. Steel)*, **53** (1982), 179.
- 8) Y.Uematsu, T.Fujimura and K.Hoshino: *Nisshin Steel Tech. Rep.*, **47** (1982), 25.
- 9) Y.Kinoshita, S.Takeda and H.Yoshimura: *Tetsu-to-Hagané*, **65** (1979), 1176.
- 10) T.Mase: *The Sumitomo Search*, **3** (1970), 31.
- 11) F.Czerwinski, A.Brodtko, J.Y.Cho, A.Zielinska-Lipiec, J.H.Sunwoo and J.A.Szpunar: *Scr. Mater.*, **37** (1997), 1231.
- 12) B.Sundman, B.Jansson and J.O.Anderson: *CALPHAD*, **9** (1985), 153.
- 13) S.Fukumoto and Y.Fukuda: *CAMP-ISIJ*, **15** (2002), 1297.
- 14) S.Takayama, T.Fujimoto and A.Matsunawa: *Trans. JWRI*, **14** (1985), 123.
- 15) S.K.Kim, Y.K.Shin and N.J.Kim: *Ironmaking Steelmaking*, **22** (1995), 316.
- 16) F.S.Ham: *J. Phys. Chem. Solids*, **6** (1958), 335.
- 17) Y.Nakao, K.Nishimoto and K.Ohtani: *Q. J. Jpn. Weld. Soc.*, **2** (1984), 61.
- 18) R.G.Thomas and D.Yapp: *Weld. J.*, **57** (1978), 361s.
- 19) Metal Databook, ed. by Japan Institute of Metal, Maruzen, Tokyo, (1993), 20.
- 20) W.Kurz and D.J.Fisher: Fundamentals of Solidification, Trans. Tech. Publication, Aedermannsdorf, Switzerland, (1989), 292.
- 21) I.Steinback, F.Pezzola, B.Nestler, M.Seesselberg, R.Prieler and G.J.Schmitz: *Physica D*, **94** (1996), 135.
- 22) A.Borgenstamm, A.Engström, L.Höglund and J.Ågren: *J. Phase Equilib.*, **21** (2000), 269.
- 23) S.Fukumoto and S.Nomoto: *J. Jpn. Inst. Met.*, **72** (2009), 502.
- 24) M.Wolf: *Ironmaking Steelmaking*, **13** (1986), 258.
- 25) L.H.VanVlack: *Trans. AIME*, **191** (1951), 251.