

**FUJICO**

「創る」  
技報

**tsukuru**

Fujico Technical Report 2005

No. 13



---

表紙の言葉

## tsukuru [創る]

独創的な複合技術で総合エンジニアリング企業を目指す弊社の企業理念をフジコー技報『創る』に物づくりの原点に立ち返り表現してみました。表紙は金属材料でアートする「創る人」の作品で飾りました。“独創的な技術開発”という弊社の開発理念をこの芸術作品に託し、メッセージといたします。

---

おうぜん  
『渙然』

作者：深田充夫  
材質：ステンレス

渙然とは、盛んなる様、泉が湧き出る様を現す意と辞書にあるとおり、ステンレスの球体と矩形が大地から湧き上がるよう連なっている。ステンレスの鏡のような面に全てが映り込むとそこにも別の宇宙が生まれ、不思議な世界が広がる。宇宙のように盛んに拡大していく様が広がる。

(写真：脇坂 進氏撮影)

---

## 目 次

卷頭言	・技術立社フジコーへの更なる期待	
	J F E スチール 株式会社 社長(CEO) 馬田 一	1
随 想	・大学法人化とキャンパスの移転	
	九州大学大学院 工学研究院長 大城 桂作	3
技術解説	・国家戦略「科学技術創造立国」と産学連携の勧め	
	九州工業大学 知的財産本部 教授 中村 邦彦	5
	・溶銑用の酸素センサ	
	千葉工業大学工学部 機械サイエンス学科 教授 雀部 実	12
	・粉から新しいものづくり	
	九州大学大学院 工学研究院 教授 三浦 秀士	19
技術論文	・圧延ロール用多合金系白鑄鉄における炭化物の解析	
	工学博士 橋本 光生	25
	・高速フレーム溶射(HVOF)による超緻密超密着溶射技術の開発	
	古田 博昭、尾崎 健一	35
	・フレーム温度が制御可能な高性能溶射技術による光触媒皮膜の開発	
	樋口 友彦、尾崎 龍宏	43
	・基材中のFe希釈が表面処理層の耐食性に及ぼす影響	
	河村 太一朗、園田 晃大、山下 哲司	49
	・ロールの表面処理層と中間層が耐打ち疵性へ及ぼす影響	
	ロールによる鋼板への転写現象への解明 第2報 尾崎 健一、姜 孝京、園田 晃大	54
	・プラストエロージョン摩耗を有する設備への被覆材料の開発	
	大野 京一郎、野村 大志郎	60
全社組織		65
工場・事業所所在地		66

## c o n t e n t s

<b>Foreword</b>	Hajime Bada	1
<b>Memoir</b>	Keisaku Ogi	3
<b>Commentary</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• The National strategy for Establishing the Nation and Contributing to the World by Creation and Utilization of Scientific Technology and the Recommendation of Industry-Academia Collaboration</li> </ul>	5 Kunihiro Nakamura
	• OXygen Sensor for Molten Steel	Minoru Sasabe 12
	• Brand-New Productive Process with Powder Materials	Hideshi Miura 19
<b>Technical Paper</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Analysis of Carbides in Multi-Component White Cast Iron for Rolling Mill Roll</li> <li>• Development of Extremely Fine High-Adhesion Coating Technology by High-Velocity Thermal Oxgen Fuel (HVOF) Spraying</li> <li>• Development of Photocatalyst Coatings by Thermal Spraying Technique with Control of Flame Temperature and High Performance</li> <li>• Influence of Dilution by Fe in Base Metal on Corrosion Resistance of Hard Facing Zone</li> <li>• Influence of Hard Facing and Intermediate Zone on Indentation Resistance in Coiler Rolls — Transcription Phenomena to Strips by Coiler Roll in Hot Strip Mill, No.2 —</li> <li>• Development of Coating Materials for Plants Required Blasting Erosion Wear Resistance</li> </ul>	25 35 43 49 54 60
<b>Organization</b>		65
<b>Address</b>		66

## 卷頭言

JFEスチール株式会社

社長(CEO)

馬田 一

Hajime Bada



### 技術立社フジコーへの更なる期待

私どもJFEスチールは創立から僅か2年余りを経過したところですが、フジコーさんには前身の旧2社（旧日本鋼管、旧川崎製鉄）の時代より、長きにわたりお付き合いいただいております。

弊社東日本製鉄所千葉地区（旧川鉄千葉製鉄所）にフジコーさんの千葉事業所が設立されたのは昭和34年。3年後には同じく東日本製鉄所京浜地区（旧日本鋼管川崎製鉄所）構内に事業所が設けられ、千葉と同様、鋼塊鋳型の修理にご尽力いただきました。

昭和40年代からは、新設された一貫製鉄所である西日本製鉄所（旧川鉄水島製鉄所、旧日本鋼管福山製鉄所）の鋳型修理に加え、グループ会社JFE条鋼（旧吾嬬製鋼所）の保全業務、ビレット鋼片の傷取り作業をお願いするため、仙台にも事業所が設けられました。

その後30年以上が経過し、連鉄化の進展とともに鋳型修理は減少していきましたが、現在も弊社の各製鉄所内事業所ならびに仙台事業所を通じて、多方面にわたりお力をお借りしています。あらためてフジコーさんとの繋がりの深さ、お付き合いの長さを実感する次第です。

私が入社した昭和48年は、日本が1億2千万トンという史上最高の粗鋼生産量を記録し、初任配属された旧川鉄千葉製鉄所においても、歴代第一位の粗鋼620万トンを生産した年でした。私は第1製鋼部で連鉄に携わることとなりましたが、造塊法が本流であった当時の連鉄比率（千葉）は7.2%というレベル。“いかに効率よく鋳型を段取りするか”が、製造現場の最優先の仕事でありました。

旺盛な生産活動を支えるため、鋳型の熱サイクルは非常に激しく、その使用条件は過酷でした。数に制限がある中で、亀裂や割れを早く修理し、いかに鋳型を良い状態にしておくか。研磨の自動化、特殊溶接補修に代表されるフジコーさんの独自技術がまさにこれらの問題を解決してくれました。

また当時は、品質向上という面でも鋳型の整備は重要な要素でした。鋳型の内面に酸化スケールが付着していれば、それが介在物となり品質を劣化させる結果を招くため、鋳型内面をグラインダー手入れすることが不可欠でした。この点についても弊社グループはフジコーさんの恩恵に浴してきたのです。昭和50年代に入ると、連鉄比率は急速に上昇し、鋳型修理作業は僅かとなっていましたが、時代の変化を先読みされていたフジコーさんは保全業務や製鋼作業分野に積極的に進出されました。

加えて特筆すべきは、鋳型時代に培った技術力を基に、CPC、溶接、溶射、鋳かけ技術などを駆使した機械部品の製造、機械加工・熱処理など多岐にわたる分野を開拓し、以前と変わらず現在も私たち鉄鋼業をサポートしてくださっていることです。

世界的な複合材製造プロセスであるCPCは、鉄鋼メーカーに大きく寄与しているだけでなく、フジコーさんの技術立脚型事業をあらたに発展させた成果です。生産拠点である山陽工場では、30年以上もこの技術を基盤とした開発が続けられ、同工場の溶射設備に展開されている『フレーム温度制御可能な超緻密超密着溶射技術の開発』が今年8月、第1回ものづくり日本大賞に選ばれたと伺いました。このことはまさに、技術立社であるフジコーさんを象徴していると思います。

我が国鉄鋼業はここ数年、業況の改善傾向が顕著であり、再び活況を呈しています。苦しかった1990年代、日本鉄鋼各社は本社・グループ会社全体に及ぶ合理化策を講じる一方で、「技術力」を高める努力を惜しむことはありませんでした。私はこの技術力こそが、日本の優位性であると考えています。

技術力を背景に高い国際競争力を有しているのは、鉄鋼メーカーのみならず、我が国製造業全体に言えることです。特に自動車、造船、建設機械等の分野において、日本各社は他国の追随を許さない技術力を誇り、世界マーケットにおける存在感を高めています。これらのお客様の高い要求に応えることがまた、鉄鋼業の実力を上げ需要を伸ばすことに繋がり、良好な循環を生んでいると考えます。私たちは引き続きお客様との共存共栄を目指し、さらに技術開発に注力していくかなくてはなりません。また同時に、鉄鋼業の製造をご支援くださる関連企業の皆様にも技術力を高めていただくことが望されます。

その意味において、技術を重視されるフジコーさんの存在は誠に心強いものです。フジコーさんは現状の基盤技術の強化と環境関連への進出、さらに将来を見据えた研究開発を行なう目的で、平成14年に開発センターを立ち上げられ、ハードフェーシン

グの技術開発等に注力されています。山本厚生社長のお話によれば、ハードフェーシングを中心とした最先端事業の売り上げを、現在の20億円から50億円に拡大したいとのこと。ハードフェーシング技術については弊社におきましても、各種ロール、ローラー、ライナなどの製品で既に提供いただいているいます。

私は製鉄所時代、フジコーの皆さんと接する中で、“フジコーの方々には自分の技術に自信と責任を持ち、最後まで手を抜かず直に仕事を仕上げるという共通の気質がある”と感じました。今後も『技術立脚』の社風を貫いていかれ、ハードフェーシング事業に關しても必ずや山本社長の示される目標を達成されることと信じています。

先ほども述べたように、フジコーさんが技術開発力を向上されることは即ち、日本鉄鋼業の競争力強化に繋がることであります。40年以上にわたり、独自技術をもって弊社グループに貢献してくださっているフジコーさんに、深い感謝と更なる期待を寄せつつ、『tsukuru No.13』巻頭言の筆を擱きます。

### 【経歴書】

ば だ はじめ  
馬田 一

昭和23年10月7日生 出生地 兵庫県

### 【最終学歴】

昭和48年3月 東京大学大学院工学系研究科 修士課程冶金学専攻修了

### 【略歴】

昭和48年4月	川崎製鉄株式会社入社
昭和60年7月	千葉製鉄所製鋼部第1製鋼課長
昭和63年1月	水島製鉄所製鋼部第2製鋼課長
平成4年7月	水島製鉄所製鋼部製鋼技術室長
平成7年7月	鉄鋼企画部企画室長
平成9年7月	鉄鋼企画部長
平成10年7月	経営企画部次長兼同企画室長
平成12年6月	取締役 経営企画部長
平成15年4月	JFEスチール株式会社 専務執行役員 経営企画部長
平成17年4月	代表取締役社長（CEO）就任

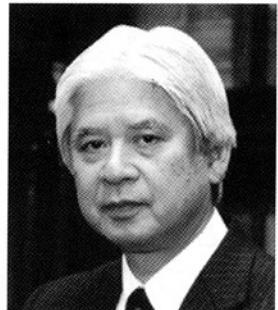
## 隨 想

フジコー技報第13号によせて

九州大学大学院  
工学研究院長

**大城桂作**

Keisaku Ogi



### 大学法人化とキャンパスの移転

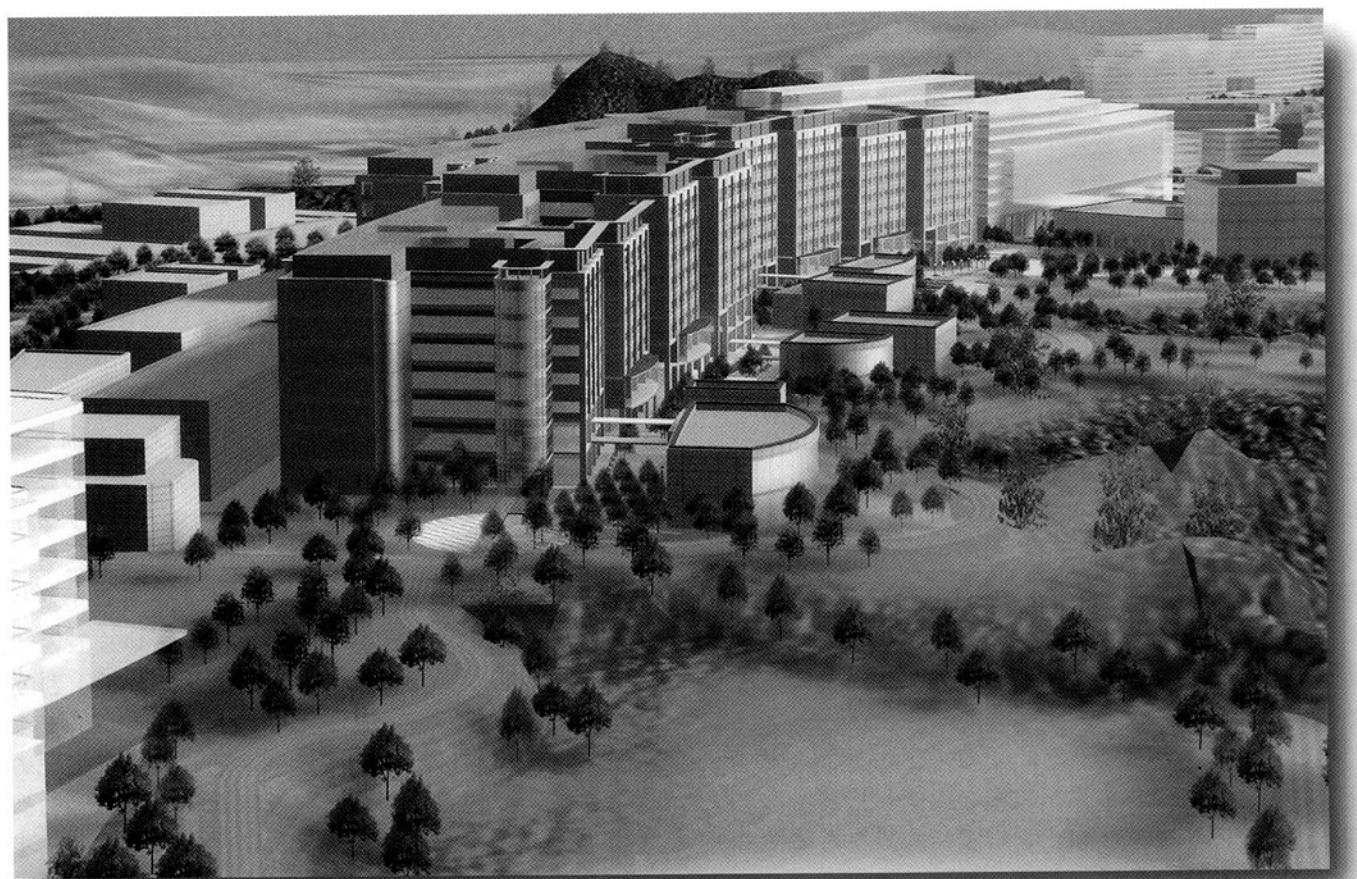
郵政民営化ほどではないが、数年に亘るそれなりの議論を経て、平成16年4月に国立大学は法人化され、各国立大学は 国立大学法人○○大学と称されるようになった。法人化されたといつても、人件費や基本的な教育・研究費は国、したがって税金から支給されており、大学関係者以外には、呼び名と同様、実質的变化はほとんど見えないものと想像される。しかし、大学内では時間の経過と共に次第に法人化の影響がいろんな面で現れてきており、多くの教員は大きな教育制度の変革であったと実感しつつある。とくに、管理運営体制が大きく変化しており、学長の権限を強め、理事会（副学長）を置いて補佐体制を充実させると共に、外部識者で構成される諮問委員会の意見を取り入れながら、リーダーシップを発揮させるようにしている。九州大学では総長の発案により教育・研究、产学・社会連携、国際交流等でいろんな企画がなされているが、研究面では、先端的研究を行っているシニア、ジュニアの研究者への財政支援や重点5科学領域のリサーチ・センター設置等を行っている。私が院長を務めている工学研究院等の部局においても、それなりの戦略的な取り組みを行うための中央経費が必要となり、各講座・教員へ配分される教育研究費は数年前の1/3ほどに減少している。工学研究院では各教授とも多数の大学院生と卒業研究に着手した4年生を抱えており、活発な教育研究活動を維持し、第一線の研究成果を挙げていくためには、従来に増して科学研究費等の外部資金の獲得や产学連携に力を注がなければならなくなっている。また、教員人事についても任期制・公募制がとられ、停年教員の後任については、まず採用する教員の教育研究分野の妥当性について全学的な審査が行われるようになっているし、教員の教育研究活動を評価するシステム作りも進められている。こうした法人化に伴う変化により事務

処理量も増し、教員の負担が増している。

さらに現在、私ども工学研究院はキャンパス移転のまっ最中である。九州大学では予てより、キャンパス狭隘化の解消、分散キャンパスの統合、航空機騒音からの脱却等を目的として、キャンパス移転について繰返し検討してきたが、15年ほど前に福岡市西端の糸島半島中央部の丘陵地に約275haのキャンパスを拓くことを決定した。2001年にキャンパス整備の基本的なあり方について纏めたマスタープランが作成され、建物配置も含めたグランドデザインが提示された。その後、基盤整備がなされ、2003年より教育研究棟の建設が開始し、2005年6月に第1期工事が完了した。この10月から古の国名に因んで伊都キャンパスと呼ばれる新キャンパスにおいて、工学系の半分に当たる6部門（材料工学、応用化学、化学工学、機械科学、知能機械システム工学、航空宇宙工学の各部門）が教育研究活動を開始する。そして、現在、PFI事業として建設が進められている教育研究棟に、残りの建設デザイン、環境都市、海洋システム工学、地球資源システム工学、エネルギー量子工学（以上、工学研究院）および情報理学、知能システム、情報工学、電気電子システム、電子デバイス、超伝導科学（以上、システム情報科学研究院）の各部門が来年度中に移転することになっている。新キャンパス教育研究棟の空間設計や実験室の仕様の決定、物品移動等に関わる用務で一層多忙となっているが、多くの教員は大学改革の折りに新しい設計による教育研究空間を作れることはチャンスと捉え、前向きに取り組んでいる。私自身も工学研究院にとって制度改革を進め、新たな教育研究の展開を図る上で絶好の機会と考え、制度面では教授会に替わる代議員制の導入や教育・研究企画体制の強化を進めている。研究面では、機械系が中心となって、文部科学省21世紀COE プログラム「水素利用

機械システムの統合技術」に取り組んでいるが、产学官連携により開発が急務の水素利用技術を大きく前進させるため、福岡水素エネルギー戦略会議等とも連携し伊都キャンパスを水素特区として国の認定を受けた。伊都キャンパスには、10月始動に向け、水素ステーションや水素技術研究センターが建設されており、2006年度には経済産業省・資源エネルギー庁の水素材料先端研究センターの設置が計画されている。また、化学系では平成18年度終了予定の21世紀COEプログラム「分子情報科学の機能イノベーション」の成果に基づいて未来化学研究センターを立ち上げ、高レベルの研究実績を有する有機化学系を中心に研究体制を充実させ、将来化学の基盤となる研究活動を準備している。材料工学部門でも、鉄鋼大手五社（新日本製鐵、JFE、住友金属、神戸製鋼、日新製鋼）の協力を得て鉄鋼リサーチ・センターを設置し、鉄鋼分野の教員を充実して、高度鉄鋼技術者の養成と新たな鉄鋼技術開発研究を開始することにしている。さらに、豊富な優れた研究成果を有するAI系合金の強加工技術をモデルとして、大学の技術的シーズの実用化を妨げている

所謂「死のvally」を克服するための組織、システムの構築に向けた取り組みを行っている。また、航空工学部門も新たな施設を設置し、JAXAや韓国KAISTとの連携研究を行う準備を進めており、第2陣で移転するエネルギー、資源、環境、電気・情報系も現キャンパスでは困難であった新規の研究企画を立てている。さらに、北部九州の代表的企業・自治体等の代表者で構成される学術研究都市推進機構の活動も活発になっており、キャンパス周辺には、民間や自治体の研究・教育施設設置のための用地が整備されつつある。近く、新キャンパスを中心として产学官連携事業が大きく展開するものと期待している。大学とくに工学系では、国際競争に曝された企業のホットな技術的ニーズや企業の有する固有技術と大規模施設で作製される試験材等の提供を受けることは大きなメリットであるし、企業にとっては大学の知および特殊機器等に基づく解析・分析力を活用することは大きなメリットであろう。产学がwin-winの関係で連携強化することがますます重要になると思われる。



九州大学新キャンパス（九州大学新キャンパスパンフレットより）

## 国家戦略「科学技術創造立国」と 産学連携の勧め

The National strategy for Establishing the Nation and Contributing to the World by Creation and Utilization of Scientific Technology and the Recommendation of Industry-Academia Collaboration

九州工業大学 知的財産本部  
教授

中村邦彦

Kunihiko Nakamura



### 1. 「知の世紀」と21世紀の国家戦略「科学技術創立国」

最近、「21世紀は知の世紀」という言葉をよく聞きます。これは誰がいい出したことなのか、日本人なのか欧米人なのか、世界的にいわれていることなのか、気になるところです。世界的にいわれているのであれば、「知」とは、Intelligence(知性、知能)なのか、Knowledge(知識)なのか、が気になり、米国のインターネットのサイトで「21st Century」と「Intelligence」や「Knowledge」のキーワードを入れて検索してみましたが「21世紀が知の世紀」というような記事は見受けられませんでした。一方日本のサイトでは「21世紀」と「知の世紀」で検索すれば、沢山ヒットします。特に大学の入学式での訓示や、政府の施策に関連したものが多く見受けられます。

これ等の結果から推測すると、「21世紀は知の世紀」とは、どうも国内で頻繁にいわれていることのよう、「科学技術創造立国」を国家戦略として掲げた日本国政府が、戦略の必然性を裏づけるために「21世紀は知の世紀」ということをいっているように思われます。そして、知の創出、研究、教育の役割を担っている大学が、自己の役割の重要性を確認する意味で、この言葉を多用しているように思えます。これはあくまで推測で、小生の不勉強で間違っているかも知れませんが、その場合はお許しください。

そして、インターネットの記事で、大学の入学式等で訓示された「21世紀は知の世紀」に関する記事を読んでみると、「知」とは単に知識を意味するものではなく、「知識、知恵、知性、知能等」の知を総合した言葉を意味しており、所有する知識を知恵や知性を以って使うことも意味しているということです。

### 2. 「知の世紀」の歴史と大学の役割

20世紀を半世紀生きてきた自分としては、では20世紀はどうだったのか、何故、殊更に21世紀を知の世紀といわなければならぬのか、という疑問がわきます。20世紀も科学技術の急速な進歩により、世界は未曾有の変革を遂げました。いや、「知の世紀」は20世紀に始まったことでも無く、これは18世紀半ばに英国で起こった産業革命から、ずっと継続しているという主張も当然あるでしょう。産業革命により、科学技術が人類の生活を物質的に飛躍的に豊かにしました。日本での産業革命は、19世紀後半の明治時代からです。江戸時代に日本の人口は、約3,000万人で推移していますが、産業革命が起こると、工業は人口を養うことが出来るようになり、急激に人口が増加しました。欧米に遅れて産業革命をなした日本では、国の発展の礎として、人材を育成するために、科学技術の研究を行うために、また、欧米から学んだ科学技術の集積を行う拠点とするために、大学を設置しました。

世界に目をやると、産業革命の本場である英国では、オックスフォード大学が世界最古といわれており、ケンブリッジ大学は1209年に、オックスフォードから分岐したものだといわれています。もともと神学に始まり、法律学や自然科学を学問する場であり、技術は大学における学問の対象とはしていませんでした。欧米においては階級社会的要素が強く、科学が上、技術が下、サイエンティストはエンジニアより社会的階層が高いという風潮があり、20世紀の半ばまで、欧州の大学で工学部はなく、米国でも似たような状況だったようです。そのため、MIT(Massachusetts Institute of Technology)でさえ、大学(University)を名乗ることができなかつたのだといわれています。

日本においては明治時代の近代文明開化時代に、

欧米の産業技術を取り入れるために、技術者養成が国家的課題であり、東京帝国大学創立時に工学部（東京帝国大学工科大学）が設立され、これが大学に技術や工学が取り入れられた、世界で初めての試みであったということです。（村上陽一「科学者とはなにか」から）

その意味で日本の大学は、創立当初から産業技術のためにあるという側面も有していました。1868年に東京大学が創設され、1877年に公布された帝国大学令により東京帝国大学となり、1888年には京都帝国大学、1907年には東北帝国大学と続きますが、九州工業大学の前身である明治専門学校も、同じ1907年に私立の4年生カレッジとして、創設されています。九州工业大学では、開学以来の理念として「技術に堪能なる士君子」の養成を掲げていますが、日本の武士道精神を持ち、中国の儒教が教える君子であり、かつ、欧米から学ぶ技術を習得した、技術と人格の両面に秀でた人材の育成を目指したものでしょう。

日本では1872年に制定された学制により、単線型学校系統が敷かれ、四民に関係なく学校に入れ、大学にまで進学する機会は、万民に与えられました。そして大学を卒業した者は、社会でエリートとして厚く待遇されました。封建時代に百姓の子は百姓、下級武士の子は下級武士であり、容易に出生階級の枠から抜け出せなかった閉塞感に比べると、明治の教育制度は自由競争を実現するもので、勉学の努力は報われるという希望を国民に与えるものでした。これは階級社会であるヨーロッパでの上流階級と庶民階級では、系統が違っており、庶民階級の系統では、大学への進学が閉ざされていたことと比較すると、日本のその後の人材育成と発展に、大きく寄与した制度でした。今日に至るまで、日本人が子供の教育に熱心なのは、このような歴史的背景があるのかもしれません。

### 3. 戦前の国家戦略

時は欧米列強がアジアやアフリカの植民地を支配する時代で、有色人種の中で、植民地化されずに残った、ほとんど最後の砦であった日本が、日清戦争（1894年）、日英同盟（1902年）、日露戦争（1904年）を通して、ロシアの南下政策に歯止めをかけると共に、不平等条約を解消し、欧米列強に伍する帝国を目指しました。当時の国家戦略は、スローガンという言い方が適切かも知れませんが、「富国強兵・脱亜入欧」で欧米列強から知識を導入し、殖産興業や軍備増強を行いました。国家主導で産業を起こし、財閥に譲渡して産業発展の基礎を作り、

急速な発展を成し遂げました。江戸時代末期、ペリー提督が率いる四艘の黒船の来航で右往左往した国が、たった50年で眠れる獅子清国、世界最強の陸軍を擁する超帝国ロシアを打ち破り、欧米列強と伍する国となりました。黒船来航の当時、極東の封建主義の貧しい小国に過ぎなかった日本が、50年後に世界の所謂、列強の仲間入りができると、誰が想像できたでしょう。国家戦略としての富国強兵も、ここまで大成功だったといつてよいでしょう。

富国強兵には富国と強兵の二つのスローガンが含まれていますが、当時の国際情勢においては、日本が欧米列強に殖民地化されないために、あるいは植民地化されないまでも、孤立しないために強兵は、富国より重要な国家的課題でした。また日清・日露戦争での成功体験や第一次世界大戦後の経済恐慌や関東大震災による大不況の影響等もあり、国内において次第に軍部勢力が民主勢力を押さえ込むようになりました。富国と強兵のバランスは次第に強兵へと傾き、悲惨な中国侵略や第二次世界大戦へと突入することになります。

大戦中のスローガンとしては、「大東亜共栄圏」があります。中国や東南アジアで、欧米支配を排除し、日本を中心としたアジア人による共栄圏を作ろうというものでした。似たようなものに「八紘一宇」もありました。これらのスローガンは、一般国民が教育によりそれを善意で解釈し信じていたとしても、客観的には日本のアジア侵略を、正当化するために作られたと解釈するのが妥当でしょう。

元陸軍参謀で、中曾根内閣のブレーンであった瀬島龍三氏の言葉ですが、「戦略の失敗を戦術で補うことはできない、戦術の失敗を戦闘で補うことはできない」というものがありました。戦前の戦略といえば、「日独伊三国同盟」という間違った戦略をとった時点で、大戦の敗北が決していたということでしょう。満州国の設立で日本は、世界を敵にまわすことになりましたが、戦後の歴史分析では、日独伊三国同盟の締結まで、米国は日本と戦争する覚悟はなかったといわれています。日本が独伊のファシズムと手を組んだことで、米国に対し日戦争を覚悟させることができたのが決定的になりました。当時、日中戦争の時代でしたが、三国同盟を知った時点で、蒋介石、毛沢東は共に、米国を味方にでき、抗日戦争における中国の勝利を確信したといいます。翌年ABCD包囲網ができ、石油の輸入を絶たれ、備蓄も少ない日本は、一か八か、米国に戦争を仕掛けるしかない袋小路に追い込まれることになります。

太平洋戦争の戦局の分岐点となったのは、ミッドウェイ海戦ですが、日本海軍の決定的な敗因は、レーダー

の有無で、双眼鏡に頼っていた日本艦隊が、米国艦隊の動向を把握していなかったのに対し、米国艦隊はレーダーを装備しており、日本艦隊の動向を把握していたことにあります。即ちレーダーという技術力の差が、太平洋の覇権の命運を分けたわけですが、このレーダーは東北帝国大学の八木教授が開発したもので、八木教授の技術説明にも関わらず、日本海軍は採用せず、教授の論文で技術を知った欧米が、軍用として先に採用していたものでした。日本海軍からすれば、脱亜入欧の発想からは、日本人が欧米人に先駆けて、そのような画期的な発明をすることは念頭になく、日本人が発明したものなど検討の価値はなかったのでしょうか。

#### 4. 戦後の国家戦略なき日本と物づくりNo.1の繁栄

戦後の日本は、自らが国家的スローガンや国家戦略を提唱したといったものは特に記憶にありません。敗戦国にとってスローガンや国家戦略を声高々に唱えるのは、憚られたのかもしれません。文字になって宣伝された国家戦略はありませんでしたが、日米安全保障条約と平和憲法の下で、強兵を捨てて富国に徹するというものだったでしょう。富国の手本は米国にあり、米国を研究し日本流の工夫を加えて、ひたすら一生懸命に働き、米国に追いつくことを目指しました。そして日米安全保障条約による米国の庇護の下で、経済だけに専念し大成功を遂げ、今日の世界第2位のGDPを築きました。欧米から基本技術を導入し、日本の改良を加え、物づくりでは自他共に、世界一と認める地位を得ました。

日本人の物づくりの優秀さは、戦後の高度経済成長で開花したことと思われがちですが、日本民族は元来、そのような素質を持っていたことを裏付ける歴史的事例もあります。例えば聖徳太子の時代の752年頃には、国家的プロジェクトとして、巨大な高さ18mの銅製の大仏と世界最大の木造建築である大仏殿が建立されています。1543年に種子島へ火縄銃が伝わった僅か1年後には、種子島という離島において国産品が完成しており、約30年後の長篠の戦では、織田信長軍は三千丁の火縄銃を使用したといわれています。関ヶ原の戦いでは、東西両軍併せて一万丁の火縄銃が使用されたといわれていますが、これは当時のヨーロッパ各国が所有していた数よりも圧倒的に多く、中国やインドでは火縄銃は自製されなかったことからすると、日本人の技術導入による物づくり能力は、何も今日だけのことではなく、ご先祖から脈々とDNAを継承しているのかもしれません。

さて話を戦後に戻しますと、基本技術を開発した欧米の企業自身が製品化できないものであっても、基本技術を導入した日本企業が実用化に成功し、これは多くの摩擦を起こしました。戦後の国家戦略は、自らが命名したものではなく、外国から皮肉を込めて呼ばれていたものですが、まさに「日本国株式会社」であったと思われます。

米国が基本技術を創出したはずなのに、応用製品開発で米国企業は、劣勢に立たされました。トランジスタは1947年に米国のベル研究所で開発されました BUT が、1955年にソニーの前身である東京通信工業が、ポケッタブルラジオとして、トランジスタラジオの第一号機を発売しました。

磁気録音は1898年に、鋼線式磁気録音機「テレグラフォン」がポールセンによって発明されたことに始まります。この磁気録音機は、すぐには使えなかったのですが、ドイツで1938年「磁気テープ」が発明され、アメリカは戦後処理の中で、このテープレコーダーの存在を知ったといいます。これも1950年に東京通信工業が、日本で初めてのテープレコーダーを製造し、汎用品を普及させました。

水晶発振式時計も元はといえば、米国のベル研で発明されたのですが、1969年に諏訪のSEIKO社により世界で始めて、腕時計として発売されると、世界の腕時計は、一気にクオーツ化され、腕時計に革命をもたらしました。

ロータリーエンジンは、1948年にドイツのバンケルがNSUとの共同開発で完成し、GM、メルセデス、シトロエンなど世界中の自動車会社にライセンスましたが、本当にものにして、市販車の製造販売をしたのは、マツダだけでした。

ファクシミリは世界の市場で日本のメーカーの独壇場ですが、歴史をたどれば1843年に、イギリスのペインが発明したものでした。

1/2インチ幅の家庭用VTRは、ソニーが世界で初めて製作し、その後日本ビクターが開発したVHSが主流となり、日本メーカーの独壇場でしたが、放送局用には2インチ幅のオープンリール方式のものをアンペックス社が1956年に販売していました。

例を挙げるときりがありませんが、共通していえるのは、基本技術は欧米で創造されたものでも、それを応用して製品化するのは日本企業の方が得意で、日本企業同士が競って製品を欧米に輸出すると、欧米の企業の経営と雇用を悪化し、その有様は集中豪雨的と非難され、日本と欧米の間で貿易摩擦が生じました。1965~91年に織維(対米)、1966~98年に鉄鋼(対米・欧)、1968~80年にテレビ(対米)、1978~93年に工作機械(対米・欧)、

1982～94年に自動車(対米・欧)、1982～97年にVTR(対欧)、1986～97年には半導体(対米・欧)と、日本の産業構造の高度化につれて、貿易摩擦品目も高度化して行きました。技術の産みの親である米国が、育ての親である日本に対し、劣勢に立たされ、1985年のプラザ合意以降の、ドル安・円高にもかかわらず日本の貿易黒字は増え、1984年には世界最大の債権国になり、一方米国は債務国に転落し、財政赤字と貿易赤字の双子の赤字に苦しむことになります。

## 5. 米国の特許重視国家戦略

米国では、MITが纏めた「Made in America\_アメリカ再生のための日米欧産業比較」などにみられるように、この状況を分析しました。そして、知的財産権を武器とする国家戦略を立てていました。1979年には日独の追い上げに対する危機感から、産業の競争力を回復する手段として知的財産権の保護強化のために「産業技術革新政策に関する教書」が提出されました。1980年には政府資金の研究成果である発明に対して、大学、非営利機関、及び中小企業が取得可能とした「バイ・ドール法」が成立しました。1982年には、知的財産の係争を専門的に取り扱う高等裁判所、「CAFC(連邦巡回控訴裁判所)」が設立されました。1985年には「ヤングレポート(米国産業競争力強化策レポート)」がレーガン大統領に提出され、着々と所謂「プロパテント政策(特許重視政策)」が推し進められました。1988年には「包括通商法」が成立し、不公正慣行国に対する制裁措置の発動を決定する「スペシャル301条」を制定し、日本を監視国に指定し、関税法の改正により、提訴要件を簡素化しました。この結果、多くの日本企業が特許侵害で提訴され、米国特有の裁判制度や懲罰的賠償制度等もあり、巨額の損害賠償金や和解金を支払う結果となりました。1986年にはTI対日本ICメーカー、1987年にはコーニング対住友電工、1989年にはIBM対富士通、1989年にはモトローラ対富士通、1990年にはハネウェル対ミノルタ、1992年にはジャンコイル対セガという訴訟があり、まさに、日米特許戦争の様相を呈しており、日本は防戦一方で立たされました。

そこでは従来までの常識から見れば、理不尽とも思える判決もなされました。光ファイバーの生みの親は、東北大学の西澤潤一氏であり、育ての親は中国人のチャールズ・カオ氏であるといわれており、光ファイバーのコア・クラッド2重構造もカオ氏の論文により公知でした。従って、後から出されたコー-

ニングの特許には、文言どおりの狭い権利範囲しか与えないのが通常だと思われますが、米国の裁判では「均等論」の法律解釈を適用し、コーニングの特許を不当に広く解釈し、住友電工の特許侵害を認めました。惜しまるくは、西澤氏が日本国特許庁に提出した光ファイバーの基本特許が、手続上の不備により成立しなかったことです。

しかし1990年代になると、様相は一変します。日本におけるバブル経済が崩壊し、日本の産業競争力は一気に失われ、奈落の底の失われた10年となります。一方米国産業は、MPUでインテルが、OSでマイクロソフトが圧倒的シェアを獲得し、次世代の産業の主役となることが見込まれる生命科学分野の研究では、一人勝ちをして、株価も上昇し、長期間の好景気にわきます。米国の圧力により日本の特許法が改正され、日本でも最高裁で均論が適用されたこともあります。米国では日本企業を以前のようには敵視しなくなり、2000年には米国が要監視国リストから日本を除外し、日米特許戦争は下火の様相を呈するようになります。

## 6. アジア諸国の急成長

そこに日本の次なる課題として出て来たのが、アジア諸国による猛追です。半導体は産業の米と呼ばれ、1990年代前半まで、日本の世界市場におけるDRAMのシェアは、約50%あり、国内各メーカーの大工場が立地している九州は、シリコンアイランドと呼ばれていました。しかし現在ではシリコンアイランドとは、台湾を指します。2003年現在では、DRAMのシェアが、1位は韓国のサムスン電子、それに米国のマイクロン、独のインフィニオン、韓国のハイニックス、台湾のナンヤと続き、日本勢は外国勢の後塵を拝する結果となっています。日米の半導体協定を契機として、日本メーカーの米国での販売価格が規制されたために、より安価で供給できる韓国勢が急成長し、日本企業の地位を奪ったという分析もあります。

パソコンは誰でも作れるものになり、従ってコスト競争が激しく、日本企業は撤退を余儀なくされています。パソコンのモニター用の液晶は、韓国と台湾勢が寡占しています。

デジタル家電が国内産業を牽引していくことが期待されています。薄型TVの世界シェアでは、液晶のシャープ、PDPの松下がかろうじて上位で頑張っていますが、すぐ後にサムスン、LGの韓国勢と台湾勢が猛追してきています。つい最近では総合スーパー大手のイオンが、国内で台湾・東元電気製32インチの液晶TVを10万円で1万台売り出し、即日

完売しました。東元の液晶TVは、デジタルチューナーを内蔵していないとは言え、デジタル放送用の国産品では、1インチ1万円をやや切る程度なので、驚異的な価格です。国内では大手の電気メーカーでも単独では、外国勢への対抗が困難なのか、日立、東芝、松下が合同で、薄型TV用の液晶パネルの工場を建てるという、かつては想像できなかったような大連合を構えています。

## 7. 国際競争の中での新国家戦略

アメリカは世界の頭脳を集め、IT、ライフサイエンス等の新産業分野を創出しています。また、コンテンツ、アミューズメント産業でも、世界を圧倒しています。韓国や台湾は日本を猛追し、特定産業分野では、かつての日本の地位を奪っています。そして中国は、世界中のメーカーが進出し、開発的要素が少ない商品では、既に主要生産国となり、世界の工場として大躍進を遂げています。

こうした経済のグローバル化と激しい国際競争の中で、日本では一向に減らないばかりか、毎年増え続ける700兆円を超える国の累積債務、国内産業の空洞化、少子高齢化、若者の不就労、それ等に伴う年金問題、学生の学力の低下、犯罪の増加と凶悪化、極東アジアでの歴史認識をめぐる政治的な孤立問題等々、多くの問題を抱えており、21世紀は衰退の道をたどり、大中華帝国の一州程度の存在に、落ちぶれてしまうことさえ心配する意見もあります。

こうした背景において、日本が継続して繁栄し、世界において尊敬される地位を築くために、戦略なき国家が戦後、初めて国家戦略として「科学技術創造立国」を掲げました。21世紀に日本は、欧米に科学技術のシーズを求めて、それを製品化するというパターンではなく、科学においてもノーベル賞を、多く輩出するようなフロントランナーとして、科学技術のフロンティアを切り拓き、世界に貢献とともに、継続した繁栄を目指そうというものです。ノーベル賞は目的ではなく、結果としての一指標だと思いますが、自然科学の分野における過去の受賞者実績は、米国では200名を超えますが、日本では9名に過ぎません。これを米国に並ぶようにしようとします。

21世紀が知の世紀であるならば、国の隆盛は知の創出力と、創出した知を産業として育成していく、産と学の連携による総合的な力に係っています。また、その知を知的財産関係の法令で、保護しなければなりません。

## 8. 政府の施策

平成7年に科学技術基本法が制定され、科学技術基本計画が策定されました。我が国の科学技術政策の基本的な方向として、目指すべき国姿を「知の創造と活用により世界に貢献できる国」、「国際競争力があり持続的発展ができる国」、「安心・安全で質の高い生活のできる国」の3つとしています。これは単に日本の繁栄だけのためではなく、科学技術の創造をとおして世界に貢献しようというものです。第一期基本計画が平成8年から5年間で、総額17兆円6000億円の研究開発投資がなされました。第二期基本計画が平成13年から5年間で、第一期の40%増となる24兆円の投資となる見込みです。第三期基本計画が平成18年から5年間の予定で、更に増額することが予想されます。

国家の年間の税収が50兆円位しかないことを考慮すると、これは破格の数字です。国家財政が破綻の危機に瀕し、福祉関係の予算も含めて緊縮財政が敷かれる中で、この分野だけは、聖域となって増え続けています。国は不退転の覚悟で、国の未来を科学技術創造立国に賭けているのです。

日本の科学技術政策の司令塔として、総理を議長として、関係閣僚と有識者で構成する「総合科学技術会議」が平成13年に発足しています。同時に、創造した科学技術を知的財産権として確保し、適正に保護するための施策として、米国に約20年遅れて、日本でもプロパテント政策が取られました。平成14年には知的財産戦略が宣言され、知的財産大綱が策定され、知的財産基本法が制定され、総理を本部長として総理府に、知的財産本部が設定されました。ここに、科学技術創造立国を法的に支える「知的財産立国」が宣言されたわけです。

## 9. 大学の大改革

また、平成16年には国立大学が法人化されました。それまで国立大学の財産は、全て国に帰属していましたが、法人化により法的に大学が財産を所有できるようになりました。勿論、特許や株式も所有することができるようになりました。剩余金は大学の自由裁量で使用できるようになりました。今まで大学の責任は教育と研究の二本柱でしたが、法人化後は多くの大学で産業への貢献も加え、三本柱としました。これに対応していく組織として、多くの大学で知的財産本部や产学連携本部が整備されました。大学は少子化により、全入の時代を迎えることになり、また文部科学省から平等に割り当てられる運営費の交付金が、毎年減額されることにより、生き残りを賭けた大競争の時代を迎えています。

研究費を獲得するには産業的にインパクトのある研究を提案して、前述の基本計画の研究投資の一部として使用される競争的資金を獲得するか、企業との共同研究により、企業から研究費を獲得しなければなりません。同じ大学の先生間でも、競争的資金や企業との共同研究費を獲得できるかどうかで、研究費における貧富の差が顕著になります。大学の先生も個人的な興味本位の学問では、生き残れない時代になりつつあります。失礼な言い方ではありますが、大学や非営利研究機関の研究者などを、日本に残されている最後の未活用資源という人もいます。大学の大改革は、これ等の未活用資源を21世紀の新産業興隆の切り札として使うための荒治療といえるでしょう。

一方企業では大企業といえども、基礎的研究に投資する余裕はなくなる傾向にあります。企業にとって、特に中小企業にとっては、限られた費用と要員で研究開発を進めるには、大学と連携するのが効率的な方法です。共同研究で企業は研究費を負担しますが、それは研究に使用する変動費のみであり、大学の研究者的人件費や設備等の固定費は、大学が負担しますので、費用的にも助かります。また、企業との共同研究においても、国が支給する競争的資金を使える制度が多く設けられていますので、この制度を有効に使わない手は無いはずです。

国は次々と施策を打って、大学の改革を推し進めています。改革について行けない者は、やがて振るい落とされるでしょう。この国際的な大競争の時代、激変の時代に生き残るのは、伝統ある大学にとっても、決して安易なことではありません。それは勿論、企業についても同様だと思います。ダーウィンは「種の起源」の中で「最も強いものが生き残るのではなく、最も賢いものが生き延びるわけではない。唯一、生き残るのは変化できるものである。」と書いています。

## 10. 「知」の世紀と产学連携の勧め

さて、最初の疑問にもどりますが、20世紀までの「知」と21世紀型の「知」とでは、どう違うというのでしょうか。「鉄は国家なり」という言葉がありますが、これは20世紀の3/4—四半期までの産業を表すのに相応しい言葉でしょう。日本は日清戦争の賠償金で官営八幡製鐵所を設立し、近代国家の仲間入りをします。当時としては、鉄が最新の技術により生産された工業製品で、鉄の生産高が国力を表す指標であったでしょう。八幡第一高炉の出来たのは1901年ですが、1世紀後の20世紀末の産業の主役で、産業の米といわれるのは半導体です。鉄はトンいくらで売られるモノですが、今日の最新技術

で製造される半導体の価格は重量ではなく、集積度で決まります。その意味で半導体により「知」が集約されていることは明らかです。19世紀より20世紀が「知」の集約度は、はるかに高まったのがよく理解できます。これからも100年間も、この延長で更に飛躍的に、知の集約度が高まるのを予測して、「21世紀は知の世紀」というのでしょう。

別の観点からは、鉄の生産にも勿論、高度な「知」は必要ですが、「知」だけではいかんともし難く、製鉄業には、広大な土地、資源、巨大な設備、巨額の資金、及び組織が必要です。鉄を使用する川下の産業でも、程度の差こそあれ、同様なことがいえるでしょう。一方、20世紀末に出現したマイクロソフト社は、殆ど「知」だけで出発したベンチャー企業です。「知」だけで起業を行い、大企業に成長することができる、これも「知の世紀」を標榜する理由の一つであると思われます。

21世紀に何が実現するのか具体的な予測ですが、先ずユビキタスネットワーク社会の到来が予想されています。漫画のドラえもんには、ドアを通ると望みのままどこにでも行ける「どこでもドア」という重宝なものがあります。さすがに現実には、生身の体でどこにでもという漫画のようにはいきませんが、バーチャルな世界では、情報通信端末を利用し、何時でも世界のどこでも、必要な情報を得たり、指示を出したり、自分の分身として機能するものに命令し、意思を実行させることができるようになるでしょう。機械や電気製品は人工知能を持ち、人と会話をすることも出来るようになり、ご主人様の従順な、しもべ（僕）になるでしょう。ミューチップ（ICタグ）は物の個別管理を可能にし、流通や物品管理を劇的に変化させるでしょう。ライフサイエンスの分野ではゲノム創薬、即ち個々の遺伝子を解析したうえで、その遺伝子にあった薬の使用がされ、寿命は比較的に延びるでしょう。未来のことを予測するのは容易ではなく、予測してもなかなか当たらないのですが、新産業分野で知の創造を起点として、産業のみならず生活や文化も、劇的に変化することが予測されています。そして、大学がその知の創造の拠点になり、それを产学連携により、産業に育てることが期待されているのです。

产学連携については、米国、中国、韓国等では日本より進んでおり、激しい国際競争の中で、日本が国家戦略「科学技術創造立国」を成功させるためには、大学と産業界の連携を、最大限に効率化しなければなりません。それは、国の施策に頼るだけでは実現できるようなものではなく、産と学の個々が自分の課題として認識しなければならないものだと思います。

日本人は過去に、幾多の変化と困難を克服してきました。明治維新、坂の上の雲の時代、そして、戦後復興の時代において先達の気概、謙虚さ、及び勤勉さを思い起こし、さらに自らの創造性を信じて、産業界と大学が一致協力して頑張れば、「科学技術創立国」も、決して成し得ないと信じます。大学では科学技術のフロンティアを開拓し、「知」を創出するとともに、門戸を広げて産業界との連携を歓迎致します。

## 11. 結言

株式会社フジコーの本社は、九州工業大学から一番近い工業系企業の本社であると思います。創業者の山本秀祐初代社長は、九州工業大学の前身である明治専門学校のOBで、鋳型の技術において先進的な特許を取得され、会社を創立されました。その特許技術は、日本全国で広く実施され、後に黄綬褒章

を受賞されたと聞いております。株式会社フジコーは、創業以来、技術志向の企業であるところです。

九州工業大学は、自己PRになり恐縮ではありますが、伝統として実学を重視し、熱心に产学連携に取り組んでおります。昨年度、法人化後初年度の文部科学省発表の「大学の特許出願件数」では全国20位でした。経済産業省による「大学等における产学連携推進部局、TLO等に対する産業界からの評価」では全国5位の評価でした。また、同じく経済産業省発表の「大学発ベンチャー企業累積数」では全国7位で、これらの評価は、いずれも九州地区では1位でした。そして、これからも実学を深耕し、産業界への技術移転を積極的に行うポリシーでございます。

最後に、株式会社フジコーの益々のご発展を祈念いたしますと共に、九州工業大学が产学連携において、貢献出来ますことを願う次第です。



九州工業大学 知的財産本部

## 技術解説

千葉工業大学 工学部 機械サイエンス学科  
教授

雀部 実

Minoru Sasabe



## 溶鉄用酸素センサ

Oxygen Sensor for Molten Steel

### 1. はじめに

鉄鋼製品の品質にこれまで以上の高度化が要求されるにともない、以前には問題とならなかった程度の介在物も問題にされるようになった。日本における介在物の研究は、日本学術振興会製鋼第19委員会非金属介在物協議会(1954-1974)、同委員会鋼中非金属介在物小委員会(1990-1993)、日本鉄鋼協会高温プロセス部会超清浄鋼研究会(1995-現在)に代表されるように、産・官・学をあげて長いこと続けられてきた。

介在物の発生主因は溶鋼中の酸素であり、溶鋼中の酸素濃度の迅速分析は早くから求められていた。このニーズに対応して出現したものが、固体電解質利用の酸素センサである。実用的な溶鋼用酸素センサは1960年代に出現し、現在でも製鉄所で多数使用されている。特に1980年代に入るとその使用量は急増し、またその測定精度の向上が厳しく要求された。この要求に対処するため、日本学術振興会製鋼第19委員会の中に製鋼センサ小委員会(1986-1989)が設置され、精力的な研究が行われ成果をあげた。筆者は溶鉄用酸素センサの研究にかなり長い間従事してきた。その中で得た知見をここに紹介したい。

### 2. 酸素センサの原理

固体電解質利用の酸素センサは、酸素濃淡電池の原理を利用している。酸素濃淡電池は、酸素イオンが動くことのできる電解質の両端に酸素濃度の違いを作ると起電力が発生するというものである。これをFig.1に沿って説明する。固体電解質に仕切られた2つの部屋A室とB室があり、どちらの室にも酸素を含む気体が充填されているとする。A室の酸素分圧が $P_{O_2}(A)$ 、B室の酸素分圧が $P_{O_2}(B)$ であるとする。分圧とは気体中の補正濃度と考えてよい。今ここでは分圧という言葉を用いているが、厳密にはフュガシ

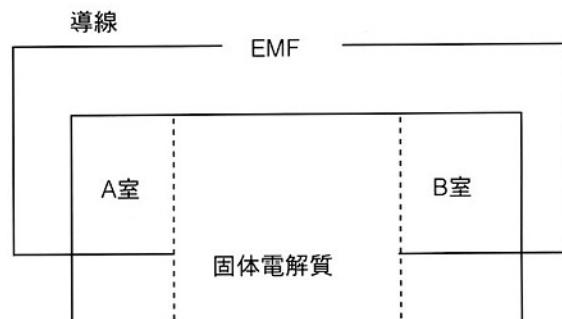


Fig.1 濃淡電池の説明図

ティと呼ばなければならぬ。分圧は圧力の単位を持つが、フュガシティは無次元である。ここで用いているフュガシティは、注目している気体が持つ分圧を基準の圧力で割った値である。基準の圧力を大気圧(1013hPa)にとるとフュガシティの数値がatm単位の分圧の数値と等しくなるので、耳慣れないフュガシティという言葉を使わずに分圧という言葉が慣用的に使用されている。全圧が1013hPa(大気圧)で濃度が100%であるときのフュガシティは1である。固体電解質の2つの表面に電線をつなぐと起電力が発生する。固体電解質と電線の接触点を電極といっている。2つの電極間に発生する電圧は(1)式で記述されるネルンストの式に従う。

$$E = -\frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}(B)}{P_{O_2}(A)} \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで $E$ は起電力、 $R$ は気体定数( $8.3144 \text{ J mol}^{-1} K^{-1}$ )、 $T$ はケルビン温度( $K$ )、 $F$ はファラデー定数( $96500 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )である。

$P_{O_2}(A)$ が既知であれば、 $E$ と $T$ を測定することによ

って $Po_2(B)$ を知ることができる。工業用として市販されている溶鉄用酸素センサの概略をFig.2に示す。

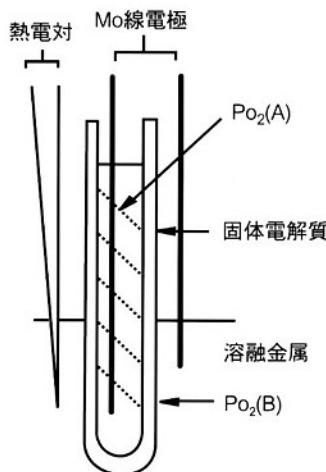


Fig.2 溶融金属用酸素センサの概要図

固体電解質には $ZrO_2$ に9mol%程度の $MgO$ を混合したセラミックを利用する。 $ZrO_2$ に添加する酸化物は $MgO$ 以外に $CaO$ がある。これら添加する酸化物を安定化剤といっている。セラミックは一端を閉塞した管、いわゆるタンマン管になっている。この管の内側には電極となるモリブデン線と $Po_2(A)$ を決めるための物質が入れてある。 $Po_2(A)$ を基準酸素分圧と呼んでいる。 $Po_2(A)$ を既知のものとするための物質として金属とその金属の酸化物が使用されており、多くの場合粉末Crと粉末 $Cr_2O_3$ の混合物が使用されている。金属とその金属の酸化物を使うと $Po_2(A)$ が既知になる理由は、次のとおりである。Crと酸素の平衡反応は(2)式である。



この反応の平衡定数を $K_{Cr_2O_3}$ とおくと(3)式となる。

$$K_{Cr_2O_3} = \frac{a_{Cr_2O_3}^{2/3}}{a_{Cr}^{4/3} Po_2} \quad \dots \dots \dots (3)$$

ここで $a_{Cr}$ と $a_{Cr_2O_3}$ はCrと $Cr_2O_3$ のラウル基準の活量である。活量とは固体や液体中での補正濃度と考えてよい。補正のやり方には一定の約束がある。ラウル基準の活量のほかにヘンリー基準の活量が多く使われるが、物理化学的検討ではラウル基準の活量が、工業ではヘンリー基準の活量が使われることが多い。この2つの活量の違いは、補正の方法が違うと考えてよい。純粋の物質のラウル基準の活量は1と約束されている。ここでは純粋の金属Crと純粋の酸化物 $Cr_2O_3$ を用いているので $a_{Cr}=1$ ,  $a_{Cr_2O_3}=1$ である。よって、

$$K_{Cr_2O_3} = l/Po_2 \quad \dots \dots \dots \dots \dots (4)$$

となる。平衡定数は温度が決まると一定値になるので、 $K_{Cr_2O_3}$ は温度が決まれば一定値である。したがって、(4)式中の $Po_2$ は温度が決まれば一定値である。

(1) 式は基準極の酸素分圧が分かっていて温度Tが分かっていれば、作用極の酸素分圧が分かることを示しているので、温度測定は必ず必要になる。(1)式の $Po_2(A)$ は(4)式の $Po_2$ に等しい。 $K_{Cr_2O_3}$ の値は熱力学データを利用して決定する。すなわち、(5)式で記述される標準生成自由エネルギーと平衡定数の関係を利用する。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad \dots \dots \dots \dots \dots (5)$$

$\Delta G^\circ$ の具体的な数値は熱力学データブックに載っているが、平衡定数Kの値を探しても熱力学データブックに載っていることはほとんどない。(4)式と(5)式から(6)式が得られる。

$$\Delta G^\circ_{Cr_2O_3} = RT \ln Po_2(A) \quad \dots \dots \dots \dots \dots (6)$$

熱力学データは、

$$\Delta G^\circ_{Cr_2O_3}/J = -754900 + 170.00T \quad \dots \dots \dots (7)$$

を与えている<sup>1)</sup>。(7)式左辺の/Jは $\Delta G^\circ$ の単位がジュールであることを示している。データブックによってはカロリー単位を使っているものがあるので、注意を払う必要がある。(1),(6),(7)式を組み合わせると

$$\ln Po_2(B) = (754900 - 170.00T)/RT + 4EF/RT \quad \dots \dots \dots (8)$$

が得られる。(8)式に $F=96500\text{JV}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ,  $R=8.3144\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ を代入し、自然対数を常用対数に変換すると

$$\log Po_2(B) = (39496 + 20185E)/T - 8.890 \quad \dots \dots \dots (9)$$

が得られる。 $Po_2(B)$ の値は分圧(厳密にはフュガシティ)として得られるので、実用上は不便である。 $Po_2(B)$ を実用的に使用している溶鉄中の酸素の質量パーセントで表すために、次の手順を踏む。

気相中の酸素が溶鉄に溶解する次の平衡反応を考える。

$$1/2 O_2 (\text{気相}) = \underline{O} (\text{溶鉄中}) \quad \dots \dots \dots \dots \dots (10)$$

(10) 式右辺のOの下にアンダーバーがあるが、これは $K\%O$ と書くことになると (11) 式となる。

$$K\%O = [\%O] / Po_2(B)^{1/2} \quad \dots \dots \dots (11)$$

$K\%O$  の具体的な数値は Janke の測定値<sup>2)</sup>を引用すると (12) 式で与えられる。

$$-RT/\ln K\%O = -137550 + 7.81T \quad \dots \dots \dots (12)$$

(12) 式では  $R=8.3144(Jmol^{-1}K^{-1})$  を、温度はケルビン温度( $K$ )を用いている。 (11) 式と (12) 式を合わせ、自然対数を常用対数に変換すると

$$\log[\%O] = 7193/T - 0.4084 + 1/2 \log Po_2(B) \quad \dots \dots (13)$$

が得られる。(9)式と(13)をあわせると(14)式が得られる。

$$\log[\%O] = (10092E + 26941)/T - 4.853 \quad \dots \dots (14)$$

酸素濃度は対数で与えられるので、比較的低濃度の酸素濃度の場合でも測定ができる。市販の溶鉄用酸素センサは温度と起電力から酸素の質量パーセント濃度を直接表示するようになっている。現在市販されている溶鉄用酸素センサはシングルppmのオーダーの測定が可能である。

ここで注意すべきことは (14) 式は溶鉄にしか適用できることである。鉄以外の溶融金属中の酸素濃度を知ろうとする場合には、使用する金属ごとに (14) 式に相当する関係式を測定で求めておかなければならぬ。(14) 式に相当する関係が求まっていなくとも、金属種が同一である限り、 $E$ と $T$ から求めた $Po_2(B)$ を操業の指針に利用することは可能である。(13)式を使用するに当たってフュガシティ $Po_2(B)$ を求める際に使用する基準圧力には注意しなければならない。多くの場合に圧力基準を1013hPaにとっているのでフュガシティの数値はatm単位の数値に等しくなる。(13) 式の場合に限って基準の圧力を1000hPaにとっているので、フュガシティの数値はbar単位の数値に等しくなる。市販の酸素センサは  $Po_2(B)$ を表示する場合1013hPaを基準に取ったフュガシティとして表示するようになっている。1000hPaを基準とするフュガシティと1013hPaを基準とするフュガシティとの相違は1%なので、bar単位とatm単位を区別せずに使用しても大きな支障にはならない。

ここまででは基準極にCrと $Cr_2O_3$ の混合物を用いた場合について紹介した。この使用例のほかにMoと $MoO_2$ の混合物を用いた例がある。実験室的使用例で

は、基準極にNiと $NiO$ の混合物、Feと $FeO$ の混合物などの例がある。金属と金属酸化物の混合物ではなく、空気や酸素などの気体を使用している例もある。

### 3. 酸素センサ利用上の注意点

#### 3.1 電子伝導性パラメータ

(1)式で示したネルンストの式は固体電解質のイオンの輸率が1の場合でないと使用できない。イオンの輸率を考慮に入れたネルンストの式の修正式は (15) 式である。

$$E = -t_{ion} \frac{RT}{4F} \ln \frac{Po_2(B)}{Po_2(A)} \quad \dots \dots \dots \dots (15)$$

ここで  $t_{ion}$  はイオンの輸率である。温度が高くなると固体電解質の  $t_{ion}$  は1ではなくなる。その場合にはシュマルツリードの式と呼ばれる (16) 式を用いる。

$$E = \frac{RT}{F} \left\{ \ln \frac{Pe'^{1/4} + Po_2(W)^{1/4}}{Pe'^{1/4} + Po_2(R)^{1/4}} + \ln \frac{Ph \cdot^{1/4} + Po_2(W)^{1/4}}{Ph \cdot^{1/4} + Po_2(R)^{1/4}} \right\} \quad \dots \dots (16)$$

ここで  $Po_2(W)$  は作用極の酸素分圧で (15) 式中の  $Po_2(B)$  に対応するものであり、 $Po_2(R)$  は基準極の酸素分圧で (15) 式中の  $Po_2(A)$  に対応するものである。 $Pe'$  は電子伝導性パラメータ、 $Ph \cdot$  はホール伝導性パラメータと呼ばれるものである。 $Pe'$  と  $Ph \cdot$  は本来は物性値であって、物質と温度が決まれば特定の値になるものである。溶鉄用酸素センサに用いられている固体電解質の  $Ph \cdot$  は通常の使用条件での  $Po_2(W)$  や  $Po_2(R)$  に比べると大きいので、(16) 式中の第2項は無視してよい。したがって一般には (16) 式は  $Pe'$  だけに注目した(17)式が使われている。

$$E = \frac{RT}{F} \left\{ \ln \frac{Pe'^{1/4} + Po_2(W)^{1/4}}{Pe'^{1/4} + Po_2(R)^{1/4}} \right\} \quad \dots \dots \dots \dots (17)$$

実用の固体電解質の  $Pe'$  は製造履歴によって異なる値になる。極論すれば同じ組成であっても固体電解質の製造メーカーが異なると異なる値となる<sup>7)</sup>。日本で製造されている固体電解質は品質管理が徹底しているので問題はないが、それでも酸素分圧が低い状況下で熱力学データを測定する場合には注意を払う必要がある。固体電解質の安定化材の含有量が異なると電子伝導性パラメータの値が異なるという例を Fig.3 に示した<sup>3)</sup>。

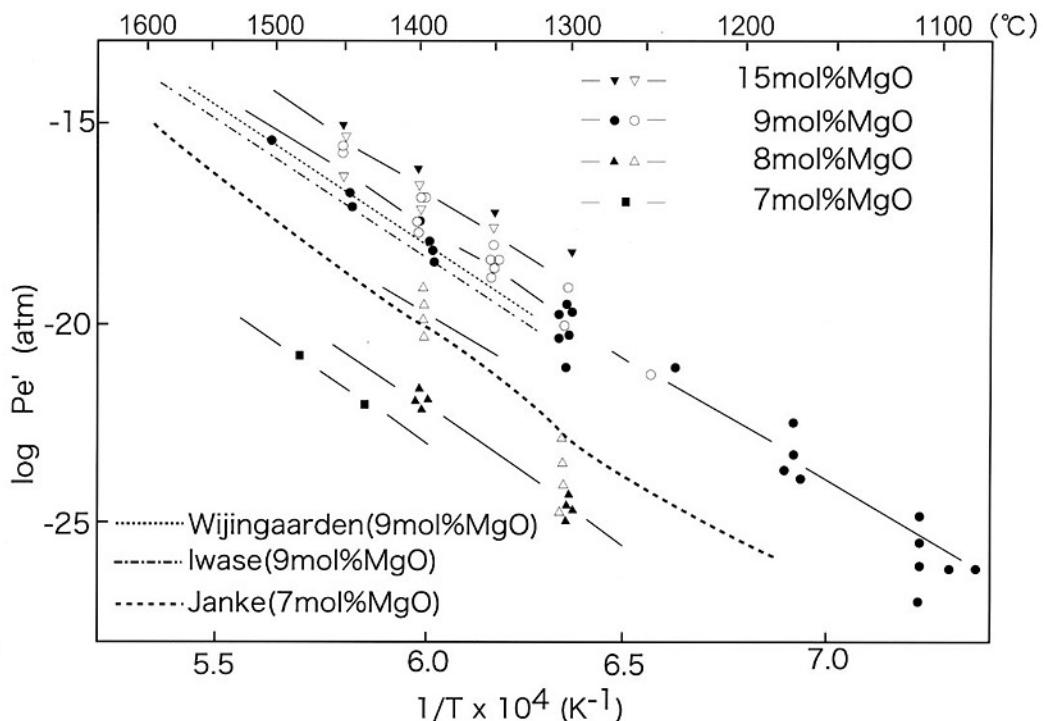


Fig.3 安定化剤の含有量が異なる固体電解質の電子伝導性パラメータ

### 3.2 固体電解質内の熱起電力

予熱を十分行わないでセンサを溶鉄中に投入すると、固体電解質の内部と外部に温度差が発生し熱起電力が発生するので、酸素センサの起電力を狂わせる。固体電解質中には正方晶と立方晶の結晶が混在している。立方晶の存在割合を立方晶率といっている。熱起電力は固体電解質の立方晶率の相違によって異なった値を出す。その1例をFig.4に示す<sup>4)</sup>。この例は最も一般的に使用されているマグネシア安定化ジルコニア $\text{ZrO}_2$ -9 mol% MgOの場合である。Fig.4は一つの試料を繰り返し加熱して熱起電力を測定したものである。図中の左縦軸の熱電能は温度差1Kあたりに発生する

熱起電力を意味している。加熱冷却を何回も繰り返しながら熱起電力を測定した後に、立方晶率をX線回折で求めている。この結果は、固体電解質の両側に温度差があると熱起電力が発生することと、同じ固体電解質を繰り返して使用すると同じ温度差でも発生する熱起電力の値が異なるものであることを示している。この熱起電力が異なる理由は、固体電解質の立方晶率が変化していくためである。この実験結果から、固体電解質に熱サイクルを与えるような使用方法は好ましくないと言える。固体電解質の熱起電力の影響を避けるためには、可能な限り肉厚の薄い固体電解質を使用すれば良いということと、繰り返しの使用は避けるということになる。

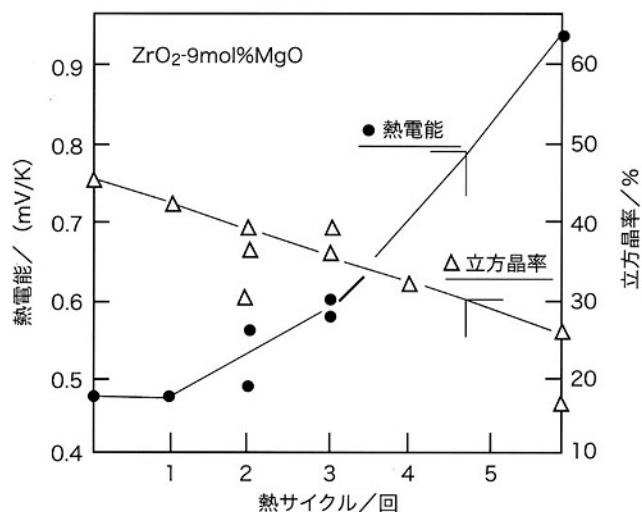


Fig.4 固体電解質の熱起電力に及ぼす熱サイクルの影響

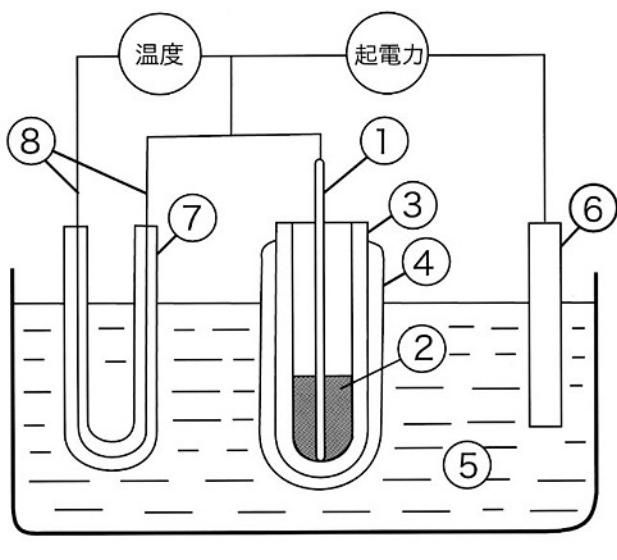
### 3.3 溶鋼中の流れの影響

溶鋼に流れがあると起電力の測定が難しい、という製鉄所現場の声が聞こえてきた時期があった<sup>5)</sup>。酸素センサの起電力が溶鋼中の流れで変化するというのである。これは、センサの固体電解質表面に形成される境膜の効果によるものであると、考えることができる。固体電解質は酸素濃度の高い方から低い方へと酸素を電気化学的に輸送する。これは固体電解質の持つ宿命である。溶鋼側の酸素分圧が基準極のそれよりも高いとき、酸素は溶鋼側から基準極側に固体電解質を通って輸送される。そうすると固体電解質表面の酸素分圧は溶鋼バルクの酸素分圧より低くなる。すなわち、固体電解質表面付近に存在する溶鋼中に境膜ができる。溶鋼に流れがあれば、

センサが振動したりすると境膜が破壊され固体電解質表面の酸素分圧とバルクの酸素分圧が近い値になる。そのためにセンサの起電力が変動する。固体電解質表面の酸素濃度がバルクの酸素濃度と近い値になるようにするには、溶鋼に流れがあった方がよいということになる。しかし測定の都度流れの様相は変わるので、それが誤差の要因になるため、実操業では毎回なるべく同じ流れの条件を与える位置で測定するように配慮すべきである。

#### 4. 溶鉄中の酸素以外の元素を測定するセンサ

副電極式成分センサというものがある。酸素センサで酸素以外の元素を測定しようとするセンサである。その原理を溶鉄中のSiを測定することを目的に開発されたシリコンセンサで説明する<sup>6)</sup>。Fig.5がその原理図である。通常の酸素センサの固体電解質の表面にSiO<sub>2</sub>が被覆してある。Fig.5中の④被覆が粉末SiO<sub>2</sub>を焼き固めて作った被覆である。この被覆を副電極と呼んでいる。副電極表面では次の平衡反応が生じている。



①標準極リード(Mo) ②酸素基準極 (Cr-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  
③固体電解質 (ZrO<sub>2</sub>-MgO) ④被覆 ⑤溶鉄  
⑥測定極リード (Mo) ⑦石英管 ⑧熱電対

Fig.5 シリコンセンサの概要図



(18) 式の反応の平衡定数を  $K_{\text{SiO}_2}$  とおくと、

$$K_{\text{SiO}_2} = \frac{a_{\text{SiO}_2}}{[\% \text{Si}] [\% \text{O}]^2} \quad \dots \dots \dots \quad (19)$$

$K_{\text{SiO}_2}$  の値を熱力学データブックは次のように与えている<sup>7)</sup>。

$$RT \ln K_{\text{SiO}_2} = -576440 + 218.2T \quad \dots \dots \dots \quad (20)$$

(14), (19), (20) 式から

$$\log[\% \text{Si}] = -(20184E + 84026)/T + 21.116 + \log a_{\text{SiO}_2} \quad \dots \dots \dots \quad (21)$$

が得られる。副電極にSiO<sub>2</sub>を使用しているので  $a_{\text{SiO}_2}=1$  となるので、(21) 式は (22) 式になる。

$$\log[\% \text{Si}] = -(20184E + 84026)/T + 21.116 \quad \dots \dots \dots \quad (22)$$

(22) 式は温度と起電力を測定すれば、シリコン濃度[%Si]を求めることができるることを示している。理論的にはSi以外の元素であっても副電極に測定目的金属の酸化物を使用すれば、目的金属元素濃度を測定できることになる。高炉の溶鉄槽中のSi濃度を副電極式シリコンセンサで測定した値と同時にサンプリングした試料をカウントバック分析によって求めたSi濃度との比較を、Fig.6に示す<sup>6)</sup>。両者はよい一致を示している。カウントバック分析は試料のサンプリング後、サンプリングした試料を分析室まで搬送しそこで分析のための前処理をする必要があるが、副電極式センサは溶鉄の流れの中に直接浸漬するだけ非常に簡便な測定方法である。

現在のところSi以外の副電極式不純物濃度検出センサは実験室的規模での報告はあるが、市販されているものはシリコンセンサ以外見当たらない。

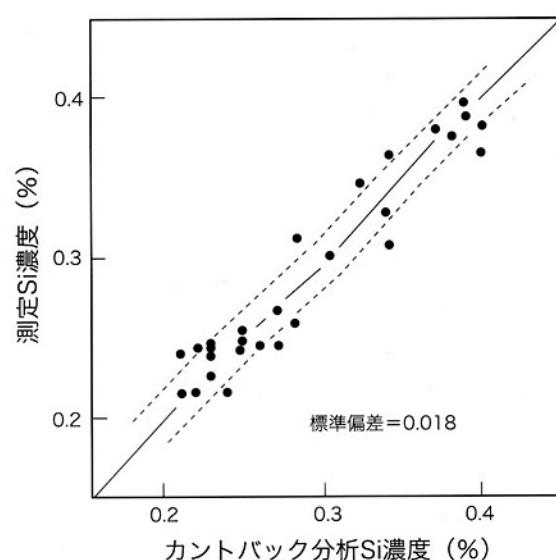


Fig.6 シリコンセンサで測定されたSi濃度とカウントバックで測定されたSi濃度の比較

## 5. 気体中の酸素濃度を測定するセンサ

固体電解質型酸素センサは溶鉄中だけでなく気相中の酸素濃度も測定できる。筆者は試験高炉内の酸素濃度を、酸素センサを使用して測定した経験がある。そのときに用いたセンサの構造をFig.7に示す<sup>8)</sup>。

外形約20mmのセラミック管内に固体電解質を主体とするセンサを納めた。このときに用いたセンサの固体電解質その他のセラミック類は市販品を購入したが、これを用いて自作した。試験高炉は東京大学

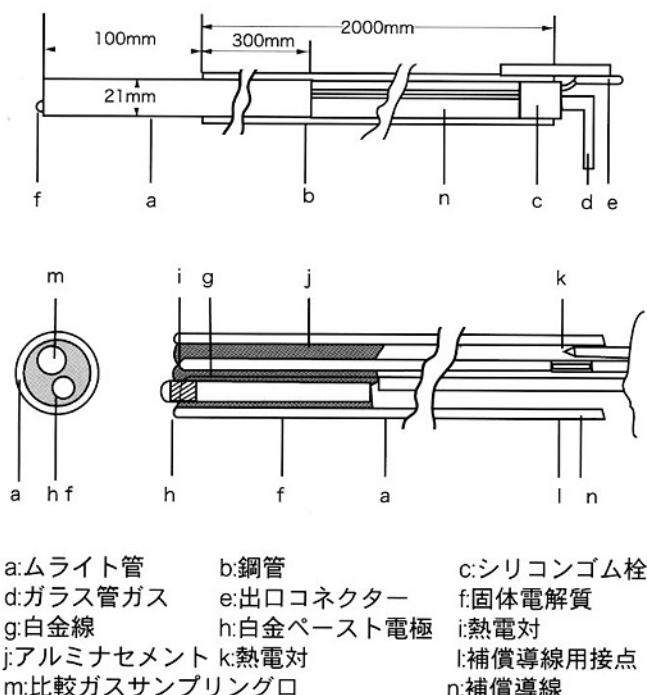


Fig.7 試験高炉内の酸素分布測定を行った酸素センサの概略

生産技術研究所のものである。試験高炉の測定口から酸素センサを炉内に挿入し、炉内の温度分布と酸素分圧の分布を求めた。得られた結果をFig.8に示す。Fig.8のAは通常コークス使用時の操業中、Fig.8のBは成型コークス使用時の操業中に測定した結果である。図Aと図Bでは酸素分圧分布と温度分布のパターンが異なっている。成型コークス使用時の操業は通常コークス使用時の操業に比べやや不安定であった。このパターンの相違は操業コンディションの相違を反映しているようである。この例は非常に酸素分圧の低い気体を測定しているが、同じ装置で大気中の酸素濃度も測定できた。

高炉以外の充填層内の酸素分圧を測定した例として、前近代日本の製鉄技術である“たたら”製鉄炉の実験炉内の酸素分圧を測定した例が、報告されている<sup>9),10)</sup>。

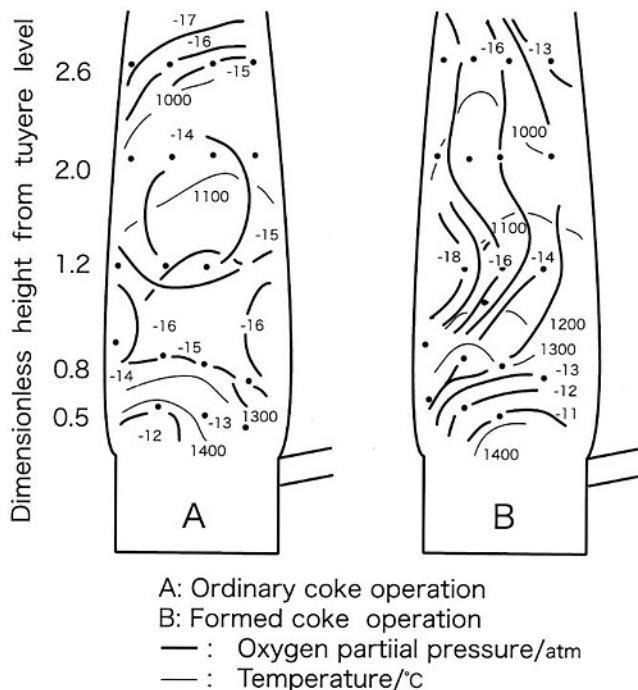


Fig.8 酸素センサで測定された試験高炉内の酸素分布と温度分布

## 6. 固体電解質なしの酸素センサ

酸素センサ用固体電解質は酸素イオンを輸送することができるセラミックであるため電解質となることができる。固体電解質以外で酸素イオンを輸送できるものであれば電解質として利用できる。その一例として、溶融酸化物を電解質として利用した例を紹介する<sup>11)</sup>。Fig.9は高炉系スラグである溶融CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中の酸素の拡散係数を求めようとしたものである。この場合、溶融酸化物は試料そのものであり、しかも電解質として利用されている。求まった拡散係数をFig.10に示す。この例は精錬途中のスラグも電解質として利用できる可能性のあることを示している。しかしスラグが酸化鉄を含有する場合、その濃度によって(15)式中の $t_{ion}$ の値が変わるのでFeO濃度には気を配らなければならない。

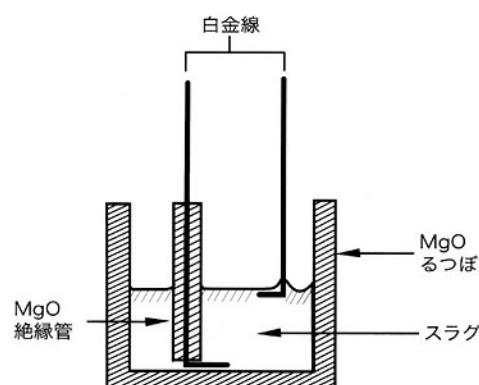


Fig.9 溶融スラグが試料と電解質の役割を持つ例

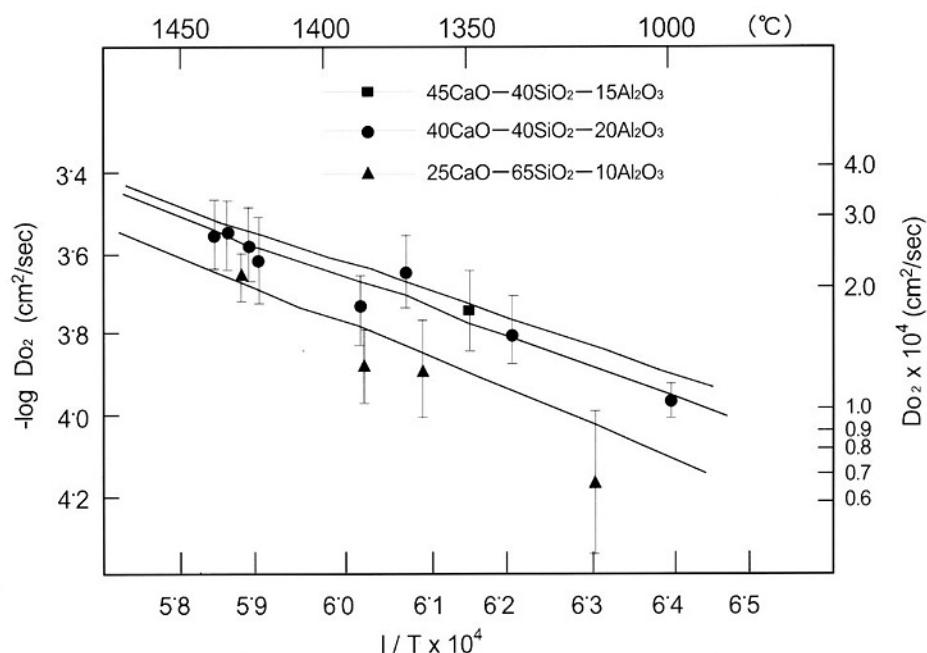


Fig.10 試料が電解質の役割もする装置で測定されたスラグ中の酸素の拡散係数

## 7. まとめ

溶鉄中の酸素濃度を測定する酸素センサについて、筆者の経験をもとに紹介した。酸素センサの特徴を整理すると次のとおりである。

- 1) 溶鉄用酸素センサはシングルppmの酸素濃度から酸素飽和濃度まで測定できる。気相用酸素センサは $1 \times 10^{-17}$ atmから空気中の酸素濃度(0.21atm)まで測定できる。
- 2) 濃度（あるいは分圧）が対数として表示されるので、比較的広い濃度範囲を精度よく測定できる。
- 3) 溶鉄用酸素センサは溶鉄をサンプリングして凝固させた後分析室に輸送して分析する方法よりも簡便である。
- 4) 固体電解質の避けられない性質としての電子伝導性パラメータに注目している必要がある。
- 5) 固体電解質の内外に温度差があると熱起電力が発生するので、固体電解質の肉厚に注意すべきである。
- 6) 固体電解質を繰り返し利用すると立方晶率が変化し起電力に影響を与えるので、熱サイクルを与える繰り返し利用は好ましくない。
- 7) 酸素センサに副電極を付加することで、酸素以外の元素を測定できるようになる。
- 8) 溶融スラグを電解質として利用できる場合がある。

## 文献

- 1) 萬谷志郎：金属化学入門シリーズ2、鉄鋼製鍊、日本金属学会
- 2) D.Janke & W.A.Fischer : Arch.Eisenhüttenwes. Vol.46(1975), pp.755-760
- 3) M.Sasabe, M.Miyashita, Z.H.Jiang and H.Senoo: Tetsu-to-Hagane, vol.77(1991), pp.790-797(雀部、宮下、姜、妹尾：鉄と鋼)
- 4) M.Sasabe and X.F.Song: Tetsu-to-Hagane, vol.76(1990) pp.545-551(雀部、宋：鉄と鋼)
- 5) 日本学術振興会製鋼第19委員会製鋼センサ小委員会編：製鋼センサの新しい展開[日本学術振興会(1989)], pp.3-11
- 6) 岩崎、斎藤、妹尾、長塚、雀部：日本金属学会報、Vol.27(1988), pp.474-476
- 7) 日本学術振興会製鋼第19委員会編：製鋼反応の推奨平衡値(改訂増補版) (1984) pp.131
- 8) M.Sasabe,K.Kobayashi,M.Tate,Y.Kuwano and K.Suzuki: Trans.ISIJ, vol.22(1982), pp.794-798
- 9) 永田和宏：日本鉄鋼協会社会鉄鋼工学部会「鉄の歴史 - その技術と文化 - 」フォーラム、「前近代製鉄実験」研究グループ第6回例会予稿集(2005), pp.10-20
- 10) 永田和宏：日本鉄鋼協会社会鉄鋼工学部会「鉄の歴史 - その技術と文化 - 」フォーラム,第7回公開研究発表会講演論文集(2005), pp.17-23
- 11) M.Sasabe, K.Goto and M.Someno: Tetsu-to-Hagane,vol.59(1973), pp.715-724(雀部、後藤、染野)

# 粉から新しいのものづくり

Brand-New Productive Process with Powder Materials

九州大学大学院 工学研究院  
教授

三浦秀士  
Hideshi Miura



## 1. はじめに

粉末冶金 (Powder Metallurgy : 以下P/Mと略記する) は、焼結 (金属やセラミックスなどの粉末から特異な性質を引き出すために高温 (融点以下の温度) にて粒子同士を接合するもので、成分系によっては液相を介する焼結もある) という現象を利用した金属加工法であり、高度工業社会における素材や製品の製造法の一つとして重要な役割を果たしている。

P/Mの最大の魅力は粉末を成形・焼結することによって直接最終製品形状に成形 (Near Net あるいは Net Shaping) できることであり、材料特性、組成、熱処理および微細組織においてかなりの自由度を持っていることから、溶製法では発現し得ない特性が得られるとともに経済的に量産できることも利点である<sup>1)</sup>。このような特徴を有するP/M法により、図1に示すようなギヤやペアリング、コネクティングロッド (自動車用) などの各種機械構造用部品をはじめとして、超硬チップや金型などの切削・耐摩耗工具材料、WやMoなどの高融点金属材料、フィル

ターや生体用インプラントなどの多孔質材料、電気回路開閉器やパンタグラフすり板などの電気接点・集電材料、磁性コアやセンサーリングなどの磁性材料が生産されている。

従来より、高密度で高性能なP/M製品を目指して、

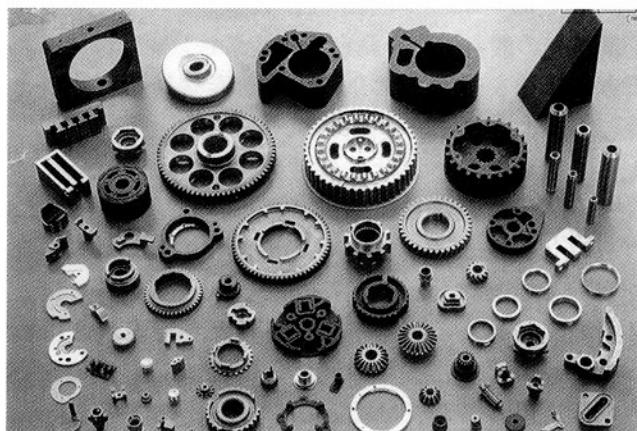


図1 金型プレス成形(P/M)による製品の一例  
(提供 日立粉末冶金(株))

表1 最新のP/M用途例<sup>1)</sup>

用 途	要求特性	プロセスと材料
耐食性部品	真密度、均一合金	HIP、チタン
熱処理装置	耐浸炭性と耐クリープ性	反応性決焼結、押出し、ニッケルアルミナイト
貴金属装身具類	美観、複雑形状	射出成形、貴金属、チタン
管、薄板、棒、板	真密度、ネットシェイプ	スプレーフォーミング、鋼、超合金
磁性部品	磁性的機能、耐環境性	焼結、射出成形、急冷凝固粉末
被覆材	耐酸化と耐食性	スプレーフォーミング、金属間化合物
マイクロエレクトニクス用基板	熱的性質の調整、マイクロ波吸収	射出成形、W-Cu、Mo-Cu、Al-SiC、Al-AlN
高融点金属	複雑形状	HIPなどの完全緻密化法、特殊合金
航空機構造用部材	高い比強度	HIPなどの完全緻密化法、急冷凝固AI合金
構造用部材	疲労強度と破壊強度	粉末鍛造、鉄合金
動膜フィルター	小さな気孔寸法、耐食性	CIP、ステンレス鋼
耐摩耗構造用部材	軽量、高耐摩耗性	ホットプレス、ホウ物、AI基複合材

粉末の製造から成形、焼結、後加工に至る各プロセスの改良や新しい技術の開発が行われているが、とりわけ最近のP/M技術は表1<sup>1)</sup>に示すように他の素形加工技術との境界領域における加工や複合加工技術が多く見受けられるようである。例えば、粉末鍛造法はP/Mと鍛造、粉末射出成形法はP/Mとプラスチック成形、スプレーフォーミング（噴霧成形）法はP/Mと鋳造や溶射を組み合わせたもので、このような新しい技術に関する知識や応用分野などを知っておくことは、これから的新材料や新製品の製造・開発にとっても大いに参考になるものと思われる。本稿では、斬新で、かつユニークな幾つかの成形・焼結技術に焦点を絞り、それらについて概説するが、その他の技術に関しては、できるだけ新しい文献（総説等）を掲げているので、それらを参照されたい。

## 2. 新しいプレス成形技術

P/M産業界で最も用いられている成形法としては、従来からの金型によるプレス成形があり、高度に発達した各種機械や機器の部品性能の要求に応えるべく、より一層複雑な形状で高密度、かつ高性能な特性を兼ね備えた部品の製造のための金型プレス成形関連技術が多数開発されている。例えば、圧縮性に富む粉末製造技術の開発<sup>2)</sup>から成形用金型・プレス機周辺技術の改善<sup>3)</sup>、焼結鍛造<sup>4)</sup>やHIP<sup>5)</sup>の利用、接合技術の改良<sup>6)</sup>に至るまで広範囲に及んでおり、枚挙にいとまがないほどである。ここでは成形技術そのものに着目し、ここ10年間で急速に発達しつつある2つの新しい工業的にも有用なプレス成形技術を紹介する。

### 2-1 CNC粉末成形

プレスによる粉末圧縮成形工程において最も重要な点は、成形体の密度ができるだけ高くて均一なことと、抜き時に割れなどの欠陥が生じないことである。単純形状のものを成形する場合には普通のプレス機と金型を用いて何ら問題はなかったが、製品の形状が複雑多様化（含大型化）するに伴い、プレス機の大型化、金型セットの多段化、コンピュータ導入による数値制御化へと展開しており、なかでも駆動源にサーボ機構を導入してすべての粉末成形動作をCNC (Computer Numerical Control) 制御するCNC粉末成形プレス<sup>7)</sup>の開発がある。CNC粉末成形によれば、まずサーボ技術の適用による高精度の送り・位置決めが可能となり、金型動作・成形速度・加圧力なども厳密に制御できることから、健全かつ高精度の製品が再現性良く得られるとともに、多層/多重成形や多段成形などの複雑な成形動作も管理・制御でき、工程時間の短縮化や稼働率の向上にも大きく貢献す

ることが期待されている<sup>8)</sup>。ただ、CNC粉末成形をうまく行うためには、成形時の粉末の流れや圧縮挙動を熟知し予測できることが鍵となるが、それらの解明に関しては未だ不十分で、金型内の粉末の流れや密度分布の最適化のための粉末成形に関するシミュレーション<sup>9)</sup>の発展が望まれる。

### 2-2 温間成形

焼結体の機械的特性は一般に密度の上昇とともに向上し、とりわけ高密度域（真密度の90%以上）での向上には著しいものがある。このため、通常のプレス成形による成形体の密度を少しでも上げようと再加圧再焼結や焼結後に鍛造あるいは銅溶浸などを施すという様々な手法<sup>10)</sup>が採用されているが、経済的にコスト高になっているのが現状である。そこで、高強度焼結部品を従来法に比べて経済的に製造できる技術として開発されたのが、温間成形<sup>11)</sup> (Warm Compaction) プロセスである。本プロセスの特徴は、単に粉末および成形用金型を加熱して従来通りの成形を行うことにある。粉末は加熱されるために従来のステアリン酸系の潤滑剤は使用できず、加熱温度での潤滑特性を損なうことなく、しかも添加量が少なくて済む新しいタイプの有機系潤滑剤が開発されている。粉末の流動度や抜き応力を考慮すると、粉末の加熱温度は130°C、金型温度は150°Cが望ましいとされている<sup>12)</sup>。いずれにしても、温間成形によれば従来の成形法に比べ0.15~0.30Mg/m<sup>3</sup>の密度上昇が得られ、この値は再加圧再焼結によるものとほぼ同程度である。潤滑剤の液化に伴う粉末粒子の再配列充填や温度上昇に伴う塑性変形のし易さが寄与しているものと思われる。なお圧粉強度が約100%増加することから、複雑形状部品の成形歩留まりの向上や直接機械加工ができることも利点とされている。ただ品質や寸法精度の観点から、添加する潤滑剤の組成や量および金型の熱膨張や弾性変形を考慮した加圧荷重の最適化など検討すべき課題も残されている。

## 3. バインダを利用した新しい成形技術

焼結により十分に緻密化する粉末は、有機系バインダを用いることで低い圧力で成形することができる。バインダは形状付与と焼結に至るまでの形状保持という重要な役割を果たすが、最終的には除去される。ここではこの10年間で急速に発達した金属粉末射出成形<sup>13)</sup> (MIM : Metal Injection Molding) プロセスに関する技術の最近の動向を紹介する。

### 金属粉末射出成形

P/Mにおいては高い形状の自由度と高密度化を比較的容易に両立させうるような成形技術が望まれてい

るわけであるが、その1つとして開発された技術がMIMプロセスである。本プロセスは図2<sup>1)</sup>に示すように、まず金属粉末と有機系バインダを加熱混練し、プラスチックの場合と同様な成形を行ったのち、本プロセス特有の脱バインダ工程を経て焼結を施すのが基本工程である。とくに原料粉末として平均粒径が10μm前後の、従来のP/M用に比べ1桁細かい球状に近い粉末を用いることから、焼結の促進に伴う高密度材（真密度に近い）が得られ、機械的性質のみならず各種機能性も著しく向上するのが特徴である<sup>13)</sup>。

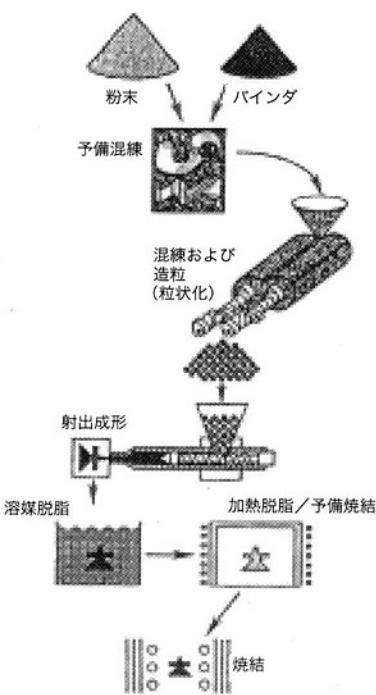


図2 金属粉末射出成形の工程概略図<sup>1)</sup>

この他、旧来のP/M法（プレス成形）では成形が難しい硬質金属材料、あるいはこれまでの成形技術では困難であった低熱膨張合金やTi合金、軟質磁性材料などの難加工性機能材料にも適用できるため、用途に応じた材料の選択自由度が大きいことも特徴である。MIMの用途はとくに限定されておらず、最近では1kgに近い大物品もあるが、一般には100g以下の複雑形状の小物品が主な対象で、時計などの精密機器部品、医療機器部品、電子・磁気部品、OA関連ならびに自動車・航空機用部品などの多岐にわたる分野で使用されている。図3に製品の一例を示す。

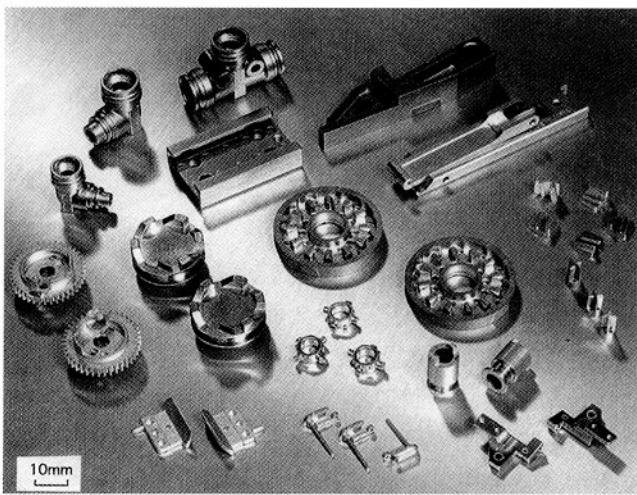


図3 金属粉末射出成形（MIM）による製品の一例  
(提供 (株) インジェックス)

バインダには成形性、離型性、保形性、脱バインダ性などの各種特性が要求されるが、すべての要求を十分に満たすようなバインダは開発されておらず、

表2 各種脱バインダ法<sup>14)</sup>

プロセス名	バインダ成分	脱バインダ条件
加熱分解		
MACPHERSONプロセス	PE、樟脑	真空
WITECプロセス	WAX、PE	乱送風、吸収体
VIプロセス (発揮)	WAX、PE、PP	高真空、蒸発
RIVERSプロセス	水、メチルセルロース	金型内脱水
QUICKSETプロセス	水、PEG	冷凍乾燥
溶媒抽出		
WITECプロセス	PE、PS、PEG	水、塩化メチレン
MACPHERSONプロセス	PE、PS	トリクレン
AMAXプロセス	WAX、PE、PP ピーナッオイル	塩化メチレン
化学分解		
BASFプロセス	変性POM	硝酸、亜酸蒸気
UV分解プロセス	WAX、アクリル	紫外線照射

PE:ポリエチレン、PP:ポリプロピレン PEG:ポリエチレングリコール PS:ポリスチレン POM:ポリエスター

下記の各種脱バインダ法に合った多種多様なバインダ系が開発されている。今のところ、取扱いや処理が容易なワックス系（熱可塑性樹脂と混合）のものが最も多用されている。脱バインダ法としては、表2<sup>14)</sup>にも示すように加熱、溶媒、超臨界ガス、紫外線などを用いた多種多様のプロセスが開発されているが、工業的には熱分解や溶媒抽出が主に採用されている。ただ前者では、脱バインダに長時間を要したり、製品形状の変形が生じ易いなどの問題が依然として残されている。また後者では、それらの欠点がかなり克服されるものの、溶媒には人体に害を及ぼすものや環境汚染につながるものが多いことから、その取り扱いが問題である。このため、エタノールや水溶性の新しいバインダ系の開発も行われている。いずれにしても、脱バインダに長時間を要することは生産的には不利であり、このことがMIM製品の許容肉厚を大きく制限している。ちなみに、数年前までは約10mm位の肉厚までが経済的見地からすれば限界とされていたが、最近では脱バインダ技術も進歩して25mm程度の肉厚までは可能となっている。また新しい技術として、発煙硝酸や亜硝酸を用いた触媒法<sup>15)</sup>による脱バインダ時間の短縮化や、一種の水凍結法であるクイックセットプロセス<sup>16)</sup>（昇華によって脱バインダ）による大型部品の成形も試みられている。焼結は従来のP/M法と同様である。ところで、焼結部品の寸法精度は機械構造用部品の場合、最も厳しく要求されるところであるが、MIM製品の精度としては現在のところ±0.3～±0.1%まで向上している。これは精密鋳造品やダイキャスト製品の精度に比べると優れているが、全般的にはP/M製品の精度（±0.1%）レベルまでには達していない。二、三の例としては±0.05%という数字も挙げられており、このレ

ベルまで精度を向上させることができれば、精密切削加工品と拮抗し、MIMのさらなる拡大が期待される。参考までに、本プロセスにより得られる各種鉄系焼結材料の機械的諸特性を他の製造法によるものと比較した一例を表3<sup>17)</sup>に示す。いずれの鋼種においても、従来のP/M材の特性を上廻るだけでなく溶製材に匹敵する高性能な機械的諸特性が得られており、MIMプロセスが難加工性材料の形状付与に有効であるとともに、材質の改善にも極めて効果的であることがわかる。なお、MIMプロセスの実用化はまだまだ新しいことから、バインダの適正化や仕上がり製品の寸法精度、大型化など技術的に解決しなければならない問題点も数多く残されているが、その将来性は大いに期待できるものである。

#### 4. 新しい焼結技術

焼結とは、粉末から特異な性質を引き出すために高温にて粒子同士を接合することであり、成分系によって固相焼結か液相焼結、あるいは遷移的液相焼結や活性化焼結、反応焼結、自己燃焼合成焼結、超固相線-遷移的液相焼結などがある<sup>18)</sup>。焼結は一般には雰囲気調節したバッチ式あるいは連続式の電気炉内で行われるが、ここでは最近開発されたプラズマやレーザーを利用した新しい焼結技術について簡単に触れておく。

##### 4-1 プラズマ焼結

プラズマを利用した焼結法を総称して“プラズマ焼結”と呼ぶが、プラズマ焼結には大別すると熱プラズマ焼結<sup>19)</sup>と放電プラズマ焼結<sup>20)</sup>（SPS法：Spark Plasma Sintering）の2つがある。前者は真空容器中およそ5000～20000°Cの連続・定常的な超高温プラズマ熱を利用して無加圧焼結を行うもので、特殊用

表3 製造法の違いによる各種合金鋼の機械的性質<sup>17)</sup>

鋼種	機械的性質	MIM	P/M	製造法
高速度				
S鋼KH10 (焼きもどし材)	抗折力(MPa) 硬度(HRC)	3200 70	2500 71	2500 67
マルエージング 18Ni-8Co-5Mo (時効材)	引張強度(MPa) 伸び(%) 硬度(HRC)	1640 2～3 47	1500 1～2 35	1800 8
マルテンサイト系			SUS410	
ステンレス鋼 SUS440C(17Cr-1C) (焼きもどし材)	引張強度(MPa) 伸び(%) (硬度HRC)	1600 1～2 53	900 4 30	1950 2 57
17-4PHステンレス鋼 SUS630 (時効材)	引張強度(MPa) 伸び(%) (硬度HRC)	1340 11 44	970 2 24	1370 14 45

途に限られるのに対し、後者は瞬間・断続的な火花放電エネルギーを利用して加圧下で焼結を行うもので、新しく開発された比較的操作が容易な焼結法である。

SPS法（図4<sup>20)</sup>においては、粉末粒子間隙に直接パルス状の電気エネルギーを投入することで、火花放電により瞬時に発生する高温プラズマを利用して、放電衝撃圧力とともにスパッタ作用で粉末表面の吸着ガスの除去や酸化皮膜を破壊することで、容易に焼結を促進させるといわれているが、プラズマが発生しているかどうかは今後の検討課題とされている。また良好な焼結を行うためには、パルス電流の流れを適切に制御する必要があり、抵抗体である型・パ

として、将来発展への期待が高まりつつある。

#### 4-2 レーザー焼結

レーザー焼結には、金属やセラミックス粉末に直接レーザーを照射して焼結する直接法と、レーザーによる有機系バインダの溶融を利用して上記粉末の成形体を作製したのち焼結体を得る間接法がある。前者は、レーザービームの熱エネルギーで金属粒子間に溶融結合部を作る（ネック形成）方法で各種材料を対象に研究<sup>22)</sup>されているが、レーザー照射の際に雰囲気との反応生成物が生じたり、金属粉末の場合、液化とともに表面張力の働きにより球形化するため

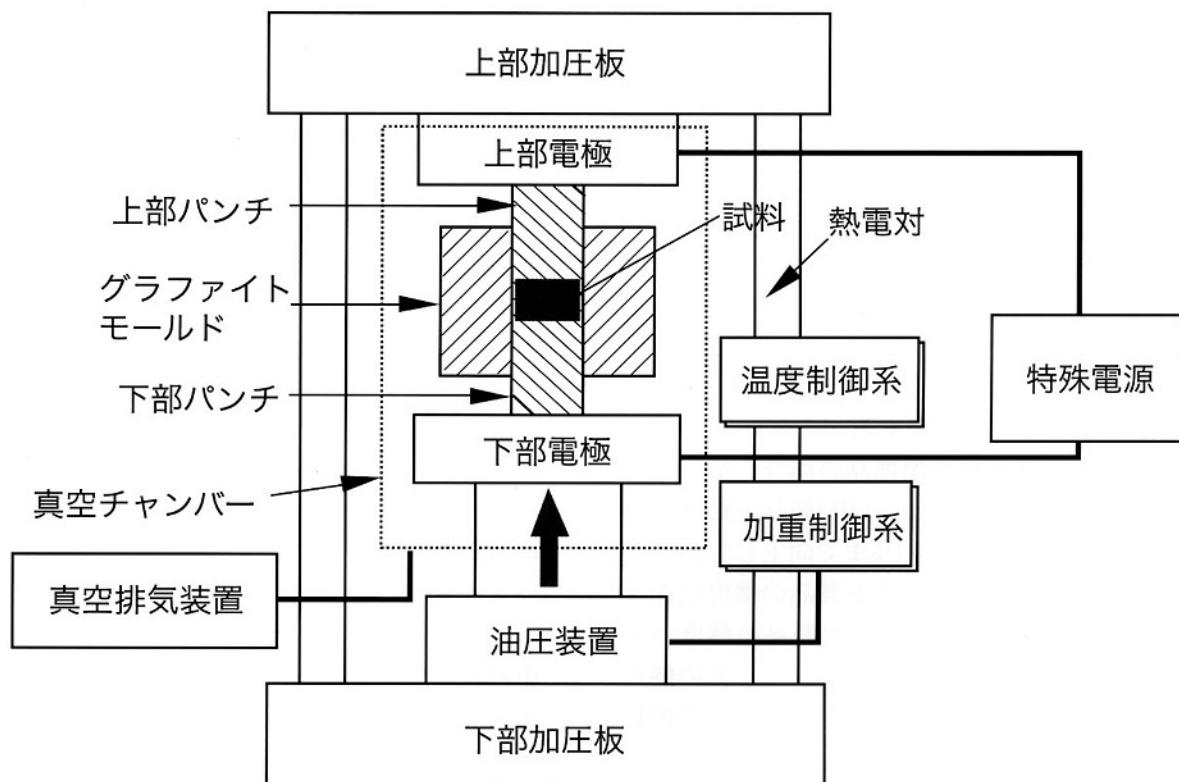


図4 放電プラズマ焼結装置の概略図<sup>20)</sup>

ンチも当然加熱され被焼結材料を保温する役割を果たすが、この保温方法と時間が良好な焼結体を得るために重要な因子とされている。いずれにしても、SPS法は従来のホットプレスや抵抗焼結などの通常の通電焼結法と上記の点で異なることから、従来法と比べ低温・短時間での焼結体が得られることを特徴としており、粒成長の制御や難焼結性の粉末の焼結に適しているようである。現在、金属とセラミックスなどの異種材料の接合や傾斜機能材料、あるいはサーメットなどの複合材料の開発に応用研究されており<sup>21)</sup>、新しい材料の創製のための有力手段の一つ

に十分な粒子間結合や密度を得難いことが挙げられている。また、先にレーザー照射した部分は速く冷却することから、加熱、冷却の急激な温度変化により生じる残留応力で成形体に割れや変形が起こることなどの技術的検討課題が幾つか残されており、直接法の実用化には今暫く時間がかかりそうである。後者の間接法は、レーザーでバインダを溶融させて粉末粒子を連結することから、比較的低温で成形体を得ることができるが、バインダで形状を保持しているにすぎないため密度や強度が十分でない。このため、脱バインダ後に仮焼結を施し、融点の低い二

次物質で含浸して最終製品を得ている。本法の実用化例としては、選択的レーザー焼結<sup>23)</sup>(SLS: Selective Laser Sintering) プロセスがあり、ラピッドプロトタイプ(RP: Rapid Prototyping) システムに応用されている(図5<sup>24)</sup>)。RPシステムとは、3次元CADで設計したモデルから高さ方向に輪切したスライスデータの形状だけにレーザーを照射し樹脂を硬化させ、データ数だけ積み重ねていくことにより実体モデルを造形するものである。SLSプロセスは、ポリマーバインダで被覆した炭素鋼粒子にCO<sub>2</sub>レーザーを照射し、バインダを溶かすことで鋼粒子を連結、成形する。脱バインダ後、焼結して約60%の密度とし、その後銅溶浸により約40%の空隙を充填する。本プロセスの用途としては、今のところ短期間での試作金型の製作に応用<sup>25)</sup>されているのみで、今後の材料開発やプロセスの改良により応用範囲の広がりも期待できよう。

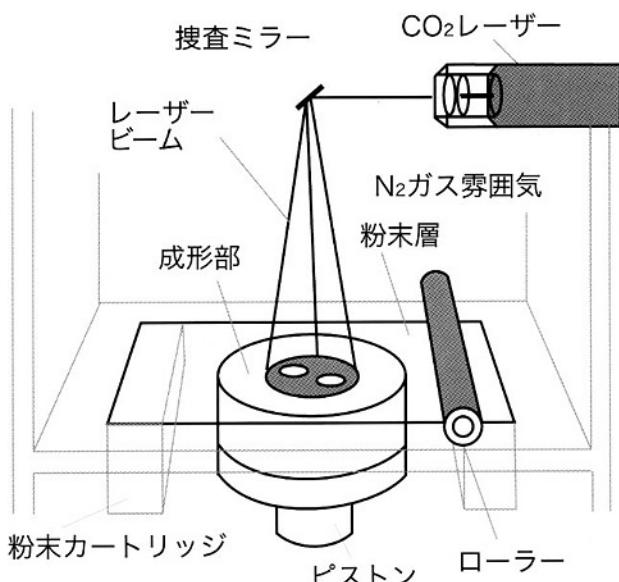


図5 レーザー焼結応用の一例<sup>24)</sup>

## 5. おわりに

冒頭でも述べたように、P/Mは多くの成分からなる製品をnetshapeで作るための高い生産性を有した技術であるとともに、機能性や物性に富んだ新規の粉末を実用的で特徴のある工業用製品に転換できる技術でもある。ただ、この粉末加工をうまく行うためには、粉末の形状や粒度、組成、組織などの特性とともに固化技術、および合金組成など、数多くの要因の影響を十分に理解しておく必要がある。ここでは、紙数の都合でP/M技術の一部を述べたにすぎないが、粉末の製造やその特性評価、あるいはコンピュータ

を利用した成形や焼結に関する理論展開やシミュレーションについてもかなりの進歩が見られることから、これらをうまく利用することでP/Mは今後さらに大きく展開していくものと期待される。

## 参考文献

- 1) R.M.German (著), 三浦秀士, 高木研一 (共訳) : 粉末冶金の科学, 内田老鶴園, (1996).
- 2) W.B.James : Int. J. of Powder Metallurgy, 30, (1994), 157.
- 3) 森岡恭昭 : 粉体および粉末冶金, 40, (1993), 755.
- 4) 木村尚 : 塑性と加工, 34, (1993), 232.
- 5) 河合伸泰 : 粉体および粉末冶金, 41, (1994), 209.
- 6) 浅香一夫 : 粉体および粉末冶金, 42, (1995), 884.
- 7) R.Nies and R.Link : Proceedings of Europe PM'94, European Powder Metallurgy Association, 2, (1994), 1141.
- 8) 鶴英明, 中川威雄 : 素形材, 36, (1995)11, 15.
- 9) 島進 : 粉体および粉末冶金, 42, (1995), 269.
- 10) 宗倉雅章 : 粉体および粉末冶金, 42(1995), 982.
- 11) J.Capus : Metal Powder Report, 49, (1994)7/8, 22.
- 12) 土田勝彦ら : 粉体粉末冶金協会平成8年度秋季大会講演概要集, (1996), 128.
- 13) R.M.German : Powder Injection molding, MPIF, Princeton, NJ, (1990).
- 14) 岡村和夫, 高山武盛 : 油圧と空気圧, 27(1996), 235.
- 15) D.Weinand, M.Bloemocher, 村山宣道 : プラスチック成形技術, 13(1996)5, 19.
- 16) C.Quichand : Proceedings of 1996 PM. World Congress, EPMA, Vol.2, (1996), 1101.
- 17) H.Miura and T.Honda : 粉体および粉末冶金, 43(1996), 829.
- 18) R.M.German : Sintering Theory and Practice, Wiley-Interscience Pub., New York, NY, (1996).
- 19) 木島式倫 : 工業材料, 34(1986)8, 17.
- 20) 驚見新一ら : 月刊ニューセラミックス, (1994)7, 14.
- 21) 大森守ら : 月刊ニューセラミックス, (1994)7, 4.
- 22) K.P.Wieters, B.Kieback and W.L.Jordan : Advances in Powder Met.& Particulate Materials-1996, MPIF, Princeton, NJ, 4(1996), 15-77.
- 23) D.L.Bourell, H.L.Marcus : Int. J. of Powder Metallurgy, 28(1992), 369.
- 24) DTM Corporation : Proc. The National Conf. on Rapid Prototyping (1990), 5-10.
- 25) 寺島邵一 : 型技術, 12(1997)2, 56.

## 圧延ロール用多合金系白鋳鉄における炭化物の解析

Analysis of Carbides in Multi-Component White Cast Iron for Rolling Mill Roll



山陽工場 工場長  
橋本 光生  
Mitsuo Hashimoto

## 要 旨

多合金系白鋳鉄は圧延用ロールとして開発された。その代表的な化学成分であるFe-2%C-5%Cr-5%V-5%Mo-5%W-5%Co(mass%)合金において、晶出及び熱処理による変態ならびに析出炭化物の形態と合金組成をX線回析、SEM、TEM及びEDSを用いて解析した。凝固時には面心立方晶(FCC)の粒状MC炭化物と六方晶の板状M<sub>2</sub>C炭化物が晶出する。熱処理によりM<sub>2</sub>C炭化物はオーステナイトと反応し、晶出時の形状を保ちながらM<sub>6</sub>C(FCC)、M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>(斜方晶)及びMC(FCC)炭化物に変態する。鋸放し時の基地にはMC、M<sub>2</sub>C及びM<sub>7</sub>C<sub>3</sub>炭化物が存在する。焼なましではM<sub>6</sub>C及びM<sub>7</sub>C<sub>3</sub>炭化物が析出し、調質後の基地にはMC、M<sub>6</sub>C及びM<sub>7</sub>C<sub>3</sub>炭化物が存在する。MC炭化物は主としてVにより、M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>炭化物は主にCrとFeにより形成される。M<sub>2</sub>C炭化物はCr、V、Mo、Fe及びWを含有する。M<sub>6</sub>C炭化物は約50atomic%のFeを含有し、33~45 atomic%(Mo+W)と残部の(Cr+V)からなる。

## Synopsis

A multi-component white cast iron was developed for rolling mill rolls. The morphology and alloy concentration of carbides precipitated during solidification and transformed while heat-treating were investigated using X-ray diffraction, SEM, TEM and EDS analysis for the cast iron which contains 2%C, 5%Cr, 5%V, 5%Mo, 5%W and 5%Co (mass%). When the iron solidifies, the nodular MC carbide with face-centered cubic lattice (FCC) and plate-like M<sub>2</sub>C carbide with hexagonal lattice are crystallized. During heat treatment, the eutectic M<sub>2</sub>C carbide reacts with austenite and is transformed into the M<sub>6</sub>C (FCC), M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> (orthorhombic) and MC (FCC) carbides, but the original shape of the carbide is unchanged. In as-cast state, the MC, M<sub>2</sub>C and M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> carbides already exist in the matrix of cast iron. The M<sub>6</sub>C and M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> carbides are precipitated during annealing, and the carbides existing in the matrix of hardened-tempered cast iron are the MC, M<sub>6</sub>C and M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> type. The MC carbide mainly consists of V, and the M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> carbide is mainly formed from Cr and Fe. The M<sub>2</sub>C carbide contains Cr, V, Mo, Fe and W. The M<sub>6</sub>C carbide is composed of approximately 50 atomic % Fe, 33-45 atomic % (Mo+W) and (Cr+V) in the balance.

Keywords: white cast iron, rolling mill roll, alloyed carbide, carbide reaction.

## 1. 緒言

高速度鋼と類似した、Cr、V、Mo、W、Coなどの合金元素を含有し、炭素含有量が高い多合金系白鋳鉄が鉄鋼圧延用ロール材料として開発され、その優れた耐摩耗性により普及している<sup>1~3)</sup>。本合金は極めて硬いMC、M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>、M<sub>2</sub>C及びM<sub>6</sub>C炭化物を晶析出させて利用することを特徴とする。本合金に晶析出する炭化物の形態及びその合金組成を知ることは、本合金の組織制御ひいては最適設計の研究のために重要であると考える。

本研究では、ロール用多合金系白鋳鉄の基本化学成分であるFe-2%C-5%Cr-5%V-5%Mo-5%W-5%Co（各々mass%）合金試料を作製し、晶出ならびに析出炭化物の形態と合金組成及びそれらに及ぼす熱処理の影響を調査した。従来、炭化物の同定はその形態、合金濃度及びX線回折等により行われているが、本研究では電子線回折により結晶構造を解析することができ、しかもより正確に識別できる透過型電子顕微鏡（TEM）による調査を中心に行った。本論は著者のこれまでの関連した研究を総括して述べる<sup>4~6)</sup>。

## 2. 実験方法

実験試料はC含有量を2mass%とし、Cr、V、Mo、W、Coをそれぞれ5mass%含有した多合金系白鋳鉄を用いた。試料は中間合金、電解鉄及び各種合金鉄を原料

として高周波誘導炉により1873Kに大気溶解し、予熱CO<sub>2</sub>鋳型（試験片寸法Φ100×300mm）に1843Kで注湯して作製した。試料の詳細な化学成分を表1に示す。円柱状試料は半割りし、一方の試料を実際のロールの製造と同様に、1153Kで54ks保持後室温まで炉中徐冷して焼なました。さらに試料を半割りし、その一つを1273Kで54ks保持後室温まで冷却して焼入れし、引き続き798K×54ksで焼もどしを2回繰返した（以下調質と称す）。

それぞれの試料の下端から50mmの位置において、外周表面より10mmの位置から半径方向に10×10×20mmの角棒試験片を切り出し、走査型電子顕微鏡（SEM）によりミクロ組織を観察した。その後、X線回折及びTEM（日立製作所株式会社製H-800、加速電圧200kV）による炭化物の同定、さらにはEDS分析装置（堀場製作所製EMAX300、加速電圧200kVビーム20nm）を用いて炭化物の合金組成を調査した。TEM観察のためには、角棒試験片を0.5mm厚さに切り出し、厚さ50μmまでエメリー紙により研磨してΦ3mmに打ち抜き、表面をアルミナ研磨して薄膜にした後SPEED法により腐食して抽出レプリカを作製した。

## 3. 実験結果

### 3.1 ミクロ組織

各試料のミクロ組織をSEM像により図1に示す。

表1 試験材の化学成分

単位	C	Si	Mn	Ni	Cr	V	Mo	W	Co	Fe
mass%	2.01	0.62	0.52	0.03	5.05	5.10	5.10	5.05	5.07	Bal.
atomic%	9.08	1.20	0.52	0.03	5.27	5.43	2.89	1.49	4.67	Bal.

注：P及びSは0.22mass%以下

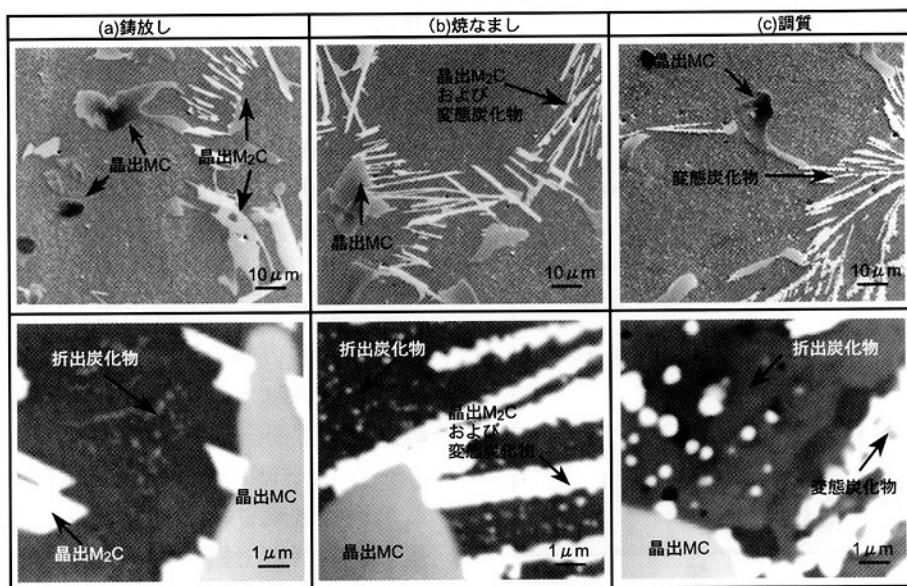


図1 Fe-2mass%C-5mass%Cr-5mass%V-5mass%Mo-5mass%W-5mass%Co系多合金白鋳鉄の走査型電子顕微鏡(SEM)写真

いずれも初晶オーステナイトの粒界及び粒内に5~20 $\mu\text{m}$ の粒状もしくは花弁状(以下粒状と称す)のMC炭化物が、また粒界に長さ10~50 $\mu\text{m}$ の棒状もしくは板状(以下板状と称す)のM<sub>2</sub>C炭化物が晶出している。板状炭化物はいずれの試料においても外観上は同じ形状とみなせるが、鋳放し試料では白色の単一相である。これに対して、焼なまし試料では周囲に凹凸を伴い、さらに調質試料では全体が低倍率では小さな粒の集合体に見えるが、高倍率では白色と灰色の複合相を呈している。一方、基地組織にはいずれもサブミクロン・サイズの析出炭化物が認められる。

### 3.2 X線回折による炭化物の同定

各々の試料についてX線回折により炭化物の同定を行い、その結果を図2に示す。鋳放し試料ではM<sub>2</sub>C及びMC炭化物の高いピークとM<sub>7</sub>C<sub>3</sub>炭化物の弱いピークが認められる。焼なまし試料ではMC炭化物に加

え、M<sub>6</sub>C炭化物とM<sub>7</sub>C<sub>3</sub>炭化物のピークが認められ、M<sub>2</sub>C炭化物は高いピークを示すものの鋳放し試料に比べては弱い。一方、調質試料ではM<sub>6</sub>C炭化物とMC炭化物の高いピークが認められ、M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>炭化物のピークも認められるものの、M<sub>2</sub>C炭化物のピークは認められない。なお、MC炭化物はV<sub>8</sub>C<sub>7</sub>のJCPDS Card(No.35-0786)にすべて合致し、他はW<sub>2</sub>C(No.35-0076)、Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>(No.36-1482)及びCo<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C(No.27-1125)のJCPDS Cardを用いて同定した。この結果、MC炭化物はいずれの試料においても主要な炭化物として存在するが、鋳放し試料の主要な炭化物の一つであるM<sub>2</sub>C炭化物は焼なましにより減じ、さらに調質試料ではほとんど消失し、これに代わり主としてM<sub>6</sub>C炭化物が生成している。また、M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>炭化物は鋳放し試料では極少量存在するのみであるが、焼なまし後は多量に存在し、調質では再び減少するもの残存する。

### 3.3 TEM観察による炭化物の形態と結晶構造

#### 3.3.1 晶出及び変態炭化物

炭化物をそれぞれ個別にTEM観察して形態と結晶構造の同定を行った。炭化物は晶出と析出で大きさに明瞭な差異があるので、本論では2 $\mu\text{m}$ 以上の長さもしくは直径を有する比較的大きな炭化物を晶出炭化物とみなして調査した。なお、調質試料では個々の炭化物は1 $\mu\text{m}$ 程度の大きさであるが集合して(以下列状と称す)晶出炭化物とほぼ同じ輪郭を示す炭化物が観察されたので、それらは晶出炭化物が変態したものとみなした。図3(a)は焼なまし試料において晶出M<sub>2</sub>C炭化物の近傍を同様にTEM観察した結果である。

図1(a)に示した鋳放し試料で観察された粒状の炭化物は、ミクロ組織の形態から識別されるように、それはMC炭化物であり、結晶構造は面心立方晶と同定された。この種の炭化物は、焼なまし試料や調質試料でも存続していることから、MC炭化物はいずれも全く同じ形態及び結晶構造であることが分かる。

次に、鋳放し試料(図1(a))で白色板状の炭化物を調査した。このようなミクロ組織の炭化物は形状や合金組成から、M<sub>2</sub>C炭化物といわれており、TEM調査結果も六方晶のM<sub>2</sub>C炭化物と同定された。同種の炭化物は焼なまし試料においても観察されたが、調質試料では観察されなかった。

一方、図1(c)に示した調質試料中の列状組織は鋳放し試料で観察された板状の炭化物と類似した輪郭を呈し、高倍率で観察すると塊状の小炭化物の集合体である。TEMによる解析結果から、それらは3種類の炭化物から構成されており、面心立方晶のMC炭化物、面心立方晶のM<sub>6</sub>C炭化物及び斜方晶のM<sub>7</sub>C<sub>3</sub>炭化物と

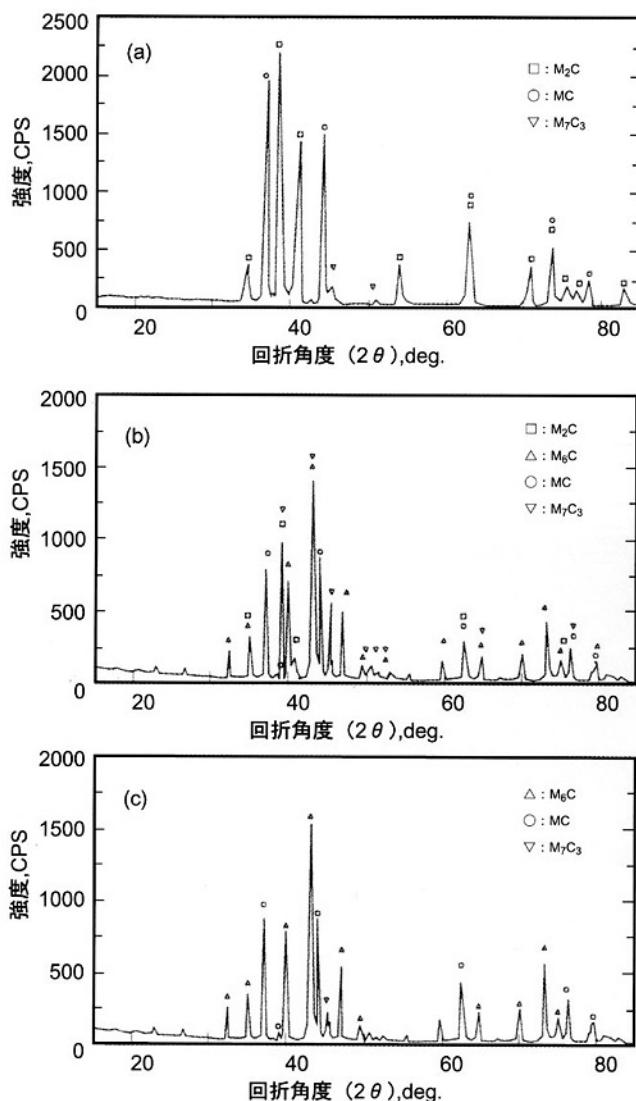


図2 多合金系白鋳鉄のX線回折像

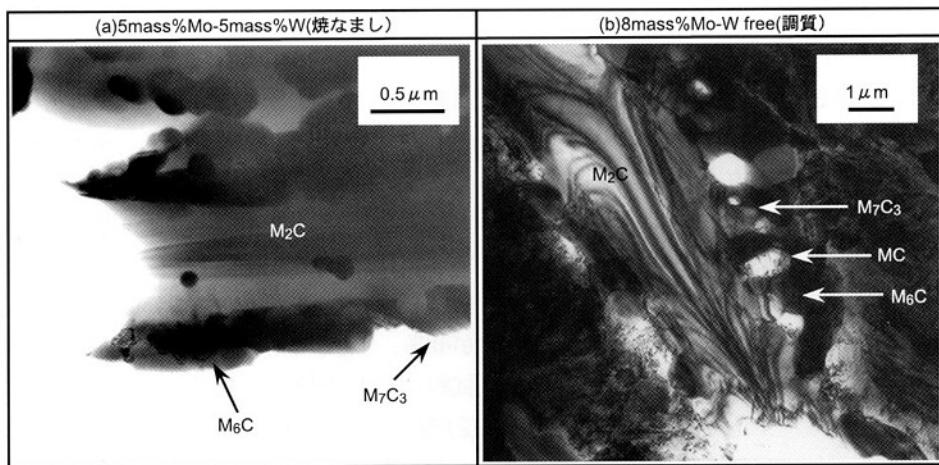


図3 Fe-2mass%C-5mass%Cr-5mass%V-Mo-W-5mass%Co系多合金白铸铁における  
M<sub>2</sub>C及び変態炭化物の透過型電子顕微鏡(TEM)写真

同定された。

焼なまし試料のSEM観察(図1(b))では、铸放し試料(a)で観察されたものと同じ板状M<sub>2</sub>C炭化物の周囲に、変態したと考えられる明暗の相が認められた。変態相は面心立方晶のM<sub>6</sub>C炭化物及び斜方晶のM<sub>7</sub>C<sub>3</sub>炭化物であることが確認された。

### 3.3.2 析出炭化物

析出炭化物は晶出炭化物と大きさが異なるので、1μm程度以下の小さい炭化物を析出炭化物と見なし、各試料で数個TEM観察して形態と結晶構造の同定を行った。その結果の代表例として、各炭化物の

明視野像を図4に示す。

図4(a)、(b)はいずれも铸放し試料の基地中に認められた炭化物の調査結果で、(a)の少し角張った形状のものは面心立方晶、ほぼ球状のものは六方晶でいずれもMC炭化物と同定された。MC炭化物は焼なまし試料では観察されないが、調質試料では図4(c)に示す面心立方晶のMC炭化物のみが観察された。

図4(d)は铸放し試料に認められた变形六角形を呈した炭化物の調査結果であり、六方晶のM<sub>2</sub>C炭化物と同定された。このM<sub>2</sub>C炭化物は他の2つの試料では観察されなかった。一方、焼なまし試料及び調質試料

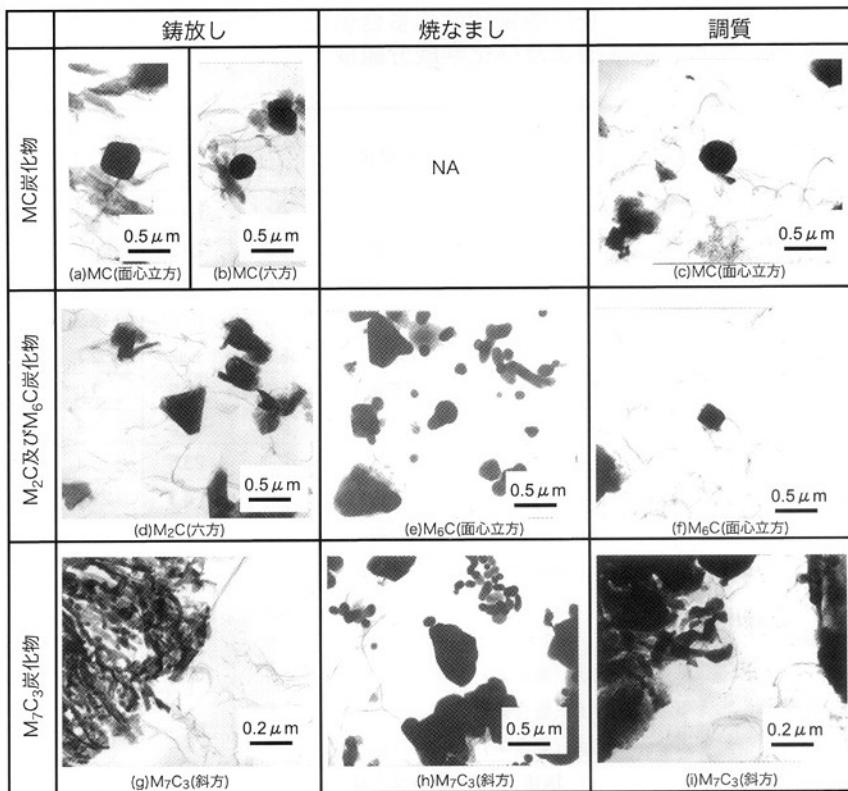


図4 多合金系白铸铁における析出炭化物の透過型電子顕微鏡(TEM)写真

に認められた図4(e)及び(f)に示す球状及び四角形の炭化物は面心立方晶のM<sub>6</sub>C炭化物と同定された。

図4(g), (i)は鋳放し及び調質試料に認められた微小なひも状炭化物が凝集したものであるが、それは斜方晶のM<sub>7</sub>C<sub>3</sub>炭化物と同定された。一方、焼なまし試料では図4(h)に示すような大きさは不揃いで形状が少し丸味を帯びた粒状炭化物が多数観察され、それらも斜方晶のM<sub>7</sub>C<sub>3</sub>炭化物と同定された。形状は異なるが、M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>炭化物はいずれも斜方晶であることが分った。

### 3.4 炭化物の合金組成

炭化物中合金元素の定性分析パターン(EDSプロフィール)から定量化した合金組成を炭化物の形態、型、形状及び結晶構造と一緒に表2に示す。なお、本節では議論を簡単にするため合金濃度をatomic%（以下%と略す）で表わす。

#### (1) M<sub>2</sub>C及びM<sub>6</sub>C炭化物

鋳放し試料で粗大な板状を呈した晶出M<sub>2</sub>C炭化物の合金濃度は、V、Moがそれぞれ25%前後、Cr、Feがいずれも約20%、Wが約12%であり、焼なまし後の組成もほぼ同程度である。しかし、焼なまし試料でM<sub>2</sub>C炭化物の周囲に、また調質試料で列状に集合しているM<sub>6</sub>C炭化物の合金濃度は、Feが約54%と圧倒的に多く、VとCrが4%と8%で鋳放し試料のM<sub>2</sub>Cより著しく低い。Moが22%とわずかに低く、Wは12%で

変らない。

次に、析出炭化物について述べる。鋳放し試料で観察された六方晶の析出M<sub>2</sub>C炭化物は、Crが37%、Feが6%、Vが12%、Moが33%、Wが12%の合金濃度を有する。また、焼なまし試料で認められた面心立方晶の析出M<sub>6</sub>C炭化物は、Crが7%、Feが45%、Vが4%、Moが27%、Wが17%の合金濃度を有し、調質試料における面心立方晶の析出M<sub>6</sub>C炭化物は、Crが10%、Feが48%、Vが5%、Moが24%、Wが14%で、焼なまし試料のそれと比べ、若干CrとFeが高く、Mo、Wが低い。

#### (2) MC炭化物

全試料で存在する晶出MC炭化物の合金濃度は、Vが61～68%と大部分を占め、残りはFeが約13%、Moが約10%、Crが約7%、Wが約6%である。各試料を比較しても、VとFeに多少の差異があるものの、合金濃度は基本的に変らないとみなされる。しかし、調質試料の列状炭化物中に観察されるMC炭化物の合金濃度は、最初から存在する晶出MC炭化物に比べV、Fe及びWがわずかに低く、Cr及びMoがわずかに高いが、これも基本的に変ないとみなすことができる。

析出MC炭化物について述べる。鋳放し試料中の面心立方晶は、Crが8%、Feが3%、Vが72%、Moが11%、Wが7%の合金濃度を有する、同じく鋳放し試料で認められた六方晶の合金濃度は、Crが10%、Feが2%、Vが65%、Moが15%、Wが9%で、面心立方晶と比べ、Vが低く、Mo、Cr及びWがやや高い。また、調質試

表2 鋳放し、焼なまし及び調質状態の多合金系白鋳鉄における各種炭化物の形態、形状、結晶構造及び化学成分組成

試料	形態	型	形状	結晶構造	化学成分組成 (atomic%)				
					Cr	V	Mo	W	Fe
鋳放し	晶出	MC	粒状	面心立方晶	6.4	62.7	10.1	6.3	14.5
		M <sub>2</sub> C	板状	立方晶	19.2	24.2	24.6	11.6	20.4
	析出	MC	立方	面心立方晶	7.8	72.0	10.6	6.9	2.7
		MC	球状	六方晶	9.5	64.5	15.3	8.6	2.1
		M <sub>2</sub> C	六方	六方晶	36.9	12.2	32.7	12.0	6.3
		M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	ひも状	斜方晶	41.7	1.2	7.0	2.5	47.6
焼なまし	晶出	MC	粒状	面心立方晶	6.0	67.5	8.3	5.5	12.8
		M <sub>2</sub> C	板状	六方晶	18.7	23.5	25.4	12.5	19.9
	変態	M <sub>6</sub> C	塊状	面心立方晶	7.6	4.3	21.4	12.3	54.5
		M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	塊状	斜方晶	47.0	7.9	1.8	0.5	42.8
	析出	M <sub>6</sub> C	擬球状	面心立方晶	7.4	4.1	26.8	17.0	44.7
		M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	楕円球	斜方晶	56.4	5.9	1.7	0.5	35.5
調質	晶出	MC	粒状	面心立方晶	7.5	61.8	10.5	6.3	13.9
		MC	列状(集合体)	面心立方晶	10.2	59.2	14.6	3.9	12.1
	変態	M <sub>6</sub> C	列状(集合体)	面心立方晶	7.8	4.1	22.9	11.8	53.4
		M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	列状(集合体)	斜方晶	41.1	9.6	2.9	0.6	45.9
	析出	MC	球状	面心立方晶	7.5	73.0	11.4	6.6	1.5
		M <sub>6</sub> C	立方	面心立方晶	10.5	4.6	24.0	13.6	47.5
		M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	ひも状	斜方晶	20.4	1.0	2.7	0.9	74.6

料の面心立方晶はCr、Fe、V、Mo及びWがそれぞれ8%、2%、73%、11%及び7%であり、鋳放し試料のそれとよく一致している。

### (3) $M_7C_3$ 炭化物

熱処理によってのみ生成する $M_7C_3$ 炭化物の合金濃度はCr及びFeがいずれも約41～47%、Vが約9%、Moが約3%であり、Wが1%以下で極めて少ない。

析出 $M_7C_3$ 炭化物に関しては、鋳放し試料中のひも状炭化物は、Crが42%、Feが48%、Vが1%、Moが7%、Wが3%の合金濃度を有する。焼なまし試料の粒状炭化物は、Crが56%、Feが36%、Vが6%、Moが2%、Wが1%以下の合金組成で、鋳放し試料と比べ、CrとVが高く、Feが低い。また、調質試料のひも状炭化物はCrが20%、Feが75%、残り4%がMo、V及びWで、Feが著しく高く、Crは低い。

## 4. 考察

本合金で凝固時に晶出する炭化物は粒状のMC炭化物と板状の $M_2C$ 炭化物である。近年利用されるようになった熱力学計算ソフト「Thermo-calc」によれば、本合金系ではMC炭化物と $M_6C$ 炭化物が共晶として晶出することになっている。しかし、著者らが作成した実用状態図を図5に示すが<sup>7)</sup>、C含有量が2mass%の本合金の凝固においては、初晶オーステナイト( $\gamma$ )に続きMC炭化物が第一共晶として晶出し、その後に第二（最終）共晶として $M_2C$ 炭化物が晶出する。晶出したMC炭化物は焼なまし材及び調質材においても鋳放し材と同様に存在する。一方、晶出した $M_2C$ 炭化物は調質材では存在せず、新たに $M_6C$ 炭化物を主とし、 $M_7C_3$ 及びMC炭化物によりほぼ $M_2C$ 炭化物と同形状の炭化物の列状集合体が生じる。

ここで、板状 $M_2C$ 炭化物の $M_6C$ 、MC及び $M_7C_3$ 炭化物への変態について合金組成から考察する。

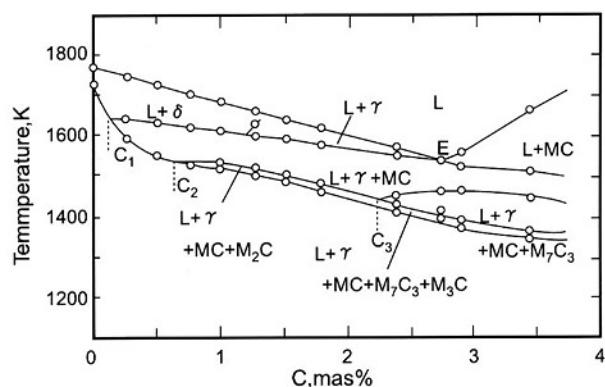
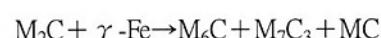


図5 Fe-5mass%Cr-5mass%V-5mass%Mo-5mass%W-5mass%Co-C系  
多合金白鋳鉄の擬二元状態図

H.Fredriksonら<sup>8)</sup>やM.Boccaliniら<sup>9)</sup>により、AISI-M2高速度鋼中の $M_2C$ 炭化物は不安定なため、 $M_2C + \gamma$ -Fe  $\rightarrow M_6C + MC$ の炭化物反応によって $M_6C$ 及びMC炭化物に変態することが報告されている。本合金においても、熱処理すると $M_2C$ 炭化物と基地（ $\gamma$ -鉄）との境界での $M_6C$ 及び $M_7C_3$ 炭化物の生成が観察され、反応後は3種類の炭化物が集合した形態を呈することが確認されている。また、反応前後における炭化物中の合金濃度の整合性をみるために、炭化物反応における化学成分の試算結果をまとめて表3に示す。

ここで、Fredriksonらのいう $M_2C + \gamma$ -Fe  $\rightarrow M_6C + MC$ 反応が起こることには、Cr量に大きな差異が生じるので無理がある。そこで、次式の炭化物反応が起こると考えれば、反応で生成した3種の炭化物中合金元素における含有量の総和が、反応前の $M_2C$ 炭化物中合金元素の含有量によく一致する。



したがって、 $M_2C$ 炭化物は周囲の基地（ $\gamma$ -Fe）よりFeを取り込み $M_6C$ 炭化物に変態し、 $M_2C$ 中のCr

表3 多合金系白鋳鉄の炭化物反応における化学成分組成の試算

炭化物		化学成分組成 (atomic%)					反応式
		Cr	V	Mo	W	Fe	
晶出	$M_2C$	19.2	24.2	24.6	11.6	20.4	
	$M_6C$	7.8	4.1	22.9	11.8	53.4	
変態	$M_7C_3$	41.4	9.6	2.9	0.6	45.9	
	MC	10.2	59.2	14.6	3.9	12.1	
$0.86M_6C + 0.23M_7C_3 + 0.31MC$ (試算の誤差)		19.4 (+1%)	24.9 (+3%)	24.1 (-2%)	11.5 (-1%)	60.2	$M_2C + 0.39\gamma$
$0.86M_6C + 0.35MC$ (試算の誤差)		10.3 (-46%)	24.8 (+2%)	24.2 (-2%)	11.5 (-1%)	50.2	$M_2C + 0.30\gamma$

は $\gamma$ -Feとともに $M_7C_3$ 炭化物を形成する。そして、両炭化物の形成により残された炭化物中にはVが富化されてMC炭化物に変態するとみるのが妥当と考える、図3(b)に本合金系においてW含有量を8mass%に増加させた合金における調質試料において観察された炭化物のTEM像を示す。晶出した $M_2C$ 炭化物の右上側に変態により生じた $M_6C$ 、 $M_7C_3$ 及びMC炭化物の集合体が観察され、炭化物反応の状況がよく分かる。この変態は $M_2C$ 炭化物より自由エネルギーの観点から安定な $M_6C$ 、 $M_7C_3$ 及びMC炭化物への移行であるが、原子拡散を伴うため、原子の移動が可能な十分高い温度に加熱することにより促進されると考えられる。1153Kに加熱保持する焼なまし試料ではこの変態がごく一部に限定して起こっているのに対して、調質試料のように、一旦高い $\gamma$ 化温度(1273K)に加熱された場合は変態が完了してしまうのである。

そこで、鋳放し試料を $1.3 \times 10^{-3}$ Pa以下の真空下で、1273K×0.3~52ksに加熱・保持した後、常温まで冷却した試料について、熱処理のままの表面を観察した。次にその表面を軽く研磨して観察することにより、同一炭化物の変化について調査した。その結果として、1273K×7.2ksに加熱・保持したもの代表例として

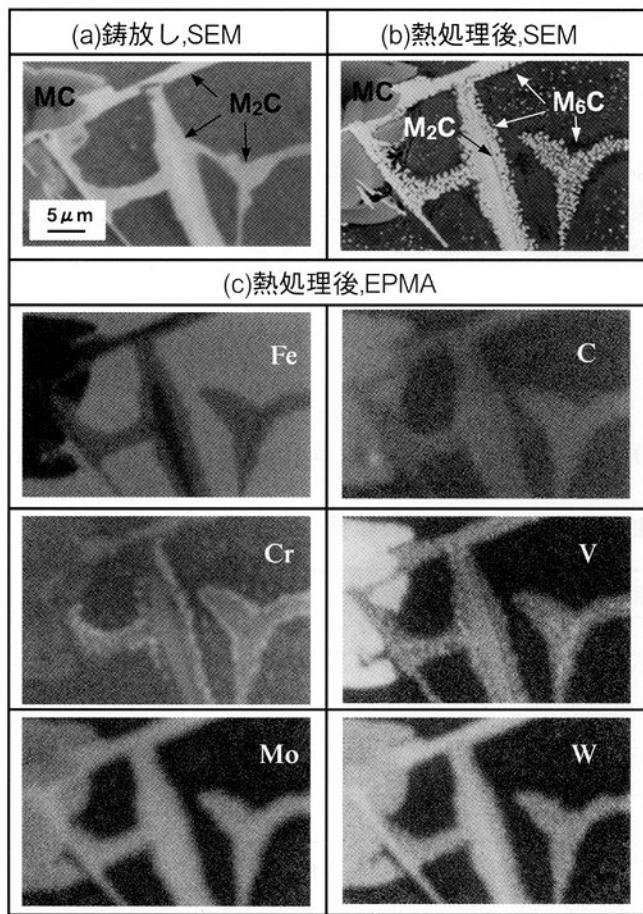


図6 多合金系白鋳鉄における熱処理前後での晶出炭化物のSEM及びEPMA写真;10<sup>-3</sup>Paの真空下で1273K×7.2ks加熱保持後焼入れ

表面のSEM像、さらに加熱後の研磨状態でEPMAを用いて観察した、各化学成分の分布状況を図6に示す。加熱前後で晶出炭化物はほぼ同じ形状を示す。しかしながら、板状を呈した鋳放し時の $M_2C$ 炭化物は、炭化物の全部あるいは周囲の一部が列状に変化していることが明瞭に観察された。左右中央の平面的な大きな炭化物は完全に列状炭化物に変態している。一方、中央で上下に伸びた炭化物では、周囲は列状に変態しているものの芯部には $M_2C$ 炭化物が残存しているのが明瞭に観察される。各化学成分の分布状況からも、列状炭化物はCrとVで顕著で斑状を呈し、それぞれその含有量が異なる $M_6C$ 、 $M_7C_3$ 及びMC炭化物の集合であることが推測される。板状炭化物の内部に残存した $M_2C$ 炭化物はFeの含有量が少ない均一な成分組成を示す。なお、左上部はVを主体としたMC炭化物である。このことから、前述したように高温に加熱されることにより、 $M_2C$ 炭化物は周囲の $\gamma$ 鉄と反応して各種炭化物が集合した列状炭化物に変態することが検証された。なお、本観察は試料の表面について行われたものであり、酸化などで元素の拡散が十分でなかった可能性があるかもしれないが、この結果からは炭化物の変態程度についての定量的な特定はできない。そこで、試料（直径3mm×長さ10mm）を二分割して内部を観察した。図7は共晶 $M_2C$ 炭化物が1273Kにおいて加熱保持時間とともに変態が進む過程をミクロ組織写真で示す。加熱時間が増加するにつれ、板状炭化物において白色単一相を呈する $M_2C$ 炭化物は減少し、列状の集合炭化物は周囲からその面積を増加していく、最終的に全体が変態する。

拡散が支配する相成長に対する速度論的方程式の一般形である $X=1-\exp(-(t/\tau)^m)$ に本実験データを適用してみた。その結果、面積での変化では変数 $m=1/2$ 、緩和時間(relaxation time)  $\tau=4700\text{sec}$ が求められた。炭化物反応での炭化物の増加係数（式中の係数の総和1.4を採用）を考慮すると $\tau=7900\text{sec}$ であり、変態率は強い相関にて次式で表わされる。

$$X=1-\exp\left[-\left(\frac{t}{7900}\right)^{1/2}\right]$$

変数 $m$ は変態の機構と相の形状によって異なる値を持つ。 $m=1/2$ のこの場合は単純な1方向拡散と理解

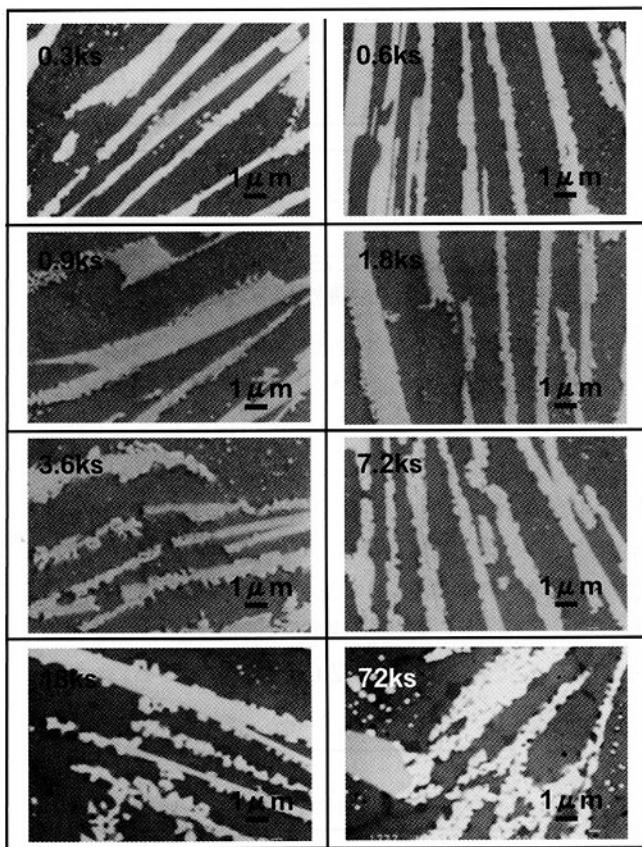


図7 多合金系白鉄における1273Kでの加熱保持時間との関係での共晶炭化物の変態のSEM写真

でき、本炭化物反応の板状M<sub>2</sub>C炭化物の表面から変態していく形態と一致する。

さて、析出炭化物の種類と形態は熱履歴に影響される。鋳放し状態では、晶出炭化物と同じMCならびにM<sub>2</sub>C炭化物に加え、M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>炭化物も析出し、MC炭化物は面心立方晶と六方晶の2種である。焼なましでは熱力学的に安定なM<sub>7</sub>C<sub>3</sub>及びM<sub>6</sub>C炭化物が、調質ではMC、M<sub>6</sub>C及びM<sub>7</sub>C<sub>3</sub>炭化物が存在する。なお、本実験においては、調質試料の析出炭化物の生成時期を正確に特定することはできないが、本合金の焼入れ時の基地組織はマルテンサイトもしくはベイナイトである

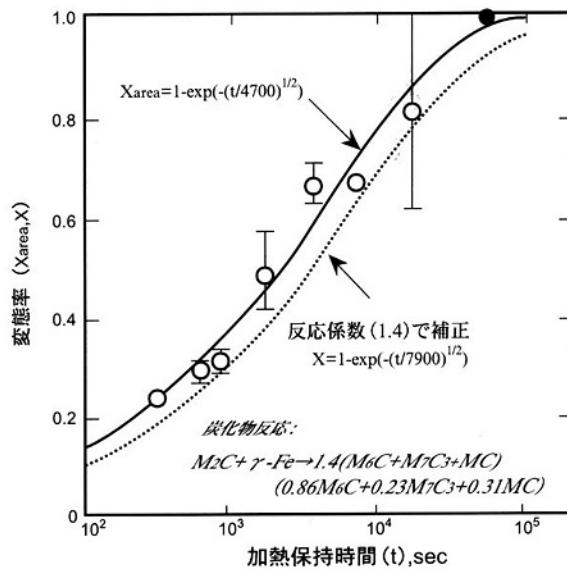


図8 多合金白鉄における1273Kでの加熱保持時間とM<sub>2</sub>C共晶炭化物の変態の関係

ことが分っており、析出炭化物が主に焼戻し過程において生成したと考えるのが妥当であろう。

これらの結果より、MC及びM<sub>2</sub>C炭化物はオーステナイトからの冷却速度が極めて大きい条件下で形成され、とくにM<sub>2</sub>C炭化物は凝固からの著しい非平衡状態で冷却される鋳放し時に限られると推定される。また、M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>炭化物はいずれの試料にも析出し、M<sub>6</sub>C炭化物は、加熱温度ならびに冷却速度は異なるが焼なまし及び調質時に析出すると考えられる。

表4に、X線回析による炭化物の同定結果とTEMによる晶出及び析出炭化物の同定結果をまとめて示す。TEMによる炭化物の同定結果は、X線回折による炭化物の同定結果と完全に一致する。すなわち、鋳放し試料においては主にMC及びM<sub>2</sub>C炭化物が晶析出し、M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>炭化物が少量析出する。焼きなまし試料ではM<sub>6</sub>C及びM<sub>7</sub>C<sub>3</sub>が変態及び析出する。調質試料では晶出したMC炭化物に加え、MC、M<sub>6</sub>C及びM<sub>7</sub>C<sub>3</sub>炭化物がM<sub>2</sub>C炭化物から変態し、さらに基地に析出する。

表4 多合金系白鉄におけるTEM及びX線回析による炭化物の解析結果

試料	形態	炭化物の型と結晶構造			
		MC	M <sub>2</sub> C	M <sub>6</sub> C	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>
鋳放し	晶出	面心立方晶	六方晶	—	—
	析出	面心立方晶・六方晶	六方晶	—	斜方晶
	X線回析	***	****	—	*
焼なまし	晶出	面心立方晶	六方晶	—	—
	変態	面心立方晶	—	面心立方晶	斜方晶
	析出	—	—	面心立方晶	斜方晶
	X線回析	***	**	****	***
調質	晶出	面心立方晶	—	—	—
	変態	面心立方晶	—	面心立方晶	斜方晶
	析出	面心立方晶	—	面心立方晶	斜方晶
	X線回析	***	—	****	**

注) X線回析の記号: \*\*\*\*: 主, \*\*\*: 多, \*\*: 少, \*: 微量

次に、各炭化物の合金組成について考察する。図9にMC炭化物の合金組成の割合を模式的に示す。折出MC炭化物は晶出及び変態MC炭化物と同様に、Vが約60%以上と大部分を占め、残りはMo、Cr、W、Feを少量ずつ含有量する。この結果は、VのみMC炭化物を生成するとのGoldschmitの提案<sup>10)</sup>により容易に理解され、いくつかの報告<sup>11),12)</sup>とも一致する。ただし、数値的には析出MC炭化物は晶出炭化物に比べVがより高く、Feが低い。鋳放し試料にのみ析出炭化物として観察された六方晶のMC炭化物に関しては、析出の理由を本実験からのみ特定することはできないが、Vが70%以上の面心立方晶のMC炭化物に比べVが65%と低く、Cr、Mo、Wがそれぞれわずかに高い。

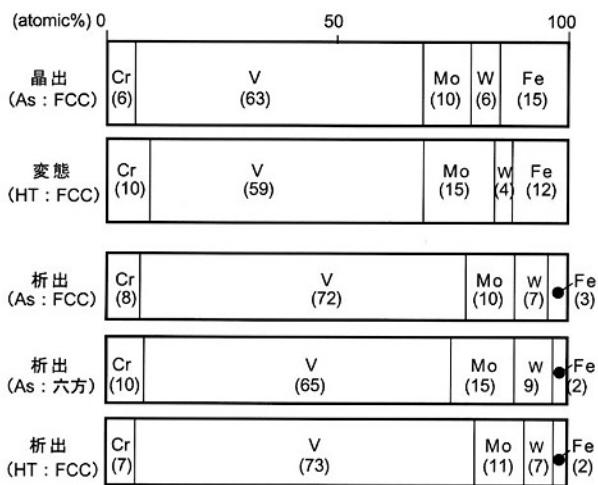


図9 多合金白鋳鉄における各種MC炭化物の合金組成；As:鋳放し、HT:調質、FCC:面心立方晶

$M_2C$ 炭化物の合金組成の割合を図10に示す。鋳造時に生成された $M_2C$ 炭化物の組成は、Crが37%、Moが33%、V及びWが各々12%、そしてFeが6%である。単独ではMo、Wが $M_2C$ 炭化物を生成するとされるが<sup>10)</sup>、両元素に加えCr、V、Feが合計で55%程度と多量に固溶されても $M_2C$ の結晶構造は変わらない。V、Mo、Cr、Feがそれぞれ20~25%、Wが12%であった晶出 $M_2C$ 炭化物に比べ、析出 $M_2C$ 炭化物はCr、Moが多く、V、Feが少ない。Vは晶出MC炭化物の形成に多くの力を費やすために基地中への固溶が少なく、また炭化物の析出が鉄基中からの単独析出、もしくは共析として生成するときは、VならびにFeの含有量が少ないと予測される。一方、Crは相対的に基地へ多く固溶し、Moは $M_2C$ 炭化物を優先的に生成することより含有量が多いと理解できる。なお、Moと同様にWも優先的に $M_2C$ 炭化物を形成するが、 $M_2C$ 中のW含有量は12%に留まり、その含有量が固溶の上限であると推定できる<sup>13)</sup>。

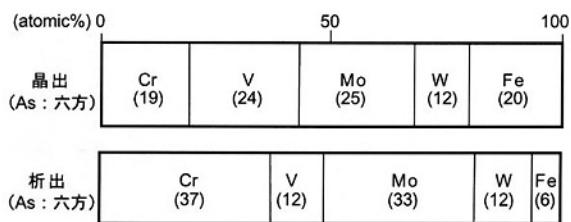


図10 多合金白鋳鉄における各種 $M_2C$ 炭化物の合金組成；As:鋳放し

図11に $M_6C$ 炭化物の合金組成の割合を模式的に示す。焼なまし及び調質により析出した $M_6C$ 炭化物は、Feが45~46%、Moが24~27%、Wが13~17%、Crが8~11%、Vが4~5%である。晶出 $M_2C$ 炭化物から変態した $M_6C$ 炭化物はMoとWの総和が35%であり $\eta_2$ 型( $M_{14}M_2C$ )と推定されたが、その組成に比べて析出炭化物はFeが少なくMo、W及びCrが多い。とくに焼なましにより析出した $M_6C$ 炭化物のMoとWの総和は44%と高いので、 $\eta_1$ 型( $M_{13}M_2_3C$ )と考えられる。

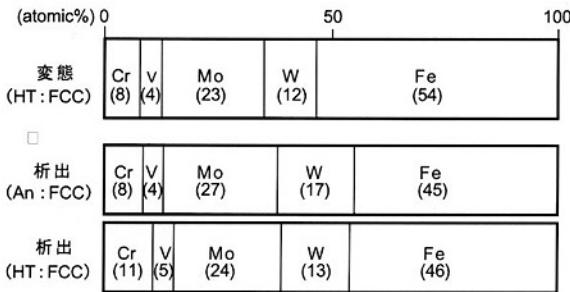


図11 多合金白鋳鉄における各種 $M_6C$ 炭化物の合金組成；As:鋳放し、HT:調質、FCC:面心立方晶

本合金において $M_7C_3$ 炭化物は晶出しないが、析出ならびに $M_2C$ 炭化物からの反応生成物として認められる。Crは他の炭化物形成元素に比べ基地中への固溶が大きく、したがってCrがその生成に主要な役割を果す $M_7C_3$ 炭化物の析出を促進しているものと考えられる。しかし、前述のとおり鋳放し及び調質試料と焼なまし試料ではその形状が異なる。これは、前者は凝固時の過冷状態から析出したために斜方晶のある特定の方位に優先的に成長してひも状となり、後者は比較的高温で長時間かけて析出し、その形状は界面エネルギーが小さく安定な球状もしくは擬球状に成長したものと推定される。 $M_7C_3$ 炭化物の合金組成の割合を図12に示す。主な合金組成はいずれもCr、Feであり、その合計は85~95%に達し、残りは少量のV、Mo、Wとなる。炭化物の型及び詳細な合金組成は生成の過程で若干異なっても、結晶構造は変わらずいずれも斜方晶である。鋳放し状態で析出している $M_7C_3$ 炭化物はCrが42%、Feが48%とほぼ変態した炭化物と近いが、焼なまし時に析出したものはCrが56%と多く、一方調質時のものは逆にFeが75%と著

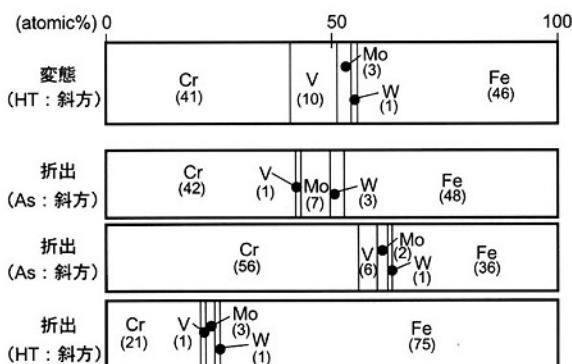


図12 多合金白鋳鉄における各種 $M_7C_3$ 炭化物の合金組成; As:鋳放し、An:焼なまし、HT:調質

しく増加し、 $M_7C_3$ 炭化物は生成した条件でCrとFeの比率が大きく変化することが判明した。このことは高クロム鋳鉄における共晶 $M_7C_3$ 炭化物中のFeとCrの割合が含有するCr量にほぼ比例して大幅に変化することとよく対応する。

また、本合金には約5mass%のCoが含有されているが、いずれの炭化物にも含有されておらず、ほとんどが基地中に分配されることより晶出及び析出炭化物に影響ないと考えている。

## 5. 結言

Fe-2%C-5%Cr-5%V-5%Mo-5%W-5%Co（各々mass%）の多合金系白鋳鉄の炭化物の形態と合金組成について、鋳造時および熱処理による変化を調査し、次の結果が得られた。

- (1) 凝固時は面心立方晶の粒状MC炭化物と六方晶の板状 $M_2C$ 炭化物が晶出する。
- (2) 晶出したMC炭化物はその後の熱処理によっても変化しない。一方、晶出した $M_2C$ 炭化物は熱処理において基地の $\gamma$ -Feと反応し、晶出時の形状をほぼ保ちながら面心立方晶の $M_6C$ 、斜方晶の $M_7C_3$ 及び面心立方晶のMC炭化物に変化する。この変化は加熱時間の経過とともに進み、原子移動が容易な高温に加熱することにより促進される。
- (3) 鋳放し時にはMC、 $M_2C$ 及び $M_7C_3$ 炭化物、焼なましでは $M_6C$ 及び $M_7C_3$ 炭化物、そして調質ではMC、 $M_6C$ 及び $M_7C_3$ が析出する。
- (4) 晶出したMC炭化物の合金組成はVが約60atomic%（%）と主体をなし、残りをFe、Mo、Cr、Wの順で含有する。変態したMC炭化物の成分組成もVを中心である。析出したMC炭化物は主に面心立方晶であり、一部鋳放し時には六方晶が加わる。いずれの成分組成もVを中心とし、晶出及び変態したMC炭化物とも基本的に同じである。なお、面心立方晶の析出炭化物はVが多く、Feが少ない。

- (5) 晶出した $M_2C$ 炭化物の合金組成はV、Mo、Cr、Feをそれぞれ20～25%、Wを約12%含有する。鋳放し時に析出する六方晶の $M_2C$ 炭化物はCr、Moが各35%程度と多く、V、Wが各12%にFeを少量含有する。
- (6)  $M_2C$ 炭化物より変化した $M_6C$ 炭化物はMo、Wを合計で約33%、Feを約50%含有し、残り11%がCrとVであり、 $\eta_2$ 型( $M_{14}M_2C$ )型の複炭化物であると考えられる。焼なまし時及び調質時に析出する面心立方晶の $M_6C$ 炭化物は、晶出炭化物と類似した組成を示すが、Feが45%、MoとWの総和が44%であり、 $\eta_1$ 型( $M_{13}M_2C$ )と推定される。

- (7) 変態で生成した $M_7C_3$ 炭化物はCr、Feが合計で90%近く含有する。析出した $M_7C_3$ 炭化物は鋳放し及び調質試料ではひも状、焼なまし試料では粒状と異なる形状を呈し、Cr、Feを中心にその含有比率を変えるが、結晶構造はいずれも斜方晶である。本稿は2005年8月14日～17日にブラジルSão Paulo市で開催された国際会議「Abrasion2005」における講演内容を和訳し、加筆したものである。

## 参考文献

- 1) Y.Sano, T.Hattori, M.Haga: ISIJ International, 32-11(1992), p1194-1201.
- 2) M.Hashimoto, S.Otomo, K.Yoshida, K.kimura, R.Kurahashi, T.Kawakami, T.Kouga: ISIJ International, 32-11(1992), p1202-1210.
- 3) 橋本光生, 川上保, 小田高士, 倉橋隆朗, 保木本勝利: 新日鉄技報, 356(1995), p76-83.
- 4) 橋本光生, 久保修, 笹栗信也, 松原安宏: 鋳造工学, 75-5(2003), p317-324.
- 5) 橋本光生, 久保修, 笹栗信也, 松原安宏: 鋳造工学, 76-3(2004), p205-211.
- 6) M.Hashimoto, O.Kubo, Y.Matsubara: ISIJ International, 44-2(2004), p372-380.
- 7) 武宏強, 笹栗信也, 橋本光生, 松原安宏: 69-11(1997), p917-923.
- 8) H.Fredriksson, M.Hillert, M.Nica: Scandinavian Journal of Metallurgy, 8(1997), p115-122.
- 9) M.Boccalini Jr., V.T.Z.Maziero, A.V.O.Correia: Proc. of Abrasion 2002, JFS-Kyushu Br., Fukuoka, (2002), p217-228.
- 10) H.J.Goldschmit: Interstitial alloys, Butterworths & Co., London, (1967), p88-114.
- 11) 松原安宏, 笹栗信也, 本多善興, 武宏強, 橋本光生: 鋳造工学, 66-11(1994), p815-821.
- 12) 山本郁, 古吟孝, 原川俊郎, 村井典子, 桑野正司, 大城桂作: 鋳造工学, 72-2(2000), p90-95.
- 13) 橋本光生, 久保修, 笹栗信也, 松原安宏: 鋳造工学, 75-7(2003), p479-486.

# 技術論文

## 高速フレーム溶射(HVOF)による超緻密超密着溶射技術の開発

Development of Extremely Fine High-Adhesion Coating Technology  
by High-Velocity Thermal Oxygen Fuel (HVOF) Spraying



技術開発センター

古田 博昭

Hiroaki Furuta

技術開発センター

尾崎 健一

Kenichi Ozaki

### 要旨

製鉄や製紙などの分野における工業用部品（ロール形状のもの）を対象とした硬質クロムメッキの代替プロセスを開発した。高速フレーム溶射を用いてWC系サーメット材を、高い硬度 (HV900) に調整した基材へ、適正な条件下で溶射することにより、硬質クロムメッキと同等の転動疲労特性が得られることを確認した。また硬質クロムメッキと同等 ( $R_a : 0.003 \mu m$ ) の鏡面加工性を得るために、溶射材料の微粒子化に取り組み、皮膜中の気孔を低減させることに成功した。

さらに、溶射材料の微粒子化による材料の酸化や分解の問題は、溶射方法を改良して解決した。今回開発したプロセスは、従来、溶射が敬遠されてきた大きな負荷の使用環境や高い鏡面加工性が要求されるロール等への適用を可能とした。

### Synopsis:

We have developed the alternative process of the hard chromium electroplating for the industrial parts of roll-shape contained in the steel or paper making processes. It was confirmed that the rolling contact fatigue properties of the WC cermet coatings, which prepared on the base metal adjusted to the high hardness (HV900) by the high-velocity thermal oxygen fuel (HVOF) spraying with the optimized conditions, showed equivalent results to those of the hard chromium electroplatings. It was also possible that the mirror-like finishing of the coatings as like the surface in the hard chromium electroplanting ( $R_a:0.003 \mu m$ ) was obtained by refining of thermal spraying materials which is able to reduce the porosity in the coatings.

Furthermore, the problems on the oxidation and the decomposition of the thermal spraying materials were solved by modifications of the thermal spraying methods. We are expecting that the developed process can be applied for the thermal spraying coating of rolls when those are used in the severe using conditions and are demanded the mirror-like finishing unable to adjust for the conventional thermal spraying technology.

### 1. 緒言

環境先進国の中でも、環境負荷物質（特に6種クロム、鉛、水銀、カドミウム）を含む製品の使用を制限する動きが進められている。EUでは、2006年7月よりRoHS指令が施行され、6

種クロム、鉛、カドミウム、水銀、PBB、PBDEの計6物質について電子・電気機器への含有が禁止されている。このようなEUの政策動向に対して、企業活動のグローバル化に伴い、国内法への対応と同様の取扱いが必要となっている。我が国においても、

環境への負荷物質である6価クロムを、製造工程で使用する硬質クロムメッキが工業用の機械部品に広く普及している。

一方、人体や環境への配慮から、硬質クロムメッキの代替プロセスの研究は、古くから取り組まれているが、硬質クロムメッキの特徴である安価で、耐摩耗性、光沢性に優れている点は、どのプロセスも満足な結果が得られていない。代替プロセスとしての溶射は、材料の選択が自由で、機能性に富んだ皮膜が成膜できるため、以前より注目されている技術であるが、コストの上昇を伴うため、硬質クロムメッキが使用されるケースも多い。今後、環境問題に対する注目度が高まるにつれて、溶射はさらに重要性を増していくと考えられる。

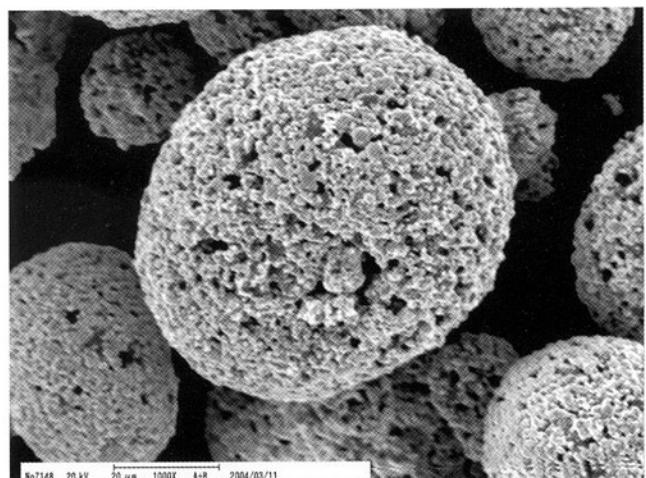
本研究では、製鉄や製紙などの分野で使用されているロール（ローラー）の表面を被覆する硬質クロムメッキの代替技術として、高速フレーム溶射の応用を検討した。ここで、研究の対象は、高い面圧下で使用されるロールや、カレンダーロールのような鏡面保持性が要求されるロールに限定した。

溶射の技術的な問題点として、硬質クロムメッキと比較すると、転動疲労環境下の密着性が低く、また、皮膜内に溶射特有の気孔が介在しているため、鏡面に仕上げることが出来ない点が挙げられる。そこで耐摩耗性に優れるWCサーメット溶射皮膜の基礎的な溶射特性を検討し、転動疲労特性および鏡面加工性の改善を試みた。目標値は硬質クロムメッキと同等の転動疲労回数を100万回、鏡面加工後の表面粗さをRa0.003 μmとした。

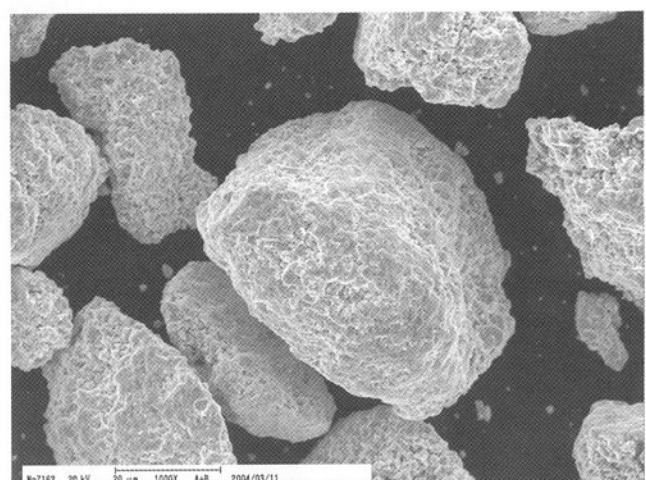
## 2. 溶射材料

高速フレーム溶射では、粉末状の溶射材料が使用される。溶射粉末の製造方法は、造粒焼結法、焼結粉碎法、アトマイズ法等の製法が主流である。本研究で用いる溶射材料はサーメットに分類され、その製造方法は、主に造粒焼結法と焼結粉碎法である。造粒焼結法と焼結粉碎法で製造した溶射材料の電子顕微鏡写真をFig.1に示す。Fig.1から製法の違いにより、溶射材料の表面積が大きく異なっていることが分かる。燃焼ガスやプラズマガス等の熱源を利用する溶射プロセスでは、溶射材料の表面積や粒子径が、溶射皮膜の特性に大きく影響することが分かっている。

Fig.2はHVOF (JP-5000) で成膜した皮膜の燃焼比と硬さの関係について、溶射材料の製造方法別にプロットしたものである。溶射材料の製法で比較すると、造粒焼結法の硬さが相対的に高く、理論燃焼比に近くほど硬さが上昇している。低温域の熱源に分類されるHVOF (JP-5000) では、加熱されやすい造粒



(a) Agglomerated and sintered powders



(b) Sintered and crushed powders

Fig.1 SEM photographs of the powders with different manufacturing methods

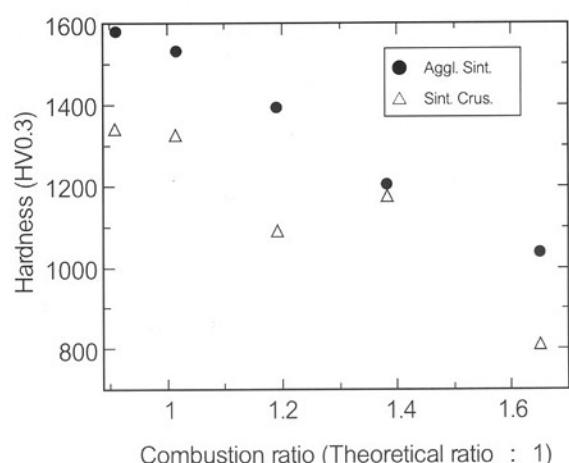


Fig.2 Relation between combustion ratio and hardness of coatings thermal sprayed by JP-5000

焼結粉が適していると考えられる。

溶射皮膜の密着性および鏡面加工性の改善を目的

として、造粒焼結法で製造した3種類の粒度の異なるWC系サーメット材料を準備した。材料粒度をTable 1に示す。

Table 1 Particle size of the thermal spraying materials ( $\mu\text{m}$ )

No.	AS-1	AS-2	AS-3
Particle size	15~45	1~10	0.5~1.5

※AS:Agglomerated and Sintered

### 3. 膜特性評価

#### 3-1 評価方法と供試材の製作

皮膜特性を溶射距離と燃焼条件、および材料の粒度との関係について検討した。評価は、ミクロ組織の観察(気孔率)と硬さの測定を行った。ミクロ組織の観察には、光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡(SEM)を、硬さの測定にはマイクロビッカース硬さ試験機を用いた。供試材は、 $60 \times 50 \times 3.2\text{t}$ のSPCC-SD材に、AS-1~3材を膜厚 $150 \sim 200\mu\text{m}$ に溶射して製作した。溶射装置にはPRAXAIR-TAFA社のJP-5000を、独自に改良したものを使用した。AS-2~3材は、粒度分布が $10\mu\text{m}$ 以下と細かく、一般的なディスクタイプの給粉機では給粉が困難であるため、AS-2材、AS-3材はそれぞれ、吸引タイプとスラリータイプの給粉機で送給した。

#### 3-2 AS-1材の溶射距離と燃焼条件との関係

AS-1材の燃焼圧力、燃焼比、溶射距離、および硬さと気孔率の関係を、Fig.3、4、5、および6にそれぞれ示す。

Fig.3、Fig.4から硬さと気孔率は、燃焼圧力と燃焼比に依存していることが分かる。燃焼圧力を高くするほど、また、燃焼比を理論燃焼比に近づけるほど、皮膜の硬さが上昇し、気孔率も低下している。また

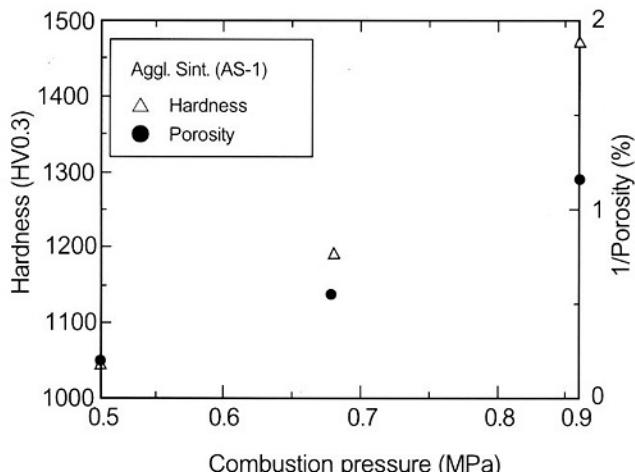


Fig.3 Relation between hardness, porosity and combustion pressure in AS-1

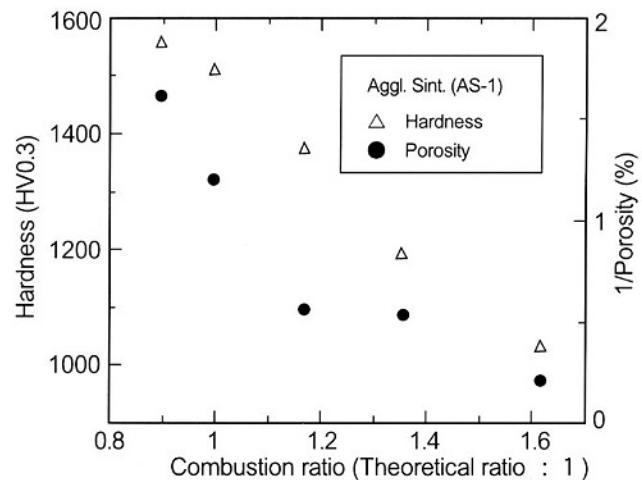


Fig.4 Relation between hardness, porosity and combustion ratio in AS-1

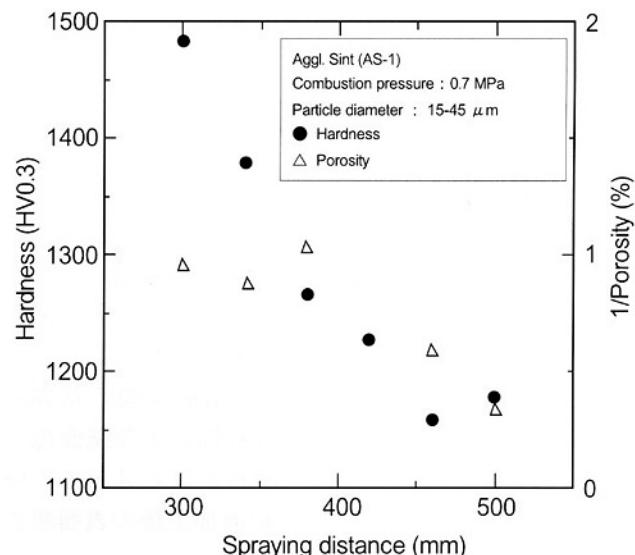


Fig.5 Relation between hardness, porosity and spraying distance in AS-1

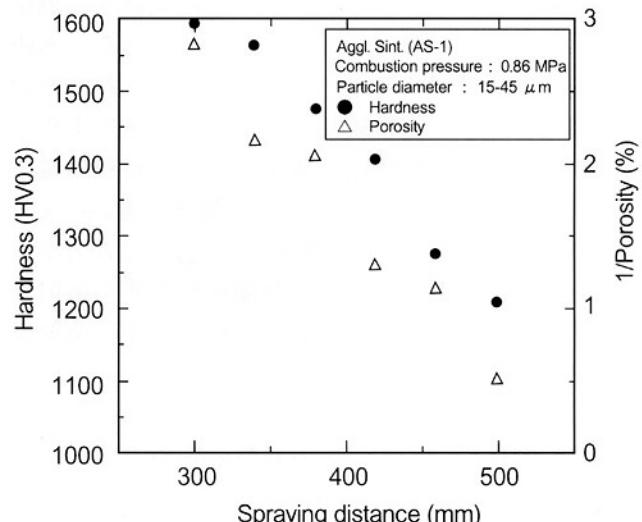


Fig.6 Relation between hardness, porosity and spraying distance in AS-1

溶射距離について300~500mmの範囲では、溶射距離が300mmで硬さが最も高く、気孔率の最も低い皮膜が得られる(Fig.5)。さらに燃焼圧力を上げ、溶射距離を300mmに近づけることで、気孔率が0.5%以下になる皮膜が得られる(Fig.6)。

### 3-3 A S - 2 材の溶射距離と燃焼条件との関係

A S - 2 材の燃焼圧力、燃焼比、溶射距離、および硬さと気孔率の関係をFig. 7、8、および9にそれぞれ示す。

皮膜の硬さは、A S - 1 材と同様に、燃焼圧力、燃焼比、及び溶射距離に依存している。燃焼圧力を高くするほど、また、燃焼比を理論燃焼比に近づけるほど、A S - 1 材と同様に、皮膜の硬さは上昇しているが、溶射距離は近づけるほど、皮膜の硬さは上昇し、溶射距離が100mmにおいてA S - 2 材では、最高のビ

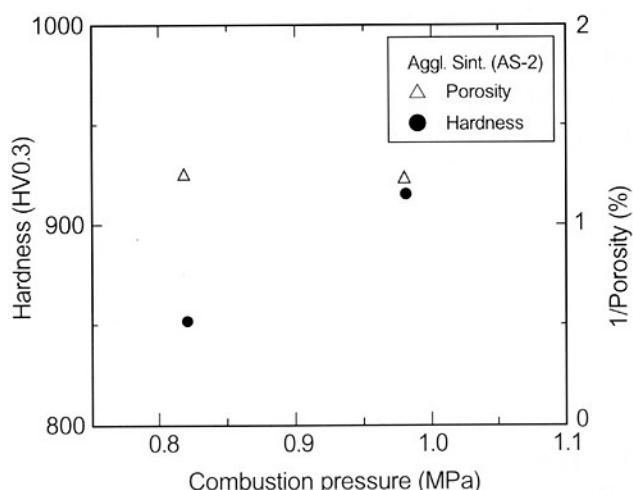


Fig.7 Relation between the hardness, porosity and combustion pressure in AS-2

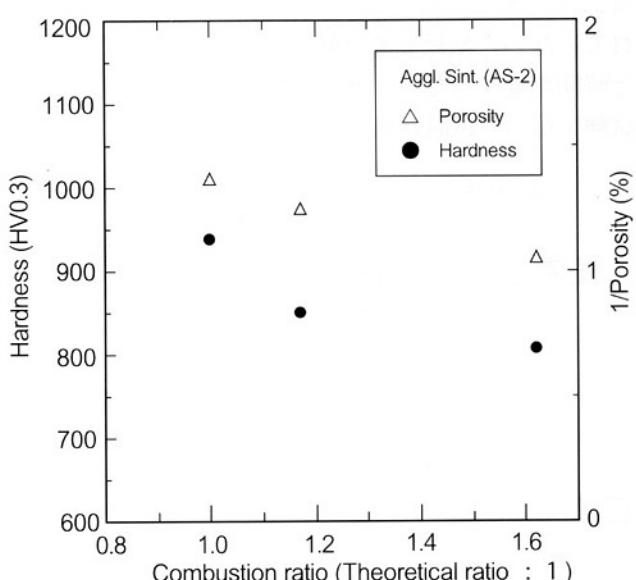


Fig.8 Relation between hardness, porosity and combustion ratio in AS-2

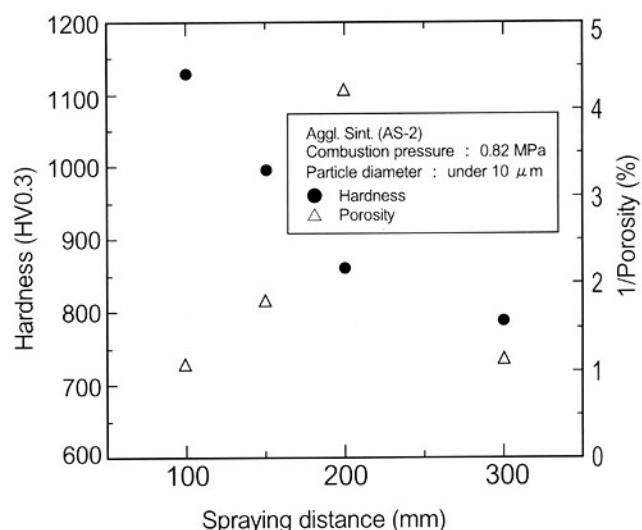


Fig.9 Relation between hardness, porosity and spraying distance

ッカース硬さ1100が得られる。

気孔率について、A S - 1 材とほぼ同様の傾向は得られているが、溶射距離を近づけると、溶射フレームの熱により皮膜が酸化する傾向から、溶射距離100~150mmで気孔率が増大している。溶射距離が100mmと、200mmの場合の光学顕微鏡写真をFig.10、およびFig.11に示す。

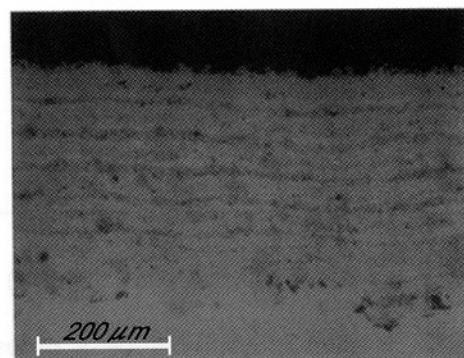


Fig.10 Photo of cross section of the sprayed coating at spraying distance of 100mm in AS-2

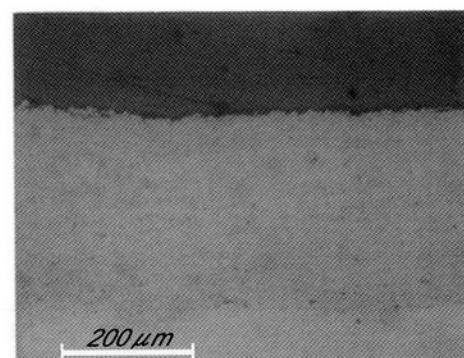


Fig.11 Photo of cross section of the sprayed coating at spraying distance of 200mm in AS-2

溶射距離が100mmでは、皮膜が層間で酸化しているに対して、200mmでは皮膜の酸化がなく0.3%弱の低い気孔率の皮膜が得られる。燃焼圧力を高くしても、気孔率はほとんど変化しないが、燃焼比を理論燃焼比に近づけると、気孔率は若干低下する。

### 3-4 AS-3材の溶射距離と燃焼条件との関係

AS-3材の燃焼圧力、燃焼比、溶射距離、硬さと気孔率の関係を、Fig.12、13、及び14にそれぞれ示す。

AS-3材の硬さについて、AS-1材、AS-2材とは異なり、燃焼圧力、燃焼比、溶射距離との依存性が認められなかった。得られた硬さはHV600程度で、三つの材料の中で最も低い硬さを示した。気孔率も硬さの場合と同様に、溶射条件との相関性は認められなかった。また、得られた気孔率は1.45%と、AS-1材とAS-2材に比較して高い数値を示した。超微粉末材料を用いることで、皮膜の気孔率が低下することを期待したが、スラリー化の分散に課題が残り、低い気

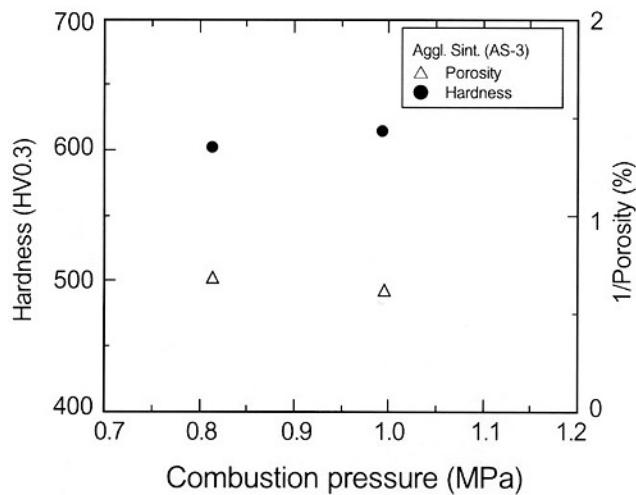


Fig.12 Relation between hardness, porosity and combustion pressure in AS-3

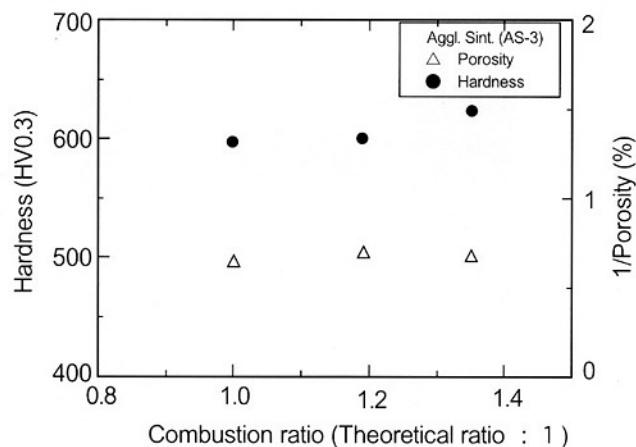


Fig.13 Relation between hardness, porosity and combustion ratio in AS-3

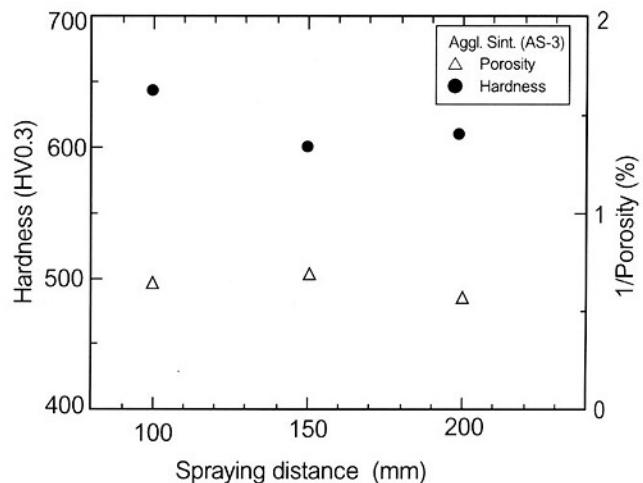


Fig.14 Relation between hardness, porosity and the spraying distance in AS-3

孔率の被膜を得るには至っていない。

次に、溶射距離が150mm以下の条件でのAS-2材は、溶射皮膜の酸化が認められたが、AS-3材では酸化が認められなかった。この現象は、粉末材料の供給媒体を気体から液体（例えば、メタノール、蒸留水）に変えたことにより、フレーム温度が低下したためと考えられる。粉末材料の微粉末化に伴い、過加熱による変質や分解の問題が懸念されたが、超微粉末材料には、フレーム温度を制御できるスラリー溶射が有効であることが分かった。

### 4. 転動疲労特性の改善<sup>1),2),3)</sup>

冷間圧延ロールとバックアップロールとの接触を想定した転動疲労試験を行い密着性を評価した。試験装置の概略をFig.15に示す。従来の溶射法では、硬質クロムメッキと比較して、1/2以下の密着性しか得られていない。転動疲労試験を行うにあたっては、費用と時間を要するため、簡易的な密着性の評価を落下球試験で行い、供試材を絞り込んだ。

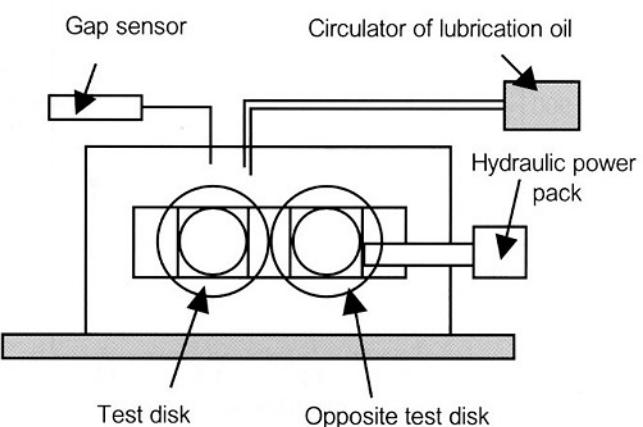


Fig.15 Schematic illustration of equipment for the rolling contact fatigue tests

落下球試験の概要は、当社技報「創る」No.11<sup>1)</sup>で説明しているので、本稿では省略する。A S - 1材における基材硬さ、燃焼条件と落下球試験の結果をFig.16に示す。従来の溶射技術では、基材のビッカース硬さ600~700付近で密着性のピークとなり、それ以上の高い硬さの基材に溶射をした場合、密着性は低下するといわれている。しかし本研究の結果、特定の溶射条件下では、燃焼圧力を上げていけば、ビッカース硬さが700以上の基材上でも、密着性は大幅に改善されることが分かった。燃焼圧力が0.85 MPa、基材のビッカース硬さが900の場合、従来の密着性のピークと比較して、3倍以上の密着性が得られた。

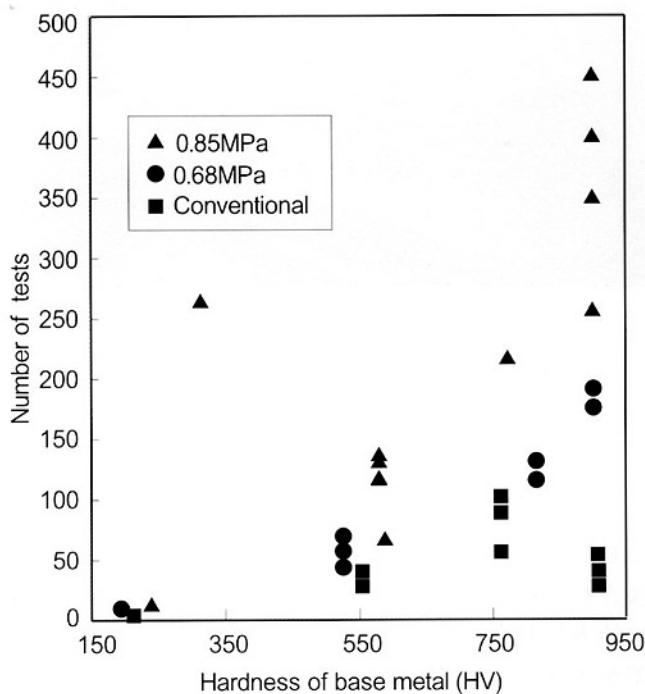


Fig.16 Results of the falling ball impact tests in AS-1

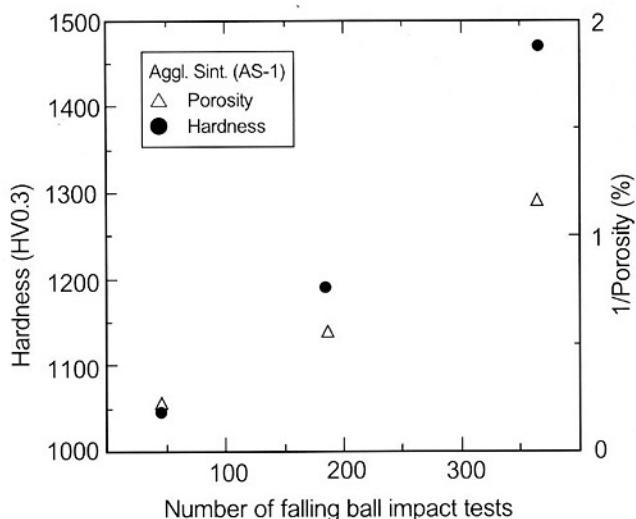


Fig.17 Adhesion strength by the relation between hardness porosity and number of cycles for falling ball impact tests in AS-1

前項で得られたA S - 1の皮膜特性と、落下球試験の結果を整理すると、気孔率が低く硬さが高い皮膜の密着性が特に優れていることも分かった。Fig.17にA S - 1の皮膜特性と落下球試験の結果を示す。

この試験結果により供試材を、従来の溶射条件、燃焼圧力0.68 MPa、0.85 MPaの3水準に絞り込み、転動疲労試験により皮膜の密着性を評価した。供試材は、S U J-2鋼を焼入れによりビッカース硬さ740~780に調整したΦ30×10 tの基材に溶射した後、円筒研削により膜厚を100 μmに調整した。相手材は、供試材と同様に調整したS U J-2鋼で、Φ30×10 t(先端1 t)の形状のものを用いた。試験条件は、ヘルツ応力が250 kgf/mm<sup>2</sup>、試験速度が1700 r.p.m.、潤滑にマシン油を用いて、20万回毎に皮膜剥離の有無を確認しながら皮膜が剥離するまで繰り返した。この転動疲労試験の結果をFig.18に示す。従来の溶射条件では、20万回で皮膜が剥離しているのに対して、燃焼圧力を上げることで従来の約5倍に向上し、硬質クロムメッキレベルの100万回に達している。

試験後の供試材をFig.19に示す。またビッカース硬さが900で、Φ80×10 tの基材における評価試験でも、硬質クロムメッキと同等の結果が得られた。落下球試験の結果と同様に、特定の燃焼圧力の高い条件下

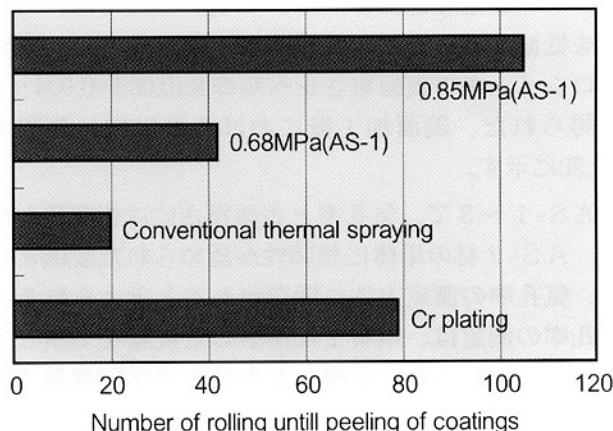


Fig.18 Results of the rolling contact fatigue tests

で溶射して、気孔率が低く緻密な皮膜を成膜することにより、硬質クロムメッキのレベルと同等の転動疲労特性が得られた。なおA S - 2材においても同様の結果が得られている。

## 5. 鏡面加工性の改善

硬質クロムメッキを鏡面に仕上げた場合、一般には表面粗さ: Ra 0.003 μmが得られるといわれている。実際にΦ100×200Lの鋼材で、硬質クロムメッキを被覆して鏡面に仕上げたところ、表面粗さ: Ra 0.003~

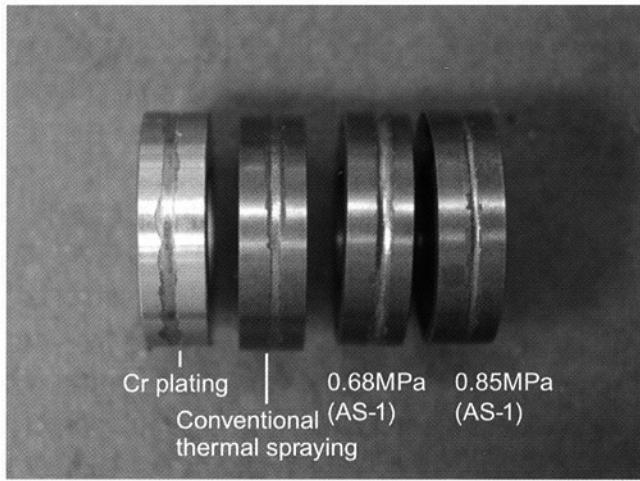


Fig.19 Appearance of specimens after rolling contact fatigue tests

$0.004 \mu\text{m}$ が得られた。表面粗さの測定には、東京精密のSURFCOM 130Aを用いた。

溶射皮膜の鏡面加工性は、皮膜内に介在する気孔や加工中に欠落する粒子に阻害されると考えられるため、AS-1～3材の気孔率と表面粗さとの関係について評価し、この鏡面加工性の改善を試みた。供試材は、硬質クロムメッキと同様に、 $\Phi 100 \times 200 \text{ L}$ の鋼材に、AS-1～3材を溶射して鏡面に仕上げた。この表面粗さの測定結果をTable 2に示す。この測定結果から、AS-1～3の気孔率と表面粗さには、相関がないと見なされる。AS-2材の単体では、気孔率を低減することにより鏡面加工性が向上し、硬質クロムメッキの表面粗さレベルの  $R_a 0.003 \sim 0.004 \mu\text{m}$  が得られた。鏡面加工後における供試材の外観をFig.20に示す。

AS-1～3で、気孔率と表面粗さには相関性がなく、AS-2材の単体に相関性が認められた要因として、気孔率の測定方法に問題があると考えられる。気孔率の測定は、鋼材上に溶射した皮膜を切断して、樹脂に埋め込み後に研磨したものを光学顕微鏡で観察し、画像解析により気孔率を算出している。この方法では、溶射皮膜中に内在する気孔のみを算出し

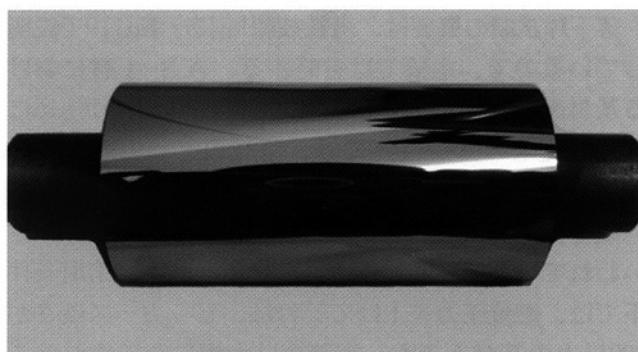


Fig.20 Appearance of specimen after mirror-like finishing

ているのではなく、加工中に欠落した粒子も気孔として算出していると考えられる。換言すれば、AS-1材では材料の粒径が大きいため、溶融されずに成膜された粒子で、鏡面加工中に欠落し易いものが比較的多く介在しているので、真の気孔率との測定誤差が大きくなつたと推察される。一方AS-2材では、材料の粒子が細かいので、粒子が十分に溶融され、真の値に近い気孔率が測定できたものと考える。

以上の結果から、溶射皮膜の鏡面加工性を向上させるためには、材料の粒度を微粒子化することと、溶射皮膜内の気孔率を低減することが有効であると結論づけられる。

Table 2 Measurement result of surface roughness

Spraying materials	Spraying conditions			Porosity (%)	Surface roughness		$R_a (\mu\text{m})$
	Combustion ratio	Combustion pressure(MPa)	Spraying distance(mm)		①	②	
AS-1	1.13	0.86	380	0.97	0.008	0.007	0.008
AS-1	1.13	0.86	300	0.38	0.007	0.008	0.008
AS-2	1.35	0.86	250	0.58	0.006	0.006	0.005
AS-2	1.35	0.82	200	0.24	0.003	0.003	0.004
AS-3	1.35	0.82	150	1.45	0.013	0.015	0.015
Cr plating	—	—	—	—	0.003	0.003	0.003

## 6. 結言

- (1) A S - 1 材では、溶射距離が300 mmで、燃焼比を理論燃焼比に近づけることにより、気孔率が0.5%以下の、緻密な溶射皮膜が形成出来ることを実証した。
- (2) A S - 2 材では、特に溶射距離で皮膜の特性が左右され、溶射距離が200mmで、気孔率は0.24%を示し、最低値となることを明らかにした。
- (3) 超微粉末のA S - 3 材を用いて、溶射皮膜の緻密化を検討したが、粉末の分散性に問題が生じ、硬さと気孔率が共に満足できる結果を得るには至らなかった。しかし、分散化の媒体に液体を用いることにより、溶射皮膜の酸化を抑制できることを示した。
- (4) ビッカース硬さが700～900の基材に、0.85 MPaの燃焼圧力で、A S - 1 材を特定の条件で溶射することにより、硬質クロムメッキと同等レベルの転動疲労特性が得られること、及びA S - 2 材でも同様に、燃焼圧力の高い特定の条件下で溶射することにより、転動疲労特性が大幅に改善することを明らかにした。
- (5) WCサーメット溶射で、ビッカース硬さ700～900の基材上に、燃焼圧力の高い特定条件下で溶射した気孔率が低く硬さが高い皮膜では、硬質クロムメッキと同等レベルの転動疲労特性が得られることを実証した。
- (6) A S - 2 材を溶射距離が200mmの条件で溶射することにより、硬質クロムメッキと同等レベルの鏡面加工性が得られることを実証した。
- (7) 高速フレーム溶射の皮膜特性は、材料の粒径に大きく影響され、特に材料が微粒子化されると、溶射条件に敏感になり、適正条件は極めて狭い範囲になることが分かった。

## 7. 謝辞

本研究開発は、平成16年に中国経済産業局殿より交付されました中小企業研究開発費補助事業により行われたものです。ここで、中国経済産業局殿へ改めて厚く御礼申し上げます。

## 参考文献

- 1) 古田博昭,尾崎龍宏：製鉄プロセスロールへの高速フレーム溶射(HVOF)の応用,フジコー技報-tsukuru No.11 (2003) 41
- 2) 出羽昭夫,新田正寛,豊田政男：転動荷重下での表面処理皮膜の破壊機構,溶接学会論文集第13巻第1号 (1995) 145-149
- 3) 出羽昭夫,新田正寛,豊田政男：転動荷重下での表面処理皮膜の破壊挙動,溶接学会論文集 第13巻第1号 (1995) 139-144

# 技術論文

## フレーム温度が制御可能な高性能溶射技術による光触媒皮膜の開発

Development of Photocatalyst Coatings by Thermal Spraying Technique with Control of Flame Temperature and High Performance



技術開発センター

樋口 友彦

Tomohiko Higuchi

技術開発センター

尾崎 龍宏

Tatsuhiro Ozaki

### 要旨

溶射材料の加熱用燃料として灯油及び純酸素を使用するHVOF方式の高速溶射装置は皮膜の緻密性、密着性に優れているため国内外の加工市場に広がりをみせている。しかし、HVOF方式では、火炎の燃焼温度が2000°C近くまで上昇し、低融点の溶射原料に対しては加熱温度が高過ぎる。そのため溶射原料に酸化や、熱分解が生じたり、組成が変化したり、また揮発する恐れ等の問題が生じる。

そこで、燃焼混合ガス中の酸素濃度と灯油量の調節により溶射材料に適正なフレーム温度を制御が可能である省エネルギー型の高速フレーム溶射装置を開発した。なお、本研究は今年度ものづくり日本大賞の優秀賞を受賞したが、この技術を用いアナターゼ型TiO<sub>2</sub>皮膜施工技術の開発を行った。

### Synopsis:

The high-velocity thermal oxygen fuel (HVOF) spraying apparatus using kerosene and pure oxygen as the fuel for heating has been widely used in the processing markets at home and abroad because of showing the excellent denseness and the adhesion strength. However, the heating temperature in the HVOF type is too high to the thermal spraying materials with low melting point because the combustion temperature of the flame rises close to 2000°C. Therefore the thermal spraying materials have many problems such as oxidation, thermal resolution, the change of composition and volatilization.

We developed the new energy-saving type HVOF spraying apparatus that can be controlled to the optimum temperature for the thermal spraying materials which are undergone property change at the oxygen concentration and the quantity of kerosene in the mixture gas burned. We exploited the performance technology for the TiO<sub>2</sub> coatings with anatase-type, FUJICO was awarded the excellent prize of "MONOTSUKURI-NIPPON-TAISHO".

### 1 緒言

光触媒効果を有するTiO<sub>2</sub>の研究は、エネルギーフリー、運転コストフリー、メンテナンスフリーの画期的な環境保全技術として注目されている。TiO<sub>2</sub>の特長は、紫外光により様々な有害有機物を分解・無害化すると共に、取扱いが安全で、かつ触媒効果が広範囲である。このため、近年、最も注目された研

究テーマであり、住宅建材、家電、道路、水質浄化、医療分野等、多種多様な実用化事例が報告され、市場規模が急速に拡大している。

実用化されているTiO<sub>2</sub>薄膜の成膜法は、乾式法と湿式法の2通りがある。乾式法は高純度で緻密かつ高活性なTiO<sub>2</sub>薄膜の形成に適しているスパッタ法やCVD法があり、湿式法には金属アルコキシドやハロ

ゲン化金属の加水分解により金属酸化物を得て加熱処理するゾルゲル法がある。これら成膜法の課題としてスパッタ法は、真空の設備内で成膜するため、生産性に限度があり、設備費用が高価である。ゾル状スプレー法および塗布法は、成膜の処理能力が高い反面、焼結工程が塗布後に必要な場合が多く、酸化チタンとバインダーを混合するため、純度や被写体との密着性が劣る<sup>1)</sup>。

TiO<sub>2</sub>は、正方晶系のルチル、アナターゼおよび斜方晶系のブルッカイトと3種の結晶系で存在し、この3種の結晶系における光触媒特性は、アナターゼ型が最も優れるとされる。しかし低温安定型であるアナターゼ型は、800°C以上の加熱によりルチルへの転移が生じることから、適用範囲が広く、高速で成膜できる溶射法の特長を、光触媒コーティングに適用するためには、入熱量を抑制し、低温かつ高速で溶射できる施工技術の確立が求められている。

## 2 研究項目

高活性の光触媒特性を有するアナターゼ型TiO<sub>2</sub>を、大気雰囲気下で成膜できる低温溶射技術の研究開発課題として、主として以下に示す3項目を実施した。

### (1) 低温高速溶射に関する研究開発

高活性なアナターゼ型は低温安定型であるため、800°C以上の加熱により高温で安定的なルチル型へ転移する。このため高温で施工する溶射法への適用には、入熱量を下げる必要がある。しかし単純な入熱量の低下では、皮膜の密着強度が低下することにつながり、十分に成膜することが難しい。そこで本項目では、アナターゼ型の維持を主目的として、溶射条件とアナターゼ型の残存量との相関を調査した。

### (2) 光触媒酸化チタンとバインダーとの配合設計

塗料等で用いられる有機系のバインダーでは、光触媒の酸化チタンが持つ酸化力により、チョーキングなどの劣化現象が生じ易い。このためバインダーの配合には、酸化に強い無機系バインダーが適している。そこで、溶射に適した粉末の造粒を行うバインダーを検討した。

### (3) TiO<sub>2</sub>溶射皮膜における光触媒特性の評価・研究

酸化チタンの光触媒特性における機能の一つである超親水性の性質を確認する試験を実施した。また、アセトアルデヒドガスの分解試験も行った。さらに、流水系の水質浄化を想定した流水試験装置を試作し、光分解の活性を調査した。なお、特性評価の検証を行う際の溶射膜との比較材として、市販材のタイル、およびディッピング（スピンドルコート）材、ならびにスプレーコート（塗布法）を使用し、成膜したサンプルと溶射皮膜との分解性能の比較を行った。

## 3 結果と考察

### 3-1 低温高速溶射に関する研究

高温加熱過程である溶射法をTiO<sub>2</sub>に適用した際、低温安定型のアナターゼ結晶形は、800°C以上の加熱により、高温安定型のルチル結晶形へ容易に転移する。このため本研究項目では、低温溶射法により粒子に対する入熱を抑え、活性の高いアナターゼ結晶形を維持した皮膜を形成する研究開発を実施した。

溶射粉末には、Table 1に示したA02とA22を用い、溶射コーティング後の皮膜について、X線回折装置により皮膜の結晶形の同定を行い、アナターゼ含有比率を求めた。

Table 1 Specification of powders

Name of powders	Binder	Particle size ( $\mu\text{m}$ )	Dia. of primary particle (nm)
A02	10% - Organic	10~53	7
A22	10% - Organic	10~53	200

Fig.1は、低温高速溶射法により溶射粉末A02とA22を用いて得られた皮膜中のアナターゼ含有率を、溶射条件の変動に対してプロットした図である。

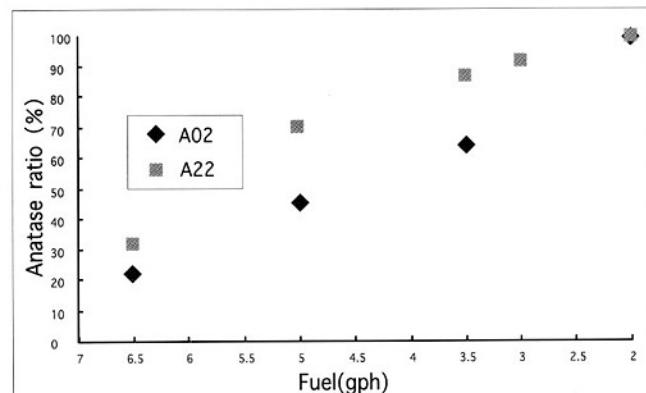


Fig.1 Effect of spraying conditions on anatase ratio of thermal spraying coatings

両方の溶射粉末においても同様に、液体燃料の減少に伴い、ほぼ直線的にアナターゼ含有率の上昇が見られる。

しかしA02粉末はA22粉末に比べ、燃料の増加に伴いアナターゼ含有率が著しく低下しており、各溶射条件において30~50%近くアナターゼ含有率の低いことがわかる。この結果は、後述のナノTiO<sub>2</sub>造粒に関する研究報告に示した内容と同様に、原料粉の1次粒子径の違いによる転移温度や安定性に関係していることが推測される。

### 3-2 光触媒酸化チタンとバインダーの配合設計

粉末の顆粒強度や流動性を改善するとともに、溶射時に軟化させ、溶射皮膜の結合力を向上できるバインダーの選定を行った。バインダーの選定にあたっての条件は、以下の通りである。

- ① 500°C以下の融点及び軟化点を有すること。
- ② 有害物質を含まないこと。
- ③ 酸化チタンとの反応性がないこと。
- ④ 劣化しにくいこと。

この条件下で絞り込みをした結果、バインダーには広く一般に市販されているガラスフリットを採用し、粉末の造粒には低融点ガラスを用い、造粒試験を行った。この低融点ガラスを混合した溶射皮膜の超音波洗浄前後における表面ミクロ組織の観察写真を Fig.2 に示す。観察した結果、30分間の超音波洗浄後において、開始時に若干量の溶射皮膜の流出が確認されたが、洗浄時間が経過した後では、溶射皮膜が流失しなくなった。

また、Fig.2 に示す表面ミクロ組織の観察により、一部の基材が露出しているのが認められた。しかし、低融点ガラスのバインダーとして、密着性を改善する効果が確認されており、バインダー添加量の増加、および他の低融点ガラスを検討することで、アンダーコートの使用時と同様の大変な密着性の強化ができる。その他にも金属以外の基材（一例として、コンクリート）への溶射試験を進め、その成膜可否を確認した<sup>2)</sup>。

### 3-3 TiO<sub>2</sub>溶射皮膜の光触媒特性に関する評価・研究

本研究開発においては、九州大学工学部、及び福岡県工業技術センターと連携し、TiO<sub>2</sub>溶射皮膜の光触媒特性の評価について共同研究を行った。比較材として、市販品の光触媒タイルおよびゾルゲル法により製作したサンプルを用いた。

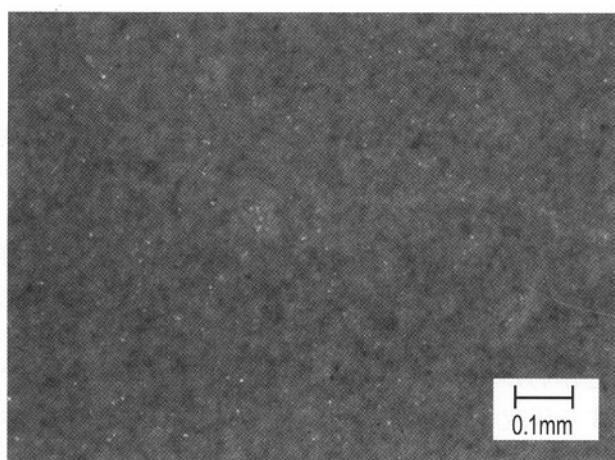


Fig.2 Microstructures at surface of sprayed coatings (after ultra-sonic cleaning)

### (1) メチレンブルー分解試験

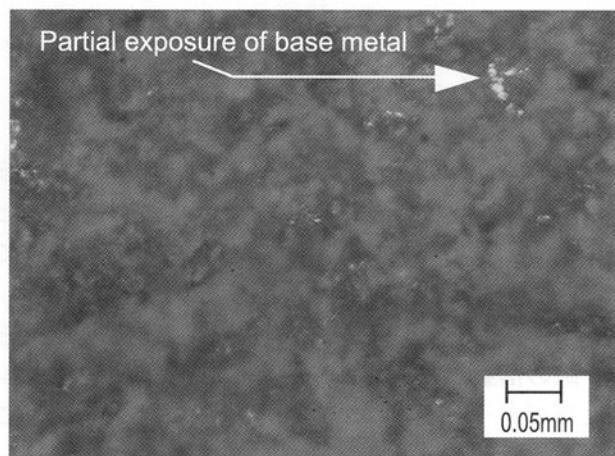
溶射サンプルと市販製品を比較材に用い、メチレンブルーの分解試験を行なった。測定に際して、メチレンブルーの濃度が0.01mmol/l以上を確認し、測定を行った。紫外線の強度測定には、紫外線照度計（TOPCON製UVR-2、受光器U-36）を用い、基板表面での紫外線の強度を、1mW/cm<sup>2</sup>になるよう調整した。Table 2に試験片、及び作成条件を示す。

Table 2 Experimental specimens and spraying conditions

T. P. No.	Specimens	Spraying method	Pre-adsorption of T.P.
1	A02	Thermal spraying	×
2	A22	Thermal spraying	×
3	Sintered and crushed powders	Thermal spraying	○
4	Rutile powders	Thermal spraying	○
5	TiO <sub>2</sub> coatings (blasting)	Spin coating	○
6	TiO <sub>2</sub> coatings (nonblasting)	Spin coating	○
7	Cu plate + ST-K11	Spray coating	○
8	Tiles with photocatalyst	Goods on the market	×
9	Quartz glass	Non coating	×

各試料の光触媒活性に対する評価試験の結果を Fig.3に示す。各試料は、いずれも時間の経過と共に、メチレンブルーの濃度は低下したが、一般の市販品 No.5, 6, 8は、180分後において、メチレンブルーの濃度が9.0 μmol/l以上と、濃度低下が微量であったのに對し、今回溶射処理した開発材のNo.1, 2, 3 は、180分経過後、8 μmol/l以下と、大きな濃度低下を示した。予備吸着をしなかったNo.9においても、180分後には9.57 μmol/lまで濃度が低下しており、これは試料表面、あるいはセル壁面へのメチレンブルーの吸着による濃度低下が主因と推察される。

またNo.9と同様、予備吸着をしなかった試料No.1,



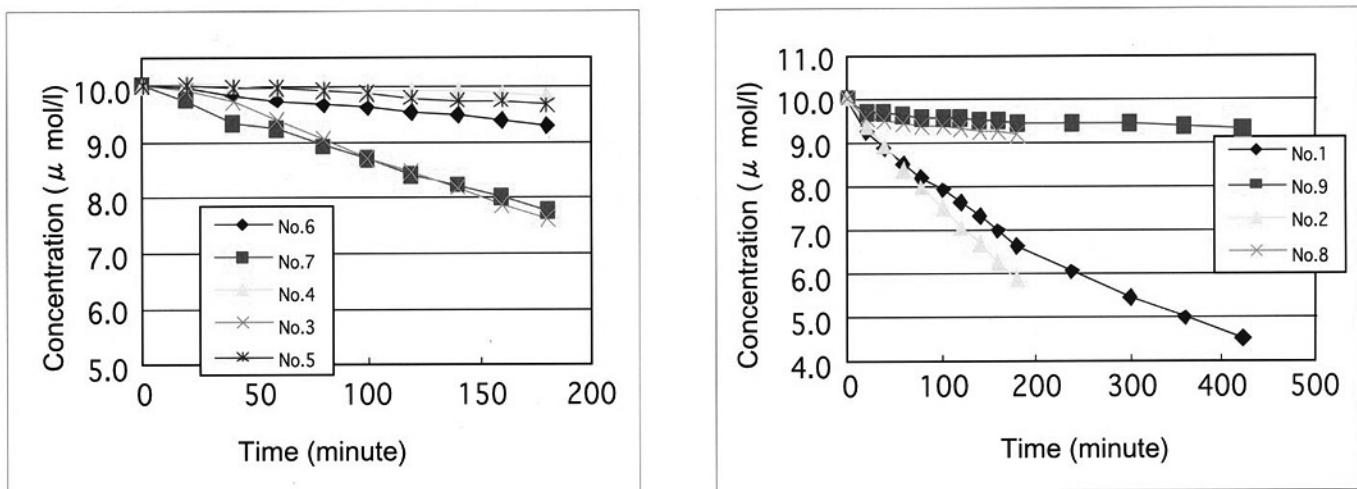


Fig.3 Results of the decompositon reaction tests of methyleneblue

2, 8は、最初の20分で濃度の低下が大きく、測定の初期段階には、予備吸着の有無が測定値に大きく影響していることが分かった。No.3, 4, 5, 6, 7では、最初の20分の濃度低下がその後の濃度低下より小さく、これは測定用メチレンブルー溶液 (0.01mmol/l) より高濃度のメチレンブルー溶液 (0.02mmol/l) で、予備吸着処理をしたためと推察される。

5,605分（約4日）紫外線の照射後に採取した溶液の状態をFig.4に示す。No.1及びNo.2共に、濃度が  $0.06 \mu\text{mol/l}$  で、無色透明になっていたのに対して、No.9では  $7.83 \mu\text{mol/l}$  、No.8では  $4.73 \mu\text{mol/l}$  と濃度の低下が少なく、溶液は青色を維持していた<sup>3),4)</sup>。

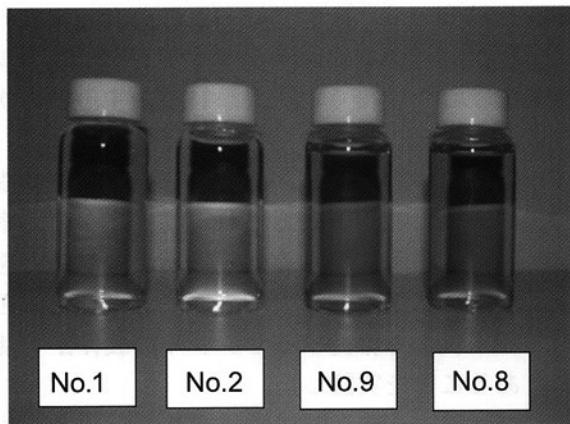


Fig.4 Solution tested (after irradiation of 5,605 minutes by ultraviolet rays)

## (2) 親水性評価試験およびガス分解試験

### a) 親水性評価試験

この試験は、東芝製の2灯式紫外線ランプF L 2 0 S B L Bを使用した。

親水性の評価試験に用いた接触角の測定器をFig.5に示す。この測定方法は、シリジンの内筒をマ

イクロメーターへッドにより押し、重力の影響を受けず、球形を保つといわれる直径2mm以下の液滴を作り、それ全体を、もう一つのマイクロメーターへッドで押し下げ、試料表面に液滴を付着させ、水平方向からCCDカメラにより写した画像を、TVモニターに拡大して、試料表面の液滴の濡れぶち長さと高さを測定して、換算表により接触角を求める方式である。接触角は、試料表面の任意の5点における測定値の平均値とした。

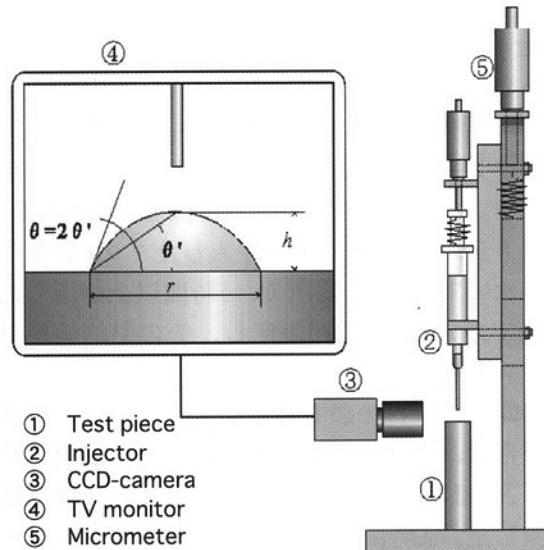


Fig. 5 Schematic diagram showing measurement method for contact angle

Fig.6は縦軸に接触角を、横軸に経過時間を取り、比較のため市販品を銅板にスプレー塗布した試料の親水性を示した。試料No.1は洗浄無し、No.2は水で超音波洗浄をしたもの、No.3はアセトンにより超音波洗浄をし、20日間連続的に紫外線を照射した後、暗所に保存したデータである。Fig.6から市販品では、接触角が低くても5°位しか下がらないことが分かる。

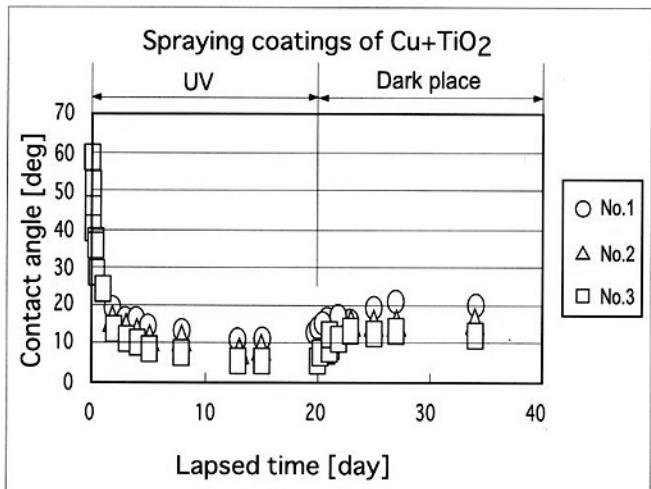


Fig. 6 Effect of lapsed time on contact angle in commercial Cu plate specimen

Fig.7は本研究テーマで開発した溶射法により表面処理をした試料No.1～4のデータを示したものである。No.1と2は、アンダーコートがなく、アセトンで洗浄した後、酸化チタン皮膜の結合が、少し弱いように見られたが、皮膜は既に超親水状態であることを示している。No.3と4は、初期の接触角が大きかったため、はじめに1時間だけ紫外線を照射したが、暗所で保存した後の試料では、濡れ性が優れており、No.3が特に優れているのが確認された<sup>3),5)</sup>。

#### b) アセトアルデヒドガス分解試験

予め4枚の試料(50mm×50mm)に、3時間以上、紫外線(紫外線の強度1mW/cm<sup>2</sup>)を照射し、テドーラーバッグの切込みよりその試料を入れ、プロピレン製テープで穴を塞ぎ、80～100 ppmに調整した3Lのアセトアルデヒドガスを注入したもの4袋を作成した。次いで4袋とも暗所で、5時間以上静置した後、検知管でガス濃度を2回測定し、その平均値を「当初のガス濃度」とした。

この際、いずれの袋も濃度が80～100ppmの範囲にない場合は、濃度の調整をやり直した。試料入りのバッグ2袋は、紫外線を照射し、残りの2袋は暗所に静置した。20時間の経過後、すべてのバッグのガス濃度を2回測定し、紫外線を照射したものは「明条件試験区」とし、暗所のものは「暗条件試験区」とした。

一方、アセトアルデヒドガス濃度の経時変化を調べるために、前述の作業手順により「当初のガス濃度」を求めた後、試料入りのバッグ2袋に紫外線を照射し、残りの2袋は暗所に静置した。

その後、20分、40分、60分、120分、180分が経過するごとに、それぞれのバッグのガス濃度を測定し、それらの平均値を求めて、Fig.8に経過時間ごとの濃度変化を示した。

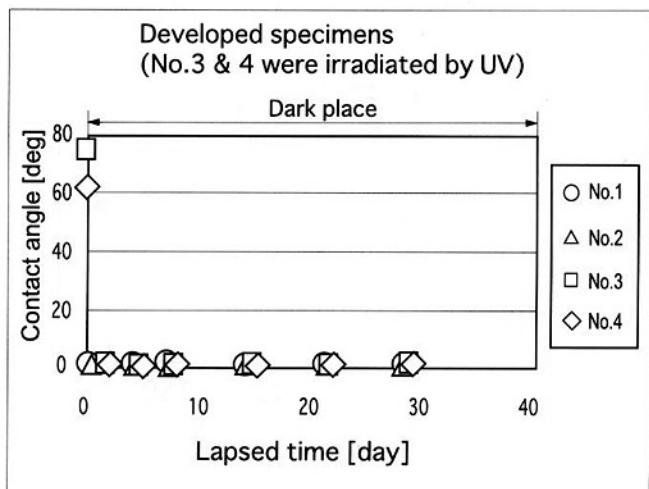


Fig. 7 Effect of lapsed time on contact angle in developed specimens of No. 1 - 4

Fig.8には、このアセトアルデヒドガス分解試験に使用した全部の試料も示しており、溶射法により製作したサンプルを○印、比較材としてスプレーコートとティオコートしたものを△印、暗所維持を行なったブランクセルを◆印で、各々表している。比較材ではスプレーコートが最も高く、次にティカTK C-304であり、A社タイルは全く活性を示していない。それに対し溶射サンプルでは、100分を過ぎた段階において、ほとんどの試料で0.0PPMまで減少しており、比較材のサンプルより格段に、アセトアルデヒドの分解活性能の高いことが示されている<sup>5)</sup>。

#### 4 結言

本研究開発では、溶射フレームの温度制御技術を用い、低温高速溶射によるアナターゼ型TiO<sub>2</sub>の皮膜技術を開発した。得られた成果を要約すると、次の通りである。

- (1) 溶射条件の変更によるアナターゼ率を調査し、光触媒特性が優秀とされる高アナターゼ率皮膜が成膜可能である低温高速の溶射条件を確立した。X線回折の結果、アナターゼ率を、90%以上も維持するサンプルの製作が可能であることを実証した。
- (2) 溶射粉末への造粒に使用する市販品の光触媒 TiO<sub>2</sub> 原料粉(7nm～200nm)を調査した。焼成試験の結果、この1次粒子の径により、アナターゼ型からルチル型への転移温度が変動すること、及び焼成後に重量変化や変色することを明らかにして、これらの知見を、TiO<sub>2</sub> 光触媒の溶射技術に反映させることに成功した。

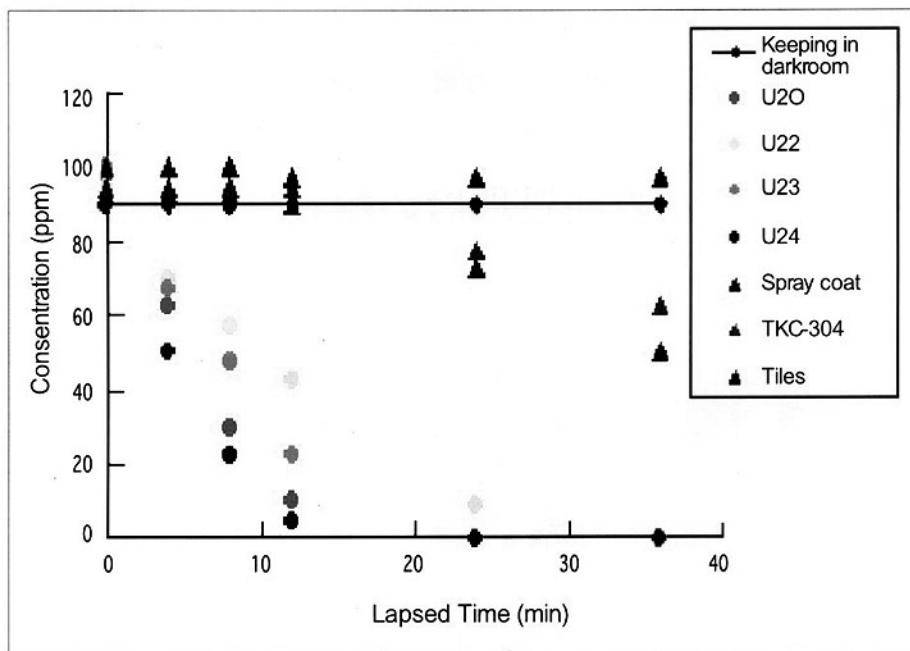


Fig. 8 Results of decomposition reaction tests of aceto-aldehyde gas

(3)  $\text{TiO}_2$ 溶射皮膜の有機物へ分解する特性評価を行い、酸化チタンによる光触媒特性の機能の一つである超親水性の性質についても確認した。親水性の評価試験、アセトアルデヒドガスへの分解試験ならびに水質浄化試験のすべての試験において、本研究テーマで開発した $\text{TiO}_2$ 溶射皮膜の光触媒特性が最も優れていることを実証した。

現在当社では、製品化をイメージした様々な取り組みを進めているが、これにより新規事業へと発展させていく上で、解決すべき課題、及び検討すべき項目には、次の3点が挙げられる。

- ① 成膜コストの削減
- ② 皮膜性能の実証試験
- ③ 屋外での溶射の実施工

今後これらの方策をさらに精査し、実用化を目指した動きを活発に進めていきたい。

#### 参考文献

- 1) 大谷文章：「光触媒のしくみがわかる本」株式会社技術評論社 (2003)
- 2) 尾崎龍宏 フジコー技報No.12 (2004) 48
- 3) 光触媒製品技術協議会：光触媒製品技術協議会会則・書規定および試験法 (2001.06.21改定)
- 4) 光触媒製品フォーラム：光触媒製品における湿式分解性能試験方法 (2004.05.28改定)
- 5) 光触媒製品フォーラム：光触媒製品における親水性性能試験方法 (2004.05.28改定)

# 技術論文

## 基材中のFe希釈が表面処理層の耐食性に及ぼす影響

Influence of Dilution by Fe in Base Metal on Corrosion Resistance of Hard Facing Zone



技術開発センター

河村 太一朗

Taichiro Kawamura

技術開発センター

園田 晃大

Akio Sonoda

技術開発センター

山下 哲司

Tetsuji Yamashita

### 要旨

溶接、溶射、またはめっき等の表面処理や接合技術は、一般的に多種多様で使用されており、その用途も様々である。その中でも溶接は、金属同士の接合から使用環境に応じた耐摩耗性、耐食性、あるいは耐焼付き性等の特性を持つ材料の肉盛までといった幅広い使用法や用途がある。

そこで本報では、パルスMIG溶接法により耐食性材料の肉盛溶接を行い、この肉盛層の成分組成を調べた。その結果、溶接条件の違いによって基材の溶け込みに差異が生じ、肉盛層へ基材のFeが混入（希釈）し、化学組成に変化が起きることを確認した。

また、摩擦接合による肉盛を行い、摩擦接合はMIG溶接よりも、肉盛層の希釈を抑制する効果のあることを明らかにした。

### Synopsis:

The surface hard facing technology such as welding, thermal spraying or electroplating has been used and applied widely. In particular the welding is widely used in the fields such as the joining of metals and the welded overlays of materials to gain the properties of wear resistance, corrosion resistance and anti-seizure.

In this paper, we investigated the influence of the welding conditions on the change in composition for the corrosion-resisting materials overlays welded by the MIG. As the result it was confirmed that the difference in weld penetration is occurred by the change of welding conditions, and the change in composition for welded overlays alloys resulted from the dilution of Fe in a base metal.

We also found that the friction welding was more effective to depress the dilution than the MIG welding.

### 1. 緒言

鉄鋼、化学あるいは環境プラント等では、各々の設備に対して耐摩耗性、耐食性、耐焼付き性等の特性が必要とされる。そのため、これらの特性に優れた材料を溶接、溶射またはメッキ等の表面処理を施した工業製品が幅広く使用されている。

この中でもごみ焼却プラントの廃熱を回収するボイラーウォールの水管パネルは、近年、人体に有害なダイオキシン類の発生を抑制するため、燃焼温度の高温化が進み、焼却炉内の材料に対する腐食環境が過酷になっている。そのため水管パネルの表面には、耐食性に優れた材料を溶接あるいは溶射することが主

流になりつつある。

しかし溶接については、溶接材料と基材を溶融して接合するプロセスのため、溶着金属へ基材の材質が混入し、溶接金属の組成を変えてしまうという問題が常に発生する。そこで本報では耐熱あるいは耐食合金として、現在広く用いられているNi基合金の肉盛溶接について、同一の溶接機で異なる溶接条件を設定し、それが溶接金属の化学成分へ及ぼす影響および基材のFeが肉盛溶接層に希釈した試験片の腐食試験を行ったので報告する。

さらに最近、摩擦接合による肉盛法が開発され、実用化されつつある。当社でも数年前からこの実用化の研究開発に取り組んでいる<sup>1)</sup>。そこで摩擦肉盛法の試験片についても腐食試験を実施したので、その結果も併せて報告する。

## 2. 供試材

基材にはSS400を、溶接材料にはTable 1で示すInconel 625を、溶接機にはパルスMIG溶接機を用いて、Fig.1で示すように基材をセットし、Table 2で示した溶接電流、溶接速度、ウィービング速度および交流または直流溶接等の条件で供試材を製作した。

なお摩擦肉盛については、Fig.2にその概念図<sup>2)</sup>を、またTable 1に摩擦肉盛で用いた丸棒合金の化学成分を各々示す。

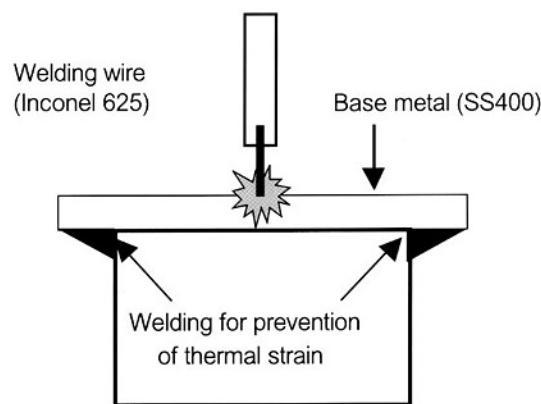


Fig. 1 Schematic illustration showing setup method for welding of specimen

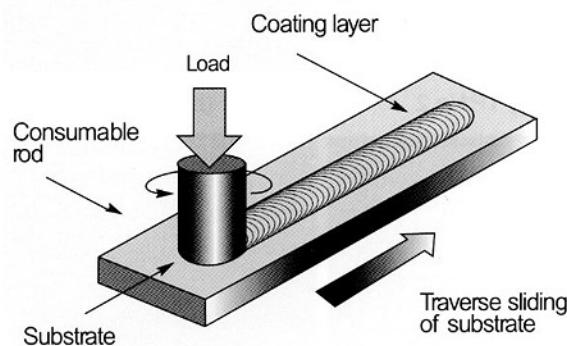


Fig. 2 Schematic illustration showing friction welding method

Table 1 Chemical compositions of welding materials (wt%)

Elements (wt%)	Ni	Cr	Mo	Fe	Others
Welding wire (Inconel 625)	64.1	21.2	9.3	0.6	4.8
Friction welding material	65.4	20.9	8.2	2.0	3.5

Table 2 Welding conditions and specimens tested

TP. No.	AC or DC	Welding current (Amp.)	Welding voltage (Volt.)	Welding speed (mm/min)	Weaving speed (time/min)	Bead width (mm)	Bead thickness (mm)
2	AC	130	24	300	100	12	3.0
4	DC	130	22	300	100	10	3.0
5	AC	180	26	300	100	15	3.0
6	DC	180	26	300	100	16	3.1
26	AC	180	26	450	148	12	2.4
27	DC	180	26	450	148	12	3.1

### 3. 肉盛溶接部における外観および断面組織の観察

### 3-1 溶接した後のビード外観および肉盛溶接部の断面におけるマクロ組織の観察

溶接した後のビード外観をFig.3に示す。溶接条件の違いにより、ビード幅や肉盛厚さに差異は見られるが、いずれの条件でも特に問題は認められない。溶接部の断面における金属組織を観察すると、Fig.4で示すように、No.2の供試材では、最大 0.5mm の溶け込みしか発生しなかったのに対し、No.6では最大 1.5mm の溶け込みを確認した。

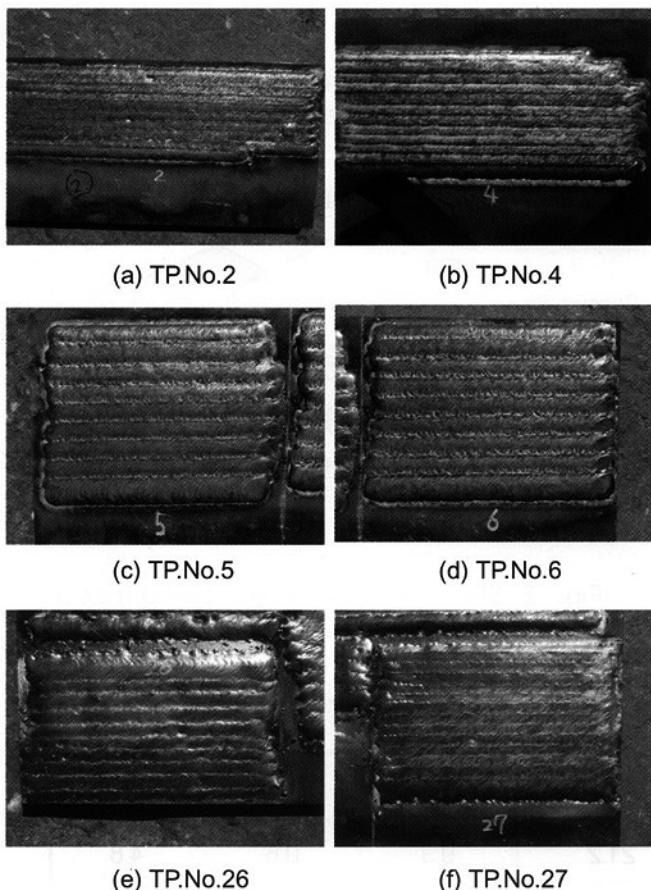


Fig.3 Bead appearance of MIG welding specimens

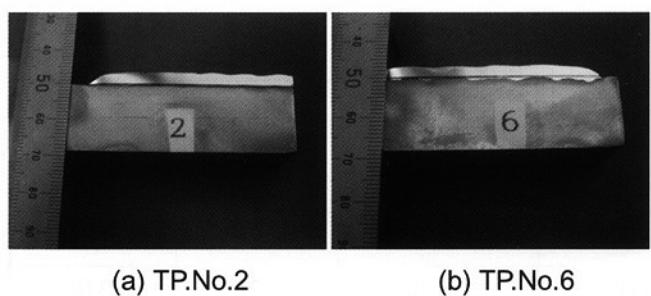


Fig.4 Cross sectional macrostructures of specimens overlaid by MIG welding

摩擦接合で肉盛したビードの外観をFig.5の(a)に、肉盛層の断面における金属組織の写真を(b)に各々示す。

これらの写真から、摩擦肉盛法でも安定した美しいビード模様が得られており、基材への溶け込みは、MIG溶接材に比較して少ないことが分かる。

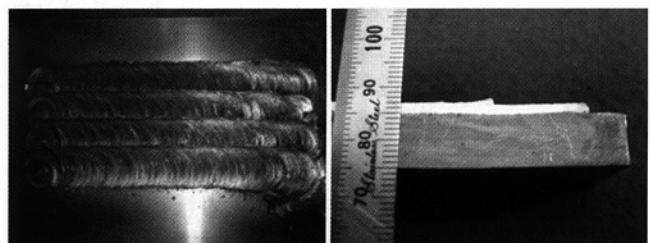


Fig.5 Photos showing appearance of friction welding specimen

また、Fig.6には溶接肉盛と摩擦肉盛のミクロ組織を示す。溶接肉盛ではデンドライト状の組織が観察されているのに対し、摩擦肉盛では溶融状態からの凝固を伴わず、固体金属を密着させるため、このような組織は見られない。さらに組織内のコントラストが観察されないことから、金属組織は一様に、微細な結晶粒で構成されているものと考えられる。

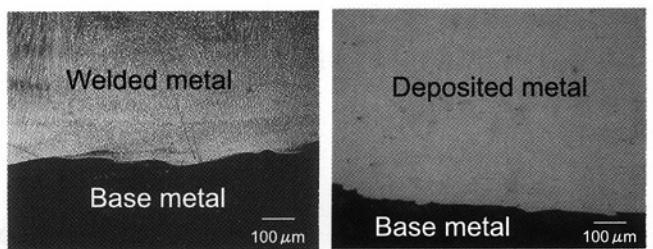


Fig.6 Cross sectional microstructures of specimens with different welding method

### 3-2 溶接金属における化学成分の分析および希釈率の算定結果

肉盛溶接した後、表面から1mm以内の溶接金属層をICP(高周波プラズマ発光分析法)によって成分分析した結果をTable 3に示す。

本報では、下記の式で算出される値を希釈率と定義し、Table 1とTable 3の成分値から、各成分の希釈率を算出した。その結果をTable 4に示す。

$$\text{希釈率(%)} = \frac{\text{(溶接材料の成分値)} - \text{(溶接後の成分値)}}{\text{(溶接材料の成分値)}} \times 100$$

Table 4から、No.6の条件による溶接金属の希釈率が最も高く、No.2の条件によるものが最も低い結果となることが分かる。

Table 3 Chemical compositions in cladding layer

Welding	TP.No.	Chemical compositions (wt%)				
		Ni	Cr	Mo	Fe	Others
MIG welding	2	62.6	21.2	8.9	3.3	4.0
	4	61.2	20.7	8.8	5.6	3.7
	5	57.0	19.3	8.2	12.1	3.4
	6	55.6	19.2	8.0	13.7	3.5
	26	60.5	20.6	8.7	6.6	3.6
	27	60.1	20.5	8.7	7.1	3.6
Friction welding	FW	65.4	20.7	8.2	2.1	3.6

Table 4 Calculated results of dilution ratios in cladding layer

Welding	TP.No.	Dilution ratios (%)				
		Ni	Cr	Mo	Fe	Average
MIG welding	2	2.3	0.1	4.1	2.6	2.3
	4	4.5	2.2	5.6	5.0	4.3
	5	11.1	8.9	11.8	11.6	10.9
	6	13.3	9.3	13.9	13.2	12.4
	26	5.6	2.5	6.3	6.0	5.1
	27	6.2	3.0	7.1	6.5	5.7
Friction welding	FW	0	0.6	-0.1	0.1	0.1

### 3-3 外観と断面組織の観察および成分の分析と希釈率の算定結果からの考察

通常、直流パルス溶接では棒プラスの極性が用いられるため、溶け込みが深くなるのに対し、交流パルスのMIG溶接では、ベース電流の出力時に棒マイナスの極性となり、溶接材料の溶融と基材の溶け込みを小さくするため、入熱量のコントロールが可能となる。その結果、交流溶接では基材への溶け込みが浅くなり、各成分の希釈率が小さくなると考えられる。

溶接条件が基材への溶け込みに及ぼす影響については、入熱量の要因が大きく、また、基材のFeによる溶接金属への希釈についても、基材への溶け込み量が多いほど、溶接金属中のFe量が高くなる傾向があることが認められる。

### 4 . 腐食試験

#### 4-1 腐食試験の方法

前項3-3の考察で述べた溶け込み量、すなわち希釈率の違いが溶接金属の耐食性に及ぼす影響を調べるために、試験片の腐食試験を行った。供試材として希釈率が最も低いNo.2の試験片と、最も高いNo.6の試験片、さらに希釈がほとんど無いと見なされる摩擦肉盛法による試験片FWを用いた。

次に供試材から溶接金属のみを切出した試験片を作製し、表面を研磨した後、32%の塩酸を60mlと65%の硝酸を20ml混合した腐食液に、120分間浸漬した後、試験片における外観の観察、および試験前後における腐食減量の測定を行った。

Table 5 Result of corrosion tests

TP.No.	Conditions of specimens (TP.)			Corrosion tests			Corrosion quantities per 1 mm <sup>2</sup> (mg/mm <sup>2</sup> )	
	Average dilution ratio (%)	Fe contents (%)	Surface area (mm <sup>2</sup> )	Mass of TP. (gr.)		Corrosion decrease (gr.)		
				Pre-testing	Post-testing			
2	2.3	3.3	1008	9.2482	8.9303	0.3179	0.32	
6	12.4	13.7	854	6.5801	5.3415	1.2386	1.45	
FW	0.14	2.1	1038	4.2248	3.9826	0.2422	0.23	

## 4-2 腐食試験の結果

腐食試験の結果をTable 4、および腐食試験後の試験片における外観状況の写真をFig.7とFig.8に示す。それらの結果、希釈率が低いほど腐食減量は少なくなることが確認される。

またTable 3およびTable 5から、摩擦肉盛層(FW)のFe量は2.1%と、MIG溶接によるものの最低値を示したNo.2(Fe量3.3%)の約2/3程度を示した。しかしこれはTable 1で示すように、摩擦肉盛で用いた溶接材料のFe量が2.0%と高ったためであり、平均希釈率で比較すると、摩擦肉盛層の希釈率は、MIG溶接によるものの実に1/16以下になることが理解できる。

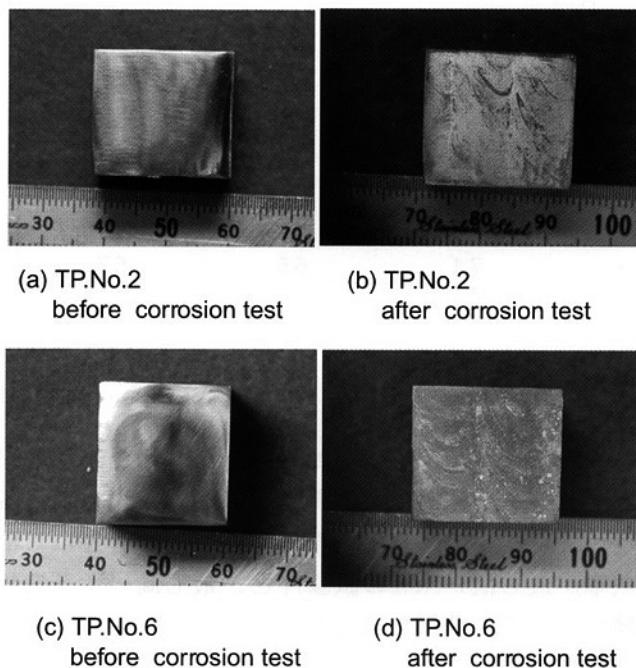


Fig.7 Photos showing change of surface appearance before and after corrosion tests in MIG welding specimen

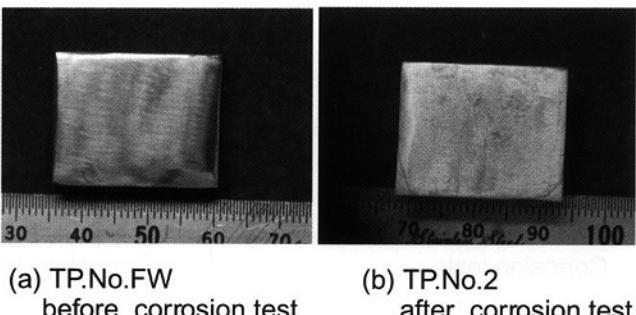


Fig.8 Photos showing change of surface appearance before and after corrosion tests in friction welding specimen

さらに試験片の外観状況を比較すると、No.6(希釈率：約12%)では、熱影響層のビード模様が明確に確認できるのに対して、No.2(希釈率：約2%)では、偏析による腐食ムラが認められるものの、表面には金属光沢が残っていた。腐食がほとんど認められなかつた摩擦肉盛については、腐食試験を実施する前に存在していた表面の研磨模様が観察できた。

## 5. 結言

本研究開発で得られた成果を要約すると、下記のようにまとめられる。

- (1) 溶接条件による溶け込み量の多少に応じて、基材からの希釈率は大きく変動する。
- (2) 基材からのFeの希釈率が高いほど表面処理層は、腐食しやすくなる傾向がある。
- (3) 希釈率が高くなる、すなわち表面処理層の耐食性が悪くなる要因としては、次のような溶接条件により入熱量が高くなる場合が挙げられる。
  - ① 溶接電流・電圧が高い場合
  - ② 溶接速度が遅い場合
  - ③ ウィーピング速度が遅い場合
- (4) 耐食性材料、もしくは耐環境特性を有する材料の肉盛溶接を施工する際には、その特性を十分生かすために、基材への溶け込みを抑制することが重要である。
- (5) その観点から摩擦肉盛は、溶け込みがほとんど無い肉盛層が得られるため、次世代の肉盛法として、大いに期待される。

当社では今後、新しい肉盛法である摩擦肉盛についても、活発に研究開発を進めていく計画である。

## 参考文献

- 1) 坂田太志、山下哲司、園田晃大:フジコー技報No. 11 (2003) 47
- 2) 篠田剛、竹上弘彰:摩擦盛法による表面創成(社団法人溶接学会「摩擦攪拌接合の基礎と応用」) (2005) 69

# 技術論文

## ロールの表面処理層と中間層が耐打ち疵性へ及ぼす影響 —ロールによる鋼板への転写現象の解明 第2報—

Influence of Hard Facing and Intermediate Zone on Indentation Resistance in Coiler Rolls

—Transcription Phenomena to Strips by Coiler Roll in Hot Strip Mill, No.2—



技術開発センター

尾崎 健一  
Ken\_ichi Ozaki

技術開発センター

姜 孝京  
Hyo-Gyeong Kang

技術開発センター

園田 晃大  
Akio Sonoda

### 要旨

製鉄所の熱延設備における鋼板の捲取りロールでは、ロールの表面形状が鋼板の品質へ与える影響が大きく、ロール表面のわずか数  $\mu\text{m}$  の凹凸でもストリップ（鋼板）材へ転写し、ストリップ材の表面欠陥として鋼板の品質を低下させ、極めて大きな被害や損失を招いている。

第1報では、鋼板の捲取りロールにおける耐打ち疵性の向上策として、表面処理材と母材間の中間層硬さが重要であることを報告した。本稿では、それをさらに検討し、表面処理材と母材との間における中間層の硬さについて押し込み試験を行い、硬さと厚みとの関係がロールの耐打ち疵性へ及ぼす影響を明らかにしたので報告する。

### Synopsis:

In the case of the coiler rolls in hot strip mill plants, the unevenness of even a few  $\mu\text{m}$  size levels existing on the roll surface is transcribed on strip surface and resulted in a severe loss which is caused by the quality problems of surface defect in the strip. Consequently the surface condition of roll is highly related to the quality of strip.

In the previous report, we have found that in order to increase the indentation resistance for the coiler rolls, it was important to control the hardness of the intermediate zone between hard facing alloy and a base metal. In this paper, we investigated on the constitution of the intermediate zone between hard facing alloy and base metal, and found that the indentation resistance was significantly affected by the constitution of hardness and thickness in the welded overlay alloys as the results of indentation tests.

### 1 緒言

製鉄所の熱延プロセスで用いられるロールやローラ類の多くは、高温で腐食環境下にあり、なかでも熱延設備におけるストリップ捲取りに用いられるロール類には、耐熱性・耐腐食性・耐摩耗性・耐打ち疵性など多くの耐久性能が要求される。そのため、

種々の表面処理を施したロールが用いられている。

現在でも需要家の高い品質要求に従い、熱延技術また品質管理の水準の向上はもとより、当社にはさらなるロール材質特性の向上が期待されている<sup>1),2)</sup>。

ストリップ材の捲取りロール表面に発生した腐食や損傷は、わずか数  $\mu\text{m}$  の凹凸でもストリップ材へ

転写し、表面欠陥として鋼板の品質を著しく低下させた報告例は多くある。そのためロールの表面が長期間にわたり正常な状態を維持することが可能なロール材を提供することは、ロールメーカーとして重要な課題となっている。

第1報では実装事例から、①肉盛溶接の熱影響部によるストリップ材への転写、②ロール表面の打ち疵によるストリップ材への転写を取り上げ、各々の発生メカニズムの解明とその防止策について検討し、ロールの処理層における硬さの耐打ち疵性へ及ぼす影響について報告した。本稿ではロール表面の打ち疵によるストリップ材への転写の対策として、表面処理材と母材の中間層における硬さの重要性についてさらに研究を進め、これらの関係を検討し、打ち疵による転写現象の防止策について提言する。

## 2 熱延設備の概要

本稿で取り扱う熱延工程の捲取り設備とは、加熱炉、粗圧延および仕上げ圧延を通過し、要求仕様の機械的性質を有した製品としてのストリップ材を、ホットランテーブル上にてコイル状に巻き取る設備のことである。

この捲取り設備（コイラ）は、一般的にサイドガイド、上下ピンチロール、ラッパーロール、マンドレルおよびコイル抽出機からなり、この代表的な構成図をFig.1に示す。

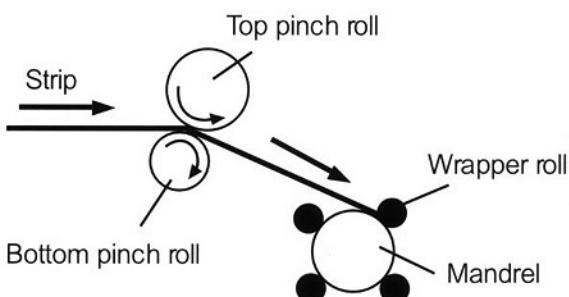


Fig.1 Construction of coiler in hot strip mill

仕上げ圧延を通過したストリップ材は、板の速度に対して5~20%のリード速度で回転する上下ピンチロールによりマンドレルへと送り込まれる。この上下ピンチロールは、通常10~20%のオフセット角にセットされており、ピンチロールに噛み込んだストリップ材は先端が下に曲げられ、ラッパーロール（ユニットロール）とマンドレルの間に案内される。このラッパーロールは、ストリップの先端をマンドレルの周囲に沿って確実に搬送する役目を果たし、適切な圧力でストリップをマンドレルに押

し付ける。このため、ストリップ材に曲げ変形が生じ、その結果、捲取られ易い形状となる<sup>3),4)</sup>。

こうした熱延プロセスによって得られたストリップ材の表面粗さは、圧延条件または圧延に関する種々のロールの状況によっても異なるが、一般には約10 μm前後といわれている。しかし、ストリップ材に美観や機械的強度などが要求される場合には、この表面に僅かな凹凸傷、あるいは凹凸として表現できない色調の差異のようなものでも、表面欠陥として処理される場合がある。

このような事例として、ロールのビード模様がストリップ材に転写した実例を挙げる。Fig.2は、ビード模様があるロールの外観を示したものである。ロール表面粗さの最大断面高さRatは、ビードの原質部でRat : 1.0 μm以下であったのに対し、熱影響部ではRat : 3.5 μm以上であった。

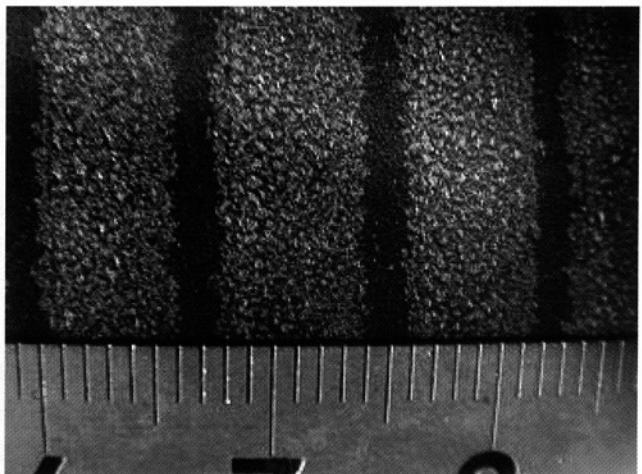


Fig.2 Appearance of coiler roll wounded

このロールによって巻き取られた鋼板の外観をFig.3に示す。捲取りロールの表面状況が、そのままストリップ材に転写している様子が分かる。この実例で示されるように、熱延工程の捲取り設備に供用するロールは、材質の仕様において高いレベルが求

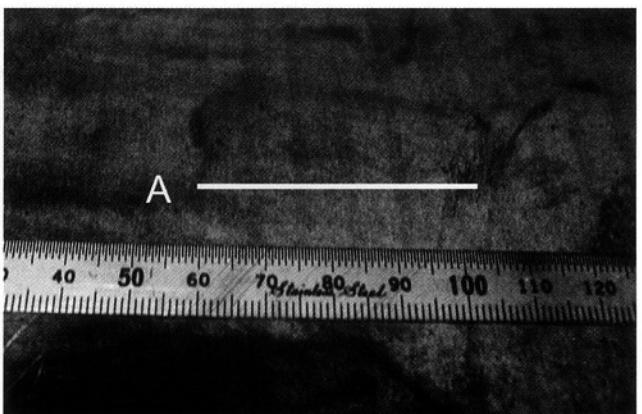


Fig.3 Appearance of strip surface transcribed

められる。当社では、従来主流であった溶接による鉄基合金での表面処理法では、溶接時の基材からの鉄の含有量が、表面処理層で10%以上となり、腐食または溶接ビード模様の発生によるロール表面の劣化が生じる傾向が強いことを確認している。そこでロール表面処理材を非鉄基合金へ変更することで、かかる問題を解決することが可能になった。

### 3. 捲取りロールにおける打ち傷の発生

上下ピンチロールでは、ストリップ材が捲取りロールへ噛み込まれる際、オフセット角度の影響により捲取りロールの表面に打ち疵が発生し易くなる。また、ロールとストリップ材との接触時間が長いため、ストリップ材にロールの打ち疵が転写する可能性が高くなり、それに伴いストリップ材の製品歩留りが著しく低下する場合がある。

打ち疵が発生したロールの外観写真をFig.4に示す。

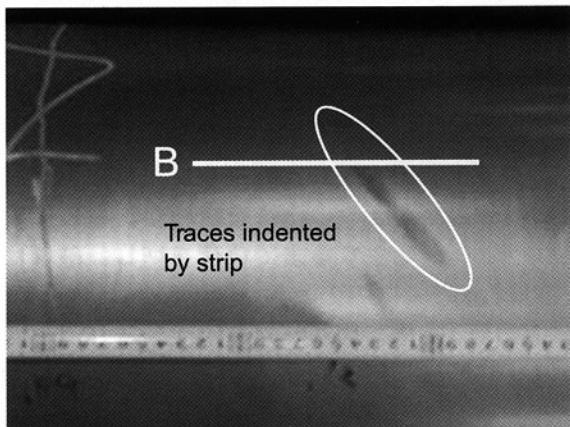


Fig.4 Photo showing appearance of traces indented by strip during work

これらの打ち疵が発生した部位のロール軸方向 (Fig.4のB線) におけるロール表面の凹凸を、レーザー変位計で測定したところ、打ち疵はFig.5で示すように、深さ約80  $\mu\text{m}$  のくぼみとなっていることがわかる。

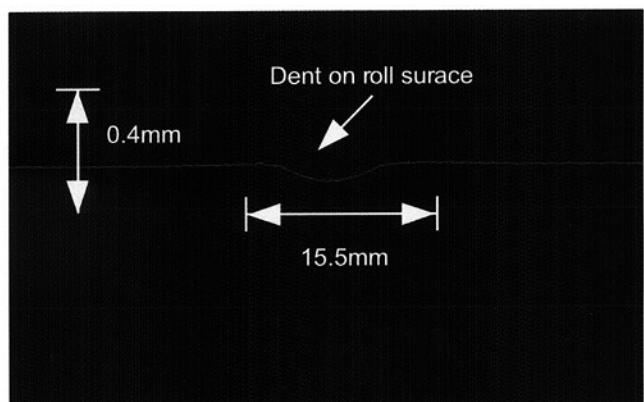


Fig.5 Profile traced with displacement meter by laser beam around dent on roll surface

さらに、希な事例ではあるが、ロールにおける打ち疵の深さが1 mmを越える報告もあることから、ロールの打ち疵を早急に解決する必要がある。

### 4. 実用ロールの打ち疵対策について

実用ロールの肉盛溶接では、基材と表面処理材の間に中間層を施すことで、ストリップ材との接触応力を緩和させる方案が多く採用されている。第1報ではこの経験に従い、表面処理材と中間層を変化させ、耐打ち疵性の評価試験を行った。この試験方法はSS鋼材の表面に、2.0mmの中間層と1.5mmの表面処理材を肉盛溶接した試験材を作成した。Table 1で示すように、耐打ち疵性の向上には、中間層の硬度を高くすることが有効であるとの知見を得た。

ここで、中間層の硬度を高くした場合、押し込み深さが減少する試験結果について考察する。

材料の硬度を高くすることにより、ヤング率が大きくなると仮定すると<sup>10)</sup>、Hertzによって導かれた点接触、線接触など集中接触の応力解析<sup>9)</sup>を用いることができるから、試験結果をこのHertzによる応力解析を用いて整理する。Fig.6にその分布を示す。この図は接触中央部での表面近傍の応力分布を表しており、接触部の応力  $\sigma_z$  はヤング率に反比例する関係から、硬度を高くすることにより、ヤング率

Table 1 Result of indentation tests with slow Loading

SP.No.	Intermediate zone		Hard facing zone		Load kN	Fixed load test Depth of Indentation( $\mu\text{m}$ )
	Thickness (mm)	Hardness (HS)	Thickness (mm)	Hardness (HS)		
A	2	65	1.5	44	500	60
B	2	56	1.5	36	500	130
C	2	57	1.5	60	500	160
D	2	33	1.5	60	500	600

が大きい材質となり、その結果ひずみ量が小さくなり、押し込み深さが減する可能性を示唆している。また、Fig.6より表面処理層及び中間層の厚さを増す構成にすることによって、材料の押し込み深さを減ずる効果があると推定できる。

そこで、この推定を実証するために、材料の表面処理層および中間層の厚さと硬度を変更して、耐打ち疵性の評価試験を行った。

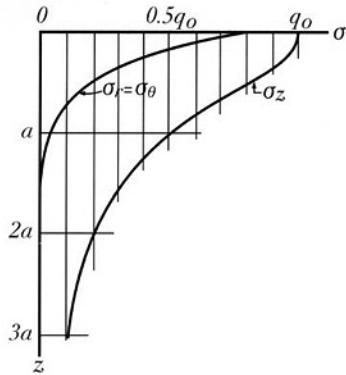


Fig.6 Distribution of stress at the near surface in the contact zone

準備した供試材の表面処理層および中間層の材質は、全て非鉄系の材質である。材質に非鉄系を選択した理由を前項の2で述べたが、本研究がロール表面を長期間にわたり、正常な状態が維持できるロール材を提供することを目的としているため、本研究課題として次の項目を設定し、これらの特性を全て満足できる表面処理層および中間層の厚さと硬度を検討した。

- (1) 溶接によるビード模様を解消すること。
- (2) 腐食による表面性状の劣化を防止すること。
- (3) 環境の温度による硬度の低下を抑制すること。

## 5. 耐打ち疵性の評価試験方法および試験結果

### (1) 試験方法

材料の耐打ち疵性に対する評価試験の方法は、第1報と同様、Fig.7およびFig.8に示すように、万能試験機<sup>7)</sup>を用いた。10×10×50mmのSS鋼片を介し、

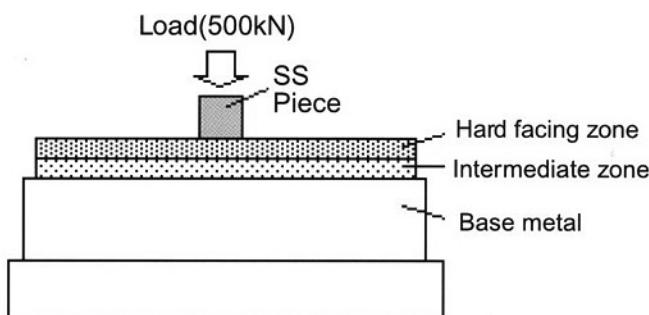


Fig.7 Schematic diagram showing method of indentation tests with slow loading

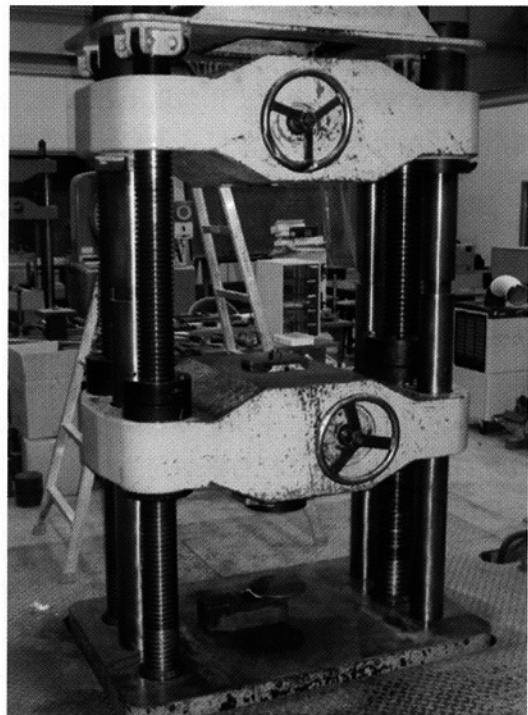


Fig.8 Photo showing indentation tests

供試材に500kNの負荷を一定時間加えた後、表面処理層および中間層の厚さと硬度を変更した供試材の表面に残存したくぼみの深さを求めた。さらに供試材にクラックが発生するまで負荷を増し、破壊に至った荷重およびくぼみの深さも測定した。

供試材は、通常の特殊肉盛溶接法および肉盛層の厚肉化や溶接ビード模様の抑制に大きな威力を發揮し、当社の固有技術であるCPC法 (Continuous Pouring Process for Cladding) の二つの工法により製作した。それぞれの供試材は、所定の熱処理を施した後で、荷重を受ける試験片の表面を平面研磨して試験に供した。Table 2に試験材質の押し込み硬度およびヤング率の参考値を示す。

Table 2 List of specimens tested

Hardness	HS	40	45	60	70	80	95
	HV	270	280	450	560	675	900
Modulus of elasticity	GPa	195	—	215	—	220	225

### (2) 試験結果

特殊溶接法にて準備した試験片No.E,FG,H、および当社のCPC法による試験片No.I,J,Kの試験結果をTable 3に示す。

押し付け荷重を500kNとした試験では、第1報での供試材より中間層と表面処理層を共に厚くした今回の供試材でのくぼみの深さがいずれも減少する結果を得た。

Table 3 Experimental materials and examination results

Specimen No.	Intermediate zone		Hard facing zone		Fixed load test		Break down test	
	Thickness	Hardness	Thickness	Hardness	Load	Depth of indentation	Load	Depth of indentation
	mm	HS	mm	HS	kN	μm	kN	μm
E	2	65	3	60	500	20	819	200
F	5	40	3	70	500	10	730	160
G	5	45	3	95	500	20	620	80
H	10	45	3	95	500	20	970	55
I	—	—	5	80	500	20	760	210
J	—	—	10	80	500	20	760	190
K	—	—	15	80	500	10	1060	115

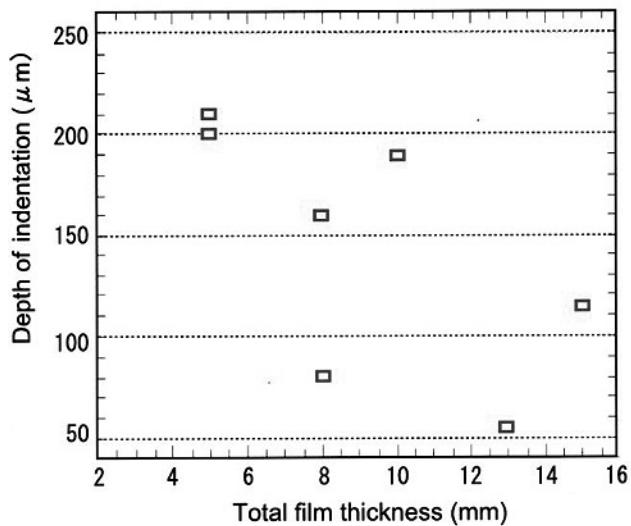


Fig. 9 Effect of total film thickness on depth of indentation

クラックが発生するまで負荷を加えた場合の試験結果を、中間層の厚さと表面処理層の厚さを加えた合計の厚さがくぼみの深さに及ぼす影響を調べた。その結果をFig.9のように整理した。この図からも分かるように合計の厚さを厚くすると、くぼみの深さが減少する効果のあることが確認できた。

次に各々の供試材でクラックを発生した負荷におけるくぼみの深さを、Fig.10のように整理した。試験片No. Hと試験片No. Kが、非常に興味深い傾向を示している。試験片No. Hは中間層が厚く、また表面処理層の硬度が供試材の中で最高値を示しており、試験片No. Kは単層からなる供試材であるが、試験片No. G, Hに次ぐ硬度を有し、かつ処理膜厚は、供試材の中で最も厚い特性を有している。また、試験片No. H, Kともに、中間層と表面処理層の合計の厚さが10mm以上である。

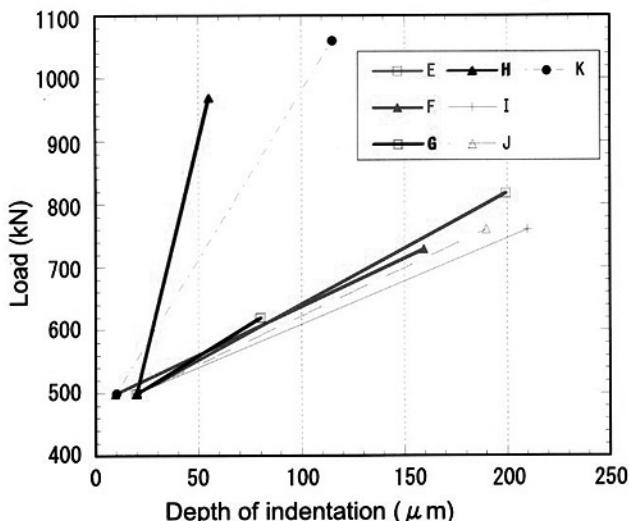


Fig. 10 Effect of load on depth of indentation in specimens tested

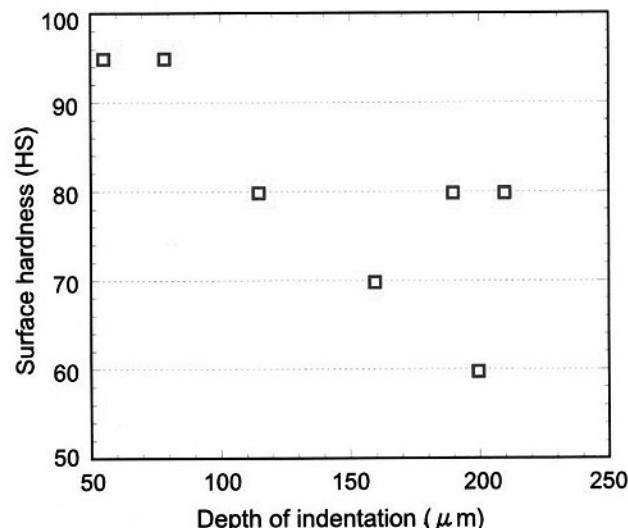


Fig. 11 Effect of surface hardness on depth of indentation

ここで深さ方向への応力  $\sigma_z$  は、表層で高く内部へ移行するほど減少する Hertz の理論と照らし合わせると、Fig11 に表されるように、表層の硬度が高い供試材、すなわちヤング率の高い材質ほど、くぼみの深さを減少する傾向のあることが確認できる。今回の試験結果から、表面処理層の望ましい硬度は HS 90 以上であることが分かった。

## 6. 結言

本稿では、ロール表面への押し込み疵の抑制策として、表面処理層および中間層の硬度および表面処理層の厚さ構成について検討を行った。得られた研究結果を要約すると、次の通りである。

- (1) 中間層と表面処理層における合計の厚さが増すに従い、押し込み疵は減少する傾向にあり、合計の厚さが 10mm 以上になると、その効果が著しく改善される。
- (2) 前述の効果は、中間層を用いない単層においても有効である。
- (3) 表面処理層の硬度が高い供試材、すなわちヤング率が高い材質ほど、押し込み疵は減少する傾向にあり、今回の試験結果では HS 90 以上の硬度が望ましい。

これらの知見から、目的とするストリップ材へのロール表面の押し込み疵は、防止できるものと考えられる。

実施にあたっては、10mm 以上の表面処理層を要することから、次の特徴を有する C.P.C 法によるクラッドロールが最適である。

- ① 指向性凝固の 1 層盛りであり、肉盛溶接ビード模様の出現がない。
- ② 1 層盛りであることから、層中に脆化層の出現がない。
- ③ 肉盛速度は肉盛溶接の比ではなく、厚肉盛には極めて有利である。
- ④ 肉盛溶接と同様に、非鉄合金のクラッド化も可能である。
- ⑤ 母材との接合は金属接合であるため、接合強度が極めて高い。

## 参考文献

- 1) 佐々木、園田：フジコー技報 No.10 (2002) 44
- 2) 坂本、玉川、津田、森高：フジコー技報 No.1 (1993) 9
- 3) 沼、坂本、植田、斎藤：フジコー技報 No.6 (1998) 25
- 4) 日本鉄鋼協会編：新版鉄鋼便覧、丸善 (1973) 909
- 5) 吉武、中村：ステンレス鋼の溶接、産報出版 (1979)
- 6) 例えば溶接学会編：溶接・接合便覧、丸善 (1990) 801
- 7) 中川、盛中、遠藤、光永：新選材料試験方法、養賢堂 (1967) 6
- 8) ティモシェンコ、グーディア：弾性論、コロナ社 (1973) 423
- 9) 山本、兼田：トライボロジー、理工学社 (1998) 27
- 10) 園田、大野：フジコー技報 No.12 (2004) 42

# 技術論文

## ブラストエロージョン摩耗を有する設備への被覆材料開発

Development of Coating Materials for Plants Required Blasting Erosion Wear Resistance



技術開発センター  
大野 京一郎  
Kyoichiro Ohno

技術開発センター  
野村 大志郎  
Daishiro Nomura

### 要旨

各種製造業やごみ焼却で有する設備では、使用環境に応じ、耐摩耗性、耐腐食性など、多種多様な表面処理により、設備の稼動時間の増加や、部品の寿命延長に効果を発揮している。中でも耐摩耗材料の研究は、すべり摩耗、アブレージョン摩耗といった摩耗形態において、高クロム鉄や高速度鋼が広く普及している。

当社では最近、流動床ボイラー焼却設備や製鉄所内のスケール除去設備など、粉体を飛散させる設備での耐ブラストエロージョン摩耗材料の改善要求に応えるべく、炭化物系セラミットを複合させた被覆材料を開発した。この開発材は、高クロム鉄よりも耐ブラストエロージョン摩耗性に優れている。

本報では、これらの耐ブラストエロージョン摩耗性に対する評価試験の結果について報告する。

### Synopsis:

In the case of equipments used in various manufacturing industry and incinerators and so on, the higher wear resistance and corrosion resistance are required because of the sever using conditions. The many kinds of surface treatment methods have been using to increase the operation times and the life of parts, and showing the good results. Specially the researches and developments on the wear resistance materials for the high chromium cast iron and high-speed steel have been doing from the points of view on the sliding and abrasion wear behavior.

We recently developed the coating materials compounded the cermets of the carbides in order to comply with the improvement requests on the blasting erosion wear resistance in the facilities which are scattered by the powders, and are contained the incinerators with boilers of fluidized beds or the equipments for scaling off in the mills. The blasting erosion wear resistance of the developed coating materials is superior to that of the high chromium cast iron.

In this paper, we report on the results of evaluation on the blasting erosion wear resistances for the different materials.

### 1 緒言

各種の製造業やごみ処理などの設備では、使用環境により、材料に耐摩耗性、耐腐食性などの性能が必要とされる。特に耐摩耗性が要求される環境では、すべり摩耗、アブレージョン摩耗など摩耗の形態によって、多種多様な材料が開発され、その材料に表面処理を施す装置や方法も、画期的に進歩している<sup>1)</sup>。

近年、各種の設備を使用するユーザーでは、砂やグリッドといった粉体を、高速で飛散させる循環設備において、耐摩耗性の改善が検討されている。例として、流動床ボイラーの焼却設備や、製鉄所内のスケール除去設備において、ブラストエロージョン摩耗が腐食摩耗より先行しているという問題がある。

そこで当社では、各種材料の耐ブラストエロージ

ヨン摩耗性に着目し、この性能を評価した。さらに、この摩耗に耐え得る被覆材料を開発した。

以下に、プラストエロージョン摩耗を有する設備の概要、当社で実施した各種材料の評価試験結果、および今回開発した被覆材料の機械的特性などについて紹介する。

## 2 耐プラストエロージョン摩耗を有する設備の例

### 2-1 流動床ボイラ焼却設備<sup>2)</sup>

ゴミ処理の焼却炉は、施設の最も重要な設備であり、炉の形式により、焼却方式が流動床方式の他、前後に移動するストーカでゴミを攪拌・移送するストーカ方式、乾燥・熱分解されたゴミが順次下方へ移動する直接溶融方式および回転方式がある。流動床方式の焼却炉は、1975年頃より実用化され、現在では多くのメーカーで製造されている。

流動床ボイラー設備の概略図をFig.1に示す。この方式は、炉内に砂などの高温で流動する媒体を押込み、空気で攪拌、ゴミを浮遊・燃焼させる。さらに、フリーボード部で未燃焼ガスを2次燃焼させ、砂は下部で不燃物として分離されて循環する方式である。

流動床ボイラー設備は、炉内環境が500°C程度と高温で、かつ砂や石灰を混合させた粉体を、高速で飛散させる。現状では、炉内部品は使用温度を考慮して、耐熱性に配慮したオーステナイト系ステンレスが採

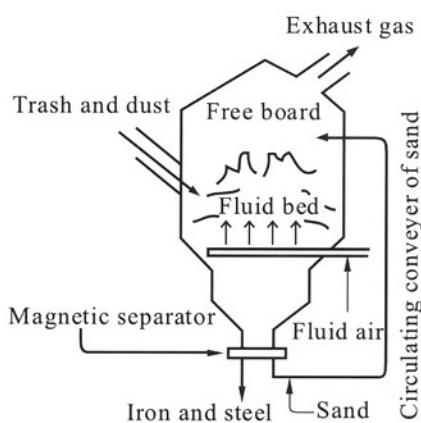


Fig.1 Schematic diagram of boiler with fluid bed

用されているが、そこではプラストエロージョン摩耗が問題になっており、この耐摩耗性に優れた材料の開発が望まれている。

### 2-2 製鉄所内スケール除去設備

製鉄所内で分塊工場や熱延工程、あるいは熱処理後の鋼材の表面には、薄い酸化スケールが付着する。スケールが付着したまま鋼材に、引抜きや矯正などの2次加工をすると、ダイスやローラーに損傷や摩耗を増大させ、かつ鋼材の表面性状を悪化させるため、このスケールを2次加工前に除去し、あわせて表面疵の検査も行う<sup>3),4)</sup>。

従来スケールの除去法として、硫酸または塩酸に鋼材を浸漬させる酸洗法が一般的であったが、最近では廃液処理などの公害問題や廃液処理など危険度の高い合金鋼では、ショットblastなどを行なう機械的処理が用いられるようになってきた。

ショットblastの投射方法には、圧縮空気にショットを混入してノズルから噴出させる空気式と、遠心力をを利用して回転翼でショットを投射する機械式とがある。ショットの種類をTable 1に、機械式装置の一例をFig.2に、各々示す。

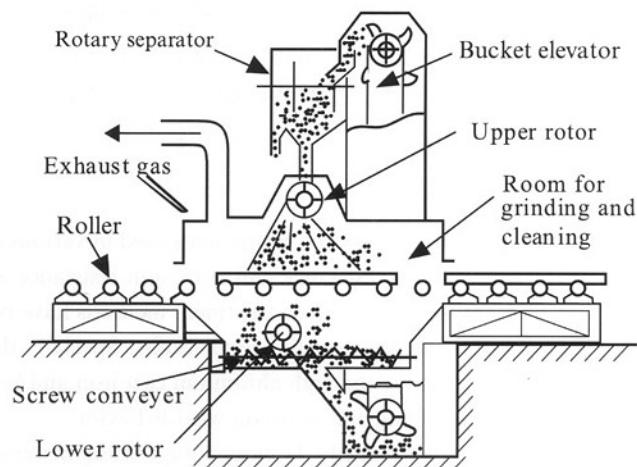


Fig.2 Example of shot blasting facility with mechanical type

Table 1 Kinds of shots

Kind of shot	C (%)	Grain size (mm $\phi$ )	Hardness (HV)	Shape of shot	Usage
Shot blasting	0.7~1.45	0.4~2.8	240~600	Spherical	Grinding Cleaning Peening
Grit blasting	0.9~2.6	0.4~2.8	420~920	Acute angle	Grinding Cleaning Cutting off fin
Cut wire	0.45~1.1	0.4~1.6	240~490	Column	Grinding Cleaning

### 3 被覆材料の評価方法

各種設備の使用環境に基づき、現状の一般材と開発した材料の機械的特性を評価した。本報ではブラストエロージョン摩耗特性と共に、高温での硬度の測定により、各種設備の使用温度における硬度低下特性も把握した。

本試験では、Table 2に示す一般材および炭化物系サーメットと、金属を一定の重量比で複合して被覆した複数の開発材とを比較した。

なお一般材には、現在、流動床ボイラー管に適用しているJIS-SUS310材、スケール除去設備で適用している、高クロム鉄およびボイラー管への使用頻度が高い、自溶合金を選定した。

Table 2 List of materials selected as test specimen

Powder	Specimen	Materials
Conventional materials	No.A	JIS-SUS310
	No.B	High Cr Cast iron ( 3C-27Cr )
	No.C	JIS-SFNi5
Materials used for development	No.D	WC cermet+Alloy ( alloy rich )
	No.E	WC cermet+Alloy ( WC cermet, Alloy even )
	No.F	WC cermet+Alloy ( WC cermet rich )
	No.G	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> cermet+Alloy ( Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> cermet, Alloy even )

#### 3-1 ブラストエロージョン摩耗試験

##### (1) 試験方法

試験は溶射の際に用いるブラスト機で、一般材、もしくは開発材に粉体を高圧で数回飛散させ、この後の摩耗減量、および摩耗痕の深さを測定した。試験条件をTable 3に、装置の概略図をFig.3に示す。

Table 3 Experimental conditions for blasting erosion wear tests

Item	Test conditions
Kind of blasting materials	Martensite grit
Projection angle of blasting materials	30°
Projection quantity of blasting materials	20 kg
The number of times for blasting	5 times
Air pressure	7 kgf/cm <sup>2</sup>

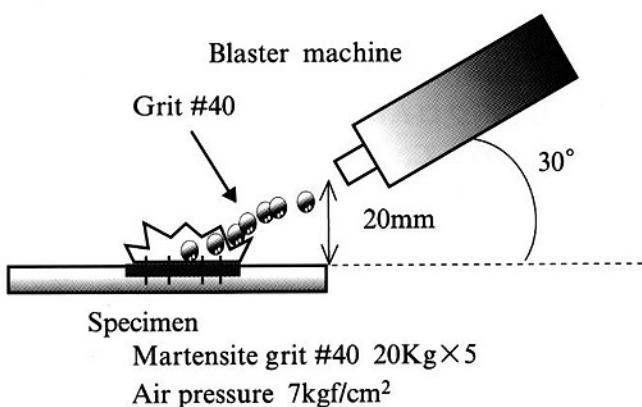
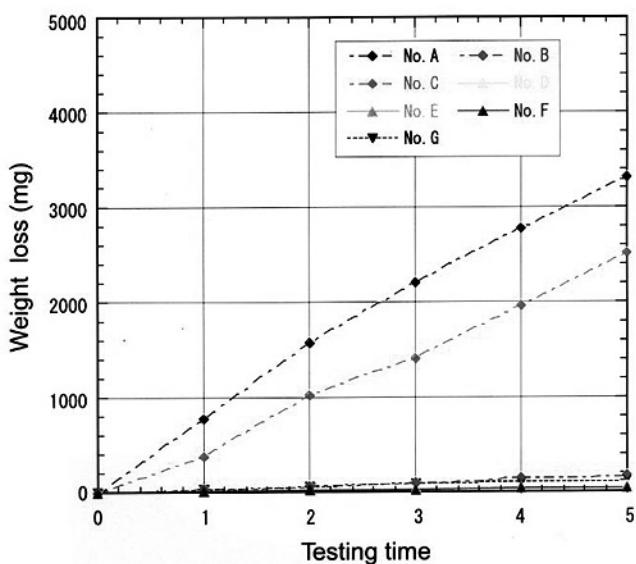


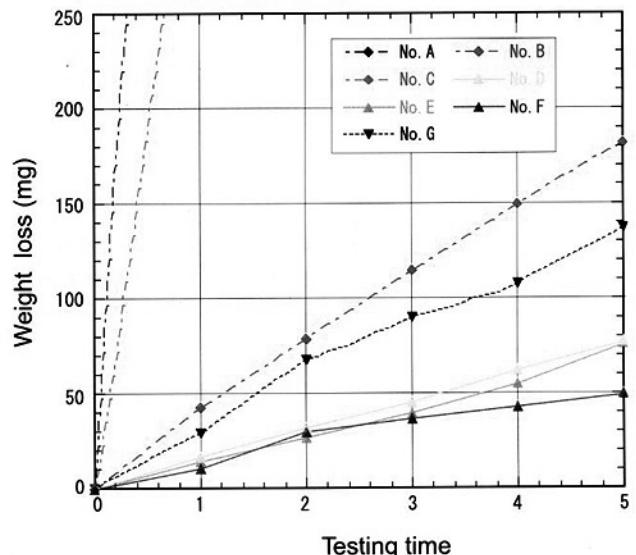
Fig.3 Schematic representation of blasting erosion wear tests

##### (2) 試験結果

ブラスト機によるブラストエロージョン摩耗試験の結果をFig.4に示す。



(a) Total quantity of the weight loss



(b) Detail on the weight loss under 250 mg

Fig.4 Results of blasting erosion wear tests

一般材の場合、硬質の炭化物が晶出しないJIS-SUS310とJIS-SFNi5では、材料の摩耗減量が多かったのに対し、高クロム鉄では摩耗減量が少なく、JIS-SUS310と比較して、約1/18の摩耗減量を示した。

一方、開発材においては、WC系、およびCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>と共に、一般材よりも摩耗減量が小さく、中でもセラミック含有量の最も多いNo.Fの摩耗減量は、高クロム鉄の約1/4、JIS-SUS310の約1/66であった。

また、金属の添加量が同等で複合したセラミック材料が異なるWC系のNo.EとCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>系のNo.Gを比較すると、No.EはNo.Gの約3/5の摩耗減量を示し、WC系が耐摩耗性に効果的であることが分かった。

さらに一般材で、摩耗減量が小さい高クロム鉄と、開発材における摩耗痕の形状を比較した。この測定は、Fig.5で示すように、表面粗度計を用いてマルテンブリットが衝突した摩耗痕の幅wと深さdを計測した。計測結果をTable 4に示す。

この表から、摩耗減量の場合と同様、WC系複合材料のNo.D、No.E、No.Fは、Cr炭化物を有する高クロム鉄やCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>サーメットのNo.Gよりも、摩耗痕の幅や深さが小さく、かつWCサーメットの添加量を多くするほど、摩耗痕は小さくなり、耐摩耗性の優れることが判明した。

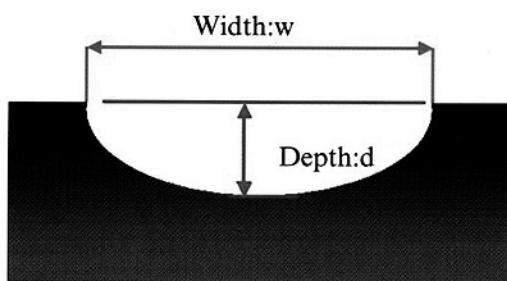


Fig.5 Schematic diagram showing measurement method of dents in blasting erosion wear specimens

Table 4 Measurement results of each dents in specimens after blasting erosion wear tests

Specimen	Width : w (mm)	Depth : d ( $\times 10^{-3}$ mm)
No.B	18	40
No.D	16	22
No.E	14	22
No.F	14	10
No.G	16	36

### 3-2 高温硬度測定試験

#### (1) 試験方法

流動床ボイラーエquipmentへの適用可否判定を容易にするため、使用環境の温度変化に対する材料の硬度変化を検討した。硬度の測定方法はJIS Z 2252に準拠し、試験片を所定の温度まで加熱・保持した後、マイクロビッカース硬度計により計測した。試験条件をTable 5に示す。

なお、試験は一般材とWC系複合材料で、耐摩耗性が優れていたNo.FとCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>系のNo.Gを比較した。

Table 5 Conditions for hardness measurements in high temperature

Item	Test conditions
Used cone	Diamond
Load	1.0 kgf
Number of hardness measurement	5 times
Holding time	10 minutes

#### (2) 試験結果

温度の変化による硬度の測定結果をFig.6に示す。一般材のJIS-SUS310は、オーステナイト系であるため、全般的に硬度が低い。高クロム鉄は、500°C以上で急激に硬度が低下することを確認した。JIS-SFNi5は、耐熱合金として主要な材料であり、温度上昇による硬度の低下は、小さかった。

一方、開発材No.F、No.Gの硬度は、一般材と同様に、

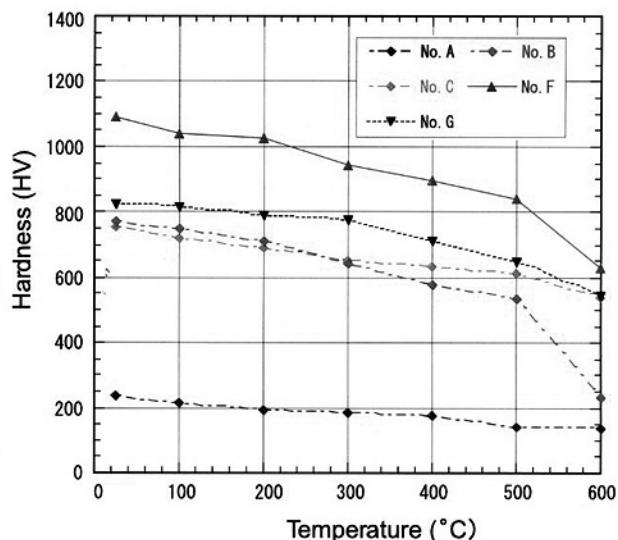


Fig.6 Results of hardness measurement in high temperature

温度上昇に応じて低下しているが、これらの硬度は、高温でも一般材よりも大きいので、開発材における高温下での耐摩耗性は、一般材よりも良好であると推察される。しかも、耐ブラストエロージョン摩耗性が最も優れていたNo.Fは、高温下での硬度が測定した材料のうち最も高い値を示した。

## 4 考察

### 4-1 摩耗試験後の断面

摩耗試験後の高クロム鉄とWC系複合材料におけるミクロ金属組織の写真を、Fig.7に示す。

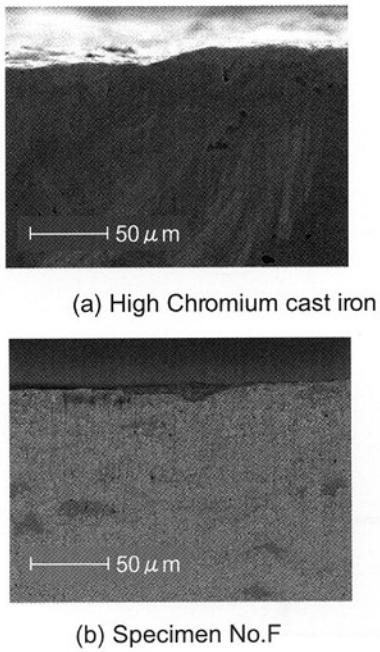


Fig.7 Cross-sectional microstructures of specimens after blasting erosion wear test

また金属組織の観察から、高クロム鉄の摩耗は、 $\text{Cr}_7\text{C}_3$ よりも硬度の低いマルテンサイト組織の基地が優先的に摩耗することなく、 $\text{Cr}_7\text{C}_3$ と共に摩耗している状況も確認した。仮に材料の基地が優先的に摩耗し、 $\text{Cr}_7\text{C}_3$ が硬度差により残存したと仮定すると、基地は凹み、最終的に $\text{Cr}_7\text{C}_3$ の欠落した状態が観察される筈であるが、そのような兆候は、確認できなかった。

よってブラストエロージョン摩耗では、高速のグリッドが多量に飛散し、 $\text{Cr}_7\text{C}_3$ 炭化物は、マルテンサイト組織の基地と共に、研削されるような状態になるため、これらが一様に摩耗したものと推察される。

一方、WC系複合材料の開発材No.Fは、WCサーメットの製法により一次粒子の径が数  $\mu\text{m}$ と微細で、摩耗試験に使用したマルテングリットよりも小さく、しかもこのビッカース硬度がHV2000で、HV1500程度のCr系炭化物より硬質なものが、全体に均一に密着しているため、摩耗減量は小さくなるものと考えられる。

### 4-2 硬度変化

一般材のJIS-SUS310およびJIS-SFNi5は、硬度の低下が小さい。これは両者ともに耐熱合金であり、高温下での耐酸化特性が優れているためと推察される。これに対して炭化物を有する高クロム鉄、および開発材は、500°C以上で硬度の低下が大きくなる。

この要因として、以下の2点が考えられる。

- (1) WC・Cr系炭化物は、高温下で保持されると、酸化され易くなり、脱炭が生じる<sup>6)</sup>。特にWCはCr系の炭化物よりも酸化反応温度が低く、550°C前後で酸化する。よって開発材No.Fは、硬度の低下が大きい。
- (2) 高クロム鉄は、マルテンサイト組織の基地が焼戻しを受けるため、硬度の低下が促進する。

## 5 結言

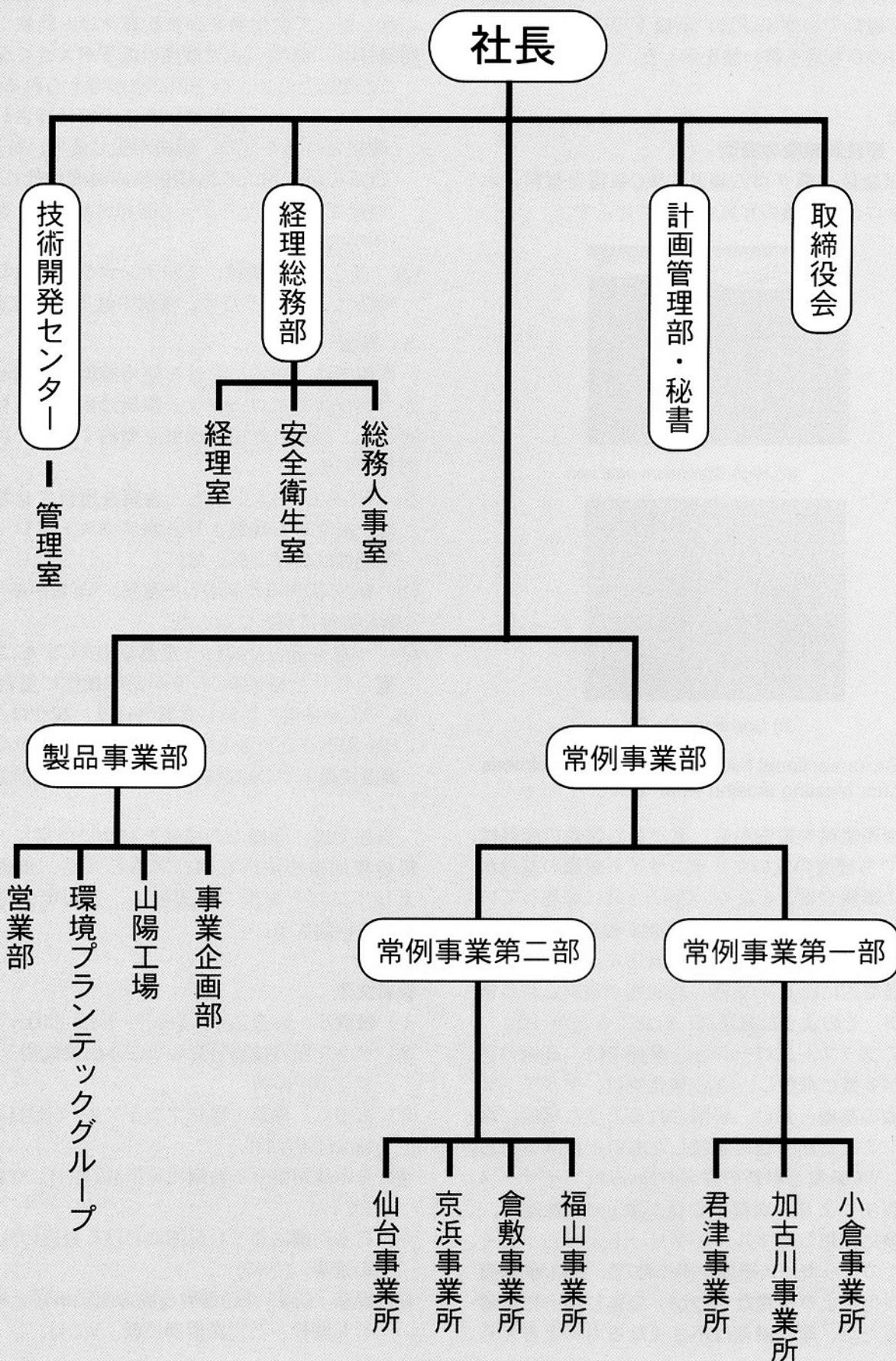
本報では、環境における使用温度の範囲が広く、かつブラストエロージョン摩耗に耐え得る材料を検討した。得られた研究成果を要約すると、以下のとおりである。

- (1) WCもしくは $\text{Cr}_7\text{C}_3$ と、金属を複合させた開発材は、高クロム鉄よりも耐ブラストエロージョン摩耗性が良好であった。
- (2) WCの添加量を制御した結果、WC量が多くなる程、摩耗特性は良好になった。
- (3) 一定重量の金属に一定重量のWCまたは $\text{Cr}_3\text{C}_2$ を複合させた結果WCの方が耐摩耗性に優れていた。
- (4) WCを多量に添加した開発材は、高クロム鉄やJIS-SFNi5と比較して、高温での硬度が高いため、高温環境下での耐摩耗性が良好であると推察できた。

当社では、今後この成果を有効に活用し、被覆材料の現地補修技術を確立すると共に、歩留等を向上してコストダウンを実現し、適用範囲や用途の拡大を検討する。

## 参考文献

- 1) 横溝ら：铸造工学, Vol.77, No.5 (2005) 293-300
- 2) タクマ環境技術研究会：ごみ燃焼技術, オーム社(2000) 16-17
- 3) 市田ら：棒鋼・線材マニュアル, (社)日本鉄鋼協会(1997) 185
- 4) 日本鉄鋼協会：鉄鋼便覧第3版Ⅲ(1), 丸善(1980) 193-194
- 5) 日本鉄鋼協会：わが国における最近の分塊技術の進歩, (1967)
- 6) 國家： $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 溶射皮膜の組織構造と物性との相関性, 石川島播磨技報, Vol.43, 1



# 株式会社フジコー

## 事業所・工場所在地

### □本 社

〒804-0011 福岡県北九州市戸畠区中原西2丁目18-12

☎ 093-871-3724 FAX 093-884-0009/884-0048

### □東京本社事務所

〒103-0027 東京都中央区日本橋1丁目20-8  
日本橋平和ビル7F

☎ 03-3548-0881 FAX 03-3548-0882

### □技術開発センター

〒804-0054 福岡県北九州市戸畠区牧山新町4-31

☎ 093-871-0761 FAX 093-882-0522

### ■工 場

#### □山陽工場

〒719-0253 岡山県浅口郡鴨方町鳩ヶ丘1丁目1298番地

☎ 0865-44-5151 FAX 0865-44-5154

### ■事業所

#### □仙台事業所

〒983-0001 宮城県仙台市宮城野区港1丁目6-1  
JFE条鋼（株）仙台製造所構内

☎ 022-258-4182 FAX 022-258-4183

#### □仙台産機

〒989-2421 宮城県岩沼市下野郷字新南長沼87-1

☎ 0223-24-2450 FAX 0223-29-2084

#### □君津事業所

〒299-1141 千葉県君津市君津1番地  
新日本製鐵（株）君津製鐵所構内協力会社転炉サブセンター

☎ 0439-52-0497 FAX 0439-52-0498

#### □京浜事業所

〒210-0868 神奈川県川崎市川崎区扇島1-1  
JFEスチール東日本製鐵所 京浜地区構内

☎ 044-288-5565 FAX 044-288-5563

#### □加古川事業所

〒675-0137 兵庫県加古川市金沢町1番地  
(株)神戸製鋼所加古川製鐵所構内

☎ 0794-35-0393 FAX 0794-35-9641

#### □倉敷事業所

〒712-8074 岡山県倉敷市水島川崎通1丁目  
JFEスチール西日本製鐵所 倉敷地区構内

☎ 086-448-3035 FAX 086-448-3037

### □福山事業所

〒721-0931 広島県福山市钢管町1番地  
JFEスチール西日本製鐵所 福山地区構内

☎ 084-941-0924 FAX 084-941-0937

### □小倉事業所

〒803-0803 福岡県北九州市小倉北区許斐町1番地  
(株)住友金属小倉構内

☎ 093-561-2081 FAX 093-561-2083

### ■営業部

#### □本社地区

〒804-0011 福岡県北九州市戸畠区中原西2丁目18-12

☎ 093-871-3724 FAX 093-884-0009/884-0048

#### □西日本支店

〒719-0253 岡山県浅口郡鴨方町鳩ヶ丘1丁目1298番地

☎ 0865-45-9255 FAX 0865-45-9657

#### □関西地区

〒532-0004 大阪府大阪市淀川区西宮原1丁目8-38  
ハイマート第2新大阪403号

☎ 06-6393-0031 FAX 06-6393-0068

#### □関東地区

〒103-0027 東京都中央区日本橋1丁目20-8  
日本橋平和ビル7F

☎ 03-3548-0881 FAX 03-3548-0882

#### □大分出張所

〒870-0913 大分県大分市松原町3丁目1-11  
鉄鋼ビル5F

☎ 097-558-1257 FAX 097-556-0794

### ■関連会社

#### 株式会社アソートフジ

〒804-0011 福岡県北九州市戸畠区中原西2丁目18-12

☎ 093-873-8770 FAX 093-873-8771

#### 第一MPT株式会社

大韓民国慶尚北道浦項市長興洞140-5（本社工場）

☎ +82-562-285-7024 FAX +82-562-285-5275

大韓民国全羅北道南光陽市太仁洞1657-6（光陽工場）

☎ +82-667-792-0933 FAX +82-667-792-2417

フジコー技報—tsukuru No.13 平成17年11月1日

発行人 永吉英昭  
発行所 株式会社 フジコー  
技術開発センター  
〒804-0054 北九州市戸畠区牧山新町4番31号  
☎ 093-871-0761 FAX093-882-0522



シンボルマークは、富士山の形とフジコーのFをデザイン化したものです。小ブロックが右上がりのHOP、STEP、JUMPと飛躍、拡大していく状態を表現しております。