九州大学学術情報リポジトリ Kyushu University Institutional Repository

Fe-Cr-C-B系鋳造合金の組織制御に関する研究

麻生, 節夫

https://doi.org/10.11501/3079421

出版情報:九州大学, 1994, 博士(工学), 論文博士 バージョン: 権利関係: 第5章 Fe-Cr-C-B4元系合金のサンド・エロージョン

第1節 緒言

Fe-Cr-C-B系合金は自溶性合金などに利用されているが、鋳造材料としては未だ実 用化には至っておらず、基本的な機械的性質に関してもほとんど研究されていない。組成 によって凝固形態が複雑に変化する本合金系について機械的性質の全貌を明らかにするに は、凝固組織と機械的性質との関係を、本研究で作成した液相面状態図に基づいて系統的 に調査する必要がある。

ところで、Fe-Cr-C-B4元系合金の基本系であるFe-Cr-C3元系合金、いわゆる 自鋳鉄は、安価な耐摩耗材料として用いられており、これまでに耐摩耗性に関した数多く の研究が行われてきた。この材料においては、古くより硬さや強度などの機械的性質を向 上させて、 耐摩耗性の改善をはかろうとする研究が中心であった。 しかし、下平⁽¹⁾、 Dilewijinsら⁽²⁾、駒井⁽³⁾、田部⁽⁴⁾などの報告にもあるように、 金属材料の摩耗現象に は腐食が重要な因子として作用することが多い。特に、スラリーによるサンド・エロージ ョンは、エロージョンとコロージョンとの協同現象であるため腐食の影響が大きい。この ようなサンド・エロージョンを受ける部材には自鋳鉄が広く利用されているので、この分 野へのFe-Cr-C-B系合金の適用を考えてその特性を評価した。エロージョンとコロー ジョンが同時に起こる複雑なサンド・エロージョン現象を解明するには、スラリー温度お よびスラリー速度などの主要な因子の効果を明らかにすることが、最も有効な第一歩であ ると考えられる。この分野では従来から15%Cr系自鋳鉄が広く用いられているので、こ れと比較するためFe-15%Cr-C-B4元系共晶合金を用いて研究した。

第2節 実験方法

5.2.1 試験片

試料はすでに第3章に示したFe-15%Cr-C-B4元系の液相面状態図における擬2元 共晶線上の5種類の共晶合金と、それに比較材として市販のSUS430(フェライト系ステン レス)を用いた。5種類の共晶合金の状態図上での位置をFig.5-1に、各試料の分析値 をTable5-1に示した。なお、以下では便宜的に各試料をTable5-1の記号欄に示す配合 組成に基づいた記号で表すことにする。ところで、Bを含まない合金の中で4C-3Ni共 晶合金は、4C-0B共晶合金にNiを3%添加したもので、基地組織がオーステナイトで



Fig.5-1 Chemical composition of the specimen on liquidus surface phase diagram of the Fe-15%Cr-C-B system.

Specimen No.	Alloy Symbol	Composition			Hardness	Futactic Compound	Matnix Structure
		Cr	С	В	HRC	Eureerie Compound	Matrix Structure
1	0C-2.6B	16.23	0.19	2.95	52	M 2 B	Austenite
2	0.8C-2B	15.89	0.98	2.32	59	M ₂ B,M ₃ (C,B)	Martensite
3	1.6C-1.9B	15.91	1.73	1.54	62	$M_{23}(C, B)_{6}, M_{3}(C, B)$	Bainite
4	2.6C-1.2B	15.69	2.35	1.05	5 5	M ₇ (C, B) ₃ , M ₃ (C, B)	Pearlite
5	4C-0B	15.89	3.65	0	51	M 7 C 3	Pearlite
6	4C-3Ni	14.94	3.71	2.88Ni	50	M 7 C 3	Austenite

Table 5-1 Chemical composition, hardness and structure of the specimens.

ある以外は4C-0B共晶合金と類似した凝固組織となっている。 試料は、電解鉄(99.9 mass%)、 高純度黒鉛(99mass%)、 電解クロム(99.2mass%)、 ニッケルペレット(99.97mass%)およびFe-B(23.2mass%B)を素材にして目標組成に配合し、Arガス流動雰囲気中の高周波誘導炉により溶製した。これらを最高加熱温度1773Kで約5min保持後、1623Kまで徐冷して直径45mm、長さ140mmの一方向凝固用特殊鋳型⁽⁵⁾(Fig.5-2)に鋳込んだ。 得られた試料から、機械加工および表面研削加工により、直径9.9mm、長さ75mmの棒状試験片を作製した。さらに試験片の表面はエメリー紙で研磨して、表面研削加工によって生じた加工ひずみを除去した。

5.2.2 サンド・エロージョン試験

サンド・エロージョン試験には、Fig. 5-3に示す試料回転型の試験装置⁽⁵⁾を用いた。 この方法は、試験片を装着した試験片ホルダーを水とフラタリーサンドを所定の割合で混 合したスラリー中で所定時間回転させたときの質量減少量を測定するものであって、多種 類の試料を同一の条件で試験できることのほかに、スラリーの性状や温度、速度を任意に 制御できる特徴を有している。本研究では、サンド・エロージョン挙動のスラリー速度依 存性およびスラリー温度依存性を調べるのが目的であるので、温度および速度以外の因子 をすべて一定とした。すなわち、スラリーにはフラタリーサンド(平均粒径200µmの角丸状 天然珪砂)40vo1%と水道水60vo1%からなるものを用い、温度依存性を調べる場合は試験 片ホルダーの回転速度を一定とした。この場合のスラリー速度は回転方向に対するスラリ ーの付きまといがあるため、回転速度からスラリー流速を差し引いた速度で表した。なお、 スラリー流速は、外径85mmで8枚羽根の水車をスラリーの液面に接触させ、この水車の回 転速度から求めた。試験温度(スラリー温度)は、298、313、328、343Kの4種類とし、 試験中の温度変動は土1K以内とした。一方、速度依存性を調べる場合にはスラリー温度 を一定とし、スラリー速度は1.6、3.2、4.7、5.3、6.3、7.6、9.0、10.4m/sの8種類の条 件とした。また、試験時間は全体で3.24×10²ks(90h)としたが、質量減少率の経時変化 を調べるために7.2×10ks(20h)ごとに試験片の質量を測定した。さらに、試験後、走査 型電子顕微鏡により試験片表面の観察を行って、損傷の様子についても調べた。

5.2.3 アノード分極曲線の測定

試験片の耐食性を調査するため、サンド・エロージョン試験に用いた試験片を長手方向



Fig. 5-2 Schematic diagram of mold for unidirectional solidification.



Fig. 5-3 Schematic diagram of apparatus for sand-erosion test.

に対して垂直に切断し、直径約10mm、厚さ約5mmのディスク状に仕上げ、アノード分極曲 線の測定を行った。一面を耐水研磨紙およびバフで研磨して鏡面状に仕上げて測定面とし、 それ以外の部分をエナメルで電気的に絶縁して測定試験片とした。試験溶液にはサンド・ エロージョン試験と同じ水道水を用いるとともに、照合電極にはAg-AgC1電極を用い、 定電位法によりアノード電流を測定した。なお、試験温度は328Kとした。

第3節 実験結果および考察

5.3.1 Fe-15Cr-C-B共晶合金のサンド・エロージョンのスラリー温度依存性

Fig.5-4に得られた試験片の光学顕微鏡組織の一例を示す。いずれも一方向凝固した 試料の凝固方向に対して垂直な断面組織である。すでに第3章で詳しく述べたように、C とBの濃度変化で共晶の構成相が変化するとともに共晶組織も顕著に変わっている。各試 料の構成相、基地組織の種類および硬さは組成とともにTable 5-1にまとめて示した。

Fig. 5-5は各試料について、スラリー速度7.6m/sのもとで、298、313、328、343Kに おいてサンド・エロージョン試験を行ったときの質量減少率(質量減少量/試験前の試験 片の質量)の経時変化を示したものである。いずれの試料もすべてのスラリー温度に対し て、質量減少率は時間の経過とともに、ほぼ直線的に増加することがわかる。したがって、 この直線の傾きをエロージョン速度 (Wk)と定義すれば、 その大きさを比較することに よって、材料の耐サンド・エロージョン性を評価することができる。すなわち、本研究の 場合、同一スラリー温度においてはB量の多いほうが直線の傾きが小さかったので、耐サ ンド・エロージョン性に優れているということになる。

Fig. 5-6はエロージョン速度(Wk)とスラリー温度(T)との関係を示したもので ある。いずれの試料ともスラリー温度の上昇に伴い、エロージョン速度は指数関数的に増 大していることから、サンド・エロージョンにおいて温度は重要な影響因子であることが わかる。また、いずれのスラリー温度においてもB添加量の増加にしたがってエロージョ ン速度は小さくなり、B添加が耐サンド・エロージョン性を向上させることが知られる。 特にエロージョン速度の差は高温ほど大きくなる傾向が見られる。Table 5-1 で示したよ うにB添加量の増加とともに共晶組織や硬さなどが変化することから、各試料間のエロー ジョン速度の違いはこれらを反映したものと思われる。ところで、4C-0Bと4C-3 Niは、後者のほうが質量減少率が小さくなっている。両試料では炭化物の体積率はほぼ 等しいものの、基地にパーライトとオーステナイトの違いがある。したがって、これらの

-117 -



Fig. 5-4 Micrographs of unidirectionally solidified 15%Cr eutectic alloys showing transverse section.



Fig. 5-5 Relation between mass loss (M) and testing time (t) at various slurry temperature.



Fig. 5-6Relation between erode-rateFig. 5-7Arrhenius plot of the(Wk) and slurry temperature (T)erode-rate (Wk) on 15%Crat the slurry speed of 7.6m·s⁻¹.eutecticalloys at $V=7.6m\cdot s^{-1}$.



Fig. 5-8 Anodic polarization curves of 15%Cr eutectic alloys at T=328K in the water.

エロージョン速度の差には基地組織の種類も影響していると考えられる。

ところで、当然のことながらエロージョン速度 (Wk) は試料の種類すなわち試料の材 質 (S)のみならず、スラリー温度 (T)やスラリー速度 (V) にも依存するが、その他 にスラリーの性質 (粒子の大きさ、粒径、溶液の性質など)にも強く依存するものと考え られる。したがって、Wkは S、T、Vなどの関数として

Wk = d W/d t = f (S, T, V...)(1)

で表せる。

前述のように、腐食速度の温度依存性に関する実験では、試験温度のみを変化させその 他の試験条件は一定にした。金属のサンド・エロージョン現象において、金属の変形も腐 食もそれぞれ独立に生ずるとすれば、腐食速度は熱活性化過程によって支配されて、一定 温度 Tにおいてはexp(-Qi/RT)に依存するものと推察される。ここで、Qiは変形 または腐食反応それぞれに対する活性化エネルギー、Rはガス定数である。サンド・エロ ージョンはこれらの反応が複雑に協同して生ずるので、その温度依存性を上述の簡単な形 で記述することはできないかも知れない。しかし、Fig. 5-6に示したように腐食速度が 温度とともに指数関数的に変化することを考慮して、上述のエロージョン過程における各 損傷反応の熱活性化過程を考えれば、第1近似として

 $Wk = K_1 \cdot \exp\left(-Q / R T\right) \tag{2}$

の形で記述できるものと思われる。ここで K_1 は前述の試料の材質やスラリー特性などを 含んだ定数、Qはサンド・エロージョンが生ずるときの見掛けの活性化エネルギーである。 したがって、Wkの対数を1 / Tに対してプロットすれば直線関係が得られ、その直線 の 勾配からQの値を見積ることができる。本研究のFig. 5 - 6 で得られた結果をこの関係 で 示したのがFig. 5 - 7 である。いずれの試料とも比較的良い直線関係が成り立つことが 知 られる。これよりQの値を求めた結果、0 C - 2.6 Bでは10 kJ/mol、0.8 C - 2 Bでは14 kJ/mol、1.6 C - 1.9 Bでは15 kJ/mol、2.6 C - 1.2 Bでは47 kJ/mol、4 C - 0 Bでは53 kJ/mol、4 C - 3 N iでは39 kJ/molそしてSUS430では7 kJ/molの値が得られた。特に耐食性の高いSU S430はQの値が小さく、これは本研究の温度範囲では耐食性がほとんど変化しないことを 示している。

ところで、サンド・エロージョン現象は粒子衝突による変形と腐食反応が複雑に絡み合って生ずるものであるから、この*Q*の値の正確な物理的な意味については言及することはできない。しかし、本研究でのサンド・エロージョン試験は、298~343Kと比較的低温で、

しかも狭い温度範囲で行われているので、変形速度のみに起因した温度依存性が測定され た可能性はきわめて低く、*Q*の値の大部分はスラリー中での腐食反応過程の温度依存性を 反映したものと考えられる。したがって、Fig. 5-7では直線のレベルが低く、*Q*の値 が 小さいほどエロージョン速度やその温度依存性が小さい優れた材料ということになる。す なわち、約2%B添加合金のエロージョン速度はSUS430やB無添加合金に比べて小さく、 その温度依存性もSUS430と同等なので、Bは耐食性や耐サンド・エロージョン性の向上に きわめて有効な元素であるといえる。

Fig. 5-8は各試料の T=328Kにおけるアノード分極曲線を示したものである。自然浸 漬電位近傍の序列はB量が多いものが貴な方向に位置し、耐食性が向上する傾向のあるこ とを示している。一般に白鋳鉄においては、炭化物の形態や分布状態が耐食性に大きな影 響を及ぼすことが知られている。また、炭化物の分布状態が同じで、同一組織を有する白 鋳鉄でも、熱処理で基地内の溶質元素の固溶量が変化することによって、耐食性は大きく 変わることが報告されている⁽⁶⁾。本研究に用いた試料間では、すでに述べたように炭化 物の分布形態や基地組織に大きな違いがある。この中で、基地組織以外の凝固組織や硬さ が類似している4C-0B (パーライト基地)と4C-3Ni(オーステナイト基地)との 比較から、アノード分極曲線の違いは基地の耐食性に直接関連したものと推察される。す なわち基地はパーライトよりオーステナイトの方が耐食性があり、この耐食性の差が耐サ ンド・エロージョン性の差となって現われたものと考えられる。

5.3.2 Fe-15Cr-C-B共晶合金のサンド・エロージョンのスラリー速度依存性

前項では、B量の増加にともなってエロージョン速度が減少し、特に1.6C-1.9Bより 高B側の合金でこの傾向が顕著であることが明らかとなった。1.6C-1.9BはTable 5 - 1 やFig. 5 - 4からも知られるように、低B合金と比較して共晶組織の大部分が $\gamma + M_{23}$ (C,B)₆となり、基地組織もベイナイトになったことで硬さの向上も著しかったことから この合金に注目して、4C-0BおよびSUS430とともにエロージョン速度*(Wk)*のスラ リー速度*(V)*依存性を調べた。なお、質量減少率はいずれのスラリー速度でもほぼ直線 的な経時変化を示したため、前項と同様に直線の勾配をエロージョン速度*(Wk)*とし、 *Wk*-Vの関係をFig. 5 - 9に示した。いずれの試料においても*Wk*は Vの増加にともない、 ほぼ指数関数的に増大する。各試料のエロージョン速度の順位は1.6C-1.9Bがすべての スラリー温度で最も少なく、これ以外はスラリー温度によって異なってくる。すなわち、



Fig. 5-9 Relation between erode-rate (Wk) and slurry speed (V) at T=298K,313K and 343K.



Fig. 5-10 Slurry speed dependence of erode-rate (Wk) at T=298K, 313K and 343K.

SUS430のエロージョン速度は腐食の影響が少ない T=298Kでは最も多くなっているが、 T=313Kでは4C-0Bと順位が逆転し、 T=343Kではさらにその差が大きくなってい る。これらのことからサンド・エロージョンにおいてスラリー温度とスラリー速度が重要 因子であることがわかる。なお、 T=343Kの高スラリー速度側における、4C-0Bのエ ロージョン速度の増加に折点が現われているが、この折点が試料の弾性限以上の応力塑性 変形を与える臨界粒子速度と考えられ、これ以降のWkの増加割合は緩やかになり、エロ ージョン機構の変化が示唆されている⁽⁷⁾。そのため、ここでは増加傾向が変化する折 点 の前までの結果で比較した。

一般にスラリー中の材料のエロージョン速度は、スラリー速度の n 乗に比例することが 報告⁽⁸⁾されていることから、スラリー温度一定の条件では式(1)は式(3)の型で表現す ることができ、両辺の対数で比較すると式(4)のように ln Wkと ln Vの間に直線関係が成 立することが予想される。

 $Wk = K \cdot V^n \tag{3}$

K:温度を含む定数

 $\ln W k = \ln K + n \ln V$

Fig. 5-9をこの式に基づいて整理した結果がFig. 5-10である。いずれの試料でもスラ リー温度の違いによる直線の傾きはほぼ等しいことから、指数 nは温度に依存しないもの とみなされる。そこで、各温度における nの値を平均して各試料の nとすると1.6C-1.9 Bが式(5)、4 C-0 Bが式(6)、SUS430が式(7)で表すことができる。

$Wk = K_1 \cdot V^{3.29}$	(5)
$Wk = K_2 \cdot V^{3.94}$	(6)
$Wk = K_3 \cdot V^{4.68}$	(7)

以上のように一定スラリー温度の条件では、エロージョン速度はスラリー速度の n 乗に 比例することがわかった。なお、スラリー中のエロージョンでは nが、0.85~5.4までの 広い範囲で報告されているが、金属では n=2~3の場合が多く⁽⁹⁾、本研究で得られた 値はやや大きいようである。 nの値については一部にはスラリー流速と関連付けた分類も なされているが、現在のところ明確な評価はなされていない。

5.3.3 サンド・エロージョンの現象方程式

一般に金属の変形速度(ϵ) は応力(σ)と温度(T)に対して次の式(8)の形で依存する ことが知られている。

 $\varepsilon = \sigma " \cdot \exp(-Q / R T)$

(8)

スラリー速度(V)は、この速度で粒子を衝突させる結果、試料表面に応力(σ)を与え ることになるので第一近似として式(9)の関係が成立すると推察される。

V∝ σ "

(9)

したがって、式(8)は材質の異なる試験片に対しては式(10)の型の実験式で表せると考 えられる。

 $Wk = K' \cdot V^n \cdot \exp\left(-Q / R T\right) \tag{10}$

エロージョン速度の温度依存性の式(2)と速度依存性の式(5)~式(7)を用いると1.6 C-1.9Bが式(11)、4C-0Bが式(12)、SUS430が式(13)の現象方程式で表される。

 $Wk = 8.92 \times 10^{-7} V^{3.29} \cdot \exp(-1.5 \times 10^4 / RT)$ (11)

 $Wk = 2.16 V^{3.94} \cdot \exp(-5.3 \times 10^4 / R T)$ (12)

 $Wk = 5.93 \times 10^{-9} V^{4.68} \cdot \exp(-7.0 \times 10^3 / RT)$ (13)

これらの式に基づいた計算値と実測値をFig. 5-11に示した。計算値と実測値とはほぼ 一致しており、スラリー温度とスラリー速度でサンド・エロージョン現象を整理できるこ とがわかった。したがって、上述の現象方程式を用いれば、それぞれの試料に対して任意 のスラリー速度およびスラリー温度についてもサンド・エロージョン挙動を見積もること が可能である。

ところで、エロージョン速度が、温度依存性を示す主たる原因である腐食の作用と、ス ラリーによる応力の作用が互いに強く影響しあっているとすれば、各一定スラリー速度の 条件のもとでエロージョン速度の温度依存性を調べ、その結果として(10)式を用いて得 られる Q値にはスラリー速度依存性が現われるはずである。しかし前項で示したように、 本実験で行った試験範囲ではそのように Q値が Vによって変わることはほとんど見られな かった。したがって、現象論的には本実験の場合のエロージョン速度は Tの効果と Vの効 果はほぼ独立なものとして取り扱えるものと判断される。

5.3.4 エロージョン機構におけるスラリー速度の効果



Fig. 5-11 Relation between erode-rate (Wk) and slurry speed (V), comparing the measured value with the calculated value.



Fig. 5-12 Relation between mass loss (M) and corresponding time (tc) for the same testing distance on various slurry speeds (V).

サンド・エロージョンのスラリー速度依存性に関しては、試験時間が同じであればスラ リー速度が速いほど、単位時間当たりの粒子との衝突回数も多くなりエロージョン量が増 加するのは当然である。スラリー速度(粒子衝突速度)は異なるが、粒子衝突回数が同じ 条件でエロージョン量を比較すれば、エロージョンに対する個々の粒子の効果を直接比較 することができる。すなわち、スラリー速度が異なる場合について粒子衝突回数が同じ条 件のもとで比較するためには、スラリー濃度がスラリー速度に依存せず一定と仮定すれば、 スラリー中での試料の移動距離を一定として、その時の質量減少量を比較するのが妥当と 考えられる。そこで、本実験の中で、最も遅いスラリー速度(V=1.5m/s)でt=3.24X 10²ks(90h)試験を行ったときのスラリー中の全移動距離 D=4.86×10⁵mを基準として、そ れ以外のスラリー速度の場合には、この移動距離に達するまでに経過した時間(tc)におけ るサンド・エロージョン量を測定し比較検討した。この場合、腐食による影響も考えられ るため、T=343KとT=298Kで実験した結果をFig. 5-12に示した。この図では短時間 側ほどスラリー速度が速く、粒子の衝突速度も大きいため試料表面に作用する応力(σ) も大となることを意味する。いずれの試料でもスラリー速度の増加に伴い高スラリー速度 側でエロージョン量が急増する放物線的な増加傾向を示している。しかし、エロージョン 量の増加傾向は試料間で異なっており、これらの相違は粒子の衝突による応力に対する材 料強度の違いによるものと考えられた。

そこで、スラリー中の粒子が試験片に作用する応力を概算してみた。すなわち、スラリ ー中の固体粒子を球形と考えた場合、材料の弾性限以上の応力を与える粒子速度(v)は (14)式で表される⁽¹⁰⁾。

 $v = \{ \pi^2 / 2 \sqrt{10} \} \sigma^{5/2} (1 / \rho)^{1/2} (k_p + k_m)^2$ (14)

 $k_{\rm P} = (1 - \nu_{\rm P}^2) / E_{\rm P}$

 $k_{\rm m} = (1 - \nu_{\rm m}^2) / E_{\rm m}$

v:ポアッソン比

E:ヤング率

ρ:粒子の密度

m,p:粒子および試料を表す

Fe-Cr-C-B4元系合金はもちろんのこと、高クロム白鋳鉄の引張強さに関する報告 は材料の加工と成形が困難で試験片を作り難いことなどから極めて少ないため、本実験で 用いた4C-0Bの引張強さについても正確な値は知られていない。しかし、従来報告さ

れた文献値(11)-(13)や硬さなどから判断して、おおむね400~500MPaの範囲と推定される。 また、共晶割合の多い高クロム白鋳鉄においては引張強さと降伏応力はほぼ等しいとみな せる。一方、Fe-Cr-C-B合金については著者らが圧縮強度を調べたデータがある⁽¹⁴⁾。 これによると1.6C-1.9Bに近い組成の1.65C-2Bの0.2%耐力が約1800MPaで、4C-0 Bの0.2%耐力が約1400MPaであり、引張強さは概ね圧縮強さの1/3と見積もられる。また、 SUS430の耐力は規格上は206MPa以上となっていることから、これらに基づいて各試料の弾 性限以上の応力塑性変形が生ずる応力を与える粒子速度を求めると、4C-0Bが1.7~3. Om/s、SUS430が約0.4m/sそして1.6C-1.9Bが約5.0m/sとなる {ここで ρ=2.65⁽¹⁵⁾、 ν_p =0.23⁽¹⁶⁾, $\nu_{\rm m}$ =0.3⁽¹⁷⁾, $E_{\rm P}$ =6.9X10⁴MPa⁽¹⁶⁾, $E_{\rm m}$ =2.16X10⁵MPa⁽¹³⁾ (4 C-0 B \pm よび1.6C-1.9B)、 E_m=1.93×10⁵MPa⁽¹⁸⁾ (SUS430)の数値を用いた }。本実験に おけ るエロージョン量が急増するスラリー速度で粒子による試験片表面の応力が増し、このと き試料に作用する応力が弾性限以上になると考えると、Fig. 5-12から弾性限以上の応力 を与える臨界粒子速度は、T=343Kにおいて4C-0Bが約4.6m/sで、SUS430が約7.6m/s そして1.6C-1.9Bが10m/s以上となる。また、 T=298Kにおいては4C-0Bが約9m/s、 SUS430が約7.6m/s、1.6C-1.9Bが10m/s以上と見積もられるが、いずれも上述の理論値に 比べてかなり大きい値となってしまう。

この原因は色々考えられるが、本実験で用いた試験片は円柱状であるため、位置によっ て粒子の衝突角度が異なることがその原因のひとつとして考えられる。すなわち、H.Hojo ら⁽¹⁹⁾によれば、円柱状の試験片をスラリー中で移動させた場合、実際にエロージョン作 用を受ける範囲は、液体の粘性によって粒子との衝突角度が大きい試料前面の約2/3の領 域に限られ、しかも粒子の衝突速度は衝突角度が大きい表面位置ではスラリー流速の約 1/2にも小さくなるとされている。したがって、単純に考えると弾性限以上の応力を与え るためには見掛けの流速の2倍程度のスラリー速度が必要となる。また、軟らかい材料と 硬い材料ではその損傷機構は異なってくるとされており⁽¹⁰⁾、材料強度だけでは判断でき ない面もあるがSUS430以外の本実験値は理論値に近いものとみなせる。さらに、エロージ ョン速度の温度依存性が小さい1.6C-1.9BとSUS430ではいずれのスラリー温度において もほぼ同じ臨界粒子速度を示すのに対して、温度依存性が大きい4C-0Bの場合はスラ リー温度が高い場合には臨界粒子速度が小さくなっており、これらは明らかに腐食の影響 を反映した結果と考えられる。すなわち、エロージョン速度の温度依存性が大きい材料の

-128 -

ある。

5.3.5 サンド・エロージョンを受けた試料表面の組織

Fig. 5-13~Fig. 5-15に V=7.6m/sにおいて T=298Kおよび T=343Kでサンド・エロ ージョン試験を行った後の試料表面のマクロおよびミクロ組織を示した。Fig. 5-13のマ クロ組織ではエロージョン量の少ないものほど、また試験温度が低い場合に表面が滑らか で試験結果をよく反映している。一方のFig. 5-14およびFig. 5-15のミクロ組織において も、耐食性が優れると考えられる0C-2.6B、0.8C-2Bそして1.6C-1.9Bのエロージ ョン面では化合物と基地組織とのレベルの差が現われているほかは目立った損傷もなく、 エロージョン面が凝固組織を反映したものとなっている。これに対して低B側やBを添加 していない試料では、クレーター状の凹部(以下ではクレーターと呼ぶ)が観察され、高 温の方がその数は多く、また個々のクレーターのサイズは小さくなる傾向がある。さらに ここで注目されるのは、3%Niの添加でオーステナイト基地になった4C-3Niが、耐 食性の改善で4C-0Bよりエロージョン速度は減少しているが、特にT=343K (Fig. 5 -15)においてエロージョン速度やエロージョン面における損傷が、アノード分極曲線で 同等の耐食性を示したB添加合金より多くなっている点である。著者等がすでに報告して いるように (20)、 化合物と基地との界面近傍では一種の局部電池作用によると考えられる 腐食がエロージョン面のクレーターの低部などで多く観察され、特に温度が高い場合など にその発生が顕著であった。したがって、B添加合金では、B添加量の増加にともなう基 地のパーライトからオーステナイトへの変化に加えて、高温でも化合物と基地との界面近 傍の腐食がほとんど認められないことから、局部電池作用など対する耐食性も向上し、耐 サンド・エロージョン性が向上しているものと推察される。

Fig. 5-16は4 C-0 Bおよび1.6C-1.9Bについて、 それぞれ T=343Kにおいて V= 4.7m/sおよび V=10.4m/sの2種類のスラリー速度でサンド・エロージョン試験を行った 後のエロージョン面組織である。ここで、SUS430についてはエロージョン速度のスラリー 速度依存性は著しいものの、試験条件によるエロージョン面の差はほとんど認められず、 いずれでも滑らかな表面状態であったので省略した。Fig. 5-16のマクロ組織では、4 C-0 Bにスラリー速度の影響が顕著に現われ、速度が早いほど表面におけるクレーターの発 生が顕著でかつ微細化していることがわかる。一方、ミクロ組織に認められるクレーター の発生状況などから低速の場合には、基地の腐食がかなり支配的であるのに対して、高速





-130 -



Fig. 5-14 SEM structures of eroded surface on 15%Cr eutectic alloys at T=298K at V=7.6m·s⁻¹.

Fig. 5-15 SEM structures of eroded surface on 15%Cr eutectic alloys at T=343K at V=7.6m·s⁻¹.

-133 -

度側では相単位のミクロ的な狭い範囲の損傷よりも、試料の弾性限以上の応力により損傷 したと考えられる広範囲に渡るエロージョンが主であることが、クレーターの発生状況な どから推察できる⁽⁷⁾。したがって、1.6C-1.9Bの場合には、基地の変化にともなう強化 ⁽⁷⁾とともに共晶構造的な面でも強化されたと考えられ、Fig. 5-16に示されるようにミク ロおよびマクロ組織ともにエロージョン速度にほとんど依存されず、滑らかな表面状態を 呈している。

第4節 結言

Fe-15%Cr-C-B4元系液相面状態図の擬2元共晶線上の5種類の共晶合金を一方向 凝固法で作製し、298Kから343Kの温度範囲でスラリー速度7.6m/sのもとでサンド・エロ ージョン試験を行いエロージョン速度のスラリー温度依存性について調べた。同時に4C -0Bおよび1.6C-1.9Bのサンド・エロージョンのスラリー速度依存性について、一定温 度のもとで1.5m/sから10.6m/sまでの8種類のスラリー速度で試験し、サンド・エロージ ョン試験における質量減少率の測定、試験後の試料表面の観察およびアノード分極曲線の 測定結果から次のことがわかった。

(1)各試料とも、質量減少率 (M) は時間 (t) の経過とともに直線的に増加する。 M-t関係の勾配として求めたエロージョン速度 (Wk) はスラリー温度 (T) の上昇ととも に指数関数的に増大する。両者をアレニウスの関係で表すと $Wk = K \cdot \exp(-Q / R T)$ な る直線関係が成立する。これから Qの値を見積もるとエロージョン速度の温度依存性が小 さいものほど Qの値が小さい。

(2)いずれのスラリー温度においても低C高B側の共晶合金ほどエロージョン速度が小 さく、かつ温度依存性も小さく耐サンド・エロージョン材料として有望である。

(3)アノード分極曲線はB量が多い場合ほどより貴な方向に遷移する傾向を示す。した がって、サンド・エロージョンの温度依存性は、エロージョン面におけるクレーターの発 生や成長に対するスラリーの腐食効果によって支配されるものと推察される。

(4) エロージョン速度の大きい試料ほど、またスラリー温度が高いほどそのエロージョン面には微細なピットを含む多数のクレーターが生じる。約2%以上のBを添加した合金は、スラリー温度の増加およびスラリー速度の増加に対してもエロージョン面の変化は少なく、優れた材料であることが確認された。

(5)各試料とも質量減少率は、いずれのスラリー速度条件においても、時間に対して直

線的に増加する。また、エロージョン速度はスラリー速度の増加に伴いほぼ指数関数的に 増加する。

(6) エロージョン速度 (Wk) とスラリー速度 (V) の両対数の関係は、全スラリー速度 範囲で直線関係となり、Wk = K·Vⁿで表すことができる。各試料における nの値はスラ リー温度に関係なくほぼ一定である。

(7) エロージョン速度のスラリー温度およびスラリー速度依存性から求めた現象方程式 は、実測値とほぼ一致する。したがって、サンド・エロージョンにおいて温度と速度は重 要な因子であり、スラリーの性状が同じ場合にはサンド・エロージョン現象の大部分はこ の両因子で支配されるものとみなせる。

(8)スラリー速度変化させた場合について、同じ試験距離で質量減少率を比較した場合、 エロージョン速度はスラリー速度が速くなるに従い放物線的に増大したが、その程度は試 料によって異なってくる。この原因は、粒子の衝突によって生じる応力と試料の耐力との 大小関係によるものと推察された。 第6章 総 括

高CのFe-Cr-C3元系合金は、組織中に多量の共晶炭化物を含有しているため、耐摩 耗性、耐食性、耐熱性などにすぐれ、実用的には白鋳鉄として広く用いられている。最近 では、使用条件の多様化に伴ってさらに高性能の材料が求められている。一方、Bは合金 元素としては特異な挙動を示し、実用的には約30mass ppm添加したB鋼から3%程度添加 した原子炉用のステンレス鋼などが一般に知られており、特殊な例としてはほう化物を多 量に含んだ焼結材料などもある。ところで、Βはγやαに対する固溶量は非常に微量であ る反面、炭化物に固溶してほう炭化物を形成したり独自にほう化物としても存在する。こ のため、Fe-Cr-C3元系合金にBを添加した場合、Bが組織的にも性質的にも著しい影 響を及ぼし、新たな特性を有する鋳造複合材料となることが予想された。本研究ではこう した点に注目し、まず、本来4元系である本合金系をCr濃度を一定とすることで便宜的 に3元系とみなし、晶出相の液相面範囲をCとB濃度に対応させて表わすことで、凝固組 織解析の指針となる液相面状態図を作成した。次に得られた液相面上の擬2元共晶線を直 線とみなして、これをとおる垂直断面状態図を作成するとともに一部の共晶合金を一方向 凝固させてその固液界面の解析を行った。さらに、白鋳鉄がサンド・エロージョンを受け る部材に広く利用されているので、一部の合金について耐サンド・エロージョン性を調べ 白鋳鉄に対するBの合金効果を評価した。以下に研究を行った経過および結果をまとめて 示す。

第2章は5%Cr系、第3章は15%Cr系、第4章は25%Cr系についての結果である。 すなわち、5%Cr系の液相面状態図にはγ、δ、M₂B、M₃(C,B)、M₇(C,B)₃、黒 鉛の6種類の相が存在するとともに、L→γ+M₂BおよびL→γ+M₃(C,B)の2種類 の擬2元共晶反応とL+M₂B→M₃(C,B)およびL+M₇(C,B)₃→M₃(C,B)の2種類 の包晶反応が起こる。また、15%Cr系の液相面状態図にはγ、δ、M₂B、M₃(C,B)、 M₇(C,B)₃の5種類の相が存在するほか、4種類の共晶反応:L→γ+M₂B、L→γ+ M₃(C,B)、L→γ+M₂₃(C,B)₆、L→γ+M₇(C,B)₃と2種類の包晶反応:L+M₂ B→M₃(C,B)とL+M₇(C,B)₃→M₃(C,B)が起こる。さらに、25%Cr系の液相面状 態図にはγ、δ、M₂B、M₇(C,B)₃、M₂₃(C,B)₆の5種類の相が存在するほか、3種 類の包晶反応:L→γ+M₂B、L→γ+M₂₃(C,B)₆、L→γ+M₇(C,B)₃→M₂₃(C,B)₆が確認された。 各Cr系には $L + \delta \rightarrow \gamma$ 包晶反応が存在するほか、 $L \rightarrow M_2 B + M_7 (C, B)_3 共晶反応も 存$ 在する。

次に、各Cr系ごとに共晶線上の組成を有する2種類の合金を一方向凝固させてその固 液界面を詳細に調べた。まず、5%Cr系では2種類の合金はいずれもγ+M₃(C, B)共 晶組織であったが、CとBの固溶量によって共晶組織の凝固形態のみならず共晶セル構造 も変化した。この原因は主にほう炭化物相に対するC、Bの固溶量の変化によると考えら れ、融液中の溶質元素の濃度変化もこれを裏付けていると結論した。15%Cr系では、共 晶組成合金の凝固は液相面における最低温度近傍を境に高C低B側と低C高B側で、いず れも先行共晶相と後続共晶相の二段階に別れて進行した。それぞれを一方向凝固試料によ り解析した結果、 先行共晶として低C高B側ではγ+M2Bが、高C低B側ではγ+M7 $(C, B)_3$ が晶出したが、後続共晶はいずれも $\gamma + M_3(C, B)$ であった。この後続共晶凝固 範囲には5%Cr系と同様な凝固率の変化やC、B濃度の分布などが現われ、これは凝固 の進行にともない融液中のCr濃度が低Cr系になるためと結論した。25%Cr系では擬2 元系共晶線に沿った共晶反応は、2種類の共晶が存在する場合は先行共晶として γ + M₂ B、 $\gamma + M_{23}(C, B)_6$ 、 $\gamma + M_7(C, B)_3$ のうちのいずれかが晶出し、また後続共晶とし ては $\gamma + M_2 B$ 、 $\gamma + M_{23}(C, B)_6$ のいずれかが晶出した。このほか $\gamma + M_2 B$ 、 $\gamma + M_{23}$ $(C, B)_6$ 、 $\gamma + M_7(C, B)_3$ が単独に晶出する場合もあった。この中から、先行共晶とし $T_{\gamma} + M_{2}B i C \delta$ 続共晶とし $T_{\gamma} + M_{23}(C, B)_{6}$ が晶出した合金およ $V_{\gamma} + M_{23}(C, B)_{6}$ 共晶のみが晶出した合金を一方向凝固し解析を行った結果、fs-1曲線において後続共晶 凝固開始位置は変曲点として現われ、この変曲点の位置と凝固界面近傍の融液部の溶質濃 度変化が大きくなる位置とはよく対応した。また、ほかのCr系合金と同様に融液部にお ける溶質濃度変化と化合物の分析結果もよく対応することがわかった。最後に各Cr系の 固液界面における融液中のCおよびBの濃度が液相面における最低温度近傍に向って擬2 元共晶線上を変化することから、本実験で用いた解析方法が妥当であるとした。

第5章では、15% Cr系の擬2元共晶線上の5種類の共晶合金について、耐サンド・エ ロージョン性の主要な因子であるスラリー温度とスラリー速度に対する依存性について調 べた。スラリー温度依存性では、エロージョン速度 (Wk)とスラリー温度 (T)との関係 は Wk= K₁ e x p (-Q/RT) (K₁:定数、Q:見かけの活性化エネルギー、R:気体 定数、T:スラリー温度)で表され、Qの値は温度依存性を反映しており、値が小さいほ どエロージョン速度の温度依存性も小さくなる。すなわち、擬2元共晶線上の組成で低C

-137 -

高B側ほど Qが小さくなり、またエロージョン速度も小さいことを明らかにした。また、 速度依存性に関しては Wk= K₂ Vⁿ(K₂:定数、V:スラリー速度)で表され、Wkはス ラリー速度の n乗に比例することがわかった。この場合本研究のスラリー温度範囲内では nの値はそれぞれの合金でほぼ一定であることから、スラリー速度依存性とスラリー温度 依存性から求めたサンド・エロージョン挙動を表す現象方程式は、Wk= K₃ Vⁿ・e x p

(-Q/RT)となり、この式より求められる計算値と実験結果とはよく一致することを示した。以上の結果、Fe-15%Cr-C-B4元系共晶合金は高B側ほど温度依存性が小さく、かつまた速度依存性からもすぐれた耐サンド・エロージョン性を示すことが明らかとなった。

Fe-5%/15%/25%Cr-C-B4元系の液相面状態図や凝固組織については、かなり 詳細に明らかにしてきたが、材料特性についてはまだ一部の合金についてしか研究を行っ ていない。しかし、作成した状態図に基づいて現在進めている25%Cr系のサンド・エロ ージョンに関する結果などからもBの有効性は確かめられており、海水中などの苛酷な条 件下で、従来材に対する耐サンド・エロージョン性の改善が期待される。さらに、通常の 鋳造材料としては使用できない過共晶合金についても、肉盛用の溶接棒としての可能性を 一部確認しており、今後この方面での研究も進める予定である。

.

第1章 参考文献

(1) T. B. Cameron and J. E. Morral : Metall. Trans. A, 17A(1986), 1481.

(2)M. E. Nicholson: Trans. AIME, 200(1954), 185.

(3) A. Brown, J. D. Grnish and R. W. K. Honeycombe : Metal Science, 8(1974), 157.

(4) P. E. Bushy, M. E. Warga and C. Wells: Trans AIME, 197(1953), 1463.

(5)H.Ohtani, M.Hasebe, K.Ishida and T.Nisizawa:Trans.ISIJ, 28(1988), 1043.

- (6)日本学術振興会製鋼第19委員会編:鉄鋼と合金元素(上)(1966)誠文堂新光社,113.
- (7)大崎慶治,川合裕:日新製鋼技報,57(1987),64.
- (8)加藤哲男,藤倉正国,市川二朗:電機製鋼,49(1978),108.
- (9) 西間勤:日本鉄鋼協会第64回講演大会講演大要,48(1962),1495.
- (10) E. A. Lora and H. S. Isaacs: J. Met., 32(1980), 10.
- (11)R.W.Kraft, Jr and R.A.Flinn:Trans. ASM, 52(1960), 878.
- (12)铸造技術講座編集委員会編:特殊铸鉄鋳物(1967)日刊工業,176.
- (13) 菊地正夫, 增田喜久男, 田中義晴: 日本鋳物協会第98回全国講演大会概要集, (1980), 66.
- (14)P.Yan, Q. Zhou:Wear Mater., 2(1987), 743.
- (15)N.Ma, Q. Rao and Q. Zhou:Wear, 132(1989), 347.
- (16)川島誠一: 鋳物, 49(1977), 174.
- (17) J. Dodd and J. L. Parks: Met. Forum, 3(1980), 3.
- (18)R.W.Durman: Inter. J. Mineral Processing, 22(1988), 381.
- (19) 佟慶平, 鈴木俊夫, 梅田高照: 鋳物, 62(1990), 925.
- (20)綜合鋳物センターED委員会編:鋳物のアブレーシブ摩耗,(1980)綜合鋳物センター,
 - 21.

(21)R.S.Jackson: J.Iron Steel Inst., 208(1970), 163.

(22)綜合鋳物センターED委員会編:文献(19),59.

(23)Metals Handbook:9th Edition, 1(1978), ASM, 75.

(24)岡本平, 香川明男: 鋳鍛造と熱処理(1983), 1.

(25) J. Dodd and J. L. Parks: AFS Inter. Cast Met. J, 5(1980), No7, 47.

(26)J.Dodd and J.L.Parks:AFS Inter.Cast Met.J, 5(1980), No12, 15.

(27)J.V.Dawson: The British Foundryman, 75(1982), 134.

(28) 沢本章, 字佐美正, 大城桂作, 松田公扶: 鋳物, 56(1984), 597.

(29)E.Shürmann and Shao-Xiong Li:Gießereiforschung, 37(1985), 121.
(30)金子秀夫,西沢泰二,千葉昂:日本金属学会誌, 30(1968), 157.

第2章 参考文献

- (1) 金子秀夫, 西沢泰二, 千葉昂: 日本金属学会誌, 30(1966), 157.
- (2) M. E. Nicholson: Trans. AIME, 200(1954), 185.
- (3)H.H.Stadelmaier and R.A.Gregg: Metall, 17(1963), 412.
- (4)河部義邦,中川龍一,沼田英夫,上原功:鉄と鋼,51(1965),132.
- (5)大城桂作,長沢憲一,松原安宏,松田公扶:鋳物,51(1979),153.
- (6)日本電子編:X線マイクロアナライザにおける定量分析の実際,日本電子,(1980),21.
- (7)日本電子編: 文献(6),9.
- (8)K.Ogi, Y.Matsubara and K.Matsuda: AFS Trans., 89(1981), 183.
- (9) W. R. Thorope and B. Chicco: Metall. Trans. A, 16A(1985), 1541.
- (10)E.Shürmann and Shao-Xiong Li: Gießereiforschung, 37(1985), 121.
- (11)H.Ohtani, M.Hasebe, K.Ishida and T.Nisizawa:Trans.ISIJ, 28(1988), 1043.
- (12)金子秀夫,西沢泰二,千葉昂:日本金属学会誌, 30(1968), 263.
- (13) T. B. Cameron and J. E. Morral: Metall. Trans. A, 17A(1986), 1481.
- (14)K.Kuo: J.Iron Steel Inst., 173(1956), 363.
- (15)J.E.Bowers: J.Iron Steel Inst., 183(1956), 268.
- (16)R.S.Jackson: J.Iron Steel Inst., 208(1970), 163.
- (17) M. Hillert and H. Steinhauser: Jernkont. Ann., 144(1960), 520.

第3章 参考文献

- (1)綜合鋳物センターED委員会編:鋳物のアブレーシブ摩耗,綜合鋳物センター,(1980), 143.
- (2)麻生節夫, 田上道弘, 後藤正治: 日本金属学会誌, 56(1992), 707.
- (3)J.-0. Andersson: Met. Trans., 19A(1988), 627.
- (4)金子秀夫,西沢泰二,千葉昂:日本金属学会誌,30(1966),157.
- (5)R.S.Jackson: J.Iron Steel Inst., 208(1970), 163.
- (6)M. E. Nicholson: Trans. AIME, 200(1954), 185.

-140-

(7)河部義邦,中川龍一,沼田英夫,上原功:鉄と鋼,51(1965),132.

(8)金子秀夫,西沢泰二,千葉昂:日本金属学会誌, 30(1968),263.

(9)K.Kuo: J.Iron Steel Inst., 173(1956), 363.

(10)J.E.Bowers: J.Iron Steel Inst., 183(1956), 268.

(11)H.Berns and A.Fisher:Wear, 112(1986), 163.

(12)G. Laird I, R. L. Nielsen and N. M. Macmillan: Metall. Trans. A, 22A(1991), 1709.

(13)G.Laird I and G.L.F.Powell:Metall.Trans.A, 24A(1993), 981.

(14)H.H.Stadelmaier and R.A.Gregg: Metall, 17(1963), 412.

(15)Y.Khan, E.Keller and M.Sostarich: Z.Metallkde, 73(1982), 624.

(16)H.Ohtani, M.Hasebe, K.Ishida and T.Nisizawa:Trans.ISIJ, 28(1988), 1043.

(17) 長谷部光弘, 西澤泰二: 日本金属学会誌, 38(1974), 46.

(18)松原安宏, 大城桂作, 松田公扶: 鋳物, 49(1977), 545.

(19)大城桂作, 長沢憲一, 松田公扶, 松原安宏: 鋳物, 51(1979), 153.

第4章 参考文献

(1)Metals Handbook:9th Edition, 1(1978), 75.

(2)金子秀夫,西沢泰二,千葉昂:日本金属学会誌, 30(1968),157.

(3) J. -0. Andersson: Met. Trans., 19A(1988), 627.

(4)H.H. Stadelmaier and R.A. Gregg: Metall, 17(1963), 412.

(5)河部義邦,中川龍一,沼田英夫,上原功:鉄と鋼,51(1965),132.

(6)R.S.Jackson: J.Iron Steel Inst., 208(1970), 163.

(7)K.Kuo: J.Iron Steel Inst., 173(1956), 363.

(8)Y.Khan, E.Kneller and M.Sostarich: Z.Metallkde. 72(1981), 553.

(9)Y. Khan, E. Kneller and M. Sostarich: Z. Metallkde. 73(1982), 624.

(10)E. Kneller and Y. Khan: Z. Metallkde. 78(1987), 825.

(11)Y.Khan and H.Wibbeke:Z.Metallkde.82(1991),703.

(12)E. Shürmann and Shao-Xiong Li: Gießereiforschung, 37(1985), 121.

(13) 堀内薰, 松井昭男, 早川敏清:金属材料, 16(1976), 26.

(14)J.E.Bowers: J.Iron Steel Inst., 183(1956), 268.

(15)H.Berns and A.Fisher:Wear, 112(1986), 163.

(16)K.Ogi, Y. Matsubara and K. Matsuda: AFS Trans., 89(1981), 183.

第5章 参考文献

(1)下平三郎:日本金属学会誌, 22(1958), 191.

(2) J. Dilewijns and K. Bromage: Foundry Trade Journal, 126(1967), 273.

(3) 駒井謙治郎: 材料, 36(1987), 303.

(4)田部善一: 軽金属, 37(1987), 618.

(5) 宇佐美正, 芹田陽: 鋳物, 49(1977), 731.

(6) 宇佐美正, 小松芳成, 杉澤修, 菅原勉: 鋳物, 62(1990), 333.

(7)麻生節夫, 菅原勉, 田上道弘, 後藤正治: 日本金属学会誌, 57(1993), 312.

(8)腐食防食協会編:エロージョンとコロージョン,裳華房,(1987),186.

(9)腐食防食協会編: 文献(8),200.

(10)腐食防食協会編: 文献(8),140.

(11) 佟慶平, 鈴木俊夫, 梅田高照, 加藤治: 鋳物, 62(1990), 654.

(12)川島誠一: 鋳物, 49(1977), 174.

(13)綜合鋳物センターED委員会編:鋳物のアブレーシブ摩耗,綜合鋳物センター,(1980) 60.

(14)麻生節夫, 田上道弘, 後藤正治: 日本金属学会誌, 56(1992), 707.

(15)玉虫文一他編:理科学辞典第3版,岩波書店,(1971),718.

(16)C.R.Barrett, W.D.Nix and A.S.Tetelman: The Principles of Engineering Materials PRENTICE-HALL, INC., (1973), 197.

(17)金属材料技術研究所編:金属材料技術用語辞典,日刊工業新聞社,(1988),509.

(18)C.W.Richards:Engineering Materials Science, WADSWORTH PUBLISHING CONPANY, INC. (1961), 518.

(19)H. Hojo, K. Tsuda and T. Yabu: Wear, 112(1986), 17.

(20)麻生節夫, 菅原勉, 田上道弘, 後藤正治: 日本金属学会誌, 57(1993), 96.

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、終始適切なご指導とご鞭撻を頂いた九州 大学工学部大城桂作教授に深甚なる感謝の意を表します。

辞

謝

また、本論文を取りまとめるにあたり、有益な討論とご助言を賜りました九州大学工学 部森克已教授、美浦康宏教授、山本雄二教授に深く感謝いたします。

さらに、本研究を完成するにあたり、多大なご指導とご援助を賜りました秋田大学鉱山 学部後藤正治教授ならびに田上道弘教授に心から感謝いたします。

