

## CPC 法で製造した熱延巻取り用ロールの新材質特性について New Materials Characteristics of Coiler Roll Produced by CPC Process



技術開発センター室長  
博士(工学) 姜 孝京  
Hyo-Gyoung Kang

技術開発センター係長  
園田 晃大  
Akio Sonoda

技術開発センター主任  
嵩 純孝  
Sumitaka Take

技術開発センター長  
博士(工学) 永谷 英昭  
Hideaki Nagatani

### 要 旨

熱間圧延用ラッパーロールの耐腐食性、耐焼付き性、耐摩耗性及び耐熱性などを大幅に改善するため、新 CPC 製造技法、最適合金成分の設計及び熱処理技術を用い新材質ロールの開発を行った。従来材と開発材について基礎物性・機械的特性、実機レベルでの使用環境に応じた各種性能比較テストを行った。また、負荷条件が異なるミルでの実機適用テストを行った。その結果、新材質ロールは既存ロールに比べ耐腐食性、耐焼付き性、耐摩耗性、耐熱性などが大きく改善され、熱延ラッパーロールにおいて3倍以上の耐用延長が期待できる。

### Synopsis:

To improve considerably the corrosion resistant, seize resistance, wear resistance, and heat resistance of the coiler roll for hot rolling, the new material roll has been developed by using new CPC production technique, the optimum alloy design, and heat treatment technology. For the conventional and developed materials, fundamental physical properties, mechanical properties, and various efficient comparison tests responding to the using environment in apparatus level were done. Then, on-line application tests were done at the mills having the different load conditions. As a result, the corrosion resistance and wear resistance of the new developed material are respectively more excellent over 4 times and 5 times than those of the conventional material. Also, the seize resistance and high temperature oxidation resistance of the developed material were largely improved. By applying the new developed material roll, the high life over the 3 times can be expected.

### 1. 緒言

熱延鋼板の圧延設備に用いられる熱延プロセス用ロールは多くの場合、高温での腐食環境で使われる。特に、鋼板の巻取り設備用のラッパーロールは巻取り鋼板の生産鋼種や板の厚みなどにより負荷の程度に差はあるものの一般的に、耐腐食性、耐焼付き性、耐摩耗性、耐熱衝撃特性及び耐打ち疵性など多くの耐久性が要求される。特に、最近の環境問題、合金鉄の高騰、原油価格の上昇により、整備時間と製造コス

トを大幅に削減する努力が行われ、ロールに対しても更なる高耐用が求められている。これらのニーズに応えるため当社の新 CPC (Continuous Pouring process for Cladding) 製造技法、最適合金成分の設計技術及び熱処理技術を用いて既存のロール材質より更なる大幅な特性を改善した新材質ロールを開発したので紹介する。また、開発された新材質ロールを実機ラインでの適用テストを行い既存ロールとの耐用比較を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材及び試験方法

供試材は銑鉄、軟鋼、フェロマンガ、フェロシリコン、フェロクロム、フェロモリブデンなどの原料を用い、Ar ガス雰囲気の高周波誘導炉で溶解した。溶湯温度 1550°C から金型モールド (内径  $\phi 90 \times 400\text{L}$ ) に casting し、所定の熱処理前の試験片寸法に加工した。金型モールド casting 材の凝固速度を測定した結果、CPC 製造法により製造された実機品のロール材の凝固速度と類似していることを確認した。開発材の熱処理は 1000°C で 7 時間固溶化処理を行い強制空冷により焼入れ後、400°C ~ 600°C の範囲で 7 時間時効処理を行った。3 次元レーザー顕微鏡と光学顕微鏡による組織観察及び 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 (铸肌から 10mm の位置、倍率 400 倍、視野数 60) により  $\text{M}_7\text{C}_3$  及び MC 炭化物の面積率を計測した。常温での硬さは試験片 (25×25×20mm) を用いマイクロビッカース硬さ計で荷重 20kg、負荷時間 15 秒の条件下で測定を行った。また、高温間マイクロビッカース硬さ試験機を用いて室温 ~ 700°C の範囲にわたって測定を行った。引張試験は JIS4 号試験片を用いて万能試験機で常温と 500°C の温度条件で行った。熱膨張試験は、供試材を  $\phi 5 \times 20\text{mm}$  に仕上げ、文献<sup>2,3)</sup>の方法を用いて、熱膨張曲線により線膨張係数 (25°C ~ 800°C)、 $\gamma$  化温度及び Ms 点温度をそれぞれ求めた。

### 2.2 物性比較テスト

従来材と開発材について実機レベルでの使用環境に応じた耐腐食性、高温酸化性、熱衝撃性、熱間摩耗特性及び耐焼付き性の比較テストを行った。

耐腐食試験は試験材 (50×50×20mm) を用い 35°C の塩水噴霧試験を 2 時間行い 60°C の 4 時間乾燥後 50°C で 2 時間湿潤の処理を 1 サイクル (8 時間) とし、総合 6 サイクル繰り返しテストを行った。腐食減量 ( $\text{mg}/\text{mm}^2$ ) の測定は JIS Z 2371 の塩水噴霧試験方法 (複合サイクル試験) に基づいて行い、試験前・後の外観をマクロ写真により比較した。

高温酸化試験は試験片 (25×25×20mm) をアセトンで超音波洗浄・乾燥した後、その質量を測定し、酸化試験に供した。酸化試験は大気中の電気炉に 900°C で 24 時間維持した後アルミナ坩堝を用いて冷却を行った。酸化試験後の試験片と捕集したスケールの質量を測定し、酸化増量 ( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ ) を算出した。

熱衝撃特性は試験材 (25×25×20mm) を試験前に浸透探傷試験法 (PT 検査) によりき裂の有無を事前確認し、所定テスト温度 (500 ~ 800°C) に保持した大気中の電気炉に投入し 5 分間保持した後、予め準備した水槽 (500ml の容器中、水温 25°C ± 2°C) の中へ投入する水中焼入れ方式によって行った。

熱間摩耗試験と耐焼付き性試験は当社が開発した熱間焼き付き・摩耗試験機<sup>4)</sup>を用いて Table 1 と Table 2 の試験条件によってそれぞれ行った。

Table 1 Experimental conditions of wet rolling-sliding wear test at high temperature

Counterpart material	S45C
Size of counterpart piece	$\phi 100 \times 15\text{mm}$
Size of test piece	$\phi 80 \times 10\text{mm}$
Load	10kg
Rolling velocity	500rpm
Sliding ratio	5%
Temperature of counterpart material	600°C
Cooling conditions	Water cooling, 600ml/min
Test time	2hrs

Table 2 Experimental conditions of seizing test

Counterpart material	SUS430
Size of counterpart piece	$\phi 100 \times 15\text{mm}$
Size of test piece	$\phi 80 \times 10\text{mm}$
Load	50kg
Rolling velocity (Test piece)	50rpm
Sliding ratio	10% ~ 60%
Temperature of counterpart material	850°C
Cooling conditions	Water cooling, 600ml/min
Test time	1min.

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 腐食環境違いによる表面損傷

熱延工場での鋼板巻取り時、ラッパーロールへ掛かる負荷は巻取り鋼板の鋼種 (普通鋼、高珪素鋼板、ハイテン材、純 Ti 鋼など)、形状 (縦縮鋼板)、板厚み、ライン速度 (フロント、テール)、リード率及び押し付け圧力などによって左右される。今回は既存ロールを用い鋼板の巻取り温度が違う 2 ミル (以下、A ミル、B ミルと記す) での実機使用ロールの表面腐食状況を調査した。まず、巻取り温度が 780°C と高温の A ミルと 600°C 以下の B ミルの例を上げ、高温水蒸気下での腐食の違いを調査した。Fig.1 に使用後ロールの表面損傷状態を示す。Fig.2 には A ミルロールの通板部 (ロールの中心部) と端部 (非通板部) に対しての XRD 分析結果を示す。非通板部は腐食による損傷はなく酸化物の回折ピークも観察されないが、通板部の場合は  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  と  $\text{Fe}_3(\text{Si}, \text{Fe})_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  酸化物のピークが観察された。

Fig.1 の写真 (a) と (b) から明らかに巻取り温度が高い A ミル (a) の場合、部分的に優先腐食されて肌荒れ現象が観察される。SEM 写真 (Fig.1 (b)) から明らかに、

中心部では白く観察され優先的に酸化された酸化部であることが分かる。一方、Bミルの場合は、部分的に初期肌荒れ現象はあるものの酸化程度は少なく、Fig.3のXRD分析結果からも明らかにBミルの $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ と $\text{Fe}_3(\text{Si,Fe})_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 酸化物のピークは低い強度を示し酸化の程度が少ないことが確認された。

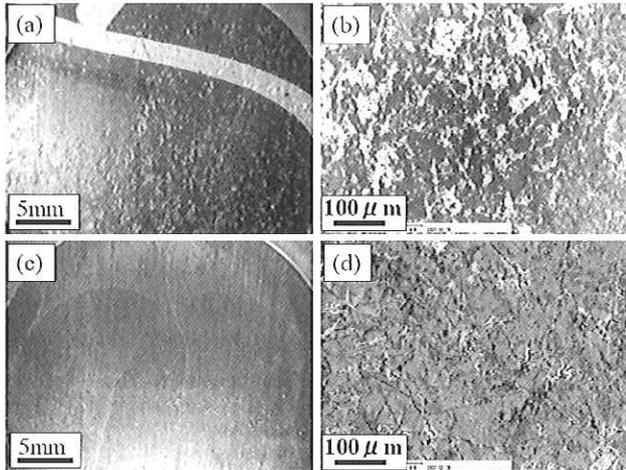


Fig.1 Macrostructures and SEM images (b and d) showing corrosion conditions at roll surface, where (a) and (b) : A mill, (c) and (d) : B mill

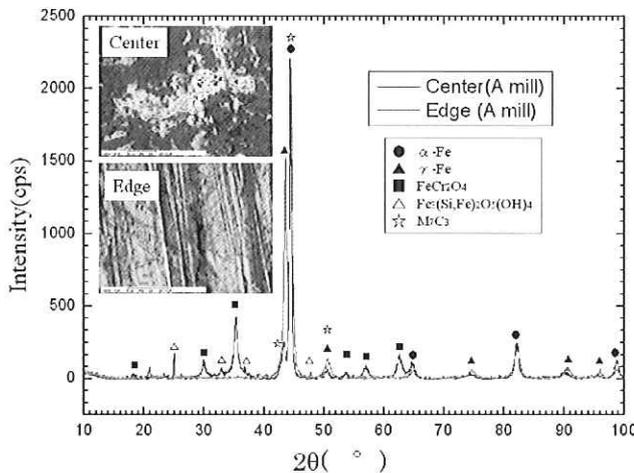


Fig.2 X-ray diffraction scans showing corrosion conditions at used roll surface for conventional alloy

従って、今回調査ロールの肌荒れ現象は使用環境の違いによる高温腐食酸化の程度が深く関わっていることが予測される。肌荒れ現象の発生メカニズムは下記のように考えられる。①使用環境(高温・雰囲気酸素分圧)下での初期酸化層生成 ②合金添加元素の一部が酸化層界面への拡散 ③濃度枯渇層での局所的な酸化腐食先行 ④酸化層成長の加速化 ⑤熱応力及び摩擦力により酸化スケール層のき裂及び剥離発生 ⑥局所的な酸化・腐食の深化及び添加成分の濃度偏析により選択的に優先腐食及び剥離進行⑦肌荒れ発生すると考

えられる。このように使用環境の違いによる肌荒れ現象は、その程度が酷い場合は鋼板へ転写されるなど直接的に品質の問題に関わることになる。従って、高温下で使用される場合を想定して既存材の高温腐食酸化性の改善に重点をおいて材質設計を行う必要がある。

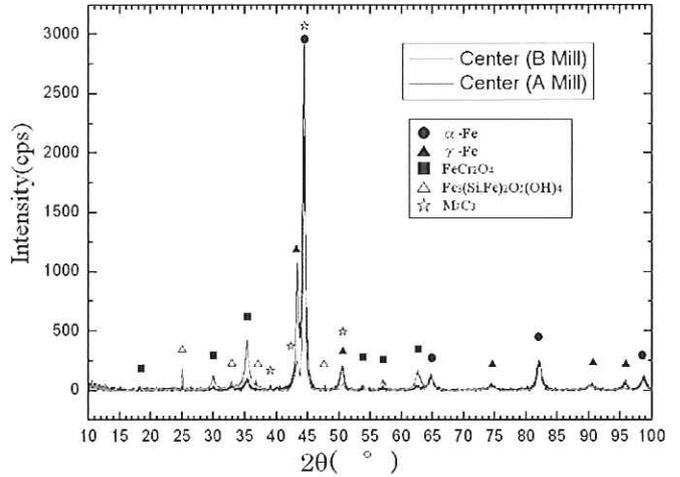


Fig.3 X-ray diffraction pattern of roll surface used at different using conditions for conventional alloy

### 3.2 開発材の基礎的性質

#### 3.2.1 創製法とミクロ組織

従来材と開発材の標準的な成分を Table 3 に示す。従来材は 0.6% C・8% Cr ステンレス鋼であり、開発材は従来材より耐腐食性を大幅に改善させるため 0.6% C・14% Cr の成分を基本にして 3% Ni を添加させることにより、焼入れ温度における δ-フェライト量を抑制、焼戻し抵抗の増加、強度と靱性が改良されかつ耐食性の改善を図った。

Table 3 Chemical composition for conventional and developed alloy

Alloy	Composition (wt.%)
Conventional	0.5C-6Ni-7Cr-Si, Mn, Mo, V
Developed	0.6C-3Ni-14Cr-Si, Mn, Mo, Co, Cu, Nb

但し、Ni は Cr よりも γ 相の形成能が大きく Ms 点を低下させ、残留オーステナイトを生成し、強度の低下を招くので、Ni よりも γ 相の形成能が小さく変態点を下げない Co を適量添加させ高温強度や焼入性の確保を図った。開発材は MC 炭化物形成元素を既存材での V の代わりに Nb を適量添加させることにより、粒界及び粒内へのクロムカーバイドの析出を抑制させ金属 Cr 減少による耐食性及び靱性の低下を抑制(脆化層の析出防止)、固溶原子によるドラッグ効果、析

出物によるピーニング効果を通して高温での固溶化処理中  $\gamma$  結晶粒の成長防止や焼入性の向上、時効処理中の析出硬化、析出炭化物の微細均一分布させることにより焼付き性の向上を狙った。さらに、析出硬化型元素である Cu を適量添加させることにより析出硬化熱処理でマルテンサイトマトリックス中に析出硬化型元素のリッチ相として微細に分散析出させることにより基地の強度向上を狙った。特に、高温酸化性と高温水蒸気下での耐腐食性を大幅に改善させるため安価である Si を比較的多く添加した。

Fig.4 と Fig.5 に従来材と開発材の熱処理前・後の 3 次元レーザ顕微鏡組織写真を示す。従来材の場合、熱処理前後の基地組織はマルテンサイトと残留オーステナイトとして構成されており、粒界には  $M_7C_3$  炭化物が観察される。熱処理後は、微細マルテンサイト組織は焼戻し処理により部分的に分解し粗大なラス状のベイナイト組織と微細マルテンサイト組織として観察される。また、部分的旧  $\gamma$  粒界には未固溶炭化物が観察された。開発材の鋳放し材は合金組成と凝固中の過冷却により従来材に比べオーステナイト量が多く、 $\gamma$  粒界には炭化物が晶出している。開発材の熱処理後(固溶化・時効処理、以下 SA と記す)では、基地は焼戻しマルテンサイトとして構成されており、旧  $\gamma$  粒界には  $M_7C_3$  炭化物が観察される。また、基地(旧  $\gamma$  粒内)には 2 次析出炭化物が粒状に観察された。

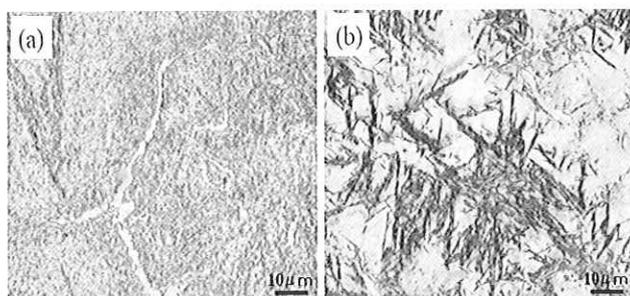


Fig.4 Typical micro-structures of conventional alloy :  
(a) as cast, (b) after SA

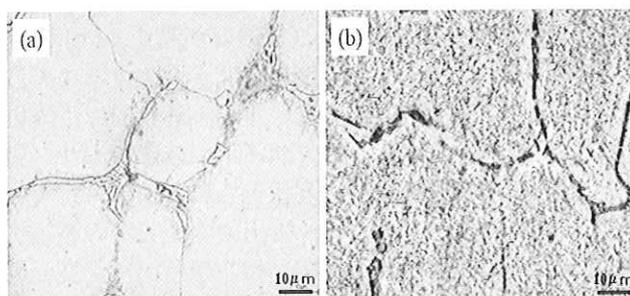


Fig.5 Typical micro-structures of developed alloy :  
(a) as cast, (b) after SA

### 3.2.2 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 (Cu-K $\alpha$ ) を行った。まず、従来材の回折パターンを Fig.6 に示す。さらに、村上試薬を適用し炭化物を顕在化させ炭化物の面積率(%)測定した結果や残留  $\gamma$  量の測定結果を Table 4 に示す。従来材は  $\alpha$ -Fe の(110)、(200)、(211)や  $\gamma$ -Fe の(111)、(200)、(220)の X 線回折ピークが見られる他に  $M_7C_3$  の炭化物の X-線回折ピークも見られる。このことから従来材は  $\alpha$ -Fe、 $\gamma$ -Fe と  $M_7C_3$  炭化物から構成されていることが分かった。一方、従来材の残留  $\gamma$ -オーステナイトの量は、鋳放しのみでは 10.3%、熱処理後は 1.5%であり、非平衡凝固時生じた残留  $\gamma$  は熱処理によって大きく低減された。

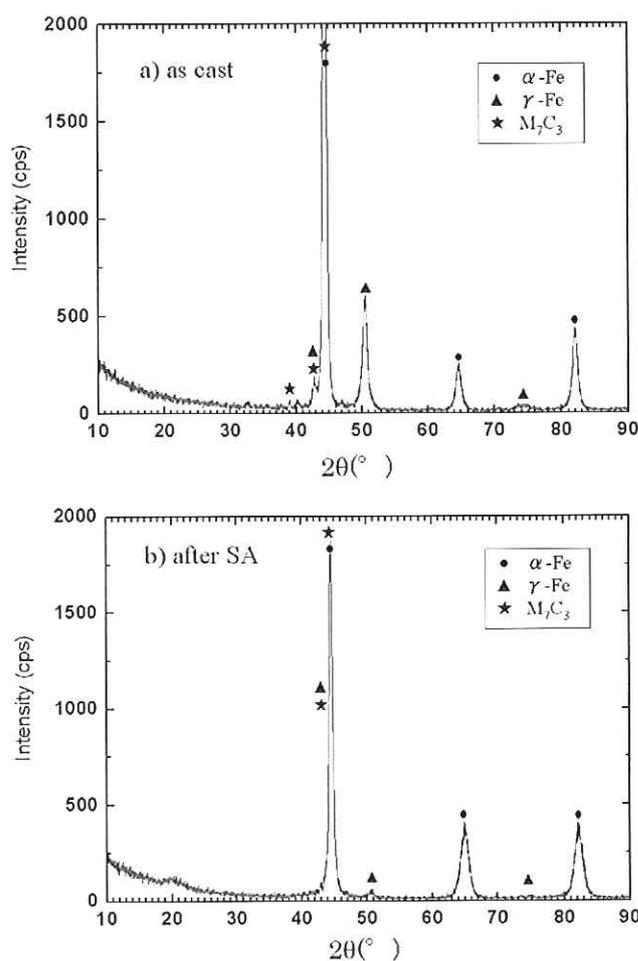


Fig.6 X-ray diffractograms of conventional alloy

開発材の回折パターンを Fig.7 に示す。鋳放し材の場合、従来材に比べると、組織構成は類似しているが、 $\gamma$ -Fe のピークが高いことがわかる。これは、ミクロ組織観察結果及び残留  $\gamma$  量の測定結果からもよく対応するように、Ni などオーステナイト安定化元素の添加によりオーステナイト量は 45.8% を占める。その他に  $M_7C_3$  炭化物や  $\alpha$ -Fe のピークが観察された。SA 材の場合は、 $M_7C_3$  の炭化物の他に 2 次析出炭化物であ

る  $M_{23}C_6$  炭化物のピークがわずかながら観察された。 $\gamma$ -Fe のピークは殆ど観察されず残留  $\gamma$  量測定結果 0.5%の結果とよく対応している。一方、炭化物の面積率は炭化物形成元素が少ない既存材(6.4%)に比べ開発材の方が 10.2%と高く組織観察結果ともよく対応する。開発材は従来材と比べて残留  $\gamma$  量が少なく炭化物の増加により固溶炭素が減少され、Table 5 に示すように従来材に比べ低い線膨張係数率が得られたものと考えられる。この結果は、耐力の向上にもつながり摩耗特性、熱き裂性、焼付き性にも有利に作用するものと予測される。

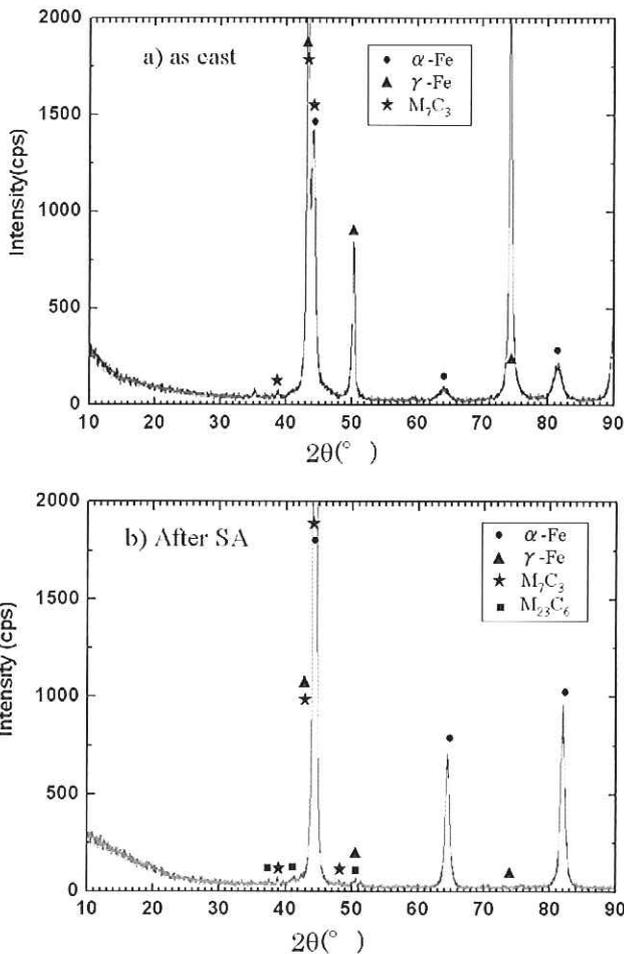


Fig.7 X-ray diffractograms of developed alloy

Table 4 Results showing amount of retained austenite and area fraction of carbides

Alloy	Conventional		Developed	
	As cast	After SA	As cast	After SA
Amount of retained austenite(%)	10.3	1.5	45.8	0.5
Area fraction of carbides(%)	-	6.4	-	10.2

### 3.2.3 開発材の熱処理特性

開発材は析出硬化型ステンレス鋼としてマルテンサイト変態開始点( $M_s$ )が  $202^{\circ}C$ であり、固溶化熱処理後焼入れ処理により、基地組織はマルテンサイト組織を呈する。固溶化熱処理時にオーステナイト地に固溶していた析出硬化元素が、室温ではマルテンサイト地に過飽和に固溶することになり、固溶化熱処理後に続いて析出硬化処理を行うことにより、過飽和に固溶していた析出硬化元素が析出し、高い硬度が得られる。開発材及び従来材の熱処理条件と硬さの関係を Fig.8 に示す。

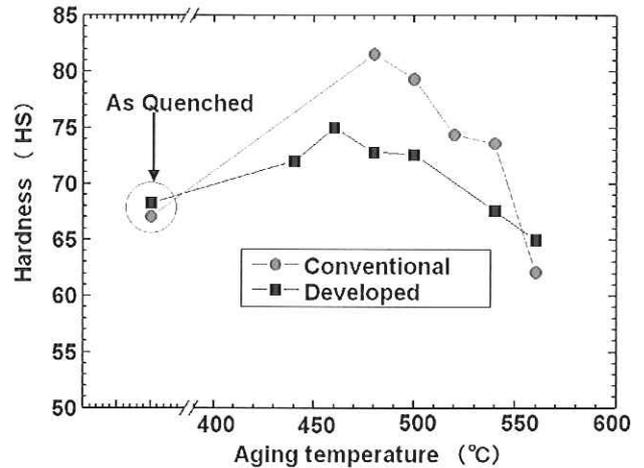


Fig.8 Isochronal hardness curves as function of heat treatment conditions

既存材は  $480^{\circ}C$ の焼戻し処理で最高硬さを示した後、焼戻し温度の増加により硬さが低下し  $560^{\circ}C$ では開発材より軟化の程度が大きいことが分かる。一方、開発材は  $1000^{\circ}C$ の 7 時間の固溶化処理後焼入れ処理により硬さ増加が確認された。それは、Ni 添加の影響により焼入れ後の組織に占めるマルテンサイト相の割合を増加させることやMC形成元素の影響によりマルテンサイトラス内に粒状のMC炭化物の析出や $M_{23}C_6$ タイプの粒状析出炭化物がマルテンサイトラス内部や残留  $\gamma$  とマルテンサイトの境界近傍に微細に分布することによるものと考えられる。この  $M_{23}C_6$ 析出炭化物はTEM分析の結果<sup>5)</sup>によるとCr濃度が高く、FeやNiの濃度は低いものの時効温度や時間が増加することによりFeやNiの濃度が増加し、主に不連続的に不規則的な形状粒子としてマルテンサイトラス内部やサブ結晶粒界に沿って観察されると報告されている。さらに、TEM観察の報告によると、析出硬化型元素の添加影響により、FCC格子構造を持つ粒状の析出硬化型元素リッチ析出相がマルテンサイトラスの中や残留  $\gamma$  中に観察されている。開発材は上記の析出炭化物の出現により  $460^{\circ}C$ レベルで最高硬度を示したものと判断される。

Table 5 Room and high temperature properties of materials

Alloy	Conditions	T.S. (MPa)	Y.S. (MPa)	El. (%)	R.A. (%)	Hardness (HS)	$\alpha$ ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )	Ac1 ( $^{\circ}\text{C}$ )	Ms ( $^{\circ}\text{C}$ )
Conventional	at R.T	860	800	0.00	0.00	75	13.2	570	210
	at 500 $^{\circ}\text{C}$	900	820	0.30	0.20	35			
Developed	at R.T	910	890	0.20	1.80	75	11.7	670	202
	at 500 $^{\circ}\text{C}$	950	900	0.22	10.00	57			

$\alpha$  : Coefficient of expansion (20 $^{\circ}\text{C}$ ~800 $^{\circ}\text{C}$ )

### 3.3 材料特性

#### 3.3.1 常温及び高温での機械的特性

供試材の機械的性質及び物理的性質を Table 5 に示す。開発材は従来材に比べ組織観察結果からも予測できるように最高硬さを示す時効処理条件により引張強さと耐力ともに高い値を示している。また、伸びと絞り率も既存材に比べ高い結果を示した。高温 (500 $^{\circ}\text{C}$ ) での結果も同一な傾向を示しており、開発材の場合、耐力は高温でも非常に高く、伸びと絞り率は高温側で改善される。20~800 $^{\circ}\text{C}$ での線膨張係数の比較結果を見ると開発材の方が低い値を示し、高温耐力も高いことから耐熱き裂性の面からも改善が期待できると考えられる。Ac1 変態点は既存材にくらべ開発材が非常に高く、Ms 点は添加元素の成分差により開発材の方が若干低い傾向を示した。ラッパーロールは600~900 $^{\circ}\text{C}$ の高温の鋼板を巻取るため実際のロール表面は300 $^{\circ}\text{C}$ ~600 $^{\circ}\text{C}$ レベルの高温状態になるため、その温度域での性質が重要である。Fig.9 に高温での硬さ測定結果を示す。開発材は従来材より全ての測定温度領域で高い傾向を示しており、高温硬度が優れることが分る。それは、開発材の場合、高温強度維持性を持つ特殊添加元素の影響であると考えられる。高温領域での硬さの向上は、実際使用環境でのロールの機械的な摩耗特性に有利に作用すると共に耐焼付き性にもよい結果をもたらすものと推測される。

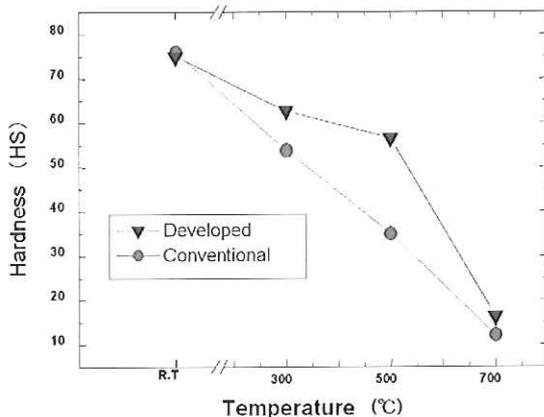


Fig.9 Relationships between hardness and testing temperature

#### 3.3.2 耐焼付き特性

ステンレス合金は Cr 添加量が高いほど焼付きし易いことが知られているが、この理由に対してはまだ明確になっていない。非金属つまり、炭化物、黒鉛などを多く含む材質の方が金属結合を起し難いことから焼付き性は改善されると知られている。一方、材質の硬さが低い金属は摩擦力により表層が塑性流動し易いことから焼付きし易いと知られている<sup>6)</sup>。Fig.10 と Table 6 にすべり率を40%~70%範囲での耐焼付きテストの結果を示す。開発材は従来材に比べて優れた結果を示している。それは、開発材の場合添加元素による表面酸化層の性状の違い(例えば、Si 酸化物の自己潤滑性)や析出炭化物の量が高いことから優れた焼付き性を発揮したものと考えられる。また、高温での硬さが高い開発材の場合、摩擦力によって表層が塑性流動し難い点や、表面の酸化膜が破れて新生面が現われ難いと共に変形による歪みが少ないため拡散し難いことも関係するものと考えられる。

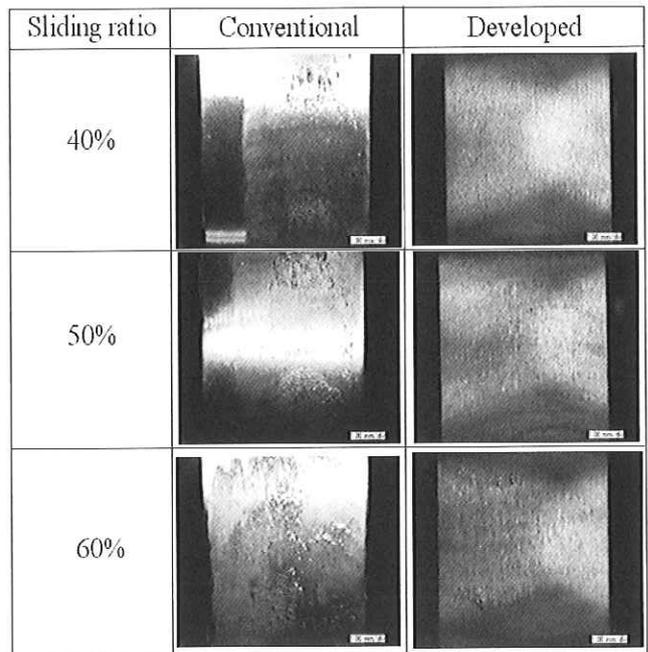


Fig.10 Photos showing result of seizing test under different sliding conditions

Table 6 Result of seizing test

Alloy	Sliding ratio			
	40%	50%	60%	70%
Conventional	×	×	×	-
Developed	○	○	△	△

Width of seized band (○ : ~0.5mm, △ : 0.5mm~3mm, × : 3mm~)

### 3.3.3 耐腐食性

ラッパーロールは一部のミルで高温水蒸気下の高温腐食を主体とする摩耗が発生する場合がありますので、複合サイクル試験による耐食試験を行った。腐食によるサンプルの表面の状況と腐食減量をそれぞれ Fig.11 と Table 7 に示す。Fig.11 の腐食テスト後の外観写真から明らかに3サイクルと6サイクルテスト材共に従来材に比べ開発材の方が腐食による損傷の程度が少なく、時間の増加と共に腐食程度は明らかな差を示している。Table7 の腐食による減量を定量比較した結果から、開発材は既存材に比べ4倍以上の優れた結果を示した。一般的にCr/C, Ni/C 及び Mo/C 量の増加により耐食性が上昇すると報告<sup>7)</sup>されている。開発材の場合、Cr 量の増量、Ni 及び特殊元素添加による改善はもちろん、MC 形成元素の添加により MC 炭化物を生成することにより、マトリックス中への固溶 C (C バランス、開発材：-0.43、従来材：-0.06) の減少をもたらすことが耐腐食性を大きく上昇させる要因の一つであると考えられる。

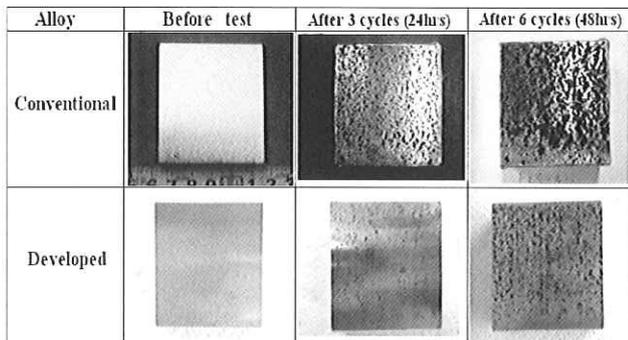


Fig.11 Photos showing result of salt spray corrosion test

Table 7 Result of salt spray corrosion test

Alloy		Conventional	Developed
Weight loss (mg/mm <sup>2</sup> )	48hrs	0.0200	0.0049
	Ratio	1	1/4.1

### 3.3.4 高温酸化特性

高温酸化特性はロール材質の高温での使用中ロールの熱間摩耗性、肌荒れ性及び焼付き性現象と直接的な関係が深く通板鋼材の表面品質にも影響を与える。高温酸化性試験結果を Fig.12 と Table 8 に示す。

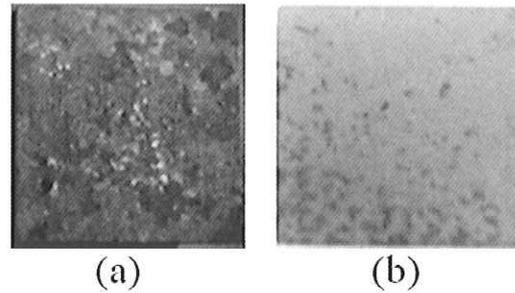


Fig.12 Photos showing result of high temperature oxidation test: (a) conventional alloy, (b) developed alloy

Table 8 Result of high temperature oxidation test

Test conditions		900°Cx24hrs	
		Weight gain (g/m <sup>2</sup> ·hr <sup>2</sup> )	Ratio
Alloy	Conventional	52.22	1
	Developed	2.18	1/24.0

写真からも明らかに、従来材は全体的に赤い錆が主で部分的に黒い酸化スケールが表層に観察される反面、開発材は灰色と黒色の錆が殆んど占めていることが分かる。酸化テストによる酸化スケールの増量を測った結果(Table 8)から開発材は既存材に比べ24倍程度少なく非常に優れた高温酸化特性を示した。一般的に高温酸化特性は材質のCr濃度と関連性が高く570°C以上の場合は3つ(Fe<sub>1-x</sub>O, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の酸化物が形成されると報告<sup>8)</sup>されている。開発材の場合Crの基地への固溶量が従来材より多いためCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>や(Mn,Cr,Ni)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の安定酸化物が初期段階で形成するものと考えられる。EPMAによる基地中のCr濃度の分析値からも従来材に比べ開発材のCr濃度は安定なCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>酸化物が形成する13%以上の濃度を示していることから開発材の方が優れた高温酸化特性を示したものと考えられる。一方、Si添加によるSiO<sub>2</sub>の酸化皮膜の形成とMC炭化物形成元素の添加によりM<sub>2</sub>O<sub>3</sub>酸化物の形成によりCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>酸化スケールの成長速度の抑制に影響したものと推測される。中村<sup>9)</sup>によるとNdなどのレアメタル(NdやPr)の添加は保護Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>酸化スケールの生成のための核生成サイトとして作用するとの報告もあり、今回添加した特殊元素の添加が有効に作用したものと考えられる。

### 3.3.5 熱衝撃特性

ロール表面には使用環境の中で通板時の摩擦発熱や鋼板の加工発熱が加わって大きな熱負荷が掛かる。その後、外部からの冷却やロール内部への熱拡散等によりロール表面が急冷される結果、ロール表層部に熱衝撃を受ける。本実験では、まず急激な温度変化による熱衝撃特性を簡易的に把握するため従来材と開発材との相対比較評価を行った。その結果を Table 9 に示す。

Table 9 Result of thermal shock test

Alloy	Test temperature			
	500°C	600°C	700°C	800°C
Conventional	○	○	○	○
Developed	○	○	○	○

従来材と開発材共に 500°C~800°C範囲では熱衝撃による表層部の 1 mm 以上の熱衝撃によるき裂は観察されず、優れた熱衝撃特性を示した。合金の物理的性質と機械的性質を加味した K.K.Mehta ら<sup>10)</sup>の耐熱き裂性能評価式(1)からも、開発材は特に 0.2%耐力が高く熱膨張係数が低いいため、既存材よりも大きく改善されるものと考えられる。

$$P_{H/C} = \sigma_y \cdot \lambda / E \cdot \alpha \cdot c \cdot \rho \times 10^3 \dots (1)$$

ここに、

- $P_{H/C}$  : 熱き裂抵抗パラメータ、
- $\sigma_y$  : 0.2%耐力(MPa)、
- $\lambda$  : 熱伝導率(W/mK)、
- $E$  : ヤング率(GPa)、
- $\alpha$  : 熱膨張係数( $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )、
- $c$  : 比熱(J/kgK)、
- $\rho$  : 密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

### 3.3.6 熱間耐摩耗性

ロール素材の摩耗特性の評価は可能限り実機ロールの使用条件に合わせた高温・長時間での評価が必要である。特に、13Cr 系ステンレス合金のように耐食性が優れた材質ほど化学的な摩耗の影響を実現するために長時間の評価が必要である。摩耗に影響する因子として、荷重(接触圧力)、回転速度、潤滑油の有無、テスト時間などが上げられる。今回は弊社が開発した熱間摩耗試験機を用い上記の条件を同一にしてテストを行い、相対比較テストを行った。Table 10 に 600°Cでの 2 時間での熱間摩耗テスト結果を示す。

Table 10 Result of high temperature wear test

Alloy		Conventional	Developed
Weight loss (mg)	2hrs	284	55
	Ratio	1	1/5.2

開発材は従来材に比べ 5.2 倍程度の優れた結果を示した。それは、組織観察結果からも分かるように、開発材は従来材より  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  や MC 析出炭化物量が多く分布すること及び残留  $\gamma$  量の差に起因するものと考えられる。末次ら<sup>11)</sup>のステンレス鋼の比摩耗量と析出物や基地組織との調査結果とよく対応する。実機レベルではもっと過酷な高温水蒸気環境で長時間曝される可能性が高く、高温使用中での酸化腐食問題も加わる

ため開発材と従来材との寿命の差が大きく現われたものと考えられる。

### 3.3.7 実機ロールへの適用結果

全ての特性評価結果で優れた結果を示した開発材を実際の熱延工場でのラッパーロールに適用を行った。適用は鋼板の巻取り条件が違う 2ヶ所(以下 A ミル、B ミルと記す)での結果を整理した。A ミルの場合は、巻取り温度が 700°C以上高く、SUS 及び特殊鋼の頻度が高いため比較的ロールに掛かる負荷が高い。B ミルの場合は巻取り温度が 700°C以下のレベルで主に普通鋼を生産するラインであり A ミルに比べるとロールに掛かる負荷が比較的に低い。まず、A ミルでの既存材は 96 日、開発材は 74 日間それぞれ使用後の既存材と開発材の外観比較結果を Fig.13 に示す。写真からも明らかに、開発材は既存材のような赤錆は観察されず納入時の光沢を維持されていることが分かる。Table 11 に耐摩耗性の比較結果を示す。開発材は既存材に比べ 3.5 倍優れる結果を示した。

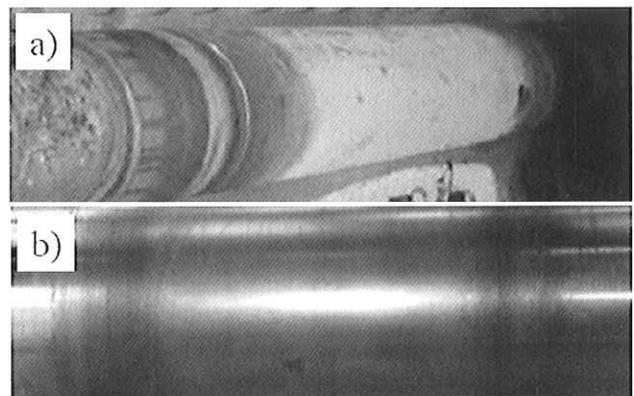


Fig.13 Photos showing corrosion different of coiler roll used at A mill: a) conventional alloy, b) developed alloy

Table 11 Comparison result of wear resistance for coiler roll used at A mill

Alloy	Using period (day)	Wear amount ( $\phi$ mm)	Wear speed ( $\phi$ mm/Month)	Wear speed ratio
Conventional	96	2.70	0.84	1
Delveloped	74	0.58	0.24	1/3.5

一方、比較的負荷が少ない B ミルでの 85 日間使用後の外観比較結果を Fig.14 に示す。ロール表面は A ミルの既存材の酸化色とは異なり腐食酸化の程度が比較的小さいものの赤錆及び黒錆が混合した腐食酸化表面を示している。それに比べて開発材は黒い酸化膜が観察されるが、全体的に光沢の肌を維持していることが分かる。

Table 12 に既存材との耐摩耗性の比較結果を示す。

開発材は既存材に比べて 5.6 倍程度優れた結果を示した。この結果は 600℃で 2 時間熱間摩耗テストでの耐用比較結果である 5.2 倍の結果とよく一致していることが分かる。しかし、比較的巻取り温度が 700℃以上高い A ミルではラボ評価の耐用差より小さい。

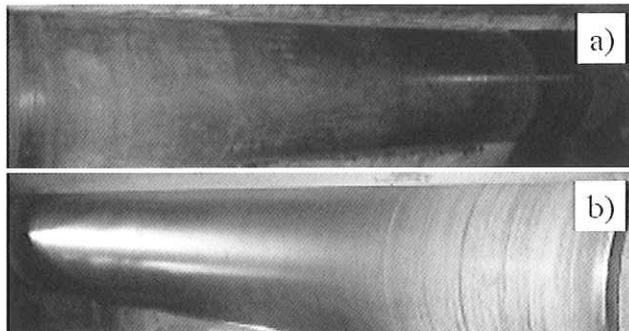


Fig.14 Photos showing corrosion different of coiler roll used at B mill: a) conventional alloy, b) developed alloy

Table12 Comparison result of wear resistance for coiler roll used at B mill

Alloy	Using period (day)	Wear amount ( $\phi$ mm)	Wear speed ( $\phi$ mm/Month)	Wear speed ratio
Conventional	85	0.95	0.335	1
Delveloped	85	0.17	0.060	1/5.6

#### 4. 結論

これまでに得られた試験結果を要約すると、次の通りである。

- 1) 開発材は合金成分の調整並びに熱処理による組織制御によって残留  $\gamma$  量の極少化や析出硬化の効果により、従来材に比べて熱膨張特性が優れるとともに高温での機械的特性が優れる。

- 2) 開発材の耐腐食性及び耐摩耗性は従来材よりそれぞれ 4 倍、5 倍以上改善された。
- 3) 高温酸化特性及び耐焼付き性の評価結果より開発材は従来材と比べ大幅に改善できた。
- 4) 開発材を実機ラッパーロールへ適用テストを行った結果、負荷条件による差はあるが、3 倍以上の耐用改善が確認できた。

#### 参考文献

- 1) 尾崎、姜、園田：フジコー技報 No.13(2005) 54
- 2) 桑野、大城、松田：鋳物、54(1982) 586
- 3) 桑野、大城、松田：鋳物、54(1983) 558
- 4) 沼、坂本、植田、斉藤：フジコー技報 No.6 (1998) 25
- 5) H.R. Habibi Bajguirani : Materials Science Engineering A338(2003) 142
- 6) 加藤 : フジコー技報 No.3 (1995) 34
- 7) 李、坂本、斉藤：フジコー技報 No.3 (1995) 26
- 8) Martinez-Villafane et al., : Materials Science Engineering A363(2003) 15
- 9) Y.Nakamura : Metallurgical Trans., 5 (1974) 909
- 10) K.K.Mehta, W.Schmid, and P. Schuler : Thyssen Edelst.Tech. Ber. Band, (1978) Heftl, 34
- 11) T.Suetsugu et al., : CAMP-ISIJ 16(2003) 1406