

© 1991 ISIJ

論文

急速凝固 18Cr-8Ni ステンレス鋼の温度計測
と初期凝固組織の形成水上 英夫^{*}・鈴木 俊夫^{*2}・梅田 高照^{*3}Temperature Measurement during Rapid Solidification of 18Cr-8Ni
Stainless Steel and Its Initial Solidification Structure

Hideo MIZUKAMI, Toshio SUZUKI and Takateru UMEDA

Synopsis:

A new measurement system using a silicon photo-diode was developed to investigate the precise thermal history during the initial solidification of stainless steel. From the measured cooling curve, it was confirmed there existed large undercooling before nucleation. Maximum undercooling obtained was 260 K. The undercooling increased with the cooling rate of a sample and has a strong linear dependence on the cooling rate. In the vicinity of the sample surface, the initial solidification layer was formed, which had cellular structure of metastable austenitic phase. Effect of undercooling on the micro and macro structure was also investigated quantitatively.

Key words: optical measurement; rapid solidification; undercooling; cooling rate; grain size; stainless steel.

1. 緒 言

最近研究開発が進んでいるストリップキャスティングなどニアネットシェイプ連鉄法では、良好な表面品質を安定して得ることが最大の課題である。これには鉄片表面の初期凝固組織の生成と成長の機構を理解し、これを制御することが必要となり、これらの出発点をなす温度計測法の確立が望まれている。一方、ストリップキャスティングより徐冷と思われる水冷銅板鉄型を用いた下注ぎ鉄片の観察結果でも、初期凝固組織は表面から数百μm の範囲で極短時間にその形成を終了する^{1)~3)}。そのため熱電対などを用いた従来の測定法では、初期凝固組織形成時の凝固条件や冷却条件を正確に測定することは困難であった。

そこで本研究では、応答性に優れた光センサーを用いた計測法を開発し、急速凝固時のステンレス鋼試料表面温度の測定を行った。そして、初期凝固現象の様相を理解する第一報として初期凝固組織から内部組織にいたる凝固組織と δ/γ 変態後の結晶粒の関連を連続的に検討した結果を報告する。これらの表面温度計測法の確立と

初期凝固現象の定量的理説は、急速凝固のみならず、通常の連続鉄造鉄片の初期凝固の理説を深めさせ、その組織制御の方向を示すものと期待される。

2. 実験方法

2.1 実験方法

Fig. 1 に実験装置の模式図を示す。Ar ガスあるいは N₂ ガス、He ガスのいずれかのガスで置換した真空容器内に装置を設置し、以下の手順で実験を行った。

石英ノズル内の 18Cr-8Ni ステンレス鋼 (18.11% Cr, 8.5% Ni, 0.080% C, 0.43% Si, 0.83% Mn, 0.026% P, 0.026% S, 0.15% Cu, 0.22% Mo, 0.005% Al) 3 g を高周波誘導加熱により溶解し、試料温度をノズル上方に設けた 2 色光温計により測定した。溶鋼温度 1823 K でノズル内にガスを噴出し、溶鋼をノズル直下の鉄型に鉄込んだ。#2000 のエミリー紙で研磨した銅チル板上に設置した内径 6 mm の石英管鉄型中で試料は一方向凝固する。この時の試料表面の光をチル板中心部に開けた直径 0.5 mm の小孔から取入れ、シリコンフォトダイオードにより電気信号に変換し、試料の表面温度の時間変化

平成元年 10 月・2 年 4 月本会講演大会にて発表 平成 2 年 10 月 11 日受付 (Received Oct. 11, 1990)

* 東京大学工学部総合試験所 (Engineering Research Institute, The University of Tokyo, 2-11-16 Yayoi Bunkyo-ku Tokyo 113)

*2 東京大学工学部総合試験所 工博 (Engineering Research Institute, The University of Tokyo)

*3 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

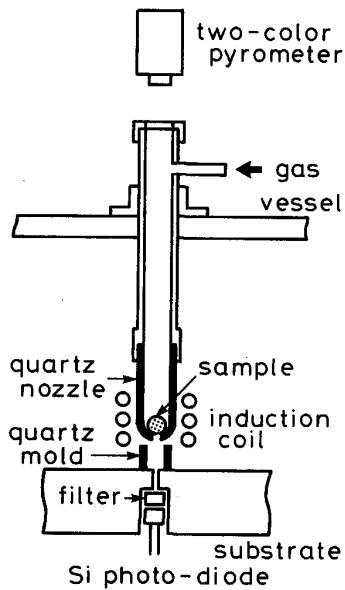


Fig. 1. Schematic view of the experimental setup.

を求めた。

本実験の変数は試料噴出ガス差圧で、これを $0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25 \times 10^4 \text{ Pa}$ と変化させることにより、試料の落下速度あるいは冷却条件を変化させた。チル板の初期温度は 298 K 一定とした。なお、本実験での噴出ガスの圧力範囲では、試料溶鋼のチル板小孔への侵入は見られなかった。

表面温度の計測系はバンドパスフィルター、シリコンフォトダイオード、プリアンプ、アナライジングレコーダーで構成されている。チル板小孔からの入射光を中心透過波長 $0.9 \mu\text{m}$ のバンドパスフィルターで単色化し、フォトダイオードの出力電流を周波数特性 1 MHz 、利得 200 V/A のプリアンプで増幅し、これをアナライジングレコーダー（分解能 14 ビット、記憶容量 $32 \text{ K} \text{ ワード}$ 、最高サンプリングタイム $20 \mu\text{s}$ ）に記憶した。本実験の測定ではサンプリングタイムを $100 \mu\text{s}$ とした。なお、測定系全体の応答時間を測定するため、パルスジェネレーターにより発光ダイオードをパルス発光させ、フォトダイオード測定系の出力波形とパルスジェネレーターの出力波形をオシロスコープで比較した。この結果、計測系全体の応答時間は $20 \mu\text{s}$ 以下であることを確認した。

2・2 試料温度の換算

フォトダイオードの信号出力と試料温度の換算曲線を求める方法を Fig. 2 に模式的に示す。試料を Ar ガス雰囲気で高周波誘導コイルにより所定の温度まで加熱し、高周波電源を切った後、石英ノズル先端部がチル板小孔部に接触するまで降下させた。この時の試料温度を

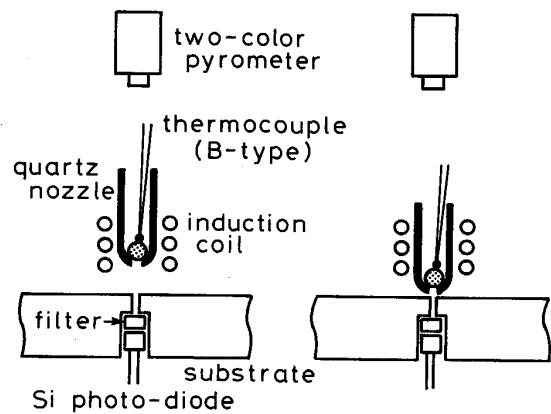


Fig. 2. Calibration procedure of output voltage of silicon photo-diode.

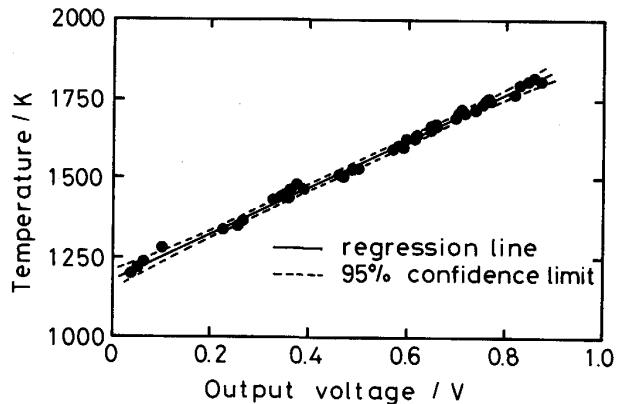


Fig. 3. Calibration line of amplified output voltage of silicon photo-diode.

B 型熱電対およびノズル上方に設けた 2 色光温計で測定すると同時に、プリアンプにより増幅したフォトダイオード出力電圧を記録した。試料の加熱温度を変えて同様の測定を繰り返し、試料温度と出力電圧の関係を求めた。

Fig. 3 に増幅後のフォトダイオード出力電圧と試料温度の関係を示す。 1873 K までの測温結果では、フォトダイオード出力電圧と試料温度には直線相関があり、その相関係数は 0.94 である。また、破線は回帰直線の 95% 信頼区間を示し、これを計測系の測定誤差とする $\pm 10 \text{ K}$ となる。実験では Fig. 3 の関係を用いてフォトダイオード出力電圧より試料表面温度を換算した。なお、雰囲気ガスの波長に対する吸収率の差は少ないので、 N_2 ガスや He ガスを用いた実験にも Ar ガス雰囲気で求めたフォトダイオード出力電圧と試料温度の関係を用いた。

2・3 凝固組織の観察

凝固後の試料をチル板小孔部に対応した位置で切断

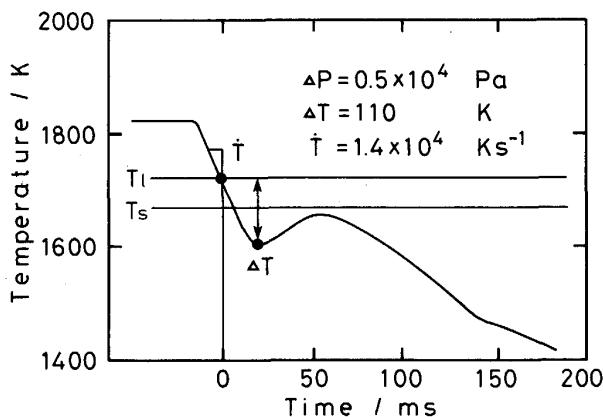
し、その縦断面凝固組織を顕微鏡観察するとともに、EPMAによりニッケルおよびクロム濃度の線分析を行った。また試料表面および表面から $215\text{ }\mu\text{m}$ までの領域では $7\text{ }\mu\text{m}$ あるいは $15\text{ }\mu\text{m}$ ごとの横断面の凝固組織および δ/γ 変態後の結晶粒を観察した。さらに、試料表面から 500 および $1000\text{ }\mu\text{m}$ の位置での凝固組織を顕出し、試料内部に及ぼす初期凝固組織の影響を検討した。なお、結晶粒および凝固組織の顕出には δ フェライトを溶解するしゅう酸電解腐食法を用いた。

3. 結果および考察

3.1 初期凝固時の過冷現象

Ar ガス噴出圧力 $0.5\times 10^4\text{ Pa}$ の場合の冷却曲線を例としてFig. 4に示す。本実験で得られた試料の冷却曲線は基本的にFig. 4と同様の挙動を示している。すなわち、試料の表面温度は注湯温度から冷却開始後に液相線温度以下まで時間とともに直線的に低下する。その後冷却速度は減少し表面温度は極小値に至る。ここで表面温度は上昇に転じ、ゆるやかなピークの極大値を示した後、再び温度は低下している。この極大値温度は極小値温度の上昇とともに増加するが、いずれの場合にも試料の固相線温度には達していない。

極大値温度から再び温度は降下するが、 1630 K 付近でわずかな屈点あるいは温度回復が現れ、冷却速度が低下する。さらに 1450 K 付近でも再び冷却速度の著しい低下がみられるが、これは試料表面が完全凝固したために生じるエアギャップ生成によるものであろう。なお、ガス噴出圧力が大きい場合(後述の冷却速度で $2.5\times 10^4\text{ K s}^{-1}$ 以上)には 1450 K 付近の屈曲点は見られなくなる。この原因については不明である。鋳片の初期凝固に過冷を伴うことは概念として一般に認められているが、その実証は必ずしも容易でない。しかし、本実験の測定

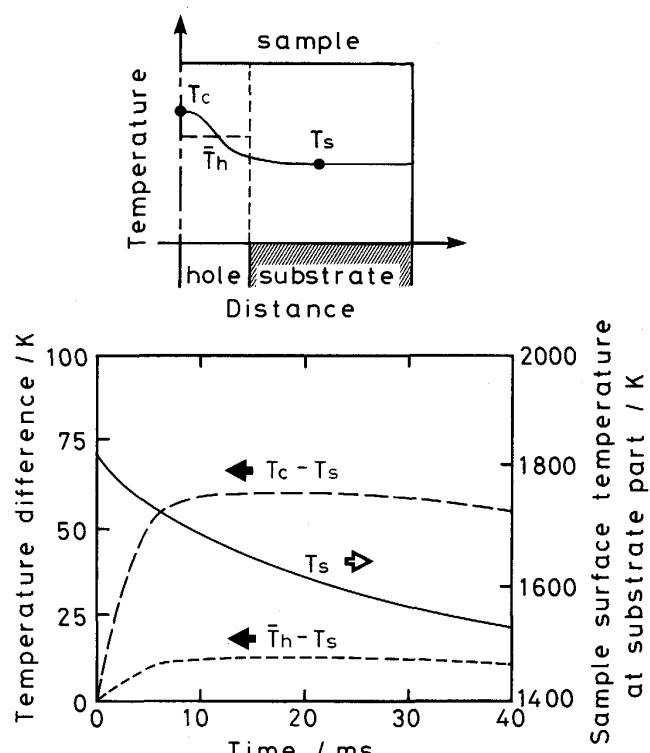


Cooling rate : $1.4\times 10^4\text{ K s}^{-1}$ Undercooling : 110 K
Fig. 4. Typical cooling curve of a sample.

系は十分な精度と応答性を持つこと、得られた冷却曲線に典型的なリカレッセンスが見られ、その現象も数十msという短時間で終了することから、上記の結果は凝固開始以前に試料表面に生じる過冷現象を捉えていると考えられる。

前述のように、試料の表面温度は直線的に降下した後、冷却速度が低下して極小値に至る。したがって、初期凝固を特徴付ける過冷度として、冷却曲線が直線からずれる点の過冷度と極小値の最大過冷度を定義することができる。前者は核発生開始時の過冷度と考えられるが、溶融落下試料の圧力変化に伴う伝熱挙動変化などの理由による可能性も高い。このため、本実験の結果だけでは両者を区別する合理的な意味づけは難しい。さらに、この両者の過冷度はほぼ比例しその差もたかだか 40 K 程度であることから、以下の結果では極小値における最大過冷度を初期凝固に伴う過冷度として取り扱っている。なお、過冷度は試料の液相線温度を基準として算出し、液相線通過時の冷却曲線の傾きから試料の冷却速度を算出した。

本実験の測定系に特有なチル板に設けられた表面温度測定用小孔の試料の冷却に対する影響を評価しておくこ



T_c is temperature at the center of sample. \bar{T}_h is average temperature at hole part. T_s is temperature at substrate part.

Fig. 5. Temperature difference between hole part and substrate part, and surface temperature at substrate part vs. time.

とは重要であるが、その影響はさほど大きくない。実際、チル板小孔部とチル板接触部で生じる試料表面温度差は、各部の熱伝達係数（チル板接触部での熱伝達係数を $1 \times 10^4 \text{ W/m}^2 \text{ K}$ 、チル板小孔部での熱伝達係数を $3 \times 10^4 \text{ W/m}^2 \text{ K}$ とした。）を変えた数値計算により評価することができる。円柱座標の 2 次元モデルについて有限要素法による熱伝導計算を行った。Fig. 5 に、試料表面の小孔中心部とチル板接触部との温度差と時間の関係を示す。また、実際に測定される温度は小孔部において面積平均した値であるから、この面積平均温度と時間の関係も示す。さらに、チル板接触部の試料表面温度と時間の関係も示す。試料表面温度のチル板小孔中心部とチル板接触部との温度差はたかだか 60 K 程度である。さらに小孔部において面積平均した温度差は約 12 K となり測定系の誤差範囲にとどまっている。したがって、小孔部の存在による試料表面温度の測定誤差は無視することができる。

3・2 初期過冷度におよぼす雰囲気ガスの影響

雰囲気および試料噴出ガスを Ar, N₂, He とした場合の実験結果を Fig. 6 に示す。図は噴出ガス圧力と過冷度の関係を示す。同一噴出条件で得られる過冷度のはらつきは雰囲気ガスによらず大きい。しかし、いずれの場合にも噴出ガス圧力が $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ まではガス圧力とともに過冷度がほぼ直線的に増加している。さらに噴出圧力を増加しても過冷度はさほど変化せず、本実験で得られた最大の過冷度は 260 K にとどまっている。また、同一条件で得られる過冷度は Ar ガスと N₂ ガスではほぼ等しいのに対し、He ガスでは過冷度が直線的に増加する領域での過冷度が 30~50 K 程度大きくなっている。

Fig. 7 に噴出ガス圧力と液相線通過時の冷却速度の関係を示す。各ガスにおける噴出圧力と冷却速度の関係においても、雰囲気ガスの影響として Fig. 6 と同様の傾向を見ることができる。Ar および N₂ ガスでは噴出圧力の増加につれ冷却速度がほぼ直線的に増加し、その値もほぼ等しい。これに対して He ガスを用いた場合には、冷却速度は噴出ガス圧力の増加につれほぼ直線的に増加するものの、冷却速度の値は Ar, N₂ ガスに比べて 20~30% 大きくなっている。なお、本実験で得られた試料表面の冷却速度は $0.5 \sim 4 \times 10^4 \text{ Ks}^{-1}$ の範囲となっている。

上記の結果では、同一噴出ガス条件下でも雰囲気ガスにより過冷度と冷却速度は異なるが、両者はほぼ同じ傾向を持っている。Fig. 8 は Ar, N₂, He ガスの各雰囲気における過冷度と冷却速度の関係を示す。過冷度は冷却速度の増大につれて増加し、ここでは、Fig. 6, Fig.

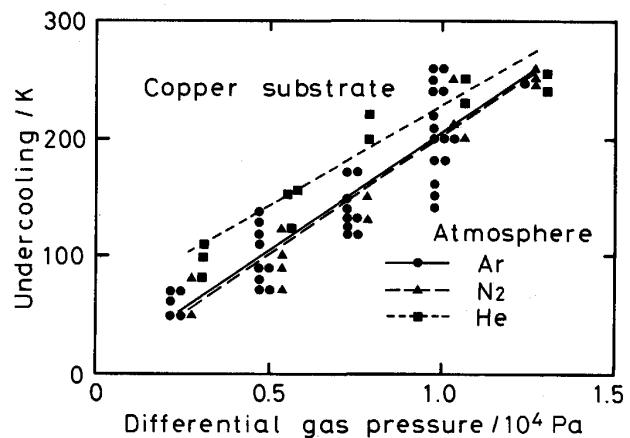


Fig. 6. Undercooling vs. differential gas pressure.

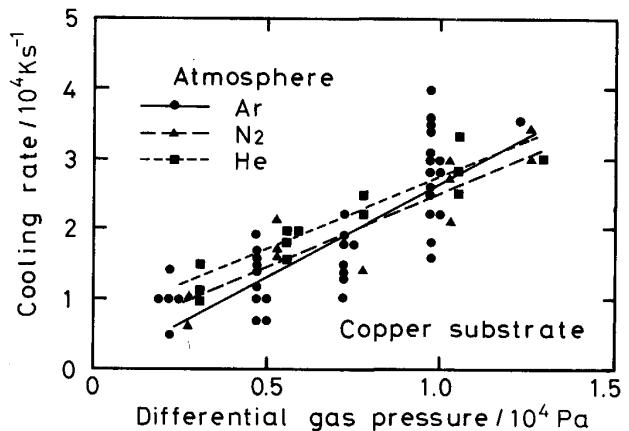


Fig. 7. Cooling rate vs. differential gas pressure.

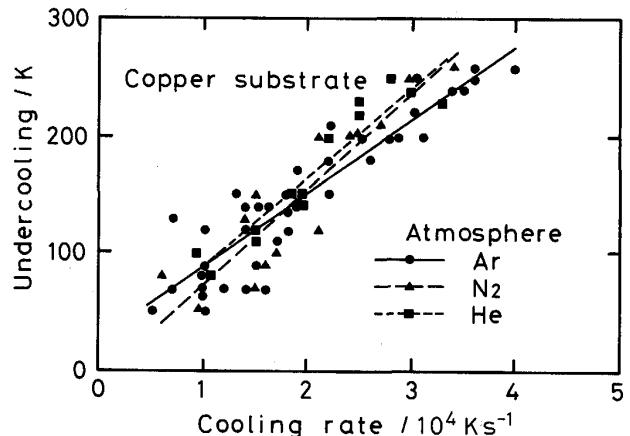


Fig. 8. Undercooling vs. cooling rate.

7 に見られた雰囲気ガスによる有意な相違は認められない。したがって、初期凝固に伴う過冷度は主として冷却速度のみに依存すると結論できる。

3・3 凝固組織

3・3・1 初期凝固組織の特徴

Photo. 1 に本実験で得られた冷却速度 $2.8 \times 10^4 \text{ Ks}^{-1}$,



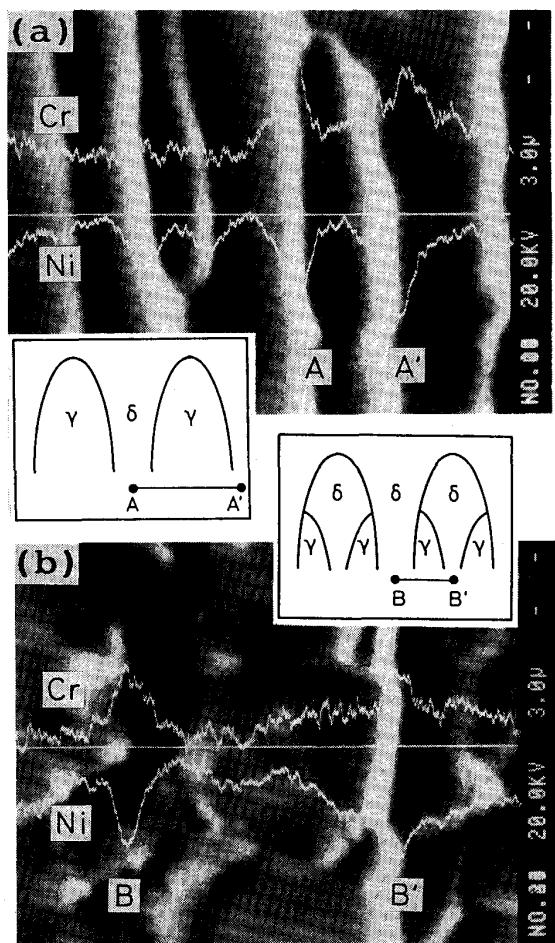
Undercooling : 200 K

Photo. 1. Microstructure of longitudinal cross section.

過冷度 200 K の試料縦断面凝固組織を示す。試料表面から中心部に向かいセルが一方向に整列成長し、その成長は表面から約 140 μm (▼印の部分) で終わっている。その後、凝固形態はデンドライトに変わり内部まで成長が続く。各組織の腐食状態を詳細に見ると、セル中心部は腐食されずセル間隙のみ腐食されている。これに対し、デンドライト組織では、樹心部および樹間部とともに腐食されている。

Photo. 2 は過冷度 200 K の試料のクロム、ニッケル濃度の EPMA による定性分析結果を示す。Photo. 2(a) (b) の分析位置はそれぞれ表面から 50, 500 μm であり、成長方向に垂直な方向に線分析を行っている。Photo. 2(a) はセル部分の分析結果で記号 A, A' は模式図に示すようにセル間隙に相当する。クロム濃度はセル中心部で低く、セル間隙で高くなっている。これに対し、ニッケル濃度はセル中心部で高く、セル間隙で低い。ニッケル、クロムの δ フェライト、オーステナイトに対する平衡分配係数からすると、セル中心部はオーステナイト相の濃度分布の特徴を示している。また、Photo. 2(b) はデンドライト部分の分析結果で、記号 B, B' は模式図に示すようにそれぞれデンドライト樹間部、樹心部に相当する。クロム濃度はデンドライト樹心部、樹間部で高く、その間の部分で低い。ニッケル濃度はデンドライト樹心部および樹間部で低く、その間の部分で高くなっている。

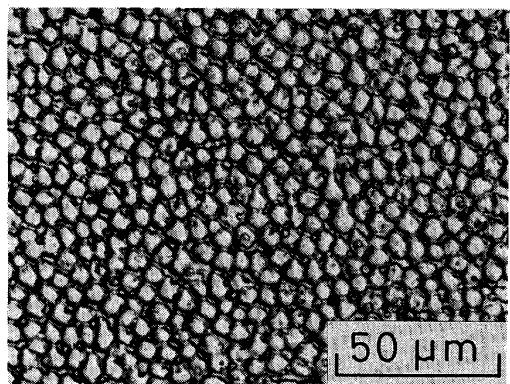
18Cr-8Ni ステンレス鋼は、初晶として晶出した δ フェライト相が包晶反応によりオーステナイト相に変態し凝固を完了する⁴⁾。しかし、通常の凝固ではデンドライト樹心部にはスケルタル (Skeletal) 状の未変態 δ フェライト相が残存し、デンドライト樹間部には残留 δ フェライトが存在する。上記の観察によればデンドライト部はこれと同様の相の分布を呈し、通常の凝固過程を経ていることが分かる。これに対して、セルはオーステ



Distance from surface : (a) 50 μm , (b) 500 μm
Photo. 2. Composition profile of chromium and nickel.

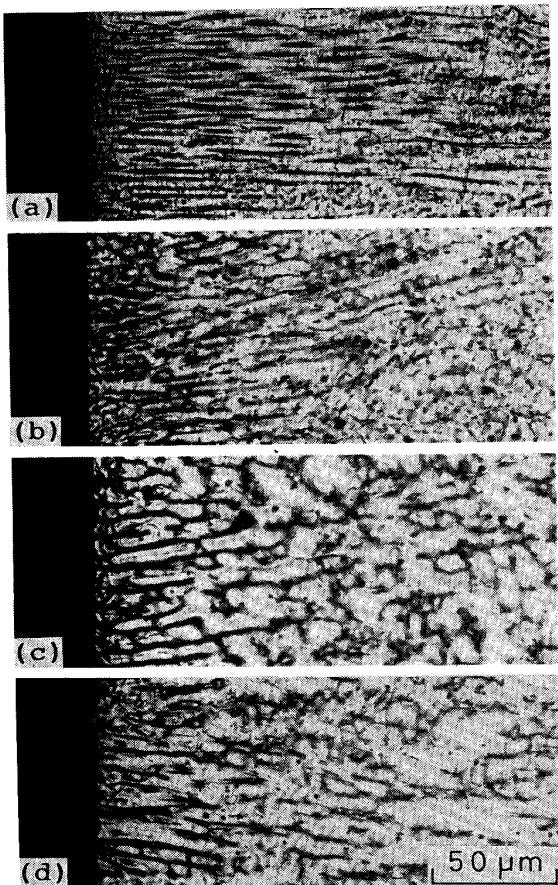
ナイトとして成長したと考えられる。このオーステナイト相は状態図的には準安定相であるが、初期凝固に伴う大きな過冷の下で晶出したものであろう。また、ステンレス鋼急冷凝固時の初期凝固組織は準安定オーステナイトからなるとの報告⁵⁾⁶⁾もあることから、上記の結論は妥当なものと考えられる。したがって、本実験範囲での初期凝固組織の特徴として、準安定オーステナイト相のセル成長を挙げることができる。

上記のセル組織がどのようにして形成されるかは明らかでない。表面近傍でも各セルの間隙は明瞭に観察され、個々のセルは独立した核発生点から成長したようにも見える。しかし、Photo. 3 に示す表面近傍の横断面組織では、セル配列に一定の規則が見られること、結晶粒はこれら一群のセルから構成されていることが分かる。一つの結晶粒は通常一つの核発生に対応すると考えられるので、試料のようなセル組織は核発生後に何らかの中間成長段階を経て形成されるのであろう。そのような成長の可能性として、核発生後にまず薄い固相が表面に沿っ



Undercooling : 200 K

Photo. 3. Microstructure of transverse cross section near the surface.



Undercoolings : (a) 240 K, (b) 180 K, (c) 120 K and (d) 90 K

Photo. 4. Microstructure of longitudinal cross section.

て成長し、これが法線方向に成長していく過程で不安定となりセルが成長していくこと⁷⁾、一つの核発生点から周期的に2次的な核が次々と発生し、ここからセルが成長していくこと⁸⁾、などが考えられる。しかし、組織観察結果からこのような成長軌跡を見いだすことはできず、セル組織の形成過程を明らかにするにはさらに詳細

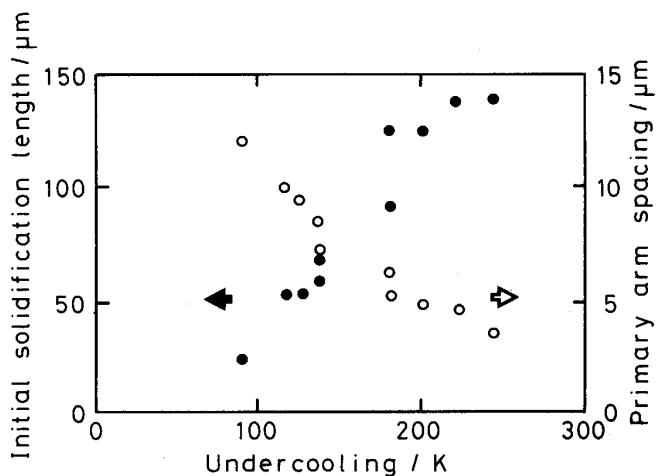


Fig. 9. Initial solidification length and primary arm spacing vs. undercooling.

に検討が必要である。

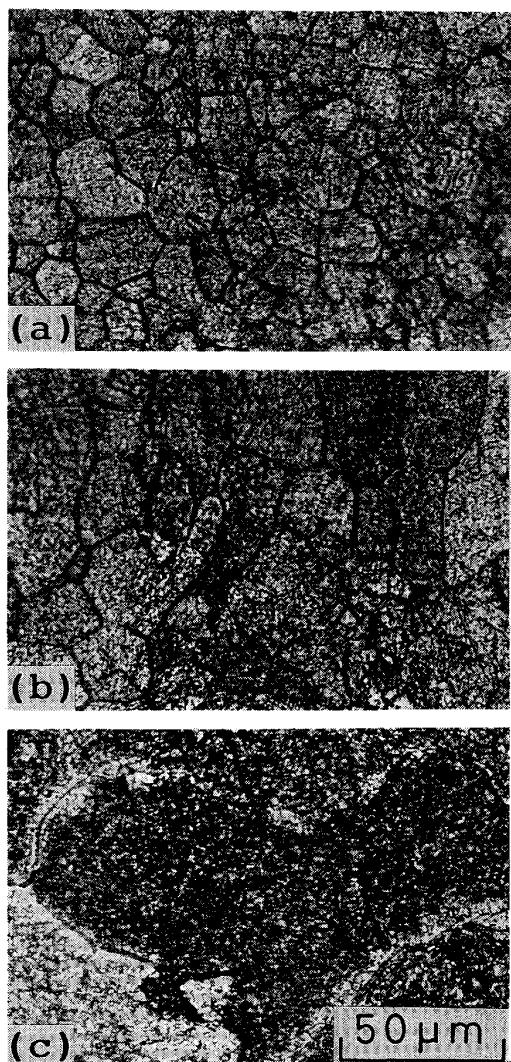
3・3・2 初期凝固組織と過冷度

Photo. 4 に過冷度がそれぞれ 240 K, 180 K, 120 K, 90 K の試料の縦断面凝固組織を示す。どの試料も表面近傍では中心方向にセルが成長した後、デンドライト成長に遷移している。このようなセル成長を特徴とする初期凝固組織はすべての試料で観察され、初期凝固組織長さ（セル領域の長さ）やセル間隔は過冷度とともに大きく変化する。

Fig. 9 に初期凝固組織長さおよびセル間隔と最大過冷度の関係を示す。初期凝固組織長さは過冷度の増加につれ増加し、過冷度 90 K では約 30 μm のものが、過冷度 250 K では約 140 μm まで増加している。セル間隔はこれと逆に過冷度の増加につれて減少し、約 12 μm から約 3 μm まで変化している。本実験で得られた最小の過冷度は約 50 K であるが、この過冷度でもセル組織からなる初期凝固組織が必ず観察される。しかし、冷却速度あるいは過冷度が低下すれば、熱力学的に安定な δ フェライト相が初晶として晶出する。また、凝固体相も通常のデンドライト成長に移行する。

3・4 結晶粒

試料の組織が初期凝固の過冷度に大きく依存するように、結晶粒も過冷度により大きく変化する。Photo. 5 は過冷度がそれぞれ 250 K, 170 K, 70 K の試料凝固時の結晶粒を示す。試料表面において結晶粒界が明瞭に観察され、過冷度の大きいものほど試料表面の結晶粒は細かくなっている。また、Fig. 10 は表面における結晶粒径と過冷度の関係を示す。過冷度が 70 K での結晶粒径は 67 μm であるが、過冷度が 250 K まで増加すると 17 μm に減少する。



Undercoolings : (a) 250 K, (b) 170 K and (c) 70 K
Photo. 5. Macrostructure at the surface.

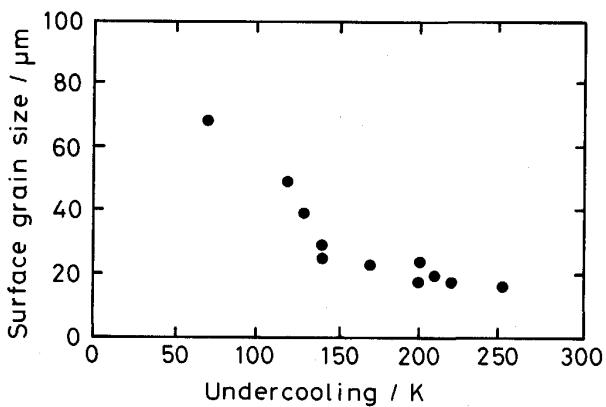


Fig. 10. Surface grain size vs. undercooling.

Fig. 11 に試料表面から一定距離ごとに測定した結晶粒径と試料表面からの距離との関係を示す。通常の凝固過程で 18Cr-8Ni ステンレス鋼は初晶として δ フェライト相を晶出する。その後、包晶反応によりオーステナイト相に変態し凝固を完了する。このため、凝固組織と δ/γ 変態後の結晶粒は無関係に形成される。Fig. 11 中の黒抜きの記号は δ/γ 変態後の結晶粒径を、白抜きの記号は凝固時の結晶粒径（同一方位を有する凝固時のマクロ結晶粒径）を示す。なお、白抜きの記号がない部分では凝固時の結晶粒が観察できなかった。 δ/γ 変態後の結晶粒と凝固時の結晶粒の区別を過冷度が 70 K の場合を例として述べると次のようになる。

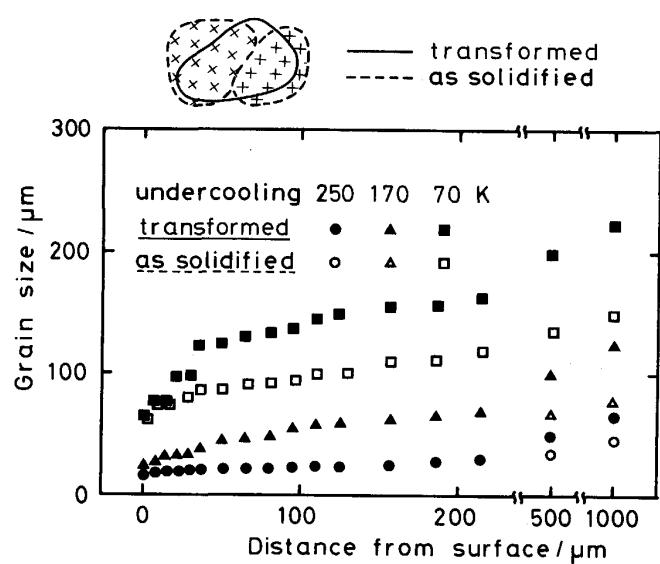


Fig. 11. Grain size vs. distance from surface with different undercooling.

過冷度 70 K の試料では、試料表面より約 21 μm までの領域では凝固組織として配列したセルが観察され、この配列セル組織の領域では凝固時の結晶粒径と変態後の結晶粒径とがほぼ一致している。これより内部の領域では凝固組織がセルからデンドライトに遷移する。ここでは凝固時の結晶粒に対応する一群の配列デンドライトからなる領域とともに、これと無関係に成長した変態後の結晶粒が観察される。一群の配列デンドライトは同じ方位を持ち凝固時の結晶粒を形成しているので、この内部の領域では凝固時の結晶粒とともに変態後の結晶粒が観察されることになる。この変態後の結晶粒は凝固時のそれに比べ大きく、その存在もデンドライト領域に限られることから、初晶 δ フェライト相の δ/γ 変態に伴う粒成長の結果と考えられる。

過冷度が 250 K, 170 K の試料では明瞭な配列セルを観察できなかった。しかし、試料内部でデンドライトが観察される領域では凝固時の結晶粒径と変態後の結晶粒径に差が見られる。変態後の結晶粒径は凝固時の結晶粒径に比して大きなものとなっている。

要約すると、試料表面から内部に至る連続した組織観察では、表面近傍での不連続な結晶粒変化は見られず、表面で形成された結晶粒が内部に成長するにつれて徐々に消滅するものと粗大化するものに分かれる。これはいわゆるチル晶の成長と同様である。すなわち、粗大化あるいは消滅する結晶粒の変化は内部に向けて連続的である。また、試料表面から 1 mm の位置においても、初期過冷度による結晶粒径の差は消滅せず、初期凝固の影響が大きいことが分かる。

4. 結 言

本研究では光センサーを用いた表面温度測定系を開発し、18Cr-8Ni ステンレス鋼小滴が急速凝固するときの試料表面温度変化を測定した。また、試料の凝固組織および結晶粒を検討した結果、以下のような結論を得た。

1) 凝固開始以前に試料表面は大きく過冷する。同一条件下では雰囲気ガスにより試料の冷却速度と過冷度は変化する。しかし、初期凝固に伴う過冷度は冷却速度のみに依存する。冷却速度の増加につれて過冷度は増加するが、その関係は雰囲気ガスによらない。なお、本実験で得た最大の過冷度は 260 K であった。

2) 表面近傍ではセル組織が成長し、その後デンドライト組織に遷移する。試料の腐食状態の観察および溶質濃度測定の結果から判断して、このセル組織は初晶として準安定オーステナイト相が成長したものであり、デン

ドライト組織は δ フェライト相を初晶とするものである。過冷度の増加につれてこのセルからなる初期凝固組織長さは増加し、セル間隔は逆に減少する。

3) 試料表面の結晶粒径は過冷度の増加につれ減少する。表面から内部に至る領域では平均結晶粒径は徐々に増加する。特に、デンドライト組織からなる領域では凝固時の結晶粒と独立に粗大化した結晶粒が観察できる。これは δ/γ 変態に伴う粒成長の結果と考えられる。

最後に、本研究経費の一部は文部省科学研究費補助金(試験研究(B))(2)課題番号 02555140)によるものであることを記して、謝意を表する。

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) 水上英夫, 永倉 豊, 草川隆次: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 1308
- 3) 水上英夫, 永倉 豊, 泉 進, 草川隆次: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 722
- 4) E. FOLKHARD: Welding Metallurgy of Stainless Steels (1988), p. 78 [Springer-Verlag]
- 5) T. F. KELLY, M. COHEN and J. V. SANDE: Metall. Trans. A, **15** (1984), p. 819
- 6) R. N. WRIGHT, J. C. BAE, T. F. KELLY, J. E. FLINN and G. E. KORTH: Metall. Trans. A, **19** (1988), p. 2399
- 7) R. TRIVEDI and K. SOMBOONSUK: Acta Metall., **33** (1985), p. 1061
- 8) H. BILONI and B. CHALMERS: TMS-AIME, **233** (1965), p. 373