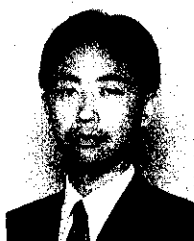


Development of Surface-modifying Technologies by Thermal Spraying of Process Rolls in Steel Production Process



緑川 悟
Satoru Midorikawa
千葉製鉄所 設備技術
部設備技術室 主査
(主席掛長)



山田 龍宙
Tatsumichi Yamada
水島製鉄所 設備技術
部設備技術室



中里 和樹
Kazuki Nakazato
千葉製鉄所 第2冷間
圧延部冷間圧延課 チ
ーフラインマネージャ
ー(主席掛長)

要旨

鋼板品質の高度化、高生産性、ロール長寿命化のため、溶射法によるプロセスロール表面改質技術の開発を行った。プロセスラインの張力制御を行うブライドルロールでは、WC系サーメット溶射において粗度調整を施す技術や、封孔処理技術を併用したアンダーコートにWCサーメットを溶射した複合化技術を見出し、耐摩耗性、耐スリップ性と耐食性に優れた溶射皮膜を開発した。また、めっきセクションの通電機能を有するコンダクタロールでは、WCを添加した自溶性合金をプラズマ溶射法で溶射し、WCを偏平化するWC脱落防止技術を見出し、耐食性、耐摩耗性に優れた溶射皮膜を開発した。炉内で鋼板を搬送するハースロールでは、Mnビルドアップメカニズムを解明してその軽減、防止技術を見出し、耐Mnビルドアップ性に優れた溶射皮膜を開発した。これらにより、各種プロセスロールの信頼性が高まり、長寿命化がはかられた。

Synopsis:

Research and development of surface modification for process rolls have been carried out to improve the quality and productivity of steel strip sheets, as well as to prolong the span of service life of the rolls. To apply to bridle rolls that control strip tension in processing lines, thermal spray coating techniques of providing wear resistance, slip resistance and corrosion resistance have been developed. These coatings are WC-cermet coating, provided with roughness-control technology, and multi-coating, sprayed with WC-powder including undercoat with sealing technology. As for the conductor rolls that have conductive function at the plating section, self-fluxing alloy coating added with WC-cermet, which can prevent WC particles from peeling by the flattening of the particles, was developed. This WC self-fluxing alloy coating has excellent corrosion-resistance and wear-resistance. Through the investigation of Mn build-up mechanism to acquire ways to reduce and prevent the Mn build-up, thermally sprayed coating with eminent Mn build-up resistance has been developed for hearth rolls that convey steel strip sheets in a continuous annealing furnace. These activities have made the process rolls more reliable and their span of service-life longer.

1 緒 言

製鉄設備では各種の要求性能を必要とするロールが使用されている。これらのロールは鋼板と直接接触することから鋼板の表面品質に及ぼす影響が大きい。特に、冷間圧延、表面処理およびステンレス鋼設備のプロセスロールでは、鋼板品質の高度化や生産プロセスの多様化に対応してロールの信頼性を高めるため、表面改質技術が開発、導入されている。なかでも溶射技術^{1,2)}は数多く開発されており、これまでに各種の材料が適用されてきた³⁾。

溶射とは、粉末あるいは線材を半溶融状態にして基材に高速で噴き付けて積層させ、皮膜を形成させる表面改質法の一つである。CVD (chemical vapor deposition)、PVD (physical vapor deposition)

などの表面改質法と比べて成膜速度が著しく大きく、しかも被溶射材の材質の制約をほとんど受けないため、多種類の材料を溶射できる特徴がある。また、溶射中の基材温度を150°C以下に抑えられるので、硬化肉盛時のような熱ひずみが発生しないことや、比較的安価に再生補修できることなどの特徴もある。しかしながら、一方で皮膜には微細な気孔が残存しているので耐食性が十分でなく、また皮膜と基材とは機械的な密着であるために衝撃時に剥離が懸念される場合がある。これには用途に応じて封孔処理技術や複合化技術および熱処理(フュージング)技術が開発され適用されている。

本稿では、これまで開発してきた溶射法による各種プロセスロールの表面改質技術を概説するとともに、高強度鋼板製造時に焼鈍ラインのハースロール表面に形成される突起物(ビルドアップ)の発生メカニズムの解明ならびにその軽減、防止技術について述べる。

* 平成12年11月7日原稿受付

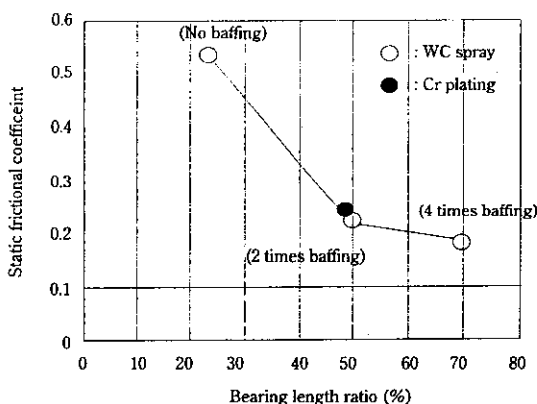


Fig. 1 Relation between bearing length ratio and static frictional coefficients of bridge roll

2 各種プロセスロールの表面改質技術

ここでは、張力制御機能を有するブライドルロール、通電機能を有するコンダクターロール、鋼板張力検出機能を有するテンションメータロール、鋼板の搬送方法を転換するデフレクターロールの表面改質技術について述べる。

2.1 ブライドルロール

プロセスロールの張力制御機能を有するブライドルロールには、長期間スリップが発生せずにその機能を維持するための耐摩耗性が必要である。従来はクロムめっきが被覆されてきたが摩耗により寿命が短かった。そのためサーメットの中でも高い硬度が得られるWC系サーメットを選定し溶射してきた。しかし、溶射表面はクロムめっき表面と異なり鋭い表面形状の連続体であり、溶射のままで鋼板に押疵（デンツ）を発生させてしまう。そこで、粗度の山をクロムめっきと同様な丸みをおびた形状にし、しかも同等な摩擦係数を有する粗度調整技術を開発した。すなわち、JIS B0601で定める負荷長さ率 (mr) で、粗度の山の部分から 1/2 最大高さ (Ry) の負荷長さ率をクロムめっきと同等の値にすればほぼ同様な粗度形状が得られることをつかみ、これをバブ研磨により調整する技術を開発した。Fig. 1 に表面粗さ Ra が 6~7 μ m の場合の負荷長さ率と摩擦係数との調査結果を示す。この場合、2 回バブ研磨を行えばクロムめっきと同等の摩擦係数を有しつつ、同様な粗さ形状にできることが分かった。これより、鋼板のデンツ発生を防止して、従来のクロムめっきロールの 5 倍以上の寿命が得られた⁹⁾。

また、腐食環境下で、WC-Co サーメット溶射皮膜を使用すると、WC のバインダである Co が腐食されやすいため、Cr を添加した WC-Co-Cr や Ni をバインダとした WC-Cr₃C₂-Ni のサーメット溶射皮膜を導入し^{6,7)}、腐食レベルに応じた適切な材料選定を確立した。さらにウェット環境下では、封孔処理技術を併用したアンダーコートに、WC-Cr₃C₂-Ni サーメットを溶射する複合皮膜を開発し、従来の高炭素高合金系硬化肉盛ロールの 3 倍以上の寿命を達成した。

一方、溶射の進歩による皮膜改良も行われている。高速フレイム溶射法の装置で、粉末噴射速度の超高速化、送給量の均一化や皮膜形成速度向上⁸⁾、溶射ガンのトラバース精度向上が図られている。その結果、皮膜が緻密化するとともに密着力が向上し、溶射時のうねりを低減できるようになった。同時に、溶射粉末の結晶構造解析が進み、WC サーメットでは溶融粉砕粉と比較し、造粒焼結粉の方が W₂C の少ない皮膜が得られるようになってきた。これらの改良

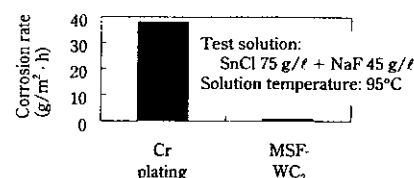


Fig. 2 Comparison of corrosion rate between MSF-WC₂ and Cr plating used for conductor roll

技術に関しても、鋼板と適合性を定量的に評価するとともに、鉄板品質の高度化、高生産性やロールの長寿命化を実現してきた。

2.2 コンダクターロール

すずめつきセクションのカソード電極として通電機能を有するコンダクターロールでは、塩酸、ふっ酸などを混合した強酸性溶液であるため耐食性が要求される。従来はクロムめっきであり、腐食により寿命が短かった。そのため、導電性を有し、耐食性、耐摩耗性に優れた JIS H8303 で定める SFWC 2 系の自溶性合金を評価し導入してきた。Fig. 2 に示す浸漬試験より、腐食減量はクロムめっきの約 1/10 以下の結果が得られた。しかし、WC が脱落して脱落痕にめっき成分が析出し、それが鋼板にデンツを発生させてしまうケースが予測された。これについては、ガスプラズマ法により溶射してサーメットを扁平状に積層させ、WC の脱落を防止して脱落痕の低減をはかった溶射皮膜を開発した。その結果、デンツの発生はなく、クロムめっきロールに対し 5 倍以上の寿命延長がはかられた⁹⁾。

2.3 デフレクターロール・テンションメータロール

耐摩耗性、耐食性を要求されるデフレクターロール、テンションメータロールでは、耐食性の優れた Ni 基自溶性合金に耐摩耗性を飛躍的に向上させるための皮膜改良技術を開発した。すなわち、合金マトリックスから脱着しにくい金属炭化物(延性のある金属炭化物)を 50wt% まで添加してフュージングし、緻密化をはかる技術を開発した。その結果、従来 SUJ ロールの約 3 倍以上の寿命が得られた^{10,11)}。

3 ハースロールのビルドアップ防止技術

3.1 課題

連続焼鈍ラインなどの焼鈍セクションで炉内の鋼板搬送をになうハースロールは、高温耐摩耗性と加熱・冷却の繰り返しに対する耐熱衝撃性が必要である。通常、ロール本体の温度が 850°C 以下のロールでは、高温下での摩耗低減を目的に Cr₃C₂-NiCr サーメットが溶射され使用されてきた。また、850°C 以上のロールでは高温下での耐摩耗性ととも Fe 系ビルドアップ防止を目的に、主にガスタービンやジェットエンジンで適用されている MCrAlY^{12~14)} に酸化セラミックスを添加した材料が溶射され使用されてきた。なお、この MCrAlY の M は基本構成元素で Co, Ni, Fe であり、Cr, Al は保護性酸化皮膜構成元素である。また、Y は酸化皮膜の補強維持機能を有する元素である。

一方、自動車業界での軽量化対応のため、多種の高強度鋼板が開発され商品化されている。これらの高強度鋼板は主に固溶強化元素である Si, Mn¹⁵⁾、P を添加して強化されているが、これらの元素は易酸化性元素のため焼鈍時に表面濃化する¹⁶⁾。この濃化物がハースロールの胴部溶射皮膜上にビルドアップし、それが鋼板へ転写す

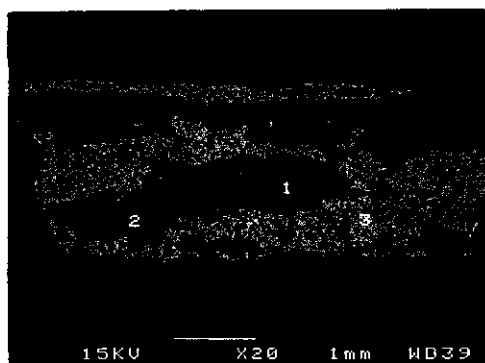


Photo 1 SEM surface micrograph of build-up portion

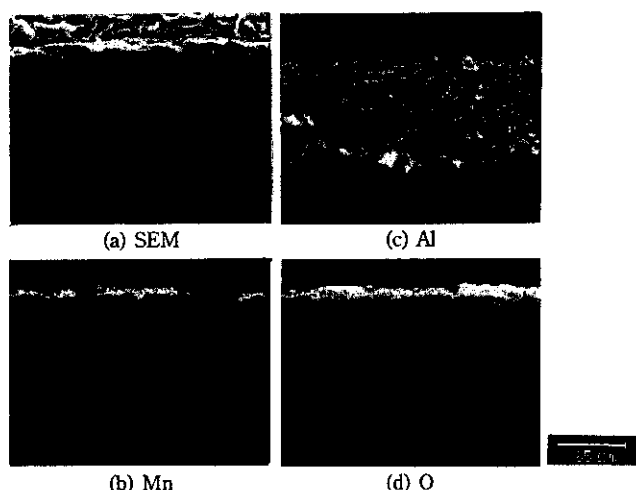


Photo 2 SEM cross-section micrograph and EPMA scanning image of Mn, Al and O at position No. 3

る品質不良が近年顕著になってきた。すなわち、従来からのMnCrAlYに酸化物セラミックスを添加した材料の溶射皮膜では、高強度鋼板処理量の増加にともない、ロール表面への耐ビルドアップ性能に対して十分に保証できなくなった。

3.2 皮膜の実態調査によるビルドアップ機構の解明

連続焼鈍ラインの均熱帯で約5年間使用したロール表面よりビルドアップ部位の皮膜を採取し、表面、断面方向からSEM、元素分析を行った。Photo 1に表面SEM写真を示す。黒色の1の部位が最もビルドアップが多く見られる。EDXによる表面分析より、1の部位はほぼMnで占められ、一方その周辺の3部位はMnが低下し、Alが増加している。この3の部位の断面SEMとMn, Al, Oの面分析(Photo 2)を行うと、Mn濃化物中に溶射皮膜から拡散したAlがほぼ均一に分布しているのが確認できる。この部分をX線により表面回析を行った結果、MnO、 Al_2O_3 とともに MnAl_2O_4 のスピンル系複合酸化物が同定された。これより、ビルドアップ部と皮膜との界面において、皮膜から拡散したAlと鋼板からのMn表面濃化物とが固相反応し強固にビルドアップしていることが分かった。

3.3 シミュレーションによる反応生成物の解析

皮膜側から拡散したAlと鋼板からのMn表面濃化物とが固相反応してスピンル系の複合酸化物を形成していることを理論的に解明するため、熱力学化学平衡計算シミュレーションソフト「ChemSage」¹²⁾を用いて、焼鈍炉内における鋼板と溶射皮膜の反応挙動を

Table 1 Stream constituents with simulation program 'Chemsage'

Constituents	Amount (mol)
$\text{H}_2/\text{gas}/$	3.00×10^{-2}
$\text{N}_2/\text{gas}/$	9.70×10^{-1}
$\text{O}_2/\text{gas}/$	6.00×10^{-6}
$\text{CO}/\text{gas}/$	1.50×10^{-4}
Mn	1.33×10^{-3}
Fe	1.44×10^{-1}
Co	1.06×10^{-2}
Cr	5.54×10^{-3}
Al	3.20×10^{-3}
Y	1.04×10^{-3}
Al_2O_3	1.26×10^{-3}
C	1.92×10^{-3}

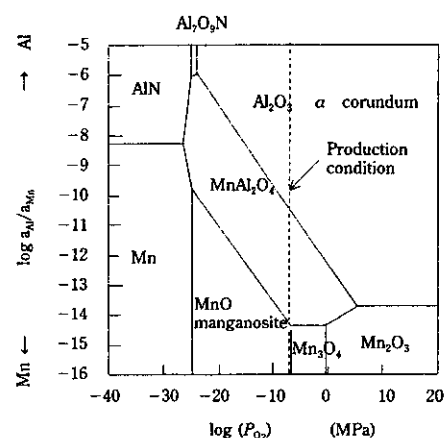


Fig. 3 Chemical potential map of Al-Mn-O system at 970°C

解析した。計算条件をTable 1に示す。その結果、鋼板から生じるMn濃化物と溶射皮膜が固相反応すると、700~950°Cのいずれの炉内雰囲気においてもMnOと Al_2O_3 のスピンル型酸化物である MnAl_2O_4 が生成することが分かった。

また、複合酸化物の出現性を検証するためにシミュレーションソフト「MALT 2」¹³⁾を用いて化学ポテンシャルマップを作成した。この時用いた温度は970°C、 N_2 分圧は1 MPaである。その結果をFig. 3に示す。鋼中のMnと皮膜中のAlの反応により生成するスピンル型複合酸化物の酸素分圧領域に実機相当の酸素分圧が当てはまり、出現する可能性があることが分かった。なお、皮膜中のCrについても同様な反応が考えられる。上述の考察より、Mnビルドアップによるスピンル型複合酸化物の固相反応は、700~970°Cの温度域でかつ酸素分圧、 $(\log P_{\text{O}_2})$ で-24~5の領域で進行する可能性があることが分かった。

3.4 実験室的試験による耐Mnビルドアップ材料の検討

実態皮膜調査およびシミュレーション結果より、MnCrAlY系合金をベースとした溶射皮膜でMnビルドアップを軽減、防止するためには、MnCrAlYのAl含有量の低減やAl外方拡散の抑制が有効な方法と推論された。しかし、MnCrAlYに添加するセラミックスとMnビルドアップとの関係については今まで調査されたことがない。そこで、実験室的なMnビルドアップ試験により、MnCrAlYのAl含有量、セラミックスの量、種類とMnビルドアップとの関係について調査した。供試材はTable 2に示すように、25 mm角、厚み10

Table 2 Characteristics of spray coating

	No.	1	2	3	4
Thermal coating Base metal	Each MCrAlY + Ceramics	CoCr12AlY	CoCr12AlY + 10 wt% A metal oxide ceramics	CoCr12AlY + 20 wt% A metal oxide ceramics	CoCr8AlY
	No.	5	6	7	8
	Each MCrAlY + Ceramics	CoCr8AlY + 10 wt% A metal oxide	CoCr8AlY + 20 wt% B metal boride ceramics	CoCr8AlY + 10 wt% C metal oxide ceramics	CoCr8AlY + 20 wt% C metal oxide ceramics

Table 3 Test conditions

Dew point	(°C)	-30~-20
Atmosphere		3% H ₂ -N ₂
Hearth temperature	(°C)	950
Test time	(h)	60

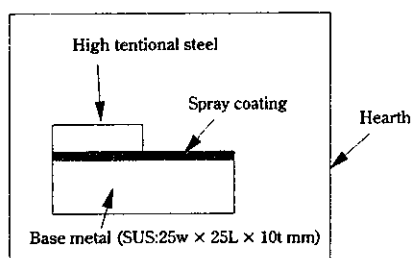


Fig. 4 Outline of test apparatus

mm の SUS 基材に Al 含有量、セラミックス量および種類を変えた 8 種類とした。試験条件は Table 3 に示すように、950°C の 3% H₂-N₂ 雰囲気、露点が常に -30 から -20°C になるように調整した。また、試験は供試材皮膜上に高強度鋼板を均一に接触させ、雰囲気炉で長時間暴露する方法をとった (Fig. 4)。試験後の皮膜表面の EDX 分析値を Fig. 5 に示す。表面の Al 含有量にほぼ比例して Mn も多くなり、また MCrAlY の Al 含有量が多いほど表面の Al も多く Mn も多くなっている。また、セラミックスの添加量が増加すると Mn が減少すること、さらに A セラミックスより C セラミックスの方が Mn 量が減少すること、すなわちセラミックスの添加量と種類により Mn 量が異なることが分かった。以上より、Al の低減が Mn ビルドアップ防止に有効であること、セラミックスの添加が MCrAlY の Al 外方拡散抑制に有効であり²⁰⁾、適性な種類と量を見出すことで Mn ビルドアップ防止に効果があると考えられる。

3.5 溶射材料の設計と基礎性能評価

Al の低減をはかった MCrAlY と Al 外方拡散抑制効果が得られるセラミックスを用いて材料設計を行い試験片を製作した。この試験片より、ハースロールの基礎的な要求性能である耐熱衝撃性と高温耐摩耗性について評価した。なお、比較材は従来皮膜を用いた。

3.5.1 耐熱衝撃性評価

50 mm 角、厚み 10 mm の SUS 基材に溶射した試験片を製作し、大気暴露用加熱炉で 1000°C、15 min 加熱保持後、15 min 水冷する繰り返し試験を行った。試験は最大 20 回まで行い異常がなければ合格とした。その結果、従来皮膜と同様に開発皮膜も 20 回まで剥離は見られず、また酸化などの異常も見られなかった。したがって、

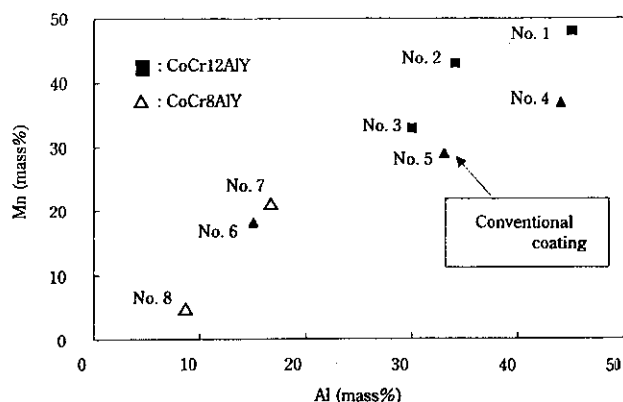


Fig. 5 Results of EDX analysis on sample surface

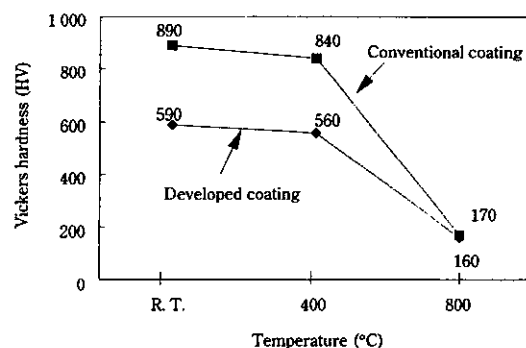


Fig. 6 Comparison of hardness between conventional coating and developed coating

開発皮膜は十分に耐熱衝撃性があると予測される。

3.5.2 高温耐摩耗性評価

JIS Z-2252 に基づいて高温顕微鏡硬度計を用いて皮膜の硬さを測定した。この時の測定荷重は 100 g に設定した。結果を Fig. 6 に示す。常温~400°C までは従来皮膜の方が硬く硬度差も大きい。したがって、通常の 850°C 以上の使用では従来皮膜とほぼ同等の高温耐摩耗性が予測される。

3.6 実験室的試験による耐 Mn ビルドアップの確性

Table 3、Fig. 4 に示した試験条件、試験装置を用いて、Mn ビルドアップ試験を行った。Photo 3 に試験後の従来皮膜と開発皮膜の断面 SEM と Mn 面分析結果を示す。従来皮膜は Mn 濃化物が皮膜上にビルドアップしており、皮膜表層で Al と複合酸化物を形成している。一方、開発皮膜は Mn ビルドアップがほとんど見られない。

Table 4 に表面と断面の EDX による元素分析結果を示す。表面の Mn、Al の分析より、開発皮膜の Mn は従来皮膜に対して半減しており、Al は 1/10 以下であることが分かる。また、断面の Mn 分析より、開発皮膜は従来皮膜の約 1/7 以下であり、内部への拡散は微小である。

上述の結果より、開発皮膜は従来皮膜より優れた耐 Mn ビルドアップ性があると考えられる。

3.7 生産設備における総合評価

連続焼鈍ラインの均熱帯の隣合う箇所に開発皮膜ロールと従来皮膜ロールとを並べて設置し比較した。その結果、従来皮膜ロールより Mn ビルドアップを低減でき、ビルドアップ起因の鋼板品質不良

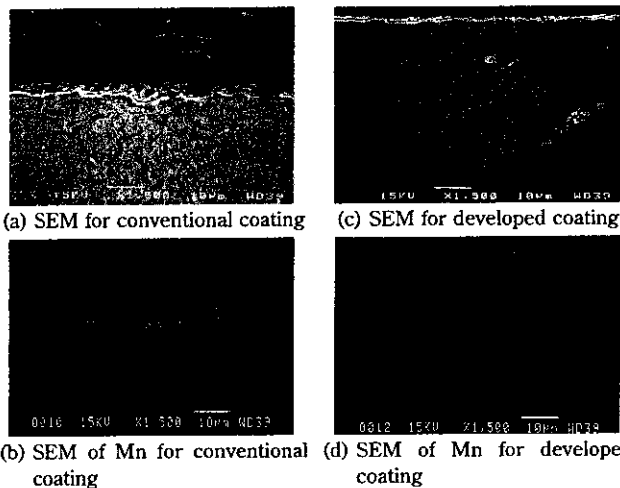


Photo 3 SEM cross-section micrograph and EPMA scanning image of Mn, showing effect of build-up preventing (a), (b): conventional coating, (c), (d): developed coating

Table 4 Results of EDX analysis for conventional coating and developed coating (wt%)

		Conventional coating	Developed coating
Surface	Mn	49.6	20.4
	Al	43.5	4.1
Cross section	Mn	23.5	3.1
	Al	59.0	3.0

の低減に寄与している。また、従来皮膜ロールと同等の表面粗さを維持しており、高温耐摩耗性も問題ない。現在では Mn ビルドアップの問題が発生する可能性のあるロールを対象に開発材に入れ替えている。

4 結 言

製鉄設備のプロセスロールにおいて、溶射法による最適材質設計技術や表面改質技術の研究開発を行い、プロセスロールの長寿命化を進めてきた。その結果、下に示す成果が得られた。

- (1) ブライドルロールでは、WC 系サーメット溶射化に際し、
 - (a) 耐スリップ性と耐デント性という相反する要求性能を満た

す粗度調整技術を開発した。

- (b) 耐食性を向上させウェット環境下における長期使用を可能にするため、封孔処理技術を併用したアンダーコートに WC-Cr₃C₂-Ni サーメットを溶射した複合皮膜を開発した。これにより、従来使用されていたクロムめっきロールの 3 倍以上の寿命延長を達成した。
 - (2) コンダクタロールでは、WC 系サーメット含有の自溶合金をガスプラズマ溶射法で溶射して WC の偏平化をはかり、さらにフュージングを加えて WC の脱落を防止するとともに、脱落痕の低減をはかった溶射皮膜を開発した。これにより、デント発生を防止でき、従来使用されていたクロムめっきロールの 5 倍以上の寿命延長を達成した。
 - (3) デフレクタロール、テンションメータロールでは、自溶合金に 50 wt% まで脱落することなく炭化物を添加でき、緻密な皮膜が製造できる技術を開発し、従来使用されていた SUJ ロールの 3 倍以上の寿命延長を達成した。
 - (4) ハースロールでは、
 - (a) 従来の MCrAlY 系合金溶射皮膜の実態調査より、Mn ビルドアップ機構を解明し、鋼板から濃化した Mn が溶射皮膜上に付着し、皮膜内から外方拡散してきた Al と固相反応して複合酸化物を形成することを明らかにした。
 - (b) シミュレーションによる反応挙動解析より、スピネル系複合酸化物は 700~950°C のいずれの炉内雰囲気でも形成され、実機相当の酸素分圧がその生成域に含まれることにより、出現する可能性があることを見出した。
 - (c) ラボによる Mn ビルドアップ試験により、MCrAlY の Al 量の低減が Mn ビルドアップ防止に有効であること、セラミックスの添加が Al の外方拡散抑制に有効であること、更にセラミックスの適正な種類と量を見出すことで、Mn ビルドアップ防止に効果があることを見出した。
 - (d) ラボ試験により従来皮膜より耐熱衝撃性、高温耐摩耗性、耐 Mn ビルドアップ性に優れていることを確認し実機評価した。その結果、ビルドアップ起因の鋼板品質不良の低減を達成するとともに、高温耐摩耗性の問題は発生していない。
- これらの成果は今後も鋼板品質の高度化、高生産性に寄与するものとする。

最後に、本報で紹介した溶射法による表面改質技術の開発に関して、プラクスエア工学(株)、トーカロ(株)、第一高周波工業(株)の関係諸氏に種々のご協力を頂きました。記して感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 相坂隆行、飯元鉄平：溶接技術、47(1999)8, 79-84
- 2) 仲川正宏：溶射技術、17(1997)1, 48-51
- 3) 佐藤裕二、緑川 悟、岩下義春、横川昭夫、高野 武：川崎製鉄技報、25(1993)1, 43-45
- 4) 村田 裕、竹内純一、原田良夫、富田友樹、呉 徹、中浜修平：日本金属学会誌、63(1999)1, 126-134
- 5) 緑川 悟、佐藤裕二、松本正次、笠井 聡：材料とプロセス、3(1994)2, 388
- 6) 谷 和美、原田良夫、高谷泰之：日本金属学会誌、59(1995)11, 1136-1142
- 7) 高谷泰之：高温学会誌、22(1996), 230-236
- 8) 平右正広：溶射技術、20(2000)1, 30-33
- 9) 川崎製鉄(株)、第一高周波工業(株)：特許 第 2993773
- 10) 緑川 悟、柴田 勝、秋田敏男：材料とプロセス、9(1996)2, 1041
- 11) 川崎製鉄(株)、トーカロ(株)：特許 第 3048223
- 12) 霜島一三、逢坂達吉：鉄と鋼、69(1983)10, 1229-1241
- 13) 伊藤義康：機械の研究、44(1992)2, 258-262
- 14) 伊藤義康：機械の研究、44(1992)2, 369-376
- 15) 阿部雅樹、神原繁雄、奥山 健：鉄と鋼、70(1984), S1112
- 16) 日本鉄鋼協会：「鉄鋼便覧 1 基礎」、(1992), 389-391, [丸善]
- 17) 斎藤安俊：鉄と鋼、65(1979)7, 747-771
- 18) GGT-Technologies, Germany
- 19) 日本熱測定学会編、(1993), [科学技術社]
- 20) 岩本信也：鉄と鋼、73(1987)16, 2187-2196