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

高クロム鋳鉄の高温エロージョン磨耗特性

メタデータ	言語: Japanese
	出版者:
	公開日: 2017-05-19
	キーワード (Ja):
	キーワード (En):
	作成者: 小奈, 浩太郎
	メールアドレス:
	所属:
URL	https://doi.org/10.15118/00009192

高クロム鋳鉄の高温エロージョン摩耗特性

小奈　浩太郎

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・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・4
1.2.1　エロージョンに関するこれまでの研究・・・・・・・・・4
1.2.2　高温エロージョンに関するこれまでの研究・・・・・・6
1.3　本研究の目的・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・7
1.4　本論文の構成・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・7
参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 9

第二章　高クロム鋳鉄の合金組成と組織調査　・・・・・・・・・・・15
2.1　緒言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・16
2.2　実験方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・16
2.2.1　供試材・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・16
2.2.2　組織観察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・17
2.2.3　高温における機械試験・・・・・・・・・・・・・・・・・17
2.2.3.1　高温引張試験・・・・・・・・・・・・・・・・・・・17
2.2.3.2　高温シャルピー衝撃試験・・・・・・・・・・・・・17
2.2.3.3　高温ビッカース硬さ試験・・・・・・・・・・・・・17
2.2.4　抽出残渣分析・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・17
2.2.5　Thermo-Calc による組織計算　・・・・・・・・・・・・・・18
2.3　実験結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・18
2.3.1　組織観察結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・18
2.3.2　高温における機械試験結果・・・・・・・・・・・・・・・19
2.3.2.1　高温引張試験結果・・・・・・・・・・・・・・・・・19
2.3.2.2　高温シャルピー衝撃試験結果・・・・・・・・・・・19
2.3.2.3　高温ビッカース硬さ試験結果・・・・・・・・・・・19
2.3.3　抽出残渣分析結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・19
2.3.4　Thermo-Calc による組織計算結果　・・・・・・・・・・・19

2.4　考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・20
2.4.1　共晶組成・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・20
2.4.2　炭化物組成・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・20
2.4.3　高温硬さ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・21
2.4.4　固溶 C 量・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・21
2.5　結言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・21
参考文献　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・22

第三章　高クロム鋳鉄の高温エロージョン摩耗特性及び
　　摩耗量評価方法　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・43
3.1　緒言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・44
3.2　実験方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・45
3.2.1　供試材・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・45
3.2.2　高温エロージョン摩耗試験・・・・・・・・・・・・・・・・45
3.2.3　レーザ顕微鏡測定・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・46
3.3　実験結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・46
3.3.1　レーザ顕微鏡測定による表面観察・・・・・・・・・・・・46
3.3.2　摩耗量測定・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・46
3.4　考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・46
3.4.1　重量減少法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・46
3.4.2　レーザ顕微鏡法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・47
3.5　結言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・47
参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 48

第四章　高温エロージョン摩耗挙動に及ぼす酸化の影響　・・・・60
4.1　緒言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・61
4.2　実験方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・61
4.2.1　供試材・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・61
4.2.2　高温エロージョン摩耗サイクル試験方法・・・・・・・・61
4.2.3　スケール厚さ測定・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・62

4.2.4　XRD スケール同定 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・62
4.2.5　SEM-EDX 観察(スケール組成) ・・・・・・・・・・・・・62
4.3　実験結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・62
4.3.1　高温エロージョン摩耗試験結果・・・・・・・・・・・・62
4.3.2　高温エロージョン摩耗サイクル試験結果・・・・・・・62
4.3.3　スケール厚さ測定結果・・・・・・・・・・・・・・・・・63
4.3.4　XRD 測定結果 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・64
4.3.5　SEM-EDX 観察結果(スケール組成) ・・・・・・・・・・64
4.4　考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・64
4.4.1　エロージョン摩耗に及ぼすスケールの影響・・・・・・64
4.4.2　摩耗の進行挙動・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・65
4.4.3　エロージョン摩耗に及ぼす熱処理の影響・・・・・・・66
4.5　結言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・66
参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 67

第五章　高クロム鋳鉄の高温エロージョン摩耗試験 ・・・・・・89
5.1　緒言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・90
5.2　実験方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・90
5.2.1　供試材・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・90
5.2.2　Co 基合金の試験片の試作と特性調査方法 ・・・・・・90
5.2.3　顕微鏡組織観察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・90
5.2.4　高温ビッカース硬さ測定・・・・・・・・・・・・・・・91
5.2.5　抽出残渣分析・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・91
5.2.6　高温エロージョン摩耗試験方法・・・・・・・・・・・91
5.2.7　摩耗表面及び断面の走査型電子顕微鏡（SEM）観察・・91
5.2.8　塑性変形層測定・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・91
5.2.9　摩耗部の断面硬さ分布測定・・・・・・・・・・・・・・91
5.3　実験結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・92
5.3.1　組織観察結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・92
5.3.2　高温ビッカース硬さ試験結果・・・・・・・・・・・・・92

5.3.3　抽出残渣分析結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・92
5.3.4　摩耗試験後の外観及びレーザ顕微鏡観察結果・・・・・92
5.3.5　摩耗表面の走査型電子顕微鏡（SEM）観察結果・・・・93
5.3.6　摩耗断面の SEM 観察結果 ・・・・・・・・・・・・・・・93
5.3.7　高温エロージョン摩耗試験結果・・・・・・・・・・・・・94
5.3.8　塑性変形層測定結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・94
5.3.9　摩耗部の断面硬さ分布測定結果・・・・・・・・・・・・・95
5.4　考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・95
5.4.1　高クロム鋳鉄の摩耗形態・・・・・・・・・・・・・・・・95
5.4.2　エロージョン摩耗への炭化物の影響・・・・・・・・・・95
5.4.3　塑性変形層・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・96
5.4.4　高クロム鋳鉄の材質選定・・・・・・・・・・・・・・・・96
5.5　結言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・97
参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 98

第六章　摩耗部の組織観察と考察・・・・・・・・・・・・・・・・120
6.1　緒言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・121
6.2　実験方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・121
6.2.1　供試材・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・121
6.2.2　摩耗断面組織の SEM 観察・・・・・・・・・・・・・・・121
6.2.3　後方散乱電子回折(EBSD)分析・・・・・・・・・・・・・122
6.2.4　舌状突起部の TEM 観察・・・・・・・・・・・・・・・・122
6.3　実験結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・122
6.3.1　SEM 観察結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・122
6.3.2　後方散乱電子回折(EBSD)分析結果・・・・・・・・・・122
6.3.3　舌状突起部の透過電子顕微鏡(TEM)観察結果・・・・・123
6.4　考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・123
6.4.1　微細結晶粒・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・123
6.4.2　微細結晶粒におよぼす析出物の効果・・・・・・・・・124
6.4.3　エロージョン摩耗におよぼす細粒の効果・・・・・・・125

6.5　結言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・125
参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・126

第七章　総論・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・143
7.1　本研究で得られた成果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・144
7.2　今後の課題と展望・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・149

謝辞・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・151
本研究に関する著書の公開論文・・・・・・・・・・・・・・・・・・152
List of Figure Captions・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・153
List of Tables・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・158

第一章　緒論

第一章　緒論

1. 1　本研究の背景

産業用プラント設備や産業機械をはじめとする装置の部品は使用部位によって摩耗により材料が損傷する．損傷が進行すると部品を補修や交換する必要があり，メンテナンス及びコストの面から摩耗現象を理解し対策を取ることが極めて重要となっている．

摩耗には多様な種類があり，室温での機械や装置の摩擦，摩耗現象は古くからトライボロジーとして学問的にも体系的に研究されている．その一方で高温での摩耗は研究例が少なく，摩耗機構においては不明な点が多い．

本研究ではエロージョン摩耗とりわけ高温エロージョン摩耗を研究対象に取り上げる．まずは実際に課題となっている事例をいくつか示す．

(1)エネルギー関連

LNG 燃焼ボイラ，油性燃料燃焼ボイラのタービンブレード，微粉炭燃焼ボイラ配管のアッシュエロージョン，石灰や微粉炭の輸送配管のエロージョン，流動層ボイラのエロージョン，サイクロンなど

(2)製鉄所関連

高炉の微粉炭吹込み口や輸送配管やバルブ，高炉旋回シュートライナなど

この中で(1)エネルギー関連の流動層ボイラ発電についての課題を以下に述べる．

近年，化石燃料の使用量削減の試みとして，発電効率の改善，低品位石炭やバイオマス燃料などの資源を有効利用できる流動層ボイラ発電が注目され，稼働プラントが増加している．特にバイオマス資源を積極的に活用するとすれば，無駄に廃棄されている資源の再活用の意味もあり，これを燃焼に活用することが，化石燃料の使用量削減に有効である．

次に，流動層ボイラの概要と炉床に設置されているエアノズルの摩耗損傷事例について具体的に述べる．

流動層ボイラの課題は流動材，燃焼灰などによる年間数 mm 以上に達する高温腐食や摩耗による深刻な損傷で，1980 年前後から盛んに研究されているが，

現在でも多くのプラントがその対策に苦慮している．[1)]

バイオマスボイラは，Fig. 1. 1[2)]に示すような構造をしており，けい砂等の不活性無機物を熱媒体となる流動材として火炉に充填し，炉床からエアノズルを通して燃焼ガスを吹き込んで流動材を撹拌して流動層を形成し，処理対象物をこの層に投入し効率よく燃焼できる形式である．

エアノズルは高温で様々なバイオマス資源が存在する環境下で使用されるため，形状が複雑で，使用される材料には耐食性や耐摩耗性が要求されるためステンレス鋼や耐熱鋳鋼が適用される場合が多い．エアノズルのエロージョン摩耗の実例を Fig. 1. 2(a)に示す. このエアノズルは耐熱鋳鋼 SCH22 であるが, 10mm 以上摩耗して穴が開き廃却されている．摩耗部の断面を観察すると．Fig. 1. 2(b)に示すように，表面にはエロージョン摩耗と酸化による複合的な損傷が観られる. けい砂によるエロージョン摩耗面は滑らかであり，1. 2. 1 で述べるように，部材と粒子の衝突角度が小さい低入射角度で摩耗は激しくなっている．ノズルの損傷が進行すると部品を交換するか肉盛り補修する必要があり，メンテナンス性及びコストの面から摩耗現象を理解し対策を取ることが極めて重要であることがわかる．また，エロージョン摩耗は局所的であり，部材の寿命は板厚あるいは管厚の減少が最も問題となることもわかる．

例えば廃タイヤ焚き高温高圧流動層ボイラでは炉内温度が実測されており，およそ 1173K，流動層温度は 1073K 以上で操業されている [3)]．エアノズルは内部にエアーが流れているため冷却効果があり，炉内温度よりもやや低く実体温度は 973~1073K 程度の温度勾配となっている．摩耗する最表層では 1073K 以上になっていると推測される．

この様な高温エロージョン環境下で使用されるエアノズルの材質としては，耐食性が高い汎用性のある材料として SUS310S，SCS-13A，SCH-22，SCH-2 などが使用されているが，過酷な使用環境でエロージョン摩耗の大きい場合には短期間で摩耗してしまう．しかしながら，これに対応できる十分な耐久性がある合金は得られていない. 摩耗の多い部品には鋼の上に耐摩耗性に優れる Co 基合金(ステライト系)，セラミック分散型鋳鉄などの硬化肉盛りや NiCr などの耐熱合金，Cr_3C_2 系サーメットなどの耐摩耗性溶射を施工して寿命延長を図っている．[1)]しかし，硬化肉盛りは厚さ数 mm 施工できるが施工中や使用中にき裂が発

生する場合があり，溶射は 300μm を超えると溶射後やボイラの起動停止時に割れが発生し急激に損傷が早まるため問題となっている．

そこで，長寿命化を図るために高温エロージョン摩耗特性に優れた耐熱耐摩耗合金の開発が喫緊の課題となっている．

1. 2　これまでの研究成果

1. 2. 1　エロージョンに関するこれまでの研究

エロージョン摩耗は，Table1. 1 に示すように 4 種類が知られている [4]．その中で固体粒子が気体媒体中で衝突して部品表面が損傷除去される現象をドライサンド・エロージョン摩耗と呼ばれている．本研究はドライサンド・エロージョン摩耗に限定しているので，以降は簡略のためドライサンド・エロージョン摩耗をエロージョン摩耗と表現することとする．これまでにエロージョン摩耗について様々な研究が行われ，特に常温，大気雰囲気下でのエロージョン摩耗現象はかなり明らかになっている．

このエロージョン現象に及ぼす因子は大きく分けて次の 3 つに分類できる．これら 3 つの因子がお互いに影響を及ぼすことで複雑な摩耗現象が生じていることが知られている．

(1)衝突粒子特性；硬さ，粒径，形状，濃度，衝突速度

粒子形状によって，摩耗痕は異なる．延性材料では球状粒子の衝突により表面の摩耗痕はディンプルを形成し不定形粒子では切削摩耗痕を形成する．[5, 6]

球形粒子と不定形粒子の摩耗表面を Fig. 1. 3 に示す. 球形粒子はディンプル摩耗痕を不定形粒子はカッティング摩耗痕を示している．これまで，エロージョン摩耗形態は，延性材料の切削摩耗(Cutting Wear)，脆性材料の変形摩耗(Deformation Wear)と分類されているが，延性材料は球形の衝突粒子の場合せん断変形摩耗，不定形粒子の場合切削摩耗と称する方が摩耗の実態に合致していると判断される．

Tilly[7]らの研究によれば，粒子径が 100μm 以下では粒子径の増加とともに損傷量が増加するが，それ以上では粒子径に依存せず一定となる．また，Tilly[8]，Sheldon[9]，Winter [10]は粒子の衝突速度が上がると摩耗が指数関数的に増加し，その速度指数は 2.3~3.0 との研究がみられる．粒子濃度が低い時には濃度の増加と

ともに摩耗速度は増加するが，いずれ一定となると述べている．

(2)材料特性；硬さ(強さ)，延性，靭性，加工硬化性，組織，耐酸化・耐食性

Finnie[11, 12]及び Sheldon[13]は純金属材料のエロージョン摩耗は材料の硬さに比例するが，熱処理により硬さを変えた場合，硬さに依存しないと報告している．硬さと摩耗の関係についてはアブレッシブ摩耗の研究が多くアブレッシブ摩耗では硬さで決まるといわれている．

Tilly[14]は硬さと摩耗の関係は延性材料と脆性材料で異なり，脆性材料では硬過ぎると摩耗が増加するが，延性材料は硬いほど摩耗しないと述べている．また，衝突粒子と材料の硬さに強く依存するという Rabinowicz[15]の研究がみられる．

切削摩耗において摩耗量は材料の応力－歪みの積分に依存する，つまり，同じ強度の材料ならば延性の高い方が摩耗は少ないと Bitter[16]は述べている．

清水らは粒子衝突による部材の加工硬化によってエロージョン摩耗が著しく異なるため，試験後の加工硬化した硬さで評価するべきと提案している．[17, 18]

(3)衝突角度；材料表面と衝突粒子のなす角度

衝突角度について Head らはほとんどの金属材料が低角度側で最大のエロージョン摩耗が生じることを示している[19, 20]．これに対して球形粒子を用いた Cousens ら[21]の研究では，軟鋼といった延性材料でも 90°で摩耗量が最大となると報告している．また，清水らも，球状黒鉛鋳鉄では 60°付近に摩耗のピークが観察され，延性材料と脆性材料の中間の摩耗特性であることを報告している．[17]

粒子の衝突により表面が次第に塑性変形し，ブラスト方向に突起部が生成され，これが延伸，脱落することによって進行すると報告されている．摩耗表面の波状形成機構についての研究も行われている．[22] 前述したバイオマスボイラのノズルもこの摩耗形態である．

一方ガラス，セラミックなどの脆性材料は高角度側で摩耗が大きく，クラックをともなう脆性摩耗，き裂摩耗となると報告されている．[23]

1. 2. 2　高温エロージョンに関するこれまでの研究

高温エロージョンは粒子を含む雰囲気の温度と部材の温度がともに高温である場合に生じるものであり，さらに雰囲気の影響が加わる．すなわち，温度，

ガス種，圧力が影響して酸化・高温腐食現象がエロージョン摩耗に重畳する．さらに温度が上昇すると基材の硬さ(強さ)が低下する上に粒子衝突による加工硬化がみられなくなるためにエロージョン摩耗は激しくなる．また，フェライト系の鉄鋼は973Kから1173Kでフェライトからオーステナイト変態するために現象がさらに複雑となる．

Cr 量が増えると耐高温酸化性が向上して，使用温度における耐酸化性に優れかつ硬さも上昇するため，耐熱鋼の高温エロージョン摩耗特性は向上する．[24)]

Stack ら[25)]は粒子の衝突速度と粒子の形状因子と雰囲気温度によるエロージョン支配と酸化支配の領域を研究し，温度，衝突速度とエロージョン，酸化の関係の Erosion-Oxidation Map を示した．また納富[24)]は，高温エロージョン速度を支配する因子としては，常温エロージョンで生じる機械的な減耗と酸化スケール生成に律速される減耗，両者が混合した 3 つがあると述べている．これらの支配形態を温度，衝突速度の関係で示した Erosion-Oxidation Map は定性的に広範囲な材料に適用でき，酸化スケール支配型，エロージョン/酸化スケール混合支配型，エロージョン支配型の 3 つの領域に分類されることを示した．

衝突粒子のエネルギーが増大（衝突速度大，衝突粒子大）するとエロージョン速度が高くなり[26)]，酸化スケールはエロージョン速度（摩耗）に影響を及ぼさなくなるとも言われている．

Levy[27)]によるとエロージョン速度（摩耗）は基材の硬さ，引張強さに依存せず延性に依存すると報告している．これに対して，志田[28)]らは基材の試験温度における耐力が Thickness Loss（摩耗）を支配していると全く矛盾した報告がみられる．

これまでに清水らは，高温エロージョン摩耗試験機を開発し，各種鉄鋼材料や耐摩耗鋳鉄の 1173K の高温度域における球形粒子を用いたエロージョン摩耗特性を評価してきた[29-34)]．SCS1，SUS410，SUS403，及び SUS630 の 1173K におけるエロージョン摩耗試験では低角度側の 30deg. で摩耗量が最大となる切削摩耗挙動を示すと報告している．また，高クロム鋳鉄の摩耗については高温硬さが高く M_7C_3 炭化物量が多いほど耐摩耗性が優れているが，脆性材料とみなされる高クロム鋳鉄でも 30°付近に摩耗のピークを観察している．すなわち，高クロム鋳鉄の高温エロージョン摩耗試験では延性材料=カッティング摩耗=摩耗

量 30°ピーク，脆性材料=変形摩耗=摩耗量 90°ピークの図式が崩れている．

1. 3　本研究の目的

本研究では清水らが開発した高温エロージョン摩耗試験機を用いた．実験温度 1173K として，またエロージョン摩耗面の解析を把握し易くするために固体粒子は球形のアルミナを用いた．また，アルミナの粒径も 1mm と大きくして摩耗がより加速するようにした．

高温の摩耗機構を明らかにするため高クロム鋳鉄，ステンレス鋼(SUS310S，SUS430)，耐熱鋳鋼(SCH22)，Co 基合金(ステライト系溶着金属)を対象とし，試験後の表面の形状や顕微鏡組織を観察した．

室温エロージョン摩耗試験での表層組織変化は種々観察されているが，高温試験での表層組織変化はほとんど観察されていない．本研究は 1mm のアルミナ粒子を高速で衝突させるため酸化支配ではなくエロージョン支配と推測されるが，酸化の影響を把握するため粒子衝突サイクル数を変えた実験を行い酸化と摩耗の進行状況を観察した．次に金属材料の材料特性(組織，硬さ，炭化物組成と量，延性)が摩耗におよぼす影響を調査した．最後に摩耗表層の組織変化を詳細に観察した．

高温エロージョン摩耗特性に優れる材料の開発は肉盛り，溶射などのコーティング技術あるいは鋳包みなどの複合化技術などで進められている[35-38]が，本研究では組織観察で得られた知見を基に，高クロム鋳鉄の成分設計と組織制御により新材質を開発する．さらに開発した新材料をエネルギー関連部材に応用してエロージョン摩耗寿命を向上させることにある．

1. 4　本論文の構成

(1) 高クロム鋳鉄の合金組成と組織調査

一般的な耐エロージョン摩耗材料である高クロム鋳鉄に着目し組織観察，抽出残渣分析，Thermo-Calc 計算，高温硬さ測定を行い，共晶組成と炭化物組成と量，高温硬さに及ぼす合金元素の影響を調査する．

(2) エロージョン摩耗の評価方法

配管を対象としたエロージョン摩耗試験では摩耗深さを測定している[39]が，それ以外の対象では試験前後の質量変化から求めている．[40]
大気中での高温エロージョン摩耗試験では酸化によるスケール生成の質量増加の影響を受け，質量変化ではエロージョン摩耗の誤差が大きくなることが考えられる．そこで，レーザー顕微鏡により直接的に三次元摩耗量を測定して，質量測定に比較して誤差の少ない最大摩耗深さの測定技術を確立する．

(3) 高温エロージョン摩耗に及ぼす酸化の影響

本実験は Erosion-Oxidation Map から推定すると衝突速度が速く， 粒径も大きいため，エロージョン支配領域に入ると考えられるが，加熱 30 分-粒子衝突 0.5 分の繰り返しであるために，加熱時のスケールの生成が無視できない．
そこで加熱-粒子衝突のサイクル数を変えた試験を行い酸化と摩耗の進行状況を詳細に観察することで酸化の影響を明らかにする．

(4)高クロム鋳鉄の高温エロージョン摩耗特性

球形粒子を用いた各種合金の高温エロージョン摩耗試験を実施してその角度依存性と摩耗形態，エロージョン摩耗量(耐摩耗性)を調査する．エロージョン摩耗におよぼす基材の影響に関しては，硬さ支配，延性支配，硬さ+延性支配が言われているが，影響を明確にするため，高クロム鋳鉄(Fe-C-Cr 系，Fe-C-Cr-Ni 系)，オーステナイトステンレス SUS310S，フェライトステンレス SUS430，耐熱鋳鋼，Co 基合金のエロージョン摩耗量と高温硬さ，炭化物組成および量の関係を研究する．

(5) 高温エロージョン摩耗による組織変化と高温エロージョン摩耗特性

高温エロージョン摩耗により被試験材の表面は著しいせん断変形を受けるが詳細に研究された報告は無い．高温エロージョン摩耗試験後の室温の組織を詳細に調査することで試験中の組織変化を推測し組織変化がエロージョン摩耗特性に及ぼす影響を明らかにする．

(6) 総論(実機への適用)

総括として本研究の成果と今後の課題をまとめ，バイオマス発電の流動層ノズルに高クロム鋳鉄を適用し耐エロージョン摩耗性を評価する．

参考文献

1) 中森正治監修，ボイラ燃焼ガスによる高温腐食事例とその対策，テクノシステム(2012.8)196-204.

2) 伊藤一芳：産業機械 721(2010)32.

3) 寺澤良則，白幡竹彦，大谷浩，内藤廣一，横式龍夫，荒川義久：三菱重工技報 41(2004)242.

4) 橋本健二：粉体工学会誌 19(1982)726.

5) I. M. Hutchings：ASTM STP664(1979)59.

6) R. Brown, E. J. Jun, J. W. Edington：Wear70(1981)347.

7) G. P. Tilly：Wear14(1969)6.

8) G. P. Tilly：Wear23(1973)291.

9) G. L. Sheldon and I. FINNIE：Trans. ASME88(1966)393.

10) R. E. Winter and I. M. Hutchings：Wear34(1975)141.

11) I. Finnie：Wear19(1972)81.

12) I. Finnie, J. Wolak and Y. Kabil：J. Materials2(1967)682.

13) G. L. Sheldon：J. Eng. Mater. Tech., Trans. ASME99(1977)133.

14) G. P. Tilly：Wear23(1973)291.

15) E. Rabinowicz, L.A.Dunn and P.G.Russell：Wear4(1961)345.

16) J. G. A. Bitter：Wear6(1963)169.

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

18) 清水一道：北海道大学大学院博士論文(2001) .

19) W.H. Jennings, W.J. Head, C.R. Manning Jr.：Wear40(1976)93.

20) W.J. Head, L.D. Lineback, C.R. Manning：Wear23(1973)291.

21) A. K. Cousens and I. M. Hutchings：Proc. 6th Int. Conf. on Erosion by Liquid and Solid Impact(1983)41-1.

22) I. Finnie：Wear8(1965)60.

23) G. Sundararajan：Tribol. Int.30(1997)339.
24) 納富啓：まてりあ 36(1997)697.
25) M. M. Stack, F. H. Stott, and G. C. Wood：Materials Science and Technology 7(1991)1128.
26) M. M. Stack：Wear162-164(1993)706.
27) A. V. Levy：Wear108(1986)43.
28) Y. Shida, H. Fujikawa：Wear103(1985)281.
29) K. Shimizu, Y. Xinba, M. Ishida and T. Kato: Wear271(2011)1349.
30) K. Shimizu, Y. Xinba and S. Araya: Wear 271 (2011) 1357.
31) K. Shimizu, T. Naruse, Y. Xinba, K. Kimura, K. Minami and H. Matsumoto:Wear267(2009)104.
32) 清水一道，生野佑輔，野村幹夫：大分高専学校紀要 39(2003)51.
33) K. Kusumoto，K. Shimizu，X. Yaer，H. Hara，K. Tamura，H. Kawai：Material Design88(2015)366.
34) K. Yamamoto，K. Shimizu，S. Kiguchi，K. Kusumoto：AFC-12(2013)Taipei.
35) 納富啓，鍵本良実，武田恭之：三菱重工技報 31(1994)353.
36) 園家啓嗣，中村正信，石田和義，深見昴平：溶射 48(2011)5.
37) M.M. Stack, D. Peña：Wear 251(2001)1433.
38) 林慎之，納富啓：CAMP-ISIJ13(2000)265.
39) 園家啓嗣，中村正信，石田和義，深見昴平：溶射 48(2011)5.
40) I. Finne：Wear3(1960)87.

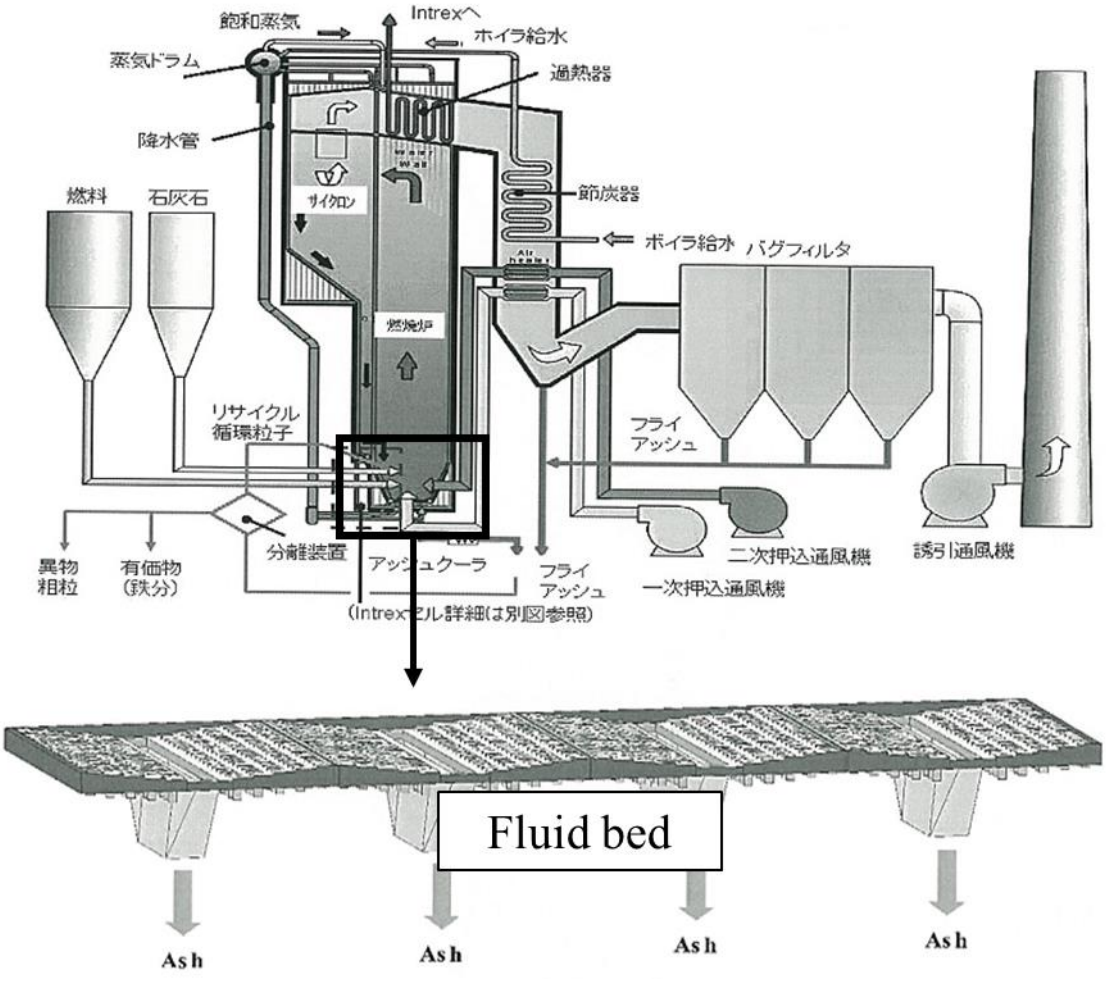


Fig. 1. 1 Outline of biomass boiler[2)].

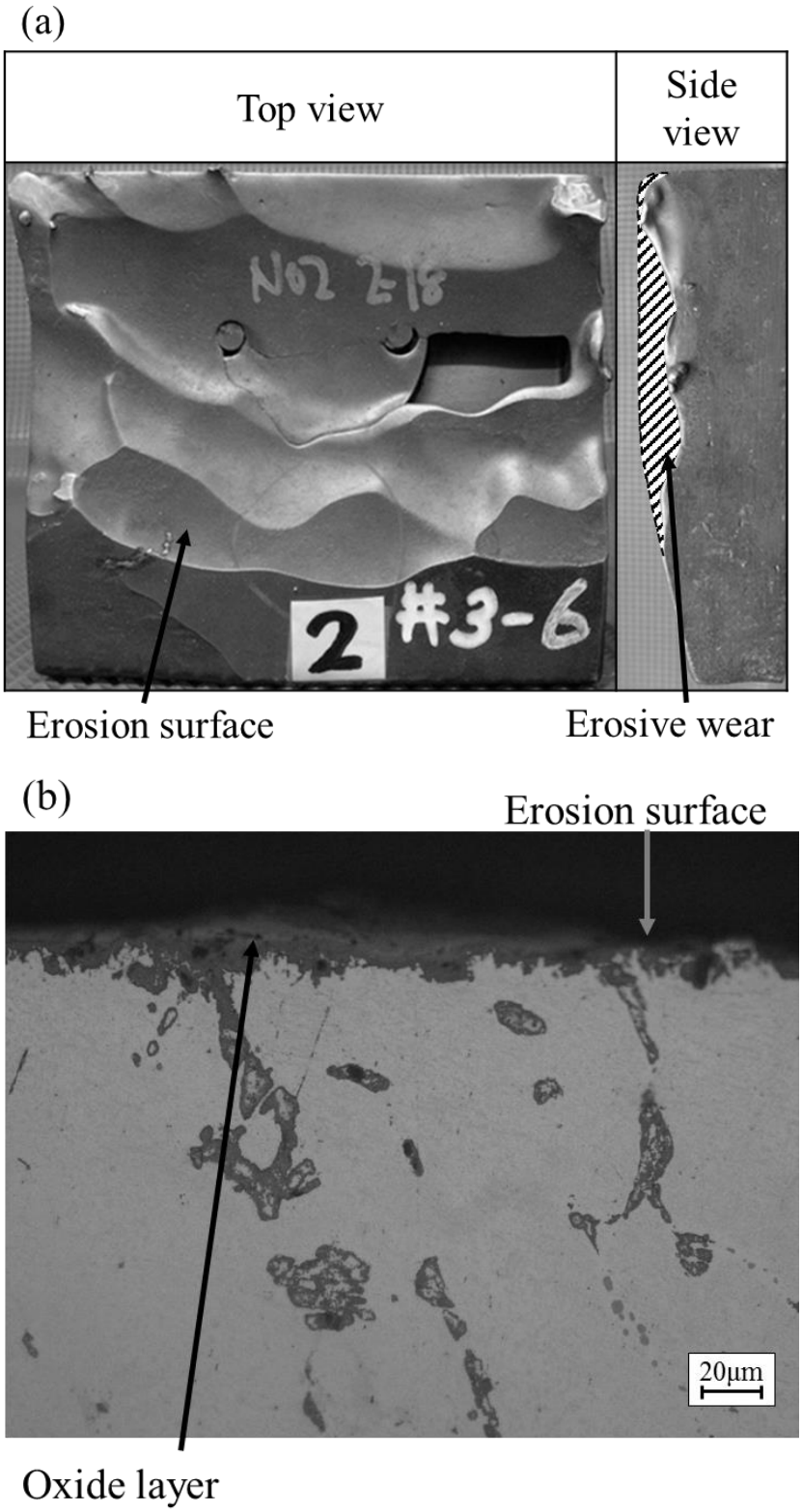


Fig. 1. 2 Eroded air nozzle in biomass boiler.

(a) Appearance, (b) Cross section of erosion region

Table1. 1 Type of erosion[4)].

種類	摩耗させる物質	媒体	摩耗例
ドライサンド･エロージョン	粉体	気体	サンドブラストのノズル ガスタービンのブレード
スラリ･エロージョン	粉体	液体	スラリ輸送のパイプ サンドポンプのインペラ
レイン・エロージョン	液体	気体	ヘリコプタのプロペラ 蒸気タービンのブレード
キャビテーション・エロージョン	気体	液体	船のスクリュ 大型ポンプのインペラ

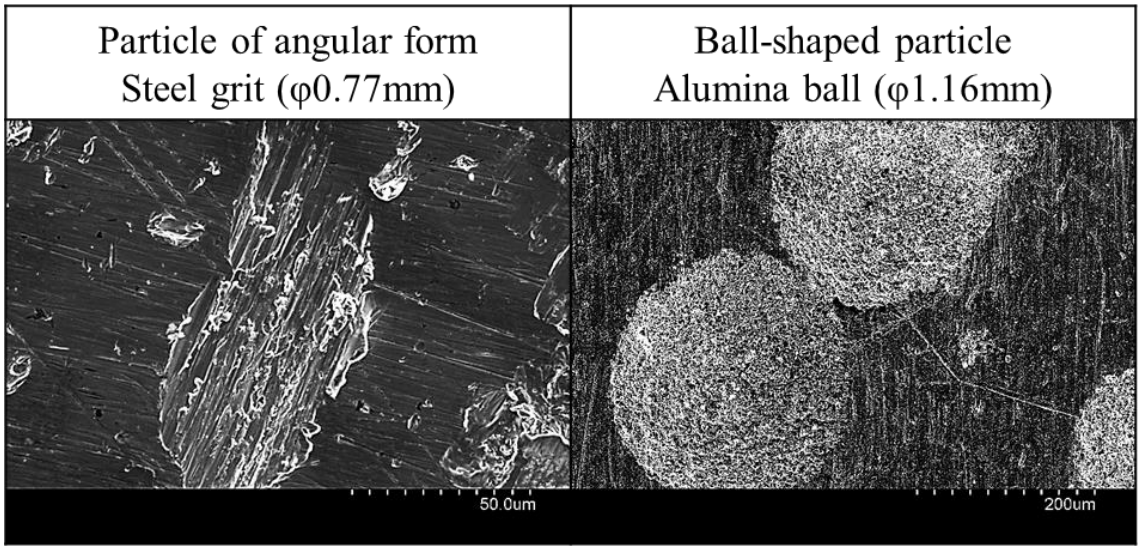


Fig. 1. 3 SEM image of cutting and dimple.

第二章　高クロム鋳鉄の合金組成と組織調査

第二章　高クロム鋳鉄の合金組成と組織調査

2. 1　緒言

高クロム鋳鉄は，12~30mass%(以降%)Cr と 1~3%C の添加によって，鋳造のままで高硬度な M_7C_3 共晶炭化物を有しており，用途に応じて熱処理により二次炭化物を析出させたり基地組織を制御したりして硬さやじん性を制御できることから，耐エロージョン摩耗材料として室温では広く使用されているが，1 章で述べたような高温での使用例は少ない.

本章では，Cr 量，C 量及び Ni 量を変化させるとともに，合金元素 N，Mo，W，を添加した高クロム鋳鉄を溶製して，組織観察，抽出残渣分析，Thermo-Calc 計算，高温における機械試験を行って，共晶組成と炭化物の組成と量，高温硬さに及ぼす合金元素の影響を調査した．高温における機械試験温度はエロージョン試験と同じ 1173K である.

2. 2　実験方法

2. 2. 1　供試材

Fe-C-Cr 系は Cr 量を変化させて，C を 3%一定として，Cr を 12%, 17%, 22%, 27%添加した 4 種類，Fe-C-Cr-Ni 系は Cr を 27%，　Ni を 3%として C を 1.4%, 2.0%，3.0%，添加した 3 種類，　C を変化させて Cr 量/C 量比(以下 Cr/C とする)を変化させた．さらに 3C-27Cr 鋳鉄に Ni を 5%添加した．また Fe--C-Cr-Ni-X 系は，1.4C-27Cr-3Ni をベースとし N を 0.2%，0.5%添加，Mo を 2%添加，W を 2%添加した 4 種類の合計 12 種類の高クロム鋳鉄を試作した．以後，供試材の名称を Fe-C-Cr 系は 3C-12Cr 鋳鉄，3C-17Cr 鋳鉄，3C-22Cr 鋳鉄，3C-27Cr 鋳鉄と称する. Fe-C-Cr-Ni 系は 1.4C-27Cr-3Ni 鋳鉄, 2C-27Cr-3Ni 鋳鉄, 3C-27Cr-3Ni 鋳鉄, 3C-27Cr-5Ni 鋳鉄，さらに N，Mo，W を添加した，1.4C-27Cr-3Ni-0.2N 鋳鉄，1.4C-27Cr-3Ni-0.5N 鋳鉄，1.4C-27Cr-3Ni-2W 鋳鉄，1.4C-27Cr-3Ni-2Mo 鋳鉄と呼称する. 化学成分及び Cr/C を Table2. 1(a), (b)に示す. 目的の成分に調合した 15kg の材料を高周波誘導炉にて溶解して，予備加熱しておいた取鍋に 1823K で出湯し Fig. 2. 1 に示す形状の砂型へ鋳造した．鋳造後，873K 以下で砂型から取り出し放冷した.

2. 2. 2　組織観察

高クロム鋳鉄の組織観察にはピクリン酸-塩酸-アルコール溶液(ビレラ試薬)を用いて腐食し，光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡(SEM)にて観察を行った.

2. 2. 3　高温における機械試験

2. 2. 3. 1　高温引張試験

高温引張試験は試験片平行部に熱電対を取付け昇温時間 30 分で 1173K まで昇温し，15 分保持した後 0.2%歪みまで引張速度 1mm/min.その後 2mm/min.で各 2 本試験を行った.

2. 2. 3. 2　高温シャルピー衝撃試験

500J シャルピー衝撃試験機を用いて，試験片 10mm 角×55mm(2mmV ノッチ)を昇温速度 40-50 分で昇温後 10 分保持し各 3 本試験を行った.

2. 2. 3. 3　高温ビッカース硬さ試験

高温硬さ試験には高温ビッカース硬度計 [1] を用いた．5×5×10mm に加工した試験片を鏡面研磨し試験に供した. 試験は 4×10^{-3}Pa 以下の真空中で 1173K まで試験片及び圧子を加熱し 5 分間保持した後，荷重 9.8N，負荷時間 30 秒で 5 点測定しその平均値を高温ビッカース硬さとした．次章以降で述べる高温エロージョン試験温度に合わせて測定温度を 1173K とした.

2. 2. 4　抽出残渣分析

炭化物量の変化を調査するため，抽出残渣法により炭化物を分析した．抽出残渣法は，10%アセチルアセトン-1%テトラメチルアンモニウムクロライドを添加したメタノール電解液で電解抽出した後，フィルタ径 0.2μm でろ過し，残渣を酸溶解した後に高周波誘導結合プラズマ(ICP)発光分析法で元素分析した．また，Fe-C-Cr 鋳鉄は X 線回折装置(XRD)を用いて抽出残渣分析の同定を行った．X 線回折は，Cr 管球を用い，30kV-100mA の条件で 2θ を 10～105deg.の範囲で行った．残渣の付着したフィルタを試料台に取り付けた直径 20mm 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同定を行った.

元素分析結果と炭化物同定結果から炭化物量，固溶 C，Cr 量を算出した．すなわち，添加 Cr 量から残渣の ICP 分析の Cr 分析値を引くと基地の固溶 Cr 量が求まる．また，炭化物組成が 1 種類(たとえば M_7C_3)であるものについては Fe と Cr の分析結果から炭化物中の C 量と基地の固溶 C 量及び炭化物量を計算で求め

た．

2. 2. 5　Thermo-Calc による組織計算

統合型熱力学計算システム Thermo-Calc[2] (Ver. 2016a：Thermodynamic Database TCFE7)で各供試材の化学成分における相平衡計算を行い基地の固溶 C 量，Cr 量及び共晶炭化物量を計算した．まず，C は固相中での拡散が速いため平衡状態に達しやすいので相平衡計算より共晶凝固完了時のγ相中の固溶 C 量を求めた．一例を Fig. 2. 2 に示す．

次に，Cr は固相中で拡散しにくいため [3] Scheil の式で計算した晶出開始時点でのγ相中の固溶 Cr 量を求め，炭化物中の Cr，Fe，C 量についても晶出開始時の組成を求めた．また，固相率 99%を凝固完了として炭化物量を求めた．一例を Fig. 2. 3 に示す．

2. 3. 実験結果

2. 3. 1　組織観察結果

供試材の光学顕微鏡写真を Fig. 2. 4 の(a)~(c)に示す．Fig. 2. 4 (a)は Fe-C-Cr 系 3%C 一定で Cr 量を変えた鋳鉄の組織であり，いずれも共晶炭化物が認められ Cr 量の増加と共に共晶量が増加し，3C-12Cr 鋳鉄~3C-22Cr 鋳鉄では亜共晶，3C-27Cr 鋳鉄でほぼ共晶組成となっていた．基地組織は 3C-12Cr 鋳鉄でパーライト，3C-17Cr 鋳鉄でパーライト＋マルテンサイト，3C-22Cr 鋳鉄，3C-27Cr 鋳鉄でマルテンサイト及び残留オーステナイトであった．Fig. 2. 4 (b)は Fe-C-Cr-Ni 系で Cr 量を 27%として C 量，Ni 量を変えた組織であり，マルテンサイト及び残留オーステナイトと共晶炭化物となっていた．1.4C，2C，3C と C 量が増加するほど，また，3C-27Cr-Ni 鋳鉄では Ni 量の増加により共晶炭化物が増加していた．なお，3C-27Cr-3Ni 鋳鉄はほぼ共晶組成，3C-27Cr-5Ni 鋳鉄では粗大な初晶 M_7C_3 がみられ過共晶組織となっていた．Fig. 2. 4 (c)は 1.4C-27Cr-3Ni 鋳鉄をベースに Mo，W を添加した組織であるが基本的にベース材と同じ組織であった．N を 0.5％添加した鋳鉄では他とは異なる共析組織がみられた．その SEM 像を Fig. 2. 5 に示す．1.4C-27Cr-3Ni-0.5N 鋳鉄では鋳造のままでパーライトの様な層状組織がみられたが，この組織はマルテンサイト＋残留オーステナイト基地と Cr_2N のラメラ組織と考えられる [3, 4]．

2. 3. 3　高温における機械試験結果

2. 3. 3. 1　高温引張試験結果

1173K 高温引張試験の試験結果を Table2. 2 に示す. 3C-27Cr 鋳鉄で最も高温強度が高く，SUS310S で延性が最も高く，1.4C-27Cr-3Ni 鋳鉄は高温強度と延性バランスに優れた特性を示した.

2. 3. 3. 2　高温シャルピー衝撃試験結果

1173K 高温シャルピー衝撃試験結果を Table2. 3 に示す. SUS310S で最も高く，1.4C-27Cr-3Ni 鋳鉄は 3C-27Cr 鋳鉄よりも高い値を示した.

2. 3. 3. 3　高温ビッカース硬さ試験結果

1173K のビッカース硬さ測定結果を Fig. 2. 6，2. 7 に示す．Fig. 2. 6 に示すように Cr，C 量が増加すると硬さが上昇し，また Ni 量の増加でも硬さの上昇がみられた．また，Fig. 2. 7 に示すように C，N，Mo，W 添加によりベース材の 1.4C-27Cr-3Ni 鋳鉄に対して硬さが上昇していた.

2. 3. 3　抽出残渣分析結果

抽出残渣の XRD 同定結果，成分分析結果，及び基地の固溶 C 量，固溶 Cr 量，Cr/C 比を Table2. 4 に示す．3C-12Cr 鋳鉄の炭化物は M_7C_3 と M_3C であったが，3C-17Cr 鋳鉄と 3C-27Cr 鋳鉄は M_7C_3 であった.

残渣の Cr 量は添加 Cr 量とともに増加し 3C-27Cr 鋳鉄で 11.30%と最大となり，3C-17Cr と 3C-27Cr では Fe 量は逆に添加 Cr 量が増加すると減少した. 炭化物組成と固溶 C 量に関しては考察で詳述する.

2. 3. 4　Thermo-Calc による計算結果

Thermo-Calc による共晶量，基地固溶 C，Cr 量，炭化物量計算結果を Table2. 5 に示す．3C-12Cr 鋳鉄の炭化物は抽出残渣の XRD と同じく M_7C_3 と M_3C であった．1.4C-27Cr-3Ni-2W 鋳鉄では M_7C_3 の他に $M_{23}C_6$ がみられた．その他の材料の炭化物は全て M_7C_3 であった.

C と Cr 量の増加で共晶量，炭化物量が増加しており組織観察，抽出残渣分析結果と定性的に一致している．ただし，計算結果では過共晶となった 3C-22Cr 鋳鉄は組織観察では亜共晶であった.

炭化物中の Cr/Fe 比におよぼす Cr/C の影響を抽出残渣分析結果とともに Fig. 2. 8 に示す．Fe-C-Cr 系，Fe-C-Cr-Ni 系ともに Cr/C が増加すると Cr/Fe が増加して

いる．Cr/C が 5 の場合，炭化物の Cr/Fe は約 1.0 であるが，Cr/C が 18 になると Ce/Fe が約 2.8 まで増加している．また，Ni を添加すると Cr/Fe がわずかに増加した. 基地中の固溶 Cr 量におよぼす Cr/C の影響を抽出残渣とともに Fig. 2. 9 に示す．Cr/C の増加(Cr 量の増加，C 量の減少)により固溶 Cr 量は増加している．

抽出残渣から計算した固溶 C 量と Thermo-Calc 計算による固溶 C 量との比較を Fig. 2. 10 に示す. 同様に固溶 Cr 量の比較を Fig. 2.11 に炭化物量の比較を Fig. 2. 12 に示す．固溶 Cr 量，炭化物量については Thermo-Calc の計算値は抽出残渣の分析値と比較的一致していたが，固溶 C 量については，共晶及び過共晶試験片での実験誤差が大きくなっていた.

2. 4　考察

2. 4. 1　共晶組成

Fig. 2. 13 に示す Jackson の Fe-C-Cr 三元系オーステナイト液相面状態図 [5]から Cr 量が増加すると共晶線に近づく．3C-27Cr 鋳鉄は状態図ではまだ亜共晶であるが，実際の組織はほぼ共晶となっていた．また，Thermo-Calc 計算結果では 3C-22Cr 鋳鉄で過共晶となっていたが，実際の組織は亜共晶であり，今回の組織観察結果と照らし合わせると Fe-C-Cr 三元系の共晶線は Jackson 図よりも左側(低 C 側)で Thermo-Calc よりも右側(高 C 側)となっていた.

また，Ni 添加により凝固時のオーステナイトへの分配係数 k_{Cr} は小さくなり，Cr は凝固中に融液へ濃化する [6]ことから共晶線は低 C 側へ移動するため，3C-27Cr-5Ni 鋳鉄は過共晶であった.

2. 4. 2　炭化物組成

Fig. 2. 8 に示すように M_7C_3 中の Cr 量は Cr 量が増加すると増加し，C 量が増加すると減少していた．Ni 添加の影響は大きくないが，Ni 添加により M_7C_3 に対する Cr の分配係数が増大するため [7] Cr/Fe が大きくなったと考えられる．これまでの研究では硬さに優れるなどの理由から高クロム鋳鉄の Cr/C は 6~10 の範囲の研究がみられ [8]，10 を超える研究はほとんどみあたらない．本研究において Cr 量 12~27%を研究対象として Cr/C が 4~18 という広い範囲で M_7C_3 の M 中の Cr/Fe が Cr/C と相関することを見出した.

2. 4. 3　高温硬さ

高温硬さはFig. 2. 6に示ようにC，Cr量の増加に伴い上昇しているが，その理由として①オーステナイト基地の固溶強化，②炭化物量の増加，があげられる．さらにCr量の増加によるM_7C_3中のCr/Feの増大が考えられる[9]．また，1.4C-27Cr-3Ni鋳鉄にMo，Wを添加することで高温硬さが上昇したのは主に基地を固溶強化したためと考えられる．また，Nは固溶強化とCr_2Nラメラ析出強化があげられる．Ni添加により硬さが上昇したのは，共晶線が低C側に移動するため，炭化物量が増加したためと考えられる．

2. 4. 4　固溶C量

共晶の3C-27Cr鋳鉄及び過共晶の3C-27Cr-5Ni鋳鉄の試験片を用いて抽出残渣の3回の繰返し分析を行ったところ，Crの分析値は3C-27Cr鋳鉄で約30%，3C-27Cr-5Ni鋳鉄で約37%の誤差であった．共晶及び過共晶鋳鉄では炭化物が抽出試験片から溶け落ち難く，炭化物量を少なく分析することになり誤差が大きくなったと考えられる．この分析誤差はFig. 2. 10に示すように共晶と過共晶試験片で大きく認められ，この3点を除外すると抽出残渣から求めた固溶C量とThermo-Calcの固溶C量が一致してきた．

2. 5　結言

本章では，代表的な耐エロージョン摩耗材料である高クロム鋳鉄に着目し組織観察，抽出残渣分析，Thermo-Calc計算，高温硬さ測定を行い，共晶組成と炭化物組成と量，高温硬さに及ぼす合金元素の影響を調査した．

1) 共晶組成となるC，Cr量は3C-27Cr鋳鉄である．Jacksonの状態図より少し低C側であり，Ni添加で共晶線はさらに低C側に移行していた．

2) Cr/Cが増加するとM_7C_3中のCr/Feは増加する，Ni添加によっても少し増加した．炭化物中のCr/FeとCr/Cの関係はCr/Cが4~18という広範囲で認められた．

3) C，Cr量が増加するとオーステナイト基地の固溶強化，炭化物量の増加により，高温硬さは上昇する．一方Cr/Cが増加するとM_7C_3中のCr/Feが大きく

なり高温硬さは上昇すると考えられる．また，Ni 添加により炭化物量が増加し高温硬さが上昇した．さらに N，Mo，W も高温硬さを高める効果が認められた．

4) C/Cr 比が約 18 と大きい 1.4C-27Cr-3Ni 鋳鉄は，高温強度と延性バランスに優れた特性を示した．

参考文献

1) NSST 高温硬さ試験装置カタログ．
2) B. Sundman，B. Jansson and J. O. Anderson：CALPHAD，9(1985)153.
3) 古賀紀光，福山道紀，中田信生，土山聡宏，高木節雄 : 鉄と鋼 100(2014)1165.
4) 菊池實：熱処理 36(1996)197.
5) R. S. Jackson：J.Iron Steel Inst.208(1970)163.
6) Y. Ono，N. Murai and K. Ogi：ISIJ internarional32(1992)1150.
7) 山本郁，牟田口達也，橋本光夫，笹栗信也，松原安宏 :鋳造工学 70(2007)726.
8) 桑野正司，大城桂作，松田公扶：鋳物 55(1993)558.
9) 市野健二，石川伸，片岡義弘，豊岡高明：鉄と鋼 89(2003)680.

Table2. 1 (a) Chemical composition of Cr-C Iron

mass%

	C	Si	Mn	Cr	Cr/C
3C-12Cr	2.94	0.70	1.00	11.37	3.9
3C-17Cr	3.04	0.78	0.80	16.02	5.3
3C-22Cr	3.15	0.60	0.97	20.53	6.5
3C-27Cr	3.12	0.62	0.84	26.96	8.6

P,S≦0.025

Table2. 1 (a) Chemical composition of Cr-C Iron

mass%

	C	Si	Mn	Cr	Ni	N	Others	Cr/C
1.4C-27Cr-3Ni	1.47	0.98	0.85	26.91	3.15	0.039	-	18.3
2.0C-27Cr-3Ni	2.14	1.00	0.87	27.32	3.11	N.A.	-	12.8
3C-27Cr-3Ni	2.78	0.97	0.83	26.45	3.15	N.A.	-	9.5
3C-27Cr-5Ni	3.09	0.54	0.87	26.82	5.14	N.A.	-	8.7
1.4C-27Cr-3Ni-0.2N	1.54	0.93	0.85	26.69	3.16	0.210	-	17.3
1.4C-27Cr-3Ni-0.5N	1.45	0.92	0.88	27.73	3.22	0.460	-	19.1
1.4C-27Cr-3Ni-2Mo	1.54	0.97	0.84	26.24	3.21	N.A.	Mo:2.31	17.0
1.4C-27Cr-3Ni-2W	1.56	0.91	0.84	26.58	3.06	N.A.	W:1.92	17.0

P,S≦0.025

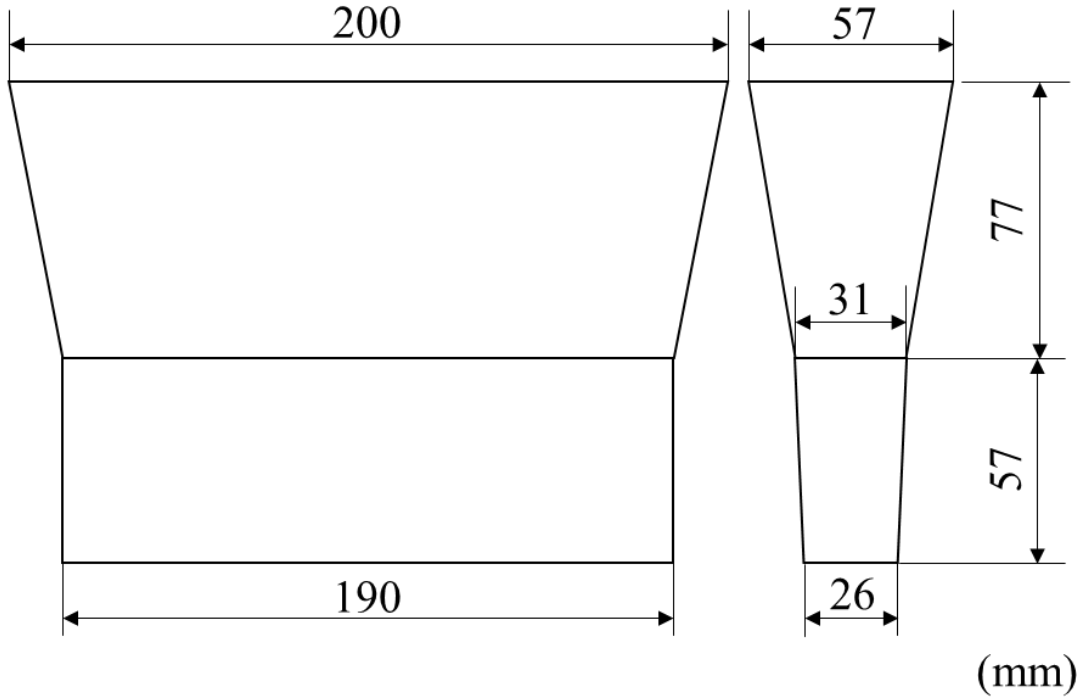


Fig. 2. 1 Casting shape for specimens.

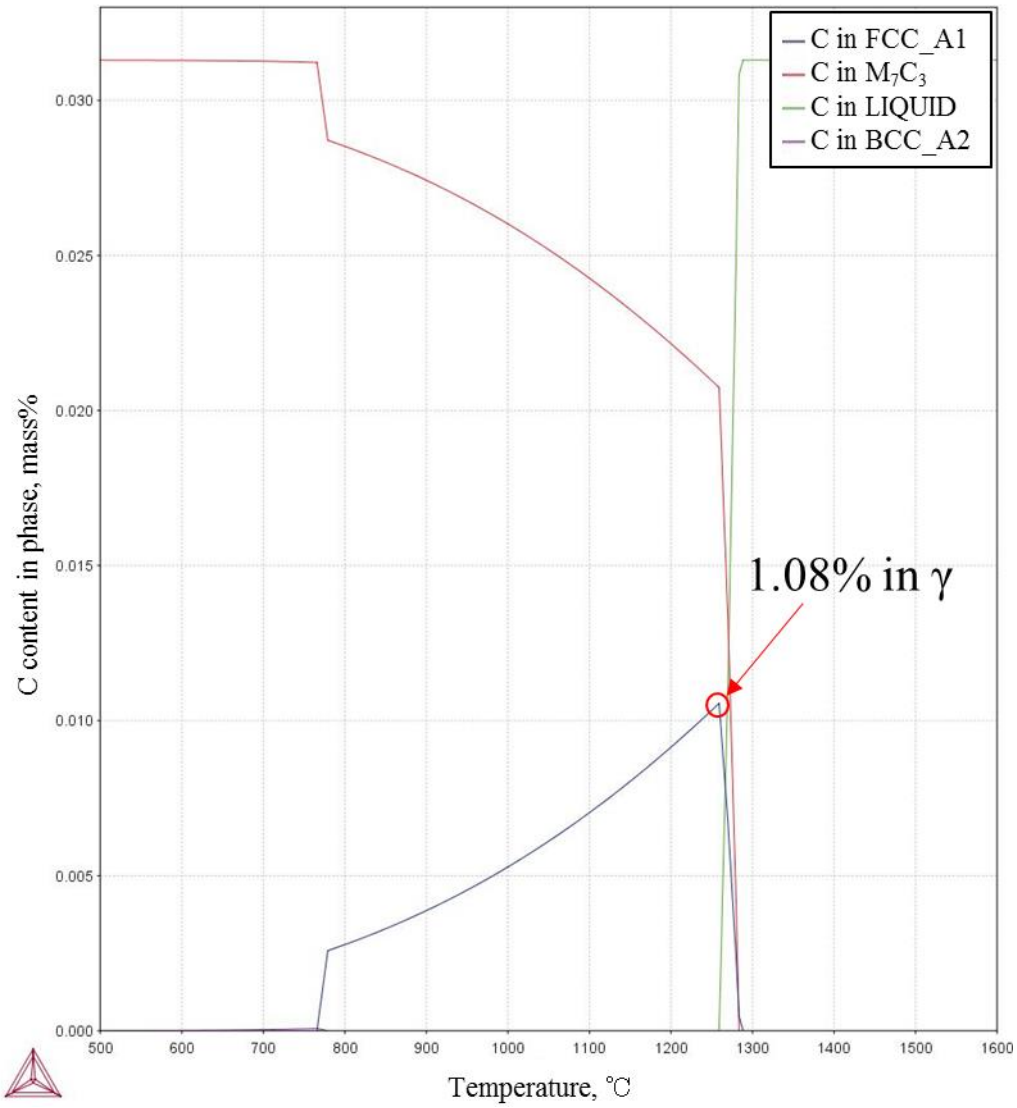


Fig. 2. 2 Carbon content of γ phase in 3C-17Cr cast iron.

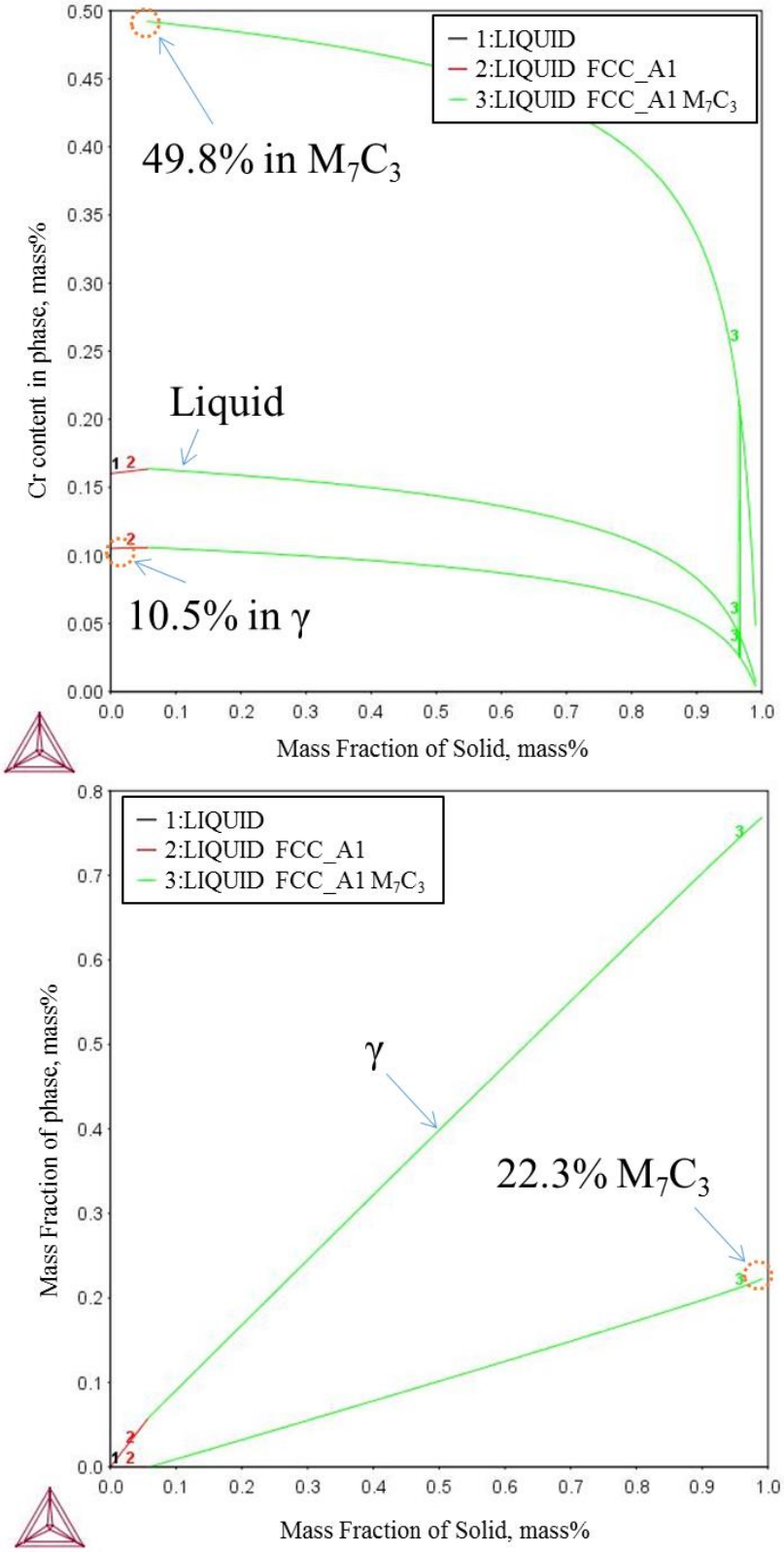


Fig. 2. 3 Cr content of γ-phase and M_7C_3, Carbide volume fraction in 3C-17Cr cast iron.

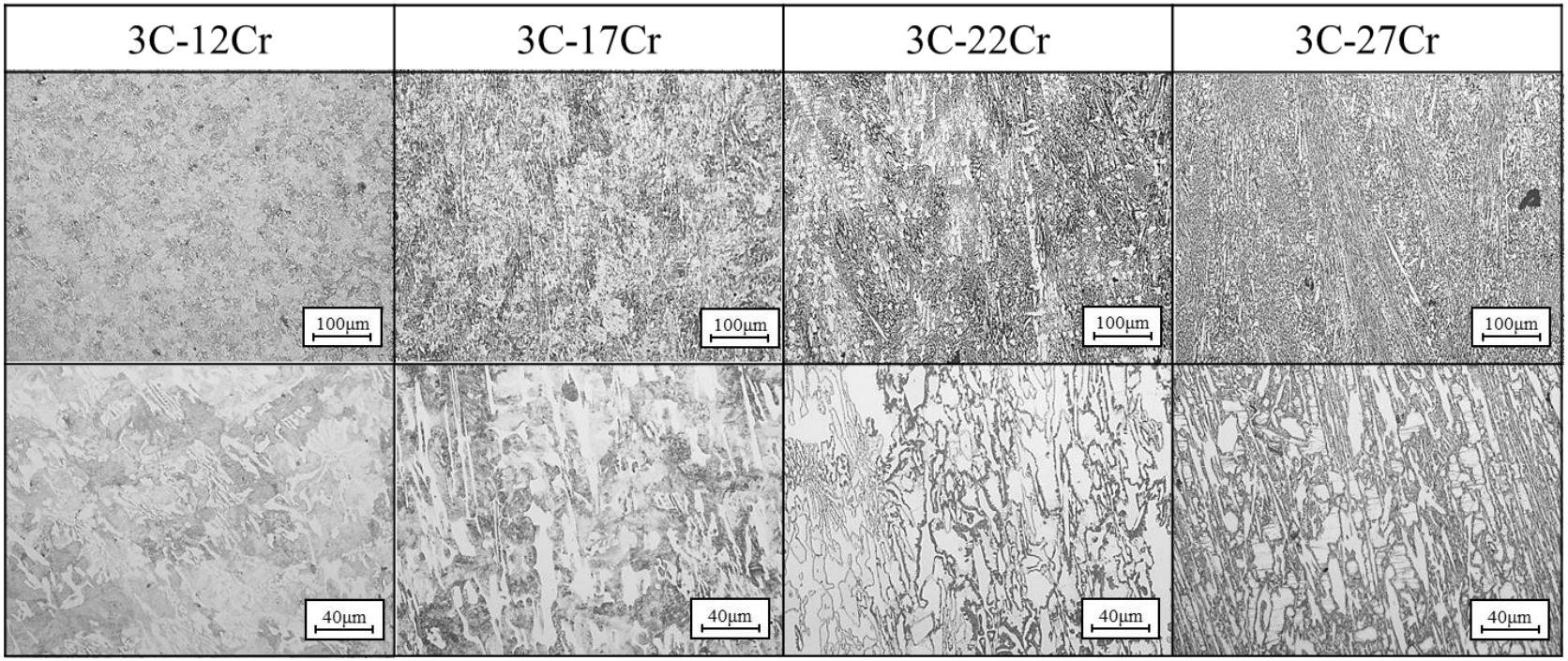


Fig. 2. 4(a) Optical micrographs of Fe-C-Cr cast irons.

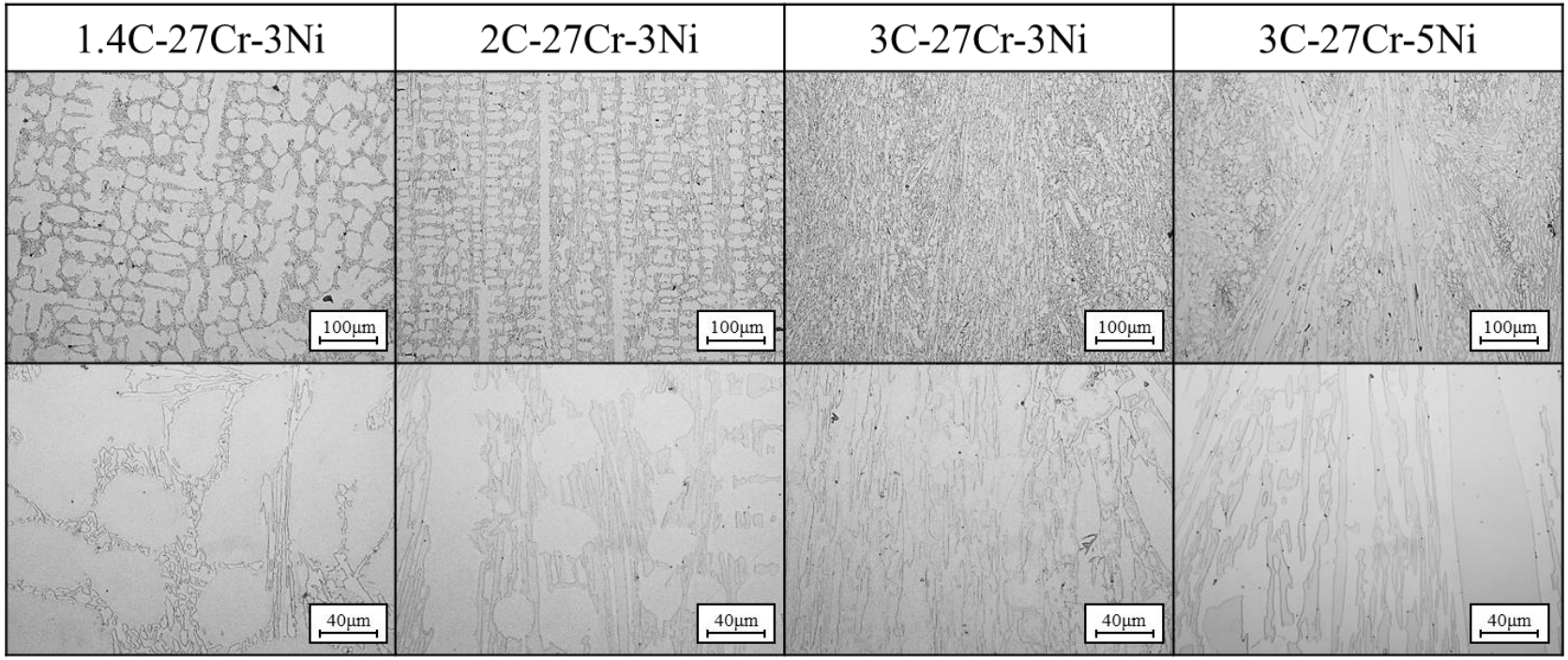


Fig. 2. 4(b) Optical micrographs of Fe-C-Cr-Ni cast irons.

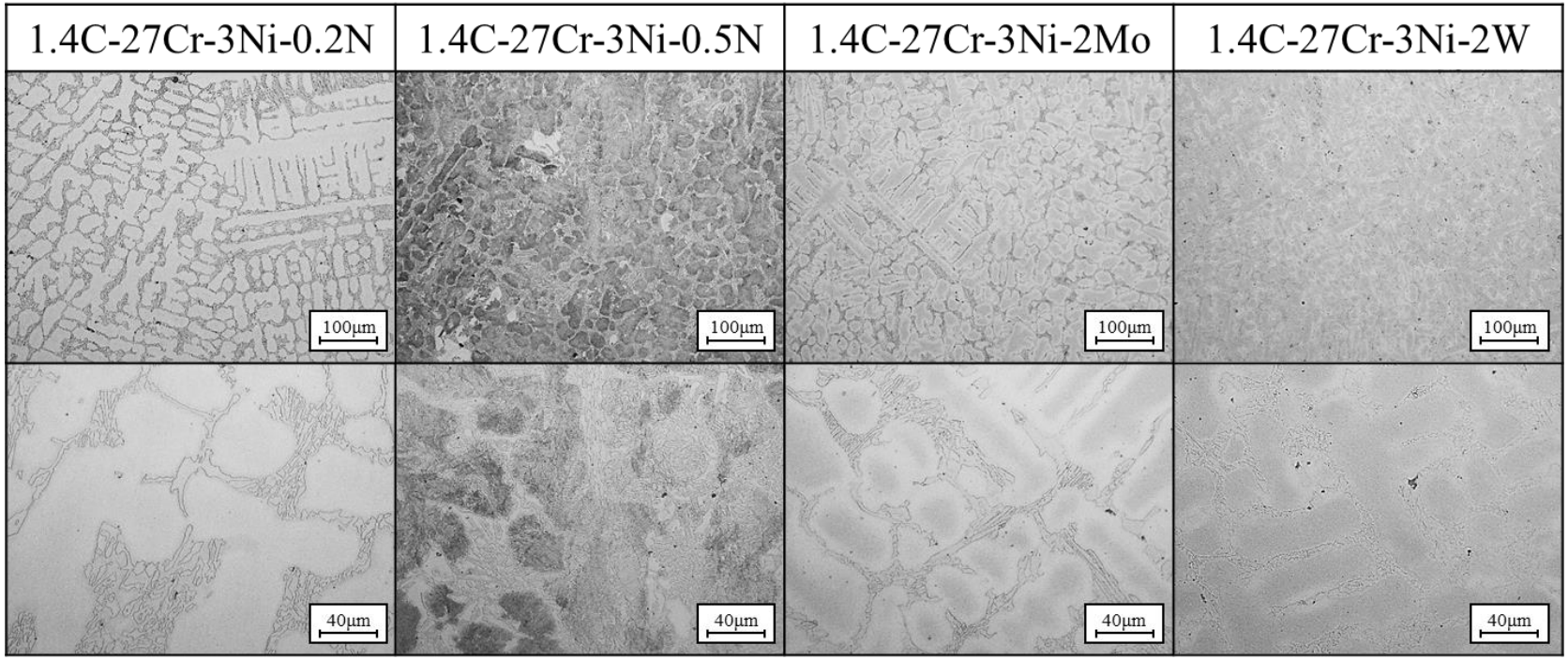


Fig. 2. 4(c) Optical micrographs of Fe-C-Cr-Ni-X cast irons.

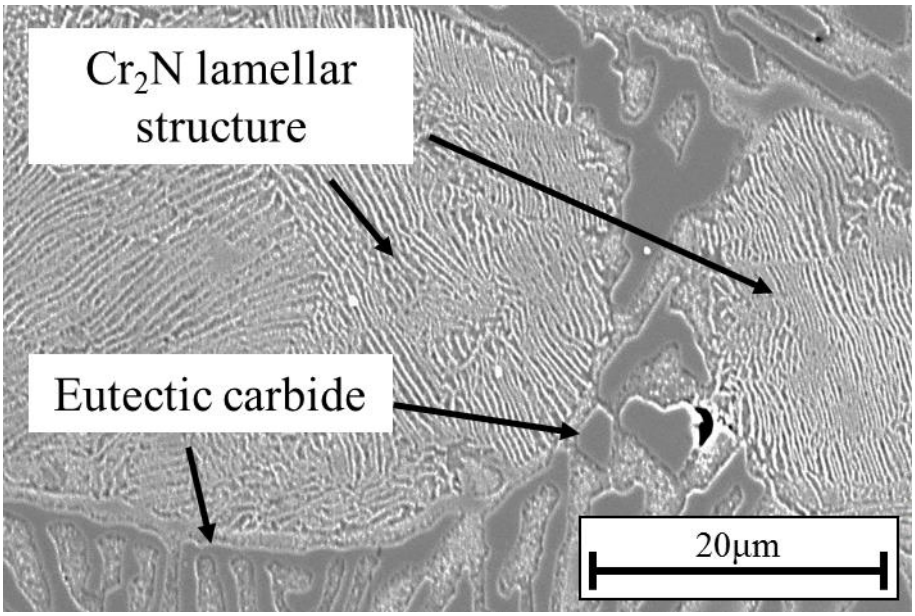


Fig. 2. 5 SEM image of 1.4C-27Cr-3Ni-0.5N cast iron.

Table2. 2 Result of Tensile test at 1173K.

	0.2% yield strength, N/mm^2	Tensile strength, N/mm^2	Elongation, %	Reduction of area, %
3C-27Cr	160	258	4.1	6.4
1.4C-27Cr-3Ni	139	204	24.1	45.6
SUS310S	91	118	56.7	89.4

Table2. 3 Result of Impact test at 1173K.

	Absorbed energy, J
3C-27Cr	2.1
1.4C-27Cr-3Ni	7.1
SUS310S	210.0

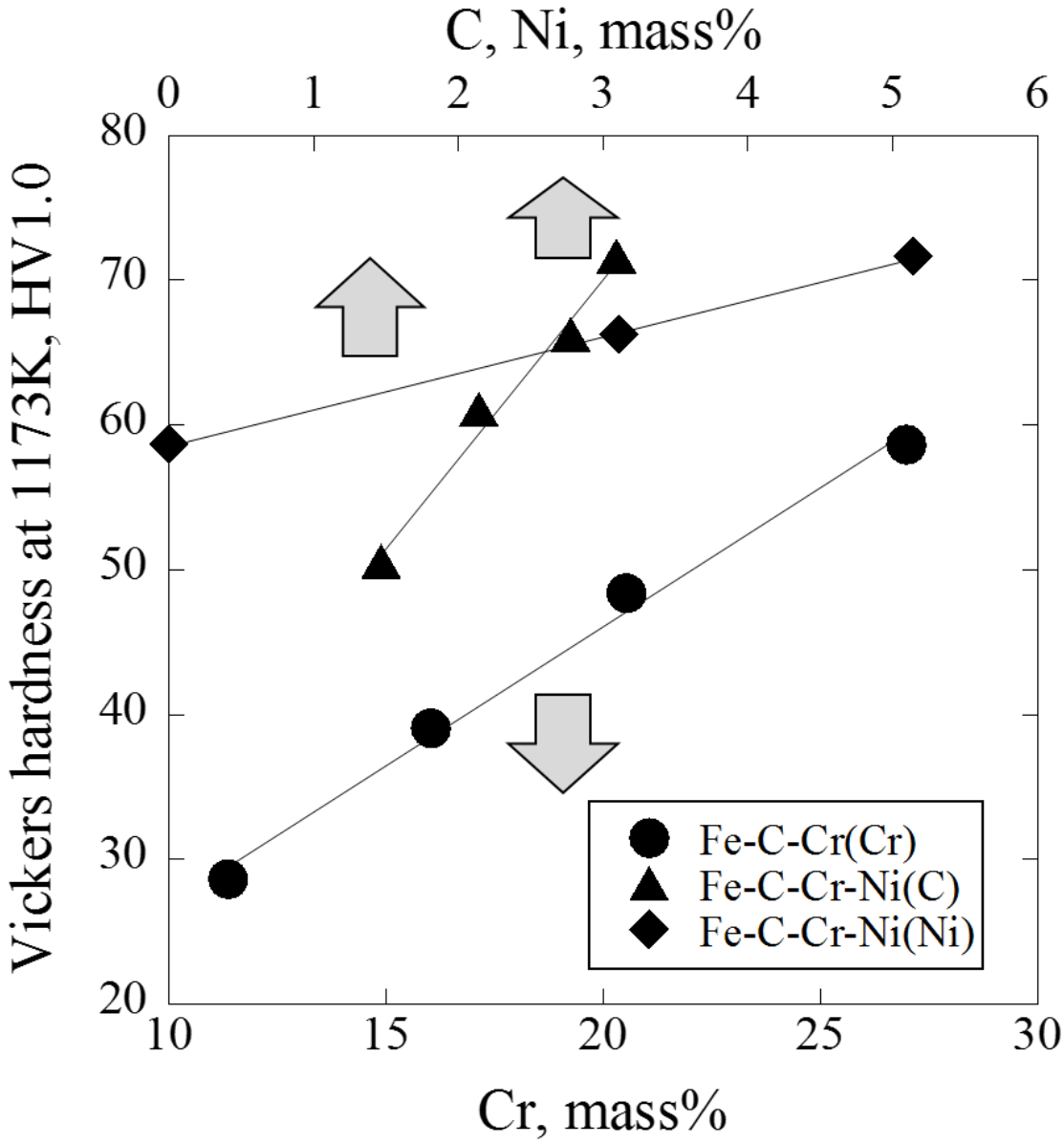


Fig. 2. 6 Change in high temperature hardness due to Cr, C, Ni content.

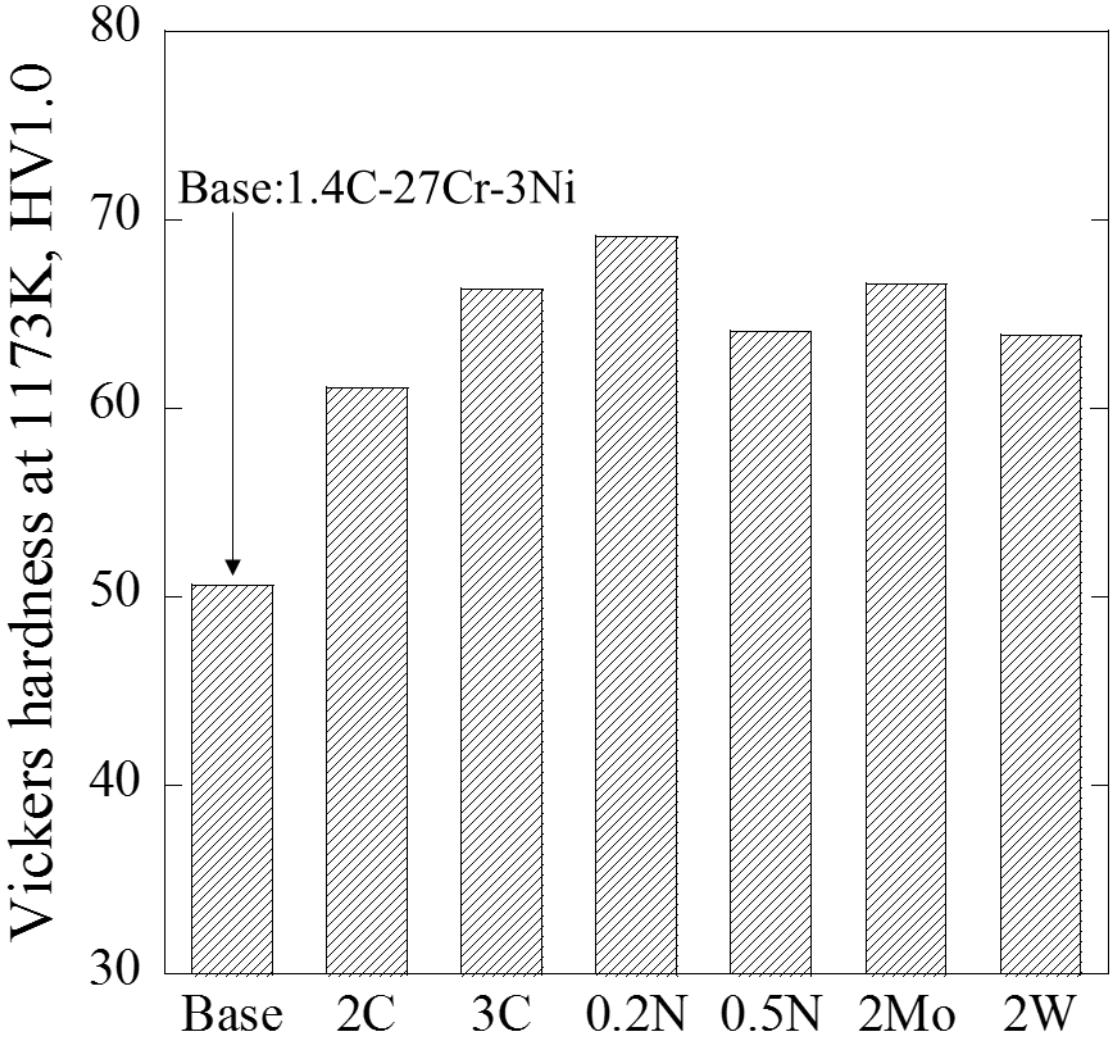


Fig. 2. 7 Change in high temperature hardness of various 1.4C-27Cr-3Ni cast irons.

Table2. 4　Result of extraction residue analysis.

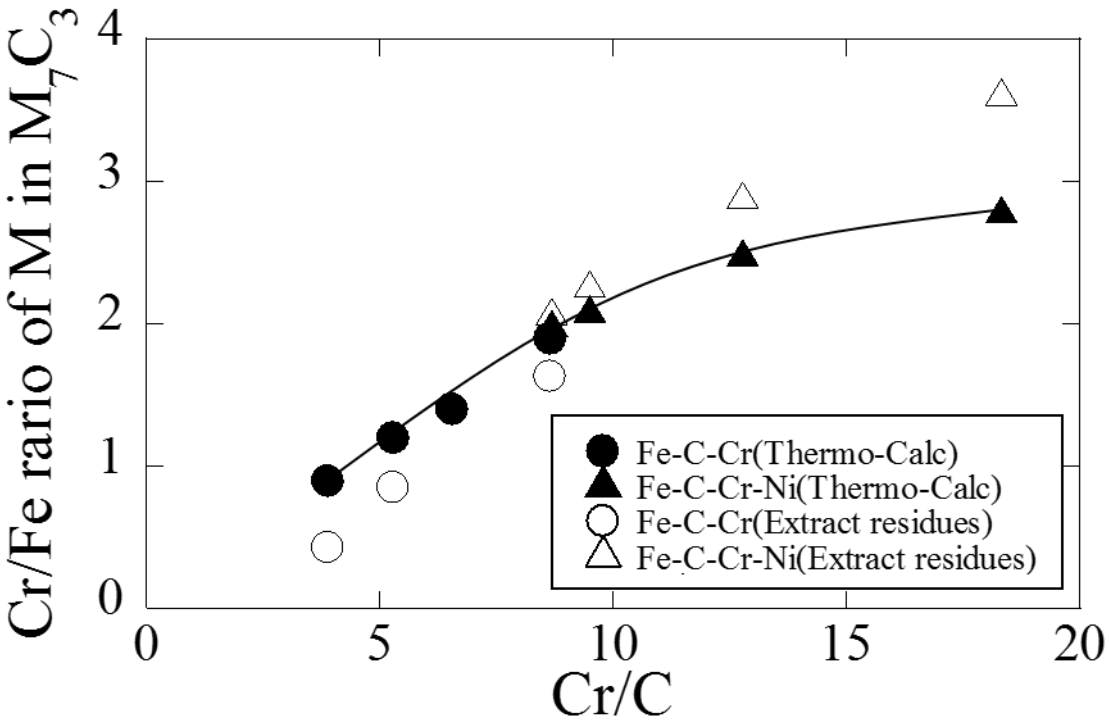
	Extraction residues, mass%		Cr/Fe ratio in M_7C_3	Type of carbide	Chemical composition of matrix, mass%		
	Fe	Cr			C	Cr	Cr/C
3C-12Cr	7.97	3.46	0.43	M_7C_3,M_3C	-	7.91	-
3C-17Cr	11.30	9.58	0.85	M_7C_3	1.05	6.44	6.13
3C-27Cr*	6.95	11.30	1.63	M_7C_3	1.36	15.66	11.51
1.4C-27Cr-3Ni	2.05	7.43	3.62	-	0.55	19.48	35.42
2C-27Cr-3Ni	3.55	10.30	2.90	-	0.79	17.02	21.54
3C-27Cr-3Ni*	3.99	9.09	2.28	-	1.51	17.36	11.50
3C-27Cr-5Ni*	3.91	8.13	2.08	-	1.92	18.69	9.73

*Hyper-eutectic

Table2. 5 Calculated γ and Carbide composition by Thermo-Calc.

	Chemical composition, mass%		Chemical composition of matrix, mass%		Type of solidification	Volume fraction of eutectic, mass%	M_7C_3, mass%	Cr/Fe ratio in M_7C_3	Type of carbide from calculation scheil
	C	Cr	C	Cr					
3C-12Cr	2.94	11.37	1.31	7.78	Hypo-eutectic	76.12	21.51	0.9	M_7C_3, M_3C
3C-17Cr	3.04	16.02	1.08	10.52	Hypo-eutectic	94.41	23.13	1.2	M_7C_3
3C-22Cr	3.15	2053	0.90	12.53	Hyper-eutectic	97.74*	25.44	1.4	M_7C_3
3C-27Cr	3.12	26.96	0.69	15.87	Hyper-eutectic	93.94*	27.31	1.9	M_7C_3
1.4C-27Cr-3Ni	1.47	26.91	0.40	19.48	Hypo-eutectic	60.19	12.04	2.8	M_7C_3
2C-27Cr-3Ni	2.14	27.32	0.52	18.26	Hypo-eutectic	90.75	18.02	2.5	M_7C_3
3C-27Cr-3Ni	2.78	26.45	0.57	16.16	Hyper-eutectic	94.46*	24.80	2.1	M_7C_3
3C-27Cr-5Ni	3.09	26.82	0.54	14.98	Hyper-eutectic	91.07*	28.59	2.0	M_7C_3

* The residual part of primary carbide (M_7C_3)

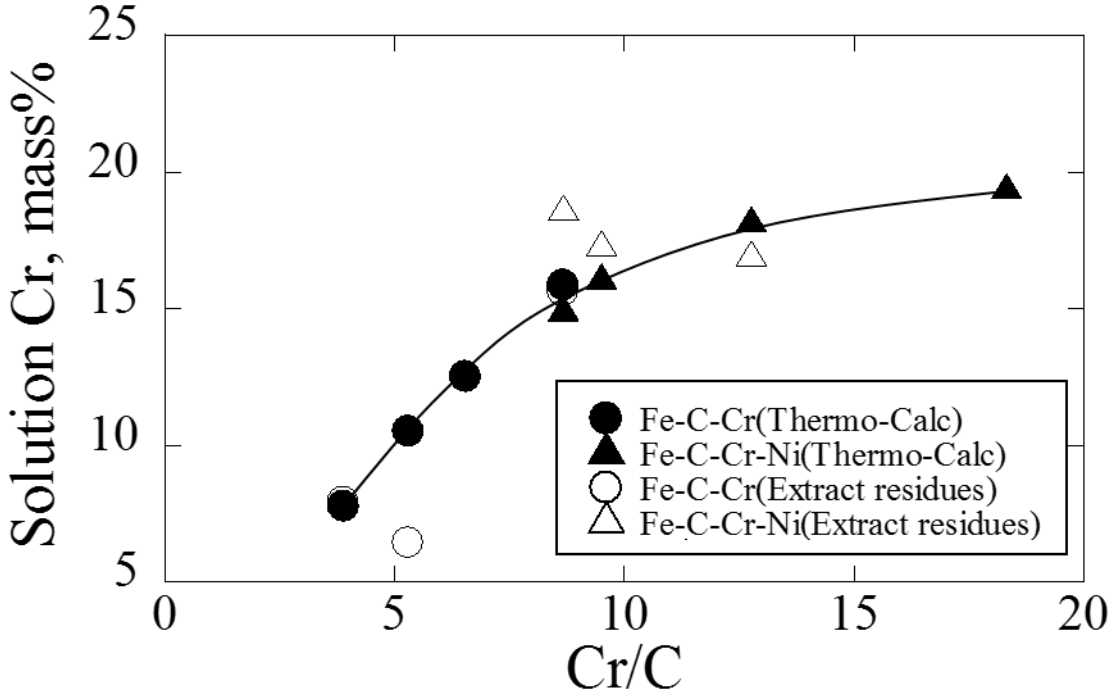


Experiment range

Cr:12-27, mass%

C:1.4-3, mass%

Fig. 2. 8 Relation between Cr/C ratio and Cr/Fe ratio of M in M_7C_3.



Experiment range

Cr:12-27, mass%

C:1.4-3, mass%

Fig. 2. 9 Relation between Cr/C ratio and solid solution Cr content in Austenite.

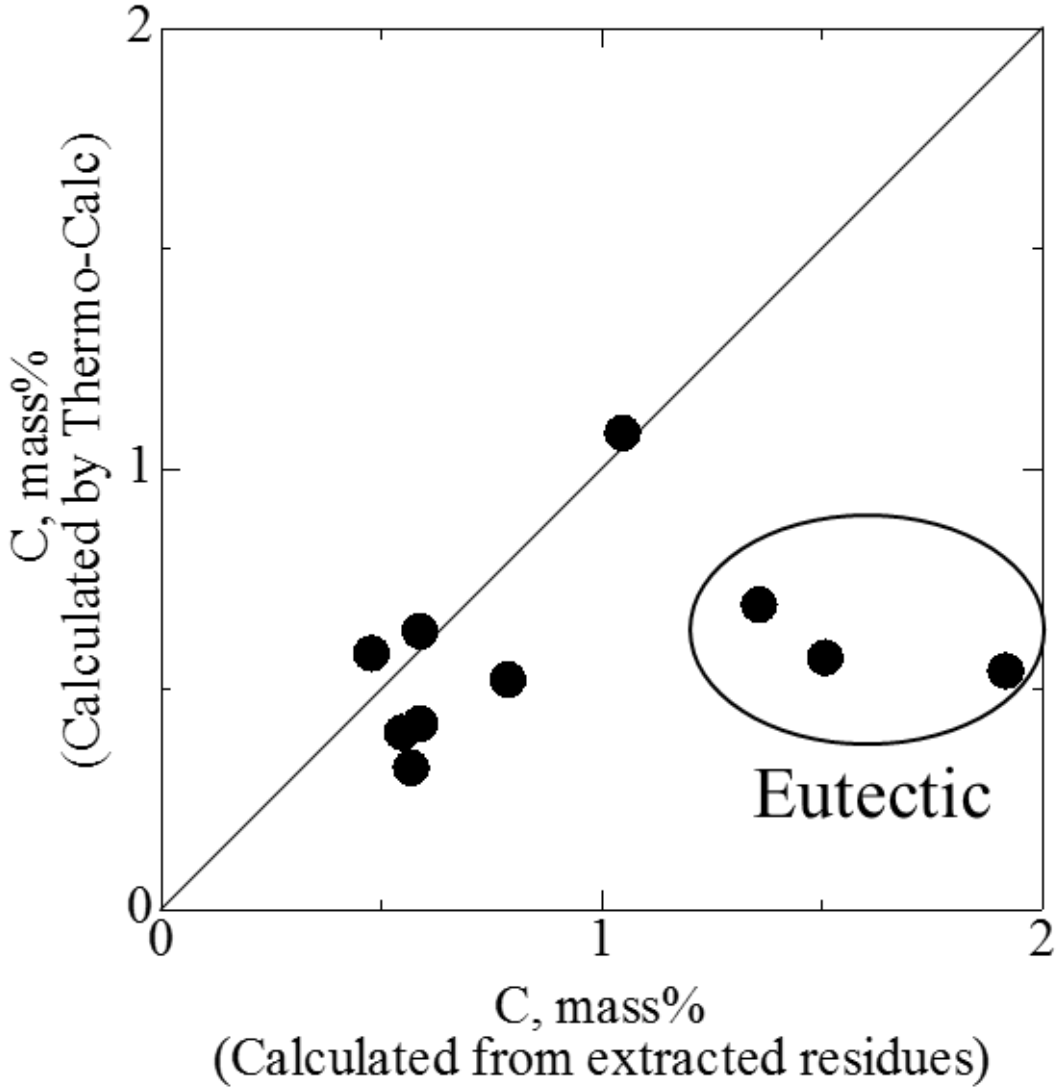


Fig. 2. 10 Relation between C content calculated from extracted residue and C content in Austenite from Thermo-Calc.

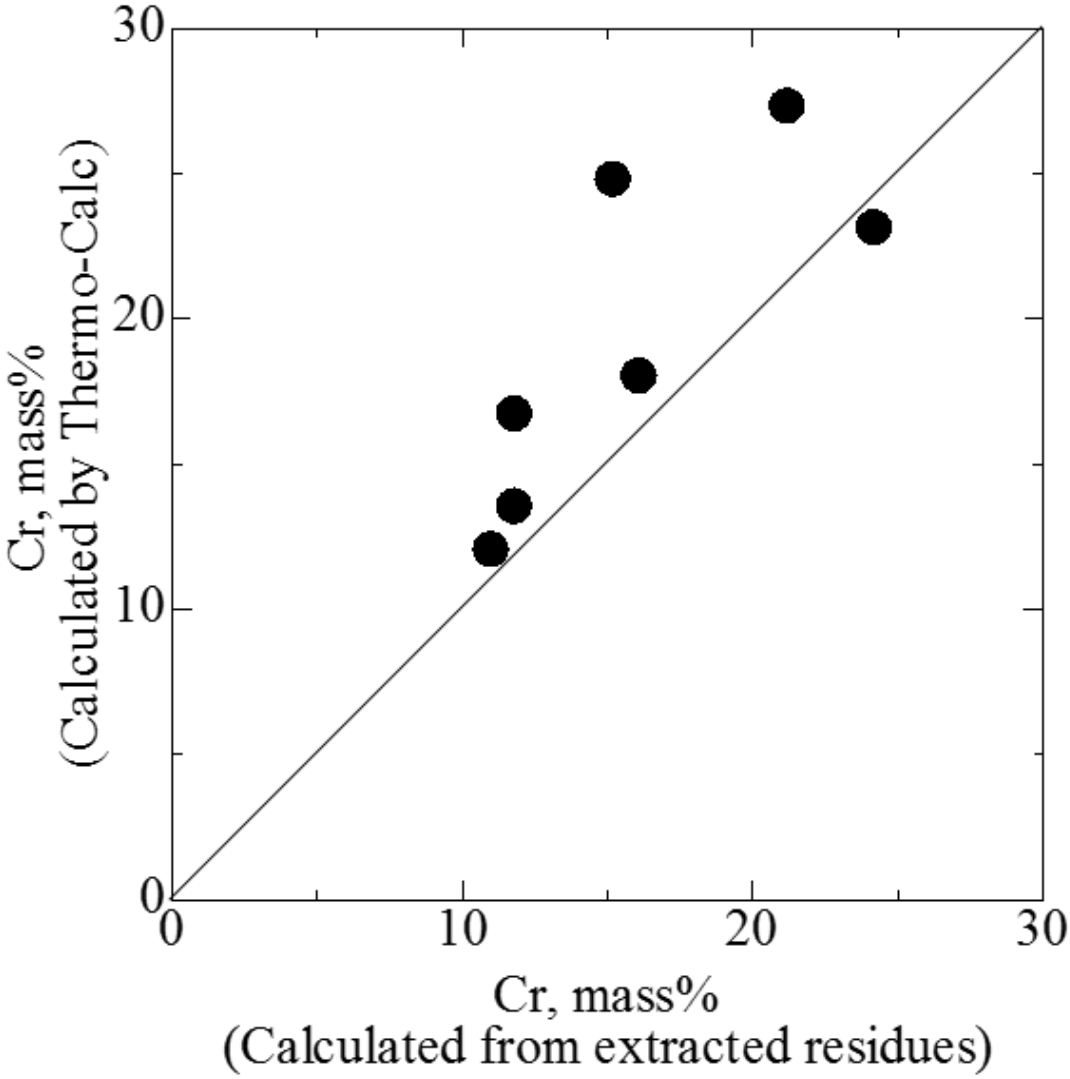


Fig. 2. 11 Relation between Cr content calculated from extracted residue and Cr content in Austenite from Thermo-Calc.

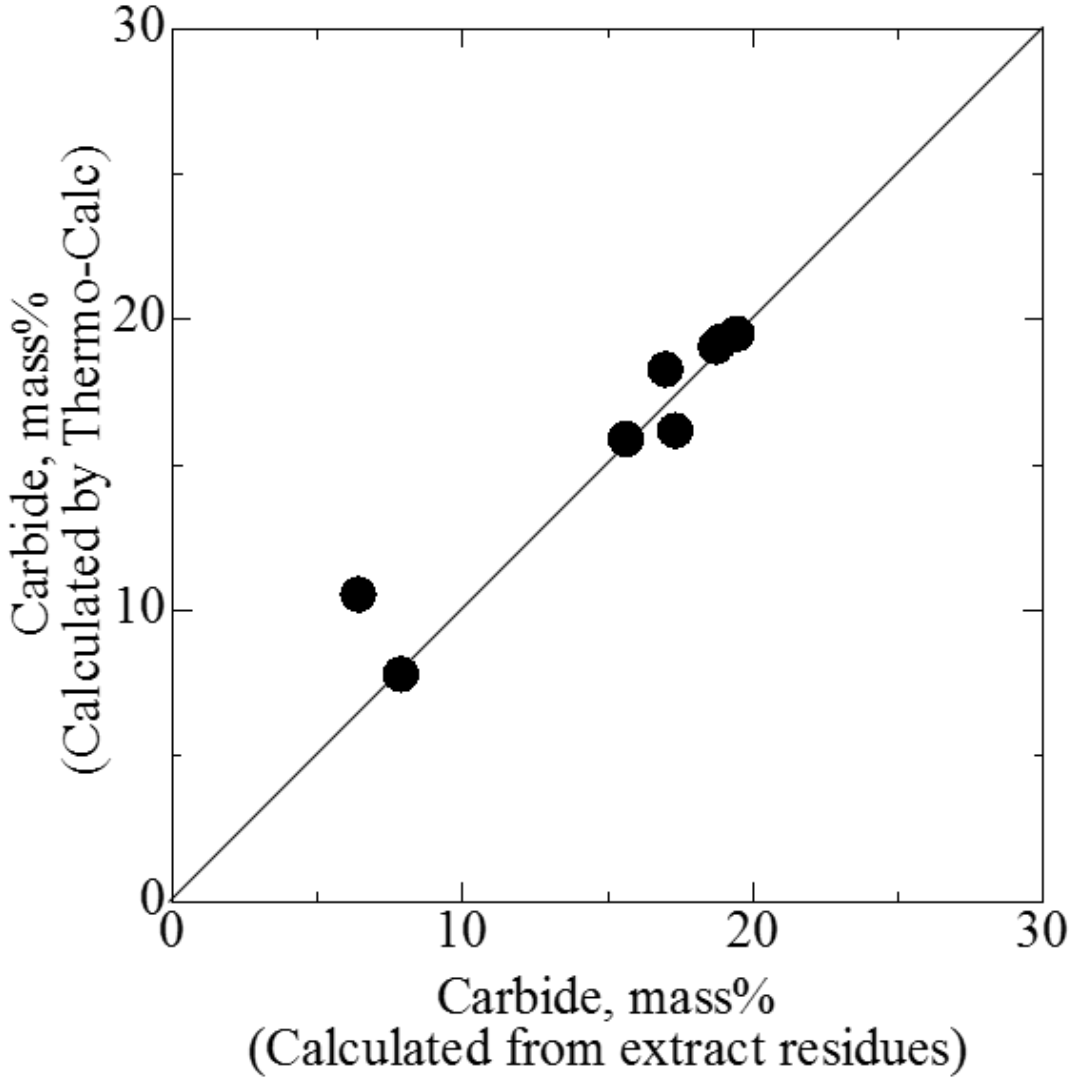


Fig. 2. 12 Relation between carbide volume from extracted residue and carbide volume from Thermo-Calc.

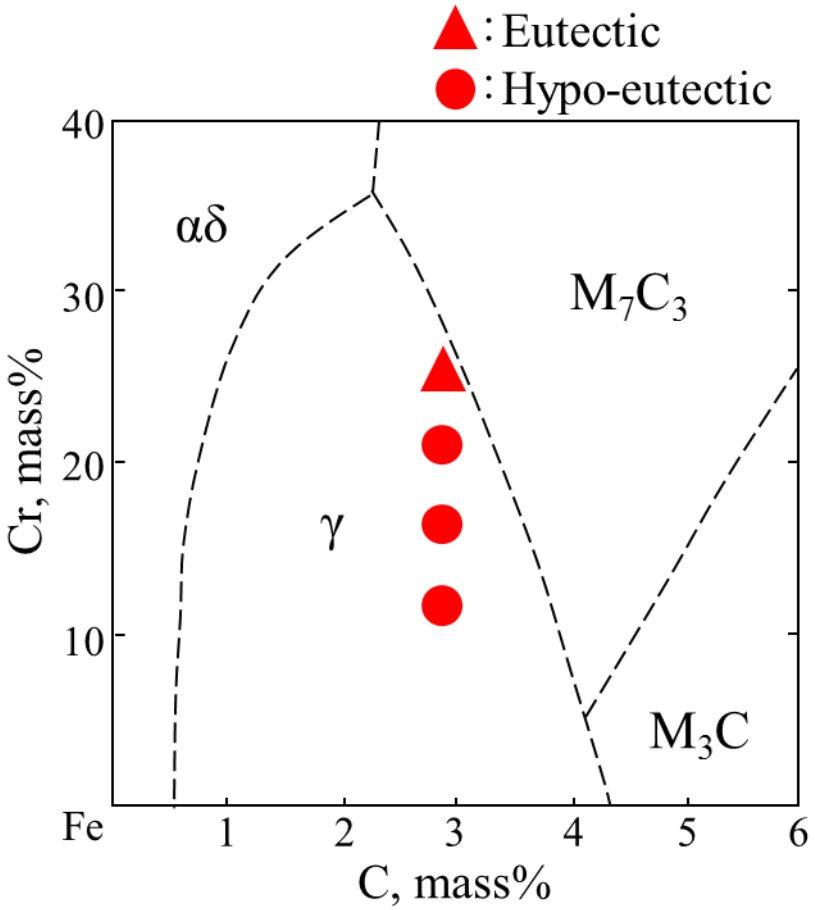


Fig. 2. 13 Austenite liquids surface for the Fe-C-Cr by Jackson

第三章　高クロム鋳鉄の高温エロージョン摩耗特性及び摩耗量評価方法

第三章　高クロム鋳鉄の高温エロージョン摩耗特性及び摩耗量評価方法

3.1　緒言

本研究における高温エロージョン摩耗試験は清水らが高温エロージョン摩耗を研究するために開発した実験装置と実験方法である．すなわち 90 分の予備加熱後に球状アルミナ粒子を加熱 30 分-粒子衝突 0.5 分の繰り返しを 10 サイクル実験した後，エロージョン摩耗重量を測定している．

従来のエロージョン摩耗測定方法は試験材の重量減少量を投射材の総重量で除した値を損傷速度(Erosion Rate)として評価するのが一般的である [1-4]．また，材料の比重が異なる場合重量よりも肉厚の減少が問題となるため摩耗体積として評価している研究も見られる [5]. ただし重量減少量を合金の比重で割って求めており結局のところ重量測定である．酸化を伴わない室温のエロージョン試験では重量減少量による評価で十分であるが，本研究のように高温環境下では摩耗減少の上に材料が酸化して酸化増量を伴う．これまではエロージョン試験と同一条件で加熱して酸化増量を求めて，重量減少量にこの酸化増量を足して，酸化の影響を除いていた．

つまり，重量測定によるエロージョン摩耗の評価方法は；

(１) 重量減少量：(試験前の重量) - (エロージョン試験後の重量)

(２) 酸化増量：(エロージョン試験と同一加熱条件で加熱した試験片重量) - (試験前の重量)

(３) エロージョン重量：(重量減少) + (酸化増量)

(４) 損傷速度：(エロージョン重量) / (投射材の総重量)

により行われていた．

また，エネルギー関連用途の配管などは摩耗により一部でも損失してしまうと交換が必要であるため，最大摩耗深さにより材料寿命を評価している．[6-8]

表面形状測定器として摩耗形状を測定する場合，3 次元粗さ測定器のような触針を接触させて形状を測定する接触式の測定方法では触針の先端 R よりも小さな凹凸は検出できない．また，一般的な表面粗さ計では高低差の大きな形状の測定に向かず，触針の摩耗，被試験面に傷が付くなどの問題がある．

非接触で表面形状を測定できる装置としてレーザ測定器が広く使用されてい

る．レーザ顕微鏡は拡大像の三次元デジタルデータの出力と共に表面粗さ，形状測定も同時に行える．また，光源にレーザ光を用いることで測定対象物の正確な焦点位置を検出し，高さ方向にスキャニングすることにより光学顕微鏡に比べて，コントラストの良い画像が試料全面に焦点のあった状態で観察できる．さらに非接触であることから前述した接触による問題点を除外できる．視野範囲が狭いという欠点があるが，自動ステージによる画像連結機能を用いる事で広い視野を測定することが可能である．

本章では，摩耗量の測定技術向上のためレーザ顕微鏡による新しい測定方法を検討した．

3. 2　実験方法

3. 2. 1　供試材

供試材は 2 章の 3C-12Cr 鋳鉄~3C-27Cr 鋳鉄の鋳放し材および熱処理材の 8 種類および 1.4C-27Cr-3Ni 鋳鉄を試験に用いた. 熱処理材は 1323K で 2 時間保持後室温まで空冷し, 続いて 723K で 2 時間保持した後室温まで炉冷の熱処理を施した．以下鋳造のままを As Cast，熱処理材を HT と略称する．

3. 2. 2　高温エロージョン摩耗試験

高温エロージョン摩耗試験機の概略図を Fig. 3. 1 に示す. 高温のエロージョン摩耗試験は，試験片温度 1173K，粒子の衝突角度を 30deg.で行った．試験片寸法は50×50×10mm の平板とし, 試験面を表面粗さ Ra0.2 以下に研削加工をした後, エタノールで超音波洗浄し試験前の重量を測定した．直径約 1mm のアルミナ粒子(1160HV)を 1073K に加熱し，800g を 10 回に分け，773K に加熱した圧縮空気により 30m/s の速度で合計 8000g の粒子を試験面に衝突させた．800g のアルミナ粒子を 1 回投射した後，また，試験片温度を 1173K，アルミナ粒子を 1073K に加熱するのに 30 分を要した．したがって，試験片の加熱開始から昇温までの時間 1 時間 30 分と合わせ，10 サイクルの終了までには約 6 時間を要した．試験条件を Table3. 1 に示す．また，摩耗試験サイクルパターンを Fig. 3. 2 に示す．試験後，炉の扉を開き室温まで放冷させた試験片の重量を測定した．緒言で 4 つ示した評価方法の(1)試験前後の重量減少量を摩耗量とした．また，再現性を確認するため，1.4C-27Cr-3Ni 鋳鉄の As Cast を用いて 10 サイクルの同一条件で

n=3 の再現性実験を行った.

3. 2. 3　レーザ顕微鏡測定

摩耗試験後の試験片を X-Y 電動ステージに固定した後，摩耗領域が収まるよう試験片位置，走査視野数，Z 方向高さ設定を行い自動連結測定した．連続測定された画像，光量，3 次元位置情報はソフトウェアにより自動連結される.

ここで，画像連結ソフトの自動連結は 400 視野までの制限があるため広範囲の測定は 396 視野(36 列×11 行＝44.6×9.9mm)自動連結を 3 回に分けて測定を行い，各連結画像の 1 行分を重ね合わせて手動連結することで摩耗領域全体を組み合わせた．装置仕様を Table 3 .2 に測定要領を Fig. 3. 3 に示す.

3. 3　実験結果

3. 3. 1　レーザ顕微鏡測定による表面観察

1.4C-27Cr-3Ni 鋳鉄 As Cast を用いた再現性試験のレーザ顕微鏡による摩耗表面外観写真と等高線図を Fig. 3. 4 に示すように，バラツキは比較的少ない.

3. 3. 2　摩耗量測定

1.4C-27Cr-3Ni 鋳鉄を用いた再現性試験の 1 つの断面プロファイルを Fig. 3. 5 に示す．図は最大深さを縦断したプロファイルである．従来の重量測定結果とレーザ顕微鏡測定による摩耗体積量，摩耗断面積，最大摩耗深さ測定結果を Table3. 3 に示す．本実験における摩耗深さのバラツキは 15%程度であり，レーザ測定方法の中で最もバラつきが小さい.

3C-12Cr 鋳鉄~3C-27Cr 鋳鉄 As Cast および熱処理材の 8 種類，及び 1.4C-27Cr-3Ni 鋳鉄 As Cast の重量測定結果と体積の測定結果の相関を Fig. 3. 6 に示す．重量測定結果と体積測定結果に相関が認められるが，酸化増量が大きい場合の重量減少法はレーザ測定法の結果から外れている.

次に，4 章で述べる SUS310S の 3 サイクル試験のレーザ測定断面プロファイルを Fig. 3. 7 に示す．SUS310S のような高延性材は塑性変形が大きいため凹みが大きく体積，断面積では把握できていない.

3.4　考察

3.4.1　重量減少法

次章で詳細を述べるように 3C-12Cr 鋳鉄は摩耗面の酸化が多く，エロージョン重量による損傷速度評価は測定誤差が大きくなってくる．さらに，スケールは Fe_2O_3 組成の外層と Fe_3O_4 の内層から成っているが(4 章の P60 参照)，外層ははく離し易く損傷速度の測定誤差が大きくなっていると考えられる．

3.4.2 レーザ顕微鏡法

Fig. 3. 8 にレーザ顕微鏡の最大深さと摩耗体積の関係を示す．体積では 3C-12Cr 鋳鉄の摩耗量が SUS310S(4 章供試材)よりも大きくなっているのが深さでは差は認められない．エロージョン損傷は 1 章で述べたように板厚あるいは管厚の減少が最も問題となるが，このように摩耗形態の異なる材料を体積で評価すると誤ることになるので，最大摩耗深さが摩耗の評価に適していると判断される．

3.5　結言

本章では，摩耗量の測定技術向上のためレーザ顕微鏡による新しい測定方法を研究した．

また，高温エロージョン試験における摩耗量のバラツキは約 15%程度であり，測定方法について比較すると最大深さ測定のバラつきが少ない．

1) 1173K と言った高温でのエロージョン試験では，従来の重量測定による損傷速度(Erosion Rate)は酸化の影響を受けて，測定誤差が大きくなることを確認した．

2) 重量測定法に代わるレーザ顕微鏡により摩耗量の定量化を非接触で高精度に測定することができた．摩耗量は摩耗体積と摩耗断面積，最大摩耗深さが算出できるが，体積，断面積法では塑性変形を把握できなく，最大摩耗深さによる評価が適している．

3) また，レーザ顕微鏡による測定では摩耗量を等高線図で表すことで視覚的に美しく，直感的に摩耗を捉えることができることを考えると，重要な計測情報であると言える．

参考文献

1) A. V. Levy：Wear68(1981)269.

2) K. Shimizu, Y. Xinba, M. Ishida and T. Kato：Wear271 (2011) 1349.

3) Neilson.J.H. and Gilchrist A.：Wear11(1968)111.

4) W. J. Head, L. D. Lineback, C. R. Manning：Wear23(1973)291.

5) W.J. Head, M.E. Harr：Wear15(1970)1.

6) 園家啓嗣，中村正信，石田和義，深見昴平：溶射 48 (2011) 5.

7) 冨士川尚男，志田善明：日本金属学会シンポジウム講演予稿一般講演概要 (1981 年 11 月)201.

8) P.V.Rao：Wear85(1983)223.

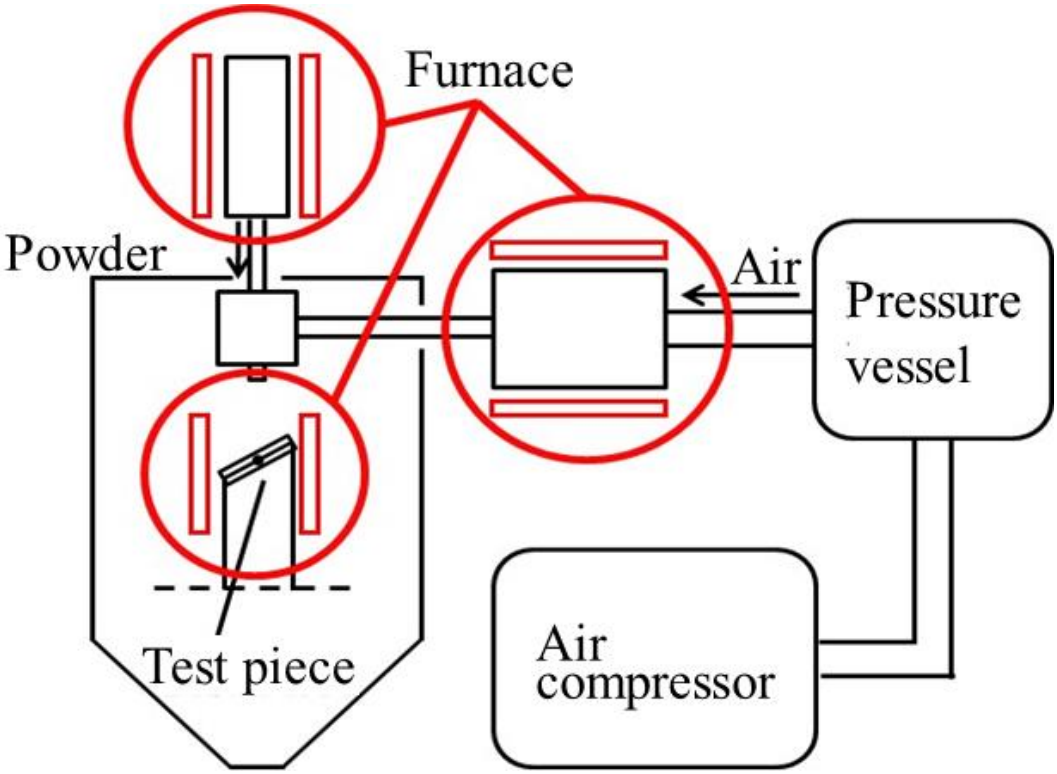


Fig. 3. 1 Schematic view of the testing machine.

Table3. 1 High temperature erosion test conditions.

Test pieces size	50×50×10mm
Erodent particles	Alumina ball
Size of erodent particles	1.16mm
Hardness of erodent particles	1140HV
Particle temperature	1073K
Test piece temperature	1173K
Entrained air temperature	773K
Hot air velocity	100m/s
Particle velocity	30m/s
Impact angle	30,60,90degrees.
Particle loading	8kg (800g × 10times)

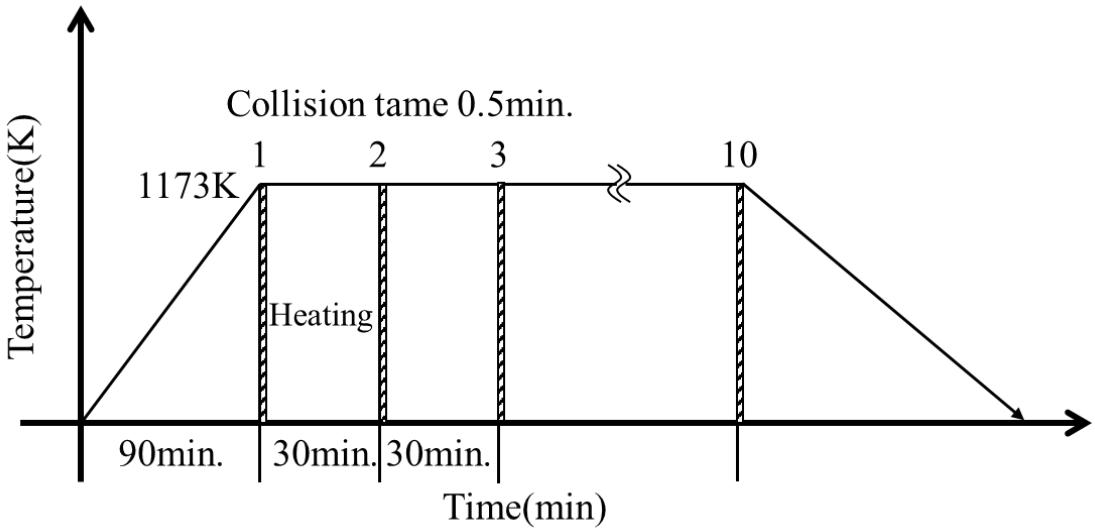


Fig. 3. 2 Collision cycle pattern of high temperature erosion test.

Table 3. 2 Specification of laser microscope.

・Equipment specification.	
Model.	VK9700 made by Keyence
Hight resolution.	0.01μm
Hight operating range.	7mm
XY resolutione.	0.14μm
XY operating range.	50mm

・Measurement condition.	
Measurement area.	44.6mm×9.9mm(×3 zone)
Z pitch.	1μm
XY pitch.	11.048μm

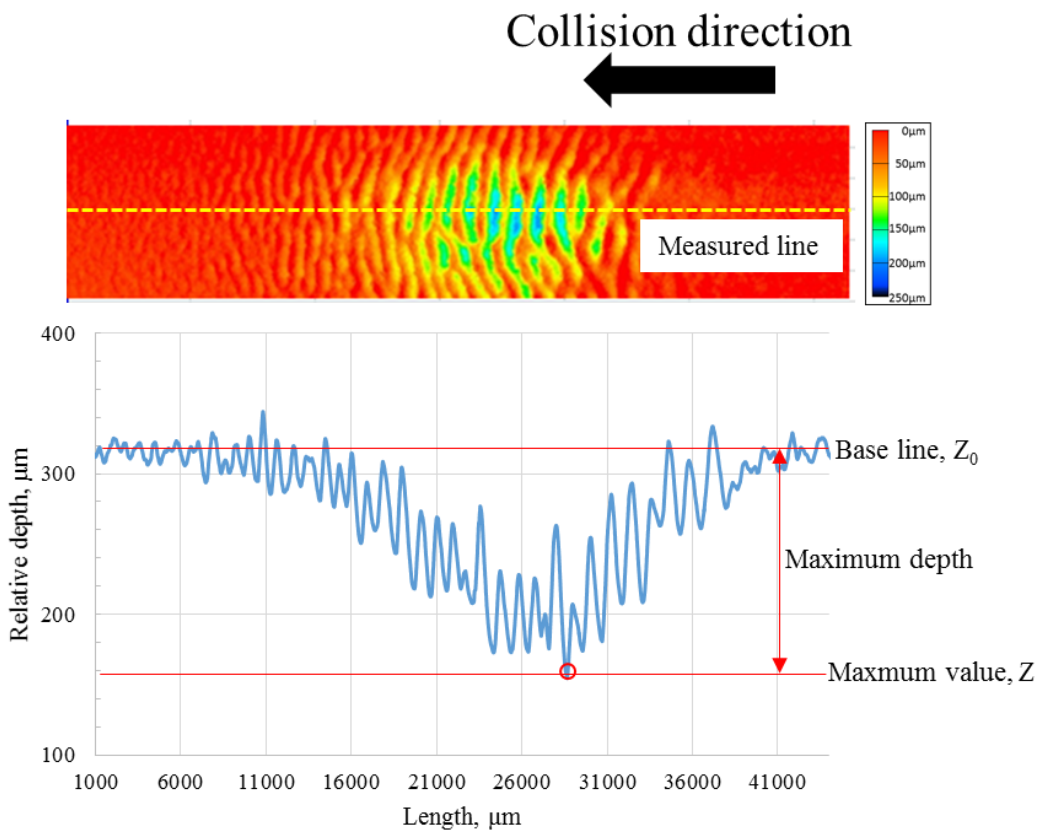


Fig. 3. 3 Method of measurement by laser microscope.

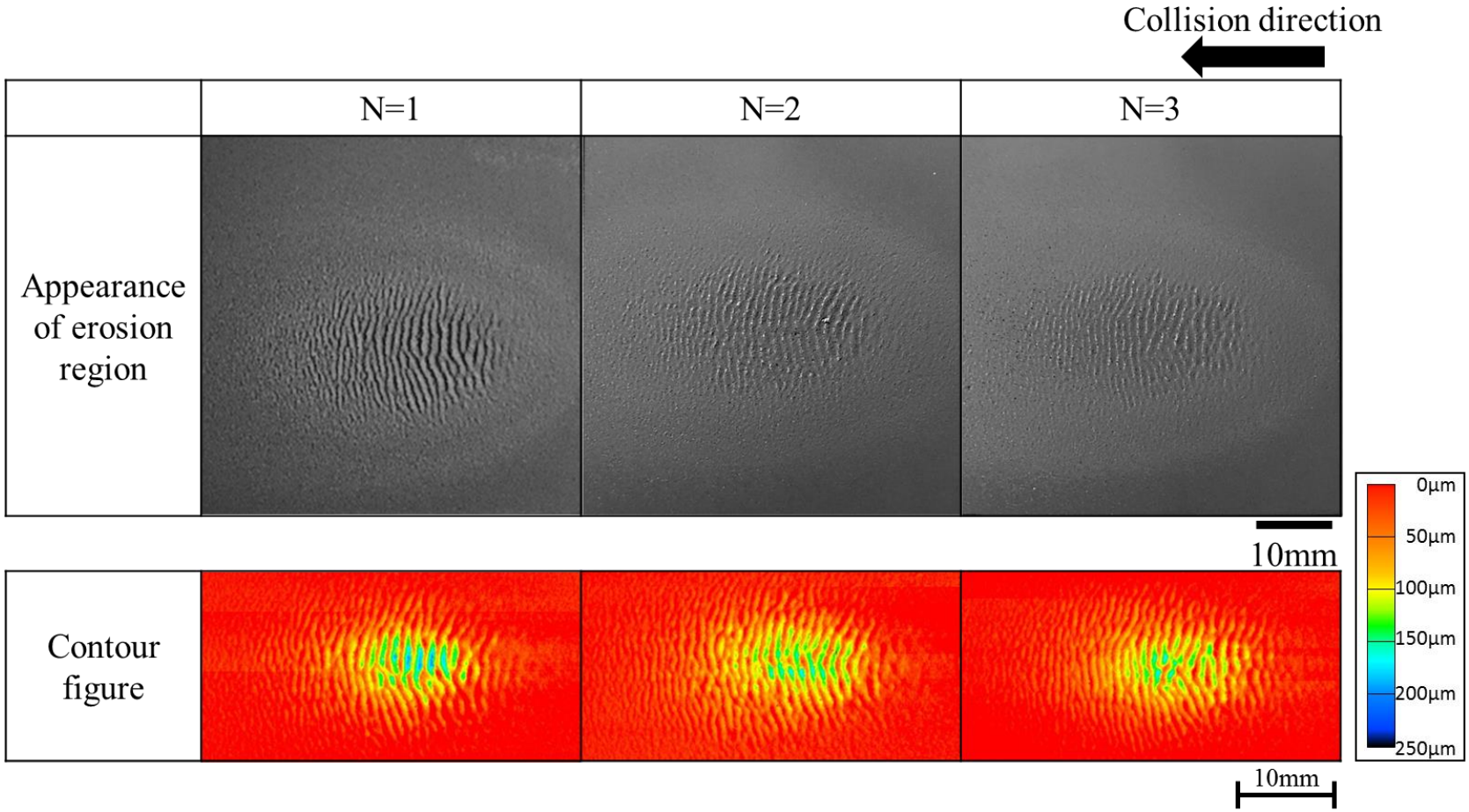


Fig. 3. 4 Contour figure due to laser microscope. (1.4C-27Cr-3Ni)

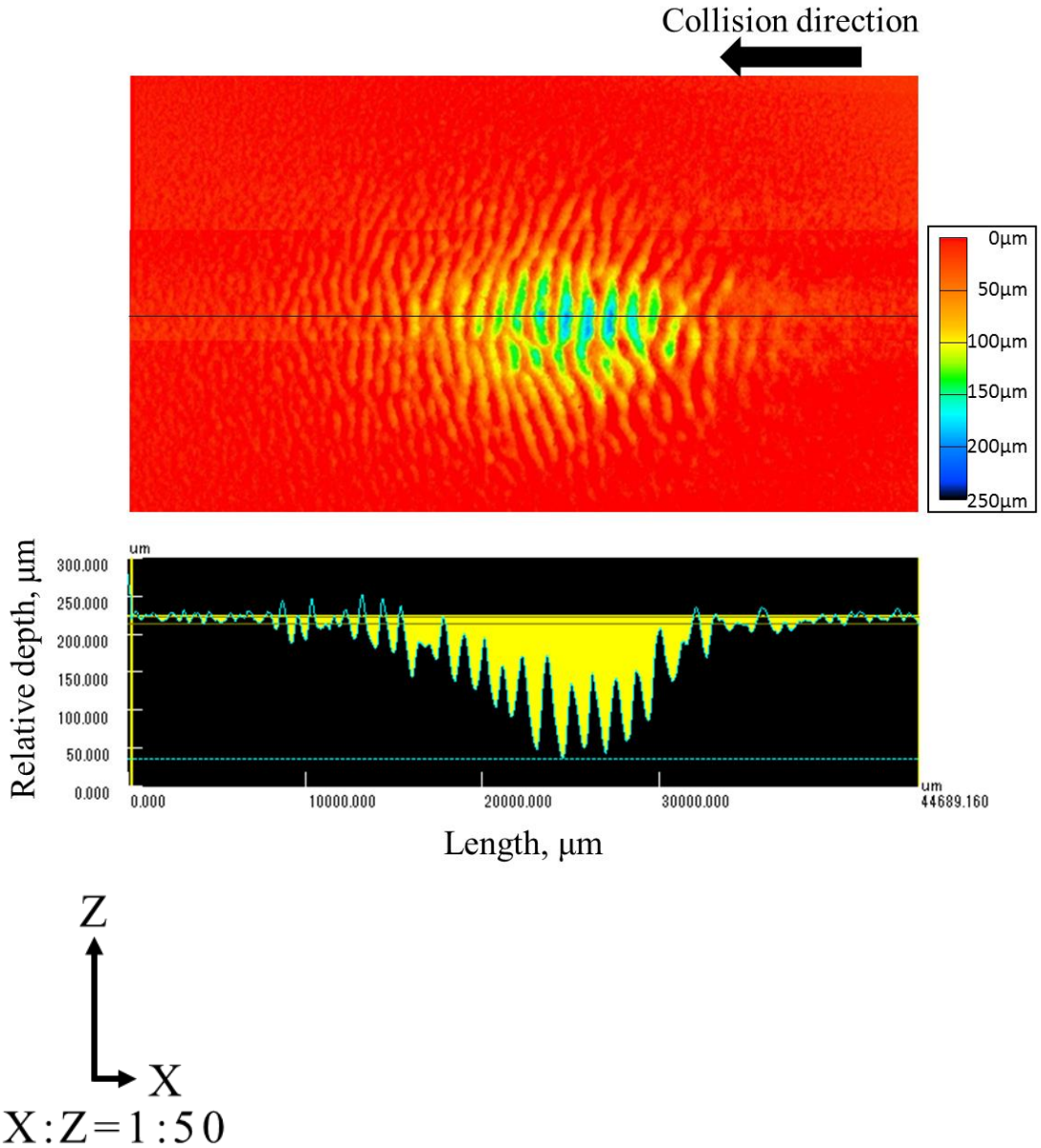


Fig. 3. 5 Cross-sectional profile (1.4C-27Cr-3Ni)

Table3. 3 Repeated experiment accuracy.

N	Depth, μm	cross-sectional area, mm^2	Volume , mm^3
1	187	1.64	16.6
2	160	1.71	18.1
3	168	1.44	20.4
Ave.	172	1.60	18.4
Deviation	27	0.27	3.8
Relative deviation	15.7	16.9	20.7

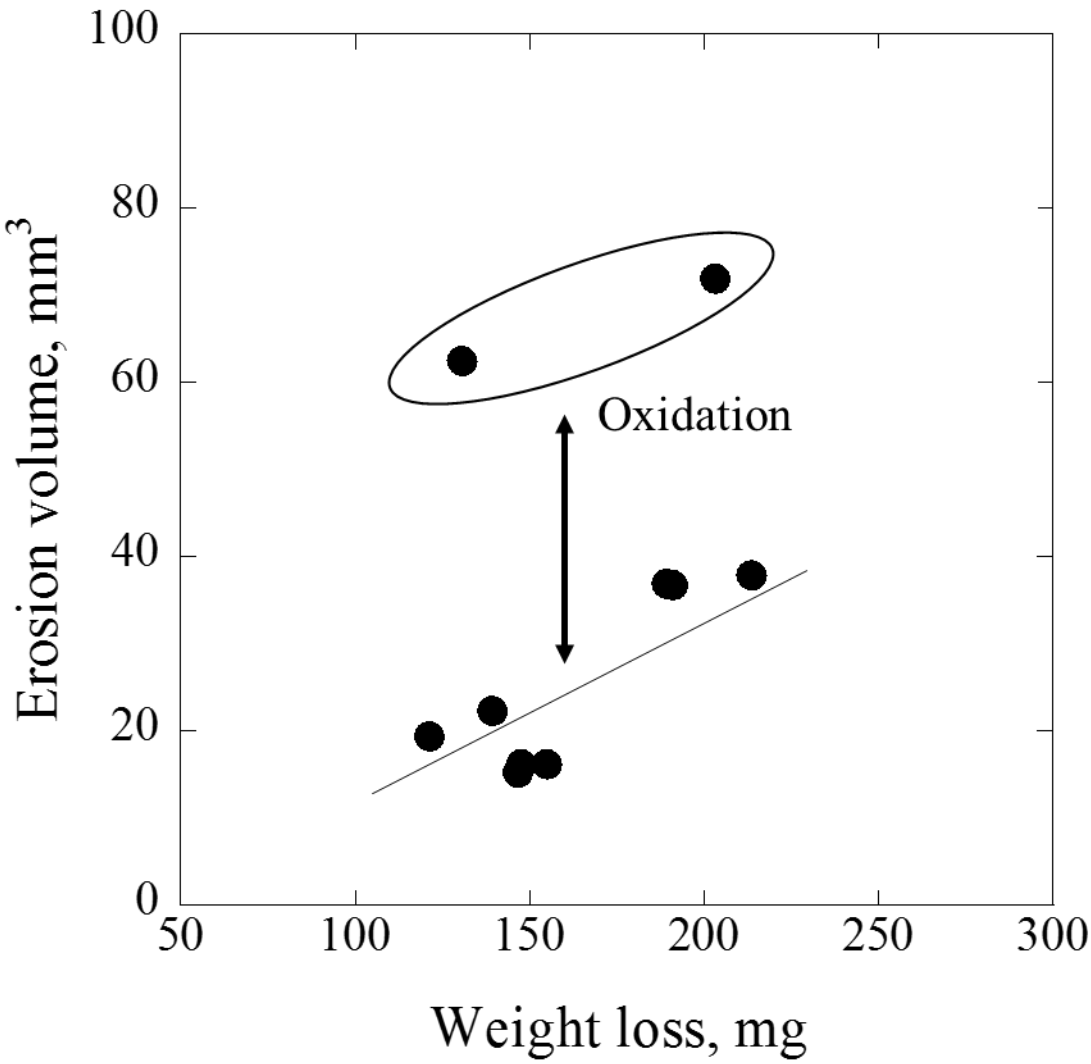


Fig. 3. 6 Relation between weight loss by usual method and erosion volume due to laser microscope.

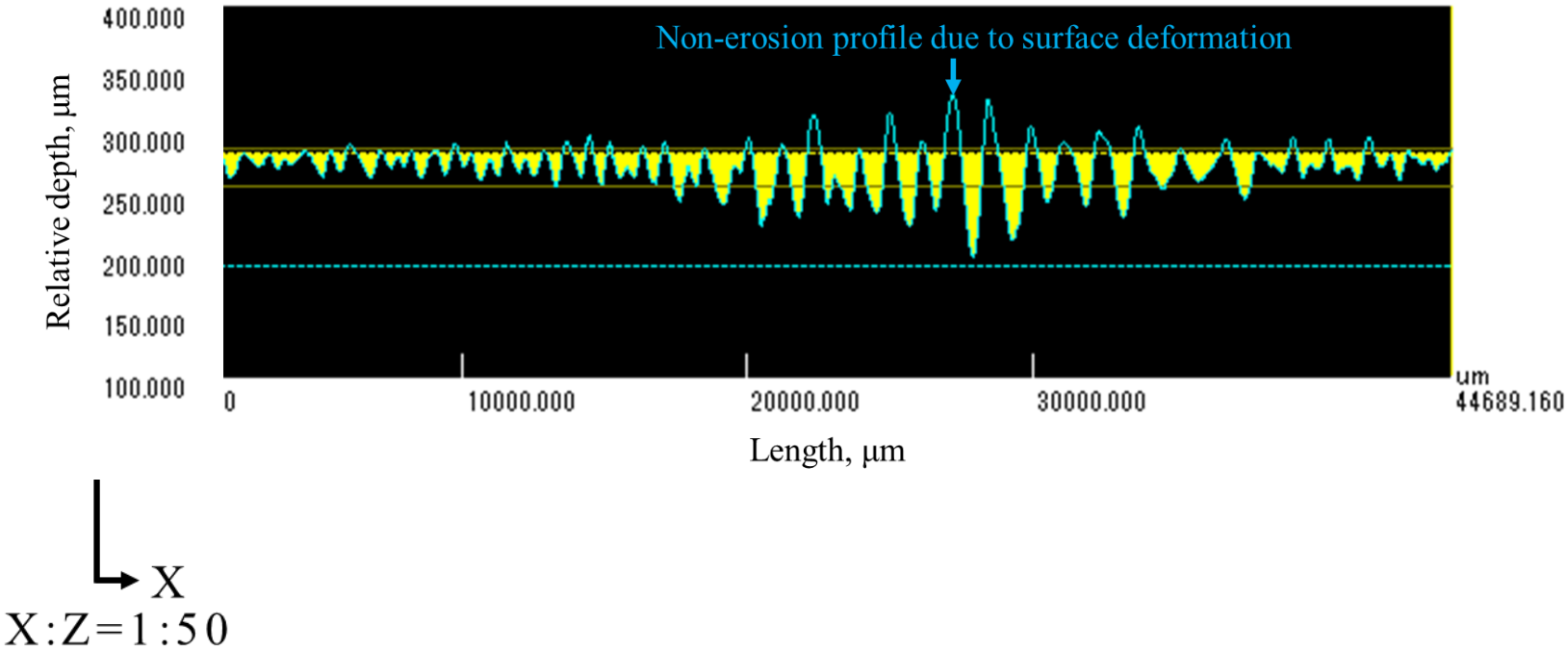


Fig. 3. 7 Cross section of erosion region due to laser microscope. (Yellow area)

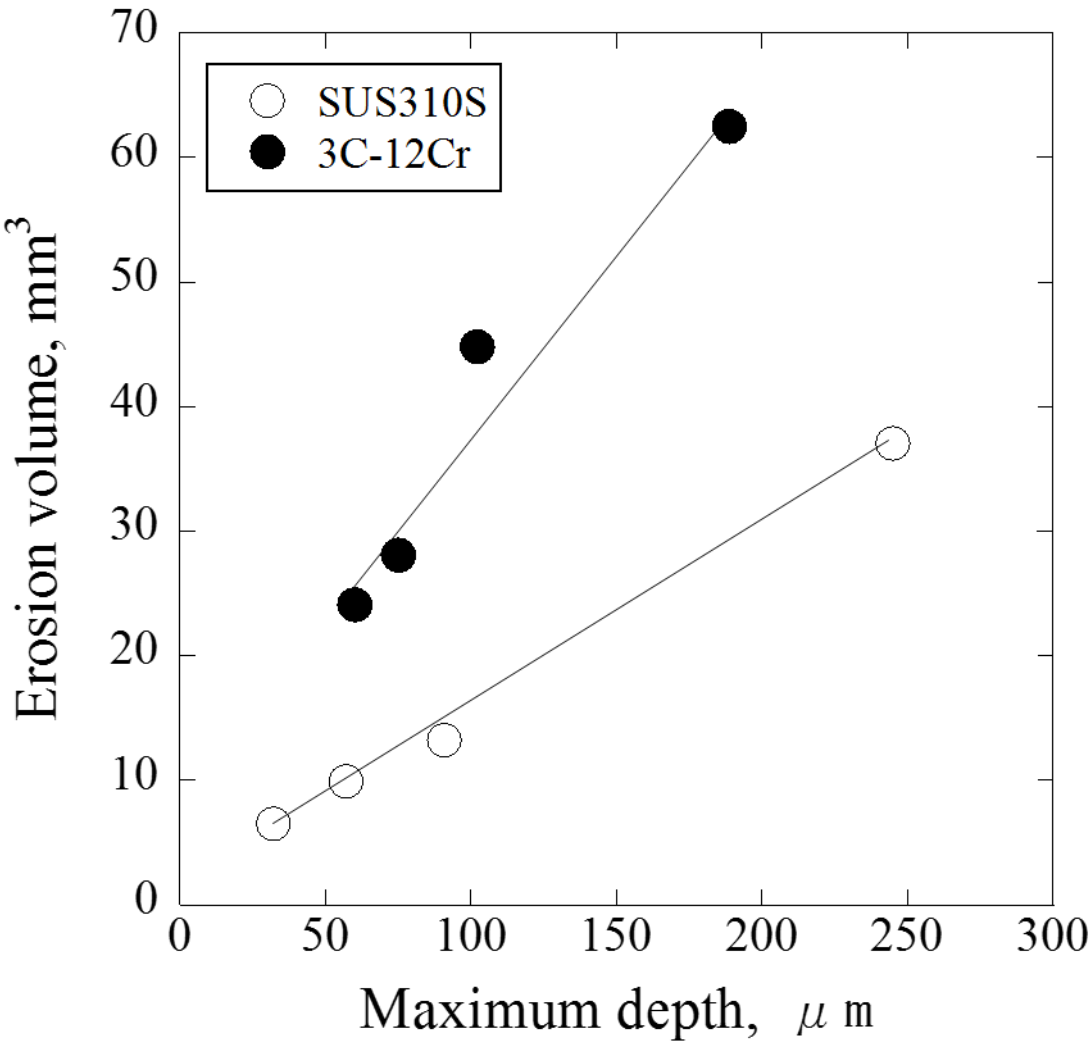


Fig. 3. 8 Relation between maximum erosion depth and erosion volume by laser microscope.

第四章　高温エロージョン摩耗挙動に及ぼす酸化の影響

第四章　高温エロージョン摩耗挙動に及ぼす酸化の影響

4. 1　緒言

本研究における高温エロージョン摩耗試験は, Fig.4. 1 に示す Erosion-Oxidation Map[1,2] から推定するとアルミナ粒子の衝突速度が速く，粒径も大きいため，エロージョン支配領域に入ると考えられるが，10 サイクル実験後の測定であるために，加熱時のスケールの生成と摩耗挙動が明らかとなっていない.

そこで, 3%C 高クロム鋳鉄の Cr 量を変化させ本実験条件において酸化の影響が実用上無視できる固溶 Cr 量を求めた．また，酸化しやすい 3C-12Cr 鋳鉄と酸化し難いオーステナイトステンレス鋼 SUS310S を主に用いて, 加熱-粒子衝突のサイクル数を変えた試験を行い酸化と摩耗の進行状況を観察してエロージョン摩耗に及ぼす酸化の影響を明らかにした.

4. 2　実験方法

4. 2. 1　供試材

2 章で述べた鋳造法により作製した 3C-12Cr 鋳鉄，3C-17Cr 鋳鉄，3C-22Cr 鋳鉄，3C-27Cr 鋳鉄，1.4C-27C-3Ni 鋳鉄，及び市販の圧延材 SUS310S，SUS430 を用いた．SUS310S 及び SUS430 の化学成分を Table4. 1 に示す．また，3C-12Cr 鋳鉄，3C-17Cr 鋳鉄，3C-22Cr 鋳鉄，3C-27Cr 鋳鉄の 4 種は鋳放し材(As Cast と称す)の他熱処理材(HT と称す)も試験に用いた. 熱処理方法は 1323K に加熱して 2 時間保持後室温まで空冷し，続いて 723K で 2 時間保持した後室温まで炉冷の熱処理を施した.

4. 2. 2　高温エロージョン摩耗サイクル試験方法

酸化と摩耗の進行状況を調査するため加熱-粒子衝突のサイクル数を変えた試験を行った．サイクル試験パターンを Fig. 4. 2 に示す．試験要領は，3 章 Fig. 3. 2 に示したように繰り返し 10 サイクル行う試験に対し，1，2，3 サイクルで試験を止めて摩耗面の観察，摩耗重量測定，摩耗最大深さ，及び摩耗断面の組織の観察により酸化と摩耗の進行を調査した. 3C-12Cr 鋳鉄及び SUS310S は 1, 2, 3, 10 サイクル，3C-17Cr 鋳鉄，3C-27Cr 鋳鉄は 3，10 サイクルの試験を行った．また，各サイクル間の酸化量を観察するため 3C-12Cr 鋳鉄及び SUS310S の 1，2

サイクルはアルミナ粒子衝突後に装置内で放冷した試験片と，30 分の再加熱後にアルミナ粒子を射出せずに 773K に加熱した圧縮空気のみを吹き付けることで摩耗の無い 1 サイクルの酸化状態を再現した．圧縮空気を 30 秒吹き付けた後は通常試験の終了時と同様に炉内で放冷した．

3C-22Cr 鋳鉄，1.4C-27C-3Ni 鋳鉄，SUS430 については 10 サイクルのみ試験を行った．

4. 2. 3　スケール厚さ測定

サイクル試験後の試験片の摩耗面のスケール膜厚を断面で光学顕微鏡にて測定した．測定部位は試験片端のアルミナ粒子の衝突しない位置で測定した．また，1，2 サイクルについては最大摩耗深さ近傍の再加熱前後のスケール厚さも測定した．

4. 2. 4　XRD スケール同定

サイクル試験終了後の試験片表面の XRD 分析を行った．X 線源として Co 管球を用い, 30kV-100mA, スポット径約 20mm の条件で走査領域 2θ, 10～105deg. の範囲で得られた回折ピークから同定を行った．

4. 2. 5　SEM-EDX 観察(スケール組成)

3C-12Cr 鋳鉄の 1 サイクル試験後摩耗断面のスケール組成を SEM-EDX，加速電圧 15kV で観察した．

4. 3　実験結果

4. 3. 1　高温エロージョン摩耗試験結果

3C-12Cr 鋳鉄，3C-17Cr 鋳鉄，3C-22Cr 鋳鉄，3C-27Cr 鋳鉄 As Cast 及び HT の摩耗表面外観写真と等高線図を Fig. 4. 3 及び Fig. 4. 4 に示す. Fig. 4. 5 及び Fig. 4. 6 に断面プロファイルを示す.

等高線図及び断面プロファイルでみた摩耗面を比較すると，Cr が増加するに伴って摩耗量は減少している．

また，Fig. 4. 7 に Cr 量とレーザ顕微鏡で測定した摩耗深さの関係を示すが，Cr 量が増加するに伴って摩耗量が減少している．

4. 3. 2　高温エロージョン摩耗サイクル試験結果

摩耗試験前後の重量変化とサイクルの関係を Fig. 4. 8 に示す. 初期の重量変化

がマイナスとなるのは，酸化により試験片重量が増加したということである．3C-12Cr 鋳鉄は最初マイナスと重量増加がみられた後，直線的に摩耗減少量が増加している．SUS310S は 2 サイクル目まではほぼゼロで 3 サイクル目から摩耗減少量が双曲線的に増加している．3 サイクル試験を行った 3C-17Cr 鋳鉄は最初マイナスから直線的に増加しているようであり，3C-27Cr 鋳鉄は SUS310S に近い放物線的な摩耗曲線を示しているようである．

サイクル毎の摩耗表面の外観写真を Fig. 4. 9，レーザ顕微鏡等高線図を Fig. 4. 10 に，また断面プロファイルを Fig. 4. 11 及び 4. 12 に示す．サイクルを繰り返すと次第にリップルマークが鮮明になり変形が大きくなる．3C-12Cr 鋳鉄は 1 サイクルで既に凹形状となっていて，広い面積で摩耗が進行している．SUS310S は1サイクルからリップルマークがハッキリと現れ塑性変形は大きいが 3C-12Cr 鋳鉄の様に凹形状とはならずベースラインはほぼ一直線であり，3 サイクルでもその傾向は変わらず塑性変形は大きいが摩耗は進行していない．10 サイクルでの等高線図をみると 3C-12Cr 鋳鉄では視野をはみ出す程大きな楕円状の摩耗痕が特徴的だが，これは外観からスケールのはく離によるものと考えられる．

4. 3. 3　スケール厚さ測定結果

サイクル試験で生成したアルミナ粒子の衝突していないスケール断面の光学顕微鏡写真を Fig. 4. 13 に示す．また，3C-12Cr 鋳鉄の 2 サイクル後と再加熱後の摩耗部スケール断面の光学顕微鏡写真を Fig. 4. 14 に示す．スケール組成は 4.3.4 の XRD 測定結果で述べるが，再加熱後に新たに生成したスケールは Fe_2O_3 であり色合いの違いで判断して厚みを測定した．

サイクル試験の結果をサイクル数とスケール厚さ及び最大摩耗深さの関係を Fig. 4. 15 に示す．3C-12Cr 鋳鉄の定常酸化部(非摩耗部)では 1 サイクル目で既に約 40 μm のスケール厚さが観察され，10 サイクルのスケール厚は少し増加しただけで約 50 μm であった．Fig. 4. 16 に示すように高クロム鋳鉄の基地は固溶 Cr 量が低くなり M_7C_3 炭化物よりも優先酸化する不均一酸化であるが、スケール厚さは基地の最大深さを測定した．Cr を含有する M_7C_3 がバリアとなり酸化が停滞し一定の深さよりも進行しにくいと考えられる．これに対して摩耗部では再加熱により増加したスケール厚さは，1 サイクル目で約 4 μm，2 サイクルで約 7 μm であり，1 サイクルで摩耗面には新たに 4 μm 以上のスケールが生成するこ

とが判明した．なお，試験後の冷却中に新たに生成したスケールは光学顕微鏡で観察されなかったため，試験後の酸化増量は無視できる．

SUS310S については 1 サイクルで 1 μm 以下であり光学顕微鏡では測定できず，10 サイクルでも約 6 μm とスケール厚さは薄かった．

アルミナ粒子衝突によるスケールの変化をみると，外層スケールははく離しているが，内層スケールは摩耗面に一部押し込まれている．ただし，生成したスケールに対して押し込まれたスケールは少なく，生成したスケールはエロージョン試験でほとんどがはく離している．

4. 3. 4　XRD 測定結果

XRD 測定結果を Fig. 4. 17 に示す．3C-12Cr 鋳鉄及び SUS310S ともに Fe_3O_4 と Fe_2O_3 が同定された．SUS310S の Cr_2O_3 のピークは Fe_2O_3 のピークと重畳して同定はできなかった．また，3C-12Cr 鋳鉄には M_7C_3 と α－Fe が，SUS310S には σ (FeCr)と γ -Fe が検出された． σ (FeCr)は表面で検出されたが 10 サイクル試験後でも内部には検出されなかった. 摩耗面に Al_2O_3 が検出されたが衝突粒子であるアルミナ粒子が破砕して付着した物と考えられる．

4. 3. 5　SEM-EDX 観察結果(スケール組成)

摩耗を受けていないスケールの断面を面分析した結果を Fig. 4.18 に示す．写真の上方の試験中空気に晒されていた面には外層スケールがみられ Fe と O が検出された. 内部は Fe 濃度の高い基地と, Cr 濃度の高い Cr 炭化物が確認できた．この Cr 炭化物に面して Cr の濃化と酸素が同じ個所に一致して検出されていることから Cr_2O_3 であると判断される．その周囲の内層スケールには Fe，Cr，O が検出されており XRD で同定された Fe_3O_4 は M_3O_4(M：Fe，Cr)であると判断される．[3] その外にある外層スケールは Cr を全く含有しておらず Fe_2O_3 と推測される．

4. 4　考察

4. 4. 1　エロージョン摩耗に及ぼすスケールの影響

3C-12Cr 鋳鉄のサイクル試験の定常酸化部と摩耗部のサイクル数とスケール厚さの関係を Fig. 4. 15 に示す．定常酸化部の約 50 μm に対して、摩耗部では先述したようにスケールがはく離しているため、2~10 サイクル目までのスケー

ル厚さを 4μm×9＝40μm が新たに生成したと考え 1 サイクル目のスケール厚さ 40μm に 40μm を加え 80μm とみなすことができる. 摩耗の影響を受けていない 10 サイクル目のスケール厚さ約 50μm からみると摩耗面で生成するスケールは，はく離を繰り返すために 1.6 倍多くなっていた．後述するように 3C-12Cr 鋳鉄の 10 サイクル後の最大摩耗深さは 178μm でありエロージョン摩耗に及ぼす酸化の影響は大きい.

スケールはアルミナ粒子の衝突により外層スケール Fe_2O_3 ははく離し, 密着性の高い内層スケール Fe_3O_4 の一部ははく離せずに基地と一緒に塑性変形して舌状突起に巻き込まれていた.

Fig. 2. 9 で示したように Cr/C が小さくなると基地中の Cr 量が減少するため酸化しやすい．鋳造のまま使用される高クロム鋳鉄の場合には非平衡凝固した組織が，高温で使用されることで安定な M_7C_3 二次炭化物が析出し固溶 Cr 量が減少する．また，後述するように試験中には加工歪みにより拡散が促進されることで M_7C_3 二次炭化物が析出し，基地の固溶 Cr 量が減少するため試験中の耐酸化性の低下は免れない．すなわち添加 Cr 量でなく基地中の固溶 Cr 量が耐酸化性を決定することになる.

ここで Fig. 4. 19 にサイクル試験の供試材に加え 3C-22Cr 鋳鉄，SUS430 の 2 種類の固溶 Cr 量と 10 サイクル試験片のスケール厚さの関係を示す．基地中の固溶 Cr 量が 10%程度ではスケール厚みが 30μm 以上であり 12%以上となるとスケール厚さが薄くなっていることから，12%以上 Cr が固溶していれば実用上耐酸化性に有効であるといえる. また, 添加 Cr 量は 2 章で述べた Fig. 2. 9 の Cr/C 比と固溶 Cr 量の関係から C/Cr 比で決まる．たとえば 3%C の高クロム鋳鉄についてみると，添加 Cr 量が 18%以上で固溶 Cr 量 12%以上となる.

4. 4. 2　摩耗の進行挙動

Fig. 4. 8 で示したように摩耗の進行挙動をサイクル数と重量減少量でみると，3C-12Cr 鋳鉄は直線的な摩耗挙動，酸化が少ない SUS310S は双曲線的な摩耗挙動で変化していた．一方，サイクル数と最大摩耗深さでみると Fig. 4. 20 に示すように摩耗の進行挙動は 3C-12Cr 鋳鉄はほぼ放物線的であり，SUS310S は直線的である．これは，Fig. 4. 11 及び 4. 12 のサイクル試験断面プロファイルをみると理解しやすく，3C-12Cr 鋳鉄はほぼ定常的に摩耗が進行しているのに対して

SUS310S は 3 サイクルまでは塑性変形のみで摩耗はほとんど見られない．すなわち，3C-12Cr 鋳鉄は酸化-摩耗の繰り返しで摩耗が進行しているのに対して，SUS310S は初期には塑性変形して凹凸が形成され最大摩耗深さは深くなるが重量減少はみられないことから摩耗片は生成しておらず，サイクルが増え塑性変形量がある臨界点を超えると摩耗片の脱落が始まり重量が減少するという摩耗の進行挙動である．

また，酸化が比較的多い 3C-17Cr 鋳鉄の摩耗挙動は 3C-12Cr 鋳鉄に類似し，酸化が少ない 3C-27Cr 鋳鉄の摩耗挙動は SUS310S に類似した摩耗曲線を示していたが，共晶組織で脆性材料である 3C-27Cr 鋳鉄が高延性材料である SUS310S と類似の摩耗挙動を示すことは興味深い．この点は 6 章で詳述する．

4. 4.3　高クロム鋳鉄のエロージョン摩耗に及ぼす熱処理の影響

3C-Cr 鋳鉄の As Cast と 3C-Cr 鋳鉄 HT を比較すると Fig. 4. 7 に示すように，高 Cr 含有量では As Cast よりも HT の摩耗量が少なく，低 Cr 量では HT よりも As Cast の摩耗量が少ない．3C-Cr 鋳鉄では熱処理によりマトリックスに二次炭化物が析出するので，高温硬さが上昇して摩耗量は減少すると考えられる．他方，二次炭化物が析出することにより固溶 Cr 量は減少するため、低 Cr 鋳鉄では耐酸化性が低下して，摩耗量が増大すると考えられる。

二次炭化物の析出による摩耗量の増減は Cr 量が 17%と 22%の間にあり、添加 Cr 量でみると 3%C の高クロム鋳鉄では 18%以上の Cr 量が必要との結果と一致している．

4. 5　結言

加熱-粒子衝突のサイクル数を変えた試験を行い酸化と摩耗の進行状況を詳細に観察した結果，次の点が判明した．

1) 3C-Cr 鋳鉄の摩耗量は，Cr 量が増加するに伴って減少しており、3C-27Cr 鋳鉄の熱処理品の摩耗量が最も少ない．

2) 3C-12Cr 鋳鉄は, 摩耗部ではスケールのはく離-再酸化を繰り返すため摩耗していない定常酸化部の 1.6 倍のスケールが生成しており，摩耗に及ぼすスケ

ールの寄与は大きい.

3) 1173K で酸化の影響を実用的に無視できる程度に抑制するためには固溶 Cr 量が 12%以上必要である．また，添加 Cr 量でみると 3%C の高クロム鋳鉄では 18%以上必要となる.

4) 3C-12Cr 鋳鉄は酸化-摩耗の繰り返しで摩耗が進行しているのに対して，SUS310S は初期には塑性変形して凹凸が形成され最大摩耗深さは深くなるが重量減少はみられないことから摩耗片は生成しておらず, サイクルが増え塑性変形量がある臨界点を超えると摩耗片の脱落が始まり重量が減少するという摩耗の進行挙動である.

5) 酸化が比較的多い 3C-17Cr 鋳鉄の摩耗挙動は 3C-12Cr 鋳鉄に類似し, 酸化が少ない 3C-27Cr 鋳鉄の摩耗挙動は SUS310S に類似した摩耗曲線を示していた．共晶組織で脆性材料である 3C-27Cr 鋳鉄が高延性材料である SUS310S と相似した摩耗曲線を示した点は興味深い.

参考文献

1) 納冨啓：まてりあ 36(1997)697.
2) M. M. Stack，F. H. Stott and G. C. Wood：Materials Science & Technology, 7(1991 Dec.)1123.
3) 齋藤安俊，阿竹徹，丸山俊夫：金属の高温酸化，内田老鶴圃(1986)102.

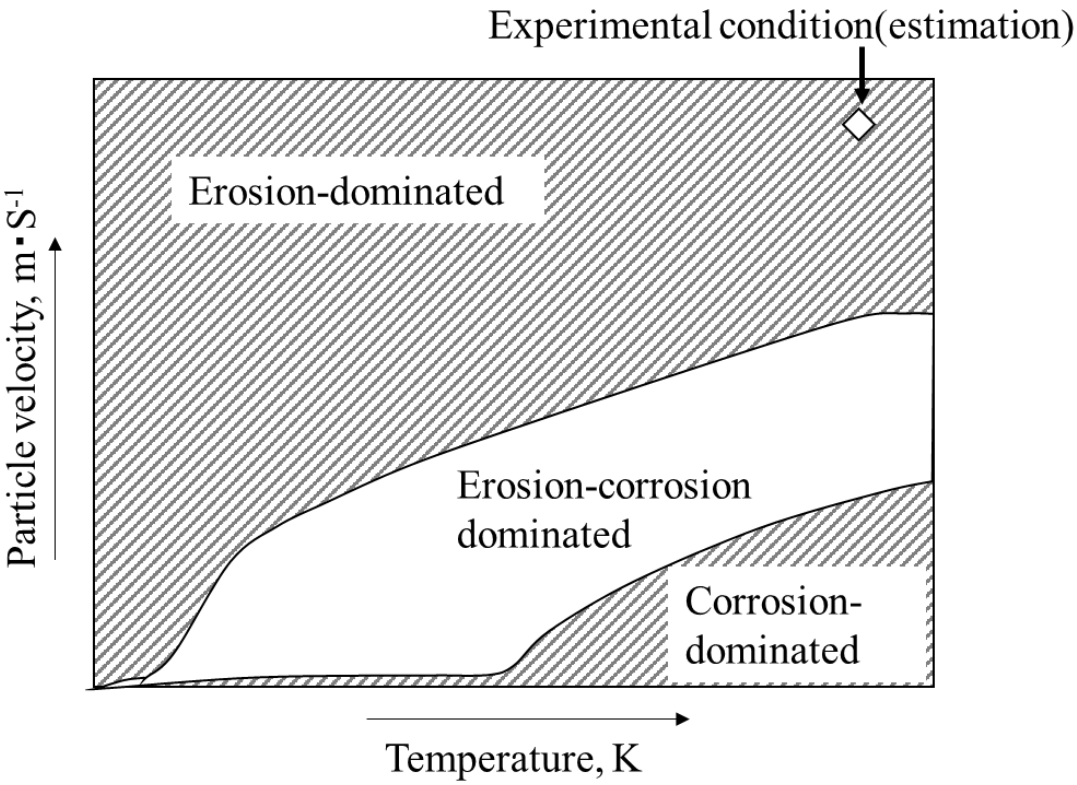


Fig. 4. 1 Schematic map of erosion and corrosion region due to testing temperature.[1,2)]

Table4. 1 Chemical composition of specimens.

mass%

	C	Si	Mn	Cr	Ni
SUS310S	0.02	0.49	1.77	25.24	19.38
SUS430	0.06	0.39	0.36	17.30	-

P,S≦0.030

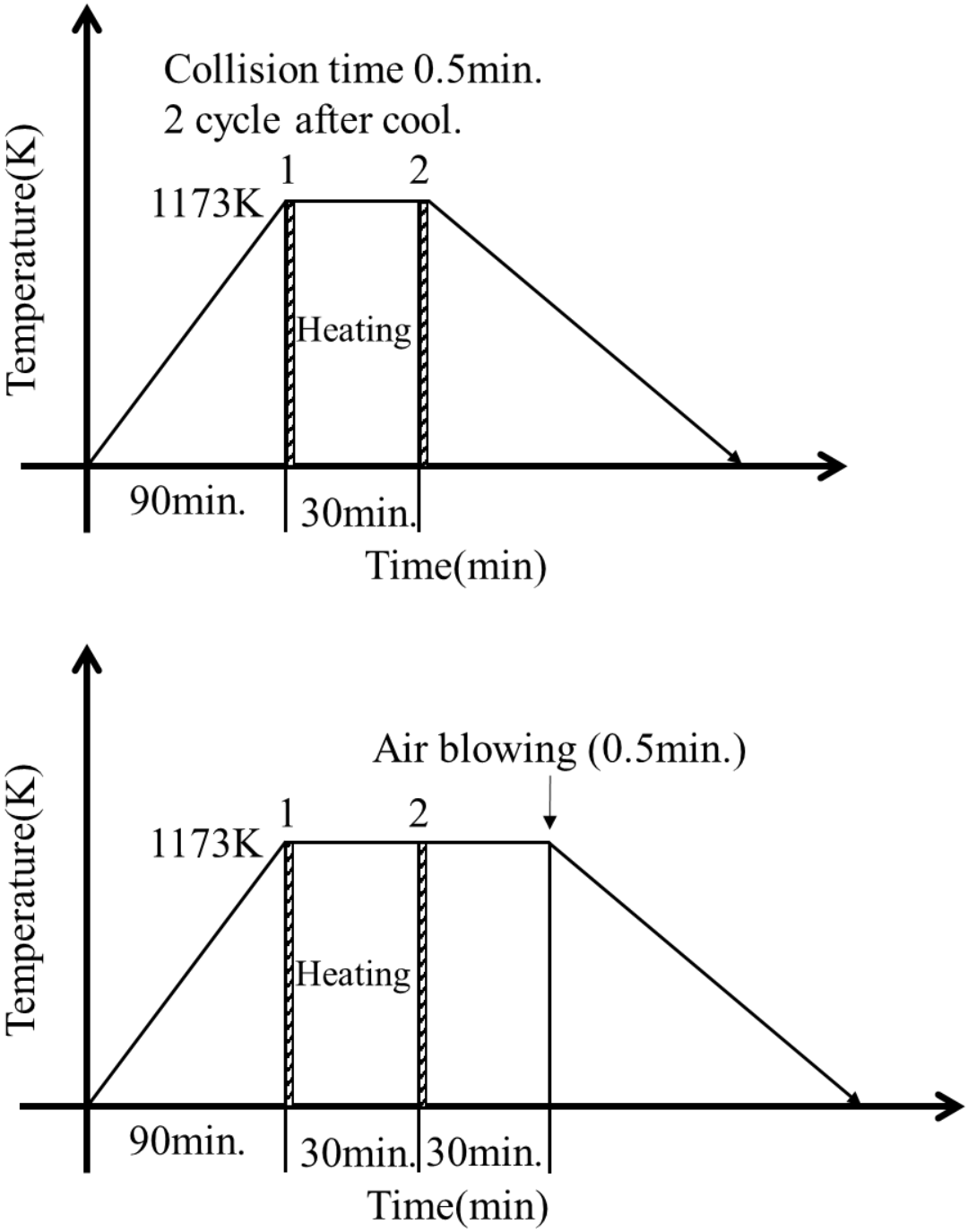


Fig. 4. 2 Oxidation due to re-heating.

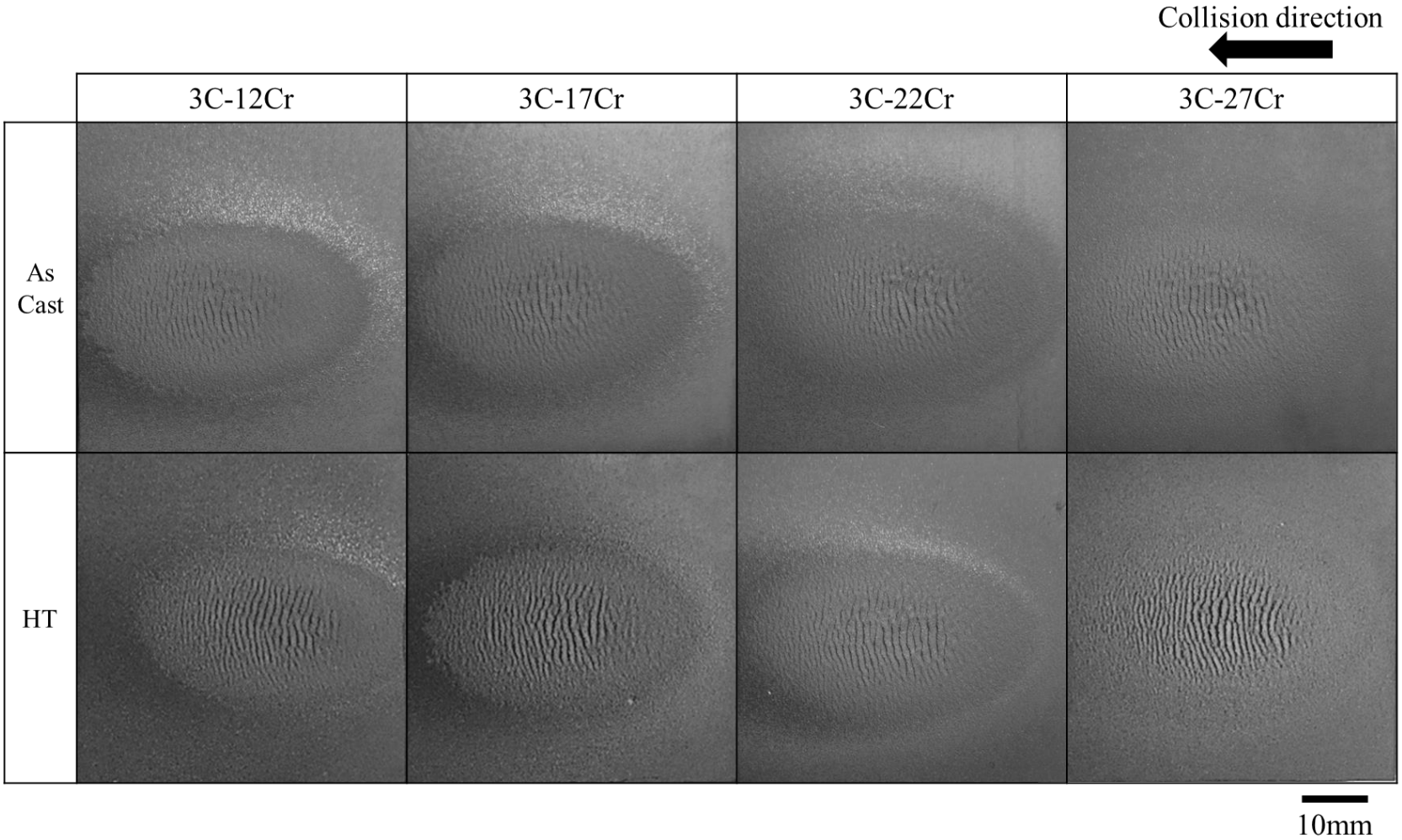


Fig. 4. 3 Appearance of tested specimens after 3C-12Cr and 3C-17Cr,3C-22Cr,3C-27Cr. (As Cast, HT)

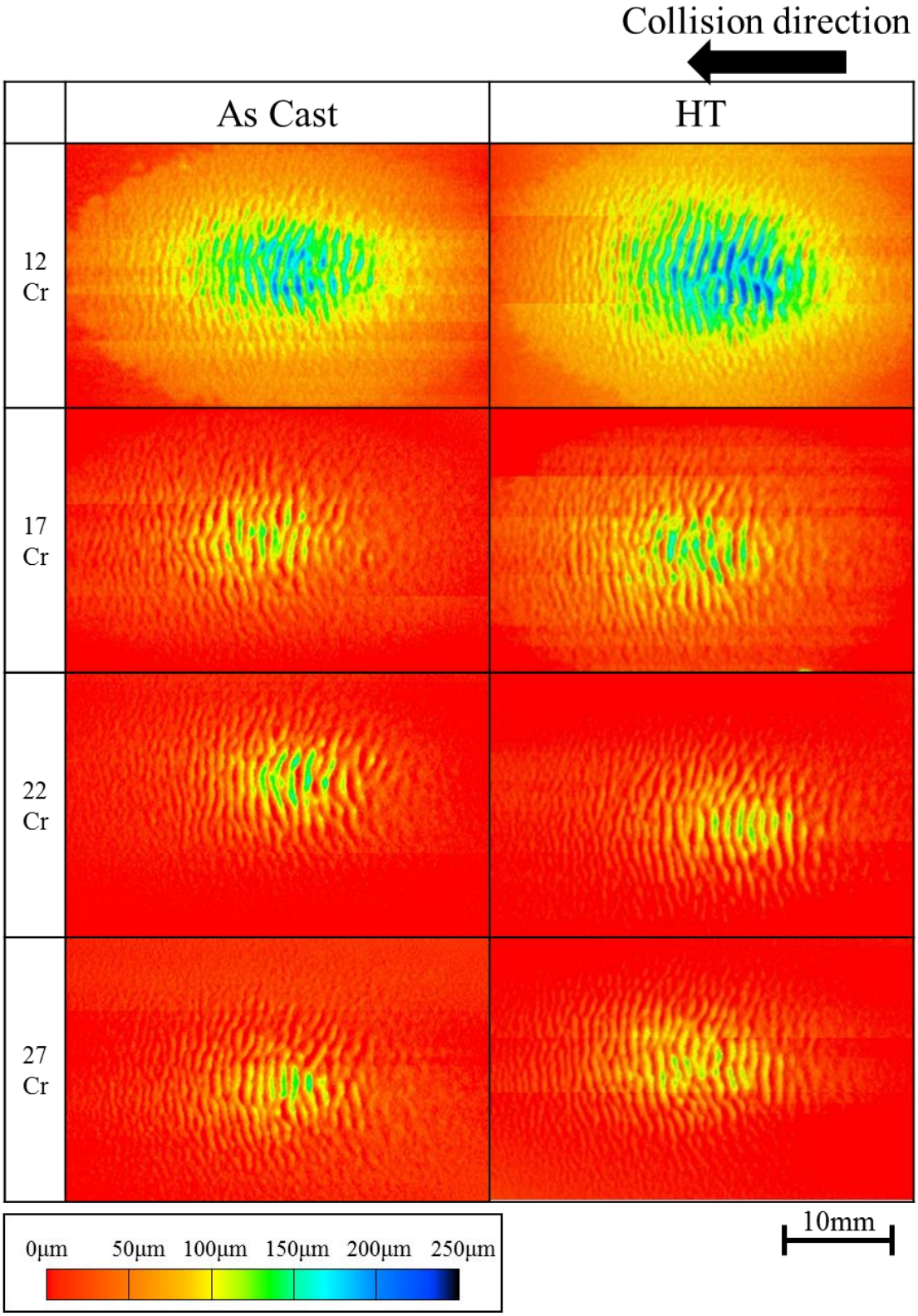
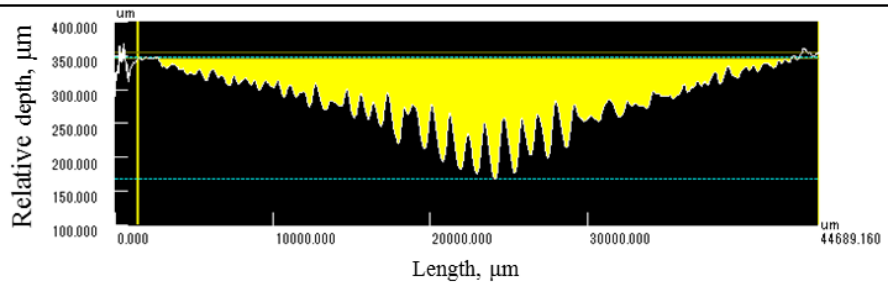
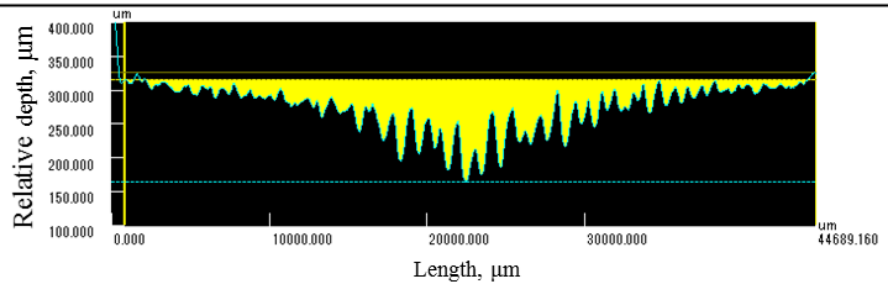
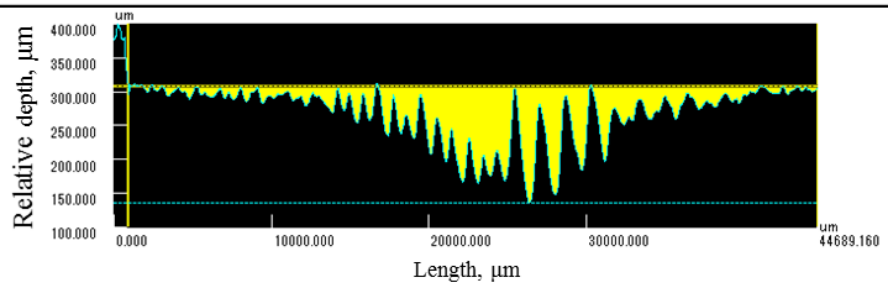
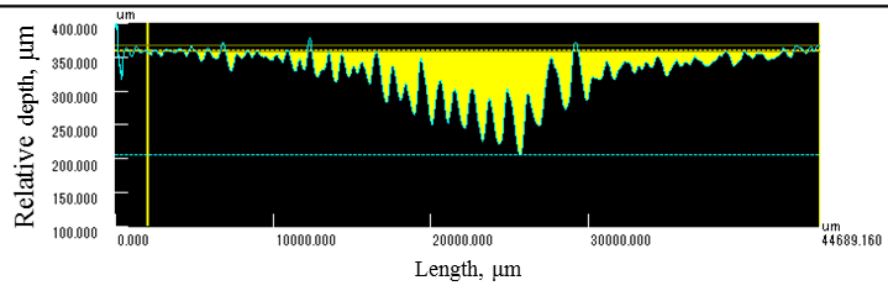


Fig. 4. 4 Contour plane of erosion test surface measured by laser micro scope after 3C-12Cr and 3C-17Cr,3C-22Cr,3C-27Cr. (As Cast, HT)

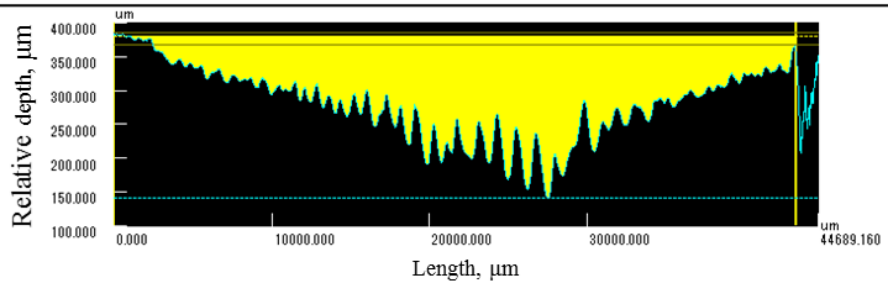
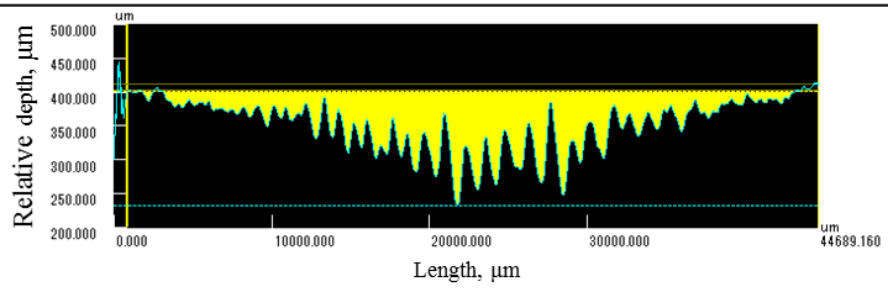
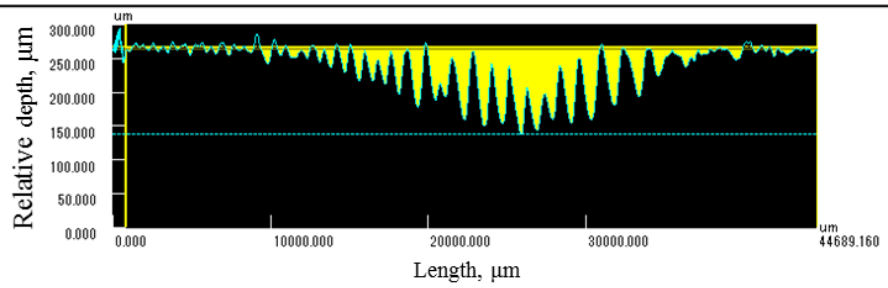
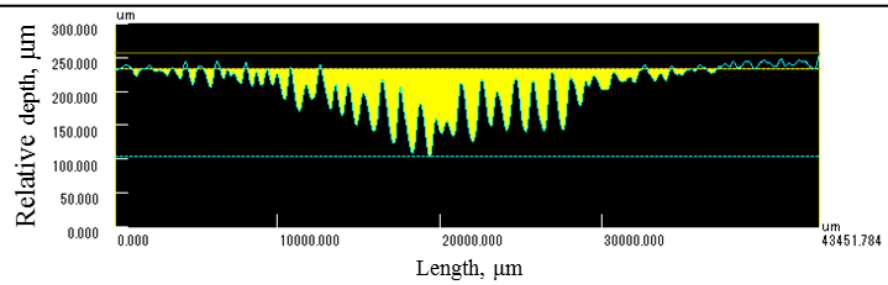
Fe-C-Cr (As Cast)

3C-12Cr	
3C-17Cr	
3C-22Cr	
3C-27Cr	

X:Z=1:50

Fig. 4. 5 Cross sectional view measured by laser micro scope after high temperature erosion test. (Fe-C-Cr As Cast)

Fe-C-Cr (HT)

3C-12Cr	
3C-17Cr	
3C-22Cr	
3C-27Cr	

X:Z=1:50

Fig. 4. 6 Cross sectional view measured by laser micro scope after high temperature erosion test. (Fe-C-Cr HT)

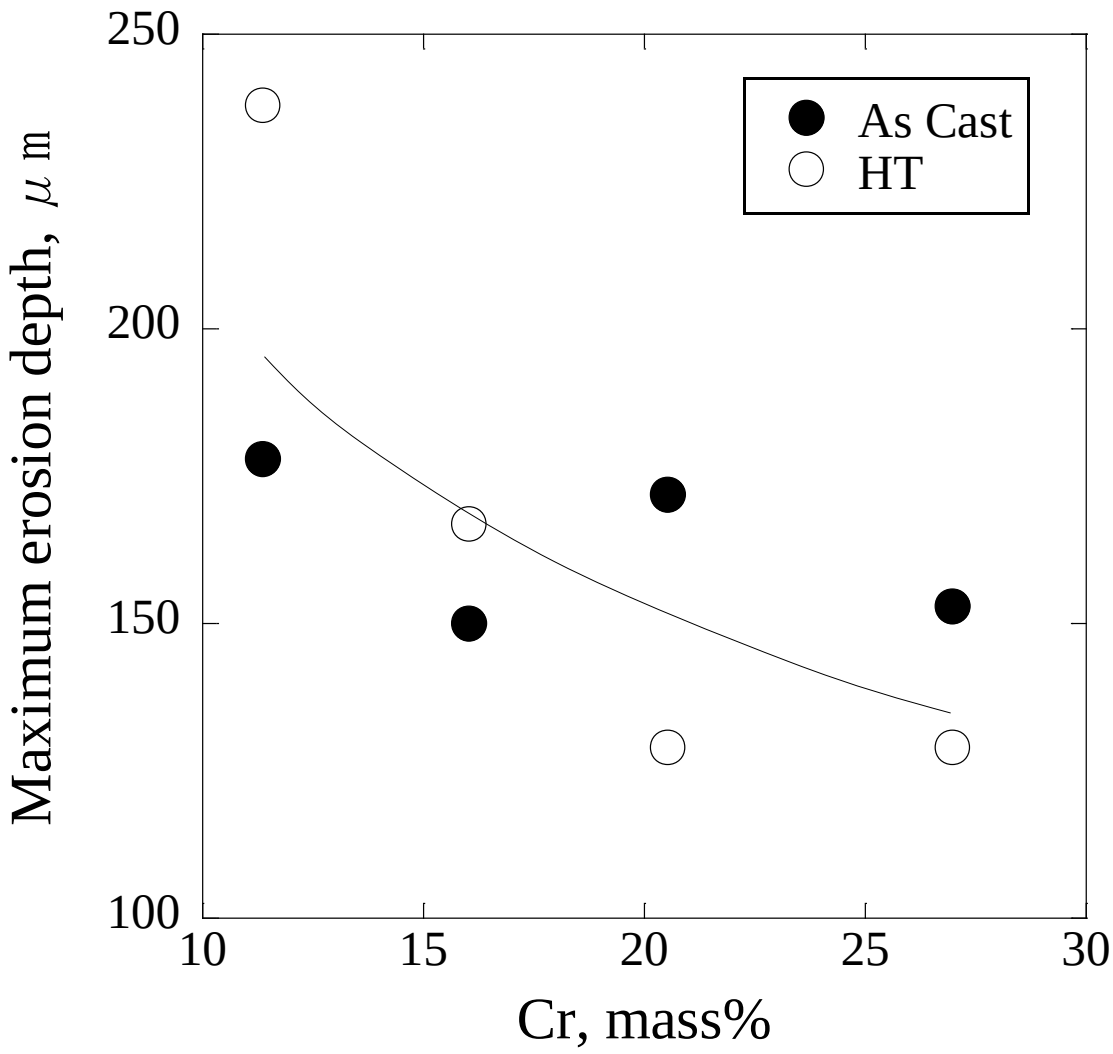


Fig. 4. 7 Relation between Cr content and maximum erosion depth.

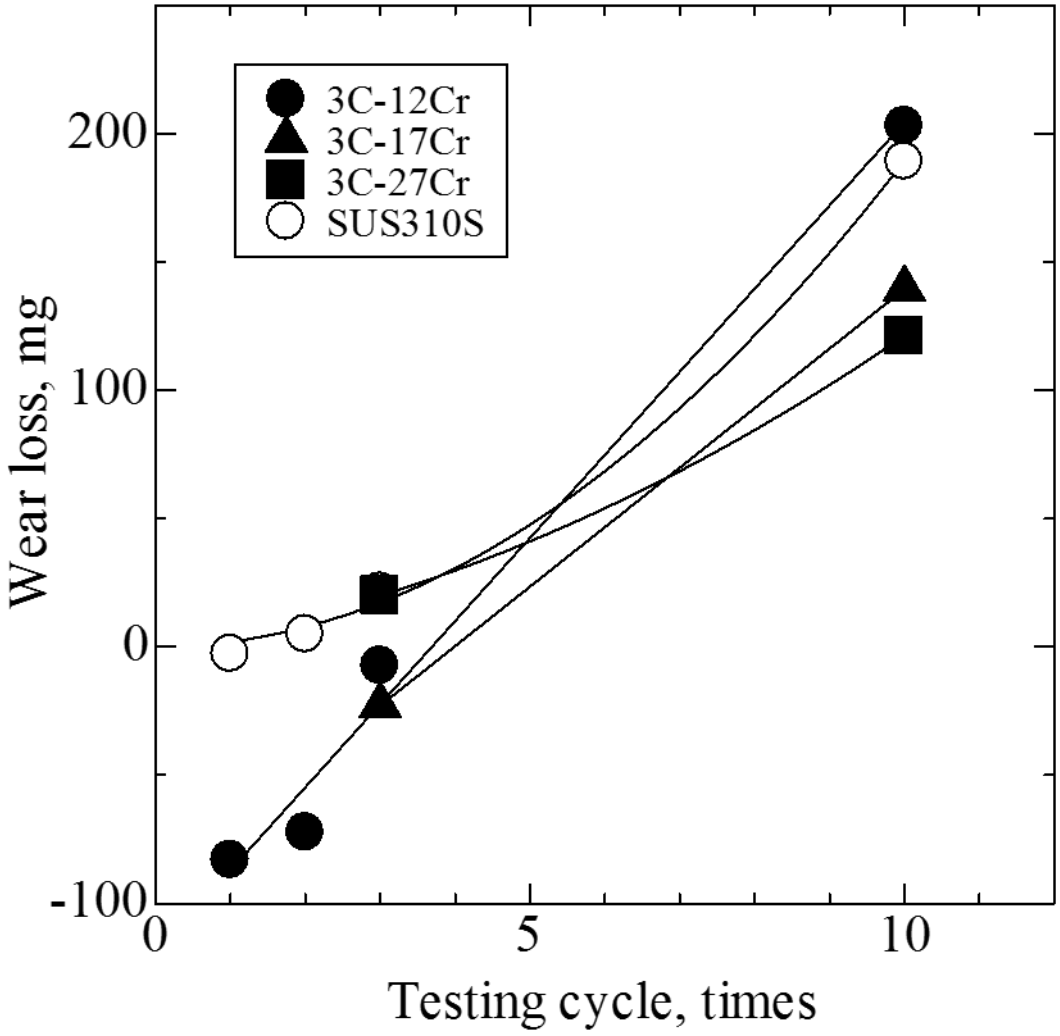


Fig. 4. 8 Rate of erosion wear loss of high Cr cast iron and SUS310S due to number of testing cycle.

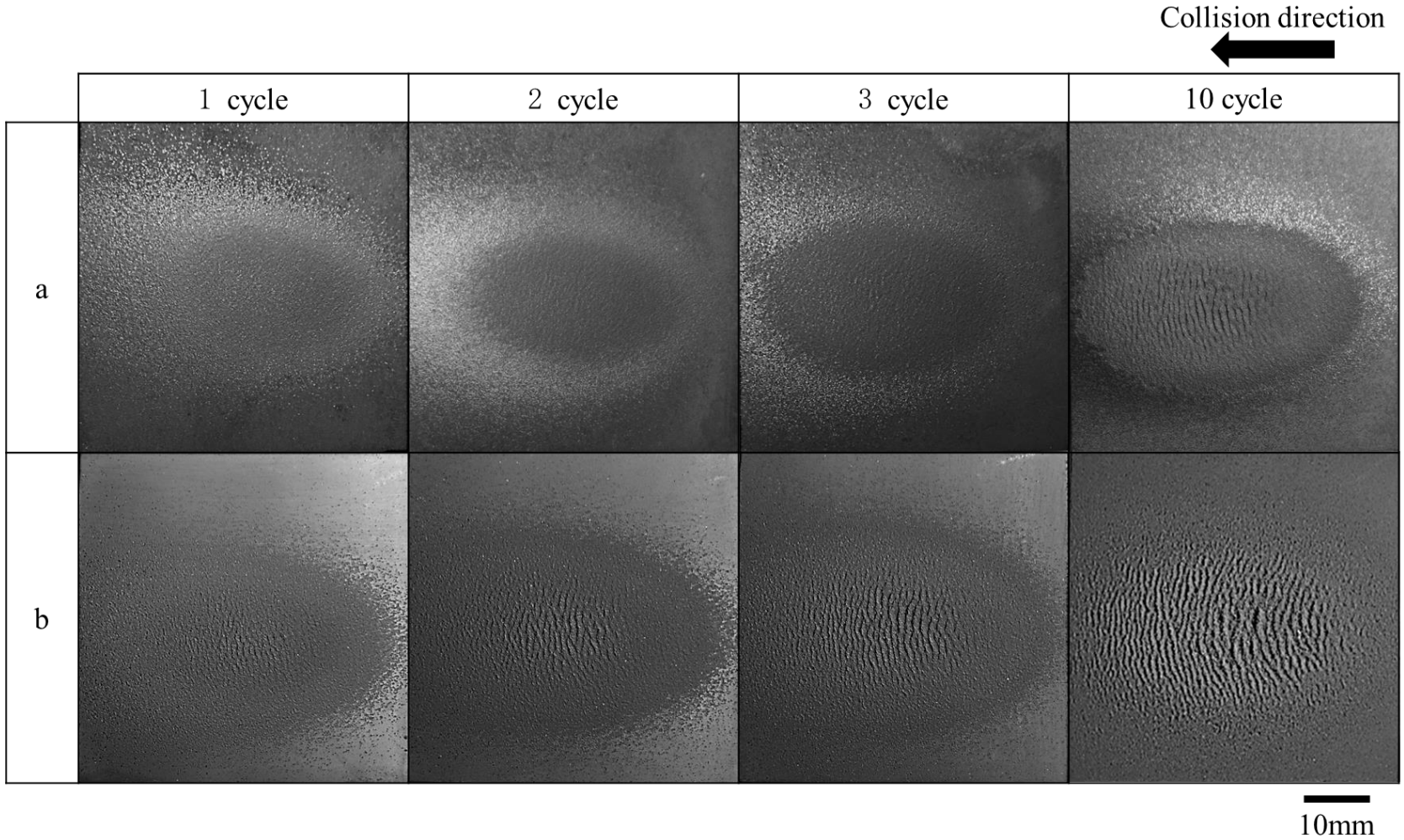


Fig. 4. 9 Appearance of tested specimens after 1 and 2,3 cycle.(a:3C-12Cr, b:SUS310S)

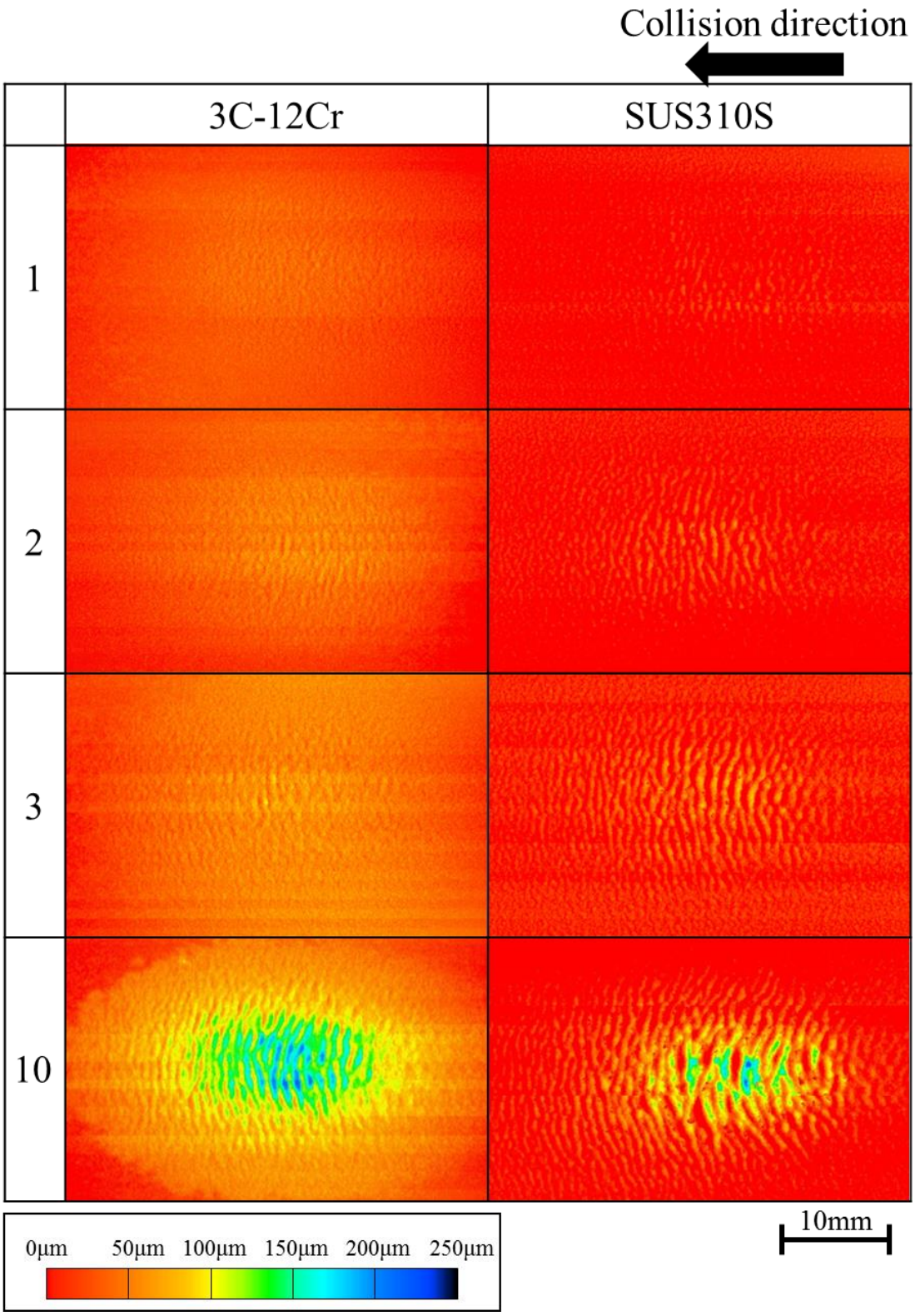
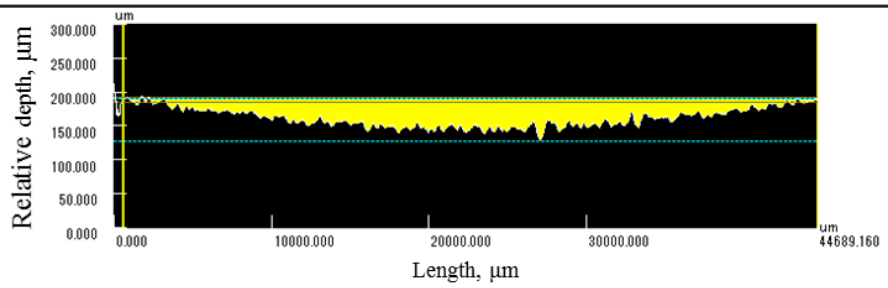
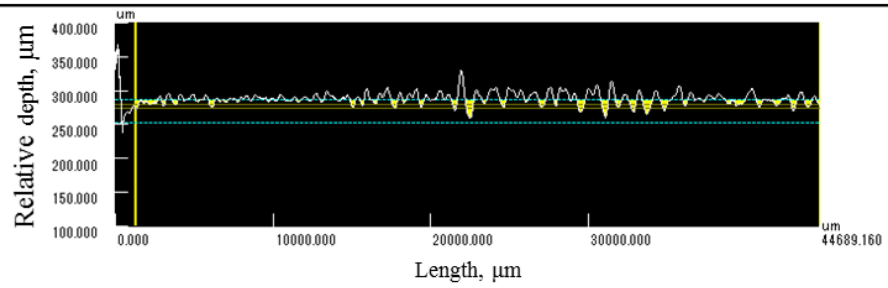
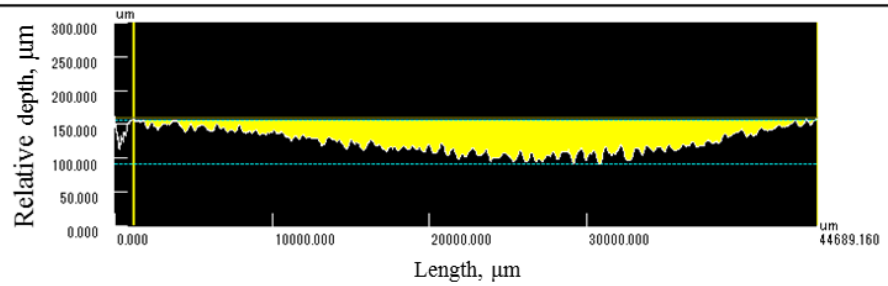
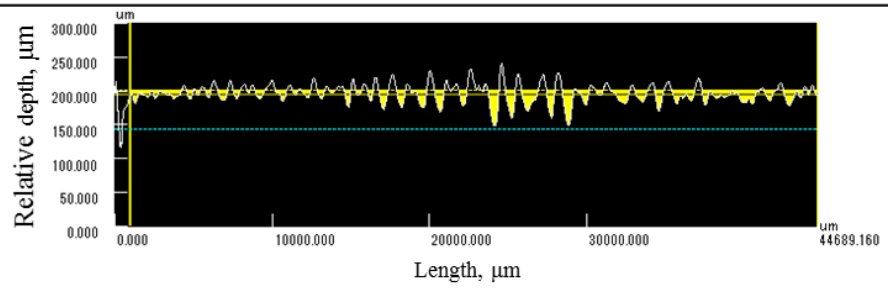


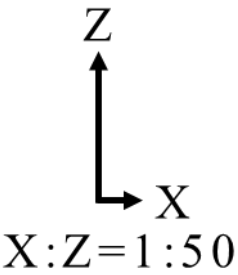
Fig. 4. 10 Contour plane of erosion test surface measured by laser microscope after 1 and 2, 3 cycle.

1cycle

3C-12Cr	
SUS310S	

2cycle

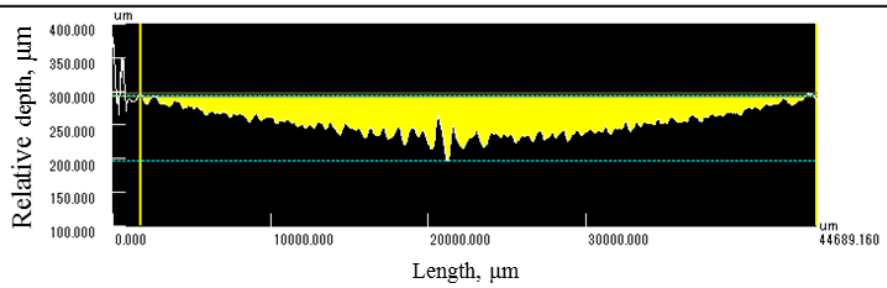
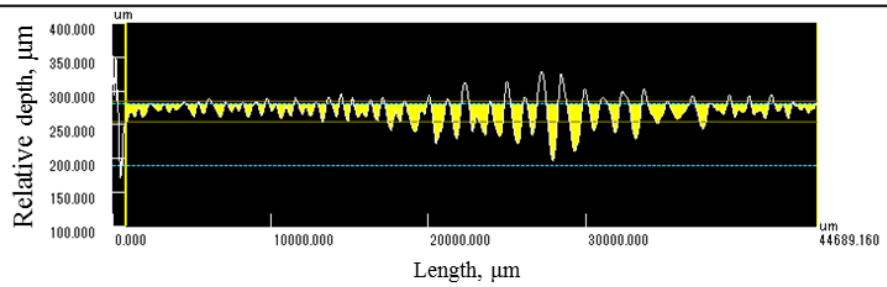
3C-12Cr	
SUS310S	



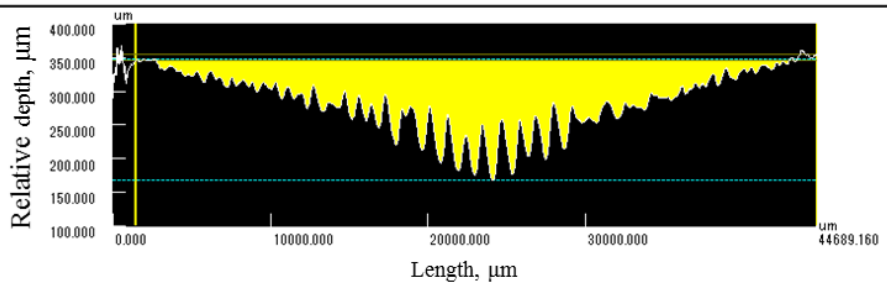
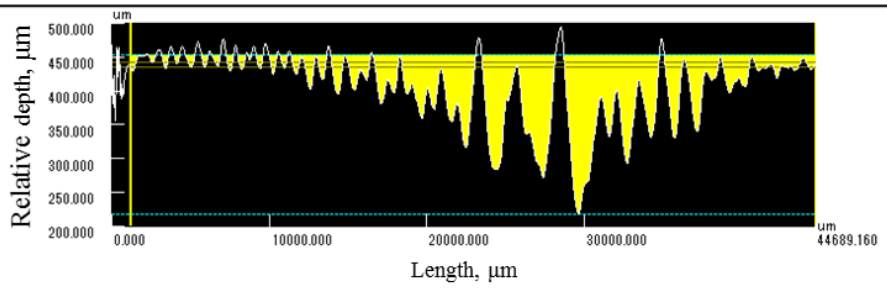
X:Z=1:50

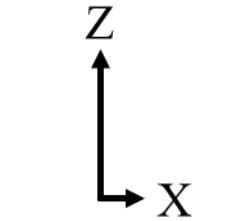
Fig. 4. 11 Cross sectional view measured by laser micro scope after cyclic high temperature erosion test. (1,2 cycle)

3cycle

3C-12Cr	
SUS310S	

10cycle

3C-12Cr	
SUS310S	



X:Z=1:50

Fig. 4. 12 Cross sectional view measured by laser micro scope after cyclic high temperature erosion test. (3,10 cycle)

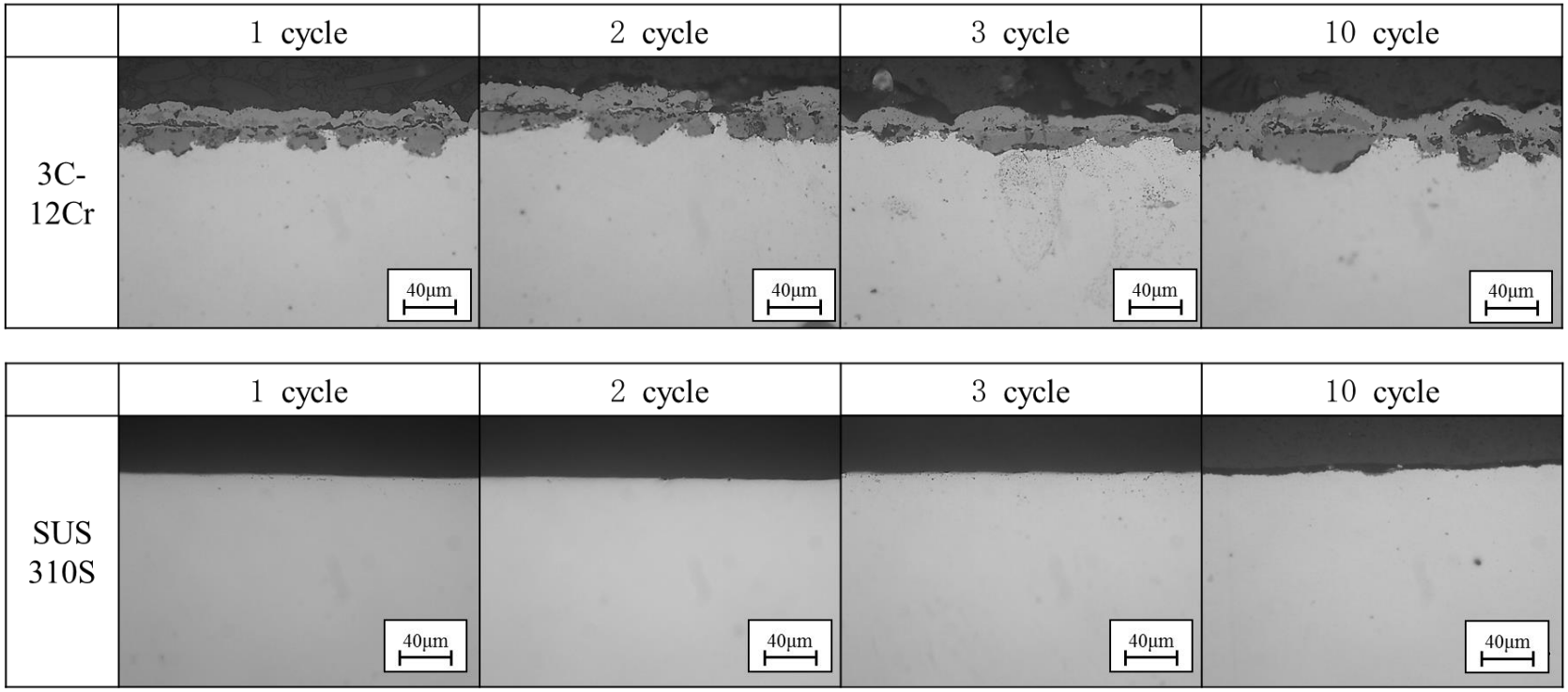


Fig. 4. 13 Cross sectional view of oxide layer after cyclic high temperature erosion test.

(3C-12Cr and SUS310S)

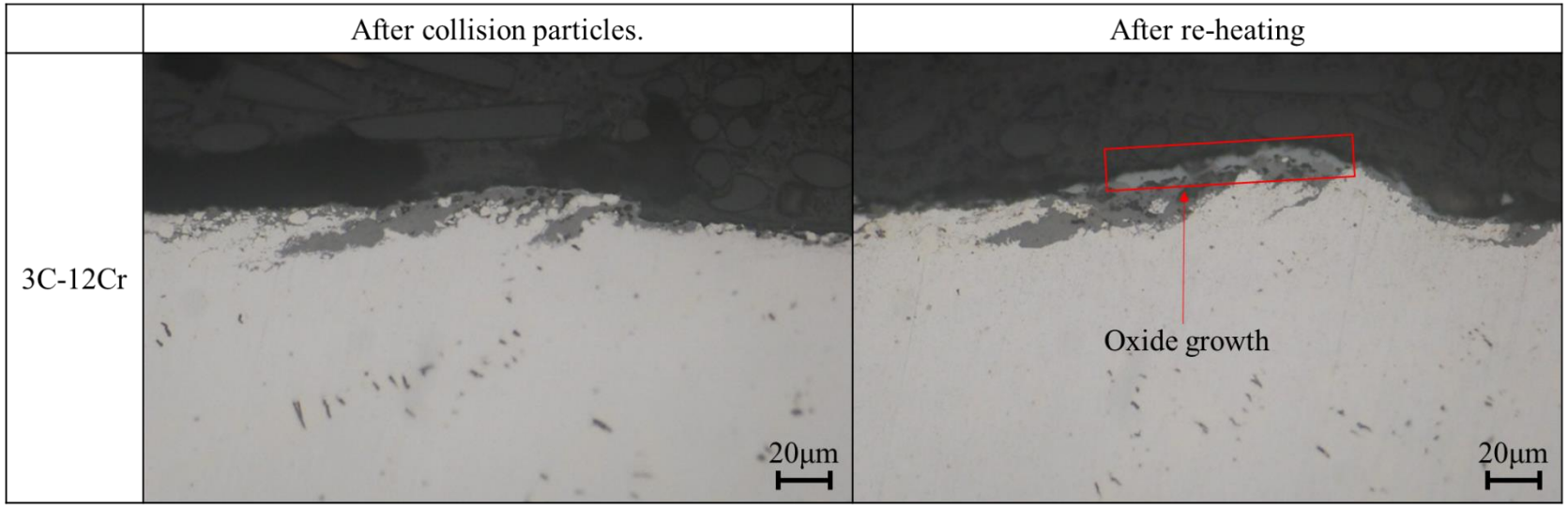


Fig. 4. 14 Cross sectional view of oxide layer at erosive plane. Effect of re-heating.

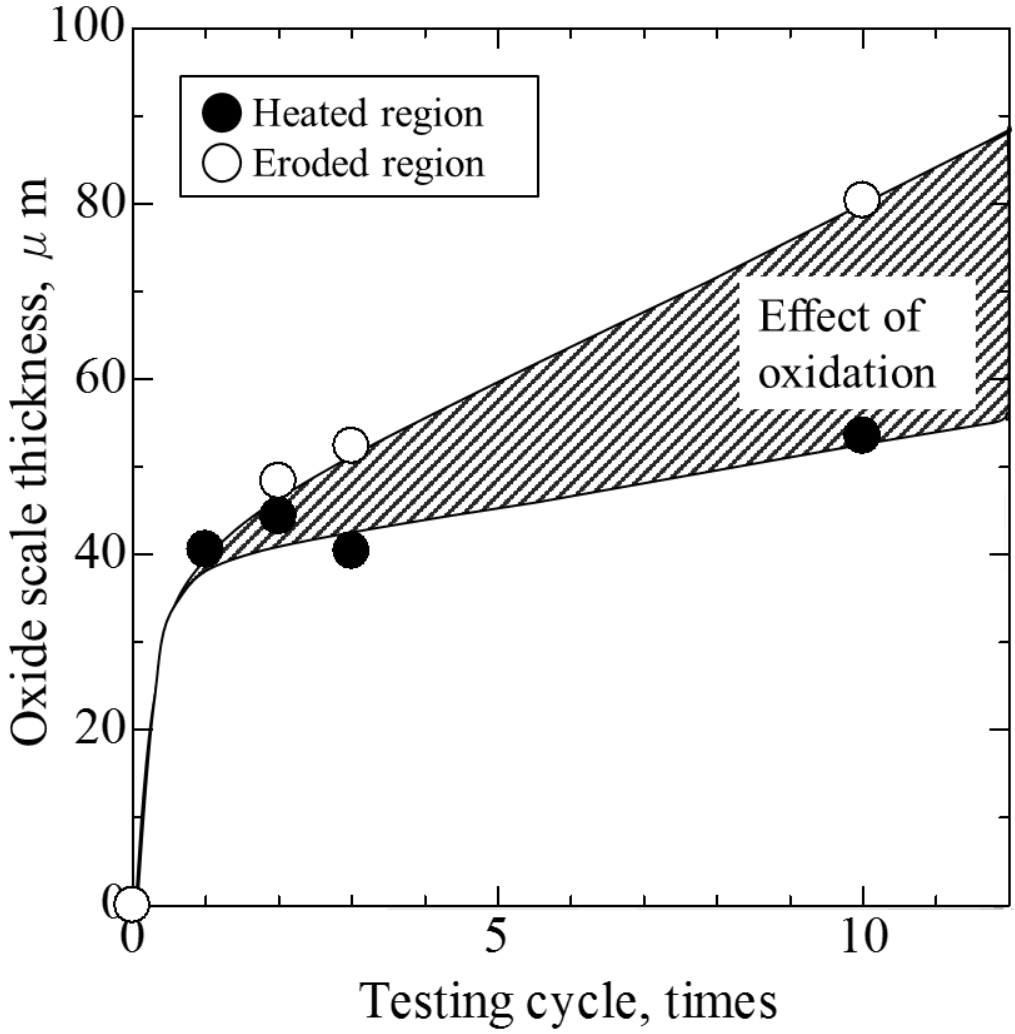


Fig. 4. 15 Relation between testing cycle and oxide layer growth. (3C-12Cr)

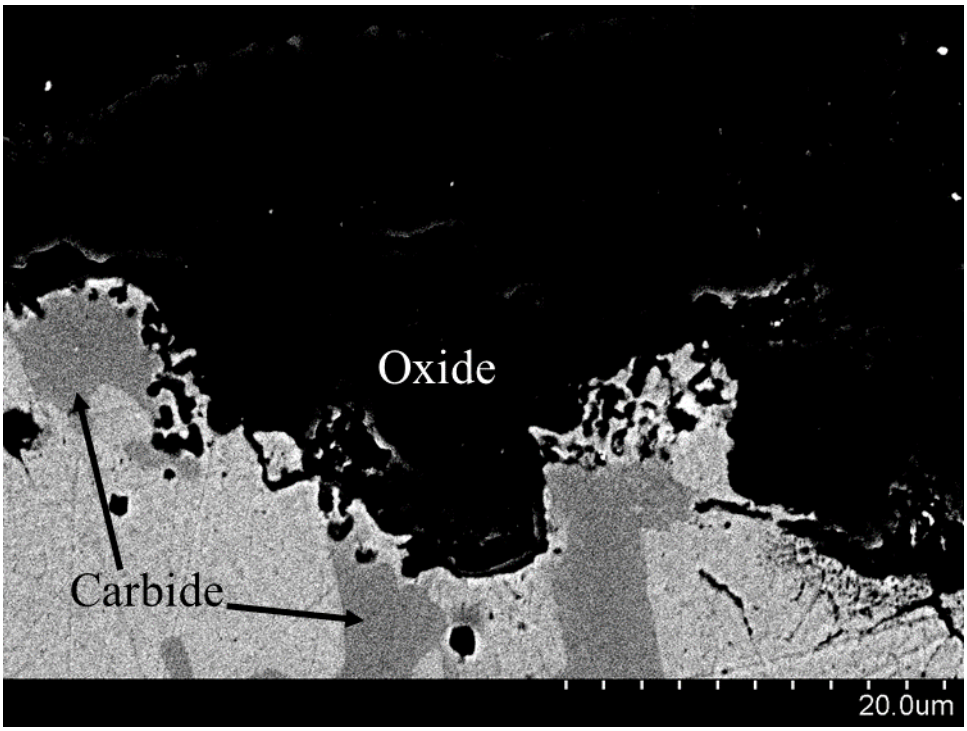
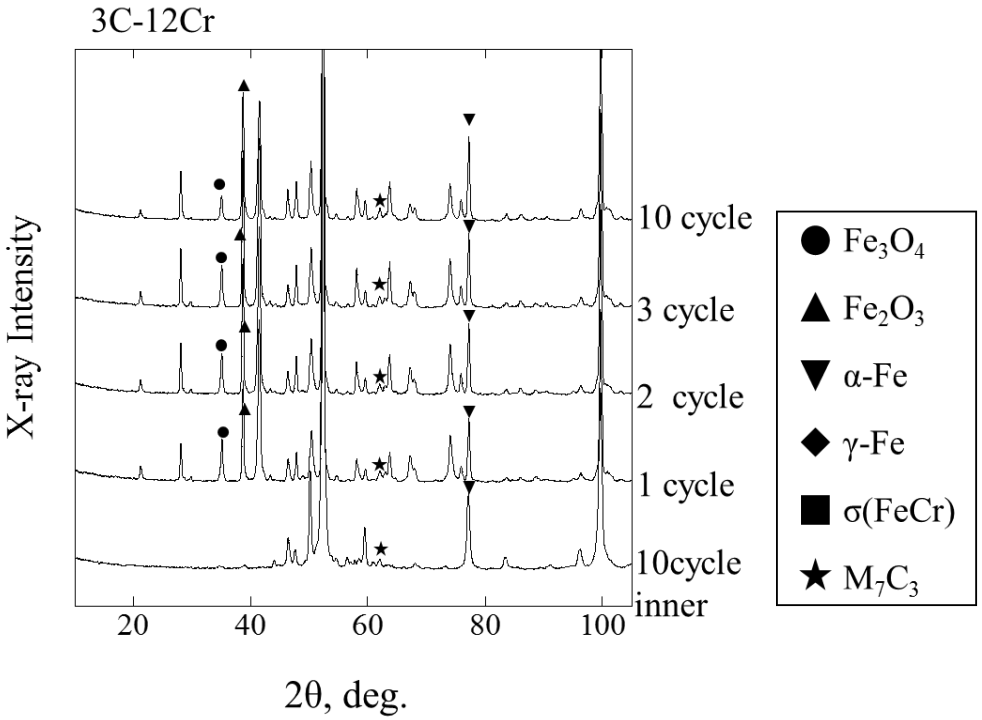


Fig. 4. 16 SEM image of carbide hindering oxidation.



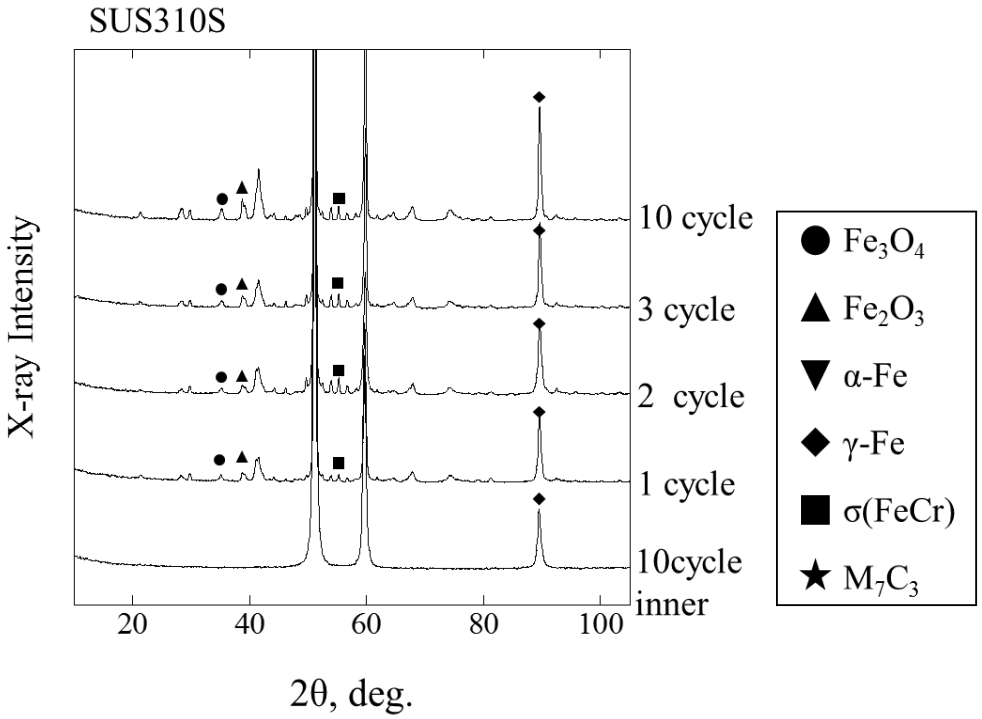


Fig. 4. 17 Result of XRD at the surface of erosion region, comparison with center of the test piece.

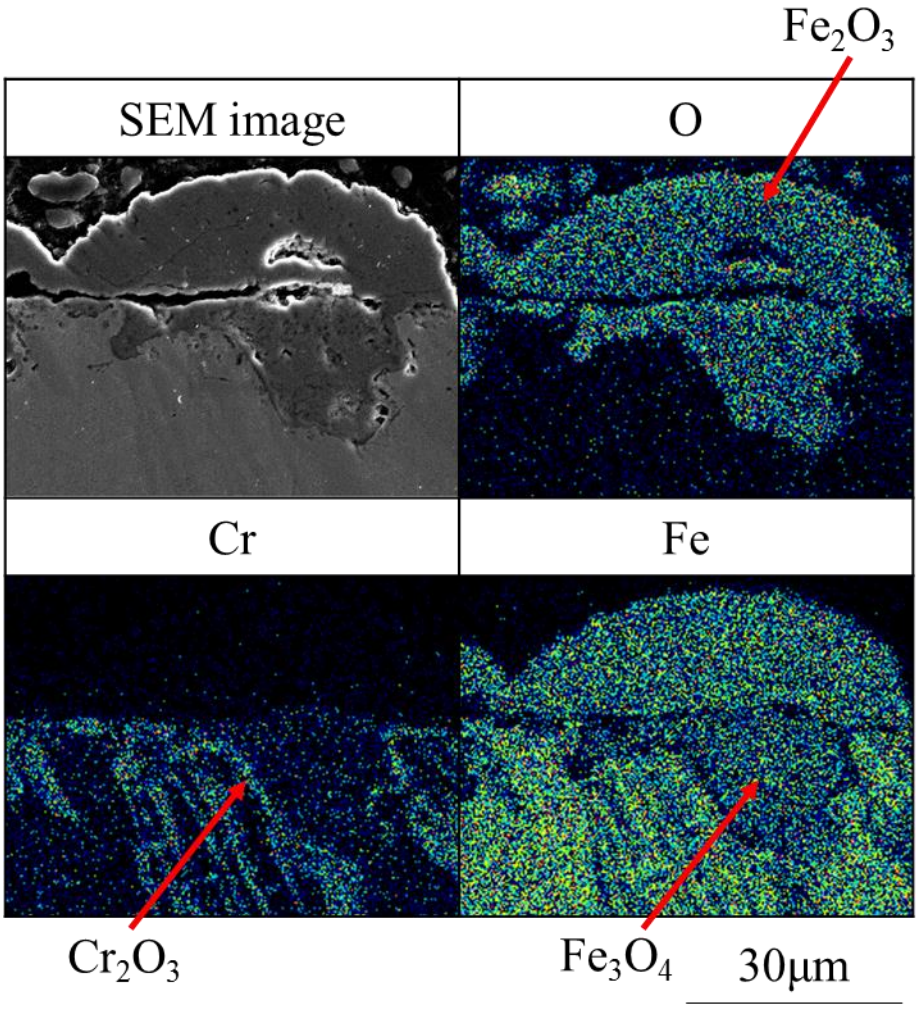


Fig. 4. 18 SEM photograph and elemental mapping.

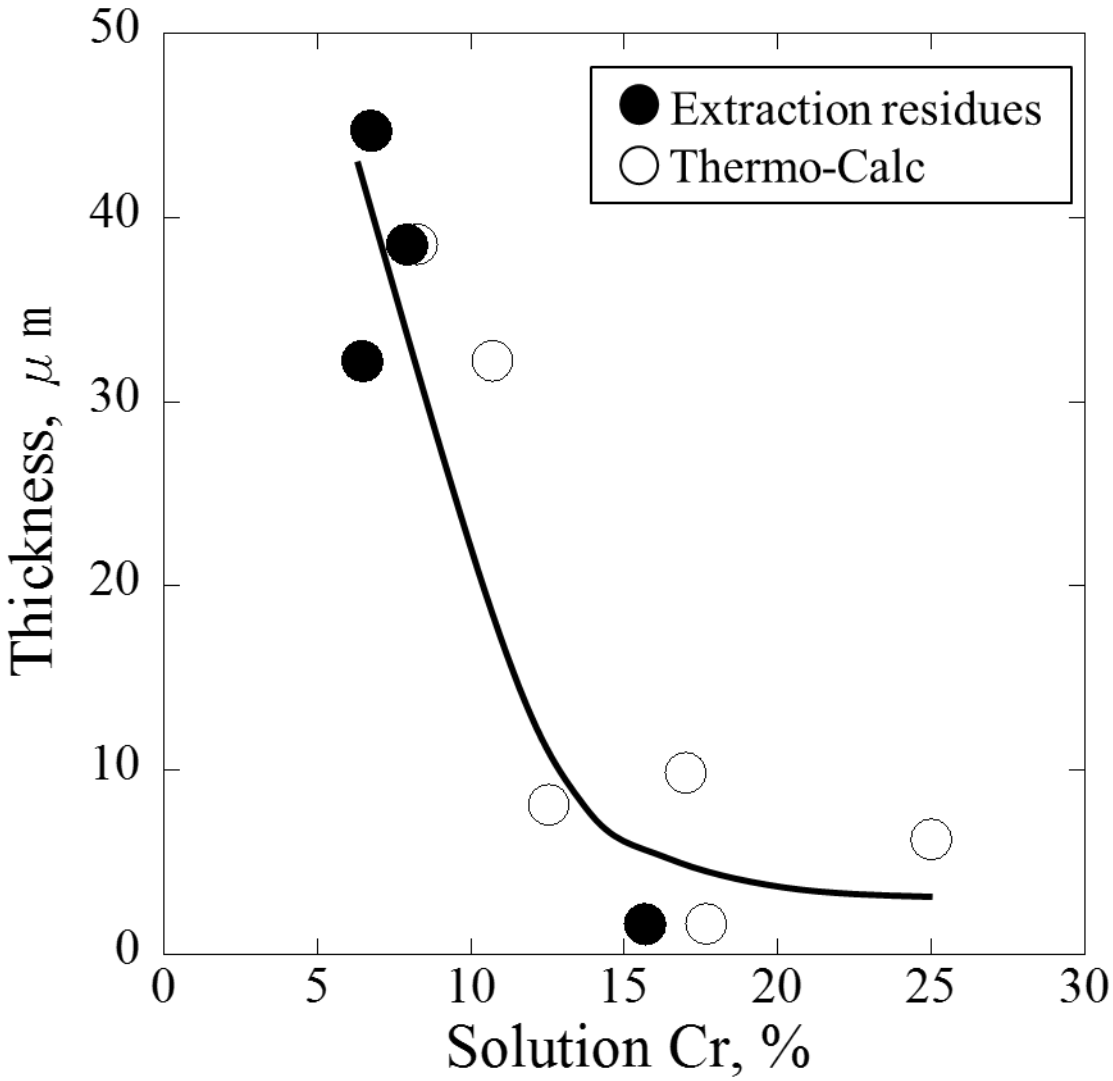


Fig. 4. 19 Relation between Cr content in austenite and depth of oxide layer.

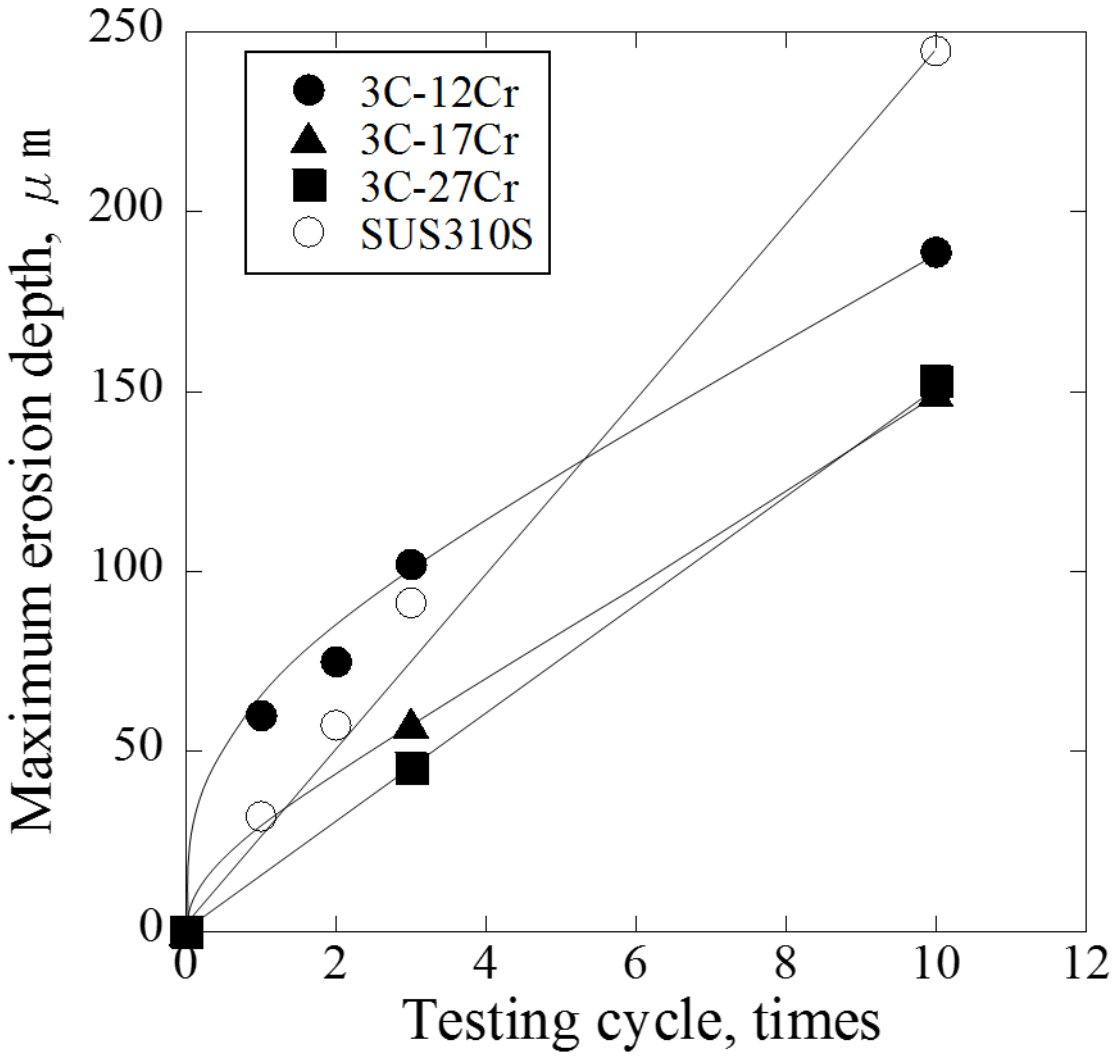


Fig. 4. 20 Rate of maximum erosion depth of high Cr cast iron and SUS310S due to number of testing cycle.

第五章　高クロム鋳鉄の高温エロージョン摩耗試験

第五章　高クロム鋳鉄の高温エロージョン摩耗試験

5. 1　緒言

3 章で提案した新たな摩耗評価方法により高クロム鋳鉄の高温エロージョン摩耗試験を行い，耐摩耗性に影響する材料因子と表層の組織変化を研究した．4 章で得られた知見を基に耐酸化性を考慮して Cr 含有量を 27%として，オーステナイトを安定化するために少量(3%)の Ni を添加した 27Cr-3Ni 鋳鉄をベースとして，C 量を 1.4，2.0，3.0%と変化させた他，N，Mo，W を添加した 8 材質の高クロム鋳鉄(As Cast)を用いた．1.4C-27Cr-3Ni 鋳鉄については熱処理材も試験した．比較材としてバイオマス発電ボイラのエアノズルに使用されているオーステナイトステンレス鋼 SUS310S，高温耐摩耗性が高いといわれ，エアノズルの摩耗対策として肉盛り溶接されている Co 基合金も試験に供した．高クロム鋳鉄などは 1173K においてオーステナイト組織であるが，さらに比較材としてフェライトステンレス鋼 SUS430 も試験に供した．

5. 2　実験方法

5. 2. 1　供試材

高クロム鋳鉄が 9 種類(8 材質の As Cast と 1 材質の熱処理)，オーステナイト系ステンレス鋼 SUS310S，フェライト系ステンレス鋼 SUS430，の供試材に加え炭化物分散 Co 基合金，を加えた 12 種類を試験に供した．

なお，1.4C-27Cr-3Ni 鋳鉄 HT の熱処理は 1223K で 72 時間保持後放冷した．化学成分は Tabe2. 1.(b)の 1.4C-27Cr-3Ni 鋳鉄と同じである．

5. 2. 2　Co 基合金の試験片の試作と特性調査方法

SUS304 の板材にガス溶接で炭化物分散 Co 基合金溶接棒(直径 4.0mm)，酸素-アセチレンガスで溶接 2 層盛りした．溶接後熱処理は 873K で 1 時間保持後放冷した．

溶着層の 2 層目から化学成分分析と高温ビッカース硬さ試験を行った．化学成分は C：2.41，Cr：27.8，W：12.2，Fe：4.4%であった．

5. 2. 3　顕微鏡組織観察

Co 基合金の組織観察には硫酸銅 5 水和物-塩酸-水溶液(マーブル液)を用いて腐

食し光学顕微鏡及び SEM にて観察を行った. 1.4C-27Cr-3Ni 鋳鉄は 2 章の高クロム鋳鉄と同様ビレラ試薬を用いた.

5. 2. 4　高温ビッカース硬さ測定

2 章と同様にして，1.4C-27Cr-3Ni 鋳鉄 HT，SUS310S，SUS430，Co 基合金の 1173K におけるビッカース硬さを荷重で 9.8N で測定した.

5. 2. 5　抽出残渣分析

2 章と同様にして, Co 基合金の炭化物を抽出し XRD にて炭化物組成を同定した.

5. 2. 6　高温エロージョン摩耗試験方法

高温のエロージョン摩耗試験は, 3 章で前述した実験方法で行いレーザ顕微鏡の最大摩耗深さで評価した．また，3C-12Cr 鋳鉄 HT，1.4C-27Cr-3Ni 鋳鉄 As Cast 及び SUS310S について衝突角度を 30，60，90deg.に変化させた試験を行った.

5. 2. 7　摩耗表面及び断面の走査型電子顕微鏡(SEM)観察

試験後の 1.4C-27Cr-3Ni 鋳鉄，3C-27Cr 鋳鉄，SUS310S 及び炭化物分散 Co 基合金溶着金属の摩耗面及び断面組織を走査型電子顕微鏡(SEM)にて観察を行った. 断面の観察は摩耗部中心軸で切断し, 摩耗表面近傍の組織変化を観察した.

5. 2. 8　塑性変形層測定

高クロム鋳鉄, SUS310S 及び Co 基合金について摩耗断面組織を観察し塑性変形層を定量化した．塑性変形層の一例を Fig. 5. 1 に示す．高クロム鋳鉄の代表的な摩耗表層断面の組織は基地内部からアルミナ粒子衝突の影響が無い基地領域, 共晶炭化物にクラックが入り始める領域，オーステナイト相が大きく塑性変形して共晶炭化物が分断された領域，炭化物が粒状に分散した領域，アルミナ粒子に押し潰され舌状突起が薄く延ばされた領域に分けられる．[1)]塑性変形量の定量化は高クロム鋳鉄，Co 基合金は共晶炭化物が破砕し始めている深さとし，ステンレス鋼では結晶粒が変形し始める深さとした．なお，30deg.はリップルマーク状に山谷が形成されており，塑性変形層深さは隆起した山の位置を基準に測定した.

5. 2. 9　摩耗部の断面硬さ分布測定

1.4C-27Cr-3Ni 鋳鉄 As Cast，HT，SUS310S，SUS430，4 種類の摩耗試験片の摩耗部中心軸で 10×10×20mm 程度の大きさに切断し，樹脂埋めした後，平行

出しと鏡面研磨の試料調整した．摩耗最大深さ近傍のマイクロビッカース硬さ分布を荷重 9.8N で測定間隔を表層 20μm から 20μm 間隔で N=3 回室温で測定した平均を求めた．

5. 3. 実験結果

5. 3. 1　組織観察結果

供試材の光学顕微鏡写真を Fig. 5. 2 に示す．1.4C-27Cr-3Ni 鋳鉄 HT は共晶炭化物，二次炭化物とマルテンサイト＋残留オーステナイトからなる．As Cast では共晶炭化物と残留オーステナイト＋マルテンサイトの基地組織であり，HT はマルテンサイトの比率が多い. Fig. 5. 3 に Co 基合金の断面マクロ組織を Fig. 5. 4 に Co 基合金の SEM 像を示す．Co 基合金は 2 種類の共晶炭化物とオーステナイトからなる．

5. 3. 2　高温ビッカース硬さ試験結果

高クロム鋳鉄の硬さは既に 2 章で示したが，Co 基合金は本供試材中最も高温硬さが高く 119HV であった．1.4C-27Cr-3Ni 鋳鉄 HT の高温硬さは 66.4HV と As Cast の硬さ 50.6HV に比較して上昇している．1173K では基地組織がオーステナイトであるため熱処理による二次炭化物の析出により硬くなっていると判断される．

5. 3. 3　抽出残渣分析結果

抽出残渣分析結果より，Co 基合金の炭化物は XRD より，M_7C_3，M_6C と同定された．Fig. 5. 4 の角張った炭化物が M_7C_3，白い共晶の炭化物が M_6C と判断できる．

5. 3. 4　摩耗試験後の外観およびレーザ顕微鏡観察結果

Fig. 5. 5 に摩耗試験後の外観写真，レーザ顕微鏡等高線図を Fig. 5. 6 に断面プロファイルを示す．(他の供試材の試験結果は 3 章，4 章を参照)1.4C-27Cr-3Ni 鋳鉄 HT は As Cast と同じようにリップルマークがみられたが, As Cast より摩耗痕は浅く範囲も狭くみえる．Co 基合金はリップルマークも観察されず摩耗が少ないことがわかる．Co 基合金の外観上摩耗部の色合いがコバルトブルーとなっているのは Co 酸化物の影響もあるが，生成したスケールの厚みが薄いためであり酸化も少ないことがわかる．また，Fig. 5. 7 に 27Cr 系で C 量を変えた供試材

の摩耗断面プロファイルを示す．C 量が増加すると塑性変形は少なく，摩耗深さは浅くなっている．

5. 3. 5　摩耗表面の走査型電子顕微鏡(SEM)観察結果

衝突角度 30deg.における摩耗試験後の代表的な摩耗表面の SEM 像を Fig. 5. 8 に示す．高クロム鋳鉄と SUS310S の摩耗表面を SEM で観察すると波状のリップルマークが明瞭で，舌状突起の先端がちぎれる寸前ではく離せずに残っている様子がみられた．この舌状突起が成長し，はく離することで摩耗が進行している [1)]．クラックや鋭く抉られたような切削摩耗痕は見られないが，高倍率で観察するとアルミナ粒子の衝突により形成された無数のディンプル模様がみられた．Co 基合金は他の材料とは異なり摩耗面はなだらかなすり鉢状になっていて，他の材料で観察された明瞭なリップルマークがみられない．

次に衝突角度を 30，60，90deg.とした 1.4C-27Cr-3Ni 鋳鉄の摩耗表面の SEM 像を Fig. 5. 9 に示す．

30deg.ではリップルは認められるが 60,90deg.では明確ではなくアルミナ粒子の衝突で生じたディンプル模様が認められ，60deg.では楕円，90deg.では真円に近い．

5. 3. 6　摩耗断面の SEM 観察結果

摩耗断面の SEM 像を Fig. 5. 10 に示す. 高クロム鋳鉄の摩耗断面はすべて共晶炭化物分断領域，炭化物粒状化領域，舌上突起領域からなっていた．いずれの試験片にもき裂は認められなかった．また，1.4C-27Cr-3Ni 鋳鉄 HT の摩耗断面の SEM 像を Fig. 5. 11 に示す．先に示した通り，塑性変形層，炭化物粒状化層，舌状突起からなっており，突起部は長く伸びている．

高クロム鋳鉄，SUS310S とも舌状突起部周辺は結晶粒径が観察できないほど微細化していることがわかる．詳細は 6 章で述べる．なお，SUS310S の突起長さは 3C-27Cr 鋳鉄よりも長くなっていた．

Co 基合金は外観やレーザ顕微鏡の断面プロファイルで観たのと同じように変形が少ない，SEM 上段の写真で見る限りでは摩耗面がフラットでほとんど摩耗していないようにみえる．塑性変形層も浅く写真下段をみても炭化物の破砕粒状化はみられない．

次に衝突角度を 30，60，90deg.とした 1.4C-27Cr-3Ni 鋳鉄の摩耗断面の SEM

像を Fig. 5. 12 に示す．摩耗中心部の断面を観察すると，舌状突起に繋がる山の隆起は 30deg.で高く，60deg.では低く，さらに 90deg.になると明確には認められない．表層の炭化物破砕層の厚みは 30deg.で浅く，60，90deg.は同じであった．

5. 3. 7　高温エロージョン摩耗試験結果

また衝突角度 30deg.における各種金属材料の高温エロージョン摩耗深さを高温硬さに対してプロットした結果を Fig. 5. 13(a)に示す．摩耗深さは高温硬さに依存しており SUS430 が最も深く，Co 基合金が最も浅い．

Fig. 5. 13(b)には高クロム鋳鉄のプロットを拡大して示す．Fe-C-Cr 系(低 Cr/C)と Fe-C-Cr-Ni 系(高 Cr/C)でプロットを区分すると摩耗量に相違がみられた．

Fe-C-Cr-Ni 系の C-27Cr-3Ni-X 系のエロージョン摩耗深さを Fig. 5. 14 に示す．C の増加と共に摩耗が減少し，N，W の添加により摩耗が減少した．Mo の効果は見られなかった．また，HT 材は二次炭化物の析出により摩耗が減少した．

高温エロージョン摩耗深さに及ぼす衝突角度の影響を Fig.5. 15 に示す．低角度側で摩耗深さが大きい典型的な延性材料 [2-4] の摩耗特性を示した．1.4C-27Cr-3Ni 鋳鉄は SUS310S より摩耗深さが浅いが，3C-12Cr 鋳鉄は摩耗量が多くなっている．これは 4 章で述べたように 3C-12Cr 鋳鉄の酸化量が多いためである．

5. 3. 8　塑性変形層測定結果

高温硬さと塑性変形層深さの関係を Fig. 5. 16 に示す．前述した最大摩耗深さと同様に高温硬さが上昇するにともない塑性変形層が減少した．高クロム鋳鉄では相関がみられるが，SUS310S はこの傾向から外れ塑性変形層が深くなっていた．

次に, 衝突角度と塑性変形層の関係を Fig. 5. 17 に示す. 塑性変形層の深さは, SUS310S では衝突角度が 30deg.よりも 90deg.の高角度側で深くなる．一方 3C-12Cr 鋳鉄，1.4C-27Cr-3Ni 鋳鉄では 30deg.よりも 60deg.で深くなる傾向は同じであるが，60deg.と 90deg.で同じ深さであった．

サイクル数と塑性変形層の関係を Fig. 5. 18 に示す．3C-12Cr では 1 サイクル目から塑性変形が 100 μm 程度までみられるがその後の変化が少ない．SUS310S の塑性変形深さは 3 サイクル目まで直線的に増加するがその後の変化が少なく，2~3 サイクルで 3C-12Cr よりも深くなっている．

これら高クロム鋳鉄と SUS310S の挙動の違いは共晶炭化物の効果と考えられる．

5. 3. 9　摩耗部の断面硬さ分布測定結果

1.4C-27Cr-3Ni 鋳鉄 As Cast，HT とステンレス鋼(SUS310S，SUS430)との断面硬さ分布測定結果を Fig. 5. 19 に示す．1.4C-27Cr-3Ni 鋳鉄 As Cast と HT を比較すると，As Cast では内部硬さ 350HV から表層 500~600HV へ硬さの上昇がみられたが，HT は内部がマルテンサイト組織であるため 500HV と硬く，摩耗直下では 400HV まで軟化していた．γ相である SUS310S では内部の硬さ 190HV に対し摩耗面直下の硬さが 300~350HV とσ相に起因して硬化していた．α相である SUS430 では内部の硬さ 190HV に対し摩耗面直下の硬さが 140~185HV と少し軟化していた．

なお，いずれの試験片とも再結晶しており，室温のエロージョン試験で観察される加工硬化層は認められなかった．

5. 4　考察

5. 4. 1　高クロム鋳鉄の摩耗形態

高クロム鋳鉄は，粗大で硬い共晶炭化物量が多いため，摩耗形態は，脆性材料特有の高角度側で摩耗量が最大を示す破壊摩耗に属すると予測されたが，1173K におけるエロージョン摩耗特性は低角度側で摩耗が大きいせん断変形摩耗形態を示した．この摩耗形態は延性の高いステンレス鋼における清水らの研究成果[5, 6]と同一であった．なおいずれの試験片，試験条件でもクラックは全く観察されなかった．

5. 4 .2　エロージョン摩耗への炭化物の影響

エロージョン摩耗は基本的に高温硬さに依存していることを示したが，Fig. 5. 13(b)に示すように Fe-C-Cr 系(低 Cr/C)と Fe-C-Cr-Ni 系(高 Cr/C)でプロットを区分すると摩耗量に Fe-C-Cr 系と Fe-C-Cr-Ni 系で相違がみられた．このデータを初晶オーステナイト量と摩耗深さの関係に整理しなおすと Fig. 5. 20 に示すように Fe-C-Cr 系と Fe-C-Cr-Ni 系の摩耗量の差異は初晶オーステナイトに起因すると考えられる．つまり共晶炭化物量も高温エロージョン摩耗の抑制に寄与していると判断される．

Co 基合金は M_7C_3 の他に M_6C 炭化物が晶出しており，この M_6C 炭化物も耐摩耗性に寄与していると考えられる．

5. 4 .3　塑性変形層

塑性変形はせん断変形摩耗の初期段階であり，高温硬さの上昇にともない変形量が減少していた．高クロム鋳鉄は共晶炭化物が塑性変形の抵抗となるため SUS310S よりも変形量が少なくなったと考えられる．表層部では大きなせん断により共晶炭化物が破砕，粒状化すると共に基地組織の結晶粒微細化により，本来，低延性である鋳鉄の延性が改善するため，破断が起き難くなり摩耗が抑えられていると推察される．Co 基合金はせん断歪が少なく，塑性変形層が浅く，炭化物の破砕・粒状化がみられない．高温硬さと M_7C_3 炭化物の他，M_6C 炭化物が約 10%程度認められ，M_6C 炭化物の高い硬さと丸い形状によってエロージョン摩耗が少なかったと考えられる．

Fig. 5. 21 に高クロム鋳鉄のエロージョン摩耗のメカニズムの概略図を示す．試験片表面はアルミナ粒子の衝突により塑性変形を受け，舌状の突起が著しく薄く長く伸び大変形を生じていた．高クロム鋳鉄の高温エロージョン摩耗は共晶炭化物の粒状化とオーステナイト結晶の微細化によって摩耗面の延性が高くなるので，摩耗形態が延性的な挙動を示すと考えた．

以上を総合すると，高温硬さが高くなるとせん断ひずみ量が低減して，その結果，塑性変形層も減少する．このひずみ量，変形層の低減によりエロージョン摩耗が減少していると推察される．

5. 4. 4　高クロム鋳鉄の材質選定

試験した高クロム鋳鉄の中で耐摩耗性に優れた材質は次の通りである．

(1) Fe-3%C-Cr 系：22Cr と 27Cr の熱処理材

(2) Fe-C-27%Cr-3%Ni 系：3%C の As Cast 材および 1.4%C の熱処理材

この中で 1.4%C-27%Cr-3%Ni 鋳鉄は

・共晶炭化物が相対的に少ないため，延性，靭性に優れる

・高クロム鋳鉄の中では最もオーステナイトが安定である

・高クロム鋳鉄の中では最も固溶 Cr 量が多い

・低 C 量であるため溶接施工が比較的容易である，

との理由により，実機試験材として選定した．

さらに，1.4%C-27%Cr-3%Ni 鋳鉄は Cr/C 比が 18 であり，従来から耐摩耗材料として適用されている高クロム鋳鉄の Cr/C 比 6～10 の範疇から，大きく外れた合金が適していることを見出した.

5.5　結言

3 章で提案した新たな摩耗評価方法により各種金属材料の高温エロージョン摩耗試験を行い，高温エロージョン摩耗面及び断面組織を詳細に観察し，摩耗深さに影響する材料因子の研究と摩耗による組織変化を詳細に検討した結果，次のような知見を得た.

1) 1173K におけるエロージョン摩耗の摩耗形態は，高角度側で摩耗量が最大を示す破壊摩耗とはならず低角度側で摩耗が大きいせん断変形摩耗形態を示した.

2) 高温硬さが上昇するほどせん断塑性変形層深さは減少し，その結果，エロージョン摩耗は少なくなっていた．実験した材料の中で高温硬さの最も高い Co 基合金の耐エロージョン摩耗性が最も優れていた.

3) 高クロム鋳鉄について比較すると，共晶炭化物の多いほうがエロージョン摩耗は少ない．エロージョン摩耗以外の特性も考慮してエアノズルの実機試験材として 1.4%C-27%Cr-3%Ni 鋳鉄を選定した.

4) 高クロム鋳鉄の摩耗表面は大きなせん断歪により共晶炭化物が破砕・粒状化するとともに組織が微細化していた.

5) Co 基合金の表層組織変化は高クロム鋳鉄と同一であるが，高温硬さが高いため，せん断変形層深さは浅い．ステンレス鋼は 3 章で記述したように，せん断ひずみにより誘起析出した σ 相が耐摩耗性を改善していると考えられる.

参考文献

1) 小奈浩太郎，清水一道，楠本賢太：鋳造工学 88(2016)270.

2) I. Finnie：Wear3(1960)87.

3) G.P. Tilly：Wear14(1969)63.

4) J. G. A. Bitter：Wear6(1963)169.

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

6) K. Shimizu, Y. Xinba and S. Araya: Wear 271 (2011) 1357.

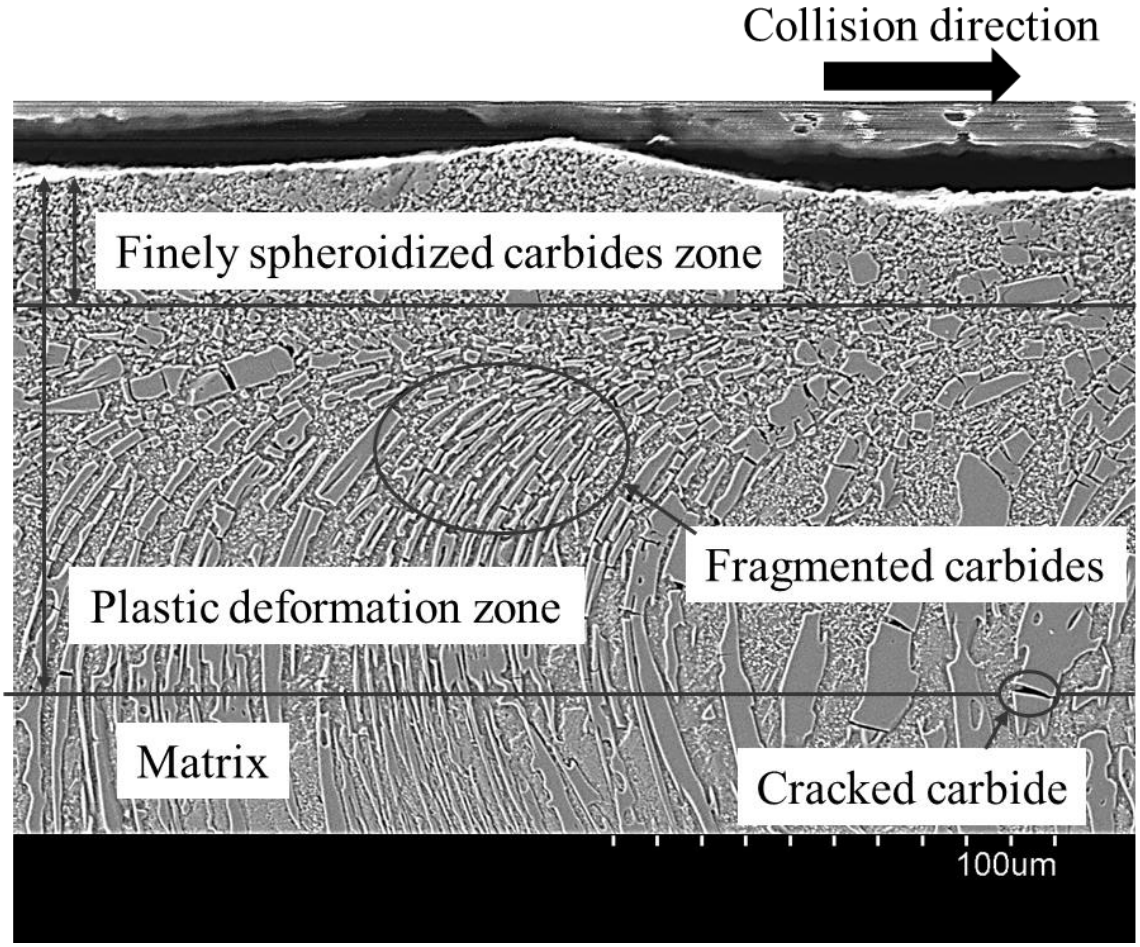


Fig. 5. 1 SEM image of 3C-27Cr at 1173K.

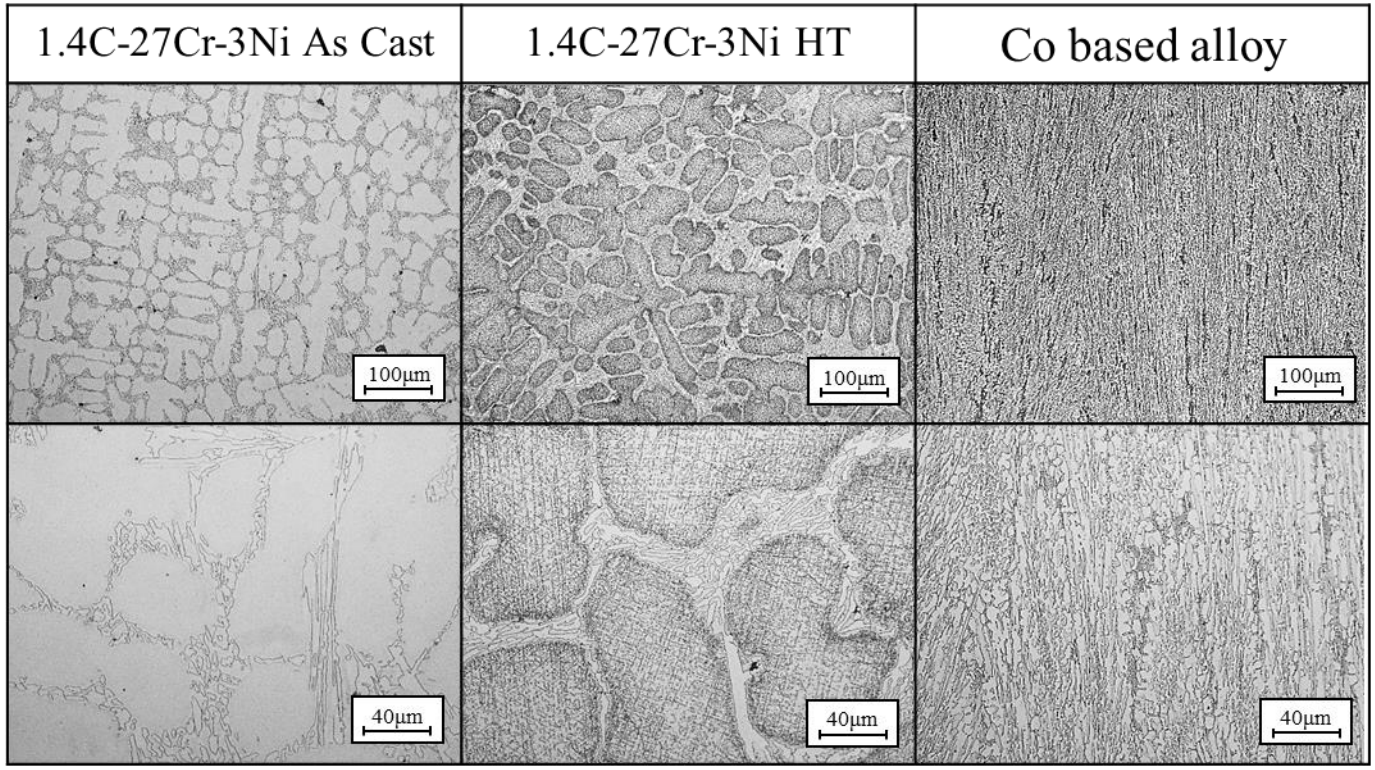


Fig. 5. 2 Optical microscope of high Cr cast iron and Co based alloy.

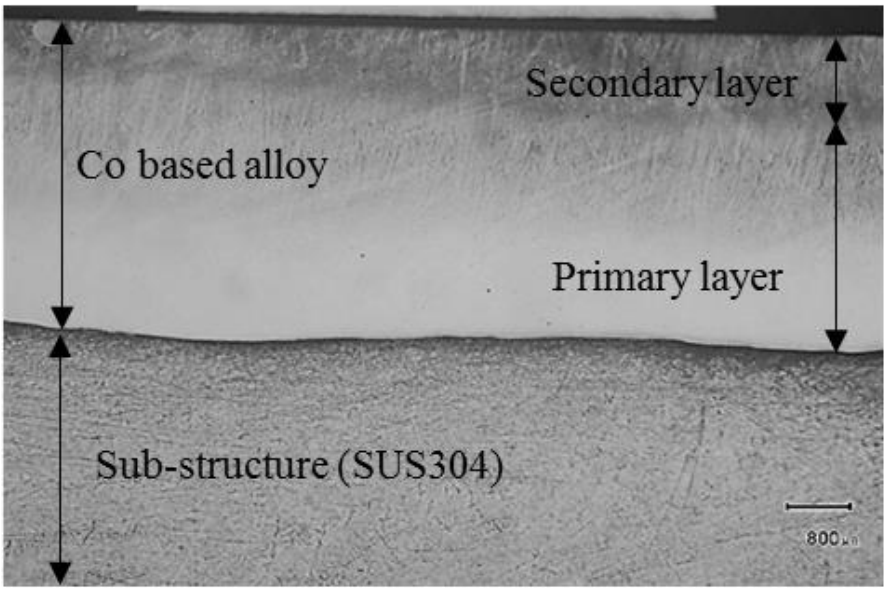


Fig. 5. 3 Observation of macro structure. (Co based alloy)

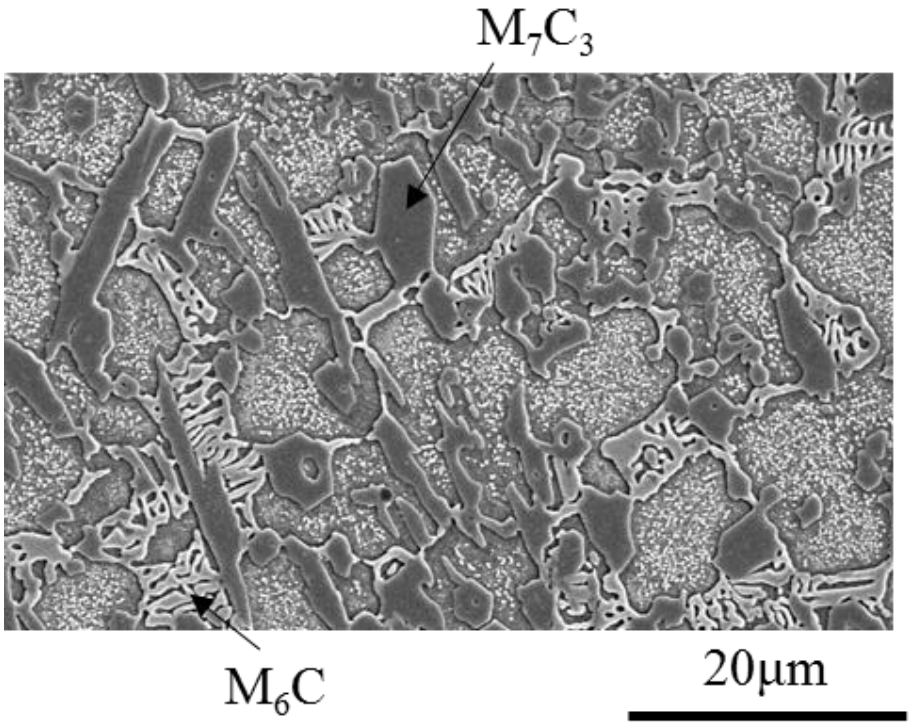


Fig. 5. 4 SEM image. (Co based alloy)

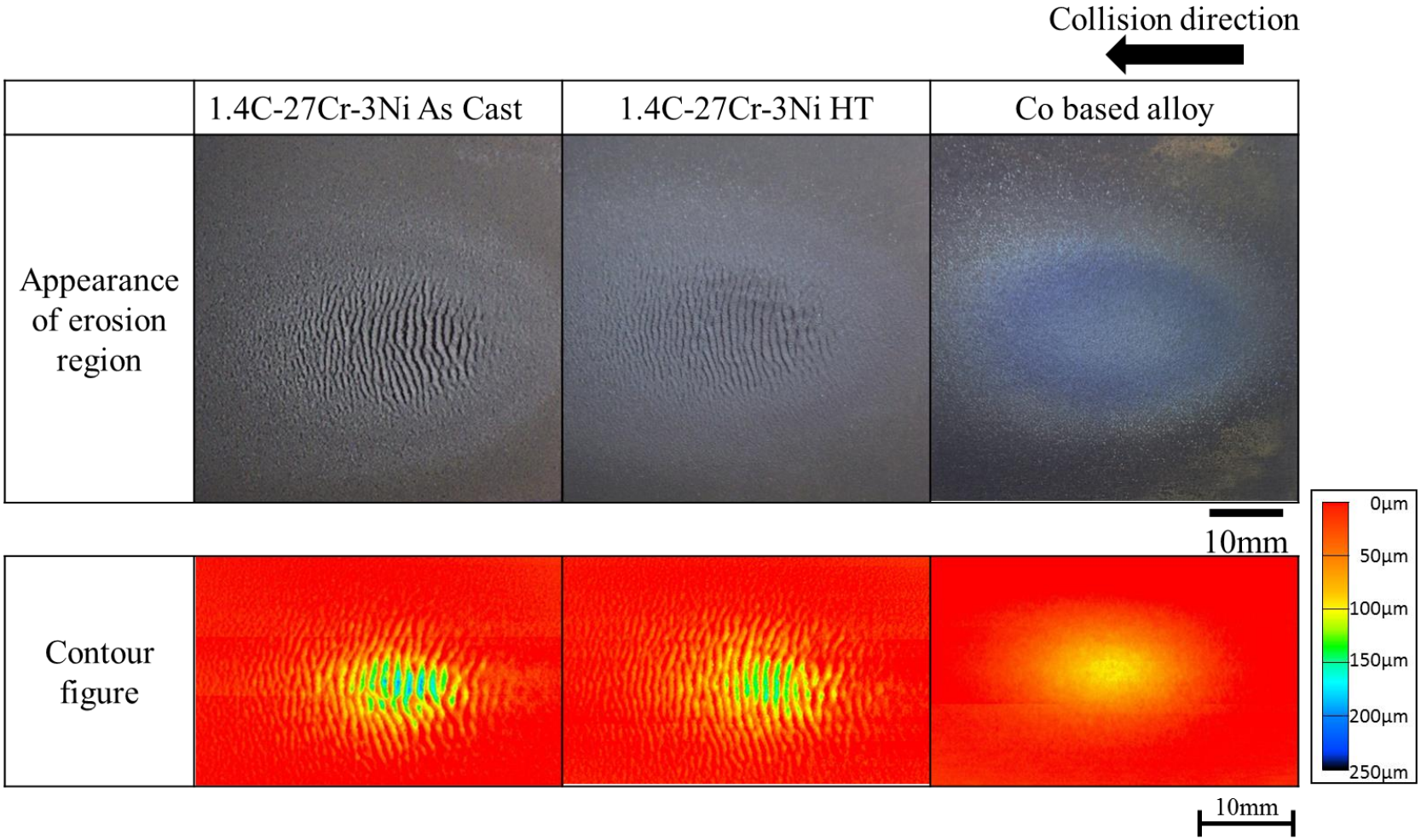


Fig. 5. 5 Contour figure by laser microscope.

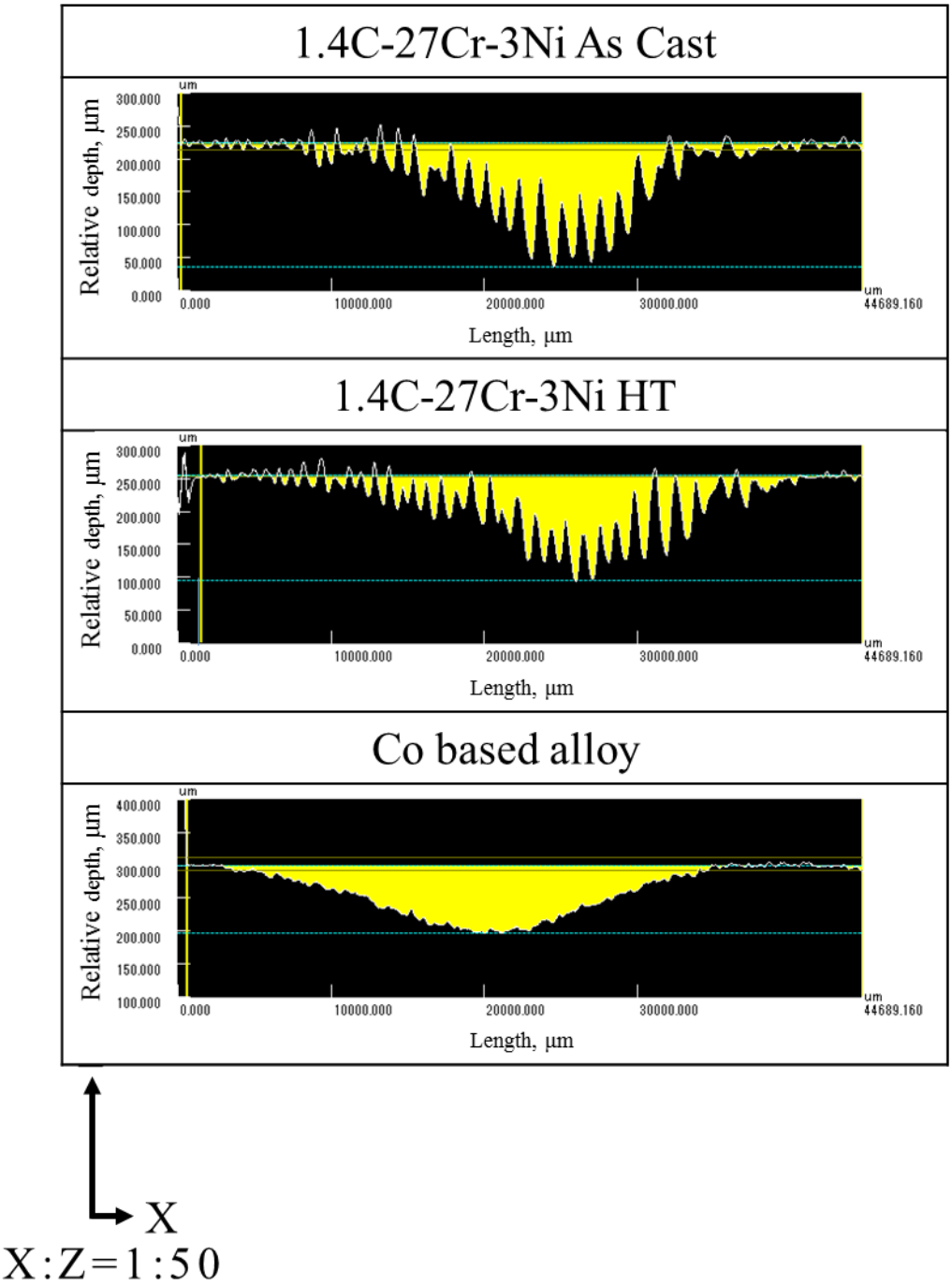
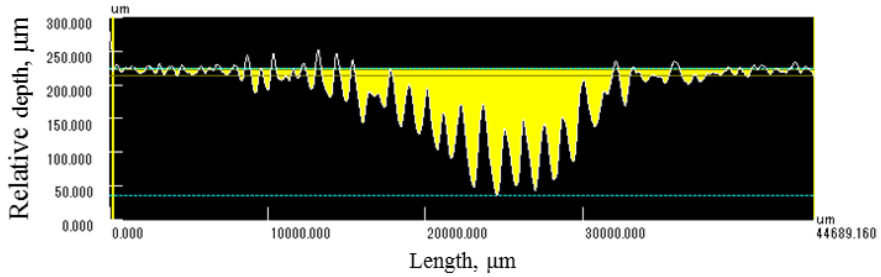
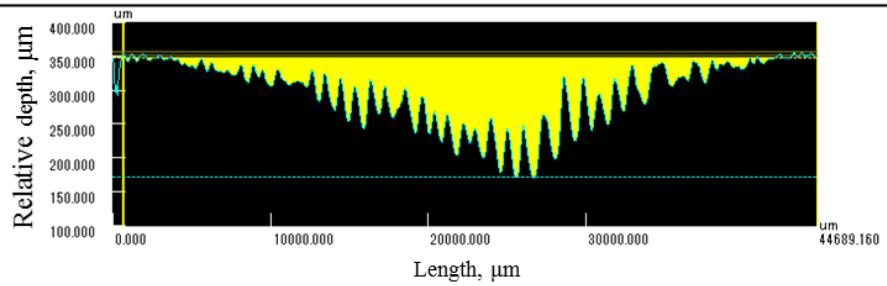
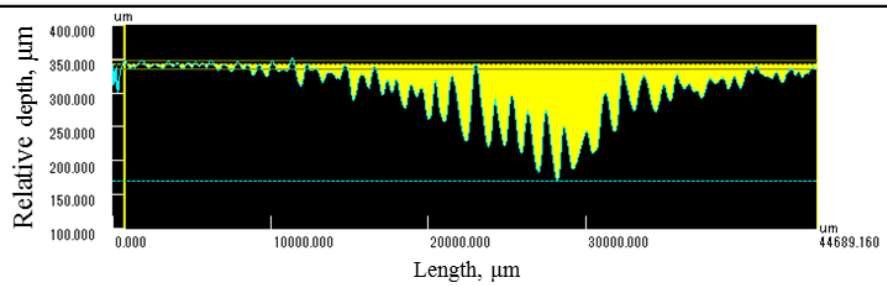
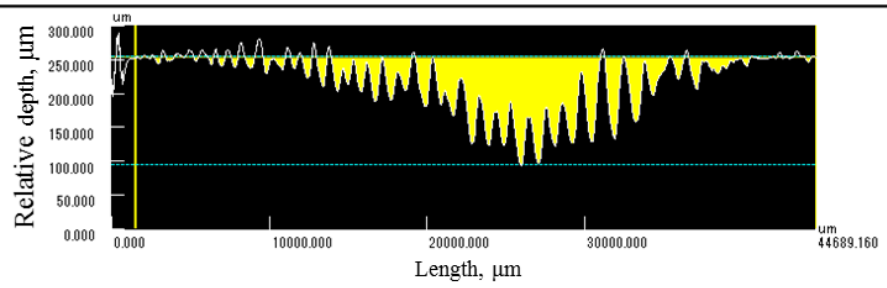
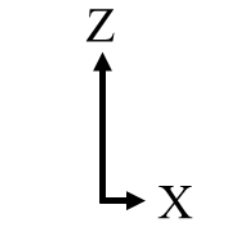


Fig. 5. 6 Cross-sectional profile.

Fe-C-Cr-Ni

1.4C-27Cr-3Ni (As Cast)	
2C-27Cr-3Ni (As Cast)	
3C-27Cr-3Ni (As Cast)	
1.4C-27Cr-3Ni (HT)	



X:Z=1:50

Fig. 5. 7 Cross-sectional profile. (Fe-C-Cr-Ni)

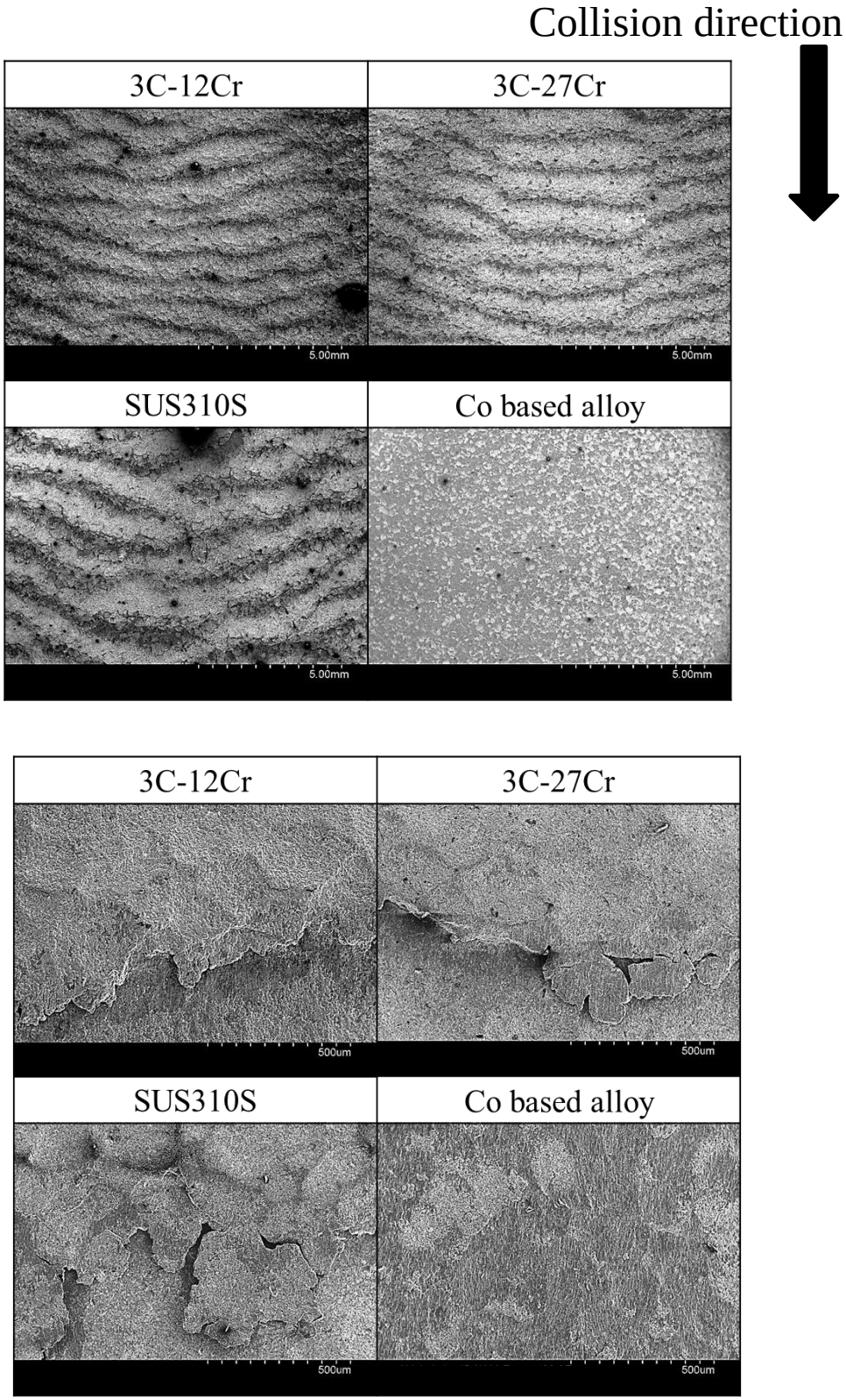


Fig. 5. 8 Surface SEM observation after erosive wear test at 1173K.

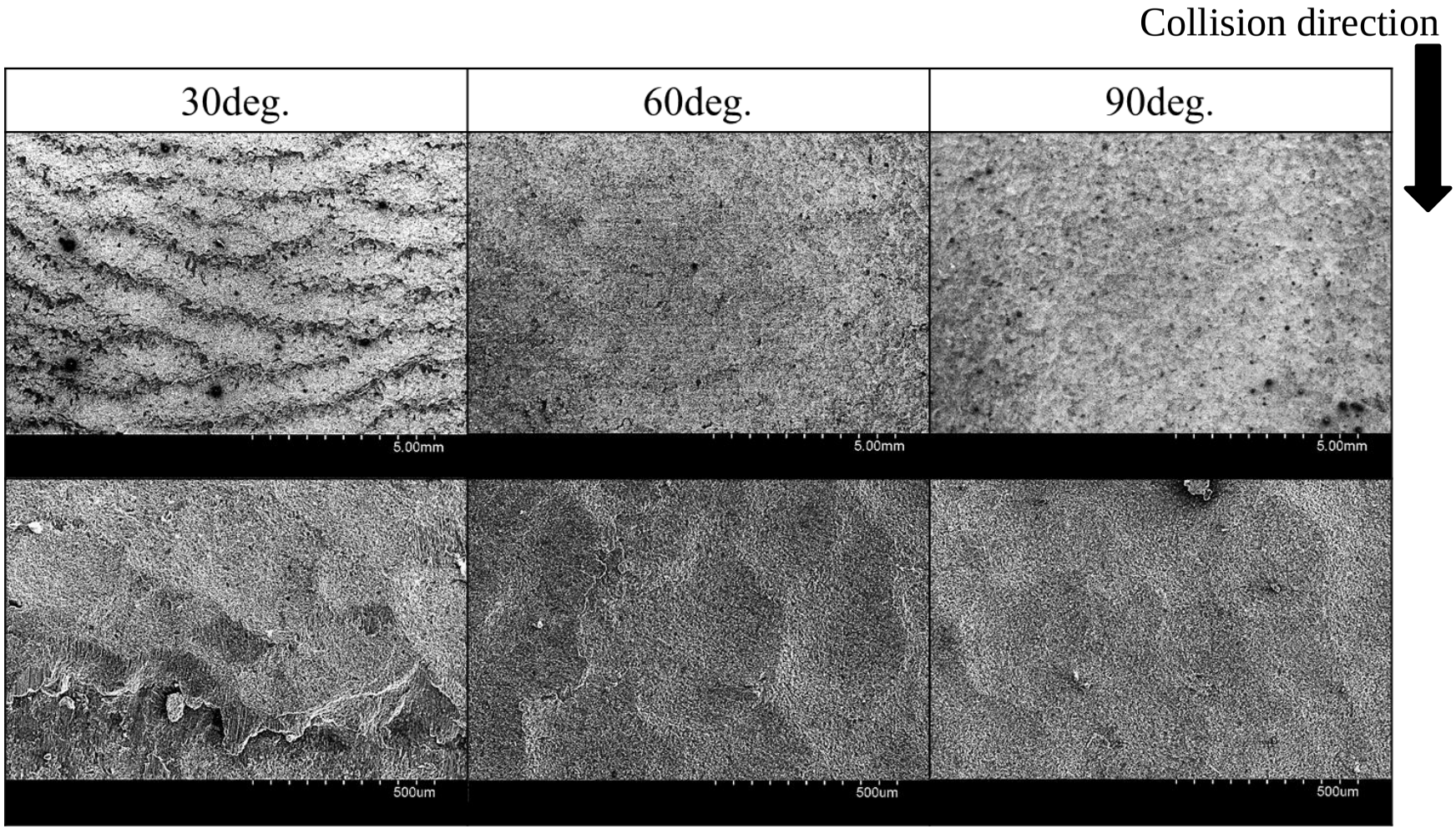


Fig. 5. 9 Effect of erosion angle on surface figure observed by SEM. (1.4C-27Cr-3Ni)

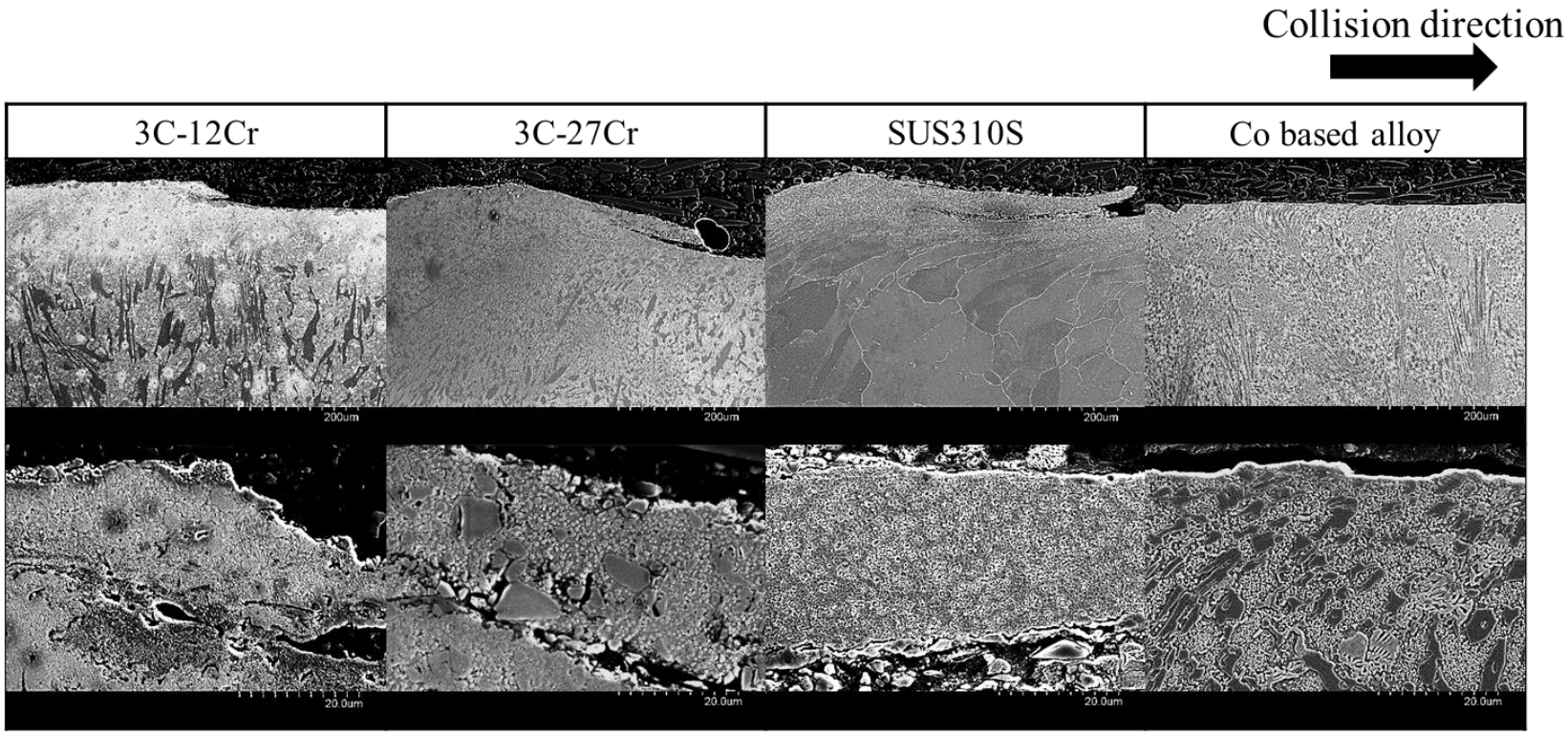


Fig. 5. 10 SEM images (cross section) of close to surface, upper: low magnification, lower: high magnification. (3C-12Cr, 3C-27Cr, SUS310S, Co based alloy)

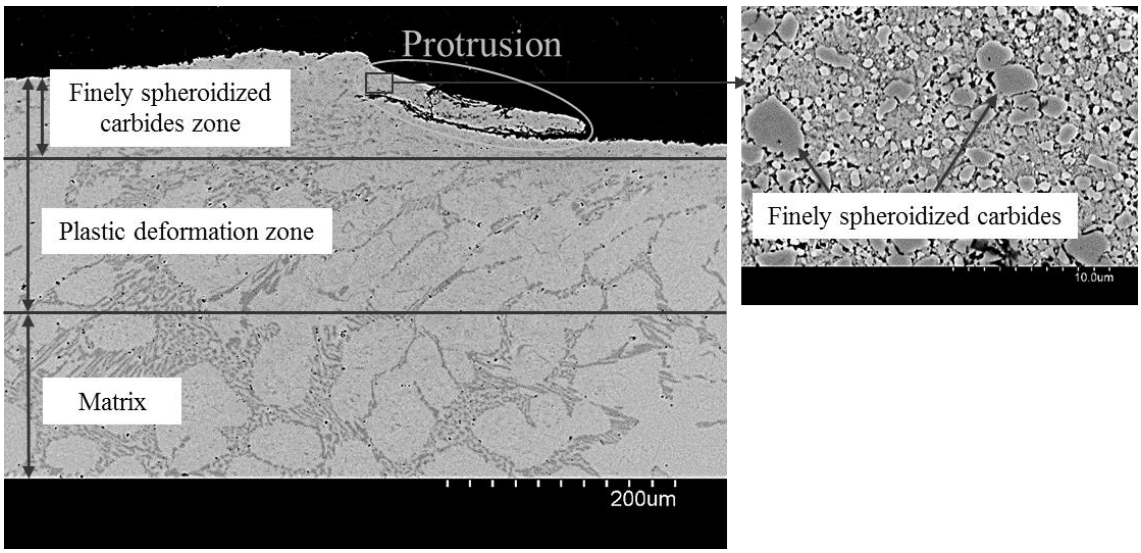


Fig. 5. 11 SEM images (cross section) of close to surface. (1.4C-27Cr-3Ni HT)

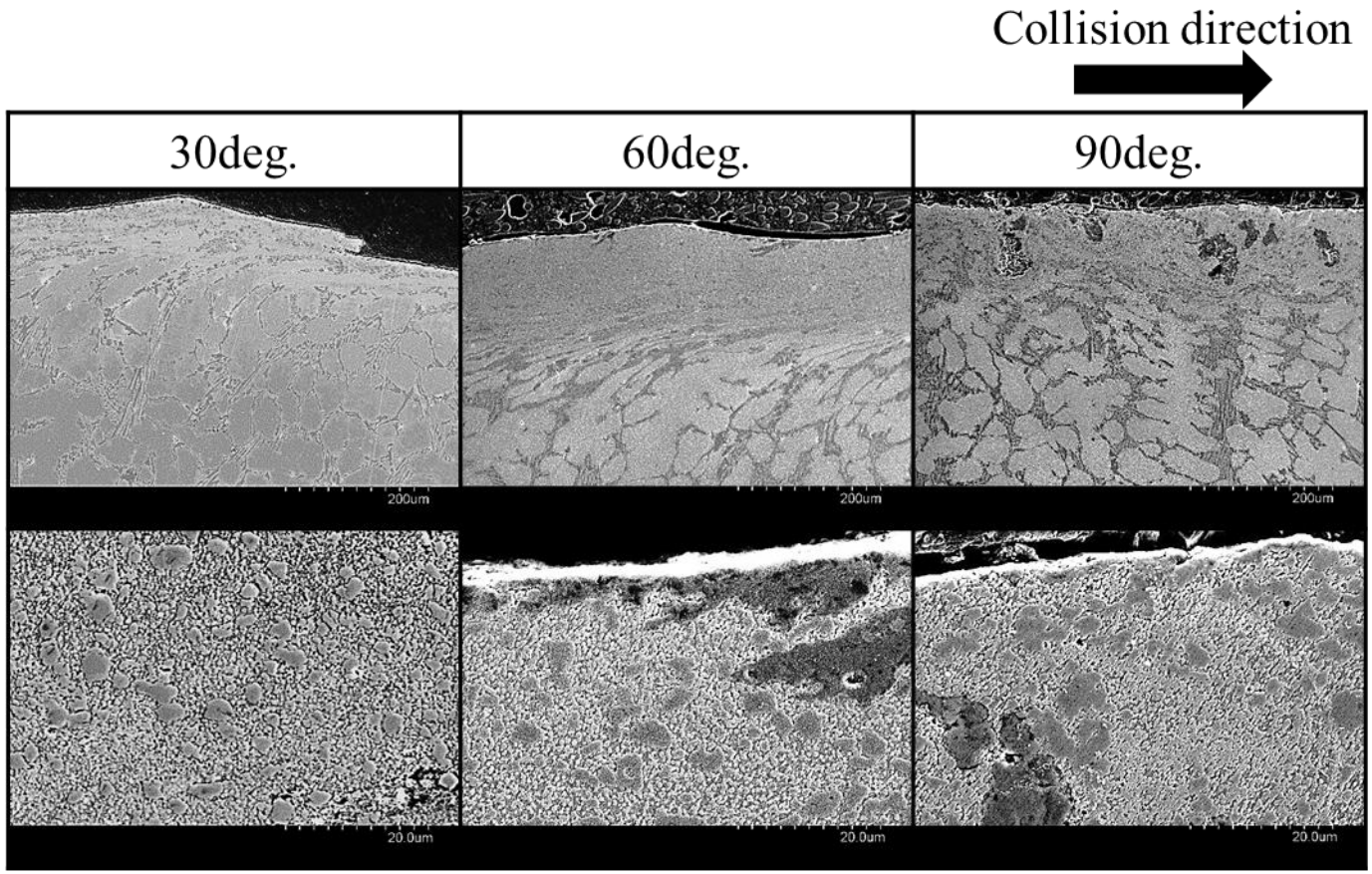


Fig. 5. 12 Effect of erosion angle on deformed protrusion by SEM,

upper: low magnification, lower: high magnification. (1.4C-27Cr-3Ni)

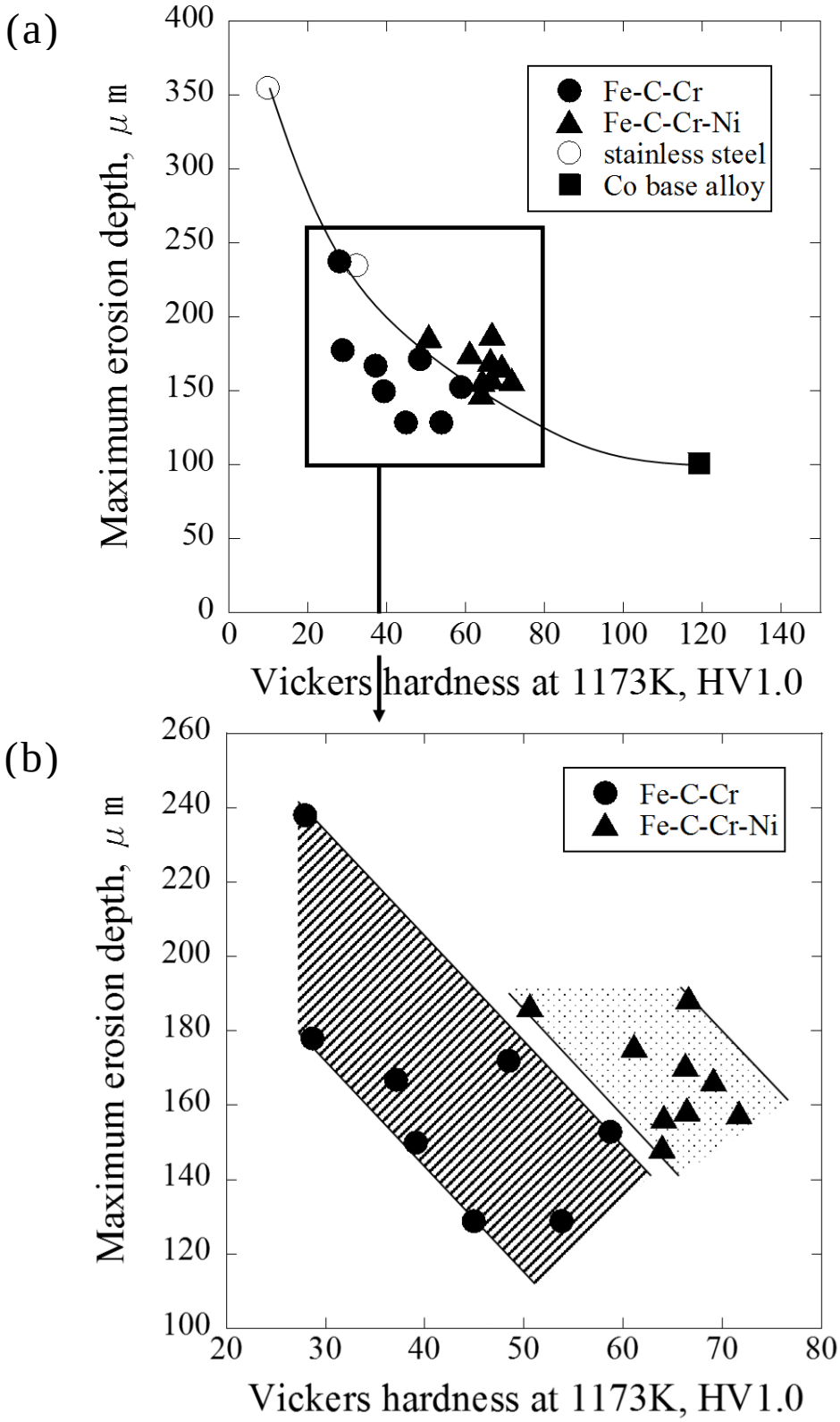


Fig. 5. 13 Relation between high temperature hardness and maximum erosion depth.

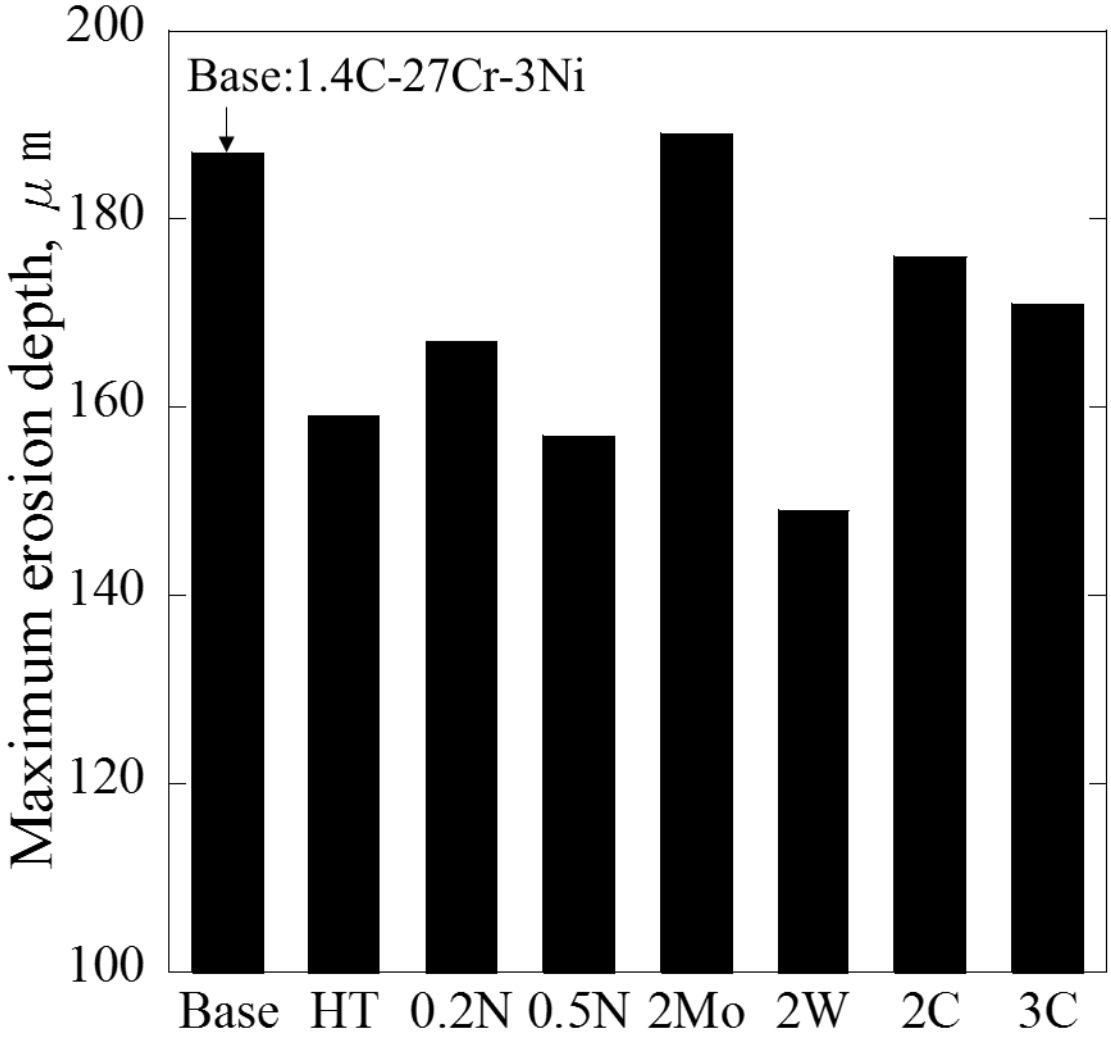


Fig. 5. 14 Result of various high temperature erosion tests.

(Maximum erosion depth)

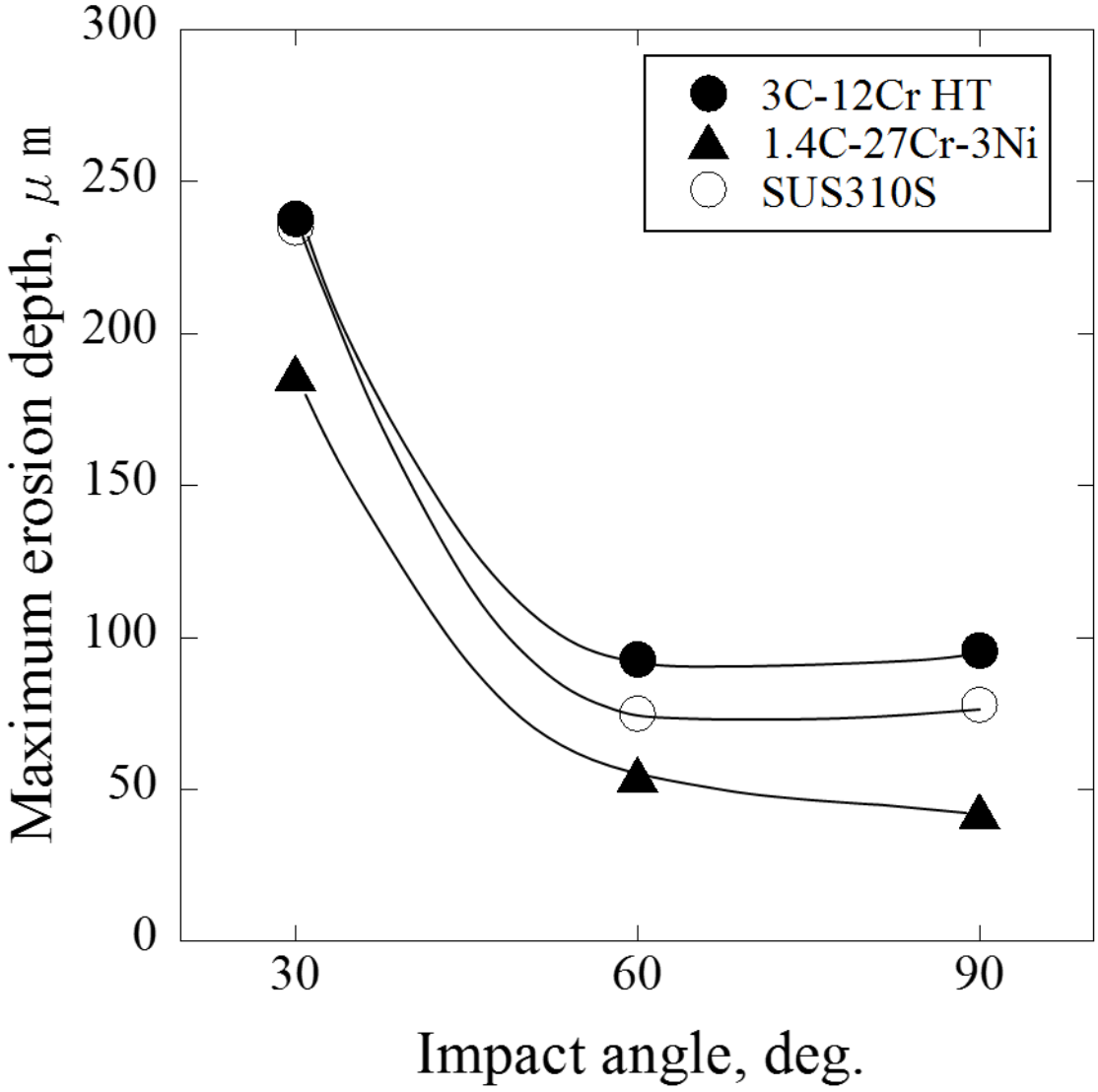


Fig. 5. 15 Relation between maximum erosion depth and impact angle.

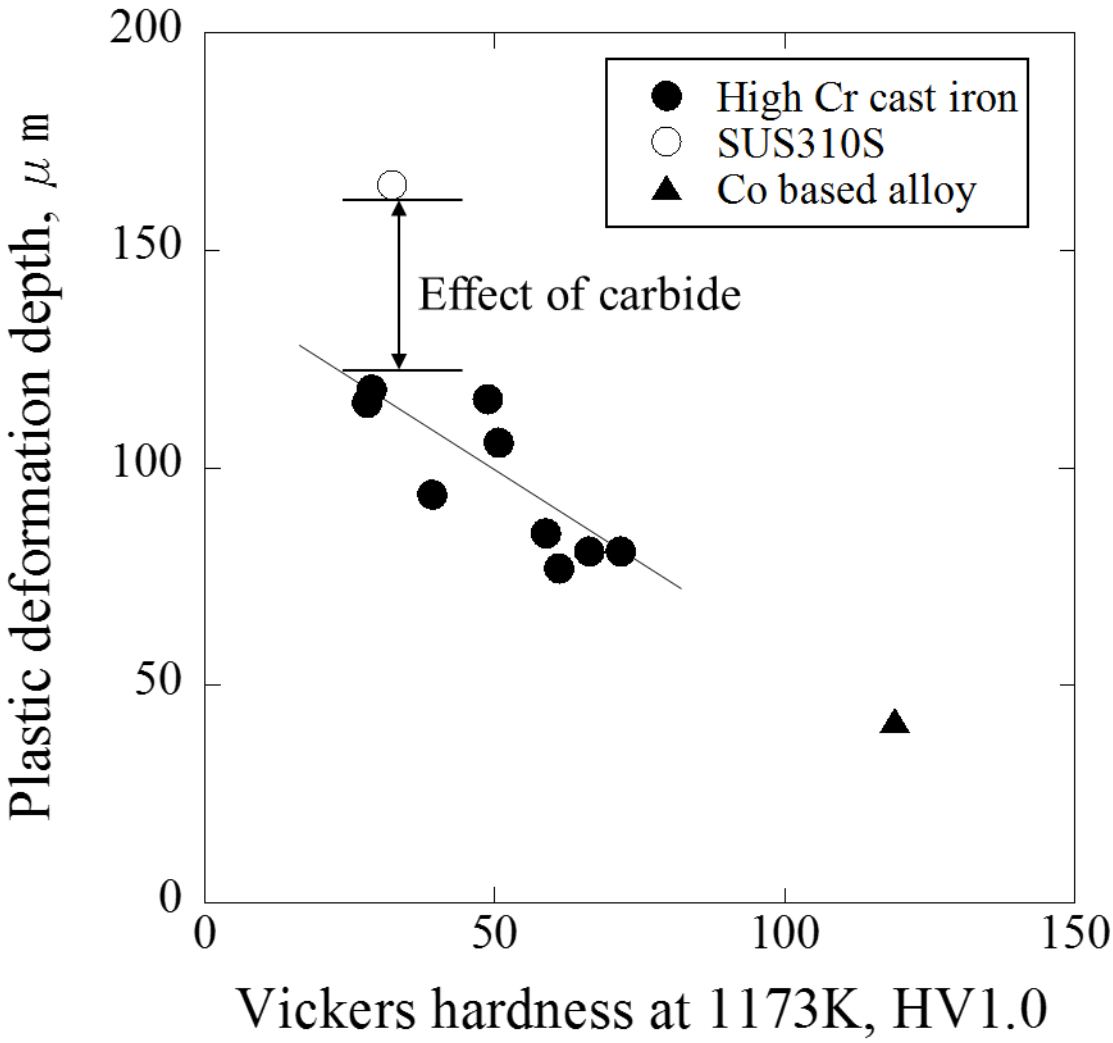


Fig. 5. 16 Relation between high temperature hardness and plastic deformation depth.

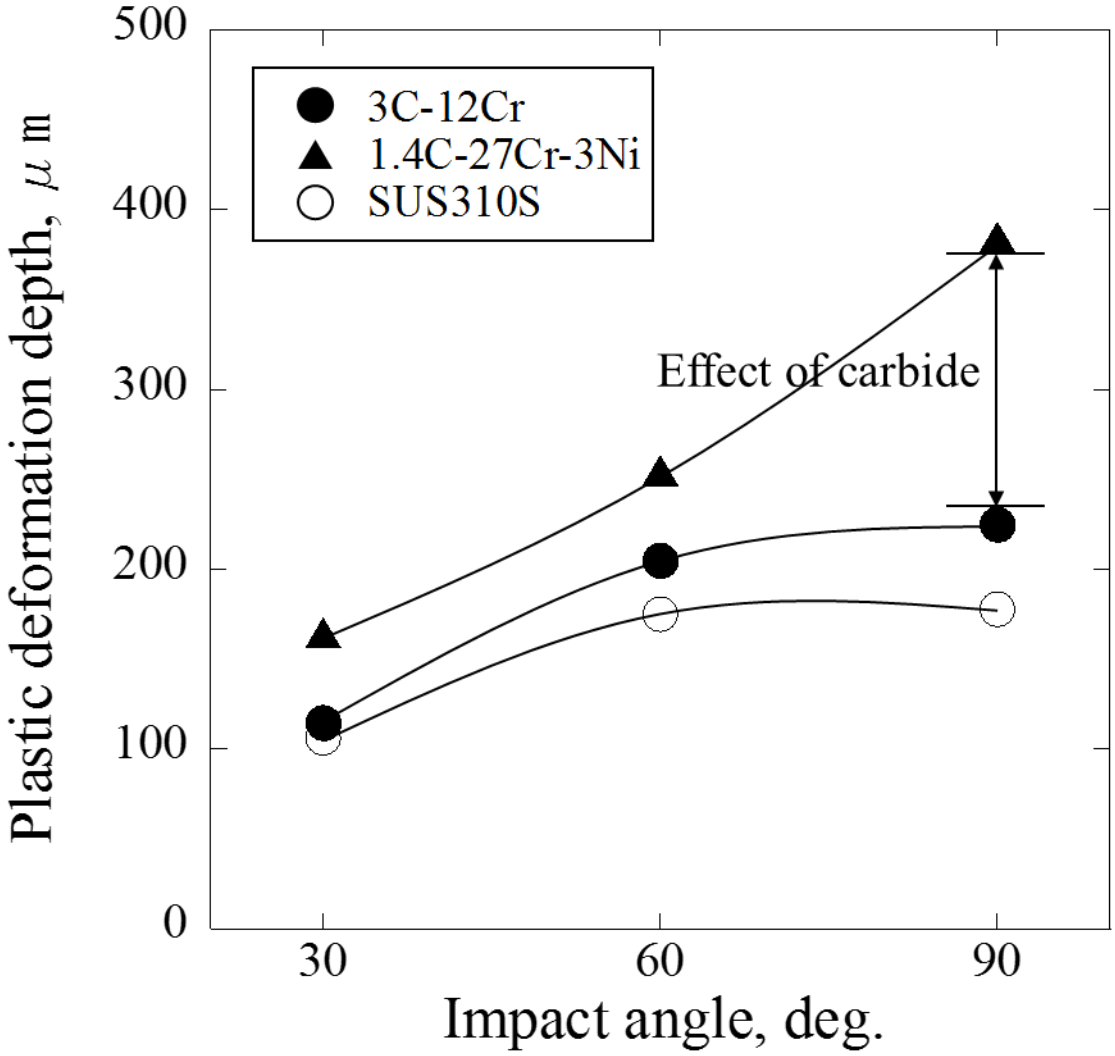


Fig. 5. 17 Relation between impact angle and plastic deformation depth.

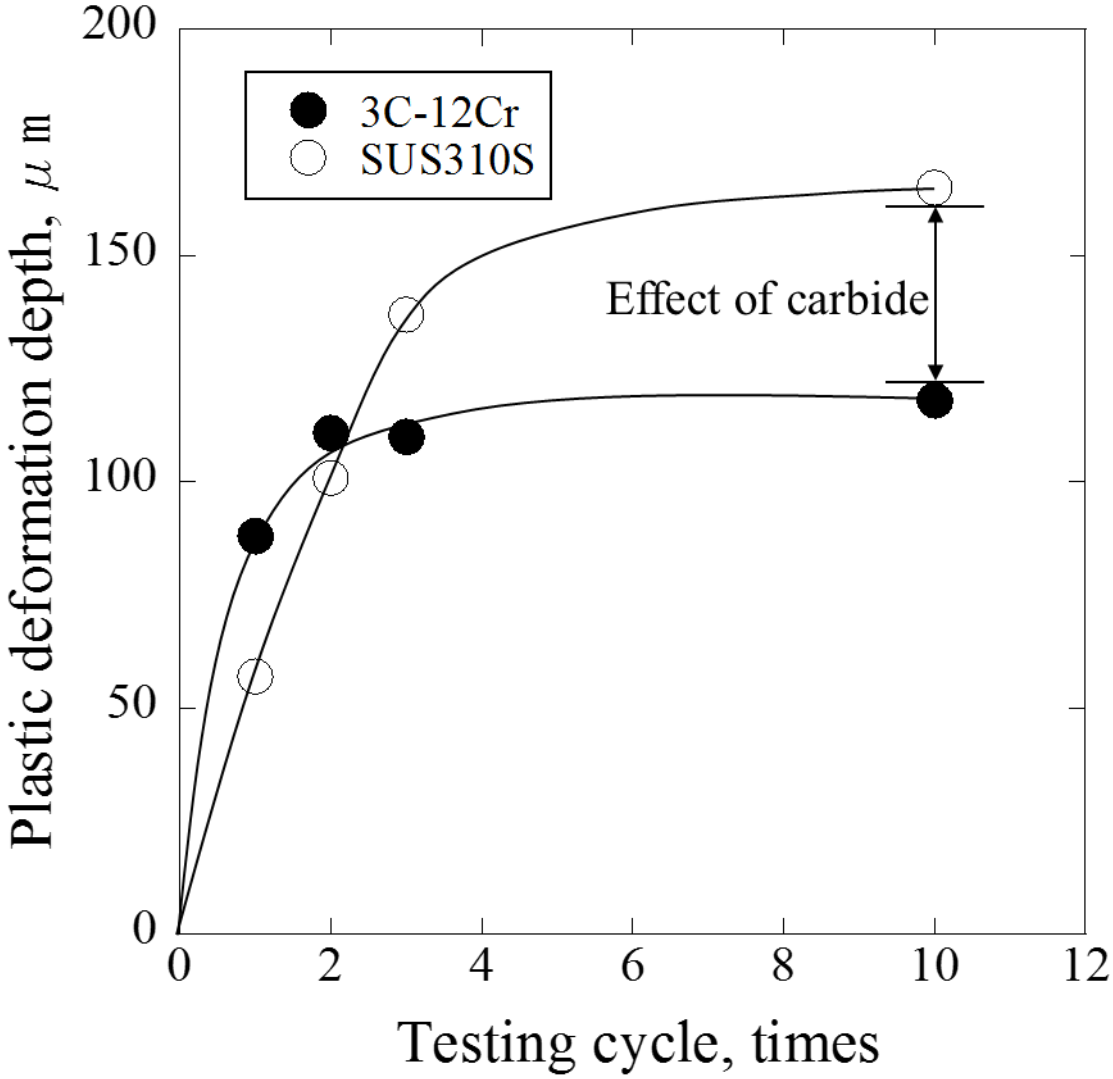


Fig. 5. 18 Relation between testing cycle and plastic deformation depth.

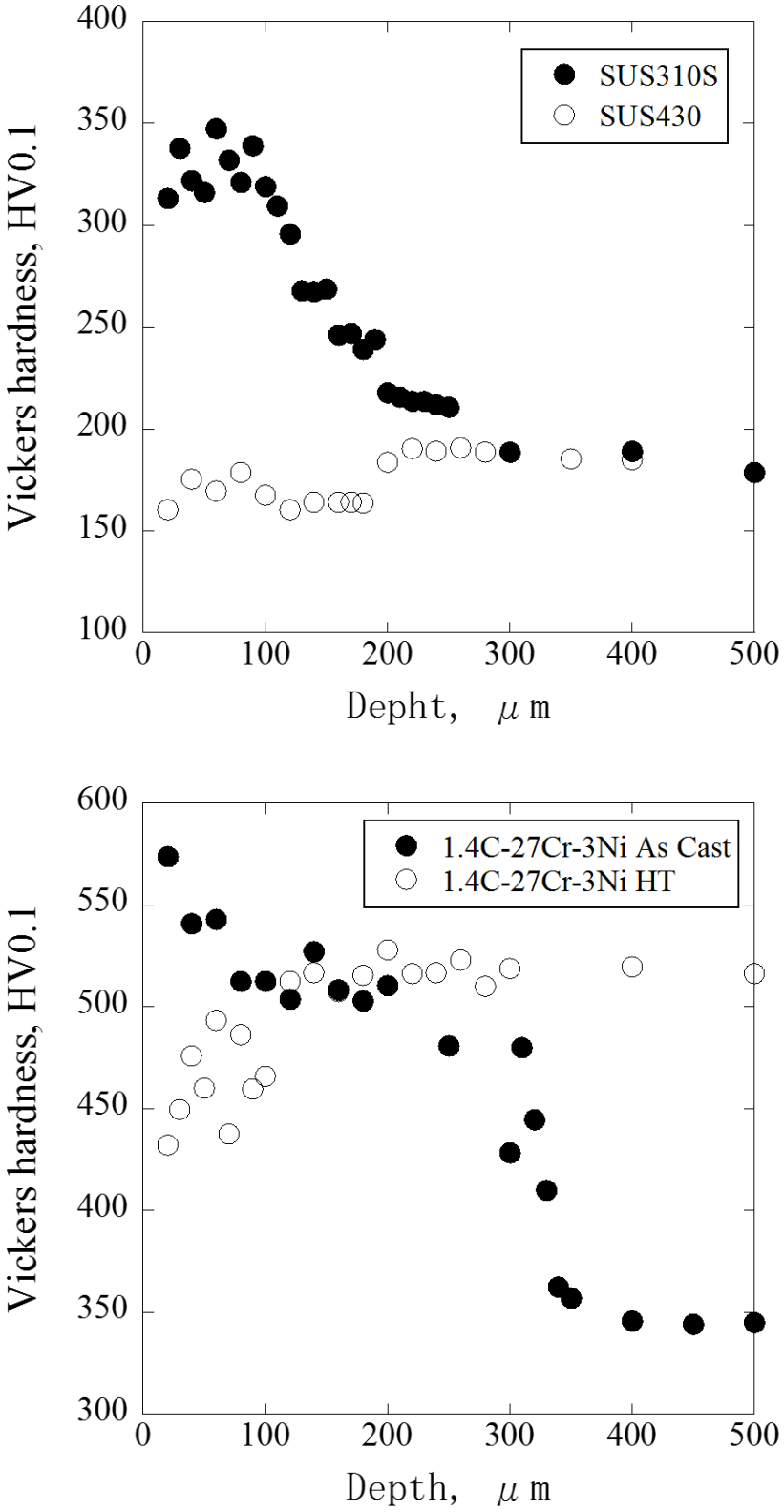


Fig. 5. 19 Change in cross-sectional hardness after erosion test at room temperature.

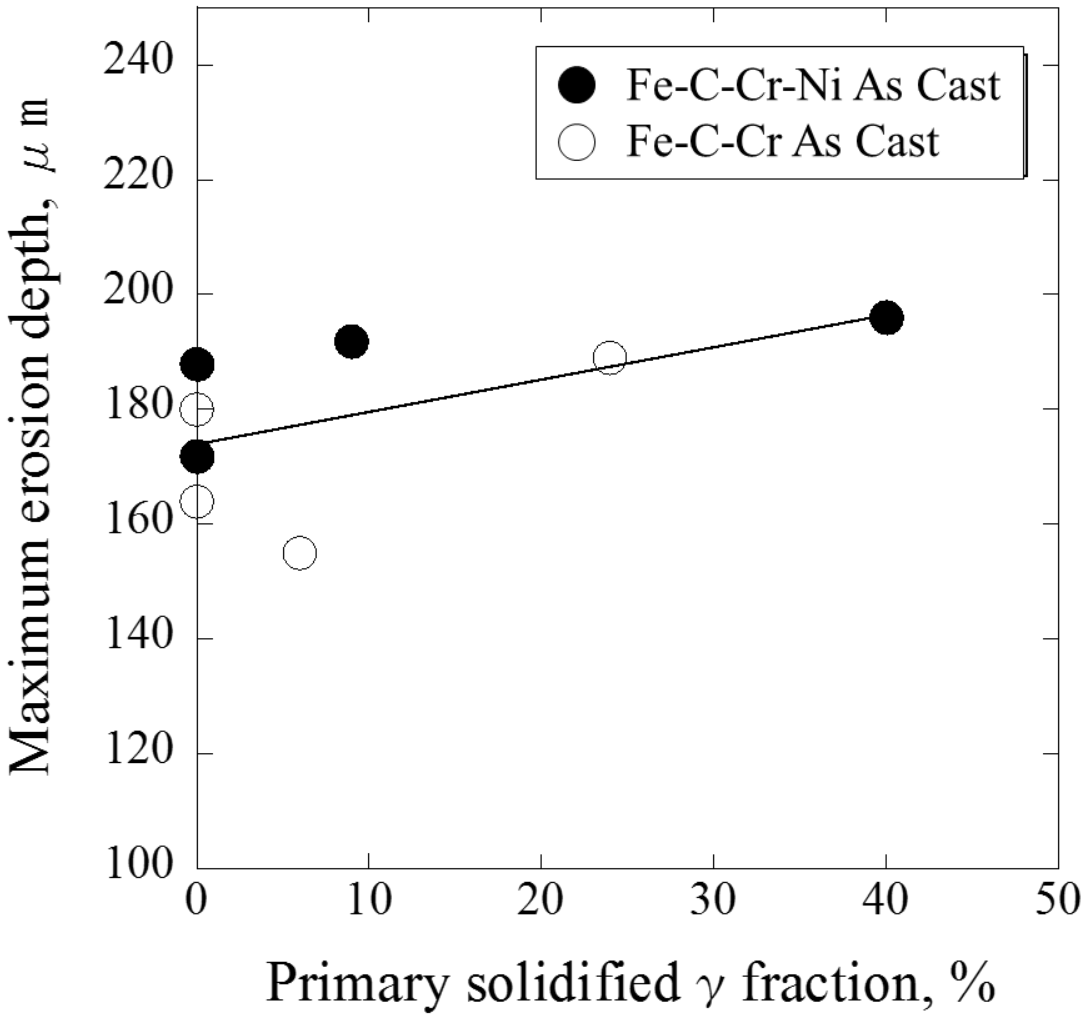


Fig. 5. 20 Relation between volume fraction of primary austenite and maximum erosion depth.

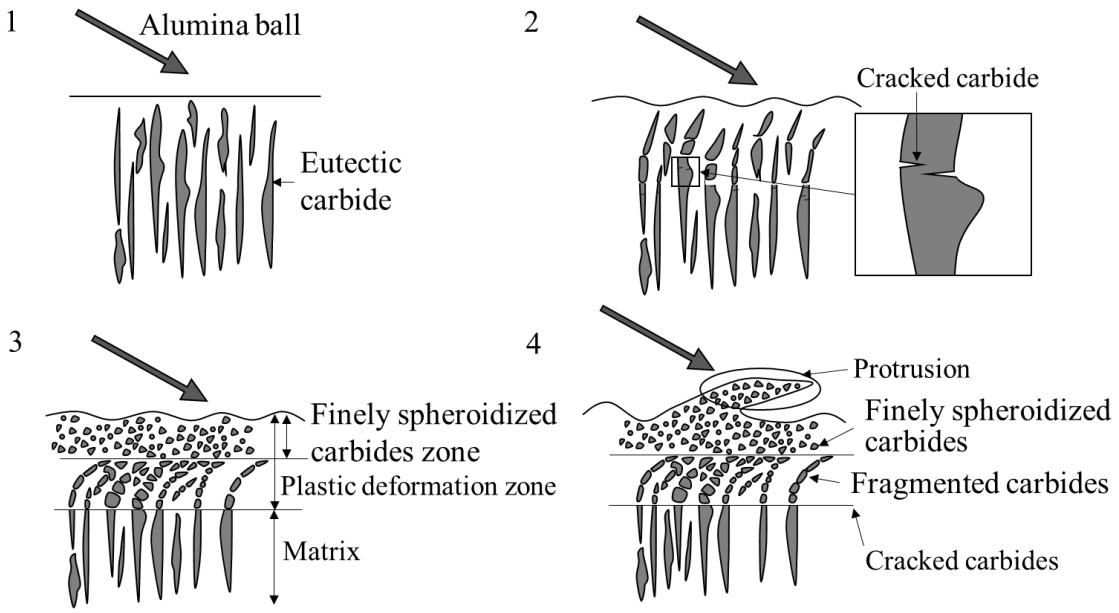


Fig. 5. 21 Schematic microstructure deformation of erosive wear at 1173K.

第六章　摩耗部の組織観察と考察

第六章　摩耗部の組織観察と考察

6. 1　緒言

室温でのエロージョン摩耗表面はせん断歪を受けて加工硬化していることが知られている [1]．この加工硬化は耐摩耗性に影響があると報告されている [2]が，鋼の再結晶温度を超える高温エロージョン摩耗での摩耗表層部の組織変化を観察した研究は見当たらない．摩耗表面はせん断歪を受けてマトリックスと比較して著しく変化し，高クロム鋳鉄では共晶炭化物の粒状化と組織の微細化，SUS310S ではσ相の析出により硬化している様相を前章で明らかにした．本章では後方散乱電子回折(EBSD)と TEM で観察して表層の組織変化を解析する．

6. 2　実験方法

6. 2. 1　供試材

2 章，3 章および 5 章で述べた高温エロージョン摩耗試験した 3C-12Cr 鋳鉄，3C-27Cr 鋳鉄，1.4C-27Cr-3Ni 鋳鉄，および SUS310S，SUS430 試験片を観察に供した．

6. 2. 2　摩耗断面組織の SEM 観察

前節で調整した試料を高クロム鋳鉄についてはビレラ試薬，SUS310S については王水，SUS430 についてはマーブル試薬で化学的に腐食し SEM にて断面組織観察した．また，SUS310S は 2 サイクル後および 2 サイクル後再加熱した摩耗断面の舌上突起部を FE-SEM にて観察した．

6. 2. 3　後方散乱電子回折(EBSD)

SUS310S および 3C-12Cr 鋳鉄について 10 サイクル摩耗試験片摩耗部断面の結晶解析を EBSD 法で行った．試料調整は，摩耗中心軸で切断した断面を機械研磨にて面出しした後加速電圧 6kV でイオンミリング加工を施した．FE-SEM/EBSD 装置で加速電圧 15kV にてパターンマッピング像を撮影した．

6. 2. 4　舌状突起部の TEM 観察

試験片断面の観察は摩耗部中心軸で切断し，摩耗表面近傍の組織変化を透過電子顕微鏡(TEM)観察した. 試料調整は被観察部にイオン侵入による照射損傷を防ぐためにタングステンを蒸着して保護した後，ガリウムイオンビームで除去

加工する収束イオンビーム(FIB)加工法にて 15×10×3μm の試験片を採取し TEM 用メッシュに取り付けた後に, 約 8×6μm の観察領域の厚さを 100nm まで薄膜化し加速電圧 200kV で組織観察と電子線回折による元素分析を行った.

6.3 実験結果

6. 3. 1　SEM 観察結果

オーステナイトステンレス SUS310S とフェライトステンレス SUS430 の SEM 像を Fig. 6. 1 に示す．SUS310S は結晶粒径までは判断できないほど微細再結晶粒となっていた．一方，SUS430 は SEM 像で 10μm 程度の再結晶粒となっていた.

次に，SUS310S の 2 サイクル後と 2 サイクル再加熱後について FE-SEM にて舌状突起部の結晶変化を観察した．結果を Fig. 6. 2 に示す．2 サイクルで止めた試験片では表面全体で塑性変形によるメタルフローと析出物が観察され，高倍率で観察すると微細結晶粒であり再結晶していた．さらに 30 分再加熱した試験片では粒成長して約 1μm の微細再結晶粒が明確に観察できた. 一般的に鉄鋼材料の結晶粒径は 1μm 以下であれば微細結晶粒(超微細粒)といわれている．[3, 4] なお，3 章の XRD 解析で示したように析出物はσ相であり，30 分加熱によりσ相粒子が成長していた.

6. 3. 2　後方散乱電子回折(EBSD)分析結果

Fig. 6. 3 に 3C-12Cr 鋳鉄, Fig. 6. 4 に SUS310S の EBSD 観察結果を示す. 3C-12Cr 鋳鉄も同様にフェライトの微細結晶粒であった. EBSD で解析できなかった相は XRD 解析結果より M_7C_3 とスケールと考えられる.

SUS310S の極表層には僅かに酸化で生成した Fe_2O_3 がみられるが，最表層からの組織変化は以下の 3 層からなっていた.

(I)歪みのない 1μm 程度の微細なオーステナイトと EBSD パターンでは解析不能の微細粒，この析出粒子は XRD と SEM 観察結果より，σ相と判断

(Ⅱ)表層の微細再結晶と比べると粗い再結晶粒層

(Ⅲ)粗大なオーステナイトがせん断応力により大きなカーブを描くように変形したせん断歪層，σ相は観察されず

フェライト(3C-12Cr 鋳鉄) ，オーステナイト(SUS310S)ともに結晶粒の異方性

は見られず等軸である.

6. 3. 3　舌状突起部の透過電子顕微鏡(TEM)観察結果

Fig. 6. 5 に 3C-12Cr 鋳鉄 HT 及び Fig. 6. 6 に SUS310S の TEM 観察位置を示す.

3C-27Cr 鋳鉄 HT，1.4C-27Cr-3Ni 鋳鉄の As Cast，HT も同様に舌状突起部の組織を観察した. 3C-12Cr 鋳鉄 HT, 3C-27Cr 鋳鉄 HT, 1.4C-27Cr-3Ni 鋳鉄の As Cast と HT，SUS310S の舌状突起部の TEM 明視野像を Fig. 6. 7 示す．SUS310S 内部組織以外の全ての試験片で微細な再結晶粒がみられた.

定性的に結晶粒の大きさを比較すると 1.4C-27Cr-3Ni 鋳鉄 As Cast＜1.4C-27Cr-3Ni 鋳鉄 HT＜3C-12Cr 鋳鉄 HT＜3C-12Cr 鋳鉄 HT＜SUS310S となっており，1.4C-27Cr-3Ni 鋳鉄 As Cast が最も微細となっていた．3C-12Cr 鋳鉄 HT, 3C-27Cr 鋳鉄 HT，SUS310S の結晶粒径については SUS430 とともに後述する.

Fig. 6. 8 の写真は高倍率で観察した明視野像であり，いずれの試験片とも極めて微細な等軸結晶粒と微細析出物が観察された．SUS310S 内部組織は再結晶しておらず，転移が集積していた．この層は EBSD の(Ⅲ)層に相当すると考えられる.

次に，電子回折により微細析出物と基地組織を電子回折図形より同定した結果を Fig. 6. 9~6. 13 に示す. 3C-12Cr 鋳鉄 HT の基地組織は Fig. 6. 9 に示すようにフェライトであり，微細析出物は Fig. 6. 10 に示すように M_7C_3 と同定された. この微細な M_7C_3 は高温でのエロージョン試験中に析出したと考えられる. Fe-C-Cr 系鋳鉄である 3C-27Cr 鋳鉄 HT も同様であった．一方 Fe-C-Cr-Ni 系鋳鉄の 1.4C-27Cr-3Ni 鋳鉄 As Cast および HT 材では Fig. 6. 11 に示すように微細析出物は $M_{23}C_6$ であった．基地組織は他の高クロム鋳鉄と同じくフェライトであった. オーステナイトステンレスの SUS310S は Fig. 6. 12 に示すように基地組織はオーステナイトであり，微細析出物は Fig. 6. 13 に示すように σ 相と同定されたが，表層から 100 μm 以上深い位置では σ 相は観察されず，オーステナイト単相であった．この結果は Fig. 6. 2 の FE-SEM，Fig. 6. 4 の EBSD および 3 章で述べた XRD の結果と一致した.

6. 4　考察

6. 4. 1　微細結晶粒

高クロム鋳鉄とオーステナイトステンレスの高温エロージョン試験後の表層組織は結晶粒が微細化し，表層ほど微細となっていた．これはアルミナ粒子の衝突により受けるせん断歪は表層ほど大きく転位密度が高くなり核が多数生成するために結晶粒が微細化したと考えられる．ピン止め効果については後述する．

なお，3C-12Cr 鋳鉄，3C-27Cr 鋳鉄，1.4C-27Cr-3Ni 鋳鉄は冷却時にオーステナイトからフェライトに変態するがエロージョン摩耗の試験温度である 1173K ではオーステナイト組織である. 試験中にフェライト組織である SUS430 をオーステナイト組織と比較すると 1173K におけるフェライトの自己拡散速度は $3.70\times10^{-15}m^2/sec$，オーステナイトの自己拡散速度は $9.78\times10^{-18}m^2/sec$.[5] と 2 桁以上も速いため，結晶粒は約 10 μm まで成長したものと考えられる．

6. 4. 2　微細結晶粒に及ぼす析出物の効果

SUS310S ではせん断歪により Cr の拡散が促進されたことで 1 サイクル目から σ 相の析出がみられた．したがって，再結晶後の結晶粒成長が σ 相で止められていることが考えられる．同様に高クロム鋳鉄では二次炭化物によるピン止めが期待できる．そこで，3C-12Cr 鋳鉄，3C-27Cr 鋳鉄，SUS310S 及び SUS430 について Zener の式 [6]で微細析出物（炭化物または σ 相）の平均粒径と面積割合から結晶粒径を計算した．その結果を Table6. 1 に示す．実測値と計算値は近い値を示し傾向が一致したため 1173K 試験中に γ 粒の成長をピン止め粒子が抑制したと考えられる．

1.4C-27Cr-3Ni 鋳鉄 As Cast はまだ再結晶が完了していない組織で，観察した中では最も微細粒である．この理由としては他の高クロム鋳鉄は，試験前に熱処理しているために二次炭化物が既に析出しているのに対して，As Cast 材は二次炭化物が試験中に多く微細析出して回復・再結晶を抑制したものと推察される．

SUS310S の再結晶相は 2 層に分かれて観察されたが，表層はせん断ひずみが多い上に，σ 相が多く析出しているために微細粒になったと考えられる．

ここで高クロム鋳鉄とステンレスの舌状突起部の組織観察結果を Table6. 2 にまとめる．表層部の微細化には①オーステナイト層であること②微細粒子が析出することが，必要である．Fig. 6. 14 には細粒化のメカニズムを図示する．高

クロム鋳鉄の表層の微細結晶粒は①アルミナ粒子衝突によるせん断歪により②共晶炭化物が破砕するとともに二次炭化物の析出が促進される③粒子の衝突が終了した後，転移などの結晶粒生成サイトを起点に再結晶が起きる④結晶粒が成長する⑤二次炭化物によりピン止めされ結晶粒の成長が抑制されたと考えられる．また，SUS310S では②が異なるだけで同じメカニズムであり，②でσ相が析出し⑤ではピン止め粒子としての働きがあると考えられる．

6. 4 .3　エロージョン摩耗に及ぼす細粒の効果

高クロム鋳鉄では共晶炭化物の破砕・粒状化と微細結晶粒により高温延性が大幅に向上して，高クロム鋳鉄が本来有している高温強度の他に極表層では高延性を兼ね備えて耐摩耗性が向上していると考察できる．

ステンレス鋼の場合，微細結晶粒による大幅な絞りの向上(超塑性に近い)によって舌状摩耗片はより延伸されて，はく離し難くなり摩耗の抑制に寄与していることは十分考えられる(3 章参照)．また，歪により 1 サイクル目から析出したσ相による硬化により，さらに耐摩耗性は改善していると考えられる．つまり，エロージョン摩耗対してσ相析出による高温硬さ改善と，微細結晶粒による延性改善が耐摩耗性に効いていると推測される．

6. 5　結言

高温エロージョン摩耗試験片の摩耗表層部の組織を観察した結果，次のような知見を得た．

1) 高クロム鋳鉄とオーステナイトステンレスではいずれもサブミクロンあるいはミクロンオーダーの微細結晶粒層が形成されていた．高クロム鋳鉄，SUS310S ともに摩耗表面層は再結晶が進み，加工硬化層は認められなかった．

2) 高温ではせん断歪によって二次炭化物(高クロム鋳鉄)およびσ相(オーステナイトステンレス)が促進されて析出して，この微細析出粒子が再結晶オーステナイト結晶粒をピン止めすることにより微細結晶粒が生成したと判断される．Zener の式で結晶粒径を計算した結果，観察結果と比較的一致した．

3) 高クロム鋳鉄の表層では 5 章で述べた共晶炭化物の破砕・分散とともに微細粒オーステナイト組織が生成するために延性が著しく向上して, 耐摩耗性の向上に寄与していると推察される.

参考文献

1) I. Altenberger, B. Scholtes, U. Martin, H. Oettel : Materials Science and EngineeringA264(1999)1.
2) 清水一道：北海道大学大学院博士論文(2001).
3) 古原忠，牧正志，まてりあ 39(2000)220.
4) 大森章夫，鳥塚史郎，長井寿，小関尚史，向後保雄：鉄と鋼 89(2003)781.
5) 金属データブック改訂 3 版：日本金属学会(1993)21.
6) 西澤泰二：まてりあ 40(2001)437.

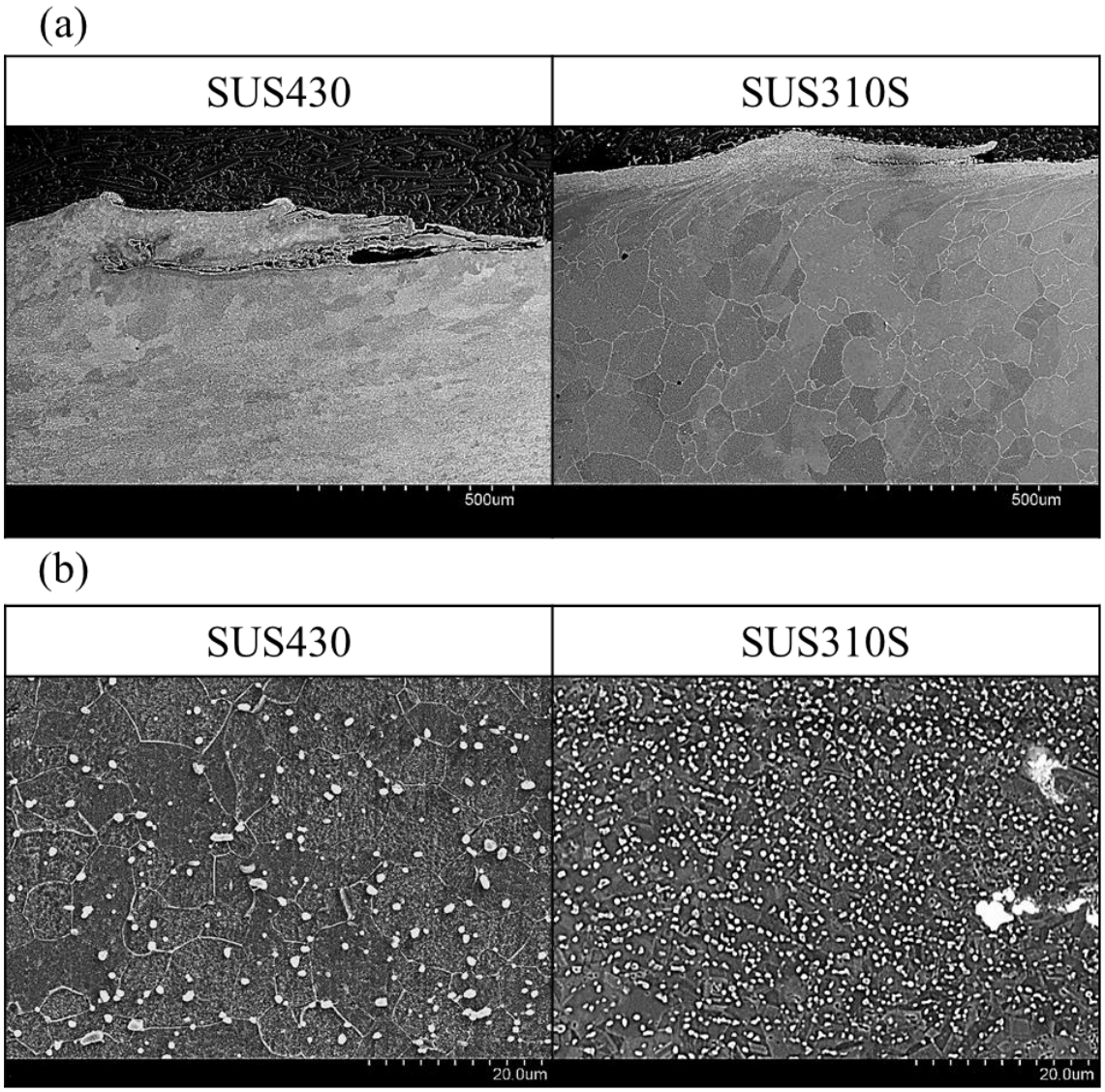


Fig.6. 1 Microstructure observed near surface in cross-section by SEM image (SUS430,SUS310S)

(a) low magnification (b) high magnification

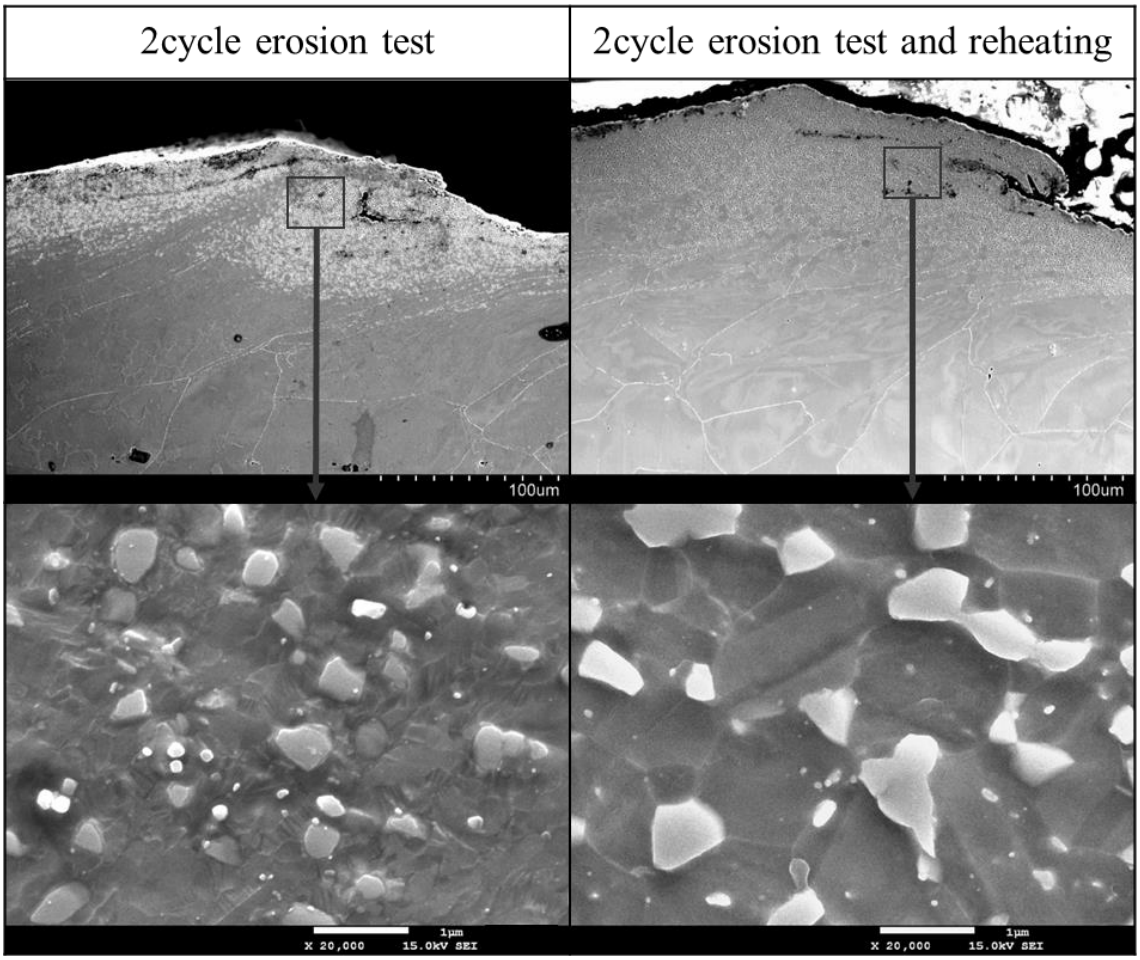


Fig. 6. 2 FE-SEM image after 2cycle erosion test and 2cycle+re-heating.

(SUS310S)

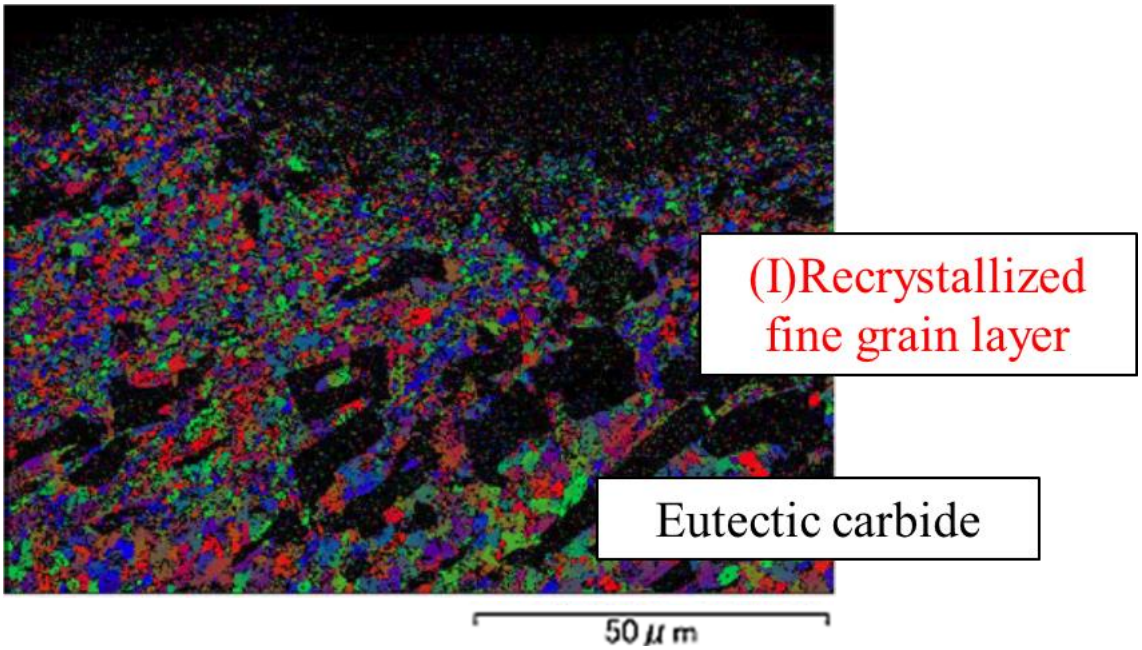


Fig. 6. 3 Grain structure map derived from EBSD measurement. (3C-12Cr)

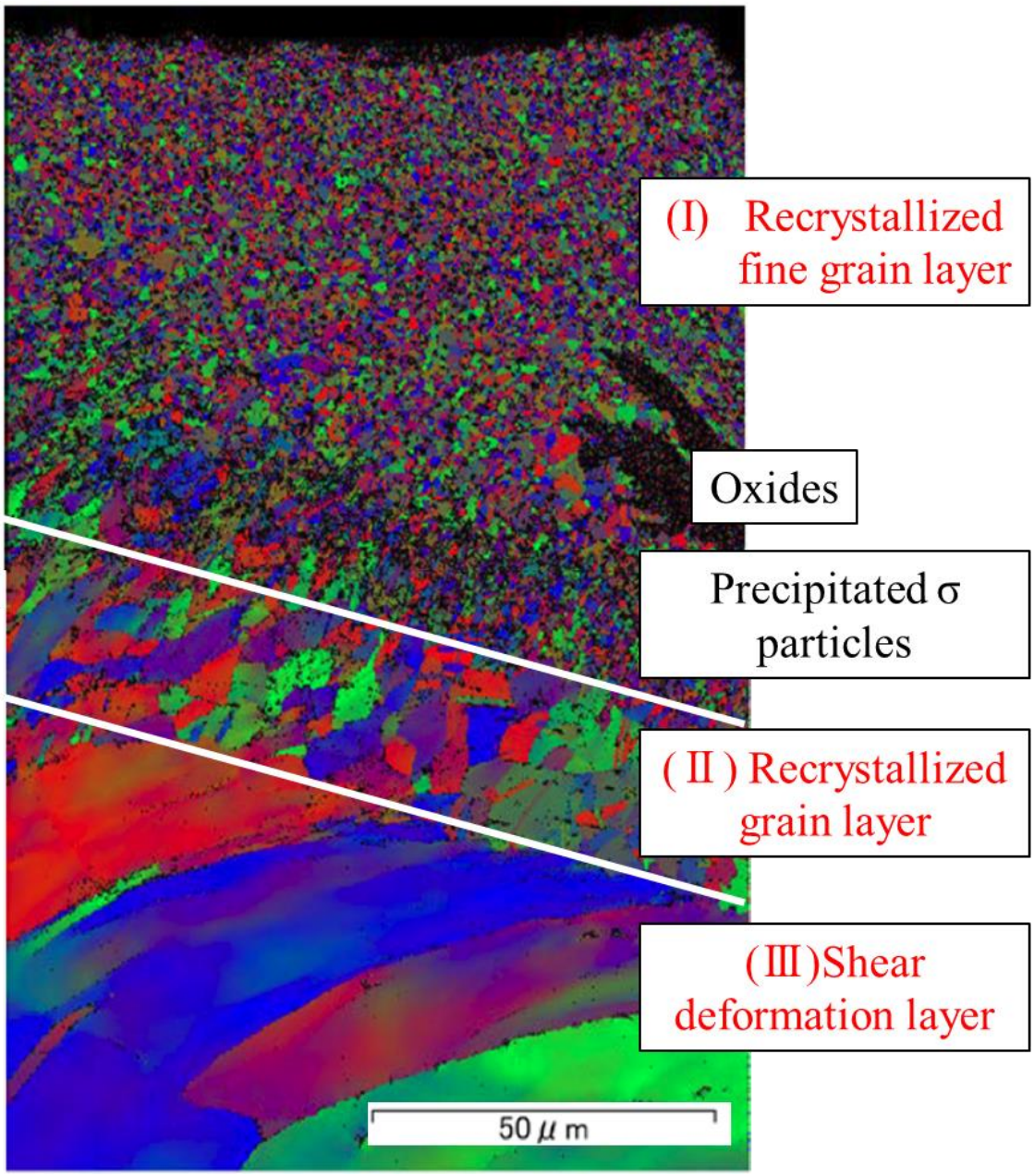


Fig. 6. 4 Grain structure map derived from EBSD measurement. (SUS310S)

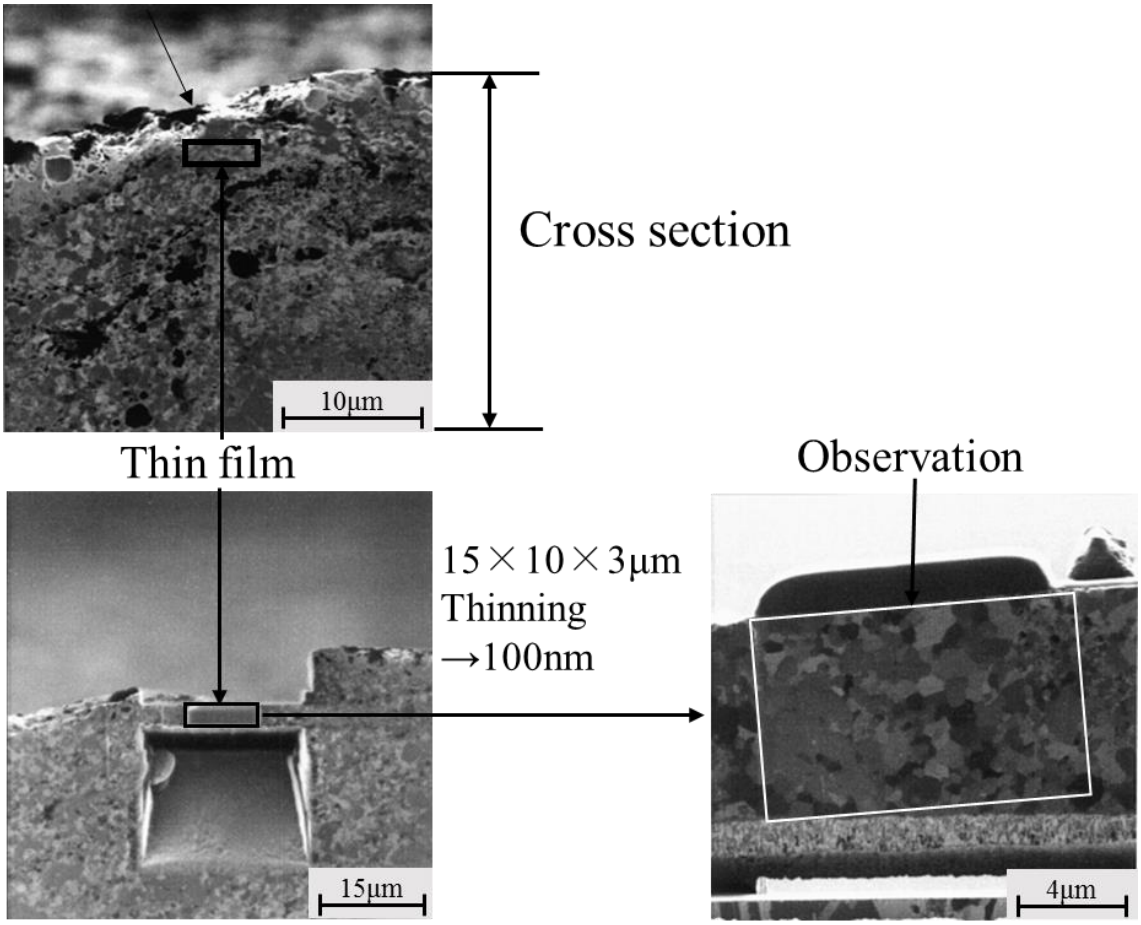


Fig. 6. 5　Thin film milling for TEM observation by SIM.

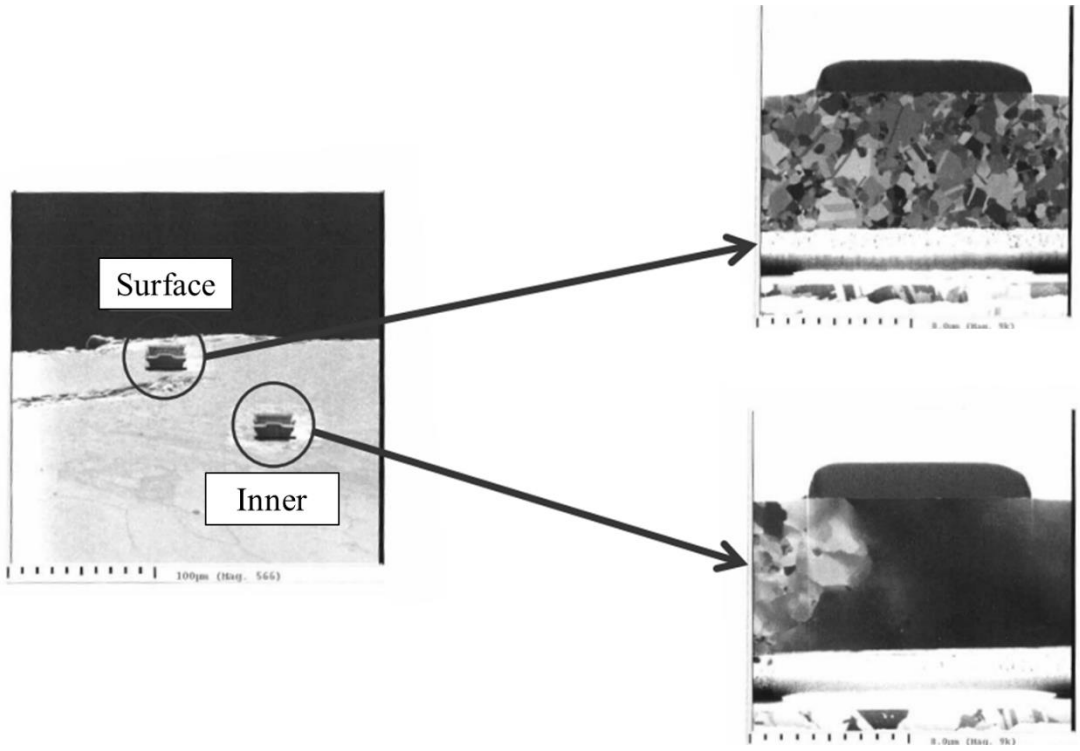


Fig. 6. 6　Thin film for TEM observation by SIM. (SUS310S)

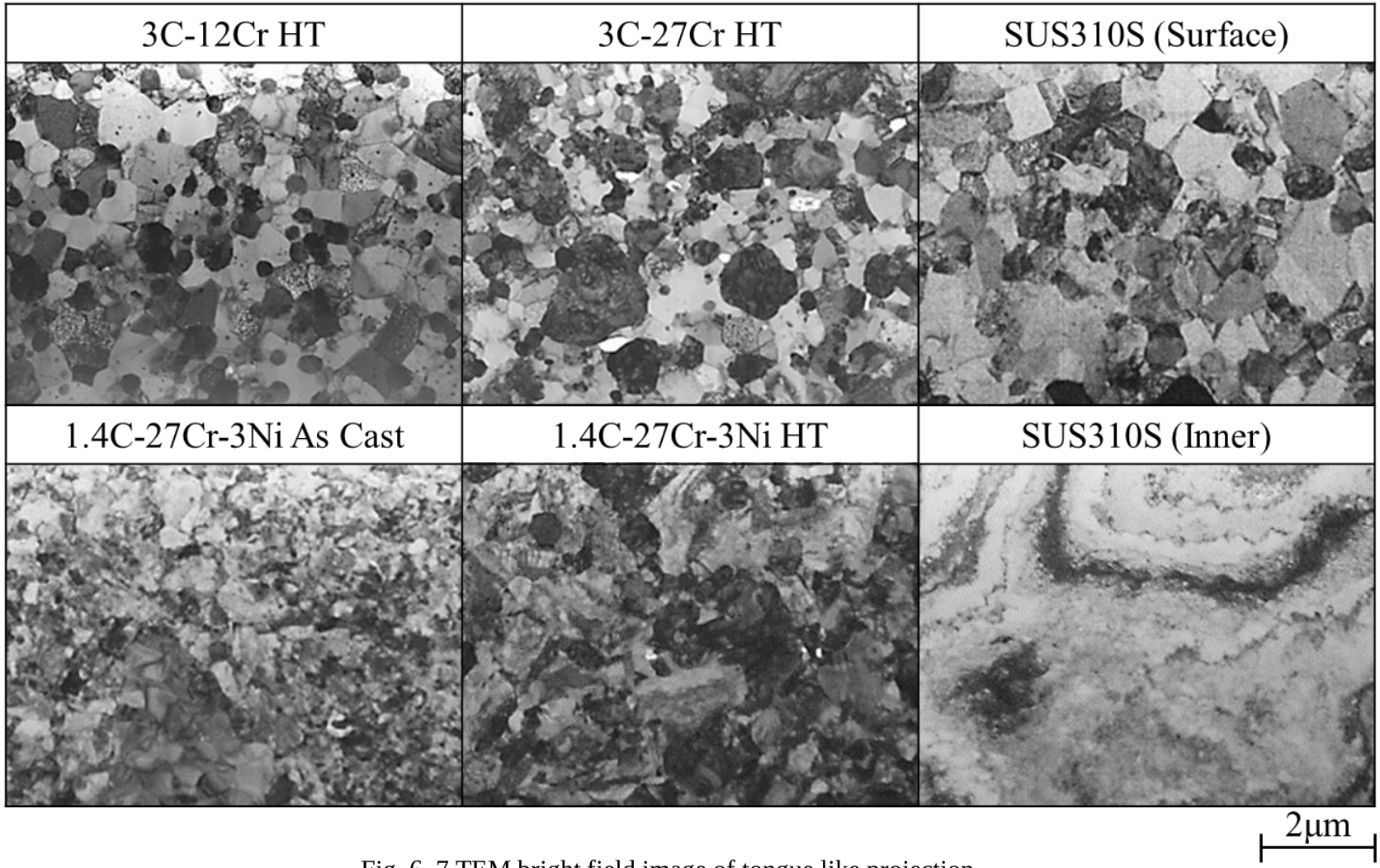


Fig. 6. 7 TEM bright field image of tongue like projection.

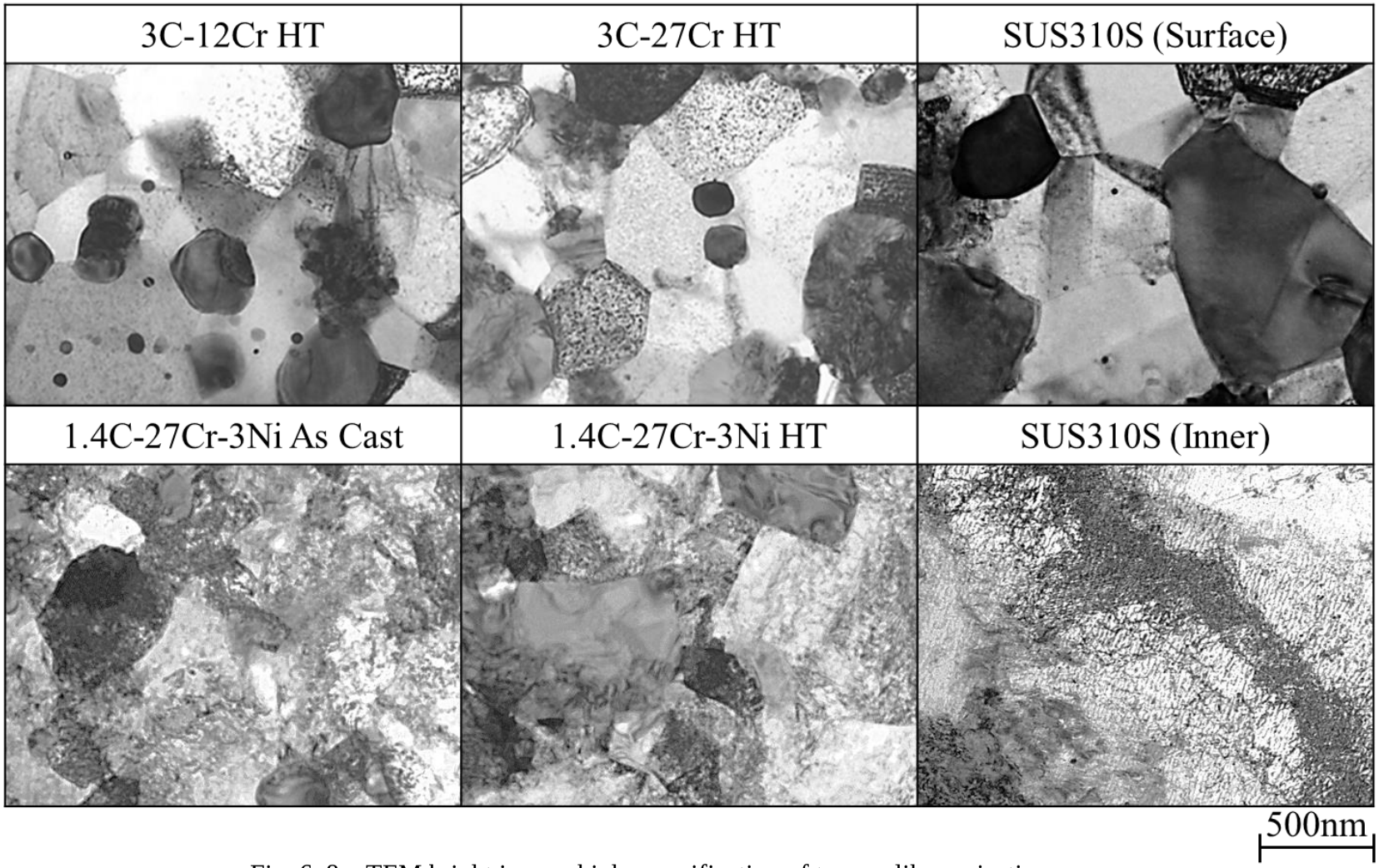


Fig. 6. 8　TEM bright image, high magnification of tongue like projection.

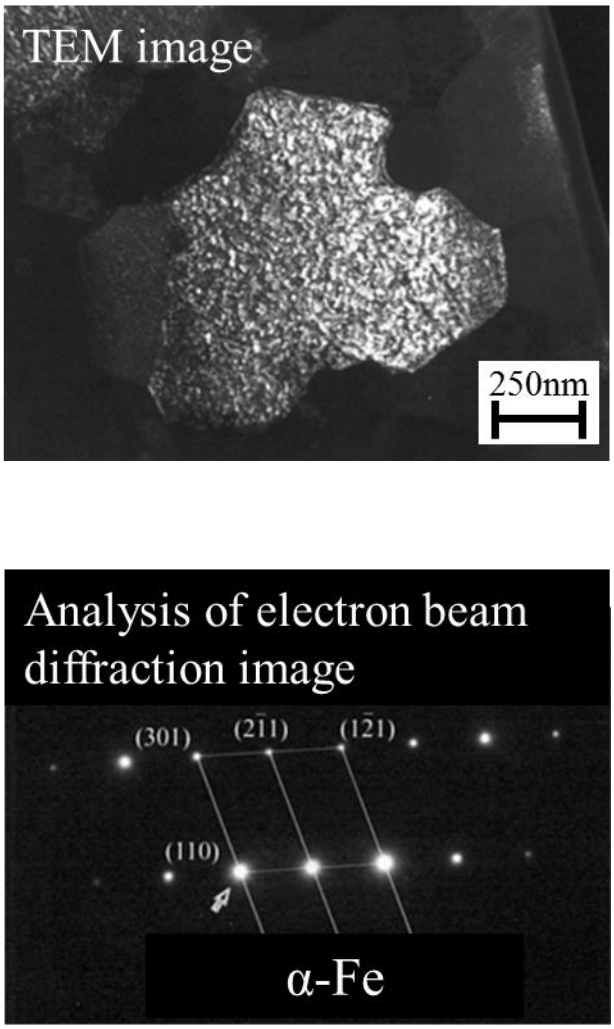


Fig. 6. 9 TEM bright image and electron diffraction pattern of tongue like projection.

(3C-12Cr HT)

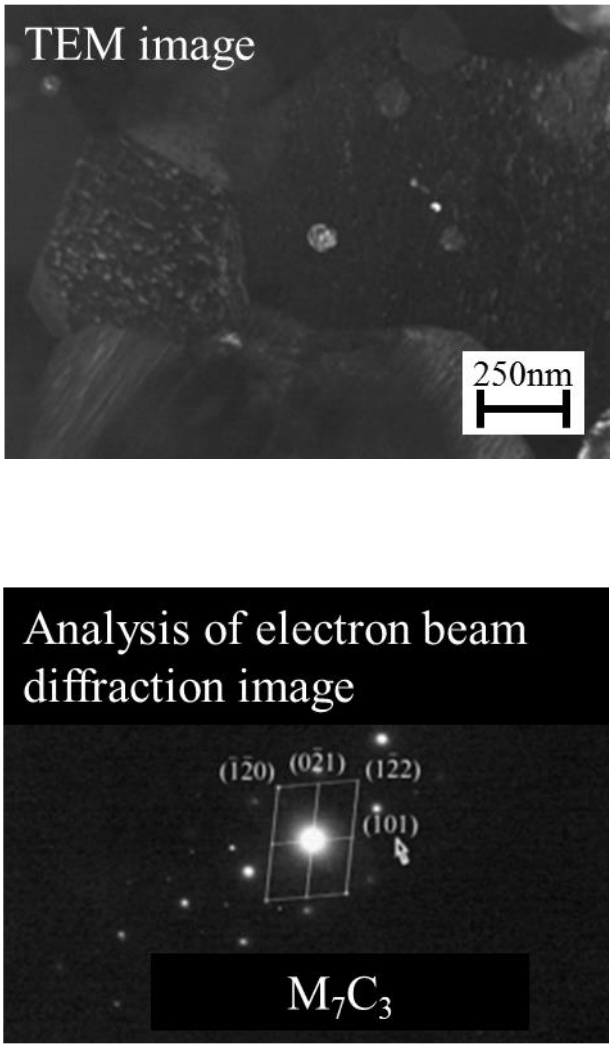


Fig. 6. 10 TEM bright field image and electron diffraction pattern of tongue like projection. (3C-12Cr HT)

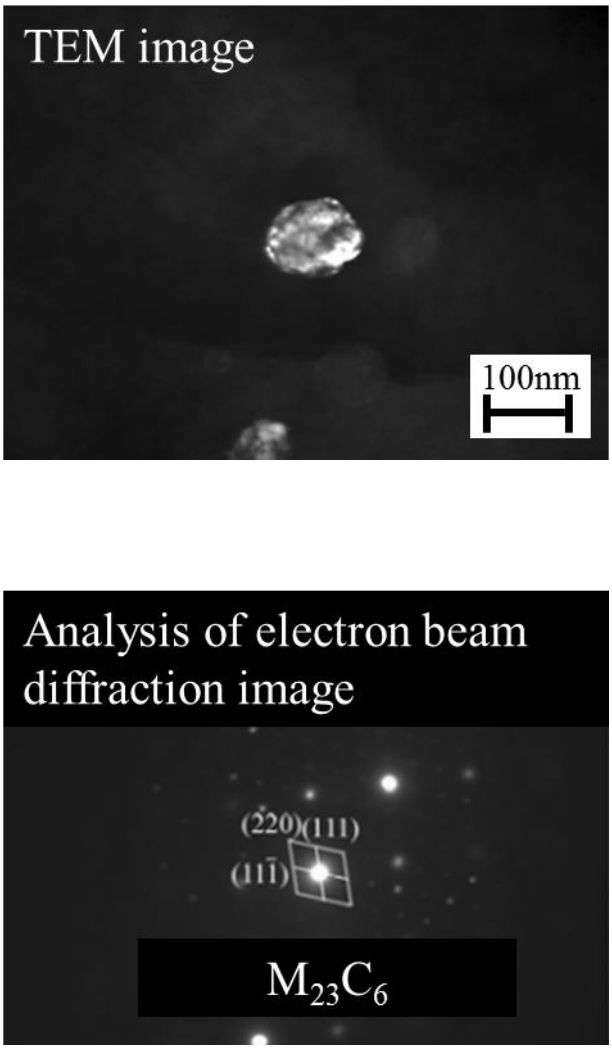


Fig. 6. 11 TEM dark field image and electron diffraction pattern of tongue like projection. (1.4C-27Cr-3Ni)

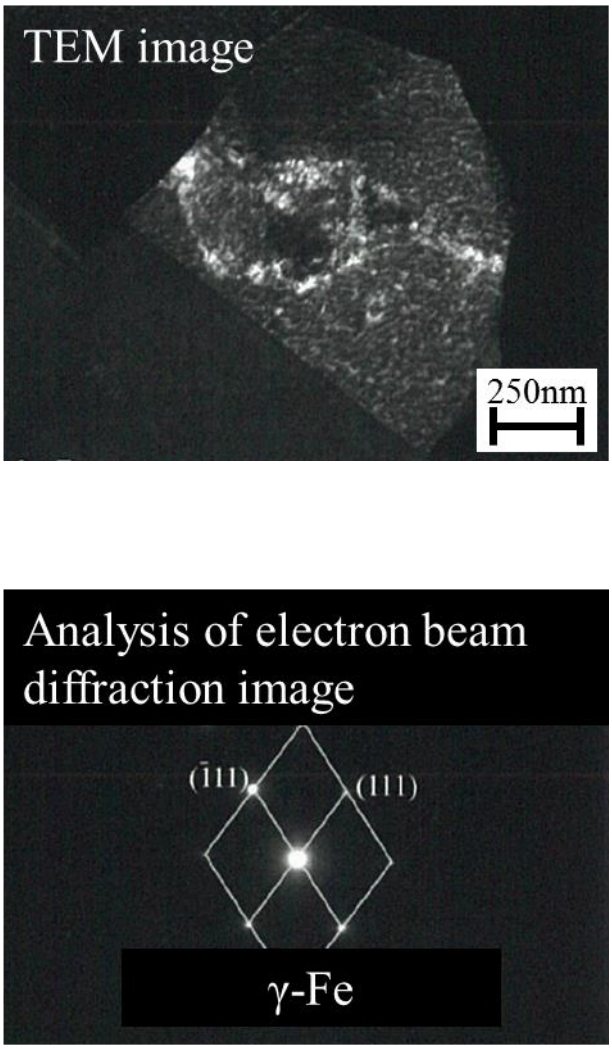


Fig. 6. 12 TEM bright field image and electron diffraction pattern of tongue like projection. (SUS310S)

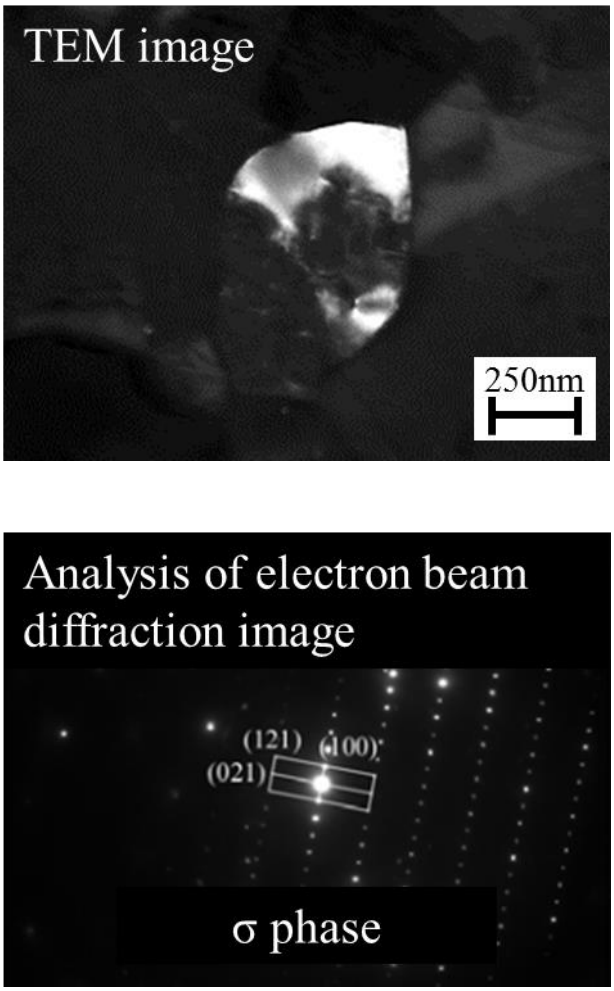


Fig. 6. 13 TEM bright field image and electron diffraction pattern of tongue like projection. (SUS310S)

Table6. 1 Recrystallized grain diameter.

	3C-12Cr	3C-27Cr	SUS310S	SUS430
Measured grain diameter, μm	0.6 (α)	0.4 (α)	1.1 (γ)	7.6 (α)
Calculated grain diameter, μm	3.1	1.7	4.4	25.6
Measured particle radius, μm	0.027	0.056	0.144	0.230
Volume fraction of particle, ratio	0.0119	0.0750	0.0731	0.0105

Particle : Secondary carbide or σ phase

Table6. 2 Summary of recrystallization.

Material	Structure during erosion testing	Grain diameter, μm	Pinning particle
High Cr cast iron	γ	0.4-0.6	Secondary carbide
SUS310S	γ	1.1	σ phase
SUS430	α	7.6	Carbide

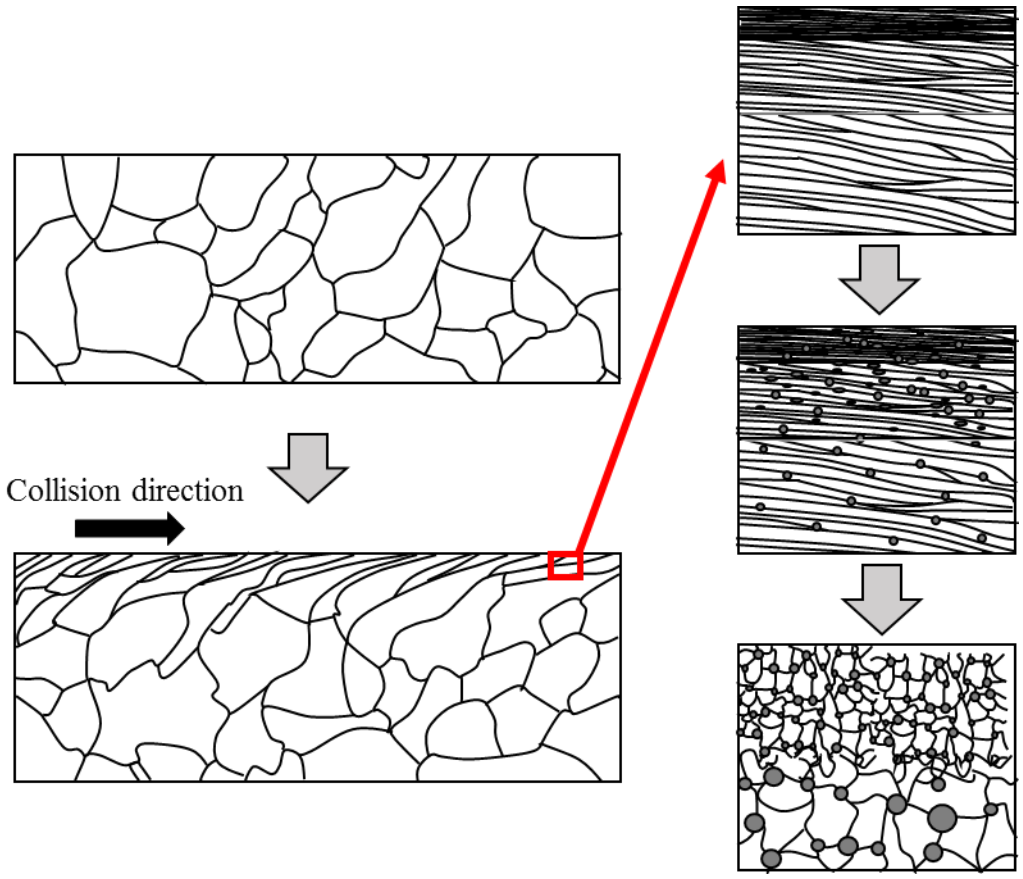


Fig. 6. 14 Schematic mechanism of surface recrystallized fine grain due to erosion testing at 1173K.

第七章　総論

第七章　総論

7.1　本研究で得られた成果

本研究では，C，Cr，Ni などの含有量を変えた高クロム鋳鉄試験片に球形のアルミナ粒子(平均粒径約 1mm)を 30m/sec.という高速で衝突させる高温エロージョン摩耗試験を実施した．比較材としてステンレス鋼，Co 基合金を用いて摩耗形態と表層の金属組織変化を観察して高温耐摩耗性におよぼす材料因子の影響を研究した．

本研究において得られた結論をこれまでに各章で述べてきた．本章で総括する．

1 章では，高温におけるエロージョン摩耗の事例と課題，これまでの研究について述べると共に本研究の対象領域を明確にし，本研究の目的と構成を述べた．

2 章では，一般的な耐エロージョン摩耗材料である高クロム鋳鉄に着目して、Fe-C-Cr 系では Cr 含有量を，Fe-C-Cr-Ni 系では C と Ni 量などの含有量を変えた材料の組織観察，抽出残渣分析，Thermo-Calc 計算，高温硬さ測定を行い，共晶組成と炭化物組成と量，高温硬さに及ぼす合金元素の影響を調査した．

共晶組成となるのは Fe-C-Cr 系では 3C-27Cr 鋳鉄である．Jackson の状態図より少し低 C 側であり，Ni 添加で共晶線はさらに低 C 側に移行していた．

Cr/C が増加すると M_7C_3 中の Cr/Fe は増加する, Ni 添加によっても少し増加した．炭化物中の Cr/Fe と Cr/C の関係は Cr/C が 4~18 という広範囲でみられた．

C, Cr 量が増加するとオーステナイト基地の固溶強化, 炭化物量の増加により，高温硬さは上昇する. 一方 Cr/C が増加すると M_7C_3 中の Cr/Fe が大きくなり高温硬さは上昇すると考えられる．また，Ni 添加により炭化物量が増加し高温硬さが上昇した．さらに N，Mo，W も高温硬さを高める効果が認められた．

3 章では，レーザ顕微鏡による摩耗量の測定方法を研究した結果，次の点が判明した．

高温エロージョン試験における摩耗量のバラツキは約 15%程度であり，測定方法について比較すると最大深さ測定のバラつきが少なかった．

1173K と言った高温でのエロージョン試験では，従来の重量測定による損傷速度(Erosion Rate)は酸化の影響を受けて, 測定誤差が大きくなることを確認した.

重量測定法に代わるレーザ顕微鏡により摩耗量の定量化を非接触で高精度に測定することができた．摩耗量は摩耗体積と摩耗断面積，最大摩耗深さが算出できるが，体積，断面積法では塑性変形深さを把握できず，最大摩耗深さによる評価が適していると判断される.

また，レーザ顕微鏡による測定では摩耗量を等高線図で表すことで視覚的に美しく，直感的に摩耗を捉えることができることを考えると，重要な計測情報であると言える.

4 章では，高温エロージョン摩耗試験の 10 サイクル実験中に起きる加熱時のスケールの生成と摩耗挙動を酸化しやすい 3C-12Cr 鋳鉄と酸化し難い SUS310S を用いて，加熱-粒子衝突のサイクル数を変えた試験を行い明らかとした.

3C-12Cr 鋳鉄は，摩耗部ではスケールのはく離-再酸化を繰り返すため摩耗していない定常酸化部の 1.6 倍のスケールが生成しており, 摩耗におよぼすスケールの寄与は大きい.

1173K で酸化の影響を実用的に無視できる程度に抑制するためには固溶 Cr 量が 12%以上必要である.

3C-12Cr 鋳鉄は酸化-摩耗の繰り返しで摩耗が進行しているのに対して，SUS310S は初期には塑性変形して凹凸が形成され最大摩耗深さは深くなるが重量減少はみられないことから摩耗片は生成しておらず，サイクルが増え塑性変形量がある臨界点を超えると摩耗片の脱落が始まり重量が減少するという摩耗の進行挙動である.

酸化が比較的多い 3C-17Cr 鋳鉄の摩耗挙動は 3C-12Cr 鋳鉄に類似し，酸化が少ない3C-27Cr鋳鉄の摩耗挙動はSUS310Sに類似した摩耗曲線を示していたが, 共晶組織で脆性材料である 3C-27Cr 鋳鉄が高延性材料である SUS310S と類似の摩耗挙動を示した.

5 章では，3 章で提案した新たな摩耗評価方法により各種金属材料の高温エロージョン摩耗試験を行い，耐摩耗性に影響する材料因子の研究と摩耗試験によ

る表層の組織変化を，高クロム鋳鉄の他，オーステナイトおよびフェライトステンレス鋼，さらに高温耐摩耗性が高いといわれている Co 基合金を用いて研究した結果，次のような知見を得た．

1173K におけるエロージョン摩耗の摩耗形態は，高角度側で摩耗量が最大を示す破壊摩耗とはならず低角度側で摩耗が大きいせん断変形摩耗形態を示した．

高温硬さが上昇するほど加工変形層深さは減少し，その結果，エロージョン摩耗は少なくなっていた．実験した材料の中で高温硬さの最も高い Co 基合金の耐エロージョン摩耗性が最も優れていた．

高クロム鋳鉄について比較すると，共晶炭化物の多いほうがエロージョン摩耗は少ない．試験した 17 材質中 Fe-3%C-Cr 系では 22Cr と 27Cr の熱処理材及び Fe-C-27%Cr-3%Ni 系では 3%C の As Cast 材および 1.4%C の熱処理材の耐摩耗性が最も優れていた．

高クロム鋳鉄の摩耗表面は大きなせん断歪により共晶炭化物が破砕・粒状化するとともにオーステナイト結晶粒が微細化していた．

Co 基合金の表層組織変化は高クロム鋳鉄と同一であるが，高温硬さが高いため，変形層深さは浅い．ステンレス鋼は 3 章で記述したように，せん断ひずみにより誘起析出した σ 相が耐摩耗性を改善していると考えられる．

6 章では，高クロム鋳鉄と SUS310S を後方散乱電子回折(EBSD)と TEM で観察して表層の微細組織を研究した．

高クロム鋳鉄とオーステナイトステンレス鋼ではいずれもサブミクロンあるいはミクロンオーダーの微細結晶粒層が形成されていた．高クロム鋳鉄，SUS310S ともに摩耗表面層は再結晶が進み，加工硬化層は認められなかった．

高温ではせん断歪によって二次炭化物(高クロム鋳鉄)及び σ 相(オーステナイトステンレス)の析出が加速して，この微細析出粒子が再結晶オーステナイト結晶粒をピン止めすることにより微細結晶粒が生成したと判断される．Zener の式で結晶粒径を計算した結果，観察結果と比較的一致した．

ここで，4 章で述べた 3C-27Cr 鋳鉄と SUS310S の摩耗挙動が類似した摩耗曲線となった原因は表層の微細組織に起因していると推定される．

高クロム鋳鉄の表層では 5 章で述べた共晶炭化物の破砕・分散とともに微細

オーステナイト粒が生成するために延性が著しく向上して，耐摩耗性の向上に寄与していると推察される．

成果事例として，1.4C-27Cr-3Ni 鋳鉄を鋳造しバイオマスボイラのエアノズルを試作し実機試験を行った．今回調査した高クロム鋳鉄の中から 1.4C-27Cr-3Ni 鋳鉄を選定したのは①高温硬さが高く，エロージョン摩耗も SUS310S より少ない，②共晶炭化物が相対的に少ないため，延性，靭性に優れる(と考えられる)，③高クロム鋳鉄の中では最もオーステナイトが安定である，④高クロム鋳鉄の中では最も固溶 Cr 量が多い，⑤低 C 量であるため溶接施工できる，ためである．

高クロム鋳鉄は，耐摩耗材料として Cr/C 比が 6～10 の範疇で広く適用されているが，本研究の成果として Cr/C 比が 18 と大きく外れた合金が適していることを見出した．

実機試験を行った流動層バイオマスボイラ内の燃焼温度は 1123K 以上であるが，エアノズルは内部にエアーが流れているため冷却効果がありその表面温度は 1073K を超えるが燃焼温度(1123K)よりは低いと考えられる．このボイラにエアノズル試作品を 12 個取り付け 18 か月実機で使用した．使用後の摩耗深さを各 4 点測定した結果は耐熱鋳鋼(SCH22)の摩耗深さ平均を 1 として 1.4C-27Cr-3Ni 鋳鉄の摩耗深さ平均が 0.53 と摩耗量を半分に抑えることができた．

1 章で述べたようにエアノズル材質としては，耐食性と耐熱性を重視した SUS310S，SCS-13A，SCH-22，SCH-2 などが使用されているが，過酷な使用環境でエロージョン損傷の大きい部品にはステライト系，セラミック分散型鋳鉄などの硬化肉盛りや NiCr などの耐熱合金，Cr_3C_2 系サーメットなどの耐摩耗性溶射を施工して寿命延長を図っており，室温の耐摩耗性に優れた高クロム鋳鉄は適用されていなかった．しかし，今回の実機試験結果の様に，高クロム鋳鉄でも材質を適切に選定すれば，耐熱鋳鋼の約 2 倍の寿命が達成されることが判明した．

本研究で得られた知見を以下にまとめる．

高クロム鋳鉄は Cr/C が 6~10 の研究がほとんどであったが，本研究において Cr/C が 4~18（1.4~3C，12~27Cr）という広範囲で炭化物中の Cr/Fe と Cr/C の相

関がみられた.

エロージョン優先領域でも耐酸化性が重要であり，固溶 C 量は 12%以上必要であることを示した.

また，試験後の摩耗量をレーザ顕微鏡で摩耗深さを測定するという新しい評価技術を確立した.

高温エロージョン摩耗は高温硬さを上げれば減少し，共晶炭化物の多いほうがエロージョン摩耗は少ない.

また，摩耗面の組織変化はせん断歪の蓄積と再結晶，析出物によるピン止めにより結晶が著しく細粒化していることを見出した．この微細粒は延性を高めて，耐摩耗性へ効果があることが示唆された.

高温環境では Erosion-Oxidation Map によると酸化優先領域では耐酸化性に優れた耐熱鋼や耐熱鋳鋼が使用されてきたが，耐摩耗性，延性・靭性，オーステナイト組織安定性，固溶 Cr 量，溶接性を考慮して 1.4C-27Cr-3Ni 鋳鉄を選定して実機に適用した結果，摩耗量を半分に抑えることができた.

7. 2　今後の課題と展望

今後の課題として炭化物分散Co基合金に匹敵する高クロム鋳鉄開発ついて述べる.

本研究における高クロム鋳鉄 Fe-C-Cr 系，Fe-C-Cr-Ni 系，Fe-C-Cr-Ni-X 系の高温エロージョン摩耗試験において，ステンレス鋼，耐熱鋳鋼よりは優れた耐摩耗性を示したが，溶接肉盛りした炭化物分散 Co 基合金の摩耗量に肉薄する材料は得られなかった．しかし，この炭化物分散 Co 基合金には大きな問題がある．高価な材料であるCo基合金溶接棒を溶接するため量産性とコストに課題がある．緒論で述べたように高クロム鋳鉄は生産性に優れるなどのメリットがあるため，高クロム鋳鉄の耐摩耗性を一層改善していくことが今後の課題である.

炭化物分散Co基合金の摩耗形態を観察すると①摩耗面にクラックはみられず亀裂進展摩耗は無い，②高クロム鋳鉄と同じくせん断変形摩耗形態である，③高温硬さが高いためせん断変形量，塑性変形は極めて少ない，④炭化物組成が M_7C_3 と M_6C と 2 種類の炭化物からなり，M_6C は塑性変形領域で割れにくいということがわかった．よって，高クロム鋳鉄にもこの M_6C を分散晶出させて耐高

温エロージョン摩耗性を向上することが期待できる.

そこで， 本研究の成果より，①高温環境で実用上必要な耐酸化性を得るための固溶 Cr12%以上②C，Cr は多い方が良いが C が多すぎると過共晶組成となりじん性が劣るため高クロム鋳鉄の C 量は 3%以下とする．また，Cr を入れすぎるとδ-Fe と $M_{23}C_6$ が晶出するため Cr は 30%以下とする．③Ni は基地のオーステナイトを安定にするため 3~5%の添加.

この考え方から提案材のベースとして，Fe-2.2C-27Cr-3Ni に Mo を添加した時の炭化物量を Fig.7. 1 に示す．じん性が高く耐高温エロージョン摩耗性に有効な M_6C は Mo を 8~14%添加では直線的に増加していく，約 10%の M_6C を晶出させるためには 12%Mo が必要である.

よって，以下の成分を決定した.

Fe-2.2C-27Cr-3Ni-12Mo

今後の展望として，上記成分の試験片を溶製し高温エロージョン摩耗試験を行い優れた耐摩耗性を示したことから，実機試験により高温エロージョン摩耗評価を行い，実機への適用，さらなる長寿命化を実現したい.

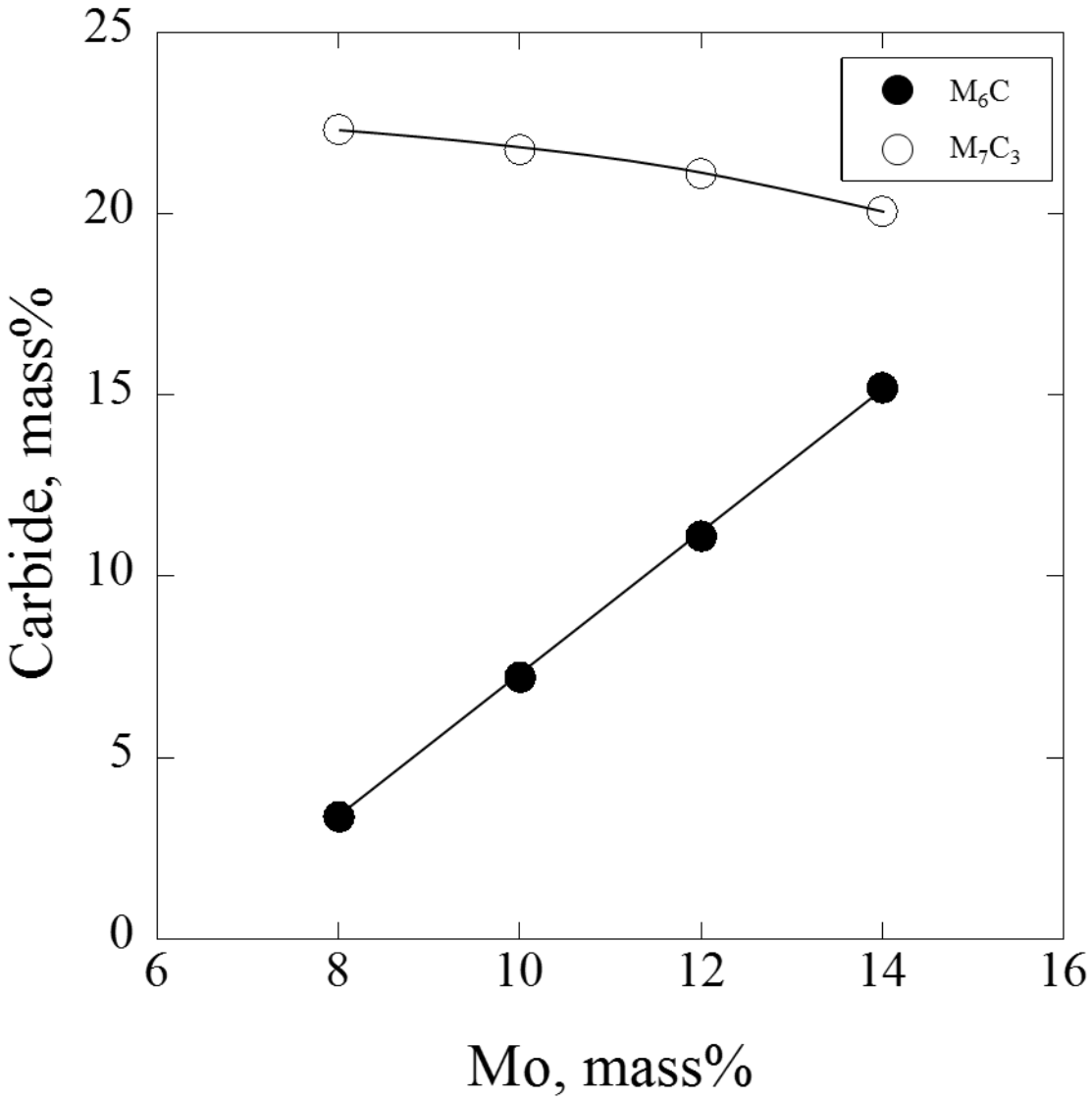


Fig.7. 1 Effect of adding Mo on the formation of eutectic carbides.

謝　辞

本研究を遂行し学位論文をまとめるにあたり，多くのご指導とご支援をいただきました清水一道教授に心から感謝の意を表します．先生には研究の方針から実験方法などのご指導はもちろんのこと，研究の有り方及び研究に対する姿勢，社会人学生として取り組む意義などについてもご親切丁寧にご指導を賜りましたこと，ここに深く感謝いたしますとともに，一生心に刻みこれからの糧としていきます．誠にありがとうございました．

また，論文をまとめるにあたり楠本賢太助教，研究員の原宏哉様，船曳崇史様には実験面で多くの支援を頂き深く感謝します．また，清水研究室の事務員の方々，学生の方々には色々とお気遣いいただき多くの支援を頂きました。深く感謝いたします

また，日鉄住金テクノロジー株式会社　尼崎事業所，阪神事業所ならびに，同関西営業所の方々には組織観察，X 線回折，TEM，FE-SEM 等で数多くのアドバイスと多大なるご協力を頂きました．深く感謝いたします．

著者は，1998 年より新報国製鉄株式会社に勤務し，今回社会人学生として本研究に取り組めたのは，学位取得にご理解をいただき快く送り出して下さった勤務先の成瀬正社長あってのものと深く感謝しております．また，論文の考察で悩んでいるときなどに良きアドバイスを下さいました岡田康孝顧問，川口一男特別顧問，浅見恒雄顧問，海野正英部長，脇田宗治専任課長，試験片作製，組織観察や図表の作成に協力してくれた佐藤良輔氏，研究開発部の皆様からも大変多くのご協力をいただきました．ここに感謝の意を表します．

そして，いつも暖かく支え，理解し常に励ましてくれた家族に心からお礼を述べます．ありがとう，心より感謝します．

2016 年 12 月

小奈　浩太郎

本研究に関する著者の公表論文

投稿論文(査読あり)

1．**小奈浩太郎**，清水一道，楠本賢太，高クロム鋳鉄の高温エロージョン摩耗特性とそのメカニズム，鋳造工学，第 88 巻，第 5 号（2106），pp.270～275

Presentation and Proceedings on international conference

1．**Kotaro Ona**，Kazumichi Shimizu，Shoji Kiguchi，Kenta Kusumoto，Hiroya Hara，High Temperature Erosive Wear Characteristics of High Chromium Cast Irons, The 13th Asian Foundry Congress，(2015.10.28，Hanoi，Vietnam)

Presentation on conference in Japan

1．**小奈浩太郎**，清水一道，楠本賢太，高クロム鋳鉄の高温エロージョン摩耗特性に及ぼす組織の影響，社団法人日本鋳造工学会，第 167 回全国講演大会，(2015.10.25，北海道室蘭市)

Figure Captions

第 1 章　緒論

Number of Figure	Title of Figure	Page
Fig. 1. 1	Outline of biomass boiler.	11
Fig. 1. 2	Eroded air nozzle in biomass boiler. (a)Appearance (b) Cross section of erosion region	12
Fig. 1. 3	SEM image of cutting and dimple.	14

第 2 章　高クロム鋳鉄の合金組成と組織調査

Number of Figure	Title of Figure	Page
Fig. 2. 1	Casting shape for specimens.	24
Fig. 2. 2	Carbon content of γ phase in 3C-17Cr cast iron.	25
Fig. 2. 3	Cr content of γ-phase and M_7C_3, Carbide volume fraction in 3C-17Cr cast iron.	26
Fig. 2. 4	(a) Optical micrographs of Fe-C-Cr cast irons.	27
Fig. 2. 4	(b) Optical micrographs of Fe-C-Cr-Ni cast irons.	28
Fig. 2. 4	(c) Optical micrographs of Fe-C-Cr-Ni-X cast irons.	29
Fig. 2. 5	SEM image of 1.4C-27Cr-3Ni-0.5N cast iron.	30
Fig. 2. 6	Change in high temperature hardness due to Cr, C, Ni content.	33
Fig. 2. 7	Change in high temperature hardness of various 1.4C-27Cr-3Ni cast irons.	34
Fig. 2. 8	Relation between Cr/C ratio and Cr/Fe ratio of M in M_7C_3.	37
Fig. 2. 9	Relation between Cr/C ratio and solid solution Cr content in Austenite.	38
Fig. 2. 10	Relation between C content calculated from extracted residue and C content in Austenite from Thermo-Calc.	39
Fig. 2. 11	Relation between Cr content calculated from extracted residue and Cr content in Austenite from Thermo-Calc.	40
Fig. 2. 12	Relation between carbide volume from extracted residue and carbide volume from Thermo-Calc.	41
Fig. 2. 13	Austenite liquids surface for the Fe-C-Cr by Jackson.	42

第 3 章　高クロム鋳鉄の高温エロージョン摩耗特性及び摩耗量評価方法

Number of Figure	Title of Figure	Page
Fig. 3. 1	Schematic view of the testing machine.	49

Fig. 3. 2 Collision cycle pattern of high temperature erosion test. 51
Fig. 3. 3 Method of measurement by laser microscope. 53
Fig. 3. 4 Contour figure due to laser microscope. (1.4C-27Cr-3Ni) 54
Fig. 3. 5 Cross-sectional profile (1.4C-27Cr-3Ni) 55
Fig. 3. 6 Relation between weight loss by usual method and erosion volume due to laser microscope. 57
Fig. 3. 7 Cross section of erosion region due to laser microscope. (Yellow area) 58
Fig. 3. 8 Relation between maximum erosion depth and erosion volume by laser microscope. 59

第 4 章　高クロム鋳鉄の高温エロージョン摩耗挙動に及ぼす酸化の影響

Number of Figure Title of Figure Page
Fig. 4. 1 Schematic map of erosion and corrosion region due to testing temperature. 68
Fig. 4. 2 Oxidation due to re-heating. 70
Fig. 4. 3 Appearance of tested specimens after 3C-12Cr and 3C-17Cr, 3C-22Cr, 3C-27Cr. (As Cast, HT) 71
Fig. 4. 4 Contour plane of erosion test surface measured by laser micro scope after 3C-12Cr and 3C-17Cr,3C-22Cr,3C-27Cr. (As Cast, HT) 72
Fig. 4. 5 Cross sectional view measured by laser micro scope after high temperature erosion test. (Fe-C-Cr As Cast) 73
Fig. 4. 6 Cross sectional view measured by laser micro scope after high temperature erosion test. (Fe-C-Cr HT) 74
Fig. 4. 7 Relation between Cr content and maximum erosion depth. 75
Fig. 4. 8 Rate of erosion wear loss of high Cr cast iron and SUS310S due to number of testing cycle. 76
Fig. 4. 9 Appearance of tested specimens after 1 and 2,3 cycle. (a:3C-12Cr, b:SUS310S) 77
Fig. 4. 10 Contour plane of erosion test surface measured by laser microscope after 1 and 2, 3 cycle. 78
Fig. 4. 11 Cross sectional view measured by laser micro scope after cyclic high temperature erosion test. (1,2 cycle) 79
Fig. 4. 12 Cross sectional view measured by laser micro scope after cyclic high temperature erosion test. (3,10 cycle) 80

Fig. 4. 13 Cross sectional view of oxide layer after cyclic high temperature erosion test. (3C-12Cr and SUS310S) 81
Fig. 4. 14 Cross sectional view of oxide layer at erosive plane. Effect of re-heating. 82
Fig. 4. 15 Relation between testing cycle and oxide layer growth. (3C-12Cr) 83
Fig. 4. 16 SEM image of carbide hindering oxidation. 84
Fig. 4. 17 Result of XRD at the surface of erosion region, comparison with center of the test piece. 85
Fig. 4. 18 SEM photograph and elemental mapping. 86
Fig. 4. 19 Relation between Cr content in austenite and depth of oxide layer. 87
Fig. 4. 20 Rate of maximum erosion depth of high Cr cast iron and SUS310S due to number of testing cycle. 88

第 5 章　高クロム鋳鉄の高温エロージョン摩耗試験

Number of Figure Title of Figure Page
Fig. 5. 1 SEM image of 3C-27Cr at 1173K. 99
Fig. 5. 2 Optical microscope of high Cr cast iron and Co based alloy. 100
Fig. 5. 3 Observation of macro structure. (Co based alloy) 101
Fig. 5. 4 SEM image. (Co based alloy) 102
Fig. 5. 5 Contour figure by laser microscope. 103
Fig. 5. 6 Cross-sectional profile. 104
Fig. 5. 7 Cross-sectional profile. (Fe-C-Cr-Ni) 105
Fig. 5. 8 Surface SEM observation after erosive wear test at 1173K. 106
Fig. 5. 9 Effect of erosion angle on surface figure observed by SEM. (1.4C-27Cr-3Ni) 107
Fig. 5. 10 SEM images (cross section) of close to surface, upper: low magnification, lower: high magnification. (3c-12Cr, 3C-27Cr, SUS310S, Co based alloy) 108
Fig. 5. 11 SEM images (cross section) of close to surface. (1.4C-27Cr-3Ni HT) 109
Fig. 5. 12 Effect of erosion angle on deformed protrusion by SEM, upper: low magnification, lower: high magnification. (1.4C-27Cr-3Ni) 110
Fig. 5. 13 Relation between high temperature hardness and maximum 111

erosion depth.
Fig. 5. 14 Result of various high temperature erosion tests. (maximum erosion depth) 112
Fig. 5. 15 Relation between maximum erosion depth and impact angle. 113
Fig. 5. 16 Relation between high temperature hardness and plastic deformation depth. 114
Fig. 5. 17 Relation between impact angle and plastic deformation depth. 115
Fig. 5. 18 Relation between testing cycle and plastic deformation depth. 116
Fig. 5. 19 Change in cross-sectional hardness after erosion test at room temperature. 117
Fig. 5. 20 Relation between volume fraction of primary austenite and maximum erosion depth. 118
Fig. 5. 21 Schematic microstructure deformation of erosive wear at 1173K. 119

第 6 章　摩耗部の組織観察と考察

Number of Figure Title of Figure Page
Fig. 6. 1 Microstructure observed near surface in cross-section by SEM image. (SUS430,SUS310S)
(a) low magnification (b) high magnification 127
Fig. 6. 2 FE-SEM image after 2cycle erosion test and 2cycle+re-heating. 128
Fig. 6. 3 Grain structure map derived from EBSD measurement. (3C-12Cr) 129
Fig. 6. 4 Grain structure map derived from EBSD measurement. (SUS310S) 130
Fig. 6. 5 Thin film milling for TEM observation by SIM. 131
Fig. 6. 6 Thin film for TEM observation by SIM. (SUS310S) 132
Fig. 6. 7 TEM bright field image of tongue like projection. 133
Fig. 6. 8 TEM bright image, high magnification of tongue like projection. 134
Fig. 6. 9 TEM bright image and electron diffraction pattern of tongue like projection. (3C-12Cr HT) 135
Fig. 6. 10 TEM bright image and electron diffraction pattern of tongue like projection. (3C-12Cr HT) 136
Fig. 6. 11 TEM dark field image and electron diffraction pattern of tongue like projection. (1.4C-27Cr-3Ni) 137
Fig. 6. 12 TEM bright field image and electron diffraction pattern of 138

tongue like projection. (SUS310S)
Fig. 6. 13 TEM bright field image and electron diffraction pattern of tongue like projection. (SUS310S) 139
Fig. 6. 14 Schematic mechanism of surface recrystallized fine grain due to erosion testing at 1173K. 142

第 7 章　総論

Number of Figure Title of Figure Page
Fig.7. 1 Effect of adding Mo on the formation of eutectic carbides. 150

List of Table

第 1 章　緒論

Number of Table	Title of Table	Page
Table1.1	Type of erosion.	13

第 2 章　高クロム鋳鉄の組織

Number of Table	Title of Table	Page
Table2. 1	(a), (b) Chemical composition of Cr-C Iron and Cr-C-Ni Iron.	23
Table2. 2	Result of Tensile test at 1173K.	31
Table2. 3	Result of Impact test at 1173K.	32
Table2. 4	Result of extraction residue analysis.	35
Table2. 5	Calculated γ and Carbide composition by Thermo-Calc.	36

第 3 章　高温エロージョン摩耗試験及び摩耗量測定技術

Number of Table	Title of Table	Page
Table3. 1	High temperature erosion test conditions.	50
Table3. 2	Specification of laser microscope.	52
Table3. 3	Repeated experiment accuracy.	56

第 4 章　Fe-C-Cr 系高クロム鋳鉄の高温エロージョン摩耗特性

Number of Table	Title of Table	Page
Table4. 1	Chemical composition of specimens.	69

第 6 章　摩耗部の組織観察

Number of Table	Title of Table	Page
Table6. 1	Recrystallized grain diameter.	140
Table6. 2	Summary of recrystallization.	141