Cr, Mo 増量によるハイスロール材の 熱間摩耗特性の向上

市野 健司*・石川 伸*・片岡 義弘*²・豊岡 高明*

Improvement of Hot Wear Characteristic of High Speed Tool Steel Roll by Increase in Cr and Mo Contents

Kenji ICHINO, Shin ISHIKAWA, Yoshihiro KATAOKA and Takaaki TOYOOKA

Synopsis : The influence of alloying elements on microstructure and wear resistance of High Speed tool Steel roll (HSS roll) was studied in order to improve wear resistance and surface deterioration resistance of HSS roll. Although the volume of eutectic M_7C_3 carbide increased with the increase in C and Cr contents, wear resistance was not improved. The increase in Cr and Mo contents in good balance improved the wear resistance of HSS Roll remarkably, as eutectic carbide of M_7C_3 type became tough and the damage on the worn surface was prevented.

The destructive prevention mechanism of carbide was discussed from change of the alloy concentration and the lattice constant of carbide by increasing in Cr and Mo contents.

Key words : hot strip mill; high speed tool steel roll; cast roll; wear resistance; eutectic carbide.

1. 緒言

熱延鋼板の品質・生産性向上およびロール原単位低減を目的として、仕上げ用ワークロールには耐摩耗性に優れたハイスロールが使用されている。ハイスロールは、V, NbあるいはWなどの添加により、極めて硬質なMCや M_2C 炭化物を金属組織に多量導入することで、耐摩耗性を従来ロールに比べて4~5倍向上したロールである。しかしながら、近年の圧延技術の進歩にともない、鋼板の薄肉・高合金化、連続圧延量の増大などが進められ、より過酷な使用に耐える高性能・長寿命ハイスロールが要求されるようになった。

仕上げ前段スタンド用ロールに要求される主な課題は、耐摩耗性と耐肌荒れ性の向上にある。とくに、大きな熱負荷が加わる最前列で使用されるロールは、ヒートクラックの成長と微小欠陥に起因した肌荒れが発生¹⁾するため、ロール改削量の増加と連続圧延量の制限が必要となる。また、ハイスロール特有の現象として、圧延荷重が増大して鋼板のスケール疵を誘発する問題^{2,3)}もある。圧延荷重増加の抑制には、共晶炭化物を増量することが有効である⁴⁾が、共晶炭化物は亀裂の発生・伝播経路となりロール肌荒れを促進する^{5,6)}。このように、共晶炭化物の役割は非常に重要であるにもかかわらず、ハイスロールの炭化物損傷に着目した研究はこれまでほとんどない。

ところで、ハイスロールは一般的には連続肉盛り法(CPC法)^{7,8)}で製造され、この製法では合金偏析が少なく

材質設計の自由度が大きいことから、耐摩耗性を担う硬質なMCあるいは M_2C 炭化物をさらに富化させたロール開発が指向されている⁹⁾。一方、従来の遠心鑄造法では炭化物の比重差に起因した遠心分離現象があり、前述のような硬質炭化物の増量には制限がある^{10,11)}。しかし、遠心鑄造法で高性能・長寿命を達成する材質設計が可能になれば、エネルギーコスト面で圧倒的に有利となる。

このような背景から、遠心鑄造法によるハイスロールの耐摩耗性と耐肌荒れ性のさらなる向上を目的として、亀裂の起点および伝播経路となる炭化物に着目し、耐摩耗性と炭化物破壊に及ぼす合金組成の影響と冶金因子を研究調査した。この結果、CrとMo量の増加により、遠心分離現象の少ない M_7C_3 共晶炭化物を増量させることでハイスロール材の耐摩耗性が著しく向上すること、並びに、炭化物の破壊が著しく抑制されることを見出した。これに基づき開発した高Cr高Mo組成の遠心鑄造ハイスロールは、実機使用において表面損傷が著しく抑制され、最前列スタンドでのロール寿命も従来の遠心鑄造ハイスロールの4倍に向上¹²⁾している。

本報では、熱間摩耗特性と炭化物の形態に及ぼすCr, Mo, VおよびNbの影響を明らかにし、Cr, Moによるハイスロールの耐摩耗性向上の冶金機構を考察した。

平成14年10月16日受付 平成15年1月7日受理 (Received on Oct. 16, 2002; Accepted on Jan. 7, 2003)

* JFE スチール (株) スチール研究所 (Steel Research Lab., JFE Steel Corp., 1-1 Kawasaki-cho Handa 475-8611)

*2 JFE スチール (株) 知多製造所 (Chita Works, JFE Steel Corp.)

2. 実験方法

2.1 供試材

耐摩耗性に及ぼす炭化物の量と組成の影響を調べるためにC, CrおよびMoを変化させ、それ以外の組成はmass%で0.35%Si-0.4%Mn-5%V-1.5%Nbと一定にした試料を作成した。また、MC炭化物の量と形態の影響を調べるためにVとNbを変化させ、それ以外の組成はmass%で3%C-0.3%Si-0.4%Mn-16%Cr-6%Moと一定にした試料も作成した。これらの供試材の化学組成をTable 1に示す。試料は、大気溶解し、鑄込み温度1500°Cで肉厚35mmのY型キールブロック砂型に鑄造したのち、1050°Cから焼入れて550°Cで焼戻す熱処理を行って硬さをショア硬さ(Hs)で80±2Hsにそろえた。

熱処理後の試料を王水で腐食し、ミクロ組織を観察するとともに画像解析装置を用いて白く見える炭化物の面積率を視野面積35.8mm²として定量した。なお、定量した炭化物には、ネット状に見える炭化物(X線回折により、主にM₇C₃炭化物であることを確認している)と、微細粒状に点在するMC炭化物が混在する。以降、とくに説明しない限り、M₇C₃炭化物とMC炭化物の両方(すなわち、エッチングして白く見える炭化物)を示すときは、単に“炭化物:carbide”, M₇C₃炭化物は“共晶炭化物:eutectic carbide”と記述する。

2.2 熱間摩耗試験と炭化物損傷の定量

Fig. 1に示す2円盤の転がり滑り方式の熱間摩耗試験機を用い、被圧延材に相当する相手片(S45C)を800°Cに加熱し、すべり率14.2%、荷重980N(室温換算で440MPaの接触面圧に相当)、試験片周速2.1m/sの条件で摩耗試験を実施した。試験片は図のように水冷することにより表面温度を430°Cに維持した。なお、転動数の増加にともない相手片が変形して試験片表面の負荷が減少すること、および、試験片表面に十分な疲労を印加させることを考慮して、12,000回ごとに相手片を更新し、試験片の累積回転数が144,000回に達するまで摩耗試験した後、試験片の摩耗重量を測定した。

また、144,000回後の摩耗面をSEM反射電子線像で観察(視野面積:1.7mm²)し、摩耗面に存在する炭化物の亀裂個数を定量した。ここで、共晶炭化物に生成した亀裂個数は、交絡する亀裂はそれ全体を1として数え、交絡しない亀裂は個々にその亀裂数を数えた。なお、MC炭化物は微細粒状を示し、その粒子が粉碎されるように複数の亀裂が形成されることから、亀裂が生成したMC炭化物の個数を亀裂個数として数えた。これらの合計を炭化物の亀裂個数として定量値とした。

2.3 炭化物の性状変化の確認

Cr, Mo増量による炭化物性状の変化を把握するため、Cr, Mo量を変化させた試料の共晶炭化物の合金元素濃度

Table 1. Chemical composition of specimens.

	(mass%)				
	C	Cr	Mo	V	Nb
2C-6Cr	2.2	5.9	2.5	4.9	1.4
3C-6Cr	3.0	6.0	2.5	5.0	1.5
3.5-6Cr	3.6	6.0	2.5	5.0	1.5
3C-8Cr	3.0	8.1	2.5	5.1	1.5
	3.0	8.0	3.5	4.9	1.5
	3.0	8.2	5.0	5.1	1.5
	3.0	12.1	2.5	5.0	1.5
3C-12Cr	3.1	12.0	5.1	4.9	1.5
	2.9	12.0	8.1	5.0	1.5
	3.0	12.1	12.1	5.0	1.5
	2.9	15.9	6.0	4.0	1.5
16Cr-6Mo-V,Nb	3.0	15.7	6.0	5.0	1.6
	3.0	16.0	6.1	6.0	1.5
	2.9	16.3	5.9	5.0	1.0
	3.0	15.7	6.0	4.9	3.0

Fig. 1. Schematic diagram of the hot wear test.

をEPMAによって分析した。分析点はそれぞれ5箇所以上とし、分析結果をZAF法で補正してその平均値を定量値とした。また、共晶炭化物を電解抽出してX線回折で同定するとともに、その格子定数を測定した。なお、X線チャートの高角度側での回折ピークが低くブロードであったことから、Nelson-Rileyの外挿関数を用いるとともにCohenの方法¹³⁾に従って最小自乗法により格子定数を算出した。

3. 実験結果

3.1 炭化物の量と形状に及ぼす合金元素の影響

炭化物の量や形状はロールの摩耗特性に影響を及ぼすと考えられるため、炭化物の量と形状に及ぼす合金元素の影響を調べた。

Fig. 2に炭化物量とCrおよびC量の関係を示す。炭化物量はCrとC量で大きく変化する。C量を3mass%一定とした場合、Cr量の増加とともに共晶炭化物が増加した。Cr量が8mass%と12mass%の試料ではMo量を変化させたが、共晶炭化物量に大きな変化は見られなかった。また、MC炭化物量はC, CrおよびMo量によって、ほとんど変化しなかった。なお、16mass%Cr含有試料ではVとNb量を変化させたが、共晶炭化物量はほとんど変化せず、後述

Fig. 2. Relation between the volume fraction of carbide and Cr, C contents.

Fig. 3. Typical example of carbide. (a) 3C-6Cr-2.5Mo, (b) 3.5C-6Cr-2.5Mo, (c) 3C-12Cr-2.5Mo, (d) 3C-12Cr-5Mo.

するようにMC炭化物の形態が変化した。C, Cr および Mo 量を変化させた試料の炭化物組織の一例を Fig. 3 に示す。試料 a (3C-6Cr-2.5Mo) をベース組成とし、試料 b (3.5C-6Cr-2.5Mo)、試料 c (3C-12Cr-2.5Mo)、および試料 d (3C-12Cr-5Mo) は、それぞれ C, Cr、および Cr と Mo 量を増加した試料であり、試料 b, c, d の炭化物量は約 20% と同等である。これら試料の炭化物は、合金元素量の変化にかかわらずほとんど同じ形状を示している。

つまり、本実験の成分範囲では、C, Cr の増量により共晶炭化物は増加するが、Mo 量は炭化物量に大きな変化を与えないこと、C, Cr および Mo 量によって炭化物の形状はほとんど変化しないことが確認された。

3・2 耐摩耗性に及ぼす合金元素の影響

摩耗量に及ぼす Cr, Mo の影響を Fig. 4 に示す。ここで、Cr, Mo 以外の元素量は、3%C-0.3%Si-0.4%Mn-5%V-1.5%Nb で一定である。Mo 量を 5~8mass% に増加することにより摩耗量が著しく減少し、8Cr 材よりも 12Cr 材のほうが摩耗量の減少が大きい。各試料の摩耗量と炭化物量の関係を Fig. 5 に示す。ここで、炭化物量は C, Cr および Mo 量で変化したものである。3%C-6%Cr-2.5%Mo 組成の試料をベースとして、C の増量で炭化物量を増加させると

Fig. 4. Effects of Cr and Mo contents on wear loss.

Fig. 5. Relation between the volume fraction of carbide and wear loss.

Fig. 6. Relation between the hardness of eutectic carbide and Cr, Mo contents of specimens.

摩耗量が増大し、Cr の増量で炭化物量を増加させた試料は摩耗量がやや減少する。これに対し、Cr と Mo を増量した試料は、炭化物量が増加するとともに摩耗量が著しく減少している。すなわち、耐摩耗性は Cr, Mo の増量で炭化物を増加させた場合に著しく向上しており、単に炭化物の量に依存した現象でないことが明らかである。

なお、Cr, Mo 増量による耐摩耗性の向上原因には、炭化物の硬さが変化することも想定される。そこで、各試料の共晶炭化物のビッカース硬さ (MHV50g: 8点平均値) を測定したが、Fig. 6 に示すように Cr, Mo 量の増減で共晶炭化物の硬さはほとんど変化しなかった。

3%C-0.3%Si-0.4%Mn-16%Cr-6%Mo と一定にして、Nb 量を 1~3mass%, V 量を 4~6mass% に変化した試料の

A: 1Nb-3C-5V-16Cr-6Mo, B: 1.5Nb-3C-5V-16Cr-6Mo, C: 3Nb-3C-5V-16Cr-6Mo,
D: 4V-3C-1.5Nb-16Cr-6Mo, E: 5V-3C-1.5Nb-16Cr-6Mo, F: 6V-3C-1.5Nb-16Cr-6Mo

Fig. 7. Effect of V and Nb contents on the form of MC carbide.

Fig. 8. Effects of V and Nb contents on wear loss.

MC炭化物形態をFig. 7に、それら試料の摩耗量をFig. 8に示す。Nb増量でMC炭化物はデンドライト状に大きく成長し、V増量でMC炭化物の量（粒数）が増加する。しかし、耐摩耗性には大きな変化が見られなかった。すなわち、極めて優れた耐摩耗性を持つ16%Cr-6%Mo組成での硬質MC炭化物の形態や量の変化は、耐摩耗性にほとんど影響しないことが確認された。

これらの調査結果から、Cr, Mo増量による耐摩耗性の著しい向上は、単純に炭化物量や炭化物の硬さに支配される現象ではなく、共晶炭化物の性状が関与する現象と推察される。

4. 考察

4.1 耐摩耗性向上のメカニズム

CrとMoの増量による耐摩耗性向上のメカニズムを明ら

かにするため、CrとMoを増量した試料について摩耗面の損傷状況をSEMで観察した。摩耗面の損傷状況の一例として、摩耗面に存在する炭化物部のBSE像をFig. 9に示す。摩耗面の引っかき疵は少なく、MC炭化物（粒状）や共晶炭化物に亀裂や破壊が生じていた。共晶炭化物量の少ない2%C-6%Cr-2.5%Mo組成の試料(A)に比べ、C増量で共晶炭化物を増量した3%C-6%Cr-2.5%Mo組成の試料(B)には多数の炭化物亀裂が観察された。また、CrとMoを増量すると試料(C)に示すように炭化物の亀裂が非常に少なくなった。C量を3mass%としてCr, Mo量を変化させた炭化物の亀裂個数を整理してFig. 10に示す。同一Mo量の場合、Cr量が多いほど炭化物の亀裂が少なくなり、また、Cr量を一定とした場合、Moの増量で炭化物の亀裂が著しく減少することがわかった。炭化物の亀裂個数と摩耗量の関係をFig. 11に示す。炭化物の亀裂個数の減少にともなって摩耗量が小さくなっている。つまり、炭化物の亀裂個数と摩耗量には、炭化物の破壊が抑制されるほど摩耗量が減少するというかたちの大きな相関があり、Cr, Mo増量による耐摩耗性の向上は、炭化物の破壊が抑制されることに起因すると考えられる。

次に、Cr, Moの増量で炭化物の亀裂個数が減少した原因を、炭化物量の変化に注目して考察してみる。一般に硬質な炭化物は摩耗面に凸化して摩擦荷重が集中するため、亀裂が生成しやすい傾向にある¹⁴⁾。このため、Crを増量すれば共晶炭化物が増加することにより、炭化物に負荷される荷重が分散して、炭化物の破壊が抑制されるとも考えられる。しかし、C増量で共晶炭化物を増量しても炭化物の亀裂は減少しなかった。したがって、Cr増量の場合、共晶炭化物増量にともなう荷重分散効果に加え、炭化物自体

Fig. 9. SEM images of worn surface of specimens. (A) 2C-6Cr-2.5Mo-5V-1.5Nb, (B) 3C-6Cr-2.5Mo-5V-1.5Nb, (C) 3C-8Cr-5Mo-5V-1.5Nb.

Fig. 10. Effects of Cr and Mo contents on the number of cracks in carbide.

Fig. 11. Relation between the number of cracks in carbide and wear loss.

も強化して炭化物破壊が抑制されたと考えられる。一方、Moを増量した場合、共晶炭化物はほとんど増量しないことから、共晶炭化物の組成に変化が生じて炭化物の破壊が抑制されたと考えることができる。なお、16%Cr-6%Mo組成の試料において、MC炭化物の量と形態を変化させても耐摩耗性はほとんど変わらなかった理由は、強化された共晶炭化物が著しく増量したことにより、摩擦面のMC炭化物の凸化が防止され、MC炭化物が受ける負荷が減少して硬質MC炭化物による耐摩耗性向上作用が目立たなくなったためと考えられる。

Fig. 12. The ratio of chemical composition of M_7C_3 carbide in the specimens.

つまり、Cr、Moの増量による耐摩耗性の著しい向上は、炭化物自体が強化され、かつ、その強化された炭化物が増量することにより、摩耗面の表面損傷が抑制されるためと考えられる。炭化物の強化現象は新しい知見であり、そのメカニズムを次に考察する。

4.2 炭化物の強化機構

CrとMo量を変化させた試料の炭化物のEPMAによる組成分析結果を整理してFig.12に示す。共晶炭化物を構成する元素は、FeとCrの合計でおよそ70%を占め、残部はC、MoおよびVである。注目すべきは、母材へのCrの増量で共晶炭化物中のCrとV濃度が増加し、母材へのMoの増量で共晶炭化物中のMo濃度が増加し、いずれの場合もFe濃度は減少することである。Cr、Mo増量による共晶炭化物(M_7C_3 :斜方晶)の格子定数変化をFig.13に示す。ここで、格子定数 a と b は近似的に M_7C_3 炭化物を六方晶(あるいは3方晶)としたときの底面に平行方向の格子定数であり、格子定数 c は軸方向(高さ方向)の格子定数を示す。試料のCr、Mo増量により底面内の格子定数 a 、 b が増大している。このような合金元素の濃度や格子定数の変化は、炭化物中の格子位置に存在するFe原子がCr、VあるいはMo原子に置換したことを示している。化学的結合力を考えた場合、Cr、VおよびMoはいずれもFeに比べてCとの親和力が非常に大きい元素であり、炭化物の結合力は増大する。また、これらの元素は化学エネルギー的に炭化

Fig. 13. Relation between lattice parameters of M_7C_3 carbide and Mo, Cr contents in specimens.

物構造をより安定化させる格子位置に配列¹⁵⁾ すると考えられることから、炭化物の強さあるいは安定性は増加すると推察される。したがって、CrとMoを増量したハイス材での炭化物の強化は、炭化物中のFe原子と置換するかたちでCr, V および Mo が濃化することに基づき、炭化物の化学的結合力が増加することが原因と考えられる。また、Cr, V および Mo の濃化にともなう炭化物の格子定数の増加は、積層欠陥や結晶構造の歪みの増加といった機械的性質に影響を及ぼす要因となる可能性もあり、さらなる研究調査を続ける必要がある。

5. 結論

高V-Nb系ハイスロール材の熱間摩耗特性に及ぼす合金組成と冶金的因子の影響を、とくに炭化物の損傷に着目して研究し、以下の結論を得た。

(1) CrとMoを同時に増量すると、 M_7C_3 共晶炭化物量が増加するとともに耐摩耗性が著しく向上する。

(2) C, Crの増量により M_7C_3 共晶炭化物量が増加するが、C増量で M_7C_3 共晶炭化物を増量しても、炭化物が破壊して耐摩耗性は向上しない。一方、Cr, Mo の増減で M_7C_3 共晶炭化物の硬さや形状はほとんど変化せず、さらに硬質MC炭化物量を増減しても耐摩耗性は変化しない。

つまり、Cr と Mo の増量にともなう耐摩耗性の著しい向上は、炭化物の量や形状あるいは硬さが起因する現象ではない。

(3) Cr, Mo増量で炭化物の破壊が抑制され、炭化物の亀裂数の減少にともなう耐摩耗性が向上した。したがって、Cr, Mo 増量にともなう耐摩耗性の向上は、炭化物の破壊が抑制されるとともに、その破壊しにくい強靱な炭化物が増量することに起因すると考えられる。

(4) Cr を増量すると共晶炭化物中の Cr, V 濃度が増加してFe濃度が減少し、Moを増量するとMo濃度が増加してFe濃度が減少する。したがって、炭化物破壊の抑制現象は、炭化物中のFe原子とCr, V および Mo が置換することにより炭化物の化学的結合力が増加することや炭化物の機械的性質が改善することに起因した炭化物自体の強化に基づくと推察された。

本研究で見出された炭化物の強化現象は、炭化物の破壊を起因とした摩耗や肌荒れを抑制する、より高性能な次世代ロール開発への有用な知見になると考える。

文 献

- 1) Y.Nishiyama, T.Kawakami and K.Yamamoto: *CAMP-ISIJ*, **6** (1993), 1320.
- 2) J.Ishikawa, T.Kurita, H.Yamamoto, S.Odagiri, K.Matsumoto and M.Takeoka: *Nisshin Steel Tech. Rep.*, **73** (1996), 58.
- 3) K.Goto, T.Shibahara, T.Sasaki and T.Koide: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 861.
- 4) K.Ichino, T.Koseki, T.Toyooka, T.Hashimoto and K.Yuda: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 1018.
- 5) T.Hashimoto, H.Katayama, H.Morikawa and Y.Nakagawa: *Imono (J. Jpn. Foundrymen's Soc.)*, **63** (1991), 623.
- 6) K.C.Hwang, S.Lee and E.Lee: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 39.
- 7) M.Hashimoto, S.Ohtomo, K.Yoshida and R.Kurahashi: *Seitetsu Kenkyu*, **358** (1990), 62.
- 8) Y.Sano, F.Murakami, M.Ohshima, T.Hattori and T.Oohata: *Hitachi Kinzoku Giho*, **4** (1998), 91.
- 9) Y.Sano: *Sokeizai*, **11** (1998), 14.
- 10) Y.Kataoka, K.Amano, S.Ueda, N.Miyai and H.Niinaka: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **32** (1993), 223.
- 11) T.Kudo: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 412.
- 12) K.Ichino, T.Koseki, T.Toyooka, H.Hiraoka and Y.Kataoka: *Materia Jpn.*, **39** (2000), 183.
- 13) B.D.Cullity 著, 松村源太郎訳: *カリティX線回折要論 新版*, アグネ, 東京, (1991), 326.
- 14) Y.Seto, H.Morikawa, Y.Tujimoto and A.Okabayashi: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 989.
- 15) 桶谷繁雄: *電子線回折による金属炭化物の研究*, アグネ, 東京, (1971), 259.