

論 文

UDC 669.14.018.8 : 669.15'24'26-194.56 : 621.746.047 : 669.14-412 :
669.112.227.1 : 669.112.228.1 : 621.746.0118-8 ステンレス鋼の連铸スラブにおける δ フェライトの
オーステナイトへの溶け込みについて*

木下 凱雄**・竹田 誠一**・義村 博**

On the Dissolution of δ -ferrite into Austenite in Continuously
Cast Slabs of 18-8 Stainless Steel

Yoshio KINOSHITA, Seiichi TAKEDA, and Hiroshi YOSHIMURA

Synopsis:

Dissolution of δ -ferrite into austenite in the annealing temperature range of 1 050 to 1 250°C for 18-8(SUS304) stainless steel continuously cast slabs has been studied experimentally together with numerical calculation of diffusion model.

(1) Secondary dendrite arm spacing (S_{II}) increased approximately linearly with the distance from slab surface. δ content as cast did not increase linearly. At 1/4 thickness of slabs, it had minimum point which may be caused by reheating in the slab making process.

(2) At the early stage of annealing, δ content increased. It was explained by diffusion model.

(3) The logarithm of dissolution rate decreased approximately linearly with decreasing δ content except the initial and final stages of annealing. Apparent activation energy was about 60 kcal/mol, which was nearly the same as the activation energy for diffusion in γ -phase.

(4) The relation between δ content and $\log(t/S_{II}^2)$, where t is virtual annealing time which is compensated by addition of modified reheating time in the slab making process, is nearly the same at any S_{II} on the same temperature. The calculated result agrees with these relations except the final stage of annealing, where the dissolution rate of the experiment is slower than the calculation.

1. 緒 言

18-8 系のオーステナイトステンレス鋼は、初晶が δ フェライト (δ) であり、 δ のままで凝固を完了するか一部包共晶反応を伴って $\delta + \gamma$ で凝固を完了する^{1)~3)}。その後の冷却過程では、 $\delta + \gamma$ の 2 相共存領域を経て常温では γ 単相が平衡組織となるが、実際には全て γ 化せず、取残された δ を一部含んだ非平衡組織となつている。この δ は連铸スラブの凝固割れ、溶接割れ、熱間加工性などと密接な関係があり、鋼塊の製造、加工上重要な因子である。

一方、この δ は再加熱、熱間圧延工程で γ 母相に溶け込み、それと同時に铸造組織中に不均一に分布していた Cr, Ni などの均質化が起こる。その溶け込みに対する報告例をみると、太宰ら⁴⁾ は柱状晶が微細なほど早いとしており、また Kohl⁵⁾ は熱処理条件などの条件に対して δ 量を推測する方法を定性的にモデル図によつて示して

いる。以上のほか、二、三の報告があるが^{6)~8)} 铸造組織との関連などを定量的に取扱つた報告例は見当たらない。

以上の観点から、本研究では SUS 304 の連铸スラブについて、 δ の γ への溶け込みの実験を行い、铸造組織と溶け込み速度との関係を整理するとともに、その溶け込み機構について検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材は 75 t AOD 炉で溶製し Concast 曲げ型連铸機で铸造した 165 × 1585 mm 連铸スラブである。その供

Table 1. Chemical composition (wt%) of steel investigated.

C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	N
0.059	0.70	0.92	8.84	18.49	0.08	0.047

* 昭和 52 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 8 月 1 日受付 (Received Aug. 1, 1977)

** 日本金属工業(株)相模原製造所 (Sagamihara Works, Nippon Metal Industry Co., Ltd. 1-30 Oyama-cho Sagamihara 229)

試材の化学組成を Table 1 に示す。またスラブ表皮から内部にかけてのマクロ偏析を蛍光X線分析により調べたが、いずれの試料にもマクロ偏析はみられなかった。

2.2 加熱処理

铸造状態においてどの試料も、表面からの距離と δ 量との関係が同じであることを確認した後、次の条件で加熱処理を行った。温度は平衡相がほとんど γ 単相となり得る 1050°C, 1150°C, 1250°C とし、時間はそれぞれ 5 min~1440 min とした。加熱処理時間は昇温後の時間とし、昇温には 3 min 要した。冷却は水冷とした。

2.3 δ 量の測定方法

δ 量の測定方法には磁気的方法、点算法、X線回折法などがあるが、それぞれ長所短所があり、現在のところまだ確立された定量法は見当たらない⁹⁾。本研究における δ 量の測定は簡便な磁気法により行い、次のようにして検量線を作製し校正に供した。すなわち、 δ 量の異なる多数の試料について、 δ 相中に炭化物がみられない個所を選んで、点算法の値と磁気法（フェライトスコープ使用）の値との間の回帰式を求めて検量線を作製した。回帰式は x を磁気法で求めた δ 量(%), y を点算法で求めた δ 量(%)とすると $y=1.06x^{0.77}$ で表わされ、相関係数は 0.98 であった。この結果は他の測定者の結果^{9)~10)}と同様に δ 量が低い所では磁気法と点算法の値が一致し、高い所では点算法の値のほうが低い値となっている。なお点算法では光学顕微鏡により、150 倍の倍率で 10 視野の平均値を、また磁気法では 5 点の測定値の平均値を使用した。

2.4 δ の形状観察と濃度分布の測定

δ の形状観察には、光学顕微鏡と JSM-T20 型走査顕微鏡 (SEM) を使用した。SEM の使用は、 δ の立体的な形状を見るため、定電位電解により示差腐食を深く行い、母相上に δ を残し、それを観察した。電解は、98 % H_2SO_4 : 10cc, イオン交換水: 100cc, KCl: 5g の組成の電解液で 65°C にて電位 -0.16V v.s. SCE にて約 4h 行つた。また、X線マイクロアナライザー (EPMA) により、 δ および γ 中での Cr, Ni などの元素の線分析、点分析を行つた。EPMA は JXA-5A型を用い、測定条件は加速電圧 25kV, 試料電流 3×10^{-8} A である。定量分析の場合、濃度の補正はデルタ補正法¹¹⁾を用い、電子計算機で値が収束するまで計算させた。

3. 実験結果

3.1 铸造組織の観察結果

前述のように 18-8 系の铸造組織は、凝固過程とその後の冷却過程での固相変態が複雑で、凝固時のデンド

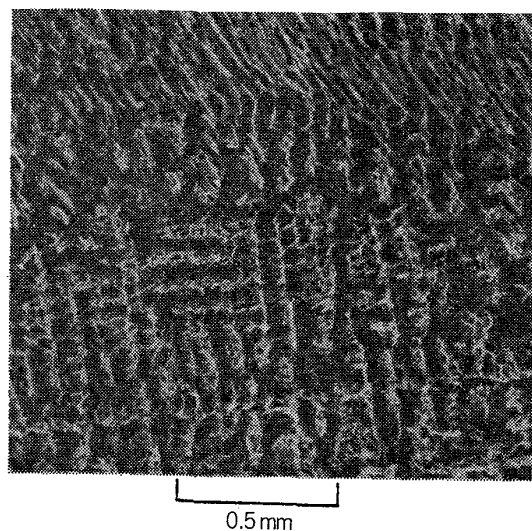


Photo. 1. Scanning electron micrograph of δ -ferrite as remains of cellular dendrite structure revealed by differential etching of potentiostatic electrolysis (as cast, 70mm distant from slab surface).

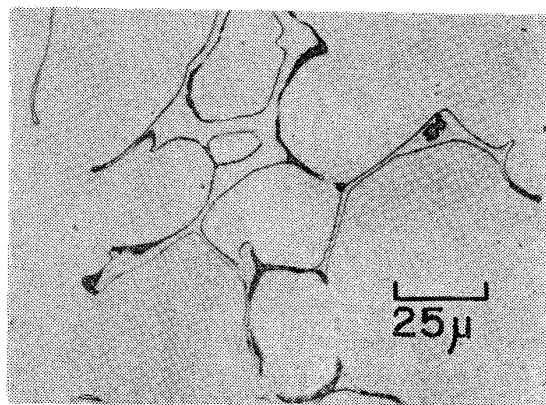


Photo. 2. Chromium carbide precipitated in the δ -phase.

イト組織を再現させることは困難であるといわれている¹²⁾。しかし、初晶は δ であり、初期に凝固するデンドライトアーム部に δ が残存するというように考えることもでき、この δ から凝固の進行状況の推定を行つている報告¹³⁾¹⁴⁾もある。そこで、この点を明確にするために示差腐食組織の SEM による観察を行つた。Photo. 1 はデンドライト部分に δ が残存している明りょうな例であり、1次から2次、3次アームまでを見ることができ、それぞれのアームからは、さらにトゲ状に δ 相が突起していることが観察される。一方、デンドライト状に見えない部分が、Photo. 1 の上側約 1/3 を占めるが、これはデンドライトを斜めに切断しているためと考えられる。立体写真によりさらによく観察してみると、 δ の2次アーム、3次アームは板状につながったセルラーデンドライトの残骸として存在していることがわかつた。

また、Photo. 2 に示すように、 δ , γ 相のほかにも δ 相

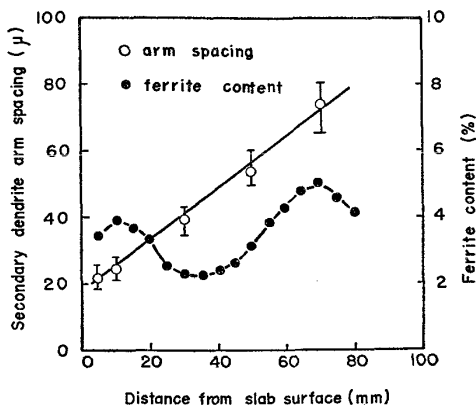


Fig. 1. Secondary dendrite arm spacing and ferrite content changing with distance from slab surface.

中または δ/γ 境界の δ 側と思われる個所に炭化物が析出している¹⁵⁾のが観察された。写真では黒い部分が炭化物である。

3.2 2次アーム間隔と δ 量について

δ の γ への溶け込みに対して凝固組織との関係を明確にする意味で、スラブ表皮から内部にかけてのデンドライト2次アーム間隔 (S_{II}) を測定した。測定位置は superimposed structure¹⁶⁾ が観察できる所で、デンドライトの成長軸の中心を通り少なくとも5本以上の2次アームを含むデンドライト5個以上を測定し、それらの平均値を求めた。測定結果を δ 量とともに Fig. 1 に示す。 S_{II} はスラブ表皮を除き、表皮からの距離が増すにしたがってほぼ直線的に増加している。一方、 δ 量は表皮からの距離につれ増加傾向であるが、30~40mm の個所で少なくなっており、凝固時の平均冷却速度に対応した2次アーム間隔との相関はみられない。この原因として、連铸スラブの場合凝固後の冷却過程でリヒート現象が起こり複雑な熱履歴をたどるため¹⁷⁾、その個所で $\delta \rightarrow \gamma$ 変

態が促進されていることが考えられる。

3.3 加熱処理による変化

3.3.1 δ の形状変化

加熱処理による形状変化を 1250°C 加熱処理試料について、光学顕微鏡および SEM により観察した。Photo.3 は時間とともに铸造時の板状の δ が円柱状、さらには球状に近づいてゆく過程を示している。これらの変化の過程では $S_{II}=73 \mu\text{m}$ の写真のように铸造状態よりも 1250°C \times 10 min 加熱後のほうが δ 相の厚みを増す現象が観察されており、後述の δ 量の測定結果 (Fig. 5) での初期の δ 量の増大現象とよく対応している。なお、前述した炭化物は短時間加熱処理で消失しており、 δ 相の増大に伴い δ 相へ固溶したものと考えられる。

3.3.2 δ , γ の成分変化

Cr, Ni 濃度分布の代表的な例を Fig. 2 に示す。こ

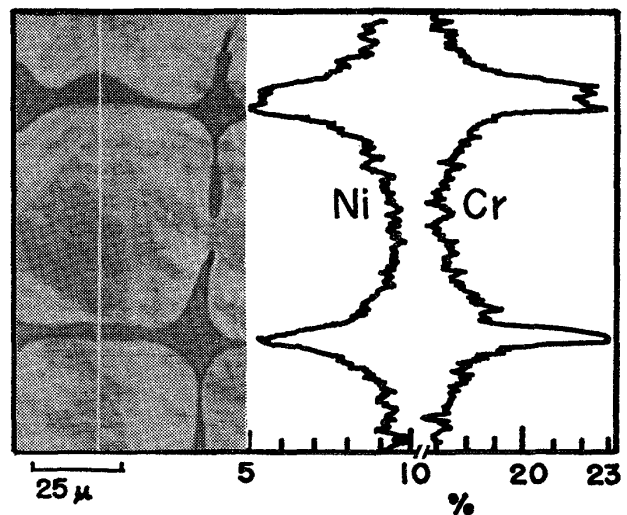


Fig. 2. EPMA line scanning result of δ and γ phase (annealed 1250°C \times 10 min, 70 mm distant from slab surface).

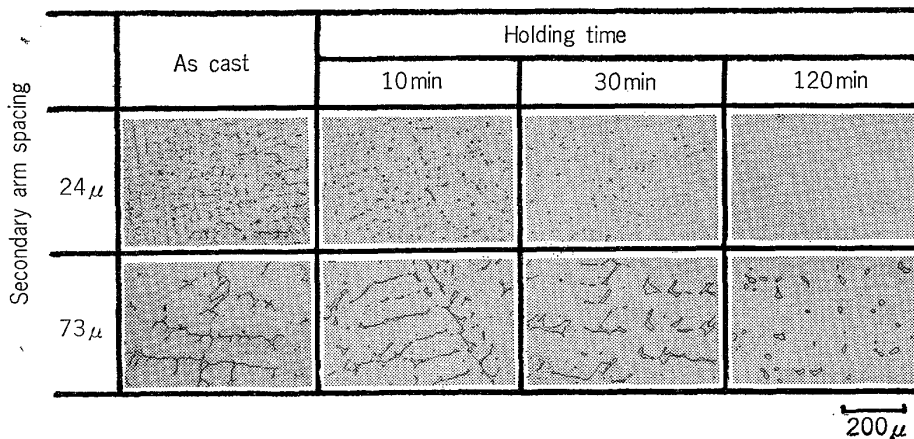


Photo. 3. Morphological change of δ -ferrite during homogenization at 1250°C.

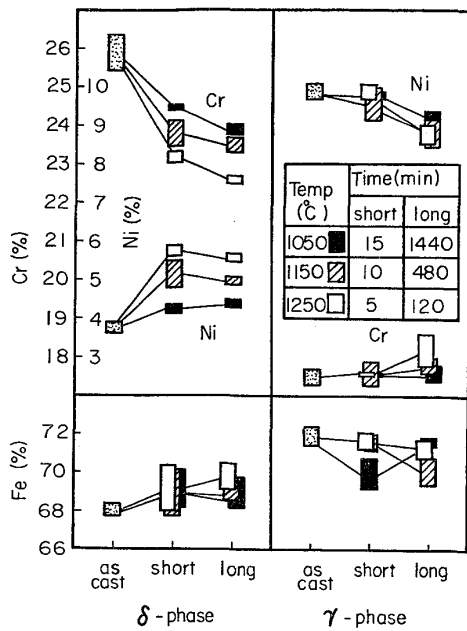


Fig. 3. Chemical composition changes in δ and γ phase by EPMA analysis. Each column represents the mean and the standard deviation of four analyzed points.

これは $1250^{\circ}\text{C} \times 10 \text{ min}$ 試料の表皮から 70 mm の位置での EPMA 線分析結果である。 δ 相中では Cr が高く、 Ni が低い。

また、 δ 、 γ 両相中の Cr, Ni, Fe 濃度の時間的変化を EPMA の定量分析により調べた。 測定にあたっては、スラブ表皮から 70 mm の個所で、 δ についてはなるべく大きな δ 粒の中央部、 γ については δ アームには含まれた γ 中央部を各熱処理温度ごとに短時間と長時間試料について 4 点ずつ点分析を行った。 Fig. 3 にその結果を示す。

δ 相中では Cr 濃度が時間の経過とともに減少しているが、短時間の熱処理である 5 min (1250°C) ~ 15 min (1050°C) までに急速に減少し、長時間熱処理である 120 min (1250°C) ~ 1440 min (1050°C) までのその後の変化はわずかである。 Ni については各温度とも短時間の熱処理で急速に増加している。短時間から長時間にかけての Ni の変化はゆるやかであるが、 1050°C では増加しており、 1150°C 、 1250°C では減少している。なお、Cr, Ni いずれも鑄造状態から短時間熱処理までの変化は高温ほど大きい。

γ 相中央部では短時間では鑄造状態とあまり変わらず、時間の経過とともに Cr 濃度が漸増し、 Ni 濃度が漸減している。

両相の境界濃度を求めることは、 δ の溶解機構を知る上で非常に有益と思われるが、成分濃度の場所的変化が

大きく、十分細かい電子線の照射でも特性 X 線の情報源の直径は大きく¹⁸⁾、そのため δ 、 γ 両相とも精度良く境界濃度を求めることは困難である。したがって、以下のような推定を行った。

まず、 δ 側の境界濃度について考えてみる。 δ 相内の均質化に要する時間は、 δ 相中の拡散係数が大きいことから、かなり短いものと考えられる。ちなみに後述の数値計算結果によれば、 1250°C の $S_{II} = 73 \mu\text{m}$ の個所では 1.8 min で δ 相内がほぼ均一な濃度分布になっている。このことから本研究の場合、ほとんど全ての加熱処理条件で δ 相の中央部の値が境界濃度に等しくなるものと思われる。したがって δ 側の境界濃度を求めるためには、一般に δ 相中央部の濃度を知ればよいことになる。

Fig. 4 に Fe-Cr-Ni 三元状態図中における δ および γ 中の Cr と Ni 濃度の時間的変化を各温度ごとに示す。 1150°C と 1250°C における δ の成分濃度の短時間から長時間への移行は HATTERSLEY らによる溶解度曲線¹⁹⁾にはほぼ平行になっている。 δ/γ 相境界の成分組成は、時間の経過とともに拡散によつて変化してゆくが、両相の相境界の平均組成が δ 、 γ の 2 つの溶解度曲線の間を動く時、両相の平衡組成はそれぞれの溶解度曲線上を動く。また一方、本研究におけるように、Fe, Cr, Ni 以外の成分を含む場合、Fe-Cr-Ni 三元状態図中における溶解度曲線は、他成分の量の大小により、その位置を変えるはずであるが、大きくは変わらず、ほぼ平行にずれるはずである。これらのことは、 δ/γ 相境界において局所平衡が成り立っていることを暗示させる。

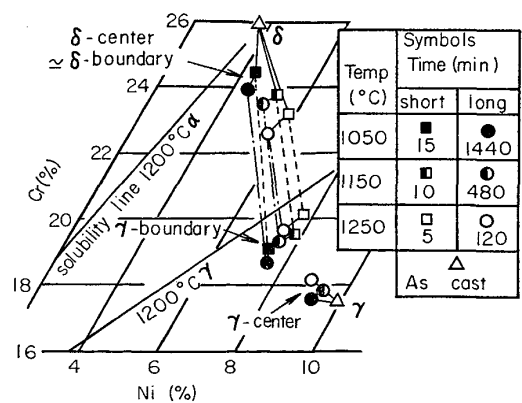


Fig. 4. Chemical composition changes at the center and the boundary of δ and γ phases plotted on Fe-Cr-Ni diagram. Solubility lines are from B. HATTERSLEY, et al¹⁹⁾. Boundary composition of δ may be nearly the same as the center of δ in the annealing condition except $1050^{\circ}\text{C} \times 15 \text{ min}$. Boundary composition of γ are calculated from distribution ratio²⁰⁾ and boundary composition of δ .

一方、1050°Cにおける成分の動きは溶解度曲線に平行ではない。この原因として1250°Cに比べて1150°Cの拡散が10倍以上遅いため、 δ 内での濃度分布が短時間では均一に至っていないことが考えられる。以上のことから1050°Cの短時間のものを除き、 δ 中の成分濃度は境界濃度をも代表しているものと考えられる。

γ 側の境界濃度は、乙黒ら²⁰⁾の報告にある δ と γ の分配比の図から読み取った値がこの場合にもあてはまると近似して δ の濃度から計算した。ただし、乙黒らのデータは1100°Cと1250°Cの2水準のみなので、分配比が温度と直線関係にあるとして、1050°Cと1150°Cの値を計算した。分配比から推定した γ 側の境界濃度は γ 中央部と δ 相の中間の濃度となっており、妥当な値であると思われる。

3.3.3 δ 量の変化

SUS 304についてスラブ表皮から内部にかけて5mm間隔の距離で、 δ 量の時間的変化を各熱処理温度ごとに調べた。その代表的な例として、Fig. 5にスラブ表皮から10mm, 30mm, 50mm, 70mmの各位置についての δ 量の変化を示す。これらの位置でのデンドライト2次アーム間隔は、それぞれ約24 μ m, 39 μ m, 54 μ m, 73 μ mであった。短時間の熱処理では、デンドライト2次アーム間隔の大きい所で铸造組織に比較して δ 量が増大している現象がみられた。さらに時間が経過した場合、 δ 量は時間とともにほとんど0%まで減少し、温度が高いほど δ 量の減少が早くなっている。

Fig. 6で得られたなめらかな曲線を用いて δ 量に対応する δ の溶解速度($-d\delta/dt$)を求めると、Fig. 6のようになり δ 量と溶解速度の対数との間にほぼ直線関係が得られた。また、どの δ 量においても温度が高

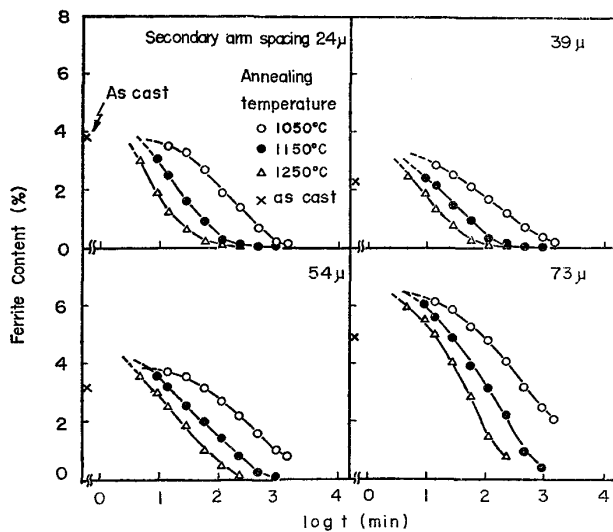


Fig. 5. Change of δ -ferrite content with time.

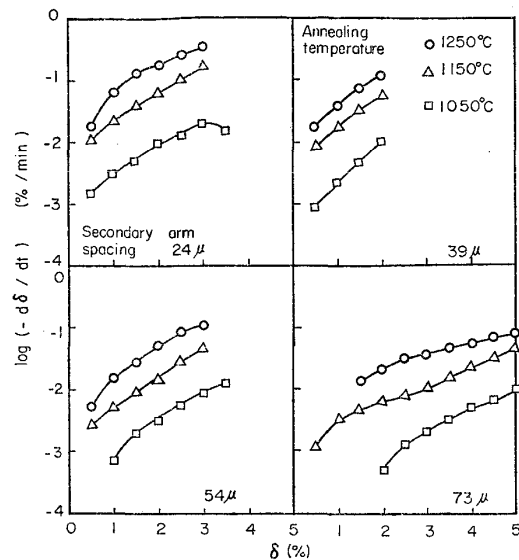


Fig. 6. Relation between dissolution ratio ($-d\delta/dt$) and δ -ferrite content.

なるほど溶解込み速度が大きくなっており、1050°Cと1250°Cとの間で10倍強の溶解込み速度の違いがある。

次にFig. 6のほぼ平行な曲線部分から2次アーム間隔と δ 量と同じ個所を選び、溶解込み速度をアレニウス式 $-d\delta/dt = A \exp(-Q/RT)$ で整理し、見掛けの活性化エネルギー(Q)を求めると、平均値として59 kcal/molが得られた。

4. 拡散モデルによる数値計算

4.1 拡散モデル

δ 相の γ 相への溶解込み機構を明らかにしてゆくために、数式モデルを電子計算機を使用した数値計算によって解くことを試みた。モデルを組み立てるに当たり、次のような近似を設定した。

i) δ の形状は時間の経過とともに板状から円柱状、球状へと変化してゆき、また表面からの距離に対するアーム間隔、大きさも一定ではない。しかし、モデル上では無限の長さを持つ一定の直径の円柱状 δ 相が S_{II} に相当する一定の間隔で二次元的に配列されているとし、原点を δ 相の中心に置いた円柱座標系の方程式を組み立てることとする。

ii) 溶解込み反応を拡散律速とする。したがって、数学的取り扱いの上では δ/γ 界面における $\delta \rightleftharpoons \gamma$ の反応速度が無限大、あるいは δ/γ 界面の移動抵抗が全くないものとする。このような条件が完全に成り立つ場合には、 $\delta \rightleftharpoons \gamma$ の反応は平衡になっており(局所平衡)、境界成分濃度比は平衡分配比に等しいことになる。

iii) 各成分の挙動を同時に示すモデルを解くことは、はなはだ困難なので、単独成分のみに関するモデルとし、成分濃度差の最も大きい Cr または Ni について単独に計算する。

iv) δ/γ 相境界の成分濃度は時間の経過によらず一定とする。

IVの近似に関し若干の考察を加えておく。問題となる系が二元系で、しかも拡散律速ならば、IVの近似は全く正しい。しかし、本研究におけるような三元以上の系に対しては、完全な拡散律速の場合でも、δ/γ 相境界濃度は時間の経過とともに Fig. 4 に示されるような溶解度曲線上を、共役組成を保ちながら動くはずである。しかし、Fig. 4 に示されるようにγ相中央部の濃度と相境界濃度の差に比べ、境界濃度の時間的変化は比較的少ないものと考えられ、IVの条件はある程度の近似を与えるといえよう。

以上の近似条件のもとでは、次のような方程式が組み立てられる。

円柱座標の場合、原点を除けば単相内の拡散方程式は

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \dots\dots\dots (1)$$

で表わされる。ここで、Cはδまたはγ相内の成分濃度を、tは時間を、Dはδまたはγ相中の拡散係数を、rは円柱座標における原点からの距離を表わす。原点においては直角座標系に適用される式から

$$\frac{\partial C}{\partial t} = 2 D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \right)_{r=0} \dots\dots\dots (2)$$

となる。

次に、δ/γ 相境界の移動速度を表わす方程式は1次元または円柱、球座標に対し

$$(C^\delta - C^\gamma)_{r=\xi} \frac{d\xi}{dt} = D r \left(\frac{\partial C^\gamma}{\partial r} \right)_{r=\xi} - D^\delta \left(\frac{\partial C^\delta}{\partial r} \right)_{r=\xi} \dots\dots\dots (3)$$

で表わされる。ここで、添字δ、γはδまたはγ相中の値であることを、ξは相境界の原点からの距離を表わす。

δ円柱の間隔をSとすれば、γ相中央(r=S/2)では

$$\left(\frac{dC}{dr} \right)_{r=S/2} = 0 \dots\dots\dots (4)$$

以上の(1)~(4)式を連立偏微分方程式として、任意の初期条件のもとで解くために、差分方程式による数値解法について検討した。

4.2 数値解法

数値解法に当たり、相境界における濃度の不連続性を避けるために、濃度を活量(a)で置き換えることにし

た。(1)式は次のように活量表現で書き換えられる。

$$\frac{\partial a}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 a}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial a}{\partial r} \right) \dots\dots\dots (5)$$

差分形で表わせば次のようになる。

$$\frac{\Delta a}{\Delta t} = D \left\{ \frac{\Delta(\Delta a / \Delta r)}{\Delta r} - \frac{1}{r} \frac{\Delta a}{\Delta r} \right\} \dots\dots\dots (6)$$

この型の差分方程式を解くには

$$\Delta t = (1/D) (1/k) (\Delta r)^2 \dots\dots\dots (7)$$

となるようにΔtとΔrを選び、(7)式を(6)式に代入する方法が一般的に使われる²¹⁾。ここで、kは定数であるが、計算が収束するための条件はk≥4である。

(7)式を(6)式に代入し整理すると、(8)式が得られる。

$$(\Delta a)_r = \frac{\Delta r}{k} \left\{ \Delta \left(\frac{\Delta a}{\Delta r} \right)_i - \frac{1}{r} (\Delta a)_i \right\} \dots\dots\dots (8)$$

ここで、添字r、tはこれを一定とする偏差分であることを示す。

(8)式を実際に適用するために、δ相中央(原点)からγ相中央部までの距離S/2をn等分し、Δr=S/2nとする。次に、Δr間隔に並ぶ各格子位置の、時間t=tにおける活量を原点から順にa₀, a₁, …, a_i, …, a_nとし、時間t=t+Δtにおける活量をa'₀, …, a'_i, …, a'_nとすると(8)式は次のように書き換えられる。

$$a'_i = \frac{1}{k} \left\{ \left(1 - \frac{\Delta r}{2r} \right) a_{i-1} + (k-2) a_i + \left(1 + \frac{\Delta r}{2r} \right) a_{i+1} \right\} \dots\dots\dots (9)$$

ただし、iは1からn-1の範囲で、かつ相境界近傍を除く。i=0の場合には(2)式から

$$a'_0 = (1/k) \{ 4a_1 + (k-4)a_0 \} \dots\dots\dots (10)$$

となる。i=nの場合には、(4)式を(1)式に代入して∂C/∂t=D(∂²C/∂r²)となるので(11)式が得られる。

$$a_n = (1/k) \{ 2a_{n-1} + (k-2)a_n \} \dots\dots\dots (11)$$

なお、(9)~(11)式においてδ相とγ相ではkの値が異なる。このため、相境界近傍では(9)~(11)式による計算が不能となる。この点をおぎなうために、以下に述べる仮想活量(α)を導入し、相境界前後で同一のkの値を使えるようにし、(9)~(11)式の計算を可能にした。

近似条件のii項によれば、境界濃度は平衡にあるので両相の境界の活量は等しい。すなわち、相境界においては次式が成り立つ。

$$a^\delta = a^\gamma = a_e = f^\delta \cdot C^\delta = f^\gamma \cdot C^\gamma \dots\dots\dots (12)$$

ここで、fは活量係数を表わす。

Fig. 7に、相境界近傍における活量と、仮想活量とを示す。δ相中のΔt時間後の活量a'_jを求めるにはγ相中の活量a_{j+1}に対する仮想活量α_{j+1}を、またγ相中の

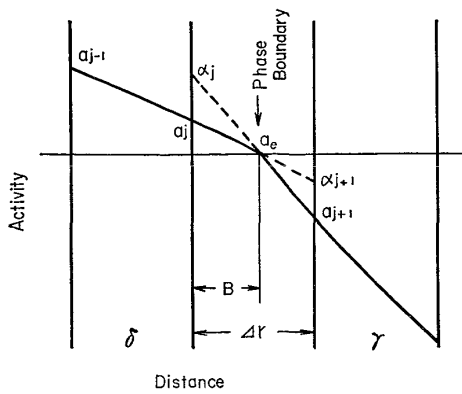


Fig. 7. Virtual activity near phase boundary for numerical calculation.

a'_{j+1} を求めるには δ 相中の a_j に対する α_j を知ればよい。なお相境界においては a と α は等しく、 $a_{r=\xi} = a_e = \alpha_e = \alpha_{r=\xi}$ となる。このことにより、 δ 相中の活量 (a^δ) が連続的に γ 相中の仮想活量 (α^r) へと移つたり、逆に α^r が α^δ へ移ることが可能になる。 α^r は相境界の移動のない定常状態の場合、次の微分方程式を満たす。

$$D^\delta \cdot \frac{1}{f^\delta} \cdot \frac{d\alpha^r}{dr} = Dr \frac{1}{f^r} \cdot \frac{d\alpha^r}{dr} \dots\dots\dots(13)$$

一般的な相境界の移動を伴う場合には(3)式との対応から次のようになる。

$$D^\delta \frac{1}{f^\delta} \left(\frac{d\alpha^r}{dr} \right)_{r=\xi} + (C^\delta - Cr) \frac{d\xi}{dt} = Dr \frac{1}{f^r} \left(\frac{d\alpha^r}{dr} \right)_{r=\xi} \dots\dots\dots(14)$$

(14)式をFig. 7に従い差分方程式に直せば

$$D^\delta \frac{1}{f^\delta} \frac{\alpha_{j+1} - a_e}{\Delta r - B} + (C^\delta - Cr) \frac{\Delta \xi}{\Delta t} = Dr \frac{1}{f^r} \frac{\alpha_{j+1} - a_e}{\Delta r - B} \dots\dots\dots(15)$$

ここで、 B は Fig. 7 に示すように a_j と a_e との両対応位置間の微小距離である。(15)式に(7)式を代入することにより、 α_{j+1} が求まる。

$$\alpha_{j+1} = a_e + \frac{Dr \cdot f^\delta}{D^\delta \cdot f^r} (\alpha_{j+1} - a_e) - k^\delta \cdot f^\delta (C^\delta - Cr) \left(1 - \frac{B}{\Delta r} \right) \frac{\Delta \xi}{\Delta r} \dots\dots\dots(16)$$

同様に、 α_j は次のように求められる。

$$\alpha_j = a_e + \frac{D^\delta \cdot f^r}{Dr \cdot f^\delta} (\alpha_j - a_e) - k^r \cdot f^r (C^\delta - Cr) \frac{B}{\Delta r} \frac{\Delta \xi}{\Delta r} \dots\dots\dots(17)$$

相境界の移動量 ($\Delta \xi$) を表わす式は(3)式を活量表現による差分形に直した後に、(7)式を代入して整理すると、次式となる。

$$\frac{\Delta \xi}{\Delta r} = \frac{1}{C^\delta - Cr} \left\{ f^\delta \left(\frac{\partial a^\delta}{\partial r} \right)_{r=\xi} \Delta r - \frac{k^r}{f^r} \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial r} \right)_{r=\xi} \Delta r \right\} \dots\dots\dots(18)$$

(16)~(18)式における $B/\Delta r$, $\Delta \xi/\Delta r$, $(\partial a^\delta/\partial r)_{r=\xi} \Delta r$ などは距離の項を無次元化したものである。ここで、相境界における活量勾配 $(\partial a^\delta/\partial r)_{r=\xi} \Delta r$ は Fig. 7 における a_{j-1} , a_j , a_e を通る左に開いている2次曲線の a_e における接線の勾配で近似し、 a_j が a_e に近づいて2次曲線が求め難い場合(本研究では $B \leq \Delta r/10$ とした)には、 a_j を無視し、 a_{j-2} , a_{j-1} , a_e を通る2次曲線によつた。 γ 相側の活量勾配についても同様の操作を行つて求めた。

さらに、実際の計算に当たつては、両相中の境界での活量勾配として、ある瞬間と Δt 時間後との平均を用いることとし、そのためにニュートン法とはさみうち法とを組み合わせたプログラムによつて値が収束するまで計算させた。

4.3 計算結果

前述のモデルによつて計算するに当り、次のような数値を使用した。(1)成分濃度については3.2.2で求めたCr, Niの1250°Cにおける相境界の推定濃度(短時間または長時間後の)および δ , γ 中央部の铸造状態での濃度を選び、各相中の濃度分布を正弦曲線で近似した(a_0, a_n が正弦曲線の山または谷、相境界が0°または180°の位置にくるように)初期濃度分布(例えばFig.8の実線)を採用した。(2)活量については基準を γ 中のCr%またはNi%を選び、 $f^r=1$ とし、 f^δ を γ と δ の分配比に等しくし、前述の通り f の値は成分により変化しないものとした。(3)拡散係数については研究者によりかなりのずれがあるが、 $D = D_0 \cdot \exp(-Q/RT)$ について前述の文献^{22)~25)}からの D_0 と Q との値によつて1250°Cにおける値を計算すると D_{Cr}^δ (上つきは相、下つきは成分を表わす)として $6.3 \times 10^{-9} \sim 1.4 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ (以下単位は同じ)、 D_{Ni}^δ として $9.7 \times 10^{-9} \sim 1.2 \times 10^{-8}$ 、 D_{Cr}^r として $8.5 \times 10^{-11} \sim 4.7 \times 10^{-10}$ 、 D_{Ni}^r として $5.2 \times 10^{-11} \sim 8.3 \times 10^{-10}$ が得られたので、これらの範囲内の値をいくつか選んで計算を行つた。(4)S/2の分割数 n を100と40の両方で計算を行つたが、結果にほとんど差異が認められなかつたので、以後の計算はほとんど $n=40$ で行つた。

計算結果の一部をFig. 8, Fig. 9に示す。Fig. 8は1250°C長時間熱処理の推定成分濃度(Fig. 4)を使用し、 δ 円柱の初期直径をアーム間隔(S)の1/5として初期濃度分布を決定した場合について、成分濃度分布の時

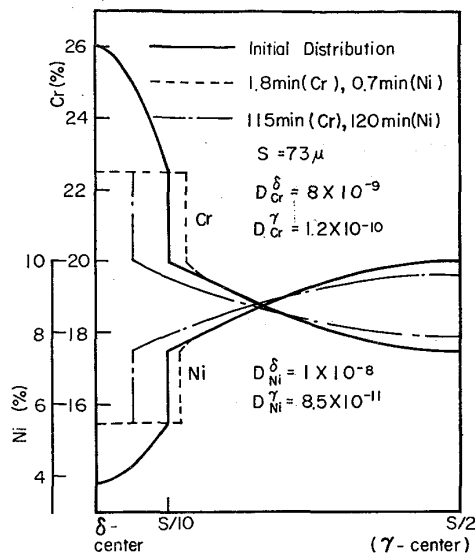


Fig. 8. Initial distribution of Cr and Ni for numerical calculation and calculated distribution with annealing time at 1250°C.

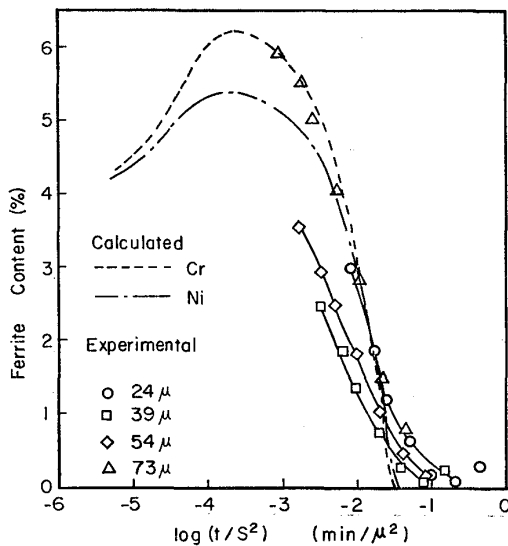


Fig. 9. Comparison of experimental results at 1250°C and numerically calculated ones with the condition same as Fig. 8.

間の変化を示したものである。 $S=73\mu\text{m}$ とし、 D の値を Fig. 8 に示すように選ぶと、初期には δ 直径の増大が起こり、Cr で計算した場合には約 1.8 min で、Ni で計算した場合には約 0.7 min で δ 内がほぼ均一な濃度分布となり、 δ 直径が最大となる。それ以後は δ の直径が減少し、溶け込みに移行する。 δ の増大は比較的短時間で終了するが、減少はゆつくりと進行する。 δ が最大になる時点は D^δ の値が大きいほど早く、 D^δ/D^r 比が大きい本研究の場合 D^r の値にはあまり影響を受けない。一方、溶け込み(減少)速度は、増大から減少に移行した直後で δ 相内にわずかに濃度勾配が残る期間を除

き、 D^δ の影響を全く受けず D^r の値に比例する。

Fig. 8 の例について、 δ 量の時間的変化を Fig. 9 に実験結果と合わせ示す。横軸は拡散モデルの場合、同一 δ 量までにいたる時間 (t) が拡散距離 (S) の 2 乗に反比例することから、また実験結果については 2 次アーム間隔が拡散距離に等しいと仮定して、 $\log(t/S^2)$ で示した。縦軸は残存 δ 量とし、計算の場合 δ 円柱の初期直径を $S/5$ としたことから初期 δ 量を 4% ($(1/5)^2=0.04$) にとり、これを基準に δ 量を計算した。Fig. 9 の計算結果は S_{II} が 24 μm , 73 μm の実験結果と δ 量が約 1% 以上でよく合っている。この場合の D^r の値としては Fig. 8 に示されるとおりであるが、前述の範囲のうちでは小さいほうである。

なお Cr と Ni の場合の計算結果の相違は拡散係数と初期濃度分布の違いによるものである。例えば、 δ 中心からの距離 r における Cr と Ni との濃度をそれぞれ $C_{Cr}(r)$, $C_{Ni}(r)$ で表わす時、 $C_{Cr}(r) = A - C_{Ni}(r)$; $A = \text{const}$, のように Cr と Ni の初期濃度分布を選び、 δ , γ 中それぞれについて Cr と Ni の拡散係数を等しくすれば、時間に対する δ 量の関係として同一の結果が得られる。

5. 考 察

5.1 熱処理初期の δ 量の増大

短時間の熱処理で観察された δ 量の増大現象は、(3)式にしたがつて考えれば、初期における δ 側の相境界の濃度勾配と拡散係数との積が γ 側のそれよりも大きいためである。Fig. 4 からわかるように铸造状態での δ 中央部の Cr 濃度、Ni 濃度がともに铸造時の偏析のため各熱処理温度での δ の境界組成からかなりずれており、加熱初期の δ 相中の濃度勾配は大きいと思われる。このため、例えば Cr 原子について考えると、拡散の速い δ 中では Cr 原子が高濃度領域から低濃度領域の相境界へ移動してくるが、 γ 中の拡散が遅いためこれら Cr 原子はさらに低濃度の γ 中心に向けて拡散しきれず、 δ 側の Cr の境界濃度が局所平衡濃度よりも高くなり(界面の移動抵抗がなければ無限小だけ高くなる)、これが駆動力となつて境界の γ が δ に変態し、 δ/γ の Cr 濃度差分だけ余剰 Cr 原子を吸収する。時間の経過とともに δ 中の濃度勾配が小さくなり、両相中の濃度勾配と拡散係数の積が等しくなつた時点で δ の成長から溶け込みへと移行するものであろう。Fig. 8 の例では、この時点は δ アーム間隔が 73 μm の場合 1250°C で Cr の場合 1.8 min, Ni の場合 0.7 min 前後であり、これは実験的にも 54 μm , 73 μm の 2 次アーム間隔の 1250°C \times 5 min ですでに δ 量が減少する方向であつたことと一致してい

る。

Fig. 4 から予想される δ 相中の鑄造状態の濃度勾配は Cr のほうが Ni よりも大きいので、そのような初期濃度分布で計算を行った Fig. 8 の結果は濃度勾配の大きい Cr のほうに δ 量の増大現象が顕著に現われている (Fig. 9)。(3)式から予想されるように、 δ 量の増大は δ 中の濃度勾配が大きいことのほかに、相境界における δ/γ の濃度差の小さいほど、 δ と γ の拡散速度の比が大きいほど、促進されることが計算結果からも得られた。

Fig. 4 から Cr, Ni とも高温ほど加熱初期の δ 中の濃度勾配が大きく、また δ/γ 相境界における濃度差が小さく、高温ほど δ 量の増大が顕著であると考えられるが、Fig. 4 にあるように実験結果では高温での δ 量の増大があまりみられなかつた。これは δ 量の増大が加熱のごく初期に起こつてしまい、実験ではすでに δ 量が減少してしまつたところをみているためと思われる。

Kohl⁵⁾ は δ 量が鑄造時よりも増加する現象について、12 Ni-17.5Cr-2.2Mo 鋼での実験結果から、冷却時に析出した非平衡相の σ 相、 λ 相が δ 相中に固溶し、 δ/γ 境界の σ 相への移動のみ (γ 相は減らないとして) で説明している。しかしながら、本研究によれば δ 相の増大は前述のように δ/γ 相境界濃度勾配と拡散係数の両相中の違いによることが主原因と考えられ、 σ 相や λ 相また本研究における炭化物の働きは、 δ 相へ溶解し、 δ 相中の Cr 濃度を増加させ、 δ 量の増大を促進させることと考えられる。

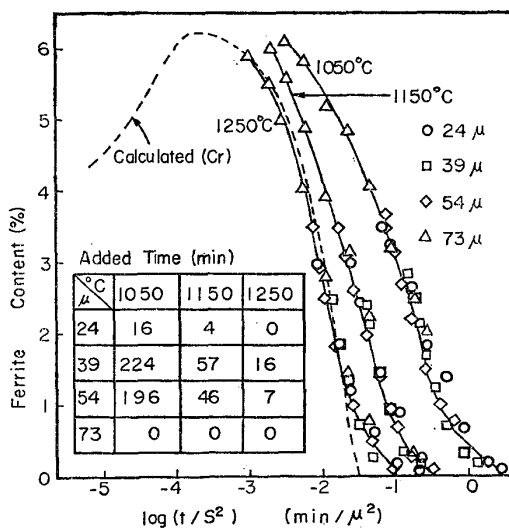


Fig. 10. Relation between δ -ferrite and t/S^2 after addition of modified reheating time in the slab making process.

5.2 δ の溶け込み

アーム間隔によらず δ の形状が相似形で、鑄造状態におけるアーム間隔で割つた成分濃度変化 ($\partial C/\partial(r/S_{II})$) が等しく、溶け込みが拡散律速であれば、すべての S_{II} の実験結果は Fig. 9 のような整理を行うと同一の曲線上に乗るはずである。本研究の場合、 S_{II} が最小と最大の $24 \mu\text{m}$ と $73 \mu\text{m}$ での結果がほぼ同一曲線上に乗つた。しかしながら、 $39 \mu\text{m}$ と $54 \mu\text{m}$ の結果が短時間側にずれており、このずれの原因として前述のリヒートによる熱処理効果の先行により、熱処理開始時点の条件が表皮からの距離により異なることが考えられたので、各アーム間隔の実験結果が一致するように適切と考えられる先行時間を加えて Fig. 9 のように整理を行うと Fig. 10 に示すように各温度ごとに 1 本の曲線上に乗せることができる。このように δ の溶け込みはリヒートによると思われる先行時間を補正すれば、 δ 量と t/S_{II}^2 とではほぼ整理可能である。また、 S_{II} の値が 39 および $54 \mu\text{m}$ の個所では 1050°C における先行時間が 1250°C におけるそれよりも 10 倍強だけ長く、拡散係数がこの温度差で 10 倍強異なることと、よく一致している。これらのことは δ の溶け込みが拡散律速またはそれに近いものであることを示すものであろう。

なお、加えた時間をも Fig. 10 に示すが、これは S_{II} の値が $73 \mu\text{m}$ の個所と比較しての先行時間を示すものである。したがって実際の先行時間はこれらの値よりもいくぶん長いものになるはずである。このための補正量は S_{II}^2 に比例するので、先行時間の最大値は Fig. 10 に示されるような S_{II} の値が $39 \mu\text{m}$ の個所よりもさらに S_{II} の大きい個所へ移行するであろう。先行時間の値はスラブの冷却速度からすると大きすぎるようにも感じられるが、ある先行量に対する先行時間は加熱温度が低いほど長くなるわけで、実際のスラブの冷却過程における高温領域のことを考えれば定性的に説明がつけられる。

Fig. 12 で示されるように、数値計算結果と実験結果とが熱処理末期の δ 量が 1~2% 以下になると合わなくなつてくるが、これらの原因として次のようなことが考えられる。(1) γ 相側の境界組成が Fig. 5 に示されるように徐々に変化し、 γ 中の Cr の拡散のための濃度勾配は実際には計算上よりも急激に低下する。(2) 計算では円柱状の δ が 2 次アーム間隔で並んでいるとしたが、実際には δ の間隔、形状、大きさの異なるものが、混存し、時間の経過に伴い δ の形状が板状 \rightarrow 円柱状 \rightarrow 球状と変化し、小さいものから消滅してゆくため、拡散のための有効断面積が計算の場合よりも急激に減少したり、拡散距離が大きくなつたりする。

6. 結 言

SUS304 の連铸スラブを用い、铸造組織に残存していた δ が加熱処理により γ に溶け込んでゆく現象を実験と拡散モデルによる数値計算の両面から研究した。

(1) 铸造組織中の δ はセルラーデンドライトのアーム部に残存し、その形状は板状ないし板状が崩れて円柱化したものの集合体であることが深く示差エッチして δ を γ 母相上に残した組織の走査顕微鏡観察により明らかとなった。

(2) スラブ表皮からの距離(d_s)とデンドライト2次アーム間隔(S_{II})の間には比較的良好な直線関係が認められた。しかしながら铸造状態での d_s と δ 量との関係は複雑で、SUS304の場合スラブ厚の約1/4の個所にスラブ製造時のリヒートが主原因と思われる δ 量の最低点があり、表皮近くは δ 量が多くなつており、またスラブ中央部では表皮近くよりもさらに多くなっている。

(3) 熱処理により、 δ の形状は板状→円柱状→球状と変化し、デンドライト形状の小さい、スラブ表皮に近い個所ほどその移行過程が早い。

(4) 熱処理の初期にいつたん δ 量が増加する現象が実験と数値計算の結果の両方にみられた。数値計算では初期における相境界での δ 側の成分濃度勾配と拡散係数との積が γ 側のそれよりも大きいときに δ の増大が起つたことから、铸造時の偏析によつて δ 内組成が各熱処理温度での δ - γ 平衡濃度よりもかなりずれていることと、 δ 相中の拡散が γ 相中の拡散よりも速いことに原因があると考えられる。

(5) 熱処理の初期と末期を除き、 δ の γ への溶け込み反応速度($-d\delta/dt$)の対数と δ 量との間にはほぼ直線関係が得られ、同一 δ 量で比較した溶け込み反応の見掛けの活性化エネルギー(Q)は各 δ 量で求めたものを平均すると約59 kcal/mol となつた。

(6) リヒートによる溶け込みの先行時間を補正し、時間の単位(t)を t/S_{II}^2 に置き換えて溶け込み現象の整理を行うと、 S_{II} によらず δ 量と $\log(t/S_{II}^2)$ との関係はほぼ同じに整理された。また、数値計算結果も溶け込みの末期を除きほぼ実験結果に一致させることができ、反応を拡散律速では説明することができた。なお溶け込み末期には、モデルの単純化した仮定のため実験と計算の条件のずれが大きくなり、結果のずれも大きくなつてくる。

終りに本研究を行うに当つて御指導をいただいた東京

大学阿部秀夫教授、また貴重な御助言をいただいた東京大学梅田高照助教授に厚くお礼申し上げる。

文 献

- 1) U. SIEGEL: *Neue Hütte*, **18**(1973), p. 599
- 2) H. FREDRIKSSON: *Met. Trans.*, **3**(1972), p. 2989
- 3) 加藤正一, 吉田英雄, 千野修世: *鉄と鋼*, **63**(1977), p. 1681
- 4) 太宰三郎, 岡本一生, 江口直記: *鉄と鋼*, **48**(1962), p. 1482
- 5) H. KOHL: *Arch. Eisenhüttenw.*, **40**(1969) p. 143
- 6) Z. STOKOWIEC, C. G. HOLLAND, A. H. DEAN, and A. C. EVERILL: *Iron Steel Inst. Spec. Rep.*, **117**(1969), p. 17
- 7) R. H. HENKE and R. A. LULA: *J. Metals*, **6**(1954), p. 883
- 8) 平原健蔵, 山下 聖: *鉄と鋼*, **55**(1969), S 568
- 9) W. T. DELONG: *Welding J.*, **53**(1974), p. 273-s
- 10) 田中 創, 買田邦雄: *溶接学会全国大会講演概要* **15**(1974), p. 70
- 11) 平田 衡, 奥村豊彦: *日本電子ニュース*, **16**(1976), p. 8
- 12) 相山正考, 梅田高照, 松山隼也: *鉄と鋼*, **60**(1974), p. 1094
- 13) 住友金属工業: *学振第 19 委員会資料*, **19委9240**(1971)
- 14) 藤井徹也, 中西恭二: *鉄鋼基礎共同研究会凝固部会資料*, **6-III-8**(1976)
- 15) R. F. MEHL: *Metals Handbook vol. 7* [Atlas of microstructure of industrial alloys], (1972), p. 151 [ASM]
- 16) 鈴木 章, 鈴木 武: *金属学会誌*, **32**(1968), p. 571
- 17) 野崎 努, 松野淳一, 村田賢治, 大井 浩, 児玉正範: *鉄と鋼*, **62**(1976), p. 1503
- 18) 内山 郁, 渡辺 融, 紀本静雄著: *X線マイクロアナライザ*, (1972), p. 33 [日刊工業新聞社]
- 19) B. HATTERSLEY and W. HUME-ROTHERY: *JISI*, **204**(1966), p. 683
- 20) 乙黒靖男, 河部義邦, 中川龍一: *鉄と鋼*, **49**(1963), p. 989
- 21) 近藤次郎: *数学モデル*, (1976), p. 266 [丸善]
- 22) 長谷川正義: *ステンレス鋼便覧*, (1973), p. 31 [日刊工業新聞社]
- 23) G. STAWSTRÖM and M. HILLERT: *JISI*, **207**(1969), p. 77
- 24) 日本金属学会: *金属データブック*, (1974), p. 25 [丸善株式会社]
- 25) K. HIRANO, M. COHEN, and B. L. AVERBACH: *Acta Met.*, **9**(1961), p. 440