

## 技術論文

## 連続铸造ロール用溶接肉盛材の実機テストによる評価

Field Testing and Evaluation of Cladding Materials of Rolls Used in Continuous Casting Process



溶接溶射技術開発室

古田 博昭

Hiroaki Furuta

溶接溶射技術開発室室長

宮崎 裕之

Hiroyuki Miyazaki

## 要旨

連続铸造ロールの長寿命化を目的とした肉盛溶接材料開発は古くから多くの研究がなされてきた。しかし、連続の操業技術及びその設備は急速かつ高度な進歩をとげ連続铸造ロールの使用環境は益々苛酷になり、従来の肉盛材では十分な耐用が得られていない。

弊社では、連続铸造ロールの損傷機構を解明し、独自の開発技術を駆使してNi系特殊材料、16Cr-3Ni-Mo系ステンレス材を開発した。また、その開発材を肉盛溶接した連続铸造ロールは実機テストで高い評価を得た。

## Synopsis:

Many reports have been presented since older days on research efforts to develop cladding materials capable of lengthening the service lives of rolls used in continuous casting machines. As the operation technology in continuous casting process progresses rapidly and is becoming ever sophisticated forcing rolls into more and more rigorous service environment, those cladding materials so far developed are finding themselves short of providing rolls with a service life satisfactory to customers.

We have successfully identified the mechanism rolls are damaged in continuous casting process and developed special nickel-based and 16Cr-3Ni-Mo stainless steel cladding materials. This report presents the results of the test we conducted to evaluate the durability of the newly developed cladding materials by placing rolls clad with the materials on a continuous casting machine, which have been highly appraised by customers.

## 1 緒言

近年の連続铸造設備は、連続機稼働率向上や少人化を実現するために、多連铸化や直接圧延等の対策が徹底されている。一方、このような連続技術のオンライン化によるロール熱負荷の増加からロール表面はヒートクラック、高温酸化、高温腐食、高温摩耗による損傷が著しく、耐用の向上が望まれている。この対策としてロール形状の改善や表面改質について多くの研究が行われ実用化されている。

弊社では、モールド直下のフートロールとバンド部からストレート部のガイドロール及びピンチロールの表面改質技術として肉盛溶接法、CPC法による研究開発を進め多くの成果を得ている。

モールド直下のフートロールは、特に肌荒れ、摩耗が激しく、短期間でロールが交換されている。フートロールの短寿命化の要因として、次の3つの過酷な腐食環境化にあることが推察される。①ロール表面が凝固過程の赤熱スラブと冷却水および水蒸気にさらされていること、②スラブ表面はモールド潤滑剤（熔融ガラス）が付着し、ロール表面にも付着すること、③モールド潤滑剤は冷却水中に溶出、またはフェームとなって揮散し、その冷却水およびフェームにロール表面がさらされていること。ここで、使用後のロール表面は特に肌荒れ摩耗が激しいことから、熔融ガラスに対する腐食に着目し、Ni系特殊材料の開発を進め、耐用の向上を図り実用化を行ってきた。

ガイドロール材およびピンチロール材には、耐ヒートクラック性、耐高温腐食性、耐高温摩耗性の良好な材料が求められ、各種評価試験を行った結果、16%Cr-3%Ni-Mo系ステンレス材は、優れた高温特性を示すことが明確になり、実機ロール試験でも13%Cr系ステンレス材より耐ヒートクラック性、耐高温腐食性、耐高温摩耗性に優れていることが判った。本報告書は、肉盛溶接法による連続铸造ロール長寿命化の研究成果について報告する。

## 2 連続铸造設備の概略図

Fig.1にわん曲形連铸機の概略図を示す。わん曲形連铸機ロールはフートロール、サポートロール、ガイドロール、ピンチロールに区分され損傷形態もそれぞれ異なる。Fig.2に部位別ロールの交換原因の模式図を示す<sup>1)</sup>。

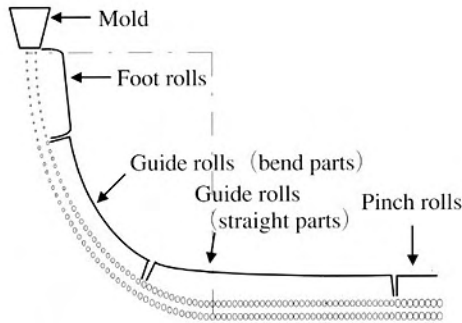


Fig.1 Profile of continuous casting machine

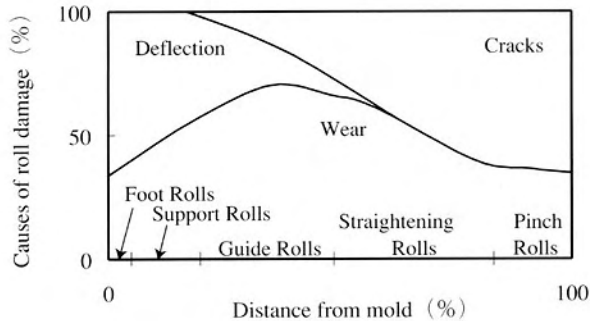


Fig.2 Relationship between damage cause and roll position

## 3 連続铸造フートロール材開発の経緯

### 3.1 廃棄ロールの調査

昭和61年(1986年)に使用された13%Cr-4%Niバンド肉盛溶接ロールの損傷機構の調査を行った。外観写真をFig.3に、表面拡大写真および寸法変化をFig.4に、表層部写真および表層断面の顕微鏡写真をFig.5に示す。

### 3.2 使用済みロール調査結果および考察

ロール表面の肌荒れは、巨視的にはバンド溶接肉盛におけるフープの重なり部が凸となっている。これは、フープ

の幅と凸起のピッチが一致していることから確認できる。微視的には、実体顕微鏡で観察されるようなクラックを伴った凸部とあばた状の凹部とが混在しており、クラックを伴った凸部が塊状にかけ落ちて凹となって、肌荒れや摩耗を起こしている。10倍の断面写真の表層状況から、腐食が粒界に沿って進んでいることが分かる。Fig.6に10倍の断面写真の表層部における性状を模式的に示す。

この結果、粒界に沿った選択的な腐食により凸部が発生していると考えられる。また、表層は熔融状態を経過した痕跡があり、熔融ガラスに対する耐食性を向上させることにより、フートロールの耐用向上が図れると考えられる。

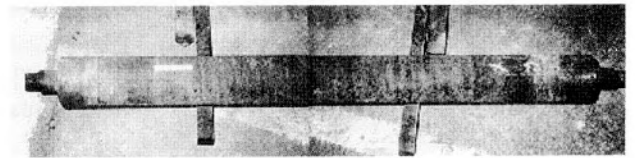


Fig.3 Appearance of a used 13%Cr-4%Ni-clad roll

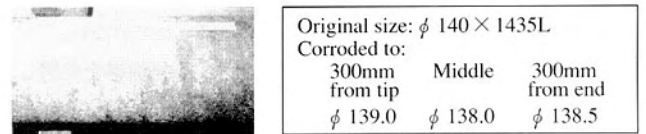


Fig.4 Used 13%Cr-4%Ni-clad roll-surface and dimensional changes

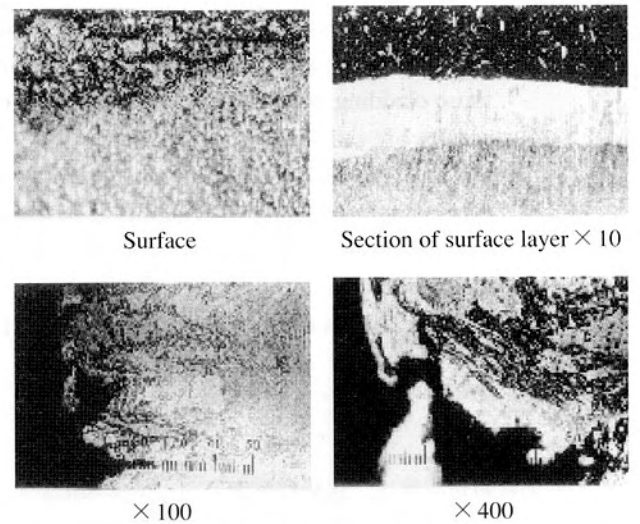


Fig.5 Surface appearance and magnified section of surface layer

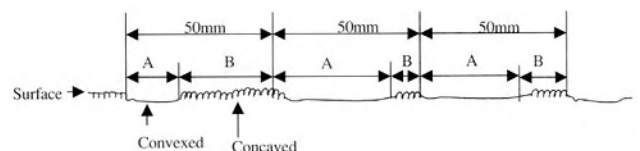


Fig.6 Graphical representation of (×10) sectional view of surface layer

### 3.3 溶融ガラスに対する耐食性に優れた材料開発

腐食の主要因と考えられる溶融ガラスに対する耐食性について、13%Cr-4%Niバンド溶接肉盛と紛体プラズマ溶接によるステライト#6、自溶性合金-メテコ16C、高Ni特殊材FUHN-Hについて比較評価試験を行った。

### 3.4 供試材の作成と溶融ガラス浸漬試験方法

Table 1に示す代表化学組成の溶接金属から取り出した25×7×3tの供試材を、800℃の溶融ガラス中に浸漬し、2時間毎に新しいガラスに交換し合計12時間の浸漬試験を行い供試材表面の性状を観察した。Table 2に溶融ガラスの組成を示す。

### 3.5 溶融ガラス浸漬試験結果および考察

浸漬腐食試験結果をFig.7～10に示す。

また、Table 3に腐食による減少厚み、腐食深さと腐食形態および耐食性ランクを示す。

13%Cr-4%Niバンド溶接肉盛材の腐食の形態も粒界腐食を呈している。使用済ロールの顕微鏡組織とは異なるが、同じ腐食の形態であると推察される。

今回のテストの場合は静的なものであり、顕微鏡組織で測定した腐食深さとの対比はできないが、溶融ガラスに対する耐食性は、弊社材(FUHN-H)が最も優れていることが分かった。この結果は、溶融ガラスに対する耐食性での弊社材が優れているという一般的傾向ともよく一致している。

ステライト#6は、メニスカスおよびその上部の腐食が著しく、これは溶融ガラスからのヒューム(フッ化物含有)による腐食が激しいことを示している。

溶融ガラスによる腐食は、ガラスを介して大気中の酸素が金属表面に達し、金属表面を酸化させる。その酸化物はガラス中に溶け込み拡散し、この化学的メカニズムにより腐食が進み、金属の凝固の際には不純物が粒界に集まる性質があり、その部分を選択的に腐食が進むことが分かった。

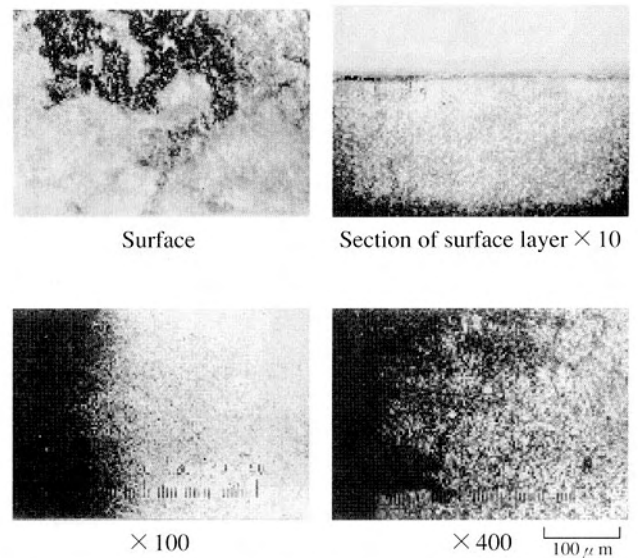


Fig.7 Immersion test-13%Cr-4% Ni

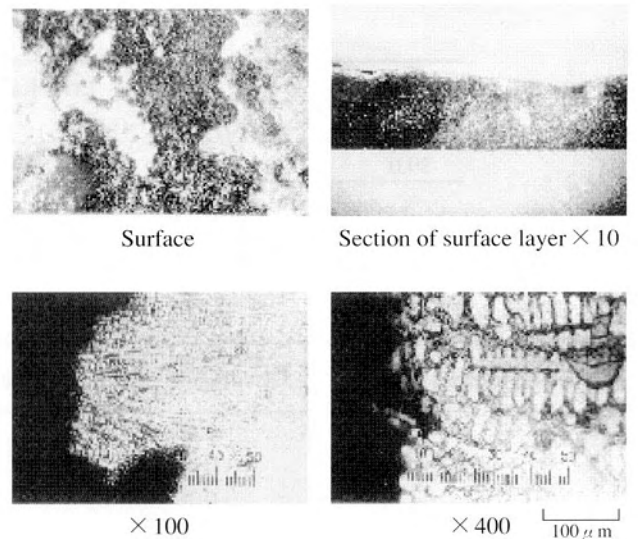
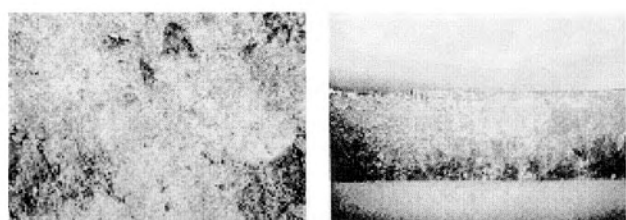


Fig.8 Immersion test-Stellite #6

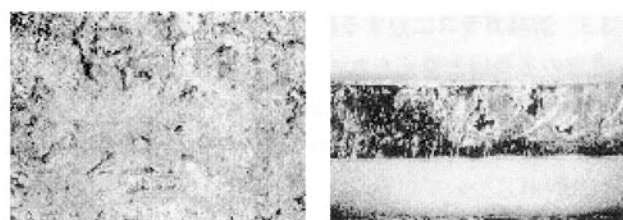
Table 1 Chemical compositions of specimens

Kind	Chemical compositions (wt%)									
	Ni	Co	Cr	Mo	W	Fe	Si	Mn	B	C
13%Cr-4%Ni	4.23	-	12.80	0.26	-	Bal	0.37	0.45	-	0.065
Stellite#6	<3	Bal.	28	-	4	<3	1	-	-	1.1
Metco12C	Bal.	-	10	-	-	2.5	2.5	-	2.5	0.15
FUHN-H	Bal.					Special elements				

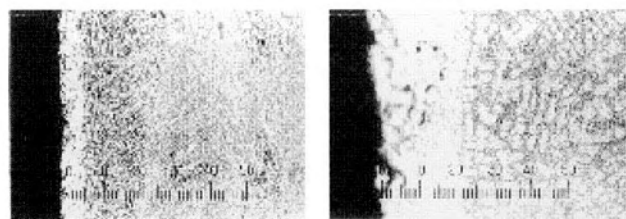




Surface Section of surface layer × 10

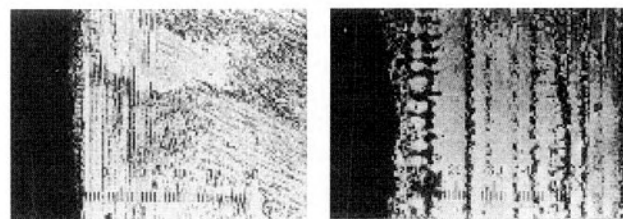


Surface Section of surface layer × 10



× 100 × 400 100 μm

Fig.9 Immersion test-Metco 12C



× 100 × 400 100 μm

Fig.10 Immersion test-FUHN-H

Table 2 Chemical composition of molten glass for immersion test

Chemical compositions (wt%)						
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>
39.0	7.2	3.7	22.7	13.5	7.4	6.2

Table 3 Thickness loss due to corrosion, depth and type corrosion and ranking

Metal symbol	Cladding material	Thickness loss	Type of corrosion	Ranking
13%Cr-4%Ni	0.40	0.06	Selective Corrosion	3
	0.40			
	0.30			
Stellite#6	0.20	0.03	Selective Corrosion	4
	0.20			
	1.50			
Metco 12C	0.00	0.05	Selective Corrosion	2
	0.00			
	0.10			
FUHN-H	0.01	0.02	Selective Corrosion	1
	0.00			
	0.00			
Used 13%Cr-4%Ni clad roll	-	0.20	Selective Corrosion	

#### 4 連続鋳造ピンチロール、ガイドロール材の開発

##### 4.1 開発材料の金属組織および機械的性質

Table 4に代表的化学組成の常温での機械的性質を、温度と熱膨張の変化をFig.11に示す。それぞれの組成のSR後の硬度変化および高温硬さ変化をFig.12およびFig.13に示す。13%Cr系に比べ16%Cr-3%Ni材は引張強さ、耐力、衝撃特性が優れ、熱膨張係数が小さく高温域でも安定していることが分かる。また、SR後の硬さおよび高温硬さは共

に最も高い硬度推移を示している。

Fig.14にそれぞれの組成の組織写真をTable 5に諸性質を示す。13%Cr系の場合は、Ni量の増加と共にオーステナイト量が増加し、A1変態点が下がっている。16%Cr-3%Ni材はマルテンサイトを主体として、フェライトおよび粒界にオーステナイトを分散させた組織でCr量が高いためA1変態点が高くなっている。

Table 4 Mechanical properties of cladding materials

Code	Composition	TS N/mm <sup>2</sup>	YS N/mm <sup>2</sup>	EI %	RA %	vE J/cm <sup>2</sup>
FB-410-10H	13Cr-1Ni	692	591	19.0	54.3	22.6
FB-410-40H	13Cr-4Ni	835	692	17.5	49.8	23.5
FB-410-61H	13Cr-6Ni-Mo	885	749	26.5	54.3	20.6
FB-430-30H	16Cr-3Ni-Mo	927	758	20.0	41.0	35.5

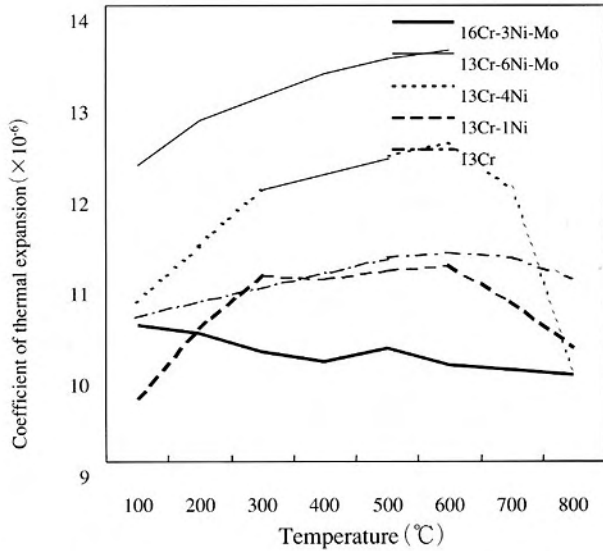


Fig.11 Relationship between expansion and temperature

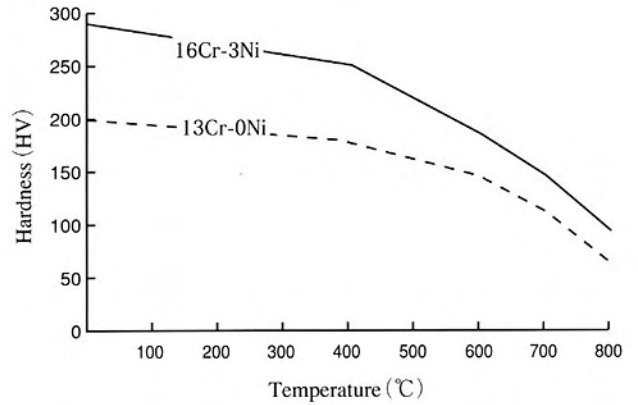


Fig.13 Relationship between hardness (HV) and temperature after SR

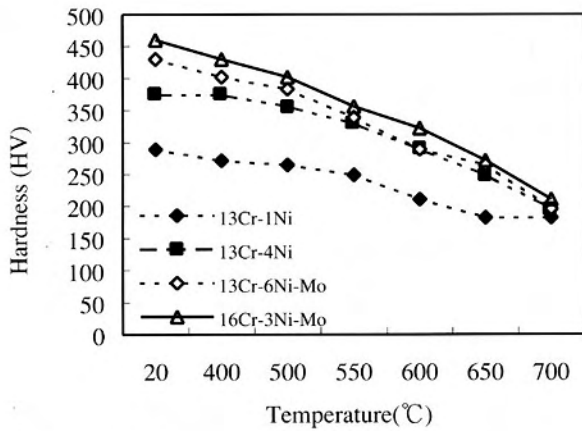


Fig.12 Relationship between hardness (HV) and temperature after SR

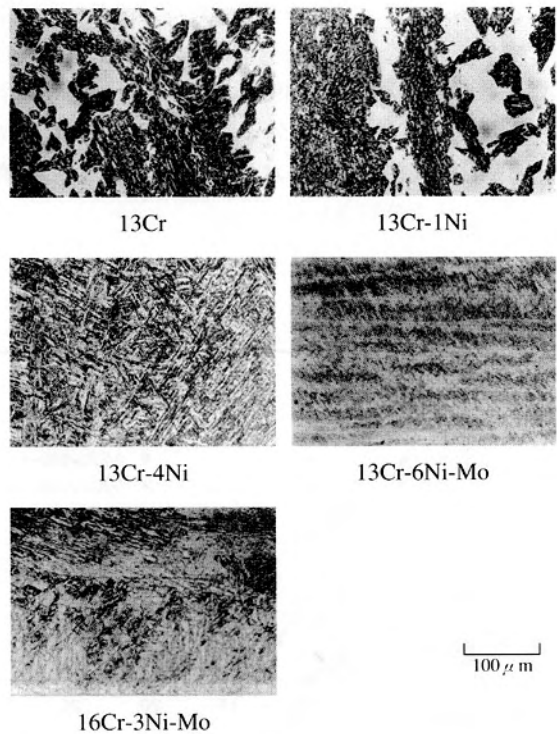


Fig.14 Microstructures of cladding materials

Table 5 Austenite contents and transformation points A1 of cladding materials

Material	Contents			A1 point (°C)
	M	F	A	
13Cr	60	40	-	810
13Cr-1Ni	70	30	-	750
13Cr-4Ni	90	-	10	560
13Cr-6Ni-Mo	70	-	30	540
16Cr-3Ni-Mo	82	11.5	6.5	710

#### 4.2 耐高温酸化性および耐高温腐食性

連続鋳造ロールの耐摩耗性を考える場合、摩耗の原因として高温酸化および高温水・水蒸気による腐食が考えられる。酸化摩耗を考える場合、欠陥の少ないスケールの生成とスケール/金属界面でのスケールの密着性が重要になる。酸素活性元素は緻密なスケールを生成しこの酸化物は非常に安定なためスケール/合金界面下で内部酸化されスケールの密着性を向上させる。この効果はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>およびCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の酸化物に特に見られ酸素活性元素の固溶度が多いほど効果が大きいことが知られている。Fig.15にCr量と酸化減量の関係を示す。

また、Crは耐酸化性のみでなくその他の腐食に対しても最も高い抵抗性を示し、高温での酸化・腐食摩耗速度はスケールの安定性に左右され亀裂および欠落のないものほど減少する。スケールの高温安定性は複雑な諸因子に影響されるが、熱伝達率および熱膨張係数について各材料を比較すると熱サイクルを受ける環境下において熱伝達率変化や熱膨張係数の小さい16%Cr-3%Ni材は良好な傾向を示すようである。Cr量が多くスケールの高温安定性が高い16%Cr-3%Ni材は、高温酸化および高温腐食に対して高い性能を示すことが推察される。

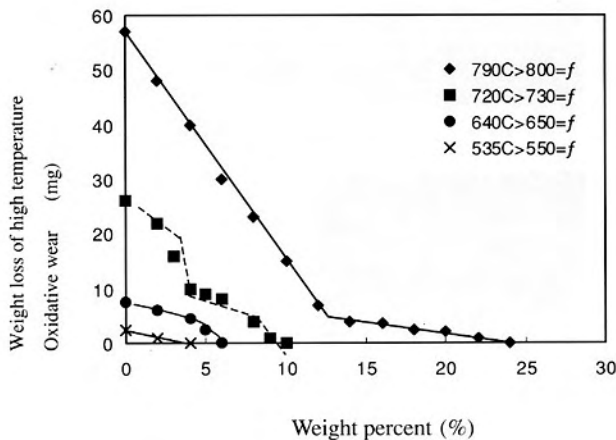


Fig.15 Relationship between hot corrosion loss and chromium contents (wt%)

#### 4.3 耐ヒートクラック性

熱膨張係数の小さいことおよび熱伝導率のよいことは、初期クラックの発生時期に大きく影響する。

16%Cr-3%Ni材の熱膨張係数は各材質の中で最も小さい値を示している。また、熱伝導率は17%Cr材がステンレス系の中では良好で低温から高温まで安定していることが知られており、これらのことから赤熱スラブからの熱応力が最も小さいこととスケールの安定性に優位に働くことが分かる。

Fig.16は13%Cr系ステンレスの衝撃値に及ぼす500~1200°Cの1重熱サイクルの影響を示したもので、ピーク温度がAc<sub>1</sub>付近では衝撃値はそれぞれ最も高い値を示す。操業時のロール表面温度は赤熱スラブと冷却水による熱応力、ロールの偏熱曲げ、高温酸化によるスケール生成等の複合作用によって発生または進行するヒートクラックには、Cr量およびA1変態点が高く、高温域の熱サイクルに対して安定な16%Cr-3%Ni材が高い性能を示すことが推察される。

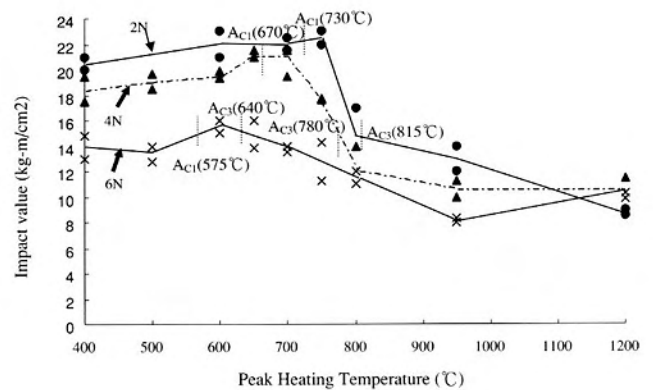


Fig.16 Influence of single heat cycle on impact value

#### 4.4 耐高温摩耗性

赤熱スラブとの接触による機械的摩耗は圧延ロールなどの主な摩耗機構とは異なっており、スラブの圧下力そのものが低くスラブの塑性流動に伴うロールとスラブ間の相対スベリがほとんどないことから摩擦による摩耗は問題にならないと考えられる。連鋳ロールの摩耗速度を支配する現象は高温酸化でありそのメカニズムはフートロールと同様な酸化・欠落を繰り返し進行するものと考えられる。また、耐高温酸化に優れている16%Cr-3%Ni材は高温摩耗にも適していることが分かる。

#### 4.5 実機ロール試験結果

16%Cr-3%Ni材の実使用後の組織変化と硬度変化をFig.17に示す。そのマイクロ組織には変化がなく、焼き戻し軟化抵抗が高く耐熱疲労に優れていることが分かった。E製鉄所での実機ロール試験データをTable 6に示す。クラックの進展速度は13%Cr-4%Ni材の1.7倍の耐用を示し、体積摩耗量は1.5倍の耐用を示した。

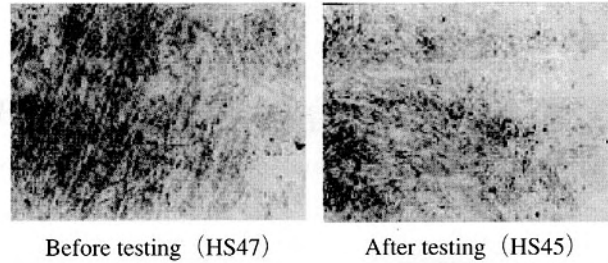


Fig.17 Microstructures and hardness values before and after testing

Table 6 Results of practical roll testing at Steel Plant E

Kind	St	Seg	Ch ...X	Depth of Maximum Crack(mm)...Y	Average 1 (Y/X mm)	Maximum Wear (mm)...Z	Average 2 (Z/X mm)
16Cr-3Ni	3	10	9,308	11	9.5/8,480	0.37	0.26/8,480
			9,308	13		0.32	
	4	12	7,652	8		0.21	
			7,652	6		0.13	
13Cr-4Ni	3	10	9,308	17	18.5/9,308	0.82	0.45/9,308
			9,308	20		0.07	
	3	10	7,042	22		0.30	
			7,042	27		0.64	
12Cr-1Ni	4	12	5,386	11	18.0/6,214	0.24	0.39/6,214
			5,386	12		0.39	

## 5 結言

### (1) フートロール・サポートロール

- ① フートロールの肌荒れ・摩耗の要因が溶融ガラスにあることを明らかにし、溶融ガラスに対する耐食性を向上させることにより、耐用向上が図れることが分かった。
- ② 溶融ガラスの耐食性評価は、弊社開発材料の高Ni特殊材FUHN-Hが最も良好な結果が得られた。

### (2) ガイドロール・ピンチロール

- ① 弊社開発材料の16%Cr-3%Ni材は、従来材(13%Cr

系)よりヒートクラック、高温腐食、高温摩耗に優れていることが分かった。

- ② 実機ロールの評価では、16%Cr-3%Ni材は従来材(13%Cr系)の1.5倍の耐用を示した。

### 参考文献

- 1) 大田定雄, 豊田裕至, 林 泰代, 仁賀博一: 神戸製鋼技報 Vol.29 No.3, p.42