研 究

メカニカルアロイング (MA) により試作した Fe-Cr-C サーメット材の組織と粉体エロージョン特性

長谷崎和洋^{☆1}, 林 慎之^{☆1}, 鎌田 政智^{☆2}, 高木 節雄^{☆3}^{☆1}三菱重工業(株)長崎研究所, 〒851-0392 長崎市深堀町 5-717-1.^{☆2}三菱重工業(株)基盤技術研究所, 〒236-8515 横浜市金沢区幸浦 1-8-1.^{☆3}九州大学工学部材料工学科, 〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1.

Particle Erosion and Microstructure of Fe-Cr-C Cermet Materials Prepared by Mechanical Alloying (MA)

Kazuhiro Hasezaki^{☆1}, Noriyuki Hayashi^{☆1}, Masatomo Kamada^{☆2} and Setsuo Takaki^{☆3}^{☆1}Nagasaki R&D Center, Mitsubishi Heavy Industries, LTD., 5-717-1 Fukahori-Machi, Nagasaki 851-0392.^{☆2}Advanced Technology R&D Center, Mitsubishi Heavy Industries, LTD., 1-8-1 Sachiura Kanazawa-ku, Yokohama 236-8515.^{☆3}Department of Materials Science and Engineering, Kyusyu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku, Fukuoka 812-8581.

Received November 18, 1999

SYNOPSIS

MA powder of Fe-Cr-C was prepared by mechanical milling of powders of chromium, carbon and iron in an argon atmosphere for 200 h. MA compacts were hot-pressed at 1273 K for 3 h. A uniform structure of α -phase and $M_{23}C_6$ with a diameter of approximately 1 μ m was observed. Fe-Cr-C MA alloys were evaluated on erosive wear resistance using the centrifugal erosion apparatus. In particular, Fe-50 mass% Cr-4.8 mass% C alloy showed wear rate less than 1/5 of that of Mod. 9Cr-1Mo steel and showed high wear resistance at medium and high impingement angles.

KEY WORDS

mechanical alloying, particle erosion, cermet, Fe-Cr-C alloy

1 緒 言

エネルギー関連機器である発電用石炭焚きボイラや次世代発電プラントとして注目されている石炭ガス化炉は、石炭を高温燃焼(反応)させるため、高温反応ガスとともに流れる石炭灰による粉体エロージョンが重要な問題となる。例えば、直接高温ガスに暴露される熱交換器などには、摩耗現象が発生する。このような部材には、25Cr 鋼鉄や高価なコバルト基のステライト等が耐摩耗材として用いられている。プラント管理維持のために、交換及びメンテナンスの費用が多く必要である。そのため、プラントの管理維持及び経済性の面から、これらの部材には耐摩耗性の優れた材料が求められている¹⁾。

粉体エロージョン性に優れるバルク材料としては、炭化物系や硼化物系をはじめとするサーメット、セラミックスが挙げられる。しかしながら、既存のサーメットをより高温で使用するためには、高温強度特性(あるいは高温硬さ)や耐熱衝撃性、基質金属の耐酸化性、高温で長時間使用した場合の組織の安定性に多大な問題点が残っていることが知られている。セラミックスも耐熱衝撃性や金属構造体との接合等に問題点を有することも一般に知られている。

この問題点をブレイクスルーできる材料技術として、メカニカルアロイング(MA)法を用いた粉末冶金法が考えられる。

すなわち、これまでの概念にとらわれずに硬質相と基質金属相を選択することができ、かつ、微細組織制御が可能であることから、全く新しい高温耐摩耗材の創製が期待できる。

MA法²⁾は、乾式の高エネルギーのボールミリングにより行われ、固溶体、微結晶³⁾、アモルファス構造⁴⁾、過飽和固溶体を合成することが試みられている。MAプロセスの特徴は、合金中の均一な元素分散状態の形成及び微細な合金粉が得られる事にある。通常の溶解法によるプロセスでは困難な、完全に均質な組成に合金化できることから、数多くの合金化研究が行われている。一般に MA は、ニッケルやアルミニウム基の酸化物分散強化合金(ODS)としてすでに実用化及び工業化されている⁵⁾。更に、MA は、これまでにない新化合物の探索にも簡便で有効な手法であることが考えられ、この方面でも精力的な研究がなされている⁶⁾。

Takaki 等は、MA 法を用い Fe-12%Cr 組成のフェライト系ステンレス鋼の基質金属相に $M_{23}C_6$ を大量に析出させた材料を試作した^{9,10)}。

本研究では、この MA を用い Fe-12%Cr 組成のフェライト系ステンレス鋼の基質金属相に $M_{23}C_6$ を大量に析出させた材料について、石炭焚きボイラを仮定した粉体エロージョン試験を行い、試験後の MA 材の損傷状況を調査することにより材

料組織と粉体エロージョン特性の相関関係を調査した結果を述べる。

2 実 験

2.1 MA による焼結体試作方法

本研究では、既報^{9,10)}に準じて、原料粉としてFe, Cr, C粉を用いてFe-Cr-CMA粉体を試作した。Fe粉は、純度99.9%, 100メッシュ以下(高純度科学(株)製), Cr粉は電解Cr, 純度99.9%, 100メッシュ以下程度(東ソー(株)製), C粉は、純度99.9%, カーボンブラック(電気化学工業(株)製)粒径 $1\mu\text{m}$ 以下程度を用いた。MA装置は、フリッチュP-5を用いた。MA条件として、Fe-Cr-Cの組成については、Fe-12%Cr組成のフェライト系ステンレス鋼に析出する M_{23}C_6 硬質相の体積率が40~90vol%になるように(1) Fe-30mass%Cr-2.3mass%C(以後mass%省略), (2) Fe-40Cr-3.6C, (3) Fe-50Cr-4.8Cとした。粉砕ボールは、鋼球(SUJ-2)を用い、ボール重量と原料重量の比は20:1とした。雰囲気は、Arガス雰囲気で粉砕時間は200時間とした。

(a) Principle of centrifugal erosion apparatus

(b) Structure of erosion testing unit

Fig.1 Schematic of the centrifugal erosion apparatus. (a) erosion test mechanism, (b) structure of erosion testing unit structure.

ホットプレスは、真空中で1073Kで1時間保持後、1273Kに加熱保持し39MPaの圧力で3時間加圧することにより行った。真空中で1073Kで1時間保持する理由は、MA後大気中に取り出すため、粉体表面が酸化し、粉体表面に酸化物が形成される。固化成形の際、加熱すると組成中の炭素(C)と酸化物が還元反応を起こし、CO又は CO_2 ガスを発生する。このため発生したガスが内在し、材料中の欠陥の原因となる事が考えられる。粉体エロージョン試験では、材料中に内部欠陥が存在すると摩耗量を正確に評価することが困難となる。さらに本試験材料では材料内の欠陥は、材料の強度低下や耐摩耗性の低下につながる可能性があるため、極力少なくすることが望ましい。そこで、1073Kで保持することで還元反応を完了させ、完全に脱気させることで緻密な材料を得ることとした。

2.2 粉体エロージョン試験評価方法

Fig.1に遠心スプレッド式粉体エロージョン試験装置の概略を示す^{11,12)}。遠心スプレッド式粉体エロージョン試験装置は、回転する円盤の中央に粉体を供給し、外向きに開けた穴(ノズル)から遠心力により粉体が飛び出し、試験片に粉体が衝突する機構を有する。試験片は、回転円盤の外側に設置し、内部からカートリッジヒータで加熱を行うことにより昇温を行う。粉体エロージョン試験は、(1) Fe-30Cr-2.3C, (2) Fe-40Cr-3.6C, (3) Fe-50Cr-4.8C MA材と比較のために、現在火力発電プラントのボイラ配管に広く使用されている火力・原子力用規格材(4) STBA24 (2.25Cr-1Mo), (5) 火 STBA28 (Mod. 9Cr-1MoVNb) 鋼管材について実施し、大気中で石炭焚きボイラを模擬したTable 1に示す条件で実施した。

試験後、3次元計測により表面形状を測定した。測定後、表面及び断面を電子顕微鏡により詳細観察した。表面付着物質については、EPMAにより元素分布測定を行った。

3 実験結果及び考察

3.1 メカニカルアロイングによる焼結体試作結果

Fig.2にエッチング処理により表面金属相を除去した(a) Fe-30Cr-2.3C, (b) Fe-40Cr-3.6C, (c) Fe-50Cr-4.8C MA材の電子顕微鏡による組織観察結果を示す。ポアなどの内部欠陥は、観察することは困難であり、数 μm レベルの結晶粒が観察され、MA特有の微細な組織制御がなされていることが明らかになった。既報^{9,10)}にも述べられているように、(a) Fe-30Cr-2.3C, (b) Fe-40Cr-3.6C MA材は、基質がフェライトであるのに対し、(c) Fe-50Cr-4.8C MA材は、基質が逆転し、 M_{23}C_6 が基質になっ

Table 1 Erosion test condition.

powder velocity	80m/sec
erosion testing time	5hr
powder	SiO_2
specimen temperature	973K
powder supply	22g/min

ていることが観察された。

3.2 エロージョン試験評価結果

Fig.3-(a)にFe-40Cr-3.6C MA材の三次元計測結果, (b)にエロージョン試験後, 各表面3次元計測結果から最も摩耗を受けた部位の角度依存性を整理した結果を示す。(b)の横軸は粉体衝突角度, 縦軸は摩耗速度を示す。STBA24鋼管材は, 973Kでは耐熱性が十分でないため, 摩耗速度が速くなったと考えられる。

これに対して, 火STBA28鋼管材, Fe-30Cr-2.3C及びFe-40Cr-3.6C MA材は, ほぼ同程度の摩耗速度が観測された。Fe-50Cr-4.8C MA材の摩耗速度は, Fe-40Cr-3.6C MA材と比べ大

幅に抑制されている。

材料のエロージョン速度と粒子の衝突角度及び材料特性との一般的関係を考えると, 既報¹⁾で述べられているように延性材料では, 低角度(30度)で衝突する際, 粒子によって材料表面が切削(cutting)又は鋳込み(ploughing)が生じて摩耗速度を上昇させる事が考えられる。高角度側では, 靱性が高いため粒子衝突による破壊は生じにくい。そのため, 延性材料は, 低角度側にピークを有する摩耗形態を取ると考えられる。一方, 脆性材料では, 靱性が低いため高角度側で, 粒子衝突により衝撃破壊を生じる事が考えられる。そのため, 脆性材料は, 高角度の摩耗速度が速くなる傾向になると考えられる。

Fe-30Cr-2.3C及びFe-40Cr-3.6C MA材は, 低角度側にピーク

Fig.2 SEM photographs of the etched surfaces of (a) Fe-30Cr-2.3C, (b) Fe-40Cr-3.6C and (c) Fe-50Cr-4.8C MA alloy. Etched in HNO₃ and HCl mixed solution.

Fig.3 (a) Surface profile of Fe-40Cr-3.6C measured after the wear test, (b) The relationship of the particle impingement angle and the wear rate.

を有する摩耗形態を取るため、延性材料の摩耗形態をとっているものと考えられる。ところが、Fe-50Cr-4.8C MA材は、高角度側の摩耗速度が速く、脆性材料の摩耗形態を取っているものと考えられる。この違いは、Fig.2に示されるようにFe-50Cr-4.8C MA材の基質がフェライト相から $M_{23}C_6$ 炭化物硬質

相へ逆転したため、このMAサーメット材は、延性材料から、脆性材料へと変化したものと推定される。

エロージョン後の断面状況として、Fig.4にFe-40Cr-3.6C MA材、Fig.5に火STBA28鋼管材の摩耗速度が大きかった衝突角度45度の電子顕微鏡写真を示す。衝突粒子による局所的

Fig.4 SEM photographs and EPMA elemental profile of cross sections of Fe-40Cr-3.6C MA alloy.

Fig.5 SEM photographs and EPMA elemental profile of cross sections of Mod. 9Cr-1Mo steel.

な損傷は観察することは困難であり、表面観察でも同様に局所的な損傷は観察することが困難であった。さらに同視野の Fe-40Cr-3.6C MA 材の EPMA による Fe, Cr, Si 元素の分布測定結果を示す。白色は、検出している元素の存在を示す。同様に同視野の火 STBA28 鋼管材の EPMA による Fe, Cr, Si 元素の分布測定結果を示す。火 STBA28 鋼管材断面には、供試粉体である SiO_2 を起源とする Si 元素が観察された。

Fe-40Cr-3.6C MA 材、火 STBA28 鋼管材の摩耗速度が同程度であるのは、火 STBA28 鋼管材表面には供試粉体である SiO_2 が付着し、摩耗面に対して保護膜を生じた状況にあったと考えられる。MA 材には供試粉体である SiO_2 の付着を観察することは困難であった。これは、流速が 80m/sec と早いため比較的軟質の火 STBA28 鋼管材には SiO_2 の付着現象を起こしたと考えられる。粉体の付着の発生により、見かけ上、火 STBA28 鋼管材より硬質の表面層が形成された可能性があり、Fe-30Cr-2.3C, Fe-40Cr-3.6C MA 材と同等の摩耗速度になったと考えられる。

さらに、Fe-40Cr-3.6C MA 材、火 STBA28 鋼管材の摩耗速度が同程度であったのは、供試粉体である SiO_2 と Fe-40Cr-3.6C MA 材との硬さの大小関係が考えられる。Fig.6 に荷重 1kgf での各 MA 材の高温ピッカース硬さの測定結果を示す。評価試験温度である 973K まで温度が上昇すると Fe-40Cr-3.6C MA 材のピッカース硬さが 450~500 程度になる。一方、供試粉体である SiO_2 の常温でのピッカース硬さは 500~600 程度である¹³⁾。試験装置の制約上、粉体の予備加熱が十分に行えないため、粉体は常温の硬さになっているものと考えられる。そのため、本エロージョン試験条件では、Fe-40Cr-3.6C MA 材は、 SiO_2 粉体より軟らかくなっているものと推定される。石炭焚きボイラなどの実用条件では、当然 SiO_2 粉体の温度はガス温度と同じ程度になっているため、 SiO_2 粉体の硬さは、常温より軟らかくなっているものと考えられる¹³⁾。つまり、石炭焚きボイラなどの実用条件では Fe-40Cr-3.6C MA 材は、 SiO_2 粉体より硬くなっているものと推定され、本エロージョン試験条件は、Fe-30Cr-2.3C 及び Fe-40Cr-3.6C MA 材に対して、厳しい摩耗環境になったものと考えられる。

Fig.6 Vickers hardness of Fe-Cr-C MA alloy as a function of temperature.

加えて、Fe-50Cr-4.8C MA 材のピッカース硬さが 700 程度と SiO_2 の常温でのピッカース硬さより硬いため、Fe-50Cr-4.8C MA 材は SiO_2 粉体より硬く、摩耗が抑制されたものと考えられる。一方、表面の観察では、Fe-40Cr-3.6C と Fe-50Cr-4.8C MA 材では基質がフェライト相から M_{23}C_6 の炭化物硬質相に変化していることも M_{23}C_6 のネットワーク構造の変化により表面の摩耗特性に変化を与えていることも考えられる。しかしながら、MA 材では摩耗が平均して行われたため、局所的な損傷を観察することは困難であった。そのため、硬質相と金属相の結晶粒径の違いによる組織の損傷形態は明らかにできなかった。

今後、硬質相と金属相の結晶粒径の違いによる組織の損傷形態を明らかにするために、一粒子による損傷を模擬した粉体エロージョン試験を実施し、粉体エロージョン特性と組織との相関関係をさらに明らかにする必要がある。

4 ま と め

MA Fe-Cr-C 系サーメット材の試作とエロージョン試験による材料組織とエロージョン特性の相関関係の調査を行った結果、以下の知見が得られた。

- (1) MA により、(1) Fe-30Cr-2.3C, (2) Fe-40Cr-3.6C, (3) Fe-50Cr-4.8C 粉体を試作し、ホットプレスにより、数 μm 程度の緻密で微細な複相組織を持つ緻密体が得られた。
- (2) エロージョン試験により、Fe-50Cr-4.8C MA 材は、STBA24 鋼管材と比較し摩耗速度が 1/5 に抑制され、耐摩耗材として有望であることが明らかになった。
- (3) 表面の元素分布測定により、火 STBA28 鋼管材表面には供試粉体である SiO_2 が付着し摩耗面に対して保護膜を生じ、これにより摩耗速度が抑制されたものと考えられた。
- (4) Fe-30Cr-2.3C, Fe-40Cr-3.6C MA 材のエロージョン試験温度の硬さが、供試粉体である SiO_2 の常温硬さより低下しているため、摩耗量が増加したものと考えられた。
- (5) Fe-50Cr-4.8C MA 材の摩耗速度が遅かったのは、Fe-50Cr-4.8C MA 材が供試粉体である SiO_2 の常温硬さより硬いため、又は M_{23}C_6 硬質相が基質に変化したネットワーク構造変化のためとも考えられた。脆性材料の摩耗形態を示すのは、基質がフェライト相から M_{23}C_6 の炭化物硬質相に変化しているためと考えられた。

謝 辞

本研究は、NEDO 平成 9, 10 年度地域コンソーシアム研究「メソスコピック複相組織制御耐熱・耐摩耗性金属基複合材料の研究開発」で「MA 法による高クロム鋼/セラミックス系サーメットの製造と実用化研究」の一環として実施した。

文 献

- 1) 納富啓: "高温エロージョンと材料開発", まてりあ, 36 (1997)697-702.
- 2) J.S.Benjamin: "Mechanical Alloying", Sci. Am., 234(1976)40-

- 48.
- 3) C.Kuhrt and L.Schults: "Phase formation and martensitic transformation in mechanically alloyed nanocrystalline Fe-Ni" *J. Appl. Phys.*, **73**(1993)1975-1980.
- 4) A.W.Weeber and H.Bakker: "Amorphization by ball milling. A review", *Physica B*, **153**(1988)93-135.
- 5) C.C.Koch: "Amorphization by mechanical Alloying", *J. Non-Crystalline Solids*, **117/118**(1990)670-678.
- 6) B.B.Bokhonov, I.G.Konstanchuk and V.V.Boldyrev: "The stages of formation of a solid solution during the mechanical alloying of Si and Ge", *J. Alloys and Compounds*, **191**(1993) 239-242.
- 7) R.Sundaresan and F.H.Froes: "Mechanical Alloying", *J. Metals*, **39**(1987)22-27.
- 8) 渡辺龍三: "メカニカルアロイング", *セラミックス*, **34** (1999)431-437.
- 9) 木村勇次, 高木節雄, 後藤秀人: "メカニカルアロイングによる Fe-25mass%Cr-(1.5-1.8)mass%C 合金の組織制御", *粉体および粉末冶金*, **45**(1998)283-288.
- 10) 木村勇次, 高木節雄, 後藤秀人: "メカニカルアロイング粉末から製作した Fe-C 系硬質材料の組織", *粉体および粉末冶金*, **43**(1996)584-589.
- 11) 林慎之, 鍵本良実, 納富啓, 武田恭之, 秋山寛: "遠心スプレッド式エロージョン試験機による高温エロージョン摩耗評価", *日本機械学会第72期通常総会講演会講演論文集 (IV)*, (1995)111-112.
- 12) 林慎之, 鍵本良実: "遠心スプレッド式エロージョン試験機による粉体エロージョン摩耗特性評価試験", *日本トライボロジー学会トライボロジー会議予稿集*, (北九州1996-10), (1996)66-68.
- 13) 山根正之, 安井至, 和田正道, 国分可紀, 寺井良平, 近藤敬, 小川晋永: "ガラス工学ハンドブック", (1999)89-90.