

熱間圧延HSSロールの黒皮の生成と脱落機構

黄 根哲*・李 聖鶴*・李 諺植*²

Formation and Falling Mechanism of Black Oxide Layers in
High Speed Steel Rolls during Hot Strip Milling

Keun Chul HWANG, Sunghak LEE and Eonsik LEE

Synopsis : To shorten the roll transfer time and improve the surface quality of the hot-rolled products, the black oxide layers formed on the roll surface were analyzed by means of SEM, WDS and X-ray diffraction techniques, for two rolls with different W and Mo contents. The observation of the near-surface region of the HSS roll with more W and Mo additions indicated that microcracks formed in the black oxide layers on the roll surface, and easily propagated along needle-shaped M_2C type primary carbides segregated in the intercellular regions. This led to further crack growth along M_2C carbides, and then to the final falling of the black oxide layers from the roll surface. On the other hand, in the HSS roll with less W and Mo additions, the black oxide layers were hardly evident, since they were fallen off easily from the roll surface. These results were interpreted by the molybdenum addition which affected the amount of M_2C carbides and the black oxide formation, suggesting the existence of a proper molybdenum content to achieve the stable black oxide layers on the HSS roll surface.

Key words : black oxide layers ; roll ; crack ; hot mill.

1. 緒言

最近、熱間圧延工程においては、圧延製品の高級化、厳格化および高能率圧延などの要求に対応して、耐摩耗性、硬度、破壊靱性、変形抵抗、熱疲労特性などの機械的性質が普通の圧延ロールより優れた高速度鋼ロール (high speed steel roll ; HSS roll) のような先端ロールが開発され、適用されている^{1,2)}。その際、圧延製品の表面品質の改善とロール組み替え期間の延長のため、ロールの耐摩耗性、耐肌荒れ性、スポリング、折損などに大きな影響を及ぼす黒皮に対する理解が必要である。

熱間圧延において、ロールの摩耗量は黒皮の生成に伴い、低減されるが、黒皮がロール表面から剝離し、脱落すれば、ロールの肌荒れ性が悪くなり、耐摩耗性も大きく低下する³⁾。また、安定な黒皮が生じると、ロールと圧延材の間の摩擦係数が減少して、圧延荷重を低減できる利点がある。したがって、圧延過程中、ロールの黒皮を安定させることは、圧延ロールの摩耗面と熱延製品の品質面の両方に対して非常に重要である。ところが、既存の高Cr圧延ロールの表面に生じていた黒皮の主な組成相はマグネタイト (Fe_3O_4) であり、その生成機構も報告されているが⁴⁾、HSSロールの黒皮の詳細な分析はまだ行われておらず、その生成機構も明ら

かではない。HSSロールの黒皮の生成、成長、剝離脱落の機構などはマイクロ組織制御および合金成分の最適化にもつながり、圧延ロールの機械的性質に大きな影響を及ぼすので、これに対する詳細な研究が必要と考えられる。

本報告では最近開発され、実操業の現場に適用している2種類のHSSロールを対象として、黒皮の生成、成長挙動、剝離脱落現象を調べ、HSSロールの現場の使用条件を確立するための基礎データを呈示することにする。具体的には、基本的なHSSロールのマイクロ組織を分析し、ロール表面の黒皮の生成と成長の機構を調査することによって、ロールのマイクロ組織と黒皮の生成と合金元素との間の相互関連性を総合的に調べた。

2. 実験方法

本研究で用いた供試材は遠心鋳造法で製造されたA, Bの2種類の商用HSSロールであり、化学組成をTable 1に示す。ロールAはベルギーのMarchial Ketin Co.で製造され、炭化物形成元素であるW, Moの含有量が多い。ロールBは日本の日立金属(株)製であり、W, Moの含有量がAより少ない。他の合金元素の含有量はほとんど同じである。ロールAは浦項製鉄所熱延工場の仕上げスタンド前段F1ロールと

平成8年12月12日受付 平成9年3月7日受理 (Received on Dec. 12, 1996 ; Accepted on Mar. 7, 1997)

* 浦項工科大学校宇宙航空材料研究センター (Center for Advanced Aerospace Materials, Pohang University of Science and Technology, San 31 Hyoja-dong Nam-ku Pohang Kyungbuk 790-784 Korea)

* 2 産業科学技術研究所新素材研究本部 (Advanced Materials Division, Research Institute of Industrial Science and Technology)

Table 1. Chemical composition of the two HSS rolls investigated. (wt.%)

Roll	C	W	Mo	Cr	V	Si	Ni	Mn	P	S
A	2.00	6.5	4.1	5.6	4.3	0.2	1.4	0.9	0.01	0.01
B	1.95	1.7	1.7	5.5	5.2	0.8	0.9	0.4	0.02	0.02

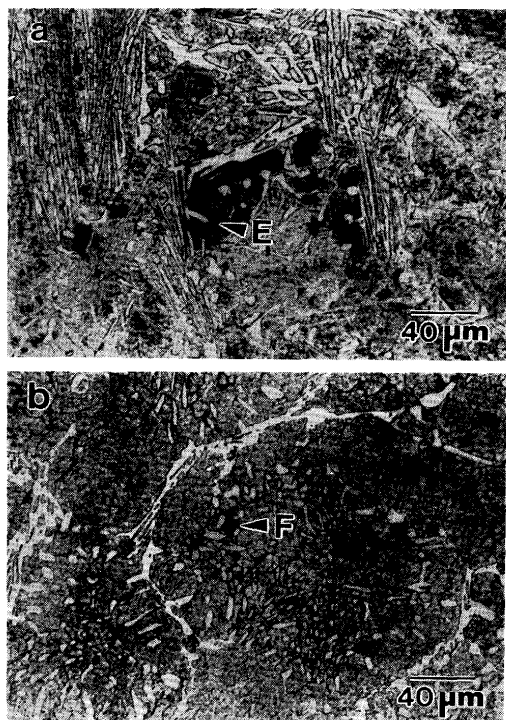


Fig. 1. Optical micrographs of (a) the A-roll and (b) the B-roll. Roll materials were etched using nital etchant.

して用いられ、総圧延トン数は156,000トンであり、スポリングが発生した時の圧延トン数は約2100トンである。これに対して、ロールBは光洋製鉄所熱延工場の仕上げスタンド前段F1ロールとして用いられ、総圧延トン数と絞り込みによるスポリングが発生した時の圧延トン数はそれぞれ36,000トン、1400トンである。

ロールの外殻部(shell)から採取した試験片を研磨し、3%ナイトール溶液中でエッチングし、光学顕微鏡と走査電子顕微鏡(SEM)でマイクロ組織を観察した。マイクロ組織中の炭化物を詳しく分析するために、炭化物の種類を色によって分けられる村上試薬(Murakami etchant)⁹⁾(3gK₃Fe(CN)₆+10gNaOH+100ml蒸留水)も使用した。また、組織写真から鑄造過程中形成されたセル(cell)の大きさおよび各種炭化物の大きさ、面積率、分布などを画像解析装置を利用して定量的に分析した。さらに、10kgの荷重でビッカース硬度を測定した。

熱間圧延した後、ロールの表面に生じた黒皮をX-ray diffractometer (XRD), Wave length dispersive spectroscopy (WDS), Energy dispersive spectroscopy (EDS)を用

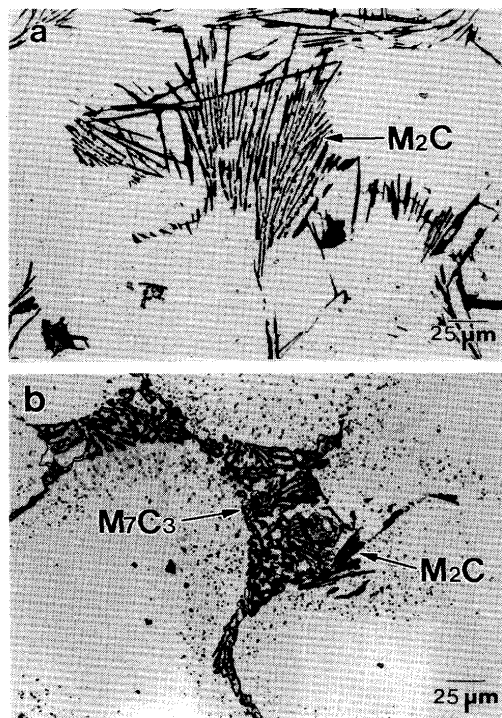


Fig. 2. Optical micrographs of (a) the A-roll and (b) the B-roll. Roll materials were etched using Murakami etchant.

Table 2. Quantitative analysis in the two HSS rolls.

Roll	Cell Size (μm)	Volume Fraction (%)			Vickers Hardness
		MC Primary Carbide	γ+M ₂ C+M ₇ C ₃ Eutectic Structure in Cell Boundary	Total	
A	91	7.2	15.5*	22.7	710
B	112	7.5	8.3	15.8	612

* M₇C₃ eutectic carbides are not found in the A-roll.

いて分析した。また、黒皮に覆われているロール材をロール軸に垂直な断面からも黒皮、マイクロクラック、各種炭化物などの観察を行った。

3. 実験結果

3.1 ミクロ組織

Fig. 1 (a)-(b)に光学顕微鏡で撮った2種類のロールのマイクロ組織の写真を示す。焼もどしマルテンサイト基地とセルの内部および境界に形成された共晶炭化物が見られた。Fig. 1 (a)-(b)に矢印で示した'E'と'F'の黒色領域はパーライトである。村上試薬を用い、セル内部のMC炭化物と基地組織をエッチングしない、セル境界に晶出された炭化物だけを腐食した組織の光学顕微鏡写真をFig. 2 (a)-(b)に示す。ロールAにはかなり多くのM₂C共晶炭化物、ロールBにはM₇C₃とM₂Cの混じり合った共晶炭化物がセルの境界に現れる。

セルの大きさと各種の炭化物の定量分析および硬度測定の結果をTable 2に示す。セルの大きさはロールAが91μm、

ロールBが $112\mu\text{m}$ である。MC炭化物の面積率はほぼ7%で、2種類のロールでほぼ同じであるが、ロールAはFig. 2 (a)に示したように M_2C 炭化物の量が多いので、全体に炭化物の量はロールBより多い。このような炭化物の量の差異によってロールAの硬度値はロールBより大きくなることが分かる。

3・2 表面黒皮の分析

Fig. 3にSEMで観察したロールAの断面の写真を示す。試験片の上面の深い灰色の領域は黒皮であり、鋸歯状にロールの表面に分布する。しかも、ロールの表面部には熱間圧延熱疲労の繰り返しの作用でマトリックスの一部が脱落するところも見られる (Fig. 3の'H'領域)。この部位からク

ラックがロール胴部の奥に進むのみでなく、圧延の逆方向にも伸びていることが認められる。また、多くの M_2C 炭化物およびMC炭化物が見られる。ほとんどのMC炭化物の形態は丸型であるが、 M_2C 炭化物は針状なので、クラックはこの M_2C 炭化物に沿って伸びていることが観察される。ロール表面の黒皮をX線回折法、WDS、EDSで調べた結果をFig. 4 (a)-(d)に示す。Fig. 4 (a)のX線回折ピークを見ると、黒皮は鉄酸化物であり、主な組成相が Fe_3O_4 である。Fig. 4 (b)のWDSの結果によっても黒皮は酸素を多く含む酸化物であることが分かる。Fig. 4 (c)に示すEDSの分析結果を見ると、主に鉄酸化物であるが、もとの基地組織のEDSピ



Fig. 3. SEM micrograph of the near-surface region of the sectioned A-roll specimen, showing black oxide layer, coarse carbides, and cracks.

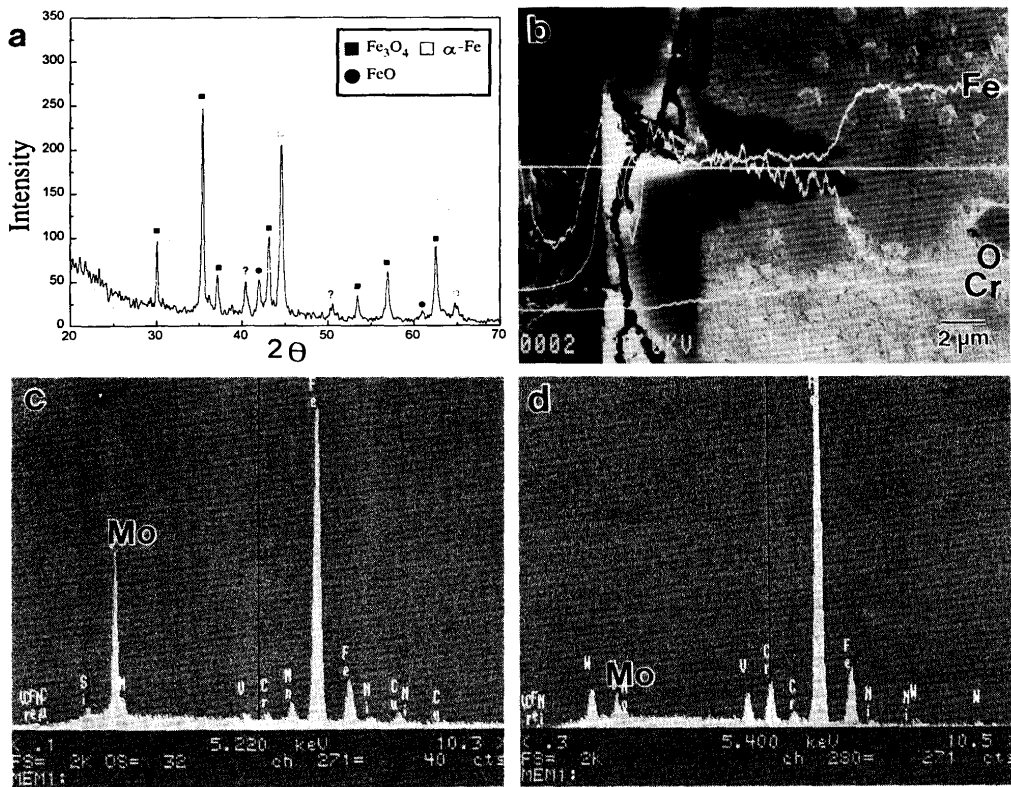


Fig. 4. (a) X-Ray diffraction peaks, (b) WDS spectra, and (c) EDS spectra of the black oxide layer for the A-roll. (d) is EDS spectra of the matrix structure, and is compared with (c).

ーク (Fig. 4 (d)) に比べてみると, Moが多く検出された。したがって, ロールAの黒皮はMoを含む $(\text{Fe}, \text{Mo})_3\text{O}_4$ であることが確かめられた。このMoは Fe_3O_4 の結晶構造を変化させず鉄元素と置換して存在すると判断される。Fig. 5 (a)-(b)に黒皮に覆われているロールAの表面性状を示す。表面には多くのクラックが観察され, 場所によって, 深く大きなクラックによりロール材が剥離したところも見られる (Fig. 5 (a)のI領域)。このような剥離脱落した部位の付近には, 圧延材との摩擦により黒皮が削られて, セル境界に晶出した M_2C 炭化物 (矢印) が認められる。またFig. 5 (a)に示した黒皮表面と異なるものも見られ, その模様をFig. 5 (b)に示す。黒皮の表面に流星状の疵が存在し, 多くの流星疵の真ん中には白い粒子が観察できる (矢印)。これらの白粒子を調べるために, 粒子が現れていた断面のSEM写真をFig. 6 (a)に示すが, 白い粒子はMC炭化物であり, その上部で表面黒皮が脱落していることが認められる。この現象が発生するのは圧延過程における熱衝撃と圧延荷重によって, ロール全体の表面を覆っている高硬度の黒皮 $(\text{Fe}, \text{Mo})_3\text{O}_4$ にマイクロクラックが生じ, 黒皮が局部的に脱落し, 基地にあるMC炭化物 (Fig. 5 (b)の白い粒子) が現れることからである。また, ロールの表面を研磨し, 表面部を少し削いてみると, 黒皮が網状 (network) の形態で互いに関連していることがFig. 6 (b)に観察される。この網状の黒皮はFig. 3に示した鋸歯状の黒皮がロール表面から観察されたものであり, ある網状の黒皮の中には矢印で示したように微細なクラックも存在する。

ところで, ロールBの黒皮生成挙動はロールAとだいぶ異

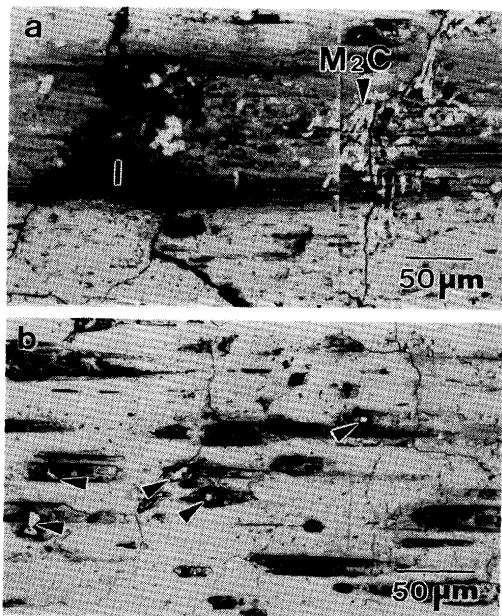


Fig. 5. Optical micrographs of the A-roll surface, showing (a) fallen-off parts, surface cracks, and M_2C carbides and (b) MC carbides and scale marks. Not etched.

なる。Fig. 7 (a)にロールBの表面性状を示す。図中の白い粒子はMC炭化物, 灰色の領域は黒皮, 黒いところは黒皮が生成した後, 剥離した領域である。ロールBの表面には黒皮があまり観察されない。これは黒皮が多少生成しても熱間圧延過程中, 落ちやすくて安定した黒皮が生成しにくいと考えられる。そのほかに, Fig. 7 (b)の矢印で示すように多くの黒点が見られる。ロールの表面を少し研磨して, SEMで観察した写真をFig. 7 (c)に示す。その結果, 研磨しても黒点はそのままだけに残存し, すなわち, ロールの内部まで存在していることが分かった。これらの黒点の化学組成をEDSで調べた結果をFig. 7 (d)に示す。Ca, Pなどの元素が多く検出されるので, これらはCa, Pなどを多く含む異物であることが明らかである。このような異物が生成するのは熱間圧延の冷却水に含有された防食剤であるUnifilm W-208 H (主な成分; phosphonate (Ca_3PO_4)) がロール材と反応したためと判断できる。異物のある断面をSEMで観察した結果をFig. 8に示す。この結果から, 腐食がロールの内部まで進行していることが認められる。

4. 考察

HSS系圧延ロール材の熱処理したマイクロ組織は焼きもどしマルテンサイトの基地組織, MC炭化物, M_2C と M_7C_3 炭

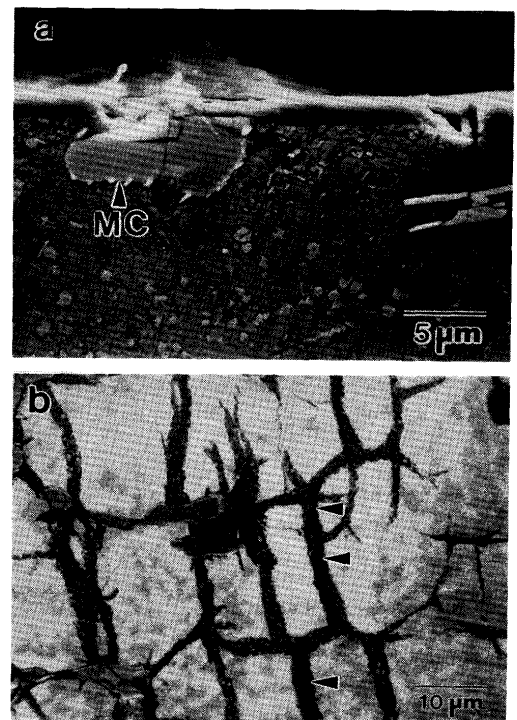


Fig. 6. (a) SEM micrograph of the surface region of the sectioned A-roll specimen, showing separation of black oxide layer on the top of the MC type carbide. (b) SEM micrograph taken after lightly polishing and etching the roll surface, showing networks of black oxide layers and microcracks.

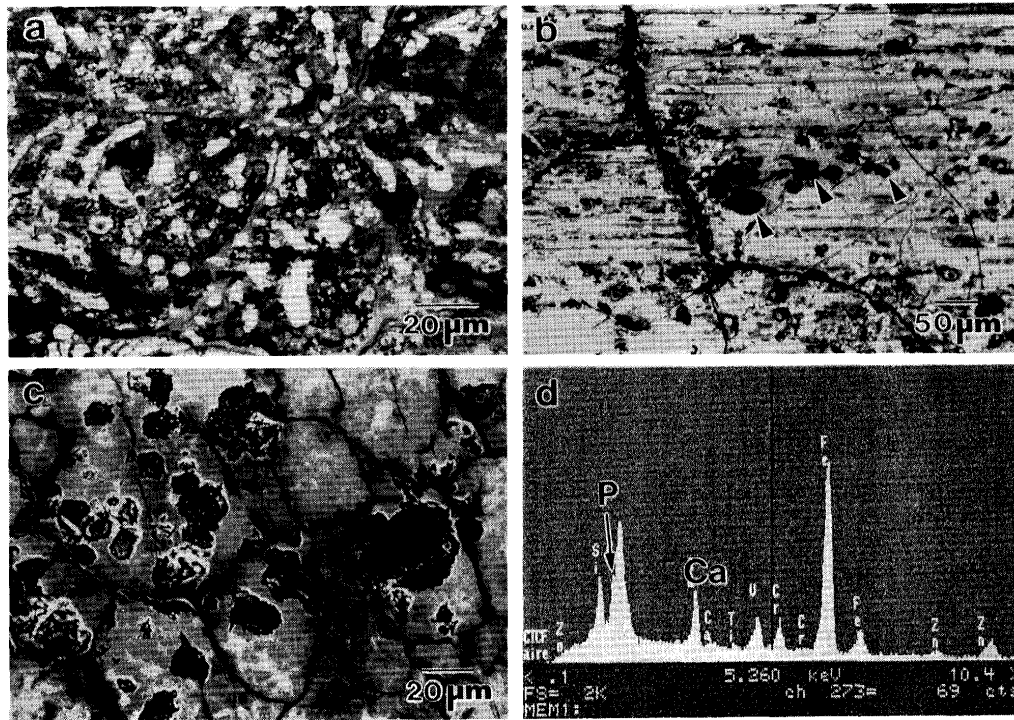


Fig. 7. (a)-(b) Optical micrographs (not etched) of the B-roll surface, showing black oxide layers, coarse carbides, cracks and black spots (as indicated by arrows in (b)). (c) and (d) are the SEM micrograph taken after lightly polishing the roll surface and EDS spectra of the black spots in (b), respectively.

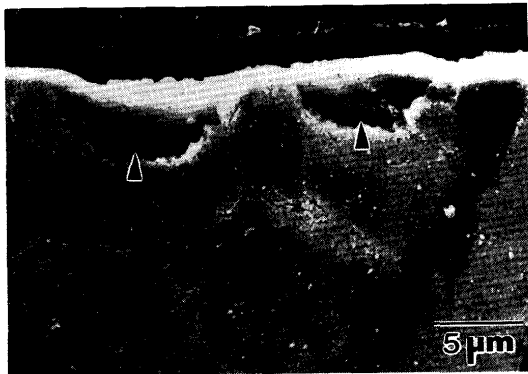


Fig. 8. SEM micrograph of the surface region of the sectioned B-roll specimen, showing infiltration of the corrosion compounds (black spots in Fig. 7 (b)) into the interior of the roll.

化物、基地のなかに分布する微細な円型の炭化物などからなっていて、非常に複雑な様相を呈する。このようなHSSロール材の表面に関しては、圧延過程に生ずる黒皮の生成および成長挙動もきわめて複雑なので、この研究では、これらをマイクロ組織と結び付け、多方面の調査によってロール材の黒皮安定化の方法を検討した。さきに、Fig. 3に示したようにロールAの表面部の黒皮とクラックをSEMで観察した結果により、黒皮はロール材の表面に約5~10 μm 厚さの鋸歯の形態で生じることが明らかとなった。いままで知られている黒皮の生成および成長機構には1)ロール表面の酸化説⁴⁾、2)圧延材のスケールの付着説⁹⁾、3)高温腐食

生成物の付着説⁷⁾などがあつたが、これらもロールの材質、圧延条件、圧延素材によって異なることが分かる。熱間圧延過程中、ロール材表面の温度は約500°C~600°Cほどまで上昇すると報告されており^{8,9)}、また、ロールと圧延材の間に大気と冷却水も存在するため、このような複雑な圧延雰囲気中、圧延材のスケールあるいは高温腐食生成物がロール表面に付着することができる。しかし、この研究におけるロールAの表面に生成した黒皮の調査結果(Fig. 4 (a)-(d))から、黒皮は鋸歯状でロールの奥に入って、Moなどの合金元素を含む(Fe, Mo)₃O₄であることが明らかになり、したがって、圧延材から起因するスケールや圧延の時にロールと圧延材の間に形成された高温腐食生成物ではなく、高温、高応力、大気、水蒸気などの混合条件の中でロール自身が酸化されて生成したものと判断できる。

熱間圧延の進行に伴い一定の厚さに成長した黒皮は、ロール材の基地である焼もどしマルテンサイトより固いため¹⁰⁾、圧延荷重の繰り返しの作用でマイクロクラックが生じ始める。この微細なクラックは周囲に固く脆い炭化物、とくに、M₂C炭化物が存在する場合、M₂C炭化物に沿ってロールの内部まで進展する。これはM₂C炭化物はその形態が針状で、セルの境界に集まるので、圧延荷重と熱疲労応力の複合作用で容易に破壊されるからである。これに対して、丸型のMC炭化物は全般的に分離状態で存在するので、この所でクラックは形成されにくい。しかも、ロール表面の付近にM₂C炭化物が多い場合には、圧延材から受けるヘルツ応力の作用でクラックがロールの内部に進展するだけでなく、ロー

ル表面の下で圧延の逆方向へ進展することも多い。このように伝播するクラックはつぎの垂直なクラックと接すると、ロール材が局部的に剝離脱落していくようになる。これより、ロール表面に生じる黒皮が剝離する過程は1)酸化によるロール表面の黒皮の生成、2)表面黒皮中のマイクロクラックの生成、3)針状 M_2C 炭化物に沿ったマイクロクラックの伝播、4)大きなクラックへの成長、5)ロールの表面下での圧延の逆方向への進展、6)ロール表面部の剝離脱落、とまとめられる。

さらに、Fig. 4 (c)に示したようにロールAの黒皮の中に多くのMoが検出されることから、Mo量の多いロール材に黒皮がより生成しやすいことが分かった。したがって、黒皮が生じやすく、安定させるためには、ロール材のMo量を増加することが有効と考えられるが、Mo量を5%以上にすると、針状の M_2C 炭化物が多く形成されるので、破壊靱性、熱疲労特性などが逆に大きく低下する弊害がある。

ロールAに比べて、WとMoの含有量が低いロールBには黒皮がほとんど認められない。これは熱間圧延過程中、黒皮が容易に剝離するためと考えられる。このロール材では黒皮が安定に生成されず剝離しやすいことから、ロールの肌荒れ性が悪くなる上、冷却水に含まれた防食剤によりロール材の表面に多くの異物、すなわち、腐食生成物が生成して、ロール表面の肌荒れ性がいっそう悪くなる。このような点状の異物はロールAにはほとんど認められない。これはロールB材がCa, Pなどの元素と結合しやすく、ロールA材より腐食が生じやすいためと推測される。

以上の研究結果によって、2種類のロール材は黒皮の生成、成長および安定により効果が得られないことが明らかになった。これはロールAの場合、黒皮が比較的厚く生成して安定化されたが、WとMoの量が過多のため、クラックの成長、伝播に容易な針状の M_2C 炭化物が多く形成され、ロール表層の剝離およびロール胴部の機械的特性が低下するためである。ロールBの場合、黒皮が剝離されやすいので、ロールAと同じく、肌荒れ性は悪くなる。したがって、HSSロール材に含有する合金元素の中で、Moは黒皮の生成挙動にもっとも重要な役割を果たす元素である。しかし、これらの合金元素の役割に対する結論はまだ明らかではない。その理由はただ2種類のHSSロール材だけで黒皮の分析が十分ではなく、しかも、Moが黒皮の生成に悪い影響を及ぼす結果も¹¹⁾報告されている。以上のように、HSSロール材の黒皮分析はHSSロールの現場の採用に極めて重要な意味を持つことから、さまざまなロール材の黒皮分析、ロール材の酸化実験および黒皮生成実験などを通じて、合金元素、炭化物の形態および分布様相、マイクロ組織と結びつけた破壊特性および熱疲労機構の研究をこれからも継続する予定である。

5. 結言

2種類のHSSロールについて、表面で生じた黒皮を分析し、その生成と成長機構を調べた。その結果を以下に示す。

(1) 2種類のHSSロール材は、基地組織である焼もどしマルテンサイトと凝固の時に生じる丸型のMC炭化物からなった。WとMoの含有量が多いロールAには針状の M_2C 炭化物、WとMo量が少ないロールBには M_2C と M_7C_3 の混合された炭化物がセルの境界に認められた。

(2) ロールAの黒皮は鋸歯状でロールの奥に進展し、Moを多く含む $(Fe, Mo)_3O_4$ を主な組成相とする酸化物であった。この結果から、高温、高応力、大気、水蒸気が混合された条件でロール自身が酸化されて、黒皮が生じることが明らかになった。

(3) ロールの表面からの黒皮の剝離脱落の過程は、ロールの表面に黒皮が生成、黒皮にマイクロクラックが生成、針状の M_2C 炭化物に沿って伝播、大きなクラックに成長、ロール表面の下で圧延の逆方向に沿ってクラックが伝播、表面部の黒皮の脱落の順に起こる。

(4) ロールAの黒皮に多くのMoが検出されたことから、Moが黒皮の生成および安定化により影響を及ぼすことが分かった。しかし、Moが多くなると針状の M_2C 炭化物がセルの境界で大量に形成されるので、破壊特性、熱疲労特性などのロールの機械的特性が低下する。それで、Moは黒皮の生成挙動にもっとも重要な役割を果たす元素であると考えられる。

この研究は科学技術庁中核課題の支援をいただき、これに対して、感謝いたします。また、実験に用いたHSSロールの素材の提供および実験結果の解析に多くのご助力をいただいた江元産業(株)の韓熙昇付社長、丁炳日部長、李熙春課長に感謝の意を表します。

文 献

- 1) J.C.Werquin and J.C.Cailand: Roll for the Metal Working Industries, ed. by R.B.Corbett, Iron and Steel Society, (1990), 55.
- 2) W.M.Betts and H.L.Baxter: Roll for the Metal Working Industries, ed. by R.B.Corbett, Iron and Steel Society, (1990), 23.
- 3) 牟田 徹, 大貫 輝, 増田一郎, 任保秀司: 鉄と鋼, **61** (1975), S281.
- 4) 添野 浩, 玉村建雄, 赤堀公彦, 末永 允, 田中守通: 日立評論, **50** (1968), 553.
- 5) L.A.Dobrzanski: Steel Res., **57** (1986), 37.
- 6) C.E.Peterson: Iron Steel Eng., **33** (1956)12, 98.
- 7) 関本靖裕, 田中守通, 吉村忠良: 鉄と鋼, **61** (1975), 869.
- 8) D.M.Parke and J.L.Baker: Iron Steel Eng., **53** (1972)12, 83.
- 9) 奥本武臣, 新山英輔: 鉄と鋼, **50** (1964), 599.
- 10) 白岩俊男, 松野二三郎, 田頭 一: 鉄と鋼, **57** (1971), 823.
- 11) 荒谷省一, 内田 秀, 山本普康, 阿高松男: 材料とプロセス, **4** (1991), 1570.