

© 1990 ISIJ

技術報告

## 鋼塊の初期凝固層における Cr と Ni の偏析

水上英夫\*・永倉 豊\*<sup>2</sup>・泉 進\*<sup>3</sup>・草川隆次\*<sup>4</sup>

## Segregation of Cr and Ni in the Initial Solidification Layer of Steel Ingots

Hideo MIZUKAMI, Yutaka NAGAKURA, Susumu IZUMI and Takaji KUSAKAWA

## Synopsis:

18-8 stainless steel ingots were made with water cooled copper mold under four Reynolds number conditions. The existence of the initial solidification layer near surface of the ingot was verified. In the initial solidification layer, primary structure consisted of austenitic cells. In the initial cell region, concentration of Cr was high and that of Ni was low. Contrary to it, in the residual  $\delta$ -ferritic intercell region, concentration of Cr was low and that of Ni was high. Result of segregation measurement of Cr and Ni in the initial solidification layer was opposite to that at conventional solidification. At the boundary of the initial solidification layer, transformation of primary structure from austenite to  $\delta$ -ferrite occurred. At the boundary of the initial solidification layer, the peak value of segregation ratio ( $C_{max}/C_{min}$ ) appeared. Segregation of Cr and Ni was larger under the low Reynolds number condition and increased as the distance from surface increased. Segregation ratio of Ni was larger than that of Cr.

**Key words** : stainless steel ; ingot making ; solidification ; segregation ; chromium ; nickel ; Reynolds number.

## 1. 緒 言

オーステナイト系ステンレス鋼は耐食性、耐熱性に優れているため、広く鉄鋼材料として用いられている。したがって、凝固過程を十分に理解し、製品の品質を向上することが重要である。また最近では、省エネルギー、生産性向上の観点から連鑄-圧延直結法が新プロセスとして注目されている。これには初期凝固現象を明らかにし、良好な表面性状を得ることが不可欠である。

前報<sup>1)</sup>では、ステンレス鋼塊表面の初期凝固組織に及ぼす溶鋼流動の影響について検討した。その結果、水冷銅板鑄型内への鑄込み速度が大きいほど鑄型内の熱流束は大きく、初期凝固組織は微細になることがわかった。そこで本報では、この初期凝固層における Cr と Ni の偏析を測定し、組織形成過程と偏析との関連性について検討を行った。

10, 20, 30 mm とし、鑄込み速度を変えた。鑄型は 2 枚の耐火れんがと 2 枚の水冷銅板からできている。作製される鋼塊の大きさは幅 80 mm、高さ 160 mm、厚さ 50

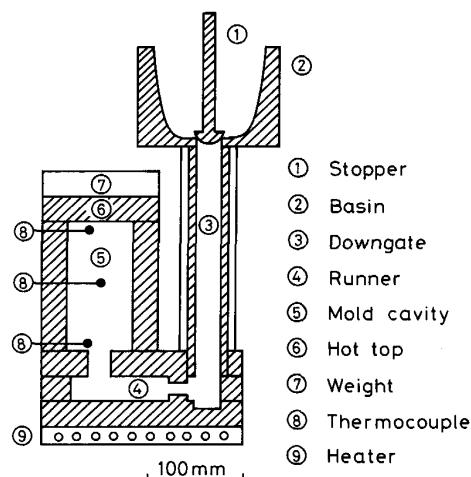


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus for making ingots of stainless steel.

## 2. 実験方法

Fig. 1 に実験装置の模式図を示す。湯道の径を  $\phi 5$ ,

昭和 62 年 10 月本会講演大会にて発表 平成元年 5 月 10 日受付 (Received May 10, 1989)

\* 早稲田大学大学院 (現: 東京大学大学院) (Graduate School, Waseda University, Now The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku, Tokyo 113)

\*<sup>2</sup> 早稲田大学理工学部 (現: 早稲田大学大学院) (School of Science and Engineering, Now Graduate School, Waseda University)

\*<sup>3</sup> 堺重工業(株) (Sakai Heavy Industries Co., Ltd.)

\*<sup>4</sup> 早稲田大学理工学部 工博 (School of Science and Engineering, Waseda University)

mm である。水冷銅板表面から 5, 15, 25 mm の各位置に素線径 0.1 mm の K 型熱電対を埋め込み、サンプリング周期 15 ms のデジタル・メモリーに出力を記録し、温度測定を行った。また、鋳型底部に R 型熱電対を、上部に K 型熱電対をそれぞれ設け注湯温度の測定と鋳込み速度の算出を行った。

Table 1 に作製したステンレス鋼塊の化学組成を示す。実験条件は、注湯温度  $1823 \pm 10$  [K], 湯道温度 673 [K], 脱酸温度 1973 [K], 冷却水温度  $288 \pm 3$  [K], 冷却水量 8 [l/min], 水冷銅板表面粗さ 2 [ $\mu\text{m}$ ] である。作製した鋼塊の水冷銅板鋳型内熱電対位置から試料を切り出し、10 wt% しょう酸電解エッチングによりマイクロ組織の顕出を行った。

鋳込み速度(湯面の上昇速度)の影響を比較するため、次式を用いて Reynolds 数に換算した。これと初期凝固組織との関連を調べた。

$$Re = u \cdot d / \nu$$

ただし、 $u$ : 鋳込み速度 [cm/s],  $d$ : 相当直径 (=  $4 \times$  鋳型部断面積  $\div$  鋳型部のぬれぶち全長 = 6.2 [cm]),  $\nu$ : 動粘度 (=  $7.4 \times 10^{-3}$  [cm<sup>2</sup>/s]<sup>2)</sup>) とした。

初期凝固層内における Cr と Ni のマイクロ偏析の測定は XMA を用いて行った。測定条件は、加速電圧 20 [kV], 吸収電流 0.05 [ $\mu\text{A}$ ] である。Table 2 に、分析

Table 1. Chemical composition of steel ingots (mass%).

No. (Re)	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
1 (44 108)	0.07	0.52	0.84	0.032	0.006	17.67	8.92
2 (22 054)	0.08	0.55	0.72	0.032	0.007	17.91	8.56
3 (1 575)	0.06	0.53	0.78	0.033	0.007	18.14	8.88
4 ( 540)	0.06	0.56	0.74	0.033	0.007	17.99	8.98

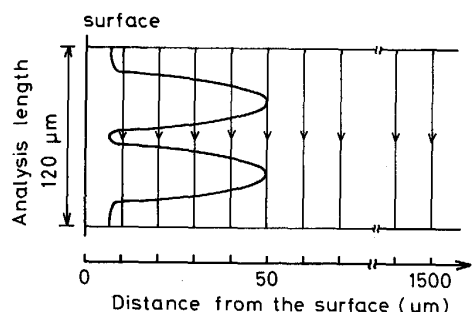


Fig. 2. Schematic representation of the method for solute analysis with XMA.

に際し用いた標準試料の化学組成を示す。この標準試料の X 線強度を 100% とし、各試料の化学組成を決めた。Fig. 2 に分析方法を示す。試料表面からセル成長方向に 10  $\mu\text{m}$  間隔で 1500  $\mu\text{m}$  まで、幅 120  $\mu\text{m}$  の範囲を線分析した。分析は各試料とも 2 回行った。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 初期凝固組織

湯道の径を  $\phi 5, 10, 20, 30$  mm とすることにより、Reynolds 数がそれぞれ 540, 1575, 22054, 44108 である鋼塊が得られた。

Photo. 1 に、Reynolds 数が 1575 の場合の初期凝固組織を示す。a) には表面からの XMA イメージを、b), c), d) にはそれぞれ 50, 400, 700  $\mu\text{m}$  の位置における縦断面組織を示す。組織の顕出には、 $\delta$ -フェライトを溶解する 10 wt% しょう酸電解エッチングを用いた。a) の組織を見ると表面から 400  $\mu\text{m}$  ( $\blacktriangle$ 印) までセルが鋼塊中心方向に成長している。セル間隙の部分は、深く腐食されている。 $\blacktriangle$ 印以降では、デンドライト状を呈し始め、中心部分にスケタル (Skeletal) 状の腐食孔が観察される。b) は、初晶のセル組織の断面写真である。c) に、初晶のセルからデンドライトに遷移する位置の横断面組織を示す。b) から c) に至る間でセルの形が崩れ、セル中心部にスケタル状の腐食孔が現れ始めている。d) は、デンドライト組織で中心部にスケタル状の腐食孔が存在している。腐食状態から判断して、セル組織を呈する初期凝固組織の初晶はオーステナイトであり、デンドライト組織を呈する中心部の初晶は  $\delta$ -フェライトであると考えられる。

#### 3.2 Cr および Ni の偏析

これまで 18-8 ステンレス鋼のマイクロ偏析について、FREDRIKSSON<sup>3)</sup>, 相山ら<sup>4)</sup>, OKAMOTO ら<sup>5)</sup>, 加藤ら<sup>6)</sup> により詳細な検討が行われてきた。しかしこれらは、冷却速度の比較的小さい凝固試料に関する Cr と Ni の偏析測定結果と理解できる。これに対し最近、KELLY ら<sup>2)</sup>, WRIGHT ら<sup>7)</sup> は急冷された 18-8 ステンレス鋼のマイクロ偏析について検討を行っている。彼らは水冷銅板上に 10 g の溶鋼を流し、急冷した試料表面近傍の Cr と Ni の濃度の測定結果を報告するとともに、アトマイズ粉についても分析を行っている。これによれば、初晶としてオー

Table 2. Chemical composition of the reference material (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	Al	N	O
0.080	0.43	0.83	0.026	0.026	18.11	8.50	0.15	0.22	0.005	0.044	0.041

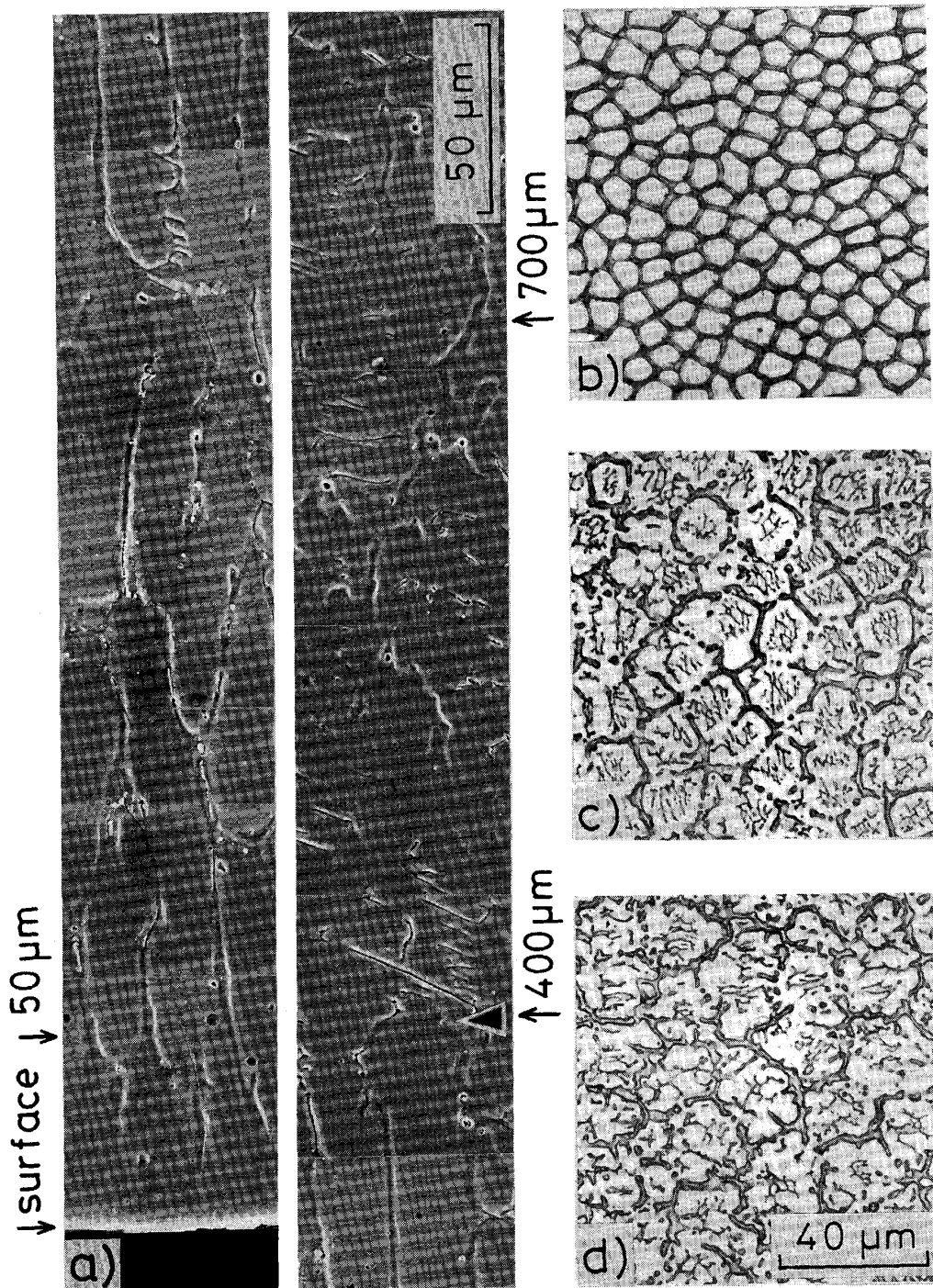


Photo. 1. Initial solidification structures. a) is XMA image from surface and b) c), d) are transverse microstructures at 50, 400, 700  $\mu\text{m}$  from surface respectively.

ステナイトのセルが晶出し、セル中心部での Cr 濃度は低く、Ni 濃度は高い。一方、セル間隙では  $\delta$ -フェライトとなり、Cr 濃度は高く、Ni 濃度は低くなっている。

Photo. 2 に、Reynolds 数が 1575 である試料の表面から 50  $\mu\text{m}$  の位置における Cr と Ni の偏析を示す。上の曲線が Cr の濃度分布を、下の曲線が Ni の濃度分布

を示す。初晶セル内で Cr 濃度は低く、Ni 濃度は高い。逆に、セル間隙の部分では Cr 濃度が高く、Ni 濃度が低くなっている。したがって、ここで得られた Cr と Ni の偏析は、急冷試料による KELLY らの結果と同様の傾向を示している。

Fig. 3 は、Reynolds 数が 1575 の試料の Cr および

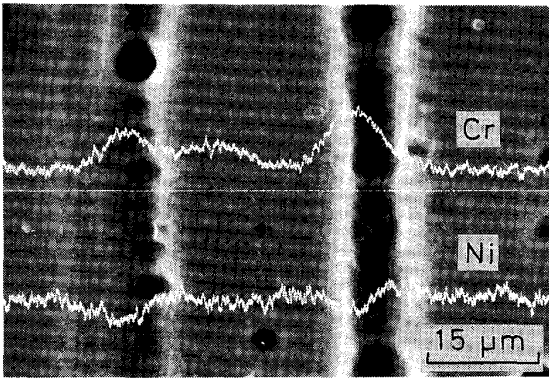


Photo. 2. Concentration profile of Cr and Ni at 50 μm from surface ( $Re = 1575$ ).

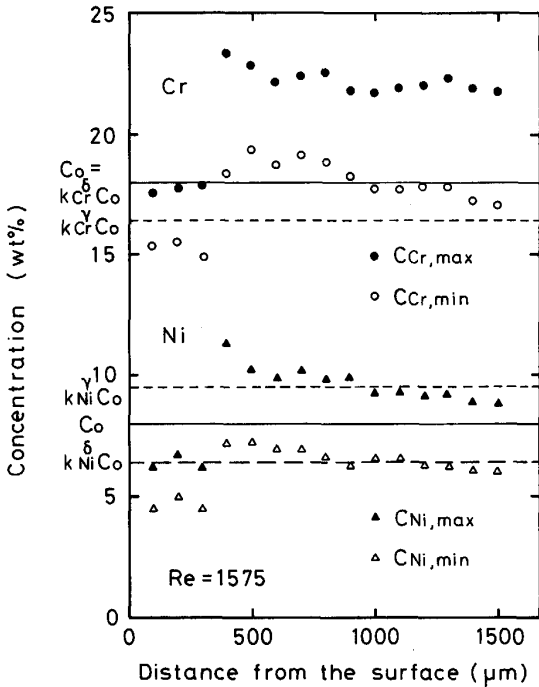


Fig. 3. Relation between concentration of Cr and Ni and distance from surface.

Ni の濃度分布を試料表面からの距離による変化として示す。Cr の最小濃度  $C_{Cr,min}$  は、表面から 400 μm までは  $k_{Cr}^{\delta} C_0 (= 16.4 \text{ [wt\%]})$  にほぼ等しく、400 μm から 1500 μm までは  $k_{Cr}^{\gamma} C_0 (= 18.0 \text{ [wt\%]})$  にほぼ等しくなっている。Ni の最小濃度  $C_{Ni,min}$  は、400 μm から 1500 μm まで  $k_{Ni}^{\delta} C_0 (= 6.4 \text{ [wt\%]})$  に近い。表面から 400 μm までは、Ni 濃度は約 5 wt% であり、 $k_{Ni}^{\gamma} C_0 (= 9.5 \text{ [wt\%]})$  に従わない。ただし、平衡分配係数はそれぞれ  $k_{Cr}^{\delta} = 1.0$ ,  $k_{Cr}^{\gamma} = 0.91$ ,  $k_{Ni}^{\delta} = 0.79$ ,  $k_{Ni}^{\gamma} = 1.18^3)$  である。なお、Cr および Ni とも 400 μm から 1500 μm までの範囲の方が  $C_{max}$  と  $C_{min}$  との差が大きい。また濃度の急増後、表面からの距離が増すにつれて

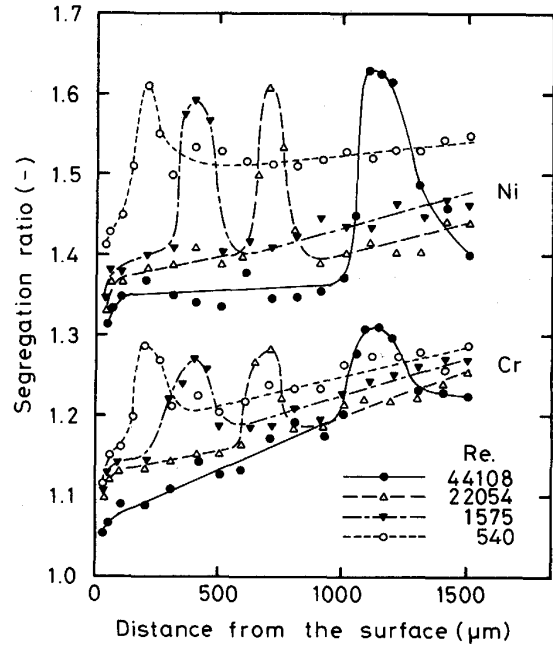


Fig. 4. Relation between segregation ratio and distance from surface.

Cr および Ni の濃度ともに減少している。これにともない、 $C_{max}$  と  $C_{min}$  との差はいったん小さくなっている。

### 3.3 Cr および Ni の偏析比

Fig. 4 に、偏析比 ( $C_{max}/C_{min}$ ) と表面からの距離との関係を示す。縦軸に偏析比を、横軸に表面からの距離を取った。Reynolds 数が 44 108, 22 054, 1 575, 540 の場合についてそれぞれ示す。Reynolds 数が 540 である場合の Cr の偏析比には、表面からの距離が 200 μm の位置にピークが存在する。同様に、Reynolds 数が 1 575, 22 054, 44 108 の場合に対して、それぞれ 400, 700, 1 100 μm の位置にピークが存在する。どの場合も表面近傍で偏析比は小さいが、表面からの距離が増すにつれて大きくなる。また、Reynolds 数の大きいものの方が偏析比は小さく、表面から離れるにつれて Reynolds 数による差は少なくなる。Reynolds 数が 540 の場合の Ni の偏析比には、表面から 200 μm の位置にピークが現れている。Reynolds 数が 1 575, 22 054, 44 108 の場合に対しても、それぞれ 400, 700, 1 100 μm の位置にピークが存在する。この Ni の偏析比のピーク位置は、Cr の偏析比のピーク位置と一致している。また、表面近傍で偏析比は小さく、表面からの距離が増すにつれて大きくなる。この増加の割合は、Cr よりも Ni の場合の方が小さい。さらに、Cr の場合と比べて Ni の方が偏析比は大きく、Reynolds 数の違いによる偏析比の差も大きい。

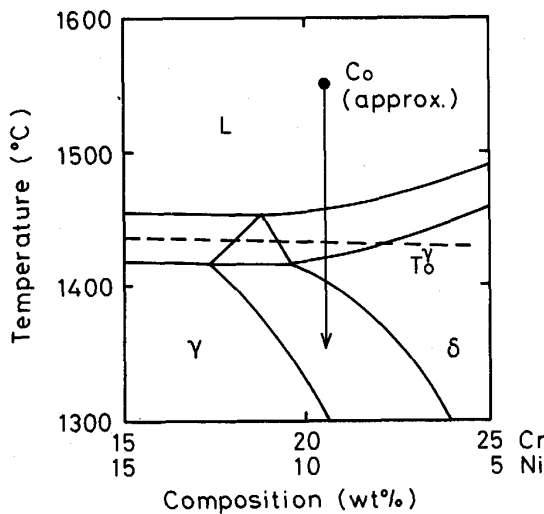


Fig. 5. Schematic pseudobinary phase diagram of the Fe-Cr-Ni system.

### 3.4 初期凝固時の組織形成

最近、初期凝固時に過冷現象が起こることが報告されている<sup>9)</sup>。18-8 ステンレス鋼を高周波誘導コイルにより溶解し、銅板鑄型に鑄込む。銅板鑄型に小孔を開け、光センサーを用いて試料表面の温度を測定している。これによれば、溶鋼-鑄型間の熱伝達率が大きくなるほど冷却速度は大きくなり、過冷度も大きくなる。このような過冷現象は、本実験の場合にも生じていると考えるのが妥当であろう。

Fig. 5 に Fe-70 wt% の擬二元系状態図<sup>9)</sup> を示す。また、同図に  $T_0^\gamma$  線<sup>10)</sup> も示す。18-8 ステンレス鋼の場合、液相線と  $T_0^\gamma$  線との温度差は約  $30^\circ\text{C}$  である。平衡凝固すると、初晶として  $\delta$ -フェライトが晶出する。しかし、 $T_0^\gamma$  線以下に過冷されると初晶としてオーステナイトが晶出する。初晶オーステナイトの領域を初期凝固層とすると、前述の過冷度の大きいものほどその領域は大きくなることになる。

初期凝固組織や Cr および Ni の偏析測定結果などから、初期凝固組織は初晶オーステナイトにより形成された可能性があるものと考えられる。

すなわち、初期凝固時に過冷された液相からまず初晶としてオーステナイトが晶出する。その後、初晶がオーステナイトから  $\delta$ -フェライトに遷移し、この  $\delta$ -フェライトが凝固中の変態により縮退しながらオーステナイトに変化する。この  $\delta$ -フェライト初晶の最終凝固組織には、 dendrite 中心部にスケルトン状の  $\delta$ -フェライトが残存することになる。

Fig. 6 (a) に、初晶として  $\delta$ -フェライトが晶出する通常の凝固時の Cr と Ni の分配を模式的に示す。この

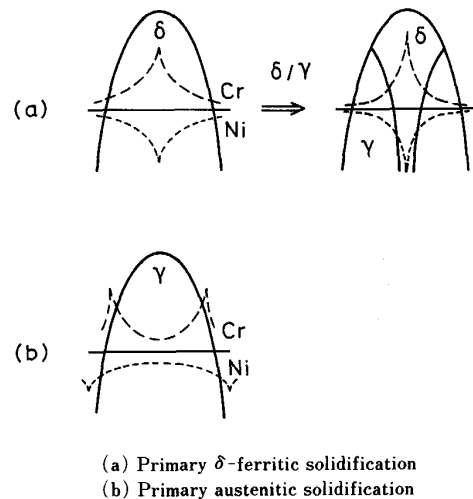


Fig. 6. Schematic diagram of primary solidification mode.

とき、Cr はセル中心部に濃化し、Ni はセル間隙に濃化する。また、凝固後に  $\delta$ -フェライトからオーステナイトに変態しても、セル中心部にスケルトン状の  $\delta$ -フェライトが残存する。このため、Cr はセル中心部に濃化し、Ni はセル間隙に濃化することになる。Fig. 6 (b) に初晶がオーステナイトである場合の Cr と Ni の分配を示すが、この場合 Cr はセル間隙に濃化し、Ni はセル中心部に濃化する。

Fig. 4 で示した Cr および Ni に偏析比ピークが存在する理由は今のところ明らかではないが、以下のように定性的に考えている。初期凝固時に過冷却が生じているため、セルまたは dendrite が自由成長する。このとき過冷却が大きければ初晶はオーステナイトとなる。凝固の進行にともない過冷は消滅するとともに拘束成長に変わる。このとき通常の凝固の場合と同様に、初晶は  $\delta$ -フェライトとなる。

流動による初期凝固組織の変化は主として鑄型への熱伝達の問題として考えることができる。溶鋼流動下における溶鋼-鑄型間の熱伝達の程度を表す Nusselt 数は、Reynolds 数の平方根に比例し、温度境界層厚さは Reynolds 数の平方根に反比例する。したがって、Reynolds 数が大きいほど Nusselt 数は大きく、温度境界層は薄くなる。Reynolds 数が最も大きい 44 108 の場合、温度境界層厚さは 6 mm である<sup>12)</sup>。一方、初期凝固層厚さは 1.1 mm であるので、これに及ぼす境界層の影響はないものと考えられる。Reynolds 数が大きいほど Nusselt 数が大きくなり、溶鋼-鑄型間の熱伝達率が大きくなる。これにより過冷却が大きくなるとともに、過冷却領域も広がり、初晶オーステナイト領域である初期凝固層も厚くなることになる。この結果、偏析比ピーク

の位置は鋼塊内部に移動する。

#### 4. 結 言

18-8 ステンレス鋼塊を鑄込み速度，すなわち Reynolds 数を変えて作製した。初期凝固層における Cr と Ni の偏析を XMA で分析した。

(1) Reynolds 数が 44 108, 22 054, 1 575, 540 となる場合の凝固組織の観察を行った。鋼塊表面近傍には初晶がオーステナイトである初期凝固層が存在した。

Reynolds 数が大きいものほどその領域は広がった。

(2) 初晶オーステナイトであるセル中心部において，Cr 濃度は低く，Ni 濃度は高かった。残留  $\delta$ -フェライトであるセル間隙において Cr 濃度が高く，Ni 濃度が低かった。この Cr と Ni の分配は，平衡凝固時の関係と逆であった。

(3) 初期凝固層境界部において，Cr および Ni の偏析比にピークが存在した。これは凝固様式が自由成長から拘束成長に変わり，初晶オーステナイト凝固から初晶  $\delta$ -フェライト凝固に遷移したためと考えられる。

本論文をまとめるのに当たり有益なご助言をいただき

た東京大学鈴木俊夫助教授に深く感謝します。また，本研究を行うに当たり，多大な御助力をいただきました早稲田大学鑄物研究所鈴木俊二氏に謝意を表します。

#### 文 献

- 1) 水上英夫, 岡村隆之, 泉 進, 草川隆次: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 1609
- 2) T. F. KELLY, M. COHEM and B. V. SANDE: Metall. Trans. A, **15** (1984), p. 819
- 3) H. FREDRICKSSON: Metall. Trans., **3** (1972), p. 2989
- 4) 梶山正孝, 梅田高照, 松山隼也: 鉄と鋼, **60** (1977), p. 1094
- 5) T. OKAMOTO, K. KISHITAKE and K. MURAKAMI: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **21** (1981), p. 641
- 6) 加藤正一, 吉田英雄, 千野修正: 鉄と鋼, **63** (1988), p. 1681
- 7) R. N. WRIGHT, J. C. BAE, T. F. KELLY, J. E. FLINN and G. E. KORTH: Metall. Trans. A, **19** (1988), p. 2399
- 8) 水上英夫, 鈴木俊夫, 梅田高照: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 1203
- 9) E. FOLKHARD: Welding Metallurgy of Stainless Steels (1988), p. 8 [Springer-Verlag]
- 10) J. H. PEREPEZKO: Alloy Phase Diagrams (1983), p. 223 [North-Holland]
- 11) W. A. TILLER, K. A. JACKSON, J. W. RUTTER and B. CHALMERS: Acta Metall., **1** (1953), p. 428
- 12) G. H. GEIGER and D. R. POIRIER: Transport Phenomena in Metallurgy (1980), p. 207 [Addison-Wesley]