

タングステン・カーバイドロールの 腐食摩耗に及ぼす冷却水質の影響

草場 芳昭*・東 茂樹*・井澤 勝*

Effect of Roll Cooling Water Property on Corrosive Wear of Tungsten Carbide Rolls

Yoshiaki KUSABA, Shigeki AZUMA and Masaru IZAWA

Synopsis : Tungsten Carbide Cemented Rolls are widely used in hot-steel-products rolling because of good wear resistance. At the early period, small diameter ring rolls with tungsten carbide mounted on steel parts were used in finishing cantilever blocks of wire rod mills. Recently, medium diameter ring rolls and solid rolls with tungsten carbide have been used in modern intermediate stands of rod mills and stretch reducing stands of tube mills. Moreover, they have started to be applied to finishing stands in stainless section mills because of good galling resistance. But the tungsten carbide rolls is very expensive compared with the conventional cast iron rolls. To apply tungsten carbide rolls instead of cast iron rolls economically, it is necessary to get about five to ten times roll life of cast rolls. In this report, the corrosive characteristic of tungsten carbide alloy in high temperature water, which is one of main reasons for roll wear, is investigated. It was found that the optimization of the pH and calcium concentration of cooling water is effective to suppress corrosion of rolls. This effect was assured in the real production of three roll type stretch reducing stands of the tube mill in Kashima Steel Works.

Key words : tungsten carbide roll ; cemented roll ; roll wear resistance ; roll galling resistance ; ring rolls ; block mill ; corrosive wear cooling water.

1. 緒言

鉄鋼の熱間圧延においてタングステン・カーバイド焼結合金ロールは、その優れた耐摩耗性により近年広く使用されている。

このタングステン・カーバイドロール(以下WCロールと呼ぶ)は1970年代より線材圧延の仕上げブロックミルに使用された。このブロックミルは片持ち式のロールから構成され、WCロールは小径のスリーブロールであった。最近ではその耐摩耗性と焼結ロール製造技術の発達により、線材圧延の中間ミル群や鋼管のストレッチレデュサーミル群の中径スリーブロールにも使用されるようになってきている。

また、WCロールは耐摩耗性だけでなく耐焼付性にも優れているため、ステンレスの形鋼圧延用仕上げスタンドにも適用されつつあり、その用途はますます広がっている。一方、WCロールの問題としては、従来の鑄鉄系ロールに比べ価格が高いため、ユーザーである鉄鋼メーカーとしては価格に相応するロール寿命改善がWCロール適用の必要条件となる。WCロールの寿命改善の障害として、ロールのクラックと肌荒れの問題がある。耐クラック性については、ロールメーカーにおいてWC粒度や焼結合金中合金元素のひとつ

であるCoの含有量を最適化することで、対策が検討されている¹⁻³⁾。

またロール肌荒れの主要因としては、ロール冷却水の水蒸気による高温酸化がある。これについてはユーザーである鉄鋼メーカーでも対応策が検討されている⁴⁻⁶⁾。

本研究においては、WCロールの冷却水による腐食に着目し、冷却水のpHとCa²⁺イオンの影響を調査した。その結果、冷却水が弱アルカリ性かつCa²⁺イオンを含有する場合、表面にタングステン酸カルシウム(CaWO₄)が生成し、腐食および摩耗が著しく軽減されることが判明した。この水質制御による摩耗・腐食軽減の効果を、実機鋼管製造プロセスでのWCロールおよびWCバイトにおいて確認した。

2. 実験方法

供試材は、87%WC-6%Co-6%Ni-1%Crの組成を有する線材圧延用ロールを用いた。詳細な化学組成をTable 1に示す。浸漬試験における電気化学測定用として、それぞれ20×20×2mmの試験片を放電加工により作製した。加工ままの試験片をアセトン中で超音波洗浄して腐食試験に供した。

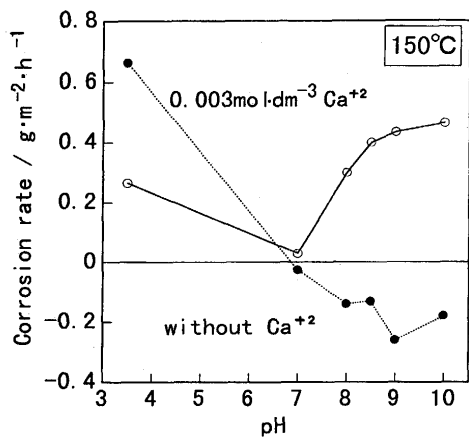
試験液は、全て脱イオン水と特級試薬より調製した最高

平成8年4月15日受付 平成8年7月15日受理 (Received on Apr. 15, 1996; Accepted on July 15, 1996)

* 住友金属工業(株)総合技術研究所 (Corporate Research and Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660)

Table 1. Chemical compositions of hard alloy used. (mass%)

C	W	Co	Ni	Cr	Fe
5.3	81.6	6.02	5.97	0.99	0.059

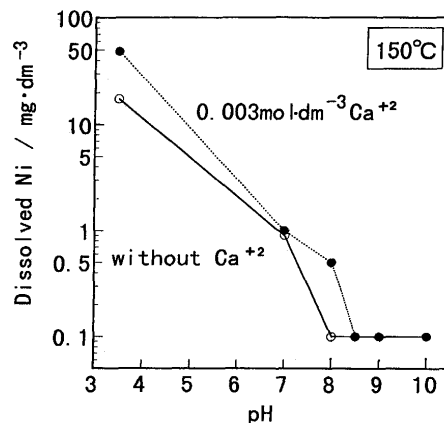
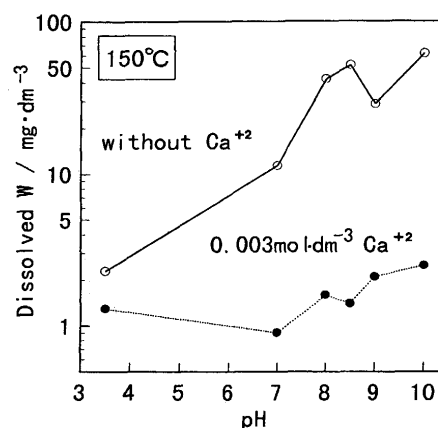
Fig. 1. Effect of pH and Ca^{2+} on corrosion rate of hard alloys (150°C , 24h).

$0.003\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ までの濃度の硫酸カルシウム水溶液を用いた。そのpHは、 $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の酢酸ナトリウムあるいはホウ酸を緩衝剤として、酢酸あるいは水酸化ナトリウムを添加して室温にて調製した。試験液の脱気は行わなかった。PTFE製容器(容積約 0.25dm^3)中の試験液 0.17dm^3 に試験片を浸漬した。このPTFE製容器をオートクレーブ中で100あるいは 150°C に昇温し、24h保持した。試験後、試験片の重量変化から腐食速度を求め、表面性状はSEM, EPMA, X線回折により調査した。X線源には $\text{Co}(K\alpha_1)$ 線の波長 0.17889nm を用いた。また、試験液中に溶出した金属成分を誘導結合プラズマ発光分析法により定量した。なお、試験後の液中には沈澱物や懸濁物は見られず、pHの変化も0.1以内であった。

3. 実験結果と考察

WCロール材の腐食速度に及ぼすpHと Ca^{2+} イオン添加の影響をFig. 1に示す。図の中で、正の値は腐食による試験片重量の減少を、負の値は逆に重量増加を表している。酸性側pH3.5では、 Ca^{2+} の有無にかかわらず重量減少が観測された。アルカリ性側では、 Ca^{2+} 無添加では腐食速度はpHの上昇に従って増加したが、 Ca^{2+} を添加した場合には逆に重量が増加した。WCロール材の腐食は、バインダー合金と炭化タングステンの腐食が並行して進行していると考えられたので、試験液中への溶出金属成分を定量することにより、各々の腐食挙動を区別することを試みた。

Fig. 2とFig. 3にそれぞれバインダー合金の溶解を表すNi

Fig. 2. Effect of pH and Ca^{2+} on dissolution of Ni (150°C , 24h).Fig. 3. Effect of pH and Ca^{2+} on dissolution of W (150°C , 24h).

溶出量、および炭化タングステンの溶解を表すW溶出量に及ぼすpHと Ca^{2+} の影響を示す。Ni溶出量は Ca^{2+} 添加の影響を受けず、酸性側での溶出が大きく、アルカリ性では低下する傾向を示した。このNi溶出のpH依存性は、バインダー合金が約8%Crを含むNi-Co基合金であることから、中性ではCr酸化被膜の生成により不働態化し溶解が小さく、酸性ではCr酸化被膜が不安定となり活性態に移行し溶解が増大したものと考えられる⁷⁾。

一方、W溶出量は、 Ca^{2+} 無添加ではpH上昇に従って増加したが、 Ca^{2+} 添加により著しく低減した。従って、WCロール材の腐食は、下式で表される酸性側での合金相の溶解とアルカリ性側での炭化タングステンの優先溶解が重畳したものであると考えられる⁸⁾。

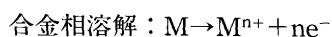


Fig. 4に試験片の重量増加が見られたpH9、 Ca^{2+} 添加での表面状況とEPMA分析結果を示す。試験片表面には大きさ

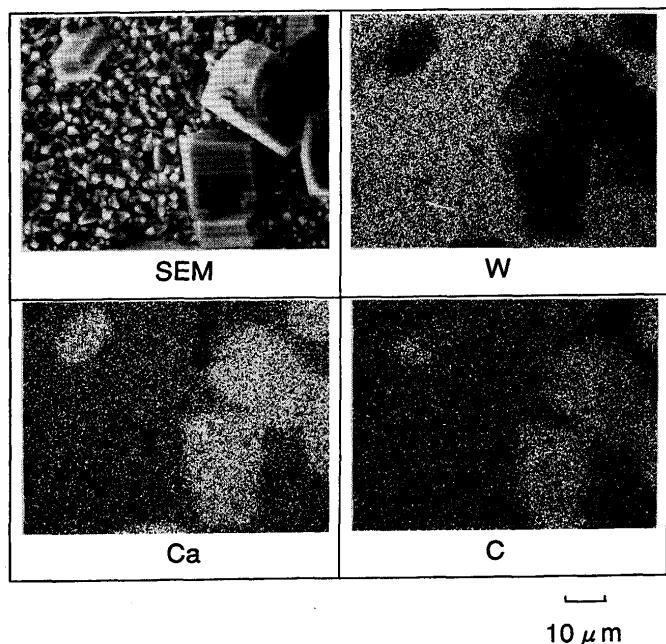


Fig. 4. Surface and elemental distribution of hard alloys observed by EPMA after immersion test (150°C, 24h, pH9, 0.003 mol·dm⁻³ Ca⁺²).

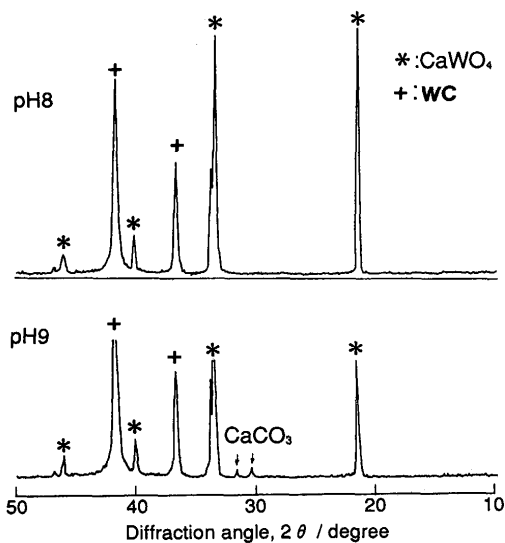


Fig. 5. Results of X-ray diffraction analysis of crystalline after immersion test (150°C, 24h, pH9, 0.003 mol·dm⁻³ Ca⁺²).

の異なる2種類の結晶が観察された。EPMA分析から、数μmの細かい結晶はWとCaを、10μm以上の粗い結晶はCとCaを含有していることが判明した。なお、この粗い結晶は、高pHかつ高Ca⁺²の条件でのみ観察された。

Fig. 5は代表的な試験片のX線回折結果である。pH8では炭化タングステン(図中41.6°と36.7°のピーク)以外にタングステン酸カルシウムCaWO₄(図中21.6°, 33.4°, 39.8°, 46.6°のピーク)が同定された。Ca₃WO₆, Ca₆WO₉といった他の化合物は検出されなかった。pH9では、pH8と同様の炭化タ

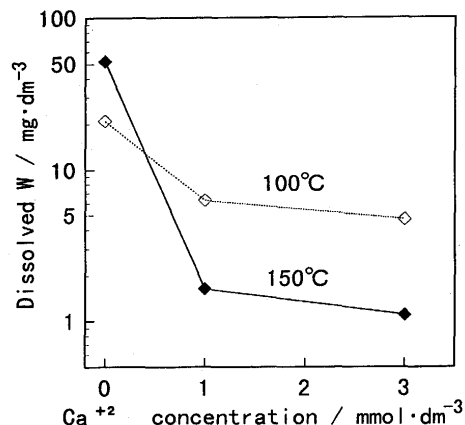
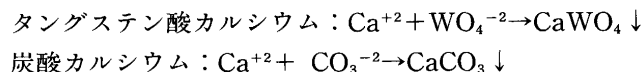


Fig. 6. Effect of Ca⁺² concentration on dissolution of W (24h, pH8.5).

ングステンとタングステン酸カルシウム以外に30.5°と31.7°に小さなピークが観測され、これは炭酸カルシウム(CaCO₃, Aragonite)と同定された。以上のEPMAとX線回折の結果より、Fig. 4の細かい結晶はタングステン酸カルシウム、粗い結晶は炭酸カルシウムであることが判明した。この結晶析出反応は、下式によると考えられる⁹⁾。



これらの化合物は共に水に難溶性であることが知られている。pH9で観察された炭酸カルシウムの析出は、pH上昇によりWCの溶解が増加したために、試験片表面の炭酸イオン(CO₃⁻²)の濃度が増加し、CaCO₃の溶解度を越えた結果生じたものと考えられる。

pH8.5, 100°Cおよび150°CでのW溶出量に及ぼすCa⁺²濃度の影響をFig. 6に示す。Ca⁺²濃度が0.001mol·dm⁻³と極めて低い場合でも、腐食抑制効果が認められた。温度の影響に関しては、Ca⁺²無添加の場合にはW溶出量は150°Cの方が大きく、これは高温ほど溶解反応が加速されたものと理解できる。しかし、Ca⁺²を添加した場合には、逆に150°Cの方がW溶出量が小さくなった。タングステン酸カルシウムの溶解度は温度上昇に従って低下することが報告されている^{9,10)}ので、150°Cの方がタングステン酸カルシウムの析出が促進されたため、溶液中へのWの溶出が減少したものと考えられる。実機の熱間加工においては、被加工材の温度は数100°Cに達するので、実機ではタングステン酸カルシウムの析出はより加速されるものと推察される。

次に、WCロール表面に形成されたタングステン酸カルシウムの被膜がロールと圧延材との間の摩擦係数にどのような影響を及ぼすかを調査した。Fig. 7にその実験装置と結果を示す。圧延材に相当する炭素鋼のディスクロールを誘導加熱で1000°Cに保持し、WCロールをディスクロールに押し付けながら回転させ、この間にpH8.5かつCa⁺²イオンを含

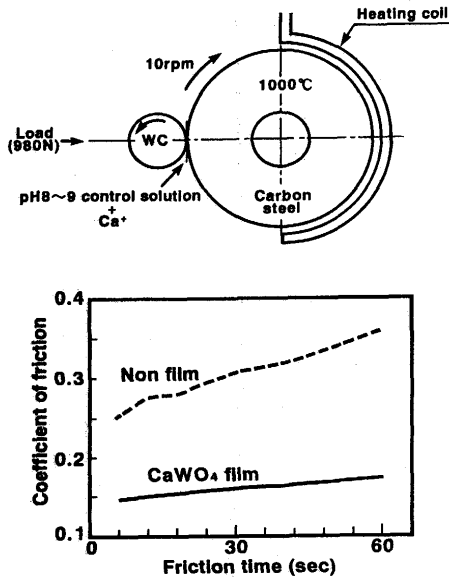


Fig. 7. Friction test result.

有する冷却水を噴射した。pH7でCa²⁺イオン無しの場合には摩擦係数μは0.25から0.4まで増加するのに対し、タングステン酸カルシウム被膜が形成される条件下では0.15から0.2と著しく低下する。腐食軽減に加えて、この摩擦係数の低下もロールの肌荒れ防止の観点からは有効であると考えられる。

一方、従来よりWCロールに代表される超硬ロールのロール冷却水のpHは、弱アルカリ性がよいと言われている^{11,12)}。

最も広く使用されているWC-Co系超硬ロールの場合、酸性側では腐食されやすく、バインダーの腐食防止の観点からpH7~8が良いとされている³⁾。その他のWC-Ni, TiC-Ni系超硬ロールにおいては、酸性側のバインダー溶解が大幅に改善されている¹¹⁾。以上の事実は、今回の腐食機構実験結果と非常に良く一致している。但し、アルカリ性側の腐食については、従来まったく検討されていなかった。

4. 実機ミルへの適用結果

Fig. 6よりCa²⁺濃度は30ppm(0.001mol・dm⁻³)で十分な腐食抑制効果があることが判明した。一方、過剰なCa²⁺添加はCaCO₃析出の原因となり、CaCO₃はFig. 4のように粗大な結晶となるためCaWO₄と異なり、摩耗腐食抑制効果が期待できないものと推定される。従って、ロール腐食摩耗抑制にはCa²⁺濃度は30ppmが適正と結論された。また、pHもアルカリ側ではpHの上昇とともにW溶出が増加し、CaCO₃析出する傾向がある(Fig. 3)ためpHが8.5が最適と結論された。これをまとめるとFig. 8のようになる。図中の斜線領域がCaWO₄の発生領域、丸印は腐食抑制の最適条件である。

この結果を当社鹿島製鉄所の小径溶接管工場(Fig. 9)において、3ロール式24スタンド・ストレッチリデューサー

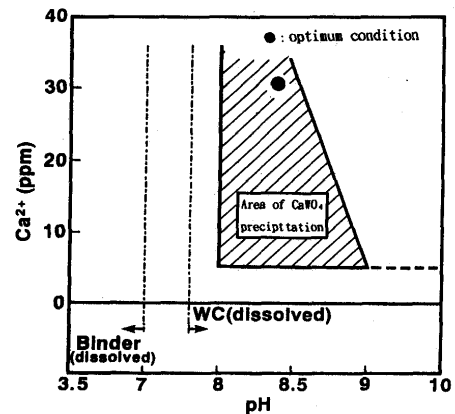


Fig. 8. Optimum condition for making CaWO₄ film.

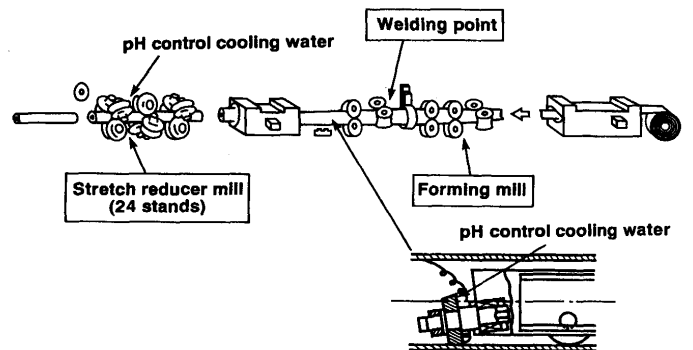


Fig. 9. Layout of hot weld tube mill.

Table 2. Hot-weld tube mill.

Main material	C: 0.07%, Si: 0.2%, Mn: 0.3%
Product size	SGP15A~SGP100A (20°~115°)
Product amount	13,000 tons/month
Welding speed	80~100m/min (Forming mill)
Rolling speed	100~400m/min (Stretch reducer mill)
Reduction rate	70~75%/24 stand (Stretch reducer mill)

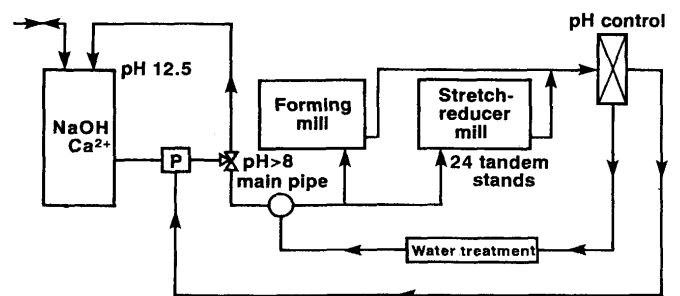


Fig. 10. Apparatus of pH control in hot weld tube mill.

ミルのWCロールとビード切削バイト用WCディスクロールに適用し、ロール寿命改善効果を調査した。

鹿島製鉄所小径溶接管工場の主要諸元をTable 2に示す。各スタンドのロール冷却水はFig.10に示すように、まず水酸化ナトリウムを用いてpH12.5に調製された水溶液を

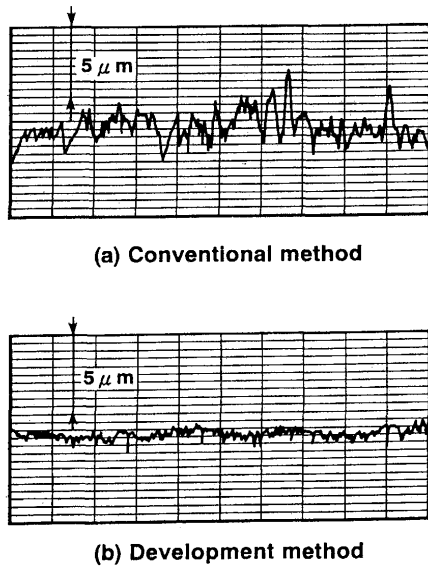


Fig. 11. Tube surface roughness after rolling 1000 tons.

タンクに貯蔵し、これをロール冷却水の本管に接続し、ストレッチレデューサーミルの各スタンドのロール冷却水のpHが8.5およびCa²⁺イオン濃度30ppmとなるように、冷却水本管への強アルカリ溶液投入量を制御している。タンクとロール冷却水本管の間はpHが12.5の強アルカリ性溶液が通過するため、腐食の観点からステンレス製の鋼管が配管として使用されている。

SGP15Aの溶接鋼管の熱間圧延において、ストレッチレデューサーミルの最終24番スタンドにおけるロールの表面粗さを従来のpH7.3の場合で比較すると、製品を1000トン圧延後において、従来平均粗さが5 μmに対し2 μmまでに改善された(Fig.11)。また、最終24番スタンドのロール寿命は、ロール組み替えを行うロール研削間の圧延量が従来のWCロールの場合、約4000トンであるのに対し、ロール冷却水pH制御とCaイオン添加により7000トン以上に改善されている(Fig. 12)。また、ビード切削に使用されるWCロールの刃先摩耗の主原因であるクラック深さも半減された(Fig.13)。

また、実機圧延においてタングステン酸カルシウム被膜の生成時間が懸念された。そこで圧延中でのWCロール表面におけるタングステン酸カルシウムの発生を確認するため、塩化スズの塩酸水溶液を呈色試薬として用いるタングステン・ブルー反応¹³⁾を利用して、タングステン酸イオンの定性分析を行った。各圧延材通過毎に、WCロール表面に呈色試薬を含浸させた濾紙を密着し、ロール表面がブルーに着色するか否かによりタングステン酸イオンの生成時期を調査した。実機ミルでのテスト結果より圧延材1本目通過後において、すでにWCロール表面にタングステン酸イオンが検出されたことから、実機でのタングステン酸イオン溶出は極めて迅速であることが確認された。

以上の結果より、WCロールを使用する3ロール式ストレ

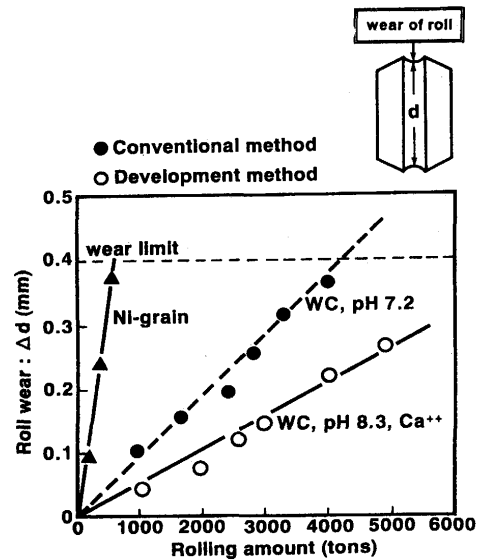


Fig. 12. Wear of WC-roll (#24 stand, SGP15A).

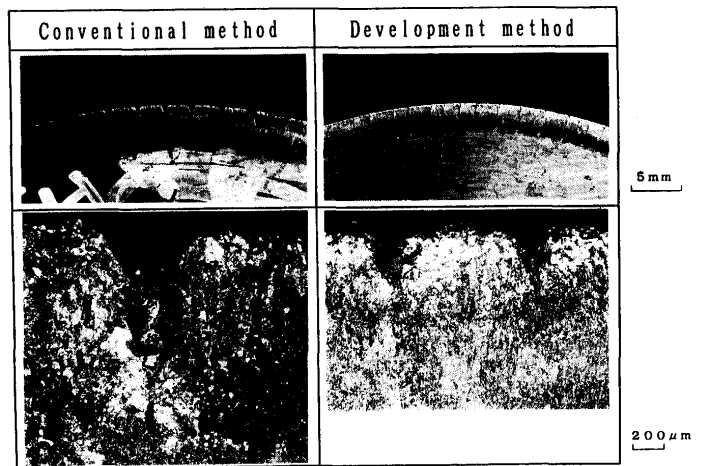


Fig. 13. Surface of WC-bite.

ッチレデューサーのWCロールの寿命は約2倍となり、ロール交換・ロール研削の頻度が半減された。また、消耗の激しいビード切削用のWCロールバイトの寿命も30%ほど改善された。

また、従来pH8以上の強アルカリ性溶液についてはロール冷却水配管の腐食が懸念されたが、設置より1年以上経過した段階でまったく問題となっていない。

5. 結論

タングステン・カーバイド含有合金ロールの高温水中腐食挙動を調査した結果、以下の知見が得られた。

(1) ロール材の腐食は、酸性でのバインダー金属の優先溶解と、アルカリ性での炭化タングステンの優先溶解との二つのモードにより進行する。

(2) バインダー金属の溶解は、pH上昇に従って低下し、

pH8以上では溶解は認められない。

(3)炭化タングステンの溶解はpHの上昇に従って増加したが、 $0.001\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ と微量の Ca^{+2} イオン添加により10分の1以下に抑制される。これは表面に生成するタングステン酸カルシウム結晶被膜の効果によると考えられる。

(4)このタングステン酸カルシウム被膜生成のためのロール冷却水の最適条件は、pH:8.5, Ca^{+2} イオン濃度:30 ppmである。

(5)WCロール表面に析出するタングステン酸カルシウム被膜は、圧延ロールバイト内における圧延材とWCロール間の摩擦係数を低減させる。

これらの結果を当社・鹿島製鉄所の小径溶接鋼管工場においてWCロールが使用されている3ロール式24スタンドのストレッチレデューサーミルに適用した。その結果、ロール冷却水のpHを制御し、かつ Ca^{+2} イオンを添加することにより、WCロールのロール摩耗量は半減された。

文 献

- 1) C.Ringas, F.P.A.Robinson, S.B.Luyckx and J.P.F. Sellschop: *Surface Engineering*, **6** (1990) 2, 194.
- 2) A.Cuddon and C.Allen: *Wear*, **153** (1992), 375.
- 3) 新林孝文, 池田三昭, 香坂岩男: *住友電気*, **123** (1983), 113.
- 4) 草場芳昭, 東 茂樹, 井澤 勝, 山本秀夫: *材料とプロセス*, **7** (1994), 435, 436.
- 5) 草場芳昭, 東 茂樹, 井澤 勝, 坪内憲治: *材料とプロセス*, **8** (1995), 483.
- 6) Y.Kusaba, S.Azuma, H.Miyuki and H.Yamamoto: U.S. Patent No.5,409, 551 (1995).
- 7) 腐食反応とその制御, 産業図書編, (1980), 83.
- 8) 高谷泰之, 富田友樹, 原田良夫: *材料*, **41** (1992) 468, 1352.
- 9) 東 茂樹, 草場芳昭: *材料と環境*, **44** (1995), 399.
- 10) *Handbook of Chemistry and Physics*, 57th, ed. by R.C.Weast, CRC Press Inc., (1976), B101.
- 11) J.Carlsson and K.Edsmar: *DER KALIBREUR*, **51** (1989), 29.
- 12) U.Kark and P.Fink: *Proc. South East Iron and Steel Institute*, (1995), 6.
- 13) 新実験化学講座9, 分析化学〔1〕日本化学会編, 丸善, (1980), 303.