

技術論文

熱間圧延用 CPC 特殊鋼ロール材の流動性、ミクロ組織及び機械的特性に及ぼす Ti 添加の影響

Influence of Ti addition on Fluidity, Microstructures, and Mechanical Properties of CPC Special Steel Alloy for Hot Rolling Mill



技術開発センター
商品・生産技術開発班主任

嵩 純孝

Sumitaka Take

技術開発センター
事業化開発班主任

梅田 陽平

Youhei Umeda

技術開発センター
商品・生産技術開発班班長

博士(工学) 姜 孝京

Hyo-Gyoung Kang

技術開発センター長

博士(工学) 永吉 英昭

Hideaki Nagayoshi

要旨

当社は、耐肌荒れ性や耐摩耗性を同時に兼備した新しい粗圧延用の CPC 特殊鋼ロールを開発した。更なるロール材質の性能を向上させるために Ti 添加を行い、製造時の流動性、ミクロ組織及び機械的特性との関係を調べた。Ti 添加時の流動性は、注入温度が低い 1500℃レベルでは悪くなるものの 1550℃以上の高温領域では影響が少ない。Ti 添加した材料は、MC 及び M₂C 炭化物を微細かつ均一分散するとともに 2 次デンドライトアーム間隔も減少する効果があり、共晶炭化物及び結晶粒の微細化により破壊靱性値と引張強度の向上も確認できた。それにより更なる耐摩耗性や耐肌荒れ性の向上が期待できる。

Synopsis:

The new special steel work roll for the roughing mill that has both the good surface roughing resistance and high wear resistance has been developed by FUJICO. To more improve the typical roll performance, the effects of Ti addition on the fluidity in manufacturing, microstructure, and mechanical properties have been studied. As a result, the fluidity in Ti addition at pouring temperature 1500℃ was decreased, but at more than 1550℃ was not relation. The eutectic carbides (MC and M₂C) in Ti addition specimens had more smaller size, and were more finely dispersed than without Ti specimen. The microstructure refinement by Ti addition caused increasing in the fracture toughness and tensile strength, it can be expected increasing in the wear resistance and surface roughing resistance for hot rolling mill roll.

1. 緒言

圧延材の高品質化と省力化のために、より過酷な圧延条件に耐え、かつ長期間に使用可能なロール材が求められている。これらの要求に答えるため当社では、熱延工場の粗圧延用ハイスロールにおける問題点を解決するため、最適合金成分の設計、CPC(Continuous Pouring process for Cladding) ロール製造時の冷却制御、組織微細化処理、特殊熱処理法を組み合わせた新しい CPC 製造法を適用することにより、強靱で、耐肌荒れ性や耐摩耗性を同時に兼備した粗圧延用の特殊

鋼ロールを開発した¹⁾。更なるロール材質の性能を向上させるための組織微細化技術として CPC 設備改善による凝固速度の向上と並行して Ti 等の微細化元素添加による方法を同時に試みている。Ti 添加による効果として、

- i) 一次結晶粒の微細化
- ii) MC、M₇C₃炭化物の球状化および微細化、均一分散化
- iii) 焼戻し時の TiC 析出による析出強化
- iv) 長時間かつ高温での γ 処理化(焼入れ)時の結晶粒

粗大化の抑制などがある。

しかし、Ti 添加には以下のような問題点もある。

- i) Ti 添加すると Ti が溶湯中の C と結合し、固相の TiC が形成されるため、溶湯の流動性が悪くなる。特に、低温鑄造時には生産性にも直接的な影響を与える。
- ii) 過剰添加した場合、介在物の巻き込みなど鑄造欠陥が発生し易い。
- iii) Ti 原料のもとになる合金鉄の高騰で鑄造品のコストの上昇が起こる可能性が高い。

ロール製造時、製造安定性や品質に直接影響を及ぼす Ti 添加時の鑄込温度と流動性との関係や Ti 添加量に及ぼすマイクロ組織及び機械的特性に関しては、まだ不明確な点が多い。そこで本研究では、Ti 添加時の流動性、マイクロ組織及び機械的特性について調査を行い、組織微細化メカニズムと適正な添加量を明らかにすることを試みたのでその結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材及び試験方法

流動性評価試験は銑鉄、軟鋼、フェロクロムなどの原材料を用い、Ar ガス雰囲気の高周波誘導炉で溶解した後、Fe-75%Ti 母合金を用いた取鍋接種により Ti 無添加材と 0.07%Ti 添加材の2種類の成分溶湯を準備し、渦巻き状の砂型(286mm×325mm×150mm)を用いて鑄込温度を 1500°C、1550°C及び 1600°Cの3条件に変化させて鑄造を行った。型を解体後、渦巻き部の長さ(流動長)を測定することにより流動性を評価した。また、Ti 添加有無による欠陥の分布を調査するため、渦巻き先端部を切断し、断面部のマイクロ組織観察も並行して調査を行った。

マイクロ組織及び機械的特性評価用の供試材は前記同様に溶解後、Fe-75%Ti 母合金を用いた取鍋接種により Ti 無添加材、0.02% Ti 添加材、0.06% Ti 添加材、0.07% Ti 添加材、0.08% Ti 添加材及び 0.11% Ti 添加材で6種類の試料を用意した。また、予め実際の CPC によるロール製造時の冷却制御により金属組織と冷却速度の関係を調査した。冷却速度を CPC の場合と等しくするため、特殊金型モールドを利用して鑄込み温度 1550°Cで鑄造した。鑄造材は焼鈍し(850°C×12hrs 保持後炉冷)処理後φ90 mm×200mm サイズで切断・加工後、熱処理を行い、機械的性質テスト用の供試材として用いた。熱処理は、当社の特殊熱処理法を利用し、焼入れ後に焼入れ処理を行った後、2次硬化熱処理及び焼戻し処理を行った。2次硬化熱処理や焼戻し処理の温度・時間及び冷却パターンを制御することで、目標硬さ HS47~HS75 範囲の試験片を作成した。

3次元レーザー顕微鏡と光学顕微鏡による供試材の組織を観察し、村上試薬での点算法(鑄肌から深さ 10mm の位置、倍率 400 倍、視野数 60)により MC 及

び M_2C 炭化物のサイズ、面積率及び分布密度や 2次デンドライトアームスペーシング(以下 2-DAS と記す)を解析ソフト(Scion Image)を用いて定量化した。さらに、微細な晶析出物粒子のマイクロ観察及び分析に走査型電子顕微鏡(SEM、EDS)及び X 線微小部分分析機(EPMA:JXA-8200、加圧電圧 15kV)を用いて TiC の晶出挙動の調査をした。

2.2 機械的特性評価

機械的特性評価用の供試材を所定の熱処理を行った後、物性評価(硬さ、破壊靱性、引張試験)用試験片のサイズへ加工をした。

硬さの測定は試験片(25mm×25mm×20mm)を用いマイクロビッカース硬度計で荷重 20kg、負荷時間 15 秒の条件で測定を行った。

破壊靱性値の測定は、丸鋼の外周表面より深さ 10mm の位置から丸鋼の長さ方向に切り出し、ASTM-E813-81 に基づいて試験した。詳細な測定方法及び試験片への形状は前報¹⁾で報告しているので省略する。

引張試験は破壊靱性値の試験片と同様に、丸鋼の外周表面より深さ 10mm の位置から半径方向に切り出し、JIS-Z-2201 規格 4 号の 1/2 サイズに加工し作製した。破壊靱性評価用試験片及び引張試験片は、それぞれ 2 つずつ試験片を作製し、常温で評価を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 流動性評価

溶湯の適切な流動性は CPC 法によりロールを製造する際、鑄造欠陥や生産性に直接的に関係する。例えば、流動性が著しく悪い場合は取鍋や注湯炉の樋及び湯口ノズルに溶湯が付き易くなり、取鍋や湯口ノズルの交換頻度が多くなる。つまり、注湯炉の樋は物理的な力で固まった部分を取除く作業が頻繁に必要となる。問題の実例を Fig.1 に示す。取鍋の内面側に付いたスラグや固着した溶湯の量は明らかに Ti 添加量が多い(0.18%)ほど多く固着しているのが確認できる。このように溶湯の流動性は生産効率に直接影響してしまう。今回の研究では、Ti 添加における溶湯の最適な流動性を見極めるために、はじめに Ti 添加有無及び鑄込温度の2つの観点から調査を行った。

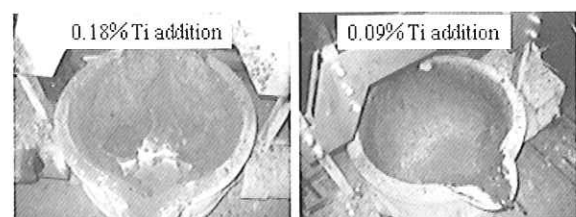


Fig.1 Photos showing relation between Ti content and slag amount occurred in ladle furnace

Ti 無添加材と 0.07%Ti 添加材を鑄込温度 1500℃、1550℃及び 1600℃でそれぞれ渦巻き型砂型に鑄造後、流動長を測定した結果と写真を Fig.2 と Fig.3 にそれぞれ示す。Ti 添加の有・無に関係なく鑄込み温度の増加に伴い流動性はよくなる傾向を示した。比較的鑄込温度が低温である 1500℃の場合は、Ti 添加材の方が 138mm、Ti 無添加材が 168mm であり、Ti 添加により流動長は短くなり湯流れ性が悪くなることが分かった。しかし、鑄込み温度が高温の(1550℃と 1600℃)場合は、Ti 添加による流動長の差はほとんど認められない。実際、CPC 製造時も鑄込み温度を 1500℃から 1550℃へ高く設定することにより湯流れ性が大幅に改善されたことから今回の結果とよく一致する。鑄込み温度 1600℃の際、Ti 添加材の流動長が Ti 無添加より長い、これは温度の上昇により TiC 晶出までの時間が他の鑄込み温度のものより長いためでと考えられる。特に、1500℃の低温側で鑄込する場合、既に溶湯中の Ti は C と反応し凝固核として TiC の晶出量が溶湯中で多くなり、TiC の割合が増えたためと考えられる。

鑄込み温度 1500℃での Ti 添加有・無材の流動性評価材の先端部から組織観察用サンプルを採取し、Ti 添加有・無と鑄造欠陥との関係を調査した。その結果の一部を Fig.4 に示す。Ti 添加有・無材共に引け巣の形態を持つ欠陥が多く確認された。0.07% Ti 添加材の方が引け巣形態の欠陥が多く、介在物と見られる欠陥が多く観察された。Ti は炭窒化物形成元素であると同時に O、S との強い親和力を持つため、介在物を多く巻き込む確率が高い。さらに、Ti 添加による流動性も低いことから、一般的に引け巣やガス欠陥の発生確率は高いとされており、今回の低温域での Ti 添加による流動性も低かった。実際 CPC プロセスにより圧延ロールを製造する際に発生する鑄造欠陥の形態とも良く一致した。従って、高品質ロールの製造のためには、適切な Ti 添加量、適正な鑄込み温度、発生介在物の除去処理やガス発生を最小化する溶湯管理を取り込んだ最適鑄造法の確立が重要である。

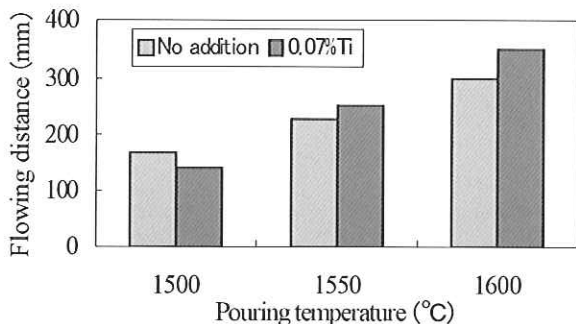


Fig. 2 Relation between flowing distance and pouring temperature by Ti addition

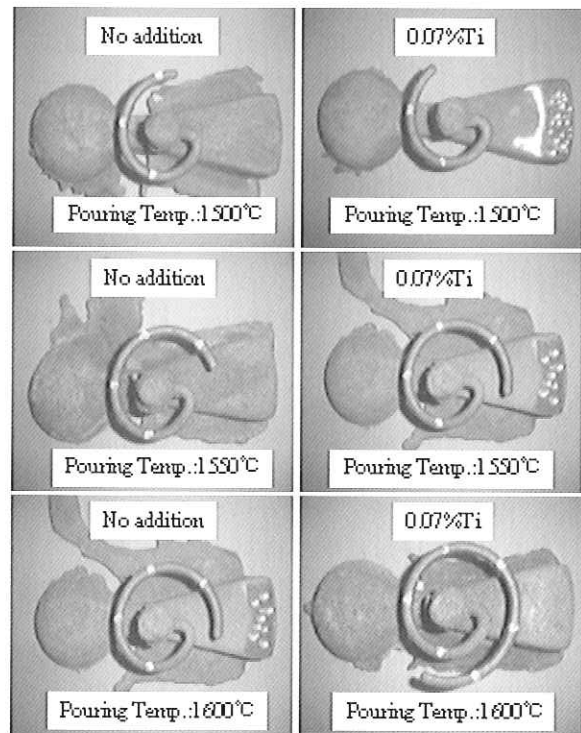


Fig.3 Photographs showing effects of Ti addition and pouring temperatures on fluidity

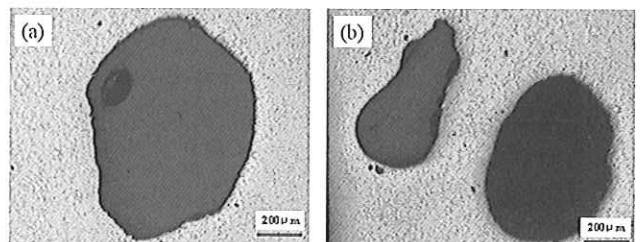


Fig.4 Relation between Ti addition and casting defects: (a) without Ti addition, (b) with 0.07% Ti concentration

3.2 ミクロ組織に及ぼす Ti 添加の影響

適正な Ti 添加量を把握するため Ti 添加量とミクロ組織との関係を調査した。Ti 無添加材、0.06%Ti 添加材及び 0.11% Ti 添加材の熱処理後のミクロ組織写真を Fig.5 に示す。炭化物の識別のため村上試薬での腐食後のミクロ写真を右側に示す。Ti 無添加、0.06%Ti 添加材及び 0.11%Ti 添加材ともに主要な第 2 相である MC(VC) 型炭化物と板状(もしくは層状)の M_2C 炭化物が部分的に晶出していることが確認できる。Ti 無添加材の場合、MC 型炭化物は 2 次 dendrite の境界部に塊状と粒状及び棒状(立体的には塊状の MC 炭化物に連続して成長する棒状の共晶²⁾)で多く存在するが、0.06%Ti 添加材と 0.11%Ti 添加材の場合は 2 次 dendrite 粒界が識別できないぐらい微細にかつ均一に

分散していることが確認できた。M₂C 炭化物も Ti 無添加材に比べ0.06%Ti添加材と0.11%Ti添加材の場合には微細かつ均一に分散した傾向を示した。

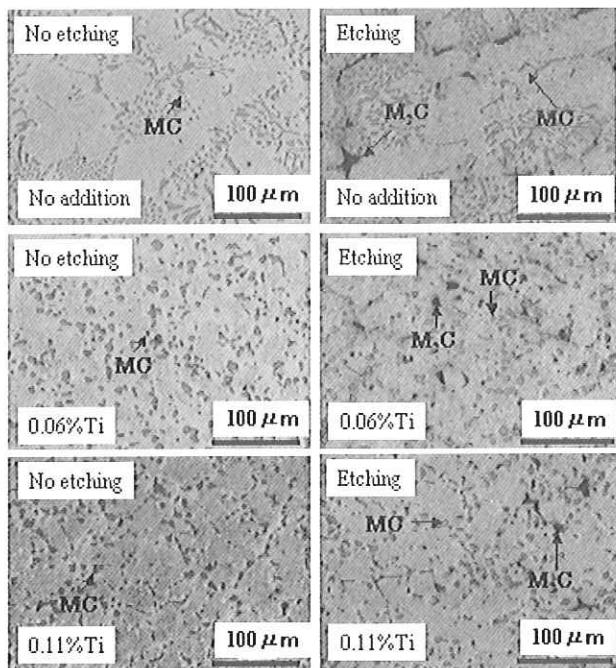


Fig.5 Microstructures showing effect of Ti addition

一方、0.06% Ti 添加材と0.11% Ti 添加材量の違いではマイクロ組織に差はほとんど無かった。従って、今回の凝固速度レベルでは0.06%Ti添加量でも十分な組織微細化効果が得られるものと考えられる。

Table1 に Ti 無添加材、0.06%Ti 添加材において各マイクロ組織の画像解析結果を示す。Ti 無添加材に比べ0.06%Ti 添加材は MC 炭化物や M₂C 炭化物のサイズ及び2-DAS共に小さく、炭化物の分布密度も大きい。これは、Ti 添加により溶質 Ti 原子が C と反応し TiC を形成する際の吸熱反応により、初晶・共晶区間の冷却を補助する。それと共に、MC 炭化物の核生成サイトとして働き、凝固時の γ 結晶粒の成長を抑制するピン止め効果として作用したのと考えられる。

また、Ti 添加材は、 γ 処理(焼入れ)時の結晶粒の粗大化を抑制する効果も知られている³⁾。それは、溶湯中の L+ γ +TiC の3相共存領域においてデンドライト樹枝間に晶出する TiC のため、加熱時の γ 粒界の成長をピン止め効果により、成長を抑制したことによるものと考えられる。

以上のように、Ti の添加で初晶 γ や共晶 MC 型炭化物は微細化され、熱処理後も微細組織が維持されることがわかった。これらの観点から粒子移動を妨げる TiC は凝固 γ 結晶粒の成長以前に溶湯中で形成され流動性や凝固及び熱処理時の組織微細化に影響を与えたものと考えられる。

Table1 Image analysis results of microstructures

Ti composition (%)	Carbides density (1/mm ²)			Size of grain and carbides (μ m)		
	MC	M ₂ C	Total	2-DAS	MC	M ₂ C
No addition	3064	342	3406	44	5.3	5.7
0.06%Ti	3728	589	4317	29	4.7	3.6

3.3 TiC 炭化物の晶出挙動

Ti 無添加材の凝固過程は初晶 γ 、 γ +MC 共晶、 γ +M₂C 共晶の順で凝固するが、Ti 添加材は γ +MC 共晶反応以前に L+初晶 TiC 反応をへて初晶 γ 、 γ +MC 共晶、 γ +M₂C 共晶の順で凝固されると推測される。0.06%Ti 添加材に対して焼鈍し後の EPMA による面分析結果を Fig.6 に示す。EPMA 結果から、炭化物の構成は V を主成分とする MC 炭化物と Mo と W を主成分とする M₂C 炭化物として構成されている。Ti は MC 炭化物の場所を中心に密集することなく分散して分布している。従って、TiC は共晶 MC が晶出する前に初晶として晶出されることが裏づけられる。一方、M₂C 炭化物の存在場所には Ti 成分は観察されないことから γ +M₂C 共晶反応前にすべて消費されたものと考えられる。

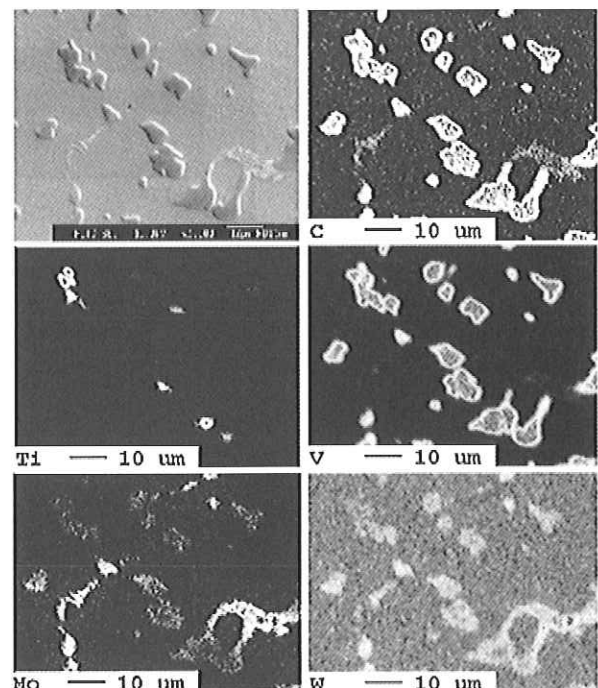
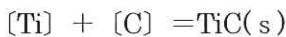


Fig.6 Higher magnified EPMA showing alloy elements in 0.06%Ti concentration sample

Fig.7 の SEM 像から TiC は MC 炭化物のエッジ部に黒い斑点として観察される。Fig.8 は Fig.7 の黒い斑点部分 (A) に対して定性分析を行った結果であり、TiC であることが確認できた。これは、Wu ら⁴⁾の高 Cr 鋳

鉄の初晶 M_7C_3 炭化物のエッジ部に TiC が核として存在する報告結果と類似な結果である。本合金での TiC 炭化物の晶出メカニズムは、以下のように考えられる。 Ti は炭化物形成元素であるため、 TiC は容易に溶湯中に混入できる。これは、流動性試験の際、鋳込温度 $1500^{\circ}C$ では、 Ti 無添加よりも流動性が悪かった結果から TiC は、もっと高い温度で晶出するものといえる。

また、 TiC は炭化物やオーステナイトの非均質核生成サイトとして重要な役割を果たし、 Ti と C は溶融鉄の中に溶解し次に示す化学反応を起こす。



この際、吸熱反応を起こし冷却の補助をする。これにより凝固速度が上がるものと考えられる。 TiC は、 MC 型炭化物及び γ 相の核生成サイトの役割を果たし、共晶 MC 型炭化物及び初晶 γ を微細化させていると考えられる。

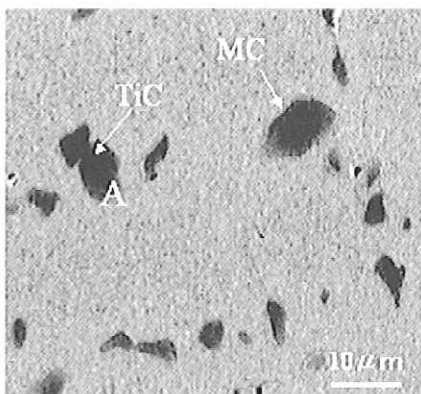


Fig. 7 Higher magnified SEM secondary electron image showing TiC particles in eutectic carbide in 0.06% Ti concentration sample

3.4 破壊靱性値に及ぼす Ti 添加の影響

ローンを安全に使用し、さらに寿命の延長や交換頻度を減らすためにも基本的にはまず破壊靱性値を改善させることが材料開発の必須条件の一つとなる。破壊靱性値は鋳造欠陥や介在物などの欠陥から荷重の増加なしに、き裂の進展に対する抵抗値として直接設計に用いることができる材料の耐脆性破壊性の指標である。

Fig.9 に基地硬さをほぼ同じにした同材質において凝固速度を調整し、 MC 炭化物や結晶粒の大きさを微細にさせることにより、破壊靱性値は大幅に改善されることが明らかになった。Fig.10 には Ti 添加による破壊靱性値と硬さの関係を示した。一般的に、破壊靱性値は硬さの上昇と共に低下することが知られている。そのため、硬さはほぼ同一な試験材同士で Ti 添加量と破壊靱性値との関係を比較した。

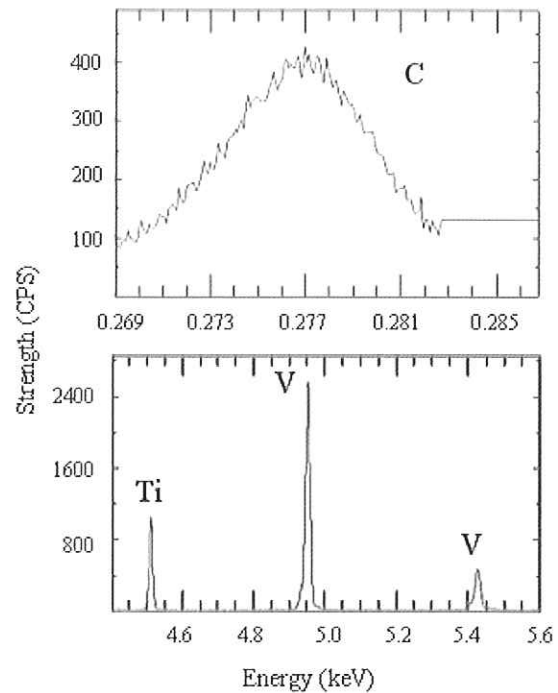


Fig.8 EDS of point A particle (Fig.7) in 0.06% Ti concentration sample

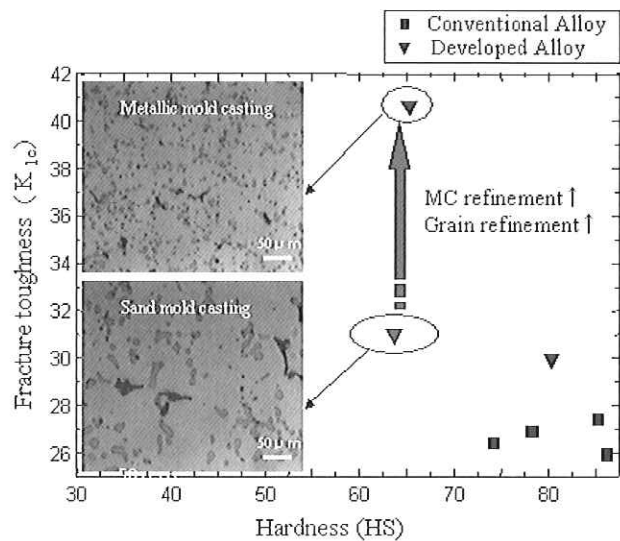


Fig.9 Photographics showing effect of structure refinement on fracture toughness

まず、 $HS47$ レベルの試験材の場合、 $0.06\%Ti$ 添加により破壊靱性値は大幅に向上した。 $0.11\%Ti$ 添加材では $0.06\%Ti$ 材とほぼ変わらず飽和する傾向を示した。 $HS62$ レベルの試験材の場合、 $0.06\%Ti$ 添加により破壊靱性値は増加するが、 $0.07\%Ti$ 添加材では $0.06\%Ti$ 添加材の結果とほぼ同一な結果を示し、 $HS47$ 材の場合と同様に飽和状況を示していることが分かる。 $HS75$ 材はわずかながら Ti 添加材の方が高い靱性を示している。鋳鋼材料の破壊靱性を支配する冶金学的な因子の影響としては次のように知られている。

i) 介在物、析出物が少ないほど、まだ析出物があっても微細で均一に分布しているほど破壊靱性は良好である。

ii) 硬度の上昇とともに破壊靱性は低下する。

iii) オーステナイト結晶粒にはほとんどよらない。

今回の調査結果から、Ti 添加による破壊靱性の向上は主に Ti を添加することによる共晶 MC 型炭化物の球状・微細化及び均一分散により切欠効果が低減されたためと考えられる。Ti 添加量の面からは 0.06%以上の添加材では大きな上昇が無く飽和状況であることから組織微細化や破壊靱性面からの適正添加量は 0.06%レベルであると推定される。

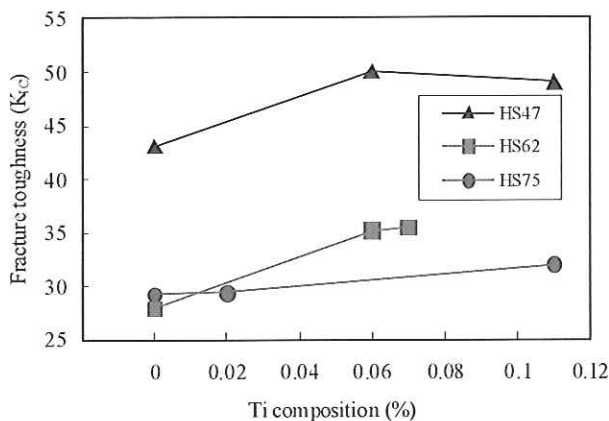


Fig.10 Effect of Ti content on fracture toughness

3.5 引張強度及ぼす Ti 添加の影響

引張強度は C と V の添加成分による基地組織の差異や晶出炭化物の種類によって変化すると報告されている³⁾。Fig.11 は Ti 添加量におよぼす硬さと引張強度の関係を示す。HS47 及び HS62 レベル材の Ti 添加量と引張強度の関係をみると、0.06%Ti 添加レベルまでの変化は少ないが、0.07%Ti 添加以上では無添加材に比べ大きく向上する結果を示した。HS75 材の場合、0.02%Ti 添加材は変化がなく 0.08%Ti 添加材においては引張強度の向上は確認できた。今回の引張試験結果では、0.08%以上の Ti 添加により引張強度の向上は確認できるものの、その向上レベルは大きくない。松本ら⁶⁾の制御圧延鋼における Ti 添加量と引張強度のとの関係の調査で TiC が晶出可能となる Ti 量 (約 0.04%以上)を添加することにより引張強度の向上を確認している。したがって、今回の 0.07%以上の添加材でわずかながら強度の上昇があったことから TiC 晶出物が引張強度の上昇に部分的に寄与したものと考えられる。引張強度の向上は前項で述べた Ti 添加による TiC の晶出による破壊強度上昇効果や 2-DAS の微細化及び MC, M₂C 炭化物の微細・均一分散化による効果も複合的に加わった結果であると考えられる。今回の引張試験結果からも最適な Ti 添加量のレベルは 0.07%~0.08%であると推測される。

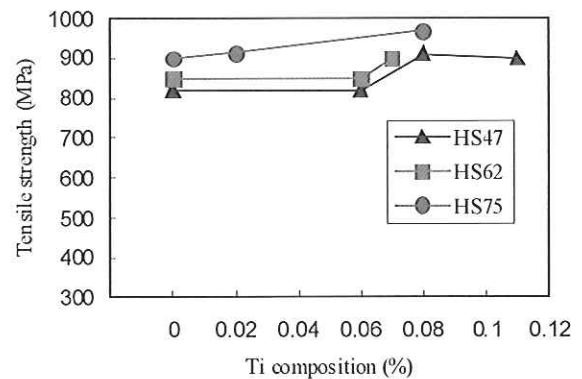


Fig.11 Effect of Ti content on tensile strength

4. 結論

本研究では、Ti 添加時の流動性、マイクロ組織及び機械的特性を調べるとともに、組織微細化メカニズムと適正な Ti 添加量に関する調査を行った。これまでに得られた結果を要約すると、次の通りである。

- 1) 0.06%Ti 添加時の流動性は、鋳込温度が低い 1500°C レベルでは大幅に悪くなるものの 1550°C 以上の高温領域では Ti 添加の影響は少ない。
- 2) Ti 添加により、MC 及び M₂C 炭化物は微細かつ均一分散するとともに 2 次デンドライトアーム間隔も減少した。組織微細化の側面からの適正 Ti 添加量は 0.06% レベルであると推定される。
- 3) Ti 添加による組織微細化のメカニズムを考察した結果、Ti を核とした晶出 TiC が、MC 型炭化物及び γ 相の核生成サイトの役割を果たし、共晶 MC 型炭化物及び初晶 γ を微細化させているものと考えられる。
- 4) Ti 添加による組織微細化効果により、破壊靱性値と引張強度は向上した。特に、破壊靱性値は MC 炭化物の微細かつ均一分散効果により大幅に改善された。

参考文献

- 1) 姜、園田、木村、永吉：フジコー技報 No.15, (2007), 38-46
- 2) 松原、笹栗：鋳鍛造と熱処理 (1996) 3-8
- 3) 土屋、大野、松浦、磯部：鉄と鋼 (2009) 95 1-7
- 4) Xiaojun Wu, Jiandong Xing, Hanguang Fu, Xiaohui Zhi, Science and Engineering A, 457 (2007), 180-185
- 5) A. Bedolla-Jacuinde, R. corre, J.G. Quezad, C. Maldonado : Science and Engineering A, 398 (2005), 305-307
- 6) 松本 東田、山本 大内：鉄と鋼 74 (1988) 107-114