

論 文

液体窒素および液体酸素中の摩耗

須 藤 一*・千 炳 善*2

Wear in Liquid Nitrogen and Liquid Oxygen

Hajime SUTO, and Byon Sun CHUN

Synopsis :

Development of wear-proof materials for low temperature uses is expected to accompany the advances in cryogenic technologies. In the present paper, the results of sliding wear of several kinds of FCC alloys and Ti alloys against a 0.45% C martensitic steel and a SUS316-type stainless steel in liquid N₂ and O₂ are reported.

(1) The wear loss in liquid N₂ or O₂ was about 1/10 of that in air at R.T..

(2) The general tendency that the harder materials are the more wear-proof was recognized. However, the wear loss of some materials increased by age hardening, and the materials containing insoluble carbides were easily abraded.

(3) The wearing phenomena in liquid N₂ or O₂ may be good examples to which the "delamination" theory proposed by Suh et al. can be applied.

1. 緒 言

液体窒素および液体酸素の利用の拡大とともに、これらの中における摩耗現象を理解し、適切な材料を提供することは材料技術者の責務と思われる。ところで、これまでの摩耗の研究の大部分は室温および高温におけるもので、摩擦面の凝着や摩耗粉の酸化が摩耗現象に極めて重要な役割を果たすことが明らかになっている。このような摩耗現象が液体窒素や液体酸素中でのすべり摩耗にとって重要であるかどうかは疑問である。すなわち、液体窒素および液体酸素中の摩耗は技術的にも摩耗学的にも興味深い問題と思われた。

これまで著者らは、まず各種 fcc 合金の液体窒素温度での靱性を調べて、A286 合金のような Fe 基時効硬化型耐熱合金が低温強靱材料として有望であることを明らかにした¹⁾。次いで数種の fcc 合金の液体窒素中に

おける耐摩耗性を、S45C 焼入材を相手材として調べ、未溶解化合物や粗大析出物を含む合金の耐摩耗性が小さいことなどを明らかにした²⁾。これらの研究に引き続いて、液体窒素および液体酸素中で摩擦を行ったときの摩擦面の温度を測定し、また摩擦面に垂直な断面の組織を観察することにより、摩耗機構を探り、併せて、耐摩耗性の良い強靱材料を選択する指針を得ることを目的として今回の実験を行った。

2. 試料および実験方法

試料としては (イ) 固溶体合金としてステンレス鋼 (SUS 316)、高 Mn-C 鋼 (MnCr, MnMo)、(ロ) 時効硬化型合金として Fe 基超合金 (A286)、Co 基超合金 (S816)、Ti 合金 (TiAlSn, TiAlV) を選び、また、摩耗試験の相手材として 0.44% C 鋼 (S45C) 焼入材を選んだ。Table 1 にそれらの化学組成を示し、

Table 1. Chemical composition of specimens used (wt%).

Specimen	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Ti	Nb	Others
SUS316	0.06	0.56	1.57	0.029	0.019	10.88	17.08	2.30			V : 2.21
MnCr	0.61	1.06	14.50			5.00	8.02				
MnMo	0.97		12.20			3.02		1.52			
A286	0.06	0.56	1.19	0.018	0.004	25.00	14.65	1.21	2.00		Al : 0.25, Co : 0.27
S816	0.40	0.40	1.50	0.004	0.008	19.83	19.93	3.95		3.90	W : 4.01, Co : Bal.
S45C	0.44	0.22	0.71	0.017	0.019	0.04	0.07	0.024	0.01		
Specimen	Al	Sn	V	Fe	C	O	N	H			
TiAlSn	5.10	2.62		0.307	0.005	0.159	0.0021	0.0037			
TiAlV	6.51		4.24	0.204	0.012	0.156	0.0038	0.0048			

昭和 56 年 11 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 11 月 27 日受付 (Received Nov. 27, 1981)

* 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Sendai 980)

*2 東北大学工学部 (Faculty of Engineering, Tohoku University)

Table 2. Heat treatment and hardness (Hv : 10 kgf).

Specimen	as quenched			age hardened				
	quenching	Hv			aging	Hv		
		R. T.	Liq. O ₂	Liq. N ₂		R. T.	Liq. O ₂	Liq. N ₂
SUS316	1 060°C × 1. 2h/W. Q.	205	312	333				
MnCr	1 180°C × 1h/W. Q.	331	390	419	700°C × 2h/W. Q.	473	498	503
MnMo	1 100°C × 1h/W. Q.	288	376	412	700°C × 72h/W. Q.	391	424	425
A286	1 000°C × 1h/W. Q.	163	188	194	700°C × 8h/W. Q.	339	367	373
S816	1 180°C × 1h/W. Q.	264	374	380	760°C × 16h/A. C.	363	381	383
TiAlSn	950°C × 1h/A. C.	371	455	471	550°C × 4. 27h/A. C.	394	467	475
TiAlV	950°C × 1h/A. C.	356	446	468	550°C × 2. 13h/A. C.	409	473	478
S45C	830°C × 1h/W. Q.	708	851	858				

Table 3. Charpy impact value at -196°C (J/cm²)

Alloy	As quenched	Age hardened
SUS316	243	—
MnMo	102	15
MnCr	38	10
A286	185	77
S816	—	24
TiAlSn	—	14
TiAlV	—	14

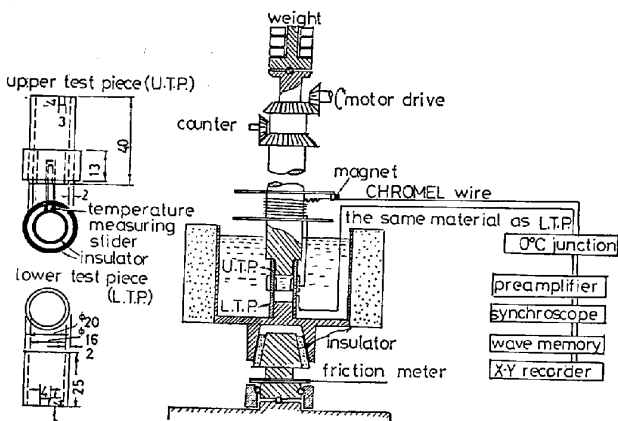


Fig. 1. Test pieces and equipment for wear test at low temperature.

Table 2 に供試材の熱処理条件と、室温および液体窒素、液体酸素中での硬さを示す。また、Table 3 には液体窒素温度におけるシャルピー衝撃値を示す。時効硬化状態の TiAlSn 合金、TiAlV 合金は室温でもその衝撃値は 32 および 29 J/cm² と低い値であった。侵入型固溶元素量を著しく低減した清浄合金ではもつと高い低温靱性を示すことが期待される³⁾ が、今回は普通純度のものを用いた。

摩耗試験装置は円筒端面を回転摩擦させる方式である²⁾。すなわち、Fig. 1 に示すように、液体窒素または液体酸素中に試料を浸漬して摩擦を行うと同時に摩擦係数が求められる。摩擦面の温度を測定するために次の実験を行った。上側試料をクロメル合金 (90%Ni- 10%Cr) でつくり、これと同一合金で熱電対の一方の線をつ

くっておく。この線を回転軸に取りつけたボビンに巻き、回転中に磁石を用いて 0°C 接点に接続させる。一方、相手材も摩耗試料と同一材で熱電対の一方の線をつくる。こちらの下側試料は測定中ほとんど静止しているから、熱電対用線は常に 0°C 接点に接続されている。摩擦面の瞬間温度を測定する目的で、断面が 2 mm × 2 mm の小試験片を上側試験片に絶縁して埋め込み、これに熱電対用線を接続した。そして、10.2 kgf の荷重をかけつつ、一般の摩耗試験と同一条件 (すべり速度: 20, 3472 m/min, すべり距離: 203 472 m) で摩擦を開始し、起動後 10 s 後に熱電対回路を閉じ、クロメル線を巻き戻しながら 1.024 s 間の温度変化を記録した。なお、各試料とクロメル線とからなる熱電対の熱起電力をあらかじめ求めておき、摩擦面の温度を推定した。

摩擦面および摩耗粉を走査電子顕微鏡 (SEM) で観察した。また摩擦面に Cu および Ni めつきを行ったのち、摩擦方向に平行に、摩擦面に垂直に試料を切断し、その切断面で、摩擦面直下の塑性流動やクラックの発生状況を調べた。また、摩耗粉を透過電子顕微鏡 (TEM) で観察し、同時に電子回折写真を撮影して、下部組織を調べた。

3. 実験結果および考察

Fig. 2 は焼入状態の各試料の S45C 材に対する摩耗試験の結果を示す。前報²⁾の結果と同様に液体窒素中での摩耗量は大気中での摩耗量に比べて約 1 桁小さい。Table 3 に示したように、SUS 316 合金の低温靱性は非常によい。そして Table 2 に示したようにその硬さは A286 合金に次いで低いにもかかわらず、耐摩耗性が非常に良い。このことは低温摩耗と低温靱性との関係を示唆する。しかし、図示していないが、硬いけれども著しく脆い S45C 焼入材試料の摩耗量はいずれも相手試料の摩耗量の約 1/10 であつたので、低温摩耗と低温靱性とが直接的に関係しているとは考え難い。

Fig. 3 は時効硬化合金とその相手材 S45C 鋼の液体

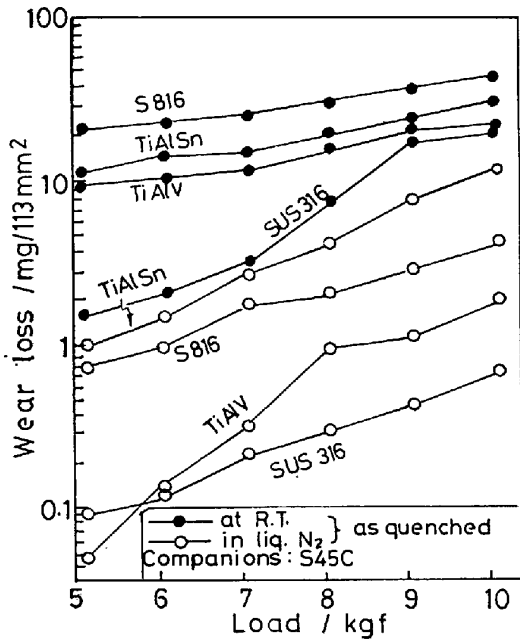


Fig. 2. Wear loss-load curves for as-quenched specimens to S45C specimens at R. T. and in liquid N₂.

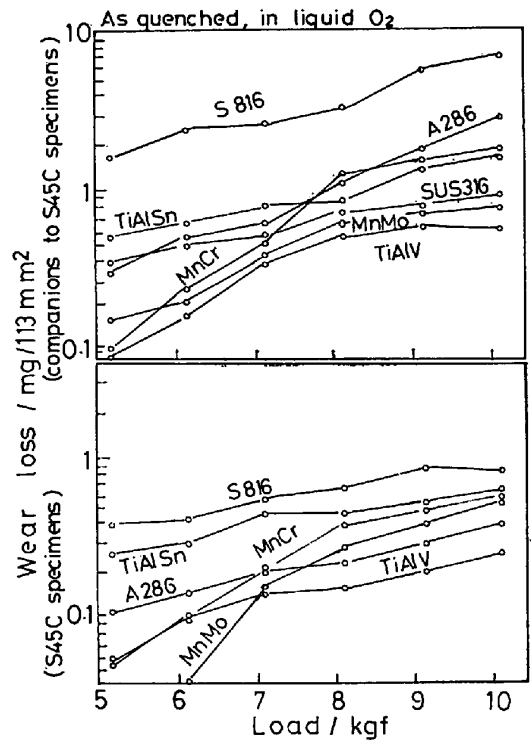


Fig. 4. Wear loss-load curves for as-quenched specimens and the companion (S45C specimen) in liquid O₂.

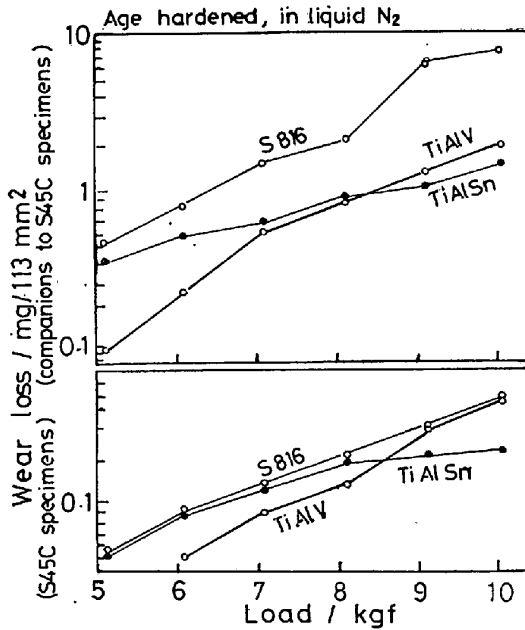


Fig. 3. Wear loss-load curves for age-hardened specimens and the companion (S45C specimen) in liquid N₂.

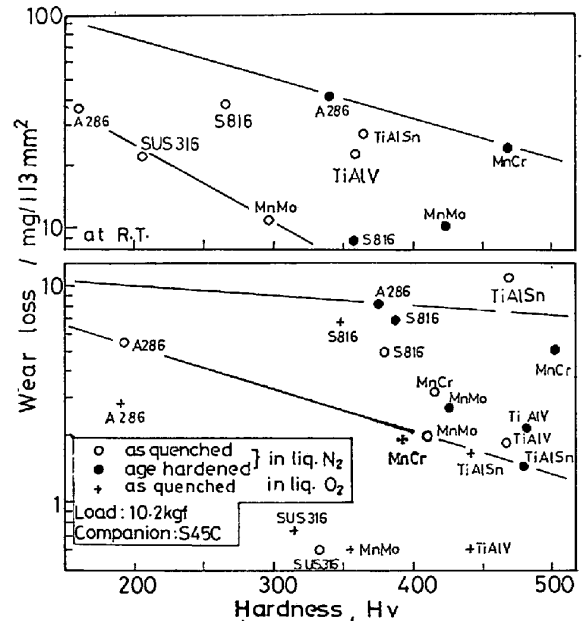


Fig. 5. Relation between wear loss and hardness of test materials (companion; S45C).

窒素中での摩耗曲線である。また Fig. 4 は溶体合金とその相手材 S45C 鋼の液体酸素中での摩耗曲線である。これらの結果のうち荷重 10.2 kgf のときの摩耗量と、それぞれの試験温度での硬さの関係を示したのが Fig. 5 である。この整理により、摩耗量は硬さとともに低下する傾向が認められるが、耐摩耗性の硬さ依存性はそれほど著しいものではないことが分かる。とくに同

一合金の溶体化材と時効硬化材の液体窒素、液体酸素中での摩耗量を比較してみると、後者のほうが硬さが高いにもかかわらず摩耗量が多い傾向がある*(TiAlSn 合金は例外的に低下している。)このことは注目になる。なお、液体酸素中の摩耗量は液体窒素中の摩耗量より少ない。このこと、液体酸素中で摩擦したときの摩

耗面がわずかに灰色を呈していたこと、すなわち、液体酸素中では酸化が多少起こることが関係しているように思われた。

Fig. 5 でも明らかなように、SUS 316 合金の液体窒素中での摩耗量が他に比べてきわだつて良いことから、

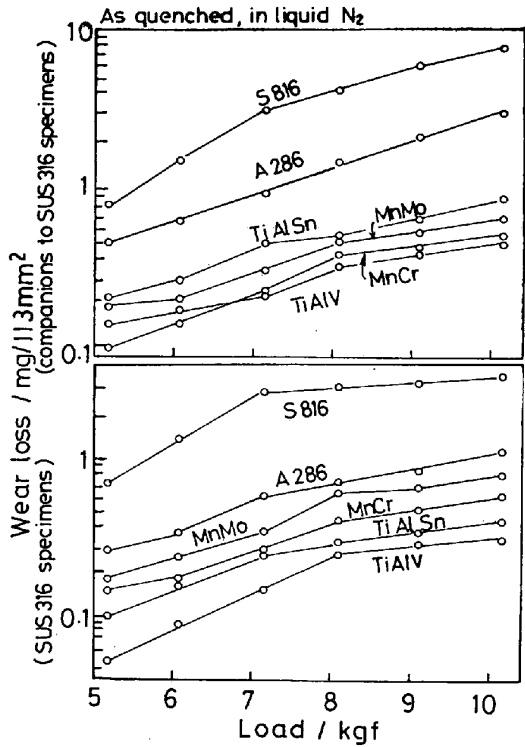


Fig. 6. Wear loss-load curves for as-quenched specimens to SUS316 specimens in liquid N₂.

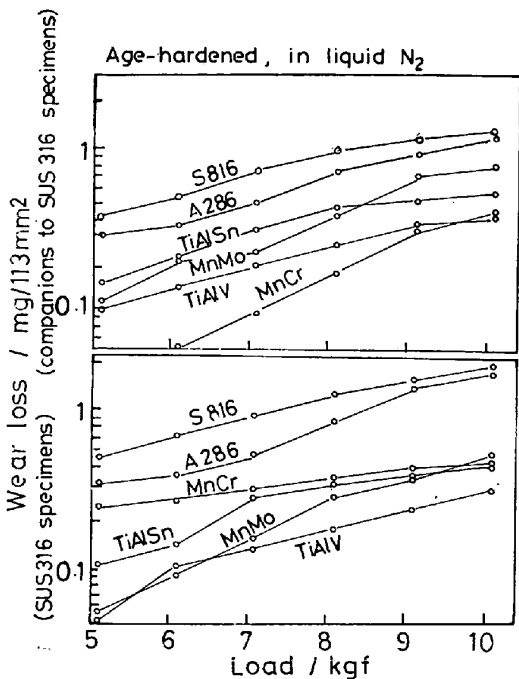


Fig. 7. Wear loss-load curves for age-hardened specimens to SUS316 specimens in liquid N₂.

以後の実験では、SUS 316 合金試料に対する他の試料の摩耗試験を行った。

Fig. 6 は溶体化合物と SUS 316 合金の液体窒素中での摩耗-荷重曲線を示す。摩耗量の多い合金に対しては SUS 316 合金も同程度に摩耗量が多くなること分かる。

Fig. 7 は時効硬化合金と SUS 316 合金の液体窒素中での摩耗-荷重曲線を示すが、この場合も Fig. 6 の結果と同様の傾向がみられる。

Fig. 8 は時効硬化合金と SUS 316 合金の液体酸素中での試験結果で、これでも同様の傾向がみられる。

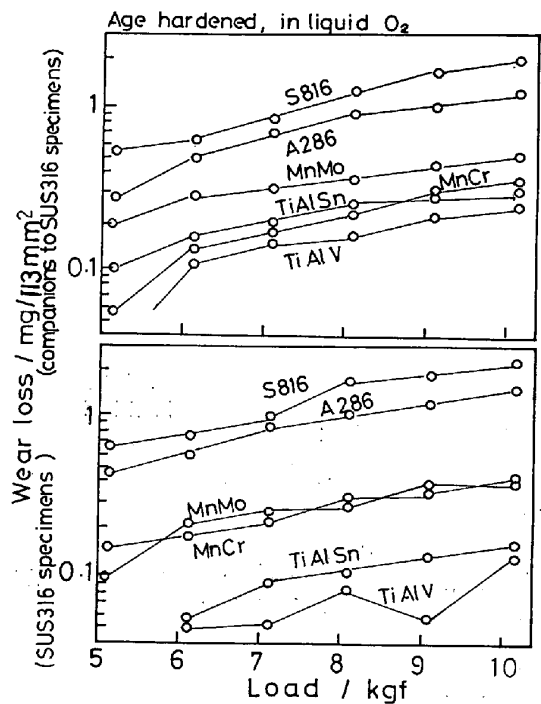


Fig. 8. Wear loss-load curves for age hardened specimens to SUS316 specimens in liquid O₂.

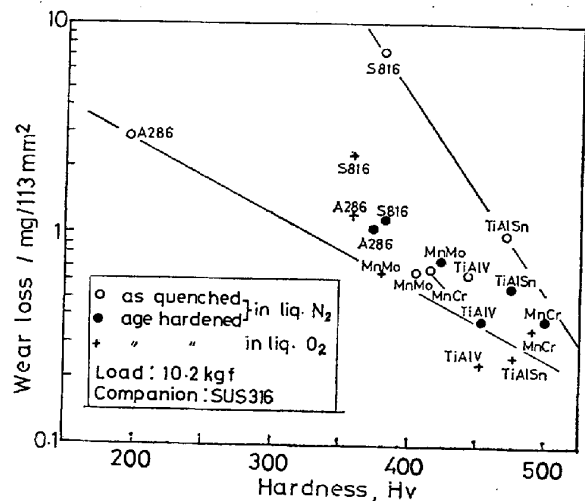


Fig. 9. Relation between wear loss and hardness of test materials (companion : SUS316).

Fig. 9 は, Fig. 6~Fig. 8 に示した結果のうち, 10.2 kgf の荷重のもとでの各合金の摩耗量と硬さの関係を示したものであり, 硬さが大きいほど摩耗量が小さい. この傾向は S45C 焼入材を相手材としたときの結果 (Fig. 5) よりも顕著である. そして, 液体酸素中での摩耗量が液体窒素中のそれより減少する傾向がみられるが, その程度は S45C 焼入鋼を相手材とした場合ほど著しくない. また, SUS 316 合金を相手材としたときは, 時効硬化処理によつて耐摩耗性が改善される.

Fig. 10 に A286 時効材と SUS 316 材の間の摩擦力の変動を示す. 一般に液体窒素中および液体酸素中においては, 空気中の摩擦にくらべて摩擦力の変動が小さかつた. 種々の材料間の摩擦力 (すべり距離 203.5 m 間の平均値) と摩耗量を Table 4 に示した. これらのデータは次のことを示している. No. 1, 2 あるいは No. 21, 22 の結果が示すように空気中での摩擦係数にくらべて液体窒素または液体酸素中での摩擦係数はかなり小さく, これと摩耗量が小さいことは密接な関係にある. No. 8, 9, 10, No. 11, 12, No. 17, 18, No.

19, 20 の実験例が示すように荷重が大きいほど摩擦力は増加し, 摩耗量が増加するけれども, 摩擦係数は小さくなる. No. 2, 3, No. 4, 5, No. 22, 23 の実験例が示すように, 液体酸素中より液体窒素中のほうが摩擦係数が若干小さいけれども, 摩耗量と摩擦係数の関係ははつきりしない. S 816 合金を試料としたときの摩擦係数は, No. 11, 12 の実験例が示すように, 他に比べてむしろ小さい. しかし S 816 合金の摩耗量が大きいことは摩擦係数の故ではなく, 後述するようにその組織と関係していると思われる.

Table 5 はクロメル合金を相手材として, 各種試料を液体窒素および液体酸素中で摩擦したときの接触面 ($2 \times 2 \text{ mm}^2$) での温度を示す. ここで閃光温度とは Fig. 11 のように記録される温度変動のうち突発的に上昇した温度の高いほうから 10 個のデータの平均値を示す.

Table 4. Coefficient of friction and wear loss.

No.	L.T.P.*	U.T.P.**	Temp.	Load (kgf)	Coeff. of friction	Wear loss of U.T.P.***
1	S45C	SUS316	R. T.	10.2	0.57	22.0
2	"	"	L. O ₂	"	0.48	0.8
3	"	"	L. N ₂	"	0.35	0.7
4	"	TiAlV(S)	L. O ₂	"	0.44	0.5
5	"	"	L. N ₂	"	0.37	2.0
6	"	TiAlV(A)	L. N ₂	"	0.38	2.3
7	"	A286(A)	L. N ₂	5.2	0.89	0.1
8	"	"	L. O ₂	"	0.92	0.4
9	"	"	"	8.2	0.86	1.0
10	"	"	"	10.2	0.65	1.1
11	SUS316	S816(S)	"	5.2	0.61	0.8
12	"	"	"	10.2	0.48	7.0
13	"	MnMo(S)	L. O ₂	"	—	0.7
14	"	"	L. N ₂	"	—	0.6
15	"	MnCr(S)	L. O ₂	"	—	0.6
16	"	"	L. N ₂	"	—	0.5
17	"	TiAlSn(S)	"	5.2	0.63	0.2
18	"	"	"	10.2	0.40	0.5
19	"	TiAlV(S)	"	5.2	0.67	0.1
20	"	"	"	10.2	0.40	0.5
21	"	A286(A)	R. T.	"	0.81	50.0
22	"	"	L. O ₂	"	0.64	1.2
23	"	"	L. N ₂	"	0.45	1.2
24	"	S816(A)	L. O ₂	"	—	2.0
25	"	"	L. N ₂	"	—	1.4
26	"	TiAlSn(A)	L. O ₂	"	—	0.5
27	"	"	L. N ₂	"	—	0.5
28	"	TiAlV(A)	L. O ₂	"	—	0.3
29	"	"	L. N ₂	"	—	0.3

* : lower test piece

** : upper test piece, S : as quenched, A : age hardened

*** (mg/113 mm²)

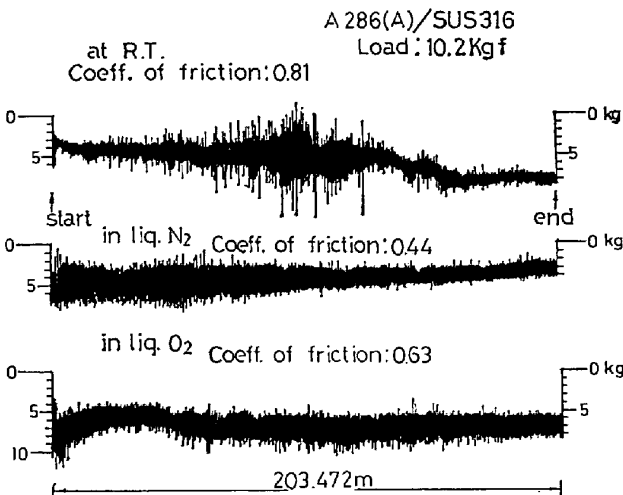


Fig. 10. Fluctuation of frictional force between A286 (age hardened) and SUS316 test pieces under the load of 10.2 kgf.

Table 5. Observed temperature at frictional contacts between CHROMEL alloy and several materials in liquid N₂ and under the load of 10.2 kgf.

Materials	Average temperature(°C)/Flash temperature(°C)					
	in liquid N ₂			in liquid O ₂		
	initial	middle	final	initial	middle	final
SUS316	-75/-34	-75/-70	-75/-71	-124/-24	-124/-16	-124/-18
MnMo(S)	-36/-22	-68/-30	-70/-64	-30/-9	-69/-30	-69/-29
A286(A)	-83/-21	-79/-45	-79/-61	-46/-37	-45/-40	-40/-22
S816(A)	-57/-32	-59/-30	-68/-34	-51/-28	-43/-23	-54/-36
TiAlSn(A)	-73/-7	-70/-19	-74/-21	-74/-17	-69/-4	-70/-21
TiAlV(A)	-70/-31	-75/-34	-74/-30	-76/-25	-34/-10	-34/-24
S45C	-97/-81	-94/-86	-96/-80			

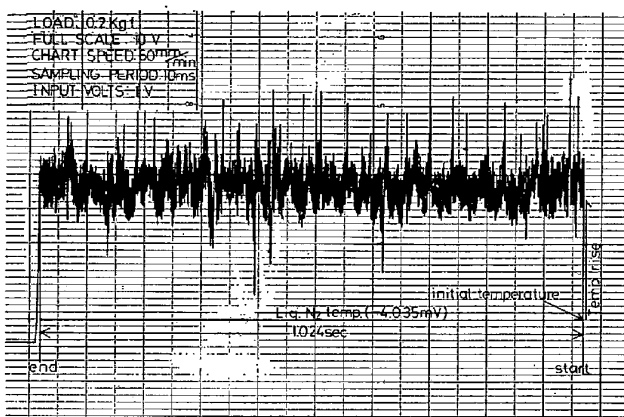


Fig. 11. A typical example of recorded wear surface temperatures.

この実験はすべてクロメル合金を相手としたものである。一方、Fig. 6はSUS 316合金を相手材とした摩耗試験の結果である。したがって両実験結果を直接対比させることはできない。しかし、SUS 316合金もクロメル合金もともに析出物を含まないfcc合金であるので、ある程度の比較検討は許されるであろう。そうすると、S 816合金の摩擦面温度上昇は他の合金と比べて中位であるにもかかわらず、S 816合金の摩耗量が多いのであるから、S 816合金の摩耗量が多いことと摩擦面の温度上昇とは直接的には関係がないと判断される。また、時効硬化したTi合金の耐摩耗性はかなり良いにもかかわらず、摩擦面の温度上昇はS 816合金のそれと同程度、またはそれ以上である。このことも摩擦面の温度上昇量は液体酸素、液体窒素中の摩耗量を左右する重要な因子ではないことを示唆している。

SUHら^{4)~8)}はすべり摩耗に関する剝離理論 (delamination theory) を提唱した。これによると、摩耗は次の順序で進行する。

(イ) 初期摩耗の段階で軟質材の表面が平滑にされ

る。(ロ) 硬質材突起部が軟質材平滑表面を繰り返すべることによつて、軟質材表面が強い変形をうける。

(ハ) 軟質材表面は大きな圧縮力を受けるので、表面近傍ではクラックが発生しがたいが、表面よりわずかに内部に入つたところでクラックが発生する。(ニ) クラックは材料の強さと摩擦力で決まる深さに生じ、表面に平行に進展、成長する。(ホ) これらのクラックは互いに連結して剝離が起こる。

さて、本実験では液体窒素あるいは液体酸素中での摩耗試験であり、接触面の温度は室温以上に上昇しないことから、凝着機構によつて摩耗が起こる可能性は少なく、上述の剝離機構によるすべり摩耗が起こりやすい条件である。

Photo. 1は10.2kgfの荷重のもとでS45C焼入材を相手に液体窒素中で摩耗試験を行つたSUS 316合金およびTiAlV合金(時効材)試料の断面組織を示す。他の合金でもこの写真に示されているように摩擦面から20~50 μ の深さまで塑性流動が起こつていた。

Photo. 2は液体窒素中でS45C材を相手に摩耗試験を行つたA 286合金時効材およびSUS 316合金試料の断面を示すが、表面から数 μ の深さのところ剝離形のクラックが生じている。

Photo. 3は実験に供したA 286合金とS 816合金の組織を示すが、後者に未溶解炭化物が多くみられる。SUHの理論によればこれらの硬質粗大粒子はボイドの発生源となり、摩耗量を大きくする。Photo. 4はS 816合金試料の断面組織を示すが、剝離理論が示唆するごとく未溶解炭化物からボイドが発生し、成長し、連結して剝離が進行することが推察される。一般の軸受合金では硬質相と軟質相の混合組織のものが多く、低温液化ガス中で使用される軸受には、このような従来の概念は適用されないかもしれない。

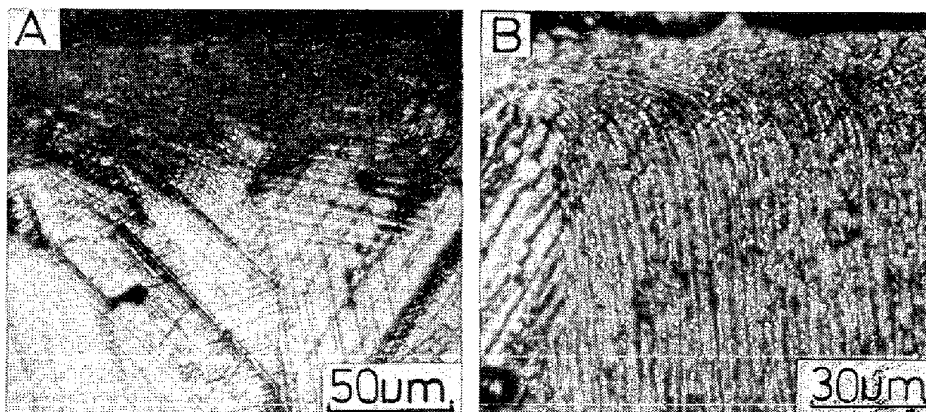


Photo. 1. Optical micrographs of the cross sections of (A) SUS 316 and (B) TiAlV specimens worn to S45C specimens in liquid N_2 , showing deformation zone.

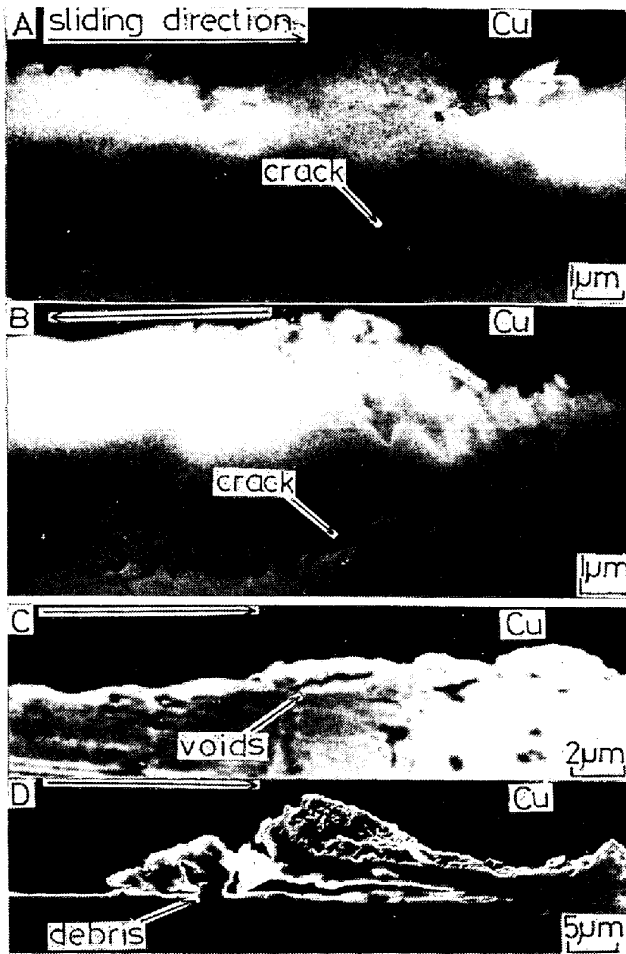


Photo. 2. SEM photographs of the cross section of (A,B)A286 and (C,D)SUS316 specimens after wear test to S45C specimens in liquid O₂ under the load of 10.2 kgf.

Photo. 5 は実験に供した2種の Ti 合金の組織を示すが、両合金とも ($\alpha + \beta$) 複相合金であり、しかも靱性は低い。それにもかかわらず耐摩耗性は比較的良好であつた。このことから、 α 相と β 相のように硬さがあまり変わらない複相合金では、硬質相はかならずしもポイド発生源として悪い作用をするとは限らず、材質を硬くすることにより耐摩耗性を向上するものと思われる。S45C 焼入材の低温耐摩耗性が良いことも、耐摩耗性にとって靱性よりも硬さが重要であることを示している。

MnCr 合金および MnMo 合金は溶体化状態で耐摩耗性がよいが、時効処理により硬化するにもかかわらず耐摩耗性が低下した。この理由は Photo. 6 が示すように時効硬化処理により粗大な炭化物が粒界に析出するためであろう。

Photo. 7 に S45C 焼入材を相手に摩耗試験を行つたときの摩耗粉の例を示す。写真Aは TiAlV 合金、写真Bは S816 合金の摩耗粉であるが、いずれも層状剝離によつて生じたと思われる様子を示しており、剝離機構

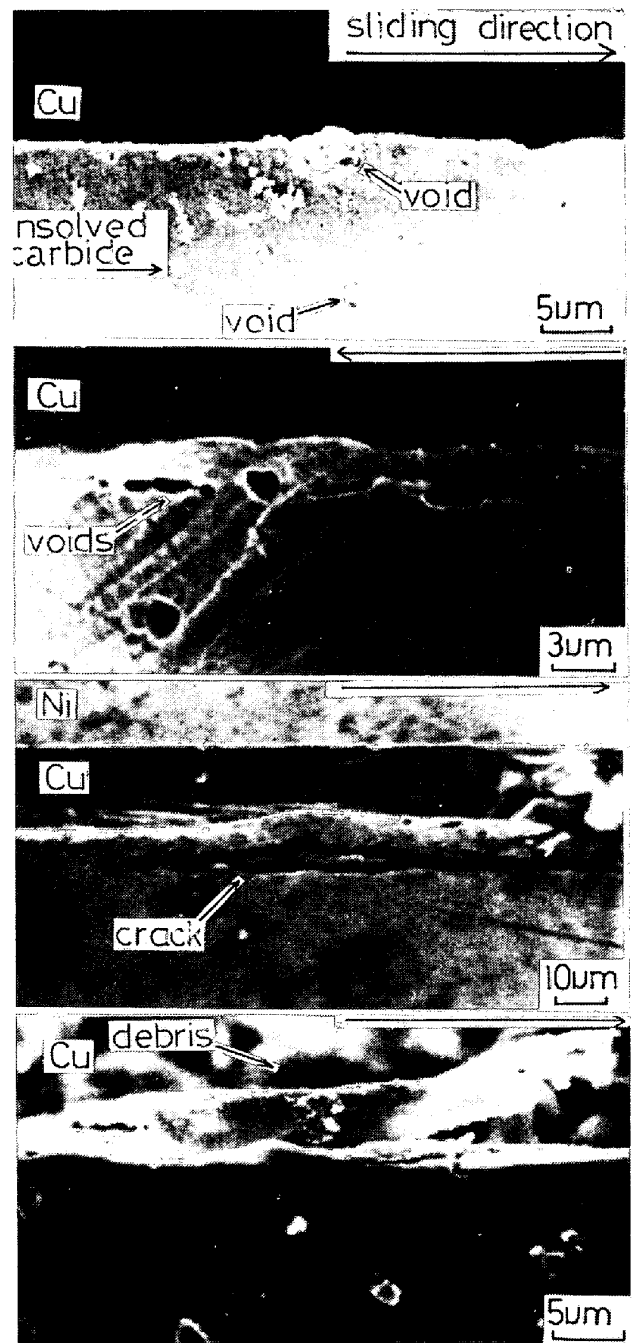


Photo. 4. SEM photographs of the cross section of S816(A) specimens after wear tests to S45C specimens in liquid O₂ under the load of 10.2 kgf.

により生じたことが示唆される。写真Cは MnMo 合金の摩耗粉の透過電子顕微鏡写真であり、写真Dはその電子回折像である。摩耗粉は著しく加工され、また変態していることが分かつた。

Table 6は摩耗粉のX線回折による同定の例である。同定した合金の摩耗粉は磁気分離によつて S45C 摩耗粉を取り除いたもので Table 6 にアンダーラインでその合金を示してある。TiAlV/SUS 316 については摩耗粉のほとんどは SUS 316 であつた。これらから、液体

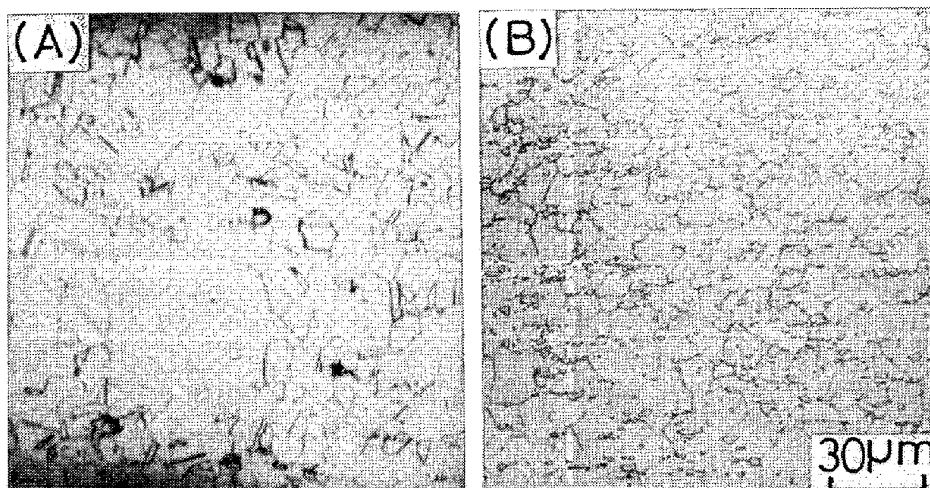


Photo. 3. Microphotographs of (A) A286 and (B) S816 alloys used.

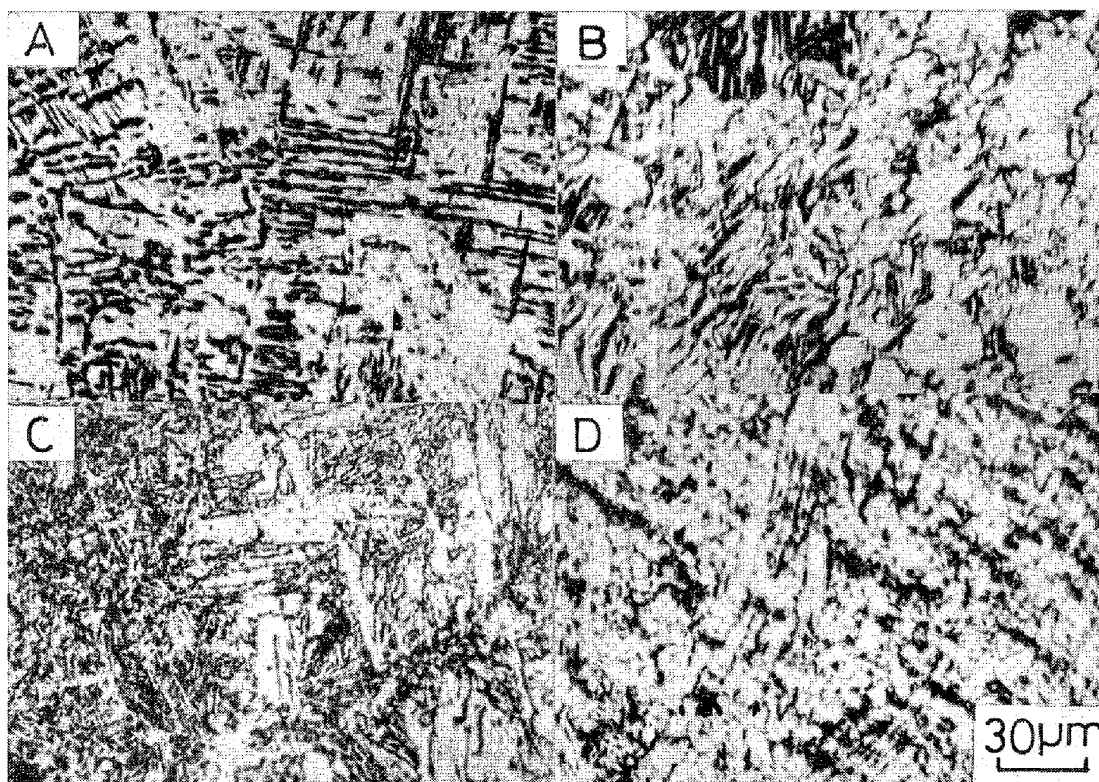


Photo. 5. Micrographs of (A,B)TiAlSn and (C, D)TiAlV alloys. A,C : air cooled B,D : aged

酸素中の摩耗では、わずかに酸化が起こり、摩耗量を減少させるかもしれないと先に述べたけれども、摩耗粉はほとんど金属状であることが確かめられた。

4. 結 言

液体窒素および液体酸素中で、S45C 焼入材および SUS 316 鋼を相手材として数種の合金のすべり摩耗試験を行い、次の結果を得た。

- (イ) 空気中の摩耗に比べて、これらの低温液化ガス中での摩耗量は約 1/10 であり、摩擦係数も小さい。
- (ロ) 硬い材料ほど摩耗量が少なくなる傾向がみられ

Table 6. Crystal lattice of abraded powders collected after wear tests in liquid N₂ and O₂.

Specimens*	Crystal lattice
TiAlV/S45C	BCC . a=0. 3978 nm
TiAlV/SUS316	FCC : a=0. 3520 nm
A286/S45C	FCC : a=0. 3493 nm
S816/S45C	FCC : a=0. 3509 nm

*U. T. P. were age hardened

* U. T. P. were age hardened

たが、未溶解炭化物の存在により摩耗量が大いに増加することが分かった。そして、時効硬化処理後の摩耗量が溶体化状態での摩耗量より多くなる例がみられた。

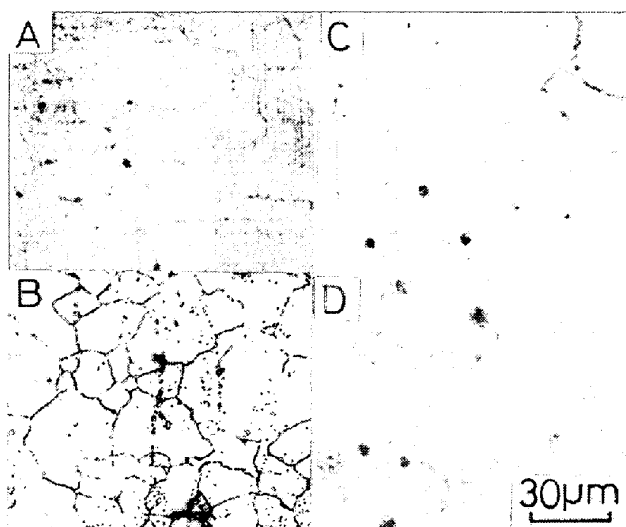


Photo. 6. Microphotographs of (A,B)MnCr and (C,D)MnMO alloys A,C : as quenched B,D : aged.

(ハ) これらの低温液化ガス中での摩耗は SUH により「剝離理論」が適用できる一つの典型的な場合と思われる。

文 献

- 1) H. SUTO and B. S. CHUN: Technology Reports, Tohoku Univ., 44 (1979) 2, p. 317
- 2) H. SUTO and B. S. CHUN: Trans. ISIJ, 20 (1980), p. 555
- 3) 石川圭介, 平賀啓一郎: 日本金属学会会報, 20 (1981), p. 692
- 4) N. P. SUH: Wear, 25 (1973), p. 111
- 5) N. P. SUH: Wear, 44 (1977), p. 1
- 6) S. JAHANMIR and N. P. SUH: Wear, 44 (1977), p. 17
- 7) J. R. FLEMING and N. P. SUH: Wear, 44 (1977), p. 39
- 8) S. JAHANMIR and N. P. SUH: Wear, 44 (1977), p. 87

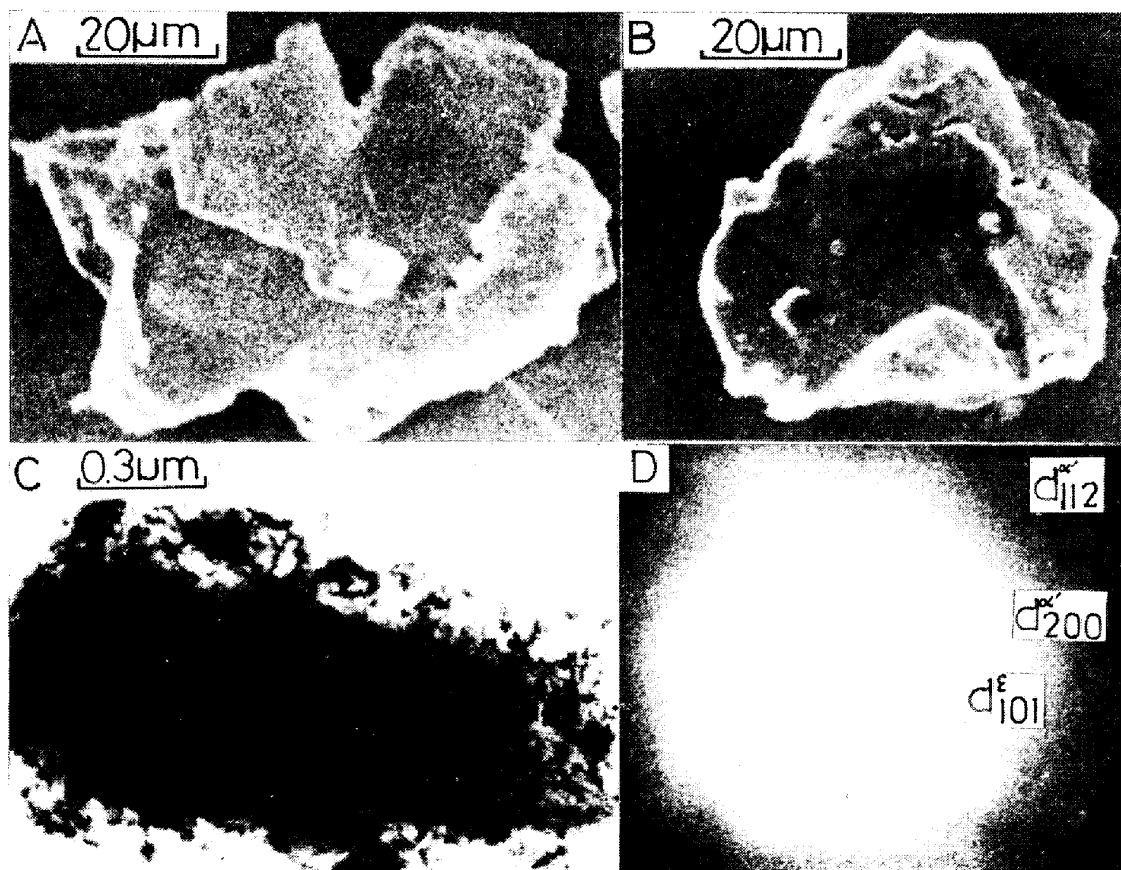


Photo. 7. Abraded powders of aged (A)TiAlV, (B)S816 and (C)MnMo collected after test in liquid O₂ under the load of 10.2 kgf (D) is the diffraction pattern of (C).