

## 製鉄プロセスロールへの高速フレイム溶射(HVOF)の応用

Application of HVOF to rolls used in steel making process



技術開発センター  
古田 博昭  
Hiroaki Furuta

技術開発センター  
尾崎 龍宏  
Tatsuhiko Ozaki

### 要旨

製鉄プロセスへの高速フレイム溶射ロールの適用事例（使用例）を紹介する。従来型の炉内ロール（ハースロール）は、ビルドアップのため度々交換が必要であった。このビルドアップの対策として、鋼材ロールの高温酸化を抑制することが有効であることが分かった。高速フレイム溶射法にてMCrAlY合金を被覆させる事でビルドアップ問題を解決した。また、溶射皮膜の特性を左右する基材の種類、溶射材料、前処理条件（ブラスト）の影響について、簡易的な落球試験装置を用いて皮膜の密着性（耐衝撃性）を調査することでその関係を明らかにした。これらの基礎的な特性を把握した上で溶射する事により、製鉄プロセス溶射ロールの品質向上や更なる耐久性向上が期待される。

### Synopsis:

This report presents a case of HVOF-processed roll used in steel making process. HVOF is high-velocity oxygen fuel flame spray coating. Conventional hearth rolls need to be replaced time to time because of buildup over their surfaces while in service. We have found that suppressing the oxidation of hearth roll surfaces in high-temperature environments helps reduce the generation of buildup. We could solve this problem by coating MCrAlY alloy over rolls by means of HVOF. We also conducted flame spray testing on different base metals using different spray materials in different pre-treatment (blasting) conditions to find out relationship between the parameters and the adhesion (impact resistance) of films formed.(We used a simplified falling ball impact testing machine for the measurement.) It is highly expected that clarification of fundamental spraying characteristics could further improve the quality and durability of spray-coated rolls used in steel making process is expected by grasping the fundamental character of the sprayed coating.

### 1 緒言

製鉄プロセスにおいて、耐摩耗性、耐食性等の機能が付与された溶射ロールが多く適用されている。中でもサーメット溶射ロールの普及の背景には、高速フレイム溶射により皮膜の密着性が改善された、信頼性の高いWC-Co材を主としたサーメット溶射ロールの開発があったと考えられる。ただし、このサーメット溶射ロールは熔融メッキライン等の軽負荷の搬送ロール、ブライドルロール、ピンチロール、シンクロールとして多く適用されているが、熱延ライン等の高負荷の搬送ロール、ラッパーロール、ピンチロールでは殆ど適用されていない。高負荷ロールの表面処理法として、一部で自溶性合金溶射ロールが適用されているが、殆どは皮膜の剥離トラブルのない信頼性の高い

溶接法や鋳造法（弊社：CPC法）が多く適用されている。従って、溶射ロールの適用において、高負荷ロールには、密着性、耐久性の面でユーザーから信頼が得られていないのも現状の問題点である。しかし、他の成膜プロセスと比較して、溶射法は必ずしも溶融→凝固の過程をとらないため、材料の選択範囲が広くWC-12%Coのようなユニークな皮膜が成膜できる。言い替えると、溶射法は硬質の炭化物セラミックスや熱的に安定な酸化物セラミックスを多く含有した皮膜の形成が可能であり、他の成膜プロセスでは追従できない皮膜特性を得る事が出来る優位な特徴を有している。以上のことから溶射法の特徴を生かし、信頼性の高い成膜技術を確立することが溶射ロールへの高範囲な適用と拡販への近道であると考えられる。

近年、高速フレイム溶射の研究開発は注目度の高い溶射法であることから、各所研究機関、材料メーカー、溶射メーカーにて盛んに行われており、多くの研究成果が報告されている。本稿では、高速フレイム溶射（以下、HVOF：High Velocity Oxygen-fuel Flame Sprayingとする）の優れた皮膜特性に着目し、第2項にてプロセスロールへの適用事例、第3項にてハースロールの改善事例、第4項にてHVOFによって形成された皮膜密着性と基材の材質、硬度、プラストとの関係、の順でその皮膜特性について述べる。

2 プロセスロールへのHVOF適用事例

2-1 スクラバーブラシバックアップロール

製鋼メーカーの連続焼鈍ライン(CAL)、亜鉛メッキライン(CGL)、電気亜鉛メッキライン(EGL)、連続塗装ライン(CCL)等の各ラインでは、アルカリ洗浄後の冷延鋼板を温水洗浄する設備(ブラッシング・スクラバー装置)が組込まれている。スクラバー装置の組込ラインをTable 1に示す。スクラバー装置は、①ディップタンク（アルカリ液に浸漬する）、②No.1スクラバ（ブラッシング洗浄する）、③電解タンク（アルカリ液中で電解する）、④No.2スクラバーの4箇所構成されている。砥粒入りナイロンブラシ等で鋼板表面をブラッシングしているため、そのブラシバックアップロールは、Fig.1に示すようなアブレッシブ摩耗環境下で使用されている。従来はウレタンゴム、高質ゴム、高質クロムメッキ等のロールが使用されてきたが、耐用が短いため溶射ロールの導入が進められている<sup>1)</sup>。ロールの溶射材質としては、安価なグレイアルミナ、耐食性に優れた自溶性合金、耐摩耗性に優れたHVOFによるWC-12%Co、WC-NiCrのサーメット材が適用されている。

硬質クロムメッキと各溶射材質のエンドレスエメリー試

Table 1 A line with scrubber installed

Line name		
Cleaning Line	(ECL)(CL)	28
Continuous Annealing Line	(CAL)(CAPL)(GAPL)	21
Continuous Galvanizing Line	(CGL)	21
Electrolytic Galvanizing Line	(EGL)	8
Tinplate Line		7
Al,Pb coat Line		5
TFS Line,Chemical Conversion Coating Line		10
Prepaint Line	(CCL)	10
Carbon Steel,Stainless Steel,Peeling Seel Strip Line		20
Total		121

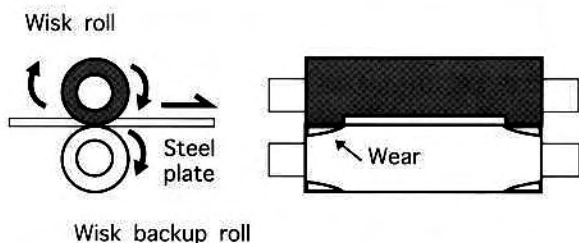


Fig.1 Wear status of whisk backup roll

験結果をFig.2に示す。Fig.2はアブレッシブ摩耗環境下では、硬質クロムメッキより溶射法が適していることを示している。

また、硬質クロムメッキロールの耐用を2ヶ月としたとき、自溶性合金では2年以上の実績がある。A製鉄所では、WC-NiCrのロールを平成14年2月から現在も継続して使用されている。

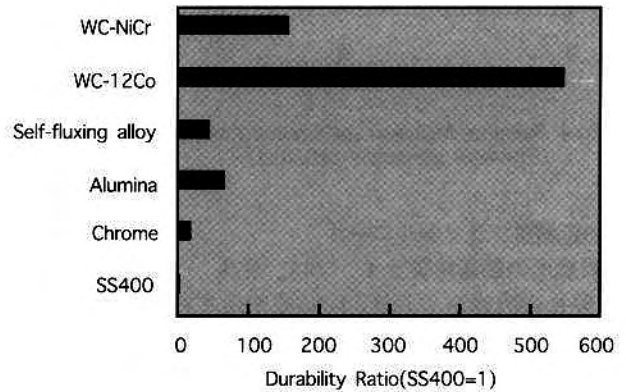
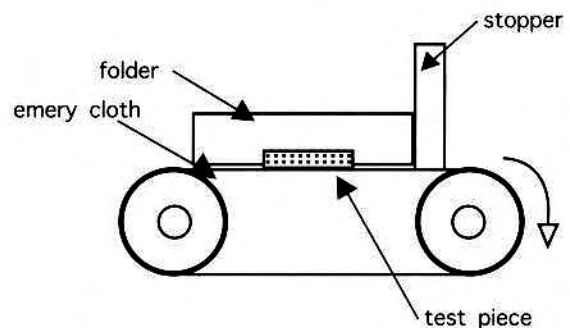


Fig.2 Result of wear resistant test (Endless adhesive belt test)

2-2 CGLライン等の水冷槽以降の後面ロール

CGLライン等の水冷槽以降の後面ロールでは、自動車鋼板の高い品質要求に伴い硬質クロムメッキに代わりHVOFによるWC-Co、WC-NiCrが適用されている。ここでは、ロール表面の疵入りやスリップが発生した場合、メッキ鋼板に疵が発生するとされている事から、ロールのグリップ性（ロール表面粗さの保持性）と耐引掻き疵性が要求される。肉盛溶接または高周波焼入れにより、HS60~70に硬化させたロール素材にWC-Co、WC-NiCrを溶射して特殊加工にて粗度調整することで、これらの要求特性を満足できる。これらの溶射ロールは2~4年の実績がある。Fig.3にエンドレスエメリー試験の概略図をFig.4にエンドレスエメリー試験による表面粗さの時径変化（保持性）を示す。WC-12CoやWC-NiCrは、表面粗さの大きな低下は認められず、硬質クロムメッキほど大きな粗度低下が無いことが分かる。耐摩耗性に於いても硬質クロムメッキより良好である。



Metho.....Endress belt wear resistant test  
 Lpad.....3100g  
 Speed.....240m/min  
 Belt roughness...#40  
 Test time.....2Hr

Fig.3 Wear testing apparatus (Endless adhesive belt test)

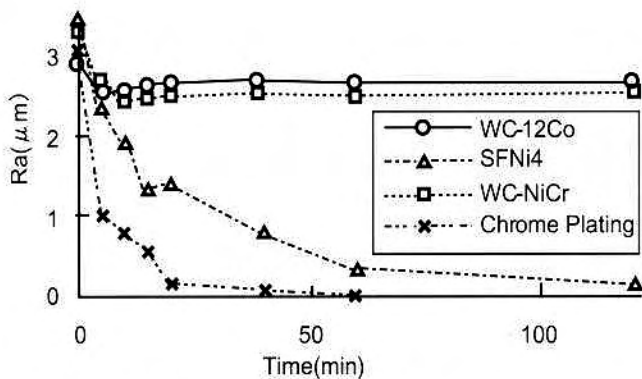


Fig.4 Relation between surface roughness and wear time (Endress adhesive belt test)

### 2-3 熱延精整ブライドルロール

B製鉄所の熱延精製ラインでは、従来、ブライドルロールに弊社の肉盛ハイス材FT-X3を使用されていた。ここでは、肉盛材特有のビードマーク、腐食による肌荒れや鋼板によるスクラッチ疵が問題となっていた。現在、FT-X3のロール表面にHVOFによりFP-3300が溶射されている。FT-X3のような高硬度ハイス(HV900以上)にFP-3300を溶射することで、肌荒れやスクラッチ疵も大幅に低減している。

## 3 ハースロールの改善事例

### 3-1 ハースロールの問題点

CAPL、CGL、厚板ライン等の焼鈍設備に取付けられているハースロールは、雰囲気調整下の約400℃~1050℃の幅広い温度範囲で使用されている。ここでは、ビルドアップと呼ばれるハースロール特有の肌荒れが発生し、このビルドアップが鋼板表面にピット疵を誘発し製品の品質低下を引き起こしている。

### 3-2 ビルドアップの発生機構

ビルドアップの発生機構については、従来から多く研究されている。ピット疵の要因となるビルドアップは、ビルドアップ源となる持込鉄粉、鋼板等の酸化鉄、粉塵等がロールに付着し、ビルドアップの核が形成される。その後のビルドアップ源の供給と鋼板の面圧、スリップ、高温還元雰囲気による活性化によりビルドアップは成長し、ロール表面に固着していると考えられている。また、近年、自動車鋼板の軽量化により鋼板の薄板化が図られており、薄板化に伴い鋼板の強度を向上させる為、固溶強化元素であるSi、Mn、P等を添加した鋼板が製造されている。これらの固溶強化元素が、新たなビルドアップ源となり鋼板にピット疵を誘発する現象も報告されている<sup>2)</sup>。

### 3-3 HVOFによるビルドアップ対策

従来は耐熱鋼製ロールが使用されてきたが、近年ではビルドアップ対策として広く溶射ロールが適用されている。ハースロールの適用事例をTable 2に示す。ビルドアップの発生機構は、鋼板ニーズの多様化と作業条件の違いにより様々な形態をとっており、各製鉄所が抱えている問題も一様ではない。ここでは、鋼管用ハースロールのHVOFによる改善効果について述べる。

Table 2 Representative uses of thermal-sprayed hearth roll

	CAPL	CGL	Thick plate line
Maximum of temperature(°C)	950		1020
Atomosphere	Deoxidization	Deoxidization	Deoxidization
Thermal Spraying material	SiO <sub>2</sub> cermet	ZrO <sub>2</sub> ceramic	CoCrAlY alloy
Method of Thermal Spraying	Plasma Spraying	Plasma Spraying	Plasma Spraying
Use result	Buildup decrease	Stability operation	30 months over

Table 3 Chemical composition of SCH22

Kinds	C	Si	Mn	S
SCH22	0.35~0.45	≤1.75	≤1.50	≤0.040
	P	Ni	Cr	Others
	≤0.040	19.00 ~22.00	23.00 ~27.00	

C製鉄所の鋼管用ハースロールは、耐熱鋼のSCH22材が用いられている。使用環境をTable 3にSCH22材の化学成分をTable 4に示す。ビルドアップが発生した使用後のハースロールを支給して頂き発生要因について調査した。ビルドアップが発生したロールの表面写真をFig.5に示す。ロ

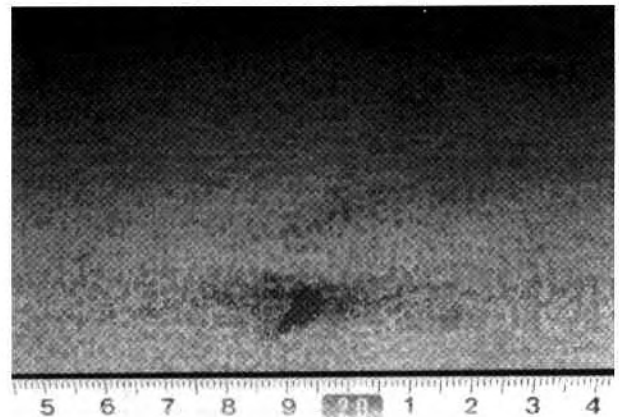


Fig.5 Photo of roll surface after use

Table 4 Environmental conditions of hearth rolls in use

Gas formation				Maximum of temperature(°C)
CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	
5~15	1.0~10	0.7~9.0	Bal.	1050

ール表面は、付着物が隆起した激しいビルドアップが認められた。ビルドアップが発生したロールは、6ヶ月毎の定期定修でグラインダ等を用いて切削除去して使用されている。使用後のロール切断面のSEM写真をFig.6にEDAXの分析結果をFig.7に示す。このSEM写真により、ロール切断面は基材側から大きく分けて基材、ポーラスな層(100~160 μm)、緻密な層(20 μm)の3層構造を呈していた。EDAX分析結果より、ポーラスな層は基材の高温腐食層、緻密な層はビルドアップ層であることが分かった。この原因として基材の高温腐食によってロール表面が活性化され、ビルドアップの核の形成を誘発したものと考えられる。ビルドアップ層は、Fe、Crを主成分として酸化物で形成されており、ビルドアップ層の成長過程において基材中のCrの箇層拡散により

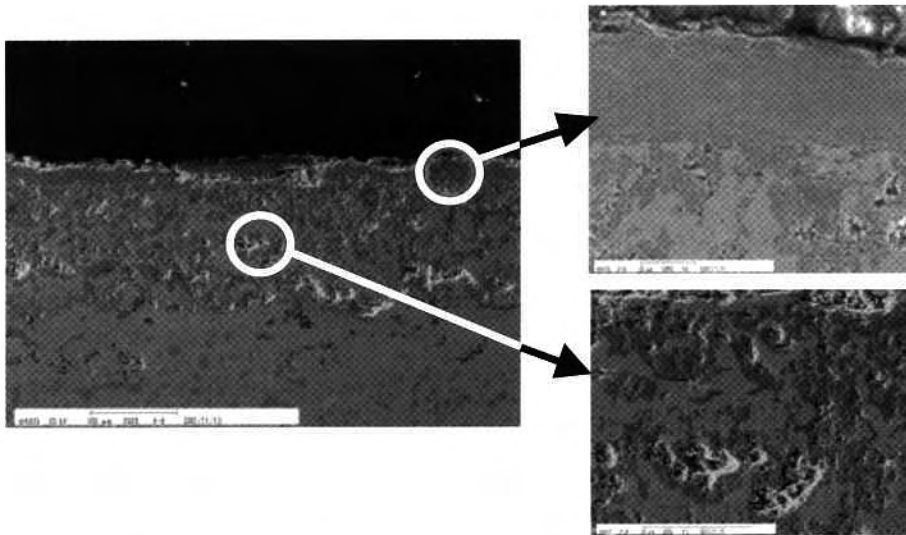
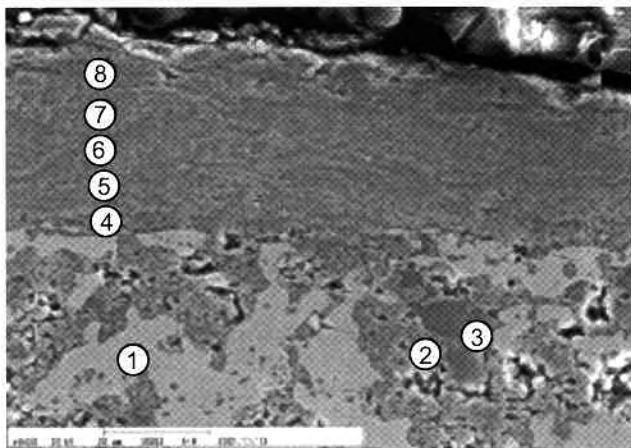


Fig.6 Cross-sectional SEM image of hearth roll after use



EDAX Quantitative Results

No.	Elements(Wt%)						
	Ni	Si	P	Cr	Mn	Fe	O
1	25.25	0.69	0.56	1.92	0.26	71.32	
2	1.69	0.74	0.50	31.55	1.34	31.92	32.00
3	0.97	9.44	9.51	1.12	2.13	37.02	34.71
4	3.63	1.35		13.33	1.25	53.3	27.13
5	2.24	1.52		12.25	1.03	54.89	28.07
6	2.13	0.73		14.89	1.38	53.43	27.43
7	1.82	0.99		20.43	1.04	47.55	28.18
8	3.86	1.22		15.52	1.27	54.7	25.44

Fig.7 Result of EDAX quantitative analysis of hearth roll after use

固着が強化されたと考えられる。

従来の溶射法によるビルドアップ対策は、金属が固着し難い酸化セラミックス、熱衝撃等による耐剥離性を向上させた酸化サーマット又はMCrAlYを、プラズマを熱源とした溶射法で行われていた。鋼管用ハースロールのビルドアップ対策として、基材の高温腐食によるビルドアップの核形成を抑制する為に、HVOFを用いてMCrAlYを溶射した。ハースロールの溶射は、TAFI製のJP-5000+特殊処理で施工し密着性の向上を図った。JP-5000は、溶射材料を溶融状態で吹き付けるプラズマ溶射法や他のHVOFと比較して、半溶融状態で成膜されるので基材に引張り応力が発生しない為、良好な密着性を示すとされている。

鋼管用の焼鈍炉内で6ヶ月使用した結果、HVOFにてMCrAlYを溶射したハースロールは、剥離の発生も無くSCH22材で観察されたビルドアップも認められなかった。使用後の溶射ロール切断面のSEM写真をFig.8に示す。このSEM写真により、皮膜内部は酸化の無い非常に緻密な膜が形成されていることが分かる。皮膜表面は5 $\mu$ m程度のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の生成が認められたが、腐食物の生成や機械的な摩耗は認められなかった。以上の結果より、鋼管用ハースロールのSCH22材のビルドアップ対策として、HVOF (JP-5000)

にてMCrAlYを溶射する事が有効であることが分かった。

各製鉄所において、ハースロールの溶射化は現在も進行中である。溶射法を含む表面処理法によるビルドアップ対策は、ビルドアップ供給源からのアプローチが有効であると考えられる。

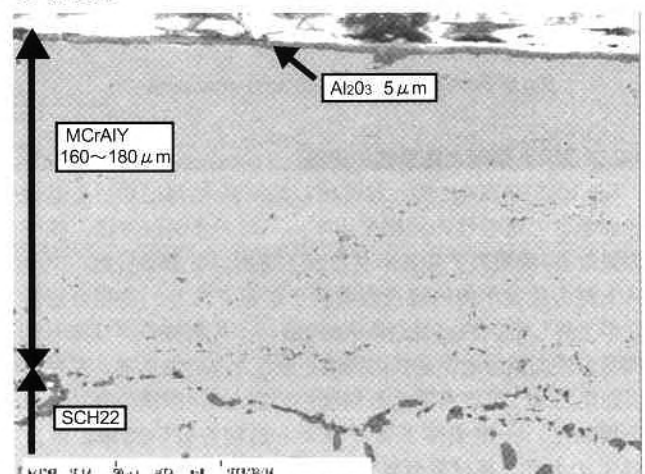


Fig.8 Cross-sectional SEM image of HVOF-processed hearth roll after use

#### 4. HVOFによって形成された皮膜密着性と基材の材質、硬度、プラストとの関係

基材と溶射皮膜の密着機構は、自溶性合金、Ni-Al溶射、溶射後熱処理等を除けば、殆んど機械的な密着である。このような溶射皮膜の密着性は、溶射方法、溶射装置、溶射条件、管理方法等により大きく変化することが知られている。これらの要因と密着性の関係を知る事は、実用面から見ると重要である。ここでは、HVOFのTAF A製JP-5000のメーカー推奨条件で形成されたWC-12%Co皮膜の密着性(耐衝撃性)を、簡易的に落球試験によって評価した結果について述べる。

##### 4-1 落球試験方法

落球試験は、Fig.9に示す落球試験装置を用いて行った。φ9.5mmのSUJ焼入れ鋼球を1mの高さから500個を断続的に落とし、溶射皮膜が剥離する回数をカウントし、密着性を評価した。ここで使用した落球試験装置は、従来のホッパーに500個貯留してストッパーを抜き、連続的に投下する装置を参考に、1個/secで投下させ鋼球同士が干渉しない様に改造した。

供試材は、80×80×20tの基材に造粒焼結法で製作されたWC-12%Coを、TAF A製JP-5000にて一定条件で溶射した膜厚を100μmに調整したものをを用いた。溶射前のプラスト処理については、一定条件で粒度の異なる4種類のアルミナグリットを用いて行った。

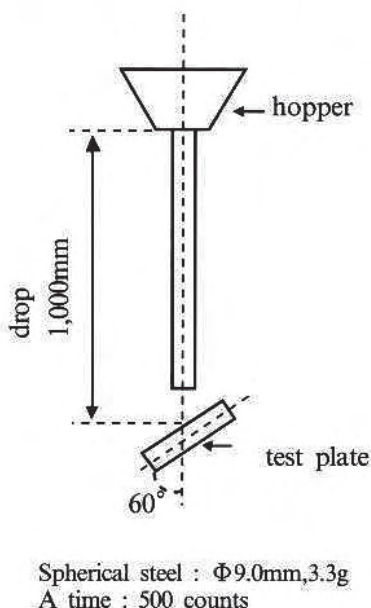


Fig.9 Falling ball impact test machine

##### 4-2 プラスト処理と密着性の関係

Fig.10にHV500に焼入れ焼戻したS45C基材における基材表面粗さと密着性の関係を示す。基材の表面粗さは、粒度の異なる4種類のアルミナグリットを用いて調整した。プラスト材の粒度が粗いほど表面粗さが粗くなり、皮膜の密着性が上昇した。Fig.11はHV900肉盛ハイス基材のプラスト処理時の表面粗さと密着性の関係を示したものである。基材の表面粗さは、粒度を揃えた切削性の異なる4種類のグリットを用いて、一定条件下でプラスト処理を行い調整した。S45Cのような基材表面粗さの上昇に伴う密着性の上昇は認められず、プラスト処理の有無による密着性の違いは認められなかった。

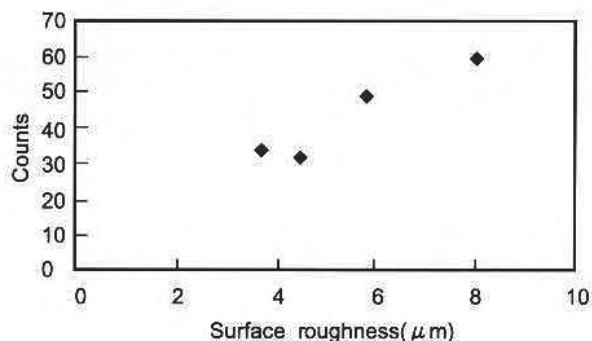


Fig.10 Relation between surface roughness and adhesiveness

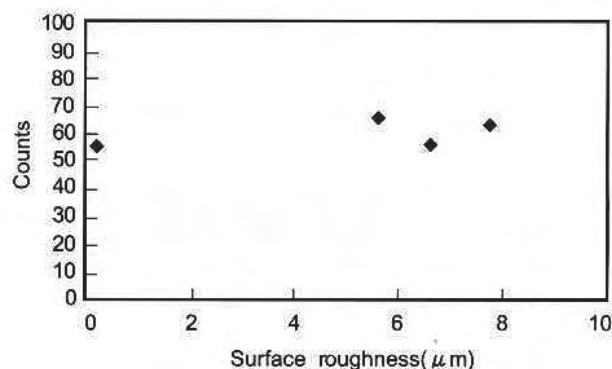


Fig.11 Relation between surface roughness of weld build-up substrate and adhesiveness

##### 4-3 基材硬度と密着性の関係

Fig.12は各種製法で硬度調整した基材に溶射した皮膜の密着性を示したもので、HV600~700近傍までは密着性の上昇が認められた。基材硬度がHV900になると、密着性が大幅に低下した。

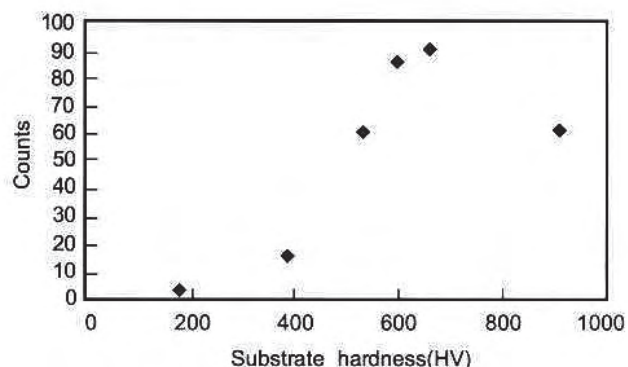


Fig.12 Relation between hardness of substrate and adhesiveness

##### 4-4 基材表面硬度と密着性について

(株)フジミインコーポレーテッド社の五日市氏、大澤氏らのSUS304の基材を用いた評価試験では、それと同等の表面硬度を有するSUS403やSUS440Cより密着性が大幅に向上すると報告されている。この密着性の違いは、Fig.12に示す溶射後またはプラスト後の加工硬化による基材表面の硬度上昇によって生じている。また、粒度の粗いプラスト材を使用することで加工硬化による硬度が上昇し、密着性も向上する。つまり、SUS304のような加工硬化しやすい材料

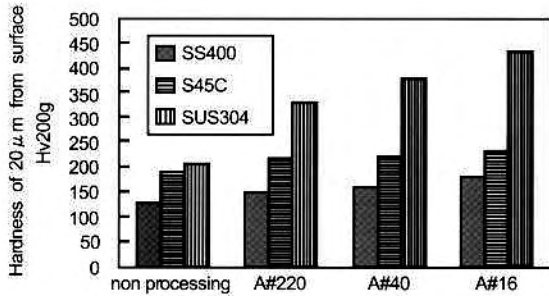


Fig.13 Increased hardness of substrate by machining

を基材として用い、基材を溶射前または溶射によって加工硬化させることで、皮膜の耐衝撃（密着性）を大幅に向上させることが可能であると報告されている<sup>3)</sup>。

ブラスト後または溶射後のHV500に焼入れ焼戻したS45C基材と肉盛ハイス(HV900)では表層20 $\mu$ m~300 $\mu$ m近傍の断面硬度を測定した結果、SUS304のような加工硬化は認められなかった。S45C基材では、ブラスト材の粒度を粗くするにつれてアンカー効果が向上し、その結果、密着性も向上したと考えられる。

HV900の肉盛ハイスでは、ブラスト処理の有無によって密着性の違いは認められなかった。肉盛ハイスでは、ブラスト処理によるアンカー効果が十分に得られなかった為、S45C基材のような表面硬度と直線的な関係とならなかったと考えられる。弊社の技報「創る」No3では、SUJ2(HV900)基材に形成したWC-12%Co皮膜の密着性を転がり疲れ方式で評価した結果が報告されている。ここでは、溶射方法の違い(飛行粒子温度、飛行粒子速度)により、WC粒子の基材への食い込み方が異なり、WC粒子がより低温でより高速度で基材に衝突することで皮膜の密着性を高めていると考察されている<sup>4)</sup>。肉盛ハイスのようにアンカー効果が得られない場合は、溶射条件によりアンカー効果を得る方法(低温高速溶射)で溶射することにより密着性が向上すると考えられる。また、高速度の溶射により皮膜硬度の上昇や気孔率の低下も起こる為、これらの要因も密着性の向上に寄与していると考えられる。

基材表面硬度と密着性には密接な関係があり基材の材質にあったブラスト処理や溶射方法を選択することで大幅に向上することが分かった。

#### 4-5 皮膜の密着性を向上させる為には

皮膜の密着性を向上させる方法として、以下の知見を得た。

- ①加工硬化しやすい材料を基材に選択する
- ②加工硬化する基材では、粒度の粗いブラスト材を用いる(高い運動エネルギーを得る)
- ③ブラスト処理によりアンカー効果が得られる場合は、粒度の粗いブラスト材(アルミナグリット)を用いる
- ④ブラスト処理によりアンカー効果が得られない場合は、より低温高速溶射を図る

その他、皮膜の密着性を向上させる一般的な方法として、皮膜内残留応力の緩和(母材温度のコントロール、適正膜厚の選定)、酸化、異材の巻込み防止、拡散、合金化の促進等が挙げられる。

#### 5 結言

製鉄プロセスにおいて、HVOFの適用事例について紹介した。近年、HVOFの研究は盛んに行われており、高密度のセラミックス皮膜の溶射も数例報告されるなど、新しい分野への応用も期待されている。

また、皮膜の特性を知る上で、落球試験結果について報告したが、この方法は比較的に簡単に皮膜の密着性(耐衝撃性)を知ることができる。今後は、従来の評価方法や簡易的な落球試験を有効に利用し、新しい技術の開発と平行して溶射条件等の最適化を図り、信頼性の高い安定した製品の提供やHVOFの普及に役立てていきたい。

#### 参考文献

- 1) 外崎千代司：製鉄設備における溶射応用例と開発状況、特集/溶射技術の開発と応用、(1988)
- 2) 緑川 悟、山田龍宙、中里和樹：溶射法によるプロセスロール表面改質技術の開発、川崎製鉄技報、33(2001)、43-47
- 3) 加藤 治、尾崎健一、洲崎真二、吉村武憲：WC-Co溶射皮膜の密着性とその冶金的検討、フジコー技報—tsukuru No.3(1995)
- 4) 大澤 悟、大和田聡、五日市剛、牧清二郎、原田泰典：加工硬化した基材に形成されたサーメット皮膜の耐衝撃性、日本溶射協会主催 第76回全国講演大会(H14.11)