

鋼片加熱炉用 炉床材料

平石 久志*・小林 俊郎*²

Materials for Skid Rails in Slab Reheating Furnace

Hisashi HIRAISHI and Toshiro KOBAYASHI

Key words : heating ; casting ; ceramics ; composite material ; steel for elevated temperature service ; superalloy ; precipitation ; oxidation ; physical property ; strength.

1. はじめに

我が国鉄鋼業は、戦後、工業立国の基幹産業として、(1)臨海一貫製鉄所として大規模な設備投資、(2)短期間の積極的技術導入およびその改造・開発、(3)大型化・高速化を中心としての技術開発を柱に拡大を続けてきた。その結果、コスト・品質両面にわたって世界をリードし、基幹産業として日本の産業発展に貢献した¹⁾。

圧延分野がこの間に取り組んだ主要な技術課題は、プロセス間の同期化、連続化技術、高精度圧延技術および材質面を主体とした製品の高度化技術であり、鋼片の低温抽出や鋼片温度差(スキッドマーク)を吸収する加熱温度制御、熱間装入圧延、直送圧延技術などの開発が進められた²⁾。これらの結果として、我が国、熱延薄板の燃料原単位は全ミル平均でも25万kcal/tを下回るレベルになった。一方、圧延および加工技術の高速化は、生産性、経済性とあいまって鉄鋼業はじめ各種金属産業などの素材産業はもとより、これらの素材を使用する自動車工業その他の生産加工産業にとっても極めて重要な課題であった。ホットストリップミルの場合を見ると、1926年に始まったバトラー工場の最終速度は500m/min程度であり、1941年の八幡まではあまり大きな変化はないが、1971年になると1600m/minを越える高速化が進み、これらの高速化に対応して、1969年から加熱炉の連続化が加速された³⁾。水島製鉄所は熱間圧延工場に、1970年、西独のコッパース社より、大型連続加熱炉を導入、水冷スキッドビームと炉床レールとの間に断熱材を装備したホットスキッドタイプのプッシャー炉の操業を開始した⁴⁾。その結果ホットストリップミルの圧延速度は1400m/minを

越え、1979年には、180t/hから200t/hの高効率化を達成した。

この鋼片加熱炉の炉床材料には、“the Centre National de Recherches Metallurgiques, Liege, Belgium”開発の30Cr-50Co-Fe系合金(UMCo50)が輸入されたが、973~1543Kの使用環境において早期破損の問題を有していた⁵⁾。しかし、この材料についての研究報告はすくなく、国内では殆ど発表されていないのが現状であり、この材料に替わる新材の開発と国産化が大きな課題であった。一方、近年の需要家のニーズの高度化、多様化や品質、コスト競争力向上に対して、品質的に、従来のプッシャー炉での生産対応が困難となり、1967年頃から省エネルギー型ウオーキングビーム炉への切替の検討が開始された⁶⁾。

当初、このウオーキングビーム炉用炉床材料には、Cr-Ni-Fe系合金が採用されたが、高温強度等の点から、炉床レール高さに限界があり(限界高さ60~80mm)⁷⁾、このため被加熱鋼片には、スキッドマークと呼ばれる低温部が発生し、圧延製品の板厚および板厚寸法精度と熱源単位に悪影響を及ぼす問題を有しており、前述のスラブの温度差を吸収する加熱制御、熱間装入技術などの開発および省エネルギー型ウオーキングビーム炉への切替のためには、高温高強度を有する耐熱合金の開発が急務とされた。

一方、1984年頃より、ウオーキングビーム化への改造とあいまって、さらにスラブ品質の高級化、多様化の要請が強まり、スキッドマークの大幅な低減のために、1523~1573Kで使用しうる超耐熱高強度合金の開発が要請された⁸⁾。近年、鉄鋼の生産設備体制の再編の動きは、低合金からステンレス材料までを、高品質で生産性よく処理しうる弾力的な生産体制の志向が強まり、よりスキッドマーク低減を目指す

平成4年7月8日受付 平成4年9月4日受理 (Received on July 8, 1992; Accepted on Sep. 4, 1992) (依頼技術資料)

* (株)クボタ 鋳鋼研究部部長 (Steel Casting R & D Dept., KUBOTA Corporation, 1-1-1 Nakamiyaoike Hirakata 573)

* 2 豊橋技術科学大学教授 (Toyohashi University of Technology)

した多機能型ウォーキングビーム炉の要請が高まってきた。

これまでこのような要請に応えるため、銅片加熱炉用炉床材料面で種々の研究開発が鋭意進められてきた。本稿では、銅片加熱炉用炉床材料に要求される特性、炉床材料の開発の変遷、実用銅片加熱炉用炉床材料とその特性および炉床材料開発の現状と課題を中心に述べてみたい。

2. 銅片加熱炉用炉床材料に要求される特性

連続加熱炉の型式としては、主にプッシャー炉とウォーキングビーム炉に大別される⁹⁾。連続加熱炉は、被加熱材(銅片)を炉の端から装入し、他端から抽出して炉内移送中に所要圧延温度に加熱する炉で、初期は比較的寸法の揃った鋼材の加熱に適するものであったが、最近サイジングミルの開発により、乱尺スラブの処理が出来るようになっている。スラブの炉内移送は、スラブが炉内の固定レールを滑るプッシャー式、スラブを載せた炉床レールが駆動するウォーキングビーム式があり、いずれも多量生産に適し、操業にフレキシビリティがある。

ウォーキングビーム炉の駆動原理は、水冷固定レール上のスラブが、水冷可動炉床レールの上昇、前進、下降、後退の矩形運動の繰り返しにより、1行程ずつレール上を駆動することなく炉内を前進し、抽出端に達した後、通常エキストラクターでテーブル上に抽出される。このとき、スラブは水冷レールよりの影響によりスキッドマークと呼ばれる低温部が発生する。このスキッドマークは、製品寸法、表面性状、加熱炉燃料コストアップ並びに生産性等へ悪影響を及ぼすので、この低減は加熱炉の重要課題の一つである¹⁰⁾。Fig. 1 にスラブ品質におよぼすスキッドマークの影響を示す。

スキッドマークの問題点を小さくするには、水冷ビームからの水冷の影響を少なくすることであり、そのためには、炉床レールの背の高さを極力大きくする必要がある¹¹⁾。Fig. 2 にスラブ加熱炉のスラブとスキッドビームおよび炉床レ

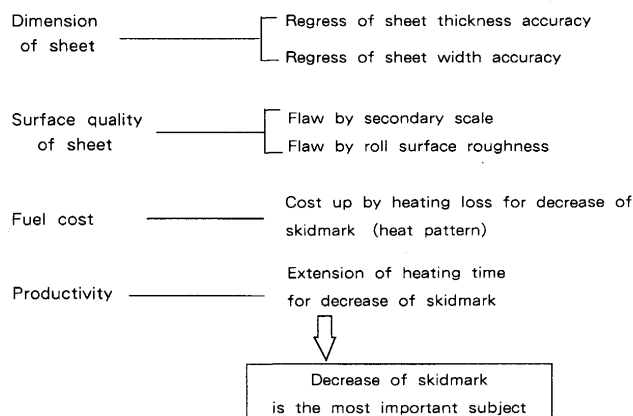


Fig. 1. Influence of skid mark on a quality of the slab.

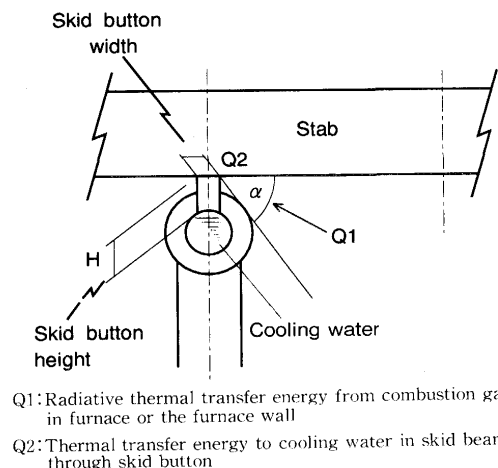


Fig. 2. Schematic view of slab contact with skid button in a reheating furnace.

ールの位置関係を示すが、炉内燃焼ガスおよび炉壁からの放射伝熱量 (Q_1) は、スキッドビームに遮られ、ビームに近づく程角度 (α) が小さくなり、遮られる割合(シャドウ)が増加し Q_1 は小さくなる。またレールとの接触部は、レールを介して、スキッドビーム冷却水への伝熱量 (Q_2) により冷却される。これらの原因により、スラブ下面のレール接触部は、低温となる。したがってこのスキッドマークを低減するためには、その発生機構から、炉床レール形状は、(1) シャドウを小さくし、放射伝熱量 Q_1 を増加させるためには、レール高さ H を高くする。

(2) 接触伝熱量 Q_2 を小さくするために、レールの幅を小さくする。また、レールの高さが高くなれば、その頂部温度が上昇し、これによっても接触熱伝導 Q_2 は小さくなる。しかしながら、いずれの場合もレール頂部温度が上昇することになり、炉床レール材料には過酷な負荷となるので、より高温強度の高い材料が要請される。したがって、炉床材料に要求される特性は、それぞれ次の様に整理される。

(1) 金属材料にたいしては、頂部温度1523K、レール高さ150-160mm。

セラミックス複合金属にたいしては、頂部温度1573K、レール高さ200mm。

セラミックスにたいしては、頂部温度1623K、レール高さ160mmで使用可能な材料。

(2) 耐久性の点から、高温圧縮強度、耐酸化性、耐割れ性(静的、動的機械負荷、熱負荷)、耐スケール反応性ならびに長時間組織の安定性などが優れていることが挙げられる。

3. 銅片加熱炉用炉床材料

3.1 炉床材料の開発の変遷

1章で述べたように銅片加熱炉の変遷の歴史は長く、この間プッシャー炉からウォーキングビーム炉への転換、その後のウォーキングビーム炉の各種改造等による省エネ

ギー、高効率化、高品質化および加熱炉の多機能志向化等による要請に応えるために、炉床材料の研究開発が鋭意進められてきた。開発された炉床材料もCr-Ni-Fe系合金からCo基合金^{12)~14)}、セラミックス複合金属¹⁵⁾¹⁶⁾およびセラミックス^{17)~19)}までその種類は多い。炉床用耐熱合金の改良、開発状況をみると、炉床レール頂部での炉床材料の耐用限界温度が、大略Fig. 3のように推移してきている。すなわち、1960年後半まではCr-Ni-Fe系合金が主流であったが、1970年初めにCo基鋳造合金(UMCo50)がヨーロッパより導入されたことで⁴⁾、炉床材料の限界温度が飛躍的に向上した。ところが、この合金は873~1323K温度域での長時間使用で靱性の急激低下を起し、難溶接性²⁰⁾の点でこの材料の国産化と並行して、Cr-Co-Ni-Fe系合金の開発がウォーキングビーム炉用材料を中心に展開された。その結果、1983年には耐用限界温度1473~1523Kが可能となった。

各社が開発した代表的な材料をTable 1に示す。表に示した以外にも数多く開発されているが、その後の研究や使用実績が群を抜いている材料は、Cr-Co-Fe系の30Cr-50Co-Fe系合金と、Cr-Co-Ni-Fe系の27Cr-40Co-17Ni-Fe系合金の2タイプに代表される。前者はプッシャータイプ炉、後者はウォーキングビーム炉に使用されている。これらの

Table 1. Materials for skid rail in slab reheating furnace.

Cr-Ni-Fe System
25Cr-12~20Ni-Fe (SCH ¹⁾ 13, SCH22)
29Cr-25~30Ni-Fe (KHR ²⁾ 25N, HRC ³⁾ 3025, YH ⁴⁾ 28-30Si, K ⁵⁾ 89)
Cr-Co-Fe System
30Cr-50Co-Fe (UMCo50 ⁶⁾ , KHR50CM, HRC50, MORE5)
Cr-Co-Ni-Fe System
30Cr-2Co-25Ni-Fe (K63A)
27Cr-4Co-35Ni-Fe (KHRCM3)
30Cr-10Co-25Ni-Fe (HRC3025M)
28Cr-12Co-28Ni-Fe (YH28-28Si)
27Cr-19Co-19Ni-Fe (KHR20CM)
27Cr-40Co-17Ni-Fe (KHR40CM, HRC234)

- Note
- 1) SCH : JIS specification
 - 2) KHR : Kubota Co.
 - 3) HRC : HITACHI METAL Co.
 - 4) YH : YONAGO STEEL MAKING Co.
 - 5) K : MITSUBISHI METAL Co.
 - 6) UMCo : MITSUBISHI METAL Co.

炉床材料の適用による炉床レール背高さの変遷をFig. 4に示す。新しい炉床材料の開発とその実用化が、炉床背高さを、初期の60~80mmから150mmの設計を可能にし、鋼片のスキッドマークの大幅な低減を可能にした。

新しい製造技術の開発にも力が注がれ、1980年頃には、AOD溶解法が廃却材の再使用に適用され、これにより経済性への配慮が可能となり、また品質の安定性が一段と向上した。1986年頃には、スキッドマークの大幅な低減の要請に応えるため、加熱負荷増大による高温での極限環境に長時間耐え得る材料を実現するための一つとして、セラミックス複合金属溶製技術が実用化され²¹⁾²²⁾、新しい設計技術よりなる炉床レールの製造が可能となり、1593K炉床レール背高さ200mmまでの耐用限界温度を実現させた²³⁾。さらに、1989年にはより高い耐熱性と耐久性の要請を受けて、粉末冶金技術を適用した材料が開発され、一部実用化されるようになった²⁴⁾。

最近では、1970年代後半に開発された酸化物分散強化型合金(ODS)²⁵⁾、セラミックス粒子分散耐熱合金²⁶⁾ならびに高融点耐熱金属²⁷⁾等の研究が活発に進められている。

3・2 Co基合金

3・1節で述べたように、Co基合金としては、Cr-Co-Fe系

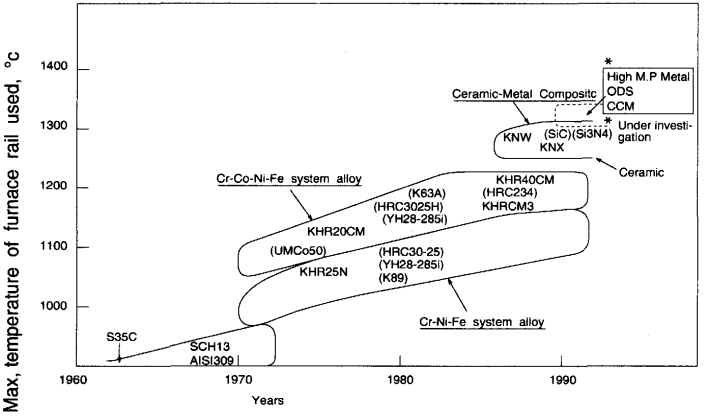


Fig. 3. Developmental progress of materials for skid rail in walking beam type slab reheating furnace. (Typical composition of each material is given in Table 1.)

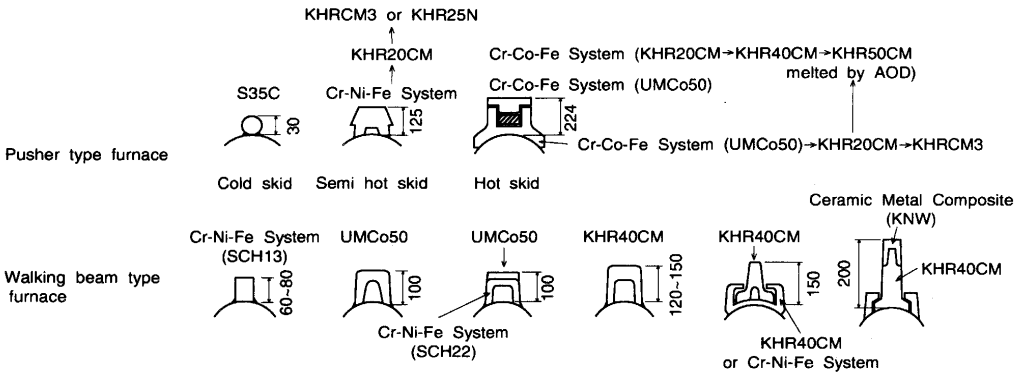


Fig. 4. Schematic view of height ($\times 10^{-3}$ m) of a skid rail with developmental progress of metals.

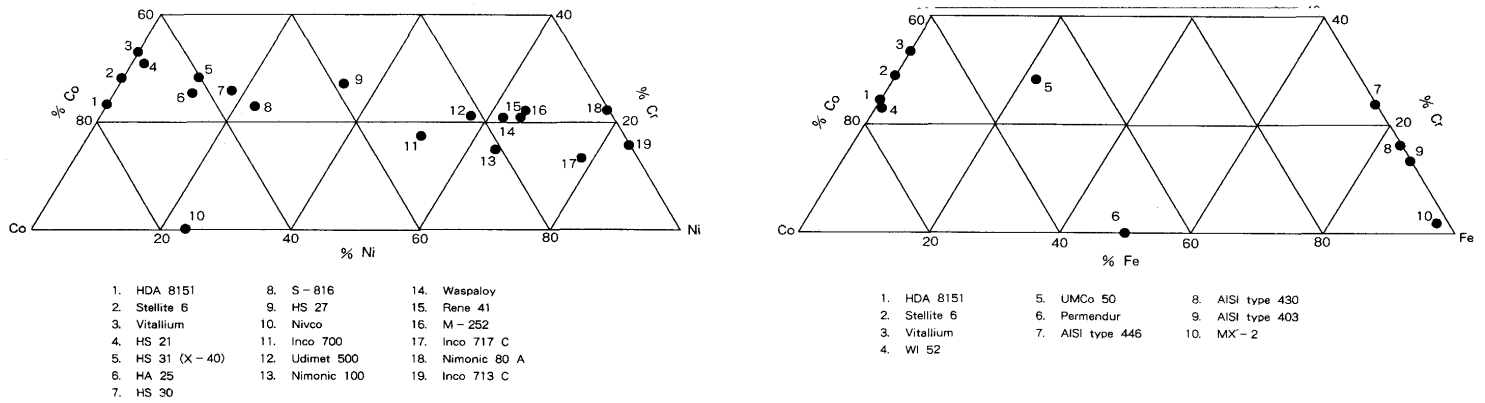


Fig. 5. Commercial alloys based on iron, nickel, cobalt and chromium, and their location in ternary Ni-Cr-Co and Co-Cr-Fe diagrams.

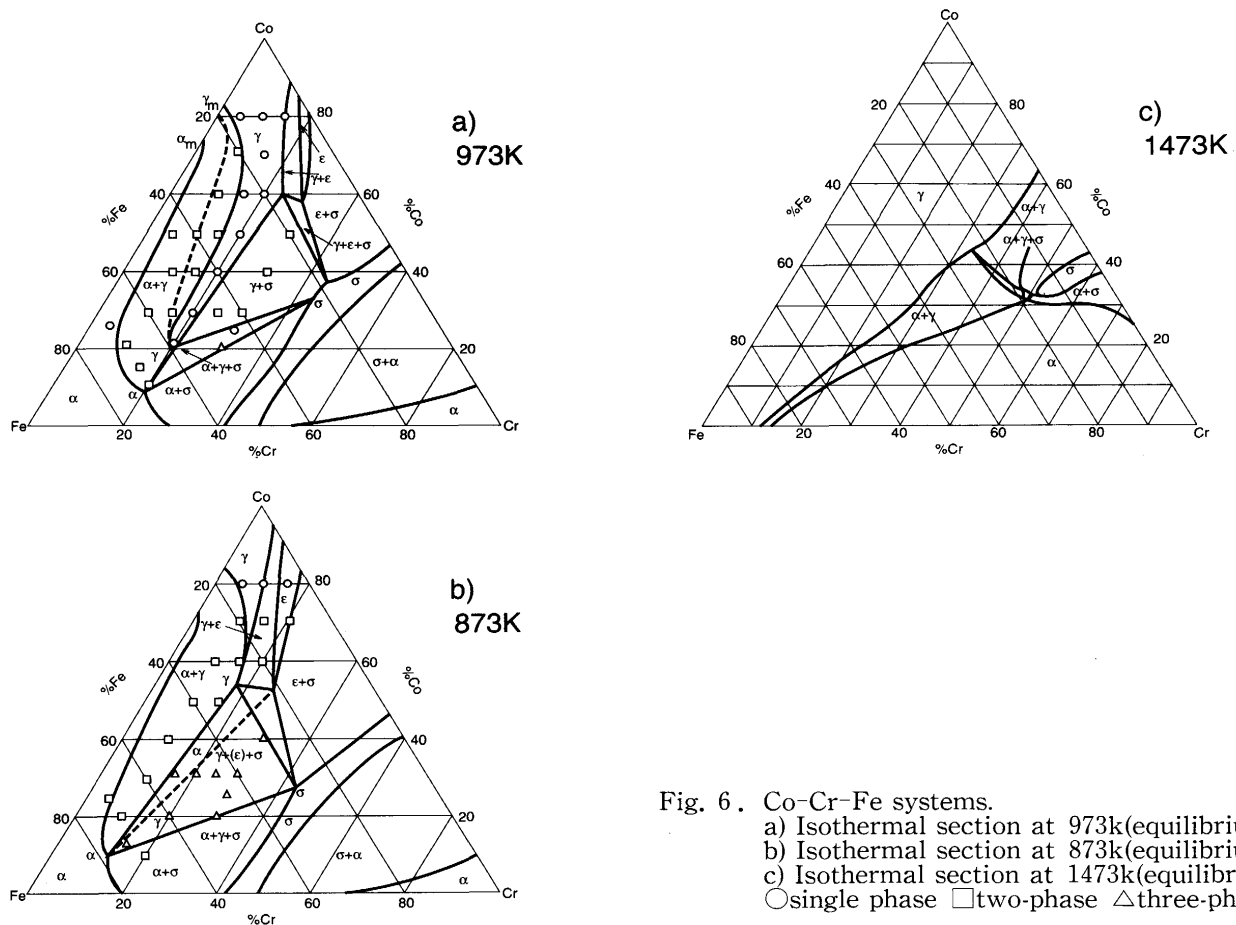


Fig. 6. Co-Cr-Fe systems.
a) Isothermal section at 973K(equilibrium)
b) Isothermal section at 873K(equilibrium)
c) Isothermal section at 1473K(equilibrium)
○single phase □two-phase △three-phase

合金とCr-Co-Ni-Fe系合金が多数実用化されてきたが、ここではその中で現在まで群を抜く使用実績を有する代表的材料として、プッシャー炉用の30Cr-50Co-Fe系合金とウォーキングビーム炉用の27Cr-40Co-17Ni-Fe系合金について述べる。

3・2・1 30Cr-50Co-Fe系合金

(1) 組織

30Cr-50Co-Fe系合金は、Fig. 5²⁸⁾に示すようにCr-Co-Fe系中のNo. 5のUMCo50で、従来材の系統に属さない材料である。

この合金には、Co-Cr相(σ)と純Coの ϵ への変態温度680

Kより高温で、Co(σ)相が存在する²⁹⁾。このCo-Cr(σ)相は、Fe-Cr(σ)相と同一のもので³⁰⁾、Cr-Co-Fe系状態図の1473K等温断面をみると、面心立方晶Fe-Co γ 相の安定域を狭くし、Fe-Crの境界まで拡がっている³¹⁾。Fig. 6にCo-Cr-Fe系材料の平衡状態図³²⁾を示すが、明らかに σ 相は、平衡状態図を二つの部分に分離し、安定な二相($\gamma + \sigma$)がこの中央に存在する。高温1473Kでは、 γ 相が完全にFe-Co領域に拡がり、Co-Cr軸と連続に存在する $\gamma + \sigma$ 域を狭くしている。铸造30Cr-50Co-Fe系合金の場合、面心立方の γ と ϵ 相の混合組織を示し、1473~1573Kの高温で短時間保持後水冷した場合も $\gamma + \epsilon$ の混合組織が認められる³³⁾。30Cr-50Co-Fe

Table 2. Physical and mechanical properties of 30Cr-50Co-Fe alloy.

	Specific gravity ($\times 10^3 \text{ kg/m}^3$)	Melting point (K)	Thermal conductivity (W/(m·K))			Thermal expansion modulus ($\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)	Young's modulus ($\times 10^3 \text{ MPa}$)	Tensile strength (MPa)			Elongation (%)			Compressive strength ⁽¹⁾ (MPa)		
			(373K)	(773K)	(1273K)	(RT-1273K)		(1073K)	(1273K)	(1473K)	(1073K)	(1273K)	(1473K)	(1273K)	(1473K)	(1573K)
30Cr-25Ni-Fe	7.71	1698	14.6	21.3	23.4	16.6	195.0	304.8	149.9	—	25.9	38.2	—	0.5	—	—
30Cr-50Co-Fe	8.05	1653	8.8	19.3	34.2	17.6	206.8	274.4	113.7	14.7	25.0	22.0	40.0	3.4	1.2	0.5

Note(1) at a deformation rate of 0.025%/h

系合金を873～1173Kで長時間時効処理すると、鑄放し硬度 Hv252が、例えば1073K×1000hでHv294～350に上昇する。この硬度変化は、主にε領域中と粒界へのσ相析出によるものであり、特に熱サイクルの繰返しによりその析出が促進される³⁴⁾。また1273K以上の長時間時効では、(Cr,Fe)₂N系ラメラ相、1273K以下の温度域でラメラ状の析出物(σ)が存在し、靱性の著しい低下をもたらすので³⁵⁾³⁶⁾、この合金を使用する場合、これらの析出挙動に注意を要する。

(2) 物理的・機械的特性

30Cr-50Co-Fe系合金の物理・機械的特性をCr-Ni-Fe系合金の代表的な炉床材料、30Cr-25Ni-Fe系合金と比較して、Table 2に示す。30Cr-25Ni-Fe系合金に比べて、比重はやや重く、融点は45℃ほど低い。比較的C濃度が低い(C<0.15wt-%)が湯流れがよいので鑄造材に適しており、鑄造合金で得られている。熱伝導率は高温で可成り大きい。

30Cr-Co-Fe系合金の室温引張特性は、Co量30%で引張強さ、降伏強さとも最大値を示し、50wt%ではやや下がって、引張強さ558.6MPa、降伏強さ274.4MPaを有する。一方、伸び、絞りもCo量の増加と共に低下し、50wt%で伸び17%を示す³⁵⁾。この靱性の低下は、Co量の増加による六方晶Co(ε)相の増加によるものと考えられる³⁷⁾。この合金の高温強度および伸びは、共に30Cr-25Ni-Fe系合金に比べてやや低いが、高温圧縮強度は、1573Kで0.39MPaを有し、同じ圧縮強度では、30Cr-25Ni-Fe系合金に比べて約573K高い温度を示す。

(3) 耐酸化性

30Cr-50Co-Fe系合金の高温で生成する酸化皮膜は、M₃O₄(F₃O₄)と同じスピネル型酸化物で(Mの構成元素は、Fe、CrおよびCo)よりなるが³⁸⁾、1573Kでは合金中のCr組成の炉床レール頂部外表面への拡散によるCr欠乏とFe富化

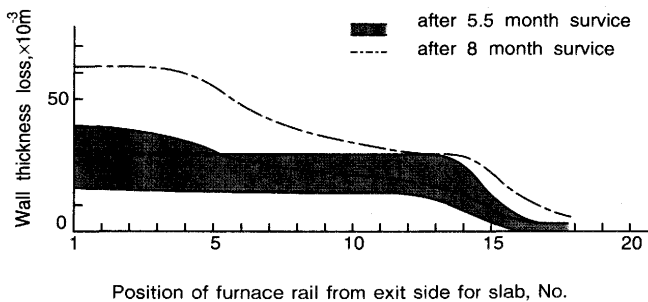


Fig. 7. Wear characteristics of 30Cr-50Co-Fe alloy under service in pusher type slab reheating furnace.

により、内部酸化層が表面より深く成長して耐酸化性が劣化する³⁵⁾。したがって、この合金は1573K以上では圧縮変形に酸化による損耗が加わるのでこの点の配慮が必要である。

(4) 溶接性

前述のように、この合金の組織は、γ+ε相の2相よりなるが、このε相は凝固後の冷却中にγ→εに変態したCo(ε)相でマルテンシテイクな状態を示し、溶接後の粒内割れを引き起こし易い。また、粒界でのラメラ相(σ)の存在はHAZ熱間割れを誘起するので注意を要する。

(5) 適用例

30Cr-50Co-Fe系合金は、主にプッシャータイプ炉のセミホットタイプとホットタイプの炉床材として使用される。ウォーキングビーム炉には、当初Cr-Ni-Fe系合金との組合わせて炉床レール頂部に使用されたが、後述する27Cr-40Co-17Ni-Fe系合金の開発等によって、現在は均熱帯ではほとんど使用されていない。Fig. 7はプッシャータイプ炉にて長時間使用された時の摩耗量の一例を示している³⁹⁾。

3・2・2 27Cr-40Co-17Ni-Fe系合金 (KHR40CM)

(1) 組織

Fig. 8は27Cr-40Co-17Ni-Fe系合金の各温度で30min保持後水冷処理した後の室温での組織および硬度に及ぼすNi組成の影響を示す。Ni量0%では1173～1373K、γ+L(ラメラ相)+C(カーバイト)、1373～1573Kでγ+δが析出する。

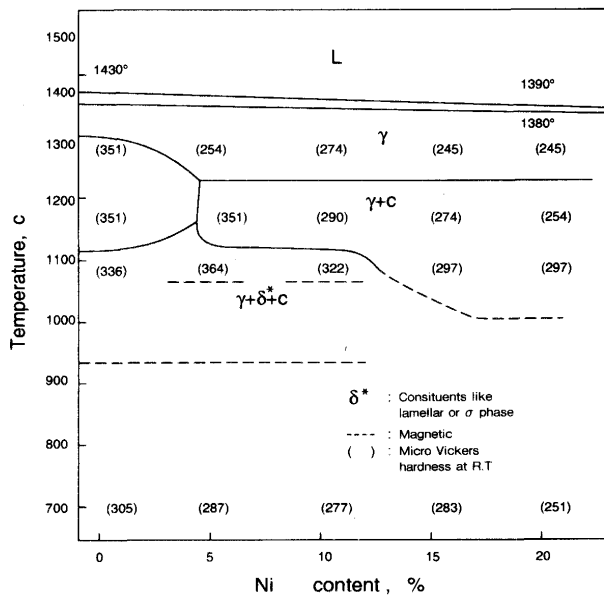


Fig. 8. Phase diagram of 30Cr-40Co-Ni-Fe alloy estimated after quenching from each temperature.

Table 3. Physical and mechanical properties of 27Cr-40Co-17Ni-Fe alloy.

	Specific gravity ($\times 10^3\text{kg/m}^3$)	Melting point (K)	Thermal conductivity (W/(m·K))			Thermal expansion modulus ($\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)	Young's modulus ($\times 10^3\text{MPa}$)	Tensile strength (MPa)			Elongation (%)			Compressive strength ⁽¹⁾ (MPa)			
			(373K)	(773K)	(1273K)			(RT-1273K)	(1073K)	(1273K)	(1473K)	(1073K)	(1273K)	(1473K)	(1273K)	(1473K)	(1573K)
30Cr-50Co-Fe	8.05	1653	8.8	19.3	34.2	17.6	206.8	274.4	113.7	14.7	25	22	40	3.4	1.2	0.5	
27Cr-40Co-17Ni-Fe	8.10	1663	8.5	19.0	35.2	16.9	203.8	259.7	117.6	47.0	19	31	48.1	3.6	1.2	0.5	

Note(1) at a deformation rate of 0.025%/h

この δ 相はCo-Cr二元状態図から共晶温度1673K、共晶成分42%Crで析出する δ と同一のものと考えられる⁴⁰⁾。Ni量10%以上では1173~1373K域で見られた $\gamma+L+C$ は、1073~1573Kで完全に $\gamma+C$ になっており、27Cr-40Co-17Ni-Fe系合金は完全 γ 相よりなる鑄造合金といえる。

(2) 物理・機械的特性

物性を30Cr-50Co-Fe系合金と比較してTable 3に示す。比重、融点、熱伝導率および熱膨張係数は、30Cr-50Co-Fe系合金のそれとほぼ同じ値を示す。

高温の引張強度は、温度の上昇とともに低下する。一方伸びは1173Kまでは温度とともに低下するが、それ以上ではほぼ横ばいを示す³⁵⁾。また973~1273Kで100h時効後の高温短時間引張強度は、両合金ともに温度の増加とともに低下するが、27Cr-40Co-17Ni-Fe系合金に比べて30Cr-50Co-Fe系合金の強度低下が著しい¹⁴⁾。これはこの温度域での長時間時効によるラメラ相(σ)の析出による³⁴⁾。

Fig. 9に1427~1593Kでの圧縮負荷応力と変形速度との関係を示すが、一定温度で圧縮応力を増加させると変形速度が急激に増加する臨界応力値が見られ、1523K以上では、この臨界応力値が大幅に低応力側に移行するので、この合金の使用限界温度は1473~1523Kであり、それ以上の温度上昇は急激な圧縮変形を起こすので注意が必要である。機械的特性をまとめてTable 3に示しているが、1273K以上の高温の伸びは高く、圧縮強度は、ほぼ50Co系合金のそれに等しい。

(3) 耐酸化性

27Cr-40Co-Ni-Fe系合金のNi組成の増加は、高温の耐酸化性を改善し、特に10%以上で大幅に改善される(Fig. 10)。これはNi添加による σ 相消失と酸化皮膜の緻密化効果とそれの下地金属との密着性向上によるものと考えられる⁴¹⁾。

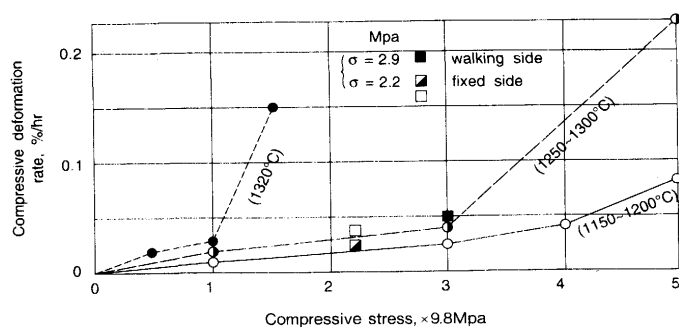


Fig. 9. Relation between compressive deformation rate and compressive stress of 30Cr-40Co-17Ni-Fe alloy at indicated temperature.

(4) 適応例

27Cr-40Co-17Ni-Fe系合金は、主にウォーキングタイプの炉床レールに使用される。ウォーキングビーム炉の均熱帯(1223~1553K)にて、炉床レール高さ100mm、負荷応力0.49MPaで2年間使用された後の変形は、約2~3mmとの報告がある³⁵⁾。この場合の高温圧縮強度と炉床レールの高さ、幅およびスキッドマークとの関係(Fig. 11)から、高さ120mm、幅80mmでスキッドマークは最低の30°Cを示したが、これ以上の低減には、強度から限界があることに設計上の配慮を要する。例えば、炉床レール高さ150~160mmで設計され

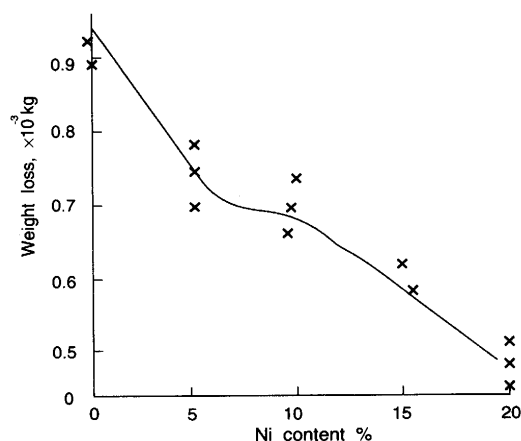


Fig. 10. Effect of Ni content on oxidation weight loss of 27Cr-40Co-Ni-Fe alloy at 1300°C for 6 h.

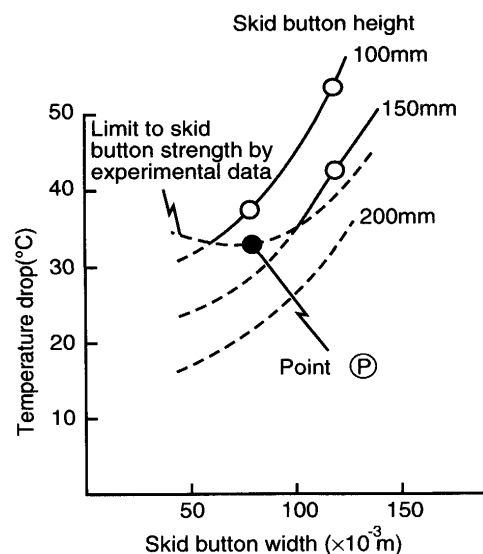


Fig. 11. Calculated value of temperature drop in walking beam furnace in consideration of skid button strength of 27Cr-40Co-17Ni-Fe alloy.

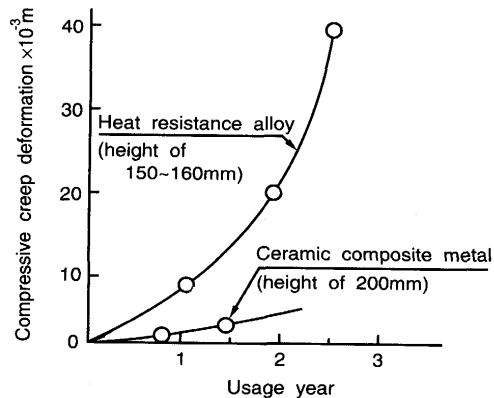


Fig. 12. Comparison of values of compressive creep deformation between 27Cr-40Co-17Ni-Fe alloy and ceramic composite metal.

た40Co合金の圧縮変形量の経年変化の一例をFig. 12に示すが、この高さでは変形が可成り大きい。

3.3 セラミックス複合金属材料

前節で述べたようにスキッドマークをさらに低減するためには、Cr-Co-Fe系およびCr-Co-Ni-Fe系合金では、その高温強度から炉床レール頂部温度に限界がある。この課題を解決する為に開発された材料の一つがセラミックス複合系金属である。この材料系はこれまでに、アルミナセラミックス粒子分散耐熱合金⁽⁴²⁾、クロム炭化物セラミックス複合金属⁽⁴³⁾およびイットリア酸化物分散強化金属(ODS)⁽⁴⁴⁾等が研究されている。このうちアルミナ粒子分散合金は、約1年間の試用が報告されているが、その後の実用化への展開には、種々の課題を残しており、ODSは、比較的低荷重、低温度のピレット加熱炉用の炉床レールに実用されてきているが、使用条件の厳しいスラブ加熱炉への適用は今後の課題であると思われる。したがって、ここでは熱延鋼片加熱炉で使用実績が群を抜いているクロム炭化物セラミックス複合金属について述べる。

3.3.1 クロム炭化物 (Cr_3C_2) 複合金属

(1) 組織

セラミックス複合金属の場合、炉床材料に要求される組織の安定性に加えて、特に動的破壊靱性と高温強度確保との相反する特性を如何にバランスさせるかが材料設計において重要である。クロム炭化物複合金属は、この点から生地金属に前節で述べた安定した γ 相組織を有する27Cr-40Co-17Ni-Fe系合金(KHR40CM)が使用されている。これに熱的に最も安定な炭化物 Cr_3C_2 セラミックス⁽⁴⁵⁾を粒子分散させてアーク熱源で溶製される。この溶製時に添加炭化物の

量が多くなると、炭化物の凝集が起こり、粒状から針状組織へと変化して著しく靱性の低下が見られるので、溶製時の割れ発生に注意を要する⁽⁴⁶⁾。

(2) 物理・機械的特性

セラミックス複合金属の物理・機械的特性を27Cr-40Co-17Ni-Fe系合金のそれと比較してTable 4に示す。比重は、40Co合金より軽く、熱伝導率は小さい。これは水冷スキッドからの抜熱を小さくする点でスキッドマーク低減に有利である。

複合金属の圧縮強度は、特に高温側でクロム炭化物のCo基合金生地強化効果が著しく、1573Kでは、約4倍高くなっている。一方、衝撃値は高温側でも可成り低い。

この複合材料は、脆性的要素が強く、脆性材料特有の破壊強度のバラツキが見られるので⁽⁴⁷⁾、使用条件から脆性的破壊挙動に対する安全性の保証が必要である。この材料の動的破壊靱性は、計装シャルピー衝撃試験機により詳細に評価されており⁽⁴⁸⁾、これより降伏点以下で低応力脆性破壊が生じるが、最大荷重点以後に延性的な亀裂伝播過程がみられる。またクロム炭化物針状粒子の寸法や分布が破壊を支配するので、亀裂伝播に生地の性質がかなり大きく反映することと合わせて、その信頼性を評価する事が必要である。この複合材料の動的応力拡大係数($K_{I\text{dyn}}$)は $17.7\text{MN/m}^{3/2}$ 、ワイブル係数(m)は11.2、またこれより得られた欠陥寸法の大きさは0.20mmで、破面のSEM像で、この欠陥寸法は Cr_3C_2 粒子の長さの良い対応を示す事が判っている⁽⁴⁶⁾。

(3) 適用例

ウォーキングビーム炉に適用されたクロム炭化物セラミックス複合金属炉床レール形状の一例を27Cr-40Co-17Ni-Fe系合金のレール形状と比較してFig. 13に示すが、背の高さ200mmを可能にしている。これにより炉床レールとの接触

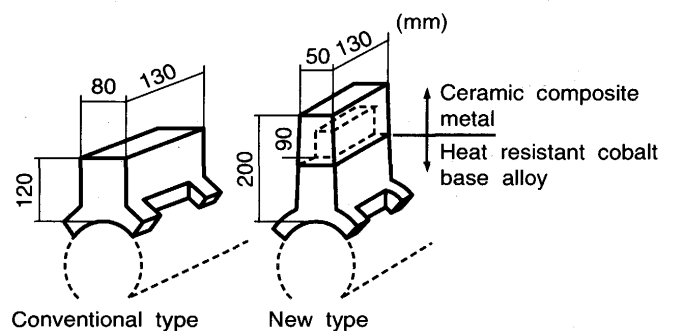


Fig. 13. Comparisons of profiles between conventional and new type skid buttons.

Table 4. Physical and mechanical properties of Cr_3C_2 composite metal.

	Specific gravity ($\times 10^3\text{kg/m}^3$)	Thermal conductivity (W/(m·K))			Thermal expansion ($\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)		Compressive strength ⁽¹⁾ (MPa)			Impact value (J)	
		(773K)	(1023K)	(1273K)	(1473K)	(RT-1273K)	(1273K)	(1473K)	(1573K)	(RT)	(1273K)
27Cr-40Co-17Ni-Fe	8.10	19.0	26.6	35.2	—	16.9	3.6	1.2	0.5	7.8	16.5
Cr_3C_2 composite metal	7.10	13.8	19.7	19.1	24.5	12.0-13.6	5.9	2.5	2.1	1.7	2.0

Note(1) at a deformation rate of 0.025%/h

面の鋼片下面温度は、複合材炉床レール(高さ200mm, 幅50mm)ではCo基合金レール(高さ120mm, 幅80mm)と比べてレール回りの昇温は早くなり、均熱時においてレール直上とビーム中央(500mm離れた点)との温度差(スキッドマーク)が半減した¹⁵⁾。また、Fig. 12は複合金属炉床の経年変化量の一例¹⁵⁾を示すが、変形量が2年で約1/4に改善されている。

3.4 セラミックス材料

最近、ステンレス材料等をも処理する1623Kレベルでの高温使用の多機能型炉に使用し得る炉床材料の要請が強まり、1573~1623Kで安定した耐久性が期待できる材料として、この系の材料が注目されている。

セラミックス材料の炉床への適用については、 Si_3N_4 、 SiC 、 $\text{SiC-Al}_2\text{O}_3$ および Cr_3C_2 系の報告がなされており^{17)~19)24)}、 Si_3N_4 は荷重、温度条件の比較的緩やかなブルーム加熱炉を主体に、すでに実用段階に入っていると考えられるが、スラブ加熱炉のような厳しい荷重、温度条件ではその耐用が必ずしも満足できる状況ではなく、今後課題を残している。 SiC 系セラミックスも同様の課題がある。したがって、ここでは、鋼片加熱炉で一部実用化に入りつつあるクロム炭化物系セラミックスについて述べる。

3.4.1 Cr_3C_2 セラミックス材料

(1) 組織

Cr-C 系の状態図は古くから知られており、この中で量論的化合物として、 Cr_3C_2 、 Cr_7C_3 、 Cr_{23}C_6 が示されている⁴⁸⁾。一方炭化クロム単味の研究については、古くから焼結現象への興味としての報告があるが⁴⁹⁾、クロム炭化物の焼結体を実用材とした例はみあたらない。最近の粉末冶金技術の発達はこれを可能にしたもので、一般にこのセラミックスはホットプレスやHIP焼結体として造られる⁵⁰⁾。クロム炭化物焼結体の組織は、 Cr_3C_2 の理論C量13.4wt.%を境に低C側は、 $\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{Cr}_7\text{C}_3$ の2相、高C側で $\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{C}$ の2相組織からなる⁴⁸⁾。C量13.4wt.%では緻密化が極めて良く、高C側では遊離Cによる焼結時の粒成長阻害により、 Cr_3C_2 の粒度が非常に微細になる⁵¹⁾。

Table 5. Physical properties of chromium carbide at high temperature.

		Si_3N_4	SiC	Cr_3C_2
Specific gravity ($\times 10^3 \text{ kg/m}^3$)		3.1	3.1	6.7
Bending Strength (MPa)	at 1473K	196~294	294~392	196~441
Hardness (Hv)	at 1173K	1200	1500	800~900
Creep rupture (MPa)	at 1373K	196 >1000h	294 >1000h	245 >1000h
Fracture toughness ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{3/2}$)	at RT	6~8	3~5	4~5
Heat conductivity ($\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)	at 1273K	5.8~7.0	16.2~17.4	26.7~27.9
Thermal expansion ($\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)	at RT ~1273K	3.7	4.2	11.6

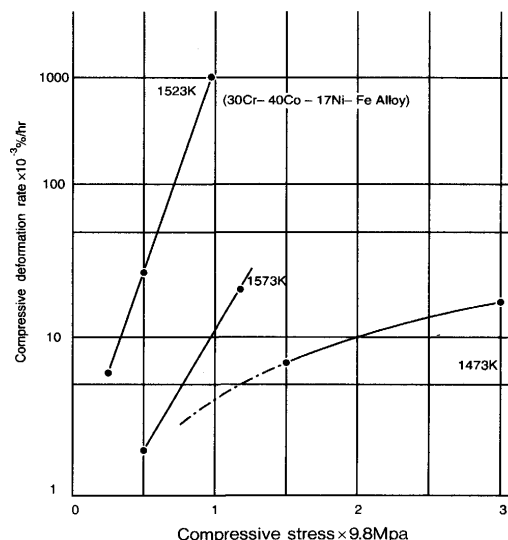


Fig. 14. Compressive stress in chromium carbide composite with a relative density of 99.8% by HIP.

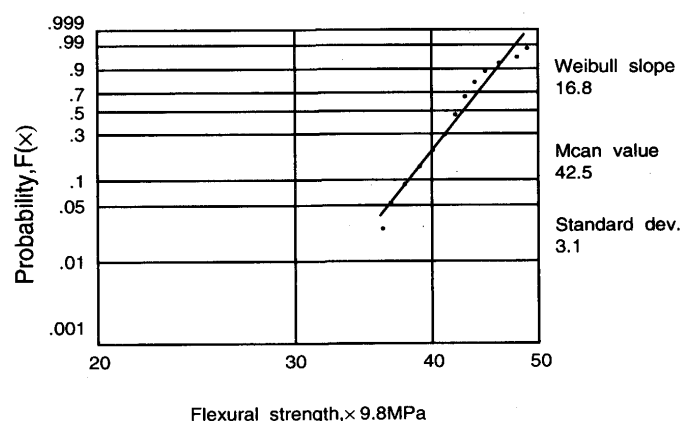


Fig. 15. Fracture probability in chromium carbide composite as function of flexural strength after HIP.

(2) 物理・機械的特性

Cr_3C_2 クロム炭化物焼結体の高温での物理的特性をTable 5に示す。 Cr_3C_2 の強度は SiC および Si_3N_4 のそれにほぼ等しい。熱膨張係数は SiC および Si_3N_4 焼結体より大きい。このことは Cr_3C_2 を金属と複合させる場合に非常に優位であるといえる。

クロム焼結体の破壊靱性値は、臨界亀裂進展速度 $9 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ で4.2 MPaと報告されている⁴³⁾。Fig. 14に相対密度99.8%焼結体の圧縮強度と変形速度との関係を示すが、1573Kの温度での圧縮応力の増加は、1473Kのそれと比べて、圧縮変形速度を直線的に大きくさせるので、設計に際しては負荷条件の詳細な把握が重要である。セラミックスの場合、その破壊エネルギーが金属に比べて極めて小さいので、その破壊エネルギーは内部欠陥の大きさ、特に最大欠陥の大きさに著しく影響される⁵²⁾。したがって、その強度の信頼性が極めて重要であり、クロム炭化物の強度を高くし、かつそのバラツキを極小にするには、異常粒成長の防止と結晶

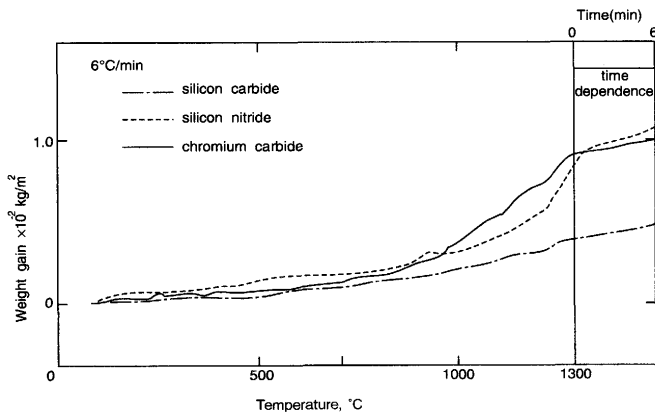


Fig. 16. Oxidation curves.

粒の微細化された焼結体を得るように配慮する必要がある。
Fig. 15は Cr_3C_2 焼結体の強度-破壊確率曲線を示す。

(3) 耐酸化性

一般に CrC の酸化は、973Kで始まるが、 Cr_3C_2 と Cr_{23}C_6 は1273Kまでは殆ど酸化しない。また Cr_7C_3 は1073Kから酸化が起ることは知られている⁴⁹⁾。 Cr_3C_2 の酸化試験結果をFig. 16に示すが、 Cr_3C_2 と Si_3N_4 の酸化は、約1173~1573Kの間で急激におこる。一方、 SiC は比較的室温から1573Kまで徐々に酸化が起る。1573K以降では Cr_3C_2 の酸化は SiC のそれより大きく、 Si_3N_4 より小さい。この CrC の酸化の進行は、脱炭による Cr_2O_3 皮膜の生成と破壊⁵³⁾と1273K以上での蒸発⁵⁴⁾によるものと考えられる。

(4) 適用例

Fig. 17はウォーキングビーム炉の均熱帯 (1473~1573)にて約1年実負荷試験した後のレールの高さ変化を、この時期に合わせて行った改良型 SiC のそれと比較して示す。

4. 炉床材料開発の現状と課題

炉床材料の耐久性と安定性は、スラブ品質の向上、高付加価値化および省エネルギーに欠くべからざる課題であり、スキッドマークを発生させない加熱炉の出現に向けて炉床材料のたゆまぬ研究開発が望まれている。さらに、究極的には、水冷ビームそのもののドライ化 (無水冷化) 等を旨とした飛躍的な材料開発が期待されている。

現在、鋭意研究が進められている酸化物分散強化耐熱合金 (ODS)、金属間化合物合金、高融点金属材料および傾斜機能材料等は、その可能性を秘めた材料であると考えられ、今後の成果が大いに期待される。

酸化物分散強化合金には、Ni基のINCONEL Alloy MA754, MA758, Fe基のMA956があり、機械的合金化法で造られ、実機試用 (一部製品化) されているが²⁵⁾、材料特性のバラツキ (再現性) と1573K以上での酸化挙動とクリープ強度等についての理解⁵⁵⁾⁵⁶⁾、粒子分散型合金では、Co基合金+99.5% Al_2O_3 が改良ロストワックス法で検討されて

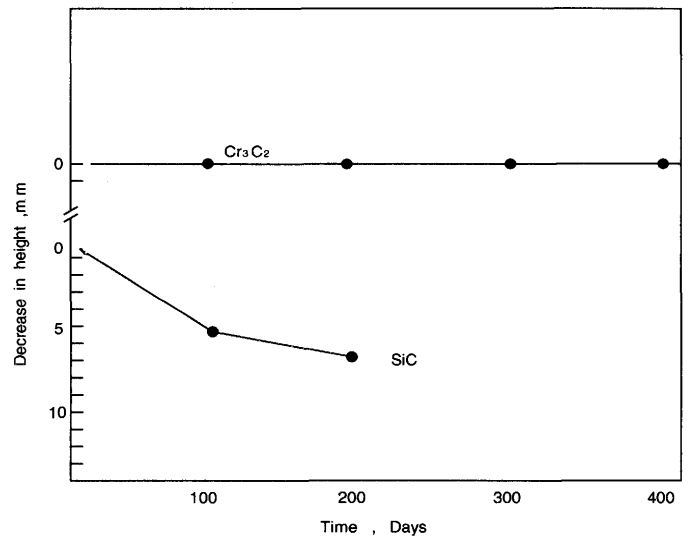


Fig. 17. Change in height of skid button of Cr_3C_2 or SiC during service of about 1 year in walking beam type furnace.

いるが²⁶⁾、強化機構の理解等実用化に向けてのより精力的な研究開発の推進が、また高融点金属材料については、Cr基金属がHIP法で一部製品化されているが耐久性評価等のフォローの継続が課題として挙げられる²⁷⁾。

5. 終わりに

以上、鋼片加熱炉用炉床材料の開発の変遷、実用炉床用材料とその諸特性および現在進められている炉床材料の研究とその課題について概説したが、スキッドマークの無い加熱炉を実現していく上での材料に対する要請は、より高温、高荷重の極限環境下での長寿命化の達成であることには違いない。一方、炉床材料のような高温構造部材においては、高温強度と耐食性が重要な特性因子であり、特に、これらの運転条件を考えた場合、クリープなどの熱機械的損傷と高温酸化およびスケールとの反応のような熱化学的損傷の相互作用効果が材料の耐久性に重大な影響を与える。したがって、高温強度を主体として、炉床材料の研究開発を効率的に進めるためには、如何に実機環境をシミュレートした環境中での強度特性を充分把握確立しておくか等の課題も多いが、併せて新しい合金理論にもとづく合金設計手法の導入⁵⁷⁾とその製造技術の信頼性の確立および新しい材料保証学体系の構築⁵⁸⁾も強く望まれる。

文 献

- 1) 八木 靖浩:鉄と鋼, **73** (1987), p.1613
- 2) 中川 一:鉄と鋼, **74** (1988), p.1197
- 3) K.Sasaki: IISI, TECHCO-18, Tokyo, (1986), p.15
- 4) 香月 正人, 武田 利雄, 篠原 虎章:川鉄技報, **3** (1971), p.517
- 5) 平石 久志, 村上 震一, 赤松 克太郎, 森近 俊明:鉄と鋼, **60** (1974), p.653
- 6) 熱経済技術部会, アンケート14社40事業所, (1976年)
- 7) 小橋 正満, 高木 清, 井上 利夫, 内藤 清, 新宅 靖征,

- 坂本 庄一:鉄と鋼, **73** (1987), p.1130
- 8) 高木 清, 内藤 康, 井上 利夫, 小橋 正満, 平石 久志, 篠崎 文武:鉄と鋼, **73** (1987), p.1131
- 9) 第3版鉄鋼便覧III(2) (日本鉄鋼協会編), (1980), p.1245
- 10) 第55回熱経済技術部会, 加熱炉実績調査, (1978年)
- 11) 第3版鉄鋼便覧III(2) (日本鉄鋼協会編), (1980), p.1255
- 12) L.Habraken and D. Coutsouradis: Cobalt, **10** (1961), p.11
- 13) 平石 久志, 村上 震一, 赤松 克太郎:学振123委-No.2, (昭和49年7月)
- 14) 平石 久志, 篠崎 文武:クボタ技報, **14** (1983), p.78
- 15) 高木 清, 内藤 康, 小橋 正満, 井上 利夫, 平石 久志:鉄と鋼, **75** (1985), p.758
- 16) 森田 喜保, 岡村 一男, 河嶋 寿一, 瀬口 学:鉄と鋼, **72** (1986), p.708
- 17) 杉田 清:ファイナセラムックス・85, (1985), p.118 [ファイナセラムックス協議会]
- 18) 日本鋼管 (私信) 昭和58年4月
- 19) 日新製鋼 (私信) 昭和58年4月
- 20) T.Boniszewski and F. Walkinson: Constitution of Binary Alloys 2nd Edition, (1958), [McGraw-Hill, N.Y.London]
- 21) 村上 震一, 赤松 克太郎, 森近 俊明, 平石 久志:鉄と鋼, **61** (1975), p.697
- 22) K.Takagi, Y.Naito, M.Obashi, T.Inoue and H.Hiraishi: Kawasaki Steel Technical Report, **19** (1988), p.126
- 23) 高木 清, 小橋 正満, 内藤 康, 井上 利夫, 平石 久志, 篠崎 文武:川鉄技報, **20** (1988), p.60
- 24) 田中 英記, 前田 忠彦, 平石 久志, 山上 喜昭, 古川 満彦, 中野 修:鉄と鋼, **71** (1985), p.1619
- 25) K.Tsukuta, T.Iikubo and Isobe: Structural Application of Mechanical Alloying, ASM, **27** (1990), p.99
- 26) 森田 喜保, 岡村 一男, 河嶋 寿一, 瀬口 学:鉄と鋼, **75** (1989), p.1586
- 27) 川崎製鉄 (私信) 平成3年10月
- 28) L.Habraken and D.Coutsouradis, Cobalt, **10** (1961), p.1
- 29) W. Koster: Arch.Eisenhüttenwesen, **6** (1932), p.113
- 30) A.K.Sulley and T.J.Heal: Research, **1** (1948), p.288
- 31) S.Rideout, W.Manly, E. Kamen and B.Lement: Trans, AIME, **191** (1951), p.872
- 32) K.Koster and G.Hofmann: Arch.Eisenhüttenwesen, **30** (1959), p.249
- 33) H.Bibring: J.INST.of Metals, **87** (1985), p.71
- 34) 平石 久志, 小林 俊郎:高温学会誌, **16** (1990), p.172
- 35) 平石 久志, 小林 俊郎:高温学会誌, **16** (1990), p.196
- 36) 村上 震一, 赤松 克太郎, 森近 俊明, 平石 久志:鉄と鋼, **61** (1975), p.697
- 37) F.Eberle: WADC TECHNICAL REPORT 58-28, ASTIA DOCUMENT, **161** (1958), p.1
- 38) U.Urbain: Cobalt, **12** (1962), p.8
- 39) 平石 久志, 小林 俊郎:高温学会誌, **16** (1990), p.1
- 40) P.Hart: Cobalt, **10** (1960), p.203
- 41) H.E.Eiselstein: ASTM STP, **165** (1954), p.162
- 42) 瀬口 学, 森田 喜保, 田村 一男:鉄と鋼, **72** (1986), p.708
- 43) M.Furukawa, M.Saito, O.Nakano, T.Kitada, H.Hiraishi and Y.Yamagami: Nippon Tungsten Review, **20** (1987), p.18
- 44) K.Tsukuta, T.Iikubo, S.Isobe and S.J.Fischer: The International Symposium on Mechanical Alloying, ISMA (1991), p.229
- 45) 平石 久志, 山上 喜昭, 小林 俊郎:高温学会誌, Supplement, (1990), p.324
- 46) 平石 久志, 小林 俊郎:粉体および粉末冶金協会誌, **38** (1991), p.47
- 47) 小林 俊郎, 小出 芳弘, 平石 久志, 新谷 京宣:日本金属学会誌, **50** (1986), p.856
- 48) A.U.Malic: Sci.of Sintering, **21** (1989), p.23
- 49) E.K.Storms: The Refractory Carbides, (1967), p.102 [Academic Press Inc.,]
- 50) H.Hiraishi, M.Furukawa and T.Kobayashi: J.Jpn.Soc.Pow. Pow.Met., **38** (1991), p.47
- 51) H.Bibring: J.Inst.of Metals, **59** (1958), p.71
- 52) A.Evans: Proc.Br.Ceram.Soc., **20** (1972), p.275
- 53) A.U.Malic and S.Ahmad: Science of Sintering, **21** (1989), p.28
- 54) H.C.Graham and H.H.Davis: J.Am.Ceram.Soc., **54** (1971), p.89
- 55) 大黒 貢, 岡田 郁生:鉄と鋼, **75** (1989), p.1571
- 56) J.J.DeBarbadillo and G.D.Smith: Mechanical Alloying, Material Science Forum, **88** (1992), p.167 [Trans Tech Publications, Switzerland]
- 57) 森永 正彦, 湯川 夏夫, 足立 裕彦:アルトピア, **2** (1991), p.1
- 58) 小林 俊郎:日本金属学会会報, **27** (1988), p.502