室蘭工業大学
学術資源アーカイブ
Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive

多合金鋳鉄のエロージョン磨耗特性

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2015-06-11 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 楠本, 賢太 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.15118/00005129

平成 26 年度　博士学位論文

多合金鋳鉄の
エロージョン摩耗特性

室蘭工業大学大学院工学研究科

物質工学専攻

楠本　賢太

目次

第一章　緒論・・・1
1.1　本研究の背景・・2
1.2　これまでの研究成果・・3
1.3　本研究の目的・・6
1.4　本論文の構成・・7
参考文献・・8

第二章　各種多合金鋳鉄の溶製・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・17
2.1　緒言・・・18
2.2　Fe-C-Mn-Cr-V 系多合金鋳鉄・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・18
2.2.1　溶製方法・・・19
2.2.2　組織解析・・・18
2.2.2.1　組織観察・・・18
2.2.2.2　硬度測定・・・19
2.2.2.3　EDS による金属表面の面分析・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・19
2.2.2.4　XRD 回折を用いた炭化物の同定・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・19
2.3　Fe-C-Cr-Mo-W 系多合金鋳鉄・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・20
2.3.1　溶製方法・・・20
2.3.2　組織解析・・・21
2.3.2.1　組織観察・・・21
2.3.2.2　硬度測定・・・21
2.3.2.3　EDS による金属表面の面分析・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・21
2.3.2.4　XRD 回折を用いた炭化物の同定・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・22
2.4　結言・・・23

第三章　Fe-C-Mn-Cr-V 系多合金鋳鉄のエロージョン摩耗特性・・38
3.1　緒言・・・39
3.2　実験方法及び実験条件・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・40
3.2.1　供試材・・40
3.2.2　組織観察・・40
3.2.3　硬度測定・・41
3.2.4　炭化物の面積率測定・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・41
3.2.5　エロージョン摩耗試験実験方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・41
3.3　実験結果及び考察・・42

3.3.1　供試材の金属組織，硬度測定及び炭化物の種類……42
3.3.2　エロージョン摩耗試験結果……42
3.3.3　共晶炭化物の面積率測定……43
3.3.4　摩耗表面近傍の断面観察及び硬さ測定……43
3.4　結言……44
参考文献……45

第四章　Fe-C-Cr-Mo-W 系多合金鋳鉄のエロージョン摩耗特性に及ぼす V, Nb, Co 添加の影響……56
4.1　緒言……57
4.2　実験方法及び実験条件……57
4.2.1　供試材……57
4.2.2　金属組織観察……57
4.2.3　硬度測定……58
4.2.4　エロージョン摩耗試験実験方法……58
4.2.5　炭化物の面積率測定……59
4.3　実験結果及び考察……59
4.3.1　供試材の金属組織，硬度測定及び炭化物の種類及び面積率……59
4.3.2　エロージョン摩耗試験結果……60
4.3.3　摩耗表面の観察……61
4.3.4　摩耗表面近傍の断面観察及び硬さ測定……62
4.3.5　共晶炭化物及び二次炭化物の面積率測定……62
4.3.6　基地組織の微視観察……63
4.4　結言……63
参考文献……64

第五章　高温環境下における多合金鋳鉄のエロージョン摩耗特性に及ぼす V, Nb, Co 添加の影響……77
5.1　緒言……78
5.1.1　研究背景……78
5.1.2　これまでの研究成果……78
5.1.3　研究目的……80
5.2　実験方法及び実験条件……80
5.2.1　供試材……80
5.2.2　高温エロージョン摩耗試験機及び実験方法……80

5.2.3　高温ビッカース硬さ試験実験方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・81
5.2.4　高温酸化試験実験方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・82
5.2.5　酸化皮膜の面分析・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・82
5.3　実験結果及び考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・82
5.3.1　高温エロージョン摩耗試験結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・82
5.3.2　高温ビッカース硬さ試験結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・83
5.3.3　高温酸化試験結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・83
5.3.4　摩耗表面近傍の断面観察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・84
5.3.4　酸化皮膜観察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・84
5.4　結言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・86
参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・87

第六章　総論・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・105
6.1　本研究で得られた成果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・106
6.2　今後の課題と展望・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・108

謝辞・・109
本研究に関する著者の公開論文・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・110
Figure captions・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・113
List of Tables・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・115

第一章

緒論

1.1 本研究の背景

摩耗は，凝着摩耗，腐食摩耗，アブレシブ摩耗の三種に分けられることが多い．アブレシブ摩耗は，固体粒子によって生じる摩耗であり，摩耗形態の違いによってさらに幾つかに分類されている[1)]．その中で流体が材料表面に繰り返し衝突することで機械的に損傷され，その一部が脱離する現象をエロージョン摩耗と呼ぶ．流体には液体，固体そして混合相流がある．その中で混合相流が重要であり，特に気体－固体系でのエロージョンがサンドエロージョンと言われている．このような現象は主に，輸送系のパイプベンド部やバルブ，ベルホッパー，タービンブレード，ヘリコプターのブレード,ファン等で大きな問題となっている．具体例として，高炉における微粉炭吹込み装置や各種輸送系配管が挙げられる．摩耗した輸送系配管を Fig. 1.1 に示す．また，粉末食品や鉱石等の粉体の輸送時にも多くの損傷が起こっている．このような配管が摩耗損傷によって穴が開くようなことがあれば，ガスおよび粉粒体の墳出で重大な事故を招く恐れがある．前述のような管路のエロージョンは配管の内部が摩耗するため，外観からは判断できず定期的なメンテナンスでの部品交換や減肉部分の肉盛り溶接を施すことにより事故を未然に防いでいるが，安全性の向上およびメンテナンス費，製造コスト低減のためにも耐

摩耗材料の開発，余寿命の推定は，喫緊の課題である[2),3)].

粉粒体による配管内部のエロージョン摩耗は極めて複雑な機構によるものである．サンドエロージョン摩耗の要因には大きく分けて三つある．エロージョン摩耗の諸因子をFig. 1.2に示す．第一に粉粒体の衝突を受ける材料の機械的性質，特に硬さおよび組織がある．第二に粉粒体の衝突角度，衝突速度が密接に関与している．衝突角度については次節で述べる．第三の因子として粉粒体の硬さ，形状および粒径が影響を及ぼす．これらが複雑に関与することによって摩耗量や摩耗特性が大きく異なる[4-12)].

今日最も多く用いられている構造材料は鉄鋼材料である．配管の部品として，軟鋼，炭素鋼，ステンレス鋼や各種鋳鉄といった様々な鉄鋼材料が使用されている．実際に粉粒体の輸送配管にも使われているが重要部分には耐摩耗材料を用い，摩耗による部品破壊を防いでいる．

1.2 これまでの研究成果

エロージョンについては，これまでFinnie，Bitter，Hutchingらの研究により，粉粒体にガラスビーズ，不定形アルミナ，鋼球，シリカサンド等を用い，被衝突材料として銀，銅，アルミ合金，ガラス等が選定され，定性的な評価がなされている．これらの実験によれば，摩耗量は粉粒

体の衝突角度により異なる．Fig. 1.3 に典型的な摩耗量と衝突角度の関係を示す．アルミ合金，銅，鋼に代表される延性材料では，20deg.～30deg.の低角度で摩耗量が最大になる．一方，セラミック，ガラスに代表される脆性材料では 80deg.～90deg.の高角度で摩耗量が最大になる．このようにエロージョン摩耗では材料によって得手不得手な角度がある．しかし，実用上最も重要な鉄鋼材料については詳細に記述されておらず，Finnie, Bitter, Hutchingらの研究成果[4-11]のみでは対応できない．そこで清水らが，実用上最も重要な鉄鋼材料の摩耗特性を，実験装置に吸引式ブラストマシン，粉粒体に形状が球形および不定形のスチールグリッドを用い，エロージョン摩耗実験によって評価してきた．これまで軟鋼(SS400, S25C, S45C)やフェライト地球状黒鉛鋳鉄(FDI)およびパーライト地球状黒鉛鋳鉄(PDI)，高強度，高靭性であるオーステンパー球状黒鉛鋳鉄(ADI)，基地組織中に高硬度なバナジウム炭化物を球状に晶出させた球状バナジウム炭化物鋳鉄(SCI)のエロージョン摩耗について研究が進められてきた[13-16]．Fig. 1.4 に軟鋼材の損傷速度(Erosion rate)と衝突角度(Impact angle)の関係を示す．軟鋼，炭素鋼では衝突角度 20deg. ～30deg. の低角度側で損傷速度が最大となり，60deg.付近で一旦減少するが 90deg.近傍で再び増加する．Fig. 1.5 に FDI および PDI の

損傷速度と衝突角度の関係を示す．球状黒鉛鋳鉄では，60deg.近傍で損傷速度が最大となる衝突角度依存性を示す．また，基地組織中のパーライト面積率の増加に伴い，損傷速度が低下する.これは,パーライト面積率の増加に伴い，硬さが増加したためである．Fig. 1.6 に ADI の損傷速度と衝突角度の関係を示す．ADI では衝突角度 40deg.～60deg.付近で損傷速度が最大となり，FDI および PDI と同様の衝突角度依存性を示す．ADI の損傷速度は軟鋼材，FDI および PDI に比べて極めて低く，優れた耐摩耗性を示した．その理由として ADI の基地組織中の残留オーステナイトが粒子衝突により，マルテンサイトに加工誘起変態し，硬化したためである．上記の実験では，衝突粒子を硬さ 420Hv，平均粒径 660μm のスチールショットを衝突させた．同一のスチールショットを用い，基地組織を変化させ摩耗特性を調査してきた．また新たな耐摩耗材として各種 SCI の摩耗特性を 1030Hv，平均粒径 408Hv のケイ砂を用いて調査している．Fig. 1.7 に各種 SCI の損傷速度と衝突角度の関係を示す．一般的な耐摩耗材である 29Cr と比較して，各種 SCI は優れた耐摩耗性を示し，衝突角度依存性も小さい．SCI-VCrNi と SCI-VMn は基地組織中の残留オーステナイトがマルテンサイトに加工誘起変態し，硬化したため損傷速度を抑えた．しかしながら，球状炭化物鋳鉄は，基地組織

中に晶出するVCの制御，粒径の一定化が困難であり，偏析する恐れがある．これらは，耐エロージョン摩耗特性を低下させる要因である．このことから，組織全体に均一に高硬度な炭化物を晶出および析出させることが耐摩耗性向上に有効である．このように，エロージョン摩耗は衝突粒子の性状，衝突角度および衝突速度，被衝突材料の機械的性質等，多くの支配因子を持つと報告されている[3]．更に，各種材料の衝突角度依存性を明らかにするために，単一粒子衝突問題として扱い，有限要素法(FEM)による解析も行われ，粒子衝突時に材料表面に生じる相当塑性ひずみの総和と衝突角度に相関があると報告されている[17]．

1.3 本研究の目的

種々の合金元素を添加することで，高硬度な炭化物を組織全体に分散させることで更なる耐摩耗性向上が期待できる．現在，高い耐エロージョン摩耗特性を有し，衝突角度依存性の小さい耐エロージョン材料を開発する目的として，鋳造時にクロム(Cr)，モリブデン(Mo)，タングステン(W)およびバナジウム(V)等の炭化物形成元素を複数添加し製造する多合金鋳鉄が着目されている．この多合金鋳鉄は，凝固時に高硬度のMC，M_2C，M_3CおよびM_7C_3炭化物(M:Metal)を晶出するとともに，その後の熱処理により基地組織が炭

化物の析出により二次硬化するため，良好な耐摩耗性を示すことが期待できる．

そこで本研究では炭化物形成元素を複数添加した多合金鋳鉄を溶製し，これら多合金鋳鉄のエロージョン摩耗特性を調査した．

1.4　本論文の構成

本論文は全六章で構成され，下記に各章の概要について述べる．

第一章では，研究背景について述べるとともに，本研究の意義および目的を述べた．

第二章では，摩耗試験に用いる多合金鋳鉄の溶製を行い，各種多合金鋳鉄の組織観察，硬度測定，晶出・析出した炭化物の調査を行う．

第三章では，第二章において溶製した多合金鋳鉄を用い，エロージョン摩耗特性評価を行う．

第四章では，第二章において溶製した多合金鋳鉄を用い，エロージョン摩耗試験を進め，多合金鋳鉄のエロージョン摩耗特性に及ぼす V，Nb，Co 添加の影響を調査する．

第五章では，第三章・第四章とは異なり，高温環境化における多合金鋳鉄のエロージョン摩耗特性を調査する．

第六章は総括であり，本研究の成果を要約する．

参 考 文 献

1) Japan society of corrosion engineering, Erosion and Corrosion, (1987), 6.

2) 橋本建次：粉粒体による摩耗，(産業技術センター), (1974), 182

3) 橋本建次：潤滑 15, (1970), 739

4) I. Finnie, Wear, 3, (1960), 87.

5) Girish R. Desale, Bhupendra K. Gandhi, S.C. Jain, Wear, 261, (2006), 914.

6) S. Bahadur, R. Badruddin, Wear, 138, (1990), 189.

7) J. G. A. Bitter, Wear, 6, (1963), 5.

8) I. M. Hutching, R. E. Winter, Wear, 27, (1974), 121.

9) R. E. Winter, I. M. Hutching, Wear, 29, (1974), 181.

10) I. M. Hutching, ASTM STP, 664, (1979), 59.

11) I. M. Hutching, Wear, 70, (1981), 269.

12) K. Shimizu, T. Noguchi: JSME, A, Vol. 69, (2003), 1166.

13) K. Shimizu, T. Noguchi, T. Kamata, H. Takasaki: Transactions of AFS, 104, (1996), 511.

14) K. Shimizu, T. Noguchi, S. Doi, T. Kamata: Advanced Materials Research, 4-5, (1997), 239.

15) K. Shimizu, T. Noguchi: Wear, 176, (1994), 255.

16) X. Yaer, K. Shimizu, H. Matsumoto, T. Kitsudo and T.

Momono: Wear, 264, (2008), 947.

17) T. Otomo, K. Shimizu: Proc. of Materials Science, Metal and Manufacturing, Singapore, (2012), 84.

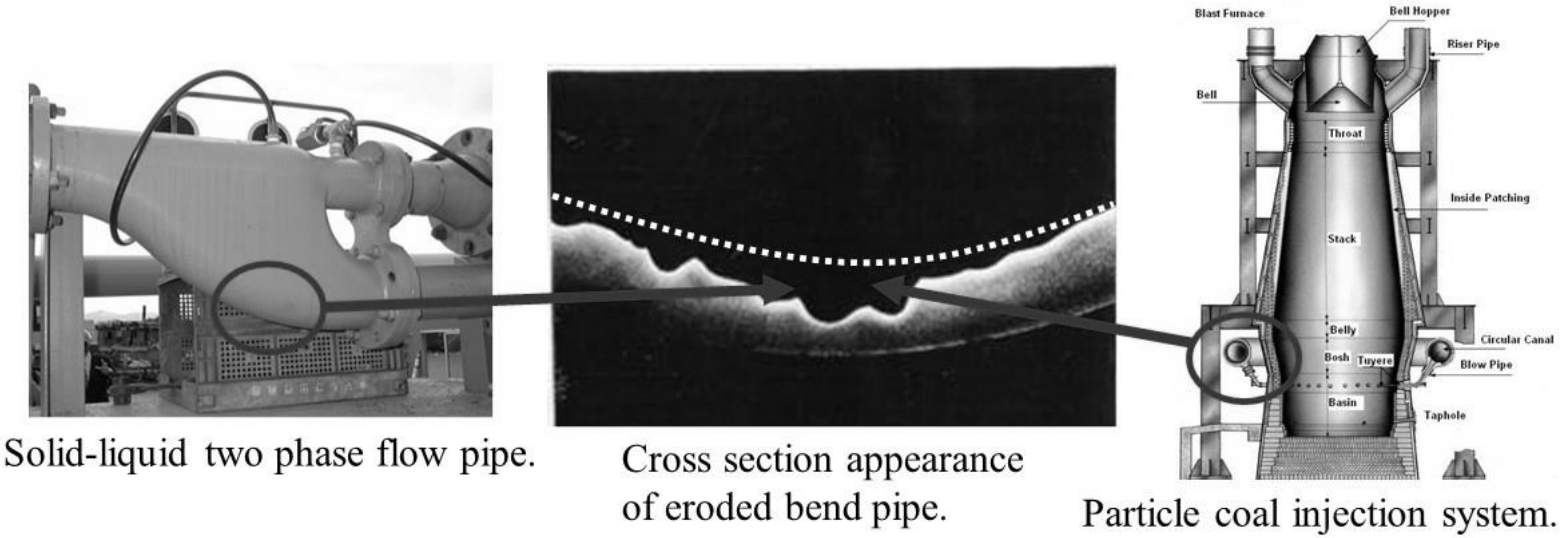


Fig. 1.1 Anecdotal report erosive wear on

blast furnaces and solid-liquid two phase flow pipe.

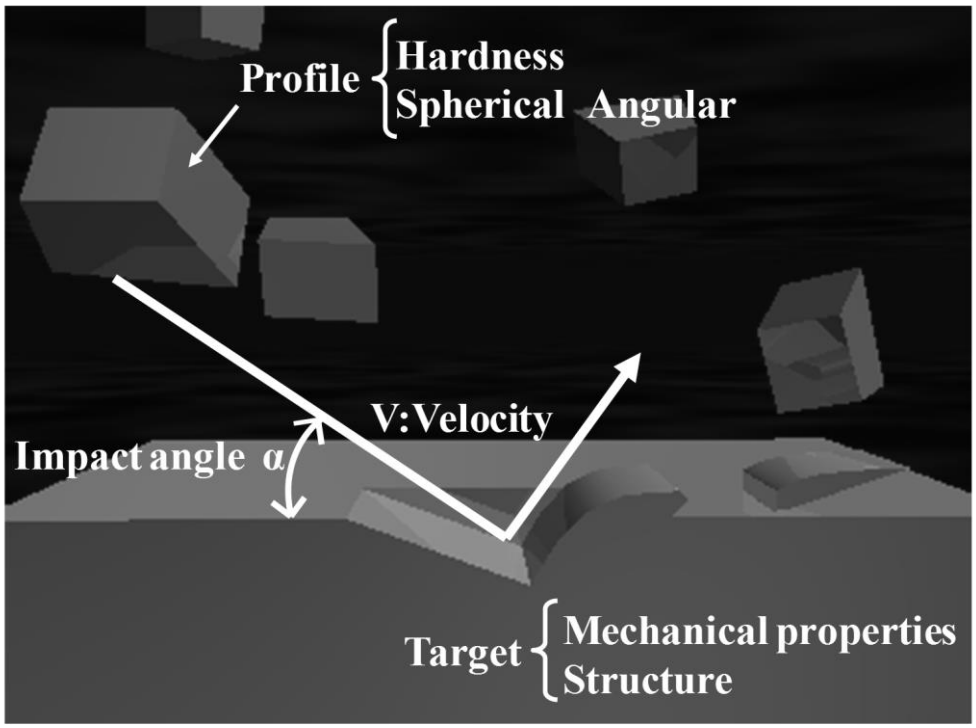


Fig. 1.2 Erosion factor.

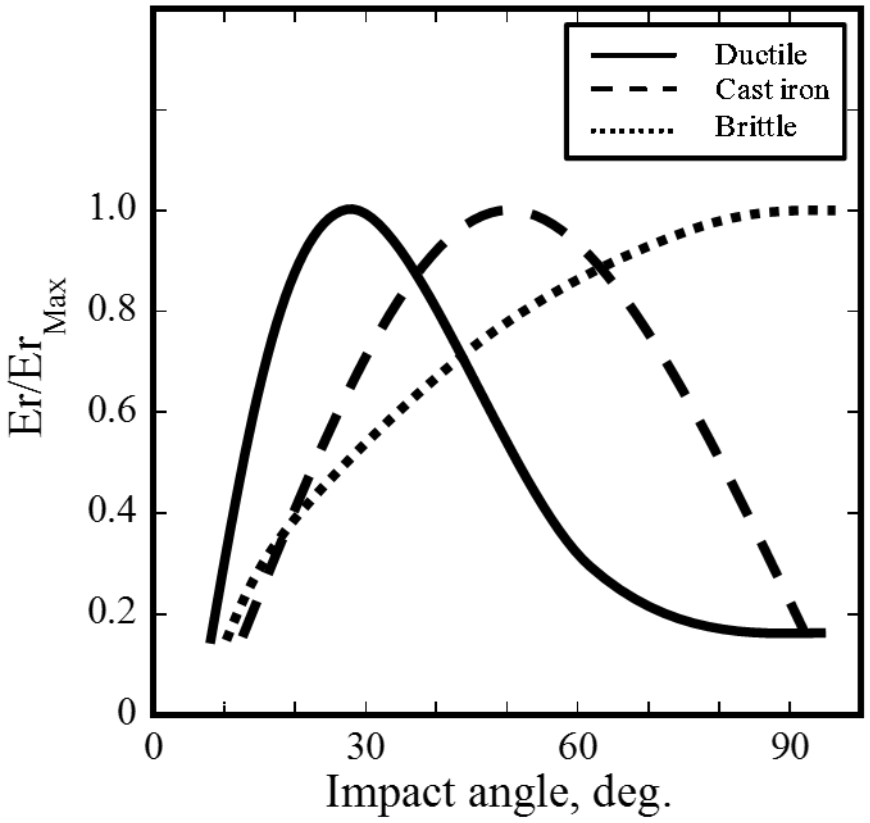


Fig. 1.3 ER/ER$_{max}$ vs. impact angle curves for ductile and brittle materials.

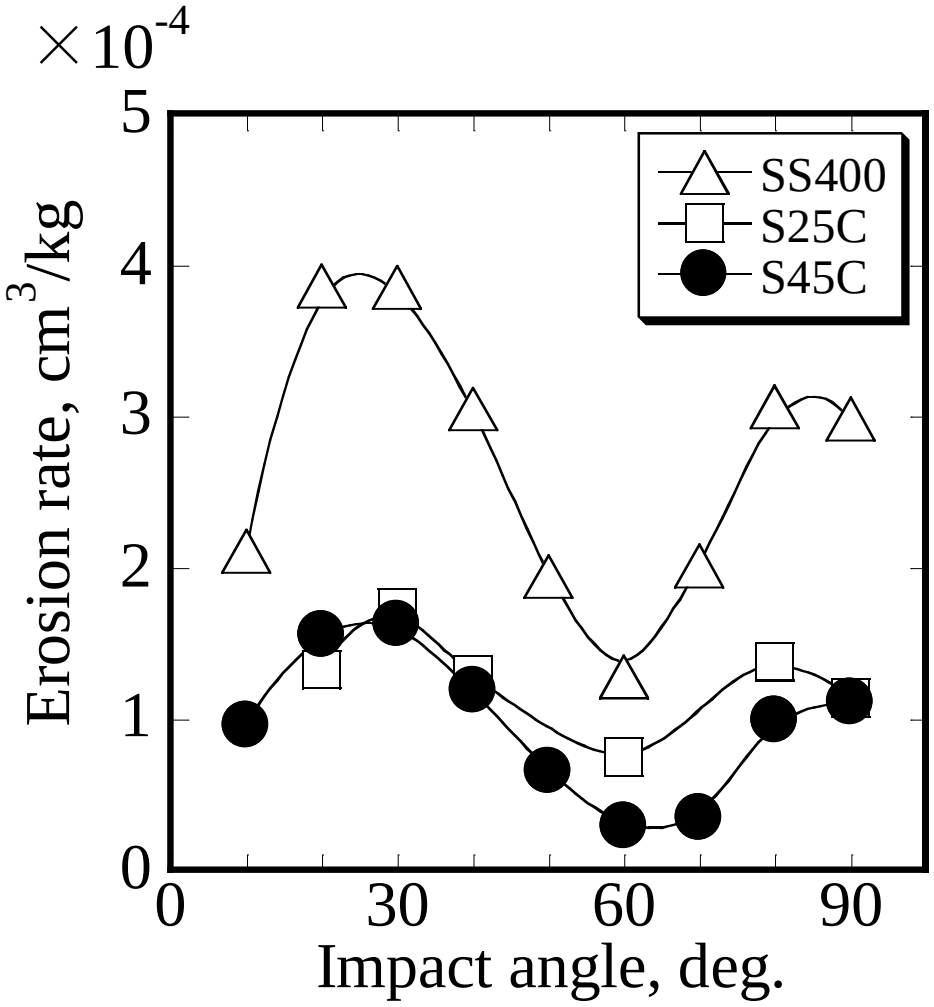


Fig. 1.4 Erosion tate vs. impact angle for mild steels.

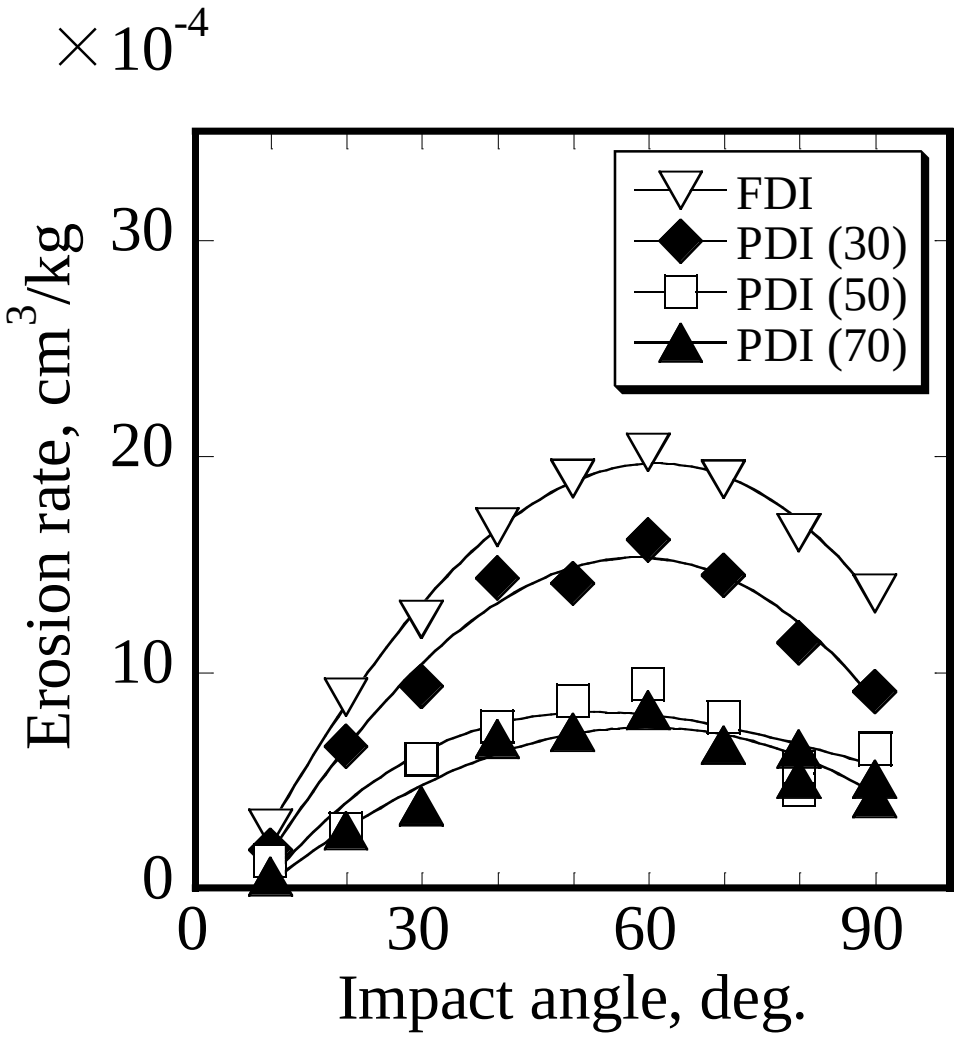


Fig. 1.5 Erosion tate vs. impact angle for FDI and PDI.

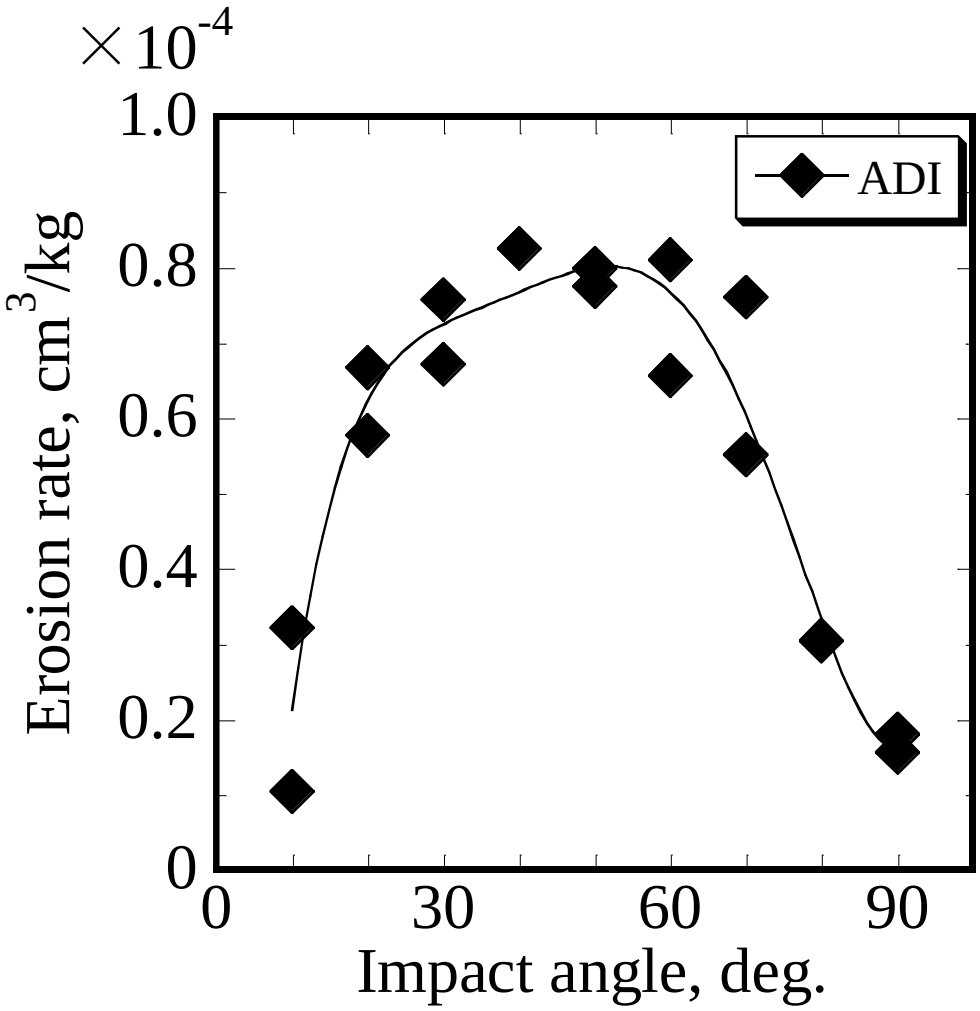


Fig. 1.6 Erosion tate vs. impact angle for ADI.

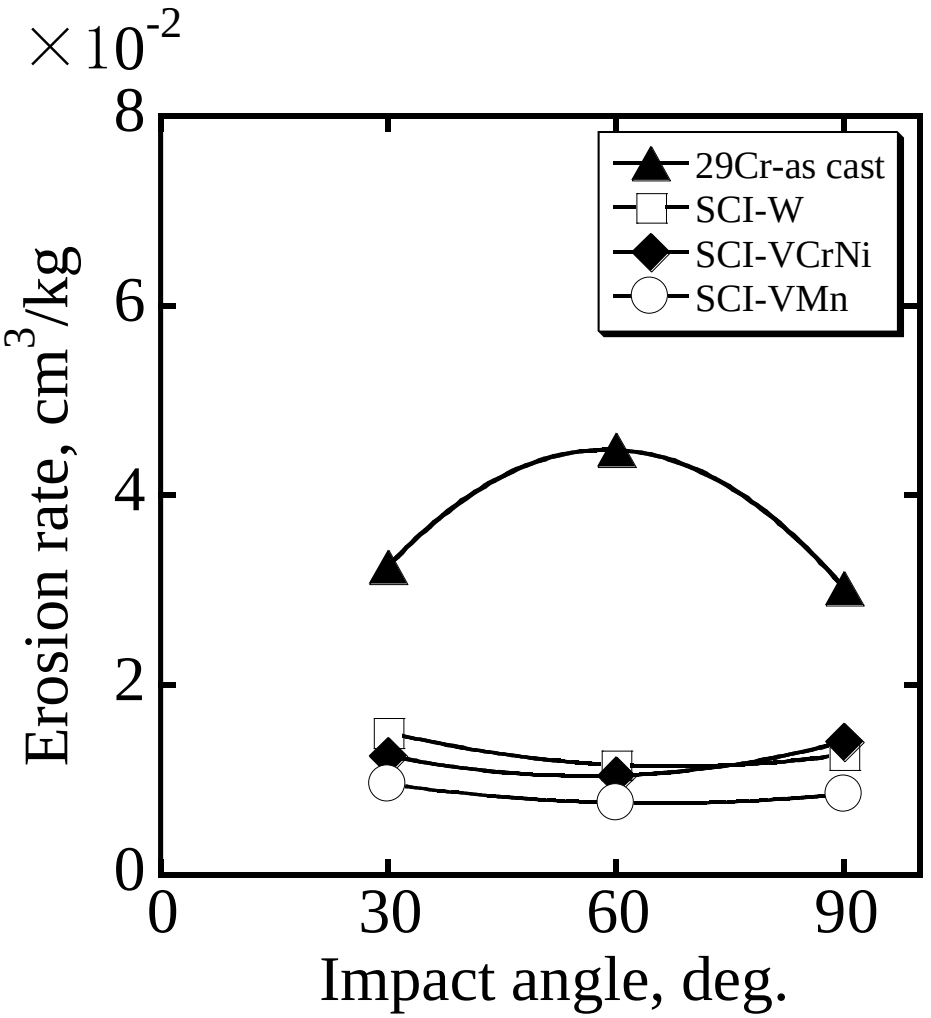


Fig. 1.7 Erosion tate vs. impact angle for Hi-Cr and SCI.

第二章

各種多合金鋳鉄の溶製

2.1 緒言

多合金鋳鉄は,強い炭化物形成元素(Mo, W, V, Nb, Cr)を含有し,炭素(C)を 2～3mass%程度含有した鋳造合金である．この多合金鋳鉄は，凝固時に高硬度の MC, M_2C, M_3C および M_7C_3 炭化物(M:Metal)を晶出する上に，その後の熱処理でも．基地組織が炭化物の析出により強化される．

本章では，15 種類の多合金鋳鉄を溶製し，組織観察，硬度測定，晶出炭化物の同定を行った．

2.2 Fe-C-Mn-Cr-V 系多合金鋳鉄

2.2.1 溶製方法

マンガン(Mn)の添加量を 4mass%とし，V の添加量を 5, 7.5 および 10mass%, Cr の添加量を 0, 4.5 および 9mass%と変化させた 9 種類の多合金鋳鉄である．目標組成に配合した各原材料 50kg を高周波誘導炉にて 2023K で溶解した．溶解した溶湯をサンドイッチ法にて球状化処理を施した後，53×53×125(mm)の実体部と押湯部からなる砂型に鋳造して製作した．目標組成を Table 2.1 に示す．

2.2.2 組織解析

2.2.2.1 組織観察

光学顕微鏡を用いて金属組織の観察を行った．金属組織を調査する試料の腐食液として 3%硝酸アルコール溶液(ナイ

タール)を用いた．Fig. 2.1 に Fe-C-Mn-Cr-V 系多合金鋳鉄の組織写真を示す．各種 Fe-C-Mn-Cr-V 系多合金鋳鉄に共通して球状炭化物が観察された．また，Cr 含有量の増加に伴い，針状もしくはラメラ状の炭化物が観察された．基地組織は，Cr 含有量の増加に伴い，全体的に白い基地組織となった．

2.2.2.2　硬度測定

金属組織観察用試験片を用いて 490N でビッカース硬さを測定した．Table 2.2 に Fe-C-Mn-Cr-V 系多合金鋳鉄のビッカース硬さを示す．各種 Fe-C-Mn-Cr-V 系多合金鋳鉄は約 500～600HV50 であった．

2.2.2.3　EDS による金属表面の面分析

エネルギー分散型 X 線分析装置(EDS)を用いて金属組織の面観察を行った．分析には，タングステンフィラメントを用い，加速電圧 20kV にて実施した．Fig. 2.2 に Fe-C-Mn-Cr-V 系多合金鋳鉄の面分析結果を示す．V と C の反応が顕著であることから，球状の炭化物はバナジウム炭化物である．また，針状もしくはラメラ状の炭化物では，Fe，Cr および C の反応が見られることから，複合炭化物だと判断できる．

2.2.2.4　XRD 回折を用いた基地組織および炭化物の同定

X 線回折(XRD)は，Cu 管球を用い，40kv-20mA の条件で

2θ を 40～150deg.の範囲で行った．試料台に取り付けた試験片に 0.3×5mm の X 線ビームを照射し，回折チャートから得られた回折ピークを基に炭化物の同定を行った．Fig. 2.3 に 5V-0Cr，5V-4.5Cr および 5V-9Cr の X 線回折結果を示す．5V-0Cr では VC，Cr_3C，5V-4.5Cr および 5V-9Cr では VC，Cr_3C および Cr_7C_3 が確認された．また，基地組織は硬さおよび組織観察結果から，Cr 含有量が 0%の供試材ではパーライト，Cr 含有量が 4.5%の供試材ではパーライト+オーステナイト，Cr 含有量が 9%の供試材ではオーステナイトである．

2.3 Fe-C-Cr-Mo-W 系多合金鋳鉄

2.3.1 溶製方法

C を 2mass%，炭化物形成元素である Cr，Mo，W および V，V の代替として Nb をそれぞれ 5mass%添加させ，Co を 0，5，10mass%と変化させた 6 種類の多合金鋳鉄である．この多合金鋳鉄は，目標組成に配合した各原材料 50kg を高周波誘導炉にて溶解し，53×53×125(mm)の実体部と押湯部からなる砂型に鋳造して製作した．摩耗試験に用いた試験片は 50×50×10(mm)の平板状に鋳放状態のインゴットから機械加工した．試験片を真空熱処理炉にて，1223K×10.8ks-炉冷の焼なまし，1323K×3.6ks-強制空冷の焼

入れおよび 798K×10.8ks-空冷の焼戻しを行った．各種多合金鋳鉄の目標組成を Table 2.1 に示す．

2.3.2　組織解析

2.3.2.1　組織観察

光学顕微鏡を用いて金属組織の観察を行った．金属組織を調査する試料の腐食液として 3%硝酸アルコール溶液(ナイタール)を用いた．Fig. 2.4 に各供試材の組織写真を示す．5Nb-10Co の基地組織は層状のパーライト組織であり，その他の供試材は針状であることから，ベイナイト組織もしくはマルテンサイト組織であると推察できる．

2.3.2.2　硬度測定

金属組織観察用試験片を用いて 490N でビッカース硬さを測定した．Table 2.3 に Fe-C-Mn-Cr-V 系多合金鋳鉄のビッカース硬さを示す．各供試材の全体的な硬さを Table2 に示す．各種多合金鋳鉄の硬さは約 800～860HV50 を示した．しかし，5Nb-10Co は 606HV50 となった． V を含有させた多合金鋳鉄では 5V-5Co，Nb を含有させた多合金鋳鉄では 5Nb-5Co が最も高い硬度を示した．

2.3.2.3　EDS による金属表面の面分析

エネルギー分散型 X 線分析装置(EDS)を用いて金属組織の面観察を行った．分析には，タングステンフィラメント

を用い，加速電圧 20kV にて実施した．各供試材の面分析結果を Fig. 2.5 に示す．面分析の結果，V を含有させた多合金鋳鉄において針状の部分には W, Mo および Cr が含まれている．また，粒状の部分には V が含有している．一方，Nb を含有させた多合金鋳鉄では形状の異なる 2 種類の炭化物が晶出している．板状の部分には Nb が含まれており，ラメラ状の部分には W, Mo および Cr が含有していた．

2.3.2.4　XRD 回折を用いた炭化物の同定

X 線回折(XRD)は，Cu 管球を用い，40kv-20mA の条件で 2θ を 30～90deg.の範囲で行った．試料台に取り付けた試験片に 0.3×5mm の X 線ビームを照射し，回折チャートから得られた回折ピークを基に炭化物の同定を行った．5V-0Co, 5Nb-0Co の XRD による分析結果を Fig. 2.6 に示す．V を含有させた多合金鋳鉄では VC, W_2C, Mo_2C, Cr_3C および Cr_7C_3, Nb を含有させた多合金鋳鉄では NbC, W_2C, Mo_2C, Cr_3C および Cr_7C_3 がそれぞれ Co 含有量に関係なく確認された．また，基地組織は硬さおよび組織観察結果からマルテンサイトである．これらを XRD による分析結果と照合させた結果，V を含有させた多合金鋳鉄では，針状は M_2C, M_3C および M_7C_3, 粒状の部分は MC であると考えられる．一方，Nb を含有させた多合金鋳鉄では，粒状の部分は MC, ラメラ状の部分は M_2C, M_3C および M_7C_3 である．

2.4　結言

本章では，系統的に合金設計を行い Fe-C-Mn-Cr-V 系多合金鋳鉄および Fe-C-Cr-Mo-W 系多合金鋳鉄を溶製した．結果を以下に要約する．

(1)　Fe-C-Mn-Cr-V 系多合金鋳鉄を溶製し，晶出および析出炭化物を調査した結果，Fe-C-Cr を基本組成とし V を添加することで Cr7C3 および VC と複数の炭化物を有する鋳鉄の溶製に成功した．

(2)　多種の炭化物形成元素を添加した結果，基地組織中に高硬度な炭化物を複数晶出した鋳鉄の溶製に成功した．更に熱処理により二次炭化物が均一に分散した組織となった．

Table 2.1 Target chemical composition.

(mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	V	Mo	W	Co	Nb	Fe
10V-0Cr	3.00	1.00	4.00	≦0.02	≦0.02	-	-	10.00	-	-	-	-	Bal.
10V-4.5Cr	3.00	1.00	4.00	≦0.02	≦0.02	-	4.50	10.00	-	-	-	-	Bal.
10V-9Cr	3.00	1.00	4.00	≦0.02	≦0.02	-	9.00	10.00	-	-	-	-	Bal.
7.5V-0Cr	3.00	1.00	4.00	≦0.02	≦0.02	-	-	7.50	-	-	-	-	Bal.
7.5V-4.5Cr	3.00	1.00	4.00	≦0.02	≦0.02	-	4.50	7.50	-	-	-	-	Bal.
7.5V-9Cr	3.00	1.00	4.00	≦0.02	≦0.02	-	9.00	7.50	-	-	-	-	Bal.
5V-0Cr	3.00	1.00	4.00	≦0.02	≦0.02	-	-	5.00	-	-	-	-	Bal.
5V-4.5Cr	3.00	1.00	4.00	≦0.02	≦0.02	-	4.50	5.00	-	-	-	-	Bal.
5V-9Cr	3.00	1.00	4.00	≦0.02	≦0.02	-	9.00	5.00	-	-	-	-	Bal.
5V-0Co	2.00	0.50	0.50	≦0.02	≦0.02	0.05	5.00	5.00	5.00	5.00	-	-	Bal.
5V-5Co	2.00	0.50	0.50	≦0.02	≦0.02	0.05	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	-	Bal.
5V-10Co	2.00	0.50	0.50	≦0.02	≦0.02	0.05	5.00	5.00	5.00	5.00	10.00	-	Bal.
5Nb-0Co	2.00	0.50	0.50	≦0.02	≦0.02	0.05	5.00	-	5.00	5.00	-	5.00	Bal.
5Nb-5Co	2.00	0.50	0.50	≦0.02	≦0.02	0.05	5.00	-	5.00	5.00	5.00	5.00	Bal.
5Nb-10Co	2.00	0.50	0.50	≦0.02	≦0.02	0.05	5.00	-	5.00	5.00	10.00	5.00	Bal.

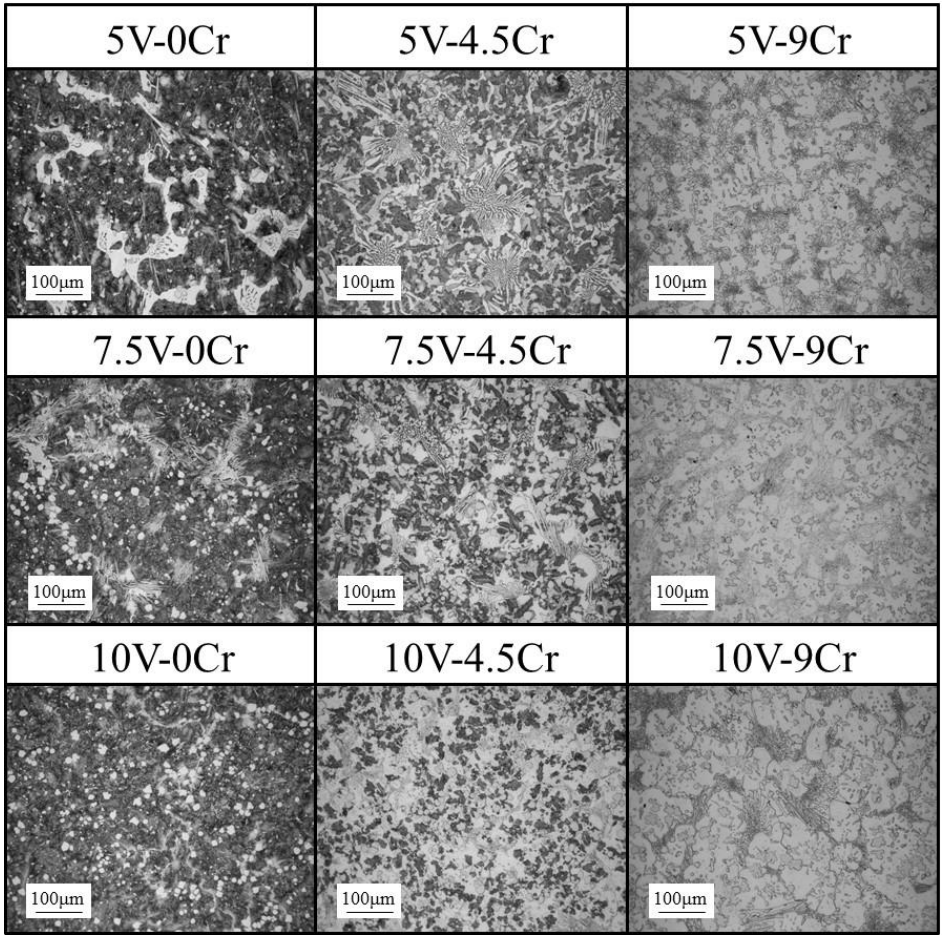


Fig. 2.1 Microstructure of specimens.

Table 2.2 Hardness of specimens.

	Hardness, HV1
5V-0Cr	566
7.5V-0Cr	552
10V-0Cr	510
5V-4.5Cr	575
7.5V-4.5Cr	601
10V-4.5Cr	523
5V-9Cr	500
7.5V-9Cr	508
10V-9Cr	499

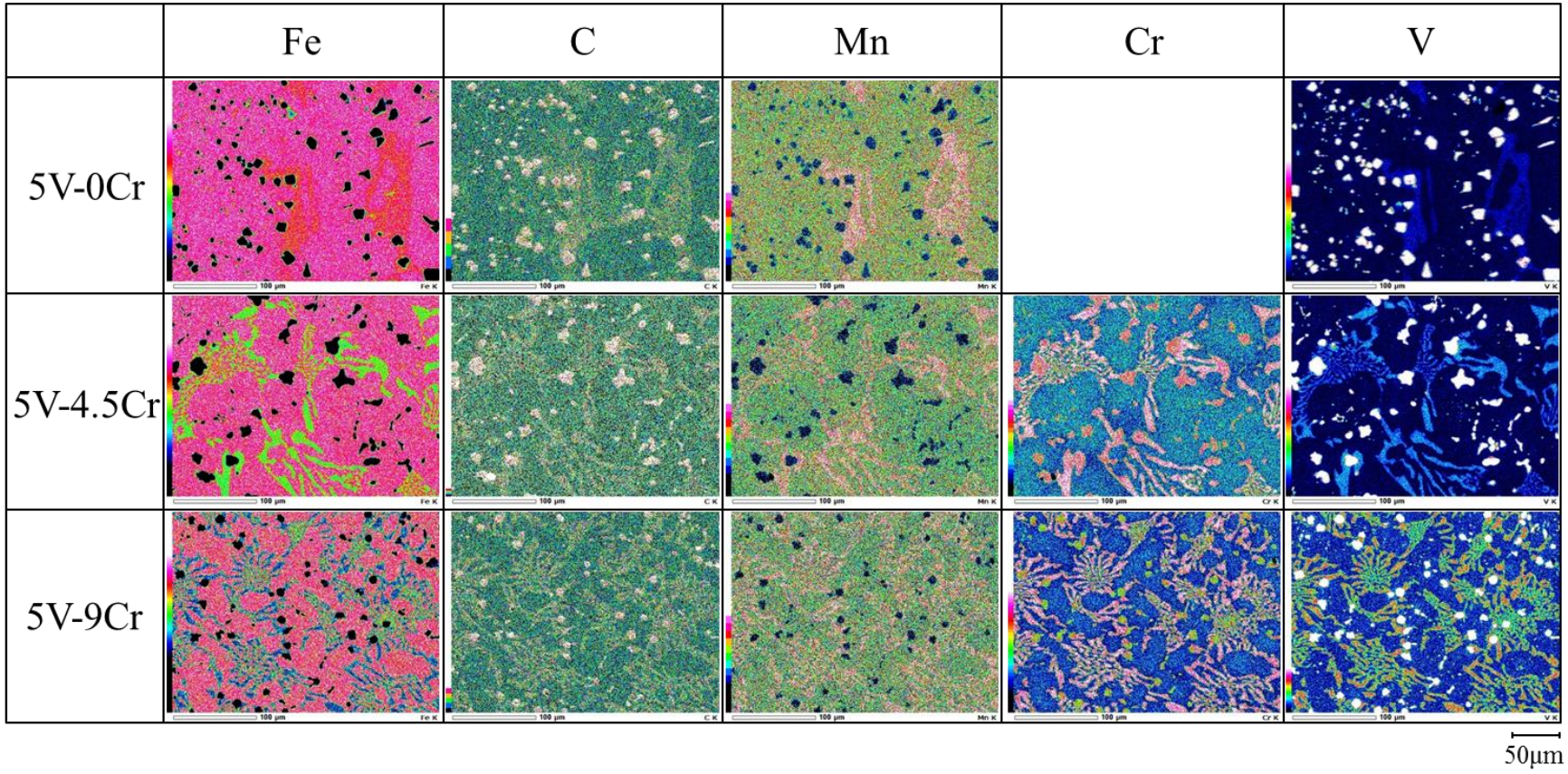
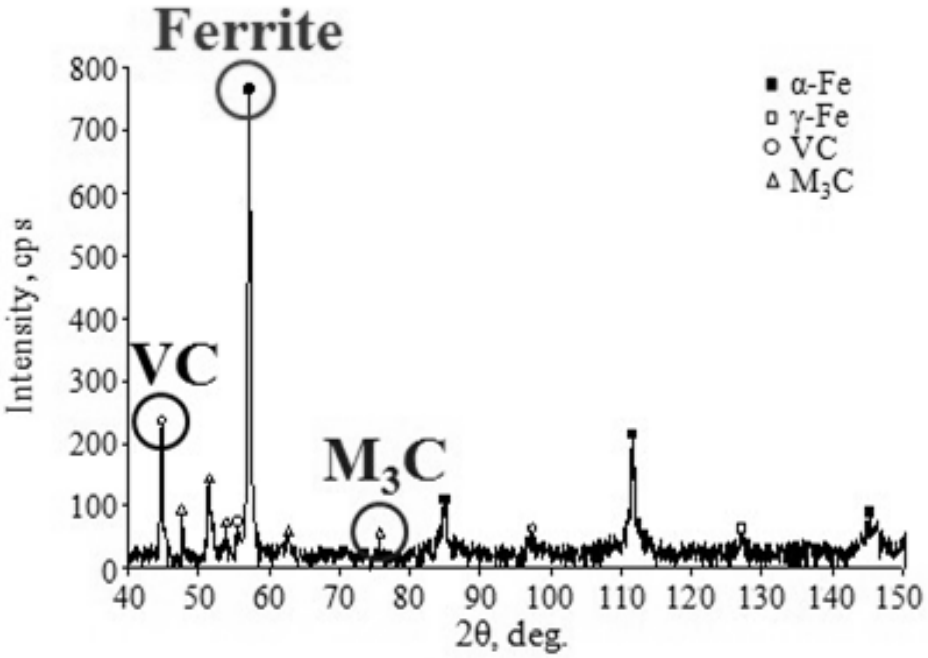
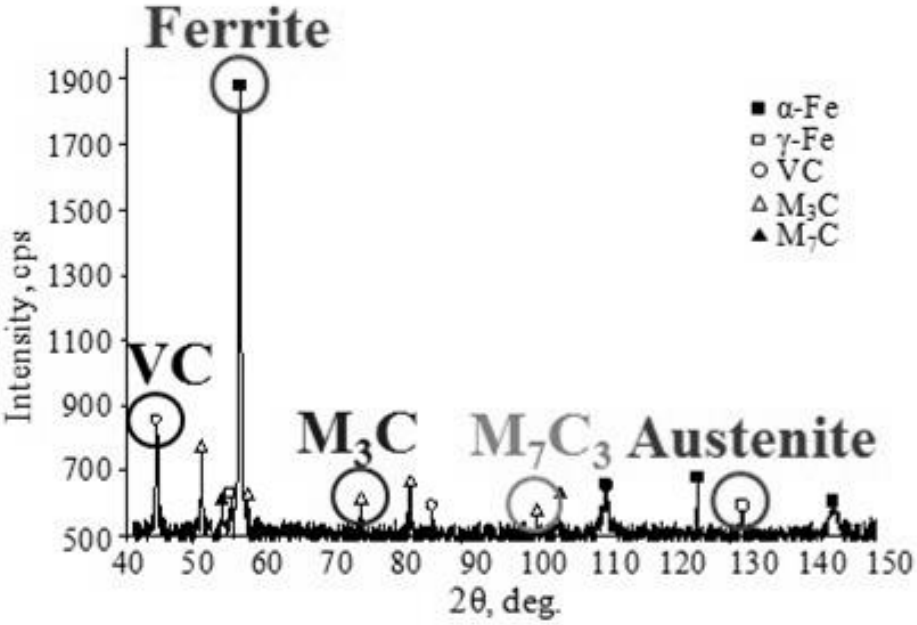


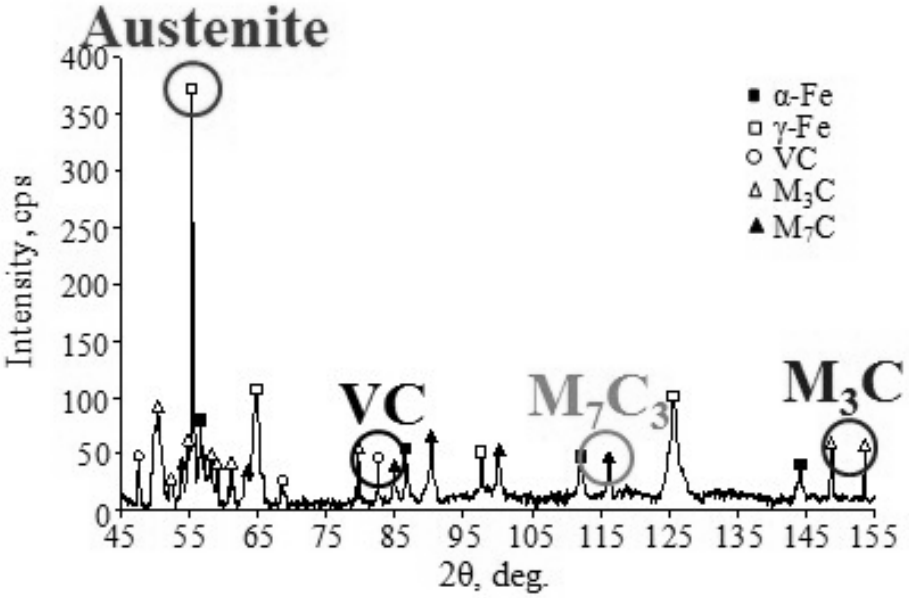
Fig. 2.2 EDS analysis of specimens.


Ferrite
VC
M3C
α-Fe
γ-Fe
VC
M3C
Intensity, cps
2θ, deg.
0
100
200
300
400
500
600
700
800
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150

(a) 5 V - 0 C r


Ferrite
VC
M3C
M7C3
Austenite
α-Fe
γ-Fe
VC
M3C
M7C
Intensity, cps
1900
1700
1500
1300
1100
900
700
500
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
2θ, deg.

(b) 5V-4.5Cr



(b) 5V-9Cr

Fig. 2.3X-ray diffraction patterns of specimens.

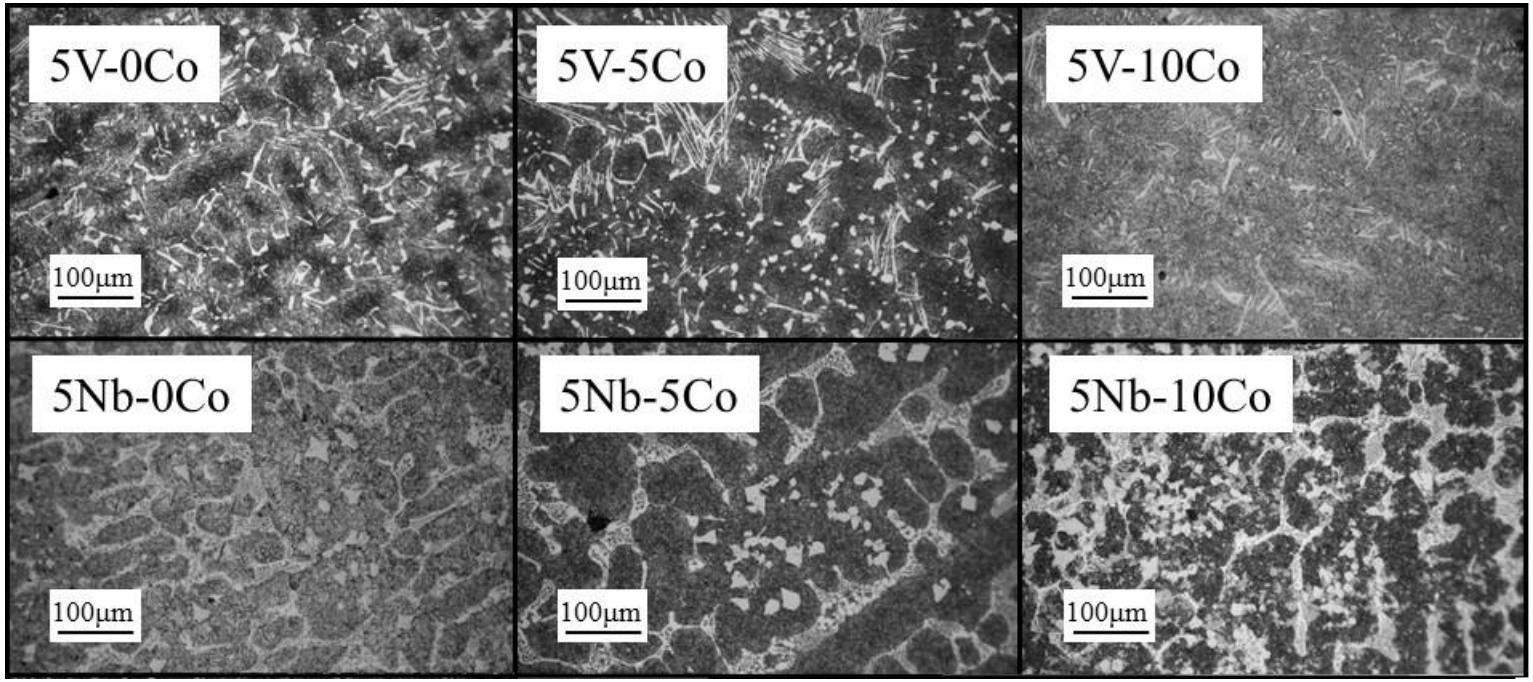
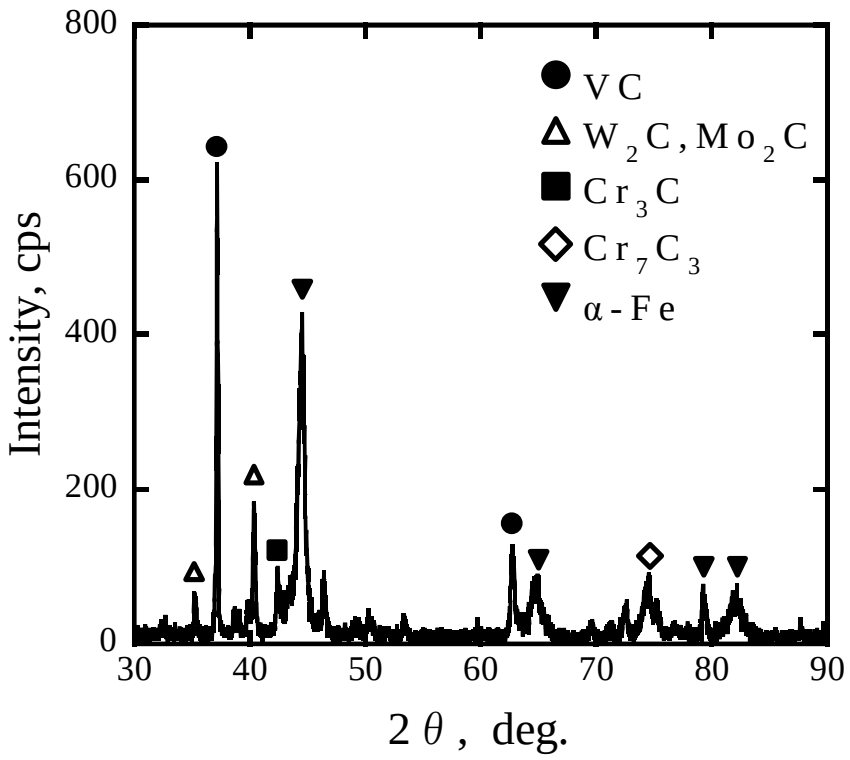


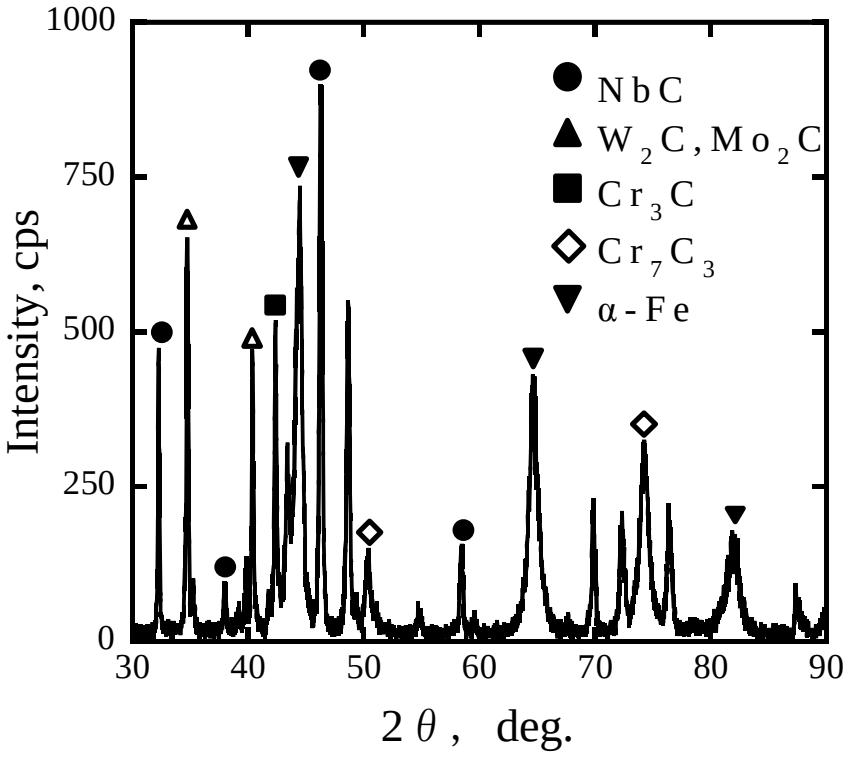
Fig. 2.4 Microstructure of specimens.

Table 2.3 Vickers hardness of specimens.

	17Cr-QT	5V-0Co	5V-5Co	5V-10Co	5Nb-0Co	5Nb-Co	5Nb-10Co
Hardness	751	806	854	860	800	822	606

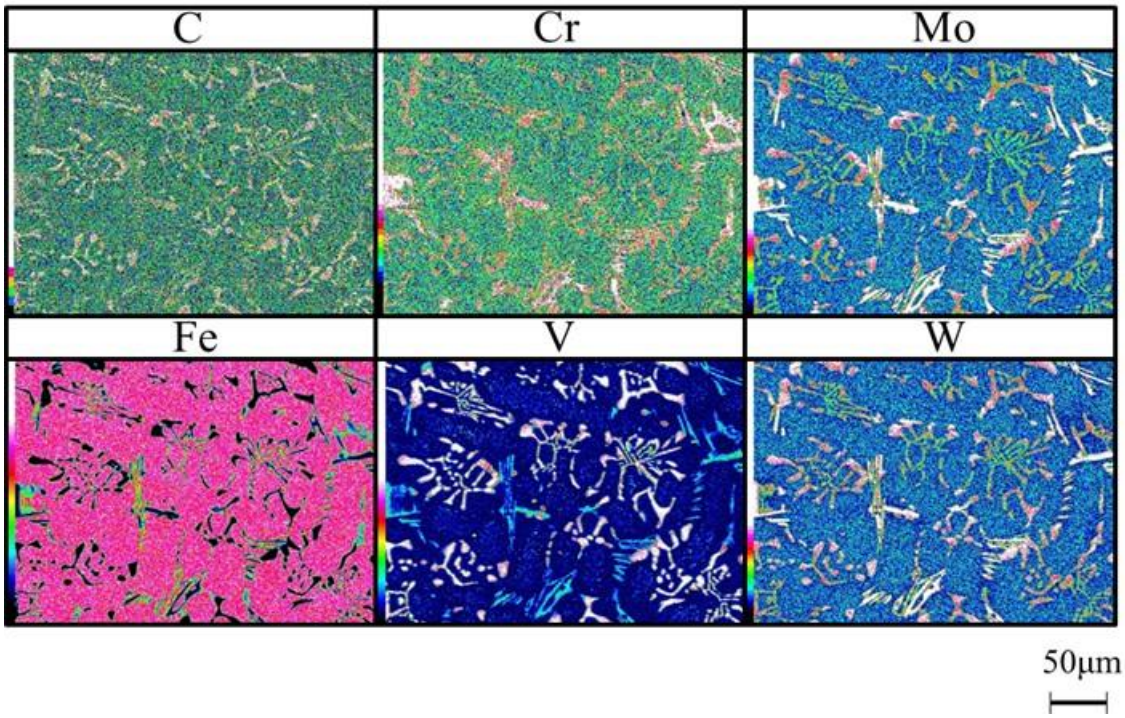

800
600
400
200
0
30
40
50
60
70
80
90
Intensity, cps
2θ, deg.
VC
W2C, Mo2C
Cr3C
Cr7C3
α-Fe

(a) 5V-0Co

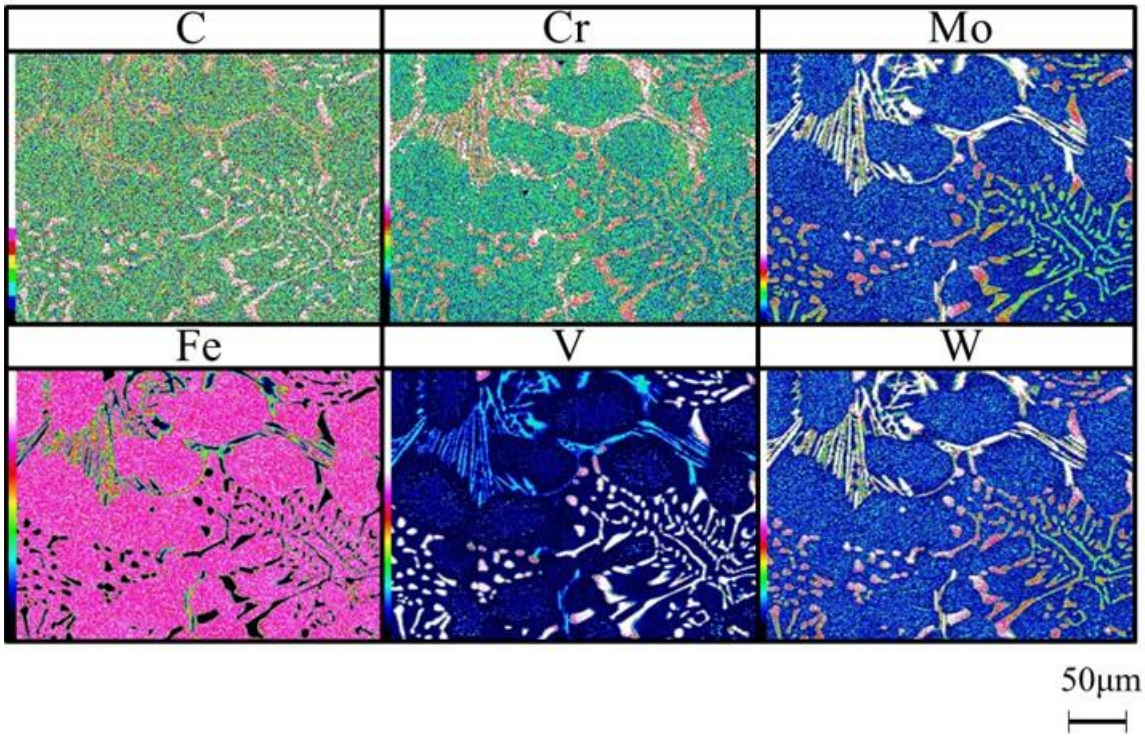


(b) 5Nb-0Co

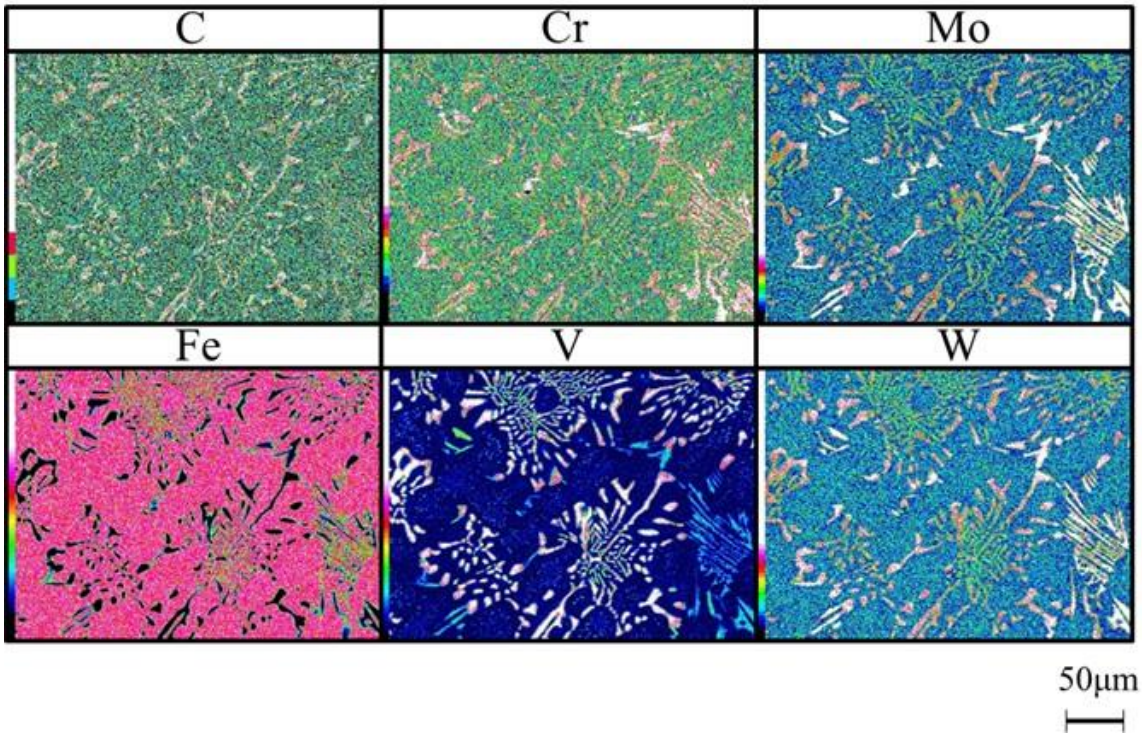
Fig. 2.5 X-ray diffraction patterns of 5V-0Co and 5Nb-0Co.



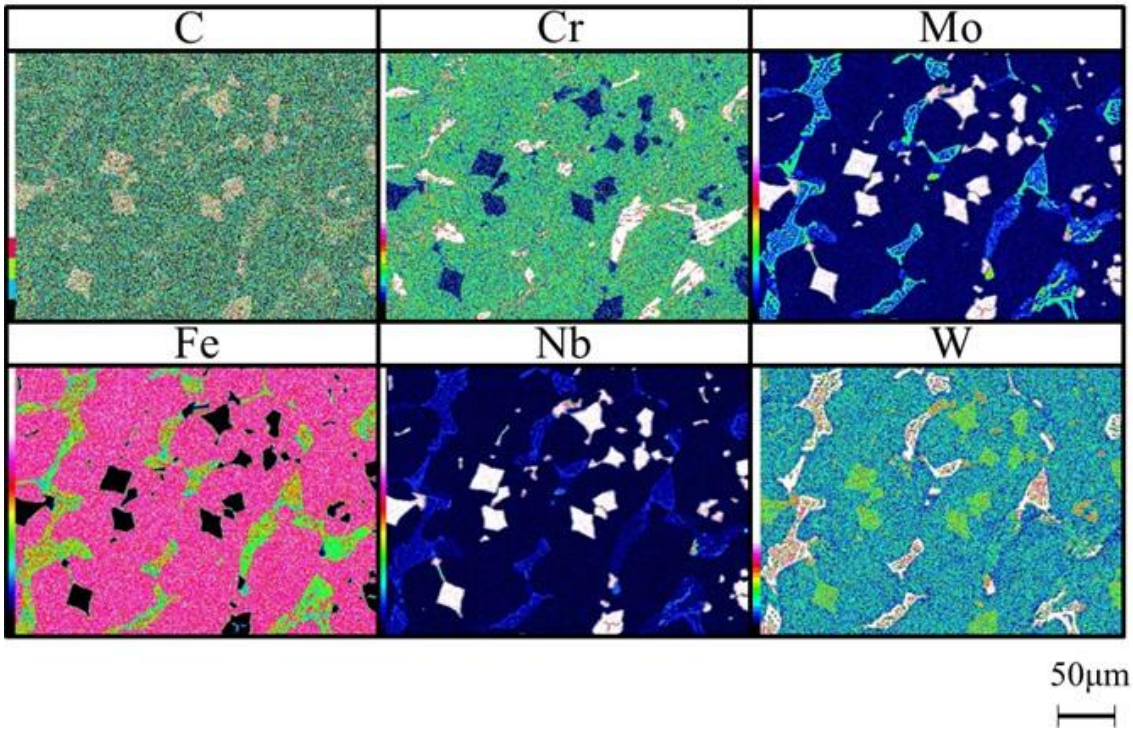
(a) 5V-0Co



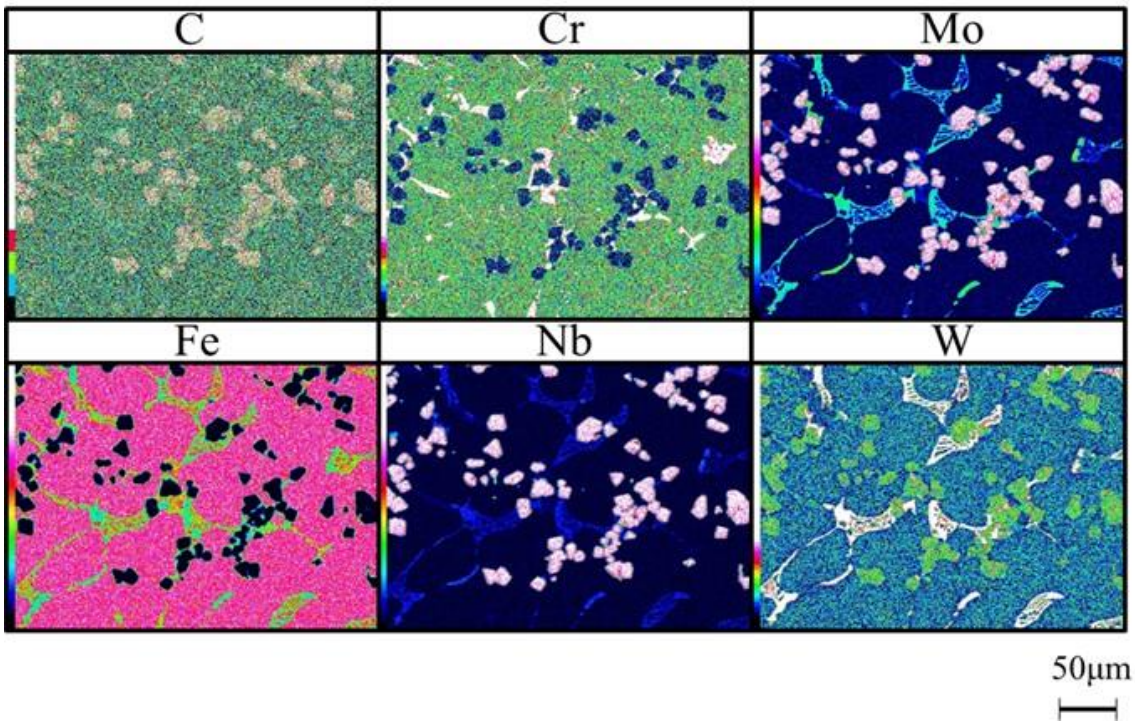
(b) 5V-5Co



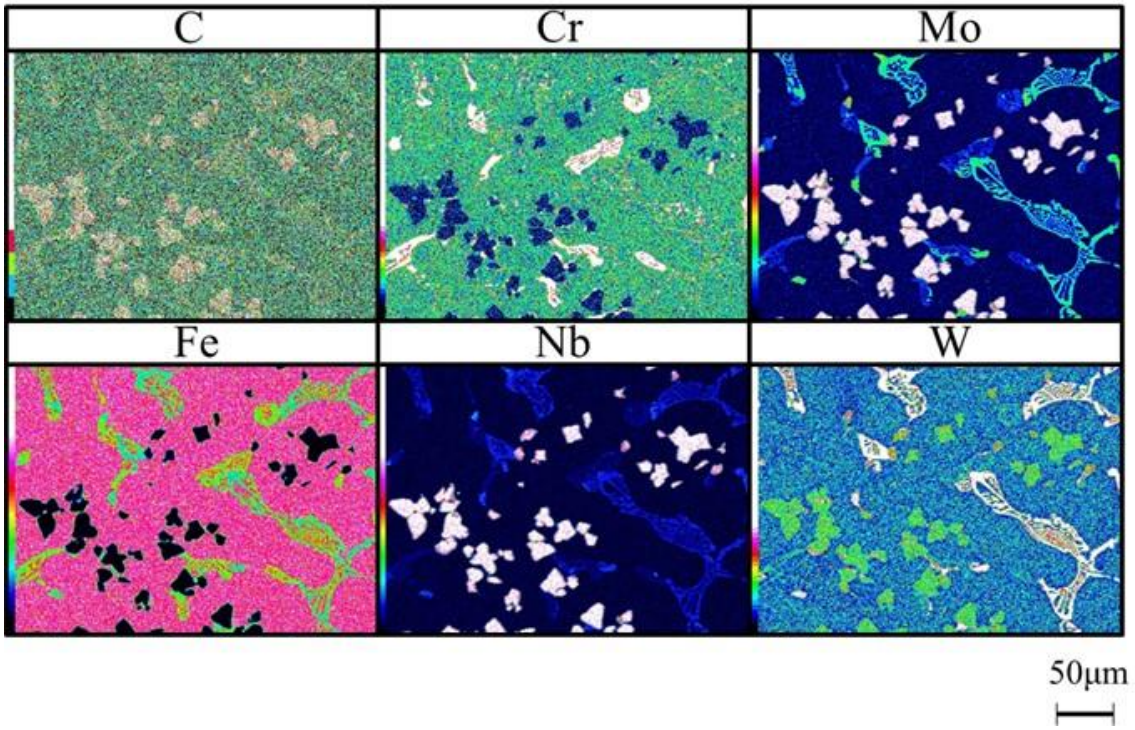
(c) 5V-10Co



(d) 5Nb-0Co



(e) 5Nb-5Co



(f) 5Nb-10Co

Fig. 2.6 EDS analysis of multi-component cast irons.

第三章

Fe-C-Mn-Cr-V 系多合金鋳鉄のエロージョン摩耗特性

3.1 緒言

現在，高クロム鋳鉄や球状バナジウム炭化物鋳鉄が耐摩耗材料として使用されている．これらの耐摩耗材にはレアメタルであるクロム(Cr),ニッケル(Ni),モリブデン(Mo),バナジウム(V),タングステン(W)等が添加されており，高コストである．また，高硬度な炭化物を晶出させるために炭化物形成元素を1種類のみ多量に添加している．Fig. 3.1に各合金元素の価格推移[1)]を示す．レアメタルの価格変動は安定していない．特にフェロバナジウム(Fe-V)とフェロクロム(Fe-Cr)に着目するとFe-Crは価格変動が小さく価格が安定しているのに対し，Fe-Vは2005年に価格が高騰し，以後価格変動が大きい．このレアメタルの添加を抑えた合金を開発し，利用することで希少な合金元素の保持が可能になり，生産・製造コストの低減が可能である[2)]．更に，複数の炭化物形成元素を添加し，高硬度な炭化物を複数有することで更なる耐摩耗性向上が期待できる．

これまでの研究において高硬度な球状のバナジウム炭化物(VC)を晶出させることで粒子衝突時の応力を分散でき，材料表面の塑性変形を抑制し，耐摩耗性が向上することを明らかにしている[3-5)]．

本研究では，比較的安価なCrを添加した鋳鉄を基本組成とし，Vを添加させることで複数の炭化物を晶出および析出

させ，耐エロージョン摩耗特性向上に寄与するのか調査した．

3.2　実験方法および実験条件

3.2.1　供試材

供試材は第二章において製作した 9 種類の Fe-C-Mn-Cr-V 系多合金鋳鉄である．摩耗試験に用いた試験片は 50×50×10(mm)の平板状に鋳放状態のインゴットから機械加工した．また，試料表面を＃2000 まで研磨して摩耗試験面(表面粗さ：Ra0.8)とした．比較材として一般的な耐摩耗材料である高クロム鋳鉄(12Cr，17Cr)を用いた．供試材および比較材の化学組成を Table 3.1 に示す．

3.2.2　組織観察

光学顕微鏡，エネルギー分散型 X 線分析装置(EDS)，X 線回折(XRD)を用いて金属組織の観察を行った．金属組織を調査する試料の腐食液として 3%硝酸アルコール溶液(ナイタール)，ピクリン酸を用いた．EDS 分析には，タングステンフィラメントを用い，加速電圧 20kV にて実施した．X 線回折(XRD)は，Cu 管球を用い，40kv-20mA の条件で 2θ を 40～150deg.の範囲で行った．試料台に取り付けた試験片に 0.3×5mm の X 線ビームを照射し，回折チャートから得られた回折ピークを基に炭化物の同定を行った．

3.2.3 硬度測定

金属組織観察用試験片を用いて 490N でビッカース硬さを測定した．また，試験後の硬さは摩耗表面から 50μm の位置に圧痕中心部がくるようにマイクロビッカース硬度計を使用し荷重 9.8N で測定した．

3.2.4 炭化物の面積率測定

金属組織観察用試験片を用いて各供試材の組織写真を計 5 視野撮影し，画像処理を行い二値化して算出した．その際，共晶炭化物は SEM にて 400 倍で組織写真を撮影した．

3.2.5 エロージョン摩耗試験実験方法

実験には吸引式ブラストマシンを使用した．使用した試験機の概略図を Fig. 3.2 に示す．衝突粒子は平均粒径 770μm，硬度 810HV1 で不定形のスチールグリットとし，試験ごとに新しいものと交換した．使用した衝突粒子を Fig. 3.3 に示す．空気流速は約 100m/s，粒子噴射量は約 20.0g/s とした．衝突角度は任意に角度を変えることのできる治具を用い 30deg.，60deg.および 90deg.の 3 水準とし，1 回の試験時間は 3.6ks とした．一定時間毎に摩耗試験前後で試験片の質量を電子天秤(測定精度 0.1mg)で測定し，その差(摩耗減量)から摩耗体積を算出し摩耗量とした．なお，摩耗量の評価には各供試材の密度が異なるため損傷速度(Erosion rate[6])を用いた．損傷速度は，被衝突材の摩耗量を衝突粒

子の総噴射量で除したものである．

3.3　実験結果および考察

3.3.1 供試材の金属組織，硬さ測定および炭化物の種類

第二章において分析した結果と合わせて分析結果をTable3.2に示す．各種Fe-C-Mn-Cr-V系多合金鋳鉄は約500～600HV50であり，12Crおよび17Crは約600HV50であった．晶出および析出している炭化物は，5V-0CrではVC，Cr_3C，5V-4.5CrおよびV-9CrではVC，Cr_3CおよびCr_7C_3，12CrではCr_3C，17CrではCr_7C_3である．基地組織は，Cr含有量0%の供試材ではパーライト，Cr含有量4.5%の供試材ではパーライト+オーステナイト，Cr含有量9%の供試材ではオーステナイトであり，12Crではパーライト，17Crではオーステナイト+パーライトである．

3.3.2 エロージョン摩耗試験結果

供試材のエロージョン摩耗試験結果をFig. 3.5に示す．5V，7.5V，10Vの供試材全てにおいてCr含有量の増加に伴い，損傷速度および衝突角度依存性が小さい．中でも，5V-9Cr，7.5V-9Crおよび10V-9Crは同程度の耐摩耗性を示し，17Crの約2倍の耐摩耗性を示した．5V-9Cr，7.5V-9Crおよび10V-9Crの損傷速度が同程度の値となったことから，本鋳鉄系においてV含有量を5%まで低減可能である．しか

しながら，5V-9Cr，7.5V-9Crおよび10V-9Crと17Cr硬さの差は最大で約100HV50であり，損傷速度に差が生じた要因とは考え難い．

3.3.3 炭化物の面積率測定

各供試材の炭化物の面積率を測定した．その結果をFig. 3.6に示す．炭化物の面積率はCr含有量の増加に伴い，増加傾向を示したが，V含有量では大きな差は見られない．炭化物の面積率はCr含有量0%の供試材では約18%，Cr含有量4.5%の供試材では約23%，Cr含有量9%の供試材では約27%であった．また比較材の12Crでは約28%，17Crでは30%であった．

3.3.4 摩耗表面近傍の硬度測定

前節では，VおよびCr含有量を変化させた多合金鋳鉄の損傷速度および衝突角度依存性を抑えた要因には至らなかった．そこで基地組織に着目し，各供試材の摩耗表面近傍の断面硬さを測定した．各供試材の摩耗表面近傍の断面硬さをFig. 3.7に示す．オーステナイト基地を有した5V-9Cr，7.5V-9Cr，10V-9Crは500HVから約720HVに硬さが増加している．この硬さ増加の要因として基地組織中に残留オーステナイトが存在し，その残留オーステナイトが粒子衝突により加工誘起変態し，マルテンサイト化したことが推察できる．

このことから 5V-9Cr，7.5V-9Cr および 10V-9Cr は残留オーステナイトが加工誘起変態し，マルテンサイト化したことで硬さが増加し，摩耗表面の塑性変形を抑えたことで損傷速度および衝突角度依存性が小さくなったと推察できる．

4.結 言

本研究では，高価な Fe-V の添加量を減らし，比較的安価な Fe-Cr の添加量を増やすことで，高クロム鋳鉄と同程度の製造コストで優れた耐エロージョン摩耗特性を示す材料の開発を行った．その結果を以下に要約する．

(1) 5V-9Cr，7.5V-9Cr および 10V-9Cr が優れた耐摩耗性を示した．これは基地組織中の残留オーステナイトが粒子衝突により加工誘起変態し，硬さが増加したためである．

(2) 5V-9Cr，7.5V-9Cr および 10V-9Cr は複数の炭化物形成元素を添加することで，1 種類の炭化物形成元素を添加した 17Cr より 2 倍優れたエロージョン摩耗特性を示した．このことから，複数の高硬度な炭化物を晶出および析出させることは，耐摩耗性向上に寄与することが示唆された．

(3) 5V-9Cr，7.5V-9Cr および 10V-9Cr が同程度の耐摩耗性を示したことから，高価なフェロバナジウムの添加量を 5%まで低減可能であり，比較的安価なフェロクロムの

添加量を増やすことで，製造コストの削減が可能である．

参考文献

1) JOGMEC データベース

2) V.G. Efremenko, K.Shimizu, A.P. Cheiliakh, T.V. Kozarevs'ka, Yu.G. Chabak, H.Hara, K. Kusumoto, Friction and Wear, 34, (2013), pp.466.

3) X. Yaer, K. Shimizu, H. Matsumoto, T. Kitsudo and T. Momono, Wear, 264, (2008), 947.

4) T. Otomo, K. Shimizu, Proc. of Materials Science, Metal and Manufacturing, Singapore, (2012), 84.

5) X. Yaer, K. Shimizu, T. Momono, H. Matsumoto, T. Kitsudo, J. JFS, 78, (2006), 510.

6) I. Finnie, Wear, 3, (1960), 87.

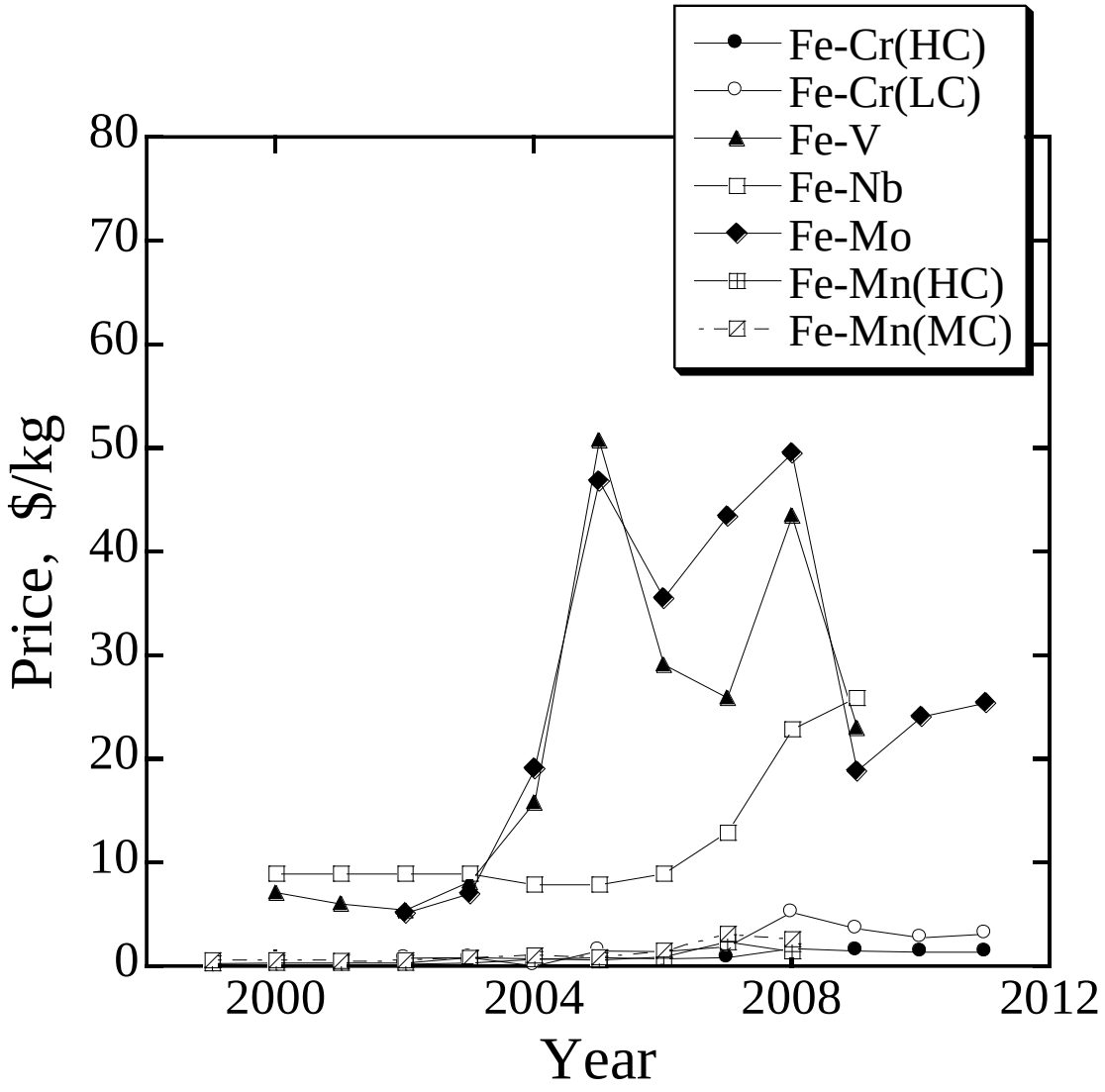


Fig. 3.1 Cost trends in rare metals.

Table 3.1 Chemical composition.

(mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	V	Fe
12Cr	3.24	0.70	0.97	0.019	0.009	11.49	-	Bal.
17Cr	3.14	0.77	0.79	0.020	0.009	16.44	-	Bal.
5V-0Cr	3.48	1.03	4.24	0.064	0.018	-	5.22	Bal.
5V-4.5Cr	3.31	1.08	4.14	0.046	0.013	4.60	5.28	Bal.
5V-9Cr	3.26	1.09	3.97	0.041	0.012	9.09	5.27	Bal.
7.5V-0Cr	3.33	1.02	4.41	0.094	0.032	-	7.42	Bal.
7.5V-4.5Cr	3.11	1.05	4.12	0.054	0.008	4.31	7.34	Bal.
7.5V-9Cr	3.11	0.98	4.11	0.046	0.015	9.08	7.50	Bal.
10V-0Cr	3.23	0.99	4.02	0.089	0.026	-	9.87	Bal.
10V-4.5Cr	3.00	1.06	3.92	0.049	0.011	4.37	9.14	Bal.
10V-9Cr	3.10	1.05	3.99	0.041	0.010	9.10	9.49	Bal.

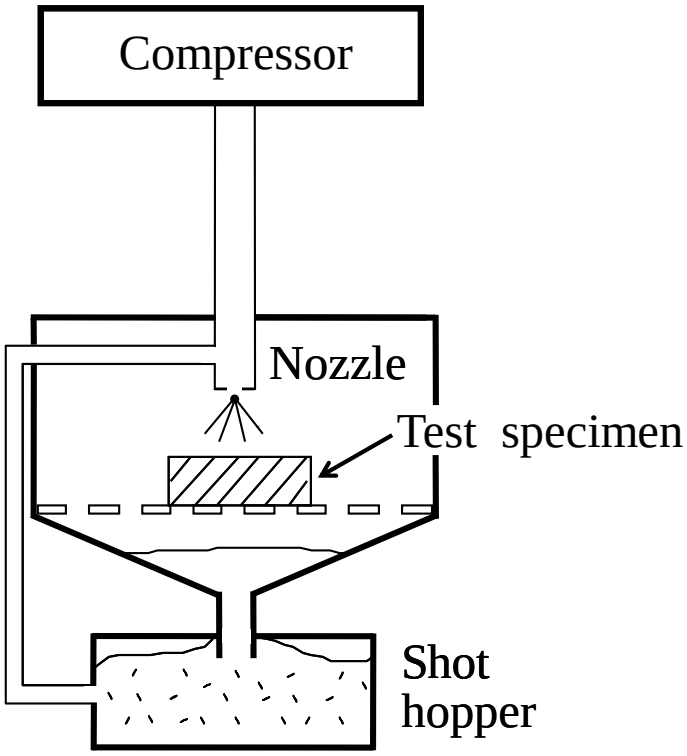


Fig. 3.2 Outline of the blast machine.

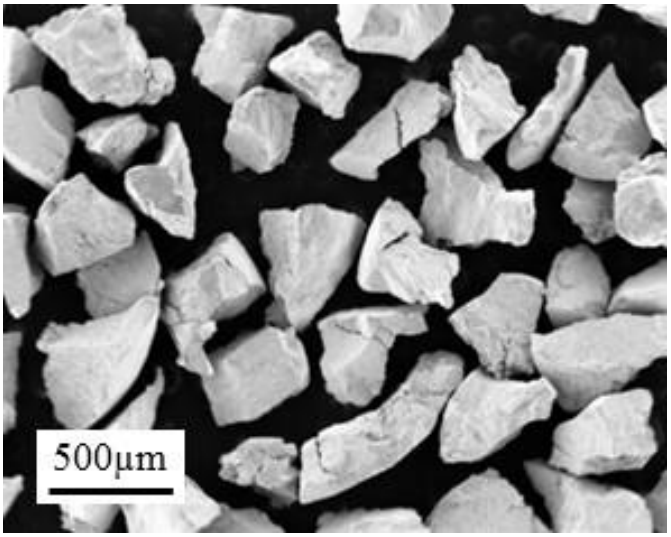


Fig. 3.3 Irregularly shaped steel grits.

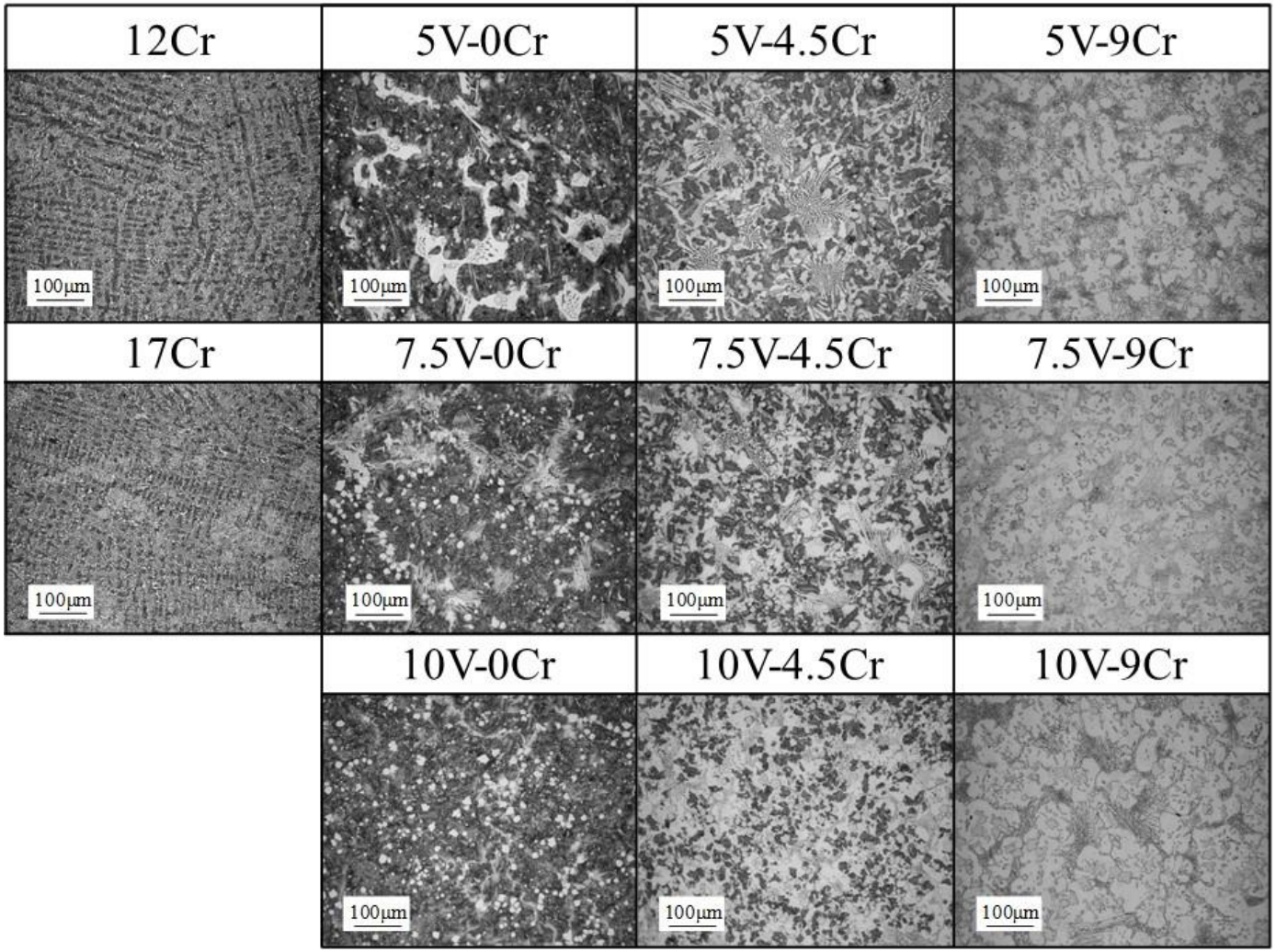
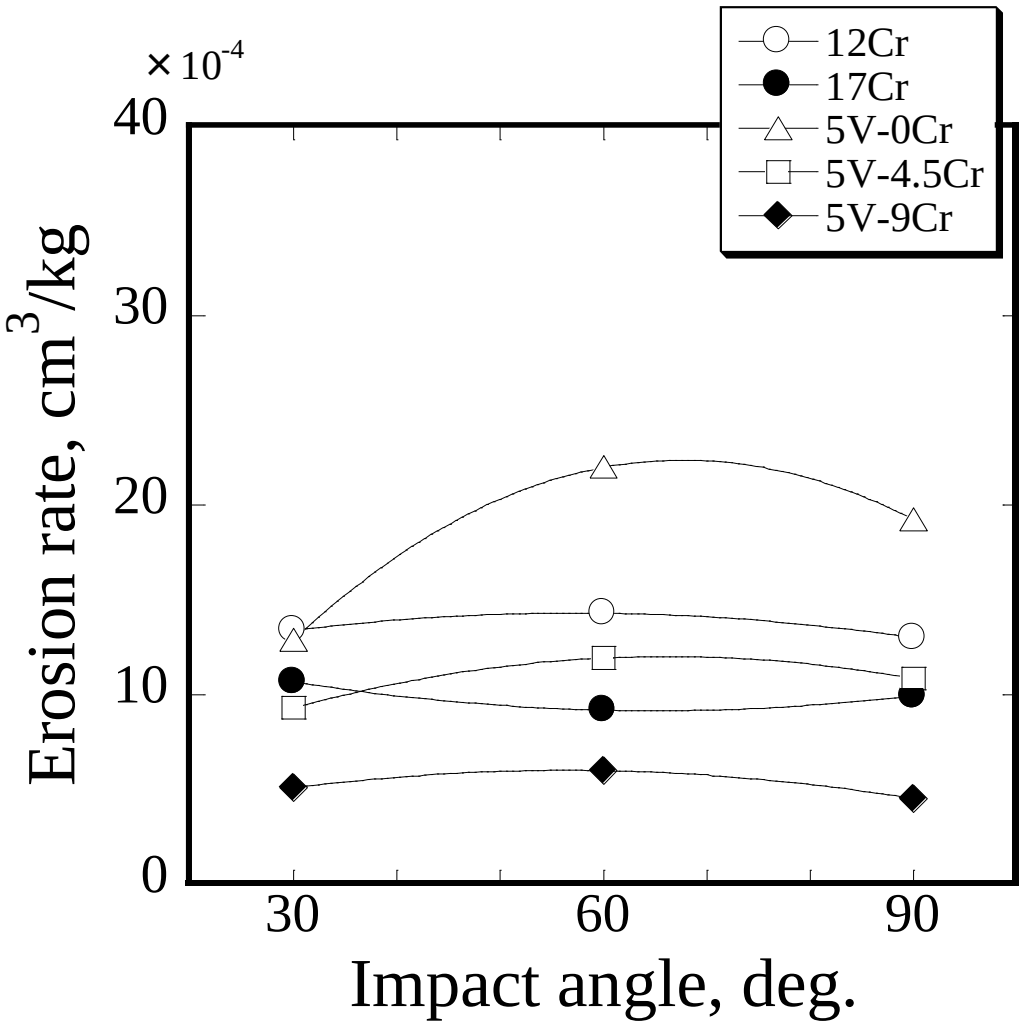


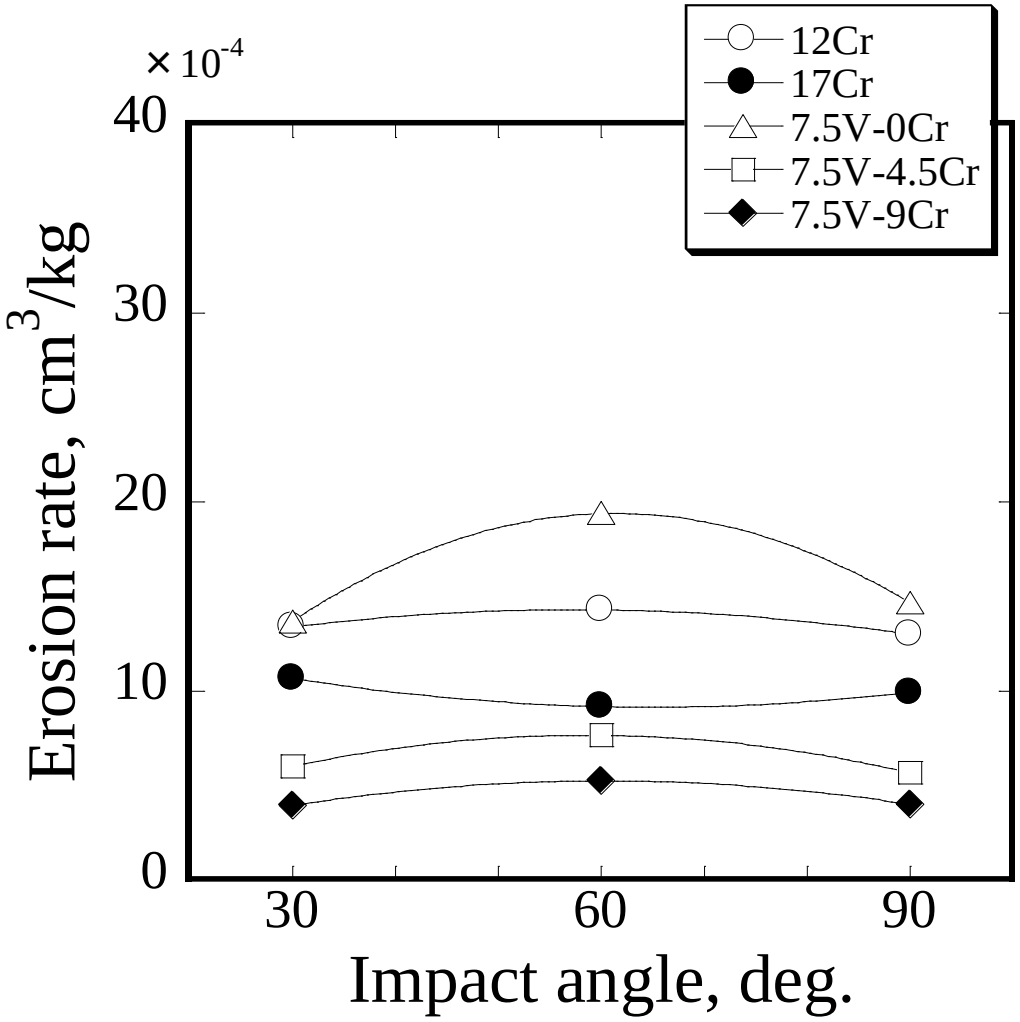
Fig. 3.4 Microstructure of specimens.

Table 3.2 Structural components and initial hardness of specimens.

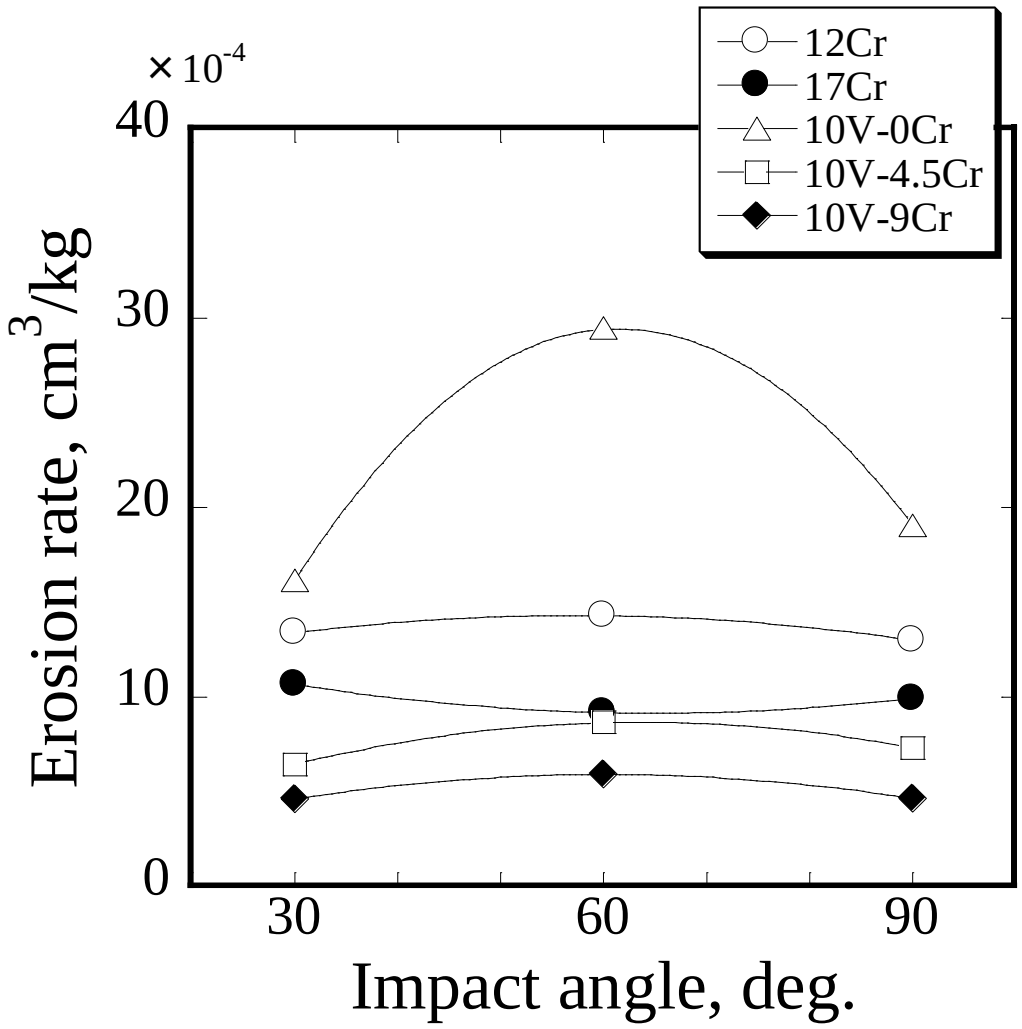
	Matrix	Carbides	Initial hardness, HV50
12Cr	P	M_3C, M_7C_3	580
17Cr	P, A	M_7C_3, M_3C	600
5V-0Cr	P	M_3C, VC	566
5V-4.5Cr	P, A	M_3C, M_7C_3, VC	575
5V-9Cr	A	M_7C_3, VC, M_3C	500
7.5V-0Cr	P,	VC, M_3C	552
7.5V-4.5Cr	P, A	VC, M_3C, M_7C_3	601
7.5V-9Cr	A	VC, M_7C_3, M_3C	508
10V-0Cr	P,	VC, M_3C	510
10V-4.5Cr	P, A	VC, M_3C, M_7C_3	523
10V-9Cr	A	VC, M_7C_3, M_3C	499



(a) 5 mass% V cast irons with 0, 4.5, 9 mass% Cr.



(b) 7.5 mass% V cast irons with 0, 4.5, 9 mass% Cr.



(c) 10 mass% V cast irons with 0, 4.5, 9 mass% Cr.

Fig. 3.5 Erosion rate vs. impact angle of specimens.

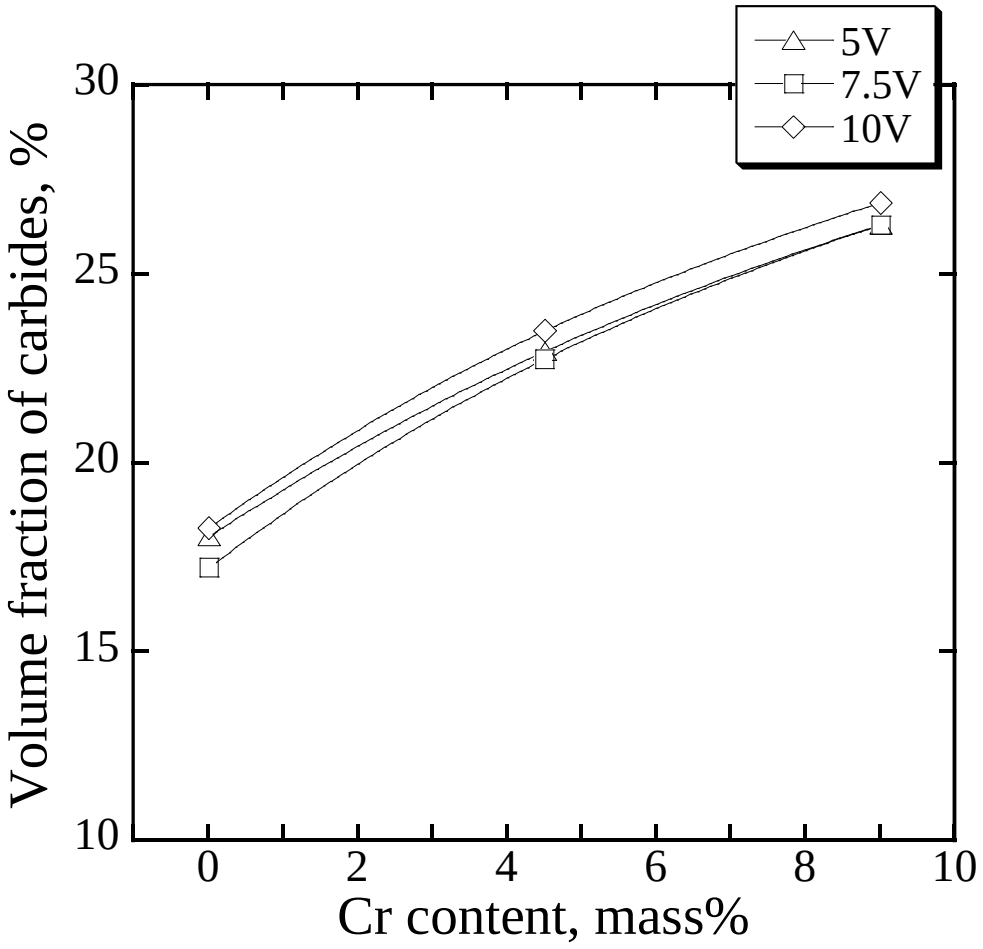


Fig. 3.6 Volume fraction of carbides vs. Cr content of specimens.

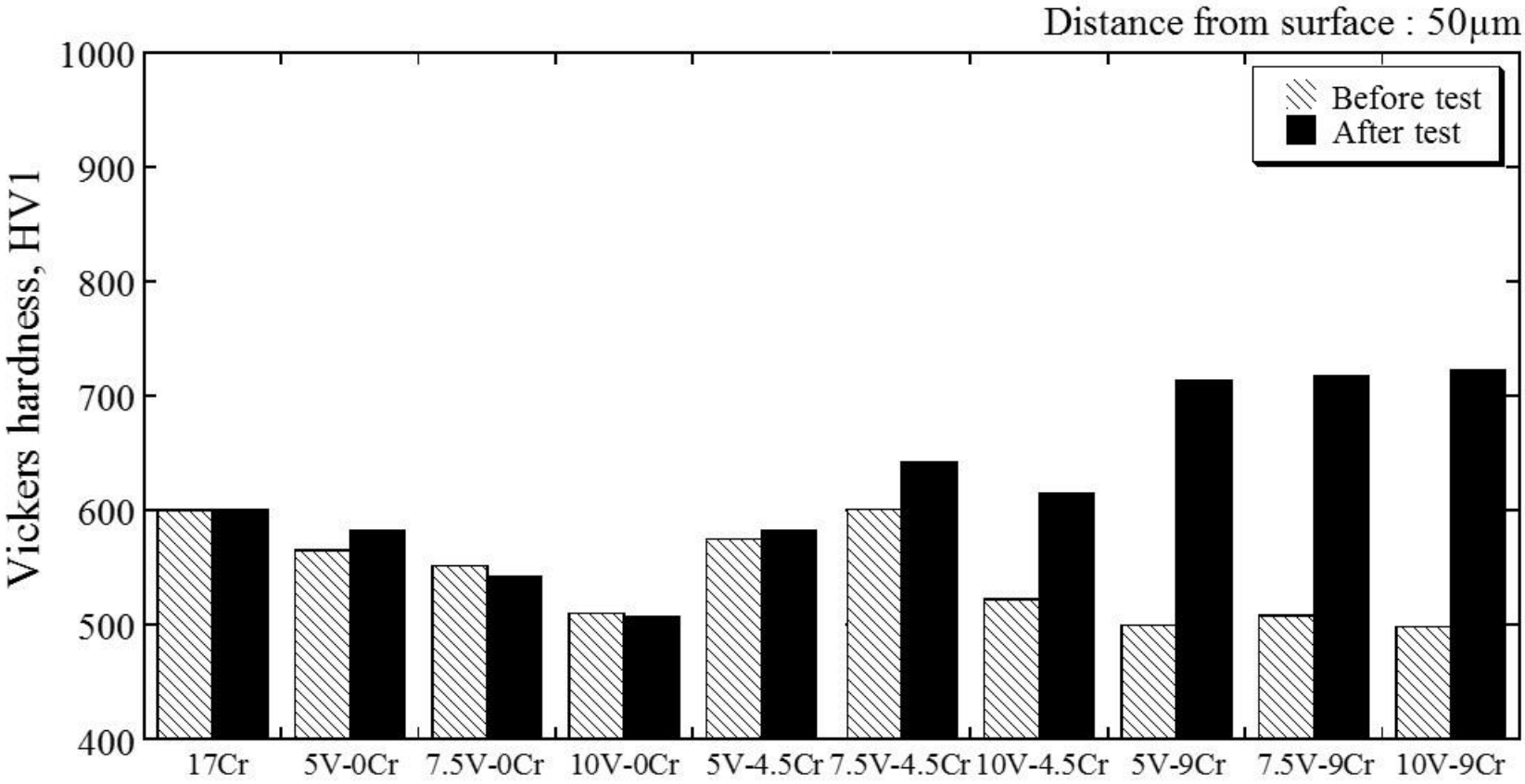


Fig. 3.7 Vickers hardness changes before and after erosive wear tests of specimens.

第四章

Fe-C-Cr-Mo-W 系多合金鋳鉄のエロージョン摩耗特性に及ぼす V,Nb,Co 添加の影響

4.1 緒言

これまでの研究から，高硬度な炭化物を有する材料が優れた耐摩耗性を有することが明らかとなっている[1-5]．

そこで本研究では強い炭化物形成能を有する Cr, Mo, W, V を添加した多合金鋳鉄を溶製した．また，V の代替として V よりも炭化物形成能の強いニオブ(Nb)，固溶強化を目的としてコバルト(Co)を添加した多合金鋳鉄エロージョン摩耗特性を調査した．

4.2 実験方法および実験条件

4.2.1 供試材

供試材は第二章において製作した 6 種類の Fe-C-Cr-Mo-W 系多合金鋳鉄である．摩耗試験に用いた試験片は 50×50×10(mm)の平板状に鋳放状態のインゴットから機械加工した．また，試料表面を＃2000 まで研磨して摩耗試験面(表面粗さ：Ra0.8)とした．比較材として一般的な耐摩耗材料である焼入れ焼戻しを施した高クロム鋳鉄(17Cr-QT)を用いた．17Cr-QT には，1323K×7.2ks-空冷の焼入れおよび 723K×7.2ks-空冷の焼戻しを行った．供試材及び比較材の化学組成を Table4.1 に示す．

4.2.2 金属組織観察

光学顕微鏡，X 線回折装置(XRD)，エネルギー分散型 X 線

分析装置(EDS)を用いて金属組織の観察および分析を行った.金属組織を調査する試料の腐食液として3%硝酸アルコール溶液(ナイタール)を用いた. X線回折は, Cu管球を用い,40kv-20mAの条件で2θを30～90deg.の範囲で行った.試料台に取り付けた試験片に0.3×5mmのX線ビームを照射し, 回折チャートから得られた回折ピークを基に炭化物の同定を行った. EDS分析には, タングステンフィラメントを用い, 加速電圧20kVにて実施した.

4.2.3 硬度測定

金属組織観察用試験片を用いて490Nでビッカース硬さを測定した. また, 試験後の硬さは摩耗表面から50μmの位置に圧痕中心部がくるようにマイクロビッカース硬度計を使用し荷重9.8Nで測定した.

4.2.4 実験方法

使用した試験機および実験条件は第三章と同様である.実験には吸引式ブラストマシンを使用した. 衝突粒子は平均粒径770μm, 硬度810HV1で不定形のスチールグリットとし, 試験ごとに新しいものと交換した. 空気流速は約100m/s,粒子噴射量は約20.0g/sとした.衝突角度は任意に角度を変えることのできる治具を用い30deg., 60deg.及び90deg.の3水準とし, 1回の試験時間は3.6ksとした.一定時間毎に摩耗試験前後で試験片の質量を電子天秤(測定精

度 0.1mg)で測定し，その差(摩耗減量)から摩耗体積を算出し摩耗量とした．なお，摩耗量の評価には各供試材の密度が異なるため，損傷速度(Erosion rate[6])を用いた．損傷速度は，被衝突材の摩耗量を衝突粒子の総噴射量で除したものである．

4.2.5 炭化物の面積率測定

金属組織観察用試験片を用いて，各供試材の組織写真を計 5 視野撮影し，画像処理を行い二値化して算出した．その際，共晶炭化物は光学顕微鏡にて 100 倍で組織写真を撮影，二次炭化物は SEM にて 4000 倍で撮影した．

4.3 実験結果および考察

4.3.1 供試材の金属組織，硬度測定および炭化物の種類及び面積率測定

第二章において分析した結果と合わせて分析結果を Table4.2 に示す．各種多合金鋳鉄の硬さは約 800～860HV50 であり，17Cr-QT は 751HV50 であった．しかし，5Nb-10Co は 606HV50 となった．また，各供試材の組織写真を Fig. 4.1 に示す．5Nb-10Co の基地組織は層状のパーライト組織であり，その他の供試材は硬さおよび組織観察の結果からマルテンサイト組織である．5Nb-10Co は予想していた組織及び硬さにならなかったため供試材から除外

した．

X 線回折(XRD)を用いて 5V-0Co 及び 5Nb-0Co の炭化物の同定を行った．V を含有させた多合金鋳鉄では VC, W_2C, Mo_2C, Cr_3C 及び Cr_7C_3, Nb を含有させた多合金鋳鉄では NbC, W_2C, Mo_2C, Cr_3C 及び Cr_7C_3, 17Cr-QT では Cr_7C_3 が確認された．

4.3.2 エロージョン摩耗試験結果

5V-0Co, 5Nb-0Co 及び 17Cr-QT のエロージョン摩耗試験結果を Fig. 4.2 に示す．5V-0Co, 5Nb-0Co は 17Cr-QT と比較して，低角度側での損傷速度を 3 分の 1 に抑えることができ，衝突角度依存性も小さくなった．各種多合金鋳鉄の各衝突角度における損傷速度の差は，最大で $0.4\times10^{-4}cm^3/kg$ であり，衝突角度依存性が無い．この結果から，高クロム鋳鉄に比べ，炭化物形成元素を多種含む多合金鋳鉄の方が耐摩耗性に優れている．しかしながら，各種多合金鋳鉄と 17Cr-QT の硬さの差は最大で約 100HV50 であり，損傷速度に差が生じたことが要因とは考え難い．Fig. 4.3 に各種多合金鋳鉄のエロージョン摩耗試験結果を示す．V を含有させた多合金鋳鉄では 0, 5, 10%と Co 含有量の増加に伴い損傷速度が減少した．

Nb を含有させた多合金鋳鉄においても同様に Co 含有量の増加に伴い損傷速度が減少した．この結果から，Co を添

加することで，損傷速度を抑えることが可能と考えることができる．また，各種多合金鋳鉄の中で損傷速度が最も大きい値を示したのは 5V-0Co である．最も小さい値を示したのは 5V-10Co であり，5V-0Co と比較して 1.5 倍の良好な耐摩耗性を示した．

4.3.3 摩耗表面の観察

エロージョン摩耗試験後の供試材における摩耗表面の巨視観察を行った．Fig. 4.4 に各供試材の摩耗表面の巨視観察結果を示す．各供試材の摩耗表面に大きな差異は見られなかった．そこで，損傷速度が最も大きい衝突角度 60deg.における摩耗面の微視観察を行った．Fig. 4.5 に 60deg.における摩耗表面の微視観察結果を示す．また，Table4.3 に最大摩耗深さを示す．微視観察には SEM，摩耗深さ測定にはマイクロスコープを用いた．5V-0Co，5V-5Co，5V-10Co では Co 含有量の増加に伴い，白い部分が増加している．この白い部分は EDS による面分析の結果から炭化物と推察できる．また，5Nb-0Co，5Nb-5Co においても Co 含有量の増加に伴い，白い部分が増加しているのが確認された．また，摩耗深さは，5V-0Co，5V-5Co,及び 5V-10Co では損傷速度が低い順に深さが浅い．しかし，5Nb-5Co が 5Nb-0Co より 3 倍大きい値を示した．

4.3.4 摩耗表面近傍の断面観察及び硬度測定

前節では，V 及び Nb を含有させた多合金鋳鉄が Co 含有量の増加に伴い，損傷速度及び角度依存性を抑えた要因には至らなかった．そこで試験後の摩耗表面近傍の断面観察及び硬さを測定した．

各供試材の摩耗表面近傍の断面観察結果を Fig. 4.6 に示す．断面観察の結果，各種多合金鋳鉄では大きな差異は見られなかった．詳細な摩耗メカニズムを考察するために摩耗表面近傍の硬さ測定を行った．各供試材のエロージョン摩耗試験前後の硬さ測定結果を Fig. 4.7 に示す．エロージョン摩耗試験前後での硬さは，17Cr-QT で約 750HV1，各種多合金鋳鉄では約 850HV1 となった．各供試材の摩耗試験前後の硬さに大きな差は見られず，同等の値を示した．

4.3.5 共晶炭化物及び二次炭化物の面積率測定

各供試材の共晶炭化物及び二次炭化物の面積率を測定した．その結果を Fig. 4.8 に示す．共晶炭化物の面積率は V を含有させた多合金鋳鉄，Nb を含有させた多合金鋳鉄ともに約 19 %であり，17Cr-QT では 26%であった．また，二次炭化物の面積率は各種多合金鋳鉄でそれぞれ約 5%であるが，Co 含有量の増加に伴い，二次炭化物の大きさが大きい．この結果，二次炭化物の大きさとマクロ硬さの増加に相関が見られた．

4.3.6 基地組織の微視観察

基地組織に着目しSEMによる微視観察を行った．Fig. 4.9に各種多合金鋳鉄の基地組織のSEM画像を示す．Vを含有させた多合金鋳鉄，Nbを含有させた多合金鋳鉄ともにCo含有量の増加に伴い基地組織が微細化されていた．Coはオーステナイト(γ)中のCの活量を増加させ，二次硬化を促進させたと考えられる．基地組織中に二次炭化物が析出し，基地組織が強化されたことで，材料表面の塑性変形を抑え，その結果，損傷速度が低下し，高クロム鋳鉄と比較して衝突角度依存性が小さくなったと推察できる．

これらのことから，数種の炭化物形成元素を含有させた多合金鋳鉄は，高硬度な共晶炭化物及び熱処理により基地組織中に二次炭化物が分散し強化されることで，粒子衝突時の応力を分散し，材料表面の塑性変形が抑えられたため，良好な耐摩耗性を示したと推察できる．

4.4 結言

本研究では，新規耐摩耗材料として期待できる多合金鋳鉄に着目し，エロージョン摩耗特性を調査した．その結果を以下に要約する．

(1) 各種多合金鋳鉄は，17Cr-QTと比較して低角度側での損傷速度を3分の1に抑え，衝突角度依存性も小さい．

特に 5V-10Co は耐エロージョン材料として優れている．

(2) V を含有させた多合金鋳鉄，Nb を含有させた多合金鋳鉄ともに Co 含有量の増加に伴い，基地組織中に二次炭化物が析出し，基地組織が強化されたことで，材料表面の塑性変形を抑え，その結果，損傷速度が低下した．

(3) 各種多合金鋳鉄の共晶炭化物の面積率は高クロム鋳鉄より 10%～20%少ない．しかし，二次炭化物の析出により同程度の硬さを示す．

参考文献

1) X. Yaer, K. Shimizu, H. Matsumoto, T. Kitsudo and T. Momono, Wear, 264, (2008), 947.

2) X. Yaer, K. Shimizu, T. Momono, H. Matsumoto, T. Kitsudo, J. JFS, 78, (2006), 510.

3) K. Shimizu, X. Yaer, H. Matsumoto, Y. Maeda, J. JFS, 80, (2008), 457.

4) S. Sasaguri, K. Yamamoto, Y. Yokomizo, K. Shimizu, Y. Matsubara, J. JFS, 82, (2010), 667.

5) H. Hara, K. Shimizu, K. Kusumoto, J. Ito, J. JFS, 86, (2014), 43.

6) I. Finnie, Wear, 3, (1960), 87.

Table 4.1 Chemical compositions.

(mass%)

	C	Si	Mn	Cr	Mo	Co	Nb	V	W	Fe
17Cr-QT	3.14	0.77	0.79	16.44	-	-	-	-	-	Bal.
5V-0Co	2.08	0.49	0.68	4.80	5.31	-	-	5.36	4.80	Bal.
5V-5Co	2.11	0.48	0.62	4.84	5.35	5.51	-	5.51	4.94	Bal.
5V-10Co	2.04	0.45	0.61	4.73	5.02	10.91	-	5.37	4.71	Bal.
5Nb-0Co	1.92	0.56	0.61	5.31	5.72	-	3.41	-	5.17	Bal.
5Nb-5Co	1.90	0.47	0.63	5.23	5.35	5.58	3.14	-	4.86	Bal.
5Nb-10Co	1.98	0.49	0.57	4.97	5.36	10.65	4.62	-	4.92	Bal.

P:0.020～0.098

S:0.010～0.063

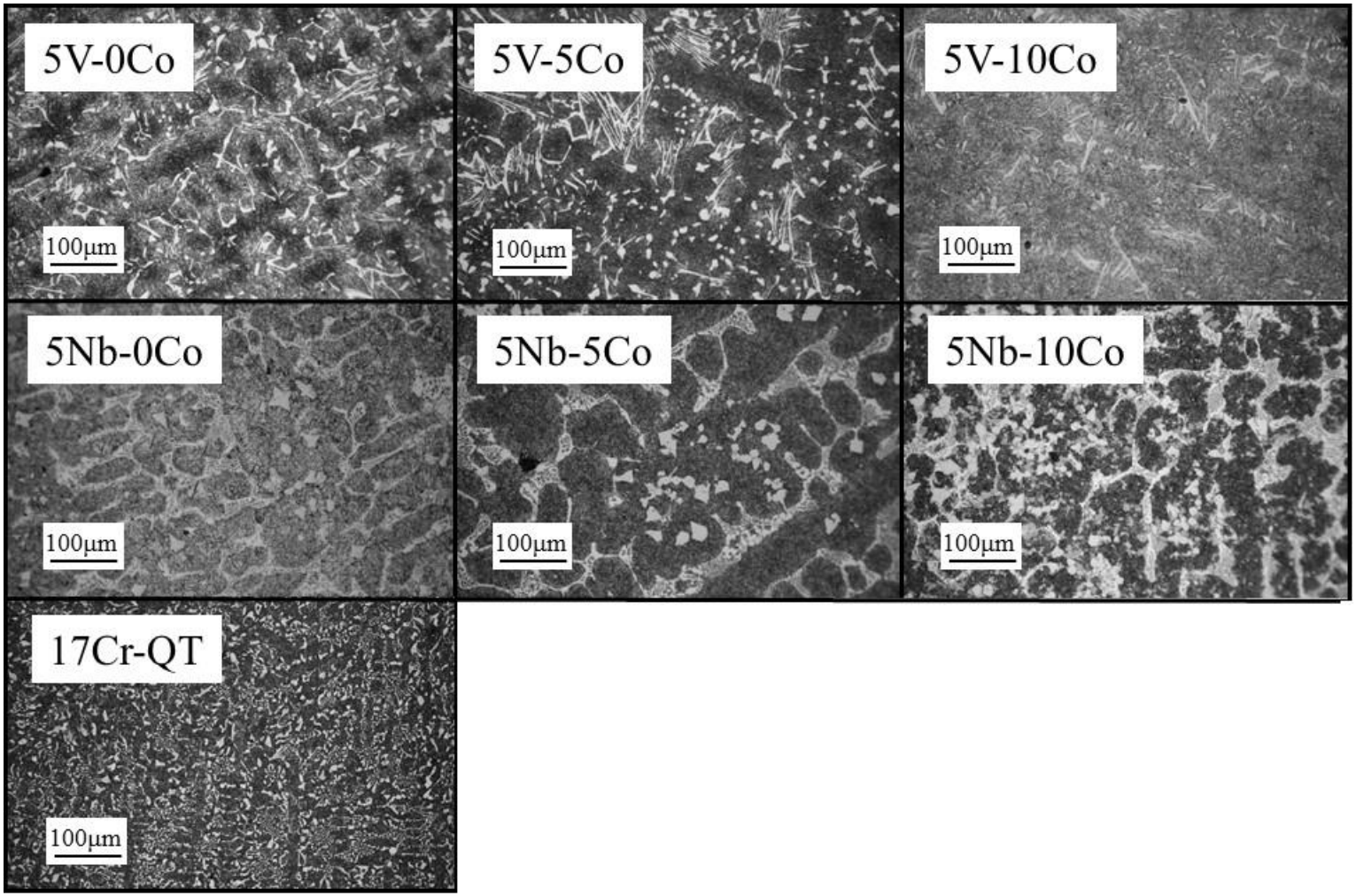


Fig. 4.1 Microstructure of specimens.

Table 4.2 Structural components and hardness of specimens.

	Matrix	Carbides	Initial hardness, HV50	Volume fraction of carbides, %
17Cr-QT	P	M_7C_3, M_3C	751	29.30
5V-0Co	M	VC,W_2C, W_2C,Mo_2C,M_3C	806	18.8
5V-5Co	M	VC,W_2C, W_2C,Mo_2C,M_3C	854	18.5
5V-10Co	M	VC,W_2C, W_2C,Mo_2C,M_3C	860	19
5Nb-0Co	M	NbC,W_2C, W_2C,Mo_2C,M_3C	800	18.4
5Nb-5Co	M	NbC,W_2C, W_2C,Mo_2C,M_3C	822	19.4
5Nb-10Co	B	NbC,W_2C, W_2C,Mo_2C,M_3C	606	19.8

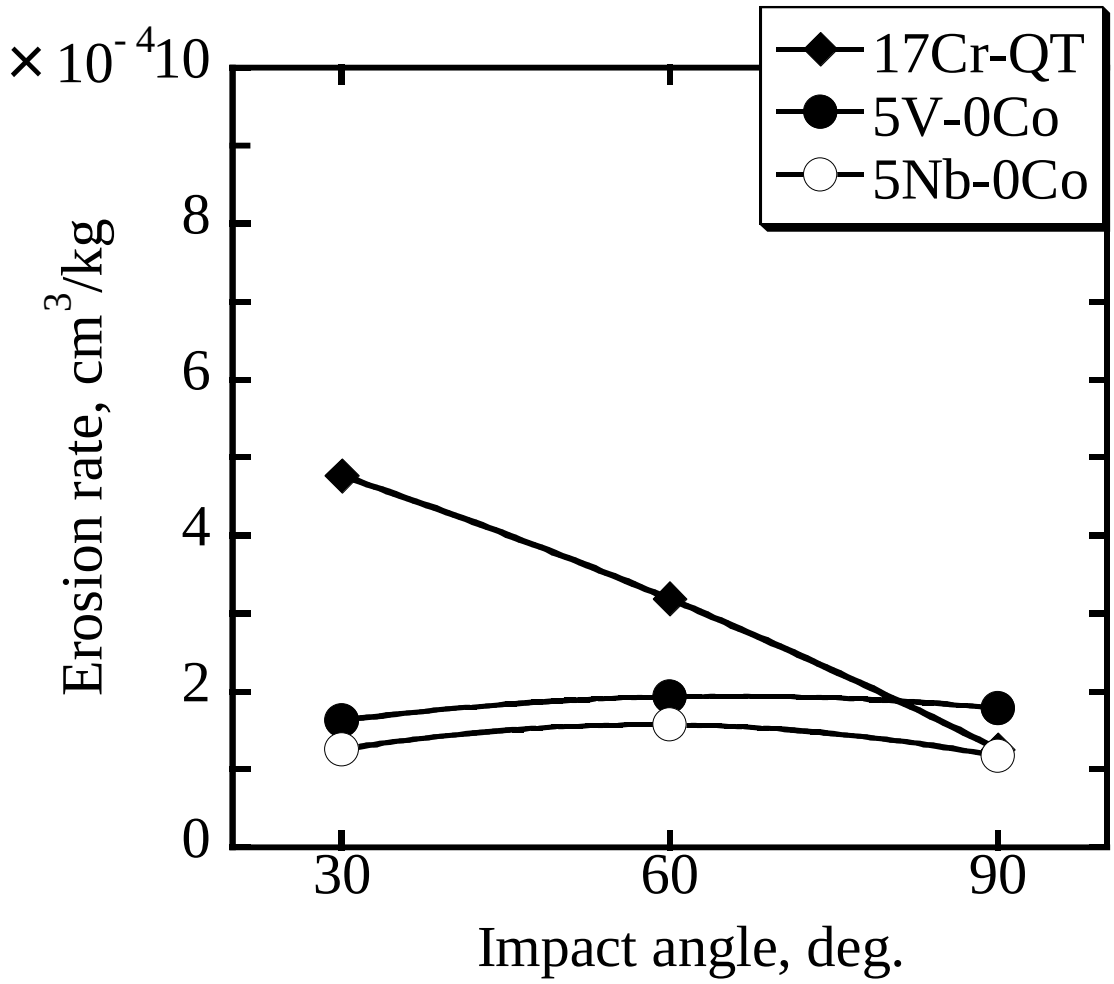


Fig. 4.2 Erosion rate as a function of impact angle of 5V-0Co, 5Nb-0Co and 17Cr-QT.

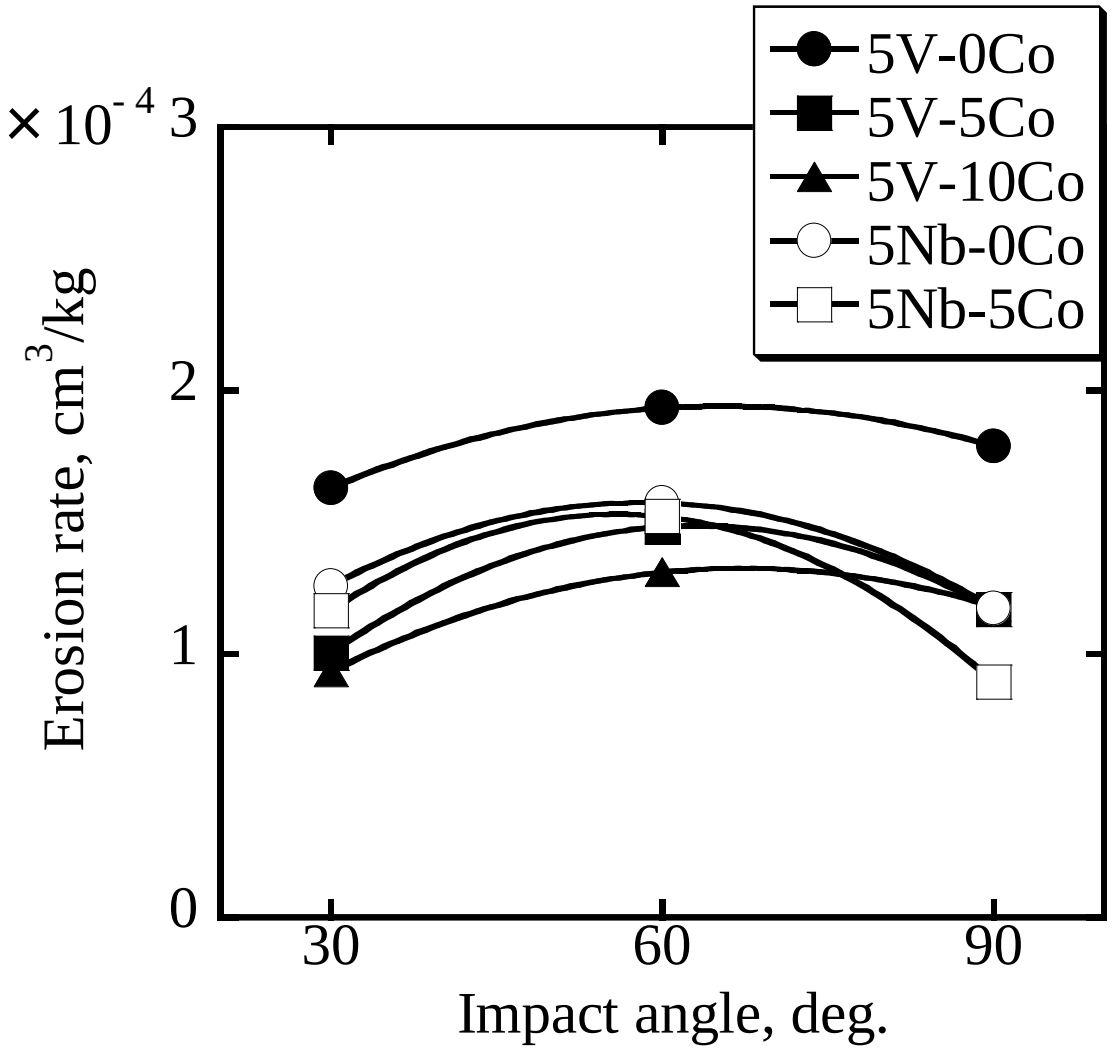


Fig. 4.3 Erosion rate as a function of impact angle of multi-component cast irons.

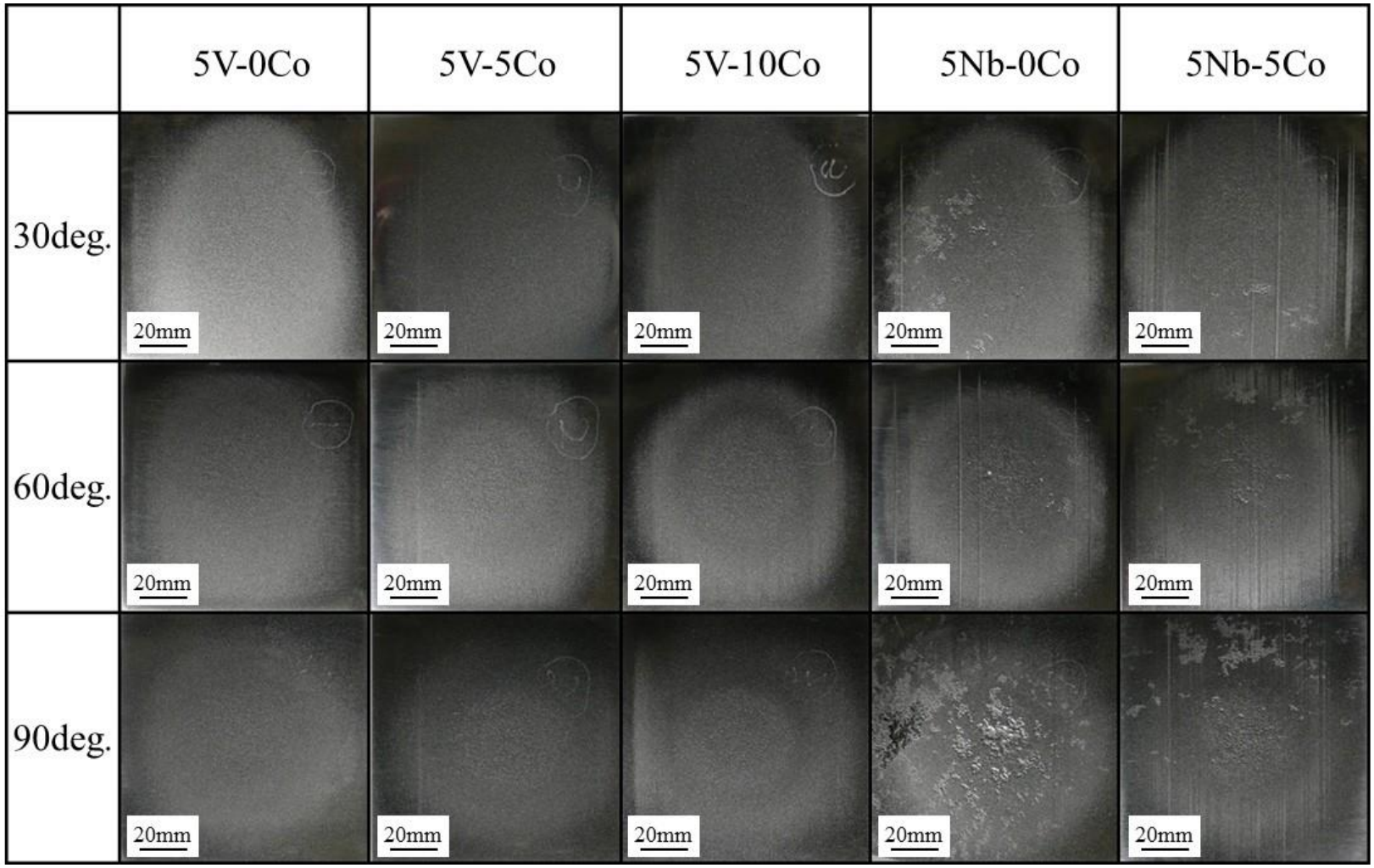


Fig. 4.4 Macroscopic observation of surfaces eroded of multi-component cast irons.

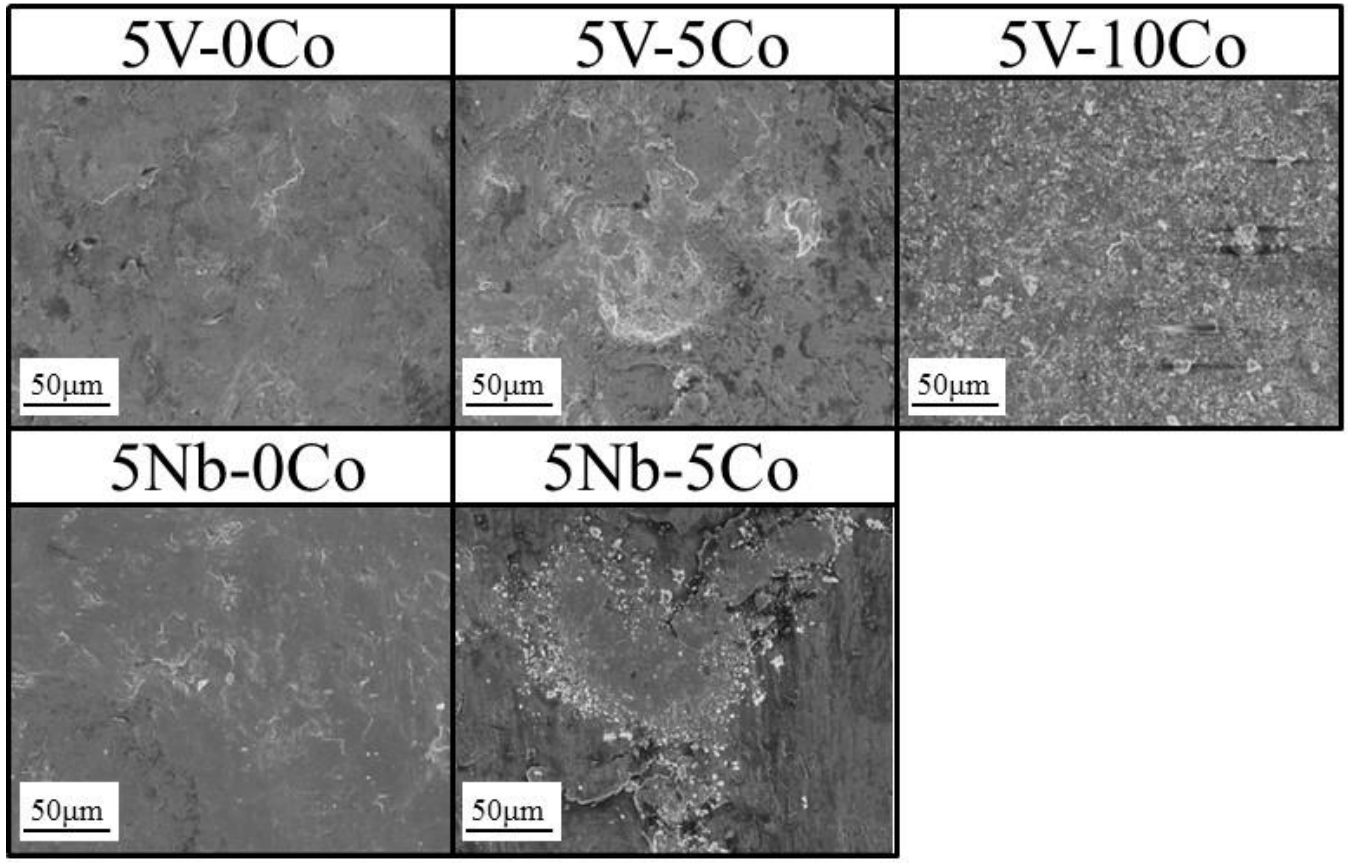


Fig. 4.5 SEM images of surfaces eroded of specimens at 60 deg..

Table 4.3 Erosion depth of specimens eroded at 60deg..

(μm)

	5V-0Co	5V-5Co	5V-10Co	5Nb-0Co	5Nb-5Co
Depth	42.0	16.5	15.6	24.3	76.8

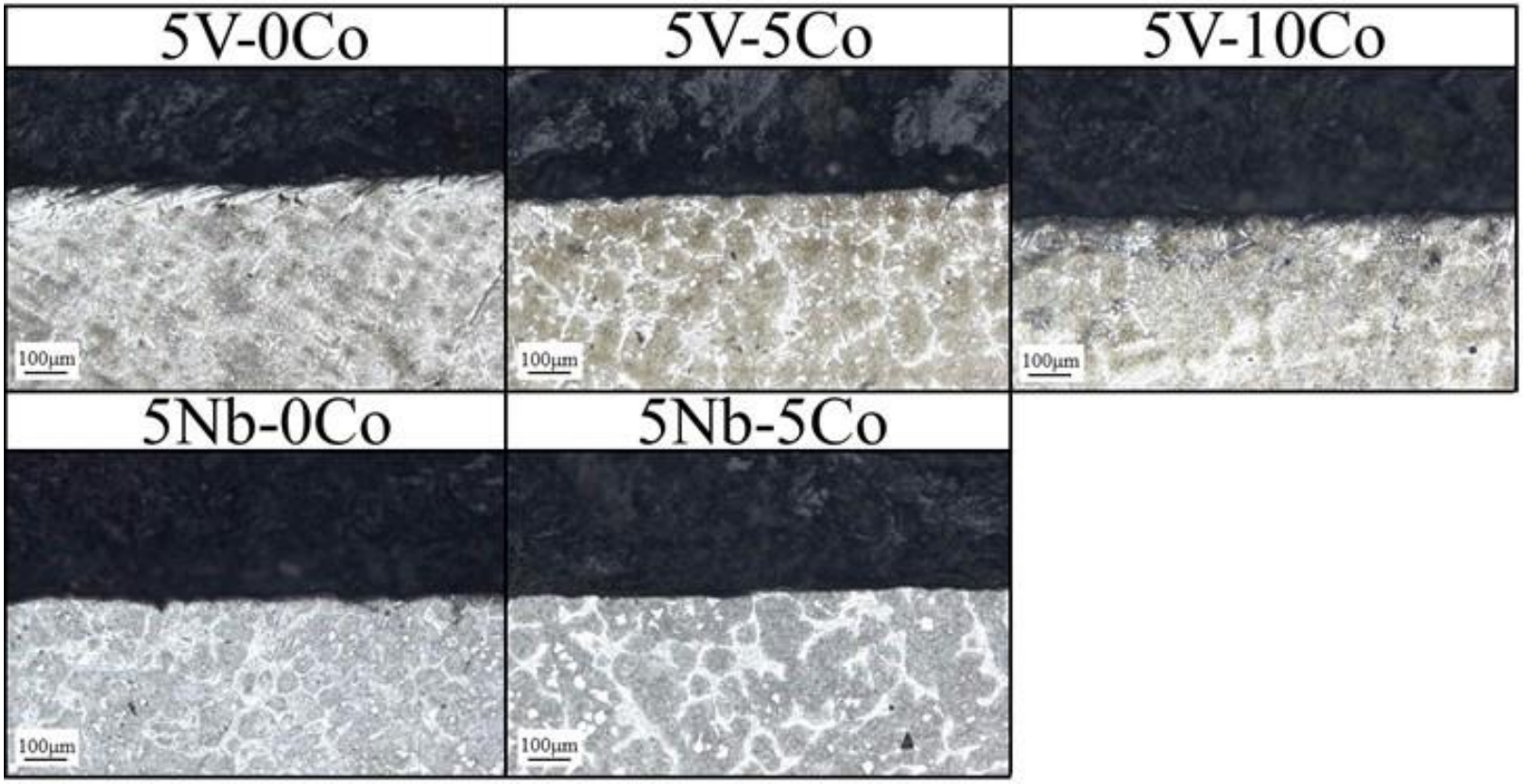


Fig. 4.6 Cross sectional observation of specimens at 60deg..

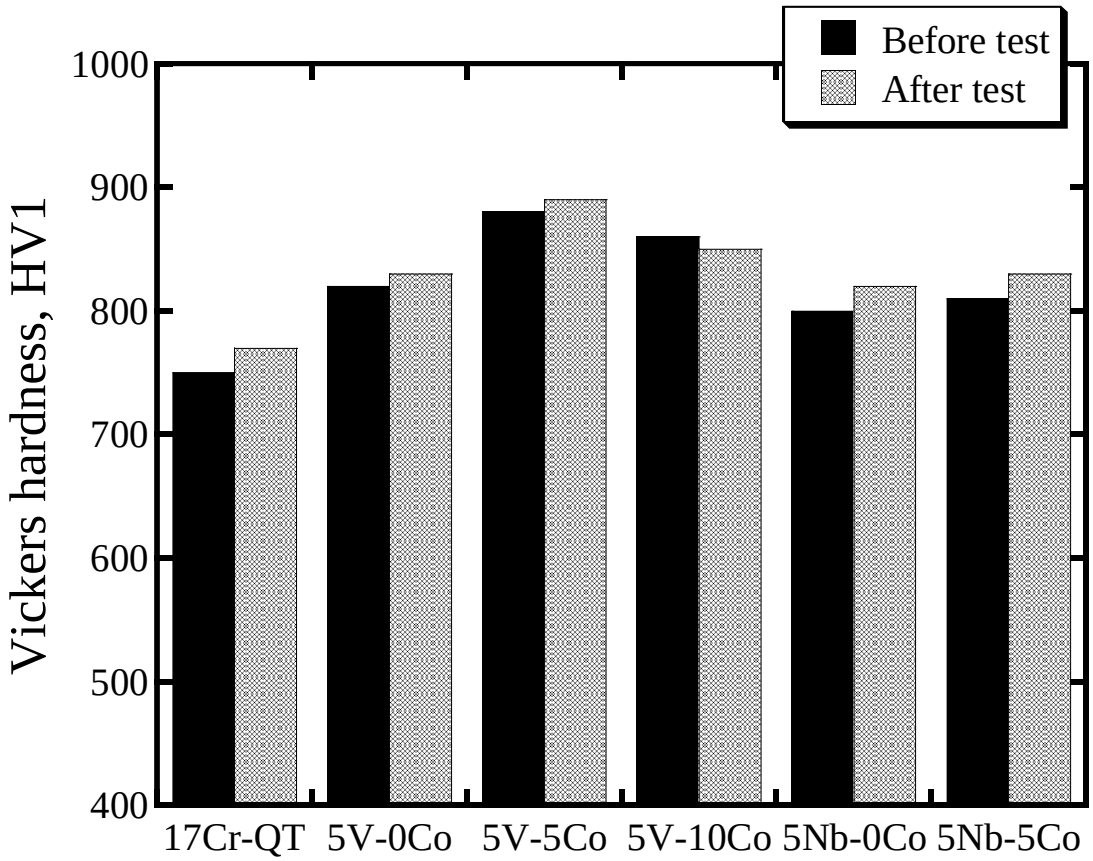


Fig. 4.7 Changes Vickers hardness before and after erosive wear tests for specimens.

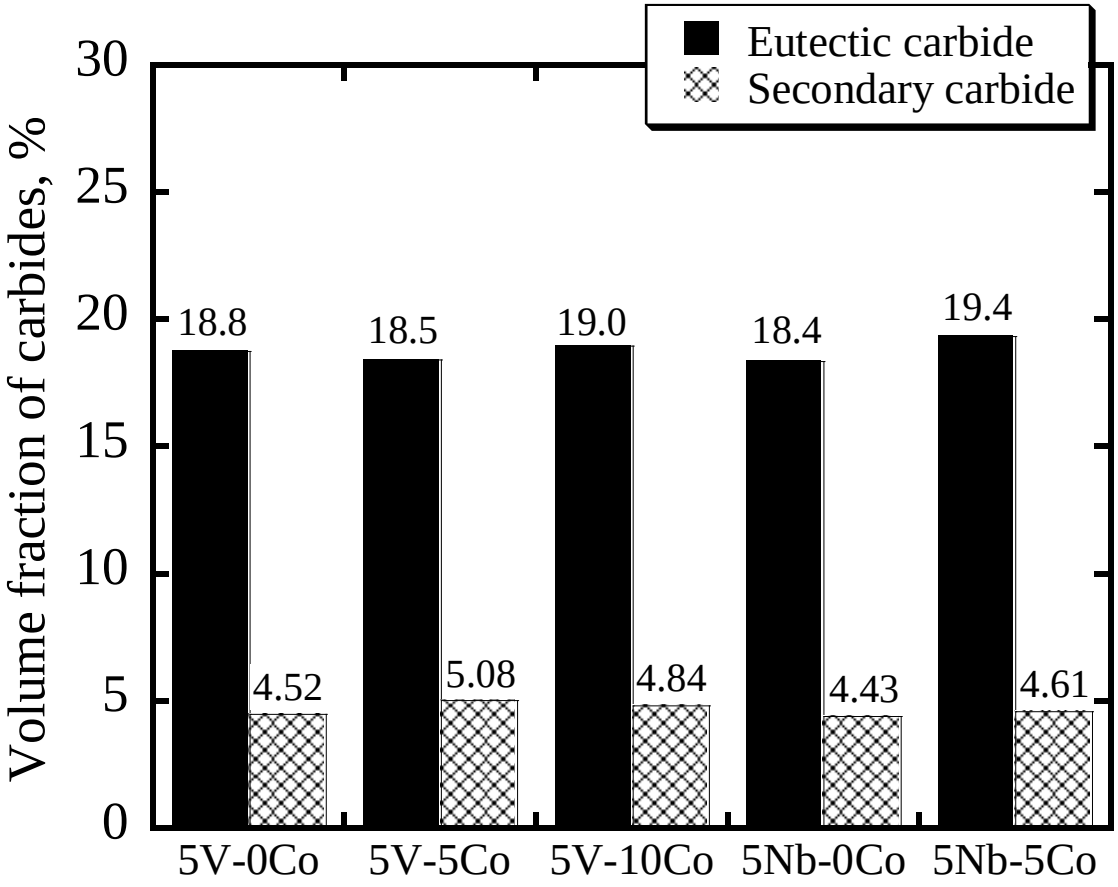


Fig. 4.8 Volume fraction of carbides of multi-component cast irons.

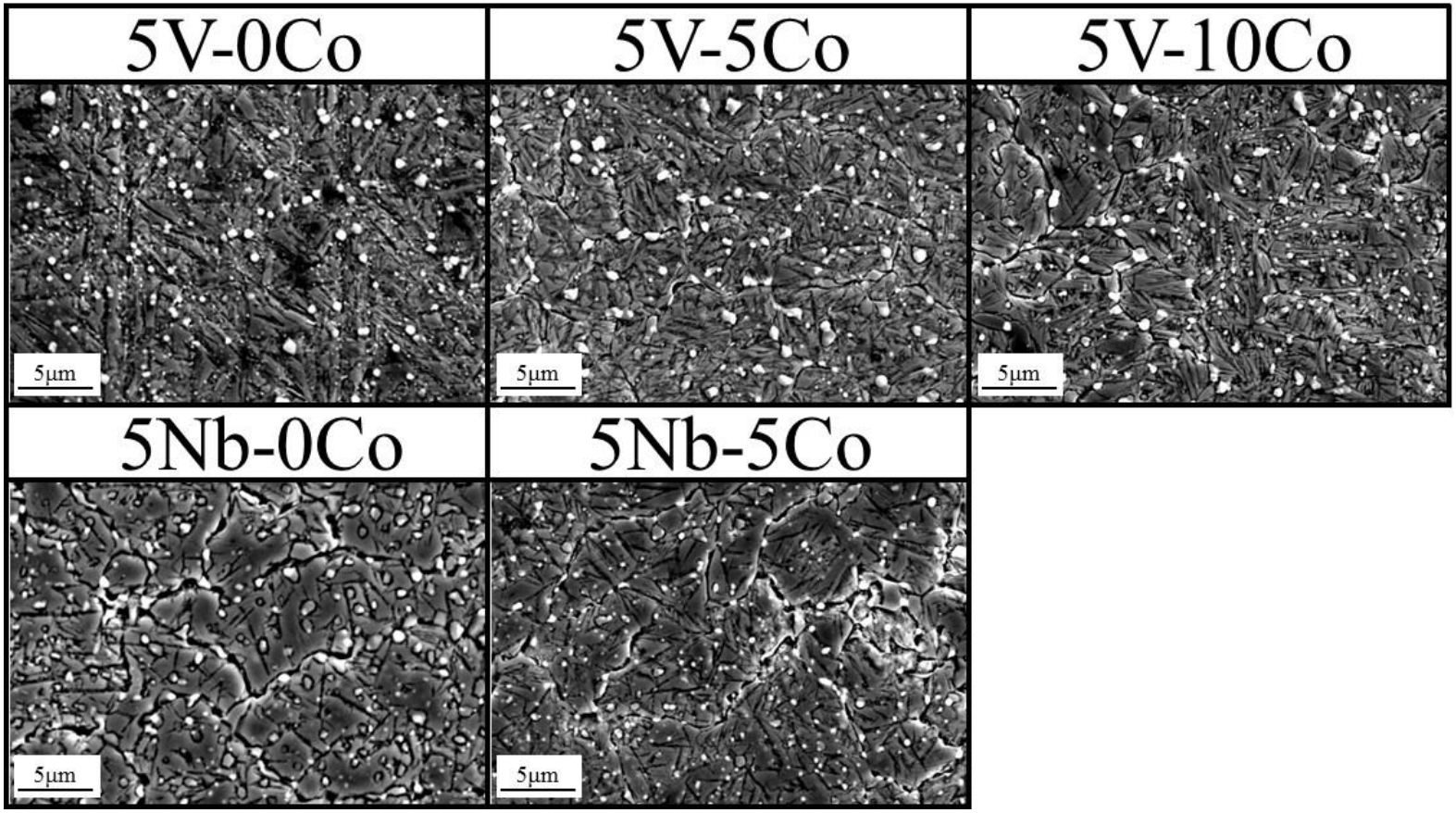


Fig. 4.9 SEM images of matrix and secondary carbides of multi-component cast irons.

第五章

高温環境下における多合金鋳鉄のエロージョン摩耗特性に及ぼす V,Nb,Co 添加の影響

5.1 緒言

5.1.1 研究背景

近年では，高温環境下で使用される機械が増えてきており，高温環境下においてもエロージョン摩耗が発生し，問題となっている．Fig. 5.1 に具体例として，高炉における旋回シュートが挙げられる．旋回シュートは銑鉄するプロセスの中で発生する最大 900℃の一酸化炭素および二酸化炭素を高炉の中心を吹き抜けさせるために焼結鉱，コークス，石灰石の分量を調節するものである．旋回シュートの概要を Fig. 5.1 に示す．原料投下の際に過度に摩耗が進行すると穴が開いてしまい，結果として発生ガスの調整が困難となり，高炉内部を痛めてしまう．旋回シュートは，傾動することで，原料の蓄積位置および蓄積高さを調整しており，様々な角度で摩耗が進行する．このような高温環境下では，常温環境下より著しく損傷を受ける．このことから，耐熱耐摩耗材料の開発が喫緊の課題である．

5.1.2 これまでの研究成果

これまでの研究において，清水らが実際にローター材料として使用されているステンレス鋼の高温エロージョン摩耗特性を調査した[1,2]．ステンレス鋼である SUS410 の高温エロージョン摩耗試験結果を Fig. 5.2 に示す．

常温環境下と比較して高温環境下では，低角度側で損傷速

度が著しく増加する．また，900℃における硬さを Table5.1 に示す．SUS410 は 900℃において硬さが低下している．このように高温環境下では硬さの低下により，常温環境下と比較して著しく損傷速度が増加することが明らかとなっている[)]．そこで,清水らは表面改質材の中で良好な耐摩耗性を示すステライトを溶接したステンレス鋼の高温エロージョン摩耗特性を調査した[3)]．ステライトを溶接したステンレス鋼の高温摩耗試験結果を Fig. 5.3 に示す．ステライトはステンレス鋼に比べ優れた耐摩耗性を示した．ステライトの高温ビッカース硬さを Table5.2 に示す．ステライトはステンレス鋼単体よりも硬いため，良好な耐摩耗性を示した．しかし，実際にローター材料として実機試験を行った結果，ステンレス鋼とステライトの熱膨張率の違いによりステライトにき裂が生じ，そのき裂がステンレス母材である鋼にまで進展してしまった．よって表面改質ではなく，母材そのものの耐摩耗性の向上させる必要がある．

そこで，耐酸化性を有し鋳造時に基地組織内に高硬度な炭化物を晶出する高クロム鋳鉄に着目し，高温エロージョン摩耗特性を調査した[4)]．高クロム鋳鉄の高温環境下での高温エロージョン摩耗試験の結果を Fig5.4 に示す．高クロム鋳鉄はステンレス鋼に比べ，高温ビッカース硬さが 100HV 程度高く，良好な耐摩耗性を示した．さらに，熱処

理を施すことで炭化物の制御が可能であり，耐摩耗性を向上させることができる．炭化物の晶出および熱処理は高温環境下での耐摩耗性向上に有効な手段である[3-5]．

5.1.3 研究目的

本研究では，第四章において縦横音環境下で優れた耐摩耗性を示した多合金鋳鉄に着目し，高温環境下における多合金鋳鉄の摩耗特性を調査した．

5.2 実験方法および実験条件

5.2.1 供試材

供試材は第二章において製作した 6 種類の Fe-C-Cr-Mo-W 系多合金鋳鉄である．摩耗試験に用いた試験片は 50×50×10(mm)の平板状に鋳放状態のインゴットから機械加工した．また，試料表面を＃2000 まで研磨して摩耗試験面(表面粗さ：Ra0.8)とした．

5.2.2 高温エロージョン摩耗試験機および実験方法

試験には高温エロージョン摩耗試験機を使用した．高温エロージョン摩耗試験機の概要を Fig. 5.5 に示す．この試験機は 3 種類の加熱炉により，粉粒体，供試材，圧縮空気を加熱することができるため，グラスウールの製繊過程の高温環境下を忠実に再現することができる．実験条件は供

試材温度を 900 ℃,粉粒体温度を 800 ℃,熱風温度を 500 ℃として試験を行った.

粉粒体は平均粒径が 1.16 mm のアルミナボールを使用した.アルミナボールを Fig. 5.6 に示す.アルミナは融点が 2072 ℃と高く,粉粒体として実験条件下での使用が可能で,さらに,アルミナは溶融スラグに含まれるものの中で最も硬い物質であるため粉粒体に使用した.一度に噴射できる粉粒体の量は 800 g であり,これを 10 回繰り返し,計 8000 g の粉粒体を噴射した.粉粒体の速度は 30 m/s とした.

摩耗量に評価には,第 3 章および第 4 章と同様に損傷速度(Erosion rate[6])を用いた.

5.2.3 高温ビッカース硬さ試験方法

試験機には高温ビッカース硬さ試験機 AVK-HF を用いた.使用した試験機を Fig. 5.7 に示す.試験片の寸法は 7.0×7.0×5.0(mm)とした.試験温度は室温, 900℃とした.供試材の昇温速度は 10℃/min とし,試験温度に達してから 5 分間保持してから試験を行った.試験面の酸化を極力抑えるため,試験はアルゴン雰囲気中で行った.圧子にはダイヤモンド圧子を用いた.試験荷重は 98N とし,荷重保持時間は 10 秒とした.圧痕の対角線の長さを 0.5μm 単位まで読み取り,直交する対角線の長さとの平均値を用いて,換算表から硬さを算出した.以上の条件において 7 点測定

し，最大値と最小値を省いた5点の平均値を各供試材の高温ビッカース硬さとした．

5.2.4 高温酸化試験方法

高温エロージョン摩耗試験を行う上で，考慮しなければならない問題が酸化である．高温環境下では酸化により重量が増加してしまうことから，酸化による重量増加と摩耗による重量減少が混同し,正確な損傷速度を計算できない．そのため，高温酸化実験を行った．供試材を 900℃まで加熱し,本実験にかかる時間である5時間保持する.その後，空冷して電子天秤(測定精度 0.1mg)で測定し，その差(増加量)を測定し,供試材の表面積で割った値を酸化重量増加とし，損傷速度の補正を行った．

摩耗減量(g)＝摩耗試験による摩耗減量(g)＋酸化実験による重量増加(g/mm^2)×供試材の表面積(mm^2)

5.2.5 酸化皮膜の面分析

エネルギー分散型 X 線分析装置(EDS)を用いて酸化皮膜の面分析を行った．EDS 分析には，タングステンフィラメントを用い，加速電圧 20kV にて実施した．

5.3 実験結果および考察

5.3.1 高温エロージョン摩耗試験結果

各供試材の高温エロージョン摩耗試験の結果を Fig. 5.8

に示す．Nb含有供試材はCoの添加量に関わらず，損傷速度が抑制されている．一方V含有供試材では5V-0Coで激しく摩耗が起きており，Coの添加量を増加させると損傷速度が減少した．

これまでの研究より，損傷速度が最大となる30deg.における摩耗表面の巨視観察を行った．各供試材の巨視観察の結果をFig. 5.9に示す．5V-0Cの摩耗面周辺に厚い酸化皮膜が付いており，他の供試材に比べ著しく酸化している．

5.3.2 高温ビッカース硬さ試験結果

供試材の高温ビッカース硬さをFig. 5.10に示す．Nb含有供試材では約220HV，V含有供試材では約180HVと，高クロム鋳鉄の約170HVに比べ高温環境下において約50HVほど高い．硬さの保持によりNb含有供試材および5V-10Coでは摩耗を抑制することができたと考えられるが，硬さが保持されているのにも関わらず5V-0Coおよび5V-5Coでは損傷速度が大きい．そのため，硬さ以外にも損傷速度を増加させる原因があると考えられる．

5.3.3 高温酸化試験結果

高温酸化試験を行った．高温酸化試験の結果をFig. 5.11に示す．Nb含有供試材はCoの添加量に関わらず，酸化重量増加が小さい．一方V含有供試材では5V-0Coで著しく酸化し，Co添加量の増加に伴い酸化重量増加が減少した．

この傾向は摩耗試験の結果と類似していることから，高温環境下において損傷速度と酸化には相関性があり，高温環境下におけるエロージョン摩耗を抑制するには硬さの保持だけではなく，酸化の抑制も重要な要素の一つであると推察できる．

5.3.4 摩耗表面近傍の断面観察

詳細に高温環境下での摩耗メカニズムを調査するために光学顕微鏡を用いて摩耗表面近傍の断面観察を行った．観察した摩耗表面近傍の断面を Fig. 5.12 に示す．各供試材の断面では粒子の衝突方向に塑性変形している．いずれの供試材においても大きな差異は見られなかった．

5.3.5 酸化皮膜観察

5V-0Co および 5V-5Co で酸化が激しく起きた原因を調査するために供試材表面の酸化皮膜の SEM 観察を行った．観察した供試材表面の酸化皮膜を Fig. 5.13 に示す．5V-0Co では 10～20μm 程度の空隙が観察された．この空隙はバナジウム炭化物(VC)と同等の大きさであることから V 含有供試材ではバナジウムアタック [7]という高温酸化を促進する現象が起きていたと推察できる．バナジウムアタックとは V 炭化物から V が基地組織中に固溶し，基地組織中に固溶した V が酸素と結合し，V_2O_5(融点：690℃)という酸化物を形成することにより生じる．V_2O_5 は実験条件下では酸化皮

膜と金属の間および酸化皮膜の空隙中で溶融酸化物となる．以下に示す化学式の反応[7]が金属と溶融酸化物(4-1)，酸化皮膜と溶融酸化物(4-2)および大気と溶融状酸化物(4-3)で起こり，酸素が常に金属面へ酸素を運ぶことで酸化が促進される現象をバナジウムアタックという．

$$2Fe + 3V_2O_5 = Fe_2O_3 + 3V_2O_4 \quad (4\text{-}1)$$

$$Fe_2O_3 + V_2O_5 = 2FeVO_4 \quad (4\text{-}2)$$

$$3V_2O_4 + \frac{3}{2}O_2 = 3V_2O_5 \quad (4\text{-}3)$$

5V-5Coでは数か所から空隙が観察され，5V-10Coでは空隙がほとんど見られなかった．

Nb含有供試材の酸化皮膜ではどの供試材でも数か所に空隙が見られた．次に酸化皮膜断面のSEM観察を行った．観察した酸化皮膜の断面をFig. 5.14に示す．V含有供試材はで，5V-0Coの酸化皮膜に空隙ができており，多孔質化しているが，Co添加量の増加に伴い酸化皮膜が薄くなり，空隙も小さい．一方，Nb含有供試材ではCoの添加量に関わらず，酸化皮膜の厚さは一定であり，小さな空隙が観察された．詳細に酸化皮膜を観察するためにEDSを用いて各供試材の酸化皮膜の面分析を行った．Fig. 5.15に面分析結果を示す．5V-0Coの酸化皮膜中にはVとOの反応が酸化皮膜と金属の間および空隙部分に集中しているため，バナジウムアタックが起きていると推察できる．5V-5Co，5V-10Co

では酸化皮膜および金属と酸化皮膜の間にVの反応がほとんど見られない．しかし，Coの反応が酸化皮膜と金属の間に集中している．このCoがCoOあるいは$CoCr_2O_4$のような複合酸化物を形成し，母材側から皮膜側への鉄をはじめとする金属イオンの拡散を遅らせたと考えられる．一方，Nb含有供試材の酸化皮膜からはV含有供試材のように酸化皮膜からNbの反応は見られなかった.この要因として，NbはVと異なり基地組織中に固溶しないためである．これらのことから，Nb含有供試材はNbが基地組織中に固溶せず，耐酸化性を有するため，良好な耐摩耗性を示したと推察できる．

5.4 結言

本研究では，炭化物形成元素であるCr, Mo, V, Nb, Wを添加し，鋳造時に高硬度な炭化物を晶出する多合金鋳鉄に着目し，高温環境下におけるエロージョン摩耗特性を調査した．

結果を以下に要約する．

(1) 5V-10Coおよび5Nb-10Coが900℃において優れた耐摩耗性を示した．これはCoを添加したことで酸化を抑制できたためである．

(2) V 含有供試材では，バナジウムアタックが生じ，著しく酸化することで損傷速度が増加した．

(3) Nb 含有供試材は，耐酸化性を有し，損傷速度も小さい．このことから，900℃において Co 添加を必要としない 5Nb-0Co が 900℃における耐摩耗材料として優れている．

参考文献

1) K. Shimizu, Y. Xinba, M. Ishida, T. Kato, Wear, 271, (2011), 1349.

2) K. Shimizu, Y. Xinba, A. Araya, Wear, 271, (2011), 1327.

3) K. Shimizu, T. Naruse, Y. Xinba, K. Kimura, K. Minami, H. Matsumoto, Wear, 267, (2009), 104.

4) K. Yamamoto, K. Shimizu, K. Kusumoto, Proc. of the 5th Japan-Korea Workshop for Young Foundry Engineers, Japan, (2013), 33.

4) K. Yamamoto, K. Shimizu, S. Kiguchi, K. Kusumoto, Proc. of the 12th Asian Foundry Congress, Taiwan, China, (2013), 73.

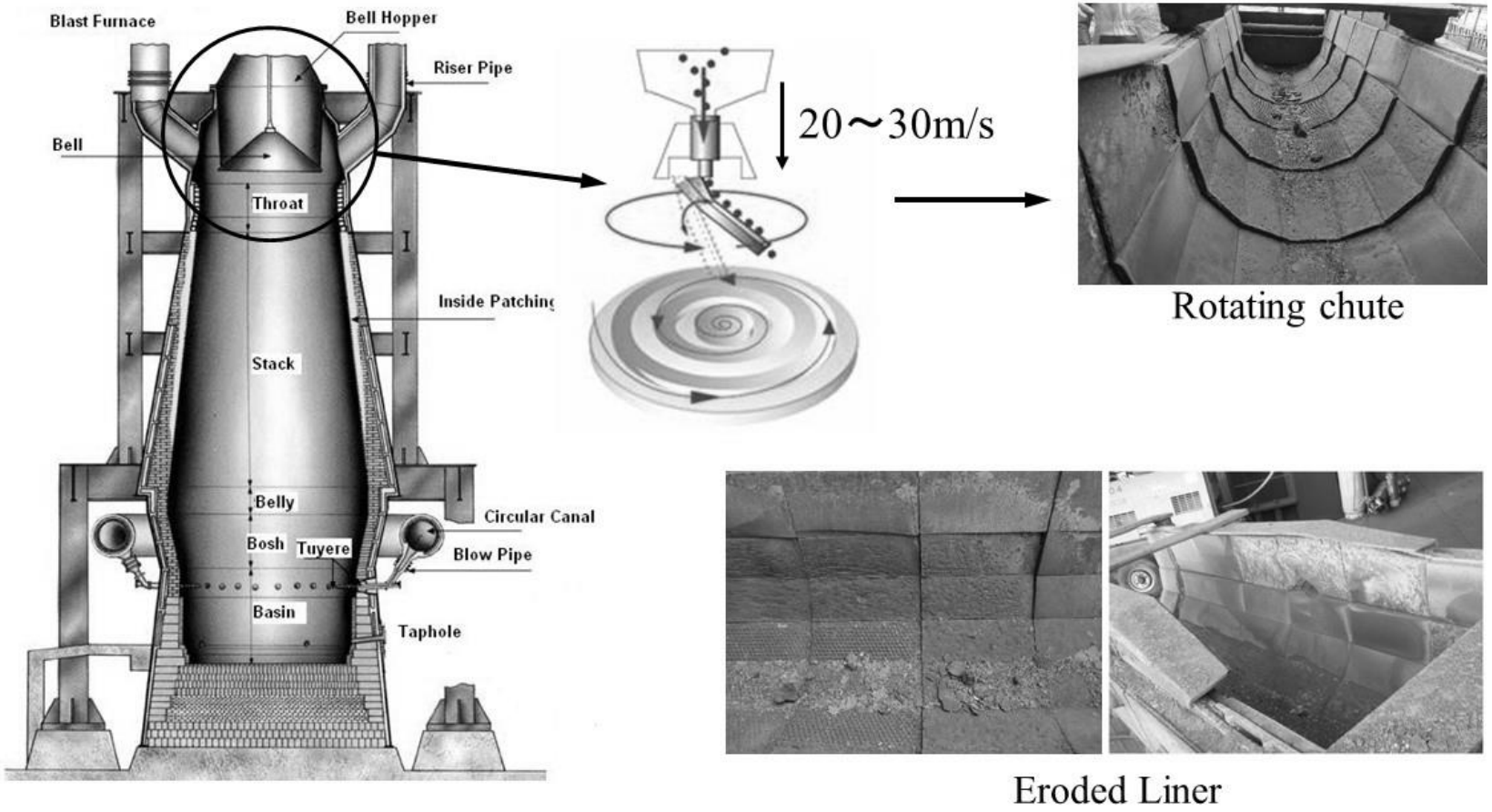


Fig. 5.1 Anecdotal report erosive wear on blast furnaces.

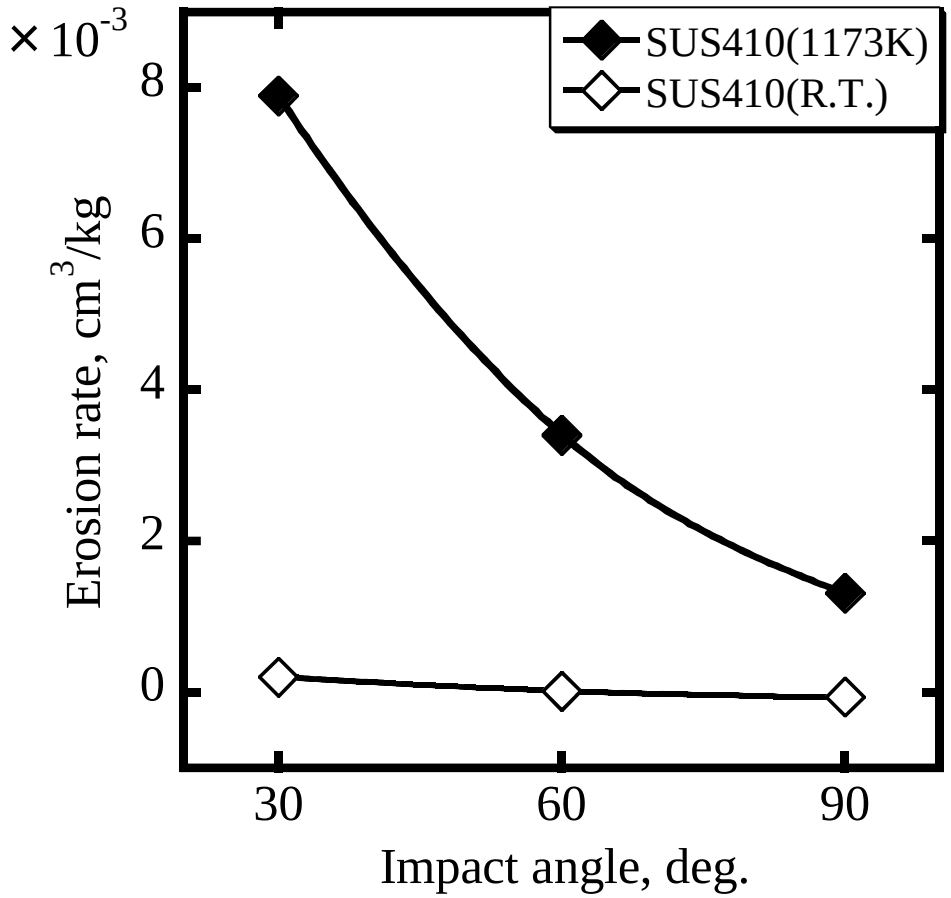


Fig.5.2 Erosion rate vs. Impact angle of SUS410.

Table 5.1 Vickers hardness of SUS410 at R.T. and 1173K.

(HV)

	R.T.	1173K
SUS410	273	70

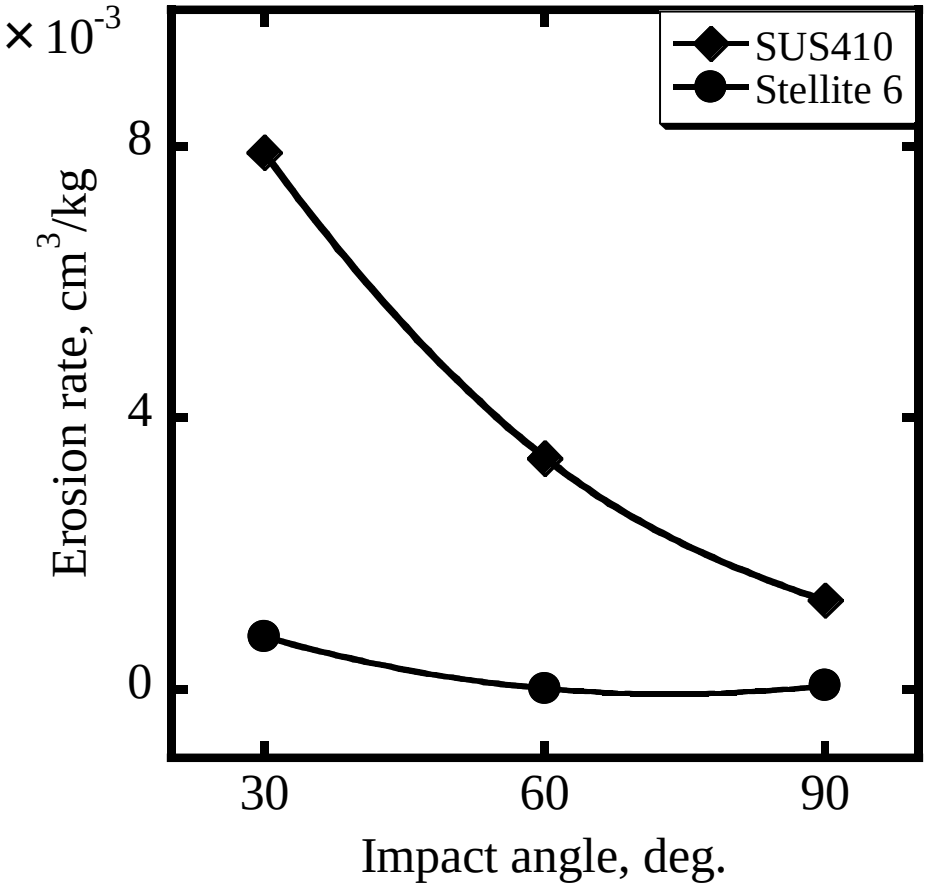


Fig. 5.3 Erosion rate vs. Impact angle of SUS410 and Stellite 6.

Table 5.2 Vickers hardness of SUS410 and Stellite 6 at R.T. and 1173K

(HV)

	R.T.	1173K
SUS410	273	70
Stellite 6	500	306

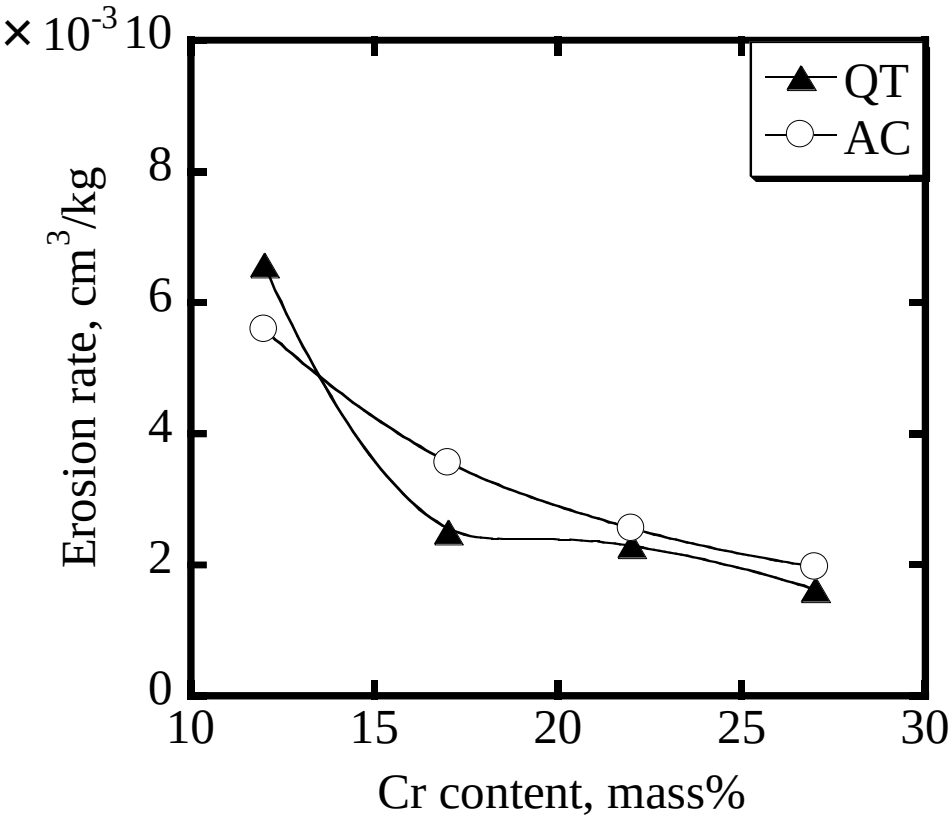


Fig. 5.4 Erosion rate vs. Cr content of Hi-Cr.

Table 5.3 Vickers hardness of Hi-Cr cast irons at R.T. and 1173K.

(HV)

		R.T.	1173K
AC	17Cr	594	130
	22Cr	648	179
	27Cr	852	209
QT	17Cr	575	167
	22Cr	892	150
	27Cr	896	183

Table 5.4 Chemical composition of specimens.

(mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Co	Nb	V	W	Fe	$C_{bal.}$
5V-0Co	2.08	0.49	0.68	0.037	0.027	4.80	5.31	-	-	5.36	4.80	Bal.	0.0395
5V-5Co	2.11	0.48	0.62	0.034	0.048	4.84	5.35	5.51	-	5.51	4.94	Bal.	0.0247
5V-10Co	2.04	0.45	0.61	0.036	0.016	4.73	5.02	10.91	-	5.37	4.71	Bal.	0.0226
5Nb-0Co	1.92	0.56	0.61	0.098	0.063	5.31	5.72	-	3.41	-	5.17	Bal.	0.6305
5Nb-5Co	1.90	0.47	0.63	0.057	0.014	5.23	5.35	5.58	3.14	-	4.86	Bal.	0.6837
5Nb-10Co	1.98	0.49	0.57	0.086	0.043	4.97	5.36	10.65	4.62	-	4.92	Bal.	0.5858

$C_{bal.} = C\% - (0.099 \times Cr\% + 0.063 \times Mo\% + 0.033 \times W\% + 0.235 \times V\% \ (0.129 \times Nb\%))$

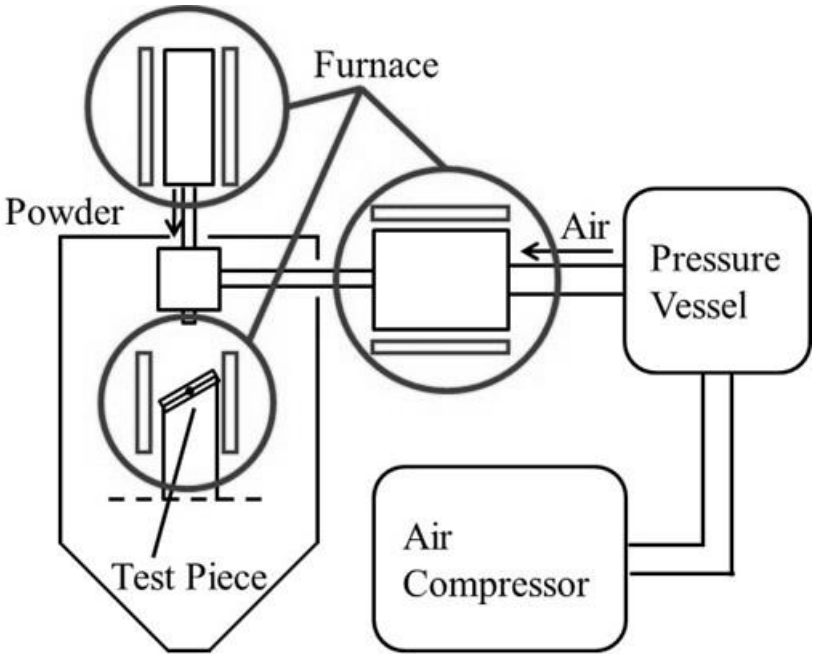


Fig. 5.5 High temperature erosion test machine.

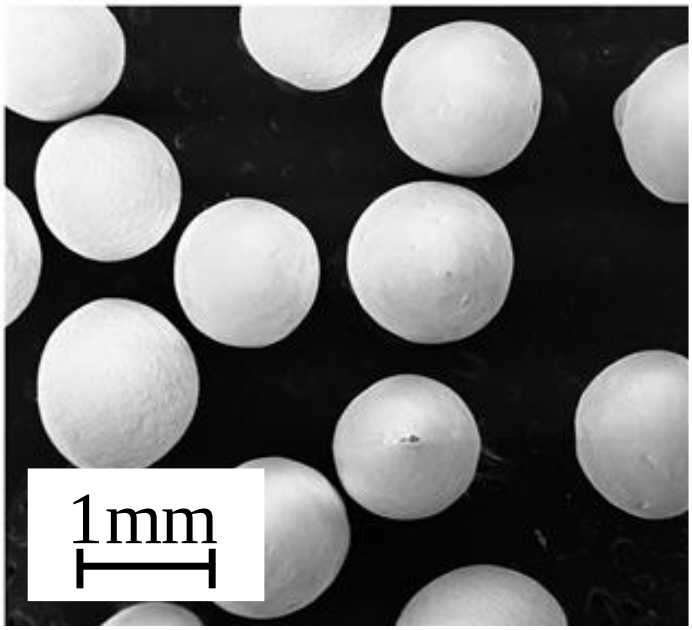


Fig. 5.6 Alumina ball

Fig. 5.7 High temperature

Vickers hardness testing machine.

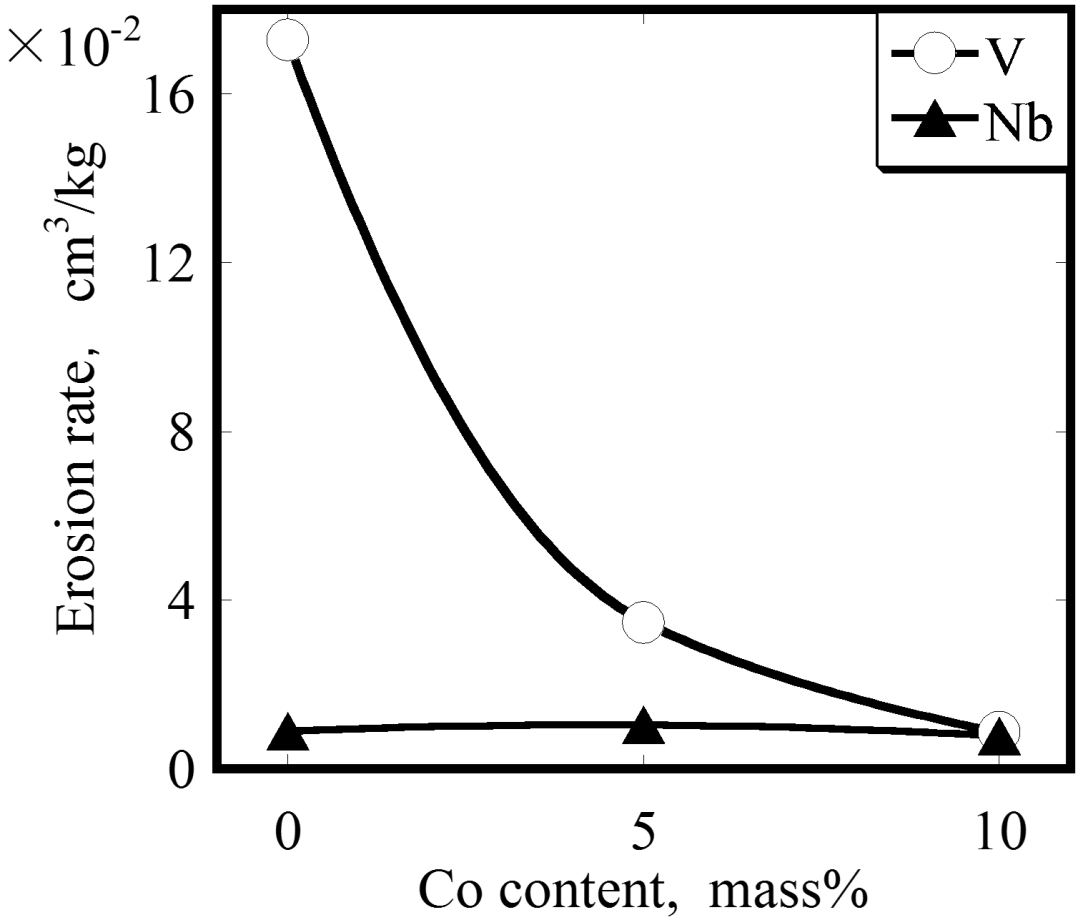


Fig. 5.8 Erosion rate vs. Co content

at impact angle of 30 deg..

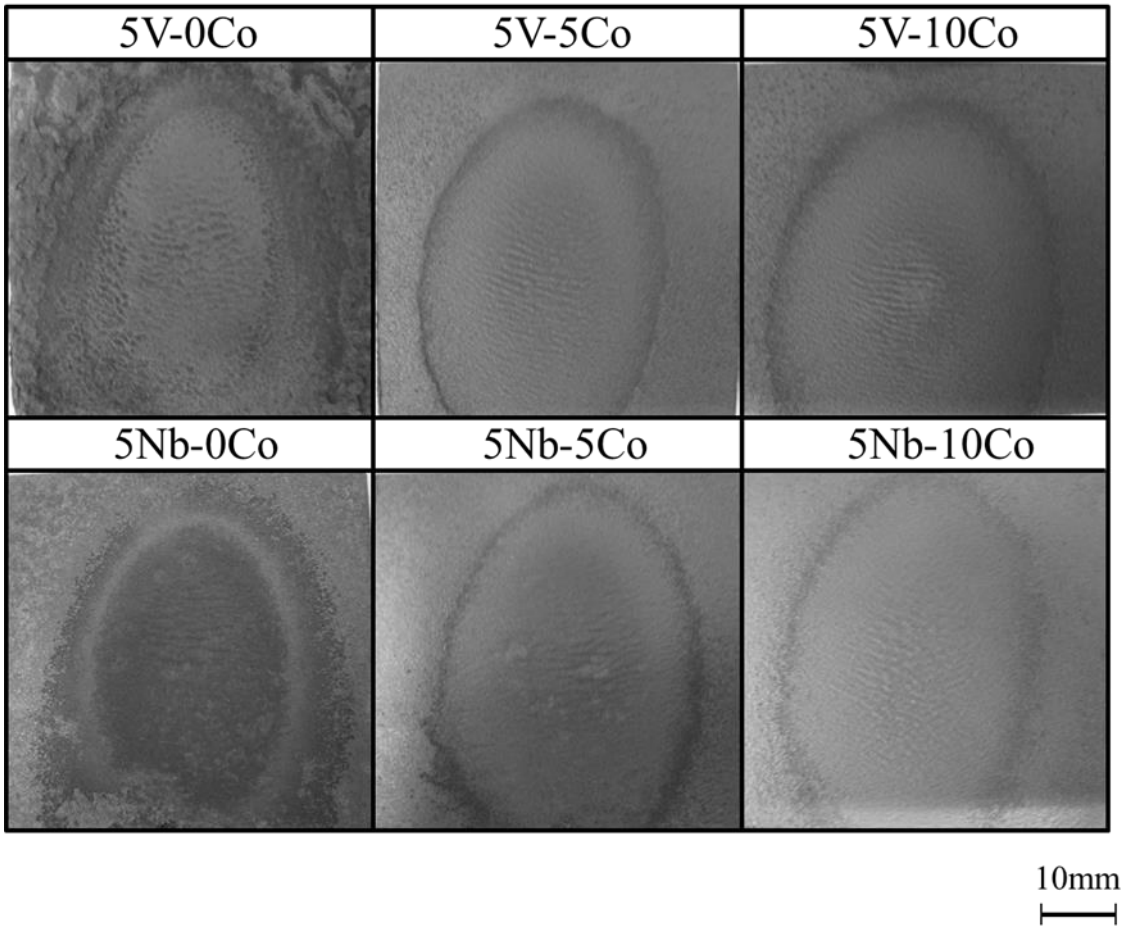


Fig. 5.9 Macroscopic observation of eroded surface.

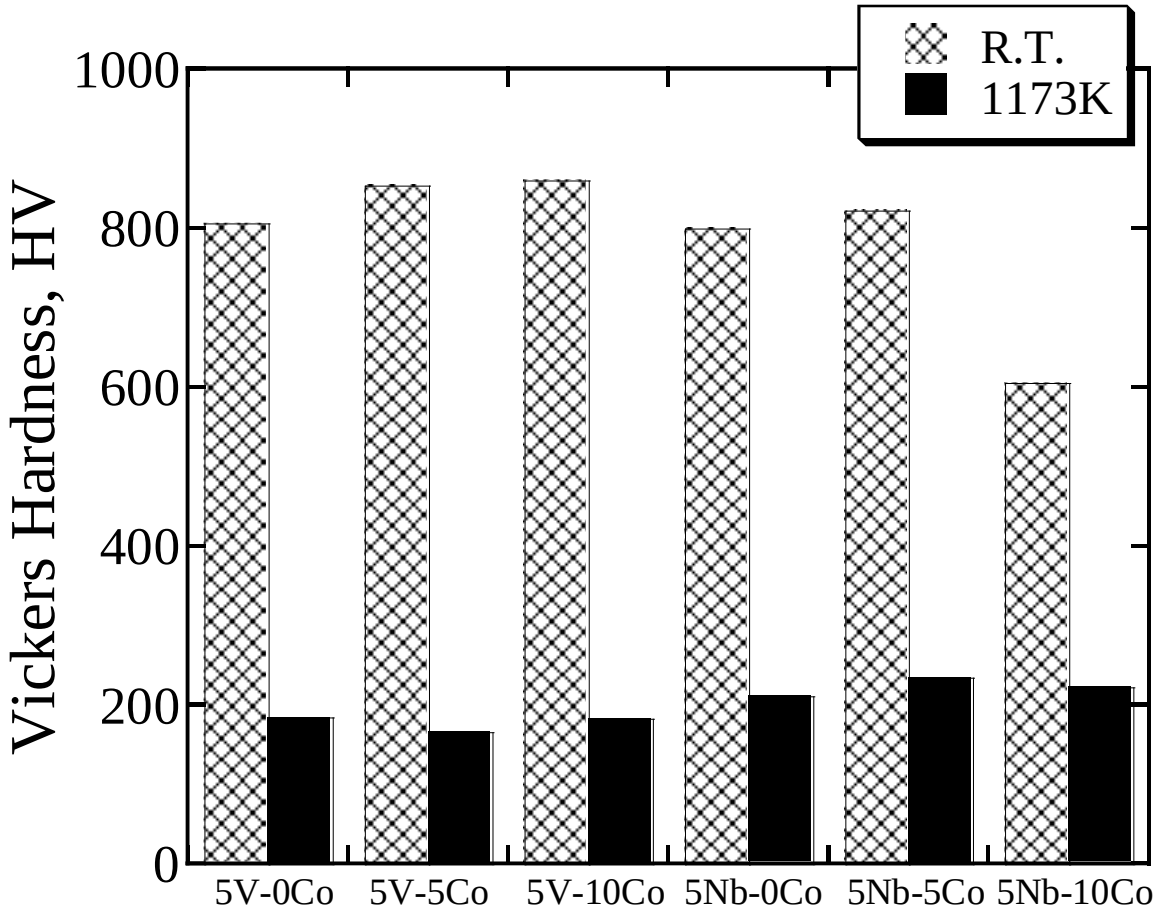


Fig.5.10 Vickers hardness of specimens at R.T. and 1173K.

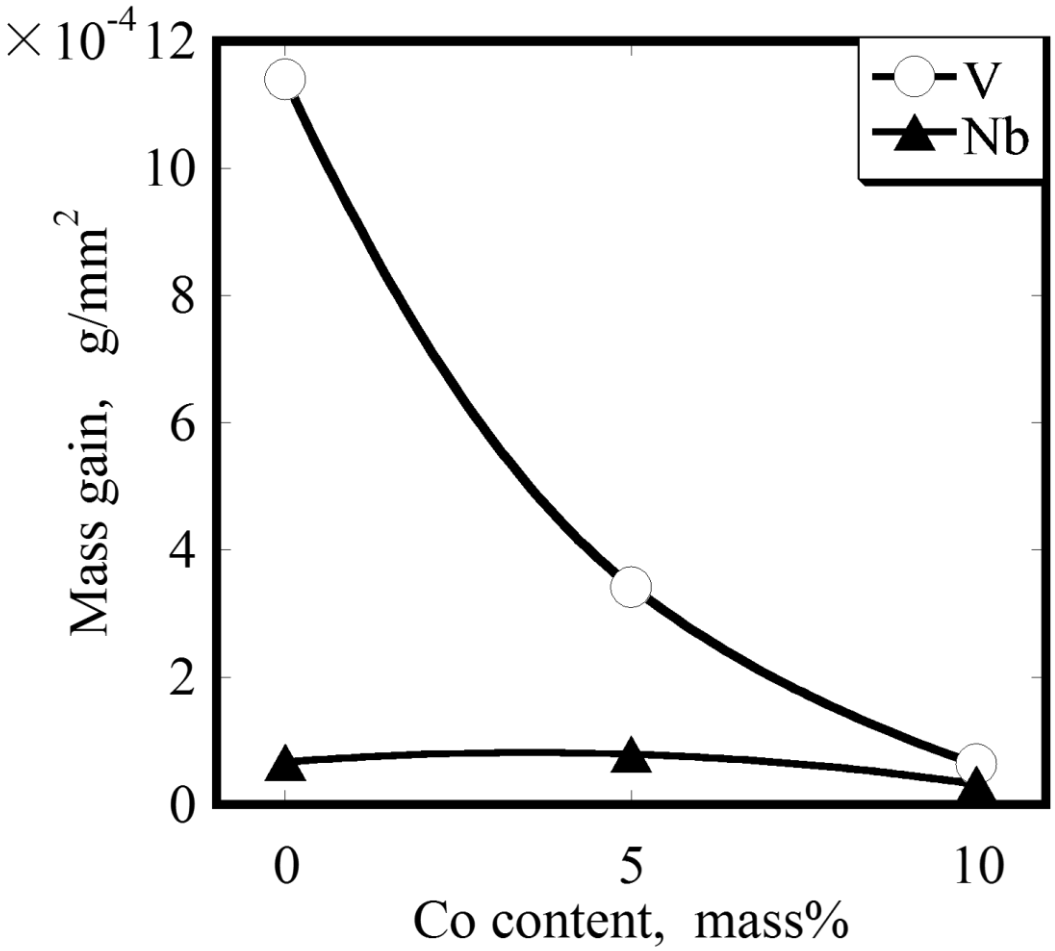


Fig. 11 Mass gain for air-oxidation vs. Co content.

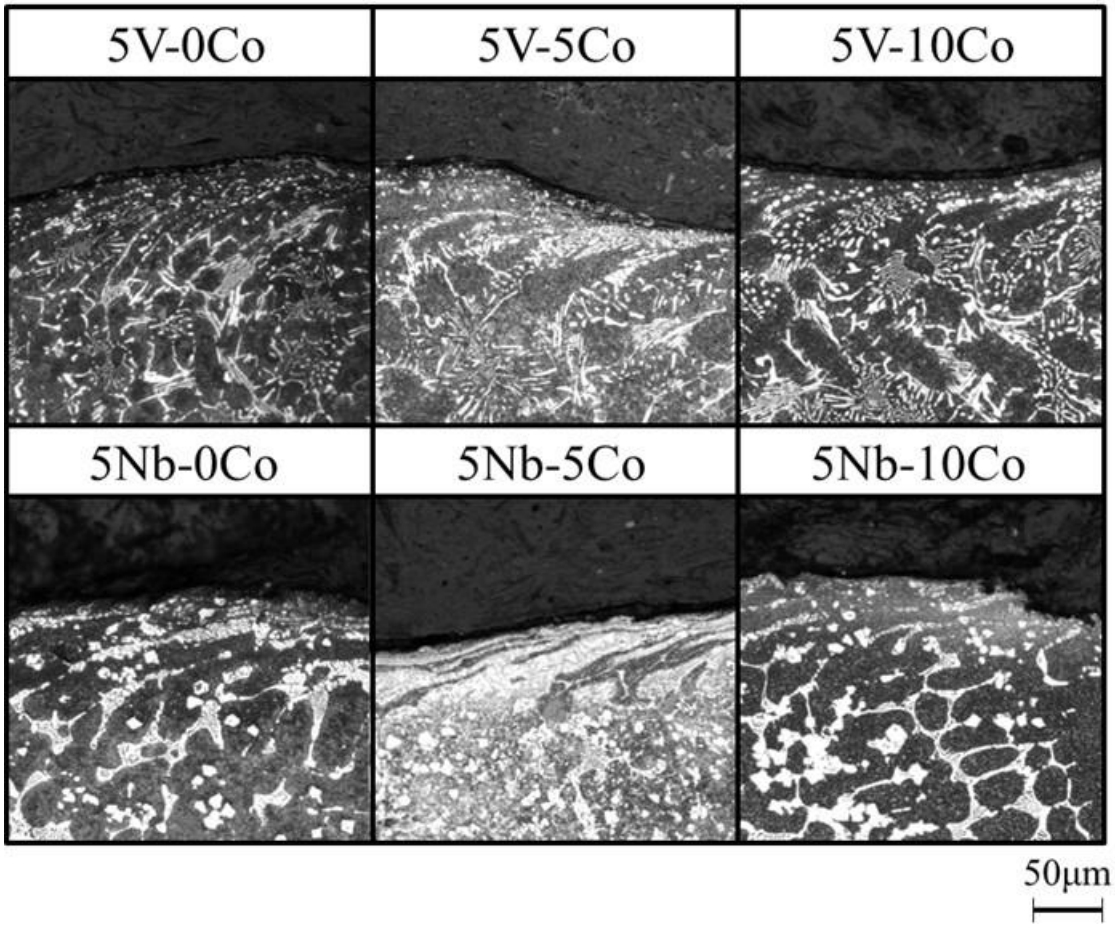
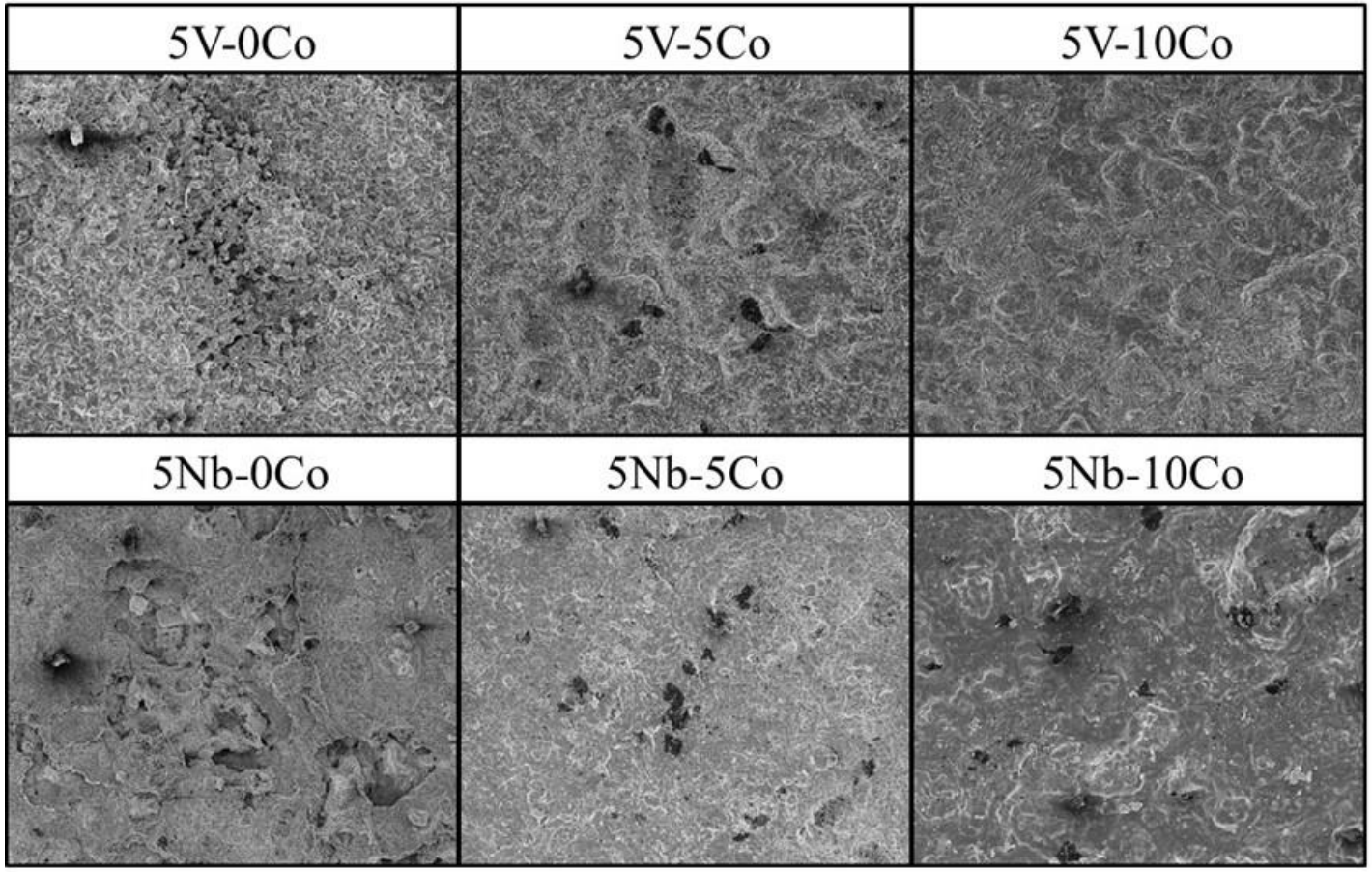
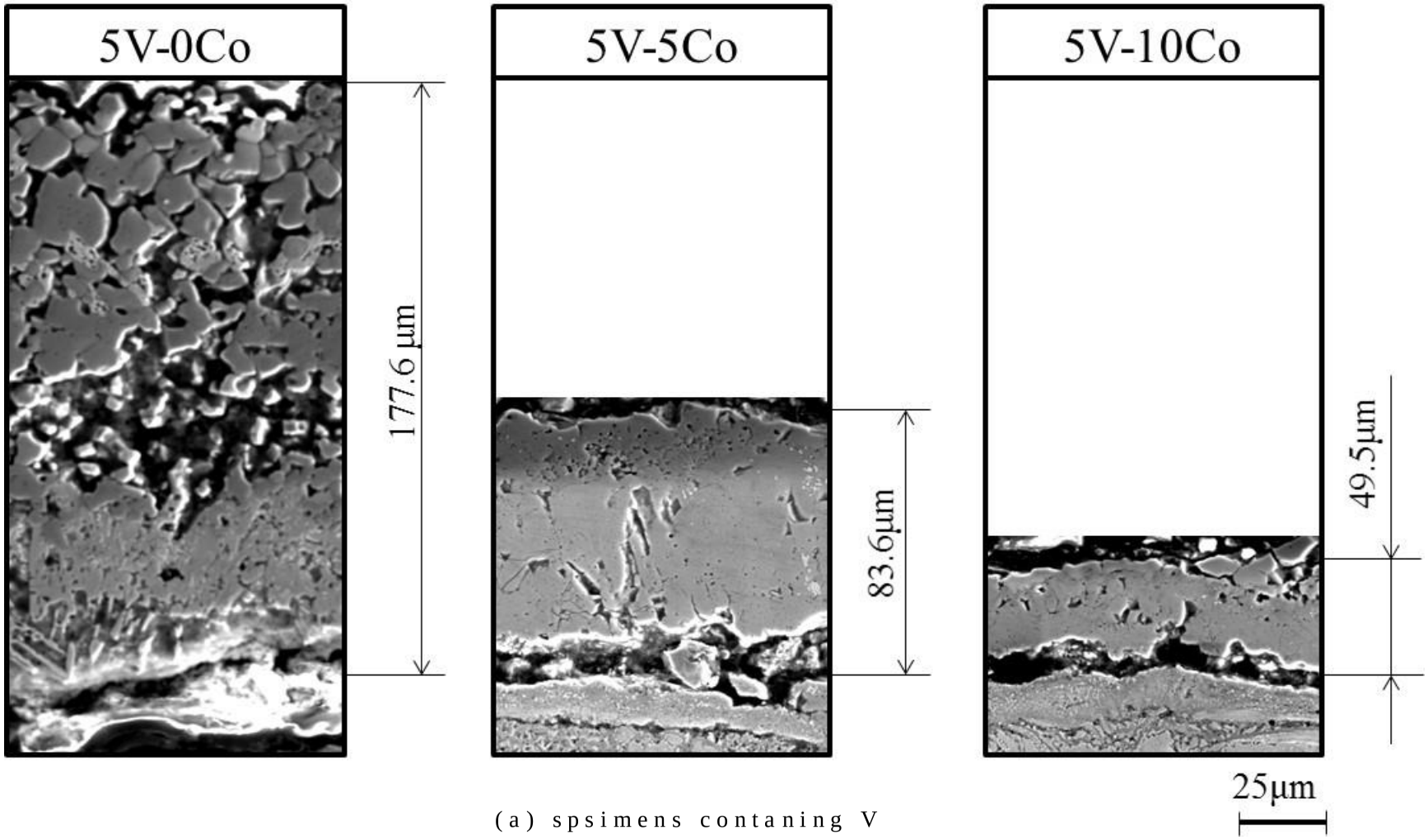


Fig. 5.12 Cross-sectional eroded surface at impact angle of 30 deg. after testing.

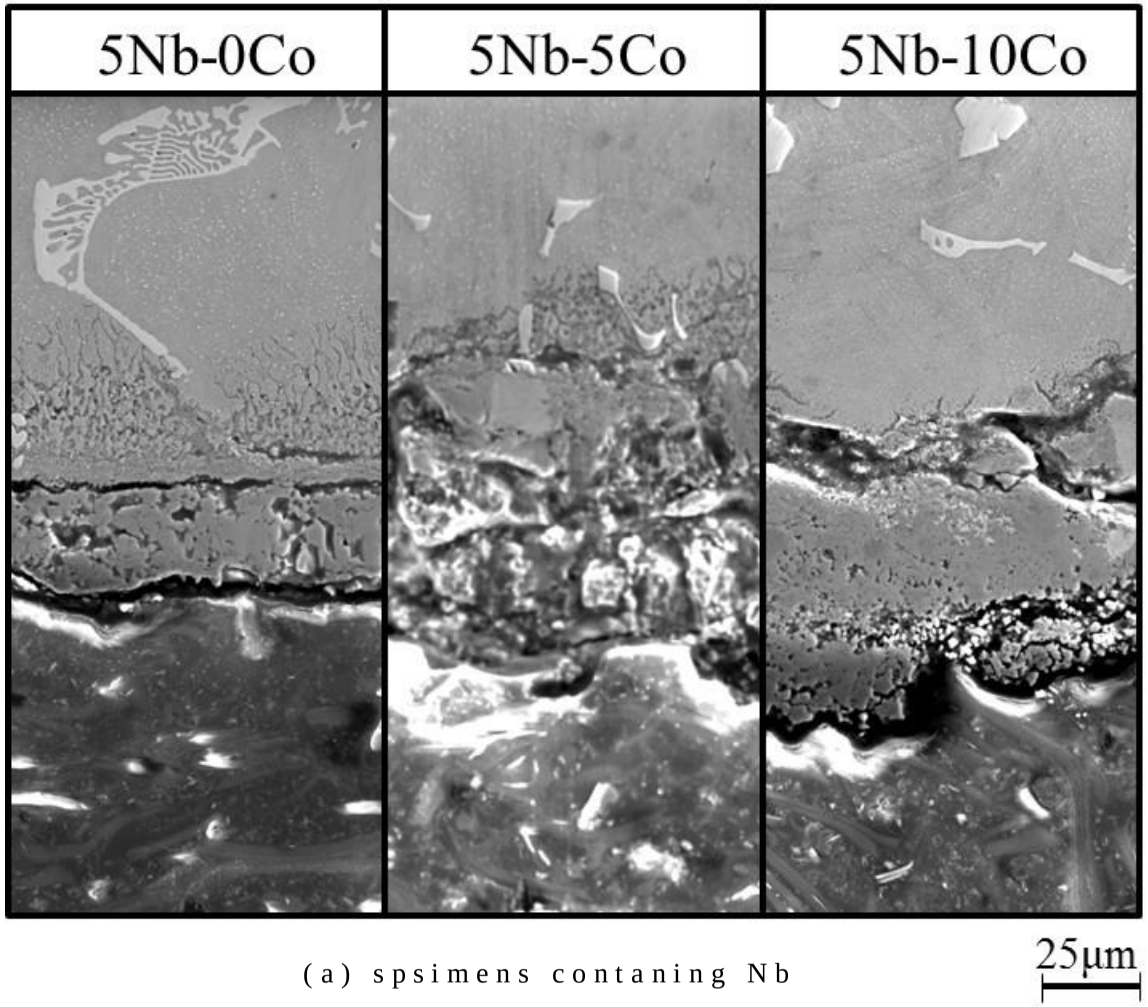


100μm

Fig.5.13 SEM image of surface of Oxide layer.

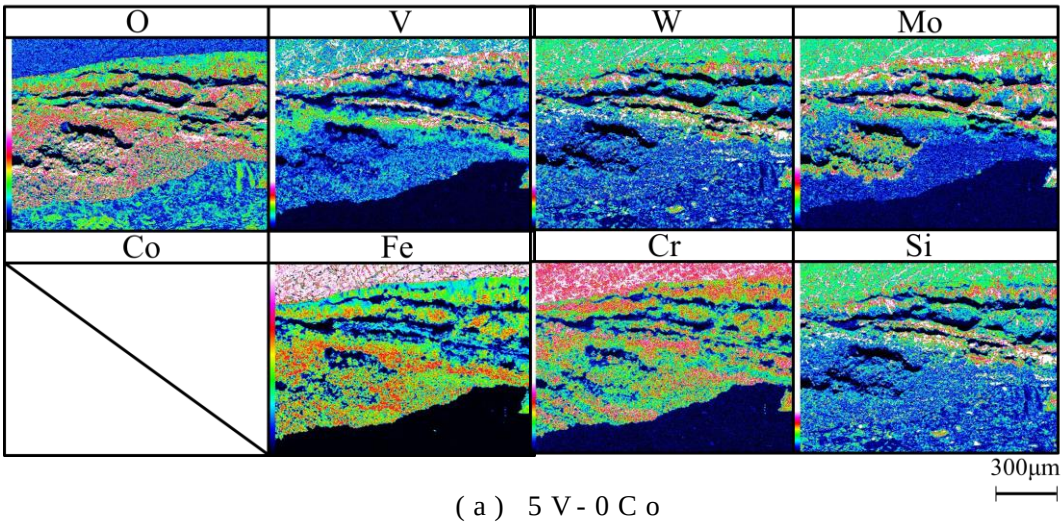


(a) spsimens contaning V

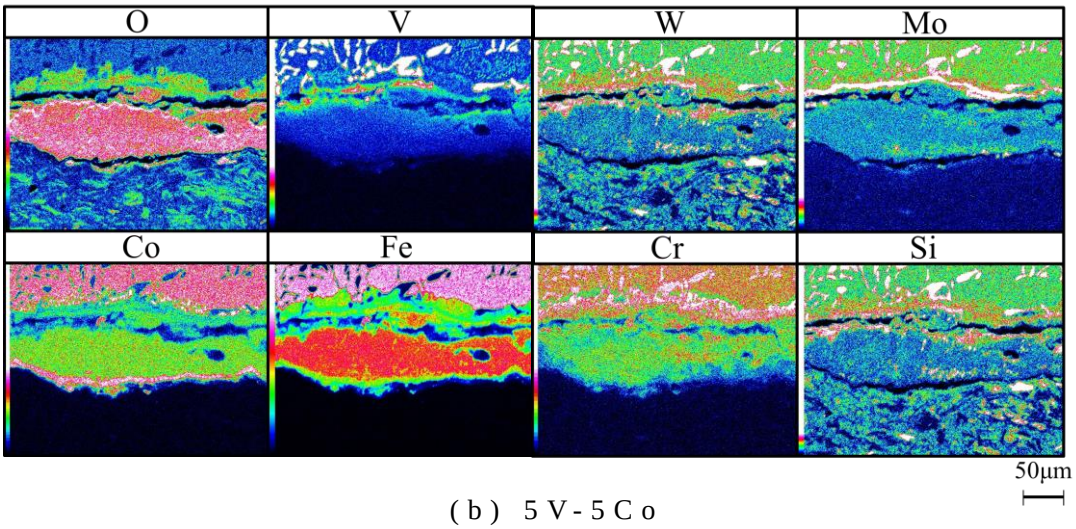


(a) spsimens contaning Nb

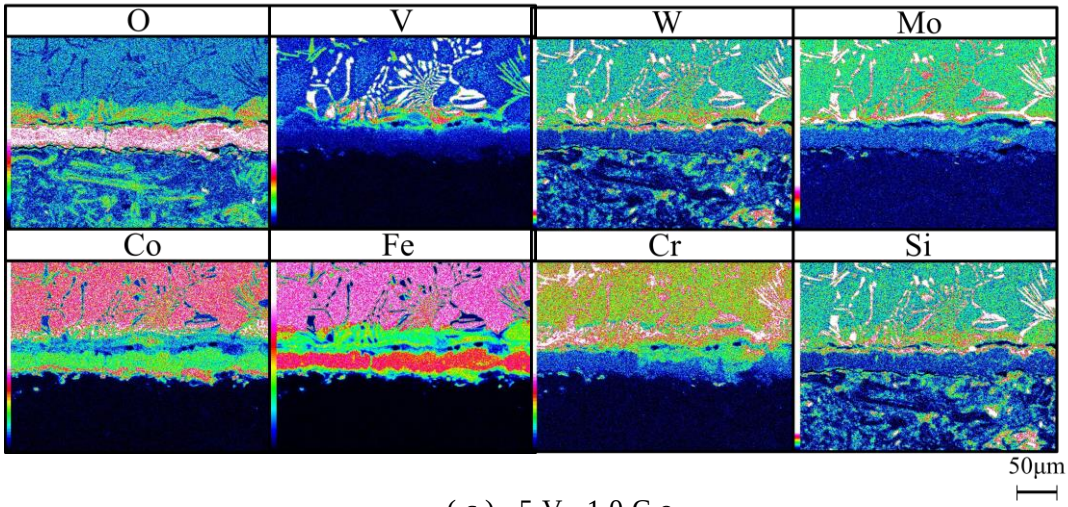
Fig.5.14 Thickness of the oxide layer..



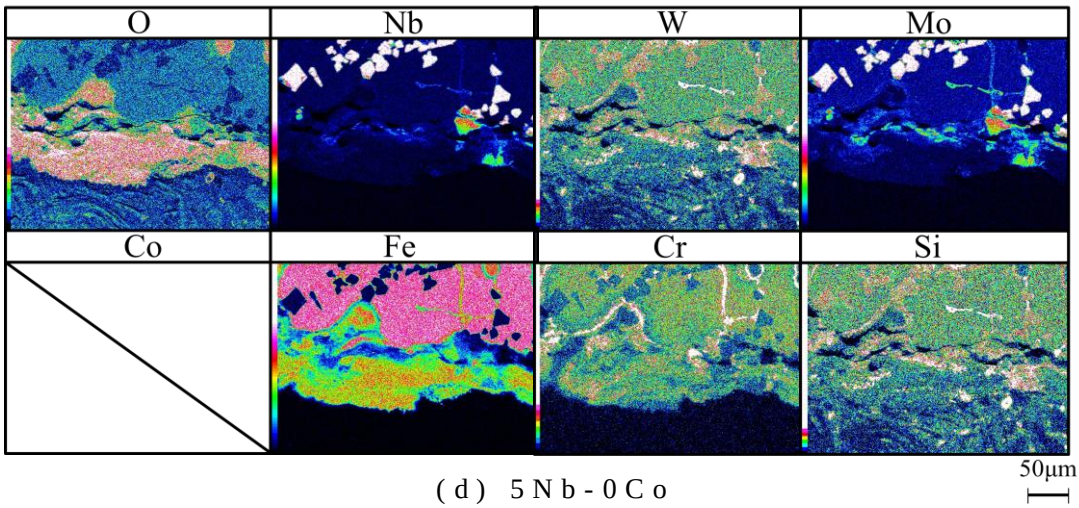
(a) 5 V - 0 C o



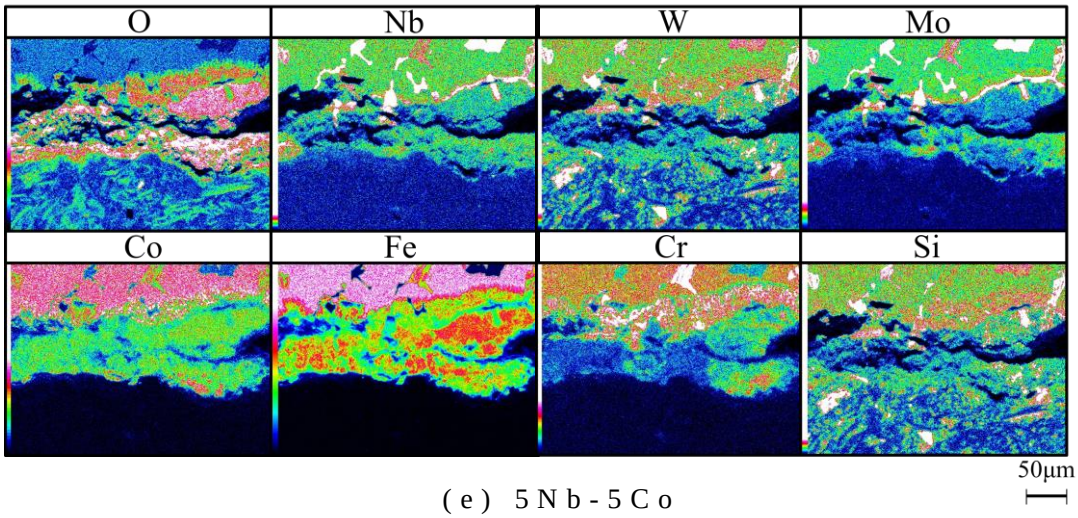
(b) 5 V - 5 C o



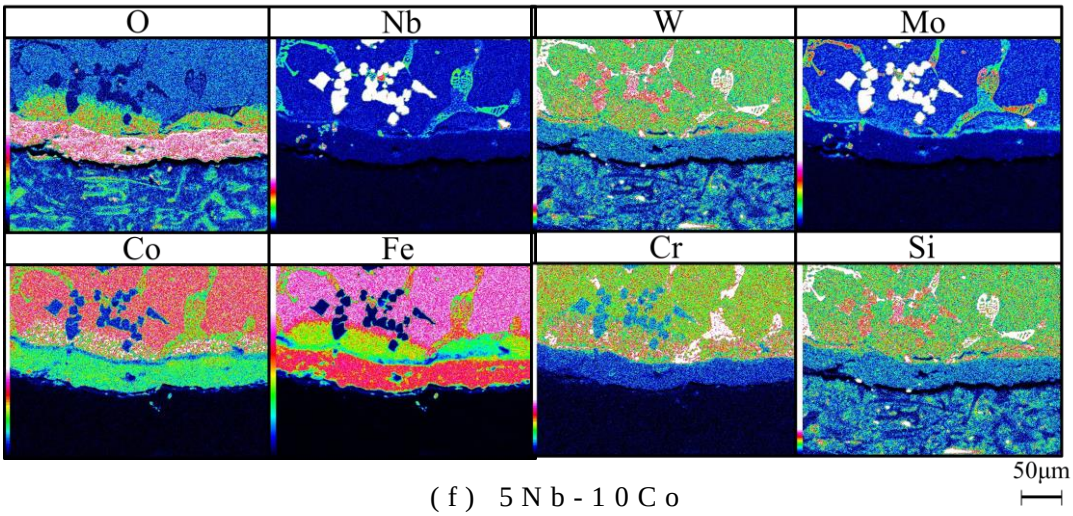
(c) 5 V - 1 0 C o



(d) 5Nb-0Co



(e) 5Nb-5Co



(f) 5Nb-10Co

Fig.5.15 Area analysys of cross-section oxide layer by EDS..

第 六 章

総 論

6．1　本研究で得られた成果

高い耐エロージョン摩耗特性を有し，衝突角度依存性の小さい耐エロージョン材料を開発する目的として，多くの研究がなされている．

現在，鋳造時にクロム(Cr)，モリブデン(Mo)，タングステン(W)及びバナジウム(V)等の炭化物形成元素を複数添加し製造する多合金鋳鉄が着目されている．この多合金鋳鉄は，凝固時に高硬度の炭化物を晶出するとともに，その後の熱処理により基地組織が炭化物の析出により二次硬化するため，良好な耐摩耗性を示すことが期待できる．

そこで本研究では Cr，Mo，W，V を等添加した多合金鋳鉄を溶製し，各種多合金鋳鉄のエロージョン摩耗特性を調査した．

得られた結果は，各章ごとに示したが，ここで改めてそれらを要約すると以下のとおりである．

第一章では，エロージョン摩耗や耐摩耗性を有した材料の必要性などの背景について述べるとともに，本研究の目的を述べた．

第二章では，新規の耐摩耗材料として着目されている多合金鋳鉄の合金設計，溶製を行った．また，基地組織および晶出した炭化物の同定を行い，評価対象となる材料を製造した．

第三章では，高価なフェロバナジウム(Fe-V)の添加量を減らし，比較的安価なフェロクロム(Fe-Cr)の添加量を増やすことで，複数の炭化物を晶出および析出させ，耐エロー

ジョン摩耗特性向上に寄与するのか調査した．その結果，V 含有量を 5%～10%，クロム含有量を 9%とすることで，基地組織中の残留オーステナイトが粒子衝突により加工誘起変態し，マルテンサイト化し，硬さが増加することで，材料表面の塑性変形を抑制し，一般的な耐摩耗材料である高クロム鋳鉄より 2 倍優れた耐摩耗性を示した．5V-9Cr，7.5V-9Cr 及び 10V-9Cr が同程度の耐摩耗性を示したことから，高価なフェロバナジウムの添加量を減らし，比較的安価なフェロクロムの添加量を増やすことで，製造コストの削減が可能であることが示唆された．また，複数の高硬度な炭化物を晶出および析出させることは，耐摩耗性向上に寄与することが明らかとなった．

第四章では，第二章で溶製した，Fe-C-Cr-Mo-W 系多合金鋳鉄のエロージョン摩耗特性を調査した．その結果，V を含有させた多合金鋳鉄，Nb を含有させた多合金鋳鉄ともに Co 含有量の増加に伴い，基地組織中に二次炭化物が析出し，基地組織が強化されたことで，材料表面の塑性変形を抑え，その結果，高クロム鋳鉄と比較して 3 倍優れた耐摩耗性を示した．

第五章では，前 2 章より優れた耐摩耗性を示した Fe-C-Cr-Mo-W 系多合金鋳鉄を使用し，高温環境下におけるエロージョン摩耗特性を調査した．その結果，高温環境下では硬さだけではなく，耐酸化性も良好な耐摩耗性を示す要因であることが明らかとなった．また，V 含有供試材ではバナジウムアタックが生じ，酸化が激しく生じたが，Co の添

加により耐摩耗性が向上した．また，Nb 含有供試材では，Nb が基地組織に固溶しないため，著しく酸化せず，優れた耐摩耗性を示した．

第六章は，総括であり，本研究の成果を要約した．

6．2　今後の課題と展望

本研究の成果として，開発した各種多合金鋳鉄は，従来から耐摩耗材料として使用されている高クロム鋳鉄より優れた耐摩耗性を有することを明らかとした．中でも，Fe-C-Mn-Cr-V 系多合金鋳鉄は，V 含有量を 5%，クロム含有量を 9%とすることで製造コストは 1.5 倍となるが，高クロム鋳鉄より 2 倍の耐摩耗性を示した． Fe-C-Cr-Mo-W 系多合金鋳鉄は，常温環境下だけではなく，高温環境下においても良好な耐摩耗性を示した．強い炭化物形成能を持つ合金元素配合を系統的に行うことにより，更に優れた耐摩耗材料を開発することが可能であり，使用されている耐摩耗材料の合金配合を再検討することで，更なる製造コストの低減が可能であることが示唆された．

そのような観点から，今後の展望として，使用環境に合わせて，最適な合金設計が可能となるよう各炭化物形成元素の配合を系統的に行い，基礎データの構築が必要である．現在，高炉内旋回シュートライナーを対象として鋼球落下試験機を用いて Fe-C-Cr-Mo-W 系多合金鋳鉄の実機への応用を検討している．

謝辞

本研究を遂行し学位論文をまとめるにあたり，多くの御指導とご支援をして賜り，研究以外においても様々なことを教えて下さった指導教官である清水一道　教授に心より感謝致します．

試験片作製において，貴重な時間を割いていただいた株式会社三共合金鋳造所　専務取締約　松元秀人様，総務部研究開発課　長谷俊明様，株式会社永澤機械　常務取締約永澤健次様，株式会社テラマチの寺町英樹様，並びに工場の方々ありがとうございました．

この論文をまとめるに当たり，室蘭工業大学　博士前期課程　田村和宏様には，実験面で多くの支援をいただき深く感謝します．また，清水研究室の事務員の方々，学生の方々をはじめ，研究室の方々には，多くの支援を受けました．深く感謝致します．

最後に，私を支えてくれた皆さんに紙面上では言い尽くせませんが心より感謝致します．

本研究に関する著者の公表論文

投稿論文(査読あり)

1. **楠本賢太**，清水一道，河合秀樹，松元秀人，Fe-C-Cr-Mo-W系多合金鋳鉄のエロージョン摩耗特性に及ぼすV，Nb，Co添加の影響，鋳造工学，第87巻，第1号，(2015)，pp16-21

2. V. G. Efremenko, K. Shimizu, A. P. Cheiliakh, T.V. Kozarevs'ka, **K. Kusumoto**, K. Yamamoto, Effect of vanadium and chromium on the microstructural features of V-Cr-Mn-Ni spheroidal carbide cast irons, International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, Vol. 21, Issue 11, (2014), pp.1096-1108

3. V.G. Efremenko, K.Shimizu, A.P. Cheiliakh,T.V. Kozarevs'ka, Yu.G. Chabak, H. Hara, **K. Kusumoto**, Abrasive Wear Resistance of Spheroidal Vanadium Carbide Cast Irons, Journal of Friction and Wear, Vol. 34, No.6, (2013), pp.466-474

4. 原宏哉，清水一道，**楠本賢太**，伊藤淳，球状バナジウム炭化物鋳鉄のアブレシブ摩耗特性，鋳造工学，第 86 巻，第 1 号，(2014)，pp.43-46

Presentation and Proceedings on international conferences

1. **Kenta Kusumoto,** Kazumichi Shimizu, Kazuhiro Tamura, Hiroya Hara, Effect of Co addition on high temperature erosive wear characteristics of multi-component cast steel with Nb or V, ABRASION2014, (2014.8.26, Stockholm, Sweden)

2. Yasuo Nakajo, Kazumichi Shimizu, **Kenta Kusumoto**, Hiroya Hara, Abrasive wear characteristics of multi-component cast steel-Development of wear-resistant material of shear cutting blade, ABRASION2014, (2014.8.25, Stockholm, Sweden)

3. **K. Kusumoto**, K. Shimizu, S. Kiguchi, Y. Nakajo, O. Cheiliakh, V. Iefremenko, Y. Chabak, Characteristics of **Erosive wear with Fe-V-Cr-C cast irons, The 71th World Foundry Congress, (2014.5.20,** Bilbao, Spain)

4. Kentaro Yamamoto, Kazumichi Shimizu, Shoji Kiguchi, **Kenta Kusumoto**, Characteristics of High Temperature Erosive Wear With High Chromium Cast Irons, The 12th Asian Foundry Congress, (2012.12.10,Taiwan, China)

5. Ryosuke Sato, Kazumichi Shimizu, **Kenta Kusumoto**, Hiroya Hara, Abrasive Wear Characteristics of V-Cr Alloy, The 12th Asian Foundry Congress, (2012.12.9,Taiwan, China)

6. **Kenta Kusumoto**, Kazumichi Shimizu, Hiroya Hara, Masahito Tanaka, Olecsandr Cheiliakh, Vasily Iefremenko, Yuliia Chabak, Characteristics of **Erosive wear with multi component cast iron,** World Tribology Congress 2013, (2013.9.12, Torino, Italy)

7. Hiroya Hara, Kazumichi Shimizu, **Kenta Kusumoto**, Jun Ito, Vasily Iefremenko, "Inf Influence of cobalt and niobium to the abrasive wear characteristics of multi-component cast iron." World Tribology Congress 2013, (2013.9.12, Torino, Italy)

8. **Kenta Kusumoto**, Kazumichi Shimizu, Olecsandr Cheiliakh, Vasily Iefremenko, Yuliia Chabak, Characteristics of **Erosive wear with** V-Cr Cast Iron, The 5th Japan-Korea Workshop for Young Foundry Engineers, (2013.9.7, Muroran, Hokk

aido, Japan)

9. Kentaro Yamamoto, Kazumichi Shimizu, **Kenta Kusumoto**, Effect of Heat Treatment on Erosive Wear Behaviour of High Chromium Cast Irons at 1173K, The 5th Japan-Korea Workshop for Young Foundry Engineers, (2013.9.7, Muroran, Hokkaido, Japan)

10. Ryosuke Sato, Kazumichi Shimizu, **Kenta Kusumoto**, Olecsandr Cheiliakh, Vasily Iefremenko, Yuliia Chabak, Abrasive Wear Characteristics of V-Cr cast steel, The 5th Japan-Korea Workshop for Young Foundry Engineers, (2013.9.7, Muroran, Hokkaido, Japan)

11. Hiroya Hara, Kazumichi Shimizu, **Kenta Kusumoto**, Jun Ito, Vasily Iefremenko,"Influence of cobalt and niobium to the abrasive wear characteristics of multi-component cast iron." The 5th Japan-Korea Workshop for Young Foundry Engineers, (2013.9.7, Muroran, Hokkaido, Japan)

12. **Kenta Kusumoto**, Kazumichi Shimizu, Shoji Kiguchi, Xinba Yaer, Hiroya Hara, Hideki Teramachi, "Effect of erodent properties on erosive wear behaviour of some heat treated high chromium cast irons" 70th World Foundry Congress, (2012.4.25, Monterrey, Mexico)

13. T.Funabiki, K.Shimizu, Xinba Yaer, H.Hara, **K.Kusumoto**, M.Tanaka, "Effect of erosive wear behavior of high chromium cast irons by erodent particles", The 11thAsian Foundry Congress, (2011.11.14, Guangzhou, Chania)

14. **Kenta Kusumoto**, Kazumichi Shimizu, Xinba Yaer, Hiroya Hara, Masahito Tanaka
Effect of erodent properties on erosive wear behaviour of high chromium cast irons, Abrasion2011 (2011.8.21, Liege, Belgium)

Presentation on conferences in Japan

1. **Kenta Kusumoto**, Kazumichi Shimizu, Kazuhiro Tamura, Characteristics of Erosive wear Fe-C-Cr-Mo-W Multi-component cast steels containing V, Nb, Co, 社団法人日本鋳造工学会，第 165 回全国講演大会，(2014.10.18, 福岡県北九州市)

2. 田村和宏，清水一道，**楠本賢太**，Nb 及び V 含有多合金鋳鋼の高温環境下におけるエロージョン摩耗特性に及ぼす Co 添加量の影響，社団法人日本鋳造工学会，第 165 回全国講演大会，(2014.10.18, 福岡県北九州市)

3. 田村和宏，清水一道，**楠本賢太**，Nb, V 含有多合金鋳鋼の高温環境下におけるエロージョン摩耗特性に及ぼす Co 添加量の影響，社団法人日本鋳造工学会，平成 26 年度北海道支部講演大会概要集，(2014.4.18，北海道札幌市)

4. **楠本賢太**，清水一道，Vasily Iefremenko，V-Cr-Mn 含有多合金鋳鉄のエロージョン摩耗特性，社団法人日本鋳造工学会，第 163 回全国講演大会，(2013.10.26, 富山県高岡市)

5. 原宏哉, 清水一道, **楠本賢太**, 伊藤淳, Nb を添加した多合金鋳鉄のアブレシブ摩耗特性, 社団法人日本鋳造工学会，第 163 回全国講演大会，(2013.10.26, 富山県高岡市)

6. 佐藤良輔，清水一道，**楠本賢太**，原宏哉，Vasily Iefremenko，V-Cr 系多合金鋳鉄のアブレシブ摩耗特性，社団法人日本鋳造工学会，第 163 回全国講演大会，(2013.10.26, 富山県高岡市)

7. 山本健太郎，清水一道，**楠本賢太**，山本郁，高温環境下における Mo を添加した高クロム鋳鉄のエロージョン摩耗特性, 社団法人日本鋳造工学会, 第 163 回全国講演大会, (2013.10.26,

富山県高岡市)

8. **楠本賢太**，清水一道，大友辰哉，原宏哉，エロージョン摩耗における球状炭化物鋳鉄の衝突角度依存性 FEM 解析，社団法人日本鋳造工学会，第 162 回全国講演大会，(2013.5.25，山梨県甲府市)

9. 山本健太郎，清水一道，照井健大郎，**楠本賢太**，高温環境下における高クロム鋳鉄のエロージョン摩耗特性，社団法人日本鋳造工学会，第 162 回全国講演大会，(2013.5.25，山梨県甲府市)

10. **楠本賢太**，清水一道，大友辰哉，エロージョン摩耗における球状黒鉛鋳鉄の衝突角度依存性の解析, 社団法人日本鋳造工学会, 平成 25 年度北海道支部講演大会概要集, (2013.4.19, 北海道旭川市)

11. 山本健太郎，清水一道，**楠本賢太**，照井健大郎，高 Cr 鋳鉄のエロージョン摩耗特性，社団法人日本鋳造工学会，平成 25 年度北海道支部講演大会概要集，(2013.4.19，北海道旭川市)

12. **楠本賢太**，清水一道，原宏哉，田中真人，熱処理を施した高クロム鋳鉄のエロージョン摩耗に及ぼす衝突粒子の諸因子の影響，社団法人日本鋳造工学会，第 161 回全国講演大会，(2012.10.13，岩手県盛岡市)

13. **楠本賢太**,，清水一道，原宏哉，田中真人，高クロム鋳鉄のエロージョン摩耗に及ぼす衝突粒子の諸因子の影響，社団法人日本鋳造工学会，第 160 回全国講演大会, (2012.5.29，愛知県名古屋市)

14. **楠本賢太**，清水一道，新巴雅尓，寺町英樹，大野友気，種々の炭化物を有する鋳鋼のアブレシブ摩耗特性，社団法人日本鋳造工学会，第 158 回全国講演大会, (2011.5.29，東京都目黒区)

15. **楠本賢太**，清水一道，新巴 雅尓，原宏哉，寺町英樹，27Cr 鋳鉄のエロージョン摩耗に及ぼす衝突粒子の諸因子の影響，社団法人日本鋳造工学会，平成 23 年度北海道支部講演大会概要集，(2011.4.22，北海道旭川市)

16. **楠本賢太**，清水一道，原宏哉，米田直司，エロージョン摩耗に及ぼす衝突粒子の諸因子の影響，日本機械学会北海道支部第 49 回講演会講演概要集，(2010.11.7 北海道札幌市)

17. **楠本賢太**，清水一道，新巴雅尓，米田直司，原宏哉，高クロム鋳鉄のエロージョン摩耗に及ぼす衝突粒子の諸因子の影響, 鋳造工学会第 157 回全国講演大会講演概要集, (2010.10.3, 北海道札幌市)

Figure captions

第一章　緒言

Number of Figure	Title of Figure	Page
Fig. 1.1	Anecdotal report erosive wear on blast furnaces and solid-liquid two phase flow pipe.	10
Fig. 1.2	Erosion factor.	11
Fig. 1.3	ER/ER_{max} vs. impact angle curves for ductile and brittle materials.	12
Fig. 1.4	Erosion tate vs. impact angle for mild steels.	13
Fig. 1.5	Erosion tate vs. impact angle for FDI and PDI.	14
Fig. 1.6	Erosion tate vs. impact angle for ADI.	15
Fig. 1.7	Erosion tate vs. impact angle for Hi-Cr and SCI.	16

第二章　各種多合金鋳鉄の溶製

Number of Figure	Title of Figure	Page
Fig. 2.1	Microstructure of specimens.	25
Fig. 2.2	EDS analysis of specimens.	27
Fig. 2.3	X-ray diffraction patterns of specimens.	30
Fig. 2.4	Microstructure of specimens.	31
Fig. 2.5	X-ray diffraction patterns of 5V-0Co and 5Nb-0Co.	34
Fig. 2.6	EDS analysis of multi-component cast irons.	37

第三章　Fe-C-Mn-Cr-V 系多合金鋳鉄のエロージョン摩耗特性

Number of Figure	Title of Figure	Page
Fig. 3.1	Cost trends in rare metals.	46
Fig. 3.2	Outline of the blast machine.	48
Fig. 3.3	Irregularly shaped steel grits.	48
Fig. 3.4	Microstructure of specimens.	49
Fig. 3.5	Erosion rate vs. impact angle of specimens.	53
Fig. 3.6	Volume fraction of carbides vs. Cr content of specimens.	54
Fig. 3.7	Vickers hardness changes before and after erosive wear tests of specimens.	55

第四章　Fe-C-Cr-Mo-W 系多合金鋳鉄のエロージョン摩耗特性に及ぼす V,Nb,Co 添加の影響

Number of Figure	Title of Figure	Page
Fig. 4.1	Microstructure of specimens.	66
Fig. 4.2	Erosion rate as a function of impact angle of 5V-0Co, 5Nb-0Co and 17Cr-QT.	68
Fig. 4.3	Erosion rate as a function of impact angle of multi-component cast irons.	69
Fig. 4.4	Macroscopic observation of surfaces eroded of multi-component cast iron.	70
Fig. 4.5	SEM images of surfaces eroded of specimens at 60 deg..	71
Fig. 4.6	Cross sectional observation of specimens at 60deg..	73
Fig. 4.7	Changes Vickers hardness before and after erosive wear tests for specimens.	74
Fig. 4.8	Volume fraction of carbides of multi-component cast irons.	75
Fig. 4.9	SEM images of matrix and secondary carbides of multi-component cast irons.	76

第五章　高温環境下における多合金鋳鉄のエロージョン摩耗特性に及ぼす
V,Nb,Co 添加の影響

Number of Figure	Title of Figure	Page
Fig. 5.1	Anecdotal report erosive wear on blast furnaces.	88
Fig. 5.2	Erosion rate vs. Impact angle of SUS410.	89
Fig. 5.3	Erosion rate vs. Impact angle of SUS410 and Stellite 6.	90
Fig. 5.4	Erosion rate vs. Cr content of Hi-Cr.	91
Fig. 5.5	High temperature erosion test machine.	93
Fig. 5.6	Alumina ball.	93
Fig. 5.7	High temperature Vickers hardness testing machine.	94
Fig. 5.8	Erosion rate vs. Co content at impact angle of 30 deg.	95
Fig. 5.9	Macroscopic observation of eroded surface.	96
Fig. 5.10	Vickers hardness of specimens at R.T. and 1173K.	97
Fig. 5.11	Mass gain for air-oxidation vs. Co content.	98
Fig. 5.12	Cross-sectional eroded surface at impact angle of 30 deg. after testing.	99
Fig. 5.13	SEM image of surface of Oxide layer.	100
Fig. 5.14	Thickness of the oxide layer.	102
Fig. 5.15	Area analysys of cross-section oxide layer by EDS.	104

List of Tables

Number of Table	Title of Table	Page
Table 2.1	Target Chemical composition.	24
Table 2.2	Hardness of specimens.	26
Table 2.3	Vickers hardness of specimens.	32
Table 3.1	Chemical composition.	47
Table 3.2	Structural components and initial hardness of specimens.	50
Table 4.1	Chemical compositions.	65
Table 4.2	Structural components and initial hardness of specimens.	67
Table 4.3	Erosion depth of specimens eroded at 60deg..	72
Table 5.1	Vickers hardness of SUS410 at R.T. and 1173K.	89
Table 5.2	Vickers hardness of SUS410 and Stellite 6 at R.T. and 1173K.	90
Table 5.3	Vickers hardness of Hi-Cr cast irons at R.T. and 1173K.	91
Table 5.4	Chemical composition of specimens.	92