

論 文

マルチフェーズフィールド法によるSUS304スラブ中の δ フェライト量の予測

川 越 崇 史*

Prediction of δ Ferrite Content in SUS304 Slab by Multi-Phase Field Method

Takafumi Kawagoe

Synopsis:

Solidification structure of stainless steels have a influence on material characterization. Therefore, it is important to control microstructure from the viewpoint of manufacturing and quality.

In this report, we predicted a δ phase in SUS304 slab of the range of processes from continuous casting to reheating before hot rolling by using the multi-phase field(MPF) method.

The simulation results of δ ferrite content in SUS304 slab under solidification indicated the maximum value of 80% at 1430°C, thereafter, δ ferrite content decreased while being cooled. It was confirmed that the simulation results of δ ferrite content at 1020°C were in good agreement with the measured values.

The simulation results of δ ferrite content after heat treatment were in good agreement with the measured values. Moreover, the increment of δ ferrite in the initial stage of heat treatment was able to be also predicted by MPF method.

By analyzing the MPF method under the conditions of the actual secondary dendrite arm spacing and slab cooling conditions, it is possible to predict phase transformation during solidification and heat treatment of SUS304.

1. 緒 言

ステンレス鋼の金属組織は、材質特性に大きな影響を及ぼすため、組織制御を行うことは、製造上や品質上の観点だけでなく、プロセス開発、および材料開発の観点からも重要な技術である。

例えば、SUS304においてAs Castスラブの状態では非平衡に残存するデルタ(δ)フェライトは、熱間加工性を改善することが知られている¹⁾。これは、オーステナイト(γ)相に比べて δ 相の方がSやPの固溶度が大きいこと、S、Pの粒界偏析を抑制し、延性を改善するためであると考えられている。

その他、シグマ相、Laves相、炭化物および窒化物などの生成・消失挙動も、製造性や材料特性を把握するために重要である。

これらの組織変化の組成依存性や温度依存性を早急か

つ正確に把握するためのツールの一つとして、組織予測シミュレーション技術が活用されている。

フェーズフィールド法²⁾は凝固組織予測シミュレーションの一つとして知られており、近年、多相系・多成分系の組織予測シミュレーションが可能なマルチフェーズフィールド(Multi-Phase Field: MPF)法³⁾へと発展してきている。この背景には、データベースの整備が進みThermo-Calcなどの計算状態図(Calculation of Phase Diagram: CALPHAD)の信頼性が向上したことで、実用合金では任意の組成の平衡状態図の作成が可能となってきたことがある。

汎用のMPF法計算プログラムMICRESSでは、熱力学データベースおよび拡散データベースと連携して計算することにより、多相系・多成分の非平衡状態での組織予測シミュレーションが可能となっており、福元ら^{4)~6)}によりSUS304の凝固時や再加熱時の δ フェライトについての解析も報告されている。しかし、これらの報告例は、

*技術研究所 ステンレス・高合金研究部 材料プロセス研究チーム 主任研究員

冷却速度が12.5~130°C/sのスラブ表層部や溶接金属に相当する部分の解析であり、連続鋳造スラブの内層側の冷却速度が遅い部分に相当する解析の報告例は見当たらない。製品の製造性や材料特性には、スラブ表面だけでなくスラブ内層部の組織も影響を及ぼすため、学術的な観点だけでなく実用的な観点からも、スラブの内層側の組織予測が可能な技術の開発が望まれる。

そこで本報告では、MPF法計算プログラムMICRESSを用い、連続鋳造から熱延前再加熱までのプロセスでのSUS304スラブ表層から各位置における δ フェライトを予測することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 スラブの δ フェライトの調査方法

SUS304の連続鋳造スラブ(厚み:200mm)より試験片を採取し、 δ フェライトの実測値を測定した。Table 1に供試材の化学成分値を示す。試験片はスラブ幅中央部より採取し、鋳造方向に平行な断面を切り出し鏡面仕上げを施した後に、スラブ表層5mmから100mmまでの範囲において、フェライトスコープ(フィッシャー・インストルメント製MP30)を用いてAs Castスラブの δ フェライト量の測定を行った。さらに、サンプルにシュウ酸電解エッチングを施した後にデンドライト二次アーム間隔(S_2)の測定を行った。

Table 1 Chemical compositions of specimen (mass%)

Alloy	C	Si	Mn	Ni	Cr	N
SUS304	0.044	0.42	0.80	8.06	18.26	0.039

熱延前再加熱後の状態をラボ的に再現するために、As CastをAr雰囲気中にて1200°Cで10minおよび60minの熱処理を行った。熱処理後のサンプルはAs Castと同様に、鏡面仕上げを施した後に、フェライトスコープを用いて δ フェライト量の測定を行った。

さらに、EPMA(日本電子製JXA-8500F)を用いてAs Castおよび熱延前再加熱後の δ 相のCr量とNi量の定量分析を行った。

2.2 解析方法

2.2.1 MPF法

MPF法の時間発展方程式は(1)式で与えられる。

$$\frac{\partial \phi_\alpha}{\partial t} = \sum_{\beta=1}^n M_{\alpha\beta} \left\{ \sigma_{\alpha\beta} \left[(\phi_\beta \nabla^2 \phi_\alpha - \phi_\alpha \nabla^2 \phi_\beta) + \frac{\pi^2}{2\eta^2} (\phi_\alpha - \phi_\beta) \right] + \frac{\pi}{\eta} \sqrt{\phi_\alpha \phi_\beta} \cdot \Delta G_{\alpha\beta} \right\} \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 ϕ_α は α 相の存在比率、 n は相の数、 $M_{\alpha\beta}$ は α/β 界面の界面モビリティ、 $\sigma_{\alpha\beta}$ は α/β 界面の界面エネルギー、 η は界面厚み、 $\Delta G_{\alpha\beta}$ は $\alpha\beta$ 二相間の界面移動の駆動力である。なお、 ϕ_α は、 $\sum_{\alpha=1}^n \phi_\alpha = 1$ の条件が設けられている。

また、溶質の拡散方程式は、(2)式で与えられる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\sum_{\alpha=1}^n \phi_\alpha D_\alpha \nabla C_\alpha \right) \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 D_α は α 相の相互拡散係数、 C_α は α 相中の成分のモル分率である。

MPF法の解析には、汎用MPF法計算プログラムMICRESS(ACCESS社製)を用いた。MICRESSでは、界面移動の駆動力と相互拡散係数をそれぞれCALPHADのデータベースに参照しながら並行して計算が可能であるという特徴がある。本報告では、熱力学データベースとしてTCFE6(Thermo-Calc社製)、拡散データベースとしてMOB2(Thermo-Calc社製)を用いて解析を行った。

2.2.2 非平衡凝固解析方法

解析には、Table 1に示す供試材の化学成分値を用いた。Fig. 1にThermo-Calcを用いた供試材の平衡凝固計算結果を示すが、供試材は初晶が δ 相で凝固中に γ 相が生成することがわかる。

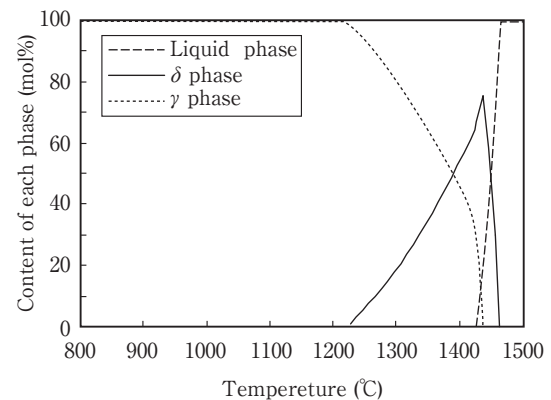


Fig. 1 Thermodynamic calculations of phase equilibrium of SUS304.

Fig. 2 に dendrite の模式図と解析エリアを示す。MPF法では、広大な領域の dendrite 凝固シミュレーションが可能であるが、本報告では冷却速度が遅いスラブ内層側の解析を行うため、 dendrite 二次アーム樹

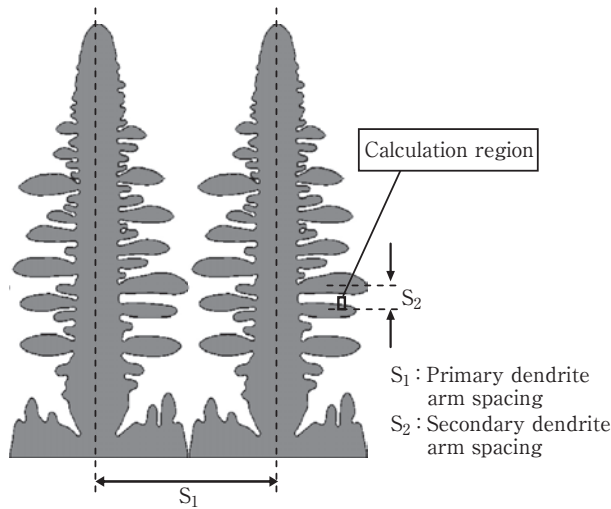


Fig. 2 Schematic illustration of dendrite and calculation region.

間部の領域を解析エリアとした。Fig. 3 に非平衡凝固解析の解析エリアの模式図を示す。解析の初期条件は、全エリアを液相とし、解析エリアの右下および左下に δ 相が核生成する条件とした。解析エリアは、横軸を $5\mu\text{m}$ 、

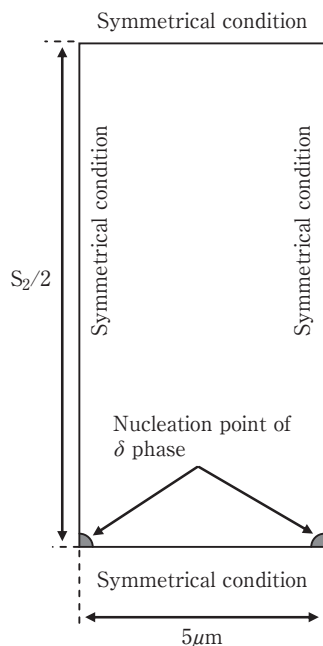


Fig. 3 Schematic illustration of calculation region size and boundary conditions.

縦軸を S_2 の1/2とした。解析温度範囲は、 δ 相が核生成する 1461°C を解析開始温度とし、解析終了温度を 800°C とした。また、解析の格子幅を $0.25\mu\text{m}$ とし、界面領域幅は4格子とした。

スラブの冷却条件は、連続铸造時の铸造速度および二次冷却帯の冷却条件をもとに一次元凝固解析⁷⁾にて計算した。

Table 2 に界面エネルギー、界面モビリティ、およびそれらの異方性係数の値を示すが、これらの値は文献値⁴⁾を用いた。

Table 2 Interface energy and interface mobility used in the simulation

Parameter	Value	Strength of anisotropy	
Interface energy	L/δ	$2 \times 10^{-1} (\text{J}/\text{m}^2)$	0.01
	L/γ	$3 \times 10^{-1} (\text{J}/\text{m}^2)$	0.01
	δ/γ	$7 \times 10^{-1} (\text{J}/\text{m}^2)$	0
	γ/γ	$4 \times 10^{-1} (\text{J}/\text{m}^2)$	0.013
Interface mobility	L/δ	$5 \times 10^{-10} (\text{m}^4/\text{Js})$	0.013
	L/γ	$5 \times 10^{-10} (\text{m}^4/\text{Js})$	0.013
	δ/γ	$3 \times 10^{-12} (\text{m}^4/\text{Js})$	0
	γ/γ	$3 \times 10^{-11} (\text{m}^4/\text{Js})$	0.013

Table 3 に γ 相の核生成条件を示す。核生成場所は液相/ δ 界面、過冷度の最小値を 1°C 、核生成温度域の上限は平衡状態で γ 相が生成する 1432°C 、核生成温度域の下限は 1377°C 、核の方位はランダム設定とした。なお、広大な領域の dendrite 凝固シミュレーション^{4)~6)}では、核生成条件の核生成数の上限、核生成チェック周期、および核間の距離を厳密に設定する必要があるが、本解析は解析領域が狭く、これらの条件が解析結果に及ぼす影響が小さい。そのため核生成数の上限、核生成チェック周期、核間の距離については、任意の値を用いて解析を行った。

Table 3 Parameter values in the nucleation model

Nucleated phase	γ
Position	Liquid/ δ interface
Minimum undercooling	1.0°C
Maximum temperature	1432°C
Minimum temperature	1377°C
Crystalline orientation angle distribution	Random

2.2.3 熱延前再加熱の解析方法

Fig. 4 に熱延前再加熱解析エリアの模式図を示す。解析エリアは一次元モデルを用い、横軸を1分割とし、縦

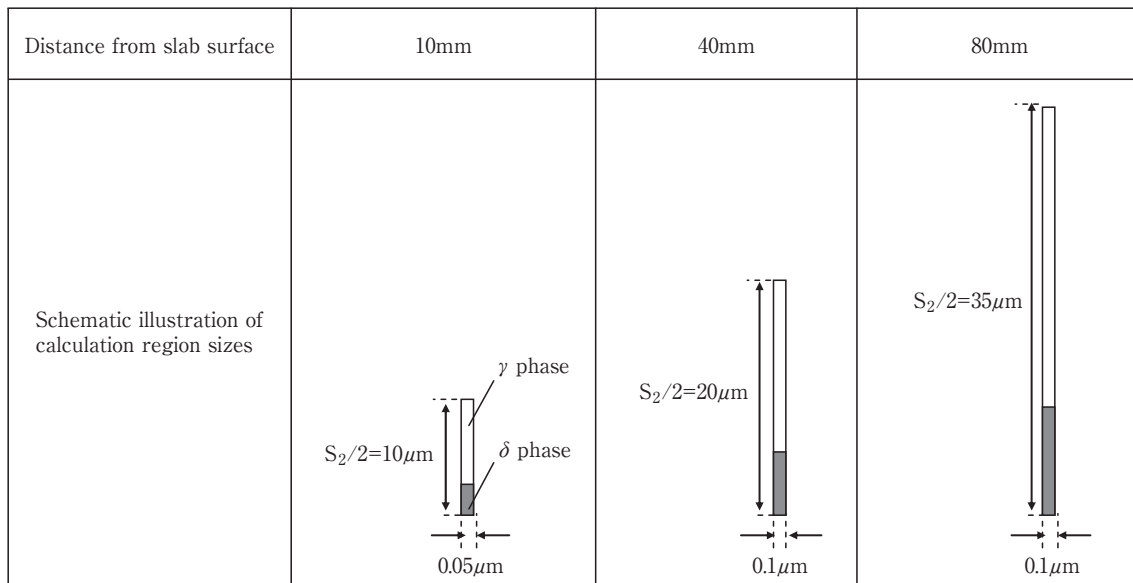


Fig. 4 Schematic illustration of calculation region size used in reheating simulation.

軸は凝固解析と同様に S_2 の1/2とした。解析精度を高くする目的で縦軸の分割数を200以上とし、解析の格子幅を表層10mmでは $0.05\mu\text{m}$ 、表層40mmおよび80mmについては $0.1\mu\text{m}$ と設定し、界面領域幅は4格子とした。再加熱解析の相の比率や組成の初期値は非定常凝固解析結果を使用した。

Fig. 5 に再加熱解析の昇温条件を示す。計算開始温度を 1000°C 、昇温速度を $10^\circ\text{C}/\text{s}$ で 1200°C まで加熱し、その後、 $1200^\circ\text{C} \times 60\text{min}$ の等温保持する条件での解析を行った。再加熱解析の温度域では液相が存在せず δ 相と γ 相の二相状態での解析となるため、界面エネルギーや界面モビリティの値はTable 2の液相との相互作用を無視した値を用いた。また、 γ 相は新たに核生成しない条件で解析を行った。

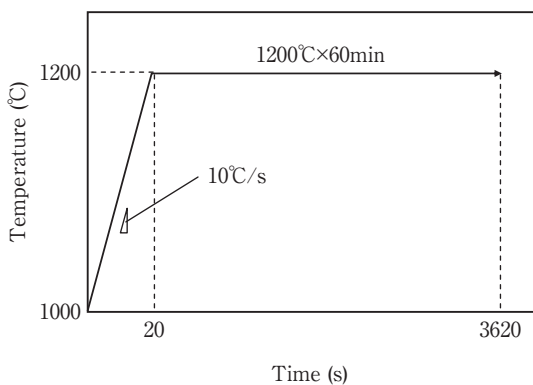


Fig. 5 Heating curve used in reheating simulation.

3. 結果および考察

3.1 非平衡凝固時の δ フェライトの挙動

Fig. 6 にスラブ幅中央部のスラブ厚み方向の δ フェライト量の変化を示す。 δ フェライト量はスラブ表層10mmおよび80mmの位置で極大値、また、スラブ表層40mmの位置で極小値を示す分布であった。そこで、表層から10mm、40mm、80mmの位置を解析対象とした。

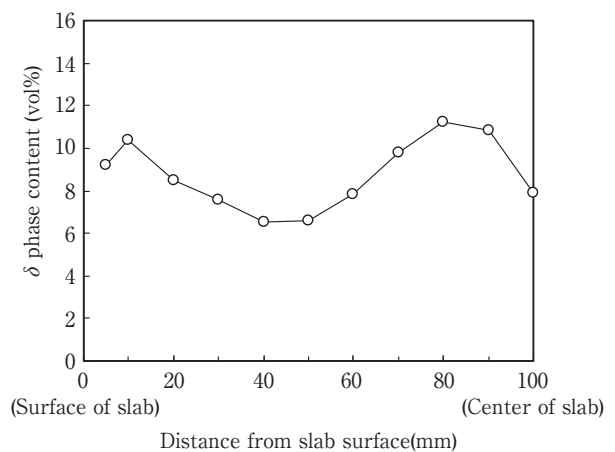


Fig. 6 δ phase content with distance from slab surface in SUS304 as cast slab.

Table 4 にスラブ各位置の S_2 の測定値を示す。表に示すように、 S_2 の測定値は、スラブ表層10mmでは20 μm 、スラブ表層40mmでは40 μm 、スラブ表層80mmでは70 μm であった。

Table 4 Secondary dendrite arm spacing of SUS304 as cast slab

Distance from slab surface (mm)	Secondary dendrite arm spacing (μm)
10	20
40	40
80	70

Fig. 7 に一次元凝固解析によって求めたスラブ表層10mm, 40mm, 80mmの位置の冷却条件を示す。本報告はスラブ内層側の解析のため凝固時の平均冷却速度は0.1~2 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ であり、福元らの報告例^{4)~6)}と比較して、冷却速度が遅い解析条件である。実スラブで測定したこれらのデータを用いて、MPF法による非平衡凝固解析を行った。

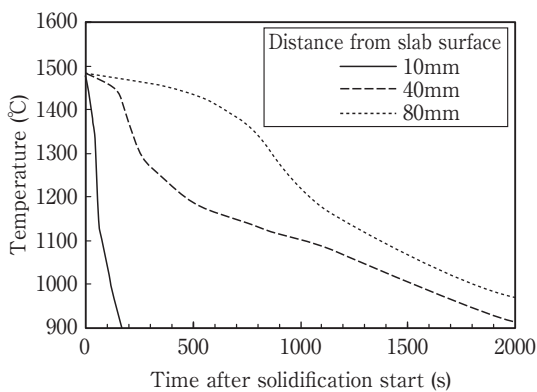


Fig. 7 Cooling curves of continuous casting slab.

Fig. 8 にSUS304のスラブ表層10mm, 40mm, 80mmにおける δ フェライト量の変化の解析結果およびAs Castスラブの実測値を示す。 δ フェライト量は凝固中に γ 相の核生成が開始される1430 $^{\circ}\text{C}$ 付近で80%程度の最大値を示し、以後温度低下に従い減少する挙動を示す。1020 $^{\circ}\text{C}$ での δ フェライト量の解析結果は実測値とほぼ一致した。その理由の考察を以下に述べる。

Fig. 9 に非平衡凝固時の δ 相中のCr量およびNi量の解析結果およびEPMAによる実測値を示す。CrとNiの解析結果と実測値が同時に一致する温度はなかったことから、CrおよびNiの実測値と解析結果の差が最も小さくなる温度を最小二乗法により求めたところ1020 $^{\circ}\text{C}$ とな

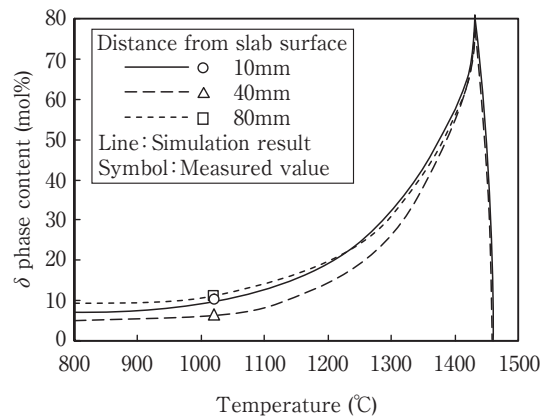


Fig. 8 Change of δ phase content in SUS304 slab during solidification.

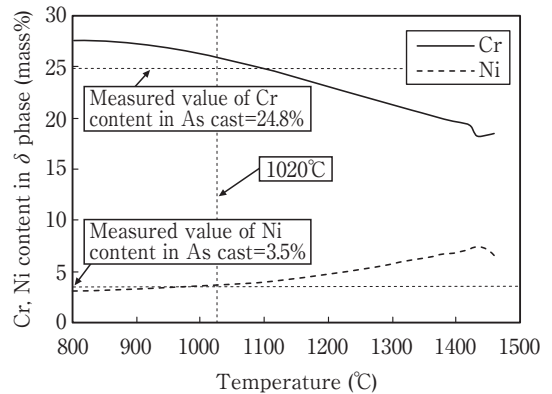


Fig. 9 Change of compositions in δ phase during solidification. (10mm distant from slab surface)

った。解析においては1000 $^{\circ}\text{C}$ 以下でもCr, Niが拡散し、 δ フェライト量に変化しているが、実際には1020 $^{\circ}\text{C}$ 以下でのCr, Niの拡散は解析よりも遅く、 δ フェライト量の変化は少ないと考えられる。以上のことから、本解析では1020 $^{\circ}\text{C}$ をAs Cast相当とする。

Fig. 6 に示したとおり、As Castスラブの δ フェライト量の実測値はスラブ表層10mmおよび80mmの位置で極大値、スラブ表層40mmの位置で極小値を示す分布をしているが、MPF法でこの傾向が再現できた。この挙動について元素の拡散の観点から考察を行った。

δ フェライトの消失には、元素の拡散距離と拡散時間が影響し、それぞれ、 S_2 と冷却速度が影響している。

スラブ表層10mmでは S_2 は20 μm と小さいが、冷却速度が速いため元素の拡散に十分な時間がなかった結果 δ フェライト量は残存したと考えられる。

また、スラブ表層80mmは冷却速度が遅いが、 S_2 が70 μm と大きいため元素が十分に拡散できなかった結果 δ フェ

ライト量は残存したと考えられる。

一方、極小値を示したスラブ表層40mmについては、Fig. 7に示したとおり1300℃付近までの冷却速度はスラブ表層80mmよりも速いが、1300℃より下の温度域ではスラブ表層80mmと同程度まで冷却速度が遅くなる。しかも、 S_2 は40 μ mでスラブ表層80mmよりも小さいため元素が十分に拡散可能となった結果 δ フェライト量は消失しやすかったと推察される。

以上のように、 S_2 と冷却条件を実スラブに対応した条件で解析することにより、スラブ表層から各位置における δ フェライト量の予測が可能である。

3.2 熱延前再加熱時の δ フェライトの挙動

前項で述べたとおり、1020℃の時点の解析結果をAs Cast相当の初期値として、熱延前再加熱解析を行った。

Fig.10に熱延前再加熱時のスラブ表層から10mm, 40mm, 80mmの δ フェライト量の変化の解析結果および実測値を示す。各位置とも解析結果は加熱時間10minおよび60minの実測値と近い値を示した。また、スラブ表層側よりもスラブ中心側の方が加熱後の δ フェラ

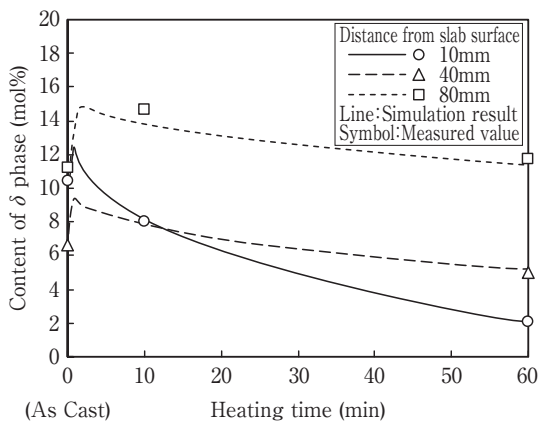


Fig.10 Change of δ phase content in SUS304 slab during heat treatment at 1200°C.

イト量が減少しにくい傾向も再現できた。Table 5に1200℃×60min加熱後の δ 相のCr量およびNi量の値を示す。表から再加熱後の δ 相の組成についても解析結果は実測値と近い値を示していることがわかる。

Fig. 1に示したように、熱延前再加熱温度の1200℃は γ 相が単相となる領域で δ フェライト量は減少すべき温度であるが、Fig.10の解析結果と実測値のいずれも熱延前再加熱の初期段階では δ フェライト量が一旦増加する現象を示している。この現象は、Abeら⁸⁾によっても報告

Table 5 Cr, Ni contents in δ phase in SUS304 slab after 60min heating (mass%) (80mm distant from slab surface)

	Cr	Ni
Simulation result	23.3	5.1
Measured value	22.8	4.9

されている。加熱初期の非平衡状態においては、Fig. 8, Fig. 9で示した δ フェライトの量および組成が安定であると考えられ、1200℃に加熱することで、一旦 δ フェライト量が増加したと推察される。

以上の結果から連続鋳造から熱延前再加熱までのプロセスにおける δ フェライト量と溶質元素の挙動は、MPF法により予測が可能であることを明らかにした。MPF法によるシミュレーションは、SUS304の凝固時や熱処理時における組織変化の予測に適した手法と考えられる。

4. 緒言

本研究では、MPF法計算プログラムMICRESSを用い、連続鋳造から熱延前再加熱までのプロセスでのSUS304スラブ表層から各位置における δ フェライトを予測し、以下の知見を得た。

- (1) 非平衡凝固解析において、スラブ表層から各位置の δ フェライト量の解析結果は γ 相の核生成が開始される1430℃付近で80%程度の最大値を示した後、温度低下に伴って減少し、1020℃でAs Castスラブの実測値と一致する。 δ 相の組成も1020℃の解析結果は実測値と近い値を示す。
- (2) 熱延前再加熱の解析において、スラブ表層から各位置の δ フェライト量の解析結果は、実スラブの実測値と近い値を示し、スラブ表層側よりもスラブ中心側の方が加熱後の δ フェライト量が減少し難い傾向や、再加熱初期段階で δ フェライト量が一旦増加する現象も再現できた。また、加熱後の δ 相のCr量とNi量の解析結果も実測値と近い値を示す。
- (3) 凝固組織のデンドライト樹間部分を解析エリアとし、 S_2 と冷却条件を実スラブに対応した条件でMPF法による解析を行うことにより、SUS304の連続鋳造から熱延前再加熱までのプロセスにおける δ フェライトの予測が可能である。MPF法はSUS304の凝固時や熱処理時における組織変化の予測に適した手法と考えられる。

参考文献

- 1) 小関 敏彦, 小川 忠雄 : 溶接技術, 37, (1989), 154.
- 2) 高木 知弘, 山中 晃徳 : フェーズフィールド法, 養賢堂, 東京, (2012).
- 3) J.Tiaden, B.Nestler, H.J.Diepers, I.Steinbach : Physica D115 (1998), 73.
- 4) 福元 成雄, 野本 祐春 : 日本金属学会誌, 73 (2009), 502.
- 5) 福元 成雄, 井上 裕滋 : 溶接学会論文集, 29 (2011), 197.
- 6) 福元 成雄, 岩崎 祐二, 本村 洋, 福田 義盛 : 鉄と鋼, 97 (2011), 467.
- 7) 香月 淳一, 八島 幸雄, 長谷川 守弘, 金近 洋二, 深見 泰民 : 日新製鋼技報, 73 (1996), 1.
- 8) M.Abe, T.Takashita, M.Ueda, S.Yamaguchi and F. Kurosawa : Proceedings of International Conference on Stainless Steel, (1991), 661.