

熱延搬送ローラ材の材質特性

Material Characteristics of Run-out Table Rollers for Hot Strip Mill



CPC技術開発室

李平

Ping Li

CPC技術開発室

坂本真一

Shin-ichi Sakamoto

CPC技術開発室長

斉藤弘道

Hiromichi Saito

要旨

弊社C.P.C法による、熱延搬送ローラに適用しているFKC303系の6材質について、組織などの材質特性の体系的調査を行った。FKC303系材質の組織はマトリックス中に分散したVC、粒界に晶出した M_7C_3 およびマトリックスから構成されている。ローラの耐用に影響を及ぼす耐食性は、6材質ともに、優れた耐食性を持ち、耐食性を相対的に比較すると、303、HT、L/C、H/Cr、4T、THTの順に高くなることが判明した。また熱処理特性においては、303、HT、4T材は1100℃以下の温度で焼準効果が顕著であり、他の3材質については、この温度域では、焼準効果が小さいことが認められた。

Synopsis:

As for 6 kinds of material in FKC303 series by C.P.C method being applied to the run-out table rollers for hot strip mill, a systematic investigation on material characteristics such as a structure was carried out. The structure of FKC303 series materials is composed of VC dispersed in matrix, M_7C_3 crystallized in a grain boundary and a matrix. All of the materials have an excellent corrosion resistance, which influences on the useful life longevity of the rolls, and then when a corrosion resistance was relatively compared, it was turned out that it become higher in an order of 303, HT, L/C, H/Cr, 4T, THT. In addition as for heat treatment characteristics, it was recognized that 303, HT and 4T materials are remarkable in a normalizing effect at a temperature below 1100 °C, and then the other 3 kinds of material are slight in normalizing effect in this temperature range.

1 緒言

高クロム (Cr) 鋼鉄は、Crがマトリックス中に多量に固溶して、耐食性、耐熱性を向上させるとともに、 M_3C 型炭化物よりも硬い M_7C_3 炭化物を形成して耐摩耗性にも優れている。しかし、 M_7C_3 が棒状または板状に晶出するので靱性が劣る欠点がある。このようなことから、高Cr鋼鉄のもつ長所をさらに向上させて、靱性に劣る欠点を改良するため、晶出する炭化物の分散性に着目し、MC炭化物の生成元素バナジウム (V) を高Cr鋼鉄に適量加えることによって、V炭化物をマトリックス中に分布させる熱延搬送ローラ材 (FKC303系材質) が開発された。

熱延搬送ローラの中で、ホットランテーブルローラは

弊社の主要なCPC製品の一つであり、また、国内外の製鉄所において広く採用されていることから、その材質であるFKC303系材 (高Cr-V材) の特性をより深く追及することによって、更に使用特性の向上を図りたいと考えている。FKC303系の材質は、熱延搬送ローラ材として、必要なライン特性に合わせて、材質特性の強化をはかった結果、多岐に派生した経緯がある。このようなことから、FKC303系材質の代表的な特性を把握するとともに、使用特性に合った材質を選定、適用することを目的とした。

2 実験方法

2.1 供試材

銑鉄、軟鋼、フェロマンガ、フェロシリコン、フェロクロム、フェロバナジウムなどの原料を用い、中周波誘導炉で溶解した。溶け落ち後浴湯を約1630℃に昇温し、連続注入クラッド法 (C.P.C法) によりFKC303系の6材質の複合スリーブを製造した ($\phi 317\text{mm} \times \phi 284\text{mm} \times \phi 256\text{mm} \times \phi 2000\text{mmL}$)。複合スリーブの母材はSTKM13Aであり、肉盛材の化学組成をTable 1に示す。供試材はこのC.P.C素材をホットランテーブルローラに適用している焼鈍熱処理 (680℃、7時間保持後炉冷) 材とした。

Table1 Chemical compositions of FKC303 series materials (wt%)

| Material (FKC303 series) | C | Si | Mn | Cr | V | Ni | Mo |
|--------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| 303 | 1.82 | 1.29 | 0.83 | 1.30 | 6.09 | — | — |
| H/Cr | 1.81 | 1.25 | 0.76 | 17.3 | 5.89 | — | — |
| L/C | 1.42 | 1.23 | 0.89 | 13.2 | 5.93 | — | — |
| 4T | 1.54 | 1.20 | 0.75 | 14.0 | 5.89 | 0.66 | 0.86 |
| HT | 1.39 | 1.08 | 0.89 | 13.0 | 4.45 | — | 0.50 |
| THT | 0.90 | 1.16 | 0.82 | 13.8 | 3.65 | — | 0.40 |

2.2 実験方法

顕微鏡観察およびX線回折によって、供試材の組織を調べ、また村上試薬を用いて、点算法 (鋳肌側から10mmの位置、倍率400倍、視野数60) により、 M_7C_3 およびVCの面積率を計測した。

EPMA装置によって、肉盛材と母材との境界近傍の主要な元素について、ライン分析 (加速電圧20kV、試料電流0.02 μA 、ビームサイズ $\phi 1\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$) を実施した。また、肉盛材の主要な元素について、面分析 (加速電圧20kV、試料電流0.05 μA) および定量分析 (加速電圧20kV、試料電流0.05 μA 、ビームサイズ $\phi 1\mu\text{m}$) を行った。

腐食試験は、形状30×15×3mm (孔 $\phi 3\text{mm}$) の試験片を60℃に保持した某製鉄所のミル冷却水に浸漬し、150時間までの腐食減量を測定した。水質は次の通りである。
pH=8.2 電気伝導度=1577 $\mu\text{S/cm}$ Cl^- =368.6mg/l SO_4^{2-} =86.2mg/l Mアルカリ=92.2mg/l

熱膨張試験は、供試材を $\phi 5 \times 60\text{mm}$ に仕上げ、文献¹⁾²⁾の方法を用いて、熱膨張曲線により線膨張係数 (20~700℃)、 γ 化温度、Ms点温度を求めた。

熱処理特性の調査は、試験片を各焼準温度および各焼戻し温度に加熱し、2時間保持してから、空冷したものについて実施した。

3 実験結果および考察

3.1 FKC303系材料の組織および元素分布

3.1.1 組織の特徴

試料の横断面について検鏡した結果によると、ミクロ組織はマトリックス中に分散した粒状 (または板状) 炭

化物、粒界に晶出した棒状 (または板状) 炭化物およびマトリックスからなることが認められる。素材外側 (鋳肌側) から内側になるにともなって冷却速度が減少するために、凝固組織は大きくなるが、炭化物の種類、量および形状はほぼ同様である。

3.1.2 炭化物の種類と量

供試材の組織構成を同定するためにX線回折 ($\text{Co-K}\alpha$) を行った。その回折パターンをFig. 1に示す。フェライ

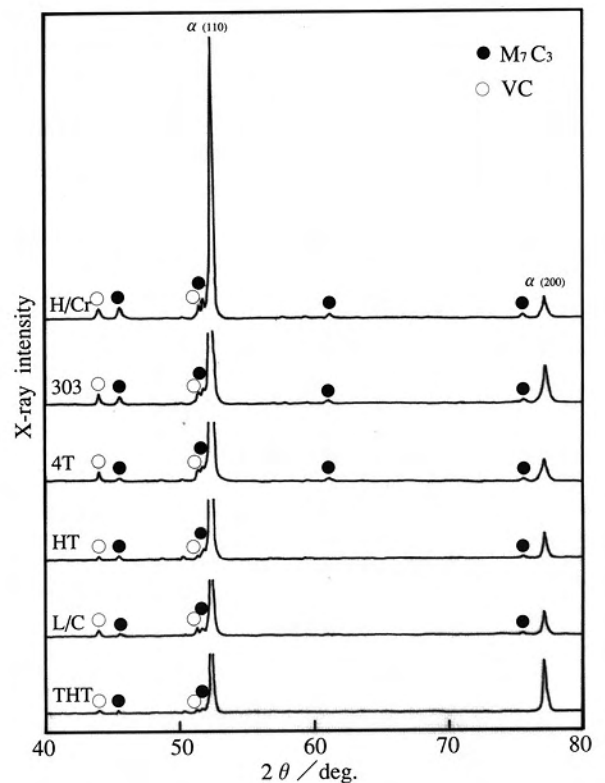
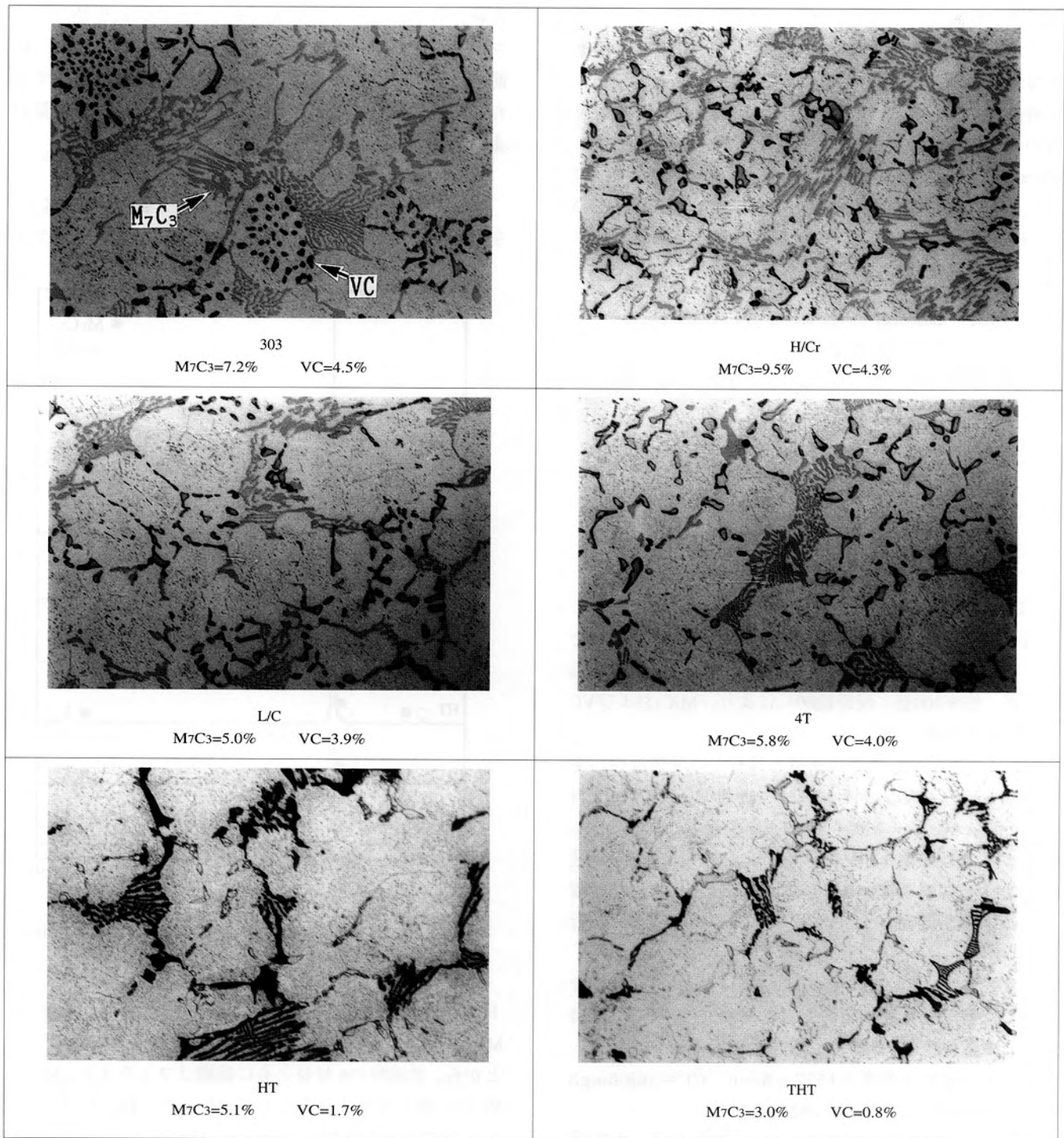


Fig.1 X-ray diffraction patterns of FKC303 series materials (Co-K α radiation)

トの (110)、(200) のX線回折ピークが見られる他に、 M_7C_3 、VC炭化物のX線回折ピークも見られる。このことから、供試材の6材質ともに組織はフェライト、 M_7C_3 、VCから構成されていることがわかった。Fig. 1のH/Cr材からTHT材へ変化するにつれて、 M_7C_3 の回折ピークが低くなっており、 M_7C_3 の量が少なくなると推定される。

同定された2種類の炭化物を観察するため、村上試薬を用いて、供試材のサンプルをエッチングすることによって炭化物を着色し、その組織写真をFig. 2に示す。均一にエッチングされた炭化物は M_7C_3 で、 M_7C_3 は光学顕微鏡下で棒状または板状を呈している。輪郭が強くエッチングされた炭化物はVCで、VCはマトリックス中に分散して、光学顕微鏡下では粒状または棒状を呈している。

晶出炭化物を定量化するため、 M_7C_3 およびVCの点算を行った。その結果も併せてFig. 2中に示す。H/Cr、303材の M_7C_3 量が最も多く、L/C、4T、HT材の M_7C_3 量がほ



25 μ m

Fig.2 Optical micrographs of FK303 series materials

ほぼ同レベルであることが認められる。VCについては、303、H/Cr、L/C、4T材のVC量は約4%程度で、HT、THT材のVC量は低く、THT材は最低値となっている。横軸を各材質のC含有量、縦軸を炭化物量として整理すると、Fig. 3が得られ、晶出炭化物量に及ぼすC量、Cr量、V量の影響は、C量が多いほど、晶出炭化物量が多く、同一C量の場合、高Crまたは、高VのほうがM₇C₃量またはVC量が多くなる傾向が認められる。

3.1.3 組織中の主要元素の分析

材質特性は合金元素の分布と関係があるので、EPMAによって、元素分析を行った。EPMA面分析した結果の一例として、303材のSEM像およびV、Crの特性X線像をFig. 4に示す。VはVCおよびM₇C₃中に固溶し、CrはM₇C₃中に固溶していることが認められる。この二つの元素はともに、マトリックス中にも特性X線像が観察され、いずれの元素もマトリックス中に固溶していることが認められる。マトリックス中のCr、Vの定量分析結果をTable 2に示す。すべての材質において、マトリックス

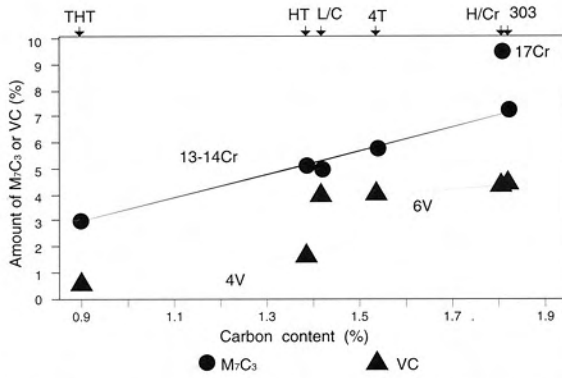
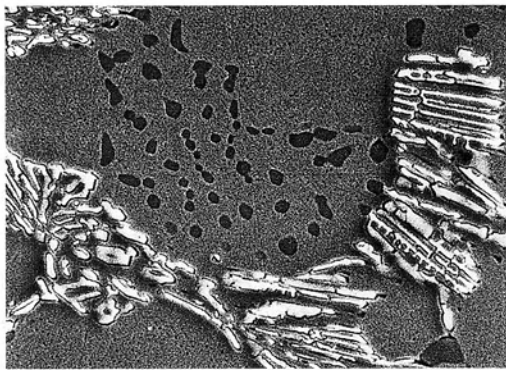


Fig.3 Effect of carbon, chromium and vanadium contents on amount of the carbides

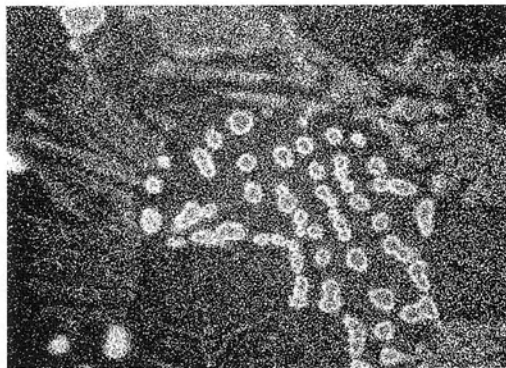
Table2 Quantitative analysis results by EPMA

| Material (FKC303 series) | Matrix compositions(%) | | Distribution coefficients | |
|-----------------------------|------------------------|-------|---------------------------|----------------|
| | Cr | V | K _{Cr} | K _v |
| 303 | 10.016 | 3.417 | 0.770 | 0.561 |
| H/Cr | 12.906 | 3.310 | 0.746 | 0.562 |
| L/C | 10.411 | 4.312 | 0.789 | 0.727 |
| 4T | 10.915 | 3.535 | 0.780 | 0.600 |
| HT | 10.250 | 3.401 | 0.789 | 0.764 |
| THT | 11.000 | 3.300 | 0.797 | 0.904 |

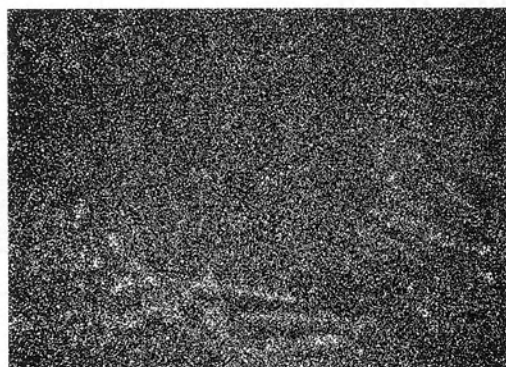
中のCr量は10%以上、V量は3%以上であることが認められる。CrとVの分配係数について、K_{Cr}は0.7~0.8、K_vは0.5~0.9であることが判明した。K_{Cr}と材質のC含有量との関係を図で示すと、Fig. 5が得られる。CおよびCr量の増加につれて、K_{Cr}は減少の傾向が認められ、特にCr量が同等の場合、K_{Cr}はC量の増加とともにほぼ直線的に減少することがわかった。K_vについては、K_{Cr}と同様に、試料のC量およびV量の増加とともに減少する傾向が認められる。これらの傾向は大城ら³⁾の結果と一致している。



Secondary electron image



V K_α



Cr K_α

Fig.4 Secondary electron image and chromium, vanadium X-ray images of material 303

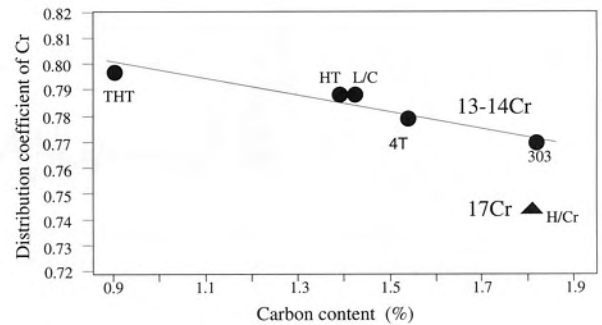


Fig.5 Effect of carbon and chromium contents on distribution coefficient of chromium

3.1.4 境界近傍の主要元素の分析

EPMAライン分析した結果の一例として、303材について境界近傍の元素の分布の状況をFig. 6に示す。破線は境界、右側は肉盛材303材、左側は母材のSTKM13Aである。Cは境界をはさんで約20μm、CrとVについては、約40μmの遷移層が観察される。肉盛材の元素分布を見ると、VC相内でのV分布ラインおよびM₇C₃相内でのCr分布ラインは強く見られ、M₇C₃相内でのC分布ラインよりVC相内でのC分布ラインは高く、VC中のC含有量が比較的に高いことが認められる。

3.1.5 マトリックス中のCバランス

マトリックス中のC比率は材質特性に大きな影響を及ぼすので、6材質のマトリックス中に固溶C比率の程度および順序を知ることが必要と考えられる。熱処理材のマトリックス中のC比率の正確な測定は不可能であるので、次式⁴⁾⁵⁾のCバランスによりマトリックス中のC比率

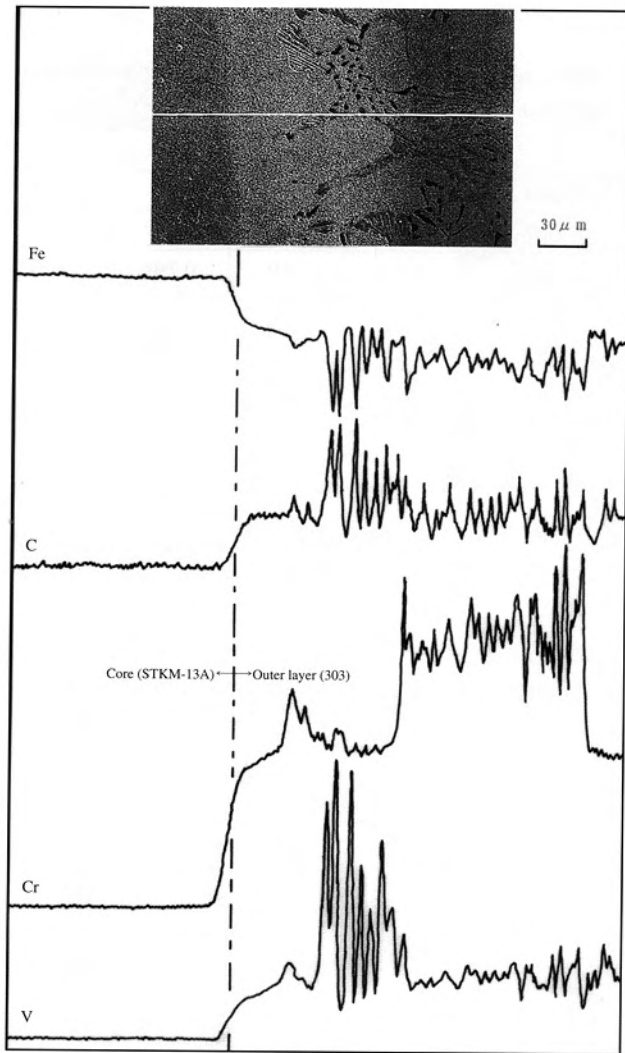


Fig.6 Distribution of iron, carbon, chromium and vanadium near the boundary

の大小を推定する。

$$C_{bal} = \text{試料のC\%} - C_{stoich}$$

ここで C_{stoich} は試料に含有する合金元素に対する化学量論的(Stoichiometric)バランスである。X線回折により、 M_7C_3 およびVCが同定されたので、この2種類の炭化物として化学量論的にバランスするC量は次式で与えられる。

$$C_{stoich}(\%) = 0.099Cr\% + 0.235V\%$$

各材質の C_{stoich} を求め、 C_{bal} を計算すると、Cバランス

は次の順に高くなることが認められる。

$$THT(C_{bal} = -1.324) < H/Cr(-1.287) < L/C(-1.280) < 4T(-1.230) < HT(-0.943) < 303(-0.898)$$

Cは合金元素の中の炭化物形成元素と結合した残りがマトリックス中に分配するので、Cバランスが高いほど、マトリックス中に固溶するC比率は高いと考えられ、マトリックス中のC比率は上の順序で高くなると推測される。

3.2 FKC303系材料の性質

3.2.1 機械的・物理的性質

供試材の機械的性質、物理的性質をTable 3に示す。303、H/Cr、4TおよびHT材の硬さはvHs50程度、L/CおよびTHT材の硬さはvHs45程度である。引張強さ、シャルピー衝撃値について、303、4T、HT材の引張強さと衝撃値が最も高く、他の3材質の引張強さは70~85kgf/mm²程度である。線膨張係数において、THT材の線膨張係数が最も大きく(12.5×10⁻⁶/°C)、他の5材質の線膨張係数は11.2×10⁻⁶~11.9×10⁻⁶/°Cの範囲である。THT材の高い線膨張係数はTHT材のC含有量が最も低いことによると推定される。1000°Cまでの測定範囲で、303、HTおよび4T材についてはオーステナイト化温度(γ化温度)が検出され、他の3材質のγ化温度は1000°C以上の温度であると考えられ、6材質のγ化温度は次の順に低くなることが認められる。

THT、H/Cr、L/C > 4T(977°C) > HT(950°C) > 303(940°C)
γ化温度の測定結果によって、303、HT、および4T材の3材質は比較的低温で焼入れしやすいことが推定される。

3.2.2 耐食性

熱延搬送ローラは一部のミルで腐食を主体とした摩耗が発生する場合があるので⁶⁾、6材質の耐食性を比べるため、腐食試験を行った。腐食によるサンプルの減量およびサンプル表面の状況をそれぞれFig. 7、Fig. 8に示す。腐食時間が長くなると、減量が増加するのは当然であるが、150時間の腐食減量を見ると、耐食性は303、HT、L/C、H/Cr、4T、THT材の順に高くなり、4T材を除いて、この順序はマトリックス中のC比率の低い順に一致して

Table 3 Mechanical and physical properties of FKC303 series materials

| Material (FKC303 series) | Mechanical Properties | | | | | Physical Properties | | |
|--------------------------|-----------------------|---|----------------|-----------------------|--|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| | Hardness (vHs) | Tensile strength (kgf/mm ²) | Elongation (%) | Reduction of area (%) | Charpy impact value (kgf.m/cm ²) | Expansion coefficient (/°C) | Austenitizing temperature (°C) | Martensite starting temperature (°C) |
| 303 | 50.3 | 98.9 | 2 | 3 | 0.5 | 11.585 × 10 ⁻⁶ | 940 | 359 |
| H/Cr | 49.2 | 75.1 | 2 | 3 | 0.4 | 11.943 × 10 ⁻⁶ | — | — |
| L/C | 45.5 | 68.0 | 3 | 2 | 0.2 | 11.282 × 10 ⁻⁶ | — | — |
| 4T | 49.5 | 103.6 | 2 | 2 | 0.5 | 11.246 × 10 ⁻⁶ | 977 | 310 |
| HT | 47.8 | 95.8 | 2 | 2 | 0.4 | 11.857 × 10 ⁻⁶ | 955 | 328 |
| THT | 44.1 | 84.2 | 3 | 4 | 0.3 | 11.548 × 10 ⁻⁶ | — | — |

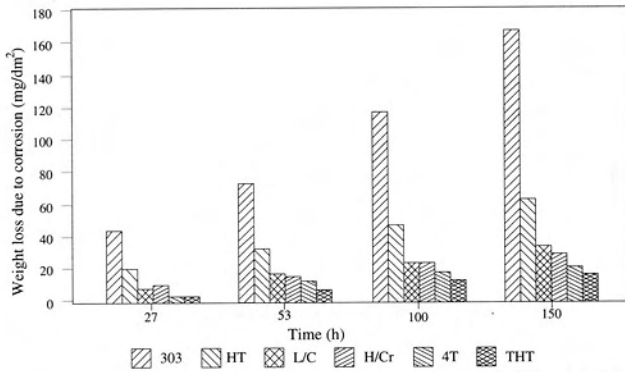


Fig.7 Results of the corrosion test for FK303 series materials

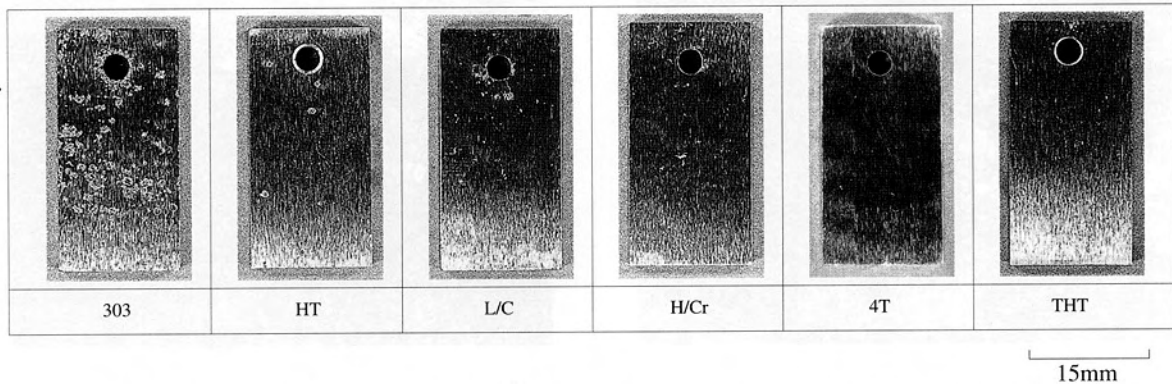


Fig.8 Surface condition of the samples corroded by cooling water of hot strip mill for 150h

いることが認められる。4T材の高耐食性はCバランスの影響を与える元素の他に、Niの効果によってもたらされているようである。303材の耐食性を1とすれば、相対的耐食性は次のように示される。

$$THT(9.8) > 4T(7.6) > H/Cr(5.5) > L/C(4.8) > HT(2.6) > 303(1)$$

L/C材の耐食性は303材の5倍ぐらいであり、これは実機のホットランテーブルローラの耐用比と一致している⁶⁾。

腐食試験結果から、一年間の腐食量 (mmpy) を求めると、303、HT、L/C、H/Cr、4T、THT材の年間腐食量はそれぞれ0.129、0.049、0.027、0.023、0.017、0.013mm/yと小さく、他の金属材料と比較しても、優れた高耐食性を有していることを示し、これはマトリックス中のCrの比率が高く、逆にC比率は低いことによるものと推定される。

一般的に、Cr/C、Ni/CおよびMo/C量の増加により、耐食性が上昇することから、Fig. 9のように腐食減量と(Cr+Ni+Mo)/Cとの関係を整理すると、1Cあたりの(Cr+Ni+Mo)量が高くなると、腐食減量が小さくなる傾向が認められる。また、(Cr+Ni+Mo)/Cが同じ値の場合、高V材質は耐食性が高く、このことはVがVC炭化物を生成することによって、マトリックス中への固溶Cの減少をもたらすことが、耐食性を上昇させる要因になっているようである。

3.3 FK303系材料の熱処理特性

通常ホットランテーブルローラの場合、熱処理としては、焼鈍のみの比較的硬さで使用されているが、FK303系材質の適用拡大を図るために、焼準、焼戻しによるマイクロ組織および硬さの変化などの熱処理特性について調査した。

1150℃までの焼準温度による硬さの変化をFig. 10に示す。303、HT、4T材は1100℃以下の焼準温度で、硬さ上昇が大きく、他の3材質については、1100℃以上に加熱しなければ、焼準効果が小さいことが認められる。組織を観察した結果でも、同様の結果が得られた。

焼準特性は試料の化学組織に左右され、とくにマトリ

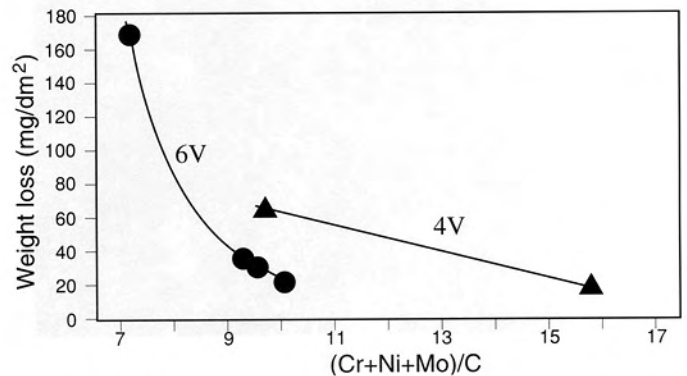


Fig.9 Effect of (Cr+Ni+Mo)/C ratio on weight loss due to corrosion

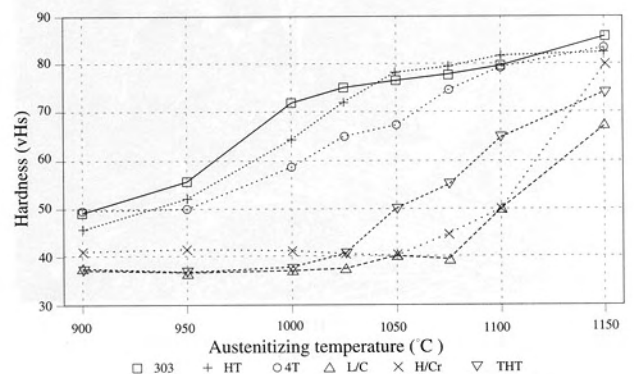


Fig.10 Effect of austenitizing temperature on hardness of the air-cooled materials

ックス中のC比率によって決定されている。Cバランスからの推定によって、303、HT、4T材のマトリックス中のC比率は最も高く、このことから、焼準の効果もたらされると考えられる。4T材の場合、Cバランスの影響を与える元素の他に、Niの効果もあるようである。

1100℃以下の焼準温度で、焼準効果が生じた303、4T、HT材を対象とし、焼戻し特性を調べ、この3材質の1075℃焼準材の焼戻し温度による硬さの変化をFig. 11に示す。これらの3材質ともに、540℃の焼戻し温度で、硬さがわずかに上昇し、540℃以上の焼戻し温度で、硬さが低下することが認められる。

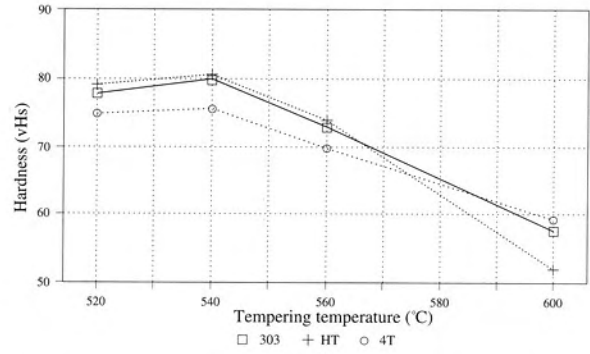
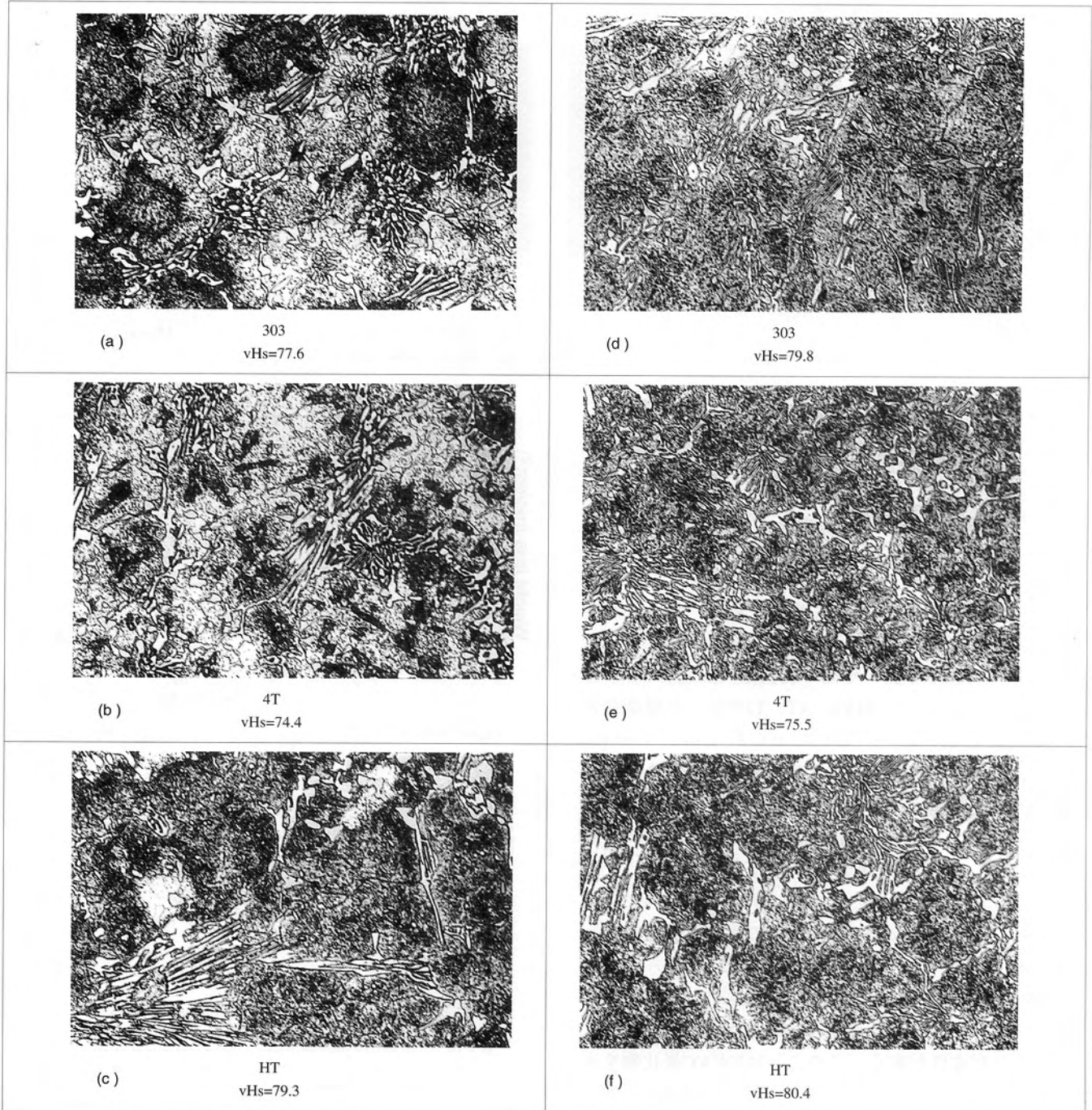


Fig.11 Hardness as a function of tempering temperature for the materials air-cooled at 1075 °C



25 μm

Fig.12 Optical micrographs of the materials quenched at 1075 °C ((a)~(c)) and tempered at 540 °C ((d)~(f))

Fig. 12に1075℃焼準後の組織とその540℃焼戻し後の組織を示す。1075℃焼準後の組織写真によると、マトリックス中にマルテンサイト相の他に、残留オーステナイト相も見られる。この残留オーステナイト相はほとんどVCのまわりに存在しており、このことは、VCが焼準温度で溶け込みにくく、VCの周辺に低C比率をもたらすことによって、オーステナイト相からマルテンサイト相への変態が起こりにくいからである。1075℃焼準材を540℃で焼戻すと、残留オーステナイト相がほとんど見られず、これは残留オーステナイト相が焼戻しにより炭化物を析出し、それにとまって、残留オーステナイト相のマルテンサイト化をきたすためである。

4 結論

熱延搬送ローラに適用しているFKC303系の6材質について、材質特性を調べた。その結果を要約すると、次の通りである。

(1) X線回折および組織観察により、6材質ともに、組織がマトリックス中に分散したVC、粒界に晶出した M_7C_3 およびマトリックスから構成されている。炭化物の面積率は高Cおよび高Cr、高V材においてリニアに増大する傾向が認められる。

(2) EPMA分析により、マトリックス中の固溶Cr、V量はそれぞれ10%、3%以上であり、CrおよびVの分配係数はC量の影響が大きく、増加につれて減少の傾向がある。Cバランスの計算によって、マトリックス中のC比率は303、HT、4T、L/C、H/Cr、THT材の順序で低くなることが推定される。

(3) ミル冷却水による腐食試験により、6材質ともに、優れた耐食性をもち、耐食性は303、HT、L/C、H/Cr、4T、THT材の順に高くなる。

(4) 熱膨張曲線により γ 化温度は303、HT、4T (L/C、H/Cr、THT) 材の順で高くなる。熱処理特性においては、303、HT、4T材は1100℃以下の温度で焼準効果が顕著であり、他の3材質については、この温度域では焼準効果が小さいことが認められる。

(5) 材質特性は化学組成に左右され、特に炭化物形成元素によってもたらされるマトリックス中のCバランスの影響が大きく、Cバランスの減少につれて、耐食性は向上することが認められる。熱処理特性においても、Cバランスの影響は、減少につれて、 γ 化温度が上昇し、焼準効果が得にくくなる傾向が認められる。

参考文献

- 1) 桑野正司, 大城桂作, 松田公扶: 鋳物, 54(1982), 9, p.586
- 2) 桑野正司, 大城桂作, 松田公扶: 鋳物, 55(1983), 9, p.558
- 3) 大城桂作, 白木茂敏, 松田公扶: 鋳物, 52(1980), 11, p.629
- 4) G.Steven, A.E.Nehrenberg and T.V.Philip: Trans. ASM, 57(1964), p.925
- 5) 松原安宏, 笹栗信也, 本田義興, 武宏強, 橋本光生: 鋳物, 66(1994), 11, p.815
- 6) 坂本眞一, 玉川進, 森高靖彦, 山本厚生: 材料とプロセス, 3(1990), p.1349

