

# 高Crステンレス急冷薄帯の 微細組織に及ぼす二次冷却の効果

行本 正雄\*・山根 浩志\*

Effect of Secondary Cooling on Microstructures in a Rapidly Solidified High Cr Stainless Steel Strip

Masao YUKUMOTO and Hiroshi YAMANE

**Synopsis** : The rapid solidification process, which omits the hot rolling stage, was employed for the production of a thin strip made of materials which typically have poor workability. The process required the solidified strip to be cooled carefully so that embrittlement or recrystallization did not occur : 30Cr-14Ni stainless steel, solidified to a thin strip by a twin roll caster, was subjected to another cooling (secondary cooling) before coiling. The transition of strip temperatures during the cooling was estimated both by measurement and by calculation. From the experimentally observed relationship between the heat treatment and embrittlement, the optimum condition for the secondary cooling was obtained. Experiments showed that the strip became embrittled when it was subjected to 930 K for 5 min. Therefore the cast strip was passed through the secondary cooling zone of water jets. The coiling temperature was kept below 700 K and no embrittlement was observed. As a result, a strip was delivered as an overlay welding material on a semi-commercial basis.

**Key words** : rapid solidification ; twin roll caster ; stainless steel ; secondary cooling ; strip temperature ; embrittlement ; overlay welding material.

## 1. 緒言

急冷薄帯プロセスは結晶組織の微細化、難加工材の薄板化といった利点を有し、特に従来の量産プロセスでは歩留りが悪く採算の採れないような小ロット、多品種の難加工性の鋼種に有効である。

例えば、長島<sup>1)</sup>は熱間加工性の良好でない高Ni、高Crステンレス鋼 (SUSY309L) を双ロール法により板厚 2 mm の薄帯に10トン規模で鋳造し、冷間圧延後の製品を溶接用材料として供し、品質上問題がないと報告している。森川<sup>2)</sup>はNi基合金の一つで難熱間加工材料であるアロイB (Ni-28 Mo-5Fe) を双ロール法で鋳造し、その冷間圧延後の製品が市販品と同等の特性をもつ事を報告している。

しかしながら、鋼種によっては鋳造した薄帯を連続して巻取する場合、高温で保持されると再結晶による結晶粒の粗大化や、脆化相の発生により薄帯の特性が劣化する。渋谷<sup>3,4)</sup>は双ロール法により4.5%Si-Fe薄帯を製造するに際し、二次冷却を使用しない場合結晶粒の粗大化が観察され、このために薄帯の機械的特性および磁気特性が劣化すると報告している。

そこで、本研究では上記トラブルを防止するのに有効な

二次冷却設備を有する双ロールキャスターにより難加工溶接フープ材の一つであるSUS309 (30Cr-14Ni) ステンレス鋼薄帯を鋳造し、薄帯の温度変化とその特性について調査した。さらに、脆化相(σ相)のマイクロ観察や熱処理による析出条件に関して報告する。

## 2. 実験装置および実験条件

Fig. 1 に実験に用いた双ロールキャスターの概要を示す。溶鋼はスライディングノズルを用いて、注湯炉から一定流量制御によりタンディッシュ内に、さらに多孔ノズルを介して、双ロール間に注湯される。鋳造ロールは外径550mm、幅500mmで材質はCu合金であり、内部に冷却水を流している。双ロール間で凝固した薄帯は二次冷却帯を通過し、張力一定制御の下でコイラーに巻取られる<sup>5)</sup>。この時、双ロール直下、二次冷却帯出口、コイラーに放射温度計を設置し、鋳造中の薄帯表面温度を測定した。二次冷却には水を使用した。

Table 1 に実験装置の主な仕様と実験条件の概略を示す。ロール周速は1~7m/sの範囲で、得られた薄帯の厚みは200~800 $\mu$ mである。鋳造初期には10~30kNの一定の圧下

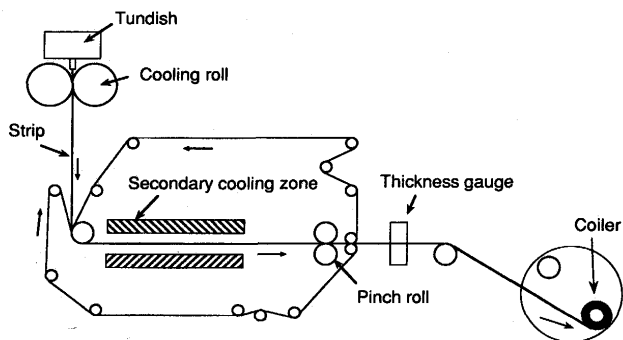


Fig. 1. Schematic drawing of twin roll caster.

Table 1. Specification of twin roll caster.

Heat size	3000kg
Casting rate	2-10kg/s
Casting speed	1-7m/s (60-420m/min)
Roll diameter	550-800mm
Roll width	500mm
Strip thickness	0.2-0.8mm
Strip width	250-500mm
Coil weight	500kg
Cast materials	High Cr stainless steels (for overlay welding hoop)

Table 2. Chemical composition of samples. (mass%)

C	Si	Mn	Ni	Cr	P	S	N
0.04	0.65	1.45	14.0	30.0	0.03	0.015	0.05

力が双ロール間に負荷され、溶湯の注入後、凝固シェルが冷却ロール表面から成長し、ロールキス点において薄帯を形成する。冷却ロール両端部にはサイドダムが押しつけられ、双ロール間に湯溜まりを形成している。実験溶湯は難加工材であるSUS309を用いた。その鑄造材の化学成分をTable 2に示す。

巻取り後の薄帯の性状を調査するため、板厚分布および断面組織観察を行い、デンドライトアーム間隔から冷却速度を算出した。次に、薄帯の脆化程度を微小硬度測定により、析出物の同定をX線回折、TEMおよびEDX分析により行った。また、二次冷却の効果を定量的に把握するため、熱処理温度と時間による脆化相の有無を180度曲げ試験により評価した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 薄帯の外観

鑄造したSUS309薄帯の代表的な外観をFig. 2に示す。薄帯の表面には、割れ、湯じわ、スカム等の欠陥は無く、良好な外観のコイルが再現性良く得られた。Fig. 3には薄帯の両端をトリミングし、両表面をブラシ研磨したコイルの外観を示す。薄帯の表面には約50mm長さのクラックが3カ所と

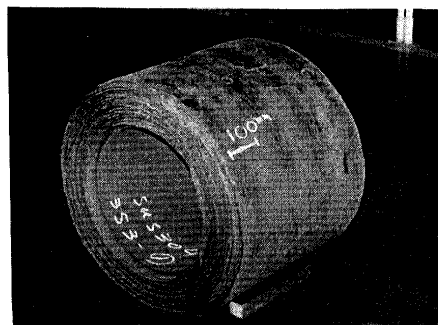


Fig. 2. Appearance of 500mm wide cast strip.

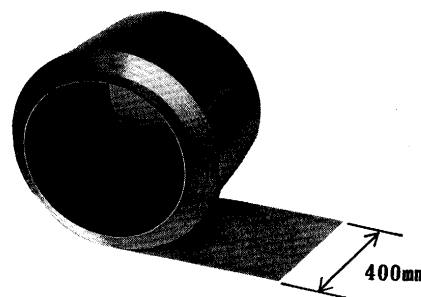


Fig. 3. Strip of 30Cr-14Ni alloy for over-layer welding (after edge-trimming and descaling).

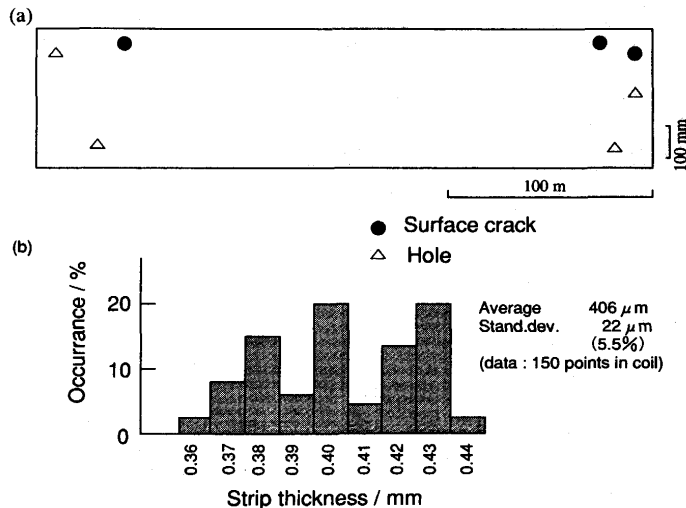


Fig. 4. Surface quality of 30Cr-14Ni stainless steel after descaling: (a) surface defects; (b) strip thickness variation.

約5mm径の孔が4カ所観察されたのみである。

Fig. 4に示した欠陥はスリットラインで取り除かれ、その後顧客に溶接フープ材コイルとして出荷された。

#### 3.2 薄帯の厚み

薄帯の厚みはパドル高さと同速に大きく影響される<sup>6)</sup>。Fig. 5に薄帯厚みに及ぼすロール周速の影響を示す。パドル高さ90~100mmのデータであるが、周速が増すにつ

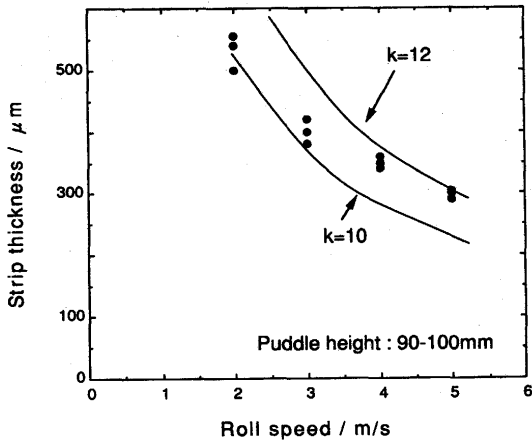


Fig. 5. Influence of casting speed on strip thickness.

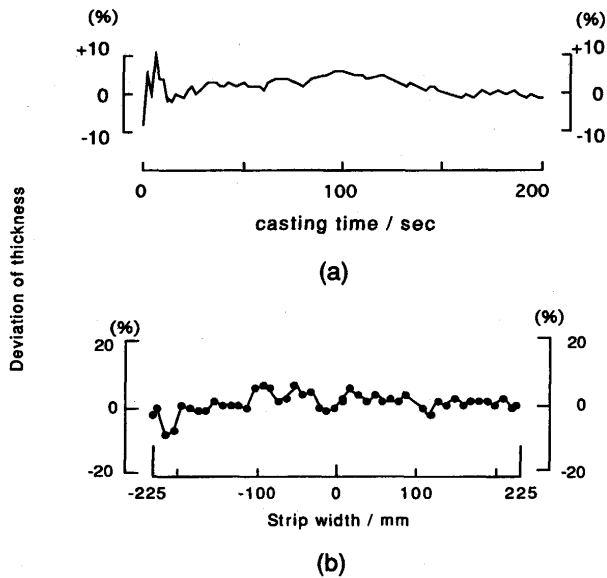


Fig. 6. Strip thickness changes : (a) in the longitudinal direction ; (b) in the transverse direction.

れて板厚は薄くなる。周速2m/sでは約550 $\mu$ mの板厚であるが<sup>3</sup>, 周速5m/sでは約300 $\mu$ mの板厚となっている。これらのデータから得られる凝固定数 $k$ (mm/min<sup>1/2</sup>)は10~12の範囲にあり, 双ベルト式キャスターで得られた薄スラブの $k=20$ <sup>7)</sup>や双ロール法で铸造した厚み1~10mm薄帯の $k=12\sim 16$ <sup>8)</sup>に比較して小さい。これは凝固速度が遅いというのではなく, 数10mm厚の薄スラブ凝固の場合に適用できる1/2乗則が<sup>3</sup>mm厚以下の薄帯凝固にはあてはまらないことを意味する。

Fig. 6には薄帯の铸造方向および幅方向の板厚分布を示す。板厚は400~500 $\mu$ mの範囲で, この時のロール周速は2.1m/sである。板厚偏差はいずれも $\pm 7\%$ 以下であり, 铸造方向の板厚のバラツキの改善は注湯制御の改善<sup>9)</sup>によるもので, 幅方向の板厚分布の改善はサイドダム<sup>10)</sup>および幅方向均一注湯による湯面レベル制御の向上<sup>11)</sup>によるものである。

### 3・3 薄帯の凝固組織

铸造方向に平行な薄帯断面(L断面)における凝固組織をFig. 7に示す。この図は二次冷却により健全なコイルが得られたサンプルの例である。薄帯の両表面から微細な柱状デンドライトが成長しており, 薄帯の中心部まで伸びている。薄帯の断面中央では等軸晶も観察される。薄帯の表面層では緻密なデンドライトがランダムな方向に成長しているが, 中心に近づく程, 二次アームが明瞭に観察される。デンドライトが铸造方向に傾いて成長する事は既に知られている<sup>7,8)</sup>が, 本実験でのデンドライトの傾きは約10~30度であり, 等軸晶面積率は約20%であった。薄帯のL断面におけるデンドライト一次間隔 $S1$ は14~16 $\mu$ m, 二次アーム間隔 $S2$ は2.5~3.5 $\mu$ mであった。本実験で得られた一次, 二次アーム間隔の実測値を使って, 式(1), (2)に示す相山ら<sup>12)</sup>の実験式に基づき, 平均冷却速度 $V$ を求めた。

$$S1 = 247 \times V^{-0.34} \dots\dots\dots (1)$$

$$S2 = 292 \times V^{-0.48} \dots\dots\dots (2)$$

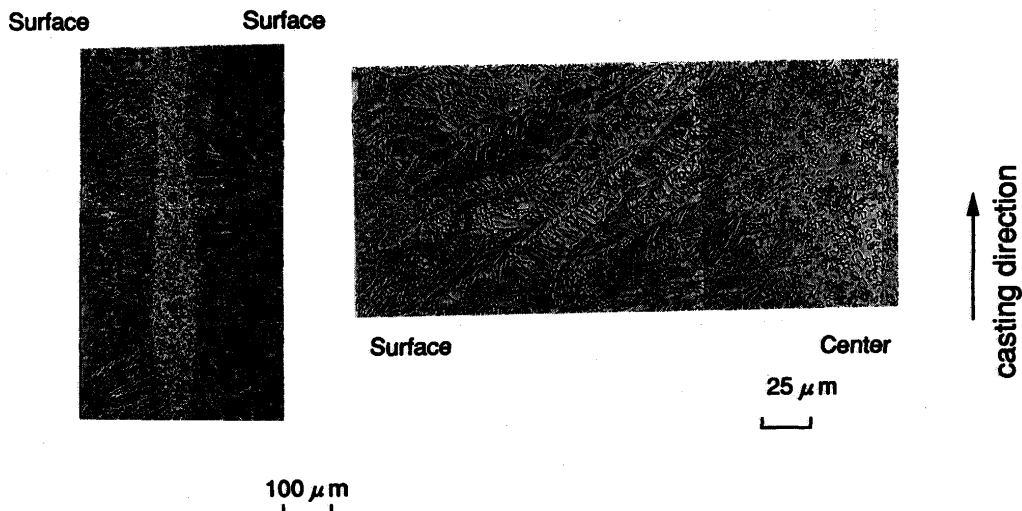


Fig. 7. Optical photographs showing the microstructure in the cross-section of the strip.

計算の結果、SUS309薄帯の平均冷却速度  $V=3\sim 8\times 10^3$  K/sである。この結果はSUS304薄帯での溝口ら<sup>13)</sup>の報告とほぼ一致する。

### 3・4 脆化相の析出条件

Cr23%以上のステンレス鋼ではCrとFeの金属間化合物である $\sigma$ 相が生成される。この極めて脆い $\sigma$ 相はCr45%を頂点としてCr23%以上の成分のものを773~1073Kの範囲に長時間加熱した場合に析出する。一方、この $\sigma$ 相は1127K付近からの急冷によって消失する事が報告されている<sup>17)</sup>。

そこで、本研究では $\sigma$ 相のない30Cr14Ni铸造板を各温度レベルで所定の時間保温し、その後水焼入れにより急冷した後の薄帯の脆化について調査した。Fig. 8に800~1100K、1~20分間の保持後の180度曲げ試験結果を示す。図中の○印では曲げ変形後も表面にはクラックが観察されず、△印では曲げ変形後に表面にクラックが観察された。●印では曲げ変形時に板はバラバラになった。実験の結果、930Kの温度で5分間保持した場合、脆化が起る事がわかった。この脆化相は次節で述べるX線回折により $\sigma$ 相と同定された。Fig. 9に高クロムステンレス鋼のTTT曲線の模式図を示す。図

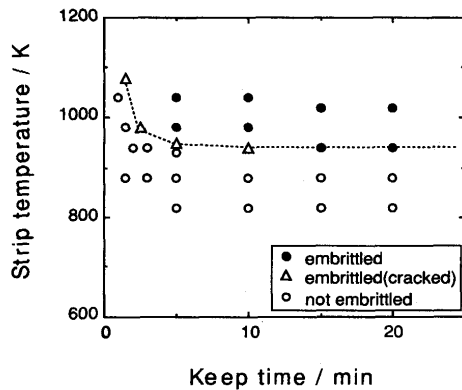


Fig. 8. Relationship between the heat treatment and embrittlement.

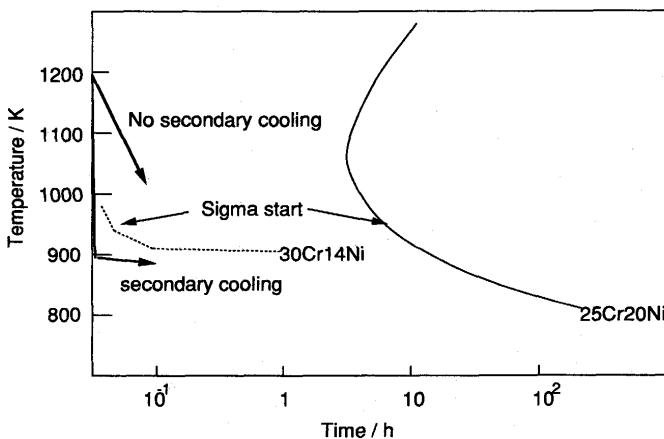


Fig. 9. Schematic diagram of TTT curves for  $\sigma$  phase precipitating in high Cr stainless steel.

中にはBlowerら<sup>14)</sup>, Barcik<sup>15)</sup>が報告している25Cr20Ni鋼の $\sigma$ 相析出条件を示したが<sup>3)</sup>, Fig. 8から求めた30Cr14Ni鋼の析出条件とは異なった結果を得た。本図から铸造時に $\sigma$ 相を析出させない条件を満たすにはコイル巻取り前に二次冷却が必要と考えられる。

### 3・5 二次冷却の効果

高温鋼板の水冷却における伝熱現象は沸騰が伴うために複雑であり、その熱伝達係数は各実験者により相当なバラツキがある。その中でスリットラミナー冷却は一般に熱間仕上げ上圧延後で鋼板の冷却に使用されており、工業的に検討されている<sup>16)</sup>。Fig. 1に示した双ロールキャスターにおいてはこのスリットラミナー冷却による二次冷却帯を設けた。

Fig.10は铸造中の薄帯の表面温度の計算値、実測値を示す。冷却ロール出側の薄帯温度は約1500Kで赤熱している。薄帯は二次冷却帯を1~2sで冷却搬送される。図中の●印は放射温度計による代表的な薄帯の表面温度を示す。実線は二次冷却を使用した場合の温度変化を、点線は空冷のみの場合の温度変化の計算値を示す。测温データに基づき最小

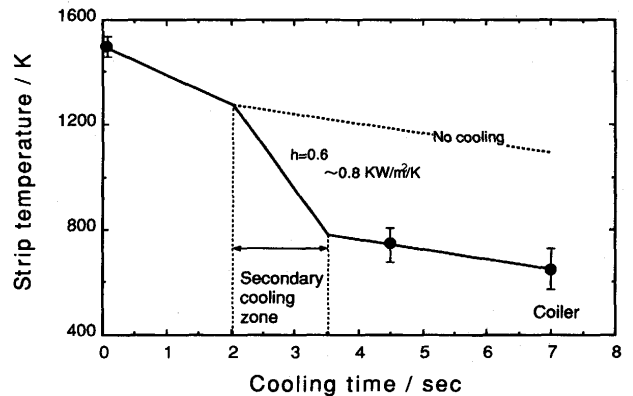


Fig. 10. Changes of strip surface temperature during the secondary cooling.

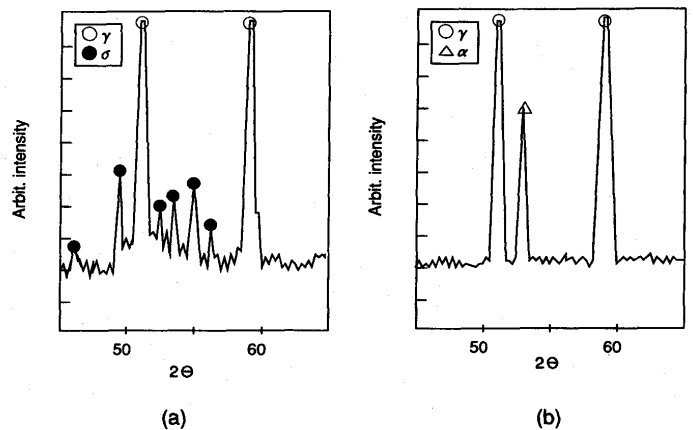


Fig. 11. X-ray diffraction patterns of the strip: (a) with no secondary cooling; (b) with secondary cooling.

自乗法により二次冷却帯での熱伝達係数を求めると  $h=0.6\sim 0.8\text{ kW/m}^2/\text{K}$  であった。また、この時のコイル温度は  $700\text{ K}$  以下で薄帯の脆化は観察されなかった。

Fig.11に薄帯のX線回折の結果を示す。図(a)は二次冷却を使用しない場合で $\sigma$ 相の析出が観察される。一方、図(b)は二次冷却を使用した場合で $\sigma$ 相は観察されず、 $\gamma$ 相と $\alpha$ 相からなる高クロム二相ステンレス鋼であった。これらの薄帯の断面硬度を測定した結果、二次冷却を使用した場合のビッカース硬度は  $\text{Hv}$  で  $250(\text{MPa}/9.8)$  で、二次冷却なしでは硬度  $\text{Hv}$  で  $350(\text{MPa}/9.8)$  であった。 $\sigma$ 相等の金属間化合物は鋼の組織に分散して粒界をピン止めすること<sup>17)</sup>が知られており、本研究でも粒界での $\sigma$ 相の析出により硬度が上昇し、脆い組織になっているものと推定される。

Fig.12は抽出レプリカによる薄帯表面の析出物の透過電子顕微鏡観察結果である。写真(a)、(b)とも粒界に析出物が観察される。そこで、析出物をFig.13に示すEDX分析により同定した。その結果、写真(a)はFeCrSi組成の $\sigma$ 相、写真(b)はFeCrNi組成の $\alpha$ 相と考えられる。これは従来Cr-Ni系

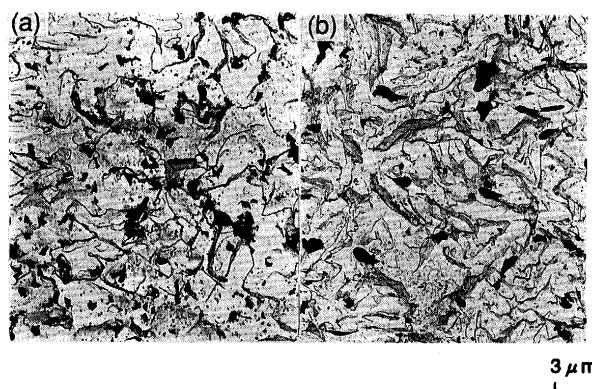


Fig. 12. Transmission electron micrographs of the strip: (a) with no secondary cooling; (b) with secondary cooling.

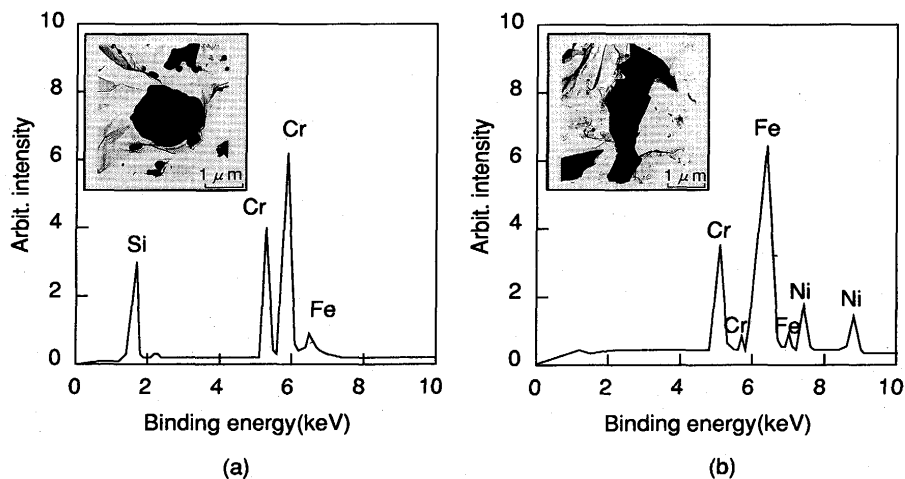


Fig. 13. EDX patterns of (a)  $\sigma$  phase and (b)  $\alpha$  phase.

ステンレス鋼の溶接部で観察される $\sigma$ 相<sup>14,15,17)</sup>と類似しており、粒界の $\alpha$ 相が母相の $\gamma$ 相に比べ、Cr濃度が高いため二次冷却を使用しない写真(a)では粒界には $\sigma$ 相が析出しやすいためであると考えられる。

### 3・6 溶接材料試験結果

Fig. 3 に示した溶接フープコイルをスリット加工にて  $75\text{ mm}$  幅とし、バンド肉盛溶接を行った。Fig.14にバンド溶接後の断面写真を示す。溶接条件は電極幅  $75\text{ mm}$ 、電流  $1250\text{ A}$ 、電圧  $25\text{ V}$ 、送り速度  $15\text{ cm/s}$  でエレクトロスラグ溶接法<sup>18)</sup>により施工した。実験の結果、溶け込み率  $9.7\%$ 、Cr酸化ロス  $0.55\%$  と製品上問題はなかった。なお、溶け込み率とは溶着金属の内母材に溶け込んだ比率で  $9\sim 10\%$  が適しており、Cr酸化ロスとは電極表面の氧化物との反応によるCr反応による歩留まりで  $1\%$  未満では問題ない。

## 4. 結論

双ロールキャスターの二次冷却の効果を明らかにする目的で、難加工溶接フープ材  $\text{SUS309}(30\text{Cr}14\text{Ni})$  ステンレス鋼の casting 実験を行い、以下の結果を得た。

(1)  $30\text{Cr}14\text{Ni}$  材は焼鈍温度  $930\text{ K}$  で5分間の保持で $\sigma$ 相を析出し、脆化が起きる。

(2) スリットラミナーによる水冷却によれば、コイル巻取り温度は  $700\text{ K}$  以下で薄帯の脆化は観察されなかった。こ

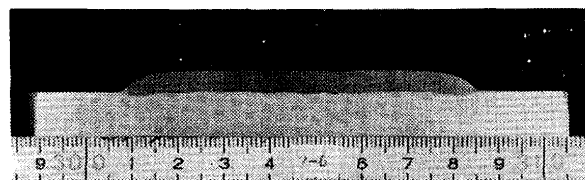


Fig. 14. Cross section of the bead.

の時の二次冷却帯での薄帯と水との熱伝達係数 $h$ は $0.6\sim 0.8$   $\text{kW/m}^2/\text{K}$ と計算された。

(3)二次冷却を使用した場合の薄帯の凝固組織観察から平均冷却速度 $V$ は $3\sim 20\times 10^3\text{K/s}$ であり、微少硬度 $H_v$ は $250(\text{MPa}/9.8)$ 、板厚は $400\mu\text{m}\pm 7\%$ で溶接材料として製品上の問題はなかった。

#### 文 献

- 1) 長島信一, 野田真人, 佐々木均, 天野景博, 松井正之: 材料とプロセス, **6** (1993), 1140.
- 2) 森川 広, 石丸淳一, 山内 隆, 長谷川守弘: 日新製鋼技報, **67** (1993), 34.
- 3) K. Shibuya, F. Kogiku, M. Yukumoto, S. Miyake, M. Ozawa and T. Kan: Proc. 6th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Vol.2 (1987), 25.
- 4) 山根浩志, 三宅 苞, 行本正雄, 渋谷 清, 小沢三千晴: 材料とプロセス, **2** (1989), 1299.
- 5) 行本正雄, 山根浩志, 小沢三千晴: 材料とプロセス, **6** (1993), 256.
- 6) S. Miyake, H. Yamane, M. Yukumoto and M. Ozawa: ISIJ Int., **31** (1991), 689.
- 7) 杉谷泰男, 中村正宣, 白井善久, 岡崎 卓, 吉原正裕: 鉄と鋼, **71** (1985), A253.
- 8) 西岡信一, 土田 裕, 北川 融, 藤田米章, 佐藤博明, 大槻政明: 鉄と鋼, **71** (1985), A241.
- 9) 山根浩志, 行本正雄, 三宅 苞, 小沢三千晴, 菅 孝宏: 材料とプロセス, **2** (1989), 355.
- 10) 行本正雄, 山根浩志, 野崎 努: 材料とプロセス, **6** (1993), 1142.
- 11) 山根浩志, 行本正雄, 三宅 苞, 小沢三千晴: 材料とプロセス, **4** (1991), 51.
- 12) 梶山正孝, 梅田高照, 松山隼也: 鉄と鋼, **60** (1974), 1094.
- 13) 溝口利明, 宮沢憲一: 鉄と鋼, **81** (1995), 58.
- 14) R. Blower and G. J. Cox: JISI, **55** (1970), 769.
- 15) J. Barcik: Metall. Trans., A, **14A** (1983), 635.
- 16) 日本鉄鋼協会熱経済技術部会報告, 鋼材の強制冷却, (1978), 206.
- 17) 鈴木春義, 田村 博: 溶接金属学, (1978), 225.
- 18) 川崎製鉄カタログ, MAGLAY法.